

# 氧化参数对 TiO<sub>2</sub> 纳米管结构及双室光电化学池产氢性能的影响

孙 艳<sup>1</sup>, 闫康平<sup>2</sup>

(1. 成都大学, 四川 成都 610106)

(2. 四川大学, 四川 成都 610065)

**摘 要:** 采用乙二醇电解液, 在不同氧化电压、氧化时间条件下通过阳极氧化纯钛片制备了一系列 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列薄膜。使用场发射扫描电镜(FESEM)表征 TiO<sub>2</sub> 纳米管的表面、断面形貌, 探讨氧化时间及氧化电压对纳米管生长速率的影响。同时通过电化学方法测试 TiO<sub>2</sub> 纳米管的光电化学性能, 以无外加电压下双室光电化学池中的产氢量考察其光催化活性。结果表明, 相比延长氧化时间, 提高氧化电压更容易获得高长/径比的 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列, 同时可显著提高 TiO<sub>2</sub> 纳米管的光电流、光电转换效率及产氢量。

**关键词:** TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列; 分解水; 制氢; 氧化电压; 氧化时间

中图分类号: TB383

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)06-1644-06

TiO<sub>2</sub> 作为一种多功能无机材料, 具有无毒、无污染、化学稳定性好、成本低等特点, 被广泛应用于气敏传感器、太阳能电池、光催化降解、光分解水制氢等领域<sup>[1-6]</sup>。近年来, 一维的纳米结构因其具有较大的比表面积及独特的电子传输结构成为国内外的研究热点<sup>[7-10]</sup>。目前, TiO<sub>2</sub> 纳米管的主要制备方法有模板法<sup>[11]</sup>、水热合成法<sup>[12]</sup>及阳极氧化法<sup>[13]</sup>, 其中阳极氧化法制备的 TiO<sub>2</sub> 纳米管在钛基体上原位生长, 与基底有良好的结合性, 不易脱落; 纳米管排列整齐, 高度有序, 分布均匀, 具有更高的比表面积; 一维有序的电子传输通道提高了光生电子定向移动的速度, 大大降低了光生电子-空穴对的复合率, 展现了较好的光催化活性; 同时此方法工艺简单, 重现性好, 并可通过调节制备条件(电解液成分及 pH 值、氧化电压、氧化时间、煅烧温度等)改变 TiO<sub>2</sub> 纳米管的管径、管长及形貌, 实现可控生长<sup>[14-17]</sup>。本课题组已分别研究了阳极氧化时间<sup>[18]</sup>和氧化电压<sup>[19]</sup>对 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列生长过程及其光电化学性能和产氢活性的影响规律。本研究主要就氧化时间和氧化电压对 TiO<sub>2</sub> 纳米管结构和性能的影响进行系统比较, 为高效制备具有高催化活性的 TiO<sub>2</sub> 纳米管提供实验和理论依据。

## 1 实 验

将裁剪后的纯钛片用粗、细砂纸打磨表面, 在超

声清洗器中分别用丙酮、乙醇、去离子水清洗以去除表面灰尘及油脂, 烘干备用; 采用两电极体系进行阳极氧化, 用直流稳压电源提供所需电压。室温下以 Ti 片为阳极, Pt 片为阴极, 电极距 3 cm, 采用乙二醇电解液体系(0.25% NH<sub>4</sub>F (质量分数)+ 2% H<sub>2</sub>O (体积分数)), 反应过程中始终保持磁力搅拌使电解液处于均匀状态。阳极氧化反应结束后, 将 Ti 阳极用去离子水反复冲洗, 自然晾干。将干燥后的 TiO<sub>2</sub> 纳米管放入马弗炉中, 450 °C 高温煅烧, 保温 1 h 后随炉冷却至室温。

采用场发射扫描电子显微镜(FESEM, S-4800, HITACHI)对 TiO<sub>2</sub> 纳米管的表面、断面形貌进行表征。以 350 W 球形氙灯模拟太阳光光源, 强度为 150 mW/cm<sup>2</sup>, 通过电化学工作站(PAR 273A, Princeton Applied Research)测定 TiO<sub>2</sub> 纳米管的光电化学性能。试验中, 采用标准的三电极测试体系, 以制备的 TiO<sub>2</sub> 纳米管为工作电极, 饱和甘汞电极(SCE)为参比电极, Pt 电极为对电极。

TiO<sub>2</sub> 纳米管的产氢活性在自行设计的双室光电化学池<sup>[20]</sup>中进行测试。采用 Nafion 膜将光电化学池分成阴极室和阳极室 2 个室, 分别装有 0.5 mol/L 的 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 和 1 mol/L KOH 电解液。TiO<sub>2</sub> 纳米管(有效面积: 0.5 cm×2.0 cm)作为阳极, Pt 电极作为阴极, 两电极之间以导电铜线连接形成电子回路, 采用排水集气法以收集氢气。

## 2 结果与讨论

收稿日期: 2016-05-28

基金项目: 四川省教育厅项目(16ZB0423); 成都市科技局项目(2015-HM01-00385-SF)

作者简介: 孙 艳, 女, 1985 年生, 博士, 副教授, 成都大学机械工程学院, 四川 成都 610106, 电话: 028-84616075, E-mail: ssysy606@sina.com

## 2.1 氧化时间与氧化电压对 TiO<sub>2</sub> 纳米管形貌的影响

图 1 为纯钛片在不同氧化电压和不同氧化时间下得到的 TiO<sub>2</sub> 纳米管表面、断面形貌。其中图 1a<sub>1</sub> 为 10 V 电压氧化 1 h 后得到的 TiO<sub>2</sub> 样品。从图中可看出, 此时 TiO<sub>2</sub> 膜表面为纳米多孔膜结构, 孔径均匀, 约为 18 nm。这是由于氧化电压较低, 电化学腐蚀作用小, 氧化膜未被完全溶解所造成的。而在图 1a<sub>2</sub> 断面图中可清楚看到, 在表面纳米多孔膜下面已有管状结构生成, 但管与管之间处于连接状态, 未独立分离, 氧化膜断面整齐, 膜厚约为 0.61 μm。当氧化时间增加至 2 h 时, 如图 1b 所示, 表面仍为纳米多孔膜结构, 但随着氧化时间的增加, 氧化膜溶解率增加, 孔密度也随着增加, 孔径基本不变。氧化膜厚度均匀, 膜厚为 0.76 μm, 同时可看出, 上层纳米多孔膜的膜厚明显变薄, 但下层的管与管之间仍是粘连状态。图 1c 为氧化电压 20 V 时氧化 0.5 h 后的 TiO<sub>2</sub> 样品形貌。表面为纳米多孔膜网状结构, 在此电压下纳米孔孔径有所增加, 为 27 nm, 膜厚也增加至 0.95 μm。继续延长氧化时间至 2 h, 如图 1d 所示, 多孔膜结构完全溶解消失, 形成独立完整的 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列, 管径均匀, 管长为 1.8 μm。当氧化电压提高到 40 V 时, 氧化 1 h 可得到图 1e 中所示的上层纳米多孔膜下层纳米管阵列的复合结构。由图中可观察到, 表面纳米多孔膜比较薄, 孔径约为 70 nm, 下层纳米管阵列高度有序, 管壁光滑, 管与管之间彼此独立, 管长为 3.4 μm。

图 2 为不同氧化电压、氧化时间下制备的 TiO<sub>2</sub> 纳米管的管长。由图中可明显看出, 在相同氧化电压下, 纳米管的管长随着氧化时间的延长而增加。但增加幅度并不大, 10 V 电压下, 氧化时间由 1 h 延长至 2 h, 膜厚仅提高 27%; 20 V 氧化电压时, 氧化时间由 0.5 h 延长 4

倍(2 h), 管长提高了 89%。反之, 相同氧化时间 2 h 内, 当电压为 20 V 时, 管长是 10 V 的 2.4 倍。相同氧化时间 1 h 内, 40 V 氧化电压制备的纳米管管长是 10 V 电压下的 5.7 倍。结果表明, 提高氧化电压比增加氧化时间能更有效地获得较大管长的 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列。

由上可知, 氧化电压和氧化时间对 TiO<sub>2</sub> 纳米管的生长过程有着重要影响, 对于氧化电压来说, 主要影响有以下几个方面: (1) TiO<sub>2</sub> 纳米管的形成与否: 纳米管阵列的形成只限在一定的电压范围内, 氧化电压的范围与电解液体系有直接关系。根据纳米管的形成机理, 钛基体被氧化形成的氧化膜需在底部的场助电化学腐蚀作用下不断溶解、推进, 孔洞加深, 才能形成管状结构。由于有机电解液的粘度高, 溶液电导率低, 与水基电解液体系相比, 场致溶解能力弱, 因此, 形成 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列所需的电压值较大。电压较低时很难形成 TiO<sub>2</sub> 纳米管结构, 只能形成 TiO<sub>2</sub> 纳米多孔膜结构。(2) TiO<sub>2</sub> 纳米管的孔径大小: 由于电场的场助电化学溶解作用, 氧化电压的升高, 有助于溶解速率的提高, 管径也随之增大。本课题组研究结果已证明, 在相同氧化时间内, TiO<sub>2</sub> 纳米管的平均内径随着氧化电压呈线性增加。(3) TiO<sub>2</sub> 纳米管的管长: 氧化电压的升高同时促进了氧化膜的生长与溶解, 一方面加速了金属钛氧化过程, 使得氧化膜的厚度不断增加; 另一方面, 使纳米管底部的场助溶解速率加快, 氧化层不断发生溶解反应, 纳米管向钛基底的推进速度增加, 因此提高了纳米管的长度。

氧化时间对 TiO<sub>2</sub> 纳米管生长过程的影响主要包括 2 个方面: (1) TiO<sub>2</sub> 纳米管结构的形成与否: 从 TiO<sub>2</sub> 纳米管的形成机理来看, 纳米管的形成是一个由纳米多孔膜结构向独立有序的纳米管阵列逐渐演变的过程, 需要一定的氧化时间<sup>[21]</sup>。氧化初期钛基体表面首先形成一层

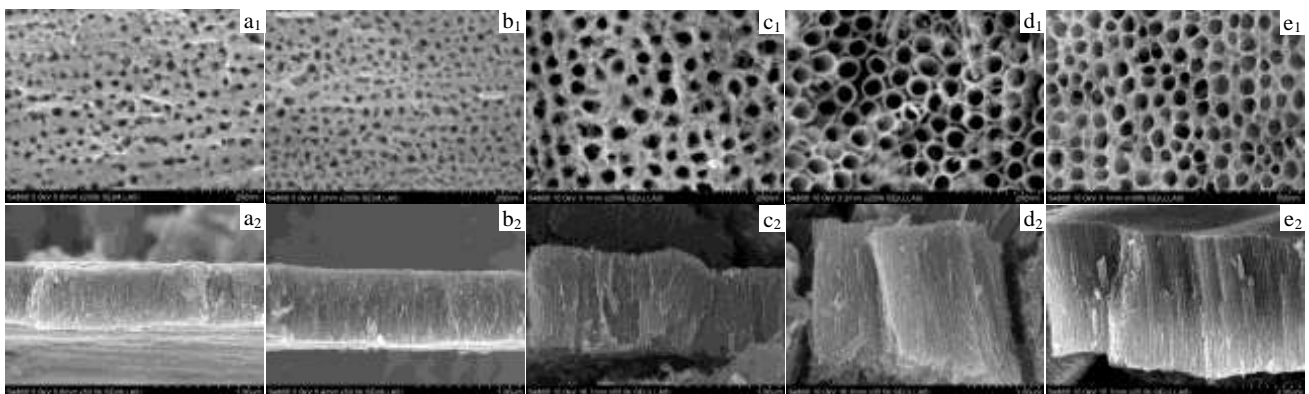


图 1 不同氧化电压、氧化时间下制备的 TiO<sub>2</sub> 纳米管的 FESEM 照片

Fig.1 FESEM images of TiO<sub>2</sub> nanotube samples prepared under different anodization voltages and anodization time: (a<sub>1</sub>, a<sub>2</sub>) 10 V-1 h; (b<sub>1</sub>, b<sub>2</sub>) 10 V-2 h; (c<sub>1</sub>, c<sub>2</sub>) 20 V-0.5 h; (d<sub>1</sub>, d<sub>2</sub>) 20 V-2 h; (e<sub>1</sub>, e<sub>2</sub>) 40 V-1 h

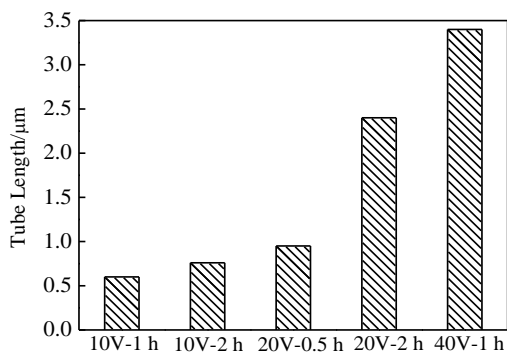


图 2 不同氧化电压、氧化时间下制备的 TiO<sub>2</sub> 纳米管管长  
Fig.2 Tube length of TiO<sub>2</sub> nanotube samples prepared under different anodization voltages and anodization time

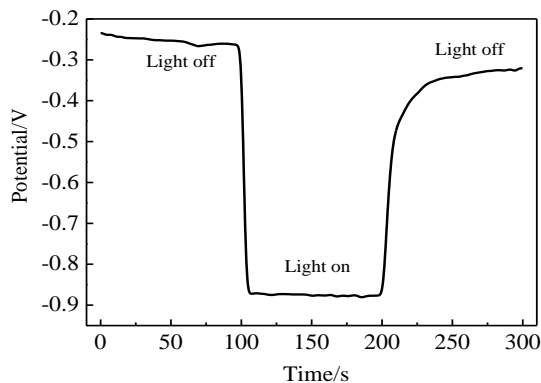


图 3 40 V 电压下氧化 1 h 制备的 TiO<sub>2</sub> 纳米管的开路电位曲线  
Fig.3 Open-circuit potential of TiO<sub>2</sub> nanotubes anodized at 40 V for 1 h

致密的氧化膜；其后由于电解液中氟离子的选择性刻蚀形成纳米多孔膜结构；随着氧化时间的延长，在纳米管底部的场助电化学溶解作用和顶部的化学溶解共同作用下，多孔膜完全溶解消失，形成高度有序的纳米管结构。(2) TiO<sub>2</sub> 纳米管的管长：在氧化电压恒定时，TiO<sub>2</sub> 纳米管的管长随着氧化时间的增加先增大最后达到稳定值。在生长初期，管的生长速度较快。随着氧化时间的延长，当管顶部的化学溶解速率与管底部的电化学溶解速率相等时，TiO<sub>2</sub> 纳米管的生长进入动态平衡阶段，管长趋于稳定。

综上所述，在给定的电解液中，TiO<sub>2</sub> 纳米管的管径主要由氧化电压控制，而纳米管的管长则由氧化电压和氧化时间共同决定。相同氧化时间内，纳米管长度随着氧化电压的升高而增大。而在给定的氧化电压下，纳米管长度则随着氧化时间的延长而增大，最后达到稳定值。通过对氧化电压、氧化时间的有效调节，可以制备出管径、管长连续可调的纳米管阵列，实现 TiO<sub>2</sub> 纳米管的可控生长。实验结果表明，氧化电压对纳米管管长的影响幅度明显大于氧化时间。因此，在有机电解液体系中制备 TiO<sub>2</sub> 纳米管时提高氧化电压的效率明显高于延长氧化时间，升高氧化电压更有助于提高 TiO<sub>2</sub> 纳米管的生长速率。

### 2.2 TiO<sub>2</sub> 纳米管的光电化学性能

图 3 为 40 V 电压下氧化 1 h 制备的 TiO<sub>2</sub> 纳米管的开路电位曲线，光照间隔时间为 100 s。无光照时 TiO<sub>2</sub> 纳米管电极电位约为 -0.2 V (vs SCE)。光照瞬间，TiO<sub>2</sub> 纳米管电极电位快速负移至 -0.9 V，并在光照时间内保持稳定。再次挡光时电极电位逐渐正移。结果表明，本实验制备的 TiO<sub>2</sub> 纳米管光电响应快，具备良好的光电转换效应特性。这是由于光照射半导体表面时，TiO<sub>2</sub> 半导

体价带上的电子被激发跃迁至导带，相应地在价带上形成空穴，从而产生光生电子-空穴对（光生载流子），形成自由载流子，它们在自建电场的作用下发生电荷转移和分离，产生表面光电压<sup>[22]</sup>。在无光照和光照射下测得的电位变化量即为 TiO<sub>2</sub> 的光电压。本研究中 TiO<sub>2</sub> 纳米管电极的光电压值约为 0.7 V，与文献报道一致<sup>[23]</sup>。

图 4 比较了不同氧化电压、氧化时间下制备的 TiO<sub>2</sub> 纳米管在双室光电化学池中测得的瞬态光电流密度，无外加电场条件下测试，光照间隔时间为 30 s。如图所示，无光照时样品电流密度均近似为 0 mA/cm<sup>2</sup>；光照条件下电流密度瞬间增大；再次挡光，电流密度又迅速恢复至零。表明样品均具有良好的光电流响应，且光电流具有良好的稳定性和重复性。这是 TiO<sub>2</sub> 作为 N 型半导体的特性，光照时价带电子受激发跃迁至导带，光生电荷的自由移动形成了光电流，挡光时导带中的光生电子重新回到价带，因此光电流降低至零。比较样品的光电流可发现，相同氧化电压下，氧化时间越长，光电流越高，但提高幅度不大。相同氧化时间 1 h 内，20 V 电压制备的纳米管光电流密度为 3.88 mA/cm<sup>2</sup>，40 V 电压下制备的纳米管光电流密度显著增加至 5.16 mA/cm<sup>2</sup>。因此，增加氧化电压比延长氧化时间更有利于促进 TiO<sub>2</sub> 光电流的提高。

图 5 为不同氧化电压、氧化时间下制备的 TiO<sub>2</sub> 纳米管电极在外加电场作用下测得的 I-V 曲线。光照条件下，扫描范围为 -1.0 V ~ 1.0 V (vs SCE)，扫描速度为 10 mV/s。由图知，光照时，光电流均随着外加电压的正移而逐渐增大，最后稳定达到一个饱和值。利用线性扫描伏安法与瞬态光电流的测试，可从不同方面来表征样品的光电流。两种测试方法的结果都表明了本实验所制备的 TiO<sub>2</sub> 纳米管具有显著的光电响应特性。瞬态光电流的

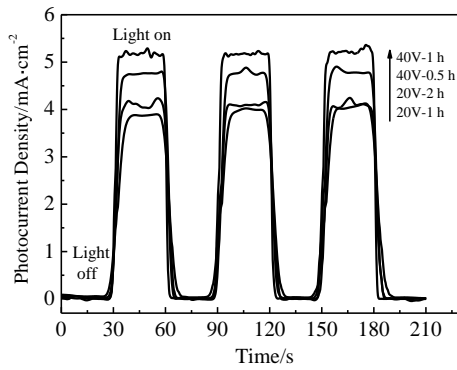


图 4 不同氧化电压、氧化时间制备的 TiO<sub>2</sub> 纳米管的瞬态光电流密度

Fig.4 Transient photocurrent density response of TiO<sub>2</sub> nanotubes prepared under different anodization voltages and anodization time

测试可视为外加电压为 0 V，因此，线性伏安法测试的光电流值在外加电场的帮助下，比无外加电压条件下测试的瞬态光电流值略微偏大。这是因为随着外加电场强度的提高，促使光生电子定向移动，进而降低了电子与空穴的复合几率，更有效地促进了光生载流子的分离。此外可看出，图 5 与图 4 中光电流随氧化电压、氧化时间的变化关系趋势一致，进一步说明了氧化电压比氧化时间更能有效提高 TiO<sub>2</sub> 的光电流。

根据图 5 中的 *I-V* 曲线数据可计算得到光能转换成化学能效率（即光电转化效率，Photoconversion Efficiency），结果如图 6 所示。作为半导体光电化学性能的直接判据，光电转化效率  $\eta$  可以通过式(1)来计算<sup>[24]</sup>：

$$\eta = j_p \left[ \frac{E_{rev}^0 - |E_{app}|}{I_0} \right] \times 100\% \quad (1)$$

式中， $j_p$  为光电流密度 (mA/cm<sup>2</sup>)； $j_p E_{rev}^0$  代表总输出能量； $j_p |E_{app}|$  代表输入的电能； $I_0$  为入射光能量密度 (mW/cm<sup>2</sup>)； $E_{rev}^0$  是标准可逆电势，为 1.23 V/NHE。由图 6 可知，40 V 电压下氧化 1 h 时制备的 TiO<sub>2</sub> 纳米管样品光电转换效率最高，其最大值达到 3.22 %，在电极电位为 -0.62 V(vs SCE) 时取得。

### 2.3 TiO<sub>2</sub> 纳米管的光催化产氢活性

对 TiO<sub>2</sub> 纳米管而言，其最重要的性能就是光催化活性，本研究以 TiO<sub>2</sub> 纳米管在双室光电化学池中的产氢量来评价其光催化活性。通过双室中不同 pH 值的电解液提供的化学偏压，在无任何外加电压条件下，只需光照 TiO<sub>2</sub> 纳米管即可制取氢气。图 7 对不同氧化电压、氧化时间下制备的 TiO<sub>2</sub> 纳米管在双室光电化学池中的产氢量做了比较(光照时间均为 1 h)。由图中可清楚看到，TiO<sub>2</sub> 纳米管产氢量随氧化电压、氧化时间变化的关系与图 2 中纳米管长的变化趋势非常相似，此结果也与图 4 中所测得的瞬态光电流变化趋势吻合。相同氧化电压下，氧化时间越长，管长越长，产氢量越高，20 V 电压下氧化 2 h 的样品产氢量为 60  $\mu\text{mol}/\text{cm}^2$  (1.44 mL/cm<sup>2</sup>)，是氧化 0.5 h 制备的样品的 1.9 倍。而同样氧化时间 0.5 h 下，40 V 电压下制备的纳米管产氢量达到 77  $\mu\text{mol}/\text{cm}^2$  (1.84 mL/cm<sup>2</sup>)，分别是 20 V 和 10 V 产氢量的 2.4 倍和 6.2 倍。这个结果表明，在一定范围内，氧化时间的延长可以适当提高 TiO<sub>2</sub> 纳米管的产氢量，而升高氧化电压能大幅度增大产氢量，更有效地促进了 TiO<sub>2</sub> 纳米管光催化活性的提高。这是因为产氢量的高低主要由 TiO<sub>2</sub> 纳米管产生的

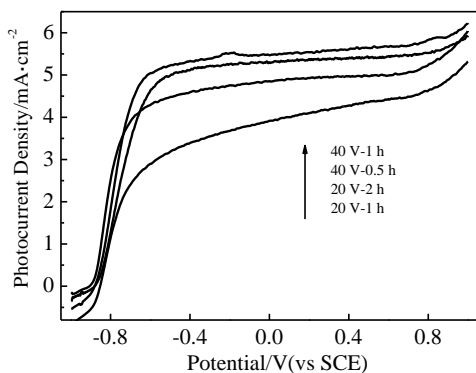


图 5 TiO<sub>2</sub> 纳米管的线性伏安曲线

Fig.5 Linear voltage-current curves of TiO<sub>2</sub> nanotubes anodized under various voltages and time

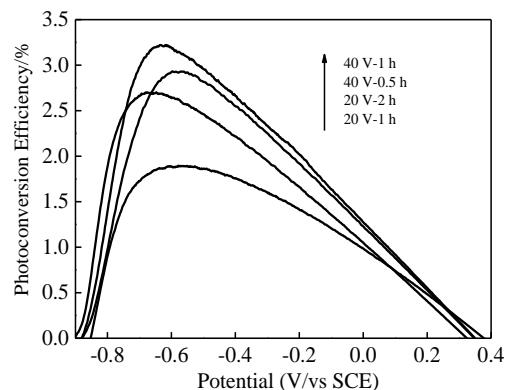


图 6 TiO<sub>2</sub> 纳米管的光电转换效率

Fig.6 Photoconversion efficiency of TiO<sub>2</sub> nanotubes anodized under various voltages and time

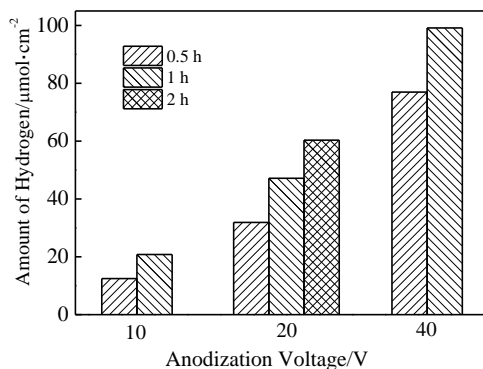


图 7 不同氧化电压、氧化时间制备的 TiO<sub>2</sub> 纳米管的产氢量  
Fig.7 Hydrogen production of TiO<sub>2</sub> nanotubes prepared under various anodization voltages and anodization time

光生电子数量和电子传输速率共同决定。管长的大小直接影响到 TiO<sub>2</sub> 纳米管的比表面积。在一定范围内,管长越长,产生的光生电子数量也越多,因此光电流越大,同时 TiO<sub>2</sub> 纳米管的内外表面都与电解液充分接触,因而参与产氢还原反应的 TiO<sub>2</sub> 有效活性面积也大大增加,在一定程度上促进了产氢量的提高。与延长氧化时间相比,提高阳极氧化电压更有助于加快 TiO<sub>2</sub> 纳米管的生长速率,能够更有效地获得高长/径比的 TiO<sub>2</sub> 纳米管,从而增大其比表面积,光照后能够产生更多的光生电子,因此, TiO<sub>2</sub> 纳米管的产氢量得到了显著提高。

### 3 结 论

1) TiO<sub>2</sub> 纳米管管长由氧化电压和氧化时间共同决定,但升高氧化电压更有助于促进 TiO<sub>2</sub> 纳米管生长速率的提高。

2) 与延长氧化时间相比,增加氧化电压更能显著提高 TiO<sub>2</sub> 纳米管的光电流、光电转换效率,大幅度提高 TiO<sub>2</sub> 纳米管的光催化活性,增大产氢量。

#### 参考文献 References

[1] Nasirian S, Moghaddam H M. *Appl Surf Sci*[J], 2015, 328: 395  
 [2] Li Guangzhong(李广忠), Tang Huiping(汤慧萍), Zhang Wenyan(张文彦) *et al. Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(12): 2341  
 [3] Wang W C, Li F, Zhang D Q *et al. Appl Surf Sci*[J], 2016, 362: 490  
 [4] Park M, Heo A, Shim E *et al. J Power Sources*[J], 2010, 195: 5144

[5] Tao Jie(陶杰), Tao Haijun(陶海军), Bao Zuguo(包祖国) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2009, 38(6): 967  
 [6] Seger B, Pedersen T, Laursen A B *et al. J Am Chem Soc*[J], 2013, 135: 1057  
 [7] Lai C W, Sreekantan S. *Int J Hydrogen Energy*[J], 2013, 38: 2156  
 [8] Tsui L K, Homma T, Zangari G. *J Phys Chem C*[J], 2013, 117: 6979  
 [9] Gong J Y, Pu W H, Yang C Z *et al. Catal Commun*[J], 2013, 36: 89  
 [10] Cai Silong(蔡四龙), Song Pingxin(宋平新), Zhang Yingjiu(张迎九) *et al. J Inorg Mater*(无机材料学报)[J], 2013, 28(4): 431  
 [11] Foong T R, Shen Y, Hu X *et al. Adv Funct Mater*[J], 2010, 20(9): 1390  
 [12] Qu J, Gao X P, Li G R *et al. J Phys Chem C*[J], 2009, 113: 3359  
 [13] Ampelli C, Centi G, Passalacqua R *et al. Energy Environ Sci*[J], 2010, 3: 292  
 [14] Zhang Junhui(张君慧), Guo Lifang(郭丽芳), Zhao Qinghua(赵清华) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2015, 44(12): 3136  
 [15] Ya Jing(雅菁), Hu Fengjiao(胡凤娇), Yang Ningning(杨宁宁) *et al. Chinese J Inorg Chem*(无机化学学报)[J], 2014, 30(11): 2523  
 [16] Macak J M, Hildebrand H, Marten-Jahns U *et al. J Electro Chem*[J], 2008, 62: 254  
 [17] Kuang D, Brilllet J, Chen P *et al. ACS Nano*[J], 2008, 2(6): 1113  
 [18] Sun Y, Wang G X, Yan K P. *Int J Hydrogen Energy*[J], 2011, 36: 15 502  
 [19] Sun Y, Yan K P. *Int J Hydrogen Energy*[J], 2014, 39: 11 368  
 [20] Sun Y, Yan K P, Wang G X *et al. J Phys Chem C*[J], 2011, 115 (26): 12 844  
 [21] Tao Haijun(陶海军). *Thesis for Doctorate*(博士论文)[D]. Nanjing: Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2007  
 [22] Zhang Yu(张宇), Lin Shen(林申), Zhang Yu(张钰) *et al. Acta Phys-Chim Sin*(物理化学学报)[J], 2013, 29 (11): 2399  
 [23] Liu Z, Pesic B, Raja K *et al. Int J Hydrogen Energy*[J], 2009, 34: 3250  
 [24] Paulose M, Shankar K, Yoriya S *et al. J Phys Chem B*[J], 2006, 110: 16 179

## Influence of Anodization Parameters on the Structure of TiO<sub>2</sub> Nanotubes and Hydrogen Production in a Two-compartment Photoelectrochemical Cell

Sun Yan<sup>1</sup>, Yan Kangping<sup>2</sup>

(1. Chengdu University, Chengdu 610106, China)

(2. Sichuan University, Chengdu 610065, China)

**Abstract:** A series of TiO<sub>2</sub> nanotube array thin films were prepared by anodic oxidation pure titanium foils under different anodization voltages and anodization time in ethylene glycol electrolyte. The surface and cross-section morphologies of TiO<sub>2</sub> nanotube samples were characterized by FESEM to investigate the influence of anodization voltage and anodization time on the growth rate of TiO<sub>2</sub> nanotubes. Photoelectrochemical properties of the TiO<sub>2</sub> nanotubes were measured by an electrochemical method. The photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> nanotubes was evaluated by hydrogen production in the two-compartment photoelectrochemical cell without any external applied voltage. The results indicate that increasing anodization voltage is more effective to obtain TiO<sub>2</sub> nanotube arrays with high aspect ratio than prolonging anodization time. Consequently, the photocurrent response, photoconversion efficiency and hydrogen production of TiO<sub>2</sub> nanotube arrays are improved remarkably.

**Key words:** TiO<sub>2</sub> nanotube arrays; water splitting; hydrogen generation; anodization voltage; anodization time

---

Corresponding author: Yan Kangping, Ph. D., Professor, School of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, P. R. China, Tel: 0086-28-85402143, E-mail: yankp@scu.edu.cn