

PAN/PANI/rGO/Au 复合纤维的制备及其催化、原位 SERS 监测性能

陈凤华¹, 石向东¹, 梁妮妮¹, 陈庆涛¹, 姜利英², 张永辉¹

(1. 郑州轻工业大学 材料与化学工程学院, 河南 郑州 450002)

(2. 郑州轻工业大学 电气信息工程学院, 河南 郑州 450002)

摘要: 本研究首先利用静电纺丝技术构建了还原氧化石墨烯(rGO)增强的聚丙烯腈/聚苯胺复合纤维(PAN/PANI/rGO), 然后采用原位还原的方法在其表面生长金纳米颗粒得到了 PAN/PANI/rGO/Au 复合纤维, 通过 SEM, FTIR, XRD, XPS, Raman 和 UV-Vis 光谱等手段对复合纤维进行了结构和形貌表征, 最后以 NaBH₄ 还原四硝基苯酚(4-NP)为模型, 研究了复合纤维的催化性能和原位 SERS 检测该催化还原反应的过程, 并将其与同种方法制备的 PAN/PANI/GO/Au 和 PAN/PANI/Au 复合纤维进行比较。结果表明, rGO 增强的 PAN/PANI/rGO/Au 复合纤维具有优于 PAN/PANI/GO/Au 和 PAN/PANI/Au 复合纤维的催化活性、原位增强 SERS 检测的能力和循环性能。

关键词: 石墨烯; 聚苯胺; 金纳米颗粒; 表面增强拉曼光谱(SERS)

中图分类号: O643.36

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2021)08-2957-10

金、银等贵金属纳米粒子由于量子尺寸效应而具有特殊的光学和电学性能, 在生物医药、抗菌、光路开关等领域有着良好的应用前景^[1-4]。特别是纳米贵金属催化剂因具有大的比表面, 多的活性位点等优势而具有较高的催化活性和催化选择性, 已经成为催化剂研究的热点^[5,6]。此外, 基于这些贵金属纳米粒子的表面增强拉曼光谱(SERS)活性, 也可以用来研究催化剂表面的催化反应机理^[7-10]。但是贵金属资源日益短缺, 价格昂贵, 在催化过程中难以分离和回收, 并且贵金属纳米粒子容易团聚, 从而降低其催化效率, 严重限制了其广泛应用。近年来, 将贵金属纳米粒子负载在载体材料上形成负载型贵金属纳米催化剂, 是提高贵金属催化剂的利用率, 降低经济成本的一种有效途径^[11,12]。

具有 p 型半导体特征的聚苯胺(PANI)是一种环境稳定性好、导电性可调、制备方便、成本较低的电给体聚合物, 与金属或者半导体复合可提高催化活性, 被证明是一种优良的或者半导体的载体材料^[13-15]。王璐等人^[16]采用溶剂热法制备了 Bi₅O₇I/PANI 复合光催化剂, 表现出了优于 Bi₅O₇I 的光催化活性; Xie 等人^[17]采用凹凸棒石作为模板制备了多孔 PANI 负载 Pt 的复合材料, 对多醇的氧化反应表现出了优异的电催化性能。而最近有文献报道, 一维的 PANI 纳米结构比无规颗粒的 PANI

表现出更好的电子和电化学性能, 也更加有利于离子和电子的传输^[18,19], 但是一维 PANI 负载的催化剂却鲜有报道。另外, 聚苯胺的溶胀现象也抑制了复合材料的循环性能, 将其与还原的氧化石墨烯(rGO)进行复合可以有效改善这一不足, 并且理论模拟计算和实验证明 PANI 与石墨烯的复合物, 尤其 PANI 质子化后, 复合材料的热稳定性和电活性明显高于单独的 PANI 和石墨烯^[20,21]。另外, 还有文献报道导电聚苯胺与银、金等纳米粒子所组成的复合物可以作为一种新型的相当有潜力的 SERS 的基底材料^[22-24], 用于分子的检测或者反应过程的原位监测。

因此, 本实验拟利用静电纺丝技术构建还原的氧化石墨烯(rGO)增强的聚丙烯腈/聚苯胺复合纤维(PAN/PANI/rGO), 然后利用聚苯胺和石墨烯的还原性能, 采用原位还原的方法在其表面生长金纳米颗粒得到 PAN/PANI/rGO/Au 复合纤维, 以 NaBH₄ 还原 4-硝基苯酚(4-NP)为模型, 研究复合纤维的催化性能和原位 SERS 检测该催化还原反应的过程, 并将其与同种方法制备的 PAN/PANI/GO/Au 和 PAN/PANI/Au 复合纤维进行比较。

1 实验

收稿日期: 2020-09-10

基金项目: 国家自然科学基金(21671179, 21904120); 河南省科技厅科技攻关计划项目(202102210045)

作者简介: 陈凤华, 女, 1982 年生, 博士, 副教授, 郑州轻工业大学材料与化学工程学院, 河南 郑州 450002, E-mail: phenix@zzuli.edu.cn

1.1 试剂

氧化石墨烯(GO), 实验室采用 Hummers 方法制备; 聚丙烯腈(PAN), N, N-二甲基甲酰胺(DMF), 乙二胺, 4-硝基苯酚(4-NP), 苯胺和过硫酸铵((NH₄)₂S₂O₈)购于上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 无水乙醇, 盐酸等其他所用试剂均为分析纯, 购于国药集团化学试剂有限公司。

1.2 材料的制备

1) 还原的氧化石墨烯(rGO)的制备: 取 750 mg GO 超声分散在 30 mL 的 DMF 溶液中, 在剧烈搅拌下向 GO 的 DMF 溶液中加入 20 mL 乙二胺, 在 80 °C 条件下反应 24 h, 反应结束后冷却至室温, 离心并用 DMF 进行洗涤, 最后将产品分散到 30 mL 的 DMF 中得到 rGO 的 DMF 分散液。

2) HCl 质子化的 PANI 的制备: 将 4.66 g 减压蒸馏过的苯胺单体溶液加入到 20 mL 浓度为 1 mol/L 的 HCl 溶液中, 搅拌均匀后逐滴加入含有等摩尔(NH₄)₂S₂O₈ 的 HCl 溶液, 室温条件下持续反应 4 h, 反应结束后, 将生成的墨绿色粘稠物进行过滤, 并用去离子水洗涤数次, 烘干得到 HCl 质子化的 PANI 粉末。

3) 负载 Au 纳米颗粒的复合纤维的制备: 将 2 g 的 PAN 和 0.198 g 的 HCl 质子化的 PANI 粉末依次溶于 19 mL 的 DMF 溶液中, 得到 PANI 质量分数约为 9% 的 PAN/PANI 纺丝溶液; 将 2 g 的 PAN 和 0.198 g 的 HCl 质子化的 PANI 粉末依次溶于 14 mL 的 DMF 溶液中后, 再加入 5 mL 浓度为 0.25 mg/mL 的 rGO (GO) 的 DMF 溶液, 超声分散均匀, 得到 PANI 质量分数约为 9% 的 PAN/PANI/rGO (PAN/PANI/GO) 纺丝溶液。利用静电纺丝装置将上述配好的溶液分别进行纺丝, 施加电压均为 18 kV, 接收距离为 16 cm, 将制备纳米复合纤维从铝箔接收装置上取下后分别于 60 °C 条件下烘干 24 h 备用。

将 5 mg 所制备的 PAN/PANI, PAN/PANI/rGO 和 PAN/PANI/GO 复合纤维分别超声分散在 100 mL 去离子水中, 加入 69 μL 浓度为 1% 的 HAuCl₄ 溶液, 回流反应 1 h, 反应结束后冷却至室温, 将产品过滤, 水洗 3~5 次后于 40 °C 条件下烘干 12 h, 得到 3 种不同的负载 Au 纳米粒子的复合纳米纤维(PAN/PANI/Au, PAN/PANI/rGO/Au 和 PAN/PANI/GO/Au)。

1.3 材料的结构和形貌表征

样品的形貌采用日本 JEOL 公司 JEM-2100 型透射电子显微镜(TEM)和 JSM-6490LV 型扫描电子显微镜(SEM)及 EDS 能谱进行表征。采用 RIGAKU D/max 2500 型 X 射线衍射仪测试样品的晶型结构, 测试电压为 40 kV, 电流为 20 mA, 扫描速率为 2 %/min, 采用 Cu 靶 Kα₁ 辐射线(λ=0.154 05 nm)。采用德国 Bruker TENSOR27 红外光谱仪对样品进行 FTIR 光谱分析。XPS 分析采用美国

Thermo ESCALAB 250Xi 型测试仪进行测试, 单色 Al Kα (hν=1486.6 eV), 功率 150 W, 500 μm 束斑, 结合能以 C 1s 284.8 校准。采用 LabRam HR 800 型共聚焦显微镜拉曼光谱仪进行拉曼光谱测试, 激发光波长为 532 nm。在日本 Hitachi U-3900H 型紫外可见光谱仪中进行紫外光谱的测试。

1.4 复合纤维催化性能评价

将 10 mg 负载 Au 纳米粒子的复合纤维超声分散在 10 mL 超纯水中, 形成浓度为 1 mg/mL 的分散液。与 10 mL 浓度为 1.2 mol/L 的 NaBH₄ 搅拌混合 30 min, 然后加入 10 mL 浓度为 3.4 mmol/L 的 4-NP 进行反应, UV-Vis 光谱实时检测 4-NP 催化还原反应的进程, 并在催化反应进行的同时利用 SERS 实时监测物种的变化。

2 结果与分析

2.1 复合纤维材料的 SEM 照片

图 1 为所制备的 PAN/PANI, PAN/PANI/rGO 和 PAN/PANI/GO 复合纤维材料的 SEM 照片。从图中可以看出, 3 种复合纤维粗细较为均匀, 没有出现分布较宽的现象, 在同一 PANI 浓度和静电纺丝条件下, PAN/PANI/rGO 复合纤维的直径最细, 约为 200 nm, 而 PAN/PANI/GO 复合纤维的直径最大, 平均约为 500 nm, 这可能是由于纺丝液中加入 GO 或者 rGO 时, 一方面 GO 和 rGO 带的负电荷会与 HCl 质子化的 PANI 之间的静电引力促使纺丝液粘度增加, 纤维直径增大, 另一方面石墨烯的导电性会使纺丝液的电导性增大, 纤维直径变小, 而 GO 的负电荷性大于 rGO, 导电性小于 rGO, 故 2 种作用的结果使得 3 种纤维的直径大小呈现 PAN/PANI/rGO < PAN/PANI < PAN/PANI/GO 的顺序。

2.2 复合纤维材料的 FT-IR 分析

图 2 为 PAN/PANI, PAN/PANI/rGO 和 PAN/PANI/GO 复合纤维的 FT-IR 图谱。3 种复合纤维的 FT-IR 图中均出现了分别位于 2930, 2243, 1450, 1662, 1240 cm⁻¹ 等 5 处的 PAN 和 PANI 的特征峰, 其中 2930 和 2243 cm⁻¹ 分别归属于 PAN 中 C-H 和 C≡N 的伸缩振动峰, 1730 cm⁻¹ 处的峰为 PAN 中酯基的伸缩振动峰, 1450 cm⁻¹ 处的吸收峰为 PAN 中 -CH₂- 的 σ 面内变形振动峰, 1662 和 1570 cm⁻¹ 为 PANI 分子结构中醌式结构的伸缩振动吸收峰, 1240 cm⁻¹ 处的吸收峰来自于 PANI 中 C-N 键的伸缩振动峰。PAN/PANI 纤维的 FT-IR 图中出现的位于 1730 和 1095 cm⁻¹ 处的峰分别为 PAN 中酯基和 C-O 的振动峰, 而 PAN/PANI/rGO 和 PAN/PANI/GO 复合纤维中和 1095 cm⁻¹ 处的峰还归因于 GO 和 rGO 的含氧官能团。与 PAN/PANI/GO 相比, PAN/PANI/rGO 复合纤维的 O=C-O 和 C-O 振动峰的强度明显降低, 说明

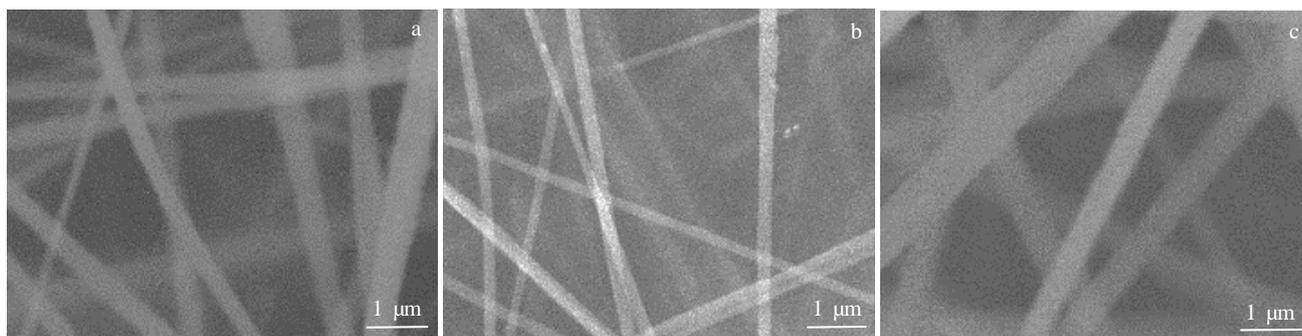


图 1 PAN/PANI, PAN/PANI/rGO 和 PAN/PANI/GO 复合纤维的 SEM 照片

Fig.1 SEM images of PAN/PANI (a), PAN/PANI/rGO (b) and PAN/PANI/GO (c) fibers

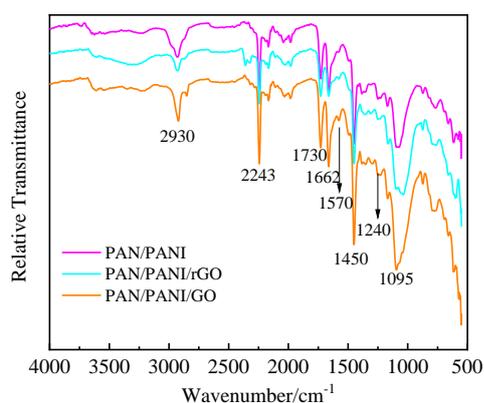


图 2 PAN/PANI, PAN/PANI/rGO 和 PAN/PANI/GO 复合纤维的 FT-IR 图谱

Fig.2 FT-IR spectra of PAN/PANI, PAN/PANI/rGO and PAN/PANI/GO fibers

PAN/PANI/rGO 中含氧官能团的数量急剧下降, GO 已大部分还原为 rGO。

2.3 负载 Au 纳米粒子复合纤维的 SEM 和 TEM 照片

图 3 为所制备的 PAN/PANI/Au, PAN/PANI/rGO/Au 和 PAN/PANI/GO/Au 的 SEM 照片。从图中可以看出, 采用原位还原法在 3 种复合纤维的表面都成功地负载了 Au 纳米粒子, 并且金纳米粒子在纤维上的分布比较均匀, 但是在相同的制备条件下, PAN/PANI/rGO/Au 复合纤维材料中负载的 Au 纳米颗粒密度最大, PAN/PANI/Au 纤维中 Au 纳米颗粒的密度最小, 从图 3d~3f 中 Au 元素 EDS 面扫描也可以得到同样的结论。这是由于 PAN/PANI/Au 的生成主要是基于 PANI 的还原部分与氯金酸发生的氧化还原反应, 生成的 Au 纳米粒子与 PAN/PANI 纤维之间不是简单的物理吸

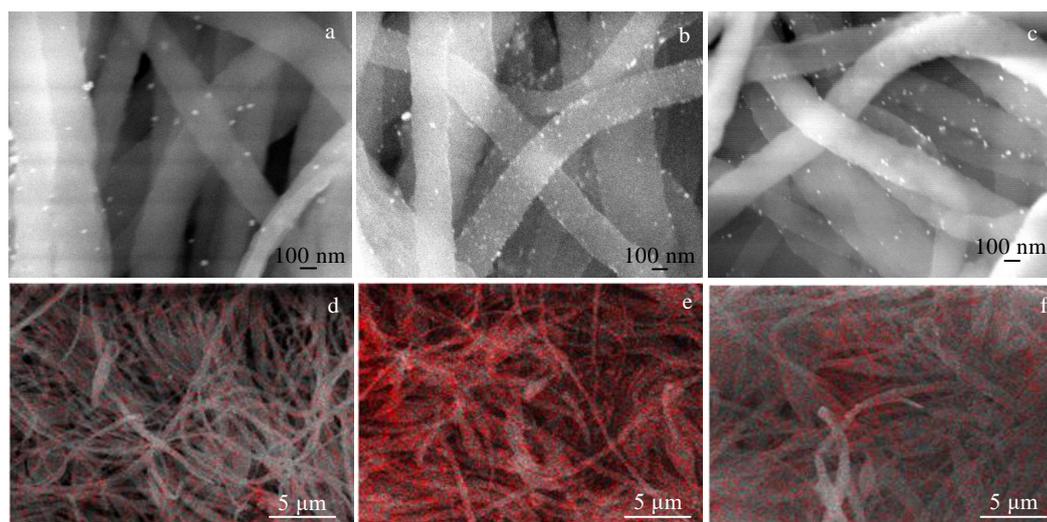


图 3 所制备的 PAN/PANI/Au, PAN/PANI/rGO/Au 和 PAN/PANI/GO/Au 纤维的高倍数 SEM 照片和低倍数下 Au 元素 EDS 面扫描照片

Fig.3 High-magnification SEM images (a~c) and EDS mapping of Au element of the corresponding low-magnification SEM images (d~f) of as-prepared PAN/PANI/Au (a, d), PAN/PANI/rGO/Au (b, e) and PAN/PANI/GO/Au (c, f) fibers

附，而是纤维中 PANI 分子链中 π 共轭结构的存在与金纳米粒子发生了电子相互作用，从而起到稳定金纳米粒子的作用，所以纤维的还原性和导电性越强，越容易生成金纳米颗粒^[25-27]。当 PAN/PANI 纤维中掺杂 rGO 和 GO 时，一方面石墨烯材料本身也具有还原氯金酸的性能，另一方面还可以很明显地提高 PAN/PANI 纤维的导电性能，其中 rGO 的 π 共轭程度大于 GO，故 PAN/PANI/rGO/Au 复合纤维材料中负载的 Au 纳米颗粒密度最大，这与样品的 TEM 结果相吻合。如图 4 所示的 PAN/PANI/Au, PAN/PANI/rGO/Au 和 PAN/PANI/GO/Au 的 TEM 照片可以看出，PAN/PANI/rGO/Au 纤维上所负载的金纳米颗粒最多，3 种纤维负载的金纳米粒子的粒径均在 20 nm 左右。

2.4 XRD 图谱分析

图 5 为所制备的 PAN/PANI/Au, PAN/PANI/rGO/Au

和 PAN/PANI/GO/Au 复合纤维催化剂的 XRD 图谱。从图中可以看出，3 种复合材料的 XRD 图谱均在 $2\theta=38.2^\circ$, 44.4° 和 64.6° 处出现了归属于 Au 纳米粒子的(111), (200)和(220)晶面衍射峰，以及在 $2\theta=17.1^\circ$ 和 26.7° 处出现了分别归属于 PAN 和 PANI 的特征衍射峰，证明了 3 种复合纤维的表面成功地负载上了 Au 纳米粒子。在 PAN/PANI/GO/Au 的 XRD 图谱中，位于 $2\theta=10.2^\circ$ 的峰为 GO 的(002)晶面衍射峰，该晶面的衍射峰在 PAN/PANI/rGO/Au 中移到了 $2\theta=23.1^\circ$ 处，进一步表明该纤维中所含的石墨烯为还原型的氧化石墨烯。

2.5 XPS 光谱分析

图 6 为所制备的 PAN/PANI/Au, PAN/PANI/rGO/Au 和 PAN/PANI/GO/Au 复合纤维催化剂的 XPS 全谱图，图中显示 3 种样品中均含有 C, N, O, Cl 和 Au 元素，

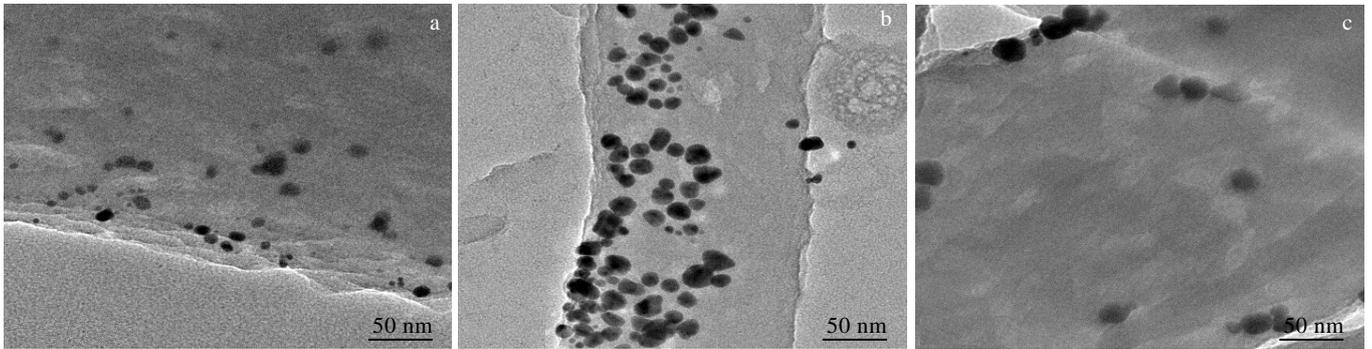


图 4 所制备的 PAN/PANI/Au, PAN/PANI/rGO/Au 和 PAN/PANI/GO/Au 纤维的 TEM 照片

Fig.4 TEM images of as-prepared PAN/PANI/Au (a), PAN/PANI/rGO/Au (b) and PAN/PANI/GO/Au (c) fibers

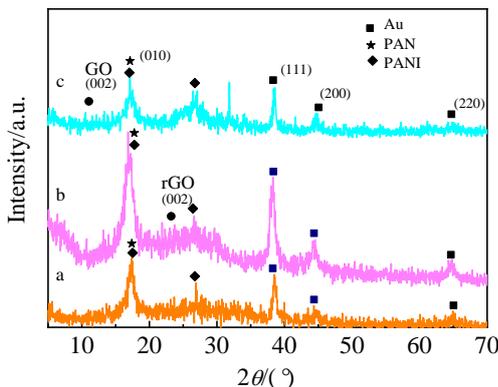


图 5 所制备的 PAN/PANI/Au, PAN/PANI/rGO/Au 和 PAN/PANI/GO/Au 纤维的 XRD 图谱

Fig.5 XRD patterns of PAN/PANI/Au (a), PAN/PANI/rGO/Au (b) and PAN/PANI/GO/Au (c) fibers

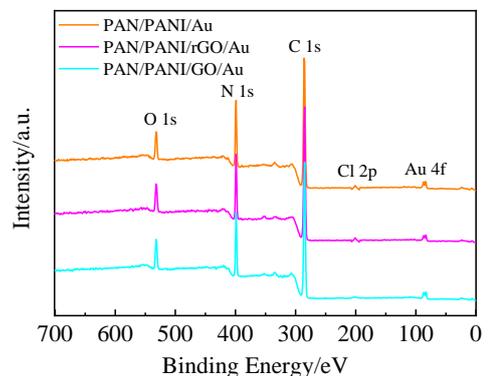


图 6 PAN/PANI/Au, PAN/PANI/rGO/Au 和 PAN/PANI/GO/Au 3 种纤维的 XPS 全谱图

Fig.6 Survey XPS spectra of PAN/PANI/Au, PAN/PANI/rGO/Au and PAN/PANI/GO/Au fibers

其中 C, N, O 3 种元素来自于 PAN 和 PANI, Cl 元素和 Au 元素的存在表明氯元素成功地掺杂进聚苯胺中, 并且纤维的表面成功地负载上了金纳米粒子。对 3 种纤维的 C 1s 和 N 1s 峰分别进行峰处理, 其结果如图 7 和图 8 所示。从图 7 中可以得到 PAN/PANI/rGO/Au 纤维中 C=C 的相对含量明显高于 PAN/PANI/Au 和 PAN/PANI/GO/Au。图 8 显示 PAN/PANI/rGO/Au 和 PAN/PANI/GO/Au 纤维中 -N= 和 -NH- 的相对含量之比呈现相反的变化趋势, 这可能是由于 rGO 和 GO 的引入, 促使了 PANI 中氧化单元和还原单元之间的转化。

2.6 Raman 光谱分析

图 9a 为制备的 GO 和 rGO 的拉曼光谱图。图中出现了很明显的石墨烯的 D 带(A_{1g})和 G 带(E_{2g})峰, 分别位于 1348 和 1602 cm^{-1} 处^[28,29], GO 的 I_D/I_G 值小于 rGO 的 I_D/I_G 。图 9b 和图 9c 分别为负载 Au 纳米粒子前后 3 种复合纤维的拉曼光谱图。PAN 和 PANI 的拉曼特征振动峰在图 9b 中分别位于 1348 和 1570 cm^{-1} 处的 2 个宽峰, 并且与石墨烯的 D 带和 G 带峰发生了

重叠。当 3 种复合纤维的表面负载上 Au 纳米粒子后, 和图 9b 相比较, 由于负载的贵金属 Au 纳米粒子的 SERS 效应, 复合材料的拉曼特征峰的强度明显增强, 在图 9c 的 3 种材料拉曼图谱中都出现了更多的 PANI 在 1165, 1214, 1416, 1483, 1560 cm^{-1} 处的拉曼特征振动峰, 同时由于 Au 纳米粒子与 rGO 之间较强的耦合、协同效应^[30,31], 使得 PAN/PANI/rGO/Au 复合纤维的拉曼增强效果优于 PAN/PANI/GO/Au 和 PAN/PANI/Au。

2.7 催化性能测定

硝基苯酚是一种重要的有机合成原料, 也是医药工业和染料工业的重要中间体。但是它易燃、有毒, 经皮肤吸收, 能引起过敏, 动物实验结果显示硝基酚对中枢神经和迷走神经末梢有刺激作用及抑制作用, 还出现高铁血色素症和呼吸困难, 尤以对位硝基苯酚的毒性最强^[32,33], 而已进入水体中的液体或固体 4-硝基(苯)酚处理较困难。有文献中报道, $NaBH_4$ 还原硝基苯酚的反应需在金、银、铜、铁、钴、镍等金属催化剂存在下才能进行^[34-40], 故本研究中以 $NaBH_4$ 还原

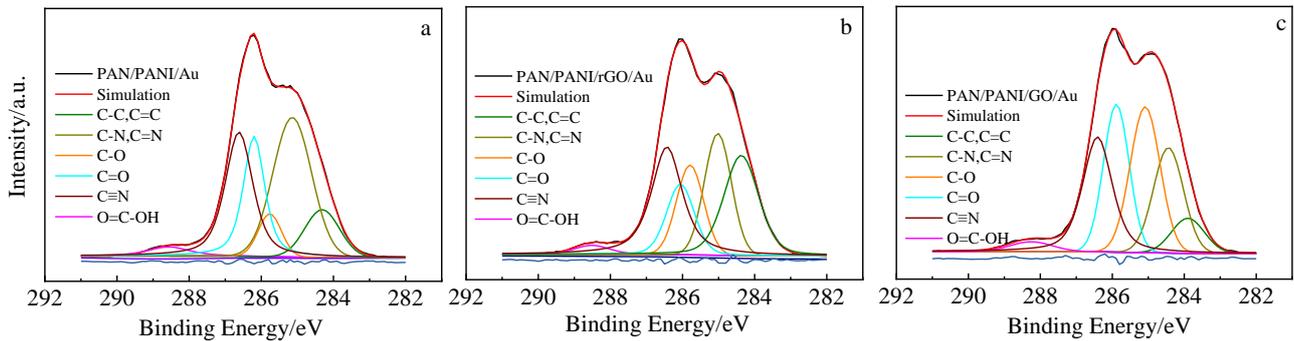


图 7 PAN/PANI/Au, PAN/PANI/rGO/Au 和 PAN/PANI/GO/Au 3 种纤维的 C 1s 峰的 XPS 高分辨图谱

Fig.7 High-resolution C 1s peaks of PAN/PANI/Au (a), PAN/PANI/rGO/Au (b) and PAN/PANI/GO/Au (c) fibers

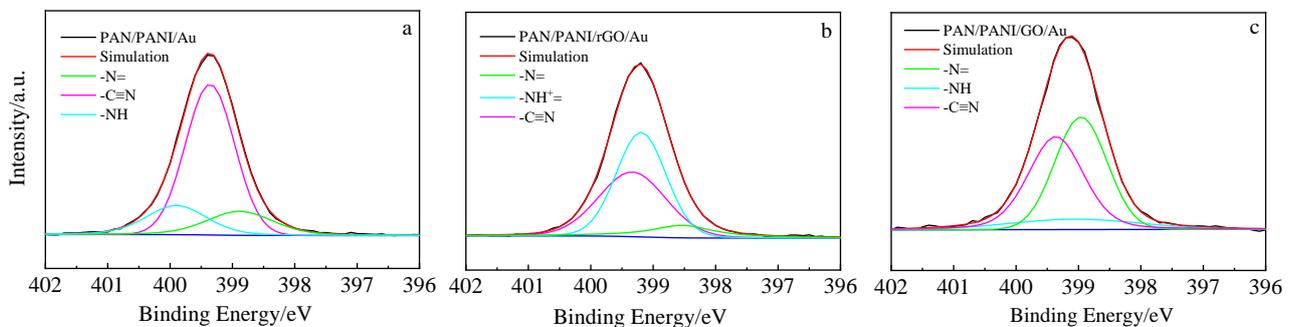


图 8 PAN/PANI/Au, PAN/PANI/rGO/Au 和 PAN/PANI/GO/Au 3 种纤维的 N 1s 峰的 XPS 高分辨图谱

Fig.8 High-resolution N 1s peaks of PAN/PANI/Au (a), PAN/PANI/rGO/Au (b) and PAN/PANI/GO/Au (c) fibers

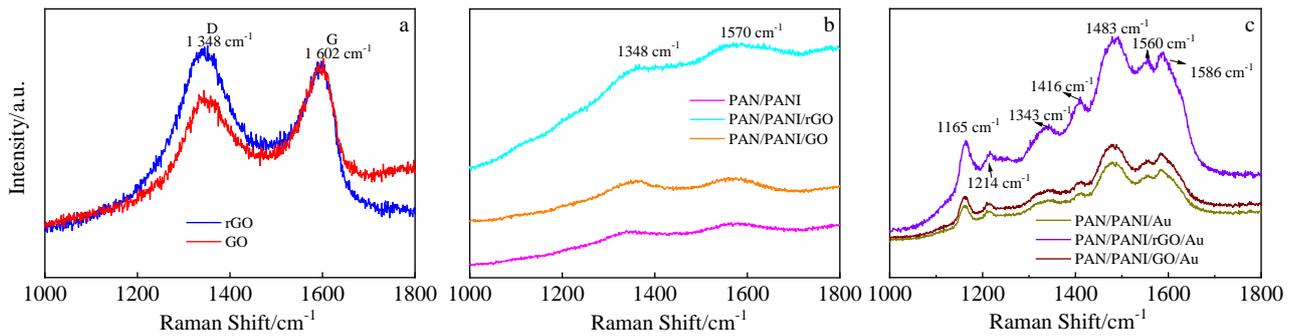


图 9 GO 和 rGO 的拉曼光谱图; PAN/PANI, PAN/PANI/rGO 和 PAN/PANI/GO 复合纤维的拉曼光谱图
和 PAN/PANI/Au, PAN/PANI/rGO/Au 复合催化剂纤维的拉曼光谱图

Fig.9 Raman spectra of GO and rGO (a); PAN/PANI, PAN/PANI/rGO and PAN/PANI/GO fibers (b); PAN/PANI/Au, PAN/PANI/rGO/Au and PAN/PANI/GO/Au catalyst fibers (c)

4-NP 的反应为模型, 探讨了所制备的 3 种负载金纳米颗粒的复合纤维的催化性能和原位 SERS 检测该还原反应的过程。

图 10 是分别以 PAN/PANI/Au, PAN/PANI/rGO/Au 和 PAN/PANI/GO/Au 复合纤维为催化剂, NaBH₄ 还原 4-NP 的相关紫外图谱及 ln(C_t/C₀)-t 的线性关系曲线。由图可以看出, 催化还原反应前, 在 400 nm 处的吸收峰为 4-NP 的特征紫外吸收峰, 随着还原反应的进行,

位于 400 nm 处的特征紫外吸收峰强度逐渐下降, 出现 4-AP (4-氨基苯酚) 的特征紫外吸收峰, 分别位于 230 和 300 nm, 当 400 nm 处的紫外吸收峰基本消失时, 说明 4-NP 在负载 Au 的复合纤维的催化作用下已基本还原为 4-AP。而以负载 Au 的 PAN/PANI/rGO 和 PAN/PANI/GO 纳米纤维为催化剂时, NaBH₄ 还原 4-NP 至反应完全分别需要 6 和 16 min。此外, 根据反应液的颜色, 也可以判定反应进行的程度。未反应前, 溶

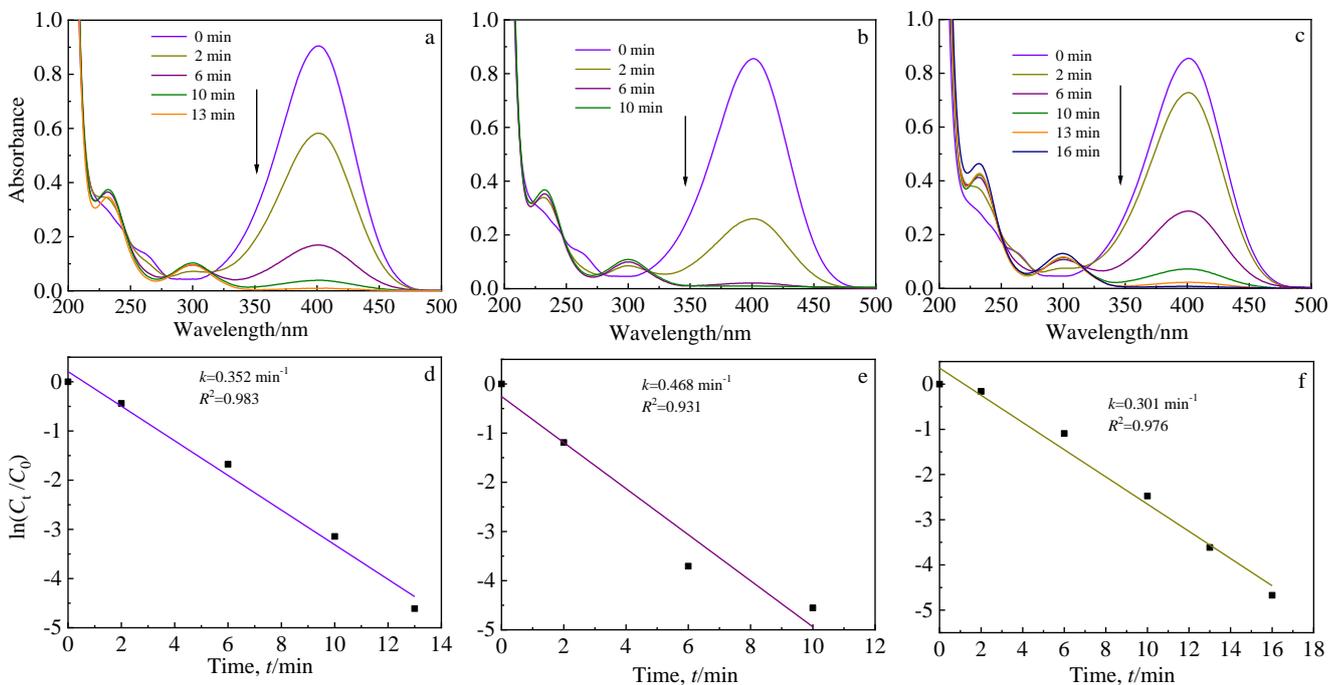


图 10 分别以 PAN/PANI/Au, PAN/PANI/rGO/Au 和 PAN/PANI/GO/Au 复合纤维为催化剂, NaBH₄ 还原 4-NP 的时间相关紫外图谱和 ln(C_t/C₀)-t 的线性关系曲线

Fig.10 Time-dependent UV-vis spectra of the 4-NP reduced by NaBH₄ catalyzed by the PAN/PANI/Au (a), PAN/PANI/rGO/Au (b) and PAN/PANI/GO/Au (c); Plots of ln(C_t/C₀) versus time for the PAN/PANI/Au (d), PAN/PANI/rGO/Au (e) and PAN/PANI/GO/Au (f) fibers

液呈黄色,随着反应的进行至完全,溶液的颜色逐渐变淡至无色。因此,结合紫外吸收图谱(图 10a, 10b 和 10c)和溶液的颜色变化,得出分别以 PAN/PANI/Au, PAN/PANI/rGO/Au 和 PAN/PANI/GO/Au 复合纤维为催化剂时, NaBH_4 还原 4-NP 至反应完全分别需要 13, 10 和 16 min, 由图 10d, 10e 和 10f 可以得出该催化反应均为一级动力学反应, 速率常数分别为 0.352, 0.468, 0.301 min^{-1} 。为便于进一步比较, 图 11 给出了以 Au 纳米粒子为催化剂时, NaBH_4 还原 4-NP 的相关紫外图谱及 $\ln(C_t/C_0)$ - t 的线性关系曲线, 从图中可以得出, 以 Au 纳米粒子为催化剂时的还原反应需要 30 min 才能完成, 其速率常数为 0.120 min^{-1} 。以上结果表明, 将 Au 纳米粒子负载在 3 种纤维上都能提高金纳米粒子的催化活性, 其中 rGO 增强的 PAN/PANI/rGO/Au 复合纤维催化活性最好, 催化反应速率最大, 并且如图 12 所示, 随着 NaBH_4 的量的增

大, PAN/PANI/rGO/Au 复合纤维作为催化剂时, NaBH_4 还原 4-NP 的反应完成时间逐渐减少, 该催化反应的一级动力学速率常数逐渐增大, 这与文献报道的相吻合^[41]。

2.8 原位 SERS 检测催化反应进程

由图 9c 可知, PAN/PANI/rGO/Au 复合纤维具有较显著的拉曼增强效应, 既可以作为反应的催化剂, 又是一种潜在的 SERS 基底材料。故在以 PAN/PANI/rGO/Au 复合纤维为催化剂时, 利用拉曼光谱监测了 NaBH_4 还原 4-NP 的反应过程, 其结果如图 13 所示。从图 13 可以看出, 在起始状态下, 可以监测到位于 1162 和 1416 cm^{-1} 处的 4-NP 的特征峰 ($-\text{C}-\text{NO}_2$), 随着反应的进行, 硝基位于 1162 和 1416 cm^{-1} 的振动特征峰逐渐消失, 说明 4-NP 逐步被还原。在催化还原的过程中, 出现了位于 1213 cm^{-1} 处的逐步增强的中间产物亚硝基的特征峰, 进一步证明了催化过

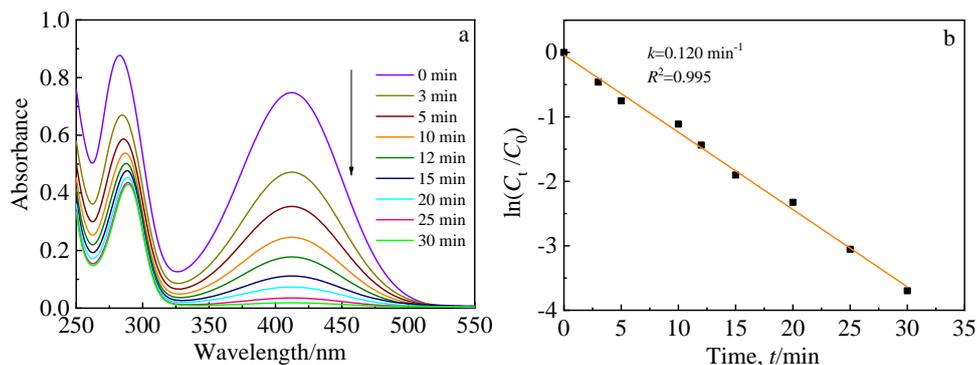


图 11 以 Au 纳米粒子为催化剂, NaBH_4 还原 4-NP 的时间相关紫外图谱和 $\ln(C_t/C_0)$ - t 的线性关系曲线

Fig.11 Time-dependent UV-vis spectra (a) and the plots of $\ln(C_t/C_0)$ versus time (b) of the 4-NP reduced by NaBH_4 catalyzed by the Au nanoparticles

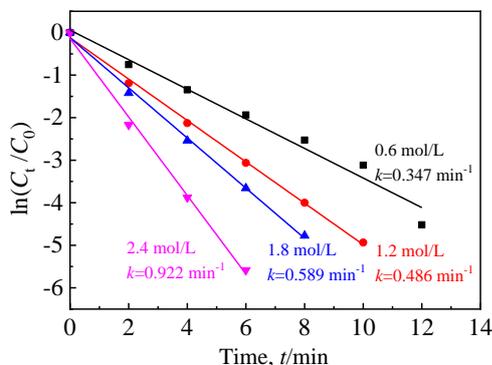


图 12 以 PAN/PANI/rGO/Au 复合纤维为催化剂, 不同量的 NaBH_4 还原 4-NP 的 $\ln(C_t/C_0)$ - t 的线性关系曲线

Fig.12 Plots of $\ln(C_t/C_0)$ versus time for the reduction of 4-NP by NaBH_4 with variable concentrations with the PAN/PANI/rGO/Au fibers as the catalyst

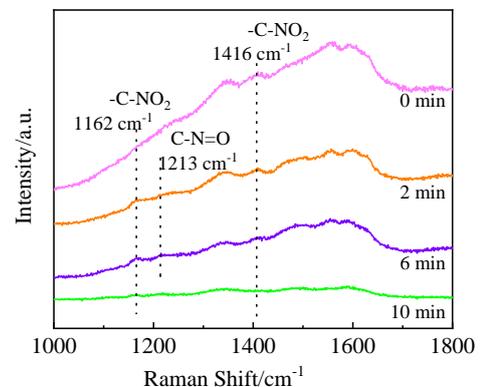


图 13 以 PAN/PANI/rGO/Au 为催化剂, 原位检测 4-NP 催化还原过程的 SERS 谱图

Fig.13 In situ SERS spectra for the catalytic reduction of 4-NP with PAN/PANI/rGO/Au fibers as the catalyst

程中硝基先转变为亚硝基,这与文献报道的相吻合^[42,43]。随着反应的进行,亚硝基谱峰逐渐变弱直至消失,根据紫外可见光谱的结果,此时反应基本完成,因此不再存在中间体,由此可见 4-NP 的催化还原过程也经历了硝基转变为亚硝基的过程,但是当反应完全后并没有检测到 4-AP 任何谱峰,这说明催化还原的过程中生成的中间产物一直吸附在 Au 纳米粒子的表面,而一旦生成最终产物 4-AP 后便从 Au 纳米粒子的表面发生脱附,与图 14 中 4-NP 和 4-AP 分别以 rGO 和 Au 纳米粒子为基底材料的 SERS 谱图结果相吻合,故对该实验现象还需要进一步的研究。但目前的初步结果证明了在利用 PAN/PANI/rGO/Au 复合纤维进行催化反应时,还可以同时以该催化剂为基底材料,采用 SERS 技术实时检测和分析催化过程的机理。

2.9 担载 Au 后复合材料的循环使用性能

为了考察复合纤维催化剂的稳定性,图 15 给出了纤维催化 NaBH_4 还原 4-NP 的循环使用实验结果。由 PAN/PANI/Au, PAN/PANI/rGO/Au 和 PAN/PANI/GO/Au 图可知在重复循环使用 6 次后, PAN/PANI/Au, PAN/PANI/rGO/Au 和 PAN/PANI/GO/Au 纤维仍具有催化性能,循环稳定性最佳的为 PAN/PANI/rGO/Au 复合纤维材料。针对这样的结果,我们分析可能是 2 个方面的原因,一是在相同的制备条件下, PAN/PANI/rGO/Au 复合纤维材料中负载的 Au 纳米颗粒密度最大,二是 Au 纳米粒子与 rGO 之间较强的耦合协同效应^[44]。所以, PAN/PANI/rGO/Au 复合纤维材料的循环稳定性最好。

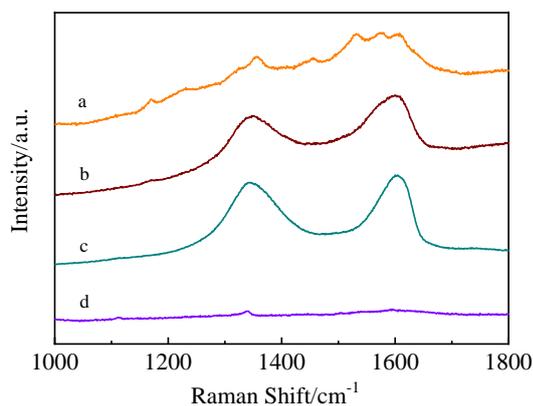


图 14 分别以 Au 纳米粒子和 rGO 为基底材料, 4-NP 和 4-AP 的拉曼光谱图

Fig.14 Raman spectra of 4-NP and 4-AP solution with Au nanoparticles and rGO sheets as SERS substrate, respectively (a, 4-NP on Au nanoparticles; b, 4-NP on rGO sheets; c, 4-AP on rGO sheets; d, 4-AP on Au nanoparticles)

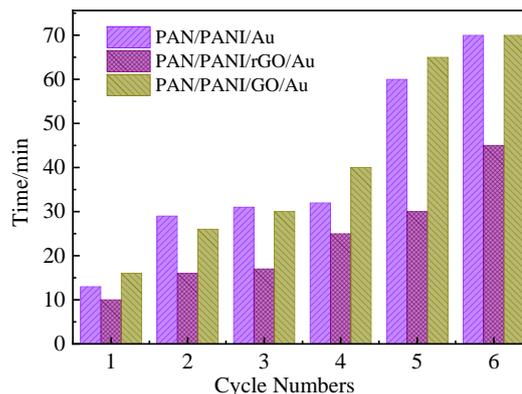


图 15 PAN/PANI/Au, PAN/PANI/rGO/Au 和 PAN/PANI/GO/Au 纤维不同循环次数下的催化还原 4-NP 的反应时间

Fig.15 Time for complete reduction of 4-nitrophenol with recycled PAN/PANI/Au, PAN/PANI/rGO/Au and PAN/PANI/GO/Au fibers

3 结 论

1) 利用静电纺丝技术构建了 rGO 增强的聚丙烯腈/聚苯胺复合纤维 PAN/PANI/rGO, 然后利用聚苯胺和石墨烯的还原性能, 采用原位还原的方法在其表面生长金纳米颗粒得到了 PAN/PANI/rGO/Au 复合纤维。

2) 该复合纤维催化 NaBH_4 还原 4-NP 时, 反应仅需 10 min, 反应为一级动力学反应, 速率常数为 0.468 min^{-1} , 其催化活性和循环稳定性都优于同种方法制备的 PAN/PANI/Au 和 PAN/PANI/GO/Au 复合纤维及 Au 纳米粒子, 并且结果显示 PAN/PANI/rGO/Au 具有较好的拉曼增强活性, 在利用 PAN/PANI/rGO/Au 复合纤维进行催化反应时, 以该催化剂为基底材料, 采用 SERS 技术还可以进行实时原位检测和分析催化过程的机理, 是一种具有良好应用前景的催化材料。

参考文献 References

[1] Bai Tingting, Lu Peng, Zhang Kangzhen *et al.* *Journal of Biomedical Nanotechnology*[J], 2017, 13(10): 1178

[2] Duran Nelson, Seabra Amedea B. *Current Nanoscience*[J], 2018, 14(2): 82

[3] Cao Wei, Jiang Lan, Hu Jie *et al.* *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2018, 10(1): 1297

[4] Sun Shaoqi(孔少奇), Song Xuanmin(宋选民), Zhang Chunwang(张纯旺) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2018, 47(11): 3316

[5] Li Lingling, Liu Yu, Wang Qishun *et al.* *Cryst Eng Comm*[J], 2019, 21(46): 7108

- [6] Qin Lei, Zeng Guangming, Lai Cui *et al.* *Science of the Total Environment*[J], 2019, 652: 93
- [7] Hao Rui, Zhang Congyun, Lu Ya *et al.* *Progress in Chemistry*[J], 2016, 28(8): 1186
- [8] Guo Qinghua, Xu Minmin, Yuan Yaxian *et al.* *Langmuir*[J], 2016, 32(18): 4530
- [9] Alamri Mohammed, Sakidja Ridwan, Goul Ryan *et al.* *ACS Applied Nano Materials*[J], 2019, 2(3): 1412
- [10] Li Yesheng(李叶生), Tang Zilong(唐子龙), Zhang Zhongtai(张中太). *Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2018, 47(S1): 132
- [11] Pourjavadi Ali, Doroudian Mohadeseh, Abedin-Moghanaki Azardokht *et al.* *Applied Organometallic Chemistry*[J], 2017, 31(12): 3872
- [12] Bogdanovic Una, Pasti Igor, Ciric-Marjanovic Gordana *et al.* *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2015, 7(51): 28 393
- [13] Ouyang Like, Wang Yuan, Zhang Ping *et al.* *Industrial & Engineering Chemistry Research*[J], 2020, 59(25): 11 743
- [14] Zhou Chuanqiang(周传强), Han Jie(韩杰), Guo Rong(郭荣) *et al.* *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*[J], 2020, 51(5): 517
- [15] Liu Li, Ding Lan, Liu Yongguang *et al.* *Applied Catalysis B: Environmental*[J], 2017, 201: 92
- [16] Wang Lu(王璐), Li Xi(李曦), Tang Zicong(唐子聪) *et al.* *Chinese Journal of Inorganic Chemistry(无机化学学报)*[J], 2019, 35(2): 271
- [17] Xie Aijuan, Zhou Xingmeng, Zhou Wenting *et al.* *Electrochimica Acta*[J], 2016, 189: 215
- [18] Liu Ben(刘奔), Zhang Xingying(张行颖), Chen Shaoyun(陈韶云) *et al.* *Chemical Journal of Chinese Universities(高等学校化学学报)*[J], 2019, 40(3): 498
- [19] Jiang Haifei, Liu Xiaoxia. *Electrochimica Acta*[J], 2010, 55(24): 7175
- [20] Yang Liming, Tang Yanhong, Yan Dafeng *et al.* *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2016, 8(1): 169
- [21] Song Shaoqing, Cheng Bei, Wu Nanshi *et al.* *Applied Catalysis B: Environmental*[J], 2016, 181: 71
- [22] Yan Jun, Han Xijiang, He Jiaojiao *et al.* *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2012, 4(5): 2752
- [23] He Jiaojiao, Han Xijiang, Yan Jun *et al.* *Cryst Eng Comm*[J], 2012, 14(15): 4952
- [24] Liu Weiyu, Miao Peng, Xiong Lu *et al.* *Physical Chemistry Chemical Physics*[J], 2014, 16(41): 22 867
- [25] Hirao Toshikazu. *Coordination Chemistry Reviews*[J], 2002, 226(2): 81
- [26] Park Jongeun, Park Soogil, Koukitu Akinori *et al.* *Synthetic Metals*[J], 2004, 141(3): 265
- [27] Kaushik Mallick, Kartick Mondal, Mike Witcomb *et al.* *Journal of Materials Science*[J], 2008, 43: 6289
- [28] Krishnamoorthy Karthikeyan, Veerapandian Murugan, Mohan Rajneesh *et al.* *Applied Physics A Materials Science & Processing*[J], 2012, 106(3): 501
- [29] Ray Sekhar C, Bhunia Susanta Kumar, Saha Arindam *et al.* *Microelectronic Engineering*[J], 2015, 146(1): 48
- [30] Kim Youngkwan, Jang Hongje, Kang Kyungtae *et al.* *Bulletin of the Korean Chemical Society*[J], 2017, 38(9): 1042
- [31] Wang Yusong, Polavarapu Lakshminarayana, Liz-Marzan Luis M *et al.* *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2014, 6(24): 21 798
- [32] Sivan Saranya Kothaplamoottil, Padinjareveetil Akshay K K, Padil Vinod V T *et al.* *Clean Technologies and Environmental Policy Volume*[J], 2019, 21(8): 1549
- [33] Yin Yueyue(殷月月), Yang Yong(杨勇), Zhang Liangzhu(张良柱) *et al.* *Journal of Inorganic Materials(无机材料学报)*[J], 2018, 33(1): 19
- [34] Kamata Kaori, Lu Yu, Xia Younan *et al.* *Journal of the American Chemical Society*[J], 2003, 125(9): 2384
- [35] Xuan Shouhu, Wang Yixiang, Yu Jimmy C *et al.* *Langmuir*[J], 2009, 25(19): 11 835
- [36] Chen Fenghua, Chen Qingtao, Fang Shaoming *et al.* *Dalton Transactions*[J], 2011(40): 10 857
- [37] Pinheiro Dephan, Sunaja Devi K R, Jose Ajay *et al.* *Journal of Rare Earths*[J], 2020, 38(11): 1171
- [38] Chen Muhua, Gao Yingyun, Fu Bo *et al.* *ACS Omega*[J], 2020, 5(36): 23 372
- [39] Parveen Sheikdawood, Premkumar Thathan, Poornima Subbiyan *et al.* *Journal of Saudi Chemical Society*[J], 2019, 23(6): 691
- [40] Ozay Hava. *Science of Advanced Materials*[J], 2013, 5(6): 575
- [41] Liu Peng, Zhao Mingfei. *Applied Surface Science*[J], 2009, 255(7): 3989
- [42] Jiang Li(蒋丽), Liu Wei(刘伟), Yao Jianlin(姚建林) *et al.* *Acta Chimica Sinica(化学学报)*[J], 2011, 69(20): 2368
- [43] Gao Ping, Gosztola David, Weaver Michael J. *The Journal of Physical Chemistry*[J], 1988, 92(25): 7122
- [44] Huang Jie, Zhang Liming, Chen Biao *et al.* *Nanoscale*[J], 2010, 2: 2733

Synthesis of PAN/PANI/rGO/Au Fibers and Their Catalytic, In-situ SERS Monitoring Performance

Chen Fenghua¹, Shi Xiangdong¹, Liang Weiwei¹, Chen Qingtao¹, Jiang Liying², Zhang Yonghui¹

(1. School of Materials and Chemical Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450002, China)

(2. School of Electrical Information Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450002, China)

Abstract: The reduced graphene oxide (rGO) reinforced polyacrylonitrile/polyaniline fibers (PAN/PANI/rGO) were first fabricated by electrospinning technology. Au nanoparticles were then grown on the surface of as-prepared PAN/PANI/rGO fibers by in-situ reduction method. The structure and morphology of the final formed PAN/PANI/rGO/Au fibers were characterized by SEM, FTIR, XRD, XPS, Raman and UV-Vis spectroscopy. The catalytic reduction of 4-nitrophenol (4-NP) in the presence of NaBH₄ in water was used to evaluate the catalytic and in-situ SERS detection properties of the synthesized PAN/PANI/rGO/Au fibers. Compared with PAN/PANI/Au and PAN/PANI/GO/Au fibers, the results show that the prepared PAN/PANI/rGO/Au fibers has the best catalytic activity, in-situ SERS detection ability and cycle performance.

Key words: graphene; polyaniline; Au nanoparticles; surface enhanced Raman spectroscopy (SERS)

Corresponding author: Chen Fenghua, Ph. D., Associate Professor, School of Materials and Chemical Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450002, P. R. China, E-mail: phenix@zzuli.edu.cn