

金属蒸气法制备聚合物固载双金属催化剂 ——Pd-Cu 催化剂的价态, 分散度与活性*

吴世华 朱常英 黄唯平 赵维君 张书茂

(南开大学化学系 天津 300071)

摘 要 利用金属蒸气法制备了三种不同金属重量比的树脂固载及活性炭负载 Pd-Cu 双金属催化剂. 透射电镜(TEM)和 X-射线衍射(XRD)测定结果表明催化剂中 Pd-Cu 已形成合金. 合金粒度极小, 平均直径小于 5nm. 树脂固载催化剂金属粒度远小于活性炭负载催化剂的金属粒度. X-射线光电子能谱(XPS)结果表明 Pd 和 Cu 均以零价态存在. 在 4-甲基-3-戊烯-2-酮加氢反应中, 树脂固载催化剂的活性和选择性均高于相应的活性炭负载催化剂.

关键词 金属蒸气法, 聚合物, Pd-Cu 催化剂

聚合物固载过渡金属原子簇由于: 1. 可以作为新型催化剂应用于许多反应中; 2. 可以广泛地用作制备特殊性质的高分子材料而引起人们的极大兴趣. 研究聚合物固载催化剂可以提供催化剂表面结构和催化反应机理等方面的重要信息^[1]. 近年来, 我国对聚合物固载催化剂的研究不断深入. 然而对聚合物固载双金属和多金属催化剂报道不多. 由于一般聚合物热稳定性的限制, 不能采用高温氢气还原的方法来制备还原态金属催化剂, 特别是制备双金属和多金属催化剂, 要找到合适还原剂既能使各种金属同时被还原, 又不引入有害成分会遇到困难. 本文所用金属蒸气法可以解决上述问题. 该法是把在金属原子反应器中产生的金属蒸气原子与有机配体作用产生的溶剂化金属原子溶液在温和条件下浸渍聚合物载体, 直接得到零价金属催化剂.

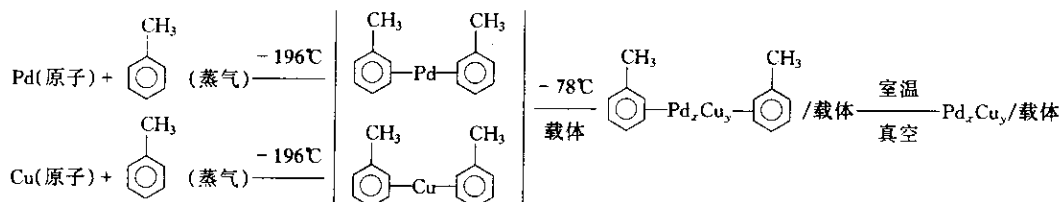
1 实验部分

1.1 树脂固载 Pd-Cu 催化剂的制备

1.1.1 树脂的合成 于 1000ml 三颈瓶中加入 500ml 蒸馏水和 15ml 5% 聚乙烯醇溶液, 搅拌和热至 40℃, 再加入 12.3g 苯乙烯, 57.7g 二乙烯苯(56%), 0.7g BPO, 52.5g 甲苯和 52.5g 异辛烷. 然后升温至 70℃, 保持 5h, 再升温至 75℃, 保持 9h, 85℃ 保持 7h. 最后, 产品用水蒸气蒸馏, 沙氏提取 48h 和在 50℃ 和 10^{-3} Pa 真空下除吸附物 2h.

1.1.2 溶剂化金属原子溶液的制备与浸渍 溶剂化金属原子溶液的制备与浸渍树脂或活性炭载体的过程如下:

* 1995-07-20 收稿; 1996-03-19 修稿; 南开大学元素有机化学国家重点实验室资助课题



溶剂化 Pd 和 Cu 原子溶液是在如文献[2]所描述的 Knotes927500 静止式金属原子反应器中制备的,详细制备过程如文献[3]所述.

1.2 催化剂的表征

1.2.1 XRD 测定 在 D/MAX-IIIAX 射线衍射仪上用增宽法测定平均晶粒度. 使用 CuK_α 辐射源和石墨单色器. X-射线工作管电压和电流分别为 42.5kV 和 130mA.

1.2.2 TEM 测定 使用飞利浦 TEM400ST 透射电镜. 样品经研磨后溶于正丁醇, 超声分散 5min 后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.

1.2.3 XPS 测定 使用 PHI-5300 光电子能谱仪. X-射线光源为 MgK_α , 分析室真空保持在 1.3×10^{-6} Pa, 样品用双面胶带粘在样品托上进行测定.

1.2.4 催化性质测定 4-甲基-3-戊烯-2-酮加氢在不锈钢反应釜内进行. 釜内加入 5ml 4-甲基-3-戊烯-2-酮, 充入 3MPa 氢气, 于 120°C 下搅拌反应 3h. 产物用 SP-501 气相色谱仪分析.

2 结果与讨论

2.1 XRD

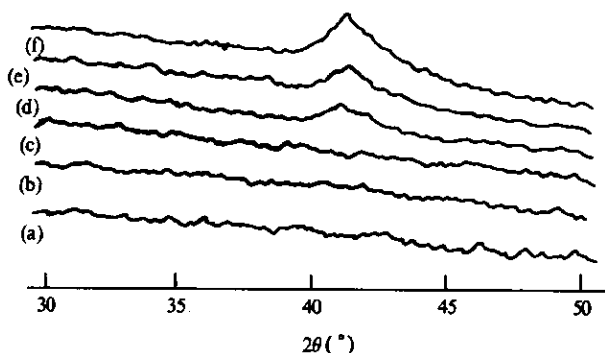


Fig. 1 X-ray Diffraction patterns of Pd-Cu Catalysts

(a) 0.64 % Pd-0.64 % Cu/Resin (b) 0.65 % Pd-1.30 % Cu/Resin
(c) 0.62 % Pd-1.86 % Cu/Resin (d) 0.73 % Pd-0.73 % Cu/C
(e) 0.71 % Pd-1.42 % Cu/C (f) 0.64 % Pd-1.92 % Cu/C

利用 XRD 增宽法测定了树脂和活性炭负载 Pd-Cu 催化剂中金属晶粒大小, 所得衍射图如图 1 所示. 在碳负载 Pd-Cu 催化剂 X-射线衍射图上呈现一个衍射峰, 峰的位置介于 Pd(111)晶面衍射峰(40°)和 Cu(111)晶面衍射峰(43°)之间. 说明 Pd 和 Cu 已形成合金. 利用 Scherrer 公式 $\bar{d}v = k\lambda/\beta\cos\theta$ 可计算出金属平均晶粒直径. 式中 $k = 0.9$, $\beta = B^2 - b^2$, B 为总增宽值, b 为仪器增宽值, 此测定中仪器增宽值 $2\theta = 0.175^\circ$. 计算结果与 TEM 的测定

结果一同列入表 1. 在树脂固载 Pd-Cu 催化剂的 X-射线衍射图上观察不到任何 Pd 和 Cu 的衍射峰, 这是因为 Pd、Cu 晶粒太小所致. 基于 XRD 的测量限度, 可以认为树脂负载 Pd-Cu 催化剂中 Pd-Cu 合金的晶粒度均小于 3nm. 由于树脂和活性炭负载 Pd-Cu 催化剂的制

备以及 Pd_xCu_y 形成过程完全,可以推测树脂负载催化剂中 Pd-Cu 也形成了合金。

2.2 TEM

树脂和碳负载 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,经统计分别得到 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

$$\bar{d}_v = \sum_i n_i d_i^4 / \sum_i n_i d_i^3$$

计算出 Pd-Cu 粒子的体积平均直径 $\bar{d}_v$ 。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 1。

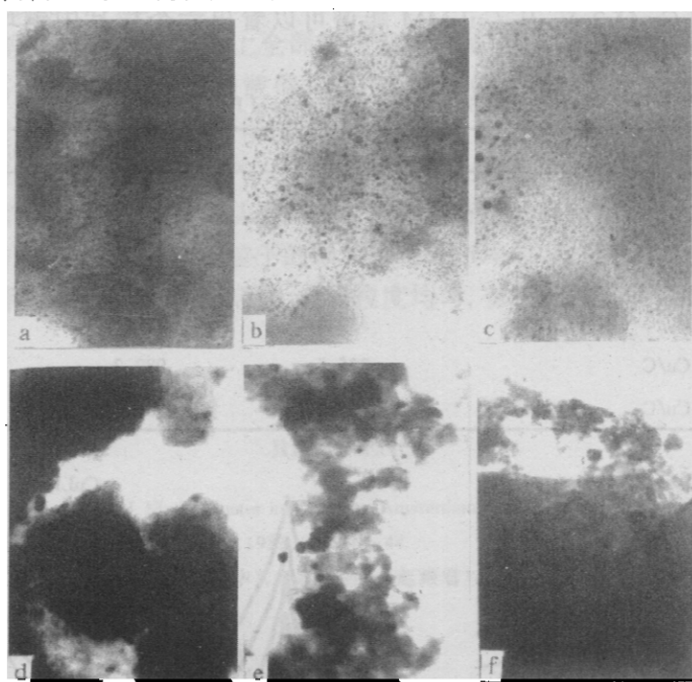


Fig. 2 Transmission electron micrograph of Pd-Cu Catalysts (250000X)

(a)0.64% Pd-0.64% Cu/Resin (b)0.65% Pd-1.30% Cu/Resin (c)0.62% Pd-1.86% Cu/Resin
(d)0.73% Pd-0.73% Cu/C (e)0.71% Pd-1.42% Cu/C (f)0.64% Pd-1.92% Cu/C

Table 1 Particle sizes of Pd-Cu bimetallic catalysts

Catalysts No.	Supports	Metal		Particle TEM	Size(mm) XRD
		Pd	Cu		
1	Resin	0.64	0.64	2.7	<3.0
2	Resin	0.65	1.30	2.8	<3.0
3	Resin	0.62	1.86	2.8	<3.0
4	Active Carbon	0.73	0.73	4.2	4.1
5	Active Carbon	0.71	1.42	4.4	4.5
6	Active Carbon	0.64	1.92	5.0	4.9

由表 1 可见,TEM 和 XRD 的结果相当一致。催化剂中 Pd-Cu 颗粒粒度均很小,

平均直径小于 5.0nm, 粒度较均匀, 分布范围较窄. 树脂固载 Pd-Cu 催化剂的粒度均小于活性炭负载 Pd-Cu 催化剂的粒度.

2.3 XPS

表 2 列出了六种催化剂中金属 XPS 结合能和 Auger 动能数值. 图 3 和图 4 分别示出了 $\text{Pd}_{3d_{5/2}}$ XPS 和 $\text{Cu}_{2p_{3/2}}$ XPS, $\text{CuL}_{3}\text{M}_{4.5}\text{M}_{4.5}$ Auger 能谱图, 由 $\text{Pd}_{3d_{5/2}}$ XPS 的结合能数值 (335.5~335.6eV) 和峰形可以看出六个样品中 Pd 均以零价态存在^[4]. 由 $\text{Cu}_{2p_{3/2}}$ XPS 结合能数值和峰形可以看出铜以零价 Cu^0 或一价 $\text{Cu}(\text{Cu}_2\text{O})$ 存在. 因为不存在振激 (Shake-up) 峰, 可以排除二价 Cu 的存在. 但是由于 Cu^0 和 Cu_2O 的 $\text{Cu}_{2p_{3/2}}$ 的结合能和峰形基本相同, 不能以此区别两者, 故需要 Auger 增加以区分. 因为零价铜 Cu^0 Auger 动能 (K. E. = 916.5eV) 相差和 Cu_2O 2eV. 从 CuLMM 能谱可以看出六个样品中铜均以零价 Cu^0 存在^[5].

Table 2 XPS and Auger parameters of Pd-Cu catalysts

Samples	$\text{Pd}_{3d_{5/2}}$ (B.E.)	$\text{Cu}_{2p_{3/2}}$ (B.E.)	CuLMM Auger (K.E.)
0.64% Pd-0.64% Cu/Resin	335.4	932.2	918.5
0.65% Pd-1.30% Cu/Resin	335.5	932.3	918.6
0.62% Pd-1.86% Cu/Resin	335.4	932.2	918.5
0.73% Pd-0.73% Cu/C	335.6	932.3	918.6
0.71% Pd-1.42% Cu/C	335.5	932.2	918.6
0.64% Pd-1.92% Cu/C	335.5	932.2	918.5

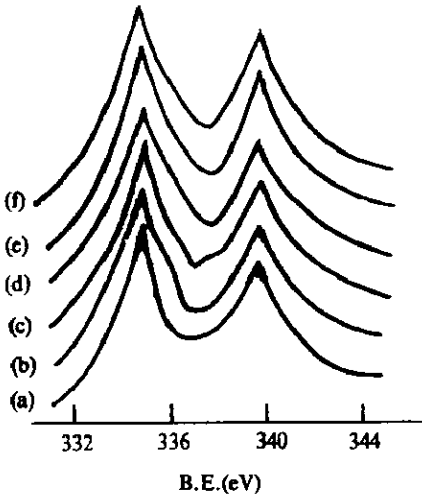


Fig. 3 $\text{Pd}_{3d_{5/2}}$ XPS spectra of Pd-Cu catalysts
(a) 0.64% Pd-0.64% Cu/Resin
(b) 0.65% Pd-1.30% Cu/Resin
(c) 0.62% Pd-1.86% Cu/Resin
(d) 0.73% Pd-0.73% Cu/C
(e) 0.71% Pd-1.42% Cu/C
(f) 0.64% Pd-1.92% Cu/C

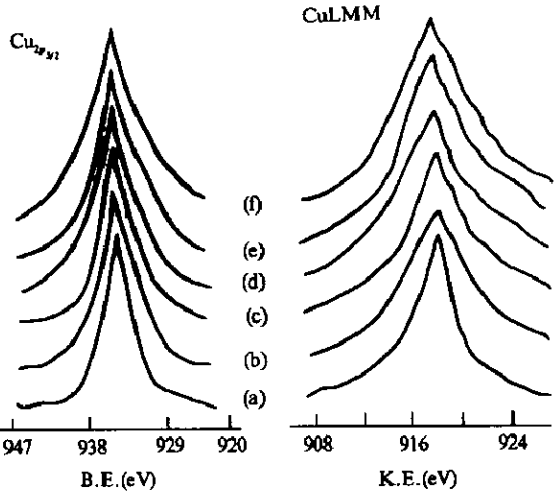
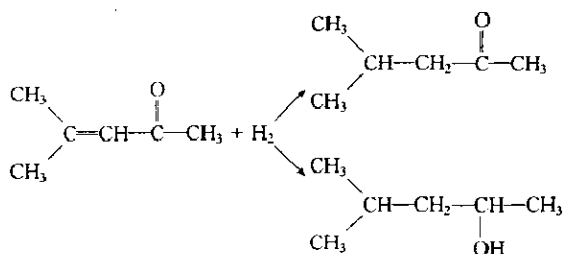


Fig. 4 $\text{Cu}_{2p_{3/2}}$ XPS and CuLMM Auger spectra of Pd-Cu catalysts
(a) 0.64% Pd-0.64% Cu/Resin (b) 0.65% Pd-1.30% Cu/Resin
(c) 0.62% Pd-1.86% Cu/Resin (d) 0.73% Pd-0.73% Cu/C
(e) 0.71% Pd-1.42% Cu/C (f) 0.64% Pd-1.92% Cu/C

2.4 催化性质

4-甲基-3-戊烯-2-酮加氢反应可以生成 4-甲基戊酮-2 和 4-甲基戊醇-2 两种产物.



六个样品在 4-甲基-3-戊烯-2-酮加氢反应中的催化活性和选择性列于表 3. 由表 3 可以看出, 1. 树脂固载催化剂不仅活性很高(4-甲基-3-戊烯-2-酮转化率接近 100%), 而且选择性也很好(4-甲基-3-戊烯-2-酮基本上全部转化为 4-甲基戊酮-2); 2. 树脂固载催化剂的活性和选择性均高于对应的活性炭负载催化剂. 3. 随着催化剂中铜比例的增加, 树脂和活性炭负载催化剂的催化活性都有所增大. 说明 Cu 起了一定的助催化作用. 由于树脂和活性炭负载催化剂的制备方法相同, Pd/Cu 重量比相同, 金属含量也差不多, 而前者催化活性和选择性均远远高于后者, 我们认为这是由于树脂特殊的孔结构, 阻止了 Pd-Cu 金属原子簇进一步聚结增大, 因而 Pd-Cu 粒子的颗粒小且分布均匀. 金属粒度小, 分散度高, 活性中心数增大, 有利于提高催化剂的活性. 金属粒度均匀, 有利于提高催化剂的选择性.

REFERENCE

- 1 Gates B C, Guzzi L, Knozinger H, Metal Cluster in Catalysts, Amsterdam, Elsevier, 1986, 307~334
- 2 Wu Shihua(吴世华). Chemistry(化学通报), 1989, (8): 40~44
- 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, 1993, 23(3): 239~244
- 4 Bozon-Verduraz F. J. Catal, 1978, 53: 126~134
- 5 Liao P C. J. Catal, 1982, 74: 307~316

PREPARATION OF POLYMER IMMOBILIZED BIMETALLIC CATALYSTS BY METAL VAPOR METHOD

——VALENT STATES, DISPERSIONS AND ACTIVITIES OF Pd-Cu CATALYSTS

WU Shihua, ZHU Changying, HUANG Weiping, ZHAO Weijun, ZHANG Shuji

(*Department of Chemistry Nankai University, Tianjin 300071*)

Abstract The metal vapor method was used to prepare resin immobilized and active carbon supported Pd-Cu bimetallic catalysts with three different Pd/Cu weight ratios. The transmission electron micrograph(TEM) and X-ray diffraction(XRD) measurements showed that Pd-Cu alloy was formed and the particle sizes of the alloy were very small, with average diameters $< 5.0\text{nm}$. The metal particle sizes of resin immobilized catalysts were much smaller than that of active carbon supported catalysts. X-ray photoelectron spectroscopy indicated that both Pd and Cu were in zero-valent state. The catalytic activities and selectivities of resin immobilized Pd-Cu catalysts in hydrogenation of 4-methyl-3-penten-2-one were much greater than that of the active carbon supported Pd-Cu catalysts.

Key words Metal Vapor method, Polymer, Pd-Cu catalyst