

# 耐高温多孔 Au@NiO 的制备与实验研究

尹红<sup>1</sup>,高红<sup>1</sup>,孙津生<sup>1\*</sup>,曹希佳<sup>2</sup>

(1.天津大学化工学院,天津 300072; 2.山东省出入境检验检疫技术中心,山东 青岛 266500)

**摘要:**为了防止负载型催化剂在实际应用中发生金纳米颗粒高温团聚现象,制备了一种耐高温多孔 Au@NiO,并探索了最佳实验条件。利用 SEM、BET、XRD 等手段对其进行表面结构的表征分析,结果发现其孔径分布(23~75 nm)正好位于有效金纳米颗粒催化粒径范围(0~100 nm)。随后,将金纳米颗粒负载在其表面,结果发现这类多孔氧化镍结构有效隔断了高温下金纳米颗粒的团聚,表现出了较好的耐热性,抑制了该环境下金纳米颗粒高温团聚现象。

**关键词:**金纳米颗粒;负载型催化剂;高温团聚;多孔结构

中图分类号:TQ016

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2017)09-0110-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2017.09.025

## Preparation and research on porous heat resistant Au@NiO

YIN Hong<sup>1</sup>, GAO Hong<sup>1</sup>, SUN Jin-sheng<sup>1\*</sup>, CAO Xi-jia<sup>2</sup>

(1.School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China;

2.Shandong Entry-Exit Inspection and Quarantine Technology Center, Qingdao 266500, China)

**Abstract:** In order to prevent gold nanoparticles in supported catalysts from agglomerating under high temperature in practical application, a kind of porous Au@NiO resistant to high temperature is prepared while the optimal experimental conditions are explored. The surface structure of samples is characterized and analyzed through SEM, BET and XRD. It is found that the pore diameter is distributed in the range of 23-75 nm, which is just located in the effective size range (0-100 nm) of gold nanoparticles. Then the gold nanoparticles are supported on the surface of this porous Au@NiO. The results show that this supported nano gold carried by porous structure has excellent anti-aggregation behavior and shows better heat resistance. As a result, a new method of preventing agglomerating of gold nanoparticles at high temperature is achieved.

**Key words:** gold nanoparticles; supported catalysts; agglomeration at high temperature; porous structure

在过去的几十年中,施密德<sup>[1-2]</sup>和布洛斯特<sup>[3-4]</sup>在金纳米溶液方面进行突破性研究之后,关于金纳米的文献报道增长迅速<sup>[5-7]</sup>。近些年,随着新兴纳米科学和纳米技术领域的突出表现,使其在实际应用方面表现出质的飞跃,如用于 CO 低温氧化、氮氧化物的还原、低温水煤气转换、烃类的选择氧化等反应。

负载型金催化剂是近年来发展起来的一种新型催化剂材料,具有较高的低温催化活性、较好的抗中毒性能以及稳定性<sup>[8]</sup>。纳米金负载型催化剂在高温时,由于金纳米颗粒表面缺少临近的配位原子,所以具有很高的表面活性,导致纳米级尺寸的金颗粒容易发生团聚现象,使其在应用领域的发展受到了极大的限制。目前阻止金纳米颗粒团聚的方法有加入反絮凝剂<sup>[9]</sup>、去水处理<sup>[10]</sup>、偶联剂法<sup>[11]</sup>等。笔者提出一种新的解决思路——阻止金纳米颗粒之间的引导作用或者阻断金纳米颗粒团聚的路径。经过大

量的文献调研及实验研究,以硝酸镍为原料制备出了一种多孔结构型载体,探索了制备该载体的最佳实验条件,在保证该结构高温稳定性的前提下,将金纳米颗粒负载于此种载体之上,很好地抑制了金纳米颗粒的团聚。

## 1 实验

### 1.1 试剂与仪器

氯金酸(分析纯)、PVP(分析纯)、乙醇(色谱纯)、硼氢化钠(优级纯)、十六烷基三甲基溴化铵(分析纯)、L-色氨酸(生化试剂),天津光复精细化工研究所生产;硝酸镍(分析纯),天津大学科威公司生产。

高速离心机, LG10-2.4A 型,北京京立医用离心机厂生产;场发射扫描电子显微镜(SEM), S-4800 型,日本日立公司生产;X 射线衍射仪(XRD), AXSD8-Foucs 型,铜靶, 10~90° 范围内,以 8°/min

收稿日期:2017-03-15

基金项目:天津大学自主创新基金项目(2016XZC-0028)

作者简介:尹红(1992-),女,硕士研究生,主要从事金纳米颗粒的形貌控制和应用研究,215611032@qq.com;高红(1966-),女,博士,研究员,主要从事新型材料力学性能研究, hgao@tju.edu.cn;孙津生(1967-),男,博士,副研究员,主要从事纳米颗粒合成及应用研究,通讯联系人, jssun2006@vip.163.com。

的速度测定衍射角,布鲁克仪器有限公司生产;全自动气体吸附系统,QCA-1型,美国康塔公司生产。

## 1.2 多孔氧化镍和多孔 Au@NiO 的制备

反应条件如表 1 所示。

表 1 反应条件

硝酸镍	模板剂	还原剂	金属溶液 前驱体浓度 与还原剂 浓度比	氯金酸
1 10 mL 0.3000 mol/L	10 mL PVP	0.5 g NaBH <sub>4</sub>	1:2	—
2 10 mL 0.3000 mol/L	10 mL PVP	1 g NaBH <sub>4</sub>	1:4	—
3 10 mL 0.3000 mol/L	10 mL PVP	2 g NaBH <sub>4</sub>	1:8	—
4 10 mL 0.3000 mol/L	10 mL CTAB	1 g NaBH <sub>4</sub>	1:4	—
5 10 mL 0.3000 mol/L	—	1 g NaBH <sub>4</sub>	1:4	—
6 10 mL 0.3000 mol/L	10 mL PVP	5.3 g 色氨酸	1:4	—
7 10 mL 0.3000 mol/L	15 mL PVP	1 g NaBH <sub>4</sub>	1:4	0.0050 mol/L

多孔氧化镍的制备:取 10 mL 0.3000 mol/L 硝酸镍溶液,置于 100 mL 烧杯中,然后向烧杯中加入模板剂(单体浓度为 0.0025 mol/L),轻微震荡 5 s 后向锥形瓶中一边均匀加入还原剂,一边不断用玻璃棒搅拌,直至反应液中无气泡冒出,25℃ 下静置 40 min 后移入圆底离心管中离心,转速设定为 10 000 r/min。离心 15 min 后,倒掉离心管内的液体,加入少量无水乙醇,在超声机中超声使得多孔结构型载体在无水乙醇中重新分散,在 10 000 r/min 下离心分离 15 min,以此方法用乙醇洗涤 2 次。干燥后 200℃ 下焙烧 2 h 得到多孔结构型载体,再将多

孔结构型载体在 600℃ 下焙烧 2 h。冷却后对样品进行 SEM 测试表征。

多孔 Au@NiO 的制备:分别取 10 mL 0.3000 mol/L 硝酸镍溶液和 0.0050 mol/L 氯金酸水溶液,并先后置于 100 mL 烧杯中,随后在烧杯中加入 15 mL PVP(单体浓度为 0.0025 mol/L),轻微震荡 5 s 后向烧杯中加入 1 g 硼氢化钠粉末,搅拌与洗涤过程同上。最后,将制备的多孔结构负载的金纳米干燥 1 h,研磨成粉末状,分成 2 份,标记为样品 A 和样品 B。样品 A 在 200℃ 下焙烧 2 h,而样品 B 在 600℃ 下焙烧 2 h,用 SEM 观察金纳米颗粒的负载情况。

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同反应条件下制备多孔氧化镍

不同还原剂浓度下所获得的多孔氧化镍的 SEM 图如图 1 所示。由图 1 可以看出,在反应过程中会产生大量气体,反应体系中液相与数倍体积的气体混合,形成大量空腔,液体被压迫在空腔间的狭小区域,形成细长的液相网络,产物受到反应体系存在状态的约束,生成多孔结构。当还原剂量不足时,还原过程中不能产生足量氢气,空腔间的区域面积变大,形成了如图 1(a)所示的状态,仅在表面产生了少量较浅的空室。当还原剂过量时,纳米晶核的形成速率极快,其表面被 BO<sup>2-</sup> 覆盖,过量还原剂带来的大量 Na<sup>+</sup> 与其发生中和反应,导致产物之间的静电排斥力减少,出现了聚集生长,如图 1(d) 所示。

(上接第 109 页)

- [8] Dagle R A, Wang Y, Xia G G, *et al.* Selective CO methanation catalysts for fuel processing applications [J]. *Applied Catalysis A General*, 2007, 326(2): 213–218.
- [9] Shen W M, Dumesic J A, Hill C G. Criteria for stable Ni particle size under methanation reaction conditions: Nickel transport and particle size growth via nickel carbonyl [J]. *Catal*, 1981, 68: 152–165.
- [10] Enger B C, Holmen A. Nickel and Fischer-Tropsch Synthesis [J]. *Catal Rev*, 2012, 54: 437–488.
- [11] Nguyen T T M, Wissing L, Skjøth-Rasmussen M S. High temperature methanation: Catalyst considerations [J]. *Catal Today*, 2013, 215: 233–238.
- [12] Rostrup-Nielsen J R, Pedersen K, Sehested J. High temperature methanation: Sintering and structure sensitivity [J]. *Applied Catalysis A General*, 2007, 330(40): 134–138.
- [13] Chen X, Delgado J J, Gatica J M, *et al.* Preferential oxidation of CO

in the presence of excess of hydrogen on Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, catalyst: Promoting effect of ceria-terbia mixed oxide [J]. *Journal of Catalysis*, 2013, 299(2): 272–283.

- [14] Barrientos J, Lualdi M, Boutonnet M, *et al.* Deactivation of supported nickel catalysts during CO methanation [J]. *Applied Catalysis A General*, 2014, 486: 143–149.
- [15] Bartholomew C H, Strasburg M V, Hsieh H Y. Effects of support on carbon formation and gasification on nickel during carbon monoxide hydrogenation [J]. *Applied Catalysis*, 1988, 36(00): 147–162.
- [16] Mirodatos C, Praliaud H, Primet M. Deactivation of nickel-based catalysts during CO methanation and disproportionation [J]. *Journal of Catalysis*, 1987, 107(2): 275–287.
- [17] Ouaguenouni H S, Benadda A, Kiennemann A, *et al.* Preparation and catalytic activity of nickel-manganese oxide catalysts in the reaction of partial oxidation of methane [J]. *Comptes Rendus Chimie*, 2009, 12(6/7): 740–747. ■

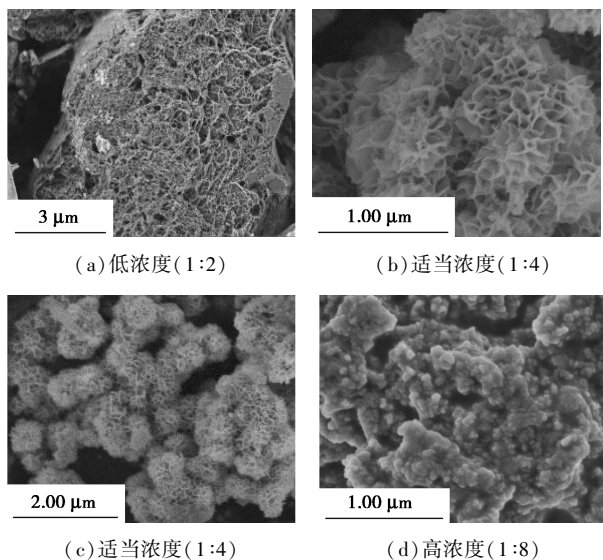


图 1 不同还原剂浓度下所获得的多孔氧化镍的 SEM 图

不同模版剂制备的多孔氧化镍的 SEM 图如图 2 所示。与 PVP 相比, CTAB 溶于水后会产生  $\text{Br}^-$  和  $\text{CTA}^+$ , 其中, 溴离子在纳米颗粒形成过程中会选择性吸附在晶核的  $\{110\}$  和  $\{100\}$  面, 导致  $\{111\}$  晶面暴露, 而十六烷基三甲基铵根阳离子的空间位阻效应诱导金属颗粒的晶核沿着平面二维的方向生长, 形成三角片状金属颗粒。且由于  $\text{CTA}^+$  空间位阻的效应, 三角片表面不能被还原剂进一步还原而产生气体, 出现三角片的现象, 如图 2(a) 所示。没有模板剂的一组实验则完全没有任何有效表面产生, 如图 2(b) 所示。

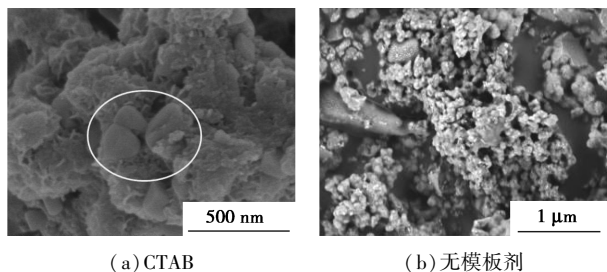
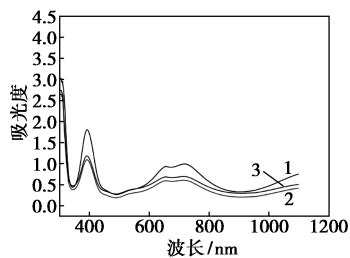


图 2 不同模板剂制备的多孔氧化镍的 SEM 图

利用色氨酸作还原剂制备多孔氧化镍时, 24 h 后混合液仍未发生任何反应。因此, 当还原剂为色氨酸时, 并不能还原合成多孔结构型载体。以色氨酸为还原剂时不同时间的紫外可见光谱图如图 3 所示。由图 3 可以看出, 24 h 后反应液的紫外吸收峰的出峰位置一致, 没有新物质产生。根据之前分析, 这种多孔结构主要是依靠气体冲击而成, 需要强还原剂和反应过程中产生大量气体, 而色氨酸类还原剂的还原反应较慢, 且不能产生大量气体对金属颗

粒表面进行冲击, 故无法生成多孔结构。



1—未反应; 2—40 min; 3—24 h

图 3 以色氨酸为还原剂时不同反应时间的紫外可见光谱图

因此, 制备该多孔结构型载体的最优条件为: 选取硼氢化钠这类能在反应过程中产生大量气体的强还原剂, 还原剂与金属前驱体溶液的浓度比为 1:4, 以 PVP 为模板剂。

### 2.2 多孔氧化镍表征

为了探究多孔氧化镍的性能, 对其进行了 XRD 定性分析, 得到物质组成, 如图 4 所示; 对其进行 BET 测试, 得到多孔氧化镍中小孔室的孔径分布、平均孔径, 如图 5 所示。

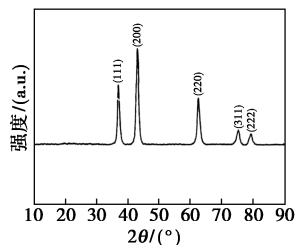


图 4 多孔结构型载体的 XRD 测试图

由图 4 可以看出, 在  $2\theta$  为  $36^\circ$ 、 $43^\circ$ 、 $62^\circ$ 、 $74^\circ$  和  $78^\circ$  处出现了对应的特征衍射峰, 与 NiO 的 XRD 标准衍射峰相吻合。除了主峰之外, 基本没有杂峰出现, 说明制备的样品较纯净, 杂质较少。由此可以推断制备的多孔结构的物质组成为 NiO。目前在催化裂解方面, NiO 本身具有较好的催化性能, 被广泛应用于催化脱氢等方面, 而纳米级 NiO 具备一些纳米特性, 使其在催化领域具备了更高的研究价值。

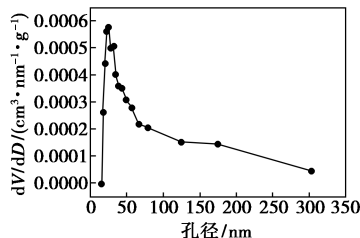


图 5 多孔氧化镍表面孔室的孔径分布图

由图5可以看出,制备的多孔氧化镍表面空室的平均孔径约为35 nm,孔径分布大约为23~75 nm,正好位于有效金纳米颗粒催化粒径范围(0~100 nm)之间。

### 2.3 耐热性分析

600℃焙烧后多孔氧化镍的SEM图如图6所示。对比图1(b)、图1(c)可以看出,多孔结构基本没有改变,无熔融、团聚等现象发生。利用制备的多孔氧化镍良好的耐热性,可将金纳米颗粒负载到其表面,探究 Au@NiO 的耐热性能。

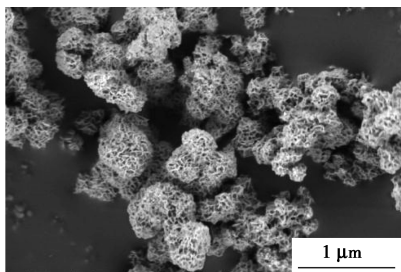


图6 600℃焙烧多孔氧化镍的SEM图

Au@NiO 在不同温度下焙烧后的SEM图如图7所示。由图7(a)可以看出,金纳米颗粒均匀镶嵌在多孔结构的小空室中。由图7(b)可以看出,经过600℃焙烧后,金纳米颗粒没有发生明显的团聚现象。纳米级别的金颗粒原子排列暴露在颗粒表面,使纳米颗粒处于高度活化的状态,从而导致了较高的表面能。纳米颗粒之间很容易因范德华力、氢键或者基团之间的作用力导致纳米颗粒发生团聚。而多孔结构型载体的小空室结构,阻挡了分散在不同空室之间的纳米颗粒团聚的路径,利用空间阻力有效抑制了高温团聚现象。

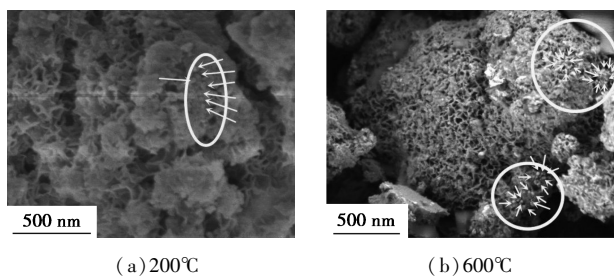


图7 Au@NiO 在不同温度下焙烧后的SEM图

在这种负载结构中,金纳米颗粒的外表面可以提供金纳米作用相关的活性位点,镶嵌于孔室内的另一部分表面与载体之间产生配位作用的同时,提供了大量与载体金属相互作用相关的活性位点。NiO 载体是一种常用的加氢催化剂,如果用于加氢催化反应中,金纳米颗粒与孔室结构的接触面将会

提供主要的催化活性中心。

### 3 结论

针对金纳米颗粒高温团聚的问题,利用硝酸镍制备了一种新型的具有耐热性的多孔结构,经过实验探究得到制备这种耐高温多孔氧化镍的最佳实验条件,选取硼氢化钠这类能在反应过程中产生大量气体的强还原剂,且还原剂与金属前驱体溶液的浓度比为1:4,以PVP为模板剂,可以在600℃下仍然保持很好的原始结构。在应用方面,以其为载体进行金纳米颗粒负载,由于这种多孔结构载体的孔壁阻断了金纳米颗粒团聚的路径,防止了金纳米颗粒高温团聚现象,使得制备的多孔结构负载金纳米的耐热性能提高。该方法为抑制金纳米在高温下发生团聚提供了一种简单有效的手段。

### 参考文献

- [1] Schmid G. Large clusters and colloids. *Metals in the embryonic state* [J]. *Chemical Reviews*, 1998, 92(8): 1709-1727.
- [2] Schmid G, Chi L F. Metal clusters and colloids [J]. *Advanced Materials*, 1998, 10(7): 515-526.
- [3] Bethell D, Brust M, Schiffrin D J, *et al.* From monolayers to nanostructured materials: An organic chemist's view of self-assembly [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1996, 409(1): 137-143.
- [4] Brust M, Kiely C J. Some recent advances in nanostructure preparation from gold and silver particles: A short topical review [J]. *Colloids & Surfaces A Physicochemical & Engineering Aspects*, 2002, 202(2): 175-186.
- [5] Quinn B M, Liljeroth P, Ruiz V, *et al.* Electrochemical resolution of 15 oxidation states for monolayer protected gold nanoparticles [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2003, 125(22): 6644-6645.
- [6] And D T M, Murray R W. Temperature-dependent quantized double layer charging of monolayer-protected gold clusters [J]. *Analytical Chemistry*, 2003, 75(6): 1251-1257.
- [7] Bout D A V. *Metal nanoparticles: Synthesis, characterization, and applications* edited by Daniel L. Feldheim (North Carolina State University) and Colby A. Foss, Jr. (Georgetown University). Marcel Dekker, Inc.: New York and Basel. 2002. x + 338 pp. \$ 150. 00. ISBN: [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2002, 124(26): 7874-7875.
- [8] 齐世学, 邹旭华, 安立敦. 负载型金催化剂 [J]. *化学通报*, 2002, 65(11): 734-741.
- [9] 杨春光, 乔爱平, 侯金飏, 等. 纳米粉体团聚的原因及解决方法 [J]. *山西化工*, 2003, 23(1): 56-58.
- [10] 王焕英, 宋秀芹. 化学沉淀法制备纳米氧化锆的研究 [J]. *河北师范大学学报(自然科学版)*, 2002, 26(5): 488-491.
- [11] 刘波, 庄志强, 刘勇, 等. 粉体的表面修饰与表面包覆方法的研究 [J]. *中国陶瓷工业*, 2004, 11(1): 50-54. ■