

两步阳极氧化制备 TiO_2 纳米管的 光电催化产氢性能研究

李运林, 张超, 周蕾, 周明华

(南开大学 环境科学与工程学院, 环境污染过程与基准教育部重点实验室,
天津市城市生态环境修复与污染防治重点实验室, 天津 300071)

摘要: 利用两步电化学阳极氧化法制备了 TiO_2 纳米管(TNT), 并比较了其与一步阳极氧化法制备的 TNT 形貌特征和光电催化活性。结果表明: 两步氧化法制得的 TNT 较一步阳极氧化法制得的 TNT 形貌有较大的差异, 两步氧化后 TNT 平均管长和管径略有增加, 分别达到 7.67 μm 和 72.12 nm, 而管壁厚度则减少到 16.36 nm, 这导致长径比从 59.73 显著增加到 104.83。相应地, 其光-氢转化效率也从 0.14% 显著增加到 0.36%。而目标污染物乙二醇的存在进一步提升了 TNT 的光电催化降解污染物同时产氢的活性。因此, 两步阳极氧化法是一种简单有效改善 TNT 结构特征和光电催化性能的有效方法, 在光电催化降解污水中的有机污染物同时产氢方面有应用前景。

关键词: 二氧化钛纳米管; 光-氢转化效率; 光电催化; 有机污染物; 产氢

中图分类号: X703.1; O644

文献标识码: A

文章编号: 1672-643X(2013)01-0064-05

Study on photoelectrocatalytic hydrogen generation performance of TiO_2 nanotubes made by two-step anodization

LI Yunlin, ZHANG Chao, ZHOU Lei, ZHOU Minghua

(Key Laboratory of Pollution Process and Environmental Criteria, Ministry of Education, Tianjin Key
Laboratory of Urban Ecology Environmental Remediation and Pollution Control, College of
Environmental Science and Engineering, Nankai University, Tianjin 300071, China)

Abstract: Titania nanotube was prepared by two-step anodization process, and compared morphology features and photoelectrocatalytic activity of TNT fabricated by one-step anodization process. The results suggested that TNT fabricated by two-step anodization processes exhibited bigger difference in morphology features in comparison with TNT prepared by one-step anodization process. The average tube length and diameter of TNT fabricated by two-step anodization processes displayed a little increase than those of TNT fabricated by one-step anodization process, and were 7.67 μm and 72.12 nm respectively. The wall thickness decreased to 16.36 nm, which resulted in increase of aspect ratio from 59.73 to 104.83. Correspondingly, the photon-to-hydrogen conversion efficiency significantly increased from 0.14% to 0.36%. Moreover, the presence of ethylene glycol as target pollutant further enhanced the photoelectrocatalytic activity of pollutant degradation and hydrogen generation of TNT. Thus, two-step anodization processes is a simple and effective method to improve the morphology features and photoelectrocatalytic performance of TNT and have an application prospect in photoelectrocatalytic degradation of organic pollutants and simultaneous hydrogen generation.

Key words: titania nanotubes; photo-to-hydrogen conversion efficiency; photoelectrocatalytic; organic pollutant; hydrogen generation

收稿日期: 2012-10-28; 修回日期: 2012-12-10

基金项目: 国家自然科学基金项目(51178225、21273120); 教育部博士点基金项目(20110031110025); 天津市自然科学基金项目(09JCYBJC08000)

作者简介: 李运林(1981-), 男, 河南周口人, 博士研究生, 主要从事污水处理与资源化研究。

通讯作者: 周明华(1975-), 男, 浙江温岭人, 教授, 博士生导师, 主要从事污水处理与资源化研究工作。

1 概述

水环境污染和能源危机是人类面临的巨大挑战。作为一种高能量密度和环境友好的举世公认的清洁能源,目前世界上 95% 以上的氢能通过催化转化过程产生,同时带来了严重的能量损失和温室气体的排放^[1]。1972 年, Fujishima 和 Honda 首次将 TiO₂ 作为光阳极应用于产氢,开辟了制氢的新途径^[2]。

光电极的催化活性和稳定性是影响光电催化降解污水中的污染物同时产氢效率的关键因素。目前的一个研究热点是 TiO₂ 纳米管的制备、改性以增强其光电催化活性。研究发现,相对于水热合成法^[3]、模板法^[4]、溶胶-凝胶法^[5]和微波照射法^[6]等制备方法,电化学阳极氧化法简单方便,能在不增加几何面积的情况下有效提高比表面积,并可提供单向的有效电子转移通道^[7]。

Grimes 等利用电化学阳极氧化法在氢氟酸溶液中合成了第一代 TNT^[8-9],此后又发展成第二代利用有机电解液制备具有高长径比的 TNT^[10-13]。前人发现两步电化学阳极氧化法可制备具有独特顶端结构、高度平滑有序排列的 TNT,且具有较高光点催化活性^[14-15],但未深入揭示制备过程 TNT 的形貌特征对其光电催化性能的影响。

为此,本文利用电化学阳极氧化法,采用有机电解质合成具有管壁相对较薄,较大管径,较大长径比的 TNT,研究其光电催化性能,并考察了有目标污染物作为电子供体(无乙二醇)存在情况下的光电催化降解污染物同时产氢性能。

2 实验部分

2.1 二氧化钛纳米管的制备

两步阳极氧化法在室温条件下制备 TNT,其制备过程如图 1 所示。首先进行一步氧化过程,将钛片(2.5 cm × 2.5 cm,厚度为 0.2 mm,纯度为 99.6%,陕西宝鸡德立钛业有限公司)经丙酮、乙醇、去离子水超声后作为阳极,钛板(7.5 cm × 7.5 cm)作为阴极,以重量浓度 0.5% 的氯化铵和体积浓度 98% 的乙二醇(EG)的水溶液为电解液,控制电压为 50 V,氧化时间为 1 h。反应结束后经超声清洗、干燥后置于马弗炉中 450 ℃ 煅烧 3 h,即得到 TNT(记为 1-step-TNT)。然后经超声将 TNT 从 Ti 基底表面去除,再按照一步氧化法同样的条件制备,即得两步氧化的 TNT(记为 2-step-TNT)。

2.2 TNT 表征及测试

TNT 的线性伏安扫描(LSV)和瞬时光电流(I-t)测试利用电化学工作站(CHI660D,上海辰华仪器有限公司生产)进行,采用三电极体系,以制得的 TNT(2.5 cm × 2.5 cm)作为光阳极,铂丝为对电极,饱和甘汞电极(SCE)为参比电极,电解质为 0.1 mol/L 的 Na₂SO₄ 溶液,光源为 150W 氙灯(XQ150 型,四川成都纳谱光电有限责任公司)经滤光片(D = 3 cm, λ > 425 nm,上海金伦姆达光电有限公司)滤过后的紫外部分。

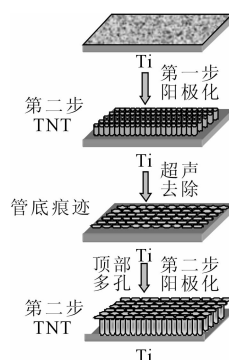


图 1 两步阳极氧化法制备 TNT 的原理图

TNT 的结构和形貌表征(SEM)采用德国公司生产的 1530VP 型场发射扫描电子显微镜进行测试,分别率为 1 nm,高真空模式,放大倍数为 10 ~ 80 kX。纳米管长径比定义为 L/D,其中 L 为 TNT 的长度(μm),D 为 TNT 的外径(nm),均根据 SEM 表征测定。TNT 的 X 射线衍射(XRD)分析通过德国公司生产的 D8Advance 型 X 射线衍射仪进行,采用 Cu Kα 射线源(Kα = 0.1541 nm),工作电压为 40 kV,电流为 40 mA,扫描范围为 20° ~ 70°。

3 结果与讨论

3.1 二氧化钛纳米管电极的结构与形貌表征

图 2 给出了一步和两步阳极氧化制备 TNT 的 SEM 照片。钛板氧化之前为粗糙、无规则有裂纹的波纹表面(图 2(a))。图 2(b)显示了一步氧化制备的 TNT 经超声处理从底部整体去除后的残留的有规则的痕迹,作为第二步氧化的基底,图 2(c)显示了在一步氧化制备的 TNT 的横截面结构及顶端孔径结构。由于这些 TNT 是生长在钛板表面,TNT 长度不一,且 TNT 的孔径分布不均匀,管壁厚度比较大。其平均长度、孔径、壁厚和相应的长径比分别为 6.95 μm、65.06 nm、25.65 nm、59.73。图 2(d)表明了两步氧化形成的 TNT 平整的横截面结构和顶端孔径结构。管壁厚度明显减小,孔径分布相对比较

均匀,TNT 管长、平均孔径、壁厚和长径比分别为 7.67 μm、72.12 nm、16.36 nm、104.83。图 2(e)为一步氧化形成的 TNT 的近似圆形的底部结构,而经过

两步氧化制备的 TNT 底部呈现明显的六边形底部结构(图 2(f))。

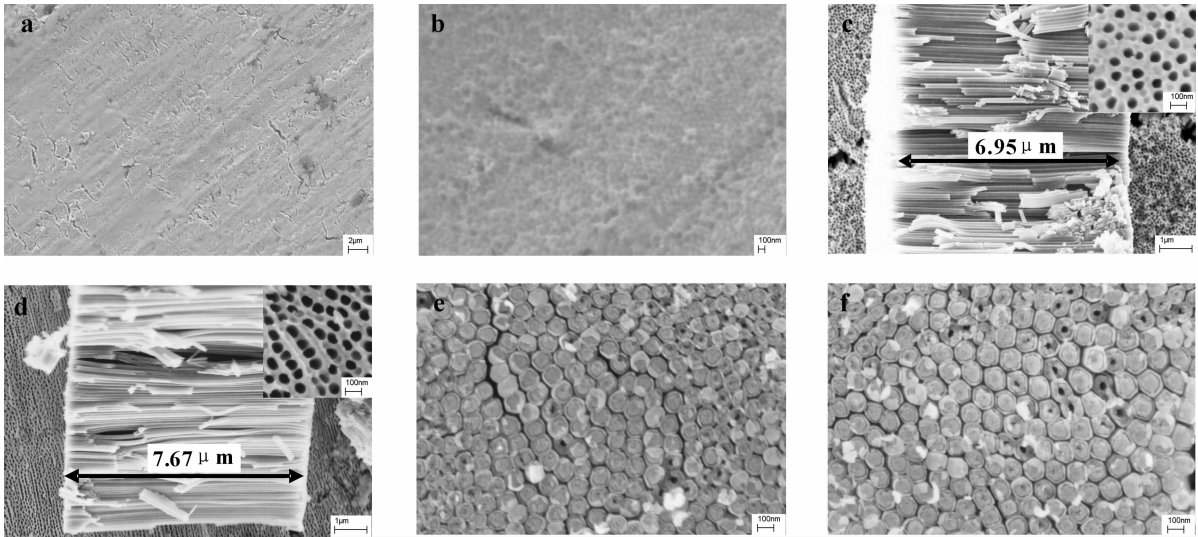


图 2 一步阳极氧化法制备 TNT 过程的 SEM 照片

3.2 TNT 的晶体结构

图 3 给出了 Ti 板、一步氧化和两步氧化制备的 TNT 的 X 射线衍射图。一步氧化和两步氧化制备的 TNT 表现出较纯的锐钛矿相,在 (101) 晶面处表现出较强的锐钛矿晶相。经过两步氧化的 TNT 在 (101) 晶面处表现出的峰度要高于一步氧化的 TNT 所表现出的峰度,表明两步氧化的 TNT 的锐钛矿的结晶相有一定程度的提高,在 (101) 晶面处的平均 TiO₂ 晶粒尺寸可以用 Debye - Scherrer 方程进行计算^[16]:

$$D = 0.94\lambda / \beta \cos \theta \tag{1}$$

其中: D 为晶体尺寸, λ 为 X 射线的照射波长 (Cu $K\alpha = 0.15406$ nm), θ 为衍射角, β 为半峰宽。计算表明一步氧化和两步氧化的 TNT 在 (101) 晶面处表现出相似的晶粒尺寸,分别为 41.07 nm 和 42.98 nm。晶粒尺寸是决定 TNT 结晶相稳定性一个重要因素。相对较小的晶粒尺寸表明锐钛矿相有更好的稳定性^[17]。

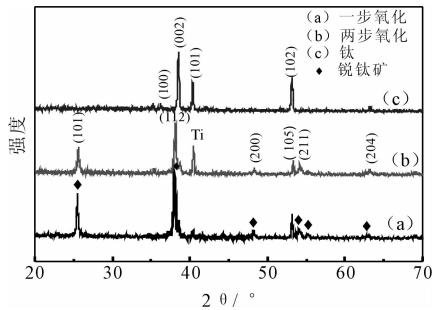


图 3 一步和两步阳极氧化制备的 TNT 的 XRD 图

3.3 TNT 的光电催化性能

图 4(a)给出了 TNT 在紫外光照射下的线性伏安扫描曲线。在暗态条件下,一步和两步阳极氧化的 TNT 均表现出不足 10^{-8} A/cm² 的光电流密度,证明在暗态条件下阳极上没有电催化氧化反应发生。在光态条件下,一步阳极氧化的 TNT 的光电流密度为 0.02 mA/cm²,而两步阳极氧化的 TNT 表现出较高的光电流密度 0.04 mA/cm²,表明有有效的电荷分离。这些结果表明,TNT 结构相对较薄的管壁和较大的长径比在电荷转移中起着重要作用,影响着光电极的光电化学性能^[18,20]。

图 4(b)给出了相应的光 - 氢转化效率曲线。TNT 的光 - 氢转化效率计算公式如下^[19]:

$$\eta(\%) = J_p \left[\frac{E_{rev}^0 - E_{app}}{I_0} \right] \times 100 \tag{2}$$

其中: η 为光电转化效率; J_p 为光电流密度; E_{rev}^0 为标准可逆电位; E_{app} 为应用电位; I_0 为入射光照射强度。计算表明一步氧化的 TNT 和两步氧化的 TNT 的光 - 氢转化效率分别为 0.36% 和 0.14%。图 4(c)给出了一步和两步阳极氧化的 TNT 在光态和暗态条件下的瞬时光电流曲线。一步氧化和两步氧化的 TNT 表现出的瞬时光电流较大的差异,可能主要由于两步阳极氧化的 TNT 相对于一步阳极氧化的 TNT 由于具有较薄的管壁和较大的长径比结构,可以更好地实现光子激发的穿透而增加电荷载流子在光电极和电解质溶液界面的转移,进而提高了光电

转化效率,因此具有较好的光生电子和光生空穴的分离能力,大大提高了光电流密度^[20-24]。同时由于较长的纳米管可以增加 TNT 与溶液的接触面积,也可以增大光电催化效率^[25];具有较大孔径的 TNT

可以实现更好地光透射,有效地促进光生空穴的扩散传输,达到更好地与溶液中的 OH^- 发生反应^[22,26-27]。

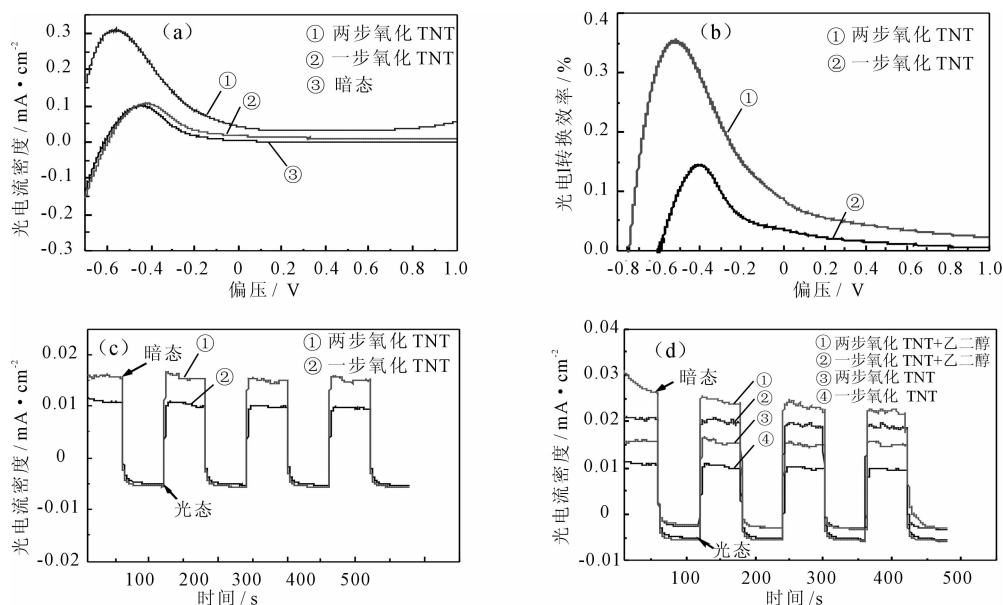


图 4 一步氧化和两步阳极氧化制备的 TNT 电极的光电化学性质

为更好地改善 TNT 的光电化学性质,利用目标污染物乙二醇(EG)作为有机电子供体,进而提高光电催化降解污染物同时产氢效率。图 4(d)给出了在 $0.1\text{ mol/L Na}_2\text{SO}_4$ 溶液中加入目标污染物 0.1 mol/L 乙二醇后一步氧化和两步氧化制备的 TNT 的瞬时光电流曲线。由图可见,加入乙二醇后光电流密度大大提高,主要由于乙二醇作为有机电子供体与光生空穴发生氧化反应,在乙二醇降解的同时而产生更多的光生电子;乙二醇作为光生空穴捕获剂有效地提高了光生电子和光生空穴的分离效率;两步氧化的 TNT 具有较薄的管壁和较大的长径比结构提供了有效的电子转移路径。因此,乙二醇与光生空穴发生氧化反应产生的光生电子通过外电路很快地转移到阴极,进而使得光电流密度明显增强,大大提高了目标污染物乙二醇的降解和光-氢转化效率^[28]。

4 结 语

利用两步阳极氧化法制备的 TNT 与一步阳极氧化法制备的 TNT 表现出相对较薄的管壁厚度、较大的孔径、较长的管长和较大的长径比结构。两步阳极氧化法制备的 TNT 的结构特征更好地抑制了光生电子和光生空穴的复合,因此表现出更好的光电化学性质。两步阳极氧化法和一步阳极氧化法制

备的 TNT 的最大光-氢转化效率分别为 0.36% 和 0.14% 。因此,两步阳极氧化制备的 TNT 是光电催化产氢较好的催化剂。同时,一步阳极氧化法和两步阳极氧化法制备的 TNT 在有目标污染物乙二醇作为有机电子供体存在的条件下,光电化学性质均有明显提高,而两步氧化的 TNT 显示出更好的光电化学性质,为提高光电催化降解有机污染物同时产氢效率提供有效途径。

参考文献:

- [1] Ohi J. Hydrogen energy cycle: an overview [J]. Journal of Materials Research, 2005, 20(12): 3167-3179.
- [2] Fujishima A, Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode [J]. Nature, 1972, 238: 37-38.
- [3] Ou H H, Lo S L. Review of titania nanotubes synthesized via the hydrothermal treatment: fabrication, modification, and application [J]. Separation and Purification Technology, 2007, 58(1): 179-191.
- [4] Na S I, Kim S S, Hong W K, et al. Fabrication of TiO_2 nanotubes by using electrodeposited ZnO nanorod template and their application to hybrid solar cells [J]. Electrochimica Acta, 2007, 53(5): 2560-2566.
- [5] Yang S G, Liu Y Z, Sun C. Preparation of anatase TiO_2/Ti nanotube-like electrodes and their photoelectrocatalytic

- activity for the degradation of PCP in aqueous solution [J]. *Applied Catalysis A*, 2006, 301(2): 284–291.
- [6] Wu X, Jiang Q Z, Ma Z F, et al. Synthesis of titania nanotubes by microwave irradiation [J]. *Solid State Communications*, 2005, 136(9–10): 513–517.
- [7] Zhang Z H, Yuan Y, Shi G Y, et al. Photoelectrocatalytic activity of highly ordered TiO₂ nanotube arrays electrode for azo dye degradation [J]. *Environmental Science and Technology*, 2007, 41(17): 6259–6263.
- [8] Zwilling V, Darque Ceretti E, Boutry Forveille A, et al. Structure and physicochemistry of anodic oxide films on titanium and TA6V alloy [J]. *Surface and Interface Analysis*, 1999, 27: 629–637.
- [9] Varghese O K, Paulose M, Shankar K, et al. Water–photolysis properties of micron–length highly ordered titania nanotube–arrays [J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2005, 5(7): 1158–1165.
- [10] Paulose M, Shankar K, Yoriya S, et al. Anodic growth of highly ordered TiO₂ nanotube arrays to 134 μm in length [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2006, 110(33): 16179–16184.
- [11] Prakasam H E, Shankar K, Paulose M, et al. A new benchmark for TiO₂ nanotube array growth by anodization [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2007, 111(20): 7235–7241.
- [12] Albu S P, Kim D, Schmuki P. Growth of aligned TiO₂ bambootype nanotubes and highly ordered nanolace [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2008, 47(10): 1916–1919.
- [13] Shanar K, Basham J I, Allam N K, et al. Recent advances in the use of TiO₂ nanotube and nanowire arrays for oxidative photoelectrochemistry [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113(16): 6327–6359.
- [14] Li S Q, Zhang G M, Guo D Z, et al. Anodization fabrication of highly ordered TiO₂ nanotubes [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113(29): 12759–12765.
- [15] Shin Y, Lee S. Self–organized regular arrays of anodic TiO₂ nanotubes [J]. *Nano Letters*, 2008, 8(10): 3171–3173.
- [16] Cullity B D. *Elements of X–ray Diffraction* [M]. Addison–wesley Publishing Company, Reading, MA, 1978.
- [17] Korosi L, Gekany I. Preparation and investigation of structural and photocatalytic properties of phosphate modified titanium dioxide [J]. *Colloids and Surfaces A*, 2006, 28(1–3): 146–154.
- [18] Tayirjan T I, Sohrab R, Ajay K R. Photoelectrochemical water splitting for hydrogen generation on highly ordered TiO₂ nanotubes fabricated by using Ti as cathode [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, 37, 103–108.
- [19] Parkinson B. On the efficiency and stability of photoelectrochemical devices [J]. *Accounts of Chemical Research*, 1984, 17(12): 431–437.
- [20] Warapong K, Srimala S, Ahmad–Fauzi M N, et al. Carbon–incorporated TiO₂ photoelectrodes prepared via rapid–anodic oxidation for efficient visible–light hydrogen generation [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, 37: 10046–10056.
- [21] Mohapatra S K, Misra M, Mahajan V K, et al. Design of a highly efficient photoelectrocatalytic cell for hydrogen generation by water splitting: application of TiO_{2–x} C_x nanotubes as photoanode and Pt/TiO₂ nanotubes as a cathode [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2007, 111(24): 8677–8685.
- [22] Ruan C, Paulose M, Varghese O K, et al. Fabrication of highly ordered TiO₂ nanotube arrays using an organic electrolyte [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2005, 109(33): 15754–15759.
- [23] Nozik A J, Memming R. Physical chemistry of semiconductor–liquid interfaces [J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1996, 100(31): 13061–13078.
- [24] Park J H, Kim S, Bard A. Novel carbon–doped TiO₂ nanotubes arrays with high aspect ratios for efficient solar water splitting [J]. *Nano Letters*, 2006, 6(1): 24–28.
- [25] Sun Y, Yan K, Wang G, et al. Effect of annealing temperature on the hydrogen production of TiO₂ nanotube arrays in a two–compartment photoelectrochemical cell [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115(26): 12844–12849.
- [26] Wan J, Yan X, Ding J, et al. Self–organized highly ordered TiO₂ nanotubes in organic aqueous system [J]. *Materials Characterization*, 2009, 60(12): 1534–1540.
- [27] Zhang Z, Hossain M F, Takahashi T. Photoelectrochemical water splitting on highly smooth and ordered TiO₂ nanotube arrays for hydrogen generation [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, 35(16): 8528–8535.
- [28] Wu H J, Zhang Z H. Photoelectrochemical water splitting and simultaneous photoelectrocatalytic degradation of organic pollutant on highly smooth and ordered TiO₂ nanotube arrays [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2011, 184(12): 3202–3207.