

文章编号: 1000-324X(2007)04-0765-04

纳米 TiO_2 修饰 Ni-W-P 电极的制备及其光电催化析氢性能

张卫国, 刘 洋, 王 飙, 李 贺, 姚素薇

(天津大学 化工学院杉山表面技术研究室, 天津 300072)

摘 要: 在 Cu 基体上电沉积 Ni-W-P 合金后, 通过溶胶-凝胶法制备了纳米 TiO_2 修饰 Ni-W-P 合金电极. 利用扫描电子显微镜 (SEM)、X 射线衍射 (XRD)、阴极极化曲线测试了 $\text{TiO}_2/\text{Ni-W-P}$ 电极的表面形貌、结构及催化析氢性能, 考察了烧结温度、 TiO_2 膜层厚度对电极结构和性能的影响. 实验结果表明: 550°C 下烧结 1h、拉膜 15 次制备的 $\text{TiO}_2/\text{Ni-W-P}$ 电极光电催化析氢性能最佳, 500W 碘钨灯照射下析氢过电位减小约 140mV; 此时 TiO_2 为锐钛矿型和金红石型混晶结构, 平均晶粒尺寸约 7nm.

关 键 词: 纳米 TiO_2 ; Ni-W-P; 光电催化; 析氢

中图分类号: O614, O644 **文献标识码:** A

Preparation of Nano-crystalline TiO_2 Film Modified Ni-W-P Electrode and Its Photoelectrocatalytic Activity for Hydrogen Evolution Reaction

ZHANG Wei-Guo, LIU Yang, WANG Biao, LI He, YAO Su-Wei

(SUGIYAMA Laboratory of Surface Technology, School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: After electrodeposition of Ni-W-P alloy on Cu sheet, nano-crystalline TiO_2 film modified Ni-W-P electrode was prepared by a sol-gel method. Scanning electron microscope (SEM), X-ray diffraction (XRD) and cathodic polarization curves were used to characterize the surface morphology, microstructure and catalytic activity for hydrogen evolution reaction (HER) of $\text{TiO}_2/\text{Ni-W-P}$ electrodes. Effects of the sintering temperature and the thickness of TiO_2 film on the structure and performance of $\text{TiO}_2/\text{Ni-W-P}$ electrodes were researched. The results clearly demonstrate that the $\text{TiO}_2/\text{Ni-W-P}$ electrode annealed at 550°C for 1h has the best photoelectrocatalytic activity for HER, and the over-potential for HER decreases about 140mV under illumination. The TiO_2 film with average grain size of 7nm is mixed crystal structure containing anatase and rutile crystal phases.

Key words nano-crystalline TiO_2 ; Ni-W-P; photoelectrocatalytic activity; hydrogen evolution

1 引言

氢能是一种理想的无污染绿色能源, 光催化分解水制氢是获取氢能以及太阳能光化学转化与储存的最佳途径. 自从 Fujishima 等人^[1]发现光照下水在 TiO_2 电极表面发生分解而产生 H_2 这一现象以来, 光解水制 H_2 的研究受到广泛关注, 光催化剂的制备以及光催化理论研究取得了很大进展^[2-6].

纳米半导体 TiO_2 具有性能稳定, 耐强酸、强碱及光腐蚀等优点, 并且具有优异的光电化学特性, 可用于制造太阳能电池、光催化分解水制氢电极、抗菌材料等, 在能源、环保等领域有着广阔的应用前景^[7]. 然而纳米 TiO_2 带隙宽 (禁带宽度大于 3.1eV), 对太阳能的利用及耐光催化效率低. 研究表明, 在 TiO_2 表面沉积的贵金属 (如 Pt、Pd 等) 可形成电子捕获阱, 促进了光生电子与空穴的分离, 提高了

收稿日期: 2006-08-07, 收到修改稿日期: 2006-09-29

基金项目: 天津市科技攻关项目 (023106111); 天津市自然科学基金 (033602411)

作者简介: 张卫国 (1971-), 男, 博士, 副教授. E-mail: weiguo Zhang@eyou.com

光能的利用率和光催化活性^[8]. 但由于制作工艺复杂、成本高, 以 TiO_2 为基础的光催化剂还有待于进一步深入研究.

本工作以 Cu 为基体电沉积 Ni-W-P 合金, 通过溶胶-凝胶法在 Ni-W-P 合金表面沉积纳米 TiO_2 , 制得纳米 TiO_2 薄膜修饰 Ni-W-P 合金电极, 利用 Ni-W-P 合金优良的催化析氢性能^[9] 以及纳米 TiO_2 的光催化特性, 提高电极对光能的利用率, 为实现光催化分解水制氢进行了有益的尝试.

2 实验

2.1 电沉积 Ni-W-P 合金

电沉积 Ni-W-P 合金的镀液组成及操作条件为: $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $40\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $30\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, H_3PO_3 $10\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{C}_6\text{O}_5\text{H}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $40\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$; 镀液 pH 值为 5, 温度为 50°C , 镀液用分析纯试剂和蒸馏水配制, pH 值用 $10\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液调节. 基体为 $2\text{cm} \times 5\text{cm}$ 的紫铜片, 经电化学除油、酸洗及活化后进行电沉积, 阴极电流密度为 $8\text{A} \cdot \text{dm}^{-2}$, 沉积时间 60min.

2.2 溶胶-凝胶法制备 TiO_2 膜

TiO_2 溶胶的制备: 按钛酸丁酯: 乙醇: 水: 乙酰丙酮 = 1:100:3:24 (摩尔比) 的比例, 准确量取钛酸丁酯加入乙酰丙酮中, 搅拌均匀后加入乙醇和水, 再加入 $6\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 聚乙二醇, 不断搅拌得到透明、稳定的 TiO_2 溶胶.

拉膜工艺: 采用拉膜法在 Ni-W-P 合金上涂覆 TiO_2 溶胶, 拉膜机由天津大学材料系纳米粉末实验室自制, 由 BQD1-005 II 步进电机驱动电源控制, 提拉速度为 $5 \sim 6\text{cm} \cdot \text{min}^{-1}$. 湿膜在 250W 红外线灯 (70°C) 下照射 10min 进行凝胶化处理, 然后进行下一次拉膜, 制备不同 TiO_2 膜厚的试样.

烧结工艺: 将红外线灯下干燥后的电极放置于管式程序控温电阻炉中 (武汉工业电炉厂, ZRJ3-18-12 型), 在高纯氮气下控温 (450 、 550 和 650°C) 烧结, 保温时间为 1h. 然后自然冷却至室温, 即可得到 TiO_2 修饰 Ni-W-P 合金电极.

2.3 电极结构分析与形貌表征

采用 PANALYTICAL 公司生产的 X' Pert Pro 型 X 射线衍射仪测定 $\text{TiO}_2/\text{Ni-W-P}$ 电极的结构, Co 靶 $\text{K}\alpha$ 辐射, 波长 $\lambda = 0.178901\text{nm}$, 管电压 40kV, 管电流 40mA, 扫描范围 $10^\circ \sim 90^\circ$. 利用 TESCAN 公司生产的 VEGA TS-5130SB 型扫描电子显微镜观察电极的表面形貌.

2.4 光电催化析氢性能测试

采用辰华 CHI660B 型电化学工作站测试电极在 20°C , $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液中的阴极极化曲线, 扫描速度为 $1\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$. 测试过程均采用传统的三电极体系, 辅助电极为大面积 Pt 网, 以饱和甘汞电极 (SCE) 作为参比电极. 光源为 500W 碘钨灯.

3 结果和讨论

3.1 烧结温度对 $\text{TiO}_2/\text{Ni-W-P}$ 电极光电催化析氢性能的影响

控制烧结温度为 450 、 550 和 650°C , 在 Ni-W-P 合金基体上制备 TiO_2 膜, 拉膜次数均为 15 次, 图 1 给出了不同烧结温度下制备的 $\text{TiO}_2/\text{Ni-W-P}$ 电极的 SEM 照片. 通过对比可以看出, 随着热处理温度的升高, TiO_2 膜表面的微孔数量增多, 孔径增大, 其中 550°C 下制备的 TiO_2 薄膜孔隙率最大, 孔密度最高.

不同烧结温度下制备的 $\text{TiO}_2/\text{Ni-W-P}$ 电极在 $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液中的阴极极化曲线如图 2 所示. 由图可知, 各烧结温度下制备的 $\text{TiO}_2/\text{Ni-W-P}$ 电极在光照下的电流响应较暗态下均有所增加, 550°C 烧结后制备的电极光照下电流增加最大, 电流密度为 $10\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时, 析氢过电位减小约 140mV, 电极的光电催化析氢性能最佳.

图 3 给出了 550 和 650°C 烧结后 TiO_2 薄膜的 XRD 谱图. 550°C 烧结后 TiO_2 主要为锐态矿结构, 含有少量的金红石晶型; 650°C 烧结后金红石晶型所占比重增大. TiO_2 的光催化活性与其晶型结构有关, 锐态矿型 TiO_2 的光催化活性优于金红石型 TiO_2 , 但含 30% 金红石和 70% 锐态矿型混晶

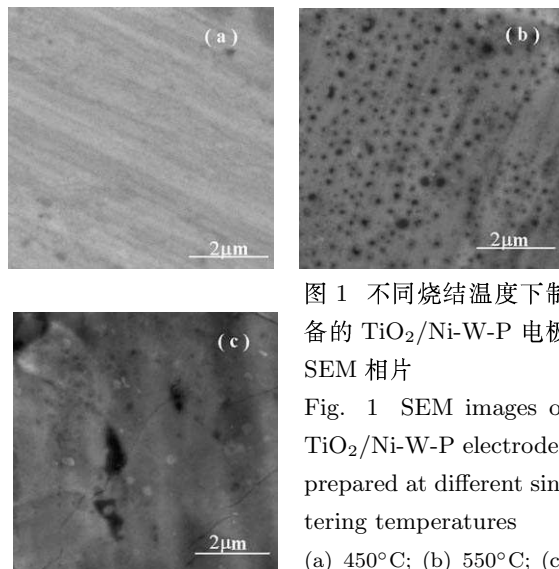


图 1 不同烧结温度下制备的 $\text{TiO}_2/\text{Ni-W-P}$ 电极 SEM 相片
Fig. 1 SEM images of $\text{TiO}_2/\text{Ni-W-P}$ electrodes prepared at different sintering temperatures
(a) 450°C ; (b) 550°C ; (c) 650°C

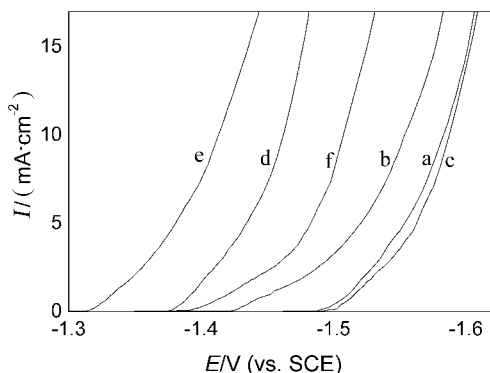


图 2 不同烧结温度下制备的 $\text{TiO}_2/\text{Ni-W-P}$ 电极在 $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 溶液中的阴极极化曲线

Fig. 2 Cathodic polarization curves of $\text{TiO}_2/\text{Ni-W-P}$ electrodes prepared at different sintering temperatures in $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH solution

(a) 450°C ; (b) 550°C ; (c) 650°C in dark; (d) 450°C ; (e) 550°C ; (f) 650°C under illumination

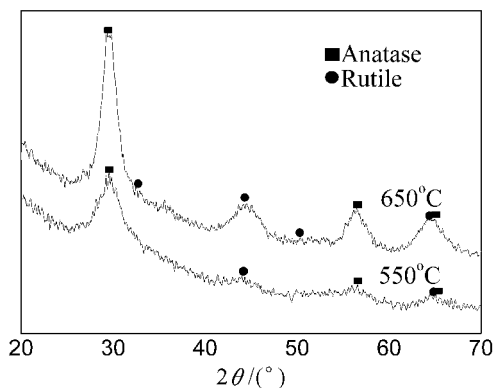


图 3 550°C 和 650°C 烧结后制备的 TiO_2 的 XRD 谱图

Fig. 3 XRD patterns of TiO_2 films sintered at 550°C or 650°C

结构 TiO_2 的光催化活性更优^[10], 550°C 烧结得到 $\text{TiO}_2/\text{Ni-W-P}$ 电极具有更好的光电催化析氢活性原因也在于此(同时含有锐钛矿结构和金红石晶型结构). 由 Scherrer 公式计算得到, 550°C 烧结后 TiO_2 薄膜的平均晶粒尺寸约为 7nm .

3.2 不同 TiO_2 薄膜厚度对 $\text{TiO}_2/\text{Ni-W-P}$ 电极光电催化析氢性能的影响

为了考察 TiO_2 薄膜厚度对 $\text{TiO}_2/\text{Ni-W-P}$ 电极光电催化析氢性能的影响, 测试了同一烧结温度(550°C)、不同厚度 TiO_2 纳米薄膜修饰 Ni-W-P 电极在 $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 溶液中的阴极极化曲线(光照下), 如图 4 所示. 随着拉膜次数(≤ 15 次)的增加, $\text{TiO}_2/\text{Ni-W-P}$ 电极光电催化析氢活性增强, 拉膜 15 次时电极的析氢过电位最小. 继续增加拉膜次数, 电极的催化性能反而变差.

图 5 为不同拉膜次数制备的 $\text{TiO}_2/\text{Ni-W-P}$ 电极的 SEM 照片. 从图中可以看出, 随着拉膜次数

的增加, Ni-W-P 合金表面 TiO_2 的沉积量逐渐增多, 拉膜 20 次后电极表面已经覆盖了一层较致密的 TiO_2 膜. TiO_2 膜层厚度对电极催化析氢性能的影响有两个方面^[12-15]: 一方面, 随着 TiO_2 沉积量的增大, 电极对光的吸收增多, 光电催化性能提高; 另一方面, TiO_2 膜厚增加, 内部孔隙率增大, 表面复合将起主要作用, 致使扩散到外表面的载流子减少, 导致光催化活性降低. 此外, 随着 TiO_2 膜层厚度的增加, 电解质扩散层厚度增大, 特别是拉膜 20 次后, 致密的 TiO_2 层使得电解液很难到达 Ni-W-P 合金表面, 导致 Ni-W-P 合金的催化析氢作用难以发挥.

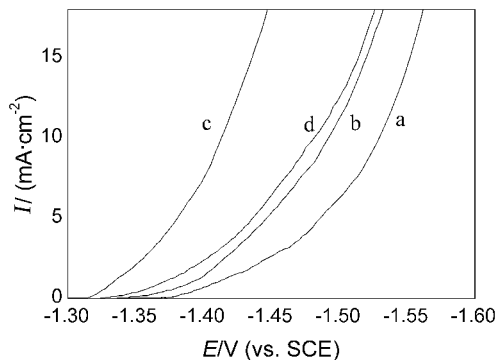


图 4 不同拉膜次数制备的 $\text{TiO}_2/\text{Ni-W-P}$ 电极在 $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 溶液中的阴极极化曲线(光照下)

Fig. 4 Cathodic polarization curves of $\text{TiO}_2/\text{Ni-W-P}$ electrodes with different thickness of TiO_2 film in $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH solution under illumination

(a) 5 layers; (b) 10 layers; (c) 15 layers; (d) 20 layers

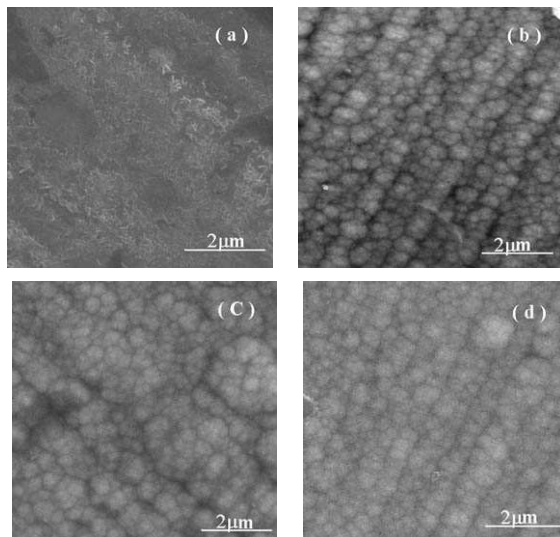


图 5 不同拉膜次数制备的 $\text{TiO}_2/\text{Ni-W-P}$ 电极 SEM 照片

Fig. 5 SEM images of $\text{TiO}_2/\text{Ni-W-P}$ electrodes with different thickness of TiO_2 film

(a) 5 layers; (b) 10 layers; (c) 15 layers; (d) 20 layers

3.3 纳米 TiO_2 薄膜修饰 Ni-W-P 电极的光电催化析氢机理

由于 Ni-W-P 的功函数 ($\phi_{\text{Ni-W-P}}$) 较 TiO_2 的功函数 (ϕ_{TiO_2}) 大, 当 Ni-W-P 合金与 TiO_2 半导体薄膜接触时, 电子由费米能级高的 TiO_2 流向费米能级低的 Ni-W-P 合金, 直至二者费米能级匹配. 纳米 TiO_2 /Ni-W-P 电极表面电子转移过程如图 6 所示.

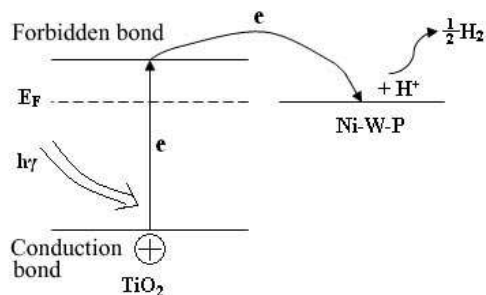


图 6 光生电子转移示意图

Fig. 6 Transfer of photo-electron on TiO_2 /Ni-W-P electrode

4 结论

1. 通过电沉积法在铜基体上制备了 Ni-W-P 合金, 采用溶胶-凝胶法制备了纳米 TiO_2 修饰 Ni-W-P 合金电极.

2. 550°C 下烧结 1h 制备的 TiO_2 /Ni-W-P 电极光电催化析氢性能最佳, 500W 碘钨灯照射下析氢过电位减小约 140mV ($i=15\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时). 此时 TiO_2 为锐钛矿型与金红石型混晶结构.

3. TiO_2 薄膜厚度对 TiO_2 /Ni-W-P 电极的光电催化活性影响很大, 拉膜 15 次制备的电极光电催化性能最佳.

参考文献

- [1] Fujishima A, Honda K. *Nature*, 1972, **37** (1): 238-245.
- [2] 上官文峰. 无机化学学报, 2001, **17** (5): 619-626.
- [3] 梅长松, 钟顺和 (Mei Chang-Song, *et al*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2005, **20** (6): 1396-1402.
- [4] Shangguan W, Yoshida A. *Inter J. Hydrogen Energy*, 1999, **24**: 425-429.
- [5] Ogura S, Kohno M, Sato K. *J. Mater. Chem.*, 1994, **8**: 2335-2337.
- [6] 关凯书, 尹衍升, 姜秋鹏 (Guan Kai-Shu, *et al*). 硅酸盐学报 (Journal of the Chinese Ceramic Society), 2003, **31** (3): 219-223.
- [7] Fujishima A, Rao T N, Tryk D A. *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, 2000, **1**: 1-21.
- [8] 陈启元, 兰可, 高友良, 等. 材料导报, 2005, **19** (1): 20-23.
- [9] 李爱昌, 姚素薇, 赵水林, 等. 表面技术, 1995, **24** (3): 8-10.
- [10] 崔玉民. 稀有金属, 2006, **30** (1): 107-112.
- [12] 朱永法, 李巍, 何保, 等. 高等学校化学学报, 2003, **24** (3): 465-468.
- [13] 张剑平, 孙召梅, 施利毅, 等 (Zhang Jian-Ping, *et al*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2005, **20** (5): 1243-1248.
- [14] 范乐庆, 吴季怀, 黄昀防, 等. 太阳能学报, 2005, **26** (1): 34-38.
- [15] Bowker M, James D, Stone P, *et al*. *J Catal.*, 2003, **217**: 427-433.