

# PS@Au 核壳复合粒子的可控合成及粒径对催化性能的影响

祁洪飞, 刘大博, 罗 飞, 滕乐金, 孙凤礼

(北京航空材料研究院, 北京 100095)

**摘 要:** 采用适当的化学镀工艺, 通过对核层聚苯乙烯微球粒径的调制, 可控合成了粒径连续可调的 PS@Au 核壳复合粒子, 其球形度较高, 无团聚, 催化活性优良。利用 SEM、XRD 和 UV-Vis, 结合催化性能测试, 研究了粒径对 PS@Au 核壳复合粒子催化性能的影响。结果表明: PS@Au 核壳复合粒子较大的比表面积是其取得优良催化性能的物理本质, 此外, 粒径对其表面微观形貌、Au 纳米粒子的生长方式及其催化性能都有显著影响。粒径较小时, 核层曲率较大, Au 纳米粒子呈发散式生长, 表现出孤立的纳米颗粒状结构。此时, 比表面积和表面能最大, 催化活性最高。随着粒径增大, 曲率逐渐减小, Au 纳米颗粒表现出近似的薄膜状结构, 比表面积和表面能逐渐降低, 催化性能逐渐下降。核壳复合粒子的粒径达到 400 nm 时, Au 纳米粒子的表面形貌开始由孤立的颗粒状结构向连续薄膜状过度。

**关键词:** Au 纳米粒子; 核壳结构; 粒径; 催化性能

中图分类号: TG146.3

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2015)04-0887-05

贵金属纳米催化剂具有诸多不同于传统大金属颗粒的独特性能, 其不仅可以控制反应速率, 提高反应效率, 甚至可使原本不能发生的反应顺利进行<sup>[1,2]</sup>。因此, 其在工业催化、空气净化等民事领域及燃料电池等军事领域应用前景广阔<sup>[3,4]</sup>。但是, 贵金属纳米颗粒的大比表面积及其大量的表面活性点, 又使其表现出明显的不饱和性质, 存在显著的自发团聚现象<sup>[5]</sup>, 使其活化中心数目大量减少, 很大程度上降低了其化学活性和催化效能。

为此, 该领域的研究重点已由简单的纳米颗粒的制备转向设计和可控合成具有特定功能性质的贵金属复合结构催化剂。核壳型贵金属催化剂是这种复合结构的一种典型形式, 是当前的研究热点之一。其通常是以尺寸在微纳米量级的球形颗粒为核, 在核层表面均匀包覆贵金属纳米粒子 (尤以 Au、Ag、Pt、Pd 研究较多) 而形成的一种多相复合结构<sup>[6-9]</sup>。由于其生长过程可控, 贵金属纳米粒子可呈现高单分散性能, 可在一定程度上避免纳米粒子的自发团聚。而且, 核壳结构可大量减少贵金属用量, 可在保持更高催化性能的同时, 极大地降低制造成本, 缓解贵金属资源危机问题<sup>[10]</sup>。

但是目前, 国内外对贵金属核壳结构催化剂的研究刚刚起步, 诸多技术及机理层面的问题亟待解决。

例如, 现有结构一般采用 C 球、SiO<sub>2</sub> 球、TiO<sub>2</sub> 球及 ZnO 球作为核层<sup>[11-14]</sup>, 但在生长过程中极易出现贵金属负载质量差、颗粒易脱落等问题<sup>[15]</sup>。而且, 如何实现核壳结构的可控合成, 即实现对核壳粒子大小、几何均匀性的有效控制, 以及明确核壳结构粒径与其催化性能的关系, 仍是该领域研究工作的难点<sup>[16]</sup>。

由于聚苯乙烯 (PS) 微球为高分子材料, 可利用化学表面改性, 在其表面生成功能性官能团形成催化活性中心, 通过化学反应生长贵金属纳米颗粒层。因此, PS@Au 核壳复合粒子可兼具有机相的易加工性和韧性, 具有结构稳定、负载质量高的优势<sup>[17,18]</sup>。基于此, 采用适当的化学镀工艺, 可控合成了粒径连续可调且催化性能优良的 PS@Au 核壳复合粒子, 并对其表面结构、微观形貌及催化性能进行了表征, 研究了核壳结构粒径对 Au 纳米粒子生长方式及催化性能的影响规律。

## 1 实 验

实验材料为单分散聚苯乙烯 (PS) 微球, 直径 80~800 nm, 按照文献<sup>[19, 20]</sup>的方法制备; 实验用化学试剂均为分析纯级; 实验用水为去离子水。

预处理的目的是在 PS 微球表面形成活化面以及具有活性的自催化中心, 其工艺主要包括粗化、敏化

收稿日期: 2014-04-22

基金项目: 北京航空材料研究院创新基金项目 (KF53090315)

作者简介: 祁洪飞, 男, 1978 年生, 博士, 高级工程师, 北京航空材料研究院结构钢、功能材料与热处理工艺研究室, 北京 100095, 电话: 010-62496842, E-mail: qhf@ss.buaa.edu.cn

和活化处理。粗化：采用 30 g/L 重铬酸钾和 60 ml/L 的浓硫酸混合液作为粗化剂，在 40 °C 下将微球放入混合液中处理 1.5 h，随后分别用 10% 氢氧化钠溶液和去离子水进行洗涤 2 遍；敏化活化：采用一步法进行，首先用去离子水稀释氯化钠、氯化亚锡和氯化钯，然后在搅拌下进行混合。混合液在 40 °C 和 50 °C 下分别放置 1 h。然后对微球表面进行敏化活化处理，处理温度为室温，时间为 1 h。最后用去离子水洗涤，得到预处理后的 PS 微球。

将 20 g 柠檬酸钠、1 g 酒石酸和 5 g 氯化铵，溶于 100 mL 去离子水中，加入 5 g 氯金酸、12 g 亚硫酸钠和 5 g 硫代硫酸钠，混合均匀。随后加入预处理后的 PS 微球溶液，搅拌 30 min 后对溶液过滤分离，用水和乙醇对其反复洗涤过滤，随后在 40 °C 下真空干燥，得到 PS@Au 核壳复合粒子。

PS@Au 核壳复合粒子的微观形貌由 FEI-SIRION 型扫描电子显微镜观测。用显微镜照像法拍摄微球样品的照片，随机抽取 100 个微球，测其直径并进行统计处理。样品的直径通过 SEM 进行测量和标定。平均粒径、标准偏差和分散系数按下列公式计算：

$$d = \sum_{i=1}^n d_i / n \tag{1}$$

$$\delta = \sqrt{\sum_{i=1}^n (d_i - d)^2 / (n - 1)} \tag{2}$$

$$\varepsilon = \delta / d \tag{3}$$

式中， $d_i$  为单个微球的直径， $d$  为微球平均粒径， $n$  为样本容量， $\delta$  为标准偏差， $\varepsilon$  为分散系数。

利用 U-3010 型紫外可见分光光度计 (UV-Vis) 表征 PS@Au 核壳复合粒子的催化降解能力，反应液由 10 mL 亚甲基蓝溶液 (50 mg/L) 和 10 mL 硼氢化钠溶液 (2.7 g/L) 配制而成。将复合粒子加入反应液中静置 1 h，测试剩余溶液的吸光度，评价 PS@Au 核壳复合粒子的催化性能。

## 2 结果与讨论

### 2.1 结构和微观形貌

化学镀工艺的主要影响因素包括稳定剂、络合剂和还原剂的用量，改性 PS 微球的质量以及原料的加入顺序，其中原料加入顺序对核壳结构的形貌和催化性能有较大影响<sup>[21,22]</sup>。本工作采用氯金酸→络合剂→还原剂→稳定剂→PS 微球的原料加入顺序，在粒径约为 280 nm 的 PS 微球表面包覆了 Au 纳米颗粒，PS@Au 核壳复合粒子的表面形貌如图 1 所示。可见，PS@Au 核壳复合粒子结构致密，未出现破损和剥落，球形度较高。其表面 Au 镀层呈现明显的纳米颗粒状结构且

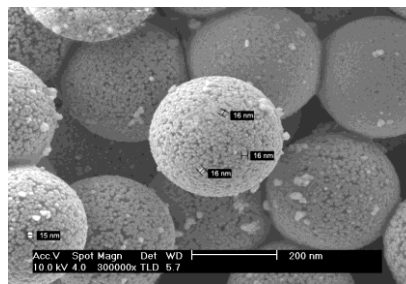


图 1 粒径 300 nm 的 PS@Au 核壳复合粒子的表面形貌  
Fig.1 Surface morphologies of PS@Au core-shell composite particles in the size of 300 nm

粒径均一，具有较高的单分散性能。经 SEM 标定，Au 纳米颗粒粒径约为 16 nm。结果表明，本工作采用适当的化学镀工艺可制备出高质量的 PS@Au 核壳复合粒子。

图 2 为粒径 300 nm 的 PS@Au 核壳复合粒子的 XRD 衍射谱。图中 4 个峰分别对应于的 Au 的(111)、(200)、(220)和(311)衍射峰，其中尤以 Au(111)晶面的衍射峰最强。结果表明，该工艺制备的纳米金无杂相，纯度高。Au 纳米粒子的尺寸用 Scherre 公式<sup>[23]</sup>计算：

$$d = K\lambda / \beta \cos \theta \tag{4}$$

其中， $d$  是平均晶粒尺寸， $\lambda$  是入射 X 射线波长， $\beta$  是衍射峰半高宽， $\theta$  是衍射峰的 Bragg 角。经计算可知，Au 纳米粒子粒径约为 15 nm，与 SEM 结果吻合。

为了研究粒径对 PS@Au 核壳复合粒子催化性能的影响，通过对核层聚苯乙烯微球粒径的调制，采用相同的化学镀 Au 工艺，制备了粒径 100~800 nm 的核壳复合粒子，其中典型样品的表面形貌如图 3 所示。可见，所制备 PS@Au 核壳复合粒子结构致密，粒径连续可调，颗粒分布均匀，利用本工艺条件可实现 PS@Au 核壳结构催化剂的可控合成。另外，核壳

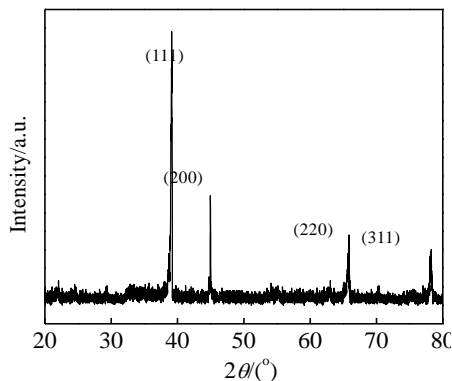


图 2 粒径为 300 nm 的 PS@Au 核壳复合粒子的 XRD 图谱  
Fig.2 XRD pattern of PS@Au core-shell composite particles in the size of 300 nm

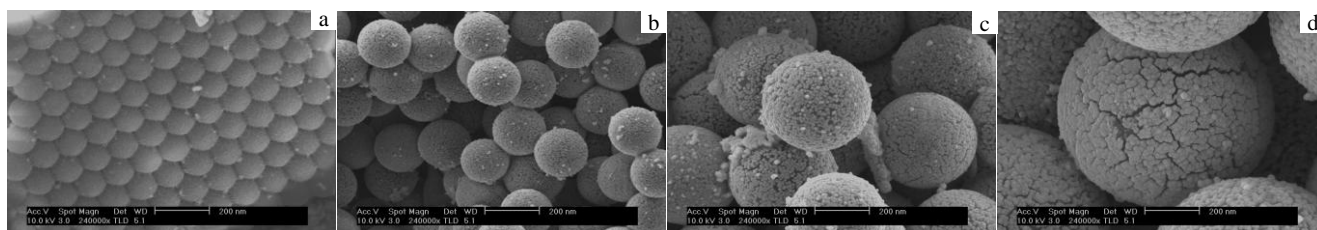


图3 不同粒径的 PS@Au 核壳复合粒子的表面形貌

Fig.3 Surface morphologies of PS@Au core-shell composite particles with different diameters: (a) 100 nm, (b) 200 nm, (c) 400 nm, and (d) 800 nm

结构复合粒子的粒径不同, 其表面的微观形貌有显著差异。Au 纳米颗粒的粒径随着核壳结构粒径的增大逐渐增大, 而且, 当核壳结构粒径较小时, 其表面的 Au 镀层具有明显的纳米颗粒状特征, 如图 3a 和 3b 所示。当粒径达到 400 nm 左右时, 表面 Au 镀层出现龟裂, 开始出现薄膜化的倾向, 如图 3c 所示。当粒径达到 800 nm 时, Au 镀层的龟裂程度加大, 表面出现了明显裂纹, 薄膜化特征较为显著, 如图 3d 所示。

测试了上述样品的 XRD 衍射谱, 结合公式(4)计算, 得到了核壳结构表面 Au 纳米粒子的颗粒尺寸, 其与 PS@Au 复合粒子粒径的关系曲线如图 4 所示。可见, 随着复合粒子粒径的增大, Au 的颗粒尺寸逐渐增加, 由核壳复合粒径 100 nm 时的 8 nm 增加到核壳复合粒径 800 nm 时的 31 nm。另外, 复合粒子粒径在 400 nm 时, Au 纳米颗粒的尺寸出现突然增大, 其应与 Au 镀层出现薄膜化倾向有关。该结果与 SEM 结果一致。

## 2.2 催化性能

通过测试上述 PS@Au 核壳复合粒子的催化降解能力评价其催化性能, 由于亚甲基蓝 (MB) 在可见光波段 664 nm 处有明显的吸收峰, 硼氢化钠与亚甲基蓝的生色团发生加氢反应后, 使该处峰值降低。取未加复合粒子的反应液作为对比样品, 测试了其静置 1 h 后的吸光度曲线, 如图 5a 所示。反应液经不同粒径的 PS@Au 核壳复合粒子催化降解 1 h 后的吸光度, 如图 5b 所示。对比图 5a、5b 可以发现, 反应液中加入复合粒子后, 其在 664 nm 处的吸收峰值出现显著下降, 最大值和最小值分别为 4.13 和 2.04, 远低于对比样品的 6.81, 即催化性能最高达到对比试样的 3.3 倍, 最低达到 1.6 倍。结果表明, PS@Au 核壳复合粒子显著提高了亚甲基蓝生色团的降解率, 表现出优良的催化效果。本实验制备的核壳结构复合粒子, 纳米 Au 颗粒负载均匀致密, 粒径均在纳米量级, 单分散程度较高, 具有较大的比表面积, 表面能高, 可用于催化反应的表面活性位多<sup>[24]</sup>, 这是其取得优良催化性能的

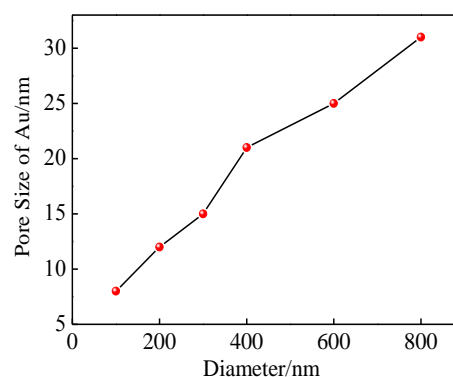


图4 Au 纳米粒子尺寸与 PS@Au 核壳复合粒子粒径之间的关系

Fig.4 Relations between pore size of Au nanoparticles and diameter for PS@Au core-shell composite particles

物理本质。

另外, 由图 5b 可见, 核壳结构复合粒子的粒径对反应液的吸光度有显著影响, 随着粒径增大, 反应液在可见光波段的吸收峰值逐渐增加, 表明 PS@Au 核壳复合粒子对生色团的降解能力逐渐减弱, 催化活性逐渐降低。

## 2.3 粒径对催化性能的影响

反应液在 664 nm 处的吸光度与核壳结构复合粒子粒径之间的关系如图 6 所示。可见, 核壳结构的粒径对其催化性能有显著影响。吸光度在粒径达到 400 nm 时出现陡增, 表明粒径达到 400 nm 时, PS@Au 核壳复合粒子的催化性能迅速变差。其应与 PS@Au 表面纳米粒子的薄膜化转变有关。

结合表面结构、形貌及催化性能测试结果, 可以发现, PS@Au 核壳复合粒子粒径的变化导致了其表面 Au 纳米粒子生长模式的改变, 进而对其形貌和催化性能产生影响。

Au 纳米粒子在不同粒径 PS 微球表面的生长模式示意图如图 7 所示。虽然核壳结构粒径的增大, 导致

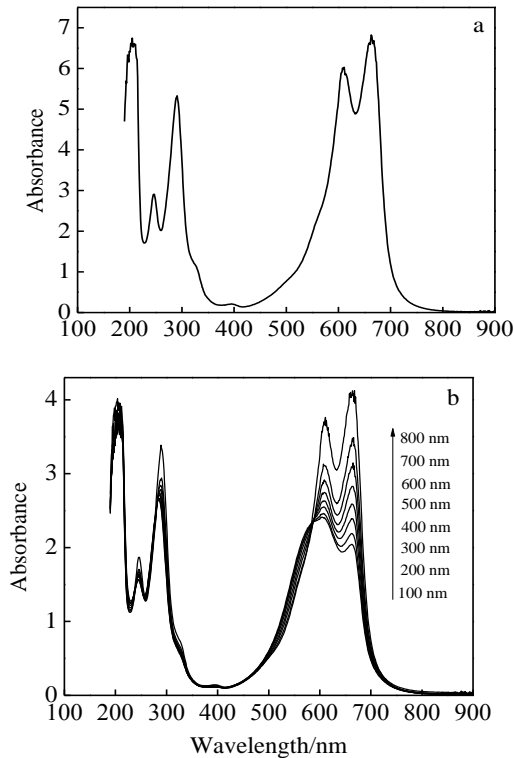


图 5 反应液经不同样品催化降解后的 UV-Vis 吸收谱

Fig.5 UV-Vis absorption spectra of the reaction solution using different samples as catalyst: (a) no catalyst and (b) PS@Au core-shell composite particles with different diameters

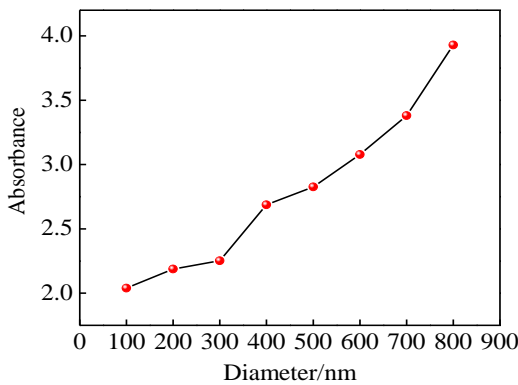


图 6 吸光度与 PS@Au 核壳复合粒子粒径之间的关系

Fig.6 Relations between absorbance of the reaction solution in 664 nm and diameter for PS@Au core-shell composite particles

了 Au 纳米粒子尺寸的增加, 但该变化相对于大幅度增大的核壳结构粒径来说可忽略, 可近似认为 Au 纳米粒子的尺寸不变。当核层粒径较小时, 表面曲率较大, Au 纳米粒子只能沿其表面呈发散式生长, 颗粒间

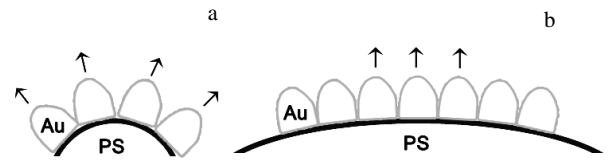


图 7 Au 纳米粒子在不同粒径 PS 微球表面的生长模式

Fig.7 Growth mode of Au nanoparticles on the surface of PS microspheres with different diameters: (a) small sized particle and (b) large sized particles

的接触面积较小, 如图 7a 所示。因此, 会呈现出孤立的纳米颗粒状结构。该结构具有大比表面积、高表面能以及催化活性位多的特点, 表现出了优异的催化活性。由于曲率与粒径成反比, 随着粒径增大, 曲率逐渐减小, 使得更多的 Au 纳米粒子可在近似相同的方向上生长, 颗粒间有较大的接触面积, 如图 7b 所示。因此表现出近似的薄膜状结构, 使比表面积和表面能降低, 催化效能迅速下降。当 PS@Au 核壳复合粒子粒径达到 400 nm 时, Au 纳米粒子的表面形貌开始由孤立的颗粒状结构向连续薄膜状结构过度。因此, 反应液的吸光度陡增, 核壳结构复合粒子的催化性能急剧下降。

### 3 结 论

1) 通过对核层聚苯乙烯微球粒径的调制, 采用适当的化学镀 Au 工艺, 可控合成了粒径可连续变化的 PS@Au 核壳复合粒子, 其球形度较高, Au 镀层结构均匀致密, 单分散性能优良。

2) 通过测试亚甲基蓝溶液在可见光波段 664 nm 处吸收峰位的变化, 评价了 PS@Au 核壳复合粒子的催化性能。核壳结构的催化性能最高达到对比样品的 3.3 倍, 最低达到其 1.6 倍。Au 纳米颗粒负载均匀致密, 单分散程度较高, 具有较大的比表面积和表面能, 这是 PS@Au 核壳复合粒子取得优良催化性能的物理本质。

3) 粒径对 PS@Au 核壳复合粒子的表面微观形貌、Au 纳米子生长模式和催化性能有显著影响。当粒径较小时, 核层表面曲率较大, Au 纳米粒子呈发散式生长, 表现出孤立的纳米颗粒状结构。此时, 具有最大的比表面积和表面能, 催化活性最高。随着粒径增大, 曲率逐渐减小, Au 纳米颗粒间的接触面积变大, 表现出薄膜状结构, 比表面积和表面能逐渐降低, 导致催化性能下降。

- [1] Cárdenas-Lizana F, Keane M A. *J Mater Sci*[J], 2013, 48(2): 543
- [2] Lu J, Zeng X, Liu H *et al. Mater Lett*[J], 2013, 93: 337
- [3] Lu Wenting(卢雯婷), 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
- [4] Du Juan(杜娟), Yuan Xianxia(原鲜霞), Chao Yajun(巢亚军) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2007, 36(7): 1309
- [5] Nikov R G, Nikolov A S, Nedyalkov N N *et al. Appl Surf Sci*[J], 2012, 258(23): 9318
- [6] Cho S J, Shahin A M, Long G J *et al. Chem Mater*[J], 2006, 18(4): 960
- [7] Li S Y, Wang M. *Mater Lett*[J], 2013, 92: 350
- [8] Jehng J M, Liu W J, Pan T C *et al. Appl Surf Sci*[J], 2013, 268: 425
- [9] Chen H L, Su C H, Chen H T. *Chem Phys Lett*[J], 2012, 536(16): 100
- [10] Zhang Aimin(张爱敏), Ning Ping(宁平), Zhao Yunkun(赵云昆) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2007, 36(3): 394
- [11] Xia H, Cui B, Zhou J *et al. Appl Surf Sci*[J], 2011, 257(22): 9397
- [12] Xue J, Wang C, Ma Z. *Mater Chem Phys*[J], 2007, 105(2-3): 419
- [13] Lu X, Yu M, Wang G *et al. Adv Mater*[J], 2013, 25(2): 267
- [14] Parashar S K S, Murty B S, Repp S *et al. J Appl Phys*[J], 2012, 111(11): 113 712
- [15] Fu Q, Deng W, Saltsburg H *et al. Appl Catal B*[J], 2005, 56(1-2): 57
- [16] Yang Xiaofeng(杨晓峰), Dong Xiangting(董相廷), Zhou Hui-yan(周慧艳) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2009, 38(2): 368
- [17] Deniz A E, Vural H A, Ortac B *et al. Mater Lett*[J], 2011, 65(19-20): 2941
- [18] Xia Y, Shi Z, Lu Y. *Polym*[J], 2010, 51(6): 1328
- [19] Qi H F, Hao W C, Xu H Z *et al. Colloid Polym Sci*[J], 2009, 287(2): 243
- [20] Liu Dabo(刘大博), Qi Hongfei(祁洪飞), Cheng Bo(成波). *Journal of Materials Engineering*(材料工程)[J], 2012(7): 1
- [21] Hao Y, Yang Y, Fang W. *Mater Sci Eng B*[J], 2012, 177(14): 1213
- [22] Ma Y, Zhang Q. *Appl Surf Sci*[J], 2012, 258(19): 7774
- [23] Minchitha K U, Balakrishna R G. *Mater Chem Phys*[J], 2012, 136(2-3): 720
- [24] Wang X, Ji H, Zhang X *et al. J Mater Sci*[J], 2010, 45(15): 3981

## Controllable Synthesis of PS@Au Core-Shell Composite Particles and the Effect of Diameter on Catalytic Performance

Qi Hongfei, Liu Dabo, Luo Fei, Teng Lejin, Sun Fengli  
(Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China)

**Abstract:** PS@Au core-shell composite particles with excellent catalytic performance, high sphericity and no agglomeration were controllably synthesized by a suitable electroless plating process. The diameter of PS@Au composite particles could be adjusted continuously through tuning diameter of polystyrene microspheres. The influence of diameter on catalytic performance of PS@Au composite particles was investigated by SEM, XRD, UV-Vis spectrometer, and the detection of catalytic performance. The results indicate that the high specific surface area is responsible for the improvement of degradation rate of methylene blue chromophore and the excellent catalytic performance of PS@Au core-shell composite particles. Moreover, the diameter has a significant effect on both surface morphology and growth mode of Au nanoparticles, and the catalytic performance of the composite particles. When the diameter of core-shell structure is small, the curvature of the polystyrene microspheres is huge. Au nanoparticles exhibit isolated and granular structure because the orientation distribution of Au nanoparticles is diffused. In this case, PS@Au composite particles show the superior catalytic performance due to the higher specific surface area and surface energy. On the contrary, with the diameter of core-shell structure increasing, the curvature decreases. Au nanoparticles with close orientation merge and grow up rapidly, which is a film-like material. As a result, specific surface area and surface energy are decreased as the diameter rises and their catalytic performance also declines. In this study, the microstructure of Au nanoparticles begins to change from granular structure to continuous film-like structure, when the diameter of PS@Au core-shell composite particles is up to 400 nm.

**Key words:** Au nanoparticles; core-shell structure; diameter; catalytic performance

Corresponding author: Qi Hongfei, Ph. D., Senior Engineer, Laboratory of Structural Steel, Functional Materials and Heat Treatment Processing Technology, Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, P. R. China, Tel: 0086-10-62496842, E-mail: qhf@ss.buaa.edu.cn