

纳米材料与应用技术丛书

纳米催化技术

阎子峰 编著



化学工业出版社

材料科学与工程出版中心

纳米材料与应用技术丛书

纳米催化技术

阎子峰 编著

化学工业出版社

材料科学与工程出版中心

·北京·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

纳米催化技术/阎子峰编著. —北京: 化学工业出版社, 2003. 4
(纳米材料与应用技术丛书)
ISBN 7-5025-4395-3

I. 纳… II. 阎… III. 纳米材料-催化剂 IV. TB383

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2003) 第 029648 号

纳米材料与应用技术丛书

纳米催化技术

阎子峰 编著

责任编辑: 刘俊之

文字编辑: 赵媛媛

责任校对: 郑捷

封面设计: 蒋艳君

*

化学工业出版社 出版发行
材料科学与工程出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64982530

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京管庄永胜印刷厂印刷

三河市东柳装订厂装订

开本 850 毫米×1168 毫米 1/32 印张 19 $\frac{3}{4}$ 字数 527 千字

2003 年 5 月第 1 版 2003 年 5 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-4395-3/TQ·1701

定 价: 46.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

出版者的话

纳米科技是 20 世纪 80 年代末、90 年代初才逐步发展起来的新兴学科领域。它的迅猛发展将在 21 世纪促使几乎所有的工业领域产生一场革命性的变化。我国政府和广大科技工作者对于纳米科技的重要性已经有较高的认识,我国的纳米科技研究,特别是在纳米材料方面已经取得了重要进展,并引起了国际上的关注。

在国家政策向高新技术倾斜和提倡知识创新的大气候下,为满足广大读者对新知识、新技术的迫切需要,我社邀请国内有关专家编写了一套《纳米材料与应用技术丛书》,该丛书各分册如下:

纳米塑料

纳米建材

纳米陶瓷

纳米粉体合成技术与应用

纳米纤维

纳米金属

纳米复合材料

纳米催化技术

纳米制备技术

纳米碳管

聚合物-无机纳米复合材料

纳米材料化学

国外纳米材料技术进展与应用

出版这套丛书的目的是为了有效地推动纳米材料和技术研究领域的发展步伐,从而促进我国经济发展。从前瞻性、战略性和基础性来考虑,目前应更加重视纳米材料应用技术与产业化前景的研究。因此,该丛书的特点是以技术性为主,兼具科普性和实用性,同时体现前瞻性。

相信本丛书的出版对广大从事新材料开发和纳米材料研究的科技人员会有所帮助。

化学工业出版社

序

在过去十年，我们在纳米技术，特别是纳米结构材料的研究与开发领域取得巨大进展。高表面纳米结构材料经过修饰、改进与设计，在传感器、光电子、能量储存、分离以及催化等领域，展现出巨大的应用潜力。

通过在 $1\sim 100\text{nm}$ 范围内控制粒子的尺度和组装方式，可以调变和设计纳米结构材料的宏观物理、化学性质，这一系列的发现引起人们对由纳米粒子来制备优越性能的功能材料的兴趣。纳米粒子和纳米现象早就存在了，例如催化剂活性相就是典型的纳米粒子，催化作用是在纳米尺度上发生的化学现象。但是，相对于传统催化作用，目前对纳米催化技术的研究，主要在于借助纳米材料合成技术以及分析技术，加深人们对纳米催化作用的本质认识，提高人们对催化剂结构与性能的设计与调控水平。在催化材料研究与开发中，我们已走过漫无边际的摸索阶段，初步进入理性设计与系统研制过程。纳米结构材料为我们催化材料的开发全新的机遇，纳米结构材料或者含有特定的晶形结构，或者具有长程有序、长程无序结构，或者包含纳米尺度的孔结构，这些性能都是催化材料不可缺少的结构要素。例如，决定绝大多数多相催化剂就是具有较高比表面、特定孔结构的多孔性纳米结构材料。而这类纳米结构催化材料的合成与修饰处理，需要一些新的方法，如分子模板合成技术、插入技术等。通过这些新技术的引入，可以在分子水平上设计、合成与修饰这类纳米结构催化材料。而这类在分子或纳米尺度上物质结构的精确操控技术，就是典型的纳米技术的本质特点。

从实用的观点来看，纳米催化材料大多需要尽可能大的比表面积。这样，通过降低粒度，可以有效改善表面积的大小。但是，超细的粉体形催化剂会引起严重的操作问题，比如加载困难、床层压

降过大、产物与催化剂难以分离等。而另外一个途径就是将催化剂制备成结构型、担载型的多孔材料，这样，既可以形成发达的表面，而且通过孔隙结构使得反应物易于接近这些表面，同时避免了粒度减小带来的操作困难。例如，采用浸渍法、离子交换法和置入法等方法可将金属氧化物纳米粒子催化剂活性组分分散到多孔的无机载体上，形成表面固定的反应物分子易于接近的纳米粒子表面活性位，以完成催化反应。然而，传统的催化剂制备方法，例如浸渍法，常使催化剂活性组分在载体上不均匀分散，降低了催化剂的活性表面，同时，催化剂活性中心的分布也不均匀。通过纳米自组装合成技术，在纳米催化剂合成过程中，将活性金属或氧化物前驱体有条件地植入或锚定于含有特定孔结构的无机或有机载体中，这样不仅能够控制催化剂的颗粒大小、比表面和分散度，还能降低催化剂成本，减少浸渍法制备引起的诸多问题。

20 世纪 90 年代以来，大量的微孔和介孔材料在催化领域得到广泛的应用。在多孔材料合成技术领域，取得许多重大突破，如 M41S 介孔分子筛和多孔黏土类分子筛的模板合成技术和自组装合成技术，为纳米多孔材料（孔径范围：1~10nm）的设计与合成开辟了广阔的道路。这类纳米多孔材料在分离和催化领域，尤其是大分子催化反应方面，有着巨大的应用潜力。

在新世纪之初，我们欣喜地看到在纳米技术领域取得大量的突破性进展。新千年纳米技术的迅猛发展为催化学家和工程师在新型催化材料的设计、合成、修饰、表征和应用等方面的研究提供了难得的机遇，同时，人类在能源、化工、环境的可持续发展方面也面临着重大的挑战。纳米催化技术可能是解决上述问题的最佳途径之一。基于此考虑，我很高兴引荐在国际多相催化、纳米催化领域十分活跃的石油大学阎子峰教授的这部佳作。

该书以纳米催化技术为主题，在中国，以至世界范围内首次将纳米材料和催化技术的结合与渗透系统地介绍。本书分为八章，基本涵盖了纳米技术概论、纳米催化材料的分类、纳米催化材料的结构设计、合成、修饰、表征与应用等方面的内容。总的来说，该书

讨论了涉及纳米催化作用、纳米催化剂设计和纳米结构催化剂修饰方面的重要问题，以探索新型和高性能纳米催化材料的合成与应用的新途径。

该书还论述了在纳米材料和催化技术领域国际前沿进展情况。我希望广大读者，如同我一样，发现这是一本综合的、杰出的、实用的研究专著。

澳大利亚工程院院士

澳大利亚国家研究理事会专家委员

昆士兰大学纳米技术首席教授，纳米材料研究中心主任

中国科学院海外评审专家

逯高清 博士



2003 年 2 月 10 日于澳大利亚布里斯班

Preface

In the last decade, we have witnessed a rapid growth in research and development of nanotechnology, especially nanostructured materials. Nanostructured materials of high surface area present great promises and opportunities for a new generation of materials with improved and tailorable properties for applications in sensors, optoelectronics, energy storage, separation and catalysis.

Interested in making materials from nanoscale building blocks arose from discoveries that by controlling the size in the range of 1~100 nm and the assembly of such constituents, one could alter and prescribe the properties of the assembled nanostructures. Nanoscale phenomena and objects have been around for some time. Catalysts, for example, are mostly nanoscale particles, and catalysis is a nanoscale phenomenon. What is new and different now is the degree of understanding and deliberate control and precision that the new nanoscale techniques afford. Instead of discovering new materials by random search (trial-and-error), we can now design them systematically. Nanostructured materials can have crystalline, long-range ordered or disordered structure and may contain pores of the dimension of nanometers. Some applications such as catalysis take advantage of high surface area and pore confinement effects. Synthesis and processing of nanoparticles/nanostructures require new approaches such as molecular templating and intercalation in a bottom-up manner. By such approaches, nanomaterials can be designed and tailor-made at the molecular level. Manipulating matter in such a small scale and with precision control of its properties is one of the hallmarks of nanotechnology.

From a practical catalysis standpoint, a large specific surface

for nanoparticles is most desired. However, fine powder catalysts can cause serious operational problems such as difficulties in loading, pressure drop, and separation of catalyst from the reaction products. A feasible approach to generating a large and accessible surface area of catalyst but avoiding the morphology of fine powder is to create a composite or immobilized structure. One can disperse nanoparticles of metal oxides in an inorganic support to stabilize the discrete nanoparticles, meanwhile maintaining most of their surface accessible to reactant molecules, by methods such as impregnation of metal ions in nanoporous supports, ion-exchange and intercalation (as in pillared clays). However, the traditional methods of preparing the catalysts such as impregnation often result in agglomerated catalyst particles in the support, thus decreasing the active surface area, and uniformity of the active centers. With nanostructuring techniques, active metal or oxide precursors can be incorporated or grafted on the nanoporous support during synthesis thus not only increase the control in catalyst particle size, surface area and dispersion, but also eliminating the cost and problems associated with impregnation.

Since the early 1990s, a large number of microporous and mesoporous materials have found wide applications in catalysis. Major breakthroughs in materials synthesis such as the templated synthesis of mesoporous molecular sieves M41S and porous clay heterostructures have opened exciting avenues for designing new classes of nanoporous materials based on molecular templating and self-assembly principle (with pore dimensions between 1 to 10 nm). These materials offer great potential for applications in separation and catalysis, particularly reactions involving large and bulky molecules.

In this very beginning of the new century, we are excited at the prospect of an explosion of revolutionary discoveries at nanoscale. The new millennium presents opportunities as well as challenges to scientists and engineers working in this dynamic field of catalysis in terms of the tailor-design, synthesis and character-

ization of catalytic materials. In this regard, I am pleased to present this book, an excellent work by Professor Zi-Feng Yan of the University of Petroleum who is an expert in heterogeneous catalysis, nanocatalyst synthesis and characterisation internationally.

This book featuring the theme on Nanoscale catalytic technology is a timely addition to the field of nanomaterials and catalysis both in China and in the world. Its eight chapters cover topics from “introduction to nanotechnology”, “characterisation techniques”, “nanomaterials synthesis methods”, “molecular sieves and their applications”. to “membrane catalysts and enzymic catalysis”. Fundamentally, this book discusses important issues in molecular sieves synthesis, and catalyst design and nanostructure tailoring in order to discover new opportunities for making novel and high performance nanostructured materials and their implications on catalysis science.

This book constitutes a state of the art review of the advances in nanomaterials and catalytic technology. I hope the readers will find it, as well as I do, a comprehensive, outstanding and very useful research monograph.



Professor Max G. Q. Lu FTSE FICHEM

The University of Queensland

10 Feb, 2003 Brisbane, Australia

前 言

众所周知，化学是最古老、最基础的学科之一，在改善人类生活方面，也是最有成效的科学领域之一。化学已贯穿于人类生活的方方面面，成为人类最为依赖的基础学科。现代人类社会全部生产中，化学占有 30% 以上的比重。这还不包括电子、汽车、农业等相关工业门类。遗憾的是，日益严峻的环境、生态压力，使得现代社会对化学存在严重的偏见，似乎化学除了带来“污染、有毒、危险”之外，别无它用。

催化作为化学与工程学科的一门交叉学科，属于交叉型应用基础学科。真正的催化研究已经持续了一个多世纪，取得了许多里程碑性的工业催化技术，但早期的催化研究由于测试技术的限制，很难进入主流科学领域，尽管催化剂已广泛应用于现代化学工业，成为庞大的化学工业生产得以正常运行的关键技术，使人类从根本上解决诸如食不果腹（合成氨）、衣不蔽体（合成纤维）、日用品稀缺（三大合成材料）的命运。目前，化学工业中 80% 以上的转化过程是通过催化实现的，对于石油加工与石油化工显得更为重要。但是，真正进入主流科学，则是在 20 世纪 80 年代，一些真正意义上的表面测试技术取得突破以后。

近年来，纳米材料与技术等诸多领域引起广泛的重视，成为国际上研究与开发最为活跃的领域之一，被认为是 21 世纪人类最有前景的技术领域。纳米技术的兴起，也给催化学者一个启示。长久以来，催化学者一直在默默无闻地使用着纳米技术，但从未鲜明地提出纳米技术的概念，甚至现在，纳米催化技术依然处于“犹抱琵琶半遮面”的状态，nanocatalysis 仅仅在很少的文献中提及。我们知道，多相金属催化剂的活性相往往是一些纳米尺度的表面金属粒子，分子筛催化剂的孔道也属于纳米结构范畴，表面化学反应是典

型的界面作用过程，催化剂的传统制备技术稍加改进，即是典型的纳米材料合成技术等。在某种程度上，可以说催化学者就是一类纳米与界面技术专家。随着纳米技术以及界面科学的不断发展，催化学科也会受益无穷，进入真正意义上的纳米催化时代。

从纳米的概念出发，催化剂可以分为纳米尺度催化剂和纳米结构催化剂两大类。纳米尺度催化材料主要是一些超细金属、合金以及金属氧化物催化剂。同时，酶催化剂也是一类非常典型的纳米尺度催化剂。另外，超细分子筛的研究也已引起广泛关注，将成为新的纳米催化剂的研究热点。而纳米结构催化剂则是化学催化剂的主体，包括担载型、植入型金属催化剂和纳米孔结构、纳米界面结构催化剂等。目前，除能将 Si、Al 氧化物制备成纳米介孔分子筛结构外，还可以将 Zr、Ti、Ru 等过渡金属氧化物制备成纳米介孔分子筛，引起人们的广泛兴趣。同时，一些新的纳米结构催化材料，如纳米管、纳米纤维、纳米球、纳米膜等也给催化研究带来新的机遇与选择。新的纳米催化材料的不断出现，新的纳米合成技术的不断完善，新的界面分析技术的不断成熟，为我们催化研究提供了诸多新的方法与结构控制手段，使催化工作者在心智上变得更为聪明，操作起来变得更为得心应手，从“摸着石头过河”的探索跨越到“随心所欲”的主宰。

实质上，生命过程的不断进化与有效运转，很大程度上取决于催化剂的作用，这类催化剂我们称之为生物催化剂。其中，RNA 就是最典型的生物催化剂，同时，也是纳米生物催化剂。一般地，生物催化剂主要是指酶催化剂，酶催化剂实质上是一类具有特殊结构的蛋白质分子，其尺度一般在纳米范围。因此，在国外，许多研究机构是将生物与纳米技术结合在一起的。研究生物催化，不仅可使我们认识生命过程的本质，更重要的是发现、开发一些新的温和条件下可以进行的催化转化，探索一些事关人类生态环境、能源、化工等可持续发展的新途径。例如，模拟生物催化，已成为化学催化工作者一个非常重要的研究方法。

本书是在作者所在课题组多年研究并系统调研了最新的纳米催

化领域的一些成果的基础上，倾尽全力、精心撰写而成的。全书共分八章，第1章对纳米技术进行了总体概述，对人类几次重大技术革命进行了比较、分析，同时，对纳米技术的定义、特点及分类做了描述，并且对与分子纳米技术相关的测试技术、合成手段进行了简单的叙述。第2章主要介绍纳米尺度催化材料，分别对纳米尺度催化材料的表面效应进行了介绍，同时主要对纳米金属催化剂、金属氧化物催化剂以及超细分子筛催化剂的结构特点、催化应用进行了比较系统的阐述，并且，对纳米膜催化剂、生物催化剂的结构、理论与应用做了大量的叙述。第3章主要介绍纳米结构催化剂的结构、性能与应用情况。其中包括担载型金属催化剂、嵌入型金属催化剂、担载型金属氧化物催化剂、纳米微孔催化剂、纳米介孔催化剂以及 Rancy 金属骨架催化剂等。第4章主要介绍纳米尺度催化剂的合成技术，包括一些传统的物理、化学合成技术，以及一些新的纳米尺度催化剂的制备技术等。同时，对催化领域非常重要的纳米超细分子筛的合成做了重点介绍。而第5章则主要介绍纳米结构催化剂的合成。包括担载型、嵌入型金属、金属氧化物催化剂的分散与制备技术，纳米介孔分子筛的合成技术等。本章主要介绍一些新的催化合成技术，如原位合成、溶胶-凝胶法、气相沉积法、模板剂法、自组装技术等。第6章主要介绍纳米尺度催化剂、纳米结构催化剂的一些新的结构表征技术，如纳米尺度催化剂的粒度、形貌及其局部结构分析技术等，纳米结构催化剂的界面结构、晶相结构以及介孔结构分析等，同时，对纳米催化作用非常关键的表面化学键、表面中间体及其表面催化作用机制的检测，进行了比较深入的介绍。第7章主要介绍了纳米催化剂的设计与开发，分别以实例的方式对纳米尺度催化剂、纳米结构催化剂的设计思路、方法、理论及其设计效果进行了讨论，同时，介绍了一些新的催化剂设计方法，如模型法、组合设计法等，做了一定的介绍。最后第8章对纳米催化技术在未来人类面临的诸如能源、化工、材料以及环境可持续发展，以及人类自身发展中的可能作用进行了简单的评述与预测，以启迪读者对纳米催化技术的未来进行思考，提高对纳米催化

技术的兴趣。

纳米催化技术仅仅是纳米技术中的一个分支，随着纳米技术的不断发展和成熟，纳米催化技术不论从催化新材料方面，纳米催化剂合成及其结构表征方面，还是纳米催化剂的设计与催化作用本质的研究方面，将会取得更大的进步。纳米催化技术发展十分迅速，新成果、新技术不断涌现，新的文献穿插于繁杂的各类期刊、专著中，文献数量浩如烟海。尽管作者尽力将最新的研究成果涵盖其中，文献截止到 2002 年 12 月，但最新的纳米催化技术仍不断涌现。

除作者外，刘欣梅博士撰写了第 5 章过渡金属介孔分子筛合成部分，同时，钱岭、宋春敏等并对本书内容提出了许多有益的建议。

在本书的编写过程中，澳大利亚昆士兰大学纳米材料研究中心、化工系、物理建筑与工程学部图书馆提供了非常方便、优越的条件，澳大利亚技术科学与工程院院士 Max G Q Lu 教授为保证本书的编写，为作者提供了舒适的工作与生活条件。同时，石油大学化学化工学院、重质油加工国家重点实验室、中国石油天然气集团公司催化重点实验室对本书的写作也提供了大力支持。在出版过程中，化学工业出版社的编辑提出了许多意见，在此，作者一并表示最衷心的感谢。由于作者学术水平有限，加之写作时间仓促，书中疏漏、不妥及错误之处恐在所难免，恳请专家和读者不吝指正！

阎子峰



2003 年 2 月于石油大学化学化工学院

内 容 提 要

本书是《纳米材料与应用技术丛书》之一。重点阐述了纳米尺度催化材料、纳米结构催化剂的结构特点、性能与应用情况。并在此基础上进一步论述了纳米催化剂的合成、表征技术,以及纳米催化剂设计与开发的相关理论、方法。最后,对纳米催化技术在未来人类面临的诸如能源、化工、材料以及可持续发展等方面进行了展望。

本书综合作者多年研究工作及精心调研成果写就,内容翔实,重点突出,图表丰富、注重体现实用性。

本书适合于广大从事新材料开发和纳米材料研究的科技人员,以及有关专业院校师生使用。

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 纳米技术简介	1
1.1.1 科技革命简史	1
1.1.2 纳米技术背景	4
1.1.3 纳米技术分类	7
1.1.4 纳米技术与纳米结构	9
1.2 分子纳米技术简介	12
1.2.1 电子显微镜	12
1.2.2 纳米自组装技术	20
1.3 纳米催化技术简介	24
参考文献	27
第 2 章 纳米尺度催化材料	28
2.1 纳米尺度材料表面效应	28
2.1.1 纳米尺度材料的形貌特点	28
2.1.2 纳米尺度材料的分散与烧结现象	30
2.1.3 纳米尺度材料的吸附特性	32
2.1.4 纳米尺度材料的表面效应	33
2.1.5 纳米尺度粒子的酸碱性	37
2.2 超细金属催化材料	37
2.2.1 超细贵金属催化剂	38
2.2.2 超细过渡金属催化剂	43
2.2.3 担载型超细贵金属催化剂	45
2.2.4 担载型超细过渡金属催化剂	51
2.3 过渡金属氧化物超细催化剂	58
2.3.1 前过渡金属氧化物超细粒子催化剂	59
2.3.2 后过渡金属氧化物超细催化剂	66
2.3.3 主族金属氧化物超细催化剂	70

2.3.4	稀土氧化物超细催化剂	80
2.3.5	过渡金属复合氧化物超细催化剂	82
2.4	超细分子筛催化剂	83
2.4.1	分子筛简介	83
2.4.2	纳米尺度超细分子筛定义	91
2.4.3	纳米超细分子筛性能特点	93
2.4.4	纳米超细分子筛的应用	99
2.5	纳米膜催化剂	105
2.5.1	Pd 金属膜催化剂	106
2.5.2	分子筛膜催化剂	111
2.6	纳米生物催化剂	118
2.6.1	纳米生物学	118
2.6.2	生物催化广义定义	121
2.6.3	生物催化理论	125
2.6.4	酶的结构、性能与催化应用	129
	参考文献	144
第3章	纳米结构催化材料	154
3.1	担载型超细金属催化剂	154
3.1.1	担载型纳米金属粒子结构催化剂	155
3.1.2	嵌入型纳米金属粒子结构催化剂	163
3.2	担载型金属氧化物超细催化剂	173
3.2.1	担载型金属氧化物超细催化剂	174
3.2.2	薄膜型金属氧化物超细催化剂	179
3.2.3	其他结构型金属氧化物催化剂	183
3.3	纳米微孔结构分子筛	191
3.3.1	分子筛结构简介	191
3.3.2	分子筛的结构与性能	194
3.3.3	分子筛催化作用	202
3.4	纳米介孔结构分子筛	213
3.4.1	介孔分子筛 (MMS) 催化剂的结构设计	215
3.4.2	担载型过渡金属 MMS 基催化剂	216
3.4.3	担载型金属氧化物	223
3.4.4	介孔分子筛酸性催化剂	229