

氧化石墨烯應用在二氧化碳光還原

魏謝宇¹, 許新城¹, 黃信智¹, 杜鶴芸², 張孫堂¹, 林麗瓊³, *陳貴賢^{2,3}, *王丞浩¹

¹ 國立台灣科技大學材料科學與工程學系

² 中央研究院原子與分子科學研究所

³ 台灣大學凝態科學研究中心

* chwang@mail.ntust.edu.tw

NSC Project No. : NSC 100-2218-E-011-013

Abstract

本研究為利用自合成之修改式Hummer's氧化石墨烯(Hummer's GO)以及在氧化過程中利用磷酸取代硝酸鈉作為改良式氧化石墨烯(improved GO)當作還原二氧化碳之光觸媒,在光還原之實驗中,主要利用二氧化碳及水氣連續通入不鏽鋼之反應器中,300 W之鹵素燈照射在GO光觸媒上,再經由氣相層析儀-火焰離子偵測器(GC-FID)測得產物,產生之主要產物為甲醇最大產率可達到 $0.124 \mu\text{mol g}^{-1} \text{ hr}^{-1}$,XRD繞射圖顯示在最佳的improved GO條件具有較大之平面間距(d-spacing),即有較大之氧化程度, improved GO在光還原中有相對較好的穩定性並在某些氧化條件下甲醇產率有明顯提升。

1 Introduction

自從18世紀末英國發生工業革命,由於蒸汽機之發明使得新式機器代替原有人力,而大型工廠林立也已漸漸取代傳統手工工廠,在工業急速發展的同時,已伴隨大量的環境汙染,此時因為大量燃煤產生之大氣煙霧及二氧化硫造成上千人因此死亡,當內燃機發展的同時,因為石化燃料之需求使世界各地大量投入石化工業,其科技發展所造成之環境汙染日趨嚴重。而大量的二氧化碳排放,在近幾年來已成為重要的環境議題,其為主要造成地球暖化之原因,而過量的二氧化碳大部分來自石化燃料之排放,因此各國政府紛紛制定協議以達到二氧化碳減量之目的,例如在1997年聯合國氣候變化綱要公約在日本京都市制定之『京都議定書』,此條約為約束各國之二氧化碳排放以減少溫室效應。Hiromi Yamashita et al. 利用不同型態TiO₂當作二氧化碳還原之光觸媒,可得到不同產物,可推知光觸媒對於產物(如甲醇、甲烷等)具有高度選擇性[1],當光觸媒中參雜不同的金屬或氧化物等皆會對二氧化碳還原中產物的產率以及產

物種類有影響,也更證實了整個光催化還原反應具有相當的選擇性[2-4]。

Keywords: Graphene oxide, Photocatalyst, CO₂ reduction

2 Experimental

2.1 氧化石墨烯製備方法

本實驗主要是利用修改式Hummer's氧化石墨烯以及改良式氧化石墨烯作為光觸媒[5],修改式Hummer's氧化石墨烯(modified Hummer's GO, GO-1)之製備方法為混合0.5 g石墨粉末, 0.375 g硝酸鈉及2.25 g過錳酸鉀並慢慢加入37.5 ml濃硫酸(95wt%),混合過程皆用磁石攪拌並在冰浴中進行,其溫度接控制在20°C以下,反應一小時後移除冰浴,在常溫下持續攪拌5天後,加入70 ml硫酸(5wt%)並保持在冰浴下一小時,加熱至98°C並維持2小時,其溶液顏色將會從原本的棕褐色改變為棕黃色,最後在降溫至約60°C時加入3 ml雙氧水終止氧化反應,此過程中將冒出大量氣泡,溶液顏色變為亮棕黃色。在此修改式Hummer's氧化石墨烯之製備方法我們改變了過錳酸鉀的量增為2倍(5 g過錳酸鉀)得到氧化程度不同之氧化石墨烯(modified Hummer's double KMnO₄ GO, GO-2)。

另外,改良式氧化石墨烯(Improved double KMnO₄ & H₃PO₄ GO, GO-3)是利用磷酸代替硝酸鈉作為第二反應酸[6],混合0.5 g石墨粉末, 5 ml磷酸(85wt%)及5 g過錳酸鉀並慢慢加入37.5 ml濃硫酸(95wt%)混合過程皆用磁石攪拌並在冰浴中進行,其溫度接控制在20°C以下,反應一小時後移除冰浴,在常溫下持續攪拌5天後,加入

70 ml 硫酸(5wt%)並保持在冰浴下一小時，加熱至98°C 並維持2小時，其溶液顏色將會從原本的棕褐色改變為棕黃色，最後在降溫至約60°C時加入3 ml 雙氧水終止氧化反應，此過程中將冒出大量氣泡，主要和修改式 Hummer's 氧化石墨烯不同點為溶液顏色變為較亮之橙色。在改良式氧化石墨烯我們改變不同之磷酸量，分別增加為2倍(Improved double KMnO₄ & double H₃PO₄ GO, GO-4) 3倍(Improved double KMnO₄ & triple H₃PO₄ GO, GO-5)及4倍(Improved double KMnO₄ & four times H₃PO₄ GO, GO-6)，並探討不同氧化處理其對光觸媒之影響。實驗流程圖如Figure 1.所示。

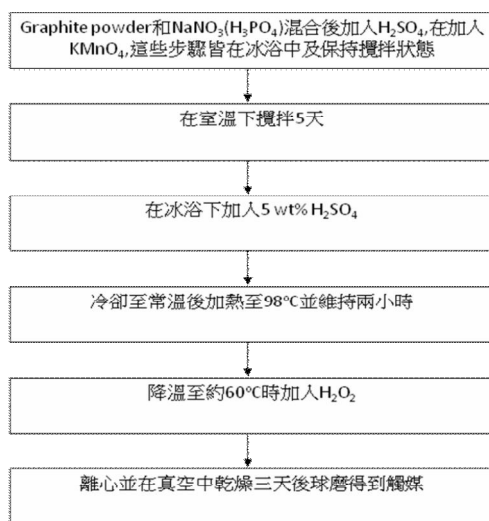


Figure 1. 氧化石墨烯製備流程圖

2.2 光催化實驗設置

本實驗利用自行設計之批次光催化還原系統，可分為氣體導入，光催化還原及產物分析三部分，在本實驗中使用之反應器其高度為 10 cm、內徑為 8 cm 之不鏽鋼以及上部可拆卸之石英玻璃所組成，反應器上方放置一 300 W 鹵素燈(Halogen lamp)作為光催化還原反應之光源，其必須散熱良好以避免過熱燒毀，而其光源涵蓋大部分之可見光並接近太陽光之光譜，在氣體導入之部分，反應器前後均有氣體採集孔。在進行光催化還原實驗之前，會先通入超高純度 N₂(99.9999%)以清洗反應器及管線並使其充滿氮氣，再用高純度 CO₂(99.9999%)攜帶水氣並連續通入反應器中，至反應器充滿二氧化碳及水氣並維持一大氣壓之條件，以進行光催化還原反應。在光催化還原反應中，經過實驗找出 CO₂ 流量最佳值為 4 sccm，連續通入 CO₂ 並經由自動注射器之六向閥每 30 分鐘抽取 5 ml 至氣相層析儀，其使用 5 ml 並配合氣相層析儀火焰離子偵測器(GC-FID) 可增加敏感度之 ppm 級。在產物分析部分，GC 的參數為 Injection

之溫度 110°C、FID 之溫度 150°C、oven 之溫度 130°C，以氮氣當作載氣(Carrier gas)，流速控制在 5 ml/min，而 GC 之管柱是用 2 m 長之 Porapak Q，主要可以有效分離水及醇類等，而 FID 是用氮氣及空氣當作燃料，點火後控制壓力分別在 6 bar 及 12 bar，分析產物之圖譜經由軟體可計算出積分面積相對於產物之量。實驗裝置圖如 Figure 2.所示。

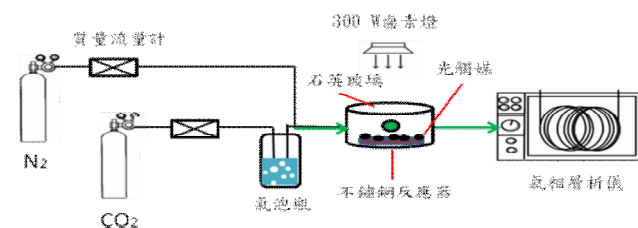


Figure 2. 光催化反應裝置圖

3 Result and Discussion

3.1 X 光繞射分析

本材料由 X 光繞射分析儀(X ray diffraction Spectrometer)測定光觸媒之結構，掃描範圍為 5~35°，由 Figure 3.(a) 可得知石墨 (200)特徵峰約在 2θ= 26.6°，利用 Bragg's law 計算出層間距離(d-spacing)約為 0.33 nm，而經過氧化反應之氧化石墨烯約在 2θ= 10°~12°左右，層間距離(d-spacing)約為 0.88~0.74 nm，代表氧化石墨烯因為氧官能基及氫氧官能基等造成層與層間的距離拉開使特徵峰產生位移，由圖中所示，不同處理之氧化石墨烯經由改變過錳酸鉀及利用磷酸取代硝酸鉀等步驟，在 Figure 3.(f) 中經由計算得知兩倍過錳酸鉀及三倍磷酸處理得到具有較大之層間距離，其值大約為 0.87 nm，此條件之氧化石墨烯具有較佳之氧化程度，相同地具有較佳的親水性，其對於在光催化還原反應時對水還原劑具有較好的親和力，進而可幫助反應進行。

Bragg's law

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (3-1)$$

λ : 入射 X 光波長 (Wavelength of X-ray)

d : 兩平行原子平面距離 (D-spacing)

θ : 入射光角度 (Bragg's angle)

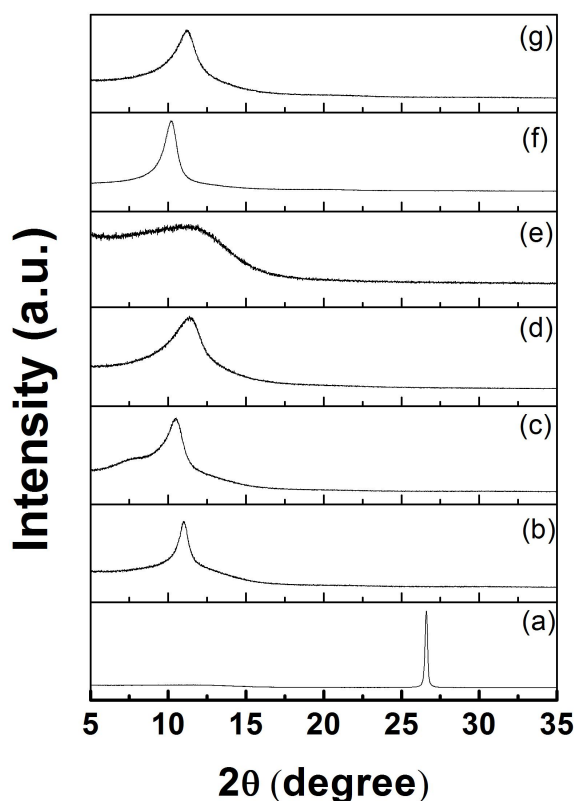


Figure 3. 石墨及氧化石墨烯之XRD繞射圖

(a)graphite (b)GO-1 (c)GO-2 (d)GO-3 (e)GO-4 (f)GO-5 (g)GO-6

3.2 光吸收圖譜分析

如Figure 4.所示，利用紫外/可見光光譜分析儀得知不同處理之氧化石墨烯在波長為225~230 nm，而在最大吸收位置的波長(λ_{max})主要代表的是芳香族之C-C鍵，最大吸收位置的波長越大， $\pi \rightarrow \pi^*$ 之躍遷需要的能量越小，波長大約在300 nm時有一吸收峰可視為 $n \rightarrow \pi^*$ ，其可代表C=O官能基之強弱，根據不同處理之氧化石墨烯，由於從紫外/可見光光譜中無法直接得到氧化石墨烯之能隙，必須使用文獻中之方程式轉換成Tauc plot，並利用得到之光譜找到對應之吸收邊緣，將吸收度轉換成 $(\alpha E)^2$ ，再利用Photon energy(E , eV)=1240 / Wavelength(λ , nm)之關係得到如Figure 5.所示之Tauc plot，其中在修改式Hummer's 氧化石墨烯氧化過程中增加過錳酸鉀的量可使能隙增大，意即氧化程度增加，但是當加入過量之過錳酸鉀時，會對石墨層基面(Basal plane)造成破壞[7]，而改良式氧化石墨烯亦可藉由改變磷酸的量達到增加能隙的效果，文獻中提到利用磷酸作為第二酸可減少石墨基面上因氧化未完全造成之缺

陷，氧化程度對於二氧化碳還原具有相當影響，主要原因為在二氧化碳還原反應時，氧化石墨烯之LUMO能階位置必須高於二氧化碳還原產生甲醇之電位，並且有越大之過電位(Overpotential)反應效率越佳。相對地，氧化石墨烯之HUMO能階位置必須低於水氧化之電位(1.23 V)。GO-5之光觸媒具有較大的氧化程度，不僅可增加水的親水性，且在照光反應中氧化石墨烯較不易因為光造成氧官能基脫離。

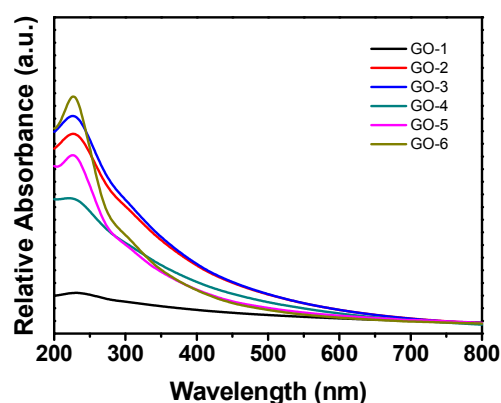


Figure 4. 氧化石墨烯 UV-vis 吸收圖譜

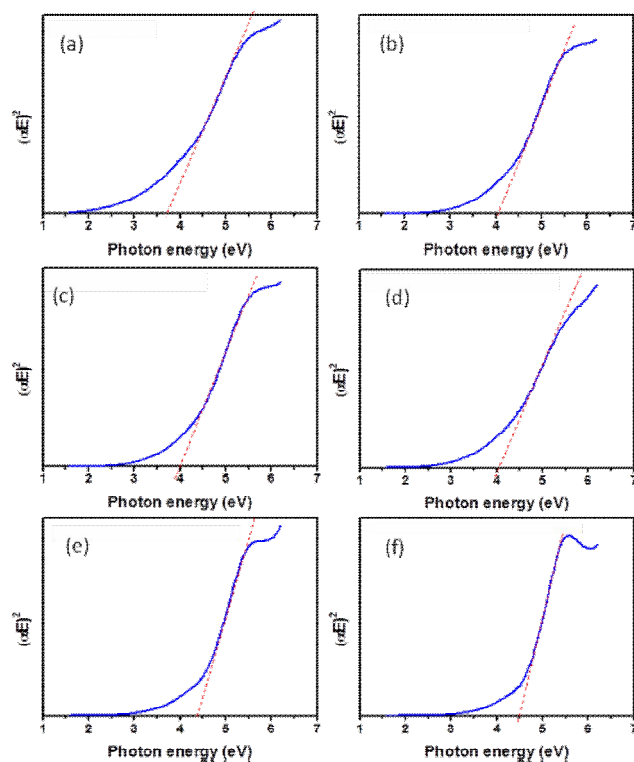


Figure 5. 氧化石墨烯之 Tauc plot(a)GO-1 (b)GO-2 (c)GO-3 (d)GO-4 (e)GO-5 (f)GO-6

在實驗中利用循環伏安法可得知氧化石墨烯之 LUMO 能階位置，如 Figure 6.所示，而由於電位掃描之範圍大於水分解之電位($E = 1.23 \text{ V}$)，在實驗中必須使用非水溶液當作電解質，實驗中利用 0.1 M 四丁基高氯酸銨(Tetrabutylammonium perchlorate, TBAP)溶於乙腈(Acetonitrile, ACN)作為電解質，在此三電極式量測法中，我們所使用之參考電極為 Ag/AgCl 在乙腈非水溶液(Ag/AgCl in ACN)中，白金絲當作輔助電極，利用玻璃碳(Glassy carbon)電極當作電極，而在測量氧化石墨烯時，由於 Tauc plot 圖譜顯示其能隙皆在 4 eV 以上，但是此範圍已超出電解質之 Potential window，所以在此實驗中僅可量測出氧化石墨烯 LUMO 之位置，當利用循環伏安法向負偏壓掃描時，將會有還原峰出現，其對應 onset 之位置即為還原電位，這代表的是當電子由費米能階(Fermi level)躍遷至 LUMO 能階所需之電位，此時在這電位下電子移至表面將進行二氧化碳還原反應。此實驗中掃描範圍為 $1 \text{ V} \sim -2.5 \text{ V}$ 相對於 Ag/AgCl in ACN 參考電極，在掃描前皆會使用分子篩將電解質除水，並通入氮氣 10 分鐘將氧氣和水氣等清除，電化學掃描速率為 100 mV/s ，並且僅使用第一圈掃描之數據，以避免材料在更多圈數下造成材料性質之改變，最後利用所得到之 LUMO 位置配合 UV-vis 吸收圖譜之能隙大小可推出 HOMO 位置。在測量 CV 的實驗中 GO-5 具有最高的 LUMO 位置，其可間接表示光催化還原反應中，電子從 LUMO 躍遷至 CO_2 還原所需能量低，光催化活性得到提升。

利用光催化反應得到之產率顯示 GO-1 之能隙最小，LUMO 位置較低，原因可能為低的能隙表示電子躍遷至導電帶所需能量較小，導致導電帶電子越多，可進行反應之效率增加，而 GO-2 由於過錳酸鉀之量加倍，其氧化程度增加，其產率反而下降，原因可能在於過多過錳酸鉀將會破壞原有的 GO 結構[7]。為了改善此原因，我們嘗試利用磷酸代替硝酸鈉用來保護 GO 基面，並且找出最佳之比例得到具有較好的氧化程度當作光觸媒，其中以 GO-5 具有較高的 LUMO 位置，且有最大之石墨系層間距離，氧化程度佳，具有較好的結構完整性。Table 1 顯示各觸媒與產率之關係。

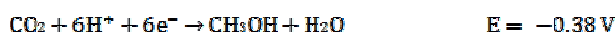
[illegible]

Table 1. 不同光觸媒之繞射角(2θ)、d-spacing、band gap、LUMO 位置和甲醇產率之關係

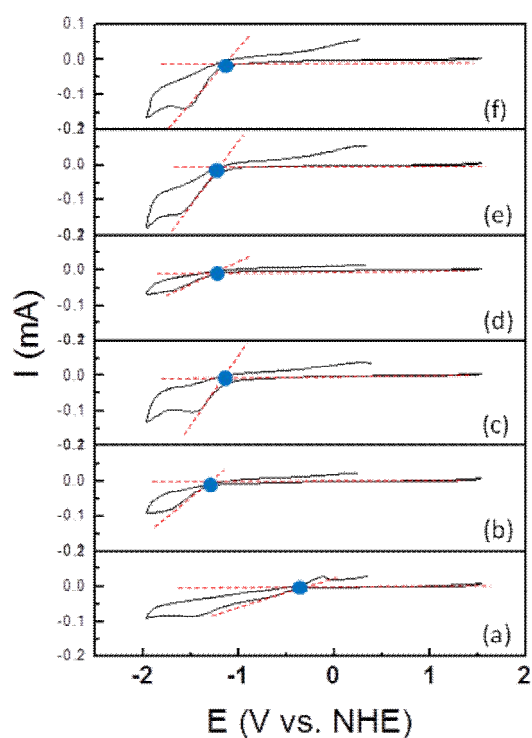


Figure 6. 二氧化碳光還原之甲醇產率(a)GO-1 (b)GO-2 (c)GO-3 (d)GO-4 (e)GO-5 (f)GO-6

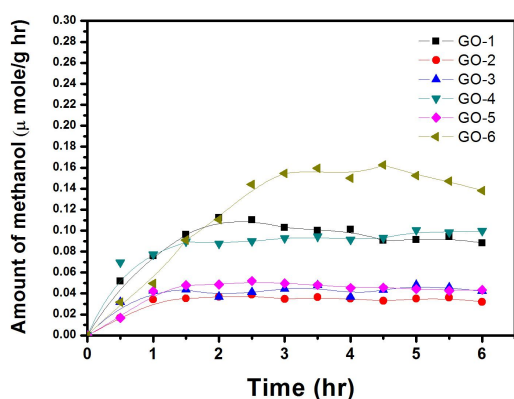


Figure 7. 二氧化碳光還原之甲醇產率

4 Conclusion

氧化石墨烯在不同的氧化處理對於光催化還原實驗中，利用磷酸處理得到之觸媒，不僅能增加氧化程度，對於石墨烯基面也具有保護作用，LUMO的位置和氧化程度佔有相當的影響，Improved double KMnO_4 & triple H_3PO_4 GO (GO-5)的條件對於二氧化碳光還原具有較佳的甲醇產率。

Acknowledgments

The authors would like to thank the Ministry of Education, Academia Sinica, and the National Science Council (NSC: 100-2218-E-011-013) of Taiwan for financially supporting this research. Technical support from NanoCore, the Core facilities for nanoscience and nanotechnology at Academia Sinica in Taiwan, is acknowledged.

References

1. Yamashita, H., et al., *Selective formation of CH_3OH in the photocatalytic reduction of CO_2 with H_2O on titanium oxides highly dispersed within zeolites and mesoporous molecular sieves*. *Catalysis Today*, 1998. **45**(1-4): p. 221-227.
2. Tseng, I.H., et al., *Photoreduction of CO_2 using sol-gel derived titania and titania-supported copper catalysts*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2002. **37**(Compendex): p. 37-48.
3. Ettehadgui, J., et al., *Photoreduction of carbon dioxide to carbon monoxide with hydrogen catalyzed by a*

rhodium(I) phenanthroline-polyoxometalate hybrid complex. *Journal of the American Chemical Society*, 2011. **133**(Compendex): p. 188-190.

4. Ahmed, N., et al., *Photocatalytic conversion of carbon dioxide into methanol using zinc-copper-M(III) ($M = \text{aluminum, gallium}$) layered double hydroxides*. *Journal of Catalysis*, 2011. **279**(1): p. 123-135.
5. Hummers, W.S. and R.E. Offeman, *Preparation of Graphitic Oxide*. *Journal of the American Chemical Society*, 1958. **80**(6): p. 1339-1339.
6. Marcano, D.C., et al., *Improved Synthesis of Graphene Oxide*. *ACS Nano*, 2010. **4**(8): p. 4806-4814.
7. Higginbotham, A.L., et al., *Lower-Defect Graphene Oxide Nanoribbons from Multiwalled Carbon Nanotubes*. *ACS Nano*, 2010. **4**(4): p. 2059-2069.