

芳樟叶浸出液还原制备对硝基苯酚加氢银催化剂

林玲, 王惠璇, 刘承, 黄加乐, 李清彪

(厦门大学化学化工学院化学工程与生物工程系, 醇醚酯化工清洁生产国家工程实验室,
化学生物学福建省重点实验室, 福建 厦门 361005)

摘要: 采用芳樟叶浸出液, 通过原位还原和等体积浸渍的方法制备负载型纳米银催化剂, 并以对硝基苯酚 (4-NP) 加氢反应为模型反应, 考察催化剂载体, 焙烧条件等对负载型纳米银催化剂性能的影响, 并采用扫描电镜 (SEM), 热重分析 (TG) 和红外光谱 (FT-IR) 等表征手段对催化剂进行表征。结果表明, 以 TiO_2 为载体制备的纳米银催化剂具有较好的催化活性; 植物还原法制备的催化剂表面纳米银颗粒较小 (7.3 ± 2.4 nm), 催化效果较好。当体系中 Ag 与 4-NP 的物质的量之比为 1:230 时, 完全反应时间小于或等于 10 min。对催化剂进行一定条件的焙烧处理, 能在一定程度上提高催化剂的活性和重复使用性, 将催化剂于 400 °C 下焙烧 1 h, 催化活性最佳; 将催化剂于 400 °C 下焙烧 2 h, 催化剂重复使用性最好。对芳樟叶浸出液与银的作用机理进行初步研究, 表明芳樟叶浸出液中的杂环化合物能通过羰基与银络合, 从而起到防止催化剂表面纳米银颗粒团聚的作用。

关键词: 植物还原法 银催化剂 对硝基苯酚 加氢 芳樟叶浸出液

中图分类号: TQ426.6

文献标识码: A

贵金属纳米催化剂由于其优越的催化活性和选择性, 在炼油、石油化工和环境保护等领域中占有重要地位。传统的贵金属纳米颗粒制备方法包括物理法和化学法。其中物理法工艺简单, 但对仪器设备要求较高, 生产费用昂贵; 化学法灵活多样, 可用于制备多种形貌的贵金属纳米颗粒^[1], 但该方法需要引入化学试剂, 会带来一定的环境污染。随着材料绿色制备技术研发日趋活跃, 贵金属纳米颗粒的微生物还原法和植物还原法正在成为纳米技术领域中的研究热点^[2]。利用生物法制备贵金属纳米颗粒, 无需额外添加化学试剂, 污染小, 能充分利用丰富的生物资源, 而且生物质作为还原剂还起到保护剂的作用。Huang 等^[3]利用芳樟叶浸出液在室温下制备了粒径为 55~80 nm 的纳米银颗粒以及多种形貌 (三角片和球形) 的纳米金颗粒, 而且制备过程不添加化学试剂。傅锦坤等^[4,5]采用巨大芽孢杆菌 D01 和地衣芽孢杆菌 R08 菌体, 对浸渍 Au(III) 和 Pd(II) 盐溶液的催化剂前驱体进行原位还原, 经处理后制得负载型金和钯催化剂。相较于常规化学浸渍法, 该法制得的催化剂能降低 CO 完全氧化的温度, 催化剂单程寿命明显延长, 催化剂在高温活化前后, 载体表面的贵金属纳米颗粒粒度没有明显变大。Vilchis-Nestor 等^[6]采用茶提取液制备 Au(AgAu)/ SiO_2 - Al_2O_3 和 Au/ SiO_2 - Al_2O_3 催化剂, 与传统沉积沉淀法相比, 该方法制备的催化剂无论在 CO 氧化或加氢反应上都表现出更优异的催化活性。然而, 现有的研究成果在催化剂的制备方法上还存在一些不足: 采用微生物菌体还原制备催化剂, 存在微生物培养与获取过程繁琐, 还原后需用无水乙醇将菌体洗去等缺点; 采用茶提取液还原制备催化剂, 使用过量浸渍法使得贵金属在负载过程中存在一定损失。如果能在催化剂的制备方法上进一步改进, 生物法制备贵金属纳米催化剂将更具应用前景。本工作采用芳樟叶浸出液, 通过原位还原和等体积浸渍的方法制备负载型纳米银催化剂, 并以对硝基苯酚 (4-NP) 加氢反应

收稿日期: 2011-03-16; **修订日期:** 2011-04-20

作者简介: 林玲 (1986-), 女, 硕士研究生; 李清彪 (1963-), 男, 教授, 博士生导师, 通讯联系人。E-mail: kelqb@xmu.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金重点项目 (21036004); 国家自然科学基金面上项目 (20976146); 福建省科技计划重点项目 (2009H0041); 教育部博士点基金项目 (20100121110032)

为模型反应, 考察催化剂载体, 焙烧条件等对负载型纳米银催化剂性能的影响, 并采用扫描电镜 (SEM), 热重分析 (TG) 和红外光谱 (FT-IR) 等对催化剂进行表征。

1 实验部分

1.1 催化剂制备

根据催化剂的负载量要求, 称取适量 AgNO_3 , 加入相当于载体饱和吸水量的去离子水溶解, 再加入载体 (分别选用 6 种载体: TiO_2 , SiO_2 , ZrO_2 , $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 硅藻土和高岭土) 室温下等体积浸渍 6 h, 于 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 真空干燥箱中干燥 12 h, 得催化剂前驱体 A。向 0.5 g 芳樟叶干粉中加入 10 mL 去离子水, 密封后置于 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 水浴摇床中以 150 r/min 振荡 12 h, 而后经抽滤得到 0.05 g/mL 的芳樟叶浸出液。取适量芳樟叶浸出液加入催化剂前驱体中原位还原 12 h 后, 置于 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 真空干燥箱中干燥 24 h, 得到所需催化剂前驱体 B。取适量催化剂前驱体 B 于马弗炉中在一定条件下焙烧, 得所需催化剂样品。

1.2 催化剂评价

以 4-NP 加氢反应为模型反应考察催化剂的性能。取 50 mL 浓度为 10 mmol/L 的 NaBH_4 溶液于锥形瓶中, 向其中加入 500 μL 浓度为 10 mmol/L 的 4-NP 溶液, 再加入一定量纳米银催化剂, 常温下磁力搅拌, 反应过程中每 5 min 取样。反应结束后, 将混合液离心分离得催化剂, 向催化剂中加入去离子水洗涤后再次离心分离, 如此重复 3 次, 将回收的催化剂干燥并投入到新配的 4-NP 反应体系中进行催化反应。

采用两种方式来表示催化剂的活性: 在催化剂用量完全相同的情况下, 一种是比较完全反应时间 t_f , 即 4-NP 的吸收峰完全消失所用的时间; 另一种是比较反应的表现速率常数。由于该反应体系中 NaBH_4 的用量大大超过 4-NP, 因此反应可被认为是表现一级反应^[7], 反应速率表达式为 $-\text{d}c/\text{d}t=kc_t$, 其中, k 是反应表现速率常数, 单位为 min^{-1} , c_t 是 t 时刻体系中 4-NP 浓度。对公式进行线性变换可知, k 可用 $\ln(c_t/c_0)$ 对时间 t 作图拟合得到直线的斜率来表示, 其中 c_t/c_0 用 t 时刻体系中 4-NP 吸收峰强度与起始 4-NP 吸收峰强度之比表示。

在评价催化剂的回用性时, 设定若 t_f 小于或等于 60 min, 则催化剂继续回用, 直到 t_f 大于 60 min。

1.3 催化剂表征

采用 TU-1900 型紫外分光光度 (UV-Vis) 仪分析 4-NP 的反应情况。波长 200~800 nm。随着 4-NP 加氢反应的进行, 在扫描光谱中, 4-NP 在 400 nm 处的吸收峰强度不断减小, 产物对氨基苯酚 (4-AP) 在 300 nm 处吸收峰强度不断增大^[8]。

采用德国 LEO 公司的 LEO-1530 型场发射扫描电子显微镜 (SEM) 上观察催化剂的微观形貌, 取适量催化剂压碎, 将粉末黏在导电胶上, 在加速电压 30 kV, 分辨率为 1.0 nm 下进行观察。借助软件 Sigma Scan Pro 4 对电镜观察得到的图进行粒径统计。为了确保数据的准确性, 所统计的纳米颗粒数在 200 个以上。

催化剂样品热分析 (TG-DTG) 采用 TG-209F1 型热重分析仪, 主要考察催化剂样品中生物质的分解情况。样品 6 mg, 升温范围 30~800 $^\circ\text{C}$, 升温速率为 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$, 气氛为空气, 气流为 20 mL/min。

采用 Nicolet Advatar 330 傅立叶红外光谱 (FT-IR) 仪分析样品, 分辨率 4 cm^{-1} , 扫描范围 4 000~400 cm^{-1} 。反应前后的芳樟叶浸出液以及银溶胶在 50 $^\circ\text{C}$ 的真空干燥箱中干燥得到粉末。粉末状样品与干燥的 KBr 粉末按质量比 1:100 混合, 研磨均匀后压片即可测试。

2 结果与讨论

2.1 载体的影响

选用 6 种不同载体, 采用植物还原法制备理论负载质量分数为 0.5% 的纳米银催化剂, 考察载体对 4-NP

加氢反应的影响, 结果见表1。由表可知, 以 TiO_2 为载体制备的纳米银催化剂具有较好的催化活性。这是由于 TiO_2 载体与活性组分 Ag 间存在强烈的相互作用, 这种强相互作用能有效地抑制载体上的纳米银颗粒长大, 同时改善其在载体上的分散^[9]。从催化剂的 SEM 图(图1)可以看出, 与以 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为载体的催化剂相比, 以 TiO_2 为载体的催化剂表面纳米银颗粒大小和分散更均匀。因此, 以 TiO_2 为载体制备的负载型纳米银催化剂具有较好的催化活性。

表1 不同载体制备的纳米银催化剂在4-NP加氢反应中的催化性能

Table 1 Effects of supports on catalytic activity for hydrogenation of 4-NP reaction

Catalysts	Ag/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	Ag/ SiO_2	Ag/ TiO_2	Ag/ ZrO_2	Ag/kaolin	Ag/diatom earth
t_f/min	≤ 120	≤ 45	≤ 10	≤ 30	≤ 90	≤ 120

Note: Calcination conditions were 400 °C for 1 h, the molar ratio of Ag to 4-NP was 1:230.

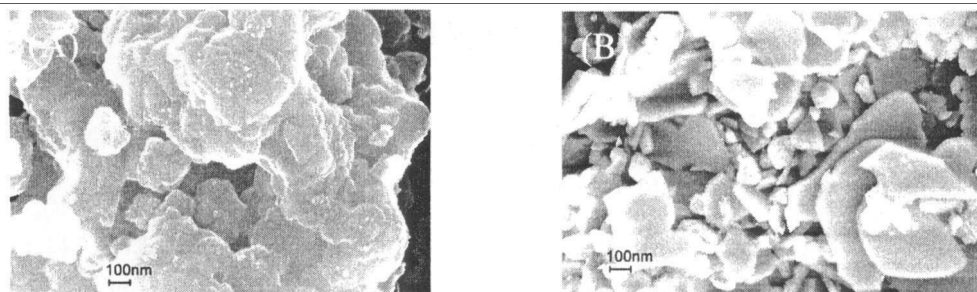


图1 Ag/ TiO_2 催化剂(A)和Ag/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂(B)的SEM结果

Fig. 1 SEM images of Ag/ TiO_2 (A) and Ag/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (B)

2.2 催化剂用量的影响

采用植物还原法制备负载量为 0.5%的 Ag/ TiO_2 催化剂, NaBH_4 与 4-NP 物质的量之比为 100:1, 考察 Ag 和 4-NP 物质的量之比对 4-NP 催化加氢反应的影响, 结果见表 2。

表2 Ag 与 4-NP 物质的量之比对 4-NP 加氢反应的影响

Table 2 Effects of molar ratio of Ag to 4-NP on catalytic activity for hydrogenation of 4-NP reaction

Molar ratio of Ag to 4-NP	1:230	1:460	1:920	1:1 380	1:1 440
t_f/min	≤ 10	≤ 20	≤ 40	≤ 60	> 60

Note: Ag/ TiO_2 was calcinated at 400 °C for 1 h.

由表 2 可知, 随着 Ag 和 4-NP 物质的量之比的减小, t_f 增加。当体系中的 Ag 和 4-NP 物质的量之比为 1:230 时, t_f 小于或等于 10 min; 当 Ag 和 4-NP 物质的量之比减小至 1:1 380 时, t_f 小于等于 60 min。根据文献^[10]报道, 以二甲基甲酰胺(DMF)为还原剂, 离子液体[BMIM][PF₆]为保护剂, 采用溶胶-凝胶法制备 Ag/ TiO_2 催化剂, 并应用于 4-NP 加氢反应, 当体系中 Ag 与 4-NP 物质的量之比为 1:190 时, t_f 为 6 min。通过比较可知, 采用植物还原法制备的 Ag/ TiO_2 催化剂对 4-NP 加氢反应具有较好的催化效果。

Ag/ TiO_2 催化剂上 Ag 纳米颗粒的粒径分布见图 2。采用植物还原法制备的 Ag/ TiO_2 催化剂对 4-NP 加氢反应具有较好催化活性, 一方面与载体有关, 另一方面

是因为植物生物质分子表面丰富的有机官能团具有还原作用, 而且能与贵金属纳米颗粒产生相互作用, 有效地抑制其长大和团聚^[3], 因而所得催化剂表面纳米银颗粒大小均匀, 平均粒径为 (7.3 ± 2.4) nm。

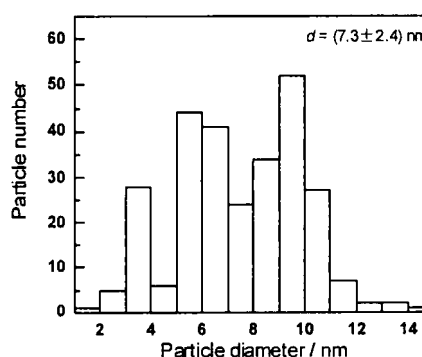


图2 负载量0.5%的Ag/ TiO_2 催化剂上 Ag 纳米颗粒的粒径

Fig. 2 The distribution of silver nanoparticle size on 0.5% Ag/ TiO_2 catalyst

2.3 焙烧条件的影响

2.3.1 焙烧条件对催化剂活性的影响

采用植物还原法制备理论负载量为 2.0% 的 Ag/TiO_2 催化剂, 考察焙烧条件对催化剂活性(以反应的表现速率常数(k)来评估催化剂活性)的影响, 结果见图 3。由图可知, 反应表现速率常数随着催化剂焙烧温度的升高先升高后下降, 最大值出现在焙烧温度为 400 °C 处。在相同的焙烧温度下, 焙烧 1 h 催化剂的反应表现速率常数均高于焙烧 2 h 的催化剂。

不同温度下焙烧 1 h 制得的 Ag/TiO_2 催化剂的 SEM 图如图 4 所示。由图可知, 400 °C 下焙烧的催化剂, 载体上的纳米银颗粒大小均匀, 且分散性好, 从而使催化剂具有较高的活性。而 500 °C 下焙烧的催化剂, 载体表面的纳米银颗粒出现一定程度的团聚。

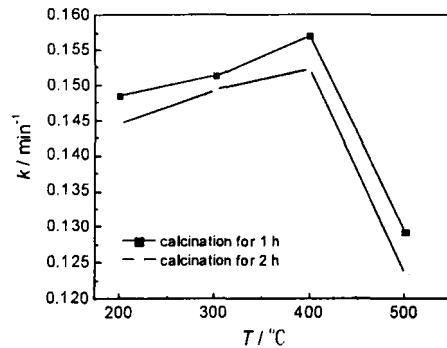


图3 反应速率常数随催化剂焙烧温度的变化
Fig.3 The change of reaction rate constant with calcination temperature



图4 不同温度下焙烧的 Ag/TiO_2 催化剂的SEM结果
Fig.4 SEM images of Ag/TiO_2 calcined at different temperature
A-400 °C; B-500 °C

对植物还原法制备, 未经焙烧处理的 Ag/TiO_2 (负载量 2.0%) 催化剂进行热重分析, 结果见图 5。由 TG 曲线可以看出: 随着焙烧温度的升高, 催化剂质量逐渐减少, 到 500 °C 左右, 催化剂质量趋于稳定。30~100 °C 的质量损失主要是催化剂中水分挥发所致, 随后的质量减少是植物生物质分解引起。结合催化剂活性可知: 随着焙烧温度升高, 附着在催化剂表面的生物质开始分解, 纳米银颗粒与载体间的相互作用开始加强, 而且在未分解的生物质的保护作用下, 催化剂表面的纳米银颗粒没有发生明显的团聚^[11], 因而催化剂活性逐渐升高; 当焙烧温度升高到 500 °C 时, 生物质几乎分解完全, 因而纳米银颗粒在高温下发生一定程度的团聚, 催化剂活性下降。当温度升高到 500 °C 左右, 催化剂的质量逐渐趋于稳定, 说明绝大部分生物质已经分解, 而且温度升高也会进一步促进纳米银颗粒团聚, 因此催化剂活性下降。

此外, 热分解曲线中存在多个因生物质分解而产生的质量损失峰。这进一步说明了植物生物质所含成分复杂, 而这些残存的生物质对防止催化剂表面纳米银颗粒的团聚起到积极的作用。

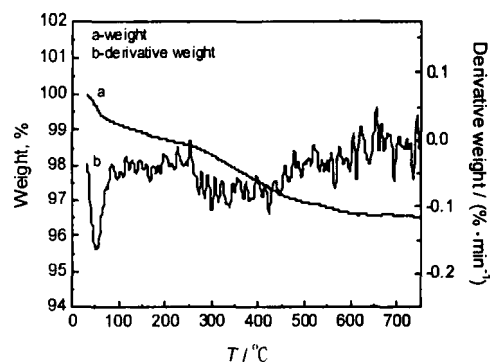


图 5 空气气氛下 Ag/TiO_2 催化剂的 TG-DTG 曲线
Fig.5 TG-DTG curves of Ag/TiO_2 catalyst in air atmosphere

2.3.2 焙烧条件对催化剂重复使用性能的影响

焙烧温度对 Ag/TiO₂ (负载量 2.0%) 催化剂重复使用性能的影响见图 6。由图可知, 焙烧温度为 400 °C 时, Ag/TiO₂ 催化剂的重复使用次数最大, 而焙烧时间为 2 h 的催化剂重复使用次数大于焙烧时间为 1 h 的催化剂。

焙烧温度为 400 °C 时, 焙烧时间对 Ag/TiO₂ (负载量 2.0%) 催化剂形貌的影响如图 7 所示。由图可知, 随着焙烧时间的延长, 催化剂表面纳米银颗粒出现一定程度的团聚, 催化剂表面纳米银颗粒多呈半球形, 与载体结合紧密, 从而使催化剂重复使用性能加强。这说明了焙烧时间为 2 h 的催化剂重复使用次数大于焙烧时间为 1 h 的催化剂的原因。

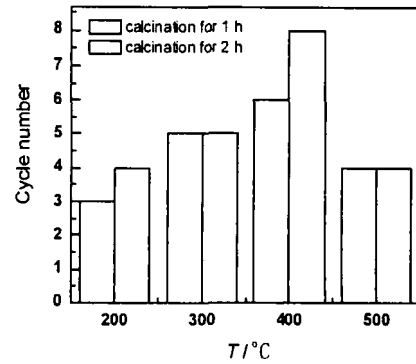


图6 焙烧温度对Ag/TiO₂催化剂重复使用性能的影响
Fig.6 Effects of calcination temperature on reusability of Ag/TiO₂

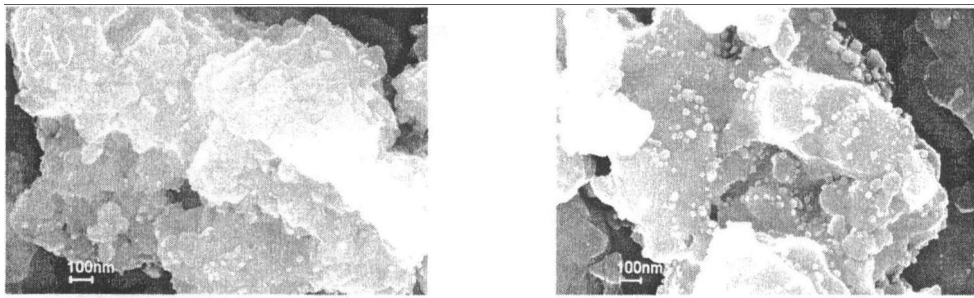


图7 不同焙烧时间得到的Ag/TiO₂催化剂的SEM结果
Fig.7 SEM images of Ag/TiO₂ calcined at 400 °C
A-1 h; B-2 h

2.4 芳樟叶浸出液与银作用机理初探

对还原催化剂前驱体前后的芳樟叶浸出液及制得的纳米银颗粒进行傅里叶变换红外光谱 (FT-IR) 表征, 结果见图 8。

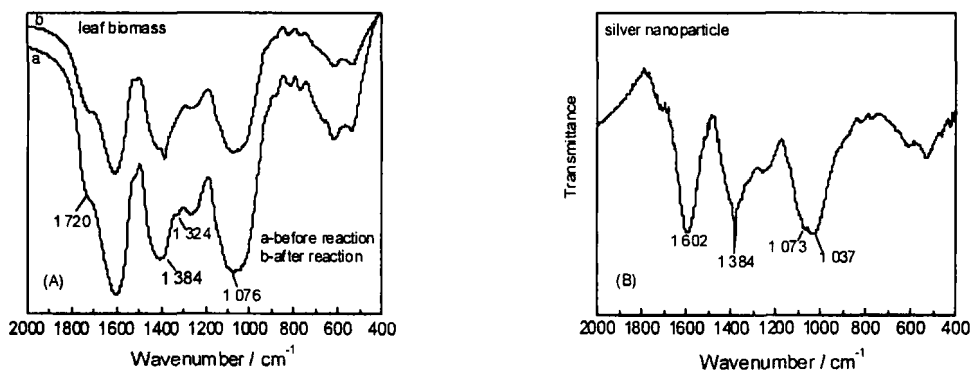


图8 样品的FT-IR图谱
Fig.8 FT-IR spectra of samples

由图 8(A)可知, 还原前的芳樟叶浸出液在 1 076, 1 324, 1 384 和 1 720 cm⁻¹ 处均有明显的吸收峰, 其中 1 076 和 1 324 cm⁻¹ 的吸收峰分别由多羟基化合物中的 -C-O 伸缩振动和 -OH 变形振动产生, 1 384 cm⁻¹ 的吸收峰由 -COOH 的伸缩振动产生, 1 720 cm⁻¹ 的吸收峰由 RHC=O 的伸缩振动产生^[11]。与还原前的芳樟

叶浸出液相比, 还原后的芳樟叶浸出液在 1324 cm^{-1} 处的吸收峰有所减弱, 而在 1384 和 1720 cm^{-1} 处的吸收峰有所增强。由此可推测, 对 Ag^+ 起还原作用的主要是芳樟叶浸出液中的多羟基组分, 而多羟基组分还原 Ag^+ 后, 自身的醇基被氧化成羰基, 因而反应后浸出液中羰基对应的吸收峰有所增强。由图 8(B) 可知, 芳樟叶浸出液还原制得的纳米银颗粒在 1037 , 1073 , 1384 和 1602 cm^{-1} 处有明显的吸收峰, 其中, 1037 和 1073 cm^{-1} 处的吸收峰分别代表 $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ 或 $-\text{C}-\text{O}-$ 的伸缩振动, 1384 cm^{-1} 的吸收峰代表 $-\text{COOH}$ 的伸缩振动, 1602 cm^{-1} 的吸收峰代表 $-\text{C}=\text{C}-$ 的伸缩振动^[11]。 $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$, $-\text{C}-\text{O}-$, $-\text{C}=\text{C}-$ 和 $-\text{C}=\text{O}$ 大多来自于芳樟叶中的水溶性杂环化合物^[3], 由此推测, 芳樟叶浸出液中的杂环化合物(如黄酮)会与纳米银颗粒发生络合作用, 起到保护剂的作用, 防止纳米银颗粒团聚。

利用植物还原法制备的催化剂, 在不同温度下焙烧 1 h 得到的理论负载量为 2.0% 的 Ag/TiO_2 催化剂的 FT-IR 见图 9。由图可知, 未焙烧和在 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 下焙烧的催化剂在 1362 cm^{-1} (由 $-\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动^[11] 产生) 处有一明显的吸收峰, 而于 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 下焙烧的催化剂在此处的吸收峰基本消失。由此可知, 芳樟叶浸出液中的水溶性杂环化合物能够与纳米银颗粒发生络合作用。由此推测, 在催化剂的制备过程中, 这些杂环化合物通过羰基上的氧原子与银络合形成 $\text{C}=\text{O}\cdots\text{Ag}$ 来修饰生成的纳米银颗粒, 从而通过空间位阻起到防止纳米银颗粒团聚的作用。通过对比可知, 未焙烧和低温下焙烧的催化剂, 表面有 $-\text{C}=\text{O}$ 基团的残留, 因而纳米银颗粒能够受到其保护作用; 而于 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧的催化剂, 表面几乎没有 $-\text{C}=\text{O}$ 基团的残留, 可见表面纳米银颗粒在高温下会发生一定程度的团聚。

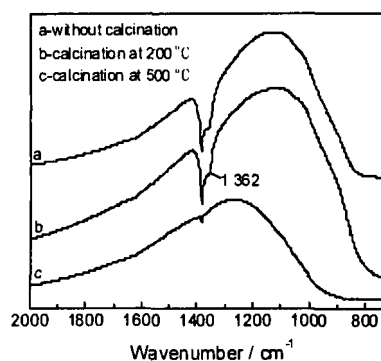


图9 不同温度下焙烧得到的 Ag/TiO_2 催化剂的 FT-IR 图谱

Fig.9 FT-IR spectra of Ag/TiO_2 calcinated at different temperature

3 结论

a) 采用植物还原法制备负载型纳米银催化剂, 以 4-NP 加氢反应为模型反应, 以 TiO_2 为载体制备的纳米银催化剂具有较好的催化活性; 植物还原法制备的催化剂表面纳米银颗粒较小, 催化效果较好, 当体系中 Ag 和 4-NP 的物质的量之比为 1:230 时, 完全反应时间小于或等于 10 min。

b) 对催化剂进行一定条件的焙烧处理, 能够部分除去覆盖在纳米银表面的生物质, 加强纳米银颗粒与载体的相互作用, 而且在残留生物质的保护作用下, 纳米银颗粒不会发生明显的团聚, 因而能有效提高催化剂的活性和重复使用性。

c) 芳樟叶浸出液中的多羟基组分和水溶性杂环化合物分别起到还原剂和保护剂的作用, 其中, 杂环化合物通过羰基上的氧原子与银发生络合作用, 从而能通过空间位阻有效防止催化剂表面纳米银颗粒团聚, 使催化剂具有较好的活性和重复使用性能。

参考文献:

- [1] Xia Y, Xiong Y, Lim B, et al. Shape-controlled synthesis of metal nanocrystals: simple chemistry meets complex physics [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2009, 48(1): 60-103.
- [2] Klefenz H. Nanobiotechnology: from molecules to systems [J]. *Engineering in Life Sciences*, 2004, 4(3): 211-218.
- [3] Huang J, Li Q, Sun D, et al. Biosynthesis of silver and gold nanoparticles by novel sundried cinnamonomum camphora leaf [J]. *Nanotechnology*, 2007, 18(10): 105104.
- [4] 傅锦坤, 刘月英, 胡荣宗, 等. 微生物还原法制备负载型高分散度金催化剂[J]. *物理化学学报*, 1998, 14(9): 769-771.

- Fu Jinkun, Liu Yueying, Hu Rongzong, et al. Preparation of highly dispersive supported gold catalyst by microbial reduction method [J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 1998, 14(9): 769-771.
- [5] 傅锦坤, 刘月英, 傅金印, 等. 生物化学法制备负载型钯催化剂[J]. *厦门大学学报(自然科学版)*, 2000, 39(1): 67-71.
- Fu Jinkun, Liu Yueying, Fu Jinyin, et al. Preparation of supported palladium catalyst by biochemical method [J]. *Journal of Xiamen University (Natural Science)*, 2000, 39(1): 67-71.
- [6] Vilchis-Nestor A R, Avalos-Borja M, Gómez S A, et al. Alternative bio-reduction synthesis method for the preparation of Au(AgAu)/SiO₂-Al₂O₃ catalysts: oxidation and hydrogenation of CO [J]. *Applied Physics B: Environment*, 2009, 90(1-2): 64-73.
- [7] Murugadoss A, Chattopadhyay A. A "green" chitosan-silver nanoparticle composite as a heterogeneous as well as micro-heterogeneous catalyst [J]. *Nanotechnology*, 2008, 9(1): 015603.
- [8] Panigrahi S, Basu S, Praharaj S, et al. Synthesis and size-selective catalysis by supported gold nanoparticles: study on heterogeneous and homogeneous catalytic process [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2007, 111(12): 4596-4605.
- [9] Grünert W, Brückner A, Hofmeister H, et al. Structural properties of Ag/TiO₂ catalysts for acrolein hydrogenation [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2004, 108(18): 5709-5717.
- [10] Zhang H, Li X, Chen G. Ionic liquid-facilitated synthesis and catalytic activity of highly dispersed Ag nanoclusters supported on TiO₂ [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2009, 19(43): 8223-8231.
- [11] 王宗明, 何欣翔, 孙殿卿. 实用红外光谱学[M]. 北京: 石油工业出版社, 1990: 233-295.

Biosynthesis of Silver Catalyst for 4-Nitrophenol Hydrogenation by Reducing Cinnamomum Camphora Leaf Extract

Lin Ling, Wang Huixuan, Liu Cheng, Huang Jiale, Li Qingbiao

(Department of Chemical and Biochemical Engineering, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University;
National Engineering Laboratory for Green Chemical Productions of Alcohols, Ethers and Esters;
Key Lab for Chemical Biology of Fujian Province, Xiamen 361005, China)

Abstract: The supported nano-silver catalyst(Ag/TiO₂) was prepared by in situ reduction and incipient wetness impregnation method using the aqueous extract of cinnamomum camphora leaf, and the effects of carriers and calcination conditions on performance of the catalyst were investigated by 4-nitrophenol(4-NP) hydrogenation. The catalyst was characterized by means of scanning electron microscope(SEM), thermogravimetric analysis(TG) and Fourier transform infrared spectrophotometer(FT-IR). The results showed that the biosynthesized Ag/TiO₂ catalyst, with Ag nanoparticle size (7.3±2.4) nm, demonstrated excellent performance in catalyzing hydrogenation of 4-NP, and when the molar ratio of Ag to 4-NP was 1:230, the time for complete conversion of 4-NP to Aminophenol (4-AP) was less than or equal to 10 min. The catalytic activity and reusability of the catalyst could be improved through calcination. The catalyst calcined at 400 °C for 1 h in air exhibited better catalytic activity and calcined at 400 °C for 2 h exhibited better reusability. The action mechanism of Ag and cinnamomum camphora leaf extract was studied and the results showed that the heterocyclic compounds in the extract could complex with Ag through carbonyl groups, which prevented the Ag nanoparticles on the surface of catalyst gathering.

Key words: bioreduction; silver catalysts; 4-nitrophenol; hydrogenation; cinnamomum camphora leaf extract