

XINXING GUIJINSHU
CUIHUAJI DE
SHEJI ZHIBEI JI JIAQING YINGYONG

新型贵金属 催化剂的 设计制备及加氢应用

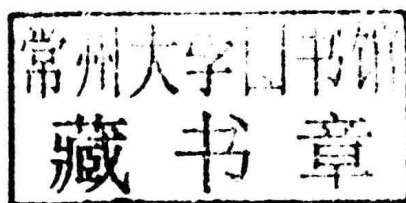
张火利 曹建亮 陈泽华 / 著



吉林大学出版社

新型贵金属催化剂的设计制备及加氢应用

张火利 曹建亮 陈泽华◎著



 吉林大学出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

新型贵金属催化剂的设计制备及加氢应用 / 张火利,
曹建亮, 陈泽华著. -- 长春: 吉林大学出版社,
2016.11

ISBN 978-7-5677-8148-1

I. ①新… II. ①张… ②曹… ③陈… III. ①贵金属
催化剂—催化加氢—研究 IV. ①TE624.9

中国版本图书馆CIP数据核字(2016)第281634号

书 名: 新型贵金属催化剂的设计制备及加氢应用

作 者: 张火利 曹建亮 陈泽华 著

责任编辑: 陈颂琴 责任校对: 姚正德

吉林大学出版社出版、发行

开本: 787×1092 毫米 1/16

印张: 12.5 字数: 350千字

ISBN 978-7-5677-8148-1

封面设计: 刘瑜

长春市昌信电脑图文制作有限公司 印刷

2016年11月 第1版

2016年11月 第1次印刷

定价: 36.00元

版权所有 翻印必究

社址: 长春市明德路501号 邮编: 130021

发行部电话: 0431-89580026/28/29

网址: <http://www.jlup.com.cn>

E-mail: jlup@mail.jlu.edu.cn

序 言

纳米技术是继互联网、基因工程之后人们关注的又一大热点。尤其是纳米材料的研究备受关注，随着纳米材料新颖而独特的性质被不断地发现，比如：高比表面积、优良的导电性、高硬度、高磁化率、高催化效率等，使其受到了越来越多的关注，其重要性也在不断提高。当今，纳米材料已经成为科学研究中最为活跃的领域之一。其中，纳米催化材料在涉及国计民生的领域中又有着极为重要应用价值，例如在石油化工、汽车尾气的净化、精细化工、燃料电池催化电极以及生物质能源开发和生物医药等方面的应用价值。

本质上，催化材料的创新与发展依赖于催化功能基元的创新与发展，而贵金属纳米粒子恰恰又是高效的催化功能基元，所以贵金属纳米粒子的可控合成的研究吸引了不同领域科学家的注意，使其成为了神奇新宠。在物理学家、化学家、生物学家、材料学家和理论科学家共同努力下，贵金属纳米粒子的研究也成为当今最活跃的研究领域之一，同时，该领域的研究也有效促进了物理、化学、生命科学与材料科学等多学科间的交叉与融合，贵金属原子的二聚体、三聚体、纳米簇以及由很多的原子组成的贵金属纳米粒子都具有很高的催化活性，因此，贵金属纳米粒子的可控合成研究展示出了强大的生命力和广阔的应用前景。

贵金属纳米粒子作为催化与材料学中的功能基元，关系到催化基础理论与高效催化功能材料的开发，所以贵金属纳米粒子因其至小至微而具有许多新的特性，因而成为了迷人的科学研究对象。本书瞄准这一研究热点，研究了贵金属纳米粒子的可控合成、表面修饰以及在催化加氢反应中的应用。全书内容是作者以近几年的研究成果为基础而撰写成的，主要介绍了以下几方面的内容：Pd及Pd-Ag纳米粒子催化剂的制备及其加氢性能、Pd/Al₂O₃多相催化剂的制备及其加氢反应性能、Pd氧化铝涂层催化剂的制备及其加氢反应性能、高分散Ru催化剂的制备以及在CO甲烷化反应中的应用。

本书第一、三章由河南理工大学曹建亮执笔，第二、四、七章由河南

理工大学陈泽华执笔，其余部分由河南理工大学张火利执笔。全书在成稿和勘校过程中得到了张传祥教授、湛伦建教授和张战营教授的大力支持，也得到了河南理工大学化学化工学院其他教师的全力协助；出版得到国家自然科学基金（51404097，51504083）和河南省高校科技创新人才支持计划（17HASTIT029）和河南省高等学校重点科研项目（16A150009）的资助，在此一并表示感谢！

由于贵金属催化剂的研究与应用发展较快，加之作者水平有限，谬误和疏漏之处在所难免，敬请专家读者批评指正。

作 者

2016年9月于河南理工大学

目 录

第一章 绪 论	1
1.1 纳米材料	1
1.1.1 纳米材料的概述	1
1.1.2 纳米材料的定义与分类	2
1.2 金属纳米颗粒	3
1.2.1 金属纳米颗粒的合成与稳定	3
1.2.2 金属纳米颗粒在催化过程中的应用	7
1.2.3 金属纳米颗粒的表征与分析方法	8
1.3 生物材料与金属纳米粒子	9
1.3.1 生物材料在金属纳米粒子合成中的应用	10
1.3.2 改性纤维素的特点以及在金属纳米粒子合成中的应用	10
1.4 乙炔选择加氢反应	13
1.4.1 前加氢与后加氢工艺	13
1.4.2 乙炔选择加氢反应机理研究	15
1.4.3 乙炔选择加氢反应催化剂概述	21
1.5 CO 甲烷化反应	23
1.5.1 CO 甲烷化反应的机理研究	23
1.5.2 CO 甲烷化反应催化剂概述	26
1.6 本书内容	28
第二章 催化剂制备与分析测试条件	31
2.1 化学试剂与气体	31

2.2	催化剂的制备	32
2.2.1	高分散 Pd 纳米粒子的制备	32
2.2.2	单分散 Pd-Ag 纳米粒子的制备	32
2.2.3	PdNPs/ Al_2O_3 与 PdNPs-Ag/ Al_2O_3 催化剂的制备	33
2.2.4	Pd 氧化铝涂层催化剂的制备	33
2.2.5	HEC-Ru/ Al_2O_3 催化剂的制备	33
2.3	样品的表征与分析	34
2.3.1	扫描电镜分析	34
2.3.2	透射电镜分析	35
2.3.3	X 射线衍射分析	35
2.3.4	H_2 -TPR 分析	36
2.3.5	比表面积测定-孔径分析	36
2.3.6	表面酸性分析	36
2.3.7	钯分散度分析	36
2.3.8	Zeta 电位分析	37
2.3.9	TG 分析	37
2.3.10	气相色谱-电感耦合等离子体质谱联用分析 (GC-ICP-MS)	37
2.3.11	原位漫反射红外光谱分析(In-situ DRIFTS)	37
2.3.12	X 射线光电子能谱分析	38
2.4	催化剂的活性评价	38
2.4.1	乙炔选择加氢水相催化过程评价	38
2.4.2	乙炔选择加氢多相催化剂的评价	39
2.4.3	CO 甲烷化催化剂评价	40
第三章	Pd 及 Pd-Ag 纳米粒子催化剂的制备及其加氢性能	42
3.1	引言	42

3.2	水溶性改性纤维素的分类	44
3.3	水溶性改性纤维素的表征	45
3.3.1	XRD 表征结果	45
3.3.2	IR 表征结果	46
3.3.3	TG 表征结果	46
3.3.4	SEM 表征结果	47
3.4	Pd 纳米粒子的制备与表征	48
3.4.1	Pd 纳米粒子的制备	48
3.4.2	Pd 纳米粒子的 UV-vis 表征	48
3.4.3	Pd 纳米粒子的 TEM 表征	50
3.4.4	Pd 纳米粒子的 XPS 表征	51
3.5	Pd 纳米粒子应用于乙炔选择加氢反应	53
3.5.1	Pd 纳米粒子与传统负载 Pd 催化剂的比较	53
3.5.2	Pd 纳米粒子的稳定机理	54
3.5.3	Pd 纳米粒子的催化性能	56
3.6	羧甲基纤维素钠稳定的高分散 Pd 纳米粒子催化性能研究	57
3.6.1	CMC 对 Pd 纳米粒子催化性能的影响	58
3.6.2	Pd 含量对 Pd 纳米粒子催化性能的影响	59
3.6.3	H ₂ /C ₂ H ₂ 对 Pd 纳米粒子催化性能的影响	61
3.6.4	Pd 纳米粒子循环再利用试验	62
3.7	羧甲基纤维素钠稳定的高分散 Pd-Ag 纳米粒子	65
3.7.1	Pd-Ag 纳米粒子的制备	67
3.7.2	Pd-Ag 纳米粒子的表征	67
3.7.3	Pd 与 Pd-Ag 纳米粒子的催化性能比较	70
3.8	小结	72
第四章	Pd/Al ₂ O ₃ 多相催化剂的制备及其加氢反应性能	74

4.1	引言	74
4.2	Al_2O_3 载体的表征	75
4.2.1	Al_2O_3 载体的比表面积	75
4.2.2	Al_2O_3 载体的孔结构	76
4.2.3	Al_2O_3 载体的表面酸性	79
4.2.4	Al_2O_3 载体的晶型	80
4.3	$\text{PdNPs}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂	81
4.3.1	$\text{PdNPs}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的制备	81
4.3.2	$\text{PdNPs}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上活性组分 Pd 的分布	82
4.3.3	$\text{PdNPs}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 与 $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化性能比较	87
4.3.4	$\text{PdNPs}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的催化性能研究	88
4.4	$\text{PdNPs}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的原位红外光谱研究	91
4.4.1	CO 吸附态的实验方法	92
4.4.2	$\text{PdNPs}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上 CO 吸附态的原位红外 光谱研究	93
4.4.3	乙炔加氢反应的实验方法	95
4.4.4	$\text{PdNPs}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上乙炔加氢反应的原位红 外光谱研究	95
4.5	$\text{PdNPs-Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂	96
4.5.1	$\text{PdNPs-Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的制备	97
4.5.2	催化剂的 ICP 表征	97
4.5.3	$\text{PdNPs-Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 与 $\text{PdNPs}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的催化 性能比较	97
4.5.4	$\text{PdNPs-Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 与 $\text{Pd-Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的催化 性能比较	98
4.5.5	$\text{PdNPs-Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 与 $\text{Pd-Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的 TG 表征	100

4.6 PdNPs-Ag/Al ₂ O ₃ 催化剂的原位红外光谱研究	101
4.6.1 CO 吸附态的实验方法	101
4.6.2 PdNPs-Ag/Al ₂ O ₃ 催化剂上 CO 吸附态的原位红外 光谱研究	101
4.6.3 乙炔加氢反应的实验方法	103
4.6.4 PdNPs-Ag/Al ₂ O ₃ 催化剂上乙炔加氢反应的原位红 外光谱研究	103
4.7 小结	105
第五章 Pd 氧化铝涂层催化剂的制备及其加氢反应性能	106
5.1 引言	106
5.2 氧化铝涂层的制备工艺	111
5.2.1 铝溶胶的制备	111
5.2.2 氧化铝浆料的制备	111
5.2.3 氧化铝浆料的孔径分布	111
5.2.4 不同氧化铝浆料组成的孔径分布	112
5.2.5 氧化铝浆料的比表面积	115
5.2.6 氧化铝浆料的表面酸性	117
5.2.7 氧化铝浆料的晶型	119
5.3 氧化铝涂层的理化性能	120
5.3.1 氧化铝涂层孔径分布	120
5.3.2 不同浆料组成对氧化铝涂层孔径分布的影响	121
5.3.3 高温焙烧对氧化铝涂层孔径分布的影响	123
5.3.4 氧化铝涂层厚度对孔径分布的影响	124
5.4 氧化铝涂层的牢固度	126
5.4.1 负载量对涂层牢固度的影响	126
5.4.2 焙烧温度对涂层牢固度的影响	127
5.4.3 拟薄水铝石加入量对涂层牢固度的影响	128

5.4.4	球磨时间对涂层牢固度的影响	128
5.4.5	铝溶胶加入量对涂层牢固度的影响	129
5.5	Pd 氧化铝涂层催化剂的制备	130
5.5.1	a 和 b 两种制备方法催化性能的比较	131
5.5.2	拟薄水铝石加入量对催化性能的影响	132
5.5.3	氧化铝涂层厚度对催化性能的影响	134
5.5.4	焙烧温度对催化性能的影响	135
5.5.5	不同铝溶胶加入量对催化性能的影响	136
5.6	氧化铝涂层催化剂失活分析	139
5.7	制备 Pd-Ag 涂层催化剂与传统 Pd 催化剂比较	140
5.8	小结	141
第六章	高分散 Ru 催化剂的制备以及在 CO 甲烷化反应中的应用	142
6.1	引言	142
6.2	Al ₂ O ₃ 载体的表征	143
6.2.1	Al ₂ O ₃ 载体的比表面和孔结构	143
6.2.2	Al ₂ O ₃ 载体的表面酸性	145
6.2.3	Al ₂ O ₃ 载体的晶型	146
6.3	催化剂的制备	147
6.4	催化剂的表征结果	148
6.4.1	催化剂 H ₂ -TPR 表征结果	148
6.4.2	催化剂 XRD 表征结果	149
6.4.3	催化剂 SEM-EDS 表征结果	150
6.4.4	催化剂 TEM 表征结果	151
6.5	催化剂的活性评价	152
6.5.1	反应温度对 CO 甲烷化反应的影响	152
6.5.2	GHSV 对 CO 甲烷化反应的影响	153

6.5.3 催化剂的在线评价结果	154
6.5.4 催化剂的原位红外光谱研究	156
6.6 小结	161
第七章 结论和展望	162
7.1 结论	162
7.2 创新性结论	163
7.3 展望	164
参考文献	165

第一章 绪 论

1.1 纳米材料

1.1.1 纳米材料的概述

纳米科学与技术是在纳米尺度范围内(0.1~100 nm 之间)研究物质的特殊性质和相互作用。纳米材料则是纳米科学与技术的基础和主要研究内容,纳米材料是在 20 世纪末材料科学领域中发展起来的一个新兴的研究方向。近年来,随着纳米材料新颖而独特的性质被不断发现,比如高比表面积、优良导电性、高硬度、高磁化率、高催化效率和化学活性等,纳米材料受到了越来越多的关注,其重要性在不断提高,纳米材料已经成为科学研究中最为活跃的领域之一。

在过去的 30 年中,纳米材料的制备与合成研究吸引了不同领域科学家的注意,1990 年 7 月在美国召开了第一届国际纳米科技技术会议(International Conference on Nanoscience & Technology),并且出版了第一本相关的学术杂志。现在,纳米材料仍是一个活跃发展的领域。21 世纪,在物理、生物以及化学纳米颗粒的研究方面是一个流行趋势,科学家为了获得具有特定性质的纳米颗粒,发展了一系列不同的制备方法,其中涉及了对基础物理与化学知识的运用,例如过饱和溶液沉淀法、气体凝聚法、等离子体法、机械球磨法、燃烧法、化学反应法、聚合反应法、胶束和其他微环境内(包括微乳液、树枝状大分子)的化学反应法等。在物理学家、生物学家、化学家、材料学家和理论科学家的共同努力下,纳米粒子科学在全世界

经历了革命性的发展。另外,催化与材料科学对于世界经济的可持续性发展至关重要。其中,金属纳米颗粒在催化与材料科学领域中有着重要应用价值,比如石油精炼、汽车尾气净化、精细化工、航天器调姿发动机、燃料电池催化电极、生物质能源开发等众多涉及国计民生的催化体系均离不开金属纳米颗粒。总之,纳米材料的进步为催化基础理论与高效催化体系的研发提供了新的机遇。

1.1.2 纳米材料的定义与分类

纳米材料通常指粒径在 1~100 nm 范围内的颗粒,而随着对纳米材料研究的深入,目前,纳米材料是指在三维空间中至少有一维处于纳米尺度范围(1~100 nm)或由它们作为基本单元构成的材料。2011 年 10 月 19 日欧盟委员会通过了对纳米材料的定义,之后又对这一定义进行了解释。根据欧盟委员会的定义,纳米材料是一种由基本颗粒组成的粉状或团块状天然或人工材料,这一基本颗粒的一个或多个三维尺寸在 1 纳米至 100 纳米之间,并且这一基本颗粒的总数量在整个材料的所有颗粒总数中占 50%以上。纳米材料的基本单元按维数的不同可分为:(1)零维,指在空间三维尺度都在纳米尺度,例如纳米尺度颗粒、原子团簇等。(2)一维,指在空间有二维尺度处在纳米尺度,例如纳米丝、纳米棒,纳米管等。(3)二维,指在三维空间中有一维处在纳米尺度,例如超薄膜、多层膜、超晶格等。由于这些单元往往具有量子性质,所以对零维、一维和二维的基本单元分别又有量子点、量子线和量子阱之称^[1-3]。

元素周期表中大部分的元素都可以形成纳米颗粒,纳米颗粒可以根据组成原子的类型和结合力的性质进行分类,例如弱键合的稀有气体和分子纳米颗粒(Ar 和 H₂O 等)、共价键的半导体纳米颗粒(碳族的富勒烯和 CdS 等)、静电引力结合的离子纳米颗粒(NaCl 和 MgO 等)和金属纳米颗粒^[4]。图 1-1 显示了纳米颗粒的基本类型。

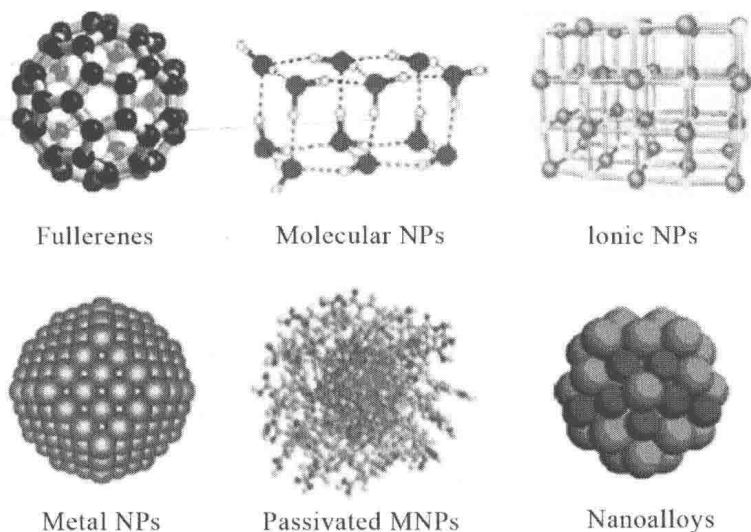


图 1-1 纳米颗粒的基本类型

Fig. 1-1 Typical types of nanopariticles^[4]

1.2 金属纳米颗粒

1.2.1 金属纳米颗粒的合成与稳定

金属原子的二聚体、三聚体、金属纳米簇以及由很多原子组成的纳米颗粒都具有很高的化学活性。因此,各种各样的合成方法被应用于制备金属纳米颗粒的研究,现在,很多科学家把研究重点放在金属纳米颗粒的制备与稳定方法上,尤其关注高分散的金属纳米颗粒,通常在液相条件下使用化学还原方法,无论是在水相介质还是在非水相介质。一般而言,一种金属颗粒在溶液中的形成是由其电势 ΔE 决定的^[5]:

$$\Delta E = E - E_{\text{redox}}$$

其中, E 是颗粒的平衡氧化还原电势,而 E_{redox} 是相应溶液的电势。当 $\Delta E > 0$ 时,颗粒长大,当 $\Delta E < 0$ 时,颗粒溶解,当 $\Delta E = 0$ 时,形成不稳定的平衡体系。组成金属颗粒的原子数目决定了金属颗粒的氧化还原电势,所以

金属纳米颗粒形成的机理比较复杂。化学还原发生在热力学的体系中,而且化学还原的动力学不稳定。化学还原是一个多因素的过程,它取决于氧化还原对的选择、组分的浓度、温度、介质的 pH 值以及扩散和吸附特征等因素。

化学还原法制备金属纳米颗粒,通常用硼氢化物,水合肼,次磷酸盐及其衍生物以及各种各样的有机物质作还原剂^[6]。目前,在液相的氧化还原反应中,对金属颗粒形成的机理和动力学的一些研究,主要是基于类似结晶过程和固体热分解的局部反应以及气-固类型的反应进行的。另外,在有金属、离子和还原剂的体系中,电子从还原剂到金属离子需要经过某种中间体复合物形成的化学过程,这种中间体复合物可以降低电子转移能。所以,由生长金属的表面层直接参与电子转移的电化学机理也正在进行研究^[7]。

纳米颗粒的合成与稳定一直是科学家研究的热点。现在已经有很多制备不同尺寸纳米颗粒的方法。基本上,所有制备纳米颗粒的方法可以分为两类:第一类方法仅仅是制备和研究纳米颗粒。该类方法主要包括超低温条件下凝聚法、光化学还原法、辐射化学还原法以及其他方法;其中,光化学还原法和辐射化学还原法主要是区别在于能量的不同,光化学还原法能量低于 60 eV,而辐射化学还原法用的能量是在 10³~10⁴ eV。高能量可以产生电子、自由基、激发态物种等还原剂。这两种还原方法是物理和化学作用同时进行的过程,这两种还原方法的优点是可以得到高纯的纳米颗粒,而且,光化学还原法和辐射化学还原法还有另一个重要作用,即可以实现在固体和低温条件下制备纳米颗粒。第二类方法则是基于纳米颗粒的纳米材料和纳米复合物的制备。主要是采用不同化学机理的分散方法,如气相凝聚法,等离子化学合成以及胶束、微乳液和大分子稳定剂合成法。

最近几年,使用胶束、微乳液和树枝状高分子作为纳米反应器合成一定尺寸的纳米颗粒及其化合物的方法有了很大的进展。例如利用水溶性的铋盐还原后得到粒径小于 10 nm 的晶体铋的纳米颗粒,这种方法是利用

AOT 反胶束^[8], 首先, 把一定量的 BiOClO_4 的水溶液与 AOT 反胶束的异辛烷溶液混合形成反胶束, 硼氢化钠的反胶束溶液用同样的方法制备, 使它们的 $w = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{AOT}]$ 值一样。在氩气保护下混合两种溶液, 室温条件下, 铋纳米颗粒在混合液中形成和老化几个小时, 在真空条件下分离液相, 干燥的沉淀物分散在甲苯中。根据 XRD 和 STM 表征结果, 得到的铋颗粒的尺寸为: 当 $w=2$ 时, $3.2 \pm 0.35 \text{ nm}$; 当 $w=3$ 时, $6.9 \pm 2.2 \text{ nm}$ 。而加入聚合物保护晶体颗粒不被氧化, 则使得纳米颗粒可以增加到 20 nm ^[9]。在铋盐的水溶液中, 利用两亲的苯乙烯-乙烯嵌段共聚物和一种阴离子表面活性剂——十二烷基硫酸钠, 还原后得到被聚合物稳定的粒径为 $2 \sim 3 \text{ nm}$ 的铋纳米颗粒^[10]。

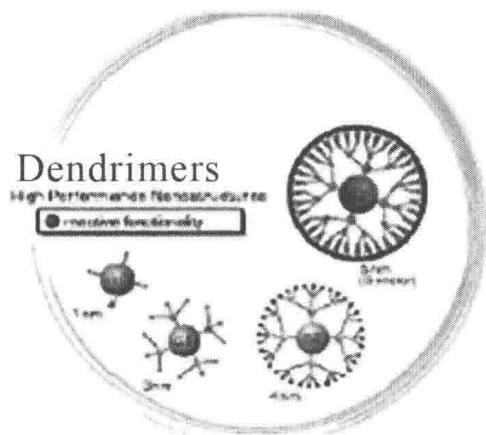


图 1-2 树枝状大分子示意图

Fig. 1-2 Schematic of dendrimers

目前, 制备纳米颗粒使用树枝状大分子作为基体的研究很活跃, 而且有很大进展, 即通过改变树枝状大分子的性质来控制纳米颗粒的尺寸是可能的。现在, 由聚酰胺的树枝状大分子和它们修饰后的树枝状大分子来稳定的纳米颗粒已被应用^[11]。图 1-2 为树枝状大分子结构示意图。树枝状大分子是具有很多分枝的大分子, 包括中心核体, 中间重复单元和末端功能团。树枝状大分子展现了一种新类型的大分子, 它具有大的相对分子质量, 溶液的低黏度, 三维分子形状和空间结构的特性。树枝状大分子的尺