

荔枝状 E-GE_{3D}/Cu 复合材料的制备 及其催化降解 Cr(VI) 的性能研究

孙宇曦^{1,2} 沈 静^{1,2} 陈 群^{1,2} 何光裕^{1,2} 陈海群^{1,2*}

(1.常州大学石油化工学院,常州 213164;2.常州市石墨烯环境安全材料重点实验室,常州 213164)

摘 要 以葡萄糖、氯化铵和氯化铁为原料,采用一步简单加热原位生成的铁(Fe)纳米颗粒为模板以及葡萄糖石墨化的催化剂,制备了三维石墨烯[E-Graphene_{3D}(E-GE_{3D})],并以此为载体采用溶剂热法合成了荔枝状 E-GE_{3D}/Cu 复合材料,并对 E-GE_{3D}/Cu 复合材料的组成、结构和形貌等进行了测试。还考察了 E-GE_{3D}/Cu 催化降解六价铬[Cr(VI)]的性能,在铜(Cu)含量为 75%(wt,质量分数)制得的 E-GE_{3D}/Cu_{0.75} 对 Cr(VI)进行降解,在 E-GE_{3D}/Cu_{0.75} 投入量为 8mg,反应温度为 25℃,溶液的 pH=2,反应时间为 9min 条件下,E-GE_{3D}/Cu 对 Cr(VI)的降解率高达 100.0%,具有较好的降解性能。

关键词 三维石墨烯/铜,模板,荔枝壳状,催化还原 Cr(VI)

Construction of lychee-like E-GE_{3D}/Cu and the application in catalytic degradation of Cr(VI)

Sun Yuxi^{1,2} Shen Jing^{1,2} Chen Qun^{1,2} He Guangyu^{1,2} Chen Haiqun^{1,2}

(1.School of Petrochemical Engineering,Changzhou University,Changzhou 213164;
2.Changzhou Key Laboratory of Graphene-based Materials,Changzhou 213164)

Abstract Fe nanoparticles,produced in the process of one-step facile heating with glucose,ammonium chloride and ferric chloride as raw materials,were used as the template and catalyst for glucose graphitization.They were subsequently etched to generate E-Graphene_{3D}(E-GE_{3D}).Then,employing a solvothermal method,it was used as a medium to synthesize lychee-like E-Graphene_{3D}/Cu(E-GE_{3D}/Cu).Through using the methods,E-GE_{3D}/Cu was analyzed in terms of composition,structure and morphology.The catalytic activity of E-GE_{3D}/Cu in the degradation of hexavalent chromium was also investigated.E-GE_{3D}/Cu_{0.75} prepared with 75wt% of Cu was used to degrade hexavalent chromium and the degradation rate reached up to 100.0% within 9min when the dosage of the catalyst was 8mg under the condition of pH=2 at 25℃,which showed a good degradation property.

Key words E-Graphene_{3D}/Cu,template,lychee-like,catalytic reduction of Cr(VI)

随着电镀、印染和纺织等行业铬的使用不当,造成了严重的铬污染^[1]。铬在自然界中通常以六价铬和三价铬 2 种氧化态的形式存在^[2]。三价铬[Cr(III)]是无毒、生物体所必需的营养物质^[3],而六价铬[Cr(VI)]具有急性毒性、致癌性以及致突变性^[4],因此需要对 Cr(VI)进行有效的处理。

近年来,采用甲酸将有毒的 Cr(VI)还原为无毒的 Cr(III)成为众多研究者关注的焦点。甲酸(HCOOH),一种来源于可再生生物质能源的绿色还原剂,价廉且来源广泛^[5],在催化剂存在的条件下

能快速分解为二氧化碳(CO₂)和氢气(H₂),且生成的 H₂ 可以将 Cr(VI)还原成 Cr(III)^[6]。因此,寻求高效的催化剂成为当前研究的主要目标,研制出价廉、高活性的催化剂具有重要意义^[7-8]。

Cu、Fe、镍(Ni)、钴(Co)等过渡金属元素的功能材料在催化还原方面具有广泛的应用^[9-10]。Borah 等^[11]报道了 CuNi 合金纳米颗粒对 Cr(VI)具有较好的催化活性。但此类金属纳米颗粒在制备和使用过程容易氧化、团聚,从而降低了它们催化活性。因此,引入一种合适的载体显得尤为重要。

基金项目:国家自然科学基金项目(51506012,51472035,51572036);江苏省科学技术厅(BY2016029-12,BY2015027-18)

作者简介:孙宇曦(1990-),男,硕士,主要从事石墨烯复合材料的研究。

联系人:陈海群(1971-),男,博士,教授,主要从事纳米功能材料研究以及精细化学品绿色合成和工程应用工作。

近年来,由于具有较大的表面积及优异的电子传输能力,石墨烯成为一种理想的载体材料,金属-石墨烯复合材料也成为当前研究的热点^[12]。本课题组将 Co 纳米颗粒与石墨烯复合得到钴-石墨烯(Co-RGO)^[9],不仅提高了 Co 纳米颗粒的稳定性,也提升了复合材料的催化性能。然而,实验室大都采用改进的 Hummers 法^[13-14]制备氧化石墨烯(GO),需要使用到浓硫酸、高锰酸钾等强氧化性、强腐蚀性的试剂,对环境极为不利。Wang 等^[15]通过高温煅烧法制备了由单层或多层石墨膜组成的三维气泡状石墨烯,制备简单且无需对环境不利的试剂,但该方法需要在 1350℃ 下进行,能耗大,因而限制了其实际应用。

本研究采用一步简单加热法制备了三维石墨烯(E-GE_{3D}),随后通过低温溶剂热法将其与 Cu 纳米颗粒复合得到荔枝状 E-GE_{3D}/Cu 复合材料,并对还原 Cr(VI)的催化活性、稳定性以及循环性进行了详细的研究。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

三水硝酸铜[Cu(NO₃)₂·3H₂O]、六水氯化铁(FeCl₃·6H₂O)、氯化铵(NH₄Cl)、氨水(25%~28%)、氯化氢(HCl,36%~38%)、葡萄糖、甲酸、重铬酸钾(K₂Cr₂O₇)、水合肼(分析纯),国药集团化学试剂有限公司;氧化石墨,实验室根据改进的 Hummers 法^[13-14]制得。

管式炉(GLT-1200/G 型),青岛金立盾电子设备有限公司;水热反应釜(KH-100mL 型),南京瑞尼克科技发展有限公司;X-射线衍射仪(XRD,D/max 2000 型),日本理学公司;傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR,Nicolet 370 型),美国热电集团;场发射扫描电子显微镜(FESEM,S-900 型),日本日立公司;高速台式离心机(Thermo SL16 型),美国赛默飞世尔科技公司;紫外-可见分光光度计(UV-Vis,UV-2700 型),日本岛津公司;透射电子显微镜(TEM,JEOL JEM-2100 型),日本电子公司。

1.2 样品的制备

1.2.1 E-GE_{3D}的制备

称取 FeCl₃·6H₂O(8.00g)、葡萄糖(6.00g)、NH₄Cl(6.00g)充分混合置于坩埚中,然后将其放入管式炉(KH-100mL 型,青岛金立盾电子设备有限公司)中,在 N₂ 氛围中以 2℃/min 升温至 600℃,保温反应 3h 后,降至室温得到 Fe@GE_{3D}。然后采用

3mol 的 HCl 在 40℃ 条件下刻蚀掉其中的 Fe,即制得 E-GE_{3D}。

1.2.2 荔枝状 E-GE_{3D}/Cu 复合材料的制备

称取制得的 E-GE_{3D}(0.10g),分散于 90mL 乙醇:水(体积配合比为 1:1)体系中,加入 Cu(NO₃)₂·3H₂O(0.70g),用氨水调节混合液 pH=11,随后加入 2mL 水合肼,搅拌均匀后转移至水热反应釜(KH-100mL 型,南京瑞尼克科技发展有限公司)在 95℃ 条件下反应 8h。冷却至室温后过滤、洗涤,干燥后研磨得到样品,记为荔枝状 E-GE_{3D}/Cu_{0.75}(wt)复合材料。为了方便进行对比,采用同样的方法分别制得 E-GE_{3D}/Cu_{0.85}、E-GE_{3D}/Cu_{0.65}、E-GE_{3D}/Cu_{0.55}、E-GE_{3D}/Cu_{0.45}。

1.2.3 GE/Cu 复合材料的制备

称取 0.1g 采用改进的 Hummers 法^[13-14]制备的 GO,采用上述章节 1.2.2 的方法制备 GE/Cu 复合材料。

1.2.4 Fe@GE_{3D}/Cu 复合材料的制备

称取 0.1g Fe@GE_{3D},用上述章节 1.2.2 的方法制备 Fe@GE_{3D}/Cu 复合材料。

1.3 样品的测试

采用 X-射线衍射仪(XRD,D/max 2000 型,日本理学公司)对样品进行测试。采用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR,Nicolet 370 型,美国热电集团)对样品进行测试。采用场发射扫描电子显微镜(FESEM,S-900 型,日本日立公司)观察样品的形貌。采用透射电子显微镜(TEM,JEOL JEM-2100 型,日本电子公司)对样品的形貌进行测试。

样品的催化性能测试。称取 2mL 甲酸加入 40mL(200mg/L)重铬酸钾中,随后立即加入 8mg E-GE_{3D}/Cu 并开始计时,在 1min、3min 时各取 1 次样,之后每 3min 取 1 次样,采用高速台式离心机(Thermo SL16 型,美国赛默飞世尔科技公司)高速离心去除催化剂,取上层清液,采用紫外-可见分光光度计(UV-Vis,UV-2700 型,日本岛津公司)对样品的吸光度进行测试。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

Fe@GE_{3D}、E-GE_{3D}和 E-GE_{3D}/Cu 的 XRD 谱图见图 1。从图可以看出,Fe@GE_{3D}、E-GE_{3D}和 E-GE_{3D}/Cu 均在 2θ=26°处出现了微弱的(002)衍射峰,表明通过简单加热生成了层数较少的石墨烯^[15];Fe@GE_{3D}在 2θ=44.8°、65°的衍射峰分别对

应于 Fe(JCPDS:06-0696)的(110)、(200)晶面,表明在 600℃ 条件下葡萄糖将 Fe²⁺ 还原为 Fe;从 E-GE_{3D}的谱线中可以看出 Fe 的特征衍射峰消失,表明 Fe 被 HCl 完全刻蚀掉;E-GE_{3D}/Cu 在 2θ = 43.3°、50.4°、74.1°的衍射峰分别对应于 Cu(JCPDS:04-0836)的(111)、(200)、(220)晶面,表明在溶剂热的条件下 Cu²⁺ 被还原为 Cu,且各衍射峰较强,表明其结晶度较好。

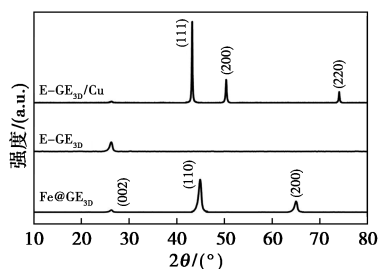


图1 Fe@GE_{3D}、E-GE_{3D}和 E-GE_{3D}/Cu 的 XRD 谱图

2.2 FT-IR 分析

Fe@GE_{3D}、E-GE_{3D}和 E-GE_{3D}/Cu 的 FT-IR 谱图见图 2。从图可以看出,Fe@GE_{3D}、E-GE_{3D}和 E-GE_{3D}/Cu 在 3437cm⁻¹附近均存在较为宽泛的吸收峰,对应于羟基(ν—OH)的伸缩振动,这是由 Fe@GE_{3D}、E-GE_{3D}和 E-GE_{3D}/Cu 吸附水引起的;在 1622cm⁻¹附近的吸收峰对应于石墨骨架的 C=C 的伸缩振动峰^[16],而 Fe@GE_{3D}、E-GE_{3D}和 E-GE_{3D}/Cu 的其他含氧官能团包括 Cu—O 几乎全部消失^[10],也进一步说明 E-GE_{3D}/Cu 复合材料是由 Cu 和 E-GE_{3D}组成的,这与 XRD 的结果相一致。

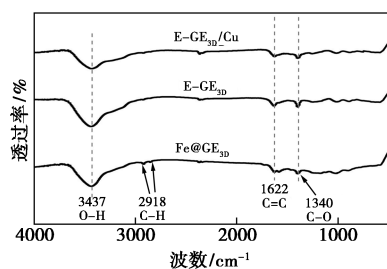


图2 Fe@GE_{3D}、E-GE_{3D}和 E-GE_{3D}/Cu 的 FT-IR 谱图

2.3 TEM 分析

Fe@GE_{3D}(a)、E-GE_{3D}(b)和 E-GE_{3D}/Cu(c)的 TEM 图见图 3。从图 3(a)可以看出,Fe@GE_{3D}经过高温煅烧后,形成了石墨烯包覆金属 Fe 的球形结构,其直径约 200nm,同时在外侧也发现了石墨烯层,从图中的插图可以观察到很明显的晶格条纹,晶面间距为 0.23nm,与 Fe 的(110)晶面相符^[16],表明生成了 Fe。从图 3(b)可以看出,E-GE_{3D}

经过 HCl 刻蚀 Fe 后形成了空心的球形结构,尺寸与刻蚀前相同,这表明刻蚀并未造成三维石墨烯层的坍塌。从图 3(c)可以看出,E-GE_{3D}/Cu 在 E-GE_{3D}表面均匀负载有近球形的 Cu 纳米颗粒,从图中的插图则可以观察到晶格条纹,测得其晶面间距为 0.208nm,与 Cu 的(111)晶面相符^[10],表明生成了 Cu。

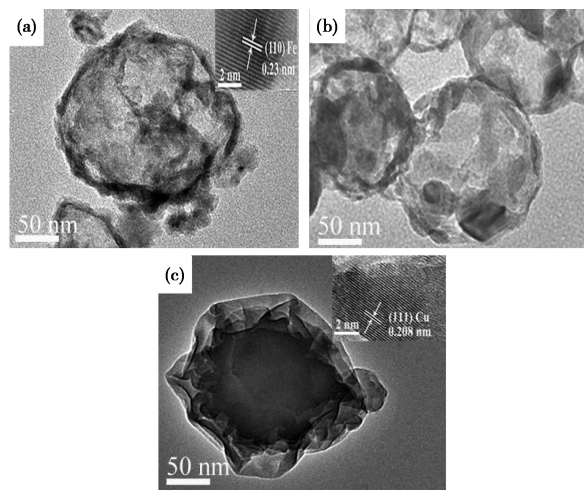


图3 Fe@GE_{3D}(a)、E-GE_{3D}(b)和 E-GE_{3D}/Cu(c)的 TEM 图
(图中插图为高放大倍率图)

2.4 FESEM 分析

E-GE_{3D}/Cu 的 FESEM 图见图 4。从图可以很清楚的看到,E-GE_{3D}/Cu 是大小均一,且表面粗糙的球形结构,从几个破碎的球形结构中可以看出制得的 E-GE_{3D}/Cu 复合材料是空心的,这与它的 TEM 结果相一致。

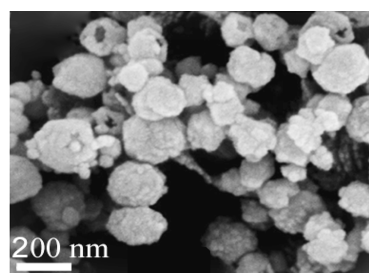


图4 E-GE_{3D}/Cu 的 FESEM 图

2.5 催化剂对 Cr(VI)的降解性能分析

2.5.1 不同催化剂对 Cr(VI)的降解率分析

不同催化剂对 Cr(VI)降解率的曲线见图 5。从图可以看出,Fe 粉对 Cr(VI)具有一定的催化效果,而 Fe@GE_{3D}几乎没有效果,这是因为外围的石墨烯对 Fe 纳米颗粒形成了有效的包裹,阻碍了内部的 Fe 与外部环境的接触,从而未能起到降解作用,而

E-GE_{3D}/Cu 的催化效果比 Fe@GE_{3D}/Cu 要好,在催化时间为 9min 条件下,E-GE_{3D}/Cu 对 Cr(VI) 的降解率高达 100%,这表明刻蚀之后形成的空心结构具有更大的比表面积,抑制了表面 Cu 纳米颗粒的团聚,从而为 E-GE_{3D}/Cu 的催化反应提供了更多的活性位点^[17],此外从图还可以看出,单独用 E-GE_{3D} 或 Cu 粉为催化剂条件下,降解效果都不理想,但两者复合后降解效果却有了质的提升,这是因为 Cu 纳米颗粒与 E-GE_{3D} 之间具有良好的协同作用^[5];采用改进的 Hummers 法制备的 GO 和 Cu 纳米颗粒复合形成的 GE/Cu 对催化还原 Cr(VI) 的活性效果也未能达到荔枝状的 E-GE_{3D}/Cu,这充分体现了本研究制备的 E-GE_{3D}/Cu 三维复合材料结构上的优越性。

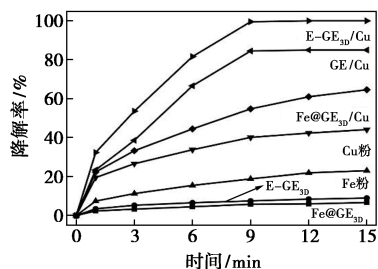


图5 不同催化剂对 Cr(VI)降解率的曲线图

2.5.2 对 Cr(VI)降解速率的动力学分析

E-GE_{3D}/Cu 对 Cr(VI)降解速率的准一级动力学曲线见图 6。从图可以看出,E-GE_{3D}/Cu_{0.75} 对 Cr(VI)的降解速率最高,根据准一级动力学拟合公式,计算得出降解速率常数 $k_{0.75} = 0.55$;从图还可以看出,随着 Cu 含量的增加,E-GE_{3D}/Cu 复合材料的催化性能呈先升高后降低态势,这是因为随着 Cu 即具有催化作用的活性物种含量的增加,使得更多的活性金属均匀分散在三维石墨烯表面,有利于它们与 HCOOH 作用原位生成更多的活性 H₂,从而提升了催化反应的效率,在 Cu 含量继续增加条件下,会导致 Cu 纳米颗粒在石墨烯表面发生团聚,活

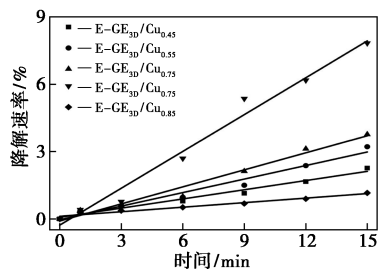


图6 E-GE_{3D}/Cu 对 Cr(VI)降解速率的准一级动力学曲线图

性位点作用降低,从而使反应速率变慢;在 Cu 含量为 75% (wt,质量分数,下同)条件下,E-GE_{3D}/Cu 复合材料的催化活性最高,达到 0.89mg/min。

2.5.3 催化剂用量对 Cr(VI)降解率的影响

催化剂用量对降解 Cr(VI)的影响见图 7。从图可以看出,随着催化剂用量的增加,E-GE_{3D}/Cu 对 Cr(VI)的降解率呈逐渐升高态势,在 E-GE_{3D}/Cu 用量为 8mg,降解时间为 9min 条件下,E-GE_{3D}/Cu 对 Cr(VI)的降解率达到 100.0%。这是因为催化剂用量的增加导致了活性金属中心的增加,进而单位时间内生成了更多的活性 H₂,促进了反应的进行,表明 E-GE_{3D}/Cu 具有优越的催化活性。

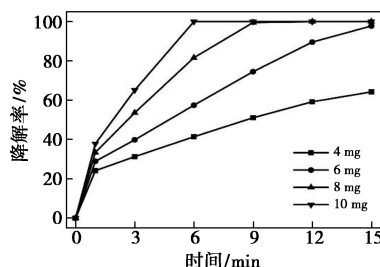


图7 催化剂用量对降解 Cr(VI)的影响

2.5.4 温度对 Cr(VI)降解率的影响

温度对 Cr(VI)降解率的影响见图 8。从图可以看出,随着反应温度的升高,E-GE_{3D}/Cu 对 Cr(VI)的降解率呈逐渐升高态势,在 E-GE_{3D}/Cu 用量为 8mg,降解时间为 9min,温度为 25℃ 条件下,E-GE_{3D}/Cu 对 Cr(VI)的降解率达到 100.0%。这是因为温度升高不仅能够促进甲酸分解,而且有利于催化剂表面酸度的增加,进而促进催化反应的进行^[18]。但是在温度提升至 35℃ 甚至 45℃ 条件下,降解率呈缓慢趋于平缓增长态势。

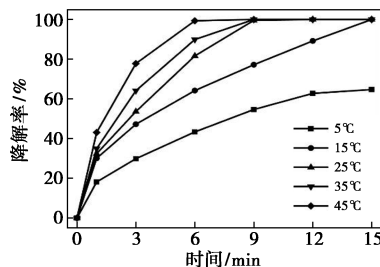


图8 温度对 Cr(VI)降解率的影响

2.5.5 pH 对 Cr(VI)降解率的影响

探究不同 pH 对降解 Cr(VI)的影响见图 9。从图可以看出,随着 pH 的升高,E-GE_{3D}/Cu 对 Cr(VI)的降解呈逐渐降低态势,在 E-GE_{3D}/Cu 用量为 8mg,降解时间为 9min,温度为 25℃,pH=2

条件下, E-GE_{3D}/Cu 对 Cr(VI) 的降解率达到 100.0%, 在 pH=6 条件下, E-GE_{3D}/Cu 对 Cr(VI) 的降解率很低仅 11.4%, 说明在 pH 较低条件下, 有利于催化剂催化甲酸分解出活性 H₂。此外, 在酸性条件下, 也有利于提高 Cr(VI) 的氧化能力, 从而促进了高价铬从活性 H₂ 获得电子还原为低价铬^[10]。

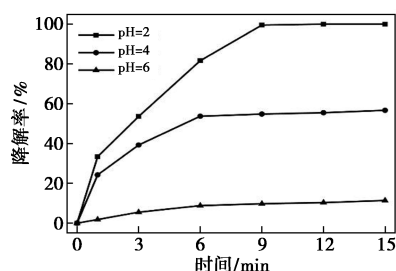


图 9 pH 对 Cr(VI) 降解率的影响

2.6 E-GE_{3D}/Cu 循环使用稳定性分析

E-GE_{3D}/Cu 的循环稳定性曲线见图 10。从图可以看出, 随着循环次数的增加, E-GE_{3D}/Cu 对 Cr(VI) 的降解率稍有下降, 经过 6 次循环后, E-GE_{3D}/Cu 对 Cr(VI) 的降解率仍高达 94.0%, 表明 E-GE_{3D}/Cu 复合材料具有良好的循环稳定性。

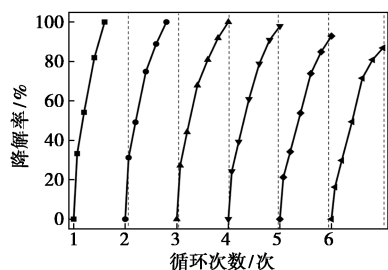


图 10 E-GE_{3D}/Cu 的循环稳定性曲线图

E-GE_{3D}/Cu 循环使用 6 次后的 XRD 谱图见图 11。从图可以看出, E-GE_{3D}/Cu 的组成并未发生变化, 表明制得的 E-GE_{3D}/Cu 复合材料在循环使用过程中较为稳定, Cu 没有被氧化。因此, 该复合材料有望为解决重金属污染提供新的思路。

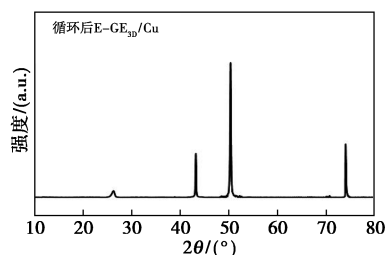


图 11 E-GE_{3D}/Cu 循环使用 6 次后的 XRD 谱图

3 结论

以一步简单加热过程中原位生成的 Fe 作为模板和葡萄糖石墨化的催化剂制备了 E-GE_{3D}, 随后采用溶剂热法合成了荔枝状的 E-GE_{3D}/Cu 复合材料。研究表明 E-GE_{3D}/Cu 对催化降解 Cr(VI) 具有较高的催化活性, 在 Cu 含量为 75%, E-GE_{3D}/Cu_{0.75} 用量为 8mg, 反应温度为 25℃, 溶液的 pH=2, 反应时间为 9min 条件下, 对 Cr(VI) 的降解率为 100.0%, 有望为解决重金属污染提供新的思路。

参考文献

- [1] Bhowmik K, Mukherjee A, Mishra M K, et al. Stable Ni nanoparticle-reduced graphene oxide composites for the reduction of highly toxic aqueous Cr(VI) at room temperature[J]. *Langmuir*, 2014, 30(11): 3209-3216.
- [2] Krishnani K K, Srinives S, Mohapatra B C, et al. Hexavalent chromium removal mechanism using conducting polymers[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 252: 99-106.
- [3] Dinda D, Gupta A, Saha S K. Removal of toxic Cr(VI) by UV-active functionalized graphene oxide for water purification[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(37): 11221-11228.
- [4] Dandapat A, Jana D, De G. Pd nanoparticles supported mesoporous γ -Al₂O₃ film as a reusable catalyst for reduction of toxic Cr(VI) to Cr(III) in aqueous solution[J]. *Applied Catalysis A (General)*, 2011, 396(1): 34-39.
- [5] Hu L Y, Chen L X, Liu M T, et al. Theophylline-assisted, eco-friendly synthesis of PtAu nanospheres at reduced graphene oxide with enhanced catalytic activity towards Cr(VI) reduction[J]. *Journal of Colloid & Interface Science*, 2017, 493: 94-102.
- [6] Tedsree K, Li T, ones S, et al. Hydrogen production from formic acid decomposition at room temperature using a Ag-Pd core-shell nanocatalyst[J]. *Nature Nanotechnology*, 2011, 6(5): 302-307.
- [7] Shao F Q, Feng J J, Lin X X, et al. Simple fabrication of AuPd@Pd core-shell nanocrystals for effective catalytic reduction of hexavalent chromium[J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2017, 208: 128-134.
- [8] Veerakumar P, Thanasekaran P, Lin K C, et al. Biomass derived sheet-like carbon/palladium nanocomposite: an excellent opportunity for reduction of toxic hexavalent chromium[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, 5(6): 5302-5312.
- [9] Xu T, Xue J, Zhang X, et al. Ultrafine cobalt nanoparticles supported on reduced graphene oxide: efficient catalyst for fast reduction of hexavalent chromium at room temperature[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 402: 294-300.

(下转第 122 页)