

还原氧化石墨烯/TiO₂ 纳米管复合材料的制备 及其光电催化还原 CO₂ 的研究

周 博 王英刚* 崔小维 马荣涵 李小川

(沈阳大学区域污染环境生态修复教育部重点实验室, 沈阳 110044)

摘 要 采用阳极氧化法制备二氧化钛(TiO₂)纳米管,采用改良 Hummers 氧化法-浓碱法制备还原氧化石墨烯(RGO),采用阳极电化学沉积法制得 RGO/TiO₂ 纳米管复合材料,以复合材料为反应阴极,以铂片(Pt)为反应阳极,光电催化还原二氧化碳(CO₂)为乙醇。并对制得的 RGO/TiO₂ 纳米管复合材料进行了表征。结果证明:采用阳极电化学沉积法施加 20 V 电压反应 6 h 可有效制得 RGO/TiO₂ 纳米管复合材料;以 2% (wt., 质量分数)碳酸氢钠(NaHCO₃)水溶液为电解液,在紫外灯照射下施加 1.5 V 电压,反应温度为 50℃,反应时间为 1 h 条件下,CO₂ 被还原为乙醇,产量为 185.08 nmol/(h·cm²)。

关键词 TiO₂ 纳米管,氧化还原石墨烯,阳极电化学沉积法,复合材料,乙醇

Study on preparation of RGO/TiO₂ and its application in photoelectrocatalytic reduction for carbon dioxide

Zhou Bo Wang Yinggang Cui Xiaowei Ma Ronghan Li Xiaochuan

(Key Laboratory of Regional Environment and Eco-Remediation(Ministry of Education),
Shenyang University, Shenyang 110044)

Abstract Anodic oxidation process was used to make TiO₂ nanotubes, the graphene oxide which was made by improved hummers method was reduced to the reduced graphene oxide under the concentrated alkali condition. RGO/TiO₂ nanotubes composite was synthesized by anodic electrochemical deposition techniques. Carbon dioxide was photoelectrocatalytic reduced to form ethanol with RGO/TiO₂ as cathode and platinum as anode. And the materials were characterized. The results showed that RGO/TiO₂ can be made by anodic electrochemical deposition Technique under 20 volts reaction voltage for 6 hours. 2% (wt.) aqueous sodium bicarbonate solution was used as electrolyte, the carbon dioxide was reduced to form ethanol when 1.5 volts reaction voltage for 1 hour under the UV light. With the results of gas chromatography, the production of ethanol was 185.08 nmol/(h·cm²).

Key words TiO₂ nanotube, RGO, anodic electrochemical deposition technique, composite, ethanol

随着纳米技术的不断发展,纳米材料已被应用于各个领域。二氧化钛(TiO₂)纳米材料因其良好的稳定性以及光催化特性而被广泛应用于光催化反应领域^[1-3]。谭志谋等^[4]采用阳极氧化法制备 TiO₂ 纳米管阵列,以氟化铵、乙二醇水溶液为电解液,在反应电压 60 V 电极间距为 5 cm 条件下,可生成孔径在 100 nm 左右的 TiO₂ 纳米管阵列。Wang 等^[5]研究了阳极氧化法的反应电压、反应温度以及氢氟酸(HF)浓度对 TiO₂ 纳米管生成的影响。

还原氧化石墨烯(RGO)具有良好的导电性及吸附性能,已被应用于锂电池制备^[6]及对污水中污染物吸附^[7]等领域。最新研究表明,RGO 在光催化领域具有较好的应用。陆乃彦等^[8]采用溶剂热法制备 RGO/TiO₂ 复合纳米材料,通过对比复合材料及 TiO₂ 对甲基橙的降解情况,证明 RGO 的添加增强了 TiO₂ 的光催化性能。黄东根等^[9]采用溶胶-凝胶法制备 RGO/纳米 TiO₂ 复合材料,用于降解有机污染物 2,4-二氯苯氧乙酸,证明了 RGO/纳米

基金项目:国家自然科学基金资助项目(41672248);辽宁省公益基金资助(2014003006);水体污染控制与治理重大专项辽宁项目(2012ZX07505-002)

作者简介:周博(1992-),男,硕士,主要研究方向为光电催化还原。

联系人:王英刚(1967-),男,博士,教授,主要从事水污染高级氧化处理的研究。

TiO₂ 复合材料的光催化还原性能。Zhang 等^[10]进行了 TiO₂-RGO 纳米复合材料光催化降解具有挥发性的芳香烃污染物的研究,同时比较了 RGO/TiO₂ 复合材料与石墨/TiO₂ 复合材料的差异,证明了石墨烯在光催化方面的优越性。Martin^[11]比较了各类石墨烯的电化学特性,证明了 RGO 是一种具有光电催化还原性能的碳纳米材料。

光电催化还原是以具有光电催化还原性能的材料作为催化剂,在光源的照射下施加相应电压激发材料产生光生电子,用于催化还原反应^[12]。本研究以碳酸氢钠(NaHCO₃)水溶液为电解液,为反应体系提供碳源,通过在 TiO₂ 纳米管上负载 RGO 以增强 TiO₂ 纳米管光电催化还原性能,以紫外灯作为光源,施加相应电压促进复合材料电子-空穴对的分离,使更多的电子参与二氧化碳(CO₂)的还原反应,将 CO₂ 转化为清洁能源乙醇。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

钛片(99.7%),东莞市圣泽金属材料有限公司;铂片(Pt)(99.99%),天津市耀安金属制品有限公司;丙酮、乙醇、乙二醇,均为分析纯,天津市富宇精细化工有限公司;氢氟酸、浓硫酸,均为分析纯,天津市恒兴化学试剂制造有限公司;硝酸(分析纯),西陇化工股份有限公司;氟化铵(分析纯),沈阳市试剂五厂;硝酸钠、氢氧化钠(NaOH)、高锰酸钾、NaHCO₃,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

超声波仪(VGT-1990QT 型),深圳市固特宏业机械设备有限公司;真空干燥箱(DZF-6210 型),上海一恒科技有限公司;水热反应釜(KH-200mL 型),上海凌科实业发展有限公司;离心机(LD4-8 型),北京京立离心机有限公司;扫描电子显微镜(SEM, S-4800 II 型),日本日立公司;气相色谱仪(TRACE 1300 型),Thermo Scientific 公司;扫描能谱仪(EDS, JSM-5600LV 型),日本 JEOL 公司;X-射线衍射仪(XRD, XRD-6000 型),日本岛津公司;紫外灯(PL-S1 型,15W),广州市朗普光电科技有限公司。

1.2 RGO/TiO₂ 纳米管复合材料的制备

配制 5%(wt., 质量分数。下同)氟化铵乙二醇溶液为电解液,施加 60V 外加直流电压,进行阳极氧化反应 4h 制备 TiO₂ 纳米管;采用改良 Hummers 氧化法制备 GO,研磨后置于 20mL 浓度为 10mol/L NaOH 水溶液中,采用超声波仪(VGT-

1990QT 型,深圳市固特宏业机械设备有限公司)超声分离 1h,再采用水热反应釜(KH-200mL 型,上海凌科实业发展有限公司)130℃反应 12h,反应结束后采用离心机(LD4-8 型,北京京立离心机有限公司)离心洗涤至中性,采用真空干燥箱(DZF-6210 型,上海一恒科技有限公司)真空干燥后,研磨成粉末状备用。

将制得的 RGO 置于 100mL 纯水中,以 TiO₂ 纳米管为反应阳极,以 Pt 片为反应阴极,采用磁力加热搅拌器(791 型,上海南汇电讯器材厂)磁力搅拌,向反应体系中施加 20V 电压反应 6h 后,电解液中的 RGO 负载于 TiO₂ 纳米管表面,制得 RGO/TiO₂ 纳米管复合材料。

1.3 样品的测试

采用扫描电子显微镜(SEM, S-4800 II 型,日本日立公司)观察样品的形貌。采用扫描能谱仪(EDS, JSM-5600LV 型,日本 JEOL 公司)对样品的元素组成进行测试。采用 X-射线衍射仪(XRD, XRD-6000 型,日本岛津公司)对样品的晶形结构进行测试。采用气相色谱仪(TRACE 1300 型, Thermo Scientific 公司)测试样品经光电催化还原反应后电解液中乙醇的量,配制 2%(wt., 质量分数)的 NaHCO₃ 水溶液为电解液,以 RGO/TiO₂ 纳米管复合材料为反应电极, Pt 片为对电极,采用紫外灯(PL-S1 型,15W,广州市朗普光电科技有限公司)为光源。

2 结果与分析

2.1 SEM 分析

RGO/TiO₂ 纳米管复合材料的 SEM 图见图 1。从图可以看出,纳米管表面存在大量的 RGO 颗粒,说明采用阳极电化学沉积法可以将 RGO 有效负载于 TiO₂ 纳米管表面。复合材料的形成是由于有序的 TiO₂ 纳米管阵列为 RGO 的沉积提供了较大的比表面积,同时纳米管阵列及 RGO 均具有较强的吸附性能^[13],从而可使 RGO 有效负载于 TiO₂ 纳米管的表面。

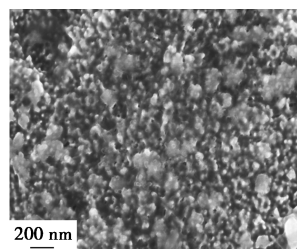


图 1 RGO/TiO₂ 纳米管复合材料的 SEM 图

2.2 EDS 分析

RGO/TiO₂ 纳米管复合材料的 EDS 谱图见图 2。从图可以看出,RGO/TiO₂ 纳米管复合材料中 C 元素含量很高,说明 RGO 已有效负载于 TiO₂ 纳米管表面,此外 RGO/TiO₂ 纳米管复合材料中依然存在杂质,这主要是在 RGO 制备过程中引入的。通过对比离心洗涤前后的效果可知,充分的离心洗涤可有效去除在制备 RGO 过程中因化学试剂未完全反应而引入的杂质。

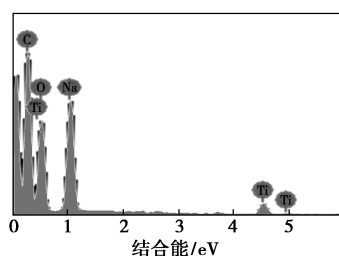


图 2 RGO/TiO₂ 纳米管复合材料的 EDS 谱图

2.3 XRD 分析

RGO/TiO₂ 纳米管复合材料的 XRD 谱图见图 3。从图可以看出,RGO/TiO₂ 纳米管复合材料的 $2\theta=25.4^\circ、36.9^\circ、37.8^\circ、48.0^\circ、53.9^\circ、62.8^\circ、68.8^\circ$ ，分别为锐钛矿 (101)、(103)、(004)、(200)、(105)、(204)、(116) 晶面的衍射峰^[14]，说明阳极氧化法制备的 TiO₂ 纳米管的主要晶型是锐钛矿型，在谱图中未出现 RGO 的特征峰，这是由于 RGO 在 $2\theta=25^\circ$ 的特征峰峰强度较低，被 TiO₂ 纳米管 $2\theta=25.4^\circ$ 的特征峰所掩盖，因而没有明显的特征峰出现。

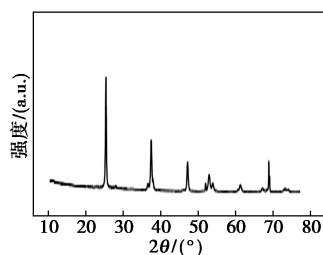


图 3 RGO/TiO₂ 纳米管复合材料的 XRD 谱图

2.4 复合材料对 CO₂ 光电催化还原乙醇的分析

在液相反应体系中,催化还原 CO₂ 与 H₂O 的还原是一组竞争反应^[15],通过增加催化剂的比表面积并增强对 CO₂ 的吸附性能是增强光电催化还原 CO₂ 效率的前提。将 RGO 负载于 TiO₂ 纳米管所制备的复合材料具有较强的吸附性能,同时可为 CO₂ 提供更多的附着面积,RGO 的负载也可有效促进 TiO₂ 纳米管的光生电子-空穴对分离^[16],从而增强 TiO₂ 纳米管的光电催化还原效率。

在反应时间为 1h,反应温度为 50℃ 条件下,反应电压不同复合材料对 CO₂ 光电催化还原为乙醇产量的影响见图 4。从图可以看出,当施加电压小于 1.5V 条件下,乙醇产量随着反应电压的增加而增大,说明施加外加电压可有效促进 RGO/TiO₂ 纳米管复合材料的光电催化还原反应,当反应电压为 1.5V 条件下,乙醇产量最大达到 185.08nmol/(h·cm²);当反应电压继续增大,会导致副产物增多,降低产物中乙醇的选择性,从而导致乙醇产量降低。研究结果表明,采用 RGO/TiO₂ 纳米管复合材料光电催化还原 CO₂ 产乙醇的最适反应电压为 1.5V。

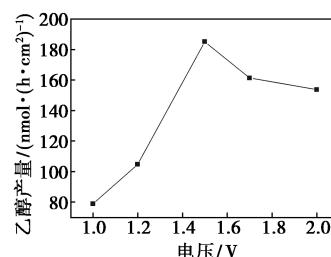


图 4 反应电压不同复合材料对 CO₂ 光电催化还原乙醇产量的影响

在反应时间为 1h,反应电压为 1.5V 条件下,反应温度不同复合材料对 CO₂ 光电催化还原乙醇产量的影响见图 5。从图可以看出,在温度低于 50℃ 条件下,乙醇产量随着温度的升高而呈增长态势,说明温度升高增加了光电催化的反应速率;在反应温度为 50℃ 条件下,乙醇产量最高可达到 185.08nmol/(h·cm²);当温度继续升高,乙醇的产量呈逐渐降低态势,在反应温度为 70℃ 条件下,负载于 TiO₂ 纳米管上的 RGO 开始大量脱落,这可能是因为在高温条件下,纳米管与 RGO 之间的吸附力降低引起的,同时当温度不断升高时,促进了乙醇的挥发,导致液相乙醇的浓度降低。因此,复合材料对 CO₂ 光电催化还原为乙醇的最佳反应温度为 50℃。

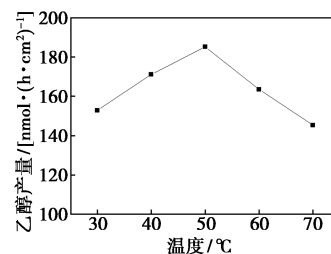


图 5 反应温度不同复合材料对 CO₂ 光电催化还原乙醇产量的影响

3 结论

以钛片和石墨粉为原材料,分别采用阳极氧化

法、改良 Hummers 氧化法-浓碱法制备 TiO_2 纳米管及 RGO。研究表明:采用阳极电化学沉积法可有效制得 RGO/ TiO_2 纳米管复合材料,以复合材料为反应电极,采用光电催化的方法将 CO_2 还原为乙醇,在紫外灯照射下,反应电压为 1.5V,反应温度为 50°C ,反应时间为 1h 条件下,乙醇的产量为 $185.08\text{nmol}/(\text{h}\cdot\text{cm}^2)$ 。

参考文献

- [1] Fujishima A, Honda K. Electronchemical photolysis of water at a semiconductor electrode[J]. Nature, 1972, 238(5358): 37-38.
- [2] Sun H Q, Wang S B. Research advances in the synthesis of nanocarbon-based photocatalysts and their applications for photocatalytic conversion of carbon dioxide to hydrocarbon dioxide to hydrocarbon fuels[J]. Energy Fuels, 2013, 28(1): 22-36.
- [3] Xia X H, Jia Z J, Yu Y, et al. Preparation of multi-walled carbon nanotube supported TiO_2 and its photocatalytic activity in the reduction of CO_2 with H_2O [J]. Carbon, 2007, 45(4): 717-721.
- [4] 谭志谋,王慧洁,杨杭生,等.阳极氧化法制备二氧化钛纳米管阵列的形貌[J].材料科学与工程学报,2013,31(3):390-394.
- [5] Wang D A, Liu Y, Yu B, et al. TiO_2 nanotubes with tunable morphology, diameter and length: synthesis and photo-electrical/catalytic performance[J]. Chemistry of Materials, 2009, 21: 1198-1206.
- [6] Chen T, Hu W H, Song J L, et al. Interface functionalization of photoelectrodes with graphene for high performance dye-sensitized solar cells[J]. Advanced Functional Materials, 2012, 22(24): 5245-5250.
- [7] Ji L L, Chen W, Xu Z Y, et al. Graphene nanosheets and graphite oxide as promising adsorbents for removal of organic contaminants from aqueous solution[J]. Journal of Environmental Quality, 2013, 42: 191-198.
- [8] 陆乃彦,张亚强,吴世嘉.还原氧化石墨烯- TiO_2 复合纳米材料制备与光催化性能[J].南京大学学报(自然科学),2016,52(6):1097-1103.
- [9] 黄东根,莫壮洪,全水清,等.石墨烯/纳米 TiO_2 复合材料的制备及光催化还原性能[J].复合材料学报,2016,33(1):155-162.
- [10] Zhang Y H, Tang Z R, Fu X Z, et al. TiO_2 -graphene nanocomposites for gas-phase photocatalytic degradation of volatile aromatic pollutant: is TiO_2 -graphene truly different from other TiO_2 -carbon composite materials [J]. ACS Nano, 2010, 4(12): 7303-7314.
- [11] Martin Pumera. Electrochemistry of graphene, graphene oxide and other graphenoids: review[J]. Electrochemistry Communications, 2013, 36: 14-18.
- [12] 周天辰,何川,张亚楠,等. CO_2 的光电催化还原[J].化学进展,2012,24(10):1897-1905.
- [13] 马武生,张睿,蒋建国,等.纳米吸附材料在新兴污染治理中的研究进展[J].工业用水与废水,2016,47(2):5-10.
- [14] Wang J A, Yang G R, Wang L, et al. Fabrication of a well-aligned TiO_2 nanofibrous membrane by modified parallel electrode configuration with enhanced photocatalytic performance [J]. RSC Advances, 2016, 6(37): 31476-31483.
- [15] Xie S J, Zhang Q H, Liu G D, et al. Photocatalytic and photoelectrocatalytic reduction of CO_2 using heterogeneous catalysts with controlled nanostructures[J]. Chemistry Communication, 2016, 52: 35-59.
- [16] 刘会芳,乔建刚,田世超,等.石墨烯修饰的二氧化钛纳米管电极光电催化去除铜氰络合物研究[J].环境科学学报,2016,36(6):2027-2032.

收稿日期:2017-08-23

修稿日期:2018-09-14

上海有机所在烯烃的转移氢化研究中取得重要进展

氢化反应是有机合成中最重要的转化之一,从大化工生产到有机中间体制备、材料化学、药物化学等都大量涉及到氢化反应。转移氢化由于具有反应条件温和、操作方便且不需压力设备等优点已成为氢化研究的重要内容。目前,过渡金属催化转移氢化的方法已被广泛应用于极性不饱和键($\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{C}=\text{N}$)的还原。但对于非极性不饱和键尤其是非活化的 $\text{C}=\text{C}$ 双键研究较少,已有的催化体系存在反应效率低、底物普适性差等问题。发展新的催化体系实现非活化烯烃的高效、高选择性氢化将具有十分重要的意义和前景。

中国科学院上海有机所金属有机化学国家重点实验室黄正课题组致力于 Pincer 络合物的设计合成及其在烷烃转化中的应用。在之前的工作中,他们合成了一系列在烷

烃脱氢反应中具有较高活性的络合物。随后,他们将研究的范围由烷烃脱氢拓展到醇的脱氢反应及后续转化。最近,他们又将醇的脱氢反应和烯烃的氢化反应结合起来,合成了苯并喹啉骨架的铱络合物(BQ-NCOP) IrHCl ,成功实现了乙醇为氢源的非活化烯烃的高效转移氢化反应。

该催化反应体系简单,易于操作,乙醇同时作为溶剂和还原剂,反应后转化为乙酸乙酯,避免了对催化剂的毒化。该反应体系具有很好的底物普适性,催化剂用量可以低至千分之一。炔烃在该转移氢化条件下可以得到三键完全还原的产物。杂环化合物如苯并呋喃、喹啉等也可以发生选择性氢化反应。机理研究显示单取代烯烃和多取代烯烃在该转移氢化反应中经历不同的反应机理,两者具有不同的催化剂备用状态和反应动力学。

(新型)