

Ag/PANI/Fe₂O₃ 复合纳米粒子的合成与催化性能

张 霞^{*,1} 陈 莉¹ 周春彬²

(¹ 东北大学理学院, 沈阳 110004)

(² 辽宁林业职业技术学院, 沈阳 110101)

摘要: 借助于 PANI 的还原性质, PANI/Fe₂O₃ 复合载体与 AgNO₃ 发生表面氧化还原反应, 合成了 Ag/PANI/Fe₂O₃ 复合纳米粒子。TEM 和 XRD 结果表明, 立方晶系纳米银的平均粒径 < 10 nm。FTIR 结果表明, Ag 与 PANI 及 Fe₂O₃ 复合载体之间不存在化学键合作用, 但由于 PANI 与 Ag 之间的电子相互作用, Ag/PANI/Fe₂O₃ 复合纳米粒子的 FTIR 吸收峰发生蓝移。Ag/PANI/Fe₂O₃ 复合纳米粒子对于间硝基苯磺酸钠的硼氢化钠还原反应表现出良好的催化活性, 30 min 内间硝基苯磺酸钠的转化率达到 86.77%。

关键词: 聚苯胺; 氧化铁; 纳米银; 导电高分子; 催化

中图分类号: O648 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2010)11-1934-05

Synthesis and Catalytic Performance of Ag/PANI/Fe₂O₃ Composite Particles

ZHANG Xia^{*,1} CHEN Li¹ ZHOU Chun-Bin²

(¹ College of Sciences, Northeastern University, Shenyang 110004)

(² Liaoning Forestry Vocational & Technical College, Shenyang 110101)

Abstract: The Ag/PANI/Fe₂O₃ composite particles were synthesized through the surface redox reaction of silver citrate with PANI/Fe₂O₃ composite carrier. The results of TEM and XRD showed that the average size of silver was smaller than 10 nm. The FTIR analysis proved that there was no chemical bond between silver, polyaniline and ferric oxide, but the adsorption peak of Ag/PANI/Fe₂O₃ composites shifted toward shorter wavelength caused by the electronic interaction of silver and polyaniline. In the reduction of *m*-nitrophenylsulfonic sodium with an excess amount of NaBH₄ at room temperature, the Ag/PANI/Fe₂O₃ composites presented good catalytic activity with a *m*-nitrophenylsulfonic sodium conversion rate of 86.77%.

Key words: polyaniline(PANI); ferric oxide(Fe₂O₃); silver nanoparticles; conducting polymer; catalysis

0 引 言

贵金属纳米粒子由于表面原子的特异物理化学性质以及高的表面积被广泛用作有机合成、光化学反应以及燃料电池催化剂^[1-2]。金属氧化物负载贵金属纳米粒子催化剂的研究日益活跃。氧化铁(α -Fe₂O₃)负载纳米金在 CO 的氧化反应^[3], α , β -不饱和醛酮还原生成 α , β -不饱和醇反应中都表现出优异

的催化性能^[4]。 α -Fe₂O₃ 负载纳米银在一些挥发性有机分子(甲醇, 异丙醇和甲苯)的氧化反应中表现出催化活性^[5]。

功能高分子材料被用于纳米金属催化剂的载体, 提高催化剂的催化活性和稳定性^[6-7]。聚苯胺(PANI)是重要的导电聚合物之一, 由于具有较高的热稳定性、机械强度和可逆的电化学氧化还原性能, 而应用于传感器、金属防腐、抗静电材料、二次电池、

收稿日期: 2010-07-12。收修改稿日期: 2010-08-29。

中央高校基本科研业务费专项资金(No.90405006)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: xzhang@mail.neu.edu.cn。Tel: 024-83684533; 会员登记号: S060016124M。

第一作者: 张 霞, 女, 39 岁, 博士, 副教授; 研究方向: 无机纳米催化材料。

电致变色材料和电磁屏蔽等领域^[8]。纳米金属/PANI 复合材料曾被合成用来增强 PANI 的导电性能^[9-11], 将纳米金属/PANI 复合材料用于化学催化鲜有报道^[12-13]。Claus 将 Au/PANI 用于柠檬醛的催化加氢反应^[14], 结果表明, PANI 可以有效地将电子传递给 Au, 增强了 Au 表面化学吸附氢的 H-特性, 从而提高了 H-对带有正电荷特性的 C=O 基碳的亲核反应速率, 增强了 C=O 加氢催化选择性。Alexei 等^[15]制备了 Ag-PANI 中空胶囊, 并用于 4-硝基苯酚的硼氢化钠还原反应, 表现出极高的催化活性。

硝基还原形成氨基是有机合成化学中的重要反应, 硝基化合物的还原通常需要催化剂如铁粉、雷尼镍等的存在, 并在一定的温度和反应介质中才能进行^[2]。本工作将聚苯胺引入氧化铁负载纳米银催化剂, 构筑一类新型的具有胶囊结构的有机/无机复合载体纳米银催化体系, 并以间硝基苯磺酸钠的还原反应为探针反应, 考察复合载体纳米银催化剂的催化性能。相关工作尚未见文献报道。

1 实验部分

实验中用到的化学试剂除聚苯乙烯磺酸钠(M_w : 70000, New Jersey, USA)外, 其余试剂均为分析纯试剂。

1.1 Ag/PANI/Fe₂O₃ 复合粒子的合成

首先利用静电自组装方法制备 PANI/Fe₂O₃ 复合粒子^[16]。分别制备平均粒径为 50 nm 准球形 α -Fe₂O₃ 颗粒和聚苯乙烯磺酸钠(PSS)掺杂聚苯胺(PANI)纳米颗粒, 然后将 α -Fe₂O₃ 和 PANI 颗粒在 60 °C, pH=1.0 条件下自组装合成 PANI/Fe₂O₃ 复合载体。

借助 PANI 的还原性质, 利用 PANI/Fe₂O₃ 复合载体与 AgNO₃ 的表面氧化还原反应制备 Ag/PANI/

Fe₂O₃ 复合粒子。实验过程: 量取 50 mL PANI/Fe₂O₃ 分散液, 用 HNO₃ 或 NaOH 调节溶液 pH 值分别为: 3.5、8.5、10.5 和 12.5, 缓慢加入 0.2 mol·L⁻¹ AgNO₃ 的水溶液 50 mL, 水浴恒温 30 °C, 反应 2 h。离心分离(4000 r·min⁻¹), 分别用去离子水、无水乙醇洗涤数次, 60 °C 真空干燥。

1.2 Ag/PANI/Fe₂O₃ 复合粒子的结构表征

将制得的纳米颗粒分散于乙醇溶液中, 滴于覆有碳膜的铜网上, 自然干燥后, 利用 TECNAI20 型透射电镜(TEM)观察颗粒的形貌及化学组分分析; 应用 D/max-2500PC 型 X 射线衍射仪(XRD, Cu K α 线, 经 K α 2 剥离处理($\lambda=0.15418$ nm)), 靶电压 50 kV, 靶电流 100 mA, 石墨单色器衍射束单色化)测定纳米粒子的结构; 应用美国 PE Spectrum One FTIR 光谱仪测定颗粒的 FTIR 光谱, KBr 压片。

1.3 Ag/PANI/Fe₂O₃ 复合粒子的催化反应

超声混合 0.5 mL 0.1wt% Ag/PANI/Fe₂O₃ 和 1.5 mL 0.2 mmol·L⁻¹ 间硝基苯磺酸钠溶液, 加入 1.0 mL 1.5 mmol·L⁻¹ 的 NaBH₄ 水溶液, 置于北京普析通用有限公司 TU-1900 紫外-可见分光光度计测定反应体系的紫外-可见光谱, 波长范围: 200~400 nm。

2 结果与讨论

2.1 Ag/PANI/Fe₂O₃ 复合粒子的结构

图 1a 为 FeCl₃ 强制水解得到准球形的 α -Fe₂O₃ 基核颗粒, 平均粒径约为 50 nm。PSS 掺杂 PANI 颗粒如图 1b 所示, 絮状颗粒, 平均粒径约为 15 nm。酸性条件下, α -Fe₂O₃ 基核颗粒与 PSS 掺杂 PANI 颗粒静电自组装, 得到了 PANI/Fe₂O₃ 复合粒子, 如图 1c 所示, PANI 组装在 α -Fe₂O₃ 颗粒表面, 结构均匀。

以 PANI/Fe₂O₃ 复合粒子为载体, 利用 PANI 自

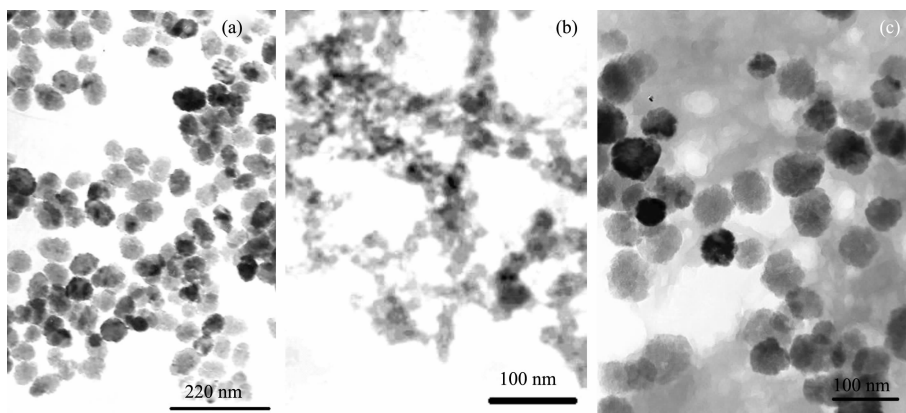
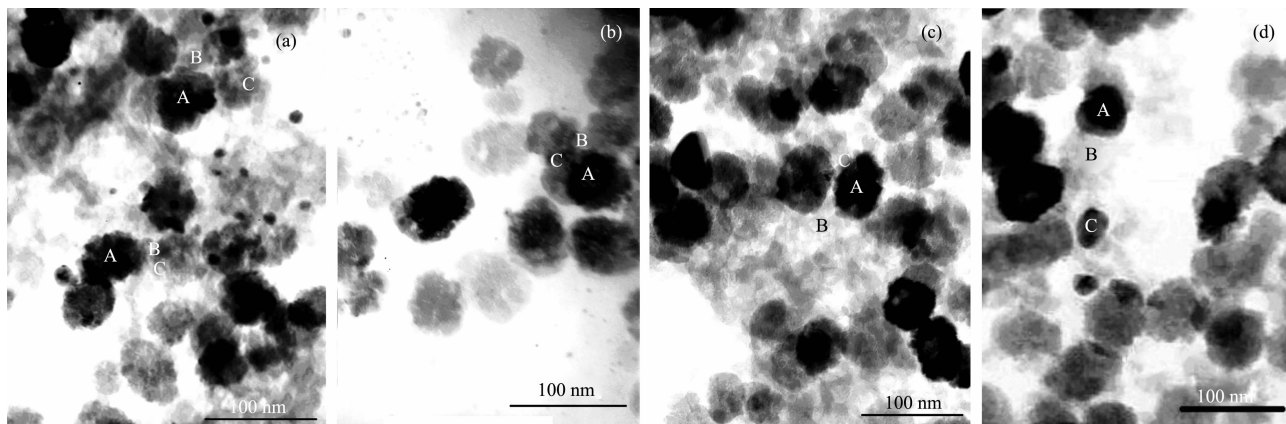


图 1 准球形 Fe₂O₃(a), 纳米 PANI(b)和 PANI/Fe₂O₃复合载体(c)的 TEM 照片

Fig.1 TEM images of Fe₂O₃(a), PANI nanoparticles(b) and PANI/Fe₂O₃ composite carrier(c)

身的还原特性,通过表面氧化还原反应,在不同 pH 值条件下得到的 Ag/PANI/Fe₂O₃ 复合纳米粒子 TEM 照片如图 2 所示。控制 pH 值为 3.5 时(图 2a),在 PANI/Fe₂O₃ 表面和 PANI 基质中,观察到细小的 Ag 粒子,Ag 粒子的平均粒径 10 nm;pH 值为 8.5 (图

2b),在 PANI/Fe₂O₃ 表面可观察到平均粒径约为 5 nm 的 Ag 粒子;升高 pH 值到 10.5(图 2c)和 12.5 (图 2d),观察不到游离的 Ag 纳米粒子,但与图 1c 比较,复合颗粒尺寸有所增加,说明在 PANI/Fe₂O₃ 表面生成更细小的 Ag 纳米粒子。



pH value: a, 3.5; b, 8.5; c, 10.5; d, 12.5; Letter A, B and C present Fe₂O₃, PANI and Ag particles

图 2 不同 pH 值条件下制备的 Ag/PANI/Fe₂O₃ 复合纳米粒子的 TEM 照片

Fig.2 TEM images of Ag/PANI/Fe₂O₃ composite nanoparticles prepared at different pH values

图 3 为 Ag/PANI/Fe₂O₃ 复合纳米粒子(pH=8.5, 图 2b)的 EDS 能谱图。从图中可看出复合粒子的主要化学成分包括 Ag、C、Fe 3 种元素,含有少量的 S、O 元素,其中 Ag 元素峰强度约为 Fe 元素峰的 6 倍,各元素的相对质量百分含量(wt%)分别为: 51.568 (Ag), 21.078 (C), 14.86 (Fe), 10.365 (O) 和 2.126 (S)。

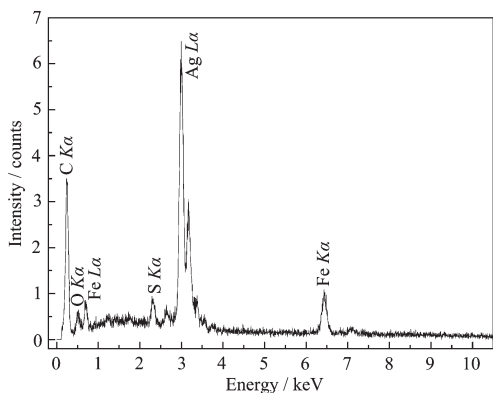
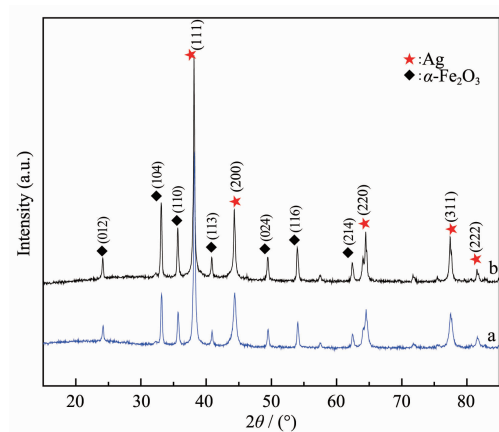


图 3 Ag/PANI/Fe₂O₃ 复合纳米粒子的 EDS 图谱 (pH=8.5)

Fig.3 EDS pattern of Ag/PANI/Fe₂O₃ composite nanoparticles synthesized at pH=8.5

pH 值分别为 8.5(图 2b)和 12.5(图 2d)得到的 Ag/PANI/Fe₂O₃ 复合纳米粒子的 XRD 图如图 4 所示。与 Ag 的标准 PDF 卡片(No. 04-0783)和 Fe₂O₃ 的



a: pH=8.5; b: pH=12.5

图 4 不同 pH 值下制备的 Ag/PANI/Fe₂O₃ 复合纳米粒子的 XRD 图

Fig.4 XRD patterns of Ag/PANI/Fe₂O₃ composite nanoparticle prepared with different pH values

PDF 卡片(No. 33-664)对照结果表明,复合粒子中含有简单立方晶系 Ag 和三角晶系、斜方六面体的 α-Fe₂O₃。

上述 TEM、EDS 和 XRD 分析结果表明,在 pH=3.5,8.5,10.5 和 12.5 条件下,均合成了 Ag/PANI/Fe₂O₃ 复合纳米粒子,纳米 Ag 颗粒包覆在 PANI/Fe₂O₃ 复合载体表面。当 pH=3.5 和 8.5 条件下,可以观察到复合载体表面 Ag 粒子的大小分别为 10 和 5 nm。

纯 PANI、PANI/ α -Fe₂O₃ 复合载体以及 Ag/PANI/ α -Fe₂O₃ 粒子(pH=8.5)的红外光谱图如图 5 所示。对比 PANI(5a)和 PANI/ α -Fe₂O₃ 复合载体(5b)的红外光谱图,除了图 5b 中在 575 cm⁻¹ 出现 Fe₂O₃ 的 Fe-O 吸收峰外,其余各吸收峰的位置基本一致。以图 5b 为例,各吸收峰的归属如下:3 428 cm⁻¹ 的吸收峰属于 N-H 键的伸缩振动;2 800~3 000 cm⁻¹ 的吸收峰归属于苯环上 C-H 键的伸缩振动峰;1 563 cm⁻¹ 吸收峰为 PANI 醌式结构中的 C=N 伸缩振动特征吸收峰;1 482 cm⁻¹ 吸收峰为苯环 C=C 伸缩振动吸收峰;1 298 cm⁻¹ 吸收峰为苯胺结构中的 C-N 键特征吸收峰;1 121 cm⁻¹ 属于醌式结构的特征振动模式,为质子化特征峰;796 cm⁻¹ 为对位取代苯 C-H 面外弯曲振动。与图 5b 相比,图 5c 中 Fe-O 键的特征吸收峰由 575 cm⁻¹ 红移到 559 cm⁻¹,对位取代苯 C-H 面外弯曲振动吸收峰由 796 cm⁻¹ 蓝移到 825 cm⁻¹,其它特征峰的吸收也相应出现蓝移现象。由于 PANI 与 AgNO₃ 反应后,发生去质子化,所以引起吸收峰蓝移^[17]。没有新 IR 吸收峰出现,说明 PANI 与 Fe₂O₃ 之间以及 PANI 与纳米 Ag 之间不存在化学键合作用。

根据 1 482 cm⁻¹(苯环 C=C)和 1 563 cm⁻¹(醌环 C=N)特征吸收峰的相对强度比值,可以估算 PANI 的氧化态和还原态的相对比例,判断 PANI 反应前后的氧化还原性的变化^[18]。PANI、PANI/Fe₂O₃ 及 Ag/PANI/Fe₂O₃ 3 种粒子中,PANI 的苯式结构和醌式结构的相对比值分别为:0.4740 (PANI)、0.5132(PANI/Fe₂O₃)、0.4880 (Ag/PANI/Fe₂O₃)。由比值变化可知,PANI 与 Fe₂O₃ 复合,其苯式结构单元增多,还原性增强,有利于还原 Ag⁺。PANI/Fe₂O₃ 与 AgNO₃ 发生表面氧化还原反应后,醌式结构单元增加,说明其还原性降低。

2.3 Ag/PANI/Fe₂O₃ 复合粒子的催化性能

硝基还原生成氨基是一类重要的有机合成反

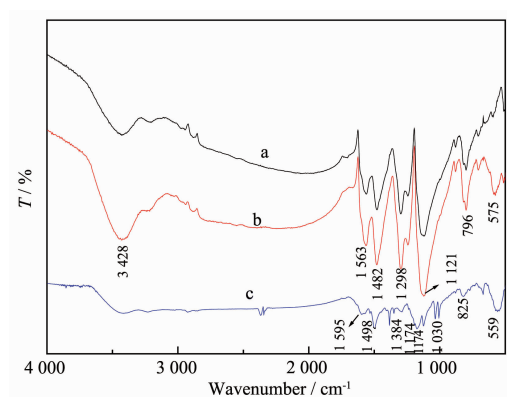
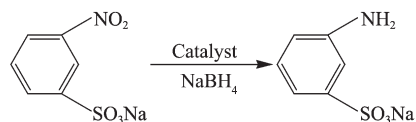


图 5 PANI(a)、PANI/Fe₂O₃(b)和 Ag/PANI/Fe₂O₃(c)粒子的 FTIR 红外光谱图

Fig.5 FTIR spectra of PANI(a)、PANI/Fe₂O₃(b) and Ag/PANI/Fe₂O₃ (c) particles with pH value of 8.5

应。间硝基苯磺酸钠的硼氢化钠还原反应只有在催化剂作用下,才能还原生成间氨基苯磺酸钠,反应方程式如下:



将不同 pH 值条件下合成的 Ag/PANI/Fe₂O₃ 复合纳米粒子分别用于间硝基苯磺酸钠的催化还原反应,反应体系的 UV-Vis 光谱图随时间的变化情况如图 6 所示。可以观察到 261 nm 处 -NO₂ 的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 电子跃迁吸收峰随反应时间的延长逐渐降低,同时出现 2 个新的吸收峰:285 nm 的吸收峰出现后,随着反应不断进行,又逐渐降低,可能是某一中间产物的吸收峰;238 nm 的吸收峰随着时间延长,逐渐增加,归属于产物间氨基苯磺酸钠的吸收峰。从图 6a~d 的 UV-Vis 光谱图的变化情况可知,Ag/PANI/Fe₂O₃ 复合纳米粒子对间硝基苯磺酸钠的还原反应都具有催化作用,但催化活性有所不同。

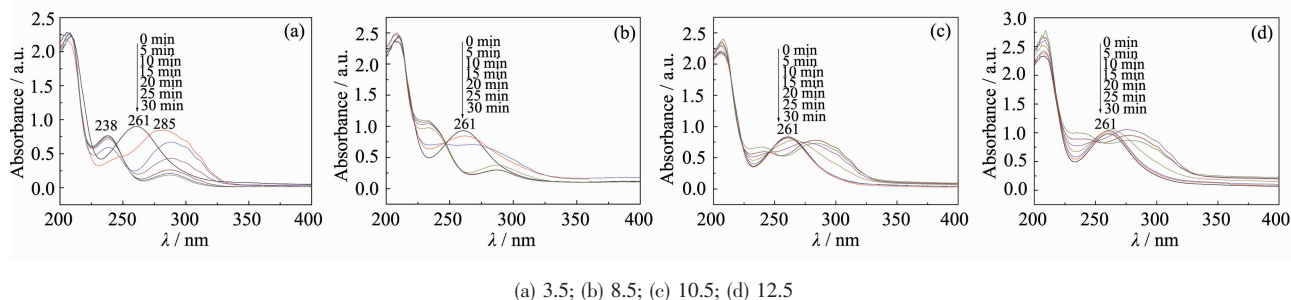
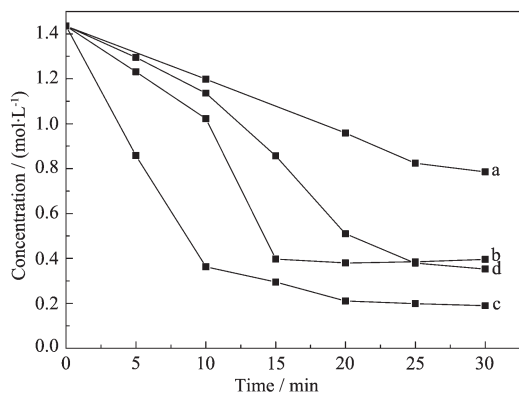


图 6 间硝基苯磺酸钠催化还原反应体系的 UV-Vis 图

Fig.6 UV-Vis spectra of reaction system catalyzed by the PANI/Ag/Fe₂O₃ composites obtained with different pH values

为了进一步比较不同 pH 值条件下合成的 Ag/PANI/Fe₂O₃ 复合纳米粒子催化活性的差异, 根据间硝基苯磺酸钠在 261 nm 的吸光度 A , 绘制 $A-c$ (间硝基苯磺酸钠) 工作曲线, 从而得到在 Ag/PANI/Fe₂O₃ 复合纳米粒子催化作用下, 间硝基苯磺酸钠浓度 c 随时间 t 的变化曲线如图 7 所示。

比较图 7a~d 曲线的变化关系, 在反应初期 ($t < 10$ min), 间硝基苯磺酸钠浓度 c 随时间 t 为线性变化关系, 表现为表面催化零级反应特征。根据间硝基苯磺酸钠浓度变化, 可计算间硝基苯磺酸钠的转化率分别为: 45.26% (pH=3.5), 72.39% (pH=8.5), 86.77% (pH=10.5), 76.44% (pH=12.5)。



(a) pH=3.5; (b) pH=8.5; (c) pH=10.5; (d) pH=12.5

图 7 间硝基苯磺酸钠的浓度随时间的变化关系

Fig.7 Concentration of *m*-nitrophenylsulfonic sodium with the times by the PANI/Ag/Fe₂O₃ composites obtained with different pH values

根据文献报道, 载体与纳米金属之间的相互作用是影响纳米金属催化活性的重要因素^[19,20]。结合 TEM 表征结果, 在 pH=10.5 条件下, Ag 颗粒覆着在 Fe₂O₃ 载体表面, 合成的复合粒子结构比较均匀, 表现出较高的催化活性。

3 结 论

利用 PANI 的还原性, 与 AgNO₃ 发生氧化还原反应, 在 PANI/Fe₂O₃ 复合载体表面生成银纳米粒子, 得到了 Ag/PANI/Fe₂O₃ 复合纳米粒子。Ag 纳米粒子的粒径小于 10 nm。由于 PANI 与银颗粒之间的电子相互作用, 使得 Ag/PANI/Fe₂O₃ 复合纳米粒子的 FTIR 吸收峰发生蓝移。在间硝基苯磺酸钠的硼氢化钠还原反应中, Ag/PANI/Fe₂O₃ 复合纳米粒子都表现出良好的催化活性, 在 pH=10.5 条件下合成的 Ag/

PANI/Fe₂O₃ 复合粒子表现出最高的催化能力, 30 min 内间硝基苯磺酸钠的转化率达到 86.77%。

参考文献:

- [1] Tolaymat T M, Badawy A M E, Genaidy A, et al. *Sci. Total Environ.*, **2010**, **408**(5):999-1006
- [2] QIAN Guo-Zhu(钱国铸), ZHAO Jin-Jin(赵金金), ZHU Yu (朱昱), et al. *Chinese J. Spectrosc. Lab. (Guangpu Shiyanshi)*, **2007**, **24**(4):643-645
- [3] Khoudiakov M, Gupta M C, Deevi S. *Appl. Catal. A: General*, **2005**, **291**(1/2):151-161
- [4] Milone C, Crisafulli C, Ingoglia R, et al. *Catal. Today*, **2007**, **122**(3/4):341-351
- [5] Scire S, Minicò S, Crisafulli C, et al. *Catal. Commun.*, **2001**, **2**:229-232
- [6] Matthias K, Thomas H. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **2009**, **14**(6):438-450
- [7] Abdiaziz A F, Ramon A A P, Hicham F. *J. Colloid Interface Sci.*, **2008**, **319**:572-576
- [8] Bhadra S, Khastgir D, Singha N K, et al. *Prog. Polym. Sci.*, **2009**, **34**(8):783-810
- [9] Peng Z, Guo L, Zhang Z, et al. *Langmuir*, **2006**, **22**:10915-10918
- [10] Kinyanjui J M, Hatchett D W, Smith J A, et al. *Chem. Mater.*, **2004**, **16**:3390-3398
- [11] Zhang L, Peng H, Kilmartin P A, et al. *Macromol. Rapid Commun.*, **2008**, **29**(7):598-603
- [12] Kong L R, Lu X F, Jin E, et al. *Compos. Sci. Technol.*, **2009**, **69**(5):561-566
- [13] Gallon B J, Kojima R W, Kaner R B, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, **46**(38):7251-7254
- [14] Klasovsky F, Steffan M, Arras J, et al. *The Open Physical Chemistry Journal*, **2007**, **1**:1-4
- [15] Antipov A A, Sukhorukov G B, Fedutik Y A, et al. *Langmuir*, **2002**, **18**:6687-6693
- [16] ZHANG Xia(张霞), WANG Jing(王晶), CHEN Li(陈莉). *Acta Metall. Sinica(Jinshu Xuebao)*, **2009**, **45**(9):1135-1140
- [17] Muzaffer C, Sultan U, Nuran Özçicek P. *Synth. Met.*, **2009**, **159**:1486-1490
- [18] John M K, Neloni R W, Justin H, et al. *Electrochimica Acta*, **2006**, **51**:2825-2835
- [19] Milone C, Crisafulli C, Ingoglia R, et al. *Catal. Today*, **2007**, **122**:341-351
- [20] Milone C, Ingoglia R, Schipilliti L, et al. *J. Catal.*, **2005**, **236**:80-90