

# 纳米限域体系的催化特性

包信和

催化基础国家重点实验室, 中国科学院大连化学物理研究所, 大连 116023

\* 通讯作者, E-mail: [xhbao@dicp.ac.cn](mailto:xhbao@dicp.ac.cn)

收稿日期: 2009-09-10; 接受日期: 2009-09-14

**摘要** 本文以限域体系对电子调控为基础和出发点, 系统介绍体系尺寸变化导致催化特性调控的实验和理论研究结果, 通过纳米银催化选择氧化和碳管限域的纳米粒子高效催化合成气转化等实例进一步阐述基于限域效应的催化“尺度调控法”的概念.

**关键词**

限域体系  
催化  
纳米管  
合成气转化

## 1 引言

催化作为化学工业中关键的核心技术, 长期以来在国民经济的诸多方面, 如石油炼制、合成化肥、合成纤维和汽车尾气处理等发挥了巨大的作用. 现代化学工业中 85% 的过程需要催化, 发达国家国民生产总值的 25% 以上来自于催化过程<sup>[1,2]</sup>. 自上世纪中叶以来, 与能源、环境、农业和人类健康密切相关的化学工业正在经历着一场重大的革新和变革, 作为主导和关键技术的催化科学, 也面临着一场重大的科学和技术的变革. 催化过程的核心和关键是对化学反应进行选择 and 调控, 催化科学和技术发展的中心目标是实现温和条件下的高转化效率和接近 100% 的选择性. 实现催化过程的调控是催化化学, 乃至化学领域的“圣杯”(《化学的机会》). 长期以来, 人们做了大量的研究<sup>[3~7]</sup>. 现在, 人们已经知道, 催化作用相关的关键步骤, 如反应物的吸附、扩散和产物的脱附等均涉及到催化剂表面与反应物种之间的电子传递; 催化剂表面价电子的分布和结构对催化相关的特性, 如反应活化能垒的高低(对应于反应活性)和反应通道(对应于选择性)有直接的调控作用. 因此, 对大多数非结构敏感的催化过程来说, 调控催化剂的电子特性可以调变催化性能已成为共识<sup>[5~7]</sup>.

如何根据催化反应的特性调变催化剂的电子, 特别是价电子特性, 上升为催化剂创制和催化理论的关键核心问题. 总括起来, 现有的主要手段集中在两个方面: 一是以 Haber 和 Mittasch 等为创始人建立的“组份调控法”, 即通过在催化剂主组分中加入不同元素或化合物作为添加剂, 通过形成合金和复合物等调变催化剂的“总包”价电子结构, 这一方法在筛选合成氨的铁催化剂中获得成功后, 在后来的催化剂制备中得到了广泛应用<sup>[1,3,7]</sup>; 另一种方法是以 Ertl、Somorjai 和 Nørskov 等为代表的“表面结构调控法”, 这一方法的原理是通过改变催化剂的表面结构, 如不同小面的择优曝露, 在表面制造台阶和缺陷等, 从而达到改变表面电子结构的目的<sup>[5,6,8]</sup>. Nørskov 等通过大量的理论分析提出了 d 带中心理论<sup>[6]</sup>. 但是由于这些结论和据此建立的理论都是源自于规整模型表面, 而且大多是在理想条件下得到的结果, 所以在解释真实复杂的催化过程时遇到了很大的困难.

近年来, 纳米技术以及纳米粒子独特的物理和化学特性引起了广泛的重视, 在各个不同领域中涉及到“纳米”的研究得到了非常迅速的发展. 事实上, 催化研究在它的一开始就广泛涉及到纳米尺度问题. 人们很早就已经发现, 催化反应往往不能在整体

(Bulk)金属表面发生, 而催化问题也不是一个单分子或单原子问题<sup>[4]</sup>. 早期的概念认为, 催化作用的活性单元是几个或多个原子组成的原子簇团的集合. 例如, 石油化工中使用的金属负载的催化剂, 每立方厘米大约有  $10^{18}$  个活性中心, 当担体的比表面积为  $50\sim 300 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  时, 活性中心的尺度应该在  $1\sim 10 \text{ nm}$  之间, 另一个重要的方面, 在现今使用的催化剂担体中, 具有规整孔结构的分子筛占有了非常重要的位置. 这种分子筛根据原料配比和合成方法的不同, 其有效孔径可以从十分之几纳米到几十甚至几百纳米之间调变. 在这些具有特定结构的纳米孔道中发生的催化反应具有非常独特的特性, 如区位选择性、分子择形性等. 众所周知, 尽管催化过程和催化剂在化工过程中一直得到广泛的重视, 但对于催化原理和催化理论的研究进展一直非常缓慢, 长期以来, 人们一直将复杂的催化过程视为一个无从打开的黑盒子 (Black box). 现在看来, 限制人们对催化过程进行深入认识的主要障碍, 除了由于实验室研究体系不能精确地模拟真实催化反应过程而造成的所谓压力鸿沟 (Pressure gap) 外, 真实催化剂与通常用作理论研究的“理想”催化剂本身的差别, 即所谓的材料鸿沟 (Material gap) 也是一个重要方面. 随着近年来人们对纳米粒子特性认识的加深以及相关学科的发展, 催化研究工作者敏锐地认识到, 纳米技术以及纳米概念与催化的结合将是催化科学发展的一个巨大机遇. 现在人们已清楚地认识到, 催化中的纳米粒子与体相金属相比, 除了有较大的暴露表面和不同的原子结构组合外, 在电子和分子轨道性质上还应该存在

着由粒子直径降低产生的量子效应和纳米尺度的孔道显示的电子限域效应.

本文以限域体系对电子调控为基础和出发点, 系统介绍体系尺寸变化导致催化特性调控的实验和理论研究结果, 通过纳米银催化选择氧化和碳管限域的纳米粒子高效催化合成气转化等实例, 进一步阐述基于限域效应的催化“尺度调控法”的概念.

## 2 次表层结构对催化反应的调控及催化的“界面束缚”效应

大多数金属表面, 特别是IB金属的银和金以及部分贵金属表面, 与氧分子的相互作用很弱, 不能很好地吸附和解离氧分子而产生催化反应需要的研究活化物种, 但它们却表现为非常优良的选择氧化催化剂, 这一现象“违背”了催化过程必须通过“吸附-活化-反应”的“常规”, 是催化理论研究的一个难题<sup>[4,6]</sup>.

20 世纪 90 年代以来, Bao和Ertl等从模型表面入手, 采用理想体系和催化反应发生的原位体系相配合的研究手段, 对分子氧与金属银表面的相互作用进行研究. 研究发现, 在温和条件下 (低温、真空), 氧与银表面的相互作用非常弱, 氧在Ag(111)表面不发生吸附和解离. 这一结果与文献相符. 但当吸附温度升高到  $500^\circ\text{C}$ , 氧压增加到近一个大气压时, 氧与银表面的相互作用导致了Ag(111)表面原子结构的重排, 形成 $(1\times 26)$ 的表面超结构 (图 1)<sup>[10]</sup>.

相应的光电子能谱 (XPS) 结果显示,  $\text{O}_{1s}$  结合能在  $502 \text{ eV}$  处出现一个新的氧态 (图 2), 进一步的原位 Raman 光谱发现在振动模式为  $805 \text{ cm}^{-1}$  处有一个很

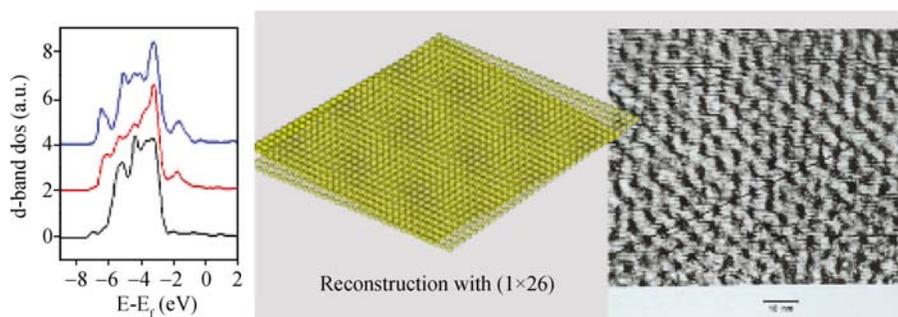


图 1 Ag(111)表面在甲醇催化选择氧化发生条件下表面 $(1\times 26)$ 再构的STM图和摩尔结构模型, 以及DFT计算得到的次表层氧对银电子态调变结果<sup>[10]</sup>

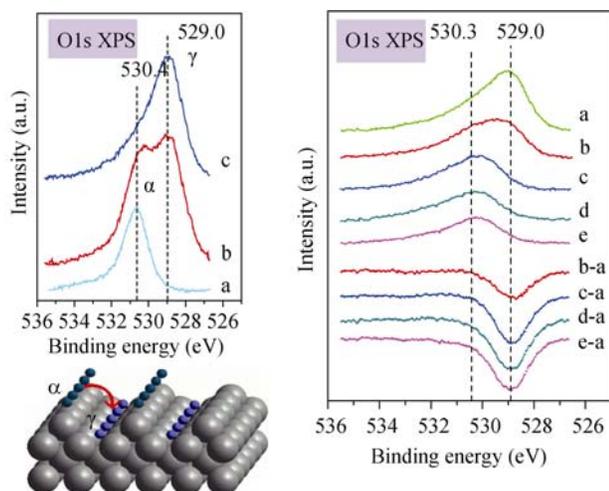


图 2 次表层氧的形成(左)和与甲醇反应的光电子能谱(右)

强的Raman信号, 这些结果显示, 在再构的Ag(111)表面存在一个很强的原子氧物种, 这种全新的氧物种的稳定性远远高于表面原子氧<sup>[12,13]</sup>. 进一步的变角度的XPS和具有很高表面灵敏的离子散射谱(ISS)实验证明, 这一在催化反应条件下出现了氧物种定位在银的次表层(Subsurface), 精确的价电子光谱(UPS)和最近的DFT理论分析结果表明<sup>[14]</sup>, 这种次表层的存在, 改变了金属银的价电子分布, 在Fermi能级以下 3.2 eV处出现了一个较强的轨道和电子分布(图 1), 这一次表层氧的存在促进了分子氧和其他分子在银

表面的吸附, 使CO氧化和甲醇选择氧化制甲醛的活性大大增加, 并且由次表层结构和次表层氧诱导吸附的表面氧物种高选择性地将甲醇氧化成甲醛, 而不进一步氧化成CO<sub>2</sub>(图 3(右))<sup>[15]</sup>.

大量的实验结果和理论分析表明, 金属次表层结构能控制和调变催化剂表面反应性能. 这一概念突破了以Somorjai为代表的表面学派基于Talyer的催化“活性中心”理论提出的“表面结构调控”概念的束缚, 将催化从单纯的表面结构调控拓展到更深的次表层以及界面的层次. 催化剂的次表层结构对催化反应调控的研究现今已成为催化研究的一个新的生长点. Schloegl 等最近的研究结果表明<sup>[15,16]</sup>, 钯催化的炔烃加氢催化性能受到了金属钯催化剂次表层结构的控制. 实验表明, 钯表面吸附的原子态氢能高选择性地将炔烃还原为烯烃, 而扩散到钯次表层的原子氢则具有很高的加氢活性, 生成烯烃的选择性很差, 加氢产物主要为烷烃. 然而, 当在一定条件下, 在金属钯次表层预先扩散少量碳原子, 形成次表层氢的量速率明显降低, 从而使炔烃加氢生成相应烯烃的选择性大大提高. 相同的次表层效应在 Freund 等最近的研究中也得到证实<sup>[18,19]</sup>, 他们的实验研究发现, 在次表层碳存在的情况下, 烯烃加氢的活性也受到了明显的调控. 类似的次表层结构对催化反应调控的证据也出现在燃料电池催化和水汽重整催化

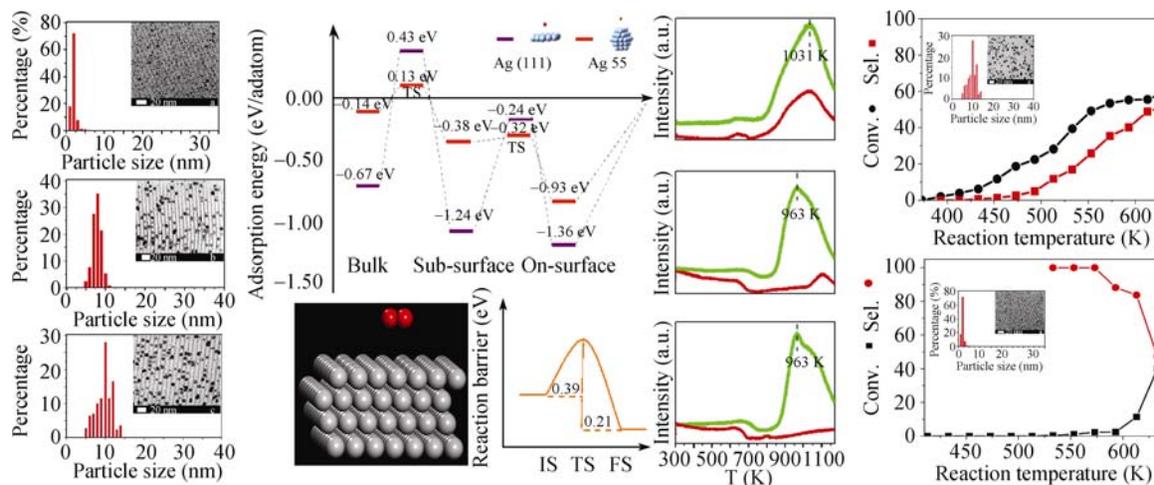


图 3 纳米金属银上次表面氧物种(O<sub>s</sub>)形成速率随粒子尺寸的变化(左); 在 2 nm(右下)和 10 nm(右上)金属银离子催化剂上甲醇氧化制甲醛的转化率和选择性

反应中, 实验结果表明<sup>[20,21]</sup>, 具有过渡金属(镍、铜等)次表层结构的金属铂催化剂(Pt skin)显示了非常独特的催化活性, 这为高效燃料电池催化剂的设计和制备提供了一条新的途径。

### 3 纳米粒子的独特催化性能及催化体系的“量子尺寸”效应

研究结果已经表明, 纳米金属(特别是金和贵金属等)粒子的结构和粒子尺寸, 以及与载体的相互作用等对催化反应有显著的调控作用, 当金属的粒子尺寸降低到 3 nm 以下时, 其显示了很强的催化 CO 氧化的活性<sup>[22,23]</sup>。由于催化反应往往都在高温、高压下进行, 实际过程中具有独特催化活性的纳米粒子的形状、结构以及尺度都将会发生变化, 因此, 纳米催化, 特别是金属纳米粒子催化研究和实践中一个关键的科学和技术问题是提高和强化在催化反应发生条件下纳米粒子的结构稳定性。已报道的提高“纳米粒子”稳定性的方法, 主要有惰性载体包埋、配体保护和与载体的除相互作用等方法。根据催化反应的特点, 要求在纳米粒子稳定存在的同时, 要使催化反应的活性中心(一般为金属表面)尽可能地暴露, 采用多孔材料, 通过多孔材料孔道(一般在纳米量级)的几何和电子束缚特性, 可以达到稳定纳米粒子形状、结构和电子性质的目的<sup>[9,24,25]</sup>。本文以纳米银催化剂的合成和稳定化, 以及催化选择氧化性能为例, 介绍孔道限域条件下纳米粒子的催化特性和催化反应中

的“量子尺寸”效应。

#### 3.1 作为载体的孔材料的孔道结构的调变

实验表明, 以不同链长的烷烃(正戊烷到正十六烷)为扩孔剂, 通过控制初始反应温度, 可以合成具有高度有序立方结构且孔径可调的 SBA-15 硅基材料, 并将高度有序的 SBA-15 孔径扩大到 15 nm; 在非离子表面活性剂(P123)体系中, 引入氟离子及不同链长的直链烷烃, 可以调变 SBA-15 的孔道取向和长度, 当使用庚烷、辛烷和癸烷时, 可以得到具有较短孔道(100~200 nm)的有序介孔材料, 同时孔道排列方向亦可以按要求调控(图 4)<sup>[26,27]</sup>。通过这些方法, 可以方便地调控作为载体的多孔材料的孔结构, 如孔径分布, 孔长度和方向以及三维结构, 从而有利于实现纳米粒子在孔道中的组装和稳定化。

#### 3.2 均匀分散的金属纳米粒子在孔道中的组装

实验上, 利用孔结构可调介孔硅基材料表面羟基的反应性, 采用三甲基氯硅烷对介孔分子筛的外表面进行选择钝化, 而孔道内表面则使用了 3-氨丙基三乙氧基硅烷进行修饰, 得到了仅在孔道内部含有氨基官能团的介孔分子筛, 然后与氨溶液反应, 在孔道内表面形成一种还原性基团(-NH-CH<sub>2</sub>-ON), 将金属前驱体(如 Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NO<sub>3</sub>)引入孔道内部进行原位还原得到孔道内高度分散的纳米金属粒子(图 5), 利

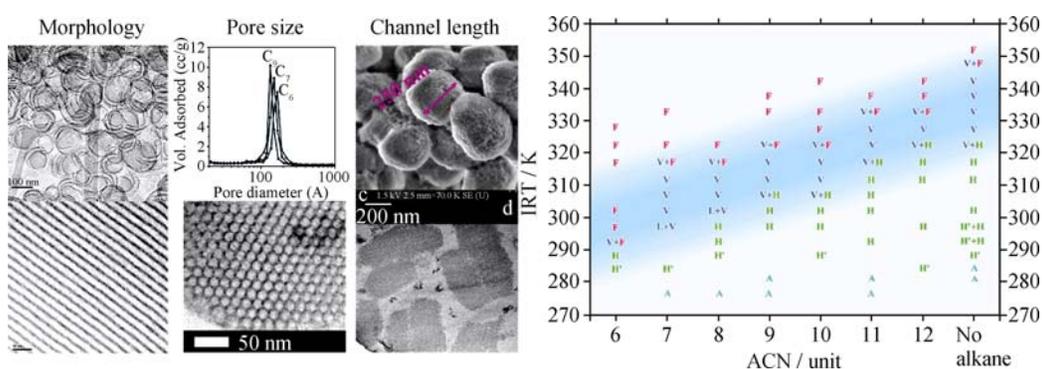


图 4 通过改变合成条件控制和调变中孔材料(SBA-15)的形貌、孔径和孔道长短(左); 合成的中孔材料结构随温度和烷烃添加剂变化的相图(右)

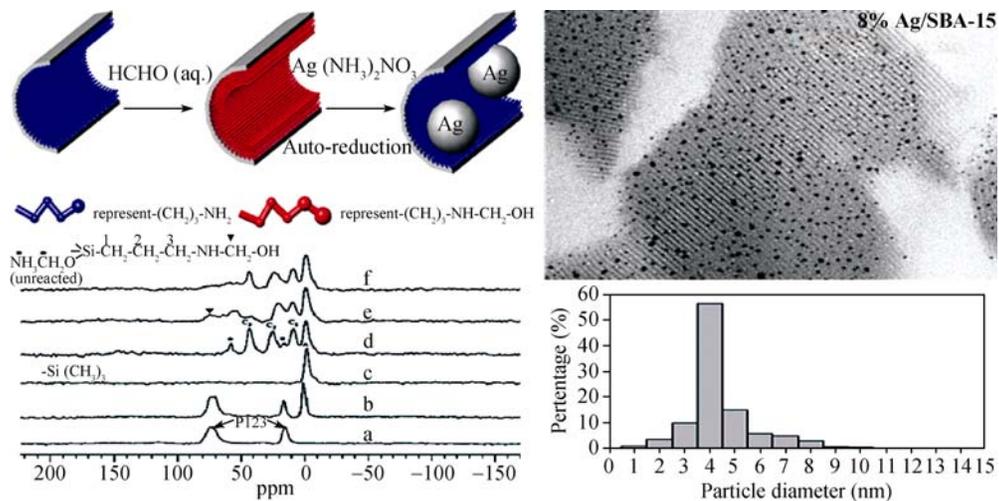


图 5 纳米金属银粒子在中孔材料(SBA-15)中组装的机制示意图(左); 组装在 SBA-15 孔道中的纳米金属银的 TEM 照片和粒径分布(右)

用原位 XRD 和原位透射电镜技术, 发现孔道外直径为 3~5 nm 的金属银在 300°C 左右发生迁移, 聚集长大并逐渐蒸发消失, 而相同尺度的金属银粒子在 5~8 nm 的 SBA-15 孔道中 650°C 时能较长时间稳定存在, 反应气体有助于纳米粒子在孔道中的稳定, 这些结果从实验上直接证实了纳米孔道对金属纳米粒子的束缚效应<sup>[27,28]</sup>.

### 3.3 纳米金属粒子的催化活性

已有的研究结果显示, 在金属次表面形成的原子氧物种( $O_\gamma$ )具有较高的选择氧化的活性和选择性. 在金属表面这种高活性、高选择性氧种的形成条件明显地受制于粒子的尺寸控制, 随着金属(如银)粒子尺寸的减小, 生成 $O_\gamma$ 的温度逐渐降低, 当银粒子的尺寸

小于 3 nm 时, 在近室温下, 纳米银粒子就能解离分子氧, 并在次表层形成大量的 $O_\gamma$ 物种, 从而使相关催化选择氧化的温度大大降低, 选择性明显提高(如图 3 右所示), 这些结果以及相应的理论模拟明确地证实了该催化过程存在纳米尺寸效应, 为通过纳米结构的调变, 实现催化反应性能的调控建立了理论基础<sup>[29]</sup>.

采用一步法直接合成和湿化学方法制备介观结构氧化硅负载的纳米 Ag 催化剂, 分别得粒径分布在 2~4 nm 和 12~14 nm 的两种纳米 Ag 催化剂. 高分辨电镜观察发现, 高度分散的纳米 Ag 粒子被包埋入介孔氧化硅载体和孔道之中, 限制了高温焙烧过程中 Ag 粒子在氧化硅载体表面的迁移生长. 将两种不同粒度的 Ag 催化剂用于 CO 催化氧化研究, 如图 6 所

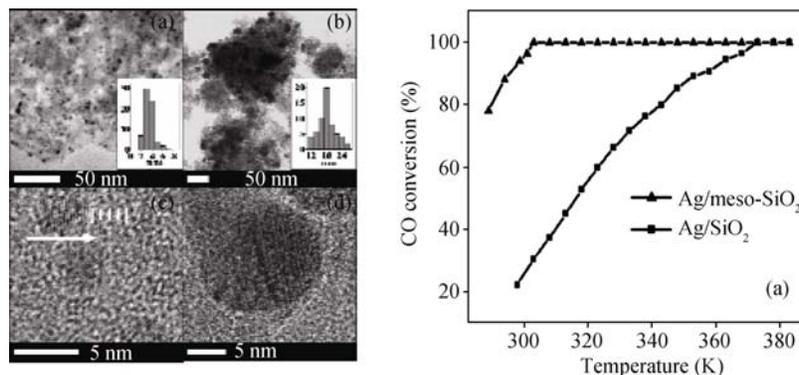


图 6 不同方法制备的负载型纳米 Ag 催化剂的电镜图(左)和(右) 催化剂上 CO 催化氧化活性比较

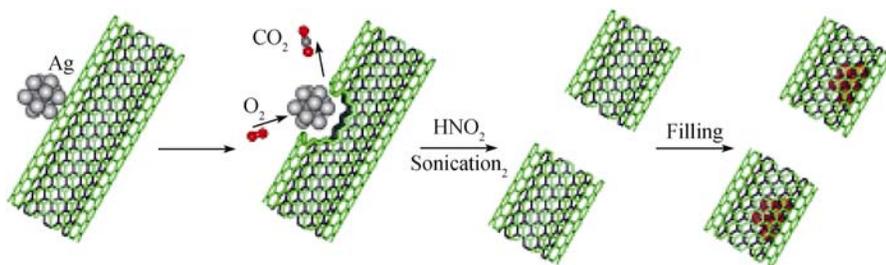


图7 碳管的剪裁和填充示意图

示, 在低温下, 一步法合成得到的小粒子催化剂催化氧化CO 的性能明显高于浸渍法制备的大粒子催化剂: 在 298 K下Ag(~2 nm)催化剂上CO的转化率为100%, 然而, 在浸渍法制备的Ag(~12 nm)催化剂上, 温度高出近 80 K, 只有当温度达 373 K时, CO才能完全转化. 由此可见, 小尺寸的Ag纳米粒子在低温下表现出较高的CO催化氧化活性<sup>[30]</sup>.

#### 4 碳纳米管对担载催化剂的电子调制作用及催化的“协同限域”原理

碳纳米管是石墨烯片以一定的曲率卷曲后, 形成具有规整的纳米级管腔结构的碳材料. 卷曲过程造成了通常意义上的石墨结构中大 $\pi$ 键发生畸变, 使电子密度由管内向管外偏移, 从而在管内外形成一个表观电势差, 这导致了碳纳米管呈现出有别于其他传统碳材料的独特的物理和化学特性<sup>[32]</sup>. 催化作用的关键步骤涉及到了反应物分子与催化剂表面的电子传递. 碳纳米管的纳米级管腔不仅为纳米催化剂和催化反应提供了特定的几何限域环境, 而且其独特的电子结构将会对管内外催化剂的电子转移特

性有调制作用<sup>[31,32]</sup>.

最近的实验研究发展了一种在碳纳米管孔道中高效组装催化活性组分的技术. 该技术涉及对新鲜制备的碳管进行清洁和化学剪裁, 然后在管腔中填充催化剂粒子(图 7). 具体方法是, 在碳管外表面控制沉积金属粒子(如银和铁等), 通过其催化氧化在碳管表面引入缺陷, 并进一步借助于超声辅助的硝酸溶蚀, 能够将微米尺度上的碳管剪裁成 100~500 nm 长短的片段. 然后采用化学修饰并辅之于超声波技术, 成功地实现了对一些金属及金属氧化物纳米粒

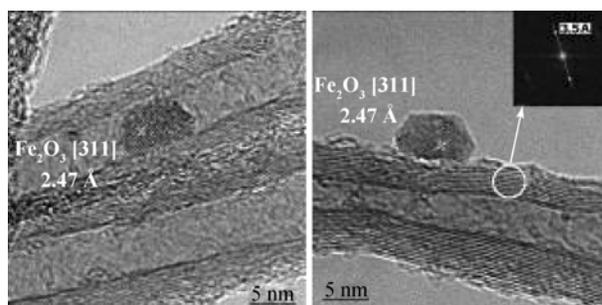
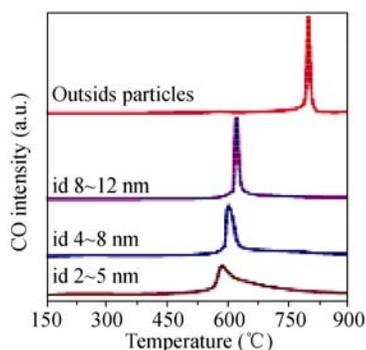
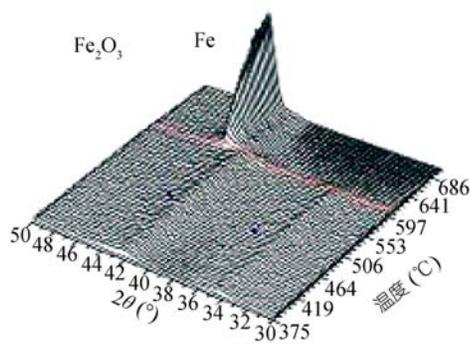
图8 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>纳米粒子在纳米碳管孔道内外的组装

图9 碳管对铁氧化物纳米粒子氧化还原性能的调变作用



子在碳管内高效(大于 75%)的控制填充, 其粒子尺寸可控制在 2~5 nm 范围内(图 8)<sup>[32,33]</sup>.

碳纳米管的限域效应对组装在其孔道内的金属和它的氧化物的氧化还原特性的调变作用. 实验报道, 采用内径为 4~8 nm 的多壁碳管, 组装在其孔道内的氧化铁纳米粒子还原为金属铁的温度比位于外壁的粒子降低了近 200°C, 并且随着所采用的碳管内径的减小, 其还原温度同步下降(图 9)<sup>[34,35]</sup>. 相同条件下, 金属铁被氧化为铁氧化物的特性也受到碳管明显的调制, 管内金属铁的氧化反应活化能升高了 4 kJ/mol 左右, 这意味着在相同条件下, 置于碳管内的金属铁的氧化(如腐蚀等)速率将会被明显减缓.

碳管对组装在其孔道内的金属和它的氧化物的氧化还原特性的调变作用对催化反应, 尤其涉氢反应具有重要意义. 组装有金属铁(Fe)粒子的碳管作为合成气转化为液体燃料 (GTL) 反应的催化剂, 与分散在碳管外壁的铁催化剂进行对比, 发现管腔内的

铁催化剂在反应条件下更容易形成具有较高催化反应活性的碳化铁物种, 其催化反应生成高碳烃(五碳以上油品)的产率比管外的提高了近一倍(图 10)<sup>[36]</sup>.

将 Rh-Mn 纳米粒子组装到碳管管道内, 用作合成气转化制乙醇反应过程的催化剂. 碳管管腔内的缺电子特性改变了催化剂活性组分的还原性能, 促进了一氧化碳分子在部分还原态 Rh-Mn 物种上的吸附和解离, 催化生成碳二含氧化合物(主要为乙醇)的产率明显高于直接担载在相同碳管外壁的催化剂(图 11). 综合分析大量的表征结果提出, 这类复合催化剂上所表现出的独特催化性能为碳管和金属纳米粒子体系的“协同限域效应”所致<sup>[37]</sup>.

采用第一性原理、蒙特卡罗和密度泛函等方法进行理论计算和模拟. 研究发现, 碳管特殊的结构引起合成气分子在管内外分布的不均匀, 如氢和一氧化碳分子在碳管腔内发生富集, 且一氧化碳的富集程度比氢高. 与体相相比, 碳管内的一氧化碳/氢相对浓

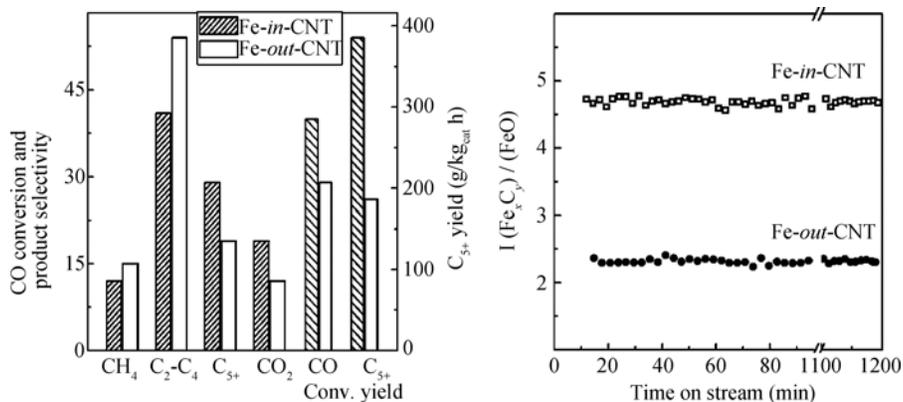


图 10 碳管限域的纳米铁催化合成气费托反应的活性相(左)及其反应性能(右)

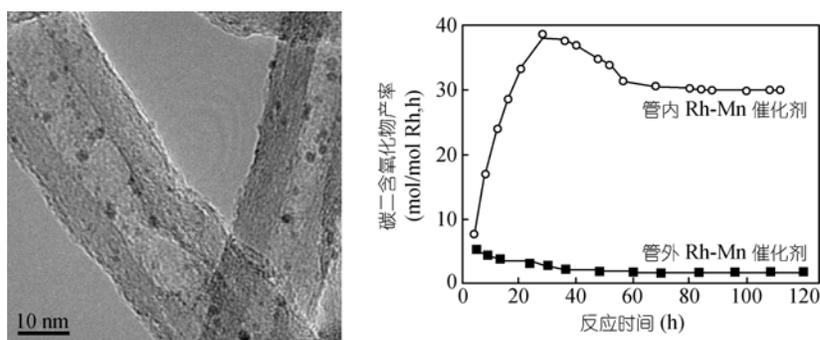


图 11 碳纳米管内外的 Rh-Mn 催化剂催化合成气制乙醇的特性

度比要高, 这可以促进反应的进行, 并可能改变反应的选择性.

综上所述, “纳米技术”提供了一种不改变催化剂组成, 而能有效、定量地调控多相负载催化剂表面结

构和表面电子性质的途径, 可以预料, 随着相关交叉学科的发展, 纳米技术在催化中的作用将会变得越来越重要, 从分子水平上对催化剂进行设计变得越来越现实可行.

**致谢** 作者感谢中国科学院大连化物研究所潘秀莲博士、马丁研究员等的有益讨论和石英女士在文章准备中的帮助; 感谢国家重点基础研究发展计划项目(编号: G1999022400, 2005CB221400)和国家自然科学基金重大项目(批准号: 90206036)经费的资助.

## 参考文献

- 1 Ertl G, Knözinger H, Weitkamp J. Handbook of Heterogeneous Catalysis. Weinheim: VCH, 1997
- 2 Thomas J M, Thomas W J. Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis. Weinheim: VCH, 1997
- 3 Gates B C. Catalytic Chemistry. New York: Wiley, 1992
- 4 Anderson J R, Boudart M. Catalysis, Science and Tehcnology. Berlin: Springer, 1981
- 5 Somorjai G A. Introduction to Surface Chemistry and Catalysis. New York: Wiley, 1994
- 6 Nilsson A, Pettersson L G M, Nørskov J K. Chemical Bonding at Surfaces and Interfaces. Amsterdam: Elsevier, 2008
- 7 Chorkendorff I, Niemantsverdriet J W. Concepts of Modern Catalysis and Kinetics. Weinheim: Wiley-VCH, 2003
- 8 Ertl G. Heterogeneous catalysis on the atomic scale. Chem Rec, 2001, 1(1): 33—45 [DOI](#)
- 9 Bell A T. The impact of nanoscience on heterogeneous catalysis. Science, 2003, 299: 1688—1691 [DOI](#)
- 10 Bao X H, Barth J V, Lehmpfuhl G, Schuster R, Uchida Y, Schloegl R, Ertl G. Oxygen induced restructuring of Ag(111). Surf Sci, 1993, 284: 14 [DOI](#)
- 11 Su D S, Jacob T, Hansen T W. Surface chemistry of Ag particles: Identification of oxide species by aberration-corrected TEM and by DFT calculations. Angew Chem Int Ed, 2008, 47: 5005—5008 [DOI](#)
- 12 Bao X H, Muhler M, SchedelNiedrig T, Schlogl R. Interaction of oxygen with silver at high temperature and atmospheric pressure: A spectroscopic and structural analysis of a strongly bound surface species. Phys Rev B, 1996, 54 (3): 2249—2262 [DOI](#)
- 13 Bao X H, Muhler M, Pettinger, Schloegl R, Ertl G. On the nature of the active sate of silver during catalytic oxidation of methanol. Catal Lett, 1993, 22: 215 [DOI](#)
- 14 Su H Y, Yang M M, Bao X H, Li W X. The effect of water on the CO oxidation on Ag(111) and Au(111) surfaces: A first principle study. J Phys Chem C, 2008, 112(44): 17303—17310 [DOI](#)
- 15 Schubert H, Tegtmeier U, Herein D, Bao X, Muhler M, Schlogl R. On the relation between catalytic performance and microstructure of polycrystalline silver in the partial oxidation of methanol. Catal Lett, 1995, 33(3-4): 305—319 [DOI](#)
- 16 Teschner D, Borsodi J, Wootsch A. The roles of subsurface carbon and hydrogen in palladium-catalyzed alkyne hydrogenation. Science, 2008, 320: 86—89 [DOI](#)
- 17 Salmeron M, Schlogl R. Ambient pressure photoelectron spectroscopy: A new tool for surface science and nanotechnology. Surf Sci Rep, 2008, 63: 169—199 [DOI](#)
- 18 Wilde M, Fukutani K, Ludwig W. Influence of carbon deposition on the hydrogen distribution in Pd nanoparticles and their reactivity in olefin hydrogenation. Angew Chem Int Ed, 2008, 47: 9289—9293 [DOI](#)
- 19 Schalow T, Laurin M, Brandt B. Oxygen storage at the metal/oxide interface of catalyst nanoparticles. Angew Chem Int Ed, 2005, 44: 7601—7605 [DOI](#)
- 20 Kitchina J R, Nørskov J K, Barteau M A, Chen J G. Modification of the surface electronic and chemical properties of Pt(111) by subsurface 3d transition metals. J Chem Phys, 2004, 120: 10240—10246 [DOI](#)
- 21 Stamenkovic V R, Markovic N M. Improved oxygen reduction activity on Pt3Ni(111) via increased surface site availability. Science, 2007, 315: 493—497 [DOI](#)
- 22 Haruta M, Tsubota S, Kobayashi T, Kageyama H, Genet M J, Delmon B. Low temperature oxidation of CO over gold supported on

- TiO<sub>2</sub>,  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. *J Catal*, 1993, 144: 175 [\[DOI\]](#)
- 23 Chen M S, Goodman D W. The structure of catalytically active gold on titania. *Science*, 2004, 306: 252—255 [\[DOI\]](#)
- 24 Tao F, Grass M E, Zhang Y W. Reaction-driven restructuring of Rh-Pd and Pt-Pd core-shell nanoparticles. *Science*, 2008, 322: 932—934 [\[DOI\]](#)
- 25 Somorjai G, Contreras A M, Montano M. Clusters, surfaces, and catalysis. *PNAS*, 2006, 103: 10577—10583 [\[DOI\]](#)
- 26 Zheng H, Ma D, Bao X H, Hu J Z, Kwak J H, Wang Y, Peden C. Direct observation of the active center for methane dehydroaromatization using an ultra-high field <sup>95</sup>Mo NMR spectroscopy. *J Am Chem Soc*, 2008, 130(12): 3722—3723 [\[DOI\]](#)
- 27 Sun J M, Bao X H. Textural Manipulation of mesoporous materials for hosting of metallic nanocatalysts. *Chem Eur J* (Invited Concept article), 2008, 14: 7478—7488 [\[DOI\]](#)
- 28 Sun J M, Ma D, Zhang H, Liu X M, Han X W, Bao X H, Weinberg G, Pfaender N, Su D. Towards monodispersed silver nanoparticles with unusual thermal stability. *J Am Chem Soc*, 2006, 128 (49): 15756—15764 [\[DOI\]](#)
- 29 Qu Z P, Cheng M J, Huang W X, Bao X H. Formation of subsurface oxygen species and its high activity toward CO oxidation over silver catalysts. *J Catal*, 2005, 229(2): 446—458 [\[DOI\]](#)
- 30 Liu H Y, Ma D, Ross A Blackley, Zhou W Z, Bao X H. Highly active mesostructured-silica hosted silver catalysts for CO oxidation using the one-pot synthesis approach. *Chem Commun*, 2008, 23: 2677—2679 [\[DOI\]](#)
- 31 Serp P, Figueiredo J L. *Carbon Materials for Catalysis*. New York: John Wiley & Sons Inc, 2009
- 32 Pan X L, Bao X H. Reactions over catalysts confined in carbon nanotubes. *Chem Commun* (Invited Feature Article), 2008: 6271—6281
- 33 Wang C F, Guo S J, Pan X L, Chen W, Bao X H. Tailored cutting of carbon nanotubes and controlled dispersion of metal nanoparticles inside their channels. *J Mater Chem*, 2008, 18: 5782—5786 [\[DOI\]](#)
- 34 Chen W, Pan X L, Bao X L. Tuning of redox properties of iron and iron oxides via encapsulation within carbon nanotubes. *J Am Chem Soc*, 2007, 129(23): 7421—7426 [\[DOI\]](#)
- 35 Chen W, Pan X, Willinger M G, Su D S, Bao X. Facile autoreduction of iron oxide/carbon nanotube encapsulates. *J Am Chem Soc*, 2006, 128 (10): 3136—3137 [\[DOI\]](#)
- 36 Chen W, Fan Z L, Pan X L, Bao X H. Effect of confinement in carbon nanotubes on the activity of fischer-tropsch iron catalyst. *J Am Chem Soc*, 2008, 130(29): 9414—9419 [\[DOI\]](#)
- 37 Pan X L, Fan Z L, Chen W, Ding Y J, Luo H Y, Bao X H. Enhanced ethanol production inside carbon nanotube reactors containing catalytic particles. *Nature Materials*, 2007, 6: 507—511 [\[DOI\]](#)

## Catalytic characters of the nano-confined systems

BAO XinHe

State Key Laboratory of Catalysis, Dalian Institute of Chemical Physics, the Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China

**Abstract:** In the present work, the unique characters of the nano-confined systems for catalysis are demonstrated. The emphasis is on the synergetic effects of the electron confinements derived from the nano-particle and the carbon nanotube channels, as well as the nano-layers with subsurface metals. The catalytic reactions, such as the selective oxidation and the conversion of syngas, have been employed to illustrate the novel concept of size-modulating in catalysis.

**Keywords:** catalysis, Nano-confined, carbon nanotubes, syngas conversion