分子筛限域金属纳米粒子及其氧化还原反应应用的研究进展

赵 莹 吴春洋 张红丹* 程 鹏

(沈阳师范大学化学化工学院 能源与环境催化研究所 沈阳 110034)

摘 要 沸石分子筛是一类孔隙均匀、结晶度高、结构多样、比表面积大的材料,在催化、分离、吸附等 方面得到了广泛的应用。沸石分子筛已被证明是金属纳米粒子(MNPs)的理想载体。MNPs@沸石分子筛 催化剂不仅表现出优异的催化活性,而且具有较高的稳定性和择形催化性;此外,限域的 MNPs 与具有活性 位点的纳米孔骨架的协同作用可以进一步提高复合催化剂的催化活性,因此,在工业相关应用中引起了人 们的极大关注。本文综述了 MNPs@沸石分子筛催化剂的研究进展,重点介绍了多种合成方法以及其在氢 化和氧化反应中的应用进展;指出了 MNPs@沸石分子筛催化剂领域存在的问题和挑战并对其未来发展进 行展望。

关键词 分子筛 金属纳米粒子 限域 氧化 还原

Progress in Synthesis of Zeolite Confining Metal Nanoparticles and Their Applications in Oxidation and Hydrogenation Reaction

Zhao Ying, Wu Chunyang, Zhang Hongdan*, Cheng Peng

(Institute of Catalysis for Energy and Environment, College of Chemistry and Chemical

Engineering, Shenyang Normal University, Shenyang, 110034)

Abstract Zeolite is a kind of materials with uniform pores, high crystallinity, diverse structures and large specific surface area. It has been widely used in catalysis, separation and adsorption. Zeolites have been proved to be ideal supports for encapsulating metal nanoparticles (MNPs) in their nanoporous space. MNPs@ zeolite catalysts not only show excellent catalytic activity, but also have high stability and catalytic shape selectivity. In addition, the synergistic effect of confined MNPs and nanoporous framework with active sites can further improve the catalytic activity of the composite catalysts, so they have attracted great attention in relevant industrial applications. This paper reviews the research progress in MNPs@ zeolite catalysts, with emphasis on various synthetic methods and heterogeneous catalytic reactions such as hydrogenation and oxidation. Furthermore, this review also points out some problems and challenges in the field of MNPs@ zeolite catalysts, and looks forward to their future development.

Keywords Molecular sieve, Metal nanoparticle, Confinement, Oxidation, Hydrogenation

在过去的几十年中,金属纳米粒子(MNPs) 在多相催化反应中表现出优异的催化性能,特别 是在碳氢化合物加氢、氧化和还原 NO_x 等反应中 均表现出较高的催化活性,因而受到了广泛的关 注^[1,2]。近年来,研究人员发现 MNPs 能够催化许 多有机反应,从而激发了人们对金属催化作用的 兴趣^[3~10]。MNPs 具有体积小并且比表面积大的 特点,同时研究发现,随着 MNPs 粒径的减小,其 催化活性逐渐增强,当粒径小于 5nm 时催化活性 最高^[11-14]。这些尺寸非常小的粒子通常具有特 殊的形态、较低的平均配位数及暴露出独特的晶 面。事实上,很大比例的原子位于角落和边缘,这 些原子被认为参与催化过程,因为它们有活化底 物的能力^[15-17]。然而,小的 MNPs 热稳定性差, 即使它们与载体有强烈的相互作用,在高温的反 应条件下仍然易于烧结^[18-23],这使其在工业应用

^{*}联系人,张红丹 女,博士,主要从事沸石分子筛的制备及其催化性能研究。E-mail: zhanghd11@163.com

国家自然科学基金项目(22172102,21701117,22202137)、辽宁省"兴辽英才计划"项目(XLYC2007190)和沈阳市中青年科技创新人 才支持计划项目(RC210044)资助

上具有很大的局限性。研究人员发现,这可以通 过将 MNPs 限域在无机载体的孔或空腔中来打 破。除了防止纳米颗粒聚集,这些载体还必须具 有贯通的孔道结构,允许反应物和产物自由通过 孔道进入载体内部,在内部的 MNPs 表面吸附脱 附。具有较高比表面积、均匀孔道结构和酸度可 调节的沸石分子筛材料被认为是封装 MNPs 的理 想载体^[24]。

沸石分子筛为具有均匀微孔结构的晶体材 料,并广泛地应用于催化领域中。例如,Y型沸石 已广泛应用于重油的催化裂化(FCC);具有中孔 孔道的 ZSM-5 型分子筛已被用于燃料的升级改 造[25]。研究人员成功地制备出沸石分子筛限域 MNPs 双功能催化剂,发现其在加氢、脱氢和裂 解、异构化反应中具有较好的催化性能^[26~29]。在 过去的 20 年里,分子筛限域 MNPs 催化剂(MNPs @沸石分子筛催化剂)在设计方面得到了显著的 发展,并成功制备了一批具有较好催化性能的新 型多相催化剂^[30]。MNPs@沸石分子筛材料同时 具有沸石分子筛和高活性 MNPs 的优点:开放的 纳米孔道有利于分子扩散,使其能够接触到固定 的金属物种;均匀的纳米孔可以有效地筛分不同 大小的分子,小于直径的分子可以扩散到纳米孔 中,而较大的分子则完全受阻;可调的分子筛组成 和结构实现了分子水平的传质调节:骨架内的活 性中心与被限域的金属纳米颗粒配合成为多功能 催化剂。根据这些原理,将分子筛微孔和 MNPs 结合,合成了一系列对不同直径的反应物具有择 形性的 MNPs 催化剂。此外,沸石分子筛孔道结 构稳定了 MNPs,避免了催化过程中的聚集或浸 出,在高温的反应条件下获得了耐烧结的催化剂。 本文综述了在沸石分子筛中高效封装 MNPs 的方 法,并介绍了 MNPs@ 沸石分子筛催化剂在加氢 和氧化反应中的应用进展,总结了 MNPs@ 沸石 分子筛催化剂目前面临的挑战和局限性并对未来 进行展望。

1 分子筛限域金属纳米粒子的合成

1.1 后处理法

沸石分子筛通常是在水热条件下以金属阳离 子或有机胺为模板剂合成的。在高温煅烧去除有 机模板剂后,可以空出均匀的孔道或笼,这些空隙 可以作为宿主来容纳引入的金属阳离子。离子交 换法、浸渍法和重晶化法等后封装方法是最常用 的方法。

1.1.1 离子交换法

传统的硅铝酸盐沸石骨架具有负电荷,可以 通过位于分子筛孔道中的碱土金属阳离子和碱金 属阳离子来平衡,如 Na⁺、K⁺和 Ca²⁺。与骨架原子 相比,这些用来平衡电荷的阳离子可以自由移动, 而且还可以和其他金属阳离子(如溶液中的过渡 金属阳离子)交换。沸石在不同的气氛下处理 后,可以在沸石晶体中或者晶体上形成金属氧化 物、金属硫化物或金属原子。一般来说,传统的交 换过程需要重复交换步骤来达到所需的金属负载 量。为了在沸石晶体中加入更多的离子,在下一 次交换之前,应用水冲洗沸石,直到滤液中不含金 属离子。溶液的 pH 也是交换过程中的一个关键 因素,在交换过程中,要小心调整 pH,以避免生成 金属氢氧化物沉淀。Fenwick 等^[31] 通过离子交换 法制备了一系列由四个银原子封装在 FAU 和 LTA 拓扑沸石中的超小型 Ag 纳米团簇。Kistler 等^[32]通过离子交换法在 LTL 拓扑沸石中实现了 1(wt)%的高 Pt 负载量。他们使用 Pt (NH₃)₄ (NO₃),作为前驱体,在 KLTL 拓扑沸石中合成了 一种位点分离的单核铂催化剂。通过红外光谱和 X 射线吸收光谱以及电子显微照片确定了沸石孔 内铂配合物的结构和位置,证明了铂和载体的键 合,并表明铂在氧化和催化后仍保留了分离的位 点。最近, Iida 等^[33] 通过离子交换法将 Pt 和 Zn 双金属封装在 MFI 型沸石中。如图 1 所示,首 先,Pt²⁺与含 Zn 的 MFI 沸石(Zn-MFI)交换形成 Pt²⁺/Zn-MFI,这是因为 Zn 在沸石骨架中会产生 电荷不平衡。在升温煅烧和还原后,骨架中的锌 脱除并与铂合金化,从而产生封装在沸石孔道中 的双金属 Pt-Zn 纳米团簇(PtZn@MFI)。骨架锌 的脱除和同时保持沸石骨架本身结构是合成 PtZn@ MFI 催化剂的关键。Maeno 等^[34]采用固态 离子交换法,制备 CHA 分子筛限域单原子 In 催 化剂。催化剂的 EXAFS 谱图中只有 In-O 键,观 察不到 In-In 键的存在,证明 In 物种以单原子形 式存在。催化剂在乙烷脱氢反应中展现出优异的 催化性能,基于反应动力学、原位红外光谱和 DFT 计算结果,证明[InH,]⁺阳离子是乙烷脱氢的催 化活性位点。

1.1.2 浸渍法

分子筛主体的离子交换能力在很大程度上决 定离子交换能否成功,因此,中性骨架的分子筛



步骤 1:将 Pt²⁺通过离子交换进入含锌的 MFI 沸石;步骤 2: 通过煅烧和还原在沸石微孔内部形成 PtZn_x 双金属簇。 PtZn@ MFI 中的虚线圆圈代表发生骨架 Zn 脱金 属的空位硅烷醇巢 图 1 PtZn @ MFI 合成路线的总体示意图^[33]

Fig. 1 Overall schematic of the synthesis route for PtZn@MFI^[33]

(如纯硅分子筛和磷酸铝分子筛)是没办法进行 离子交换的。对于中性骨架分子筛来说,浸渍法 是将金属前驱体引入的一种广泛应用的方法。通 常,金属前驱体主要通过物理吸附进入分子筛的 孔道中[35]。等体积浸渍法是最常用的浸渍方法, 即将脱水的分子筛与等体积的金属溶液混合,并 将溶液引入分子筛的孔道中。等体积浸渍法在静 态真空条件下使 MNPs 在具有较大的 12 元环孔 道的 FAU 和 LTL 拓扑沸石中分散良好^[36]。Yang 等^[37]通过等体积浸渍法将 Au 封装在 LTL 拓扑 沸石中,使用 KAu(CN),作为前驱体,在 300℃的 温度下通过 KOH 处理来合成。这种合成方法使 O与Au配位形成单活性位点Au,而且碱金属离 子(如 K^{\dagger} 和 Na^{\dagger})可以有效稳定单活性位点 Au 形 成AuO_xNa_x或AuO_xK_y化合物,使其具有更高的 稳定性。Zeng 等^[38]通过等体积浸渍法将铁、钴、 镍、铜和铜-锌纳米颗粒封装在 ZSM-5 中。首先向 金属氯化物溶液中加入 ZSM-5 粉末直至形成糊 状物,然后通过高温煅烧制备 MNPs@ ZSM-5 催化 剂。在实际应用中,为了能够确保足够的催化活 性,需要较高的金属负载量。但是金属负载量的 增加,通常会导致其表面形成体积较大的金属颗 粒^[39]。因此,在保证 MNPs 高分散度的前提下, 增加分子筛内的金属含量是可行的。Mielby 等^[40]使用具有晶内介孔的 silicalite-1(MFI) 通过

等体积浸渍法封装金纳米粒子。在浸渍过程中, HAuCl₄ 溶液很容易填充晶内介孔。负载量为 1% 的金纳米颗粒(2~3 nm)还原后最终包覆在沸石 中。相比之下,相同金属负载下的较大的金纳米 颗粒(3~6 nm)仅位于 silicalite-1 晶体的表面。 Wang 等^[41] 通过浸渍二次生长法将多种金属封装 在沸石分子筛中。该方法使用了具有晶内介孔的 多级孔分子筛。通过浸渍法将负载在分子筛上的 金属氧化物在分子筛的二次生长过程中被封装。 通过这种方法,可以将一些金属粒子,如铈、钛、 金、铂和锰,封装在沸石分子筛当中。而且,用这 种方法金属粒子的负载量可以高达 10(wt)%。 Wang 等^[42]通过浸渍法将亚纳米金属簇(Rh 和 Ru)均匀地分散在 MFI 的五元环中,并在高温下 保持稳定。所制备的金属催化剂 Rh/SP-S-1 在氨 硼烷水解中具有很高的催化活性,在 298K 时 TOF 值为 430mol H₂·mol_{Rb}⁻¹·min⁻¹, 这比纳米沸 石负载 Rh 催化剂提高了 6 倍以上,甚至与沸石 负载 Rh 单原子催化剂相当。



图 2 氨硼烷水解反应装置示意图^[42]



1.1.3 重晶化法

分子筛重晶化制备空壳封装 MNPs 也是制备 具有高分散性的纳米粒子双金属催化剂的可靠方 法。通过此方法,已成功地将单金属 Pd、Pt、Ni、 Au、Co、Fe、Cu 和双金属 Cu-Pd、Ni-Pt、和 Fe-Cu 封 装在中空 S-1或 ZSM-5中。Prates 等^[43]通过四烷 基溴化铵(TAA)选择性去除中空 β 沸石外表面 大的 Pt 纳米粒子,成功合成了具有高 Pt 负载量 和分散度的中空 β 沸石,其中 Pt 纳米粒子被封装 在 β 沸石薄壳中。TEM 照片表明,成功地合成了 具有 50%~60%的高分散度的 Pt/ β 沸石催化剂。 Dai 等^[44]通过四丙基氢氧化铵(TPAOH)水热处

· 685 ·

理,成功地将 Pd 和 Pd-CuO 纳米粒子封装在空心 S-1 单晶中。具体过程如下:首先通过浸渍将金 属负载在沸石(M/MFI)的表面上,然后用 TPAOH 处理 M/MFI。晶体内部的硅酸盐离子浸出,随后 在沸石晶体的外表面上再结晶,使沸石产生了中 空结构。在此过程中, MNPs 被封装在沸石内部。 Dai 等^[45]也通过 TPAOH 水热处理,采用"浸渍-溶 解-重结晶"成功地将高度分散的 Fe-Cu 双金属氧 化物纳米粒子封装在空心 S-1 中。由于 Fe-Cu 双 金属相互作用, Fe-Cu 双金属氧化物表现出更高 的分散性,粒径从 11.3nm 减小到 3.7nm。而且 封装的 Fe₂O₃-CuO(3.7nm)的粒径大于微孔沸石 (0.53nm)的孔径,这有助于防止金属氧化物的 浸出。

1.2 原位封装法

与后处理法相比,原位封装法不受分子筛孔 径的限制,因为金属的封装过程与分子筛的结晶 过程同步。然而,在水热条件分子筛结晶过程中, 大多数金属阳离子容易以氢氧化物的形式沉淀在 碱性初始凝胶中,将会导致在分子筛晶体表面形 成大颗粒,甚至导致金属物种与分子筛载体分离。 此外,由于金属团簇具有较高的表面能,在分子筛 前驱体中有严重聚集的趋势。因此,在原位合成 过程中需要开发更多的保护方法来限制封装在分 子筛骨架中的金属团簇的严重聚集或快速沉淀。 根据保护方法的不同,原位封装方法可分为配体 稳定法和前驱体稳定法。

1.2.1 配体稳定法

使用含有N或S的有机硅配体可以有效解 决金属物种在分子筛结晶条件下聚集的问题。胺 基配体,如氨和乙二胺,是原位合成分子筛封装金 属时常用来稳定金属阳离子的配体,因为这些金 属-胺配合物在高 pH 合成体系中具有良好的水溶 性和优异的稳定性。Wang 等^[46]在水热条件下使 用[Pd(NH,CH,-CH,NH,),]Cl,作为前驱体,成 功地将 Pd 团簇封装在 MFI 型沸石的交叉孔道 中。Iglesia 等^[47]通过添加金属-胺配合物成功地 将各种金属团簇(Pt、Pd、Ru 和 Rh)以 0.1(wt)% 的负载量封装在 SOD 拓扑分子筛中,大多数金属 前驱体是无法进入的(如图3所示)。他们还使 用类似的方法将金属封装在 GIS 拓扑分子筛中。 Yu 等^[48]在水热条件下,成功地在 silicalite-1 分子 筛中封装了亚纳米单金属 Pd 和杂化双金属 Pd-M (OH),(M=Co,Ni)团簇。在443K的水热条件 下,以 TPAOH 为模板剂,当分子筛结晶时将金属 配合物 M(NH₂CH₂CH₂NH₂)₂²⁺(M = Pd, Co, Ni) 封装在分子筛孔道中。在空气中煅烧并在 H₂ 气 氛下还原后,最终在分子筛孔道内形成了亚纳米 级金属团簇。他们还开发了一种配体保护的直接 H₂ 还 原 方 法,使用 Pt (en)₂Cl₂ 和 Zn (en)₃ (CH₃COO)₂ 配合物作为金属前驱体在 silicalite-1 中封装亚纳米 Pt-Zn 簇^[49]。与此前去除沸石中 有机模板剂和配体的煅烧、还原不同,在这项工作 中直接通过 H₂ 还原进行有机物的氢解和金属的 还原。Cs-corrected STEM 测试表明 Pt-Zn 亚纳米 团簇被分散地封装在 MFI 沸石中,并且引入的金 属物种不会破坏沸石的结构。





一些金属离子,如 Au³⁺离子,即使在低温下 也不易被胺基配体稳定,但是在巯基硅烷的作用 下,可以形成稳定的配合物,即使在碱性水热条件 下也能保持稳定。巯基硅烷是稳定金属离子和在 分子筛内封装金属团簇的强配体。Iglesia 等^[50,51] 在水热合成中引入了巯基硅烷配体,即3-巯基丙 基三甲氧基硅基(MPTMS),巯基基团稳定金属盐 并且防止其在碱性条件下过早还原,烷氧基硅烷 基团与硅酸盐和铝酸盐形成结晶框架。因此, MPTMS 加强了金属前驱体与分子筛骨架的连通 性,从而确保了金属前驱体在整个分子筛中的均 匀封装。他们利用同样的方法成功地将单金属 Pt、Pd、Ir、Rh、Ag 和双金属 Au-Pd、Au-Pt 和 Pd-Pt 封装在 LTA 沸石和 MFI 沸石中。红外光谱表明, 热处理后双金属表面无合成碎片;光谱还表明,在 CO 化学吸附时发生了团簇内偏离,这证明了同 一簇中存在两种元素。红外光谱是一种有价值并 且易于应用的技术,可用吸附的探针分子确定负 载的金属物种。CO可以作为探针分子,不仅因 为 CO 是 CO 氧化中的反应物,而且还因为 νCO 光谱提供了有关金属物种的结构、配位和氧化态 的详细信息^[52]。

1.2.2 前驱体稳定法

除了用有机配体稳定金属离子外,利用无定 形二氧化硅前驱体作为稳定剂来固定金属团簇也 是一种原位合成分子筛封装 MNPs 的有效方法。 在这个合成系统中,首先将预先制备的金属团簇 嵌入在 SiO, 基质中作为分子筛结晶的前驱体。 在水热条件下,将二氧化硅包覆的金属团簇前驱 体进行晶化,随着二氧化硅的消耗,内部的金属团 簇同时被封装在制备的分子筛中。为了克服 MNPs不能完全填充于分子筛内部的问题,研究 人员开发了无溶剂方法,并改进了 Kirkendall 生 长方法,以减少分子筛结晶过程中使用的溶剂 量^[53]。Cui 等^[54]成功地将 Pd 纳米粒子封装在介 孔 MFI 型沸石中。首先,在 pH=12 的条件下,通 过干燥二氧化硅纳米粒子、H,PdCl₄和少量 PVP 的混合物获得气凝胶。然后将气凝胶转移到高 压水热釜中,在少量水和 TPAOH 的存在下进行 晶化。最后在空气中煅烧并在 H, 气氛下还原 Pd 前驱体后获得封装 Pd 纳米颗粒的 S-1 催化 剂。在结晶过程中,观察到 Kirkendall 效应在 S-1 晶体内部产生中孔,这可以增强催化应用中 的传质。Wang等^[55]报道了一种简单的方法,以 TPAOH 为模板剂,从 MNPs@ SiO₂ 前驱体无溶 剂制备 MNPs@ S-1 催化剂。与传统的水热结晶 不同, Pd@ SiO, 和 TPAOH 在固相中被研磨而不 是分散在溶剂中。得到的固体前驱体在180℃ 晶化 3d,最终得到 Pd@ S-1 催化剂。Pd 纳米粒 子被封装在 S-1 沸石晶体中形成核-壳结构,含 量为 0.34(wt)%。

2 分子筛限域金属纳米粒子的应用

2.1 还原反应

催化加氢反应广泛应用于精细化学品的合成 和燃料转化中。对于加氢反应,贵金属如 Pt、Rh、 Ru、Pd 表现出良好的催化性能;然而,这些金属 面临资源有限、成本高等问题。同时,由于活性成 分的烧结和浸出导致催化剂的不可逆失活也限制 了贵金属的进一步应用;此外,一些非贵金属也面 临这些问题。在沸石分子筛结构中包覆催化活性 组分是分散和稳定它们的有效方法。分子筛孔道 的空间限域性可以有效地限制金属颗粒在催化剂 制备和反应过程中的聚集,使得它们具有非常好 的抗烧结性。由此产生了高活性沸石分子筛封装 的金属颗粒体系。

2.1.1 CO_x加氢

Sanchez-Contador 等^[56]将 CuO-ZnO-ZrO, 封 装在 SAPO-11 分子筛中,用于从 CO 和 CO, 直接 合成二甲醚(DME)。结果表明,与物理混合制备 的催化剂相比, CuO-ZnO-ZrO,@SAPO-11 催化剂 使二甲醚收率和选择性更高。催化剂的核壳结构 将甲醇合成反应与脱水缩合反应分开,并且使形 成的甲醇在离开催化剂颗粒之前与酸中心接触并 使其脱水形成二甲醚,因而表现出较好的催化性 能。Zhang 等^[57]将 Na 和 Rh 纳米粒子封装在 silicalite-1中,结果表明,Na-Rh@ S-1 催化剂可高 产率、高稳定性地催化 CO, 加氢制乙醇反应。当 CO2转化率为10%时,乙醇的选择性为24%,乙 醇的产率达到 72mmol/(g·h)。Na⁺抑制甲烷生 成,对提高 CO,转化率和乙醇选择性起着至关重 要的作用。并且, Na^{\dagger} 的存在促进了 Rh^{0} 和 Rh^{\dagger} 的 共存,增强了 CO, 的吸附,从而促进了乙醇的生 成。通过对 CO 和 CO, 加氢反应的对比研究表 明, Na-Rh@ S-1 催化剂对 CO, 加氢制乙醇的活性 和选择性明显提高。Rasmussen 等^[58]在 ZSM-5 分子筛中封装了镍纳米粒子用于 CO, 甲烷化反 应,该催化剂具有高活性、高选择性和良好的稳定 性等特点。同时,将 Pt 纳米粒子封装在 silicalite-1分子筛中,所制备的催化剂对辛烯和环辛烯的 加氢具有催化活性;然而,它对大环十二烷没有显 示出任何催化活性,表明该催化剂具有择形性。 Wang 等^[59]将 RhMn 纳米粒子封装在 silicalite-1 分子筛中,用于催化合成气直接转化为乙醇(如 图 4 所示)。当 CO 转化率为 42.4%时,含氧化合 物的选择性为 40.3%,优于传统的 Rh 基催化剂。





2.1.2 苯衍生物的加氢

Wang 等^[60]将 Ag 纳米粒子封装在 silicalite-1 中来获得 Ag@ HPS-1 催化剂, Ag 纳米粒子在 silicalite-1 中分散良好。结果表明,由于载体具有 快速传质和比表面积大的特点,该催化剂可在室 温下将水溶液中的 4-硝基苯酚快速转化为 4-氨 基苯酚。此外,核壳催化剂表现出良好的可回收 性。Cui 等^[54]以 Pd@ silicate-1 沸石为催化剂,根 据反应物的大小将硝基选择性氢化为氨基。分子 在 MNPs 上的吸附可以通过沸石分子筛晶体进行 空间控制,从而提高加氢反应中具有多个可还原 基团的反应物的产物选择性。Zhang 等^[61]使用 Pd/β 晶种而不是 Pd/SiO, 前驱体,将约 1.5nm 的 Pd 团簇封装在 β 沸石中。β 沸石具有直径为 0.67nm的12元环微孔,可以限制硝基芳香化合 物与 MNPs 在沸石-金属界面的相互作用。在 Pd @β催化剂中,4-硝基氯苯在分子筛通道内平行 排列并吸附在金属表面,这使得只有硝基与 Pd 纳米粒子相互作用,而不是氯基。Pd@β催化剂 对 4-硝基氯苯和 4-氯苯胺的催化加氢反应具有 很高的选择性。相反,浸渍法制得的 Pd/C 和 Pd/ β催化剂的 Pd 位均能与 4-硝基氯苯的氯和硝基 相互作用,导致选择性较低。Prates 等^[43]成功合 成了具有高 Pt 负载量和分散度的中空 β 沸石,高 分散度使中空 β 沸石的活性提高了 10 倍。在甲 苯和三甲基苯的加氢反应中,沸石晶体的外表面 上不存在 Pt 纳米粒子,可以实现高选择性的催化 反应。Prates 等^[62]也报道了 Pt@ β 对于甲苯和 三甲基苯催化加氢的催化活性与在 Pt/SiO, 情况 下观察到的转化频率相似。另一方面 Pt@β 对三 甲基苯的加氢活性较低,这与 Pt/SiO₂ 形成鲜明 对比。由于壳很薄,甲苯加氢反应没有明显的扩 散限制。相比之下,较大尺寸的三甲基苯会导致 严重的扩散限制。虽然三甲基苯可以进入孔隙系 统,但由于较大的动力学直径,使其在微孔骨架中 的扩散速度明显低于甲苯。

2.2 氧化反应

沸石分子筛微孔的受限微环境对金属的电子 结构和金属表面的微环境有显著的调节作用。下 面介绍沸石分子筛封装金属催化剂在 CO 氧化、 氨选择性催化氧化(NH₃-SCO)反应和甲烷氧化 反应等方面的应用。

2.2.1 一氧化碳氧化反应

CO氧化反应是研究金属催化剂催化性能的 重要模型反应,也是汽车尾气净化和燃料电池 H₂ 中 CO 择优氧化的关键一步。Chen 等^[63]将高度 分散的 Au、Ag 和 Au-Ag 合金纳米粒子均匀地封 装在 silicalite-1 的孔道中,并用于 CO 氧化反应。 结果表明,金纳米粒子在 H(Na)Y 沸石上易于分

散并且催化剂具有较好的催化活性和稳定性。 Gao 等^[64] 通过低温水热合成将 Pd 纳米粒子封装 在纳米 TS-1 分子筛中,从而避免了高温下 Pd 纳 米粒子的聚集现象,该催化剂对 CO 氧化和苯酚 湿氧化表现出良好的活性和稳定性,在100℃下 转化率为 66.2%。Galeano 等^[65] 通过水热合成 法,在水浴和微波两种热条件下通过在 NaA 沸石 中封装 Pt 团簇制备了 Pt@ NaA 催化剂。结果表 明, Pt@ NaA 催化剂在 673K 下表现出良好的水煤 气转变活性, CO转化率达到 70%。在 673K 和 H,0/C0=2条件下,选择性和转化率均达到 100%,并且在反应过程中至少15h内表现出良好 的稳定性,无甲烷生成。与 CO 氧化一样,水煤气 转换(WGS)也是一种广泛使用的模型反应^[66]。 Yang 等^[67]将 Au 和 Pt 分别封装在 KLTL 沸石和 介孔 MCM-41 中,结果表明在温和条件下对水煤 气转换是具有活性的。部分氧化的 M-碱-O, (OH), 位点作为低温水煤气转换反应的活性中 心,单金属原子位点使催化剂效率最大化。 2.2.2 氨洗择性催化氧化反应

氨选择性催化氧化(NH₃-SCO)技术是减少 NH, 污染的潜在技术, 近年来受到越来越多的关 注。可用的催化剂包括贵金属、过渡金属氧化物 或稀土金属氧化物,这些催化剂存在一些问题,如 会将 NH, 过度氧化成 NO, 或需要使用昂贵的贵 金属催化剂。Han 等^[68]使用原位水热合成,在合 成阶段添加含 Cu²⁺的络合物和吗啉作为结构导 向剂,并使用连续 Cu²⁺浸渍和煅烧方法在小孔沸 石 SAPO-34 晶体中封装了 CuO 纳米团簇,该催化 剂在较低温度(250℃)下表现出良好的 NH, 选择 性氧化活性和 N, 选择性。Qi 等^[69] 报道了不同 沸石分子筛在 NH₃-SCO 中的催化性能: ZSM-5> MOR>FER>β>Y。包含 ZSM-5 沸石的催化剂在 NH₃-SCO 中表现出最佳的催化性能,具有很好的 应用前景^[70]。Wang 等^[71]成功地将 Ag 纳米粒子 包裹在规则空腔中,并测试了 NH₃-SCO 反应性 能。该催化剂在反应过程中表现出较高的热稳定 性。结果表明, Ag/ZSM-5-OH 的反应循环稳定性 明显高于通过普通浸渍方法获得的 Ag/Al,O,和 Ag/ZSM-5催化剂。其中,ZSM-5的中空结构可以 防止 Ag 颗粒在氨氧化过程中烧结或浸出。

2.2.3 甲烷氧化反应

将甲烷直接转化为化学原料是天然气应用中 的理想方法,但在甲烷转化过程中防止副反应 (例如 CO, 生成和焦炭形成)的发生是一项巨大 的挑战^[72]。传统的负载型贵金属催化剂会由于 金属烧结而失活[73]。为了减少烧结、降低成本并 提高贵金属的原子利用率,迄今为止已经提出了 各种合成策略,包括将 MNPs 封装在沸石分子筛 的孔道中^[74]。据文献报道,在使用 H,O,作为氧 化剂的水相中,负载量仅为 0.01 (wt)%的 Pt₁/ ZSM-5催化剂具有将 CH₄转化为 CH₃OH 的高活 性和高选择性^[75]。但是,即使 Pd 负载量增加到 2(wt)%,产物的产率也没有明显提高。为了防止 甲醇过度氧化成甲酸并实现高甲醇选择性,需要 2(wt)%的 CuO 作为解离 H,O, 的助催化剂。 Wang 等^[76] 通过四丙基氢氧化铵溶液中的选择性 溶解和外部重结晶将高度分散的 Pt 纳米粒子封 装在沸石分子筛中。结果表明,CH,转化率是常 规浸渍法制备的 Pt/S-1 催化剂的 1.6 倍,该催化 剂具有优异的抗烧结性能和良好的催化性能。最 近,研究人员发现 Rh₁/ZSM-5 在温和条件下将甲 烷转化为乙酸的选择性已经超过 60%,一种两步 反应途径被提出,首先,Rh 单原子位点活化甲烷 会形成 Rh-CH₃,形成的 Rh-CH₃通过羰基化形成 Rh-COCH,;而后,Rh-COCH,将进一步水解成乙 酸.Rh 单原子位点将恢复到下一个循环。第二步 需要 Brønsted 酸位点,当使用无酸性的 Na 型 Rh₁/ZSM-5时,乙酸的收率大大降低^[77]。

3 结论与展望

本文综述了沸石分子筛限域 MNPs 催化剂的 多种制备方法及其在氧化还原反应中的应用。开 发新的限域方法以及选择合适的沸石分子筛拓扑 结构封装特定的 MNPs 可以有效地开拓未来纳米 催化材料的新方向。沸石分子筛封装金属催化剂 仍然存在一些问题和挑战:(1)沸石分子筛具有 独特的孔道结构,它的微孔孔径限制了反应物分 子的种类。将 MNPs 限域在超大孔分子筛或多级 孔分子筛中会很好地解决传质问题,拓宽其应用 范围。但大多数超大孔分子筛水热稳定性不高, 且制备条件严苛,制备更多的硅铝酸盐超大孔分 子筛或对锗硅酸盐超大孔分子筛进行后处理(例 如紫外辐射),提高其硅锗比,是提高超大孔分子 筛水热稳定性的解决方法:(2)当封装的 MNPs 直径小于沸石的孔径时,部分金属在高温环境等 苛刻条件下仍会发生金属迁移、聚集或烧结,导致 金属堵塞孔隙,抑制扩散,这主要归因于分子筛骨 架和 MNPs之间的弱相互作用及 MNPs的高表面能,将 MNPs限域在更小的孔道窗口(5元环、6元 环等)、使用特定的配体配位特定的金属,以得到 活性更高、稳定性更好的 MNPs,或在分子筛骨架 上制造缺陷以锚定 MNPs是解决这一问题的潜在 方法;(3)考虑到催化剂的实际应用,除了催化活 性和稳定性,制备成本也是一个非常重要的因素。 减少贵金属纳米粒子的负载量,提高利用率,或使 用非贵金属替代贵金属纳米粒子实现高催化活性 也是未来的研究重点。

参考文献

- [1] Zhu Y H, Hosmane N S. Coord. Chem. Rev., 2015, 293: 357~367.
- [2] Song H. Acc. Chem. Res., 2015, 48(3): 491~499.
- [3] Haruta M. CatTech, 2002, 6: 102~115.
- [4] Corma A, Garcia H. Chem. Soc. Rev., 2008, 37(9): 2096~2126.
- [5] Min B K, Friend C M. Chem. Rev., 2007, 107(6): 2709 ~2724.
- [6] Hutchings G J, Brust M, Schmidbaur H. Chem. Soc. Rev., 2008, 37(9): 1759~1765.
- [7] Ma Z, Dai S. Nano Res., 2011, 4: 3~32.
- [8] Takei T, Akita T, Nakamura I, et al. Adv. Catal., 2012, 55: 1~126.
- [9] Haruta M. Chem. Rec., 2003, 3(2): 75~87.
- [10] Pina D C, Falletta E, Rossi M. Chem. Soc. Rev., 2012, 41: 350~369.
- [11] Tsunoyama H, Sakurai H, Tsukuda T. Chem. Phys. Lett., 2006, 429: 528~532.
- [12] Valden M, Paka S, Lai X, et al. Catal. Lett., 1998, 56: 7 ~10.
- [13] Haruta M, Yamada N, Kobayashi T. J. Catal., 1989, 115
 (2): 301~309.
- [14] Shekhar M, Wang J, Lee W S, et al. J. Am. Chem. Soc., 2012, 134(10): 4700~4708.
- [15] Williams W D, Shekhar M, Lee W S, et al. J. Am. Chem. Soc., 2010, 132(40): 14018~14020.
- [16] Fujitani T, Nakamura I, Akita T, et al. Angew. Chem. Int.
 Ed., 2009, 48(50): 9515~9518.
- [17] Janssens T V W, Clausen B S, Hvolbaek B, et al. Top. Catal., 2007, 44(15): 15~26.
- [18] Baker R T K. J. Catal., 1982, 78(2): 473~496.
- [19] Harris P. Int. Mater. Rev., 1995, 40(3): 97~115.
- [20] Hansen T W, Delariva A T, Challa S R, et al. Acc. Chem.
 Res., 2013, 46(8): 1720~1730.
- [21] Bartholomew C H. Appl. Catal. A, 1993, 107(1): 1~57.
- [22] Challa S R, Delariva A T, Hansen T W, et al. J. Am. Chem. Soc., 2011, 133(51): 20672~20675.
- [23] Hansen T W, Wagner J B, Hansen P L, et al. Science, 2001, 294(5546): 1508~1510.
- [24] Sun Q M, Wang N, Yu J H. Adv. Mater., 2021,

33: 2104442.

- [25] Sachtler W. M. Acc. Chem. Res., 1993, 26(7): 383~387.
- [26] Yasuda H, Yoshimura Y. Catal. Lett., 1997, 46: 43~48.
- [27] Arribas M A, Martinez A. Appl. Catal. A: Gen., 2002, 230: 203~217.
- [28] Blomsma E, Martens J A, Jacobs P A. J. Catal., 1997, 165
 (2): 241~248.
- [29] Wang L, Zhang J, Yi X F, et al. ACS Catal., 2015, 5(5): 2727~2734.
- [30] Otto T, Zones S I, Iglesia E. J. Catal., 2016, 339: 195 ~208.
- [31] Fenwick O, Coutino-Gonzalez E, Grandjean D, et al. Nat. Mater., 2016, 15: 1017~1022.
- [32] Kistler J D, Chotigkrai N, Xu P H, et al. Angew. Chem.
 Int. Ed., 2014, 53(34): 8904~8907.
- [33] Iida T, Zanchet D, Ohara K, et al. Angew. Chem. Int. Ed., 2018, 57, 6454~6458.
- [34] Maeno Z, Yasumura S, Wu X, et al. J. Am. Chem. Soc., 2020, 142: 4820~4832.
- [35] Lu J, Aydin C, Browning N D, et al. Angew. Chem. Int. Ed., 2012, 51(24): 5842~5846.
- [36] Graaf J D, Dillen A J, Jong K P, et al. J. Catal., 2001, 203(2): 307~321.
- [37] Yang M, Li S, Wang Y, et al. Science, 2014, 346(6216): 1498~1501.
- [38] Kwork K M, Ong S W D, Chen L W, et al. ACS Appl. Mater. Interf., 2019, 11(16): 14774~14785.
- [39] Besoukhanova C, Guidot J, Barthomeuf D, et al. J. Chem. Soc., 1981, 77(7): 1595~1604.
- [40] Mielby J, Abildstrom J O, Wang F, et al. Angew. Chem. Int. Ed., 2014, 53(46); 12513~12516.
- [41] Wang J J, Liu L M, Dong X L, et al. Chem. Mater., 2018, 30(18): 6361~6369.
- [42] Wang N, Sun Q M, Zhang T J, et al. J. Am. Chem. Soc., 2021, 143: 6905~6914.
- [43] Ptates A R M, Meunier F, Dodin M, et al. Chem. Eur. J., 2019, 25(12): 2972~2977.
- [44] Dai C, Li X, Zhang A, et al. RSC Adv., 2015, 5: 40297~ 40302.
- [45] Dai C, Zhang A, Luo L, et al. Catal. Today, 2017, 297: 335~343.
- [46] Wang N, Sun Q M, Bai R S, et al. J. Am. Chem. Soc., 2016, 138(24): 7484~7487.
- [47] Goel S, Wu Z J, Zones S I, et al. J. Am. Chem. Soc., 2012, 134(42): 17688~17695.
- [48] Sun Q, Wang N, Bing Q M, et al. Chem, 2017, 3(3): 477 ~493.
- [49] Sun Q, Wang N, Fan Q, et al. Angew. Chem. Int. Ed., 2020, 59(44): 19450~19459.
- [50] Otto T, Ramallo-Lopez J M, Giovanetti L J, et al. J. Catal., 2016, 342: 125~137.
- [51] Choi M, Wu Z J, Iglesia E. J. Am. Chem. Soc., 2010, 132(26): 9129~9137.

- [52] Wang N, Sun Q M, Yu J H. Adv. Mater., 2019, 31 (1): 1803966.
- [53] Goel S, Zones S I, Iglesia E. J. Am. Chem. Soc., 2014, 136(43): 15280~15290.
- [54] Cui T L, Ke W Y, Zhang W B, et al. Angew. Chem. Int. Ed., 2016, 128(32): 9324~9328.
- [55] Wang C, Wang L, Zhang J, et al. J. Am. Chem. Soc., 2016, 138(25): 7880~7883.
- [56] Sanchez-Contador M, Ateka A, Aguayo A T, et al. Fuel Process. Technol., 2018, 179: 258~268.
- [57] Zhang F Y, Zhou W, Xiong X W, et al. J. Phys. Chem. C, 2021, 125(44): 24429~24439.
- [58] Rasmussen K H, Goodarzi F, Christensen D B, et al. ACS Appl. Nano Mater., 2019, 2(12): 8083~8091.
- [59] Wang C T, Zhang J, Qin G Q, et al. Chem, 2020, 6(3): 646~657.
- [60] Wang B, Wang H, Zhang F, et al. Nanoscale Res. Lett., 2018, 13(1): 174.
- [61] Zhang J, Wang L, Shao Y, et al. Angew. Chem. Int. Ed., 2017, 56(33): 9747~9751.
- [62] Prates A R M, Pagis C, Meunier F C, et al. Cryst. Growth Des., 2018, 18(2): 592~596.
- [63] Chen Y H, Mou C Y, Wan B Z. Appl. Catal. B, 2017, 218
 (5): 506~514.
- [64] Gao X, Zhou Y J, Feng L X, et al. Micropor. Mesopor. Mater., 2019, 283(15): 82~87.
- [65] Galeano Y M, Negri F, Moreno M S, et al. Appl. Catal. A, 2019, 572(25): 176~184.
- [66] Liu L C, Corma A. Chem. Rev., 2018, 118(10): 4981 ~5079.
- [67] Yang M, Li S, Wang Y, et al. Science, 2014, 346(6216):
 1498~1501.
- [68] Han F, Yuan M Q, Mine S, et al. ACS Catal., 2019, 9 (11): 10398~10408.
- [69] Qi G S, Gatt J E, Yang R T. J. Catal. , 2004, 226(1): 120
 ~128.
- [70] Dai C Y, Zhang A F, Liu M, et al. ACS Nano, 2016, 10 (8): 7401~7408.
- [71] Wang Z, Sun Q, Wang D, et al. Sep. Purif. Technol., 2019, 209(31): 1016~1026.
- [72] Zavyalova U, Holena M, Schlogl R, et al. ChemCatChem, 2011, 3(12): 1935~1947.
- [73] Li W Z, Kovarik L, Mei D H, et al. Nat. Commun., 2013, 4(1): 2481.
- [74] Hunt S T, Milina M, Alba-Rubio A C, et al. Science, 2016, 352(6288): 974~978.
- [75] Huang W X, Zhang S, Tang Y, et al. Angew. Chem. Int. Ed., 2016, 128(43): 13639~13643.
- [76] Wang J W, Ma L, Ding C M, et al. Catalysts, 2019, 9(9):
 720.
- [77] Shan J J, Li M W, Allard L F, et al. Nature, 2017, 551 (7682): 605~608.