



纳米金刚石非金属催化性能研究进展

张建, 王锐, 苏党生*

中国科学院金属研究所, 沈阳材料科学国家(联合)实验室, 沈阳 110016

*通讯作者, E-mail: dssu@imr.ac.cn

收稿日期: 2012-01-13; 接受日期: 2012-03-06; 网络版发表日期: 2012-03-20

doi: 10.1360/032012-25



摘要 纳米结构碳材料的非金属催化性能研究正在成为国际催化与纳米材料研究的热点之一. 纳米金刚石具有分散性能好、表面曲率高、催化性能优异、可批量生产等优点, 可高效催化甲烷裂解、丁烷脱氢、乙苯脱氢、亚硝酸根氧化等反应过程. 近年来, 人们在纳米金刚石微观结构与表面化学活性研究上取得了一定的进展. 本文对纳米金刚石上杂原子官能团表征、 sp^2 壳层形成、催化反应机理方面的最新成果作了综述, 并对纳米金刚石催化工艺存在的挑战及其规模化应用前景进行了展望.

关键词纳米金刚石
非金属催化
核壳结构
反应机理

1 引言

纳米碳材料一般是由气相沉积、弧光放电、激光烧蚀等剧烈过程制得, 结构中含有大量的空位、间隙原子、线缺陷、边界、亚结构、石墨晶体间界面等缺陷. 此外, 当石墨结构在某一维度的尺寸小到几个纳米时, 为了达到结构稳定会自然发生弯曲, 导致石墨层自由电子的定域分布. 简单的化学处理后, 这些结构缺陷将被修饰上含氧、氮等杂原子的饱和或非饱和官能团, 进而具备一定的酸碱性质和氧化还原能力. 例如: 微量氧修饰的纳米碳管表面含有 0.5%~2.0% 的不饱和酮羰基($C=O$), 可断裂碳-氢键并稳定氢原子, 在较低温度下实现乙苯、丁烷、丙烷等烷烃分子的氧化脱氢, 尤其是在无水蒸气保护的苛刻条件下催化乙苯直接脱氢反应过程中催化剂未发生积碳^[1-5]; 少量氮掺杂的纳米碳管可以在 125 °C、1.5 MPa 的典型条件下高效催化环己烷液相氧化反应合成己二酸, 催化剂活性与选择性具有明显的掺氮量依赖性^[6]. 由于碳原子储量丰富、碳材料合成途径多、不发生积碳等突出优势, 纳米碳材料有望成为促进工业催化技术进步的关键技术之一.

纳米金刚石是平均粒径小于 100 nm 的金刚石颗粒, 通常采用石墨微粉与炸药混合物在负氧条件下爆轰制备, 目前该工艺已经实现商业化批量生产^[1-3]. 爆轰法得到的是含有纳米金刚石、纳米石墨和非晶态碳的混合物, 必须在强酸条件下进行化学提纯才能得到高纯度的纳米金刚石^[4]. 纳米金刚石颗粒不仅硬度高、强度大、导热性优良, 而且比表面积大、表面活性高, 在复合镀层、精密抛光、机械润滑、药物负载、磁性记录、电子成像等诸多领域内有着广泛应用^[5-7]. 研究表明, 纳米金刚石的性能在很大程度上取决于杂化状态、配位原子、表面官能团、酸碱性等参数^[8].

2 纳米金刚石微观结构

纳米金刚石颗粒并不完全由 sp^3 杂化的碳原子组成, 热、辐照或湿化学处理后金刚石相倾向于石墨化并生成石墨相外壳. 近十余年来, 科研人员对纳米金刚石表面石墨化现象进行了广泛研究, 对外壳微观结构转变的认识日趋统一^[9-12]. 一般认为, 纳米金刚石的石墨化过程由表层开始逐渐向中心进行^[9], sp^3 杂化的碳原子为了降低表面能逐层结构并形成 π 共轭的

富勒烯壳状结构(图 1 所示), 完全石墨化后的纳米金刚石将转变成洋葱结构纳米碳. 密度泛函理论计算表明, 金刚石(111)晶面更容易发生石墨化相变, 由于金刚石中 C-C 键长(1.54 Å)大于石墨中 C-C 键长(1.42 Å), 为了实现体积收缩过程的空间几何匹配, 三层金刚石(111)晶面将遵循锯齿迁移机理转变成两层石墨烯, 中层 sp^3 碳原子解构之后被平均分配到上下两层中.

图 2 为爆轰法合成的纳米金刚石的高分辨透射照片. 可以看到, 纳米金刚石的颗粒大多为较规整的类球形, 但存在比较明显的团聚现象. 粒径尺寸大约为 3~10 nm, 金刚石相(111)晶面间距约为 0.206 nm, 外层包覆了一层弯曲较无序的碳层. 采用电子能量损失谱(EELS)与 X 射线吸收近边结构(XANES)技术可进一步表征纳米金刚石的电子结构. 纳米金刚石

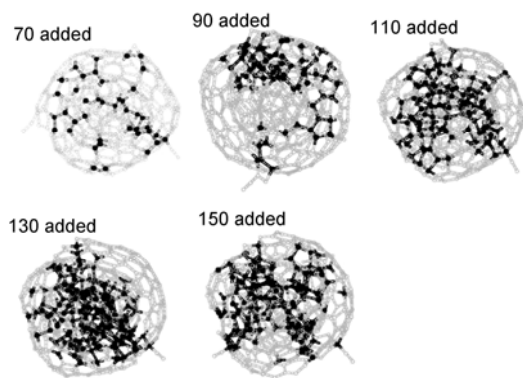


图 1 分子动力学-共轭梯度方法模拟纳米金刚石颗粒石墨化过程. 黑色为 sp^3 杂化的碳原子^[13]

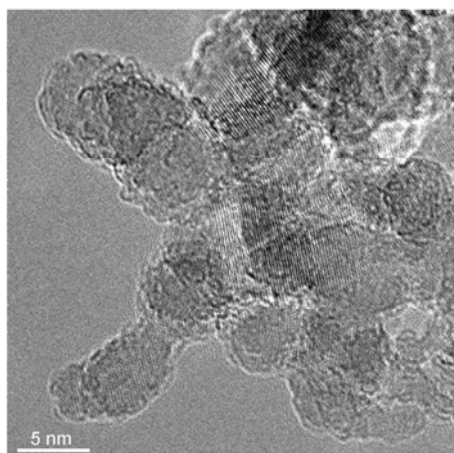


图 2 纳米金刚石高分辨透射电镜照片

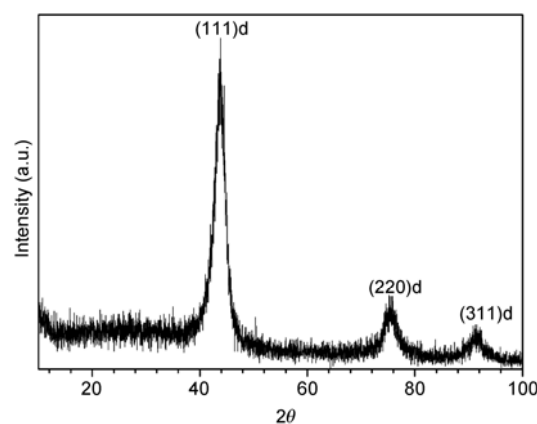


图 3 纳米金刚石粉末的 XRD 谱图

的 EELS 分析表明, 位置约为 290 eV 的特征峰可以归属于 1s 轨道到 σ^* 轨道的电子跃迁, 对应于 sp^3 结构的纳米金刚石的特征峰, 而位于 285 eV 附近的峰为 1s 轨道到 π^* 轨道的电子跃迁, 表明纳米金刚石表面有 sp^2 结构的碳存在^[14].

X 射线衍射谱图(图 3)显示, 在 2θ 分别为 43.6° 、 75.1° 和 91.7° 的 3 个宽化的衍射峰分别对应于金刚石(111)、(220)和(311)晶面, 表明所得到的纳米金刚石为立方晶型. 主要特征峰的谱线严重宽化, 这与其晶粒尺寸小和存在的大量缺陷有关. 文献报道中某些纳米金刚石的 XRD 谱图中还能观察到位于 25.2° 的石墨(002)晶面衍射峰以及在 $16^\circ\sim 17^\circ$ 弥散的无定形碳衍射峰, 这主要是因为爆轰法制备纳米金刚石粉末中含有少量石墨和无定形碳的杂质所致^[15, 16].

3 纳米金刚石表面化学

以往纳米金刚石研究主要集中在碳原子杂化态、相变过程、热力学稳定性等物理性质方面, 而关于壳层功能化、官能团活性与稳定性、催化性能等化学性质的报道较少. 在石墨结构尚未完全形成的起始阶段, 生成的单层石墨结构中存在大量结构缺陷, 极易被氧、氮、氢等原子饱和并产生多种表面官能团, 得到的纳米金刚石-石墨烯核壳复合结构如图 4 所示.

拉曼光谱对碳质材料结构中的偏移对称性十分敏感, 因此常用于表征碳材料结构中碳原子的振动模式和有序度. 尽管拉曼光谱并非表面分析技术, 但对于高比表面的纳米金刚石而言是可以与其表面性质对应起来. 拉曼光谱的主要特点之一是, 可见辐射

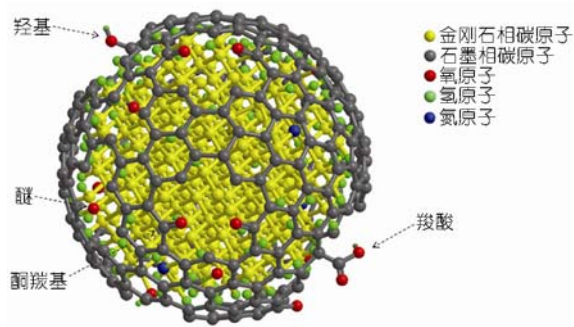


图 4 纳米金刚石核壳复合结构示意图

激发的拉曼散射对 sp^2 杂化碳原子的 π 键较为敏感,而紫外辐射激发的拉曼散射对 sp^3 杂化碳原子的 σ 键解析度较好. 因此,相对于可见拉曼而言,紫外拉曼能更有效地避免荧光辐射,用于表征以 sp^3 杂化碳原子为主的纳米金刚石可得到更多信息. 宏观尺寸的金刚石和石墨材料通常在 1332 和 1581 cm^{-1} 处观察到分别对应于金刚石晶体和石墨晶体的尖锐特征峰,纳米尺寸的金刚石样品则在 1324 cm^{-1} 附近有对应于 sp^3 结构金刚石相的特征峰,在 1590 cm^{-1} 处宽化的拉曼峰对应于 sp^2 结构的石墨相特征峰(G模)^[16].

红外光谱是表征碳材料表面化学官能团的有效手段之一. 纳米金刚石的红外光谱图可观察到 $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{C}-\text{H}$ 、 $\text{C}-\text{O}$ 和 $\text{O}-\text{H}$ 等振动吸收峰的出现^[17-19]. 在 3435 cm^{-1} 处的宽化特征峰对应于晶粒表面吸附水分子或羟基官能团中 $\text{O}-\text{H}$ 键伸缩振动; 在 2940 和 2849 cm^{-1} 特征峰对应饱和 $\text{C}-\text{H}$ 键的伸缩振动; 在 $1700\sim 1820\text{ cm}^{-1}$ 的特征峰则归属于醛、酮、酯、羧酸、酐、内酯等表面含氧官能团中 $\text{C}=\text{O}$ 键的伸缩振动; 1626 cm^{-1} 的吸收峰归属为吸附水分子和羟基官能团的 $\text{O}-\text{H}$ 转动振动; 在 $1100\sim 1400\text{ cm}^{-1}$ 处的谱带主要来自醚或酯官能团的 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$, 同时也可能与存在氮杂质的振动有关. 因此,纳米金刚石表面一般含有丰富的 $-\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{CHO}$ 、 $-\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{C}-\text{H}$ 、 $-\text{NH}_2$ 等极性官能团,在强酸氧化处理及其后续干燥过程中,这些官能团往往发生脱水或分解,在颗粒内和颗粒之间形成强度更高的化学键,从而进一步形成酸酐、内酯、酮羰基等官能团^[20].

纳米碳材料表面氧、氮等原子的种类与数量可以通过 X 射线光电子能谱(XPS)和程序升温脱附(TPD)表征方法获得. 表 1 总结了文献中 C1s、O1s 和 N1s

的 XPS 谱峰经去卷积处理后得到的典型电子结合能值^[21-23]. 图 5 中列出了在 TPD 实验中材料表面各种含氧官能团分解脱附生成 CO 和 CO_2 的温度^[24-26],从而推断出材料表面存在的各种氧、氮物种的化学状态.

表 1 纳米金刚石典型表面基团与其 XPS 特征峰对应关系

Region	Group	BE (eV)
C1s	graphite, aromatics	284.6±0.3
	aliphatics, alpha carbon, C-NH ₂	285.1~285.3
	diamond	286.5±0.3
	keto-groups	287.6±0.3
	carboxylic groups	289.1±0.3
	carbonate, CO ₂	290.6±0.3
O1s	ketonic C=O	531.3±0.3
	hydroxyl, ether and C=O in ester, amides, anhydride	532.3±0.3
	C-O in ester and anhydrides	533.3±0.3
	carboxylic groups	534.2±0.3
	water	536.1±0.3
N1s	pyridinic	398.7±0.3
	pyridonic or pyrrolic	400.3±0.3
	quaternary	401.1±0.3
	nitrogen oxides or nitrate	402~405

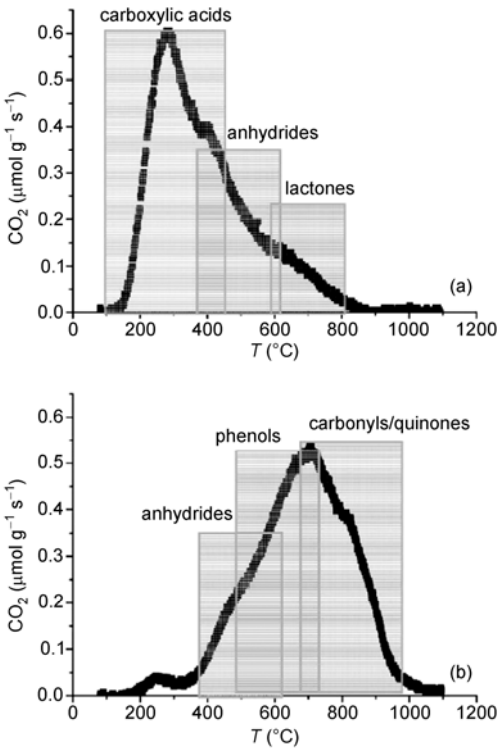


图 5 纳米金刚石表面含氧官能团程序升温脱附谱图. (a) CO_2 脱附曲线; (b) CO 脱附曲线^[24-26]

4 纳米金刚石催化性能

近年来,在电化学和催化领域的一系列研究成果正在让人们重新认识纳米金刚石复合结构及表面形态.2007年,燕山大学王艳辉教授课题组^[27]研究发现,纳米金刚石粉末微电极在含 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 氧化还原对的KCl溶液中具备薄膜金刚石电极的优异电化学性能,导电性的增加是由于表面 sp^2 杂化的石墨结构,对于表面缺陷结构与性能的关联没有进一步研究.2009年Holt等人发现^[28],纳米金刚石颗粒作为电极材料可以提高 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 或 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+/2+}$ 氧化还原对溶液的电化学性能,其氧化还原活性很可能依赖于表面 sp^2 杂化碳原子和表面的含氧官能团,表面形成的C=O键也可以增加态密度并提高导电性.然而,由于纳米金刚石表面为 sp^3 与 sp^2 杂化态共存的复杂结构,作者没有阐述明确的反应机理及活性位的基本结构.2010年,我们课题组报道了纳米金刚石微观结构、表面化学及催化性能上的研究成果^[29].通过高分辨透射电镜、电子能量损失谱与X射线光电子能谱表征发现,纳米金刚石表面的 sp^2 杂化碳原子以缺陷石墨烯形式存在,其厚度约为1~2个原子层;石墨烯的结构缺陷被大量的氧原子饱和,氧的表面掺杂量高达5.2%.形成的“金刚石-石墨烯”核壳纳米结构具有优异的乙苯脱氢催化性能,其催化活性约为工业氧化铁催化剂的3倍,并且反应过程中没有积碳产生,具有良好的工业应用前景.

综合分析现有关于纳米金刚石应用基础研究结果可知,纳米金刚石的应用性能主要取决于3个关键因素:金刚石颗粒尺寸、碳原子杂化形态与表面化学特性.

首先,纳米金刚石的主要物理及化学性质具有明显的尺寸效应.中山大学许宁生教授与杨国伟教授课题组^[30]的热力学计算表明,纳米金刚石热稳定性与粒子尺寸有直接关系,在相同温度下金刚石相石墨化的吉布斯自由能随着粒子尺寸降低而增加.Williams等人发现^[31],平均粒径约为3~4 nm的金刚石颗粒在较低温度即可与氢分子发生化学反应,氢化后的表面具有一定的路易斯碱性并可与水中的 H_3O^+ 离子产生相互作用,因此在水相体系可形成单分散胶体状态;平均粒径略大的金刚石颗粒(20~100 nm)则不具有上述性质.纳米金刚石的尺寸还能影响其表面官能团的物种分布和振动规律.Chen等人发

现^[32],当纳米金刚石尺寸由500 nm降低到5 nm时,表面C=O官能团的红外振动频率由 1820 cm^{-1} 蓝移至 1725 cm^{-1} ,主要是因为小尺寸金刚石颗粒上羧基官能团之间可形成大量氢键.对 $\text{C}_{22}\text{H}_{28}$ 、 $\text{C}_{38}\text{H}_{42}$ 和 $\text{C}_{58}\text{H}_{58}$ 等不同尺寸金刚石氢化物纳米团簇的密度泛函计算研究表明,表面C-H键红外振动频率与强度具有明显的尺寸效应,例如: $\text{C}_{22}\text{H}_{28}$ 只有 2979 cm^{-1} 一个特征峰,而 $\text{C}_{58}\text{H}_{58}$ 则有3个特征峰,其中最强的振动峰为 2987 cm^{-1} ^[33].上述研究成果对于改进纳米金刚石的生物活性及光化学性质具有重要指导作用.

其次,纳米金刚石表面碳原子杂化状态也是影响其硬度、电化学及催化性能的重要参数.Osswald等人证实^[34],纳米金刚石表面的 sp^2/sp^3 杂化碳原子比例可以通过空气氧化方法进行调节.氧化温度过低无法去除无序碳与石墨杂质,而氧化温度较高则会导致金刚石粒子尺寸不均,只有 $425\text{ }^\circ\text{C}$ 下可最大限度地去除 sp^2 杂化的石墨壳层,所得的高纯度纳米金刚石具有较好的硬度,可用作抛光材料与超硬材料.Portet等^[35]研究了纳米金刚石经过不同温度退火处理后的电化学性能,发现随着复合结构纳米金刚石颗粒逐渐转为洋葱碳,电导率逐渐增加.苏党生等人^[36]的研究发现, sp^2 结构的洋葱碳和 sp^3 结构的纳米金刚石在乙苯氧化脱氢初期时反应路径不同,主要产物分别为苯乙烯和苯;当反应进入稳态后,由于纳米金刚石表面有 sp^2 结构的碳生成,此时苯乙烯选择性洋葱碳上相近.纳米金刚石-石墨烯核壳结构在乙苯直接脱氢反应中的应用也有相关报道^[29].纳米金刚石表面存在几个纳米大小、结构高度弯曲的石墨烯,其缺陷位被大量的氧原子饱和,石墨烯 π -共轭体系的自由电子被部分离域到表面含氧官能团上,显著提高了烷烃活化能力.此外,内核 sp^3 杂化的纳米金刚石良好的导热性能,可以在Å级尺度上促进表面活性位周围的热量传递效率.

此外,通过化学修饰或表面掺杂可向纳米金刚石表面引入或嫁接多种表面官能团.湿化学或气相氧化处理可以生成羧基、羟基、酸酐、醌等酸碱官能团,处理后的纳米金刚石在烷烃活化、生物分子标记、电化学等方面表现出了优异性能^[37, 38].在烷烃催化脱氢中,纳米金刚石表面类酮的含氧官能团(C=O)通常被认为是反应的活性中心^[39, 40],反应过程中C=O的失活可以由氢的钝化导致;失活的样品在空气中氧化,脱除吸附的H原子后即可恢复活性^[15].在

纳米金刚石表面嫁接官能团能够显著提高其在液体中的分散性^[41, 42], 可用作高性能的导热或润滑添加剂. 纳米金刚石表面核壳结构的石墨烯存在大量缺陷, 通过化学改性能表现出更多独特的性质. 表面含氧官能团具有亲水性, 使其可以高度分散在水溶液或其他有机溶剂中^[43, 44].

尽管目前纳米金刚石合成、结构及应用性能的相关研究较多, 但依然缺乏尺寸效应、活性基团与催化性能的基本关联研究, 尤其是“纳米金刚石-石墨烯”核壳结构、壳层活性调节规律等关键问题尚无明确结论. 本小节将从反应机理的角度出发, 尝试阐述纳米金刚石催化甲烷裂解反应、氧化脱氢反应和直接脱氢反应过程中表面特性、微观结构与催化活性的基本关联.

4.1 甲烷裂解反应活性研究

2005 年, Muradov 等人^[45]详细考察了活性碳、炭黑、石墨、金刚石粉末、纳米碳管、富勒烯粉末等典型碳材料对甲烷裂解反应的催化性能. 结果表明, 甲烷裂解的初始反应速率与大多数碳材料的比表面积呈正比例关系, 只有当比表面积超过 1000 m²/g 时这一关系才不太明显. 以比表面积为 650 m²/g 的商业活性碳为例, 在动力学条件下也发现比表面积与甲烷转化率的对应关系, 认为碳材料活性流失的主要原因是, 反应产生的积碳部分堵塞了孔道, 并导致比表面积降低.

对碳催化甲烷裂解反应进一步的研究表明, 活性碳(lignite)与炭黑(BP2000)催化甲烷裂解反应表观反应级数较为接近, 分别为 0.6 ± 0.1 和 0.5 ± 0.1. 可以认为该过程为半反应类型^[46], 速率方程表述如下:

$$-r_{\text{CH}_4} = kP_{\text{CH}_4}^{0.5} \quad (1)$$

碳催化甲烷裂解过程的表观活化能大小与碳催化剂的类型密切相关. 例如, 600~900 °C 温度范围内, 活性碳催化剂的表观活化能 E_a 为 160~201 kJ/mol, 与煤炭制得活性碳的 E_a 值(186~198 kJ/mol)基本一致; 而炭黑催化剂的 E_a 值(205~236 kJ/mol)则略高些. 此外, 碳基催化剂催化甲烷裂解的 E_a 值在无催化的气相反应 E_a 值(370~433 kJ/mol)^[47]及金属催化剂的 E_a 值(<60 kJ/mol)^[48]之间. 这表明, 尽管碳材料催化甲烷裂解的低温活性低于金属催化剂, 但其仍可大幅降低反应发生的能垒. 作者没有使用纳米金刚石作为催化剂, 使用的是颗粒尺寸较大的金刚石粉末, 其活性仅

为活性碳和炭黑的十分之一左右. 考虑到碳催化甲烷裂解反应具有明显的尺寸效应^[45], 可以预计纳米金刚石将具有较高的催化活性.

目前, 碳催化甲烷裂解机理还没有确切的结论, 最有可能的机理为: 反应开始甲烷解离吸附在表面活性位上: $(\text{CH}_4)_g \longrightarrow (\text{CH}_3)_a + (\text{H})_a$, 然后是一系列的表面逐步分解, 产物为碳和氢气.

4.2 烷烃氧化脱氢反应活性研究

对于乙苯氧化脱氢反应而言, 以往的研究主要集中在金属或金属氧化物为催化剂的体系中, 通常关心催化剂表面的积碳、失活以及氧化再生问题, 并且广泛采用 Mars-van Krevelen 氧化还原机理对反应过程进行解释^[49]. 然而, Mars-van Krevelen 机理模型本身是一个数学拟合的经验模型, 缺乏对反应的物理关联以及对基元反应步骤定量化的描述, 未能反映出催化过程的本质信息.

虽然碳原子的杂化形式和电子结构完全不同, sp³ 杂化的纳米金刚石和 sp² 杂化的碳纳米管均表现出优异的氧化脱氢催化性能. 动力学研究表明^[50], 单位比表面积上纳米金刚石与纳米碳管具有相同或相近的乙苯氧化脱氢反应速率、活化能以及指前因子, 分别为 $(4.7 \pm 0.2) \times 10^{-2} \text{ mmol m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ 、 $73 \pm 5 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、 $(5.4 \pm 0.5) \times 10^3 \text{ mmol m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ kPa}^{-1}$, 对反应物乙苯和氧的反应级数分别为 0.56 ± 0.10 和 0.32 ± 0.05. 高度相近的动力学参数说明两种催化剂上活性位结构和作用机理相同, 这与纳米金刚石表面形成的 sp² 壳层结构相关. 动力学模型的拟合表明, 乙苯分子在纳米碳管和纳米金刚石催化剂上的氧化脱氢过程遵循双位吸附 Langmuir-Hinshelwood 机理模型. 进一步使用全气代乙苯分子进行同位素示踪动力学研究发现(图 6(a)), 乙苯分子中乙基上的 C-H 键活化断裂应为整个反应的速度控制步骤.

最近的研究结果表明^[51], 纳米金刚石对于正丁烷氧化脱氢反应也具有较好的催化性能, 正丁烷的单程转化率高于 10%、烯烃选择性接近 60%. 与单壁纳米碳管和多壁纳米碳管进行对比, 纳米金刚石对于一次脱氢产物(1-丁烯、2-丁烯)的选择性远高于二次脱氢产物(丁二烯), 这表明单烯烃产物的脱氢反应速率较低. 此外, 纳米金刚石上燃烧反应产物 CO 对 CO₂ 的比例最高, 反映出正丁烷反应物和烯烃产物的

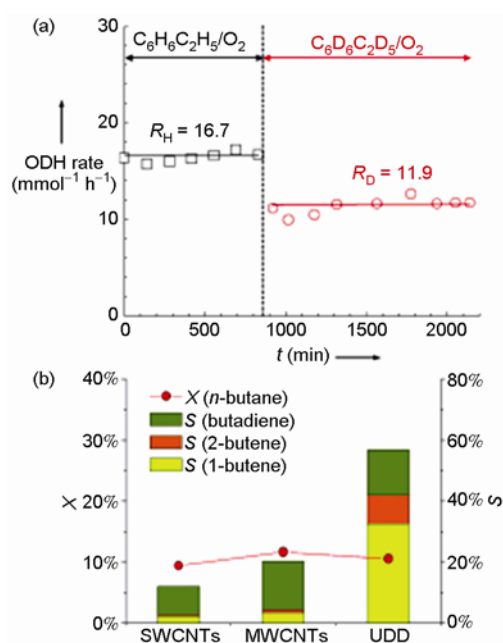


图 6 (a) 乙苯氧化脱氢同位素示踪实验^[50]; (b) 不同碳材料的正丁烷氧化脱氢性能^[51]

深度氧化反应被明显抑制. 优异的催化性能主要起源于纳米金刚石在氧化脱氢过程中表面发生相变而石墨化, 诱发亲电氧物种的原位脱除和亲核氧物种的原位生成. 对反应前后催化剂的详细表征发现, 反应后纳米金刚石转变成一种外层包裹 3~10 层洋葱状富勒烯层、内核为纳米金刚石的核壳结构. 反应前后催化剂的比表面积、粒径分布均未发生明显变化, 氧化脱氢的碳平衡也一直保持在 100% 左右, 因此外层富勒烯壳层只可能来源于纳米金刚石的表面相转变. 电子能量损失谱的表征结果显示, 纳米金刚石中的 sp^2/sp^3 比值由反应前的 10% 上升到反应后的 25%. 因此, 氧化脱氢反应过程中碳氢化合物的吸附活化与活性氧物种的生成在纳米金刚石催化氧化脱氢过程中扮演了至关重要的角色.

4.3 乙苯直接脱氢反应活性研究

化石燃料资源的有限和全球气候的恶化, 促使人们寻找节能环保的新型催化剂, 实现高耗能反应工艺的技术进步. 以乙苯直接脱氢制苯乙烯为例, 在反应过程中, 碳物种不可避免地沉积在铁催化剂表面, 导致催化剂积碳失活. 因此, 必须引入大量水蒸气原位消除产生的积碳以部分维持催化剂的反应活性, 造成能源的大量消耗.

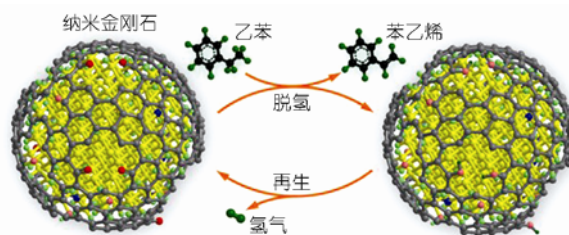


图 7 纳米金刚石催化乙苯直接脱氢过程示意图^[52]

研究发现^[29], 纳米金刚石中的碳原子并非完全的 sp^3 杂化, 表面碳原子在较大的表面曲率作用下发生部分石墨化, 形成了独特的“金刚石-石墨烯”核壳纳米结构, 且表层石墨烯的结构缺陷被大量的氧原子饱和. 借助纳米金刚石表面上高度弯曲的氧掺杂石墨烯活性结构, 在无氧和无水蒸气保护的较低温度下实现了乙苯直接脱氢制取苯乙烯(图 7). 其催化活性为工业氧化铁催化剂的 3 倍, 反应过程中没有发生明显积碳, 金刚石催化剂表面保持清洁, 在乙苯脱氢工业领域具有良好的应用前景, 有望部分或完全取代传统的氧化铁催化体系^[52].

进一步研究纳米金刚石催化乙苯直接脱氢过程发现^[29], 首先乙苯分子中的苯环结构不发生吸附, 饱和支链中 C-H 键的氢原子吸附在酮羰基氧上, 再与 C=O 相互作用, C-H 脱氢、C=O 被还原为 C-OH, 形成了一定数量的类取代芳香醇过渡中间体结构; 此后产物烯烃分子发生脱附, 而残留在催化剂表面的氢原子则在高温条件下以氢分子形式脱附, 实现了反应活性位的再生.

4 结论与展望

纳米金刚石催化体系是非金属催化领域的前沿方向之一, 相对与金属催化体系而言具有众多突出的优点: (1) 独特的核壳结构, 表面的缺陷石墨烯结构具有较高的催化活性, 内核的高导热性金刚石结构有利于反应热量传递; (2) 碳原子来源广泛, 储量丰富; (3) 纳米金刚石已经实现规模化生产, 成本正日益降低; (4) 可通过焙烧、辐照、化学处理等方式控制表面结构与官能团数量, 进而调节催化活性与选择性; (5) 独特的抗积碳性能, 在某些典型反应过程中稳定性与活性高于商业金属催化剂. 可以预计, 纳米金刚石催化将成为材料与催化领域中热点之一.

目前, 纳米金刚石催化研究仍有以下关键问题

亟待解决: (1) 纳米金刚石现有成本依然较高, 目前仍然作为纯相粉体或颗粒使用, 活性相的利用程度不够且使用成本较高, 使用多孔载体固载催化剂是一种较好的解决方案; (2) 商业纳米金刚石主要通过爆轰法制备, 尽管生产工艺相对成熟但仍然涉及高温、高压等苛刻条件, 化学气相沉积法有望成为其替代工艺; (3) 纳米金刚石催化工艺仍然处于基础研究阶段, 反应规模较小, 需要在宏量规模下对

各项反应参数进行探索优化, 进而明确该工艺的规模化前景; (4) 某些反应过程的机理尚未明确, 纳米金刚石催化理念也需要进一步扩展到其他反应体系。尽管纳米金刚石催化过程距离规模化较远, 目前适用的催化体系较窄, 但其研究历史较短、发展迅速, 从节能环保与可持续发展的角度看, 纳米金刚石催化研究必将在材料化学与多相催化领域中引起广泛关注。

致谢 本工作得到国家自然科学基金(21133010, 21103203, 50921004)、国家重大基础研究发展计划(973 计划, 2011CBA00504)、中共中央组织部海外高层次人才引进项目与中国科学院沈阳金属研究所优秀学者引进项目资助; 同时得到孙晓岩、谌春林和钟炳伟的工作支持, 特此一并致谢。

参考文献

- 徐康, 薛群基. 炸药爆炸法合成的纳米金刚石粉. 化学进展, 1997, 9: 201–208
- Greiner NR, Philips DS, Johnson JD, Volk F. Diamonds in detonation soot. *Nature*, 1988, 333: 440–442
- Danilenko VV. On the history of the discovery of nanodiamond synthesis. *Phys Solid State*, 2004, 46: 595–599
- Gurevich TM, Dolmatov VYu. Synthetic hydrocarbon diamond-containing material. 1995, RU 2046 094
- Artemov AS. Polishing nanodiamonds. *Phys Solid State*, 2004, 46: 687–695
- Kossovsky N, Gelman A, Hnatyszyn HJ, Rajgura S, Carrell RL, Torbati S, Freitas SS, Chow GM. Surface-modified diamond nanoparticles as antigen delivery vehicles. *Bioconjugate Chem*, 1995, 6: 507–511
- Baidakova M, Vul A. New prospects and frontiers of nanodiamond clusters. *J Phys D: Appl Phys*, 2007, 40: 6300–6311
- Chen Q, Gruen DM, Krauss AR, Corrogon TD, Witek M, Swain GM. The structure and electrochemical behavior of nitrogen-containing nanocrystalline diamond films deposited from CH₄/N₂/Ar mixtures. *J Electrochem Soc*, 2001, 148: E44–E51
- Qian J, Pantea C, Huang J, Zerda TW, Zhao Y. Graphitization of diamond powders of different sizes at high pressure-high temperature. *Carbon*, 2004, 42: 2691–2697
- Roddatis VV, Kuznetsov VL, Butenko V, Su DS, Schlögl R. Transformation of diamond nanoparticles into carbon onions under electron irradiation. *Phys Chem Chem Phys*, 2002, 4: 1964–1967
- Mykhaylyka OO, Solonin YM, Batchelder DN, Brydson R. Transformation of nanodiamond into carbon onions: A comparative study by high-resolution transmission electron microscopy, electron energy-loss spectroscopy, X-ray diffraction, small-angle X-ray scattering, and ultraviolet Raman spectroscopy. *J Appl Phys*, 2005, 97: 074302
- Barnard AS, Russo SP, Snook IK. Coexistence of bucky diamond with nanodiamond and fullerene carbon phases. *Phys Rev B*, 2003, 68: 073406
- Astala R, Kaukonen M, Nieminen RM. Simulations of diamond nucleation in carbon fullerene cores. *Phys Rev B*, 2001, 63: 081402(R)
- Huu TL, Zaidi H, Paulmier D, Voumard P. Transformation of sp³ to sp² sites of diamond like carbon coatings during friction in vacuum and under water vapour environment. *Thin Solid Films*, 1996, 126–130
- Tomita S, Burian A, Dore JC, LeBolloch D, Fujii M, Hayashi S. Diamond nanoparticles to carbon onions transformation: X-ray diffraction studies. *Carbon*, 2002, 40: 1469–1474
- Aleksenskii AE, Baidakova MV, Vul AY, Davydov VY, Pevtsova YA. Diamond-graphite phase transition in ultradisperse-diamond clusters. *Phys Solid State*, 1997, 39: 1007–1015
- Ando T, Inoue S, Ishii M, Kamo M, Yamamoto K, Sato Y, Yamada O, Nakano T. Vapour-phase oxidation of diamond surfaces in O₂ studied by diffuse reflectance Fourier-transform infrared photoacoustic studies of hydrogenated diamond surfaces. *J Chem Soc Faraday Trans*, 1993, 89: 749–751
- Zielke U, Huttering KJ, Hoffman WP. Surface-oxidized carbon fibers: I. Surface structure and chemistry. *Carbon*, 1996, 34: 983–998
- Butenko YV, Kuznetsov VL, Paukshtis EA, Stadnichenko AI, Mazov IN, Moseenkov SI, Boronin AI, Kosheev SV. The thermal stability of nanodiamond surface groups and onset of nanodiamond graphitization. *Fulleren Nanotub Carbon Nanostruct*, 2006, 14: 557–564

- 20 Ando T, Yamamoto K, Ishii M, Kamo M, Sato Y. Vapour-phase oxidation of diamond surfaces in O₂ studied by diffuse reflectance Fourier-transform infrared and temperature-programmed desorption spectroscopy. *J Chem Soc Faraday Trans*, 1993, 89: 3635–3640
- 21 Desimoni E, Casella GI, Cataldi TRI, Salvi AM, Rotunno T, Croce ED. Remarks on the surface characterization of carbon fibres. *Surf Interf Anal*, 1992, 18: 623–630
- 22 Albers P, Deller K, Despeyroux BM, Schafer A, Seibold K. XPS-SIMS study on the surface chemistry of commercially available activated carbons used as catalyst supports. *J Catal*, 1992, 133: 467–478
- 23 Kapteijn F, Moulijn JA, Matzner S, Boehm HP. The development of nitrogen functionality in model chars during gasification in CO₂ and O₂. *Carbon*, 1999, 37: 1143–1150
- 24 Calo JM, Cazorla-Amoros D, Linares-Solano A, Roman-Martinez MC. The effects of hydrogen on thermal desorption of oxygen surface complexes. *Carbon*, 1997, 35: 543–554
- 25 Calo JM, Hall PJ. In: *Fundamental Issues in the Control of Carbon Gasification Reactivity*. Lahaye J, Ehrburger P, Eds. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1991. 329
- 26 Figueiredo J, Pereira MFR, Freitas MMA, Orfao JJM. Characterization of active sites on carbon catalysts. *Ind Eng Chem Res*, 2007, 46: 4110–4115
- 27 Zang JB, Wang YH, Zhao SZ, Bian LY, Lu J. Electrochemical properties of nanodiamond powder electrodes. *Diamond Relat Mater*, 2007, 16: 16–20
- 28 Holt KB, Ziegler C, Zang JB, Hu JP, Foord JS. Scanning electrochemical microscopy studies of redox processes at undoped nanodiamond surfaces. *J Phys Chem C*, 2009, 113: 2761–2770
- 29 Zhang J, Su DS, Blume R, Schlögl R, Wang R, Yang XG, Gajovic A. Surface chemistry and catalytic reactivity of a nanodiamond in the steam-free dehydrogenation of ethylbenzene. *Angew Chem Int Ed*, 2010, 49: 8640–8644
- 30 Wang C, Chen J, Yang GW, Xu NS. Thermodynamic stability and ultrasmall-size effect of nanodiamonds. *Angew Chem Int. Ed*, 2005, 44: 7414–7418
- 31 Williams OA, Hees J, Dieker C, Jager W, Kirste L, Nebel CE. Size-dependent reactivity of diamond nanoparticles. *ACS Nano*, 2010, 4: 4824–4830
- 32 Tu JS, Perevedentseva E, Chung PH, Cheng CL. Size-dependent surface CO stretching frequency investigations on nanodiamond particles. *J Chem Phys*, 2006, 125: 174713
- 33 Chen YR, Chang HC, Cheng CL, Wang CC, Jiang JC. Size dependence of CH stretching features on diamond nanocrystal surfaces: Infrared spectroscopy and density functional theory calculations. *J Chem Phys*, 2003, 119: 10626–10632
- 34 Osswald S, Yushin G, Mochalin V, Kucheyev SO, Gogotsi Y. Control of sp²/sp³ carbon ratio and surface chemistry of nanodiamond powders by selective oxidation in air. *J Am Chem Soc*, 2006, 128: 11635–11642
- 35 Portet C, Yushin G, Gogotsi Y. Electrochemical performance of carbon onions, nanodiamonds, carbon black and multiwalled nanotubes in electrical double layer capacitors. *Carbon*, 2007, 45: 2511–2518
- 36 Su DS, Maksimov NI, Mestl G, Kuznetsov VL, Keller V, Schlögl R, Keller N. Oxidative dehydrogenation of ethylbenzene to styrene over ultra-dispersed diamond and onion-like carbon. *Carbon*, 2007, 45: 2145–2151
- 37 Holt KB, Ziegler C, Caruana DJ, Zang JB, Millan-Barrios EJ, Hu JP, Foord JS. Redox properties of undoped 5 nm diamond nanoparticles. *Phys Chem Chem Phys*, 2008, 10: 303–310
- 38 K.B. Holt, D. J. Caruana, E. J. Millan-Barrios. Electrochemistry of undoped diamond nanoparticles: accessing surface redox states. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 11272–11273
- 39 Zhang J, Liu X, Blume R, Zhang AH, Schlögl R, Su DS. Surface-modified carbon nanotubes catalyze oxidative dehydrogenation of *n*-butane. *Science*, 2008, 322: 73–77
- 40 Silva IF, Vital J, Ramos AM, Valente H, Rego AMB, Reis MJ. Oxydehydrogenation of cyclohexanol over carbon catalysts. *Carbon*, 1998, 36: 1159–1165
- 41 Krueger A. New carbon materials: Biological applications of functionalized nanodiamond materials. *Chem Eur J*, 2008, 14: 1382–1390
- 42 KrFger A, Liang Y, Jarre G, Stegk J. Surface functionalisation of detonation diamonds suitable for biological applications. *J Mater Chem*, 2006, 6: 2322–2328
- 43 Li D, Müller MB, Gilje S, Kaner RB, Wallace GG. Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets. *Nat Nanotechnol*, 2008, 3: 101–105
- 44 Wu ZS, Ren WC, Gao LB, Liu BL, Jiang CB, Cheng HM. Synthesis of high-quality graphene with a pre-determined number of layers. *Carbon*, 2009, 47: 493–499

- 45 Muradov N, Smith F, T-Raissi A. Catalytic activity of carbons for methane decomposition reaction. *Catal Today*, 2005, 102-103: 225-233
- 46 Kim M, Lee E, Jun J, Kong S, Hun G., Lee B, Lee TJ, Yoon K. Hydrogen production by catalytic decomposition of methane over activated carbons: Kinetic study. *Int J Hydrogen Energy*, 2004, 29: 187-193
- 47 Holmen A, Rokstad OA, Solbakken A. High-temperature pyrolysis of hydrocarbons. I. Methane to acetylene. *Ind Eng Chem Process Des Dev*, 1976, 15: 439-444
- 48 Koerts T, Deelen MJAG, Van Santen RA. Hydrocarbon formation from methane by a low-temperature two-step reaction sequence. *J Catal*, 1992, 138: 101-114
- 49 Delgado JJ, Su DS, Rebmann G, Kellerb N, Gajovicc A, Schlögl R. Immobilized carbon nanofibers as industrial catalyst for ODH reactions. *J Catal*, 2006, 244: 126-129
- 50 Zhang J, Su DS, Zhang AH, Wang D, Schlögl R, Hbert C. Nanocarbon as robust catalyst: mechanistic insight into carbon mediated catalysis. *Angew Chem Int Ed*, 2007, 46: 7319-7323
- 51 Liu Xi, Benjamin Frank, Zhang Wei, Thomas P. Cotter, Schlögl R, Su DS. Carbon-catalyzed oxidative dehydrogenation of *n*-butane: Selective site formation during sp^3 -to- sp^2 lattice rearrangement. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50: 3318-3322
- 52 Erickson B. FDA raises flag on bisphenol A. *Chem Eng News*, 2010, 88: 9

Research progress on metal-free catalysis by nanodiamond

ZHANG Jian, WANG Rui, SU DangSheng*

Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang National Laboratory for Materials Science, Shenyang 110016, China

*Corresponding author (email: dssu@imr.ac.cn)

Abstract: Metal-free catalysis by nanostructured carbons has been one of the hottest topics in the research areas of catalysis and nanomaterials. The advantages of nanodiamond include good dispersibility, high surface curvature, outstanding catalytic performance and mass production. Nanodiamond can efficiently catalyze methane decomposition, butane dehydrogenation, ethylbenzene dehydrogenation, NO_2^- oxidation and other processes. This review focuses on recent progress on the characterization of heteroatom functional groups, formation of sp^2 -hybridized shell and reaction mechanism, and provides a perspective on the challenges and industrialization of nanodiamond-based catalysis technology.

Keywords: nanodiamond, metal-free catalysis, core-shell structure, reaction mechanism

苏党生, 1983 年和 1986 年在吉林大学获学士和硕士学位, 1991 年在奥地利维也纳工业大学物理技术及应用研究所获博士学位; 1991~1999 年先后在德国马普弗里茨 Fritz Haber 研究所和 Hahn-Meitner-Institut GmbH 研究所做博士后、在德国柏林洪堡大学物理系工作; 1999 年 7 月起, 在德国马普学会 Fritz-Haber 研究所无机化学系任课题组长、电镜实验室主任. 2008 年当选为中共中央组织部首批引进海外高层次人才“千人计划”. 现为中国科学院金属研究所、沈阳材料科学国家(联合)实验室催化材料研究部主任. 先后发表科技论文近 300 篇, 主要科研成果分别发表在 *Science*, *Angew. Chem. Int. Ed*, *J. Am. Chem. Soc.*, *Phys. Rev. Lett.*, *Adv. Mater.*, *Adv. Funct. Mater.*, *Nano Lett.*, *ChemSusChem*, *Chem. Mater.*, *Chem. Comm.*, *Environ. Sci. Tech.* 等国际知名期刊. 组织过多次国际学术会议. 研究方向涉及物理、化学、材料、催化、环境保护等重要领域.