

超临界 CO₂ 制备 h-BN 纳米片 及其负载钴催化性能研究

宋晓玲, 李国华*, 黄迪, 朱萌萌, 张雪明
(河北工业大学化工学院, 天津 300130)

摘要: 利用超临界二氧化碳(SC CO₂) 技术剥离块状 h-BN, 制备氮化硼纳米片(BNNSs), 并将钴纳米粒子负载在 BNNSs 上, 得到催化剂 Co/BNNSs, 并通过 XRD、FT-IR 和 SEM 对两者的结构和形貌进行表征。以对硝基苯酚的催化还原反应为模型考察催化剂的催化性能, 经过 5 次循环后, 还原活性无明显降低, 对硝基苯酚的还原率仍在 80% 以上。因此, Co/BNNSs 催化剂具有良好的稳定性和催化还原对硝基苯酚的性能。

关键词: 氮化硼纳米片; 超临界二氧化碳; Co/BNNSs; 对硝基苯酚

中图分类号: O643.3

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2018)09-0164-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2018.09.037

Exfoliation of BNNSs by supercritical CO₂ and potential application of Co/BNNSs in catalysis

SONG Xiao-ling, LI Guo-hua*, HUANG Di, ZHU Meng-meng, ZHANG Xue-ming

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

Abstract: Co/BNNSs catalyst is obtained by loading cobalt nanoparticles on hexagonal boron nitride nanosheets (BNNSs) that are prepared through the exfoliation of bulk hexagonal boron nitride (h-BN) in supercritical CO₂. The morphologies and structures of BNNSs and Co/BNNSs are characterized by X-ray Diffraction (XRD), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) and Scanning Electron Microscope (SEM). Moreover, the catalytic activities of Co/BNNSs are investigated in reducing *p*-nitrophenol to *p*-aminophenol. The result illustrates that the reduction activity of the catalyst does not decrease significantly after five cycles and the reduction rate remains still over 80%. It is verified that Co/BNNSs have a good stability and can keep excellent catalytic activities in the reduction of *p*-nitrophenol.

Key words: h-BN nanosheets; supercritical CO₂; Co/BNNSs; *p*-nitrophenol

氮化硼(BN)具有优异的物化性质,是很有潜力的催化剂载体材料。其中,六方相氮化硼(h-BN)具有与石墨相似的层状结构,已被用于新型催化剂的制备^[1]。但是由于氮化硼层间特殊的堆叠结构,相邻层对应位置的 B、N 原子之间存在极性相互作用,使得氮化硼片层之间的相互作用加强,比石墨烯材料更难于剥离。如何有效剥离制备纯度高、大尺度的氮化硼纳米片,使其达到载体所需的性能和适用要求是目前的最大难题。

BNNSs 的制备方法主要有机械剥离和液相剥离^[2-3]。常用的机械剥离法如球磨法^[4],因其产生剧烈剪切力容易造成氮化硼面内结构缺陷,使材料抗氧化、抗腐蚀能力降低,用作催化剂载体时影响其稳定性;表面活性剂辅助液相剥离法中溶剂及表面

活性剂的残留会影响负载后催化剂的催化性能。近年来,SC CO₂ 在片层材料剥离中的应用引起广泛关注^[5],该法溶剂残留低,适用于高纯度的 BNNSs 的制备,并且操作简便。2017 年, Tian 等^[6] 利用剪切辅助超临界 CO₂ 法,通过快速泄压的方式剥离氮化硼,并将其用于制备导热复合材料。本课题组在实验中发现,该方法得到的 BNNSs 尺度小,不适于作为催化剂载体使用。通过在 SC CO₂ 反应器中添加三叶斜桨搅拌,利用不同搅拌速率控制剪切力大小,可以得到适合尺度的 BNNSs。用该纳米片作载体负载活性组分时,可避免团聚,活性组分分布均匀,有效提高催化剂稳定性。

工业上常用的对硝基苯酚还原催化剂是贵金属催化剂如 Pt/C、Pd/C、Pt/Al₂O₃、Au/PMMA 等^[7-8]

收稿日期:2018-01-16;修回日期:2018-07-07

作者简介:宋晓玲(1992-),女,硕士研究生,研究方向为催化材料与催化工程,550412153@qq.com;李国华(1971-),男,博士,副教授,研究方向为催化材料与催化工程,通讯联系人,022-60203467,ligh@hebut.edu.cn。

和镍基催化剂如 Raney-Ni 催化剂^[9]、纳米镍催化剂^[10]等。近年来研究表明,在对硝基苯酚催化还原中,负载型镍系催化剂由于其低成本、高活性等优点,表现出优异的催化活性,具有很好的工业应用前景。而位于周期表同族的钴的性质相似,却鲜有研究报道。因此,笔者以剥离后的 BN 为载体,制备了 Co/BNNSs 催化剂,并对其在对硝基苯酚还原反应中的催化性能和稳定性进行了考察。

1 实验部分

1.1 主要试剂

六方氮化硼(h-BN),上海超威纳米科技有限公司生产;二氧化碳(99.9%):天津博利明科技有限公司生产;异丙醇(AR),天津科密欧化学试剂有限公司生产;硝酸钴(AR),天津市化学试剂三厂生产;*N,N*-二甲基甲酰胺(AR),天津科密欧化学试剂有限公司生产;对硝基苯酚(AR),上海阿拉丁生化科技股份有限公司生产;硼氢化钠(AR),天津市化学试剂三厂生产。

1.2 氮化硼纳米片的制备

称取 500 mg h-BN 分散到 200 mL 异丙醇溶液中,置于超声波清洗器中超声分散 4 h,使 h-BN 在溶液中均匀分散;将均匀混合的溶液转移到超临界高压反应釜中,在实验条件所设温度(41℃)下开始注入 CO₂,待反应釜中压力达到 7.8 MPa 后开始计时;样品在匀速搅拌(1 000 r/min)、恒定温度和压力的条件下反应 4 h 后,降温至室温,将反应釜缓慢卸压放气,直至釜内压力降为零;将样品从釜中取出,以 3 000 r/min 的转速离心 30 min,取上层清液过滤、洗涤、干燥,得到少层 BNNSs。

1.3 Co/BNNSs 催化剂的制备

Co/BNNSs 催化剂的制备参考文献[11]中 Ag/BNNSs 的制备方式。称取一定量的 BNNSs 分散于 20 mL *N,N*-二甲基甲酰胺溶液中超声 2 h,另称取适量 Co(NO₃)₂ 于 10 mL *N,N*-二甲基甲酰胺溶液中搅拌 2 h(按照质量比 Co:BNNSs 为 10% 配比称量硝酸钴)。将以上 2 种溶液混合倒入圆底烧瓶中,在 85℃ 下反应 14 h,将所得产物过滤、洗涤、干燥,得到 Co/BNNSs 催化剂。

1.4 样品的表征

结构和物相在布鲁克 AXS(德国)D/max-γAX 射线衍射仪上测试,测试条件:Cu Kα(λ=0.154 18 nm)辐射;管电压为 40 kV;管电流为 200 mA;扫描速度

为 12°/min;扫描范围为 20~80°。

利用 BRUCK 公司生产的 Vector-22 型傅里叶红外光谱分析仪对样品进行测试,KBr 压片,扫描范围为 4 000~400 cm⁻¹,扫描次数为 8 次。

利用 FEI 公司生产的 Nova Nano SEM 450 型扫描电镜对样品形貌进行测试。利用 TEMA 系列能谱仪对催化剂的元素种类与含量进行表征。

1.5 催化剂的催化性能

以对硝基苯酚为探针,考察 Co/BNNSs 催化剂的催化还原活性。取 8 mg Co/BNNSs 催化剂加入 100 mL 浓度为 71.9 μmol/L 对硝基苯酚溶液中,随后加入 100 mg NaBH₄,每隔 1 min 取样,用紫外-可见光光度计(UV-5200)测定对硝基苯酚在 200~500 nm 范围内的吸光度。

催化剂的稳定性是将反应后的催化剂过滤回收,用水和乙醇洗涤、干燥,再次用于催化还原。

2 结果与讨论

以 h-BN 为研究对象,在超声辅助 SC CO₂ 剥离法的基础上,通过控制搅拌速率得到适当尺寸的 BNNSs,并将钴纳米粒子负载在其表面,得到 Co/BNNSs 催化剂。用对硝基苯酚的还原反应评价其催化性能,该催化剂展现出良好的催化活性和循环稳定性。

2.1 SC CO₂ 可控剥离过程分析

h-BN 的剥离过程如图 1 所示。

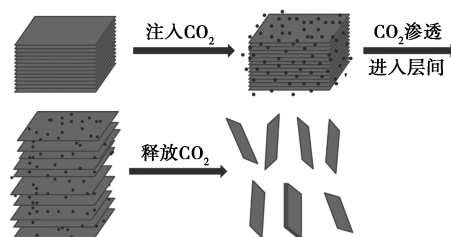


图 1 SC CO₂ 剥离 h-BN 过程示意图

通过超声使 h-BN 在异丙醇溶液中形成均匀分散的悬浮液。处于超临界状态下的 CO₂ 几乎可以忽略表面张力使其能够很容易地渗透进氮化硼的片层之间,起到溶胀作用。另外,SC CO₂ 与极性分子异丙醇构成均相体系,还能够携带异丙醇分子进入氮化硼层间,氮化硼层间距变大,层与层之间相互作用力减小,从而实现插层过程。同时,三叶斜桨强烈的搅拌作用使得超临界流体在整个密闭的环境形成均匀流场,产生的剪切力促使材料沿层面滑动,为剥

离提供了必要的推动力。而这种剪切力相比于“剪切辅助超临界 CO₂ 法”中利用快速泄压产生瞬间剪切力,具有可控性,可通过搅拌速率控制剪切力的大小^[6];与球磨法相比,SC CO₂ 的使用提高了 SC CO₂-异丙醇流体的扩散性和渗透力,使氮化硼更容易实现插层和剥离。最终获得适当尺度的 BNNSs,为制备 BNNSs 载体材料提供新的途径。

2.2 不同搅拌速率对氮化硼剥离的影响

通过对比不同搅拌速率下的扫描电镜图来进一步验证剥离机理。不同搅拌速率下 BNNSs 的扫描电镜图如图 2 所示。从图 2(a)中可以看出,原始 h-BN 由较厚的椭圆形片状组成,且表面光滑。直径在 500~1 000 nm,厚度在 300~500 nm。由图 2(b)可以看出,转速为 500 r/min 时,产生的剪切力小,剥离效果差,层数较多,氮化硼厚度在 200~300 nm;由图 2(c)可以看出,在 1 000 r/min 转速下,BNNSs 呈现平滑交错的薄层片状结构,分布均匀,纳米片直径在 50~200 nm,厚度在 30~50 nm。由图 2(d)可以看出,转速为 1 600 r/min 时,产生的剪切力大,造成氮化硼尺度较小,不利于作为催化剂载体使用。通过调整搅拌速率控制剪切力大小,可得到不同尺度的 BNNSs 载体。最终选择 1 000 r/min 的搅拌速率为最优条件。

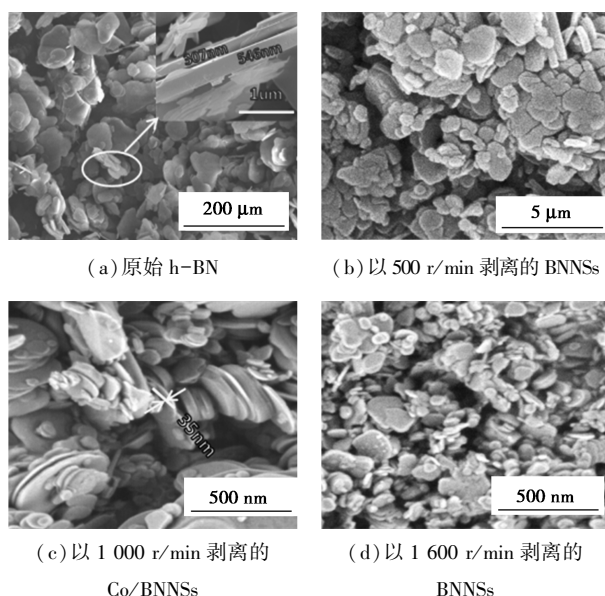
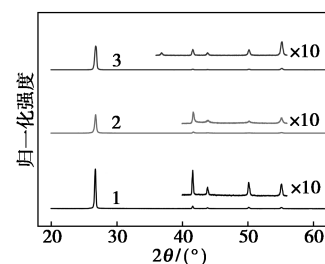


图 2 不同搅拌速率下 BNNSs 的扫描电镜图

2.3 X 射线衍射分析

h-BN、BNNSs 及 Co/BNNSs 的 X 射线衍射图如图 3 所示。由图 3 可以看出,26.7、41.6、43.8、50.0°和 55.1°分别对应着 h-BN 的(002)、(100)、

(101)、(102)和(004)晶面,这与标准卡片(JCPDS card no.34-0421)相对应^[12]。BNNSs 的衍射峰位置几乎与 h-BN 一致,说明在 SC CO₂ 剥离过程中没有破坏 h-BN 的晶格结构,两者峰强度差异表明,BNNSs 结晶度及结构顺序降低,尺寸减小。Co/BNNSs 在 36.90°处出现钴的特殊衍射峰(111),表明钴纳米粒子成功负载在 BNNSs 表面。

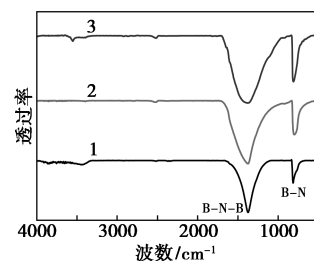


1—h-BN; 2—BNNSs; 3—Co/BNNSs

图 3 h-BN、BNNSs、及 Co/BNNSs 的 XRD 谱图

2.4 傅里叶红外光谱(FT-IR)分析

h-BN、BNNSs、Co/BNNSs 的傅里叶变换红外光谱图如图 4 所示。由图 4 可以看出,h-BN 在 1 382 cm⁻¹和 813 cm⁻¹呈现出 2 个尖锐的特征峰,分别为 h-BN 的 B—N 面内伸缩振动和 B—N—B 的面外弯曲振动峰。由于 BNNSs 比 h-BN 更薄,容易引起官能团的振动,BNNSs 在 1 370 cm⁻¹和 807 cm⁻¹处的吸收峰更强。Co/BNNSs 峰位发生了蓝移且吸收峰变宽,这是由于钴纳米粒子的加入造成的。



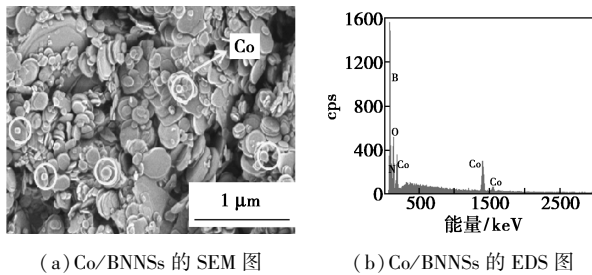
1—h-BN; 2—BNNSs; 3—Co/BNNSs

图 4 h-BN、BNNSs、催化剂 Co/BNNSs 的傅里叶红外谱图

2.5 催化剂扫描电镜(SEM)和能谱(EDS)分析

Co/BNNSs 的 SEM 图及 EDS 能谱图如图 5 所示。从图 5(a)中可以看出,Co 纳米粒子均匀分布在 BNNSs 表面,未损坏其层状结构,没有发生团聚,表明成功制得 Co/BNNSs。由图 5(b)可以看出,样品中仅含有 B、N、O、Co 4 种元素,进一步推断出钴纳米粒子成功负载在 BNNSs 上。氧元素的存在是因为 Co/BNNSs 吸附空气中的氧,亦或是钴纳米粒

子被氧化。

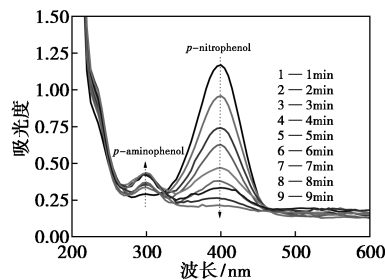


(a) Co/BNNSs 的 SEM 图 (b) Co/BNNSs 的 EDS 图

图 5 催化剂 Co/BNNSs 的 SEM 图和 EDS 图

2.6 催化还原活性分析

常温下 Co/BNNSs 对对硝基苯酚的催化转化的全谱图如图 6 所示。从图 6 中可以看出,对硝基苯酚在 400 nm 处的特征吸收峰强度随着反应时间的增长而迅速降低,对氨基苯酚在 300 nm 处的特征峰相应地增加。经过 9 min 之后,对硝基苯酚的吸收峰几乎完全消失,而对氨基苯酚的吸收峰同时达到最高值,表明在催化剂的作用下对硝基苯酚已经被还原成对氨基苯酚。



1—1 min; 2—2 min; 3—3 min; 4—4 min; 5—5 min;
6—6 min; 7—7 min; 8—8 min; 9—9 min

图 6 常温下 Co/BNNSs 对对硝基苯酚还原谱图

2.7 催化剂重复利用率测试

催化剂的稳定性在实际应用中至关重要,研究了在相同时间(9 min)下 Co/BNNSs 催化剂的可重用性,结果如表 1 所示。由表 1 可以看出,经过 5 次循环以后,催化剂的还原活性并没有明显失活现象,对硝基苯酚转化为对氨基苯酚的还原率仍保持在 80% 以上,说明催化剂具有优异的循环稳定性。

表 1 催化剂循环利用测试

循环次数	1	2	3	4	5
还原率/%	88	86	84	83	81

3 结论

以 h-BN 为研究对象,在超声辅助 SC CO₂ 剥离

法的基础上,利用不同搅拌速率调控剪切力,将块状 h-BN 剥离成少于 50 层的大尺度 BNNSs。该方法残留低且操作简单。以剥离后的 BNNSs 为载体,通过浸渍法将钴纳米粒子负载在其表面,得到 Co/BNNSs 催化剂,用对硝基苯酚还原反应评价其催化性能。该催化剂展现出良好的催化活性和循环稳定性。

参考文献

- [1] Huang C, Chen C, Ye X, *et al.* Stable colloidal boron nitride nanosheet dispersion and its potential application in catalysis[J]. *Chemistry of Materials*, 2013, 1: 12192-12197
- [2] Pacile D, Meyer J, Girit C, *et al.* The two-dimensional phase of boron nitride: Few-atomic-layer sheets and suspended membrane [J]. *Applied Physics Letters*, 2008, 92(13): 133107
- [3] Valeria N, Manish C, Mercuri G, *et al.* Liquid exfoliation of layered materials [J]. *Science*, 2013, 340: 1226419(1-18)
- [4] Lin Z, Menamara A, Liu Y, *et al.* Exfoliated hexagonal boron nitride-based polymer nanocomposite with enhanced thermal conductivity for electronic encapsulation [J]. *Composites Science and Technology*, 2014, 90: 123-128
- [5] Wang N, Xu Q, Xu S, *et al.* High-efficiency exfoliation of layered materials into 2D nanosheets in switchable CO₂/Surfactant/H₂O system [J]. *Scientific Reports*, 2015, 5: 167641-167649.
- [6] Tian X, Li Y, Chen Z, *et al.* Shear-Assisted production of few-layer boron nitride nanosheets by supercritical CO₂ exfoliation and its use for thermally conductive epoxy [J]. *Composites Scientific Reports*, 2017, 7: 177941-177949.
- [7] Tanielyan S K, Nair J J, Marin N, *et al.* Hydrogenation of nitrobenzene to 4-aminophenol over supported platinum catalysts [J]. *Organic Process Research & Development*, 2007, 11(4): 681-688.
- [8] Kyoko K, Tamao I, Masatake H. Reduction of 4-nitrophenol to 4-aminophenol over Au nanoparticles deposited on PMMA [J]. *Journal of Molecular Catalysis A*, 2009, 298: 7-11.
- [9] Wang A, Yin H, Lu H, *et al.* Catalytic activity of nickel nanoparticles in hydrogenation of *p*-nitrophenol to *p*-aminophenol [J]. *Catalysis Communications*, 2009, 10(15): 2060-2064.
- [10] Feng J, Wang Q, Fan D, *et al.* Nickel-based xerogel catalysts: Synthesis via fast sol-gel method and application in catalytic hydrogenation of *p*-nitrophenol to *p*-aminophenol [J]. *Applied Surface Science*, 2016, 382: 135-143.
- [11] Fan D, Feng J, Liu J, *et al.* Hexagonal boron nitride nanosheets exfoliated by sodium hypochlorite ball mill and their potential application in catalysis [J]. *Ceramics International*, 2016, 42: 7155-7163.
- [12] Du M, Wu Y, Hao X, *et al.* A facile chemical exfoliation method to obtain large size boron nitride nanosheets [J]. *Cryst Eng Comm*, 2013, 15: 1782-1786. ■