

文章编号: 1674-2869(2018)03-0279-05

磁性纳米金催化剂的制备及其性能研究

汪苏平, 黄鑫, 彭敏, 吴江渝*

武汉工程大学材料科学与工程学院, 湖北 武汉 430205

摘要: 采用水热法制备 Fe_3O_4 纳米粒子, 通过 Stöber 法在其表面均匀包覆一层 SiO_2 , 利用 3-巯丙基三甲氧基硅烷对包硅磁性纳米粒子进行巯基修饰, 将纳米金与带巯基的磁性纳米粒子结合制得磁性纳米催化剂。利用 X 射线衍射仪、透射电子显微镜、傅里叶红外分析仪对磁性纳米粒子进行表征, 并研究了磁性纳米催化剂在不同条件下对对硝基苯酚还原反应的催化效率。结果表明: 负载纳米金的磁性纳米催化剂平均粒径为 323 nm。在实验条件下, 催化对硝基苯酚还原反应可在 6 min 内完成, 利用磁铁即可实现分离回收, 重复利用 8 次催化效率仍在 92% 以上。

关键词: 磁性纳米粒子; 纳米金; 催化还原; 对硝基苯酚

中图分类号: TB383 文献标识码: A doi: 10.3969/j.issn.1674-2869.2018.03.009

Preparation and Catalytic Properties of Nano-Gold Loaded on Magnetic Support

WANG Suping, HUANG Xin, PENG Min, WU Jiangyu*

School of Materials Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China

Abstract: Iron oxide nanoparticles were prepared by hydrothermal method, and were coated with silica layer by a Stöber process. The silica-coated magnetic nanoparticles were modified with thiol groups with 3-mercaptopropyltrimethoxysilane, and gold nanoparticles were then immobilized on the surface to fabricate the magnetic nanocatalyst. The prepared magnetic catalyst was characterized by X-ray diffraction, transmission electron microscopy and Fourier transform infrared spectroscopy, and its catalytic performance was investigated through the reduction of *p*-nitrophenol. The results showed that the average diameter of magnetic nanocatalyst was about 323 nm. The reduction of *p*-nitrophenol was completed in 6 min under the optimal experimental conditions. The catalyst was easily recycled with a magnet, and its catalytic efficiency kept higher than 92% after 8 times of recycling use.

Keywords: magnetic nanoparticles; gold nanoparticles; catalytic reduction; *p*-nitrophenol

对硝基苯酚是工业和农业中常见的污染物之一, 含有对硝基苯酚的废水若直接排放到环境中会对水体造成严重的污染, 因此需要对废水进行针对性的处理。由于苯环上的硝基基团十分稳定, 对硝基苯酚的降解一直是废水处理中的难题^[1-5]。在催化剂存在的条件下, 利用硼氢化钠还原对硝基苯酚, 得到的产物是一种单一的产品——对氨

基苯酚, 这是目前国内外较常用的处理方法^[6]。对氨基苯酚有着重要的工业应用, 用做显影剂、抗氧化剂、防腐剂、合成解热镇痛药物的重要的中间体^[7-14], 将对硝基苯酚还原为对氨基苯酚是一种符合绿色化学理念的处理方法。纳米金粒子具有优异的催化活性, 被广泛应用于该还原体系中。纳米金一般是指直径在 1 nm~100 nm 范围内的金纳米颗粒,

收稿日期: 2017-10-26

基金项目: 武汉工程大学研究生教育创新基金(CX2016006); 生物无机化学与药物湖北省重点实验室开放基金(BCMM201708)

作者简介: 汪苏平, 硕士研究生。E-mail: wsp_job@163.com

*通讯作者: 吴江渝, 博士, 教授。E-mail: wujy@wit.edu.cn

引文格式: 汪苏平, 黄鑫, 彭敏, 等. 磁性纳米金催化剂的制备及其性能研究[J]. 武汉工程大学学报, 2018, 40(3): 279-283.

具有纳米材料的一般性质,同时具有独特的物理化学性质,如高电子密度、介电特性、催化作用、荧光猝灭效应以及表面增强拉曼散射效应^[15],广泛应用于半导体、电子、染料、医学、生物、触媒、食品安全等领域中^[16-20],其突出的催化性能引起了广大学者的极大关注。磁性纳米粒子兼具磁性材料和纳米材料的双重优势,广泛应用于靶向药物载体、生物载体、核磁共振成像、催化剂等领域。近年来,在磁性纳米粒子表面进行特定基团修饰的相关成果纷纷涌现,大大拓展了磁性纳米粒子的应用范围。有报道将磁性纳米粒子与纳米金结合制备磁性纳米催化剂实现了其回收利用,但多采用高聚物网络做为负载媒介^[21-22],制备过程较复杂,因此改进磁性纳米催化剂的制备工艺显得非常重要。

本文合成磁性纳米金催化剂的路线如图1所示。采用水热法合成四氧化三铁(Fe_3O_4)磁性纳米粒子,利用正硅酸四乙酯(tetraethyl orthosilicate, TEOS)对其进行二氧化硅(SiO_2)层包覆后,再用硅烷偶联剂3-巯丙基三甲氧基硅烷将纳米金修饰于磁性纳米粒子表面制得磁性纳米金催化剂 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2@ \text{Au}$ 。本文研究了该催化剂应用于对硝基苯酚还原反应中的催化活性及其重复利用情况。

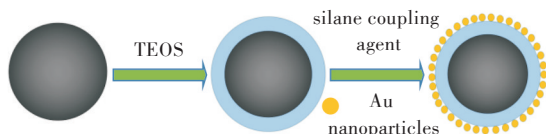


图1 磁性纳米催化剂制备示意图

Fig.1 Schematic diagram of preparation of magnetic nanocatalyst

1 实验部分

1.1 试剂

三氯化铁(FeCl_3)、氨水、TEOS、无水乙醇、对硝基苯酚、硼氢化钠均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司;氯金酸(上海拓思化学有限公司,分析纯);3-巯丙基三甲氧基硅烷(阿拉丁试剂有限公司,分析纯);醋酸钠、柠檬酸钠(上海展云试剂有限公司,分析纯)。

1.2 实验方法

1.2.1 磁性纳米 Fe_3O_4 的制备 采用水热法制备磁性纳米 Fe_3O_4 粒子,称取1.172 g无水 FeCl_3 于水热反应釜中,加入50 mL乙二醇,磁力搅拌至充分分散,称取3.0 g醋酸钠和0.5 g柠檬酸钠依次加入到反应体系中,搅拌至充分分散。将反应釜置于

200 ℃条件下反应12 h,离心收集黑色沉淀,用水和乙醇交替各洗涤3次后,制得磁性纳米粒子,分散于乙醇溶液中备用。

1.2.2 磁性 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ 粒子的制备 采用Stöber法制备磁性 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ 粒子,取100 mL Fe_3O_4 乙醇分散液(2 mg/mL)于三口烧瓶中,加入1.2 mL氨水并机械搅拌15 min,缓慢滴加1.0 mL TEOS于体系中,室温下继续搅拌12 h。反应结束将包硅磁性纳米粒子用水和乙醇各洗涤2次后分散于100 mL乙醇中。

1.2.3 巯基化 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ 粒子的制备 取上述包硅磁性纳米粒子的乙醇分散液,加入1.2 mL氨水并机械搅拌15 min,滴加0.4 mL 3-巯丙基三甲氧基硅烷溶液,室温下搅拌24 h,将反应产物用水和乙醇交替洗涤2次后分散于150 mL去离子水中。

1.2.4 磁性纳米金催化剂的制备 采用Frens法制备纳米金溶液,取上述巯基化磁性纳米粒子分散液30 mL于三口烧瓶中,加入80 mL纳米金溶液(1.6×10^{-4} mol/L),室温下机械搅拌12 h,反应结束后收集磁性纳米粒子分散于30 mL去离子水中,重复上述步骤2次,最后将产物离心收集冷冻干燥,得到棕色固体粉末,即为 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2@ \text{Au}$ 粒子(磁性纳米金催化剂)。

1.2.5 催化性能及重复利用性能研究 取1 mL对硝基苯酚溶液(5×10^{-3} mol/L)、3.7 mL NaOH溶液(0.1 mol/L)、32.3 mL去离子水于烧杯中,混合均匀,加入32.3 mL 0.23 mol/L新制硼氢化钠溶液和0.1 g磁性纳米催化剂,50 ℃下反应,利用紫外可见分光光度计每2 min监测反应体系,反应结束后,将磁性纳米催化剂用磁铁收集,利用乙醇和水洗净后重复上述催化反应。

1.3 仪器与表征

采用KBr压片方法在傅里叶红外分析(美国Perkin Elmer公司,Spectrum Two型)(Fourier transform infrared spectroscopy, FT-IR)仪上测定红外谱图,扫描范围为 $4\,000\text{ cm}^{-1} \sim 500\text{ cm}^{-1}$,检测巯基在磁性纳米粒子表面的修饰情况;采用X射线衍射(X-ray diffractometer analysis, XRD)仪(日本岛津公司,XRD-7000型)对样品进行晶型测定(Cu 靶, $K\alpha$, $\lambda = 0.154\,184\text{ nm}$),检测 SiO_2 层的包覆情况和纳米金的负载结果;采用高分辨率透射电子显微镜(transmission electron microscope, TEM)(日本电子株式会社,JEM-1200EX型)观察纳米金在磁性纳米粒子表面的负载情况,工作电压为200 kV,制

样时直接在镀碳膜的铜网上滴膜;采用(美国Perkin Elmer公司,Lambda 35型)紫外-可见分光光度计测定对硝基苯酚的紫外可见吸收光谱(UV-visible spectrophotometer,UV-Vis),扫描背景为去离子水。

2 结果与讨论

2.1 磁性纳米金催化剂结构表征

图2为巯基化磁性Fe₃O₄@SiO₂纳米粒子的FT-IR谱图,1 090 cm⁻¹为Si—O—Si的反对称伸缩振动峰,954 cm⁻¹为C—S的伸缩振动峰,1 380 cm⁻¹为甲基弯曲振动峰,590 cm⁻¹为Fe—O—Fe的特征吸收峰,表明巯基已经成功修饰到磁性纳米粒子的表面。

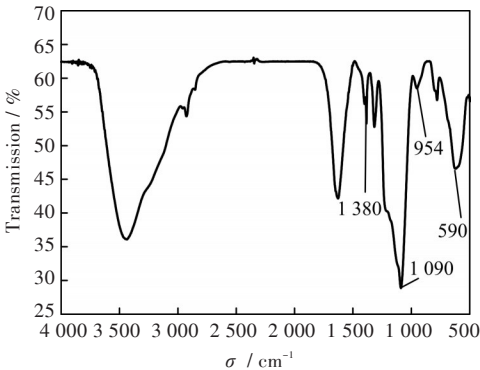


图2 巯基化磁性Fe₃O₄@SiO₂纳米粒子的FT-IR谱图
Fig. 2 FT-IR spectrum of sulfhydrylation magnetic Fe₃O₄@SiO₂ nanoparticles

图3为Fe₃O₄、Fe₃O₄@SiO₂和Fe₃O₄@SiO₂@Au纳米粒子的XRD谱图,Fe₃O₄纳米粒子的2θ衍射峰分别出现在33.0°、35.5°、43.2°、53.8°、57.1°和62.9°处,对应数据库中Fe₃O₄反尖晶石结构,(220)、(331)、(400)、(422)、(511)和(440)衍射面,由此可以确定制得的磁性纳米Fe₃O₄粒子为反尖晶石结构。Fe₃O₄@SiO₂纳米粒子在15°~30°处出现的宽峰,为非晶态SiO₂的衍射峰。Fe₃O₄@SiO₂@Au催化剂的XRD谱图中新出现的(111)、(200)、(222)、(311)的衍射面对应Au的衍射面,说明纳米Au已成功修饰到磁性纳米粒子表面。

图4为磁性纳米粒子的TEM图,图4(a)为水热法制备的磁性Fe₃O₄纳米粒子,呈现较为均匀的球状,纳米粒子的平均粒径为229 nm。图4(b)为利用Stöber法对其进行二氧化硅包覆后的磁性纳米粒子,可以看到磁性纳米粒子表面包覆上了一层均一的二氧化硅层,包覆硅层的纳米粒子粒径为287 nm,可以推算包覆的二氧化硅层厚度约为10.4 nm。图4(c)为制得的磁性纳米催化剂,一定

数量的纳米Au(平均粒径为18.5 nm)稳固结合在磁性纳米粒子表面,其平均粒径因Au纳米粒子的包覆而增加至323 nm。

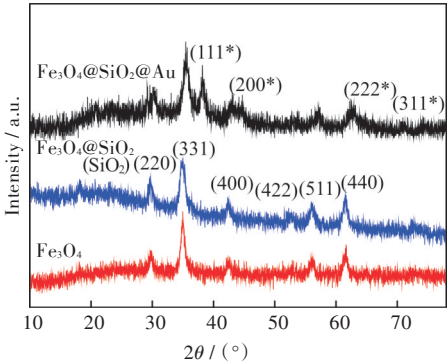


图3 Fe₃O₄、Fe₃O₄@SiO₂、Fe₃O₄@SiO₂@Au 纳米粒子XRD谱图(*对应金衍射峰)
Fig. 3 XRD patterns of Fe₃O₄, Fe₃O₄@SiO₂ and Fe₃O₄@SiO₂@Au nanoparticles (* corresponding to diffraction peak of Au)

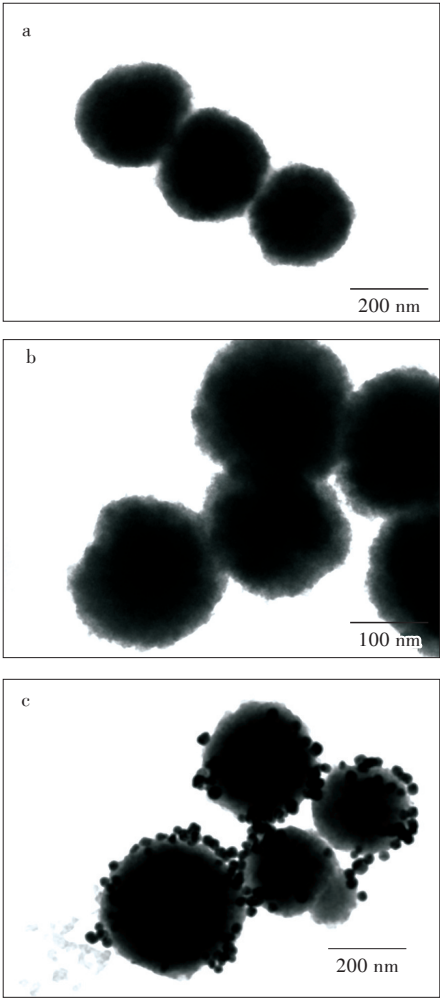


图4 (a)Fe₃O₄、(b)Fe₃O₄@SiO₂和(c)Fe₃O₄@SiO₂@Au 纳米粒子的TEM图
Fig. 4 TEM images of (a)Fe₃O₄, (b)Fe₃O₄@SiO₂, and (c) Fe₃O₄@SiO₂@Au nanoparticles

2.2 催化性能

图5为磁性纳米催化剂催化对硝基苯酚还原反应不同时间测得的UV-vis谱图,反映了该反应的反应历程,400 nm处为对硝基苯酚的特征吸收峰,在6 min左右,该处吸光度已基本为0,说明反应物对硝基苯酚已基本反应完全,此时对硝基苯酚的催化效率达到98%。而在310 nm处新出现的吸收峰为对氨基苯酚的特征吸收峰,说明对硝基苯酚已被还原成目标产物对氨基苯酚。

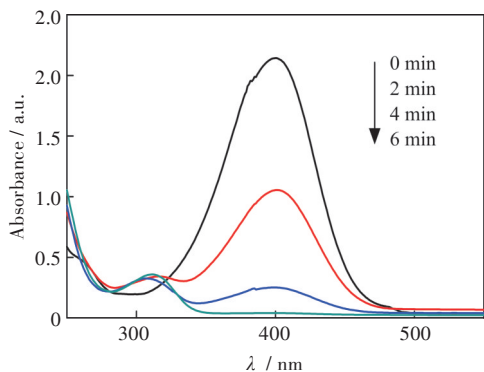


图5 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{Au}$ 纳米粒子催化对硝基苯酚还原反应的UV-vis图

Fig. 5 UV-vis spectra for reduction of *p*-nitrophenol using $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{Au}$ nanoparticles as catalyst

图6(a)为催化反应后利用磁铁收集磁性纳米催化剂,可实现快速分离回收。图6(b)为磁性纳米催化剂多次循环使用对硝基苯酚还原反应的催化效率,磁性纳米催化剂在循环使用8次后,催化效率仍达到92.2%。

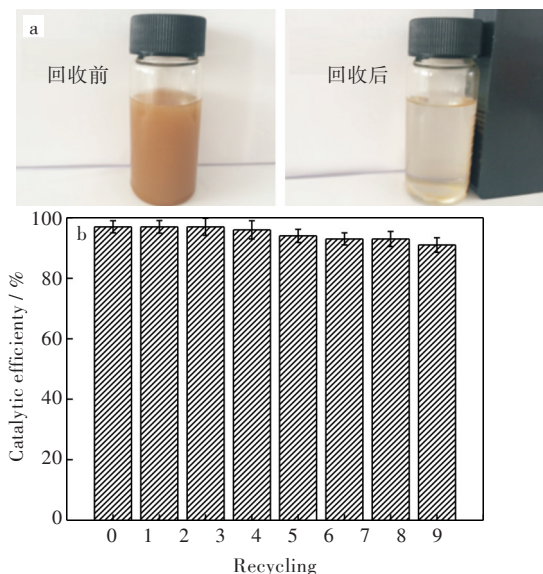


图6 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{Au}$ 纳米粒子的(a)磁性回收图和(b)催化对硝基苯酚还原的可重复利用性

Fig. 6 (a) Magnetic collection of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{Au}$ nanoparticles and (b) recycling use of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{Au}$ nanoparticles for reduction of *p*-nitrophenol

3 结 语

采用水热法制备 Fe_3O_4 纳米粒子,再以 Fe_3O_4 纳米粒子为核,用 Stöber 法在其表面包覆一层 SiO_2 ,用 3-巯丙基三甲氧基硅烷与磁性纳米粒子的反应实现其表面巯基化,利用纳米金与巯基的结合作用将纳米金固定于磁性纳米粒子表面制得磁性纳米催化剂。该磁性纳米催化剂用于对硝基苯酚的还原反应中,表现出较高的催化活性,反应在 6 min 左右即完成且转化率达到 98%,同时可多次循环使用 8 次以上,且催化效率保持在 92% 以上。利用磁铁即可实现回收分离。基于纳米金优异的物理化学性质和广泛的应用,将纳米金与其它纳米材料的结合有望应用于食品、生物等领域中。

参考文献:

- [1] MAO M, DENG C, YU H. Fluorescence detection of *p*-nitrophenol in water using bovine serum albumin capped Ag nanoclusters [J]. Journal of Fluorescence, 2017, 27(4): 1421–1426.
- [2] SUBBULEKSHMI N L, SUBRAMANIAN E. Nano CuO immobilized fly ash zeolite Fenton-like catalyst for oxidative degradation of *p*-nitrophenol and *p*-nitroaniline [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2017, 5(2): 1360–1371.
- [3] GUO P C, TANG L, TANG J, et al. Catalytic reduction-adsorption for removal of *p*-nitrophenol and its conversion *p*-aminophenol from water by gold nanoparticles supported on oxidized mesoporous carbon [J]. Journal of Colloid & Interface Science, 2016, 469: 78–85.
- [4] 王珍珍,翟尚儒,翟滨,等. 基于对硝基苯酚还原模型反应的纳米金催化材料[J]. 化学进展, 2014, 26(2/3): 234–247.
- [5] 陆晨熠,庄贞静,邱飞. 纳米金的药用研究进展[J]. 中国药学杂志, 2012, 47(7): 481–485.
- [6] 郝鹏,吴一辉,张平. 纳米金表面修饰与表面等离子体共振传感器的相互作用研究[J]. 物理学报, 2010, 59(9): 6532–6537.
- [7] 王茹. 纳米金的生物分子修饰研究[D]. 南京:南京理工大学, 2013.
- [8] 王明月,牛瑞,黄敏,等. 单层组装纳米金表面结构变化与催化性能调控[J]. 中国科学:化学, 2015, 45(1): 76–89.
- [9] 袁帅,刘峥,马肃. 纳米金粒子的理化性质、制备及修饰技术和应用研究现状及进展[J]. 材料导报, 2012, 26(5): 52–58.
- [10] SU D D, ZHANG Y Y, WANG Z J, et al. Decoration of

graphene nano platelets with gold nanoparticles for voltammetry of 4-nonylphenol[J]. Carbon, 2017, 117: 313–321.

[11] JIA Y, HU R S, ZHOU Q H, et al. Boron-modified activated carbon supporting low-content Au-based catalysts for acetylene hydrochlorination [J]. Journal of Catalysis, 2016, 348: 223–232.

[12] DUAN G P, LI Y F, MAO X L, et al. Direct electrochemistry and electrocatalysis of hemoglobin/ ZnO-Chito-san/nano-Au modified glassy carbon electrode [J]. Electroanalysis, 2008, 20 (22) : 2454–2459.

[13] LIN J H, ZHANG L J, ZHANG H, et al. Amperometric immunosensor for prostate specific antigen based on Co-adsorption of labeled antibody and mediator in nano-Au modified chitosan membrane [J]. Chinese Journal of Chemistry, 2008, 26(3): 480–484.

[14] SONG H Y, NORBY P. Efficient complete oxidation of acetaldehyde into CO₂ over Au/TiO₂ core-shell nano catalyst under UV and visible light irradiation [J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2009, 9 (10): 256–261.

[15] LAPO B, LUCIA C, PAOLO M, et al. Photocoercivity of nano-stabilized Au: Fe superparamagnetic nanoparticles [J]. Advanced Materials, 2010, 22 (36): 4054–4058.

[16] DIUAKIN I, TZABARI L, BERKOVIT N, et al. Controlling absorption enhancement in organic photovoltaic cells by patterning Au nano disks within the active layer [J]. Optics Express, 2011, 19 (15) : 695–698.

[17] BUBNIENE U, BUGELYTE B. Deposition of gold nanoparticles on mica modified by poly (allylamine hydrochloride) monolayers [J]. Colloids & Surfaces A Physicochemical & Engineering Aspects, 2014, 441 (3): 204–210.

[18] 吕乐, 杨晓静, 关珊珊, 等. 壳聚糖-纳米金属絮凝剂絮凝沉降水华蓝藻研究 [J]. 环境工程学报, 2010, 4(3): 521–525.

[19] CHANSUVARN W, TUNTULANI T, IMYIM A. Colorimetric detection of mercury (II) based on gold nanoparticles, fluorescent gold nanoclusters and other gold-based nanomaterials [J]. Trac Trends in Analytical Chemistry, 2014, 65: 83–96.

[20] 刘畅, 赵雪松, 潘学军, 等. 聚乙烯亚胺/Fe₃O₄杂化磁性纳米吸附剂去除甲基橙 [J]. 环境工程学报, 2016, 10(3): 1152–1158

[21] MARCELO G, MUÑOZ-BONILLA A, FERNÁNDEZ-GARCÍA M. Magnetite-polypeptide hybrid materials decorated with gold nanoparticles: study of their catalytic activity in 4-nitrophenol reduction [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2012, 116 (46) : 24717–24725.

[22] 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.

本文编辑: 苗 变