

金/钯哑铃状纳米晶的制备及其催化对硝基苯酚还原研究

殷月月¹, 杨勇², 张良柱², 李永生¹, 马云峰², 杨莉莉², 黄政仁²

(1. 华东理工大学 材料科学与工程学院, 上海 200237; 2. 中国科学院 上海硅酸盐研究所, 高性能陶瓷和超微结构国家重点实验室, 上海 200050)

摘要: 采用晶种-溶液生长法制备了单分散性良好、长径比均一的 Au 纳米棒, 利用 H_2PdCl_4 作为前驱体, CTAC 作为软模版, 抗坏血酸作为还原剂对 Au 纳米棒进行改性合成了金/钯哑铃状结构纳米晶(Au/Pd NDs)。采用透射电子显微镜(TEM)、X 射线能谱仪(EDS)和紫外-可见分光光度计(UV-Vis-NIR)对样品的结构和形貌进行表征, 探讨了铃铛状结构形成的机理, 并研究了其对硼氢化钠还原对硝基苯酚反应的催化性能。结果表明: 大量的多晶钯颗粒定向选择生长在金纳米棒(AuNRs)两端, 形成哑铃状结构; 通过调控还原剂与前驱体的比例, 铃铛尺寸连续可调。当钯的分散性好且总的催化活性位点多时, 金/钯哑铃状结构纳米晶催化对硝基苯酚还原的效率。钯颗粒尺寸为 20.7 nm 的 Au/Pd NDs(0.04 mg/mL)催化对硝基苯酚还原的反应速率常数可达 0.44 min^{-1} , 证明其是一种非常有效的催化剂。

关键词: 哑铃状结构; 晶种-溶液生长法; 对硝基苯酚

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Facile Synthesis of Au/Pd Nano-dumbbells for Catalytic Reduction of p-Nitrophenol

YIN Yue-Yue¹, YANG Yong², ZHANG Liang-Zhu², LI Yong-Sheng¹, MA Yun-Feng²,
YANG Li-Li², HUANG Zheng-Ren²

(1. School of Materials Science and Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China;
2. State Key Lab of High Performance Ceramics and Superfine Microstructure, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

Abstract: Au nanorods (Au NRs) with good monodispersity and uniform aspect ratio were prepared *via* seed-mediated method. Au/Pd nano-dumbbells (Au/Pd NDs) were synthesized by using H_2PdCl_4 as precursor, hexadecyl trimethyl ammonium chloride (CTAC) as soft template, Ag^+ as structure-directing agent and ascorbic acid as reduction agent to modify Au NRs. Structure and morphology of the samples were characterized by transmission electron microscope (TEM), energy dispersive spectrometer (EDS) and ultraviolet-visible-near infrared spectrophotometry (UV-Vis-NIR). The formation mechanism of Au/Pd NDs were discussed. The results of Au/Pd NDs samples demonstrated that lots of poly-crystalline Pd particles were deposited onto two ends of Au nanorods selectively to form dumbbell-like structure. The dumbbell size can be continuously tuned by adjusting the molar ratio of AA and H_2PdCl_4 . The experiments of reduction of p-nitrophenol by NaBH_4 to p-aminophenol indicate that the sample with good dispersibility and large number of total catalytic active sites of Pd nanoparticles has high catalytic performance. Adding 0.04 mg/mL Au/Pd NDs with suitable Pd particles size (20.7 nm) show excellent catalytic activity (rate constant

收稿日期: 2017-03-30; 收到修改稿日期: 2017-06-08

基金项目: 国家自然科学基金(51471182); 上海市国际科技合作基金(17520711700)

National Natural Science Foundation of China (51471182); Shanghai International Science & Technology Cooperation Program(17520711700)

作者简介: 殷月月(1990-), 女, 硕士研究生. E-mail: yueyyin@163.com

通讯作者: 杨勇, 研究员. E-mail: yangyong@mail.sic.ac.cn; 李永生, 教授. E-mail: ysl@ecust.edu.cn

0.44 min⁻¹), indicating it is useful for reducing p-nitrophenol.

Key words: nano-dumbbells; seed-meditated method; p-nitrophenol

对硝基苯酚(4-NP)是一种高毒难降解的污染物,因此迫切需要对含对硝基苯酚的工业和农业废水进行处理^[1]。4-NP 的还原产物 4-氨基苯酚(4-AP)具有低毒性、易降解,并且在工业有重要应用,例如可以作为止痛剂和退热剂的合成中间体^[2]。因此,4-NP 转化为 4-AP 不仅实现了 4-NP 的降解,而且有效合成了 4-AP。因此,高效还原 4-NP 对治理污染及工业生产有重要的现实意义^[3]。

目前,处理 4-NP 的常用方法有物理吸附法、光催化降解法、微生物降解法、电化学处理法和化学还原法等^[4]。化学还原法是以 NaBH₄ 作为还原剂, Pd、Pt、Au 和 Ag 等贵金属作为催化剂,将 4-NP 还原成 4-AP,其反应动力学过程可通过监测 4-NP 在 400 nm 处的紫外-可见吸收峰衰减过程来表征^[5]。双金属纳米颗粒具有多种结构,如合金、纳米线、树枝状、核-壳状等,其组分之间的尺寸、电场和协同效应,使其在催化反应中往往具有比单一贵金属催化剂更强的催化性能^[6-12]。例如, Pd@Pt 核-壳结构纳米线与商业的 Pt 黑对比,显示出更强的电催化性能^[13]; Au@Pd 纳米笼相比于 Pd 纳米颗粒,在甲酸氧化反应中显示出明显增强的催化性能^[14]; 金棒两端包覆 TiO₂ 铃铛状结构的光催化性能比单独的二氧化钛高出两倍^[15]。上述结果表明可以通过调控组分与结构来提高双金属纳米结构的催化性能。在各种双金属结构中,因结构形貌可控、催化性能良好等优点,金纳米棒和其它金属纳米颗粒复合结构已引起广泛关注^[16]。Zheng 等^[17]构建了一种纳米钯包覆金纳米棒两端的纳米晶,无需高温高压,光照条件下就具有良好的等离子增强甲酸脱氢催化性能,甚至在 5℃ 还具有较好的催化性能,并且该结构对硝基苯酚也有一定的降解效果。然而,这种结构的纳米钯以单晶形式存在,其催化活性位点较少,催化性能受到限制。为了解决这个问题,可以合成金纳米棒两端包覆多晶纳米钯颗粒的哑铃状结构,以增加纳米钯颗粒的活性位点,达到提高其催化性能的目的。但是,在金纳米棒两端定向沉积其他原子形成哑铃状结构,具有一定的挑战性。

本工作利用 Ag⁺的欠电位沉积原理(Under Potential Deposition-UPD),以其作为结构导向剂^[18-19],表面活性剂十六烷基氯化铵(CTAC)作为软模板,抗坏血酸(AA)作为还原剂,实现纳米钯颗粒在金纳米棒两端定向生长,合成出具有哑铃状的各向异性结

构,并研究了其催化对硝基苯酚还原的催化活性。

1 实验方法

1.1 实验试剂

试剂:十六烷基氯化铵(CTAC, 97%)、油酸钠(NaOL, 97%)、硼氢化钠(NaBH₄, 99%)购于 Aladdin 公司;十六烷基溴化铵(CTAB, 98%)、三水合氯金酸(HAuCl₄·3H₂O, 99.99% metal basis)、硝酸银(AgNO₃, 99.99% metal basis)、抗坏血酸(AA, BioUltra, >99.5%)、氯化钯(PdCl₂, >99.9%)购于 Sigma-Aldrich 公司;浓盐酸(HCl, 36.0~37.0%)、浓硝酸(HNO₃, 65.0~68.0%)购于国药集团。

1.2 金纳米棒(AuNRs)的制备

参考文献[20-21]的合成方法制备金纳米棒。所用玻璃反应容器均在王水(浓盐酸与浓硝酸体积比为 3:1)中浸泡 12 h。

晶种溶液的制备:将 CTAB(0.2 mol/L 5 mL)加入到 20 mL 称量瓶中,然后加入 HAuCl₄ 溶液(0.5 mmol/L 5 mL)并搅拌 10~20 min,再加入新鲜制备的 NaBH₄ 溶液(6 mmol/L 1 mL),剧烈搅拌 2 min,溶液颜色由黄色变为棕黄色,在 30℃ 条件下静置 30 min 后使用。

生长溶液的制备:称取 CTAB 7.0 g、NaOL 1.234 g 置于 500 mL 锥形瓶中,并加入 250 mL 55℃ 的超纯水,待溶液冷却到 30℃,加入 AgNO₃ 溶液(4 mmol/L 24 mL),并在 30℃ 条件下静置 15 min;随后加入 HAuCl₄ 溶液(1 mmol/L 250 mL),在 700 r/min 下搅拌 90 min,溶液由黄色变为无色;加入 HCl(37wt% 4.8 mL),在 400 r/min 搅拌 15 min;然后将抗坏血酸(64 mmol/L 1.25 mL)加入到该混合溶液中并剧烈搅拌 30 s;最后取 0.4 mL 晶种溶液加入到生长溶液中,剧烈搅拌 30 s 后,30℃ 静置 12 h,得到金纳米棒原液。金纳米棒原液离心并水洗两次。所得金纳米棒分散在 0.1 mol/L 50 mL CTAC 溶液,保存在 35℃ 的烘箱中备用。

1.3 钯修饰金纳米棒哑铃状结构的制备

改变 AA 与 H₂PdCl₄ 的摩尔量之比,制备了 AA:H₂PdCl₄=0.1、0.25、0.5 和 1 四种试样,分别标记为 AA: Pd=0.1、AA: Pd=0.25、AA: Pd=0.5 和 AA: Pd=1。样品 AA: Pd=0.5 的制备步骤如下:取 CTAC 修饰过的 AuNRs 溶液 2 mL 置于 40 mL 称量

瓶中, 加水稀释至 20 mL。首先加入 3 mL 0.01 mol/L 氯钯酸和 4 mL 1 mmol/L 硝酸银, 再加入 300 μ L 0.05 mmol/L 抗坏血酸, 在 700 r/min 下搅拌 30 s, 然后 30 $^{\circ}$ C 静置 12 h, 产物离心处理水洗两次, 最后分散在 5 mL 超纯水中。样品 AA: Pd=0.1、AA: Pd=0.25 和 AA: Pd=1 的实验步骤同上, 只是加入抗坏血酸 (AA) 的体积分别为 60 μ L、150 μ L 和 600 μ L。

1.4 对硝基苯酚降解实验

本实验中, 通过将硼氢化钠溶于氢氧化钠溶液中, 以达到调控 pH 的目的^[22]。测试催化性能的具体步骤如下: 石英比色皿中加入 2.7 mL 超纯水, 再向其中加入 60 μ L 10 mmol/L 对硝基苯酚溶液, 然后加入 400 μ L 0.1 mol/L 硼氢化钠溶液(0.01 mol/L 的氢氧化钠溶液作溶剂), 最后加入上述催化剂悬浮液, 迅速混合均匀。利用紫外-可见分光光度计跟踪反应过程, 每 90 s 检测一次。

2 结果与讨论

2.1 金纳米棒的表征

图 1 为所制得金纳米棒的 UV-Vis-NIR 吸收光谱, 在 507 nm 和 973 nm 处分别对应了短波纵向表面等离子体共振特征吸收峰(TSPW)和长波纵向表面等离子体共振特征吸收峰(LSPW); 金纳米棒 LSPW 受金纳米棒轴比影响较大。所谓轴比, 就是沿长轴方向的长度与沿短轴方向的长度之比。根据金纳米棒平均轴比计算公式^[23]:

$$R = \frac{\lambda_{\max} - 495.14}{53.71\epsilon_m} + 0.79 \quad (1)$$

式中: R —金纳米棒的平均轴比; λ_{\max} —金纳米棒 LSPW 峰位; ϵ_m —金纳米棒周围介质的介电常数(等于介质折射率的平方)。已知 $\lambda_{\max}=973$ nm, $\epsilon_m=1.77$, 计算得到金纳米棒平均轴比为 5.81。从吸收谱图可得 $A_{\text{LSPW}}/A_{\text{TSPW}}=5.93$, 略大于平均轴比, 600 nm 处无肩峰, 且 LSPR 吸收峰表现为典型的高斯峰型, 由此可知 AuNRs 具有较好的单分散性和较高的产率。

图 2 为金纳米棒的 TEM 照片及尺寸分布统计图。图 2(b-c)分别为金棒宽度和长度方向的统计分布图, 可得平均轴比为 6.01, 与 UV-Vis 吸收光谱表征结果吻合。由图 2(a)TEM 照片可以看出, AuNRs 的单分散性一般, 这是因为在 TEM 制样过程中加入少量乙醇, 使得起单分散性作用的低浓度 CTAB 被乙醇溶解, 发生 CTAB 脱附, 造成 AuNRs 团聚; 并不是 AuNRs 生长过程中的负面作用导致。由金棒的 HRTEM 照片可知, 金纳米棒是单晶结构, 晶格间距为 0.204 nm, 且沿 {100} 晶面生长。

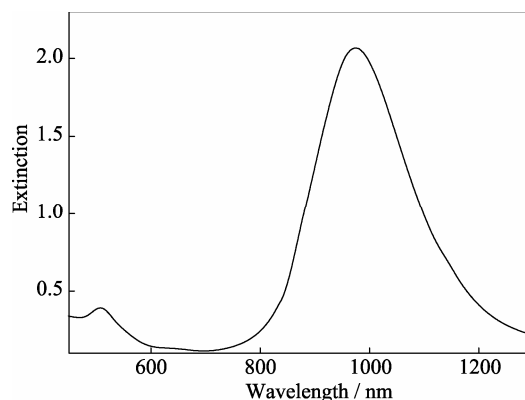


图 1 金纳米棒的紫外-可见-近红外吸收光谱图

Fig. 1 UV-Vis-NIR spectrum of gold NRs

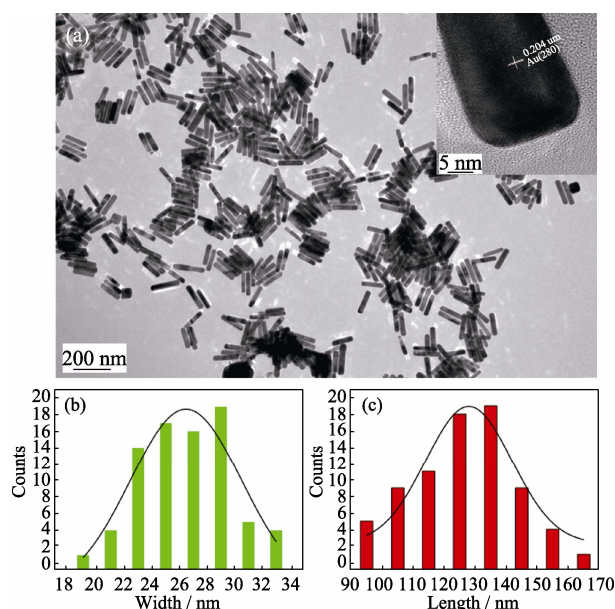


图 2 金纳米棒的低倍和高倍透射电镜照片(a)及其尺寸(宽度、长度)分布统计图(b-c)

Fig. 2 Low-resolution TEM and high-resolution TEM images (a) of pure Au NRs and corresponding size distributions (length, width) of Au NRs (b-c)

2.2 Au/Pd Nanodumbbells 的结构与组成

Au/Pd NDs 结构的形成, 首先是在弱还原剂抗坏血酸的作用下, Ag^+ 通过欠电位沉积原理在 AuNRs 表面形成 Ag_{UPD} , 随后前驱体溶液中的 Pd^{2+} 与 Ag_{UPD} 发生置换反应, 在 AuNRs 两端形成不连续的孤岛状多晶纳米钯颗粒。

图 3 为四组对比样的 TEM 照片, 从图中可以看出, 随着还原剂含量的增加, 金棒两端的“铃铛”尺寸逐渐增大, 纳米钯颗粒尺寸(长度方向)由 11.4 nm 增至 33.6 nm。在图 3(d)中, 样品 AA: Pd=1 中存在离散的球状多晶纳米钯颗粒, 这是因为还原剂用量大幅增加, 在保证 Ag^+ 通过欠电位沉积形成 Ag_{UPD} 的条件下, 还有过量的还原剂, 这部分还原剂会直接还原 Pd^{2+} 形成离散的多晶纳米钯颗粒。图 4 为该

系列的 UV-Vis-NIR 吸收光谱, 与金纳米棒相比, 四种结构的光谱均发生畸变, 这是两端哑铃状纳米钯颗粒的出现使得金纳米棒周围的介质环境发生变化导致的。

为进一步确认哑铃状结构材料的元素组成情况, 利用能谱仪(EDS)对该材料微区成分元素种类与含量进行分析。如图 5 所示, 确认纳米钯颗粒、银颗粒以及金颗粒的存在, 其原子百分含量(图中数据)分别为 Pd(47.38%)、Ag(13.96%)、Au(38.66%)。这也进一步证明了 Ag^+ 在多晶钯形成过程中的重要导向作用。

图 6 为 Au/Pd NDs 哑铃状结构(AA : Pd=0.5)的 HRTEM 照片, 纳米钯颗粒在金纳米棒两端聚集且沿着 AuNRs 的 {100} 晶面定向生长, 形成哑铃状(Nanodumbbells)结构。分析可得, 形成这种新奇形貌

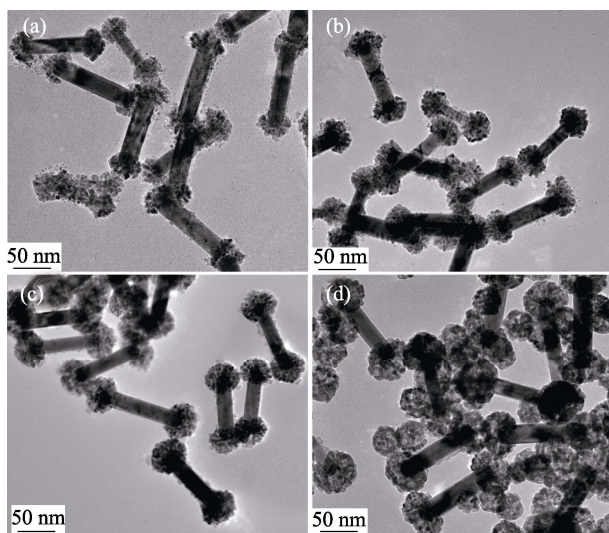


图 3 四种对比样 Au/Pd 哑铃状结构的透射电镜照片 (AA : Pd=0.1 (a), AA : Pd=0.25 (b), AA : Pd=0.5 (c), AA : Pd=1 (d))

Fig. 3 TEM images of different Au/Pd NDs AA : Pd=0.1 (a), AA : Pd=0.25 (b), AA : Pd=0.5 (c) and AA : Pd=1 (d)

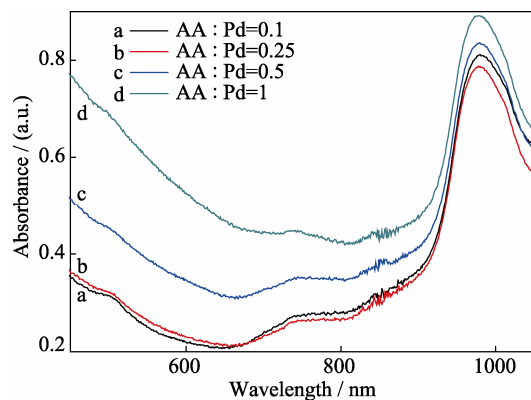


图 4 四种对比样 Au/Pd 哑铃结构紫外-可见-近红外光谱图
Fig. 4 UV-Vis-NIR absorption spectra of different Au/Pd NDs

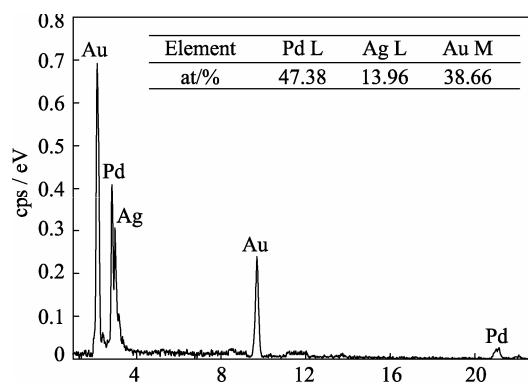


图 5 Au/Pd 哑铃状结构的 EDS 分析结果

Fig. 5 EDS analysis of Au/Pd NDs

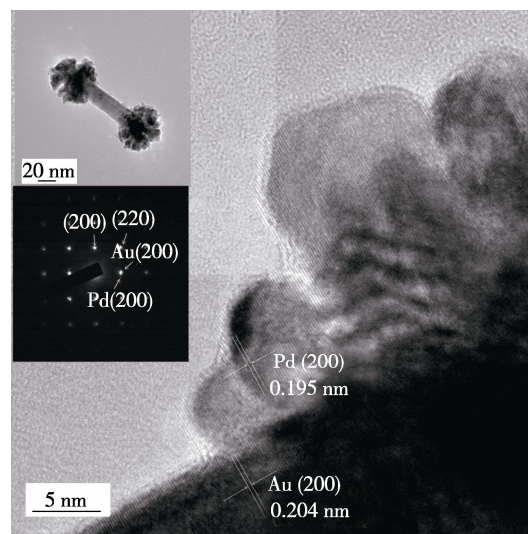


图 6 Au/Pd 哑铃状结构(AA : Pd=0.5)的高倍透射电镜照片

Fig. 6 HRTEM images of Au/Pd NDs (AA : Pd=0.5)

的原因有三个: 其一, 在表面活性剂 CTAC 作用下形成的 Ag_{UPD} 比较稳定, Pd 与 Ag_{UPD} 的置换反应更难发生; 其二, AuNRs 的两端具有高曲率的弧面, 使得表面活性剂在两端吸附相对在侧面吸附较为疏松, 则 Pd 与 Ag_{UPD} 在 AuNRs 两端发生置换反应的几率要比在 AuNRs 侧面发生的几率大; 其三, 置换反应产生晶格空位, 使得两端的纳米钯颗粒呈不连续孤岛状^[24]。

2.3 Au/Pd Nanodumbbells 催化性能研究

通常用催化硼氢化钠还原对硝基苯酚反应来衡量金属催化剂的催化性能。图 7 是 4-NP 在 Au/Pd NDs 两端纳米钯颗粒的催化作用下被 NaBH_4 还原成 4-AP 的原理示意图, 纳米钯颗粒作为电子中转位点, 为还原过程中的中间反应提供活性位点。

在硼氢化钠过量的情况下, 该反应遵守一级反应动力学。在 UV-Vis 谱中 4-NP 的特征峰出现在 400 nm 处, 4-AP 的特征峰出现在 300 nm 处。还原反应可通过观察 400 nm 处峰强衰减和 300 nm 处峰强增强来

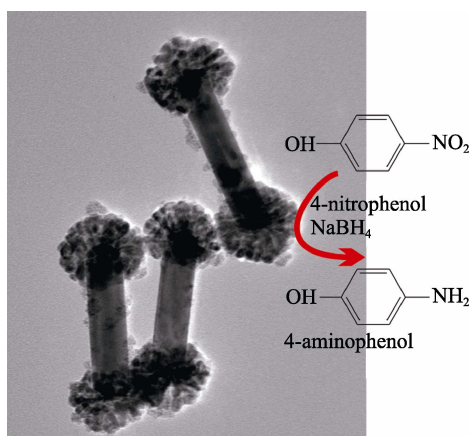


图 7 Au/Pd 哑铃状结构催化对硝基苯酚还原的原理示意图
Fig. 7 Schematic diagram of Au/Pd NDs for effective catalytic reduction of p-nitrophenol

监控。此反应可看作一级反应, 即反应速率和 4-NP 的浓度成正比。另外, 4-NP 的浓度和其吸光度成正比, 因此有如下关系式^[25]:

$$\ln(C_t / C_0) = \ln(A_t / A_0) = -kt \quad (2)$$

式中: k 为表观速率常数; C_0 和 C_t 分别为 4-NP 在 $t=0$ 和 $t=t$ 时刻的浓度; A_0 和 A_t 分别为 4-NP 在 $t=0$ 和 $t=t$ 时刻的吸光度。由于 $\ln(A_t/A_0)$ 与 t 成直线关系, 做图可求得 k , 可知反应速率的快慢。

图 8(a)为金纳米棒催化对硝基苯酚还原的紫外可见光谱, 反应 900 s 后 4-NP 的吸收峰依旧非常高, 可判断反应非常缓慢。图 8(b)表明, 当 AA : Pd=0.1 时, 反应比较缓慢, 900 s 后仍存在强的 4-NP 吸收峰。由图 8(c)、(e)可见, 当 AA : Pd 分别为 0.25 和 1 时,

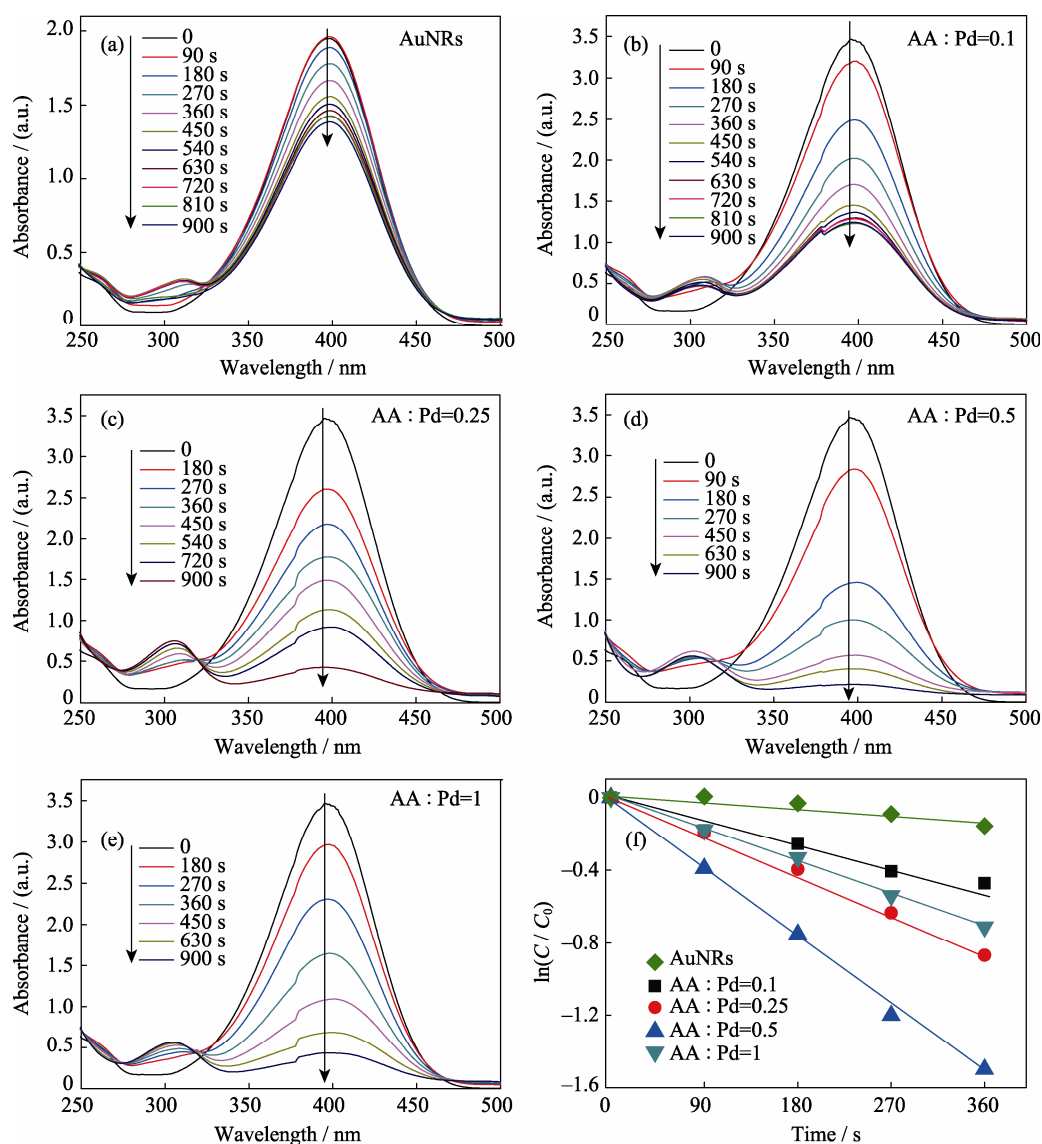


图 8 AuNRs 催化对硝基苯酚还原的紫外可见光谱图(a), 四种 Au/Pd 哑铃状结构催化对硝基苯酚还原的紫外可见光谱图(b-e), AuNRs 以及四种 Au/Pd 哑铃状结构催化对硝基苯酚还原的速率常数(f)
Fig. 8 UV-Vis absorption spectra of AuNRs (a), different Au/Pd NDs (b-e) for effective catalytic reduction of p-nitrophenol, $\ln(C/C_0)$ against time for the determination of rate constant in presence of AuNRs and Au/Pd NDs for effective catalytic reduction of p-nitrophenol (f)

反应速率较快, 180 s 后 4-NP 吸收峰明显下降, 相对应的 4-AP 吸收峰增强, 反应进行 900 s 后基本还原完全。由图 8(d) 可见, 当 AA: Pd=0.5 时, 反应速率最快, 900 s 内降解完全。图 8(f) 为对应的对硝基苯酚降解反应速率常数图, 反应速率常数分别为 0.02、0.16、0.22、0.38 和 0.18 min⁻¹。

上述数据分析可知, 金纳米棒催化对硝基苯酚还原效果不甚理想, 相关报道也证实单独的金纳米颗粒不适合催化对硝基苯酚还原^[26]。贵金属纳米颗粒催化对硝基苯酚还原的催化活性排序为 Pd>Cu>Au>Pt, 而且纳米颗粒的尺寸越小, 催化效率越高^[27]。研究表明金纳米球催化对硝基苯酚还原的速率, 纳米球粒径由 8 nm 增大至 55 nm, 反应速率由 0.0164 min⁻¹ 降低到 0.002 min⁻¹^[28]。本研究中, 金纳米棒催化对硝基苯酚还原效率很低是由于: 一方面, 对于催化对硝基苯酚还原反应来说, 纳米金不是合适的催化剂; 另一方面, 金纳米棒的尺寸(长 127.95 nm, 宽 26.51 nm)较大。

对于 Au/Pd NDs, 表 1 统计了纳米钯颗粒尺寸对催化性能的影响。金纳米棒两端钯颗粒尺寸(外延生长方向的长度)由 11.4 nm 增至 20.7 nm, 反应速率由 0.16 min⁻¹ 增加到 0.38 min⁻¹。但当钯颗粒尺寸由 20.7 nm 增至 33.6 nm, 反应速率则由 0.38 min⁻¹ 降低至 0.18 min⁻¹。上述分析可知, Au/Pd NDs 催化对硝基苯酚还原的催化活性很好并存在最佳值。对于复合纳米催化剂来说, 催化剂的分散性、活性位点以及不同组分之间的协同作用是影响催化剂活性的关键因素。

一方面, 催化对硝基苯酚还原实验中, 钯颗粒在金棒两端的分散性以及总催化活性位点是影响催化活性的两个关键因素。纳米钯颗粒定向生长在金纳米棒两端, 即以金棒为载体, 钯纳米颗粒分散在金棒两端, 解决了纳米钯颗粒在溶液中容易团聚的问题。纳米钯颗粒尺寸由 11.4 nm 增大至 20.7 nm, 催化速率增大。这是由于样品 AA: Pd=0.1 对应的钯

纳米颗粒尺寸较小, 在金棒两端的分散性也很好, 但钯纳米颗粒数量很少, 则总反应活性位点也很少; 对应催化对硝基苯酚还原的速率就较低; 对于 AA: Pd=0.25 和 0.5 两个样品, 钯纳米颗粒尺寸虽然依次增大, 但在金棒两端的数量增加, 同时具备良好的分散性, 则总反应活性位点增加, 使得催化对硝基苯酚还原的速率提高; 对于样品 AA: Pd=1, 钯纳米颗粒尺寸增大的同时, 由于还原剂用量大量增加, 使得被还原纳米钯颗粒数量也大量增加, 钯颗粒则互相紧贴积聚在金棒两端, 颗粒分散性变差, 造成总的活性位点减少, 则催化活性降低。

另一方面, 催化剂 Au/Pd NDs 的两种主要组分纳米钯颗粒和金纳米棒之间不存在协同作用。纳米钯颗粒与金纳米棒 {100} 晶面的晶格不匹配度仅为 4%, 则不存在晶格应变; Au 和 Pd 的功函数分别为 5.3 和 5.6 eV, 二者非常接近; Au 和 Pd 的电负性相同, 均为 1.4^[29]。这些本征特性说明 Au 和 Pd 在无外界能量激发的情况下, 几乎不会产生电子转移或晶格应变等协同作用。在 Zheng 等^[17]的研究中, 钯纳米颗粒以单晶形式包覆在金纳米棒两端, 用于降解对硝基苯酚实验中, 在有光照的反应条件下, 其催化速率远远高于无光照条件的速率, 这是因为在光照条件下, 金纳米棒除了作为载体, 还会受光激发产生热电子, 传递到单晶钯颗粒上面, 促进电子-空穴分离, 增加反应活性位点, 使得催化速率提升。本实验反应条件是将装有催化剂、NaBH₄、4-NP 的比色皿直接置于紫外可见分光光度计的样品池中, 扫描波长为 250~500 nm, 扫描速度为 250.02 nm/min (每次循环之前仪器反应时间为 30 s, 则每次循环时间共为 90 s), 循环次数为 10。样品检测信号是由光源发出、经单色器分解得到的单色光, 是一束点光源, 光强非常弱, 对实验影响可以忽略, 即等同于无光的条件。

图 9 给出了不同催化剂用量对催化硝基苯酚降解速率的影响, 从图 9(a)(b)和(c)中催化剂加入量分别为 12.5、25 和 50 μL。从图 9 可以看出, 催化活性随着催化剂的用量的增加而变大。图 9(d)得出的反应速率常数分别为 0.29、0.38 和 0.44 min⁻¹, 这说明在一定范围内催化剂用量越大, 反应越快, *k* 也越大, 即增加催化剂用量可显著提高反应速度。

表 2 比较了不同钯负载型催化剂催化对硝基苯酚还原的反应活性, 可知 Au/Pd NDs 具有很好的反应活性, 证明其是一种非常有效的催化剂, 预计其在苯酚类环境污染物的 SERS 监测和降解上也具有较大的发展前景^[34]。

表 1 AuNRs 和 Au/Pd 哑铃状结构催化还原对硝基苯酚的催化活性对比

Table 1 Catalytic activity comparison of AuNRs and Au/Pd NDs for the reduction of 4-nitrophenol

Nature of the catalysts	Size of palladium nanoparticles/nm	Rate constant/min ⁻¹
AuNRs	0	0.02
AA: Pd=0.10	11.4	0.16
AA: Pd=0.25	15.6	0.22
AA: Pd=0.50	20.7	0.38
AA: Pd=1.00	33.6	0.18

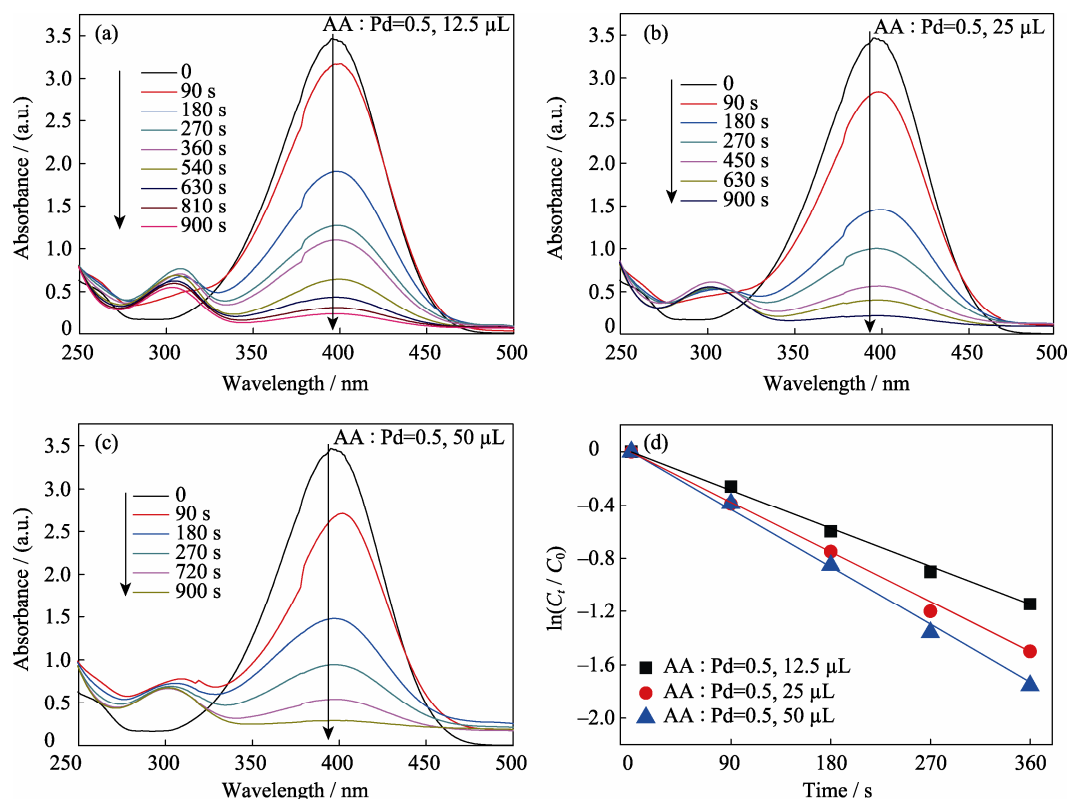


图 9 Au/Pd 哑铃状结构不同催化剂用量催化对硝基苯酚还原紫外-可见光谱图(a-c)和速率常数(d)
Fig. 9 UV-Vis absorption spectra of Au/Pd NDs for effective catalytic reduction of p-nitrophenol (a-c) and $\ln(C_t/C_0)$ against time for the determination of rate constant (d)

表 2 钯基纳米颗粒催化还原对硝基苯酚的催化活性对比

Table 2 Catalytic activity comparison of Pd based nanoparticle for the reduction of 4-nitrophenol

Nature of the catalyst	Rate constant/ min^{-1}	Concentration of catalyst/($\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$)	Concentration of 4-NP/($\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)	References
Pd supported on TiO_2 microspheres	0.190	0.070	10.00	[30]
Pd on partially reduced graphene oxide	14.400	0.100	10.00	[31]
Pd immobilized on multiwalled carbon nanotube	0.014	0.250	0.06	[32]
Pd stabilized by glycodendrimers in water	0.240	0.240	0.25	[33]
Pd-tipped AuNRs	0.130	0.002	0.40	[17]
Au/Pd NDs	0.440	0.004	10.00	Current study

3 结论

1) 实验制备了 Au/Pd 哑铃状结构, 铃铛尺寸均一, 在水中分散均匀。改变 AA : H_2PdCl_4 比例可以调控金棒两端钯颗粒的尺寸、分散性和数量。

2) 实验制备的 Au/Pd 哑铃状纳米晶表现出良好的催化对硝基苯酚还原性能, 其催化活性主要由钯颗粒在金棒两端的分散性和总的催化活性位点决定。以钯颗粒尺寸为 20.7 nm 的 Au/Pd NDs(0.04 mg/mL)作为催化剂, 反应速率常数可达 0.44 min^{-1} , 比大多数文献报道的钯负载型催化剂的催化活性都要高, 证明其是一种非常有效的催化剂。

参考文献:

- [1] LIU P, ZHAO M. Silver nanoparticle supported on halloysite nanotubes catalyzed reduction of 4-nitrophenol (4-NP). *Applied Surface Science*, 2009, **255**(7): 3989–3993.
- [2] EICHENBAUM G, JOHNSON M, KIRKLAND D, *et al.* Assessment of the genotoxic and carcinogenic risks of p-nitrophenol when it is present as an impurity in a drug product. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 2009, **55**(1): 33–42.
- [3] HERVÉS P, PÉREZ-LORENZO M, LIZ-MARZÁN L M, *et al.* Catalysis by metallic nanoparticles in aqueous solution: model reactions. *Chemical Society Reviews*, 2012, **41**(17): 5577–5587.
- [4] ZHAO P, FENG X, HUANG D, *et al.* Basic concepts and recent advances in nitrophenol reduction by gold-and other transition metal nanoparticles. *Coordination Chemistry Reviews*, 2015, **287**: 114–136.

- [5] ZHAO R, GONG M, ZHU H, *et al.* Seed-assisted synthesis of Pd@ Au core-shell nanotetrapods and their optical and catalytic properties. *Nanoscale*, 2014, **6**(15): 9273–9278.
- [6] WANG L, YAMAUCHI Y. Strategic synthesis of trimetallic Au@Pd@Pt core-shell nanoparticles from polyvinylpyrrolidone - based aqueous solution toward highly active electrocatalysts. *Chemistry of Materials*, 2011, **23**(9): 2457–2465.
- [7] HUANG X, WU H, PU S, *et al.* One-step room-temperature synthesis of Au@Pd core-shell nanoparticles with tunable structure using plant tannin as reductant and stabilizer. *Green Chemistry*, 2011, **13**(4): 950–957.
- [8] KHANAL B P, ZUBAREV E R. Polymer-functionalized platinum-on-gold bimetallic nanorods. *Angewandte Chemie International Edition*, 2009, **48**(37): 6888–6891.
- [9] CHANTRY R L, ATANASOV I, SIRIWATCHARAPIBOON W, *et al.* An atomistic view of the interfacial structures of AuRh and AuPd nanorods. *Nanoscale*, 2013, **5**(16): 7452–7457.
- [10] CAO Y, YANG Y, SHAN Y, *et al.* One-pot and facile fabrication of hierarchical branched Pt-Cu nanoparticles as excellent electrocatalysts for direct methanol fuel cell. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, **8**(9): 5998–6003.
- [11] LONG N V, YANG Y, THI C M, *et al.* The development of mixture, alloy, and core-shell nanocatalysts with nanomaterial supports for energy conversion in low-temperature fuel cells. *Nano Energy*, 2013, **2**(5): 636–676.
- [12] AN J G, GAO X, JIN J J, *et al.* Mesoporous zeolite ZSM-5 synthesized via gel conversion with polyethyleneglycol as template and its catalytic performance. *Journal of Inorganic Materials*, 2015, **30**(11): 1148–1154.
- [13] LV Z Y, FEI Y, CHEN W Y, *et al.* Hierarchical wheat-like Au-Pd heterostructures with enhanced catalytic activity toward methanol electrooxidation. *Journal of Alloys and Compounds*, 2013, **581**: 717–723.
- [14] PAUNOVIC V, ORDOMSKY V, D'ANGELO M F N, *et al.* Direct synthesis of hydrogen peroxide over Au-Pd catalyst in a wall-coated microchannel. *Journal of Catalysis*, 2014, **309**: 325–332.
- [15] WU B, LIU D, MUBEEN S, *et al.* Anisotropic growth of TiO₂ onto gold nanorods for plasmon-enhanced hydrogen production from water reduction. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, **138**(4): 1114–1117.
- [16] COSTI R, SAUNDERS A E, ELMALÉ E, *et al.* Visible light-induced charge retention and photocatalysis with hybrid CdSe-Au nanodumbbells. *Nano Letters*, 2008, **8**(2): 637–641.
- [17] ZHENG Z, TACHIKAWA T, MAJIMA T. Plasmon-enhanced formic acid dehydrogenation using anisotropic Pd-Au nanorods studied at the single-particle level. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, **137**(2): 948–957.
- [18] GARG N, SCHOLL C, MOHANTY A, *et al.* The role of bromide ions in seeding growth of Au nanorods. *Langmuir*, 2010, **26**(12): 10271–10276.
- [19] WEITZNER S E, DABO I. Quantum-continuum simulation of underpotential deposition at electrified metal-solution interfaces. *npj Computational Materials*, 2017, **3**: 1, doi: 10.1038/S41524-016-004-9.
- [20] YE X, ZHENG C, CHEN J, *et al.* Using binary surfactant mixtures to simultaneously improve the dimensional tunability and monodispersity in the seeded growth of gold nanorods. *Nano Letter*, 2013, **13**(2): 765–771.
- [21] JING H, WANG H. Controlled overgrowth of Pd on Au nanorods. *CrystEngComm*, 2014, **16**(40): 9469–9477.
- [22] PRETZER L A, HECK K N, KIM S S, *et al.* Improving gold catalysis of nitroarene reduction with surface Pd. *Catalysis Today*, 2016, **264**: 31–36.
- [23] LINK S, MOHAMED M B, EL-SAYED M A. Simulation of the optical absorption spectra of gold nanorods as a function of their aspect ratio and the effect of the medium dielectric constant. *Journal of Physical Chemistry B*, 1999, **103**(16): 3073–3077.
- [24] ZHANG L, ZHANG J, JIANG Z, *et al.* Facile syntheses and electrocatalytic properties of porous Pd and its alloy nanospheres. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, **21**(26): 9620–9625.
- [25] SHIN K S, CHOI J Y, PARK C S, *et al.* Facile synthesis and catalytic application of silver-deposited magnetic nanoparticles. *Catalysis Letters*, 2009, **133**(12): 1–7.
- [26] PANIGRAHI S, BASU S, PRAHARAJ S, *et al.* Synthesis and size-selective catalysis by supported gold nanoparticles: study on heterogeneous and homogeneous catalytic process. *Journal of Physical Chemistry C*, 2007, **111**(12): 4596–4605.
- [27] OH S D, KIM M R, CHOI S H, *et al.* Radiolytic synthesis of Pd-M (M= Ag, Au, Cu, Ni and Pt) alloy nanoparticles and their use in reduction of 4-nitrophenol. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2008, **14**(5): 687–692.
- [28] FENGER R, FERTITTA E, KIRMSE H, *et al.* Size dependent catalysis with CTAB-stabilized gold nanoparticles. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2012, **14**(26): 9343–9349.
- [29] CHEN M, KUMAR D, YI C, *et al.* The promotional effect of gold in catalysis by palladium-gold. *Science*, 2005, **310**(5746): 291–293.
- [30] JIN Z, XIAO M, BAO Z, *et al.* A general approach to mesoporous metal oxide microspheres loaded with noble metal nanoparticles. *Angewandte Chemie International Edition*, 2012, **51**(26): 6406–6410.
- [31] YANG M Q, PAN X, ZHANG N, *et al.* A facile one-step way to anchor noble metal (Au, Ag, Pd) nanoparticles on a reduced graphene oxide mat with catalytic activity for selective reduction of nitroaromatic compounds. *CrystEngComm*, 2013, **15**(34): 6819–6828.
- [32] MURUGAN E, VIMALA G. Synthesis, characterization, and catalytic activity for hybrids of multi-walled carbon nanotube and amphiphilic poly (propyleneimine) dendrimer immobilized with silver and palladium nanoparticle. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2013, **396**: 101–111.
- [33] GATARD S, SALMON L, DERAEDT C, *et al.* Palladium nanoparticles stabilized by glycodendrimers and their application in catalysis. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2014, **2014**(26): 4369–4375.
- [34] SHAN Y, ZHENG Z, LIU J, *et al.* Niobium pentoxide: a promising surface-enhanced Raman scattering active semiconductor substrate. *npj Computational Materials*, 2017, **3**: 11, doi: 10.1038/S41524-017-0008-0.