

TiO₂纳米管光阳极协同载铂石墨烯 电阴极催化还原 CO₂

张 梦¹, 孙 胜², 程 军¹, 玄晓旭¹, 周俊虎¹, 岑可法¹

(1. 浙江大学能源清洁利用国家重点实验室, 杭州 310027; 2. 华电电力科学研究院, 杭州 310030)

摘 要: 以载铂 TiO₂ 纳米管 (Pt-TNT) 为光阳极催化剂, 以载铂石墨烯 (Pt-RGO) 为电阴极催化剂, 将水分解与 CO₂ 还原相结合, 在双室反应器中将 CO₂ 转化为甲酸 (HCOOH) 和甲醇 (CH₃OH) 等化工品。实验考察 TiO₂ 纳米管 (TNT) 制备过程中电解液、氧化电压、时间及热处理温度对 TNT 的影响, 并通过恒电流电沉积进行载铂改性提高 TNT 光响应。通过乙二醇还原法制备了性能优良的 Pt-RGO 阴极催化剂, 并通过 X 射线衍射 (XRD)、透射电镜 (TEM) 及原子力显微镜 (AFM) 等进行详细表征。TNT 载铂后显著提高了系统光电性能和 CO₂ 还原效率, 在阴极 Pt-RGO 催化作用下光电还原 CO₂ 的碳原子转化率显著提高至 1120 nmol/(cm²·h)。

关键词: 二氧化碳; 光电催化; TiO₂ 纳米管; 载铂石墨烯

中图分类号: O643.36

文件标识码: A

0 引 言

温室效应和能源短缺是当今社会的两大问题^[1]。利用 CO₂ 进行有机合成制取高价值化工品, 对节能减排和低碳经济具有重要意义^[2, 3]。光电催化还原 CO₂^[4-9] 利用光催化剂在光照条件下产生光生电子, 减少外界能量输入降低能耗, 同时利用高效电催化剂提高 CO₂ 还原产物的选择性和可控性, 将光催化与电催化优势互补, 可在低能耗下完成对 CO₂ 的高效转化, 是目前最具前景的 CO₂ 转化方法之一。但目前光催化剂的量子效率低下, CO₂ 还原反应的能垒很高, 光电反应体系催化还原 CO₂ 的转化效率远未达到工业应用水平^[10], 迫切需要革新光电催化剂材料以及研制高效还原 CO₂ 反应器体系。

本文选用载 Pt 的 TiO₂ 纳米管 (Pt-TNT) 作为光照阳极, 选用新型纳米材料载 Pt 石墨烯 (Pt-RGO) 负载于三维泡沫镍上作为电阴极, 在光阳极与电阴极组成的新型光电反应体系中进行光电催化还原 CO₂ 的实验研究。

1 实 验

1.1 阳极电极的制备

通过阳极氧化法制备 TiO₂ 纳米管 (TNT)。钛 (Ti) 片 (0.025 mm, 99.7%, 宝鸡钛片有限公司) 在阳极氧化之前, 分别用异丙醇和乙醇溶液超声清洗 15 min 以去除 Ti 片表面污垢。阳极氧化过程中, 以 Ti 片为阳极, Pt 片为阴极。实验研究了 2 种电解液: 1) 乙二醇 (EG) + 0.3% wt (氟化铵) NH₄F + 2% vol 去离子水 (H₂O); 2) 去离子水 (H₂O) + 0.5% wt 氢氟酸 (HF) 及电解偏压、电解时间、煅烧温度对 TNT 形貌及晶型的影响。在 1 g/L 的氯铂酸 (H₂PtCl₆·6H₂O) 溶液中, 以 TNT 为阴极, 以镍 (Ni) 片为阳极, 2 mA/cm² 恒电流下对 TNT 电沉积 Pt 纳米颗粒以提高其光催化活性。

1.2 阴极电极的制备

以进口高纯鳞片石墨 (南京先锋纳米材料科技有限公司) 为原料, 通过赫尔墨斯法制备氧化石墨烯 (GO)^[7, 11], 以乙二醇 (EG) 还原法制备 Pt-RGO^[12]。GO 的制备方法为取 1 g 石墨置于 25 mL 硫酸 (H₂SO₄)

收稿日期: 2016-01-20

基金项目: 国家自然科学基金 (51676171)

通信作者: 程 军 (1974—), 男, 博士、教授、博士生导师, 主要从事可再生能源和 CO₂ 减排方面的研究。juncheng@zju.edu.cn

里,于 0 ℃ 冰浴中缓慢加入 3.5 g 高锰酸钾 (KMnO_4)。混合液在 35 ℃ 油浴中搅拌加热 2 h 后,缓慢加入去离子水 100 mL 稀释,再于冰浴中加入 30% 的过氧化氢 (H_2O_2) 8 mL。所得悬浊液使用 5% 的稀盐酸清洗若干遍,超声剥离后使用冷冻干燥机干燥待用。取 0.8 g GO 与 200 mL EG 混合,并加入 0.014 g 的 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与 55 mL 的去离子水,搅拌 2 h 后再超声处理 1 h。将上述混合液转移到含聚四氟乙烯内衬钢制反应釜中在 120 ℃ 下还原 24 h 后取出,使用乙醇及去离子水清洗后,使用冷冻干燥机干燥后保存。

采用涂刷胶合法将 Pt-RGO 负载于泡沫镍上制备阴极电极。取 8 mg/cm^2 催化剂与 $50 \text{ } \mu\text{L/cm}^2$ 去离子水及 $50 \text{ } \mu\text{L/cm}^2$ Nafion 溶液充分混合后,将其均匀涂刷在三维立体泡沫镍电极上,室温下干燥 24 h。

1.3 催化剂表征

采用 X 射线衍射仪 (XRD, 帕纳科, X' Pert PRO) 对 Pt-TNT 及 Pt-RGO 进行表征以确定其晶型;采用场发射扫描电子电镜 (SEM, 日立, SU-70) 结合 X 射线能谱分析仪 (FSEM-EDX) 观察 Pt-TNT 的微观形态,确定 TNT 表面 Pt 负载量;采用原子力显微镜 (AFM, Veeco, MultiMode) 及透射电子显微镜 (TEM, FEI, Tecnai G2 F20 S-TWIN) 结合 X 射线能谱分析仪 (FTEM-EDX) 观察 Pt-RGO 表面 Pt 赋存的微观形态并确定其负载量。

1.4 光电催化还原 CO_2

CO_2 光电催化还原实验在 H 型双室反应器中进行,反应器由质子交换膜 (Nafion115, 上海河森电气有限公司) 隔离为阴极腔与阳极腔。反应过程中阳极 Pt-TNT 施加光照,阴阳极之间施加 2 V 电压。光电流采用 CHI660D 电化学工作站 (上海辰华) 检测,光照采用泊菲莱 PLS-SXE300CUV 型号氙灯照射,滤波片为 365 nm 宽带,光照面积为 7 cm^2 。阴极催化剂电极的工作面积为 1 cm^2 。阳极电解液为 0.5 mol/L 的稀 H_2SO_4 , 阴极电解液为 0.5 mol/L 的 NaHCO_3 溶液。阳极 Pt-TNT 在光照下发生水分解的反应,光生空穴氧化 H_2O 生成的 H^+ 通过 Nafion 膜到达阴极,同时光生电子通过外电路到达阴极,在阴极 Pt-RGO 催化剂作用下 CO_2 与电子和 H^+ 反应生成化合物。本实验中光电催化还原 CO_2 体系的原理

如图 1 所示。 CO_2 还原产物采取离线检测的方法,待反应结束后,检测生成物浓度。气相产物和液相产物中的醇类使用安捷伦 GC7820 气相色谱仪检测;液相产物中酸类采用 Dionex 的 ICS2000 离子色谱仪检测。

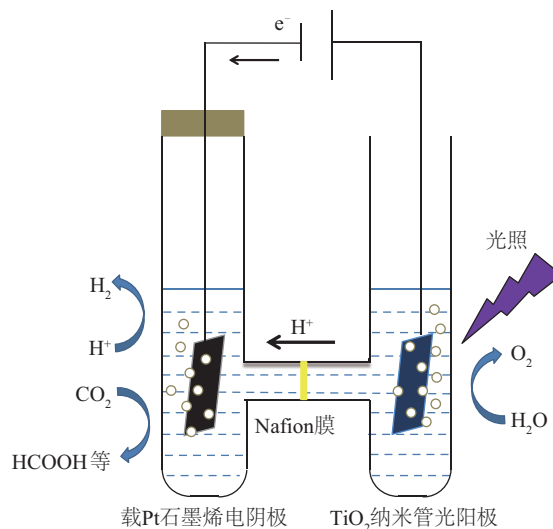


图 1 光电催化还原 CO_2 实验原理图

Fig. 1 Schematic diagram of photoelectrocatalytic (PEC) system for CO_2 reduction

2 结果与讨论

2.1 阳极催化剂表征

利用阳极氧化法制备 TNT 的过程中,影响 TNT 形貌及性状的因素颇多,主要有电解液种类、电解电压、电解时间及煅烧温度^[13, 14]。TNT 的结构参数 (如管径、壁厚及管长) 主要受电解液、电解电压及电解时间的影响,而 TNT 晶型则可通过煅烧温度加以控制。本实验针对以上影响因素对 TNT 形貌性状的影响进行深入探究。

图 2 为使用无机电解液 ($\text{H}_2\text{O} + 0.5\% \text{ wt HF}$, 20 V, 0.5 h) 和有机电解液 ($\text{EG} + 0.3\% \text{ wt NH}_4\text{F} + 2\% \text{ vol H}_2\text{O}$, 40 V, 3 h) 制备的 TNT 的 SEM 图片。由无机电解液制备的 TNT 虽然能在较低电压下快速生长,但当阳极氧化速率和化学刻蚀速率达到动态平衡时, TNT 停止增长。另有研究指出^[15],当电解电压过小 ($< 10 \text{ V}$) 或过大 ($> 23 \text{ V}$) 时, TiO_2 均不能形成管状而是成多空泡沫状。由图 2a 和图 2c 可见,无机电解液中制备的 TNT 形貌甚差,管型扭曲,管长较短,这会导致光生载流子的不规则移动,增大光生

电子空穴对的复合几率,从而降低催化剂光电性能^[15]。相反的,使用有机电解液制备的 TNT 虽然生长速度较慢,但管型规则,管壁圆滑,相应的其光电性能良好,如图 2b 和图 2d 所示。此外,有机电解液中的酸性较无机电解液弱, H^+ 对 TNT 的刻蚀速度小,使得长时间内阳极氧化速率大于化学刻蚀速率,从而延长电解时间可以得到管长较长的 TNT^[13]。

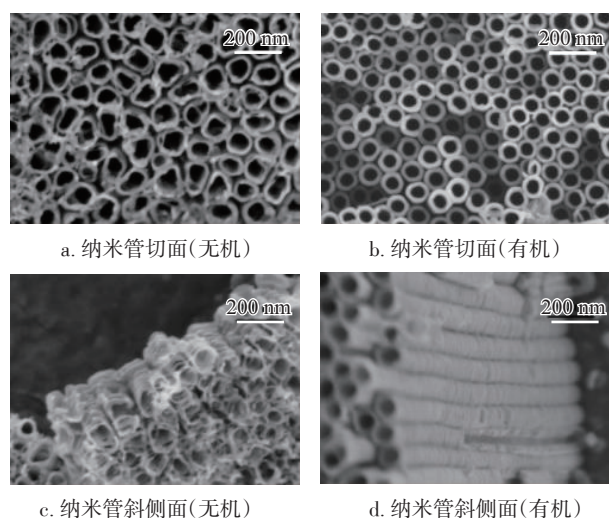


图2 TiO_2 纳米管 SEM 图片

Fig. 2 SEM images of TiO_2 nanotube

阳极电解电压主要影响 TNT 的管径和壁厚^[14]。有机电解液中,一般电压控制范围较宽,从几伏到几百伏不等。本实验中,阳极氧化过程中施加 40~60 V 不等的恒定电压,所得到的 TNT 外径从 71~116 nm 不等,如图 3 所示。TNT 外径随电解电压的增大而增大,壁厚则随电解电压的增大而减小。TNT 外径越大,管壁越薄,其比表面积就越大,相应的催化性能更好^[14]。但值得指出的是,当电解电压超过 50 V, TNT 孔径会增大到 100 nm 以上,壁厚下降到 10 nm 以内,这会导致 TNT 与 Ti 基底接触面积大大减小,从而发生从基底上脱落的情况,稳定性降低。电解时间主要影响 TNT 的管长^[14]。本实验中,使用含氟乙二醇有机电解液在 50 V 电压下,电解时间从 1 h 增至 5 h, TNT 管长则从 2.3 μm 增至 8.6 μm (图 4),即 TNT 的管长随电解时间的增长而不断增大,这是因为有机电解液中阳极氧化速率可长期大于化学刻蚀速率。随着 TNT 管长的增加,其与 Ti 基底之间的接触应力也随之增加,当 TNT 过长时也出现了从基底上脱落的情况。

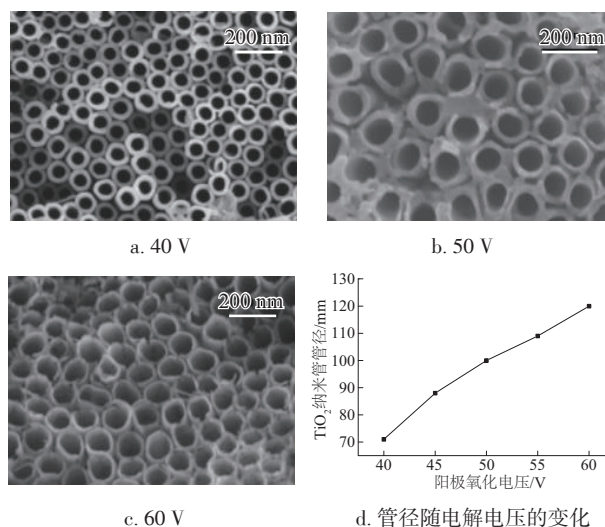


图3 有机电解液中在不同电压下电解 3 h 制备的 TiO_2 纳米管 SEM 图及其管径随电解电压变化图

Fig. 3 SEM images of TiO_2 nanotube prepared in organic electrolyte at different voltages for 3 h & the diameter of TiO_2 nanotube as a function of anodization voltage

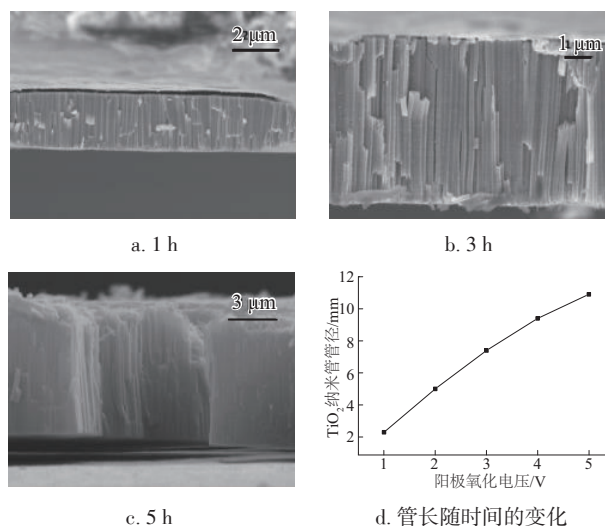
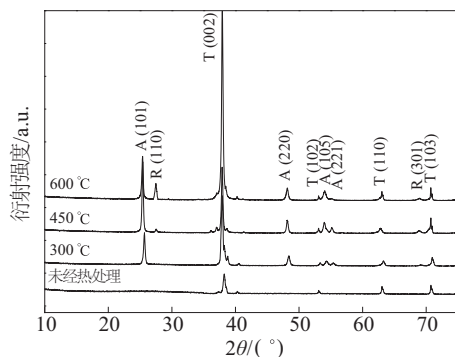


图4 有机电解液中在 50 V 电压下电解不同时间所制备的 TiO_2 纳米管 SEM 图及其管长随时间的变化图

Fig. 4 SEM images of TiO_2 nanotube prepared in organic electrolyte for 1 h, 3 h and 5 h at 50 V, and the length of TiO_2 nanotube as a function of anodization time

对在空气氛围中经不同温度退火处理的 TNT 分别进行了粉末 X 射线衍射分析 (XRD), 其分析结果如图 5 所示。未经退火处理的 TNT 样品出现的衍射峰对应于 Ti 基体的特征峰, 说明经阳极氧化法制备的原始 TNT 为无定形态。经 300 $^{\circ}\text{C}$ 退火处理后, 样品出现锐钛矿型的特征衍射峰。经 450 $^{\circ}\text{C}$ 退

火处理后,具有较强光响应的锐钛矿型 TiO_2 特征衍射峰愈加明显尖锐,晶粒尺寸变大,表明 TNT 结晶更加完整。当退火处理温度升高到 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 时,样品同时出现了锐钛矿和金红石的特征衍射峰。随着温度的不断升高,样品晶粒平均尺寸不断变大,不具有光响应的金红石型 TiO_2 成分不断增大,而锐钛矿型的 TiO_2 成分不断减小。

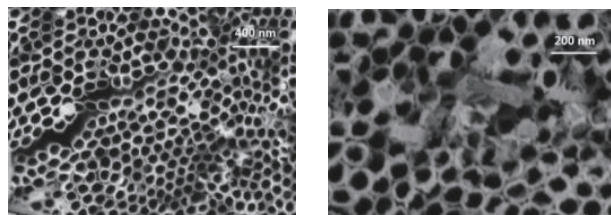


注:图中A代表锐钛矿;R代表金红石;T代表Ti基底峰。

图5 空气条件下不同煅烧温度得到的 TiO_2 纳米管 XRD 表征图

Fig. 5 XRD patterns of TiO_2 nanotube annealed at different calcination temperature in air

由图2~图5可知,光电催化还原 CO_2 的试验中 TNT 阳极,是以 $(\text{EG}+0.3\%\text{wt NH}_4\text{F}+2\%\text{vol H}_2\text{O})$ 为电解液, 60 V 电压下电解 3 h 制备,然后在空气氛围中 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 下煅烧 3 h 以获得具有较强光响应的锐钛矿晶型。由于光生电子空穴对极易复合, TNT 光催化剂的量子效率十分低下^[16]。本文通过恒电流沉积法在 TNT 表面沉积 Pt 纳米粒子制备 Pt-TNT/Ti 复合电极,以降低光生电子空穴对的复合几率,提高 TNT 的催化性能^[17]。对 TNT 沉积 Pt 纳米颗粒前后进行 SEM 检测,结果如图6所示。纳米级 Pt 颗粒在 TNT 顶部管口均匀分散。Pt 颗粒的掺杂量及团聚



a. 掺 Pt 前

b. 掺 Pt 后

图6 有机电解液中在 60 V 电压下电解 3 h 制备的 TiO_2 纳米管掺 Pt 前/后的 SEM 对比图

Fig. 6 SEM images of TiO_2 nanotube prepared in organic electrolyte at 60 V for 3 h before and after Pt loading

原子簇的大小随沉积电流的增大及沉积时间的延长而增大。EDX 能谱分析表明, Pt-TNT/Ti 中 Pt 掺杂质量分数为 6.5% 。

2.2 阴极催化剂表征

对 GO 和 Pt-RGO 分别进行粉末 X 射线衍射分析,其分析结果如图7所示。经强氧化剂氧化及超声剥离后的 GO 在 $2\theta=7^\circ$ 处出现一个较高强度的衍射峰,峰型相对宽化,结构单元层厚度相对石墨有所增大^[18]。这是由于加入氧化剂后,氧化使得石墨层间及层边缘处键合了大量的含氧官能团,如 $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{C}-\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$ 等,这些含氧官能团的存在使得晶体的结构单元层发生一定程度的褶皱弯曲等,最终使得氧化石墨层与层之间的距离增大^[12]。在 Pt-RGO 的 XRD 图中, $\text{C}(002)$ 层间距的衍射峰右移至 $2\theta=24^\circ$ 附近,且峰型变低变宽,石墨烯的结晶性不是很好。这表明经乙二醇还原的氧化石墨烯仍有部分含氧官能团残留在碳层中^[6]。由于 Pt 负载量较少,在 Pt-RGO 的 XRD 图谱中并未出现 Pt 颗粒的衍射峰。

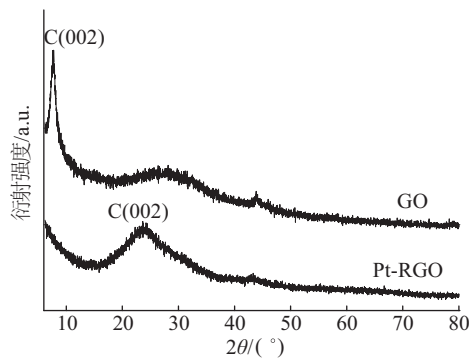


图7 氧化石墨烯(GO)及载Pt石墨烯(Pt-RGO)的XRD谱图

Fig. 7 XRD patterns of graphene oxide (GO) and Pt modified reduced graphene oxide (Pt-RGO)

图8a与图8b为 Pt-RGO 的 TEM 形貌特征图。RGO 整体上呈片状,图中单层或多层叠加的片状 RGO 清晰可见。图中均匀分散于 RGO 上的黑点即为 Pt 纳米颗粒,经统计测量, Pt 颗粒的团聚尺寸平均约为 3.8 nm , X 射线能谱(EDX)分析显示 Pt-RGO 中 Pt 的负载量为 $2\%\text{wt}$ 。图8c及图8d分别为 GO 和 Pt-RGO 的 AFM 高度图。GO 已被剥离成单片层结构,单片层厚度约为 1.3 nm 。GO 的单片层厚度明显大于石墨的单片层厚度 0.34 nm , 这是

由于含氧官能团伸出氧化石墨片以外造成的^[19]。Pt-RGO的AFM表征图中显示,RGO单层高度约为0.9 nm,Pt颗粒的团聚尺寸大概在3~5 nm。RGO单层厚度相对于GO有所减小,但仍大于单层石墨的单片层厚度,这是由于含氧官能团并未完全被还原所致,以上分析结果均与XRD检测结果相符。

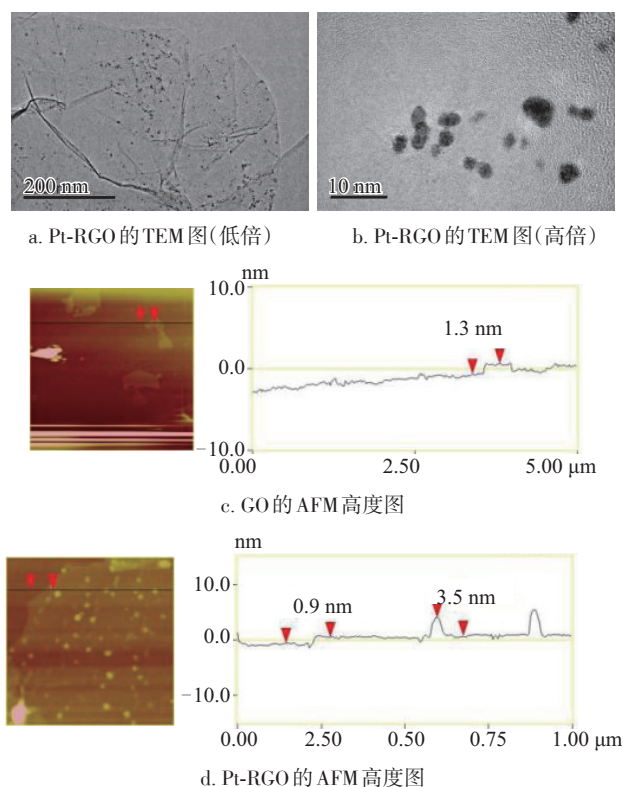


图8 载Pt石墨烯(Pt-RGO)的TEM表征图及GO与Pt-RGO的AFM高度图

Fig. 8 TEM images of Pt modified reduce graphene oxide (Pt-RGO) and AFM images of GO and Pt-RGO

2.3 Pt-TNT协同Pt-RGO光电催化还原CO₂

在由光阳极与电阴极组成的新型光电体系中进行光电催化还原CO₂的实验研究。阳极Pt-TNT在光照下发生水分解的反应,光生空穴氧化H₂O生成的H⁺通过Nafion膜到达阴极,同时光生电子通过外电路到达阴极,在阴极Pt-RGO催化剂作用下CO₂与电子和H⁺反应生成化合物。实验探究了阳极TNT及其载Pt改性对光电体系性能及CO₂还原的影响。

图9所示为TNT及Pt-TNT阳极在光照或黑暗条件下的系统电流。TNT及Pt-TNT作阳极在光照下的系统电流都远大于黑暗条件下的系统电流。以TNT电极为例,其在光照下的系统电流(2.5 mA/cm²)

约为黑暗条件下系统电流(0.07 mA/cm²)的35倍。说明使用光照阳极能显著提高此光电催化体系的整体性能。阳极同时发生电解水和光解水生成质子为阴极CO₂还原提供氢源。光阳极TNT接受光照产生的光生空穴与水发生析氧的氧化反应($\text{H}_2\text{O} + 2\text{h}^+ = 1/2\text{O}_2 + 2\text{H}^+$, +0.85 V vs. NHE),使得原本过电位极高的析氧反应($\text{H}_2\text{O} - 2\text{e}^- = 1/2\text{O}_2 + 2\text{H}^+$, +1.36 V vs. NHE)变得相对容易^[20]。由于阴阳极之间电势差恒定,则给阴极负电位一定程度的电位补偿,使CO₂更容易越过能垒进行还原反应,进而显著增大了系统电流,提高了系统性能。当阳极TNT进行载Pt改性后,其在光照和黑暗条件下的系统电流较改性之前都有所上升。黑暗条件下系统电流的增大,表明负载Pt颗粒后,TNT阳极导电性增强,系统电阻变小。光照条件下,系统电流的大幅度增大则是因为,Pt颗粒的负载能有效的降低光生电子空穴对的复合几率,提高TNT的光响应性能。因此,阳极TNT电极负载Pt颗粒能显著提高其光性能和电性能,从而提高整个光电系统的性能。

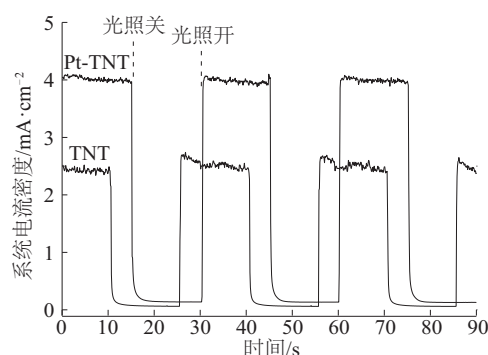


图9 TiO₂纳米管(TNT)及载铂TiO₂纳米管(Pt-TNT)阳极在光暗交替条件下的系统电流

Fig. 9 Current-time curves under illumination and dark conditions with TiO₂ nanotube (TNT) or Pt modified TiO₂ nanotube (Pt-TNT) photoanode

CO₂还原产物的生成速率及碳原子转化率随阳极工作条件的变化与系统电流变化相一致,如图10所示。通过气相色谱及离子色谱检测,CO₂的还原产物主要以甲酸(HCOOH)、甲醇(CH₃OH)、乙酸(CH₃COOH)和乙醇(C₂H₅OH)存在。以TNT为工作阳极,阳极光照条件下CO₂还原所得碳原子转化率[615 nmol/(cm²·h)]达到暗光条件下[310 nmol/(cm²·h)]的2倍。对TNT进行载Pt改性后,阳极光照条件下阴极CO₂还原碳原子转化率大幅度上升

到 $1120 \text{ nmol}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})$ 。这是因为 TNT 光阳极负载 Pt 颗粒后光响应增强,光电压增大,水分解增强。相应的阴极侧 CO_2 还原电位负移, CO_2 还原所需中间产物增多, CO_2 还原效率和碳原子转化率提高。在 Pt-RGO 催化剂作用下, CO_2 还原产物主要以液相产物存在,且 CH_3COOH 和 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 为 CO_2 还原的主要产物。通常 CO_2 还原所得的 C2 产物被认为是由 C1 中间产物通过 C—C 键耦合生成^[7]。本文中, CO_2 还原所得的 C1 中间产物趋向于通过 C—C 耦合继续反应以生成高阶产物,可能是由于使用 RGO 作为 Pt 颗粒催化剂的负载所致:

1) 石墨烯具有较大的比表面积(理论比表面积 $2630 \text{ m}^2/\text{g}$ ^[21,22]),一方面有利于 Pt 颗粒催化剂的分散提高其催化性能,另一方面其能为 CO_2 及其反应中间产物提供大量的吸附位点,促进 C1 反应中间产物的进一步还原。

2) 石墨烯具有超高的电子传输迁移率(室温下可达 $15000 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ ^[23]),有利于电子与 H^+ 、 CO_2 及反应中间产物的快速结合反应。虽然 CO_2 在 Pt-RGO 催化剂上的还原取得了良好的效果,但仍存在还原产物选择性低,反应机理不明确的问题。另外阴极上伴随 CO_2 的还原有大量 H_2 生成,表明阴极竞争反应(析氢反应)严重。

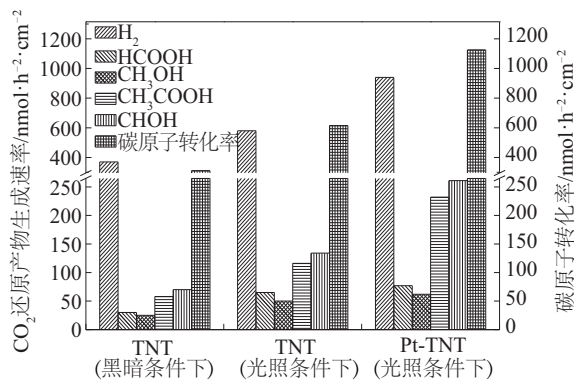


图 10 TiO_2 纳米管(TNT)及载铂 TiO_2 纳米管(Pt-TNT)电极在光照或黑暗条件下 CO_2 还原产物的生成速率及碳原子转化率

Fig. 10 Product generation rate and carbon atom conversion rate of CO_2 reduction with TiO_2 nanotube (TNT) or Pt modified TiO_2 nanotube (Pt-TNT) photoanode under illumination and dark conditions

3 结 论

本文将 Pt-TNT 光阳极与 Pt-RGO 电阴极相结

合进行光电催化还原 CO_2 , 显著提高了 CO_2 还原效率使碳原子转化率达到 $1120 \text{ nmol}/(\text{h} \cdot \text{cm}^2)$ 。TNT 光阳极通过载 Pt 改性能增大系统电流, 提高 CO_2 还原的碳原子转化率, 使用 Pt-RGO 作为阴极 CO_2 还原的催化剂有利于 CO_2 还原中间产物的进一步转化, 使得 CO_2 还原产物主要以液相产物存在。

[参考文献]

- [1] Lüthi D, Le Floch M, Bereiter B, et al. High-resolution carbon dioxide concentration record 650000-800000 years before present [J]. Nature, 2008, 453 (7193): 379—382.
- [2] Jiang Z, Xiao T, Kuznetsov V L, et al. Turning carbon dioxide into fuel [J]. Philosophical Transactions of the Royal Society A—Mathematical Physical and Engineering Sciences, 2010, 368(1923): 3343—3364.
- [3] Centi G, Perathoner S. Opportunities and prospects in the chemical recycling of carbon dioxide to fuels [J]. Catalysis Today, 2009, 148(3-4): 191—205.
- [4] 周天辰, 何 川, 张亚男, 等. CO_2 的光电催化还原 [J]. 化学进展, 2012, 24(10): 1897—1905.
- [4] Zhou Tianchen, He Chuan, Zhang Yanan, et al. Photoelectrocatalytic reduction of CO_2 [J]. Progress in Chemistry, 2012, 24(10): 1897—1905.
- [5] 吴 改, 程 军, 张 梦, 等. 太阳能光电催化还原 CO_2 的最新研究进展 [J]. 浙江大学学报: 工学版, 2013, 47(4): 680—686.
- [5] Wu Gai, Cheng Jun, Zhang Meng, et al. Research progress of CO_2 photoelectrocatalysis [J]. Journal of Zhejiang University: Engineering Science, 2013, 47 (4): 680—686.
- [6] Cheng Jun, Zhang Meng, Wu Gai, et al. Photoelectrocatalytic reduction of CO_2 into chemicals using Pt-modified reduced graphene oxide combined with Pt-modified TiO_2 nanotubes [J]. Environmental Science & Technology, 2014, 48(12): 7076—7084.
- [7] Cheng Jun, Zhang Meng, Liu Jianzhong, et al. A Cu foam cathode used as a Pt-RGO catalyst matrix to improve CO_2 reduction in a photoelectrocatalytic cell with a TiO_2 photoanode [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3(24): 12947—12957.
- [8] 吴聪萍, 周 勇, 邹志刚. 光催化还原 CO_2 的研究现状和发展前景 [J]. 催化学报, 2011, 32(10): 1565—1572.
- [8] Wu Congping, Zhou Yong, Zou Zhigang. Research

- progress in photocatalytic conversion of CO₂ to hydrocarbons [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2011, 32(10): 1565—1572.
- [9] 卫 静, 谭 欣, 杜菲菲, 等. 纳米RE/TiO₂的制备、表征及光催化还原CO₂研究[J]. *太阳能学报*, 2013, 34(1): 141—146.
- [9] Wei Jing, Tan Xin, Du Feifei, et al. Preparation, characterization and CO₂ photoreduction activities of RE/TiO₂ [J]. *Acta Energae Solaris Sinica*, 2013, 34(1): 141—146.
- [10] Kumar B, Llorente M, Froehlich J, et al. Photochemical and photoelectrochemical reduction of CO₂ [J]. *Annual Review of Physical Chemistry*, 2012, 63: 541—569.
- [11] Hummers W S Jr, Offeman R E. Preparation of graphitic oxide [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1958, 80(6): 1339.
- [12] Nie Renfeng, Wang Junhua, Wang Lina, et al. Platinum supported on reduced graphene oxide as a catalyst for hydrogenation of nitroarenes [J]. *Carbon*, 2012, 50(2): 586—596.
- [13] Yu Jiaguo, Wang Bo. Effect of calcination temperature on morphology and photoelectrochemical properties of anodized titanium dioxide nanotube arrays [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2010, 94 (3-4): 295—302.
- [14] Yurddaskal M, Dikici T, Yildirim S, et al. Fabrication and characterization of nanostructured anatase TiO₂ films prepared by electrochemical anodization and their photocatalytic properties [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, 651: 59—71.
- [15] Mor G K, Varghese O K, Paulose M, et al. A review on highly ordered, vertically oriented TiO₂ nanotube arrays: Fabrication, material properties, and solar energy applications [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2006, 90(14): 2011—2075.
- [16] Liu Guohua, Wang Kaiying, Hoivik N, et al. Progress on free-standing and flow-through TiO₂ nanotube membranes [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2012, 98: 24—38.
- [17] 孙振世, 陈英旭, 杨 晔. Pt/TiO₂膜光催化氧化降解高聚物的研究 [J]. *太阳能学报*, 2001, 22(1): 87—90.
- [17] Sun Zhenshi, Chen Yingxu, Yang Ye. Photocatalytic degradation of polyvinyl alcohol (PVA) using Pt/TiO₂ membrane [J]. *Acta Energae Solaris Sinica*, 2001, 22 (1): 87—90.
- [18] Luan V H, Tien H N, Hoa L T, et al. Synthesis of a highly conductive and large surface area graphene oxide hydrogel and its use in a supercapacitor [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(2): 208—211.
- [19] Sharma S, Ganguly A, Papakonstantinou P, et al. Rapid microwave synthesis of CO tolerant reduced graphene oxide-supported platinum electrocatalysts for oxidation of methanol [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114(45): 19459—19466.
- [20] Bak T, Nowotny J, Rekas M, et al. Photo-electrochemical hydrogen generation from water using solar energy: Materials-related aspects [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2002, 27 (10): 991—1022.
- [21] Chae H K, Siberio-Pérez D Y, Kim J, et al. A route to high surface area, porosity and inclusion of large molecules in crystals [J]. *Nature*, 2004, 427(6974): 523—527.
- [22] Stoller M D, Park S, Zhu Y, et al. Graphene-based ultracapacitors [J]. *Nano letters*, 2008, 8(10): 3498—3502.
- [23] Nair R R, Blake P, Grigorenko A N, et al. Fine structure constant defines visual transparency of graphene [J]. *Science*, 2008, 320(5881): 1308.

CO₂ REDUCTION IN A PEC CELL WITH A TiO₂ NANOTUBE PHOTOANODE AND A Pt MODIFIED REDUCED GRAPHENE OXIDE ELECTROCATHODE

Zhang Meng¹, Sun Sheng², Cheng Jun¹, Xuan Xiaoxu¹, Zhou Junhu¹, Cen Kefa¹

(1. *State Key Laboratory of Clean Energy Utilization, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China;*

2. *Huadian Electric Power Research Institute, Hangzhou 310030, China*)

Abstract: In this work, CO₂ reduction was combined with water decomposition in a PEC cell that composed of a Pt modified TiO₂ nanotube (Pt-TNT) photoanode and a Pt-modified reduced graphene oxide (Pt-RGO) electrocathode. CO₂ was transformed into chemicals like HCOOH and CH₃OH. The effects of electrolyte, anodization voltage, time and anneal temperature on TiO₂ nanotube (TNT) during its preparation were investigated. Galvanostatic deposition of Pt nanoparticles on TNT was applied to inhibit the recombination of photo-induced electron-holes and improve its photocatalytic activity. Pt-RGO was prepared through an EG reduction method, and XRD, TEM, and AFM were employed to characterize its microstructure. CO₂ reduction efficiency and the performance of the PEC system markedly improved after deposition of Pt on TNT, and the carbon atom conversion rate of CO₂ reduction on Pt-RGO cathode increased to 1120 nmol/(cm²·h).

Keywords: CO₂; photoelectrocatalysis; TiO₂ nanotube; Pt modified reduced graphene oxide