

## 铜/石墨烯复合材料的制备及催化性能

李娟<sup>1</sup> 赵安婷<sup>\*1</sup> 邵姣婧<sup>\*2</sup> 卢丽平<sup>1</sup>

(<sup>1</sup> 贵州大学化学与化工学院, 贵阳 550025)

(<sup>2</sup> 贵州大学材料与冶金学院, 贵阳 550025)

**摘要:** 采用水热法制备铜/石墨烯(Cu/RGO)复合材料,通过 XRD、FTIR、SEM 和 TEM 对材料的结构和形貌进行表征,并考察了复合材料在 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 辅助作用下对次甲基蓝(MB)的催化作用。结果表明,该复合材料中石墨烯所负载的铜颗粒尺寸较小且分布均一,对 MB 的催化效果良好,0.18 g·L<sup>-1</sup> 复合催化剂在 300 min 内对 MB 的脱色效果可达 90.7%,经过 5 次循环仍有 88.0%以上。

**关键词:** 铜/石墨烯; 复合材料; 催化; 次甲基蓝

中图分类号: O614.121

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2017)07-1231-05

DOI: 10.11862/CJIC.2017.167

## Preparation and Catalytic Properties of Copper/Graphene Composites

LI Juan<sup>1</sup> ZHAO An-Ting<sup>\*1</sup> SHAO Jiao-Jing<sup>\*2</sup> LU Li-Ping<sup>1</sup>

(<sup>1</sup>College of Chemistry and Chemical Engineering, Guizhou University, Guiyang 550025, China)

(<sup>2</sup>College of Materials and Metallurgy, Guizhou University, Guiyang 550025, China)

**Abstract:** Copper/graphene composite materials were fabricated by hydrothermal method, and its structure and morphology were characterized by XRD, FTIR, SEM and TEM, the catalytic performance of this composite toward methylene blue was investigated at hydrogen peroxide solution. The results shown that the copper particles size were small and uniform distribution loading graphene sheets in the composite material, which exhibits good catalytic activity for the decolorization of methylene blue, the 0.18 g·L<sup>-1</sup> composite catalyst with in 300 min on the decolorization rate of methylene blue can reach 90.7%, after 5 cycles on the catalytic efficiency of methylene blue test is still more than 88.0%.

**Keywords:** copper/graphene; composites; catalytic; methylene blue

水污染是严峻的环境污染问题,其治理极具挑战性,也是研究人员研究的热点和重点之一<sup>[1-3]</sup>。金属<sup>[4-8]</sup>和半导体材料<sup>[9-12]</sup>在催化方面有着良好的应用前景,其中,铜不仅具有金属的一般特性,而且价格远低于金、银、钯等贵金属,具有价格优势。同时,掺杂铜离子进行材料改性,可以降低材料自由电子-空穴对的复合,达到提高材料性能和降低成本的目的<sup>[13-15]</sup>,所以,铜是(部分)替代贵金属催化剂的理想材料,其制备方法有液相还原法<sup>[16]</sup>,溶胶-凝胶法<sup>[17]</sup>,水热法<sup>[18]</sup>和电化学还原法<sup>[19]</sup>等。石墨烯<sup>[20-23]</sup>是一种单

原子层二维纳米碳材料,具有大比表面积(理论计算值 2 630 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>),多活性位点和高电子迁移率(2×10<sup>5</sup> cm<sup>2</sup>·V<sup>-1</sup>·s<sup>-1</sup>),能有效转移电子并促进电子与空穴的分离。

在材料研究中,石墨烯可作为金属、金属氧化物、半导体催化剂等物质的载体参与催化过程<sup>[24-29]</sup>,提高催化剂的催化性能。而铜与石墨烯形成复合催化剂的相关报道相对较少,因此,文章结合铜和石墨烯的优势,以一水合醋酸铜和氧化石墨烯(GO)为原料,采用水热法将铜颗粒负载在石墨烯片层上得

收稿日期:2017-02-16。收修改稿日期:2017-04-09。

国家自然科学基金(No.21564002, No.21272045)和国家级大学生创新训练计划(贵大(国)创字 2016(005))资助项目。

\*通信联系人。E-mail: atzhao@sina.com; xjshao@gzu.edu.cn

到复合材料(Cu/RGO),以染料次甲基蓝(MB)为模拟污染物,考察复合材料在  $H_2O_2$  辅助作用下的催化性能。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂

一水合醋酸铜,抗坏血酸,MB 购自天津市科密欧化学试剂有限公司;氢氧化钠购自国药集团化学试剂有限公司; $H_2O_2$  购自重庆茂业化学试剂有限公司;无水乙醇购自天津市富宇精细化工有限公司,试剂均为分析纯;氧化石墨烯为实验室自制。

### 1.2 仪器

样品物相表征采用 Rigaku D/MAX 2200 X-ray 粉末衍射仪(日本理学公司,Cu  $K\alpha$  射线, $\lambda = 0.15418$  nm,工作电压和电流为 40 kV 和 300 mA,扫描范围  $2\theta$  为  $10^\circ \sim 80^\circ$ ,扫描速度  $10^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ );官能团分析采用 VERTEX 70 型傅立叶变换红外光谱仪(德国布鲁克公司,KBr 压片,扫描范围为  $400 \sim 4000$   $\text{cm}^{-1}$ );形貌表征用荷兰飞利浦 XL-30 扫描电子显微镜和 FEI 公司 TECNAIG20 透射电镜;光学性能通过紫外-可见分光光度计(UV-Vis,UV2000,尤尼柯仪器有限公司)进行测试。

### 1.3 材料制备

称取两份 1.9965 g 的一水合醋酸铜,分别置于 2 个烧杯 I 中,加入 50 mL 去离子水超声分散溶解,再分别将 0.00 和 30.00 mL 浓度为  $0.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  的氧化石墨烯水溶液缓慢滴入烧杯 I;另称取 2 份 3.5226 g 抗坏血酸置于 2 个烧杯 II 中,加入 20 mL 去离子水超声分散溶解后,用 NaOH( $5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )调节溶液 pH 值至中性;再将烧杯 II 中的溶液缓慢滴入烧杯 I 的溶液中,之后将其转移至 200 mL 聚四氟乙烯内衬的高压反应釜,在  $150^\circ\text{C}$  条件下反应 12 h,冷却后进行离心分离,固体分别用去离子水和无水乙醇洗涤数次后,放入  $55^\circ\text{C}$  真空干燥箱中干燥 12 h 即可获得产物铜和铜/石墨烯复合材料。

### 1.4 催化实验

称取不同质量的催化剂加入到装有 100 mL,  $1.4 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  MB 水溶液的三颈烧瓶中,三颈烧瓶置于磁力搅拌器上加热至  $40^\circ\text{C}$  后,加入 1 mL  $H_2O_2$ (质量分数为 1.2%),观察 300 min 内溶液吸光度随时间的变化,每次取样间隔为 20 min,用紫外分光光度计在 664 nm 处测定不同取样时刻染料上清液的吸光度,并用下列公式计算染料的脱色率(D):

$$D = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100\%$$

式中  $A_0$  和  $A_t$  分别为染料初始吸光度和反应  $t$  时刻时的吸光度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 样品结构分析

样品的 XRD 显示  $2\theta$  为  $43.3^\circ$ 、 $50.4^\circ$  和  $74.1^\circ$  时出现 3 组衍射峰(图 1),这些衍射峰与铜(No.04-0836)的一致,说明合成的铜为立方晶系的单质铜,衍射峰分别归属于铜的(111)、(200)和(220)晶面衍射,衍射峰尖锐且无其他杂质峰,说明所得铜纯度高,结晶性能良好。

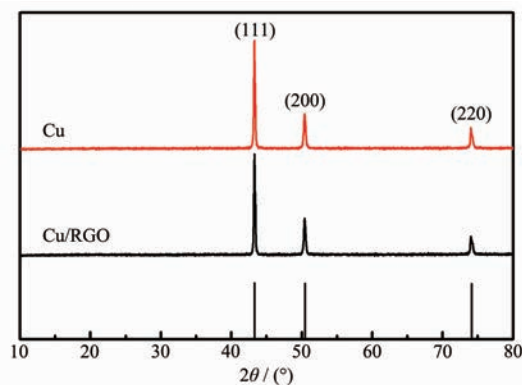


图 1 铜和铜/石墨烯复合材料的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of copper and copper/graphene composites

### 2.2 样品傅里叶红外光谱分析

氧化石墨烯和铜/石墨烯复合材料的 FTIR 图(图 2)显示,GO 在  $3425 \text{ cm}^{-1}$  出现了 -OH 伸缩振动特征吸收峰, $3135 \text{ cm}^{-1}$  的 =C-H 伸缩吸收峰, $1725 \text{ cm}^{-1}$  的 C=O 的伸缩振动峰, $1622 \text{ cm}^{-1}$  处是 O-H 弯

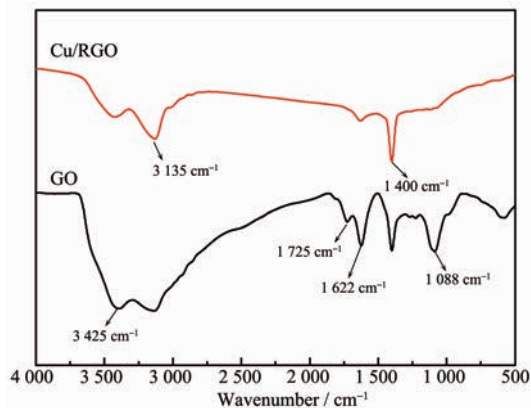


图 2 氧化石墨烯和铜/石墨烯复合材料的 FTIR 光谱图

Fig.2 FT-IR spectra of GO and copper/graphene composites

曲振动峰,  $1\ 400$  和  $1\ 088\ \text{cm}^{-1}$  的 C-OH 官能团中 C-O 弯曲振动及环氧基中 C-O 伸缩振动。而经过水热反应后, 铜/石墨烯复合材料中大部分含氧官能团几乎全部消失, 说明氧化石墨烯被有效地还原为石墨烯, 这与 XRD 分析结果一致。

### 2.3 样品微观形貌分析

从样品 SEM 图 3(a)中可以看到, 氧化石墨烯为

片层结构且片层之间存在空隙。合成的纯铜颗粒为类球形(图 3(b))。铜与石墨烯复合后(图 3(c)), 铜颗粒形貌没有发生较大改变, 但是颗粒更均匀, 铜颗粒表面包裹着石墨烯片层, 铜/石墨烯复合材料的 TEM(图 3(d))也可以看到, 铜颗粒分散在石墨烯片层中, 粒径较为均一, 分散良好。

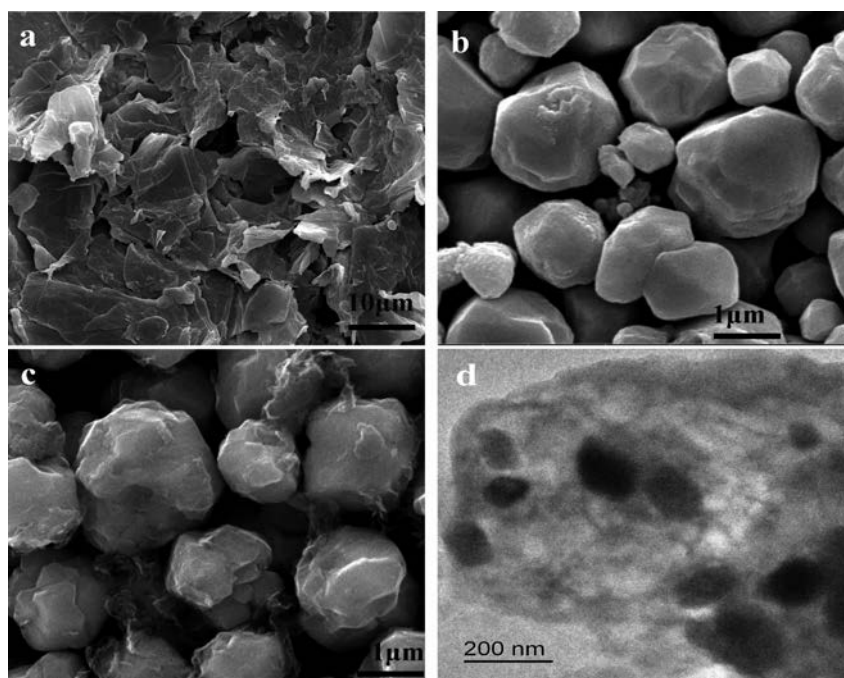


图 3 氧化石墨烯 (a), 铜 (b), 铜/石墨烯复合材料 (c) 的 SEM 和复合材料的 TEM 图 (d)

Fig.3 SEM images of GO (a), Cu (b), copper/graphene composites (c) and TEM image of copper/graphene composites (d)

### 2.4 样品催化性能分析

复合催化剂用量( $0.08\sim 0.22\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )对 MB 催化效果的影响如图 4 所示, 在  $\text{H}_2\text{O}_2$  的辅助作用下, 催化剂铜/石墨烯复合材料用量从 0 增加至  $0.18\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  时, 脱色率从 16.7% 上升到了最高值 90.7%, 再继续增加用量, 脱色率略有下降, 分别为 88.2% 和 86.6%。可能是催化剂用量为  $0.18\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  时, 产生具有有效催化活性的分子已接近最大值, 继续增加催化剂的用量不能促进更多活性物质产生, 过多的 RGO 也使得入射光被散射, 从而导致催化效率降低。

催化剂用量都为  $0.18\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  条件下, 考察  $\text{H}_2\text{O}_2$  对催化剂性能的影响(图 5)。没有添加  $\text{H}_2\text{O}_2$  时, 反应 300 min, 铜对 MB 的脱色效果仅 12.0%, 而复合材料为 67.9%, 高出纯铜 52.9%, 这可能与石墨烯大比表面积提供了更多的活性位点和高电子迁移率有关。而催化剂用量相同( $0.18\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ), 添加 1 mL, 1.2%

$\text{H}_2\text{O}_2$  后(图 6), 铜和铜/石墨烯复合材料催化剂的催化性能都得到大幅提高, 反应 300 min, 铜和铜/石墨

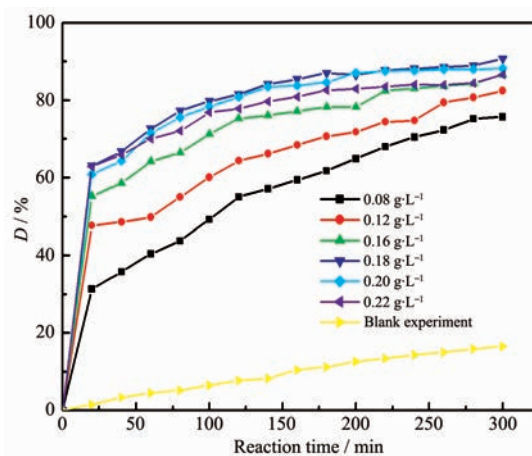


图 4 铜/石墨烯复合材料用量对 MB 催化效果的影响

Fig.4 Effect of the amount of copper/graphene composites on catalytic of MB (1 mL 1.2%  $\text{H}_2\text{O}_2$ )

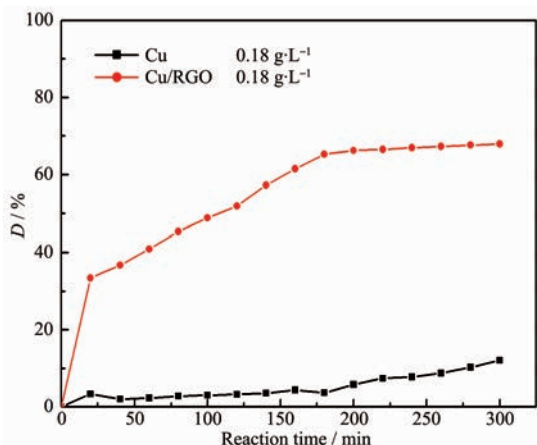


图 5 铜和铜/石墨烯复合材料催化氧化 MB 的结果  
Fig.5 Result of catalytic oxidation of copper and copper/graphene composites on MB

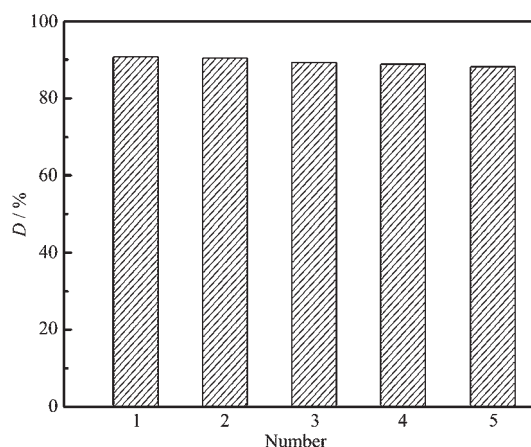


图 7 铜/石墨烯复合材料催化氧化 MB 的循环图  
Fig.7 Cyclic catalytic oxidation of copper/graphene composites on MB

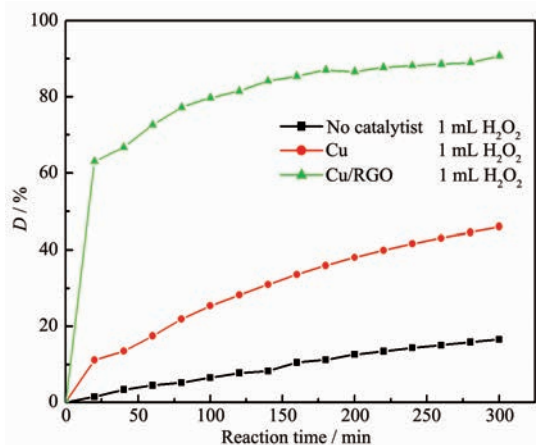


图 6 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 对材料催化氧化 MB 的影响  
Fig.6 Effect of hydrogen peroxide on catalytic oxidation of MB

烯复合材料对 MB 的脱色率达到了 46.0% 和 90.7%, 分别提高 34.0% 和 22.8%。而 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 空白本底只有 16.7%, 说明 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 和催化剂产生了协同增效作用, 促进了强亲电加成性和强氧化性羟基自由基 ( $\cdot\text{OH}$ ) 的产生<sup>[30-32]</sup>, 加速了 MB 的脱色, 使铜和铜/石墨烯复合材料的催化性能得到提高。

在 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 辅助作用下, 以 0.18 g·L<sup>-1</sup> 铜/石墨烯考察了复合催化剂的稳定性(图 7), 实验经过循环催化 5 次, 发现复合催化剂仍然对 MB 具有大于 88.0% 的催化效率, 说明该复合催化剂具有良好的稳定性。

## 2.5 样品催化机理分析

分别以 1 mL, 0.1 mol·L<sup>-1</sup> 的 EDTA-Na<sub>2</sub>, 叔丁醇 (TBA), 对苯醌(BQ)作为空穴(h<sup>+</sup>),  $\cdot\text{OH}$  和超氧自由基 ( $\cdot\text{O}_2^-$ ) 的抑制剂<sup>[33-35]</sup>, 添加到 0.18 g·L<sup>-1</sup> 的铜/石墨烯

催化体系中, 考察不同抑制剂对该复合催化剂催化氧化 MB 性能的影响。结果表明 3 种抑制剂均对复合催化剂催化氧化 MB 产生了抑制作用 (图 8), TBA, BQ 和 EDTA-Na<sub>2</sub> 导致 MB 的脱色效率分别降低了 21.5%, 28.2% 和 12.9%, 作用效果比较明显, 说明该催化氧化过程中,  $\cdot\text{O}_2^-$ , h<sup>+</sup> 和  $\cdot\text{OH}$  等活性物质都对催化作出了贡献, 催化过程为自由基原理。作用机理如图 9 所示, 铜在催化过程中得到能量产生自由电子(e<sup>-</sup>)和空穴(h<sup>+</sup>), 载体 RGO 充当电子转移的通道, 接受从铜上迁移过来的自由电子, 促进自由电子和空穴的分离, 从而提高了复合催化剂的催化效率。催化过程中 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的加入, 生成了具有强氧化性的  $\cdot\text{OH}$ , 此外, 带正电的空穴与水中 OH<sup>-</sup> 反应也可以生成  $\cdot\text{OH}$ , 增加了  $\cdot\text{OH}$  数量。催化反应中转移到

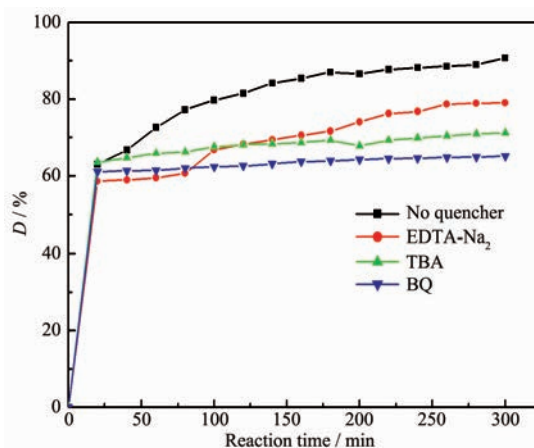


图 8 不同抑制剂对铜/石墨烯复合材料催化氧化 MB 的影响  
Fig.8 Effects of different inhibitors on catalytic oxidation MB by the copper/graphene composites

RGO 表面的自由电子被氧气所捕获,生成超氧自由基( $\cdot\text{O}_2^-$ ),它们的共同作用最终使 MB 分子被自由基所催化氧化。

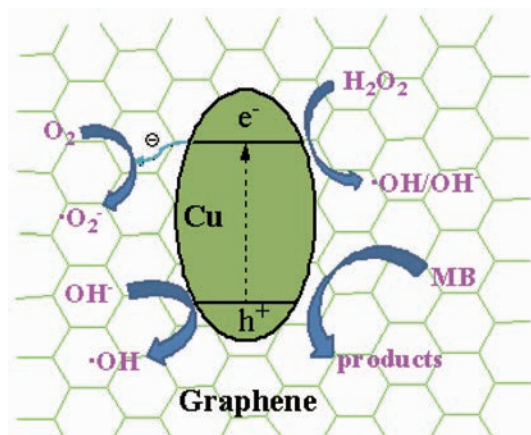


图9 铜/石墨烯复合材料催化氧化 MB 的机理图

Fig.9 Schematic of catalytic oxidation MB of the copper/graphene composites

### 3 结论

通过水热法将铜颗粒较为均匀的分布在石墨烯片层上,解决铜颗粒易团聚的同时,获得了多活性位点的铜/石墨烯复合材料。相比于纯铜,铜/石墨烯催化性能有显著提高,在  $\text{H}_2\text{O}_2$  存在条件下,300 min 内,  $0.18 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  铜/石墨烯复合材料对 MB 的脱色率达到 90.7%,5 次循环仍表现出较好的稳定性。催化氧化过程主要是自由基的产生和运动过程。

#### 参考文献:

- [1] Fujishima A, Honda K. *Nature*, **1972**,**238**:37-38
- [2] Wang Y, He Y, Lai Q, et al. *Environ. Sci.*, **2014**,**26**(11):2139-2177
- [3] Kim H, Moon G, Monllorsatoca D, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2012**,**116**(1):1535-1543
- [4] Sardar R, Beasley C A, Murray R W. *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**(132):2058-2063
- [5] Zou C, Yang B, Bin D, et al. *J. Colloid Interface Sci.*, **2017** (488):135-141
- [6] Hu Y, Yang X, Cao S, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2017**,**400**:148-153
- [7] SUN Meng(孙猛), LI Jing-Hong(李景虹). *Acta Phys.-Chim. Sin.*(物理化学学报), **2017**,**33**(1):198-210
- [8] Song S, Bei C, Wu N, et al. *Appl. Catal., B*, **2016**,**181**:71-78
- [9] Zhang H, Lv X, Li Y, et al. *ACS Nano*, **2010**,**4**(1):380-395
- [10] Almeida B M, Jr Melo M A, Bettini J, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2015**,**324**:419-431
- [11] GENG Jing-Yi(耿静漪), ZHU Xin-Sheng(朱新生), DU Yu-Kou(杜玉扣). *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2012**,**28**(2):357-361
- [12] Zhai C, Zhu M, Pang F, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2016**,**8**(9):5972-5980
- [13] Shirzad-Siboni M, Jonidi-Jafari A, Farzadkia M, et al. *J. Environ. Manage.*, **2017**,**186**:1-11
- [14] Zhang H, Guo L H, Wang D, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2015**,**7**(3):1816-1823
- [15] Perdikaki A, Galeou A, Pilatos G, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2016**,**8**(41):-
- [16] GAO Li(高丽), LUO Juan(罗娟), ZHAO An-Ting(赵安婷), et al. *Chem. Res.*(化学研究), **2015**,**26**(3):287-291
- [17] LI Shuang-Ming(李双明), LIU Hui(刘慧), WANG Wen-Ping(王文平), et al. *Mater. Sci. Technol.*(材料科学与工艺), **2014**,**22**(6):68-72
- [18] Kubota S, Morioka T, Takesue M, et al. *J. Supercrit. Fluids*, **2014**,**86**:33-40
- [19] WANG Rui(汪瑞), HUA Yi-Xin(华一新), XU Cun-Ying(徐存英), et al. *Min. Metall.*(矿冶), **2015**,**24**(5):32-36
- [20] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. *Science*, **2004**,**306**(5696):666-669
- [21] Xiang Q J, Yu J G, Jaroniec M. *Chem. Soc. Rev.*, **2012**,**41**:782-796
- [22] Huang X, Qi X Y, Boeyab F, et al. *Chem. Soc. Rev.*, **2012**,**41**:666-686
- [23] An X, Yu J C. *Cheminform*, **2011**,**1**(8):1426-1434
- [24] Choi J, Oh H, Han S W, et al. *Curr. Appl. Phys.*, **2017**,**17** (2):137-145
- [25] Xu H, Feng J X, Tong Y, et al. *ACS Catal.*, **2017**(7):986-991
- [26] Yang Y, Tian C, Wang J, et al. *Nanoscale*, **2014**,**6**:7369-7378
- [27] BI Hui-Ping(毕慧平), LIU Li-Zhong(刘立忠), DING Jia-Jia(丁佳佳), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2014**,**30**(10):2347-2352
- [28] Liu S, Tian J, Wang L, et al. *Catal. Sci. Technol.*, **2011**,**2**(2):339-344
- [29] Zhu M, Zhai C, Sun M, et al. *Appl. Catal., B*, **2017**,**203**:108-115
- [30] XU Meng-Qiu(徐梦秋), CHAI Bo(柴波), YAN Jun-Tao(闫俊涛), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2017**,**33** (3):389-395
- [31] Nosaka Y, Komori S, Yawata K, et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2003**,**5**(20):4731-4735
- [32] XIAN Tao(县涛), YANG Hua(杨华), DAI Jian-Feng(戴剑锋), et al. *Nanotechnol. Precis. Eng.*(纳米技术与精密工程), **2013**,**11**(2):111-117
- [33] Xiang Q J, Yu J G, Jaroniec M. *Chem. Soc. Rev.*, **2012**,**41**:782-796
- [34] Sun L, Wang G, Hao R, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2015**,**358**:91-99
- [35] Qiu B, Xing M, Zhang J. *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**,**136**(16):5852-5855