

Reduced Graphene Oxide Photocatalyst Applied for Carbon Dioxide Reduction

Chang-Hui Lin^a, Chen-Hao Wang^{a*}, Hsin-Cheng Hsu^a, Yu-Chung Chang^a, Sun-Tang Chang^a, Hsin-Chih Huang^a,
Li-Chyong Chen^c, Kuei-Hsien Chen^{b, c*}

^a Department of Materials Science and Engineering, National Taiwan University of Science and Technology

^b Institute of Atomic and Molecular Science, Academia Sinica

^c Center for Condensed Matter Sciences, National Taiwan University

ppstupidqq@gmail.com

Abstract

利用光觸媒還原二氧化碳的方式，得以降低石化燃料所排放的二氧化碳濃度，改善溫室效應所造成的氣候變遷。利用太陽能伴隨著水氣，在光觸媒上進行二氧化碳光還原時，不僅得以減少二氧化碳濃度，還可產生甲醇等碳氫化合物燃料。本實驗係利用氧化石墨烯作為光觸媒，並探討不同熱還原溫度下的氧化石墨烯，與二氧化碳轉換效率的影響。從熱重損失分析及X-ray繞射分析可得知隨熱還原溫度增加，官能基減少，氧化石墨烯層間距離下降。從傅立葉轉換紅外線光譜得知在低溫熱還原之下，各官能基並未完全消失。從紫外/可見光吸收圖譜分析得知在熱還原後氧化石墨烯知吸光能力增加。由氣相層析儀分析結果得知熱還原氧化石墨烯之甲醇產率可達 $0.29 \mu\text{mol g}^{-1}\text{-cat. hr}^{-1}$ ，與原本的氧化石墨烯光觸媒比較，效能增加近一倍。

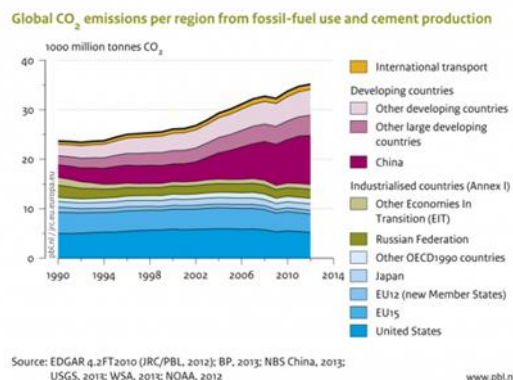
Keywords: Reduced graphene oxide, Photocatalytic conversion, CO₂ reduction

Introduction

二氧化碳為主要的溫室氣體之一，如圖一所示，隨著石化工業的蓬勃發展，導致二氧化碳的排放量增加，強化了溫室效應，使得地球日趨暖化，進而造成劇烈天氣變異。近年來，利用半導體光觸媒將二氧化碳轉變為碳氫化合物燃料，諸如一氧化碳、甲烷、甲醇及甲醛等，不僅降低二氧化碳濃度，並利用對環境無害的太陽光照射得到燃料。至今，許多的寬半導體諸如二氧化鈦、氧化鋅及二氧化鋁等已被廣泛的研究做為二氧化碳光還原之觸媒。其中，二氧化鈦因其高穩定性、無

毒性且價格低廉被廣為探討。然而二氧化鈦為寬能隙($E_g=3.2 \text{ eV}$)半導體材料，僅在紫外光照射下得以激發電子電動對還原二氧化碳，相較於可見光佔太陽光中45%，紫外光只佔2-5%，若能增加可見光之吸收範圍，則能使整體轉換效率得以提升。

氧化石墨烯其結構為含氧官能基，諸如環氧基、氫氧基及羰基等接合在片狀石墨烯表面或邊緣，形成sp³混成軌域，使得無能隙之石墨烯變為寬能隙半導體。先前的研究發現，使用氧化石墨烯當作還原二氧化碳之光觸媒，GC/MS量測到得到的甲醇產物，是一個大有潛力的新光觸媒。為了進一步提升產率，吾人效仿許多文獻上所使用的方式，以便利的低溫熱還原方式，部分還原氧化石墨烯，降低其能隙，進而增加可見光吸收範圍，以期利用太陽能來減少二氧化碳濃度。



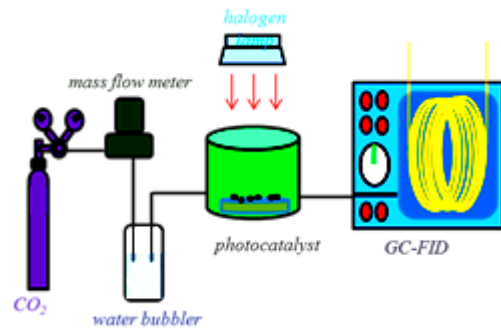
圖一 全球石化燃料之二氧化碳排放量

Experimental

2.1 氧化石墨烯(GO)製備

氧化石墨烯主要是使用修改式氧化石墨烯(modified Hummer's GO)(1)，製備方法為混合

1.5 g 石墨粉末及112.5 mL 濃硫酸(95wt%)，在室溫下攪拌一小時，其後加入45 mL 磷酸，攪拌15分鐘，接著在冰浴下逐漸加入13.5 g 過錳酸鉀，混合過程皆用磁石攪拌並控制溫度在20 °C 以下，在常溫下持續攪拌5天後，加入216 mL 硫酸(5wt%)，加熱至85 °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，最後冷卻至溫度小於60 °C 時加入9 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。溶液經過酸洗、水洗、乾燥及球磨後，得到深褐色氧化石墨粉末。



圖二 批次光催化還原系統

2.2 還原氧化石墨烯製備

各取200 mg 氧化石墨烯粉末置於氧化鋁燒船內，在氬氣環境下以1 °C/min之升溫速率分別將溫度上升至130 °C、150 °C及170 °C，並持溫10分鐘，在爐管內自然冷卻至室溫，分別得到RG0130、RG0150及RG0170，以探討不同還原溫度下，還原氧化石墨烯對於甲醇產率的影響。

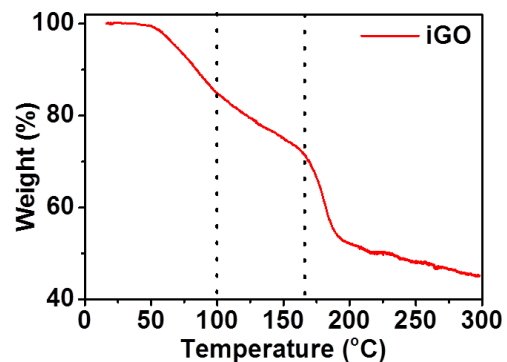
2.3 光催化還原反應

光催化實驗係利用自行設計之批次光催化還原系統，如圖二，使用之反應器高度為10 cm、內徑為8 cm之不鏽鋼槽，反應器前後具有氣體採集孔，上蓋為可拆卸之石英玻璃組成，周圍以風扇等裝置，將反應槽環境溫度控制於30 °C，300 W-ELH 鹵素燈(Halogen lamp)作為光催化還原反應之光源，光源涵蓋大部分之可見光並接近太陽光之光譜。進行光催化還原實驗之前，先通入超高純度N₂(99.9999%)以清洗反應器及管線，使充滿氮氣1小時，再用高純度CO₂(99.9999%)並攜帶水氣，以流量4 sccm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，再進行光催化還原反應。在光催化還原反應中，經由自動注射器之六向閥每30分鐘注入5 mL至氣相層析儀(中國層析GC-9800)，偵測器為火焰離子偵測器(GC-FID)，管柱是用2 m長之Porapak Q，Injection之溫度100 °C、FID之溫度150 °C、Oven之溫度105 °C，氮氣當作載氣(Carrier gas)，流速控制在5 mL/min。

Results and Discussion

3.1 熱重損失分析

由圖三可知，氧化石墨烯在升溫過程中，重量損失分為幾個階段：第一階段發生在50 °C至100 °C溫度區間，主要為表面吸附之水分子蒸發所造成。第二階段發生在100 °C至175 °C溫度區間，主要為氧化石墨烯層間吸附之水分子蒸發及部分官能基還原所造成(2)。



圖三 氧化石墨烯熱重損失分析，在氬氣環境下，以1°C/min測得。

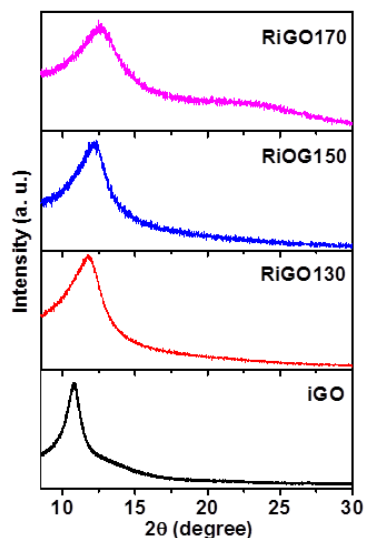
3.2 X-ray 繞射分析

利用X-ray繞射分析可得到G0、RiG0130、RiG0150及RiG0170之特徵峰位置分別在2θ為10.73°、11.79°、12.12°及12.56°。根據布拉格定律

$$2d\sin\theta = n\lambda$$

其中， d 為平面間距， θ 為繞射角， λ 為特徵峰波長。

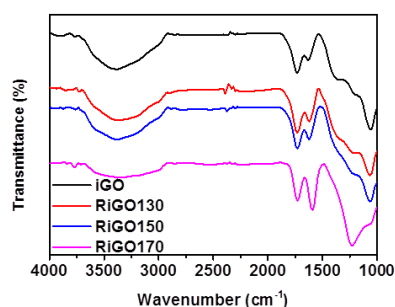
可得知GO、RiGO130、RiGO150及RiGO170其層間距離分別為0.82 nm、0.75 nm、0.73 nm及0.70 nm，隨著溫度增加，層間距離略為下降，其原因來自於部分官能基的還原所造成。



圖四 X-ray 繞射分析

3.3 傅立葉轉換紅外線光譜分析

由圖五可知，氧化石墨烯的特徵峰位置在1052、1230、1380、1608及1724 cm^{-1} 分別為C-OH伸縮振動、C-OH伸縮振動、O-H擺動、水分子振動及C=O之伸縮振動(3, 4)。在低溫熱還原之下，各官能基並未完全消失，而在3400 cm^{-1} 位置為水分子的振動，隨著還原溫度的提升，峰值逐漸下降，表示附著其上的水分子減少，另外在樣品RiGO170上，其O-H擺動峰值從1608移至1592六圓環碳間擺動，也可看出水分子減少。

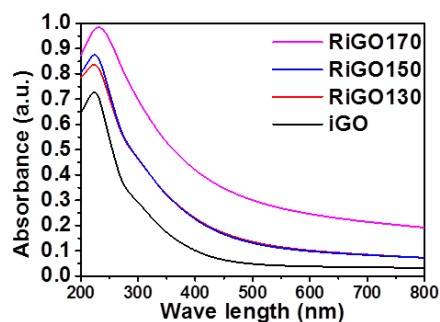


圖五 傅立葉轉換紅外線光譜分析

3.4 紫外/可見光吸收圖譜分析

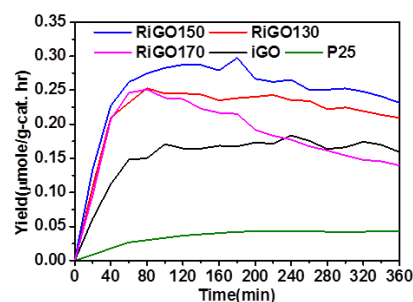
利用紫外/可見光光譜分析儀得到氧化石墨烯之吸收特徵峰，在波長225~230 nm附近，最大吸收位置的波長(λ_{max})主要代表的是芳香族之C-C鍵，最大吸收位置的波長越大， $\pi \rightarrow \pi^*$ 之躍遷所需要的能量越小，波長大約在300 nm時有一吸收峰可視為 $n \rightarrow \pi^*$ ，其可代表C=O官能基之強弱(5)。由圖六可以發現，氧化石墨烯經熱還原後，其吸收光能力略微增加。

圖六 紫外/可見光吸收圖譜分析



3.5 甲醇產率分析

由氣相層析儀分析結果得知，經150 $^{\circ}\text{C}$ 熱還原後，甲醇產率可達0.29 $\mu\text{mole/g-cat. hr.}$ ，相較於未還原之氧化石墨烯高約一倍，其原因來自於部分官能基的還原，使得吸光能力增加所造成。然而溫度提升至170 $^{\circ}\text{C}$ 熱還原後，其產率略為下降，可能為過多官能基被還原形成部分石墨烯導體所造成。



圖七 二氧化碳光還原之甲醇產率

Conclusions

低溫熱還原氧化石墨烯作為光觸媒，進行二氧化碳還原，藉由氣相層析儀-火焰離子偵測器 (GC-FID) 測量甲醇產率，以RG0150產率最大，可達到 $1.1 \mu\text{mol g}^{-1}\text{-cat. hr}^{-1}$ ，與氧化石墨烯之光觸媒比較，效能大於一倍(6)。由於部分官能基的還原，使得吸收光能力增強，增加了被激發的電子電洞對，進而得以提升二氧化碳的轉換效率。

Acknowledgments

作者在此感謝教育部、中研院，及科技部計畫補助。

1. A. L. Higginbotham, D. V. Kosynkin, A. Sinitskii, Z. Sun and J. M. Tour, *ACS Nano*, **4**, 2059 (2010).
2. C. Botas, P. Álvarez, C. Blanco, R. Santamaría, M. Granda, M. D. Gutiérrez, F. Rodríguez-Reinoso and R. Menéndez, *Carbon*, **52**, 476 (2013).
3. M. Bala Murali Krishna, N. Venkatramaiah, R. Venkatesan and D. Narayana Rao, *Journal of Materials Chemistry*, **22**, 3059 (2012).
4. Y. Lin, J. Jin and M. Song, *Journal of Materials Chemistry*, **21**, 3455 (2011).
5. W. Liu, M. Shi, X. Lang, D. Zhao, Y. Chu and C. a. Ma, *Catalysis Today*, **200**, 87 (2013).
6. H.-C. Hsu, I. Shown, H.-Y. Wei, Y.-C. Chang, H.-Y. Du, Y.-G. Lin, C.-A. Tseng, C.-H. Wang, L.-C. Chen, Y.-C. Lin and K.-H. Chen, *Nanoscale*, **5**, 262 (2013).