

## AuAg 合金纳米催化剂的制备及应用研究进展

张贤明, 巩辰阳, 王玮璐, 余苗

重庆工商大学 废油资源化技术与装备教育部工程研究中心, 重庆 400067

**摘要:**目的 纳米 Au 催化剂一直是多相催化领域的典型研究材料之一, 其具有特殊的电子、结构性质及对诸多氧化、还原反应历程的高催化性能。但是纳米 Au 催化剂存在尺寸依赖性强, 对 O<sub>2</sub> 等基础物质活化能力弱等问题。Ag 与 Au 形成合金材料则是解决上述问题的重要途径之一。已有研究中采用多种不同的 AuAg 催化剂制备方法, 并且其不同催化应用中涉及多种催化机理, 但未有研究将其制备过程以及协同催化机理进行对比总结。因此, 针对 AuAg 合金催化剂, 综述了其常见的制备方法和预处理条件及其在 CO 氧化等氧化反应、不饱和醛加氢等加氢反应中的应用以及催化反应机制, 并提出了未来可能的发展方向。方法 通过对 AuAg 催化剂的研究和应用进行综述, 分析了不同制备方法的特点及预处理条件对 AuAg 催化剂结构的影响以及 AuAg 催化剂在不同反应中的催化机理。结果 在该合金材料的制备和预处理方面, 对比了不同制备方法及其对该合金颗粒在载体表面负载状况的影响机制, 也深入探讨了预处理条件对 AuAg 纳米粒子的尺寸及合金化程度的调控作用。在催化应用上, Ag 的加入能够改善纳米 Au 的抗烧结能力, 二者间的电子效应也可提升材料对 O<sub>2</sub> 等基础物质活化能力, 并降低 Au 颗粒尺寸变化对催化反应结果的影响, 最终高效催化 CO 氧化、醇氧化、不饱和醛加氢、炔烃加氢以及硝基芳香化合物还原等反应历程。结论 目前有多种制备 AuAg 合金纳米催化剂的方法, 而其结构的可控及稳定的合成仍是未来的研究重点。同时, AuAg 催化剂在不同反应中催化机理的探索对 AuAg 催化剂的定向设计尤为重要, 应进行更深入的研究, 以更快实现工业应用。

**关键词:**合金纳米催化剂; AuAg 催化剂; 催化剂制备; 氧化反应; 加氢还原反应

**中图分类号:** O643.32, O643.36 **文献标识码:** A **doi:** 10.16055/j.issn.1672-058X.2024.0006.001

### Research Progress on the Preparation and Application of AuAg Alloy Nanocatalysts

ZHANG Xianming, GONG Chenyang, WANG Weilu, YU Miao

Engineering Research Center for Waste Oil Recovery Technology and Equipment, Ministry of Education, Chongqing Technology and Business University, Chongqing 400067, China

**Abstract: Objective** Nano Au catalyst has been studied extensively in heterogeneous catalysis due to its unique electronic and structure properties, as well as high catalytic performance in various oxidation and reduction reactions. However, nano Au catalysts exhibit strong sensitivity to particle size and weak activation ability towards basic substances like O<sub>2</sub>. The formation of alloy materials with Ag and Au is one of the effective ways to solve the above problems. Various preparation methods for AuAg catalysts have been studied. The catalytic mechanism for different reactions has been explored extensively. However, there is no research giving a summary to compare different preparation methods of AuAg catalysts and mechanisms of varied reactions. For this reason, this study reviewed the common preparation methods and pretreatment conditions of AuAg alloy catalysts, as well as their applications and catalytic reaction mechanisms in oxidation

**收稿日期:** 2023-03-05 **修回日期:** 2023-05-18 **文章编号:** 1672-058X(2024)06-0001-12

**基金项目:** 中国博士后科学基金(2023M730428).

**作者简介:** 张贤明(1955—), 男, 重庆市忠县人, 教授, 从事废油资源化技术与装备研究。

**通讯作者:** 巩辰阳(1996—), 男, 甘肃庆阳人, 硕士研究生, 从事环境催化研究. Email: gchenyang0613@163.com.

**引用格式:** 张贤明, 巩辰阳, 王玮璐, 等. AuAg 合金纳米催化剂的制备及应用研究进展[J]. 重庆工商大学学报(自然科学版), 2024, 41(6): 1-12.

ZHANG Xianming, GONG Chenyang, WANG Weilu, et al. Research progress on the preparation and application of AuAg alloy nanocatalysts[J]. Journal of Chongqing Technology and Business University (Natural Science Edition), 2024, 41(6): 1-12.

reactions such as CO oxidation and hydrogenation reactions such as unsaturated aldehyde hydrogenation. Moreover, future possible directions for development were proposed. **Methods** By reviewing the research and application of AuAg catalysts, the characteristics of different preparation methods and the influence of pretreatment conditions on the structure of AuAg catalysts, as well as the catalytic mechanisms of AuAg catalysts in different reactions, were analyzed. **Results** In terms of the preparation and pretreatment of this alloy material, different preparation methods and their influence mechanisms on the loading status of this alloy particles on the carrier surface were compared. The role of pretreatment conditions in regulating the size and alloying degree of AuAg nanoparticles was also thoroughly explored. In terms of catalytic applications, the addition of Ag improved the sintering resistance of nano Au. Moreover, the electronic interaction between Au and Ag enhanced the activity towards typical chemicals such as  $O_2$  and significantly reduced the size-dependency of the reaction result catalyzed by a single Au material. Thus, the synergy of AuAg alloy results in high catalytic efficiency towards various reaction processes, such as CO oxidation, alcohol oxidation, unsaturated aldehyde hydrogenation, alkyne hydrogenation, and nitroaromatic compound reduction. **Conclusion** Currently, there are many methods for preparing AuAg alloy nano-catalysts, and the controllable and stable synthesis methods of AuAg catalysts are still the focus of future research. Meanwhile, the exploration of catalytic mechanisms of AuAg catalysts in different reactions is particularly important for the directional design of AuAg catalysts, and further in-depth research should be conducted to accelerate industrial applications of AuAg catalysts.

**Keywords:** alloy nanocatalysts; AuAg catalysts; catalyst preparation; oxidation reactions; hydrogenation reduction reactions

## 1 引言

纳米尺度的催化剂通常表现出特殊的物理化学性质,其具有较大的比表面积和占比更高的表面不饱和配位原子,展现出比传统催化剂更优异的催化性能,纳米金(Au)催化剂便是一种典型的纳米金属颗粒催化剂。长久以来,金(Au)被认为是催化活性较差的金属。然而,1973年 Bond 等<sup>[1]</sup>发现负载在  $SiO_2$ 、 $\gamma-Al_2O_3$  和  $\gamma-AlOOH$  上的 Au 具有 1,3-丁二烯、2-丁炔以及单烯烃的催化加氢活性。接着 1987 年 Haruta 等<sup>[2]</sup>发现分散在  $\alpha-Fe_2O_3$ 、 $Co_3O_4$ 、NiO 等金属氧化物上的超细 Au 颗粒在  $-70\text{ }^\circ\text{C}$  就可以观察到 CO 催化氧化活性,并发现其独特的催化活性来源于 5 nm 以下的纳米 Au 颗粒<sup>[2-4]</sup>。自此,与 Au 相关的催化研究不断发展,逐渐成为催化领域的研究热点,并广泛应用于 CO 氧化、醇类选择性氧化、不饱和醛加氢及烯炔加氢等催化反应历程<sup>[5-9]</sup>。

随着研究的深入,人们发现纳米 Au 催化剂虽然对诸多氧化及加氢反应具有较高的催化性能,但其尺寸依赖性强<sup>[4]</sup>,还会在高温下发生 Ostwald 熟化和微晶迁移现象使得纳米 Au 颗粒烧结失活<sup>[10]</sup>,并且纳米 Au 对基础化学物质(如  $O_2$ )的吸附活化能力也较差<sup>[11]</sup>,这些都影响着纳米 Au 的催化应用。而构筑双金属催化剂是解决上述问题的重要途径之一,近年来,Pd、Pt、Ag 等 d 区金属元素已被证实可与 Au 形成双金属合金纳米催化剂,提高纳米 Au 催化剂的抗烧结能力以及对反应底物的活化能力<sup>[12-14]</sup>。其中,Ag 具有与 Au 相近的原子半径和几乎相同的晶体结构,更有利于与 Au 形成合金

化材料<sup>[15]</sup>。目前,已有许多研究使用不同方法制备了 AuAg 合金纳米催化剂,并对其在催化 CO 氧化、醇类氧化、不饱和醛加氢、炔烃加氢以及硝基芳香化合物还原反应中的应用进行了探索,并发现 Au 和 Ag 的协同催化作用提高了 Au 的催化性能,增加催化稳定性<sup>[16-20]</sup>。Ag 与 Au 形成 AuAg 合金催化剂可以改善纳米 Au 催化剂在一些反应中存在的问题,但是良好的 AuAg 合金纳米催化剂依赖于制备过程。并且,其在不同催化反应中的协同催化机理也各不相同,而基于不同催化机理才能针对性的设计高效的 AuAg 催化剂。目前,未有研究对 AuAg 合金纳米催化剂的制备过程及其在不同催化反应中的机理进行对比和总结归纳。因此,需对以上内容进行探讨,以便于更好的设计 AuAg 合金纳米催化剂并对该领域的科学研究提供帮助。

综述了 AuAg 催化剂常见的制备方法及预处理条件,发现不同制备方法对 AuAg 纳米颗粒在载体表面的负载状况产生影响,而预处理条件则可以改变 AuAg 纳米颗粒的结构、表面 Au 和 Ag 位点分布以及 AuAg 纳米颗粒尺寸。同时,本文总结了 AuAg 催化剂在典型的氧化反应及加氢反应中的应用及相关催化反应机理,发现 AuAg 的协同催化作用主要体现在 Ag 弥补了 Au 对  $O_2$  等基础物质活化能力的不足,Ag 和 Au 之间的电子转移效应有效地提高了催化活性,并且 Ag 的添加提高了 Au 催化剂在高温下的稳定性。最后,对该类材料在催化领域中的发展前景进行了展望,从制备、应用以及机理探索三方面提出未来可能的研究方向。

## 2 AuAg 双金属催化剂的制备

AuAg 合金纳米催化剂可分为 AuAg 纳米颗粒溶胶和负载型 AuAg 催化剂。AuAg 纳米颗粒溶胶可以直接用于部分液相催化反应,但其较难回收利用,因此 AuAg 纳米颗粒常被负载于不同载体以便于重复使用。其中,制备负载型 AuAg 合金纳米催化剂的难点在于需要保证 Au 和 Ag 两种金属成功负载于载体上并形成合金。更为重要的是,为了使其具有较好的催化活性就需要确保合金颗粒的尺寸不能过大。以上问题则取决于制备方法和预处理条件的运用,具体来说,不同的制备方法影响催化剂的初步负载,而预处理条件则对 AuAg 催化剂的合金化程度以及粒径产生影响,因此本节将主要从这两方面来介绍负载型 AuAg 双金属催化剂的制备过程及预处理对 AuAg 催化剂结构的影响。

### 2.1 制备方法概述

一般来说,较为常见的负载型金属催化剂制备方法包括浸渍法 (Impregnation)、沉积沉淀法 (Deposition-precipitation, DP)、沉积还原法 (Deposition-reduction, DR) 和胶体固定法 (Sol immobilization, SI) 等方法<sup>[21]</sup>。而负载型 AuAg 催化剂的制备通常使用沉积沉淀法、沉积还原法等方法依次或同时负载 Au 和 Ag,再或者使用胶体固定法将制备好的 AuAg 纳米颗粒胶体直接进行负载。文献中常见的负载型 AuAg 催化剂制备方法有顺序沉积沉淀法 (Sequential Deposition-precipitation)、顺序沉积还原法 (Sequential Deposition-reduction) 和胶体固定法等。

#### 2.1.1 顺序沉积沉淀法

顺序沉积沉淀法是在传统的沉积沉淀法 (DP) 的基础上发展而来的适用于制备双金属负载型催化剂的方法之一,需进行多次沉积沉淀将目标金属分别负载于载体上。具体来说,是将载体浸入含有金属前驱体的盐溶液中,通过调节 pH 使金属络合物吸附到带相反电荷的载体表面;再通过洗涤、干燥以及焙烧等处理方法得到目标催化剂<sup>[20,22]</sup>。若需负载双金属,则重复上述过程。在顺序沉积沉淀法制备催化剂的过程中,载体等电点对金属的实际负载量影响较大,尿素或 NaOH 常被用来调节 pH 以确保负载金属含量与标称值相接近<sup>[23-24]</sup>。如 Sandoval 等<sup>[25]</sup>在制备不同 Au/Ag 比的催化剂 Au-Ag/TiO<sub>2</sub> 时先使用 NaOH 作为沉淀剂将 Ag 负载在 TiO<sub>2</sub>,在洗涤干燥后使用尿素作为沉淀剂将 Au 沉积在所得到的负载 Ag 的样品上。

顺序沉积沉淀法虽然可以保证 Au 和 Ag 的成功负载,但是存在载体表面金属颗粒的结构不均一的情况。如 Sandoval 等<sup>[25]</sup>发现通过顺序沉积沉淀法制备的 Au-

Ag/TiO<sub>2</sub> 在经过干燥和 350℃ H<sub>2</sub> 预处理后 TiO<sub>2</sub> 表面出现了单独的 Au 颗粒和 Ag 颗粒以及双金属 AuAg 颗粒。这种单金属颗粒分散的情况可以通过高温处理来使两种单金属颗粒经过微晶迁移的行为形成双金属合金。如 Meyer 等<sup>[15]</sup>发现通过顺序沉积沉淀法负载在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上面的单金属 Au 和 Ag 颗粒在 500℃ 煅烧处理后, [Au/(Au+Ag)] > 0.5 的样品成功形成了合金纳米颗粒 (图 1)。

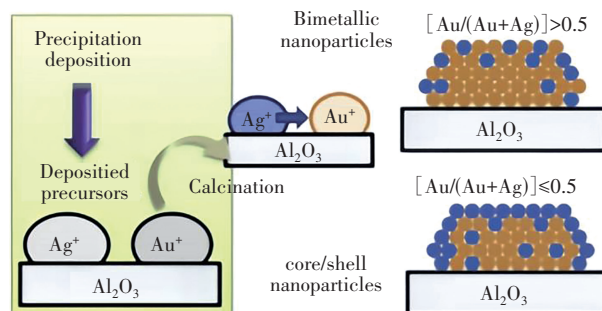


图 1 顺序沉积沉淀法制备 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 负载的 AuAg 双金属纳米颗粒过程图<sup>[15]</sup>

Fig. 1 Preparation of AuAg bimetallic nanoparticles supported on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by sequential deposition precipitation

#### 2.1.2 顺序沉积还原法

顺序沉积还原法是以传统沉积还原法 (DR) 为基础制备双金属负载型催化剂的方法。具体来说,是通过 NaBH<sub>4</sub> 等还原剂依次将 AuCl<sub>4</sub><sup>-</sup> 和 Ag<sup>+</sup> 等金属前体在载体表面附近还原然后吸附于载体上。在制备过程中需要控制金属离子在接近载体表面的位置还原,而不能使金属离子直接在溶液中还原,以确保金属的成功负载<sup>[21]</sup>。

沉积还原法要求金属前驱体离子停留在接近载体表面的位置,但是一些催化剂载体并不能很好的吸附金属离子使其在载体表面附近停留,典型的如 SiO<sub>2</sub>,其表面带负电荷,很难限制 AuCl<sub>4</sub><sup>-</sup> 等在其表面附近,因此需要对催化剂载体进行改性使其更好地吸引金属前体离子<sup>[26]</sup>。如 Liu 等<sup>[27]</sup>使用顺序沉积还原法将 Au 和 Ag 负载于经 APTES 改性的 SiO<sub>2</sub> 上。负载过程如图 2 所示,AuCl<sub>4</sub><sup>-</sup> 首先被 APTES 功能化后的载体表面带正电的铵离子吸附,在用 NaBH<sub>4</sub> 还原过后形成小尺寸的纳米 Au 颗粒,接着 Ag<sup>+</sup> 通过静电吸引或者金属键吸附在 Au 颗粒上,通过 NaBH<sub>4</sub> 还原后在载体表面形成双金属颗粒,通过空气煅烧和还原处理进一步合金化并且去除载体表面的胺官能团。在使用顺序沉积还原法制备负载型 AuAg 催化剂的报道中,不同载体也通常会用 APTES 进行改性,如使用 APTES 改性的 SBA-15 和 MCM-41 负载 AuAg 所得到的 Au-Ag/SBA-15 以及



AuAg@ APTS-MCM 催化剂<sup>[26,28]</sup>。

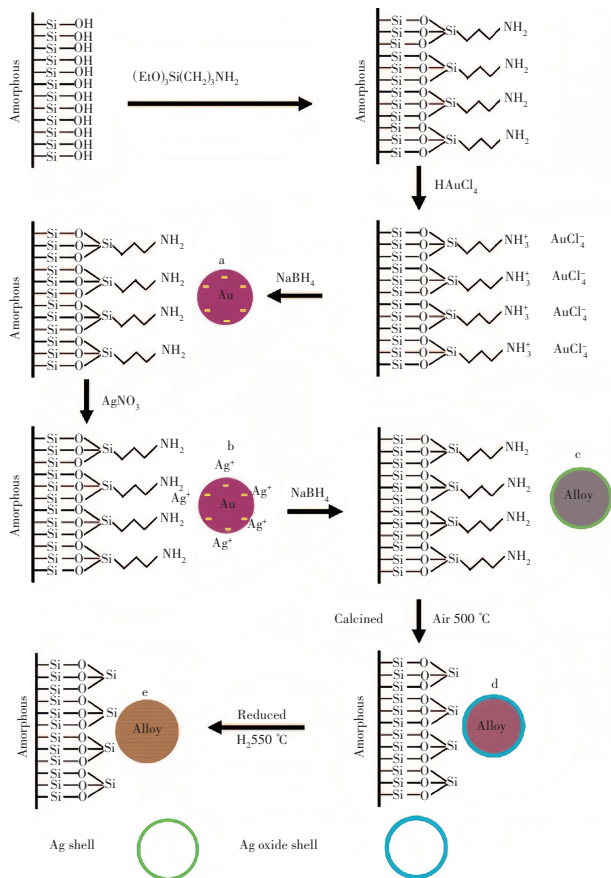


图 2 APTES 改性的  $\text{SiO}_2$  负载 Au-Ag 合金纳米颗粒制备过程示意图<sup>[27]</sup>

Fig. 2 Preparation process of Au-Ag alloy nanoparticles supported on APTES-modified  $\text{SiO}_2$

### 2.1.3 胶体固定法

胶体固定法(SI)是将制备好的金属纳米颗粒溶胶直接负载在载体上的制备方法。首先,使用聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、聚乙烯醇(PVA)等作为保护剂,防止纳米颗粒聚集,以葡萄糖、抗坏血酸、柠檬酸盐或  $\text{NaBH}_4$  等还原剂还原金属盐(如  $\text{HAuCl}_4$ 、 $\text{AgNO}_3$ ),制备得到金属纳米颗粒溶胶。其次,将制备好的金属纳米颗粒溶胶直接负载在载体上<sup>[21,29]</sup>,负载过程如图 3 所示。

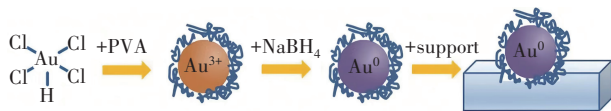


图 3 胶体固定法制备负载型 Au 催化剂示意图<sup>[30]</sup>

Fig. 3 Preparation of supported Au catalyst by colloid immobilization

通过在溶液中直接还原两种金属盐制备纳米颗粒溶胶,不仅可以获得不同粒径大小的纳米颗粒,还可以使其合金化。据报道,溶液中 AuAg 两种金属盐同时被还原会形成合金结构的颗粒(图 4A),若溶液中两种金

属盐被先后还原则会形成核壳结构的颗粒(图 4B),若将  $\text{Ag}^+$  首先还原为 Ag 纳米粒子,再添加 Au 金属盐,可能会导致 Ag 粒子的溶解而形成中空的 Au 纳米颗粒(图 4C)<sup>[31]</sup>。虽然胶体固定法可以直接获得合金化的 AuAg 催化剂,但是仍需要煅烧或者洗涤来去除 AuAg 颗粒表面的 PVA 等保护剂,以暴露出金属颗粒的活性位点<sup>[32,33]</sup>。

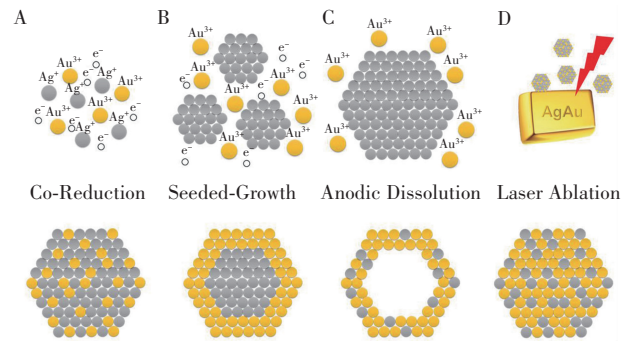


图 4 银-金体系中双金属合金纳米颗粒的合成示意图<sup>[31]</sup>

Fig. 4 Synthesis of alloyed bimetallic nanoparticles in the silver-gold system

除了直接将 AuAg 纳米颗粒溶胶负载在载体上的方法外,还可以将 AuAg 颗粒溶胶直接加入载体合成原材料中,在制备载体的同时负载 AuAg 颗粒。如 Wang 等<sup>[11]</sup>将 AuAg 纳米颗粒溶胶直接加入用于制备介孔硅铝酸盐载体 MCM-41 的硅铝酸钠溶液中,然后通过水热处理合成 MCM-41 载体,此时, AuAg 双金属纳米颗粒已经成功负载。这种方法将负载过程和载体合成作为一步进行,减少了胶体固定法的制备工序,同时还可以通过改变表面活性剂的链长来控制多孔材料载体的孔径<sup>[34]</sup>。

综上所述,报道中常见的 AuAg 催化剂制备方法主要为顺序沉积沉淀法、顺序沉积还原法以及胶体固定法。顺序沉积沉淀法以及顺序沉积还原法都是通过 Au 和 Ag 金属离子前体与载体之间的相互作用来使 Au 和 Ag 负载在载体表面,同时,都需要进一步进行高温煅烧和还原处理来进一步合金化。根据前文所述,顺序沉积沉淀法会出现载体表面金属颗粒构成不均的现象,而顺序沉积还原法则不易出现这种情况,但是,使用顺序沉积还原法制备负载 AuAg 时,一些与金属前体离子带相同电荷的载体需进行改性才能成功负载。而胶体固定法可以在胶体制备阶段就形成 AuAg 合金纳米颗粒,在负载过程中也可以维持 AuAg 纳米颗粒的形貌和粒径,但是仍需煅烧处理以去除 AuAg 纳米颗粒表面的保护剂。可以看出,以上三种制备方法均需进行煅烧和还原等预处理,而预处理条件会对 AuAg 纳米颗粒的结构产生影响,这将在下节中论述。

## 2.2 AuAg 催化剂预处理条件对比

AuAg 催化剂的预处理方法主要有高温煅烧和  $H_2$  还原。经过这些预处理方式可改变 AuAg 纳米颗粒尺寸、合金化程度以及表面 Au/Ag 比例,并且可去除溶胶固定法所制备的 AuAg 纳米颗粒表面的有机配体,从而提高 AuAg 催化剂的活性。

据报道,AuAg 催化剂在预处理过程中,其纳米颗粒尺寸在较低温度(180~300 °C)下预处理不会出现明显的增大,而在较高温度(300~700 °C)预处理条件下,通过不同方法制备的 AuAg 纳米颗粒其尺寸均有不同程度的增大<sup>[14,16,25,28,35]</sup>。合金化程度也会随着预处理温度的改变而改变,通常表现为随着预处理温度的升高,合金化程度提高,Ag 在双金属颗粒表面富集程度也随之提高<sup>[11,14,16,25,28,35]</sup>。同时,煅烧可以去除胶体固定

法制备过程中所使用的 CTAB 等表面活性剂,以及一些载体表面改性所使用的 APTES 等有机物质<sup>[11,14,28]</sup>。

表 1 总结了文献中 AuAg 催化剂预处理条件,以及经过处理后用于不同反应活性最优的 AuAg 纳米颗粒大小。总体来说,文献中所采用的煅烧以及  $H_2$  还原处理温度通常为 300~600 °C,大部分报道中经过该温度区间处理的 AuAg 纳米颗粒尺寸小于 10 nm。另外,使用顺序沉积还原法、沉积沉淀法以及胶体固定法均可制备出小于 5 nm 的 AuAg 合金纳米颗粒材料。

总之,高温煅烧及还原的预处理步骤会对 AuAg 纳米颗粒的尺寸、合金化程度产生显著影响。随着处理温度的升高,材料的合金化程度和颗粒尺寸相应升高。另外,该预处理步骤也能够去除金属颗粒保护剂或者载体改性所使用的有机物质,提高其活性位点的暴露程度。

表 1 不同制备方法及预处理条件所制备 AuAg 纳米颗粒大小

Table 1 Size of AuAg nanoparticles prepared by different preparation methods and pretreatment conditions

催化剂	制备方法	预处理条件/(°C) <sup>a</sup>	颗粒尺寸/nm	文献
Au-Ag@MCM	Sol immobilization-Support One-pot synthesis	Calc. 560, $H_2$ Red. 600	24.1	[14]
Au-Ag/CeO <sub>2</sub>	Deposition-reduction	Calc. 180	2.43	[16]
Au-Ag/SBA-15	Sequential Deposition-reduction	Calc. 350, $H_2$ Red. 350	4	[19]
Au-Ag/SiO <sub>2</sub>	Sequential Deposition-reduction	O <sub>2</sub> plasma, $H_2$ Red. 400	3.1	[20]
Au-Ag/TiO <sub>2</sub>	Sequential Deposition-precipitation	Calc. 300, $H_2$ Red. 550	3.9	[25]
Au-Ag/SiO <sub>2</sub>	Sequential Deposition-reduction	Calc. 500, $H_2$ Red. 550	3.3	[27]
Au-Ag/SBA-15	Sequential Deposition-reduction	Calc. 350, $H_2$ Red. 350	5.4	[28]
Au-Ag/SiO <sub>2</sub>	Sol immobilization	Calc. 400, $H_2$ Red. 350	3.5	[32]
AuAg/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sol immobilization	Calc. 400	2.8	[33]
Au-Ag/SBA-15	Sequential Deposition-reduction	Calc. 500, $H_2$ Red. 600	5.9	[36]
Au-Ag/CMK-3	Sequential Deposition-reduction	—	3.4	[37]

<sup>a</sup> Calc. 对应煅烧 (calcine) 处理,  $H_2$ Red. 代表还原处理 ( $H_2$  reduction)。

## 3 AuAg 双金属催化剂应用

### 3.1 AuAg 催化剂催化氧化反应

#### 3.1.1 CO 氧化

自从 Haruta 等<sup>[2]</sup>发现纳米 Au 对 CO 有着低温氧化催化能力后,研究者们逐渐发现纳米 Au 对 CO 的低温氧化存在着很强的尺寸依赖性,其中小于 5 nm 的 Au 能够体现出优异的催化活性。例如,负载于 TiO<sub>2</sub> 和 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上的 Au 催化剂上 2~4 nm 的 Au 颗粒的 CO 催化氧化速率比粒径为 20~30 nm 的 Au 颗粒大两个数量级以上<sup>[38]</sup>。因此,纳米 Au 催化剂在 CO 氧化反应中的尺寸依赖效应带来的巨大的活性差异也使得一些研究人员探索更为高效的纳米 Au 催化剂。Lizuka 等<sup>[39,40]</sup>发现无负载的 Au 颗粒中的 Ag 杂质对 CO 催化氧化有着活性增强的作用,表面 Ag 含量约 4% 的 Au 样品的单位面积 CO 氧化速率常数  $k_{CO_2}$  比 Ag 含量约为 1% 的样品

高约 2 个数量级。随后,研究人员们开始关注这两者的协同催化效率及相关反应机制。

表 2 中列出了文献中使用不同载体负载的 AuAg 双金属催化剂催化 CO 氧化的反应活性,能够看出这些催化剂的 CO 低温催化氧化活性均较好。同时,有文献对比了 AuAg 催化剂和仅负载单金属 Au 或 Ag 的催化剂活性差异,发现在达到同样的 CO 转化率时 AuAg 双金属催化剂所需反应温度低于负载单金属 Au 或 Ag 的催化剂,如表 2 中 AuAg@MCM 催化剂在 25 °C 时便可以达到 100% 的 CO 催化氧化效率,而 Au@MCM 则需 160 °C 才能达到相同效果。同时,Ag 的加入还降低了 Au 催化剂的尺寸依赖效应,如 Au@MCM 催化剂的 Au 纳米颗粒粒径约为 6.7 nm,而 AuAg@MCM 催化剂的 AuAg 纳米颗粒粒径约为 24.1 nm,远高于 Au@MCM,但是活性却优于 Au@MCM。

表 2 AuAg 催化剂 CO 氧化活性对比

Table 2 CO oxidation activity of different AuAg catalysts

催化剂	GHSV (ml g <sup>-1</sup> cat h <sup>-1</sup> )	CO (%)	T <sub>100</sub> (°C) <sup>a</sup>	颗粒 粒径 (nm)	总金属 载负 (wt. %)	文献
AuAg@MCM	100 000	1	25	24.1	8	[14]
Au@MCM	100 000	1	160	6.7	8	[14]
Ag@MCM	100 000	1	320	21	8	[14]
Au-Ag/TiO <sub>2</sub>	60 000	1	100	3.8	5.1	[25]
Au-Ag/TiO <sub>2</sub>	60 000	1	100	3.8	5.1	[25]
AuAg@APTES-MCM	100 000	1	27	4.1	5	[26]
Au-Ag/SBA-15	30 000	1	20	5.9	1.26	[36]
Au/SBA-15	30 000	1	20(T <sub>45</sub> )	4.3	1.32	[36]
AuAg-MAS24	100 000	1	25	24.1	8	[41]
Ag <sub>x</sub> Au <sub>25-x</sub> /ITQ <sub>2</sub>	318 000	0.50	450	1.5	1	[42]

<sup>a</sup>T<sub>100</sub>、T<sub>45</sub> 对应于 100% 和 45% 转化率的温度。

研究表明: AuAg 催化剂活性优于单金属 Au 的主要原因在于 Ag 对 O<sub>2</sub> 的高效吸附活化作用, 而 Au 主要作用在于吸附活化 CO, 二者协同促进催化反应快速进行。如 Wang 等<sup>[14]</sup> 使用介孔硅铝酸盐负载不同比例的 AuAg 纳米颗粒制备了 AuAg@MCM 催化剂。其中, Au/Ag 比为 3:1 的催化剂 Au-Ag@MCM 在室温下就能够达到 100% 的 CO 转化率, 且连续运行 100 小时后, 其催化 CO 转化率仅从 100% 下降到 95%, 稳定性优异, 活性远高于相同方法制备的单金属催化剂 Au@MCM 和 Ag@MCM。借助 XPS、EPR 及 IR 等谱学手段深入研究发现, 相比于单质 Au 和 Ag, 合金化的 AuAg 纳米颗粒中的 Au 和 Ag 都表现出更强的失电子趋势。作者认为在 CO 氧化反应中, O<sub>2</sub> 是吸附在 Ag 位点上, 而 Ag 上的电子转移到 O<sub>2</sub> 的反键轨道进而削弱 O=O 双键进而形成 O<sub>2</sub><sup>-</sup>。而 Au 是 CO 的主要吸附活化位点, 当 Ag 与 Au 足够接近时, O<sub>2</sub><sup>-</sup> 与 CO 就能够迅速反应生成 CO<sub>2</sub> (图 5)。

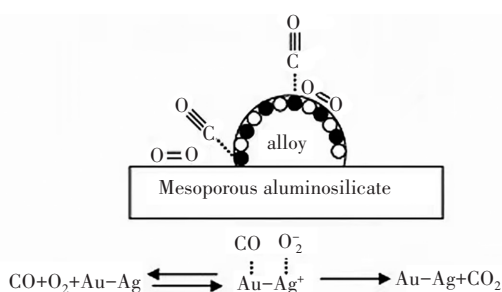
图 5 AuAg 合金纳米颗粒催化 CO 氧化机理<sup>[14]</sup>

Fig. 5 Mechanism of CO oxidation catalyzed by AuAg alloy nanoparticles

在对 AuAg 催化 CO 氧化的研究过程中, 人们发现 AuAg 纳米颗粒的合金化程度也会影响其 CO 催化氧化活性。其原因在于合金化程度高的 AuAg 纳米颗粒表

面的 Au 原子和 Ag 原子位点相互靠近, 因此吸附在 Au 位点上的 CO 和吸附在 Ag 位点上的 O<sub>2</sub> 更容易发生反应, 进而提高其催化活性。如 López-Hernández 等<sup>[42]</sup> 用纯二氧化硅剥层沸石 ITQ<sub>2</sub> 负载了 Ag<sub>x</sub>Au<sub>25-x</sub> 纳米团簇, 并对其进行了煅烧和还原的预处理使其合金化。发现在 O<sub>2</sub> 氛围下煅烧预处理的催化剂在 250 °C 表现出 CO 催化氧化的初始活性, 而 H<sub>2</sub> 还原气氛下处理的催化剂在 200 °C 就表现出初始活性, 作者认为 H<sub>2</sub> 还原处理更易使 Ag 原子迁移到合金颗粒表面, 使得颗粒表面出现更多的 Au 和 Ag 相邻的位点, 而 CO 和 O<sub>2</sub> 在相邻的 Au 和 Ag 位点上吸附有利于 CO 催化氧化反应的进行。Sandoval 等<sup>[25, 43]</sup> 发现 TiO<sub>2</sub> 负载的 AuAg 纳米颗粒的合金化程度随着 H<sub>2</sub> 还原预处理温度的提高而提高, 进而促使其 CO 催化氧化活性提高。Qu 等<sup>[36]</sup> 研究了介孔二氧化硅负载的 AuAg 双金属纳米颗粒对 CO 的催化氧化, 发现 500~600 °C 条件下预处理的 Au<sub>6.0</sub>Ag<sub>2.0</sub>/SBA-15 的催化性能最好, 其活性主要跟形成均匀且分散的合金有关, 这些结果也与 Wang 等<sup>[14]</sup> 的观点相符。Wang 等<sup>[11]</sup> 还发现煅烧处理会导致用于合成 Au-Ag 纳米颗粒的保护剂 CTAB 中的 Br 与 Ag 形成 AgBr, 而还原处理可以消除 AgBr 以及更好的形成合金化, 进而使催化活性提高。

除了 AuAg 合金纳米颗粒的结构会对 AuAg 催化剂催化 CO 氧化性能产生影响外, 载体也起到了一定作用。研究表明除了 Ag 负载能够促进 O<sub>2</sub> 的吸附、活化外, 载体吸附的 O<sub>2</sub> 也能溢流到 AuAg 金属颗粒表面参与反应, 从而提高催化剂的整体活性, 而 O<sub>2</sub> 的吸附和活化是 AuAg 催化剂高效催化 CO 氧化的关键性步骤。如 Wang 等<sup>[41]</sup> 的另一篇工作中制备了一系列不同 Si/Al 比的硅铝酸盐载体负载的 AuAg 催化剂 AuAg-MASx 用于 CO 催化氧化, 结果表明载体 Si/Al 比为 24 的催化剂 AuAg-MAS24 在 -17 °C 的条件下催化 CO 氧化 TOF 值约为 0.7 s<sup>-1</sup>, 远高于其他 Si/Al 比的催化剂。作者发现这是由于将 Al 掺入载体框架所产生的俘获电子型色心 F<sup>+</sup> 不仅可以锚定合金纳米颗粒, 降低其在预处理过程中的流动性从而防止其烧结变大, 还可以增强氧的吸附, 提升活性。作者认为, 除了颗粒尺寸减小导致比表面增大, 吸附更多 O<sub>2</sub> 而促进活性这一原因外, F<sup>+</sup> 中心的 O<sub>2</sub><sup>-</sup> 还可以溢流到附近的 AuAg 合金颗粒上, 与 Au 位点上活化的 CO 进行反应, 进而增强活性。但是, Al 的含量过高则会破坏载体的有序性, 活性反而会下降。

AuAg 双金属催化剂的协同催化作用使得其 CO 催化氧化性能优于单金属 Au 催化剂, 其主要原因在于 Au 对 O<sub>2</sub> 的吸附活化能力弱, 而电子从 Ag 转移到 O<sub>2</sub> 的反键轨道有助于削弱 O<sub>2</sub> 的化学键, 而合金化的



AuAg 纳米颗粒的 Au 位点与 Ag 位点相互靠近,因此有利于吸附在 Au 上的 CO 和吸附在 Ag 上的  $O_2$  反应,进而提供更好的催化活性。

### 3.1.2 醇类氧化

芳香醇、脂肪醇等醇类物质可以从生物质资源中获取,其进一步氧化形成相应的醛、酯和酸等物质可以用于染料生产、农用化学品加工以及药物合成等工业,提供更高的附加值<sup>[44-45]</sup>。使用清洁价廉的分子氧来代替传统的氧化剂在无碱的条件下进行醇类催化氧化是一种绿色环保的催化方式,近年来受到学者们的广泛研究。而纳米 Au 催化剂在醇催化氧化反应中具有良好的稳定性并且可以在温和和无碱条件下催化分子氧氧化醇类<sup>[46-47]</sup>,因而备受关注。但是 Au 本身活化分子氧的能力较差,而 Ag 具有比 Au 更好的吸附活化分子氧的能力,因此学者们使用 Ag 与 Au 形成 AuAg 合金纳米催化剂应用于醇类催化氧化来提高醇类催化氧化活性<sup>[17,19,48]</sup>。例如,如 Huang 等<sup>[48]</sup>所合成的 P123 稳定的 AuAg 合金纳米颗粒在苯甲醇催化氧化反应中,Au/Ag 比例为 0.9 : 0.1 的纳米颗粒 TOF 值约为  $216 h^{-1}$ ,远高于 Au 纳米颗粒的 TOF 值  $53 h^{-1}$ 。Meng 等<sup>[37]</sup>所制备的 Au-Ag/CMK-3 催化剂在氨基醇氧化的反应中,10Ag90Au/CMK-3 催化剂的氨基醇催化转化率为 54%,是同体系下 Au 催化剂 Au/CMK-3 的转化率的两倍。

研究发现:AuAg 双金属纳米颗粒中 Ag 不仅改善了 Au 催化剂对分子氧的吸附能力,Au 与 Ag 之间的电子转移所产生的协同催化作用在醇类氧化反应中也起到了重要的作用。有报道认为在 AuAg 纳米颗粒中 Ag 向 Au 传递电子,带负电荷的 Au 原子是活化氧的主要位点。如 Chaki 等<sup>[17]</sup>以对羟基苯甲醇为模型产物研究了 AuAg 合金溶胶在对羟基苯甲醇氧化中的催化性能,作者发现双金属 AuAg 合金团簇的催化活性优于单金属 Au 纳米团簇,他们认为 Ag 转移到 Au 位点上的阴离子电荷是活性增强的直接原因。因为阴离子 Au 原子簇可以通过向反键轨道提供多余的电子电荷来活化分子氧,由此产生的超氧物种或类过氧物种促进了醇的氧化。同时,他们还提出作为表面活性剂的 PVP 以及水分子也可以作为电子供体使 Au 原子团簇带负电荷(图 6)进而促进分子氧的活化。Cui 等<sup>[35]</sup>在 AuAg/TiO<sub>2</sub> 催化氧化苯甲醇的研究中发现,合金化的 AuAg 纳米颗粒中 Ag 有向 Au 传输电子的倾向,具有阴离子性质的 Au 位点可以通过向反键轨道提供电子电荷来激活分子氧。活性最优的催化剂样品催化氧化苯甲醇制苯甲酸钠的收率可达 85%。这也与 Chaki 等<sup>[17]</sup>所述机理一致。

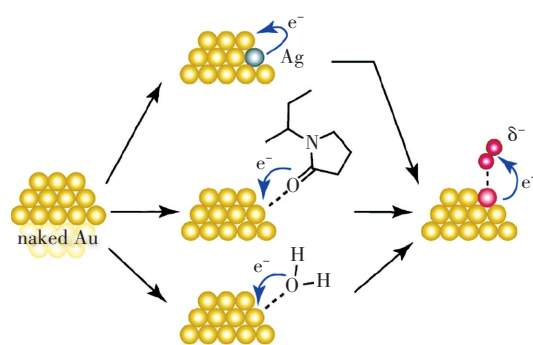


图 6 纳米 Au 簇活化苯甲醇机制<sup>[17]</sup>

Fig. 6 Possible routes for activation of Au clusters

Au 与 Ag 之间的电子转移效应在 AuAg 合金纳米颗粒催化醇类氧化反应中起到了重要的作用,但是对于 Au 与 Ag 之间的电子转移方向,学者们却持有不同观点。不同于前述,有学者认为 AuAg 双金属纳米颗粒中 Au 向 Ag 转移电荷,Ag 在氧的活化中起到关键性作用,而 Au 则是醇类的活化位点。如 Huang 等<sup>[48]</sup>使用三嵌段共聚物 P123 作为保护剂合成了一系列不同比例的 Au<sub>1-x</sub>Ag<sub>x</sub> 合金纳米颗粒溶胶,并对比了单金属 Au、Ag 和不同比例 Au<sub>1-x</sub>Ag<sub>x</sub> 合金纳米颗粒溶胶在苯甲醇反应中的催化活性,发现 Au<sub>0.9</sub>Ag<sub>0.1</sub> 的转化率约为 20%,高于单金属 Au 6% 左右的转化率。作者认为 AuAg 催化剂的苯甲醇氧化活性的提升主要是因为 Au 向 Ag 原子转移电荷所产生的协同效应。同时,醇氧化反应速率可能也与醇的脱质子化和原子氧的形成有关。具体来说,除 Ag 对 O<sub>2</sub> 的吸附活化提高了催化活性之外,双金属纳米颗粒中,接受了来自相邻 Au 原子电荷的 Ag 原子,向反键轨道提供了多余的电荷,进一步激活分子氧来氧化吸附在 Au 位点的有机物种(图 7)。同时,电子由 Au 向 Ag 转移也增强了被吸附醇类的电子接受能力而加速脱质子化,促进了醇氧化反应活性。

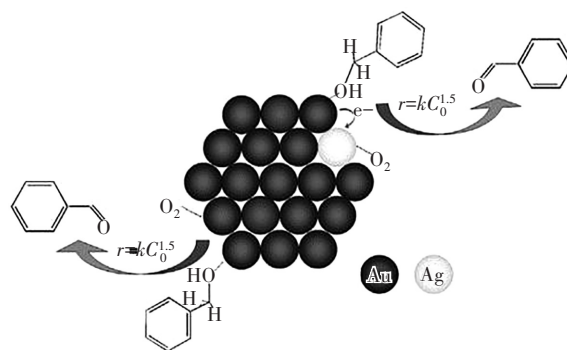


图 7 苯甲醇在 Au-Ag 纳米颗粒表面的氧化动力学<sup>[48]</sup>

Fig. 7 Proposed aerobic oxidation kinetics of benzyl alcohol on the surface of Au-Ag alloy nanoparticles

除了 Au 与 Ag 之间协同催化作用提高了 AuAg 催化剂对醇类物质的催化氧化活性,也有报道证实载体

与金属之间的电子转移也是产生高催化活性的重要原因。如 Kaskow 等<sup>[49]</sup>将 AuAg 纳米颗粒负载在碱性氧化物 MgO、两性氧化物 ZnO 和酸性氧化物 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 上对比了不同载体负载 AuAg 纳米颗粒对正辛醇的催化氧化的作用。发现不同载体的平均电负性影响着催化剂对正辛醇催化氧化活性。在较低温度(80 °C)、常压以及无碱添加的条件下催化氧化正辛醇,经过 H<sub>2</sub> 预处理的 AuAg 催化剂 AuAg-MgO-H 转化率约为 62%, AuAg-ZnO-H 转化率约为 20%, AuAg-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-H 转化率约为 4%。根据先前研究,通常认为带负电荷的 Au 是醇氧化的活性物种,对比了三种载体的平均电负性, MgO 为 2.12, ZnO 为 2.38, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 为 2.76, 而 Au 的电负性为 2.54, 高于 MgO 和 ZnO 的电负性, 有利于电子从载体向 Au 原子传输, 这与活性顺序规律一致, 这种电子转移可以通过加速氧化还原循环来提高催化氧化活性。与此同时, 相比于单金属 Au 催化剂, Ag 的加入使金属颗粒增大, 而较大的金属颗粒有利于电子从载体向 Au 原子传输, 从而增加了正辛醇的转化率。

综上所述, 普遍认为 AuAg 合金催化剂的协同作用主要来源于二者之间的电子转移效应, Au 和 Ag 中电子受体一方可以通过向反键轨道提供电荷来活化分子氧。但是对于 Au 和 Ag 之间的电荷转移方向以及 O<sub>2</sub> 的活化位点仍存在争议, 有学者认为带负电荷的 Au 位点起到活化氧的作用, 也有学者认为 Au 向 Ag 转移电子, Ag 是氧活化的主要位点。同时, 载体向 Au 转移电子也被证实可以提高其催化活性, 带负电荷的 Au 是醇氧化反应的主要活性位点。

### 3.2 AuAg 催化剂催化还原加氢反应

Bond 等<sup>[1]</sup>1973 年发现 Au 催化剂可以对 1,3-丁二烯的选择性加氢。随着 Haruta 和 Hutchings 对 Au 催化剂催化性能的研究, Au 的催化加氢性能也开始被广泛关注。其主要在炔烃加氢等气相加氢和  $\alpha, \beta$ -不饱和醛等液相加氢反应中有着较好的催化性能和催化前景<sup>[3,21]</sup>。研究发现: 氢可以在负载型纳米 Au 颗粒的角 (corner) 和边 (edge) 位点吸附解离<sup>[50]</sup>, 并且边 (edge) 位点的 Au 原子对 C $\equiv$ C 的吸附能力远高于 C=C, 因此具有很好的炔烃加氢制烯烃选择性<sup>[51]</sup>。同时, Au 催化剂在不饱和醛加氢转化为饱和醇的反应中展现出对 C=O 优秀的加氢选择性<sup>[52-54]</sup>。

然而, 纳米 Au 在高温预处理以及催化加氢反应过程中均存在不同程度的烧结, 如 Choudhary 等<sup>[55]</sup>发现在乙炔加氢的反应中, TiO<sub>2</sub> 负载的 Au 催化剂虽然在初始运行时间展现出高效的催化活性(100%的乙炔加氢(180 °C)转化率以及 90%以上的乙烯选择性), 但是转化率在 200 min 运行时间内连续下降到 82%, 而 Au 催

化剂的烧结是其主要原因之一。通过加入第二种金属可以有效改善烧结问题, 有研究表明 AuAg 核和 Ag 壳组成的 AuAg 双金属催化剂在煅烧过程中, Ag 会形成致密的氧化物壳层从而限制纳米颗粒聚集, 再经过还原处理后可以使 AuAg 合金化。另外, AuAg 合金也能体现出比单金属更好的催化稳定性<sup>[10,56]</sup>。除此之外, AuAg 合金催化剂中 Au 与 Ag 的电子转移效应对硝基芳香化合物的还原反应也有显著的促进作用。

本文将介绍 AuAg 双金属合金在不饱和醛加氢、炔烃加氢以及硝基芳香化合物还原反应中的应用, 并论述 Ag 对 Au 催化剂的促进作用。

#### 3.2.1 不饱和醛加氢

$\alpha, \beta$ -不饱和醛加氢是  $\alpha, \beta$ -不饱和醇的重要生产途径<sup>[57]</sup>。然而热力学上不饱和醛中的 C=C 键比 C=O 键更容易氢化。在传统加氢催化剂(如 Pt、Ru、Ni 等)的作用下,  $\alpha, \beta$ -不饱和醛加氢产物主要为饱和醛<sup>[52,58-59]</sup>, 而负载型 Au 催化剂则可以针对 C=O 进行选择性的加氢生成饱和醇<sup>[52-54]</sup>。但是预处理以及反应过程中的高温会使 Au 催化剂出现烧结现象, 并且在  $\alpha, \beta$ -不饱和醛加氢反应中会存在催化剂积碳问题<sup>[60]</sup>, 导致活性降低, 而 Ag 的加入可以有效地改善以上问题, 并且可以提高饱和醇的选择性。

如 Lin 等<sup>[18]</sup>使用 SBA-15 作为载体制备了一系列不同 AuAg 比例的负载型双金属催化剂 xAg<sub>y</sub>Au/SBA-15。在对巴豆醛氢化反应中, 作者发现 Ag 的加入可以显著改善负载 Au 催化剂的抗烧结能力和催化性能。具体表现为, 在经过 550 °C 高温煅烧处理后, 负载单金属 Au 催化剂 Au/SBA-15 的 Au 颗粒尺寸约为 4.1 nm, 而双金属 AuAg 催化剂 8Au1.5Ag/SBA-15 的 AuAg 颗粒尺寸则为 2.4 nm。同时, AuAg 双金属催化剂具有比负载单金属催化剂更好的巴豆醛氢化活性和巴豆醇选择性, 其中 8Au1.5Ag/SBA-15 在 304 min 稳态运行过程中对巴豆醛的转化率可达 75%, 巴豆醛选择性可达 61.9%, 而仅负载单金属 Au 的转化率仅有 13.1%, 仅负载 Ag 的转化率仅为 2.6%, 并且 8Au1.5Ag/SBA-15 能在 1380 min 的连续运行中保持稳定的催化性能。作者认为, 双金属 AuAg 催化剂较高的活性和选择性是因为 Ag 的加入提高了催化剂整体对巴豆醛吸附活化能力。主要原因在于表面 Ag 位点对 C=O 基团较强的吸附作用, 同时也增加了对不饱和醛共轭双键的共吸附作用, 部分 Au 位点也可能受到 Ag 的促进作用从而提高了其对 C=O 的吸附活化能力。而大多数氢气的吸附和活化则发生在 Au 位上, Au 位点产生的活性氢物质可以与邻近位点吸附的巴豆醛发生反应, 如图 8 所示。



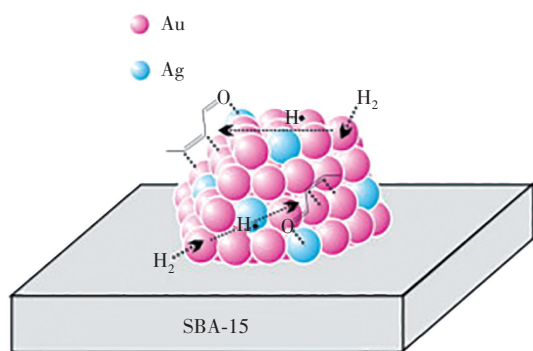


图 8 氢气以及巴豆醛 (CRAL) 在 AuAg/SBA-15 表面吸附活化模式<sup>[18]</sup>

Fig. 8 Possible modes for surface adsorption and activation of dihydrogen and CRAL on bimetallic AuAg/SBA-15

### 3.2.2 炔烃加氢

烯烃是许多工业生产中重要的原料之一,蒸汽裂解、石脑油裂解等生产烯烃的主要过程通常会生成炔烃等杂质<sup>[61]</sup>。但是,残留的炔烃会对下游生产过程所使用的催化剂产生毒害作用<sup>[62]</sup>。因此,为了保证烯烃聚合物等生产的要求,需要将炔烃等杂质去除,典型的去除方式是将炔烃选择性氢化为烯烃。相较于典型的加氢催化剂 Pd,其虽有较高的加氢性能,但无法实现 100% 的炔烃选择性,会使中间产物乙烯进一步加氢为乙烷<sup>[63]</sup>,造成乙烯的浪费。而 Au 则能改善这一问题,边(edge)位点的 Au 原子对 C≡C 的吸附能力远高于 C=C,因而具有较高的 C≡C 加氢选择性。如 Jia 等<sup>[64]</sup>发现负载在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上的 Au 催化剂可以在 313~523 K 温度范围内将乙炔 100% 选择性氢化为乙烯。但是在过量乙烯存在的情况下,仍会使 Au 催化剂的选择性降低<sup>[65]</sup>,而 Ag 的加入可以改善这种情况,并且提高 Au 催化剂的抗烧结能力。

Liu 等<sup>[16]</sup>制备了 SiO<sub>2</sub> 负载的 AuAg 双金属催化剂 Au-Ag/SiO<sub>2</sub> 以及负载单金属 Au 的催化剂 Au/SiO<sub>2</sub> 并测试了 Au-Ag/SiO<sub>2</sub> 和 Au/SiO<sub>2</sub> 在过量乙烯存在下的乙炔的选择性催化性能。经过煅烧和还原处理后的催化剂 Au-Ag/SiO<sub>2</sub> 在 200 °C 下对乙炔的催化加氢转化率约 22%,选择性约为 93%,而 Au/SiO<sub>2</sub> 在 200 °C 时转化率仅为 10%,选择性为 80%,Ag 的加入提高了 Au 在过量乙烯存在情况下的炔烃加氢活性和选择性。同时还发现未经煅烧处理的催化剂, Au-Ag/SiO<sub>2</sub> 负载的 AuAg 合金颗粒粒径大小约为 3.02 nm, Au/SiO<sub>2</sub> 负载的 Au 颗粒大小约为 2.9 nm,而经过 500 °C 煅烧后, AuAg 合金颗粒粒径约为 3.05 nm,而 Au 平均粒径约为 4.9 nm, Ag 在一定程度上防止纳米颗粒在高温下烧结。

总之, Ag 加入 Au 催化剂可以提高 Au 在乙烯流中对炔烃的加氢活性和炔烃选择性,并且可以提高催化剂在预处理过程中的抗烧结能力。

### 3.2.3 硝基芳香化合物还原

苯胺类物质是药物、染料、农用化学品等化工产品合成过程中的重要中间体。通过硝基芳香化合物还原制备苯胺类物质是较为常见且简便的途径<sup>[66]</sup>。使用负载体 Au 催化剂可以将硝基芳香化合物选择性还原为对应的苯胺类物质,除了使用 H<sub>2</sub> 作为氢源, Au 催化剂还可以催化以 NaBH<sub>4</sub>、氢硅烷、NH<sub>3</sub>-BH<sub>3</sub>、肼等作为还原剂的氢转移还原反应<sup>[67]</sup>。而 AuAg 双金属催化剂中 Ag 与 Au 之间的电子转移可以有效地提高对硝基芳香化合物的催化还原反应速率,展现出比单金属 Au 催化剂更好的催化性能。

如 Fu 等<sup>[68]</sup>将 Au 和 Ag 锚定在多氨基聚合物 PCP 微球上制备了 PCP@ Au-Ag 催化剂。测试了其 4-硝基苯酚(4-NP)的催化还原能力,发现 PCP@ Au-Ag 双金属催化剂的速率常数  $k$  值可达  $2.87 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ,远高于单金属催化剂 PCP@ Au ( $1.01 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ) 和 PCP@ Ag ( $1.08 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ )。作者认为 PCP 微球上的 Au 接受电子能力增加, Ag 失去电子的能力增加, BH<sub>4</sub><sup>-</sup> 提供给 Au-Ag 颗粒的电子从 Ag 传输到 Au,从而在 Au 位点形成富电子区域,提高了对 4-NP 催化还原的能力。

Zhu 等<sup>[19]</sup>通过一锅法合成了掺杂 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的 Ag-Au 磁性合金纳米颗粒并研究了以 NaBH<sub>4</sub> 为氢源将 4-硝基苯酚(4-NP)还原为 4-氨基苯酚(4-AP)的催化活性,结果表明 AgAu 颗粒相比单金属颗粒具有更高的活性。通过 HCl 腐蚀去除 Ag-Au 合金颗粒表面 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 后, Au-Ag 磁性纳米颗粒催化活性大幅提升,催化还原速率常数从  $0.147 \text{ min}^{-1}$  提高到  $4.705 \text{ min}^{-1}$ ,这是由于去除 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 后合金纳米颗粒形成了更均匀的 Au 和 Ag 位点所导致的。同时,贵金属纳米颗粒催化 4-NP 还原的典型机理表明该催化剂高活性的原因在于 Au 与 Ag 之间的电子转移促进 4-NP 的还原,因此作者认为, Ag-Au 纳米颗粒表面形成均匀的合金促进了 Au 与 Ag 之间的电子转移是活性提高的主要原因, XPS 和 EDS 表征结果也证明了这一观点,与 Fu 等<sup>[68]</sup>描述的机理一致。

综上所述, AuAg 双金属催化剂可以应用于不饱和醛加氢、炔烃加氢、硝基芳香化合物还原等反应, Ag 的加入可以提高 Au 对不饱和醛加氢反应中对 C=O 的吸附活化能力以及 Au 在乙烯流中炔烃加氢的活性和选择性, Au 和 Ag 之间的电子转移还促进硝基芳香化合物催化还原活性。同时, Ag 的加入还可以提高 Au 催化剂在预处理过程和反应过程中的抗烧结能力,增加催化稳定性。

## 4 结论与展望

Au 催化剂由于其高稳定性及对诸多反应的高催化

活性一直是催化领域的明星材料,且纳米 Au 所带来的几何效应和电子效应十分引人注目,然而仍然存在尺寸效应明显、O<sub>2</sub> 等基础反应物活化能力弱、小尺寸 Au 颗粒易烧结失活等问题。Ag 的加入可以降低 Au 在 CO 氧化反应中的尺寸效应,提高 Au 催化剂的抗烧结能力,并显著提升单金属 Au 催化剂对选择性氧化(包括 CO 氧化、醇氧化等)以及选择性催化加氢还原反应(包括不饱和醛选择性加氢、炔烃选择性加氢和硝基芳香化合物还原等)的催化活性。该双金属纳米颗粒的研究中也出现了许多更有趣的现象,如双金属纳米颗粒的电子效应、量子尺寸效应导致其不同于单金属纳米颗粒的电子和光学性能,引发广泛关注。但随着研究的深入也出现了很多困难,同时也带来了新的研究方向:

(1) 在 AuAg 催化剂的制备过程中制备方法以及预处理条件的选取会对所负载金属纳米颗粒产生一定影响,主要体现在所负载金属颗粒的粒径、合金化程度以及表面 AuAg 比例,进而对催化活性所产生的影响。而目前的报道中的合成方法种类较多,而且金属纳米颗粒合成过程中所需控制条件较为严格,稳定且简单的合成方法应是将来在 AuAg 纳米催化剂制备的研究重点之一。

(2) 纳米 Au 催化剂在多种催化反应中的应用广泛,但其成本相对较高,而 Ag 的加入能在一定程度上降低 Au 催化剂的成本,同时保持 Au 催化剂的高稳定性和高催化活性等优点,AuAg 之间的协同作用也能进一步提高催化性能。因此,合理设计 AuAg 合金催化剂,充分利用贵金属合成原料,对 AuAg 催化剂的工业实际运用至关重要。

(3) 自纳米催化剂发展以来,其构效关系的探索一直都是研究重点,而纳米尺度带来的独特现象也给研究带来难度。为了更好地设计催化剂以及探究其催化机理,需要更为精准表征技术。因此,随着表征技术的发展,应用多种表征技术对纳米催化剂微结构的探索也是未来 AuAg 纳米催化剂研究过程中的主要内容。

#### 参考文献(References):

- [1] BOND G C, SERMON P A, WEBB G, et al. Hydrogenation over supported gold catalysts [J]. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 1973(13): 444-445.
- [2] HARUTA M, KOBAYASHI T, SANO H, et al. Novel gold catalysts for the oxidation of carbon monoxide at a temperature far below 0 °C [J]. *Chemistry Letters*, 1987, 16(2): 405-408.
- [3] BOND G C. Gold: a relatively new catalyst [J]. *Catalysis Today*, 2002, 72(1-2): 5-9.
- [4] HARUTA M. Size-and support-dependency in the catalysis of gold [J]. *Catalysis Today*, 1997, 36(1): 153-166.
- [5] WANG Y G, CANTU D C, LEE M S, et al. CO oxidation on Au/TiO<sub>2</sub>: condition-dependent active sites and mechanistic pathways [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(33): 10467-10476.
- [6] WU Z, ZHOU S, ZHU H, et al. DRIFTS-QMS study of room temperature CO oxidation on Au/SiO<sub>2</sub> catalyst: nature and role of different Au species [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113(9): 3726-3734.
- [7] AZIZI Y, PETIT C, PITCHON V. Formation of polymer-grade ethylene by selective hydrogenation of acetylene over Au/CeO<sub>2</sub> catalyst [J]. *Journal of Catalysis*, 2008, 256(2): 338-344.
- [8] VILLA A, DIMITRATOS N, CHAN-THAW C E, et al. Glycerol oxidation using gold-containing catalysts [J]. *Accounts of Chemical Research*, 2015, 48(5): 1403-1412.
- [9] FOUNTOULAKI S, DAIKOPOULOU V, GKIZIS P L, et al. Mechanistic studies of the reduction of nitroarenes by NaBH<sub>4</sub> or hydrosilanes catalyzed by supported gold nanoparticles [J]. *ACS Catalysis*, 2014, 4(10): 3504-3511.
- [10] CAO A, LU R, VESER G. Stabilizing metal nanoparticles for heterogeneous catalysis [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2010, 12(41): 13499-13510.
- [11] WANG A Q, CHANG C M, MOU C Y. Evolution of catalytic activity of Au-Ag bimetallic nanoparticles on mesoporous support for CO oxidation [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2005, 109(40): 18860-18867.
- [12] XU J, WHITE T, LI P, et al. Biphasic Pd-Au alloy catalyst for low-temperature CO oxidation [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132(30): 10398-10406.
- [13] ZHANG J, CHEN G, GUAY D, et al. Highly active PtAu alloy nanoparticle catalysts for the reduction of 4-nitrophenol [J]. *Nanoscale*, 2014, 6(4): 2125-2130.
- [14] WANG A Q, LIU J H, LIN S D, et al. A novel efficient Au-Ag alloy catalyst system: preparation, activity, and characterization [J]. *Journal of Catalysis*, 2005, 233(1): 186-197.
- [15] MEYER C I, REGENHARDT S A, DUARTE H A, et al. Selective lactose oxidation in aqueous-phase over Ag-Au bimetallic nanoparticles supported on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> under mild reaction conditions [J]. *Molecular Catalysis*, 2020, 481: 110249.
- [16] LIU X, LI Y, LEE J W, et al. Selective hydrogenation of acetylene in excess ethylene over SiO<sub>2</sub> supported Au-Ag bimetallic catalyst [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2012, 439: 8-14.
- [17] CHAKI N K, TSUNOYAMA H, NEGISHI Y, et al. Effect of Ag-doping on the catalytic activity of polymer-stabilized Au clusters in aerobic oxidation of alcohol [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2007, 111(13): 4885-4888.
- [18] LIN H, ZHENG J, ZHENG X, et al. Improved chemoselective hydrogenation of crotonaldehyde over bimetallic

- AuAg/SBA-15 catalyst[J]. *Journal of Catalysis*, 2015, 330: 135–144.
- [19] ZHU G, GENG J, YAN L, et al. Homogeneous magnetic Ag-Au alloy microparticles for ultrasensitive catalytic reduction of aromatic nitro compounds[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2019, 580: 123697.
- [20] SASIREKHA N, SANGEETHA P, CHEN Y W. Bimetallic Au-Ag/CeO<sub>2</sub> catalysts for preferential oxidation of CO in hydrogen-rich stream: effect of calcination temperature [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2014, 118(28): 15226–15233.
- [21] TAKEI T, AKITA T, NAKAMURA I, et al. Heterogeneous catalysis by gold [C]//*Advances in Catalysis*. Amsterdam: Elsevier, 2012: 1–126.
- [22] KOTOLEVICH Y, PAKRIEVA E, KOLOBOVA E, et al. Effect of the metal deposition order on structural, electronic and catalytic properties of TiO<sub>2</sub>-supported bimetallic Au-Ag catalysts in 1-octanol selective oxidation[J]. *Catalysts*, 2021, 11(7): 799.
- [23] ZANELLA R, GIORGIO S, HENRY C R, et al. Alternative methods for the preparation of gold nanoparticles supported on TiO<sub>2</sub>[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2002, 106(31): 7634–7642.
- [24] CHROUDA A, MAHMOUD ALI AHMED S, BABIKER ELAMIN M. Preparation of nanocatalysts using deposition precipitation with urea: mechanism, advantages and results[J]. *ChemBioEng Reviews*, 2022, 9(3): 248–264.
- [25] SANDOVAL A, AGUILAR A, LOUIS C, et al. Bimetallic Au-Ag/TiO<sub>2</sub> catalyst prepared by deposition-precipitation: high activity and stability in CO oxidation[J]. *Journal of Catalysis*, 2011, 281(1): 40–49.
- [26] YEN C W, LIN M L, WANG A, et al. CO oxidation catalyzed by Au-Ag bimetallic nanoparticles supported in mesoporous silica[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113(41): 17831–17839.
- [27] LIU X, WANG A, YANG X, et al. Synthesis of thermally stable and highly active bimetallic Au-Ag nanoparticles on inert supports[J]. *Chemistry of Materials*, 2009, 21(2): 410–418.
- [28] ZHENG J, LIN H, WANG Y N, et al. Efficient low-temperature selective hydrogenation of esters on bimetallic Au-Ag/SBA-15 catalyst[J]. *Journal of Catalysis*, 2013, 297: 110–118.
- [29] LOPEZ-SANCHEZ J A, DIMITRATOS N, HAMMOND C, et al. Facile removal of stabilizer-ligands from supported gold nanoparticles[J]. *Nature Chemistry*, 2011, 3(7): 551–556.
- [30] MENEGAZZO F, MANZOLI M, DI MICHELE A, et al. Supported gold nanoparticles for furfural valorization in the future bio-based industry[J]. *Topics in Catalysis*, 2018, 61(18): 1877–1887.
- [31] LOZA K, HEGGEN M, EPPLE M. Synthesis, structure, properties, and applications of bimetallic nanoparticles of noble metals[J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(21): 1909260.
- [32] NAGY G, BENKÓ T, BORKÓ L, et al. Bimetallic Au-Ag/SiO<sub>2</sub> catalysts: Comparison in glucose, benzyl alcohol and CO oxidation reactions[J]. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 2015, 115(1): 45–65.
- [33] JOUVE A, NAGY G, SOMODI F, et al. Gold-silver catalysts: Effect of catalyst structure on the selectivity of glycerol oxidation [J]. *Journal of Catalysis*, 2018, 368: 324–335.
- [34] LIN H P, CHI Y S, LIN J N, et al. Direct synthesis of MCM-41 mesoporous aluminosilicates containing Au nanoparticles in aqueous solution[J]. *Chemistry Letters*, 2001, 30(11): 1116–1117.
- [35] CUI Y, WANG Y, FAN K, et al. Surface structural evolution of AuAg/TiO<sub>2</sub> catalyst in the transformation of benzyl alcohol to sodium benzoate[J]. *Applied Surface Science*, 2013, 279: 391–399.
- [36] QU Z, KE G, WANG Y, et al. Investigation of factors influencing the catalytic performance of CO oxidation over Au-Ag/SBA-15 catalyst[J]. *Applied Surface Science*, 2013, 277: 293–301.
- [37] MENG X, YAN R, ZUO S, et al. Synthesis of bimetallic Au-Ag/CMK-3 catalysts and their catalytic activity for the oxidation of amino alcohol[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2020, 59(33): 14658–14667.
- [38] LOPEZ N, JANSSENS T V W, CLAUSEN B S, et al. On the origin of the catalytic activity of gold nanoparticles for low-temperature CO oxidation[J]. *Journal of Catalysis*, 2004, 223(1): 232–235.
- [39] IIZUKA Y, MIYAMAE T, MIURA T, et al. A kinetic study on the low temperature oxidation of CO over Ag-contaminated Au fine powder[J]. *Journal of Catalysis*, 2009, 262(2): 280–286.
- [40] IIZUKA Y, KAWAMOTO A, AKITA K, et al. Effect of impurity and pretreatment conditions on the catalytic activity of Au powder for CO oxidation[J]. *Catalysis Letters*, 2004, 97(3): 203–208.
- [41] WANG A, HSIEH Y P, CHEN Y F, et al. Au-Ag alloy nanoparticle as catalyst for CO oxidation: effect of Si/Al ratio of mesoporous support[J]. *Journal of Catalysis*, 2006, 237(1): 197–206.
- [42] LÓPEZ-HERNÁNDEZ I, TRUTTMANN V, GARCIA C, et al. AgAu nanoclusters supported on zeolites: structural dynamics during CO oxidation[J]. *Catalysis Today*, 2022, 384: 166–176.
- [43] SANDOVAL A, DELANNOY L, MÉTHIVIER C, et al. Synergetic effect in bimetallic Au-Ag/TiO<sub>2</sub> catalysts for CO oxidation: new insights from in situ characterization[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2015, 504: 287–294.



- [44] GIANNAKOUDAKIS D A, QAYYUM A, BARCZAK M, et al. Mechanistic and kinetic studies of benzyl alcohol photocatalytic oxidation by nanostructured titanium (hydro)oxides: Do we know the entire story?[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2023, 320: 121939.
- [45] KOTOLEVICH Y, KOLOBOVA E, MAMONTOV G, et al. Au/TiO<sub>2</sub> catalysts promoted with Fe and Mg for n-octanol oxidation under mild conditions[J]. *Catalysis Today*, 2016, 278: 104–112.
- [46] YU X, HUO Y, YANG J, et al. Reduced graphene oxide supported Au nanoparticles as an efficient catalyst for aerobic oxidation of benzyl alcohol[J]. *Applied Surface Science*, 2013, 280: 450–455.
- [47] ISHIDA T, OGIHARA Y, OHASHI H, et al. Base-free direct oxidation of 1-octanol to octanoic acid and its octyl ester over supported gold catalysts[J]. *ChemSusChem*, 2012, 5(11): 2243–2248.
- [48] HUANG X, WANG X, WANG X, et al. P123-stabilized Au-Ag alloy nanoparticles for kinetics of aerobic oxidation of benzyl alcohol in aqueous solution[J]. *Journal of Catalysis*, 2013, 301: 217–226.
- [49] KASKOW I, SOBCZAK I, ZIOLEK M, et al. The effect of support properties on n-octanol oxidation performed on gold-silver catalysts supported on MgO, ZnO and Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>[J]. *Molecular Catalysis*, 2020, 482: 110674.
- [50] BUS E, MILLER J T, VAN BOKHOVEN J A. Hydrogen chemisorption on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-supported gold catalysts[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2005, 109(30): 14581–14587.
- [51] SEGURA Y, LÓPEZ N, PÉREZ-RAMÍREZ J. Origin of the superior hydrogenation selectivity of gold nanoparticles in alkyne + alkene mixtures: Triple-versus double-bond activation[J]. *Journal of Catalysis*, 2007, 247(2): 383–386.
- [52] ZANELLA R, LOUIS C, GIORGIO S, et al. Crotonaldehyde hydrogenation by gold supported on TiO<sub>2</sub>: Structure sensitivity and mechanism [J]. *Journal of Catalysis*, 2004, 223(2): 328–339.
- [53] MILONE C, CRISAFULLI C, INGOGLIA R, et al. A comparative study on the selective hydrogenation of  $\alpha$ ,  $\beta$  unsaturated aldehyde and ketone to unsaturated alcohols on Au supported catalysts [J]. *Catalysis Today*, 2007, 122(3-4): 341–351.
- [54] BAILIE J E, ABDULLAH H A, ANDERSON J A, et al. Hydrogenation of but-2-enal over supported Au/ZnO catalysts[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2001, 3(18): 4113–4121.
- [55] CHOUDHARY T, SIVADINARAYANA C, DATYE A, et al. Acetylenehydrogenation on Au-based catalysts [J]. *Catalysis Letters*, 2003, 86(1-3): 1–8.
- [56] MIN B K, FRIEND C M. Heterogeneous gold-based catalysis for green chemistry: low-temperature CO oxidation and propene oxidation [J]. *Chemical Reviews*, 2007, 107(6): 2709–2724.
- [57] 罗伟. Pt 基金属催化  $\alpha$ ,  $\beta$ -不饱和醛选择性加氢的理论研究[D]. 杭州: 浙江工业大学, 2019.
- LUO Wei. Theoretical study on selective hydrogenation of  $\alpha$ ,  $\beta$ -unsaturated aldehydes catalyzed by Pt-based metals[D]. Hangzhou: Zhejiang University of Technology, 2019.
- [58] MÄKI-ARVELA P, HÁJEK J, SALMI T, et al. Chemoselective hydrogenation of carbonyl compounds over heterogeneous catalysts [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2005, 292: 1–49.
- [59] GALLEZOT P, RICHARD D. Selective hydrogenation of  $\alpha$ ,  $\beta$ -unsaturated aldehydes[J]. *Catalysis Reviews*, 1998, 40(1-2): 81–126.
- [60] CAMPO B, PETIT C, VOLPE M A. Hydrogenation of crotonaldehyde on different Au/CeO<sub>2</sub> catalysts[J]. *Journal of Catalysis*, 2008, 254(1): 71–78.
- [61] BOND G C. Metal-catalysed reactions of hydrocarbons [M]. New York: Springer, 2005.
- [62] ZHOU S, GAO L, WEI F, et al. On the mechanism of alkyne hydrogenation catalyzed by Ga-doped ceria [J]. *Journal of Catalysis*, 2019, 375: 410–418.
- [63] YAN X, WHEELER J, JANG B, et al. Stable Au catalysts for selective hydrogenation of acetylene in ethylene[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2014, 487: 36–44.
- [64] JIA J, HARAKI K, KONDO J N, et al. Selective hydrogenation of acetylene over Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2000, 104(47): 11153–11156.
- [65] LIU X, MOU C Y, LEE S, et al. Room temperature O<sub>2</sub> plasma treatment of SiO<sub>2</sub> supported Au catalysts for selective hydrogenation of acetylene in the presence of large excess of ethylene[J]. *Journal of Catalysis*, 2012, 285(1): 152–159.
- [66] KADAM H K, TILVE S G. Advancement in methodologies for reduction of nitroarenes[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(101): 83391–83407.
- [67] MITSUDOME T, KANEDA K. Gold nanoparticle catalysts for selective hydrogenations[J]. *Green Chemistry*, 2013, 15(10): 2636–2654.
- [68] FU J, WANG S, ZHU J, et al. Au-Ag bimetallic nanoparticles decorated multi-amino cyclophosphazene hybrid microspheres as enhanced activity catalysts for the reduction of 4-nitrophenol[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2018, 207: 315–324.

责任编辑:陈 芳