

# 负载型纳米 Pd-M(Ag,Cu)催化剂的制备与催化性能

Preparation and Catalytic Property of Loaded Pd-M(Ag,Cu) Catalysts

隋 静,胡 娜,段 芳,施冬健,陈明清

(江南大学 化学与材料工程学院,江苏 无锡 214122)

SUI Jing, HU Na, DUAN Fang, SHI Dong-jian, CHEN Ming-qing

(School of Chemical and Material Engineering, Jiangnan University,

Wuxi 214122, Jiangsu, China)

**摘要:**以自制的聚 N,N-二乙基丙烯酰胺接枝聚丙烯腈/聚苯乙烯(PDEAm-g-PAN/PSt)微球作为载体,采用原位还原方法,将与酰胺基团配位的金属离子还原成纳米金属颗粒,制得负载型纳米 Pd-M(Ag,Cu)催化剂。采用扫描电子显微镜(SEM)对聚合物微球进行表征,采用透射电子显微镜(TEM)、X射线衍射(XRD)、能谱分析(EDS)和热重分析(TGA)对负载型催化剂进行表征,结果表明:该聚合物微球表面呈现规整的花状形态,Pd-M颗粒均匀分散于 PDEAm-g-PAN/PSt微球表面,其粒径约为 10nm。将制备的 Pd-M(Ag,Cu)催化剂应用于 1-辛烯的催化加氢反应,并与商业化催化剂 Pd/C相比,催化 1-辛烯加氢的效率为 Pd-Cu>Pd-Ag>Pd/C。

**关键词:** 聚合物微球;聚 N,N-二乙基丙烯酰胺;双金属催化剂;加氢反应

**doi:** 10.3969/j.issn.1001-4381.2013.05.011

**中图分类号:** TB333 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2013)05-0053-04

**Abstract:** Pd-M(Ag,Cu) bimetallic catalysts can be easily prepared *via in situ* reduction of the corresponding  $\text{Pd}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$  and  $\text{Cu}^{2+}$  that the coordination interaction took place between the metal ions and amide of poly(N,N-diethylacrylamide) (PDEAm) using as-prepared PDEAm grafted poly(acrylonitrile/styrene) (PDEAm-g-PAN/PSt) microspheres as carrier. The ultrafine dispersed Pd-M (Ag,Cu) bimetallic nanoparticles were loaded on the surfaces of the PDEAm-g-PAN/PSt microspheres. The Pd-M bimetallic catalysts were characterized by transmission electron microscopy (TEM), X-ray diffraction (XRD), energy dispersive X-ray spectrum (EDS) and thermo-gravimetric analysis (TGA). The results show that PDEAm-g-PAN/PSt microspheres have obvious flower-shape morphology, and Pd-M(Ag,Cu) nanoparticles are formed on the surface of polymer microspheres with the average particle size in about 10nm, and the catalytic efficiency of the Pd-M (Ag,Cu) is evaluated in hydrogenation reactions of 1-octylene. The catalytic efficiency of Pd-M bimetallic catalysts is higher than that of Pd/C, and the efficiency order is Pd-Cu>Pd-Ag>Pd/C.

**Key words:** polymeric microsphere; poly(N,N-diethylacrylamide); bimetallic catalyst; hydrogenation

贵金属催化剂如 Pd, Pt 等在加氢反应中有着广泛的应用。Cordero 等<sup>[1]</sup>将活性炭负载的 Pd 催化剂用于一系列烯烃的加氢反应中,表现出高的活性、选择性、稳定性和重复使用性;董中朝等<sup>[2]</sup>研究了 Pt/AC 催化剂对硝基苯加氢制备对氨基酚反应的催化性能,在较低 Pt 负载量下具有较高的活性、选择性以及稳定性。但贵金属价格昂贵,如何在降低其用量的同时保持最大的催化活性是科研工作者普遍关注的问题。近年来,人们在贵金属催化剂中引入第二金属,不仅降低

了贵金属的用量,而且表现出一定的协同效应,进一步提高了催化剂的活性、选择性和稳定性,可应用于催化加氢<sup>[3,4]</sup>、催化氧化<sup>[5]</sup>及 C—C 偶联反应<sup>[6,7]</sup>等。相对于活性炭、金属氧化物等载体,聚合物微球表面的化学环境和结构相对可控,作为载体可以制备分散度较高、比表面积较大的负载型纳米催化剂<sup>[8,9]</sup>。结合近年来本实验室在聚合物微球制备方面取得的研究结果,考虑用功能性聚合物微球作为纳米 Pd-M(Ag,Cu)颗粒的载体。

本工作以三元分散共聚反应制得的表面呈花形的聚 N,N-二乙基丙烯酰胺接枝聚丙烯腈/聚苯乙烯 (PDEAm-g-PAN/PSSt) 微球为载体, 采用原位还原方法, 将与微球表面酰胺基团配位的金属离子还原成金属纳米颗粒, 均匀负载于聚合物微球表面, 得到负载型纳米 Pd-M(Ag, Cu) 催化剂, 应用于 1-辛烯的加氢反应, 以检验纳米 Pd-M(Ag, Cu) 催化剂的催化性能。

## 1 实验

### 1.1 试剂与仪器

聚 N,N-二乙基丙烯酰胺 (PDEAm): 自制<sup>[10]</sup>; 苯乙烯 (St) 和丙烯腈 (AN): 分析纯, 上海试剂公司, 减压蒸馏后冷藏备用; 偶氮二异丁腈 (AIBN): 化学纯, 上海试剂四赫维化工有限公司, 在无水乙醇中重结晶提纯, 真空干燥后冷藏备用; 无水乙醇 (EtOH): 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; 硝酸银 (AgNO<sub>3</sub>)、氯化铜 (CuCl<sub>2</sub>) 均为分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; 氯钯酸 (H<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub>) 溶液由 PdCl<sub>2</sub> 和 1mol/L HCl 溶液配制; 辛烯 (1-octylene): 纯度 99%, 上海百灵威化学试剂有限公司; H<sub>2</sub>: 工业用高纯氢, 中国华晶电子集团公司动力工厂。

扫描电子显微镜 (SEM): S4800; 孔径和比表面积测试仪: ASAP-2020; 透射电子显微镜 (TEM): JEM-2100; 热重分析仪 (TGA): 1/1100SF 型; X 射线衍射仪 (XRD): D8 Advance 型; 气相色谱分析仪 (GC): GC9790 型。

### 1.2 负载型纳米 Pd-M(Ag, Cu) 催化剂的制备

首先, 将一定量自制的 PDEAm 大分子单体、St 和 AN、AIBN 溶于 5mL 乙醇/水混合溶剂中, 超声振荡使 PDEAm 大分子单体和 AIBN 完全溶解后用 N<sub>2</sub> 置换 10min, 除去 O<sub>2</sub> 后封管, 在 60℃ 空气恒温振荡箱中反应 24h, 得到聚合物微球分散液, 将其离心分离, 冷冻干燥后得到粉末状 PDEAm-g-PAN/PSSt 样品。保持金属离子总量为 0.01mmol, 将一定量的聚合物微球、一定浓度的 H<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub> 溶液和 AgNO<sub>3</sub> 溶液置于 50mL 圆底烧瓶中, 加入 V<sub>EtOH</sub>/V<sub>H<sub>2</sub>O</sub> = 7/3 的混合溶剂 20mL, 搅拌使 Pd<sup>2+</sup>, Ag<sup>+</sup> 与聚合物微球上的酰胺基团复配 12h, 将圆底烧瓶置于 90℃ 油浴中冷凝回流, 体系由浅黄色逐渐转变为灰黑色, 反应 8h 后冷却至室温。将所得的混合液离心分离数次, 冷冻干燥后得到负载型纳米 Pd-Ag 催化剂。采用同样的方法制备负载型纳米 Pd-Cu 催化剂。

### 1.3 1-辛烯的催化加氢

将一定量的 Pd-M(Ag, Cu) 催化剂和 20mL 乙醇

加入到 50mL 三口烧瓶中, 室温下磁力搅拌充分分散后, 通 H<sub>2</sub> 30min 激活催化剂, 注入一定量的 1-辛烯, 定时取样, 进行 GC 分析。反应结束后, 离心分离, 回收 Pd-M(Ag, Cu) 催化剂。

## 2 结果与讨论

图 1 为 PDEAm-g-PAN/PSSt 微球的 SEM 照片。从图 1 可以看出微球表面呈明显的花状形态, 平均粒径在 550nm 左右。由孔径和比表面积测试仪测得该微球的比表面积为 522.4839m<sup>2</sup>/g。PDEAm 链段接枝到聚合物微球表面, 形成微球的壳层, 对聚合物微球起着分散稳定的作用, 同时 PDEAm 链上的酰胺基团与金属离子间有很强的配位作用, 从而能够更好地稳定负载在其表面的金属颗粒。从局部放大图中可以得到表面突起部分的高度约为 100nm。

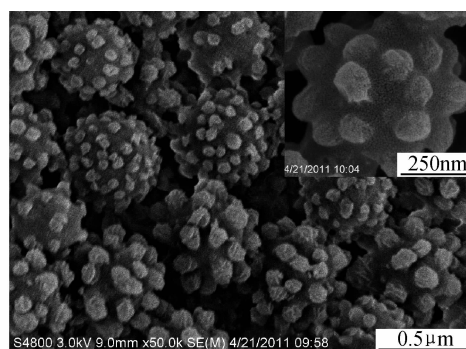


图 1 PDEAm-g-PAN/PSSt 微球的 SEM 照片

Fig. 1 SEM images of PDEAm-g-PAN/PSSt microspheres

图 2 为负载型双金属催化剂样品的 TEM 照片和 EDS 谱图。从 TEM 照片中可以看到, 花状形态聚合物微球表面均匀地布满了小黑点, 这些小黑点为还原形成的纳米金属颗粒, 由统计计算可知 Pd-Cu 颗粒的平均粒径为 8.8nm (图 2(a)), Pd-Ag 颗粒的平均粒径为 11.5nm (图 2(b))。这可能是 PDEAm-g-PAN/PSSt 微球表面 PDEAm 链的保护作用及微球的特殊形态, 有效防止了纳米金属颗粒的团聚, 使其能以较小的尺寸稳定存在。通过图 2(c) 中纳米 Pd-Ag 颗粒的 EDS 谱图可知, 图 2(b) 中的小黑点由 Pd 和 Ag 两种金属组成。因 EDS 测定时样品需要置于铜网上, 故无法得到图 2(a) 中小黑点的组成。而电势能  $E_{\text{Pd}^{2+}/\text{Pd}}^0 = +0.915\text{V}$ ,  $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = +0.337\text{V}$ , 可判断 Cu<sup>2+</sup> 比 Pd<sup>2+</sup> 更易被还原为零价, 即先生成 Cu 颗粒, 进而还原生成零价 Pd 沉积在 Cu 颗粒表面, 形成核-壳结构的 Pd-Cu 颗粒; 而  $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 = +0.799\text{V}$ , 与

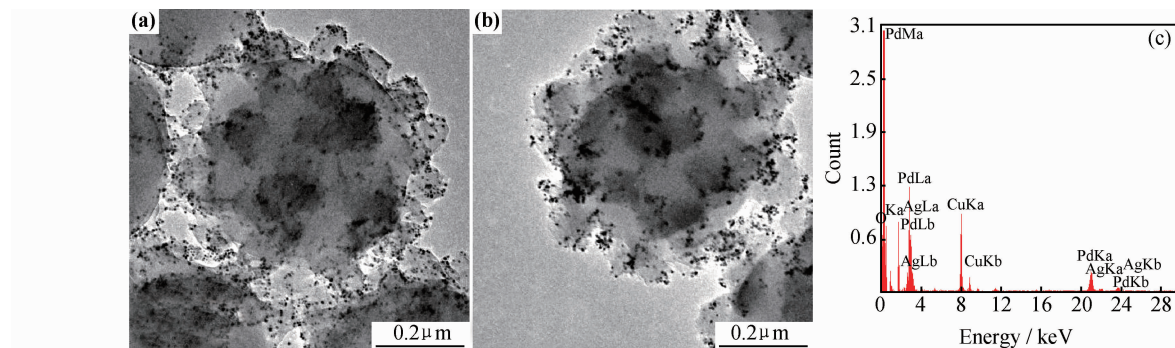


图2 负载有 Pd-Cu(a), Pd-Ag(b)的聚合物微球 TEM 照片和纳米 Pd-Ag 颗粒的 EDS 谱图(c)

Fig. 2 TEM images of PDEAm-g-PAN/PS<sub>t</sub> microspheres with Pd-M nanoparticles loaded on surfaces

(a) Pd-Cu; (b) Pd-Ag; (c) EDS spectrogram of Pd-Ag nanoparticles

$E_{\text{Pd}^{2+}/\text{Pd}}^0 = +0.915\text{V}$  很接近, 体系中  $\text{Ag}^+$  和  $\text{Pd}^{2+}$  可能会同时被还原<sup>[11]</sup>, 难以形成核-壳结构。从图 2 中还可以发现纳米 Pd-Cu 双金属颗粒较纳米 Pd-Ag 双金属颗粒分布更均匀。

图 3(a), (b), (c) 分别为 PDEAm-g-PAN/PS<sub>t</sub> 微球和负载有 Pd-Cu, Pd-Ag 的聚合物微球样品的 X 射线衍射图。可以看出, 与聚合物微球相比负载型 Pd-Cu 样品在  $40.2, 46.7, 68.1, 82.5^\circ$  处出现了 4 个明显的衍射峰, 分别归属于 Pd 晶体的 (111), (200), (220), (311) 晶面的特征衍射峰; Pd-Ag 样品的特征衍射峰向低角度偏移, 分别出现在  $39.6, 46, 67.5, 81.3^\circ$  处, 这是由于 Ag 的加入所导致的结果<sup>[12]</sup>。依据 Scherrer 公式, 结合  $40^\circ$  附近的半峰宽可计算出 Pd-Ag 和 Pd-Cu 颗粒的平均粒径分别为 11nm 和 9nm, 该结果与 TEM 所得粒径基本一致。

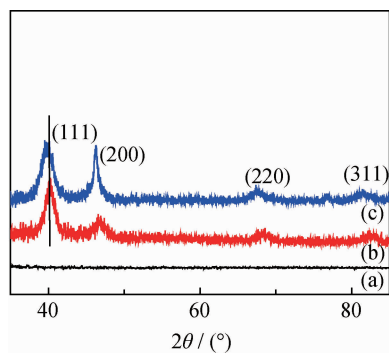


图3 PDEAm-g-PAN/PS<sub>t</sub> 微球(a)和负载型纳米 Pd-Cu(b), Pd-Ag(c)催化剂的 X 射线衍射图

Fig. 3 XRD patterns of PDEAm-g-PAN/PS<sub>t</sub> microspheres(a), loaded Pd-Cu(b) and Pd-Ag(c) catalysts

Pd-M 和商业化 Pd/C 的负载量由热重分析仪 (TGA) 进行表征, 如图 4 所示, 当 PDEAm 单体单元与金属离子总摩尔比为 15 : 1 时, 所得 Pd-M 催化剂的负载量为 5% (质量分数, 下同), Pd-Ag (图 4(b)) 和

Pd-Cu (图 4(c)) 的结果基本相同; 另外可以看出商业化 Pd/C (图 4(d)) 的负载量也为 5%; 当 PDEAm 单体单元与金属离子总摩尔比为 5 : 1 时, 所得 Pd-Ag (图 4(e)) 催化剂的负载量约为 8%, 说明增加金属离子的加入量, 可在一定范围内提高负载量。

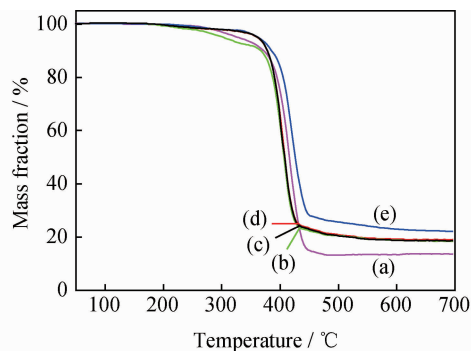


图4 PDEAm-g-PAN/PS<sub>t</sub> 微球(a),  $n_1 : n_2 = 15 : 1$  时

Pd-Ag(b), Pd-Cu(c), Pd/C(d) 和  $n_1 : n_2 = 5 : 1$  时

Pd-Ag(e) 的 TGA 曲线

( $n_1$ : PDEAm 单体单元摩尔量,  $n_2$ : 金属离子总摩尔量)

Fig. 4 TGA curves of PDEAm-g-PAN/PS<sub>t</sub> microspheres(a),

Pd-Ag(b), Pd-Cu(c), Pd/C(d) with  $n_1 : n_2 = 15 : 1$

and Pd-Ag(e) with  $n_1 : n_2 = 5 : 1$

( $n_1$ : molar of PDEAm monomer units and  $n_2$ : molar of metal ions)

以商业化 Pd/C (比表面积为  $479.7274\text{m}^2/\text{g}$ ) 和负载型 Pd-M 为催化剂催化 1-辛烯加氢反应, 所得 1-辛烯常压加氢的转化率随时间的变化曲线见图 5。可以看出, 在相同负载量的情况下, 负载型 Pd-M 催化剂的催化效率明显高于 Pd/C, 其催化效率的顺序为 Pd-Cu > Pd-Ag > Pd/C。这可能是因为在 Pd 中加入第二金属, 产生一定的协同作用, 使其催化性能提高, 催化效率优于单金属催化剂。而 Pd-Cu 催化剂的催化效率优于 Pd-Ag 催化剂, 可能是其核壳结构的形成, 更多的 Pd 活性中心暴露在外, 因而催化效率更好。图 5

中的曲线(c),(d)为不同负载量的 Pd-Cu 催化 1-辛烯加氢反应的结果,可见随金属负载量的增加,1-辛烯的转化率随之提高。

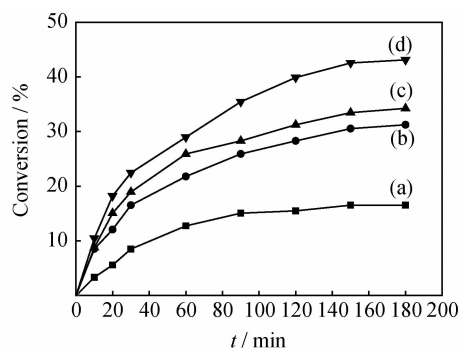


图 5 常温常压下 1-辛烯的转化率随时间的变化曲线

(a)Pd/C;(b)Pd-Ag;(c)Pd-Cu;(d)Pd-Cu(8%)

Fig. 5 Curves of conversion of 1-octylene vs time at room temperature and ambient atmosphere

(a)Pd/C;(b)Pd-Ag;(c)Pd-Cu;(d)Pd-Cu(8%)

### 3 结论

(1)采用三元分散共聚制得的表面呈花状的 PDEAm-g-PAN/PSt 微球,具有较大的比表面积,可作为载体使用。

(2)利用 PDEAm 中酰胺基团的配位作用,用乙醇为还原剂,可将形成的 Pd-Ag 和 Pd-Cu 颗粒均匀地负载于聚合物微球表面,其粒径约为 10nm。

(3)该负载型 Pd-M(Ag,Cu)催化剂可在常温常压下催化 1-辛烯加氢反应,其催化效率明显高于商业化 Pd/C。

#### 参考文献

- [1] GUILLÉN E, RICO R, LÓPEZ-ROMERO J M, et al. Pd-activated carbon catalysts for hydrogenation and Suzuki reactions[J]. Appl Catal A, 2009, 368(1-2):113-120.
- [2] 王莲鸳,程振兴,薛勇,等. 硝基苯加氢合成对氨基酚用负载铂催化剂的制备[J]. 催化学报, 2002, 23(1):19-23.  
WANG L Y, CHEN Z X, XUE Y, et al. Preparation of supported platinum catalyst for selective hydrogenation of nitrobenzene to p-aminophenol[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2002, 23(1): 19-23.
- [3] HUGON A, DELANNOY L, KRAFFT J M, et al. Selective hydrogenation of 1,3-butadiene in the presence of an excess of alkenes over supported bimetallic gold-palladium catalysts[J]. J Phys Chem C, 2010, 114(24):10823-10835.
- [4] YOON B, PAN H B, WAI C M. Relative catalytic activities of carbon nanotube-supported metallic nanoparticles for room-temperature hydrogenation of benzene[J]. J Phys Chem C, 2009, 113

(4):1520-1525.

- [5] HERMANS S, DEFFERNEZ A, DEVILLERS M. Au-Pd/C catalysts for glyoxal and glucose selective oxidations[J]. Appl Catal A, 2011, 395(1-2):19-27.
- [6] KIM S J, OH S D, LEE S, et al. Radiolytic synthesis of Pd-M (M=Ag, Ni, and Cu)/C catalyst and their use in Suzuki-type and Heck-type reaction[J]. J Ind Eng Chem, 2008, 14(4):449-456.
- [7] 徐启杰,周大鹏,崔元臣. 腐植酸负载 Pd/Ni 双金属催化剂对 Heck 反应催化性能的研究[J]. 有机化学, 2007, 27(12):1520-1524.  
XU Q J, ZHOU D P, CUI Y C. Catalytic performance of humic acid supported Pd/Ni bimetallic catalyst for Heck reaction[J]. Chinese Journal of Organic Chemistry, 2007, 27(12): 1520-1524.
- [8] 卓良明,吴昊,廖学品,等. 胶原纤维接枝多酚负载钯-镍双金属催化剂的制备及其催化硝基苯的加氢性能[J]. 催化学报, 2010, 31(12):1465-1472.  
ZHUO L M, WU H, LIAO X P, et al. Preparation of Pd-Ni bimetallic catalyst supported on polyphenol-grafted collagen fiber and its catalytic behavior in nitrobenzene hydrogenation[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2010, 31(12):1465-1472.
- [9] 封娇,任申玥,陈明清,等. 负载型纳米 Pt 颗粒的制备及催化性能研究[J]. 材料工程, 2008, (10):272-274.  
FENG J, REN S Y, CHEN M Q, et al. Synthesis and catalytic property of loaded platinum nanoparticles[J]. Journal of Materials Engineering, 2008, (10):272-274.
- [10] 隋静,胡娜,施冬健,等. PDEAm 接枝 PAN/PSt 温敏性聚合物微球的制备及表征[J]. 功能材料, 2012, 43(1):133-136.  
SUI J, HU N, SHI D J, et al. Preparation and characterization of poly(N,N-diethyl acrylamide)-g-polyacrylonitrile/polystyrene microspheres with thermosensitivity[J]. Journal of Functional Materials, 2012, 43(1):133-136.
- [11] OH S D, KIM M R, CHOI S H, et al. Radiolytic synthesis of Pd-M (M=Ag, Au, Cu, Ni and Pt) alloy nanoparticles and their use in reduction of 4-nitrophenol[J]. J Ind Eng Chem, 2008, 14(5):687-692.
- [12] JOB N, HEINRICHS B, FERAUCHE F, et al. Hydrodechlorination of 1, 2-dichloroethane on Pd-Ag catalysts supported on tailored texture carbon xerogels[J]. Catalysis Today, 2005, 102-103:234-241.

基金项目:国家自然科学基金资助项目(20876070, 20671043)

收稿日期:2012-01-10;修订日期:2012-11-06

作者简介:隋静(1986-),女,硕士,主要研究方向:金属纳米复合材料的制备及应用,联系地址:江苏省无锡市蠡湖大道 1800 号江南大学化学与材料工程学院(214122),E-mail: xgzsj\_2965@126.com

通讯作者:陈明清(1962-),男,教授,主要研究方向为有机/无机纳米材料,联系地址:江苏省无锡市蠡湖大道 1800 号江南大学化学与材料工程学院(214122),E-mail: mqchen@jiangnan.edu.cn