

金刚石基钯纳米颗粒复合材料的制备 及催化性能研究

许晓娟 贾启华* 高 丹 时雅滨

(北京交通大学海滨学院, 沧州 061100)

摘 要 以金刚石为基体,经真空放电等离子体烧结 (SPS),通过改进的 Hummers 法合成金刚石@氧化石墨烯 (D@GO) 中间体,利用 NaBH_4 还原 Pd^{2+} 生成钯纳米颗粒静电吸附于中间体后制备了金刚石@氧化石墨烯@钯纳米颗粒 (D@GO@PdNPs) 复合材料。通过一系列的表征技术对复合材料进行形貌结构、化学成分、分散度和热稳定性分析。结果表明:D@GO 复合材料中的介孔结构成功地防止了钯纳米颗粒的团聚,单晶钯纳米颗粒均匀分散在含有立方金刚石成分的 GO 片层结构上,当温度达到 600°C 时复合材料质量仍保持在 72.5%。将合成的 D@GO@PdNPs 复合材料对硝基化合物进行催化实验,发现对 4-硝基苯酚 (4-NP) 和 2-硝基苯胺 (2-NA) 具有较高的催化效果,在连续 8 个催化循环后,催化 4-NP 的转化率仍然约 95%,并且催化 2-NA 的转化率仍然约 90%。

关键词 Hummers 法,金刚石@氧化石墨烯@钯纳米颗粒,钯单晶,硝基化合物,催化循环

Preparation and catalytic property of diamond matrix PdNPs composite

Xu Xiaojuan Jia Qihua Gao Dan Shi Yabin

(Haibin College, Beijing Jiaotong University, Cangzhou 061100)

Abstract The diamond@graphene oxide (D@GO) intermediate was synthesized by the improved hummers method using diamond as the matrix through vacuum discharge plasma sintering (SPS). The diamond@oxide graphene @palladium nanoparticles (D@GO@PdNPs) composites were prepared by using NaBH_4 to reduce Pd^{2+} to form palladium nanoparticles for electrostatic adsorption on intermediates. Through a series of characterization techniques, the morphology, chemical composition, dispersion and thermal stability of the materials were analyzed. The results showed that the mesoporous structure in the (D@GO) composite successfully prevented the reunification of palladium nanoparticles. Single crystal palladium nanoparticles were evenly dispersed in the graphene oxide sheet structure containing cubic diamond components, and the composite mass remained at 72.5% when the temperature reached 600°C . The catalytic experiments of the synthetic D@GOS@PdNPs nanocomposites on nitro compounds showed that the catalytic effects of 4-nitrophenol (4-NP) and 2-nitroaniline (2-NA) were high. After eight consecutive catalytic cycles, the conversion rate of catalytic 4-NP was still greater than 95%, and the conversion rate of catalytic 2-NA was still greater than 90%.

Key words Hummers method, D@GO@PdNPs, single crystal palladium, nitro compound, catalytic cycle

随着化学工业的发展,环境污染问题日益严重,污染物的种类和数量不断增加,其中广泛用于化学染料的硝基化合物因其毒性较大、降解困难被列为水污染防治的优先控制污染物。因此,迫切需要开发一种新型的可生物降解的绿色材料。

近年来,研究人员在染料降解方面做了许多努力。例如, Zhang 等^[1] 制备了一种复合材料 CaMoO_4 /导电聚合物,该材料具有较高的生态效益,可用于硅锰渣的回收和染料废水的降解。Kam-

pouri 等^[2] 在可见光照射下使用 MIL-125- NH_2 进行光催化制氢和染料降解。Anasori 等^[3] 采用快速简便的一步法还原 4-硝基苯酚,合成了亚纳米级 $\text{Pd}_6(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{S})_{11}$ 的超高催化簇。在过去的几十年中,纳米技术在各个领域迅速发展,尤其是贵金属纳米颗粒。由于贵金属纳米粒子具有优异的催化性能,它们在世界范围内受到广泛关注,如金、钯等^[4-5]。贵金属材料在生物医药、催化、电化学和环保各个领域得到了广泛的应用,有利于提高现代

作者简介:许晓娟(1984-),女,硕士,讲师,主要从事新型功能材料的制备及性能研究。

联系人:贾启华,讲师,主要从事多孔材料的制备及性能研究。

生活水平。然而,由于钯纳米颗粒(PdNPs)具有高表面能,导致钯纳米颗粒的不稳定性和易聚集,因此钯纳米颗粒的催化性能和催化效率受到抑制^[6]。根据研究,将颗粒加载到载体基底^[7-9]是解决金属颗粒聚集的有效方法之一。最近,已经报道了各种不同的钯基催化剂。Mourdikoudis 等^[10]通过一步法制备了高度多孔和疏水的钯纳米枝晶,并且钯纳米枝晶表现出优异的可回收催化剂性能。一方面,氧化石墨烯(GO)作为催化剂载体,由于其机械和光学性能优异,具有高比表面积、优异的导热性、特殊的化学和电化学稳定性以及可调节的表面结构,因此引起了广泛的关注^[11-13];另一方面,催化剂的分离和再循环性是另一个挑战。为了克服这个问题,金刚石被用作催化剂的核心,以提高分级纳米复合材料的密度和硬度,使其更容易与催化溶液分离^[14-15]。因此,在这项工作中,本课题组设计并制备了金刚石@GO@PdNPs 复合材料,并对其形貌进行了表征。进一步研究了硝基化合物如 4-硝基苯酚(4-NP)和 2-硝基苯胺(2-NA)的催化降解。目前的研究工作有望为新型复合材料在染料催化降解和污水处理等领域提供了广阔的应用前景。

1 实验部分

1.1 材料

金刚石,河南 Element Six Ltd 公司;硼氢化钠(NaBH_4)、氯乙酸、4-硝基苯酚(4-NP)、2-硝基苯胺(2-NA),Alfa Aesar 公司;氨水($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$),Sinopharm Chemical Reagent 公司;硫酸(H_2SO_4 , 98%)、高锰酸钾(KMnO_4)、硝酸钾(KNO_3)、过氧化氢(H_2O_2 , 30%)、盐酸(HCl , 37%),北京化学试剂公司,无需进一步纯化即可使用;超纯水,自制,使用 Milli-q 微孔过滤系统。

1.2 自组装法制备金刚石基纳米复合材料

取 2g 粒径为 $1 \sim 2 \mu\text{m}$ 的金刚石微粉,在水浴超声中用氨水清洗,15min/次,重复 3 次,用酒精清洗抽滤多次;将金刚石微粉放入烘箱中干燥后,在 1500°C 下,经真空放电等离子体烧结(SPS)15min,得到烧结块,研磨得到金刚石/石墨粉体(D@G)。

在 500mL 烧杯中加入 50mL 浓硫酸,在冰水浴的条件下加入 1.5g 硝酸钾固体至完全溶解后加入 1g D@G,之后在 0.5h 内缓慢加入 8g 高锰酸钾固体,继续搅拌 10min,之后把烧杯放到 35°C 的水浴锅中恒温搅拌 5h,向烧杯中缓慢加入 200mL 超纯水,将烧杯在 80°C 油浴中保温 30min,其后将烧杯

取出冷却至室温,加入 300mL 纯水和 20mL 双氧水,静置倒出上层清液,再加入 20mL 盐酸和 200mL 超纯水,搅拌均匀,分层后倒出上清液,重复操作 2 次,向容器中加入超纯水,进行多次换水,将得到的混合物倒入透析袋中在超纯水环境中透析直至析出液为无色。最后将金刚石/氧化石墨烯的分散液进行冻干,得到金刚石/氧化石墨烯固体(D@GO)。

将 10mg D@GO 加入到 50mL 0.1mol/L PdCl_2 水溶液中,进行剧烈机械搅拌,形成稳定的悬浮液。随后在剧烈机械搅拌下将 10mL 0.01mol/L NaBH_4 缓慢加入到上述溶液中。接着混合溶液在室温下继续搅拌 2h,离心并用纯水洗涤数次后获得 D@GO@钯纳米颗粒,即 D@GO@PdNPs。

1.3 催化实验

首先,将微量 D@GO@PdNPs 加入到乙醇中形成稳定的悬浮液。接着,将新鲜的 NaBH_4 (0.1mol/L, 20mL) 快速加入到 4-NP (5mmol/L, 2mL) 或 2-NA (5mmol/L, 2mL) 的溶液中,然后取 2mL D@GO@PdNPs 悬浮液加入到 NaBH_4 和 4-NP 或 2-NA 混合溶液中。最后,通过紫外-可见光(UV-Vis, U3010 型,日本 Hitachi 公司)光谱测定样品溶液,直到混合溶液变为无色。完成反应后,将复合物洗涤并搅拌数次,重复以上实验步骤。

1.4 表征

实验中所有的合成材料均通过 FD-1C-50 冷冻干燥机(FD-1C-50 型,北京博伊康实验仪器有限公司)干燥,以在 2—3d 内完全除去水;使用场发射扫描电子显微镜(SEM, S-4800 II 型,日本 Hitachi 公司)和透射电子显微镜(TEM, HT7700 型,日本 Hitachi 公司)表征整个合成材料的形态;使用同时热分析仪(TG, STA 409 PC Luxxsi 型,德国 Netzsch 公司)在氩气气氛中完成热性能分析;采用 X 射线衍射仪(XRD, SMART LAB 型,日本 Rigaku 公司)分析试样结构;采用元素分析仪(Flash EA Carlo-Erba-1106 Thermo-Quest 型)分析试样组成;采用全自动比表面积及孔径分布分析仪(NOVA 4200-P 型,美国 NOVA 公司)测试试样的比表面积和孔径分布情况;采用分光光度计(UV2550 型,日本 Shimadzu 公司)测试样品溶液的吸光度。

2 结果与讨论

2.1 XRD 和 TG 分析

D@GO@PdNPs 复合材料的 XRD 谱图和 TG

曲线见图1。

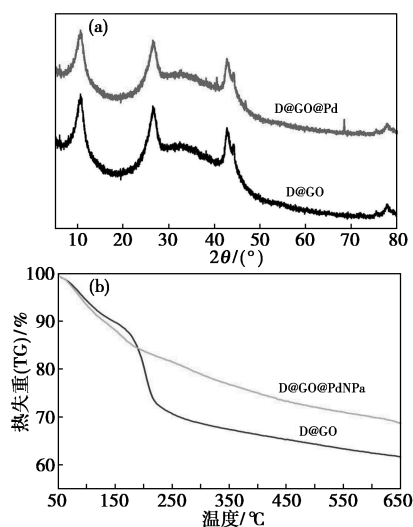


图1 D@GO 和 D@GO@PdNPs 复合材料的 XRD 谱图(a)和 TG 曲线图(b)

由图1(a)可见,D@GO 和 D@GO@PdNPs 复合材料都在 $2\theta = 43.92^\circ$ 处有立方金刚石平面,表明存在金刚石。在对应于(001)反射峰的 D@GO 中存在 11.67° 的强吸收峰,层距离为 0.76nm,这清楚地表明在 D@GO 的表面上形成了 GO 层。此外,PdNPs 改性后, 2θ 为 40.1° 、 46.6° 和 68.9° 处的特征峰可归因于(111)、(200)和(220),这进一步证明了 PdNPs 成功地改性了 D@GO@PdNPs 复合材料。

由图1(b)可见,D@GO 和 D@GO@PdNPs 复合材料的 TG 曲线都表明随着温度的升高,材料的热损失逐渐增加^[16]。D@GO 复合材料的 TG 曲线显示质量损失始于 $10 \sim 240^\circ\text{C}$,这是因为水和物理吸附水的蒸发。随着温度的升高,D@GO 复合材料质量下降,直到 600°C 时质量保持率为 63.6%,这可能是由于 GO 等聚合物组分的分解。然而 D@GO@PdNPs 复合材料在 600°C 时,质量保持率为 72.5%,这是因为 D@GO@PdNPs 复合材料在表面和内部存在钯纳米颗粒,所以在 600°C 下质量保持率大于 D@GO 复合材料,进一步说明 D@GO@PdNPs 复合材料具有较高的热稳定性。

2.2 D@GO@PdNPs 复合材料的催化性能分析

分别考察 4-NP 和 2-NA 溶液中 D@GO@PdNPs 复合材料的催化性能,结果见图2和图3。

4-NP 溶液在中性和酸性环境中呈淡黄色。由图2可见,在室温条件下加入 NaBH_4 溶液后,由于对硝基苯酚离子的形成,溶液立即从浅黄色变为亮黄色。吸收峰由 317nm 移动到 402nm ^[17]。随着反应的进行,4-AP 的吸收峰出现在 295nm 附近,此时

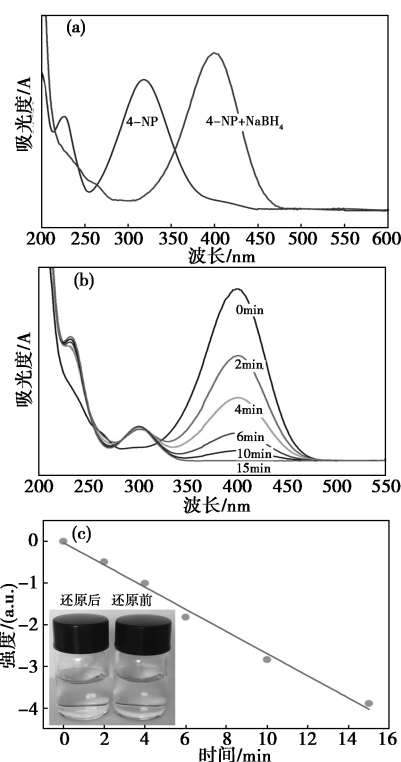


图2 4-NP 对 D@GO@PdNPs 复合材料催化性能的影响

[(a) 加入 NaBH_4 前后 4-NP 吸收曲线; (b) 不同时间催化还原 4-NP 吸收曲线; (c) 催化还原过程线性分析, 插图为 4-NP 还原前后的实物图]

溶液几乎无色。当加入 D@GO@PdNPs 复合材料后,随着时间的推移,4-NP 的峰值在 402nm 处逐渐降低,表明 4-NP 不断被催化。值得注意的是,由于 NaBH_4 的初始浓度大, NaBH_4 浓度变化在整个反应中可忽略不计,由此催化 4-NP 的整个过程可以看作是准一级反应。由图还可见,催化反应中 $\ln(C_t/C_0)$ 与时间(t)之间为线性关系,表明此催化反应是伪一级反应(C_t 为某时刻的浓度, mol/L ; C_0 为初始浓度, mol/L ; t 为反应时间, min)。催化还原对硝基苯酚的动力学常数 k 为 0.266s^{-1} ,表明对 4-NP 具有良好的催化活性。

由图3可见,2-NA 和 NaBH_4 混合物的颜色在没有催化剂的情况下保持 24h 不变,2-NA 的颜色表现出亮黄色,同时 2-NA 吸收峰的位置为 415nm 。加入 NaBH_4 之后,2-NA 吸收峰的位置仍为 415nm 。在加入适量 D@GO@PdNPs 复合材料后,催化反应在 17min 内完成,生成浅色的邻苯二胺(OPD),证明 D@GO@PdNPs 复合材料催化 2-NA 的效果非常明显。类似地,D@GO@PdNPs 复合材料对 2-NA 的催化反应也可以被认为是准一级反

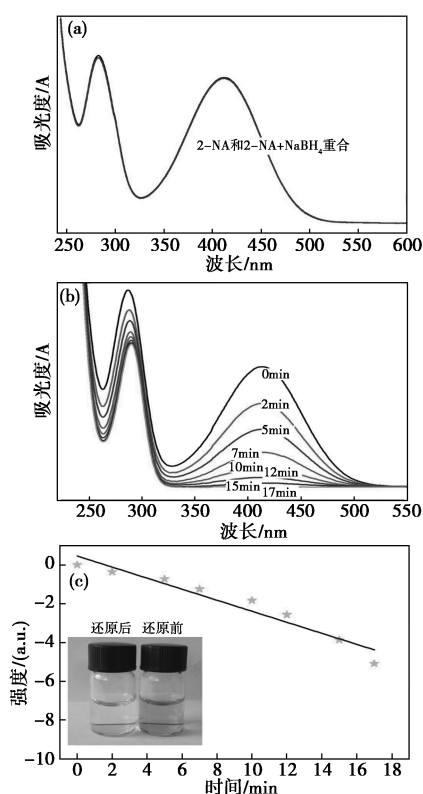


图3 2-NA对D@GO@PdNPs复合材料催化性能的影响

[(a)加入 NaBH_4 前后2-NA吸收曲线;(b)不同时间催化还原2-NA吸收曲线;(c)催化还原过程线性分析,插图图为2-NA还原前后的实物图]

应。D@GO@PdNPs复合材料催化还原邻硝基苯胺的动力学常数 k 为 0.259s^{-1} ,该复合材料对2-NA具有良好的催化活性。

综上所述,通过对硝基化合物的催化实验,证明D@GO@PdNPs复合材料是一种优异的降解染料

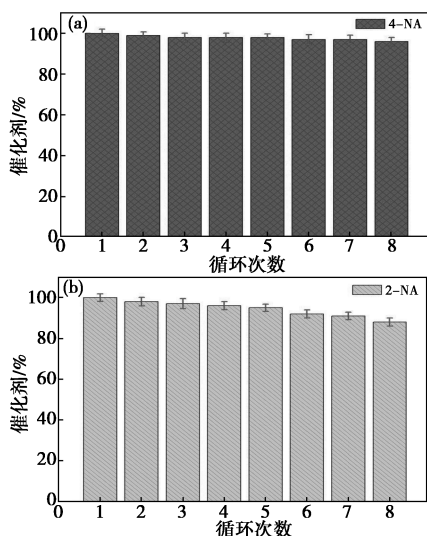


图4 D@GO@PdNPs复合材料用于还原4-NP(a)和2-NA(b)循环催化能力柱状图

催化剂,可为今后的染料降解提供新的思路。

D@GO@PdNPs复合材料用于还原4-NP和2-NA的循环催化能力实验结果见图4。由图可见,经过8次循环后,4-NP溶液的催化活性保持率约95%,2-NA溶液约90%,这表明合成的D@GO@PdNPs复合材料具有优异的稳定性和再利用性。由于在洗涤步骤中PdNPs会有损失,催化率略有下降。同时,D@GO@PdNPs复合材料核心物质金刚石为催化提供了良好的电子环境。因此,所制备的D@GO@PdNPs复合材料为研究新的金刚石基复合催化剂材料带来了新的应用领域。

3 结论

采用自组装法成功制备了D@GO@PdNPs复合材料。D@GO复合材料由于高比表面积和中孔纳米结构等特点被用作催化剂载体。此外,D@GO复合材料中的介孔结构可以成功地防止PdNPs粒子的团聚,D@GO@PdNPs复合材料对4-NP和2-NA表现出较高的催化效果。此外,在连续8个催化循环后,4-NP的催化率约95%,2-NA约90%。证明所制备的D@GO@PdNPs复合材料具有高催化活性、稳定性和可回收性等优点。因此,该工作为新型纳米催化剂的制备提供了一种新方法。同时,自组装D@GO@PdNPs复合材料的研究有望为金刚石功能化和PdNPs改性复合材料的设计和制备开辟新的途径,对环境管理以及可持续发展具有重要的潜在价值。

参考文献

- [1] Zhang Y J, He P Y, Chen H, et al. Development of an eco-efficient CaMoO_4 /electroconductive geopolymer composite for recycling silicomanganese slag and degradation of dye wastewater[J]. J Clean Prod, 2019, 208: 1476-1487.
- [2] Kampouri S, Nguyen T N, Spodaryk M, et al. Concurrent photocatalytic hydrogen generation and dye degradation using MIL-125- NH_2 under visible light irradiation[J]. Adv Funct Mater, 2018, 28: 1806368.
- [3] Anasori B, Lukatskaya M R, Gogotsi Y. 2D metal carbides and nitrides (MXenes) for energy storage[J]. Nat Rev Mater, 2017, 2: 16098.
- [4] Esumi K, Isono R, Yoshimura T. Preparation of PAMAM- and PPI-metal (silver, platinum, and palladium) nanocomposites and their catalytic activities for reduction of 4-nitrophenol[J]. Langmuir, 2004, 20: 237-243.
- [5] Pérez-Lorenzo M. Palladium nanoparticles as efficient catalysts for Suzuki cross-coupling reactions[J]. J Phys Chem Lett, 2012, 3: 167-174.

(下转第 280 页)