

二氧化钛光催化分解水制氢技术进展

倪萌, LEUNG Michael, SUMATHY K
(香港大学机械工程系, 香港薄扶林道)

摘要: 简单介绍了二氧化钛光催化分解水制氢的基本原理。综述了加入牺牲剂、碳酸钠、贵金属负载化、金属离子掺杂、阴离子掺杂、染料光敏化、半导体复合以及离子注入等提高二氧化钛光催化制氢的方法, 讨论了这几种改性技术的机理以及对提高二氧化钛在可见光下的制氢效率的作用。重点讨论了阴离子掺杂和离子注入技术的机理和研究进展, 指出离子注入是目前扩展二氧化钛光响应的最为有效的技术。最后讨论了光催化分解水制氢的氢氧分离问题, 并通过与其他制氢技术的对比分析, 指出光催化制氢将是通往氢经济的非常有潜力的制氢技术。

关键词: 二氧化钛; 光催化; 制氢; 贵金属沉积; 离子掺杂; 染料光敏化; 复合半导体; 离子注入

中图分类号: TQ426.0643.31

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2005)04-0009-04

Technology development of titanium dioxide photocatalytic water-splitting for hydrogen production

NI Meng, LEUNG Michael, SUMATHY K

(Department of Mechanical Engineering, University of Hong Kong, Pokfulam Road, Hong Kong, China)

Abstract: The basic mechanism of titanium dioxide photocatalytic water-splitting for hydrogen production is introduced. The methods to enhance hydrogen production are reviewed, including addition of sacrificial reagent, addition of sodium carbonate, noble metal loading, metal ion doping, anion doping, dye sensitization, semiconductor composition and ion implantation. The mechanism of photocatalyst modification methods and their effects on hydrogen production are discussed. Emphasis is particularly given to anion doping and metal ion-implantation. It can be seen that metal ion-implantation is presently the most effective method to expand light response of titanium dioxide into visible region. The practical consideration oxygen and hydrogen gas separation, is also addressed. Compared with other hydrogen production technologies, photocatalytic water-splitting hydrogen production is a promising technology toward hydrogen economy.

Key words: titanium dioxide; photocatalysis; hydrogen production; noble metal loading; ion doping; dye sensitization; composite semiconductor; ion implantation

自从 Fujishima 和 Honda^[1] 在 *Nature* 上发表了利用二氧化钛(TiO₂) 半导体电极光解水制取氢气和氧气的实验结果以来, 半导体材料光催化的研究很快掀起了热潮。由于 TiO₂ 禁带较宽(3.2 eV), 仅有占太阳能 4% ~ 5% 的紫外线能被利用, 加上电子-空穴对的快速复合, 以及氢和氧的逆反应, 从太阳能到氢能的效率仅约 1%。如何有效地提高可见光的利用, 抑制逆反应和抑制电子-空穴对的复合是利用太阳能制氢的关键技术。上海交通大学的上官文峰^[2] 和东北大学的钱丽苹^[3] 综述了 TiO₂、过渡金属氧化物以及层状金属氧化物光解水制氢的技术进展, 但对于各种改性技术的机理, 以及最新的研究成

果, 比如阴离子的掺杂、离子注入等则没有涉及, 对于氢和氧的分离问题, 也没有进行讨论。基于以上考虑, 笔者对 TiO₂ 光催化分解水制氢进行了综述, 重点论述了近年的新发现以及气体分离等实用化考虑, 并对 TiO₂ 光催化制氢的发展前景进行了展望。

1 基本原理

TiO₂ 是 N 型半导体, 其禁带宽度为 3.2 eV, 大于分解水所需的 1.23 eV。并且 TiO₂ 的导带电子电势比氢的还原电势更负, 而价带空穴的电势比氧的氧化电势更正, 使得 TiO₂ 具有分解水的能力。当 TiO₂ 受到能量大于其禁带宽度的光子攻击时, 电子被激

收稿日期: 2004-10-25; 修回日期: 2004-12-28

作者简介: 倪萌(1977-), 男, 博士生, 从事纳米半导体光催化制氢研究, 852-28578293, nmlemo@hkust.hku.hk; Leung Michael(1967-), 男, 美国佛罗里达大学博士, 助理教授, 从事可再生能源、半导体光催化、空气污染控制的研究; Sumathy K(1966-), 女, 印度技术学院博士, 副教授, 从事太阳能利用研究。

发到导带,相应地在价带留下一个带正电的空穴。导带的电子和价带的空穴可以在很短时间在 TiO₂ 内部或表面复合,以热或光的形式将能量释放掉。没有复合的电子-空穴对则有机会参与水的分解,从而制得氢气。将 H⁺ 还原成 H 的是导带的电子,而将 O²⁻ 氧化成 O 的是价带的空穴,这与环境污染处理是不同的。由于电子-空穴的快速复合,以及只有紫外线可以被利用,太阳能的利用率很低。为此,研究人员对 TiO₂ 进行了改性,或在水中加入牺牲剂、碳酸盐等以提高产氢量。所用的改性方法主要有贵金属沉积、金属离子掺杂、阴离子掺杂、染料光敏化、半导体复合以及离子注入等。

2 添加牺牲剂

由于光生电子-空穴对在很短时间内复合并释放能量,而对于制氢起作用的是导带的电子,因此向反应溶液中添加牺牲剂(电子给体或空穴捕获剂)可以消耗掉空穴,从而避免了电子-空穴的复合,可以提高光催化制氢效率。实验表明,醇类、醛类或者 CN⁻ 等都可以作为制氢的电子给体来抑制复合,从而显著提高氢的产量。此外,当污染物为电子给体时,可以实现同时消除污染物和制氢的双重目标^[4-5]。同时也看到,在这几个例子中,所用催化剂均为负载 Pt 的 TiO₂,说明仅仅依靠牺牲剂本身还难以实现制氢,必须和其他改性技术结合使用。

3 添加碳酸钠

向反应溶液中添加碳酸根离子可以有效抑制生成的氢和氧的逆反应的进行,从而提高产氢量。Arakawa 和 Sayama 指出^[6],CO₃²⁻ 在水里容易生成 HCO₃⁻,进而可以生成 CO₂。CO₂ 一方面可以促进生成的氧在光催化剂表面的脱附,另一方面可以和 OH⁻ 重新生成 HCO₃⁻,因而反应向着有利于水分解的方向进行。研究表明,加入 Na₂CO₃ 的制氢效果最好,而 K₂CO₃、NaHCO₃ 及 Li₂CO₃ 等则对氢产量的提高贡献不大。并且随着 Na₂CO₃ 加入量的增大,产氢量迅速增大,但加入过量则会导致产氢量下降,因此存在一个 Na₂CO₃ 加入量的最佳值。

4 催化剂改性

4.1 贵金属沉积

贵金属沉积可以有效提高 TiO₂ 的光催化活性。其机理对于环境污染处理和制氢都是一样的,都是由于 TiO₂ 导带电子流向金属颗粒,从而实现了电子

与空穴的分离。常用的金属为 Pt、Au、Pd、Ru、Ag 等。值得一提的是,对于光催化制氢,所关心的不仅是电子-空穴对的分离,更重要的是电子能传送到表面与水发生反应制取氢气。这就需要所沉积的贵金属不仅要能捕捉电子,还要能将电子有效地向外传送。Pt 由于具有适宜的捕捉和释放电子的能力,因此负载 Pt 比负载其他贵金属更能有效地提高氢的产量^[7]。贵金属释放电子的能力和其功函数有关,而捕捉电子的能力则认为和其费米能级有关^[8]。由于贵金属的费米能级低于 TiO₂,导致电子流向金属颗粒。并且贵金属在 TiO₂ 表面的负载会导致费米能级变得更负^[9],从而具有较高的还原能力,这对于制氢是很有利的。

4.2 金属离子掺杂

对于金属离子的掺杂,目前研究较多。由于金属离子可以接受电子,存在于晶格中的金属离子便成了良好的电子陷阱,有利于电子-空穴对的分离。此外,金属离子对光生电子的向外转移也是至关重要的。对电子的过于深度捕获,会导致新的电子-空穴的复合中心。此外,由于掺杂离子在 TiO₂ 晶格中形成了掺杂能级,将光谱吸收范围向可见光扩展,有利于对太阳能的利用。但是,目前对金属离子掺杂的研究主要针对污水(空气)处理,对分解水制氢的研究较少^[10],因此还需进一步研究不同金属离子的掺杂对光催化分解水的效果,找出具有最佳掺杂效果的金属离子和最佳的掺杂浓度,以提高产氢率。对于金属离子掺杂的机理的研究和综述,读者可参阅文献[11]。

4.3 阴离子掺杂

由于阴离子掺杂的光催化剂难以用传统的湿化学法获得,和金属离子掺杂相比,利用阴离子掺杂提高 TiO₂ 光催化活性的研究则较少。但近几年的研究表明,阴离子掺杂可以将光催化剂的光谱响应有效地扩展到可见光范围^[12-13],尤其是 Asahi 等在 *Science* 上发表了利用氮离子掺杂的研究后^[12],该方法引起了各国学者的极大兴趣。

Asahi 等^[12]对利用 C、N、F、P 和 S 等阴离子对锐钛矿的 TiO₂ 掺杂进行了理论计算,研究表明,N 的掺杂将由于 N 的 2p 能级与 O 的 2p 能级相杂化(mixing),从而导致禁带宽度变窄。S 的掺杂将产生和 N 类似的效果,但由于硫离子半径过大,难以进入 TiO₂ 晶格。而 C 和 P 的掺杂则由于形成了过深的捕获陷阱而难以将载流子输送到表面的反应活性点,因而效果并不如 N 掺杂理想。此外,他们还通

过将 TiO₂ 在 N₂(体积分数为 40%) / Ar 气氛中进行溅射, 并在氮气环境下于 550 °C 下煅烧 4 h, 得到了氮离子掺杂的 TiO_{2-x}N_x 光催化剂。经光谱吸收测试, 发现在光波长小于 500 nm 的可见光范围吸收明显加强, 说明 N³⁻ 的掺杂确实实现了光谱响应向可见光方向移动。同时他们还通过将 TiO₂ 于 600 °C 下, 在 N₂(体积分数为 67%) / Ar 的气氛中处理 3 h, 也得到了 N³⁻ 掺杂的光催化剂。

Khan 等^[13] 则通过在近 850 °C 下, 通过控制天然气和氧气的流量, 灼烧厚为 0.25 mm 的金属钛片, 得到了 C⁴⁺ 掺杂的 TiO₂ 化学改性膜。紫外-可见光实验表明, C⁴⁺ 掺杂的 TiO₂ 光催化剂对可见光具有明显的吸收作用, 具有 440 nm 和 535 nm 两个吸收带边, 这对应于禁带宽度分别为 2.82 eV 和 2.32 eV。他们还进行了水分解实验, 使用 150 W 氙灯为光源并滤去红外光谱, 成功地分解水制得了氢和氧, 并且经过 6 个月的实验, 催化活性并没有降低。

此外, Torres^[14] 和 Lindgren^[15] 等通过在 Ar、O₂ 和 N₂ 环境里, 采用磁控溅射得到了 N³⁻ 掺杂的 TiO₂ 薄膜, 也获得了较好的可见光吸收效果。

阴离子的掺杂对于 TiO₂ 光谱吸收向可见光扩展非常有效。但这方面的研究还很少, 对于阴离子掺杂的实现还主要是磁控溅射和控制燃烧法。对于掺杂方法, 还需要进行大量的实验探索, 寻求简单方便的方法。此外, 掺杂机理, 比如 C⁴⁺ 掺杂的机理, 文献[13]的作者并没有进行深入讨论, 还没有完全搞清楚。掺杂位置、掺杂浓度等, 都值得进一步研究。

4.4 染料光敏化及复合半导体

染料光敏化和半导体复合都是提高光催化剂可见光响应的有效方法。染料光敏化即采用有机染料与 TiO₂ 形成复合物。如果光敏化剂的激发态电势比 TiO₂ 导带电势更负, 并且能够被可见光激发, 则敏化剂可以在可见光激发下, 将电子注入 TiO₂ 导带, 从而使体系的激发波长范围扩展到可见光。利用半导体复合, 其机理类似于光敏化, 当禁带宽度小于 TiO₂ 禁带宽度的半导体材料具有比 TiO₂ 导带电势更负的电势, 则禁带较小的半导体可以在光激发下, 将导带电子注入 TiO₂ 导带, 从而实现半导体的可见光激发。有兴趣的读者可参阅文献[16-17], 本文不再赘述。

4.5 离子注入

离子注入是利用物理方法进行表面改性的有效

手段。当带能离子射到 TiO₂ 薄膜表面时, 会与晶格中的电子发生一系列的碰撞作用。载能离子每经过一次碰撞, 都会将部分能量传给电子或晶格中的离子, 同时离子本身的能量降低, 直到经过多次碰撞后入射离子的能量几乎耗尽, 便在晶格中作为杂质留下来。

Anpo 等^[18-21] 对离子注入改性 TiO₂ 进行了大量的实验, 研究了过渡金属如 V、Cr、Mn、Fe、Ni 等离子体的注入对 TiO₂ 光催化性能的影响, 发现这几种离子的注入可以在很大程度上将光谱响应向可见光范围扩展。光谱红移的有效性依次为 V > Cr > Mn > Fe > Ni。但 Ar、Mg 及 Ti 的离子注入则没有对光谱红移起作用, 说明 TiO₂ 可见光响应, 并不是由于离子注入本身的作用, 而是注入的离子的电子结构在晶格中相互作用所致。为此, Anpo 等对比了铬离子的化学掺杂和铬离子注入对紫外-可见光的吸收情况, 发现离子注入比化学掺杂更能有效地吸收可见光。这可能是由于离子注入可精确控制注入的量和注入深度, 因而可以获得比较完美的晶格结构, 而化学掺杂则无法控制掺入深度和掺杂离子的分布等, 反而容易导致掺入的离子成为电子-空穴对复合中心, 因此效果远不如离子注入。从 Anpo 等的研究结果来看, 离子注入对 TiO₂ 光谱吸收红移的效果甚至远好于氮离子的掺杂, 具有非常诱人的发展前景。

此外, 我国的研究者张金龙等^[22]、向钢等^[23], 分别对 TiO₂ 薄膜进行了钒离子和锡离子注入, 都获得了满意的可见光光催化活性。但目前所注入的离子还仅仅限于过渡金属离子和少数其他金属离子, 还需要进行大量的实验, 以找出对 TiO₂ 改性效果最好的离子, 并确定最佳注入深度和最佳注入量, 以实现真正意义上的太阳能制氢。

5 实用化考虑

由于目前研究较多的 TiO₂ 纳米粉体光催化制氢体系中, 氢和氧同时在 TiO₂ 表面生成, 既会导致逆反应的进行而降低制氢率, 又容易形成易爆混合物。因此需要将氢和氧进行有效的分离, 以实现安全、实用的太阳能光解水制氢。

氢气和氧气的分离可以使用氢分离薄膜来实现。但采用分离膜往往需要几百度的高温, 需要消耗额外的能源, 因此并不适宜。近年来, 美国佛罗里达大学的 Linkous 等^[24] 提出了 Duel Bed 系统光催化分解水制氢。通过使用氧化还原调节剂(Redox mediator), 采用 2 种光催化剂在 2 个反应床分别生成氢

和氧,解决了氢氧分离的问题。目前的关键问题是,寻找适宜的调节剂和半导体材料促使在 2 个反应床的氧化还原反应能有效地进行。如何实现电子在 2 个反应床之间的传递也是需要解决的问题。此外,也有研究者以不同的半导体薄膜为光催化剂,使氢和氧分解在 2 个催化剂表面产生,避免了气体的分离,在此思路的基础上研究开发光电化学制氢^[25]。

6 应用前景

氢能是未来清洁、高效、可再生的能源。实现廉价、方便的制氢是众多科学家孜孜以求的目标。目前有 95% 的氢来自于化石燃料的重整,比如天然气气化重整,只有 5% 的氢来自可再生资源。由于化石燃料的资源有限性和污染性,真正意义上的可再生氢能必定是通过太阳能、风能等可再生资源的转换而获得。利用太阳能制氢,可以通过太阳能电池/电解槽组合、微生物以及改性 TiO₂ 光催化分解水来实现。

太阳能电池具有高效、可批量生产的优势,并且技术已日趋成熟,有望在未来几十年成为太阳能利用的主要形式,但目前价格仍然太高,并且太阳能电池往往含有有毒物质,其废弃和循环都会在一定程度上造成新一轮的环境污染。

微生物光合制氢具有非常良好的环境友好性和价廉等优势,但太阳能的利用率太低,难以实现大规模制氢。

TiO₂ 光催化剂及其改性技术的发展为光催化分解水制氢展现了一片诱人的前景。TiO₂ 具有价廉、无毒、无污染等优势,并且改性后的 TiO₂ 可以在可见光范围内具有较高的催化活性,它在太阳能利用领域的前景较好。目前广泛开展的改性研究和对气体分离的考虑都在促进其向实用阶段发展。可以预见,利用 TiO₂ 光催化分解水制氢将会在通往“氢经济”的道路上起到举足轻重的作用。

参考文献

- [1] Fujishima A, Honda K. [J]. *Nature*, 1972, 238: 37- 38.
- [2] 上官文峰 [J]. *无机化学学报*, 2001, 17(5): 619- 626.
- [3] 钱丽苹,刘奎仁,魏绪钧. [J]. *材料与冶金学报*, 2003, 2(1): 10- 15.
- [4] 吴玉琪,吕功煊,李树本. [J]. *分子催化*, 2004, 18(2): 125- 130.
- [5] 李越湘,吕功煊,李树本,等. [J]. *分子催化*, 2002, 16(4): 241- 246.
- [6] Arakawa H, Sayama K. [J]. *Catalysis Survey from Japan (changed to Catalysis Surveys from Asia)*, 2000, 4(1): 75- 80.
- [7] Bamwenda G R, Tsubota S, Nakamura T, *et al.* [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A*, 1995, 89(2): 177- 189.
- [8] Subramanian V, Wolf E, Kamat P V. [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2001, 105(46): 11439- 11446.
- [9] Jakob M, Levanon H. [J]. *Nano Letters*, 2003, 3(3): 353- 358.
- [10] Peng Shaoqin, Li Yuexiang, Jiang Fengyi, *et al.* [J]. *Chemical Physics Letters*, 2004, 398(1- 3): 235- 239.
- [11] 彭峰,任艳群. [J]. *现代化工*, 2002, 22(10): 6- 9.
- [12] Asahi R, Morikawa T, Ohwaki T, *et al.* [J]. *Science*, 2001, 293: 269- 271.
- [13] Khan S U M, Al-Shahry M, Ingler W B Jr. [J]. *Science*, 2002, 297: 2243- 2245.
- [14] Torres G R, Lindgren T, Lu J, *et al.* [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2004, 108(19): 5995- 6003.
- [15] Lindgren T, Mwalora J M, Avendano E Z, *et al.* [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2003, 107(24): 5709- 5716.
- [16] 吴季怀,郝三存,林建明,等. [J]. *华侨大学学报: 自然科学版*, 2003, 24(4): 335- 344.
- [17] 敬炳文,张曼华,沈涛. [J]. *科学通报*, 1997, 42(15): 1575- 1584.
- [18] Anpo M, Takeuchi M, Ikeue K, *et al.* [J]. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 2002, 6(5): 381- 388.
- [19] Yamashita H, Harada M, Misaka J, *et al.* [J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 2003, 206: 889- 892.
- [20] Anpo M, Takeuchi M. [J]. *Journal of Catalysis*, 2003, 216(1- 2): 505- 516.
- [21] Yamashita H, Harada M, Misaka J, *et al.* [J]. *Catalysis Today*, 2003, 84(3- 4): 191- 196.
- [22] 张金龙,陈海军,徐华胜,等. [J]. *催化学报*, 2004, 25(1): 10- 14.
- [23] 向钢,王聪,郑树凯,等. [J]. *功能材料与器件学报*, 2002, 8(1): 23- 26.
- [24] Linkous C A, Slattery D K. Solar photocatalytic hydrogen production from water using a dual bed photosystem[A]. US Department of Energy. Proceedings of the 2000 Hydrogen Program Review[C/OL]. NREL/CP-570-28890. <http://www.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/pdfs/28890v.pdf>.
- [25] Bak T, Nowotny J, Rekas M, *et al.* [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2002, 27(10): 991- 1022. ■

您想了解粉体加工技术及相关行业信息吗?

请浏览 中国粉体工业信息网 www.chinapowder.cn

粉碎 分级 纳米颗粒制备 混合 分散 改性 造粒 干燥 烧结 散料输送 储存 粉体检测 粉尘爆炸控制等

010- 62772725 62772135(Fax)

清华大学材料系逸夫技术科学楼 2713 室