

金/金钯异质结纳米棒的合成及其催化性能研究 ——有关纳米催化的物理化学新实验设计与实践

胡建强*, 耿碧君, 王琼, 赵子昱, 王志衡

华南理工大学化学与化工学院, 广州 361005

摘要: 基于金/金钯异质结纳米棒合成及其催化性能而开设物理化学的设计性实验, 成功合成金/金钯异质结纳米棒并用于降解4-硝基苯酚。本实验将基础知识与科学前沿相结合, 通过查阅文献、制定实验方案、处理和分析实验数据、撰写实验报告、制作和演讲PPT等, 培养学生的学习能力、思考力、执行力、创新意识和科学精神。

关键词: 金属; 异质结纳米材料; 合成; 催化性能; 综合创新性实验

中图分类号: G64; O6

Synthesis and Catalytic Effect of Au/AuPd Heterojunction Nanorods: Design and Practice of New Physical and Chemical Experiments on Nanocatalysis

Jianqiang Hu*, Bijun Geng, Qiong Wang, Ziyu Zhao, Zhiheng Wang

School of Chemistry and Chemical Engineering, South China Technology of University, Guangzhou 510640, China.

Abstract: In this paper, the synthesis of gold/(gold and palladium) heterojunction nanorods and the catalysis of 4-nitrophenol are introduced as a comprehensive and innovative experiment in physical chemistry specialty. Through this experiment which combined basic knowledge of physical chemistry and frontier sciences, undergraduates have mastered the abilities of consulting domestic and foreign literature, designing experimental contents and schemes, data processing and analysis methods, writing experiment reports, preparing PowerPoint slides and giving presentation. This innovative practice shows that this experiment is helpful to improve students' learning ability, thinking ability, execution ability, innovative consciousness and scientific spirit.

Key Words: Metal; Heterojunction nanomaterials; Synthesis; Catalytic performance; Comprehensive innovative experiment

“卓越杯”大学生化学新实验设计及化学实验技能竞赛是卓越联盟高校为了全面促进化学实验教学改革和推动设计性、综合性、创新性实验教学开展而设立的竞赛。“化学新实验设计赛”是由各参赛队提交具有基础性、科学性、创新性并适于拓展为本科生基础化学实验的化学实验设计项目, 旨在引导学生通过自主设计化学实验加深对化学基础理论的理解和运用, 强化化学基础理论与实践的结合, 提高大学生的综合能力和实践能力, 培养学生的创新精神和团队协作意识, 同时对化学实验教学内容和课程改革起一定的引领和促进作用。一维金属异质结纳米材料是不同金属纳米粒子在一

收稿: 2020-04-22; 录用: 2020-05-28; 网络发表: 2020-06-08

*通讯作者, Email: jqhusc@scut.edu.cn

基金资助: 国家自然科学基金项目(21673081); 华南理工大学校级教研教改项目(Y1190841); 华南理工大学虚拟仿真实验教学项目(Y9180300)

维方向上交替生长形成的纳米材料,具有新颖的性质和广泛的应用前景^[1,2]。一维金属异质结纳米材料的催化性能主要取决于其组成、尺寸、形状和晶体结构等,而这些又与反应溶液的热力学参数(温度、还原电位等)和动力学参数(反应物浓度、扩散、溶解度、反应速率等)密切相关^[3,4]。

一维金属异质结纳米材料除了具有一维纳米材料的性质以外,不同的金属之间还具有协调作用,使其具有比单一金属更好的性能^[5]。4-硝基苯酚(4-NP)是一种有毒的生物难降解污染物^[6],对生态环境和人类健康造成巨大的损害,是工业和农业废水中常见的有机污染物之一,而钯作为活性较高的材料对4-NP还原具有较好的催化性能。因此,本实验竞赛用种子生长法制备Au/AuPd纳米棒,通过设计和调控反应的热力学和动力学参数得到了不同尺寸和形貌的Au/AuPd纳米棒,最后用于4-NP的催化还原。金/金钯异质结纳米棒的合成及其催化性能研究聚焦最新的研究热点(新材料和环保领域),该实验将最新的研究成果转变成本科生探索性和创新性的新综合性实验,里面涉及到无机化学、分析化学和物理化学的基础知识,既可以加深学生对化学基础理论的理解和运用,又能够了解科学前沿,锻炼学生的设计能力、综合能力、思考力和执行力,提高本科生综合运用和解决问题能力和增强创新意识,提高本科生人才培养质量。

1 实验原理

1.1 金/金钯异质结纳米棒制备

将十面体金纳米粒子(种子)、碘化钾(KI)溶液、氯钯酸(H_2PdCl_4)溶液、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)和超纯水放在反应釜里,然后,在反应釜内充入氮气,使釜内压力达到1 MPa。接下来,将反应釜放入油浴锅中,在一定的温度下加热一段时间。最后,将反应物取出离心即得到金/金钯异质结纳米棒,其生长过程如图1所示。

1.2 4-硝基苯酚催化反应

有毒的4-NP可被 NaBH_4 还原成对氨基苯酚,该过程相对缓慢,而加入催化剂可以大大地提高其反应速度。在这里,金/金钯异质结纳米棒可作为 NaBH_4 还原4-NP的催化剂(图2)。为了考查其催化性能,我们用空白和十面体金纳米粒子作为实验对照。

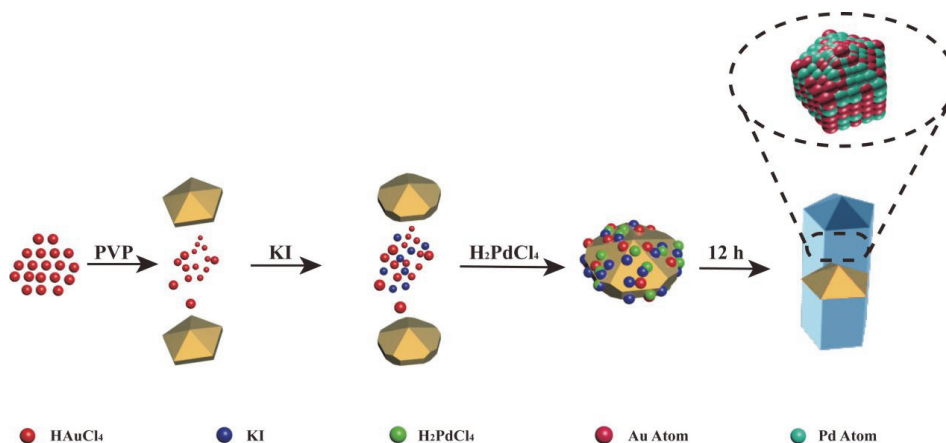


图1 金/金钯异质结纳米棒制备的示意图

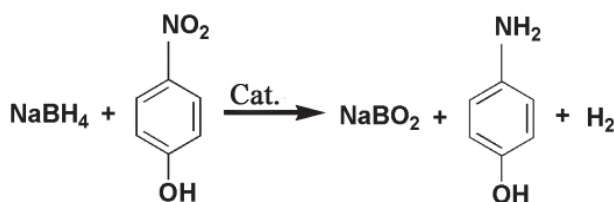


图2 在催化剂的条件下 NaBH_4 还原4-硝基苯酚生成对氨基苯酚的反应式

2 试剂和仪器

2.1 试剂

聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)、碘化钾溶液(KI, 需新鲜配制)、氯钯酸溶液(H_2PdCl_4)、对硝基苯酚(4-NP)、硼氢化钠(NaBH_4)、十面体金纳米粒子溶液、高纯氮气(>99.9%)、超纯水、冰块。除特别注明外, 其他试剂均为分析纯, 所有材料均购于广州光华试剂有限公司。

2.2 仪器

不锈钢反应釜(配30 mL聚四氟乙烯内胆和搅拌子)、油浴锅、棕色容量瓶、离心管、分析天平、加热磁力搅拌器、移液枪、紫外-可见分光光度仪、数控超声波清洗仪、透射电子显微镜。

3 实验

3.1 实验条件的确定

本实验条件包括热力学参数(温度、还原电位)和动力学参数(反应物浓度、反应时间)。反应物的还原电位可通过络合反应和沉淀反应进行调控。本实验条件可设计如表1所示。

表1 本实验反应条件的设计

组号	$m(\text{CTAB})/(\text{mg})$	$V(\text{十面体金纳米粒})/(\text{mL}, 5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1})$	$V(\text{H}_2\text{PdCl}_4)/(\text{mL}, 20 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1})$	反应温度/ $^{\circ}\text{C}$	反应时间/h
1	480	1.0	1.0	140	2
2	640	1.0	1.0	140	2
3	800	1.0	1.0	140	2
4	640	0.5	1.0	140	2
5	640	1.0	1.0	140	2
6	640	1.5	1.0	140	2
7	640	1.0	0.5	140	2
8	640	1.0	1.0	140	2
9	640	1.0	1.5	140	2
10	640	1.0	1.0	120	2
11	640	1.0	1.0	140	2
12	640	1.0	1.0	160	2
13	640	1.0	1.0	140	1
14	640	1.0	1.0	140	2
15	640	1.0	1.0	140	4

本实验可设计成15组, 每组1人进行实验, 然后进行分离提纯, 用透射电子显微镜观察所制备的产品。最后把15组的结果进行分析讨论, 找到合成金/金钯异质结纳米棒的最佳反应条件。

3.2 金/金钯异质结纳米棒的合成

首先, 将180 mg PVP和640 mg CTAB溶于7.5 mL超纯水, 搅拌3 min。然后, 加1 mL $5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 十面体金纳米粒子溶液、0.5 mL新鲜配制的 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KI溶液和0.5–1.5 mL $20 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ H_2PdCl_4 溶液至反应釜的内胆, 搅拌5 min。在反应釜内充入高纯氮气并使其压力稳定在1 MPa, 将反应釜放入140–160 $^{\circ}\text{C}$ 油浴锅中反应1–4 h。随后, 取出反应釜, 并在水中冷却30 min, 放出反应釜内气体, 取出内胆。最后, 通过在8000 $\text{r}\cdot\text{L}^{-1}$ 转速下离心得到金/金钯异质结纳米棒。

3.3 金/金钯异质结纳米棒的催化

首先, 配制4-NP和 NaBH_4 溶液, 并打开和调试紫外分光光度仪。然后, 将2 mL 4-NP溶液和1 mL新制 NaBH_4 (冰)溶液加入比色皿中, 迅速混匀后立即放入紫外分光光度仪中, 在400 nm处测定吸光度(作为空白对照)。接下来, 将10 μL $5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 十面体金纳米粒子溶液加入含2 mL 4-NP溶液和1 mL

新制 NaBH_4 (冰)溶液的比色皿中, 混匀后立即测其吸光度。同时, 将 $10\ \mu\text{L}\ 5\ \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 金/金钯异质结纳米棒溶液加入含 $2\ \text{mL}\ 4\text{-NP}$ 溶液和 $1\ \text{mL}$ 新制 NaBH_4 (冰)溶液的比色皿中, 混匀后立即测其吸光度。最后, 用上述吸光度值随时间变化作图, 研究金/金钯异质结纳米棒的催化性能。

4 结果与讨论

4.1 金/金钯异质结纳米棒的表征

图3是不同温度下反应得到的金/金钯异质结纳米棒的透射电子显微镜图和金/金钯异质结纳米棒的元素分布图。当反应温度较低时, 得到的金/金钯异质结纳米棒形状不均一, 且含有少量的十面体金纳米粒子(图3A), 可能是因为温度较低时其反应速率较慢, 在反应时间内未能完全反应。而当温度在 $140\ ^\circ\text{C}$ 左右时, 可得到形状比较均匀的金/金钯异质结纳米棒(图3B)。进一步升高温度, 将得到十面体金纳米粒子、钯纳米粒子和金/金钯异质结纳米棒的混合物(图3C), 可能是由于高温使反应速率太快, 钯纳米粒子不能选择性地生长在金十面体纳米粒子的表面, 其自成核速度超过了异相成核的速度, 进而形成了Pd纳米颗粒。从图3(D–F)可以看出, 虽然中间Au的含量较多, 但Au和Pd在整个纳米棒上都有分布, 表明其是金/金钯异质结的纳米结构, 而不是混合的金和钯纳米粒子。其是在十面体金颗粒为种子的诱导下, 由于金十面体纳米颗粒溶液中过量的氯金酸和溶液中的氯钯酸, 使Au和Pd纳米粒子会在金十面体纳米粒子的一维方向上生长, 最后合成金/金钯异质结合金纳米棒。从图3(E, F)可以看出, Au元素在中间部分含量较多, 而Pd元素在中间较少, 这是因为Pd纳米粒子在金十面体纳米粒子表面包裹了少量的钯纳米粒子。

4.2 金/金钯异质结纳米棒的形成过程

图4是在十面体金纳米粒子(作为种子, 图4A)的诱导和PVP还原剂和CTAB生长导向剂的共同作用下, 金/金钯异质结纳米棒不断生长的透射电子显微镜图。在较短的时间(0.5–1 h)内, 可发现钯纳米晶体先从一端生长(图4B), 并逐步生长出形貌均一性较差的金/金钯异质结纳米棒(图4C)。随着反应时间的增加, 金/金钯异质结纳米棒的形貌逐渐变得均匀且长度也逐渐增加(图4(D–F))。其生长机理可以概括如下: 面心立方的十面体金纳米粒子一般有(100)、(110)和(111)三个晶面, 而(111)晶面的活性最强, (110)晶面被CTAB占据。因此, 钯单体会选择性地生长在十面体金纳米晶体的(111)晶面上生长, 但因生长初期不同纳米粒子生长速度差异性比较大, 进而只能形成形貌均一性较差的金/金钯异质结纳米棒。随着反应时间的进行, 根据Ostwald生长机理^[7], 金/金钯异质结纳米棒存在生长和溶解平衡, 即钯纳米粒子会选择性地生长在金纳米粒子的(111)晶面上, 同时也会溶解, 但生长速度大于溶解速度。最后得到均匀的金/金钯异质结纳米棒。

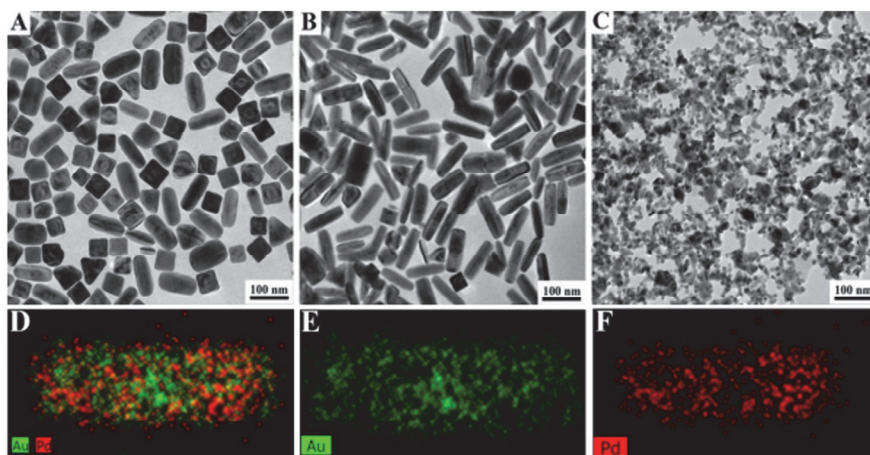


图3 120, 140和160 $^\circ\text{C}$ 温度下得到的金/金钯异质结纳米棒的透射电子显微镜图(A–C)及金/金钯异质结纳米棒的元素分布图(D–F)

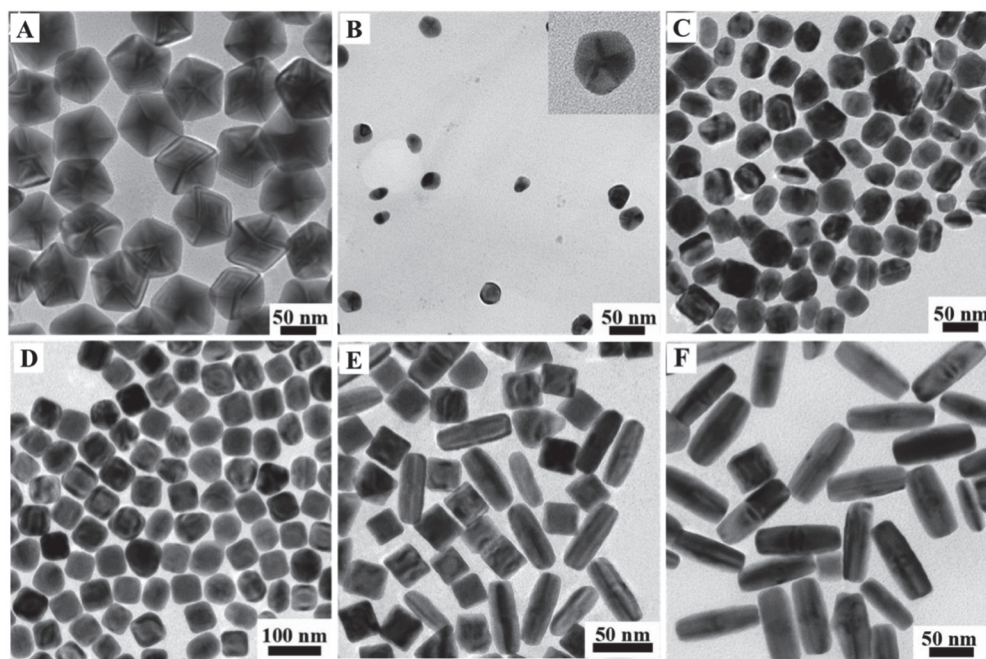


图4 (A)十面体金纳米粒子和(B-F)金/金钯异质结纳米棒的透射电子显微镜图

(B-F)反应时间分别为0.5、1、2、4和8 h

4.3 金/金钯异质结纳米棒的催化性能

对硝基苯酚是一种较难生物降解的有机污染物，将其转变成环境友好且广泛应用于医药和功能性染料中间体的对氨基苯酚具有重要的意义^[6]。图5是十面体金纳米粒子和金/金钯异质结纳米棒对4-NP催化的表征图。与无催化剂的对照组相比，十面体金纳米粒子和金/金钯异质结纳米棒作催化剂能催化降解4-NP，导致溶液的吸光度值下降。从图5A可以看出，降解80%的4-NP，十面体金纳米粒子催化剂需要约12 min，而金/金钯异质结纳米棒催化剂仅需要不到5 min，表明金/金钯异质结纳米棒比十面体金纳米粒子具有更好的催化降解4-NP的性能。经过计算，催化还原浓度相同的4-NP，十面体金纳米粒子和金/金钯异质结棒作为催化剂的反应速率分别为0.13和0.28 min⁻¹，金/金钯异质结棒的催化性能是十面体金纳米粒子的2倍，表明金/金钯异质结棒有更好的催化性能(图5B)。金/金钯异质结棒更强的催化性能可能是由于两种金属协同作用的结果，体现了异质纳米粒子的优越性。

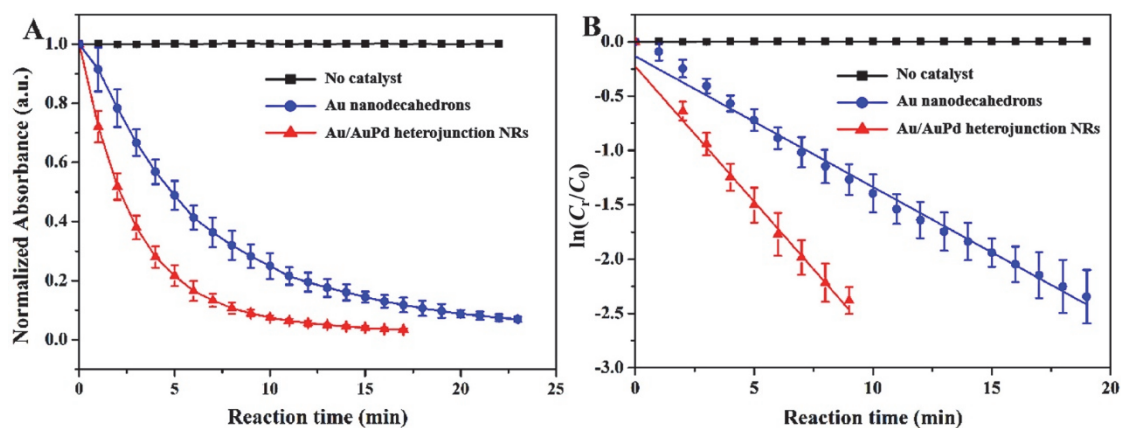


图5 十面体金纳米粒子和金/金钯异质结纳米棒对4-NP催化的表征图

(A) 十面体金纳米粒子、金/金钯异质结纳米棒和无催化剂时，NaBH₄还原4-NP催化的归一化吸收峰强度与反应时间的变化关系图；(B) 金纳米粒子、金/金钯异质结纳米棒和无催化剂时， $\ln(C_t/C_0)$ 随时间的变化曲线图， C_t 和 C_0 分别是4-NP的反应瞬时浓度和初始浓度

5 结语

本实验竞赛实践通过设计和调控反应的热力学和动力学参数得到了尺寸和形貌均匀的Au/AuPd异质结纳米棒, 并发现其具有很好的4-NP的催化效率。本实验可设置成八个学时的探索性综合性实验, 4个学时用于Au/AuPd异质结纳米棒的合成实验, 4个学时用于其催化反应实验。本实验的实践有助于让学生了解最新的科研热点和科研成果, 有助于学生了解如何解决最新的环保等社会问题, 培养学生的思考力和创新能力。

参 考 文 献

- [1] Chen, S. Q.; Liang, H. D.; Jin, Y. X.; Shen, M. *Chin. J. Inorg. Chem.* **2018**, 34, 1149.
- [2] 冯秀梅, 胡建强, 谢静思, 刘玉英, 马玉洁. 化学进展, **2009**, 21 (4), 755.
- [3] Feng, X. M.; Hu, G. Q.; Hu, J. Q. *Nanoscale* **2011**, 3, 2099.
- [4] 邹胡希智, 冯霞, 王占强, 刘博, 钟晴, 朱荣娇. 当代化工, **2019**, 48 (10), 249.
- [5] Sun, Y.; Lei, C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 48, 6824.
- [6] 于建英. 化学世界, **2018**, 59 (8), 511.
- [7] Matijevic, E. *Chem. Mater.* **1993**, 5, 412.