

学校编码: 10384

分类号_____密级_____

学号: 20520121151565

UDC_____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

以乙酰丙酮盐为前驱体的高分散 SiO_2 负载
金属催化剂的制备、表征及其甲烷部分氧化
制合成气催化性能

Highly Dispersed Metal Particles on SiO_2 from Metal
Acetylacetonate Precursors -- Preparation, Characterization
and Catalytic Performance for Methane Partial Oxidation to
Syngas

谢 贻 华

指导教师姓名: 万惠霖 教授

翁维正 教授

专业名称: 物理化学

论文提交日期: 2015 年 5 月

论文答辩时间: 2015 年 月

学位授予日期: 2015 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2015 年 5 月

厦门大学博硕士学位论文摘要

以乙酰丙酮盐为前驱体的高分散 SiO_2 负载金属催化剂的制备、表征及其甲烷部分氧化制合成气催化性能

万惠霖教授

翁维正教授

厦门大学

厦门大学学位论文原创性声明

本人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其他个人或集体已经发表的研究成果，均在文中以适当方式明确标明，并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范（试行）》。

另外，该学位论文为（）课题（组）的研究成果，获得（）课题（组）经费或实验室的资助，在（）实验室完成。（请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称，未有此项声明内容的，可以不作特别声明。）

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

摘 要.....	i
Abstract.....	ii
第一章 绪论	1
1.1 本课题研究的背景和意义	1
1.2 纳米技术的发展历程	3
1.3 纳米催化及纳米催化剂材料	3
1.3.1 纳米催化.....	4
1.3.2 纳米催化剂材料.....	4
1.3.3 纳米催化剂的制备.....	7
1.4 天然气的利用	15
1.4.1 天然气的利用途径.....	15
1.4.2 甲烷部分氧化制合成气.....	17
1.5 CeO ₂ 在催化中的研究与运用.....	21
1.6 论文的构思和研究目的	23
1.7 论文主要研究内容	23
参考文献	25
第二章 实验部分	39
2.1 主要实验原料与试剂	39
2.2 催化剂的常规表征	40
2.2.1 比表面积 (BET) 测试.....	40
2.2.2 X-射线粉末衍射 (XRD) 实验.....	40
2.2.3 高分辨透射电子显微镜 (HR-TEM) 表征	42

2.2.4 X 射线光电子能谱 (XPS) 表征	42
2.2.5 热重分析.....	42
2.2.6 程序升温还原 (H ₂ -TPR)	43
2.2.7 程序升温分解实验.....	43
2.2.8 原位红外 (<i>in situ</i> IR) 光谱表征.....	44
2.3 催化剂性能评价	45
参考文献	48

第三章 以 Pd(acac)₂ 为前驱体的高分散 Pd/SiO₂ 催化剂的制备机理研究

研究.....	49
3.1 引言.....	49
3.2 催化剂的制备及标注	51
3.3 催化剂的表征结果	52
3.3.1 TG 和 TPD-MS 表征结果.....	52
3.3.2 <i>in situ</i> IR 表征结果.....	53
3.3.3 XPS 表征结果	57
3.3.4 原位 XRD 表征结果	58
3.3.5 TEM 表征结果	59
3.4 本章小结	67
参考文献	68

第四章 以 M(acac)_n 为前驱体制备其他 M/SiO₂ 催化剂的研究

4.1 引言.....	75
4.2 催化剂的制备及标注	76
4.3 TG 和 TPD-MS 表征结果	76
4.4 原位 XRD 表征结果.....	82
4.5 TEM 表征结果	83
4.6 本章小结	89

参考文献	90
第五章 Rh-CeO₂/SiO₂ 催化剂的制备、表征及其 POM 反应性能 ...	93
5.1 引言	93
5.2 催化剂的制备及标注	94
5.3 甲烷部分氧化制合成气反应性能	95
5.3.1 Rh 不同负载量对 Rh-CeO ₂ /SiO ₂ 催化剂性能的影响	95
5.3.2 反应温度对 Rh-CeO ₂ /SiO ₂ 催化剂性能的影响	97
5.3.3 Rh-CeO ₂ /SiO ₂ 催化剂寿命的考察	99
5.4 催化剂的结构表征	100
5.4.1 BET	100
5.4.2 <i>in situ</i> IR 表征结果	101
5.4.3 热重表征结果	104
5.4.4 H ₂ -TPR 表征结果	107
5.4.5 XRD 表征结果	112
5.4.6 XPS 表征结果	114
5.4.7 TEM 表征结果	116
5.5 本章小结	120
参考文献	122
发表的论文及专利	127
致谢	129

厦门大学博硕士学位论文摘要库

Contents

Abstract	ii
Chapter 1 Introduction	1
1.1 The background and significance of the research	1
1.2 A brief history of nanotechnology	3
1.3 Nanocatalysts and nanocatalytic material	3
1.3.1 Nanocatalysts	4
1.3.2 Nanocatalytic material	4
1.3.2 Preparation of nanocatalysts.....	7
1.4 Utilization of nature gas	15
1.4.1 Process for methane conversation to synthesis gas.....	15
1.4.2 Partial oxidation of methane	17
1.5 Use of CeO₂ in the catalysis	21
1.6 Idea and purpose of this thesis	23
1.7 Outline of this thesis	23
References	25
Chapter 2 Experimental	39
2.1 The main reagents	39
2.2 Catalyst characterization	40
2.2.1 N ₂ physical adsorption	40
2.2.2 X-ray diffraction (XRD)	40
2.2.3 High resolution transmission electron microscopy (HR-TEM)	42
2.2.4 X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)	42

2.2.5	Thermogravimetry (TG)	42
2.2.6	H ₂ temperature programmed reduction (H ₂ -TPR)	43
2.2.7	Temperature programmed decomposition (TPD)	43
2.2.8	<i>In situ</i> infrared spectroscopy (<i>in situ</i> IR)	44
2.3	Evaluation of catalytic performance and calculation method	45
	References	48

Chapter 3 Mechanistic aspects of formation of sintering-resistant palladium nanoparticles over SiO₂ prepared using Pd(acac)₂ as

precursor		49
3.1	Introduction	49
3.2	Preparation and annotations of catalysts	51
3.3	Characterization of catalysts	52
3.3.1	TG and TPD-MS characterization	52
3.3.2	<i>In situ</i> IR characterization	53
3.3.3	XPS characterization	57
3.3.4	<i>In situ</i> XRD characterization	58
3.3.5	TEM characterization	59
3.4	Conclusions	67
	References	68

Chapter 4 preparation and characterization of SiO₂ supported metal acetylacetonate

4.1	Introduction	75
4.2	Preparation and annotations of catalysts	76
4.3	TG and TPD-MS characterization	76
4.4	<i>In situ</i> XRD characterization	82
4.5	TEM characterization	83

4.6 Discussions and Conclusions	89
References	90
Chapter 5 Syngas production partial oxidation of methane using Rh/CeO₂/SiO₂ catalysts	93
5.1 Introduction	93
5.2 Preparation and annotations of catalysts	94
5.3 The results of catalytic performance test for the POM reaction	95
5.3.1 Effect of Rh loading on the performance of Rh-CeO ₂ /SiO ₂ catalyst....	95
5.3.2 Effect of reaction temperature on the performance of Rh-CeO ₂ /SiO ₂ catalyst	97
5.3.3 Rh-CeO ₂ /SiO ₂ catalyst life test.....	99
5.4 Characterization of catalysts	100
5.4.1 BET characterization.....	100
5.4.2 <i>In situ</i> IR characterization.....	101
5.4.3 TG characterization.....	104
5.4.4 H ₂ -TPR characterization.....	107
5.4.5 XRD characterization.....	112
5.4.6 XPS characterization.....	114
5.4.7 TEM characterization.....	116
5.5 Conclusions	120
References	122
Appendix: List of publications	127
Acknowledgements	129

厦门大学博硕士学位论文摘要库

摘要

本文以探究采用简单浸渍法制备高分散、抗烧结负载型金属催化剂的方法为目的,在先前工作的基础上,详细考察了以 $\text{Pd}(\text{acac})_2$ 为前驱体制备 Pd/SiO_2 催化剂的机理,并考察了负载于 SiO_2 上的其它 $\text{M}(\text{acac})_n$ ($n = 2$ 或 3 ; $\text{M} = \text{Pt}$ 、 Ru 、 Rh 、 Ir) 化合物在空气中加热分解过程的变化情况。针对甲烷部分氧化(POM)制合成气这一高温反应,以 $\text{Rh}(\text{acac})_3$ 和 $\text{Ce}(\text{acac})_3$ 为前驱体,制备了具有较低 Rh 负载量和良好 POM 反应性能的 $\text{Rh}-\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$ 催化剂,并对催化剂的构效关系进行了详细的考察。主要研究结果如下:

(1) 以 $\text{Pd}(\text{acac})_2$ 为前驱盐通过简单浸渍法即可制备出高分散、抗烧结的 Pd/SiO_2 催化剂。原位红外表征发现, $\text{Pd}(\text{acac})_2$ 通过与 SiO_2 表面硅羟基形成氢键而高分散吸附于载体表面,只要 Pd 的负载量不超过 8wt%, $\text{Pd}(\text{acac})_2$ 都是以单层分散于 SiO_2 表面。TG-DTG、MS、原位 XRD 和 XPS 等表征结果表明,单层分散于 SiO_2 上的 $\text{Pd}(\text{acac})_2$ 在空气中加热至 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 左右发生分解,首先形成粒径约为 2.8 nm 的金属态 Pd,随着温度的升高,金属态 Pd 被氧化成 PdO,但只要温度不超过 $800\text{ }^\circ\text{C}$, Pd 物种的粒径均保持在 3 nm 左右。 SiO_2 表面硅羟基的密度直接影响催化剂的粒径分布。在 Pd 负载量超过 10wt% 或通过焙烧消除 SiO_2 表面部分羟基的情况下,都会因载体表面羟基密度不够导致 $\text{Pd}(\text{acac})_2$ 在 SiO_2 表面形成多层吸附,使制得的催化剂上 Pd 的粒径增大,粒径分布变宽。

(2) 以 $\text{M}(\text{acac})_n$ 为前驱体制备了系列 $\text{M}(\text{acac})_n/\text{SiO}_2$ ($\text{M} = \text{Pt}$ 、 Ru 、 Rh 、 Ir , $n = 2$ 、 3) 样品。在空气中升温的过程中,负载于 SiO_2 上的 $\text{M}(\text{acac})_n$ 在 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 前均发生分解。其中八面体配的 $\text{M}(\text{acac})_3$ 在分解之前部分乙酰丙酮配体可与载体表面羟基发生交换并脱除。 $\text{Pt}(\text{acac})_2/\text{SiO}_2$ 分解后在载体表面形成金属态的 Pt,其他前驱体则在分解后形成相应的氧化物(RuO_2 、 Rh_2O_3 或 IrO_2)。 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧所得催化剂上金属物种的平均粒径均较小,其中 Rh/SiO_2 的平均粒径仅为 1.7 nm。随着焙烧温度的升高,各催化剂上金属物种的粒径均发生不同程度的增大。

(3) 以 $\text{Rh}(\text{acac})_3$ 和 $\text{Ce}(\text{acac})_3$ 为前驱体,采用共浸渍法制备了 $\text{Rh}-\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$ 催化剂。该催化剂表现出良好的 POM 反应性能,其中 0.025wt%Rh-10wt% CeO_2

催化剂在 800 °C, $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar} = 2/1/4$ (体积比)空速为 $1 \times 10^5 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 的条件下连续工作 200 h 活性和选择性都没有发生明显变化。原位 IR 光谱的表征表明, $\text{Rh}(\text{acac})_3$ 和 $\text{Ce}(\text{acac})_3$ 都是通过与 SiO_2 表面羟基形成氢键而高分散于载体表面, 两者的最大单层吸附量对应的 Rh 和 CeO_2 负载量分别为~8wt%和~10wt%。 H_2 -TPR 和 XPS 的表征结果证实 Rh 与 CeO_2 之间存在强相互作用, 使得 Rh_2O_3 的还原峰向高温方向移动, CeO_2 的还原峰向低温方向移动。POM 反应后, 不含 CeO_2 的 Rh/ SiO_2 上 Rh 的平均粒径显著增大, 并出现明显的积碳。 CeO_2 的加入有助于 Rh 的分散并显著增强其抗烧结能力, Rh- CeO_2 / SiO_2 催化剂在 POM 反应前后 Rh 的平均粒径均在 1.7 nm 左右, 表现出良好的高温稳定性且未检测到积碳。

关键词: 乙酰丙酮盐; 浸渍法; 高分散; 抗烧结; Pd/ SiO_2 ; Rh- CeO_2 / SiO_2 ; 制备机理; 甲烷部分氧化; 合成气

Abstract

The development of thermally stable, nanometer-sized precious metal-based catalysts remains a daunting challenge, especially those prepared by a simple impregnation method. This thesis focuses on the studies of preparing well-dispersed supported catalysts from metal acetylacetonate. We reveal the mechanism of the highly stable Pd/SiO₂ catalyst and inspiring the rational design of anti-sintering supported catalysts. The well-dispersed and super stable Rh-CeO₂/SiO₂ for partial oxidation of methane (POM) were synthesized and characterized in this dissertation. The main results of this study are summarized as follows:

(1) This study shows that the surface silanol groups on SiO₂ could serve as the centers to interact with Pd(acac)₂ molecules, and hydrogen bond occurs between Pd(acac)₂ and SiO₂ surface. Multiple layer Pd(acac)₂ species cannot be detected on SiO₂ surface when Pd loading was below 8wt%. The Pd(acac)₂/SiO₂ sample decomposes into the metallic Pd nanoparticles when heated to approximately 200 °C, and the latter turns into PdO because further increase in air temperature. The monolayer of Pd(acac)₂ species on SiO₂ surface decomposes into the metallic Pd nanoparticles with an average size of about 2.8 nm. The resulting Pd nanoparticles demonstrated superior stability against sintering at high temperature. The mean size of Pd particles over Pd/SiO₂ catalyst could maintain at approximately 3 nm, even after the catalyst was calcined at 800 °C and subsequently reduced by hydrogen at 600 °C. Either Pd(acac)₂/SiO₂ samples with Pd loadings higher than 10 wt%, or the samples prepared with the silica of low concentration of surface hydroxyl groups, multiple layers of Pd(acac)₂ are formed on the SiO₂ surface, and which leads to large Pd particles on SiO₂.

(2) A series of M(acac)_n/SiO₂ catalysts were prepared from M(acac)_n (M = Pt, Ru, Rh, Ir, n=2, 3) and those were decomposed below 300 °C in air. For the octahedral shape M(acac)₃ (M= Ru, Rh, Ir), the possibility of a proton transfer from the surface

hydroxyl group to the acac^- ligand assists its substitution, which results in the elimination of the acetylacetonone molecule. $\text{Pt}(\text{acac})_2$ species on SiO_2 surface decomposed into the metallic Pt nanoparticles while other $\text{M}(\text{acac})_n$ decomposed into Metal oxide. The mean particle size of M/SiO_2 catalysts were less than 5 nm, especially the Rh/SiO_2 catalyst particle size was only 1.7 nm when calcined at 300 °C. With increasing calcination temperature, the average size of the metal particles on SiO_2 is gradually increased correspondingly.

(3) $\text{Rh-CeO}_2/\text{SiO}_2$ catalysts were prepared by wetness impregnation of SiO_2 with acetylacetonone solution containing appropriate concentrations of $\text{Rh}(\text{acac})_3$ and $\text{Ce}(\text{acac})_3$. Experimental results showed that the $\text{Rh-CeO}_2/\text{SiO}_2$ catalysts have good POM stability even the amount of Rh decreased to 0.025 wt%. Silanol groups on SiO_2 surface act as the centers to combine with $\text{Rh}(\text{acac})_3$ and $\text{Ce}(\text{acac})_3$ molecules through hydrogen bonds, leading to the formation of monolayer of $\text{Rh}(\text{acac})_3$ and $\text{Ce}(\text{acac})_3$ species on SiO_2 surface, and the maximum loadings of monolayer coverage SiO_2 was ~8 wt% Rh and ~10 wt% CeO_2 , respectively. Contrast with Rh/SiO_2 , $\text{Rh-CeO}_2/\text{SiO}_2$ exhibits excellent stability and coke resistant ability, of which the average particle size could maintain about 1.7 nm even after the reaction. It is suggested that CeO_2 contributes to the dispersion of the Rh particles together with anti-sintering ability.

Keywords: Acetylacetonone salt; Impregnation; Well-dispersed; Sinter-resistant
 Pd/SiO_2 ; $\text{Rh-CeO}_2/\text{SiO}_2$; Formation mechanism; Partial oxidation of methane;
Synthesis gas

Degree papers are in the “[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)”.

Fulltexts 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 for delivery details.