

Cu-石墨烯类 Fenton 催化剂的制备及催化活性

毕慧平¹ 刘立忠² 丁佳佳² 何光裕^{*2} 陈海群^{*2} 汪 信¹

(¹ 南京理工大学软化学与功能材料教育部重点实验室, 南京 210094)

(² 常州大学江苏省绿色催化材料与技术重点实验室, 常州 213164)

摘要: 通过一步水热法制备了 Cu-石墨烯(Cu-RGO)催化剂, 实现了 Cu 纳米颗粒的可控生长和氧化石墨烯(GO)还原的同步进行, 并将所制备的 Cu-RGO 用于亚甲基蓝(MB)的催化降解研究。在 H₂O₂ 存在条件下, 当 GO 与 Cu 的质量比为 3:17 时, 经过 4 h 催化反应, Cu-RGO 催化剂对亚甲基蓝的降解率可达到 99.5%, 经过 6 次循环使用对亚甲基蓝的降解率仍保持在 98.1%以上, Cu-RGO 催化剂展现了较高的催化活性及良好的稳定性。

关键词: 催化; 催化剂; Cu-RGO 催化剂; 类 Fenton 技术

中图分类号: O643.3; O643.36

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2014)10-2347-06

DOI: 10.11862/CJIC.2014.320

Preparation and Catalytic Property of Cu-Graphene Fenton-Like Catalyst

BI Hui-Ping¹ LIU Li-Zhong² DING Jia-Jia² HE Guang-Yu^{*2} CHEN Hai-Qun^{*2} WANG Xin¹

(¹Key Laboratory for Soft Chemistry and Functional Materials of Ministry Education,

Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

(²Jiangsu Key Laboratory of Advanced Catalytic Materials and Technology, Changzhou University, Changzhou, Jiangsu 213164, China)

Abstract: A facile approach to prepare Cu-reduced graphene oxide (Cu-RGO) catalyst was developed via a one-step hydrothermal process. The suggested method enables simultaneously the deposition of Cu nanoparticles on RGO surfaces and reduction of graphene oxide. The degradation of methylene blue aqueous solution catalyzed by Cu-RGO was investigated. The results indicated that, in the presence of H₂O₂, the Cu-RGO catalyst with graphene oxide/Cu mass ratio of 3:17 showed the highest degradation rate of 99.5% in 4 h. A degradation rate of 98.1% can be maintained after reusing for six times, showing high catalytic activity and excellent stability.

Key words: catalysis; catalyst; Cu-RGO catalyst; Fenton-like technique

Fenton 氧化法作为高级氧化技术的代表, 其所产生的羟基自由基($\cdot\text{OH}$)几乎可以消除全部有机污染物, 被认为是最有前景的废水处理技术之一^[1-2]。然而, Fenton 法存在材料利用率低、有效 pH 范围窄以及反应过程中易产生污泥沉淀等缺陷, 为了解决此类问题, 在 Fenton 法的基础上又派生出了一系列机理相似的类 Fenton 技术^[3], 如非均相类 Fenton 反应体系, 不仅保留了均相反应处理范围广和反应速度

快的优点, 同时也避免了因金属离子流失而造成的二次污染^[4-5]。然而多数类 Fenton 催化反应过程需要借助超声、电和光等外界条件^[6-10], 这不仅带来了能量的大量消耗, 也在一定程度上增加了操作难度, 不利于类 Fenton 技术的进一步推广。因此, 研究具有高稳定性、高降解效率的类 Fenton 催化剂具有良好的应用前景。

铜是一种重要的金属元素, 自身无毒, 成本低

收稿日期: 2014-04-29。收修改稿日期: 2014-06-28。

国家自然科学基金(No.51202020, 21206075, 51472035)、江苏省科技厅(No.BY2012099, BY2013024-04, BE2014089)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: hqchenyf@hotmail.com

廉,是应用较为广泛的金属材料之一。但是纳米铜在制备和使用过程中容易团聚,并且纳米铜很不稳定,容易被氧化失效。近年来,铜作为双氧水羟基化催化苯制备苯酚的重要催化组分得到了广泛的研究^[11-12],在相同条件下,Cu/H₂O₂体系比其他过渡金属(Ni、Mn、Co等)/H₂O₂体系更容易产生·OH^[13],受此启发,我们设计了新型 Cu-RGO 高效类 Fenton 催化剂,将纳米铜负载在石墨烯(RGO)表面,利用石墨烯大的比表面积、强的吸附能力以及良好的电子输运能力,不仅可以给 Cu⁰ 提供电子阻止其表面被氧化,让类 Fenton 反应可以持久进行,同时也使得 Cu 纳米粒子的团聚问题得到了解决。我们的前期研究表明,将复合金属纳米粒子,如 ZnFe₂O₄^[14]、CoFe₂O₄^[15]、MnFe₂O₄^[16]等,与石墨烯复合后,两者间能产生良好的协同效应,具有较好的光催化性能。然而,将铜与石墨烯复合并作为非均相类 Fenton 试剂在水处理方面的研究尚未见报道。

本工作以氧化石墨烯和水溶性三水合硝酸铜为原料,以乙醇为分散剂,通过一步水热法制得对 H₂O₂ 有高活化能力的 Cu-RGO 催化剂,对催化剂的微结构进行了表征。并以亚甲基蓝为模拟污染物,对 Cu-RGO 催化剂的催化降解活性进行了研究。

1 实验部分

1.1 实验药品

氧化石墨(自制),亚甲基蓝(MB,国药集团化学试剂有限公司),双氧水(H₂O₂,分析纯,无锡新苑化工有限公司),三水合硝酸铜(Cu(NO₃)₂·3H₂O,分析纯,上海新宝精细化工厂),氢氧化钠(NaOH,分析纯,江苏永丰化学试剂厂),无水乙醇(分析纯,上海振兴化工一厂)。

1.2 Cu-RGO 催化剂的制备

以水热法制备 Cu-RGO 催化剂,其中氧化石墨烯(GO)与 Cu 的质量比为 3:17,具体制备过程如下:称取 1 000 mg 的 Cu(NO₃)₂·3H₂O 溶于 20 mL 的去离子水中,在快速搅拌下用 10% 的 NaOH 溶液调节 pH=10,抽滤,滤饼以去离子水和无水乙醇洗涤,然后将滤饼转移到 50 mL 的烧杯中,用 20 mL 的无水乙醇作为分散剂,超声 30 min 使其均匀分散。另外取 10 mg 以改进 Hummers 方法^[17-18]制得的氧化石墨,加入到 50 mL 无水乙醇中,超声剥离 30 min 后形成氧化石墨烯的乙醇溶液。将上述两种体系混合,超声 10 min 后以 10% 的 NaOH 溶液调节 pH=10,搅

拌 30 min 后将其转入到 100 mL 的聚四氟乙烯的水热反应釜中,200 °C 下反应 10 h。反应完毕抽滤,滤饼用去离子水和乙醇洗涤,60 °C 真空干燥 8 h 后,研磨样品备用。

1.3 Cu-RGO 催化剂的表征

样品的物相表征采用 D/max 2000 PC X-射线粉末衍射仪(XRD,日本理学 Rigaku 公司,Cu K α 射线, $\lambda=0.154\ 18\ \text{nm}$,工作电压为 40 kV,工作电流 300 mA,扫描范围 2θ 为 5°~80°,扫描速度 0.02°·s⁻¹);采用 Nicolet370 型傅立叶变换红外光谱仪(FTIR,美国热电公司,用 KBr 粉末压片测定,扫描范围为 450~4 000 cm⁻¹)分析样品官能团情况;采用 JEOL JEM-2100 型透射电子显微镜(TEM,日本电子公司,加速电压 200 kV)观测样品颗粒尺寸和形貌;以 UV2700 型紫外-可见分光光度计(UV-Vis DDR,日本岛津公司)对样品的光吸收性能进行测试。

1.4 Cu-RGO 催化剂的催化性能测试

取 40 mL(20 mg·L⁻¹)亚甲基蓝(MB)溶液于 50 mL 的试管中,在一定的温度(T)下,加入一定质量(M)的 Cu-RGO 催化剂,连续搅拌并开始计时,先吸附 60 min,使其达到吸附平衡后,再加入一定体积(V)的(30wt%)双氧水,每隔一定时间取样,通过 UV-Vis 分光光度计检测其 UV-Vis 吸收光谱,根据样品最大波长 664 nm 处的吸光度来确定降解过程中 MB 浓度的变化。反应完毕后,高速离心分离反应液中 Cu-RGO 催化剂,用乙醇洗涤 3 次,直接用于下一次降解反应。

2 结果与讨论

2.1 Cu-RGO 催化剂的结构与性能表征

图 1 为 Cu-RGO 催化剂的 TEM 图和 HRTEM 图。从图 1a 中可以清晰的看出,RGO 为表面光滑的薄纱状材料,纳米粒子以近球状颗粒均匀负载于其表面,平均粒径约为 34 nm;从 HRTEM 图像可观察到纳米粒子清晰完整的晶格条纹(如图 1b),这表明形成的纳米粒子结晶良好,测得晶面间距为 0.21 nm,与 Cu 的(111)晶面相符^[19],证明生成了 Cu-RGO 催化剂。

图 2 为 GO、RGO 和 Cu-RGO 的 XRD 图。从图中可以看出,在 Cu-RGO 催化剂中 GO(001)的特征峰消失了,这可能是因为 GO 在水热反应过程中被乙醇还原成了 RGO^[14]。而且 Cu 纳米粒子的存在有效抑制了 RGO 片层的有序堆叠,使得在 Cu-RGO 的

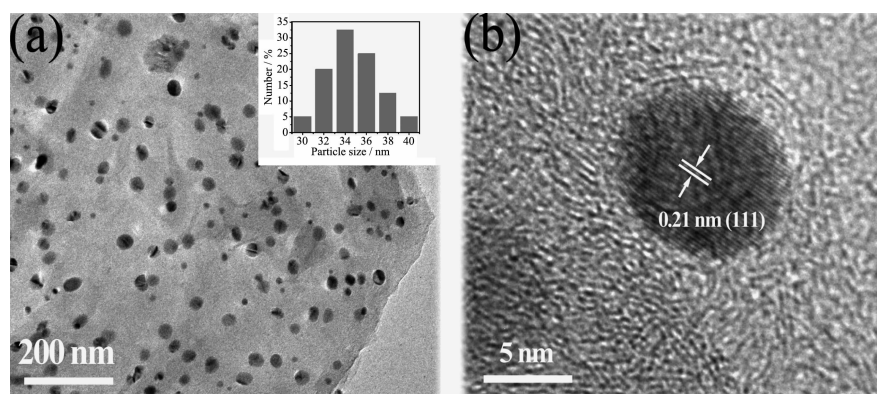


图 1 (a) Cu-RGO 催化剂的 TEM 图, 右上角的内插图为 Cu 粒子的粒径分布图; (b) Cu-RGO 催化剂的 HRTEM 图

Fig.1 (a) TEM image of Cu-RGO catalyst; the inset is the particle size distribution of Cu nanoparticles;

(b) HRTEM image of Cu-RGO catalyst

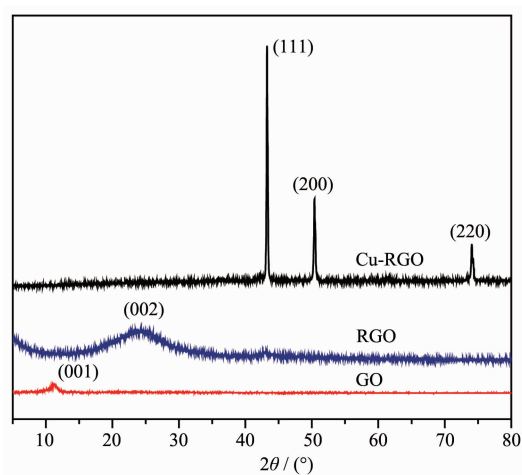


图 2 Cu-RGO 催化剂、GO 和 RGO 的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns for Cu-RGO catalyst, GO and RGO

XRD 图中没有发现 RGO(002) 的衍射峰^[20]。此外, 2θ 分别在 42.30° (111)、 50.43° (200)、 74.13° (220) 处出现的衍射峰与标准卡片 (PDF No.04-0836) 完全一致^[21-22], 说明生成了近球形的立方晶系的纳米 Cu, 并且各个衍射峰强度较高, 表明得到的 Cu 晶体结构较为完整。根据其晶面衍射半峰宽, 通过 Scherrer 公式可以计算出催化剂中纳米铜的平均粒径为 34 nm, 与图 1 结果一致。

图 3 为 GO 和 Cu-RGO 催化剂的 FTIR 光谱。从图中可以看出, GO 官能团中的 C=O 键伸缩振动及 O-H 弯曲振动峰分别在 1716 cm^{-1} 处和 1622 cm^{-1} 处, 而 3406 cm^{-1} 附近对应的是 O-H 伸缩振动; 2919 cm^{-1} 和 2850 cm^{-1} 处的峰分别为 CH_2 的反对称和对称伸缩振动; 1380 cm^{-1} 和 1090 cm^{-1} 处的峰对应 C-OH 官能团中的 C-O 弯曲振动及环氧基中的 C-O 伸缩振动。水热反应后, Cu-RGO 催化剂中未氧

化的 C=C 键的伸缩振动在 1558 cm^{-1} 处^[22], 而其它的含氧官能团 (C=O、O-H、C-OH 和 C-O-C) 的特征峰几乎全部消失, 说明氧化石墨烯片层上大部分含氧官能团在反应过程中被还原。此外也没有发现 Cu-O 键的特征峰^[23-24] (CuO 的 Cu-O 键伸缩振动位于 525 cm^{-1} 处; Cu_2O 的 Cu-O 键伸缩振动位于 609 cm^{-1}), 表明催化剂中没有 Cu_2O 或 CuO 等杂质的存在, 由此可见, 通过水热反应确实形成了 Cu-RGO 纳米复合材料。

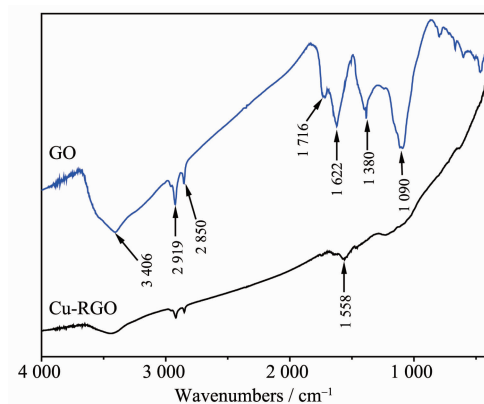


图 3 Cu-RGO 和 GO 的 FTIR 光谱图

Fig.3 FTIR spectra of Cu-RGO catalyst and GO

2.2 Cu-RGO 催化剂的催化活性实验

图 4 研究了 MB 的降解效果随反应温度变化的规律。在吸附过程中, c/c_0 随温度的降低而减小, 表明吸附过程是放热反应, 低温能促进 RGO 对 MB 的吸附, 同时 Cu-RGO 催化剂对 MB 具有很好的吸附能力, 催化剂中作为载体的石墨烯片层与 MB 分子通过静电引力和 π - π 堆叠作用^[25], 为染料分子提供了更多的吸附活性位点。

从图 4 可以看出, 加入双氧水后, 随着反应时间

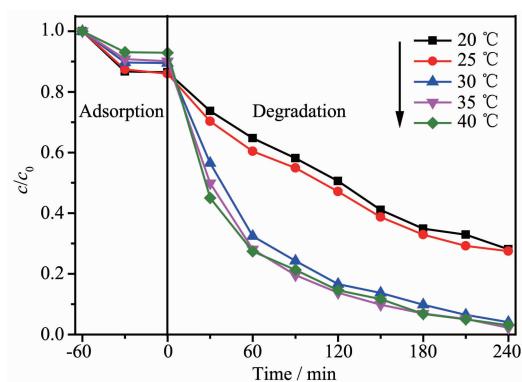


图 4 温度对 MB 降解效果的影响

Fig.4 Effect of temperature on catalytic degradation of MB ($M_{\text{Cu-RGO}}=6.5 \text{ mg}$, $V_{\text{H}_2\text{O}_2}=0.5 \text{ mL}$)

的变化, Cu-RGO 催化剂对 MB 的催化降解效果影响非常明显, c/c_0 随反应时间的延长逐渐降低, MB 溶液的浓度逐渐变小, 说明在 Cu-RGO 催化剂作用下, H_2O_2 充分解离为 $\cdot\text{OH}$ 基团, 进而直接氧化 MB 并使其显色基团脱色^[26-27]。此外, 反应温度在 25~30 °C 时的 c/c_0 降低幅度要远大于 20~25 °C 的, 这是因为温度的升高促进了双氧水在 Cu-RGO 催化剂上解离为 $\cdot\text{OH}$ 自由基的速率, 并且温度越高提升得越快, 从而增加了 $\cdot\text{OH}$ 自由基与吸附在 RGO 表面的 MB 的接触机会, 进而促进了对 MB 的降解。但是, 温度过高则又会使双氧水分解为水和氧气, 从而降低 $\cdot\text{OH}$ 基团的浓度, 导致对 MB 的降解效果不明显。因此, 反应温度为 35 °C 时, MB 降解效果最好。

类 Fenton 技术降解污染物的关键步骤是产生强氧化剂羟基自由基($\cdot\text{OH}$)^[28], 而双氧水的加入量会直接影响到 $\cdot\text{OH}$ 的产生速率和产生量, 进而影响到氧化降解 MB 的效率, 从图 5 可以看出, 当 Cu-RGO

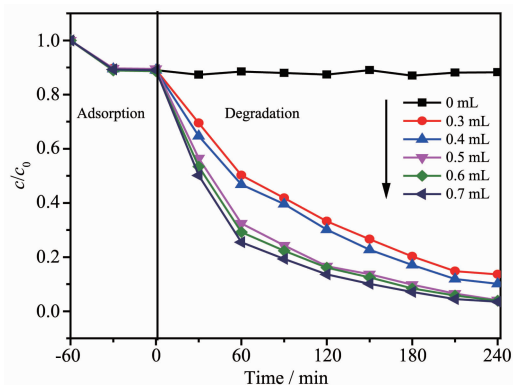


图 5 双氧水用量对 MB 降解效果的影响

Fig.5 Effect of the dosage of hydrogen peroxide on catalytic degradation of MB ($M_{\text{Cu-RGO}}=6.5 \text{ mg}$, $T=35 \text{ }^\circ\text{C}$)

催化剂达到吸附-脱附平衡后, 不加 H_2O_2 时, 催化剂对 MB 并没有催化降解效果, 而在加入 H_2O_2 后, MB 的降解效率随着 H_2O_2 量的增加而得到逐步提高。当双氧水用量为 0.5 mL 时, MB 的降解速度最快, 且降解速率也要比 H_2O_2 用量为 0.3、0.4 mL 时的快的多, 这是因为 H_2O_2 电离成的 $\cdot\text{OH}$ 自由基的浓度得到了较大的增加, 进而增强了其与吸附在 RGO 表面的 MB 接触机会, 促进了对 MB 的降解^[29-30]。然而, 当双氧水用量再进一步增加时, 催化剂对 MB 的降解效果则又几乎不变, 这是因为过量的双氧水与体系中的 $\cdot\text{OH}$ 自由基发生了反应(见式(1)、(2)), 抑制了过多的 $\cdot\text{OH}$ 自由基与 MB 反应, 使得催化降解反应达到了平衡状态^[31]。



Cu-RGO 催化剂的用量对 MB 降解效果的影响如图 6 所示。在吸附平衡过程中, 催化剂用量越多, 催化剂中的石墨烯对 MB 分子吸附量越大。而在降解过程中, 随着催化剂用量的增加, 降解效果也得到了显著的提高。但当催化剂的投加量大于 6.5 mg 时, c/c_0 却没有明显的变化, 这是因为双氧水的用量相同, Cu-RGO 催化剂的继续增加并不能促进双氧水解离为 $\cdot\text{OH}$ 基团, 从而导致降解效果没有明显的差异。

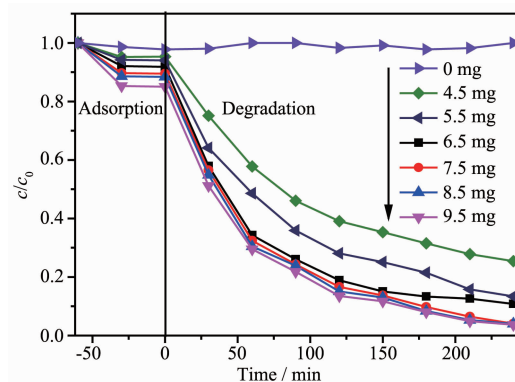


图 6 催化剂用量对 MB 降解效果的影响

Fig.6 Effect of the Cu-RGO catalyst amount on catalytic degradation of MB ($T=35 \text{ }^\circ\text{C}$, $V_{\text{H}_2\text{O}_2}=0.5 \text{ mL}$)

催化剂的使用寿命是催化剂能否被推广使用的一个重要因素。图 7 反映了催化剂的循环使用性能, 从图中可以看出, 在经过 6 次循环使用后, Cu-RGO 催化剂活性没有明显变化, 对 MB 的降解率仍超过 98%, 表明 Cu-RGO 催化剂具有较好的稳定性, RGO 的存在, 可以有效减少铜纳米粒子的团聚并大大提

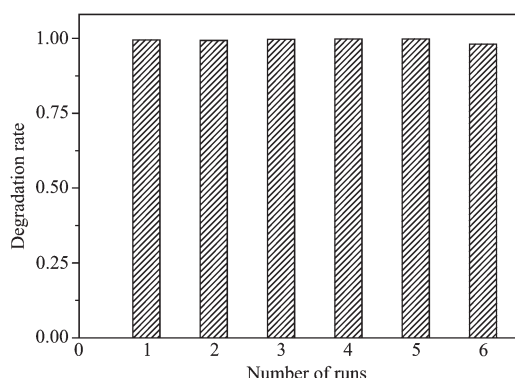


图 7 Cu-RGO 催化剂循环使用的催化性能

Fig.7 Recycling of the Cu-RGO catalyst ($M_{\text{Cu-RGO}}=6.5 \text{ mg}$, $T=35 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $V_{\text{H}_2\text{O}_2}=0.5 \text{ mL}$)

升它的抗氧化能力。

2.3 Cu-RGO 体系催化降解染料反应机理

Cu-RGO 催化剂的作用机制主要是通过催化 H_2O_2 分解产生 $\cdot\text{OH}$ 来降解有机物^[1,32-35]。结合图 8 可知, 首先 H_2O_2 吸附在 Cu-RGO 颗粒表面形成 $\text{Cu}\cdots\text{H}_2\text{O}_2$ 复合物前驱体, 随后在 $\text{Cu}\cdots\text{H}_2\text{O}_2$ 中发生电子转移生成 Cu^+ 、 Cu^{2+} 和 $\cdot\text{OH}$, 同时, 电子再从石墨烯上转移至 Cu^+ 、 Cu^{2+} , 产生/再生反应的活性位点 Cu^0 。所产生的 $\text{RGO}(\text{h}^+)$ 具有氧化性, 很容易将 OH^- 还原为 $\cdot\text{OH}$, 这就进一步增加了 $\cdot\text{OH}$ 的量。而反应中产生的 $\cdot\text{OH}$ 一旦和染料分子接触, 就可以使染料分子降解。同时, $\cdot\text{OH}$ 又可以与位于吸附表面的 H_2O_2 、 Cu^+ 、 Cu^{2+} 、 Cu^0 反应或相互反应使链反应终止或延长。

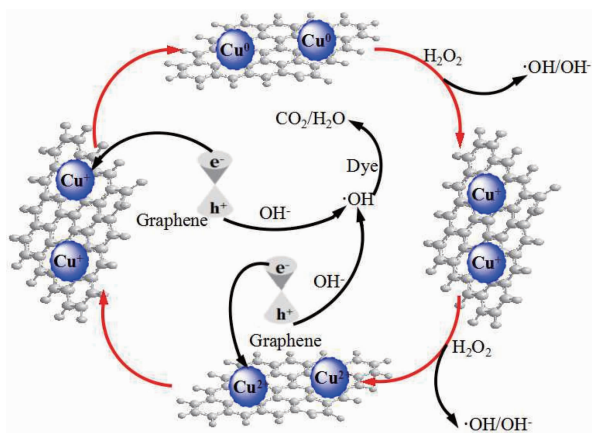


图 8 Cu-RGO 的类 Fenton 反应机理图

Fig.8 Fenton-like reaction mechanism of Cu-RGO

3 结论

以氧化石墨烯和水溶性三水合硝酸铜为原料, 通过一步水热法制得 Cu-RGO 催化剂, 并用 XRD、FTIR、TEM 等对催化剂进行了表征。研究表明

了在 RGO 表面均匀分布着半径约为 34 nm 的近球形立方晶型的纳米铜颗粒; 以亚甲基蓝为模拟污染物考察了复合催化剂的催化降解活性, 当反应温度为 35 $^{\circ}\text{C}$, 双氧水的用量为 0.5 mL 时, 催化剂对亚甲基蓝溶液的降解速率最高, 经过 4 h 催化反应后, MB 的降解率达到 99.5%, 且在经过 6 次循环使用后, 降解率没有明显的降低, 说明此催化剂具有较高的催化活性和稳定性。

参考文献:

- [1] Xu J H, Wang W Z, Gao E P, et al. *Catal. Commun.*, **2011**, **12**(9):834-838
- [2] Huang C P, Dong C D, Tang Z H. *Waste Manage.*, **1993**, **13** (5/6/7):361-377
- [3] Pham A L T, Lee C H, Doyle F M, et al. *Environ. Sci. Technol.*, **2009**, **43**(23):8930-8935
- [4] Banić N, Abramović B, Krstić J, et al. *Appl. Catal. B*, **2011**, **107**(3-4):363-371
- [5] Zhang L L, Nie Y L, Hu C, et al. *Appl. Catal. B*, **2012**, **125**: 418-424
- [6] Parra S, Guasaquillo I, Enea O, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2003**, **109**(29):7026-7035
- [7] Ramirez J H, Maldonado-Hódar F J, Pérez-Cadenas A F, et al. *Appl. Catal. B*, **2007**, **75**(3/4):312-323
- [8] Wang S. *Dyes Pigm.*, **2008**, **76**(3):714-720
- [9] Bach A, Shemer H, Semiat R. *Desalination*, **2010**, **264**(3):188-192
- [10] Lin S H, Chang C C. *Water Res.*, **2000**, **34**(17):4243-4249
- [11] Dubey A, Kannan S. *Catal. Commun.*, **2005**, **6**(6):394-398
- [12] Parida K M, Rath D. *Appl. Catal. A*, **2007**, **321**(2):101-108
- [13] Strlič M, Kolar J, Šelih V S, et al. *Acta Chim. Slov.*, **2003**, **50**(4):619-632
- [14] Fu Y S, Wang X. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2011**, **50**(12):7210-7218
- [15] Fu Y S, Chen H Q, Sun X Q, et al. *Appl. Catal. B*, **2012**, **111-112**:280-287
- [16] Fu Y S, Xiong P, Chen H Q, et al. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2012**, **51**(2):725-731
- [17] Kovtyukhova N I, Ollivier P J, Martin B R, et al. *Chem. Mater.*, **1999**, **11**(3):771-778
- [18] Chen H Q, Müller M B, Gilmore K J, et al. *Adv. Mater.*, **2008**, **20**(18):3557-3561
- [19] Kalidindi S B, Sanyal U, Jagirdar B R. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2008**, **10**(38):5870-5874
- [20] Xu C, Wang X, Zhu J W. *J. Phys. Chem. C*, **2008**, **112**(50): 19841-19845

- [21]Liu Y, Chu Y, Zhuo Y J, et al. *Adv. Funct. Mater.*, **2007**,**17**(6):933-938
- [22]Jeong H K, Lee Y P, Lahaye R J W E, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**,**130**(4):1362-1366
- [23]Zhao Y C, Song X Y, Song Q S, et al. *CrystEngComm*, **2012**,**14**(20):6710-6719
- [24]Gao Z Y, Liu J L, Xu F, et al. *Solid State Sci.*, **2012**,**14**(2):276-280
- [25]Allen M J, Tung V C, Kaner R B. *Chem. Soc. Rev.*, **2009**,**110**(1):132-145
- [26]Rao C N R, Sood A K, Subrahmanyam K S, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**,**48**(42):7752-7777
- [27]Wang F, Zhang K. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2011**,**345**(1-2):101-107
- [28]Bach A, Shemer H, Semiat R. *Desalination*, **2010**,**264**(3):188-192
- [29]Hu X J, Lei L C, Chen G H, et al. *Water Res.*, **2001**,**35**(8):2078-2080
- [30]Kurinobu S, Surusaki K, Natui Y, et al. *J. Magn. Magn. Mater.*, **2007**,**310**:1025-1027
- [31]Bautista P, Mohedano A F, Gilarranz M A, et al. *J. Hazard. Mater.*, **2007**,**143**(1/2):128-134
- [32]Ullah K, Ye S, Zhu L, et al. *Mater. Sci. Eng. B*, **2014**,**180**:20-26
- [33]Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. *Nature*, **2005**,**438**(7065):197-200
- [34]Seok Y O, Dong S S. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **2013**,**88**(1):145-152
- [35]Moura F C C, Araujo M H, Costaa R C C, et al. *Chemosphere*, **2005**,**60**(8):1118-1123