

# Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@P(St-co-OBEG)核壳结构微球负载银/铂纳米粒子复合催化剂的构筑及催化性能

朱继红, 曾碧榕, 罗伟昂, 袁丛辉, 陈凌南, 毛杰, 戴李宗<sup>✉</sup>

厦门大学材料学院, 福建省防火阻燃材料重点实验室, 厦门 361005

本工作采用无皂乳液法合成出具有核壳结构的四氧化三铁@聚(苯乙烯-co-十八醇马来酸聚乙二醇双酯)(Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@P(St-co-OBEG))磁性聚合物复合微球,并以此为载体制备Ag/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@P(St-co-OBEG)和Pt/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@P(St-co-OBEG)两种复合催化剂。借助透射电镜和动态光散射表征复合催化剂的形貌和尺寸,并通过紫外可见吸光度法测试它们的催化性能。实验结果表明两种复合催化剂对硝基苯和4-硝基苯酚的硝基加氢还原反应均具有良好的催化性能。相比Ag/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@P(St-co-OBEG),Pt/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@P(St-co-OBEG)催化活性更高,这可能与Pt/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@P(St-co-OBEG)催化剂中Pt纳米粒子本身的高催化活性和在磁性聚合物载体上较大的比表面积有关,还有可能归因于Pt纳米粒子在Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@P(St-co-OBEG)上的分布更均匀。

关键词 四氧化三铁 核壳结构 聚合物载体 磁性复合微球 催化性能 负载 银 铂 纳米粒子

中图分类号: O63;TB3 文献标识码: A

## Preparation and Catalytic Performance of Ag/Pt Nanoparticles Catalyst Supported on Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@P(St-co-OBEG) Core-Shell Structured Microspheres

ZHU Jihong, ZENG Birong, LUO Weíang, YUAN Conghui, CHEN Lingnan, MAO Jie, DAI Lizong<sup>✉</sup>

Fujian Key Laboratory of Fire Retardant Materials, College of Materials, Xiamen University, Xiamen 361005

In this work, magnetic composite microspheres Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@P(St-co-OBEG) were prepared via a surfactant-free emulsion polymerization and were used as carriers to support Ag and Pt to obtain magnetic composite nanocatalysts. It is known that magnetic composite catalysts can not only maintain the catalytic activity of noble metal nanoparticles, but realize magnetic separation. Here, the one-step surfactant-free emulsion polymerization was achieved by using styrene (St) as hydrophobic monomers, octadecyl-butenedioate-poly(ethylene glycol) (OBEG) as surfactant and γ-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> as magnetic particles. Besides playing a role of surfactant to stable the solution, the amphiphilic oligomer OBEG also participated in the reaction during the polymerization. In details, the Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@P(St-co-OBEG) magnetic composite microspheres were prepared by stirring the reaction mixture at 65 °C for 24 h under N<sub>2</sub> atmosphere. TEM presented a clear core-shell structure of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@P(St-co-OBEG) microspheres. The diameter of the core were about 100—120 nm, while the thickness of the shell was in the range of 30—50 nm. Moreover, particle size analysis based on dynamic light scattering (DLS) confirmed an average particle size of about 228 nm. Subsequently, Ag/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@P(St-co-OBEG) and Pt/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@P(St-co-OBEG) were prepared by simply reducing AgNO<sub>3</sub> or H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> aqueous solution with dripping NaBH<sub>4</sub> under room temperature, and the successful deposition of Ag or Pt nanoparticles on the surfaces of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@P(St-co-OBEG) microspheres was observed. Through catalysis tests, both Ag/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@P(St-co-OBEG) and Pt/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@P(St-co-OBEG) can be regarded as efficient catalysts for the reduction reactions of hydrophobic nitrobenzene and hydrophilic 4-nitrophenol, in which Pt/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@P(St-co-OBEG) performed better in catalytic activity compared with Ag/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@P(St-co-OBEG). This might be attributed to the more uniform distribution of Pt nanoparticles than Ag nanoparticles on the surfaces of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@P(St-co-OBEG) microspheres according to TEM observation.

Key words ferroferric oxide, core-shell structure, polymer support, magnetic composite microspheres, catalytic property, loading, silver, platinum, nanoparticles

### 0 引言

金属纳米催化剂因具有大比表面积、低使用量和高催化活性而受到广泛关注<sup>[1-3]</sup>。一般通过加入稳定剂或小分子表面活性剂可以制备出分散均匀、尺寸较小以及形貌规整的贵金属纳米催化剂。当采用无机纳米微球、微凝胶或聚合物微球等作为载体后,制得的纳米复合催化剂将呈现出更高的活性<sup>[4-8]</sup>。例如,Walker等<sup>[9]</sup>通过磁性二氧化硅微球负载金纳米粒子,制得的磁性复合催化剂Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>-Au与单组分Au相比,催化还原4-硝基苯酚的速率提高了1 000倍。Chen等<sup>[10]</sup>合成了一种磁性聚合物微球负载金的复合催化剂,制备过程中采用二次生长方法提高了Au的负载量,结果显示该复合催化剂对4-硝基苯酚具有良好的催化还原性能。

与贵金属Au催化剂相似,贵金属Pt催化剂通过质子化作用或正负电荷吸附作用实现在载体上的吸附和还原,具有制备简易、催化剂活性高、化学稳定性好等特点。而催化剂Ag在具备一定催化性质的同时价格相对低廉,因此,开展以Pt或Ag为主的复合纳米催化剂的制备和性能表征,在催化剂研究领域也占据着重要地位。郭清华等<sup>[11]</sup>采用水热法合成Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@C复合粒子,并在其表面原位还原H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>得到Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@C@Pt纳米复合材料,由于Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>和Pt之间的电荷转移使得Pt的催化活性显著增强。Zhou等<sup>[12]</sup>合成了Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@P(N,N'-亚甲基双丙烯酸酰胺-co-甲基丙烯酸)磁性聚合物微球,再利用硼氢化钠还原硝酸银水溶液得到磁性纳米催化剂Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@P(MBAAm-co-MAA)@Ag,体系较强的范德华力使得银纳米粒子负载均匀且负载量大,显著提高了催化还原4-

基金项目:国家自然科学基金(51573150;51673161);福建科技重大研发平台项目(2014H2006)

This work was financially supported by the National Natural Science Foundation of China (51573150, 51673161), the Fujian Major R&D Platform Project (2014H2006).

硝基苯酚的反应效率。

本工作以苯乙烯、十八醇马来酸聚乙二醇双酯以及  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性粒子为反应物, 首先采用无皂乳液法合成出具有核壳结构的四氧化三铁@聚(苯乙烯-co-十八醇马来酸聚乙二醇双酯) ( $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{P}(\text{St-co-OBEG})$ ) 磁性微球; 然后, 将该磁性微球分别在  $\text{AgNO}_3$  和  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  中经  $\text{NaBH}_4$  还原, 获得两种复合催化剂  $\text{Ag}/\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{P}(\text{St-co-OBEG})$  与  $\text{Pt}/\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{P}(\text{St-co-OBEG})$ , 采用透射电镜和动态光散射表征这两种复合催化剂的形貌和尺寸; 最后, 通过紫外可见吸光度法比较它们在硝基苯和 4-硝基苯酚还原反应中的催化作用。此外, 本工作还考察了在外加磁场的作用下, 这两种复合催化剂的磁分离回收效果和重复使用性能, 进一步丰富了纳米复合催化剂领域的相关研究。

## 1 实验

### 1.1 实验原料和仪器

苯乙烯(分析纯), 正辛烷(分析纯), 过硫酸钾(分析

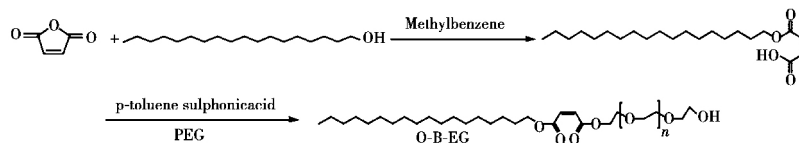


图1 十八醇马来酸聚乙二醇(O-B-EG)的两步酯化反应路线及结构示意图

Fig. 1 A schematic diagram showing the synthetic route of octadecyl-butenedioate-poly(ethylene glycol) (O-B-EG) involving a two-step esterification reaction

OBEG) 磁性聚合物微球乳液, 搅拌下逐滴滴加  $1.0 \text{ mL}$  浓度为  $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{AgNO}_3$  (或  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ) 水溶液,  $1.5 \text{ h}$  后逐滴滴加  $1.0 \text{ mL}$  浓度为  $50 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{NaBH}_4$  水溶液, 继续搅拌  $2 \text{ h}$  后, 离心取上清液, 滴加沉淀剂氯化钠(或显色剂氯化亚锡)溶液, 无沉淀(或黄橙色络合物)出现, 说明反应完全, 得到  $\text{Ag}$ (或  $\text{Pt})/\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{P}(\text{St-co-OBEG})$  复合催化剂。

### 1.4 催化性能评价

采用硝基苯和 4-硝基苯酚的加氢还原反应作为催化模型考察微球催化性能。具体为: 用容量瓶配制  $1\%$  (质量分数) 的硝基苯(或 4-硝基苯酚) 水溶液, 超声混合均匀后加入过量的  $\text{NaBH}_4$ ; 取出  $3 \text{ mL}$ , 装入石英比色皿中, 加入一定量的  $\text{Ag}$ (或  $\text{Pt})/\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{P}(\text{St-co-OBEG})$  复合纳米微球, 并采用 Cary 5000 型紫外-可见分光光谱仪(波长  $200 \sim 800 \text{ nm}$ ) 进行测试。反应开始后, 每隔一段时间对比色皿中溶液进行测定, 用以跟踪还原反应的过程。反应结束后, 通过磁分离回收复合纳米微球并重新用于催化体系中, 考察其循环使用效率。

## 2 结果与讨论

### 2.1 磁性聚合物微球载体 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{P}(\text{St-co-OBEG})$ 的合成与表征

实验选择十八醇马来酸聚乙二醇双酯(O-B-EG)作为制备催化剂载体的反应物之一, 其优点在于 O-B-EG 是一种含有双键的双亲大分子(如图 1 所示), 不仅可以起到表面活性剂的作用, 还可以与苯乙烯反应形成磁性微球的聚合物层。图 2 是磁性聚合物微球  $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{P}(\text{St-co-OBEG})$  的 TEM 图、动态光散射(DLS)粒径分布图和 XRD 图。从图 2a 中可以看

出, 所制备的聚合物微球  $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{P}(\text{St-co-OBEG})$  具有明显的核壳结构, 粒径较为均匀, 内部磁性核层的直径为  $100 \sim 120 \text{ nm}$ , 聚合物壳层的厚度为  $30 \sim 50 \text{ nm}$ 。磁性聚合物微球的透射放大图(图 2b)显示, 微球表面光滑, 未附着  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒, 载体整体形貌较好。DLS 表征结果(图 2c)显示, 制备的磁性聚合物微球的平均粒径约为  $228 \text{ nm}$ , 且在溶液中具有较好的分散性, 与 TEM 测试结果基本吻合。进一步采用 XRD 对  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒和  $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{P}(\text{St-co-OBEG})$  微球进行分析, 从图 2d 可以看出, 磁性聚合物微球谱图上除了出现尖晶石结构  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  特有的  $(220)$ 、 $(311)$ 、 $(400)$ 、 $(422)$ 、 $(511)$ 、 $(400)$  晶面所对应的衍射峰外, 还在  $20^\circ$  出现一个较宽的衍射峰, 分析其为高分子链结晶峰。以上分析结果表明, 本实验成功合成出磁性聚合物微球  $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{P}(\text{St-co-OBEG})$ , 可用于下一步负载贵金属。

扫描电镜, LEO 1530VP, 德国里奥电镜有限公司; X 射线衍射仪, X'pert, 荷兰飞利浦公司; 透射电镜, JEM2100, 日本 JEOL 公司; 粒径测试仪, NanoZS, 英国马尔文仪器有限公司; 紫外-可见分光光谱仪, Cary5000, 澳大利亚 varian 有限公司。

### 1.2 磁性聚合物微球 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{P}(\text{St-co-OBEG})$ 的制备

采用无皂乳液法, 以十八醇马来酸聚乙二醇双酯 OBEG 和苯乙烯为共聚单体, 加入正辛烷和改性后的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒, 通氮气, 于  $70^\circ\text{C}$  反应  $24 \text{ h}$ , 制备出具有核壳结构的  $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{P}(\text{St-co-OBEG})$  [10, 13-15]。OBEG 的合成路线及结构式如图 1 所示。

### 1.3 复合催化剂 $\text{Ag}$ (或 $\text{Pt})/\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{P}(\text{St-co-OBEG})$ 的制备

室温配制  $20 \text{ mL}$  浓度为  $2 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$  的  $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{P}(\text{St-co-}$

出, 所制备的聚合物微球  $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{P}(\text{St-co-OBEG})$  具有明显的核壳结构, 粒径较为均匀, 内部磁性核层的直径为  $100 \sim 120 \text{ nm}$ , 聚合物壳层的厚度为  $30 \sim 50 \text{ nm}$ 。磁性聚合物微球的透射放大图(图 2b)显示, 微球表面光滑, 未附着  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒, 载体整体形貌较好。DLS 表征结果(图 2c)显示, 制备的磁性聚合物微球的平均粒径约为  $228 \text{ nm}$ , 且在溶液中具有较好的分散性, 与 TEM 测试结果基本吻合。进一步采用 XRD 对  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒和  $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{P}(\text{St-co-OBEG})$  微球进行分析, 从图 2d 可以看出, 磁性聚合物微球谱图上除了出现尖晶石结构  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  特有的  $(220)$ 、 $(311)$ 、 $(400)$ 、 $(422)$ 、 $(511)$ 、 $(400)$  晶面所对应的衍射峰外, 还在  $20^\circ$  出现一个较宽的衍射峰, 分析其为高分子链结晶峰。以上分析结果表明, 本实验成功合成出磁性聚合物微球  $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{P}(\text{St-co-OBEG})$ , 可用于下一步负载贵金属。

为了获得磁性聚合物微球中  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的含量, 采用热重分析在空气气氛中进行测试, 结果如图 3a 所示。热失重曲线在  $300^\circ\text{C}$  急剧下降, 说明聚合物在  $300^\circ\text{C}$  以后发生热降解;  $450^\circ\text{C}$  后热失重曲线基本保持稳定, 测得失重率为  $87.4\%$ , 因测试气氛为空气, 其最终残留物质为  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 故经换算可得到磁性聚合物微球中  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒的含量为  $11.8\%$ 。进一步采用超导量子干涉磁强计测定磁性聚合物微球的磁性能(图 3b), 结果显示其剩磁为  $0.01 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$ , 矫顽力基本为零, 表明该聚合物微球呈现出典型的超顺磁性, 且其比饱和磁化强度为  $7.1 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$ , 是纯  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒比饱和磁化强度 ( $63.8 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$ ) 的  $11.1\%$ , 这与热失重分析结果吻合。同时, 采用磁铁对磁性聚合物微球的磁分离效果(图 3c)直观显

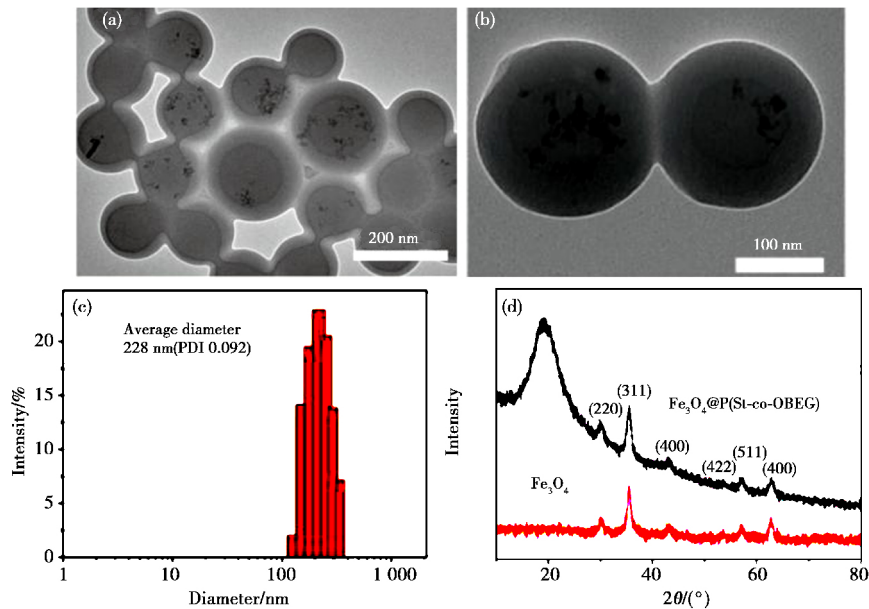


图2 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@P(St-co-OBEG) 磁性微球的 (a, b) TEM 照片、(c) DLS 粒径分布图和 (d) XRD 谱

Fig. 2 (a, b) TEM images, (c) DLS particle size distribution and (d) XRD patterns of the prepared Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@P(St-co-OBEG) microspheres

示其具有良好的磁响应性, 适合用作制备贵金属复合催化剂的载体。

## 2.2 复合催化剂 Ag/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@P(St-co-OBEG) 和 Pt/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@P(St-co-OBEG) 的形貌表征

采用透射电镜表征所制备的两种复合催化剂 Ag/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@P(St-co-OBEG) 和 Pt/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@P(St-co-OBEG) 的形貌结构结果见图 4。从图 4a、d 可以看出, 贵金属 Ag 和 Pt 已成功负载在磁性聚合物微球载体上; 但是, 与 Ag 纳米粒子在磁性聚合物微球上负载分布的情况相比, Pt 纳米粒子的分散更加均匀, 没有出现明显团聚, 且 Pt 具有更小的粒径及更大的比表面积。采用动态光散射表征溶液状态中两种复合催化剂的 DLS 粒径及分布情况, 从图 4b 和 e 中可以看出, 与 Ag/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@P(St-co-OBEG) 复合催化剂平均粒径 238 nm 相比, Pt/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@P(St-co-OBEG) 复合催化剂的尺寸更大, 平均粒径为 244 nm, 且其 PDI 更小 (仅为 0.067), 表明 Pt/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@P(St-co-OBEG) 的尺寸分布更均匀, 这与 TEM 结果相吻合。已知磁性聚合物微球载体的平均粒径约 228 nm, 两种复合催化剂的粒径与之相比均有所增大, 进一步证实贵金属纳米粒子在载体表面成功负载。通过分析两种催化剂的选区电子衍射图 (图 4c 和 f) 可以发现, Ag/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@P(St-co-OBEG) 和 Pt/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@P(St-co-OBEG) 上负载的 Ag 和 Pt 纳米粒子均展现出圆环衍射图形, 且其圆环上均有亮斑, 说明所负载的 Ag 和 Pt 纳米粒子的结晶性都较好, 有利于对底物进行有效的催化活化作用。

## 2.3 UV-vis 表征复合催化剂对硝基苯还原反应的催化性能

通过紫外可见吸光度法比较分析 Ag/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@P(St-co-OBEG) 和 Pt/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@P(St-co-OBEG) 两种复合催化剂对硝基苯还原反应的催化性能。硝基苯在没有催化剂存在的情况下不容易被硼氢化钠所还原; 只有在催化剂存在时, 它才能被还原生成苯胺, 同时硝基苯和苯胺的特征紫外吸收波长分别为 275 nm 和 231 nm。图 5a 为添加 Ag/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@P(St-co-

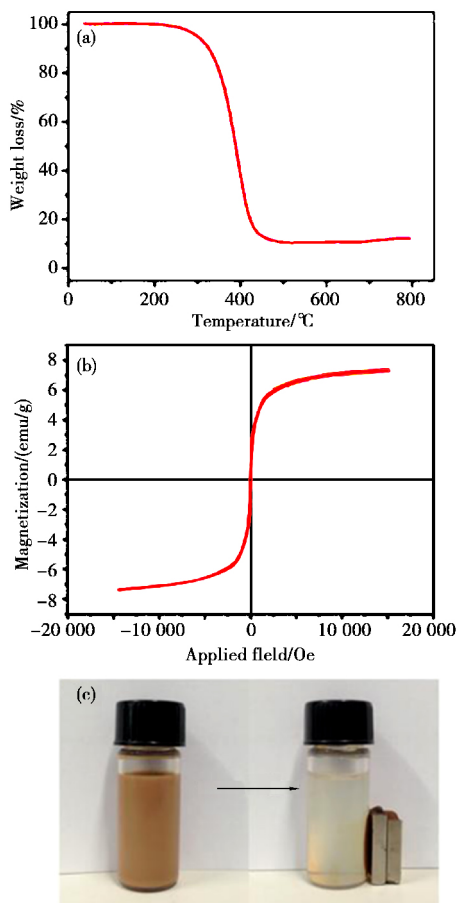


图3 磁性聚合物微球 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@P(St-co-OBEG) 的 (a) 热失重曲线、(b) 磁滞回线和 (c) 磁分离效果

Fig. 3 (a) Thermogravimetric analysis curve, (b) magnetic hysteresis loop and (c) demonstration of separation from water solution using a simple magnet within 5 min of the prepared Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@P(St-co-OBEG) microspheres



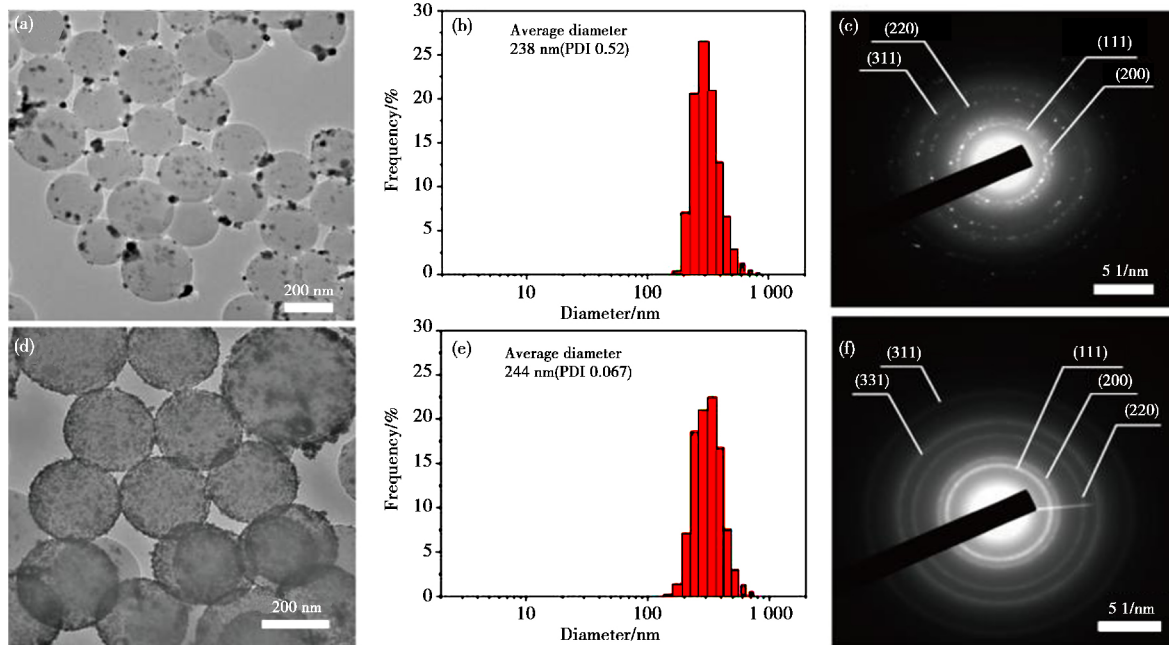


图4 复合催化剂 Ag/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@P(St-co-OBEG) 和 Pt/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@P(St-co-OBEG) 的(a,d) TEM 照片,(b,e) 粒径分布图和(c,f) 选区电子衍射花样  
Fig. 4 (a,d) TEM images, (b,e) DLS particle size distribution, (c,f) SAED patterns of Ag/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@P(St-co-OBEG) and Pt/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@P(St-co-OBEG)

OBEG) 的硝基苯-NaBH<sub>4</sub> 复合体系的 UV-vis 表征结果, 可以看到随着催化反应的进行, 275 nm 处吸收峰强度逐渐降低, 而 231 nm 处吸收峰强度逐渐增强, 当反应进行 24 min 时, 硝基苯的特征吸收十分微弱, 这表明 Ag/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@P(St-co-OBEG) 对硝基苯的还原反应产生催化作用。如果计算图 5a 中硝基苯转化率, 并以为之纵坐标对反应时间作图, 可得到图 5b 所示的催化转化率随时间变化关系曲线, 可见, 在 0 ~ 15 min 阶段, 硝基苯转化率增加迅速, 曲线斜率较大, 随后慢

慢趋于平缓, 由该曲线计算出硝基苯的最大转化率为 83.8%。进一步通过磁分离方法对 Ag/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@P(St-co-OBEG) 催化剂进行回收再利用, 并采用同样方法制作不同循环次数下催化反应的转化率曲线, 分析可知, 三次循环后, 复合催化剂的催化性能有所下降, 其转化率为 75.2%。最后, 通过 ln(C<sub>t</sub>/C<sub>0</sub>) 随时间变化关系曲线来研究该催化反应的动力学行为。由于 NaBH<sub>4</sub> 的初始浓度远远过量于硝基苯的初始浓度, 所以硝基苯的催化还原反应速率与还原剂 NaBH<sub>4</sub>

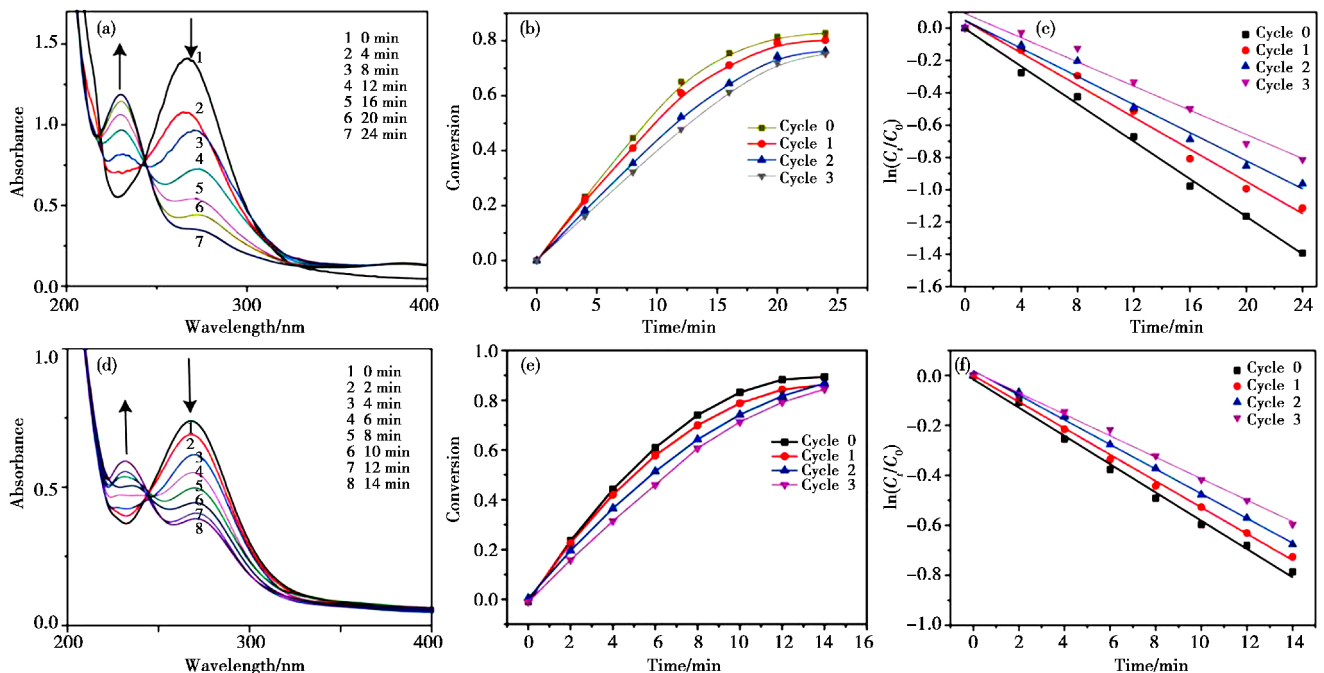


图5 Ag/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@P(St-co-OBEG) 和 Pt/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@P(St-co-OBEG) 催化还原硝基苯:(a,d) 反应液 UV-vis 谱跟踪;(b,e) 转化率-时间曲线;(c,f) ln(C<sub>t</sub>/C<sub>0</sub>)-时间曲线  
Fig. 5 (a,d) UV-vis spectra tracing, (b,e) conversion-time curves and (c,f) ln(C<sub>t</sub>/C<sub>0</sub>)-time curves during the experimental reaction of nitrobenzene reduction catalyzed by Ag/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@P(St-co-OBEG) and Pt/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@P(St-co-OBEG)

的浓度无关。该还原过程可用硝基苯的拟一级动力学方程表示为<sup>[16-17]</sup>：

$$-\ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right) = K_a t \quad (1)$$

式中： $C_0$  和  $C_t$  分别是硝基苯的初始浓度和  $t$  时刻的浓度， $K_a$  是不同循环次数下的反应速率常数。通过线性拟合计算得到 Ag/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@P(St-co-OBEG) 三次循环催化的速率常数  $K_a$  分别为 0.049 min<sup>-1</sup>、0.043 min<sup>-1</sup>、0.037 min<sup>-1</sup>。与初始催化速率常数(0.057 min<sup>-1</sup>) 相比，循环利用三次后 Ag/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@P(St-co-OBEG) 的催化速率降低了 35%。

与 Ag/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@P(St-co-OBEG) 相比，加入 Pt/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@P(St-co-OBEG) 的硝基苯-NaBH<sub>4</sub> 复合体系表现出不同的反应性质。图 5d-f 分别为该体系的 UV-vis 表征曲线、催化转化率随时间变化关系曲线和  $\ln(C_t/C_0)$  随时间变化关系曲线。从图 5d 中计算可得，在 Pt/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@P(St-co-OBEG) 催化下，硝基苯还原转化率最大达 87.9%，比 Ag/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@P(St-co-OBEG) 催化体系高出 4.1%。图 5e 显示，经三次循环后，Pt/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@P(St-co-OBEG) 的催化活性有所下降，此时硝基苯的转化率为 82.6%，比 Ag/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@P(St-co-OBEG) 催化体系高出 7.4%。图 5f 是 Pt/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@P(St-co-OBEG) 催化硝基苯的  $\ln(C_t/C_0)$  随时间变化关系。通过线性拟合，计算得到三次循环利用的速率常数  $K_a$  分别为 0.053 min<sup>-1</sup>、0.049 min<sup>-1</sup>、0.044 min<sup>-1</sup>。与初始催化速率常数(0.059 min<sup>-1</sup>) 相比，循环利用三次后 Pt/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@P(St-co-OBEG) 的催化速率降低了 25%。分析其原因主要为：与贵金属 Ag 相比，贵金属 Pt 的 d 轨道电子更分散，容易配位成键，对分子吸附作用更强，从而具有较高的催化活性<sup>[18]</sup>；Pt 纳米粒子在磁性聚合物载体上分散更加均匀，比表面积更大，进而增加了 Pt 纳米粒子与底物的接触概率。

## 2.4 UV-vis 表征复合催化剂对 4-硝基苯酚还原反应的催化性能

同样采用紫外可见吸光光度法比较分析 Ag/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@P(St-co-OBEG) 和 Pt/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@P(St-co-OBEG) 两种复合催化剂对亲水性 4-硝基苯酚还原反应的催化性能。已知 4-硝基苯酚特征紫外吸收波长是 400 nm，其还原产物 4-氨基苯酚的特征紫外吸收波长位于 230 nm 和 305 nm。图 6a 为添加 Ag/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@P(St-co-OBEG) 的 4-硝基苯酚-NaBH<sub>4</sub> 复合体系的 UV-vis 表征结果，可以看到随着催化反应的进行，400 nm 处 4-硝基苯酚的吸收强度逐渐降低，230 nm 及 305 nm 处 4-氨基苯酚的吸收强度逐渐增大，到 18 min 时，4-硝基苯酚的特征峰达到最小值，且趋于平衡，而 4-氨基苯酚的特征峰则达到最大值，说明在加入 Ag/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@P(St-co-OBEG) 后，4-硝基苯酚的还原反应迅速进行，并且最大转化率为 93.2%。通过磁分离对 Ag/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@P(St-co-OBEG) 进行回收循环利用，从图 6b 转化率曲线可以看出，经三次重复利用后，Ag/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@P(St-co-OBEG) 使 4-硝基苯酚的转化率仍可达到 81.2%。最后从图 6c 的  $\ln(C_t/C_0)$  随时间变化曲线中可以拟合计算得到，Ag/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@P(St-co-OBEG) 三次循环催化 4-硝基苯酚的速率常数  $K_a$  分别为 0.146 min<sup>-1</sup>、0.128 min<sup>-1</sup>、0.095 min<sup>-1</sup>，与初始催化速率常数(0.189 min<sup>-1</sup>) 相比，循环利用三次后 Ag/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@P(St-co-OBEG) 的催化速率降低了 50%。

与 Ag/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@P(St-co-OBEG) 相比，加入 Pt/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@P(St-co-OBEG) 的 4-硝基苯酚-NaBH<sub>4</sub> 复合体系表现出不同的反应情况，实验结果如图 6d-f 所示。图 6d 显示，Pt/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@P(St-co-OBEG) 可以快速催化 4-硝基苯酚发生还原，在 9 min 内该还原反应基本完成，此时 4-硝基苯酚的吸收峰强度非常微弱，而 4-氨基苯酚的吸收强度则达到最大值。计算

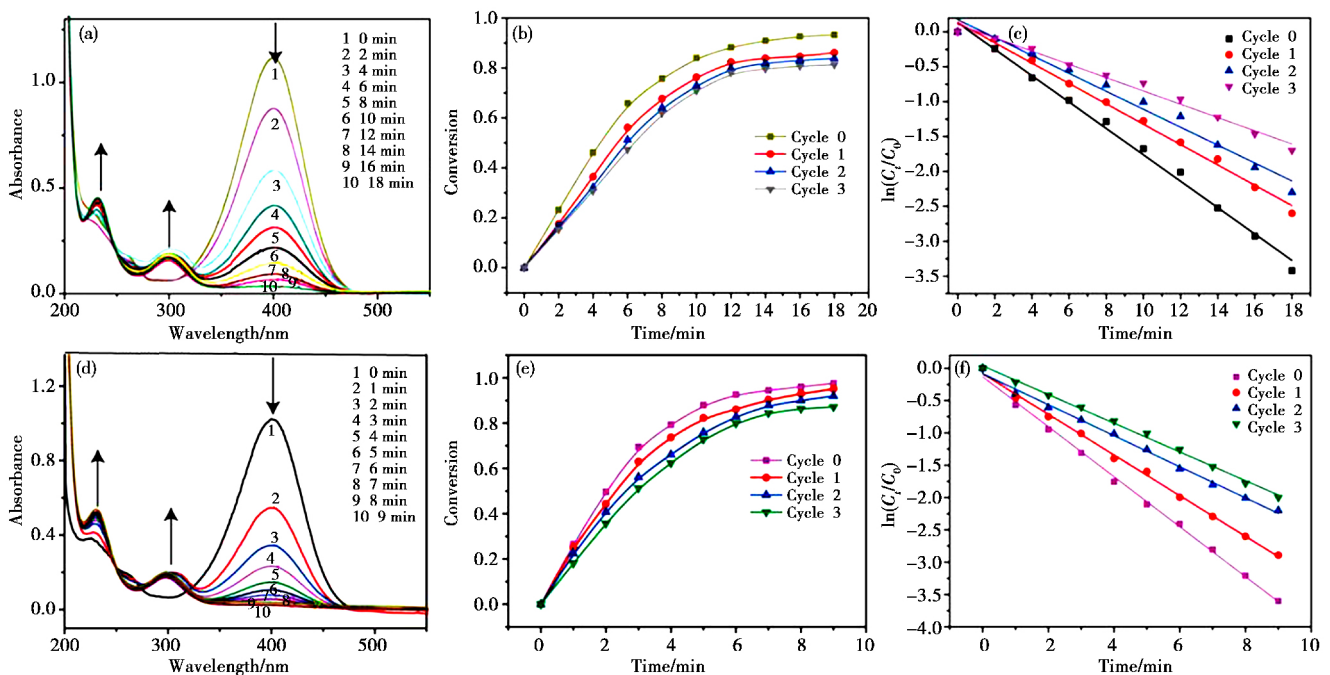


图 6 Ag/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@P(St-co-OBEG) 和 Pt/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@P(St-co-OBEG) 催化还原 4-硝基苯酚：(a, d) 反应液 UV-vis 谱跟踪；(b, e) 转化率-时间曲线；(c, f)  $\ln(C_t/C_0)$ -时间曲线

Fig. 6 (a, d) UV-vis spectra tracing, (b, e) conversion-time curves and (c, f)  $\ln(C_t/C_0)$ -time curves during the experimental reaction of 4-nitrophenol reduction catalyzed by Ag/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@P(St-co-OBEG) and Pt/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@P(St-co-OBEG)

可得,在 Pt/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@P(St-co-OBEG) 催化下 4-硝基苯酚还原转化率最大达 97.3%, 高于 Ag/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@P(St-co-OBEG) 的催化转化率。图 6e 显示,经三次循环后, Pt/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@P(St-co-OBEG) 的催化活性有所下降,此时 4-硝基苯酚的转化率为 87.3%, 比 Ag/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@P(St-co-OBEG) 催化的体系高出 6.1%。图 6f 是 Pt/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@P(St-co-OBEG) 催化 4-硝基苯酚的 ln(C<sub>t</sub>/C<sub>0</sub>) 随时间变化关系。通过线性拟合,计算得到三次循环利用的速率常数 K<sub>a</sub> 分别为 0.314 min<sup>-1</sup>、0.240 min<sup>-1</sup>、0.202 min<sup>-1</sup>。与初始催化速率常数(0.386 min<sup>-1</sup>) 相比,循环利用三次后 Pt/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@P(St-co-OBEG) 的催化速率也有所降低。但是,与报道的纯 Pt 催化 4-硝基苯酚还原反应速率常数 0.042 min<sup>-1</sup>[19] 相比, Pt/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@P(St-co-OBEG) 的催化性能提高了近两个数量级。由此可见,本实验所制备的 Pt/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@P(St-co-OBEG) 是一种催化性能优异的催化剂,原因同样可能与 Pt 纳米粒子本身较高的催化活性以及在磁性聚合物载体上具有更均匀的负载和在水溶液中具有更好的稳定性有关。

### 3 结论

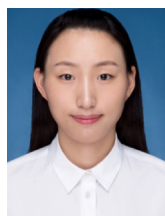
以磁性聚合物微球 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@P(St-co-OBEG) 为载体制备出 Ag 和 Pt 纳米颗粒分散均匀、结晶性良好的 Ag/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@P(St-co-OBEG) 和 Pt/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@P(St-co-OBEG) 两种复合催化剂,并将其应用于催化硝基苯和 4-硝基苯酚的加氢还原反应。结果表明:两种复合催化剂对硝基苯和 4-硝基苯酚的还原反应均展现出良好的催化性能,且 Pt/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@P(St-co-OBEG) 显示出更高的催化活性。这主要由两方面原因引起:(1) 相对于 Ag 纳米粒子, Pt 纳米粒子本身具有较高的催化活性;(2) 相比于 Ag/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@P(St-co-OBEG) 催化剂中的 Ag 纳米粒子, Pt/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@P(St-co-OBEG) 催化剂中的 Pt 纳米粒子分散更加均匀且粒径较小,使得 Pt 纳米粒子具有更大的比表面积,进而增加了 Pt 纳米粒子与底物的接触概率。此外,制

备的两种催化剂都可以通过磁分离实现催化剂的回收与重复利用,符合“绿色化学”的发展理念,对磁性复合纳米催化剂的进一步研究和开发具有积极意义。

### 参考文献

- 1 Yu W, Porosoff M D, Chen J G. *Chemical Reviews* 2012, 112(11), 5780.
- 2 Zhang Xiaodan, Tian Hua, He Junhui, et al. *Acta Chimica Sinica* 2013, 71(3) 433 (in Chinese).  
张晓丹, 田华, 贺军辉, 等. *化学学报* 2013, 71(3) 433.
- 3 Bonyasi F, Hekmati M, Veisi H. *Journal of Colloid and Interface Science* 2017, 496, 177.
- 4 Giacalone F, Campisciano V, Calabrese C, et al. *ACS Nano* 2016, 10(4) 4627.
- 5 Du X, Zhao C, Li X, et al. *Journal of Alloys and Compounds* 2017, 700, 83.
- 6 Wang D, Astruc D. *Chemical Society Reviews* 2017, 46(3) 816.
- 7 Karakhanov E, Maximov A, Kardasheva Y, et al. *ACS Applied Materials & Interfaces* 2014, 6(11) 8807.
- 8 Safaiee M, Zolfigol M A, Afsharmadery F, et al. *RSC Advances* 2015, 5(124) 102340.
- 9 Walker J M, Zaleski J M. *Nanoscale* 2016, 8(3) 1535.
- 10 Chen L N, Zeng B R, Wu Y G, et al. *Polymers for Advanced Technologies* 2014, 25(9) 1069.
- 11 Guo Qinghua, Han Sanyang, Yao Jianlin, et al. *Acta Chimica Sinica* 2011, 69(9) 1060 (in Chinese).  
郭清华, 韩三阳, 姚建林, 等. *化学学报* 2011, 69(9) 1060.
- 12 Zhou W, Zhou Y, Liang Y, et al. *RSC Advances* 2015, 5(62) 50505.
- 13 Yuan C H, Luo W, Zhong L, et al. *Angewandte Chemie International Edition* 2011, 50(15) 3515.
- 14 Yuan C H, Xu Y T, Deng Y M, et al. *Soft Matter* 2009, 5(23) 4642.
- 15 Pardoe H, Chua-Anusorn W, Pierre T G S, et al. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 2001, 225(1-2) 41.
- 16 Song P, Ruan M, Sun X, et al. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2014, 118(34) 10224.
- 17 Wunder S, Polzer F, Lu Y, et al. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114(19) 8814.
- 18 黄荣光. *贵金属*, 1983, 4(1) 51.
- 19 Lv J J, Wang A J, Ma X, et al. *Journal of Materials Chemistry A* 2015, 3(1) 290.

(责任编辑 余波)



**Jihong Zhu** graduated from Xiamen University as a postgraduate in June 2018. She participated in the preparation of nanocrystal/amphiphilic polymer hybrid.

朱继红, 厦门大学材料学院, 2018 年 6 月硕士研究生毕业。课题研究方向为纳米晶/双亲性聚合物杂化体的构筑, 申报发明专利 3 项。



**Lizong Dai**, as Xiamen University distinguished professor, doctoral supervisor, director of Fujian Key Laboratory of Fire Retardant Materials, received his PhD. degree in physical chemistry from Xiamen University. His research groups focus on the research of fire retardant material and functional polymer nanocomposites. He has published more than 100 articles in important journals at home and abroad, and has been granted more than 60 invention patents.

戴李宗, 博士, 厦门大学特聘教授、博士研究生导师。福建省防火阻燃材料重点实验室主任, 主要从事防火阻燃材料及功能高分子纳米复合材料的研发。在国内外重要期刊发表文章 100 多篇, 获发明专利授权 60 余项。