

Progress in Photocatalytic and Photoelectrochemical Water Splitting of TiO₂ Thin Films

Han Wang, Xiaohong Xia*

School of Materials Science and Engineering, Hubei University, Wuhan Hubei
Email: xiaxh@126.com

Received: Apr. 26th, 2017; accepted: May 13th, 2017; published: May 16th, 2017

Abstract

TiO₂ thin films are widely used in photocatalytic and photoelectrochemical water splitting for aquatic hydrogen production. Titanium dioxide films prepared by different methods differ in morphology, structure and properties. In this paper, various preparation methods have been summarized, such as hydrothermal method, anodic oxidation method, magnetron sputtering method, template method and atomic layer deposition method, which are used for fabrication of TiO₂ thin films. Photocurrent density and hydrogen production of the thin films were compared.

Keywords

TiO₂ Thin Film, Photocatalytic, Photoelectrochemical Property, Fabricating Method, Water Splitting

二氧化钛薄膜催化分解水研究进展

汪 涵, 夏晓红*

湖北大学材料科学与工程学院, 湖北 武汉
Email: xiaxh@126.com

收稿日期: 2017年4月26日; 录用日期: 2017年5月13日; 发布日期: 2017年5月16日

摘 要

二氧化钛薄膜被广泛应用于光催化和光电化学分解水产氢。不同的方法制备的二氧化钛薄膜在形貌、结构等各方面存在差异, 光催化和光电化学性能也有所不同。本文总结了近年来纯TiO₂薄膜及复合薄膜的

*通讯作者。

制备方法及产氢性能, 包括水热法、阳极氧化法、磁控溅射法、模板法、原子层沉积法等, 并比较了其光电流密度和产氢量。

关键词

二氧化钛薄膜, 光催化, 光电化学性能, 制备方法, 产氢

Copyright © 2017 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

随着人口的增多、工业化的发展以及环境的破坏, 能源和环境问题越来越严重。氢气作为一种能量高, 资源丰富, 并且可通过分解水制得的无污染新型可再生能源引起了大家的关注。利用太阳能进行水分解是一种有效生产氢气的方法。二氧化钛作为一种价格低廉, 环境友好且稳定性好的半导体材料, 被广泛作为催化剂应用于光催化与光电化学分解水产氢[1] [2] [3]。二氧化钛薄膜具有良好的物理化学性能、方便制作电极且可回收, 是良好的光催化剂及光电化学电极。

影响光催化和光电化学性能的因素有三个: 光吸收、光生电子和空穴对的分离和传递以及表面载流子的转移[4]。改变二氧化钛表面形貌来增加表面积、制备高度取向的纳米阵列为电子提供直接通道、生成多相二氧化钛形成异质结构以增加载流子的分离并减少复合、和其他半导体材料进行复合形成异质结等方法可以有效提高二氧化钛薄膜的光催化效率及光电化学性能。

本文总结了近年来通过不同的方法制备二氧化钛薄膜及其复合薄膜进行光催化及光电化学性能的研究的最新进展, 如水热法、阳极氧化法、磁控溅射法、模板法、原子层沉积法等, 生成不同形貌、结构的二氧化钛薄膜, 并比较其光电流密度和产氢量。

2. 二氧化钛薄膜及其产氢性能研究进展

2.1. 单相二氧化钛薄膜的制备及产氢性能

自从 Fujishima [1]发现在二氧化钛光电极上分解水产氢以来, 二氧化钛薄膜一直作为催化产氢的主要材料, 其制备方法包括水热法、阳极氧化法等。

2.1.1. 水热法制备二氧化钛薄膜及产氢性能

水热法[5]是一种最常用的经济实用的制备二氧化钛薄膜的方法之一。将二氧化钛粉末或钛酸四丁酯等作为前驱体, 在一定的水热条件下, 可在玻璃片上制备出 TiO_2 薄膜。Zhang 等人[6]用水热法合成了金红石相的二氧化钛纳米棒阵列, 在 500°C 下煅烧 30 分钟后在空气中冷却退火。研究了热处理对薄膜性能的影响, 发现对二氧化钛薄膜进行热处理减少了晶体缺陷, 扩大了电子过渡层, 因此提高了光电化学性能。光电流密度在电压为 0.7 V (相对于饱和甘汞电极) 可达到 $0.965\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。莫特肖特基曲线测得二氧化钛的平带电压由之前的 -0.86 V 变为 -0.74 V (相对于饱和甘汞电极)。Wang 等人[7]用水热法制备了二氧化钛纳米阵列薄膜, 将水热法生成的金红石相二氧化钛纳米阵列经过浸泡处理长出分支后再氢化形成一种狼牙棒结构, 如图 1 所示。这种特殊的结构既能增加表面积, 也能促进界面之间的载流子分离来提高

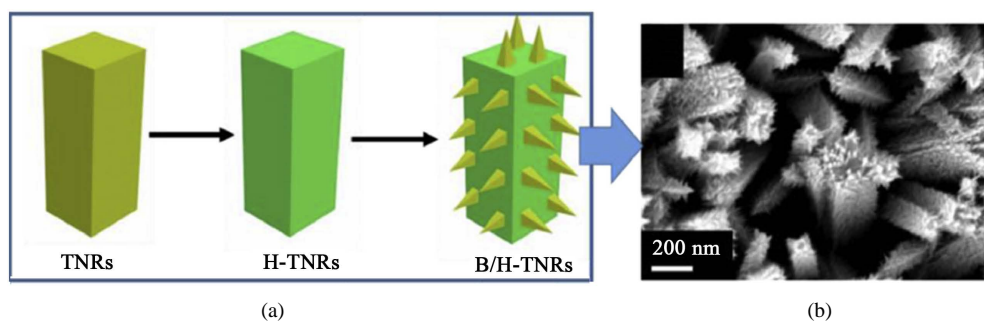


Figure 1. Branched hydrogenated TiO_2 nanorod arrays [7]
图 1. 狼牙棒状氢化 TiO_2 纳米棒结构[7]

光催化效率和光电流密度。在加入 1% Pt 的情况下, 光催化产氢量达到 $6.65 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。光电流密度在电压为 0 V (相对于饱和氯化银电极) 下为 $8.93 \text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。氢化可以增加大量氧空位来提供电子, 以此提升电子密度[8]。

2.1.2. 阳极氧化法制备二氧化钛薄膜及产氢性能

阳极氧化法将金属钛作为阳极, 采用电解的方式使其表面形成氧化物薄膜, 可获得多孔二氧化钛纳米管薄膜[9]。Chiarello 等人[10]通过阳极氧化法将钛箔制备成二氧化钛纳米管阵列进行电解水产氢, 产氢量可达到 $7.9 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$, 如图 2 所示。这种多孔机构不仅增加了内表面积, 同时固有的光子晶体特质会导致光子带隙位置的平移, 能够更好的传递电子, 提高光催化效率。光电转化效率测试表面这种结构能够扩大太阳光吸收光谱, 转化效率达到 25%。

Fernandez 等人[11]在阳极氧化法的过程中, 通过控制水动力条件制备得到一种多孔纳米海绵形貌的二氧化钛薄膜。并在 650°C 下保温 1 个小时, 空气中退火之后得到金红石相和锐钛矿相混合的结构。这样能够既能增加二氧化钛薄膜的表面积和导电性, 又可以减少载流子的复合。光电流密度在电压为 0 V (相对于饱和氯化银电极) 下为 $0.1 \text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。

2.2. 锐钛矿/金红石两相薄膜及其产氢性能

二氧化钛存在多种不同的晶型, 比如金红石型、锐钛矿型、板钛矿型及二氧化钛 B 型。不同的晶型拥有不同的结构, 带隙也存在差异[12]。通过不同方法制备二氧化钛, 并将其组合形成异质结结构是提高光催化效率和光电化学性能的有效方法。最常见的是金红石相和锐钛矿相的复合。

2.2.1. 磁控溅射法制备锐钛矿/金红石两相薄膜

磁控溅射被广泛用于制备二氧化钛薄膜, 其具有设备简单、易于控制、镀膜面积大和附着力强等优点[13]。Li 等人[14]通过改变溅射过程中的氧分压, 并经过快速热退火处理调控二氧化钛相的生成得到双分子层膜, 具体制备过程如图 3 所示。由于锐钛矿相二氧化钛和金红石相二氧化钛存在较大的界面位错和导带电势差, 这种双分子层膜能形成一个有效的界面促进电子分离和转移效率。光电流密度在电压为 1.23 V (相对于标准可逆氢电极) 下达到 $0.63 \text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。

2.2.2. 水热法制备锐钛矿/金红石两相薄膜

Sutiono 等人[15]通过改变水热法中 FTO 的放置方式得到[101]取向的金红石相二氧化钛纳米杆阵列, 并通过加入 NaCl 作为调节剂来生成锐钛矿相二氧化钛装饰在纳米棒上以此形成异质结结构, 这种金红石相(101)低能表面和高能锐钛矿相的结合有效地改善了光电化学性能。光电流密度在电压为 1.23 V (相对于标准可逆氢电极)可到达 $2.51 \text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。

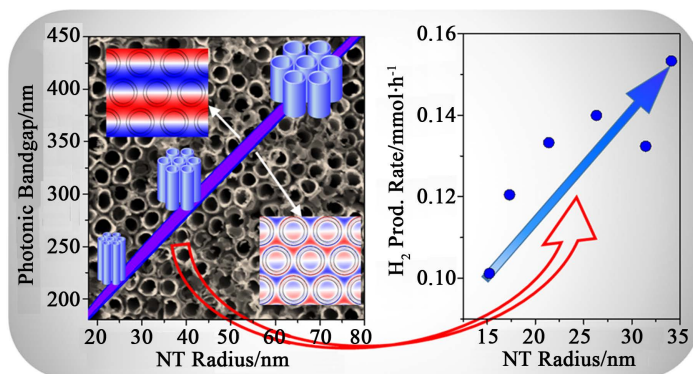


Figure 2. Electrochemical anodization synthesis of TiO_2 nanotube arrays [10]

图 2. 阳极氧化法制备的 TiO_2 纳米管薄膜[10]

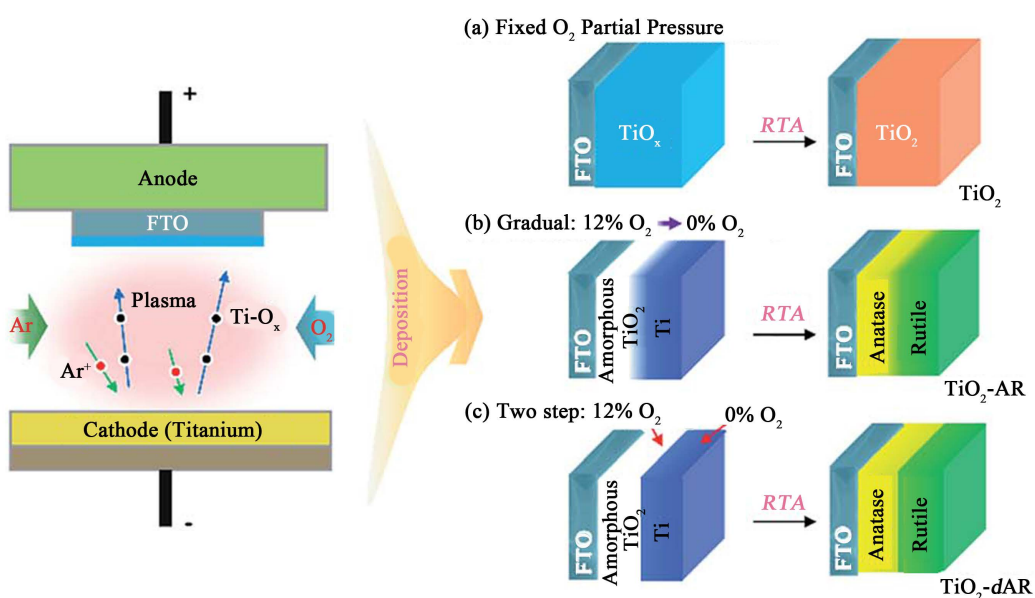


Figure 3. Anatase-rutile phase junction using magnetron sputtering [14]

图 3. 磁控溅射法制备的锐钛矿/金红石两相薄膜[14]

Yao 等人[16]通过水热法在 FTO 上合成了锐钛矿相纳米片, 然后以锐钛矿纳米片薄膜为基底, 改变前驱体溶液和水热条件生成了金红石相纳米棒阵列, 形成锐钛矿纳米片和金红石纳米棒相互掺杂的两相混合的异质结构, 提高了光吸收。光电流密度在电压为 0 V (相对于饱和氯化银电极)下为 $0.9 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。

2.2.3. 原子层沉积法制备锐钛矿/金红石两相薄膜

原子层沉积是一种将物质以单原子膜形式一层一层的镀在基底表面的方法, 这样制得的薄膜具有高度均匀、厚度可控的优良品质。

Cao 等人[17]通过原子层沉积先在 FTO 上生成一定厚度的锐钛矿相二氧化钛, 后经水热法生成金红石相二氧化钛纳米棒, 形成一种异质结构来更好的传递和转移电子, 促进了载流子分离, 延长光生电子寿命, 表现出良好的光电化学性能。光电流在电压为 0.7 V (相对于标准可逆氢电极)可达到 $0.35 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。

2.2.4. 模板法制备锐钛矿/金红石两相薄膜

模板法是以模板为主体构型去控制、影响和修饰材料的形貌, 控制材料的尺寸进而决定材料性质的

方法[18]。

Wang 等人[19]通过模板法制备出锐钛矿相二氧化钛纳米碗状结构, 再经过水热法在碗中生成金红石相二氧化钛纳米杆阵列, 形成一种形貌特殊的多相复合结构, 形貌及示意图如图 4 所示。这种结构增加了多重散射中心, 从而提高光吸收能力, 光电性能得到改善。光电流密度在电压为 1.23 V 时(相对于标准可逆氢电极)达到 $1.24 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。

2.3. TiO_2 /其他半导体材料复合薄膜及其产氢性能

由于二氧化钛是宽禁带半导体, 禁带宽度大约为 3.2 eV, 因此它的光吸收区域被限制在了紫外线区域。为了增加二氧化钛对可见光的吸收, 可将其和窄禁带材料进行复合, 增加光吸收区域达到可见光催化水分解产氢。

Fujishima 等人[20]通过连续离子层吸附反应和光分解沉积的方法将 CdS 量子点大面积覆盖到多孔二氧化钛薄膜上形成复合纳米结构, 提供了两种电子运输的方式, 提高了光催化产氢量和光电化学性能。在电压为 0 V (相对于饱和氯化银电极)、光照强度为 $100 \text{ mW}/\text{cm}^2$ 并且过滤掉 430 nm 以下的紫外线的氙灯照射下, 产氢量达到 $0.5 \text{ ml}/\text{h}/\text{cm}^2$, 光电流密度达到 $1.45 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。

Liu 等人[21]通过二次水热法将 Bi_2S_3 纳米线掺杂在二氧化钛纳米杆阵列中, 得到一种多相复合的纳米结构。 Bi_2S_3 的带隙为 1.3 eV, 扩大了光吸收的范围。导带底高于二氧化钛, 因此电子能更好的传递。同时这种多级结构也增加了反应的比表面积, 从而提高了光催化产氢效率和光电化学性能。在电压为 0.676 V (相对于标准可逆氢电极)、光照强度为 150 W 并且过滤掉 400 nm 以下的紫外线的氙灯照射下, 产氢量达到 $35.97 \mu\text{ mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$, 光电流密度达到 $2.4 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。

Chan 等人[22]通过阳极氧化法和化学浴沉积法构造了 CdS 和 Fe_2O_3 共敏化二氧化钛纳米管的多级结构。由于这三种材料的带隙差异, 形成阶梯式能带结构, 有效地降低了光生电子和空穴的重组, 同时扩大了吸收光的范围。在电压为 0V(相对于标准可逆氢电极)、光照强度为 $100 \text{ mW}/\text{cm}^2$ 氙灯照射下, 产氢量为 $12 \text{ ml}/\text{h}/\text{cm}^2$, 光电流密度达到 $1.618 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。

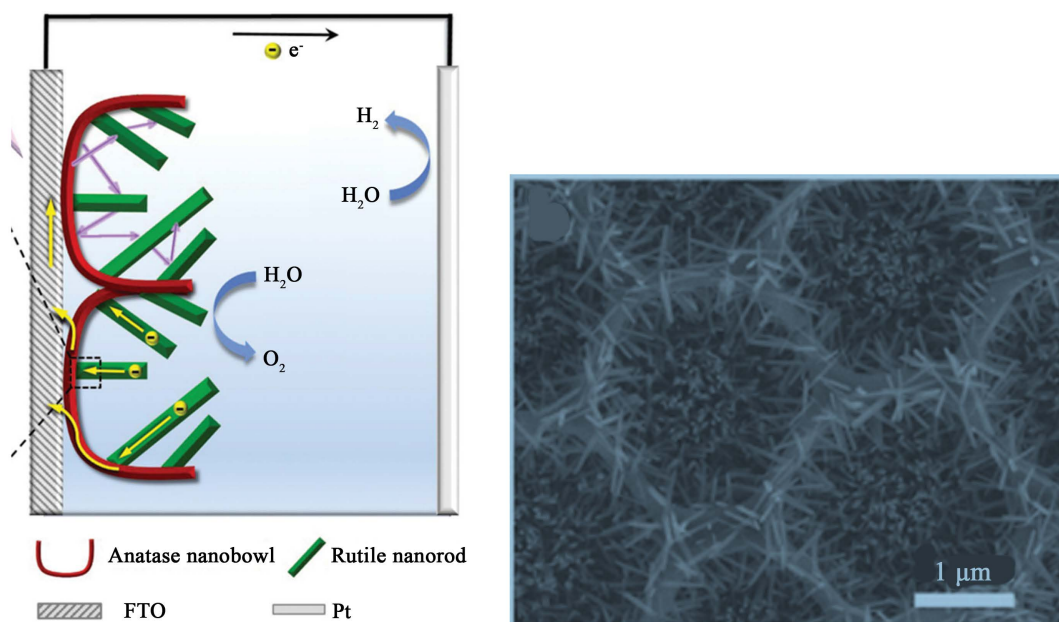


Figure 4. Heterostructured TiO_2 Nanorod@Nanobowl arrays using interfacial nanosphere lithography method [19]
图 4. 模板法制备的 TiO_2 碗状纳米杆阵列薄膜[19]

Fan 等人[23]在二氧化钛薄膜的基础上通过旋涂法覆盖一层还原氧化石墨烯,再通过化学浴沉积法在上面长出 Cu_2O 的纳米颗粒和纳米针状物。这样形成的异质结结构能够扩大光谱吸收范围,促进电子空穴对的分离,提高光电流密度和光电转换效率。产氢量可达到 $631.6 \mu\text{mol}/\text{h}\cdot\text{m}^2$ 。光电流密度在电压为 0.8 V (相对于饱和氯化银电极)下达到 $0.11 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。光电转换效率为 55%。

3. 结论

TiO_2 薄膜材料用于光催化或光电催化分解水产氢具有易回收,性能可控等优点,受到了广泛关注。本文总结了近年来单相 TiO_2 、锐钛矿/金红石两相 TiO_2 以及 TiO_2 /其他半导体材料复合薄膜的制备方法、结构特点及其产氢性能。从形貌调控、异质结的形成促进电子空穴对分离以及可见光半导体敏化以吸收可见光等方面分析了提高光电流密度、提升光电转换效率和产氢效率的有效途径,可为新型光催化分解水薄膜催化剂的研发提供思路。

致 谢

感谢国家自然科学基金(11274100)和湖北大学研究生教研项目(430-150008)的支持。

参考文献 (References)

- [1] Fujishima, A. and Honda, K. (1972) Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature*, **238**, 37-38. <https://doi.org/10.1038/238037a0>
- [2] Ni, M., Leung, M.K.H., Leung, D.Y.C. and Sumathy, K. (2007) A Review and Recent Developments in Photocatalytic Water-Splitting Using TiO_2 for Hydrogen Production. *Renewable Sustainable Energy Reviews*, **11**, 401-425. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2005.01.009>
- [3] Wolcott, A., Smith, W.A., Kuykendall, T.R., Zhao, Y. and Zhang, J.Z. (2009) Photoelectrochemical Water Splitting Using Dense and Aligned TiO_2 Nanorod Arrays. *Small*, **5**, 104-111. <https://doi.org/10.1002/sml.200800902>
- [4] Yang, Y., Liu, G., Irvine, J.T.S. and Cheng, H.M. (2016) Enhanced Photocatalytic H_2 Production in Core-Shell Engineered Rutile TiO_2 . *Advanced Materials*, **28**, 5850-5856. <https://doi.org/10.1002/adma.201600495>
- [5] Liu, B. and Aydil, E.S. (2009) Growth of Oriented Single-Crystalline Rutile TiO_2 Nanorods on Transparent Conducting Substrates for Dye-Sensitized Solar Cells. *Journal of American Chemical Society*, **131**, 3985-3990. <https://doi.org/10.1021/ja8078972>
- [6] Zhang, S., Gu, X.Q., Zhao, Y.L. and Qiang, Y.H. (2015) Enhanced Photoelectrochemical Performance of TiO_2 Nanorod Arrays by a 500°C Annealing in Air: Insights into the Mechanism. *Journal of Electronic Materials*, **45**, 648-653. <https://doi.org/10.1007/s11664-015-4166-x>
- [7] Wang, X.J., Zhang, S.S., Yao, X.B., Wang, H.J., Yu, H., Shen, Y.X., Li, Z.H., Zhang, S.Q. and Peng, F. (2016) Branched Hydrogenated TiO_2 Nanorod Arrays for Improving Photocatalytic Hydrogen Evolution Performance under Simulated Solar Light. *International Journal of Hydrogen Energy*, **41**, 20192-20197. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.09.029>
- [8] Wang, G.M., Wang, H.Y., Ling, Y.C., Tang, Y.C., Yang, X.Y., Robert, C., Fitzmorris, C.C., Zhang, J.Z. and Li, Y. (2011) Hydrogen-Treated TiO_2 Nanowire Arrays for Photoelectrochemical Water Splitting. *Nano Letter*, **11**, 3026-3033. <https://doi.org/10.1021/nl201766h>
- [9] Ge, M.Z., Cao, C.Y., Huang, J.Y., Li, S.H., Zhang, S.N., Deng, S., Li, Q.S., Zhang, K.Q. and Lai, Y.K. (2016) Synthesis, Modification, and Photo/Photoelectrocatalytic Degradation Applications of TiO_2 Nanotube Arrays: A Review. *Nanotechnology Reviews*, **5**, 75-112. <https://doi.org/10.1515/ntrev-2015-0049>
- [10] Chiarello, G.L., Zuliani, A., Ceresoli, D., Martinazzo, R. and Selli, E. (2016) Exploiting the Photonic Crystal Properties of TiO_2 Nanotube Arrays to Enhance Photocatalytic Hydrogen Production. *ACS Catalysis*, **6**, 1345-1353. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b02817>
- [11] Fernandez-Domene, R.M., Sanchez-Tovar, R., Sanchez-Gonzalez, S. and Garcia-Anton, J. (2016) Photoelectrochemical Characterization of Anatase-Rutile Mixed TiO_2 Nanosponges. *International Journal of Hydrogen Energy*, **41**, 18380-18388. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.08.012>
- [12] Ma, Y., Wang, X.L., Jia, Y.S., Chen, X.B., Han, H.X. and Li, C. (2014) Titanium Dioxide-Based Nanomaterials for Photocatalytic Fuel Generations. *Chemical Reviews*, **114**, 9987-10043. <https://doi.org/10.1021/cr500008u>

- [13] Huang, P.C., Sung, C.C., Chou, A.H., Kao, J.Y. and Hsu, C.Y. (2016) Preparation and Characterization of TiO₂ Photocatalyst Thin Films Using Radio Frequency Sputtering. *Journal of Computational Theoretical Nanoscience*, **13**, 982-988. <https://doi.org/10.1166/jctn.2016.4902>
- [14] Li, A.L., Wang, Z.L., Yin, H., Wang, S.Y., Yan, P.L., Huang, B.K., Wang, X.L., Li, R.G., Zong, X., Han, H.X. and Li, C. (2016) Understanding the Anatase-Rutile Phase Junction in Charge Separation and Transfer in a TiO₂ Electrode for Photoelectrochemical Water Splitting. *Chemical Science*, **7**, 6076-6082.
- [15] Sutiono, H., Tripathi, A.M., Chen, H.M., Chen, C.H., Su, W.N., Chen, L.Y., Dai, H.J. and Hwang, B.J. (2016) Facile Synthesis of [101]-Oriented Rutile TiO₂ Nanorod Array on FTO Substrate with a Tunable Anatase-Rutile Heterojunction for Efficient Solar Water Splitting. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **4**, 5963-5971. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b01066>
- [16] Yao, H.Z., Fu, W.Y., Liu, L., Li, X., Ding, D., Su, P.Y., Feng, S. and Yang, H.B. (2016) Hierarchical Photoanode of Rutile TiO₂ Nanorods Coupled with Anatase TiO₂ Nanosheets Array for Photoelectrochemical Application. *Journal of Alloys and Compounds*, **680**, 206-211. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.04.133>
- [17] Cao, F.R., Xiong, J., Wu, F.L., Liu, Q. Shi, Z.W., Yu, Y.H., Wang, X.D. and Li, L. (2016) Enhanced Photoelectrochemical Performance from Rationally Designed Anatase/Rutile TiO₂ Heterostructures. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **8**, 12239-12245. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b03842>
- [18] Hoyer, P. (1996) Formation of a Titanium Dioxide Nanotube Array. *Langmuir*, **12**, 1411-1413. <https://doi.org/10.1021/la9507803>
- [19] Wang, W.H., Dong, J.Y., Ye, X.Z., Li, Y., Ma, Y.R. and Qi, L. (2016) Heterostructured TiO₂ Nanorod@Nanobowl Arrays for Efficient Photoelectrochemical Water Splitting. *Small*, **12**, 1469-1478. <https://doi.org/10.1002/smll.201503553>
- [20] Fujishima, M., Nakabayashi, Y., Takayama, K., Kobayashi, H. and Tada, H. (2016) High Coverage Formation of CdS Quantum Dots on TiO₂ by the Photocatalytic Growth of Preformed Seeds. *Journal of Physical Chemistry C*, **120**, 17365-17371.
- [21] Liu, C.J., Yang, Y.H., Li, W.Z., Li, J., Li, Y.M. and Chen, Q.Y. (2016) A Novel Bi₂S₃ Nanowire @ TiO₂ Nanorod Heterogeneous Nanostructure for Photoelectrochemical Hydrogen Generation. *Chemical Engineering Journal*, **302**, 717-724. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.05.126>
- [22] Chan, C.H., Samikkannu, P. and Wang, H.W. (2016) Fe₂O₃/CdS Co-Sensitized Titania Nanotube for Hydrogen Generation from Photocatalytic Splitting Water. *International Journal of Hydrogen Energy*, **41**, 17818-17825. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.08.026>
- [23] Fan, W.Q., Yu, X.Q., Lu, H.C., Bai, H.Y., Zhang, C. and Shi, W.D. (2016) Fabrication of TiO₂/RGO/Cu₂O Heterostructure for Photoelectrochemical Hydrogen Production. *Applied Catalysis B: Environment*, **181**, 7-15. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.07.032>

期刊投稿者将享受如下服务:

1. 投稿前咨询服务 (QQ、微信、邮箱皆可)
2. 为您匹配最合适的期刊
3. 24 小时以内解答您的所有疑问
4. 友好的在线投稿界面
5. 专业的同行评审
6. 知网检索
7. 全网覆盖推广您的研究

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: japc@hanspub.org