

## 基于油菜花粉模板制备 ZnAlCe 三元复合氧化物 多孔材料及其催化性能研究

段胜聪, 孟自珍, 解 晶, 陈春霞

(东北林业大学 理学院, 哈尔滨 150040)

**摘 要:** 采用油菜花粉为生物模板、LDHs 晶核溶液为前驱体, 通过共沉淀、辅助微波晶化方法, 经原位生长和煅烧, 简单温和地合成了 ZnAlCe 三元复合氧化物多孔材料。采用 SEM、FT-IR、XRD、EDX、XPS 和  $N_2$  吸附-脱附分析等对其进行形貌与结构的表征, 并对其催化  $H_2O_2$ - $\alpha$ -蒎烯环氧化反应进行了测定。结果表明, ZnAlCe 三元复合氧化物能复制花粉模板表面的微纳米结构, 多级孔有序排列, 孔径分布在 2~150 nm 范围的介孔与大孔尺寸之间, 比表面积达  $112.94\text{ m}^2/\text{g}$ , 具有良好的结晶度, 晶型规整; 当  $\alpha$ -蒎烯/ $H_2O_2$  摩尔比为 1: 1.4、催化剂用量为 15.0 mg、溶剂(乙酸乙酯/ $H_2O$  体积比=4:1)为 2 mL、 $30^\circ\text{C}$  下反应 4 h 时,  $\alpha$ -蒎烯转化率可达 61.81%, 产物 2, 3-环氧蒎烷、马鞭草烯醇和马鞭草烯酮的选择性分别为 40.54%、27.36%、32.10%。

**关 键 词:** ZnAlCe 三元复合氧化物; 油菜花粉; 生物模板;  $\alpha$ -蒎烯氧化

中图分类号: O611 文献标识码: A

## Preparation and Catalytic Property of ZnAlCe Ternary Complex Oxide Porous Materials Based on Rape Pollen Biotemplates

DUAN Sheng-Cong, MENG Zi-Zhen, XIE Jing, CHEN Chun-Xia

(College of Science, Northeast Forestry University, Harbin 150040, China)

**Abstract:** Porous ZnAlCe ternary composite oxide was successfully prepared by a simple and mild technology based on microwave-crystallization and co-precipitation through *in situ* growth and calcination using rape pollen as biotemplate and LDHs as precursors. Morphology and structure of the as-prepared sample were characterized by SEM, FT-IR, XRD, EDX, XPS and  $N_2$  adsorption and desorption analysis. The results show that the synthesized ZnAlCe ternary composite oxide can copy micro and nano structure of the rape pollen surface and form hierarchical holes with the pore size within 2–150 nm, between mesoporous and macroporous, and the specific surface area at  $112.94\text{ m}^2/\text{g}$ . Moreover, ZnAlCe ternary complex oxide has good crystallinity and crystal structure. The porous complex oxide ZnAlCe was then applied to catalyze  $\alpha$ -pinene oxidation using 30wt% hydrogen peroxide as oxidant. It is showed that the  $\alpha$ -pinene conversion rate reaches 61.81%, and the selectivity of 2, 3 epoxypinane, verbenol, verbenone is 40.54%, 27.36% and 32.10%, respectively, under the  $\alpha$ -pinene/ $H_2O_2$  molar ratio of 1 : 1.4 using 15.0 mg ZnAlCe as catalyst being dissolved in 2 mL ethyl acetate/ $H_2O$  (volume ratio was 4 : 1) at  $30^\circ\text{C}$  for 4 h.

**Key words:** ZnAlCe ternary complex oxide; rape pollen; biotemplate;  $\alpha$ -pinene oxidation

收稿日期: 2014-10-22; 收到修改稿日期: 2014-12-26

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项基金(2572014DB04); 国家自然科学基金青年基金(31400294); 高等学校博士学科点专项科研基金新教师类项目(20120062120012)

Fundamental Research Funds for the Central Universities (2572014DB04); National Natural Science Foundation of China (31400294); Specialized Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education (20120062120012)

作者简介: 段胜聪(1989–), 女, 硕士研究生. E-mail: duanscjxkf@163.com

通讯作者: 陈春霞, 教授. E-mail: ccx1759@163.com

层状双氢氧化物(Layered double hydroxides, 简称 LDHs)又称水滑石,于1842年被瑞典化学家circa首次发现<sup>[1]</sup>,化学组成可表示为:  $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^{b+}(A^{n-})_{b/n} \cdot mH_2O$ ,层板阳离子与层间阴离子的可调变性能使其形成一系列不同结构和性能的水滑石衍生物。其在一定温度范围内煅烧分解,可生成层状结构、高热稳定的金属复合氧化物(LDO)<sup>[2]</sup>。基于其组分的多变性及 LDO 高温合成过程中活性位高度分散性,在催化、吸附及储能等领域展现出良好的应用价值与发展前景,是一类新型功能材料<sup>[3-5]</sup>。近年来,因 LDHs、LDO 薄膜良好的可控性和广泛应用,已成为研究热点。

但传统制备方法所得的 LDHs、LDO 材料一般为粉体<sup>[6-7]</sup>,易团聚,缺乏固有的复杂性和层次结构,因而不易合成具有独特多尺度结构和不同形貌的材料。后来用人造模板(聚合物和表面活性剂等<sup>[8-9]</sup>)制备 LDHs,但仍存在一定的局限性及制备复杂性。因此,近年来以天然生物结构物为模板的制备技术逐渐发展起来<sup>[10]</sup>,如采用花粉、蛋壳膜、蝴蝶翅膀、纤维素、高粱秸秆及细菌鞭毛等<sup>[11-16]</sup>为生物模板分别制备出带有不同生物微结构的  $CeO_2$ 、 $SnO_2$ 、 $Au-TiO_2$  和  $LaFeO_3$  等纳米材料,其中应用较广的生物模板为油菜花粉。李平等<sup>[17]</sup>以油菜花粉为模板通过水热法制备出锐钛矿型  $TiO_2$  中空微球;曹丰等<sup>[18]</sup>以油菜花粉为模板,通过调节溶胶中醇盐与水的比例,制备了不同形貌的  $SiO_2$  中空微球;高立爽等<sup>[19]</sup>通过水浴-陈化法,采用油菜花粉模板制备了纳/微米结构  $ZrO_2$  中空微球,并研究了其对铬黑 T 的吸附性能;Bu 等<sup>[20]</sup>采用溶胶-凝胶法,以油菜花粉为模板制备出  $Cu/TiO_2$  中空微球,并研究了其对金霉素的光催化降解性能;He 等<sup>[21]</sup>也以油菜花粉为模板制备出保留花粉原始结构的介孔  $TiO_2$  光催化剂,可对罗丹明 B 有较好的光催化降解性能。这些研究显示,以油菜花粉为模板适合以多种方法制备中空微球,简单便捷。但目前这类研究中,大多以生物模板制备的多孔材料仅为单一元素或二种元素氧化物,三种及三种以上多金属层状氧化物合成则尚未见相关文献报道。

ZnAl-LDHs 前驱体煅烧后的多晶 ZnAl 复合氧化物为有效、可回收的光催化剂<sup>[22]</sup>,Ce 的加入不仅能降低 ZnO 和  $ZnAl_2O_4$  的微晶尺寸,且能调节它们的相对含量,以改善 ZnAlCe 复合氧化物的高催化稳定性<sup>[23]</sup>。鉴于多金属催化剂中不同金属元素间的协同作用,和催化剂多级孔结构对充分发挥其催化活性的需要,本研究探索采用油菜花粉为生物模板,制备 ZnAlCe-LDHs 三元复合氧化物多孔前驱体纳

米催化材料,以生物模板结构的复杂性、多孔性充分实现 LDO 良好的催化性能,以降低模板制备的时间和能源,探索工艺简单高效、成本低廉的多元金属复合氧化物多孔材料的新型合成途径,并为其在经济、绿色、温和条件下催化烯烃氧化反应的应用提供理论基础和实践依据。

## 1 实验方法

### 1.1 多孔 ZnAlCe 三元复合金属氧化物的制备

分别取 1 mol/L 的  $Zn(NO_3)_2$ 、 $Al(NO_3)_3$  和  $Ce(NO_3)_3$  溶液 30 mL、8 mL 和 2 mL(摩尔比:  $Zn^{2+}/(Al^{3+}+Ce^{3+})=3:1$ ;  $Al^{3+}/Ce^{3+}=4:1$ )混合,并与 1 mol/L NaOH 碱溶液 80 mL 分别倒入三口瓶上的恒压滴液漏斗,于 70℃ 恒温水浴、剧烈搅拌下同时进行双滴定,控制滴速,保持 pH=9~10,约 30 min 完成滴定,以共沉淀法制得 LDHs 晶核前驱体液。将该前驱体液继续搅拌 3 h,转移至 500 mL 烧杯,于微波炉内 50 W 下微波晶化 15 min,冷却、静置陈化 6 h,抽滤、洗涤至中性,70℃ 下烘干,得产物 ZnAlCe-LDHs,记为 S-1。将 ZnAlCe-LDHs 于马弗炉内 550℃ 煅烧 2 h,得 ZnAlCe-LDO,记为 S-2;另以同种方法于前驱体液中加入已处理的油菜花粉(无水乙醇中搅拌 10 h,抽滤,烘干,重复 3 次)3 g,以花粉为模板分别制备出 ZnAlCe 三元复合氢氧化物及氧化物,分别记为 S-3、S-4。

### 1.2 催化剂表征与催化性能测试

用 SEM(QUANTA200, FEI)、FT-IR(Avatar 360)、EDX、XRD(D/max-2200VPC)、XPS(THERMO)和 BET(ASAP2020)等表征所制样品的表面微观形貌、成分与结构。

称取一定量的样品 S-1、S-2、S-3、S-4、 $\alpha$ -蒎烯,量取  $H_2O_2$ (质量分数 30%)溶剂,分别加到 10 mL 内置搅拌磁子的密封反应管中于一定温度下反应一定时间,处理产物。采用气相色谱仪(Agilent-GC6820,  $N_2$  为载气、FID 检测器、PTE<sup>TM</sup>-5 毛细管柱)分析产物,其产物主要为 2,3-环氧蒎烷、马鞭草烯醇和马鞭草烯酮,之后研究所制样品的催化性能。

## 2 结果与讨论

### 2.1 多孔 ZnAlCe 三元复合氧化物的形貌与结构表征

#### 2.1.1 XRD 分析

图 1 为样品 S-1、S-2、S-3、S-4 及 S-4 催化反

应后的 XRD 图谱, 从煅烧前的 S-1 和 S-3 中可看出,  $2\theta=11.62^\circ$ 、 $23.44^\circ$ 、 $31.82^\circ$ 、 $34.44^\circ$ 、 $36.30^\circ$ 、 $46.96^\circ$ 、 $60.30^\circ$  和  $62.82^\circ$  处均出现了尖锐的水滑石(003)、(006)、(009)、(012)、(015)、(018)、(110)和(113)的特征衍射峰<sup>[24-25]</sup>, 且基线平稳, 说明以花粉为模板制备的产物存在典型的水滑石特征, 并具有良好的结晶度; S-2 和 S-4 分别为样品 S-1、S-3 煅烧产物的 XRD 图谱, 图中(003)和(006)面的特征峰消失, 说明结构已经改变, 形成稳定的金属氧化物, 且样品 S-4 的图谱基线平稳, 峰形更加尖锐, 说明生物模板法制备的多元金属氧化物具有更高的结晶度, 晶型规整; 样品 S-4 催化反应后的 XRD 图谱显示, 反应后催化剂恢复了水滑石特有的衍射峰, 说明其确实存在水滑石“记忆效应”的特点, 峰强度减弱, 表示催化反应后结晶度有所降低。

### 2.1.2 FT-IR 分析

图 2 为样品 S-1、S-2、S-3、S-4 及 S-4 催化反应后的 FT-IR 图谱。图中各样品谱线上  $3448\text{ cm}^{-1}$  处均存在的宽吸收峰为 LDHs 中缔合的  $\text{OH}^-$ , 是层

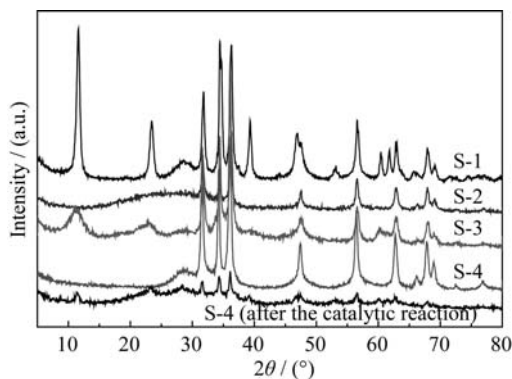


图 1 样品 S-1、S-2、S-3、S-4 及 S-4(催化反应后)的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of the samples S-1、S-2、S-3、S-4 and S-4 after the catalytic reaction

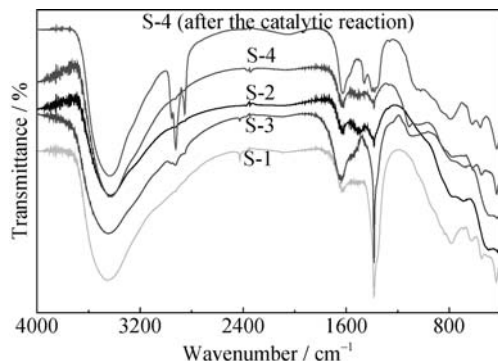


图 2 样品 S-1、S-2、S-3、S-4 及 S-4(催化反应后)的 FT-IR 图谱

Fig. 2 FT-IR spectra of the samples S-1、S-2、S-3、S-4 and S-4 after the catalytic reaction

间水分子羟基及处理氧化物时残存的部分水分子羟基的伸缩振动峰;  $1637\text{ cm}^{-1}$  处峰为  $\text{NO}_3^-$  的伸缩振动峰;  $1384\text{ cm}^{-1}$  为制备过程中不可避免吸收的  $\text{CO}_2$  而产生的  $\text{CO}_3^{2-}$  的不对称伸缩振动峰<sup>[25]</sup>, 煅烧后 S-2、S-4 中该峰明显减弱, 是因煅烧使酸根离子逐步分解所致;  $1200\text{ cm}^{-1}$  以下  $783\text{ cm}^{-1}$ 、 $438\text{ cm}^{-1}$  等为 M-O-M' 键的不对称伸缩振动, 这里的 M 和 M' 代表 Zn、Al 和 Ce 金属元素。由图还可知, S-4 催化反应后除保留反应前的特征吸收峰外,  $1629\text{ cm}^{-1}$  和  $1383\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰有所增强, 这是由于催化过程使样品 S-4 恢复了水滑石的层状结构所致, 催化反应后,  $2923\text{ cm}^{-1}$  和  $2853\text{ cm}^{-1}$  处吸收峰则可能是催化剂表面吸附反应体系中 C-H 键伸缩振动峰。

### 2.1.3 EDX 分析

图 3 为以花粉为模板制备的 ZnAlCe 三元复合氧化物(S-4)的 EDX 图谱, 由图可知, 样品中 Zn/(Al+Ce)原子比为 2.81, Al/Ce 原子比为 3.75, 与投料摩尔比分别为 3 和 4 基本接近。其中还含有少量 Mg 元素, 这可能是花粉骨架组分的残留物。

### 2.1.4 SEM 观察

图 4 为不同状态下的油菜花粉及其为模板合成的样品 S-3、S-4 的 SEM 照片。图 4(a~c)分别为花粉的原始形貌、预处理后和煅烧后的 SEM 照片, 由照片可知, 花粉呈椭圆球状, 长轴与短轴分别约 20 和 15  $\mu\text{m}$ , 可见萌发孔和萌发沟; 预处理除去其稳定性较差的组分, 使闭锁的萌发孔打开形成有约 0.5~1.5  $\mu\text{m}$  小孔分布的花粉骨架结构<sup>[26]</sup>; 煅烧后结构明显收缩, 孔道消失; 图 4(d、e)为样品 S-3 的 SEM 照片, 可见 ZnAlCe-LDHs 晶核溶液已沿花粉小孔填充模板的骨架, 得到表面致密, 内部具有直径约 0.2~1.0  $\mu\text{m}$  孔洞的花粉形状微球, 其中, 小孔的存在有利于晶核溶液的填充; 图

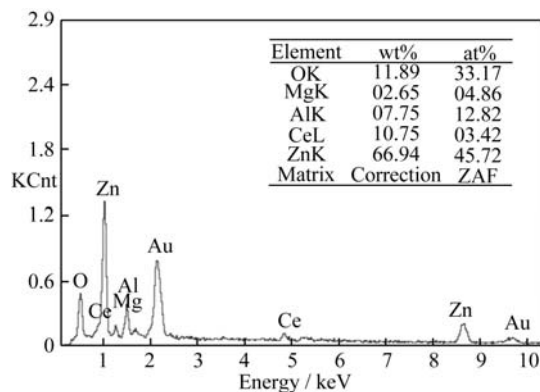


图 3 样品 S-4 的 EDX 图谱

Fig. 3 EDX spectrum of the sample S-4

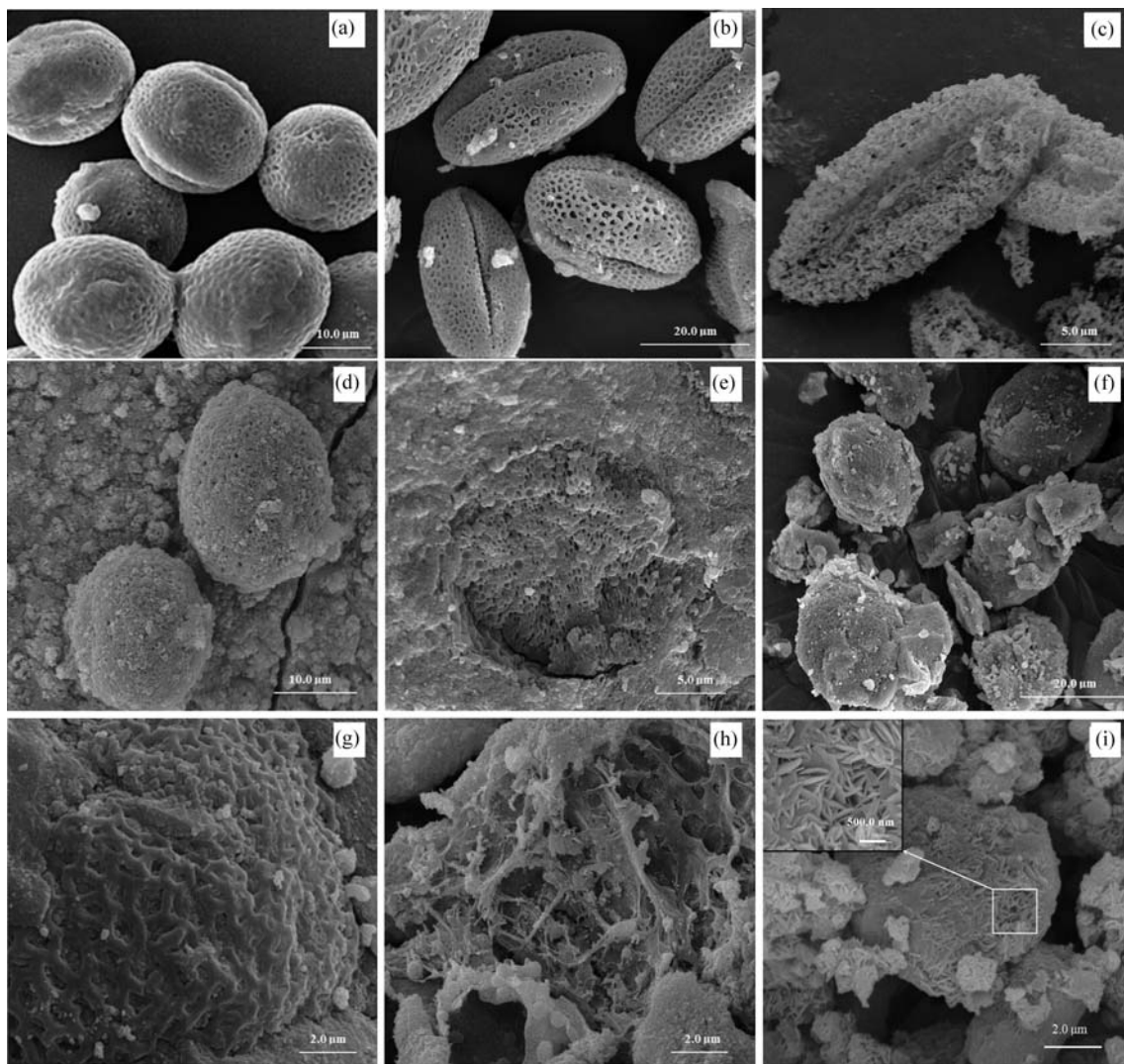


图4 不同条件下的油菜花粉及其为模板合成样品的 SEM 照片

Fig. 4 SEM images of different samples

(a) The original morphology of rape pollen; (b) The product after pretreatment of the sample (a) in ethanol; (c) The product after calcination of the sample (b); (d, e) ZnAlCe-LDHs was prepared by using rape pollen as a biotemplate (the sample S-3); (f-h) The product of sample S-4 after calcination of sample S-3; (i) The sample S-4 after the catalytic reaction

4(f~h)为样品 S-4 的 SEM 照片, 可见煅烧除去花粉模板后较好地保留了花粉原始结构, 且内部孔径尺寸变大, 约  $0.5\sim 1.5\ \mu\text{m}$ , 与图 4(c)图相比, 说明 ZnAlCe 三元复合氧化物的确填充到骨架之中; 图 4(i)为 S-4 催化反应后的 SEM 照片, 可看出经催化反应搅拌后存在部分花粉碎片, 且花粉表面出现了水滑石特有的层片状结构, 与 XRD、FT-IR 分析结果一致。

### 2.1.5 XPS 分析

为能更进一步说明生物模板法制备的 ZnAlCe 三元复合氧化物多孔材料(样品 S-4)中各元素的化学形态, 采用 X 光电子能谱仪(XPS)对其进行分析。图 5(a)是样品 S-4 表面测试扫描检测到的 Zn2p、Ce3d、O1s、C1s 及 Al2p 的 XPS 峰, 其中 C1s 峰

可能是花粉骨架没有完全烧除残留的污染峰; 图 5(b)是 Ce3d 的高分辨 XPS 图谱, 图中 885.3、900.0 及 905.0 eV 处是由  $\text{Ce}^{3+}$  所产生的峰, 882.0、899.0 及 917.5 eV 是由  $\text{Ce}^{4+}$  产生的峰<sup>[11]</sup>, 说明 Ce 以  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  和  $\text{CeO}_2$  形式同时存在; 图 5(c)是 Zn2p 的高分辨 XPS 图谱结果, 由于自旋-轨道偶合作用, Zn2p 峰呈现双重峰: 分别于 1044.8、1021.7 eV 附近出现 Zn2p<sub>1/2</sub> 与 Zn2p<sub>3/2</sub> 峰, 对应 ZnO 中的 Zn-O 键; 图 5(d)是 Al2p 的高分辨 XPS 图谱, 图中 72.7、73.2、74.3 eV 附近分别是由 Al2p<sub>3/2</sub>、Al2p<sub>1/2</sub> 峰及  $\text{Al}_2\text{O}_3$  中 Al-O 键产生的峰; 图 5(e)是 O1s 的高分辨 XPS 图谱, 图中 530.7 eV 附近出现对应氧化物中 M-O-M' 键的峰, 结果符合 ZnAlCe 三元复合氧化物的结构形态。

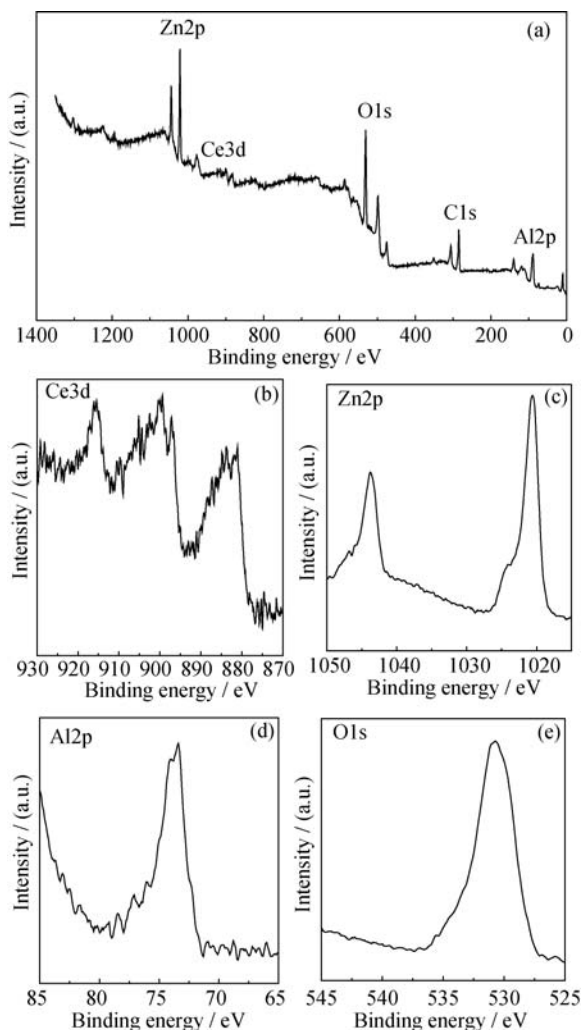


图 5 样品 S-4 的 XPS 图谱

Fig. 5 XPS spectra of the sample S-4

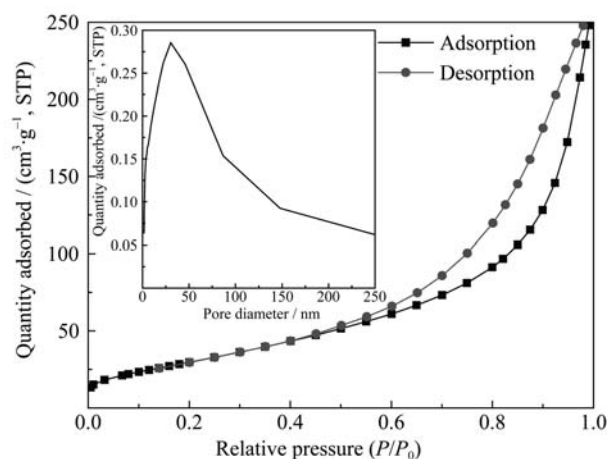
### 2.1.6 N<sub>2</sub>-吸附-脱附分析

表 1 为 ZnAlCe 三元复合氧化物催化材料 S-2 和 S-4 的比表面积和孔径分布数据。由表 1 可得, 以花粉为模板制备的 ZnAlCe 三元复合氧化物(S-4)的比表面积较未用模板所得的 S-2 大, 说明样品 S-4 孔分布丰富, 为多孔纳米材料。

图 6 为样品 S-4 的 N<sub>2</sub>-吸附-脱附(BET)等温线及孔径分布图。图中低压段吸附量平缓增加, 说明与材料作用力弱, 此时 N<sub>2</sub> 分子以单层到多层吸附在介孔的内表面, 可得该材料的 N<sub>2</sub> 吸附-脱附等温线属 III 型等温线。等温线出现了 H3 型的迟滞环, 显示

表 1 样品 S-2、S-4 的比表面积与孔径分布  
Table1 Specific surface area and pore size of samples S-2 and S-4

Sample	Specific surface area/(m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	Average pore size /nm	Pore volume /(cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )
S-2	97.6218	14.5704	0.3556
S-4	112.9440	11.7278	0.3311

图 6 样品 S-4 的 N<sub>2</sub> 吸附-脱附等温线及孔径分布Fig. 6 N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherm and the pore size distribution of the sample S-4

所制样品为狭缝形孔材料<sup>[19, 25]</sup>。且相对压力较低时(0.1~0.6)出现迟滞环, 说明该样品存在介孔; 高相对压力吸附时, 由于氮气在材料孔道内的冷凝积聚而发生大孔填充使得吸附量迅速上升, 显示孔径分布中大孔的存在。由 BJH 方法计算出的样品孔径分布图可看出, 样品 S-4 中孔径尺寸主要分布在 2~50 nm 之间的介孔范围, 另外也存在部分大孔结构。该多级多孔结构材料将同时具备大孔和介孔的优点: 大孔有利于反应分子的扩散, 提高产物的选择性; 介孔有利于增加比表面积, 提高催化活性位的分散性。

### 2.2 多孔 ZnAlCe 三元复合氧化物形成机理

本研究基于油菜花粉模板制备 ZnAlCe 三元复合氧化物多孔材料, 其形成的过程及机理见图 7。所采用的生物模板油菜花粉(图 7 (a))呈椭圆形, 有两层壁, 存在萌发孔和萌发沟, 无水乙醇预处理, 除去其稳定性较差的组分, 使闭锁的萌发孔打开形成均匀小孔分布的骨架结构(b)<sup>[26]</sup>, (图 7 (b))于共沉淀法制备的 ZnAlCe-LDHs 晶核溶液(图 7 (c))中浸渍, 使晶核沿花粉沟及表面的小孔进入花粉骨架中, 再通过微波晶化, 使晶核继续生长, 充分填充模板得到致密花粉形状的微球(样品 S-3, 图 7 (d)), 花粉沟的存在和表面小孔的形成有利于晶核溶液的进入及

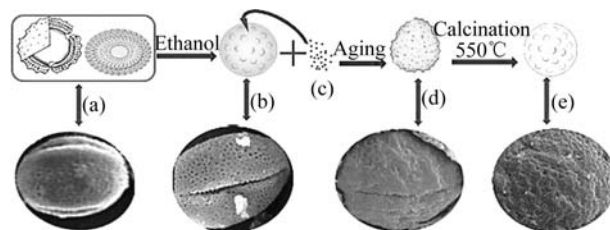


图 7 样品 S-4 形成过程及其机理图

Fig. 7 Schematic diagram for the formation of the sample S-4

生长。最终对 S-3 进行煅烧, 除去花粉模板, 得到保留花粉模板原始结构的 ZnAlCe 三元复合氧化物多孔材料(样品 S-4, 图 7 (e))。

其中, 前驱体液里晶核粒径的均一性和模板花粉表面小孔的形成决定着晶核是否能顺利进入、填充模板骨架, 从而最终得到有序、规整并完好保存模板结构的产物。故本研究采用低饱和态共沉淀法制备粒径均一的 LDHs 晶核前驱体液, 对原始花粉进行预处理, 得到具有小孔的网状骨架结构, 以便晶核粒子的进入填充。另外, 骨架中存在的有机物及活性官能团对晶核粒子的进入、生长有一定的诱导作用, 因此预处理过程也具有使活性官能团充分暴露而有利于晶核的进入、生长、填充。

2.3 多孔 ZnAlCe 三元复合氧化物的催化性能

2.3.1 不同催化剂催化性能比较

不同催化剂 S-1、S-2、S-3 和 S-4 在  $\alpha$ -蒎烯/ $\text{H}_2\text{O}_2$  摩尔比为 1 : 1 时的催化性能比较见表 2, 可知 4 个样品的催化性能依次提高, 并以样品 S-4 的最佳, 这可能是由于以花粉为模板制备的多孔 ZnAlCe 三元复合氧化物具有特殊的孔结构及高比表面积, 使催化活性位点高度分散所致。故将针对样品 S-4 研究其催化  $\text{H}_2\text{O}_2$ - $\alpha$ -蒎烯环氧化反应的其它影响因素。

表 2 不同催化剂的催化性能比较

Table 2 Comparison of catalytic property of different catalyst				
Sample	Conv. /%	Products selectivity/%		
		2, 3-epoxypinane	Verbenol	Verbenone
S-1	31.87	37.29	29.56	33.15
S-2	39.91	39.87	28.52	31.61
S-3	41.76	41.56	25.38	33.06
S-4	48.94	46.34	24.67	28.99

Reaction conditions: 136.2 mg  $\alpha$ -pinene, 10.0 mg catalyst, 113.3 mg 30wt%  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 2 mL solvent ( $V_{\text{(ethyl acetate)}}:V_{\text{(water)}}=4:1$ ), reaction temperature 30 $^{\circ}\text{C}$ , reaction period 4 h

2.3.2 氧化剂  $\text{H}_2\text{O}_2$  的量对催化性能的影响

图 8 为氧化剂  $\text{H}_2\text{O}_2$  的量对样品 S-4 催化性能的影响。由图可知, 随着  $\alpha$ -蒎烯/ $\text{H}_2\text{O}_2$  摩尔比值的增大, 转化率先升后降, 当  $\alpha$ -蒎烯/ $\text{H}_2\text{O}_2$  摩尔比为 1 : 1.4 时, 转化率最高, 达 52.72%, 而随比值继续增加, 转化率有所下降。这是由于当比值较小即  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度较大时, 部分  $\text{H}_2\text{O}_2$  于催化剂表面进行分解而导致催化性能降低。且  $\alpha$ -蒎烯/ $\text{H}_2\text{O}_2$  不同摩尔比对三种产物的选择性也存在一定影响, 当比值为 1 : 1.2 时, 虽然转化率有所降低, 但 2, 3 环氧蒎烷选择性却大大升高, 达 62.9%。因此, 在实际生产中可根据需要适当调节  $\alpha$ -蒎烯/ $\text{H}_2\text{O}_2$  的摩尔比。

2.3.3 催化剂的量对催化性能的影响

以  $\alpha$ -蒎烯/ $\text{H}_2\text{O}_2$  摩尔比为 1 : 1.4, 考察催化剂 S-4 不同用量对催化性能的影响, 其结果见图 9。由图中曲线的变化可看出,  $\alpha$ -蒎烯转化率随催化剂用量的增加先升后降, 当催化剂用量为 15.0 mg 时,  $\alpha$ -蒎烯转化率最高, 可达 61.81%。当用量继续增加, 转化率反而降低, 是因为  $\alpha$ -蒎烯氧化反应与  $\text{H}_2\text{O}_2$  分解反应是竞争关系, 催化剂的过量使  $\text{H}_2\text{O}_2$  的分解加剧, 导致反应中起氧化作用的  $\text{H}_2\text{O}_2$  大量减少, 而使  $\alpha$ -蒎烯的转化率降低。从产物选择性分布来看, 催化剂的用量对马鞭草烯醇选择性影响不大, 而 2, 3-环氧蒎烷与马鞭草烯酮却存在此消彼长的关系, 当催化剂用量为 10.0 mg 时,  $\alpha$ -蒎烯转化率虽然较 15.0 mg 时降低, 但 2, 3-环氧蒎烷的选择性却有所上升, 因此在实际生产中要根据需要选择催化剂的用量。

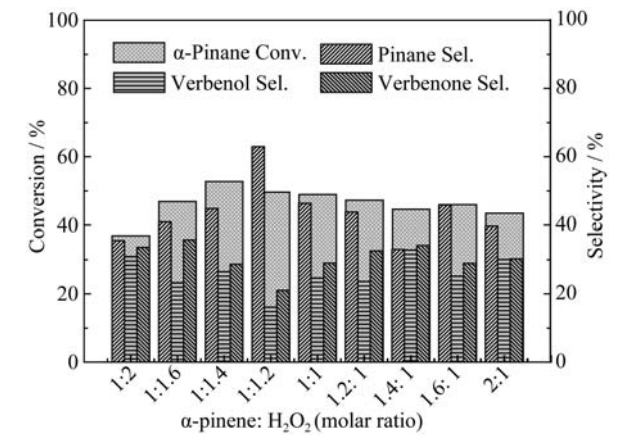


图 8  $\alpha$ -蒎烯/ $\text{H}_2\text{O}_2$  摩尔比对催化性能的影响  
Fig. 8 The effect of  $\alpha$ -pinene/ $\text{H}_2\text{O}_2$  molar ratio on catalytic property  
Reaction conditions: 136.2 mg  $\alpha$ -pinene, 10.0 mg catalyst, 2 mL solvent( $V_{\text{(ethyl acetate)}}:V_{\text{(water)}}=4:1$ ), reaction temperature 30 $^{\circ}\text{C}$ , reaction period 4 h

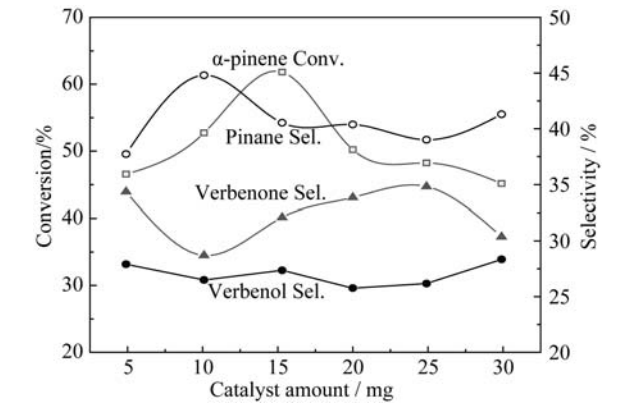


图 9 催化剂的量对催化性能的影响  
Fig. 9 The effect of catalyst amount on catalytic property  
Reaction conditions: 136.2 mg  $\alpha$ -pinene, 158.2 mg 30wt%  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 2 mL solvent( $V_{\text{(ethyl acetate)}}:V_{\text{(water)}}=4:1$ ), reaction temperature 30 $^{\circ}\text{C}$ , reaction period 4 h

### 3 结论

1) 将生物模板法与传统 LDHs 共沉淀法结合起来, 可简单温和地制备 ZnAlCe 三元复合氧化物多孔材料, 拓宽了金属复合氧化物的合成路径。

2) 所制备的复合氧化物能较好地复制花粉模板表面的微纳米结构, 获得具有孔径尺寸为 2~150 nm 的多级有序排列的多孔材料, 比表面积可达 112.94 m<sup>2</sup>/g, 且具有良好的结晶度, 晶型规整。

3) 生物模板法制备的 ZnAlCe 复合氧化物较传统共沉淀法制备的在绿色、温和的条件下对 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>- $\alpha$ -萜烯环氧化反应具有更佳的催化性能,  $\alpha$ -萜烯/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 摩尔比为 1: 1.4, 催化剂用量为 15.0 mg 时,  $\alpha$ -萜烯转化率可达 61.81%。

### 参考文献:

- [1] CAVANI F, TRIFIRO F, VACCARI A. Hydrotalcite-type anionic clay: preparation, properties and application. *Catal. Today*, 1991, **11**(2): 173–301.
- [2] ZHANG Y X, HAO X D, KUANG M, *et al.* Preparation, characterization and dye adsorption of Au nanoparticles/ZnAl layered double oxides nanocomposites. *Appl. Surf. Sci.*, 2013, **283**: 505–512.
- [3] NEJATIA K, ZEYNALI K A. Electrochemical synthesis of nickel-iron layered double hydroxide: application as a novel modified electrode in electrocatalytic reduction of metronidazole. *Mater. Sci. Eng. C*, 2014, **35**: 179–184.
- [4] CHUBAR N, GERDA V, MEGANTARI O, *et al.* Applications versus properties of Mg–Al layered double hydroxides provided by their syntheses methods: alkoxide and alkoxide-free Sol–Gel syntheses and hydrothermal precipitation. *Chem. Eng. J.*, 2013, **234**: 284–299.
- [5] RIVES V, ARCO M, MARTÍN C. Layered double hydroxides as drug carriers and for controlled release of non-steroidal anti-inflammatory drugs (NSAIDs): a review. *J. Control. Release*, 2013, **169**(1/2): 28–39.
- [6] DUPIN J C, MARTINEZA H, GUIMONA C, *et al.* Intercalation compounds of Mg–Al layered double hydroxides with dichlophenac: different methods of preparation and physico-chemical characterization. *Appl. Clay Sci.*, 2004, **27**(1): 95–106.
- [7] ZHANG F Z, SUN M, XU S L, *et al.* Fabrication of oriented layered double hydroxide films by spin coating and their use in corrosion protection. *J. Chem. Eng.*, 2008, **141**(1/2/3): 362–367.
- [8] LIAO C S, YE W B. Structure and conductive properties of poly(ethylene oxide)/layered double hydroxide nanocomposite polymer electrolytes. *Electrochim. Acta*, 2004, **49**(27): 4993–4998.
- [9] LUO M F, MA J M, LU J Q, *et al.* High-surface area CuO–CeO<sub>2</sub> catalysts prepared by a surfactant-templated method for low-temperature CO oxidation. *J. Catal.*, 2007, **246**(1): 52–59.
- [10] SOTIROPOULOU S, SASTRE Y S, MARK S S, *et al.* Biotemplated nanostructured materials. *Chem. Mater.*, 2008, **20**(3): 821–834.
- [11] QIAN J C, CHEN Z G, LIU C B, *et al.* Improved visible-light-driven photocatalytic activity of CeO<sub>2</sub> microspheres obtained by using lotus flower pollen as biotemplate. *Mater. Sci. Semicon. Proc.*, 2014, **25**: 27–33.
- [12] DONG Q, SU H L, ZHANG D, *et al.* Biotemplate-directed assembly of porous SnO<sub>2</sub> nanoparticles into tubular hierarchical structures. *Scripta Mater.*, 2006, **55**(9): 799–802.
- [13] SONG F, SU H L, HAN J, *et al.* Controllable synthesis and gas response of biomorphic SnO<sub>2</sub> with architecture hierarchy of butterfly wings. *Sensor. Actuat. B-Chem.*, 2010, **145**(1): 39–45.
- [14] GRUBER S, TAYLOR R N K, SCHEEL H, *et al.* Cellulose-biotemplated silica nanowires coated with a dense gold nanoparticle layer. *Mater. Chem. Phys.*, 2011, **129**(19): 19–22.
- [15] SONG P, ZHANG H H, HAN D, *et al.* Preparation of biomorphic porous LaFeO<sub>3</sub> by sorghum straw biotemplate method and its acetone sensing properties. *Sensor. Actuat. B-Chem.*, 2014, **196**: 140–146.
- [16] GOPINATHAN P, ASHOK A M, SELVAKUMAR R. Bacterial flagella as biotemplate for the synthesis of silver nanoparticle impregnated bionanomaterial. *Appl. Surf. Sci.*, 2013, **276**: 717–722.
- [17] LI P, ZENG C F, ZHANG L X, *et al.* Hydrothermal synthesis of TiO<sub>2</sub> hollow spheres using rapeseed pollen grains as template. *J. Inorg. Mater.*, 2008, **23**(1): 49–54.
- [18] CAO F, LI D X, GUAN Z S. Preparation of silica hollow microspheres with special surface morphology by biotemplate method. *J. Inorg. Mater.*, 2009, **24**(3): 501–506.
- [19] GAO L S, DOU L L, YANG X H, *et al.* Template synthesis and adsorption of hollow ZrO<sub>2</sub> microspheres. *Acta Chim. Sinica*, 2012, **70**(5): 530–536.
- [20] BU D, ZHUANG H S. Biotemplated synthesis of high specific surface area copper-doped hollow spherical titania and its photocatalytic research for degrading chlorotetracycline. *Appl. Surf. Sci.*, 2013, **265**: 677–685.
- [21] HE Z L, QUE W X, HE Y C. Synthesis and characterization of bioinspired hierarchical mesoporous TiO<sub>2</sub> photocatalysts. *Mater. Lett.*, 2013, **94**: 136–139.
- [22] ZHAO Y F, WEI M, LU J, *et al.* Biotemplated hierarchical nanostructure of layered double hydroxides with improved photocatalysis performance. *Am. Chem. Soc.*, 2009, **3**(12): 4009–4016.
- [23] ZHANG L J, MENG M, WANG X J, *et al.* A series of copper-free ternary oxide catalysts ZnAlCex used for hydrogen production via dimethyl ether steam reforming. *J. Power Sources*, 2014, **268**: 331–340.
- [24] WANG L, CHEN J, WATANABE H, *et al.* Catalytic performance and characterization of Co–Fe bcc alloy nanoparticles prepared from hydrotalcite-like precursors in the steam gasification of biomass-derived tar. *Appl. Catal. B: Environ.*, 2014, **160**: 701–715.
- [25] KANG H T, LV K, YUAN S L. Synthesis, characterization, and SO<sub>2</sub> removal capacity of MnMgAlFe mixed oxides derived from hydrotalcite-like compounds. *Appl. Clay. Sci.*, 2013, **72**: 184–190.
- [26] LIU G L, TANG H L, XIE R J, *et al.* Advance on cell wall disruption method of bee pollen. *Food Res. Dev.*, 2014, **35**(12): 102–104.