

基于 Cu-HKUST-1 材料的 Cu/Cu₂O/CuO 三元复合催化剂的优化制备及其应用研究

黄子健 苗 强 梁志花 李 芳 李其明* 么志伟

(辽宁石油化工大学化学化工与环境学部,抚顺 113001)

摘 要 以硝酸铜、均苯三甲酸为原料,采用溶剂热合成法首先制备了铜基金属有机骨架材料(Cu-HKUST-1),然后采用气氛焙烧法制备了一系列三元铜基复合催化剂(Cu/Cu₂O/CuO)。通过调控焙烧时氮气和空气的配合比,实现了 Cu/Cu₂O/CuO 中铜(Cu)、氧化亚铜(Cu₂O)和氧化铜(CuO)三相含量的调控。研究表明:Cu/Cu₂O/CuO 中的 Cu、Cu₂O 和 CuO 三者比例含量微观可调,随着空气比例微量增加,Cu/Cu₂O/CuO 中 Cu 的含量逐渐减少,Cu₂O 和 CuO 含量明显增多,通过气氛调节可以实现 Cu、Cu₂O 和 CuO 三相配合比的优化组合。在对对硝基苯酚还原实验中,在氮气:空气的配合比为200mL:2mL 条件下制备的 Cu/Cu₂O/CuO 催化效果最好,反应约 45s 对对硝基苯酚的降解率超过 90%。

关键词 Cu/Cu₂O/CuO,气氛烧结,催化剂,对硝基苯酚,还原

Preparation of Cu/Cu₂O/CuO composite catalyst based on Cu-HKUST-1 and its application

Huang Zijian Miao Qiang Liang Zhizhua Li Fang Li Qiming Yao Zhiwei

(College of Chemistry, Chemical Engineering and Environmental Engineering,
Liaoning Shihua University, Fushun 113001)

Abstract Cu-HKUST-1 was prepared by a solvothermal method using copper nitrate and trimesic acid. Then a series of Cu/Cu₂O/CuO ternary copper-based composite catalysts were prepared by sintering Cu-HKUST-1 under different atmospheres. By changing the proportion of nitrogen and oxygen in annealing gas, the content of Cu, Cu₂O and CuO in Cu/Cu₂O/CuO catalysts can be effectively adjusted. The results showed that Cu, Cu₂O and CuO in catalysts can be rationally modulated, i. e., the trace increase of air in annealing stream can lead to the decreasing of Cu, whereas the content of Cu₂O and CuO increased. The optimization of Cu, Cu₂O and CuO can be realized by adjusting the annealing atmosphere. In the catalytic reduction of *p*-nitrophenol, the optimized Cu/Cu₂O/CuO catalysts (N₂:Air=200mL:2mL) exhibited the highest catalytic activity and it took 45s to obtain a conversion rate of above 90%.

Key words Cu/Cu₂O/CuO, atmosphere sinter, catalyst, *p*-nitrophenol, reduction

近年来,水体污染物中常见的对硝基苯酚引起了科研人员的高度关注^[1]。由于水体中的对硝基苯酚难以去除和自然降解,已成为工业废水中优先治理的一类化合物^[2-4]。对硝基苯酚的还原产物——对氨基苯酚的毒性则相对较低,同时对氨基苯酚也是一类重要的医药和有机中间体^[5],因此通过硼氢化钠还原对硝基苯酚制备对氨基苯酚在环保和资源再利用领域具有重要意义。但是,需要合适催化剂加速该催化反应。研究发现铜基催化剂对对硝基苯

酚的还原具有一定的催化活性,同时铜元素成本低廉,这使得铜基催化剂在对硝基苯酚还原领域成为一种极具潜力的候选材料^[6-7]。大量研究表明,三元铜基复合催化剂(Cu/Cu₂O/CuO)相较于单一的氧化亚铜(Cu₂O)、氧化铜(CuO)或者单质铜(Cu)具有更高的催化活性,因为三种价态的铜基化合物之间会形成裸露异质结,进而产生协同效应^[8-10]。即使 Cu/Cu₂O/CuO 可以通过还原法制备,但是三相组分在复合材料中的含量难以有效控制,随机性很强。

基金项目:国家自然科学基金项目(21703091,21201096);辽宁省教育厅石油化工重点实验室基础研究项目(LZ2015050)

作者简介:黄子健(1992-),女,硕士,主要从事储氢能源与催化新材料的研究工作。

联系人:李其明(1977-),男,博士,副教授,研究方向为储氢能源与催化新材料。

因此,如何优化制备 Cu/Cu₂O/CuO 成为该领域的一个瓶颈。

本研究通过气氛焙烧铜基金属有机骨架材料(Cu-HKUST-1)一步制备了一种多孔碳负载的 Cu/Cu₂O/CuO,通过控制灼烧时氮气与空气的配合比来控制所得复合材料中 Cu、Cu₂O 和 CuO 的三相含量,并对所得多孔碳骨架的微观状态变化进行了跟踪性研究,同时也对该复合材料在对硝基苯酚还原中的催化活性进行了分析。

1 实验部分

1.1 原料与设备

硝酸铜[Cu(NO₃)₂]、均苯三甲酸、对硝基苯酚、硼氢化钠,均为分析纯,上海思域化工有限公司;无水甲醇、无水乙醇,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司;蒸馏水,阿拉丁化学试剂有限公司。

真空干燥箱(DZF-6210 型),上海一恒科技有限公司;聚四氟乙烯内衬高压釜(KH-50 型),上海凌科实业发展有限公司;电动搅拌器(RW 20 型),德国 IKA 公司;管式炉(KTL-1400 型),南京大学仪器厂;X 射线衍射仪(XRD,D/max RB 型),日本理学公司;扫描电子显微镜(SEM,JSM-5500LV 型),日本电子公司;紫外-可见分光光度计(UV-Vis,1240 型),日本岛津公司。

1.2 Cu/Cu₂O/CuO 的制备

称取 0.9 g Cu(NO₃)₂ 溶解到 50 mL 无水甲醇中,充分溶解得到蓝色透明溶液,随后将 0.43 g 均苯三甲酸溶解到 30 mL 无水甲醇中,充分溶解得到无色透明溶液,然后将上述 2 种溶液混合、采用电动搅拌器(RW 20 型,德国 IKA 公司)搅拌 10 min 使二者充分混合,然后将其转入到 100 mL 聚四氟乙烯内衬高压釜(KH-50 型,上海凌科实业发展有限公司)中,扭紧釜盖,然后采用真空干燥箱(DZF-6210 型,上海一恒科技有限公司)110℃加热 240 min,然后在空气中自然冷却至室温,过滤沉淀产物分别用乙醇和无水甲醇洗涤数次,然后采用真空干燥箱(DZF-6210 型,上海一恒科技有限公司)80℃真空干燥 12 h,获得 Cu-HKUST-1 材料,采用管式炉(KTL-1400 型,南京大学仪器厂)焙烧,烧结温度为 500℃,烧结时间为 5 h,烧结过程中通入不同比例的 N₂ 和空气,整个升降温过程全程用焙烧气氛保护,即制得 Cu/Cu₂O/CuO。

1.3 样品的测试

采用 X 射线衍射仪(XRD,D/max RB 型,日本

理学公司)对 Cu/Cu₂O/CuO 进行物相分析,λ = 0.15418 nm,40 kV,30 mA,采用连续扫描方式,步长 0.02°,扫描速率 6°/min。采用扫描电子显微镜(SEM,JSM-5500LV 型,日本电子公司)对样品的微观形貌进行观察。

对对硝基苯酚的催化还原测试:将 3 mL 对硝基苯酚溶液(1×10⁻⁴ mol/L)和 0.3 mL 硼氢化钠溶液(5×10⁻² mol/L)加入到石英比色皿中(对硝基苯酚:硼氢化钠的摩尔配合比为 1:50),溶液由浅黄色变为深黄色,然后分别加入适量制得的 Cu/Cu₂O/CuO,采用紫外-可见分光光度计(UV-Vis,1240 型,日本岛津公司)对对硝基苯酚溶液的吸光度进行测试,扫描范围 200~500 nm,每隔相同时间记录一次数据。

2 结果与讨论

2.1 Cu-HKUST-1 的 XRD 分析

Cu-HKUST-1 的 XRD 谱图见图 1。从图可以看出,6.64°、9.44°、11.63°、13.44°、14.70°、16.38°、17.45°和 19.00°的衍射峰与公开文献报道 Cu-HKUST-1 的特征衍射峰完全一致,因此说明合成的粉末晶体材料为 Cu-HKUST-1。

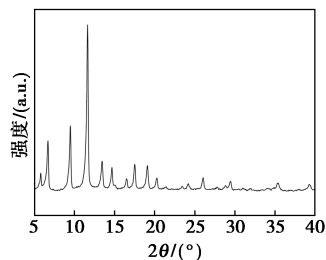


图 1 Cu-HKUST-1 的 XRD 谱图

2.2 Cu/Cu₂O/CuO 的 XRD 分析

在氮气:空气的不同配合比气氛条件下,Cu/Cu₂O/CuO 的 XRD 谱图见图 2。从图可以看出,在纯氮气气氛条件下,烧结制得的 Cu₂O/Cu 为双相复合材料,几乎没有 CuO 晶相,并且单质 Cu 占据了绝大部分;而在纯空气气氛条件下则可以制得 CuO 纯单相材料;在氮气:空气的配合比为 200 mL:2 mL 的气氛条件下,35.42°、38.71°、48.72°的衍射峰则可以归属于 CuO(JCPDS No. 48-1548),在 43.30°处存在一个特征衍射峰,根据标准谱图(JCPDS No. 4-836)可知,此峰对应于单质 Cu 的衍射峰;通过微量空气的加入可以制得 Cu/Cu₂O/CuO,随着空气用量的增加,CuO 和 Cu₂O 含量明显增加,而 Cu 含量逐步下降。研究结果表明,通过调节焙烧气

氛中的空气与氮气的配合比可以实现 Cu/Cu₂O/CuO 三相复合材料晶相结构的微观可调。

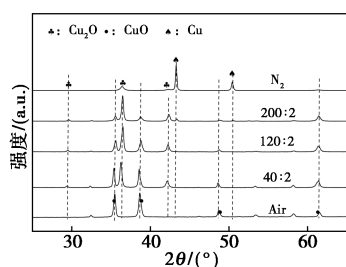


图 2 Cu/Cu₂O/CuO 的 XRD 谱图

2.3 Cu/Cu₂O/CuO 的 SEM 分析

在氮气:空气的配合比为 200mL:2mL 的气氛条件下,Cu/Cu₂O/CuO 的 SEM 图见图 3。从图可以看出,Cu、Cu₂O 和 CuO 的颗粒粒径很小,碳骨架没有分层结构,Cu、Cu₂O 和 CuO 粒子附着于碳骨架表面,在氮气和空气气氛条件下焙烧 Cu-HKUST-1 可以得到碳骨架负载 Cu/Cu₂O/CuO 三相结构的催化剂,并且有效保留了多孔碳骨架催化剂载体的结构。

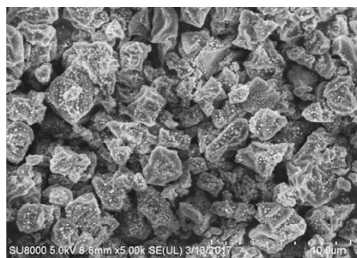


图 3 Cu/Cu₂O/CuO 的 SEM 图

2.4 不同气氛条件下对对硝基苯酚还原催化活性的影响

在氮气:空气的不同配合比气氛条件下,Cu/Cu₂O/CuO 对对硝基苯酚还原催化活性的影响见图 4,从图可以看出,在氮气:空气的不同配合比的气氛条件下,Cu/Cu₂O/CuO 对对硝基苯酚还原催化活性明显不同,在氮气:空气的配合比为 200mL:2mL 的气氛条件下,制得的 Cu/Cu₂O/CuO 具有更

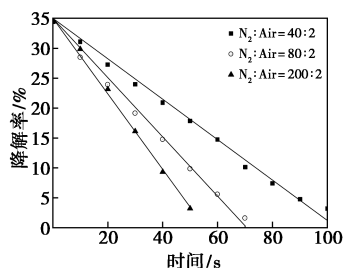


图 4 不同气氛条件下 Cu/Cu₂O/CuO 对对硝基苯酚还原催化活性的影响

高的催化活性,约 45s,Cu/Cu₂O/CuO 对对硝基苯酚降解率达到 90% 以上;如果要达到相同的转化率,氮气:空气的配合比为 40mL:2mL 的气氛条件下,制得的 Cu/Cu₂O/CuO 则需要 100s。这是由于在氮气:空气的配合比为 200mL:2mL 的气氛条件下,制得的 Cu/Cu₂O/CuO 具有更多的异质结和更优异的协同效应。

3 结论

采用气氛烧结法成功制得三元铜基复合催化剂 Cu/Cu₂O/CuO,并对制得的 Cu/Cu₂O/CuO 进行了测试分析。研究表明:随着空气用量的增加,Cu 会逐步向 Cu₂O 进而向 CuO 转化,同时碳骨架微观状态也会随着氮气:空气的不同配合比同步变化,少量的空气加入会提高材料的催化性能,制得的 Cu/Cu₂O/CuO 对对硝基苯酚催化还原中展现了良好的催化活性,在氮气:空气的配合比为 200mL:2mL 的气氛条件下,制得的 Cu/Cu₂O/CuO 催化效果最好,45s 的反应时间对对硝基苯酚的降解率达到 90% 以上。

参考文献

- [1] 毕强,薛娟琴,于丽花,等.基于 Ti/SnO₂ 阳极的电化学法降解对硝基苯酚[J].化工进展,2013,32(12):3015-3020,3036.
- [2] 成岳,潘顺龙,魏桂英.水热合成 silicalite-2 分子筛及对对硝基苯酚的吸附与脱附性能[J].环境化学,2014,33(8):1404-1409.
- [3] 王珍珍,翟尚儒,翟滨,等.基于对硝基苯酚还原模型反应的纳米金催化材料[J].化学进展,2014,26(Z1):234-247.
- [4] 周桂林,魏梦颖,费丽莎,等.Ce-Cu 复合催化剂用于对硝基苯酚废水处理研究[J].水处理技术,2012,38(2):52-55.
- [5] 白玉婷,朱学成,张利雄,等.Ni/SiO₂ 和 SO₃H-C/SBA-15 复合催化剂上硝基苯加氢制对氨基苯[J].催化学,2013,34(1):263-271.
- [6] 李如,闫雪峰,于良民,等.氧化亚铜微/纳米结构的形貌可控制备及光催化和防污性能[J].无机化学学报,2014,30(10):2258-2269.
- [7] 余晓皎,黄琳琳,张帆,等.Cu₂O 薄膜的可控制备及对次甲基蓝的光催化降解[J].无机化学学报,2014,30(2):359-365.
- [8] 周波,刘志国,王红霞,等.花状 Cu₂O/Cu 的水热合成及其光催化性能[J].物理化学学报,2009,25(9):1841-1846.
- [9] 赵强,王俊丽,李作鹏,等.Cu₂O/CNTs 复合材料的合成及其催化性能的研究[J].应用化工,2016,45(11):2069-2075.
- [10] 赵玉鑫,杨静,张军军,等.TiO₂ 与 Cu₂O 复合催化剂的制备及对甲基橙的脱色效能[J].吉林农业大学学报,2016,38(3):320-324.

收稿日期:2017-06-08

修稿日期:2018-07-08