

多孔或规整形貌金属氧化物 材料制备及性能

□ 张玉娟 著

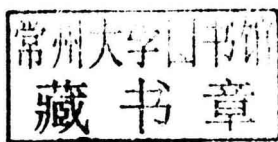
Preparation and Catalytic Performance of Metal Oxides
with Porous Structures or Regular Morphologies



冶金工业出版社
www.cnmip.com.cn

多孔或规整形貌金属氧化物 材料制备及性能

张玉娟 著



北京
冶金工业出版社
2018

内 容 提 要

本书在总结多孔或规整形貌金属氧化物材料的制备方法的基础上,主要介绍了规整形貌氧化锰及其金负载纳米催化剂、介孔过渡金属氧化物及其负载金纳米催化剂、 Co_3O_4 和 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SBA}-15$ 纳米催化剂、嵌入型和负载型铁基有序介孔催化剂以及三维有序大孔金属氧化物及其负载型贵金属纳米催化剂的制备方法、表征技术及性能分析。

本书可供从事金属氧化物材料领域或者多孔催化剂制备领域的科研人员、工程技术人员以及高校师生阅读和参考。

图书在版编目(CIP)数据

多孔或规整形貌金属氧化物材料制备及性能 / 张玉娟著.
—北京:冶金工业出版社, 2018. 3
ISBN 978-7-5024-7746-2

I. ①多… II. ①张… III. ①金属氧化物催化剂—材料
制备 IV. ①TQ426. 8

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2018)第 046374 号

出版人 谭学余

地 址 北京市东城区嵩祝院北巷 39 号 邮编 100009 电话 (010)64027926

网 址 www.cnmp.com.cn 电子信箱 yjchs@cnmp.com.cn

责任编辑 王 双 张熙莹 美术编辑 杨 帆 版式设计 孙跃红

责任校对 郑 娟 责任印制 李玉山

ISBN 978-7-5024-7746-2

冶金工业出版社出版发行;各地新华书店经销;三河市双峰印刷装订有限公司印刷

2018 年 3 月第 1 版, 2018 年 3 月第 1 次印刷

169mm×239mm; 9 印张; 172 千字; 131 页

36.00 元

冶金工业出版社 投稿电话 (010)64027932 投稿信箱 tougao@cnmp.com.cn

冶金工业出版社营销中心 电话 (010)64044283 传真 (010)64027893

冶金书店 地址 北京市东四西大街 46 号(100010) 电话 (010)65289081(兼传真)

冶金工业出版社天猫旗舰店 yjgycbs.tmall.com

(本书如有印装质量问题,本社营销中心负责退换)

前 言

自人们发现催化剂的形貌对催化性能具有较大影响以来,规整形貌纳米材料的可控制备及其性能研究成为催化领域研究的热点课题。多孔金属氧化物因其具有高的比表面积和发达的孔结构在催化领域备受关注。多孔结构一方面有利于降低反应物和产物的传质阻力,另一方面有利于活性组分在表面的分散,从而大幅度提高催化剂的性能。若将贵金属纳米粒子担载到具有规整形貌或多孔结构的金属氧化物载体上,则有望进一步改善其催化性能。本书主要研究了采用不同的方法制备具有规整形貌的 MnO_2 和 LaFeO_3 纳米粒子,介孔结构的 Co_3O_4 、 MnO_2 、 Cr_2O_3 ,以及三维有序大孔(3DOMacro)结构的 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ 、 Pr_6O_{11} 和 Tb_4O_7 。并以其为载体,采用聚乙烯醇(PVA)保护的 NaBH_4 还原法制备相应的负载贵金属纳米催化剂。采用多种表征方法描述催化剂的物化性质以及评价 CO 或甲苯氧化反应的催化活性。

本书共分 8 章,第 1 章绪论,主要介绍了多孔和规整形貌的金属氧化物催化剂制备方法以及近年来的研究进展。第 2~7 章实验部分,其中第 2 章主要介绍了采用改变锰源、水热温度和晶化时间的水热法制备棒状、管状、线状 MnO_2 及其负载的 Au 纳米催化剂的技术。第 3 章主要介绍了采用水热法制备一维单晶 $\text{La}(\text{OH})_3$ 和 Fe_2O_3 纳米线/棒/管的技术,并分别以其为模板制备 LaFeO_3 纳米材料。第 4 章的主要内容是采用以多孔硅(KIT-6)为硬模板的纳米复制法制得介孔 Co_3O_4 、 MnO_2 和 Cr_2O_3 ,采用 PVA 保护的 NaBH_4 还原法制备 meso- MO_x ($\text{M}=\text{Co}, \text{Mn}, \text{Cr}$) 担载的 Au

纳米催化剂。第 5 章介绍了采用多元醇法和液相沉积法制得 Co_3O_4 纳米催化剂的技术, 以及采用浸渍法和原位水热法制得 $x\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SBA}-15$ (质量分数 $x=10\%\sim 50\%$) 催化剂。第 6 章描述了直接水热法制备 $x\text{Fe}-\text{SBA}-15$ (理论摩尔比 $x(n_{\text{Fe}}/n_{\text{Fe}+\text{Si}})=1.5\%\sim 5.5\%$), 等体积浸渍法制备 $y\text{FeO}_x/\text{SBA}-15$ (理论摩尔比 $y(n_{\text{Fe}}/n_{\text{Fe}+\text{Si}})=1.0\%\sim 4.0\%$) 技术。第 7 章介绍了以 PMMA 微球为硬模板, 以乙二醇、水和甲醇为溶剂, 以赖氨酸为络合剂制备菱方晶相钙钛矿结构的 3DOMacro $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ 的技术, 采用 PVA 保护的 NaBH_4 还原法制得 $\text{M}/3\text{DOMacro La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ ($\text{M}=\text{Au}, \text{Pd}$) 催化剂的技术, 以及以 PMMA 微球为硬模板, 以 F127 为软模板辅助, 以 L-赖氨酸为软模板分别制备了多孔 3DOMacro Pr_6O_{11} 和 3DOMacro Tb_4O_7 催化剂的技术。第 8 章主要对研究工作进行了总结及展望。

本书是根据作者近几年在实验室的研究成果撰写而成。由于研究能力、表征条件等原因的限制, 很多研究还有待进一步深入, 如催化剂形貌的形成机理及其与催化性能直接的构效关系等。

本书能够完成, 首先要感谢北京工业大学的戴洪兴教授, 无论是在理论学习、题目选题, 还是实验方案设计、优化以及本书的撰写, 都倾注了戴老师大量的心血。其次感谢北京工业大学的邓积光研究员, 他在实验方案制定、实验指导和论文写作等方面给予很多有益的指导。还要感谢北京工业大学催化研究室的何洪教授、邱文革教授、张桂臻老师、刘雨溪老师, 香港浸会大学化学系区泽棠教授, 实验室的赵振璇、吉科猛、李欣尉、王媛、韩文、谢少华、杨黄根、何胜男、姜洋、谭伟、高宝族等同学, 北京工业大学固体微结构与性能研究所肖卫强老师, 北京科技大学的何建平老师, 物理所的杨新安老师等。感谢他们在我完成本书

期间对我的帮助和支持!

本书能够出版,首先感谢北京市科学技术协会青年专著出版基金的资助。其次感谢北京市科技情报学会的高淑萍老师、邵颖老师。

最后感谢国家自然科学基金(项目号:21103005、20973017、21077007和21377008)、北京市自然科学基金(项目号:2132015)、北京市教委创新团队提升计划等项目以及研究生培养-产学研基地建设-面向首都需求的化学化工人才基地建设、“211工程”四期重点学科建设项目-面向节能环保的绿色化学、学科建设-重点学科——化学工程与技术、学科建设-211工程-化学化工学科群和绿色催化与分离北京市重点实验室等专款对研究工作的大力资助。

由于作者水平所限,难免存在不妥之处,希望国内外同仁和广大读者不吝赐教。

作 者

2017年12月于北京

目 录

1 绪论	1
1.1 多孔金属氧化物催化剂	1
1.1.1 多孔材料简介	1
1.1.2 多孔金属氧化物的制备方法	1
1.1.3 多孔金属氧化物在催化方面的研究进展	3
1.2 规整形貌金属氧化物催化剂	6
1.2.1 规整形貌金属氧化物的制备方法	6
1.2.2 规整形貌金属氧化物在催化方面的研究进展	9
1.3 主要研究内容和创新点	11
1.3.1 主要研究内容	11
1.3.2 主要创新点	11
1.4 项目来源	12
2 规整形貌氧化锰及其金负载纳米催化剂制备、表征及催化性能	13
2.1 催化剂的制备	13
2.1.1 棒状、线状和管状 α - MnO_2 的制备	13
2.1.2 负载金纳米催化剂的制备	13
2.2 催化活性评价	14
2.3 晶相组成	14
2.4 表面形貌	15
2.5 还原性能	18
2.6 催化氧化性能	20
3 一维单晶 LaFeO_3 纳米材料制备和表征	24
3.1 催化剂的制备	25
3.1.1 一维单晶 α - Fe_2O_3 纳米材料的制备	25
3.1.2 一维单晶 $\text{La}(\text{OH})_3$ 纳米棒的制备	25
3.1.3 LaFeO_3 纳米材料的制备	26
3.2 晶相组成	27

3.2.1	一维单晶 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米材料的晶相组成	27
3.2.2	一维单晶 $\text{La}(\text{OH})_3$ 纳米棒的晶相组成	29
3.2.3	LaFeO_3 纳米材料的晶相组成	29
3.3	表面形貌	32
3.3.1	一维单晶 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米材料的表面形貌	32
3.3.2	一维单晶 $\text{La}(\text{OH})_3$ 纳米棒的表面形貌	34
3.3.3	LaFeO_3 纳米材料的表面形貌	34
4	介孔过渡金属氧化物及其负载金纳米催化剂的制备、表征及催化性能	42
4.1	催化剂制备	42
4.1.1	介孔 Co_3O_4 、 MnO_2 和 Cr_2O_3 的制备	42
4.1.2	负载型 Au 纳米催化剂的制备	43
4.2	催化剂性能评价	43
4.3	晶相组成	43
4.3.1	介孔 Co_3O_4 及其负载 Au 纳米催化剂的晶相组成	43
4.3.2	介孔 MnO_2 及其负载 Au 纳米催化剂的晶相组成	45
4.3.3	介孔 Cr_2O_3 及其负载 Au 纳米催化剂的晶相组成	46
4.4	表面形貌、孔结构和比表面积	47
4.4.1	介孔 Co_3O_4 及其负载 Au 纳米催化剂表面形貌、 孔结构和比表面积	47
4.4.2	介孔 MnO_2 及其负载 Au 纳米催化剂表面形貌、 孔结构和比表面积	50
4.4.3	介孔 Cr_2O_3 及其负载 Au 纳米催化剂表面形貌、 孔结构和比表面积	52
4.5	催化氧化性能	56
4.5.1	介孔 Co_3O_4 及其负载 Au 纳米催化剂的催化氧化性能	56
4.5.2	介孔 MnO_2 及其负载 Au 纳米催化剂的催化氧化性能	57
4.5.3	介孔 Cr_2O_3 及其负载 Au 纳米催化剂的催化氧化性能	58
5	Co_3O_4 和 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SBA-15}$ 纳米催化剂的制备、表征及催化性能	60
5.1	催化剂的制备	60
5.1.1	纳米 Co_3O_4 催化剂的制备	60
5.1.2	纳米 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SBA-15}$ 催化剂的制备	61
5.2	催化活性评价	61
5.3	晶相组成和表面形貌	62

5.3.1	纳米 Co_3O_4 催化剂晶相组成和表面形貌	62
5.3.2	SBA-15 晶相组成	64
5.3.3	$\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SBA-15}$ 纳米催化剂的晶相组成和表面形貌	65
5.4	孔结构和比表面积	68
5.4.1	Co_3O_4 纳米催化剂的孔结构和比表面积	68
5.4.2	纳米 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SBA-15}$ 催化剂的孔结构和比表面积	68
5.5	催化氧化性能	72
5.5.1	Co_3O_4 纳米催化剂催化氧化性能	72
5.5.2	$\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SBA-15}$ 纳米催化剂的催化氧化性能	77
6	嵌入型和负载型铁基有序介孔催化剂的制备及其对甲苯氧化的催化性能	82
6.1	催化剂制备	82
6.1.1	Fe-SBA-15 的制备	82
6.1.2	$\text{FeO}_x/\text{SBA-15}$ 的制备	83
6.2	催化剂性能评价	83
6.3	晶相组成	84
6.4	表面形貌、孔结构和比表面积	85
6.5	表面物种	86
6.6	还原性能	88
6.7	催化氧化性能	91
7	三维有序大孔金属氧化物及其负载型贵金属纳米催化剂的制备、表征和催化 CO 氧化性能研究	94
7.1	催化剂制备	94
7.1.1	PMMA 模板剂的制备	94
7.1.2	$3\text{DOMacro La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ 和 $\text{M}/3\text{DOMacro La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ 催化剂的制备	96
7.1.3	$3\text{DOMacro Pr}_6\text{O}_{11}$ 的制备	97
7.1.4	$3\text{DOMacro Tb}_4\text{O}_7$ 的制备	98
7.2	催化剂性能评价	98
7.3	晶相组成	99
7.3.1	$3\text{DOMacro La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ 和 $\text{Au}/3\text{DOMacro La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ 的晶相组成	99
7.3.2	还原法制得的 $\text{Pd}/3\text{DOMacro La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ 的晶相组成	99

7.3.3 等体积浸渍法制得的 Pd/3DOMacro $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ 的晶相组成	100
7.4 表面形貌、孔结构和比表面积	100
7.4.1 PMMA 的表面形貌	100
7.4.2 3DOMacro $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ 和 M/3DOMacro $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ 的表面形貌、孔结构和比表面积	102
7.4.3 3DOMacro Pr_6O_{11} 和 3DOMacro Tb_4O_7 的表面形貌、孔结构 和比表面积	110
7.5 催化 CO 氧化性能	110
7.5.1 3DOMacro $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ 和 M/3DOMacro $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ 的催化氧化性能	110
7.5.2 3DOMacro Pr_6O_{11} 和 3DOMacro Tb_4O_7 的氧化还原性能	112
8 结论与展望	115
8.1 结论	115
8.2 展望	117
参考文献	118

1 绪 论

现代工业的快速发展改善了我们的生活品质，但同时也加剧了对环境的污染。其中工业废气（挥发性有机物(VOCs)等)和机动车尾气(CO、NO_x和碳氢化合物等)是大气污染的主要来源。来自机动车尾气、钢铁、化工、制药和塑料等行业的有机物，因为成分复杂（低碳烃、芳烃、醇、酮、醚、酯、醛、羧酸、胺及含卤素的有机物等），绝大多数具有毒性、恶臭味且易燃易爆、危害大（易产生光化学烟雾、造成臭氧层破坏及动植物中毒）等特点，加大了治理难度。因此很有必要采取有效措施，净化处理 VOCs 和汽车尾气，减少对环境污染。目前，我国虽然开展了治理 VOCs 和汽车尾气等污染的工作，但总体来说还是缺乏有效的、拥有自主知识产权的 VOCs 治理技术，因此研发新型高效 VOCs 处理技术迫在眉睫。催化氧化法是有着巨大应用前景的技术，优点是处理温度低、效率高、无二次污染、能耗低等。催化氧化法的关键是高性能催化剂的研发。因此，探索高性能催化材料的设计和制备是催化氧化研究的热点^[1]。

1.1 多孔金属氧化物催化剂

1.1.1 多孔材料简介

多孔材料是一种由相互贯通或封闭的孔洞构成的网络结构材料，孔洞的边界或表面由支柱或平板构成。根据 IUPAC 定义，多孔材料分为三种：大孔材料(macroporous materials)，平均孔径大于 50nm；介孔材料(mesoporous materials)，平均孔径介于 2~50nm；微孔材料(microporous materials)，平均孔径小于 2nm。按照孔的有序性，多孔材料又可分为有序（三维、二维）和无序多孔材料。多孔材料因其孔隙大小和结构可调、密度低、比表面积大、空隙率高、吸附性强、均匀性好等特点，适宜用做催化剂和载体。近年来，多孔材料已成为材料和催化等领域研究热点，主要集中在多孔金属氧化物、多孔硅基材料、多孔碳和沸石等材料上。

1.1.2 多孔金属氧化物的制备方法

传统多孔材料的制备方法有气相法、液相法（水热合成法、模板法、沉淀法、溶胶-凝胶法、微乳液法等）、固相法等。随着对多孔材料研究的不断深入，很多新的制备工艺和方法也随之出现。

1.1.2.1 水热合成法

水热合成法,简称水热法,是指在特定的密闭反应釜(高压釜)中,以水或有机溶剂作为反应介质,在一定温度和压力下进行的有关化学反应的总称。在制备多孔金属氧化物时,金属源、水热温度、水热时间、pH值、表面活性剂用量及种类等均会对产物的孔结构、孔大小和晶型产生重要影响。Ciesla等^[2]在合成介孔 WO_3 发现,pH值是影响其结构的关键因素。当pH值在4~8之间时产物为六方相,当pH值大于9时产物为四方晶相结构与六方相共存。Antonelli等^[3]考察了金属源和表面活性剂对产物的影响。通过改变前驱体与表面活性剂的比例,分别合成了立方相、六方相和层状介孔结构的 Nb_2O_5 ,发现用伯胺类或磷酸酯类等表面活性剂更易制备出六方相金属氧化物。

水热法的优点是所制备的纳米粒子具有纯度高、不容易团聚、催化性能优异等优点,不足之处是高温对设备要求高,进而造成投资大、操作复杂等。

1.1.2.2 模板法

自Velev等^[4]首次以聚苯乙烯(PS)胶体晶为模板合成有序大孔 SiO_2 以来,模板法因其对孔结构的精准控制而成为有效制备多孔材料的方法,包括硬模板法和软模板法。

硬模板法是指金属物前驱体引入到硬模板孔道中,经过焙烧形成金属氧化物晶体,去除硬模板而制得氧化物。硬模板主要有介孔氧化硅或介孔碳等。Wang等^[5]以KIT-6为硬模板, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 作钴源,用氢氧化钠溶液移除模板,制得高度晶化、有序介孔 Co_3O_4 。Cui等^[6]以KIT-6为硬模板,磷钨酸为钨源,用HF溶液去除硬模板,得到大比表面积、完整晶型的有序介孔 WO_3 。Yan等^[7]以PS微球为硬模板,将金属硝酸盐或醋酸盐的前驱体渗透到有序排列的PS微球间隙中,通过反应将金属固化在胶体晶微球中,经焙烧除去硬模板后制得三维有序介孔(3DOMeso)MgO等金属氧化物。合成条件(如溶液温度、焙烧温度等)和模板种类对最终产物的比表面积、孔容、维度和有序性、孔径大小和分布等有较大影响,进而影响材料的催化性能。Puertolas等^[8]在以介孔KIT-6为模板制备介孔 CeO_2 时发现,水热温度是影响 CeO_2 物化性质的关键因素。在水热温度为 80°C 处理24h制备的KIT-6为硬模板,得到的介孔 CeO_2 粒径最小、比表面积最大、模板残留最少,在萘氧化反应中催化活性最好,在 260°C 时萘转化率超过80%,在 275°C 时萘转化率超过95%。Wang等^[9]以KIT-6为硬模板合成介孔 Cr_2O_3 时,发现虽然焙烧温度($400\sim 700^\circ\text{C}$)对产物孔道结构的有序性无显著影响,但比表面积和孔容随焙烧温度升高而降低。因此在焙烧温度为 400°C 时得到的介孔 Cr_2O_3 比表面积最高,在甲苯完全氧化反应中表现出较好的催化性能。Garcia等^[10]也发现水热温度和焙烧温度影响KIT-6硬模板的孔结构,从而进一步影响 Co_3O_4 的介孔结构和在丙烷或甲苯完全氧化反应中的催化性能。

软模板法主要是以液晶模板机理为导向, 所用模板剂大多是表面活性剂或生物大分子。以十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)、十二烷基磺酸钠(SDS)等为代表的离子型软模板剂, 以三嵌段共聚物 P123、F127 等为代表的非离子型软模板剂, 此外还有一些羧酸类软模板剂等。Sreethawong 等^[11]以有机胺为模板剂、稀土醇盐为金属源, 制备了立方相介孔 Dy_2O_3 , 比表面积为 $40\text{m}^2/\text{g}$, 平均孔径为 6.3nm 。Yada 等^[12]以 SDS 为模板剂、稀土硝酸盐或氯化物为前驱体, 制备了平均孔径为 $4.7\sim 5.1\text{nm}$ 的介孔 Er_2O_3 和 Gd_2O_3 , 比表面积为 $253\sim 348\text{m}^2/\text{g}$, 但所得介孔结构的有序性较差。Kapoor 等^[13]以 CTAB 为模板剂, 制备了六方介孔结构 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$, 在甲醇分解反应中显示优良的催化性能。软模板合成法中, 尤其是采用溶胶-凝胶体系合成氧化物时, 由于合成温度较低, 无法提供产物组分达到结晶所需的能量, 需要经焙烧转为晶态氧化物。但当焙烧温度较高时, 产物的孔道结构容易变形甚至塌陷^[14]。Sinha 等^[15,16]采用三嵌段聚合物 F127 辅助的软模板法, 在温度低于 300°C 焙烧时制得三维有序介孔 CrO_x , 但当焙烧温度高于 500°C 时, 有序介孔结构被完全破坏。因此人们不断改进软模板法, 并取得了一定进展。例如, Chen 等^[17]采用超声波辐射辅助的模板法合成介孔 MoO_3 , 并选用不同的模板剂来实现对目标产物形貌的控制。超声波辅助不但可缩短反应时间, 还可显著提高产物的催化性能^[18]。Lee 等^[19]采用软、硬模板兼用的方法制备了高结晶度的介孔过渡金属氧化物。

1.1.3 多孔金属氧化物在催化方面的研究进展

多孔材料具有发达的孔道结构和高的比表面积, 有利于反应物的扩散、吸附和活化, 因而具有更好的催化性能。

1.1.3.1 有序介孔金属氧化物催化剂的研究进展

介孔材料主要有硅系和非硅系两大类。与硅系介孔材料相比, 非硅系介孔材料特别是介孔金属氧化物和介孔过渡金属氧化物, 由于其组分的多样性和价态的多变性等原因, 其合成更为困难。对有序介孔金属氧化物催化剂的研究主要集中在其合成和性质上, 主要采用硬模板合成技术。例如, 李俊华等^[20]分别以二维有序介孔(2DOMeso) SBA-15 和三维有序介孔(3DOMeso) KIT-6 为硬模板制得 2DOMeso Co_3O_4 和 3DOMeso Co_3O_4 , 在空速(SV)为 $30000\text{mL}/(\text{g}\cdot\text{h})$ 条件下, 3DOMeso Co_3O_4 比 2DOMeso Co_3O_4 具有更好的催化氧化性能, 在 130°C 即可将甲醛完全转化。他们认为, 这与 3DOMeso Co_3O_4 的三维有序孔道结构、更高的比表面积、更丰富的表面活性氧物种(有利于甲醛氧化)和更多的表面 Co^{3+} (有利于改善催化剂的氧化还原能力)有关。采用硬模板法合成有序介孔金属氧化物催化剂的挑战是将金属前驱体如何完全充满模板的介孔孔道, 进而获得规整连续孔道结构的目标产物。作者所在课题组^[21-24]以 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 为金属源, KIT-6 为

硬模板,采用无溶剂热法经不同温度(130~350℃)处理后制得了 3DOMeso CrO_x。该方法是在密闭的自压釜内使 Cr(NO₃)₃·9H₂O 熔融并填充到 KIT-6 的介孔孔道中。在 SV 为 20000mL/(g·h) 条件下,经 240℃ 处理后制得的 3DOMeso CrO_x 对甲苯或乙酸乙酯完全氧化反应显示较好的催化活性:甲苯或乙酸乙酯转化率为 90% 时的反应温度 ($T_{90\%}$) 分别为 234℃ 和 190℃,表观活化能分别为 79.8kJ/mol 和 51.9kJ/mol^[21]。以金属硝酸盐的醇溶液为金属源,以 KIT-6 或 SBA-16 为硬模板,采用真空浸渍法制得了 3DOMeso Fe₂O₃ 和 3DOMeso Co₃O₄^[22,23]。在 SV 为 20000mL/(g·h) 条件下,丙酮或甲醇在 400℃ 灼烧处理得到的 3DOMeso Fe₂O₃ 催化剂上的 $T_{90\%}$ 分别为 208℃ 和 204℃^[22]。当 SV 为 20000mL/(g·h) 时,以 KIT-6 为硬模板制得的 3DOMeso Co₃O₄ 比以 SBA-16 为硬模板制得的 3DOMeso Co₃O₄ 具有略高的催化活性,甲苯或甲醇在前者上的 $T_{90\%}$ 分别为 190℃ 和 139℃,表观活化能分别为 59.9kJ/mol 和 50.1kJ/mol^[23]。在超声波辅助作用下,以 SBA-16 为硬模板,制得了 3DOMeso MnO₂ 和 3DOMeso Co₃O₄,比表面积分别高至 266m²/g 和 313m²/g。超声波处理促进了在硬模板硅材料孔道中液-固质量传递和金属前驱体的分散;通过填充、过滤、洗涤、灼烧等多步处理,使在硅模板孔道外形成氧化锰和氧化钴纳米粒子的可能性降低到最小,将孔道完全充满的几率最大化^[24]。

将适量贵金属或贱金属氧化物粒子担载在多孔金属氧化物上,可进一步改善催化剂的性能。例如将 Au 或 Pd 担载在无序多级孔 ZrO₂、TiO₂ 或 ZrO₂-TiO₂ 上^[25,26],或将 Au 担载在蠕虫状介孔 γ -MnO₂ 上^[27,28],它们在有机物完全氧化反应中都表现出更好的催化活性。担载粒子的方法不同,对载体孔道和活性组分分散度态有较大影响。例如,Wang 等^[29]分别采用后续浸渍法和原位纳米复制法制得 3DOMeso Pd/Co₃O₄,在邻二甲苯氧化反应中后者表现出更好的催化活性,这源于其具有更高的有序介孔结构和更好分散性 PdO 物种。在邻二甲苯转化率为 50% 和 90% 时,原位纳米复制法制备的催化剂的温度分别为 193℃ 和 204℃,低于浸渍法所得催化剂的温度(233℃ 和 254℃)。当反应体系中引入体积分数为 1% 水蒸气或 0.1% CO₂ 时,由原位纳米复制法合成的三维介孔 Co₃O₄ 的催化性能几乎没有影响,即其稳定性好。作者所在课题组的研究结果表明^[30],在 3DOMeso Co₃O₄ 担载的质量分数为 3.7%、6.5% 和 9.0% Au 纳米催化剂中,6.5% Au/Co₃O₄ 在 CO、苯、甲苯或二甲苯完全氧化反应表现出优异的催化性能。CO、苯、甲苯或二甲苯转化率为 90% 的温度分别为 45℃、189℃、138℃ 和 162℃。往反应体系中引入体积分数为 3.0% 水蒸气且反应温度高于 160℃ 时,有利于活化 O₂ 分子,不利于 H₂O 分子吸附,对催化剂催化甲苯氧化的活性没有影响;但当温度低于 140℃ 时,由于 O₂ 分子的吸附低于 H₂O 分子,因此削弱了催化剂的活性。但当向体系中引入体积分数为 10% CO₂ 时,反应过程中聚集的碳酸盐物种会覆盖部分表面活性位,导致 6.5% Au/Co₃O₄ 在甲苯催化氧化中失活,但这种失活在经过

O_2 气氛中 300°C 处理 1 h 后即可恢复, 具有可逆性。在负载贵金属催化剂研究中, 适当引入第二组分也可改善其催化活性。例如, Hosseini 等^[31] 对比研究介孔 TiO_2 负载 Au、Pd 或 Au-Pd 催化剂对甲苯或者丙烯催化氧化反应, 发现 Pd(壳)-Au(核)/ TiO_2 具有最高的催化活性, 其次是 Pd-Au/ TiO_2 , 再次是 Pd/ TiO_2 , 第四是 Au(壳)-Pd(核)/ TiO_2 , 最差的是 Au/ TiO_2 。

高活性晶面的暴露比例对催化剂性能有重要影响。例如, Li 等^[32] 发现优先暴露(110)晶面的 3DOMeso Co_3O_4 比优先暴露(112)晶面的 Co_3O_4 纳米薄膜在乙烯氧化反应中具有更好的催化活性。Ma 等^[33] 发现 3DOMeso Co_3O_4 负载的 Au 纳米催化剂优异的催化氧化性能与其介孔结构和优先暴露高活性(110)晶面有关。Ma 等^[34] 推测 Au/ Co_3O_4 室温下催化消除甲醛的反应机理可能是: 甲醛首先吸附在优先暴露(110)晶面的介孔 Co_3O_4 载体上, 然后活性氧物种对甲醛中的 C-H 进行亲核进攻形成甲酸(HCOOH), 甲酸吸附在 Co_3O_4 的(110)晶面上与 Co^{3+} 作用生成 $HCOO \cdot$ 物种和 H^+ , 随后活性氧物种对 $HCOO \cdot$ 中的 C-H 进行亲核进攻形成碳酸氢盐(HCO_3^-)物种, HCO_3^- 和 H^+ 结合形成碳酸, 最后碳酸分解成二氧化碳和水。负载 Au 纳米粒子后, 活性氧物种更加活泼, 更有利于改善其催化活性。

与简单金属氧化物催化剂相比, 复合金属氧化物催化剂具有更高的活性和更好的稳定性。例如, Li 等^[35,36] 通过在 CeO_2 中引入金属离子, 改善了其催化性能。He 等^[37] 在 CeO_2 中掺杂了少量 Cu^{2+} , 提高了 3DOMeso $Cu_xCe_{1-x}O_{2-\delta}$ 固溶体对消除环氧氯丙烷的催化活性、选择性和稳定性。钙钛矿型氧化物(ABO_3) 由于其特殊结构成为近些年备受关注的复合金属氧化物。Wang 等^[38] 以有序介孔硅为硬模板制备了高比表面积($97\text{m}^2/\text{g}$) 的三维介孔 $LaCoO_3$, 在甲烷催化氧化反应中, 与体相 $LaCoO_3$ 相比, 其催化性能更优异。作者所在课题组^[39] 以规整排列的 SiO_2 球(粒径约为 20nm) 为硬模板制备了蠕虫状介孔 $LaFeO_3$, 比表面积为 $65\text{m}^2/\text{g}$, 在甲苯氧化反应中, 甲苯转化率 50% 和 90% 的温度分别为 200°C 和 253°C 。

1.1.3.2 有序大孔金属氧化物催化剂的研究进展

与有序介孔材料相比, 三维有序大孔(3DOMacro) 材料具有更大的孔径, 弥补了微孔和介孔分子筛难以让大分子进入空腔的缺点, 可用作催化剂载体、绝热材料、电池材料等。在诸多制备三维有序大孔材料的方法中, 人们发现胶晶模板法因其成本低廉、对仪器设备要求不高等特点, 成为最为广泛使用的方法。Zhang 等^[40] 采用胶晶模板法制备了 3DOMacro $CeO_2-Co_3O_4$ 和 Au/ $CeO_2-Co_3O_4$ 。通过调节模板 PS 微球的直径, 制备了孔径分别为 80nm、130nm 和 28nm 的 CeO_2 , 并比较了其对 HCHO 氧化反应的催化性能。3DOMacro Au/ CeO_2 的催化性能好于体相 Au/ CeO_2 的^[41], 主要是因为均一的大孔结构有利于分散活性物种 Au

纳米颗粒。孔径为 80nm 的 3DOMacro CeO_2 负载的 Au 纳米催化剂在甲烷氧化反应中催化性能最好, 源于其具有更高的比表面积和较小的孔径, 有利于 Au 纳米颗粒的均匀分散^[40]。由于 CeO_2 和 Co_3O_4 之间的协同作用, 加速了表面活性物种的迁移, 活化了 Au 物种, 从而使 3DOMacro 2.26% Au/ CeO_2 - Co_3O_4 (质量分数) 在 SV 为 15000mL/(g·h) 和反应温度为 39℃ 的条件下能将甲醛完全氧化^[42,43]。作者所在课题组采用软、硬双模板法制备了具有介孔孔壁的 3DOMacro MgO 、 Al_2O_3 、 $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ 、 Fe_2O_3 和 Co_3O_4 ^[44-46], 发现表面活性剂对大孔孔壁上介孔结构的形成起到关键作用。例如, 在制备 3DOMacro Fe_2O_3 时, Fe^{3+} 可能会和 P123 中的 PEO 基团配位, 形成无序排列的胶束, 经焙烧处理后形成蠕虫状介孔。在甲苯氧化反应中, 甲苯在具有蠕虫状介孔孔壁的 3DOMacro Fe_2O_3 上的 $T_{50\%}$ 和 $T_{90\%}$ 分别为 240℃ 和 288℃, 而在无孔孔壁的 3DOMacro Fe_2O_3 上的 $T_{50\%}$ 和 $T_{90\%}$ 分别是 288℃ 和 340℃, 表明多级孔结构显著改善了 Fe_2O_3 的催化活性。

三维有序大孔钙钛矿型氧化物 (ABO_3) 对 VOCs 氧化反应表现出较高的催化活性。作者所在课题组的研究结果表明, 与体相 LaMnO_3 相比, 3DOMacro LaMnO_3 对甲苯完全氧化反应表现出更好的催化活性^[47,48]。适量聚乙二醇和乙二醇的联用有利于形成空心球状 LaMnO_3 ^[49], 通过精确调控金属前驱体浓度和聚乙二醇用量, 可以获得链条状有序大孔结构的 LaMnO_3 ^[50]。同时还考察了负载多孔金属氧化物的催化性能。采用等体积浸渍法制得了 3DOMacro $\text{CoO}_x/\text{Eu}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_3$ 催化剂 (CoO_x 质量分数为 1% ~ 10%), 在甲苯氧化反应中, 3% $\text{CoO}_x/\text{Eu}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_3$ (质量分数) 上的 $T_{50\%}$ 和 $T_{90\%}$ 分别为 251℃ 和 270℃, 比 3DOMacro $\text{Eu}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_3$ 上的 $T_{50\%}$ 和 $T_{90\%}$ 分别降低了 27℃ 和 35℃^[51,52]。采用聚乙烯醇保护的鼓泡还原法在 3DOMacro ABO_3 上负载了不同质量分数的 Au 纳米催化剂^[53,54]。甲苯在 7.63% Au/ LaCoO_3 (质量分数) 上的 $T_{50\%}$ 和 $T_{90\%}$ 分别为 188℃ 和 202℃, 在 6.4% Au/ $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ (质量分数) 上的 $T_{50\%}$ 和 $T_{90\%}$ 分别为 150℃ 和 170℃。在 170℃ 连续反应 100h 后, 甲苯在 6.4% Au/ $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ (质量分数) 上的转化率没有明显下降。

1.2 规整形貌金属氧化物催化剂

1.2.1 规整形貌金属氧化物的制备方法

规整形貌金属氧化物的制备方法主要有气相法、液相法和固相法。气相法包括蒸发—冷凝法、化学气相反应法。液相法包括水热合成法、模板法、沉淀法、溶胶—凝胶法和微乳液法等。固相法包括机械粉碎 (高能球磨) 法、固态反应法、非晶晶化法。液相法是广泛采用的纳米材料制备方法。随着对规整形貌金属氧化物纳米材料研究的不断深入, 很多制备工艺和方法也会不断创新。

1.2.1.1 水热合成法

水热法是合成规整形貌金属氧化物最常用的方法之一。金属源、水热温度和时间、pH 值、表面活性剂用量和种类及焙烧温度等均会对产物尺寸、形貌和晶型等产生重要影响。例如,以 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为金属源,将化学计量的 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于水,经 160°C 水热 12h 后得到固体混合物,烘干后与一定量的 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 混合,在 900°C 焙烧后制得多相立方结构的 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ ^[55,56],粒径为 $5\sim 10\mu\text{m}$ 。以 NaCO_3 和 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶解锰盐和镍盐,所得产物与一定量的 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 高温灼烧后可得到直径为约 $10\mu\text{m}$ 的微米球和边长约 $1\mu\text{m}$ 的单相八面体^[55,56];减少溶剂用量,形成截面边长约 $2\mu\text{m}$ 的多面体块^[57]。Joshi 等^[58]以 Al_2O_3 和 LiOH 为前驱体,按照一定的化学计量比溶解于去离子水中,在 150°C 水热处理 72h,制得直径为 $40\sim 200\text{nm}$ 、长度为 $1\sim 2\mu\text{m}$ 的纳米棒;将锂源前驱体改为乙酸锂、氯化锂、碳酸锂、硝酸锂,则分别制得块状、无规则、片状、不均匀片状的金属复合氧化物;当 Li/Al 等于 1 时,制得半径约为 $20\mu\text{m}$ 的玫瑰花状粒子,当 Li/Al 比例增加到 3 时,粒子形貌像砖块,当 Li/Al 比例为 15 时,便获得棒状粒子。Kwon 等^[59]以金属锂的甲醇盐、乙醇盐、异丙醇盐、仲丁醇盐、硝酸盐为前驱体,分别制得圆片状、短棒状、长棒状以及多种形貌混合的纳米粒子。pH 值对产物晶相和形貌也有重要影响。当溶液 pH 值改变时,溶液中离子间的平衡、生长基元的数目和组态都会受到影响。Zhao 等^[60]在溶液 pH 值为 1.0、4.0、6.0 和 8.0 时,分别制得树枝状、葡萄状和不规则形貌的单斜相 BiVO_4 微米或纳米粒子。Tan 等^[61]通过控制前驱体溶液的 pH 值,合成多种形貌的纳微米粒子。当 pH 值为 0.59 时,产物为单斜晶八面体和十面体;当 pH 值为 0.70~1.21 时,产物为四方相和单斜相的多面体和球体;当 pH 值为 2.55 时,获得球状四方结构的晶体;当 pH 值增加到 3.65 时,产物中开始出现树枝状纳米粒子,晶相结构由四方相转变为单斜相;随着 pH 值的进一步变大,在 4.26~9.76 之间时,粒子形貌由单斜相不规则的棒状或树枝状变为规则的单斜相肋骨状。Yan 等^[62]通过调节 pH 值,分别制得椭圆球、鸟巢状和花状 MgO 纳米材料。改变反应温度,纳米粒子表面形貌也会发生较大变化。例如,Xiao 等^[63]通过控制反应温度,制备出微米球状、棒状和管状 MnO_2 ,比表面积分别为 $63\text{m}^2/\text{g}$ 、 $19\text{m}^2/\text{g}$ 和 $25\text{m}^2/\text{g}$ 。

由于水热法操作简单,产物纯度、大小及分布都比较理想,因此成为合成规整形貌金属氧化物常用方法之一。

1.2.1.2 模板法

模板法是以模板为主体构型,利用模板的限制作用,影响、控制和修饰材料的形貌,控制纳米材料定向生长进而决定材料性能的一种合成方法。根据模板物化特性和局限性的不同可以分为硬模板法和软模板法。硬模板法主要用于合成大