

中图分类号: O644  
文献标识码: A

文献编号: 1005-1198 (2018) 02-0095-11  
DOI: 10.16253/j.cnki.37-1226/tq.2017.05.007



# 过渡金属氧化物空心球的制备及 催化性能研究进展

汪长安<sup>1</sup>, 张健<sup>1</sup>, 龚铭<sup>1</sup>, 李洒<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>清华大学材料学院, 新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室, 北京 100084

<sup>2</sup>同济大学材料科学与工程学院, 上海 201804

**摘要:** 过渡金属氧化物空心球由于其高比表面积、低密度及特殊的多级孔结构而受到了研究者的广泛关注, 并相应发展出了形式多样的中空结构制备工艺。与此同时, 空心球制备技术的进步也为其在催化领域中的应用提供了发展契机。在过去 20 多年中, 中空结构的设计及制备几乎囊括了催化的所有领域。本文总结了作者所在课题组近年来在过渡金属氧化物空心球制备及在催化中应用的研究进展, 着重介绍了纳米氧化物空心球的制备思路及催化剂的一些设计理念。

**关键词:** 金属氧化物; 空心球; 催化

## Research Progress on Preparation and Catalytic Performance of Transition Metal Oxide Hollow Spheres

WANG Chang-An<sup>1</sup>, ZHANG Jian<sup>1</sup>, GONG Ming<sup>1</sup>, LI Sa<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> State Key Lab of New Ceramics and Fine Processing, School of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China

<sup>2</sup> School of Materials Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 201804, China

**Abstract:** Due to their high surface area, low density and hierarchical structure, transition metal oxide hollow spheres have attracting much attention and a variety of approaches have been developed to prepare the oxide hollow spheres. Meanwhile, progress in synthesis of hollow structures has provided opportunities for their widespread use in catalyst field. In the last two decades, it has witnessed an ever-growing relevance of designed hollow materials in all areas of catalysts. This paper gives a brief review on the research progress of transition metal oxide hollow spheres catalyst in the present author's group in recent years, with a special emphasis on the preparation of hollow spheres

收稿日期: 2017-05-31

收到修改稿日期: 2018-01-15

基金项目: 国家自然科学基金 (51572145; 51172119); 清华大学2016-2017年度自主科研国际合作专项 (20173080015)。

通讯作者: 汪长安 (1969 -), 男, 安徽舒城人, 教授。E-mail: wangca@tsinghua.edu.cn。

and the design of catalyst.

**Key words:** Metal oxide; Hollow sphere; Catalyst

过渡金属氧化物空心球由于具有高比表面积、高孔隙率、良好的渗透性和特殊的多级孔结构, 在催化、药物缓释、能源环境、化妆品、颜料和传感器等领域有着广泛的应用前景<sup>[1-4]</sup>。近 10 年来, 微纳米氧化物中空结构的合成得到了飞速发展, 研究者设计出了形式多样的中空结构制备技术, 并能够稳定合成出各种形貌可控、多壳层、多组分的复合金属氧化物中空结构, 为将来实际应用打下了坚实的基础, 也进一步拓宽了其应用范围。

过渡金属氧化物是一类重要的催化材料, 具有抗中毒、热稳定性好、使用寿命长、对氧化反应的选择性高、非化学计量的  $\text{Me}^{n+}/\text{O}^{2-}$  比值、且 Me 离子在反应气氛作用下价态可变等特点。过渡金属氧化物中空结构吸引了催化领域研究者的浓厚兴趣。对于中空结构的制备, 早在 2002 年, 韩国研究者 Kim 等人<sup>[5]</sup>就将单分散  $\text{SiO}_2$  纳米球为模板制备得到的金属钯纳米空心球应用到 Suzuki 偶联反应中, 并显现出了良好的催化活性和循环稳定性, 经过 7 次循环后催化活性仍然达到了 95% 以上。

近 10 年来, 过渡金属氧化物中空结构在催化中的应用更是取得了突飞猛进的发展, 究其缘由大概可从以下几个方面来分析: 其一, 与其它组分相同但结构不同的材料相比, 金属氧化物中空结构通常具有更大的比表面积, 对于催化剂而言, 比表面积越大催化活性点就越多, 故提高比表面积是提高催化剂催化活性最好的方法之一<sup>[6]</sup>。其二, 金属氧化物空心球是由介孔的壳层和内部的大孔所组成的多级孔结构材料, 可作为催化的微型反应器将催化活性物种束缚在中空结构内部, 这样不仅可以有效解决贵金属等活性物种在催化过程中的烧结团聚问题, 也能够将相互不兼容的催化功能组元统一到同一个结构中<sup>[7]</sup>。其三, 空心球的壳层是由纳米颗粒组装而成, 因而可通过控制纳米颗粒大小和壳层厚度来控制壳层的孔径, 空心球的多级孔结构可大幅度提高反应物的传输速率, 使反应物与催化活性中心充分接触, 进而提高其催化活性<sup>[8]</sup>。其四, 组成壳层的纳米颗粒尺寸通常只有几个纳米, 而尺寸越小, 纳米颗粒的表面缺陷越多, 活性物种的配位数也就越低, 这一点也是空心球具有良好催化活性的一大原因<sup>[9]</sup>。除以上四个优点外, 对于特殊的反应, 过渡金属氧化物空心球在催化反应中也有其独特的优势, 比如在光催化中, 空心球可以有效地增强光的散射与吸收, 从而提高光的利用率; 再比如可通过控制空心球的亲水/憎水特性, 将反应溶剂填充到空心球内部, 从而提高催化剂催化活性<sup>[10]</sup>。总而言之, 过渡金属氧化物空心球在催化反应中有其它材料不可比拟的优点, 有许多特性尚待进一步发掘。

本文总结了作者所在课题组在近年来开展的过渡金属氧化物空心球制备及催化性能的一些研究进展, 并对未来发展作了简单的展望。

## 1 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 空心球的制备及其在甲烷燃烧中的催化作用<sup>[11]</sup>

我们制备了具有多级孔结构和高比表面积的  $\text{Co}_3\text{O}_4$  空心球, 并通过对碳球模板酸处理或碱处理, 实现了空心球壳厚度和孔结构的调节, 获得了优异催化  $\text{CH}_4$  燃烧活性和催化稳定性。

选择葡萄糖水热法制备的胶体碳球 (Colloidal Carbon Spheres, CCS) 作为硬模板, 通过静电吸附和原位氧化还原反应来制备  $\text{Co}_3\text{O}_4$  纳米空心球。采用葡萄糖水热法制备的碳球具有以下三个特点: 其一, 制备过程简单, 通过控制水热条件可得到不同尺寸、单分散良好、粒径分布均匀的亚微米碳球; 其二, 由于表面富含  $-\text{OH}$ 、 $-\text{CHO}$ 、 $\text{C}=\text{O}$  等活性基团, 胶体碳球表面带负电且具有还原性; 其三, 在较低温度下能够分解, 因此成为研究者制备空心球最常用的模板之一<sup>[12]</sup>。

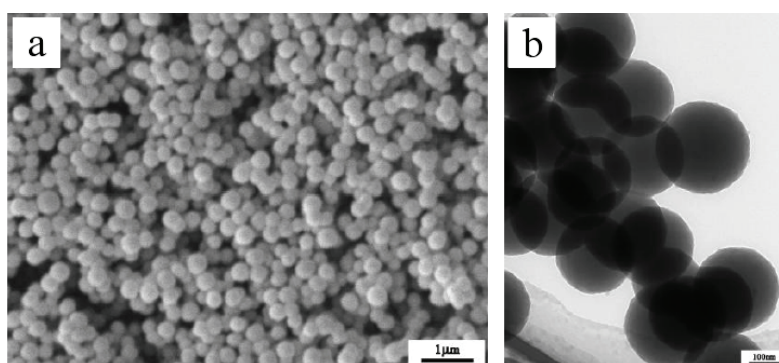


图 1 水热法制备胶体碳球的 SEM 和 TEM 照片

Figure 1 (a) SEM and (b) TEM images of as-synthesized carbon spheres by hydrothermal process

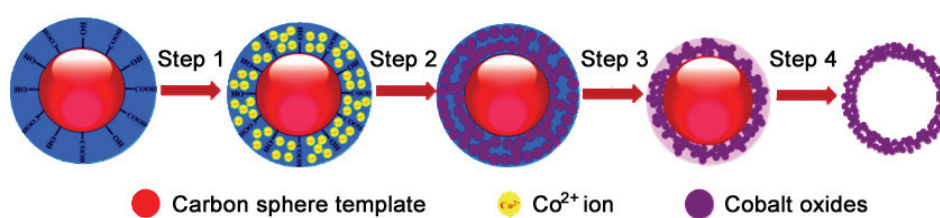
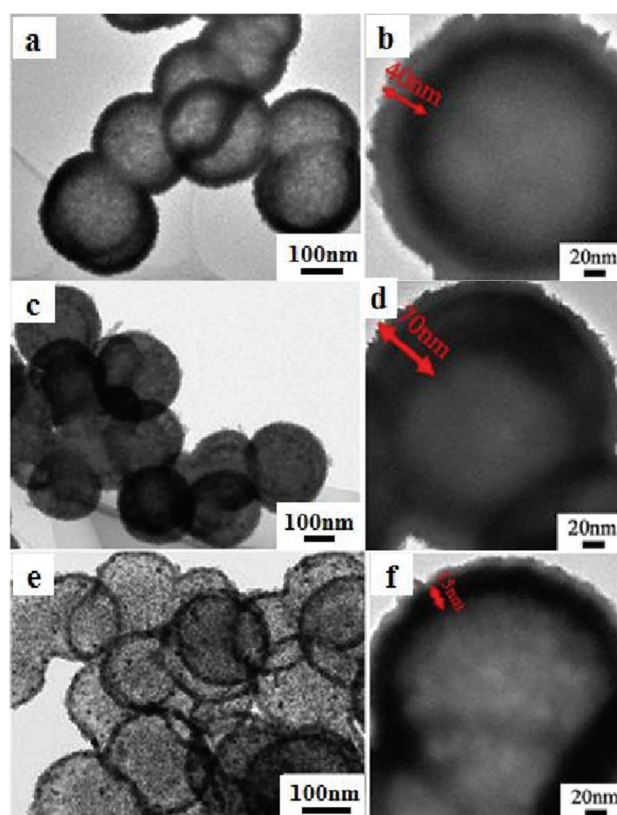
图 2  $\text{Co}_3\text{O}_4$  纳米空心球的制备原理图Figure 2 Schematic illustration of formation process of the hollow  $\text{Co}_3\text{O}_4$  sphere图 3 经不同方式处理的碳球模板所合成的  $\text{Co}_3\text{O}_4$  空心球 TEM 照片: (a, b) 碳球模板未处理; (c, d) 用碱处理碳球模板; (e, f) 碳球模板酸处理

Figure 3 TEM images of hollow spheres synthesized by using (a, b) un-treated, (c, d) alkali-treated and (e, f) acid-treated carbon spheres as the template

图 1 所示为胶体碳球的扫描电镜 (SEM) 和透射电镜 (TEM) 照片, 可以看出胶体碳球的直径约为 200 nm ~ 300 nm。图 2 所示为  $\text{Co}_3\text{O}_4$  空心球的制备流程图。我们利用碳球表面带负电的特点, 通过静电吸附方法来得到  $\text{CCSs}@ \text{Co}_3\text{O}_4$  核壳结构。但通过静电吸附方法得到的空心球壳层厚度是不可控的。基于这一点, 我们创造性地利用 HCl 和 NaOH 对碳球表面进行改性。通过 HCl 改性后碳球表面的官能团会减少,  $\zeta$ -电位增加; 而通过 NaOH 改性则会使碳球表面的有机官能团增加,  $\zeta$ -电位进一步降低, 这样就能得到壳层厚度可控的  $\text{Co}_3\text{O}_4$  空心球。

图 3 所示为分别使用未处理、碱处理和酸处理碳球制备得到的  $\text{Co}_3\text{O}_4$  空心球, 其壳层厚度分别为 40 nm、70 nm 和 15 nm。

模板法合成空心球的一个难点就是当模板去除后, 中空结构容易坍塌。我们设计了一个特殊的两步煅烧法热处理制度来避免这一问题: 首先在氩气环境下煅烧包覆  $\text{Co}_3\text{O}_4$  前驱体的复合球体, 将氧化钴纳米晶壳层部分烧结在一起形成坚硬的外壳, 增加了包覆层的机械强度, 从而阻止了去除碳球核芯时发生塌陷; 然后再将球体在空气中  $450^\circ\text{C}$  下高温处理去除芯部的碳核。如图 3 (e) ~ (f) 所示, 壳层厚度为 15 nm 时空结构仍然能够保持完整。

将制备得到的空心球应用于甲烷燃烧实验, 结果如图 4 所示, 三种空心球均具有良好的催化活性, 远高于共沉淀法得到的实心纳米粉, 其中酸处理得到的空心球具有最高的催化活性, 在  $325^\circ\text{C}$  时对甲烷燃烧的催化率达到了 100%, 经过 48 h 的定温测试后催化活性仍然没有衰减迹象, 说明  $\text{Co}_3\text{O}_4$  空心球具有良好的催化稳定性。催化活性的差异来源于比表面积及孔隙率的不同。壳层厚度越薄, 比表面积越大, 孔隙率也越高, 催化活性越大。

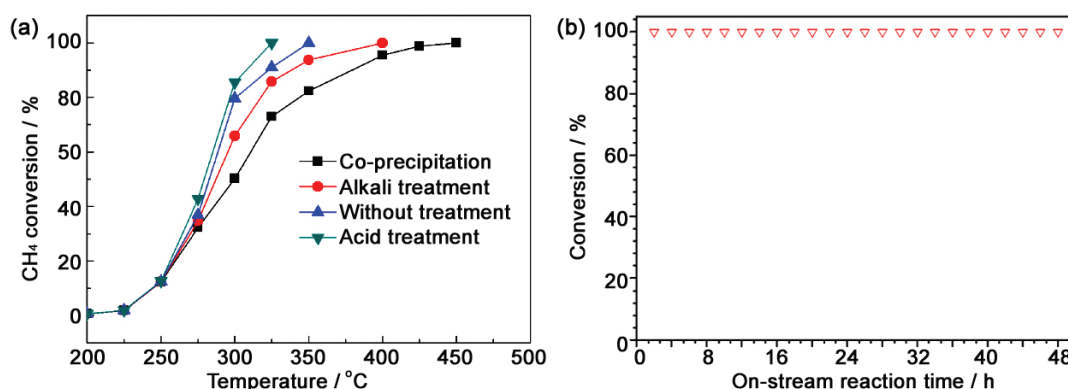


图 4 不同制备条件下得到的  $\text{Co}_3\text{O}_4$  空心球在催化甲烷转化时的催化活性与稳定性曲线  
(a) 温度与转化率的关系曲线; (b)  $325^\circ\text{C}$  下催化  $\text{CH}_4$  燃烧时的转化率与催化时间的关系  
Figure 4 (a) Methane conversion curves versus temperature over porous  $\text{Co}_3\text{O}_4$  catalysts under different preparation conditions, and (b) time dependent  $\text{CH}_4$  conversion at  $325^\circ\text{C}$

## 2 Ag 负载 $\text{TiO}_2$ 空心球的合成与光催化性能<sup>[13]</sup>

$\text{TiO}_2$  的光催化活性已经得到广泛的研究。研究表明,  $\text{TiO}_2$  光催化活性很大程度上取决于它的形貌与结构, 而特别值得注意的是,  $\text{TiO}_2$  空心球由于具有低密度、高比表面积和较好的表面渗透率等特性而呈现出优异的光催化性能, 但光生电子与空穴的快速复合则严重影响了  $\text{TiO}_2$  的光催化活性。Ag 纳米颗粒作为电荷俘获剂添加到  $\text{TiO}_2$  结构中能够有效地分离电子和空穴, 从而显著提高材料的催化性能。因此, 我们制备了由 Ag 和  $\text{TiO}_2$  纳米颗粒所组成的复合结构空心球  $\text{Ag}/\text{TiO}_2$ , 并研究了其光催化活性。

图 5 所示为 Ag 负载  $\text{TiO}_2$  空心球的制备流程示意图。我们首先在碳球模板上负载纳米 Ag 颗粒,



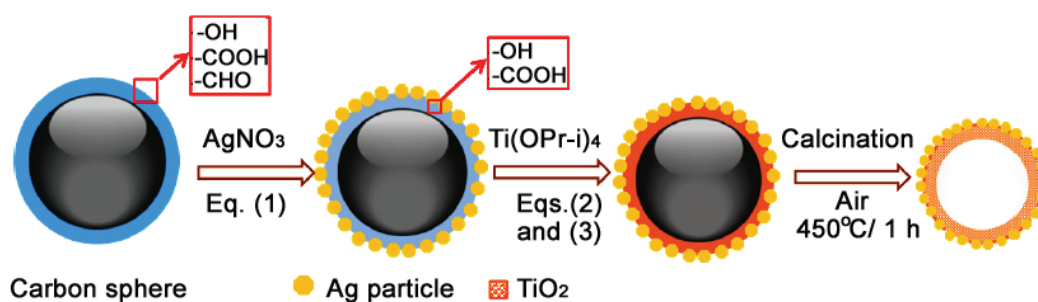
图 5 Ag 负载 TiO<sub>2</sub> 空心球的制备流程图

Figure 5 Schematic illustration of the formation process of silver/titania hollow spheres

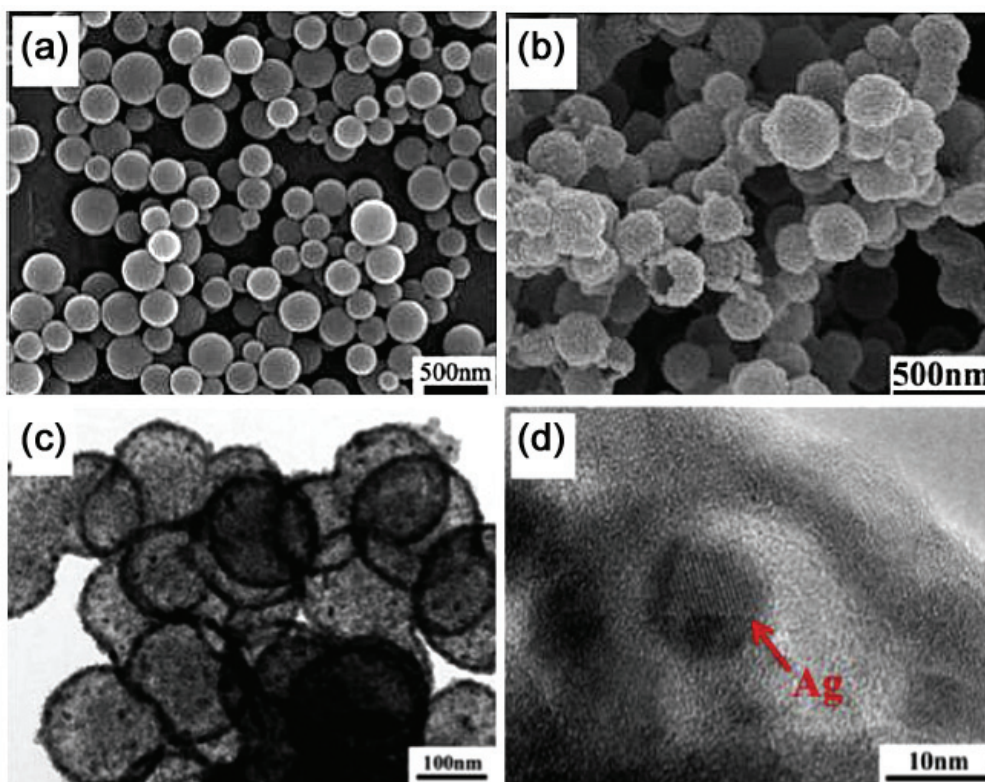


图 6 (a) 碳球模板的 SEM 照片；Ag/TiO<sub>2</sub> 空心球的 (b) SEM 照片、(c) TEM 照片和 (d) HRTEM 照片  
Figure 6 (a) SEM image of carbon sphere templates and (b) SEM image, (c) TEM image and (d) HRTEM image of Ag/TiO<sub>2</sub> hollow spheres

然后再包裹 TiO<sub>2</sub>，这样就可以有效避免因为在去除模板和催化过程中纳米 Ag 颗粒的长大和团聚而影响材料的催化性能。在如图 5 所示的制备过程中发生了以下反应：

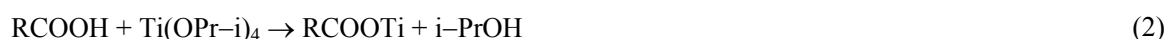
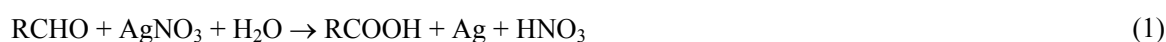


图 6 所示为 Ag 负载 TiO<sub>2</sub> 空心球的 SEM 和 TEM 照片，可以看到：碳球模板单分散性好，平均直径约为 280 nm；Ag/TiO<sub>2</sub> 空心球平均直径约 260 nm，Ag 颗粒尺寸约为 9 nm，而且分布均匀，无明显团聚存在。

图 7 所示为不同 Ag:TiO<sub>2</sub> 摩尔比的 Ag/TiO<sub>2</sub> 空心球和商业催化剂 P25 对甲基橙溶液吸收谱的比较, 从图中可看出, Ag/TiO<sub>2</sub> 空心球的光催化活性明显好于商用光催化剂 P25, 其中 0.18Ag:TiO<sub>2</sub> 为最佳配比, 其光降解速率常数是纯 TiO<sub>2</sub> 空心球的两倍以上, 是商业催化剂 P25 的三倍以上。

### 3 CeO<sub>2</sub>-CuO<sub>x</sub> 复合氧化物空心球的制备及其 CO 氧化性能<sup>[14]</sup>

先前的研究表明, 在 Ce-Cu 复合氧化物体系中, Cu 物种是催化活性中心, 而且有三种存在形式, 分别为: 高分散的 CuO/CuO<sub>x</sub>、大颗粒的 CuO/CuO<sub>x</sub> 及进入晶格取代 Ce 离子的 Cu。

以上三者对催化的贡献依次降低<sup>[15]</sup>。因而, 要得到高催化活性的 Ce-Cu 复合氧化物, 就必须让 Cu 物种以高分散的状态存在于材料的表面。而在之前的研究中, 制备相类似的纳米结构材料时多以水热法和自模板法为主。使用这些方法得到的复合氧化物中, Cu 物种多以上述后面两种形式存在。有报道发现 Cu 离子的表面能低于 Ce 离子, 当它们在温和条件下沉淀时, Cu 物种会自动富集于 CeO<sub>2</sub> 表面以降低体系的表面能, 我们即以此为切入点设计实验。

本研究仍以胶体碳球为模板, 通过层层自组装法在其表面沉积 CeO<sub>2</sub>-CuO<sub>x</sub> 复合氧化物, 然后在 550°C 空气气氛下煅烧 2 h 去除模板后得到空心球。图 8 所示为 CeO<sub>2</sub>-CuO<sub>x</sub> 复合氧化物空心球的 SEM 和 TEM 照片, 从照片中可看出空心球单分散良好, 粒径分布均匀, 其中厚度约 40 nm 的壳层由尺寸为 15 nm ~ 20 nm 的纳米颗粒组装而成, 从电镜照片可以明显看出壳层有着丰富的孔结构。

图 9 所示为不同 CuO<sub>x</sub> 含量 CeO<sub>2</sub>-CuO<sub>x</sub> 复合氧化物空心球的 CO 氧化曲线, 结果表明该材料具有优异的 CO 催化活性, 当 CuO<sub>x</sub> 摩尔含量为 10% 时材料具有最高的活性, 在 116°C 能获得 100% 的 CO 转化率, 经过 5 次催化循环和 10 h 的定温测试后仍然能够在 130°C 下保持 100% 的转化率 (如图 10 所示), 表现出良好的热稳定性。这一性能优于当前报道的大部分研究结果。

CeO<sub>2</sub>-CuO<sub>x</sub> 复合氧化物空心球良好的催化性能主要归因于以下三个方面: (1) 由于铜物种高分散

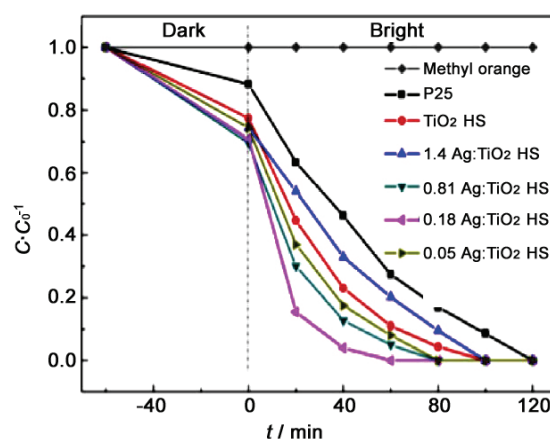


图 7 不同 Ag:TiO<sub>2</sub> 摩尔比的 Ag/TiO<sub>2</sub> 空心球和 P25 对光催化甲基橙分解性能的比较

Figure 7 Photocatalytic decomposition of methyl orange using P25 and various Ag/TiO<sub>2</sub> hollow spheres with different Ag:TiO<sub>2</sub> mole ratio

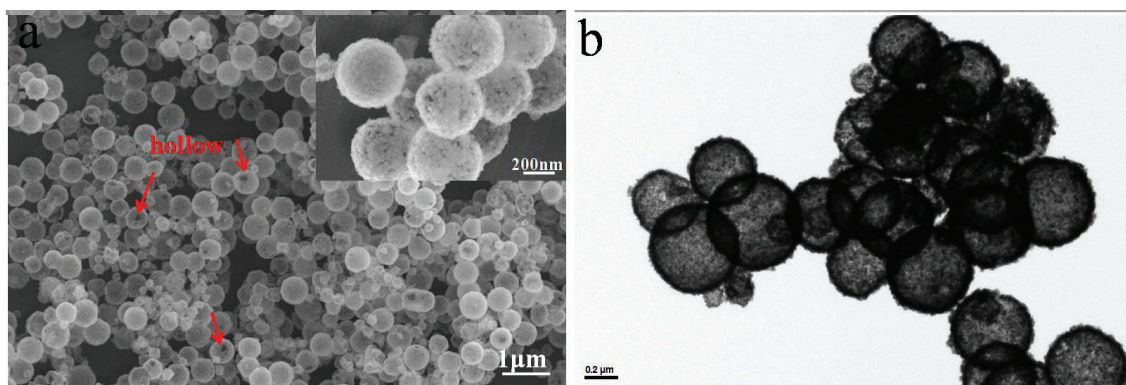


图 8 CeO<sub>2</sub>-CuO<sub>x</sub> 复合氧化物空心球的 (a) SEM 和 (b) TEM 照片

Figure 8 Morphology of CeO<sub>2</sub>-CuO<sub>x</sub> composite hollow spheres: (a) SEM and (b) TEM

于  $\text{CeO}_2$  表面使相互之间有广泛的接触界面,  $\text{CuO}_x$  与  $\text{CeO}_2$  之间存在强有力的协同效应; (2)  $\text{CeO}_2$ - $\text{CuO}_x$  复合氧化物空心球具有较高的比表面积, 实验结果表明 10%  $\text{CuO}_x$ - $\text{CeO}_2$  的比表面积高达  $123.67 \text{ m}^2/\text{g}$ , 比表面积越高说明催化活性中心也越多; (3) 特殊的多孔结构有利于反应气体的扩散, 使空心球壳层内外表面的活性中心都能与 CO 充分接触, 从而更有效的利用催化活性点。

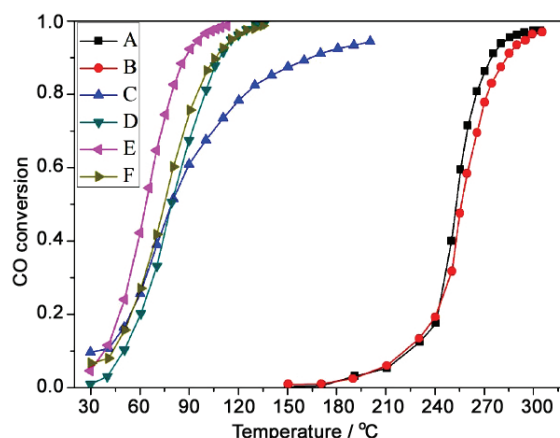


图 9 不同样品对 CO 的催化转化曲线: (A)  $\text{CeO}_2$  空心球、(B)  $\text{CeO}_2$  颗粒、以及  $\text{CuO}_x$  含量分别为 (C) 4%、(D) 7%、(E) 10% 和 (F) 13% 的  $\text{CuO}_x$ - $\text{CeO}_2$  复合氧化物空心球

Figure 9 CO conversion as a function of temperature for (A)  $\text{CeO}_2$  hollow sphere, (B)  $\text{CeO}_2$  solid particle, (C) 4%, (D) 7%, (E) 10% and (F) 13%  $\text{CuO}_x$ - $\text{CeO}_2$  composite hollow spheres

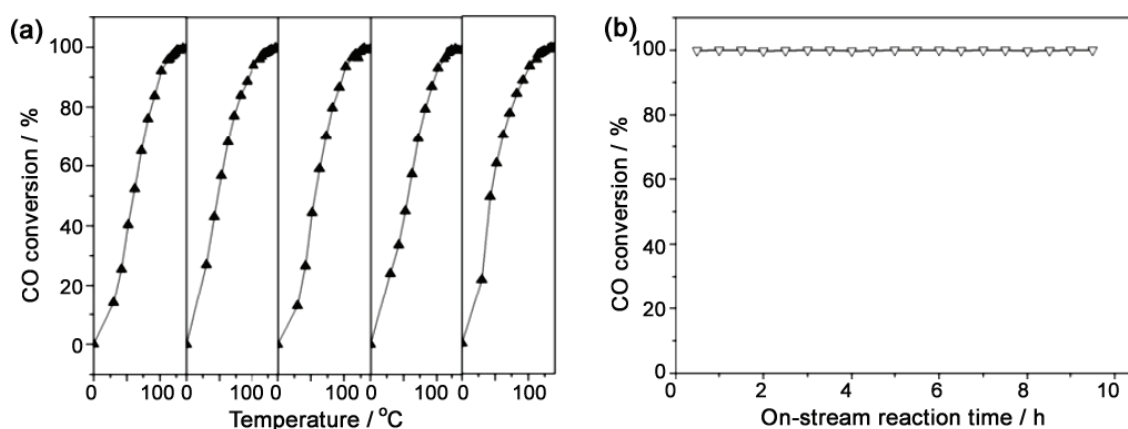


图 10 10%  $\text{CuO}_x$ - $\text{CeO}_2$  复合氧化物空心球的 (a) 催化循环曲线及 (b) 在  $130^\circ\text{C}$  下定温测试曲线  
Figure 10 (a) Cycle test curve and (b) constant temperature test curve at  $130^\circ\text{C}$  of 10%  $\text{CuO}_x$ - $\text{CeO}_2$  composite hollow spheres

#### 4 $\text{MnO}_2/\text{CeO}_2$ - $\text{MnO}_2$ 双层壳结构复合氧化物空心球的制备及其在 CO 氧化中的应用<sup>[16]</sup>

在复合金属氧化物催化剂中, 两相接触界面无疑是其催化活性中心。研究表明, 要获得有效的高活性界面需满足以下四个条件: (1) 不同组分间需充分接触; (2) 两组分间需有很强的协同效应; (3) 界面接触区域的面积需要足够大; (4) 两组分间需有丰富的氧化还原关系。

基于以上四点考虑, 再结合先前的研究结果, 我们设计了如图 11 所示的实验方案: 首先通过层层自组合法在碳球模板 (CSs) 上包裹厚度约 20 nm 的  $\text{CeO}_2$  壳层, 而后将 CSs@ $\text{CeO}_2$  核壳结构与强氧化性的高锰酸钾溶液反应得到蛋黄-蛋壳结构的 CSs@ $\text{MnO}_2/\text{CeO}_2$ - $\text{MnO}_2$  (这一步是基于碳模板表面官能团的还原特性), 最后在空气中煅烧就得到了  $\text{MnO}_2/\text{CeO}_2$ - $\text{MnO}_2$  双壳结构空心球。





图 11  $\text{MnO}_2/\text{CeO}_2\text{-MnO}_2$  复合氧化物空心球的制备流程图

Figure 11 Schematic illustration of the synthesis process of  $\text{MnO}_2/\text{CeO}_2\text{-MnO}_2$  composite hollow spheres

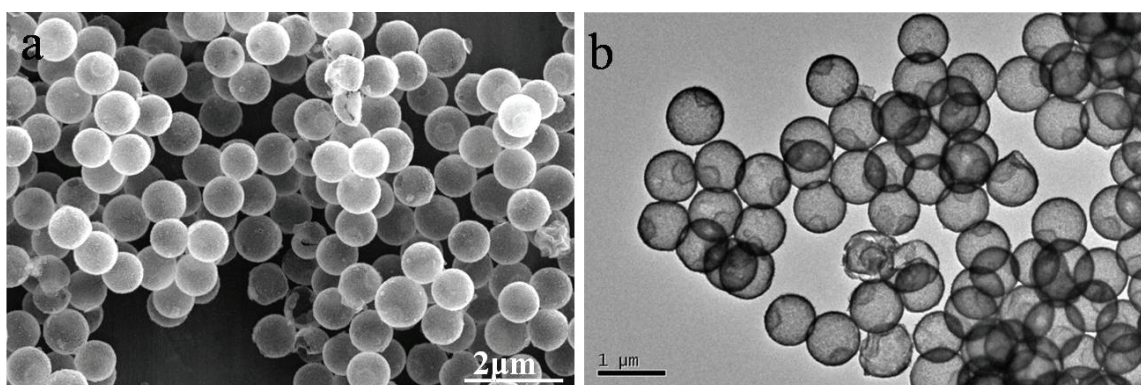


图 12  $\text{MnO}_2/\text{CeO}_2\text{-MnO}_2$  复合氧化物空心球的 (a) 扫描电镜和 (b) 透射电镜照片

Figure 12 Morphology of  $\text{MnO}_2/\text{CeO}_2\text{-MnO}_2$  composite hollow spheres: (a) SEM; (b) TEM

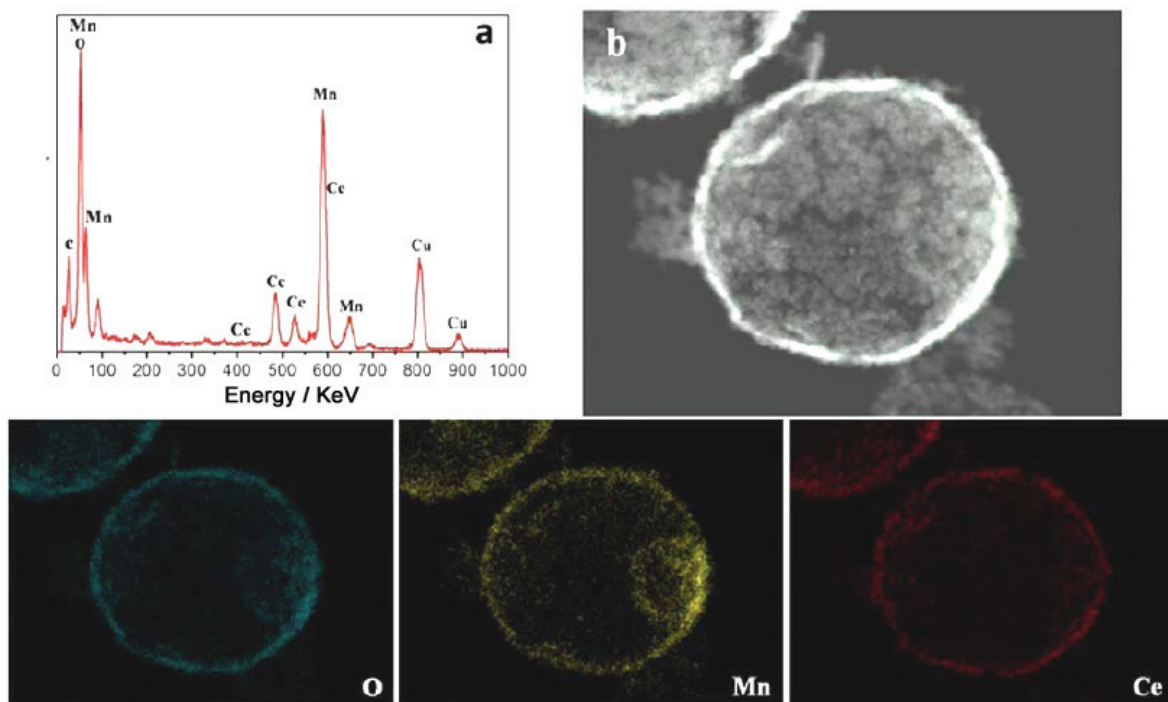


图 13  $\text{MnO}_2/\text{CeO}_2\text{-MnO}_2$  复合氧化物空心球的 (a) EDS 能谱分析曲线、(b) HAADF-STEM 照片以及相应的 O、Mn、Ce 元素面扫描照片

Figure 13 (a) EDS spectra, (b) HAADF-STEM images of an individual hollow  $\text{MnO}_2/\text{CeO}_2\text{-MnO}_2$  sphere and its element mappings of O, Mn, and Ce



图 12 所示为煅烧后得到的  $\text{MnO}_2/\text{CeO}_2\text{-MnO}_2$  双壳结构空心球的 SEM 和 TEM 照片。从照片中可以看出空心球分散良好，没有发现团聚现象存在，粒径分布均匀，颗粒尺寸约 800 nm，壳层厚度约 40 nm。

图 13 所示为  $\text{MnO}_2/\text{CeO}_2\text{-MnO}_2$  双壳结构空心球的 EDS 能谱分析和元素的面扫描照片，确定了空心球中 Ce、Mn、O 三种元素的分布情况。从照片中可以看到 Ce 与 Mn 均匀分布在外面的壳层上，这种均匀分布说明铈物种与锰物种之间有广泛的接触界面，有助于提高这两种组分间的协同效应。实验同时也发现，内部壳层中只有 Mn 与 O 两种元素存在，并没有铈元素的信号，说明内部小球为纯  $\text{MnO}_2$ 。

为了研究制备出的双层壳结构  $\text{MnO}_2/\text{CeO}_2\text{-MnO}_2$  空心球的潜在应用，我们以 CO 催化氧化作为模型实验来测试材料的催化性能。图 14 所示为 CO 转化率随温度的变化关系曲线，从图中可以看出材料的催化活性依次如下： $\text{Ce/Mn} = 3/8 > \text{Ce/Mn} = 4/6 > \text{Ce/Mn} = 6/4 > \text{纯 MnO}_2 \text{空心球} > \text{CeO}_2 \text{与 MnO}_2 \text{的机械混合物} > \text{CeO}_2 \text{空心球}$ ，其 T50 值分别为 116°C、158°C、165°C、175°C、213°C 和 253°C。很明显，双壳结构  $\text{MnO}_2/\text{CeO}_2\text{-MnO}_2$  空心球具有比纯二氧化铈空心球、二氧化锰空心球及二者的机械混合物更优越的催化活性。样品 C ( $\text{Ce/Mn} = 3/8$ ) 在 206°C 能使 CO 完全转化为  $\text{CO}_2$ ，与  $\text{CeO}_2$  和  $\text{MnO}_2$  相比分别低了 104°C 与 56°C。

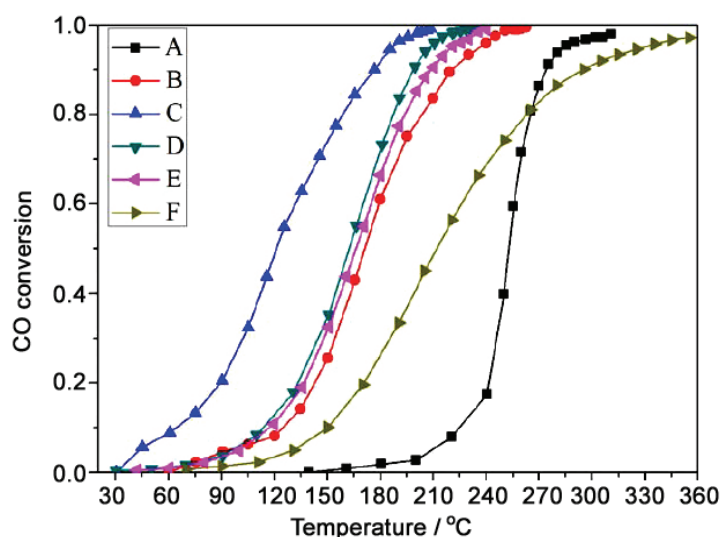


图 14 不同样品对 CO 的催化转化曲线：(A)  $\text{CeO}_2$  空心球、(B)  $\text{MnO}_2$  空心球、Ce/Mn 摩尔比分别为 (C) 3/8、(D) 4/6 和 (E) 6/4 的  $\text{MnO}_2/\text{CeO}_2\text{-MnO}_2$  空心球、(F) 机械混合  $\text{MnO}_2$  和  $\text{CeO}_2$  空心球 ( $\text{Ce/Mn} = 3/8$ )

Figure 14 CO conversion curves of (A)  $\text{CeO}_2$  hollow spheres; (B)  $\text{MnO}_2$  hollow spheres;  $\text{MnO}_2/\text{CeO}_2\text{-MnO}_2$  composite hollow spheres with (C)  $\text{Ce/Mn} = 3/8$ , (D)  $\text{Ce/Mn} = 4/6$ , (E)  $\text{Ce/Mn} = 6/4$ ; (F) physical mixture of  $\text{CeO}_2$  and  $\text{MnO}_2$  hollow spheres with  $\text{Ce/Mn} = 3/8$ .

$\text{MnO}_2/\text{CeO}_2\text{-MnO}_2$  空心球卓越的催化性能可归因于以下几个方面。其一， $\text{CeO}_2$  与  $\text{MnO}_2$  之间广泛的接触界面及较强的协同效应；其二， $\text{MnO}_2$  丰富的氧化还原价态及  $\text{CeO}_2$  较强的储氧性能；其三， $\text{MnO}_2/\text{CeO}_2\text{-MnO}_2$  的高比表面积和孔隙率。

## 5 总结及展望

我们采用水热法制备的胶体碳球为模板，通过静电吸附和原位氧化还原反应工艺，制备出了多种中空纳米结构的过渡金属氧化物催化材料，如单一氧化物空心球、复合氧化物空心球、双壳层复

合氧化物空心球、高度分散的贵金属纳米颗粒负载的氧化物空心球结构等, 因其具有多级气孔结构、高比表面积等特性, 在有害气体的催化氧化方面具有重要的应用前景。这种中空核壳纳米结构复合氧化物的制备思路和工艺具有一定的普适性, 可以适用于不同材料体系、不同核壳异质结构的复合氧化物中空纳米结构的制备和催化应用。

近 20 年来, 过渡金属氧化物空心球的应用几乎已经涵盖了催化的各个领域, 已经从最初设计材料再寻找催化反应, 发展到当前的根据催化反应来选择设计合理的材料体系和中空结构, 其中的进步是不言而喻的。但过渡金属氧化物空心球的制备和应用研究方面仍然存在着诸多问题, 其中最主要的是制备工艺大多不具有普适性, 而且重复率低, 绝大部分制备方法都只适用于实验室小规模的生产, 这严重限制了其在催化及相关领域的应用和发展。金属氧化物中空结构催化剂的发展与中空结构制备技术的发展是息息相关的, 只有中空结构的制备技术克服上述不足, 金属氧化物中空结构催化剂才能够真正从基础研究阶段走向实际的应用。

## 参考文献

- [1] ZHU Y, SHI J, SHEN W, et al. Stimuli-responsive controlled drug release from a hollow mesoporous silica sphere/polyelectrolyte multilayer core-shell structure [J]. *Angewandte Chemie*, 2005, 117 (32): 5213–5217.
- [2] YUAN J, LAUBERNDS K, ZHANG Q, et al. Self-assembly of microporous manganese oxide octahedral molecular sieve hexagonal flakes into mesoporous hollow nanospheres [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2003, 125 (17): 4966–4967.
- [3] HU J, CHEN M, FANG X, et al. Fabrication and application of inorganic hollow spheres [J]. *Chemical Society Reviews*, 2011, 40 (11): 5472–5491.
- [4] LOU XWD, ARCHER LA, YANG, Z. Hollow micro-/nanostructures: synthesis and applications [J]. *Advanced Materials*. 2008, 20 (21):3987–4019.
- [5] KIM SW, KIM M, LEE WY, et al. Fabrication of hollow palladium spheres and their successful application to the recyclable heterogeneous catalyst for Suzuki coupling reactions [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2002, 124 (26): 7642–7643.
- [6] CHENG F, MA H, LI Y, et al.  $\text{Ni}_{1-x}\text{Pt}_x$  ( $x = 0 \sim 0.12$ ) hollow spheres as catalysts for hydrogen generation from ammonia borane [J]. *Inorganic chemistry*, 2007, 46 (3): 788–794.
- [7] ARMAL PM, COMOTTI M, SCHUTH F. High-temperature-stable catalysts by hollow sphere encapsulation [J]. *Angewandte Chemie*, 2006, 118 (48): 8404–8407.
- [8] LI J, LIANG X, JOO JB, et al. Mass transport across the porous oxide shells of core-shell and yolk-shell nanostructures in liquid phase [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2013, 117 (39): 20043–20053.
- [9] MUNNIK P, DE JONGH PE, DE JONG KP. Recent developments in the synthesis of supported catalysts [J]. *Chemical Reviews*, 2015, 115 (14): 6687–6718.
- [10] PRIETO G, TUYSUZ H, DUYCKAERTS N, et al. Hollow nano- and microstructures as catalysts [J]. *Chemical Reviews*, 2016, 116 (22): 14056–14119.
- [11] WANG CA, LI S, AN L. Hierarchically porous  $\text{Co}_3\text{O}_4$  hollow spheres with tunable pore structure and enhanced catalytic activity [J]. *Chemical Communications*, 2013, 49 (67): 7427–7429.
- [12] SUN X, LI Y. Colloidal carbon spheres and their core/shell structures with noble metal nanoparticles [J]. *Angewandte Chemie International Edition*. 2004, 43 (5): 597–601.
- [13] LI S, SHAKKED SH, WANG CA. Fabrication of porous silver/titania composite hollow spheres with enhanced photocatalytic performance [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2015, 149–150: 1–6.
- [14] ZHANG J, GONG M, CAO Y, et al. Facile synthesis of well-dispersed  $\text{CeO}_2$ - $\text{CuO}_x$  composite hollow spheres with superior catalytic activity for CO oxidation [J]. *RSC Advances*, 2015, 5 (115): 95133–95139.
- [15] LUO MF, SONG YP, LU JQ. Identification of CuO species in high surface area CuO- $\text{CeO}_2$  catalysts and

their catalytic activities for CO oxidation [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2007, 111 (34): 12686–12692.

- [16] ZHANG J, CAO Y, WANG CA, et al. Design and preparation of  $\text{MnO}_2/\text{CeO}_2\text{-MnO}_2$  double-shelled binary oxide hollow spheres and their application in CO oxidation [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8 (13): 8670–8677.

※ ※



汪长安，男，1969 年出生于安徽。1997 年在清华大学获工学博士学位并留校任教，2005 年晋升为教授，现为清华大学材料学院院长聘教授、博士生导师。主要研究方向：先进陶瓷和陶瓷基复合材料。承担或参与了国家“863 计划”、“973 计划”、国家自然科学基金、创新研究群体科学基金、教育部新世纪优秀人才支持计划、北京市科技新星计划、北京市自然科学基金等多项科研项目。在 *Nature Communication*、*Nano Energy*、*Journal of Material Chemistry A*、*ACS Applied Materials & Interfaces*、*Journal of the American Ceramic Society* 等期刊上发表 SCI 收录论文 300 多篇，累计他引 4000 多次。获得授权中国发明专利近 30 项。获得省部级科学技术二等奖 5 项、三等奖 1 项，第五届中国硅酸盐学会青年科技奖 1 项。