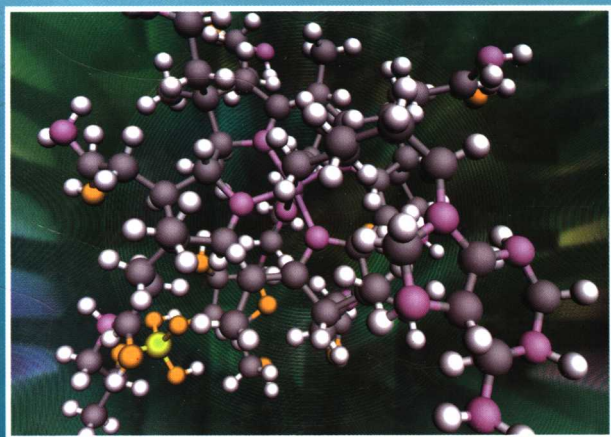


纳米金催化剂 及其应用

Nano-gold Catalysts and Applications

王东辉 程代云 郝郑平 史喜成 编著



国防工业出版社
National Defense Industry Press

纳米金催化剂及其应用

Nano – gold Catalysts and Applications

王东辉 程代云 编著
郝郑平 史喜成

国防工业出版社

· 北京 ·

图书在版编目(CIP)数据

纳米金催化剂及其应用 / 王东辉等编著. —北京: 国防工业出版社, 2006. 10
ISBN 7-118-04745-7

I. 纳... II. 王... III. 纳米材料-催化剂
IV. TQ426

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2006)第 106232 号

※

国防工业出版社出版发行

(北京市海淀区紫竹院南路 23 号 邮政编码 100044)

国防工业出版社印刷厂印刷

新华书店经售

*

开本 850 × 1168 1/32 印张 8 字数 200 千字

2006 年 10 月第 1 版第 1 次印刷 印数 1—2000 册 定价 32.00 元

(本书如有印装错误, 我社负责调换)

国防书店: (010) 68428422

发行邮购: (010) 68414474

发行传真: (010) 68411535

发行业务: (010) 68472764

致 读 者

本书由国防科技图书出版基金资助出版。

国防科技图书出版工作是国防科技事业的一个重要方面。优秀的国防科技图书既是国防科技成果的一部分,又是国防科技水平的重要标志。为了促进国防科技和武器装备建设事业的发展,加强社会主义物质文明和精神文明建设,培养优秀科技人才,确保国防科技优秀图书的出版,原国防科工委于1988年初决定每年拨出专款,设立国防科技图书出版基金,成立评审委员会,扶持、审定出版国防科技优秀图书。

国防科技图书出版基金资助的对象是:

1. 在国防科学技术领域中,学术水平高,内容有创见,在学科上居领先地位的基础科学理论图书;在工程技术理论方面有突破的应用科学专著。
2. 学术思想新颖,内容具体、实用,对国防科技和武器装备发展具有较大推动作用的专著;密切结合国防现代化和武器装备现代化需要的高新技术内容的专著。
3. 有重要发展前景和有重大开拓使用价值,密切结合国防现代化和武器装备现代化需要的新工艺、新材料内容的专著。
4. 填补目前我国科技领域空白并具有军事应用前景的薄弱学科和边缘学科的科技图书。

国防科技图书出版基金评审委员会在总装备部的领导下开展工作,负责掌握出版基金的使用方向,评审受理的图书选题,决定资助的图书选题和资助金额,以及决定中断或取消资助等。经评审给予资助的图书,由总装备部国防工业出版社列选出版。

国防科技事业已经取得了举世瞩目的成就。国防科技图书承

担着记载和弘扬这些成就,积累和传播科技知识的使命。在改革开放的新形势下,原国防科工委率先设立出版基金,扶持出版科技图书,这是一项具有深远意义的创举。此举势必促使国防科技图书的出版随着国防科技事业的发展更加兴旺。

设立出版基金是一件新生事物,是对出版工作的一项改革。因而,评审工作需要不断地摸索、认真地总结和及时地改进,这样,才能使有限的基金发挥出巨大的效能。评审工作更需要国防科技和武器装备建设战线广大科技工作者、专家、教授,以及社会各界朋友的热情支持。

让我们携起手来,为祖国昌盛、科技腾飞、出版繁荣而共同奋斗!

国防科技图书出版基金

评审委员会

国防科技图书出版基金 第五届评审委员会组成人员

主任委员 刘成海

副主任委员 王 峰 张涵信 张又栋

秘 书 长 张又栋

副 秘 书 长 彭华良 蔡 镭

委 员 于景元 王小谟 甘茂治 刘世参

(按姓名笔画排序) 杨星豪 李德毅 吴有生 何新贵

佟玉民 宋家树 张立同 张鸿元

陈冀胜 周一宇 赵凤起 侯正明

常显奇 崔尔杰 韩祖南 傅惠民

舒长胜

前 言

纳米金催化剂的制备和应用,是近二十年来催化界发生的一件比较大的事情。金历来被认为是催化惰性的,但自从将其负载在氧化物载体上,制备得到高分散的纳米金粒子后,纳米金催化剂所显示的独特的催化活性,引起了人们的广泛注意。目前,已经有4次国际会议,将金催化剂列为单独的主题进行讨论。由此可见,学术界对纳米金催化剂发展前景的重视。将纳米金负载在氧化物载体上所产生的新的多相催化行为,对于现在和未来的大气污染物的消除、燃料电池用氢气的产生和净化、精细化学品的形成以及有机物的液相氧化反应都将产生重大的影响,尤其是纳米金催化剂优异的低温活性,对于制备常温环境净化材料将会有明显的贡献。

纳米金催化剂的应用涉及到很多的反应,比如催化CO氧化、臭氧分解、水气转移反应、 NO_x 的还原、乙炔氢氯化、丙烯的环氧化、1,2-二醇的选择性液相氧化等等许多生活和生产实践中的重要反应。特别是在环境温度和湿度下催化CO完全转化的性能,使其成为军事和民事生命保障系统中净化CO的一个完美选择。在军事密闭环境、人防工程、潜艇、宇宙飞船、高能武器的 CO_2 激光器以及逃生面具和自救器中,都迫切需要这种高效、综合性能好的CO净化材料。

产业界对于纳米金催化剂的常温活性期待很高。但作为一种新型催化剂,其许多应用还不为广大生产者和应用者所熟知。为了更好地推动这一技术的发展,并满足研究、开发和生产与实际使用的要求,作者将纳米金催化剂的研究现状和最新进展编著成此书,希望为以后的研究者提供借鉴,为应用者提供参考,群策群力,

开拓纳米金催化剂的新局面。

本书的编著得到了烟台大学安立敦教授,索掌怀教授,天津大学秦永宁教授,浙江大学陈涌英教授以及中科院生态环境研究中心许秀艳博士的大力支持和帮助。安立敦教授和索掌怀教授校阅了全书,并提出了许多建设性的修改意见。另外,防化研究院的董同欣同志承担了本书的部分排版工作,在此一并表示衷心的感谢!

本书在编写过程中参阅和引用了大量的国内外文献,谨向各位作者致敬和致谢。

由于水平和条件所限,书中定会有许多不尽如人意的地方,缺点和错误之处恳请同行专家和广大读者指正。

非常感谢国防科技图书出版基金的大力支持,使本书能够得以顺利出版。

编 著 者

2006 年 6 月于北京

目 录

第1章 绪论	1
1.1 概述	1
1.2 金的物理化学性质	7
1.2.1 金的催化特性	8
1.2.2 纳米金粒子的吸附作用	9
1.3 纳米金催化剂的特征	12
1.4 挑战与机遇	14
参考文献	16
第2章 纳米金催化剂的制备工艺及制备化学	21
2.1 制备方法的影响	21
2.1.1 浸渍的方法	22
2.1.2 金与载体前身化合物混合的制备方法	29
2.1.3 金和载体具有强的相互作用的制备方法	33
2.1.4 粒径可控的胶体金和载体的混合的方法	40
2.2 焙烧的影响	40
2.2.1 焙烧温度对粒径的影响	41
2.2.2 焙烧温度对活性金粒子组成的影响	44
2.2.3 焙烧气氛的影响	47
2.3 沉淀剂的影响	50
2.4 pH 值的影响	52
2.5 氯离子的影响	58
2.6 老化时间的影响	61
2.7 洗涤方式的影响	63
2.8 添加柠檬酸镁的影响	65

参考文献	67
第3章 粒径效应和载体效应	74
3.1 粒径效应	74
3.1.1 纳米金粒子高活性的原因	74
3.1.2 粒径效应的影响	78
3.2 载体效应	83
3.2.1 载体的作用机理	85
3.2.2 结构敏感性	89
3.2.3 金属-载体的相互作用	90
参考文献	94
第4章 低(常)温催化 CO 氧化	101
4.1 概述	101
4.2 基本的认识	104
4.2.1 制备方法的影响	105
4.2.2 载体的影响	106
4.3 水的影响	109
4.3.1 水对 Au/TiO ₂ 催化剂活性的影响	110
4.3.2 水对不同的金催化剂的影响	111
4.4 金的电子特性与催化活性	113
4.5 反应动力学	117
4.6 催化反应机理	121
4.6.1 氧吸附在金粒上	122
4.6.2 氧吸附在载体或金-载体界面处	123
4.7 纳米金催化剂的失活	126
4.7.1 纳米金粒子的团聚	126
4.7.2 金的电子特性的变化	128
4.7.3 纳米金粒子结构发生改变	130
4.7.4 表面碳酸根物种的形成	131
4.7.5 失活催化剂的再生	132
4.8 纳米金催化剂同 Pt 催化剂的活性比较	133
4.9 应用前景	136

参考文献	138
第5章 大气污染物的消除	150
5.1 NO _x 的还原反应	150
5.1.1 催化 CO 还原 NO	152
5.1.2 催化丙烯还原 NO	153
5.1.3 纳米金催化剂催化丙烯还原 NO 的反应机理	155
5.1.4 其它烷烃作为还原剂	156
5.2 挥发性有机化合物的氧化反应	158
5.2.1 醇类及其衍生物	158
5.2.2 甲醛	159
5.2.3 苯	160
5.2.4 含卤素的有害气体	161
5.3 烷烃的催化燃烧	161
5.4 二噁英的分解	164
5.5 臭氧分解	167
5.6 其它潜在应用	168
参考文献	171
第6章 氢气的产生和净化	177
6.1 低温水气转移反应	177
6.1.1 制备方法的影响	178
6.1.2 粒径的影响	180
6.1.3 载体的影响	181
6.1.4 金对载体氧化物氧化还原性能的影响	184
6.1.5 反应机理的研究	186
6.2 甲醇的合成及部分氧化反应	188
6.3 富氢气体中的 CO 的选择性氧化反应	191
参考文献	197
第7章 精细化学品的合成	202
7.1 丙烯环氧化反应	202
7.1.1 制备方法的影响	202
7.1.2 载体的选择	205

7.1.3 纳米金粒子的含量和粒径	207
7.1.4 催化剂的稳定性	208
7.1.5 反应机理	210
7.2 乙炔氢氯化反应	212
7.3 不饱和有机化合物的加氢反应	215
7.4 双氧水的合成	218
参考文献	221
第8章 有机化合物的液相氧化	226
8.1 1,2-二醇类的选择性液相氧化	226
8.1.1 制备条件的影响	227
8.1.2 保护剂的影响	229
8.1.3 粒径的影响	231
8.2 甘油选择性生成甘油酸	232
8.3 葡萄糖的氧化	234
参考文献	237

Contents

1	Introduction	1
1.1	General situation	1
1.2	Physical and chemical properties of gold	7
1.2.1	Catalysis of gold	8
1.2.2	Chemisorption of gold catalysts	9
1.3	Trait of catalysis of nano – gold catalysts	12
1.4	Challenge and opportunity	14
	Reference	16
2	Preparation of active nano – gold catalysts	21
2.1	Methods for preparing nano – meter gold catalysts	21
2.1.1	Impregnation	22
2.1.2	Preparation of mixed precursors of Au and the metal component of supports	29
2.1.3	Preparation of strong interaction of Au and the support precursors	33
2.1.4	Size – controlled mixing colloidal Au with support materials	40
2.2	Effect of calcination	40
2.2.1	Effect of calcination temperature on particle size	41
2.2.2	Effect of calcination temperature on composition of active gold particles	44
2.2.3	Effect of atmosphere of calcination	47
2.3	Effect of precipitator	50
2.4	Effect of pH value	52
2.5	Effect of chloride content	58
2.6	Effect of aging	61

2.7	Effect of washing	63
2.8	Effect of adding of magnesium citrate	65
	Reference	67
3	Particle effect and support effect	74
3.1	Particle Effect	74
3.1.1	Reasons of high active nano – gold particles	74
3.1.2	Effect of Particle Effect	78
3.2	Support Effect	83
3.2.1	Role of support	85
3.2.2	Structure sensitivity	89
3.2.3	Interaction of gold and support	90
	Reference	94
4	Low – temperature oxidation of CO	101
4.1	Introduction	101
4.2	Consensual observation	104
4.2.1	Effect of method of preparation	105
4.2.2	Effect of support	106
4.3	Effect of water	109
4.3.1	Effect of water on the performance of Au/TiO ₂ catalyst	110
4.3.2	Effect of water on the different gold catalysts	111
4.4	The relationship between electronic state and catalytic activity	113
4.5	Kinetic behaviour	117
4.6	Reaction mechanism	121
4.6.1	Oxygen adsorbed on gold particles	122
4.6.2	Oxygen adsorbed on the interface of gold – support	123
4.7	Deactivation	126
4.7.1	Agglomeration	126
4.7.2	Change of electronic state of gold	128
4.7.3	Change of the structure of nanometer gold particle	130
4.7.4	Accumulation of surface carbonates	131

4.7.5	Regeneration of deactivated catalysts	132
4.8	Comparison of nano Au catalysts and Pt catalysts	133
4.9	Future prospect	136
	Reference	138
5	Pollutant abatement	150
5.1	NO _x reduction	150
5.1.1	Catalytic NO reduction with CO	152
5.1.2	Catalytic NO reduction with C ₃ H ₆	153
5.1.3	Mechanism of NO reduction with C ₃ H ₆ over nano – gold catalysts	155
5.1.4	Reduction with Other hydrocarbons	156
5.2	Oxidation of VOCs	158
5.2.1	Methanol and its decomposed derivatives	158
5.2.2	Formaldehyde	159
5.2.3	Benzene	160
5.2.4	Organic halogenated compounds	161
5.3	Combustion of hydrocarbons	161
5.4	Decomposition of dioxin	164
5.5	Decomposition of ozone	167
5.6	Other potential application	168
	Reference	171
6	Production and purify of H₂ energy	177
6.1	Low – temperature water – gas shift reaction	177
6.1.1	Effect of preparation	178
6.1.2	Effect of particle size	180
6.1.3	Effect of support	181
6.1.4	Effect of gold on the reducibility of metal oxide support	184
6.1.5	Study of reaction mechanism	186
6.2	Synthesis and part oxidation of methanol	188
6.3	Selective oxidation of CO in H ₂ – rich gas	191
	Reference	197

7 Synthesis of fine chemical product	202
7.1 Epoxidation of propene	202
7.1.1 Effect of preparation	202
7.1.2 Choice of support	205
7.1.3 Content and particle size of nano gold particles	207
7.1.4 Stability of catalysts	208
7.1.5 Reaction mechanism	210
7.2 Hydrochlorination of acetylene	212
7.3 Hydrogenation of unsaturated organic compounds	215
7.4 Produce of H_2O_2	218
Reference	221
8 Liquid phase oxidation of organic compounds	226
8.1 Selective liquid phase oxidation of 1,2 – diols	226
8.1.1 Effect of preparation	227
8.1.2 Effect of protector	229
8.1.3 Effect of particle size	231
8.2 Selective oxidation of glycerol to glyceric acid	232
8.3 Oxidation of glucose	234
Reference	237

第1章 绪 论

1.1 概 述

金可谓是世界上最美的一种化学元素。从远古时代,人们就已经认识了它。它耀眼的金黄色、柔软光滑的质感以及优异的抗氧化和抗腐蚀性能,使其成为财富的象征。即使是现在,历史已经穿越几千年,它仍然在人类的生活中熠熠生辉。在全世界范围内,每年开采的约80%的金仍然用于制作各种各样的珠宝首饰。随着科学技术的发展,金也逐步被用于生产生活的各个方面。

到目前为止,工业上使用金主要是基于它的物理特性,首先利用它的抗腐蚀性能,其次,它的电化学电位、电阻率和热导率也都具有广泛的利用价值。从近几年的情况看,工业方面对黄金的需求量基本上保持稳定,主要被用到电子行业,其次被用于牙科医疗,而在其它工业领域应用得很少。全球每年黄金产量约为3000t,工业上使用的仅占年需求的12%,这个比例同其它贵金属相比,要小得多。显然工业上对黄金的需求具有很大的发展空间。

黄金历来被认为是催化惰性的。但自从发现具有良好催化活性的含金催化剂以后,纳米金作为新型催化材料所显示的不可预料、独一无二的催化特性,就引起人们的极大关注。大量的事实表明,对于拓展金的应用最重要的就是纳米级的金粒子所具有的特异性能以及它可能具有的化学特性。本书所阐述的纳米金催化剂,是近二十年来发展起来的关于金的崭新应用领域。

1. 金催化剂的研究历史

尽管目前纳米金催化剂已被公认是一种新型催化材料,但它