



高效可回收 AX_2 型 Fe_3O_4 - $mSiO_2$ -Au 纳米复合催化剂的制备及其性能

王志强, 韩伟昌, 张成宇, 祝强韬, 戚栋明, 孙阳艺

(浙江理工大学纺织科学与工程学院(国际丝绸学院), 杭州 310018)

摘要: 为制备一种催化性能优良的磁性介孔二氧化硅载 Au 复合催化剂, 采用溶胶-凝胶法, 利用硅源前驱体在 Fe_3O_4 种子粒子上的异相成核与生长, 制备了一种 AX_2 型胶体分子结构的 Fe_3O_4 - $mSiO_2$ 载体材料, 并继续负载 Au 后得到复合催化剂。通过 TEM、BET、FT-IR、XRD 对所得复合催化剂的形貌和结构组成进行表征和分析。结果表明: 通过调控氨水的用量, 可得到 AX_2 型 Fe_3O_4 - $mSiO_2$ 载体材料, 其具有大的比表面积和良好的介孔孔道结构, 可均匀负载 Au NPs 得到复合催化剂。在还原剂 $NaBH_4$ 存在下, 将该复合催化剂用于催化罗丹明 B(RhB)、4-硝基苯酚(4-NP)的还原反应, 表现出良好的催化活性(5 min 内将 RhB 分子 100% 转换为 leuco 分子形式)、有效的循环利用性(高达 7 次)和高稳定性, 且 RhB 和 4-NP 的催化一级动力学常数分别为 0.67 min^{-1} 和 0.32 min^{-1} 。复合催化剂表面上均匀稳定分布有 Au NPs, 其存在的介孔孔道结构可将吸附的 RhB、4-NP 分子更好的与 Au NPs 活性位点接触, 促进电子转移, 从而提高了还原反应速率。该研究为设计新型高比表面积可回收催化剂载体材料提供了一种有效途径。

关键词: AX_2 型胶体分子; 磁性; 介孔氧化硅; Au 纳米粒子(Au NPs); 催化剂

中图分类号: O643.36

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2020)11-0797-09

Preparation and performance of high-efficient and recyclable AX_2 -Type Fe_3O_4 - $mSiO_2$ -Au nanocomposite catalyst

WANG Zhiqiang, HAN Weichang, ZHANG Chengyu, ZHU Qiangtao, QI Dongming, SUN Yangyi

(College of Textile Science and Engineering (International Institute of Silk),
Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: In order to prepare an Au-loaded magnetic mesoporous silica composite catalyst with excellent catalytic performance, a Fe_3O_4 - $mSiO_2$ carrier material with AX_2 -type colloidal molecular structure was synthesized based on a sol-gel method by controlling the heterogeneous nucleation and growth of silicon precursors on the Fe_3O_4 seed particles. After loading Au nanoparticles, the nanocomposite catalysts were successfully obtained. The morphology, structure and composition of the composite catalyst were characterized and analyzed by TEM, BET, FT-IR and XRD. The results showed that the AX_2 -type Fe_3O_4 - $mSiO_2$ carrier material could be obtained by adjusting the amount of ammonia water, with a large specific surface area and a good mesoporous channel structure, and thus they could uniformly load with Au NPs to obtain the composite catalyst. These catalysts were used for reduction reaction of rhodamine B (RhB) and 4-nitrophenol (4-NP) in the presence of $NaBH_4$ reducing agent and showed excellent catalytic activity (100% conversion of RhB molecules to leuco molecule form within 5 min), efficient recyclability (up to 7 cycles) and high stability. And the first-order kinetic constants (k) of RhB and 4-NP reduction were 0.67 min^{-1} and 0.32 min^{-1} , respectively. Au NPs were evenly distributed on

收稿日期: 2020-06-02 网络出版日期: 2020-09-03

基金项目: 国家自然科学基金青年基金项目(51703203); 浙江省新苗人才计划项目(2019R406001)

作者简介: 王志强(1998-), 男, 浙江丽水人, 本科生, 主要从事有机/无机杂化复合微球制备方面的研究。

通信作者: 孙阳艺, E-mail: yangyisun@zstu.edu.cn

the surface of the composite catalysis, and the mesoporous channel structure could adsorb RhB and 4-NP molecules to better contact with the active site of Au NPs so as to promote the electron transfer and thus improve the reduction reaction rate. AX_2 -type Fe_3O_4 - $mSiO_2$ prepared in this study provides an effective way for the design of recyclable catalyst carrier materials with a high specific surface area.

Key words: AX_2 -type colloidal molecule; magnetism; mesoporous silica; Au nanoparticles (Au NPs); catalyst

0 引言

通过整合不同功能的纳米结构单元来制备复合纳米结构材料,对开发高性能催化剂非常重要^[1]。Au纳米粒子(Au NPs)具有大的比表面积和大量暴露的活性反应位点,是性能突出的纳米催化剂^[2]。但Au NPs表面能高、范德华力强,直接使用会发生团聚现象,从而显著降低其催化活性,并且难以回收,会对反应物造成污染^[3-4]。将Au NPs催化剂负载在可回收的载体材料上,是解决上述问题的重要途径^[5-10]。然而,如何可控制备高稳定性的载体材料,并提升Au NPs的负载量,是催化载体领域需要解决的关键问题。磁性-介孔氧化硅材料因其具有磁性分离回收性、高比表面积、大的孔体积等优异特性,是一种性能优良的可回收载体材料^[5],引起了研究者的密切关注。目前,研究者们已开发出Core-shell结构^[6-8]、yolk-shell结构等^[9-10]复合结构的磁性-介孔氧化硅载体材料。但是,为了不断提升复合催化剂的催化性能,研究者也从未停止设计和可控制备新型组装结构载体材料。

胶体分子(Colloidal molecule, C-M),是指将单个纳米粒子类比为分子中的原子,构筑成与分子结构类似的纳米复合粒子组装体(如AX型Janus结构、 AX_2 型 H_2O 分子结构、 AX_3 型 BF_3 分子结构)^[11]。这类胶体粒子不仅在形貌结构上可模拟多种分子结构,而且可耦合不同组成的材料,具有良好的结构设计性和功能可控性,在药物递送、稳定乳液、成像和催化等领域具有良好的应用价值^[12-13]。C-M结构的磁性-介孔氧化硅,与传统的复合结构相比,其磁性和介孔性质不会被改变,并有望调控其比表面积,负载更多的纳米催化剂,构筑高催化活性复合催化剂。目前关于C-M结构磁性-介孔氧化硅纳米材料的制备研究工作很少,这主要是因为对于无定形的氧化硅材料来说,其分子网络具有柔性特性,缺乏明显的界面张力,致使C-M结构氧化硅材料的可控制备具有较大的挑战性^[14]。

本文以磁性 Fe_3O_4 NPs为种子粒子,1,2-双(三

乙氧基硅基)乙烯(BTTE)和正硅酸乙酯(TEOS)为硅源前驱体,在碱催化下,通过控制硅源前驱体在 Fe_3O_4 NPs上的异相成核与生长过程,制备 AX_2 型胶体分子结构的 Fe_3O_4 - $mSiO_2$ 载体材料。并且负载Au NPs得到新型 AX_2 型C-M结构的 Fe_3O_4 - $mSiO_2$ -Au纳米复合催化剂。同时,研究了该纳米复合催化剂对RhB、4-NP的催化还原反应速率。本文的研究将为设计新型高比表面积可回收催化剂载体材料提供有效策略。

1 实验部分

1.1 实验材料

乙二醇(EG, 99.50%),购自国药集团化学试剂有限公司;氨水($NH_3 \cdot H_2O$, 28.00 wt%),购自无锡市展望化工试剂有限公司;1,2-双(三乙氧基硅基)乙烯(BTTE, 95.00%),购自上海迈瑞尔化学技术有限公司;氯金酸($HAuCl_4 \cdot 3H_2O$, 99.99%),硼氢化钠($NaBH_4$, 98.00%),罗丹明B(RhB), (3-氨基丙基)三乙氧基硅烷(APTES, 99.00%),正硅酸乙酯(TEOS, 99.00%),十六烷基三甲基溴化铵(CTAB, 99.00%),二水柠檬酸钠($Na_3Cit \cdot 2H_2O$, 99.00%),二乙二醇(DEG, 98.00%),三水乙酸钠($NaOAc \cdot 3H_2O$, 99.00%),三氯化铁(III)六水合物($FeCl_3 \cdot 6H_2O$, 99.00%),4-硝基苯酚(4-NP),均购于阿拉丁试剂有限公司。以上原料均直接使用,所有实验用水均采用去离子水。

1.2 实验方法

1.2.1 AX_2 型 Fe_3O_4 - $mSiO_2$ 载体的制备

柠檬酸稳定的 Fe_3O_4 NPs的制备参照文献[15],并进行了一定的改进。将1.72 g $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 、0.94 g $Na_3Cit \cdot 2H_2O$ 、4.90 g $NaOAc \cdot 3H_2O$ 溶于10.00 mL DEG和70.00 mL EG组成的混合液中,得到的黄色均匀溶液。将上述溶液转移到反应釜中,在200 °C烘箱中反应8 h,缓慢冷却至室温。得到的 Fe_3O_4 NPs磁体分离,用去离子水洗涤数次后,分散在20.00 mL水中,得到 Fe_3O_4 NPs溶液(20.00 mg/mL)。

采用溶胶-凝胶法制备 AX_2 型载体。将1.00 g

上述 Fe_3O_4 NPs 溶液分散在 20.00 mL 去离子水和 50.00 mg CTAB 的混合溶液中, 超声 30 min, 转移至 40 °C 水浴中, 搅拌 10 min 后, 加入 1.00 mL $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 继续搅拌 30 min, 然后滴加 TEOS/BTTE(100 μL /60 μL) 的混合液, 反应 6 h。用磁铁进行分离, 并用去离子水和乙醇洗涤数次。在 NH_4NO_3 的乙醇溶液萃取除去表面活性剂, 得到 AX_2 型 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-mSiO}_2$ 材料。

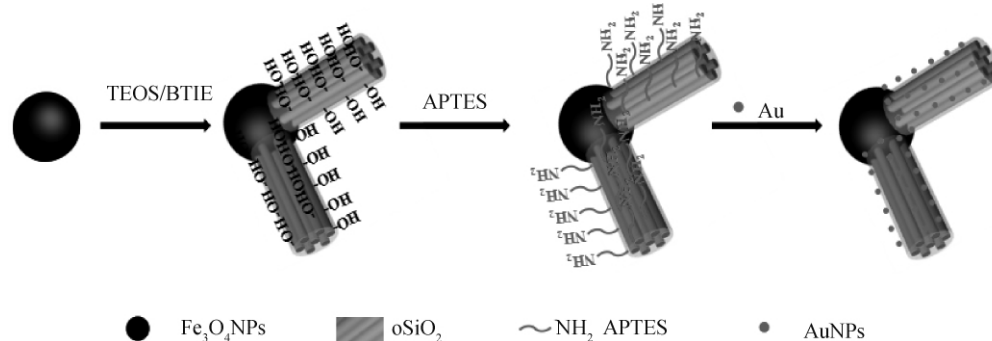


图 1 AX_2 型 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-mSiO}_2\text{-Au}$ 催化剂合成过程示意

Au NPs 在载体表面的沉积: 将 20.00 mg 氨基修饰的载体超声分散在 80.00 mL Au NPs 原液中, 室温下搅拌 24 h, 吸附达到饱和, 采用磁铁进行分离, 用去离子水和乙醇洗涤, 得到 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-mSiO}_2\text{-Au}$ 催化剂, 冷冻干燥后备用。

1.2.3 RhB 和 4-NP 的催化还原

RhB 的催化还原反应在 1 cm 的石英比色皿中进行, 室温下用 UV-vis 监测。将 2.50 mL 的 RhB (4×10^{-5} M) 溶液和 0.02 mL 新配制的 NaBH_4 (0.2 M) 溶液, 分别加入石英比色皿中, 加入一定量的 AX_2 型纳米催化剂 (0.25 wt%) 水分散液, 然后加入去离子水至溶液总量为 3.00 mL, 并迅速对混合溶液进行 UV-vis 光谱监测, 获得反应时间 $t=0$ 的数据。然后, 每隔一段时间原位监测混合溶液, 获得其 UV-vis 光谱数据。4-NP 的还原与上述类似, 将 0.15 mL 4-NP 溶液 (0.01 mol/L) 和新配制 1.00 mL NaBH_4 (0.2 M) 溶液混合, 其他条件保持不变。

1.3 测试及表征

采用透射电子显微镜 (TEM, JEM-1230 型) 和高倍透射电子显微镜 (HRTEM, JEM-2100 型) 观察样品的形貌; 采用傅里叶红外光谱仪测定样品的组成 (FT-IR, Nicolet Nexus 470); 采用纳米激光粒度仪测定样品的 Zeta 电位和粒径分布 (DLS, Nano-ZS, Malvern); 采用美国麦克默瑞提克公司 ASAP 2460 型比表面积测定仪在 77 K 下测量样品氮气吸

1.2.2 AX_2 型 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-mSiO}_2\text{-Au}$ 催化剂的制备

参考文献[16]制备 5.00 nm 的 Au NPs。 AX_2 型 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-mSiO}_2\text{-Au}$ 催化剂的合成过程如图 1 所示。采用 APTES 对 AX_2 型 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-mSiO}_2$ 载体 mSiO_2 端进行氨基改性: 将 50.00 mg AX_2 型 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-mSiO}_2$ 载体超声分散在乙醇中 (1.0 mg/mL), 室温搅拌下加入 0.50 mL APTES, 升温至 80 °C 回流 12 h, 磁铁分离, 用去离子水和乙醇洗涤, 并进行冷冻干燥。

附-脱附等温线, 测量前样品在 120 °C 的真空中脱气 12 h, 采用 Brunauer Emmett Teller (BET) 方法计算比表面积, Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 模型计算孔径分布。X 射线衍射仪 (XRD, X'Pert pro Philips, Thermo ARL) 测定样品晶型结构。采用紫外-可见分光光度计 (UV-vis, UV-2600) 监测 RhB (或 4-NP) 催化还原的过程。并根据下式评估催化速率:

$$\ln \frac{C_t}{C_0} = \ln \frac{A_t}{A_0} = -kt$$

其中: A_t 是反应时间 t 时 Rh-B 位于 554 nm 处的最大吸收峰 (或 4-NP 位于 400 nm 处的最大吸收峰); C_0 和 C_t 分别是 Rh-B (或 4-NP) 初始浓度和 t 反应时间的浓度; k 是表观速率常数。

2 结果与讨论

2.1 AX_2 型 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-mSiO}_2\text{-Au}$ 催化剂的表征

图 2(a) 为 Fe_3O_4 NPs 的 TEM 和 SEM 图, 从图中可以发现, 制备所得 Fe_3O_4 NPs 的平均粒径约为 150.00 nm。将 Fe_3O_4 NPs 分散在 CTAB 的氨水溶液中, 在一定温度下, 加入 BTTE/TEOS 的混合物, BTTE/TEOS 通过水解和缩合反应在 Fe_3O_4 NPs 两侧成核生长出 SiO_2 纳米棒, 其 TEM 图像如图 2(b) 所示。从图 2(b) 中发现, 形成 AX_2 型 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-mSiO}_2$ NPs, SiO_2 纳米棒的长度和宽度分别为 (246.00 ± 38.00) 、 (219.00 ± 16.00) nm。这种 AX_2 型 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-mSiO}_2$ NPs 的合成主要基于对硅烷

偶联剂 BTTE/TEOS 在 Fe_3O_4 NPs 上的异相成核与生长过程的控制。如图 2(c)所示,当增加氨水用量至 2.00 mL,形成了 AX 型 Janus 结构的 Fe_3O_4 - mSiO_2 NPs。Janus 结构 Fe_3O_4 - mSiO_2 的形成过程主要是:BTTE/TEOS 的前驱体溶液在 Fe_3O_4 NPs 上异相成核,由于硅烷前驱体之间的界面能小于 Fe_3O_4 NPs 与硅烷前驱体之间的界面能,硅烷前驱

体一旦在 Fe_3O_4 NPs 表面成核,更倾向于沿着界面能低的硅烷成核点继续生长,形成 Janus 结构^[17-18]。当氨水用量为 1.00 mL 时,由于硅烷前驱体的水解缩合反应动力学降低,其水解缩合反应速率变慢,硅烷偶联剂之间的聚并变少,易形成多个成核位点,这与 Stöber 法合成 SiO_2 类似^[19],一旦硅的成核位点形成,继续生长形成 AX₂ 型结构。

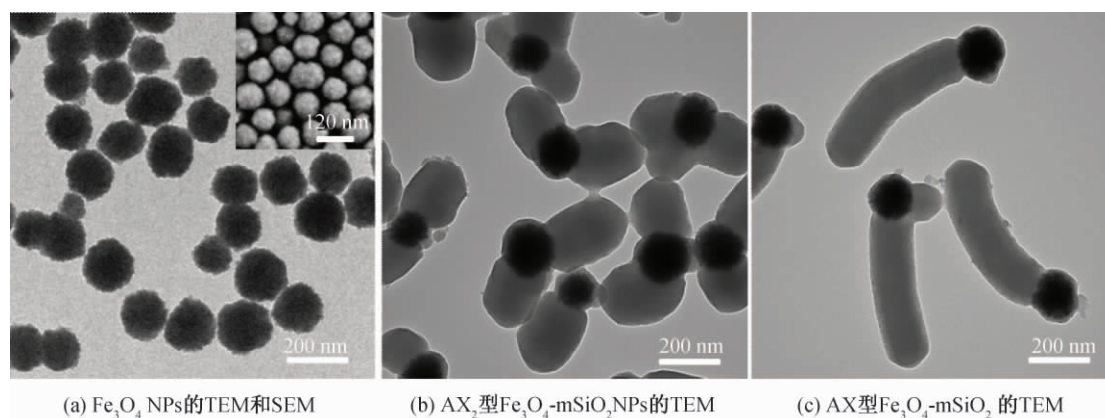


图2 样品的 TEM 图与 SEM 图

图 3(a)为 Au NPs 的 HRTEM 图,从中发现:其平均粒径约为 5.00 nm,其粒径分布均匀;右插图的选区电子衍射图(SAED)显示出斑点衍射环,表明 Au NPs 具有多晶特征。图 3(b)和 3(c)分别为 Fe_3O_4 - mSiO_2 -Au 的 TEM 和 HRTEM 图,可以发现 Au NPs 均匀分布在 mSiO_2 纳米棒表面。图 3(d)的 HRTEM 图进一步显示出单个 Au NPs 清晰的晶格条纹,其晶面间距为 0.25 nm,对应 Au NPs 的(111)晶面,表明 Au NPs 的形成。

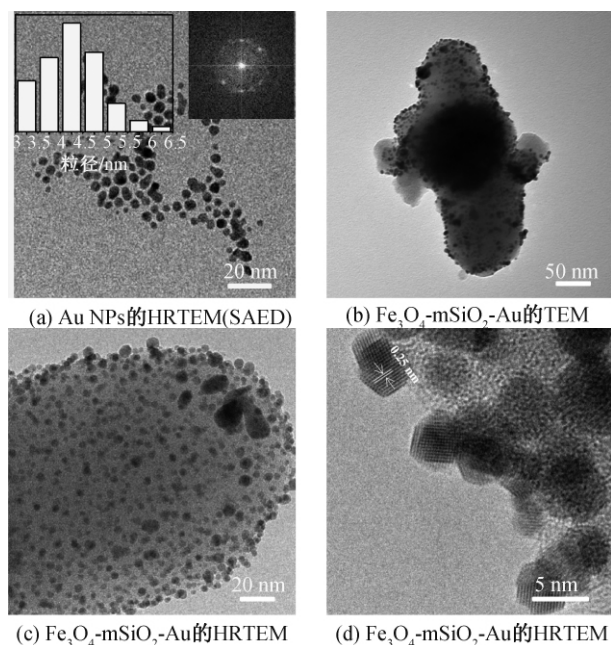
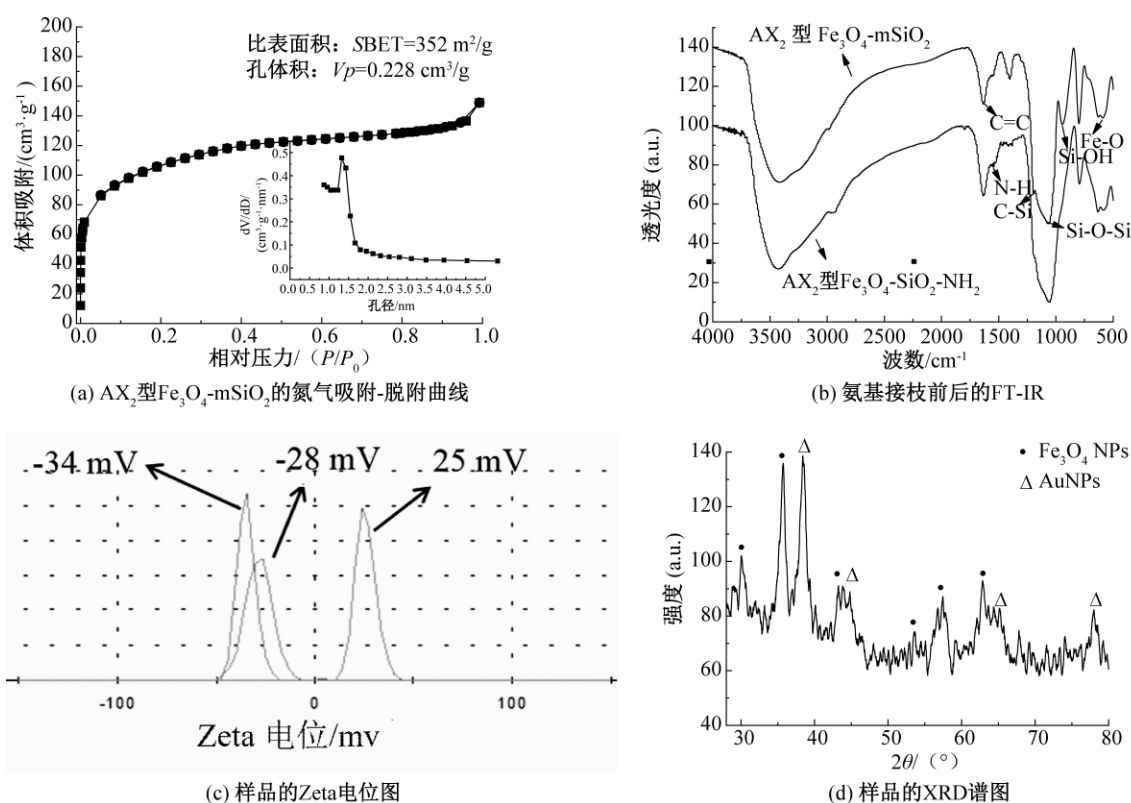


图3 样品的 HRTEM 图与 TEM 图

图 4(a)为 AX₂ 型 Fe_3O_4 - mSiO_2 NPs 的 N_2 吸附-脱附等温线和孔径分布图。从图 4(a)中发现,AX₂ 型 Fe_3O_4 - mSiO_2 的比表面积和孔体积分别为 $352 \text{ m}^2/\text{g}$ 和 $0.228 \text{ cm}^3/\text{g}$,平均孔径为 2.60 nm。图 4(b)为氨基改性前后的 FT-IR 图,其中 580 cm^{-1} 处的特征吸收峰归属于 Fe—O 的伸缩振动峰, 1164 cm^{-1} 和 1055 cm^{-1} 处的特征吸收峰分别归属于 C—Si 的弯曲振动峰和 Si—O—Si 的不对称伸缩振动峰,而在 1632 cm^{-1} 处的特征峰归属于 C=C 键的伸缩振动峰,在 941 cm^{-1} 处的特征峰则归属于 Si—OH 的伸缩振动峰,这表明 BTTE 和 TEOS 发生了共水解缩合。与 APTES 反应后的样品在 2930 cm^{-1} 出现新的特征吸收峰,这归属于 N—H 的振动峰,且 941 cm^{-1} 处的 Si—OH 的吸收峰强度明显减弱。同时,从图 4(c)的 Fe_3O_4 NPs、 Fe_3O_4 - mSiO_2 和 Fe_3O_4 - mSiO_2 - NH_2 的 Zeta 电位图,发现三种物质的 Zeta 电位分别为 -28 mV 、 -34 mV 和 25 mV ,经改性后,Zeta 电位增大,这些均表明氨基已成功接枝至 Fe_3O_4 - mSiO_2 ^[6, 20]。图 4(d)为 XRD 谱图,其中 $2\theta = 30.3^\circ$ 、 35.6° 、 43.2° 、 53.5° 、 57.2° 和 62.9° 处的衍射峰分别归属于 Fe_3O_4 NPs(JCPDS no. 19-0629)的(220)、(311)、(400)、(422)、(511)和(440)晶面, $2\theta = 38.2^\circ$ 、 44.4° 、 64.5° 和 77.4° 的四个峰则可分别归因于 Au NPs(JCPDS no. 04-0784)(111)、(200)、(220)和(311)晶面的衍射峰,进一步表明 Au NPs 的成功负载。

图 4 AX_2 型 Fe_3O_4 - mSiO_2 及改性后样品的 FT-IR、Zeta 电位、XRD 图

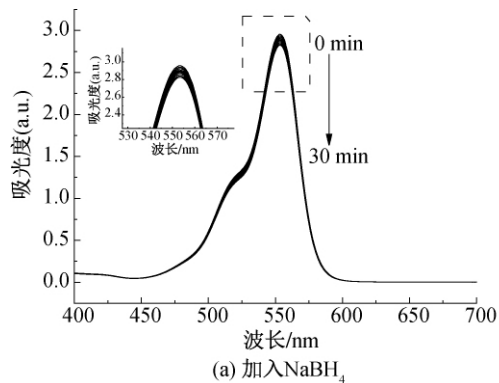
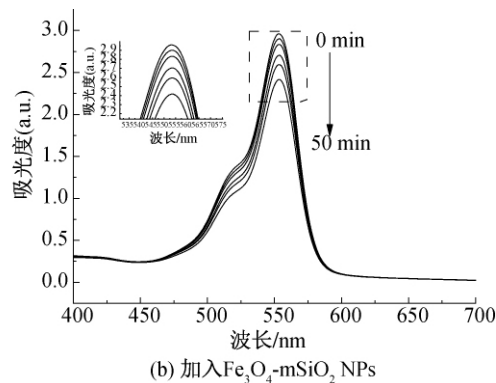
2.2 复合催化剂的还原性能分析

2.2.1 催化剂催化还原 RhB 的性能

RhB 由于色泽鲜艳被广泛应用在有色塑料、纺织、染色等领域,但是由于其高毒性、易富集、及稳定的芳香分子结构特性,即使在较低的浓度下,也会对机体造成不可逆转的损伤,因而需要进行一定的后处理才能排放^[21]。在现有的研究中,负载 Au NPs 的纳米复合催化剂被认为是处理 RhB 最有效的方法之一。

以 NaBH_4 存在下 RhB 的催化还原作为模型反应,评价了 Fe_3O_4 - mSiO_2 -Au 催化剂的催化活性。图 5 为加入不同材料后 RhB 的 UV-vis 随时间变化

图,首先研究了单独加入 NaBH_4 、 Fe_3O_4 - mSiO_2 和 Fe_3O_4 - mSiO_2 - NH_2 NPs 后溶液的变化。RhB 溶液在 554 nm 处有一个强的吸收峰,加入 NaBH_4 溶液后,30 min 内最大吸收峰强度几乎不变,这表明在缺乏催化剂的条件下, NaBH_4 不能还原 RhB(图 5(a)和图 5(d))。加入 Fe_3O_4 - mSiO_2 和 Fe_3O_4 - mSiO_2 - NH_2 , 554 nm 处吸收峰强度随时间变化出现轻微的下降(图 5(b)一(d))。相同吸附时间下, Fe_3O_4 - mSiO_2 比 Fe_3O_4 - mSiO_2 - NH_2 下降幅度大,表明 mSiO_2 纳米棒的介孔结构有利于 RhB 分子在其表面的富集,氨基改性后孔道有轻微的堵塞。

(a) 加入 NaBH_4 (b) 加入 Fe_3O_4 - mSiO_2 NPs

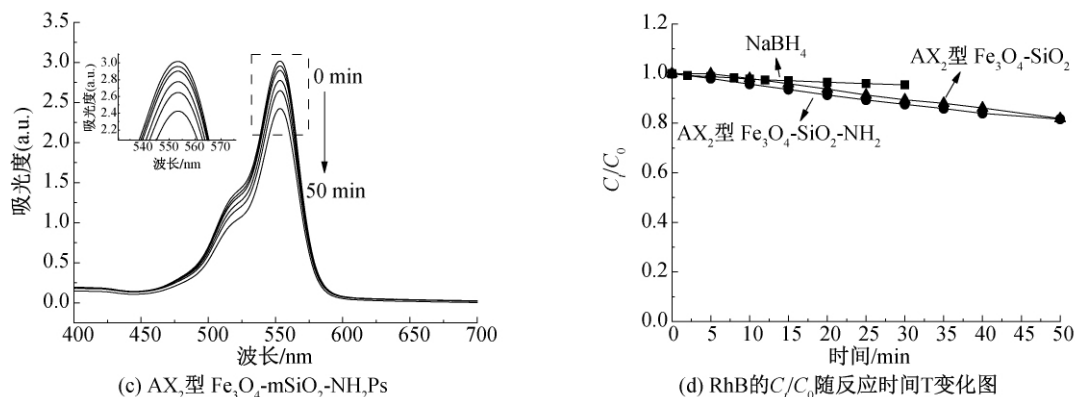


图5 加入不同材料后 RhB 的 UV-vis 谱图随时间变化图

此外,本文还考察了不同用量的 Fe₃O₄-mSiO₂-Au 催化剂的催化效率。图 6 为不同用量的 Fe₃O₄-mSiO₂-Au 催化剂还原 RhB 的 UV-vis 随时间变化图。当加入催化剂溶液,可发现反应不需要诱导时间,其 554 nm 处吸收峰强度随时间的增加逐渐降低直至消失,溶液由粉红色变成无色透明。如图 6(a)~(c)所示,随着催

化剂用量从 0.10、0.15 mL 增加到 0.20 mL, NaBH₄ 对 RhB 的完全还原可分别在 18、8、5 min 完成,其还原速率加快, RhB 的 $\ln(C_t/C_0)$ 与反应时间(t)之间的线性关系如图 6(d)所示,其与一级反应动力学匹配良好,计算其反应速率常数 k 分别为 0.27、0.48 min⁻¹ 和 0.67 min⁻¹,表现出较高的催化活性。

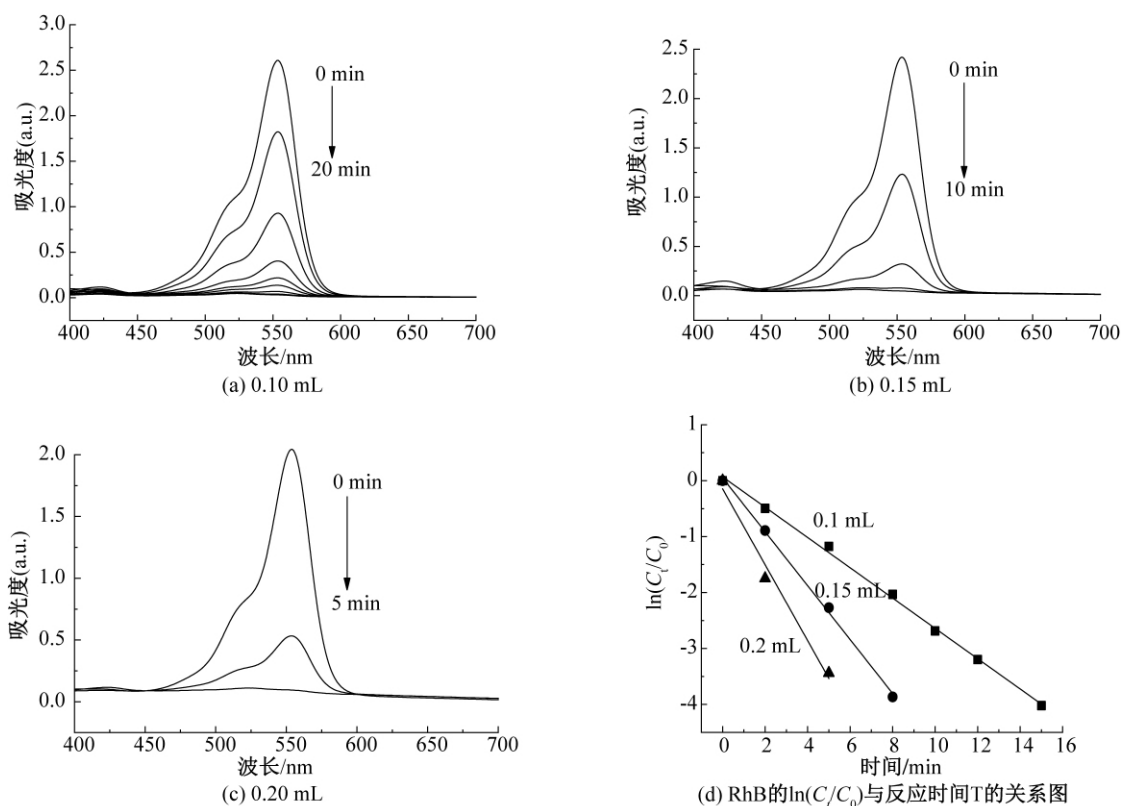


图6 不同用量的催化剂还原 RhB 的 UV-vis 随时间变化图

2.2.2 催化剂催化还原 4-NP 的性能

为了进一步研究 Fe₃O₄-mSiO₂-Au 催化剂的催化活性,继续选择 NaBH₄ 存在下 4-NP 的还原作为模型反应。图 7 为催化剂催化还原 4-NP 的 UV-vis 随时间变化图。如图 7(a)和图 7(b)所示,单独 4-NP 水溶液吸收峰在 317 nm 处,溶液呈淡黄色,

加入 NaBH₄ 溶液后,吸收峰红移至 400 nm,呈亮黄色。这主要是在碱性条件下 4-NP 失去质子形成 4-硝基苯酚离子。当加入 0.20 mL 催化剂溶液时,随着反应时间的延长,400 nm 处对应的吸收峰逐渐下降直至消失,而 300 nm 处对应的吸收峰逐渐上升,在 5 min 左右位于 400 nm 处的吸收峰完全消

失,溶液变成无色,4-NP 完全转化为 4-AP。4-NP 的 $\ln(C_t/C_0)$ 与反应时间(t)之间的线性关系如图 7

(c)所示,其与一级反应动力学匹配良好,经计算 4-NP 反应速率常数 k 值 0.32 min^{-1} 。

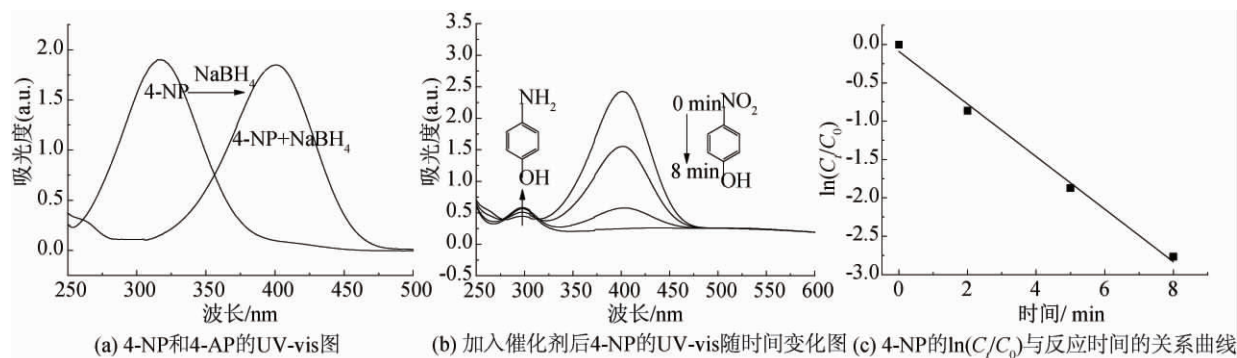


图 7 催化还原 4-NP 的 UV-vis 随时间变化图

2.3 复合催化剂的稳定性和再循环利用性

催化剂的稳定性和循环利用性是评价其催化性能的重要参数之一。图 8 为催化剂催化还原 RhB 与 4-NP 的前后的光学照片及循环转化率图,图 8 (a)为加入催化剂前后 RhB 溶液,其从玫红色变成无色透明,图 8(b)为加入催化剂前后 4-NP 溶液,其从亮黄色变成无色透明。将磁铁置于反应过后的石英表面皿外,可观察到催化剂被吸附到表面皿的一侧

内表面,经过分离回收后继续应用到下一次催化反应中,避免了二次污染和资源浪费。图 8(c)和图 8(d)分别为催化剂进行 7 次循环催化的后 RhB 和 4-NP 的转化率图,可以发现经 7 次连续循环催化反应后,催化剂对 RhB 仍然保持高的催化活性,在相同的反应时间下,其每次催化反应仍可达 95 % 以上的转化率,对 4-NP 也可达 90 % 以上的转化率。表明该 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-mSiO}_2\text{-Au}$ 催化剂具有优异的稳定性和可重复使用性。

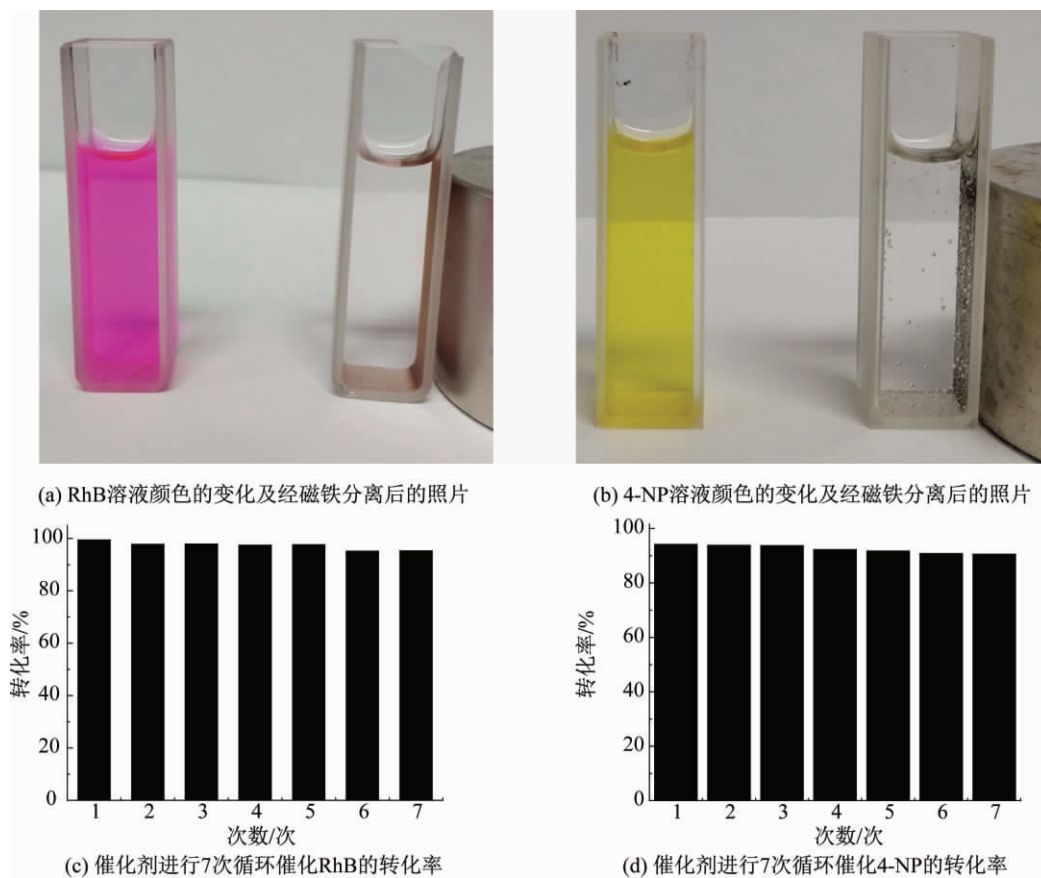


图 8 催化剂催化还原 RhB 与 4-NP 的照片及循环转化率图

2.4 催化剂的催化过程及机理

图9为AX₂型Fe₃O₄-mSiO₂-Au在NaBH₄存在下催化还原RhB(或4-NP)的机理示意图,RhB被还原成leuco形式^[21],4-NP的NO₂基选择性加氢被还原成苯胺类NH₂(4-AP)^[20]。其催化还原过程是:当AX₂型Fe₃O₄-mSiO₂-Au加入反应体系中,反应中Au NPs起到电子转移中继

的作用,由于催化剂存在的介孔结构,会吸附反应体系中的RhB(4-NP)小分子到其表面,与Au NPs活性位点接触,同样BH₄⁻也吸附在Au NPs表面,Au NPs作为电子中继站,促进给体BH₄⁻和亲电受体RhB(或4-NP)之间的电子转移,使反应发生,最终将RhB转化成leuco RhB(或4-AP)形式。

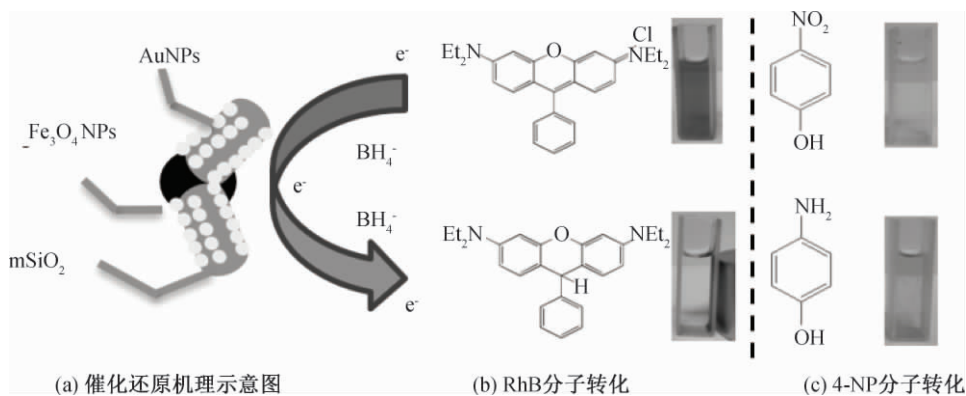


图9 催化剂在NaBH₄存在下催化还原RhB(或4-NP)的机理示意

对比目前文献报道的其他复合结构的催化剂对RhB和4-NP催化还原性能,如表1所示,本文制备的AX₂型胶体分子复合结构的催化剂具有较好的催化活性。推测其可能的原因主要是:a)载体材料表面氨基可以发挥物理屏障作用,促进Au NPs的空间隔离而不团聚,同时强的络合作用有利于Au NPs的稳定固化,使Au NPs能在载体材料上均匀分布,提升催化性能^[20];b)AX₂型胶体分子复合结构具有较大

的比表面积,可以提供大量用于分散固定Au NPs的负载点,在催化反应中暴露更多的催化活性位,提高催化反应效率;c)棒状介孔SiO₂的介孔孔道结构可提高载体对小分子的吸附捕获能力,使溶液中的RhB(4-NP)小分子因浓度差异不停的向复合催化剂表面迁移,从而使催化还原有助于强化分子传质效率^[10],并且由于使用的BH₄⁻过量,电子交换可以连续发生,反应快速进行,呈现较高的催化反应活性。

表1 AX₂型Fe₃O₄-mSiO₂-Au催化剂与目前文献报道的不同结构催化剂还原RhB(或4-NP)催化性能比较

催化剂种类	质量/mg	Au粒径/nm	吸附量/(m ² ·g ⁻¹)	孔径/nm	NaBH ₄ /RhB摩尔比	NaBH ₄ /4-NP摩尔比	反应时间/min	k/min ⁻¹	文献来源
Core-Shell									
Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -Au@mSiO ₂									
(90 nm mSiO ₂)	3.00	10.00	236.00	2.20	—	400:1	—	0.20	[6]JACS
(40 nm mSiO ₂)								0.28	
(20 nm mSiO ₂)								0.35	
Core-shell	0.03	4.00	—	—	—	400:1	—	0.18	[7]JPCC
Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -Au									
Core-shell	3.00	6.70	—	—	—	400:1	3.70	0.47	[8]ACS omega
Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -NH ₂ -Au									
	0.25						18.00	0.27	
AX ₂ 型Fe ₃ O ₄ -mSiO ₂ -Au	0.38	5.00	352.00	2.60	—	200:1	8.00	0.48	本文
	0.50						5.00	0.67	
AX ₂ 型Fe ₃ O ₄ -mSiO ₂ -Au	0.50	5.00	352.00	2.60	40:1	—	8.00	0.32	本文

3 结论

以Fe₃O₄NPs作为种子粒子,通过简单的溶胶-凝胶法,控制硅源BTTE/TEOS前驱体在种子上的

成核和生长过程,合成了新型AX₂型胶体分子结构的Fe₃O₄-mSiO₂载体材料,通过APTES改性,吸附Au NPs后,制成一种纳米复合催化剂。主要研究结论如下:

a) 降低溶胶-凝胶反应中氨水的用量,可降低硅源前驱体的水解缩合反应速率,使其在 Fe₃O₄ 表面成核位点增多,得到 AX₂ 型胶体分子结构的 Fe₃O₄-mSiO₂ 载体材料,具有大的比表面积(352 m²/g)和介孔孔径(2.60 nm)。

b) 催化剂对 RhB(或 4-NP)具有高的催化活性,其催化还原一级动力学常数可达 0.67 min⁻¹(或 0.32 min⁻¹),显著高于目前文献报道的其他载 Au 纳米复合结构催化剂。进行磁场分离后,循环使用七次催化效率仍达 90%以上,表现出良好的可回收性和稳定性。

c) 催化剂具有高的催化活性,源于 Fe₃O₄-mSiO₂ 载体高的比表面积、高的溶液稳定性、及负载 Au NPs 的均匀性和牢固性,可使溶液中的 RhB(4-NP)小分子因浓度差不停的向复合催化剂表面迁移,增加 RhB(或 4-NP)与 AuNPs 活性位点的接触,促进给体 BH₄⁻ 和亲电受体 RhB(或 4-NP)之间的电子转移速率,从而具有较高的催化反应活性。

参考文献:

- [1] Liu C, Tang J Y, Chen H M, et al. A fully integrated nanosystem of semiconductor nanowires for direct solar water splitting[J]. Nano Letters, 2013, 13(6): 2989-2992.
- [2] Chen M S. The structure of catalytically active gold on titania[J]. Science, 2004, 306(5694): 252-255.
- [3] Sun Y Y, Chen M, Wu L M. Controllable synthesis of hollow periodic mesoporous organosilica spheres with radial mesochannels and their degradable behavior[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2018, 6(26): 12323-12333.
- [4] Alex S, Tiwari A. Functionalized gold nanoparticles: synthesis, properties and applications; A review[J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2015, 15(3): 1869-1894.
- [5] Wang T, Ma W H, Shangguan J N, et al. Controllable synthesis of hollow mesoporous silica spheres and application as support of nano-gold[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2014, 215: 67-73.
- [6] Deng Y H, Cai Y, Sun Z K, et al. Multifunctional mesoporous composite microspheres with well-designed nanostructure: A highly integrated catalyst system[J]. Journal of the American Chemical Society, 2010, 132(24): 8466-8473.
- [7] Zhu Y H, Shen J H, Zhou K F, et al. Multifunctional magnetic composite microspheres with in situ growth Au nanoparticles: A highly efficient catalyst system[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2011, 115(5): 1614-1619.
- [8] Bhaduri K, Das B D, Kumar R, et al. Recyclable Au/SiO₂-shell/Fe₃O₄-core catalyst for the reduction of nitro aromatic compounds in aqueous solution [J]. ACS Omega, 2019, 4(2): 4071-4081.
- [9] Yue Q, Li J L, Zhang Y, et al. Plasmolysis-inspired nanoengineering of functional yolk-shell microspheres with magnetic core and mesoporous silica shell [J]. Journal of the American Chemical Society, 2017, 139(43): 15486-15493.
- [10] Fang J S, Zhang Y W, Zhou Y M, et al. Fabrication of ellipsoidal silica yolk-shell magnetic structures with extremely stable Au nanoparticles as highly reactive and recoverable catalysts [J]. Langmuir: the ACS Journal of Surfaces and Colloids, 2017, 33(11): 2698-2708.
- [11] Van Blaaderen A. Chemistry: Colloidal molecules and beyond[J]. Science, 2003, 301(5632): 470-471.
- [12] 周婉蓉, 孙巍, 杨平辉. Janus 粒子的制备及功能化应用[J]. 化工进展, 2018, 30(11): 1601-1614.
- [13] Li W Y, Palis H, Mèrindol R, et al. Colloidal molecules and patchy particles: Complementary concepts, synthesis and self-assembly [J]. Chemical Society Reviews, 2020, 49(6): 1955-1976.
- [14] Carbone L, Cozzoli P D. Colloidal heterostructured nanocrystals: Synthesis and growth mechanisms [J]. Nano Today, 2010, 5(5): 449-493.
- [15] Xuan S H, Wang Y X J, Yu J C, et al. Tuning the grain size and particle size of superparamagnetic Fe₃O₄ microparticles [J]. Chemistry of Materials, 2009, 21(21): 5079-5087.
- [16] 蔡庆伟. SiO₂/Au 纳米功能性材料的制备及性质研究 [D]. 东营: 中国石油大学(华东), 2016: 43.
- [17] Sun Y Y, Chen M, Wang Z B, et al. Facile synthesis of asymmetric Ag-organosilica hybrid nanoparticles with tunable morphologies and optical properties [J]. Chemical Communications, 2014, 50(43): 5767-5770.
- [18] Hu H C, Liu J J, Yu J Q, et al. Synthesis of Janus Au @ periodic mesoporous organosilica (PMO) nanostructures with precisely controllable morphology: A seed-shape defined growth mechanism [J]. Nanoscale, 2017, 9(14): 4826-4834.
- [19] Stöber W, Fink A, Bohn E. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1968, 26(1): 62-69.
- [20] Rocha M, Fernandes C, Pereira C, et al. Gold-supported magnetically recyclable nanocatalysts: A sustainable solution for the reduction of 4-nitrophenol in water [J]. RSC Advances, 2015, 5(7): 5131-5141.
- [21] Xuan S H, Wang Y X J, Yu J C, et al. Preparation, characterization, and catalytic activity of core/shell Fe₃O₄ @ Polyaniline @ Au nanocomposites [J]. Langmuir, 2009, 25(19): 11835-11843.

(责任编辑:唐志荣)