第 33 卷第 4 期
2017 年 4 月

无 机 化 学 学 报
CHINESE JOURNAL OF INORGANIC CHEMISTRY

Vol.33 No.4
615-622

Au@ZrO_2 空心纳米微球的制备及其催化性质

向迎巧　黎甜甜　徐庆红*
(北京化工大学化工资源有效利用国家重点实验室,北京　100029)

摘要：以 Stober 法合成了不同粒径的 SiO_2 微球。以这些 SiO_2 微球为硬模板，通过 $ZrOCl_2$ 前驱体吸附和水解制备得到了 ZrO_2@SiO_2 复合物,然后用 HF 溶解去除二氧化硅模板剂,制备得到 ZrO_2 空心球。以 ZrO_2 空心球为载体,采用沉积-沉淀法(DP)合成了 Au@ZrO_2 纳米空心微球。考察了 Au@ZrO_2 纳米空心微球在对硝基苯胺还原反应中的催化性能。研究结果表明,所合成的 SiO_2 微球粒径大小均一、形状规则、分散性好;ZrO_2 空心微球大小及比表面积可以通过硬模板 SiO_2 微球粒径进行有效控制;与 Au@ZrO_2 实心微球相比,Au@ZrO_2 空心微球在对硝基苯胺还原反应中表现出良好的催化性能,当反应温度为 45 ℃、反应 7 min 时,对硝基苯胺能够完全转化为对苯二胺。

关键词：Au@ZrO_2 空心球；沉积-沉淀法；催化剂；对硝基苯胺；还原反应
中图分类号：O611.4　　**文献识别码**：A　　**文章编号**：1001-4861(2017)04-0615-08
DOI：10.11862/CJIC.2017.078

Preparation and Catalytic Properties of Au@ZrO_2 Hollow Microspheres

XIANG Ying-Qiao　LI Tian-Tian　XU Qing-Hong*
(*State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing* 100029, *China*)

Abstract: SiO_2 microspheres with different diameters were prepared by Stober method, and the SiO_2 microspheres were uniformly coated with ZrO_2 by adsorption and hydrolysis of $ZrOCl_2$. The ZrO_2 hollow microspheres were then obtained after SiO_2 was removed by hydrofluoric acid, and Au@ZrO_2 hollow microspheres were finally prepared by deposition-precipitation (DP) method. Catalytic properties of Au@ZrO_2 hollow microspheres in reduction of paranitroaniline were studied carefully. The research results indicate that the SiO_2 microspheres have regular shape and good dispersity. The sizes and the surface areas of the ZrO_2 hollow microspheres could be controlled effectively by the diameters of SiO_2 microspheres. Compared to the solid microsphere Au@ZrO_2, the Au@ZrO_2 hollow microspheres showed good catalytic performance in reduction of *p*-nitroaniline, and *p*-nitroaniline was completely reduced to *p*-phenylenediamine in 7 min at 45 ℃.

Keywords: Au@ZrO_2 hollow microsphere; deposition-precipitation method; p-nitroaniline; catalysis; reduction

半导体与贵金属的复合功能材料是近年来学术界研究的热点领域。半导体与贵金属复合纳米体系中各组分之间可以产生较强的耦合作用。这种耦合作用既可以增强各组分的本征特征，又可能突破单一组分功能的局限性，使得复合材料在新能源的开发[1]、催化[2-3]、环境保护与污染处理[4]等领域有着广泛的应用前景。

金纳米粒子的催化应用范围相当广泛，尤其是载体支撑的金纳米粒子在低温 CO 氧化、水煤气转化、丙烯选择性氧化为环氧丙烷、硝基类化合物还

收稿日期:2016-12-09。收修改稿日期:2017-02-09。
国家自然科学基金(No.U1362113)资助项目。
*通信联系人。E-mail:xuqh@mail.buct.edu.cn

原、乙炔或丁二烯选择催化加氢等反应中均有较好的催化应用[5-8]。但金纳米粒子有较高的表面能而容易团聚,使其在催化过程中粒径和形状发生改变,从而影响其催化性能。目前,稳定金纳米粒子有物理和化学两种方法。物理法是通过屏障使纳米粒子不能直接接触而彼此分离。例如,溶胶通过静电作用和位阻稳定作用而稳定[8];或者将金纳米粒子置于孔材料(如介孔 SiO_2[9]、沸石[10]等)的空隙内,从而达到隔离效果。化学法是基于模板(基体)效应、形成合金或者杂化材料的方法。例如,将金纳米粒子与化学活性氧化物如 TiO_2[11]、CeO_2[12]等结合形成杂化材料;或者形成双金属合金,如 Au-Ag 合金[13]。以上方法对于抑制金纳米粒子的聚集是卓有成效的。对于催化反应来说,起催化作用的主要是催化剂中的活性位点,只有活性位点充分暴露,催化剂的催化性能才能显现出来。催化剂均匀且高度分散于载体表面,能够最大程度地避免颗粒团聚现象的发生,为活性位点的暴露创造条件。对载体而言,比表面积、表面羟基的存在及分布、密度缺陷、表面修饰和主要晶型等特性将会直接影响到其对催化剂的负载能力。因此,有效地选择载体是获得优良性能复合催化剂的主要因素。近年来,对高比表面积、多孔型纳米球形 ZrO_2 作为催化剂载体的合成及复合催化剂的制备一直是我们课题组的研究重点。

氧化锆是一种同时拥有酸性和碱性及氧化性和还原性的金属氧化物,且其具有高熔点和高硬度、良好耐磨性等物理、化学性能及多种微观形貌结构(可以通过不同的前驱体和合成条件进行调整),已被广泛地应用于催化剂和催化剂载体、陶瓷材料、吸附材料、传感器及燃料电池电解质等[14-19]。同时,氧化锆是一种重要的半导体材料(p2 型半导体),其内部易于产生氧空穴,作为催化剂载体,可和活性组分产生强烈的相互作用[20]。当金颗粒粒径小到几个纳米时,金原子暴露的可能性大大增加,其活性也大大增强。小粒径的金纳米粒子将会和强极性、大比表面积空心氧化锆半导体微球表面产生强烈的相互作用从而紧紧地附着于二氧化锆的表面。此时,金元素将受到氧化锆半导体表面高电子云密度的作用 (在二氧化锆半导体内部氧空穴的作用下),其核外电子云密度增大,有利来自于还原剂中氢元素在金表面上弱相互作用的形成,并为氧化性基团的还原打下基础。另外,空心二氧化锆微球所具有的较大比表面积,将会使单位质量的二氧化锆负载的金纳米粒子数量大大增加,催化剂催化效率将会大大增加。目前,人们已经制备出了各种形貌的氧化锆纳米材料,如纳米管、纳米针、纳米线、纳米棒、纳米微球以及纳米复合物等[21-22]。与其它实心纳米材料相比,氧化锆空心微球所具有的较小密度、较大比表面积、特殊光电性能、良好表面渗透性[23]等性质有助于进一步提升其应用价值和应用范围。

目前,空心微球的制备方法主要有模板法[27]、溶胶凝胶法[24]、水热反应法[25]、微乳液法[26]、自组装法等。相较其它方法,模板法更容易得到粒径均匀、形状规则的产物,被广泛地用于制备纳米空心球。Guo 等[27]利用碳球为模板制备一系列金属氧化物空心微球,Jiang 等[28]利用二氧化硅硬模板制备了 SiO_2-ZrO_2 复合微球,并研究了空心微球对高分子化合物的催化裂化性能。到目前为止,ZrO_2 空心微球的合成研究主要集中在对空心微球比表面积和结构的控制方面,以期待其有更广阔的应用前景。

本文以 Stober 法合成了不同粒径的 SiO_2 微球,并以这些 SiO_2 微球为硬模板,通过 $ZrOCl_2$ 前驱体吸附和水解制备得到了 ZrO_2@SiO_2 复合物,然后用 HF 溶解去除二氧化硅模板剂,制备得到 ZrO_2 空心球。以 ZrO_2 空心球为载体,采用沉积-沉淀法(DP) 合成得到了 Au@ZrO_2 纳米空心微球,考察了 Au@ZrO_2 纳米空心微球在对硝基苯胺还原反应中的催化性能。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

八水合氧氯化锆($ZrOCl_2·8H_2O$,分析纯,≥98%)购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司;*L*-赖氨酸(*L*-lysine,≥98%)购自北京奥博星生物技术有限责任公司;四乙氧基硅烷(TEOS,分析纯,≥98%)购自西陇化工股份有限公司;氯金酸(分析纯,≥99%)购自北京华威锐科化工有限公司;硼氢化钠(分析纯,98%)购自天津北科化学品有限公司;对硝基苯胺 (分析纯,≥98%) 购自萨恩化学技术有限公司;无水乙醇(C_2H_5OH,分析纯,≥99%)、氢氧化钠(NaOH,分析纯)、氢氟酸(HF,40%,分析纯)等试剂购自北京化工厂。

实验所用试剂均为分析纯,全部实验用水均为去离子水。

利用粉末 X 射线衍射(PXRD)法测定合成样品的结构,测试在 Rigaku D/MAX X 射线衍射仪(日本理学电机株式会社制造) 进行,应用 Cu $K\alpha$ 射线源(λ=0.154 06 nm),仪器工作电压为 50 kV,工作电流

为 40 mA，扫描范围 2θ=20°~80°，扫描速度为 10°·min^{-1}；利用 Bruker Vector-22 红外光谱分析仪(德国布鲁克光谱仪器公司制造) 对合成产物中键合情况以及某些官能团的存在进行分析，待测样品用 KBr 稀释(严格控制样品与 KBr 的质量比为 1:100)，测试波长范围为 400~4 000 cm^{-1}，仪器分辨率为 2 cm^{-1}；利用 Quantachrome NOVA 2000e 吸附仪 (美国康塔公司制造)对样品进行 N_2 吸附-脱附测试，测试环境温度为 77 K，测试前样品需在 200 ℃环境中脱气 12 h，样品的比表面积利用 Brunauer-Emmett-Teller (BET)法计算得到；利用 S-4700 型扫描电子显微镜(日本日立株式会社制造)对合成样品的微形貌进行观测，仪器工作电压为 20 kV；利用 TecnaiG²20S-TWIN 透射电子显微镜(美国 FEI 公司制造)对样品的形貌及内部结构进行观测，仪器工作电压为 200 kV；利用 JEM-2010 扫描电子显微镜(日本电子株式会社制造)对催化剂样品形貌进行分析，仪器工作电压为 200 kV；利用 UV-3600 紫外-可见分光光度计(日本岛津公司制造)对样品的紫外吸收进行分析(测试波长范围为 200~800 cm^{-1}，仪器分辨率为 2 cm^{-1})。

1.2　实验步骤

1.2.1　不同粒径 SiO_2 微球的制备

取 200 mL 去离子水和 0.2 g *L*-赖氨酸置于 250 mL 三口烧瓶中，60 ℃水浴 10 min 后将 15 mL 的四乙氧基硅烷滴加到反应瓶中，回流搅拌 24 h，冷却至室温后烘干，粉碎研磨。该粉末置于坩埚中 600 ℃焙烧 8 h 即得 SiO_2。将制备的 SiO_2 作为晶种加入到上述混合液中，控制反应时间，即可得到不同粒径大小的 SiO_2 微球[29]。

1.2.2　不同粒径氧化锆空心微球的制备

分别将不同粒径的 SiO_2 置于一定体积试管中，用极性溶剂(如水或乙醇)超声分散适当时间后令其自然沉降；将上述混合物上层清液吸出后，用注射器将配制好的 $ZrOCl_2$ 水溶液(5 mmol·L^{-1})沿试管壁慢慢注入(避免改变 SiO_2 的堆积方式)，然后试管置于 80 ℃水浴锅中静置加热数日，使 $ZrOCl_2$ 分子充分进入到 SiO_2 小球的缝隙间。然后将混合液上层溶液吸出，再向试管中缓慢注入一定体积的 NaOH 溶液(0.05 mol·L^{-1})，混合体系静置 12~36 h，使 $ZrOCl_2$ 充分水解后过滤，所得到的固体用去离子水和无水乙醇洗涤数次，置于干燥箱中 60 ℃烘干。将固体产物于马弗炉中 400 ℃焙烧 4 h 后，用 100 mL 30%的 HF 浸泡 30 min，过滤、烘干即得到氧化锆空心微球固体粉末。

1.2.3　Au 负载氧化锆催化剂的制备

将氯金酸配置成浓度为 1.6 g·L^{-1} 的溶液。准确称取 0.2 g 的氧化锆空心微球载体加入到 3.2 mL 氯金酸溶液中，用 NaOH 溶液缓慢调节混合液 pH 值至 7~8，然后将反应液置于 80 ℃水浴中快速搅拌反应 2 h，冷却、过滤并用去离子水洗涤除去杂质。所得固体在真空干燥箱中干燥，然后在 300 ℃下焙烧，即得复合催化剂 Au@ZrO_2 空心微球。

1.2.4　Au@ZrO_2 空心纳米微球催化性能表征

取 4 mL 0.7615 g·L^{-1} 的对硝基苯胺乙醇溶液于烧杯中，并向该烧杯中加入新配制的一定浓度 $NaBH_4$ 溶液 100 mL，混合后快速搅拌，然后再加入 0.01 g Au@ZrO_2 催化剂，控制反应温度为 35 ℃，每 1 min 采集适量的反应液，迅速测定反应液在最大吸收波长(370 nm)下的吸光度。然后改变催化剂，重复上述操作，进而得到反应后反应液中对硝基苯胺与起始反应液中对硝基苯胺的浓度比值，并同相同反应条件下未负载金纳米粒子的 ZrO_2 粉体参与反应所得结果进行比较。

2　结果与讨论

2.1　合成材料的微形貌分析

图 1 为晶化 1d(A)、7d(B)及 14d(C)后合成得到的 SiO_2 扫描电镜照片。由图可以看出，以 Stober 法

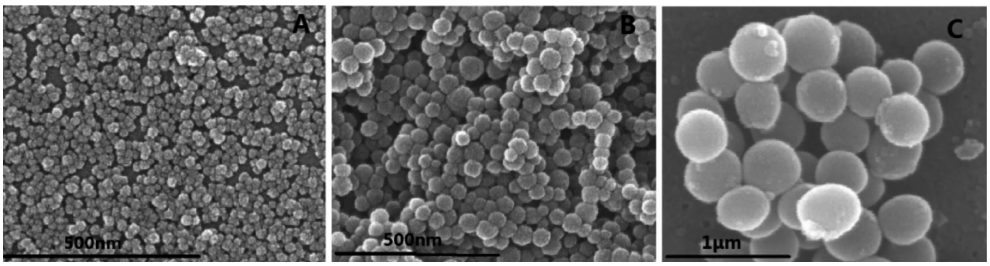


图 1　晶化时间为 1d(A)、7d(B)及 14d(C)SiO_2 微球的扫描电镜图片

Fig.1　SEM images of SiO_2 microspheres crystallized 1 d(A), 7(B)and 14 d(C)

合成的 SiO_2 微球形貌规则、大小均一。晶化 1d 后 SiO_2 微球粒径在 30 nm 左右，经过晶种持续生长 7 d、14 d 后 SiO_2 仍为规整微球，微球平均粒径分别在 80 和 500 nm 左右。上述 3 种粒径微球具有高度分散及粒径均一特性。

通过硬模板法合成得到的 ZrO_2 空心微球具有一定的球壳厚度。3 种氧化锆空心微球的透射电镜照片如图 2 所示。从图可以看出，ZrO_2 空心微球形状规则，其直径随模板剂 SiO_2 粒径大小不同而呈现梯度变化。以上述 3 种粒径硅胶微球制备得到的 ZrO_2 空心微球平均粒径分别为 33、85 及 550 nm，其粒径分布图如图 3 所示。另外发现，3 种 ZrO_2 空心微球的壳层厚度随模板 SiO_2 微球粒径增大而增大，其对应的球壳厚度大约分别为 3、5 及 50 nm。由此可见，SiO_2 粒径越大，微球表面吸附的前驱体越多，进而增加了水解后形成的 ZrO_2 厚度；另外，ZrO_2 空心球内径并没有发现减小，说明本合成方法避免了 ZrO_2 空心微球在合成过程中的塌缩现象，保证了 ZrO_2 空心微球结构的完整性。Au@ZrO_2 样品的高分辨透射电镜照片(图 2D)表明，金纳米粒子均匀地分散于 ZrO_2 表面，与 ZrO_2 基体紧密接触，其亦为球形颗粒，粒径大约为 6 nm。金纳米粒子晶格间距为 0.235 nm，系金面心立方(111)晶面晶格间距[31]。由于此复合材料是以 ZrO_2 空心微球为基体合成得到的，且 ZrO_2 表面极性较强，氯金酸将被优先吸附于 ZrO_2 空心微球外表面，其进入球体内表面的可能性很小，所以绝大部分金纳米粒子存在于 ZrO_2 空心微球外表面。

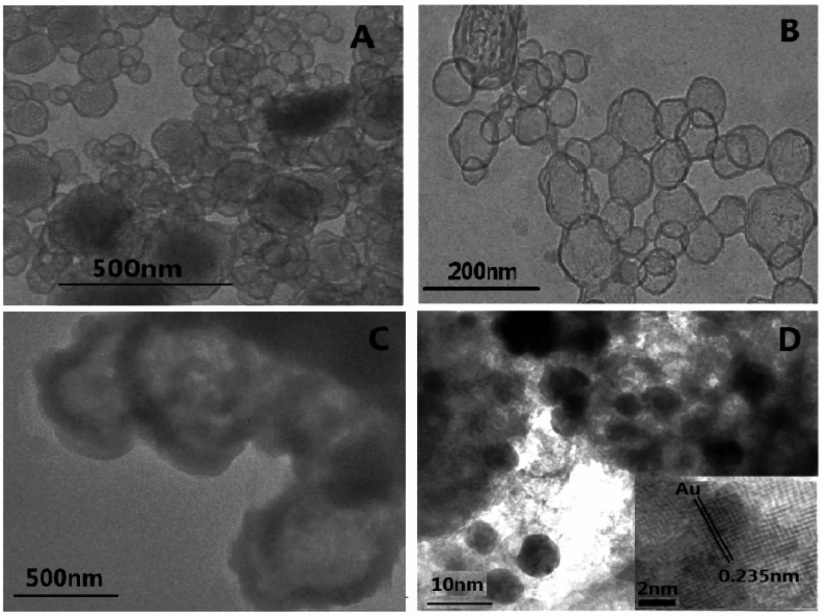


图 2 直径为 33 nm(A)、85 nm(B)及 550 nm(C)ZrO_2 空心微球的透射电镜照片和 Au@ZrO_2 样品(D)的高分辨透射电镜图片

Fig.2 TEM images of ZrO_2 hollow microspheres with different diameters of 33 nm (A), 85 nm (B) and 550 nm (C) and HRTEM images of Au@ZrO_2(D)

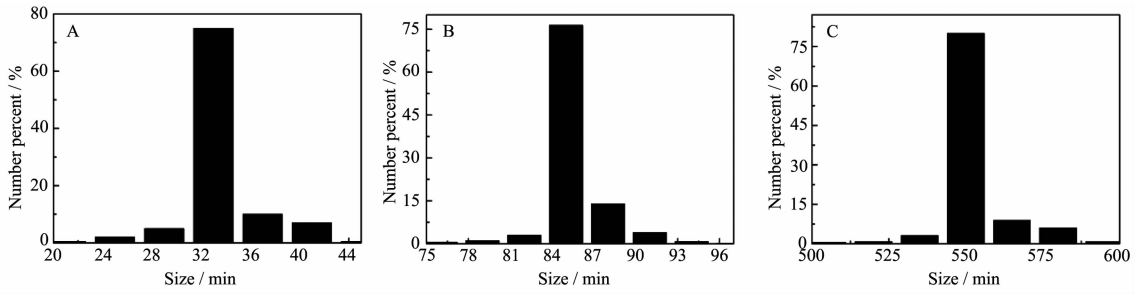


图 3 直径为 33 nm(A)、85 nm(B)及 550 nm(C) ZrO_2 空心微球的粒径分布图

Fig.3 Particle size distributions of ZrO_2 hollow microspheres with different diameters of 33 nm(A), 85 nm(B) and 550 nm(C)

2.2　合成材料结构及性质分析

为探究 Au 负载后 ZrO_2 的可能结构变化情况,采用 XRD 对 3 个合成样品的结构进行分析 (图 4)。a、b、c 分别代表平均直径为 550、85 和 33 nm 的 Au@ZrO_2 空心微球的 XRD 衍射图。从图中可以看出,3 个样品在 30.27°、35.10°、50.47°、60.05°、62.96°和 74.74°均出现了 ZrO_2 的 6 个特征衍射峰 101、110、112、211、202、220,和文献[30]所提供的四方相 ZrO_2 衍射图完全一致,XRD 图中无其它晶相衍射存在,另外,3 个样品在 38.0°都出现了 Au 的衍射峰,说明 ZrO_2 表面确有 Au 的存在。由 3 个不同粒径硅胶模板合成得到 ZrO_2 空心微球的晶面衍射没有明显差别,说明模板剂的粒径不同对产物晶相没有影响。

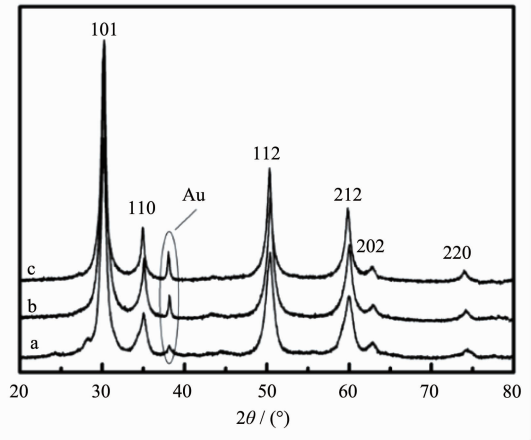


图 4　粒径分别为 550 nm(a)、85 nm(b)和 33 nm(c) Au@ZrO_2 空心微球的 XRD 衍射图

Fig.4　XRD patterns of Au@ZrO_2 hollow microspheres with diameters of 550 nm (a), 85 nm(b) and 33 nm (c)

SiO_2、ZrO_2@SiO_2 和 ZrO_2 空心微球的 FTIR 谱图如图 5 所示。从图可以看出,3 400 cm^{-1} 附近的吸收峰为水分子中-OH 的红外吸收,表明此 3 种样品中均有部分吸附水存在,这是由于样品暴露于空气中所致。ZrO_2@SiO_2 与 SiO_2 中 Si-O-Si 的反对称伸缩振动吸收位于 1 100 cm^{-1} 处,没有发生偏移,说明 ZrO_2@SiO_2 复合物中未形成 Si-O-Zr 键,Zr-O 结构在硅胶表面以物理吸附形式存在。一般情况下,Zr-O-Zr 的伸缩振动吸收发生在 400~700 cm^{-1} 范围内,为一宽峰,图中 ZrO_2@SiO_2 和 ZrO_2 空心微球样品均在 451 cm^{-1} 左右有一宽吸收带存在,证明了 2 种样品中的 ZrO_2 生成;另外,在 ZrO_2 空心微球红外吸收光谱图中,我们发现原样品 ZrO_2@SiO_2 中 Si-O-Si 的反

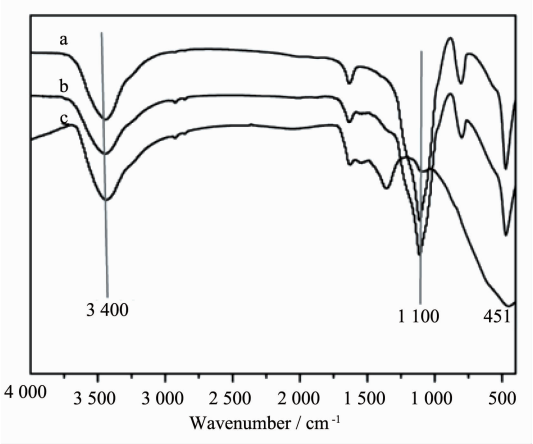


图 5　SiO_2(a)、ZrO_2@SiO_2(b)和 ZrO_2 空心微球(c)的 FTIR 光谱图

Fig.5　FTIR spectra of SiO_2 (a), ZrO_2@SiO_2 (b) and ZrO_2 hollow spheres (c)

对称伸缩振动吸收(1 100 cm^{-1} 左右)和对称伸缩振动吸收(810 cm^{-1} 左右)几乎消失,说明 ZrO_2 空心微球中无二氧化硅模板剂的存在。

不同粒径 ZrO_2 空心微球的氮气吸附-脱附等温线如图 6 所示。按照 IUPAC 的分类标准,直径为 550 和 85 nm ZrO_2 空心微球吸附-脱附曲线属于典型的Ⅴ型,H1 型滞后环,表明此两种 ZrO_2 空心微球

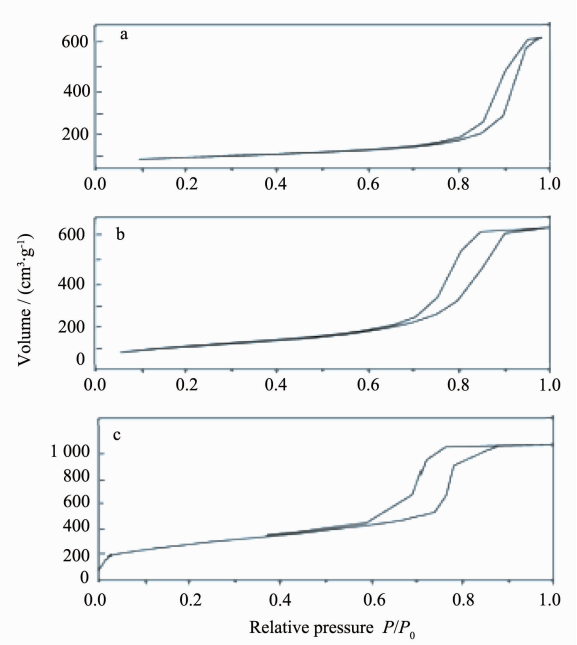


图 6　直径为 550 nm(a)、85 nm(b)及 33 nm(c) ZrO_2 空心微球的氮气吸附-脱附曲线

Fig.6　N_2 adsorption-desorption isotherms of ZrO_2 hollow microspheres with different diameters of 550 nm(a), 85 nm(b) and 33 nm(c)

球壳上存在孔径分布相对狭窄的介孔。而直径为 33 nm ZrO_2 空心微球吸附-脱附曲线兼具Ⅰ型和Ⅴ型,说明该样品中微孔和介孔并存。这可能是由于不同表面曲度硬模板而造成的其表面形成的 ZrO_2 骨架结构差异。上述 3 种样品的比表面积和比孔容数据如表 1 所示。从表中数据可以看出,直径为 550 nm ZrO_2 空心微球比表面积和比孔容分别为 165 $m^2\cdot g^{-1}$ 和 0.613 $cm^3\cdot g^{-1}$,远小于直径为 85 nm (192 $m^2\cdot g^{-1}$ 和 0.718 $cm^3\cdot g^{-1}$)和 33 nm(314 $m^2\cdot g^{-1}$ 和 0.895 $cm^3\cdot g^{-1}$)ZrO_2 空心微球的比表面积和比孔容。

表 1 不同粒径 ZrO_2 空心微球的比表面积及比孔容大小

Table 1 Specific surface area and pore volume of ZrO_2 hollow micropheres with different sizes

Particle size / nm	BET surface area / ($m^2\cdot g^{-1}$)	Pore volume / ($cm^3\cdot g^{-1}$)
33	314	0.895
85	192	0.718
550	165	0.613

2.3 Au/ZrO_2 中金含量分析及复合催化剂的催化性质

Au@ZrO_2 粉体及 3 种不同粒径 Au@ZrO_2 空心微球中 Au 含量数据(通过 EDS 分析测试给出)如表 2 所示。Au@ZrO_2 粉体中 Au 质量分数约为 1.2%,而 3 种空心微球中 Au 质量分数分别为 1.8%、2.0%、2.1%,且随空心球的直径减小而增大。粒径较小空心微球中金纳米粒子的质量分数越大,越多的金纳米粒子附着于 ZrO_2 表面,进而影响催化剂的催化活性。

表 2 不同 Au/ZrO_2 样品中的各元素质量百分含量

Table 2 Mass percent content of each element of different Au@ZrO_2 samples

Sample	Content of Au / %	Content of Zr / %	Content of O / %
Powder of Au@ZrO_2	1.2	61.3	37.6
Au@ZrO_2 microsphere(550 nm)	1.8	59.0	39.2
Au@ZrO_2 microsphere(85 nm)	2.0	60.1	37.8
Au@ZrO_2 microsphere(33 nm)	2.1	59.6	38.3

选择对硝基苯胺(对硝基苯胺的紫外-可见分光光谱曲线如图 7a 所示,其对紫外光的最大吸收波长为 370 nm)加氢还原反应为对象,以硼氢化钠为还原剂,系统地研究了 Au@ZrO_2 粉体及 3 种不同粒径 Au@ZrO_2 空心微球在 35 ℃、不同反应时间的催化活性。结果如图 8 所示。从图示可以看出,对于未负载金纳米粒子的 ZrO_2 样品来说,当 $NaBH_4$ 溶液加入到反应体系中并反应一段时间后,对硝基苯胺的浓度变化很小,说明 ZrO_2 对对硝基苯胺还原反应几乎没有催化作用。而当 Au@ZrO_2 空心微球加入到反应体系中时,随着反应时间的增加,对硝基苯胺的浓度迅速降低,说明 Au@ZrO_2 空心微球对对硝基苯胺的还原反应有较高的催化活性。且其催化活性随空心微球粒径减小而增大,这可能与 ZrO_2 空心微球表面上 Au 的负载量有关,催化剂的催化活性与其中金纳米粒子含量成正比。Au@ZrO_2 复合物的高催化活性可能是由于 Au 纳米粒子在 ZrO_2 表面上均匀分散引起的。由于金纳米粒子在 ZrO_2 微球表面上的高度分散,避免了金纳米粒子团聚现象的发生,催化剂催化

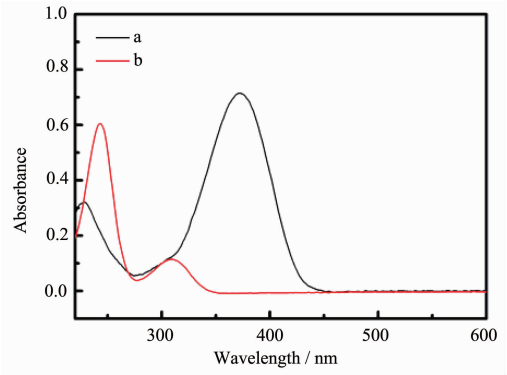
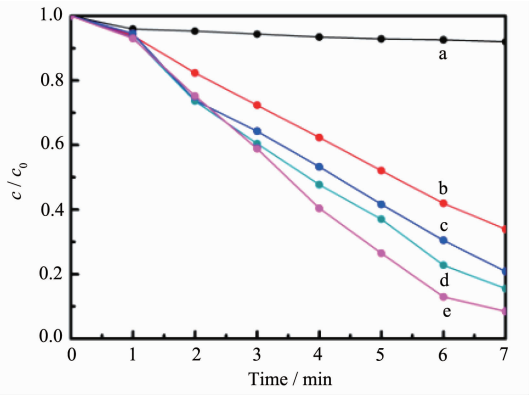


图 7 对硝基苯胺(a)和对苯二胺(b)的紫外-可见吸收光谱

Fig.7 Ultraviolet-visible absorption spectra of *p*-nitroaniline(a) and p-phenylenediamine(b)



(a)Au unloaded ZrO_2 nanoparticles; (b) Au loaded ZrO_2 solid nanoparticles; (c) 550 nm Au@ZrO_2 hollow sphere; (d) 85 nm Au@ZrO_2 hollow sphere ;(e) 33 nm Au@ZrO_2 hollow sphere

图 8　在不同催化剂存在条件下,不同时间反应体系中对硝基苯胺与其起始浓度的比值

Fig.8　Concentration ratios of paranitroaniline to its primitiveness in the reactions at different time under existence of different catalysts

活性位点暴露成分增大，加大了反应物分子与催化剂的接触机会,加快了还原反应速率。另一方面,金纳米粒子有较高的表面积-体积比，其表面含有大量的裸露原子,这些原子作为潜在的活性位点,促进反应的进行[32]。

为了进一步探究温度对催化剂活性的影响,我们用直径为 33 nm 的 Au@ZrO_2 空心微球为催化剂对上述反应进行研究，反应温度分别控制在 25、35 和 45 ℃,重复上述实验操作,得到不同温控下的反应速率曲线(图 9)。研究结果显示,随着温度的升高,对硝基苯胺还原速率依次增加，当反应温度为 45 ℃,反应 7 min 时,对硝基苯胺已经完全转化为

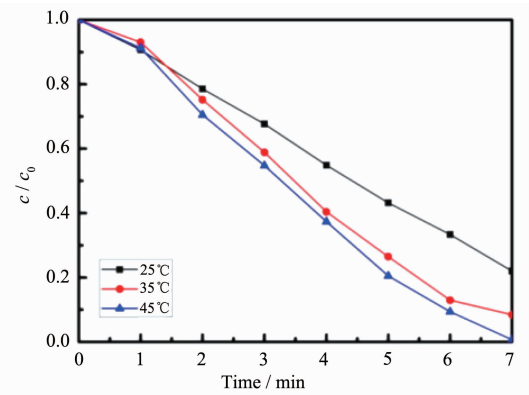


图 9　不同温度下对硝基苯胺还原反应的催化反应速率

Fig.9　Raction rate of paranitroaniline reductions under different temperatures

对苯二胺(产物的紫外-可见光谱如图 7b 所示)。反应体系升温能够使该催化反应更快达到反应终点。

3　结　论

本文以大小均一、且粒径按等级分布的高分散性 SiO_2 小球为硬模板,制备不同粒径大小的复合物 ZrO_2@SiO_2,ZrO_2@SiO_2 经 HF 溶液处理后得到 ZrO_2 空心微球。以 ZrO_2 空心微球为基体,采用沉积-沉淀法(DP)制备了 3 种粒径分布的 Au@ZrO_2 空心微球,并研究了 Au@ZrO_2 空心微球对对硝基苯胺还原为对苯二胺反应的催化活性。研究结果表明,通过 SiO_2 硬模板法能够很好地控制 ZrO_2 空心微球大小和形貌,且微球粒径越小,其比表面积越大,负载 Au 纳米粒子数目越多。合成得到的负载型催化剂对对硝基苯胺还原反应具有非常高的催化活性，粒径为 33 nm 的 Au@ZrO_2 空心微球能够在 45 ℃、7 min 内将对硝基苯胺百分之百转化为对苯二胺。该类高活性催化剂合成方法简单,具有一定的应用前景。

参考文献:

[1] Elmalem E, Saunders A E, Costi R, et al. *Adv. Mater.*, **2008**, **20**:4312-4317

[2] Zhai C Y, Zhu M S, Pang F Z, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2016**,**8**:5972-5980

[3] Zhai C Y, Zhu M S, Duan B, et al. *J. Power Sources*, **2015**, **275**:483-488

[4] Zhu M S, Zhai C Y, Sun M J, et al. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2017**,**203**:108-115

[5] Wang X, Perret N, Keane M A. *Appl. Catal. A: Gen.*, **2013**, **467**:575-584

[6] Kuroda K, Ishida T, Haruta M. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2009**,**298**(1):7-11

[7] Ismail A A, Hakki A, Bahnemann D W. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2012**,**358**(6):145-151

[8] Evangelista V, Acosta B, Miridonov S, et al. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2015**,**166-167**:518-528

[9] Zhu J, Zoltan Kónya, Puntus V F, et al. *Langmuir*, **2003**,**19** (10):4396-4401

[10]Tuzovskaya I, Bogdanchikova N, Simakov A, et al. *Chem. Phys.*, **2007**,**338**(1):23-32

[11]Zanella R, Rodríguezgonzález V, Arzola Y, et al. *ACS Catal.*, **2011**,**2**(1):1-11

[12]Smolentseva E, Kusema B T, Beloshapkin S, et al. *Appl. Catal. A: Gen.*, **2011**,**392**(1/2):69-79

[13]Sandoval A, Aguilar A, Louis C, et al. *J. Catal.*, **2011**,**281**(1):40-49

[14]WANG Jing(王晶), XU Ji-Tai(许吉泰), GONG Nian(龚念). *Bull. Chinese Ceram. Soc.*(硅酸盐通报), **2013**,**32**(5): 936-940

[15]Wang C, Le Y, Cheng B J. *Ceram. Int.*, **2014**,**40**(7):10847-10856

[16]Xiao M, Li Y G, Lu Y F, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2015**,**3**(6):2701-2706

[17]Yang X, Zhao N, Zhou Q, et al. *J. Mater. Chem. C*, **2013**,**1**(1):3359-3366

[18]Lin Y F, Liang F L. *CrystEngComm*, **2015**,**17**:678-685

[19]Kumar P N. *RSC Adv.*, **2014**,**4**:29946-29956

[20]YANG Shu-Mei(杨淑梅), DENG Shu-Hua(邓淑华), HUANG Hui-Min(黄惠民), et al. *Ind. Catal.*(工业催化), **2003**,**11**(10):39-43

[21]Lin F Q, Dong W S, Liu C L, et al. *J. Colloid Interface Sci.*, **2008**,**323**(2):365-71

[22]JIANG Feng(江峰), LI Sa(李洒), PENG Zhi-Jian(彭志坚). *Bull. Chinese Ceram. Soc.*(硅酸盐通报), **2014**,**42**(9):1087-1091

[23]CHEN Guo-Hong(陈国红), ZHOU Fang-Ling(周芳玲), LI Qiao-Ling(李巧玲), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2015**,**31**(11):2181-2187

[24]WANG Wen-Juan(王文娟), ZHANG Hai-Peng(张海鹏), HAN Yu-Xiang(韩玉香), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2014**,**30**(12):2726-2732

[25]Tahir M N, Ragg R, Natalio F, et al. *J. Mater. Chem. B*, **2015**,**3**(11):2371-2377

[26]MA Tian(马天), YANG Jin-Long(杨金龙), ZHANG Li-Ming(张立明), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2004**,**20**(2):121-127

[27]Guo C, Hu P, Yu L, et al. *J. Mater. Lett.*, **2009**,**63**(12):1013-1015

[28]Jiang Y, Yang S, Ding X, et al. *J. Mater. Chem.*, **2005**,**15**(20):2041-2046

[29]Kuroda Y, Sakamoto Y, Kuroda K. *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, **134**(20):8684-8692

[30]Guo D, Lu Y, Zhao Y, et al. *RSC Adv.*, **2015**,**5**(16):11738-11744

[31]Zhu S, Xue Y, Guo J, et al. *ACS Catal.*, **2016**,**6**(3):2035-2042

[32]Ma J, Guo S, Guo X, et al. *Ceram. Int.*, **2015**,**41**(9):705-708