

## 限域于 SBA-15 孔道内的活性相聚集形态

李常丽, 张庆红, 王 野, 万惠霖

(厦门大学化学化工学院固体表面物理化学国家重点实验室, 福建厦门 361005)

**摘要:** 针对 Pd/SBA-15 和 MoO<sub>3</sub>/SBA-15 两类催化剂样品, 使用 N<sub>2</sub> 物理吸附手段对比研究了限域于介孔 SBA-15 分子筛孔道内活性相 Pd 与 MoO<sub>3</sub> 的聚集形态。结果表明, 金属 Pd 以颗粒状形态分布在 SBA-15 分子筛孔道内, 氧化物 MoO<sub>3</sub> 则以层状形态存在。并用高分辨透射电镜验证了此分析结果。

**关键词:** 钯; 三氧化钼; 活性相; 聚集形态; SBA-15 分子筛; 吸附-脱附等温线; 苯甲醇; 氧化

**中图分类号:** O643      **文献标识码:** A

## Assembling Forms of Active Phases Confined within SBA-15 Channels

LI Changli, ZHANG Qinghong\*, WANG Ye, WAN Huilin\*

(State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China)

**Abstract:** The assembling forms of active phases in Pd/SBA-15(ad) and MoO<sub>3</sub>/SBA-15 catalyst samples, prepared *via* adsorption-reduction and impregnation-reduction, respectively, were characterized by N<sub>2</sub> physisorption measurement. Based on N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherms, it was speculated that the palladium species in Pd/SBA-15(ad) exist as nanoparticles, whereas the MoO<sub>3</sub> species in MoO<sub>3</sub>/SBA-15 are layered dispersed on the wall within the SBA-15 channels. These speculations were further confirmed by HR-TEM observation. The SBA-15 confined uniform Pd nanoparticles were efficient for solvent-free aerobic oxidation of benzyl alcohol.

**Key words:** palladium; molybdenum trioxide; active phase; assembling form; SBA-15 zeolite; adsorption-desorption isotherm; benzyl alcohol; oxidation

由于纳米粒子的表面能高, 缺陷位丰富, 制备纳米尺度的活性相不仅可以增加表面活性位点的数目, 有时甚至能够产生具有特异性能的活性相结构<sup>[1]</sup>。然而, 由于纳米粒子的稳定性较差, 制备分布均匀且稳定存在的纳米活性相比较困难。介孔 SBA-15 分子筛具有较大的比表面积和均一的一维孔道结构, 利用其规整纳米空间的限域作用制备纳米活性相是制备功能性纳米材料的有效方法之一<sup>[2]</sup>。

依据制备方法及化合物本身性质的差异, 限域于介孔分子筛孔道内的纳米活性相可能存在多种聚

集形态。虽然明确活性相的聚集形态对于认识其微观结构及催化性能十分重要, 但由于活性相分布于介孔孔道内部, 其聚集形态的表征缺乏便捷而可靠的方法。N<sub>2</sub> 物理吸附是常规的表征手段, 通过 N<sub>2</sub> 吸附-脱附等温线可以计算被测样品的比表面积、孔体积和孔径分布等, 但对计算过程细节的忽视有时会导致不真实的结果<sup>[3]</sup>。Vradman 等<sup>[4]</sup>通过对比 MoO<sub>3</sub>/Al-MCM-41, ZrO<sub>2</sub>/SBA-15 和 NiO/SBA-15 样品的 N<sub>2</sub> 吸附-脱附等温线, 分析了介孔材料中活性相的聚集形态。文献[5]通过 SBA-15 纳米孔道的

收稿日期: 2007-06-25。第一作者: 李常丽, 女, 1981 年生, 硕士。

联系人: 张庆红。Tel: (0592)2187511; Fax: (0592)2183047; E-mail: zhangqh@xmu.edu.cn。

万惠霖。Tel: (0592)2187511; Fax: (0592)2183047; E-mail: hlwan@xmu.edu.cn。

基金来源: 科技部 973 项目(2005CB221408); 福建省新世纪高等学校优秀人才支持计划; 教育部留学回国人员启动基金。

限域效应,制备了可将乙烷高效转化为甲醛的纳米  $\text{MoO}_3$  活性相催化剂. 文献[6]针对以氧气为氧化剂的液相醇的选择氧化反应,开发制备了将活性相 Pd 限域于 SBA-15 孔道的高活性催化剂. 尽管活性相 Pd 与  $\text{MoO}_3$  同样限域于 SBA-15 孔道内,但这两类催化剂在  $\text{N}_2$  物理吸附表征中显示出完全不同的吸附-脱附等温线. 本文通过对比研究这两类催化剂的  $\text{N}_2$  吸附-脱附等温线,分析了限域于 SBA-15 孔道内金属 Pd 和  $\text{MoO}_3$  活性相形态的差异,并用 HR-TEM 观测进行了佐证.

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂的制备

介孔 SBA-15 分子筛采用文献[7]的方法制备. Pd/SBA-15 催化剂采用吸附-还原法制备. 首先,用乙醇除去 SBA-15 样品中的有机模板剂 P123,得到孔道内富含硅羟基的 SBA-15 载体. 将 SBA-15 载体置于  $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$  溶液( $\text{pH} = 10.8$ )中,室温下搅拌 4 h,然后将 SBA-15 固体过滤,并用去离子水洗涤,通过  $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  离子吸附于 SBA-15 表面  $\text{SiO}^-$  位,实现 Pd 在 SBA-15 孔道内的高分散负载[8]. 改变  $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$  溶液的浓度使 Pd 的负载量在 0~3% 间. 固体经干燥后,于 550 °C 焙烧并在 300 °C 下用  $\text{H}_2$  还原 1 h 制得 Pd/SBA-15(ad) 样品. 采用浸渍-还原法制备 Pd/SBA-15(imp) 催化剂. 将 SBA-15 载体在 550 °C 焙烧 2 h 除去模板剂 P123,采用  $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$  溶液浸渍负载上 Pd. 与吸附-还原法相同,样品经 550 °C 焙烧后,在  $\text{H}_2$  中 300 °C 还原 1 h 制得 Pd/SBA-15(imp) 样品. 将 SBA-15 在 550 °C 焙烧 2 h 除去有机模板剂作为载体,用  $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$  溶液通过浸渍法负载 Mo,后经 600 °C 焙烧 6 h 制得  $\text{MoO}_3/\text{SBA-15}$  催化剂. 改变  $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$  溶液的浓度使  $\text{MoO}_3$  的负载量在 0~10% 间.

### 1.2 催化剂的表征

催化剂样品的组成使用 ICP 分析确定. 使用 Micromeritics Tristar 3000 型物理吸附仪测定样品在 -196 °C 下的  $\text{N}_2$  吸附-脱附等温线. 使用 Phillips Analytical Tecnai F30 型透射电子显微镜进行高分辨透射电镜观测.

### 1.3 苯甲醇氧化反应

以氧为氧化剂,考察了 Pd/SBA-15 对苯甲醇选择氧化反应的催化性能. 反应在常压间歇式反应器中进行. 苯甲醇用量为 5 ml (48.5 mmol), 催化剂

用量为 0.1 g, 在惰性气氛下加热至 80 °C, 继而将  $\text{O}_2$  通过鼓泡导入反应液,在搅拌下反应一定时间. 反应产物组成使用气相色谱仪定量分析.

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂的 $\text{N}_2$ 物理吸附性能

图 1 为 SBA-15 载体和不同催化剂样品的  $\text{N}_2$  吸附-脱附等温线(实心符号标识吸附支,空心符号标识脱附支). 可以看出, SBA-15 载体具有典型的 IV 型等温线,在  $p/p_0 = 0.7 \sim 0.75$  处出现因  $\text{N}_2$  的毛细凝聚而产生的 H1 型滞后环[9]. 其中吸附支与脱附支在窄的相对压力范围内显示平行显著变化的趋势. 这与 SBA-15 分子筛具有规整、均一的开口圆筒形孔道( $d > 5$  nm)特征相一致. 根据开尔文定律,吸附质发生毛细凝聚的相对压力与孔径大小相关,孔径小时发生毛细凝聚的相对压力较低.

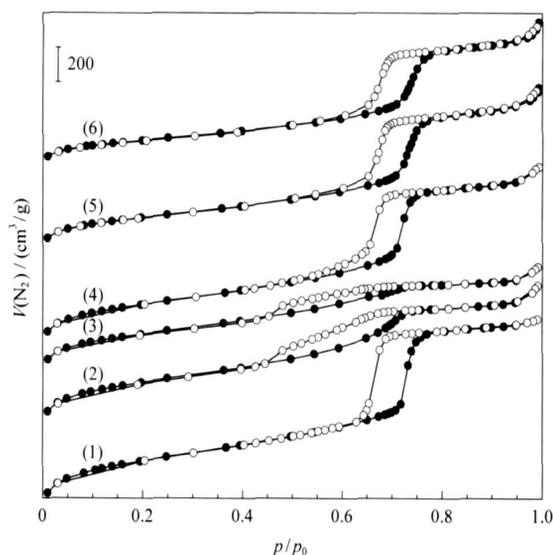


图 1 SBA-15 载体和不同催化剂样品的  $\text{N}_2$  吸附-脱附等温线

Fig 1  $\text{N}_2$  adsorption-desorption isotherms of SBA-15 support and different catalyst samples

- (1) SBA-15, (2) 0.5% Pd/SBA-15(ad),  
 (3) 1.32% Pd/SBA-15(ad), (4) 0.5% Pd/SBA-15(imp),  
 (5) 5%  $\text{MoO}_3/\text{SBA-15}$ , (6) 10%  $\text{MoO}_3/\text{SBA-15}$   
 (ad — prepared by adsorption-reduction,  
 imp — prepared by impregnation-reduction.)

与 SBA-15 载体相比, Pd/SBA-15(ad) 样品显示有较宽相对压力范围的扁平滞后环. 这可能是由于负载的 Pd 颗粒在孔道中引起的阻塞效应所致(见图 2(a)). 由于 Pd 颗粒的阻塞而形成较窄的孔道,即“墨水瓶”形孔道. 对于这种孔道,由于内部的孔道较宽,吸附过程中的毛细凝聚可以延迟至较高



图 2 限域于 SBA-15 孔道内的活性相聚集形态的示意图  
Fig 2 Schematic illustration of assembling forms of guest materials confined within SBA-15  
(a) Pd/SBA-15(ad), (b) MoO<sub>3</sub>/SBA-15

的相对压力. 而在脱附过程中, 只有当相对压力低于瓶口毛细凝聚液体脱附压力时才得以脱附, 故形成较宽的 H2 型滞后环<sup>[8]</sup>. 当瓶口直径小于某一特定值时, 瓶体内毛细凝聚液体的脱附可以通过连续液体自发形成气泡核心扩散, 在高于瓶口脱附压力下, 实现毛细凝聚液体的脱附, 并称之为抗拉强度效应 (tensile strength effect)<sup>[3]</sup>. 也就是说, 此时的脱附相对压力 (即滞后环下端闭合点的相对压力) 仅与吸脱附气体的性质和吸附-脱附的温度有关. Pd/SBA-15(ad) 样品的吸附-脱附等温线滞后环的下端闭合点处于  $p/p_0 = 0.45$  处, 说明在样品中产生了“墨水瓶”形孔道, 而 Pd 以颗粒形态存在于孔道中. 但是, Pd/SBA-15(imp) 样品显示出与 SBA-15 载体类似的 N<sub>2</sub> 吸附-脱附等温线. 这说明大多数 SBA-15 的孔道并未因负载 Pd 而发生变化, 即大部分负载的金属 Pd 可能存在于孔道外部.

MoO<sub>3</sub>/SBA-15 样品的 N<sub>2</sub> 吸附-脱附等温线与 SBA-15 载体的相仿, 仅 N<sub>2</sub> 吸附量有所降低, 滞后环的拐点位置略有偏移. 文献[5]结果表明, MoO<sub>3</sub>/SBA-15 样品中负载的 MoO<sub>3</sub> 限域于 SBA-15 的孔道内, 但对于 MoO<sub>3</sub> 的聚集形态并不确定. 对比 Pd/SBA-15(ad) 样品的 N<sub>2</sub> 吸附-脱附等温线, 可以认为负载的 MoO<sub>3</sub> 在 SBA-15 孔道内以均匀层状活性相形态存在, 没有形成阻塞孔道的大颗粒, 不形成“墨水瓶”形孔道 (见图 2(b)).

图 3 为 SBA-15 载体和不同催化剂样品的孔径分布. 由图 3(a) 可以看出, 具有开口圆筒形孔道的 SBA-15, Pd/SBA-15(imp) 和 MoO<sub>3</sub>/SBA-15 样品在  $d = 6.5$  nm 处出现最可几孔径. 对于具有“墨水瓶”形孔道的 Pd/SBA-15(ad) 样品, 由于其脱附支等温线在  $p/p_0 = 0.45$  处存在抗拉强度效应, 致使其孔径分布在  $d = 3.8$  nm 处出现最可几孔径. 也就是说, 在  $d = 3.8$  nm 处的孔径, 不代表真实的孔道, 它源于“墨水瓶”形孔道的孔口过窄带来的假相<sup>[3]</sup>. 由图 3(b) 可以看出, SBA-15, Pd/SBA-15(imp) 和 MoO<sub>3</sub>/SBA-15 样品显示出相似的孔径分布, 在  $d$

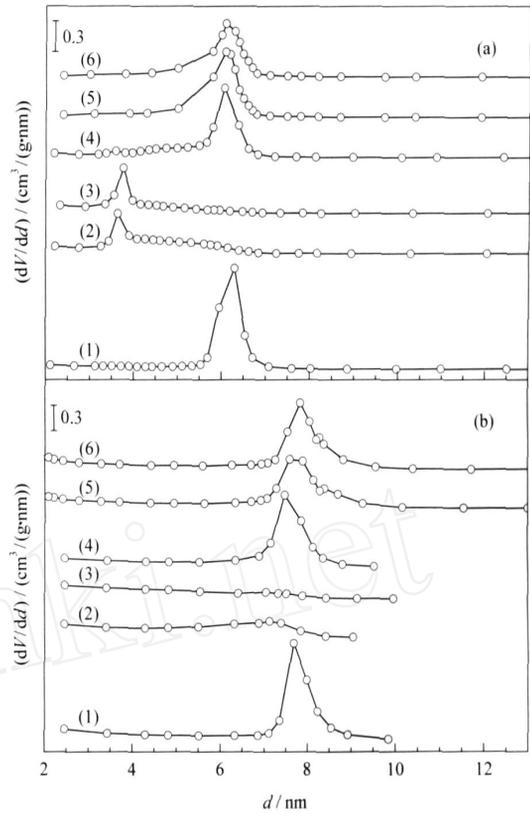


图 3 SBA-15 载体和不同催化剂样品的孔径分布

Fig 3 Pore size distribution of SBA-15 support and different catalyst samples

(a) From desorption, (b) From adsorption

(1) SBA-15, (2) 0.5%Pd/SBA-15(ad),

(3) 1.32%Pd/SBA-15(ad), (4) 0.5%Pd/SBA-15(imp),

(5) 5%MoO<sub>3</sub>/SBA-15, (6) 10%MoO<sub>3</sub>/SBA-15

7.7 nm 处出现最可几孔径. 此结果与从脱附支计算的孔径分布基本吻合, 说明在这些样品中均存在  $d = 6 \sim 8$  nm 的介孔孔道. 而 Pd/SBA-15(ad) 样品的孔体积减小, 孔径分布较 SBA-15 向低孔径方向位移. 这可能是由于 Pd 颗粒分布在孔道内造成的. 以上结果从一个侧面佐证了 Pd/SBA-15(ad) 样品中并无  $d = 3.8$  nm 孔道存在的事实. 因此, 对于以颗粒状形态存在于介孔孔道内形成“墨水瓶”形孔道的样品, 由吸附支等温线计算的结果比较真实.

## 2.2 催化剂的形貌

图 4 为不同催化剂样品的 HR-TEM 照片. 可以看出, 各催化剂样品都具有完整、均匀的 SBA-15 孔壁结构, 说明各样品中的介孔孔道结构保持良好. 在 Pd/SBA-15(ad) 样品中, 有许多小于 SBA-15 孔径的 Pd 颗粒均匀分布在孔道内或孔道端口. 而在 Pd/SBA-15(imp) 样品中, 远大于 SBA-15 孔径的 Pd 颗粒附着在 SBA-15 上, 大多数 SBA-15 孔道未受影

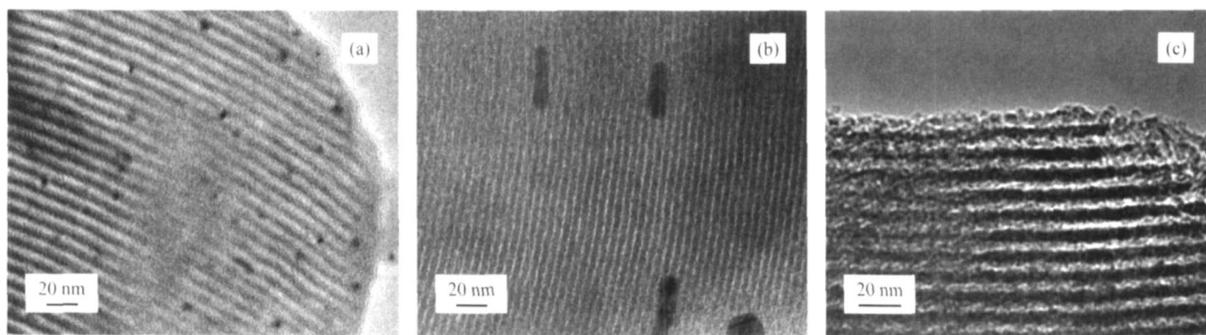


图 4 不同催化剂样品的 HR-TEM 照片

Fig 4 HR-TEM images of different catalyst samples

(a) 0.5 %Pd/ SBA-15(ad) , (b) 0.5 %Pd/ SBA-15(imp) , (c) 10 %MoO<sub>3</sub>/ SBA-15

响. 对于 MoO<sub>3</sub>/ SBA-15 样品, 孔壁的对比度加深, 孔道内很难观察到颗粒状物相存在. 因此, 样品的 HR-TEM 照片同样证明, 在 Pd/ SBA-15(ad) 样品中金属 Pd 以颗粒状存在于 SBA-15 的孔道中, 形成“墨水瓶”形孔道; 在 MoO<sub>3</sub>/ SBA-15 样品中, MoO<sub>3</sub> 则以薄层状负载于孔壁, 并没有形成阻塞孔道的颗粒. 这可能与客体金属 Pd 和氧化物 MoO<sub>3</sub> 同载体 SiO<sub>2</sub> 之间相匹配能力的差异有关.

### 2.3 催化剂对苯甲醇氧化反应的催化性能

表 1 为 0.5 %Pd/ SBA-15(ad) 对苯甲醇氧化反应的催化性能. 可以看出, 随着反应时间的延长, 苯甲醇的转化率逐渐升高, 苯甲醛的选择性基本保持不变. 当反应时间为 4 h 时, 苯甲醇转化率为 78 %, 其中苯甲醛的选择性为 80 %, 甲苯的选择性为 20 %, 没有苯甲酸生成. 在相同的反应条件下, 0.5 %Pd/ SBA-15(imp) 样品的催化活性极低, 苯甲醇转化率仅为 10 % (TOF = 258/h), 且仅有苯甲醛生成. 因此可以认为, 金属 Pd 的粒径越小, Pd/ SBA-15 的催化活性越高.

表 1 0.5 %Pd/ SBA-15(ad) 对苯甲醇氧化反应的催化性能

Table 1 Catalytic performance of 0.5 %Pd/ SBA-15(ad) sample for oxidation of benzyl alcohol

t/h	X(PhCH <sub>2</sub> OH) %	Selectivity (%)		TOF (h <sup>-1</sup> )
		PhCHO	PhMe	
1	26	79	21	2683
2	41	80	20	2116
3	60	80	20	2064
4	78	80	20	2012
6	87	82	18	1497
8	97	83	17	1251

Reaction conditions:  $n(\text{PhCH}_2\text{OH}) = 48.5 \text{ mmol}$ ,  $q_V(\text{O}_2) = 3 \text{ ml/min}$ ,  $m(\text{cat}) = 0.1 \text{ g}$ ,  $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$ .

TOF—Turnover frequency defined as converted  $n(\text{PhCH}_2\text{OH}) / (n(\text{Pd}) \cdot t)$ .

## 3 结论

通过比较 Pd/ SBA-15(ad) 和 MoO<sub>3</sub>/ SBA-15 样品的 N<sub>2</sub> 吸附-脱附等温线, 提出了活性相金属 Pd 和 MoO<sub>3</sub> 在 SBA-15 孔道内的聚集形态: 金属 Pd 以颗粒状形态分布在 SBA-15 孔道内, 形成“墨水瓶”形孔道; MoO<sub>3</sub> 则以层状形态存在, 不形成“墨水瓶”形孔道. 高分辨透射电镜观测证实了这一结果. 限于 SBA-15 孔道内的纳米 Pd 粒子催化剂在苯甲醇选择氧化反应中显示出较高的催化活性.

## 参 考 文 献

- Raimondi F, Scherer G G, Kötter R, Wokaun A. *Angew Chem, Int Ed*, 2005, **44**(15): 2190
- Turner E A, Huang Y N, Corrigan J F. *Eur J Inorg Chem*, 2005, (22): 4465
- Groen J C, Peffer L A A, Perez-Ramirez J. *Microporous Mesoporous Mater*, 2003, **60**(1-3): 1
- Vradman L, Landau M V, Kantorovich D, Kolytyn Y, Gedanken A. *Microporous Mesoporous Mater*, 2005, **79**(1-3): 307
- Lou Y Ch, Wang H Ch, Zhang Q H, Wang Y. *J Catal*, 2007, **247**(2): 245
- Li Ch L, Zhang Q H, Wang Y, Wan H L. *Catal Lett*, 2008, **120**(1/2): 126
- Zhao D Y, Huo Q S, Feng J L, Chmelka B F, Stucky G D. *J Am Chem Soc*, 1998, **120**(24): 6024
- Yuranov I, Moeckli P, Suvorova E, Buffat P, Kiwi-Minsker L, Renken A. *J Mol Catal A*, 2003, **192**(1/2): 239
- Sing K S W, Everett D H, Haul R A W, Moscou L, Pierotti R A, Rouquerol J, Siemieniowska T. *Pure Appl Chem*, 1985, **57**(4): 603

(Ed WGZh)