

功能材料

Au/Fe₃O₄ 纳米复合材料的制备及其催化性能

王雪兆¹, 齐连怀¹, 杨清香¹, 尹甲兴¹, 汤凯¹, 郝营¹, 陈志军^{1, 2*}

(1. 郑州轻工业学院 材料与化学工程学院 河南 郑州 450002; 2. 河南省表界面科学重点实验室 河南 郑州 450002)

摘要: 通过将金纳米粒子锚接到 Fe₃O₄ 载体表面, 制得了 Au/Fe₃O₄ 纳米复合粒子。首先以对苯二酚为还原剂还原 HAuCl₄ 制得球形金纳米粒子; 然后采用溶剂热法制备 Fe₃O₄ 磁性纳米颗粒, 并用巯基丙酸 (MPA) 对其修饰; 最后通过 MPA 与金纳米粒子之间的相互作用, 将金纳米颗粒固定到 Fe₃O₄ 表面。采用透射电子显微镜 (TEM)、扫描电子显微镜 (SEM)、X 射线衍射仪 (XRD)、傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR) 和振动样品磁强计 (VSM) 和紫外-可见分光光度计 (UV-vis) 对所制备材料进行形貌、晶型、磁性和催化性能表征。结果表明, 金纳米颗粒成功包覆在 Fe₃O₄ 表面, 所得到的 Au/Fe₃O₄ 复合纳米材料具有单分散性和超顺磁性, 并且对 NaBH₄ 还原对硝基苯酚 (4-NP) 制备对氨基苯酚 (4-AP) 的反应显示出优良的催化性能。

关键词: Au/Fe₃O₄; 巯基丙酸 (MPA); 对硝基苯酚 (4-NP); 催化; 功能材料

中图分类号: TQ426.65 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214(2013)08-0860-07

Preparation and Catalytic Properties of Au/Fe₃O₄ Nanocomposites

WANG Xue-zhao¹, QI Lian-huai¹, YANG Qing-xiang¹, YIN Jia-xing¹, TANG Kai¹, HAO Ying¹, CHEN Zhi-jun^{1, 2*}

(1. College of Materials and Chemical Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450002, Henan, China; 2. Henan Provincial Key Laboratory of Surface and Interface Science, Zhengzhou 450002, Henan, China)

Abstract: Au/Fe₃O₄ nanocomposites were prepared by anchoring gold nanoparticles onto Fe₃O₄ support surfaces. First, spherical gold nanoparticles were synthesized *via* reduction with hydroquinone as reductants. Then, Fe₃O₄ supports were synthesized by solvothermal method and modified by mercaptopropionic acid (MPA). At last, gold nanoparticles were immobilized on the surface of Fe₃O₄ support using MPA as a linker. The morphology, crystallinity, magnetism and catalytic activity of the Au/Fe₃O₄ nanocomposites were characterized by means of transmission electron microscopy (TEM), scanning electron microscopy (SEM), powder X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, vibrating sample magnetometry (VSM) and UV-vis spectrophotometer (UV-vis). The results indicate that the surface of the Au/Fe₃O₄ composite is coated with gold nanoparticles (NPs), and the nanocomposites are monodisperse and super magnetic and show excellent catalytic activity in the reduction of 4-nitrophenol to synthesize 4-aminophenol with sodium borohydride.

Key words: Au/Fe₃O₄; mercaptopropionic acid (MPA); 4-nitrophenol (4-NP); catalysis; functional materials

Foundation items: Supported by the National Natural Science Foundation of China (20976168, 21271160) and Science & Technology Innovation Talents in Universities of Henan Province Support Program (2008HASTIT019)

收稿日期: 2013-01-20; 定用日期: 2013-03-19

基金项目: 国家自然科学基金项目 (20976168, 21271160); 河南省高校科技创新人才支持计划 (2008HASTIT019)

作者简介: 王雪兆 (1986-), 女, 硕士研究生。联系人: 陈志军, 男, 教授, 硕士生导师, E-mail: mcchenzj@zzuli.edu.cn。

自 Haruta 等^[1]首次发现负载在 Fe₂O₃ 和 TiO₂ 等金属氧化物表面的金纳米颗粒具有超高的低温 CO 催化氧化活性以来,人们开始对金催化性能有了全新的认识,并由此开辟了纳米金作为催化剂的新领域^[2],同时也使负载型金催化剂成为该领域的研究热点^[3]。大量研究结果表明,载体对催化活性的影响十分显著,因为载体不仅有利于活性金物种的稳定,而且其与金纳米颗粒之间的相互作用是催化剂活性优良与否的关键^[4],所以选择合适的载体是提高纳米 Au 催化性能的重要途径^[5-6]。

金催化剂的载体主要是 3d 过渡金属氧化物和碱土金属氧化物及其氢氧化物。一般分为两种类型^[7-9],一类是“活性”载体,由可还原的过渡金属氧化物组成,如 Fe_xO_y、ZnO 及 Co₃O₄ 等;另一类是“惰性”载体,包括活性低的 TiO₂、SiO₂、Al₂O₃、SiC、MgO、活性炭和碳纳米管等。Fe₃O₄ 负载金纳米催化剂(Au/Fe₃O₄) 具有合成简单、易于修饰、便于回收以及独特的磁学性质等特点,使其在催化领域受到广泛关注。作为优良的载体,Fe₃O₄ 纳米颗粒尺寸小,比表面积大,且纳米颗粒表面易形成凹凸不平的原子台阶等特点,极大地增加了化学反应的接触面。因此,研究 Au/Fe₃O₄ 催化剂将具有重要的意义^[10]。

目前,负载型金催化剂的制备仍采用传统制备方法^[11],如:原位包覆方法,在过量 Fe₃O₄ 种子的存在下,通过还原剂还原 HAuCl₄,制得核壳结构 Au/Fe₃O₄ 磁性复合颗粒^[12-14];或者共沉淀法^[9,15]、胶体负载法^[16-17]、离子交换法^[18-19]、化学气相沉积法^[20-21]、溅射法^[22]、合金氧化法^[23-24]和溶剂化金属原子浸渍法^[25]等。然而,直接通过将纳米 Au 颗粒组装包覆到载体表面依然鲜见报道。

而负载金催化剂的应用研究,主要集中于 CO 低温氧化、醇、醛、烃类的选择性氧化,不饱和醛酮、硝基苯类化合物的选择加氢还原等反应^[26-31]。此外,负载型金纳米催化剂还在污染防治、气体净化、精细化学等化工催化领域以及燃料电池、生化分析等电化学催化领域具有重要应用^[32-37]。

本文采用巯基丙酸作为巯基修饰源,通过简单的水浴方法,将巯基修饰到 Fe₃O₄ 纳米颗粒表面,再利用 Fe₃O₄ 表面修饰的-SH 与 Au 纳米颗粒之间的相互作用,简单且迅速地将制备均一的 Au 纳米颗粒组装到 Fe₃O₄ 表面,获得了结构稳定的磁性 Au/Fe₃O₄ 复合纳米颗粒。催化性能研究表明,此材料在 NaBH₄ 还原对硝基苯酚反应过程中具有优良的催化性能。

1 实验部分

1.1 药品

氯化铁(FeCl₃·6H₂O)、氢氧化钠(NaOH)、无水乙酸钠(CH₃COONa)、无水乙醇(CH₃CH₂OH)、盐酸(HCl)、氯金酸(HAuCl₄)、硼氢化钠(NaBH₄)、对苯二酚、乙二醇、巯基丙酸[HS(CH₂)₂COOH, MPA]、对硝基苯酚,所有药品均为 AR,购自国药集团化学试剂有限公司,实验中所需的玻璃器皿均由王水(n(HCl):n(HNO₃)=3:1)浸泡清洗,水均为去离子水。

1.2 仪器与表征

使用紫外-可见分光光度计(UV-vis)(T6型,北京普析通用仪器公司)对金纳米粒子的表面等离子特征吸收(SPR)进行测试,测试波长 200~800 nm,间隔 1 nm;使用透射电子显微镜(TEM)(JEM-2100型,日本 JEOL 公司)观察纳米颗粒的微观形貌与结构,加速电压为 200 kV;X 射线衍射仪(XRD)(AXS D8型,德国 Bruker 公司)用于 Fe₃O₄ 及 Au/Fe₃O₄ 的晶型测定,使用 Cu K_α 入射线,λ=0.154 2 nm,2θ=10°~90°,步长 0.02°;使用红外光谱仪(FTIR)(Nicolet 380,美国 Nicolet 公司)测试纳米颗粒的红外光谱图,扫描次数 100,扫描波数 400~4 000 cm⁻¹;使用高场振动样品磁强计(VSM)(LS7307-9309型)对样品的磁性能进行测试,操作温度 300 K;磁性复合纳米颗粒的催化性能使用紫外-可见分光光度计(UV-vis)进行测试,波长范围 200~500 nm。

1.3 Au 纳米颗粒的制备

取 5.8 mL 0.345 5 mol/L HAuCl₄ 水溶液于 25 mL 三颈瓶中,磁力搅拌,用微型移液器同时取 50 μL 5 g/L 对苯二酚溶液和 50 μL 0.1 mol/L 氢氧化钠溶液,迅速加入 HAuCl₄ 溶液中,溶液由浅黄色变为紫黑色后迅速转为酒红色,继续搅拌 30 min 后停止搅拌,得到酒红色金纳米溶液。

1.4 Fe₃O₄ 纳米颗粒的制备及修饰

Fe₃O₄ 纳米颗粒的制备:将 5.76 g 无水乙酸钠和 2.16 g FeCl₃·6H₂O 加于 80 mL 乙二醇中,混合均匀后置于水热釜中密封,200 °C 油浴条件下反应 8 h,得到黑色悬浮液,在外磁场作用下,分离出 Fe₃O₄ 纳米颗粒后,使用无水乙醇清洗 3 次,再用超纯水反复清洗数次,最后得到黑色 Fe₃O₄ 纳米颗粒,再于 60 °C 真空干燥 12 h。

Fe₃O₄ 纳米颗粒的修饰:称取所制备的 Fe₃O₄ 纳米颗粒 1.00 g,于 80 mL 超纯水中超声分散,将此溶液置于 1 L 高压反应釜中,依次加入 1 mL 巯基丙酸、420 mL 超纯水,开启搅拌,转速设为 360 r/min,通氮气 30 min 后关闭通气阀,密封装置,升温到 100 °C,反应 3 h 后,关闭加热系统。待温度冷却到室温

打开反应釜,将产物磁分离后分别用无水乙醇、超纯水反复清洗数次,即得到巯基丙酸修饰的 Fe_3O_4 纳米颗粒。

1.5 $\text{Au}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 催化剂的制备

取 0.15 g 巯基丙酸修饰的 Fe_3O_4 纳米颗粒超声分散于 100 mL 金纳米溶胶后,置于 250 mL 三颈瓶中,在 60 °C 恒温水浴锅中搅拌 3 h,利用外磁场将 Fe_3O_4 磁分离,去上清液,再加入 100 mL 金纳米溶液超声分散 1 min,60 °C 恒温水浴锅中搅拌 3 h,重复上述实验操作步骤,直到 Fe_3O_4 微显酒红色,最后将产物进行磁分离用超纯水反复洗涤多次,即得到 $\text{Au}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 磁性复合纳米颗粒。

1.6 硝基苯酚还原反应

将 0.1 g $\text{Au}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 分散于 5 mL 10 mg/L 的对硝基苯酚水溶液中,迅速加入 500 μL 2 g/L 现配的 NaBH_4 溶液,每隔 5 min 测试 1 次,直到 UV-vis 光谱中 400 nm 处对硝基苯酚特征峰消失为止。

2 结果与讨论

2.1 Au 纳米颗粒结构与性质表征

图 1 为所制得 Au 纳米颗粒的性质与结构数据。

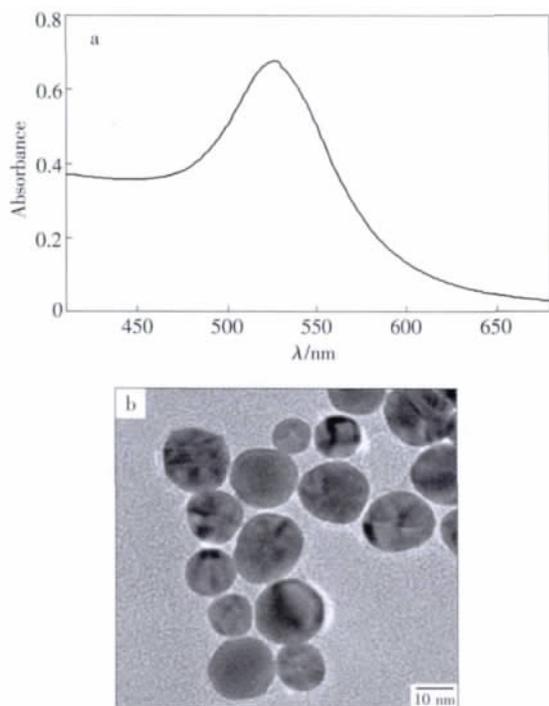


图 1 Au 纳米颗粒的紫外可见光谱图(a)和 TEM 照片(b)
Fig. 1 (a) UV-vis spectrum and (b) TEM image of gold nanoparticles

其中,图 1(a)为 Au 纳米颗粒的紫外-可见(UV-vis)吸收光谱图,从图中可以清晰地看到位于吸收光谱 526 nm 处出现了 Au 的表面等离子特征

吸收峰,峰强且窄,表明制得 Au 纳米颗粒粒径均一。根据 Mie 理论^[38]推断,所制备的 Au 纳米颗粒,粒径在 20 nm 左右。图 1(b)为 Au 纳米颗粒的透射电子显微镜(TEM)照片,从图中可以发现 Au 纳米颗粒呈球形,均匀分散,粒径为 15 ~ 25 nm,与 UV-vis 数据分析结果相符,且与文献报道相一致^[39]。

2.2 Fe_3O_4 纳米颗粒的结构与形貌表征

图 2(a)为 Fe_3O_4 纳米颗粒的 XRD 图。图中显示,位于 18.7°、30.1°、35.5°、43.2°、53.3°、57.6°、62.4°和 74.5°处出现的衍射峰,分别对应于面心立方晶型 Fe_3O_4 的(111)、(220)、(311)、(400)、(422)、(511)、(440)和(533)晶面,与标准卡片 JCPDS No. 19-629 一致^[40]。图 2(b)为 Fe_3O_4 颗粒的 TEM 照片,从图中可以看到大部分 Fe_3O_4 颗粒呈球形,粒径在 200 nm 左右,且分散性良好。

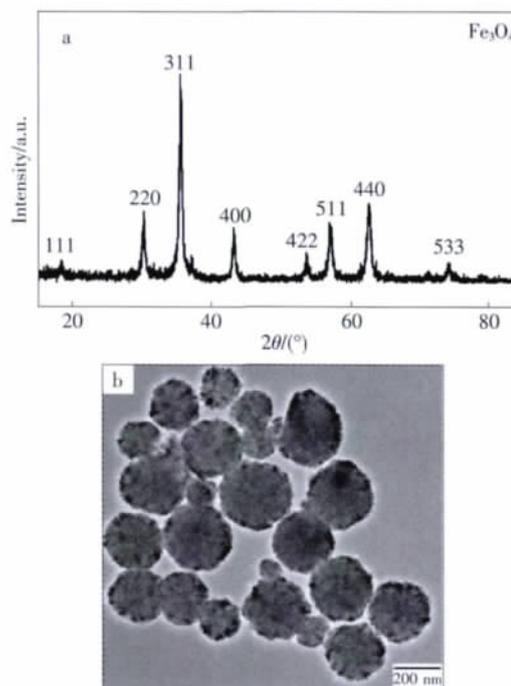


图 2 Fe_3O_4 纳米颗粒的 XRD 谱图(a)和 TEM 照片(b)
Fig. 2 (a) XRD diffraction patterns and (b) TEM image of Fe_3O_4 nanoparticles

为使 Au 纳米颗粒能很好地连接到 Fe_3O_4 颗粒表面,采用巯基丙酸(MPA)对 Fe_3O_4 纳米颗粒进行表面修饰。在高温高压下 MPA 的—COOH 能够和 Fe_3O_4 表面基团相互作用,很好地将 MPA 接到 Fe_3O_4 纳米颗粒表面形成 MPA- Fe_3O_4 纳米颗粒。

红外光谱可以用来识别链接到纳米粒子表面分子的类型。图 3 显示了所修饰 MPA 的磁性纳米粒子的红外光谱图。其中,547 cm^{-1} 处的强吸收是磁性纳米粒子 Fe—O 的特征吸收峰^[41],3 118 cm^{-1} 为羟基峰,2 844 和 2 642 cm^{-1} 分别为 MPA 中亚甲基与

巯基的伸缩振动峰^[42-43], 1 788 cm⁻¹处则是与纳米颗粒表面吸附水 H—O—H 弯曲振动有关的吸收峰^[44], 而 1 503、1 366 cm⁻¹处的吸收则是由 Fe₃O₄ 微粒表面以盐形式存在的羧酸贡献的^[45], 在 899 cm⁻¹处还有一个 C—O 单键的伸缩振动峰^[46]。这说明微粒表面的羧基以阴离子形式存在, 从而为微粒与阳离子表面活性剂进行静电组装提供了依据。

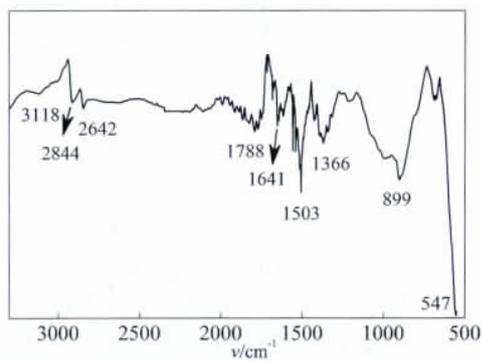


图 3 MPA-Fe₃O₄ 纳米颗粒的红外光谱图

Fig. 3 FTIR spectrum of MPA-Fe₃O₄

此外, 对 MPA-Fe₃O₄ 纳米颗粒的磁性能进行了表征。通常磁性能表征的 3 个指标为饱和磁化强度 (M_s)、剩磁 (M_r) 和矫顽力 (H_c)。实验采用振动样品磁强计 (VSM) 对样品的磁性能进行测定。图 4 为 Fe₃O₄ 纳米颗粒的磁滞回线图, 可以看出, Fe₃O₄ 纳米颗粒的饱和磁化强度 (M_s) 为 69.50 emu/g, 剩余磁强度 (M_r) 和磁矫顽力 (H_c) 都趋近于零, 表明 MPA-Fe₃O₄ 纳米颗粒具有超顺磁性。

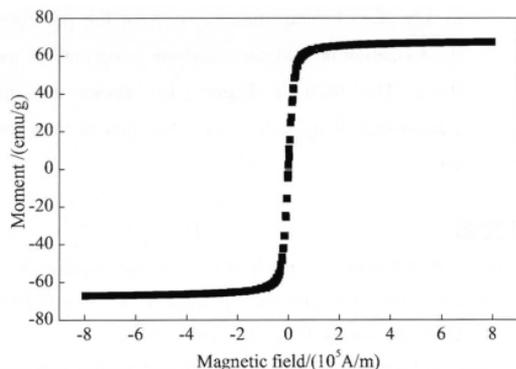


图 4 MPA-Fe₃O₄ 纳米颗粒的磁滞回线图

Fig. 4 Magnetization curve of Au/Fe₃O₄

2.3 Au/Fe₃O₄ 结构与性能表征

MPA 一端与 Fe₃O₄ 相接形成 MPA-Fe₃O₄ 结构, 而另一端的—SH 与 Au 具有很强的结合能力, 利用这一特点可以将 Au 纳米颗粒连接到 Fe₃O₄ 表面。图 5 为所制备的 Au/Fe₃O₄ 颗粒的形貌表征结果。图 5 (a) 为 Au/Fe₃O₄ 的 TEM 照片, 图中显示 Au/Fe₃O₄ 复合颗粒呈现类似球形结构, 颗粒尺寸为 80 ~ 200 nm。照片中未观察到游离的金纳米颗粒, 说

明经过超声振荡后, 复合物中 Au 纳米颗粒不易脱落; 图中颜色较深的部分可能是由于 Fe₃O₄ 铆接了小粒径的金纳米粒子所致, 浅色部分则是未包覆 Au 的 Fe₃O₄ 颗粒; 进一步观察发现, 粒径较小的磁颗粒表面深色部分面积较小, 当 Fe₃O₄ 颗粒小于 100 nm 时显示浅色即表面几乎无 Au 包覆, 而粒径较大的磁颗粒表面深色部分面积较大, 因此, 推断 Fe₃O₄ 颗粒表面金纳米颗粒的包覆数量与两种颗粒的粒径比有关, 而非随意产生的结果。图 5 (b) 是 Au/Fe₃O₄ 磁性复合颗粒的 SEM 照片。Au/Fe₃O₄ 磁性复合颗粒呈球形, 粒径为 80 ~ 200 nm, 表面分布有细小的 Au 颗粒, 结果与 TEM 分析一致。

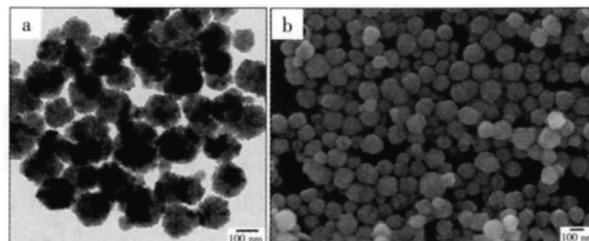


图 5 Au/Fe₃O₄ 的 TEM 照片 (a) 和 SEM 照片 (b)

Fig. 5 TEM image of Au/Fe₃O₄ nanoparticles (a) and SEM image of Au/Fe₃O₄ nanoparticles (b)

图 6 中 (a) 为 Fe₃O₄ 的 XRD 衍射分析谱图, 与标准卡片 JCPDS No. 19-629 一致, 表明存在典型的尖晶石结构的 Fe₃O₄; (b) 为 Au/Fe₃O₄ 纳米颗粒的 XRD 衍射分析谱图, 与图 6 (a) 对比发现, 在 $2\theta = 38.185^\circ, 44.393^\circ, 64.578^\circ, 77.549^\circ, 81.724^\circ$ 处出现强的衍射峰, 分别对应于 Au 的 (111)、(200)、(220)、(311) 和 (222) 晶面, 从而表明在 Au/Fe₃O₄ 结构中有 Au 存在。

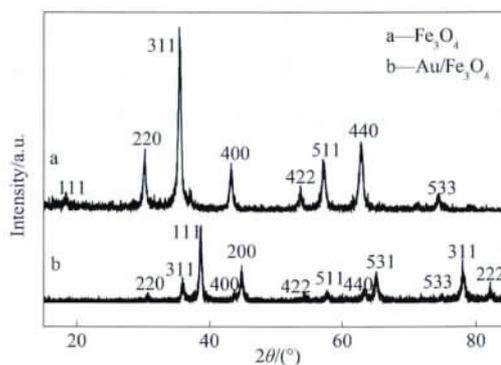


图 6 Fe₃O₄ (a) 和 Au/Fe₃O₄ (b) 的 XRD 谱图

Fig. 6 XRD diffraction patterns of Fe₃O₄ (a) and (b) Au/Fe₃O₄

图 7 为磁性 Au/Fe₃O₄ 纳米颗粒的磁滞回线图。可以看出, 包覆 Au 纳米的 Fe₃O₄ 纳米颗粒 M_s 为 41.66 emu/g, M_r 、 H_c 都趋近于零, M_s 较包覆前 (图 4b) 有所下降, 这可能是包覆 Au 纳米所致。图

7 表明 $\text{Au}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米颗粒仍具有超顺磁性。

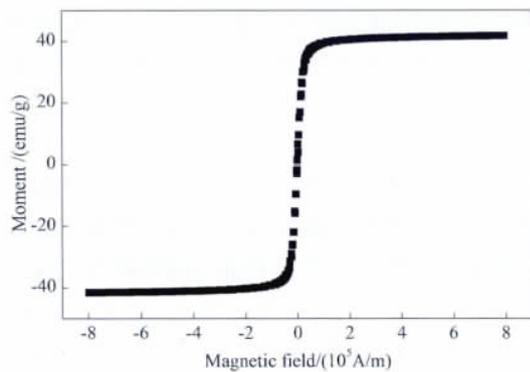


图 7 $\text{Au}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的磁滞回线图

Fig. 7 Magnetization curve of $\text{Au}/\text{Fe}_3\text{O}_4$

2.4 $\text{Au}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 催化性能

UV-vis 谱图上对硝基苯酚水溶液表面等离子共振特征吸收峰位于 300 nm 附近,加入 NaBH_4 后表面等离子特征吸收峰出现在 400 nm 处,向 NaBH_4 还原对硝基苯酚的反应中加入 $\text{Au}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 催化剂,每隔 5 min 测一次 UV-vis 结果如图 8(a) 所示,从图中清晰地看出 0 min 时 400 nm 处吸光度 A_0 在 1.0 左右,随着反应时间的不断延伸吸光度逐渐降低,30 min 时 400 nm 处对硝基苯酚的特征吸收峰完全消失,35 min 几乎不再降低,同时在 290 nm 附近出现对氨基苯酚的特征吸收峰。而如果不加催化剂或是单独添加没有负载 Au 的 Fe_3O_4 颗粒,在相同的反应条件下,35 min 内紫外吸光度基本没有降低。此外,还对 $\text{Au}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的催化速率进行了讨论,如图 8(b) 所示, c_t 为 t 时间对硝基苯酚的浓度, c_0 为对硝基苯酚的初始浓度,即加催化剂时前的浓度。根据朗伯-比尔定律, c_t/c_0 在数值上相当于 A_t/A_0 , $\ln(c_t/c_0)$ 与时间(t)的线性关系表明, $\text{Au}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 催化 NaBH_4 还原对硝基苯酚反应的催化速率常数为 0.04 min^{-1} 。此结果表明, $\text{Au}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 作为催化剂能将对硝基苯酚迅速转化为对氨基苯酚。另外,此材料循环测试 17 次后依然能保持 97% 的催化转化效率,具有很高的循环利用效率。

3 结论

通过对苯二酚还原 HAuCl_4 制得球形 Au 纳米颗粒,溶剂热法制得分散性优良的 Fe_3O_4 纳米颗粒,用 MPA 对 Fe_3O_4 进行修饰以实现 Fe_3O_4 表面的巯基化,再利用 Au-S 共价键将 Au 纳米颗粒有效固定于 Fe_3O_4 上,从而得到 Fe_3O_4 负载纳米 Au 催化剂的复合材料($\text{Au}/\text{Fe}_3\text{O}_4$)。该催化剂在不加任何助剂的情况下,于 NaBH_4 还原对硝基苯酚反应中表现出

良好的催化活性,常温常压下,催化速率常数达到 0.04 min^{-1} 。

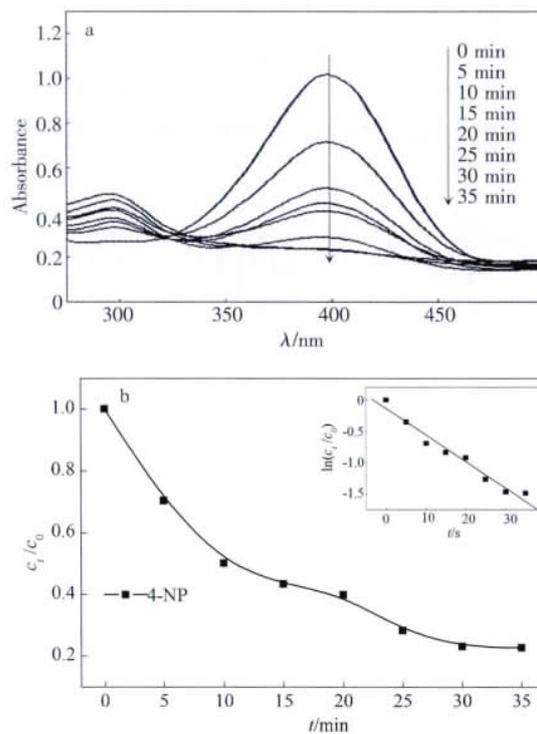


图 8 UV-vis 对 $\text{Au}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的催化性能测试图; (a) 不同时间 $\text{Au}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 催化对硝基苯酚的紫外-可见光谱图; (b) $\text{Au}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 催化反应中对硝基苯酚浓度变化与时间的关系图,插图为 $\ln(c_t/c_0)$ 与时间 t 的线性拟合图

Fig. 8 (a) Time-dependent UV-vis spectral changes in 4-NP catalyzed by $\text{Au}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ and (b) concentration change in nitrophenol compounds (c_t/c_0) in the presence of the formation of gold nanocatalysts using embryo mung beans. The inset in Figure (b) shows the linear relationship of $\ln(c_t/c_0)$ as a function of time for 4-NP

参考文献:

- [1] Haruta M, Kobayashi T, Sano H *et al.* Novel gold catalysts for the oxidation of carbon monoxide at a temperature far below 0. DEG. C [J]. Chemistry Letters, 1987, 16(2): 405-408.
- [2] Haruta M. Gold as a novel catalyst in the 21st century: preparation, working mechanism and applications [J]. Gold Bulletin, 2004, 37(1/2): 27-36.
- [3] Haruta M. Size- and support-dependency in the catalysis of gold [J]. Catalysis Today, 1997, 36(1): 153-166.
- [4] Wang D, Hao Z, Cheng D *et al.* Influence of the calcination temperature on the $\text{Au}/\text{FeO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst [J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2006, 81(7): 1246-1251.
- [5] Choudhary V R, Dumbre D K. Supported nano-gold catalysts for epoxidation of styrene and oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde [J]. Topics in Catalysis, 2009, 52(12): 1677-1687.

- [6] 王亮, 孟祥举, 肖丰收. 负载型纳米 Au 催化剂催化氧化反应的研究进展[J]. 石油化工, 2010, 39(8): 827–833.
- [7] 郭建伟, 刘雪刚, 丁一刚, 等. 金纳米制备及催化进展[J]. 化工进展, 2010, 29(11): 2095–2102.
- [8] Carley A F, Morgan D J, Song N *et al.* CO bond cleavage on supported nano-gold during low temperature oxidation [J]. Phys Chem Chem Phys, 2011, 13(7): 2528–2538.
- [9] Dar B A, Sharma M, Singh B. Ceria-based mixed oxide supported nano-gold as an efficient and durable heterogeneous catalyst for oxidative dehydrogenation of amines to imines using molecular oxygen [J]. Bulletin of Chemical Reaction Engineering and Catalysis, 2012, 7(1): 79–84.
- [10] 李成魁, 祁红璋, 严彪. 磁性纳米四氧化三铁颗粒的化学制备及应用进展[J]. 上海金属, 2009, 31(4): 54–58.
- [11] 周华, 董守安. 纳米金负载型催化剂的研究进展[J]. 贵金属, 2004, 25(2): 48–56.
- [12] Zhang X, Clime L, Ly H Q *et al.* Multifunctional Fe₃O₄-Au/porous silica@fluorescein core/shell nanoparticles with enhanced fluorescence quantum yield [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2010, 114(43): 18313–18317.
- [13] Behrens S. Preparation of functional magnetic nanocomposites and hybrid materials: recent progress and future directions [J]. Nanoscale, 2011, 3(3): 877–892.
- [14] Liu Y, Han T, Chen C *et al.* A novel platform of hemoglobin on core-shell structurally Fe₃O₄@Au nanoparticles and its direct electrochemistry [J]. Electrochimica Acta, 2011, 56(9): 3238–3247.
- [15] Peng Q, Zhang Y, Shi F *et al.* Fe₂O₃-supported nano-gold catalyzed one-pot synthesis of *N*-alkylated anilines from nitroarenes and alcohols [J]. Chemical Communications, 2011, 47(22): 6476–6478.
- [16] 薛雯娟, 张新艳, 李鹏, 等. Au-Cu/Co₃O₄ 双金属催化剂上乙烯完全催化氧化性能 [J]. 物理化学学报, 2011, 27(7): 1730–1736.
- [17] Seker E, Gulari E. Single step sol-gel made gold on alumina catalyst for selective reduction of NO_x under oxidizing conditions: effect of gold precursor and reaction conditions [J]. Applied Catalysis A: General, 2002, 232(1/2): 203–217.
- [18] Fattori N, Maroneze C M, Costa L P *et al.* Ion-exchange properties of imidazolium-grafted SBA-15 toward AuCl₄⁻ anions and their conversion into supported gold nanoparticles [J]. Langmuir, 2012, 28(27): 10281–10288.
- [19] Yin H, Wang C, Zhu H *et al.* Colloidal deposition synthesis of supported gold nanocatalysts based on Au-Fe₃O₄ dumbbell nanoparticles [J]. Chemical Communications, 2008(36): 4357–4359.
- [20] Zhu H, Liang C, Yan W *et al.* Preparation of highly active silica-supported Au catalysts for CO oxidation by a solution-based technique [J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2006, 110(22): 10842–10848.
- [21] Nam S H, Kim M H, Hyun J S *et al.* XPS analysis by exclusion of a-carbon layer on silicon carbide nanowires by a gold catalyst-supported metal-organic chemical vapor deposition method [J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2010, 10(4): 2741–2745.
- [22] Moshfegh A. Nanoparticle catalysts [J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2009, 42(23): 233001.
- [23] Xu C, Su J, Xu X *et al.* Low temperature CO oxidation over unsupported nanoporous gold [J]. Journal of the American Chemical Society, 2007, 129(1): 42–43.
- [24] Hashmi A S K, Hutchings G J. Gold catalysis [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2006, 45(47): 7896–7936.
- [25] George P, Gedanken A, Perkas N *et al.* Selective oxidation of CO in the presence of air over gold-based catalysts Au/TiO₂/C (sonochemistry) and Au/TiO₂/C (microwave) [J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2008, 15(4): 539–547.
- [26] Wittstock A, Zielasek V, Biener J *et al.* Nanoporous gold catalysts for selective gas-phase oxidative coupling of methanol at low temperature [J]. Science, 2010, 327(5963): 319–322.
- [27] Liu Y, Tsunoyama H, Akita T *et al.* Preparation of ~1 nm gold clusters confined within mesoporous silica and microwave-assisted catalytic application for alcohol oxidation [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2009, 113(31): 13457–13461.
- [28] So M H, Liu Y, Ho C M *et al.* Graphite-supported gold nanoparticles as efficient catalyst for aerobic oxidation of benzylic amines to imines and *N*-substituted 1, 2, 3, 4-tetrahydroisoquinolines to amides: synthetic applications and mechanistic study [J]. Chemistry—An Asian Journal, 2009, 4(10): 1551–1561.
- [29] Yamane Y, Liu X, Hamasaki A *et al.* One-pot synthesis of indoles and aniline derivatives from nitroarenes under hydrogenation condition with supported gold nanoparticles [J]. Organic Letters, 2009, 11(22): 5162–5165.
- [30] Garcia P, Malacria M, Aubert C *et al.* Gold-catalyzed cross-couplings: new opportunities for C—C bond formation [J]. Chem Cat Chem, 2010, 2(5): 493–497.
- [31] Bond G. Formulation of mechanisms for gold-catalysed reactions [J]. Gold bulletin, 2009, 42(4): 247–259.
- [32] 黎维彬, 龚浩. 催化燃烧去除 VOCs 污染物的最新进展 [J]. Acta Phys-Chim April Sin, 2010, 26(4): 885–894.
- [33] Christensen C H, Nøskov J K. Green gold catalysis [J]. Science, 2010, 327(5963): 278–279.
- [34] Simões M, Baranton S, Coutanceau C. Electro-oxidation of glycerol at Pd based nano-catalysts for an application in alkaline fuel cells for chemicals and energy cogeneration [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2010, 93(3/4): 354–362.
- [35] 王红梅, 李勇智, 张静, 等. 纳米贵金属催化剂制备的研究进展 [J]. 工业催化, 2009, 17(6): 1–6.
- [36] 何林, 倪吉, 孙浩, 等. 精细化学品绿色合成中的纳米 Au 催化: 机遇与挑战 [J]. 催化学报, 2009, 30(9): 958–964.
- [37] 谌敏, 廖世军. 低温燃料电池催化剂的研究进展 [J]. 工业催化, 2008, 16(3): 1–6.
- [38] Boliren C F, Huffman D R. Absorption and scattering of light by small particles [M]. New York: J Wiley & Sons, 1983.
- [39] Sirajuddin, Mechler A, Torriero A A J *et al.* The formation of gold nanoparticles using hydroquinone as a reducing agent through a localized pH change upon addition of NaOH to a solution of HAuCl₄ [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2010, 370(1/2/3): 35–41.

(下转第 905 页)

气,香气比较浓郁。

2.2 糖苷单料烟加香效果

选取贵州的 C3F 的烟丝作为供试烟样,按照 1.3.4 节加香之后,由新郑卷烟厂评吸专家进行评吸,其评吸结果见表 2。

表 2 金莲花糖苷的单料烟加香结果

Table 2 The unblended cigarette flavoring results of glycosides from *Trollius chinensis* Bunge

烟丝	糖苷加入量/(g/kg)	评吸结果
贵州 C3F	0	香气略粗糙,香气质一般,刺激性有,杂气有,余味欠舒适
	0.1	香气量稍增加,谐调性增加,余味改善
	0.2	香气质较好,香气量进一步增加,谐调性好,余味纯净
	0.3	加香感略重,且烟气有所改变,余味有残留
	0.5	香气量增加,刺激性增大,香气过于显露不够谐调,余味变差

评吸结果表明:贵州 C3F 烟丝添加 0.1 ~ 0.2 g/kg 的金莲花糖苷后,具有改善和修饰卷烟香气、增加清香香韵、减轻刺激性的作用;但添加量为 0.3 g/kg 时,开始与烟香稍微不谐调,轻微掩盖烟香,同时增加刺激性,当用量达到 0.5 g/kg 时,进一步增加了刺激性和辛辣感,加香较重,余味变差。

分析可以看出,加入适量金莲花糖苷类潜香成分具有协调卷烟香气、提高香气品质、减轻刺激性和降低杂气的效果。可能是因为糖苷在加入卷烟燃吸过程中,高温燃烧会使它们缓慢裂解并释放苷元类香味化合物,从而起到均匀烟草香气浓度和增香的作用。卷烟生产应用中,可以利用这一特点,在保证不破坏卷烟原有的自然香韵条件下,通过适量添加金莲花糖苷类潜香成分,来弥补因直接添加增香剂而造成的香味损失。但添加量不宜过大,否则会对卷烟烟气产生不利的影响。

3 结论

(1) 通过 GC/MS 对酶解离的香气成分进行定性和定量分析,共检测出香气成分 25 种,这些香气

成分多数存在于烟草精油中。

(2) 贵州单料烟 C3F 中适量加入金莲花糖苷类潜香成分具有协调卷烟香气、改善香气品质、减轻刺激性、降低杂气和稳定香韵的作用;但添加量不宜过大,否则会对卷烟烟气产生不利的影响。

参考文献:

- [1] 赵学敏.本草纲目拾遗[M].北京:人民卫生出版社,1983.
- [2] 王文静,张红梅,李兴元.不同产地金莲花中微量元素的测定[J].广东微量元素科学,2007,14(7):36-37.
- [3] Wanga R F, Yanga X W, Chao M M, et al. Trollioside, a new compound from the flowers of *Trollius Chinensis* [J]. Journal of Asian Natural Products Research 2004, 6(2): 139-144.
- [4] Li X Q, Huo T G, Qin F, et al. Determination and pharmacokinetics of orientin in rabbit plasma by liquid chromatography after intravenous administration of orientin and *Trollius chinensis* Bunge extract [J]. Journal of Chromatography B 2007, 853: 221-226.
- [5] 杨洗尘, 佟义如. 长瓣金莲药抑菌试验及临床观察 [J]. 中成药研究, 1982(5): 40.
- [6] 叶云峰, 彭勇, 付岗, 等. 药用金莲花研究进展 [J]. 中国现代中药, 2007, 9(3): 29-33.
- [7] 姬小明, 李冰洁, 刘国顺, 等. 金莲花挥发油成分分析及其在卷烟加香中的应用 [J]. 精细化工, 2011, 28(10): 982-986.
- [8] Hisashi K, Fujimori F, Kunio K. Isolation of new terpene glucoside, 3-hydroxy-5- β -epoxy- β -ionyl- β -D-glucopyranoside from flue-cured tobacco [J]. J. Agric. Bot. Chem., 1981, 4(4): 941-944.
- [9] Herron J N. Glucosides of aromatic agments as tobacco flavourants [C]. US: PAT, Appl, 1987, 55: 599.
- [10] Kapfer G F, Niz S, Drawert F. Bound aroma compounds in tobacco smoke condensate [J]. J. Z. Lieben Unters. Forsch., 1989, 188: 512-516.
- [11] 姚卫蓉, 陈军杰, 钱和. 玫瑰花中键合态和游离态组分的分析 [J]. 食品科学, 2007, 28(11): 487-492.
- [12] 范刚, 张弛, 柴倩, 等. 锦橙汁键合态香气物质酸解和酶解效果比较研究 [J]. 食品科学, 2007, 28(12): 169-171.
- [13] 伍毅, 王洪新, 朱松, 等. β -葡萄糖苷酶法与盐酸法水解银杏黄酮制备黄酮苷元的比较 [J]. 食品科学, 2008, 29(7): 146-149.
- [14] 谢剑平. 烟草香原料 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2009.
- [15] 史宏志, 刘国顺, 杨惠娟, 等. 烟草香味学 [M]. 北京: 中国农业出版社, 2011.

(上接第 865 页)

- [40] Chairam S, Somsook E. Starch vermicelli template for synthesis of magnetic iron oxide nanoclusters [J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials 2008, 320(15): 2039-2043.
- [41] Samanta B, Yan H, Fischer N O, et al. Protein-passivated Fe₃O₄ nanoparticles: low toxicity and rapid heating for thermal therapy [J]. Journal of Materials Chemistry, 2008, 18(11): 1204-1208.
- [42] Bourlins A B, Bakandritsos A, Georgakilas V, et al. Surface modification of ultrafine magnetic iron oxide particles [J]. Chemistry of Materials 2002, 14(8): 3226-3228.

- [43] 窦永华, 张玲, 古宏晨. 单分散 Fe₃O₄ 纳米粒子的合成、表征及其自组装 [J]. 功能材料, 2007, 38(1): 119-122.
- [44] 谢娟, 冯如斌, 赵蔚, 等. 负载型纳米金催化剂的合成、表征及性能研究 [J]. 黄金, 2010, 31(8): 4-7.
- [45] 张皓, 陆广, 纪秀磊, 等. 反应型表面活性剂包覆 CdTe 纳米晶 [J]. 高等学校化学学报, 2003, 24(1): 178-180.
- [46] Liu Q, Xu Z. Self-assembled monolayer coatings on nanosized magnetic particles using 16-mercaptohexadecanoic acid [J]. Langmuir, 1995, 11(12): 4617-4622.