

TiO₂ 纳米管修饰镍电极及其光催化辅助电解水制氢性能研究

何洪波 常 明 陈爱平* 马 磊 董海军 李春忠

(华东理工大学材料科学与工程学院,超细材料制备与应用教育部重点实验室,上海 200237)

摘要: 本文通过水热法制备二氧化钛纳米管(TiO₂NT),并用制备的 TiO₂NT 对碱性电解水制氢装置的镍片阳极进行修饰,在电解水的基础上,通过光催化与电解过程的耦合,提出并实现了光催化辅助电解水制氢过程。通过 XRD、UV-Vis、FE-SEM、AFM 和光催化辅助电解水制氢等方法对试样的结构和性能进行了表征和测试。结果表明,在紫外光照条件下,用 TiO₂NT 修饰镍片阳极的光催化辅助电解水过程的产氢速率比单纯电解水提高了 61%。

关键词: TiO₂ 纳米管; 镍电极修饰; 电解水; 光催化; 制氢

中图分类号: O614.41+1; TQ116.2+1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2012)10-2097-06

Nickel Anode Modified by TiO₂ Nanotubes and Photocatalytically Assisted Water Electrolysis for Hydrogen Generation

HE Hong-Bo CHANG Ming CHEN Ai-Ping* MA Lei DONG Hai-Jun LI Chun-Zhong

(Key Laboratory for Ultrane Materials of Ministry of Education, School of Materials Science and Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: TiO₂ nanotubes (TiO₂NT) were successfully synthesized by hydrothermal method. The TiO₂ nanotubes were coated onto Ni anodes for water electrolysis. A new hydrogen generation process, called as water electrolysis assisted by photocatalysis (WEAP), was proposed based on the coupling of water electrolysis with photocatalytic hydrogen evolution. The samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), UV-Vis absorption spectroscopy, field emission scanning electron microscope (FESEM), atomic force microscope (AFM) and WEAP measurement. The results showed that the rate of hydrogen generation increased by 61% in WEAP with the anode modified with TiO₂NT in comparison with that in sole water electrolysis with unmodified Ni anode.

Key words: TiO₂ nanotubes; nickel anode modification; water electrolysis; photocatalysis; hydrogen generation

能源危机和环境污染是当今社会发展面临的严峻挑战。氢能因其高效和清洁被普遍推崇为最适当的能源载体。氢气是二次能源,在目前各种制氢技术中,电解水制氢工艺成熟,从环保和原料的角度被视为通向氢经济的较佳途径^[1-4]。

1972 年日本学者 Fujishima 和 Honda^[5]对光照二氧化钛电极导致水分解产生氢气这一现象的发现,揭示了利用太阳能裂解水制氢的可能性,其巨大的应用前景立即吸引了全世界众多研究者从事半导

体光电化学制氢的研究^[6-8]。现有的光电化学制氢研究,都是以光催化为基础,通过施加较低的直流偏压(一般都低于 1 V,远低于电解水所需的理论电压 1.23 V)构成电辅助光催化过程。虽然围绕光催化剂设计和筛选^[9-14]、添加氢牺牲剂的电解质溶液的选择、采用真空抽气等特殊的制氢工艺,以及通过施加较低的直流偏压构成电辅助光催化过程(光电化学制氢过程)等方面,进行了大量的工作,但以光催化为基础的分水制氢过程的量子效率没有根本性的

收稿日期:2012-01-09。收修改稿日期:2012-04-24。

国家自然科学基金(No.20925621)和上海市科委纳米专项(No.1052nm02400)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: apchen@ecust.edu.cn, Tel: (021)64250996

突破^[15-16]。

将太阳能利用与电解水制氢结合在一起的工作,主要集中在如何把太阳能转化为电能的光伏技术与电解水制氢技术相结合方面。在已工业应用的碱性电解水制氢技术的改进研究中,主要集中在筛选金属基合金电极,达到降低电极的析氢析氧过电位、降低电耗等目的,但也没有取得显著的收效^[17-18]。

TiO₂ 纳米管由于具有更大的比表面积、更高的吸附能力和传导电子的能力,改善了颗粒 TiO₂ 的光电催化性能^[19-22],受到了广泛的关注。Mor^[23]等报道了 TiO₂ 纳米管阵列作阳极, Pt 作阴极, 1 V 偏压, 337 nm 光照等条件下,光电转换效率 IPCE 超过 90%。

本文改变目前光电化学制氢研究中以光催化为基础的思路,以成熟的碱性电解水制氢技术为基础,将 TiO₂ 纳米管光催化剂涂覆在电解池的镍片阳极上,通过光对阳极的辐照,借助纳米半导体光催化剂上产生的光生空穴所具有的强氧化活性,改善电解池阳极的析氧性能,在电解池直流电压的驱动下,光生电子及时迁移到阴极,促进阴极的析氢过程,将光催化与电解水制氢技术有机地耦合在一起,提出并实现了光催化辅助电解水制氢(WEAP)过程,提高了电解水的产氢速率。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

采用场发射扫描电镜(FE-SEM, 日本 JEOL 公司 JSM-6700F 型)、透射电镜(TEM, 日本 JEOL 公司 JEM-1230 型)、原子力显微镜(AFM, NanoScope III a MultiMode, Veeco)观察 TiO₂ 纳米管薄膜的形貌;利用 X 射线衍射仪(XRD, 日本理学公司 Rigaku D/Max 2550 VB/PC 型)对二氧化钛粉体及二氧化钛纳米管的晶相进行分析;用紫外-可见吸收分光光度计(美国 Varian 公司 Cary500 UV-Vis Spectro photometer)进行样品光吸收性能的测试。

试剂: Degussa 公司的 P25 TiO₂ (工业品), NaOH 和浓盐酸均为分析纯试剂, 购于国药集团化学试剂有限公司。

1.2 TiO₂ 纳米管的制备

本实验以水热法^[24-25]制备 TiO₂ 纳米管。称取 0.5 g P25 纳米粉体置于装有 50 mL 浓度为 10 mol·L⁻¹ NaOH 的内衬为聚四氟乙烯的高压釜中,密封后放在烘箱中 383 K 保温 48 h 后取出,自然冷却到室温,倒出溶液,用蒸馏水将沉淀物洗涤至中性后,在

0.1 mol·L⁻¹ 的稀盐酸中超声分散,使 Na⁺被 H⁺取代,继续用蒸馏水洗至中性,过滤后滤饼用于涂膜。

1.3 涂膜

取一定量的洗至中性的 TiO₂ 纳米管滤饼,加入无水乙醇混合均匀,超声分散制成 TiO₂ 涂膜浆料。将一定量的 TiO₂ 浆料滴在 Ni 电极基片上,使用旋转涂膜机涂膜,待膜自然干燥后,于 60 °C 下烘干,使膜结合更牢固。称量等质量的 P25 粉末用同样的方法在镍片上涂膜。

1.4 光催化辅助电解水制氢实验

在传统的碱性水电解池的基础上^[20],设计的光催化辅助电解水制氢的实验装置如图 1。

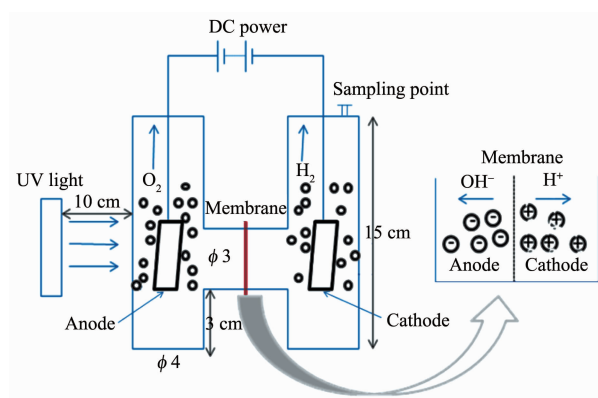


图 1 光催化辅助电解水制氢装置示意图

Fig.1 Schematic Diagram of Water Electrolysis Assisted by Photocatalysis

以工业化碱性水电解池为参考,采用的相关材料如下:阴极为 Ni-Cr 15×30×0.5 mm,阳极为 Ni 15×30×0.5 mm,全氟磺酸离子交换膜(ϕ 40 mm,厚 180 μ m)作为阴极区与阳极区的隔膜,电解液为 30% NaOH 溶液。以 TiO₂ 光催化剂修饰的镍片为阳极,以紫外灯(150 W,主波长 365 nm,上海亚明灯泡厂)为光源辐照阳极,构成光催化辅助电解水过程。产生的氢气量用气相色谱法测定。气相色谱仪以高纯氮气为载气,使用热导池(TCD)检测器。配制不同体积比的氢气标样,进样量为 100 μ L,得到氢气含量与峰面积的关系式:

$$y\% = 0.001\ 57x - 0.207\ 76 \quad (1)$$

上式中 $y\%$: 氢气体积百分含量, x : 色谱峰峰面积,适用的氢气浓度范围为 0.05%~80%。

由于阴极区最初全部是空气,当有 H₂ 生成时,阴极区的气体为 H₂ 含量不断增大的 H₂ 与空气的混合物,每隔一段时间用 100 μ L 微量注射器从阴极区取样,注射到色谱仪中测其峰面积,用式(1)计算

氢气含量,比较产氢速率。

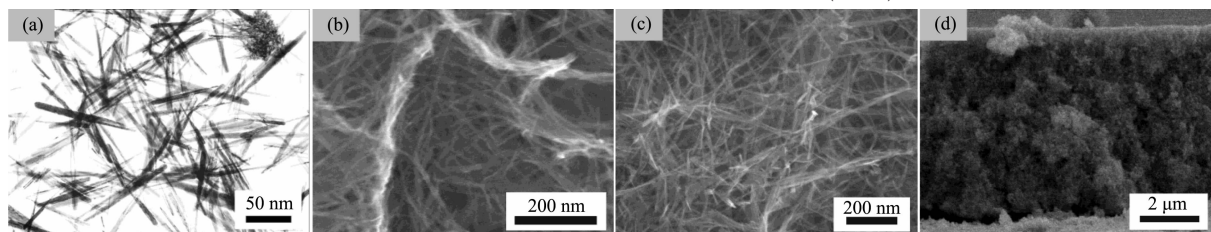
3 结果与讨论

3.1 TiO₂ 纳米管薄膜的形貌表征

图 2a、2b 分别为制备的 TiO₂ 纳米管滤饼的 TEM 和 SEM 图,可以看出 P25 纳米颗粒经水热反应后已全部转化成了 TiO₂ 纳米管,平均管外径约为 10 nm, 纳米管生长良好。从图 2c 中可以看出 TiO₂

纳米管均匀地涂覆在 Ni 片上, 管外径约为 7~12 nm, 与 TiO₂ 纳米管滤饼的形貌分析结果相当,说明涂膜过程不会改变 TiO₂ 纳米管结构。从图 2d 的膜层侧面观察可知, TiO₂ 纳米管薄膜的厚度为 6~7 μm。

图 3 是修饰在镍片上的 TiO₂ 纳米管薄膜的 AFM 表面形貌图,分析结果显示, 薄膜表面致密, 分布均匀, 粗糙度(RMS)为 15.82 nm。



(a, b) TEM and SEM image of filter cake; (c, d) surface and cross section SEM of film

图 2 滤饼和薄膜的 TEM 和 SEM 图

Fig.2 TEM and SEM images of filter cake and film

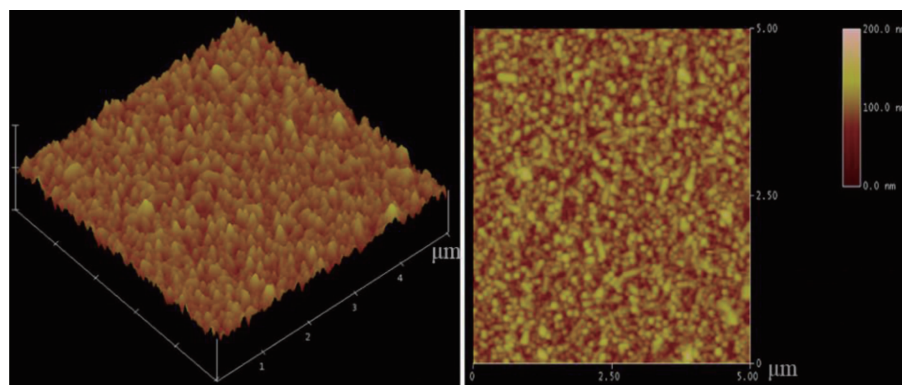


图 3 TiO₂ 纳米管薄膜的 AFM 图

Fig.3 AFM images of TiO₂ nanotube film

3.2 XRD 分析

从图 4 所示的 XRD 图可以看出, 原料 P25 是锐钛矿相和金红石相的混晶结构, 锐钛矿与金红石

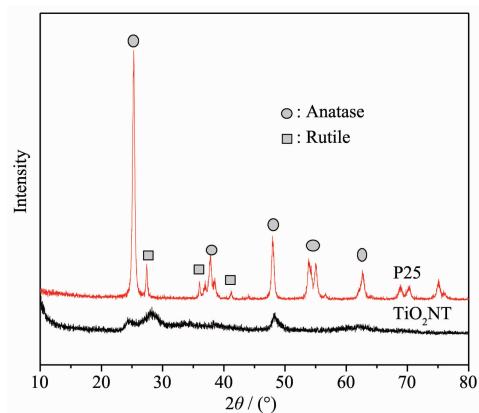


图 4 P25 和 TiO₂ 纳米管的 XRD 图

Fig.4 XRD patterns of P25 and TiO₂ nanotubes

的质量比约为 80/20, 而经过水热处理转变成 TiO₂ 纳米管后, 锐钛矿与金红石的质量比变为 50/50, 并且衍射峰强度显著降低, 说明结晶度显著下降。水热处理后生成的 TiO₂ 纳米管的衍射峰变宽, 表明其晶粒变小。纳米级 TiO₂ 具有量子尺寸效应, 颗粒变小, 能隙变宽, 导带电位更负, 价带电位更正, 将具有更强的氧化还原能力; 对光生载流子被受体俘获过程的研究发现, 粒径越小, 光生电荷分离效率越高, 则电子-空穴对复合几率越小, 有利于 TiO₂ 光催化活性的提高^[21]。

3.3 UV-Vis 分析

图 5 是 P25 和制备的二氧化钛纳米管样品的紫外-可见吸收光谱图, 由图可知, 与原料 P25 相比, 纳米管的紫外吸收光谱发生了蓝移。图 2 所示的 TiO₂ 纳米管的 SEM 形貌观察表明, 其平均管径约为

10 nm, 而原料 P25 的粒径为 10~50 nm, 表明由水热处理制备的 TiO₂ 纳米管的管壁是由很小的晶粒构成, 这些晶粒的尺寸要明显小于原料 P25 (与 XRD 中衍射峰宽化的结果一致)。纳米粒子量子尺寸效应认为, 小尺寸颗粒会使红外吸收带的精细结构消失, 引起谱带宽化, 吸收峰蓝移^[22]。因此 TiO₂ 纳米管在紫外可见吸收光谱上表现为吸收边界相对于原料 P25 发生了蓝移。

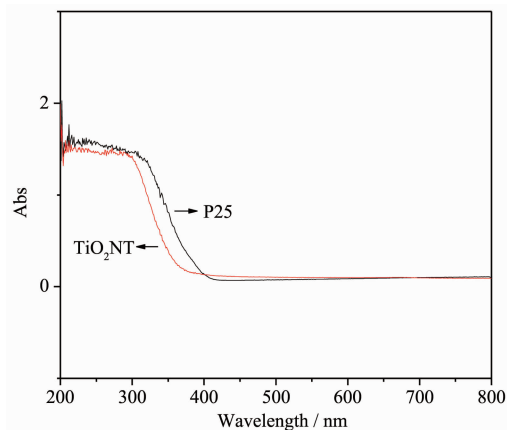


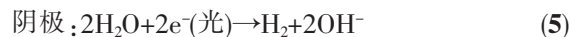
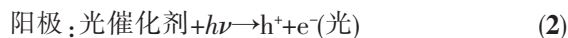
图 5 P25 和 TiO₂ 纳米管的 UV-Vis 图

Fig.5 UV-Vis diffuse reflectance spectra of P25 and TiO₂ nanotubes

3.4 光催化辅助电解水制氢

图 6 为不同阳极材料在有、无紫外光照射下, 阴极区氢气浓度与时间关系的对比图 (电解池电压为 1.7 V), 对图 6 进行线性拟合得到的斜率即为产氢速率 R , 结果列于表 1。对单纯镍片 (镍片未经修饰处理) 电极, 紫外光照射对其产氢效率没有显著影响; 在无光照情况下, 纯 Ni 片作阳极与 TiO₂ 修饰阳极的产氢效率基本相同; 当存在光照时, TiO₂ 纳米管修饰阳极的电解水产氢速率比 P25 修饰阳极提高了 20%, 比单纯的 Ni 片作阳极提高了 61%, 从而实验初步验证了本文提出的光催化与电解对产氢的耦合作用的存在, 并且纳米管结构的二氧化钛比颗粒状的 P25 具有更高的活性。

光解水与电解水的耦合作用如以下电极反应所示:



$h\nu$ 、 h^+ 、 $e^-(\text{光})$ 和 $e^-(\text{电})$ 分别代表光子、光生空穴、光生电子 and 直流电源贡献的电子。(2)、(3) 和 (5) 是光催化过程, (4) 和 (6) 是电解过程, 在光催化辅助电解水中, 同时发生了光催化和电解过程。

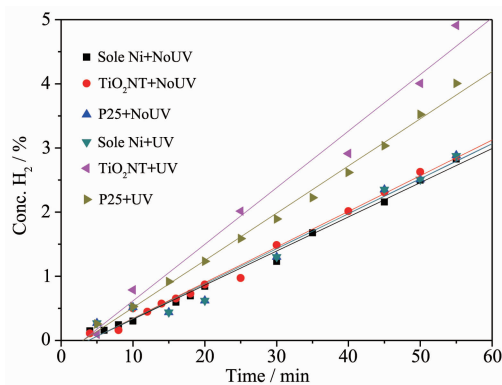


图 6 光催化-电解耦合效应

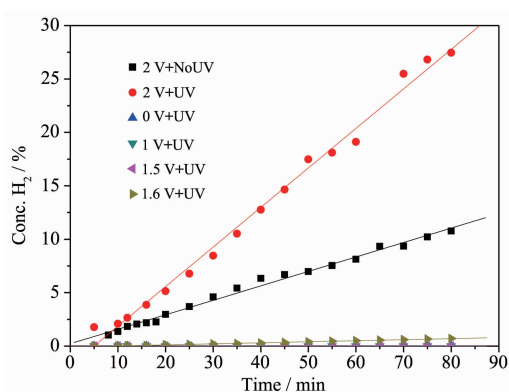
Fig.6 the coupling effect of photocatalysis and water electrolysis

图 7 为以 TiO₂ 纳米管修饰镍片为阳极的电解水装置在单独光、电作用下和光电共同作用下的产氢情况。在没有紫外光照射时, 即为传统的电解水制氢过程, 在本实验条件下, 电解池电压低于 1.6 V 时, 都没有观察到明显的产氢现象。单独紫外光照射 (0 V+UV) 时, 甚至在施加直流电压低于 1.6 V 并同时有紫外光照射 (如图中列出的 1 V+UV 和 1.5 V+UV) 时, 也都没有观察和检测到 H₂ 的产生, 这与很多文献报道的光催化制氢和光电化学制氢的研究结果不同, 可能是因为文献中使用具有很低析氢过电位、但价格昂贵和较难推广应用的贵金属 Pt 作阴极, 或者是加入了牺牲剂 (如乙二醇、Na₂S), 或者采用了抽真空的低压条件, 另外文献报道的光电化学制氢体系中施加的偏压一般低于 1 V, 实际上没有电解水过程发生。Li^[23] 等报道了阳极氧化 TiO₂ 纳米管/Ti 作光阳极, Pt/C 作阴极, 1 mol·L⁻¹ KOH 作电解液, 0.6 V 偏压下光电产氢速率为 0.178 mL·h⁻¹·cm⁻²。张

表 1 不同阳极材料的光催化辅助电解水产氢速率

Table 1 Hydrogen production rate of WEAP with different anodes

Anode	Ni	P25/Ni	TiO ₂ NT/Ni	Ni	P25/Ni	TiO ₂ NT/Ni
Irradiation	NoUV	NoUV	NoUV	UV	UV	UV
$R / \text{mL} \cdot (\text{h} \cdot \text{cm}^2)^{-1}$	0.80	0.83	0.84	0.82	1.10	1.32

图 7 TiO₂NT 修饰阳极的产氢活性Fig.7 H₂-production activity of water electrolysis with Ni anode modified by TiO₂ nanotubes

建灵^[24]等报道了 CdS/TiO₂ 纳米管/Ti 作光阳极,镍片作阴极,Na₂S 和 Na₂SO₃ 为电子给体,1 V 偏压下,光电产氢速率达到 0.245 mL·h⁻¹·cm⁻²。而本实验采用的是以传统的碱性电解槽为基础,Ni-Cr 合金作阴极,30% NaOH 为电解质的工业化应用的电解水条件^[25]。

由图 7 的实验结果可知,在本实验条件下,只有当直流电压达到 1.6 V 时,才能克服理论水分解化学势、电极过电位和电解池阻抗,电解水产氢过程才能进行。只有在电解过程能够发生的前提下,用紫外光辐照 TiO₂ 光催化剂改性的阳极(如图 7 中 2 V+UV),产氢速率才会显著加快。表明光电耦合作用的基础是

电解水过程已经发生,在电解水的基础上耦合光催化过程构成的光催化辅助电解水的产氢效率远高于单独光、电作用时产氢量的简单加和,表现出明显的光电协同耦合产氢效应。说明只有在电解水产氢过程发生的情况下,光催化辅助的效果才能体现出来。

阳极涂覆的光催化剂在一定波长光线照射下能够产生电子空穴对,具有还原性的电子将 H⁺还原为氢气,而具有氧化性的空穴则将 OH⁻氧化为氧气,从而实现水的光解。然而,光生电子空穴对极易在短时间内复合,通常载流子间的复合是纳秒级快速过程,绝大多数光生电子和空穴还未来得及迁移到催化材料的表面参与氧化还原反应,就已经复合消耗了,导致单独光催化产 H₂ 效率极低。在本实验没有采用贵金属对光催化剂进行修饰、没有加入氢牺牲剂、常温常压和空气气氛等条件下,没有观察和检测到单独光催化产氢现象。在本文提出的光催化辅助电解水

过程中,通过电解池的直流电压,将光生电子通过外电路及时转移到阴极,在阴极实现 H⁺的还原产生氢气,阳极的空穴被电子给体 OH⁻捕获,产生 O₂,促进了光生电子空穴的有效分离,因此将光解水制氢与电解水制氢有机地耦合在一起,产生了协同效应,显著地提高了产氢速率。

五 结 论

(1) 采用水热法成功制备了平均外径为 10 nm 的 TiO₂ 纳米管光催化剂,并涂覆在电解池的阳极镍片上,形成了均匀的厚度约 6~7 μm 的光活性膜。

(2) 制备的 TiO₂ 纳米管比颗粒状 P25 具有更高的光活性。

(3) 光催化辅助电解水制氢实验表明,将 TiO₂ 纳米管光催化剂涂覆在电解池的阳极上,通过光对阳极的辐照,产氢速度比单纯的电解水过程提高了 61%。初步验证了提出的光催化辅助电解水制氢的过程。

参考文献:

- [1] Graf D, Monnerie N, Roeb M. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2009**,**33**:4511-4519
- [2] Clarke R E, Giddey S, Ciacchi F T. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2009**,**34**:2531-2542
- [3] Cherigui A N, Mahmah B, Harouadi F. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2009**,**34**:4934-4940
- [4] NI Meng(倪萌), Leung M K H, Sumathy K. *Energy Environmental Protection(Nengyuan Huanjing Baohu)*, **2004**,**18**(5):5-9
- [5] Fujishima A, Honda K. *Nature*, **1972**,**238**:37-38
- [6] WAN Bin(万斌), SHEN Jia-Nian(沈嘉年), CHEN Ming-Bo(陈鸣波), et al. *Acta Chim. Sin.(Huaxue Xuebao)*, **2008**,**66**(11):1301-1306
- [7] WANG Hou-Jin(王后锦), WU Xiao-Jing(吴晓婧), HUANG Lang-Huan(黄浪欢), et al. *Chinese J. Catal.(Cuihua Xuebao)*, **2011**,**32**(4):637-642
- [8] SUN Lan(孙岚), LI Jing(李静), WANG Cheng-Lin(王成林), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2009**, **25**(2):334-338
- [9] Wu N Q, Wang J, Tafen D N, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**,**132**(19):6679-6685
- [10] LIU Rong-Fang(刘蓉芳), CHENG Fang-Yi(程方益), TAO Zhan-Liang(陶占良), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2011**,**27**(6):1021-1026

- [11] QI Xiao-Wang(奚小网), HU Lin-Hua(胡林华), FANG Xia-Qin(方霞琴), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2011**, **27**(7):1353-1357
- [12] Lei Z B, You W S, Liu M Y, et al. *Chem. Commun.*, **2003**, **17**:2142-2143
- [13] Lei Z B, Ma G J, Liu M Y, et al. *J. Catal.*, **2006**, **237**:322-329
- [14] WEN Xin-Yu(文新宇), HUANG Zi-Yang(黄紫洋). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2011**, **27**(6):1128-1132
- [15] WEN Fu-Yu(温福宇), YANG Jin-Hui(杨金辉), LI Can(李灿), et al. *Progress in Chemistry (Huaxue Jinzhan)*, **2009**, **21**(11):2285-2302
- [16] TIAN Meng-Kui(田蒙奎), SHANGGUAN Wen-Feng(上官文峰), OUYANG Zi-Yuan(欧阳自远), et al. *Journal of Functional Materials (Gongneng Cailiao)*, **2005**, **36**(10):1489-1492
- [17] LI Qiong-Jiu(李琼玖), WANG Jian-Hua(王建华), LI De-Kuan(李德宽), et al. *Sino Global Energy (Zhongwai Nengyuan)*, **2008**, **13**(3):35-42
- [18] HUANG Jin-Zhao(黄金昭), XU Zheng(徐征). *Journal of Linyi University (Linyi Shifan Xueyuan Xuebao)*, **2004**, **26**(6):10-13
- [19] Bach U, Lupo D, Comte P, et al. *Nature*, **1998**, **395**:583-585
- [20] CAI Fang-Gong(蔡芳共), Yang Feng(杨峰), ZHAO Yong(赵勇), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2011**, **27**(3):504-508
- [21] LI Hong-Yi(李洪义), WANG Jin-Shu(王金淑), CHEN Xin(陈欣), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2010**, **26**:217-222
- [22] CUI Qiang(崔强), FENG Bo(冯波), CHEN Wei(陈伟), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2010**, **25**:233-239
- [23] Li Y K, Yu H M, Wei S, et al. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2011**, **36**:14374-14380
- [24] ZHANG Jian-Ling(张建灵), ZHANG Xing-Wang(张兴旺), LEI Le-Cheng(雷乐成). *Chinese Science Bulletin (Kexue Tongbao)*, **2008**, **12**(53):1471-1473.
- [25] WU Yu-Ping(吴玉萍), ZHOU Zhong-Hua(周忠华), HUANG Yue(黄悦), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2010**, **27**(3):473-479
- [26] Zeng K, Zhang D K. *Prog. Energy Combust Sci.*, **2010**, **36**(3):307-326
- [27] WANG Yi-zhong(王怡中), FU Yan(符雁), TANG Hong-xiao(汤鸿霄). *Acta Scientiae Circumstantiae (Huanjing Kexue Xuebao)*, **1999**, **19**(1):65-69
- [28] YE Zhao(叶钊), ZHANG Han-hui(张汉辉), PAN Hai-bo(潘海波). *Spectroscopy and Spectral Analysis (Guangpuxue Yu Guangpu Fenxi)*, **2002**, **22**(6):928-931
- [29] Mohapatra S K, Raja K S, Mahajan V K, et al. *J. Phys. Chem. C.*, **2008**, **112**:11007-11012
- [30] Cho I S, Chen Z B, Forman A J, et al. *Nano Lett.*, **2011**, **11**:4978-4984
- [31] SONG Gang-Xiang(宋刚祥). *Thesis for the Master of Tianjing University (天津大学硕士论文)*. **2008**.