

Au/Co₃O₄的制备、表征及加氢催化性能研究

郭帅龙, 杨宇雯, 李郁秀, 巢云秀, 杨宏伟*, 王川, 田相亮*
(昆明贵金属研究所 稀贵金属综合利用新技术国家重点实验室, 昆明 650000)

摘要:采用化学浸渍法制备出 Au/Co₃O₄ 纳米复合材料,用透射电子显微镜(TEM)、X射线能谱(EDS)和 X射线粉末衍射(XRD)等对其结构和组成进行了表征,并考察了其在对硝基苯酚加氢反应中的催化性能。表征结果表明, Au 纳米粒子很好地分散在 Co₃O₄ 载体上。催化性能测试表明, Au/Co₃O₄ 纳米复合材料对于对硝基苯酚加氢反应表现出优异的催化活性, TOF 值为 5.01 min⁻¹;此外, 催化剂经过 5 次循环仍然保持优异的催化性能。

关键词:催化化学; 金纳米粒子; 三氧化二钴; 对硝基苯酚; 催化加氢

中图分类号: O643.3, O614.123 文献标识码: A 文章编号: 1004-0676(2018)02-0054-05

Preparation, Characterization and Catalytic Hydrogenation Performance of Au/Co₃O₄

GUO Shuailong, YANG Yuwen, LI Yuxiu, CHAO Yunxiu, YANG Hongwei*, WANG Chuan, TIAN Xiangliang*
(State Key laboratory of Advanced Technologies for Comprehensive Utilization of Platinum metals,
Kunming Institute of Precious Metals, Kunming 650106, China)

Abstract: Au/Co₃O₄ nanocomposites were synthesized via the chemical impregnation method. The structure and composition of the product obtained were characterized by TEM, EDS and XRD, and the catalytic performance of Au/Co₃O₄ was evaluated in the hydrogenation reaction of 4-nitrophenol. The results showed that Au nanoparticles were well dispersed on the surface of Co₃O₄. Au/Co₃O₄ displayed superior catalytic activity with a turnover frequency (TOF) of 5.01 min⁻¹ for the hydrogenation of 4-NP. In addition, Au/Co₃O₄ remained active after recycling five times.

Key words: catalytic chemistry; Au nanoparticles; Co₃O₄; 4-nitrophenol; catalytic hydrogenation

金纳米粒子由于具有良好的物理化学性能,在电子、化工、催化等领域受到人们的广泛关注,被认为是最有前景的贵金属功能材料之一^[1-4]。然而金纳米粒子在催化过程中往往容易发生聚集,使得活性表面减小从而降低其催化活性,这严重地阻碍了金纳米粒子的实际应用^[5-6]。因此,如何获得较小的颗粒尺寸以及良好分散性的金纳米粒子催化剂,是提高催化剂催化活性及稳定性亟需解决的问题^[7]。

载体由于能够有效地提高催化剂的分散度,解决纳米粒子的聚集问题,因此一直以来都受到人们

的广泛关注。尺寸小、分散性好的催化剂由于可以使催化剂与底物充分接触,从而可以减少催化剂的使用量,并且提高其反应速率。通常情况下,抑制纳米粒子聚集常用的方法是添加表面活性剂或者在金属粒子的表面覆盖无机材料^[8]。表面活性剂与催化剂表面的化学相互作用可能会改变催化剂的表面性能,但反应条件比较剧烈时,有机试剂缺少长期稳定性^[5]。相比之下,无机材料在剧烈的反应条件下比有机试剂更稳定,并且与金属表面相互作用更弱,因此受到了更多的关注,譬如金属氧化物材料。

收稿日期: 2017-09-04

基金项目: 国家自然科学基金项目(21363011)、云南省科技计划项目(2013FB094, 2016DC033)、云南省两类人才项目(2017HB060)。

第一作者: 郭帅龙, 男, 硕士研究生, 研究方向: 稀贵金属粉末的制备。E-mail: 793088397@qq.com

*通讯作者: 杨宏伟, 男, 博士, 副研究员, 研究方向: 稀贵金属纳米材料。E-mail: yhw@ipm.com.cn

田相亮, 男, 硕士, 工程师, 研究方向: 贵金属功能材料。E-mail: txl@ipm.com.cn

利用金属氧化物材料作为载体,有效制备出形貌良好、尺寸均匀的高分散性负载型纳米粒子,具有潜在的高催化活性和稳定性^[9]。

对硝基苯酚(4-Nitrophenol, 简称 4-NP)是一种难治理的有机污染物,具有高毒性以及致癌作用,对于环境和人类都有严重的危害^[10]。另一方面,其加氢还原产物对氨基苯酚(4-aminophenol, 简称 4-AP)则是止痛药和退烧药十分重要的中间物质。目前有许多方法被用于 4-NP 的去除,例如微生物降解、光催化降解、和催化还原法等^[11]。其中最有效、环保、经济的去除方法是直接催化还原 4-NP 为 4-AP,其关键因素是获得合适的催化剂^[12]。到目前为止,多种贵金属催化剂以及非贵金属催化剂都已经应用到这个反应中^[13-14],但整体而言这些催化剂的催化性能有待进一步提高。因此,在温和的条件下开发出一种高活性高稳定性的催化剂并在水溶液里实现对硝基苯酚的催化还原是十分必要的^[15]。

基于以上背景,本文采用化学浸渍法制备 Au/Co₃O₄ 纳米复合材料,对其形貌、结构和组成进行表征,并研究其在对硝基苯酚加氢反应中的催化活性。

1 实验

1.1 Co₃O₄ 载体的制备

在 30 mL 去离子水中加入 10 mmol CoCl₂·6H₂O 和 50 mmol PVP (溶液 1),在 20 mL 去离子水中加入 20 mmol KOH (溶液 2)。将溶液 2 加入溶液 1 中,混合液搅拌 1 h 后加入聚四氟乙烯内衬的反应釜中,在 20℃ 下反应 12 h。得到的产物用水和乙醇交替洗涤,滤渣在 60℃ 真空烘箱内干燥 12 h,在空气氛围中于 300℃ 煅烧 2 h,得到 Co₃O₄。

1.2 浸渍法制备 Au/Co₃O₄ 纳米复合材料

将 0.1574 g 由 1.1 步骤制备所得 Co₃O₄ 加入到 4 mL HAuCl₄(0.01 mol/L)溶液中,室温下搅拌 12 h,之后加入 20 mg NaBH₄ 到上述混合溶液中,继续反应 20 min。得到的产物经纯化、离心后,在 313 K 真空干燥 12 h,可得到 Au/Co₃O₄ 催化剂,催化剂中金的名义负载量(质量分数)为 5%。

1.3 对硝基苯酚加氢反应的催化性能测试

将 40 mL 含 4-NP (0.1 mmol/L)和 NaBH₄(0.0146 mol/L)的混合溶液混合均匀。然后,将 0.15 mg Au/Co₃O₄ 催化剂快速注入到混合液中。室温下即开始反应,数分钟后溶液颜色由浅黄色变为无色。用

紫外可见光谱仪在线监测吸光度变化。

1.4 Au/Co₃O₄ 循环稳定性测试

用 4-NP 催化还原反应来测试循环使用性能。当第一次催化还原反应完全结束后,将另外一份等量的 4-NP 和 NaBH₄ 加入到反应体系中,用紫外可见光谱仪监测反应进程的吸光度变化。采用相同的操作,进行 5 次循环反应。反应后的催化剂分离洗涤后,在 313 K 的烘箱里干燥 12 h。

1.5 表征和分析

1) 透射电镜(TEM)表征:用透射电镜(JEOL, JEM-2010)分析催化剂的尺寸和形貌,用配备的能谱仪(EDS)进行元素分析。

2) X 射线衍射(XRD)分析:用 X 射线衍射仪(Rigaku, Ultima IV)检测催化剂的晶相结构,以 Cu K_α(40 kV, 20 mA)为源。

3) 紫外-可见吸收光谱仪(UV-Vis)分析:用紫外-可见吸收光谱仪(Hitachi, U-3310)测定 4-NP 催化加氢反应过程中吸光度变化情况。

2 结果与讨论

2.1 Au/Co₃O₄ 催化剂的表征

利用 X 射线粉末衍射对 Au/Co₃O₄ 和 Co₃O₄ 样品进行分析,结果如图 1 所示。

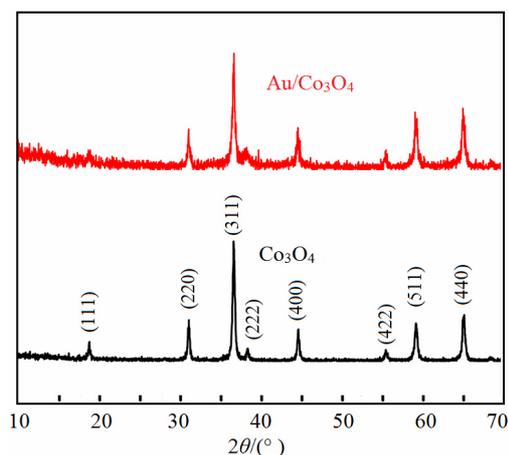


图 1 Co₃O₄ 和 Au/Co₃O₄ 的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of Co₃O₄ and Au/Co₃O₄

图 1 中,Co₃O₄ 样品在 $2\theta=19.0^\circ$ 、 31.2° 、 36.8° 、 38.5° 、 44.8° 、 55.7° 、 59.4° 和 65.2° 位置出现的衍射峰,可分别归属为 Co₃O₄(111)、(220)、(311)、(222)、(400)、(422)、(511)和(440)晶面的特征峰,此外没有其它峰出现,说明合成的是纯 Co₃O₄。在 Au/Co₃O₄

样品中除了 Co_3O_4 的特征衍射峰, 并没有观察到明显的 Au 特征衍射峰, 可能是由于 Au 纳米颗粒在 Co_3O_4 表面呈现高分散状态, 颗粒整体尺寸较小。

用透射电镜观察合成的纳米复合材料催化剂的形貌和结构, 并用能谱测定其元素组成, 结果如图 2 所示。

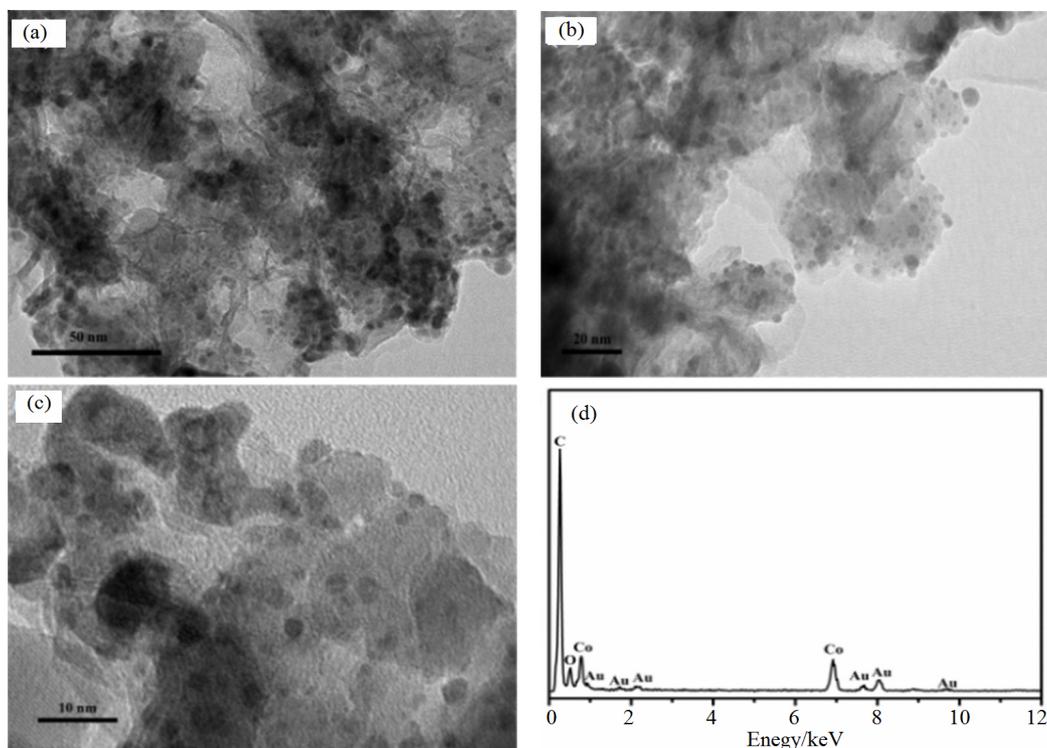


图 2 $\text{Au}/\text{Co}_3\text{O}_4$ 纳米复合材料的 TEM 图像(a~c)和能谱分析(d)

Fig.2 TEM images (a~c) and EDS (d) of $\text{Au}/\text{Co}_3\text{O}_4$ nanocomposite

从图 2(a~c)不同放大倍数的 TEM 图像中均可以看到, Au 纳米粒子高度分散在 Co_3O_4 载体上, 颗粒尺寸约为 2~4 nm。图 1(d)为 $\text{Au}/\text{Co}_3\text{O}_4$ 纳米复合材料的能谱扫描结果, 该结果证实了 Au、Co 和 O 元素存在于纳米复合材料中。

2.2 $\text{Au}/\text{Co}_3\text{O}_4$ 催化对硝基苯酚加氢性能测试

在中性或者酸性条件下, 对硝基苯酚溶液中加入硼氢化钠后, 317 nm 处的吸收峰红移至 400 nm 处, 同时溶液的颜色由浅黄色变为深黄色, 这主要是由于生成了离子态的对硝基苯酚。在没有催化剂存在的条件下, 即使在溶液中加入大量的硼氢化钠, 对硝基苯酚也不会转化为对氨基苯酚, 400 nm 处的吸收峰也不会发生变化。实验选择过量的硼氢化钠存在条件下对硝基苯酚的加氢还原作为反应模型, 评价 $\text{Au}/\text{Co}_3\text{O}_4$ 纳米复合材料的催化性能。在 $\text{Au}/\text{Co}_3\text{O}_4$ 催化对硝基苯酚的加氢还原反应过程中, 每隔 3 min 对反应溶液进行一次实时的紫外-可见光谱(250~550 nm)扫描, 结果如图 3 所示。由图 3 可见, 加入的少量 $\text{Au}/\text{Co}_3\text{O}_4$ 纳米复合材料发挥了催化作用, 在 21 min 内 4-NP 在 400 nm 处的特征峰会降

低并消失; 与此同时, 在 300 nm 处会出现一个新的吸收峰, 表明形成了 4-AP^[16]。此外, 在紫外可见吸收光谱图中再无其他吸收峰出现, 表明该催化反应中, 除 4-AP 外, 没有副产物。另外, 通过计算可得 $\text{Au}/\text{Co}_3\text{O}_4$ 纳米复合材料的催化转化频率(Turn

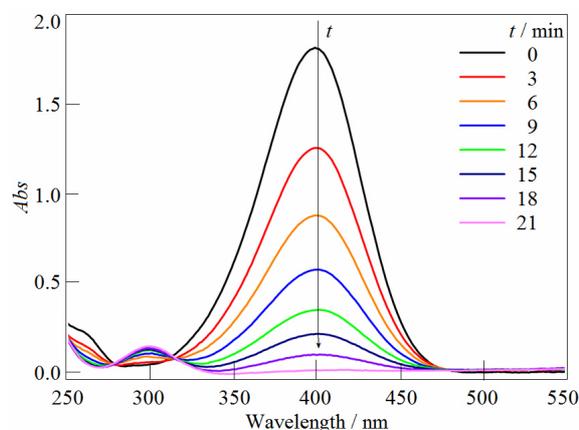


图 3 $\text{Au}/\text{Co}_3\text{O}_4$ 催化还原对硝基苯酚的 UV-Vis 光谱图

Fig.3 Changes in UV-Vis absorption spectra of the reacting solution of p-nitrophenol with hydrogen catalyzed by $\text{Au}/\text{Co}_3\text{O}_4$

over frequency, *TOF* 值)为 5.01 min⁻¹, 高于之前报导的大多数 Au 催化剂(大多数 Au 催化剂的 *TOF* 值不超过 4.0 min⁻¹)^[17-22]。

2.3 Au/Co₃O₄ 循环稳定性测试

催化剂的循环使用性能对于催化剂的实际应用具有非常重要的意义, 在催化对硝基苯酚还原实验过程中, 第一次反应结束后, 在体系中加入新的等量的硼氢化钠和对硝基苯酚, 用紫外可见分光光度计检测整个反应的过程, 表 1 为 Au/Co₃O₄ 纳米复合材料催化还原对硝基苯酚的循环稳定性测试结果。

表 1 Au/Co₃O₄ 催化还原对硝基苯酚反应循环使用性能

Tab.1 Reusability of Au/Co₃O₄ on the catalytic reduction of 4-NP

循环次数(<i>n</i>)	转化率/%
1	100
2	100
3	100
4	100
5	100

从表 1 可以看出, 经过 5 次循环测试, 催化剂的催化性能几乎没有降低, 催化产率仍能达到 100%, 说明该催化剂具有很好的循环稳定性。循环使用 5 次后的 Au/Co₃O₄ 催化剂样品的透射电镜图像如图 4 所示。与反应前的样品图像(图 2)对比可以看出, Au 纳米粒子仍然很好地分散在 Co₃O₄ 载体上, 说明 Co₃O₄ 对 Au 纳米粒子有着很好的抗集聚能力, 使 Au/Co₃O₄ 催化剂有着很好的循环稳定性。

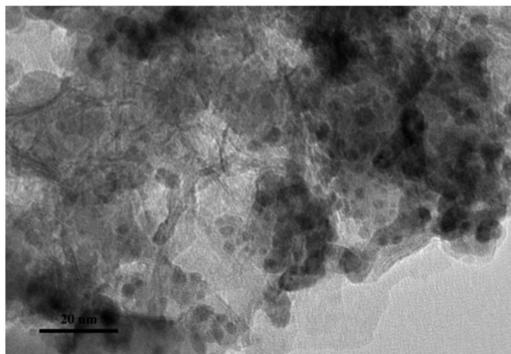


图 4 Au/Co₃O₄ 催化剂循环使用 5 次后 TEM 图

Fig.4 TEM images of Au/Co₃O₄ catalyst after recycling 5 times

3 结论

1) 采用化学浸渍法制备得到的 Au/Co₃O₄ 纳米复合材料, Au 以纳米粒子的形态均匀分布在 Co₃O₄ 载体上。

2) 在对硝基苯酚的加氢还原反应中, Au/Co₃O₄ 纳米复合材料表现出优异的催化活性, *TOF* 值达到 5.01 min⁻¹。

3) Au/Co₃O₄ 催化剂经过 5 次循环后仍然保持优异的催化活性。

参考文献:

- [1] SAU T K, ROGACH A L, JACKEL F, et al. Properties and applications of colloidal nonspherical noble metal nanoparticles[J]. *Adv mater*, 2010, 22(16): 1805-1825.
- [2] JOHN J, GRAVEL E, HAGEGE A, et al. Catalytic oxidation of silanes by carbon nanotube-gold nanohybrids[J]. *Angew chem int edit*, 2011, 50: 7675-7678.
- [3] HARUTA M, YAMADA N, KOBAYASHI T, et al. ChemInform abstract: Gold catalysts prepared by coprecipitation for low-temperature oxidation of hydrogen and of carbon monoxide.[J]. *J Catal*, 1989, 115(2): 301-309.
- [4] PAWELEC B, FIERRO J L G, MONTESINOS A, et al. Influence of the acidity of nanostructured CoMo/P/Ti-HMS catalysts on the HDS of 4,6-DMDBT reaction pathways[J]. *Appl catal B environ*, 2008, 80(1): 1-14.
- [5] JIN Z, XIAO M, BAO Z, et al. A general approach to mesoporous metal oxide microspheres loaded with noble metal nanoparticles[J]. *Angew chem*, 2012, 124(26): 6512-6516.
- [6] YANG Y, MAO Y, WANG B, et al. Facile synthesis of cubical Co₃O₄ supported Au nanocomposites with high activity for the reduction of 4-nitrophenol to 4-aminophenol[J]. *Rsc adv*, 2016(6): 32430-32433.
- [7] WU S H, TSENG C T, LIN Y S, et al. Catalytic nanorattle of Au@hollow silica: towards a poison-resistant nanocatalyst[J]. *J mater chem*, 2011, 21: 789-794.

- [8] ZENG T, ZHANG X L, NIU H Y, et al. In situ growth of gold nanoparticles onto polydopamine-encapsulated magnetic microspheres for catalytic reduction of nitrobenzene[J]. Appl catal B environ, 2013, 134(9): 26-33.
- [9] LU P, JING T, WANG F. Synthesis and electrocatalytic performance for *p*-nitrophenol reduction of rod-like, Co_3O_4 and $\text{Ag}/\text{Co}_3\text{O}_4$, composites[J]. Mater res bull, 2013, 48(7): 2648-2653.
- [10] SAHA S, PAL A, KUNDU S, et al. Photochemical green synthesis of calcium-alginate-stabilized Ag and Au nanoparticles and their catalytic application to 4-nitrophenol reduction[J]. Langmuir, 2010, 26(4): 2885-2893.
- [11] XIONG R, LU C, WANG Y, et al. Nanofibrillated cellulose as the support and reductant for the facile synthesis of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}$ nanocomposites with catalytic and antibacterial activity[J]. J mater chem A, 2013(1): 14910-14918.
- [12] YASUDA K, NISHIMURA Y. The deposition of ultrafine platinum particles on carbon black by surface ion exchange-increase in loading amount[J]. Mater chem phys, 2003, 82(3): 921-928.
- [13] 施窈. 过渡金属纳米复合材料的合成及其硝基苯酚催化加氢性能[D]. 南昌: 江西师范大学, 2016.
- SHI Y. Synthesis of transition metal nanocomposites for catalytic hydrogenation of nitrophenol[D]. Nanchang: Jiangxi Normal University, 2016
- [14] 孟宪伟, 巢云秀, 郭帅龙, 等. 一步生长合成具有催化活性的银花状球[J]. 贵金属, 2017, 38(4): 19-23.
- MENG X W, CHAO Y X, GUO S L, et al. One-step synthesis of flower-like silver sphere with catalytic activity[J]. Precious metals, 2017, 38(4): 19-23.
- [15] HASHEMI L, MORSALI A. Sonichemical synthesis of a new ethylene diamine lead(ii) coordination polymer as precursor for preparation of PbO nano-structure[J]. Journal of inorganic & organometallic polymers & materials, 2012, 22(1): 272-277.
- [16] MA R, KIM Y J, REDDY D A, et al. Synthesis of CeO_2/Pd nanocomposites by pulsed laser ablation in liquids for the reduction of 4-nitrophenol to 4-aminophenol[J]. Ceram int, 2015, 41(9): 12432-12438.
- [17] KURODA K, ISHIDA T, HARUTA M. Reduction of 4-nitrophenol to 4-aminophenol over Au nanoparticles deposited on PMMA[J]. Journal of molecular catalysis A chemical, 2009, 298: 7-11.
- [18] JING L, NAN Z, REN L, et al. In situ green synthesis of Au nanoparticles onto polydopamine-functionalized graphene for catalytic reduction of nitrophenol[J]. Rsc adv, 2014(4): 64816-64824.
- [19] LI B, SHAO X, HAO Y, et al. Ultrasonic-spray-assisted synthesis of metal oxide hollow/mesoporous microspheres for catalytic CO oxidation[J]. Rsc Adv, 2015(5): 85640-85645.
- [20] LI J, LIU C Y, LIU Y. Au/graphene hydrogel: Synthesis, characterization and its use for catalytic reduction of 4-nitrophenol[J]. J mater chem, 2012, 22(17): 8426-8430.
- [21] WU H, HUANG X, GAO M, et al. Polyphenol-grafted collagen fiber as reductant and stabilizer for one-step synthesis of size-controlled gold nanoparticles and their catalytic application to 4-nitrophenol reduction[J]. Green Chem, 2011, 13(3): 651-658.
- [22] LIN F, DOONG R. Bifunctional $\text{Au}-\text{Fe}_3\text{O}_4$ heterostructures for magnetically recyclable catalysis of nitrophenol reduction[J]. J phys chem C, 2011, 115(14): 6591-6598.