

超声法制备 Au/Fe₃O₄ 及其催化还原 4-硝基苯酚性能

顾 岩 刘冠廷 邹铨亨 张 真 刘 娟 孙 明 程 高 余 林*

(广东工业大学轻工化工学院, 广州 510006)

摘要: 通过简易的超声法以及原位还原法成功制备出了负载型可再生 Au/Fe₃O₄ 催化剂。利用 3-氨丙基三乙氧基硅烷(APTES)作为有机桥键, 将 Au 固定在 Fe₃O₄ 的表面, 得到单分散磁性 Au/Fe₃O₄。Au⁰ 在氨基的作用下不会团聚, 因此具有较高的催化活性及稳定性。XRD、HRTEM、EDS 和 XPS 等测试结果表明 Au/Fe₃O₄ 已被成功制备。将其用于催化还原 4-硝基苯酚得到 4-氨基苯酚, 表现出较高的催化活性, 速率常数可达 0.225 6 min⁻¹。重复性实验表明该催化剂具有良好的稳定性, 反应 9 个循环之后, 催化还原反应的转化率仍可达到 94%。

关键词: 纳米金; 四氧化三铁; 4-硝基苯酚; 催化还原

中图分类号: O643.36; O614.123

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2017)05-0787-09

DOI: 10.11862/CJIC.2017.102

Ultrasonic Synthesis and Application in Catalytic 4-Nitrophenols Reduction of Au/Fe₃O₄

GU Yan LIU Guan-Ting ZOU Cheng-Heng ZHANG Zhen

LIU Juan SUN Ming CHENG Gao YU Lin*

(Guangdong University of Technology, School of Chemical Engineering and Light Industry, Guangzhou 510006, China)

Abstract: The Au/Fe₃O₄ catalyst was successfully prepared by the simple ultrasonic method and in-situ reduction method. Au was immobilized on the surface of Fe₃O₄ using APTES as an organic bridging bond to obtain monodisperse magnetic Au/Fe₃O₄. Au⁰ could not agglomerated in the condition of NH₃⁺, so that it had high catalytic activity and stability. The results of XRD, HRTEM, EDS and XPS showed that Au/Fe₃O₄ has been prepared successfully. It was used to catalyze the reduction of 4-nitrophenols to 4-aminophenols, which showed high catalytic activity with rate constant of 0.225 6 min⁻¹. The repeatability test showed that the catalyst had good stability. After 9 cycles of reaction, the conversion rate of the reaction was still 94%.

Keywords: Au nanoparticles; Fe₃O₄; 4-nitrophenols; catalytic reduction

Haruta 首次报道了负载型金纳米颗粒(Au NPs)对催化 CO 的低温氧化反应的超高活性^[1], 自此之后, 便引起广大学者对 Au 催化剂的极大兴趣。随后, Zhang 等^[2]发现 Au NPs 的尺寸是决定其催化性能的关键因素。随着尺寸的减小, 其催化剂活性越高, 当尺寸下降到亚纳米簇甚至单原子的时候, Au NPs 表现出超高的催化活性。此外, 减小 Au NPs 的尺寸不仅可以提升其催化活性, 还可以提高贵金属的利用率, 有助于开发低成本的高效工业催化剂。

磁性纳米颗粒特别是磁铁矿(Fe₃O₄)具有独特的磁性, 可作为负载贵金属催化剂的载体。Fe₃O₄ 在作为载体时可以有效防止贵金属团聚从而提高其催化活性及稳定性。相关研究结果表明, 可使用 SiO₂^[3-4]、石墨烯^[5]、3-氨丙基三乙氧基硅烷(3-Aminopropyltriethoxysilane, APTES)^[6]或者聚合物^[7]对 Fe₃O₄ 的表面进行改性, 通过引入氨基^[8]、羧基等有机官能团, 负载的贵金属更加稳定, 使 Fe₃O₄ 具有更广阔的应用前景。例如, Nie 等^[9]将共沉淀方法制备的 Fe₃O₄ 纳米颗

收稿日期: 2016-12-22。收修改稿日期: 2017-03-22。

国家自然科学基金(No.21576054, 21407028)资助项目。

*通信联系人。E-mail: gych@gdut.edu.cn

粒作为核,利用 APTES 将其表面氨基功能化,再通过超声降解来还原 Au^{3+} 以形成金涂层,成功制备了 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$ 纳米颗粒。Qu 等^[9]制备了一种多功能纳米复合材料 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{mSiO}_2/\text{Au}$,并应用于 pH 值响应和靶向药物传送。Rostamizade 等^[10]将 Au 锚定在硫醇官能化的超顺磁性 Fe_3O_4 纳米颗粒的表面,用作于炔烃水合反应的催化剂,显示出非常高的催化效率。Zhu 等^[11]采用聚醚酰亚胺作为配位剂和光还原剂,通过区域选择性光还原法制备了磁性可分离的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{PEI}/\text{Au}$ 催化剂,并将其用于催化还原 4-硝基苯酚,显示出了良好的催化活性。

4-硝基苯酚(4-nitrophenol, 4-NPs)在各种工业如印刷,纺织,石油化工和制药工业等的废水中广泛存在,该物质在水中具有高溶解性和稳定性,使之成为较难处理的水体污染物之一^[12-13]。4-NPs 不仅会导致严重的生态问题,还会对人类和野生动物造成致癌或遗传毒性等影响^[14]。现已有多种处理技术^[15-17],如 Fenton 反应、光催化及生物降解等,被应用于降解 4-NPs。然而,这些方法都存在应用方面的局限性,例如苛刻的 pH 值、二次污染或者昂贵的后处理费等。据相关研究报道,用硼氢化钠还原 4-NPs 获得重要的工业中间体 4-氨基苯酚(4-aminophenol, 4-APs)被认为是处理 4-NPs 的有效方法^[18-19]。该方法操作简单、安全无污染,且 4-NPs 可完全转化成 4-APs,无副产物生成。但是,该反应需要加入催化剂才能进行,因此,研究可用于有效降解 4-NPs 的催化剂具有十分重要的意义。

本文采用一种简易的超声法以及原位还原法成功制备出 $\text{Au}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 催化剂,合成路线如过程 1 所示。先利用 APTES 的氨基 NH_3^+ 与氯金酸根离子 AuCl_4^- 的静电吸引形成 APTES-Au; 再通过 APTES 水解缩合将 AuCl_4^- 负载到 Fe_3O_4 表面;最后,通过硼

氢化钠将 Au^{3+} 原位还原成 Au^0 从而得到单分散磁性 $\text{Au}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米微球。该方法较之前广泛采用的回流法而言,操作简单、绿色无污染且所需时间少。将 $\text{Au}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 用于催化还原 4-NPs,显示出良好的催化活性,反应完全仅需要 8 min。

1 实验部分

1.1 主要试剂

柠檬酸钠、乙二醇、六水合三氯化铁 ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、尿素、3-氨丙基三乙氧基硅烷(APTES)、氨水、硼氢化钠(NaBH_4)购于阿拉丁试剂有限公司;氯金酸 ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$)购于上海利铂试剂有限公司;无水乙醇购于广州化学试剂厂。所有试剂未经处理,直接用于反应。

1.2 实验步骤

1.2.1 Fe_3O_4 纳米颗粒的合成

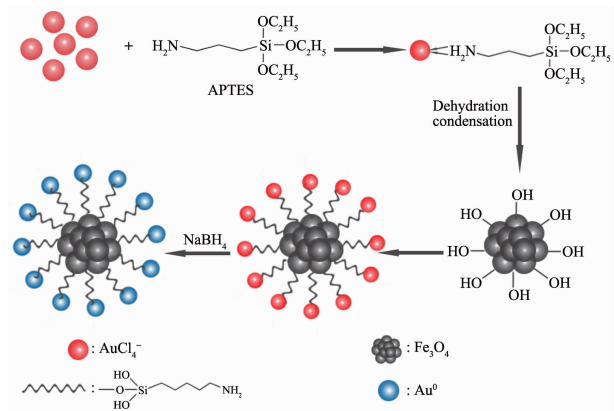
称取 0.32 g 柠檬酸钠加入 30 mL 乙二醇中,在磁力搅拌和加热条件下使其完全溶解。待其冷却至室温,再加入 0.97 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 0.9 g 尿素,继续搅拌 1 h 以确保所有物质均已溶解。将上述溶液转移到 100 mL 的不锈钢反应釜中,置于烘箱,200 °C 反应 12 h。反应结束后,取出反应产物,用磁铁分离并用无水乙醇和蒸馏水交替洗涤 3 次,并重新分散在无水乙醇(0.25%质量百分数)中备用。

1.2.2 $\text{Au}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米颗粒的合成

取 2 g Fe_3O_4 悬浮液分散于 100 g 无水乙醇中,将溶液转至 250 mL 三口烧瓶中。机械搅拌并超声分散,加入 2 mL 去离子水以及 0.6 mL 氨水,持续搅拌形成 A 液。取 0.8 g APTES 分散至 8 g 无水乙醇中,再把 1 mL $0.1 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 氯金酸的乙醇溶液分散至 8 g 无水乙醇中,将氯金酸的乙醇溶液快速加入 APTES 的乙醇溶液,形成 B 液。在机械搅拌以及超声条件下将 B 液缓慢滴加至 A 液中。滴加完毕后,关超声并持续搅拌 12 h。反应结束后,分别用无水乙醇和蒸馏水交替洗涤产物 3 次,用磁铁将黑色沉淀物分离后再分散至 60 g 去离子水中。最后再将溶液转至三口烧瓶中,机械搅拌辅助超声,加入 5 mL NaBH_4 ($0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$),持续反应 15 min 后,取出产物,用去离子水洗涤 3 次,用磁铁将产物分离后放在真空干燥箱中 60 °C 干燥 12 h 备用。

1.2.3 $\text{Au}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ -1 纳米颗粒的合成

采用分步法,合成 $\text{Au}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ -1。取 2 g Fe_3O_4 悬浮液分散于 100 g 无水乙醇中,将溶液转至 250 mL



Scheme 1 Process of synthesis of $\text{Au}/\text{Fe}_3\text{O}_4$

三口烧瓶中。机械搅拌并超声分散,加入 2 mL 去离子水以及 0.6 mL 氨水,持续搅拌形成 A 液。取 0.8 g APTES 分散至 10 g 无水乙醇中,形成 B 液。在机械搅拌以及超声条件下将 B 液缓慢滴加至 A 液中。滴加完毕后,关超声并持续搅拌 12 h。反应结束后,分别用无水乙醇和蒸馏水交替洗涤产物 3 次,用磁铁将黑色沉淀物分离后再分散至 60 g 去离子水中。然后将溶液转至三口烧瓶中,机械搅拌辅助超声,加入 1 mL 0.1 mg·mL⁻¹ 氯金酸的水溶液,持续反应 30 min。最后再加入 5 mL NaBH₄(0.1 mol·L⁻¹),持续反应 15 min 后,取出产物,用去离子水洗涤 3 次,用磁铁将产物分离后放在真空干燥箱中 60 °C 干燥 12 h 备用。

1.2.4 Fe₃O₄-Au 纳米颗粒的合成

通过“一锅煮”的方法直接合成 Fe₃O₄-Au。称取 0.32 g 柠檬酸钠加入 30 mL 乙二醇中,在磁力搅拌和加热条件下使其完全溶解。待其冷却至室温,再加入 0.97 g FeCl₃·6H₂O、1 mL 0.1 mg·mL⁻¹ 氯金酸乙醇溶液和 0.9 g 尿素,继续搅拌 1 h 以确保所有物质均已溶解。将上述溶液转移到 100 mL 的不锈钢反应釜中,置于烘箱,200 °C 反应 12 h。反应结束后,取出反应产物,用磁铁分离并用无水乙醇和蒸馏水交替洗涤 3 次,用磁铁将产物分离后放在真空干燥箱中 60 °C 干燥 12 h 备用。

1.2.5 Fe₃O₄/Au 纳米颗粒的合成

不添加 APTES,采用浸渍法合成 Fe₃O₄/Au。取 2 g Fe₃O₄ 悬浮液分散于 100 g 无水乙醇中,将溶液转至 250 mL 三口烧瓶中。机械搅拌并超声分散,加入 2 mL 去离子水以及 0.6 mL 氨水,持续搅拌形成 A 液。取 1 mL 0.1 mg·mL⁻¹ 氯金酸的乙醇溶液分散至 16 g 无水乙醇中,形成 B 液。在机械搅拌以及超声条件下将 B 液缓慢滴加至 A 液中。滴加完毕后,关超声并持续搅拌 12 h。反应结束后,分别用无水乙醇和蒸馏水交替洗涤产物 3 次,用磁铁将黑色沉淀物分离后再分散至 60 g 去离子水中。最后再将溶液转至三口烧瓶中,机械搅拌辅助超声,加入 5 mL NaBH₄(0.1 mol·L⁻¹),持续反应 15 min 后,取出产物,用去离子水洗涤 3 次,用磁铁将沉淀物分离后将产物放在真空干燥箱中 60 °C 干燥 12 h 备用。

1.3 材料表征

X 射线衍射 (X-ray diffraction, XRD, RIGAKU ULTIMA-III) 使用 Cu K α 射线($\lambda=0.154\ 06\ \text{nm}$) 在 5°~90°(2 θ) 的范围扫描,管电压为 40 kV,管电流为 40

mA; 使用扫描电子显微镜 (Scanning Electron Microscope, SEM, JSM-7001F, JEOL) 和高分辨率透射电子显微镜 (High Resolution Transmission Electron Microscopy, HRTEM, FEI Tecnai G20) 表征样品的形态和尺寸,工作电压分别为 15 kV 和 200 kV。采用能量分散 X 射线分析仪 (Energy Dispersive Spectrometer, EDS, Hitachi, Japan) 分析表面元素组成。通过 X 射线光电电子能谱 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS, Thermo ESCALAB 250XI) 分析元素所处的化学环境。通过电感耦合等离子体-原子发射光谱法 (ICP-AES, Perkin Elmer Nexion 300) 分析元素含量。使用紫外-可见分光光度计 (UNICO UV2800) 监测整个催化反应的进行。

1.4 性能测试

硼氢化钠还原 4-NPs 的反应在比色管 (25 mL) 中完成,即在室温下在比色管中加入 3.5 mL 4-NPs 溶液 (1 mmol·L⁻¹), 3.5 mL NaBH₄ 溶液 (0.1 mol·L⁻¹) 以及 17 mL H₂O。随后,向混合物中加入 1 mL 本文制备的 Au/Fe₃O₄ 水溶液 (1 mg·mL⁻¹), 随着反应物的颜色由亮黄色逐渐变为无色,标志着反应的完成,整个反应在紫外-可见分光光度计的监测下进行。

1.5 Au/Fe₃O₄ 的重复性测试

将催化反应后的催化剂在外加磁场的作用下富集起来,用蒸馏水洗涤 3 次后,重新分散在蒸馏水中,超声形成均匀的悬浮液 (1 mg·mL⁻¹)。重复 1.4 步骤中的过程 8 次,并记录每一次的实验结果。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 为所有产物的 XRD 图。从图中可知,位于

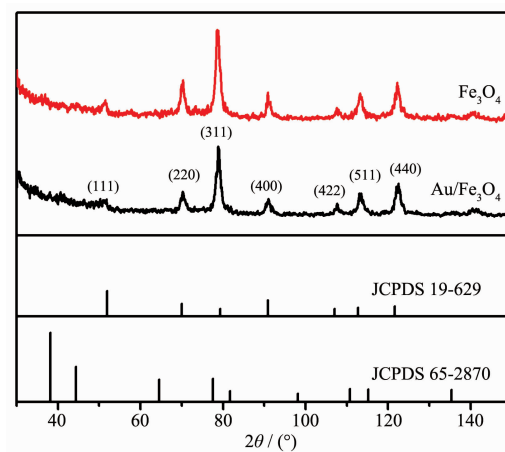


图 1 Fe₃O₄ 和 Au/Fe₃O₄ 的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of Fe₃O₄ and Au/Fe₃O₄

$2\theta=18.66^\circ, 30.21^\circ, 35.52^\circ, 43.27^\circ, 53.64^\circ, 57.06^\circ$ 和 62.7° 的衍射峰分别与 (111)、(220)、(311)、(400)、(422)、(511) 以及 (440) 对应, 这说明样品是纯 Fe_3O_4 , 且为尖晶石结构的面心立方 (FCC) 结构 (JCPDS 19-629)^[20], 显示出较好的结晶度。参照纳米 Au 的标准衍射图 (JCPDS 65-2870), 并未在产物 $\text{Au}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 中发现 Au 的特征峰, 这可能是因为以下原因: (1) 金的含量太低, 导致其峰强被掩盖; (2) Au 主要分布在 Fe_3O_4 的

表面, 且其颗粒较小, 高度分散, 没有团聚成较大尺寸的 Au。

2.2 形貌分析

产物的形貌通过 SEM 和 HRTEM 确定。图 2(a) 和 (b) 为 $\text{Au}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的 SEM 图, 可以清楚地看出产物呈球形, 具有良好的单分散性, 粒径均一, 其尺寸约为 240 nm。由于 Fe_3O_4 是由粒径十几纳米的一级小球堆积而成的二级小球, 所以其表面不光滑^[21]。图 2

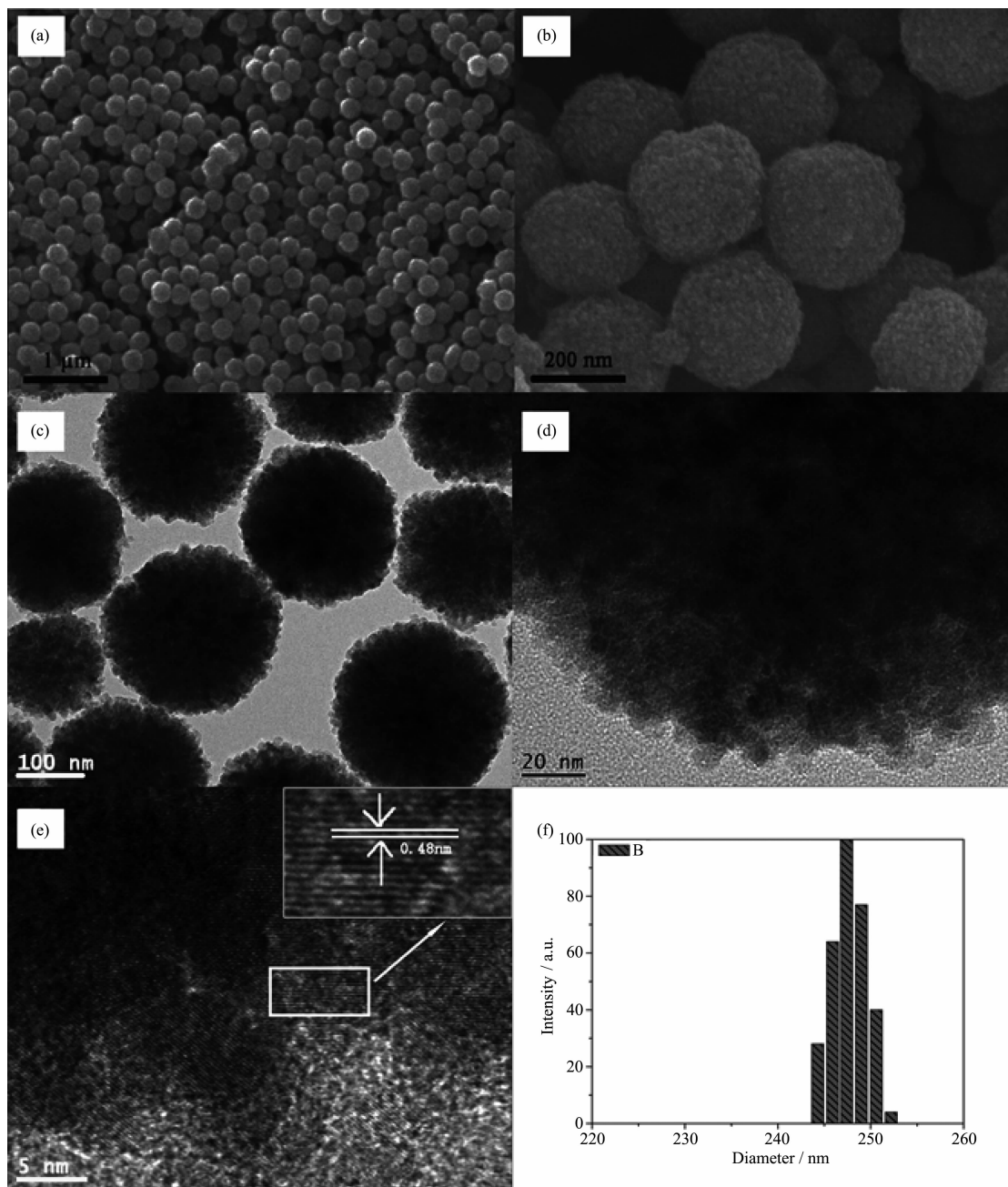


图 2 Fe_3O_4 (a) 和 $\text{Au}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ (b) 的 SEM 图像, Fe_3O_4 @APTES-Au 的 HRTEM 图像 (c~e) 和 $\text{Au}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的尺寸分布图 (f)
Fig.2 SEM image of Fe_3O_4 (a) and $\text{Au}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ (b), the HRTEM image of $\text{Au}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ (c~e) and the corresponding size distribution of the $\text{Au}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ (f)

(c)~(e)为 Au/Fe₃O₄ 的 HRTEM 图。图 2(c)表明样品确实是单分散的球形颗粒,直径约为 240 nm,这与 SEM 的结果一致。典型的 Fe₃O₄ 微球的 HRTEM 图像如图 2(d)和(e),即 Fe₃O₄ 微球具有 2 种结构:结晶度较好的中间区域和无定形结构的边缘。在无定形的边缘,可以清楚的看到它是由许多一级磁铁矿纳米小球组成的。图 2(e)中存在清晰的平行晶格条纹,这表明 Fe₃O₄ 纳米晶体具有较高的结晶度。而在插图中观察到的晶格条纹为约 0.48 nm,这与 Fe₃O₄ 纳米晶体的(111)晶面一致^[22]。Au/Fe₃O₄ 的粒径分析如图 2(f)所示,该结果表明 Au/Fe₃O₄ 的粒径主要集中在 250 nm 左右,该结果与 SEM 和 HRTEM 结果

一致。

2.3 能谱分析

图 3 为 Au/Fe₃O₄ 纳米颗粒的 EDS Mapping 图。其中,图 3(a)显示出样品在测定区域范围内的 SEM 图像;在图 3(b)~(f)中,不同颜色的图像分别表示样品中的元素 Au、N、C、Fe 和 O 的富集区,所有元素均呈现出良好的分布。其中,N 和 C 来自 APTES 中的甲氧基以及氨基,这就证明了 APTES 已经成功包覆在 Fe₃O₄ 的表面;Au 的 mapping 图表明 Au 已经成功通过 APETS 作为中间桥键成功地负载在 Fe₃O₄ 的表面上。

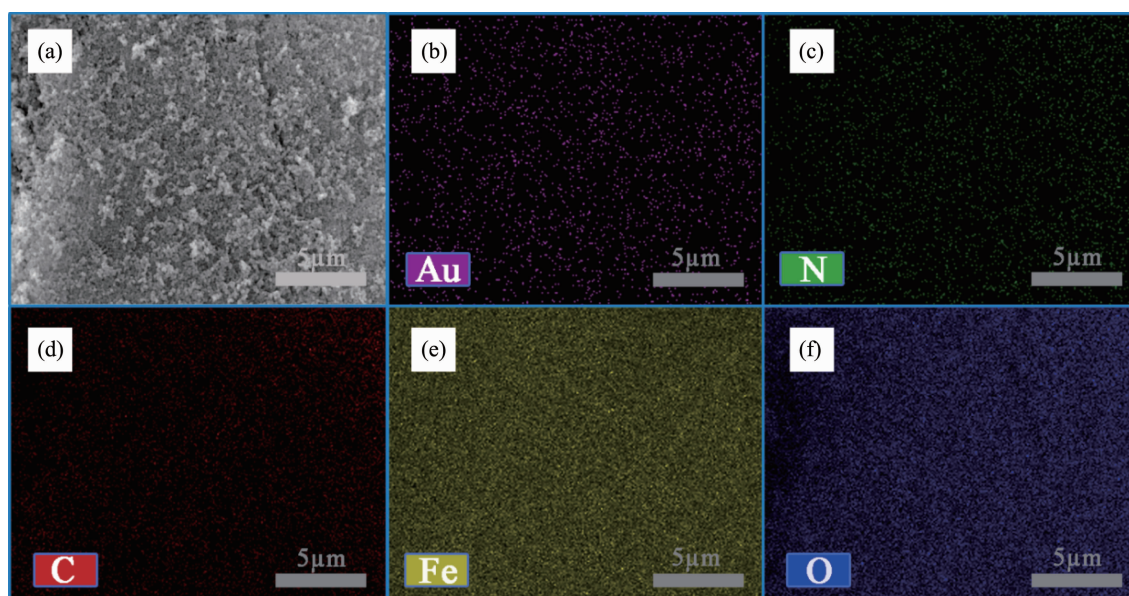


图 3 Au/Fe₃O₄ 的 EDS Mapping 图

Fig.3 Image of Elemental mapping spectra of Au/Fe₃O₄

2.4 XPS 分析

Au/Fe₃O₄ 的 XPS 图如图 4 所示。图 4(a)为 Au/Fe₃O₄ 的 XPS 全谱,可以看出在样品表面含有的主要元素有:Fe、O、C、N、Si 以及 Au,通过各元素的物质的量分数可计算出样品表面 Au 的质量分数为 1.24%,而通过 ICP-AES 测试发现,在整个样品中 Au 的质量分数为 0.45%。对比两者的结果,元素 Au 在表相的含量远远大于其在体相的含量,这表明大多数 Au 分布在 Fe₃O₄ 表面。图 4(b)表明 Au4f_{7/2} 和 Au4f_{5/2} 这 2 个特征峰的结合能分别为 83.80 和 88.30 eV,Au4f 峰的出现表明金为零价^[9]。图 4(c)中,Fe2p 在 725.1 和 710.6 eV 出现的表观双峰归因于 Fe2p_{1/2} 和 Fe2p_{3/2},这接近 Fe₃O₄ 的标准数据^[23]。图 4 (d)可看出 Fe₃O₄@APTES 与 Au/Fe₃O₄ 中的 N1s

峰分别出现在 398.85 和 399.6 eV,其中前者属于包裹在 Fe₃O₄ 表面上 APTES 中的氨基的 N 原子,而后者则来自于与 Au NPs 配位后的 N 原子^[24]。XPS 的结果与 SEM、XRD 以及 EDS Mapping 的结果一致。

2.5 BET 分析

图 5 分别为 Fe₃O₄ 和 Au/Fe₃O₄ 的氮气吸附-脱附曲线图。从 BET 结果可知 Fe₃O₄ 和 Au/Fe₃O₄ 的比表面积和总体孔容积分别为 83、89 m²·g⁻¹ 和 0.07、0.15 cm³·g⁻¹。负载前后,Fe₃O₄ 的比表面积并未发生太大的变化,而孔容积却大大提高了。对比脱附等温线 BJH (Barret-Joyner-Halenda)的孔径分布图,可以看出 Fe₃O₄ 只有一种孔径,主要分布在 3.6 nm 左右;而在 Au/Fe₃O₄ 中,既存在介孔(3.6 nm)又存在大

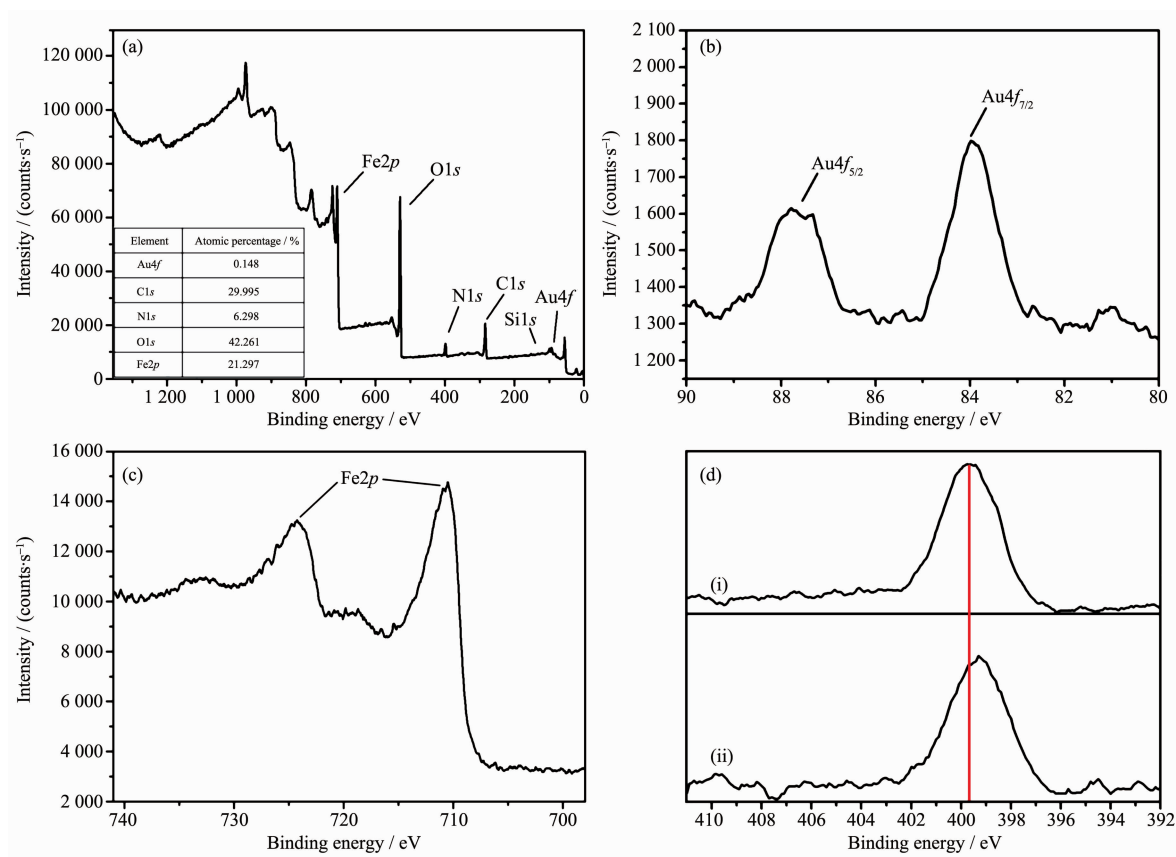


图4 Au/Fe₃O₄ 的 XPS 图 (a), Au/Fe₃O₄ 中 Au4f (b), Fe2p (c) 和分别来自 Fe₃O₄@APTES (i) 与 Au/Fe₃O₄ (ii) 中 N1s (d) 的高分辨谱图

Fig.4 XPS survey spectra of Au/Fe₃O₄ (a) and High-resolution core-level spectra of Au4f (b), Fe2p (c) fitting of Au/Fe₃O₄ and N1s (d) fitting of Fe₃O₄@APTES (i) and Au/Fe₃O₄ (ii)

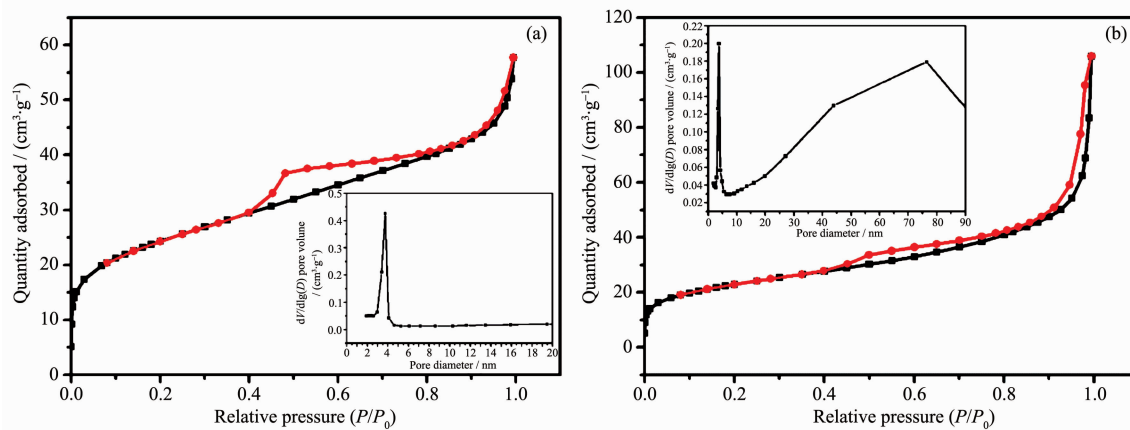


图5 Fe₃O₄ (a) 和 Au/Fe₃O₄ (b) 的 N₂ 吸附-脱附

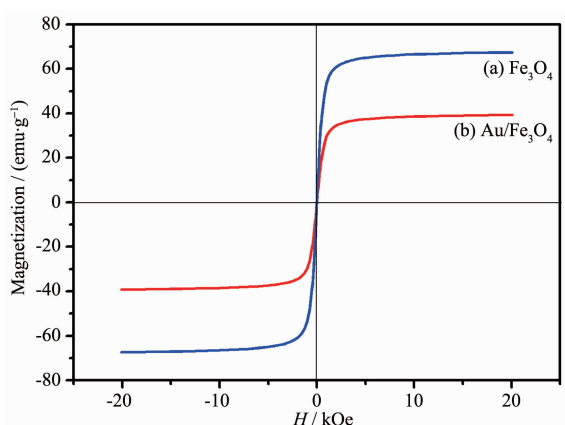
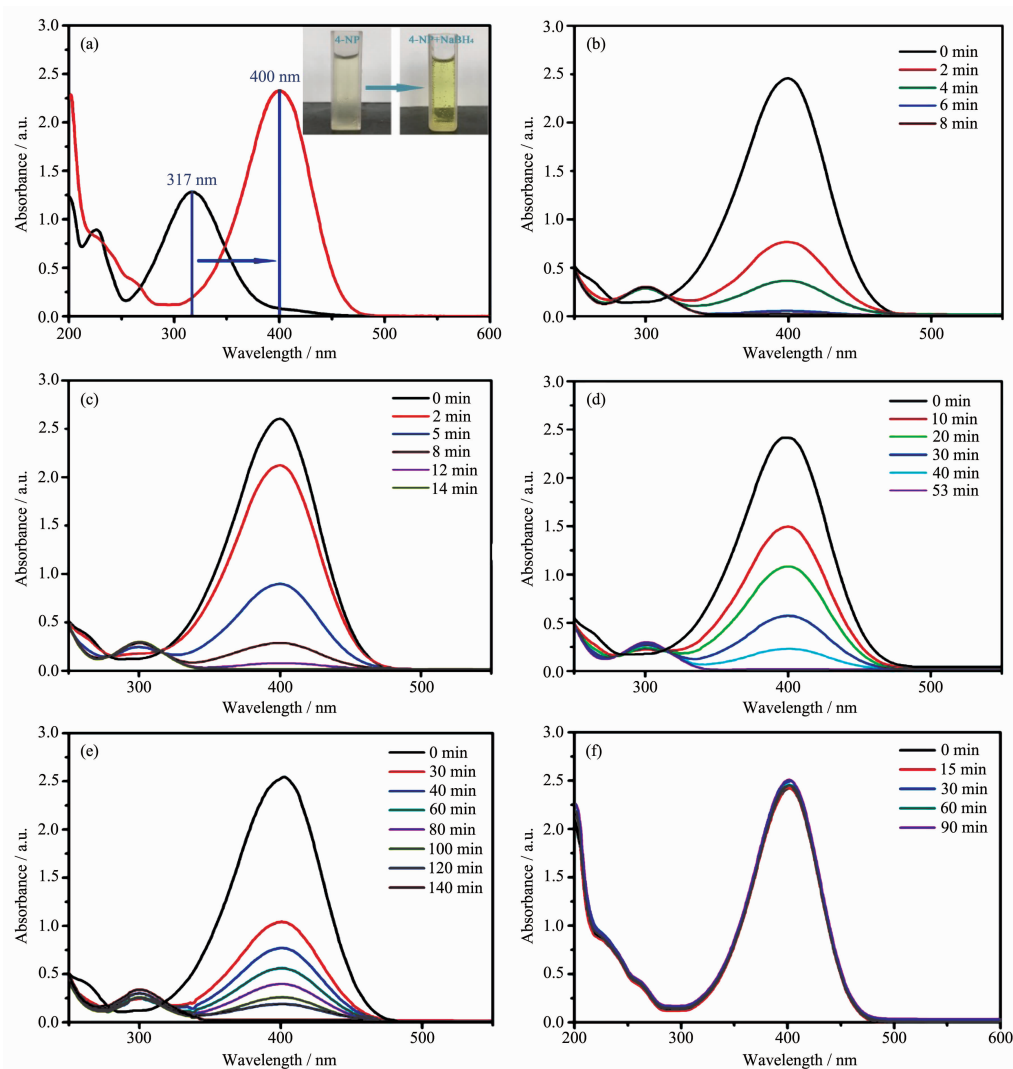
Fig.5 Nitrogen adsorption-desorption of Fe₃O₄ (a) and Au/Fe₃O₄ (b)

孔(20~90 nm)。

2.6 磁性分析

通过振动探针式磁强计测得所制备样品的磁滞回线,如图6所示,Fe₃O₄的饱和磁化强度高为 67.35 emu·g⁻¹,具有良好的顺磁性。而包裹了一层

APTES 的 Fe₃O₄ 的饱和磁化强度为 39.25 emu·g⁻¹。总体而言,两个样品都具有良好的顺磁性,将制备的样品分散在无水乙醇中形成悬浮液后,通过外加磁场的作用下可快速分离收集样品,使其具有较好的可重复利用性。

图6 Fe₃O₄ 和 Au/Fe₃O₄ 的磁滞回线图Fig.6 Room-temperature magnetization curves of Fe₃O₄ and Au/Fe₃O₄图7 加入 NaBH₄ 前后 4-NP 的紫外-可见光光谱 (a) 以及 Au/Fe₃O₄ (b), Au/Fe₃O₄-1 (c), Fe₃O₄/Au (d), Fe₃O₄-Au (e), Fe₃O₄ (f) 作为催化剂催化还原 4-NP 的紫外-可见光光谱Fig.7 UV-Vis spectra of 4-NP before and after the addition of catalyst(a) and UV-Vis absorption spectra of the reduction of 4-NP by using Au/Fe₃O₄ (b), Au/Fe₃O₄-1 (c), Fe₃O₄/Au (d), Fe₃O₄-Au (e), Fe₃O₄ (f) as catalyst

2.7 催化性能

由于供体对和受体对的氧化还原电位存在巨大差异,即 $E_{\text{H}_3\text{BO}_3(\text{aq})/\text{BH}_4(\text{aq})} = -1.33 \text{ V}$ 和 $E_{4\text{-NP}(\text{aq})/4\text{-AP}(\text{aq})} = 0.76 \text{ V}$, 通过 NaBH₄ 将 4-NPs 还原成 4-APs 在动力学上是无法自发进行的^[25]。在催化剂存在的条件下,可以克服从给体 BH₄⁻到受体 4-NPs 的电子转移的动力学限制,加快反应速率^[26]。如图 7(a)所示,4-NPs 的水溶液在 317 nm 处显示吸收峰。加入 NaBH₄ 后,4-NPs 中的 -OH 基团被去质子化,在碱性条件下形成 4-硝基苯酚盐阴离子,吸收峰从 317 nm 移到 400 nm^[27]。此时,溶液的颜色从淡黄色变为亮黄色。图 7(b)为 Au/Fe₃O₄ 催化还原 4-NPs 的结果,从图中可知,当加入 Au/Fe₃O₄ 后,仅需要 8 min,反应就全

部进行完毕,表明其具有较高的催化活性。图 7(c)~(f)为 $\text{Au}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ -1、 Fe_3O_4 -Au、 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$ 和 Fe_3O_4 作为催化剂催化还原 4-NPs 的结果。如图所示,纯 Fe_3O_4 的催化活性很差;通过分步法制得的 $\text{Au}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ -1 需要 14 min 才能使反应进行完毕,而 Fe_3O_4 -Au 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$ 催化反应完成的时间分别为 53 和 140 min。这是因为分步法得到的 $\text{Au}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ -1 中 Au 的单载量较低;使用掺杂法得到的 Fe_3O_4 -Au, Au 在载体表面分布不均匀,在反应过程中无法保证活性中心与反应物的充分接触;不使用 APTES 作为中间桥键, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$ 中的 Au 无法稳定的固定在 Fe_3O_4 表面,使其很容易在洗涤中脱落或者直接团聚成较大的颗粒造成其催化活性降低。

NaBH_4 的浓度远远大于 4-NPs 的浓度,所以该反应可被认为是一级动力学反应,即 4-硝基苯酚盐离子的吸光度与其反应速率常数成正比, $\text{Au}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 催化反应的速率常数使用下式确定: $-\ln(A_t/A_0)=kt$, 其中 A_t 和 A_0 分别是在反应时间 t 和 0 min 下溶液的吸光度($\lambda=400\text{ nm}$)^[28]。当催化剂存在时,反应的速率常数(k)由 $-\ln(A_t/A_0)$ 相对于时间的相应线性图的斜率确定。而 k 值的大小可直接反映反应的速率,即 k 值越大,反应速率越大,催化剂的活性也就越高^[29]。如图 8 和表 1,表明 $\text{Au}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的 k 值远远大于其他几种催化剂,这也就证明其催化活性远远大于其他的催化剂,其原因主要是以下几点:(1) 使用 APTES 作为有机桥键,利用氨基与氯金酸根较强的静电吸引离将 Au 紧紧固定在 Fe_3O_4 表面,使其不容易脱落以及团聚。(2) Fe_3O_4 的比表面积较大,为活性

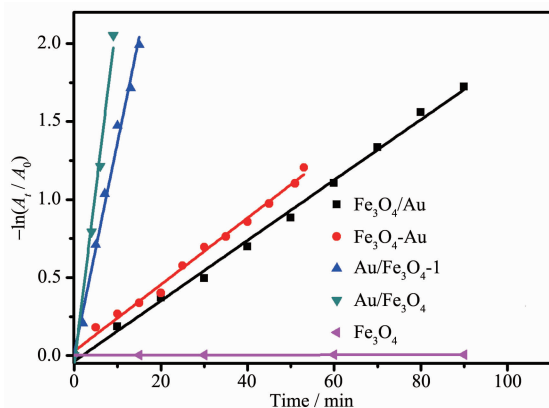


图 8 不同催化剂催化还原 4-NPs 反应的 $-\ln(A_t/A_0)$ 与时间的关系

Fig.8 Plots of $-\ln(A_t/A_0)$ versus time for the reduction of 4-NP by NaBH_4 in the presence of different catalysts

表 1 不同催化剂催化反应的反应时间以及对应的反应速率常数

Table 1 Reaction time and rate constants for the model reaction catalyzed by different catalysts

Catalyst	Reaction time / min	k / min^{-1}
Fe_3O_4	—	0
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$	53	0.021 4
$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Au}$	140	0.018 4
$\text{Au}/\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-1}$	15	0.135 2
$\text{Au}/\text{Fe}_3\text{O}_4$	8	0.225 6

中心和反应物提供了更多的接触位点,使反应更快的进行。

$\text{Au}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的重复性测试结果如图 9 所示。重复使用反应 9 次后,4-NPs 的转化率仍可达 94%,表明 $\text{Au}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米颗粒显示出良好的稳定性和重复性。

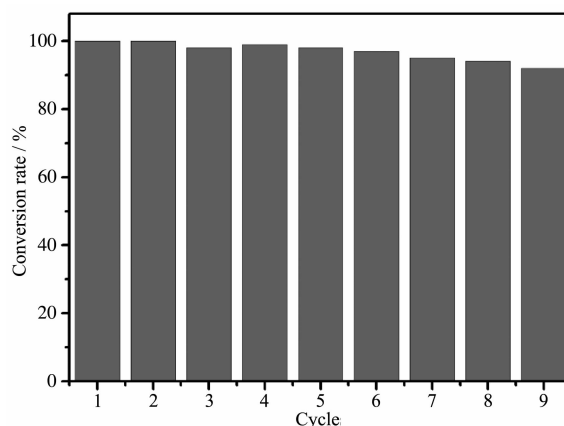


图 9 $\text{Au}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 催化还原 4-NP 的循环次数以及对应的转化率

Fig.9 Conversion rates of 4-nitrophenol to 4-aminophenol for the catalytic reaction by $\text{Au}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ nanoparticles as catalyst

3 结 论

本文采用简易的超声法以及原位还原法成功合成了具有高催化活性,稳定性以及可重复使用的 $\text{Au}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米颗粒。通过 APTES 作为有机桥键将 Au^0 固定在 Fe_3O_4 表面而不团聚。 $\text{Au}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米颗粒显示出优异的还原 4-NPs 催化活性和稳定性,其反应遵循第一动力学反应,且反应速率常数为 $0.225 6 \text{ min}^{-1}$ 。该催化剂拥有较高的饱和磁化强度,可在外界磁场存在的情况下快速分离,因此便于催化剂的重复利用。而通过重复性测试,可知其反应 9 个循环后,转化率仍高达 94%。总之, $\text{Au}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米颗粒

易于合成,具有良好的催化活性且可回收,显示出较大的应用价值。

参考文献:

- [1] Haruta M, Yamada N, Iijima S, et al. *J. Catal.*, **1989**,**115**:301-309
- [2] Yang X F, Wang A Q, Zhang T, et al. *Acc. Chem. Res.*, **2013**, **46**:1740-1748
- [3] XIE Lin-Yan(解林艳), LI Qun-Yan(李群艳), WANG Zhi-Hong(王志宏), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2010**,**26**(10):1756-1760
- [4] HUANG Qi-Hui(黄琪惠), ZHANG Bao-Shan(张豹山), JI Guang-Bin(姬广斌), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2012**,**28**(10):2077-2082
- [5] LIU Bing(刘冰), WANG De-Ping(王德平), YAO Ai-Hua(姚爱华), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2008**, **23**(1):33-38
- [6] Wu W, He Q G, Nie L B, et al. *Nanotechnology*, **2007**,**18**: 145609-145617
- [7] LIU Yong-Jian(刘勇健), CHEN Yong-Bing(陈勇兵), LIU Min(刘敏), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2015**,**31**(6):1165-1170
- [8] XIAO Wang-Chuan(肖旺钊), WANG Ye-Min(王叶敏), WANG Ren-Zhang(王仁章), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2014**,**30**(11):2259-2563
- [9] Cui L R, Lin H M, Qu F Y, et al. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2014**, **36**:6156-6164
- [10] Rostamizadeh S, Estiri H, Azad M. *J. Iranian Chem. Soc.*, **2016**,**18**:1367-1374
- [11] Zhou Y, Wang B W, Zhu X Q, et al. *Nanotechnology*, **2016**, **27**:215301-215310
- [12] Liu W J, Jiang H, Yu H Q, et al. *Green Chem.*, **2014**,**16**: 4198-4205
- [13] Wang Z Z, Zhai S R, An Q D, et al. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2015**,**10**:1692-1699
- [14] Wang M, Tian D, Yuan L J, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2013**, **283**:389-395
- [15] Fernandez J, Bandara J, Kiwi A J, et al. *Langmuir*, **1999**,**15**: 185-192
- [16] Pany S, Parida K M, Naik B. *RSC Adv.*, **2013**,**3**:4976-4984
- [17] Xiong Z G, Zhang L L, Zhao X S, et al. *Chem. Commun.*, **2010**,**46**:6099-6101
- [18] Zheng J M, Deng Y L, Chen X G, et al. *Nanoscale*, **2013**,**5**: 4894-4901
- [19] Gazi S, Ananthakrishnan R. *Appl. Catal. B*, **2011**,**105**:317-325
- [20] Deng H, Li X L, Li Y D, et al. *Angew. Chem.*, **2005**,**117**: 2842-2845
- [21] Liu J, Sun Z K, Zhao D Y, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**,**48**:5875-5879
- [22] Dong F P, Guo W P, Ha C S. *J. Nanopart. Res.*, **2012**,**14**: 1303-1311
- [23] Black D, Gao Y, Yang H, et al. *Nano Lett.*, **2003**,**3**:261-264
- [24] Li D X, He Q, Li J B, et al. *Chem. Mater.*, **2007**,**19**:412-417
- [25] Saha S, Pal A, Pal T, et al. *Langmuir*, **2010**,**26**:2885-2893
- [26] Gangula A, Podila R, Rao A M, et al. *Langmuir*, **2011**,**27**: 15268-15274
- [27] Konar S, Kalita H, Pathak A, et al. *J. Catal.*, **2016**,**336**:11-22
- [28] Perez-Lorenzo M, Liz-Marzan L M, Ballauff M, et al. *Chem. Soc. Rev.*, **2012**,**41**:5577-558
- [29] Du C, He S J, Chen W, et al. *ChemCatChem*, **2016**,**8**:1-6