

石墨烯-二氧化钛纳米管催化剂的光解水制氢性能研究

耿悠然, 国洁*

(河北科技大学环境科学与工程学院, 河北 石家庄 050000)

摘要:为改善能源短缺,对新型光催化水解制氢材料进行了研究。通过改进 Hummer 法制备氧化石墨,溶胶-凝胶法制备锐钛矿型二氧化钛,采用浓碱法制得石墨烯-二氧化钛纳米管催化剂,考察了不同石墨烯的掺杂量对催化活性的影响。经过光解水制氢实验发现,掺杂不同质量分数石墨烯的催化剂催化活性得到了进一步提高,其中掺杂量为1%的产氢活性最好,产氢速率是纯二氧化钛纳米管的2.5倍。通过 BET、XRD、UV 以及 FT-IR 等方法对催化剂进行了表征。结果表明,石墨烯与二氧化钛纳米管成功复合,并且石墨烯的掺杂在一定程度上提高了催化剂的 BET 比表面积;催化剂对可见光的响应范围得到进一步扩大,这为催化剂光解水制氢性能的提高提供了有力的条件。

关键词:石墨烯;二氧化钛纳米管;光解水制氢

中图分类号:TQ116

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2020)04-0163-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2020.04.035

Study on photocatalytic performance of RGO-TiO₂ nanotube catalysts in hydrogen production from water

GENG You-ran, GUO Jie*

(School of Environmental Science and Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050000, China)

Abstract:In response to energy shortage, a new type of photocatalytic material is developed for hydrogen production from water. Graphite oxide is prepared via modified Hummer method, anatase titanium dioxide is prepared via sol-gel method, and graphene-titanium dioxide (RGO-TiO₂) nanotube catalyst is prepared via concentrated alkali method from graphite oxide and anatase titanium dioxide. Influence of the doping amount of graphene on the catalytic activity of the catalyst is investigated. It is found through evaluation in photocatalytic hydrogen production experiment that the catalytic activity of the catalyst after doping with different mass fractions of graphene is further improved. The catalyst doped with 1% of graphene has the best activity in hydrogen production, over which the hydrogen production rate is 2.5 times that over pure titanium dioxide nanotubes. The catalysts are characterized by means of BET, XRD, ultraviolet-diffuse reflectance and FT-IR. The results indicate that graphene has successfully been compounded with titanium dioxide nanotubes, and the doping of graphene improves the BET specific surface area of the catalyst to some extent. The response range of the catalyst against visible light is further expanded, which provides powerful conditions to improve catalysts' performance in photocatalytic production of hydrogen from water.

Key words: graphene; TiO₂ nanotubes; production of hydrogen by photolysis of water

随着全球工业化的发展以及化石能源的不断消耗,人类面临着环境污染、资源匮乏的问题逐渐严重。人类迫切希望寻求一种绿色、清洁、无二次污染的新能源来解决这一系列问题^[1]。氢能作为新能源中的佼佼者受到各界研究学者的广泛关注与青睐。将绿色的氢能与取之不竭的太阳能结合是现阶段能源发展的新形势^[2]。早在1972年,日本的两位学者已经寻求到了这二者之间的桥梁,通过光照电

极导致水分解而产生氢气这一现象,成功揭示了将太阳能直接转换为化学能的可能性,因此光触媒材料进入了大众视野^[3-5]。

光解水制氢反应中催化剂是核心。现阶段应用于光解水制氢的催化材料有钛酸盐、钽酸盐、钽酸盐、无机层状化合物^[6],其中以钛酸盐为材料所制备的二氧化钛是研究最早也是研究至今的催化剂。二氧化钛主要以其自身的抗腐蚀、抗化学性能、廉价

收稿日期:2019-06-25;修回日期:2020-02-03

基金项目:河北省自然科学基金项目(B2018208188)

作者简介:耿悠然(1995-),女,硕士研究生,研究方向为光催化水解制氢,1143913066@qq.com;国洁(1979-),女,博士,副教授,研究方向为光催化水解制氢及镍基双金属研究,通讯联系人,85521786@qq.com。

易得等优势被广泛应用于光降解污染物和染料敏化太阳能电池,此外还可以用于光解水制氢^[7-8]。但由于其自身存在的两大缺陷:一是电子空穴极易复合;另外是禁带宽度较窄,从而对其光催化性能产生了限制性影响^[9-11]。石墨烯自身具有高导电性、比表面积大等特性,与二氧化钛结合可以作为良好的电子受体和导体,有效地减少载流子的复合,还可以提供大量的活性位置,进而促进表面化学反应^[12]。研究表明,石墨烯的掺杂能对光解水产氢活性起到重要的作用。谢等^[13]发现,在以介孔前驱体合成的二氧化钛进行石墨烯的掺杂,在石墨烯高电子传导力的作用下,与纯二氧化钛相比,产氢性能提高了 42%。李等^[14]采用一步水热法制备石墨烯-二氧化钛纳米管催化剂用于光解水制氢,拓宽了纯二氧化钛的光响应范围,并且在光催化制氢领域展现出比纯 TiO₂、GR-TiO₂、Au-TiO₂ 较好的性能。

通过对石墨烯-二氧化钛催化材料相关文献统计不难发现,国内对石墨烯-二氧化钛的研究多用于光降解染料及处理污水,在光解水制氢方面应用较少。另外,二氧化钛多采用商业购买二氧化钛,多为混晶态,且晶粒尺寸较大,容易发生团聚,生成的纳米管较短。笔者采用溶胶-凝胶法制得同种锐钛矿型二氧化钛,与具有大量活性位点及强导电性的石墨烯为底,制备得到石墨烯-二氧化钛纳米管催化材料。通过光解水制氢性能测试及各类表征,得出石墨烯的最优掺杂质量分数。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

以钛酸丁酯为钛源,通过溶胶-凝胶法制得二氧化钛,以改进 Hummer 法制得氧化石墨。将不同的质量比的氧化石墨与二氧化钛溶于 10 mol/L NaOH 中进行 6 h 超声混合,继而在高压反应釜中进行 12 h 水热合成,水热温度为 150℃。然后用浓度为 0.1 mol/L 的稀硝酸进行酸洗,继而各水洗 3 遍后,在通氮气的管式炉内进行 2 h 煅烧,煅烧温度为 450℃,得到石墨烯-二氧化钛纳米管。管长为 200 nm 左右,管径为 6.5 nm。

1.2 光解水制氢性能测试

光解水制氢系统由 Labsolar 6A 自动在线微量气体分析系统、气相色谱及工作站 3 部分组成(反应器容积为 250 mL,定量环容积约 0.6 mL)。该测

试采用 300 W 氙灯模拟全光,反应环境处于真空状态,反应全过程要求真空泵保持开启状态。随着反应的进行,气体分析系统会每隔 20 min 取 1 次样,取得的样自动注入色谱仪(天美 GC7890)中,色谱分析条件为:以氮气为载气,载气压力为 0.15 MPa,色谱电流为 70 A,检测器温度为 120℃。通过色谱柱的筛分,工作站会在特定的时间出氢气峰,对氢气峰进行面积积分,对照标准曲线公式计算出产氢量,再通过 $PV=nRT$ 公式,得出产氢速率。

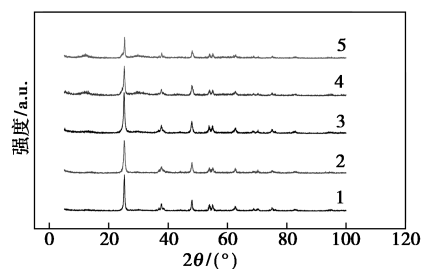
1.3 催化剂的表征

催化剂样品的比表面积和孔容采用美国康塔公司生产的 ASIQM000100-6 孔径和比表面积分析仪进行检测。催化剂的晶体结构通过 D/MAX-2500 型 X 射线衍射仪进行测定。催化剂的光响应范围通过 UV-Vis DRS EVOLUTION-220 型紫外-可见漫反射仪进行测定。催化剂的官能团的测定采用美国 NICOLET 公司生产的 5DX-B 型傅里叶红外光谱仪进行测试。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的 XRD 分析

不同石墨烯质量分数的催化剂的 XRD 图谱如图 1 所示。



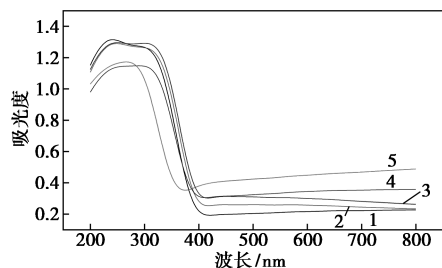
1—0%;2—0.5%;3—1.0%;4—1.5%;5—2%

图 1 不同石墨烯质量分数的催化剂的 XRD 图

由图 1 可以看出,各催化剂的衍射峰位置基本一致,经过与 PDF 卡片对比发现,这些特征衍射峰归属于锐钛矿型 TiO₂,因此催化剂主要以锐钛矿形式存在。掺杂石墨烯后,XRD 衍射图谱无明显变化,未引起 TiO₂ 晶型的转变。另外石墨烯的主峰(002)晶面与二氧化钛(101)晶面均在 24.5°左右,所以,随着石墨烯质量分数的增加,二氧化钛的 101 晶面也就是 24.5°处的峰逐渐变宽。石墨烯质量分数超过 1%后,TiO₂ 的各峰峰值降低,说明石墨烯的过量掺杂会降低 TiO₂ 的结晶度,起到了细化晶粒的作用。

2.2 催化剂的紫外-可见漫反射分析

不同石墨烯质量分数的催化剂的紫外-可见漫反射光谱如图2所示。



1—0%;2—0.5%;3—1.0%;4—1.5%;5—2%

图2 不同石墨烯质量分数的催化剂紫外-可见漫反射图

由图2中可以看出,随着石墨烯质量分数的增加,可见光范围(400~760 nm)的吸光度从0.2逐渐上升,最高为0.5,说明石墨烯的颜色影响催化剂的吸光能力。紫外光区(<400 nm)随着石墨烯质量分数的增加开始发生右移,说明催化剂对光波段感应扩大,禁带宽度变宽。但当石墨烯质量分数超过1%时,催化剂颜色变深,抑制二氧化钛的感光能力,因此禁带宽度远小于纯二氧化钛纳米管。

2.3 催化剂的BET分析

催化剂的比表面积和孔容如表1所示。

表1 催化剂的比表面积和孔容

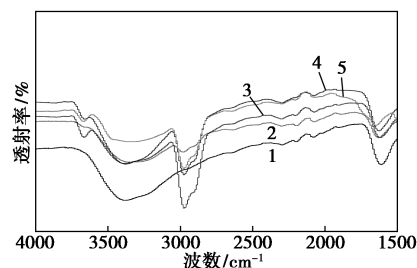
| 石墨烯质量分数/% | 比表面积/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) | 孔径/nm |
|-----------|---|-------|
| 0 | 95.921 | 3.3 |
| 0.5 | 151.836 | 4.9 |
| 1 | 158.859 | 6.5 |
| 1.5 | 165.185 | 5.7 |
| 2 | 185.345 | 3.2 |

由表1可以看出,随着石墨烯质量分数的增加,催化剂的比表面积也随之增加,但是对应的孔径变化规律不明显。比表面积的增加为催化剂进行光解水制氢反应提供了大量的活性位点,加速了表面化学反应,从而增大了产氢速率。其中2%掺杂量的催化剂的比表面积最大。而对于催化活性最好的石墨烯质量分数1%的催化剂的比表面积却不是最大。石墨烯的加入虽然可以提高比表面积,但由于催化活性受到多方面因素的影响,因此催化剂的比表面积对催化活性的影响不是绝对的。

2.4 催化剂的傅里叶-红外谱图分析

不同石墨烯质量分数催化剂的傅里叶红外光谱

分析结果如图3所示。



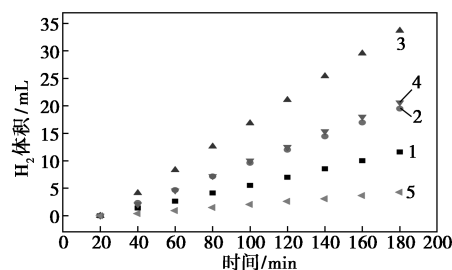
1—0%;2—0.5%;3—1.0%;4—1.5%;5—2%

图3 不同石墨烯质量分数的催化剂的红外光谱图

由图3中可以看出,催化剂位于 $3000 \sim 3700 \text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰和位于 1627 cm^{-1} 处的吸收峰均来自于其自身所吸附空气中的水分子,表明二氧化钛有较强的吸湿性;在石墨烯-二氧化钛纳米管复合催化剂中,氧化石墨中极性含氧基团的特征吸收峰基本消失,表明在氧化石墨中的含氧官能团通过浓碱水热反应已经被还原。同时与纯二氧化钛纳米管相比,不同石墨烯质量分数的催化剂在 $2754 \sim 3156 \text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰更宽、强度更大。事实上,这个宽峰是由 1798 cm^{-1} 和 3345 cm^{-1} 的2个双峰共同组成,分别是由Ti—O—Ti振动和Ti—O—C振动所引起。说明二氧化钛纳米管表面上的—OH与石墨烯在还原时残留的—COOH之间存在相互作用。既石墨烯和二氧化钛纳米管之间不是物理性的混合在一起,而是彼此之间存在化学键。通过以上分析说明,上述3种不同前驱体组合方式都能成功地制备石墨烯-二氧化钛纳米管复合催化剂。

2.5 催化剂的产氢活性

不同石墨烯质量分数的催化剂的累积产氢量随反应时间的变化曲线如图4所示。



1—0%;2—0.5%;3—1.0%;4—1.5%;5—2%

图4 不同石墨烯质量分数的催化剂累积产氢图

从图4中可以看出,负载不同质量分数的石墨烯后,催化剂的产氢效率整体上得到不同程度的提高。纯二氧化钛纳米管的产氢速率为 $38.676 \text{ mL}/(\text{g} \cdot \text{h})$,石墨烯质量分数为0.5%、1%、1.5%、

2% 的产氢速率分别为 64.979、112.30、68.719、8、14.251 4 mL/(g·h)。对比产氢速率可以发现,随着石墨烯的质量分数的增加,产氢速率逐渐呈上升趋势,当质量分数为 1% 时,产氢速率最高,最优掺杂量的产氢速率是纯二氧化钛纳米管产氢速率的 2.9 倍。质量分数达到 1% 以后,产氢量及产氢速率发生下降趋势,当质量分数为 2% 时,产氢速率反而比纯二氧化钛纳米管还要低,主要是由于催化剂在石墨烯的掺杂下,颜色逐渐变深,吸光度的增强阻碍了光强对二氧化钛的光生电子的激发作用。因此,石墨烯与二氧化钛的结合确实会提高催化剂的光解水产氢性能,石墨烯在其中起到了分散纳米管,提供导电性的作用。二者形成协同效应,从而进一步提高产氢活性。

3 结论

制备了二氧化钛纳米管催化剂,并在此基础上掺杂石墨烯,考察了其对于光解水制氢性能的影响,主要得出以下结论:石墨烯-二氧化钛纳米管具有优异的产氢性能,适量的石墨烯掺杂对产氢活性有利,其中掺杂量为 1% 的光解水产氢效率最高,产氢速率达到 112.30 mL/(g·h)。通过一系列的表征发现,石墨烯成功复合到二氧化钛上,石墨烯的加入改善了催化剂的 BET 比表面积,促进了活性组分在催化剂表面的高度分散,扩大了催化剂在可见光区的感光范围,从而提高了光解水产氢的活性。

参考文献

- [1] Manovah David T, Wilson P. Photocatalytic water splitting of TiO₂ nanotubes powders prepared via rapid breakdown anodization sensitized with Pt, Pd and Ni nanoparticles [J]. *Materials Technology*, 2018, 222: 288-300.
- [2] 徐斌海. 光催化纳米二氧化钛材料及其应用的探讨 [J]. *科学技术创新*, 2019, 16(12): 55-56.
- [3] 靳政, 刘博, 段武彪. 纳米二氧化钛光催化材料的研究进展 [J]. *现代化工*, 2015, 35(8): 36-40, 42.
- [4] 张建斌, 查飞, 左国防, 等. 太阳能光解水制氢催化剂研究进展 [J]. *广东化工*, 2011, 38(10): 67-68.
- [5] Monteagudo J M. Effect of sodium persulfate as electron acceptor on antipyrine degradation by solar TiO₂ or TiO₂/rGO photocatalysis [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 364: 257-268.
- [6] 郭芳林, 黄俊华, 郭瑛, 等. 新型光解水制氢催化剂及研究进展概述 [J]. *化学工程与装备*, 2018, 6(11): 206-207.
- [7] Álvaro Tolosana-Moranchel, Agustina Manassero. Influence of TiO₂-rGO optical properties on the photocatalytic activity and efficiency to photodegrade an emerging pollutant [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 246: 1-11.
- [8] Andrés Castro-Beltrán, Clemente Guadalupe Alvarado-Beltrán. Graphene role in improved solar photocatalytic performance of TiO₂-RGO nanocomposite [J]. *Chemical Physics*, 2019, 521: 35-43.
- [9] Xu Difa, Li Lingling. Noble metal-free RGO/TiO₂ composite nanofiber with enhanced photocatalytic H₂-production performance [J]. *Applied Surface Science*, 2018, 434: 620-625.
- [10] Li N, Liu G, Zhen C, et al. Battery performance and photocatalytic activity of mesoporous anatase TiO₂ nanospheres/graphene composites by template-free self-assembly [J]. *Adv Funct Mater*, 2011, 21(9): 1717-1722.
- [11] Sui Yulei, Liu Subiao, et al. Atomically dispersed Pt on specific TiO₂ facets for photocatalytic H₂ evolution [J]. *Journal of Catalysis*, 2017, 353: 250-255.
- [12] Siboni S M, Samarghandi M, Yang K J, et al. Photocatalytic removal of reactive black-5 dye from aqueous solution by UV irradiation in aqueous TiO₂: Equilibrium and kinetics study [J]. *Journal of Advanced Oxidation Technologies*, 2016, 14(2): 302-307.
- [13] 谢怡婷. 以介孔前驱体合成二氧化钛及其光催化水解制氢的研究 [D]. 大连: 大连理工大学, 2016.
- [14] 李倩, 窦玉香, 杜耀邦, 等. 石墨烯——二氧化钛复合材料光催化材料的研究进展 [J]. *科技展望*, 2016, 26(34): 97. ■
- [15] Xiong P, Ma R, Sakai N, et al. Unilamellar metallic MoS₂/graphene superlattice for efficient sodium storage and hydrogen evolution [J]. *ACS Energy Lett*, 2018, 3: 997-1005.
- [16] Chen J, Yao B, Li C, et al. An improved Hummers method for eco-friendly synthesis of graphene oxide [J]. *Carbon*, 2013, 64: 225-229.
- [17] Liu C, Wang L, Tang Y, et al. Vertical single or few-layer MoS₂ nanosheets rooting into TiO₂ nanofibers for highly efficient photocatalytic hydrogen evolution [J]. *Appl Catal B Environ*, 2015, 164: 1-9.
- [18] Chakraborty B, Matte H S S R, Sood A K, et al. Layer-dependent resonant Raman scattering of a few layer MoS₂ [J]. *J Raman Spectroscopy*, 2013, 44: 92-96.
- [19] Lin H, Chen X, Li H, et al. Hydrothermal synthesis and characterization of MoS₂ nanorods [J]. *Mater Lett*, 2010, 64: 1748-1750.
- [20] Teng Y, Zhao H, Zhang Z, et al. MoS₂ nanosheets vertically grown on reduced graphene oxide via oxygen bonds with carbon coating as ultrafast sodium ion batteries anodes [J]. *Carbon*, 2017, 119: 91-100.
- [21] Che Z, Li Y, Chen K, et al. Hierarchical MoS₂@RGO nanosheets for high performance sodium storage [J]. *J Power Sources*, 2016, 331: 50-57. ■

(上接第 162 页)