

# Y 型分子筛限域合成纳米 Pd

李 丰, 李宗耀, 魏灵朝, 蒋元力

(河南能源化工集团研究院有限公司, 河南 郑州 450006)

**摘要:**通过离子交换法将  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  交换到 NaY 分子筛中, 经焙烧和氢气还原成功地制备了 Pd/NaY 催化剂。结合 TPR、XPS、TEM、UV-Vis 等对催化剂进行了表征, 结果发现, 改变焙烧温度可以调节钯前驱体离子和分子筛骨架之间的相互作用, 从而调变金属钯的粒径, 由此获得了制备可调变粒径纳米粒子的方法。通过在 120 ~ 500°C 间改变焙烧温度, 可以获得粒径在 1.3 ~ 11.9 nm 可调变纳米钯颗粒粒径的催化剂。

**关键词:**沸石分子筛; 纳米 Pd; 粒径; 可调变

中图分类号: 0643.36+4

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2014)07-0074-03

## Synthesis of Pd nanoparticles confined within NaY zeolite

Li Feng, Li Zong-yao, WEI Ling-chao, JIANG Yuan-li

(Research Institute of Henan Energy and Chemical Industry Group, Zhengzhou 450006, China)

**Abstract:** Pd/NaY catalysts containing Pd particles with tunable mean sizes is prepared by a procedure involving the ion exchange of  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  ions into the zeolite NaY followed by calcination and  $\text{H}_2$  reduction. The structure of Pd/NaY catalysts is characterized by TPR, XPS, TEM and UV-Vis. The results show that the change in the calcination temperature can regulate the interaction between the Pd precursor cations and the anionic zeolite framework, thus changing the size of Pd particles after reduction. Pd/NaY containing Pd particles with mean sizes tunable in 1.3 - 11.9 nm can be eventually obtained by changing the calcination temperature from 120°C to 500°C.

**Key words:** zeolite molecular sieve; Pd nanoparticles; particle size; tunability

分子筛具有规则的孔结构, 通过分子筛的纳米孔道来分散活性金属组分和控制金属粒子的生长逐步受到广泛关注<sup>[1-3]</sup>。Okumura<sup>[4]</sup> 成功地在 H-ZSM-5 和 H-Y 中合成了 Pd<sub>6</sub> 和 Pd<sub>13</sub> 纳米簇。通过分子筛限域制备不同纳米粒径的金属催化剂受到广泛关注。由于沸石分子筛(如 X 型、Y 型)独特的结构和性质, 使其具备作催化剂载体的优异条件。通过选择合适的途径将催化剂前驱体组装在分子筛孔道内部, 利用八面沸石分子筛 NaY 的阴离子骨架与交换在其中的 Pd 离子前驱体之间的相互作用, 尝试调节 Pd 离子在还原过程中的成核与核增长的速率, 从而达到调变 Pd 金属粒径的目的。经研究发现, 通过改变催化剂前驱体的焙烧温度, 调节 Pd 前驱体与 NaY 分子筛间的相互作用, 从而在 NaY 分子筛上制备一系列具有不同粒径的 Pd 纳米粒子, 工艺条件(焙烧温度和还原温度)对其粒径大小有重要影响。

笔者通过  $\text{H}_2$ -TPR、UV-Vis、XPS 等手段表征催化剂还原前后 Pd 物种存在形态, 为该方法提供理论依据。通过 TEM、CO 化学吸附对还原后催化剂中的金属 Pd 的形貌、尺寸和分散度进行更详细的表征, 并对在纳米金属粒子形成过程中影响金属粒径的各种因素进行分析和探讨。

## 1 催化剂制备及表征

### 1.1 Pd/NaY 催化剂制备

先将 2.0 g 的 NaY 与 100 mL 一定浓度的二氯化钯合钼络合物的水溶液在室温下离子交换 24 h, 抽滤洗涤, 120°C 烘干, 得到含钯的 NaY 分子筛, 制得的样品在马弗炉中不同温度下焙烧, 焙烧后于  $\text{H}_2$  气流中还原。不同温度焙烧和还原的催化剂分别记为 1.6% Pd/NaY-C 120°C-R 300°C (以 120°C 焙烧, 300°C 还原为例)。

### 1.2 催化剂表征

#### 1.2.1 高分辨透射电镜(TEM)

高分辨电镜观测在 Phillips FEI Tecnai30 型透射电镜上进行。加速电压为 300 kV。利用能量色散 X 射线荧光光谱仪(EDX)分析样品区域面积直径为 6 nm。样品在测定前用乙醇作分散剂进行超声分散, 滴加悬浮液到喷碳膜的铜网上制样。

#### 1.2.2 金属分散度测定(CO 吸附)

利用 CO 化学吸附法测定金属钯的分散度, 实验在 Micromeritics ASAP2010C 吸附仪上进行。样品在 100°C 抽真空处理 20 min, 再于 35°C 抽真空处理 10 min, 在 35°C 下进行 CO 化学吸附测定。结果按 CO 在金属钯表面单个钯原子吸附 1 分子 CO 进行计算。

### 1.2.3 程序升温还原(H<sub>2</sub>-TPR)

H<sub>2</sub>-TPR 实验在自组装的配有热导池检测器的测试系统中进行。取 100 mg 左右的样品放入石英反应管中,通入空气,在各催化剂的前处理温度下处理 20 min 后降至室温,N<sub>2</sub> 吹扫 30 min,切换 H-Ar 混合气(50 mL/min,5% H<sub>2</sub>)到反应管中,待基线稳定后进行 TPR 检测,初温为 30℃,10 C/min 程序升温至 850℃。

### 1.2.4 X-射线光电子能谱(XPS)

X-射线光电子能谱实验在 Physical Electronics Quantum 2000 Scanning ESCA Microprob 型能谱仪上进行,以 Al-K<sub>α</sub> 为 X-射线辐射源,Pd 的通过能为 58.7 eV,扫描次数为 100 次。以表面污染碳的 C<sub>1s</sub> 结合能(E<sub>b</sub> = 284.6 eV)为内标校正其他元素的结合能。

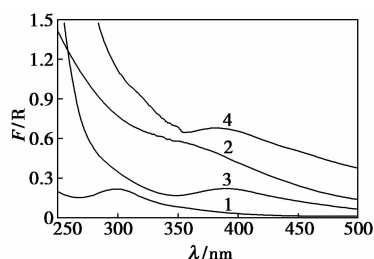
### 1.2.5 紫外可见漫反射光谱(UV-Vis)

紫外可见漫反射实验在 Varian Cary 5000 型紫外可见漫反射光谱仪上进行,BaSO<sub>4</sub> 为参比,扫描范围是 200 ~ 800 nm。

## 2 结果与讨论

### 2.1 紫外可见漫反射光谱(UV-Vis)

1.6% Pd/NaY 样品经不同温度焙烧后的 UV-Vis 如图 1 所示。



1—120℃;2—250℃;3—300℃;4—500℃

图 1 不同温度焙烧后 1.6% Pd/NaY 样品的 UV-Vis

从图 1 可以看出,120℃焙烧的样品的紫外可见吸收峰出现在 298 nm 处,结合文献[1],此位置出现的吸收峰可归属于 Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>2+</sup> 物种的谱峰。随着焙烧温度的提高,其吸收峰向长波长方向移动。250℃焙烧后的样品的吸收峰跃迁到 356 nm 处,此位置出现的吸收峰可归属于 Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OZ)<sub>2</sub><sup>2+</sup> 物种(OZ 代表分子筛的骨架氧)。而 300、500℃焙烧的样品吸收峰继续向长波长处移动,大致都出现在 400 nm 处,此处可归属于 Pd(OZ)<sub>4</sub><sup>2+</sup> 物种。

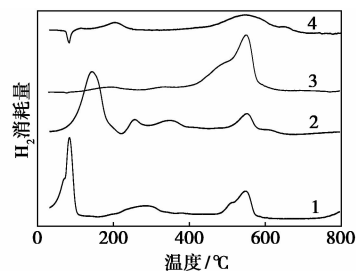
对于经 120℃焙烧的样品,其中的 Pd 物种与前

驱体的状态相同,并未发生变化。而随着焙烧温度升高至 250℃,分子筛上的 Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>2+</sup> 发生部分分解,失去 2 个 NH<sub>3</sub>,分子筛骨架中的氧取代 NH<sub>3</sub> 与 Pd 配位,Pd 与分子筛的骨架氧作用增强。继续升高焙烧温度至 300℃以上,剩余的 2 个 NH<sub>3</sub> 也发生解离,最终骨架位的氧彻底取代 NH<sub>3</sub>,形成 Pd(OZ)<sub>4</sub><sup>2+</sup>。这也与 Zhang 和 Sachtler 以 UV-Vis 与 EXAFS 针对交换在 NaY 分子筛中[Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> 随焙烧温度变化的研究结果相一致<sup>[1-3]</sup>。

UV-Vis 表征结果表明,随着焙烧温度的升高,催化剂上的 Pd 物种与分子筛骨架的氧作用力逐渐增强,这种变化将对金属 Pd 在氢气氛下的还原产生影响。我们推测,金属 Pd 的粒径主要是由氢气氛下还原过程中成核速率与核生长的速率制衡。对于低温焙烧的样品,其上的 Pd 物种与分子筛的骨架氧作用力较弱,流动性较强,利于核的生长,易于生成较大颗粒的 Pd。相反,焙烧温度升高,样品上的 Pd 物种与骨架氧的作用力增强,Pd 被分子筛上的氧锚定在一个固定的位置,移动性差,不利于核的生长,因此易于生成较小粒径的 Pd。

### 2.2 程序升温还原(H<sub>2</sub>-TPR)

1.6% Pd/NaY 样品经不同温度焙烧后的 H<sub>2</sub>-TPR 如图 2 所示。



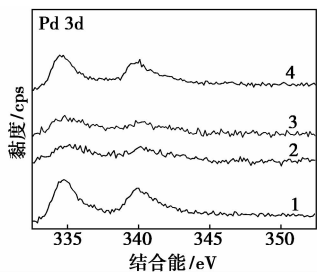
1—120℃;2—250℃;3—300℃;4—500℃

图 2 不同温度焙烧后 1.6% Pd/NaY 样品的 H<sub>2</sub>-TPR

从不同温度焙烧样品的 H<sub>2</sub>-TPR 结果可以看出:①不同温度焙烧样品中的 Pd 物种的还原峰随着样品焙烧温度的升高向高温移动,说明催化剂上的 Pd 物种与分子筛的相互作用随着焙烧温度的升高逐渐增强。②低温(120℃)焙烧的样品出现在高温的还原峰很小,而随着样品焙烧温度的提高,高温还原峰逐渐增大。这是因为随着焙烧温度的提高,催化剂上的 Pd 物种经历了从 Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>2+</sup> 到 Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OZ)<sub>2</sub><sup>2+</sup>,再到 Pd(OZ)<sub>4</sub><sup>2+</sup> 转变,使得 Pd 物种更难被还原,这也与紫外可见的分析结果相吻合。

### 2.3 X-射线光电子能谱(XPS)

1.6% Pd/NaY 样品经不同温度焙烧、还原后的 X-射线光电子能谱分析如图 3 所示。



- 1—1.6% Pd/NaY-C 120°C-R 300°C ;
- 2—1.6% Pd/NaY-C 250°C-R 300°C ;
- 3—1.6% Pd/NaY-C 300°C-R 300°C ;
- 4—1.6% Pd/NaY-C 500°C-R 300°C

图 3 不同温度焙烧、还原后的 X-射线光电子能谱

金属态的 Pd 3d<sup>5/2</sup> 结合能约为 335 eV, 而 PdO 中 Pd 3d<sup>5/2</sup> 结合能为 336 ~ 336.3 eV。从 XPS 结果上看, 还原后所有样品上 Pd 3d<sup>5/2</sup> 结合能都出现在 334.7 ~ 335.1 eV, 与金属态即零价态的 Pd 相一致。此结果证实了不同温度焙烧后的样品经 300°C H<sub>2</sub> 还原后 Pd 物种均以金属 Pd 形式存在。

### 2.4 高分辨透射电镜(TEM)

不同条件下的 TEM 图和 Pd 纳米粒子尺寸分布图如图 4 ~ 图 7 所示。

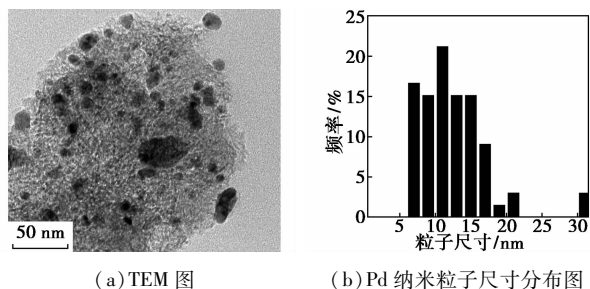


图 4 1.6% Pd/NaY-C 120°C-R 300°C 的 TEM 图及 Pd 纳米粒子尺寸分布图

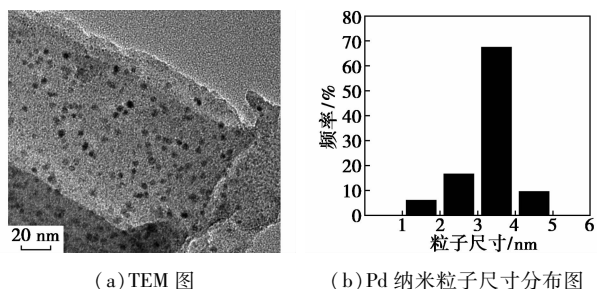


图 5 1.6% Pd/NaY-C 250°C-R 300°C 的 TEM 图及 Pd 纳米粒子尺寸分布图

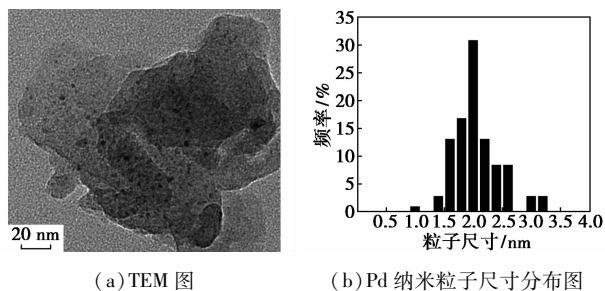


图 6 1.6% Pd/NaY-C 300°C-R 300°C 的 TEM 图及 Pd 纳米粒子尺寸分布图

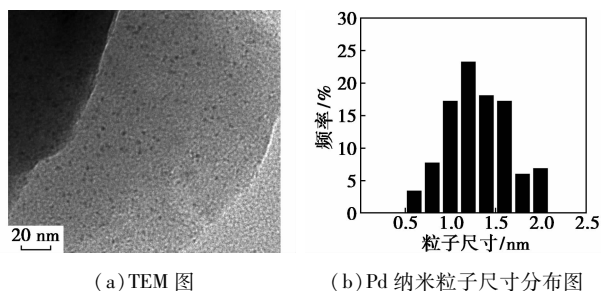


图 7 1.6% Pd/NaY-C 500°C-R 300°C 的 TEM 图及 Pd 纳米粒子尺寸分布图

图中颜色最浅的区域为基底, 颜色稍微加深的区域为 NaY 载体, 金属 Pd 为深黑色颗粒, 通过 EDX 证实。

由图 4 ~ 图 7 的 TEM 表征结果可知, 通过调控还原前的焙烧温度, 可以达到调控 Pd 纳米粒子尺寸的目的。随着焙烧温度的升高, 样品中的 Pd 粒径呈逐渐减小的趋势, Pd 的平均粒径从 11.9 nm 减小到 1.3 nm, 基本实现了含不同粒径纳米 Pd 催化剂的制备。

### 2.5 金属分散度测定(CO 吸附)

经不同温度焙烧并经 300°C H<sub>2</sub> 还原后的 Pd/NaY 样品的 CO 化学吸附结果如表 1 所示。

表 1 不同温度焙烧样品的 CO 吸附数据及纳米尺寸

样品	表面 Pd 粒子 质量分数/%	纳米尺寸/ nm(电镜)
Pd(1.60)-NaY-120C-300R	3	11.9
Pd(1.60)-NaY-250C-300R	12	3.2
Pd(1.60)-NaY-300C-300R	30	2.0
Pd(1.60)-NaY-500C-300R	39	1.3

从表 1 可以看出, 随着样品焙烧温度的升高, CO 化学吸附量逐渐增大, 金属分散度逐渐增大。这也与通过 TEM 观测到的粒径随着焙烧温度的升高逐渐减小的变化趋势相一致。

(下转第 78 页)

试验试剂有: NaOH、Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、HgSO<sub>4</sub>、K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>、TiO<sub>2</sub> 粉末(锐钛矿型)、浓盐酸(36%, 密度为 1.19 g/cm<sup>3</sup>), 分析纯; 聚合硫酸铁(PFS, 棕红色液体, 铁质量分数约为 11%, 盐基度约为 10%, pH(1% 溶液)为 2.3); 溶液均用二次蒸馏水配制。

## 1.2 试验装置

光催化氧化降解试验在自制的间歇式反应器中进行, 容积为 1 L, 试验装置流程如图 1 所示。主波长为 254 nm 的 20 W 紫外灯作为光源置于反应器中间, 每次向反应器中泵入 500 mL 的废水及定量的 TiO<sub>2</sub> 粒子, 同时, 启动鼓风机向反应器底部鼓入 150 L/h 空气, 提供反应需要的 O<sub>2</sub>, 并确保 TiO<sub>2</sub> 粒子悬浮于溶液中。室温下打开光源照射一段时间后, 定时取样, 样品用滤膜过滤, 滤液做水质分析。

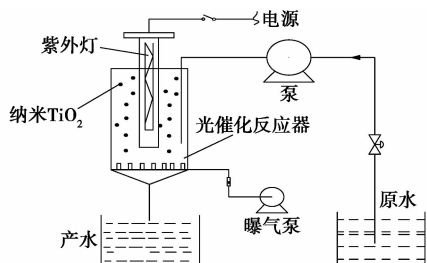


图 1 TiO<sub>2</sub> 光催化氧化试验装置

## 1.3 分析方法

TOC、TN 采用燃烧氧化-NDIR 法 (Analytikjena Multi N/C 2100 TOC 分析仪); COD 用重铬酸钾法 (COD-571 型分析仪); pH 用玻璃电极法 (PHS-3B 型精密 pH 计); NH<sub>3</sub>-N 用纳氏比色法 (5B-6DH 型

分析仪); BOD<sub>5</sub> 等其他水质分析参照文献 [10]。

## 2 结果与讨论

### 2.1 TiO<sub>2</sub> 投加量对 TOC 去除率的影响

以试验水样为对象, 在 pH 为 7.8, 空气通入量为 150 L/h, 反应时间为 2 h 条件下, 考察 TiO<sub>2</sub> 投加量对 TOC 去除率的影响, 见图 2。从图 2 中可看出, 催化剂投加量对光催化氧化降解效果存在一个最佳值。当 TiO<sub>2</sub> 投加量从 0 增大到 4 g/L 时, TOC 去除率随 TiO<sub>2</sub> 投加量的增大而增大; 当 TiO<sub>2</sub> 投加量 > 4 g/L 后, 继续增加 TiO<sub>2</sub> 投加量 TOC 去除率反而降低。原因是当 TiO<sub>2</sub> 投加量低时, 不能产生足够的强氧化性物质(如羟基自由基[·OH]等)参与光催化氧化反应, 而仅发生光降解反应; 当 TiO<sub>2</sub> 投加量过多时, 溶液中悬浮的过多 TiO<sub>2</sub> 颗粒对光源的传递具有遮蔽和色散效应, 减少了紫外光的透射深度, 降低了光致氧化剂的产生, 从而减低了光催化氧化降解效率<sup>[11-12]</sup>。反应体系中最佳催化剂投加量为 4 g/L。

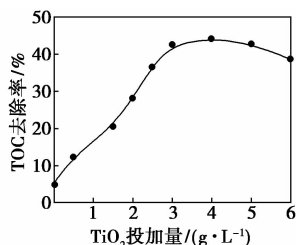


图 2 TiO<sub>2</sub> 投加量对 TOC 去除率的影响

(上接第 76 页)

## 3 结论

(1) UV-Vis 和 H<sub>2</sub>-TPR 分析结果表明, 随着焙烧温度的提高, 交换在 NaY 中的 Pd 物种经历了从 Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>2+</sup> 向 Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OZ)<sub>2</sub><sup>2+</sup> 进而向 Pd(OZ)<sub>4</sub><sup>2+</sup> 的转变过程, 也就是通过调变焙烧温度可以调节 Pd 物种与分子筛骨架的相互作用。

(2) XPS 进一步证实经过 300℃ H<sub>2</sub> 还原后, 催化剂上的 Pd 以金属态的形式存在。

(3) TEM 和 CO 化学吸附结果表明, 随着焙烧温度的提高, 催化剂上的 Pd 颗粒粒径减小。焙烧温度从 120℃ 升至 500℃, Pd 的平均粒径从 11.9 nm 减小至 1.3 nm。

通过离子交换法将 [Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> 交换到 NaY 分子筛中, 进一步经焙烧和氢气还原后成功地制备

了粒径在 1.3 ~ 11.9 nm 可调变纳米 Pd 颗粒的催化剂。

## 参考文献

- [1] Homeyer S T, Sachtler W M H. Elementary steps in the formation of highly dispersed palladium in NaY: I. Pd ion coordination and migration[J]. J Catal, 1989, 117: 91 - 101.
- [2] Homeyer S T, Sachtler W M H. Elementary steps in the formation of highly dispersed palladium in NaY: II. Particle formation and growth [J]. J Catal, 1989, 118: 266 - 274.
- [3] Zhang Z, Sachtler W M H. The monoclinic framework structure of zeolite H-ZSM-5. Comparison with the orthorhombic framework of as-synthesized ZSM-5[J]. Zeolites, 1990, 10: 235 - 242.
- [4] Okumura K, Yoshimoto R, Uruga T, et al. Energy-dispersive XAFS studies on the spontaneous dispersion of PdO and the formation of stable Pd clusters in zeolites[J]. J Phys Chem B, 2004, 108: 6250 - 6255.
- [5] Mahata N, Vishwanathan V. Highly selective catalytic conversion of phenolic bio-oil to alkanes[J]. J Catal, 2000, 196: 262 - 270. ■