

Au@Al₂O₃ 3DOM 复合材料的可控制备及催化性能

周学礼^{1,2}, 祁洪飞², 钱栋祥¹, 刘大博², 汪开兵¹, 刘炳松¹

(1. 中航工业昌河飞机工业(集团)有限责任公司, 江西 景德镇 333002)

(2. 北京航空材料研究院, 北京 100095)

摘要: 采用胶体晶体模板方法, 通过调控聚苯乙烯(PS)微球粒径和前驱体浓度制备了孔径由 0.48 μm 至 1.65 μm 连续可调的 Au@Al₂O₃ 三维有序大孔(3DOM)复合材料。利用扫描电子显微镜(SEM)、X 射线衍射(XRD)和紫外-可见分光光度计(UV-Vis)等手段考察了样品的表面形貌和催化特性。发现 Au@Al₂O₃ 3DOM 复合材料具有优异的催化性能。随着孔径增大, 其催化性能表现出先上升后下降的变化规律, 且在孔径为 1.27 μm 时达到最高。结合理论分析表明, 随着 Au@Al₂O₃ 3DOM 复合材料微观结构的变化, 其有效活性面积和孔道传输效率也随之改变, 二者的共同作用是 Au@Al₂O₃ 3DOM 复合材料催化性能变化规律的物理本质。

关键词: 3DOM; 胶体晶体; 孔径; 催化性能

中图分类号: TQ426.64

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)06-1709-05

航空航天和汽车工业的迅速发展, 对催化材料的催化性能提出了更高的要求。贵金属纳米粒子(尤以 Au、Ag、Pt、Pd 最为常见)及多相贵金属纳米粒子(Pd/C、Pt/C、Pt@Pd)具有优异的催化活性^[1-3]。但其大比表面积使其具有高表面能, 存在显著的“自发团聚”现象^[4-6], 致使其催化活性降低。因此, 如何在提高其催化活性的同时, 减少贵金属用量始终是该领域亟待解决的问题之一。三维有序大孔(3DOM)材料具有高度有序的蜂巢结构^[7-9], 具有比表面积大、孔径分布均一、孔道排列有序等优势。上述特征使其成为优异的催化剂载体。其不仅可以高效抑制贵金属纳米粒子的“自发团聚”现象, 解决其“随机分布”问题, 还能在取得更高催化性能的同时, 大幅降低贵金属用量。

但是目前, 国内外对 3DOM 复合催化材料的研究刚刚起步, 诸多技术及机理层面的问题亟待解决^[10-12]。如何实现对 3DOM 复合催化材料微观结构的高效控制, 以及明确其微观结构与催化性能的关系, 仍是该领域研究工作的难点^[13,14]。

本研究利用胶体晶体模板技术可控合成了一系列不同结构的胶体晶体模板, 通过对其微观结构的反向复制及 Au 纳米粒子的负载, 构筑了一系列微结构尺寸连续可调的 Au@Al₂O₃ 3DOM 复合材料。并考察了其表面结构、微观形貌及催化性能, 探索了微观结

构与催化性能的内在联系。

1 实验

PS 微球, 粒径为 0.86~3.93 μm, 制备工艺参见文献[15]。胶体晶体模板的制备参见文献[16]。

Al₂O₃ 3DOM 结构的制备工艺如图 1 所示, 具体步骤如下: 将适量的 Al₂(NO₃)₃·9H₂O 溶于 10 mL 95% 的乙醇溶液中, 搅拌均匀后得到无色透明溶液。然后加入等摩尔的柠檬酸, 配置成一定浓度的前驱体。将 PS 胶体晶体模板浸泡于前驱体中 2~5 min, 采用真空抽滤将多余的溶液去除, 随后于 60~70 °C 干燥 1~2 h。最后将样品置于加热炉中, 以 5 °C/min 的加热速率升温至 300 °C 保温 6 h, 再以同样的速率升温至 600 °C, 恒温 5 h, 随炉冷却后即得到一系列不同孔径的 Al₂O₃ 3DOM 材料。

采用胶体金沉积法制备 Au@Al₂O₃ 3DOM 复合材料, 过程如下: 将一定量的氯金酸(HAuCl₄·4H₂O)加入到溶有柠檬酸钠(Na₃C₆H₅O₇·2H₂O)的乙醇溶液中, 在聚乙烯醇(PVA)保护下, 超声分散 5 min。在 110 °C 温度下冷凝回流 3 h, 得到胶体金溶液, 随后将不同微结构的 Al₂O₃ 3DOM 材料加入胶体金溶液中, 依次采用无水乙醇和超纯水离心洗涤 3 次, 最后于 60 °C 真空条件下干燥 12 h, 获得 Au@Al₂O₃ 3DOM 复合材料。

收稿日期: 2016-05-11

基金项目: 北京航空材料研究院创新基金(KJSC140311); 北京航空材料研究院新产品研发基金(KJSC140307)

作者简介: 周学礼, 男, 1988 年生, 硕士, 中航工业昌河飞机工业(集团)有限责任公司, 江西 景德镇 333002, 电话: 0798-8463178, E-mail: zxl120080503017@163.com

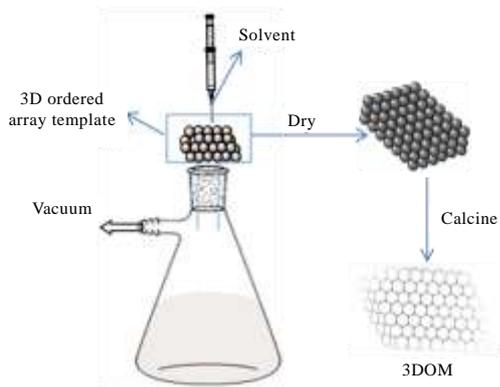


图 1 Al₂O₃ 3DOM 结构的制备工艺示意图

Fig.1 Schematic of preparation of Al₂O₃ 3DOM

采用 FEI-NANO 型场发射扫描电子电镜 (SEM) 考察样品的微观形貌; 结合 D8 DISCOVER 型 X 射线衍射仪 (XRD) 分析 Au@Al₂O₃ 3DOM 复合材料的组分和相结构, 其中, 辐射光源为 Cu 靶的 K α 射线, 扫描步长为 0.02 $^{\circ}$ s; Au@Al₂O₃ 3DOM 复合材料的催化性能由 TU-1901 型双光速紫外可见分光光度计 (UV-Vis) 测定, 反应液由 10 mL 亚甲基兰溶液 (50 mg/L) 和 10 mL 硼氢化钠溶液 (2.7 g/L) 配制而成。将复合材料加入反应液中静置一段时间, 测试剩余溶液的吸光度, 评价其催化性能。

2 结果与讨论

2.1 表面形貌

图 2 给出了典型胶体晶体模板的 SEM 照片。可见, 组装的胶体晶体模板在较大范围内高度有序 (图 2a), 模板单元粒径均一, 呈六方紧密排列 (图 2b)。

图 3 给出了 Al₂O₃ 3DOM 结构的典型 SEM 照片。由图 3a 可见, 所制备的 Al₂O₃ 骨架在大面积范围内呈现高度有序的蜂窝状结构。通过对胶体晶体模板结构的反向复制, 可得到如图 3b 所示的微结构。其由高度有序的“碗状”空腔 (直径约为 950 nm) 规则排列而成, 每个空腔底部均匀分布着 3 个小孔, 小孔是上层空腔与下层空腔的连接通道。通过 SEM 测量, “碗状”空腔的壁厚约 55 nm。

图 4 为孔径 1.27 μ m 的 Au@Al₂O₃ 3DOM 复合材料的典型 SEM 照片。经能谱分析, 确定图中骨架上的颗粒为 Au。由图 4a 可见, Au@Al₂O₃ 3DOM 复合材料呈现高度有序的“碗状”空腔密排结构。空腔结构表面均匀分布着 Au 纳米粒子, 无明显的聚集现象出现 (图 4b)。结果表明, 3DOM 结构可有效抑制金纳米粒子的自发团聚。

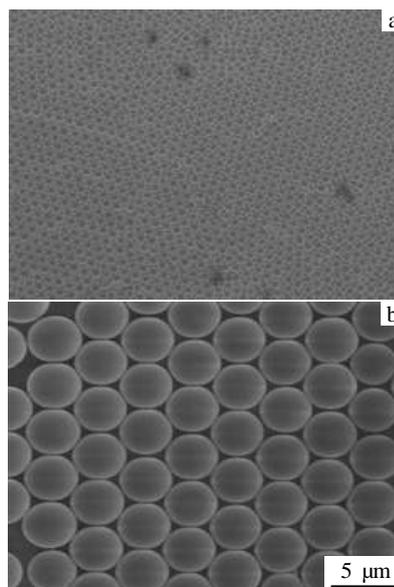


图 2 典型胶体晶体模板的 SEM 照片

Fig.2 SEM images of colloidal crystal template with different diameters: (a) 860 nm and (b) 3.9 μ m

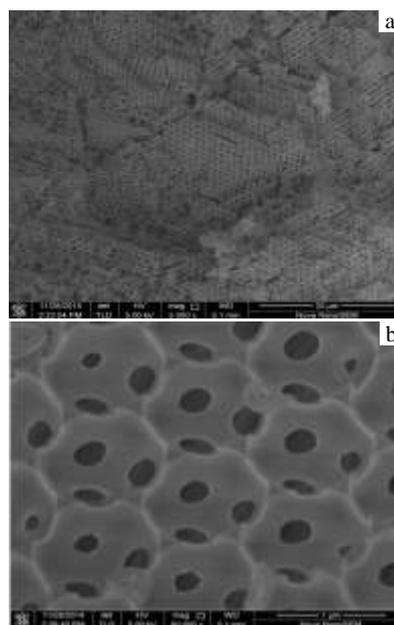


图 3 Al₂O₃ 3DOM 结构的典型 SEM 照片

Fig.3 SEM images of Al₂O₃ 3DOM microstructure: (a) with hole size of 950 nm and (b) magnification of Fig.3a

图 5 给出了样品在负载金纳米粒子前后的 XRD 图谱。可见, 负载前未出现结晶氧化铝的吸收特征峰, 表明 3DOM 结构中, Al₂O₃ 在 600 $^{\circ}$ C 煅烧下为无定型结构。负载后的样品在 37.81 $^{\circ}$ 、44.87 $^{\circ}$ 、64.83 $^{\circ}$ 、77.5 $^{\circ}$ 均出现 Au 的特征峰, 进一步表明骨架上均匀分布的颗粒物

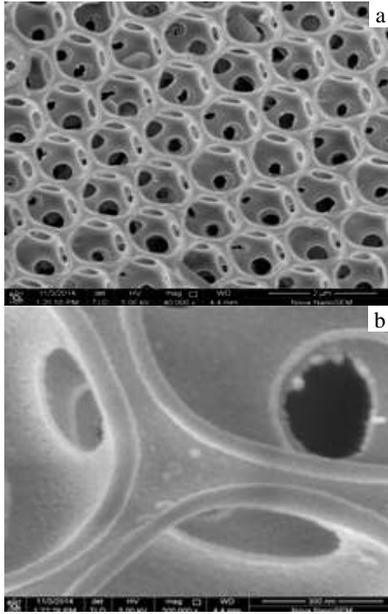


图 4 Au@Al₂O₃ 3DOM 不同放大倍率下的 SEM 照片

Fig.4 SEM images of Au@Al₂O₃ 3DOM microstructure: (a) with hole size of 1.27 μm and (b) magnification of Fig.4a

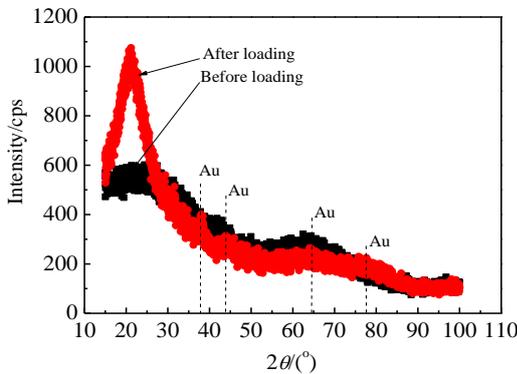


图 5 负载 Au 前后样品的 XRD 图谱

Fig.5 XRD patterns of the samples before and after loading Au

质为 Au 粒子。此外, 在 24.4° 处出现了较为明显的衍射峰, 这可能是由于胶体晶体模板经高温煅烧后残留的无定型碳所致。

采用同样的方法对其它样品进行了表征, 结果一致。表明制备的 Au@Al₂O₃ 3DOM 复合材料微结构高度有序且连续可调, Au 纳米粒子粒径均一, 分布均匀。

2.2 催化性能

测试了反应溶液经不同孔径样品催化后的吸光度曲线, 反应溶液经 3 h 催化降解后的吸光度曲线如图 6 所示。由于亚甲基兰(MB)在可见光波段 664 nm 处有明

显的吸收峰, 硼氢化钠与亚甲基兰的生色团发生加氢反应后, 使该处峰值降低。可见, 经 Au@Al₂O₃ 3DOM 复合材料催化后, 溶液在 664 nm 处的吸收峰均出现明显降低, 尤其是孔径为 1.49、0.96、1.27 μm 的样品, 吸光度分别为 1.71、1.62 和 1.45, 远低于空白样品的 1.92。表明 Au@Al₂O₃ 3DOM 复合材料显著提高了亚甲基兰发色团的降解率, 表现出优良的催化效果。

样品孔径对反应溶液在 664 nm 处的吸光度有显著影响, 如图 7 所示。可见, 随着孔径增大, 吸光度呈现先逐渐下降随后迅速上升的变化。表明随着孔径增大, 复合催化材料的催化性能表现出先上升后下降的变化规律。

为确定上述变化规律的普遍性, 对反应溶液每 1 h 间隔取样, 并测试其吸收谱, 对上述样品的催化效果进行了连续 30 h 的追踪考察。图 8 为上述样品吸光度随时间的变化曲线。可见, 在同一时刻, Au@Al₂O₃ 3DOM

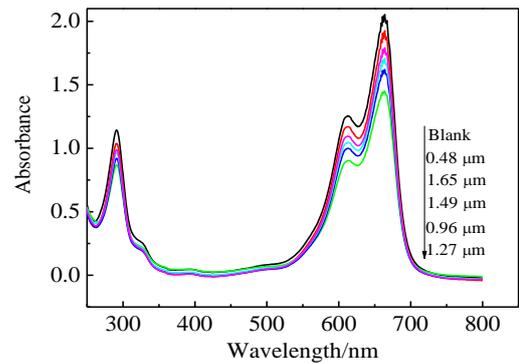


图 6 不同孔径的 Au@Al₂O₃ 3DOM 复合材料降解亚甲基兰的 UV-Vis 吸收谱

Fig.6 UV-Vis absorption spectra of degradation of MB by Au@Al₂O₃ 3DOM composite with different pore sizes

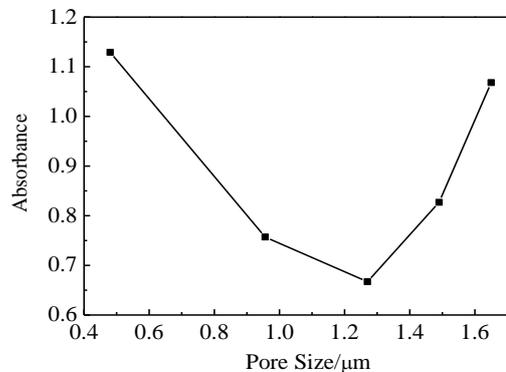


图 7 样品孔径对反应溶液在 664 nm 处吸光度的影响

Fig.7 Influence of pore size on absorbance of MB at 664 nm

复合材料的吸收峰均低于空白样,且孔径对催化活性表现出相同的影响规律,表明上述影响规律具有普遍性。此外,直至反应第 30 h,经复合材料催化的溶液的吸光度仍显著低于空白样品。表明制备的复合催化材料可长时间保持较为优异的催化效果。

2.3 孔径对催化性能的影响机理

以孔径为 1.27 μm 的样品为例,胶体晶体模板与三维有序结构的 SEM 照片如图 9 所示。可见,通过对高度有序的胶体晶体模板的反向复制,可实现 Au@Al₂O₃ 3DOM 复合材料微结构的高度可控。纳米量级的骨架结构使复合催化材料具有大比表面积特征,可有效抑制贵金属纳米粒子的自发团聚,使纳米粒子得以在其表面均匀分散。此外,在催化反应过程中,可与反应溶液进行更为充分的接触。因此, Au@Al₂O₃ 3DOM 复合材料具有较为优异的催化性能。

为研究孔径对复合材料催化性能的影响机理,给出了不同孔径复合材料的微结构模型,如图 10 所示。

一方面,在质量相同的情况下,随着 Au@Al₂O₃ 3DOM 复合材料的孔径增大,其包含的周期排列数目逐渐减少,从整体上降低了复合材料的比表面积。小孔径复合材料具有大于大孔径复合材料的有效活性面积(分别如图 10a 和 10b 中的深色区域所示),因此具有高于大孔径复合材料的催化活性位,更有利于亚甲基兰催化降解效率的提高。另一方面,由于硼氢化钠与亚甲基兰在反应过程中有 H₂ 生成,孔径较小时,不利于气体的扩散与液体的传输,致使催化效率降低;当孔径较大时,反而更有利于反应物质的高效传输。可见, Au@Al₂O₃ 3DOM 复合材料的催化效果是有效活性面积与孔道传输效率共同作用的结果。随着孔径的增大,二者对催化性能的作用效果此消彼长,并在孔径为 1.27 μm 时达到一个微平衡。孔径大于 1.27 μm 时,孔道传

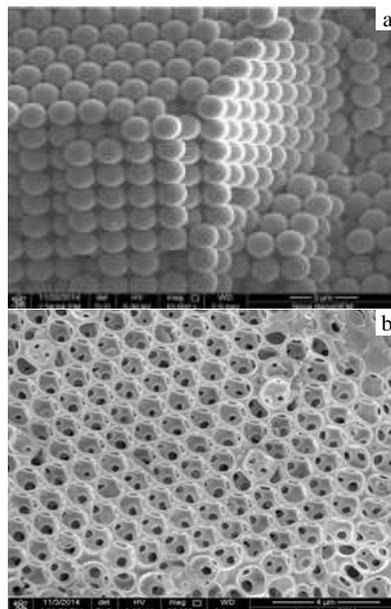


图 9 胶体晶体模板及与其对应的 Au@Al₂O₃ 3DOM 复合材料的微观结构照片

Fig.9 Microstructure photo of colloidal crystal template (a) and its corresponding Au@Al₂O₃ 3DOM composite (b)

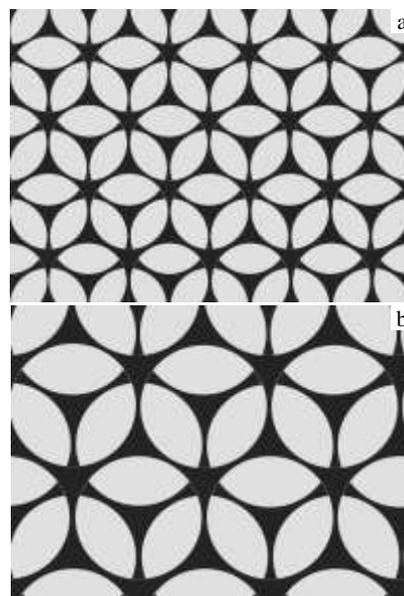


图 10 不同孔径复合材料的微结构模型

Fig.10 Microstructure models of different pore size composites: (a) small size and (b) large size

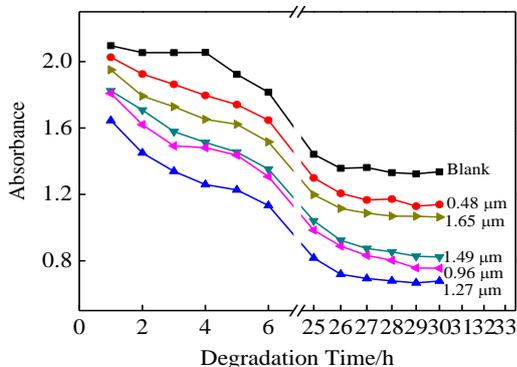


图 8 在 664 nm 处吸光度随时间的变化曲线

Fig.8 Changes of absorption with time of MB at 664 nm

输效率为主导影响因素。孔径小于 1.27 μm 时,有效活性面积的影响更为显著。

3 结 论

1) 利用胶体晶体模板技术,通过对最小结构单元的粒径和前驱体浓度的调制,可制备出大比表面积高度有序且孔径由 0.48 μm 至 1.65 μm 连续可调的 Au@Al₂O₃ 3DOM 复合材料。

2) Au@Al₂O₃ 3DOM 复合材料具有显著的催化效果。随着孔径增大,其催化性能表现出先上升后下降的变化规律,且在孔径为 1.27 μm 时达到最高。

3) Au@Al₂O₃ 3DOM 复合材料的催化效果是有效活性面积与孔道传输效率的共同作用结果,随着孔径变化,二者作用效果此消彼长,并最终在 1.27 μm 时达到一个微平衡。

参考文献 References

- [1] Lu Wengting(卢文婷), Chen Jingchao(陈敬超), Feng Jing(冯晶) *et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)* [J], 2012, 41(1): 184
- [2] Rojluechai S, Chavadej S, Schwank J W *et al. Catal Commun*[J], 2007, 8(3): 57
- [3] Liu Dabo(刘大博), Qi Hongfei(祁洪飞), Wang Jinpeng(王锦鹏). *Precious Metals(贵金属)* [J], 2012, 33(2): 1
- [4] Gao Y, Chen C A, Gau H M *et al. Chemistry of Materials*[J], 2008, 20(8): 2839
- [5] Ohtaka A, Teratani T, Fujii R *et al. Chemical Communications*[J], 2009, 46: 7188
- [6] Sardar R, Funston A M, Mulvaney P *et al. Langmuir*[J], 2009, 25(24): 13 840
- [7] Cai Z, Teng J, Xiong Z *et al. Langmuir*[J], 2011, 27(8): 5157
- [8] Tonti D, Torralvo M J, Enciso E *et al. Chem Mater*[J], 2008, 20(14): 4783
- [9] Li Y, Sun Z, Zhang J *et al. Colloid Interface Sci*[J], 2008, 325(2): 567
- [10] Zhou Xueli(周学礼), Qi Hongfei(祁洪飞), Li Xin(李鑫) *et al. Precious Metals(贵金属)*[J], 2013, 35(4): 75
- [11] Wei Yuechang, Liu Jian, Zhao Zhen *et al. Journal of Catalysis* [J], 2012, 287: 13
- [12] Xu Junfeng, Liu Jian, Zhao Zhen *et al. Journal of Catalysis* [J], 2011, 282: 1
- [13] Liu Yongxin, Liu Baocang, Liu Yang *et al. Applied Catalysis B: Environmental* [J], 2013, 142-143: 615
- [14] Liu Baocang, Li Changyan, Zhang Yifei *et al. Applied Catalysis B: Environmental* [J], 2012, 111-112: 467
- [15] Qi H F, Hao W C, Xu H Z *et al. Colloid Polym Sci*[J], 2009, 287(2): 243
- [16] Kuai S, Badilescu S, Bader G *et al. Adv Mater*[J], 2013, 15: 73

Controllable Preparation of Au@3DOM Composite Structure and Its Catalytic Performance

Zhou Xueli^{1,2}, Qi Hongfei², Qian Dongxiang¹, Liu Dabo², Wang Kaibing¹, Liu Bingsong¹

(1. Changhe Aircraft Industries Group, Jingdezhen 333002, China)

(2. Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China)

Abstract: Highly ordered Au@Al₂O₃ 3DOM (3-dimensionally ordered macroporous) composites with different pore sizes, including 0.48, 0.96, 1.27, 1.49 and 1.65 μm, were prepared via infilling Al₂O₃ into the gaps of PS colloidal crystal templates with colloidal crystal template technique. The morphology characters and catalytic activity of Au@Al₂O₃ 3DOM composites were characterized by SEM, XRD and UV-Vis spectrometer. It is found that Au@Al₂O₃ 3DOM composite has excellent catalytic performance. As the pore size increases, the catalytic performance increases rapidly and then decreases gradually. The catalytic activity is highest, when the pore size of the composite material reaches 1.27 μm. The results of theoretical analysis indicate that effective active area and channel transmission efficiency vary with the change of the microstructure, and the competition between the effective active area and the channel transmission efficiency results in the change of the catalytic performance.

Key words: 3DOM; colloidal crystal; pore size; catalytic performance

Corresponding author: Zhou Xueli, Master, Changhe Aircraft Industries Group, Jingdezhen 333002, P. R. China, Tel: 0086-798-8463178, E-mail: zxl120080503017@163.com