

$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@m\text{TiO}_2\text{-Au}$ 复合材料的制备及其催化性能研究

马书婷, 郑锦丽, 张宁琪, 郭少波*, 季晓晖*, 刘智峰

(陕西理工大学 化学与环境科学学院, 陕西 汉中 723000)

摘 要: 以磁性 Fe_3O_4 为核, 在其表面负载 SiO_2 , 并用介孔 TiO_2 ($m\text{TiO}_2$) 进行包覆, 用 3-氨丙基三甲氧基硅烷对其改性, 将纳米金颗粒均匀负载在介孔 TiO_2 表面, 制备出核壳型纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@m\text{TiO}_2\text{-Au}$ 复合材料。用透射电镜(TEM)、振动样品磁强计(VSM)、X 射线光电子能谱分析(XPS)和 X 射线衍射分析(XRD)等对样品进行表征, 确认了核壳结构的存在, 尺寸约 3 nm 的纳米金负载在表面。催化活性测试结果表明, 该材料对对硝基苯酚在 25 min 内降解率达 83%, 对铁氰酸钾在 30 min 内降解率达 84%。

关键词: 催化化学; 纳米金; 包覆; 核壳结构; 磁性; 制备

中图分类号: O643.36 文献标识码: A 文章编号: 1004-0676(2022)02-0001-08

Preparation and catalytic performance of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@m\text{TiO}_2\text{-Au}$ composites

MA Shu-ting, ZHENG Jin-li, ZHANG Ning-qi, GUO Shao-bo*, JI Xiao-hui*, LIU Zhi-feng

(School of Chemistry and Environmental Science, Shaanxi University of Technology, Hanzhong 723000, Shaanxi, China)

Abstract: The core-shell nano- $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@m\text{TiO}_2\text{-Au}$ composites were prepared by loading SiO_2 on the surface of magnetic Fe_3O_4 as the core and coating it with mesoporous TiO_2 ($m\text{TiO}_2$), which was modified with 3-aminopropyl trimethoxysilane to uniformly load gold nanoparticles on the surface of mesoporous TiO_2 . The samples were characterized by transmission electron microscopy (TEM), vibrating sample magnetometer (VSM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and X-ray diffraction (XRD). The existence of core-shell structure was confirmed, and gold nanoparticles with a size of about 3 nm were loaded on the surface. The catalytic activity test results showed that the degradation rates of p-nitrophenol and potassium ferricyanate were 83% within 25 min and 84% within 30 min, respectively.

Key words: catalytic chemistry; nano gold; coating; core-shell structure; magnetic; preparation

纳米金为惰性贵金属, 具有催化活性强、生物相容性高、化学稳定性强等优点, 在污水处理、生物成像等领域具有潜在的应用价值^[1-9]。其催化性能与自身电子结构有关, 金元素 5d 轨道是满电子, 其 5d 和 6s 轨道发生杂化后, 轨道电子云密度降低^[10], 使金具有捕获释放电子的特征。纳米金吸收可见光后, 最外层电子平衡位集体震荡, 电子发生跃迁, 可与介质溶液结合生成过氧化物或超氧化物而具备较高的催化性能^[2-3, 6]。纳米金催化活性和粒径有关,

粒径越小, 表面能越高, 活性位点越多, 其催化活性越强^[11]。纳米金粒径越小, 越易团聚, 从而限制了其应用^[12]。

基于以上问题, 研究者们提出了核壳型复合材料, 与单组分纳米材料相比, 其具备核与壳材料各自的优良性质而受到广泛关注^[13-14]。在诸多核壳结构纳米材料中, 以纳米金为壳层的纳米材料备受关注。将纳米金同其他原子相(载体)结合制成核壳结构来解决团聚难题, 因此, 载体材料是影响纳米金

收稿日期: 2021-09-30

基金项目: 陕西省科技厅项目(2020j-602); 陕西理工大学人才启动项目(SLGRCQD2027)

第一作者: 马书婷, 硕士研究生。研究方向: 纳米复合材料及光催化。E-mail: 2607080647@qq.com

*通信作者: 郭少波, 教授。研究方向: 纳米复合材料、贵金属催化及其抑菌。E-mail: 545366954@qq.com

季晓晖, 教授。研究方向: 光催化研究、精细有机化学品合成。E-mail: jixiaohui@snut.edu.cn

催化剂性能的重要因素之一^[14]。施海宁等^[15]以 SiO_2 纳米颗粒为载体, 将其表面修饰, 合成介孔 SiO_2 , 通过静电吸附将纳米金负载在介孔 SiO_2 微球表面应用于药物载体, 介孔 SiO_2 可增加吸附位点, 且 SiO_2 对生物无副作用, 但其材料难回收。Zhu 等^[10]合成了多功能 ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Au}$) 复合纳米颗粒, 利用 Fe_3O_4 的磁性作为显影剂进行核磁共振成像, 实现多功能成像应用于检测; 另外, Fe_3O_4 的磁性也方便分离回收, 但 Fe_3O_4 不耐酸腐蚀, 与金有效结合率低。彭红霞等^[16]合成了 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{mTiO}_2$ 复合材料, 其尺寸在 60~70 nm, 具有良好的磁性, 且孔状 TiO_2 具备较高的负载位点^[17-23]。用 SiO_2 易修饰的优点, 将介孔 TiO_2 (mTiO_2) 负载在 SiO_2 表面, 可提高生物相容性和化学稳定性^[24-25], 但并未对重金属的负载和催化做进一步研究。

本研究尝试将纳米金负载在 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{mTiO}_2$ 表面, 制备高效核壳型催化材料。以 Fe_3O_4 为核, 用 SiO_2 对 Fe_3O_4 进行封层修饰, 将介孔 TiO_2 负载在 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 表面合成介孔复合材料, 以氯金酸作前驱体制备纳米金颗粒, 将纳米金负载在介孔 TiO_2 上, 合成具有磁性核壳型纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{mTiO}_2\text{-Au}$ 复合材料。以有机染料对硝基苯酚、无机染料铁氰酸钾为模型污染物探究其催化活性, 并探讨其催化机理。

1 实验

1.1 试剂与器材

聚(4-苯乙烯磺酸-共聚-马来酸)钠盐、正硅酸乙酯、乙二醇、 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、醋酸钠(NaAc)、无水乙醇、氨水(质量分数25%)、乙腈、钛酸四丁酯、3-氨丙基三甲氧基硅烷、异丙醇、柠檬酸钠、单宁酸、 K_2CO_3 、硼氢化钠、对硝基苯酚、铁氰酸钾、无水乙酸钠等均为市售分析纯, 氯金酸(纯度 $\geq 99.9\%$, 购自江苏金沃新材料有限公司), 实验用水为去离子水。制备使用的主要器材有三频数控超声波清洗器、磁力搅拌器、磁铁等。

1.2 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2\text{-Au}$ 核壳催化剂的制备

1.2.1 溶剂热法制备 Fe_3O_4 微米球

将 2 g 马来酸超声均匀分散在 80 mL 乙二醇中, 加入 2.16 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 并搅拌形成透明的黄色溶液。将 6.0 g 醋酸钠加入上述溶液中, 超声分散、混匀。最后将混合溶液移入 80 mL 的高压釜中, 200℃保温 10 h 后自然冷却至室温。用磁铁进行磁吸分离

得黑色粉体产物, 用乙醇和去离子水反复清洗, 65℃干燥 5 h, 获得 Fe_3O_4 微米球。

1.2.2 制备 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 微米球

将 0.15 g Fe_3O_4 微米球加入由 15 mL 去离子水、45 mL 无水乙醇以及 0.6 mL 氨水混合组成的溶液中, 超声分散 0.5 h。将 0.45 mL 正硅酸乙酯逐滴加入以上的混合溶液中。在室温下机械搅拌 2 h 后, 磁吸分离后将粉体用乙醇和去离子水反复清洗, 65℃干燥 5 h, 获得 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 微米球。

1.2.3 制备 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$

将 0.10 g $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 微米球均匀分散在由 120 mL 无水乙醇、0.7 mL 氨水以及 45 mL 乙腈混合组成的溶液中。在 83℃剧烈搅拌条件下^[27-28], 将含有 0.42 mL 钛酸四丁酯和 10 mL 无水乙醇的混合溶液逐滴加入。反应 1 h 后, 加入 0.7 mL 3-氨丙基三甲基硅烷, 搅拌 1 h。冷却, 磁吸分离后将粉体用乙醇和去离子水反复清洗, 65℃干燥 5 h 后, 获得 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ 。

1.2.4 水热制备 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{mTiO}_2$

将 0.07 g $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ 均匀分散在由 40 mL 无水乙醇、0.5 mL 氨水及 20 mL 去离子水组成的混合溶液中。将混合溶液移入 80 mL 高压釜中, 160℃保温 10 h, 自然冷却至室温。磁吸分离后用乙醇和去离子水反复清洗获得的粉体, 65℃干燥 5 h。称取获得的粉体 0.1 g, 加入 75 mL 异丙醇、1 mL 去离子水及 1 mL 氨水组成的混合溶液中, 超声分散 15 min 后, 加入 0.25 mL 3-氨丙基三甲基硅烷, 82℃回流 12 h 后, 磁吸分离后将产物使用乙醇和去离子水反复清洗, 获得 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{mTiO}_2$ 。

1.2.5 制备金溶胶

将 0.1 mL 单宁酸溶液(2.5 mmol/L)、1 mL K_2CO_3 溶液(150 mmol/L)和 1 mL 氯金酸溶液(25 mmol/L)溶于 150 mL 柠檬酸钠溶液(2.2 mmol/L)中, 70℃搅拌 5 min, 得到浅桃红色金溶胶。

1.2.6 制备 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{mTiO}_2\text{-Au}$ 催化剂

每 50 g $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ 的粉体加入 10 mL 去离子水均匀分散开后, 加入 20 mL 金溶胶, 超声分散 15 min, 静置 15 min, 磁吸分离, 重复 3 次。用乙醇清洗后 65℃干燥 5 h, 获得 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{mTiO}_2\text{-Au}$ 催化剂。

1.3 样品表征

透射电子显微镜(TEM, 日本日立公司 JEM-2100F 型)对粉末状样品进行形貌观察与分析; 紫外可见分光光度计(UV-Vis, 上海元析仪器有限公

司 UV-6100S 型)测试样品紫外可见吸收峰; X 射线粉末衍射仪(XRD, 德国 Bruker-AXS D2PHASER 型)对晶型结构进行检测; 振动样品磁强计(VSM, 美国 KJS 公司 HG-500 型)对样品进行磁性测试; X 射线光电子能谱分析仪(XPS, 高德英特(北京)科技有限公司 PHI Quantera II 型)分析样品表面存在的元素和价态。

1.4 催化性能测试

分别配制 0.25 mmol/L 对硝基苯酚溶液、0.1 mol/L 铁氰酸钾溶液、1 mol/L 硫代硫酸钠溶液, 0.02 mol/L NaBH_4 溶液以及 25 mg/mL $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 催化剂溶液于容量瓶中。用紫外可见分光光度计分别测定对硝基苯酚和铁氰酸钾的吸光度, 研究催化剂的催化活性。

1.4.1 对硝基苯酚的催化降解

取 1 mL 对硝基苯酚溶液(0.25 mmol/L)、2 mL NaBH_4 溶液(0.02 mol/L)和 0.2 mL $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 催化剂溶液(25 mg/mL)均匀混合, 反应

2 min 后用紫外分光光度计测试其吸收光谱(以不加 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 催化剂的溶液作为空白), 此后每隔 5 min 测一次吸收光谱。

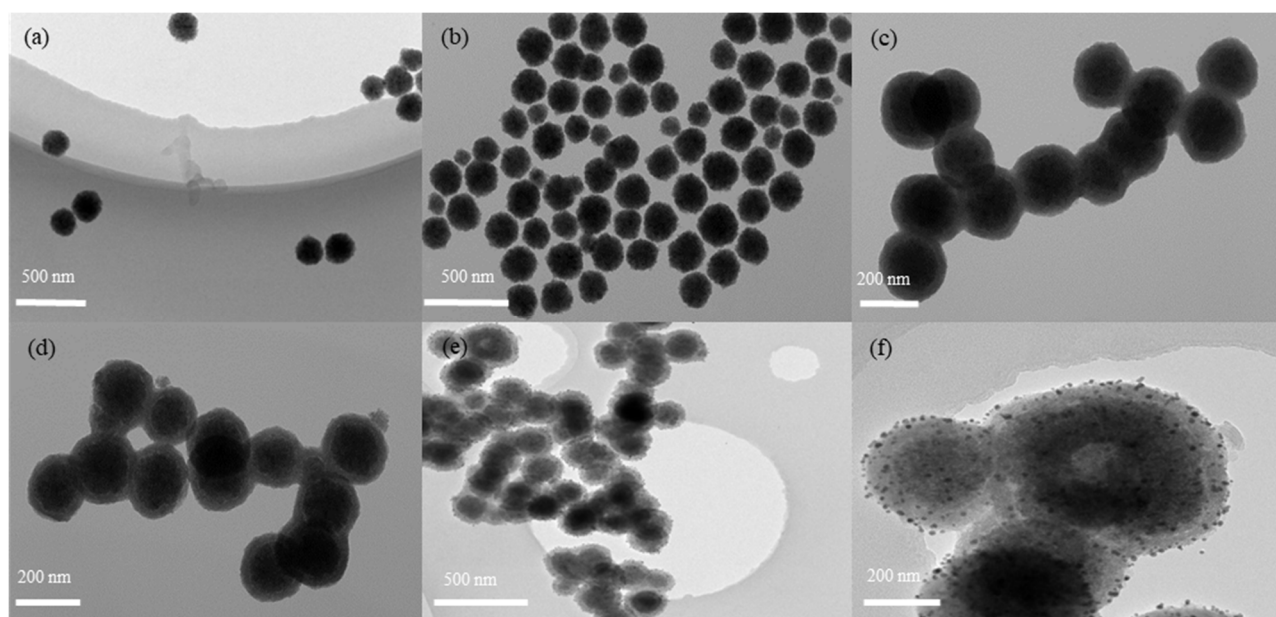
1.4.2 铁氰酸钾的催化降解

取 2 mL 去离子水、0.5 mL 硫代硫酸钠溶液(1 mol/L)、0.08 mL 铁氰酸钾(0.1 mol/L)、0.2 mL $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 催化剂溶液(25 mg/mL)均匀混合, 反应 2 min 后用紫外分光光度计测试其吸收光谱(以不加 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 催化剂的溶液作为空白), 此后每隔 10 min 测一次吸收光谱。

2 结果与讨论

2.1 TEM 形貌分析

利用透射电子显微镜(TEM)对所制备的 Fe_3O_4 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{mTiO}_2$ 以及 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{mTiO}_2\text{-Au}$ 系列样品进行微观形貌结构表征, 如图 1 所示。



(a). Fe_3O_4 ; (b). $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$; (c). $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$; (d). $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{mTiO}_2$; (e/f). $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{mTiO}_2\text{-Au}$

图 1 系列样品的 TEM 照片

Fig.1 TEM images of serial samples

从图 1 可以较全面地看出材料制备的完整过程。由图 1(a)可见, Fe_3O_4 颗粒为球形结构, 粒径分布均匀, 粒子表面粗糙, 具有较好的单分散性, 粒径约为 120 nm。由图 1(b)可以看出, 单分散性的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 复合颗粒仍为球形结构, 粒子表面较光滑, 复合颗粒的尺寸约为 140 nm, 壳层厚约 10 nm; 与包覆前的 Fe_3O_4 相比较, 包覆后的颗粒尺寸明显

增大, 表明成功合成了 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 复合颗粒。图 1(c)中, TiO_2 包覆在 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 外层, 有明显的层状结构, 表面光滑, 粒径约 160 nm, TiO_2 厚度约 10 nm。由图 1(d)可见, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ 经水热处理后, 得到了介孔复合材料 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{mTiO}_2$, 其核壳型结构比前者更清晰, 粒径缩小至 155 nm。且均具有良好的单分散性。从图 1(e/f)可以看出,

$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{mTiO}_2\text{-Au}$ 的粒径约为 160 nm, 其金粒径约为 3 nm, 且纳米金均匀负载在微球表面, 无明显团聚现象, 具有良好的单分散性。通过 TEM 分析可知, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{mTiO}_2\text{-Au}$ 呈核壳结构, 单分散性良好, 负载的金的粒径较小。

2.2 UV-Vis 分析

图 2 为系列样品的 UV-Vis 图谱。从图 2 可知, Fe_3O_4 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{mTiO}_2$ 在可见光区域未出现特征吸收峰, 而 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{mTiO}_2\text{-Au}$ 在 540 nm 附近出现吸收峰, 呈现峰型宽展, 这是由于金发生等电子共振, 电子转移出现红移^[26]。这与 TEM 分析结果一致, 进一步说明金纳米粒子成功吸附在 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{mTiO}_2$ 表面。

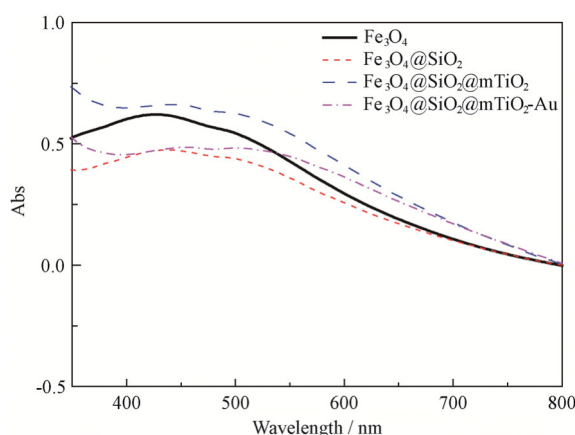


图 2 系列样品的紫外-可见吸收光谱

Fig.2 UV-Vis absorption spectra of serial samples

2.3 饱和磁化强度分析

图 3 为系列样品的 VSM 曲线, 可以看出, 所有样品均表现出超顺磁性。根据图 3 得到 Fe_3O_4 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{mTiO}_2$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{mTiO}_2\text{-Au}$ 的饱和磁化强度(MS)值分别为 64.1、57.6、46.3、51.0 和 44.5 emu/g, 证明 Fe_3O_4 具有强磁性。后续制备的核壳样品 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{mTiO}_2$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{mTiO}_2\text{-Au}$ 的 MS 值均比 Fe_3O_4 有所降低, 归因于 SiO_2 、 TiO_2 、单质金均不具备磁性, 包裹层的加厚削减了 Fe_3O_4 的磁性, 导致磁饱和强度有所下降; 从图 3 看出, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{mTiO}_2$ 比 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ 表现出的更高磁性, 是由于介孔材料的孔洞结构, 在一定程度上降低了包覆在 Fe_3O_4 表面材料的厚度, 将 Fe_3O_4 核暴露出来。但仍具有很强的磁饱和强度。

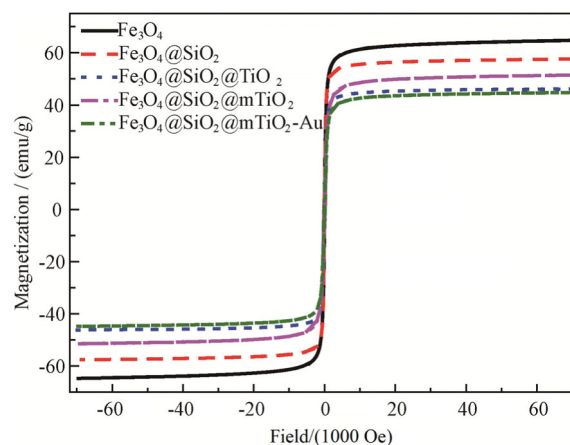


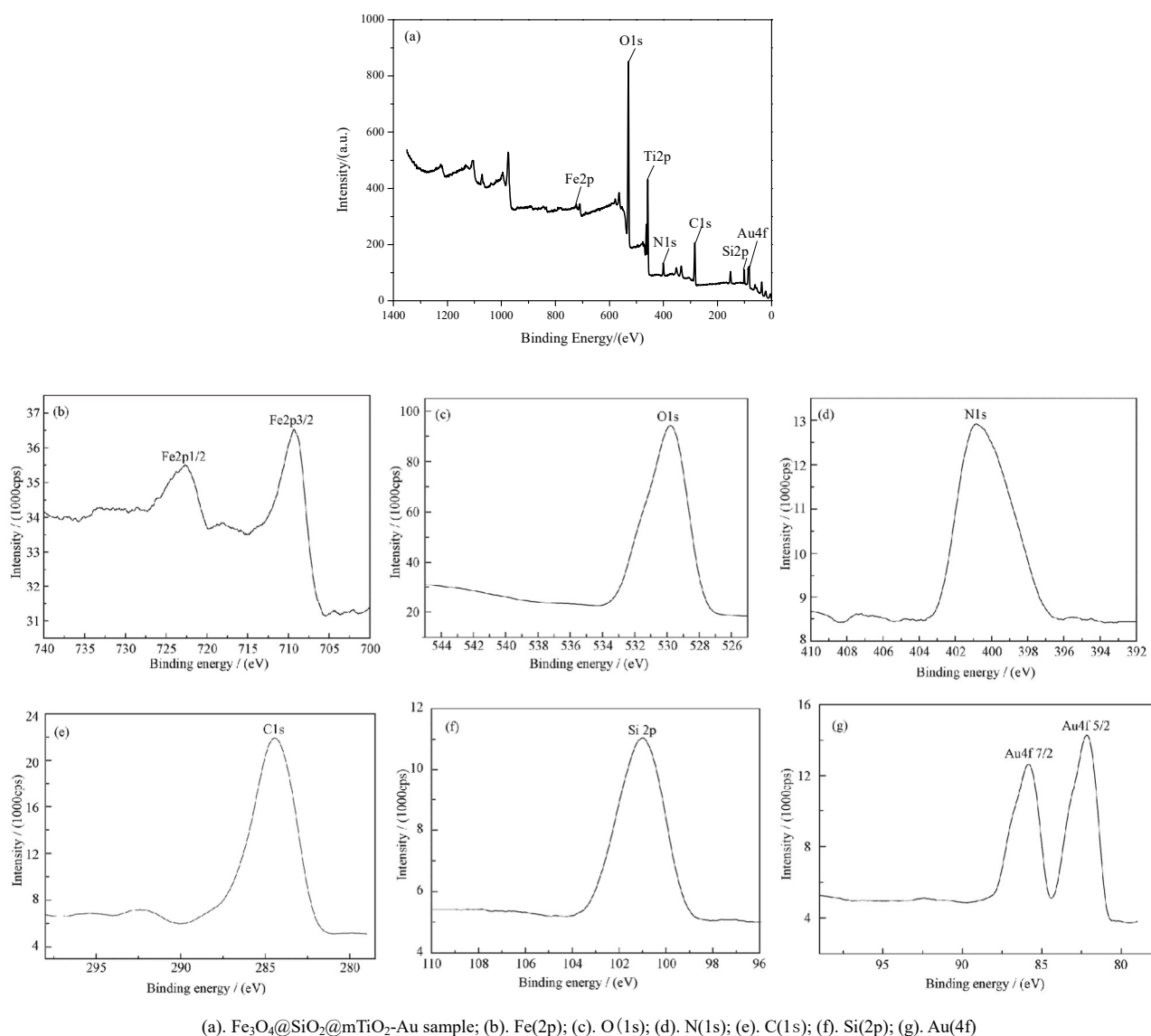
图 3 系列样品的磁化曲线

Fig.3 Magnetization curves of serial samples

2.4 表面元素组成及价态分析

为了研究样品表面元素组成及价态, 对 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{mTiO}_2\text{-Au}$ 样品进行 XPS 分析, 结果如图 4 所示。XPS 图谱显示催化剂表面存在 Ti、Si、O 和 Au 元素。由图 4(a)知, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{mTiO}_2\text{-Au}$ 中出现 Fe、O、N、C、Si 和 Au 的特征峰^[26-27]。Fe(2p) 的峰为 723.5 eV (2p_{1/2})、709.9 eV (2p_{3/2}), O(1s) 的结合能为 530.05 eV, N(1s) 结合能为 400.55 eV, C(1s) 结合能为 284.34 eV, Si(2p) 的峰值为 101.05 eV, Au(4f) 的峰分别为 86.05 eV (4f_{7/2}) 和 83.14 eV (4f_{5/2})。图 4(b、c) 为铁的 Fe(2p) 图, 由图可知, 结合能在 723.5 eV、709.9 eV 处存在两个峰, 分别对应 Fe^{3+} 的 2p_{1/2} 和 2p_{3/2}, 证实了 Fe_3O_4 的存在。类似地, 图 4(f) 为 Si 的 2p 图, 在 101.05 eV 处存在一个特征吸收峰, 证实了 Si^{4+} 离子的存在^[24]。图 4(c) 中 O(1s) 的结合能为 530.05 eV, 对应 TiO_2 晶格中的 Ti-O 基团^[27]。图 4(g) 为金的 4f 区的光谱图, 其在 86.05 eV 和 83.14 eV 处有两个峰, 分别归属于 Au4f_{7/2} 和 Au4f_{5/2}, 证实了金以零价态形式存在, 复合材料 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{mTiO}_2\text{-Au}$ 中金为单质^[6-7]。

在 XPS 光谱中发现负载了金纳米之后, TiO_2 的 Ti(IV) 峰分别发生了正移。由于 Au 的费米能级 (-5.5 eV) 比 TiO_2 的费米能级 (-4.4 eV) 低, Ti(IV) 结合能的正移可归因于 $\text{TiO}_2\text{-Au}$ 的表面电子从 TiO_2 向 Au 转移^[22, 26]。这使 TiO_2 表面带正电, 因此, $\text{TiO}_2\text{-Au}$ 纳米复合材料中的 Ti(2p) 具有更高的结合能, 而金的光电子峰即 Au4f_{7/2} 和 Au4f_{5/2} 也发生了负移, 表明 $\text{TiO}_2\text{-Au}$ 纳米复合材料中的金纳米的捕获电子特征^[26]。

图 4 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{mTiO}_2\text{-Au}$ 样品的 XPS 图谱Fig.4 XPS map of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{mTiO}_2\text{-Au}$

2.5 XRD 分析

图 5 为系列样品的 XRD 图谱。由图 5 谱线(a)可见, Fe_3O_4 在 30.1° 、 35.5° 、 43.4° 、 57.2° 和 62.6° 的 2θ 衍射峰, 与尖晶石型 Fe_3O_4 (PDF65-3107) 标准谱非常吻合^[27-28], 未出现杂峰, 表明所制备的样品为尖晶石型 Fe_3O_4 。从图 5 谱线(b)和(c)还可以看到相同位置处的 Fe_3O_4 的特征衍射峰, 未出现明显杂峰, 表明沉积在 Fe_3O_4 纳米颗粒表面上的 SiO_2 和 TiO_2 在合成过程中核与壳之间未发生掺杂^[27-28]。如图 5 谱线(d)所示, 纳米金特征峰不明显, 这是由于负载到载体上的金颗粒较小, 负载量较少, 且在载体表面处于高度分散状态, 使得纳米金的衍射峰宽展^[6-7, 29], 未检测到其特征衍射峰。结合前文 XPS

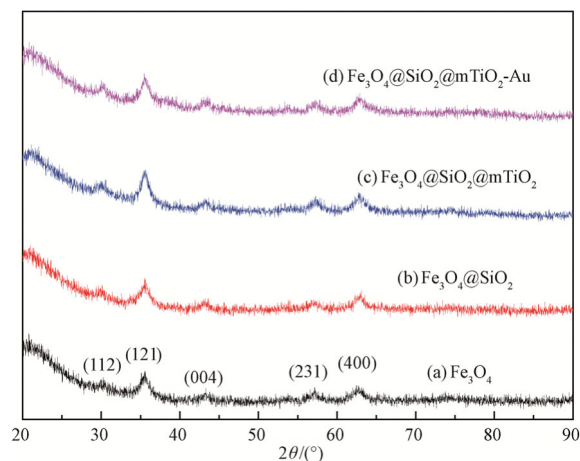


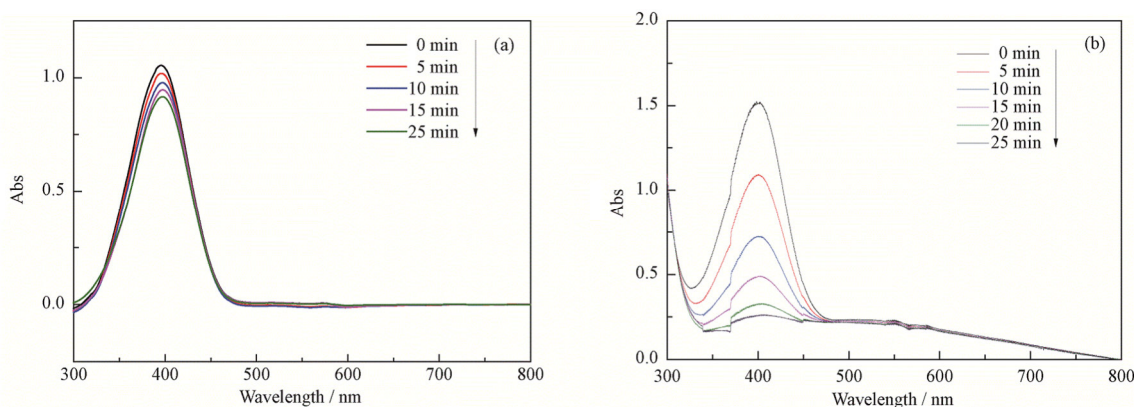
图 5 样品的 XRD 图谱

Fig.5 XRD patterns of the samples

和 TEM 分析结果,说明在载体颗粒表面,金以零价形态(Au^0)形式存在,制备的纳米金颗粒具有非常高的纯度,且仅发生了吸附而未发生任何金氧化或者掺入杂质^[6-7]。

2.6 催化染料降解活性测试

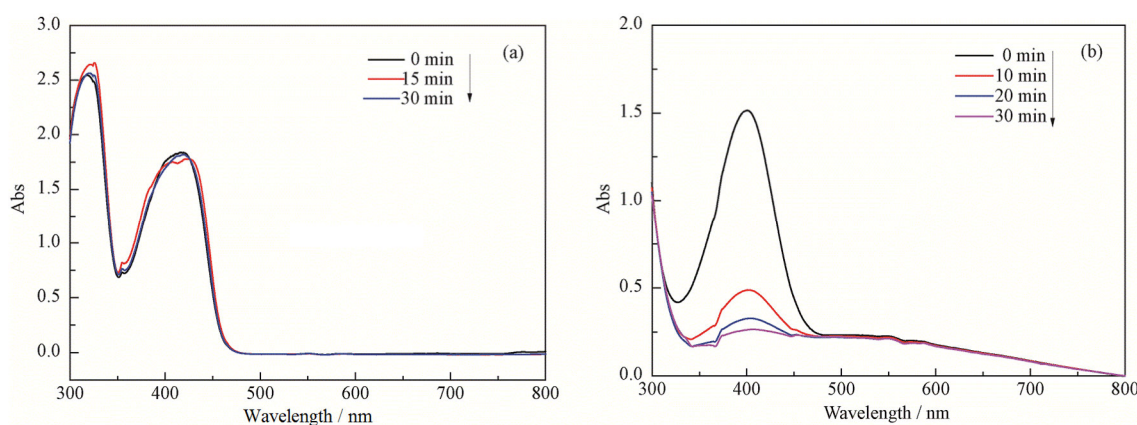
以有机染料对硝基苯酚和无机染料铁氰酸钾为目标污染物,测试了 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{mTiO}_2\text{-Au}$ 样品的催化降解活性,如图 6、图 7 所示。



(a). 无催化剂(Without catalyst); (b). $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{mTiO}_2\text{-Au}$ 催化(Catalyzed by $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{mTiO}_2\text{-Au}$)

图 6 对硝基苯酚-硼氢化钠的紫外可见光谱随时间的变化

Fig.6 UV-Vis spectra of p-nitrophenol-sodium borohydride over time



(a). 无催化剂(Without catalyst); (b). $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{mTiO}_2\text{-Au}$ 催化(Catalyzed by $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{mTiO}_2\text{-Au}$)

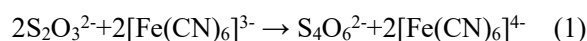
图 7 铁氰酸钾-硫代硫酸钠的紫外可见光谱随时间的变化

Fig.7 UV-Vis spectra of potassium ferricyanate-sodium thiosulfate with time

图 6(a)是不添加催化剂时对硝基苯酚的降解,图 6(b)为加入 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{mTiO}_2\text{-Au}$ 催化剂后对硝基苯酚的降解谱图。对比图 6(a)和图 7(a)可以看出:在 20 min 内 2 种染料均不发生降解,可排除它们分别被硼氢化钠和硫代硫酸钠的加氢还原催化降解的可能。相同条件下,加入 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{mTiO}_2\text{-Au}$ 后,图 6(b)可见到对硝基苯酚在 25 min 内催化效率达 83%,图 7(b)中铁氰酸钾在 30 min 内降解率达 84%左右。

可能的催化机制^[11]为: BH_4^- 和对硝基苯酚吸附在纳米金周围, BH_4^- 中的 H 和纳米金结合形成过渡

态 Au-H , Au-H 可和对硝基苯酚中的 N=O 加氢还原为对氨基苯酚释放出金。在 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 体系中加入 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{mTiO}_2\text{-Au}$ 催化剂后,30 min 内降解 84%,生成产物为连四硫酸钠和亚铁氰化钾,反应过程为^[11]:



金作为电子转移路径,其粒径较小^[30],比表面积大,活性位点越多,催化性能越高。因此, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{mTiO}_2\text{-Au}$ 催化剂不仅对有机染料起到良好的降解效果,而且对无机染料也表现出明显的催化性能。

3 结论

1) 采用逐层沉积法,以 Fe_3O_4 为核,在其表面依次包覆 SiO_2 、 TiO_2 ,随后利用水热法将其表面修饰成介孔,以此吸附大量纳米金粒子。

2) TEM、UV-Vis、VSM、XPS、XRD 表征结果证实成功合成核壳结构的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{mTiO}_2\text{-Au}$ 催化剂。其内核为直径约 120 nm 的球形 Fe_3O_4 颗粒, SiO_2 壳层厚度约 10 nm,水热处理后,形成了厚度约 10 nm 的介孔 TiO_2 (mTiO_2)层,粒径约 3 nm 纳米金颗粒均匀分散在微球表面,得到的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{mTiO}_2\text{-Au}$ 微球粒径约为 160 nm。

3) 以对硝基苯酚和铁氰酸钾为目标污染物,测试催化剂的催化活性。结果表明,25 min 内,对硝基苯酚降解率达 83%,30 min 内,铁氰酸钾降解率达 84%。其催化时间短,降解效率高,在染料污染物催化降解方面有应用前景。

参考文献:

- [1] ZHOU T, WU B Y, XIN D. Bio-modified Fe_3O_4 core /Au shell nanoparticles for targeting and multimodal imaging of cancer cells[J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22(2): 470-477.
- [2] ZHANG N, LIU S, XU Y J. Recent progress on metal core @semiconductor shell nanocomposites as a promising type of photo catalyst[J]. Nanoscale, 2012, 4(7): 2227-2238.
- [3] LIN N, ZHANG W X, KOSHEL B M, et al. Spatially modulated two-photon luminescence from Si-Au core-shell nanowires[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2011, 115(8): 3198-3202.
- [4] 郭小华, 马建琪, 葛红光. 核壳结构纳米 $\text{ZnO}@\text{Au}$ 的制备、表征和光催化性能研究[J]. 人工晶体学报, 2014, 43(4): 967-971.
GUO X H, MA J Q, GE H G. Preparation, characterization and photocatalytic performance of core-shell structured nano- $\text{ZnO}@\text{Au}$ [J]. Journal of Synthetic Crystals, 2014, 43(4): 967-971.
- [5] TAN H, YAO C J, ZHAN T, et al. Selective oxidation of glycerol to dihydroxyacetone over N-doped porous carbon stabilized Cu_2O supported Au catalysts[J]. Molecular Catalysis, 2020, 498: 111243.
- [6] 王晓莉, 包双成. 金催化剂催化乙二醛制乙醛酸反应条件的研究[J]. 广州化工, 2020, 48(20): 55-58.
WANG X L, BAO S C. Study on the reaction conditions of gold catalyst catalyzed by glyoxal to glyoxylic acid[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2020, 48(20): 55-58.
- [7] 刘伟, 钱婧怡, 曹新宇, 等. 贵金属/钒酸铋复合材料的 研究进展[J]. 化工新型材料, 2020, 48(10): 25-29.
LIU W, QIAN J Y, CAO X Y, et al. Research progress of precious metal/bismuth vanadate composite materials[J]. New Chemical Materials, 2020, 48(10): 25-29.
- [8] 柯义虎, 李景云, 刘春玲, 等. $\text{Zn}(\text{Al})\text{O}$ 复合氧化物负载 Au 催化剂催化氧化甘油制备 1, 3-二羟基丙酮[J]. 化工进展, 2021, 40(5): 1-20.
KE Y H, LI J Y, LIU C L, et al. $\text{Zn}(\text{Al})\text{O}$ composite oxide supported Au catalyst catalyzed the oxidation of glycerol to 1,3-dihydroxyacetone[J]. Chemical Industry Progress, 2021, 40(5): 1-20.
- [9] YU J W, MA Y N, YANG C X. SERS-active composite based on rGO and Au/Ag core-shell nanorods for analytical applications[J]. Sensors and Actuators B-Chemical, 2018, 254: 182-188.
- [10] ZHU H Y, CHEN X, ZHENG Z F, et al. Mechanism of supported gold nanoparticles as photocatalysts under ultraviolet and visible light irradiation[J]. Chemical Communications, 2009, 48: 7524-7526.
- [11] 梁艳莉, 马剑琪, 郭少波. 核壳型磁性纳米复合材料 $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{PDA}@\text{Pt}$ 的制备及催化性能[J]. 复合材料学报, 2021, 38(5): 1551-1557.
LIANG Y L, MA J Q, GUO S B. Preparation and catalytic performance of core-shell magnetic nanocomposite $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{PDA}@\text{Pt}$ [J]. Journal of Composite Materials, 2021, 38(5): 1551-1557.
- [12] 郭少波, 梁艳莉, 季晓晖, 等. 纳米核壳型 $\text{Ag}@\text{Fe}_3\text{O}_4$ 复合材料的制备、催化及抑菌性能[J]. 复合材料学报, 2021, 38(3): 816-823.
GUO S B, LIANG Y L, JI X H, et al. Preparation, catalysis and antibacterial properties of nano-core-shell $\text{Ag}@\text{Fe}_3\text{O}_4$ composites[J]. Journal of Composite Materials, 2021, 38(3): 816-823.
- [13] 吴睿, 张强, 刘存芳. 纳米金的应用[J]. 贵金属, 2017, 38(1): 139-148.
WU R, ZHANG Q, LIU C F. Application of nano gold[J]. Precious Metals, 2017, 38(1): 139-148.
- [14] 吴睿, 张强, 郝亮. 金核壳结构复合纳米颗粒在生物医学中的应用[J]. 贵金属, 2018, 39(2): 69-75.
WU R, ZHANG Q, HAO L. Application of gold core-shell structured composite nanoparticles in biomedicine[J].

- Precious Metals, 2018, 39(2): 69-75.
- [15] 施海宁, 赵振宇, 杜永鹏, 等. Au-SiO₂ 微球复合粒子的自组装制备及表征[J]. 哈尔滨商业大学学报(自然科学版), 2019, 35(6): 745-749.
- SHI H N, ZHAO Z Y, DU Y P, et al. Self-assembly preparation and characterization of Au-SiO₂ microsphere composite particles[J]. Journal of Harbin University of Commerce (Natural Science Edition), 2019, 35(6): 745-749.
- [16] 彭红霞, 胡传跃, 吴腾宴, 等. Fe₃O₄@SiO₂@mTiO₂ 介孔多功能纳米复合颗粒的制备及载药能力[J]. 无机化学学报, 2016, 32(7): 1154-1160.
- PENG H X, HU C Y, WU T Y, et al. Preparation and drug loading capacity of Fe₃O₄@SiO₂@mTiO₂ mesoporous multifunctional nanocomposite particles[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2016, 32(7): 1154-1160.
- [17] 辛铁军, 张和鹏, 马明亮, 等. Fe₃O₄@TiO₂ 核壳磁性纳米材料的制备及表征[J]. 功能材料, 2014, 45(1): 72-77.
- XIN T J, ZHANG H P, MA M L, et al. Preparation and characterization of Fe₃O₄@TiO₂ core-shell magnetic nanomaterials[J]. Functional Materials, 2014, 45(1): 72-77.
- [18] ZHANG Z, WANG P. Optimization of photoelectrochemical water splitting performance on hierarchical TiO₂ nanotube arrays[J]. Energy & Environmental Science, 2012, 5(4): 6506-6512.
- [19] XIANG Q, YU J, JARONIEC M. Synergetic effect of MoS₂ and graphene as cocatalysts for enhanced photocatalytic H₂ production activity of TiO₂ nanoparticles[J]. Journal of the American Chemical Society, 2012, 134(15): 6575-6578.
- [20] BASAHEL S N, LEE K, HAHN R, et al. Self-decoration of Pt metal particles on TiO₂ nanotubes used for highly efficient photocatalytic H₂ production[J]. Chemical Communications, 2014, 50(46): 6123-6125.
- [21] YE M, GONG J, LAI Y, et al. High-efficiency photoelectrocatalytic hydrogen generation enabled by palladium quantum dots-sensitized TiO₂ nanotube arrays[J]. JACS, 2012, 134(38): 15720-15723.
- [22] TANAKA A, FUKU K, NISHI T, et al. Functionalization of Au/TiO₂ plasmonic photocatalysts with Pd by formation of a core-shell structure for effective dechlorination of chlorobenzene under irradiation of visible light[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2013, 117(33): 16983-16989.
- [23] XU Z, YU J, LIU G. Enhancement of ethanol electro-oxidation on plasmonic Au/TiO₂ nanotube arrays[J]. Electrochemistry Communications, 2011, 13(11): 1260-1263.
- [24] 付丛志, 刘喜军, 王宇威. Fe₃O₄@SiO₂@TiO₂-Co/rGO 磁性光催化剂的合成及其光催化活性研究[J]. 分子催化, 2019, 33(4): 331-339.
- FU C Z, LIU X J, WANG Y W. Synthesis and photocatalytic activity of Fe₃O₄@SiO₂@TiO₂-Co/rGO magnetic photocatalyst[J]. Molecular Catalysis, 2019, 33(4): 331-339.
- [25] 朱维耀, 张维俊, 蔡强, 等. 可控粒径 mTiO₂/mSiO₂ 及其中空结构 mSiO₂ 微球制备[J]. 材料导报, 2016, 30(4): 1-5.
- ZHU W Y, ZHANG W J, CAI Q, et al. Preparation of mTiO₂/mSiO₂ with controllable particle size and mSiO₂ microspheres with hollow structure[J]. Materials Review, 2016, 30 (4): 1-5.
- [26] 陆燕华, 吴千, 周家辉, 等. TiO₂-Au 纳米复合材料的制备及其在 SERS 中的应用[J]. 光谱学与光谱分析, 2020, 40(S1): 165-166.
- LU Y H, WU Q, ZHOU J H, et al. Preparation of TiO₂-Au nanocomposite and its application in SERS[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2020, 40(S1): 165-166.
- [27] 郑锦丽, 葛红光, 马书婷, 等. 核壳型磁性纳米复合材料 Fe₃O₄@SiO₂@mTiO₂@Pt 的制备及催化性能[J]. 功能材料, 2022, 1(53): 1064-1076.
- ZHENG J L, GE H G, MA S T, et al. preparation and catalytic properties of core-shell magnetic nanocomposites Fe₃O₄@SiO₂@mTiO₂@Pt[J]. Journal of Functional Materials, 2022, 1(53): 1064-1076.
- [28] 何伟, 何玉明. 多孔 TiO₂ 负载 Pt 的制备及室温下催化降解甲醛的研究[J]. 人工晶体学报, 2019, 48(11): 2146-2151.
- HE W, HE Y M. Preparation of porous TiO₂ supported Pt and study on catalytic degradation of formaldehyde at room temperature[J]. Journal of Synthetic Crystals, 2019, 48(11): 2146-2151.
- [29] YU X H, TIAN X X, WANG S G, et al. Adsorption of Ni, Pd, Pt, Cu, Ag and Au on the Fe₃O₄(111) surface[J]. Surface Science, 2014, 628: 141-147.
- [30] 沈启慧, 朱自豪, 高汉良, 等. Fe₃O₄@TiO₂@SiO₂@Ag 光催化剂的制备及其光催化活性研究[J]. 化学试剂, 2021, 43(4): 405-411.
- SHEN Q H, ZHU Z H, GAO H L, et al. Preparation of Fe₃O₄@TiO₂@SiO₂@Ag photocatalyst and its photocatalytic activity[J]. Chemical Reagents, 2021, 43(4): 405-411.