

金属蒸气法制备聚合物固载双金属催化剂

II. 聚合物比表面对 Pd-Cu 催化剂分散度和活性的影响*

吴世华 朱常英 黄唯平 解勤兴 吴文艳

(南开大学化学系 天津 300071) (天津建材建设工程公司 天津 300381)

摘 要 利用金属蒸气法制备了四种比表面不同的树脂固载 Pd-Cu 双金属催化剂. X-射线衍射和透射电镜结果表明, 随着树脂比表面积增大, 固载量相同的 Pd-Cu 催化剂, Pd-Cu 合金的颗粒减小, 因而在甲苯, 4-甲基-4-羟基-2-戊酮加氢和电催化反应中活性增大.

关键词 Pd-Cu 催化剂, 聚合物, 加氢, 燃料电池电极

溶剂化金属原子浸渍(SMAI)技术^[1]是在溶剂化金属原子沉积(SMAD)技术^[2]上发展起来的一种非常有用的制备无机氧化物和聚合物负载金属催化剂的方法^[3]. 前两文我们报道了用 SMAI 法制得的聚合物和活性炭负载 Pd-Cu 双金属催化剂在分散度和催化活性等方面的差别^[4]. 本文将报道树脂比表面积大小对分散度以及催化活性的影响.

1 实验部分

1.1 树脂的合成及比表面的测定

于 1000mL 三颈瓶中加入 500mL 蒸馏水, 10g 明胶和 15mL 5% PVA, 搅拌升温至 40℃, 再加入 12.3g 苯乙烯, 57.7g 二乙烯苯, 0.7g BPO 和一定量不同类型致孔剂(见表 1), 然后升温至 78℃, 保温 2h, 再升温至 85℃, 保温反应 6h; 最后升温至 95℃, 反应 4h, 产物经水蒸汽蒸馏, 再在索氏提取器中提取 30h, 凉干.

用 STO3 比表面孔径测定仪(上海分析仪器厂)测定树脂的比表面和孔径.

1.2 催化剂的制备

溶剂化金属原子溶液是在 K-927500 金属原子反应器中^[5]制备的. SMAI Pd-Cu/树脂催化剂的制备过程见文献[4].

1.3 燃料电池电极的制备

将 0.5g 的 Pd-Cu/树脂催化剂研成细粉末, 加少量蒸馏水润湿, 再加几滴聚四氟乙烯(PTFE)悬浮液充分混匀, 压成 0.5mm 厚的薄片, 凉干后紧压在粘有防水膜的镍网上.

1.4 催化剂的表征

X-射线衍射(XRD)测定在 D/MAX-III A X-射线衍射仪上进行, 使用 Cu-K α 辐射源和石墨单色器, X-射线管工作电压和电流分别为 42.5kV 和 130mA.

透射电镜(TEM)测定使用飞利浦 TEM400ST 透射电镜, 样品研磨后悬浮于正丁醇中, 超声分散 5min, 取上层悬浮液一滴置于镀碳铜网上, 凉干后在 100kV 电子束下观察.

* 1996-12-10 收稿, 1997-07-09 修稿; 国家自然科学基金资助项目

1.5 催化活性测定

1.5.1 加氢催化活性测定 甲苯和二丙酮醇加氢反应均在 170mL 不锈钢反应釜内进行. 在釜内加入 10mL 甲苯或二丙酮醇, 于氢气流下加入一定量的催化剂样品, 用氢气吹洗反应釜三次后加入 3MPa 氢气, 在 100~180℃ 搅拌反应 5h, 产物用 SP-501 气相色谱仪分析.

1.5.2 电极催化活性测定 以 Pd-Cu/树脂电极为阴极, 金属镍网为阳极和 KOH 溶液组成电解池, 以 Hg/HgO 为参比电极, 在 20℃ 和 10^5 Pa 气压下测定极化曲线. 电极表观面积为 0.50cm^2 .

2 结果与讨论

2.1 树脂比表面

不同致孔剂所得树脂比表面, 孔径和孔隙率的数值列于表 1.

Table 1 Physical parameters of resins

Sample	Pore producing agent	Specific area (cm^2/g)	Diameter of aperture (nm)	Porosity (%)	Apparent density (g/mL)
1	Toluene- <i>n</i> -heptanol	516	12.1	63.15	0.4046
2	Toluene-dodecanol	388	26.2	71.14	0.2795
3	Toluene-tetradecanol	320	33.0	73.47	0.2786
4	Cyclopentane-polystyrene	18	215.5	50.69	0.5227

2.2 催化剂金属颗粒大小

2.2.1 XRD 结果 在文献[4]中我们曾报道, 在 SMAI Pd-Cu/树脂催化剂的 X-射线衍射图上观察不到 Pd-Cu(III) 晶面衍射峰. 说明 Pd-Cu 的晶粒极小. 造成晶粒小的原因: 一

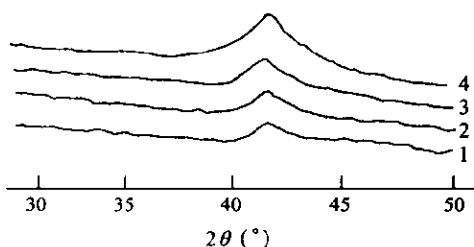


Fig. 1 XRD patterns of SMAI 3.6% Pd-2.4% Cu/resin catalysts. (No. as in table 1)

是 SMAI 的制备方法, 二是 Pd-Cu 的含量低. 为了使 XRD 增宽法能用于测定 Pd-Cu 颗粒随树脂比表面积的变化情况, 本实验加大了 Pd 和 Cu 的含量, 所以在 XRD 衍射图上可清楚地观察到 Pd(III) 和 Cu(III) 的衍射峰之间 (40° 和 43° 之间, 见图 1) 有衍射峰, 即 Pd-Cu 合金衍射峰. 由图 1 可看出, 随着所用载体树脂比表面积增大, 固载量相同的 Pd-Cu 合金的衍射峰宽度增大, 峰高降低, 说明 Pd-Cu 的

粒度越来越小. 利用 Scherrer 方程 $dv = K\lambda/\beta\cos\theta$ 可定量计算出的 Pd-Cu 的平均晶粒直径结果列表 2.

2.2.2 TEM 结果 树脂负载 Pd-Cu 催化剂的透射电镜照片如图 2 所示. 把电镜照片光学放大到 50 万倍, 经统计分析得到 100 个左右的 Pd-Cu 颗粒. 用一定直径范围内 (如 1.1~2.0nm) 的 Pd-Cu 粒子数目占所统计数目的百分比, 得到催化剂样品中 Pd-Cu 粒子的晶粒度分布, 利用下面的公式:

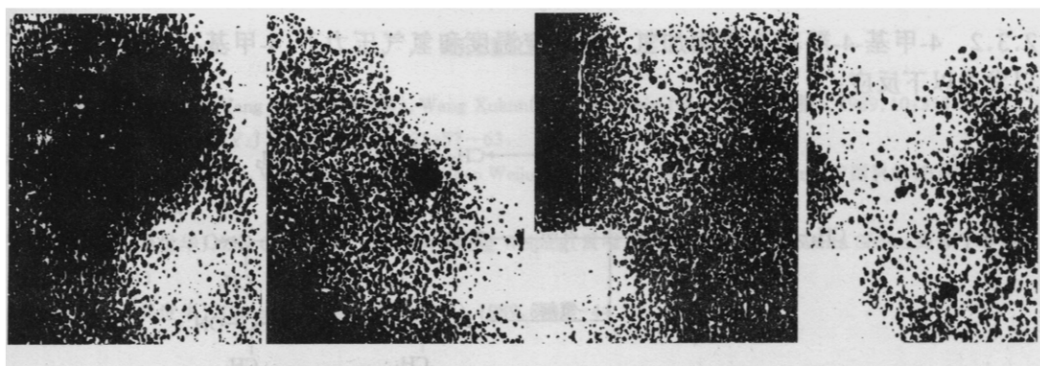


Fig. 2 Transmission electron micrograph of SMAI
3.6% Pd-2.4% Cu/resin catalysts (No. as in table 1) (500,000X)

$$d_v = \sum n_i d_i^4 / \sum n_i d_i^3$$

计算出 Pd-Cu 粒子的体积平均直径 d_v . 式中 n_i 为某直径增量中的 Pd-Cu 粒子数, d_i 为此直径增量中的特征直径. 计算结果与 XRD 的结果同列于表 2, 由表 2 可见, XRD 和 TEM 测定两种方法得到的颗粒基本一致, 随着所用树脂比表面增大, 金属颗粒减小.

2.3 催化性质

2.3.1 甲苯加氢 在一定温度和氢气压力下, 甲苯加氢可能发生以下反应:

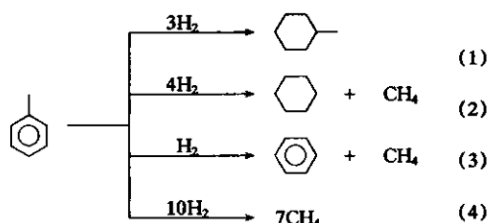


表 3 列出了甲苯转化率随温度的变化情况. 由表 3 可见, (1) 随着载体树脂比表面积增大, 金属粒度变小, 催化剂的活性增大; (2) 甲苯转化率在 100~140℃ 温度范围内, 随温度升高而增大. 140℃ 以后, 随温度升高而降低, 这是由于树脂在较高温度下发生破裂, 金属颗粒脱落, 聚结, 粒度增

大的原因. 另外, 从实验结果还可以看出, 在反应条件下, 甲苯全部转化为甲基环己烷, 反应 (2)、(3) 和 (4) 均不发生.

Table 3 Variation of toluene conversion with reaction temperature

Catalyst No.	Toluene conversion (%)				
	100℃	120℃	140℃	160℃	180℃
1	75	79	87	76	49
2	72	74	83	72	46
3	68	71	81	70	43
4	66	69	76	67	41

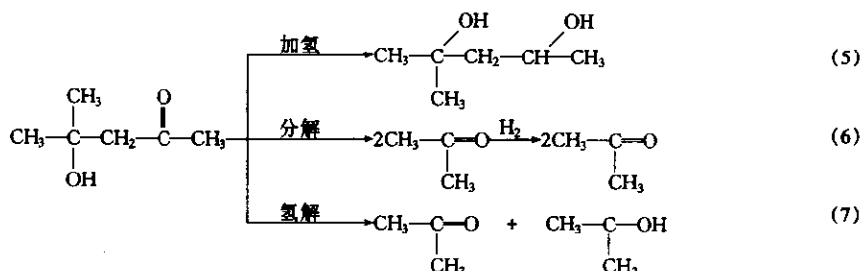
* No. as in table 1

Table 2 Pd-Cu particle size in SMAI
3.6% Pd-2.4% Cu/resin catalysts

Catalyst No.	Particle size (nm)	
	XRD	TEM
1	3.8	3.6
2	4.3	4.2
3	4.5	4.6
4	5.2	5.3

* No. as in table 1

2.3.2 4-甲基-4-羟基-2-戊酮加氢 在一定温度和氢气压力下, 4-甲基-4-羟基-2-戊酮可以发生以下反应:



本实验采用 4-甲基-4-羟基-2-戊酮的转换数 TON(每秒每个 Pd 原子上所反应的 4-甲基-4-羟基-2-戊酮分子数)来表示催化剂的活性. 所得结果见表 4, 由表 4 可见: (1)随着载体树脂比表面积增大, 金属颗粒减小, 催化剂的催化活性有所增加. (2)四种催化剂生成反应 (5)产物(2-甲基-2, 4-戊二醇)的选择性基本相同.

Table 4 Catalytic activities and selectivities of SMAI 3.6% Pd-2.4% Cu/resin catalysts in hydrogenation of diacetone alcohol(140°C)

Catalyst No.	wt. of catalyst(g)	Conversion(%) of diacetone alcohol	5° Selectivity	TON(×1000)
1	0.28	51	44	1.794
2	0.29	48	43	1.655
3	0.28	46	43	1.618
4	0.27	43	44	1.543

5° dimethyl 2, 4-pentanediol; No. as in table 1

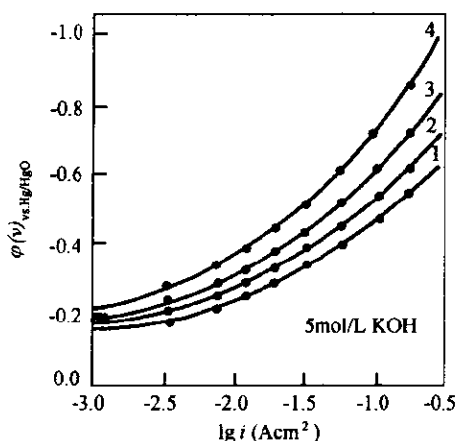


Fig. 3 ϕ -lg(*i*) Curves for the reduction of oxygen on 3.6% Pd-2.4% Cu/resin electrodes (No. as in table 1)

2.3.3 电催化活性 以 Pd-Cu/树脂电极为阴极, 在 20°C 和一大气压下测定阴极上 O₂ 氧化还原极化曲线(电极表观面积为 0.5cm²), 结果如图 3 所示. 由图 3 可见随着树脂比表面积增大, 金属颗粒减小, Pd-Cu/树脂电极的电催化活性增加.

总之, 通过本实验我们可以得出结论: 利用溶剂化金属原子溶液浸渍法制备聚合物固载金属催化剂, 通过改变聚合物的物理参数, 特别是聚合物的比表面积, 可以改变固载金属颗粒的大小, 进而改变催化剂的活性. 一般来说, 聚合物比表面积越大, 在固载金属量相同的情况下, 金属颗粒越小, 因而催化活性越高.

REFERENCES

- 1 Wu Shihua(吴世华), Yang Shujun(杨树军), Wang Xukun(王序昆). *Chin J Catal*(催化学报), 1989, 10: 313~316
- 2 Klabunde K J, Tanaka Y. *J Mol Catal*, 1983, 21: 57~63
- 3 Huang Weiping(黄唯平), Wu Shihua(吴世华), Zhao Weijun(赵维君), et al. *Science in China*(中国科学(B辑)), 1993, 23: 239~244
- 4 Wu Shihua(吴世华), Zhu Changying(朱常英), Huang Weiping(黄唯平), et al. *Acta Polymerica Sinica*(高分子学报), 1997, (1)
- 5 Wu Shihua(吴世华). *Chemical Bulletin*(化学通报), 1989, 8: 40~44

**PREPARATION OF POLYMER IMMOBILIZED BIMETALLIC
CATALYSTS BY METAL VAPOR METHOD
II . EFFECTS OF THE SPECIFIC AREA OF POLYMER ON
DISPERSION AND ACTIVITY OF CATALYST**

WU Shihua, ZHU Changying, HUANG Weiping, XIE Qinxing, WU Wenyan
(*Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071*)

Abstract The solvated metal atom impregnation (SMAI) method was employed to prepare four resin immobilized Pd-Cu bimetallic catalysts of different specific area. The results of XRD and TEM showed that as the specific area of the resin increased, the Pd and Cu particle size of the catalysts with the same metal content decreased, so the catalytical activities of the catalysts in hydrogenation of toluene and diacetone alcohol as well as in reduction of oxygen on the fuel cell electrode increased.

Key words Pd-Cu catalyst, Polymer, Hydrogenation, Fuel cell electrode