

空心结构磁性固体碱催化剂 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{LDO}$ 的制备与性能

盘登科^{1,2}

(¹ 重庆市教育考试院, 重庆 401147)

(² 重庆交通大学理学院应用化学系, 重庆 400074)

摘要: 基于水滑石类化合物的复合氧化物(LDO)是一类性能优异的固体碱催化剂, 对其进行改性和功能化引起了越来越多的关注。本文将空心结构和 Fe_3O_4 引入到镁铝复合氧化物中, 制备了一种空心结构磁性固体碱催化剂 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{LDO}$ 。这种空心结构磁性固体碱催化剂粒子具有以镁铝复合氧化物为壳层, 空心 Fe_3O_4 为核的核壳结构。由于其独特的空心结构, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{LDO}$ 粒子的悬浊液具有良好的稳定性, 将其应用于催化 Knoevenagel 缩合反应, 达到平衡后苯甲醛的转化率约为 62%, 显示出较好的催化性能。同时, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{LDO}$ 粒子具有较强的磁性, 非常方便分离与回收, 是一种性能优良的磁性固体碱催化剂。

关键词: 磁性空心球; 核壳结构; Fe_3O_4 ; LDO; 固体碱催化剂

中图分类号: O611.4 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2016)01-0074-07

DOI: 10.11862/CJIC.2016.007

Synthesis and Properties of the Hollow Magnetic Solid Based Catalyst $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{LDO}$

PAN Deng-Ke^{1,2}

(¹Chongqing Municipal Educational Examinations Authority, Chongqing 401174, China)

(²Department of Applied Chemistry, College of Science, Chongqing Jiaotong University, Chongqing 400074, China)

Abstract: The mixed oxides based on layered double hydroxide (LDO) are novel solid base catalyst, and their modification and functionalization have received more and more interesting in the area of catalysis. In this paper, the hollow magnetic solid base catalyst has been ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{LDO}$) synthesized by coating LDO onto the hollow Fe_3O_4 particles. The $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{LDO}$ particles possess well defined core-shell structure with Mg-Al Mixed Oxides as the shell and hollow Fe_3O_4 particle as the core. Owing to its unique hollow structure, the $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{LDO}$ particles possess high colloid stability, and showing promising application in homogeneous catalysis. In the Knoevenagel condensation of benzaldehyde with ethyl acetoacetate under solvent free conditions, the $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{LDO}$ particles gave the highest activity with yield of 62% in 2 h, showing high catalytic activity. In the mean time, the $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{LDO}$ particles have strong magnetic response, can be easily separated and recycled after a catalyst reaction.

Keywords: hollow magnetic particles; core shell structure; Fe_3O_4 ; LDO; solid base catalyst

在一定温度下, 通过焙烧水滑石类化合物(LDH)得到的复合金属氧化物(LDO)具有丰富的碱中心和孔道结构, 以及较大的比表面积, 是一种性能优良的固体碱催化剂和催化剂载体^[1-4]。但人们发

现 LDO 催化剂的分离和回收很难实现, 极大的影响了其在催化领域里的应用^[5-8], 对其进行改性和功能化的需求日益迫切。近年来, 将磁性物质引入 LDO 的研究引起了人们的广泛关注。如 Zhang 等采

收稿日期: 2015-07-24。收修改稿日期: 2015-10-19。

化工资源有效利用国家重点实验室开放课题(No.CRE-2011-c-109)和重庆交通大学校内科学基金(No.100902)资助项目。

E-mail: dkpan@163.com

用共沉淀法将镁铝尖晶石引入到镁铝水滑石中并焙烧成磁性复合氧化物,发现其在丙酮自缩合反应中具有较好的催化性能^[9]。Li 等^[7]采用层层组装法将剥离后的水滑石层板包覆在经二氧化硅修饰的四氧化三铁表面制备了一种磁性复合氧化物,负载 W_7O_{24} ^[6]后进行了六氯化苯的光降解实验,发现其是性能优异的磁性催化剂载体。

在前期工作中^[8],我们制备了一种具有核壳结构和较强磁性的磁性镁铝复合氧化物粒子,并对包覆层镁铝复合氧化物的厚度进行了有效的调控。但在制备过程,我们发现所制备的前体 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 磁性粒子的胶体或悬浮液的稳定性较差,尽管预先采用长达 20 min 的超声分散处理,依然有许多磁性粒子没有包覆上目的物,而是以沉淀的形式与产物分离,所得目的产物也出现了包覆层不均匀的现象,需要进行二次包覆才能得到较好形态的磁性复合氧化物。显然,这些缺点不利于这类磁性复合氧化物在催化领域特别是均相催化中的应用。

研究发现,将磁性粒子制备成空心结构可极大的降低其密度,从而提高其胶体或悬浊液的稳定性^[9-12]。因此,将空心结构引入 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 磁性粒子并进一步制备磁性固体碱催化剂是解决上述问题的一种行之有效的方法。本研究首先采用溶剂热法合成了一种空心 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 磁性粒子,然后采用共沉淀法将硝酸根插层 LDH 包覆到空心 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 磁性粒子的表面,之后经 500 °C 焙烧 2 h 得到空心磁性复合氧化物 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{LDO}$ 。采用 XRD、IR、SEM、TEM 和 VSM 等表征了 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{LDO}$ 的晶体结构、组成、形貌以及磁学性能。另外,将所制备的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{LDO}$ 用于催化苯甲醛和氰乙酸乙酯的 Knoevenagel 缩合反应,发现其具有较好的催化性能,并且非常容易分离和回收,是一种性能优良的磁性固体碱催化剂。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 为分析纯(北京益利精细化学品有限公司),葡萄糖,硝酸和乙二醇均为分析纯,无水乙醇为化学纯(北京化工厂),脱二氧化碳去离子水实验室自制。

日本岛津 XRD-6000 型 X 射线粉末衍射仪测定样品的晶体结构(40 kV, 30 mA, Cu $K\alpha$ 射线,波长 0.154 18 nm,扫描速度为 $5^\circ \cdot \text{min}^{-1}(2\theta)$,防散射狭缝为 1° ,扫描范围 $3^\circ \sim 70^\circ$,接受狭缝为 0.15 mm)。

Vector-22 型傅立叶红外光谱仪,利用 KBr 压片法测定在 $4\,000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ 的红外光谱图。采用日本 Shimadzu 公司 ICPS-7500 型元素分析仪对样品的 Mg、Al、Fe 元素含量进行分析(载气流量 $0.7 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$,冷却气流量 $14 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$,等离子气流量 $1.2 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$)。采用 JDM-13 型振动样品磁强计,室温下测试,最大磁场 15 kOe,称量样品 20 mg,测试产物的比饱和磁化强度和矫顽力。Hitachi S-4700 扫描电子显微镜(SEM)用于分析样品表面形貌。用 Hitachi-800 透射电子显微镜表征样品的核壳结构,适量样品分散于乙醇水溶液中(50%乙醇,体积比),超声振荡处理 20 min 后滴于铜网上,溶剂自然挥发后进行 TEM 分析。岛津 GC-MS 2010 型气质联用仪分析催化反应产物的组成。

1.2 制备

1.2.1 空心 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 磁性粒子的制备

采用溶剂热法制备 Fe_3O_4 磁性粒子^[13]。具体如下:称取 2.7 g (0.01 mol) $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 7.2 g (0.045 mol) $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 溶解于 400 mL 乙二醇中,室温下搅拌至形成分散均匀的黄色溶液。将所得到的溶液加入 500 mL 高压釜中,然后在 200 °C 下晶化 8 h。将高压釜取出水浴冷却至室温,将所得到的黑色悬浊液用无水乙醇和去离子水各洗涤 3 次,洗涤时采用永磁铁分离出黑色固体,得到粒径大小为 100 nm 左右的磁性粒子 Fe_3O_4 。称取 0.2 g Fe_3O_4 ,加入 150 mL $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HNO_3 ,超声 10 min 使 Fe_3O_4 凝胶化,然后磁性分离,再用去离子水洗涤 1 次,磁性分离出 Fe_3O_4 。另称取葡萄糖 9.91 g (0.05 mol),完全溶解于 150 mL 去离子水中,加入 Fe_3O_4 后混合超声 20 min,将所得悬浊液加入 200 mL 的高压釜中,在 180 °C 下碳化反应 4 h。所得产品洗涤过程与 Fe_3O_4 相同,然后保存在无水乙醇中并命名为 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 。

1.2.2 空心 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{LDO}$ 磁性粒子的制备

利用 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 中碳膜上丰富的功能基团和水滑石粒子间的相互作用力^[8,14],将硝酸根插层水滑石包覆在 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 粒子表面,然后焙烧得到空心 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{LDO}$ 磁性粒子。具体操作如下:量取含有 0.12 g $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 的悬浊液,磁性分离。称取 0.42 g NaOH 与 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 一并加入 60 mL 甲醇中,超声至 NaOH 完全溶解得到溶液 A。另称取 0.769 2 g (0.003 mol) $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 0.563 0 g (0.001 5 mol) $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$,加入 60 mL 甲醇,超声至固体完全

溶解得到溶液 B。在 N_2 保护条件下将 B 快速滴入 A 中, 调整溶液 pH 值为 9.5, $65\text{ }^\circ\text{C}$ 搅拌并晶化 48 h, 得到黑色悬浊液, 磁性分离, 用脱 CO_2 去离子水洗。所得到的黑色固体分散到甲醇中保存, 命名为 $Fe_3O_4@C@LDH$ 。将所得 $Fe_3O_4@C@LDH$ 真空干燥, 研磨后装入焙烧管, 预先通 N_2 30 min, 在 N_2 保护条件下以 $1\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温至 $500\text{ }^\circ\text{C}$, 恒温 2 h, 然后冷却至室温, 得焙烧样品记为 $Fe_3O_4@LDO$ 。元素分析结果表明 $Fe_3O_4@LDO$ 中 LDO 的质量含量约为 33.4%(由 Mg、Al 和 Fe 元素的比值换算得到, LDO 视为 MgO 和 Al_2O_3 的混合物)。为了对比, 采用相同方法制备了由硝酸根插层 LDH 焙烧而得的镁铝复合氧化物 LDO。

1.3 空心 $Fe_3O_4@LDO$ 磁性粒子的催化性能研究

以 Knoevenagel 缩合为探针反应研究了空心 $Fe_3O_4@LDO$ 磁性粒子的催化性能^[15-16]。将苯甲醛(50 mmol)和氰基乙酸乙酯(50 mmol)加入 50 mL 的三口瓶中, 加入 50 mg $Fe_3O_4@LDO$, N_2 保护下, 磁力搅拌, $60\text{ }^\circ\text{C}$ 下反应。每隔一定时间取样 $1\text{ }\mu\text{L}$, 用 5 mL 丙酮稀释, 采用岛津 GC-MS 2010 型气质联用仪分析产物组成。采用相同方法对 LDO 的催化性能也进行了研究。

2 结果与讨论

2.1 结构与组成

图 1a、b 是 Fe_3O_4 和 $Fe_3O_4@C$ 的 XRD 图。由图中可以看出, 所制备的 Fe_3O_4 的 XRD 图中出现了典型的(111)、(220)、(311)、(400)、(422)、(511)和(440)等归属于 Fe_3O_4 的特征晶面衍射峰, 与标准卡片(PDF No.19-0629)一致, 说明制备了晶形规整的 Fe_3O_4 。当在 Fe_3O_4 表面包覆上一层碳膜后, $Fe_3O_4@C$ (图 1b)中不仅出现了归属于 Fe_3O_4 的特征衍射峰, 在 2θ 角为 $15^\circ\sim 30^\circ$ 之间(图 1b 中虚线圈区域)还出现了一系列归属于碳的特征衍射峰^[8,17]。由于生成的碳层为无定形碳, 其衍射峰并不明显, 与文献报道一致^[8]。可以看出, 除了衍射强度稍有变强外, $Fe_3O_4@C$ 中归属于 Fe_3O_4 的衍射峰没有发生变化, 表明其晶体结构在包覆过程中并没有改变。 Fe_3O_4 的衍射峰变强可能是由于在包覆碳层过程中, Fe_3O_4 粒子进一步熟化所致。图 1c、d 是 $Fe_3O_4@C@LDH$ 和 $Fe_3O_4@LDO$ 的 XRD 图。 $Fe_3O_4@C@LDH$ (图 1c)中不仅出现了归属于 Fe_3O_4 的特征衍射峰, 还出现了归属于 LDH 的特征衍射峰(003)和(110), 表明所制备的产品是一种由

LDH 相和 Fe_3O_4 相组成的复合物。其中 LDH 相中(003)峰形宽化, 可能是由于包覆水滑石过程中 CO_2 进入反应体系, 同时包覆了硝酸根插层 LDH 和碳酸根插层 LDH 所致^[8]。相对于纯相的 Fe_3O_4 和 LDH, $Fe_3O_4@C@LDH$ 中 Fe_3O_4 和 LDH 的衍射峰均较弱。LDH 的衍射峰变弱可能是由于 Fe_3O_4 对其晶体生长具有抑制作用所致^[8,18]。而 Fe_3O_4 的衍射峰变弱则可能是形成了特殊的包覆结构, Fe_3O_4 的衍射峰部分被覆盖所致。经 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧 2 h 后(图 1d), $Fe_3O_4@LDO$ 中 LDH 的特征衍射峰消失, 出现了微弱的归属于 MgO 的(200)和(220)衍射峰^[8,19], 且归属于 Fe_3O_4 的特征衍射峰依然存在, 表明所制备的 $Fe_3O_4@LDO$ 主要成分是 Fe_3O_4 和镁铝复合氧化物。同时, 图中出现了归属于针铁矿(标识为●)的衍射峰^[20-21], 这是由于在高温下, 部分 Fe_3O_4 发生了晶相转变, 生成了针铁矿所致。

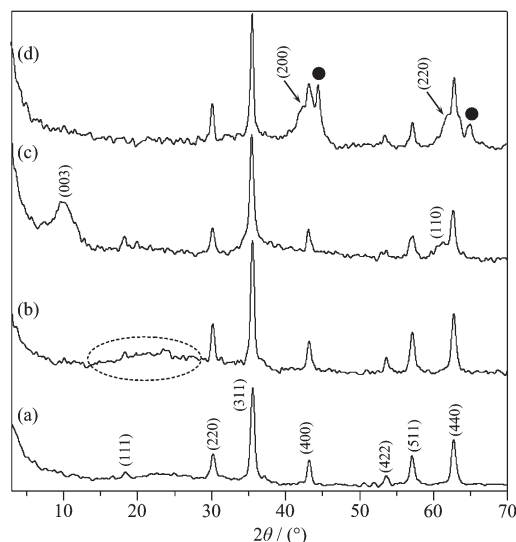


图 1 Fe_3O_4 (a)、 $Fe_3O_4@C$ (b)、 $Fe_3O_4@C@LDH$ (c) 和 $Fe_3O_4@LDO$ (d) 的 XRD 图(● 针铁矿)

Fig.1 XRD patterns of Fe_3O_4 (a), $Fe_3O_4@C$ (b), $Fe_3O_4@C@LDH$ (c) and $Fe_3O_4@LDO$ (d) (● goethite phase)

图 2 是所制备样品的 FT-IR 谱图。 Fe_3O_4 的 FT-IR 谱图(图 2a)中 $3\ 445\text{ cm}^{-1}$ 处对应于样品中羟基的伸缩振动吸收。在 588 cm^{-1} 处出现了对应于 $Fe-O$ 的伸缩振动吸收峰^[8,22], 说明合成了 Fe_3O_4 。图 2b 是 $Fe_3O_4@C$ 的 FT-IR 谱图, 谱图中 $1\ 617\text{ cm}^{-1}$ 是 $Fe_3O_4@C$ 中 $C=C$ 键的振动吸收, 而 $1\ 411\text{ cm}^{-1}$ 是 $Fe_3O_4@C$ 中 Fe_3O_4 表面吸附的 CO_3^{2-} 的红外吸收, $1\ 000\sim 1\ 300\text{ cm}^{-1}$ 之间的吸收峰对应于样品中 $C-OH$ 的振动吸收^[8,22-23]。 588 cm^{-1} 处的吸收峰对应于

$\text{Fe}-\text{O}$ 振动吸收,但是其强度较 Fe_3O_4 中弱,这可能是由于 Fe_3O_4 表面包覆上一层碳膜所致。这说明在 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 中形成了以 Fe_3O_4 为核,碳为壳层的包覆结构。图 2c、d 是 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}@\text{LDH}$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{LDO}$ 的 FT-IR 谱图。由图可知, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}@\text{LDH}$ 的红外光谱中出现了 $1\ 383\ \text{cm}^{-1}$ 吸收峰,归属于硝酸根的红外振动吸收。 $1\ 360\ \text{cm}^{-1}$ 处微弱的吸收峰对应于碳酸根的红外吸收,可能与其含量较小有关^[8,22-23]。 $588\ \text{cm}^{-1}$ 处出现了 $\text{Fe}-\text{O}$ 的吸收峰,表明所制备的产品是一种由硝酸根 LDH 相和 Fe_3O_4 相组成的复合物。经过 $500\ ^\circ\text{C}$ 焙烧 2 h 后(图 2d), $1\ 383\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 360\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰消失,而在 $623\ \text{cm}^{-1}$ 处出现了归属于镁铝氧化物的红外吸收峰^[8,22,24],表明形成了镁铝复合氧化物。另外, $588\ \text{cm}^{-1}$ 处 $\text{Fe}-\text{O}$ 的吸收峰依然存在,表明产品中存在 Fe_3O_4 。以上表征结果表明经过焙烧后得到的产物是镁铝复合氧化物与 Fe_3O_4 形成的一种磁性复合氧化物。

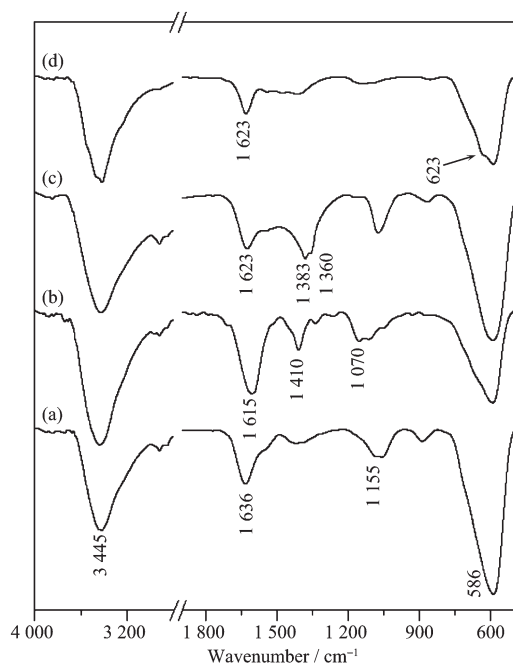


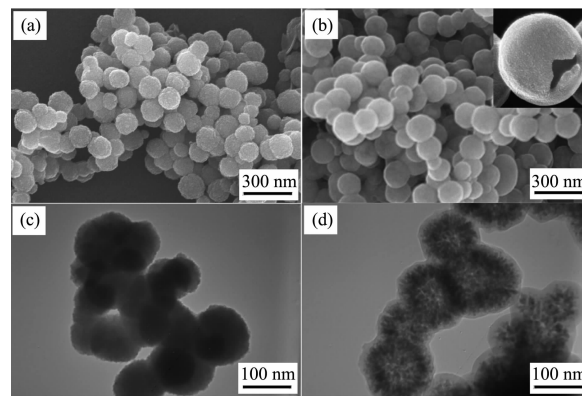
图 2 Fe_3O_4 (a)、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ (b)、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}@\text{LDH}$ (c)和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{LDO}$ (d)的红外吸收谱图

Fig.2 FT-IR spectra of Fe_3O_4 (a), $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ (b), $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}@\text{LDH}$ (c) and $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{LDO}$ (d)

2.2 空心结构

图 3 是 Fe_3O_4 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 的 SEM 和 TEM 图。由图 3a 可知, Fe_3O_4 具有规整的球形结构,粒径约为 $160\ \text{nm}$,粒径分布均匀,分散性良好。仔细观察发现 Fe_3O_4 纳米粒子表面比较粗糙,由许多个 $10\ \text{nm}$ 左

右的小粒子团聚而成的,与文献报道的 Fe_3O_4 类似^[8,13,25]。但本研究中所制备的 Fe_3O_4 粒子具有更致密的堆砌结构,可能是其一次粒子粒径较小所致。图 3b 是 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 的 SEM 图片。相对于 Fe_3O_4 粒子的 SEM 图片, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 粒子表面变得相对光滑,与文献中所制备的碳球类似^[26],表明在 Fe_3O_4 的表面包覆上了一层碳膜^[8,23,25]。在包覆完成后 Fe_3O_4 依然保持了完好的球形形貌,其粒径约为 $240\ \text{nm}$,并具有典型的核壳结构。如图 3d 所示, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 中碳包覆层厚度约为 $30\ \text{nm}$,其 Fe_3O_4 核大小约为 $150\sim 200\ \text{nm}$,远大于其前体 Fe_3O_4 。另外, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 中 Fe_3O_4 核的形貌也与其前体 Fe_3O_4 有着显著差别。 Fe_3O_4 具有致密的堆砌结构,而 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 中 Fe_3O_4 核则显示出较为松散多孔的形貌;同时, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 中的 Fe_3O_4 核具有十分典型的环形结构,与文献报道中的空心球十分相似^[9-12,27],表明成功制备了具有空心结构的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 粒子。图 3b 插图是偶尔观察到的破损的单个 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 粒子,可以明显的看出其具有中空结构,进一步证实了所制备的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 粒子具有空心结构。必须指出的是, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 粒子同时具有核壳结构和空心结构,而且致密连续的碳膜包覆在空心 Fe_3O_4 球表面,提供了丰富的如羧基、羟基等功能基团,可使 LDH 能更容易、更好的包覆在 Fe_3O_4 表面;空心 Fe_3O_4 核则使其具有相对较低的密度,可以显著增强其胶体或悬浮液的稳定性。



Inset in (b): a single cracked $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ particle

图 3 Fe_3O_4 (a)和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ (b)的扫描电镜图; Fe_3O_4 (c)和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ (d)的透射电镜图

Fig.3 SEM images of Fe_3O_4 (a) and $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ (b); TEM images of Fe_3O_4 (c) and $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ (d)

另外,对 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 空心粒子的形成机理也进行了初步的探讨。仔细观察可以发现,组成 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 核层的 Fe_3O_4 一次粒子粒径约为 $20\ \text{nm}$ 左右,远大

于其前体 Fe_3O_4 的一次粒子 (10 nm 左右)。采用 Scherrer 公式^[18]计算得到 Fe_3O_4 沿(311)和(440)晶面方向上的粒径 D_{311} 和 D_{440} 分别为 7.6 nm 和 7.4 nm。包覆一层碳膜后, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 中 Fe_3O_4 的 D_{311} 和 D_{440} 显著增大, 分别为 23.3 nm 和 22.5 nm。以上结果表明在包覆过程中, Fe_3O_4 不但形成了空心结构, 而且存在着 Fe_3O_4 晶体增长过程。显然, Fe_3O_4 晶体增长对空心 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 粒子的形成具有至关重要的作用。据此, 我们尝试给出空心 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 粒子的形成机理。首先, 经由溶剂热法制得的 Fe_3O_4 粒子必须具有较小粒径的一次粒子。在包覆过程中, 碳纳米粒子在 Fe_3O_4 粒子表面沉积, 并形成一层碳膜。与此同时, Fe_3O_4 一次粒子发生 Oswald 熟化过程^[11-12,28], 处于 Fe_3O_4 核内部的一次粒子逐渐溶解, 并向外部迁移, 留下许多孔隙, 使 Fe_3O_4 核形成了空心结构, 而处于 Fe_3O_4 核外部的一次粒子由于晶体增长, 其粒径增大, 进而形成了如图 3d 中的空心粒子。值得一提的是, 表面包覆的碳膜使 Fe_3O_4 粒子的晶体增长在一个相对封闭的环境中进行, 避免了 Fe_3O_4 粒子在形成空心结构过程发生破裂, 利于其后续应用。

图 4a 是 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}@\text{LDH}$ 的扫描电镜图片。由图可知, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}@\text{LDH}$ 的粒径分布比较均匀, 粒子大小约为 260 nm。与 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 的光滑表面形貌不同, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}@\text{LDH}$ 表面为相互交联堆积的 LDH 粒子, 并且 LDH 粒子大小和形状不规则, 只有极少数粒子出现了片状结构, 晶型较差, 这与 LDH 粒子较小而且粒子间相互作用较强有关^[14,18], 与 XRD 表征结果一致。图 4c 是 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}@\text{LDH}$ 的 TEM 图片。可以看出, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}@\text{LDH}$ 粒子整体粒径相对于 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 变大, 并具有较清晰的核壳结构。壳层厚度约为 40 nm, 由一层形状不规则的 LDH 构成。由于表面水滑石层的遮挡, 空心结构没有 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 明显, 但还是可以看出其具有明显的孔洞结构。将 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}@\text{LDH}$ 在 500 °C 下焙烧 2 h 后, 得到 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{LDO}$, 如图 4b 所示。 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{LDO}$ 显示出完全不同于 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}@\text{LDH}$ 的形貌, 仅有的水滑石的片状结构消失, 形成了相对光滑、致密堆积的小球, 这与文献所报道的 LDH 转变为镁铝复合氧化物的形貌变化是一致的^[8,25]。由于碳层和壳层水滑石的层间阴离子被烧除, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{LDO}$ 的粒径相对于 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}@\text{LDH}$ 的粒径有所变小, 约为 200 nm。图 4d 是 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{LDO}$ 的 TEM 图片, 可以看出, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{LDO}$ 粒径均匀, 分散性较好。由于壳层和核层均为

氧化物, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{LDO}$ 的核壳结构并不十分明显, 依稀可以看出壳层厚度约为 25 nm, 而其空心结构相对于 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}@\text{LDH}$ 却更明显了, 可能是由于水滑石层和碳层被烧除所致。结合 XRD 和 FT-IR 表征结果可知, 采用水滑石前体法成功制备了具有核壳结构的空心磁性固体碱催化剂。

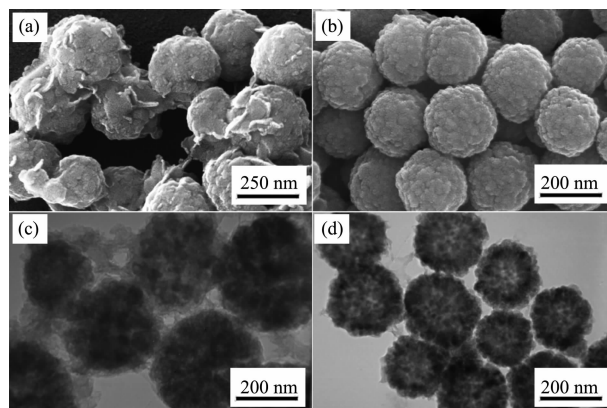


图 4 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}@\text{LDH}$ (a) 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{LDO}$ (b) 的扫描电镜图; $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}@\text{LDH}$ (c) 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{LDO}$ (d) 的透射电镜图

Fig.4 SEM images of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}@\text{LDH}$ (a) and $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{LDO}$ (b); TEM images of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}@\text{LDH}$ (c) and $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{LDO}$ (d)

2.3 磁性

图 5 是空心磁性固体碱催化剂 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{LDO}$ 及其前体的磁滞回线图。由图可知, Fe_3O_4 的比饱和磁化强度为 $73.5 \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$, 具有较强的磁性。当包覆上一层碳膜, 并形成空心结构后, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 的比饱和磁化强度稍有降低, 为 $55.6 \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$ 。包覆上硝酸根插层水滑石后, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}@\text{LDH}$ 的比饱和磁化强度有

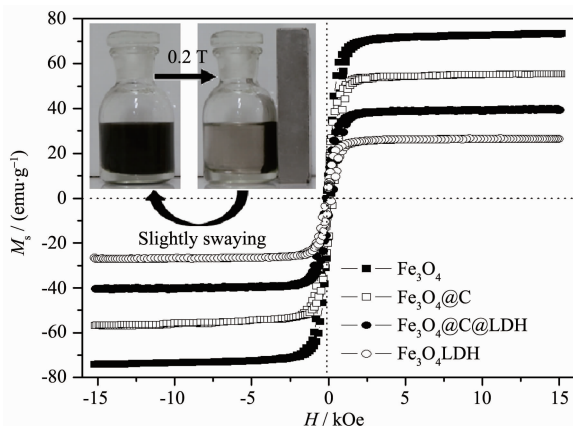


图 5 Fe_3O_4 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}@\text{LDH}$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{LDO}$ 的磁滞回线图

Fig.5 Room temperature magnetization curves of Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}@\text{LDH}$ and $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{LDO}$

较大幅度降低,约为 $40.5 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$, 归因于 Fe_3O_4 含量的降低。焙烧后得到的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{LDO}$ 的磁性为 $26.7 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$, 依然具有较强的磁性。对空心磁性固体碱催化剂 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{LDO}$ 粒子的磁响应性能和重分散性能也进行了研究, 结果如图 5 插图所示。可以看出, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{LDO}$ 粒子在水溶液中具有很好的分散效果, 而将其置于一个 0.2 T 的永磁体附近时, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{LDO}$ 粒子在 20 s 内就被吸引到靠近磁体的一侧, 这表明 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{LDO}$ 粒子具有很好的磁响应性能。移除永磁铁并经过轻微振荡后, 发现 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{LDO}$ 粒子又能重新分散在溶液中, 表明其具有很好的重分散性能, 非常适用于均相催化反应中。

2.4 催化性能研究

以上表征结果表明, 所制备的空心磁性固体碱催化剂 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{LDO}$ 磁性粒子不仅具有较强的磁性和规整的核壳结构, 还具有空心结构, 提升了其在溶液中的稳定性, 非常适合作为催化剂, 特别是在均相催化反应中。我们以苯甲醛和氰基乙酸乙酯为反应物, 研究了空心 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{LDO}$ 粒子在 Knoevenagel 缩合反应中的催化性能^[15-16]。为了对比, 对采用相同方法制备的 LDO 粒子的催化性能也进行了研究。图 6 是 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{LDO}$ 催化 Knoevenagel 缩合反应中苯甲醛的转化率随时间的变化关系图。由图可知, 采用 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{LDO}$ 作为催化剂时, 反应 120 min 后达到平衡, 苯甲醛的转化率为 62%。采用相同质量的纯相 LDO 作为催化剂时, 苯甲醛的转化率为 64%。由此可见, 引入 Fe_3O_4 和空心结构后, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{LDO}$ 粒子与纯相 LDO 的催化活性相差不

大, 表现出较好的催化性能。 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{LDO}$ 粒子较纯相 LDO 催化活性物质含量更少的情况下, 达到了几乎相同的催化效果, 一方面可能是由于 LDO 的催化性能较好, 很少的催化剂用量就能达到很好的催化效果; 另一方面, 可能是由于 LDO 均匀地包覆在空心 Fe_3O_4 粒子表面, 其分散性能更好, 与反应物接触面积增大, 从而使 LDO 的催化性能有所提升。另外, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{LDO}$ 粒子具有较强的磁性, 分离和回收再利用非常方便, 是一种性能优良的磁性固体碱催化剂。

3 结 论

采用溶剂热法合成了具有空心结构的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 磁性粒子, 然后将镁铝硝酸根插层 LDH 包覆到 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 粒子表面, 在一定条件下焙烧后, 成功制备了粒径均匀的空心磁性固体碱催化剂 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{LDO}$ 粒子。空心磁性固体碱催化剂 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{LDO}$ 粒子具有以镁铝复合氧化物为壳层, 空心 Fe_3O_4 为核的核壳结构, 其比饱和磁化强度为 $26.7 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$, 具有较强的磁性。由于其独特的空心结构, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{LDO}$ 粒子的胶体或悬浊液的稳定性较好, 非常适用于均相催化反应。将空心磁性固体碱催化剂 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{LDO}$ 粒子用于催化苯甲醛和氰基乙酸乙酯的 Knoevenagel 缩合反应, 发现其具有较好的催化性能, 并且非常容易分离和回收, 是一种性能优良的磁性固体碱催化剂。

参考文献:

- [1] Fan G, Li F, Evans D G, et al. *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, **43**: 7040-7066
- [2] Lü W, Yang L, Fan B, et al. *Chem. Eng. J.*, **2015**, **263**: 309-316
- [3] Zhang Z, Liao M, Zeng H, et al. *Fuel Process. Technol.*, **2014**, **128**: 519-524
- [4] Jyothi T M, Raja T, Rao B S. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2001**, **168**: 187-191
- [5] Zhang H, Qi R, Evans D G, et al. *J. Solid State Chem.*, **2004**, **177**: 772-780
- [6] ZHANG Hui(张慧), XU Yan-Hong(徐彦红), EVANS D G, et al. *Acta Chim. Sinica*(化学学报), **2004**, **62**: 750-756
- [7] Li L, Feng Y, Li Y, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, **48**: 5888-5892
- [8] PANG Deng-Ke(盘登科), ZHANG Hui(张慧). *Chinese J.*

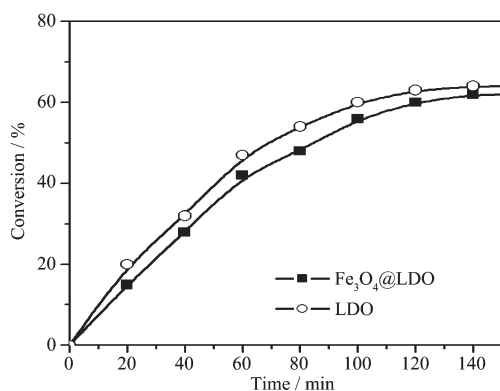


图 6 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{LDO}$ 催化 Knoevenagel 缩合反应的产率随时间的变化关系

Fig.6 Catalytic activity of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{LDO}$ in Knoevenagel condensation reaction: conversion of benzaldehyde as a function of reaction time

- Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2011**,**7**:1341-1347
- [9] Hu J, Chen M, Fang X, et al. *Chem. Soc. Rev.*, **2011**,**40**: 5472-5491
- [10] Luo B, Xu S, Ma W, et al. *J. Mater. Chem.*, **2010**,**20**:7107-7113
- [11] Sun Q, Ren Z, Wang R, et al. *J. Nanopart. Res.*, **2011**,**13**: 213-220
- [12] Chen Y, Xia H, Lu L, et al. *J. Mater. Chem.*, **2012**,**22**:5006-5012
- [13] Deng H, Li X, Peng Q, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, **44**:2782-2785
- [14] Gursky J A, Blough S D, Luna C, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**,**128**:8376-8377
- [15] Ebitani K, Motokura K, Mori K, et al. *J. Org. Chem.*, **2006**, **71**(15):5440-5447
- [16] XI Yu-Sheng(邵玉生). *Thesis for the Master of Beijing University of Chemical Technology*(北京化工大学硕士学位论文). **2010**.
- [17] Kong L, Lu X, Bian X, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2011**,**3**:35-42
- [18] Zhang H, Pan D, Zou K, et al. *J. Mater. Chem.*, **2009**,**19**: 3069-3077
- [19] Wang Z L, Wang E B, Gao L, et al. *J. Solid State Chem.*, **2005**,**178**:736-741
- [20] Gong C, Chen D, Jiao X, et al. *J. Mater. Chem.*, **2002**,**12**: 1844-1847
- [21] Liang X, Wang X, Zhuang J, et al. *Adv. Funct. Mater.*, **2006**, **16**:1805-1813
- [22] Nakamoto K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. 5th Ed. New York: John Wiley and Sons, **1997**.
- [23] Yin Y, Zhou S, Chen M, et al. *J. Colloid Interface Sci.*, **2011**,**361**:527-533
- [24] Gunawan P, Xu R. *Chem. Mater.*, **2009**,**21**:781-783
- [25] Pan D, Zhang H, Fan T, et al. *Chem. Commun.*, **2011**,**47**: 908-910
- [26] SUN Xiao-Ming(孙晓明). *Thesis for the Doctorate of Tsinghua University*(清华大学博士学位论文). **2005**.
- [27] Wang Z, Wu L, Chen M, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, **131**:11276-11277
- [28] Liu S, Xing R, Lu F, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2009**,**113**: 21042-21047