

氮化硼纳米片负载纳米 Cu_2O 及其催化还原对硝基苯酚

朱萌萌, 李国华, 张雪明, 翟佳欣, 甘思平, 宋 潇

(河北工业大学 化工学院, 天津 300130)

摘要: 纳米级氧化亚铜具有高效的催化性能, 但较差的稳定性使其应用受限。本研究采用简单可控的抗坏血酸液相还原及气氛焙烧法, 制备了一种兼具高催化活性与催化稳定性的 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{BNNSs-OH}$ 负载型催化剂, 其中以聚乙烯吡咯烷酮(PVP)与水相变提供的“推-拉”作用剥离的氮化硼纳米片(BNNSs)为载体, 液相还原反应体系 $\text{pH}=11$ 时, 抗坏血酸向 Cu^{2+} 滴定制备的 Cu_2O 纳米颗粒(2~7 nm)为活性组分。通过扫描电子显微镜(SEM)、高分辨透射电子显微镜(HRTEM)、原子力显微镜(AFM)、X射线衍射仪(XRD)、X射线光电子能谱仪(XPS)、傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)及拉曼(Raman)光谱仪等对样品的形貌和结构进行表征, 结果表明: Cu_2O 纳米粒子不但高度分散于载体表面, BNNSs 对 Cu_2O 还有一定的稳定作用, 避免其被氧化成 CuO 。将 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{BNNSs-OH}$ 应用于对硝基苯酚催化还原反应中, 该催化剂表现出同贵金属类似的高催化活性, 5次重复利用后的转化率仍高达90%。

关键词: 氮化硼纳米片; 冻融法; PVP; Cu_2O 纳米粒子; 对硝基苯酚; 对氨基苯酚

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Boron Nitride Nanosheets Supported Cu_2O Nanoparticles: Synthesis and Catalytic Reduction for 4-nitrophenol

ZHU Meng-Meng, LI Guo-Hua, ZHANG Xue-Ming, ZHAI Jia-Xin, GAN Si-Ping, SONG Xiao

(School of Chemical Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China)

Abstract: Despite excellent catalytic capability, Cu_2O nanomaterial exhibits weak stability which limits its application. In this study, a novel kind of Cu_2O , $\text{Cu}_2\text{O}/\text{BNNSs-OH}$, supported catalyst with highly catalytic efficiency and stability, was facilely fabricated *via* a controllable liquid phase reduction of ascorbic acid and combining with an annealing process. $\text{Cu}_2\text{O}/\text{BNNSs-OH}$ catalyst was synthesized by using boron nitride nanosheets (BNNSs), prepared by the “push-pull” effect of polyvinylpyrrolidone (PVP) and water phase change, as a supporter and spherical Cu_2O nanoparticles (2–7 nm) prepared by forward titration (ascorbic acid \rightarrow Cu^{2+} , solution with a pH 11) as active components. Morphology and structure of as-obtained samples were characterized by scanning electron microscopy (SEM), high resolution transmission electronic microscopy (HRTEM), atomic force microscopy (AFM), X-ray powder diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), and Raman spectroscopy. The results of the synthetic method showed that spherical Cu_2O nanoparticles were uniformly dispersed on the carrier surface and BNNSs displayed some stabilization effect on Cu_2O which could be prevented from being oxidized into CuO . Moreover, the catalytic activity was investigated by catalytic reduction reaction of 4-nitrophenol to 4-aminophenol. $\text{Cu}_2\text{O}/\text{BNNSs-OH}$ with high catalytic activity similar to the noble metal catalyst for the reduction of 4-nitrophenol is highly reusable for five successive cycles without significant degradation and activity loss.

Key words: boron nitride nanosheets; freeze-thaw method; PVP; Cu_2O nanoparticles; 4-nitrophenol;

收稿日期: 2018-10-16; 收到修改稿日期: 2019-01-07

作者简介: 朱萌萌(1993-), 女, 硕士研究生. E-mail: zhu_m19930821@126.com

通讯作者: 李国华, 副教授. E-mail: ligh@hebut.edu.cn

Cu₂O 纳米颗粒(Cu₂O NPs)对对硝基苯酚还原反应具有催化活性^[1-2], 但与 Au、Ag、Pt、Pd、Rh 等贵金属催化剂^[3-7]相比, 催化活性明显偏低。纳米颗粒尺寸是决定催化性能的关键因素^[8-9], 随着尺寸的减小, 催化剂活性提高, 当尺寸下降到 10 nm 以下时, Cu₂O NPs 表现出极高的催化活性。但纳米级 Cu₂O 具有较高的比表面能, 易发生团聚现象^[10-11], 且在空气中极易被氧化成 CuO, 大大降低催化活性和循环利用性。因此, 如何制备高稳定性的 Cu₂O NPs 成为近年来的研究热点。

氮化硼纳米片(BNNSs)具有与石墨烯相似的二维层状结构^[12], 可作为负载 Cu₂O NPs 的载体。理论计算表明, 过渡金属的 d_{z²} 轨道与 BNNSs 中 B、N 的 p_z 轨道重叠^[13], 增强了 BNNSs 与 Cu₂O NPs 表面结合能力; BNNSs 拥有较大的比表面积, 既能提高纳米粒子的分散度, 又能最大限度地暴露出催化剂活性位点, 从而有效防止 Cu₂O NPs 团聚^[14-15]; BNNSs 具有与石墨烯不同的电子结构, 虽然存在大 π 键, 但电子离域性低。在硼氢化钠还原对硝基苯酚反应中, 氢吸附后的 BNNSs 物性发生变化, 原本定域在 N 原子周围的电子流动起来^[16], 可以避免 Cu₂O NPs 被氧化成 CuO。上述特性使氮化硼纳米片可以作为 Cu₂O NPs 的理想载体材料。

本工作在传统冻融法^[17]的基础上, 利用聚乙烯吡咯烷酮(PVP)^[18]与水相变提供的“推-拉”协同作用合成单层或少层 BNNSs。通过功能化修饰、液相还原和气氛焙烧法制备 Cu₂O/BNNSs-OH 催化剂, 并利用对硝基苯酚的催化还原反应来测试其催化活性和循环利用性能。

1 实验方法

1.1 氮化硼纳米片(BNNSs)的制备

配制六方氮化硼($C_{h-BN}=5$ mg/mL)与聚乙烯吡咯烷酮($C_{PVP}=1.35$ mg/mL)的混合溶液, 4 °C 剧烈搅拌 12 h 后, 转移至 -26 °C 冰箱放置 12 h, 然后取出在室温下自然融化, 超声 30 min。重复上述步骤 30 次。分散液以 3000 r/min 的转速在高速离心机中离心分离 30 min, 取上层清液, 再以 10 000 r/min 的速度继续离心 15 min, 取下层沉淀冷冻干燥成 BNNSs 粉末。用去离子水反复冲洗除去 BNNSs 表面吸附的 PVP。

其它表面活性剂辅助冻融法制备氮化硼纳米片步骤同上。将聚乙烯吡咯烷酮分别替换为胆酸钠(SC)、十二烷基苯磺酸钠(SDBS)、十六烷基三甲基

溴化铵(CTAB)、环氧丙烷与环氧乙烷共聚物(Pluronic F-127)、聚乙二醇辛基苯基醚(Triton X-100)及失水山梨醇单油酸酯聚氧乙烯醚(Tween 80)等表面活性剂。

1.2 Cu₂O/BNNSs-OH 催化剂的制备

在 250 mL 水热釜中加入 100 mg BNNSs 和 30 mL H₂O₂, 100 °C 下反应 2 h, 过滤、干燥后得到功能化修饰的 BNNSs。将其分散于 100 mL 去离子水中, 超声分散 1 h, 然后将 10 mL 0.2 mol/L 的 CuCl₂·2H₂O 水溶液加入至上述分散液中, 搅拌 1 h, 形成 A 溶液。用氢氧化钠和盐酸调节混合溶液的 pH 值, 调节范围为 3~11。按照抗坏血酸(VC)与 Cu²⁺ 摩尔比为 1 : 5 配制 10 mL 1.0 mol/L 的 VC 水溶液(B)。再在 65 °C 搅拌条件下将溶液 B 加入到溶液 A 中, 反应 1.5 h, 所得产物经过滤、洗涤、干燥备用。将反应体系 pH=11 时制备的粉体放入管式加热炉中, 通入 80 mL/min 的氩气气流, 以 2 °C/min 的升温速率从室温升至 600 °C, 保温 2 h, 降温至室温后得到 Cu₂O/BNNSs-OH 催化剂。本研究还制备了 Cu、Cu₂O-Cu 及 CuO 基催化剂与 Cu₂O 基催化剂进行对照, 其中 Cu 及 Cu₂O-Cu 基催化剂分别在反应体系 pH 为 5 和 9, 并进行氩气气氛焙烧制备的; CuO 基催化剂则在加入抗坏血酸前混合溶液 pH=11, 并进行空气气氛焙烧制备的。

1.3 对硝基苯酚降解实验

将 100 mg NaBH₄ 加入至 100 mL 71.9 μmol/L 对硝基苯酚溶液中, 混合液变为亮黄色, 然后加入 5 mg 铜基催化剂, 每隔 30 s 取样测试一次 UV-Vis 光谱图, 直至黄色完全褪去。

2 结果与讨论

2.1 冻融剥离过程分析

冻融法剥离块状六方氮化硼机理如图 1 所示: PVP 通过强烈的疏水作用吸附在六方氮化硼表面, 为剥离过程提供一种强烈的“拉”的驱动力。4 °C 时, 水的体积最小, 排列最为规整^[19], 水分子巨大的比表面能及强烈的搅拌作用大大提高插层效率。当温度降至 0 °C 以下时, 水分子逐渐聚集成蜂窝状结构, 水结冰产生的“体积膨胀力”(250 kPa)^[20]能够克服层间的范德华力, 为剥离提供一种“推”的驱动力。经过反复冻融, 在 PVP 与水相变提供的“推-拉”协同作用下可以实现块状氮化硼的高效剥离。h-BN 表面吸附的 PVP 可以有效防止 BNNSs 发生团聚。

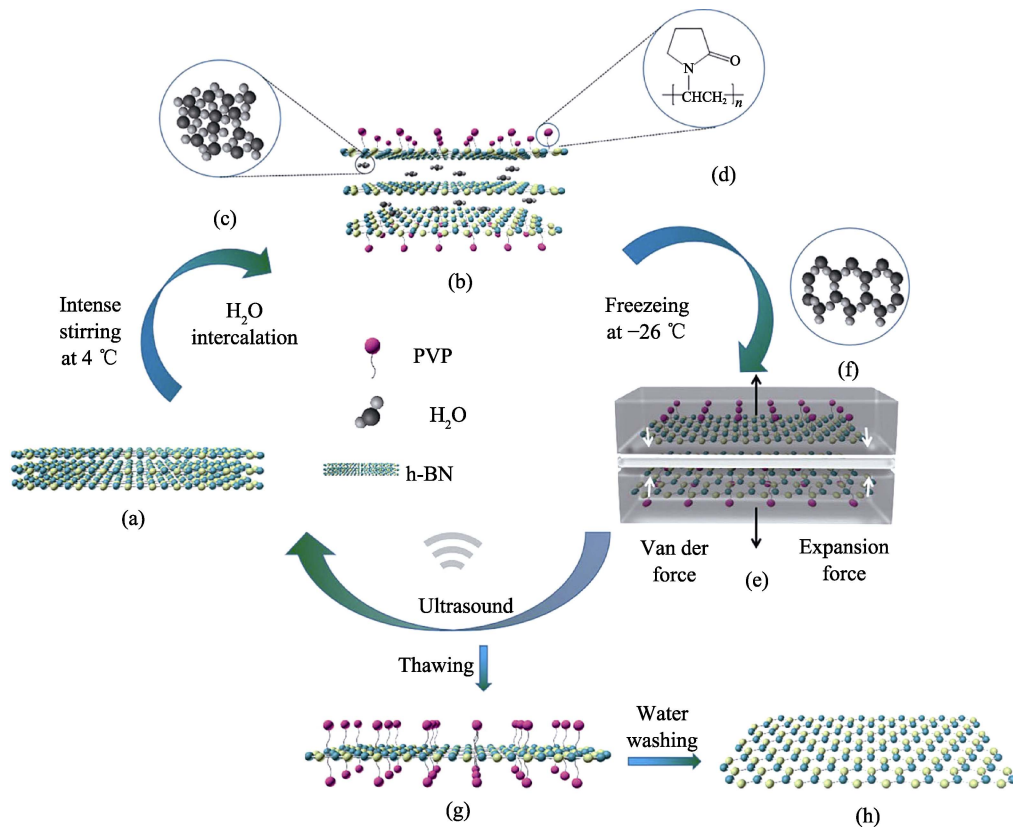


图 1 冻融法剥离的机理示意图

Fig. 1 Gentle water freezing-thawing exfoliation of h-BN triggered by freezing expansion force and against reaggregation by PVP coating

2.2 表面活性剂对氮化硼剥离的影响

图 2(a)为利用不同表面活性剂剥离得到氮化硼纳米片的紫外-可见(UV-Vis)吸收光谱, 包括离子型表面活性剂 SC、SDBS 及 CTAB 和非离子型表面活性剂 PVP、Pluronic、F-127、Triton X-100 及 Tween 80。BNNs 在 300 nm 后无明显吸收峰, 故采用 300 nm 处的吸光度值计算氮化硼纳米片浓度。根据朗伯比尔定律, $A=alc$ (A 为吸光度, a 为摩尔吸收系数, l 为吸收层厚度, c 为分散液浓度), 通过绘制标准曲线得 $\alpha=3177 \text{ L}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$, 可计算 BNNs 浓度^[21]。结果表明, PVP 辅助剥离得到的分散液中 BNNs 浓度最高。这是因为离子型表面活性剂与水的相互作用较强, 而非离子型表面活性剂却通过强烈的疏水作用吸附在 h-BN 表面, PVP 则因分子链中的吡咯烷酮基团与 h-BN 之间强烈的 $\pi-\pi$ 作用^[22], 为剥离提供强烈的“拉”的驱动力。

过量 PVP 会掩盖催化剂的活性位点, 故本研究对 PVP 吸附量进行了探究。PVP 和 PVP/BNNs ($c_{\text{PVP}}=40\%c_{\text{h-BN}}$) 的热重分析(TGA)曲线表明, 仅有 27%的 PVP 吸附在 BNNs 表面, 并且从图中可以看出经过反复水洗的 BNNs 表面已无 PVP 残留。与传统冻融法相比, PVP 在最优实验条件下与水相变作

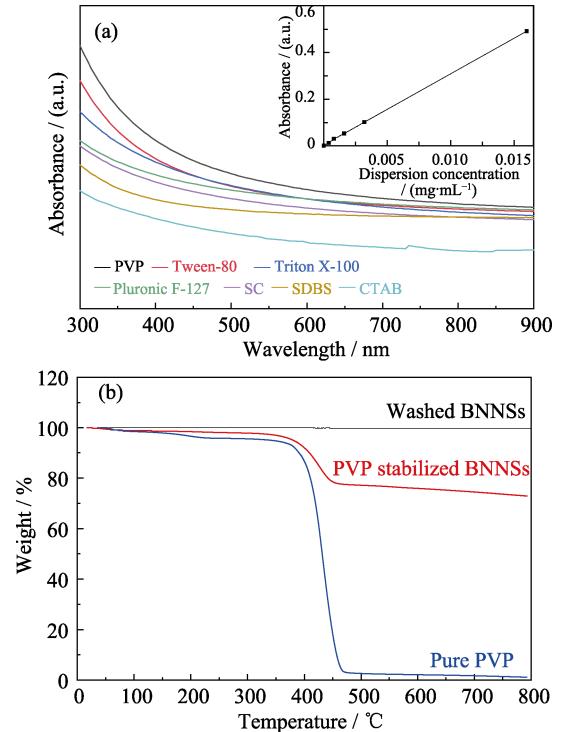


图 2 不同表面活性剂剥离的 BNNs 紫外-可见吸收光谱图 (a), BNNs、PVP/ BNNs、纯 PVP 的 TGA 曲线(b)

Fig. 2 Absorption spectra for h-BN dispersions stabilized with various surfactants (a), TGA curves of washed BNNs, PVP stabilized BNNs, and pure PVP (b)

用剥离制备的氮化硼纳米片产率显著提高, 达到 32%。

2.3 BNNSs 的形貌与结构分析

利用 SEM 和 TEM 观察剥离得到的 BNNSs 的形貌, 由图 3(a-b)可以看出与原始 h-BN 相比, BNNSs 呈现平滑交错的薄层纳米片结构。高分辨 TEM 显示 BNNSs 保持高度有序的晶格条纹结构, 为了准确测量晶面间距, 选取层数相对较多的位置进行拍摄, 可清晰看出纳米片层数为 6 层, 条纹间距为 0.33 nm。电子衍射(SEAD)图案显示出了 BNNSs 完整六方对称蜂窝状的晶体结构, 表明其六方相结构在剥离过程中得到保留, 没有发生破坏和变形。为了更加直接地测定氮化硼纳米片的厚度和层数分布,

对其进行原子力显微镜(AFM)表征。从图 3(d-e)看出选取的纳米片厚度为 1.4 nm, 约为 4-5 个原子层的厚度。经过统计分析, 90%以上纳米片厚度少于 6 层。以上结果表明, PVP 辅助冻融法成功制备层数少于 6 层的超薄 BNNSs。

图 4(a)为剥离前后氮化硼的 XRD 图谱, 图中衍射峰(002)、(100)、(102)、(004)和(110)与标准卡片(JCPDS 34-0421)相对应, 说明 BNNSs 最大程度保留了 h-BN 原始的晶格结构。另外, BNNSs 的(002)特征峰强度降低为原始 h-BN 的 50%, $I_{(100)}/I_{(004)}$ 数值由 2.2 降为 1.0, 以上数据的变化均说明剥离后的 BNNSs 层数减少^[23]。Raman 图谱表明, 由于 BNNSs

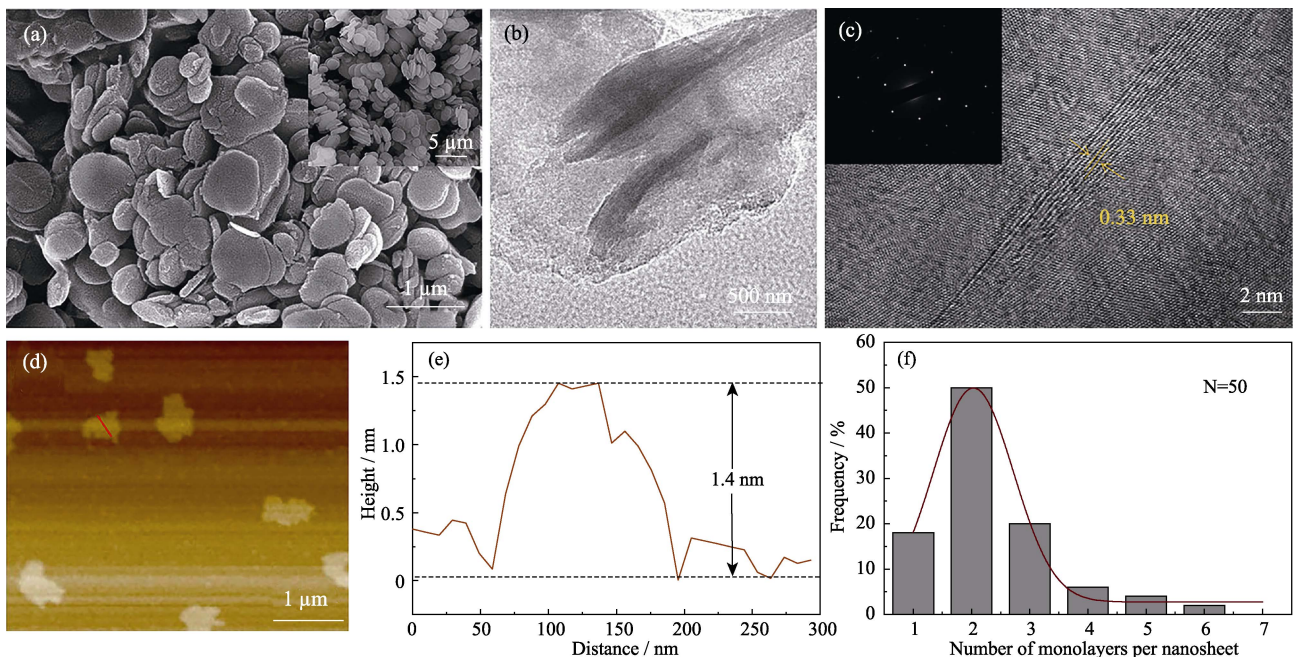


图 3 BNNSs 的 SEM ((a)右上角为块状 h-BN 放大图片), TEM (b)和 HRTEM 照片((c)左上角为 SEAD 图案), 及其 AFM 图(d)、高度轮廓图(e)和厚度统计图(f)

Fig. 3 SEM image (a) with inset showing bulk h-BN, TEM image (b), HRTEM image (c) with inset showing corresponding SAED pattern, AFM image (d), and the corresponding height profile of random nanosheet along the red trace (e) and statistical analyse on the number of monolayers per sheet (f) of BNNSs

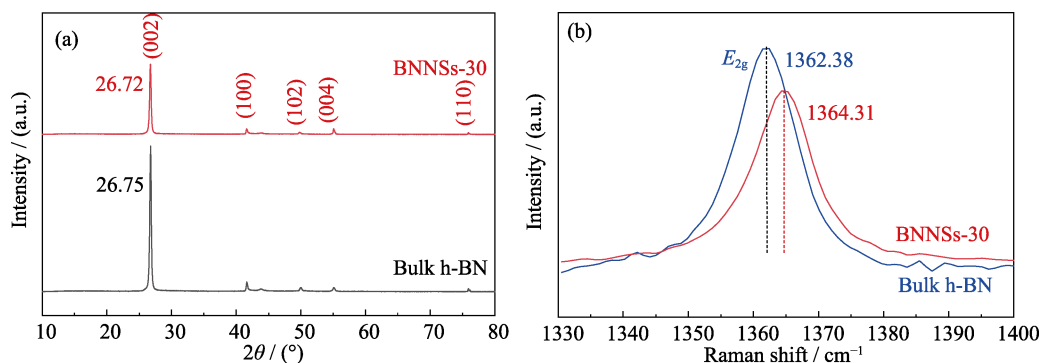


图 4 氮化硼剥离前后的 XRD 图谱(a)和 Raman 谱图(b)

Fig. 4 XRD patterns (a) and Raman spectra (b) of h-BN and BNNSs

比块状 h-BN 的纳米片更薄, 更容易引起官能团振动, BNNSs 相对于 h-BN 发生蓝移, 特征峰强度降低。

2.4 反应体系 pH 对催化剂组成与形貌的影响

在液相还原法制备纳米 Cu₂O/BNNSs-OH 过程中, 不同 pH 环境下, 产物的组成与形貌有所不同。前驱体阶段(图 5(a)), 当混合溶液 pH 在 5~7 区间, Cu²⁺转变为 Cu(OH)₂ 形式, 随着 pH 升至 9~11 区间, 则以 CuO 形式为主。抗坏血酸还原阶段(图 5(b)), 当反应体系 pH 分别为 3、5 时, 以载体 BNNSs-OH 的 XRD 图谱为参照, 图谱中其余三个尖锐的衍射峰分别对应 Cu 的(111)、(200)、(220)晶面, 与 Cu 标准卡片(JCPDS 04-0836)相对应, 且图中未出现 Cu₂O 和 CuO 的衍射峰。当反应体系 pH 为 7 时, 除了 Cu 以外, 产物开始出现 Cu₂O 物相(JCPDS 77-0199), 但 Cu 仍为主要产物。随着反应体系 pH 升高至 9, Cu₂O(111)衍射峰的强度逐渐增强, 而 Cu(111)衍射峰的强度大幅降低, 说明 Cu₂O 的含量随着反应体系 pH 的升高而增加, 产物物相的组成发生剧烈变化, 主导相变为 Cu₂O。当反应体系 pH 持续升高至 11 时, 反应产物为 Cu₂O, 其特征衍射峰归属于 Cu₂O 的(110)、(111)、(200)、(220)、(311)晶面, 且没有其他杂质峰。发生上述物相变化的原因是, 抗坏血酸的还原能力与反应体系的 pH 有关。在强碱性条件下, VC 还原能力降低, CuO 作为反应前驱体仅能被还原为 Cu₂O^[19] (2CuO+C₆H₈O₆→Cu₂O+C₆H₆O₆+H₂O); 在酸性或弱碱性条件下, VC 的共轭体系能够提供足够的电子将前驱体 Cu(OH)₂ 还原为单质 Cu(Cu(OH)₂+C₆H₈O₆→Cu₂O+C₆H₆O₆+H₂O, Cu₂O+C₆H₈O₆→Cu+C₆H₆O₆+H₂O); 在液相还原过程中, VC 的存在可以抑制 Cu 及 Cu₂O 被氧化成 CuO^[24]。

为了进一步了解催化剂的成分和元素价态, 采

用 XPS 对样品进行表征, 结果如图 6 所示。B1s 和 N1s 谱图中 190.3 和 398.0 eV 与文献报道中 h-BN 的出峰位置一致^[25], O1s 图谱中 530.1 eV 信号对应 Cu₂O 中晶格氧 O1s 的电子结合能^[26], Cu2p 轨道能谱图中位于 932.3 (FWHM=1.8 eV)和 952.1 eV 的强峰分别对应 Cu2p_{3/2} 和 Cu2p_{1/2} 的电子结合能, 均属于 Cu₂O 中 Cu(I)的特征峰, 且 Cu2p_{3/2} 出峰位置与块状 Cu₂O(932.6 eV)^[27]相比向低电子结合能方向移动, 说明 Cu₂O 以纳米晶体形式负载在 BNNSs-OH 表面上^[28]。Cu2p 谱图中并未出现任何卫星峰和伴峰, 表明抗坏血酸液相还原及气氛焙烧法成功制备了高纯度的纳米级 Cu₂O/BNNSs-OH 催化剂。

图 7(a)为功能化氮化硼纳米片的 SEM 照片, 可以清晰地看出 BNNSs-OH 为平滑交错的片状结构。前驱体阶段(混合溶液 pH=11)制备的 CuO/BNNSs-OH 由大量细小的 CuO 颗粒构成, 其粒径相对较大, 且紧紧团聚在一起(图 7(b))。抗坏血酸还原阶段, 不同 pH 下制备的铜基催化剂 SEM 照片如图 7(c~g)所示。当反应体系 pH 在 3~7 时, Cu 颗粒粒径随着 pH 增加逐渐减小, 最终变为球形颗粒(图 7(c~e))。当反应体系 pH 升高至 9 时, 在亚微米级 Cu 颗粒的表面开始产生纳米级颗粒, 对应上述 XRD 结果可知, 新生的 Cu₂O NPs 附着在原来的 Cu 颗粒上(图 7(f))。高分辨 TEM 图说明反应体系 pH 为 11 时, 产物全部为 2~7 nm 左右的 Cu₂O 球形纳米粒子, 高度分散于氮化硼纳米片的表面, 且 Cu₂O NPs 具有清晰的晶格, 层间距为 0.24 nm, 对应立方相 Cu₂O 的(111)晶面^[29](图 7(h~i))。

2.5 混合方式对催化剂形貌的影响

不同混合方式影响成核速率和生长速率, 进而影响催化剂晶粒粒径大小。正向滴注时(抗坏血酸滴加到 Cu²⁺溶液, VC→Cu²⁺), 反应开始时还原剂浓度较低, 与 Cu²⁺形成水溶配合物, 一段时间后 Cu²⁺达

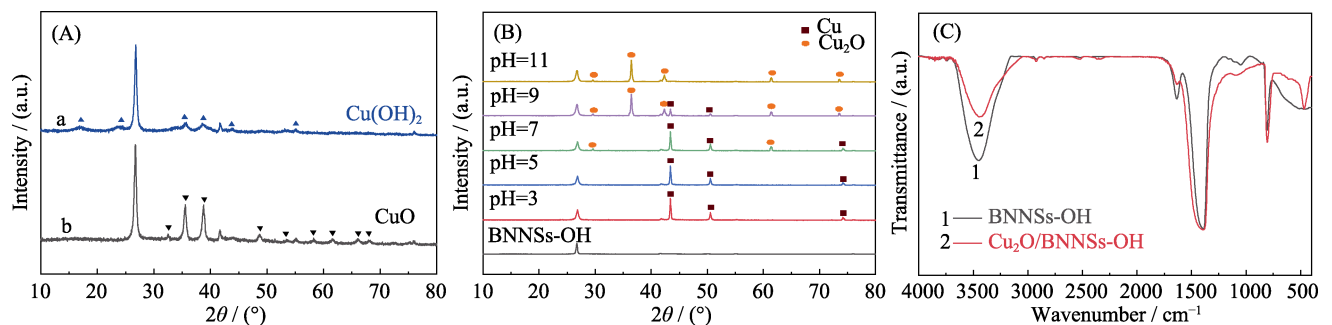
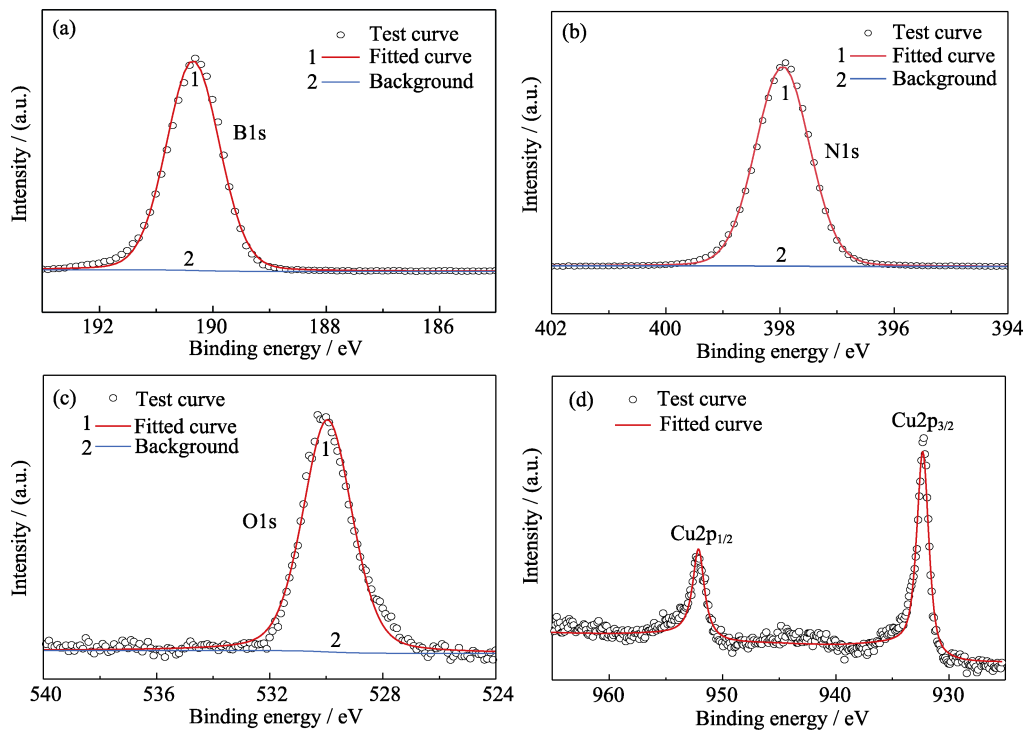
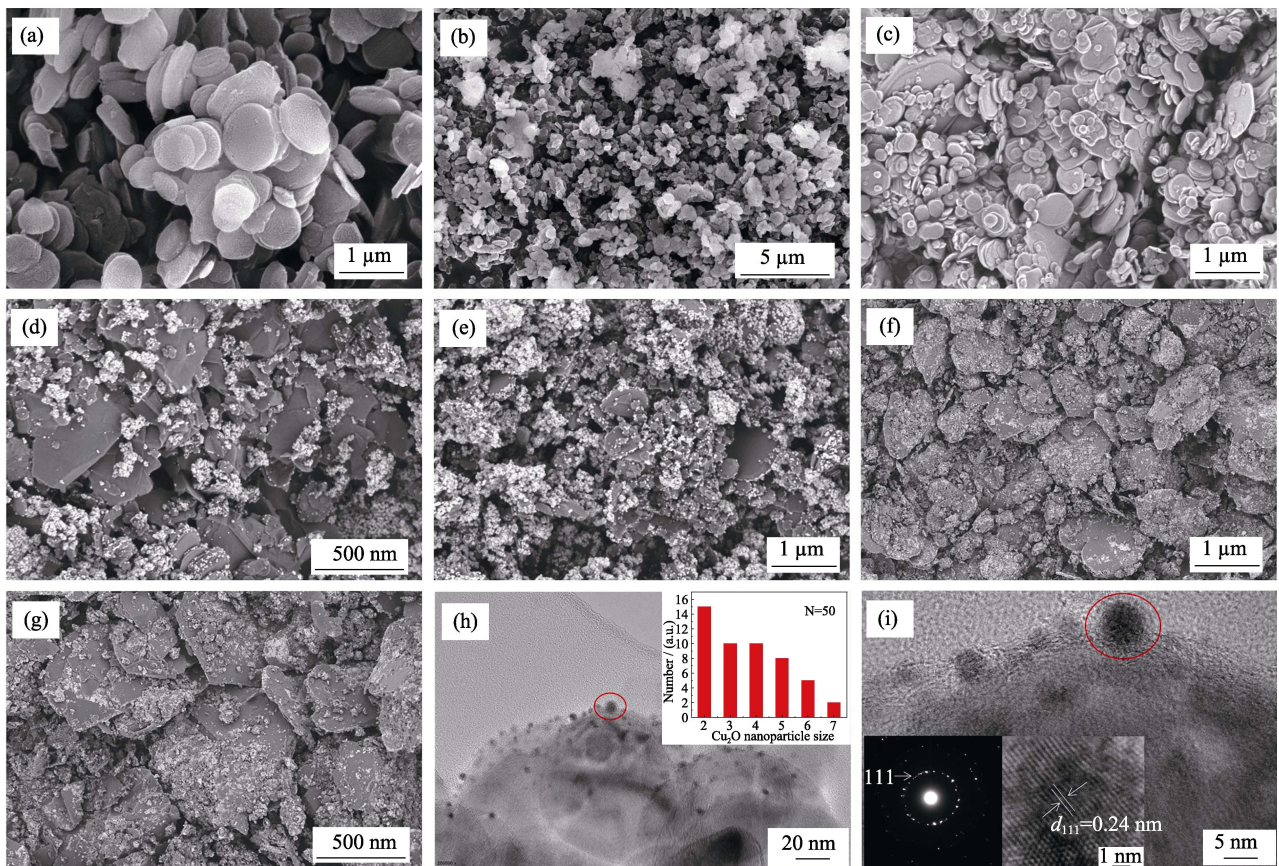


图 5 加入抗坏血酸前混合溶液不同 pH(a: pH 5~7, b: pH 9~11)下得到前驱体的 XRD 谱(A), 抗坏血酸还原反应体系不同 pH 下制备的样品的 XRD 图谱(B), Cu₂O/BNNSs-OH 的红外光谱图(C, pH11)

Fig. 5 XRD patterns of precursors (A) before adding VC at pH 5~7 (a) and pH 9~11 (b), specimens (B) in ascorbic acid solution reduction system at different pH, and FT-IR spectra of the as-obtained samples at pH 11 (C)

图 6 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{BNNSs-OH}$ 的 XPS 谱图Fig. 6 XPS of B1s, N1s, O1s, Cu2p of the sample $\text{Cu}_2\text{O}/\text{BNNSs-OH}$ 图 7 羟基化氮化硼纳米片(a), $\text{CuO}/\text{BNNSs-OH}$ (b)在不同 pH 抗坏血酸还原反应体系下制备样品的 SEM 照片(c) pH 3, (d) pH 5, (e) pH 7, (f) pH 9, (g) pH 11), $\text{Cu}_2\text{O}/\text{BNNSs-OH}$ 的 HRTEM 照片(h~i) (h)右上角为 Cu_2O NPs 粒径统计图,

(i)左下角为 SEAD 图案及晶格条纹图案, pH 11

Fig. 7 SEM images of BNNSs-OH (a), $\text{CuO}/\text{BNNSs-OH}$ (b), products prepared in ascorbic acid solution reduction system at different pH(c) pH 3, (d) pH 5, (e) pH 7, (f) pH 9, (g) pH 11), HRTEM images of $\text{Cu}_2\text{O}/\text{BNNSs-OH}$ (h~i) with inset in (h) showing the corresponding size distributions of Cu_2O NPs with inset in (i) showing the corresponding selected SAED pattern and lattice fringe pattern at pH 11

到过饱和浓度爆发成核。由于在成核过程中 Cu^{2+} 消耗很大, 生长过程中 Cu^{2+} 浓度很低, 故最终晶粒粒径较小。反向滴注时, 溶液中抗坏血酸浓度很高, Cu^{2+} 被还原马上成核, Cu_2O 连续生长, 保持较快的生长速率, 最终得到的 Cu_2O 颗粒粒径较大。

对铜盐与抗坏血酸溶液的不同混合方式获得的 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{BNNSs-OH}$ 催化剂的形貌进行观察。图 8(a) 为在抗坏血酸还原阶段, 反应体系 $\text{pH}=11$ 条件下, 正向滴注混合时制备的 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{BNNSs-OH}$ 催化剂的 SEM 照片。 Cu_2O 球形纳米粒子高度分散于 BNNSs-OH 载体表面上; 反向滴注混合时, 由图 8(b) 可以看出载体表面的 Cu_2O 颗粒尺寸明显增大, 呈亚微米级。由于纳米级粒子具有更高的催化活性, 故本研究采用正向滴注的混合方式制备纳米 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{BNNSs-OH}$ 催化剂。

2.6 催化剂催化性能研究

研究以 NaBH_4 还原对硝基苯酚反应为模型考查不同铜基催化剂的催化性能, 不同铜基和载体对还原反应进程影响的 UV-Vis 光谱变化情况如图 9 所示, 五种铜基催化剂均能催化还原 4-NP。随着反应的进行, 4-NP 的吸收峰逐渐下降直至几乎完全消失, 并且 4-NP 溶液颜色也逐渐褪去直至透明, 4-AP 特征峰相应增加直至达到最高值, 表明 4-NP 已经完全转化为 4-AP。

铜基纳米粒子的价态数、颗粒尺寸及分散程度是影响催化活性的关键因素。 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{BNNSs-OH}$ 反应速率最快, 仅在 1.5 min 内就将 4-NP 完全还原为 4-AP(图 9(c)), 亚微米级 $\text{Cu}_2\text{O-Cu}$ 、Cu 及 CuO 催化剂, 反应速率较缓慢, 分别在 3、5、8 min 时 4-NP 吸光度基本为零。 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{BNNSs-OH}$ 的催化活性最高。同 Cu 及 CuO 催化剂相比, 处于中间价态的 Cu_2O 具有较强的电子迁移能力, 还可以催化水分解产氢^[30], Cu_2O NPs 作为电子和氢原子的中转站, 将电子和氢转移至 4-NP 将其快速催化还原为 4-AP。

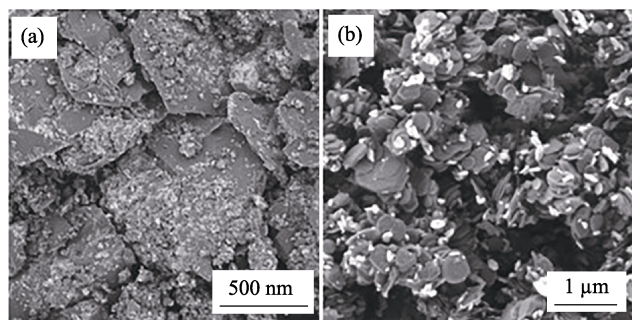


图 8 不同混合方式下制备 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{BNNSs-OH}$ 的 SEM 照片
Fig. 8 SEM images of products under different mixing ways
(a) $\text{VC} \rightarrow \text{Cu}^{2+}$; (b) $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{VC}$

载体也是影响催化活性的一个重要因素。氮化硼纳米片中 B、N 的 p_z 轨道与铜的 d_z^2 轨道重叠, 增强 BNNSs 与 Cu_2O NPs 表面结合能力, 但功能化氮化硼纳米片表面的 $-\text{OH}$ 同样有利于 Cu_2O NPs 的固定。相对 BNNSs 而言, BNNSs-OH 拥有更多的活性位点, 可作为 Cu_2O NPs 的理想载体材料。由 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{BNNSs-OH}$ 的 FT-IR 图谱(图 5(c))看出, 除了出现 BNNSs-OH 特征峰外, 在 631 cm^{-1} 处有强烈的 Cu-O 振动, 且 3400 cm^{-1} 处羟基吸收峰强度明显减弱, 表明载体表面及边缘的羟基能够充当 Cu_2O NPs 与载体接触的活性位点。由 UV-Vis 光谱变化情况看出, 未功能化的氮化硼纳米片为载体(图 9(e))时, 催化活性远不如 BNNSs-OH。图 9(f) 为不同类型催化剂还原 4-NP 速率图, 结果表明, 单独的 NaBH_4 和载体都不能还原 4-NP, 进一步证明 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{BNNSs-OH}$ 还原速率明显高于其他类型催化剂。

2.7 催化还原 4-NP 机理研究

为了更深入地了解 4-NP 催化还原反应, 本研究分别对反应过程中的 NaBH_4 、BNNSs-OH 及 Cu_2O NPs 催化剂对 4-NP 的光谱吸收峰的影响进行考查。如图 10(a)所示, 4-NP 在 317 nm 处有特征吸收峰, 当加入 NaBH_4 后, 4-NP 中的羟基被去质子化, 在碱性条件下转化成 4-NP 阴离子, 吸收峰从 317 nm 红移至 400 nm, 此时溶液由淡黄色变为黄色。虽然 NaBH_4 是强还原剂, 但在无催化剂作用的情况下也不能直接还原 4-NP 离子, 这是因为 4-NP 阴离子与 BH_4^- 之间强烈的相互排斥作用以及两者氧化还原电位之间的巨大差异($E_{\text{H}_3\text{BO}_3(\text{aq})/\text{BH}_4^-(\text{aq})} = -1.33 \text{ V}$ 和 $E_{4\text{-NP}(\text{aq})/4\text{-AP}(\text{aq})} = 0.76 \text{ V}$), 故通过 NaBH_4 将 4-NP 还原为 4-AP 在动力学上是不可行的。用 BNNSs-OH 代替 NaBH_4 加入到上述体系后, 也会发生光谱吸收峰移动(图 10(b)), 这是由于 BNNSs-OH 表面和边缘含有大量的 $-\text{OH}$, 可以当作吸附和 4-NP 离子化的活性位点。在催化剂的作用下, 可以克服 BH_4^- 到 4-NP 阴离子电子转移的动力学限制, 促进反应快速进行。

基于以上研究, $\text{Cu}_2\text{O}/\text{BNNSs-OH}$ 催化还原对硝基苯酚的作用机理如图 10(c)所示。BNNSs-OH 和 Cu_2O NPs 在催化还原 4-NP 反应过程中具有协同作用。4-NP 被 BNNSs-OH 吸附并离子化, NaBH_4 仅被当作电子供体和氢源(式(1))^[31], Cu_2O NPs 作为电子和氢原子的中转位点, 传递表面氢原子和电子至对硝基苯酚阴离子, 最终使 $-\text{NO}_2$ 加入质子移除氧转化为 $-\text{NH}_2$ (式(2))^[31]。而 Cu 单质及 CuO 颗粒尺寸较大且电子迁移能力相对较弱, $\text{Cu}_2\text{O-Cu}$ 基催化剂因

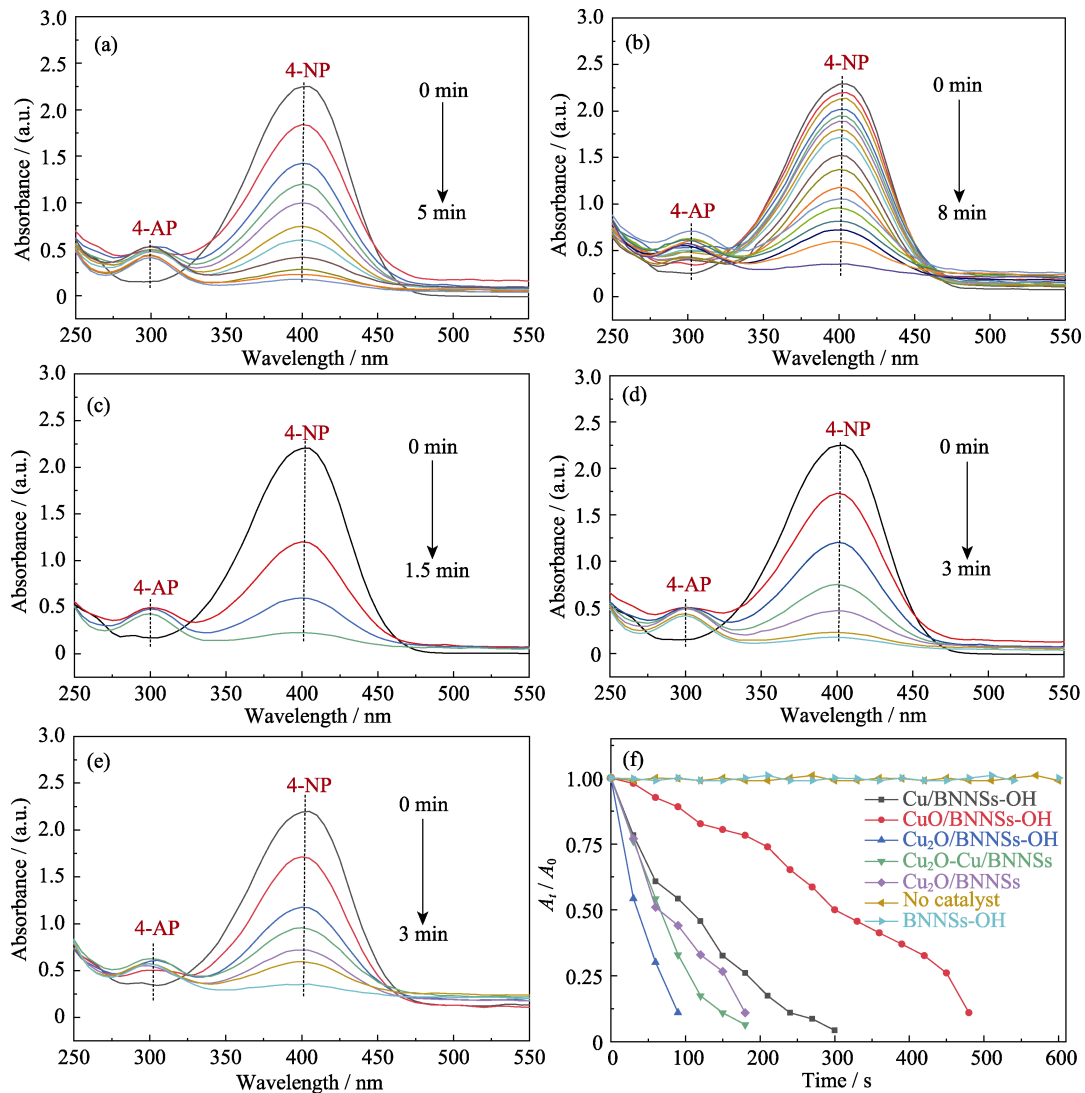
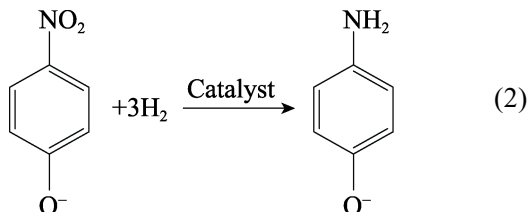
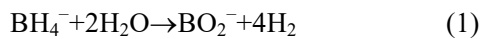


图 9 Cu/BNNSSs-OH(a)、CuO/BNNSSs-OH(b)、Cu₂O/BNNSSs-OH(c)、Cu₂O-Cu/BNNSSs-OH(d)以及 Cu₂O/BNNSSs(e) 催化还原 4-NP 紫外-可见吸收光谱图, A_t/A_0 与化学反应时间 T 的关系图(f)

Fig. 9 UV-Vis absorption spectra of Cu/BNNSSs-OH (a), CuO/BNNSSs-OH (b), Cu₂O/BNNSSs-OH (c), Cu₂O-Cu/BNNSSs-OH (d), and Cu₂O/BNNSSs (e) in contrast to the reduction of 4-NP as a function of reaction time with excess amount of NaBH₄ over various catalysts (f)

为 Cu₂O 附着在亚微米级的 Cu 上,也在一定程度上减缓反应进行,故与 Cu₂O NPs 相比催化活性相对较差。



2.8 催化剂循环稳定性分析

催化剂循环稳定性在工业生产应用中至关重要, Cu₂O/BNNSSs-OH 催化剂的重复性测试结果如图 11(a)所示。随着循环次数的增加,催化剂对 4-NP 的还原活性没有明显降低,转化率仍保持在 90%以

上,表明催化剂具有优异的循环稳定性。由 5 次重复降解前后催化剂的 XRD 图谱(图 11(b))可以看出,5 次循环后, Cu₂O 仍为主要物相,但出现了极少单质 Cu 的特征峰,表明极少 Cu₂O NPs 被反应体系中过量 NaBH₄ 还原为 Cu NPs。此时,催化剂主要活性组份变为 Cu-Cu₂O NPs,由于在催化剂中引入原位生成的 Cu NPs,促进 Cu 和 Cu₂O 之间的界面电荷转移,使得 Cu₂O/Cu NPs 同样展现优异的催化性能。

3 结论

1) 通过 PVP 辅助的温和冻融剥离法可以获得高产率及大尺度的 BNNSSs,经表面修饰增加更多的活性位点,得到理想的催化剂载体。

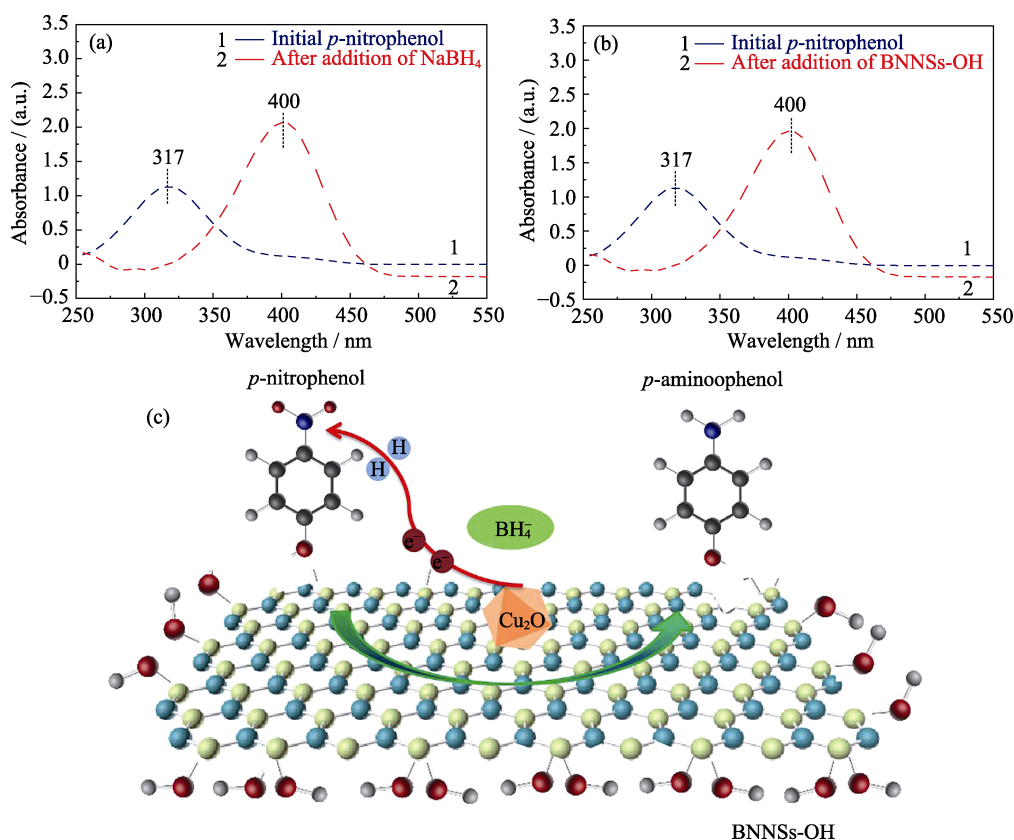


图 10 加入 NaBH_4 (a)、BNNs-OH(b)前后 4-NP 的紫外-可见光谱图, 及 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{BNNs-OH}$ 催化还原 4-NP 的机理示意图
Fig. 10 UV-Vis absorption spectra of 4-NP solution before and after NaBH_4 (a) and BNNs-OH (b) additions, and schematic of the reduction of 4-NP to 4-AP over the $\text{Cu}_2\text{O}/\text{BNNs-OH}$ (c)

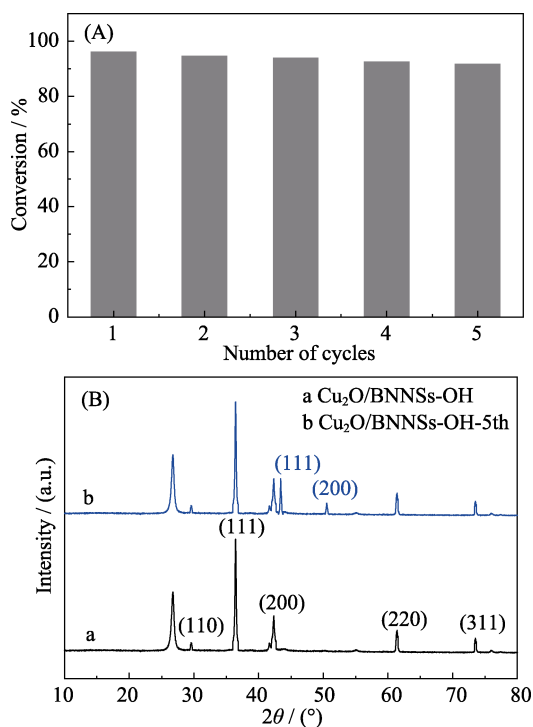


图 11 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{BNNs-OH}$ 催化还原 4-NP 循环利用图(A), 5 次循环前后 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{BNNs-OH}$ 催化剂 XRD 图谱(B)
Fig. 11 Reusability of $\text{Cu}_2\text{O}/\text{BNNs-OH}$ catalyst for the reduction of 4-NP with NaBH_4 (A), XRD patterns of $\text{Cu}_2\text{O}/\text{BNNs-OH}$ catalyst before and after five usages (B)

2) 抗坏血酸液相还原过程中 pH 值、混合方式控制催化剂组成和形貌。当反应体系 $\text{pH}=11$ 时, 正向滴定可获得分散性良好的 Cu_2O 球形纳米粒子 (2~7 nm)。

3) 纳米 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{BNNs-OH}$ 在对硝基苯酚催化还原过程中活性最高, 表现出同贵金属类似的高催化活性。同亚微米级 Cu 及 CuO 相比, 处于中间价态的 Cu_2O 具有较强的电子迁移能力, Cu_2O NPs 作为电子和氢原子的中转站, 将电子和氢转移至 4-NP 将其快速催化还原为 4-AP。

参考文献:

- [1] RATH P C, SAIKIA D, MISHRA M, *et al.* Exceptional catalytic performance of ultrafine Cu_2O nanoparticles confined in cubic mesoporous carbon for 4-nitrophenol reduction. *Applied Surface Science*, 2018, **427**: 1217–1226.
- [2] NIU H, LIU S, CAI Y, *et al.* MOF derived porous carbon supported Cu/ Cu_2O composite as high performance non-noble catalyst. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2016, **219**: 48–53.
- [3] ROCHA M, COSTA P, PEREIRA C, *et al.* L-serine-functionalized montmorillonite decorated with Au nanoparticles: a new highly efficient catalyst for the reduction of 4-nitrophenol. *Journal of Catalysis*, 2018, **361**: 143–155.
- [4] MAHAM M, NASROLLAHZADEH M, SAJADI S M, *et al.*

- Biosynthesis of Ag/reduced graphene oxide/Fe₃O₄ using Lotus garcinii leaf extract and its application as a recyclable nanocatalyst for the reduction of 4-nitrophenol and organic dyes. *Journal of Colloid & Interface Science*, 2017, **497**: 33–42.
- [5] ZOU P P, WANG M S, ZHAO L, *et al.* One-step synthesis of Pt@three-dimensional graphene composite hydrogel: an efficient recyclable catalyst for reduction of 4-nitrophenol. *Applied Organometallic Chemistry*, 2016, **30(8)**: 722–725.
- [6] COCCIA F, TNUCCI L, BOSCO D, *et al.* One-pot synthesis of lignin-stabilised platinum and palladium nanoparticles and their catalytic behaviour in oxidation and reduction reaction. *Green Chemistry*, 2012, **14(4)**: 1073–1078.
- [7] GACEM N, DIAO P. Effect of solvent polarity on the assembly behavior of PVP coated rhodium nanoparticles. *Colloids and Surfaces A*, 2013, **417**: 32–38.
- [8] YANG X F, WANG A, QIAO B, *et al.* Single-atom catalysts: a new frontier in heterogeneous catalysis. *Accounts of Chemical Research*, 2013, **46(8)**: 1740–1748.
- [9] OH S D, KIM M R, CHOI S H, *et al.* Radiolytic synthesis of Pd-M (M=Ag, Au, Cu, Ni and Pt) alloy nanoparticles and their use in reduction of 4-nitrophenol. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2008, **14(5)**: 687–692.
- [10] MUNNIK P, DE JONGH P E, DE JONG K P. Recent developments in the synthesis of supported catalysts. *Chemical Reviews*, 2015, **46(38)**: 6687–6714.
- [11] YAN X, WANG X, TANG Y, *et al.* Unusual loading-dependent sintering-resistant properties of gold nanoparticles supported within extra-large mesopores. *Chemistry of Materials*, 2013, **25(9)**: 1556–1563.
- [12] NAG A, RAIDOGIA K, HEMBRAM K P, *et al.* Graphene analogues of BN: novel synthesis and properties. *ACS Nano*, 2010, **4(3)**: 1539–1544.
- [13] LASKOWSKI R, BLAHA P, SCHWARZ K. Bonding of hexagonal BN to transition metal surfaces: an *ab initio* density-functional theory study. *Physical Review B Condensed Matter*, 2008, **78(78)**: 1436–1446.
- [14] HUANG C, CHEN C, YE X, *et al.* Stable colloidal boron nitride nanosheet dispersion and its potential application in catalysis. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, **1(39)**: 12192–12197.
- [15] ZHENG M, LIU Y, GU Y, *et al.* Synthesis and characterization of boron nitride sponges as a novel support for metal nanoparticles. *Science in China Series B: Chemistry*, 2008, **51(3)**: 205–210.
- [16] LIANG H L. Research on the Physical Properties of Fully Hydrogenated Boron Nitride Films. Jinan: Shandong University. 2012: 1–24.
- [17] LI C, WANG T L, WU Y Z, *et al.* Fabrication of two-dimensional nanosheets via water freezing expansion exfoliation. *Nanotechnology*, 2014, **25(49)**: 1–6.
- [18] GUARDIA L, PAREDES J I, ROZADA R, *et al.* Production of aqueous dispersions of inorganic graphene analogues by exfoliation and stabilization with non-ionic surfactants. *RSC Advances*, 2014, **4(27)**: 14115–14127.
- [19] LIU Q, KAZUAKI N, KENSUKE K, *et al.* Effects of reaction parameters on the preparation of submicron Cu particles by liquid phase reduction method and the study of reaction mechanism. *Powder Technology*, 2013, **241(3)**: 98–104.
- [20] SONG H, LI T, ZHANG J, *et al.* Highly anisotropic Sb₂Se₃ nanosheets: gentle exfoliation from the bulk precursors possessing 1D crystal structure. *Advanced Materials*, 2017, **29(29)**: 1–7.
- [21] SMITH R J, KIBG P J, LOTYA M, *et al.* Large-scale exfoliation of inorganic layered compounds in aqueous surfactant solutions. *Advanced Materials*, 2011, **23(34)**: 3944–3948.
- [22] MA P, SPENCER J T. Non-covalent stabilization and functionalization of boron nitride nanosheets (BNNs) by organic polymers: formation of complex BNNs-containing structures. *Journal of Materials Science*, 2015, **50(1)**: 313–323.
- [23] GAO W, ZHAO Y, YIN H. Lateral size selection of liquid exfoliated hexagonal boron nitride nanosheets. *RSC Advances*, 2018, **8**: 5976–5983.
- [24] HUMINIC G, HUMINIC A. Application of nanofluids in heat exchangers: a review. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2012, **16(8)**: 5625–5638.
- [25] PARK K S, LEE D Y, KIM K J, *et al.* Observation of a hexagonal BN surface layer on the cubic BN film grown by dual ion beam sputter deposition. *Applied Physics Letters*, 1997, **70(3)**: 315–317.
- [26] WAGNER C D, RIGGS W M, DAVIS L E, *et al.* Muilenber, handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy. Perkin Elmer Corporation Physical Electronics Division, USA, **1979**: 1–190.
- [27] ESPINOS J P, MORALES J, BARRANCO A, *et al.* Interface effects for Cu, CuO, and Cu₂O deposited on SiO₂ and ZrO₂. XPS determination of the valence state of copper in Cu/SiO₂ and Cu/ZrO₂ Catalysts. *Journal of Physical Chemistry B*, 2002, **106(27)**: 6921–6929.
- [28] SUN Q, LI Y, SUN X, *et al.* Improved photoelectrical performance of single-crystal TiO₂ nanorod arrays by surface sensitization with copper quantum dots. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2013, **1(7)**: 798–804.
- [29] YAN X Y, TONG X L, ZHANG Y F, *et al.* Cuprous oxide nanoparticles dispersed on reduced graphene oxide as an efficient electrocatalyst for oxygen reduction reaction. *Chemical Communications*, 2012, **48(13)**: 1892–1894.
- [30] MICHIKAZU H, TAKESHI K, MUTSUKO K, *et al.* Cu₂O as a photocatalyst for overall water splitting under visible light irradiation. *Chemical Communication*, 1998, **3**: 357–358.
- [31] HUANG J, VOGELER S, TANG S, *et al.* Highly catalytic Pd–Ag bimetallic dendrites. *Journal of Physical Chemistry C*, 2010, **114(35)**: 15005–15010.