

双金属核壳结构负载型 Au@Ag/TiO₂ 催化剂的制备及表征

孙彦红 张 敏 杨建军*

(河南大学特种功能材料重点实验室, 开封 475004)

摘要: 利用溶胶法制备了 Au 核 Ag 壳(Au@Ag)结构复合纳米粒子, 用粉末-溶胶法和水热合成法使其负载于 TiO₂ 纳米粒子上, 利用紫外-可见吸收光谱、X 射线粉末衍射、透射电子显微镜对复合结构材料进行了结构表征, 并对其光催化消除臭氧的性能进行了研究。结果表明, 制备方法、Au/Ag 化学计量比及金属负载量等对光催化消除臭氧的活性均有很大影响。采用粉末-溶胶法制备的 1%-Au@Ag/TiO₂($n_{\text{Au}}/n_{\text{Ag}}=1:3$)催化剂, 由于 TiO₂ 表面沉积的 Au@Ag 金属颗粒尺寸小且分散度高, 而且 1% 的金属负载量有利于光生电子空穴的有效分离, 光催化消除臭氧的活性最高。

关键词: 核壳结构; 复合纳米粒子; 负载型催化剂; 光催化; 臭氧消除

中图分类号: O614.122; O614.123; O614.41⁺

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2009)11-1965-06

Preparation and Characterization of Bimetal Core-Shell Structure Supported Au@Ag/TiO₂ Catalyst

SUN Yan-Hong ZHANG Min YANG Jian-Jun*

(The Key Laboratory for Special Functional Materials, Henan University, Kaifeng 475004)

Abstract: Core-shell Au@Ag nanoparticles were prepared by the sol method and deposited on TiO₂ nanoparticles by the powder-sol method and the hydrothermal method. The structure of sol and Au@Ag/TiO₂ was characterized by UV-Vis, XRD, and TEM techniques. The activity of photocatalytic elimination of ozone was investigated on Au@Ag/TiO₂ surface. The results show that preparation method, Au/Ag stoichiometric proportion and the metal loading have great effect on the activity of photocatalytic elimination of ozone. 1% Au@Ag/TiO₂($n_{\text{Au}}/n_{\text{Ag}}=1:3$) photocatalyst prepared by powder-sol method has the best activity for photocatalytic elimination of ozone due to the small particle size of Au@Ag, higher dispersion of metal and the effective separation of the photo-generated electron and hole.

Key words: core-shell structure; composite nanoparticles; supported catalyst; photocatalysis; elimination of ozone

在众多半导体光催化剂中, TiO₂ 因无毒、催化活性高、化学性质稳定、成本低等优点而倍受人们青睐, 被认为是目前较理想的光催化剂。但由于存在光生电子-空穴复合几率较高以及对太阳光利用率较低等缺陷, 其实用化受到一定限制; 另外, 催化剂的失活, 难以预见的反应机制等因素也制约着 TiO₂ 光催化技术的工业化应用, 因此在 TiO₂ 改性方面开展了大量研究工作。表面贵金属沉积被认为是一种

可以捕获光生电子, 提高光生电荷分离效率的有效方法^[1]。贵金属修饰 TiO₂, 通过改变体系中的电子分布, 影响 TiO₂ 的表面性质, 抑制光生电子和空穴的复合, 从而改善其光催化活性。目前研究较多的主要为单金属铂^[2,3]、银^[4,5]、金^[6-8]等, 对 TiO₂ 表面修饰双金属的研究则相对较少。李和兴等^[9]指出, 光催化反应的理论研究和实际应用均离不开光催化剂的创新。光催化剂的性能不仅取决于组成, 也受结构形貌的

收稿日期: 2009-07-27。收修改稿日期: 2009-09-27。

河南省高校新世纪优秀人才支持计划(No.2006HANCET-13)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: yangjianjun@henu.edu.cn; 会员登记号: S060612401M。

第一作者: 孙彦红, 女, 29 岁, 硕士研究生; 研究方向: 纳米功能材料的制备及其光催化性能。

影响,设计具有特殊结构形貌的高效催化剂将是未来光催化研究的一个重要发展方向。核壳结构材料具有双层或多层结构,其内部和外部分别富集不同成分,使得核与壳的功能实现复合与互补,从而可以制备出有别于核或壳本身性能的新型功能材料^[10]。相对于单一金属和传统双金属组分(合金或二元金属)纳米颗粒而言,核壳结构双金属粒子具有特殊的电子结构及表面性质,其不仅保持了原有金属芯核的物化性能,而且还具有包覆层优良的金属特性^[11],所以核壳结构纳米双金属材料在电子、生物传感器、光学和催化等领域有着广泛的应用前景。

本课题组曾对负载型 Au/TiO₂ 催化剂进行了较为深入的研究,在光催化分解消除臭氧方面取得较好结果^[12-16],但是 Au/TiO₂ 催化剂在无机离子如 Cl⁻ 等存在时较易失活^[16]。鉴于此,本工作以 TiO₂ 为载体,分别采用粉末-溶胶法和水热合成法制备一系列 Au@Ag 纳米粒子负载型催化剂(记为 Au@Ag/TiO₂),并用于光催化消除臭氧反应,考察了该催化剂在不同条件下对臭氧的光催化消除效果。

1 实验部分

1.1 Au@Ag 溶胶及 Au@Ag/TiO₂ 催化剂的制备

1.1.1 Au@Ag 溶胶的制备

Au 溶胶的制备参考 Frens^[17]的方法:将 1.0×10^{-3} mol·L⁻¹ 的 HAuCl₄ 水溶液加热至沸腾,加入适量 1wt% 柠檬酸三钠溶液,继续沸腾 15 min,自然冷却,即得 Au 溶胶。Ag 溶胶的制备与 Au 溶胶类似,将 HAuCl₄ 换为 AgNO₃ 即可。

参考纪小会等^[18]制备 Au@Ag 核壳结构纳米粒子的方法:取出计算量的 Au 溶胶加热至沸腾,一次性加入适量 1wt% 柠檬酸三钠溶液,再沸,之后加入计算量的 10^{-2} mol·L⁻¹ AgNO₃ 溶液,保持沸腾 1 h,自然冷却,即得不同 Au、Ag 物质的量之比的 Au@Ag 溶胶。

1.1.2 Au@Ag/TiO₂ 催化剂的制备

所用锐钛矿型 TiO₂ 为浙江舟山明日纳米材料公司产品,编号 HR3;所用试剂均为分析纯,未经进一步提纯。

1.1.2.1 粉末-溶胶法

将 TiO₂ 粉末在空气气氛中 500 °C 预处理 4 h,称取 1 g 处理过的 TiO₂ 分别加入计算量的 Au@Ag 溶胶,升温至 50 °C,加入适量 NaCl 作为破乳剂,搅拌下吸附 2 h。经过滤,洗涤,105 °C 真空干燥,制得

理论担载量分别为 0.5%、1%、2% 和 5% 的 Au@Ag/TiO₂ 催化剂。

1.1.2.2 水热合成法

参考 Aiqin Wang 等^[19]制备 Au-Ag/MCM-41 催化剂的方法。将上述处理过的 1 g TiO₂ 放入反应釜中,加入计算量 Au@Ag 溶胶,同时加入少量 C₁₆TMAB (2 mg·mL⁻¹) 溶液,混合均匀。将反应釜升温至 100 °C 反应 6 h,自然冷却后将样品过滤,洗涤,室温真空干燥,即得所需催化剂。

将所得催化剂分散到蒸馏水中得到催化剂的悬浮液(浓度为 1.0 g·L⁻¹),用滴管滴加在表面粗化的 1.0 cm×11 cm 玻璃片双面上,干燥,重复多次,即得到涂覆量约为 10 mg 的催化剂样片^[12-15]。

1.2 臭氧的光催化分解

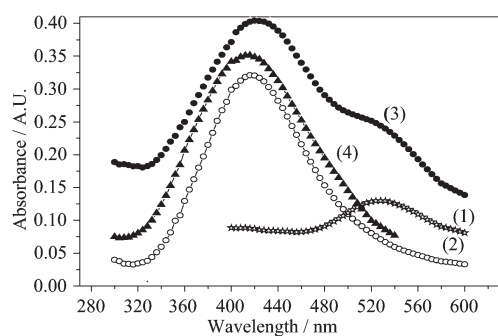
臭氧的产生和光催化消除装置见文献^[13],臭氧发生器是 3 根圆柱玻璃管,内封有 8 W 的杀菌灯(峰值 253.9 nm, $h\nu=4.89$ eV),在杀菌灯的光照下,空气中的部分氧气分解后聚合为臭氧。采用扁平式石英管为光催化反应器,放入催化剂样片。2 个 4 W 的黑光灯(峰值 365 nm, $h\nu=3.40$ eV)分别置于光催化反应器的两侧。空气入口压力为 0.15 MPa,流量为 82 mL·min⁻¹。臭氧浓度采用国家标准 GB/T15437-1995 靛蓝二磺酸钠分光光度法测定。

2 结果与讨论

2.1 Au@Ag 溶胶的紫外-可见吸收光谱

纪小会等^[18]通过研究不同比例下 Au/Ag 核-壳纳米粒子的吸收光谱得知:当 AgNO₃ 的加入量很少时(即 $n_{Au}/n_{Ag} \geq 1:0.3$),Ag 开始作用到金粒子的表面并包覆金纳米粒子。随着 AgNO₃ 比例的增大(即 $1:0.3 > n_{Au}/n_{Ag} \geq 1:1.5$),Ag 则进一步包覆,Ag 壳厚度逐渐增加;当 $n_{Au}/n_{Ag}=1:3$ 时,Ag 就能够完全包覆金粒子。当 $1:3 > n_{Au}/n_{Ag} \geq 1:10$ 时,由于金粒子被很厚的 Ag 包覆,完全显示了 Ag 粒子的吸收光谱特性。据此,为使 Au 外层完全被 Ag 包覆,本文采用 $n_{Au}/n_{Ag} \leq 1:3$ 的比例制备 Au@Ag 溶胶和催化剂,图 1 为 4 种溶胶的紫外-可见吸收光谱。

由图 1 可见,Au 溶胶在 530 nm 处有 1 个吸收峰,Ag 溶胶在 420 nm 处有 1 个吸收峰,而机械混合的溶胶在 430 和 530 nm 有 2 个吸收峰,分别对应 Au 和 Ag 的特征吸收峰。Au@Ag 溶胶只在 420 nm 处出现单一吸收峰,表明制得的溶胶确实为 Au 核 Ag 壳结构的溶胶。



(1) Au sol; (2) Ag sol; (3) Mechanical mixture of Au and Ag sols (1:3); (4) Au@Ag sols ($n_{Au}/n_{Ag}=1:3$)

图 1 4 种溶胶的紫外-可见吸收光谱

Fig.1 UV-Vis absorption spectra of different sols

2.2 Au 溶胶及 Au@Ag 溶胶的 TEM 图

2.2.1 Au 溶胶的 TEM 图

如图 2 所示为 Au 溶胶的 TEM 图,图中显示金颗粒大小比较均匀,且均以单分散、近似球状的颗粒形式存在于金溶胶中,平均粒径为 14 nm。

2.2.2 Au@Ag 溶胶的 TEM 图

图 3 是不同 n_{Au}/n_{Ag} 比 Au@Ag 纳米粒子溶胶的 TEM 照片。4 种溶胶的粒径分布及其平均粒径见表 1。金种子的平均粒径为 14 nm,而由表 1 可知,经过

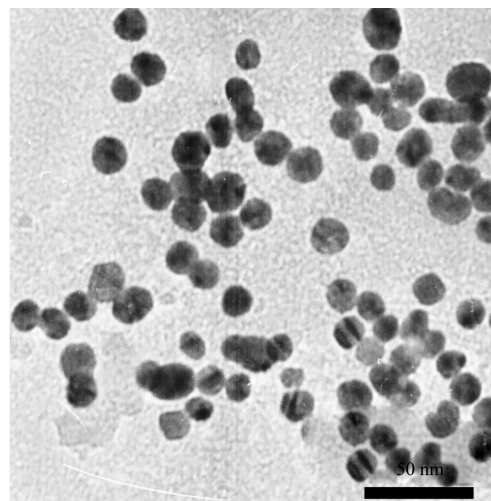
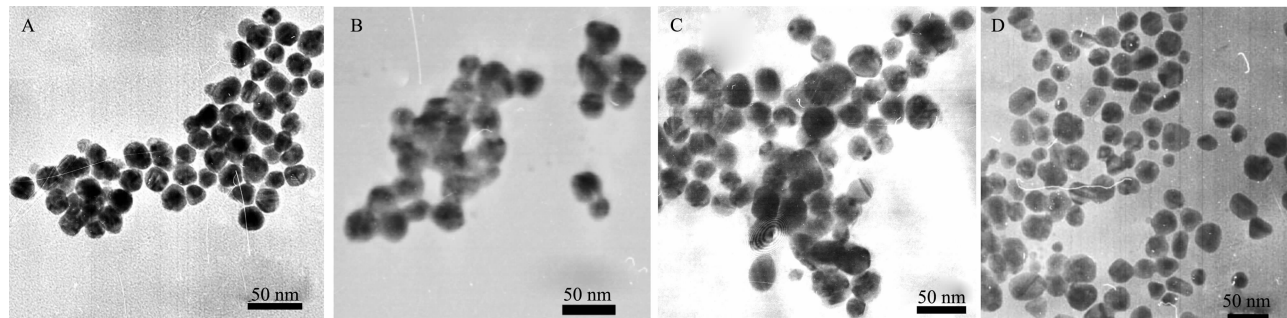


图 2 Au 溶胶的 TEM 图

Fig.2 TEM image of Au sol

不同量的 Ag 包覆后, Au@Ag 纳米粒子逐渐长大,平均粒径分别为 19、24、25 和 26 nm; 由 TEM 照片可见,几种溶胶粒子分散性均较好,当 $n_{Au}/n_{Ag}>1:6$ 时,没有更小粒子出现,说明 Ag 是在 Au 纳米粒子基础上进行沉积和包覆的。当 $n_{Au}/n_{Ag}=1:6$ 时,则出现 10 nm 左右的纳米粒子,可能是由于加入过量的 AgNO₃ 而形成未包覆 Au 的 Ag 纳米粒子团簇。



(A) $n_{Au}/n_{Ag}=1:3$; (B) $n_{Au}/n_{Ag}=1:4$; (C) $n_{Au}/n_{Ag}=1:5$; (D) $n_{Au}/n_{Ag}=1:6$

图 3 不同 Au/Ag 化学计量比 Au@Ag 纳米粒子溶胶的 TEM 图

Fig.3 TEM images of Au@Ag nanoparticles sol with different Au/Ag stoichiometric proportions

表 1 4 种溶胶的粒径分布及其平均粒径

Fig.1 Particle size distribution and average particle size for four sols

Au@Ag nano-particle sol	Particle Size	
	Particle size distribution / nm	Average particle size / nm
$n_{Au}/n_{Ag}=1:3$	15~23	19
$n_{Au}/n_{Ag}=1:4$	18~30	24
$n_{Au}/n_{Ag}=1:5$	20~31	25
$n_{Au}/n_{Ag}=1:6$	17~35	26

2.3 影响催化剂活性的因素

2.3.1 制备方法和金属负载量

图 4 是粉末-溶胶法和水热合成法所制备的金属负载量分别为 0.5%、1%、2% 和 5% Au@Ag/TiO₂

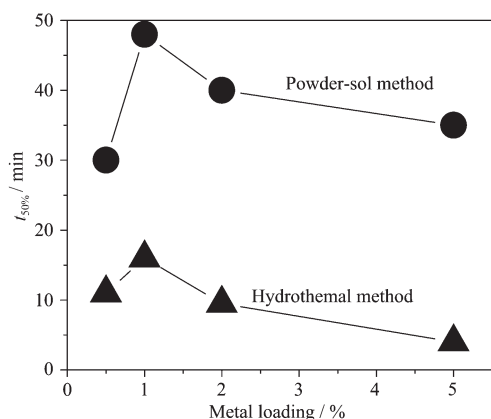


图 4 不同制备方法和金属负载量对催化剂活性的影响

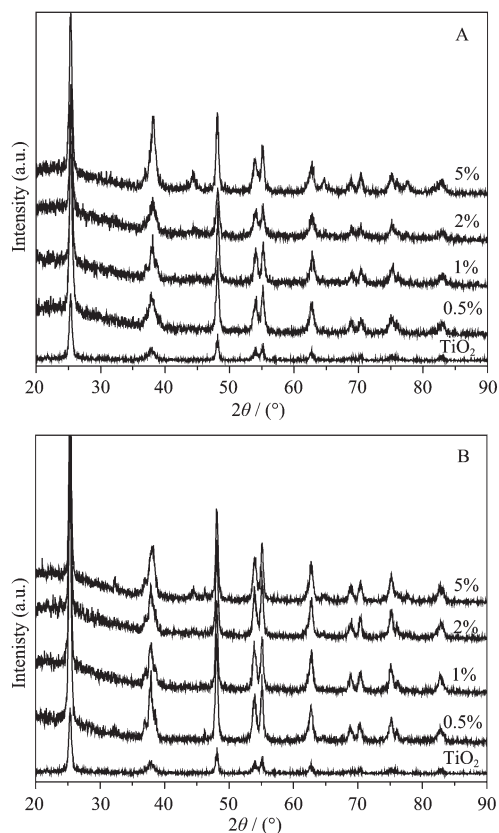
Fig.4 Effects of preparation method and metal loading on catalytic activity

催化剂活性比较图。固定 $n_{\text{Au}}/n_{\text{Ag}}$ 比为 1:3, $t_{50\%}$ 表示催化剂活性由 100% 下降到 50% 所需时间。

从图中可以明显看出, 粉末-溶胶法制备的催化剂活性远远高于水热合成法所得催化剂。但二者仍有共同之处, 即当金属负载量低于 1% 之前, 催化活性随着金属负载量的增加而增加; 当金属负载量高于 1% 之后, 催化活性即不断下降。

半导体表面沉积贵金属后会导致其表面性质发生变化, 当金属沉积在 TiO_2 表面后, 由于在金属和半导体接触区的交互作用, 电子从 TiO_2 内转移到金属上, 导致肖特基(Schottky)电势的形成, 从而使光生电子和空穴(e^- 、 h^+)有效地分离。但沉积过多的贵金属会增大粒径, 减少催化剂的比表面积, 还可能形成电子-空穴的复合中心^[4]。由此可见, 光催化活性并不是随着负载量的增加而提高, 而是存在一个最佳值。据此, 选取 1% Au@Ag/TiO_2 作为后续实验的催化剂。

图 5 中 A、B 分别为粉末-溶胶法和水热合成法所得不同负载量催化剂和原料 TiO_2 500 °C 预处理后的 XRD 图。由图可见, 无论哪种方法所制催化剂, 粒径均较负载前增大, 且负载量为 0.5%, 1% 和 2% 的催化剂, XRD 图中均只出现 TiO_2 的特征衍射峰, 并未发现 Au 或者 Ag 的衍射峰, 这可能是由于金属的负载量太低或粒径太小并高度分散于载体; 也可能由于金属的衍射峰被载体的衍射峰覆盖所致^[15]。A 图中负载量为 5% 的催化剂可见 TiO_2 的特征衍射峰以及 Au 和 Ag(331)晶面所对应的位于 $2\theta=44.312^\circ$ 处的峰位。B 图中负载量为 5% 的催化剂, 除出现相同的 TiO_2 的特征衍射峰之外, 还可见到 Au 和 Ag 的衍



(A) Powder-sol method; (B) Hydrothermal method

图 5 不同负载量 Au@Ag/TiO_2 催化剂的 XRD 图

Fig.5 XRD patterns of Au@Ag/TiO_2 with different loadings

射峰。在 $2\theta=33.502^\circ, 44.312^\circ, 45.854^\circ$ 的峰位分别对应 Au 和 Ag 的 (200), (311), (331), (420) 晶面, $2\theta=20.114^\circ$ 的峰位对应 Au 的 (200) 晶面。由谢乐公式得知, TiO_2 粒径大约为 20 nm 左右。

图 6 分别是粉末-溶胶法(A)和水热合成法(B)所得催化剂的形貌图。金属理论负载量为 1%, $n_{\text{Au}}/n_{\text{Ag}}=1:3$ 。粉末-溶胶法由于制备条件比较温和, 图 6A 中明显可见负载于 TiO_2 之上的金属; 而水热合成法由于长时间高温水处理, 致使图 6B 中观测不到负载的金属微粒。虽然加入表面活性剂可大大提高纳米粒子的分散性, 但也不可否认, 残存的表面活性剂势必会影响催化剂的活性。

综合催化剂活性评价结果、XRD 分析及 TEM 形貌分析可知, 采用粉末-溶胶法所制备催化剂的催化活性较好; 以下催化剂的制备均采用粉末-溶胶法。

2.3.2 Au、Ag 化学计量比

图 7 是采用粉末-溶胶法, 改变 Au、Ag 化学计

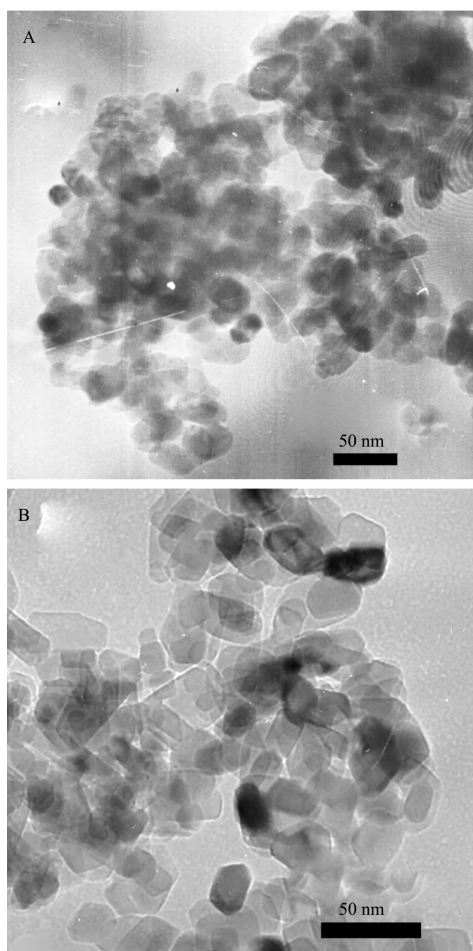
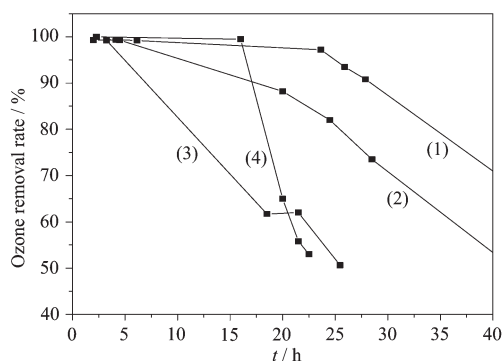


图 6 不同方法所制催化剂的 TEM 照片

Fig.6 TEM micrographs of catalysts prepared by (A) Powder-sol method and (B) Hydrothermal method



Initial O₃ concentration: 48 mg·m⁻³, air flow rate: 82 mL·min⁻¹, space velocity: 2.1×10⁶ h⁻¹; $n_{\text{Au}}/n_{\text{Ag}}$: (1) 1:3; (2) 1:4; (3) 1:5; (4) 1:6

图 7 不同 Au/Ag 化学计量比对催化剂活性的影响

Fig.7 Effect of different Au/Ag stoichiometric proportions on catalytic activity

量比制备的负载型催化剂的活性比较结果。由图可见, 4 种催化剂的初始活性均可达到 100%, 随着反应时间的延长活性呈现不同程度下降。其中 $n_{\text{Au}}/n_{\text{Ag}}$ =

1:3 催化剂维持臭氧消除率 90% 以上时间较长, 下降趋势相对缓慢, 活性较好。

改变 Au/Ag 化学计量比和金属负载量后, TiO₂ 粒径并未发生明显变化; 而 Au@Ag 纳米粒子却随着金属负载量和包覆 Ag 量的增加而逐渐长大。如前所述, 催化剂活性随金属负载量增加而出现先升后降现象, 即 1% 时活性高于其他 3 种负载量催化剂; 而图 7 所示催化活性又随着包覆 Ag 量的增加而下降。TEM 照片显示的 Au@Ag 粒径变化, 从催化剂形貌上直观地说明了产生这些现象的原因。

3 结 论

利用粉末-溶胶法和水热合成法制备了系列 Au@Ag/TiO₂ 催化剂, 并用于光催化消除臭氧反应。活性评价结果表明: 利用粉末-溶胶法制备, 且 Au/Ag 化学计量比为 1:3, 金属负载量为 1wt% 时, 所得催化剂活性较好。由于 AgNO₃ 廉价易得, 因此, 从经济、实用方面考虑, Au@Ag/TiO₂ 具有更广阔的开发应用前景。

参考文献:

- [1] Mills A, Hunt S L. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **1997**, **108**(1):1~35
- [2] CAI Nai-Cai(蔡乃才), WANG Ya-Ping(王亚平), CAO Yin-Liang(曹银良). *Chinese J. Catal. (Cuihua Xuebao)*, **1999**, **20**(2):177~180
- [3] Sánchez E, López T, Gómez R, et al. *J. Solid. State. Chem.*, **1996**, **122**:309~314
- [4] LIU Shou-Xin(刘守新), QU Zhen-Ping(曲振平), HAN Xiu-Wen(韩秀文), et al. *Chinese J. Catal. (Cuihua Xuebao)*, **2004**, **25**(2):133~137
- [5] Grünert W, Brückner A, Hofmeister H, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2004**, **108**:5709~5717
- [6] Yan W F, Chen B, Mahurin S M, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2004**, **108**:2793~2796
- [7] Francois M, Geoffrey C B. *Appl. Catal. A*, **2006**, **302**:110~117
- [8] GU Zhong-Hua(顾忠华), LUO Lai-Tao(罗来涛), CAI Jian-Xin(蔡建信). *Industrial Catalysis (Gongye Cuihua)*, **2006**, **14**(10):1~5
- [9] LI He-Xing(李和兴), ZHU Jian(朱建). *Chinese J. Catal. (Cuihua Xuebao)*, **2008**, **29**(1):91~98
- [10] REN Man-Man(任慢慢), ZHOU Zhen(周震), GAO Xue-Ping(高学平), et al. *Progress in Chemistry*, **2008**, **20**(5):771~

777

- [11]CHENG Zhi-Peng(程志鹏), YANG Yi(杨毅), LIU Xiao-Di(刘小娣), et al. *Modern Chemical Industry(Xiandai Gongye)*, **2006**,**26**(7):18~21
- [12]WANG Xiao-Hui(王晓辉), ZHANG Min(张敏), JIN Zhen-Sheng(金振声), et al. *Photographic Sci. Photochem. (Guangxue Yu Guanghuaxue)*, **2004**,**22**(1):61~65
- [13]HE Pan-Ke(贺攀科), YANG Jian-Jun(杨建军), YANG Dong-Mei(杨冬梅), et al. *Chinese J. Catal.(Cuihua Xuebao)*, **2006**,**27**(1):71~74
- [14]YANG Dong-Mei(杨冬梅), HE Pan-Ke(贺攀科), DONG Fang(董芳), et al. *Chinese J. Catal.(Cuihua Xuebao)*, **2006**, **27**(12):1122~1126
- [15]DONG Fang(董芳), YANG Dong-Mei(杨冬梅), ZHANG Min(张敏), et al. *Chinese J. Catal.(Cuihua Xuebao)*, **2007**,**28**(11):958~962
- [16]DONG Fang(董芳). *Thesis for the Master of Henan University(河南大学硕士论文)*. **2008**.
- [17]Frens G. *Nature*, **1973**,**241**,20~22
- [18]JI Xiao-Hui(纪小会), WANG Lian-Ying(王连英), YUAN Hang(袁航), et al. *Acta Chim. Sinica(Huaxue Xuebao)*, **2003**,**61**(10):1556~1560
- [19]Wang A Q, Hsieh Y P, Chen Y F, et al. *J. Catal*, **2006**,**237**: 197~206
- [20]He P K, Zhang M, Yang D M, et al. *Surf. Rev. Lett.*, **2006**, **13**(1):51~55