



秦晓宇,刘亚茹,王浩臣,等.球状 CuO/SiO₂ 催化剂制备及处理硝基苯酚废水性能研究[J].能源环境保护, 2022, 36(3): 63-68.
QIN Xiaoyu, LIU Yaru, WANG Haochen, et al. Preparation of spherical CuO/SiO₂ catalyst and its performance in treating nitrophenol wastewater[J]. Energy Environmental Protection, 2022, 36(3): 63-68.

球状 CuO/SiO₂ 催化剂制备及处理 硝基苯酚废水性能研究

秦晓宇,刘亚茹,王浩臣,魏仕恺,张 晴,陈晓慧,王潇潇,耿龙龙*

(德州学院 化学化工学院,山东 德州 253023)

摘要:为提升负载型金属催化剂的催化性能,采用二氧化硅为载体制备了负载型铜基催化剂 (CuO/SiO₂),通过扫描电镜、透射电镜、X 射线粉末衍射、氮吸附、X 射线光电子能谱等测试手段表征了催化剂结构,考察了不同催化剂在芳香硝基化合物催化加氢反应中的活性。结果表明:在室温和常压条件下,CuO/SiO₂催化反应 8 min 即实现 96.4% 的 4-NP 转化率,催化速率常数达到 $7.55 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$;该催化剂活性在 4 次循环使用中无显著下降,4-NP 转化率不小于 95%。

关键词:多相催化;二氧化硅;氧化铜;对硝基苯酚;催化加氢

中图分类号:X703

文献标识码:A

文章编号:1006-8759(2022)03-0063-06

Preparation of spherical CuO/SiO₂ catalyst and its performance in treating nitrophenol wastewater

QIN Xiaoyu, LIU Yaru, WANG Haochen, WEI Shikai, ZHANG Qing, CHEN Xiaohui,
WANG Xiaoxiao, GENG Longlong*

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Dezhou University, Dezhou 253023, China)

Abstract: In order to improve the catalytic performance of supported metal catalysts, a kind of supported copper-based catalyst (CuO/SiO₂) were prepared with silica as the carrier. The structure of the catalyst was characterized by scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), X-ray powder diffraction (XRD), nitrogen adsorption and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The activities of different catalysts in the catalytic hydrogenation of aromatic nitro compounds were investigated. The results showed that under the conditions of room temperature and atmospheric pressure, the conversion of 4-Nitrophenol(4-NP) reached 96.4% and the catalytic rate constant was $7.55 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ after 8 minutes of CuO/SiO₂ catalytic reaction. The activity of the catalyst did not decrease significantly after four cycles, and the conversion of 4-NP was not less than 95%.

Key Words: Heterogeneous catalysis; Silicon dioxide; Copper oxide; 4-Nitrophenol; Catalytic hydrogenation

0 引 言

近年来,精细化工的发展为人们生活质量的提升贡献了丰富的产品,与此同时,也引起严重的

环境污染。例如,芳香硝基化合物是印染、医药、化肥等行业广泛使用的一类含氮有机原料或中间体^[1-2],但溶解度高以及化学性质稳定等特点使这类化合物在水体和耕地中的残留时常超标。针对

收稿日期:2022-01-04;责任编辑:蒋雯婷

基金项目:国家自然科学基金青年项目(21902022);山东省青创科技计划创新团队(2021KJ054);大学生创新创业训练计划资助项目(X202110448057);中北大学德州研究生分院基金(2020010JJ);教育部产学研合作协同育人项目(202102047002,201801118032);德州学院教改项目(dzums20-05);德州市科技计划项目(2022dzkj004)

第一作者简介:秦晓宇(2001-),女,山东聊城人,本科,主要研究方向为纳米催化材料制备与性能研究。E-mail:508732721@qq.com

通讯作者简介:耿龙龙(1988-),男,山东德州人,副教授,博士,主要从事新型催化材料设计与开发。E-mail:llgeng@126.com

上述问题,近年来学者们开发了多种硝基苯废水治理技术,如吸附分离、生物降解、高级氧化、电分解等,多种结构新颖的吸附和催化材料相继被报道^[3-5]。尽管如此,吸附去除效率低、易脱附、大量氧化剂的使用以及产生的二次污染等在一定程度上制约了上述工艺的推广。相比于芳香硝基化合物,氨基芳香化合物具有毒性低、无色以及附加值高的特点。因此,通过催化加氢将芳香硝基化合物还原为对应的氨基化合物的研究备受关注,而设计性能优异的催化剂成为该研究的核心。

目前,贵金属基催化剂(Au、Pd或其合金)在对硝基苯酚(4-NP)加氢反应中表现出较好的催化活性^[6]。然而,贵金属元素高昂的使用成本和资源稀缺性促使人们开展大量研究来开发廉价实用的新催化体系。近年来,铜由于其独特的物理和化学性质,在多种加氢反应中表现出独特的催化特性。例如,通过调控铜元素的价态和酸性,多种铜基催化剂(包括金属铜、氧化亚铜和氧化铜)被报道,并且在芳香硝基化合物催化加氢反应中表现出一定的活性^[7-9]。尽管如此,与贵金属相比其催化活性有待进一步提高,尤其是在温和的反应条件下。

近期研究表明,通过理性选择载体并调节金属-载体相互作用,不仅有利于暴露更多高活性金属位点,还可以提高负载型金属催化剂的稳定性^[10]。在众多载体材料中,二氧化硅具有形貌易于调控、稳定性高等特点,近年来被广泛应用于吸附、电极制造等领域^[11-12]。前期,我们报道了一种无定型二氧化硅负载氧化铜催化剂^[13],研究表明二氧化硅表面丰富的含氧官能团可以很好地锚定金属物种。需要指出的是,二氧化硅需要在强酸以及高温条件(800℃)下合成,在一定范围内制约了其实际应用。基于以上分析,本研究在绿色温和条件下制备了一种球状二氧化硅材料,并作为载体制备了负载型氧化铜催化剂(CuO/SiO_2),系统考察了不同催化剂在芳香硝基化合物催化加氢反应中的催化活性、反应动力学和循环稳定性。本研究开发了一种成本低廉、性能良好的非贵金属催化剂,对高效治理环境污染具有重要意义。

1 实验部分

1.1 实验药品

正硅酸乙酯(TEOS)、乙醇、氨水(28%)、商业

氧化铜粉、六水合硝酸铜($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)对硝基苯酚(4-NP)、硼氢化钠(NaBH_4)等药品均为分析纯,购自国药试剂化学有限公司(上海);实验过程中上述药品均直接使用,没有进一步纯化,去离子水通过实验室自制。

1.2 仪器设备

分析天平(ME104E型,梅特勒-托利多国际贸易有限公司);电热恒温鼓风干燥箱(DHG-9140A型,成都一恒科技有限公司);紫外可见分光光度计(UV-2450型,上海光谱仪器有限公司);扫描电子显微镜(SEM, MERLIN型,德国蔡司);X射线粉末衍射仪(XRD,日本岛津);氮气吸附仪(美国康塔);电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP, PE Optima 8300型,美国珀金埃尔默)。

1.3 样品的制备

1.3.1 SiO_2 载体的制备

准确量取4.5 mL氨水、15 mL去离子水以及10 mL无水乙醇于100 mL烧杯中搅拌10 min得到溶液A。同时量取3 mL正硅酸乙酯并加入到25 mL无水乙醇中搅拌10 min得到溶液B。将溶液B迅速加入到溶液A中并继续搅拌2 h。搅拌完毕后将样品放入离心机中进行离心(转速8 000 r/min),并用蒸馏水和乙醇各洗涤3次,最后将样品于烘箱中80℃干燥12 h得到 SiO_2 载体。

1.3.2 负载型氧化铜催化剂的制备

CuO/SiO_2 催化剂采用浸渍法制得,具体步骤如下:准确量取0.188 7 g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 加入到20 mL去离子水中并搅拌15 min至完全溶解;然后称量0.5 g SiO_2 载体加入到上述溶液中并继续搅拌2 h;随后将悬浮液在80℃水浴中蒸干水分并在80℃烘箱中干燥6 h;最后将所得固体在氮气氛围中于管式炉中600℃热处理2 h(升温速率2.5℃/min)得最终催化剂。作为对比,块体氧化铜粉末也在氮气氛围中600℃热处理2 h后降温,并在相同条件下评价催化活性。

1.4 催化加氢活性测试

4-NP催化加氢反应参考文献报道^[14],首先将500 mL浓度为0.16 mmol/L的4-NP反应液放入温度为25℃的恒温磁力搅搅水浴中搅拌10 min,随后称取0.302 6 g硼氢化钠固体加入到反应液中得到亮黄色透明溶液。向上述反应液中添加20 mg催化剂触发反应并按下秒表开始计时,每隔一定反应时间取样并使用紫外可见分光

光度计测量其吸光度 (400 nm), 记录反应液的吸光度。不同催化剂的加氢活性通过公式 A_t/A_0 进行评估, 速率常数 (k) 通过公式 $\ln(A_t/A_0) = -kt$ 求得, 其中 A_t 和 A_0 分别是 0 时刻和 t 时刻溶液的吸光度值。催化剂的循环步骤与催化加氢活性测试步骤相同, 待反应结束通过离心分离回收催化剂并用水离心洗涤 3 次后直接进行下一循环测试。

2 结果与讨论

2.1 形貌结构分析

图 1(a) 给出了 CuO/SiO₂ 催化剂的透射电子显微镜 (TEM) 照片, 由图可知催化剂整体为均匀的球状结构, 粒径为 150~200 nm, 与文献报道的

SiO₂ 微球形貌相似。需要指出的是, 如图 1(b) 和 (c) 所示, 在催化剂的高分辨透射电镜 (HRTEM) 照片中并没有发现明显的铜物种, 可见铜物种晶相较差或高分散在载体表面。图 1(d) 催化剂的扫描电子显微镜照片进一步证实催化剂整体呈现球状结构, 与 TEM 结果一致。图 1(e) 催化剂能量色散 X 射线光谱 (EDX) 结果证实催化剂中含有 Si、O、Cu 和 C 元素, 且测得 Cu 元素的含量为 8.9% (质量比), 该结果与 CuO/SiO₂ 催化剂中 Cu 元素的 ICP 测试结果 (质量比 9.2%) 接近。图 1(f) ~ (i) 元素分布结果表明, 在整个样品区域中 Si、O 和 Cu 元素均匀分布, 进一步证实铜物种以高分散状态存在于催化剂表面。

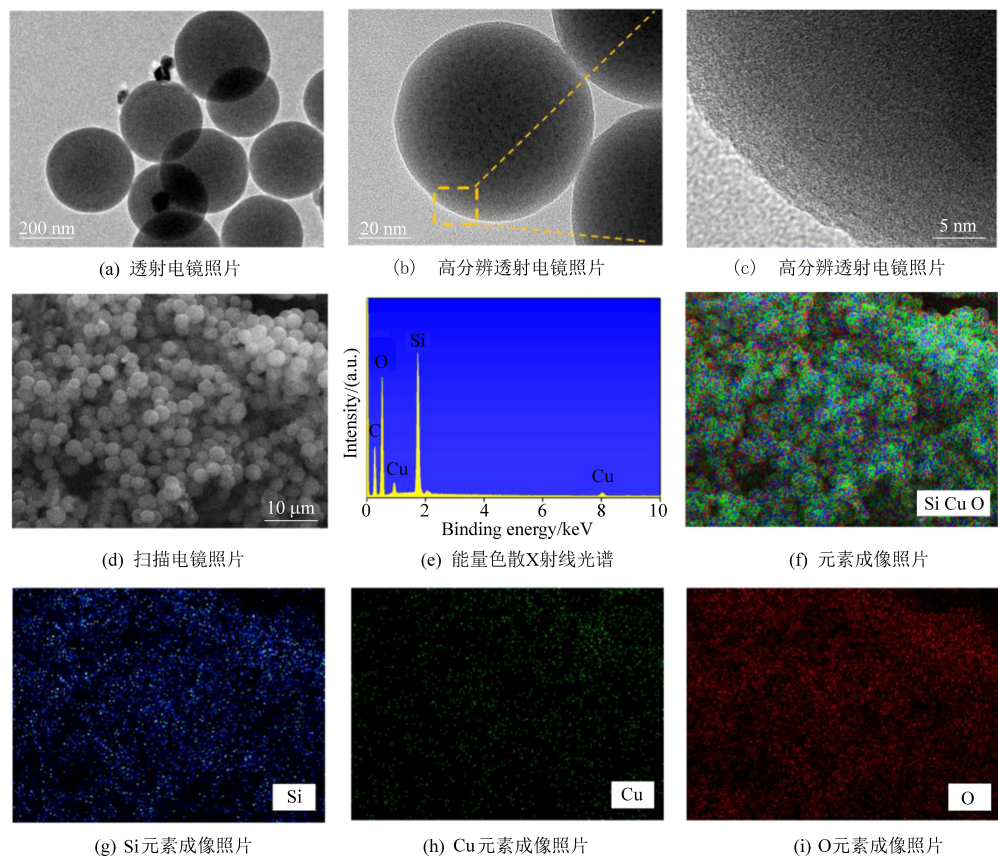


图 1 CuO/SiO₂ 催化剂的电镜表征结果

Fig.1 Electron microscope images of the CuO/SiO₂ catalyst

2.2 晶相与组成分析

选用 X 射线粉末衍射技术 (XRD) 进一步研究了不同样品的晶相与组成。在块体氧化铜的 XRD 谱图中 (图 2), 出现在 35.5°、38.7°、48.7°、53.5°、58.3°、61.5°、65.8°、68.1° 和 72.9° 处的特征衍射峰归属于 CuO 物种的 (11-1)、(111)、(20-2)、(020)、(202)、(11-3)、(022)、(220) 和 (221) 晶面 (PDF# 05-0628) [15]。而 SiO₂ 载体的

XRD 谱图仅在 2θ 值为 29.9° 检测到一个较宽的特征衍射峰, 说明 SiO₂ 载体为无定型结构 [16]。CuO/SiO₂ 催化剂的 XRD 谱图中除了位于 26.5° 归属于 SiO₂ 载体的特征峰, 还在 35.5° 和 38.7° 处发现两个特征衍射峰, 与 CuO 的 (11-1) 和 (111) 晶面特征峰的位置相同, 表明样品中铜物种主要以氧化铜的形式存在。需要指出的是, 氧化铜物种的特征衍射峰强度较弱, 表明其晶相较低, 与电镜

结果一致。

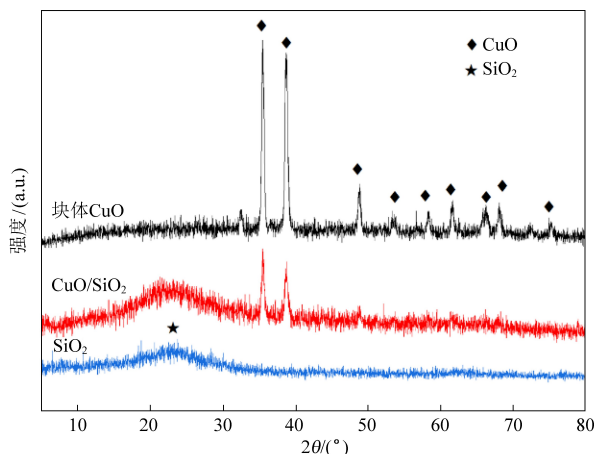


图 2 不同催化剂的 X 射线粉末衍射谱图

Fig.2 XRD patterns of different catalysts

CuO/SiO₂ 催化剂的氮气吸附-脱附曲线和孔径分布结果如图 3 所示,由该图可知,催化剂的吸附-脱附等温线既具有介孔特征又具有微孔特征,有利于催化过程中反应物的扩散和传输。CuO/SiO₂ 催化剂的 BET 比表面为 41.7 m²/g。图 3 插图为孔径分布曲线,该曲线显示催化剂的孔径集中在 2.8 nm。

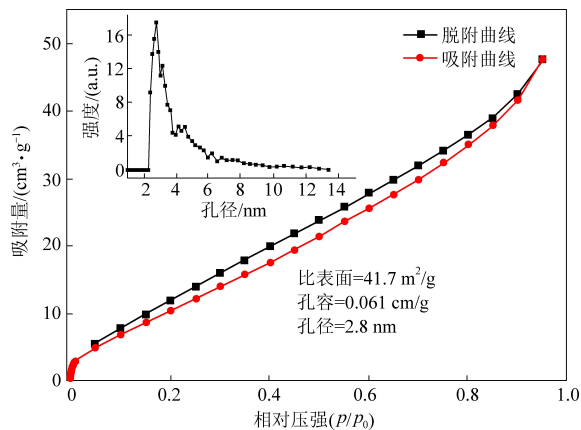


图 3 CuO/SiO₂ 催化剂的氮气吸附-脱附等温线

(插图为孔径分布曲线)

Fig.3 N₂ adsorption-desorption isotherms of the CuO/SiO₂ catalyst (the inset is pore size distribution curve)

2.3 表面性质分析

由于催化剂的表面元素组成和化学环境对其催化特性具有本质影响,本工作选用 X 射线光电电子能谱 (XPS) 和红外光谱 (FTIR) 研究了 CuO/SiO₂ 的表面性质,结果如图 4 所示。

图 4(a) 给出了 CuO/SiO₂ 催化剂的 XPS 全扫谱图,由图我们可以看出催化剂主要由 Si、O、Cu 和 C 等元素构成,该结果与元素分布结果一致。

在催化剂的 Cu 2p XPS 谱图中(图 4(b)),位于 933.8 eV 和 953.55 eV 的两个特征峰可归属为 Cu 2p_{3/2} 和 Cu 2p_{1/2} 核心能级。两个特征峰的电子能级相差 19.75 eV 并且在 942.6 eV 出现较宽的卫星峰,表明 Cu 原子以 +2 价态存在,与 XRD 结果一致。结合文献报道,在图 4(c) Si 2p XPS 光谱中位于 103.54 eV 的特征峰可归属于 SiO₂ 晶相中的 Si⁴⁺ 物种^[10]。图 4(d) 给出了催化剂的红外谱图,其中位于 1 093 cm⁻¹、799 cm⁻¹ 和 467 cm⁻¹ 处的特征峰可归属为 Si—O—Si 反对称伸缩振动、Si—O 键对称伸缩振动和弯曲振动。而位于 3 510 cm⁻¹ 和 958 cm⁻¹ 处的肩峰可归属于催化剂表面—OH 反对称伸缩振动和 Si—OH 的弯曲振动吸收峰,证实催化剂表面存在大量羟基物种,这有利于催化剂在废水中的分散。我们进一步对催化剂分散液进行了丁达尔效应测试,如图 4(d) 插图所示,打开激光器后催化剂的水分散液出现非常均匀且明亮的“通路”,表明其具有良好的水分散性,该特性有利于促进 CuO/SiO₂ 催化剂上活性位点与底物分子的接触和高效转化。

2.4 催化剂性能分析

本工作以 4-硝基苯酚(4-NP)加氢合成 4-氨基苯酚(4-AP)反应为模型评估不同材料的催化活性,结果如图 5 所示。

首先考察了不同材料对 4-NP 的吸附性能,如图 5(a) 所示,只加入块体氧化铜、CuO/SiO₂ 或 SiO₂ 载体后 4-NP 的浓度仅微弱降低,说明上述材料对 4-NP 几乎无物理吸附。而不添加催化剂时没有检测到 4-NP 的转化,说明硼氢化钠无法自发将 4-NP 还原。CuO/SiO₂ 催化剂在相同条件下表现出优异的催化加氢活性,反应 8 min 后即实现 96.4% 的 4-NP 转化。图 5(b) 给出了 CuO/SiO₂ 催化剂和块体氧化铜在该反应中的催化动力学结果。由图可知,CuO/SiO₂ 催化剂的表观速率常数(*k*)为 7.55×10⁻³ s⁻¹,该值为块体氧化铜催化剂的 9.2 倍(0.82×10⁻³ s⁻¹)。图 5(c) 给出了部分铜基催化剂在 4-NP 催化加氢反应中的速率常数,由图知 CuO/SiO₂ 催化剂的效率明显高于块体氧化铜催化剂,但低于部分具有混合价态铜物种的催化剂^[14,17-18]。上述结果说明调控铜物种价态有利于其活性进一步提升。除了催化活性,催化剂的稳定性和循环稳定性对于其实际应用至关重要。图 5(d) 给出了 CuO/SiO₂ 催化剂在多次循环利用中的活性结果,如图可知,CuO/SiO₂ 催化剂可

以通过离心分离实现高效回收,并且可以至少使

用 4 次并保持较高的催化活性。

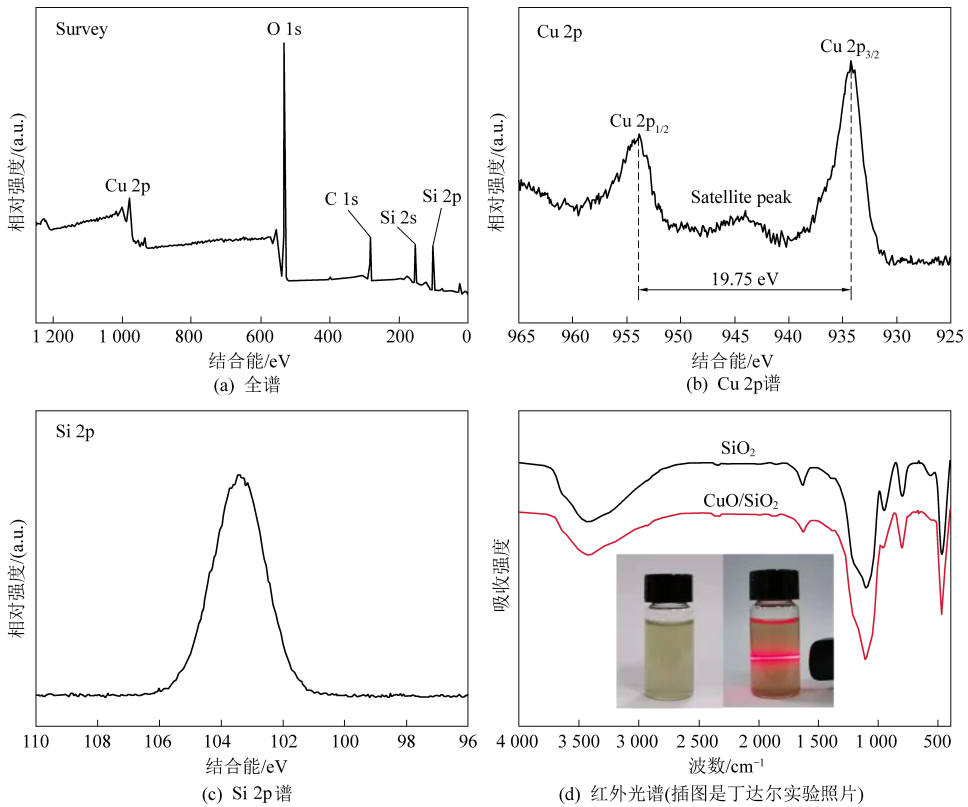


图 4 CuO/SiO₂ 催化剂的 X 射线光电子能谱和红外光谱

Fig.4 X-ray photoelectron spectroscopy and infrared spectroscopy of the CuO/SiO₂ catalyst

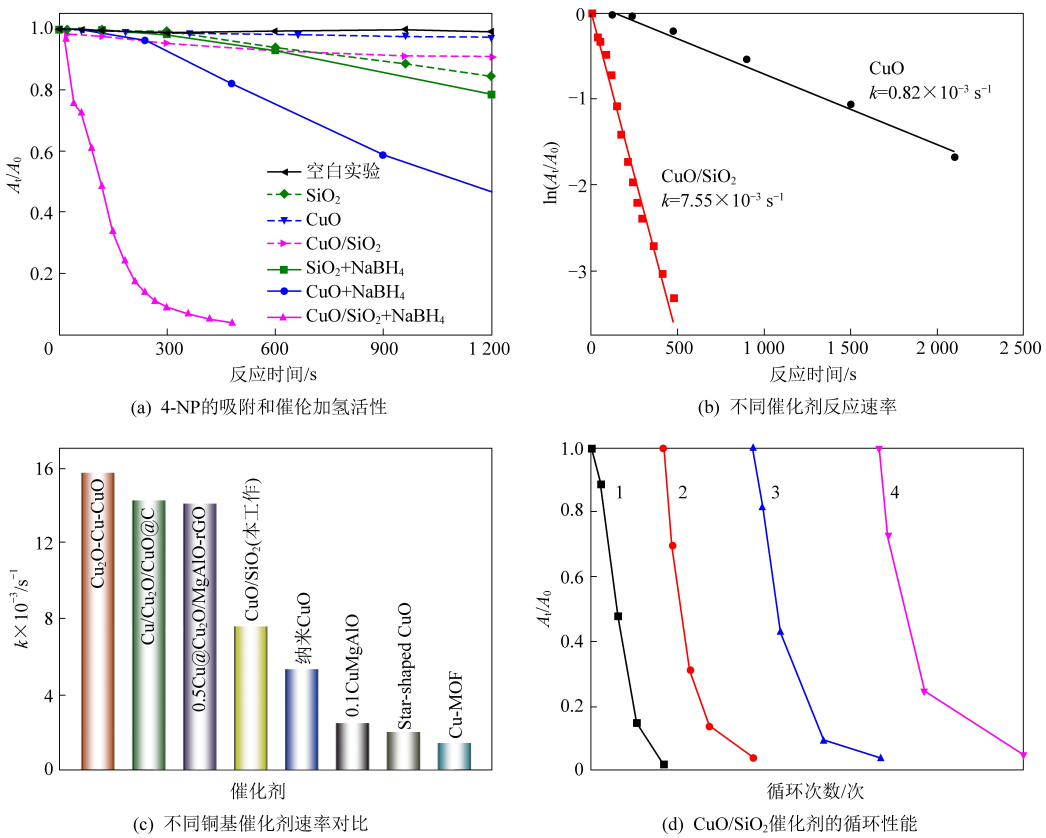


图 5 不同催化剂的催化活性结果

Fig.5 Catalytic activities of different catalysts

3 结 论

采用球状二氧化硅为载体制备了一种负载型氧化铜催化剂 (CuO/SiO_2), 并考察了其在 4-NP 催化加氢反应中的活性, 结论如下:

(1) 得益于均匀分散的氧化铜位点, 该催化剂在 8 min 内即实现 96.4% 的 4-NP 催化转化, 表现出优异的催化加氢活性。

(2) 动力学拟合结果表明, CuO/SiO_2 催化 4-NP 反应的速率常数达为 $7.55 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, 该值为块体氧化铜催化剂的 9.2 倍。

(3) CuO/SiO_2 催化剂还表现出良好的稳定性, 其循环使用 4 次后还能保持 $\geq 95\%$ 的 4-NP 转化率, 表现出实际应用潜力。

参考文献

- [1] L Xing, H Gao, X Chen, et al. Hierarchical nitrogen-doped porous carbon incorporating cobalt nanocrystal sites for nitrophenol reduction [J]. Chemical Engineering Science, 2020, 217: 115525.
- [2] 王琳, 刘兴强, 李佩琰, 等. 壳聚糖材料负载光催化剂处理印染废水的研究 [J]. 能源环境保护, 2017, 172 (4): 26-28+38.
- [3] 王瑞, 潘献晓. 硝基苯废水处理技术的研究进展 [J]. 中国资源综合利用, 2017, 35 (12): 102-103+119.
- [4] 陈天崖, 张世豪, 王亚茹, 等. 活性炭固定床吸附硝基苯废水性能研究 [J]. 湖北农业科学, 2019, 58 (8): 71-73+83.
- [5] 左燕君, 刘艳. 微生物电化学系统处理硝基苯废水实验研究 [J]. 江西科学, 2018, 36 (4): 563-566.
- [6] Q Wang, Y Li, B Liu, et al. Novel recyclable dual-heterostructured $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2/\text{M}$ ($\text{M} = \text{Pt}, \text{Pd}$ and Pt-Pd) catalysts: Synergetic and redox effects for superior catalytic performance [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3: 139-147.
- [7] X J Bai, D Chen, Y N Li, et al. Two-dimensional MOF-derived nanoporous $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ networks as catalytic membrane reactor for the continuous reduction of p-nitrophenol [J]. Journal of Membrane Science, 2019, 582: 30-36.
- [8] 李世豪, 刘保林, 李怡招, 等. 用于 CO 氧化的铜基催化剂研究进展 [J]. 现代化工, 2021, 41 (9): 43-47.
- [9] Y Han, J Dai, R Xu, et al. Notched-polyoxometalate strategy to fabricate atomically dispersed Ru catalysts for biomass conversion [J]. ACS Catalysis, 2021, 11 (5): 2669-2675.
- [10] 周新宇. 二氧化硅微球负载银、金、铂纳米材料的制备及其催化性能研究 [D]. 吉林: 吉林化工学院, 2021: 3-5.
- [11] K Keyvanloo, W C Hecker, B F Woodfield, et al. Highly active and stable supported iron Fischer-Tropsch catalysts: Effects of support properties and SiO_2 stabilizer on catalyst performance [J]. Journal of Catalysis, 2014, 319: 220-231.
- [12] L Geng, G Li, X Zhang, et al. Rational design of CuO/SiO_2 nanocatalyst with anchor structure and hydrophilic surface for efficient hydrogenation of nitrophenol [J]. Journal of Solid State Chemistry, 2021, 296: 121960.
- [13] 苗征, 朱绒霞, 栾瑞昕. 沉淀转化法制备纳米氧化铜及其光催化性能研究 [J]. 应用化工, 2020, 49 (8): 1946-1948.
- [14] A K Sasmal, S Dutta, T Pal. A ternary $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Cu}-\text{CuO}$ nanocomposite: A catalyst with intriguing activity [J]. Dalton Transactions, 2016, 45: 3139-3150.
- [15] 陈赞, 李银辉. 淀粉/二氧化硅微球对水中重金属离子的吸附性能 [J]. 工业水处理, 2015, 35 (6): 35-38.
- [16] L Dou, Y Wang, Y Li, et al. Novel core-shell-like nanocomposites $\text{xCu@Cu}_2\text{O}/\text{MgAlO-rGO}$ through an in situ self-reduction strategy for highly efficient reduction of 4-nitrophenol [J]. Dalton Transactions, 2017, 46: 15836-15847.
- [17] X Zhao, Y Tan, F Wu, et al. $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ loaded on the carbon layer derived from novel precursors with amazing catalytic performance [J]. Science of the Total Environment, 2016, 571: 380-387.
- [18] S Konar, H Kalita, N Puvvada, et al. Shape-dependent catalytic activity of CuO nanostructures [J]. Journal of Catalysis, 2016, 336: 11-22.