

一步水热法制备 ATP/CuFe₂O₄ 纳米复合材料及其催化还原对硝基苯酚

李 强¹, 钱俊峰², 查 杰², 左士祥², 姚 超^{2*}

(1. 中石化泰州石油化工有限公司, 江苏 泰州 225300;

2. 常州大学石油化工学院, 江苏 常州 213164)

摘要:以氯化铜、三氯化铁、乙二醇为主要原料,采用一步水热法制备凹凸棒石/铁酸铜(ATP/CuFe₂O₄)纳米复合材料。通过 TEM、EDS、XRD、FT-IR 和 BET 等对 ATP/CuFe₂O₄ 复合材料进行分析;将 ATP/CuFe₂O₄ 纳米复合材料应用于硼氢化钠催化还原对硝基苯酚生成对氨基苯酚的反应,考察了不同催化剂、CuFe₂O₄ 包覆量、催化剂用量等因素对硼氢化钠还原对硝基苯酚的影响。结果表明,50% CuFe₂O₄ 包覆量的 ATP/CuFe₂O₄ 材料具有较高的催化活性,当 ATP/CuFe₂O₄ 质量为 5 mg 时,还原可在 7 min 内完成。通过对 ATP/CuFe₂O₄ 纳米复合材料的重复使用和磁分离回收,表明 ATP/CuFe₂O₄ 具有良好的磁分离性和循环稳定性。

关键词:凹凸棒石;铁酸铜;催化还原;对硝基苯酚

中图分类号:TQ032.4

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2018)09-0168-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2018.09.038

Preparation of ATP/CuFe₂O₄ nanocomposites via one-pot hydrothermal and their catalytic performance in reduction of nitrophenol

LI Qiang¹, QIAN Jun-feng², ZHA Jie², ZUO Shi-xiang², YAO Chao^{2*}

(1. Sinopec Taizhou Petrochemical Company Limited, Taizhou 225300, China;

2. School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: Attapulgite/copper ferrite (ATP/CuFe₂O₄) magnetic nanocomposites are prepared through one-pot hydrothermal method using copper chloride, ferric trichloride and ethylene glycol as raw materials. The structure and surface characteristics of the prepared materials are investigated by TEM, EDS, FTIR, XRD and BET. ATP/CuFe₂O₄ magnetic nanocomposites are used as catalyst for the reduction of 4-nitrophenol to 4-aminophenol in the presence of sodium borohydride at room temperature. Influences of various catalysts, CuFe₂O₄ coating amount and catalyst dosage on the reduction of 4-NP by NaBH₄ are studied. The experiment results show that ATP/CuFe₂O₄ material with a 50% of CuFe₂O₄ coating amount exhibits a higher catalytic activity and can make the reaction complete within 7 minutes when its dosage is 5 mg. The repeating and recovering experiments show that this catalyst has good magnetic separation and recycle stability.

Key words: Attapulgite; CuFe₂O₄; catalytic reduction; 4-nitrophenol

工业废水中存在多种有机污染物,对硝基苯酚(4-NP)及其衍生物是其中最难治理的污染物之一,其通常存在于杀虫剂、合成染料中^[1]。对氨基苯酚(4-AP)作为一种应用广泛的精细化工品,是生产镇痛药和解热药的医药中间体,常用作油漆中腐蚀抑制剂、照相显影剂和燃料防腐中的润滑剂,也被用于木材、皮草和羽毛染色剂^[2]。因此,将 4-NP 转化为 4-AP 具有很高的研究价值。近年来,对硝基苯酚转化为对氨基苯酚的工艺路线较多^[3-5],其

中在水性介质温和条件下用硼氢化钠作还原剂的方法相对简单和环保。目前该路线由于缺少催化剂,反应进程缓慢。因此,寻找高效环保可催化还原 NaBH₄ 存在下的 4-NP 的催化剂是重点。

作为一类重要的磁性材料,Fe₃O₄ 已被广泛应用^[6]。其中 CuFe₂O₄ 在传感器、电子及催化剂等领域皆有重要应用。Han^[7]研究了 CuFe₂O₄ 在 CO₂ 分解反应中的机理。Panda 等^[8-9]探索了 CuFe₂O₄ 纳米颗粒催化应用于无配体条件下末端炔烃的交叉耦

收稿日期:2018-01-08;修回日期:2018-07-10

作者简介:李强(1981-),男,硕士,工程师,主要从事化学工程及分离相关研究和生产,liq.yzsh@sinopec.com;姚超(1969-),男,博士,教授,博士生导师,研究方向为新型化工吸附和催化材料的开发与应用,通讯联系人,yaochao@cczu.edu.cn。

合反应。

笔者通过一步水热法合成 ATP/CuFe₂O₄ 磁性纳米复合材料,该复合材料对过量 NaBH₄ 存在下的 4-NP 显示出较好的催化性能、良好的稳定性和分散性。与文献[10-11]中所述的催化剂相比,ATP/CuFe₂O₄ 复合材料具有更高的催化活性和廉价易得等优点。

1 实验部分

1.1 主要试剂和仪器

试剂:凹凸棒石,江苏盱眙生产;乙二醇,分析纯,济南铭亮化工生产;聚乙二醇,分析纯,广州成倍化工生产;FeCl₃·6H₂O,分析纯,廊坊洛尼尔生物生产;CuCl₂·2H₂O,分析纯,济南益帆生产;醋酸钠,分析纯,上海苏科生产;对硝基苯酚,分析纯,上海国药生产;硼氢化钠,分析纯,德州市富凯化工生产。

仪器:WT6001 型电子天平,日本岛津生产;TG16-WS 型离心机,上海卢相仪生产;PHS-3C 型 pH 计,上海雷磁生产;HH-2 型磁力搅拌器,河南佰泽仪器生产;UV-VIS-NIR 型紫外-可见吸收光谱,日本岛津公司生产;DHG-9076A 型鼓风干燥箱,上海柏欣生产;SHZ-C 型多用真空泵,北京成萌伟业生产。

1.2 分析表征

1.2.1 红外光谱分析(FT-IR)

利用红外光谱仪(FT-IR,美国 Nicolet 460 型)分析样品基团的变化。KBr 压片法,波数范围 4 000~400 cm⁻¹。

1.2.2 X 射线衍射分析(XRD)

利用 SHIMADZU-6000 型 X 射线衍射分析(日本岛津公司生产)分析材料晶型变化。Cu-Kα 靶(λ = 0.154 2 nm),衍射角 2θ = 5~80°,电流为 30 mA,步宽为 0.05°。

1.2.3 N₂ 吸附-脱附和孔分布(BET)

利用 TriStar II 孔径分析仪,并通过氮气吸脱附等温线测定比表面积和孔容孔径,样品预处理的温度为 120°C,时间为 2 h。

1.2.4 透射电子显微镜(TEM)

利用 JEM-2100 型透射电子显微镜(日本电子生产)观察样品的形貌,200 kV 高分辨率。

1.2.5 X 射线能谱分析(EDS)

利用 XM260S 型电子能谱仪(美国 Ametek Genesis 生产)对样品进行 EDS 分析,粉末压片,Ar⁺

离子溅射。

1.3 水热法制备 ATP/CuFe₂O₄ 纳米复合材料

称取 CuCl₂·2H₂O (0.426 g) 和 FeCl₃·6H₂O (1.35 g) 溶解在乙二醇(40 mL)溶液中形成透明溶液,然后加入醋酸钠(3.6 g)、聚乙二醇 20000 (1.0 g) 和凹凸棒石浆体(25 mL),将混合溶液剧烈搅拌 30 min 后转移至高压反应釜中(50 mL 容量)密封。将高压釜加热到 180°C 并保持 8 h,得到的棕色产物用乙醇和蒸馏水洗涤数次,滤饼在 60°C 烘箱干燥 4 h,最终得到 ATP/CuFe₂O₄。

1.4 ATP/CuFe₂O₄ 纳米复合材料催化还原 4-NP

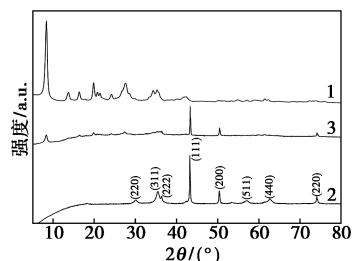
将 ATP/CuFe₂O₄ 催化剂应用于 NaBH₄ 还原 4-NP 的反应^[12]。该反应在室温条件下进行:在 0.1 mL 对硝基苯酚(0.002 5 mol/L 水溶液)中加入 1 mL 新制备的 NaBH₄(0.2 mol/L 水溶液,冰浴)和 2 mL 水。然后将一定量的 ATP/CuFe₂O₄ (3、4、5 mg/mL) 分别加入到 4-NP 和 NaBH₄ 混合液中。依照样品浓度的变化计算 4-NP 溶液的降解率:

$$\text{降解率}(\%) = [(C_0 - C_t)/C_0] \times 100\% \quad (1)$$

2 结果与讨论

2.1 X 射线衍射分析(XRD)

ATP、CuFe₂O₄ 及 ATP/CuFe₂O₄ 的 XRD 图如图 1 所示。由图 1(b) 可以看出,2θ 为 30.05、35.51、37.13、57.54、63.23° 处的衍射峰分别对应(220)、(311)、(222)、(511)、(440) 晶面,说明已制备的纳米 CuFe₂O₄ 为尖晶石型。由图 1(c) 可以看出,ATP/CuFe₂O₄ 在 2θ 为 8.32° 处表现出 ATP 的特征衍射峰,表明 ATP/CuFe₂O₄ 保持了 ATP 原有的晶体结构。ATP/CuFe₂O₄ 在 43.31、50.448、74.124° 位置的衍射峰对应 Cu 的(111)、(200)、(220) 晶面,说明在水热反应过程中,部分有机物转变成了 C、CO 或其他还原性物质,将含 Cu 化合物还原成了 Cu 单质^[13]。



1—ATP; 2—CuFe₂O₄; 3—ATP/CuFe₂O₄

图 1 ATP、CuFe₂O₄ 和 ATP/CuFe₂O₄ 的 XRD 图谱

2.2 透射电镜分析 (TEM)

不同 CuFe_2O_4 包覆量的 ATP/ CuFe_2O_4 纳米复合材料的 TEM 照片如图 2 所示。由图 2(a)可以看出,当 CuFe_2O_4 包覆量为 20% 时,ATP 表面仅少量的 CuFe_2O_4 存在。由图 2(b)中可以看出,当 CuFe_2O_4 包覆量为 50% 时, CuFe_2O_4 形成一层较均匀的薄膜负载于 ATP 表面且与 ATP 形成磁性复合体,有效地减少了 CuFe_2O_4 微粒的团聚,同时增大了复合材料的比表面积,这也有助于催化剂的磁分离回收利用。由图 2(c)和图 2(d)中可以看出,当 CuFe_2O_4 包覆量为 70% 和 100% 时,凹凸棒石的表面上 CuFe_2O_4 出现不同程度的团聚,复合材料的分散性变差。

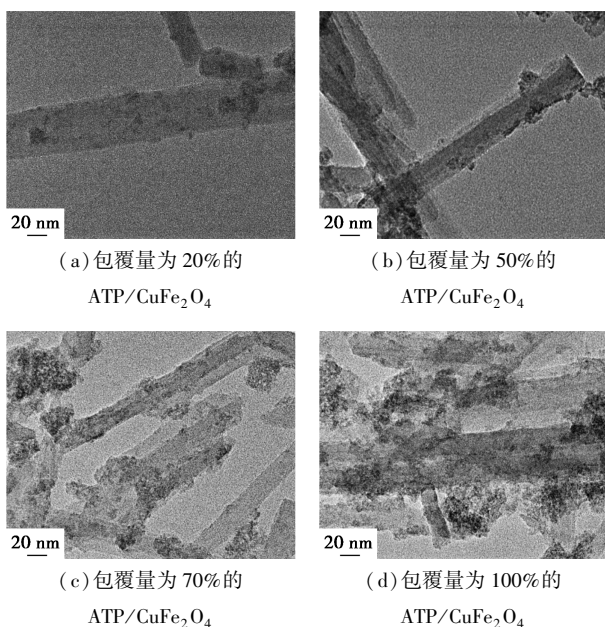


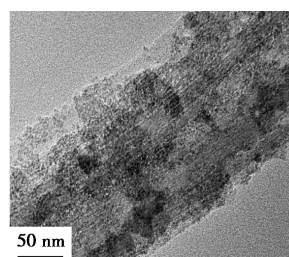
图 2 ATP/ CuFe_2O_4 复合材料的 TEM 图

2.3 EDS 能谱分析

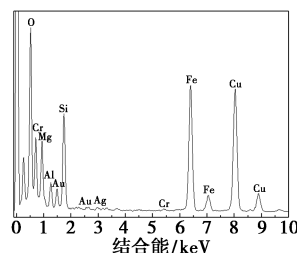
ATP/ CuFe_2O_4 TEM 照片以及对应的能谱如图 3 所示。从图 3 可以看出,ATP/ CuFe_2O_4 中主要含有 Fe、Cu、O、Mg、Al、Si 6 种元素,Fe 和 Cu 的摩尔比为 9.22:18.51,基本等于初始原材料中的摩尔比,与 XRD 分析相一致。通过水热反应,ATP 表面覆盖了

表 1 ATP/ CuFe_2O_4 复合材料的 EDS 能谱分析

元素	O K	Mg K	Al K	Si K	Cr K
质量分数/%	25.90	2.69	1.99	10.02	0.28
原子占比/%	51.79	3.55	2.36	11.41	0.17
元素	Fe K	Cu K	Ag L	Au L	
质量分数/%	24.91	31.55	0.99	1.67	
原子占比/%	14.27	15.89	0.29	0.27	



(a) 包覆量为 50% 的 ATP/ CuFe_2O_4 的 TEM 图



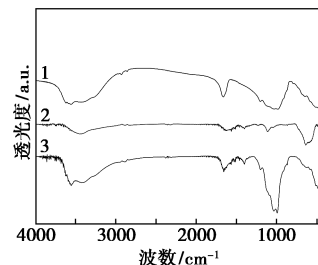
(b) 包覆量为 50% 的 ATP/ CuFe_2O_4 的能谱图

图 3 ATP/ CuFe_2O_4 复合材料的 TEM 表征和能量色散谱图

一层铜铁氧化物。ATP/ CuFe_2O_4 复合材料的 EDS 能谱分析结果如表 1 所示。由表 1 可以看出,ATP 主要由 O、Mg、Al 和 Si 4 种元素构成,而 ATP/ CuFe_2O_4 复合物除了 O、Mg、Al 和 Si 外,还有 Fe 和 Cu,进一步表明 ATP/ CuFe_2O_4 被成功合成。

2.4 红外光谱分析 (FT-IR)

ATP、 CuFe_2O_4 及 ATP/ CuFe_2O_4 的 FT-IR 图如图 4 所示。由图 4 可以看出,纯 ATP 在 3 625、3 565 cm^{-1} 的吸收峰分别对应 Al—OH、Fe—OH^[14]。与纯 ATP 和 CuFe_2O_4 相比,ATP/ CuFe_2O_4 纳米复合材料在 3 370 cm^{-1} 和 1 096 cm^{-1} 处的羟基峰明显增强,复合材料表面 O—H 数量增多。说明铁酸铜的包覆提高了纳米复合材料表面的羟基数目和活性。



1—ATP; 2— CuFe_2O_4 ; 3—ATP/ CuFe_2O_4

图 4 ATP、 CuFe_2O_4 以及 ATP/ CuFe_2O_4 的 FT-IR 图谱

2.5 BET 分析

ATP、 CuFe_2O_4 以及 ATP/ CuFe_2O_4 氮气吸附-脱附等温线如图 5 所示。由图 5 可以看出,ATP、

CuFe₂O₄ 及 ATP/CuFe₂O₄ 纳米复合材料的比表面积分别为 93.39、108.74 m²/g 和 287.23 m²/g。ATP/CuFe₂O₄ 的比表面积显著增大,说明 CuFe₂O₄ 纳米颗粒高度分散在 ATP 表面,增大了复合材料的比表面积,能够提供更多的吸附与活性位点,从而显著提高 ATP/CuFe₂O₄ 的吸附与催化性能。ATP/CuFe₂O₄ 的孔体积急剧减少,这是由于高度分散的 CuFe₂O₄ 纳米颗粒进入并堵塞了凹凸棒石的外孔道。

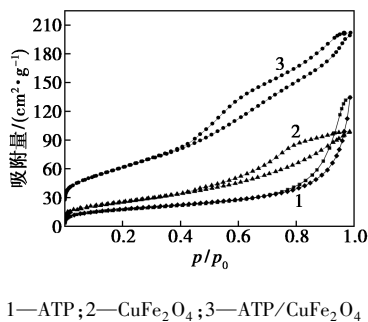


图5 ATP、CuFe₂O₄ 和 ATP/CuFe₂O₄ 的氮气吸附-脱附等温线

2.6 催化性能测试

2.6.1 不同反应体系的活性比较

将过量 NaBH₄ 存在的 4-NP 反应溶液还原为 4-AP 作为一个体系来评价 ATP/CuFe₂O₄ 的催化活性,结果如图 6 所示。由图 6(a)可以看出,加入 NaBH₄ 溶液后,4-NP 的吸收峰从 400 nm 转移到 317 nm 处,颜色从淡黄色变为深黄色^[15],说明溶液中已形成对氨基苯酚离子。当加入过量的 NaBH₄ 溶液,4-NP 不能被转化为 4-AP,但随着催化剂的加入,4-NP 在 400 nm 处的吸收峰强度随着时间的推移逐渐下降,在 317 nm 处出现 4-AP 的吸收峰,表明 4-NP 已经转化为 4-AP。当紫外-可见光谱只在 317 nm 处出现吸收峰时,表明催化还原 4-NP 生成 4-AP,且无其他副产物生成。

由图 6(b)可以看出,当采用纯 ATP 作催化剂时,在 13 min 后无明显的变化,400 nm 处吸收峰下降并不明显,且在 317 nm 处没有出现吸收峰,说明纯 ATP 对该反应无催化活性。由图 6(c)可以看出,当纯 CuFe₂O₄ 作催化剂时,反应速率明显加快,317 nm 处开始出现 4-AP 的吸收峰,但 13 min 后 400 nm 处仍有吸收峰,说明 4-NP 未被完全还原。由图 6(d)可以看出,NaBH₄ 存在下的 4-NP 反应溶液中,添加 ATP/CuFe₂O₄ 催化剂,反应在 13 min 内

催化还原完全,颜色由黄色逐渐变浅,且 4-AP 产量高,说明纳米 CuFe₂O₄ 是 ATP/CuFe₂O₄ 主要催化活性组分。与 ATP 和 CuFe₂O₄ 相比,ATP/CuFe₂O₄ 具有更好的催化性能,这源于两者之间的相互协同效应^[16]。

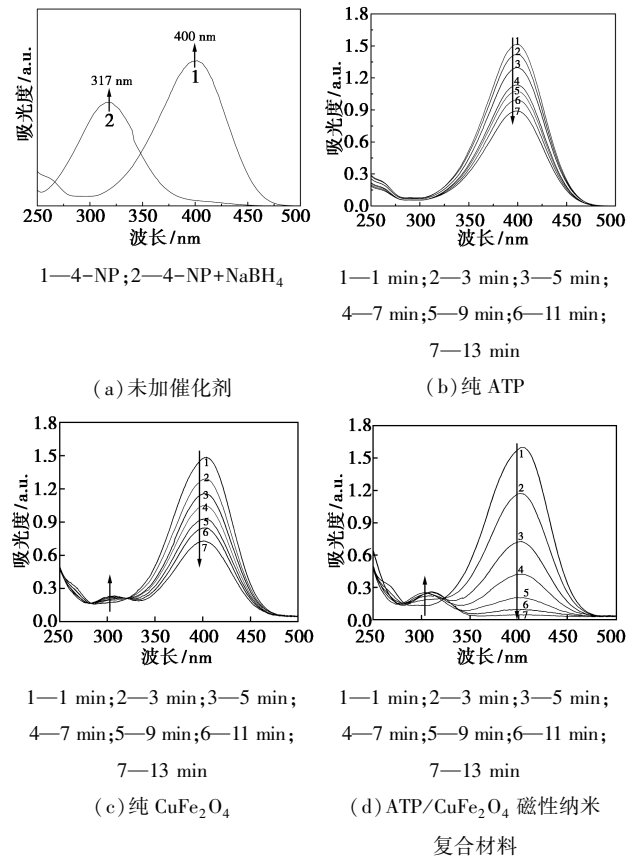


图6 NaBH₄ 存在条件下的 4-NP 反应溶液的紫外-可见吸收光谱

2.6.2 不同 CuFe₂O₄ 包覆量对还原反应的影响

不同铁酸铜包覆量对还原 4-NP 反应的影响如图 7 所示。由图 7(a)可以看出,当 CuFe₂O₄ 包覆量为 20% 时,4-NP 在 9 min 内催化还原完全且反应混合液颜色由黄色逐渐变浅白。由图 7(b)可以看出,当 CuFe₂O₄ 包覆量为 50% 时,4-NP 在 5 min 内被催化完全还原,反应速率快且 4-AP 产量高。而由图 7(c)和图 7(d)可以看出,当 CuFe₂O₄ 包覆量分别为 70% 以及 100% 时,在 317 nm 处出现 4-AP 吸收峰,但催化还原的时间较长。由此可见,随着 CuFe₂O₄ 包覆量的增大,4-NP 的还原速率先升高后下降。说明 CuFe₂O₄ 磁性纳米粒子均匀且高度分散在 ATP 表面上,增大了反应接触面积,从而提高了复合材料的催化活性^[17]。因此,将 CuFe₂O₄ 磁性纳米粒子负载在 ATP 上,所得复合材料充分展现了 2 种

纳米材料的优异性质,因此,合适的 CuFe_2O_4 包覆量为 50%。

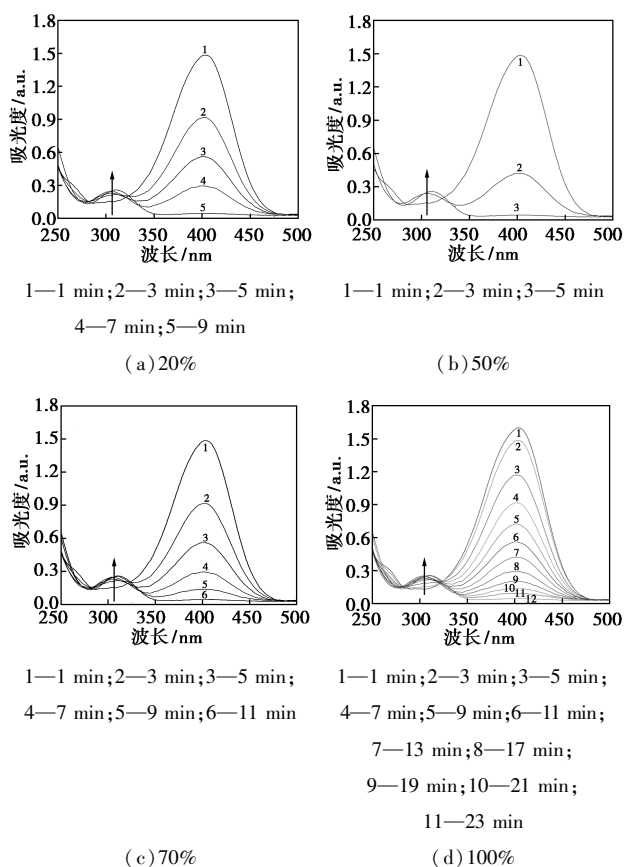


图 7 不同 CuFe_2O_4 包覆量对还原 4-NP 的影响

2.6.3 催化剂 $\text{ATP}/\text{CuFe}_2\text{O}_4$ 质量对还原反应的影响

不同质量 $\text{ATP}/\text{CuFe}_2\text{O}_4$ 对还原 4-NP 的影响如图 8 所示。从图 8(a) 可以看出, $\text{ATP}/\text{CuFe}_2\text{O}_4$ 的质量为 3 mg, $\text{ATP}/\text{CuFe}_2\text{O}_4$ 在 11 min 内将 4-NP 催化还原完全。从图 8(b) 和图 8(c) 可以看出, 当催化剂的质量为 4 mg 和 5 mg 时, 反应分别在 9 min 和 7 min 内完成催化还原, 反应时间短且 4-AP 产量高。由图 8(d) 可以看出, 随着催化剂质量的增加, 斜率也增加, 表明反应速率加快^[18]。也就是说, 随着 $\text{ATP}/\text{CuFe}_2\text{O}_4$ 质量的增加, 较多的活性位可被 NaBH_4 加速分解利用, 使 NaBH_4 的利用率提高, 反应速率加快。目前该反应报道的相关研究中 10 mg 的 Cu 在 60 min 内可达到 94% 的转化率^[19], 而引入 ATP 载体的 $\text{ATP}/\text{CuFe}_2\text{O}_4$ 磁性纳米复合材料不仅缩短了反应时间, 同时大大减少了催化剂质量, 表明 $\text{ATP}/\text{CuFe}_2\text{O}_4$ 磁性纳米复合材料对该反应具有更好的催化性能。

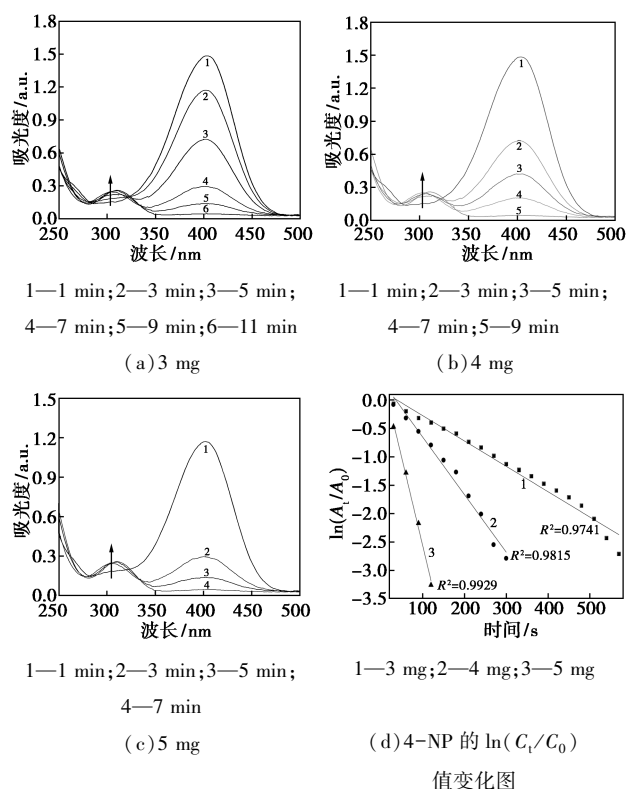


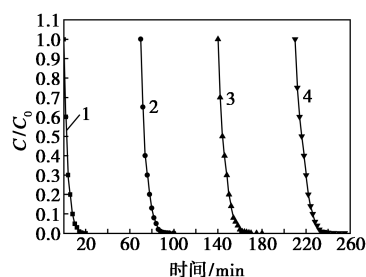
图 8 不同质量 $\text{ATP}/\text{CuFe}_2\text{O}_4$ 对还原 4-NP 的影响

2.7 $\text{ATP}/\text{CuFe}_2\text{O}_4$ 磁分离和循环稳定性测试

$\text{ATP}/\text{CuFe}_2\text{O}_4$ 催化剂表现出较高的催化活性, 针对实际应用, 通过外部磁场将 $\text{ATP}/\text{CuFe}_2\text{O}_4$ 磁性纳米复合材料进行磁分离, 结果如图 9 所示。同时



图 9 磁分离前后对比照片



1—第 1 次; 2—第 2 次; 3—第 3 次; 4—第 4 次
图 10 $\text{ATP}/\text{CuFe}_2\text{O}_4$ 磁性复合材料催化还原 4-NP 的循环稳定性测试

通过回收催化剂重复还原 4-NP 来评估其循环稳定性,结果如图 10 所示。由图 10 可以看出,ATP/CuFe₂O₄ 磁性纳米复合材料循环使用 4 次仍没有催化活性降低的迹象,说明 ATP/CuFe₂O₄ 磁性纳米材料具有较好的循环稳定性。

3 结论

(1)利用一步水热法制备 ATP/CuFe₂O₄ 磁性复合材料,在硼氢化钠还原对硝基苯酚生成对氨基苯酚的反应中显示出较高的催化活性。当 CuFe₂O₄ 包覆量为 50%,ATP/CuFe₂O₄ 质量为 5 mg 的条件下,还原可在 7 min 内完成。

(2)ATP/CuFe₂O₄ 纳米复合材料可循环使用 4 次并保持高效的催化性能。与其他催化剂相比,ATP/CuFe₂O₄ 具有活性高、用量少、易回收和稳定性良好等优点,此类催化剂在未来的工业应用中存在巨大的潜力。

参考文献

- [1] Feng J, Su L, Ma Y, *et al.* CuFe₂O₄ magnetic nanoparticles: A simple and efficient catalyst for the reduction of nitrophenol [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 221: 16-24.
- [2] Li Y Z, Cao Y L, Xie J, *et al.* Facile solid-state synthesis of Ag/graphene oxide nanocomposites as highly active and stable catalyst for the reduction of 4-nitrophenol [J]. *Catalysis Communications*, 2015, 58: 21-25.
- [3] Abbar A, Sulaymon A, Jalhoom M, *et al.* Scale-up of a fixed bed electrochemical reactor consisting of parallel screen electrode used for paminophenol production [J]. *Electrochim Acta*, 2007, 53: 1671-1679.
- [4] Du Y, Chen H L, Chen R Z, *et al.* Synthesis of *p*-aminophenol from pnitrophenol over nano-sized nickel catalysts [J]. *Applied Catalysis A-General*, 2004, 277: 259-264.
- [5] Polat K, Aksu M L, Pekel A T, *et al.* Electroreduction of nitrobenzene to *p*-aminophenol using voltammetric and semipilot scale preparative electrolysis techniques [J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2002, 32: 217-223.
- [6] Astruc D, Lu F, Aranzas J R, *et al.* Nanoparticles as recyclable catalysts: The frontier between homogeneous and heterogeneous catalysis [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2005, 44: 7852-7872.
- [7] Shin H C, Choi S C, Jung K D, *et al.* Mechanism of M ferrites (M = Cu and Ni) in the CO₂ decomposition reaction [J]. *Chemistry Materials*, 2001, 13: 1238-1242.
- [8] Panda N, Jena A K, Mohapatra S, *et al.* Ligand-free Fe-Cu cocatalyzed cross-coupling of terminal alkynes with aryl halides [J]. *Chemistry Letters*, 2011, 40: 956-958.
- [9] Panda N, Jena A K, Mohapatra S, *et al.* Heterogeneous magnetic catalyst for Sarylation reactions [J]. *Applied Catalysis A-General*, 2012, 433-434: 258-264.
- [10] Deng H, Chen H Y, Li H, *et al.* Synthesis of crystal MFe₂O₄ (M = Mg, Cu, Ni) microspheres [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2007, 101: 509-513.
- [11] Nemanashi M, Meijboom R. Synthesis and characterization of Cu, Ag and Au dendrimer-encapsulated nanoparticles and their application in the reduction of 4-nitrophenol to 4-aminophenol [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2013, 389: 260-267.
- [12] 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 [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, 162: 372-380.
- [13] 毕慧平, 刘立忠, 丁佳佳, 等. Cu-石墨烯类 Fenton 催化剂的制备及催化活性 [J]. *无机化学学报*, 2014, 30(10): 2347-2352.
- [14] Li S, Wei Y, Kong Y, *et al.* Electrochemical removal of lead ions using paper electrode of polyaniline/attapulgite composites [J]. *Synthetic Metals*, 2015, 9: 45-50.
- [15] Huang X Q, Li Y J, Zhou H L, *et al.* Simplifying the creation of dumbbell-like Cu-Ag nanostructures and their enhanced catalytic activity [J]. *Chemistry-A European Journal*, 2012, 18(31): 9505-9510.
- [16] Yang C, Wu J J, Hou Y L, *et al.* Fe₃O₄ Nanostructures: Synthesis, growth mechanism, properties and applications [J]. *Chemical Communications*, 2011, 47(18): 5130-5141.
- [17] Zhang Y W, Liu S, Lu W B, *et al.* In situ green synthesis of Au nanostructures on graphene oxide and their application for catalytic reduction of 4-nitrophenol [J]. *Catalysis Science and Technology*, 2011, 1(7): 1142-1144.
- [18] Gu H, Wang J N, Ji Y C, *et al.* Facile and controllable fabrication of gold nanoparticles-immobilized hollow silica particles and their high catalytic activity [J]. *Journal of Materials Chemistry A: Materials*, 2013, 1(40): 12471-12477.
- [19] Pucek R, Kvítek L, Panáček A, *et al.* Polyacrylate-assisted synthesis of stable copper nanoparticles and copper (I) oxide nanocubes with high catalytic efficiency [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2009, 19(44): 8463-8469. ■

欢迎订阅《现代化工》杂志,邮发代号 82—67。