

# Ag@Cu<sub>2</sub>O 纳米立方体核壳结构对光（助）丙烯氧化反应的影响

完颜永劲, 张嘉伟, 陈佳煜, 王秋祥, 匡勤\*, 谢兆雄

(厦门大学 化学化工学院, 固体表面物理化学国家重点实验室, 福建 厦门 361005)

**摘要:** 传统工业丙烯氧化反应生产工艺复杂, 并且会带来大量污染废弃物, 相比之下丙烯与氧气直接进行氧化反应具有很大的优势。然而, 关于如何提高这种丙烯氧化反应的催化效率的报道较少。本文以 Ag 纳米立方体为种子, 通过外延生长成功构建了具有核壳结构的 Ag@Cu<sub>2</sub>O 纳米立方体, 研究了这种 Ag@Cu<sub>2</sub>O 核壳结构对光（助）丙烯氧化反应的影响。催化测试结果表明, Cu<sub>2</sub>O 壳层的存在有效抑制了丙烯的过度氧化, 提高了丙烯醛的选择性。此外, Ag@Cu<sub>2</sub>O 核壳异质结构不仅有助于 Cu<sub>2</sub>O 壳层的光生电子-空穴的高效分离, 而且还可以充分利用内核 Ag 的表面等离子共振效应提高局部反应温度, 因此这种核壳型催化剂能够有效地利用光来提高丙烯氧化的反应速率。

**关键词:** 丙烯氧化反应; 光（助）催化反应; 表面等离子体共振效应; Ag; Cu<sub>2</sub>O

**中图分类号:** O 644.11

**文献标志码:** A

丙烯氧化反应的产物丙烯醛 (acrolein) 是非常重要的基础化工原料, 可用于制备蛋氨酸、丙二醇和聚氨酯等, 而这些产品被广泛地应用于畜牧业、工业生产和化妆品行业等与生活息息相关的各个方面。传统上, 工业制备丙烯醛则是利用丙烯基醚热解和丙烷氧化法<sup>[1,2]</sup>。然而, 上述方法使用的原料具有一定的污染性, 并且制备过程中会产生大量的严重污染环境的废弃物。此外, 这些反应的条件非常苛刻, 所需的化工原料和生产设备的价格也相对昂贵, 极大地提高了生产成本。

因此, 使用 O<sub>2</sub> 作为氧化剂直接氧化丙烯的方法引起了广泛的关注<sup>[3-5]</sup>。目前该方法使用的常见催化剂为含有 Au、Ag 和 Cu 的纳米颗粒<sup>[6]</sup>。Au、Ag 和 Cu 在可见光区域具有表面等离子体共振 (SPR) 效应<sup>[7]</sup>, 但利用其 SPR 效应进行丙烯直接氧化反应的研究却很少<sup>[8]</sup>。在 1972 年 Fujishima 首次发现半导体材料的光催化能力之后<sup>[9]</sup>, 半导体光催化研究迎来了蓬勃的发展, 将半导体光催化引入传统热催化的研究和技术也日渐成熟。由于光的引入, 原本需要较高温度的热催化反应 (如丙烯氧化反

**收稿日期:** 2018-06-13 **录用日期:** 2018-08-07

**基金项目:** 国家重点研发计划 (2017YFA0206801); 国家重点基础研究发展计划 (2015CB932301); 国家自然科学基金 (21333008, 21671163, 21773190, 21721001); 中央高校基本科研专项资金 (20720160026)

\* 通信作者: qkuang@xmu.edu.cn

应), 有可能在较温和的条件下即可进行。鉴于此, 将半导体光催化和具有可见光 SPR 效应的金属相结合, 以此进行光辅助的 O<sub>2</sub> 直接氧化丙烯反应的研究具有重要的意义<sup>[10-12]</sup>。

Ag 在催化丙烯直接氧化反应过程中过于活泼, 容易产生大量的副产物, 甚至过度氧化直接将丙烯转化成 CO<sub>2</sub>。鉴于此, 本文中通过在 Ag 纳米立方体表面包裹 Cu<sub>2</sub>O 壳层, 构建了具有核壳异质结构的 Ag@Cu<sub>2</sub>O 纳米立方体, 以此作为光(助)催化剂对 O<sub>2</sub> 直接氧化丙烯反应开展了相关研究工作, 期望通过这种核壳结构有效地抑制催化反应过程中过度氧化反应的发生。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂和仪器

本实验所用试剂及药品均为商用试剂及药品, 使用前未经处理。实验中所采用水为超纯水(电阻率 $\geq 18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ ); 聚乙烯吡咯烷酮(PVP, K30, 相对分子质量  $3 \times 10^4$ )、氯化铜(CuCl<sub>2</sub>)、抗坏血酸(AA)、浓盐酸(HCl)、无水乙醇(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH)、丙酮产自国药集团化学试剂有限公司; 聚乙烯吡咯烷酮(PVP, 55K, 相对分子质量  $5.5 \times 10^4$ )、硫化钠(NaHS)、三氟乙酸银(CF<sub>3</sub>COOAg)产自西格玛奥立奇(中国)有限公司; 二氧化钛粉末 P25 为德国 Degussa 产品(上海分装); 乙二醇(EG)购自美国贝克试剂有限公司; 氢氧化钠(NaOH)产自广东光华科技股份有限公司。

日本日立公司 S-4800 型扫描电子显微镜(SEM), 加速电压 15 kV; 日本电子株式会社 JEOL-2100 型高分辨率透射电子显微镜(HRTEM), 加速电压 200 kV; 荷兰 Philips 公司 TECNAI F30 型高角环形暗场像-扫描透射电子显微镜和 X 射线能谱(HAADF-STEM-EDS), 加速电压 300 kV; 荷兰 PANalytical 公司 X'pert PRO X 射线衍射(XRD)仪, Cu K $\alpha$ 靶( $\lambda=0.154 \text{ 178 nm}$ ), 管电流 30~50 mA, 电压 40 kV; 日本岛津公司 Cary5000 型紫外-可见分光光度计; 荷兰 Avantes 公司 AvaSpec -2048- SPU 型实时紫外-可见光纤光谱仪; 上海锐敏仪器有限公司 GC-2060 型气相色谱(GC)仪。

### 1.2 催化剂的制备

#### 1.2.1 Ag 纳米立方体的制备

在夏幼南教授课题组报道的 Ag 纳米立方体合成方法<sup>[13,14]</sup>的基础上进行了改进和放大。在合成反应开始前, 提前配置如下反应溶液: NaHS 的乙二醇溶液(2 mg 溶于 11.89 mL 乙二醇)、HCl 的乙二醇溶液(3  $\mu\text{L}$  溶于 12 mL 乙二醇)、PVP 的乙二醇溶液(0.35 g 溶于 17.5 mL 乙二醇溶液)和 CF<sub>3</sub>COOAg 的乙二醇溶液(0.3 g 溶于 4.18 mL 乙二醇溶液中)。Ag 纳米立方体具体合成方法如下: 将 50 mL 乙二醇加入 250 mL 三颈瓶中, 并将其置于提前准备好的 150  $^{\circ}\text{C}$  油浴中, 然后用 3 个 5 mL 的试剂瓶将 3 个瓶口封口。开启磁力搅拌装置并调至磁子匀速转动, 将 0.6 mL 新配置的 NaHS 乙二醇溶液用移液枪快速加入三颈瓶中, 并开始计时。在 4, 6, 8 min 时, 分别快速加入 5 mL HCl 的乙

二醇溶液、12.5 mL PVP 的乙二醇溶液、4 mL  $\text{CF}_3\text{COOAg}$  的乙二醇溶液，并继续反应。反应过程中，观察反应溶液颜色变化，并通过检测其紫外-可见吸收光谱实时监测立方体的生长状态。当紫外-可见吸收峰达到 434 nm 时（溶液呈黄色），将反应容器（三颈瓶）迅速从油浴中取出转移至冰浴中使反应停止。此后，加适量丙酮至反应溶液（ $V(\text{丙酮}):V(\text{溶液})=7:1$ ）中并离心，以除去反应溶液中的乙二醇和 PVP，再使用去离子水对样品进行清洗离心 2 次，最后将溶液浓缩至 10 mL 并置于 25 mL 试剂瓶中保存。

### 1.2.2 $\text{Ag@Cu}_2\text{O}$ 催化剂的制备

$\text{Ag@Cu}_2\text{O}$  核壳结构催化剂是以 Ag 纳米立方体为种子进行  $\text{Cu}_2\text{O}$  生长而合成得到的<sup>[15,16]</sup>：将 60 mL 去离子水加入到 100 mL 试剂瓶中，在搅拌的情况下依次加入 0.5 mL 0.1 mol/L  $\text{CuCl}_2$  溶液、2 mL 40 mg/mL PVP 溶液和 1 mL Ag 立方体溶液；搅拌 5 min 后，加入 3 mL 0.2 mol/L NaOH 溶液，随后立即加入 3 mL 0.2 mol/L AA 水溶液；15 min 后，停止反应并离心收集样品，并使用去离子水和乙醇离心洗涤样品多次；最后，离心所得样品使用真空干燥箱常温抽干。

## 1.3 表征

使用 SEM、HRTEM、HAADF-STEM 和 EDS 对所制备的催化剂的形貌、结构和元素分布进行表征。使用粉末 XRD 对产品组成进行表征。用固体紫外可见漫反射和实时紫外可见光纤光谱仪对催化剂的紫外可见光吸收情况进行表征。使用 GC 对催化产物进行成分分析。

## 1.4 催化性质测试

为了研究样品在催化丙烯氧化过程中光的影响，设计了一个特殊的固定床反应器。该固定床反应器成圆柱体，整体直径 69 mm，高 35 mm，顶部带有一个 25 mm 的石英窗口。反应器内部的固定床部分直径 15 mm，床层高度为 1.5 mm。反应气体由反应器顶部进入，流经固定床从底部流出，最后通往色谱检测。与传统的固定床反应器相比，这个固定床反应器具有床层薄且宽的特点，因此在催化效率方面有所欠缺，但它可以大大提高催化剂对光的吸收效率，便于研究催化反应中光的影响。进行催化反应时，将 10 mg  $\text{Ag@Cu}_2\text{O}$  催化剂与 90 mg 研磨过的商业  $\text{SiO}_2$  混合后平铺于床层。待反应器密封之后，以 20 mL/min 的流速通入  $\text{C}_3\text{H}_6/\text{O}_2/\text{He}$ （体积比 2:1:12.5）混合气体。反应器温度通过程序控温系统控制，在需要加热时以 5°C/min 的速率升温至设定温度，待反应器温度稳定后将尾气接入气相色谱进行分析。在进行光（助）催化反应时，使用 300 W 氙灯作为光源从石英窗口照射催化剂。

## 2 结果与讨论

## 2.1 催化剂结构表征

### 2.1.1 Ag 纳米立方体的结构表征

图 1 (a) 和 (b) 为合成得到的 Ag 纳米立方体的 SEM 和 TEM 图，可以清楚地看到，合成的样品确为形貌规整、尺寸均一的纳米立方体，其平均尺寸为 43 nm（尺寸分布见图 1 (a) 插图）。粉末 XRD 表征（图 1 (c)）显示，样品的衍射峰与面心立方结构 (fcc) 的金属 Ag (PDF No. 65-2871) 相吻合，说明所合成的纳米立方体颗粒确实为 Ag。此外，样品的衍射峰尖锐，说明合成的 Ag 纳米立方体颗粒结晶性良好。

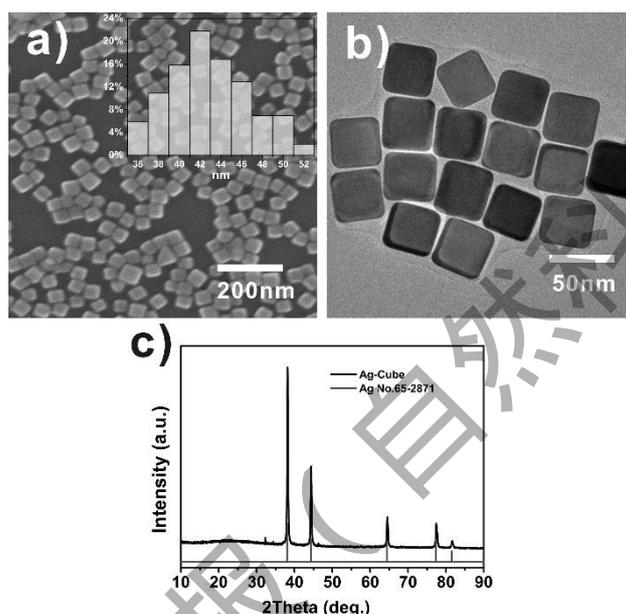


图 1 Ag 纳米立方体的 SEM 和粒径分布图(a)、TEM 图(b)和 XRD 谱图(c)

Fig. 1 SEM image and particle size distributions (a), TEM image(b), and XRD pattern(c) of Ag nanocubes

### 2.1.2 Ag@Cu<sub>2</sub>O 的结构表征

对在 Ag 纳米立方体上生长 Cu<sub>2</sub>O 后的样品进行表征。从 SEM 图（图 2 (a)）可以看到，在 Ag 纳米立方体表面生长了 Cu<sub>2</sub>O 之后，颗粒整体上基本维持了立方体的形貌，但表面变得比较粗糙，尺寸明显变大（约为 100 nm）。此外，这些颗粒的中心区域衬度更亮，隐约呈现出了核壳结构（见图 2 (a) 插图）。为了确认这些立方体颗粒的核壳结构，在 TEM 下选取了一个单独的纳米立方体进行表征。从图 2 (b) 可见，这些立方体颗粒核/壳两个区域的衬度截然不同：内核部分衬度较深，尺寸约为 40 nm，与 Ag 立方体尺寸相符；而外壳部分衬度较浅，厚度约为 30 nm。由于 Ag 原子序数比 Cu 更大，对电子的散射能力更强，所以 Ag 立方体种子在 TEM 中衬度应会更深。由此可以初步判断，图中所显示衬度较深的部分为 Ag 立方体内核，而衬度较浅的部分为生长出来的 Cu<sub>2</sub>O 外壳。

图 2 (c) 为 Ag@Cu<sub>2</sub>O 单颗纳米立方体对应的选区电子衍射图，经过指标晶带轴确认为<100>。如图

所示，该图可以分解出归属于  $\text{Cu}_2\text{O}$  和  $\text{Ag}$  的两套晶格衍射点，其中二者的(200)晶面衍射点重叠。这不仅说明外壳  $\text{Cu}_2\text{O}$  和内核  $\text{Ag}$  的(200)对应的晶面间距非常相近，而且  $\text{Cu}_2\text{O}$  层的生长取向与  $\text{Ag}$  纳米立方体保持一致，即  $\text{Cu}_2\text{O}$  层在  $\text{Ag}$  纳米立方体{100}表面的生长为外延生长。为确定  $\text{Cu}_2\text{O}$  壳层与  $\text{Ag}$  纳米立方体之间的这种外延关系，进一步对  $\text{Ag}/\text{Cu}_2\text{O}$  界面处进行了 HRTEM 表征。如图 2 (d) 所示，深色区域平行于立方体表面的晶格条纹间距为 0.20 nm，应于  $\text{Ag}(200)$ 晶面；同时，图中浅色区域平行于立方体表面的晶格条纹间距为 0.21 nm，则恰好对应于  $\text{Cu}_2\text{O}(200)$ 晶面。 $\text{Cu}_2\text{O}(200)$ 晶面与  $\text{Ag}(200)$ 晶面彼此平行，进一步证明了  $\text{Ag}@\text{Cu}_2\text{O}$  纳米立方体核壳结构是通过外延生长形成的。

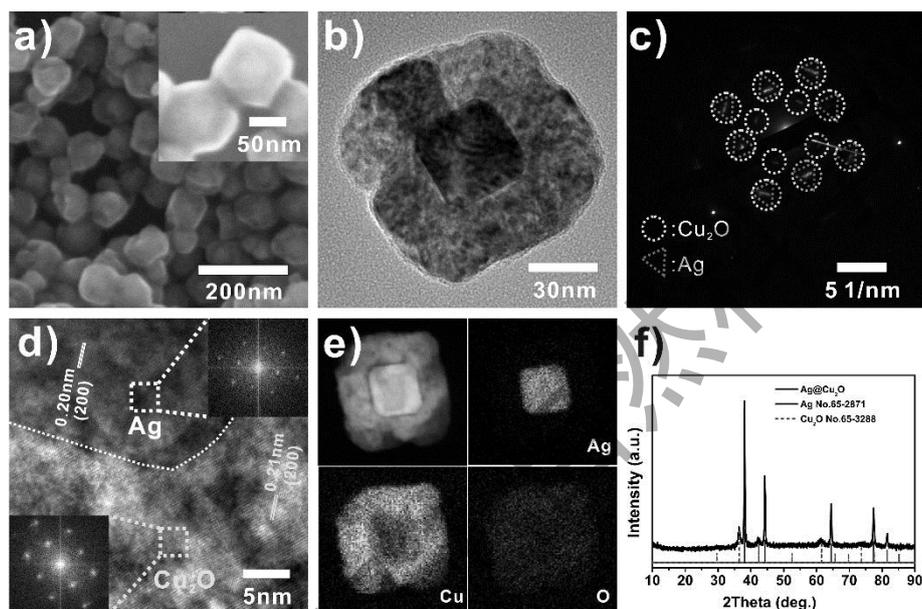


图 2  $\text{Ag}@\text{Cu}_2\text{O}$  纳米立方体的 SEM 图和放大的 SEM 图(a)、TEM 图及对应的 SAED 图(b, c)， $\text{Ag}@\text{Cu}_2\text{O}$  纳米立方体核壳界面处的高分辨 TEM 图及相对应的  $\text{Ag}$  内核（右上角插图）和  $\text{Cu}_2\text{O}$  外壳（左下角插图）的快速傅里叶变换模式图像(d)， $\text{Ag}@\text{Cu}_2\text{O}$  纳米立方体 HAADF-STEM 图及对应的元素分布图(e)、XRD 图(f)

Fig. 2 SEM image (a) and enlarged image (inset), TEM image (b) and corresponding SAED pattern (c), High-resolution TEM image of  $\text{Ag}@\text{Cu}_2\text{O}$  nanocubes (d) and corresponding fast Fourier transform (FFT) pattern of  $\text{Ag}$  (top-right inset) and  $\text{Cu}_2\text{O}$  (bottom-left inset). HAADF-STEM image and corresponding elemental mapping images (e), XRD pattern (f) of

$\text{Ag}@\text{Cu}_2\text{O}$  nanocubes

为了更加准确的表征这样一个核壳结构，使用 HAADF-STEM-EDS 对其元素分布情况做进一步表征。如图 2 (e) 所示，Cu 和 O 元素的区域完全重叠，和  $\text{Cu}_2\text{O}$  壳层区域一致，而 Ag 元素仅分布在内核纳米立方体区域。PXRD 分析(图 2 (f))也表明，该样品除了有面心立方相  $\text{Ag}$  的衍射峰(PDF No. 65-2871)以外，剩下的衍射峰与  $\text{Cu}_2\text{O}$  的标准卡片(PDF No. 65-3288)完全相符。上述结果表明，以  $\text{Ag}$  纳米立方体为种子，通过  $\text{CuCl}_2$  和 AA 在  $\text{Cu}_2\text{O}$  表面的还原反应，成功合成了具有外延核壳结构的  $\text{Ag}@\text{Cu}_2\text{O}$  纳米立方体。

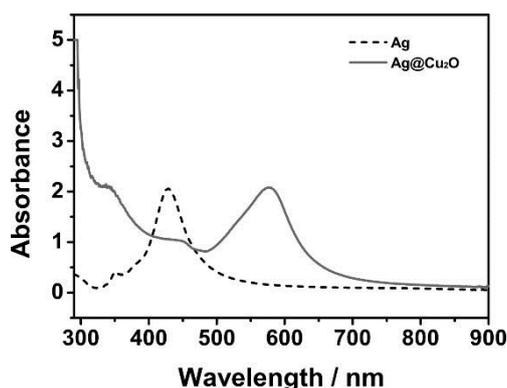


图 3 Ag 和 Ag@Cu<sub>2</sub>O 纳米立方体的紫外-可见吸收光谱图

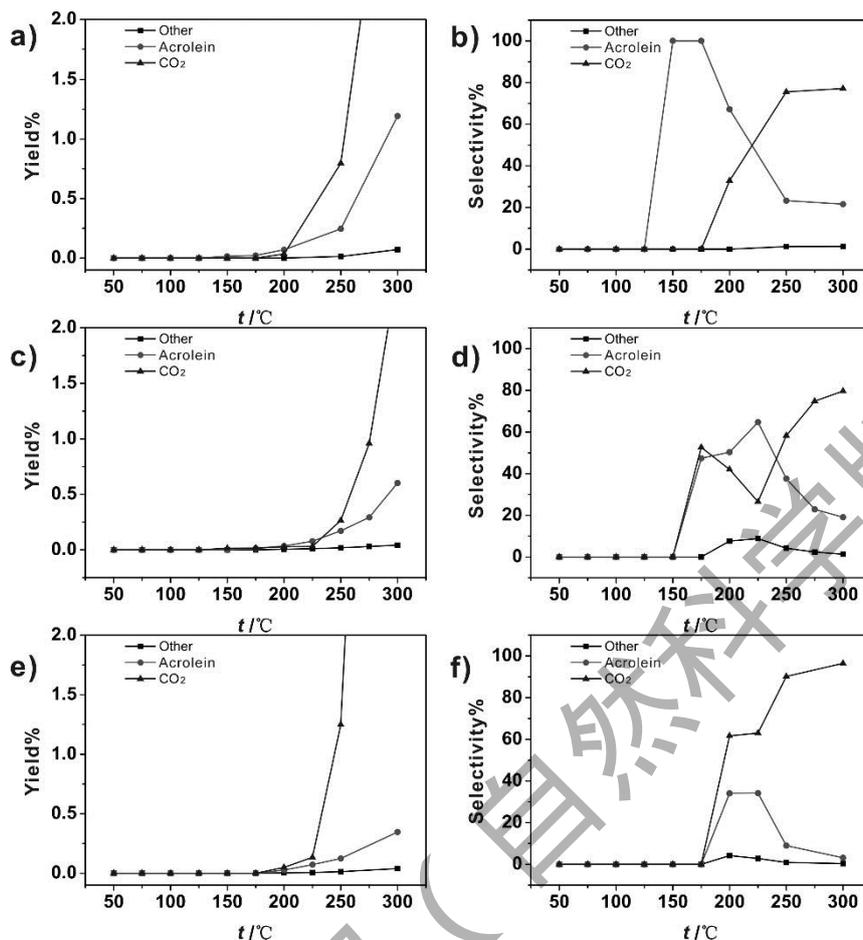
Fig. 3 UV-Visible absorption spectra of Ag-nanocubes and Ag-nanocube@Cu<sub>2</sub>O

对合成的 Ag 和 Ag@Cu<sub>2</sub>O 核壳结构的纳米立方体的光学性质进行研究 (图 3)。紫外-可见吸收光谱结果表明: Ag 纳米立方体在 430nm 有一个非常强的吸收峰, 这是 Ag 的 SPR 效应引起的吸收<sup>[13,14]</sup>; 而包裹 Cu<sub>2</sub>O 之后样品的吸收峰红移, 最大吸收峰位于 580 nm, 这是由于 Cu<sub>2</sub>O 的包裹改变了 Ag 纳米颗粒表面的介电常数, 从而改变米氏散射状态, 其红移程度和 Cu<sub>2</sub>O 的厚度相关, 厚度越大红移越大<sup>[17,18]</sup>。

## 2.2 丙烯氧化反应催化结果

首先测定了 Ag 和 Ag@Cu<sub>2</sub>O 纳米立方体无光照条件下催化丙烯氧化反应的选择性和产率。为了确认 Cu<sub>2</sub>O 壳层的作用, 还制备了没有 Ag 纳米立方体内核的 Cu<sub>2</sub>O 纳米颗粒作为参比催化剂。对于 Ag@Cu<sub>2</sub>O 催化剂来说 (图 4 (a) 和 (b)) : 在 50~125℃ 之间, 没有任何产物生成, 说明丙烯未被氧化 (反应选择性和产率均为 0%) ; 当温度达到 150 和 175℃ 时, 仅有极少量的丙烯醛生成, 产率分别为 0.014% 和 0.022%, 但选择性均为 100% ; 随着温度提高至 200℃ 时, 开始生成 CO<sub>2</sub>, 其产率为 0.034%, 丙烯醛的产率则达到了 0.07%, 但选择性降至 67.14% ; 随着温度的逐步提升, CO<sub>2</sub> 的产率和丙烯醛的产率均进一步提高, 但是由于 CO<sub>2</sub> 产率提高更大, 所以 200℃ 之后, 丙烯醛的选择性逐步下降; 当温度到达 300℃ 时, 丙烯醛的选择性已经降为 21.59%, 而过度氧化产物 CO<sub>2</sub> 的选择性高达 77.12%, 并且伴随有 1.28% 的其他产物。对于 Ag 催化剂来说 (图 4 (c) 和 (d)) : 在 175℃ 时才有少量的 CO<sub>2</sub> 和丙烯醛生成, 两种产物的选择性相当, 分别为 52.64% 和 47.36% ; 与 Ag@Cu<sub>2</sub>O 催化剂相同, 随着温度的进一步提升, CO 和丙烯醛的产率均进一步提高; 但是与 Ag@Cu<sub>2</sub>O 不同的是, 在 225℃ 之前 Ag 催化产生的 CO<sub>2</sub> 的产率增长速度不及丙烯醛, 因此在 CO<sub>2</sub> 的选择性出现了先下降再升高的状况, 并在 225℃ 时达到最低值, 为 26.48%。而此时丙烯醛的选择性达到最大值, 为 64.73%, 此后便呈现下降趋势。对于 Cu<sub>2</sub>O 催化剂来说 (图 4 (e) 和 (f)) , 其反应的启动温度推

迟至 200℃，并且其丙烯醛的产率始终远低于 CO<sub>2</sub> 产率。



(a, b) Ag@Cu<sub>2</sub>O, (c, d) Ag 和 (e, f) Cu<sub>2</sub>O.

图 4 无光照条件下不同催化剂催化生成产物的产率和选择性随温度的变化曲线

Fig. 4 Temperature-dependent yield and selectivity curves of all productions over different catalysts in dark environment

综上所述，在温度逐步升高时 ( $\geq 150$  °C)，催化剂催化 O<sub>2</sub> 氧化丙烯的能力逐渐提高，说明催化剂的反应活性对体系温度的改变具有高度的敏感性。在较高温度时 ( $\geq 200$  °C)，随着温度的继续升高，大量丙烯转化成 CO<sub>2</sub>，这说明过高的温度会导致丙烯的过度氧化。考虑到生成的 CO<sub>2</sub> 是丙烯过度氧化的结果，而其他产物含量又低，因此选择丙烯醛作为丙烯氧化反应的目标产物进行研究。通过对反应选择性的比较发现，Ag@Cu<sub>2</sub>O 在 150~175°C 温度区间，其产物丙烯醛的反应选择性相较于 Ag 纳米立方体和 Cu<sub>2</sub>O 均有显著的提高。

已有研究表明，丙烯氧化反应首先是由丙烯和催化剂直接接触产生活性中间体，然后活性中间体再和 O<sub>2</sub> 进一步反应产生丙烯氧化产物<sup>[19,20]</sup>。此外，丙烯氧化还有另一种反应方式，催化剂是同 O<sub>2</sub> 直接接触反应，产生氧活性物种 (O\*)，然后氧活性物种再同丙烯进行反应，产生丙烯氧化产物。这种反应路径避免了催化剂本身与丙烯的直接接触，有效地避免了丙烯的过度氧化，从而提高反应

的选择性<sup>[6,21,22]</sup>。根据无光照条件下催化反应的结果,认为 Cu<sub>2</sub>O 壳层起到了一个隔断的作用,阻碍了丙烯和 Ag 纳米立方体的直接接触和反应,因此 Cu<sub>2</sub>O 在一定程度上提高了反应对于丙烯醛的选择性。

同时,将光引入反应体系来探究这些催化剂在光照条件下的丙烯氧化反应中的催化性能表现。为了更好地对比热催化和光催化的不同影响,同样以丙烯醛为反应目标产物,结合无光照条件下反应的催化结果进行进一步分析。图 5 (a)和(b) 展示了前述 3 种催化剂样品(Ag 纳米立方体、Ag@Cu<sub>2</sub>O 纳米立方体、Cu<sub>2</sub>O 纳米颗粒)以及 Ag 纳米立方体和 Cu<sub>2</sub>O 纳米颗粒的混合物在有光条件下进行丙烯氧化反应时产物丙烯醛的产率和选择性情况。

在光照条件下各催化剂在低温时(50 °C)就表现出了一定的催化活性,并且各催化剂体系的丙烯醛产率虽有不同,但是丙烯醛的选择性均在 80%左右;随着温度的提高,各催化剂体系的丙烯醛产率也不断提高,但是副产物也随之增多;当体系温度达到 150 °C时(Ag 和 Cu<sub>2</sub>O 体系达到 175 °C),各催化剂对于丙烯醛的选择性在逐步下降,在 300 °C时降至 20%左右。此外,在光照条件下不同催化体系间,产物丙烯醛的选择性随温度的变化趋势类似,而一定温度范围下(≤250 °C) Ag@Cu<sub>2</sub>O 催化下丙烯醛产率有着明显的优势。由此可以推断,在光照条件下各催化剂催化丙烯氧化的反应机理是一致的,都是以产生氧活性物种(O\*)的方式来进行反应,而核壳结构的存在一定程度上使得 Ag@Cu<sub>2</sub>O 在光(助)丙烯氧化反应中的催化活性得到提高。

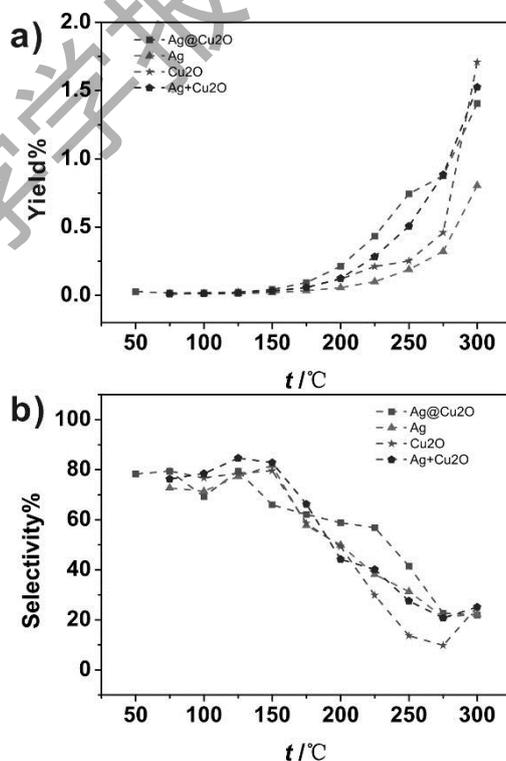


图 5 光照条件下 Ag@Cu<sub>2</sub>O、Ag 和 Cu<sub>2</sub>O 催化的丙烯醛产率曲线(a)和选择性曲线(b)

Fig. 5 Yield curves(a) and selectivity curves(b) of the product Acrolein over Ag@Cu<sub>2</sub>O, Ag and Cu<sub>2</sub>O light environment.

为进一步验证上述推论，使用 Ag 和 Ag@Cu<sub>2</sub>O 纳米立方体分别进行了 100~225 °C 的暗明交替丙烯氧化反应的对比实验（图 6），即反应在一定温度下先进行无光反应并检测产物，并且在不变任何条件的情况下直接引入光的作用并检测产物，从而可以直观地观察到反应引入光后的变化。可以清楚地看到，对于 Ag 纳米立方体来说，无论是否引入光照，反应的产率几乎不会发生明显的变化（图 6(a)）。但是对于 Ag@Cu<sub>2</sub>O 催化剂来说，光的加入与否却十分关键。当温度低于 200 °C 时，无光照下，丙烯氧化反应几乎没有丙烯醛产生。随着温度进一步提高至 200 °C 时，热催化才开始起作用，并仅有 0.05% 产率的丙烯醛产生（图 6(b)）。然而，引入光照后，从反应开始阶段（50 °C）就有 0.07% 的丙烯转化为丙烯醛；在 200 °C 时，丙烯醛的产率达到了 0.15%，是无光照下产率（0.05%）的 3 倍。由此可见，光照对于 Ag@Cu<sub>2</sub>O 核壳结构催化丙烯氧化反应具有明显的促进作用。但是，当体系温度升高至一定程度时（225 °C），热催化占据主导地位，光的加入与否对产物产率的影响较小。

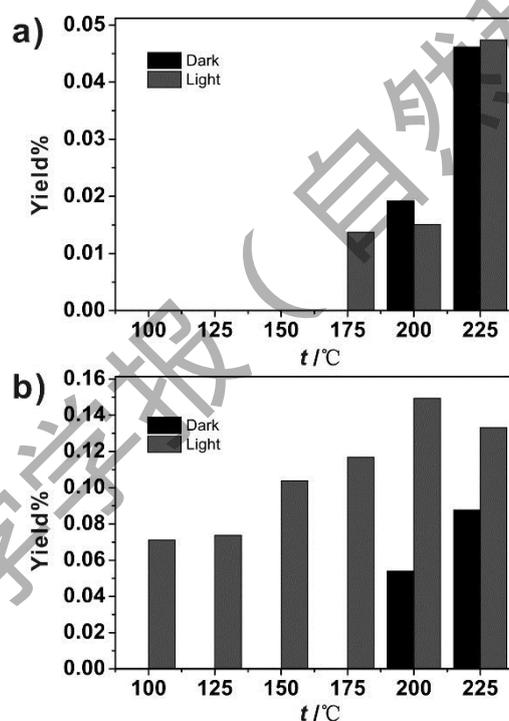
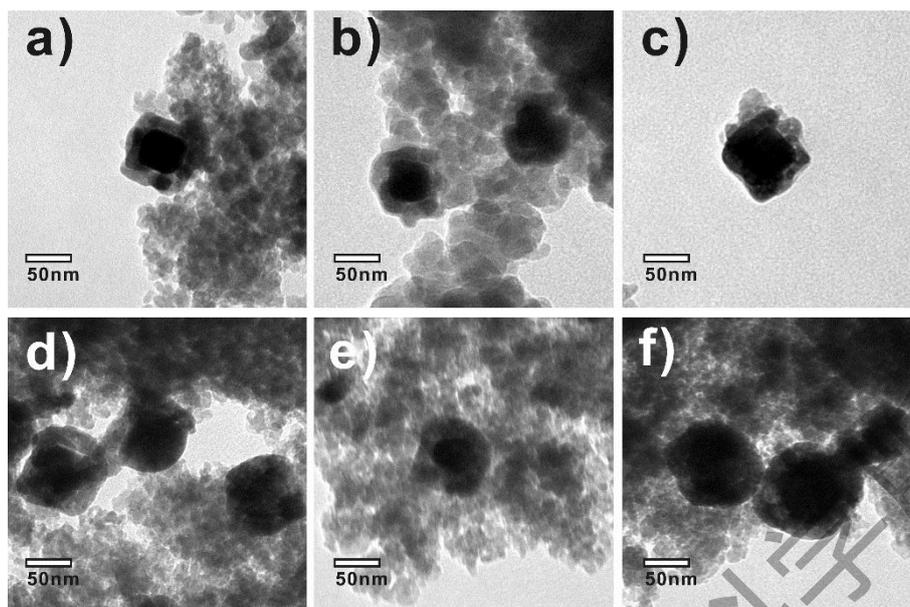


图 6 不同温度下 Ag(a)和 Ag@Cu<sub>2</sub>O(b)纳米立方体催化丙烯氧化时暗/光交替条件下丙烯醛产率对比

Fig. 6 Yield comparison of propylene oxidation reaction over (a) Ag nanocubes and (b) Ag@Cu<sub>2</sub>O nanocubes with dark/light at different temperatures.

可以从光（助）丙烯氧化反应前后 Ag@Cu<sub>2</sub>O 催化剂形貌的变化来解释这一现象。如图 7 所示，温度在 175 °C 以下时，Ag@Cu<sub>2</sub>O 催化剂一直保持着核壳结构；但当温度超过 175 °C 时，Cu<sub>2</sub>O 壳层结构有所坍塌。这恰好与明暗反应催化产率的差异最大的温度节点相吻合，说明在壳层坍塌之后，光对反应的影响变弱，而热催化的作用开始增强，因此明暗反应产率差异逐渐减小。这在一定程度

上证明了 Ag@Cu<sub>2</sub>O 这种壳层结构是光（助）催化丙烯氧化反应的关键因素。



(a)~(f)的反应温度分别为 100, 125, 150, 175, 200 和 225 °C.

图 7 Ag@Cu<sub>2</sub>O 催化剂在不同温度下进行丙烯环氧化反应后的 TEM 图

Fig. 7 TEM images of Ag@Cu<sub>2</sub>O nanocubes after catalytic reaction at different temperatures

结合文献的报道和前文的实验验证<sup>[8,10,23]</sup>, 提出 Ag@Cu<sub>2</sub>O 核壳结构催化剂在光辅助的条件下催化丙烯氧化的反应机理如下: Cu<sub>2</sub>O 壳层作为 p-型半导体可以吸收光, 在导带/价带产生电子/空穴对; 由于 Ag 的费米能级位置较低, Cu<sub>2</sub>O 产生的光生电子转移到 Ag 纳米立方体内核中, 然后这些电子再同 O<sub>2</sub> 分子进行反应, 产生活性 O\*<sub>2</sub>; 这些 O\*<sub>2</sub> 物种再同丙烯作用, 进一步产生丙烯醛。与此同时, 由于 Ag 纳米立方体的 SPR 特性, 使得 Ag@Cu<sub>2</sub>O 核壳结构的 Ag 核在吸收光之后产生热量, 使催化剂本身温度升高, 进一步提升反应的催化效率。这种由于温度升高而提升反应催化活性的证据, 可以很容易的在图 2~7 中找到。我们发现随着反应温度的逐步提高 (暗反应条件), 丙烯醛的生成速率得到稳定的提升, 由此说明反应温度和反应效率的正相关关系。另外一方面, Cu<sub>2</sub>O 壳层的光生电子本身也可以直接和 O<sub>2</sub> 发生反应生成 O\*<sub>2</sub>, 再和丙烯进一步反应。这种核壳结构不仅仅综合了多种反应形式来提高反应的活性, 而且它的 Cu<sub>2</sub>O 壳层在一定程度上起到了保护壳的作用, 有助于提高催化剂结构的稳定性。

### 3 结 论

本文中成功的构建了 Cu<sub>2</sub>O 包裹 Ag 纳米立方体的核壳结构催化剂, 并且对其进行光辅助条件下的丙烯氧化反应的研究。由于 Cu<sub>2</sub>O 壳层的存在有效地抑制了丙烯的过度氧化, 从而提高了目标产物 (丙烯醛) 的选择性。此外, 所制备的 Ag@Cu<sub>2</sub>O 催化剂无论核还是壳层均具有光响应: 一方面,

壳层的半导体特性使得光生电子有效的参与反应；另一方面，核的 SPR 作用可以有效的利用光提高局部反应温度。通过这种“多管齐下”的方式充分增强了催化剂的光吸收效率，从而有效地提高催化剂催化丙烯选择性氧化的效率。

## 参考文献：

- [1] NIJHUIS T A, MAKKEE M, MOULIJN J A, et al. The production of propene oxide: catalytic processes and recent developments[J]. *Industrial & engineering Chemistry research*, 2006, 45(10): 3447-3459.
- [2] 禹茂章. 世界精细化工手册 (续编)[J]. 北京: 化工部科学技术情报研究所, 1986: 253.
- [3] GHOSH S, ACHARYYA S S, TIWARI R, et al. Selective oxidation of propylene to propylene oxide over silver-supported tungsten oxide nanostructure with molecular oxygen[J]. *ACS catalysis*, 2014, 4(7): 2169-2174.
- [4] KANAI H, NAKAO M, IMAMURA S. Selective photoepoxidation of propylene over hydroxyapatite-silica composites[J]. *Catalysis Communications*, 2003, 4(8): 405-409.
- [5] SUO Z, JIN M, LU J, et al. Direct gas-phase epoxidation of propylene to propylene oxide using air as oxidant on supported gold catalyst[J]. *Journal of natural gas chemistry*, 2008, 17(2): 184-190.
- [6] KHATIB S J, OYAMA S T. Direct oxidation of propylene to propylene oxide with molecular oxygen: A review[J]. *Catalysis Reviews*, 2015, 57(3): 306-344.
- [7] LINIC S, ASLAM U, BOERIGTER C, et al. Photochemical transformations on plasmonic metal nanoparticles[J]. *Nature materials*, 2015, 14(6): 567.
- [8] CHRISTOPHER P, XIN H, MARIMUTHU A, et al. Singular characteristics and unique chemical bond activation mechanisms of photocatalytic reactions on plasmonic nanostructures[J]. *Nature materials*, 2012, 11(12): 1044.
- [9] FUJISHIMA A, HONDA K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode[J]. *nature*, 1972, 238(5358): 37.
- [10] NGUYEN V H, CHAN H Y, WU J C S. Synthesis, characterization and photo-epoxidation performance of Au-loaded photocatalysts[J]. *Journal of Chemical Sciences*, 2013, 125(4): 859-867.
- [11] YOSHIDA H, TANAKA T, YAMAMOTO M, et al. Photooxidation of propene by O<sub>2</sub> over silica and Mg-loaded silica[J]. *Chemical Communications*, 1996 (18): 2125-2126.
- [12] YOSHIDA H, TANAKA T, YAMAMOTO M, et al. Epoxidation of propene by gaseous oxygen over silica and Mg-loaded silica under photoirradiation[J]. *Journal of Catalysis*, 1997, 171(2): 351-357.
- [13] ZHANG Q, LI W, MORAN C, et al. Seed-mediated synthesis of Ag nanocubes with controllable edge lengths in the range of 30– 200 nm and comparison of their optical properties[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132(32): 11372-11378.

- [14] ZHANG Q, LI W, WEN L P, et al. Facile synthesis of Ag nanocubes of 30 to 70 nm in edge length with CF<sub>3</sub>COOAg as a precursor[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2010, 16(33): 10234-10239.
- [15] KUO C H, HUA T E, HUANG M H. Au nanocrystal-directed growth of Au- Cu<sub>2</sub>O core- shell heterostructures with precise morphological control[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(49): 17871-17878.
- [16] LI J, CUSHING S K, BRIGHT J, et al. Ag@ Cu<sub>2</sub>O core-shell nanoparticles as visible-light plasmonic photocatalysts[J]. *Acs Catalysis*, 2012, 3(1): 47-51.
- [17] LIU D Y, DING S Y, LIN H X, et al. Distinctive enhanced and tunable plasmon resonant absorption from controllable Au@ Cu<sub>2</sub>O nanoparticles: experimental and theoretical modeling[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116(7): 4477-4483.
- [18] JING H, LARGE N, ZHANG Q, et al. Epitaxial growth of Cu<sub>2</sub>O on Ag allows for fine control over particle geometries and optical properties of Ag-Cu<sub>2</sub>O core-shell nanoparticles[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2014, 118(34): 19948-19963.
- [19] ORZESEK H, SCHULZ R P, DINGERDISSEN U, et al. Selective oxidation of propene with air to propylene oxide, a case study of autoxidation versus catalytic oxidation with AMM - Catalysts[J]. *Chemical Engineering & Technology*, 1999, 22(8): 691-700.
- [20] RUIZ A, VAN DER LINDEN B, MAKKEE M, et al. Acrylate and propoxy-groups: Contributors to deactivation of Au/TiO<sub>2</sub> in the epoxidation of propene[J]. *Journal of catalysis*, 2009, 266(2): 286-290.
- [21] HE J, ZHAI Q, ZHANG Q, et al. Active site and reaction mechanism for the epoxidation of propylene by oxygen over CuOx/SiO<sub>2</sub> catalysts with and without Cs<sup>+</sup> modification[J]. *Journal of catalysis*, 2013, 299: 53-66.
- [22] HUA Q, CAO T, GU X K, et al. Crystal - Plane - Controlled selectivity of Cu<sub>2</sub>O catalysts in propylene oxidation with molecular oxygen[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2014, 53(19): 4856-4861.
- [23] MARIMUTHU A, ZHANG J, LINIC S. Tuning selectivity in propylene epoxidation by plasmon mediated photo-switching of Cu oxidation state[J]. *Science*, 2013, 339(6127): 1590-1593.

# Influence of Ag@Cu<sub>2</sub>O Nanocube Core-shell Structure on the Photo-assisted Propylene Oxidation

WANYAN Yongjin, ZHANG Jiawei, CHEN Jiayu, WANG Qiuxiang,

KUANG Qin\*, XIE Zhaoxiong

(State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

**Abstract:** The direct oxidation of propylene to propylene oxides, such as acetaldehyde, using molecular oxygen has many advantages over traditional processes that usually produce a large number of side products and require complex purification equipments. However, how to improve the catalytic efficiency of catalysts in the propylene oxidation reaction is still a great challenge. In this study, we successfully fabricated Ag@Cu<sub>2</sub>O core-shell heterostructure catalysts via the epitaxial growth of Cu<sub>2</sub>O on Ag nanocubes and studied their catalytic performances in the propylene oxidation reaction. We found that the Cu<sub>2</sub>O shell could suppress the reaction of excessive oxidation and protect the state of Ag nanocubes. More interestingly, we found that the light irradiation could significantly promote the catalytic performance of such unique Ag@Cu<sub>2</sub>O heterostructure in the reaction due to the efficient separation of photogenerated electrons from the semiconducting Cu<sub>2</sub>O and the surface plasmon resonance effect from the Ag.

**Key words:** propylene oxidation; photoassisted catalysis; surface plasmon resonance effect; Ag; Cu<sub>2</sub>O