

核壳结构 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-Ag}$ 介孔复合材料的制备及其催化性能研究

邹彦昭 王 红* 周晓飞 林 果 姜 欢 胡 宇

(四川理工学院材料科学与工程学院, 自贡 643000)

摘 要 通过多步法成功制备了核壳结构的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-Ag}$ 介孔复合催化剂。采用 X 射线衍射仪、傅里叶红外光谱、透射电镜、紫外可见吸收光谱和氮气吸脱附仪等测试手段对复合催化剂的结构、形貌和催化性能进行了表征。在制备过程中, 由于加入了表面活性剂聚乙烯吡咯烷酮, 提高了银纳米粒子的分散性, 使得复合材料的催化性能得到了显著的提高。结果表明: 银氨溶液浓度的改变对复合催化剂的结构和催化性能有一定的影响; 当 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 溶液的浓度为 0.2 mol/L 时, 使用硼氢化钠为还原剂对染料污染物罗丹明 B 的催化降解性能最佳。 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-Ag-0.2}$ 复合催化剂的循环催化性能良好。在经过 5 次的循环催化测试后, 其催化效率仍可达 89%。

关键词 核壳结构, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-Ag}$, 催化, 聚乙烯吡咯烷酮(PVP), 罗丹明 B

Synthesis and catalytic property of core-shell $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-Ag}$ mesoporous composite

Zou Yanzhao Wang Hong Zhou Xiaofei Lin Guo Jiang Huan Hu Yu

(College of Materials Science and Engineering, Sichuan University of Science and Engineering, Zigong 643000)

Abstract The core-shell $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-Ag}$ mesoporous composites were successfully prepared by a multi-step method. The structures, morphologies and catalytic properties of samples were characterized by XRD, FT-IR, TEM, N_2 adsorption-desorption and UV-Vis. The catalytic activities of composites increased by addition of surfactant polyvinyl pyrrolidone (PVP) which could improve the dispersibility of Ag nanoparticles in preparation process. The concentration influences of tollen reagent on the structures and catalytic activities of catalysts were also investigated. The results indicated that, when the concentration of tollen reagent was 0.2 mol/L, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-Ag-0.2}$ displayed best catalytic activities for degradation of Rh B by using NaBH_4 as reductant and high stability. After used for 5 times, the degradation rate still reached up to 89%.

Key words core-shell structure, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-Ag}$, catalysis, polyvinyl pyrrolidone (PVP), rhodamine B

近年来, 随着环境污染的日益加剧, 利用催化剂降解有机废水污染物的研究受到了极大的关注^[1]。催化还原反应已被证实是一种行之有效的降解染料污染物的方法^[2-3]。罗丹明 B(Rh B) 是一种利用十分广泛的有机染料, 属于蒽醌类染料。含有 Rh B 的有机污染废水色度高、浓度大、生物降解性差, 因此利用催化剂对 Rh B 进行降解的研究层出不穷^[4-7]。

在众多催化剂中, 纳米银由于自身优异的光学、生物医药学和催化性能, 备受研究者们青睐。多种

纳米银及其复合材料已经被广泛地使用在催化降解有机污染物中^[8-10]。例如, Li 等^[11]利用水热共沉淀法, 在氙灯激发下成功合成了对 2,4-氯苯酚有着良好催化降解性能的 $\text{Ag}/\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{BiPO}_4$ 复合光催化剂。张振飞等^[12]利用微波辅助多元醇对预先制备的 ZnO 微米球进行修饰, 合成了载银氧化锌微米球 (ZnO/Ag), 相对于 ZnO 微米球, ZnO/Ag 对亚甲基蓝有着更好的催化降解性能, 但催化反应时间较长。

大量研究已经表明, 纳米银可以有效催化降解

基金项目:国家自然科学基金(51272165 和 51672138); 四川省腐蚀与防护重点实验室资助项目(2015CL07); 四川理工学院人才科研基金(2014CL13)

作者简介:邹彦昭(1993-), 男, 硕士, 主要从事功能材料的研究。

联系人:王红(1963-), 女, 博士, 教授, 主要从事功能材料的研究。

有机废水污染物,然而银纳米粒子由于容易团聚的特性严重限制了它的应用。而且,目前利用表面活性剂聚乙烯吡咯烷酮(PVP)制备可回收高性能 SiO_2 载 Ag 复合催化剂的研究还很少。

本研究利用 PVP 为表面活性剂, Fe_3O_4 磁性纳米粒子为球核,采用多步法成功制备了具有高分散性银纳米粒子的磁性可回收核壳结构 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-Ag}$ 复合物。并考察了银氨溶液的加入量对复合催化剂的形貌、结构以及催化性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

所有试剂均为分析纯。

透射电子显微镜(TEM, CM 200 型),荷兰飞利浦公司;X 射线衍射仪(XRD, Empyrean X 型),荷兰帕纳科公司;傅里叶变化红外光谱仪(FT-IR, Nicolet 6700 型),美国赛默飞世尔科技公司;紫外可见分光光度计(UV-2700 型),日本岛津公司;氮气物理吸附仪(ASAP 2020 HD88 型),麦克莫瑞提克(美国)仪器有限公司。

1.2 复合催化物的制备

Fe_3O_4 纳米粒子首先通过共沉淀法制备,将 0.006mol $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 0.006mol $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 溶解在 60mL 水中,在 60℃ 恒温条件下,缓慢滴加 30mL 1mol/L 氢氧化钠溶液,随后将混合溶液升温到 80℃,加入二水合柠檬酸钠,搅拌 1h,随后洗涤干燥,得到 Fe_3O_4 纳米粒子。采用 Stöber 法,将 2g Fe_3O_4 纳米粒子超声分散在 50mL 乙醇水溶液中,滴加氨水并搅拌,再加入 3mL 正硅酸四乙酯(TEOS),搅拌 3h。多次洗涤干燥后,得到核壳结构 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 棕色固体粉末。将其加入到 30mL 0.2mol/L $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 溶液中,超声处理,将溶液升温至 40℃,在此温度下搅拌 1h。加入 30mL 透明 PVP(K-30)和葡萄糖乙醇水溶液,继续搅拌 1h,将产物反复洗涤干燥后,得到核壳结构的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-Ag}$ 复合物(定义为 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-Ag-0.2}$)。

在其他反应条件不变的情况下,改变 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 溶液的浓度为 0.1mol/L 和 0.4mol/L,所得复合材料分别定义为 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-Ag-0.1}$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-Ag-0.4}$ 。

1.3 催化性能测试

以合成的复合材料为催化剂,硼氢化钠(NaBH_4)为还原剂还原 Rh B 作为反应模型,来测定催化性能。0.003g 的复合催化剂分散到 25mL

2×10^{-5} mol/L Rh B 溶液,再加入 1.5mL (1×10^{-2})mol/L 硼氢化钠溶液,在室温下搅拌均匀。取适量混合液于石英比色皿中,测定溶液的吸光度。依据每次催化反应完成后 Rh B 在最大吸收波长(554nm)处的吸光度来计算产物的催化效率。计算公式如式(1)所示。

$$\mu = (C_0 - C')/C_0 = (A_0 - A')/A_0 \quad (1)$$

式中, μ 为催化效率; C_0 和 C' 分别为催化反应前后溶液中 Rh B 浓度, mol/L; A_0 和 A' 分别为催化反应开始前后所测定的 Rh B 在最大吸收波长处的吸收值。

2 结果与讨论

2.1 复合催化剂的表征

2.1.1 XRD 分析

图 1 为样品的 XRD 谱图。由图可知,样品中 Fe_3O_4 的峰位与 PDF 标准卡片(JCPDS No. 19-0629)十分吻合,而且不存在其它的杂质峰,表明所有样品中均存在纯相 Fe_3O_4 。 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 虽然在 Fe_3O_4 的基础上包覆了 SiO_2 ,但由于 SiO_2 属于非晶相,不会产生出相对明显的特征衍射峰,所以其 XRD 谱图与纯相 Fe_3O_4 一致。 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-Ag}$ 在 $2\theta=38.1^\circ$ 、 44.3° 、 64.4° 和 77.5° 处产生了新的衍射峰,这是由于具有面心立方结构的银纳米粒子的存在,各衍射峰分别对应于 Ag 的 (111)、(200)、(220) 和 (311) 晶面,与 PDF 标准卡片(JCPDS No. 04-0783)相吻合,此外,没有检测到其它的杂质峰。当 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 溶液浓度增大时,对应的 Ag 衍射峰的强度在变大,说明复合材料中所负载的 Ag 量在变多;而且衍射峰逐渐变窄、变尖锐,根据德拜-谢乐(Debye-Scherrer)公式可知,复合材料负载的 Ag 纳米颗粒尺寸在逐渐增大。

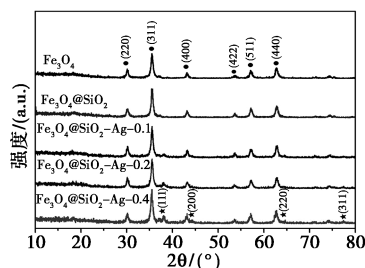


图 1 样品的 XRD 谱图

2.1.2 FT-IR 分析

图 2 为样品的 FT-IR 谱图。由图可知, 581cm^{-1} 处是 Fe_3O_4 的特征峰(由 Fe—O 伸缩振动产生)^[13]。在谱线 a—e 中,由于样品中存在 SiO_2 包

覆层,464、794 和 1087 cm^{-1} 处出现了新的特征峰,分别为 Si—O—Si 的弯曲振动、对称伸缩振动和反对称伸缩振动^[14]。3 个 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-Ag}$ 样品的谱图(谱线 a—e)与 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 的 FT-IR 谱图基本一致,这是由于 Ag 不产生红外吸收峰。所有样品在 1629 和 3434 cm^{-1} 处出现的吸收峰是由于样品表面的 H_2O 分子引起的^[15]。结合 XRD 结果,表明成功制备了 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-Ag}$ 复合材料。

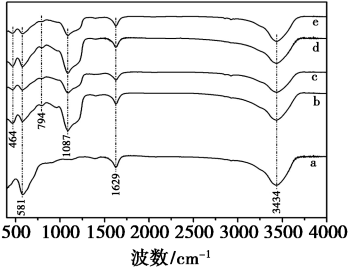


图 2 样品的 FT-IR 谱图

(a: Fe_3O_4 ; b: $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$; c: $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{Ag-0.1}$;
d: $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{Ag-0.2}$; e: $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{Ag-0.4}$)

2.1.3 TEM 分析

样品的 TEM 图片如图 3 所示。从图 3(a)可知, Fe_3O_4 在经 SiO_2 包覆后,得到的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 呈现出了明显的核壳结构。在图 3(b)—(d)中,外边浅灰色 SiO_2 层变深可能是由于 Ag 纳米粒子负载在了 SiO_2 层的表面上造成的。

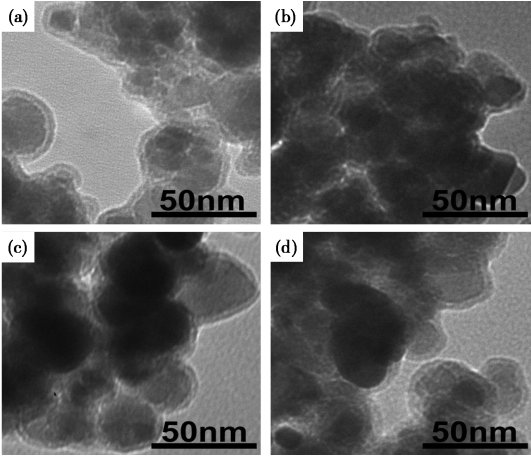


图 3 样品的 TEM 图

[(a) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$; (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-Ag-0.1}$;
(c) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-Ag-0.2}$; (d) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-Ag-0.4}$]

2.1.4 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-Ag-0.2}$ 的氮气吸脱附性能分析

$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-Ag-0.2}$ 的氮气吸脱附曲线和孔径分布如图 4 所示。由图可知,曲线为典型的 IV 型等温曲线,表明样品具有介孔结构,BET 比表面积为 38.99 m^2/g ,平均孔径为 18.47nm。

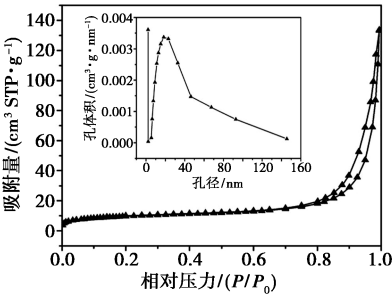


图 4 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{Ag-0.2}$ 的吸脱附曲线及孔径分布图

2.2 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 溶液浓度对产物催化性能的影响

在不同样品作用下,Rh B 的紫外-可见吸收光谱图和相应的动力学曲线如图 5 所示。由图可知, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-Ag-0.1}$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-Ag-0.2}$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-Ag-0.4}$ 都具有良好的催化效果,催化反应时间短,分别在 9.5、6.5 和 12.5min 降解完全。结合图 5(d)可知, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-Ag-0.2}$ 对 Rh B 的催化降解速率最快,对 Rh B 的还原分解量最大,说明 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-Ag-0.2}$ 的催化性能最佳。从图 5 还可知,未加还原剂之前,紫外吸收峰有一个微弱下降,这是由于样品具有介孔结构,在催化反应开始之前由一个可以忽略不计的物理吸附过程引起。

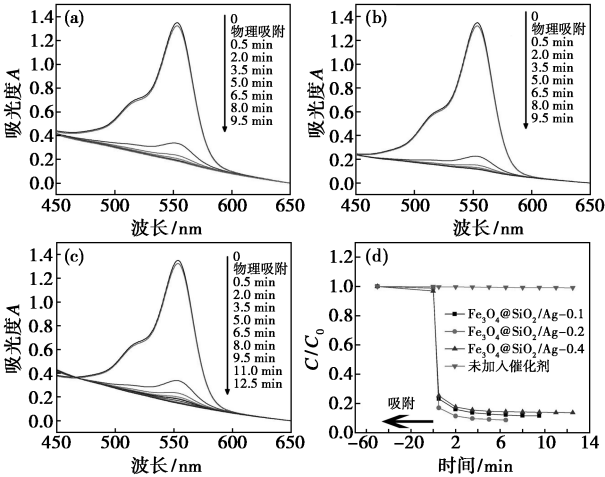


图 5 在不同复合材料样品作用下,Rh B 的紫外-可见吸收光谱图和相应的动力学曲线图

[(a) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-Ag-0.1}$; (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-Ag-0.2}$;
(c) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-Ag-0.4}$; (d) 动力学曲线]

随 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 溶液浓度的增大,催化性能呈先增大后减小的趋势,这是由于:随着 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 溶液浓度的增大,复合材料中 Ag 的含量增加。Ag 纳米粒子对催化反应起决定性作用,其含量的增加有利于催化反应进行,使得催化速率加快,缩短了催化时间。因此, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-Ag-}$

0.2 的催化性能要优于 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-Ag-0.1}$; 随着 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 溶液浓度的进一步增大, 负载过程中 Ag 的生成速率显著提升, Ag 纳米粒子的团聚现象加剧, 其晶粒尺寸增加, 导致 Ag 失去了纳米效应, 从而削弱了自身的催化性能, 最终造成催化速率的减慢, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-Ag-0.4}$ 的催化性能最差。综上所述, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 溶液浓度为 0.2 mol/L 时, 复合材料的催化性能最佳。

2.3 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-Ag-0.2}$ 的催化循环性能分析

由于核壳结构复合材料内部有 Fe_3O_4 磁核, 可以将催化剂回收, 重复利用。对 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-Ag-0.2}$ 的催化循环性能进行分析, 结果如图 6 所示。由图可知, 在经过 5 次循环催化反应后, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-Ag-0.2}$ 对 Rh B 的催化效率仍为 89%, 其催化活性并未明显降低, 表明其循环利用率很高, 催化性能优异。

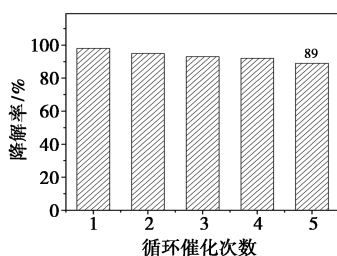


图 6 循环催化次数对 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-Ag-0.2}$ 循环催化效率的影响

催化剂的循环催化效率降低的原因主要是: 催化剂在催化过程中不会造成自身质量的减少, 但可能会有一些损失, 或者可能吸附了一些杂质, 使得催化剂中毒, 从而减弱了自身的催化效果, 因此循环催化效率也会随之降低。此外, 在硼氢化钠还原 Rh B 的过程中, 较高浓度的硼氢化钠会对 SiO_2 包覆层的表面产生蚀刻, 导致负载在材料表面的一部分银脱落, 造成循环催化效率的降低^[16]。

3 结论

采用三步法成功地制备出了以四氧化三铁为磁核的介孔结构 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-Ag}$ 复合催化剂。聚乙烯吡咯烷酮的使用, 提高了催化主体银纳米粒子的分散性。催化降解试验结果表明, 复合催化剂在以硼氢化钠为还原剂时, 对染料污染物 Rh B 的催化降解性能优异, 其中 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-Ag-0.2}$ 的催化降解性能最佳。循环催化测试表明, 复合催化剂的循环催化性能良好。有望作为一种可循环利用的、简单易合成的、高效催化降解 Rh B 的催化剂。

参考文献

- [1] Zhao L, Xu H, Jiang B, et al. Synergetic photocatalytic nanostructures based on Au/TiO₂/reduced graphene oxide for efficient degradation of organic pollutants[J]. Particle & Particle Systems Characterization, 2017, 34(3): 1600323.
- [2] 姜东, 徐耀, 侯博, 等. $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 催化剂的制备及其光催化性能[J]. 无机材料学报, 2008, 23(5): 1080-1084.
- [3] Chen J, Zhu L. Heterogeneous UV-Fenton catalytic degradation of dyestuff in water with hydroxyl-Fe pillared bentonite[J]. Catalysis Today, 2007, 126(3): 463-470.
- [4] 冯利利, 赵威, 刘洋, 等. MCM-41 分子筛负载纳米 TiO₂ 复合材料光催化降解罗丹明 B[J]. 物理化学学报, 2009, 25(7): 1347-1351.
- [5] Al-Kahtani A A. Photocatalytic degradation of rhodamine B dye in wastewater using gelatin/CuS/PVA nanocomposites under solar light irradiation[J]. Journal of Biomaterials & Nanobiotechnology, 2017, 8(1): 66-82.
- [6] 王艳芹, 张莉, 程虎民, 等. 掺杂过渡金属离子的 TiO₂ 复合纳米粒子光催化剂-罗丹明 B 的光催化降解[J]. 高等学校化学学报, 2000, 21(6): 958-960.
- [7] 李爱昌, 朱柠柠, 李京红, 等. $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ni}$ 薄膜的制备及其光催化降解罗丹明 B 的性能和机理[J]. 无机化学学报, 2015, 31(4): 681-688.
- [8] Jing L, Xu Y, Huang S, et al. Novel magnetic $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Ag}/\text{Ag}_3\text{VO}_4$ composites: highly efficient visible light photocatalytic and antibacterial activity[J]. Applied Catalysis B Environmental, 2016, 199: 11-22.
- [9] 余长林, 操芳芳, 舒庆, 等. Ag/BiOX (X=Cl, Br, I) 复合光催化剂的制备、表征及其光催化性能[J]. 物理化学学报, 2012, 28(3): 647-653.
- [10] Corro G, Pal U, Ayala E, et al. Diesel soot oxidation over silver-loaded SiO_2 catalysts[J]. Catalysis Today, 2013, 212: 63-69.
- [11] Li T, Lu G, Hu X, et al. $\text{Ag}/\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{BiPO}_4$ nanocomposites with high photocatalytic degradation activity for 2,4-dichlorophenol[J]. Materials Letters, 2017, 188: 392-395.
- [12] 张振飞, 刘海瑞, 张华, 等. ZnO/Ag 微米球的合成与光催化性能[J]. 高等学校化学学报, 2013, 34(12): 2827-2833.
- [13] Feyzi M, Norouzi L. Preparation and kinetic study of magnetic $\text{Ca}/\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ nanocatalysts for biodiesel production[J]. Renewable Energy, 2016, 94: 579-586.
- [14] Yu Q, Fu A, Li H, et al. Synthesis and characterization of magnetically separable Ag nanoparticles decorated mesoporous Fe_3O_4 @carbon with antibacterial and catalytic properties[J]. Colloids & Surfaces A: Physicochemical & Engineering Aspects, 2014, 457(1): 288-296.
- [15] Ta T K H, Minh-Thuong T, Long N V, et al. Synthesis and surface functionalization of $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ core-shell nanoparticles with 3-glycidypropyltrimethoxysilane and 1,1'-carbonyldiimidazole for bio-applications[J]. Colloids & Surfaces A Physicochemical & Engineering Aspects, 2016, 504: 376-383.
- [16] Sun L, Jiang H E, Songsong A N, et al. Recyclable $\text{FeO}/\text{SiO}_2\text{-Ag}$ magnetic nanospheres for the rapid decolorizing of dye pollutants[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2013, 34(7): 1378-1385.