

Fe₃O₄/Ag 磁性纳米颗粒的制备 及其催化还原性质

蒋彩云¹, 李亮亮², 余芳¹, 郑萍¹, 杨爱萍¹, 彭盘英²

(1. 江苏经贸职业技术学院工程技术系, 江苏省食品安全工程技术研发中心, 江苏 南京 210007)
(2. 南京师范大学化学与材料科学学院, 江苏 南京 210097)

[摘要] 采用水相共沉淀法, 以没食子酸作为还原剂, 还原 Ag[(NH₃)₂]⁺, 制备出核壳结构的 Fe₃O₄/Ag 磁性纳米颗粒. 研究了该磁性纳米颗粒对于对硝基苯甲醛还原反应的催化性能, 研究结果显示: 在 40 ℃, 纳米颗粒浓度为 0.08% 时, 反应的收率可接近 97%. 同时使用过的纳米颗粒可较为方便地从反应液中分离, 经多次循环使用后, 催化性能没有明显下降.

[关键词] Fe₃O₄, Ag, 纳米颗粒, 催化, 对硝基苯甲醛

[中图分类号] TQ032.4 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 1001-4616(2015)02-0072-06

Preparation of Fe₃O₄/Ag Magnetic Nanoparticles and Their Catalyst Properties

Jiang Caiyun¹, Li Liangliang², Yu Fang¹, Zheng Ping¹, Yang Aiping¹, Peng Panying²

(1. Departments of Engineering and Technology, Jiangsu Institute of Commerce, Jiangsu Engineering and Research Center of Food Safety, Nanjing 210007, China)
(2. School of Chemistry and Materials Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210097, China)

Abstract: Using gallic acid to reduce Ag[(NH₃)₂]⁺, the Fe₃O₄/Ag core-shell nanoparticles were synthesized by water co-precipitation method. The catalytic activity of the Fe₃O₄/Ag nanoparticles was investigated by the reduction of nitrobenzaldehyde with sodium borohydride. The result shows that the yield is nearly 97% when the temperature is 40 ℃ and concentration of the Fe₃O₄/Ag nanoparticles is 0.08%. Furthermore, the Fe₃O₄/Ag nanoparticles can be easily recovered from reaction system and their catalytic activity has not been obviously decreased after several recycles.

Key words: Fe₃O₄, Ag, nanoparticles, catalytic activity, p-nitrobenzaldehyde

贵金属纳米颗粒因为其特异的化学性质, 在光学领域、有机合成以及生物医学材料领域有广泛的应用^[1-3]. 其中以金、银、钯、铂等贵金属纳米颗粒的研究最为活跃^[4-7]. 银已作为催化剂应用在乙烯的工业催化氧化上^[8], 同时有研究发现, 在 Ag/α-Al₂O₃ 纳米粒子上乙烯的催化氧化性能可得到极大提高, 其催化活性和金属粒子的粒度有关^[9], 可见在纳米尺度上, 银粒子可表现出超常的催化效应. 目前制备的银纳米颗粒大多数是水溶胶, 在使用方面存在难以回收和控制的问题, 通常是将纳米颗粒组装于一定的基底上或负载于载体上^[10], 以便于回收. 将磁性材料和具有催化性能的材料相结合, 可以有效地在反应完成后将催化剂回收, 宋等^[11]以纳米 Fe₃O₄ 为载体, 以钛酸四丁酯为前躯体, 用溶胶凝胶法在 Fe₃O₄ 表面包覆 TiO₂ 层制备出 Fe₃O₄/TiO₂ 光催化材料, 可使 4-硝基苯酚的降解率达 98.6%, 并且在重复利用多次后, 仍能保持较高的催化效率.

氨基苯甲醇是一种重要化工中间体, 因其具有双官能团, 故在有机化学和药物合成中有广泛的用途,

收稿日期: 2014-09-24.

基金项目: 国家自然科学基金(51278253, 21177061)、江苏省环保厅研究课题(2013002)、江苏省高校科研成果产业化项目(JHB2012-67)、江苏省“青蓝工程”.

通讯联系人: 彭盘英, 教授, 研究方向: 三废资源化方面的研究. E-mail: pengpanying@njnu.edu.cn

可用于制备光敏材料、醇氧化酶和标记蛋白质及 DNA 的分子探针^[12,13],具有良好的应用前景. 目前文献报道的主要合成方法是化学还原法^[14],虽然可用价廉的苜氯为原料合成氨基苯甲醇的方法,但产率不到 30%,作为工业大规模生产依然存在不足^[15].

本文以 Fe₃O₄ 磁性纳米颗粒为核,采用化学还原法将银还原到 Fe₃O₄ 表面,制成 Fe₃O₄/Ag 磁性纳米颗粒. 以 Fe₃O₄/Ag 纳米颗粒为催化剂,以硼氢化钠为还原剂,可以在水相、室温的条件下将对硝基苯甲醛还原为对氨基苯甲醇,步骤简单,无需使用昂贵的催化剂(如 Pt 等)和复杂的设备(如超声等). 文中考察了该材料在还原硝基苯甲醛反应中的催化性能和循环再生性质.

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

试剂:盐酸,六水合氯化铁,七水合硫酸亚铁,氨水,硝酸银,没食子酸(GA),硼氢化钠,硝基苯甲醛,以上试剂皆为分析纯.

仪器:透射电子显微镜(TEM, JEM-2100 型, JEOL 公司),双光束紫外可见分光光度计(TU-1901 型,北京普析通用仪器有限公司)

1.2 Fe₃O₄ 磁性纳米颗粒合成

取经除氧处理的 0.5 mol/L 盐酸 30 mL,加入 2.71 g FeCl₃·6H₂O 和 1.87 g FeSO₄·7H₂O,溶解均匀,实验过程中通入氮气保护,以防止氧化. 于 25 °C 的条件下加入 75 mL 的 0.5 mol/L 氨水并进行剧烈搅拌,20 min 后将溶液升温到 80 °C 并保持 1 h. 制得的纳米颗粒用磁铁富集分离,水洗数遍后,在水中低温保存.

1.3 Fe₃O₄/Ag 磁性纳米颗粒的制备

取 1 mL 的 Fe₃O₄ 纳米颗粒,用 200 mL 去离子水稀释并超声分散 30 min,加入 4 mL 0.01 mol/L 的 AgNO₃,用氨水调节 pH 至 8,保持 30 °C,加入 4 mL 的 0.01 mol/L 的没食子酸溶液,搅拌 30 min. 制得的产物用磁铁富集分离,水洗数遍后,在水中低温保存.

1.4 Fe₃O₄/Ag 磁性纳米颗粒催化硼氢化钠还原硝基苯甲醛的反应

选取一定量 0.001 mol/L 的硝基苯甲醛溶液和 0.005 mol/L 的硼氢化钠溶液混合均匀,在其中加入一定量的 Fe₃O₄/Ag 磁性纳米颗粒并用去离子水稀释到 10 mL,在一定温度下反应,反应过程用紫外可见分光光度计进行检测.

用对氨基苯甲醇标准样品配置 1.0×10^{-4} mol/L、 7.5×10^{-5} mol/L、 5.0×10^{-5} mol/L、 2.5×10^{-5} mol/L、 1.0×10^{-5} mol/L 和 5.0×10^{-6} mol/L 等不同浓度的溶液,分别扫描它们的紫外可见光谱,以 237 nm 这个特征峰为参照,绘制标准曲线,得出氨基苯甲醇浓度和最大吸收峰强度之间的线性关系为 $C = 0.000\ 117\ \text{Abs} \sim 0.000\ 002$ ($R = 0.998\ 0$),以此作为氨基苯甲醇定量的依据.

2 结果与讨论

2.1 Fe₃O₄/Ag 磁性纳米颗粒的制备

以 Fe₃O₄ 磁性纳米颗粒作为内核,用没食子酸作为还原剂,还原 Ag[(NH₃)₂]⁺,一步反应合成了 Fe₃O₄/Ag 磁性纳米颗粒. 图 1 是经磁分离后的 Fe₃O₄/Ag 磁性纳米颗粒的 UV-Vis 图谱,从中可以发现在 420 nm 处出现银纳米颗粒的特征吸收峰,表明已经在 Fe₃O₄ 核的表面形成了银纳米层. 此外,从 Fe₃O₄/Ag 核壳粉体的 XRD 谱图中可以看出(图 2),产物在 $2\theta = 38.12^\circ, 44.29^\circ, 64.44^\circ, 77.39^\circ, 81.54^\circ$ 等处出现了较为明显的特征衍射峰,对应于 Ag(111)(200)(220)(311)(222)晶面,说明产物表面已被银所覆盖,此外 $2\theta = 35.63^\circ, 56.92^\circ, 62.85^\circ$ 处还保留了 Fe₃O₄ 晶体的(311),(511),(440)等这些晶面的衍射峰,这说明产物是一种以 Fe₃O₄ 为内核,外层为 Ag 的 Fe₃O₄/Ag 核壳粉体.

2.2 Fe₃O₄/Ag 磁性纳米颗粒的催化性能

图 3 显示了催化剂使用与否对反应体系 UV-Vis 谱图的影响情况. 图 3(a)是对硝基苯基醛标准样品,图 3(b)是不加入 Fe₃O₄/Ag 磁性纳米颗粒反应 2 h 后的图谱,可以看出在此条件下,反应基本不会发生,溶液的颜色及 UV-Vis 光谱图也没有任何变化,这表明在无催化剂的条件下,硼氢化钠基本不能还原硝基

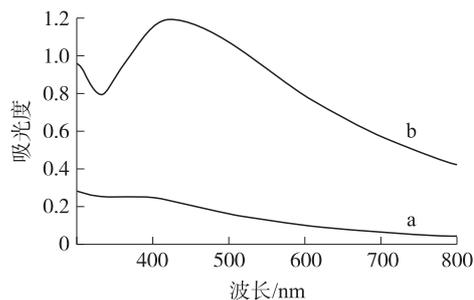


图 1 Fe_3O_4 (a) 与 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}$ (b) 磁性纳米颗粒的 UV-Vis 图谱

Fig. 1 UV-Vis spectra of Fe_3O_4 (a) and $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}$ (b) magnetic nanoparticles

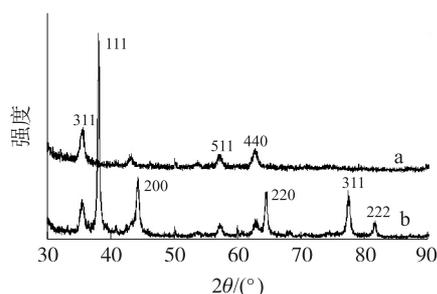


图 2 Fe_3O_4 (a) 与 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}$ (b) 磁性纳米颗粒的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD spectra of Fe_3O_4 (a) and $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}$ (b) magnetic nanoparticles

苯甲醛,或者是反应极其缓慢. 反应体系中加入 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}$ 磁性纳米颗粒 30 min 后,在 270 nm 处的对硝基苯甲醛特征吸收峰已经消失,取而代之的是在 237 nm 处左右有 1 个新的吸收峰(如图 3(d)),通过与氨基苯甲醇的标准样品进行对照(图 3(c)),发现峰型特征完全一致,表明硝基苯甲醛已被还原为氨基苯甲醇.

2.2.1 纳米颗粒银负载量对催化效果的影响

$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}$ 磁性纳米颗粒催化对硝基苯甲醛的还原反应中, Fe_3O_4 表面银的负载量会对催化效果产生很大的影响. 为此我们制备了不同 Ag 和 Fe_3O_4 质量比的磁性纳米颗粒,分别 1:10、1:2、1:1、2:1(编号为 A、B、C、D),将其加入到反应体系中,验证其对催化反应造成的影响. 图 4 为 A、B、C、D 4 个样品的 TEM 图,从中可以看出在随着 Ag 质量比的不断增大,合成出的核壳纳米颗粒尺寸不断变大.

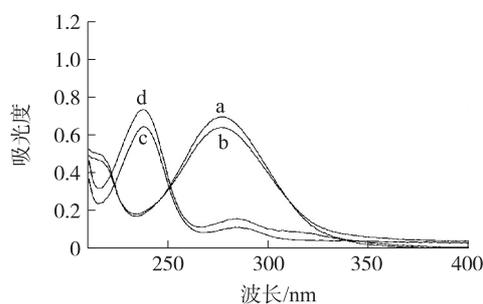


图 3 (a)对硝基苯甲醛标样;(b)未加催化剂的反应体系;(c)对氨基苯甲醇标样;(d)加入催化剂的反应体系的 UV-Vis 光谱图

Fig. 3 UV-Vis spectra of (a) p-nitrobenzaldehyde, (b) the reaction without catalyst, (c) p-amino benzyl alcohol and (d) the reaction with catalyst

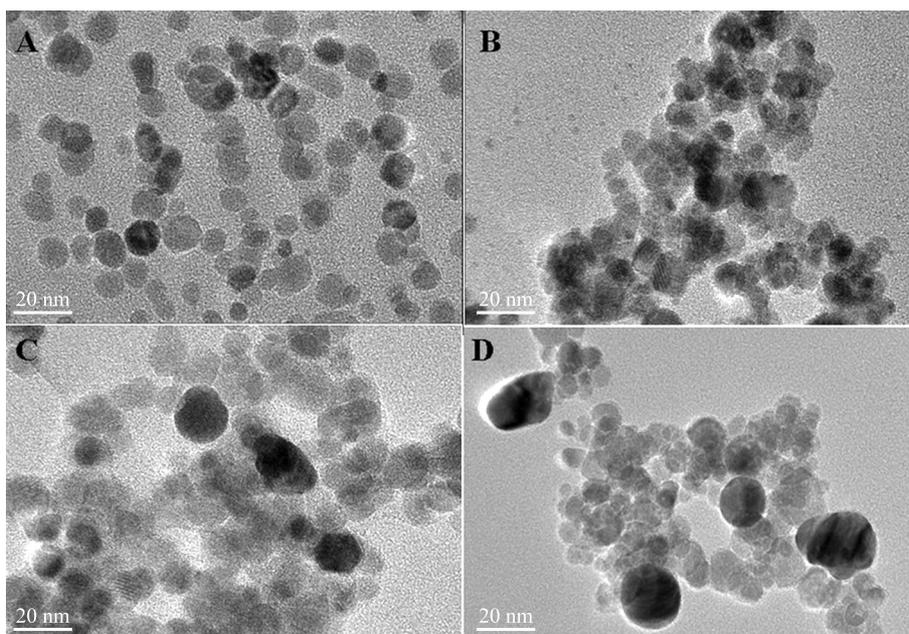


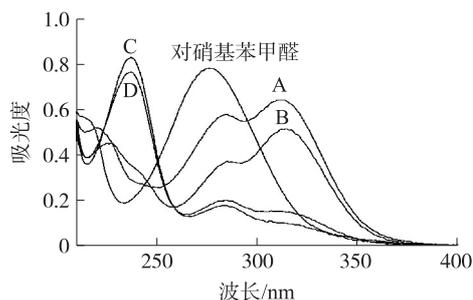
图 4 不同 Ag 与 Fe_3O_4 质量比合成出的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}$ 磁性纳米颗粒 TEM 图

Fig. 4 TEM of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}$ magnetic nanoparticles synthesized at different mass ratio of Ag to Fe_3O_4 (A. 1:10; B. 1:2; C. 1:1; D. 2:1.)

图 5 为不同质量比条件下合成出的 Fe₃O₄/Ag 磁性纳米颗粒催化下,还原反应的光谱图,可以看出随着 Ag 比例的提高,对氨基苯甲醇的吸收峰强度增加,催化效率提高,当质量比达到 1:1 时,对氨基苯甲醇的收率达到了 95.1%,这之后 Ag 质量比进一步的增大反而造成了催化效果下降. 这是由于催化活性的高低取决于银的有效面积,随着银负载量的增加,有效的催化面积也随之增加. 但球体面积增长速度小于它质量的增长,有效催化面积不随质量的增加线性增长,此外,银纳米颗粒的增大,会导致离子体共振吸收峰降低,这会影响到它提供自由电子的能力,从而影响催化性能,导致收率的下降^[16-18]. 因此在 Ag 与 Fe₃O₄ 质量比为 1:1 时,得到的产物催化效果最佳.

2.2.2 催化剂浓度对实验效果影响

取 6 份样品溶液,分别标记为 a~f 号,其中 Fe₃O₄/Ag 磁性纳米颗粒在反应液中的质量浓度分别为 0.01%、0.02%、0.04%、0.06%、0.08% 和 0.12%,研究纳米颗粒质量浓度对反应的影响,结果如图 6 所示.

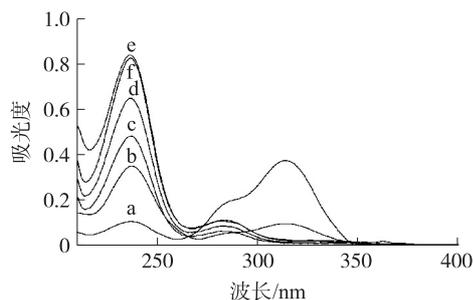


(硼氢化钠与硝基苯甲醛摩尔比为 5:1; 催化剂浓度 0.06%;
反应温度 30 °C; 反应时间 30 min)

图 5 Ag/Fe₃O₄ 的质量比对催化反应的影响

Fig. 5 Influence of Ag/Fe₃O₄ ratio on the catalytic reaction

(A. 1:10; B. 1:2; C. 1:1; D. 2:1.)



(硼氢化钠与硝基苯甲醛摩尔比为 5:1; Ag 与 Fe₃O₄ 质量比 1:1;
反应温度 30 °C; 反应时间 30 min)

图 6 催化剂浓度对催化反应的影响

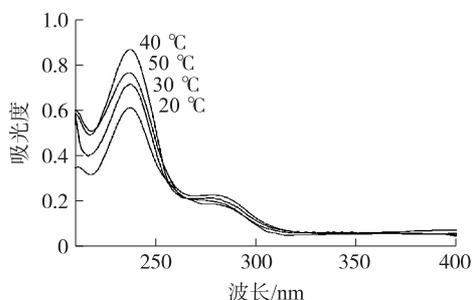
Fig. 6 Influence of concentration of catalyst on the reaction

(a. 0.01%; b. 0.02%; c. 0.04%; d. 0.06%;
e. 0.08%; f. 0.12%.)

从图中可以看出在催化剂质量浓度为 0.08% 时,对氨基苯甲醇的收率达到了 96.63%,继续添加纳米颗粒反而使得收率略微下降. 这是因为 Fe₃O₄/Ag 磁性纳米颗粒本身具有磁性,在浓度过高的情况下,纳米颗粒会相互吸引聚集,使得有效的催化面积下降. 所以在溶液中催化剂质量浓度在 0.08% 时就可以达到最佳催化效果.

2.2.3 反应温度对实验效果影响

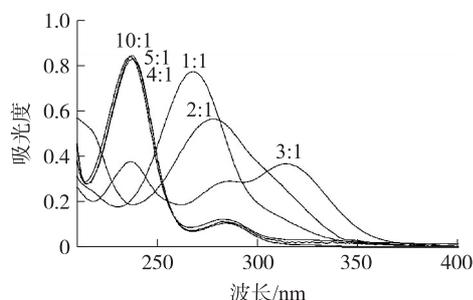
控制反应温度分别为 20 °C、30 °C、40 °C 和 50 °C,研究了反应温度对催化效果的影响,结果如图 7 所示. 从图上可以看出在反应温度 40 °C 左右,对氨基苯甲醇的最大吸收峰的强度最高,说明其收率最高,继续提升温度到 50 °C 时,其收率反而发生了下降,这主要是因为温度对硼氢化钠水解反应影响十分显著,随温度的增加其水解反应速度增大^[19],造成原料的损失. 所以综合考虑,选择 40 °C 为最佳反应温度.



(硼氢化钠与硝基苯甲醛摩尔比为 5:1; Ag 与 Fe₃O₄ 质量
比 1:1; 催化剂浓度 0.08%; 反应时间 30 min)

图 7 温度对催化反应的影响

Fig. 7 Influence of temperature on the catalytic reaction



(Ag 与 Fe₃O₄ 质量比 1:1; 催化剂浓度 0.08%;
反应温度 40 °C; 反应时间 30 min)

图 8 硼氢化钠和硝基苯甲醛物质量之比对催化反应的影响

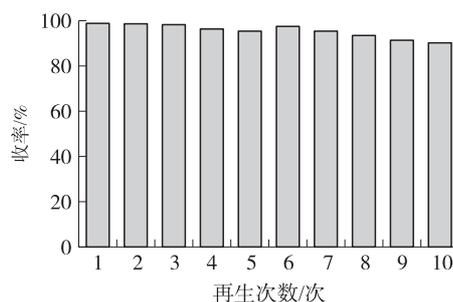
Fig. 8 Influence of ratio of sodium borohydride and
p-nitrobenzaldehyde on the catalytic reaction

2.2.4 硼氢化钠和对硝基苯甲醛的摩尔比对收率的影响

硼氢化钠和对硝基苯甲醛物质量之比分别为 1:1、2:1、3:1、4:1、5:1、10:1, 反应温度为 40 °C, 考察了硼氢化钠和对硝基苯甲醛的摩尔比对收率的影响. 结果如图 8 所示, 可以看出, 随着加入的硼氢化钠量不断增加, 对氨基苯甲醇的收率也不断提升, 当硼氢化钠和对硝基苯甲醛的比例达到 4:1 时, 收率达到了 96.8%, 再更多地投入硼氢化钠, 对收率的提升效果微乎其微(不到 1%), 考虑到成本因素, 硼氢化钠和对硝基苯甲醛物质量之比定为 4:1.

2.2.5 多次循环使用对催化效果的影响

由于 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}$ 纳米颗粒具有磁性, 分散到水相中后可以用磁性装置迅速吸引下来, 从而较为方便地实现催化剂的回收和再利用. 为了验证回收下来的纳米粒子的催化性能, 我们将回收后的纳米粒子用去离子水清洗后, 再度投入使用, 这样反复进行循环操作. 从图 9 可以看出, 在循环多次后, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}$ 纳米粒子的催化活性没有明显降低, 第十次时依然保持了高达 90% 以上的收率, 这说明对该反应而言, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}$ 纳米颗粒是一种可循环使用的高效催化剂.



(硼氢化钠与硝基苯甲醛摩尔比为 4:1; Ag 与 Fe_3O_4 质量比 1:1; 催化剂浓度 0.08%; 反应温度 40 °C; 反应时间 30 min)

图 9 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}$ 循环再生后的催化效果

Fig. 9 Catalytic effect of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}$ after recycles

3 结论

(1) 采用水相共沉淀法制备出 Fe_3O_4 磁性纳米颗粒, 以没食子酸作为还原剂, 还原 $\text{Ag}[(\text{NH}_3)_2]^+$, 制备出核壳结构的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}$ 磁性纳米颗粒.

(2) 当 Ag 和 Fe_3O_4 质量比为 1:1, 纳米颗粒在反应体系中的质量浓度为 0.08%, 反应温度 40 °C, 硝基苯甲醛与硼氢化钠物质的量之比为 1:4 时, Fe_3O_4 磁性纳米颗粒催化对硝基苯甲醛还原反应的收率可达 96.8%.

(3) 反应后的磁性纳米颗粒依靠自身的磁性, 容易实现回收, 经过简单清洗即进行重复利用, 再生后的催化剂活性没有明显降低.

[参考文献]

- [1] Schwartzberg A M, Grant C D, Wolcott A, et al. Unique gold nanoparticle aggregates as a highly active surface-enhanced Raman scattering substrate[J]. J Phys Chem; B, 2004, 108(50): 19 191-19 197.
- [2] Rosi N L, Mirkin C A. Nanostructures in biodiagnostics[J]. Chem Rev, 2005, 105(4): 1 547-1 562.
- [3] Kuo C W, Lai J J, Wei H K, et al. Studies of surface-modified gold nanowires inside living cells[J]. Adv Funct Mater, 2007, 17(18): 3 707-3 714.
- [4] Tsunoyama H, Sakurai H, Ichikuni N, et al. Colloidal gold nanoparticles as catalyst for carbon-carbon bond formation: application to aerobic homocoupling of phenylboronic acid in water[J]. Langmuir, 2004, 20(26): 11 293-11 296.
- [5] Parkera S F, Frosta C D, Telling M, et al. Characterisation of the adsorption sites of hydrogen on Pt/C fuel cell catalysts[J]. Catal Today, 2006, 114(4): 418-421.
- [6] Morkel M, Rupprechter G, Freund H J. Ultrahigh vacuum and high-pressure coadsorption of CO and H_2 on Pd-(111): a combined SFG, TDS, and LEED study[J]. J Chem Phys, 2003, 119(20): 10 853-10 866.
- [7] Astruc D, Lu F, Aranzaes J R. Nanoparticles as recyclable catalysts: the frontier between homogeneous and heterogeneous catalysis[J]. Angew Chem Int Ed, 2005, 44(48): 7 852-7 872.
- [8] Roberts M W. Catalysis and the oil-based industry(1930~1960)[J]. Catal Lett, 2000, 67(1): 17-21.
- [9] Kim Y C, Park N C, Shin J S, et al. Partial oxidation of ethylene to ethylene oxide over nanosized $\text{Ag}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts[J]. Catal Today, 2003, 87(1-4): 153-162.
- [10] 李德刚, 陈慎豪, 赵世勇, 等. 相转移方法制备银纳米粒子单层膜[J]. 化学学报, 2002, 60(3): 408-412.

- [11] 宋海南,李国喜,周建庆,等. Fe₃O₄/TiO₂ 磁性催化剂的制备及在污水治理中的应用[J]. 分子催化,2011,25(6):557-562.
- [12] Jones G B,Crasto C F,Mathews J E,et al. An image contrast agent selectively activated by prostate specific antigen[J]. Med Chem,2006,14(2):418-425.
- [13] Menon V,Hsieh C T,Fitzpatrick P F. Substituted alcohols as mechanistic probes of alcohol oxidase[J]. Bioorg Chem,1995,23(1):42-53.
- [14] 韦长梅. Pd/C 催化水合肼还原法制备 4-氨基苄醇[J]. 精细化工,2007,24(1):94-96.
- [15] 杨志林,王兴涌,张雪峰,等. 4-氨基苄醇的合成研究[J]. 化工中间体,2008,4(10):22-24.
- [16] 蔡光旭,蒋昌忠,任峰,等. Ag 纳米颗粒的光吸收和透射电镜研究[J]. 武汉大学学报:理学版,2007,53(5):589-592.
- [17] 郑林玲,凌剑,刘跃,等. 碘诱导 Ag@ AgI 复合纳米颗粒的形成及碘离子的可视化分析[J]. 分析化学,2012,40(9):1 385-1 390.
- [18] McLellan J M, Xiong Yuejie, Hu Min, et al. Surface-enhanced Raman scattering of 4-mercaptopyridine on thin films of nanoscale Pd cubes, boxes, and cages[J]. Chem Phys Lett,2006,417(3):230-234.
- [19] 洪学斌,王亚权. NaBH₄ 水解制氢技术[J]. 化学工业与工程,2005,22(6):467-471.

[责任编辑:顾晓天]