

学校编码: 10384

分类号\_\_\_\_\_密级\_\_\_\_\_

学号: 200425097

UDC \_\_\_\_\_

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

限域于 SBA-15 孔道内的 Pd 纳米粒子的合成及其  
醇的选择氧化催化性能

Synthesis of Pd Nanoparticles Confined within Mesoporous  
Channels of SBA-15 and the Catalytic Properties for  
Aerobic Selective Oxidation of Alcohols

李常丽

指导教师姓名: 张庆红 副教授

万惠霖 教授

专业名称: 物理化学

论文提交日期: 2007 年 8 月

论文答辩时间: 2007 年 9 月

学位授予日期: 2007 年 月

答辩委员会主席: \_\_\_\_\_

评 阅 人: \_\_\_\_\_

2007 年 08 月

A thesis submitted to Xiamen University for M. S. Degree

**Synthesis of Pd Nanoparticles Confined within the Mesoporous  
Channels of SBA-15 and the Catalytic Properties for Aerobic  
Selective Oxidation of Alcohols**

**Changli Li**

**Supervisor: Qinghong Zhang** *Asso. Prof.*

**Huilin Wan** *Prof.*

State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces

College of Chemistry and Chemical Engineering

Xiamen University

August, 2007

## 厦门大学学位论文原创性声明

兹呈交的学位论文，是本人在导师指导下独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考的其他个人或集体的研究成果，均在文中以明确方式标明。本人依法享有和承担由此论文而产生的权利和责任。

声明人(签名):

年 月 日

## 厦门大学学位论文著作权使用声明

本人完全了解厦门大学有关保留、使用学位论文的规定。厦门大学有权保留并向国家主管部门或其指定机构送交论文的纸质版和电子版，有权将学位论文用于非赢利目的的少量复制并允许论文进入学校图书馆被查阅，有权将学位论文的内容编入有关数据库进行检索，有权将学位论文的标题和摘要汇编出版。保密的学位论文在解密后适用本规定。

本学位论文属于

1. 保密( )，在年解密后适用本授权书。
2. 不保密( )

(请在以上相应括号内打“√”)

作者签名：                    日期：          年          月          日

导师签名：                    日期：          年          月          日

## 目 录

摘要	I
Abstract	II

## 第一章 绪 论

1.1 引言	1
1.2 多孔材料的分类	1
1.3 介孔材料概述	3
1.3.1 表面活性剂种类	3
1.3.2 介孔分子筛的形成机理	5
1.3.3 介孔分子筛的结构	6
1.4 介孔分子筛催化剂的研究	8
1.5 金属纳米粒子催化剂	9
1.5.1 非负载型金属纳米粒子催化剂的制备	9
1.5.2 负载型金属纳米粒子催化剂的制备	10
1.5.2.1 微孔分子筛用于制备负载型金属纳米粒子	10
1.5.2.2 介孔二氧化硅分子筛用于制备负载型金属纳米粒子	11
1.5.2.2.1 MCM-41 用于负载金属纳米粒子	12
1.5.2.2.2 SBA-15 用于负载金属纳米粒子	13
1.6 以氧气为氧化剂的醇的液相无溶剂选择氧化反应	14
1.6.1 Ru 系催化剂	14
1.6.1.1 Ru 系均相催化剂	14
1.6.1.2 Ru 系多相催化剂	16
1.7 本论文的研究目的和设想	18
参考文献	19

## 第二章 实验部分

2.1 原料与试剂	24
2.2 催化材料的制备	25

2.2.1 SBA-15 的制备	25
2.2.2 吸附法合成 Pd/SBA-15	26
2.2.3 浸渍法合成 Pd/SBA-15	27
<b>2.3 Pd/SBA-15 的表征</b>	<b>27</b>
2.3.1 X-射线粉末衍射(XRD)	27
2.3.2 N <sub>2</sub> 物理吸附	28
2.3.3 高分辨透射电镜(HR-TEM)	28
2.3.4 CO 化学吸附	28
2.3.5 程序升温还原(H <sub>2</sub> -TPR)	29
2.3.6 ICP 测定	29
2.3.7 紫外可见光谱(UV-vis)	29
<b>2.4 催化反应性能测定</b>	<b>29</b>
2.4.1 氧气为氧化剂的液相醇选择氧化反应性能测定	29
2.4.2 反应结果分析	30
<b>参考文献</b>	<b>32</b>

### 第三章 限域于 SBA-15 孔道内的 Pd 纳米粒子的合成及表征

3.1 引言	33
3.2 SBA-15 负载的 Pd 纳米粒子的制备	34
3.3 结果及讨论	34
3.3.1 吸附溶液的 pH 值对 Pd 负载量的影响	34
3.3.2 SBA-15 限域 Pd 纳米粒子样品的 X 射线粉末衍射	38
3.3.3 SBA-15 限域Pd纳米粒子样品的N <sub>2</sub> 物理吸附	40
3.3.4 Pd/SBA-15-ads 样品的 CO 化学吸附表征	45
3.3.5 SBA-15 限域 Pd 纳米粒子样品的 HRTEM 表征	50
3.3.5.1 浸渍法和吸附法制备的 Pd/SBA-15 样品的对比表征	50
3.3.5.2 吸附法制备的不同 Pd 负载量的 Pd/SBA-15-ads 样品	52
3.3.6 Pd/SBA-15-ads样品的H <sub>2</sub> -TPR表征	56
3.3.7 Pd/SBA-15-ads 的 UV-Vis 表征	57

3.4 小结	59
参考文献	60
<b>第四章 限域于SBA-15 孔道内的Pd纳米粒子催化以O<sub>2</sub>为氧化剂的醇的液相选择氧化反应</b>	
4.1 引言	62
4.2 Pd/SBA-15 在以氧气为氧化剂苯甲醇的液相选择氧化反应中的催化性能	67
4.2.1 不同方法制备的负载型金属 Pd 纳米粒子催化性能的比较	67
4.2.2 不同 Pd 负载量的 Pd/SBA-15-ads 催化性能的比较	70
4.2.3 催化剂稳定性研究	72
4.2.4 反应温度对催化性能的影响	73
4.2.5 反应时间与催化剂性能的关系	74
4.3 Pd/SBA-15-ads 催化的以氧气为氧化剂的苯甲醇液相选择氧化反应的机理探讨	77
4.4 Pd/SBA-15-ads 催化以氧气为氧化剂的其他醇的液相选择氧化反应	80
4.5 小结	81
参考文献	82
<b>第五章 结论</b>	84
硕士在读期间发表论文目录	86
致谢	87

---

**Table of Contents**

<b>Abstract in Chinese</b> .....	I
<b>Abstract in English</b> .....	II
 <b>CHAPTER 1 General Introduction</b>	
<b>1.1 Introduction</b> .....	1
<b>1.2 Classification of Porous Materials</b> .....	1
<b>1.3 Mesoporous Materials</b> .....	3
1.3.1 Surfactants in the synthesis of Mesoporous silica .....	3
1.3.2 Formation mechanism of Mesoporous silica .....	4
1.3.3 Structure of Mesoporous silica .....	5
<b>1.4 Studies of Mesoporous silica as the catalyst</b> .....	7
<b>1.5 Metal nanoparticles catalyst</b> .....	7
1.5.1 Synthesis of unsupported metal nanoparticles .....	9
1.5.2 Synthesis of supported metal nanoparticles .....	10
1.5.2.1 Metal nanoparticles as catalyst .....	10
1.5.2.2 Metal nanoparticles supported on Mesoporous silica .....	11
1.5.2.2.1 Metal nanoparticles supported on MCM-41 .....	12
1.5.2.2.1 Metal nanoparticles supported on SBA-15 .....	13
<b>1.6 Aerobic Oxidation of Alcohols</b> .....	14
1.6.1 Ruthenium Catalysis .....	14
1.6.1.1 Homogeneous Catalyst .....	14
1.6.1.2 Heterogeneous Catalyst .....	16
<b>1.7 Objectives and Outline of this Thesis</b> .....	18
<b>References</b> .....	19
 <b>CHAPTER 2 Experimental</b>	
<b>2.1 Materials and Reagents</b> .....	24



<b>2.2 Synthesis of Catalyst</b> .....	25
2.2.1 Preparation of mesoporous material SBA-15 .....	25
2.2.2 Preparation of Pd/SBA-15 via adsorption method .....	26
2.2.3 Preparation of Pd/SBA-15 via impregnation method .....	27
<b>2.3 Characterizations of Pd/SBA-15</b> .....	27
2.3.1 XRD Characterizations .....	27
2.3.2 N <sub>2</sub> adsorption-desorption Characterizations .....	28
2.3.3 High-resolution transmission electron microscopy Characterizations .....	28
2.3.4 CO chemisorption Characterizations .....	28
2.3.5 H <sub>2</sub> -TPR Characterizations .....	29
2.3.6 ICP analysis .....	29
2.3.7 UV-vis Spectra Characterizations .....	29
<b>2.4 Measures of Catalytic Reactions</b> .....	29
2.4.1 Measure of Aerobic Oxidation of Benzyl alcohol and Other alcohols .....	29
2.4.2 Production Analysis .....	30
<b>References</b> .....	32

## **CHAPTER 3 Synthesis and characterization of supported Pd nanoparticles confined within the channels of SBA-15**

<b>3.1 Introduction</b> .....	33
<b>3.2 Synthesis of Pd nanoparticles confined within the channels of SBA-15</b> .....	34
<b>3.3 Characterization Studies</b> .....	34
3.3.1 The pH effect of adsorption solution on Pd loading in Pd/SBA-15-ads .....	34
3.3.2 XRD studies on Pd/SBA-15-ads samples .....	38
3.3.3 N <sub>2</sub> adsorption-desorption studies on Pd/SBA-15-ads samples .....	40
3.3.4 CO chemisorption studies on Pd/SBA-15-ads samples .....	45
3.3.5 HRTEM results of Pd/SBA-15-ads samples .....	50
3.3.5.1 Pd/SBA-15 samples prepared with impregnation or adsorption methods .....	

.....	50
3.3.5.2 Pd/SBA-15-ads samples with different Pd loadings .....	52
3.3.6 H <sub>2</sub> -TPR studies on Pd/SBA-15-ads samples .....	56
3.3.7 UV-vis spectra studies on Pd/SBA-15-ads samples .....	57
<b>3.4 Summary</b> .....	59
<b>References</b> .....	60
<b>CHAPTER 4 Aerobic Oxidation of Alcohols over Pd nanoparticles confined within the channels of SBA-15</b>	
<b>4.1 Introduction</b> .....	62
<b>4.2 Catalytic performance of Pd/SBA-15 for the aerobic oxidation of benzyl alcohol</b> .....	67
4.2.1 Supported Pd nanoparticles catalysts prepared by different methods .....	67
4.2.2 Pd/SBA-15-ads catalysts with different Pd loadings .....	70
4.2.3 Stability of Pd/SBA-15-ads catalyst .....	72
4.2.4 Effect of reaction temperature on the catalytic performance .....	73
4.2.5 Dependence of catalytic performance on the reaction times .....	74
<b>4.3 Mechanism research of the aerobic oxidation of benzyl alcohol catalyzed by Pd/SBA-15-ads catalyst</b> .....	77
<b>4.4 Pd/SBA-15-ads catalyst for the aerobic oxidation of various alcohols</b> .....	80
<b>4.5 Summary</b> .....	81
<b>References</b> .....	82
<b>CHAPTER 5 General Conclusions</b> .....	84
<b>List of publication</b> .....	86
<b>ACKNOWLEDGEMENTS</b> .....	87

## 摘要

金属纳米粒子是加氢、氧化等反应中的有效催化剂。由于纳米粒子缺乏稳定性，制备分布均匀且稳定存在的金属纳米粒子并不容易。介孔二氧化硅分子筛 SBA-15 等具有大的比表面，均一的孔道结构，利用其规整纳米空间的限域作用可制备粒径可控的金属纳米粒子。

本论文旨在合成限域于 SBA-15 孔道内的金属 Pd 纳米粒子，并将此金属 Pd 多相催化剂用于以氧气为氧化剂的醇的选择氧化反应。本论文的研究工作由以下两部分组成：

1. 限域于介孔分子筛 SBA-15 孔道内的 Pd 纳米粒子的合成与表征。采用乙醇萃取法取代高温焙烧法去除 SBA-15 中的模板剂 P123，保留表面的 Si-OH，利用  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  与碱性条件下由 Si-OH 生成的 Si-O 的静电吸附作用将 Pd 物种引入孔道内，经氢气还原后制得 SBA-15 孔道限域的 Pd 纳米粒子。当  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  的浓度一定时，提高吸附液的 pH 值 (5wt.%  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) 可以有效地增加 Pd/SBA-15-ads 样品中 Pd 的负载量，同时 Pd 粒子的粒径只在小范围内变动。使用 XRD、 $\text{N}_2$  物理吸附、HRTEM、CO 化学吸附等手段对 Pd/SBA-15-ads 样品的孔道结构、Pd 粒子大小及聚集形态等进行了考察。

2. 研究了 Pd/SBA-15-ads 催化剂在以氧气为氧化剂的醇的选择氧化反应中的催化性能。研究发现，这种限域于 SBA-15 孔道内的 Pd 纳米粒子 (~4 nm) 催化剂在苯甲醇氧化反应中显示了较高的催化活性，其活性高于大尺度 Pd 粒子。对比负载于含铝载体 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , NaX) 表面的具有相似粒径的 Pd 催化剂，Pd/SBA-15-ads 催化剂表现出较高的苯甲醇转化活性，然而生成对应选择氧化产物苯甲醛的选择性 (80%) 较低，副产物甲苯的选择性约为 20%。研究还发现在无氧条件 Pd/SBA-15-ads 催化剂上发生苯甲醇自身氧化还原反应，生成等摩尔数的苯甲醛和甲苯。我们推断在 Pd/SBA-15-ads 催化剂上很可能平行存在着  $\text{O}_2$  氧化苯甲醇生成苯甲醛的反应和苯甲醇发生自身氧化还原反应。Pd/SBA-15-ads 催化剂还能够催化包括芳香醇、次级直链醇、环状醇等多种醇的无溶剂选择氧化反应，生成对应的羰基化合物。

关键词：Pd 纳米粒子，吸附法，SBA-15，醇的选择氧化反应

**ABSTRACT**

Nano-sized metal particles have shown promising applications in heterogeneous catalysis due to their unique catalytic performance. However, size controlled synthesis of nanoparticles remains a challenge since they are thermodynamically susceptible to agglomeration. Mesoporous silica has high surface area and regular pore structure, such as SBA-15. Confining metal particles within the nanospace of mesoporous silica is an effective synthetic method for nanosized functional materials.

The dissertation was aimed at the synthesis of Pd nanoparticles confined within the channels of SBA-15 and exploring its application as the catalyst in the aerobic oxidation of alcohols. The dissertation consists of the following two parts.

The first part is the synthesis and characterization of Pd/SBA-15-ads catalyst. The catalyst preparation employed the SBA-15 with its organic template (P123) removed by ethanol extraction for the adsorption of cationic Pd precursor in alkaline solution followed by calcination and H<sub>2</sub> reduction. Pd loadings were largely influenced by the pH of adsorption solution. HRTEM observations confirmed that most Pd particles prepared by this method were located inside the mesoporous channels of SBA-15 and were quite uniform in size (4-5 nm). XRD, N<sub>2</sub> adsorption-desorption and CO chemisorption were also used in the catalyst characterization.

The second part is the studies of the catalytic performance of Pd/SBA-15-ads for the aerobic oxidation of alcohols. Pd/SBA-15-ads catalysts with Pd particles in ~4 nm showed good catalytic performance for the aerobic oxidation of benzyl alcohol. Compared to Pd nanoparticles supported on NaX and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> support, the Pd/SBA-15-ads catalyst gave higher catalytic activity. However, the selectivity of benzaldehyde was only 80% and the by-product was toluene. Benzyl alcohol was found undergoing redox disproportion over Pd/SBA-15-ads catalyst under anaerobic conditions, producing equal amount of benzaldehyde and toluene. That is there were two parallel reactions occurred over Pd/SBA-15-ads catalyst during the aerobic conversion of benzyl alcohol: oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde and the redox disproportion of benzyl alcohol to benzaldehyde and toluene. Besides, the Pd/SBA-15-ads can also efficiently catalyze the solvent-free oxidation of some aromatic

alcohols, secondary aliphatic alcohols and cyclic alcohols to corresponding carbonyl compounds.

**Key words:** Pd nanoparticles, adsorption method, SBA-15, selective oxidation

厦门大学博硕士学位论文摘要库

## 第一章 绪论

### 1.1 引言

正如合成氨过程的创始者之一 A. Mittasch 所说“没有催化的化学将是一只没有把柄的剑，一束没有光辉的阳光，一个没有声音的铃铛。”自第一个大规模催化过程合成氨研究开始以来，真正的催化研究已经持续了一个多世纪，催化剂已广泛应用于现代化学工业。据统计，化学工业中 80 % 以上的转化过程需要催化剂的参与，化工产品中 90 % 以上直接或间接与催化过程有关。

在催化研究领域，人们一直寻找新的高效催化剂，由于纳米粒子催化剂可能具有独特的晶体结构及表面特性，因而其催化活性和选择性有可能不同于传统催化剂。研究纳米金属催化剂在目前石油化工、精细化工以及环境治理方面的应用得到了人们的关注。

但由于金属纳米颗粒子的表面活性高，缺乏稳定性，制备粒径分布均匀且稳定存在的金属纳米粒子活性相并不容易。制备稳定存在的纳米金属粒子有多种途径。其一金属纳米粒子可以通过在制备过程中添加稳定剂将金属粒子“包裹”起来而得到，但是强吸附于金属表面的稳定剂使得反应底物不易接近活性中心，降低了体系中金属纳米粒子的催化活性<sup>[1]</sup>。其二金属纳米粒子可以通过载体的稳定化作用而制备，如依托多孔材料的规整孔道结构制备负载于多孔材料上或分散于孔道内的纳米粒子。微孔分子筛是一类负载金属的优良载体，但微孔分子筛小的孔径限制了其在大分子催化反应中的应用。上世纪 90 年代以来开发研制的介孔二氧化硅分子筛<sup>[2-4]</sup>具有规整的孔道结构、高的比表面积以及比微孔分子筛大的孔径，利用其规整孔道的限域作用可以制备粒径分布均匀且稳定存在的金属纳米粒子<sup>[5]</sup>。

### 1.2 多孔材料的分类

按照国际纯粹和应用化学协会(IUPAC)的定义，多孔材料可以根据它们直径的大小分为三类：孔径小于 2 nm 的材料为微孔材料(microporous materials)；孔径在 2-50 nm 的材料为介孔材料(mesoporous materials)；孔径大于 50nm 的材料为大孔材料(macroporous materials)。

沸石(zeolite)分子筛是一类最早被发现和研究的微孔材料，可分为天然沸石和人

工沸石。沸石分子筛是由结晶性多孔质硅铝酸盐组成，因其具有孔道结构规整，孔径与分子大小相仿的孔道，而被称为分子筛，在化工生产中具有广泛的用途，如 A 型、X 型、Y 型或 ZSM-5 型分子筛被用作化工过程中的吸附剂、催化剂或催化剂载体。然而由于微孔分子筛的孔道孔径多小于 1 nm，微孔分子筛对大多数分子直径远大于苯的大分子反应物的催化过程并不适用。

上世纪 90 年代，以 M41S<sup>[2-3]</sup> 和 SBA-15<sup>[4]</sup> 为代表的以无定型二氧化硅为孔壁，纳米孔径的一维孔道按照六方对称性排布而成的介孔二氧化硅材料的成功开发，引起了催化研究领域的广泛关注。由于这些材料具有周期性有序排列的介孔孔道、窄的孔径分布以及孔壁组成的灵活性等特点，该材料的出现为在纳米尺度设计和构建催化剂、以及将多孔材料应用于大分子的催化反应提供了机遇。

在多相催化领域，介孔材料可以作为良好的催化剂和催化剂载体应用于大分子催化反应<sup>[6-7]</sup>，不仅在原油处理中显示了巨大的应用潜力，同时也为大分子化学品和精细化学品的制备和处理提供了更为经济和环境友好的途径；介孔材料可以用

**Table 1-1 Similarities and differences between mesoporous molecular sieves and microporous molecular sieves**

		介孔分子筛	微孔分子筛
异	孔径范围	2-50nm,孔径可调变	<1.5nm,孔径大小确定
	结构特点	介孔尺度上的晶体，孔壁的本质是无定性	原子尺度上有序，是真正意义上的晶体
	稳定性	热稳定性比较好，但在水热条件以及水蒸气条件下稳定性差	稳定性好
	模板剂	表面活性剂形成的超分子(胶束)做模板	单分子(多为有机胺等小分子)做模板
	形成机制	类似于超分子的自组装过程	晶体成核、生长的过程
同	1. 空旷的骨架结构和高比例的内表面，有良好的吸附性能； 2. 特定的孔结构和特征的 X 射线衍射，孔分布狭窄； 3. 骨架原子多以四配位形式出现。		

来分离生物大分子<sup>[5]</sup>；在微电子和光学应用等方面，介孔材料也是良好的主体。

表 1-1 对比了微孔分子筛和介孔二氧化硅分子筛在结构和性质等方面的异同。

由于本论文主要开展了依托介孔二氧化硅制备纳米金属 Pd 粒子的研究，以下对介孔二氧化硅的制备进行概述。

### 1.3 介孔二氧化硅材料概述

本节从模板剂的使用、空间结构、合成条件等方面对介孔二氧化硅的制备进行概述，对具有代表性的介孔二氧化硅的形成机理作简单总结。介孔二氧化硅的制备通常采用水热合成法。即在以水为介质的体系中控制一定的温度、pH值等条件使得硅源物种(如TEOS、 $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ )在表面活性剂形成的胶束模板周围水解缩合结晶得到固体，而后采用焙烧等方法除去表面活性剂产生真实孔道而得到介孔材料。首先对表面活性剂的种类做简要的介绍。

#### 1.3.1 表面活性剂种类

表面活性剂在介孔分子筛的合成过程中充当模板剂，表面活性剂的种类对介孔二氧化硅的制备十分重要，可以通过调节表面活性剂分子的大小来控制介孔孔径大小。近年来，人们利用不同的表面活性剂，根据不同的组装路线，合成了许多不同的介孔分子筛，如以长链烷基季胺盐/碱阳离子表面活性剂为模板剂的 M41S 系列，以长链伯胺为模板剂的 HMS 系列，以聚环氧乙烷类非离子表面活性剂为模板剂的 MSU-x 系列，以及以二胺型非离子表面活性剂为模板剂的 MSU-V、MSU-G 等多种类型的中孔分子筛。

##### 1. 阳离子表面活性剂

1990 年，Yanggisawa T 等<sup>[8]</sup>使用 kanemite 的层状硅酸盐溶解在长链烷基季铵阳离子 ( $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{Me}_3\text{N}^+$ ,  $n=12-18$ ) 溶液里，合成了孔径在 2-4 nm 的介孔  $\text{SiO}_2$  材料，记作 FSM-16。1992 年，Mobile 公司的研究者们<sup>[2-3]</sup>用烷基季胺盐阳离子表面活性剂作模板剂，在碱性条件下合成出了 M41S 系列介孔分子筛。FSM-16 和 MCM-41 均为由六方对称性排列的一维孔道组成的介孔材料，仅硅源不同。

##### 2. 阴离子表面活性剂

阴离子表面活性剂可用于合成介孔金属氧化物。Holland 等<sup>[9]</sup>采用十二烷基苯磺



Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to [etd@xmu.edu.cn](mailto:etd@xmu.edu.cn) for delivery details.

厦门大学博硕士学位论文摘要库