

镍负载 TiO₂/聚乙烯亚胺/石墨烯纳米复合 催化剂的制备及性能

苏 策, 张红博, 常开善, 李思良, 李冠斌

(兰州理工大学 石油化工学院, 甘肃 兰州 730050)

摘要: 首先采用改进的 Hummers 法制备了氧化石墨烯 (GO), 再以聚乙烯亚胺 (PEI) 修饰的氧化石墨烯为载体, 并以硫酸钛和氯化镍为前驱体, 利用水热法在 180 °C 下以 PEI 为交联剂制得镍负载的 TiO₂/PEI/石墨烯纳米复合催化剂 (Ni-TiO₂/PEI/RGO)。通过紫外-可见分光光度计 (UV-vis)、傅里叶变换红外光谱 (FTIR)、扫描电镜 (SEM)、透射电镜 (TEM)、X 射线衍射 (XRD) 等测试手段对催化剂进行了表征。结果表明, Ni-TiO₂/PEI/RGO 纳米复合催化剂中镍负载 TiO₂ 纳米粒子与石墨烯能够均匀复合, 并具有较小的晶粒尺寸, 孔径分布主要在 4~30 nm, 比表面积为 241.77 m²/g, 镍的负载量为 2.35% (质量分数), 二氧化钛的负载量为 17.46% (质量分数)。考察了该催化剂在 NaBH₄ 存在下对对硝基苯酚 (4-NP) 还原生成对氨基苯酚 (4-AP) 的催化活性。结果表明, 使用 Ni-TiO₂/PEI/RGO 催化剂 4-NP 降解率为 98%, 且催化剂重复使用 9 次后, 4-NP 降解率仍能保持 90% 以上。

关键词: 石墨烯; PEI; 镍负载的二氧化钛; 水热法; 4-NP; 功能材料

中图分类号: O643 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2018) 09-1496-08

Preparation and Properties of Nickel-loaded Titanium Dioxide/ Poly(ethylenimine)/Graphene Nanocomposite Catalyst

SU Ce, ZHANG Hong-bo, CHANG Kai-shan, LI Si-liang, LI Guan-bin

(College of Petro-Chemical Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, Gansu, China)

Abstract: Graphene oxide (GO) was first prepared by an improved Hummers method and then modified with poly(ethylenimine) (PEI). Finally, nickel-loaded titanium dioxide/PEI/RGO nanocomposite (Ni-TiO₂/PEI/RGO) was synthesized *via* a hydrothermal method at 180 °C using PEI modified GO as carrier, titanous sulfate and nickel chloride as precursor, PEI as linker. The prepared materials were characterized by UV-vis absorption spectrum (UV-vis), Fourier transformed infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscope (SEM), transmission electron microscope (TEM) and X-ray diffraction (XRD). The results showed that uniformly dispersed Ni-loaded TiO₂ nanoparticles were successfully loaded on the surface of graphene sheets and had smaller particle size. The particle distribution was mainly in the range from 4 to 30 nm, the specific surface area was 241.77 m²/g, the nickel loading (mass fraction, the same below) was 2.35%, and that of TiO₂ was 17.46%. The catalytic reduction of 4-nitrophenol (4-NP) to 4-aminophenol (4-AP) was investigated in the presence of Ni-loaded TiO₂/PEI/RGO nanocomposite and NaBH₄. The results indicated that Ni-TiO₂/PEI/RGO catalyst exhibited superior catalytic activity, the degradation efficiency of 4-NP was 98 % and still could remain over 90% even after recycling nine times.

Key words: graphene; PEI; nickel-load titanium dioxide; hydrothermal method; 4-NP; functional materials

Foundation item: National Natural Science Foundation of China (21462025)

芳香族硝基化合物 (NAC) 是重要的有机中间体和化工原料, 广泛应用于塑料、医药、染料、农

药及石油化工等领域^[1]。随着化学工业的发展, NAC 的应用需求明显上升。工业生产中排放的硝化废水

成为最主要的工业废水污染物。NAC 性质稳定, 不易分解, 属于生物降解较困难的芳香族化合物^[2]。自 Agrawal^[3]等提出用零价铁处理 NAC 以来, 利用金属还原法处理含有硝基苯废水已有许多报道。例如, Orshansky Friedada^[4]等利用粉末活性炭的吸附作用, 在低浓度下降解 NAC; 王文保^[5]等以纳米级 TiO₂ 光催化剂对活性嫩黄 X6G 等染料进行了脱色研究。目前, 工业上普遍采用负载 Raney Ni 和 Pd 等催化剂用于 NAC 加氢反应来降解芳香族硝基化合物工业废水^[6-7]。Raney Ni 价格便宜, 但易失活; 贵金属 Pd 催化剂成本较高, 其大规模使用受到限制^[8]。因此, 研究廉价、催化性能好及可回收再用的金属型加氢催化剂在工业上具有重要意义。负载型镍基加氢催化剂具有活性较高和价格低廉等优点, 受到工业界和学术界的广泛关注^[9]。近年来, TiO₂ 纳米粒子作为新一代可还原催化材料载体, 因具有催化活性高、抗中毒能力强、价格低廉及使用安全等特点而得到广泛应用^[10-12]。同时, 镍与 TiO₂ 载体复合催化剂的文献报道表明, 金属镍与 TiO₂ 载体之间具有强相互作用, 有利于活化硝基^[13-14], 从而使 Ni/TiO₂ 催化剂具有优异的加氢反应催化性能^[15]。然而, TiO₂ 纳米粒子易团聚, 使催化活性降低; 另外, TiO₂ 纳米颗粒细小, 在实际应用中不易分离^[16]。因此, 为了解决上面的问题, 对 TiO₂ 纳米粒子和碳材料进行复合一直是研究热点。石墨烯作为一种新型碳材料, 具有高导热性、高导电性、大比表面积以及优良的机械性能, 可作为 TiO₂ 纳米粒子载体, 显著提高 TiO₂ 纳米粒子分散性及分离性能^[17-18]。PEI 具有优越的空间骨架和交联作用, 可以有效支持石墨烯的空间结构。迄今为止, 鲜见通过水热反应一步获得镍负载 TiO₂/PEI/石墨烯复合纳米催化剂的报道。

基于此, 本文以 PEI 为交联剂修饰在氧化石墨烯表面, 然后以氧化石墨烯为载体及硫酸钛和氯化镍为前驱体, 通过工艺简单、反应时间短及不需添加其他还原剂的水热法制备出镍离子负载 TiO₂/PEI/石墨烯复合纳米材料催化剂。对所得的复合纳米材料催化剂进行了结构表征, 系统考察了其催化硼氢化钠还原 4-NP 的催化活性及回收再利用效果。该催化剂在 NAC 催化反应的的实际应用中具有潜在的应用前景。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

石墨粉, AR, 美国 Acros organics 公司; 聚乙烯亚胺 (PEI, 相对分子质量 20000), AR, 成都西试剂; 六水合氯化镍, AR, 西安化学试剂厂; 硼

氢化钠, AR, 上海山浦化学有限责任公司; 高锰酸钾, AR, 开封东大化工有限公司; 浓硫酸, AR, 天津市蜜欧化学试剂; 双氧水 (质量分数 30%), AR, 西安三浦化学试剂有限公司; 硝酸钠、硫酸钛, AR, 国药集团药业股份有限公司; 所用水为自制二次蒸馏水。

JSM-6701F 扫描电镜、JSM 透射电子显微镜, 日本 JEOL 公司; Nexus 670 傅里叶红外光谱仪, 美国 Nicolet 公司; D/MAX-2400XJ X 射线衍射仪 (石墨单色器 Cu 靶 $K\alpha$, $\lambda=0.15406$ nm), 日本 Rigaku 公司; UV-2102PC 紫外-吸收光谱仪, 日本优纳电子公司; ESCA-210X 射线光电子能谱仪, 英国 V.G. 公司。

1.2 制备

首先采用改进的 Hummers 法制备了氧化石墨烯^[19]。称取一定量的氧化石墨烯加入一定量的去离子水, 超声均匀分散后配制成 30 g/L 的 GO 去离子水溶液作为 GO 储备液。以 GO 储备液为原料, 取 2 mL GO (30 g/L) 加入含有 10 mL 二次蒸馏水的 100 mL 梨形瓶中, 先磁力搅拌 20 min, 再超声分散 1 h, 形成溶液 A。取 60 mg 的 PEI 溶于 3 mL 二次蒸馏水中, 然后缓慢逐滴加到溶液 A 中, 室温下搅拌 30 min, 再超声分散 1 h, 得到 PEI/GO 溶液 B^[20]。取 240 mg Ti(SO₄)₂ 溶于 3 mL 水中, 在磁力搅拌下将其缓慢逐滴滴加到溶液 B 中, 搅拌 30 min, 超声分散 1 h, 得到 Ti(SO₄)₂/PEI/GO 溶液 C。取 25 mg NiCl₂·6H₂O 溶于 3 mL 水中, 磁力搅拌下将其缓慢加入到溶液 C 中, 得到 NiCl₂/Ti(SO₄)₂/PEI/GO 溶液 D。分别将 A、B、C 及 D 4 种溶液定容至 30 mL, 分别转移至 50 mL 内衬为聚四氟乙烯的不锈钢反应釜中, 在 180 °C 烘箱中反应 12 h, 待加热完毕冷却至室温后, 收集所制得的黑色柱状固体物质悬浮溶液。先预冷冻 5 h, 再冷冻干燥 12 h 后, 分别得到凝胶状石墨烯 RGO (A)、PEI/RGO (B)、TiO₂/PEI/RGO (C) 及 Ni-TiO₂/PEI/RGO (D)。

取 25 mg NiCl₂·6H₂O 溶于 3 mL 水中, 磁力搅拌下将其缓慢加入到溶液 B 中, 搅拌 30 min, 超声分散 1 h, 得到 NiCl₂/PEI/GO 溶液 E。取 240 mg Ti(SO₄)₂ 溶于 10 mL 水中, 取 25 mg NiCl₂·6H₂O 溶于 3 mL 水中, 磁力搅拌下将其缓慢逐滴滴加到 Ti(SO₄)₂ 溶液中, 搅拌 30 min, 超声分散 1 h, 得到 NiCl₂/Ti(SO₄)₂ 溶液 F。再分别将溶液 E 和 F 两种体系定容至 30 mL, 分别转移至 50 mL 内衬为聚四氟乙烯的不锈钢反应釜中, 采用上述水热法及冷冻干燥后处理制得 Ni/PEI/RGO (D) 和 Ni-TiO₂ (E)。

1.3 催化性能测试

以 4-NP 为催化性能测试底物, 在室温下测定催

化剂催化 NaBH₄ 还原 4-NP 为 4-AP 的紫外吸光度, 并以此衡量催化剂的催化活性。配制初始浓度为 1 × 10⁻³ mol/L 的 4-NP 水溶液作为储备液, 取一定量质量浓度为 5 g/L 的催化剂(GO、RGO、PEI/RGO、TiO₂/PEI/RGO、Ni-TiO₂、Ni/PEI/RGO 及 Ni-TiO₂/PEI/RGO) 分别加入到石英比色皿中, 该石英比色皿中含有 2.5 mL 浓度为 4.36 × 10⁻⁵ mol/L 的 4-NP 水溶液, 再加入 100 μL 质量浓度为 10 g/L 的硼氢化钠水溶液, 利用紫外-可见分光光度计测定反应前、后溶液在最大吸收波长处吸光度的变化。降解率(η) 计算公式如下所示。

$$\eta/\% = (A_0 - A_t) / A_0 \times 100$$

式中: A₀ 为 4-NP 溶液初始吸光度, A_t 为 4-NP 溶液反应时间为 t 时溶液的吸光度。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征

2.1.1 扫描电镜分析

TiO₂/PEI/RGO 和 Ni-TiO₂/PEI/RGO 的 SEM 图分别见图 1A、B。从图 1A 和 B 中可发现, Ni-TiO₂/PEI/RGO 的多孔形貌增多, 表明 Ni-TiO₂/PEI/RGO 的团聚程度比 TiO₂/PEI/RGO 减弱。这是由于镍负载 TiO₂ 纳米晶粒在晶体生长过程中消耗大量的能量, 从而使得 TiO₂ 的表面能降低, 能量趋于稳定状态, 因此降低了团聚程度^[21-22]。从图 1B 中也能观察到, Ni-TiO₂/PEI/RGO 宏观形貌为三维凝胶柱状, 这种形貌能增大与降解目标底物的接触面, 有利于降解目标底物。

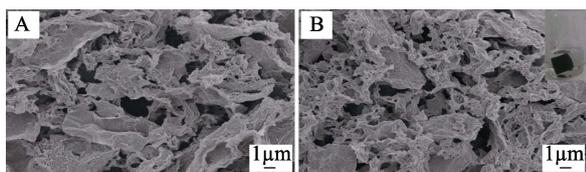


图 1 TiO₂/PEI/RGO (A)和 Ni-TiO₂/PEI/RGO (B)的 SEM 图
Fig. 1 SEM images of TiO₂/PEI/RGO (A) and Ni-TiO₂/PEI/RGO (B)

2.1.2 透射电镜分析

通过 TEM 进一步观察样品 TiO₂/PEI/RGO (图 2A) 与 Ni-TiO₂/PEI/RGO (图 2B) 的形貌和结构。图 2A 的插图为 TiO₂/PEI/RGO 的电子衍射斑点, 图 2B 的插图为 Ni-TiO₂/PEI/RGO 电子衍射斑点, 图 2C、D 分别为未加 NaBH₄ 的 Ni-TiO₂/PEI/RGO 和 NaBH₄ 还原后 Ni-TiO₂/PEI/RGO 的高倍透射电镜图 (HR-TEM), 图 2E、F 分别为未加 NaBH₄ 的 Ni-TiO₂/PEI/RGO 和 NaBH₄ 还原后 Ni-TiO₂/PEI/RGO 的 EDS 图。从图 2A 和 B 中可发现, 镍负载

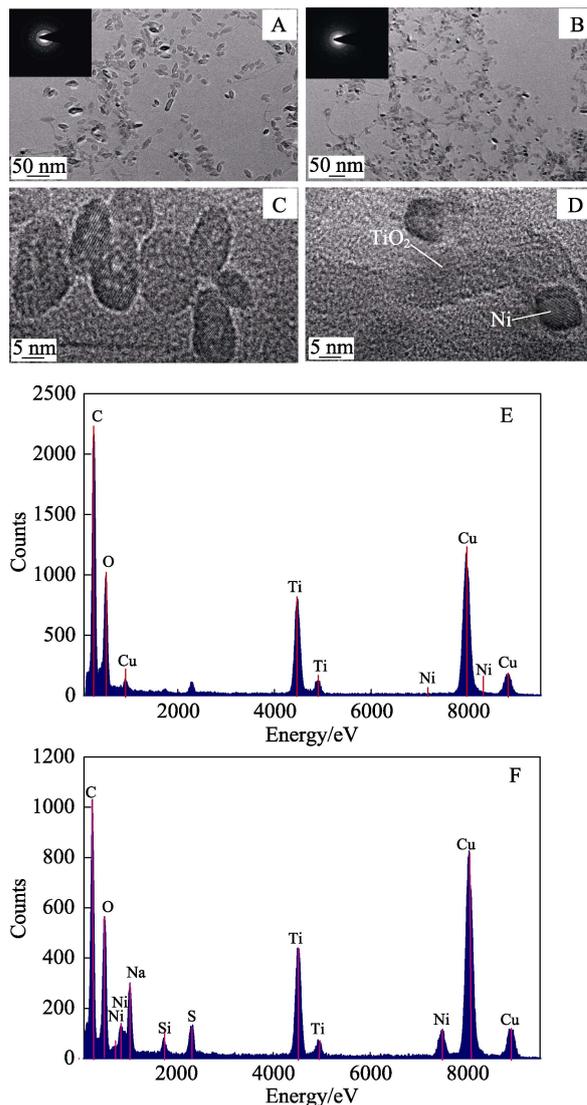


图 2 TiO₂/PEI/RGO (A)和 Ni-TiO₂/PEI/RGO (B)的 TEM; Ni-TiO₂/PEI/RGO (C)和 NaBH₄ 还原后 Ni-TiO₂/PEI/RGO (D)的 HR-TEM; 未加 NaBH₄ 的 Ni-TiO₂/PEI/RGO (E)和 NaBH₄ 还原后 Ni-TiO₂/PEI/RGO (F) 的 EDS

Fig. 2 TEM images of TiO₂/PEI/RGO (A) and Ni-TiO₂/PEI/RGO (B); HR-TEM spectra of Ni-TiO₂/PEI/RGO (C) and Ni-TiO₂/PEI/RGO reduced by NaBH₄ (D); EDS spectra of Ni-TiO₂/PEI/RGO without NaBH₄ (E) and NaBH₄ reduced Ni-TiO₂/PEI/RGO (F)

TiO₂/PEI/RGO 催化剂中的 TiO₂ 颗粒尺寸小于未负载镍的 TiO₂ 颗粒, 颗粒尺寸均为纳米级别。这也说明 Ni 负载能显著抑制 TiO₂ 晶粒长大, 提高催化剂的比表面积^[15]。同时, 由于电子衍射斑点呈清晰的同心圆环结构分布, 表明 RGO 表面上有晶体生成且晶粒发育良好。从图 2C 的 HR-TEM 能观察到 TiO₂ 明显的晶格条纹, 未能发现镍颗粒的晶体。从图 2D 能观察到镍颗粒晶体存在, 且晶格条纹明显, 晶体形态为椭圆, 说明复合纳米催化剂中的镍并非形成独立的镍单质相负载在 TiO₂/PEI/RGO 上。从图 2E

可以看出,复合纳米催化剂 Ni-TiO₂/PEI/RGO 含有大量的 C、O、Ti 和 Cu 元素而没有 Ni 元素,其中, Cu 的存在是由于实验过程中采用铜网负载样品测试 TEM 所致。由图 2F 可以看出,复合纳米催化剂 Ni-TiO₂/PEI/RGO 测试结果与图 2E 相比出现镍元素^[23],且 Ni 的质量分数为 2.35%,Ti 的质量分数为 18.15%,O 的质量分数为 17.28%,C 的质量分数为 61.42%,S 的质量分数为 0.8%,进一步说明镍并非以形成独立的镍单质相而以离子的形式负载在 TiO₂/PEI/RGO 上。

2.1.3 XRD 分析

GO、PEI/RGO、TiO₂/PEI/RGO、Ni-TiO₂/PEI/RGO 的 XRD 分析结果见图 3。

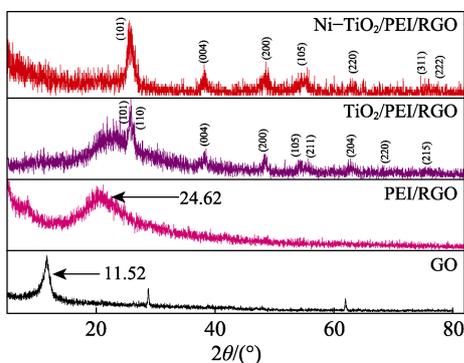


图3 GO, PEI/RGO, TiO₂/PEI/RGO, Ni-TiO₂/PEI/RGO 的 XRD 图

Fig. 3 XRD patterns of GO, PEI/RGO, TiO₂/PEI/RGO and Ni-TiO₂/PEI/RGO

由 GO 的 XRD 曲线可以看出,GO 在 $2\theta=11.52^\circ$ 处出现特征峰^[19]。从 PEI/RGO 的 XRD 曲线可以看出, $2\theta=24.62^\circ$ 处为 RGO 的特征峰。在 TiO₂/PEI/RGO 的 XRD 曲线中,没有出现氧化石墨烯的特征衍射峰,出现了对应于 TiO₂ 的衍射峰。这可能是由于超声分散和随后的水热合成处理对氧化石墨烯的有序层状结构造成破坏,形成了部分还原的氧化石墨烯,且 TiO₂ 晶粒在氧化石墨烯片层表面形成,阻碍了氧化石墨烯层片的有序堆积^[24-25]。所生成的 TiO₂ 是一种混晶,包含锐钛矿和金红石两种晶相,水热反应温度为 180 °C 时,在 $2\theta=25.72^\circ$ 、 38.16° 、 48.42° 、 54.16° 、 55.26° 、 62.90° 、 70.45° 及 75.10° 附近出现锐钛矿 TiO₂ 的 (101)、(004)、(200)、(105)、(211)、(204)、(220) 及 (215) 晶面的衍射峰,在 $2\theta=27.22^\circ$ 、 36.10° 及 41.80° 附近还出现了分别对应于金红石相 TiO₂ 的 (110)、(101)、(111) 晶面衍射峰,从 TiO₂/PEI/RGO 晶面的衍射峰可以看出,锐钛矿相 TiO₂ 的衍射峰最多,说明以锐钛矿 TiO₂ 为主。Ni-TiO₂/PEI/RGO 的 XRD 曲线中,在 $2\theta=62.82^\circ$ 、 75.98° 及 79.40° 附近出现 NiO 的 (220)、(311) 及 (222) 晶面衍

射峰,说明镍离子负载在 TiO₂ 的锐钛矿晶相结构上产生了 Ni—O 而没有形成独立的镍单质相负载在 TiO₂/PEI/RGO 上。这是因为 Ni²⁺ 的离子半径与 Ti⁴⁺ 的离子半径接近。未能检测到明显的金属物像态 Ni 特征衍射峰,说明镍元素并非以金属单质态 Ni 形式负载在 TiO₂/PEI/RGO 上,而以 NiO 的结构负载在 TiO₂/PEI/RGO 上。这一结果与 TEM 图谱分析结果一致。

2.1.4 红外光谱分析

GO、PEI/RGO、TiO₂/PEI/RGO 和 Ni-TiO₂/PEI/RGO 的红外光谱图见图 4。

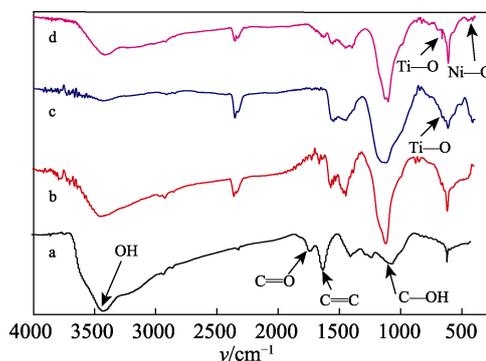


图4 GO (a), PEI/RGO (b), TiO₂/PEI/RGO (c) 和 Ni-TiO₂/PEI/RGO (d) 的红外光谱图

Fig. 4 FTIR spectra of GO (a), PEI/RGO (b), TiO₂/PEI/RGO (c) and Ni-TiO₂/PEI/RGO (d)

图 4 中曲线 a、b、c、d 分别是 GO、PEI/RGO、TiO₂/PEI/RGO、Ni-TiO₂/PEI/RGO 的 FTIR 图谱。石墨经过氧化之后,引进了多种含氧官能团。另外,在水热还原过程中,氧化石墨烯被还原为石墨烯时有部分官能团被移除,因此需要对各种官能团进行分析。由 GO 的红外光谱得到,在 3300~3500 cm⁻¹ 处是—OH 的伸缩振动峰;在 1730 cm⁻¹ 处是氧化石墨烯片层边缘羧基、羰基中 C=O 的伸缩振动峰^[26];在 1630 cm⁻¹ 处是 C=C 的伸缩振动峰;1400 cm⁻¹ 附近的峰归属于羟基的弯曲振动;1228 cm⁻¹ 附近的峰归属于羧基中 C—O 的伸缩振动;1121 cm⁻¹ 附近的峰归属于 C—O—C 的伸缩振动;1021 cm⁻¹ 附近的峰归属于 C—OH 的伸缩振动^[27-28]。可见,氧化石墨烯中包含着多种含氧官能团。由图 4 曲线 b 可以看到,—OH 和—COOH 以及 C—O—R 等含氧官能团有一定程度的减弱^[29];而在 1630 cm⁻¹ 处 C=C 的伸缩振动峰反而有所增强,说明在制备过程中 C=C 得到了一定程度的修复,含氧官能团与碳原子之间的化学键断裂才会导致 C=C 有所增强^[29-30],表明 GO 被还原为 RGO,与 XRD 结果一致。而 2345 和 613 cm⁻¹ 两处的吸收峰可能是由于水热合成体系中氧化石墨烯吸收少量 CO₂ 分子的不对称伸缩振动和

面内(外)弯曲振动引起的^[27]。图 4 曲线 c 与图 4 曲线 b 的特征峰基本一致,而在 500~650 cm⁻¹ 处出现较弱吸收峰,这对应着 Ti—O 的伸缩振动^[31-32]。由图 4 曲线 d 可以看到,在 667 cm⁻¹ 附近 Ti—O—Ti 的伸缩振动峰相比图 4 曲线 c 有所偏移,这种偏移是由于镍负载在 TiO₂ 纳米粒子上取代了原本在石墨烯上的含氧官能团,出现了 Ti—O—C 所致^[33]。说明在制备过程中,镍负载的 TiO₂ 纳米粒子并不都是以自组装的形式附着在 RGO 上面,而是有一部分 TiO₂ 与 RGO 之间形成了化学键,这种微弱的 Ti—O—C 的存在导致了蓝移的发生。同时负载的镍在 420 cm⁻¹ 处产生了分叉吸收峰,这可能归因于 Ni—O 的伸缩振动,这一结果与 XRD 结果相符。

2.1.5 BET 分析

Ni-TiO₂/PEI/RGO 和 TiO₂/PEI/RGO 的孔径分布曲线见图 5。

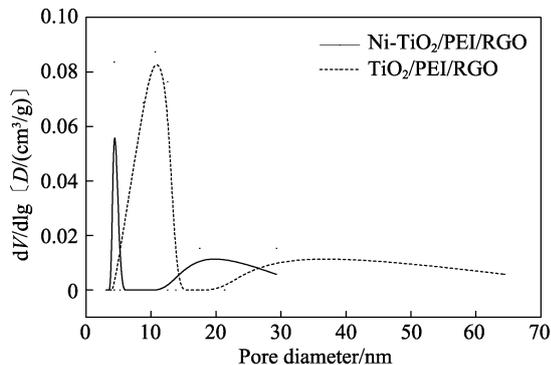


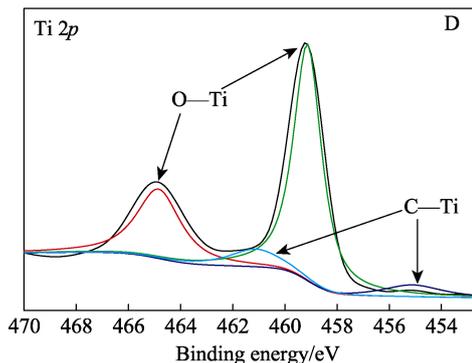
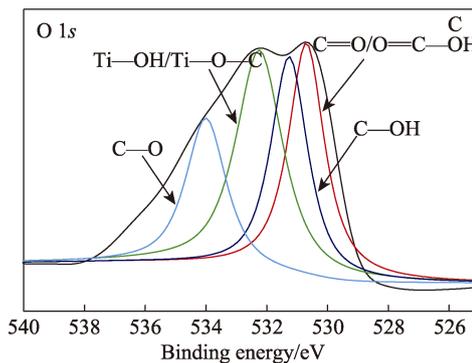
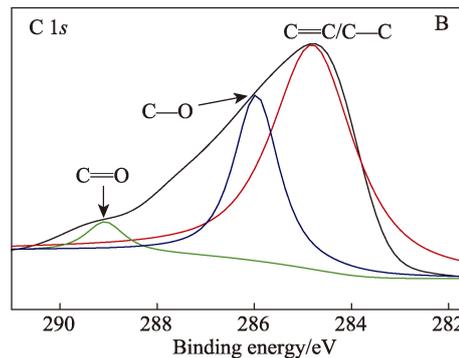
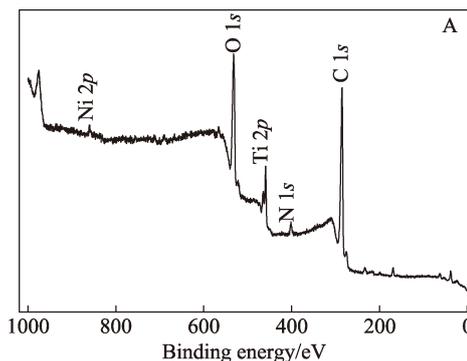
图 5 Ni-TiO₂/PEI/RGO 和 TiO₂/PEI/RGO 的孔径分布曲线
Fig. 5 BJH pore size distribution plot of Ni-TiO₂/PEI/RGO and TiO₂/PEI/RGO

从 Ni-TiO₂/PEI/RGO 的孔径分布曲线可以看出,孔径主要分布在 4~30 nm,具有典型的介孔结构特征;比表面积测试结果表明,样品的比表面积为 241.77 m²/g。从 TiO₂/PEI/RGO 的孔径分布曲线可以看出,孔径主要分布在 8~68 nm,样品的比表面积为 166.062 m²/g,因此,多孔形貌与介孔孔道的存在增大了比表面积,有利于 4-NP 的吸附,这一结果与 SEM 结果一致。

2.1.6 XPS 分析

XPS 分析结果见图 6。图 6A 为 Ni-TiO₂/PEI/RGO 的 XPS 全谱图,图 6B、C 为 Ni-TiO₂/PEI/RGO 样品的 C 1s、O 1s 拟合曲线。图 6D、E 分别为 Ni-TiO₂/PEI/RGO 样品的 Ti 2p、Ni 2p 拟合曲线。由图 6A 可知,C、N、O、Ni 和 Ti 元素特征峰证明 RGO、PEI 及 TiO₂ 相应结构的存在,其中,元素质量分数大小顺序为 C>O>Ti>Ni,与 EDS 含量分布值相吻合。为进一步探究元素的价态采用 Lorentzian

Gaussian 分峰处理,由图 6B 可知,284.8 eV 处为 GO 的典型特征峰,285.9 eV、289.0 eV 分别为 C—O 和 C=O 的典型特征峰^[34-35]。由图 6C 可知,结合能 532.25 eV 处为 Ti—OH 和 Ti—O—C 的特征峰^[28,36],530.66 eV 处为 C=O/O=C—OH,531.28 eV 处为 C—OH,534.03 eV 处为 C—O 的典型特征峰^[34-35]。由图 6D 可知,样品拟合线 Ti 2p_{3/2}、Ti 2p_{1/2} 的结合能分别为 459.1 和 464.8 eV,为 TiO₂ 的 O—Ti 特征峰^[37],两峰结合能相差 5.7 eV,与 Ti⁴⁺ 的结合能一



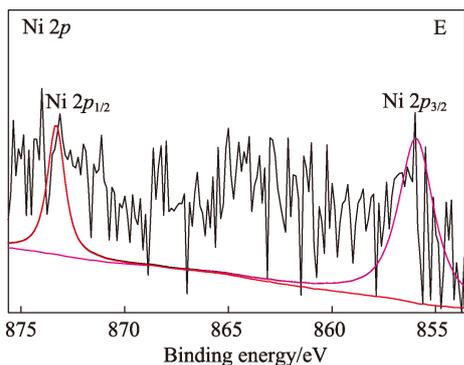


图 6 (A) Ni-TiO₂/PEI/RGO 全谱峰; Ni-TiO₂/PEI/RGO 催化剂的 C 1s (B), O 1s (C), Ti 2p (D) 和 Ni 2p (E) 的 XPS 谱图

Fig. 6 (A) Full XPS spectrum of Ni-TiO₂/PEI/RGO; XPS spectra of C 1s (B), O 1s (C), Ti 2p (D) and Ni 2p (E) in Ni-TiO₂/PEI/RGO

致^[38], 同时, 拟合线 Ti 2p_{3/2}、Ti 2p_{1/2} 的结合能分别为 455.1 和 461.1 eV, 为 C—Ti 特征峰, 表明 TiO₂ 与氧化石墨烯以化学键形式相连接, 这与 FTIR 的表征结果一致^[39]。由图 6E 可知, 样品拟合线 Ni 2p_{3/2}、Ni 2p_{1/2} 的结合能分别为 855.96 和 873.33 eV, 与 Ni²⁺ 的结合能一致。XPS 分析表明, Ni-TiO₂/PEI/RGO 样品中元素镍主要以 Ni²⁺ 形式存在, 钛元素以 Ti⁴⁺ 形式存在。其中, Ni²⁺ 摩尔分数为 100%, Ti⁴⁺ 摩尔分数为 96.2%, 结合 EDS 分析得出, 镍的负载量为 2.35% (质量分数), 二氧化钛的负载量为 17.46% (质量分数)。

2.2 催化性能测试

2.2.1 催化剂活性比较

以 GO、RGO、PEI/RGO、TiO₂/PEI/RGO、Ni-TiO₂、Ni/PEI/RGO 及 Ni-TiO₂/PEI/RGO 为催化剂, 以 NaBH₄ 为还原剂, 对 4-NP 还原为 4-AP 的反应进行催化实验。采用紫外-可见分光光度计测定 4-NP 最大吸收波长下, 吸光度在 350 min 内的变化曲线, 结果见图 7。

由图 7 可知, 当 GO、RGO 和 PEI/RGO 作为催化剂时, 4-NP 基本不降解, 当 TiO₂/PEI/RGO、Ni-TiO₂、Ni/PEI/RGO 和 Ni-TiO₂/PEI/RGO 作为催化剂时, 可以发现, TiO₂/PEI/RGO 在 350 min 时吸光度变为 0.36 (η 为 55%); Ni-TiO₂ 在 41 min 时吸光度变为 0.02 (η 为 67%); Ni/PEI/RGO 在 50 min 时吸光度变为 0.02 (η 为 63%); Ni-TiO₂/PEI/RGO 在 20 min 时吸光度变为 0.017 (η 为 98%), 催化降解性能表现为 Ni-TiO₂/PEI/RGO > Ni-TiO₂ > Ni/PEI/RGO > TiO₂/PEI/RGO。测试结果表明: (1) 镍为催化活性中心, 这可能是由于 *d* 带空穴轨道的存在使电子容易发生跃迁。同时, 在 NaBH₄ 作用下, 过渡金属镍作为催化剂的活性中心使不饱和化合物被活化, 尤

其是使 H₂ 分子中牢固的 σ 键松弛, 断裂形成吸附的 H 原子, H 原子彼此化合, 解吸, 因此, 催化剂表面有形成 Ni—H 等吸附键的能力, 这些都使得 4-NP 的降解速率更快; (2) TiO₂ 具有助催化剂的性能。由于 TiO₂ 具备载体-催化相互作用的双重性能, 起到电子促进剂的作用; (3) GO、RGO 和 PEI/RGO 起主要负载作用。综合得出, 纳米 Ni-TiO₂/PEI/RGO 型催化剂性能最优。

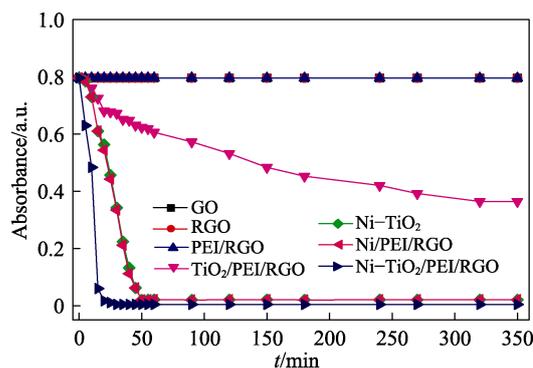


图 7 不同样品催化 4-NP 还原反应的吸光度随反应时间变化曲线

Fig. 7 Change plots of absorbance with reaction time for 4-NP over several catalysts

2.2.2 Ni-TiO₂/PEI/RGO 催化活性测试

Ni-TiO₂/PEI/RGO 催化活性测试结果见图 8。图 8A 为不加与加入 NaBH₄ 下 4-NP 的 UV-vis 图, 图 8B 为 Ni-TiO₂/PEI/RGO 催化 4-NP 还原的实时 UV-vis 图。

4-NP 是工业废水中比较常见的难以处理的工业污染物, 将 4-NP 还原为 4-AP 是一种有效的处理方法。4-AP 毒性较低, 且在环境中容易被降解。研究表明, 若没有催化剂参与, 4-NP 还原为 4-AP 是不能进行的。从图 8A 可见, 不加 NaBH₄ 时, 4-NP 溶液的最大吸收波长出现在约 400 nm。然而, 当加入一定量的 NaBH₄ 后, 溶液颜色由浅黄色变为深黄色, 溶液最大吸收波长移至约 317 nm。这是由于加入 NaBH₄ 后生成了对硝基苯酚盐离子^[40-42]。从图 8B 可知, 当加入 15 μ L 的 Ni-TiO₂/PEI/RGO 催化剂和 100 μ L 的 NaBH₄ 溶液后, 4-NP 还原为 4-AP 的反应立即被触发, 紫外-可见光谱中 400 nm 处的吸收峰强度随着时间的变化逐渐降低, 同时, 300 nm 处出现了新的吸收峰并且强度逐渐增强。这说明 4-NP 向 4-AP 的还原反应不断进行。当反应进行到 28 min 时, 紫外-可见光谱在 400 nm 处的吸收峰已接近于 0, 说明 4-NP 已经完全转化为 4-AP。可见, Ni-TiO₂/PEI/RGO 催化剂具有明显的催化作用, 其催化 4-NP 还原为 4-AP 的降解率为 98%。该催化剂对 4-NP 的催化还原反应机理过程可能有以下 3 个阶段: 首先, 4-NP

与 BH_4^- 分别在催化剂复合材料 Ni-TiO_2 纳米粒子上吸附; 然后, 在 Ni-TiO_2 纳米粒子表面实现了两者间的电子传输和原子交换, O 原子从 4-NP 上脱离, BH_4^- 上的 H 取代其位置, 转化成产物 4-AP; 最后, 4-AP 从 Ni-TiO_2 纳米粒子上脱附并扩散。 Ni-TiO_2 纳米粒子对该反应具有催化作用, 降低了动力学势垒, 使 4-NP 与 BH_4^- 之间发生电子传输。RGO 作为负载体, 具有协同催化效应, 不仅防止了 TiO_2 纳米粒子的团聚, 且能通过 π - π 作用吸附 4-NP, 使催化剂附近反应物浓度增大, 有利于还原反应进行。另外, RGO 具有优良导电性能, 一定程度上能促进反应体系的电子传输^[43]。

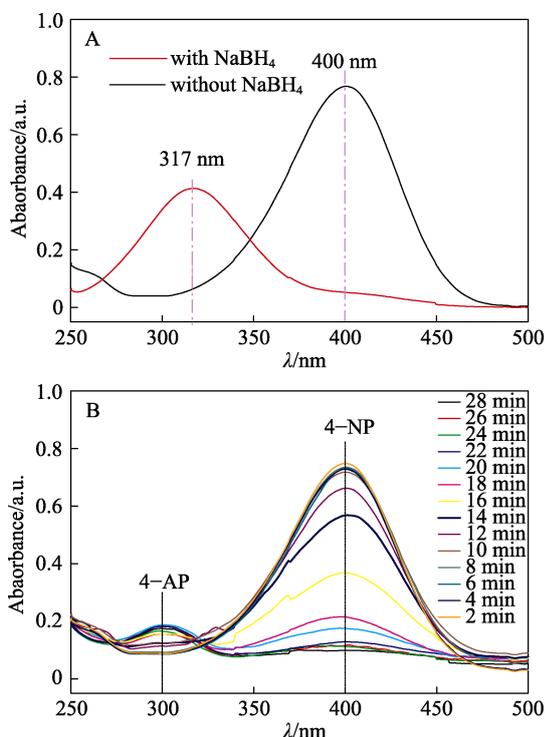


图 8 (A) 不加与加入 NaBH_4 下 4-NP 的 UV-vis 图; (B) $\text{Ni-TiO}_2/\text{PEI}/\text{RGO}$ 催化 4-NP 还原的实时 UV-vis 图
Fig. 8 (A) UV-vis absorption spectra of 4-NP before and after addition of NaBH_4 solution; (B) Time dependent of UV-vis absorption spectra for the reduction of 4-NP by $\text{Ni-TiO}_2/\text{PEI}/\text{RGO}$

2.2.3 回收利用测试

为了评价催化剂的稳定性和工业应用前景, 对 $\text{Ni-TiO}_2/\text{PEI}/\text{RGO}$ 的催化性能进行了回收循环测试。反应完成后, 离心分离回收催化剂, 用水洗涤 3 遍后重复使用, 考察了 $\text{Ni-TiO}_2/\text{PEI}/\text{RGO}$ 催化剂的重复利用性能。 $\text{Ni-TiO}_2/\text{PEI}/\text{RGO}$ 纳米复合催化剂对 4-NP 还原为 4-AP 循环利用的测试结果见图 9。

由图 9 可知, 经 9 次循环后, 催化剂的降解率仍能保持在 90% 以上, 表明该材料具有良好的重复使用活性和可再生性, 具有较好的工业应用前景。

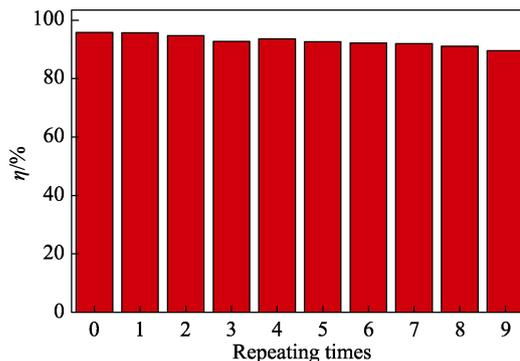


图 9 $\text{Ni-TiO}_2/\text{PEI}/\text{RGO}$ 降解 4-NP 的循环使用性能
Fig. 9 Recycling properties of $\text{Ni-TiO}_2/\text{PEI}/\text{RGO}$ for the degradation of 4-NP

3 结论

首先采用改进的 Hummers 法制备了 GO, 再以 PEI 修饰的 RGO 作为载体, 采用水热合成法制备了凝胶状的镍负载 $\text{TiO}_2/\text{PEI}/\text{RGO}$ 复合纳米材料催化剂, 镍负载 TiO_2 纳米颗粒在 RGO 基底上分布均匀、粒径小, 尺寸均一, 有效抑制了纳米粒子的团聚, 其中, PEI 起到交联及支持 RGO 的作用。以 NaBH_4 在水溶液体系中还原 4-NP 生成 4-AP 为模型反应, 考察了该催化剂催化 NaBH_4 还原 4-NP 生成 4-AP 的催化活性及其可重复使用性能, 结果表明, 该催化剂具有优异的催化效果, 降解率可达 98%, 重复使用 9 次的降解率仍能保持在 90% 以上, 同时该复合催化剂具有制备过程简单的优点。因此, $\text{Ni-TiO}_2/\text{PEI}/\text{RGO}$ 在 NAC 催化反应的实际应用中具有潜在的应用前景。

参考文献:

- [1] Qiu X, Zhong Q, Li M, *et al.* Biodegradation of -nitrophenol by methyl parathion-degrading *Ochrobactrum sp.* B2[J]. International Biodeterioration & Biodegradation, 2007, 59(4): 297-301.
- [2] Liu Xiaochao (刘晓超), Ma Lili (马丽丽). Status quo and development prospects of treatment processes for wastewater containing aromatic nitro-group compounds[J]. Environmental Protection of Chemical Industry (化工环保), 2004, 24(1): 33-37.
- [3] Agrawal A A, Tratnyek P G. Reduction of nitro aromatic compounds by zero-valent iron metal[J]. Environmental Science & Technology, 1995, 30(30): 153-160.
- [4] Orshansky F, Narkis N. Characteristics of organics removal by PACT simultaneous adsorption and biodegradation[J]. Water Research, 1997, 31(3): 391-398.
- [5] Wang Wenbao (王文保), Yue Yongde (岳永德). Study on the effects of nanometer TiO_2 on photocatalytic degradation of wastewater containing water-soluble dyes[J]. Rural Eco-Environment(生态与农村环境学报), 1999, 15(3): 58-60.
- [6] Rode C V, Vaidya M J, Chaudhari R V. Single step hydrogenation of nitrobenzene to *p*-aminophenol: US6403833[P]. 2002-11-06.
- [7] Rode C V, And M J V, Chaudhari R V. Synthesis of *p*-Aminophenol by catalytic hydrogenation of nitrobenzene[J]. Organic Process Research & Development, 2002, 3(6): 202-208.
- [8] Yao H C, Emmett P H. Kinetics of catalytic liquid phase

- hydrogenation. I. the hydrogenation of aromatic nitrocompounds over colloidal rhodium and palladium[J]. Journal of the American Chemical Society, 1959, 81(16): 4125-4132.
- [9] Mandelbaum P A, Regazzoni A E, Blesa M A, *et al.* Photo-electro-oxidation of alcohols on titanium dioxide thin film electrodes[J]. J Phys Chem B, 1999, 103(26): 5505-5511.
- [10] Bokx P K D, Bonne R L C, Geus J W. Strong metal-support interaction in Ni/TiO₂ catalysts: The origin of TiO_x moieties on the surface of nickel particles[J]. Applied Catalysis, 1987, 30(1): 33-46.
- [11] Loosdrecht J V D, Kraan A M V D, Dillen A J V, *et al.* Metal-support interaction: titania-supported and silica-supported nickel catalysts[J]. Journal of Catalysis, 1997, 170(2): 217-226.
- [12] Wang Huaiyuan (汪怀远), Cheng Xiaoshuang (程小双), Zhu Youzhuang (朱友庄). Preparation of mesoporous titania and progress in hydrodesulfurization[J]. Chemistry(化学通报), 2012, 75(12): 1100-1105.
- [13] Yin Hongwei (尹红伟), Chen Jixiang (陈吉祥), Zhang Jiyan(张继炎). Effects of calcination and reduction temperature on catalytic performance of Ni/TiO₂ catalyst for hydrogenation of *p*-nitrophenol to *p*-aminophenol[J]. Chinese Journal of Catalysis (催化学报), 2007, 28(5): 435-440.
- [14] Xiong Jun (熊峻), Chen Jixiang (陈吉祥), Zhang Jiyan(张继炎). Influence of Ni loading on properties of Ni/TiO₂ catalyst for hydrogenation of *o*-chloronitrobenzene to *o*-chloroaniline[J]. Chinese Journal of Catalysis(催化学报), 2006, 27(7): 579-584.
- [15] Wang Haitang (王海棠), Zhu Yinhu (朱银华), Yang Zhuhong (杨祝红), *et al.* *p*-nitrophenol hydrogenation over a novel Ni/TiO₂ catalyst[J]. Chinese Journal of Catalysis(催化学报), 2009, 30(5): 414-420.
- [16] Yang Zhuhong (杨祝红), Bao Ningzhong (暴宁钟), Liu Chang(刘畅), *et al.* Preparation of titanium dioxide fibers and their photocatalysis reactivity[J]. Chemical Journal of Chinese Universities (高等学校化学学报), 2002, 7(7): 1371-1374.
- [17] Zhou Jianwei (周建伟), Wang Chubei (王储备), Chu Liangliang (褚亮亮), *et al.* Preparation and photocatalytic performance of TiO₂/graphene nano-composite material[J]. Journal of Synthetic Crystals (人工晶体学报), 2013, 42(4): 763-767.
- [18] Lightcap I V, Kosel T H, Kamat P V. Anchoring semiconductor and metal nanoparticles on a two-dimensional catalyst mat. storing and shuttling electrons with reduced graphene oxide[J]. Nano Letters, 2010, 10(2): 577-583.
- [19] Hummers W S, Offeman R E. Preparation of graphitic oxide[J]. J Am Chem Soc, 1958, 80(6): 1339-1339.
- [20] Li Chong (李冲), Jia Liping (贾丽萍), MA Rongna (马荣娜), *et al.* Simultaneous detection of ascorbic acid, dopamine, uric acid and tryptophan on the PEI-graphene modified electrode[J]. Chemical Journal of Chinese Universities (高等学校化学学报), 2015, 36(7): 1282-1290.
- [21] Zhao Y, Teng B T, Wen X D, *et al.* A theoretical evaluation and comparison of M_xCe_{1-x}O_{2-δ}, (M=Au, Pd, Pt and Rh) catalysts[J]. Catalysis Communications, 2012, 27: 63-68.
- [22] Raj K J A, Prakash M G, Mahalakshmy R, *et al.* Liquid phase hydrogenation of nitrobenzene over nickel supported on titania[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2012, 33(7/8): 1299-1305.
- [23] Lv Hui (吕慧), Chen Aiping (陈爱平), Sun Xiuli (孙秀丽), *et al.* Synthesis of graphene/Ni/TiO₂/CNTs composites and photocatalytic activities[J]. Journal of Inorganic Materials (无机材料学报), 2014, 29(10): 1061-1066.
- [24] Ruan Xinchao (阮新潮), Wang Wenjing (王文静), Ai Rui(艾锐), *et al.* Preparation and photocatalysis properties of Ni-modified TiO₂[J]. Environmental Science & Technology (环境科学与技术), 2012, 35(11): 60-64.
- [25] Jiang G, Lin Z, Chen C, *et al.* TiO₂ nanoparticles assembled on graphene oxide nanosheets with high photocatalytic activity for removal of pollutants[J]. Carbon, 2011, 49(8): 2693-2701.
- [26] Liu J, Bai H, Wang Y, *et al.* Self-assembling TiO₂ nanorods on large graphene oxide sheets at a two-phase interface and their anti-recombination in photocatalytic applications[J]. Advanced Functional Materials, 2010, 20(23): 4175-4181.
- [27] Szabó T, Tombác E, Illés E, *et al.* Enhanced acidity and pH-dependent surface charge characterization of successively oxidized graphite oxides[J]. Carbon, 2006, 44(3): 537-545.
- [28] Szabó T, Berkesi O, Forgó P, *et al.* Evolution of surface functional groups in a series of progressively oxidized graphite oxides[J]. Chemistry of Materials, 2006, 18(11): 2740-2749.
- [29] Huang Qiao (黄桥), Sun Hongjuan (孙红娟), Yang Yonghui (杨勇辉). Spectroscopy characterization and analysis of graphite oxide[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry(无机化学学报), 2011, 27(9): 1721-1726.
- [30] Ren S, Qin H, Bu J, *et al.* Coexistence of electric field controlled ferromagnetism and resistive switching for TiO₂ film at room temperature[J]. Applied Physics Letters, 2015, 107(6): 5655-5659.
- [31] Yang Junsong (杨俊松), Zhang Hui (张晖), Wang Teng (王腾), *et al.* Synthesis of TiO₂/graphene oxide composite nanocrystals in hydrothermal system[J]. Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Sunyatseni (中山大学学报: 自然科学版), 2013, 52(1): 74-76.
- [32] Fujisaki Y. Current status of nonvolatile semiconductor memory technology[J]. Japanese Journal of Applied Physics, 2010, 49(10): 100001-100015.
- [33] Sakhivel S, Kisch H. Daylight photocatalysis by carbon-modified titanium dioxide[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2003, 42(40): 4908-4911.
- [34] Wild U, Pfänder N, Schlögl R. Species analysis of automotive carbon particles: Application of XPS for integral analysis of filter samples[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 1997, 357(4): 420-428.
- [35] Fu R, Yoshizawa N, Dresselhaus M S, *et al.* XPS study of copper-doped carbon aerogels[J]. Langmuir, 2002, 18(26): 10100-10104.
- [36] Wang W S, Wang D H, Qu W G, *et al.* Large ultrathin anatase TiO₂ nanosheets with exposed (001) facets on graphene for enhanced visible light photocatalytic activity[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2016, 116(37): 19893-19901.
- [37] Zhang L, Koka R V. A study on the oxidation and carbon diffusion of TiC in alumina-titanium carbide ceramics using XPS and Raman spectroscopy[J]. Materials Chemistry & Physics, 1998, 57(1): 23-32.
- [38] Zhang Hongye(张宏晔), Ji Tianhao(嵇天浩), Li Linglong(李玲龙), *et al.* Preparation and characterization of room-temperature ferromagnetic Ni-doped TiO₂ nanobelts[J]. Journal of Physical Chemistry(物理化学学报), 2008, 24(4): 607-611.
- [39] Huang Q, Tian S, Zeng D, *et al.* Enhanced photocatalytic activity of chemically bonded TiO₂/Graphene composites based on the effective interfacial charge transfer through the C-Ti bond[J]. ACS Catalysis, 2013, 3(7): 1477-1485.
- [40] Pradhan N, Pal A, Pal T. Catalytic reduction of aromatic nitro compounds by coinage metal nanoparticles[J]. Langmuir, 2001, 17(5): 1800-1802.
- [41] Chen M Y, Kang H L, Gong Y M, *et al.* Bacterial cellulose supported gold nanoparticles with excellent catalytic properties[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015, 7(39): 21717-21726.
- [42] Gangula A, Podila R, Ramakrishna M, *et al.* Catalytic reduction of 4-nitrophenol using biogenic gold and silver nanoparticles derived from breynia rhamnoides[J]. Langmuir the ACS Journal of Surfaces & Colloids, 2011, 27(24): 15268-15274.
- [43] Das J, Aziz M A, Yang H. A nanocatalyst-based assay for proteins: DNA-free ultrasensitive electrochemical detection using catalytic reduction of *p*-nitrophenol by gold-nanoparticle labels[J]. Journal of the American Chemical Society, 2006, 128(50): 16022-16023.