

# 树枝状硅钛杂化纳米球负载金纳米颗粒催化性能研究

马慧<sup>1</sup>, 陶疆辉<sup>1</sup>, 王艳妮<sup>1</sup>, 黄亮珠<sup>1</sup>, 王亚斌<sup>1,2</sup>, 丁秀萍<sup>3</sup>

(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, 陕西 延安 716000)

(2. 西北工业大学 化学与化工学院, 陕西 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, 青海 西宁 810008)

**摘要:** 树枝状纳米球独特的三维中心辐射状孔道结构使其具有出色的比表面积和孔体积。客体物质可负载于多级孔道内, 形成新型的载体/递送/反应平台。本研究设计构筑了一类具有高稳定性的多功能复合材料——树枝状硅钛杂化纳米球负载金纳米颗粒催化剂。使其经过系列化学反应及改性过程, 树枝状硅钛杂化纳米球依旧保持中心辐射状纹理结构, 孔道内成功负载了锐钛矿二氧化钛和超细金纳米粒子。结果表明, 相较于树枝状二氧化硅纳米球负载金纳米颗粒材料(对比样), 设计合成的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, 其光解水产氢量为  $210.01 \mu\text{mol g}^{-1}$ , 约为对比样的 10 倍。无光条件下, 其降解对硝基苯酚的表现动力学常数为  $2.150 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ , 约是对比样 ( $0.111 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ) 的 19 倍。

**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: O643.36

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2022)06-2231-09

存在于农业和工业废水中的硝基酚类化合物具有高毒性和强致癌性, 是最难治理的有机污染物种之一<sup>[1]</sup>。特别是稳定性极高、水溶性较好的对硝基苯酚, 已成为污染环境的有害物质之一<sup>[2]</sup>。科研工作者相继开发了大量技术消除该类化合物, 如光催化降解、电化学处理、微生物降解等<sup>[3,4]</sup>。通过催化剂将硝基(-NO<sub>2</sub>)还原为氨基(-NH<sub>2</sub>)被认为是最有前景的技术<sup>[5,6]</sup>, 此方法不仅快速简单可控而且得到的氨基产物能够作为重要的化工绿色中间体。迄今为止, 设计合成在温和环境高效还原对硝基苯酚类化合物的催化剂依旧是该研究领域的难点。光解水能够直接实现太阳能驱动的制氢, 被认为是未来提供氢能源的最有效和绿色环保的技术之一<sup>[7]</sup>。过去十几年, 数以万计的光催化剂已经被成功开发利用, 如二氧化钛类(TiO<sub>2</sub>)、碳氮化合物类(C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)等<sup>[8]</sup>。

设计和构筑具有多功能性和高稳定性的复合材料是当前催化研究领域的热点, 对此类催化剂要求为比表面积高、孔体积大、结构稳定、成本低廉、电子转移电阻小、多重催化性能等<sup>[9-12]</sup>。研究者们可以通过控制催化剂颗粒的尺寸、形貌、组分、表面修饰等多

种方式来调节其活性, 从而筛选出同时催化不同反应的多功能高效催化剂。

树枝状介孔二氧化硅纳米球(dendritic mesoporous silica nanospheres, DMSNs)具有独特的三维中心辐射状孔道及多级孔结构, 因而具备出色的比表面积和孔体积<sup>[13-15]</sup>。结构优势使得DMSNs被广泛应用于负载纳米尺寸的客体物种, 从而作为新型的载体/递送/反应平台<sup>[16-18]</sup>。已有研究表明: 相对传统MCM-41(Mobil composition of matter N. 41)和SBA-15(Santa Barbara amorphous), DMSNs能够负载更多的贵金属纳米粒子<sup>[13-15]</sup>。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于放射状孔道(图1a)。兰州大学Dong教授团队在此方面开展了很多基础研究<sup>[1,2,19,20]</sup>。随着对DMSNs的研究日趋成熟, 树枝状介孔硅钛杂化纳米球(dendritic mesoporous silica & titania nanospheres, DMSTNs)开始成为研究对象<sup>[21]</sup>。近期, 本工作探究了DMSTNs的形成过程, 揭示了实心状DMSTNs在碱性溶液中刻蚀成为空心状的机制, 研究了空心及实心DMSTNs对染料的吸附选择性能及光降解性能<sup>[22]</sup>。此外, 以DMSTNs为载体,

收稿日期: 2021-06-10

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, 2021JQ-617); 国家大学生创新创业训练计划项目(S202010719001); 延安大学研究生教育创新计划项目(YCX2021099)

作者简介: 马慧, 女, 1996年生, 硕士, 延安大学化学与化工学院, 陕西延安716000, E-mail: mahui08201@163.com

在其孔道制备了无定型碳氮聚合纳米薄膜 (amorphous carbon nitride, ACN), 该类复合催化剂能够高效光解水产氢和还原二氧化碳<sup>[8]</sup>。

基于实际应用需求, 本研究以 DMSTNs 为载体, 在其孔道相继引入巯基官能团及金纳米粒子, 构筑一类具有高稳定性的多功能复合催化剂材料——树枝状硅钛杂化纳米球负载金纳米颗粒 (图 1b)。理论上讲, 负载有  $\text{TiO}_2$  纳米粒子的 DMSTNs 在紫外光作用下具有光催化活性<sup>[21]</sup>; 修饰有 Au 纳米粒子的 DMSTNs 在无光照激发下能够催化降解有机物<sup>[23]</sup>。因此, 本研究重在揭示新型复合催化剂 DMSTNs-SH-Au 的多功能催化活性, 主要考察其基本物理化学性能、结构形貌特征、模拟太阳光照射下产氢性能及无光条件下对硝基苯酚还原性能。

## 1 实验

DMSNs 及 DMSTNs 的制备可参照本课题组之前研究工作<sup>[8,22,24]</sup>, 其表面接枝巯基官能团可采用传统有机化学改性方法<sup>[2,25]</sup>。将 1.0 g 粉末状 DMSNs 或 DMSTNs 超声分散于 100 mL 无水甲苯溶液, 逐滴加入 5.0 mmol 具有恶臭气味的 3-巯基丙基三乙氧基硅烷 (分析纯, 99%), 氮气保护条件下加热至 110 °C 回流 10 h。离心分离产物用无水乙醇清洗 5 次后, 于真空干燥箱 35 °C 烘干备用。负载金纳米粒子的流程如下: 取 0.5 g 巯基功能化 DMSNs-SH 或 DMSTNs-SH, 超声分散于 50 mL 去离子水。将含 0.25 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 30 min, 混合液变为黄色。将 30 mL、100 mmol/L 的新制  $\text{NaBH}_4$  溶液逐滴加入, 悬浊液

变为黑色。充分搅拌 5 h, 产物离心分离, 用去离子水洗涤 3 次, 于真空干燥箱 25 °C 干燥 12 h。所得目标产物分别记为 DMSNs-SH-Au 和 DMSTNs-SH-Au (图 1)。

金含量由电感耦合等离子体发射光谱仪确定 (PerkinElmer Optima 5300 DV, USA)。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) 观察形貌和结构。采用傅里叶变换红外光谱仪 (FT-IR, NEXUS-870, USA) 来检测材料表面官能团。采用 X 射线光电子能谱 (XPS) 仪分析材料表面元素及其化学态 (Thermo Fisher Scientific, USA)。采用紫外可见漫反射光谱 (UV-Vis-DRS, UV-2550, Shimadzu, Japan) 表征样品光吸收性能。采用光致发光光谱 (PL, F-4500, Hitachi, Japan) 来研究催化剂电子结构对催化性能的影响。

在多通道光反应器中进行光催化分解水产氢测试 (Perfectlight PCX-50B Discover)。流程如下: 将 30 mg 的固体粉末加入到 40 mL 三乙醇胺的水溶液 (10%, 质量分数) 中, 超声 30 min 加入到反应瓶中。将反应瓶放置于气氛控制器中, 通入氮气排除瓶内的空气, 然后放于多通道光催化反应装置中。太阳光照射 5 h (AM1.5 光源), 产生的气体使用气相色谱仪在线监测, 检测器为 TCD 热导检测器, 载气使用高纯氮气。在紫外可见分光光度计中进行 (UV-2550, Shimadzu, Japan) 对硝基苯酚还原试验。流程如下: 将新制的 2.5 mL、0.12 mmol/L 对硝基苯酚溶液加入比色皿, 快速加入新制的 500  $\mu\text{L}$ 、0.5 mol/L 硼氢化钠溶液。将 10  $\mu\text{L}$ 、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。

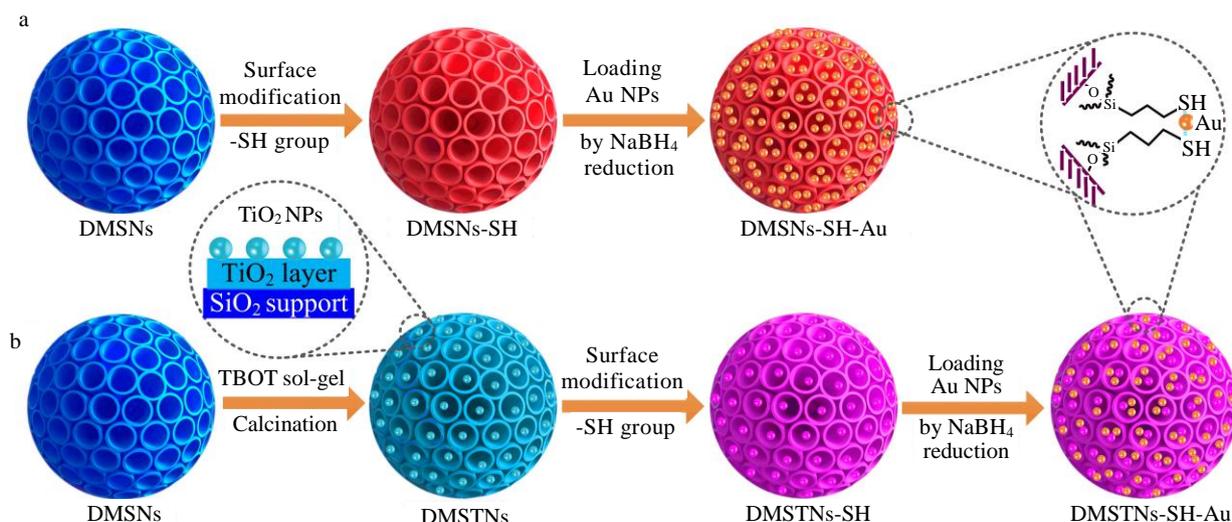


图 1 DMSNs 与 DMSTNs 负载金纳米粒子催化剂的制备流程示意图

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

## 2 结果与讨论

图 2 为 DMSNs、DMSTNs、DMSNs-SH、DMSTNs-SH、DMSNs-SH-Au 和 DMSTNs-SH-Au 的 SEM 照片。整体而言，6 种纳米材料单分散无团聚，每个单体均呈规则球状。相互挤压的纳米褶皱形成了多孔结构，导致球体表面具有不同尺寸的孔道。纯无机二氧化硅基 DMSNs (图 2a) 在负载二氧化钛后，填充的孔道致使 DMSTNs 孔径尺寸明显减小 (图 2b)，这与前期 BET 表征结果一致<sup>[22]</sup>。而经过有机硅烷改性的 DMSNs-SH (图 2c) 和 DMSTNs-SH (图 2d)，以及在此基础上负载金纳米粒子制得的目标催化剂 DMSNs-SH-Au (图 2e) 和 DMSTNs-SH-Au (图 2f)，在形貌上均无巨大变化，很难观察出明显差异。

SEM 结果不能直接证明 DMSNs 和 DMSTNs 表面成功接枝巯基，故而采用傅里叶变换红外光谱来检测其表面官能团组成 (图 3)。DMSNs 在 1090、1645  $\text{cm}^{-1}$  出现了  $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Si-O-Si}$  的振动吸收<sup>[26]</sup>。3430  $\text{cm}^{-1}$  波长处为  $\text{Si-OH}$  或/和  $\text{Ti-OH}$  的特征宽吸收峰。DMSTNs 在 530 ~ 630  $\text{cm}^{-1}$  范围内具有  $\text{Ti-O-Ti}$  的特征峰<sup>[27]</sup>。巯基功能化的 DMSNs 和 DMSTNs 依旧具有上述特征吸收，但 3430  $\text{cm}^{-1}$  的吸收急剧减少，因其与硅烷分子中的硅羟基脱水缩合。DMSNs-SH 和 DMSTNs-SH 在 1380~1500  $\text{cm}^{-1}$  和 2930~3000  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收为  $-\text{CH}_2-$  结构的弯曲振动和伸缩振动，证明硅烷骨架已嫁接在样品表面。红外光谱未能显示理应位于 2550  $\text{cm}^{-1}$  处的  $-\text{SH}$  特征峰，表明其含量偏小，因而采用 X 射线光电子能谱确定表面巯基功能化。

图 4 为 DMSTNs、DMSNs-SH 和 DMSTNs-SH 的

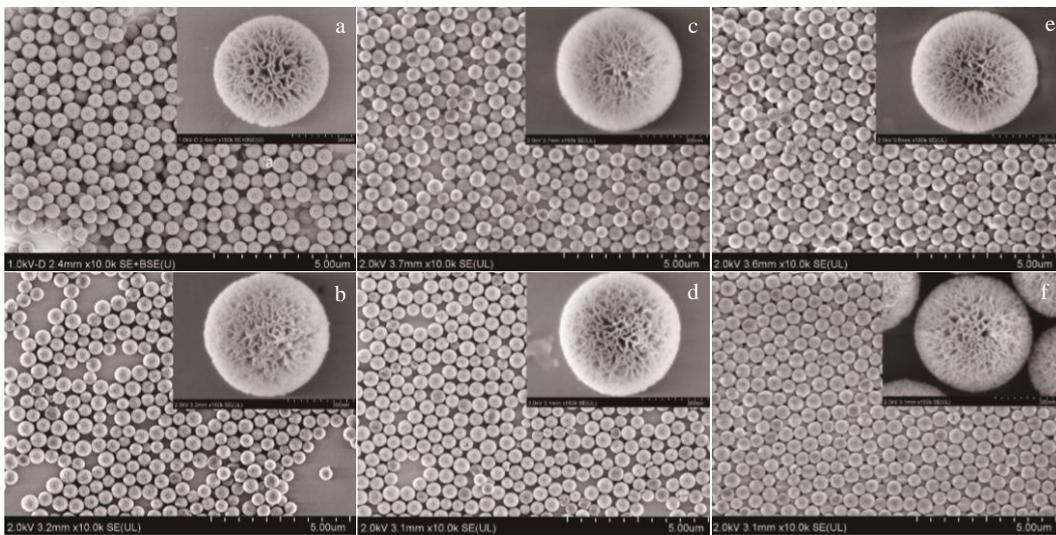


图 2 DMSNs、DMSTNs、DMSNs-SH、DMSTNs-SH、DMSNs-SH-Au、DMSTNs-SH-Au 的 SEM 照片

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

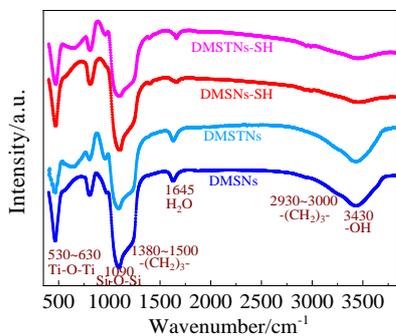


图 3 DMSNs、DMSTNs、DMSNs-SH 和 DMSTNs-SH 的傅里叶变换红外光谱图

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

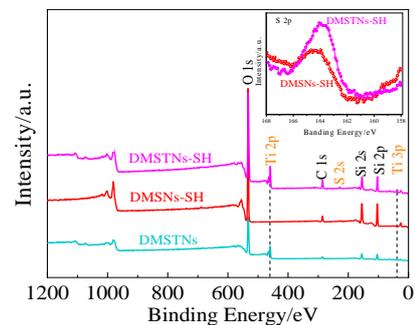


图 4 DMSTNs、DMSNs-SH 和 DMSTNs-SH 的 X 射线光电子能谱全谱(插图为 DMSNs-SH 和 DMSTNs-SH 样品中 S 2p 的 XPS 高分辨谱)

Fig.4 XPS survey spectra of DMSTNs, DMSNs-SH, and DMSTNs-SH (the inset shows the high-resolution S 2p spectra of DMSNs-SH and DMSTNs-SH)

X 射线光电子能谱的全谱，内部插图为后 2 类样品的 S 2p 高分辨谱。在约 229.0 eV 结合能处可以观察到化学改性样品表面出现 S 2s 特征峰，而在约 164.0 eV 处的 S 2p 特征峰表明硅钛杂化样品表面接枝了更多的巯基。红外光谱和 X 射线光电子能谱结果共同确定 DMSNs 和 DMSTNs 表面成功接枝了巯基官能团活性位点，有利于金纳米粒子的锚定。

如图 5 所示，对 6 种纳米材料进行 TEM 分析，它们的骨架均呈现中心辐射状纹理，形成不同尺寸大小的孔道。DMSNs (图 5a<sub>1</sub>、5a<sub>2</sub>) 巯基功能化形成的 DMSNs-SH (图 5c<sub>1</sub>、5c<sub>2</sub>) 结构纹理不变。金纳米颗粒负载于孔道后，亦很难观察到结构差异 (图 5e<sub>1</sub>、5e<sub>2</sub>)。但是，高分辨透射电镜 (图 5e<sub>3</sub>) 检测出约 5.0 nm 尺寸的金纳米颗粒。结合 EDS 元素面分布图 (图 5g)，可以清晰观察到金纳米粒子均匀分散在球体的辐射状孔道内。DMSTNs (图 5b<sub>1</sub>、5b<sub>2</sub>) 和 DMSTNs-SH (图 5d<sub>1</sub>、5d<sub>2</sub>) 孔道明显填充了尺寸均匀的纳米粒子，本研究前期工作已证明其为直径约 9.0 nm 的 TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒<sup>[22]</sup>。金纳米颗粒负载于孔道后，亦很难观察到 DMSTNs-SH-Au 结构差异 (图 5f<sub>1</sub>、5f<sub>2</sub>)。高分辨透射电镜 (图 5f<sub>3</sub>) 证明了锐钛矿 TiO<sub>2</sub> 和零价态 Au 纳米粒子的存在。EDS 元素面分布图 (图 5h) 可以看出金纳米粒子也均匀分散在辐射状孔道内。X 射线衍射图谱

粒负载于孔道后，亦很难观察到结构差异 (图 5e<sub>1</sub>、5e<sub>2</sub>)。但是，高分辨透射电镜 (图 5e<sub>3</sub>) 检测出约 5.0 nm 尺寸的金纳米颗粒。结合 EDS 元素面分布图 (图 5g)，可以清晰观察到金纳米粒子均匀分散在球体的辐射状孔道内。DMSTNs (图 5b<sub>1</sub>、5b<sub>2</sub>) 和 DMSTNs-SH (图 5d<sub>1</sub>、5d<sub>2</sub>) 孔道明显填充了尺寸均匀的纳米粒子，本研究前期工作已证明其为直径约 9.0 nm 的 TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒<sup>[22]</sup>。金纳米颗粒负载于孔道后，亦很难观察到 DMSTNs-SH-Au 结构差异 (图 5f<sub>1</sub>、5f<sub>2</sub>)。高分辨透射电镜 (图 5f<sub>3</sub>) 证明了锐钛矿 TiO<sub>2</sub> 和零价态 Au 纳米粒子的存在。EDS 元素面分布图 (图 5h) 可以看出金纳米粒子也均匀分散在辐射状孔道内。X 射线衍射图谱

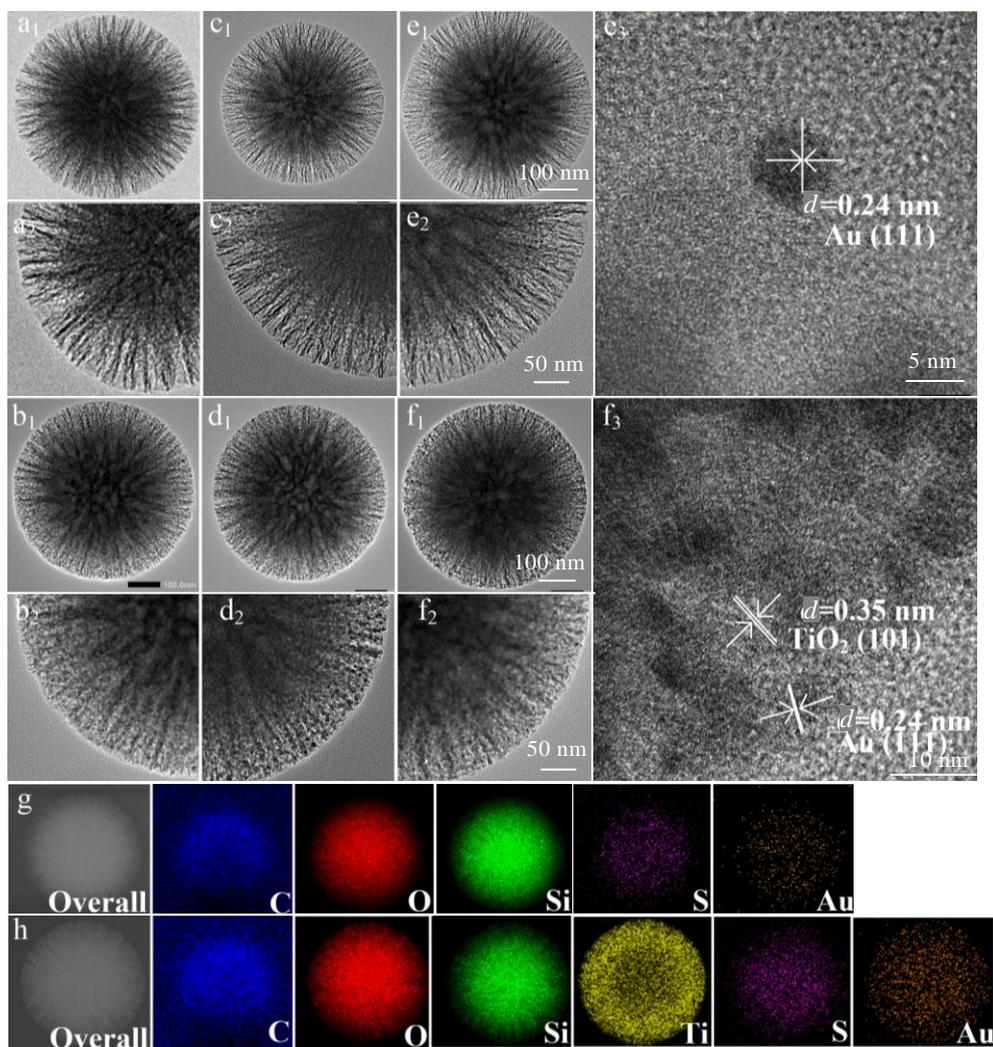


图 5 DMSNs、DMSTNs、DMSNs-SH、DMSTNs-SH、DMSNs-SH-Au、DMSTNs-SH-Au 的 TEM 照片及 DMSNs-SH-Au 和 DMSTNs-SH-Au 的 EDS 元素面分布

Fig.5 TEM images of DMSNs (a<sub>1</sub>, a<sub>2</sub>), DMSTNs (b<sub>1</sub>, b<sub>2</sub>), DMSNs-SH (c<sub>1</sub>, c<sub>2</sub>), DMSTNs-SH (d<sub>1</sub>, d<sub>2</sub>), DMSNs-SH-Au (e<sub>1</sub>~e<sub>3</sub>), and DMSTNs-SH-Au (f<sub>1</sub>~f<sub>3</sub>); EDS element mappings of DMSNs-SH-Au (g) and DMSTNs-SH-Au (h)

进一步确定了 DMSTNs-SH-Au 中锐钛矿  $\text{TiO}_2$  和金纳米粒子的特征峰 (图 6)。以上结果表明：(1) DMSNs 和 DMSTNs 骨架化学稳定性强，能够忍受有机溶液甲苯改性和无机硼氢化钠水溶液还原环境；(2) 巯基能够成功嫁接且均匀分布在 DMSNs 和 DMSTNs 表面；(3) 金纳米粒子被巯基成功锚定且均匀分散于功能化 DMSNs 和 DMSTNs 孔道。电感耦合等离子体发射光谱仪测得 DMSNs-SH-Au 和 DMSTNs-SH-Au 中金含量分别为 3.65% 与 4.40%，两者相差不大。

图 7 为 DMSNs、DMSTNs、DMSNs-SH-Au 和 DMSTNs-SH-Au 的紫外可见漫反射图谱。DMSNs 没有吸收，为一近似水平线。DMSTNs 在 200~400 nm 紫外区域具有宽吸收，其归因于 Si-O-Ti 杂化结构中的四面体钛和 Ti-O-Ti 结构中的八面体钛<sup>[15]</sup>。DMSNs-SH-Au 在 200~800 nm 整个波段吸收增强，贵金属纳米粒子的特征吸收也出现在 350~500 nm 区域<sup>[28]</sup>。DMSTNs-SH-Au 在紫外和可见光区域同时具有 DMSTNs 和 Au 纳米颗粒的特征吸收。

图 8 为 DMSNs、DMSTNs、DMSNs-SH-Au 和 DMSTNs-SH-Au 的光致发光图谱。绝缘体 DMSNs 在 300~500 nm 波段呈现为 1 条逐渐下降的曲线。硅钛杂化 DMSTNs 在 325~500 nm 波段具有 1 个宽的吸收峰，在约 390 nm 处的峰可归因于光生电子-空穴对的复合，在约 460 nm 处的峰来源于间接带隙和表面复合过程<sup>[29]</sup>。DMSNs-SH-Au 在 370~500 nm 区域吸收强度较 DMSNs 下降，表明光生电子-空穴对的复合速率下降（分离速率增强），表面复合过程逐渐消失，这对光催化反应十分有利<sup>[30]</sup>。DMSTNs-SH-Au 在整个波段的吸收最低，在 325~500 nm 的特征吸收峰几乎消失，表明其具有最优的催化性能。

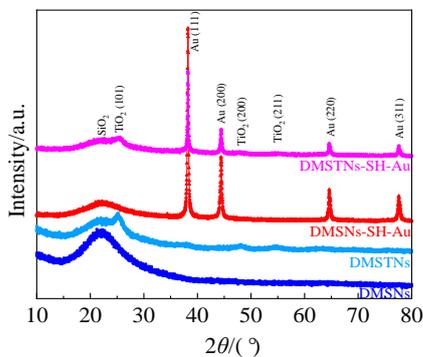


图 6 DMSNs、DMSTNs、DMSNs-SH-Au 和 DMSTNs-SH-Au 的 XRD 图谱

Fig.6 XRD patterns of DMSNs, DMSTNs, DMSNs-SH-Au, and DMSTNs-SH-Au

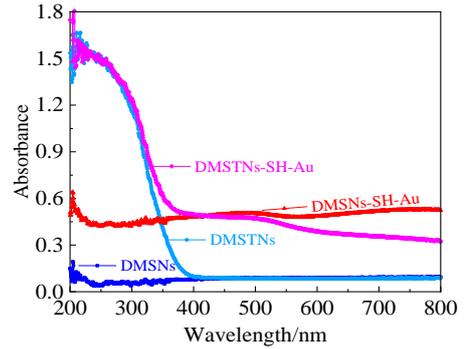


图 7 DMSNs、DMSTNs、DMSNs-SH-Au 和 DMSTNs-SH-Au 的紫外可见漫反射光谱图

Fig.7 UV-Vis-DRS spectra of DMSNs, DMSTNs, DMSNs-SH-Au, and DMSTNs-SH-Au

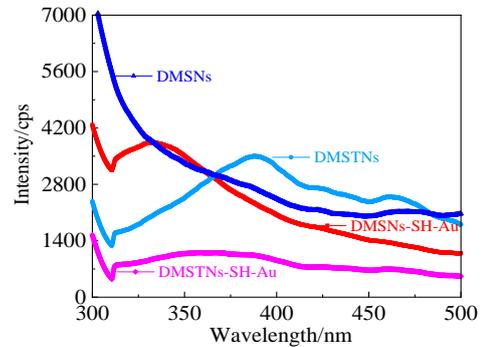


图 8 DMSNs、DMSTNs、DMSNs-SH-Au 和 DMSTNs-SH-Au 的光致发光图谱

Fig.8 PL spectra of DMSNs, DMSTNs, DMSNs-SH-Au, and DMSTNs-SH-Au

图 9a 和图 9b 分别为 DMSNs、DMSTNs、DMSNs-SH-Au 和 DMSTNs-SH-Au 在模拟太阳光下裂解水后的氢气产量及对应速率。DMSNs 在 5 h 内的氢产量为  $50.07 \mu\text{mol g}^{-1}$ ，对应的速率为  $10.01 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ 。Triwahyono 等人<sup>[31]</sup>发现 DMSNs 中存在的大量氧空位和碱性活性位点使其具有一定的催化性能，这是纯二氧化硅组成的 DMSNs 能够光解水的根本原因。DMSTNs 的光催化性能降低，氢产量及速率为  $38.06 \mu\text{mol g}^{-1}$  和  $7.61 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ 。此时 DMSTNs 下降的催化活性由以下因素支配：(1) 大量氧空位和碱性活性位点被负载的  $\text{TiO}_2$  占据；(2)  $\text{TiO}_2$  有限的含量及光生电子-空穴对快速的复合速率 (图 8)；(3) 锐减的孔体积 (图 2)。DMSNs-SH-Au 催化性能最低，因为表面改性使得氧空位和碱性活性位点被有机硅烷单体覆盖，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

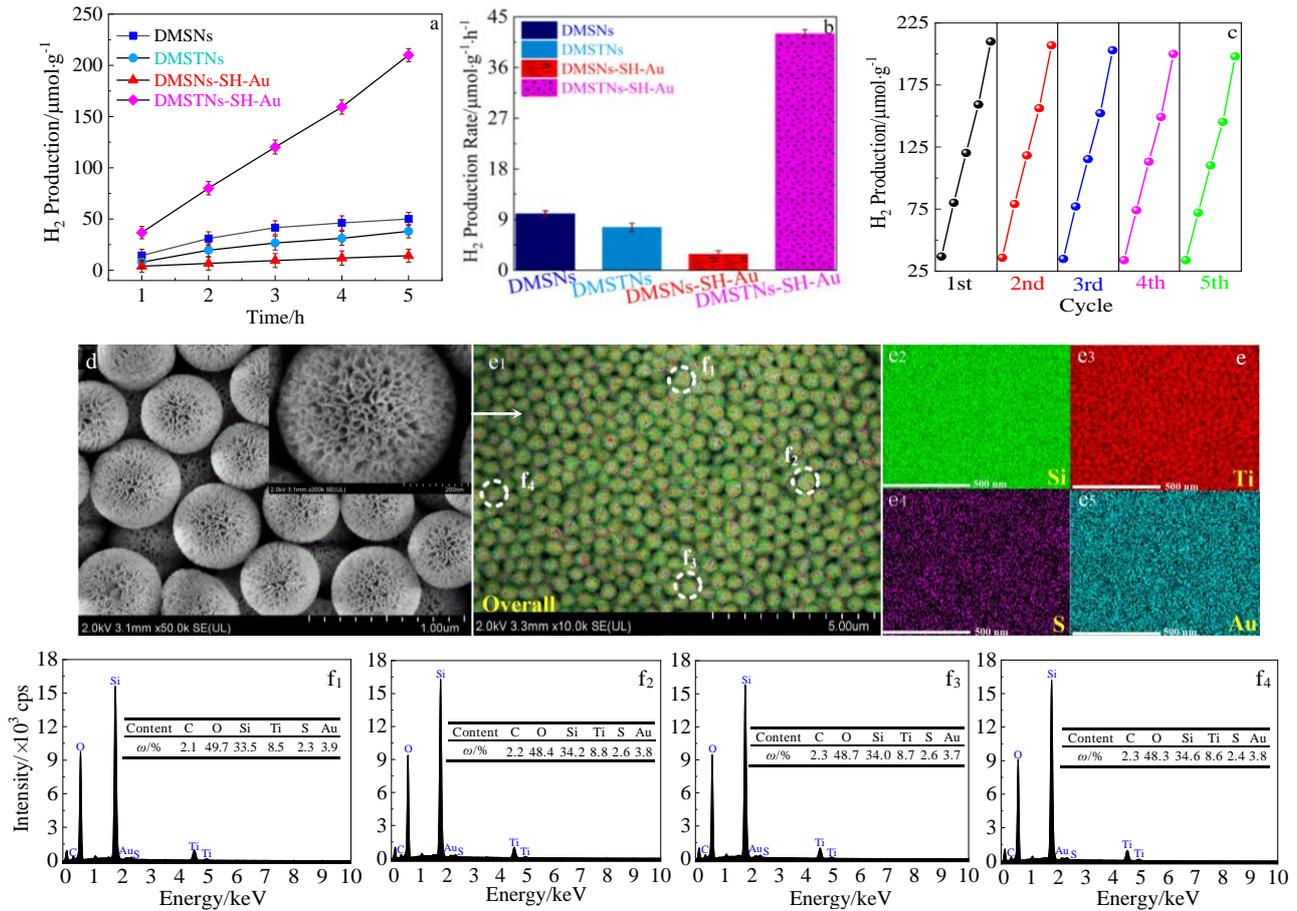


图 9 DMSNs、DMSTNs、DMSNs-SH-Au 和 DMSTNs-SH-Au 在模拟太阳光下的氢产量及速率、DMSTNs-SH-Au 的光解水产氢循环性能、DMSTNs-SH-Au 经过 5 次催化循环后的 SEM 照片及 EDS 面元素分布及经 5 次催化循环使用的 DMSTNs-SH-Au 样品中任意 4 个单体球的 EDS 能谱

Fig.9 H<sub>2</sub> production amount as a function of irradiation time (a); H<sub>2</sub> production rate of DMSNs, DMSTNs, DMSNs-SH-Au, and DMSTNs-SH-Au (b); cycling performance of DMSTNs-SH-Au for H<sub>2</sub> production (c); SEM images of DMSTNs-SH-Au sample after five cycles catalysis (d, e); EDS element mappings of the final DMSTNs-SH-Au corresponding to Fig.9e<sub>1</sub> (e<sub>2</sub>~e<sub>5</sub>); EDS spectra of random four monomer ball of f<sub>1</sub>~f<sub>4</sub> in Fig.9e<sub>1</sub> for DMSTNs-SH-Au individuals (f<sub>1</sub>~f<sub>4</sub>)

化活性。DMSTNs-SH-Au 具有优异的光解水产氢性能，氢产量及速率为 210.01  $\mu\text{mol g}^{-1}$  和 42.00  $\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ ，较 DMSNs 提升近 4 倍，是 DMSNs-SH-Au 的近 10 倍。5 次循环产氢后，DMSTNs-SH-Au 的催化性能略微下降（图 9c），催化剂形貌没有遭到破坏（图 9d、9e<sub>1</sub>）。EDS 面分布证明特征元素硅、钛、硫和金依旧均匀存在于经历了 5 次催化循环的 DMSTNs-SH-Au 中（图 9e<sub>2</sub>~9e<sub>5</sub>）。对图 9e<sub>1</sub> 中任意 4 个催化剂单体球进行 EDS 元素分析（图 9f<sub>1</sub>~9f<sub>4</sub>），它们的构成比例十分接近，且 C、O、Si、Ti、S、Au 元素占比分别为 0.2、0.2、0.2、0.1、0.1、0.2，金含量接近于 ICP 测定的初始数值。以上结果充分证明多次使用的 DMSTNs-SH-Au 样品元素均匀分散，催化剂耐用且性能稳定。

图 10a 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）的紫外可见吸收特征峰，分别出现在约 317、400 和 300 nm 位置。图 10b~10d 为对照样品在 840 s 内的紫外吸收变化，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。3 个体系的吸收峰强度基本无变化，表明均很难还原对硝基苯酚。DMSNs-SH-Au 能够略微加快对硝基苯酚的还原（图 10e），而 DMSTNs-SH-Au 表现出优异的还原性能与对氨基苯酚的生成活性（图 10f）。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 10g）， $C_t$  为对硝基苯酚在  $t$  时刻的浓度， $C_0$  为其初始浓度。鉴于  $\text{NaBH}_4$  溶液浓度远大于对硝基苯

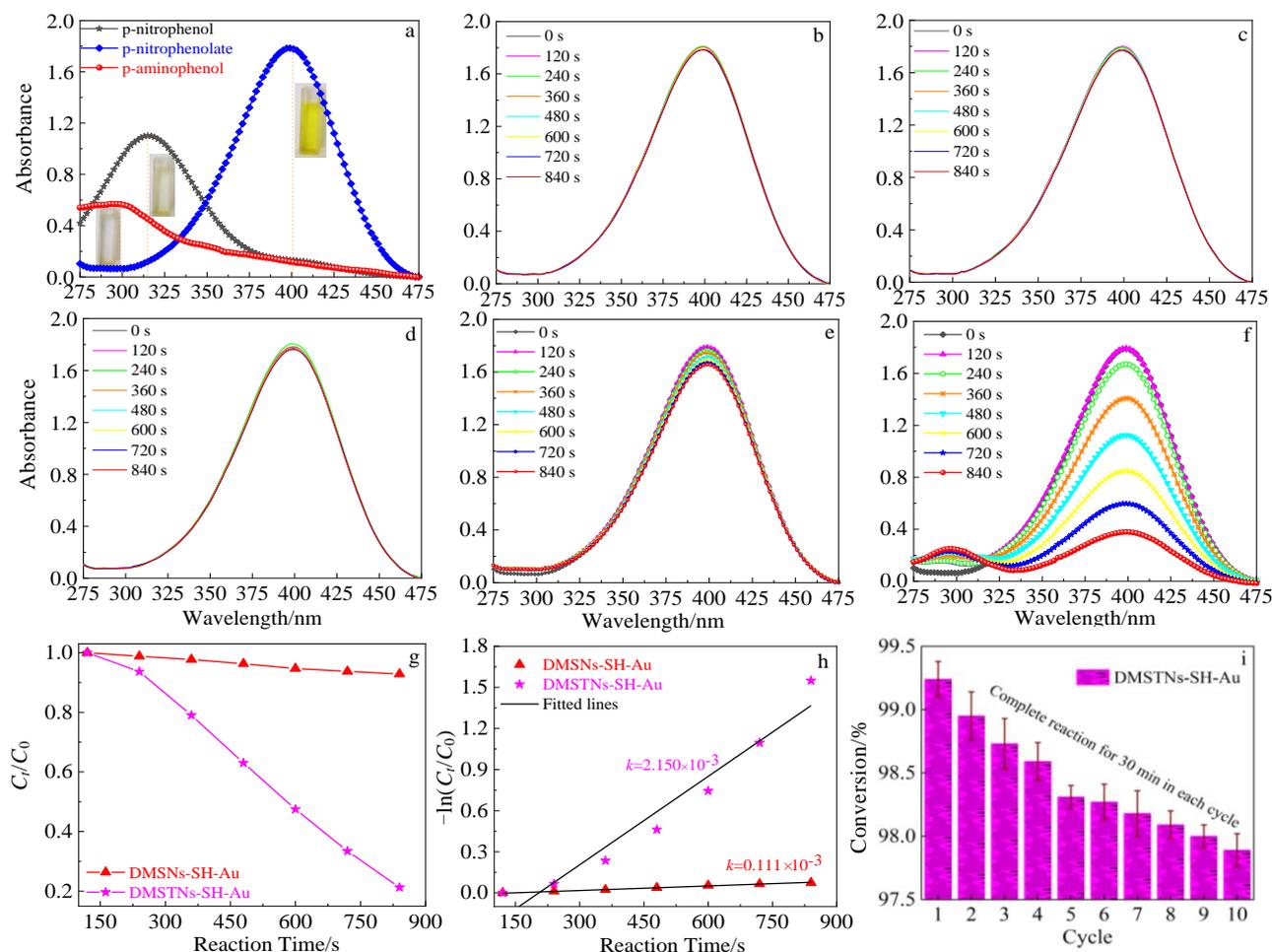


图 10 对硝基苯酚、对硝基苯酚钠和对氨基苯酚的紫外吸收特征峰、不同样品的紫外吸收光谱、DMSNs-SH-Au 和 DMSTNs-SH-Au 的转化率、准一级拟合方程及 DMSTNs-SH-Au 循环降解性能

Fig.10 Characteristic ultraviolet absorption peaks of p-nitrophenol, p-nitrophenolate, and p-aminophenol (a); ultraviolet absorption of different samples, including p-nitrophenol+NaBH<sub>4</sub> as the blank sample (b), and the addition of DMSNs (c), DMSTNs (d), DMSNs-SH-Au (e), and DMSTNs-SH-Au (f); conversion (g) and pseudo first-order linear equation (h) of DMSNs-SH-Au and DMSTNs-SH-Au; cycling performance of DMSTNs-SH-Au for p-nitrophenol reduction (i)

酚浓度 (参见实验部分), 因而 NaBH<sub>4</sub> 浓度可视为常数, 对硝基苯酚还原可依照准一级反应近似处理<sup>[1]</sup>。由图 10h 可知,  $-\ln(C_t/C_0)$  和反应时间呈近似直线状, 具有一级反应特征, 可用  $-\ln(C_t/C_0)=kt$  表示,  $k$  为表观动力学常数 ( $s^{-1}$ )。DMSTNs-SH-Au 的转化率远优于 DMSNs-SH-Au, 表观动力学常数约为后者的 19 倍之多 ( $2.150 \times 10^{-3} s^{-1}$  vs  $0.111 \times 10^{-3} s^{-1}$ )。循环利用 DMSTNs-SH-Au 降解对硝基苯酚 10 次, 每次降解时间为 30 min (充分反应), 转化率由 99.2% 下降至 97.9% (图 10i, 转化率降低 1.3%), 表明 DMSTNs-SH-Au 在该反应体系具有优越的稳定性与催化活性。

图 11 为 DMSTNs-SH-Au 在模拟太阳光下产氢及无光条件下还原对硝基苯酚的可能催化机制。光照条

件下, DMSTNs-SH-Au 的催化机制分为 2 种 (图 11a)。在紫外光范围, 高能光子激发的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产生氢离子, 导带电子进一步迁移至金纳米粒子的表观费米能级 ( $E_F^*$ )<sup>[32,33]</sup>。氢离子在金表面和电子结合, 被还原为 H<sub>2</sub>。在可见光范围, 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。然而金纳米粒子表面产生了局域表面等离子体共振效应 (localized surface plasmon resonance, LSPR)<sup>[34-36]</sup>, 光生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。无光照条件下, BH<sub>4</sub><sup>-</sup> 提供的大量电子可通过金的表观费米能级转

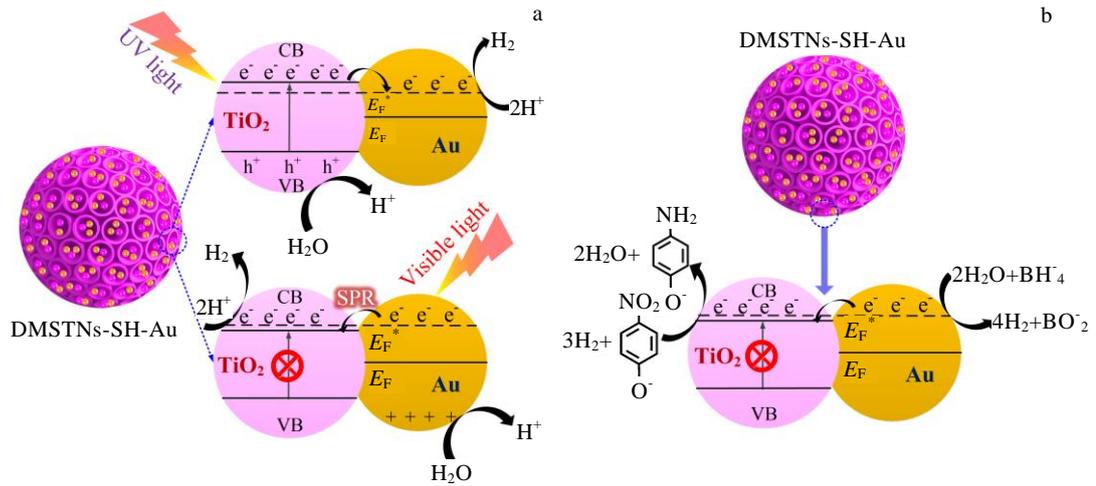


图 11 DMSTNs-SH-Au 可能的催化机制

Fig.11 Schematic illustrations of possible photocatalytic mechanisms for DMSTNs-SH-Au to split water under simulated sunlight (a) and ordinary catalytic reduction of p-nitrophenol without light irritation (b)

移至二氧化钛导带<sup>[37, 38]</sup>, 对硝基苯酚接受电子被还原为对氨基苯酚 (图 11b)。总体来说, 除了中心放射树枝状这一结构优势, 光生电子-空穴对分离速率升高且电子经历了更长的迁移路程, 这些变化大幅提升了 DMSTNs-SH-Au 的催化活性。

### 3 结 论

1) 树枝状硅钛杂化纳米球中心辐射状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粒子。相较于对比样催化剂—树枝状二氧化硅纳米球负载金纳米颗粒材料, 所制备新型材料展出更加优越的多功能催化性能。

2) 在模拟太阳光下, 其光解水产氢量及速率为  $210.01 \mu\text{mol g}^{-1}$  和  $42.00 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ , 约为对比样的 10 倍。无光条件下, 其降解对硝基苯酚的表现动力学常数为  $2.150 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ , 约是对比样 ( $0.111 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ) 的 19 倍。

3) 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 References

[1] Dong Z P, Le X D, Dong C X *et al. Applied Catalysis B Environmental*[J], 2015, 162(2): 372  
 [2] Dong Z P, Le X D, Li X L *et al. Applied Catalysis B Environmental*[J], 2014, 158(1): 129  
 [3] Han H W, Rafiq M K, Zhou T Y *et al. Journal of Hazardous Materials*[J], 2019, 369: 780  
 [4] Wang S F, Li X, Liu Y G *et al. Journal of Hazardous*

*Materials*[J], 2018, 342: 177  
 [5] Tian X Q, Zahid M, Li J *et al. Journal of Catalysis*[J], 2020, 391: 190  
 [6] Cui Y, Ma K B, Chen Z *et al. Journal of Catalysis*[J], 2020, 381: 427  
 [7] Lin Z Y, Du C, Yan B *et al. Journal of Catalysis*[J], 2019, 372: 299  
 [8] Wang Y B, He J, Li X L *et al. Applied Surface Science*[J], 2021, 538: 148 147  
 [9] Shen M Q, Yu C, Guan H Q *et al. Journal of the American Chemical Society*[J], 2021, 143(4): 2115  
 [10] Yao J X, Wang W, Zuo X Q *et al. Applied Catalysis B: Environmental*[J], 2019, 256: 117 857  
 [11] Shao Zilong(邵自龙), Liu Xiaofang(刘晓放), Zhang Shunan(张书南) *et al. Acta Physico-Chimica Sinica(物理化学学报)*[J], 2021, 37(10): 1 911 053  
 [12] Yang Xiaoqing(杨晓庆), Yang Hualin(杨华琳), Lu Huan(卢欢) *et al. Acta Physico-Chimica Sinica(物理化学学报)*[J], 2021, 37(10): 2 005 008  
 [13] Xu J, Zhang J Y, Peng H G *et al. Microporous and Mesoporous Materials*[J], 2017, 242: 90  
 [14] Singh B, Polshettiwar V. *Journal of Materials Chemistry A*[J], 2016, 4(18): 7005  
 [15] Singh R, Bapat R, Qin L J *et al. ACS Catalysis*[J], 2016, 6(5): 2770  
 [16] Maity A, Belgamwar R, Polshettiwar V. *Nature Protocols*[J], 2019, 14: 2177  
 [17] Polshettiwar V, Cha D, Zhang X X *et al. Angewandte Chemie*

- International Edition*[J], 2010, 49(50): 9652
- [18] Wang Y, Tang J, Yang Y N *et al. Angewandte Chemie International Edition*[J], 2020, 59(7): 2695
- [19] Le X D, Dong Z P, Liu Y S *et al. Journal of Materials Chemistry A*[J], 2014, 2(46): 19 696
- [20] Le X D, Dong Z P, Zhang W *et al. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*[J], 2014, 395: 58
- [21] Bayal N, Singh R, Polshettiwar V. *Chem Sus Chem*[J], 2017, 10(10): 2182
- [22] Wang Y B, He J, Shi Y M *et al. Microporous and Mesoporous Materials*[J], 2020, 305: 110 326
- [23] Dong Z P, Yu G Q, Le X D. *New Journal of Chemistry*[J], 2015, 39(11): 8623
- [24] Wang Y, Hu K K, He J *et al. RSC Advances*[J], 2019, 9(43): 24 783
- [25] Fihri A, Cha D, Bouhrara M *et al. Chem Sus Chem*[J], 2012, 5(1): 85
- [26] Sadeghzadeh S M. *Green Chemistry*[J], 2015, 17(5): 3059
- [27] Ren J, Li Z, Liu S S *et al. Catalysis Letters*[J], 2008, 124(3-4): 185
- [28] Vaiano V, Matarangolo M, Murcia J J *et al. Applied Catalysis B: Environmental*[J], 2018, 225: 197
- [29] Liu B S, Zhao X J, Zhao Q N *et al. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*[J], 2005, 148(3): 158
- [30] Jing L Q, Qu Y C, Wang B Q *et al. Solar Energy Materials and Solar Cells*[J], 2006, 90(12): 1773
- [31] Hamid M Y S, Firmansyah M L, Triwahyono S *et al. Applied Catalysis A General*[J], 2017, 532: 86
- [32] Jakob M, Levanon H, Kamat P V. *Nano Letters*[J], 2003, 3(3): 353
- [33] Subramanian V, Wolf E E, Kamat P V. *Journal of the American Chemical Society*[J], 2004, 126(15): 4943
- [34] Cybula A, Priebe J B, Pohl M M *et al. Applied Catalysis B: Environmental*[J], 2014, 152-153: 202
- [35] Liu B, Jiang Y, Wang Y *et al. Catalysis Science & Technology*[J], 2018, 8(4): 1094
- [36] Misra M, Chowdhury S R, Lee T I. *Applied Catalysis B: Environmental*[J], 2020, 272: 118 991
- [37] Ismail A A, Hakki A, Bahnemann D W. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*[J], 2012, 358: 145
- [38] Huang M Q, Zhang Y W, Zhou Y M *et al. Journal of Colloid and Interface Science*[J], 2017, 497: 23

## Catalytic Performance of Dendritic Mesoporous Silica & Titania Nanospheres (DMSTNs) Supported Gold Nanoparticles

Ma Hui<sup>1</sup>, Tao Jianghui<sup>1</sup>, Wang Yanni<sup>1</sup>, Huang Liangzhu<sup>1</sup>, Wang Yabin<sup>1, 2</sup>, Ding Xiuping<sup>3</sup>

(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:** Dendritic nanospheres with unique three dimension (3D) center-radial channels possess excellent specific surface area and pore volume. Objects can be loaded into the nanochannels of dendritic nanospheres, developing novel carrier, delivery vehicle, or reaction platform. In the work, a novel kind of highly stable multifunctional composite material-dendritic mesoporous silica & titania nanospheres (DMSTNs) supported gold (Au) nanoparticles was explored. Even though DMSTNs have suffered series of chemical reactions and modifications, 3D center-radial textures are still unchanged. Anatase TiO<sub>2</sub> and Au nanoparticles have been successfully decorated onto the channels. The results show that the as-prepared catalysts exhibit more outstanding multipurpose catalytic performances than those of a contrast sample, i.e., dendritic mesoporous silica nanospheres (DMSNs) supported gold (Au) nanoparticles. Under simulated sunlight for splitting water, the amount of produced H<sub>2</sub> is 210.01 μmol g<sup>-1</sup>, ca. ten-folds of the contrast sample. Without light irradiation, the apparent kinetic constant of p-nitrophenol reduction by our catalyst is 2.150×10<sup>-3</sup> s<sup>-1</sup>, being about 19 times as much as the reference (0.111×10<sup>-3</sup> s<sup>-1</sup>).

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

Corresponding author: Wang Yabin, Ph. D., Associate Professor, College of Chemistry and Chemical Engineering, Yan'an University, Yan'an 716000, P. R. China, E-mail: ybw\_bingerbingo@126.com