

• 研究论文 •

## 高分散的炭载 Au 纳米催化剂的制备、表征和催化活性

李品将 董守安\* 唐 春 杨生春 顾永万 李楷中

(昆明贵金属研究所 昆明 650221)

**摘要** 采用柠檬酸钠还原-胶体负载法, 制备了高分散的炭载 Au 纳米催化剂, 并以液相催化氧化葡萄糖为葡萄糖酸钠的反应评价了 Au/C 催化剂的活性. 研究表明, 金溶胶制备过程中柠檬酸钠的用量对粒子尺寸以及所获催化剂的催化活性有重要影响; 催化剂在多次使用之后活性的降低可能是由于在活性炭表面金粒子活性位点上形成的  $\text{Au}^{\delta+}-\text{O}^{\delta-}$  化合态减少的缘故. 同时比较了制备的 Au/C 和商业 Pd/C 催化剂对葡萄糖的液相催化氧化反应, 证明 Au/C 催化剂明显优于 Pd/C 催化剂.

**关键词** Au/C 催化剂; 制备; 表征; 催化活性; 葡萄糖

## Preparation, Characterization and Catalytic Activity of Highly Dispersed Gold Nanoparticle Supported on Carbon Catalyst

LI, Pin-Jiang DONG, Shou-An\* TANG, Chun YANG, Sheng-Chun

GU, Yong-Wan LI, Kai-Zhong

(Kunming Institute of Precious Metals, Kunming 650221)

**Abstract** The catalyst of highly dispersed gold nanoparticle supported on active carbon was prepared by sodium citrate reduction-colloid gold immobilization method, and its catalytic activity was evaluated by the liquid phase catalytic oxidation reaction of glucose to gluconic acid. The research results show that the sodium citrate amounts have important influence on the size of gold particles in gold colloidal preparation and the catalytic activity of Au/C catalyst obtained. The decrease of the activity for repeatedly used Au/C catalyst may be attributed to the decrease of the  $\text{Au}^{\delta+}-\text{O}^{\delta-}$  binding state on the catalyst surface. At the same time the catalytic activity for the liquid phase oxidation of glucose was compared between the prepared Au/C catalyst and the commercial Pd/C catalyst, and the results indicated that the Au/C catalyst was advantageous over Pd/C catalyst.

**Keywords** Au/C catalyst; preparation; characterization; catalytic activity; glucose

金催化作用的研究和应用在近年来受到广泛的关注. 因为纳米技术改变了金在催化领域无足轻重的地位, 把它从化学惰性的金属变成了一类具有独特性质、非常有效的催化剂<sup>[1]</sup>. 纳米金催化剂的应用目前主要集中在污染的控制、化学工程和燃料电池等领域, 最近, 一些评论或综述论文报道了金催化作用迅速发展的概况<sup>[2-6]</sup>. 对于金催化剂的制备, 通常是将高度分散的金

纳米粒子负载在金属氧化物或活性炭载体上, 而在非均相液相催化氧化有机多醇的反应中, 炭载金催化剂显示了很高的催化活性和选择性. 其原因在于 Au/C 催化剂不易诱导 C—C 键的断裂、能选择性地催化一个羟基或羰基基团的氧化. 在 Prati 和 Rossi 等<sup>[7-10]</sup>的一系列研究中, 利用了 PVA, PVP 等聚合物作保护剂, 以  $\text{NaBH}_4$  或水合肼等还原 Au(III) 获取金胶体, 然后将其负载于活性

\* E-mail: dsaw@xinhuanet.com

Received May 26, 2005; revised October 26, 2005; accepted February 15, 2006.

云南省自然科学基金(No. 2000E0008Z)和云南省自然科学基金(No. 2002E0080M)资助项目.

炭制备 Au/C 催化剂, 并用于邻二醇的液相选择性氧化的反应。

柠檬酸钠热化学还原法能够获得较好单分散的纳米金胶体<sup>[11~14]</sup>。本文在文献基础上选择柠檬酸钠还原法制备尺寸可控的胶体金纳米粒子溶液, 然后负载于活性炭上制得了 Au/C 催化剂, 并将其应用于液相催化氧化葡萄糖为葡萄糖酸盐的反应。通过改变 Au(III)和柠檬酸钠的浓度比, 获得了不同尺寸的金纳米粒子; 研究了催化剂的活性与金粒子尺寸之间的关系及柠檬酸钠用量的影响; 利用 TEM 表征了金粒子的形状和尺寸, 并以 XRD 和 XPS 技术对使用前后的 Au/C 催化剂进行了表征和分析。同时, 借助于催化氧化葡萄糖的评价反应, 与商业 Pd/C 催化剂的性能进行了比较。结果表明, 本研究获得的 Au/C 催化剂具有很高的催化活性, 并且制备方法简便。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

HAuCl<sub>4</sub> 溶液: 用王水溶解 99.99% 纯金制备, Au(III) 浓度为 6.000 mg/mL; 1% 柠檬酸钠溶液, 葡萄糖, 氢氧化钠, 活性炭(产地辽宁, 120~160 目, 比表面积 903.04 m<sup>2</sup>/g), 钢瓶氧气(工业级)。所用试剂均为分析纯。水为石英蒸馏器蒸馏的二次水。

X 射线衍射光谱仪(XRD, D/Max-RC); JEM-2000EX 透射电镜(JEOL); X 射线光电子能谱(XPS, Perkin Elmer HPI5600); 催化反应评价装置自制。

### 1.2 Au/C 催化剂的制备与表征

取一定量的 HAuCl<sub>4</sub> 溶液置于 250 mL 锥形瓶中, 加

水约 150 mL, 溶液加热至沸腾后加入一定体积的 1% 柠檬酸钠溶液, 保持沸腾 5~10 min, 然后用自来水冷却。按金与活性炭质量比 1:100, 将活性炭浸渍于金溶胶溶液, 并剧烈搅拌至少 2 h, 静置至上层溶液澄清。过滤出活性炭, 用热水洗涤至无氯离子即制得 Au/C 催化剂。

胶体金纳米粒子和在活性炭表面上的金纳米粒子的形状和尺寸以 TEM 表征。XRD 光谱解析活性炭上金粒子的晶格结构, 操作条件为: Cu K $\alpha$  辐射, 管压 40 kV, 管电流 80 mA, 扫描范围 10°~100°。X 射线光电子能谱(Mg K $\alpha$  辐射, 1253.6 eV)表征金粒子在活性炭表面上的化学状态。

### 1.3 催化氧化实验和产物分析

在自制的反应器中, 加入一定比例的葡萄糖、水及催化剂, 混合物溶液温度保持在 50~55 °C, 持续通入氧气并不断搅拌, 此时溶液 pH 随之下降; 逐滴加入 0.5 mol/L 的氢氧化钠溶液, 并保持反应体系 pH 值在 8~9 之间。待加入氢氧化钠溶液之后, 溶液 pH 缓慢降到 8.2, 且在至少 10 min 内不发生变化时认为反应结束。以碘量法测定反应后溶液中的残糖量(或者以光度法测定葡萄糖酸钠含量)<sup>[15]</sup>, 计算葡萄糖催化氧化反应的转化率。利用核磁共振技术对反应产物进行定性分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 金胶体溶液和 Au/C 催化剂的制备和表征

胶体金纳米粒子溶液采用柠檬酸钠热化学还原法制备。当分别控制 Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>·2H<sub>2</sub>O 和 Au(III) 的质量比分数为 25:1, 15:1 和 9:1 时, 用 TEM 表征的胶体金纳米粒子的图像如图 1, 以活性炭负载所获得的 Au/C 催化剂的图像如图 2 所示。

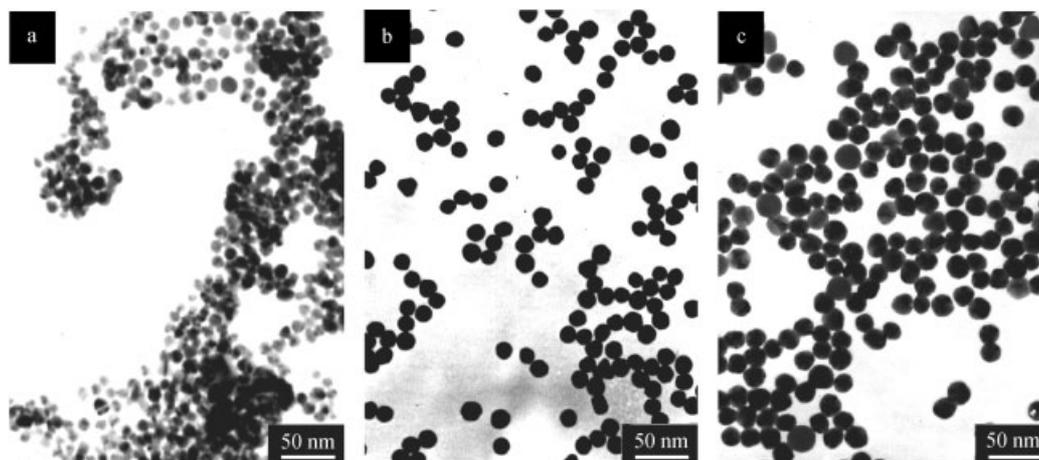


图 1 不同柠檬酸钠与金的质量比条件下热化学还原法制备纳米金粒子电镜图

Figure 1 TEM images of gold nanoparticles prepared by sodium citrate reduction under various  $m(\text{sodium citrate}) : m[\text{Au(III)}]$  conditions

a—25 : 1; b—15 : 1; c—9 : 1

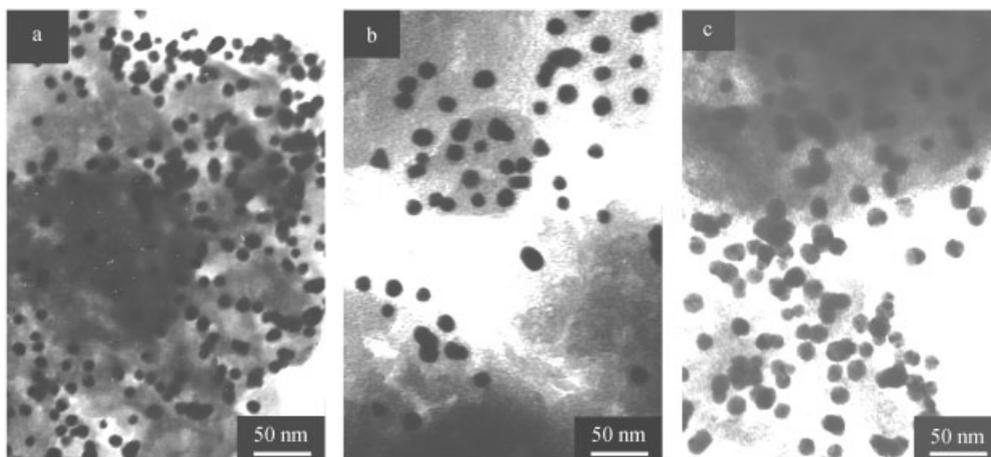


图2 Au/C 催化剂电镜图

Figure 2 TEM images of Au/C catalyst under various  $m(\text{sodium citrate}) : m[\text{Au(III)}]$  conditions

a—25 : 1; b—15 : 1; c—9 : 1

与图1的a~c相对应, 获得的金纳米粒子平均直径分别为 9.92, 14.58 和 17.28 nm, 粒子尺寸均匀, 呈球形单分散分布. 随着质量比分数减小, 金粒子尺寸增大; 相反, 当质量比分数增加到 25 : 1 之后, 继续增大这一比例, 并不能获得更小尺寸的金纳米粒子. 根据文献[11], 柠檬酸钠热化学还原法制备的金纳米粒子最小平均尺寸约 12 nm. 本实验获得了平均粒径为 9.9 nm 的金粒子. 当胶体金溶液对活性炭负载后, TEM 表征的催化剂表面上金粒子的平均尺寸分别为 9.87, 14.75 和 17.02 nm (图2). 可见, 和活性炭负载前的金粒子尺寸相比, 没有明显的变化.

## 2.2 葡萄糖的催化氧化

利用制备的 Au/C 催化剂按 1.3 节催化氧化实验进行了评价. 反应结束之后对溶液中的残糖(和/或葡萄糖酸盐)含量的测定结果表明, 金粒子平均尺寸为 9.87 nm 的同一催化剂(金负载量为 1%)经 16 次催化实验, 葡萄糖的催化氧化反应的转化率均在 96% 以上. 所不同的是对于同样质量的葡萄糖, 前 3 次催化反应约在 45 min 之内即能完成, 随着反应次数的增加, 时间不断延长, 第 16 次实验时, 完成反应需 120 min. 这说明催化剂的活性有所降低. 催化产物的核磁共振波谱分析证明, 产物为葡萄糖酸盐且具有较高的纯度. 因此可见, 在选择温和反应条件下, Au/C 催化剂对这一反应具有相当高的选择性.

## 2.3 Au/C 催化剂的活性与 Au 粒子的尺寸的关系

用获得的具有不同尺寸金粒子的 Au/C 催化剂进行液相催化氧化实验, 葡萄糖反应的转化率与金粒子平均直径的依赖关系如图 3.

可见催化活性随着粒子尺寸的增加而下降, 而平均

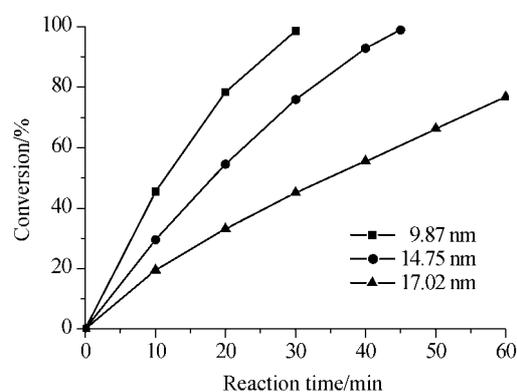


图3 不同金纳米粒子尺寸和转化率的关系

Figure 3 Relationship between conversion and the size of gold nanoparticles

尺寸 9.87 nm 的胶体金纳米粒子所制备的 Au/C 催化剂, 具有较高的催化活性. 与文献[10]负载 7~8 nm 金粒子的最佳 Au/C 催化剂的催化活性相当.

## 2.4 柠檬酸钠用量对制备金催化剂活性的影响

在金纳米粒子的制备过程中柠檬酸钠既是还原剂, 又起着保护剂的作用. 包裹在金纳米粒子周围的柠檬酸根软壳层厚度除了影响金粒子的稳定性之外, 也可能对金催化剂的活性产生影响. 为了证实这一推测, 研究了在制备胶体时柠檬酸钠与 Au(III)的质量比对所获催化剂活性的影响, 结果如图 4 所示, 其中催化活性指标为 Turn over frequency (TOF). 可以看出, 保持柠檬酸钠与 Au(III)质量比分数为 25 : 1 时既能获得平均直径约 10 nm 的金粒子, 也能制得用于催化葡萄糖氧化反应的高活性的 Au/C 催化剂. 其原因可能在于当两者质量比较小时, 保护剂缺乏足够地稳定胶体金纳米粒子的能力, 形成了尺寸较大的金颗粒, 对活性炭负载后, 较大的粒子表面效应减少而导致催化剂的活性降低; 然而,

较大的质量比时又会形成被柠檬酸钠分子过度包覆的金纳米粒子, 导致与活性炭之间的相互作用减弱, 粒子在炭表面的裸露程度减小, 同样引起催化剂表面活性位点的减少而使催化剂活性降低.

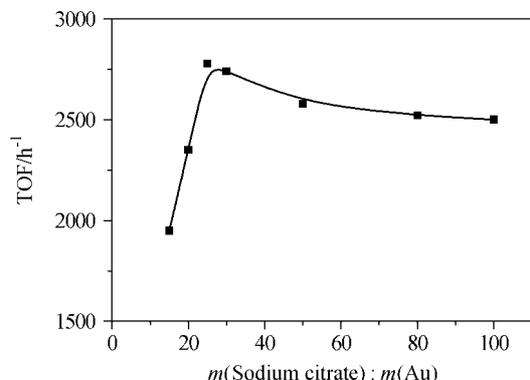


图 4 金胶体制备中柠檬酸钠与 Au(III)的质量比对催化剂反应活性的影响

Figure 4 Influence of the mass ratio of sodium citrate to Au(III) during preparing colloid gold on Au/C catalytic activity

## 2.5 催化剂的 XRD 和 XPS 表征分析

利用 XRD 技术分别对金粒子平均尺寸为 9.9 nm 的 Au/C 催化剂在使用前后进行了表征. 与金粉末的标准谱图比较, 催化剂在使用前后金纳米粒子各晶面指数的  $2\theta$  角没有变化(图 5); 而且催化剂在多次使用之后, 金纳米粒子衍射峰的半峰宽度和新的催化剂相比, 其变化也不十分明显. 因此, 试图以活性炭表面上金纳米粒子的晶格结构的变化来解释催化活性降低的原因还缺乏足够的说服力.

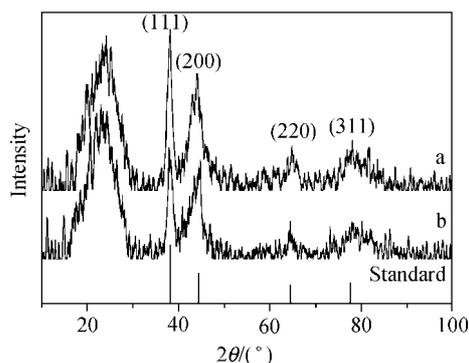


图 5 Au/C 催化剂 XRD 图  
Figure 5 XRD patterns of Au/C catalyst  
a—fresh; b—used

为了获得在活性炭表面上金纳米粒子化学结合状态的信息, 我们用 XPS 技术对 Au/C 催化剂在使用前和经多次催化实验之后进行了表征比较. 基于获得的宽扫描 X 射线光电子能谱图, 通过高分辨谱线性拟合处理得到图 6 的 Au4f 能级光电子能谱的精细结构. 由图 6a 看出, 新催化剂的 Au4f 能级光电子能谱谱线性拟合后呈现出两组峰, 其中 Au4f<sub>7/2</sub> 谱峰分裂出结合能分别为 83.93 和 84.76 eV 的两个峰. 前者与 Au(0)标准的

Au4f<sub>7/2</sub> 谱线的结合能 84.0 eV 相一致, 后者结合能位移 +0.83 eV. 结合能的变化预示着新的元素化合态的形成, 我们推测为 Au<sup>δ+</sup>-O<sup>δ-</sup>所致. 对于多次使用后的催化剂, 拟合后无分裂的谱峰(图 6b). 这可能是由于在活性炭表面金粒子活性位点上形成的 Au<sup>δ+</sup>-O<sup>δ-</sup>化合态减少的缘故.

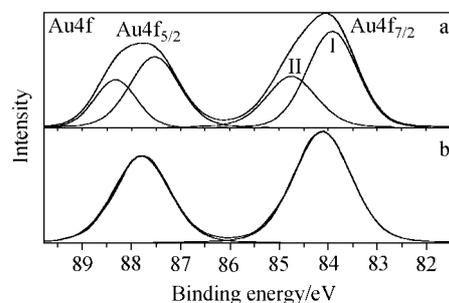


图 6 Au/C 催化剂的 Au4f 电子能谱谱峰精细结构  
Figure 6 Au4f XPS fitting curves of Au/C catalyst  
a—fresh; b—used

## 2.6 Au/C 与 Pd/C 催化剂的催化活性比较

在葡萄糖液相催化氧化反应中, Pd/C, Pt/C 等贵金属催化剂已在实际生产中得到应用. 将本研究制备的 Au/C 催化剂与 5% Pd/C 催化剂(贵研铂业市售精细化工业用 Pd/C 催化剂)的催化活性进行了比较, 实验结果如图 7 所示.

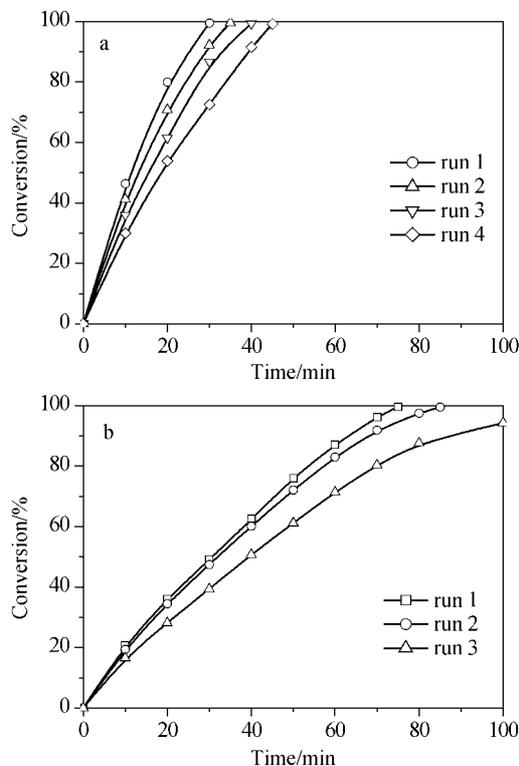


图 7 Au/C 与 Pd/C 催化剂液相选择性催化葡萄糖氧化反应的活性比较

Figure 7 Comparison of catalytic activity of oxidation reaction of glucose between Au/C and Pd/C catalyst

a—1% Au/C; b—5% Pd/C

显然, 在相同反应条件下对于 *D*-葡萄糖液相催化氧化反应, Au/C 催化剂的 TOF 远远高于 Pd/C 催化剂, 1% Au/C 催化剂在反应 10 min 后的 TOF 为  $2780 \text{ h}^{-1}$ , 而对应的 5% Pd/C 催化剂的 TOF 仅为  $460 \text{ h}^{-1}$ . Au/C 催化剂的催化活性明显优于 Pd/C 催化剂.

### 3 结论

利用柠檬酸钠热还原  $\text{HAuCl}_4$  形成胶体金纳米粒子, 然后将其负载于活性炭上获得纳米 Au/C 催化剂, 并用于葡萄糖液相催化氧化反应. 研究表明: (1) *m*(柠檬酸钠): *m*[Au(III)] 为 25:1 的最佳比例条件下可获得平均直径约 10 nm 的金粒子, 由此制备的 Au/C 催化剂在葡萄糖液相催化氧化反应中表现出很高的催化活性. (2) 基于 XPS 的表征分析, Au/C 催化剂使用后活性降低可能是由于在活性炭表面金粒子活性位点上形成的  $\text{Au}^{\delta+}-\text{O}^{\delta-}$  化合态减少的缘故. (3) 与用 Pd/C 催化剂催化这一反应的结果相比较, Au/C 催化剂在催化活性、金属担载量等方面具有明显优势.

### References

- 1 Corti, C. W.; Holliday, R. J.; Thompson, D. T. *Gold Bull.* **2002**, *35*, 111.
- 2 Haruta, M.; Date, M. *Appl. Catal., A* **2001**, *222*, 427.
- 3 Thompson, D. T. *Gold Bull.* **1998**, *31*, 111.
- 4 Thompson, D. T. *Gold Bull.* **1999**, *32*, 12.
- 5 Maye, M. M.; Luo, J.; Han, L.; Kariuki, N. N.; Zhong, C.-J. *Gold Bull.* **2003**, *36*, 75.
- 6 Zhou, H.; Dong, S.-A. *Precious Met.* **2004**, *25*, 48 (in Chinese). (周华, 董守安, 贵金属, **2004**, *25*, 48.)
- 7 Prati, L.; Rossi, M. *J. Catal.* **1998**, *176*, 552.
- 8 Prati, L.; Martra, G. *Gold Bull.* **1999**, *32*, 96.
- 9 Porta, F.; Prati, L.; Rossi, M.; Coluccia, S.; Martra, G. *Catal. Today* **2000**, *61*, 165.
- 10 Biella, S.; Prati, L.; Rossi, M. *J. Catal.* **2002**, *206*, 242.
- 11 Frens, G. *Nature Phys. Sci.* **1973**, *241*, 20.
- 12 Turkevich, J. *Gold Bull.* **1985**, *18*, 86.
- 13 Turkevich, J. *Gold Bull.* **1985**, *18*, 125.
- 14 Ji, X.-H.; Wang, L.-Y.; Yuan, H.; Ma, L.; Bai, Y.-B.; Li, T.-J. *Acta Chim. Sinica* **2003**, *61*, 1556 (in Chinese). (纪小会, 王连英, 袁航, 马岚, 白玉白, 李铁津, 化学学报, **2003**, *61*, 1556.)
- 15 Compile Group of Experiment of Inorganic Chemistry and Analytical Chemistry in Nanjing University, *Experiment of Inorganic Chemistry and Analytical Chemistry*, Higher Education Press, Beijing, **1997**, p. 136 (in Chinese). (南京大学《无机及分析化学实验》编写组, 无机及分析化学实验, 高等教育出版社, 北京, **1997**, p. 136.)

(A0505263 SONG, J. P.; DONG, H. Z.)