文章编号：1008-1542(2024)01-0059-08

铜纳米颗粒修饰多孔氮化硼高效还原对硝基苯酚的研究

张玉梅，高　通，王　岳，刘新浩，段彦栋

（河北科技大学理学院，河北石家庄　050018）

摘　要：为了寻找高催化活性、环境友好、价格低廉、稳定性好的催化剂，研究金属与载体之间的协同催化效应，采用煅烧前驱体法制备了表面富含羟基和氨基的高比表面积多孔 h-BN 载体，通过简单的液相还原法成功地制备出粒径分布均匀的 Cu/h-BN 纳米复合材料，并对复合材料的组成、微观结构和性能进行表征。结果显示，铜纳米粒子的引入并未破坏多孔 h-BN 的二维片状结构，但比表面积及孔径均有不同程度的下降。以对硝基苯酚(4-NP)还原为对氨基苯酚(4-AP)为模型反应，考察 Cu/h-BN 复合材料的催化性能，当 Cu 含量为 6%(质量分数)时，复合纳米材料具有最高的催化性能(表观反应速率常数 $k=4.62\times10^{-2}\ s^{-1}$)和稳定性，催化活性在 5 个循环内基本保持不变。因此，具有高比表面积的 h-BN 载体负载可稳定 Cu 纳米颗粒，它们之间的协同催化作用使 Cu/h-BN 具有优异的催化活性和稳定性。此研究为今后进一步研究金属与 h-BN 协同催化提供了理论基础。

关键词：聚合物基复合材料；Cu/h-BN 复合材料；多孔氮化硼；纳米铜；催化还原；对硝基苯酚

中图分类号：TQ317.3　　**文献标识码**：A　　**DOI**：10.7535/hbkd.2024yx01007

Reduction of *p*-nitrophenol by copper nanoparticles modified porous boron nitride

ZHANG Yumei, GAO Tong, WANG Yue, LIU Xinhao, DUAN Yandong

(School of Sciences, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang, Hebei 050018, China)

Abstract: In order to search for catalysts with high catalytic activity, environmental friendliness, low price, and good stability, and to investigate the synergistic catalytic effect between metals and supports, porous h-BN carriers with a large specific surface area, meanwhile rich in hydroxyl and amino groups on the surface, were prepared by the calcined precursor method. Cu/BN nanocomposites with uniform particle size distribution were successfully prepared by a simple liquid phase reduction method. The composition, microstructure and properties of the composites were characterized. The results show that the introduction of Cu NPs does not destroy the two-dimensional sheets structure of porous h-BN, but the specific surface area

收稿日期：2023-10-20；修回日期：2023-11-28；责任编辑：冯　民

基金项目：河北省自然科学基金(B2021208007)；河北省高等学校科学技术研究项目(ZD2019095)

第一作者简介：张玉梅(1971—)，女，河北石家庄人，教授，博士，主要从事功能材料的制备及有机合成方面的研究。

通信作者：段彦栋，副教授。E-mail：ydduan@iccas.ac.cn

张玉梅，高通，王岳，等. 铜纳米颗粒修饰多孔氮化硼高效还原对硝基苯酚的研究[J]. 河北科技大学学报，2024，45(1)：59-66.

ZHANG Yumei, GAO Tong, WANG Yue, et al. Reduction of *p*-nitrophenol by copper nanoparticles modified porous boron nitride[J]. Journal of Hebei University of Science and Technology, 2024, 45(1): 59-66.

and pore size decrease to varying degrees. Through investigating the catalytic performance of Cu/h-BN composite materials by using the reduction of *p*-nitrophenol (4-NP) to *p*-aminophenol (4-AP) as a model reaction, it shows that when the Cu NPs content is 6% (mass fraction), the Cu/h-BN composite material exhibits the best catalytic activity (the reaction rate constant $k=4.62\times10^{-2}\ s^{-1}$) and stability, and the catalytic activity remains unchanged in five cycles. Therefore, the h-BN carrier with a high specific surface area can stabilize Cu nanoparticles, and the synergistic catalytic effect between them enables Cu/h-BN to have excellent catalytic activity and stability. The study provides a theoretical basis for further research on the synergistic catalysis of metals and h-BN in the future.

Keywords: polymercomposites; Cu/h-BN composites; porous boron nitride; copper nanoparticles; catalytic reduction; *p*-nitrophenol

Cu 纳米粒子具有优异且独特的性质,在电子、光子、抗菌、化学等诸多领域具有广泛的应用价值。由于其本身具有和贵金属相似的优良性能,在一定程度上可以替代更昂贵的金、银、铂等,因此在催化方面吸引了巨大的关注[1-3]。但是在纳米尺寸下 Cu 纳米粒子往往不是很稳定,存在着严重的团聚问题,这导致其催化性能大打折扣。为了稳定金属纳米粒子,将其负载在支撑材料上被认为是最有效的策略之一[4-6]。由于载体的粒径较大,也使多相负载型催化剂的分离和循环变得容易[7-9]。六方氮化硼(h-BN)具有独特的二维结构,机械强度高,化学稳定性好,抗氧化性强,其纳米结构还具有高比表面积和独特的边缘结构的特性,因此它们被广泛用作制备高效复合催化剂的载体[10-13]。研究发现当 h-BN 与金属结合时,其大比表面积的特性有利于金属纳米粒子的均匀分散,两者之间的结合作用可以有效增强催化剂的稳定性 其表面与金属的键合作用会增强金属在其表面的稳定性,金属与 h-BN 之间还具有协同效应,这种协同作用有效地提高了催化剂的催化性能[14-16]。近年来文献报道的 h-BN 与贵金属纳米颗粒(NPs)——银(Ag)、金(Au)、钯(Pd)等——结合制备的复合催化剂[17-20],均显示出优异的催化活性。虽然,贵金属催化剂具有高的催化活性,但从资源可持续发展的角度出发,寻求廉价、高利用率的催化剂一直是科研人员努力的目标之一。与这些贵金属催化剂相比,纳米铜具有成本低、毒性小且催化活性较高的优点,在催化领域用途广泛。对氨基苯酚是生产苯乙定、非那西丁、指示剂和杀菌剂等医药合成中重要的中间体,同时,对硝基苯酚是工业和农业废水中很常见的有机污染物之一,危害人体健康和生态环境[21-23],在自然界中难以降解。寻找一种有效的催化剂使硝基转化为氨基,不仅可以降低其毒性,且具有很大的工业意义[24-25]。

本文以三聚氰胺和硼酸为原料制备出六方氮化硼前驱体,然后通过在氮气流下高温焙烧制备 h-BN;以 $CuCl_2\cdot2H_2O$ 为铜源,h-BN 为载体,制备不同 Cu 含量的复合材料(Cu/h-BN-x%);将制备的 Cu/h-BN-x%应用于对硝基苯酚(4-NP) 的还原反应,考察不同 Cu 含量的复合材料对催化还原对硝基苯酚的影响,并探讨催化机理。

1 实验部分

1.1 主要原料

所使用药品均为分析纯。三聚氰胺、硼酸、对硝基苯酚、水合肼,阿拉丁试剂有限公司提供;二水合氯化铜、聚乙烯吡咯烷酮,大茂化学试剂有限公司提供;硼氢化钠,国药集团试剂有限公司提供。

1.2 h-BN 的制备

将 18.55 g(0.3 mol)硼酸和 18.92 g(0.15 mol) 三聚氰胺分散在 800 mL 去离子水中,在 98 ℃水浴中搅拌至完全溶解,然后在 80 ℃下保温 6 h,反应冷却至室温后,将反应物过滤,滤饼在烘箱中干燥 24 h,得到白色 h-BN 前体。将所得的 h-BN 前体置于管式炉中,通入氮气气流。程序升温至 1 050 ℃,保温 4 h,待程序降温至室温后得到多孔 h-BN 白色粉末。

1.3 Cu/h-BN 复合材料的制备

将 1 mmol 的 $CuCl_2\cdot2H_2O$,50 mg PVP 和 0.2 g h-BN 粉末分散于 30 mL N,N-二甲基甲酰胺和去离子水的混合溶剂(二者体积比为 3∶7)中,在室温下搅拌 30 min。随后,将分散液在 60 ℃下滴入 1 mL 水合肼(0.6 mol/L),继续超声处理 30 min。之后,收集固体产物,并用无水乙醇和蒸馏水洗涤几次以除去杂质。最终在 60 ℃下真空干燥 12 h 得到 Cu/h-BN 复合材料。按照上述制备方法,改变 $CuCl_2\cdot2H_2O$ 的量制备

一系列的 Cu/h-BN 复合材料，样品分别标记为 Cu/h-BN-x%（x%为铜的质量分数）。

1.4　样品结构表征

通过 X 射线衍射（XRD-D/MAX 2500，Rigeku Japan，Cu Ka，扫描速率为 0.05°/s）；Prestige-21 型 FTIR 光谱（Shimadzu Co，JAPAN）；TriStar Ⅱ 3020 型 N_2 吸附-脱附等温线仪；紫外-可见分光光度计（UV-Vis，Shimadzu Co，Japan，UV-2550PC 型）；XPHI-1600 型 X-射线光电子能谱仪（Perkin Elmer Co，USA）；TG-204 型热重测试仪（Rigaku Co，Japan）研究样品的结构特征。使用 JEM-2100 型透射电子显微镜（JAPAN）和 S4800-I 型场发射扫描电镜（NITACHI，Japan）收集形态特征。

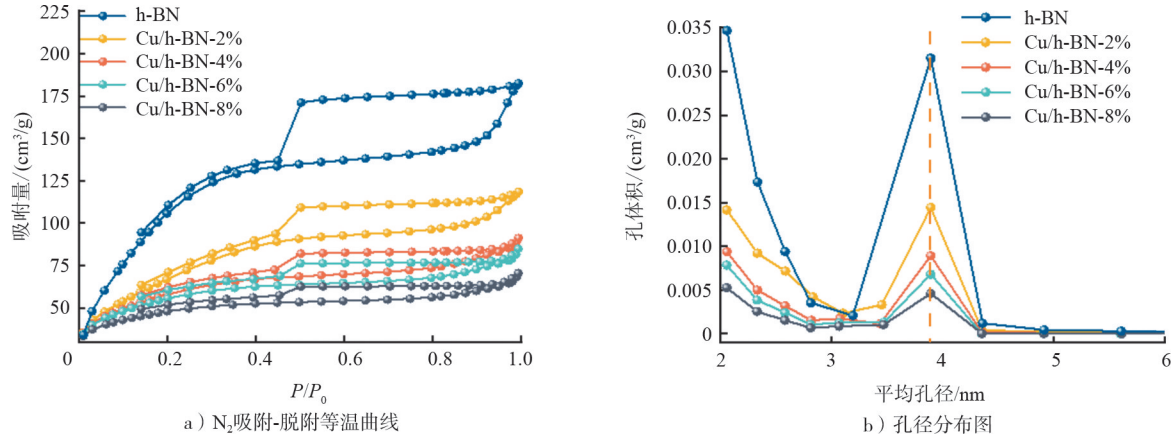
1.5　Cu/h-BN 复合材料的催化还原性能

在室温下，将 10 mg 催化剂加入至 100 mL 4-NP 水溶液（1.25 mmol/L）中，不断搅拌直至催化剂充分分散。接着向分散液中加入 12.5 mmol 硼氢化钠，反应期间在设定的时间间隔内取出 1 mL 反应溶液，稀释 25 倍，并使用紫外-可见分光光度计记录波长为 400 nm 处吸收峰的变化。

2　结果与讨论

2.1　样品形貌分析

图 1 为样品的氮气吸附/解吸等温线以及孔径分布曲线的表征，用来确定样品的结构参数。图 1 a）中 h-BN 和 Cu/h-BN 复合材料都表现出典型的Ⅳ型等温线特征，具有 H4 型宽滞后环，表明具有多孔性质。孔径分布如图 1 b）所示，h-BN 材料为多孔材料，孔径集中于 3.88 nm 处，计算孔体积为 0.37 cm^3/g。复合 Cu 后的 Cu/h-BN 复合材料，随着 Cu 含量的增高孔体积逐渐减小。



a）N_2吸附-脱附等温曲线　　b）孔径分布图

图 1　不同 Cu 负载量的 Cu/h-BN 复合材料的 N_2 吸附-脱附等温曲线及孔径分布图

Fig. 1　N_2 adsorption-desorption isotherms and pore size distribution of Cu/h-BN composite materials with different contents of Cu

表 1 给出了样品的比表面积、平均孔径和总孔容。从表 1 可以看出，Cu/h-BN 复合材料随 Cu 含量的增高，比表面积和总孔容逐渐减小，其原因可能是 Cu 纳米颗粒在 h-BN 上的沉积和 PVP 在其表面的吸附，导致了孔隙的堵塞，使比表面积和总孔容发生了明显的下降。具有高孔隙和高比表面积的 h-BN 可以提供更多的活性位点，有利于 Cu 纳米颗粒的吸附和生长。

表 1　不同 Cu 负载量的 Cu/h-BN 复合材料的 BET 参数

Tab. 1　BET parameters of Cu/h-BN composites with different Cu loading

样　品	比表面积/(m^2/g)	平均孔径/nm	总孔容/(cm^3/g)
h-BN	588.52	2.96	0.37
Cu/h-BN-2%	238.34	3.08	0.18
Cu/h-BN-4%	180.81	3.26	0.13
Cu/h-BN-6%	163.99	3.36	0.12
Cu/h-BN-8%	111.17	3.56	0.08

图 2 为所制备的 Cu/h-BN 复合材料的 XRD 图，衍射角 2θ 在 26.7°和 43.6°处出现了 2 个衍射峰，这归因于 h-BN 的(002)和(101)平面。通过液相还原法负载 Cu 后，其复合材料的 XRD 谱图中的相应位置均出现了与 h-BN 相似的衍射峰，这表明 Cu/h-BN 样品中 h-BN 的结构并未改变。通过对比 PDF 标准卡片(PDF＃70-3038)也确定了 Cu 的晶型结构，在 43.19°，50.29°，73.88°和 89.61 °分别对应(111)、(200)、(220)和(311)晶面，且衍射峰尖锐，表明 Cu 的结晶度很好。而 h-BN 在 26.7°处的主峰随着 Cu 负载量的增加而增强，这可能是因为 Cu 界面相的生成也提高了 h-BN 的结晶度。

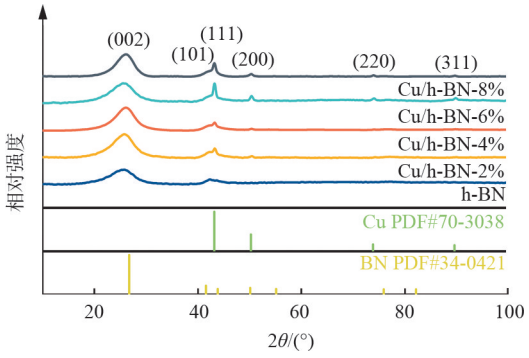
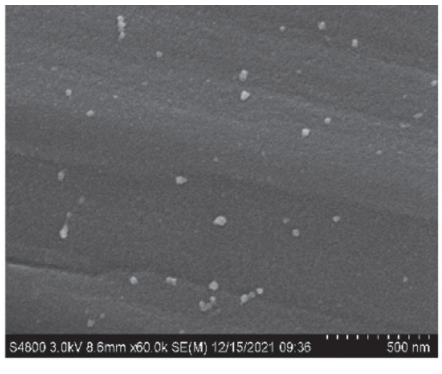


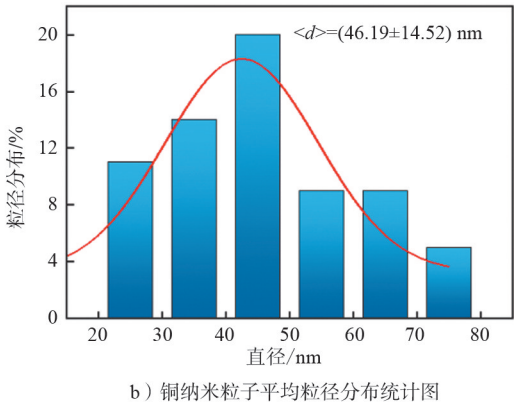
图 2 不同 Cu 负载量的 Cu/h-BN 复合材料的 XRD 图

Fig. 2 XRD patterns of Cu/h-BN composite materials with different contents of Cu

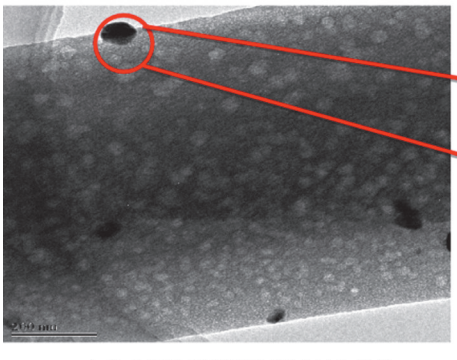
分别用扫描电镜和透射电镜观察了 Cu/h-BN 复合材料的形貌和微观结构。如图 3 a)所示，当 Cu 被引入 h-BN 基底上时，Cu/h-BN 的形态并无变化依旧为片层结构，这表明 h-BN 作为载体负载 Cu 时是高度稳定的。Cu/h-BN 复合材料的透射电镜图像如图 3 c)—d)所示，载体 h-BN 呈片状结构，其表面含有大量的介孔，这与 BET 测试结果一致。负载的 Cu 纳米粒子分散良好，通过粒径分布统计图(见图 3 b))计算 Cu 纳米粒子的粒径，其值约为 32.5 nm。图 3 d)显示了 Cu/h-BN 复合材料中 Cu 纳米粒子的晶格条纹，测得晶格间距为 0.206 nm，这与面心立方相铜晶体(111) 晶面的晶格间距相对应。图 3 d)右上角选区电子衍射中的衍射斑点分别对应铜纳米粒子的 (111)、(200)、(220) 和 (311) 晶面。这些结果清楚地表明 Cu 纳米粒子通过金属-载体的相互作用负载在了 h-BN 表面，使得 Cu 纳米粒子裸露出更多的活性位点，有利于表面催化反应的进行。



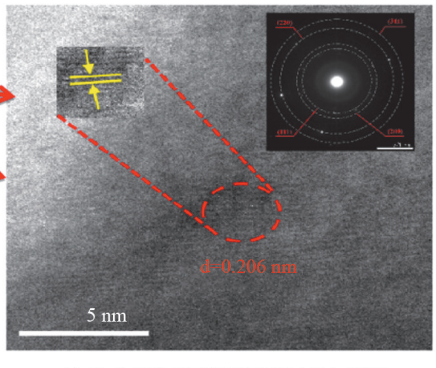
a) Cu/h-BN-6%的SEM图(×60 000)



b) 铜纳米粒子平均粒径分布统计图



c) Cu/h-BN-6%的TEM图(×10 000)



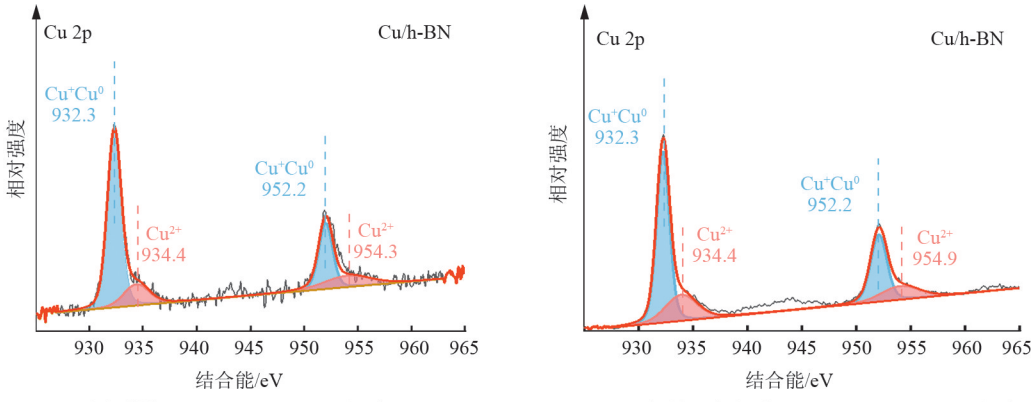
d) Cu/h-BN-6%的TEM图(×400 000)

图 3 Cu/h-BN-6％复合材料的扫描电子显微镜(SEM)图，透射电镜(TEM)图及铜纳米粒子平均粒径统计图

Fig. 3 SEM micrographs, TEM micrographs and Cu particle size distribution chart of of Cu/h-BN composite materials

2.2　样品表面元素分析

采用 X 射线光电子能谱分析材料表面的化学组成。图 4 为样品 X 射线光电子能谱(XPS)图。



a）新制备的Cu/h-BN-6% Cu 2p能谱　　b）循环实验5次后的Cu/h-BN-6% Cu 2p能谱

图 4　Cu/h-BN-6%复合材料的 XPS Cu 2p 能谱

Fig. 4　XPS spectra of Cu 2p core levels of Cu/h-BN-6%

由图 4 a)可知，位于 932.3 eV 和 952.2 eV 出现了 2 个 Cu 2p 峰，表明 Cu^{2+} 离子在水合肼的作用下 Cu 被还原，铜是以 Cu^0，Cu^{1+} 和 Cu^{2+} 的混合价态存在的。由图 4 b)可知，催化活性在 5 个循环内基本保持不变。

2.3　样品光催化性能

分别配置相同浓度的对硝基苯酚(4-NP)、对氨基苯酚(4-AP)和 4-NP＋$NaBH_4$ 溶液测定紫外可见光谱。由图 5 可知，4-NP 的紫外吸收峰在 317 nm 处；当加入 $NaBH_4$ 之后，4-NP 溶液由淡黄色变为了深黄色，同时，4-NP 的吸收峰移至 400 nm 处，说明在碱性条件下生成了对硝基苯氧负离子；4-AP 的吸收峰在 298 nm 处。因此，可以通过紫外-可见吸收光谱监测还原反应进程。

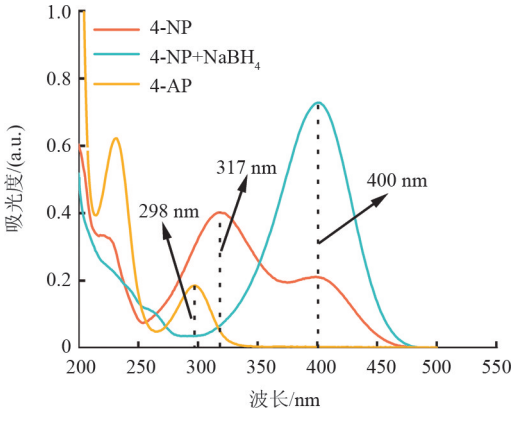


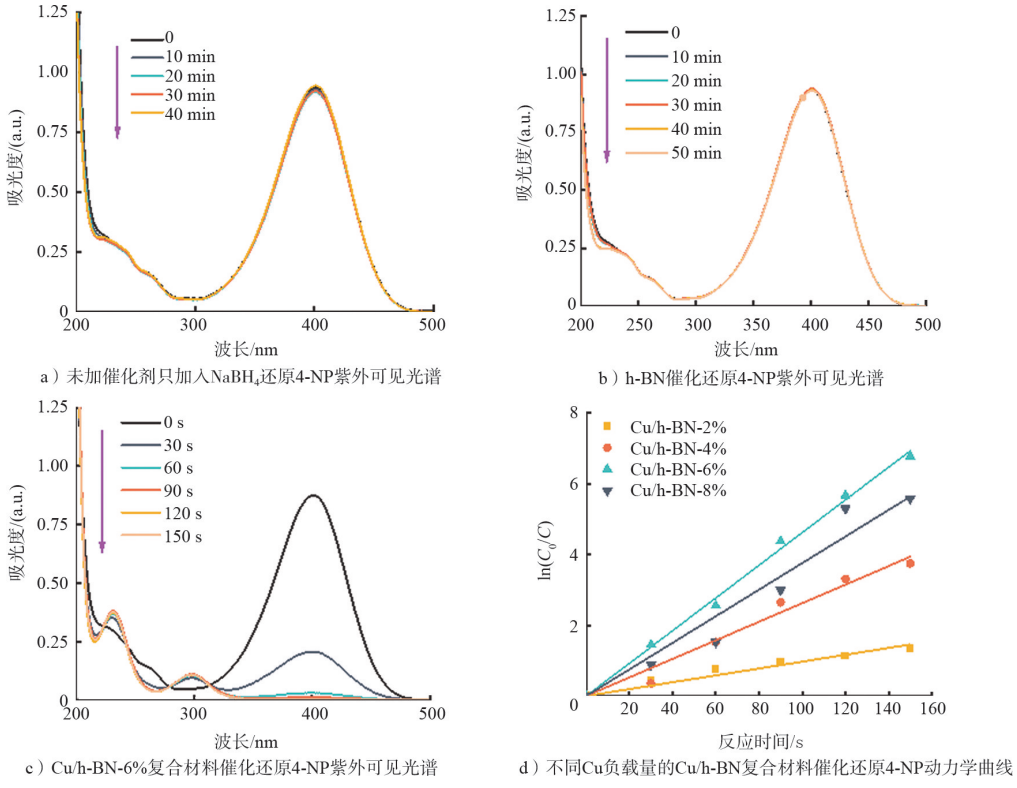
图 5　4-NP，4-AP 和 4-NP＋$NaBH_4$ 水溶液的紫外可见光谱

Fig. 5　UV-Vis spectra of 4-NP, 4-AP, and 4-NP＋$NaBH_4$ aqueous solutions

图 6 分别显示了在室温下不同 Cu 负载量的 Cu/h-BN 复合材料催化还原对硝基苯酚的紫外-可见吸收光谱。

从图 6 可以看出，没有催化剂存在只加入 $NaBH_4$(见图 6 a))，或者以 h-BN 为催化剂时(见图 6 b))，298 nm 处没有新峰生成，反应不能发生，说明纯 h-BN 没有催化作用，在没有催化剂的存在下 $NaBH_4$ 不能还原 4-NP。当加入 Cu/h-BN 后(见图 6 c))，4-NP 在 400 nm 的硝基吸收峰随时间急剧下降，而 4-AP 在 298 nm 的氨基吸收峰逐渐增加。同时，4-NP 溶液的颜色从亮黄色迅速变为无色，说明 Cu/h-BN 对 4-NP 的还原具有较高的催化效率。通过 400 nm 处紫外-可见吸收峰强度数据的变化可计算得到 $\ln(C_0/C)=kt$ 的准一级反应动力学关系式，可根据反应速率常数 k 来评判催化剂活性(见图 6 d))。从表 2 中可以看出，Cu/h-BN-6% 催化还原 4-NPs 的反应速率常数为 4.62 s^{-1}，具有最高的催化活性，其催化活性可与贵金属催化剂相媲美。

图 7 为 Cu/h-BN-6%复合材料催化还原 4-NP 的循环稳定性测试结果。如图所示，Cu/h-BN-6%通过膜过滤分离并重新应用于催化还原反应，在循环 5 次后 4-NP 的转化率依然可达到 96%，表明 Cu/h-BN 复合材料具有较高的循环稳定性。



a）未加催化剂只加入$NaBH_4$还原4-NP紫外可见光谱　b）h-BN催化还原4-NP紫外可见光谱

c）Cu/h-BN-6%复合材料催化还原4-NP紫外可见光谱　d）不同Cu负载量的Cu/h-BN复合材料催化还原4-NP动力学曲线

图 6　Cu/h-BN 复合材料催化还原 4-NP 的紫外可见光谱及动力学曲线

Fig. 6　Ultraviolet visible spectrum of Cu/h-BN composites for catalytic reduction of 4-NP and kinetic curves

表 2　不同 Cu 负载量的 Cu/h-BN 复合材料催化还原 4-NP 的速率和相关系数

Tab. 2　Rate and correlation coefficient of catalytic reduction of 4-NP by Cu/h-BN composites with different Cu loading

样品	$k\times10^{-2}/s^{-1}$	R^2
Cu/h-BN-2%	0.97	0.985
Cu/h-BN-4%	2.62	0.990
Cu/h-BN-6%	4.62	0.998
Cu/h-BN-8%	3.76	0.981

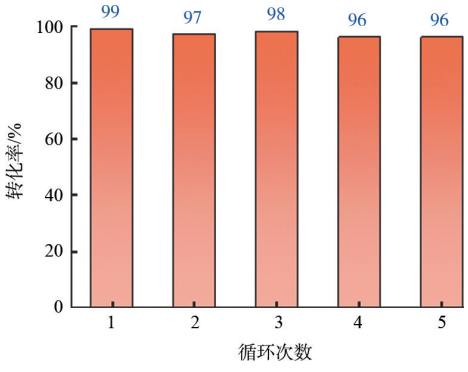


图 7　Cu/h-BN-6 %复合材料催化还原 4-NP 循环图

Fig. 7　Cycling activity of Cu/h-BN-6% catalyzing the reduction of 4-NP

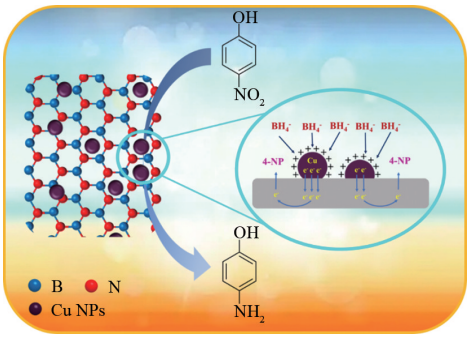


图 8　Cu/h-BN 复合材料催化还原对硝基苯酚机理示意图

Fig. 8　Schematic diagram of the catalytic reduction mechanism of *p*-nitrophenol using Cu/h-BN composites

2.4　Cu/h-BN 复合材料催化还原机理

4-NP 的还原反应是在催化剂表面进行的，可以结合 Langmuir-Hinshelwood 机理假定 2 种反应物都吸附在催化剂表面。由于该反应还原速度大于吸附速度，在碱性的还原体系中，催化剂表面的 4-NP 会迅速被还原为 4-AP 偶极分子。同时催化剂表面富集的 H 会与 4-AP 偶极分子的负电荷氧生成酚羟基。因此 4-AP 上的氨基会以 $-NH_3^+$ 的形式存在。这时表面的 Cu 纳米粒子会与其发生静电排斥作用，使 4-AP 迅速脱离。

如图 8 所示，本文给出可能的催化机理如下：首先 Cu 纳米粒子会优先吸附溶液中的 4-NP 和 BH_4^-，BH_4^- 与水反应会产生大量的活性 H（见式 1）。活性 H 很容易与 Cu 络合生成 Cu-H 复合物（见式 2）。Cu-H 复合物进一步还原 4-NP 后，生成的 4-AP 迅速离开催化剂表面（见式 3）。

$$BH_4^- + H_2O \rightarrow BO_2^- + 2H\ , \qquad (1)$$

$$Cu+2H\rightarrow Cu\text{-}H\ complex\ , \tag{2}$$

$$4\text{-}NP+Cu\text{-}H\ complex\rightarrow 4\text{-}AP+Cu^{0}+OH^{-}\ 。 \tag{3}$$

3　结　语

本文以 $CuCl_2\cdot 2H_2O$ 为铜源，大比表面积的多孔 h-BN 为载体，通过简单的液相还原法成功将 Cu 纳米颗粒负载于 h-BN 表面。所合成的 Cu/h-BN 具有多孔结构，并且具有大的表面积，为催化反应提供了足够的活性位点。将 Cu/h-BN 复合材料应用于 4-NP 的还原反应，测试其催化性能，实验结果表明，Cu 与载体 h-BN 之间的相互作用使得 Cu/h-BN 复合材料具有良好的催化活性和稳定性，催化活性可与贵金属复合材料相媲美。研究结果为研究金属与 h-BN 协同催化提供了理论基础。未来尚需进一步研究实验中 Cu 与 h-BN 之间的相互作用方式以及 CuNPs 粒子的尺寸控制问题。

参考文献/References：

[1] CHAND MALI S，DHAKA A，SHARMA S，et al. Review on biogenic synthesis of copper nanoparticles and its potential applications[J]. Inorganic Chemistry Communications，2023，149. DOI：10.1016/j.inoche.2023.110448.

[2] ZHANG Dandan，LIU Huiming，SHU Xiulin，et al. Nanocopper-loaded black phosphorus nanocomposites for efficient synergistic antibacterial application[J]. Journal of Hazardous Materials，2020，393. DOI：10.1016/j.jhazmat.2020.122317.

[3] YU Jiafeng，SUN Xingtao，TONG Xin，et al. Ultra-high thermal stability of sputtering reconstructed Cu-based catalysts[J]. Nature Communications，2021，12(1). DOI：10.1038/s41467-021-27557-1.

[4] WANG Xin，YANG Xiaoli，Pei Guangxian，et al. Strong metal-support interaction boosts the electrocatalytic hydrogen evolution capability of Ru nanoparticles supported on titanium nitride[J/OL]. Carbon Energy，2023.(2023-08-17)[2023-10-10]. https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/cey2.391.

[5] 方嘉声，陈铭，刁琪琪，等. HNTs@CeO_2-Au@Co_3O_4 核壳复合催化剂及其催化还原对硝基苯酚和染料污染物[J/OL]. 中国环境科学，2023.(2023-09-11)[2023-10-08]. https://kns.cnki.net/kcms2/article/abstract?v=ipUboLYjcOUjhEvcXQhD4HPOgBFwsKm14fhOOcNKD4n9I3YplMlPuuZWHin6bfBFLLDrFonjOjyvo3Kbglbk4X2e2a_NQBUpAG64tbaps5OSQ7jgv3e6P8b82p0Mo3qfeg8AJ7oPCp0=&uniplatform=NZKPT&language=CHS.

FANG Jiasheng，CHEN Ming，DIAO Qiqi，et al. HNTs@CeO_2-Au@Co_3O_4 core-shell composite catalyst for catalytic reduction of 4-nitrophenol and dye pollutants[J/OL]. China Environmental Science，2023.(2023-09-11)[2023-10-08]. https://kns.cnki.net/kcms2/article/abstract?v=ipUboLYjcOUjhEvcXQhD4HPOgBFwsKm14fhOOcNKD4n9I3YplMlPuuZWHin6bfBFLLDrFonjOjyvo3Kbglbk4X2e2a_NQBUpAG64tbaps5OSQ7jgv3e6P8b82p0Mo3qfeg8AJ7oPCp0=&uniplatform=NZKPT&language=CHS.

[6] PEI Yongli，QUAN Yanhong，WANG Xuhui，et al. Surface reconstruction induced highly efficient N-doped carbon nanosheet supported copper cluster catalysts for dimethyl carbonate synthesis[J]. Applied CatalysisB：Environmental，2022，300. DOI：10.1016/j.apcatb.2021.120718.

[7] ZHANG Yazhou，ZHAN Shaoqi，LIU Kunlong，et al. Heterogeneous hydrogenation with hydrogen spillover enabled by nitrogen vacancies on boron nitride-supported Pd nanoparticles[J]. Angewandte Chemie International Edition，2023，62(9). DOI：10.1002/anie.202217191.

[8] MIAO Zhile，ZHANG Rongjun，LI Hongwei，et al. Catalytic formic acid dehydrogenation via hexagonal-boron nitride supported palladium [J]. International Journal of Hydrogen Energy，2024，49：602-612.

[9] ASLAM S，SUBHAN F，LIU Zhen，et al. Magnetic Fe_3O_4@MIL-100(Fe) core-shells decorated with gold nanoparticles for enhanced catalytic reduction of 4-nitrophenol and degradation of azo dye[J]. Colloids and SurfacesA：Physicochemical and Engineering Aspects，2023，660. DOI：10.1016/j.colsurfa.2022.130904.

[10] PAN Yichen，LI Lin，YUAN Xiaoming，et al. Effects of defects on heat conduction of graphene/hexagonal boron nitride heterointerface [J]. Physics LettersA，2020，384(30). DOI：10.1016/j.physleta.2020.126774.

[11] MISHRA N S，SARAVANAN P. A review on the synergistic features of hexagonal boron nitride (white graphene) as adsorbent-photo active nanomaterial[J]. Chemistry Select，2018，3(28)：8023-8034.

[12] SHENOY M R，AYYASAMY S，BHOJAN V，et al. Visible light sensitive hexagonal boron nitride(h-BN)decorated Fe_2O_3 photocatalyst for the degradation of methylene blue[J]. Journal of Materials Science：Materials in Electronics，2021，32：4766-4783.

[13] CHEN Lu，CHEN Pengfei，DAI Xiaoquan，et al. Facile and rapid preparation of hexagonal boron nitride via microwave heating method and its application in photocatalytic H2 evolution[J]. Materials Letters，2020，266. DOI：10.1016/j.matlet.2020.127477.

[14] DONG Jinhu, FU Qiang, LI Haobo, et al. Reaction-induced strong metal-support interactions between metals and inert boron nitride nanosheets[J]. Journal of the American Chemical Society, 2020, 142(40): 17167-17174.

[15] GAO Xinyu, YAO Yuan, MENG Xiangchao. Recent development on BN-based photocatalysis: A review[J]. Materials Science in Semiconductor Processing, 2020, 120. DOI: 10.1016/j.mssp.2020.105256.

[16] LU Qiong, AN Jing, DUAN Yandong, et al. A strategy for preparing efficient Ag/*p*-BNNS nanocatalyst with asynergistic effect between Ag and *p*-BNNS[J]. Journal of Catalysis, 2021, 395: 457-466.

[17] MAO Yuhua, ZHANG Hao, AHMED S, et al. Efficient and continuous chemical conversion in a thin membrane comprising three-dimensional network trapping Ag nanoparticles[J]. Applied CatalysisB: Environmental, 2022, 314. DOI: 10.1016/j.apcatb.2022.121456.

[18] LI Zhijun, WEI Wei, LI Honghong, et al. Low-temperature synthesis of single palladium atoms supported on defective hexagonal boron nitride nanosheet for chemoselective hydrogenation of cinnamaldehyde[J]. ACS Nano, 2021, 15(6): 10175-10184.

[19] LIU Qiuwen, XU Yan, QIU Xiaoqing, et al. Chemoselective hydrogenation of nitrobenzenes activated with tuned Au/h-BN[J]. Journal of Catalysis, 2019, 370: 55-60.

[20] BÜCHELE S, CHEN Z, FAKO E, et al. Carrier induced modification of palladium nanoparticles on porous boron nitride for alkyne semihydrogenation[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2020, 59(44): 19639-19644.

[21] US Department of Health and Human Services. Toxicological Profile for Asbestos[M]. Atlanta: Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 2001.

[22] DAS R, SYPU V S, PAUMO H K, et al. Silver decorated magnetic nanocomposite (Fe_3O_4@PPy-MAA/Ag) as highly active catalyst towards reduction of 4-nitrophenol and toxic organic dyes[J]. Applied CatalysisB: Environmental, 2019, 244: 546-558.

[23] 田逢雨, 胡付超, 侯东芳, 等. 多孔石墨相氮化碳限域 Ag/Au 纳米颗粒催化还原对硝基苯酚[J]. 中国科学(化学), 2017, 47(6): 751-756.
TIAN Fengyu, HU Fuchao, HOU Dongfang, et al. Catalyticreduction of 4-nitrophenol over porous g-C_3N_4 confinement Ag and Au nanoparticles catalysts[J]. Scientia Sinica Chimica, 2017, 47(6): 751-756.

[24] BOWERS G N Jr, MCCOMB R B, CHRISTENSEN R G, et al. High-purity 4-nitrophenol: Purification, characterization, and specifications for use as a spectrophotometric reference material[J]. Clinical Chemistry, 1980, 26(6): 724-729.

[25] ZHOU Xuan, BAI Xuefeng. PdCu alloy prepared by ultrasonic method catalyzes the degradation of p-nitrophenol[J]. Environmental Science and Pollution Research International, 2023, 30(16): 48449-48459.