

超支化聚合物改性 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 负载银基催化剂的制备及其对硝基苯酚的还原性能

谭笑, 陈苏芳*

(武汉工程大学 a. 化工与制药学院; b. 绿色化工过程教育部重点实验室; c. 湖北省新型反应器与绿色化学工艺重点实验室, 武汉 430205)

摘要 为研究端羧基超支化聚合物改性 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 负载银基催化剂的制备及其对硝基苯酚还原性能的影响, 首先, 以正硅酸乙酯(TEOS)为硅源、3-氨基丙基-三甲氧基硅烷(APTMS)为氨基化偶联剂, Fe_3O_4 为磁核, 制备了氨基化磁性硅球 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ (FSN)。随后, 通过端羧基超支化聚合物(C100)对FSN表面进行改性, 制得 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2/\text{C100}$ (FSNC)。最后, 将银纳米粒子负载于FSNC上, 制备出磁性银基催化剂Ag/FSNC, 并对其在催化对硝基苯酚(4-NP)还原为对氨基苯酚(4-AP)的反应中的性能进行了评价。采用X射线衍射仪(XRD)、傅里叶红外光谱仪(FT-IR)、电子扫描电镜(SEM)、电子透射电镜(TEM)和振动样品磁力计(VSM)等仪器对载体和催化剂结构进行了表征。结果表明: 端羧基超支化改性 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 负载银基催化剂(Ag/FSNC)在10 min内可将4-NP完全还原成4-AP, 反应动力学常数达到 0.378 min^{-1} 。此外, 该催化剂经磁铁回收后可重复使用14次, 且在80 min内转化率仍可达到100%。该催化剂展现了高活性、易回收及良好的循环性能等优点, 为工业化应用奠定了基础。

关键词 端羧基超支化聚合物; 银纳米颗粒; 催化; 对硝基苯酚

中图分类号 O643.38 文献标志码 A 文章编号 1672-4321(2026)02-0267-10

doi: 10.20056/j.cnki.ZNMDZK.20250845

Preparation of hyperbranched polymer modified $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -supported silver catalysts and their performance in the reduction of 4-nitrophenol

TAN Xiao, CHENG Sufang*

(Wuhan Institute of Technology, a. School of Chemistry and Pharmaceutical Sciences; b. Key Laboratory of Green Chemical Processes of the Ministry of Education; c. Key Laboratory of Novel Reactors and Green Chemical Processes of Hubei Province, Wuhan 430205, China)

Abstract To investigate the preparation of carboxyl-terminated hyperbranched polymer-modified $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ supported silver-based catalysts and their catalytic performance in the reduction of 4-nitrophenol (4-NP), amino-functionalized magnetic silica spheres ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$, denoted as FSN) were first synthesized using Fe_3O_4 as the magnetic core, tetraethyl orthosilicate (TEOS) as the silicon source, and 3-aminopropyltrimethoxysilane (APTMS) as the amination coupling agent. Secondly, FSN was modified with carboxyl-terminated hyperbranched polymers (C100) to obtain $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2/\text{C100}$ (FSNC). Finally, silver nanoparticles were loaded onto FSNC to fabricate the magnetic silver-based catalyst Ag/FSNC. The catalytic performance of Ag/FSNC in reducing 4-NP to 4-aminophenol (4-AP) was evaluated. The structural properties of the carrier and catalyst were characterized by X-ray diffraction (XRD), Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), and vibrating sample magnetometry (VSM). The results demonstrated that the carboxyl-terminated hyperbranched polymer-modified Ag/FSNC catalyst achieved complete reduction of 4-NP to 4-AP within 10 minutes, with a reaction kinetic constant of 0.378

收稿日期 2025-03-18

* 通信作者 陈苏芳(1976-), 女, 教授, 博士, 研究方向: 多相催化剂, E-mail: sufangchen@wit.edu.cn

基金项目 国家自然科学基金资助项目(21403158)

min⁻¹. Moreover, the catalyst retained 100% conversion efficiency after 14 cycles via magnetic recovery and maintained full activity over 80 minutes. These findings highlight the exceptional activity and remarkable recyclability of Ag/FSNC, laying a foundation for potential industrial applications.

Keywords terminal carboxylic hyperbranched polymers; silver nanoparticles; catalysis; *p*-nitrophenol

对硝基苯酚(4-nitrophenol, 4-NP)是一种含硝基取代基的芳香族化合物,它是工业中常用的芳香硝基化合物之一.芳香硝基化合物用途广泛,主要用作农药、医药、染料等精细化学品的中间体^[1-3].随着工业的不断发展,硝基化合物的用量日益增加,随之产生的工业废水产量也持续增加^[4].据统计,2023年中国生态环境统计年报显示,工业废水中氨氮排放量已达到82.0万t.含硝基化合物(如硝基苯酚、硝基苯等)普遍对环境有害,且对人体具有高致癌性.如果含有硝基化合物的废水未经有效处理直接排入自然环境,可通过水体迁移、生物富集等途径对生态系统和人体健康造成严重威胁^[5].硝基化合物的废水处理办法包括物理吸附法^[6]、生物降解法^[7]、化学氧化法^[8]和化学还原法^[9].其中化学还原法因其能耗低且环保,产物是对氨基苯酚(4-aminophenol, 4-AP),而受到广泛关注.因此,研究高效能的还原催化剂是当前研究的热点.

纳米材料具有较大的比表面积和高度可调控的结构,为反应物提供了丰富的活性位点,在催化反应中表现出卓越的性能和活性^[10-12],常被用作催化剂的载体.贵金属纳米颗粒如Ni NPs^[13]、Pt NPs^[14]、Pd NPs^[15]或Au NPs^[16]在众多催化反应中表现出色,但由于其高成本和稀缺性,很少应用于工业生产^[17].相比之下,Ag NPs成本价格较低^[18],且对环境友好.研究表明^[19-21],银纳米粒子作为催化剂,粒度越小,反应活性越强,反应速率越快.然而,由于超细银纳米颗粒在反应中容易聚集,且不易回收重复利用,这在一定程度上限制了银纳米颗粒在催化工业的发展^[22].

磁性载体上负载的金属纳米颗粒易于回收利用,从而降低成本^[23].然而,由于磁性纳米粒子(MNP)之间的相互作用较强,导致MNP容易聚集,进而限制了其广泛应用.通常情况下,在MNP表面包裹保护层是非常必要的^[24].银的负载方法通常采用化学沉淀法,通过化学反应在载体表面生成银纳米颗粒,可以较好地控制银纳米颗粒的负载量,但可能会由于沉淀速度等因素导致银颗粒分布不均匀.为了解决这个问题,超支化聚合物^[25-26]改性的金属纳米复合材料受到了极大的关注^[27-29].超支化聚

合物以其高度支化的三维球状结构和丰富的末端基团而著称.金属纳米粒子通过超支化聚合物的末端基团形成配位键或分子间相互作用,从而被包埋和封装在这些支化结构中,实现金属纳米颗粒的均匀分散^[30].研究表明,末端基团是羧基官能团的超支化聚合物,会与银离子形成更强的键,减缓银纳米颗粒的生长速度,从而减小其尺寸并防止了聚集^[31].DANG等^[32]采用聚苯乙烯(PS)包覆Fe₃O₄纳米颗粒制备了磁性支架,并在带有羧基的磁性聚合物载体上生长聚酰胺胺(PAMAM)树状大分子,然后将银纳米粒子嵌入PAMAM树状大分子的壳层中,形成目标纳米复合材料.BIAN等^[33]采用羧基化的氧化壳聚糖C-COS与硝酸银反应制得银氧化壳聚糖配合物(C-COS-Ag),然后与棉纤维反应制得抑菌纤维,其抑菌效果保持在99%以上.端羧基超支化聚合物由于其羧基的亲水性及与金属离子的相互作用,被广泛应用于吸附^[34]、催化^[35]、生物^[36]、医药^[37]等方面.

本文研究了端羧基超支化聚合物改性磁性Fe₃O₄@SiO₂负载银基催化剂的对硝基苯酚还原性能的影响.首先,在MNP表面包裹二氧化硅外壳作为磁性支架,使用氨基化偶联剂APTMS作为氮源在硅壳表面接入氨基.其次,通过与端羧基超支化聚合物进行酰胺化反应,将树枝状的超支化聚合物固定在硅壳上.最后,以NaBH₄将Ag⁺还原成Ag NPs,并负载和封装于超支化磁性硅壳载体的树枝状结构中.本文以对硝基苯酚(4-NP)加氢还原反应作为模型反应,探讨其催化性能.

1 实验部分

1.1 材料与仪器

六水合氯化铁(FeCl₃·6H₂O)、四水合氯化亚铁(FeCl₂·4H₂O, 99%, 上海阿拉丁生化科技);无水乙酸钠(NaAC)、氢氧化钠(NaOH)、浓氨水(NH₃·H₂O, 质量分数25%~28%)、3-氨基丙基三甲氧基硅烷(APTMS)、正硅酸四乙酯(TEOS)、乙二醇(C₂H₆O₂)、乙醇胺(C₂H₇NO)、无水乙醇(C₂H₆O)、*N,N*-二甲基甲酰胺(C₃H₇NO, 99%, 上海国药试剂);浓盐酸(HCl, 36%~38%, 西陇化工);端羧基超支化聚合物(C100,

武汉超支化树脂科技);硝酸银(AgNO_3)、硼氢化钠(NaBH_4 ,分析纯,成都科隆化学品);对硝基苯酚(4-NP,分析纯,上海麦克林生化科技)。

电感耦合等离子体发射光谱(5800型,美国Agilent);透射电子显微镜(JEM2100型,日本JEOL);扫描电子显微镜(300型,德国蔡司);氮气物理吸附-脱附仪(ASAP-2460型,美国MICROMERITICS);振动样品磁强计(7404/8604型,美国LAKESHORE);X射线衍射仪(D8 ADVANCE型,德国Bruker);傅里叶红外光谱仪(NICOLET6700型,美国Thermo Fisher)。

1.2 催化剂载体的合成

1.2.1 FN的合成

将4.0 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和8.0 g 乙酸钠溶于60 mL 乙二醇中,加热搅拌至回流状态后加入40 mL 乙醇胺,保温搅拌2 h.将所得混合物转移至200 mL 高温反应釜中,在200 °C下反应8 h.所得产物用无水乙醇和超纯水洗涤数次,然后在60 °C的真空干燥箱中干燥2 h,得到氨基功能化的磁性纳米球 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-NH}_2$ 材料命名为FN。

1.2.2 FSN的合成

将2.0 g $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和5.4 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的混合物在40 mL 去离子水和0.85 mL 浓HCl的溶液中搅拌.然后在80 °C、 N_2 气氛下剧烈搅拌,将1.5 mol·L⁻¹ NaOH溶液250 mL滴入混合物中.用磁铁从溶液中收集深黑色的 Fe_3O_4 纳米颗粒,用过量的超纯水彻底清洗,并在45 °C下真空干燥。

将1.0 g Fe_3O_4 球分散于由50 mL 去离子水和80 mL 无水乙醇混合的4 mL 浓氨水溶液中.超声处理10 min后,加入0.6 mL 正硅酸四乙酯(TEOS)搅拌2 h.再用微注射器将0.1 mL 3-氨基丙基三甲氧基硅烷(APTMS)注射到所得混合物中,继续搅拌4 h,使氨基丙基对样品表面进行修饰.用磁铁收集功能化材料,用乙醇和去离子水混合洗涤3次,最后在45 °C下干燥,得到材料 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2\text{-NH}_2$,材料命名为FSN。

1.2.3 FSNC的合成

将1.0 g FSN分散于150 mL 20 g·L⁻¹ 端羧基超支化聚合物(C100)的乙醇-DMF溶液($V(\text{乙醇}):V(\text{DMF})=1:4$)中,进行酰胺化反应.将混合物在140 °C、 N_2 保护下连续搅拌回流12 h,然后通过磁性分离纳米复合材料,并用DMF溶液洗涤数次.经过45 °C真空干燥24 h后,得到超支化改性的材料 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2\text{-NH}_2/\text{C100}$,材料命名为FSNC。

1.3 银基催化剂的制备

将1.0 g 磁性载体(FN、FSN、FSNC)分别分散在

100 mL 1g·L⁻¹的 AgNO_3 溶液中,在室温下搅拌24 h,然后加入0.4 g NaBH_4 ,继续搅拌2 h.随后,用超纯水和无水乙醇各洗涤3次,用磁铁收集金属催化剂,并在45 °C下真空干燥24 h.对应的负载银基催化剂的命名分别为Ag/FN、Ag/FSN和Ag/FSNC。

1.4 催化剂性能测试

在250 mL 锥形瓶中加入4-NP水溶液(100 mL, 15 mg·L⁻¹)和 NaBH_4 水溶液(50 mL, 4 g·L⁻¹).加入10 mg 银基催化剂后,在25 °C下开始4-NP的还原反应.催化反应结束后,用磁铁将纳米催化剂收集到锥形瓶中.将收集的溶液置于石英比色皿中,采集250~500 nm范围内的紫外-可见光谱,采集模式为吸光度,分辨率为2 nm,光程为1 mm,扫描间隔为1 nm。

由于 NaBH_4 还原剂过量,4-NP的动力学常数可以根据准一级方程表示: $\ln(C_t/C_0)=-kt$,其中 C_t 是 t 时间的4-NP浓度, C_0 为4-NP初始浓度, t 为反应时间。

1.5 复合材料的表征

在室温下使用紫外可见光谱仪测量催化还原过程中的紫外可见光谱,使用光谱仪记录纳米复合材料的傅立叶变换红外光谱(FT-IR).使用振动样品磁力计在298 K下记录磁矩.将纳米复合材料水溶液滴在铜网格上,然后在室温下蒸发溶剂,制备TEM样品.用TEM和SEM进行形貌表征.银元素分析使用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)进行.将ICP-OES分析的样品溶解于 HNO_3 和HF溶液中,并进行消解处理。

2 结果与讨论

2.1 磁性纳米复合材料的表征

2.1.1 红外光谱图

FN、FSN和FSNC的FT-IR图谱如图1所示.由图1可见:3种样品在550 cm⁻¹处的特征峰主要与Fe—O和Fe—OH的晶格振动有关,说明它们均含有磁核中心 Fe_3O_4 .此外,在1570~1600 cm⁻¹出现了N—H弯曲振动的吸收峰,这说明 NH_2 基团已成功接枝到3种载体上.与 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-NH}_2$ 相比较,FSN和FSNC均在1000~1100 cm⁻¹处出现了Si—O键对称伸缩振动的特征峰,表明二氧化硅已成功包裹在 Fe_3O_4 的表面.与FSN相比,经端羧基超支化聚合物改性后的载体FSNC在1640 cm⁻¹左右出现了酰胺中C=O伸缩振动峰,在1719 cm⁻¹左右出现了羧酸中C=O伸

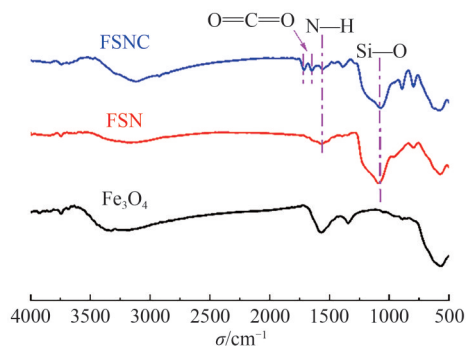


图1 载体红外光谱图

Fig. 1 FT-IR spectras

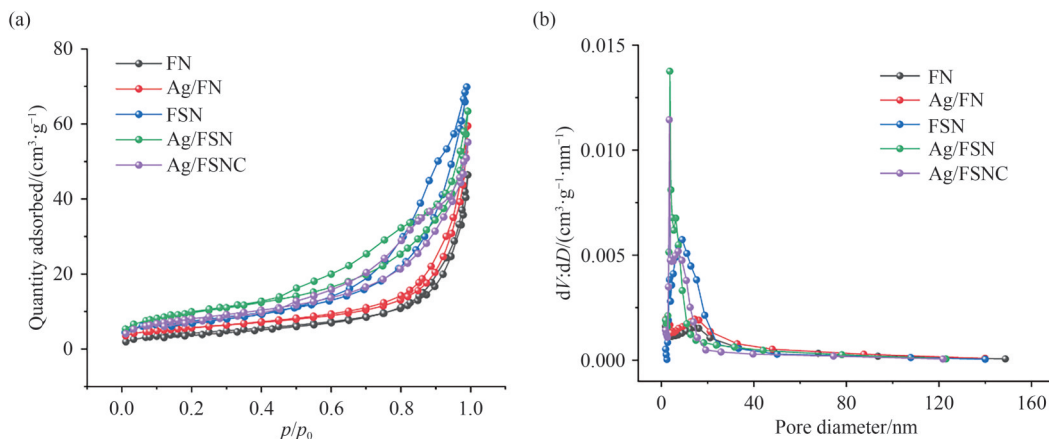
缩振动的峰,这归因于端羧基超支化聚合物 C100 已成功地嫁接到 FSN 表面.

2.1.2 氮气物理吸附脱附

载体和催化剂的 N_2 吸附-脱附图及孔径分布图分别如图 2(a) 和图 2(b) 所示. 所有样品的 N_2 吸附-

脱附等温线均为 IV 型,并伴随着 H3 型回滞环,表明材料具有较多的中孔. 载体及其催化剂的 N_2 吸附-脱附数据详见表 1. 与 FN 相比较,FSN 的比表面积和孔容均有所增加,这说明二氧化硅的加入有助于提升材料 FSN 的表面积和孔容.

此外,从表 1 中可见,Ag/FSNC 的比表面积和孔容均大于 Ag/FN 和 Ag/FSN,这是由于超支化聚合物具有纳米尺寸的分子内空腔,当超支化聚合物接枝在磁性材料 FSN 表面制备成催化剂载体 FSNC 时,可以更均匀地分散磁核四氧化三铁纳米颗粒.FSNC 负载银纳米颗粒后,银纳米颗粒与超支化聚合物 C100 的末端羧基相互作用,进一步提升了银纳米颗粒的分散度,增加了活性位数量.这也使得制备的催化剂 Ag/FSNC 表面拥有更丰富的孔道结构,进而导致孔容和平均孔径的增加.



(a) 氮气物理吸附-脱附图; (b) BJH 孔径分布图

图2 催化剂及其载体的氮气物理吸附-脱附图

Fig. 2 Physical adsorption-desorption diagram of nitrogen over catalyst and its carrier

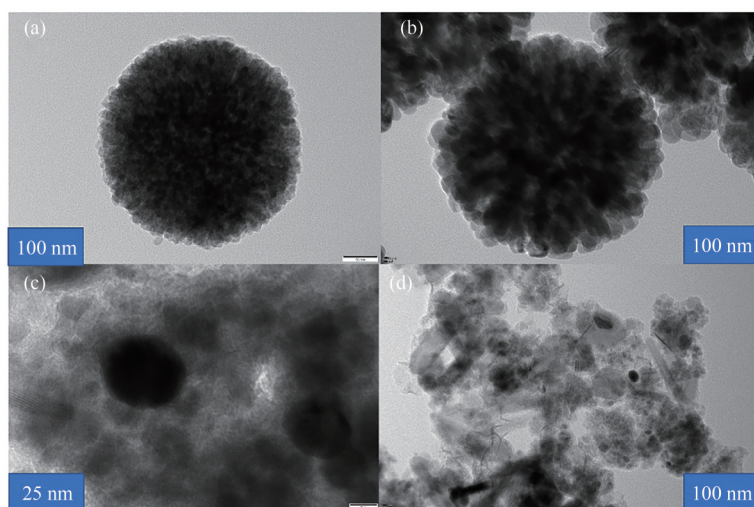
表 1 三种催化剂及其载体的 N_2 吸附脱附数据Tab. 1 N_2 adsorption and desorption data of three catalysts and their support

样品名称	比表面积/($m^2 \cdot g^{-1}$)	孔容/($cm^3 \cdot g^{-1}$)	平均孔径/nm
FN	15.59	0.07	16.21
FSN	26.17	0.11	11.66
Ag/FN	19.95	0.09	17.25
Ag/FSN	34.86	0.10	9.31
Ag/FSNC	26.68	0.21	20.07

2.1.3 形貌表征(TEM 和 SEM)

图 3 展示了载体和催化剂的透射电镜(TEM)图像.从图中可以看出,载体 FN(图 3(a))呈现类似“海绵花”的蓬松球体形态.负载银纳米颗粒后的催化剂 Ag/FN(图 3(b)),其球体“蓬松度”增加.表 1 显示其比表面积和孔容均有不同程度提升,这可能源于沉淀法制备催化剂在干燥过程产生了更多

孔隙.二氧化硅修饰后的磁核催化剂 Ag/FSN(图 3(c))显示出大量二氧化硅絮状物分布在磁核 Fe_3O_4 外表面,表明二氧化硅成功包覆在 Fe_3O_4 外表面.同时,从表 1 可见,Ag/FSN 的比表面积($34.86 m^2 \cdot g^{-1}$)高于 Ag/FN($19.95 m^2 \cdot g^{-1}$).超支化聚合物改性催化剂 Ag/FSNC 的 TEM 图像见图 3(d),与 Ag/FSN 相比,改性后的催化剂表面更蓬松,扩大了无定形二氧化硅的分散范围,且更好地分散了 Fe_3O_4 纳米颗粒.此外,从表 1 也可以得出,Ag/FSNC 的孔容和平均孔径均大于 Ag/FN 和 Ag/FSN,这是由于超支化聚合物具有纳米尺寸的分子内空腔,当其接枝在磁性核壳材料 FSN 表面制成催化剂载体 FSNC 时,可更好地分散磁核 Fe_3O_4 纳米颗粒.FSNC 负载银纳米颗粒后,银纳米颗粒与超支化聚合物 C100 的末端羧基相互作用,使银纳米颗粒更好地分散,提高了银



(a) FN; (b) Ag/FN; (c) Ag/FSN; (d) Ag/FSNC

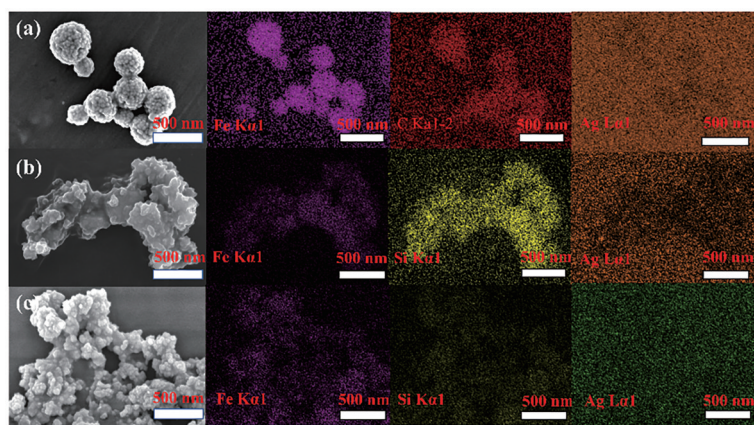
图3 载体FN与催化剂的TEM图

Fig. 3 TEM image of carrier FN with catalysts

的分散度并增加了活性位点数量. 这使得 Ag/FSNC 表面具有更丰富的孔道结构, 导致孔容和平均孔径增加.

载体和催化剂的 SEM 和能量分散光谱(EDS) 如图 4 所示. 从 SEM 图像可以看出, 催化剂 Ag/FN (图 4(a)) 呈“芝麻球状”, 银纳米颗粒均匀负载到载体 FN 的表面. 催化剂球体大小分布不均, 这是由于制得的载体 FN 颗粒粒径不一致所致. Ag/FSN 催化

剂如图 4(b) 所示, 可以看出, 在 Fe_3O_4 纳米粒子表面均匀包裹了一层无定形的二氧化硅. 超支化聚合物改性后的 Ag/FSNC 催化剂见图 4(c), 呈现蓬松的球形结构, 这归因于超支化聚合物改性有助于提高催化剂的孔容, 这与表 1 的数据相符. 从 EDS 面扫描图(图 4) 可见, 3 种催化剂中 Fe、Si 和 Ag 均均匀分布在对应的载体中, 这也证实了 3 种催化剂被成功合成.



(a) Ag/FN; (b) Ag/FSN; (c) Ag/FSNC

图4 催化剂的扫描电镜图片及EDS分层图像

Fig. 4 Scanning electron microscope images and EDS layered images of catalysts

2.1.4 X射线衍射仪(XRD)

三个催化剂(Ag/FN、Ag/FSN 和 Ag/FSNC)的 XRD 图谱如图 5 所示. 它们均在 $2\theta=30.1^\circ$ 、 35.1° 、 43.1° 、 56.9° 和 62.5° 处均显示出明显的衍射峰, 这些峰归属于 Fe_3O_4 特征衍射峰. 在 $2\theta=38.1^\circ$ 、 44.3° 、 66.4° 和 77.5° 处出现了另外 4 个衍射峰, 分别归属于 Ag 的 (111)、(200)、(220) 和 (311) 衍射面. Ag/FN 中 Fe_3O_4

的 (220)、(311)、(511) 和 (440) 衍射峰强度远高于 Ag/FSN 和 Ag/FSNC, 这可能是由于其磁核 Fe_3O_4 粒径最大, 这与 TEM 图像(图 3(a)) 相符. 此外, 根据 Ag (111) 处的角度和半峰宽, 通过谢乐公式计算出三种催化剂上银纳米颗粒的平均粒径, 结果如表 2 所示. 由表 2 可知, 催化剂中银颗粒仍为纳米级别, 说明银纳米颗粒在载体表面分散较均匀. 相比于 Ag/

FN 催化剂的银粒径(38.7 nm), 二氧化硅修饰后的催化剂 Ag/FSN 的银粒径为 33.7 nm, 这归因于二氧化硅有利于银在磁核 Fe_3O_4 上的分散, 从而使其粒径缩小. 此外, 用端羧基超支化聚合物修饰的硅基磁性催化剂 Ag/FSNC 的银粒径仅为 19.2 nm, 这归因于端羧基超支化聚合物提供了大量的表面官能团, 带负电的羧基与带正电的银离子之间存在静电相互作用, 端羧基进一步提高了银纳米颗粒的分散度^[38].

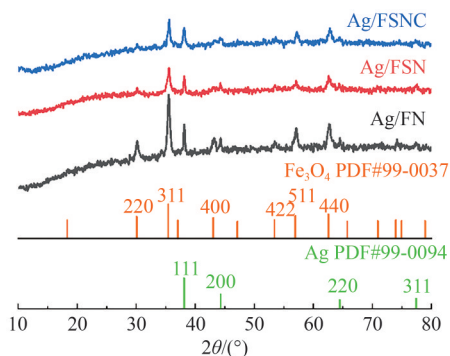


图5 三种催化剂的XRD图谱

Fig. 5 XRD spectrum of three catalysts

表2 三种催化剂上银纳米颗粒的粒径

Tab. 2 Particle size of silver nanoparticles on three catalysts

样品名称	FWHM	d/nm
Ag/FN	0.341	38.7
Ag/FSN	0.333	33.7
Ag/FSNC	0.449	19.2

2.1.5 振动样品磁力计(VSM)

图6展示了3种催化剂(Ag/FN、Ag/FSN和Ag/FSNC)的磁滞回线. MH曲线显示了这3种催化剂具有良好的铁磁性, 且无磁滞现象. Ag/FN、Ag/FSN和Ag/FSNC的磁性饱和值分别达到69.5、43.3和37.5 $\text{emu}\cdot\text{g}^{-1}$. 随着在磁核外依次用二氧化硅和超支化聚合物修饰, 催化剂的磁性饱和值在逐渐降低, 这归因于磁核被二氧化硅和聚合物包裹, 从而降低了磁化强度, 这也证明了二氧化硅和超支化聚合物成功地接枝到 Fe_3O_4 磁核上^[39]. 为了进一步研究磁性分离效果, 图6的插图展示了Ag/FSNC催化剂用磁铁分离的图像. 可以看到, 在施加外部磁铁后, Ag/FSNC在不到10 s内实现完全分离, 表现出良好的磁分离特性. 这表明尽管磁核修饰后磁饱和强度有所降低, 但仍能轻易地通过磁铁从溶液中分离出来.

2.2 催化剂性能研究

2.2.1 催化性能

3个催化剂(Ag/FN、Ag/FSN和Ag/FSNC)还原过程的紫外可见光谱如图7所示. 从图7(a)可以看出,

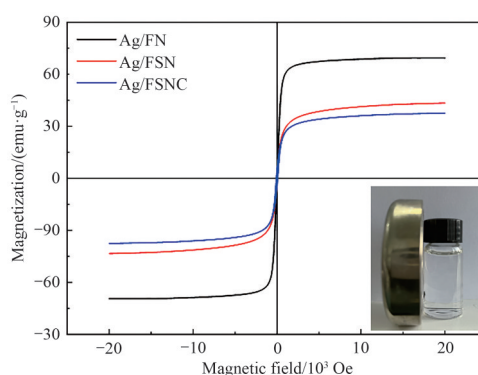


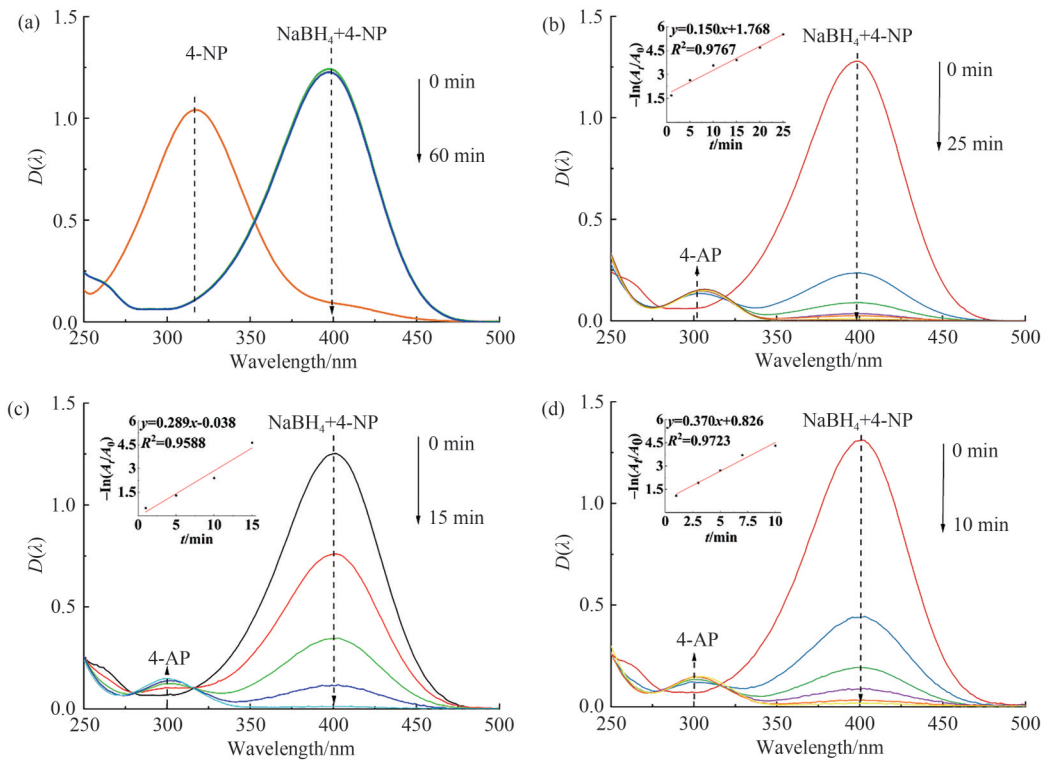
图6 三种催化剂的磁滞回线

Fig. 6 Magnetic Hysteresis loops of three catalysts

单独的4-NP在317 nm处有吸收峰. 随着 NaBH_4 溶液的加入, 溶液颜色从淡黄色变为深黄绿色, 吸收峰从317 nm红移到400 nm, 这表明4-NP分子已成功转化为离子形式. 在图7(a)中, 未加入银基催化剂时, 反应溶液的紫外吸光度在60 min内基本保持不变, 4-NP的转化率小于1%, 说明在无催化剂条件下, 4-NP难以被还原.

在 NaBH_4 还原剂存在的条件下, 向4-NP溶液加入10 mg催化剂Ag/FN、Ag/FSN和Ag/FSNC, 溶液颜色由深黄绿色转变为无色, 对应的紫外可见吸收光谱图7(b)、(c)和(d)所示. 从图7(b)-(d)可见, 在催化剂的作用下, 400 nm波长处的峰强急剧减弱, 而300 nm波长处4-NP的峰强逐渐增强, 催化降解完全的时间分别为25 min (Ag/FN)、15 min (Ag/FSN)和10 min (Ag/FSNC). 这归因于催化剂在还原剂的作用下快速将4-NP转化成4-NP. 数据拟合的准一级动力学曲线如7(b)-(d)中左上角的插图所示. 催化剂Ag/FN、Ag/FSN和Ag/FSNC对应的动力学速率常数 k_{app} 常数分别为0.150、0.249和0.378 min^{-1} . 从动力学常数可以明显看出, 催化剂的反应速率顺序为 $\text{Ag/FSNC} > \text{Ag/FSN} > \text{Ag/FN}$, 这归因于催化剂Ag/FSNC表面具有更多地活性位点, 从而导致反应速率增加. 高的活性位点主要来源于超支化聚合物末端羧基与银纳米颗粒相互作用, 促进了银的分散, 提高了活性金属银的分散度^[40]. 这与XRD图谱计算的银颗粒大小(见表2)结果相符合, 颗粒越小, 分散度越高, 从而活性位点越多, 有利于提高反应速率.

此外, 将超支化聚合物改性后的磁性银基催化剂(Ag/FSNC)与现有文献中报道的磁性银基催化剂在催化还原4-NP反应过程中反应速率 k_{app} 汇总, 结果如表3所示. 从表3数据可见, Ag/FSNC的反应速率明显高于同类型的其他催化剂, 这归因于超支化聚合物的特殊结构更有利于Ag纳米颗粒的分散, 从



(a)4-NP 和添加 NaBH₄ 后(无催化剂);(b)Ag/FN;(c)Ag/FSN;(d)Ag/FSNC

图 7 催化剂催化降解 4-NP 的 UV-Vis 光谱图

Fig. 7 UV-Vis spectra of the catalytic degradation of 4-NP

表 3 磁性银基催化剂还原 4-NP 的文献对比

Tab. 3 Comparison of literature on the reduction of 4-NP by magnetic silver-based catalysts

数目	催化剂	k_{app}/min^{-1}	Ref.
1	Fe ₃ O ₄ @PS@PAMAM-Ag	5.5×10^{-2}	[32]
2	Ag/Fe ₃ O ₄ @C	1.03	[39]
3	Fe ₃ O ₄ @PPy-MAA/Ag	1.43×10^{-1}	[40]
4	Ag/FSNC	3.76×10^{-1}	this work

而提高了催化速率。

2.2.2 催化机理

超支化聚合物改性银基催化剂 Ag/FSNC 还原 4-NP 的机理图如图 8 所示. 在上述 4-NP 的降解过程中, 催化剂载体上的银纳米颗粒提供了丰富的表面活性位点, 从而加速了硼氢化钠水解产生大量的活性氢. BH₄⁻ 阴离子首先被吸附在催化剂活性位上, 随后扩散到分散的 Ag 节点上形成 Ag-H 配合物. BH₄⁻S_{Ag} 中间体与 H₂O 分子反应, 在表面形成活性氢(AHS) 即 H.S_{Ag}. PNP.S_{Ag} 是 PNP 物质被吸附在催化剂表面上并迁移到 Ag 节点上的中间体. PNP.S_{Ag} 中间体与 AHS (H.S_{Ag}) 反应得到 H 原子, 成功生成 4-AP^[41]. 催化机理的公式如下:

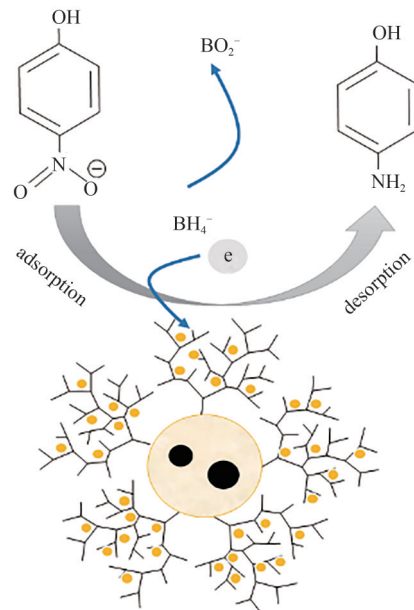
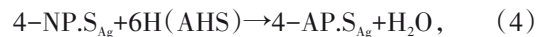
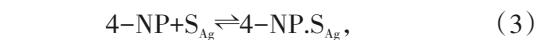
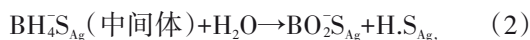


图 8 催化剂 Ag/FSNC 还原 4-NP 的机理图

Fig. 8 Mechanistic diagram of the reduction of 4-NP by Ag/FSNC catalysts

2.2.3 循环实验

为了进一步考察催化剂的循环使用寿命, 将使

用后的催化剂(Ag/FN、Ag/FSN 和 Ag/FSNC)用磁铁收集后,直接投入到下一个 4-NP 催化还原反应中,并使用紫外吸收光谱仪检测其催化效果.以 80 min 为时间间隔,考察催化剂在循环次数与对 4-NP 转化率的变化趋势,催化剂循环 14 次对应的 4-NP 转化率关系曲线如图 9 所示.由图 9 可知,在循环 14 次后,催化剂的转化率大小依次为 Ag/FN<Ag/FSN<Ag/FSNC.催化剂 Ag/FN 在循环 2 次之后,转化率开始下降,随着循环次数的增加,转化率下降趋势明显;循环到 14 次后,在 80 min 内转化率仅能达到 75% 左右.这主要归因于 Ag/FN 催化剂是在磁核表面直接负载的银纳米粒子,随着循环次数的增加,磁核易团聚,从而导致银纳米颗粒团聚.对于二氧化硅包裹磁核催化剂 Ag/FSN,在循环次数小于 11 次时,转化率可以维持在 98% 左右;但进一步增加循环次数后,对 4-NP 的转化率呈下降趋势,到循环 14 次时,转化率仅达到 80% 左右.这主要归因于 Ag/FSN 催化剂在磁核表面接枝了二氧化硅,可以有效地防止 MNP 出现聚集现象,同时降低银纳米颗粒的浸出速率,从而在一定的循环的条件下仍能保持较高的转化率.但随着循环次数进一步增加(>11 次),银与二氧化硅表面相互作用降低,从而增加了银的流失,导致反应速率降低.相比之下,端羧基超支化聚合物修饰的催化剂 Ag/FSNC 在同样以 80 min 为循环间隔时,连续进行 14 次催化反应的过程中,对 4-NP 的转化率始终都能达到 100%,成功实现了催化剂

的循环再利用.这归因于端羧基超支化聚合物不仅有利于固载和分散银纳米颗粒,使其在催化反应中表现出优异的稳定性和循环使用能力,而且更有利于减缓银纳米颗粒在循环实验过程中的聚集、失活和脱落,从而提高了催化反应的效率,获得较高的催化活性.从表 4 可以看出,由于三种催化剂的 Ag NPs 制备方法相同,超支化改性的银基催化剂 Ag/FSNC 实际载银量为 5.90% (质量分数),与理论值基本一致,优于磁性银基硅壳材料 Ag/FSN (5.33%),说明超支化聚合物有利于固载表面的 Ag NPs.当 3 种催化剂连续循环 14 次之后,超支化聚合物改性的磁性银基催化剂 Ag/FSNC 中银含量仅降低 1%,优于 Ag/FSN (1.41%) 和 Ag/FN (2.22%),说明超支化聚合物改性的催化剂在重复使用过程中可以明显降低 Ag NPs 的浸出率,延长催化剂的使用寿命.

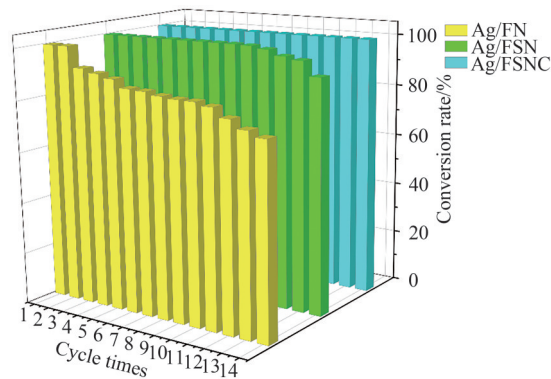


图9 三种催化剂的循环性能

Fig. 9 Cyclic performance of three catalysts

表4 三种催化剂每周期银含量的损失率及循环 14 次时的 k_{app}
Tab. 4 Loss rate of silver content and k_{app} at 14 cycles for three catalysts

样品名称	银含量/%	14 次循环后银含量/%	每周期银含量的损失/%	循环 14 次时的 k_{app}/min^{-1}
Ag/FN	5.88	2.66	3.89	1.85×10^{-2}
Ag/FSN	5.37	3.94	1.90	2.66×10^{-2}
Ag/FSNC	5.90	4.89	1.22	4.39×10^{-2}

注:标准银含量为银的质量分数.

3 结语

本文研究了端羧基超支化聚合物改性磁性银基催化剂(Ag/FSNC)的制备及其对硝基苯酚还原性能.将 Ag/FSNC 催化剂应用于催化还原 4-NP 反应,与未用超支化聚合物改性的磁性银基催化剂(Ag/FN 和 Ag/FSN)相比,Ag/FSNC 展现出了卓越的催化性能,10 mg 银含量为 6% 的 Ag/FSNC 在 10 min 内即可完全转化 4-NP,反应动力学常数达到 0.378 min^{-1} ,明显高

于其他文献报道的值.同时,将催化剂 Ag/FSNC 用磁铁回收后重复使用,循环使用次数达到 14 次,反应动力学常数 k_{app} 仍可达到 $4.39 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$,转化率仍能维持在 100% (80 min 内).这说明端羧基超支化改性的银基催化剂可以显著提升催化剂的稳定性和使用寿命.这归因于 Ag/FSNC 催化剂具有磁性,易于回收,且超支化聚合物有助于分散和固定活性金属,从而提高了催化剂的活性和稳定性,延长了催化剂的寿命,为工业化应用奠定了基础.

参 考 文 献

- [1] 刘洪禄, 张爱茜, 吴海锁, 等. 氧化亚铜光催化降解对硝基苯酚[J]. 环境化学, 2004, 23(5): 490-494.
- [2] 梁宇宁, 黄智, 覃思晗, 等. Cu₂O 光催化降解水中对硝基苯酚的研究[J]. 环境污染治理技术与设备, 2003(10): 36-39.
- [3] KHATAMIAN M, KHANDAR A A, DIVBAND B, et al. Heterogeneous photocatalytic degradation of 4-nitrophenol in aqueous suspension by Ln (La³⁺, Nd³⁺ or Sm³⁺) doped ZnO nanoparticles [J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2012, 365: 120-127.
- [4] YU Q, SUN X, WU M, et al. *In-situ* constructed tactic of palladium nanoparticles supported on hierarchical porous wood-derived cellulose framework towards efficient catalytic reduction on 4-nitrophenol [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2025, 306: 141675.
- [5] TOMEI M C, ANNESINI M C, BUSSOLETTI S. 4-Nitrophenol biodegradation in a sequencing batch reactor: Kinetic study and effect of filling time [J]. Water Research, 2004, 38(2): 375-384.
- [6] WANG R, CUI Y, ZOU J, et al. A facile acid-etching defect-rich leaf-like zeolitic-imidazolate framework adsorbent for simultaneous removal of organic/inorganic phosphorus pollutants from wastewater [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2024, 701: 134959.
- [7] 任磊, 刘斌, 蔺中, 等. 一株耐盐对硝基苯酚降解菌的分离及其降解机理研究[J]. 生物技术通报, 2019, 35(9): 184-193.
- [8] NTSENDWANA B, SAMPATH S, MAMBA B B, et al. Photoelectrochemical oxidation of *p*-nitrophenol on an expanded graphite—TiO₂ electrode [J]. Photochemical & Photobiological Sciences, 2013, 12(6): 1091-1102.
- [9] XIAO J L, WEN W Y, ZHOU L S, et al. Nano gold catalyst preparation and its *p*-nitrophenol catalytic degradation properties [J]. Pure and Applied Chemistry, 2025, 97(3): 257-266.
- [10] 刘广清, 袁华龙. 基于纳米材料的催化剂在有机合成中的应用研究[J]. 辽宁化工, 2024, 53(7): 1096-1099.
- [11] 赵燕喜, 郑卓石, 罗甜甜, 等. TiN 负载 Co₃O₄ 纳米颗粒催化剂的费-托合成反应性能[J]. 中南民族大学学报(自然科学版), 2025, 44(4): 433-439.
- [12] 李恒超, 王文广, 吴梁鹏, 等. 碳布负载多孔 CdS 纳米棒光催化剂的制备及其高效 Cr(VI) 还原光催化活性(英文)[J]. 中南民族大学学报(自然科学版), 2025, 44(1): 9-21.
- [13] 张倩, 江训柱, 苏杨, 等. 锐钛矿型 TiO₂ 负载 Ni 单原子用于催化丙烷脱氢(英文)[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2024, 57(2): 105-113.
- [14] 鲜亮, 田小霞, 马婧, 等. 超细铂纳米催化剂的光化学合成及其催化还原硝基苯酚的应用(英文)[J]. 中山大学学报(自然科学版)(中英文), 2024, 63(3): 137-146.
- [15] 周红霞, 周旋, 白雪峰. NiFe 水滑石负载 PdNi 双金属纳米催化剂催化有机废水的降解[J]. 化学与粘合, 2024, 46(2): 117-122.
- [16] 冯瑞沁, 方云, 樊晔, 等. 金纳米花的简易合成及催化硼氢化钠还原对硝基酚性能[J]. 高等学校化学学报, 2023, 44(8): 36-42.
- [17] EHSANI A, NEJATBAKHS S, SOODMAND A M, et al. High-performance catalytic reduction of 4-nitrophenol to 4-aminophenol using M-BDC (M = Ag, Co, Cr, Mn, and Zr) metal-organic frameworks [J]. Environmental Research, 2023, 227: 115736.
- [18] ZHAO P, FENG X, HUANG D, et al. Basic concepts and recent advances in nitrophenol reduction by gold- and other transition metal nanoparticles [J]. Coordination Chemistry Reviews, 2015, 287: 114-136.
- [19] JIANG Z J, LIU C Y, SUN L W. Catalytic properties of silver nanoparticles supported on silica spheres [J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2005, 109(5): 1730-1735.
- [20] ESUMI K, ISONO R, YOSHIMURA T. Preparation of PAMAM- and PPI-metal (silver, platinum, and palladium) nanocomposites and their catalytic activities for reduction of 4-nitrophenol [J]. Langmuir, 2004, 20(1): 237-243.
- [21] 庄严, 郑军伟, 黄红缨, 等. 银粒子浓度、粒度对催化硝基化合物的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2011, 40(6): 1029-1032.
- [22] ZHOU L, GAO C, XU W. Robust Fe₃O₄/SiO₂-Pt/Au/Pd magnetic nanocatalysts with multifunctional hyperbranched polyglycerol amplifiers [J]. Langmuir, 2010, 26(13): 11217-11225.
- [23] HO V M H, VO T K, NGUYEN T H A, et al. Dual role of flower-like Fe₃O₄/Ag microstructure in electrocatalytic detection and catalytic reduction of 4-nitrophenol [J]. Materials Science in Semiconductor Processing, 2023, 160: 107441.
- [24] WANG C, YANG L, YUAN X, et al. Fabrication of Ag nanoparticles supported on amino-functionalized peeled-watermelon structured silica-coated nano-Fe₃O₄ with enhanced catalytic activity for reduction of 4-nitrophenol [J]. Colloid and Interface Science Communications, 2021, 45: 100521.
- [25] 韩浩然, 刘欣, 许泽军, 等. 水性超支化聚氨酯丙烯酸

- 酸酯乳液的合成与性能[J].中南民族大学学报(自然科学版), 2024, 43(3): 289-294.
- [26] 耿直, 许泽君, 杜斌, 等. 无溶剂超支化有机硅耐高温涂层的性能[J].中南民族大学学报(自然科学版), 2024, 43(4): 439-446.
- [27] CHEN H, ZHANG G, ZHANG W, et al. Silver nanoparticles deposited on a cotton fabric surface *via an in situ* method using reactive hyperbranched polymers and their antibacterial properties [J]. RSC Advances, 2023, 13(17): 11450-11456.
- [28] MIGULIN D A, ROZANOVA J V, MIGULIN V A, et al. New types of hyperbranched 1, 2, 3-triazole-alkoxysiloxane functional polymers for metal embedded nanocomposite surface coatings [J]. Soft Matter, 2022, 18(12): 2441-2451.
- [29] ZHENG X, ZHOU X, CHEN S, et al. Terminal amine-based hyperbranched polymer-modified metal oxide particles for improving the stability of water-based drilling fluids in interaction with shales [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2024, 141(11): e55102.
- [30] 曹陈聪. 超支化聚合物限域的钯及其合金纳米催化剂的制备及催化加氢性能研究[D]. 武汉: 中南民族大学, 2021.
- [31] TITKOV A I, LOGUTENKO O A, GERASIMOV E Y, et al. Synthesis of silver nanoparticles stabilized by carboxylated methoxypolyethylene glycols: The role of carboxyl terminal groups in the particle size and morphology [J]. Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry, 2019, 94(3): 287-295.
- [32] DANG G, SHI Y, FU Z, et al. Fe₃O₄@PS@PAMAM-Ag magnetic nanocatalysts and their recoverable catalytic ability[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2012, 33(4/6): 651-658.
- [33] BIAN N, YANG X, ZHANG X, et al. A complex of oxidised chitosan and silver ions grafted to cotton fibres with bacteriostatic properties [J]. Carbohydrate Polymers, 2021, 262: 117714.
- [34] TABATABAIEE BAFROOEE A A, AHMAD PANAHI H, MONIRI E, et al. Removal of Hg²⁺ by carboxyl-terminated hyperbranched poly(amidoamine) dendrimers grafted superparamagnetic nanoparticles as an efficient adsorbent [J]. Environmental Science and Pollution Research International, 2020, 27(9): 9547-9567.
- [35] MORI K, KUMAMI A, TOMONARI M, et al. A pH-induced size controlled deposition of colloidal Ag nanoparticles on alumina support for catalytic application [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2009, 113(39): 16850-16854.
- [36] KIM W J, BONOIU A C, LEE K S, et al. Hyperbranched polysiloxysilane nanoparticles for nonviral gene delivery vectors and nanoprobe [C]// Nanobiosystems: Pre-processing, Characterization, and Applications II. San Diego: SPIE, 2009, 7403: 108-113.
- [37] MARASINI N, ER G, FU C, et al. Development of a hyperbranched polymer-based methotrexate nanomedicine for rheumatoid arthritis [J]. Acta Biomaterialia, 2022, 142: 298-307.
- [38] SUN H, FAN L, ZOU K, et al. Decoration of homopolymer vesicles by antibacterial ultrafine silver nanoparticles [J]. RSC Advances, 2014, 4(78): 41331-41335.
- [39] ZHU M, WANG C, MENG D, et al. *In situ* synthesis of silver nanostructures on magnetic Fe₃O₄@C core-shell nanocomposites and their application in catalytic reduction reactions [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2013, 1(6): 2118-2125.
- [40] DAS R, SYPU V S, PAUMO H K, et al. Silver decorated magnetic nanocomposite (Fe₃O₄@PPy-MAA/Ag) as highly active catalyst towards reduction of 4-nitrophenol and toxic organic dyes [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2019, 244: 546-558.
- [41] ROY D, NEOGI S, DE S. Highly efficient reduction of p-Nitrophenol by sodium borohydride over binary ZIF-67/g-C₃N₄ heterojunction catalyst [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021, 9(6): 106677.

(责编&校对 刘钊)