

硅钛杂化介孔球负载金纳米粒子及其 催化性能调控

马慧¹, 陶疆辉¹, 王艳妮¹, 韩玉¹, 王亚斌^{1,2}, 丁秀萍³

(1. 延安大学 化学与化工学院, 陕西省化学反应工程重点实验室, 延安 716000; 2. 西北工业大学 化学与化工学院, 西安 710129; 3. 中国科学院 青海盐湖研究所, 中国科学院盐湖资源综合高效利用重点实验室, 西宁 810008)

摘要: 以能源开发(如光解水制氢)及环境保护(如有机物降解)应用为目标, 负载型贵金属催化剂在设计、制备及理论研究方面已取得了长足的发展。本工作以具有特异形貌及结构的树枝状二氧化硅纳米球载体为基础, 通过溶胶-凝胶法在其孔道引入二氧化钛纳米颗粒形成硅钛杂化结构。通过有机改性技术, 在树枝状硅钛杂化纳米球表面接枝氨基官能团。然后, 通过浸渍法和硼氢化钠还原手段, 在杂化纳米球孔道负载超细金纳米粒子。不同手段表征结果显示实验成功制备了树枝状硅钛杂化纳米球负载金纳米颗粒复合材料。在模拟太阳光下, 所得催化剂光解水产氢量及速率为 $69.08 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $13.82 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, 约为对比样催化剂(树枝状二氧化硅纳米球负载金纳米粒子)的 7 倍。在无光条件下, 其降解对硝基苯酚的表观动力学常数为 $6.540\times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, 约为对比样的 17 倍($0.372\times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$)。由此可见, 设计合成的新型催化剂展现出优越的多功能催化活性。

关键词: 树枝状纳米球; 硅钛杂化结构; 金纳米粒子; 光解水制氢; 对硝基苯酚还原

中图分类号: TQ127 文献标志码: A

Gold Nanoparticles Supported on Silica & Titania Hybrid Mesoporous Spheres and Their Catalytic Performance Regulation

MA Hui¹, TAO Jianghui¹, WANG Yanni¹, HAN Yu¹, WANG Yabin^{1,2}, DING Xiuping³

(1. Shaanxi Key Laboratory of Chemical Reaction Engineering, College of Chemistry and Chemical Engineering, Yan'an University, Yan'an 716000, China; 2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710129, China; 3. Key Laboratory of Comprehensive and Highly Efficient Utilization of Salt Lake Resources, Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008, China)

Abstract: In order to exploit energy sources (like photocatalytic water splitting for hydrogen production) and protect environment (like organics degradation), supported noble metal catalysts have made considerable progress in terms of design, fabrication, and theory. Herein, based on the specific morphology and structure of dendritic mesoporous silica nanospheres (DMSNs), TiO_2 nanoparticles (NPs) were introduced into the channels *via* Sol-Gel method, developing

收稿日期: 2021-04-20; 收到修改稿日期: 2021-07-11; 网络出版日期: 2021-07-12

基金项目: 国家自然科学基金(52063029); 陕西省自然科学基金基础研究计划资助项目(2019JQ-104); 国家大学生创新创业训练计划项目(S202010719001)

National Natural Science Foundation of China (52063029); Natural Science Basic Research Plan in Shaanxi Province of China (2019JQ-104); National Training Program of Innovation and Entrepreneurship for Undergraduates (S202010719001)

作者简介: 马慧(1996-), 女, 硕士研究生. E-mail: mh08201@163.com

MA Hui (1996-), female, Master candidate. E-mail: mh08201@163.com

通信作者: 王亚斌, 副教授. E-mail: ybw_bingerbingo@126.com; 丁秀萍, 副研究员. E-mail: dingxp@isl.ac.cn

WANG Yabin, associate professor. E-mail: ybw_bingerbingo@126.com;

DING Xiuping, associate professor. E-mail: dingxp@isl.ac.cn

dendritic mesoporous silica&titanium nanospheres (DMSTNs). Then, amino groups ($-\text{NH}_2$) were grafted onto DMSTNs surfaces by organic modification technology. Finally, ultrasmall gold (Au) NPs were anchored onto the as-prepared DMSTNs- NH_2 through impregnation method and sodium borohydride (NaBH_4) reduction. DMSTNs supported Au NPs catalysts could be successfully constructed, as verified by different methods. Under simulated sunlight for splitting water, the amount of produced H_2 by the brand-new catalysts and the corresponding rate are $69.08 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ and $13.82 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, respectively, roughly times of that of the contrast sample (DMSNs supported Au NPs). Without light irradiation, the apparent kinetic constant of *p*-nitrophenol reduction by the as-prepared catalysts is $6.540\times 10^{-3} \text{s}^{-1}$, about 17 times higher than that of the reference ($0.372\times 10^{-3} \text{s}^{-1}$). In conclusion, DMSTNs supported Au NPs exhibit good multifunctional catalytic activity.

Key words: dendritic nanospheres; silica&titanium hybrid; gold nanoparticles; photocatalytic water splitting for hydrogen production; *p*-nitrophenol reduction

近年来, 负载型贵金属催化剂在设计、制备、应用及理论研究方面取得了长足的进步^[1]。通过调控以下几个因素进行催化剂设计: (1)载体的化学组成。迄今为止, 多种材料被开发用作载体平台, 如传统的二氧化硅(SiO_2)^[2]、二氧化钛(TiO_2)^[3]、碳^[4], 以及新型材料金属有机框架(MOF)^[5]、碳氮化合物(C_3N_4)^[6]等。值得注意的是, TiO_2 和 C_3N_4 本身就具备催化性能。(2)载体中元素的化学态。Wang 等^[7]制备了氮掺杂的碳载体, 并且发现石墨相的氮能够促使贵金属成核及分散, 而吡啶氮则帮助分散剂锚定贵金属。(3)载体的形貌及结构。Peng 等^[8]制备了系列二氧化硅基载体负载银纳米粒子用于催化氧化一氧化碳, 包括传统六方有序结构的 MCM-41 和 SBA-15, 以及新型树枝状介孔二氧化硅纳米球(Dendritic mesoporous silica nanospheres, DMSNs)。研究表明载体结构及形貌可以控制银纳米粒子的晶粒尺寸和分散性, 进而影响催化活性。(4)载体表面功能性。通过化学改性, 载体界面可以被赋予与贵金属纳米粒子相同优异亲和性的理想有机官能团^[9], 官能团与贵金属的化学作用直接影响其物理化学状态。以上因素独立或共同控制贵金属纳米粒子的负载量及分散程度, 进而影响催化性能。

树枝状介孔二氧化硅纳米球拥有独特的三维中心辐射状孔道及多级孔结构, 具有大的比表面积和孔体积^[8,10-11], 使其广泛用于负载纳米尺寸的客体物质, 用作新型的载体/递送/反应平台^[12-14]。研究表明: 相对于传统 MCM-41 和 SBA-15, DMSNs 能够负载更多的贵金属纳米粒子^[8,10-11]。众多研究小组通过化学改性在 DMSNs 表面嫁接有机官能团, 然后通过浸渍法和硼氢化钠还原技术, 将贵金属纳米粒子锚定在放射状孔道, 兰州大学董正平教授团队在此领域开展了很多基础研究^[9,15-17]。

本工作以 DMSNs 的特异形貌及结构为基础,

通过调控其化学组成及表面功能性, 构筑新型负载型贵金属催化剂。以纯二氧化硅组成的 DMSNs 为基础, 引入 TiO_2 化学组成, 形成树枝状介孔硅钛杂化纳米球(Dendritic mesoporous silica&titanium nanospheres, DMSTNs)。通过有机改性方法在其表面接枝 3-氨基丙基三乙氧基硅烷(DMSTNs- NH_2), 氨基功能化的载体浸渍吸附金离子前驱体并采用硼氢化钠还原方法, 得到在 DMSTNs 放射孔道负载金纳米粒子的复合纳米催化剂(DMSTNs- NH_2 -Au)。以 DMSNs- NH_2 -Au 为对照样品, 考察两类负载型催化剂的基本物理化学性能、结构形貌特征, 模拟太阳光下催化裂解水产氢性能及无光条件下对硝基苯酚的还原性能。

1 实验方法

1.1 材料制备

DMSNs 及 DMSTNs 的制备可参照本课题组前期研究工作^[18-20], 其表面接枝氨基官能团可采用传统有机化学改性方法^[15,21]。以 DMSTNs- NH_2 为例, 将 0.5 g 粉末状 DMSNs 或 DMSTNs 超声分散于 50 mL 无水甲苯溶液, 逐滴加入 2.5 mmol 的 3-氨基丙基三乙氧基硅烷(分析纯, 99%), 在氮气保护条件下加热至 105 °C 回流 12 h。离心分离产物用无水乙醇清洗 4 次, 在真空干燥箱 30 °C 烘干备用。

负载金纳米粒子的实验流程如下: 取 1.0 g 氨基功能化 DMSNs- NH_2 或 DMSTNs- NH_2 , 超声分散于 100 mL 去离子水。将含 0.5 mmol 金离子的氯金酸溶液(10 g/L)逐滴加入上述悬浊液并搅拌 45 min。再逐滴加入 60 mL 浓度为 100 mmol/L 的新制 NaBH_4 溶液, 混合液变为褐色。充分搅拌反应 4 h, 产物离心分离, 用去离子水洗涤 4 次, 在真空干燥箱 35 °C 干燥 10 h。制得的目标产物分别记为 DMSNs- NH_2 -Au 和 DMSTNs- NH_2 -Au (图 1)。

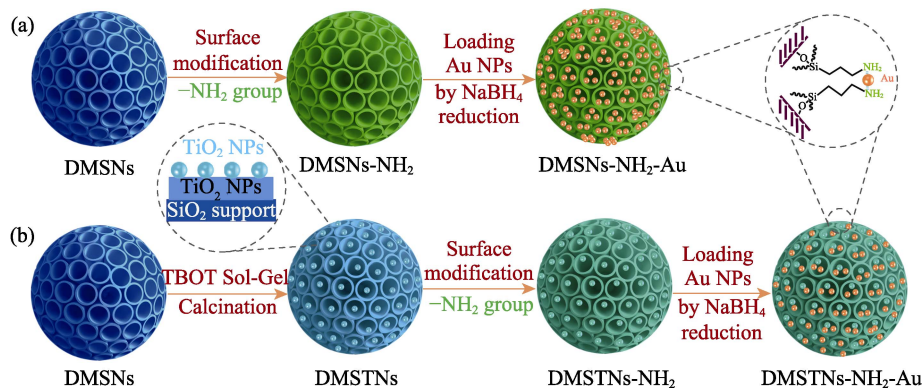


图 1 DMSNs (a)与 DMSTNs (b)负载金纳米粒子催化剂的制备流程示意图

Fig. 1 Schematic diagram of constructing DMSNs- (a) and DMSTNs- (b) based supported Au NPs catalysts

1.2 材料表征

采用扫描电子显微镜(SEM, HITACHI-SU8010, Japan)和透射电子显微镜(TEM, JEM-F200, Japan)观察样品的形貌及结构。采用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP, PerkinElmer Optima 5300 DV, USA)测定金含量。采用 X 射线光电子能谱仪(XPS, Thermo Fisher Scientific, USA)分析材料表面元素及其化学态。采用傅里叶转换红外光谱仪(FT-IR, NEXUS-870, USA)检测材料表面有机官能团。采用光致发光光谱(PL, F-4500, Hitachi, Japan)研究催化剂电子结构对催化性能的影响。采用紫外-可见漫反射光谱(UV-Vis-DRS, UV-2550, shimadzu, Japan)研究样品光吸收性能。

1.3 催化性能表征

在多通道光反应器(Perfectlight PCX-50B Discover)中测试样品的光催化裂解水产氢, 流程如下: 将 60 mg 的固体粉末加入到 80 mL 质量分数

10%的三乙醇胺水溶液, 超声 45 min 后放入反应瓶中。将反应瓶置于气氛控制器中, 通入氮气, 排除瓶内的空气, 然后放入多通道光催化反应装置中。光照射 5 h(AM1.5 光源), 使用气相色谱仪在线监测产生的气体。在紫外可见分光光度计(UV-2550, shimadzu, Japan)中还原对硝基苯酚, 流程如下: 将新制的 2.5 mL 浓度为 0.12 mmol/L 对硝基苯酚溶液加入比色皿, 快速加入新制的 500 μ L 0.5 mol/L 硼氢化钠溶液, 再将 10 μ L 0.5 mg/mL 催化剂悬浊液快速加入上述混合液, 在不同时间点记录吸收曲线。

2 结果与讨论

图 2 为 DMSNs、DMSTNs、DMSNs-NH₂、DMSTNs-NH₂、DMSNs-NH₂-Au 和 DMSTNs-NH₂-Au 的 SEM 照片。六种纳米材料单分散无团聚, 均呈现规则的球状。纳米褶皱结构形成了辐射状孔道, 球体

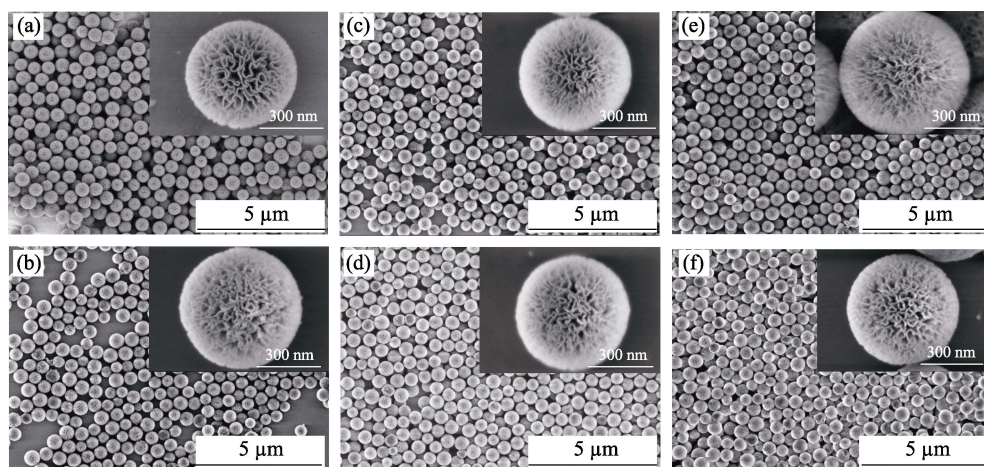


图 2 DMSNs (a)、DMSTNs (b)、DMSNs-NH₂ (c)、DMSTNs-NH₂ (d)、DMSNs-NH₂-Au (e)和 DMSTNs-NH₂-Au (f)的 SEM 照片

Fig. 2 SEM images of DMSNs (a), DMSTNs (b), DMSNs-NH₂ (c), DMSTNs-NH₂ (d), DMSNs-NH₂-Au (e), and DMSTNs-NH₂-Au (f)

表面具有不同尺寸的纳米孔。DMSNs(图 2(a))负载二氧化钛, 孔道被填充, 使 DMSTNs 孔径明显减小(图 2(b))。经过有机硅烷改性的 DMSNs-NH₂(图 2(c))和 DMSTNs-NH₂(图 2(d)), 以及负载金纳米粒子的催化剂 DMSNs-NH₂-Au(图 2(e))和 DMSTNs-NH₂-Au(图 2(f)), 在形貌上均无巨大变化, 很难观察到明显的差异。

采用傅里叶转换红外光谱仪检测 DMSNs 和 DMSTNs 表面官能团组成, 由图 3 可见: DMSNs 在 1090、1645、3430 cm⁻¹ 处出现了 Si-O-Si、H₂O、-OH(Si-OH 或/和 Ti-OH)的吸收峰^[22]。DMSTNs 在 530~630 cm⁻¹ 范围内具有 Ti-O-Ti 的特征峰^[23]。氨基功能化的 DMSNs 和 DMSTNs 仍然具有上述特征吸收峰, 表明两类材料骨架表面化学性能十分稳定; 3430 cm⁻¹ 处的吸收急剧减弱, 表明两种材料与硅烷分子中的硅羟基脱水缩合。DMSNs-NH₂ 和 DMSTNs-NH₂ 在 1380~1500 cm⁻¹ 和 2930~3000 cm⁻¹ 处的吸收峰对应-CH₂-结构的弯曲振动和伸缩振动, 证明硅烷骨架已接枝在样品表面。理论上在 3300 cm⁻¹ 处的 -NH₂ 特征峰被-OH 缔合宽峰覆盖, 可以使用 XPS 来确定表面氨基化。

图 4 为 DMSTNs、DMSNs-NH₂ 和 DMSTNs-NH₂ 的 XPS 全谱扫描图。杂化样品含有 Ti2p 和 Ti3p 特征峰, 硅烷改性样品 C1s 特征峰强度明显增大, 在约 400 eV 结合能处可以清晰观察到氨基硅烷改性样品表面出现 N1s 特征峰。X 射线光电子能谱和红外光谱结果共同确定 DMSNs 和 DMSTNs 表面成功接枝了氨基官能团, 这为载体提供了活性位点。

对六种纳米材料进行透射电子成像分析, 它们的骨架均呈现出中心辐射状纹理, 形成不同尺寸大小的孔道。纯二氧化硅基 DMSNs(图 5(a))生成的氨基功能化 DMSNs-NH₂(图 5(c))结构纹理不变。金纳米粒子负载于孔道后, 可以清楚观察到纳米球孔道负载了纳米粒子(图 5(e₂))。高分辨透射电镜(图 5(e₃))检测

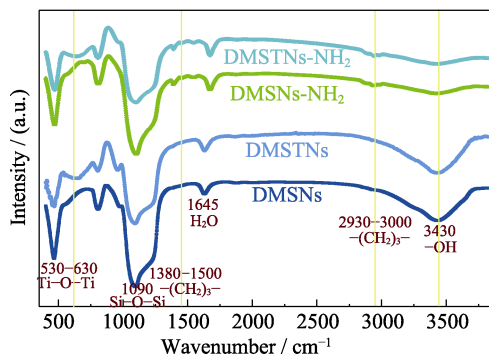


图 3 DMSNs、DMSTNs、DMSNs-NH₂ 和 DMSTNs-NH₂ 的傅里叶转换红外光谱图

Fig. 3 FT-IR spectra of DMSNs, DMSTNs, DMSNs-NH₂, and DMSTNs-NH₂

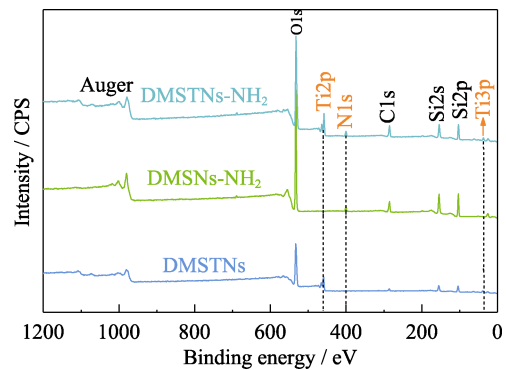


图 4 DMSTNs、DMSNs-NH₂ 和 DMSTNs-NH₂ 的 XPS 全谱扫描

Fig. 4 XPS survey scans of DMSTNs, DMSNs-NH₂, and DMSNs-NH₂

出金纳米粒子的特征晶格条纹。结合透射电镜-元素分布图(图 5(g)), 可以充分证明金纳米粒子均匀分散在球体的辐射状孔道内。DMSTNs(图 5(b))和 DMSTNs-NH₂(图 5(d))孔道明显填充了尺寸均匀的纳米粒子, 本课题组前期工作已证明其为直径约 9.0 nm 的 TiO₂ 纳米颗粒^[18]。金纳米粒子是否锚定在氨基功能化硅钛杂化球孔道内, 仅通过透射电镜分析难以确定(图 5(f₁, f₂))。通过高分辨透射电镜(图 5(f₃))证明存在 TiO₂ 和 Au 纳米粒子。元素分布图(图 5(h))可以看出金纳米粒子也均匀分散在辐射状孔道内。DMSTNs-NH₂-Au 在 XRD 图谱(图 6(a))中也出现了锐钛矿 TiO₂ 的特征峰(101)、(200)和(211), 以及金纳米粒子的特征峰(111)、(200)、(220)和(311)。以上结果表明: (1)DMSNs 和 DMSTNs 化学骨架稳定性强, 能够耐受有机溶液甲苯改性和无机硼氢化钠水溶液还原环境; (2)氨基能够成功嫁接且均匀分布在 DMSNs 和 DMSTNs 表面; (3)金纳米粒子被氨基成功锚定且均匀分散于功能化 DMSNs 和 DMSTNs 的辐射状孔道内。

电感耦合等离子体发射光谱仪测得 DMSNs-NH₂-Au 和 DMSTNs-NH₂-Au 中金的质量分数分别为 6.96%与 6.66%, 两者相差不大。图 6(b)为 DMSNs、DMSTNs、DMSNs-NH₂-Au 和 DMSTNs-NH₂-Au 的紫外可见漫反射图谱。DMSNs 在 200~800 nm 整个波段没有吸收, 近似为一水平线。DMSTNs 在 200~400 nm 紫外区域表现出宽吸收, 可归因于 Si-O-Ti 杂化中的钛四面体结构和 Ti-O-Ti 结构中的钛八面体结构^[11]。DMSNs-NH₂-Au 吸收增强, 金纳米粒子的特征吸收也出现在 350~600 nm 区域^[24]。DMSTNs-NH₂-Au 在紫外和可见光区域同时具有 DMSTNs 和 Au 纳米粒子的特征吸收。

图 6(c)为 DMSNs、DMSTNs、DMSNs-NH₂-Au 和 DMSTNs-NH₂-Au 的光致发光图谱。绝缘性 DMSNs

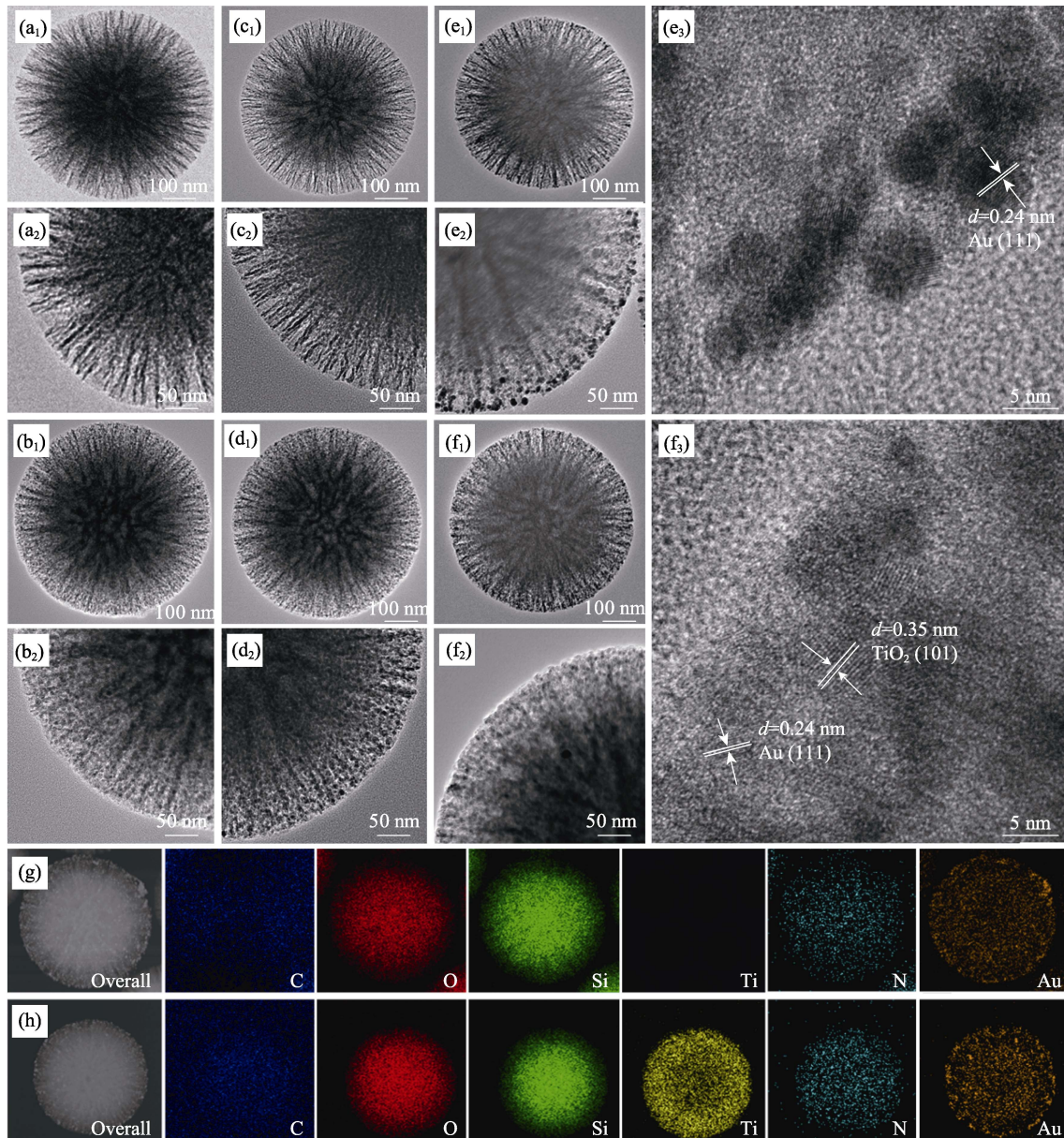


图 5 DMSNs (a)、DMSTNs (b)、DMSNs-NH₂ (c)、DMSTNs-NH₂ (d)、DMSNs-NH₂-Au (e)、DMSTNs-NH₂-Au (f) 的透射电镜照片, DMSNs-NH₂-Au (g) 和 DMSTNs-NH₂-Au (h) 的透射电镜-元素分布图
Fig. 5 TEM images of DMSNs (a), DMSTNs (b), DMSNs-NH₂ (c), DMSTNs-NH₂ (d), DMSNs-NH₂-Au (e), and DMSTNs-NH₂-Au (f), and TEM-mapping images of DMSNs-NH₂-Au (g) and DMSTNs-NH₂-Au (h)

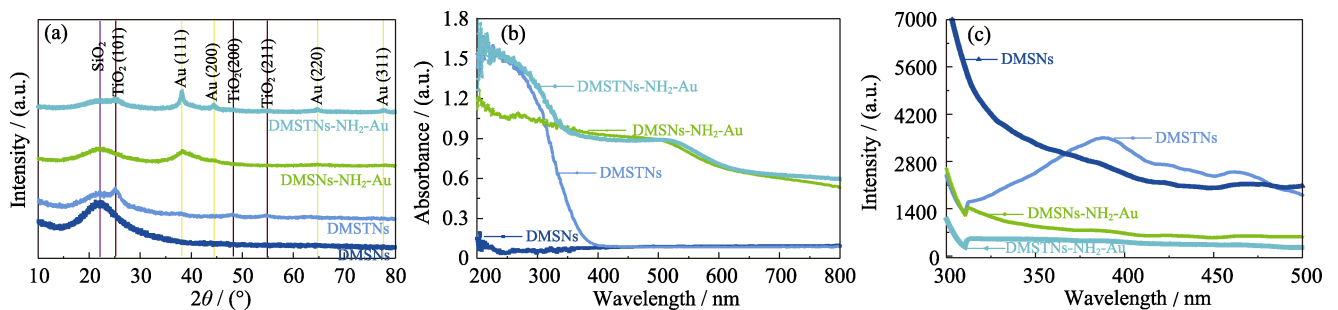


图 6 DMSNs、DMSTNs、DMSNs-NH₂-Au 和 DMSTNs-NH₂-Au 的 XRD 图谱(a), 紫外-可见漫反射光谱图(b)和光致发光谱图(c)

Fig. 6 XRD patterns (a), UV-Vis-DRS spectra (b) and PL spectra (c) of DMSNs, DMSTNs, DMSNs-NH₂-Au, and DMSTNs-NH₂-Au

在 300~500 nm 波段光致发光谱表现为一条逐渐下降的曲线。硅钛杂化 DMSTNs 在 325~500 nm 波段具有一个宽的吸收峰, DMSNs-NH₂-Au 吸收强度较 DMSNs 急剧减弱, 也趋于一条直线。DMSTNs-NH₂-Au 在整个波段的吸收最弱, 特征吸收峰几乎消耗殆尽。以上结果表明 DMSTNs-NH₂-Au 的光生电子-空穴对的复合速率急剧下降, 也就是说它们的分离速率增强, 这对催化反应十分有利^[25]。

图 7(a, b)为 DMSNs、DMSTNs、DMSNs-NH₂-Au 和 DMSTNs-NH₂-Au 在模拟太阳光下裂解水的氢气产量及相应速率。DMSNs 在 5 h 内的氢产量和速率分别为 50.07 μmol·g⁻¹ 和 10.01 μmol·g⁻¹·h⁻¹。DMSNs 中存在的大量碱性活性位点和氧空位使其具有一定催化性能^[26]。DMSTNs 的光催化性能降低, 氢产量及速率分别为 38.06 μmol·g⁻¹ 和 7.61 μmol·g⁻¹·h⁻¹。DMSTNs 催化活性降低的原因如下: (1) 大量碱性活性位点和氧空位被负载的 TiO₂ 占据; (2) TiO₂ 的含量有限及光生电子-空穴对快速复合(图 6(c)); (3) 孔体积锐减(图 2)。DMSNs-NH₂-Au 催化性能最低, 氢产量及速率仅为 10.06 μmol·g⁻¹ 和 2.01 μmol·g⁻¹·h⁻¹, 这是由于表面改性使得氧空位和碱性活性位点被有机单体覆盖, 并且负载在孔道内的贵金属 Au 纳米

粒子不能有效发挥光催化活性。DMSTNs-NH₂-Au 氢产量及速率为 69.08 μmol·g⁻¹ 和 13.82 μmol·g⁻¹·h⁻¹, 较 DMSNs 和 DMSNs-NH₂-Au 分别提升 1.4 和 6.8 倍。经过五次循环产氢, DMSTNs-NH₂-Au 的催化性能略微下降(图 7(c)), 催化剂中心辐射状骨架结构没有遭受破坏(图 7(d)), 金纳米粒子负载于中心发射状孔道内(图 7(d)插图)。图 8(a)为对硝基苯酚、对硝基苯酚钠(对硝基苯酚中加入硼氢化钠)和对氨基苯酚(充分还原对硝基苯酚)的紫外可见漫反射光谱, 吸收特征峰分别出现在约 317、400 和 300 nm 位置。图 8(b~d)分别为加入硼氢化钠的对硝基苯酚空白溶液、空白溶液加入 DMSNs 以及空白溶液加入 DMSTNs 样品在 840 s 内的紫外吸收变化。三个体系的吸收峰强度基本无变化, 表明在没有催化剂的情况下均很难还原对硝基苯酚。

DMSNs-NH₂-Au 能够相对较快地还原对硝基苯酚(图 8(e)), 而 DMSTNs-NH₂-Au 在相同时间内表现出优异的还原性能与合成对氨基苯酚的活性(图 8(f))。转化率 C_t/C_0 可由 400 nm 处的吸光度比值 A_t/A_0 确定(图 8(g)), 其中, C_0 为对硝基苯酚初始浓度, C_t 为其在 t 时刻的浓度。鉴于 NaBH₄ 溶液浓度远大于对硝基苯酚浓度(参见实验部分), 将 NaBH₄ 浓度视为常

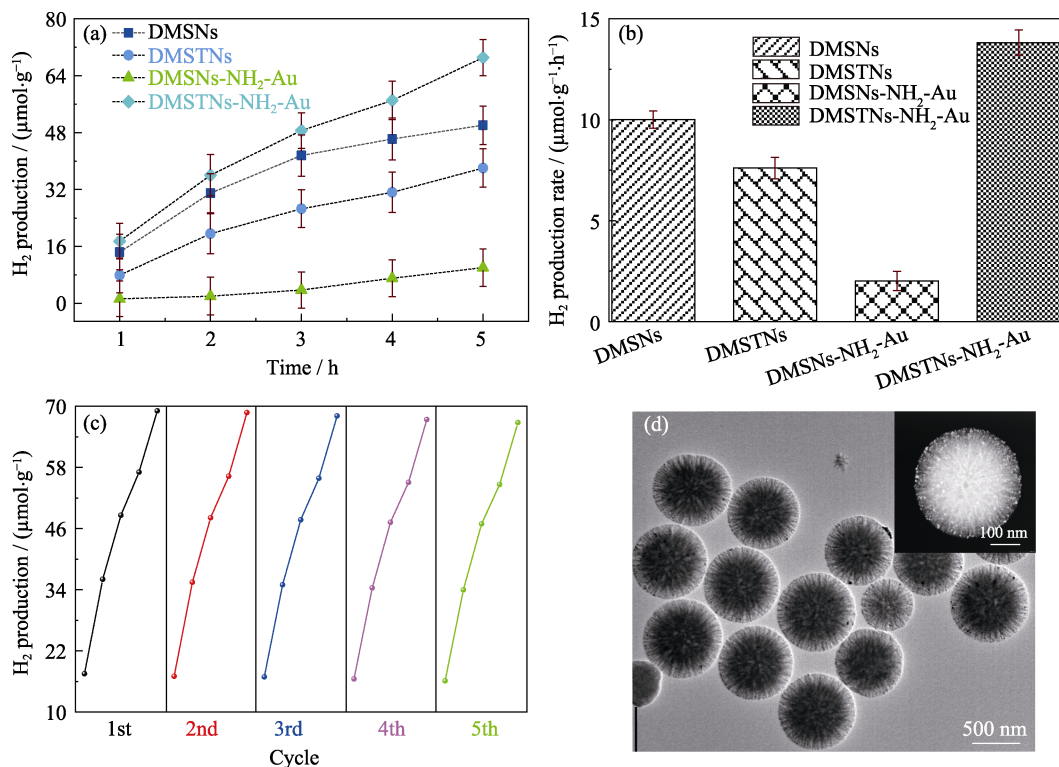


图 7 DMSNs、DMSTNs、DMSNs-NH₂-Au 和 DMSTNs-NH₂-Au 在模拟太阳光下的氢产量(a)及速率(b); DMSTNs-NH₂-Au 的光解水产氢循环性能(c); DMSTNs-NH₂-Au 经过 5 次催化循环后的透射电镜照片(插图为高角环形暗场成像)(d)
Fig. 7 H₂ production amount as a function of irradiation time (a) and the corresponding production rates (b) of DMSNs, DMSTNs, DMSNs-NH₂-Au, and DMSTNs-NH₂-Au, cycling tests of DMSTNs-NH₂-Au for H₂ production (c), and TEM image of DMSTNs-NH₂-Au sample experienced five cycles, with inset showing the high-angle annular dark-field imaging (d)

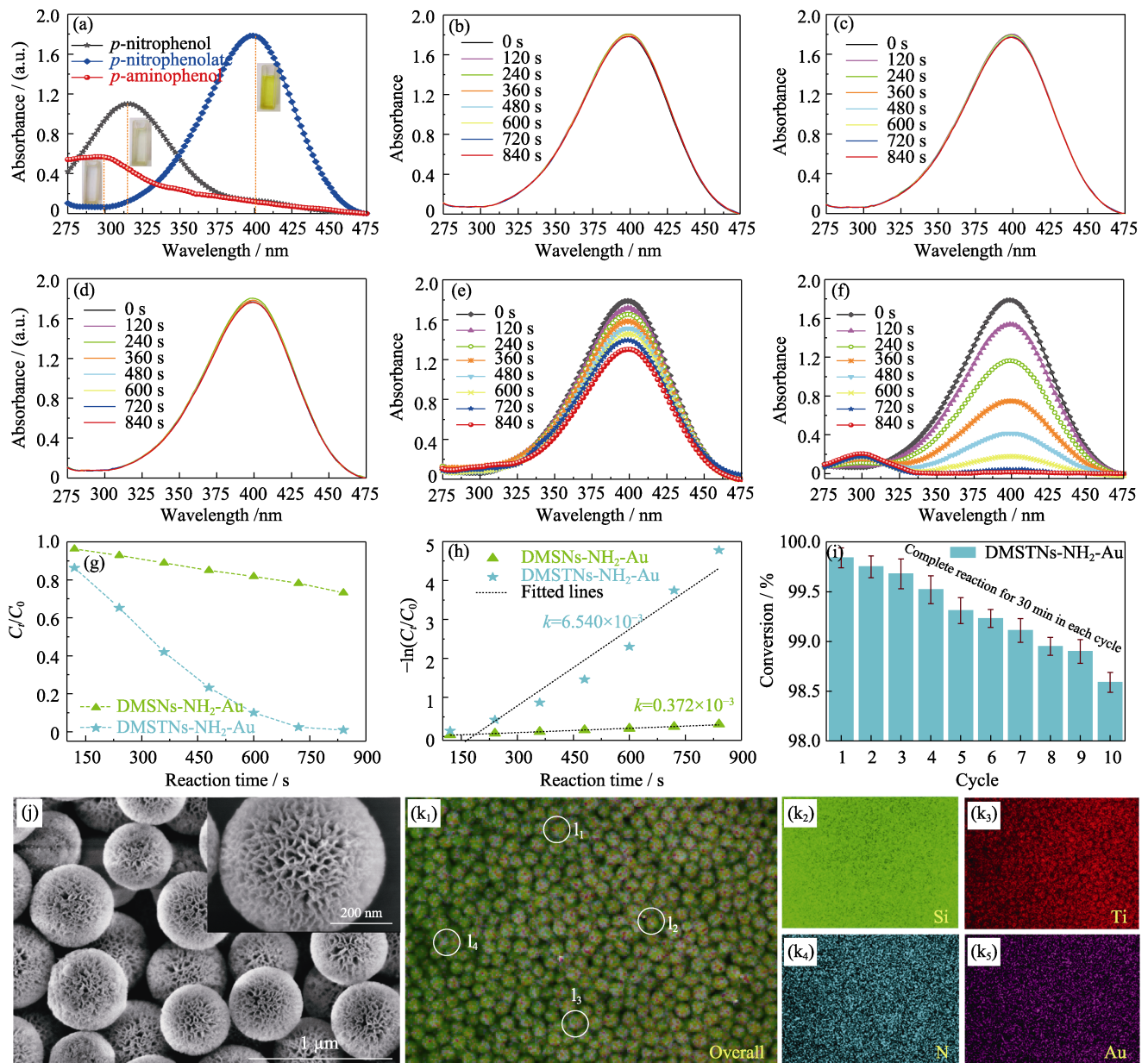


图 8 对硝基苯酚、对硝基苯酚钠和对氨基苯酚的紫外可见漫反射光谱(a), 不同样品(含有硼氢化钠的对硝基苯酚溶液作为空白试样(b)、加入 DMSNs(c)、DMSTNs(d)、DMSNs-NH₂-Au(e)和 DMSTNs-NH₂-Au(f))的紫外吸收变化, DMSNs-NH₂-Au 和 DMSTNs-NH₂-Au 的转化率(g)及准一级模拟方程(h), DMSTNs-NH₂-Au 循环降解性能(i), DMSTNs-NH₂-Au 经过 10 次催化循环后的 SEM 形貌(j)及元素分布图(k), 任意 4 个经过 10 次催化循环的 DMSTNs-NH₂-Au 单体球能谱测试标定区域(l)

Fig. 8 Characteristic ultraviolet absorption peaks of *p*-nitrophenol, *p*-nitrophenolate, and *p*-aminophenol (a), Ultraviolet absorption spectra of different samples, including *p*-nitrophenol+NaBH₄ as the blank sample (b), with the addition of DMSNs (c), DMSTNs (d), DMSNs-NH₂-Au (e), and DMSTNs-NH₂-Au (f), the conversion (g) and pseudo first-order linear equation (h) of DMSNs-NH₂-Au, and DMSTNs-NH₂-Au, and cycling tests of DMSTNs-NH₂-Au for *p*-nitrophenol reduction (i), SEM images (j) and energy dispersive spectroscopy (EDS) mappings (k) of DMSTNs-NH₂-Au sample experienced ten cycles. EDS measurement of random four DMSTNs-NH₂-Au individuals (l)

数, 对硝基苯酚还原可依照准一级反应近似处理^[16]。由图 8(h)可知, $-\ln(C_t/C_0)$ 和反应时间呈直线状, 可用 $-\ln(C_t/C_0)=kt$ 表示, k 为表观动力学常数(s^{-1})。DMSTNs-NH₂-Au 的转化率远优于 DMSNs-NH₂-Au, 表观动力学常数约为后者的 17 倍。循环利用 DMSTNs-NH₂-Au 降解对硝基苯酚 10 次, 延长降解时间为

30 min(充分反应), 转化率由 99.8%下降至 98.6% (图 8(i), $\Delta=1.2\%$)。10 次循环后样品的形貌基本无变化(图 8(j)), 表明 DMSTNs-NH₂-Au 在该反应体系具有优越的稳定性。EDS-mapping 证明元素硅、钛、硫和金依旧均匀存在于 10 次催化循环的 DMSTNs-NH₂-Au 中(图 8(k))。对任意 4 个单体球进行元素分析(图 8(k))

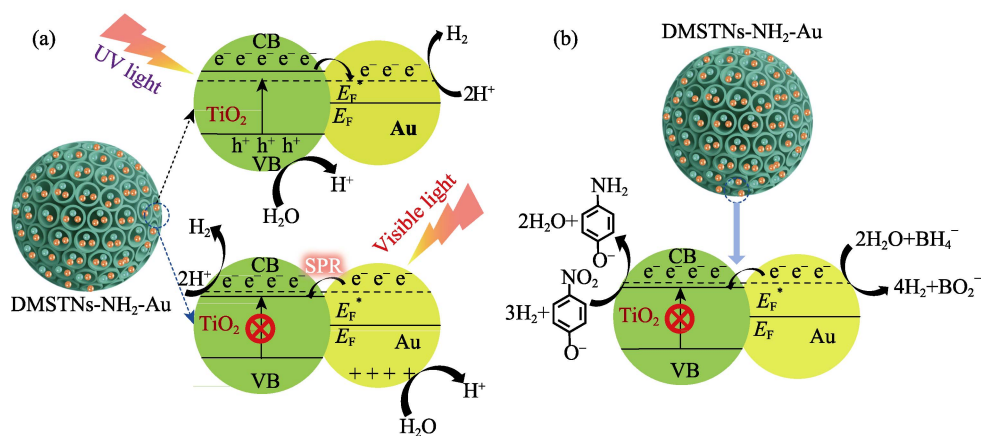


图9 DMSTNs-NH₂-Au 在(a)模拟太阳光条件下光解水制氢和(b)无光照条件下还原对硝基苯酚的催化机理
Fig. 9 Schematic illustration of possible photocatalytic mechanisms for DMSTNs-NH₂-Au to split water under simulated sunlight (a) and ordinary catalytic reduction of *p*-nitrophenol without light irradiation (b)

中 I₁~I₄), 它们的构成比例十分接近(EDS 数值)。以上结果充分证明 DMSTNs-NH₂-Au 样品中元素均匀分散且催化性能十分稳定。

图9为DMSTNs-NH₂-Au在模拟太阳光下产氢及无光条件下还原对硝基苯酚的催化机理。在模拟太阳光照射下, DMSTNs-NH₂-Au的催化机制分为两种情况(图9(a)): 在紫外光区域, 高能光子可激发光生电子从二氧化钛的价带转移至导带, 伴随产生的价带电子空穴能够提供正电荷使水生成氢离子。导带电子迁移至金纳米粒子的表观费米能级(E_F^*)^[27-28], 与氢离子结合还原为H₂; 在可见光区域, 低能光子没有足够能量激发电子从二氧化钛的价带转移至导带。但是, 金纳米粒子吸收光子后产生了局域表面等离子体共振效应(Localized Surface Plasmon Resonance, LSPR)^[29-31], 电子可从其表观费米能级转移至二氧化钛的导带。金纳米粒子正电位促使水产生氢离子, 二氧化钛导带提供电子使得氢离子变为氢气。在无光照条件下, BH₄⁻提供的大量电子可通过金纳米粒子的表观费米能级转移至二氧化钛导带^[32-33], 对硝基苯酚接受电子被还原为对氨基苯酚(图9(b))。总之, 光生电子和来自BH₄⁻的电子经历了更长的迁移路程, 这些变化大幅提升催化活性。

3 结论

本工作成功构筑了一类结构稳定的树枝状硅钛杂化纳米球负载金纳米颗粒多功能复合催化剂材料。树枝状中心辐射孔道内成功负载了均匀分散的锐钛矿二氧化钛纳米粒子和超小金纳米颗粒。相较于树枝状二氧化硅纳米球负载金纳米颗粒对比样催化剂材料, 新型催化剂展现出更加优越的多功能催

化性能。在模拟太阳光下, 其光解水产氢量及速率为 $69.08 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $13.82 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, 约为对比样品的7倍。在无光条件下, 其降解对硝基苯酚的表观动力学常数为 $6.540\times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, 约为对比样品的17倍 ($0.372\times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$)。中心放射树枝状纹理结构、增加的光生电子-空穴对分离速率以及更长的电子迁移路程大幅提升了DMSTNs-SH-Au的催化活性。

参考文献:

- [1] MEEMKEN F, BAIKER A. Recent progress in heterogeneous asymmetric hydrogenation of C=O and C=C bonds on supported noble metal catalysts. *Chemical Reviews*, 2017, **117**(17): 11522–11569.
- [2] DHIMAN M, CHALKE B, POLSHETTIWAR V. Organosilane oxidation with a half million turnover number using fibrous nanosilica supported ultrasmall nanoparticles and pseudo-single atoms of gold. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, **5**(5): 1935–1940.
- [3] SANTOS V P, CARABINEIRO S A C, TAVARES P B, *et al.* Oxidation of CO, ethanol and toluene over TiO₂ supported noble metal catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2010, **99**(1): 198–205.
- [4] LIU M, HOF F, MORO M, *et al.* Carbon supported noble metal nanoparticles as efficient catalysts for electrochemical water splitting. *Nanoscale*, 2020, **12**(39): 20165–20170.
- [5] ZHANG Y P, ZHOU Y, ZHAO Y, *et al.* Recent progresses in the size and structure control of MOF supported noble metal catalysts. *Catalysis Today*, 2016, **263**: 61–68.
- [6] KASHYAP T, BISWASI S, PAL A R, *et al.* Unraveling the catalytic and plasmonic roles of g-C₃N₄ supported Ag and Au nanoparticles under selective photoexcitation. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, **7**(23): 19295–19302.
- [7] MAO S J, WANG C P, WANG Y. The chemical nature of N doping on N doped carbon supported noble metal catalysts. *Journal of Catalysis*, 2019, **375**: 456–465.
- [8] XU J, ZHANG J Y, PENG H G, *et al.* Ag supported on meso-structured SiO₂ with different morphologies for CO oxidation: on the inherent factors influencing the activity of Ag catalysts. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2017, **242**: 90–98.
- [9] LE X D, DONG Z P, LIU Y S, *et al.* Palladium nanoparticles immobilized on core-shell magnetic fibers as a highly efficient and recyclable heterogeneous catalyst for the reduction of 4-nitrophenol

- and Suzuki coupling reactions. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, **2(46)**: 19696–19706.
- [10] SINGH B, POLSHETTIWAR V. Design of CO₂ sorbents using functionalized fibrous nanosilica (KCC-1): insights into the effect of the silica morphology (KCC-1 vs. MCM-41). *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, **4(18)**: 7005–7019.
- [11] SINGH R, BAPAT R, QIN L, *et al.* Atomic layer deposited (ALD) TiO₂ on fibrous nano-silica (KCC-1) for photocatalysis: nanoparticle formation and size quantization effect. *ACS Catalysis*, 2016, **6(5)**: 2770–2784.
- [12] MAITY A, BELGAMWAR R, POLSHETTIWAR V. Facile synthesis to tune size, textural properties and fiber density of dendritic fibrous nanosilica for applications in catalysis and CO₂ capture. *Nature Protocols*, 2019, **14**: 2177–2204.
- [13] POLSHETTIWAR V, CHA D, ZHANG X, *et al.* High-surface-area silica nanospheres (KCC-1) with a fibrous morphology. *Angewandte Chemie International Edition*, 2010, **49(50)**: 9652–9656.
- [14] WANG Y, TANG J, YANG Y N, *et al.* Functional nanoparticles with a reducible tetrasulfide motif to upregulate mRNA translation and enhance transfection in hard-to-transfect cells. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, **59(7)**: 2695–2699.
- [15] DONG Z P, LE X D, LI X L, *et al.* Silver nanoparticles immobilized on fibrous nano-silica as highly efficient and recyclable heterogeneous catalyst for reduction of 4-nitrophenol and 2-nitroaniline. *Applied Catalysis B Environmental*, 2014, **158**: 129–135.
- [16] DONG Z P, LE X D, DONG C X, *et al.* Ni@Pd core-shell nanoparticles modified fibrous silica nanospheres as highly efficient and recoverable catalyst for reduction of 4-nitrophenol and hydrodechlorination of 4-chlorophenol. *Applied Catalysis B Environmental*, 2015, **162**: 372–380.
- [17] LE X D, DONG Z P, ZHANG W, *et al.* Fibrous nano-silica containing immobilized Ni@Au core-shell nanoparticles: a highly active and reusable catalyst for the reduction of 4-nitrophenol and 2-nitroaniline. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2014, **395**: 58–65.
- [18] WANG Y B, HE J, SHI Y M, *et al.* Structure-dependent adsorptive or photocatalytic performances of solid and hollow dendritic mesoporous silica&titanium nanospheres. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2020, **305**: 110326.
- [19] WANG Y B, HE J, LI X L, *et al.* Dendritic mesoporous silica&titanium nanospheres (DMSTNs) coupled with amorphous carbon nitride (ACN) for improved visible-light-driven hydrogen production. *Applied Surface Science*, 2021, **538**: 148147.
- [20] WANG Y B, HU K K, HE J, *et al.* Improving the size uniformity of dendritic fibrous nano-silica by a facile one-pot rotating hydrothermal approach. *RSC Advances*, 2019, **9(43)**: 24783–24790.
- [21] FIHRI A, CHA D, BOUHRARA M, *et al.* Fibrous nano-silica (KCC-1)-supported palladium catalyst: Suzuki coupling reactions under sustainable conditions. *ChemSusChem*, 2012, **5(1)**: 85–89.
- [22] SADEGHZADEH S M. A heteropolyacid-based ionic liquid immobilized onto fibrous nano-silica as an efficient catalyst for the synthesis of cyclic carbonate from carbon dioxide and epoxides. *Green Chemistry*, 2015, **17(5)**: 3059–3066.
- [23] REN J, LI Z, LIU S S, *et al.* Silica-titania mixed oxides: Si–O–Ti connectivity, coordination of titanium, and surface acidic properties. *Catalysis Letters*, 2008, **124(3/4)**: 185–194.
- [24] VAIANO V, MATARANGOLO M, MURCIA J J, *et al.* Enhanced photocatalytic removal of phenol from aqueous solutions using ZnO modified with Ag. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, **225**: 197–206.
- [25] JING L Q, QU Y C, WANG B Q, *et al.* Review of photoluminescence performance of nano-sized semiconductor materials and its relationships with photocatalytic activity. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2006, **90(12)**: 1773–1787.
- [26] HAMID M Y S, FIRMANSYAH M L, TRIWAHYONO S, *et al.* Oxygen vacancy-rich mesoporous silica KCC-1 for CO₂ methanation. *Applied Catalysis A General*, 2017, **532**: 86–94.
- [27] JAKOB M, LEVANON H, KAMAT P V. Charge distribution between UV-irradiated TiO₂ and gold nanoparticles: determination of shift in the fermi level. *Nano Letters*, 2003, **3(3)**: 353–358.
- [28] SUBRAMANIAN V, WOLF E E, KAMAT P V. Catalysis with TiO₂/gold nanocomposites. effect of metal particle size on the fermi level equilibration. *Journal of the American Chemical Society*, 2004, **126(15)**: 4943–4950.
- [29] CYBULA A, PRIEBE J B, POHL M M, *et al.* The effect of calcination temperature on structure and photocatalytic properties of Au/Pd nanoparticles supported on TiO₂. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014, **152–153**: 202–211.
- [30] LIU B, JIANG Y, WANG Y, *et al.* Influence of dimensionality and crystallization on visible-light hydrogen production of Au@TiO₂ core-shell photocatalysts based on localized surface plasmon resonance. *Catalysis Science & Technology*, 2018, **8(4)**: 1094–1103.
- [31] MISRA M, CHOWDHURY S R, LEE T I. Sunlight driven decomposition of toxic organic compound, coumarin, *p*-nitrophenol, and photo reduction of Cr(VI) ions, using a bridge structure of Au@CNT@TiO₂ nanocomposite. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, **272**: 118991.
- [32] ISMAIL A A, HAKKI A, BAHNEMANN D W. Mesostructure Au/TiO₂ nanocomposites for highly efficient catalytic reduction of *p*-nitrophenol. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2012, **358**: 145–151.
- [33] HUANG M Q, ZHANG Y W, ZHOU Y M, *et al.* Synthesis and characterization of hollow ZrO₂-TiO₂/Au spheres as a highly thermal stability nanocatalyst. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2017, **497**: 23–32.