

花球状银催化材料的制备及其对4-硝基苯酚的催化加氢性能

孟宪伟 杨宏伟* 胡昌义 毛永云 杨宇雯 崔 浩 陈家林

(稀贵金属综合利用新技术国家重点实验室, 昆明贵金属研究所, 昆明 650106)

摘要: 通过室温下将硝酸银水溶液与含有硫酸亚铁和柠檬酸的水溶液直接混合, 一步合成由银纳米片自组装而成的银花状球结构。结合X射线粉末衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)等结构表征手段, 考察硝酸银水溶液的滴加速度、柠檬酸添加量等因素对产物形貌及尺寸的影响, 并对银花状球的形成机理进行研究。实验结果表明, 通过对硝酸银水溶液滴加速度的简单调控可以实现银颗粒形貌由薄片状到花球状的转变。此外, 该形貌的微纳米材料在4-硝基苯酚加氢反应中呈现出优异的催化活性。

关键词: 银; 硫酸亚铁; 花状球; 4-硝基苯酚; 加氢还原

中图分类号: O614.122 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2016)11-1981-06

DOI:10.11862/CJIC.2016.249

Flower-like Silver Sphere Catalytic Material: Preparation and Catalytic Activity for the Hydrogenation Reduction of *p*-Nitrophenol

MENG Xian-Wei YANG Hong-Wei* HU Chang-Yi

MAO Yong-Yun YANG Yu-Wen CHEN Jia-Lin

(State Key Laboratory of Advanced Technologies for Comprehensive Utilization of Platinum Metals,
Kunming Institute of Precious Metals, Kunming 650106, China)

Abstract: The flower-like silver sphere structure has been rapidly synthesized by self-assembly of silver nanoflakes through one-step direct mixing of silver nitrate aqueous solution and an aqueous solution containing ferrous sulfate and citric acid. The influence of dropping speed of silver nitrate aqueous solution and the dosage of citric acid on the morphology and size of product were investigated in details through different characteristic methods including X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). Furthermore, the possible formation mechanism of flower-like silver sphere was explored. The obtained experimental results indicated that the morphology of silver particles could transform from thin flake into flower-like sphere by simply adjusting the dropping speed of silver nitrate aqueous solution. Additionally, this type of nanomaterial exhibited superior catalytic activity for the hydrogenation reduction of *p*-nitrophenol.

Keywords: silver; ferrous sulfate; flower-like sphere; *p*-nitrophenol; hydrogenation reduction

银微纳米材料由于具有独特的物理化学性质, 因此在电学、光学、生物学和催化等领域有着广泛的应用前景。众所周知, 银微纳米材料的性质与其结构如形貌、尺寸等因素密切相关。因此, 银微纳米材料形貌及尺寸的可控制备技术一直以来都是国

内外学者的研究热点^[1-3]。目前, 银纳米材料的制备方法主要有气体冷凝法、溅射法、激光高温燃烧法、机械研磨法等^[4-5], 但这些方法所需条件一般都比较苛刻, 需要在低压惰性气体气氛中或专业的设备内进行。相比之下, 液相化学还原法因所需实验条件

收稿日期: 2016-06-04。收修改稿日期: 2016-09-13。

云南省科研院所技术开发专项(No.2013DC015)资助项目。

*通信联系人。E-mail:yhw@ipm.com.cn,Tel:86-871-68311851

简单、成本低、节能等优点而成为具有较高的应用价值的制备方法^[6]。截至目前,通过化学还原法人们已成功制备出各种低维的银纳米材料如纳米粒子^[7]、纳米片^[8]、纳米棒^[9]、纳米线^[10]等。最近,还有研究人员报道了三维微纳米级银花状球的制备方法。譬如,何辉等在水浴加热(100 °C)条件下通过聚乙烯吡咯烷酮还原硝酸银制得银花状微纳米结构^[11]。张波等在含有柠檬酸三钠的硝酸银水溶液中加入硝酸以调节反应溶液 pH 值,然后滴入抗坏血酸,最终制得直径约 1.5 μm 的花状银微纳米结构^[12]。吴会杰等^[13]用抗坏血酸还原含柠檬酸的硝酸银水溶液,反应 2 h 后同样得到银花状球。然而,上述合成方法有些需要加热,有些需要对反应溶液的 pH 值进行准确调控,有些反应周期相对较长。因此,探索反应条件温和、操作简单快速的多维银微纳米材料的制备方法至今仍是一个重要的挑战。

近年来,4-硝基苯酚(4-NP)成为最常见的具有高毒性和致癌性的水污染物之一^[14],而 4-NP 的还原产物 4-氨基苯酚(4-AP)则是止痛和退热药制备的中药成分。除此之外,4-AP 还被大量用于显影剂、染色剂、腐蚀抑制剂等^[15-16]。目前,在工业生产中普遍认为 4-NP 在银催化剂的作用下加氢还原生成 4-AP 是一种较为有效和环保的方法^[17]。迄今为止,已有诸多研究小组^[18-24]利用不同方法合成出不同形状、尺寸且具有不同 4-NP 催化效率的银微纳米粒子。银的催化性能与其形貌和尺寸等关系密切,而银微纳米多维材料由于具有大的比表面积往往具备较高的催化能力。然而,该领域的研究至今仍鲜有报道。

本文以硝酸银和硫酸亚铁为主要原料,在柠檬酸的辅助下于室温条件下快速(5 min)合成出形貌规整、尺寸均匀、结晶性好的银花状球,并对其实验的影响因素进行了探索,进而提出银花状球的形成与控制机理;此外,实验表明该产物在 4-硝基苯酚加氢反应中还表现出优异的催化性能。

1 实验部分

实验试剂包括硝酸银(AgNO₃);一水合柠檬酸(C₆H₈O₇·H₂O);七水合硫酸亚铁(FeSO₄·7H₂O);对硝基苯酚(NO₂C₆H₄OH);硼氢化钠(NaBH₄);无水乙醇;去离子水。

实验中分别配制 25 mL 0.118 mol·L⁻¹ 的 AgNO₃ 水溶液、25 mL 的 0.380 mmol·L⁻¹ C₆H₈O₇·H₂O 与 0.216 mol·L⁻¹ FeSO₄·7H₂O 混合水溶液。将

AgNO₃ 溶液以 5 mL·min⁻¹ 的速度滴入混合溶液中,反应结束后,离心使固液分离,然后用去离子水和无水乙醇分别洗涤 2 次,最后在烘箱中 60 °C 干燥 5 h,得到最终产物。

为了探究银花状球的催化反应性能,在 25 °C 下将 0.125 mg 的产物银花状球加到 5 mL 对硝基苯酚溶液(0.01 mmol·L⁻¹)中,然后将 0.25 mL 的硼氢化钠溶液(0.2 mol·L⁻¹)倒入快速搅拌的上述混合溶液中,然后在不同的时间点取样并用紫外-可见分光光度计(UV-Vis)进行测试分析。

2 结果与讨论

2.1 晶体结构和形貌分析

图 1 为产物的 XRD 图。从图中可以发现,在 $2\theta=38.12^\circ, 44.30^\circ, 64.45^\circ, 77.40^\circ$ 和 81.54° 处有明显的 X 射线衍射峰出现,与标准卡片 JCPDS (65-2871) 相吻合,分别对应银面心立方的(111),(200),(220),(311),(222)晶面,其中(111)晶面的衍射峰强度比其他晶面的要高,而且各个衍射峰都比较尖锐,表明产物的结晶度较好。

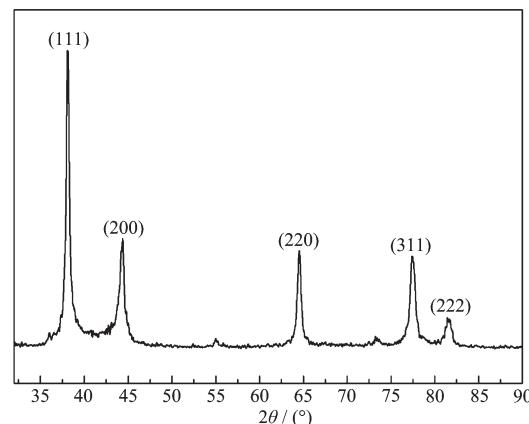


图 1 花状银的 XRD 图

Fig.1 XRD pattern of the flower-like silver

图 2 为产物的典型 SEM 图。由图可见,最终产物为银花状球,该花状球由纳米片自组装而成,纳米片的平均厚度为 30~50 nm(如图 2a 所示),而花状球的平均直径约 800 nm,且粒径均匀,形貌均一,具有较好的分散性(如图 2b 所示)。

2.2 实验条件及形成机理探索

在其它条件不变的情况下,研究了滴加速度对产物形貌的影响。当把硝酸银溶液直接倒入至混合溶液,溶液中只生成微米级片状银(如图 3a 所示);当滴加速度变为 25 mL·min⁻¹ 时,银片表面开始有

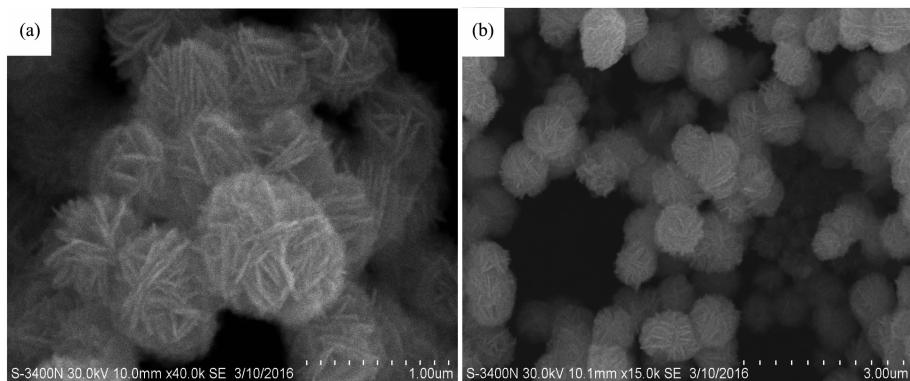
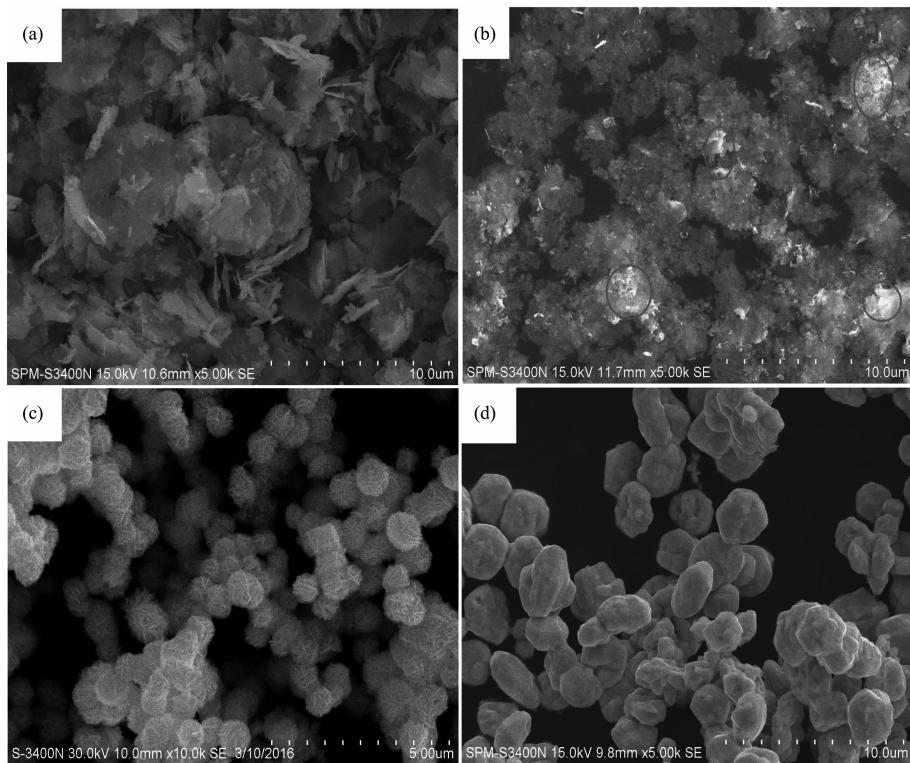


图 2 硝酸银水溶液以 $5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速度滴入时产物的 SEM 图
Fig.2 SEM images of the products when dropping speed of AgNO_3 aqueous solution is $5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$



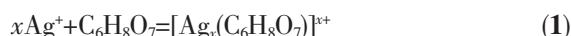
(a) Pouring in directly, (b) $25 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, (c) $5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, (d) SEM image of the product when dropping speed of AgNO_3 aqueous solution is $1.7 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ but without citric acid

图 3 硝酸银溶液滴入速度不同时产物的 SEM 图
Fig.3 SEM images of the products with different dropping speed of AgNO_3 aqueous solution

细小的孔洞出现,而且边缘部分有纳米片状银自组装形成花状银的趋势(图 3b 中的红色圆圈标注部分);随着滴加速度减小至 $5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,微米级片状银孔洞进一步增大并破裂成纳米级片状银,大量的银纳米片在不同方向上自组装而成银花状球。当滴加速度进一步减小至 $1.7 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,反应所得的产物形貌和尺寸没有明显的变化,见图 3c。实验结果

表明,硝酸银溶液的滴加速度对产物的形成有显著的影响。此外,该反应体系中柠檬酸也影响着产物的形貌。当不加柠檬酸时,所得产物为不规则的微米级银大颗粒,不能得到花状银球(图 3d)。

本还原体系涉及的反应方程式可表示



其中,柠檬酸有较强的螯合作用,易与 Ag^+ 形成螯合物(式1)^[12]。反应过程中,硝酸银溶液的滴加速度越快,溶液中游离的银离子越多,即银源相对比较充足,因此还原反应速率也越快,且由于银的(111)晶面的表面能最低,而柠檬酸根离子会选择性地吸附在银的(111)晶面上^[25-26],所以反应最终趋于定向形成大尺寸的片状银(如图3a所示)。随着硝酸银溶液滴加速度减慢,反应过程中实际游离的银离子减少,反应速率也相应变慢,因此更趋向于形成小尺寸的银纳米片(如图2a和图3c)。

在上述讨论的基础上,本文提出银花状球微纳米结构可能的生长机理,整个生长过程可概括为3步:首先,硫酸亚铁从银-柠檬酸螯合物中把银置换出来;随后,反应继续进行,银原子各向异性生长形成银纳米片;最后,银纳米片由于其面外四级共振,界面自由能高而不稳定,进而自组装成均匀的花状球。

2.3 催化性能

图4为对硝基苯酚催化反应结果图。由图4a可见,当反应溶液中未添加银花状球时,60 min内400 nm处归属于硝基的特征吸收峰下降很少,而且295 nm处也没有明显的归属于氨基的特征吸收峰出现,溶液的黄色没有明显改变,表明反应几乎没有进行^[18]。图4b是加入0.125 mg的花状银球后反应溶液的UV-Vis变化图。

从图中可以发现,在295 nm处有氨基的特征吸收峰出现并随着时间的增长逐渐增强,而400 nm处的硝基特征吸收峰则随时间的变化持续下降,7.5

min后硝基特征吸收峰消失,表明硝基全部转化为氨基。因为对硝基苯酚的吸收峰强度正比于反应溶液的浓度,即 $A_t/A_0=C_t/C_0$,而反应速率常数可从 $\ln(A_t/A_0)$ 对反应时间作图得到的直线的斜率获得。通过图4c计算可知,花状银在对硝基苯酚加氢还原反应中的催化反应速率常数为 $421.42 \text{ s}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$,与其他已报道的银基催化剂如TAC-Ag-1.0 ($1.30 \text{ s}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$)^[19], $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-Ag}$ ($86.28 \text{ s}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$)^[20], $\text{Ag}/\text{C}-0.05$ ($60.45 \text{ s}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$)^[21], $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2@\text{Ag}$ ($275 \text{ s}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$)^[22]等相比具有更高的催化活性。连续使用5次后,花状银球的催化性能几乎不变(图5a)。表明花状银球作为催化剂具有一定的可重复使用性。除此之外,该催化剂还具有制备条件温和且反应周期短、操作简单等系列优点,因此是一种具有较大应用潜力的对硝基苯酚加氢反应催化剂。

微纳米金属颗粒由于尺寸小,表面所占体积百分数大,表面原子配位不饱和性导致大量的悬键和不饱和键,使得微纳米金属粒子具有很高的表面活性。纳米片组装成的银花状球比表面积大,增大了化学反应的接触面从而具有较高的吸附能力,使其具有优良的催化性能^[27]。

根据以上的实验结论和理论分析,提出银花状球催化硝基苯酚的可能催化机理,如图5b所示。银颗粒可以吸附 NaBH_4 和4-NP分子,反应过程中,电子通过银颗粒表面从 BH_4^- 快速转移到4-NP。而电子的快速转移反过来可以增加电势差,进一步促进电子在 BH_4^- 到4-NP的转移^[28],从而使银花状球具有优越的催化性能。

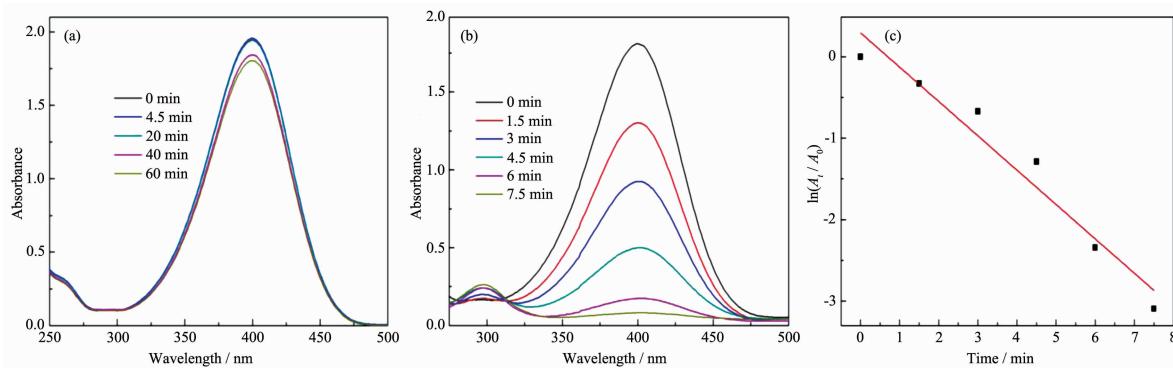


图4 (a) 无花状银时对硝基苯酚和硼氢化钠反应的UV-Vis图;(b) 加入0.125 mg花状银后对硝基苯酚和硼氢化钠反应的UV-Vis图;(c) 加入花状银后 $\ln(A_t/A_0)$ 与时间的线性关系图

Fig.4 (a) UV-Vis spectra of 4-nitrophenol (4-NP) reduction with NaBH_4 but in the absence of flower-like silver; (b) UV-Vis spectra of 4-NP reduction in the presence of NaBH_4 and 0.125 mg flower-like silver; (c) Plot of $\ln(A_t/A_0)$ against the reaction time for pseudo-first-order reduction kinetics of 4-NP in the presence of flower-like silver

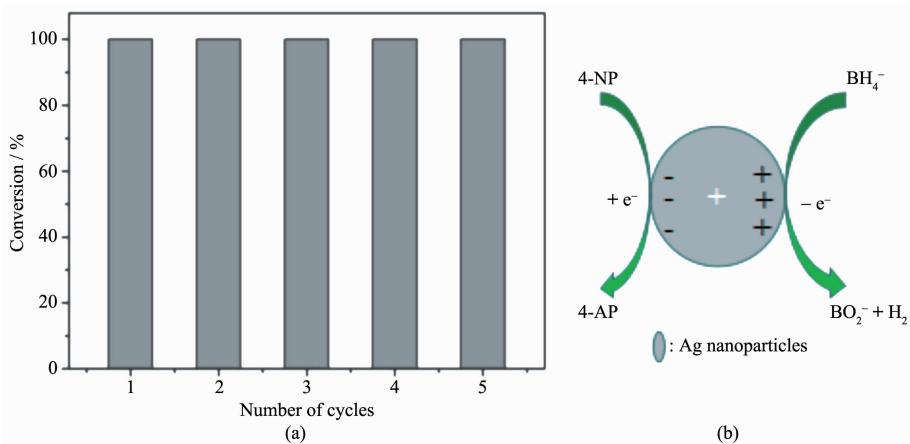


图5 (a) 花状银催化对硝基苯酚的可重复性使用图; (b) 可能的催化反应机理示意图

Fig.5 (a) Reusability of flower-like silver as a catalyst for the reduction of 4-NP; (b) Schematic illustration of the possible mechanism for catalytic reduction of 4-NP to 4-AP by the products

3 结 论

(1) 首次以硫酸亚铁为还原剂, 柠檬酸为保护剂, 通过简单控制硝酸银溶液的滴入时间和柠檬酸的添加量, 成功合成出微纳级别的银花状球结构。

(2) 柠檬酸在晶体生长过程中起导向作用, 生成银纳米片; 由于其面外四级共振, 界面自由能高而不稳定, 因而自组装成均匀的花状球。

(3) 合成的银花状球在对硝基苯酚加氢反应中表现出优异的催化活性。

参考文献:

- [1] Xia Y, Yang P, Sun Y, et al. *Adv. Mater.*, **2003**, *34*(22):353-389
- [2] Hu L, Kim H S, Lee J Y, et al. *ACS Nano*, **2010**, *4*(5):2955-2963
- [3] Peng P, Huang H, Hu A, et al. *J. Mater. Chem.*, **2012**, *22*(26):12997-13001
- [4] WEI Zhi-Qiang(魏志强), WEN Xian-Lun(温贤伦), WU Xian-Cheng(吴现成), et al. *J. Lanzhou Univ.*(兰州大学学报), **2003**, *39*(5):38-40
- [5] ZHANG Zhi-Kun(张志琨), CUI Zuo-Lin(崔作林). *Nano Technology and Nano Materials*(纳米技术与纳米材料). Beijing: National Defence Industry Press, **2000**.
- [6] PENG Zi-Fei(彭子飞), WANG Guo-Zhong(汪国忠), ZHANG Li-De(张立德), et al. *J. Mater. Res.*(材料研究学报), **1997**, *1*(1):104-106
- [7] SONG Yong-Hui(宋永辉), LIANG Gong-Ying(梁工英), ZHANG Qiu-Li(张秋利), et al. *Rare Metal Mater. Eng.*(稀有金属材料与工程), **2007**, *36*(4):709-712
- [8] Song Y H, Zhou J T, Lan X Z, et al. *Adv. Mater. Res.*, **2011**, *233-235*:1911-1915
- [9] Yun T L, Sang H I, Xia Y N, et al. *Chem. Phys. Lett.*, **2005**, *411*(4/5/6):479-483
- [10] Sun Y G, Xia Y N. *Adv. Mater.*, **2002**, *14*:833-837
- [11] HE Hui(何辉), ZHOU Jia-Ting(周家霆), DONG Hong-Jian(董红建), et al. *Gold*(黄金), **2013**, *34*(1):5-9
- [12] ZHANG Bo(张波), ZHAO Ai-Wu(赵爱武), WANG Da-Peng(王大朋), et al. *Chem. J. Chinese Universities*(高等学校化学学报), **2010**, *31*(8):1491-1495
- [13] WU Hui-Jie(吴会杰), ZHANG Jin(张进), WANG Ming-Guang(王明光), et al. *J. Chongqing Univ. Arts Sci.*(重庆文理学院学报), **2015**(2):14-17
- [14] Saha S, Pal A, Kundu S, et al. *Langmuir*, **2010**, *26*:2885-2893
- [15] Liu W J, Sun D R, Fu J L, et al. *RSC Adv.*, **2014**, *4*:11003-11011
- [16] Xiong R, Lu C H, Wang Y R, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2013**, *1*:14910-14918
- [17] Tang S, Vongehr S, Meng X. *J. Phys. Chem. C*, **2010**, *114*:977-982
- [18] Mao Y Y, Wei J W, Wang C, et al. *Mater. Lett.*, **2015**, *154*(S01):47-50
- [19] Rashid M H, Mandal T K. *J. Phys. Chem. C*, **2007**, *111*(45):16750-16760
- [20] Chi Y, Yuan Q, Li Y, et al. *J. Colloid Interface Sci.*, **2012**, *383*(1):96-102
- [21] Chi Y, Tu J, Wang M, et al. *J. Colloid Interface Sci.*, **2014**, *423*(3):54-59
- [22] Shin K S, Cho Y K, Choi J Y, et al. *Appl. Catal. A: Gen.*, **2012**, *413*:170-175
- [23] Baruah B, Gabriel G J, Akbashev M J, et al. *Langmuir*,

- 2013, **29**(13):4225-4234
[24] Gu S, Wang W, Tan F T, et al. *Mater. Res. Bull.*, **2014**, **49**(1):138-143
[25] Sun Y, Mayers A B, Xia Y. *Nano Lett.*, **2003**, **3**(5):675-679
[26] Qiao Z, Na L, James G, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, **133**(46):18931-18939
[27] TANG Hui(唐辉). *Science & Technology Information(科技信息:学术版)*, **2006**(10):35-36
[28] Yang Y W, Mao Y Y, Wang B, et al. *RSC Adv.*, **2016**, **6**(39):32430-32433