

PEG 辅助合成高分散 Ag NPs/USY 催化剂及其对 4-硝基苯酚的高效催化还原

刘浩阳¹, 潘博², 刘治刚³, 张志会¹, 高文秀¹, 杨颜如¹, 杨苗苗¹

(1. 吉林化工大学化学与制药工程学院, 吉林 132022;

2. 吉林石化公司有机合成厂, 吉林 132022;

3. 吉林化工大学石油化工学院, 吉林 132022)

摘要 在贵金属催化体系中实现贵金属纳米颗粒的高度均匀分散, 同时构建强金属-载体相互作用是抑制活性组分迁移与流失、提升催化剂本征活性及稳定性的关键因素. 本文以 USY 分子筛为载体、PEG 为还原与稳定剂, 利用聚乙二醇(PEG)辅助水热合成法, 通过调整 PEG 分子量与银负载量, 制备了一系列 Ag NPs/USY 催化剂, 并将其用于 4-硝基苯酚(4-NP)的催化加氢反应. 采用 X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、X 射线光电子能谱(XPS)和 N₂ 气吸附-脱附曲线(BET)等手段对其结构进行了表征. 结果表明, 利用 PEG 的空间位阻效应及其与分子筛表面官能团的协同作用, 实现了 Ag NPs 在 USY 介孔通道内的高度分散和有效锚定, 显著抑制了 Ag NPs 的聚集和流失. 在常温常压条件下, PEG-400 辅助合成的 5%Ag NPs/USY 对高浓度 4-NP(500 mg/L)表现出优异的催化活性, 在 8 min 内转化率超过 99.9%, 表观速率常数高达 0.817 min⁻¹, 7 次循环后仍保持 90% 以上活性, 其稳定性显著优于 Ag NPs/HY 体系. 表征分析结果进一步证实, 孔道内限域的 Ag NPs 具有更高的抗氧化与抗流失能力; XPS 表征结果显示, 循环后 Ag NPs/USY 中单质银的保留量为 Ag NPs/HY 的 2.07 倍.

关键词 银纳米粒子; USY 分子筛; 4-硝基苯酚; 催化还原

中图分类号 O643.36

文献标志码 A

doi: 10.7503/cjcu20250279

PEG-assisted Synthesis of Highly Dispersed Ag NPs/USY Catalysts and Their Efficient Catalytic Reduction of 4-Nitrophenol

LIU Haoyang¹, PAN Bo², LIU Zhigang³, ZHANG Zhihui^{*},

GAO Wenxiu¹, YANG Yanru¹, YANG Miaomiao¹

(1. School of Chemistry and Pharmaceutical Engineering,

Jilin University of Chemical Technology, Jilin 132022, China;

2. Organic Synthesis Plant, Jilin Petrochemical Company, Jilin 132022, China;

3. School of Petrochemical Engineering, Jilin University of Chemical Technology, Jilin 132022, China)

Abstract In precious metal catalytic systems, achieving a high degree of uniform dispersion of precious metal nanoparticles while establishing strong metal-support interactions is crucial for inhibiting the migration and loss of active components, as well as enhancing the intrinsic activity and stability of the catalyst. This study utilized a polyethylene glycol (PEG)-assisted hydrothermal synthesis method to control the dispersion and anchoring state of silver nanoparticles (Ag NPs), resulting in the preparation of Ag NPs/USY catalysts, which were then applied in the

收稿日期: 2025-09-28. 网络首发日期: 2025-11-21.

联系人简介: 张志会, 男, 博士, 副教授, 主要从事新型绿色催化剂的制备及催化方面的研究. E-mail: zhangzh@jlct.edu.cn

基金项目: 吉林省科技发展计划项目(批准号: YDZJ202301ZYTS319)和吉林省教育厅科研规划项目(批准号: JJKH20240303KJ)资助.

Supported by the Science and Technology Development Program of Jilin Province, China(No.YDZJ202301ZYTS319) and the Research Planning Project of Education Department of Jilin Province, China(No.JJKH20240303KJ).

catalytic hydrogenation reaction of 4-Nitrophenol (4-NP). Using USY zeolite as the support and PEG as the reducing and stabilizing agent, a series of Ag NPs/USY catalysts was prepared by adjusting the molecular weight of PEG and the silver loading. Their structures were characterized using X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and nitrogen adsorption-desorption (BET). The results indicate that the steric hindrance effect of PEG and its synergistic interaction with the functional groups on the zeolite surface enable the high dispersion and effective anchoring of Ag NPs within the mesoporous channels of USY zeolite, significantly suppressing the aggregation and loss of Ag NPs. Under ambient temperature and pressure conditions, the 5%Ag NPs/USY synthesized with the aid of PEG-400 exhibits excellent catalytic activity for high concentrations of 4-NP (500 mg/L), achieving a conversion rate exceeding 99.9% within 8 min, with an apparent rate constant as high as 0.817 min^{-1} . After seven cycles, it maintains over 90% activity, demonstrating significantly superior stability compared to the Ag NPs/HY system. Characterization analysis further confirms that the Ag NPs confined within the pores exhibits higher resistance to oxidation and loss. XPS results indicate that the retention of elemental silver in Ag NPs/USY is 2.07 times that of Ag NPs/HY after cycling.

Keywords Silver nanoparticles; USY zeolite; 4-Nitrophenol; Catalytic reduction

随着工业规模的持续扩张,水体中有机污染物含量显著增加,环境风险大幅提升^[1-4].在众多有机污染物中,4-硝基苯酚(4-NP)因其剧毒性、强致癌性及生物蓄积性,对人类健康和生态系统构成严重威胁^[5-10].4-NP固有的结构稳定性和生物抗性使其难以降解,因此开发高效降解4-NP的技术尤为重要.目前已开发的技术包括光催化降解、生物降解、高级氧化技术及膜分离技术等^[11,12].其中,以金属纳米粒子为活性组分的催化剂在降解4-NP的过程中除了表现出较高的催化活性和稳定性,还不会造成二次污染^[13-19].

银纳米粒子(Ag NPs)因其较高的比表面积、可调控的表面性质和较低的生物毒性而备受关注^[20].需特别指出的是,粒径较小的Ag NPs能暴露更多的活性位点,但其较高的比表面积易导致其发生团聚,进而导致催化活性显著下降^[21].为了克服此瓶颈,需选用合适的载体来实现Ag NPs的有效固载与分散.目前已用于负载Ag NPs的载体包括金属氧化物、沸石分子筛、碳纳米管、氧化石墨烯、聚氨基环糊精以及碳纤维复合材料等^[22-26].在众多载体中,沸石分子筛因其具有高度有序的孔道结构、可调的酸性位点及优异的稳定性的而受到持续重视.

沸石分子筛作为一种具有规则孔道结构和高比表面积的硅铝酸盐晶体材料,因其独特的分子筛特性(如分子识别、形状选择性及酸性位点)被广泛应用于催化领域.其规则的孔道结构和均匀的孔径分布可实现对反应物的精准选择,从而提升催化效率,是负载金属纳米颗粒的理想载体^[27].近年来,研究者在Y型、X型、A型、甲硅烷基化沸石及丝光沸石等分子筛材料上实现了Ag NPs的负载^[28-32],并用于4-NP等污染物的催化降解及抗菌应用.如,以间苯二酚为还原剂使Ag NPs(平均粒径2.5 nm)均匀负载在Y型沸石上,在2 h内完成23.3 mg/L 4-NP的降解^[29].以薄荷叶提取物为还原剂在A型沸石上负载Ag NPs(颗粒直径64.76 nm)后可在5 min内完成50 mg/L 4-NP的催化降解,经过循环性能测试发现4次循环后活性下降10%~15%^[30].以NaBH₄为还原剂在Omega沸石上负载的Ag NPs(粒径2~6 nm),其在17.5 min内可实现9.2 mg/L 4-NP的完全降解^[33].然而,银基沸石分子筛在实际催化应用中仍面临活性与稳定性方面的挑战,其根本制约因素在于沸石骨架结构在与金属离子相互作用、高温或水相反应环境中易发生不可逆失活.因此,选择适宜载体和还原辅助剂以有效稳定沸石骨架结构,是提升Ag NPs催化活性与循环稳定性的关键策略.

通过模拟铵交换与水处理工艺,研究人员成功合成了USY分子筛,其结构特征与催化性能较前驱体NaY显著提升^[34-36].该合成过程通过选择性脱除铝原子并重构硅氧四面体网络,实现骨架脱铝与硅羟基缩合,形成稳定的硅铝结构,从而维持高比表面积和大量酸性位点^[37].该过程通过水处理触发骨架重构,形成兼具微孔与介孔的FAU型结构,显著增强了材料的热稳定性与结构稳定性.研究表明,USY中的Bronsted酸位点是调控金属电子态、促进反应物吸附与活化的关键活性中心,其酸性位点

与金属纳米颗粒的协同作用可优化反应路径, 显著提升催化选择性与稳定性^[38]. 综合上述特性, USY 可作为高效金属纳米颗粒的潜在载体, 其独特的酸性位点与结构特性为复合催化体系的设计提供了重要理论支持.

本文以聚乙二醇(PEG)为还原剂和稳定剂, 通过水热合成法合成了 Ag NPs/USY 复合催化材料. 该方法利用 PEG 的空间位阻效应及其与 USY 分子筛表面官能团的协同作用, 在快速升温的合成环境中有效调控了 Ag NPs 的成核与生长过程, 实现了 Ag NPs 在 USY 表面和介孔通道内的高度分散和稳定锚定, 有效抑制了纳米粒子在反应过程中的团聚和流失, 从而大幅提升了催化剂的稳定性与循环使用寿命. 结果表明, Ag NPs/USY 催化剂在还原高浓度 4-硝基苯酚(500 mg/L)反应中表现出优异的催化活性, 其表观速率常数(k_{app})高达 0.817 min^{-1} . 在连续 8 次循环测试后, 该催化剂仍能保持初始活性的 80% 以上, 其综合性能显著优于 Ag NPs/HY (k_{app} 为 0.293 min^{-1}), 展现出良好的实际应用潜力.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

硝酸银、硼氢化钠、氨水(质量分数 3%)、聚乙二醇-200(PEG-200)、聚乙二醇-400(PEG-400)和聚乙二醇-600(PEG-600)为分析纯, 购自天津大茂化学试剂厂; 4-硝基苯酚(PEG)为分析纯, 购自天津广福精细化工研究院; USY 分子筛和 HY 分子筛(硅铝摩尔比均为 5.4)为分析纯, 购自南开大学催化剂厂.

D8 型 X 射线衍射仪(XRD), 德国布鲁克公司; Spectrum One 型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR), 美国珀金埃尔默公司; Nexsa G2 型 X 射线光电子能谱仪(XPS)和 Cary 60 型紫外-可见分光光度计(UV-Vis), 美国赛默飞世尔科技公司; ASAP 2020 型气体吸附-脱附仪, 美国麦克公司; SDT-Q650 型同步热重分析仪, 美国 TA 仪器公司; Regulus8100 型扫描电子显微镜(SEM), 日本日立公司; JEM-F200 型高分辨透射电子显微镜(TEM), 日本电子株式会社.

1.2 材料制备

1.2.1 银氨溶液的制备 将 0.05 g AgNO_3 溶于 20 mL 去离子水中, 然后滴加氨水, 直到沉淀完全溶解, 制得银氨溶液.

1.2.2 Ag NPs/USY 催化剂的制备 将银氨溶液与 1 g USY 分子筛或 HY 分子筛在 $48 \text{ }^\circ\text{C}$ 下混合(银质量分数为 2%~10%), 再加入 1 g PEG(分子量为 200, 400 和 600), 搅拌 1 h. 随后将混合物在 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 下急促搅拌 2 h, 冷却后过滤洗涤干燥, 分别得到 2%Ag NPs/USY, 3%Ag NPs/USY, 5%Ag NPs/USY, 8%Ag NPs/USY 和 10%Ag NPs/USY 催化剂或 2%Ag NPs/HY, 3%Ag NPs/HY, 5%Ag NPs/HY, 8%Ag NPs/HY 和 10%Ag NPs/HY.

1.2.3 催化性能测试 将 50 mL 200 mg/L 4-硝基苯酚溶液加入到 100 mL 烧瓶中, 搅拌混合后加入 0.08 g NaBH_4 , 再加入 100 mg 催化剂, 通过 UV-Vis 监测反应进程. 初始加入 NaBH_4 使 4-NP 特征峰从 300 nm 红移至 400 nm, 溶液由浅黄色变为亮黄色, 表明 4-NP 离子生成, 反应一段时间后, 400 nm 处的吸收峰强度逐渐下降并消失, 同时在 300 nm 处出现新峰(对应 4-AP 生成). 在反应过程中, 每隔 2 min 取 2 mL 反应液, 稀释后测定吸光度. 因催化剂与反应物分散均匀且浓度恒定, 反应速率仅受 4-NP 浓度控制.

1.2.4 中断实验 将 100 mg 催化剂加入含 0.08 g NaBH_4 的 50 mL 4-NP 溶液中, 于室温下反应 2 min 后分离催化剂, 保留溶液并继续反应, 每隔 2 min 取样.

1.2.5 循环实验 将 100 mg 催化剂加入含 0.032 g NaBH_4 的 50 mL 4-NP 溶液. 在室温下反应完全后, 离心分离出固体催化剂, 干燥后称重计算回收率, 并将反应物按比例投入反应液中重复使用.

2 结果与讨论

2.1 催化材料表征

通过 SEM 对合成的 Ag NPs/USY 复合材料进行了初步的形貌结构表征. 如图 1(A)所示, 负载银

纳米粒子(Ag NPs)后, USY分子筛仍保持八面体沸石结构. TEM结果[图1(B)和(C)]及能量色散X射线光谱[EDS, 图1(D)~(G)]表明, Ag NPs以纳米粒子的形式均匀且高度分散于USY载体表面和孔道内. 粒径统计分析[图1(C)插图]显示, Ag NPs的平均粒径约为10.5 nm, 标准差约为5.0 nm. 图S2(B)和(H)(见本文支持信息)显示, 随着Ag负载量的增加, 银纳米粒子的平均粒径逐渐增大(2%Ag NPs/USY: 7.0 nm, 10%Ag NPs/USY: 18.3 nm), 且更多的Ag NPs分散在USY载体表面. 高分辨透射电子显微镜(HRTEM)照片[图1(H)和(I)]清晰展示了Ag NPs的晶格条纹, 其晶格间距为0.248 nm, 对应于面心立方银的(111)晶面(JCPDS No. 04-0783). 该数值与Ag NPs理论晶格间距区间0.24~0.25 nm高度吻合^[39]. 如图S1(A)(见本文支持信息)所示, USY具有八面体沸石结构.

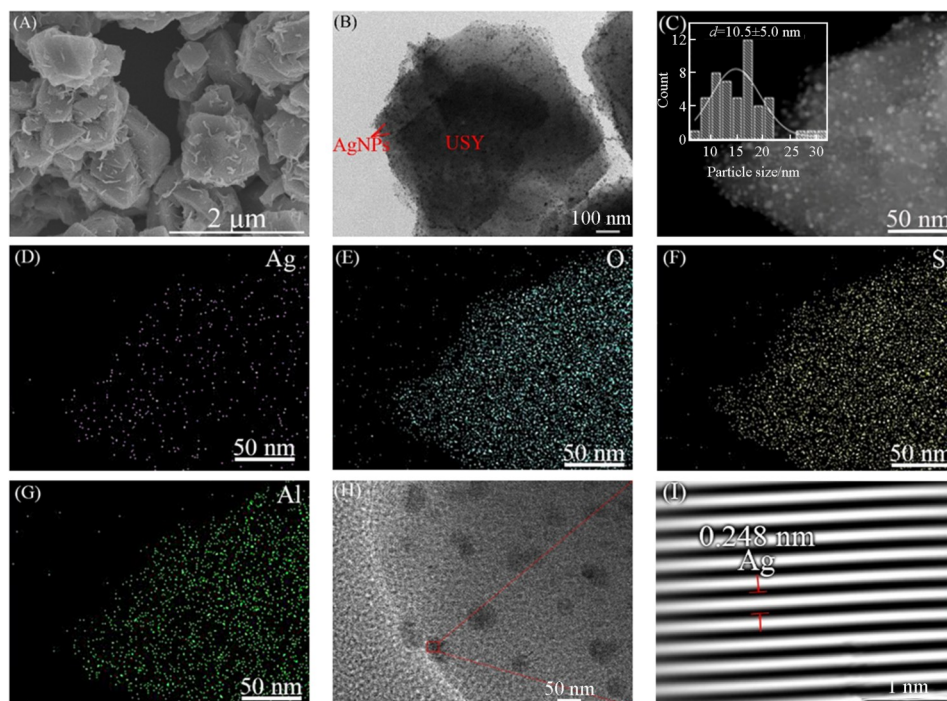


Fig. 1 SEM image(A), TEM images(B, C), EDX mappings(D—G) and HRTEM image(H) of Ag NPs/USY and lattice spacing of Ag NPs of Ag NPs/USY(I)

如图S1(B)所示, HY具有FAU拓扑骨架结构. 如图2(A)所示, 负载Ag NPs后的HY沸石仍保持完整的FAU拓扑骨架结构. TEM表征[图2(B)~(G)]表明, Ag NPs在HY分子筛表面及孔道内均匀分散, 其晶格间距为0.254 nm[图2(H)和(I)], 同样对应于面心立方银的(111)晶面. 粒径分析[图2(C)插图]表明, HY载体上Ag NPs的平均粒径为13.4 nm, 且呈现单分散特征. 与Ag NPs/USY体系(平均粒径10.7 nm)相比, Ag NPs/HY体系的平均粒径减小了2.7 nm且粒径分布更为集中, 具有更强的颗粒均一性.

为了评估材料催化性能的稳定性, 分别对Ag NPs/USY和Ag NPs/HY复合材料进行了多周期4-NP催化还原实验. Ag NPs/USY经历8个连续催化周期后, 其SEM表征结果[图3(A)]显示分子筛基本结构得以保持. 然而, EDX元素分布图[图3(B)~(G)]显示, Ag元素虽仍锚定于USY载体, 但已出现局部团聚现象. 粒径分析[图3(B)插图]表明, 反应后Ag NPs的平均粒径显著增加至约18.6 nm(标准差约6.8 nm). 反应后样品的HRTEM照片[图3(G)和(H)]显示, Ag NPs的晶格条纹间距为0.210 nm, 较反应前的0.248 nm明显降低, 进一步证实了Ag NPs在催化过程中发生了团聚^[40,41].

相比之下, Ag NPs/HY复合材料经历5个连续催化周期后, 其分子筛基本结构同样保持稳定[图4(A)]. 粒径分析[图4(B)插图]显示, Ag NPs平均粒径约为10.5 nm(标准差约5 nm), 较反应前(13.4 nm)有所降低. 图4(B)显示Ag NPs的密度明显减少, 且根据表S1(见本文支持信息)的EDX元素分析结果[图4(C)和(F)], 银元素含量占比从反应前的5.94%下降到了4.07%, 表明存在一定程度的Ag NPs流失. 反应后Ag NPs/HY的HRTEM照片[图4(G)和(H)]显示晶格条纹间距为0.252 nm.

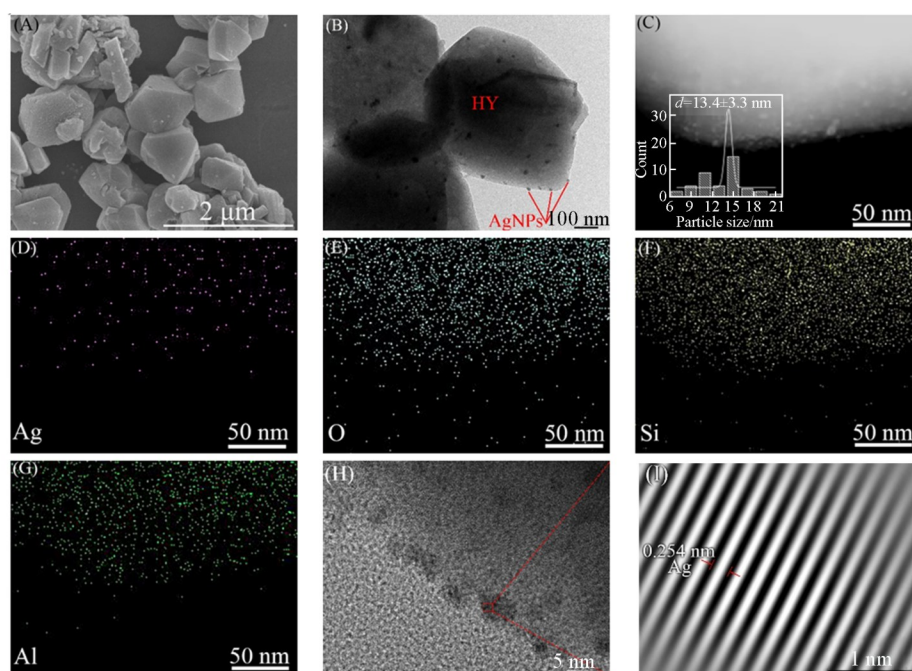


Fig. 2 SEM image(A), TEM images(B, C), EDX mappings(D—G) and HRTEM image(H) of Ag NPs/HY and lattice spacing of Ag NPs of Ag NPs/HY(I)

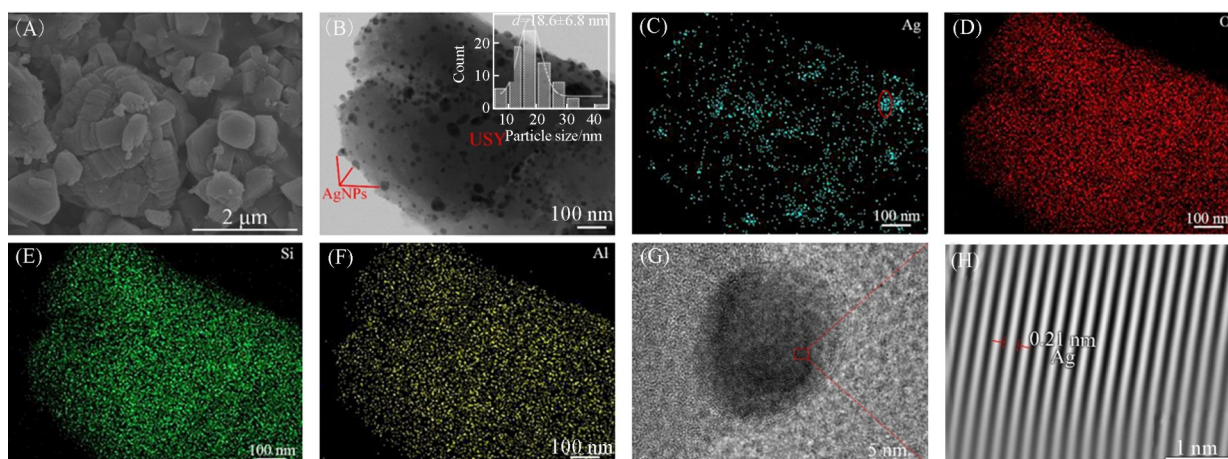


Fig. 3 SEM image(A), TEM image(B), EDX mappings(C—F) and HRTEM image(G) of Ag NPs/USY and lattice spacing of Ag NPs of Ag NPs/USY after eight reaction cycles(H)

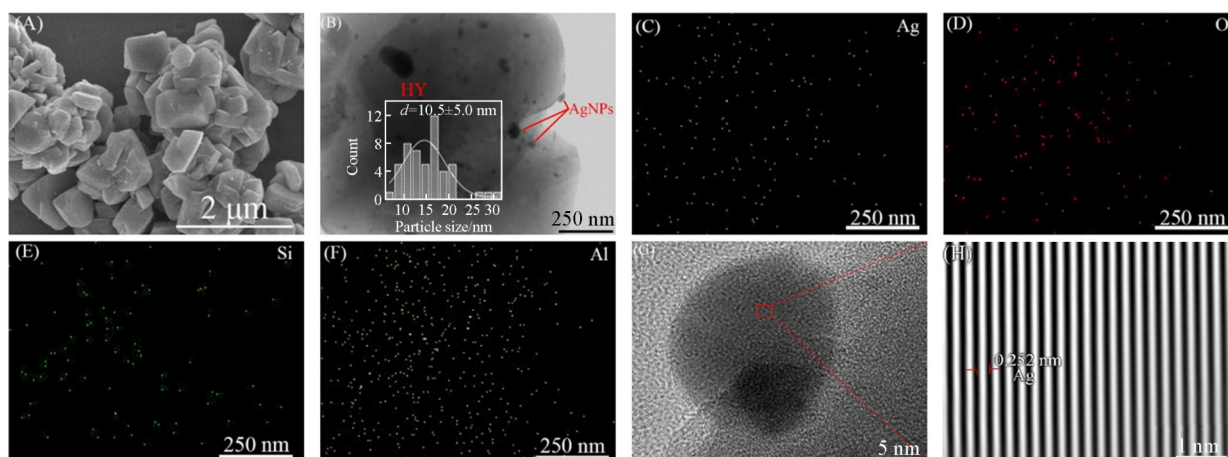


Fig. 4 SEM image(A), TEM image(B), EDX mappings(C—F) and HRTEM image(G) of Ag NPs/HY and lattice spacing of Ag NPs of Ag NPs/HY after five reaction cycles(H)

图5中的XRD谱图显示, Ag NPs/USY分子筛在 $2\theta=6.3^\circ, 10.2^\circ, 15.8^\circ, 18.9^\circ, 20.55^\circ, 23.9^\circ$ 和 27.3° 处呈现USY特征衍射峰, Ag NPs/HY中HY的特征衍射峰在 $2\theta=10.24^\circ, 12.00^\circ, 15.79^\circ, 18.83^\circ, 20.49^\circ, 23.79^\circ$ 和 31.58° 处, 均证实它们具有良好的结晶性. 负载Ag NPs后初始谱图中均未观测到Ag特征峰, 表明Ag NPs高度分散或尺寸极小. 然而, 经多周期催化反应后, 5%Ag NPs/USY在 $2\theta=77.3^\circ$ 处出现明显的Ag峰; Ag NPs/HY在 $2\theta=64.3^\circ$ 和 77.3° 处同样出现Ag特征峰, 证实Ag NPs发生团聚, 且Ag NPs/HY初始分散性相对较差.

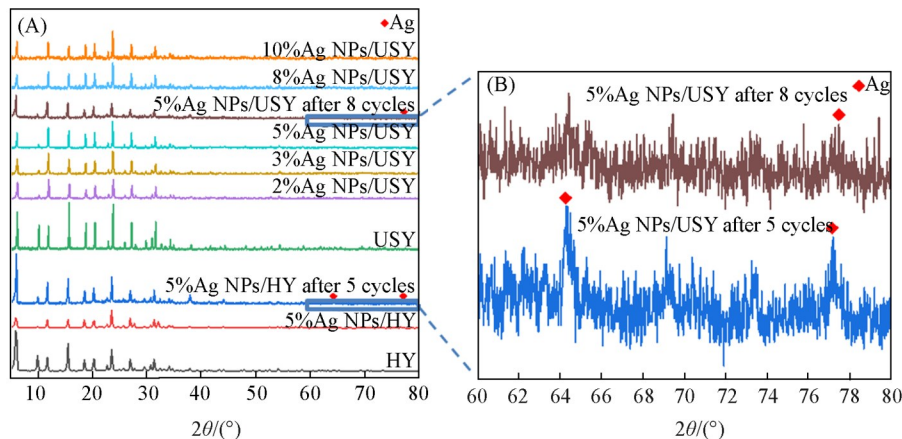


Fig. 5 XRD patterns of USY, HY, Ag NPs/USY with different concentrations and Ag NPs/HY

用热重-差热联用技术(TGA/DSC)对Ag NPs/USY和Ag NPs/HY的热稳定性进行表征. 如图S3(见本文支持信息)所示, Ag NPs/USY在 220°C 时质量损失至93.7%, 主要归因于物理吸附水的脱附^[42]; $220\sim 300^\circ\text{C}$ 区间为主要质量损失阶段, 此现象由负载的聚乙二醇热裂解导致^[43]; 550°C 时残余质量分数为79.8%, 且在 $520\sim 800^\circ\text{C}$ 区间内保持稳定(质量损失 $< 0.8\%$), 表明此温度范围内分子筛骨架结构未发生显著变化. Ag NPs/HY的热行为总体相似, 但存在关键差异: 在室温至 100°C 初期即表现出更显著的质量损失(Brønsted酸位点富集导致吸湿性增强^[44]); 550°C 后残余质量从76.64%持续下降至74.03%(与高温骨架结构弛豫相关^[45]).

如图6(A)所示, USY, Ag NPs/USY, HY和Ag NPs/HY的氮气吸附-脱附曲线均为H3型回滞环, 表明材料具有由微孔、介孔及大孔组成的多级孔道结构. 相对Ag NPs/USY, Ag NPs/HY的微孔比例较高, 孔径分布更为集中, 表明其孔道形貌更规则且连通性更优.

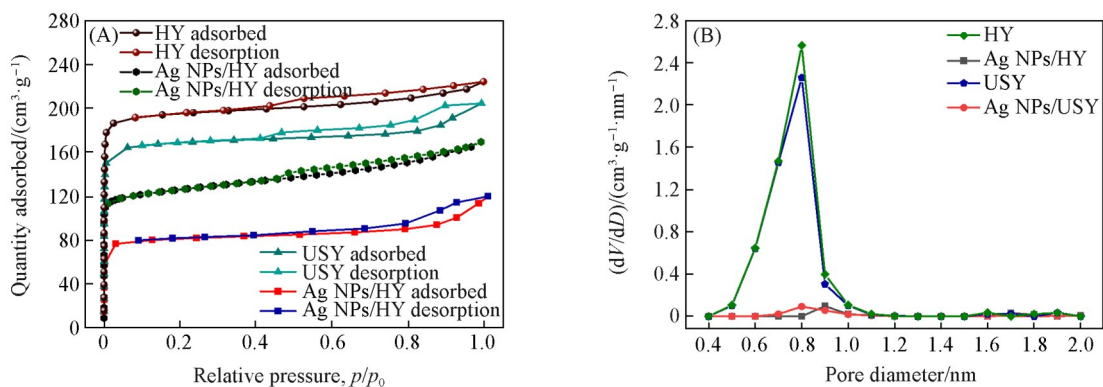


Fig. 6 N_2 adsorption-desorption isotherms(A) and pore size distribution curves of USY, HY, Ag NPs/USY and Ag NPs/HY(B)

如图6(B)的孔径分布曲线显示, 原始USY与HY的孔径主峰位于 $0.5\sim 0.9\text{ nm}$ 区间, 负载Ag NPs后均扩展至 $0.8\sim 1.0\text{ nm}$. 其中USY的平均孔径增幅达23.6%, 微孔体积锐减52.9%; HY的平均孔径增幅为42.5%, 微孔体积降低50.0%. 此结果表明, Ag NPs/USY孔径分布范围更广, 而Ag NPs/HY则表现出更优异的均一性.

由表 1 数据可知, 负载 5%Ag NPs 后 USY 与 HY 的微孔面积、微孔体积及总孔体积均显著下降, 且微孔体积衰减幅度远超总孔体积[USY: 微孔体积降幅(52.9%)>总孔体积降幅(43.8%); HY: 50.0%>34.0%], 表明孔结构变化主要由微孔塌陷或堵塞所致, 介孔受影响较小. USY 负载后比表面积由 674.60 m²/g 降至 306.97 m²/g, HY 由 768.06 m²/g 降至 411.01 m²/g, 此现象主要归因于微孔面积的大幅衰减. 值得注意的是, Ag NPs/USY 与 Ag NPs/HY 中银纳米粒子的平均粒径分别为 10.5 nm(标准差 5.0 nm)和 13.4 nm(标准差 3.3 nm), 远大于载体微孔尺寸(<1.0 nm), 证明绝大多数 Ag NPs 无法进入微孔孔道, 尤其 Ag NPs/HY 因 Ag NPs 平均粒径更大且标准差更小, 其微孔可进入性进一步受限. 微孔面积降幅远超孔体积降幅的现象, 进一步佐证 Ag NPs 主要富集于沸石表层并选择性堵塞微孔孔口, 对介孔的填充较少.

Table 1 Pore area, pore volume and pore diameter of USY, Ag NPs/USY, HY and Ag NPs/HY

System	Micropore area/ (m ² ·g ⁻¹)	Micropore volume/ (cm ³ ·g ⁻¹)	Average pore diameter/nm	Total pore volume/ (cm ³ ·g ⁻¹)	Specific surface area/ (m ² ·g ⁻¹)
USY	675.88	0.2679	1.8688	0.3152	674.60
2%Ag NPs/USY	373.27	0.1477	2.1504	0.2018	375.31
5%Ag NPs/USY	320.85	0.1262	2.3102	0.1773	306.97
10%Ag NPs/USY	240.26	0.0929	2.4644	0.1480	246.30
HY	780.30	0.3082	1.7952	0.3447	768.06
5%Ag NPs/HY	315.06	0.1537	2.5574	0.2208	411.01

随着 Ag NPs 负载量的增加, 其逐渐填充了分子筛的部分孔道结构, 导致微孔体积、微孔面积和总孔体积均显著减小, 平均孔径则相应增大. 与此同时, Ag NPs 之间形成的颗粒间隙孔(其孔径属于介孔范围)使介孔体积保持相对稳定, 从而维持了有效的传质通道. 随着 Ag NPs 负载量的增加, 孔结构由微孔主导逐渐转变为介孔主导, 4-NP 的传质机制也相应由微孔扩散转变为介孔扩散. 分子在介孔中的扩散系数通常比在微孔中高 1~2 个数量级, 显著降低了内扩散限制, 从而提高了反应速率^[46]. 当银负载量从 2% 增至 5% 时, 活性位点数量增加, 催化活性随之上升; 然而当负载量达到 10% 时, Ag NPs 发生明显聚集[图 S2(G)], 导致暴露的活性位点减少, 催化活性反而下降.

图 S4(见本文支持信息)为 HY, USY, Ag NPs/HY 和 Ag NPs/USY 的 FTIR 光谱, 由图可见, HY 和 USY 在负载银后没出现银的特征峰位, 验证了 XRD 和 EDX 中证实的 Ag NPs 高度分散.

如图 7(A)所示, 在 Ag NPs/USY 的 Ag_{3d} 高分辨率 XPS 光谱中观察到 2 个主峰, 结合能分别位于 368.10 和 374.12 eV 处. 此外, 能量损失峰分别位于 372.99 和 374.40 eV 处. 对比标准值(AgO: 367.3 eV, Ag: 368.2 eV, Ag₂O: 368.5 eV^[47]), 发现 2 个主峰的结合能与 Ag, AgO 和 Ag₂O 的结合能都有一定差距, Ag_{3d} 峰的结合能与各氧化态差异较小, 难以仅凭这 2 个主峰准确区分其化学状态. 结合全光谱信息和 O_{1s} 光谱分析, 因未在结合能约 529.00 eV 处检测到峰, 可排除 Ag₂O 的存在. 同时, 在 O_{1s} 光谱中未观察到 284.00, 287.60, 292.30 和 295.00 eV 处的特征峰. 综合分析结果表明, Ag 在催化剂中主要以单质态存在. 其中, 368.4 eV 峰对应 Ag 的 3d_{5/2} 价态, 374.12 eV 处的峰对应 Ag 的 3d_{3/2} 价态. 如图 7(B)所示, O_{1s} 光谱呈现 2 个峰: 531.31 eV 处的峰归因于 C=O 官能团(占比 39.09%), 532.59 eV 处的峰对应 C—O/Si—O(占比 60.91%, C—O 官能团特征峰的出现主要源于 PEG 的引入)^[48-51]. 这表明 Ag NPs/USY 中氧元素存在两种不同的价态.

Ag NPs/HY 的 Ag_{3d} 高分辨率 XPS 光谱[图 7(C)]中, 在 368.21 和 374.23 eV 处存在 2 个单质银的特征峰, 能量损失峰分别位于 373.10 和 375.95 eV 处. O_{1s} XPS 光谱[图 7(D)]中的 2 个峰分别在 531.60 eV(对应 C=O 官能团, 占比 38.2%)和 532.63 eV(对应 C—O/Si—O 官能团, 占比 61.8%)处. 结果表明, 银在 Ag NPs/HY 中也是以单质态存在^[49-51].

对经历多个反应周期的 Ag NPs/USY 和 Ag NPs/HY 也进行了 XPS 光谱测试. 在 Ag_{3d} 的光谱[图 7(E)和(G)]中, 两种分子筛均检测到 Ag⁰和 Ag⁺共存, 表明 Ag NPs 在循环过程中部分被氧化. 在循环反应过程中, Ag NPs 被氧化降低了对还原反应的催化活性. Ag 被氧化形成 Ag₂O, 以及反应中残留的

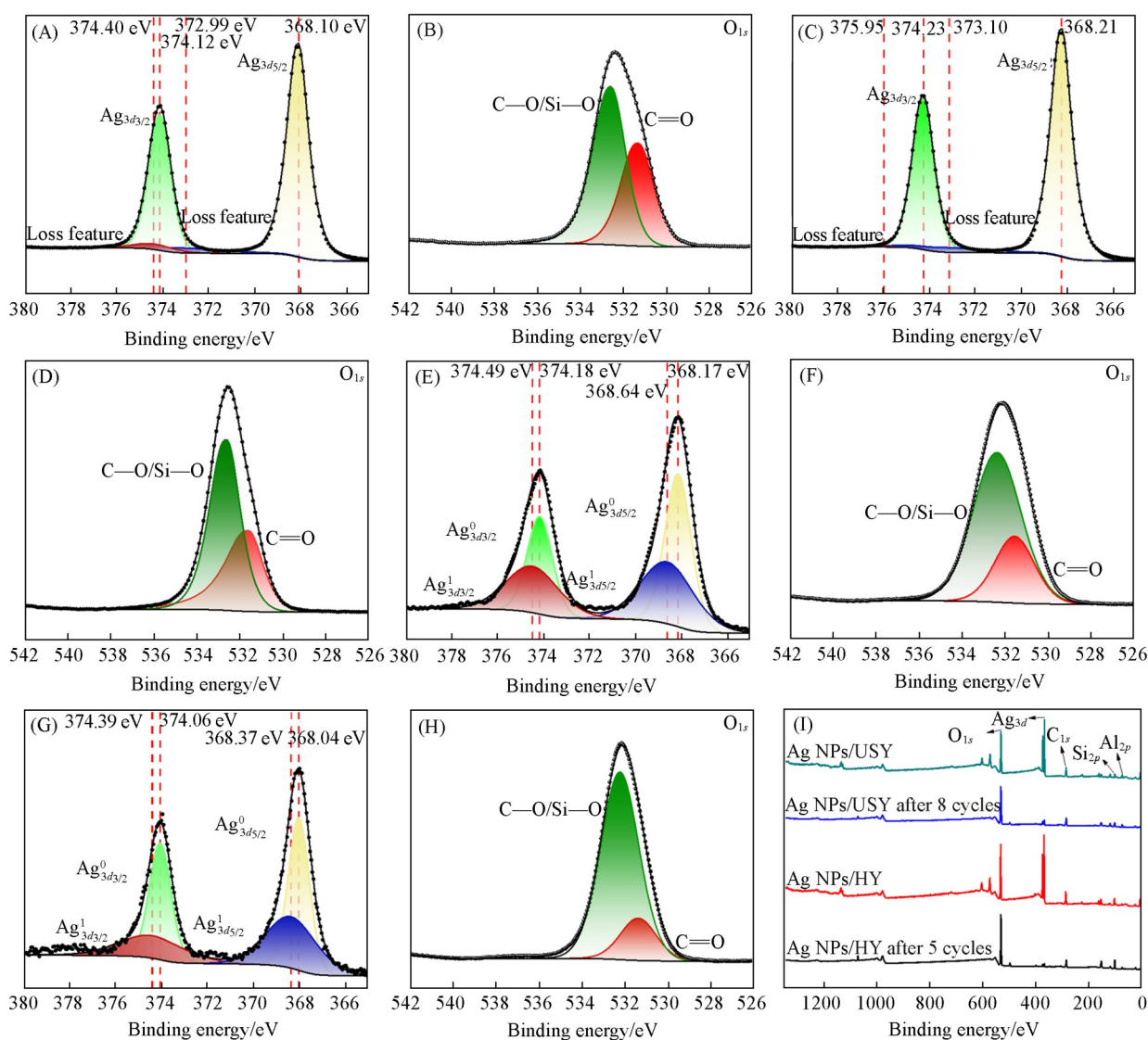


Fig. 7 Ag_{3d} XPS spectra of Ag NPs/USY(A), Ag NPs/HY(C), Ag NPs/USY after 8 cycles(E), and Ag NPs/HY after 5 cycles(G), O_{1s} XPS spectra of Ag NPs/USY(B), Ag NPs/HY(D), Ag NPs/USY after 8 cycles(F), and Ag NPs/HY after 5 cycles(H), full XPS spectra of Ag NPs/USY, Ag NPs/HY, Ag NPs/USY after 8 cycles, and Ag NPs/HY after 5 cycles(I)

4-AP等有机物与Ag形成配位层,让Ag的化学状态变得复杂.而Ag复杂的化学状态导致杂质峰大量增加,在Ag NPs/HY的光谱中更加明显.其中,Ag NPs/USY 2个Ag⁰峰的结合能分别位于368.17和374.18 eV处,两个Ag¹峰的结合能分别位于368.64和374.49 eV处. Ag NPs/HY两个Ag⁰峰的结合能分别位于368.04和374.06 eV处,两个Ag¹峰的结合能分别位于368.37和374.39 eV处.而Ag NPs/HY和Ag NPs/USY的O_{1s}光谱没有明显变化[图7(F)和(H)]. Ag NPs/USY在O_{1s}光谱中2个峰的结合能分别位于531.54和532.36 eV处,Ag NPs/HY在O_{1s}光谱中2个峰的结合能分别位于531.38和532.23 eV处.

对比反应前后的Ag NPs/HY和Ag NPs/USY的XPS光谱峰面积[图7(I)],发现Ag_{3d}的峰面积明显下降,与反应前相比,Ag NPs/HY下降94.6%,Ag NPs/USY下降88.8%,可见USY对Ag的锚定能力相对HY强一些.峰面积下降说明Ag在历经多次反应后,不仅发生了氧化,而且在氧化后大量流失. Ag NPs/HY和Ag NPs/USY的O_{1s}峰面积在反应后几乎没有变化.

对比反应前后Ag NPs/USY的C_{1s}光谱[图S5(A)和(B),见本文支持信息],反应前C_{1s}光谱中的3个峰分别位于284.91,286.68和288.85 eV处,反应后3个峰分别位于284.74,286.32和288.84 eV处,总体上变化不大.然而,C—O官能团(结合能约286.3 eV^[52])的峰面积比例显著下降:反应前占比

57.3%, 而反应后降至29.1%。该C—O特征峰(约286.64 eV)在含PEG的复合材料中通常显著高于其它峰^[48], 因此峰面积的减小表明在多次循环后PEG已部分流失。PEG的流失进一步导致了Ag NPs的脱附, 是Ag流失的主要原因。

2.2 催化材料的催化性能

评价了以不同分子量聚乙二醇(PEG-200, PEG-400, PEG-600)为还原剂合成的3%Ag NPs/USY和3%Ag NPs/HY催化剂对4-NP的还原性能。反应在常压、25 °C下进行, 4-NP溶液pH为7, NaBH₄为还原剂。通过UV-Vis监测反应过程(图S6, 见本文支持信息), 发现4-NP与NaBH₄混合后在400 nm波长处出现特征吸收峰。结果显示, 所有催化剂均能有效还原4-NP, 其中Ag NPs/HY-PEG-200, Ag NPs/HY-PEG-400和Ag NPs/USY-PEG-400的催化效率最高, 在6 min内完成还原; 即Ag NPs/HY-PEG-200在6 min内将吸光度降至初始值的3%以下。其它催化剂还原时间依次为Ag NPs/HY-PEG-600(8 min), Ag NPs/USY-PEG-400(10 min)和Ag NPs/USY-PEG-600(15 min)。这表明不同PEG分子量合成的银基复合材料均能有效催化4-NP还原, 验证了合成方法的普适性。

在反应体系中, 4-NP初始浓度为 3.59×10^{-3} mol/L, NaBH₄浓度为 4.22×10^{-2} mol/L(相当于4-NP的11.8倍)。过量NaBH₄存在时, 反应对4-NP浓度遵循拟一级动力学模型, 这与表面氢物种转移机制一致(Langmuir-Hinshelwood模型)。表观速率常数 k_{app} 的计算公式如下:

$$k_{app} = \frac{\ln(c_0/c_t)}{t} \quad (1)$$

式中: c_0 和 c_t (mol/L)分别为初始和 t 时刻的4-NP浓度。

对所得数据点进行拟合, 得出加氢还原反应整体的 k_{app} 。拟合后决定系数 R^2 的公式如下:

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2} \quad (2)$$

经计算得出(图8), Ag NPs/USY-PEG-200 ($k_{app}=0.573 \text{ min}^{-1}$, $R^2=0.884$), Ag NPs/HY-PEG-200 ($k_{app}=1.001 \text{ min}^{-1}$, $R^2=0.941$), Ag NPs/USY-PEG-400 ($k_{app}=0.577 \text{ min}^{-1}$, $R^2=0.909$), Ag NPs/HY-PEG-400 ($k_{app}=0.570 \text{ min}^{-1}$, $R^2=0.964$), Ag NPs/USY-PEG-600 ($k_{app}=0.311 \text{ min}^{-1}$, $R^2=0.741$), Ag NPs/HY-PEG-600 ($k_{app}=0.601 \text{ min}^{-1}$, $R^2=0.956$)。分析结果表明, PEG-200和PEG-400辅助合成的催化剂的 k_{app} 显著高于PEG-600辅助合成的催化剂, 且Ag NPs/HY活性略优于Ag NPs/USY。大多数催化剂的 R^2 超过0.85, 表明反应在主导条件下符合拟一级动力学模型。少数 R^2 较低的样品主要受反应初期传质限制或局部浓度波动影响。

循环性能测试[图9(A)和(B)及图S7, 见本文支持信息]进一步显示, Ag NPs/USY-PEG-400和Ag NPs/USY-PEG-600在7次循环后催化活性均保持90%以上, 表现出优异的循环性; 而Ag NPs/USY-PEG-200首次循环后活性急剧下降。总体趋势表明, 随着PEG分子量增加, 初次催化活性降低, 但循环稳定性提升。这由于高分子量PEG增强了催化剂的结构稳定性或减少了银纳米粒子流失。综合而言, Ag NPs/USY-PEG-400平衡了活性与稳定性, 为最优催化剂。

现有催化剂通常仅适用于4-NP浓度低于200 mg/L的体系, 而本研究开发的Ag NPs/USY-PEG-400与Ag NPs/HY-PEG-400对500 mg/L高浓度4-NP仍具高效还原能力。3%Ag NPs/USY-PEG-400在8 min内完成还原[图S8(B), 见本文支持信息]; 进一步优化银负载量发现, 在2%, 3%, 5%, 8%和10%银浓

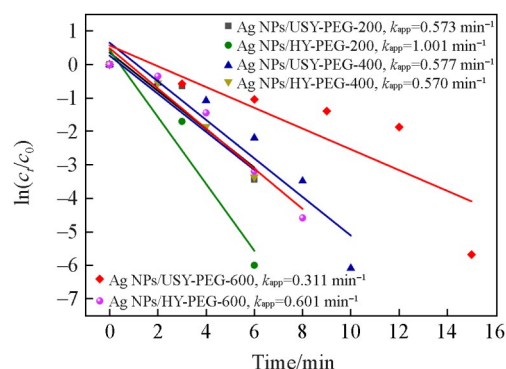


Fig. 8 Linear fitting of $\ln(c_t/c_0)$ vs. reaction time for the catalytic degradation of 4-NP by Ag NPs/HY and Ag NPs/USY synthesized using PEGs with different molecular weights as reducing agents

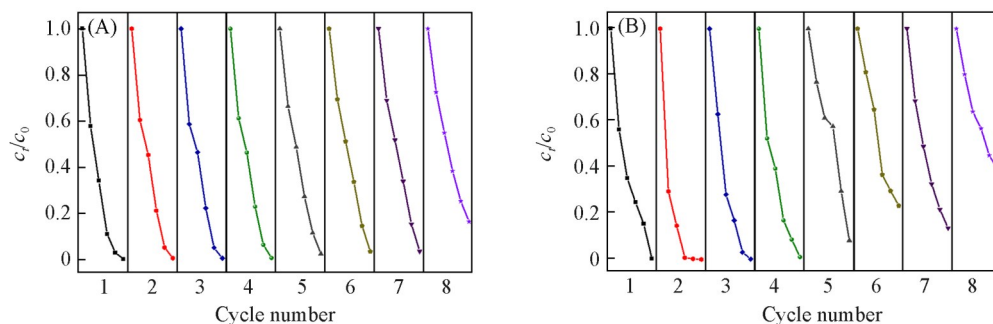


Fig. 9 Cyclic performance test of 3%Ag NPs/USY synthesized using PEG-400(A) and PEG-600(B) as reductants for the degradation of 200 mg/L 4-NP

度的Ag NPs/USY-PEG400中, 5%银浓度的活性最优, 在8 min内吸光度降至初始值的1%以下, 转化率超过99.9% [图10(A)]. 对比载体差异显示, 5%Ag NPs/HY-PEG-400需12 min实现完全还原 [图10(B)], 表明USY载体在高浓度下的传质效率优势.

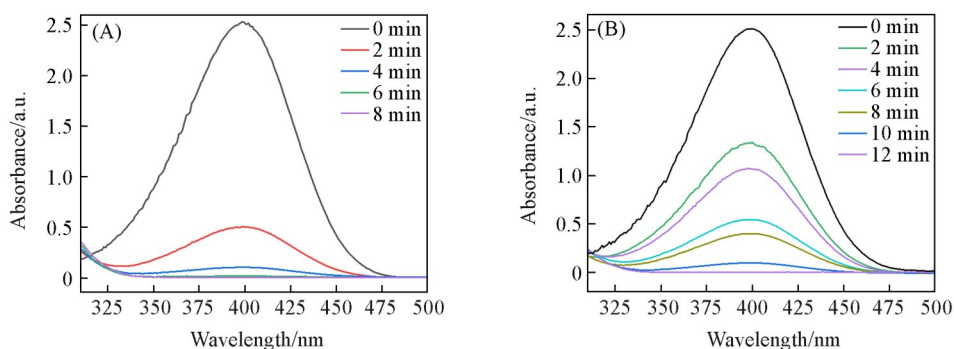


Fig. 10 UV-Vis spectral evolution of 500 mg/L 4-NP in the presence of 5%Ag NPs/USY(A) and 5%Ag NPs/HY(B)

不同银负载量催化剂的表观速率常数 k_{app} 可定量揭示活性位点密度的影响, 银浓度分别为2%, 3%, 5%, 8%和10%的Ag NPs/USY-PEG-400的 k_{app} 值分别为0.332, 0.461, 0.817, 0.610和0.540 min^{-1} [图11(A)], 5%负载量时 k_{app} 达峰值, 较银浓度3%的样品提升77%. 而5%Ag NPs/HY-PEG-400的 k_{app} 为0.293 min^{-1} [图11(B)]. 2%, 3%, 5%, 8%和10%Ag NPs/USY的 R^2 分别为0.951, 0.998, 0.999, 0.989, 0.970, 5%Ag NPs/HY的 R^2 值为0.933, 均符合拟一级动力学模型. 此外, 2%Ag NPs/USY还原不同浓度4-NP的动力学分析结果表明 [图11(C)], k_{app} 随浓度升高呈线性下降 (100 mg/L: 0.700 min^{-1} ; 150 mg/L: 0.619 min^{-1} ; 200 mg/L: 0.586 min^{-1}), 符合Langmuir-Hinshelwood模型的竞争吸附机制. 对还原不同浓度4-NP的 k_{app} 拟合后斜率为0.00115, R^2 为0.946, 表明 k_{app} 与4-NP浓度间呈高度线性关系.

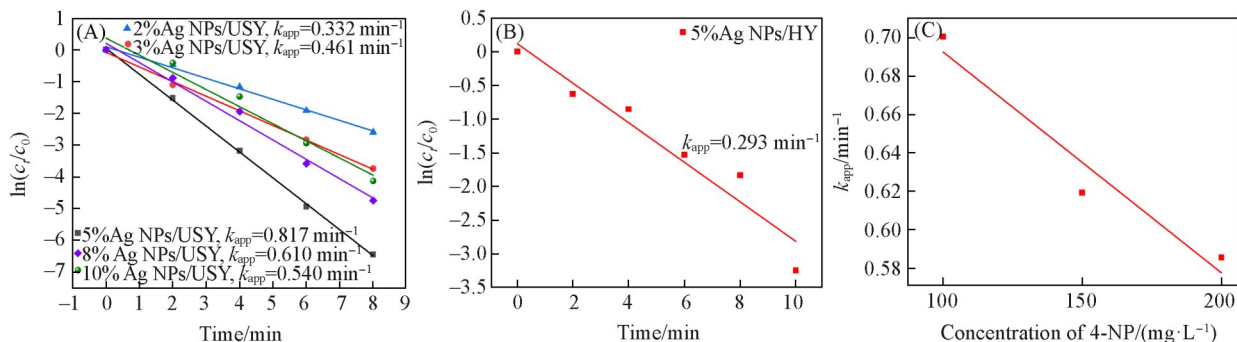


Fig. 11 Linear fits of $\ln(c_t/c_0)$ vs. reaction time for Ag NPs/USY(A), Ag NPs/HY(B) and linear fit of k_{app} of 2%Ag NPs/USY to reactant 4-NP concentration(C)

图 12 为中断实验 4-NP 浓度随反应时间变化的曲线。在反应 2 min 后将催化剂与反应溶液分离，发现中断实验后 4-NP 浓度几乎不再随时间下降，可见活性组分并没有流失到溶液中，Ag NPs/USY 和 Ag NPs/HY 都具有较强的稳定性，尤其在分离 Ag NPs/USY 后的 14 min 内溶液中的 4-NP 浓度下降幅度低于 1%。

为了系统评估 Ag NPs/USY 的催化性能，通过浓度归一化速率常数方法，将其与文献的银基催化剂进行了对比分析^[31,53-58]。所有银基催化剂均在室温下完成对 4-NP 的催化还原。结果表明，表观速率常数(k_{app})与催化剂浓度呈显著的线性相关性，凸显了标准化比较的必要性。如表 2 所示，Ag NPs/USY 的 k_{app} 值达到 0.817 min^{-1} 。这得益于其高比表面积提供了更多的活性位点，从而显著提升了催化活性。除此之外，Ag NPs/USY 在 8 个循环周期中保持了较高的活性。值得注意的是，该催化剂在银质量浓度仅为 5% 下即展现出优异性能，是一种兼具低成本和高活性的催化剂。

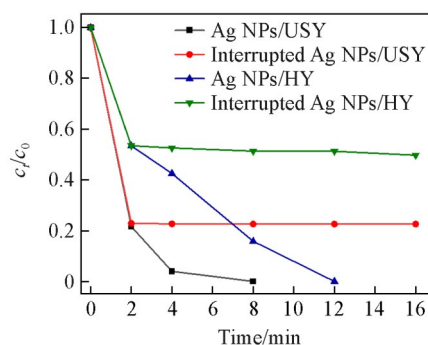


Fig. 12 Interrupted testing of 4-NP reduction by 5%Ag NPs/USY and 5%Ag NPs/HY

Table 2 Comparison of rate constants, silver mass concentrations, and cycle numbers for different silver-based catalysts

Entry	Catalyst	k_{app}/min^{-1}	Concentration of 4-NP solution/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	Silver concentration(%)	Cycle(act.>50%)	Ref.
1	rGO/Ag	0.49	41.7	18	8	[53]
2	rGO/Fe ₃ O ₄ /Ag	0.37	13.9	23.1	3	[54]
3	Ag dendrites	0.34	14.3	ca. 100	N/A ^b	[55]
4	Ag/MR-Photo	0.126	17.4	1	4	[56]
5	PG/Ag	0.33	16.7	55.3	N/A ^b	[57]
7	Fe ₃ O ₄ /SiO ₂ @Ag	0.24	0.0278	1.44	4	[58]
8	Ag NPs-loaded-zeolite	0.18	9.2	4	N/A ^b	[31]
9	Ag NPs/USY	0.817	500	5	8	This work

a. Act. : the proportion of activity retained by the catalyst in the reaction relative to the first cycle; b. N/A: not described.

在 Ag NPs/USY 和 Ag NPs/HY 体系中，PEG 有效抑制了 Ag NPs 的团聚现象。这主要归因于合成过程中 PEG 作为还原剂和稳定剂，其分子链通过吸附于 Ag NPs 表面产生的空间位阻效应，抑制了颗粒的初始团聚^[59]。随着银负载量从 2% 增至 5%，Ag NPs/USY-PEG-400 因活性位点增加而催化活性上升；负载量增至 10% 时，Ag NPs 发生聚集导致活性下降。Ag NPs 优先堵塞微孔，促使孔结构由微孔向介孔主导转变，而稳定的介孔体积促进了反应传质，从而提升了催化活性。以 PEG-400 和 PEG-600 为还原剂时，Ag NPs/USY 的循环稳定性显著高于 Ag NPs/HY，这主要源于 USY 载体独特的孔道结构和物理化学性质。即在 Ag NPs/USY 中 Ag NPs 粒径相对 Ag NPs/HY 较小，但标准差相对较大，这归因于 USY 的介孔比例较高，可提供更多的空间以促进 Ag NPs 生长，从而增大粒径；同时，介孔分布的不均匀性加剧了 Ag NPs 尺寸的随机性，导致标准差增大。因此，Ag NPs/USY 中进入孔道内的 Ag NPs 比例相对较高，且孔道内的 Ag NPs 不易流失，进一步提升了稳定性^[60]。XPS 光谱结果佐证了这一点：多次循环反应后，USY 中保留的单质银量为 HY 的 2.07 倍。在后续研究过程中，可选用效能更高的辅助剂，实现稳定锚定，从而提升循环性能。

2.3 催化反应机理

如图 13 所示，对 Ag NPs 处于 USY 的 FAU 结构中的具体位置进行了探究，有以下推测：(1) 位于超笼内部；(2) 方钠石笼内部；(3) 六方柱内部；(4) 外表面。超笼内部直径为 1.2 nm，方钠石笼内部直径为 0.66 nm，而六方柱笼直径仅为 0.64 nm。而根据粒径分析结果，1.2 nm 以下的 Ag NPs 比例极低，由此可见，Ag NPs 主要位于沸石外表面。Ag 原子的直径仅有 0.288 nm，少数独立的银原子可以进入超

笼、方钠石笼和六方柱笼内部。进入孔道内的银原子不易流失，因而在多次循环反应后 Ag NPs/USY 仍保留了较强的催化活性。

如 Scheme 1 所示，Ag NPs/USY 复合材料催化 4-NP 还原为 4-氨基苯酚(4-AP)的过程遵循协同催化机制：USY 沸石的三维贯通介孔通过毛细效应和表面吸附富集 4-NP 分子，显著提升其在 Ag NPs 表面活性位点处的局部浓度^[61]。与此同时， BH_4^- 在 Ag NPs 表面吸附，并与 4-NP 发生电子转移和原子交换，生成产物 4-AP^[62]。具体而言， BH_4^- 在 Ag NPs 表面迅速分解，生成 BO_2^- 与 H^- ，并伴随水的解离放出少量 H_2 (实验中加入 Ag NPs/USY 后体系出现细小气泡)。随后，Ag NPs 将产生的 H_2 活化为 H^- ，活化过程中 Ag^0 被氧化为 Ag^+ 。活化的 H^- 作为加氢还原的活性物种，与硝基($-\text{NO}_2$)反应生成氨基($-\text{NH}_2$)，并在 Ag NPs 表面脱附^[63]。反应结束后体系中会残留少量 Ag^+ ，但由于 Ag^+ 在后续加氢循环中仍可被还原为 Ag^0 ，对催化活性的影响有限。随着循环次数的增加，残留的 Ag^+ 会逐渐累积，进而削弱催化性能。此外，循环过程中部分 PEG 会流失，部分银物种也随之从复合材料上脱落，导致活性进一步下降。这一现象与 XPS 测试结果相符：经过 8 次循环后，Ag NPs/USY 的 Ag_{3d} 峰面积显著下降，同时出现了 Ag_{3d}^+ 的特征峰，表明氧化态的银比例增大。

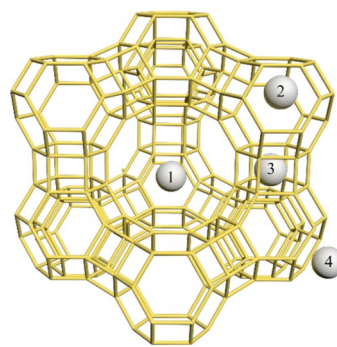
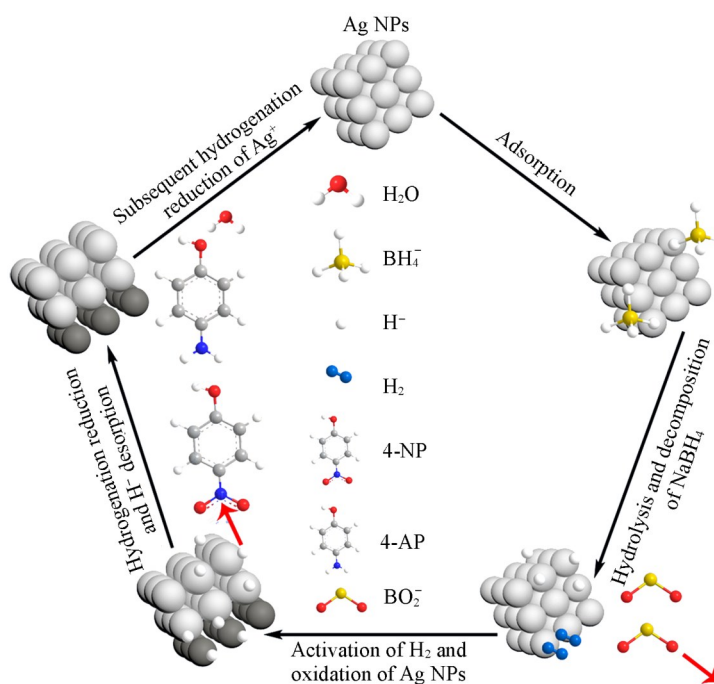


Fig. 13 Speculation on the most probable positions of Ag in the FAU structure of USY



Scheme 1 Possible catalytic reduction pathway of 4-NP by Ag NPs in Ag NPs/USY

在该过程中，Ag NPs 通过降低反应过渡态能垒克服了动力学障碍，而 USY 的介孔网络同时促进 4-AP 产物的脱附和扩散，从而实现 Ag NPs 活性位点的持续再生^[62]。介孔载体的限域效应与 Ag NPs 表面催化活性的协同，是提升复合材料性能的关键。该协同机制同时实现了 4-NP 催化还原的高转化率和优异的循环稳定性。

3 结 论

以聚乙二醇(PEG)为辅助剂，采用水热合成法制备了一系列 Ag NPs/USY 催化剂，并制备了

Ag NPs/HY 作为对照材料. 评估了所制备催化剂在 4-硝基苯酚(4-NP)加氢还原反应中的催化性能. 结果表明, 5%Ag NPs/USY 在高浓度(500 mg/L)4-NP 的催化还原中表现出优异的活性和循环稳定性, 其表观速率常数高达 0.817 min^{-1} , 显著优于 Ag NPs/HY 催化剂 ($k_{\text{app}}=0.293 \text{ min}^{-1}$). 中断实验结果证实, 移除催化剂后反应基本终止, 表明催化剂中活性组分未发生明显流失. 此外, 该催化剂在连续 8 次循环使用中未出现明显的活性下降, 展现出良好可重复性. Ag NPs/USY 催化剂的高性能可归因于以下几个因素: USY 载体具有规整的孔道结构, 其少量介孔有利于反应物的传质, 使 Ag NPs 进入到分子筛的孔道中; USY 骨架与 PEG-400 的协同作用进一步增强了对 Ag NPs 的锚定稳定性; PEG-400 通过空间位阻效应有效抑制了银纳米颗粒(Ag NPs)的团聚, 使其粒径减小、分散更为均匀; 随着银负载量增加, 活性中心的数量增加, 而相对较小的 Ag NPs 尺寸有利于活性位点暴露, 从而提升分子筛的催化活性. 本研究从载体构型与金属负载形态的角度, 深化了对银基催化剂结构与性能间关系的理解, 为开发高效、稳定且低成本的 4-NP 加氢还原催化剂提供了理论依据与设计策略.

支持信息见 <http://www.cjcu.jlu.edu.cn/CN/10.7503/20250279>.

感谢吉林化工大学分析测试中心在样品表征测试方面给予的支持.

参 考 文 献

- [1] Dsikowitzky L., Schwarzbauer J., *Environ. Chem. Lett.*, **2014**, 12(3), 371—386
- [2] Benmaati A., Boukoussa B., Hadjadj Aoul R., Hachemaoui M., Kerbadou R. M., Habib Zahmani H., Hacini S., *Silicon*, **2022**, 14(14), 8831—8843
- [3] Pradhan A. A., Gogate P. R., *J. Hazard. Mater.*, **2010**, 173(1/3), 517—522
- [4] Yu S. Q., Hu J., Wang J. L., *Radiat. Phys. Chem.*, **2010**, 79(10), 1039—1046
- [5] Bhatti Z. I., Toda H., Furukawa K., *Water Res.*, **2002**, 36(5), 1135—1142
- [6] Tiwari J., Tarale P., Sivanesan S., Bafana A., *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **2019**, 26(28), 28650—28667
- [7] Gautam G. J., Chaube R., Joy K., *Endocrine Disruptors*, **2015**, 3(1), e981442
- [8] Kadam V. V., Shanmugam S. D., Ettiappan J. P., Balakrishnan R. M., *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **2021**, 28(10), 12119—12130
- [9] Zhou L., Zhou M. H., Zhang C., Jiang Y. H., Bi Z. H., Yang J., *Chem. Eng. J.*, **2013**, 233, 185—192
- [10] Lai T. L., Yong K. F., Yu J. W., Chen J. H., Shu Y. Y., Wang C. B., *J. Hazard. Mater.*, **2011**, 185(1), 366—372
- [11] Xu R. H., *J. Chem. Ind. & Eng.*, **2007**, 28(3), 31—34(徐荣华. 化学工业与工程技术, **2007**, 28(3), 31—34)
- [12] Gao F., Zhang W. B., Qin R., Zhang X. T., Zou S. L., *Chem. Res. Appl.*, **2021**, 33(10), 1991—1998(高飞, 张文斌, 秦容, 张满天, 邹素兰. 化学研究与应用, **2021**, 33(10), 1991—1998)
- [13] Vu A. N., Le H. N. T., Phan T. B., Le H. V., *Polymers*, **2023**, 15(16), 3373
- [14] Pandey S., Mishra S. B., *Carbohydr. Polym.*, **2014**, 113, 525—531
- [15] Bogireddy N. K. R., Sahare P., Pal U., Méndez S. F. O., Gomez L. M., Agarwal V., *Chemical Engineering Journal*, **2020**, 388, 124237
- [16] Vaidya M. J., Kulkarni S. M., Chaudhari R. V., *Org. Process Res. Dev.*, **2003**, 7(2), 202—208
- [17] Kharlamova T. S., Salina M. V., Svetlichnyi V. A., Salaev M. A., Stadnichenko A. I., Mamontov G. V., *Catalysis Today*, **2022**, 384/386, 12—24
- [18] Duan M. Y., Li J., Li M., Zhang Z. Q., Wang C., *Appl. Surf. Sci.*, **2012**, 258(14), 5499—5504
- [19] Bashir M. S., Jiang X., Kong X. Z., *Eur. Polym. J.*, **2020**, 129, 109652
- [20] Sati A., Ranade T. N., Mali S. N., Ahmad Yasin H. K., Pratap A., *ACS Omega*, **2025**, 10(8), 7549—7582
- [21] Ouyang C. L., Liu S., Guo Y. J., Yi S. M., Li Q., *Appl. Surf. Sci.*, **2024**, 652, 159281
- [22] Guo D. L., Li J., Wang J. X., Zeng M. F., Fan S. T., Song M. M., Qi X. W., Zhang Y. T., Li B. J., Zhang S., *Macromol. Chem. Phys.*, **2025**, 226(15), e00149
- [23] Sudhakar P., Soni H., *J. Environ. Chem. Eng.*, **2018**, 6(1), 28—36
- [24] Chishti A. N., Ni L., Guo F., Lin X., Liu Y., Wu H., Chen M., Diao G. W., *J. Environ. Chem. Eng.*, **2021**, 9(2), 104948
- [25] Alhokbany N., Ahama T., Ruksana, Naushad M., Alshehri S. M., *Compos. Part B: Eng.*, **2019**, 173, 106950
- [26] Hunge Y. M., Yadav A. A., Kang S. W., Kim H., *J. Alloy. Compd.*, **2022**, 928, 167133
- [27] Chen F. J., Yu J. H., *Acc. Chem. Res.*, **2025**, 58(15), 2402—2414
- [28] Kwakye-Awuah B., Williams C., Kenward M. A., Radecka I., *J. Appl. Microbiol.*, **2008**, 104(5), 1516—1524
- [29] Severance M., Dutta P. K., *J. Phys. Chem. C*, **2014**, 118(49), 28580—28591
- [30] Zhou F. J., He D. F., Ren G. J., Yarahmadi H., *Sci. Rep.*, **2024**, 14(1), 1143
- [31] Belhadri A., Boukoussa B., Benali F., Mekki A., Mokhtar A., Hachemaoui M., Ismail I., Iqbal J., Patole S. P., Taha I., Hamacha R., Abboud M., *J. Water Process Eng.*, **2025**, 70, 106954

- [32] Hamciuc C., Hamciuc E., Popovici D., Danaila A. I., Butnaru M., Rimbu C., Carp-Carare C., Kalvachev Y., *Mater. Lett.*, **2018**, *212*, 339—342
- [33] Wang L., Dong F., Meng Y., Kang Y. H., Zhang H. T., Tang Z. C., *J. Mater. Chem. A*, **2025**, *13* (24), 18209—18252
- [34] Aggour Y. A., Kenawy E. R., Magdy M., Elbayoumy E., *RSC Adv.*, **2024**, *14*(41), 30127—30139
- [35] Lutz W., Shutilov R. A., Gavrilov V. Y., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2014**, *640*(3/4), 577—581
- [36] Lutz W., Kurzhals R., Kryukova G., Enke D., Weber M., Heidemann D., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2010**, *636*(8), 1497—1505
- [37] Bai Y. R., Wang H. L., Jin C., Gao C., Xiong S. C., Gong Z. J., Peng Y., Li J. H., *Appl. Catal. B: Environ. Energy*, **2025**, *378*, 125604
- [38] Zhou L. P., Shi M. T., Cai Q. Y., Wu L., Hu X. P., Yang X. M., Chen C., Xu J., *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2013**, *169*, 54—59
- [39] Sharma R. K., Yadav S., Dutta S., Kale H. B., Warkad I. R., Zbořil R., Varma R. S., Gawande M. B., *Chem. Soc. Rev.*, **2021**, *50*(20), 11293—11380
- [40] Li J., Lin Y., Zhao B., *J. Nanopart. Res.*, **2002**, *4*(4), 345—349
- [41] Medasani B., Park Y. H., Vasiliev I., *Phys. Rev. B*, **2007**, *75*(23), 235436
- [42] Bai Y., Pu C. S., Liu S., Gu X. Y., Liu Y., *IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci.*, **2021**, *859*(1), 012017
- [43] Shi Y. C., Wang G. J., *Prog. Org. Coat.*, **2016**, *90*, 390—398
- [44] Chen L., Wang Y. Q., Wang X. X., Wang Q. L., Li B. L., Li S. J., Zhang S. H., Li W., *J. Hazard. Mater.*, **2022**, *424*, 127334
- [45] Malfait W. J., Halter W. E., *Phys. Rev. B*, **2008**, *77*(1), 014201
- [46] Peng P., Gao X. H., Yan Z. F., Mintova S., *Natl. Sci. Rev.*, **2020**, *7*(11), 1726—1742
- [47] Hoflund G. B., Hazos Z. F., Salaita G. N., *Phys. Rev. B*, **2000**, *62*(16), 11126—11133
- [48] Deckman I., Moshonov M., Obuchovsky S., Brener R., Frey G. L., *J. Mater. Chem. A*, **2014**, *2*(39), 16746—16754
- [49] Ye L., Dong X. M., Miao P. R., Xu Y. X., Wu P., Zhao J. L., Zhang H. M., Zhou B. J., Zhang H., Lin Y. Y., Zhou J. L., *Chem. Eng. J.*, **2025**, *508*, 160878
- [50] Abebe A., Kaushik R., Kumar S., Mondal I. C., Ghosh S., Halder A., *ACS Appl. Nano Mater.*, **2025**, *8*(4), 1882—1892
- [51] Fang S., Wu F. L., Zarrabeitia M., Kuenzel M., Roscher D., Gao X., Kim J., Kim G., Passerini S., *Batteries Supercaps*, **2022**, *5*(10), e202200286
- [52] He Z. Q., Cheng H. N., Olanya O. M., Uknalis J., Zhang X. D., Koplitz B. D., He J. B., *JMSR*, **2017**, *7*(1), 28
- [53] Li Y. Z., Cao Y. L., Xie J., Jia D. Z., Qin H. Y., Liang Z. T., *Catal. Commun.*, **2015**, *58*, 21—25
- [54] Thu T. V., Ko P. J., Nguyen T. V., Vinh N. T., Khai D. M., Lu L. T., *Appl. Organomet. Chem.*, **2017**, *31*(11), e3781
- [55] Zhang W., Tan F. T., Wang W., Qiu X. L., Qiao X. L., Chen J. G., *J. Hazard. Mater.*, **2012**, *217218*, 36—42
- [56] Jiang S., Wang L., Duan Y. D., An J., Luo Q. Z., Zhang Y. M., Tang Y. F., Huang J. Y., Zhang B. K., Liu J., Wang D. S., *Appl. Catal. B: Environ.*, **2021**, *283*, 119592
- [57] Baruah B., Gabriel G. J., Akbashev M. J., Booher M. E., *Langmuir*, **2013**, *29*(13), 4225—4234
- [58] Shin K. S., Cho Y. K., Choi J. Y., Kim K., *Appl. Catal. A: Gen.*, **2012**, *413/414*, 170—175
- [59] Guerrini L., Alvarez-Puebla R. A., Pazos-Perez N., *Materials*, **2018**, *11*(7), 1154
- [60] Tian L., Gao X. P., Zhu M. Z., Huang Z. X., Wu B., Chen C., Ma X. H., Ruan Y. E., Guo W. X., Meng X. M., Wang H. J., Du W. B., He S. N., Pan H. G., Zheng X. S., Wu Z. J., Zhou H., Xia J., Wu Y., *Adv. Mater.*, **2025**, *37*(12), 2417095
- [61] Song C., Guo S., Chen L., *Catalysts*, **2020**, *11*(1), 43
- [62] Liu Y. Y., Zhao Y. H., Zhou Y., Guo X. L., Chen Z. T., Zhang W. J., Zhang Y., Chen J., Wang Z. M., Sun L. T., Zhang T., *Nanotechnology*, **2018**, *29*(31), 315702
- [63] Varshney S., Bar-Ziv R., Zidki T., *ChemCatChem*, **2020**, *12*(18), 4680—4688

(Ed.: F, K, S)