

Pd/SWNTs 负载型催化剂的制备及其催化性能

曹优明^{1,2,*} 王志永¹ 施祖进^{1,*} 顾镇南¹

(¹北京大学化学与分子工程学院, 北京分子科学国家实验室, 稀土材料化学及应用国家重点实验室, 北京 100871;

²重庆文理学院化学与环境工程学院, 重庆 永川 402168)

摘要: 利用单壁碳纳米管(SWNTs)自身的还原性, 将 PdCl₂ 溶液中的 Pd²⁺直接还原成金属 Pd 负载在 SWNTs 表面上, 制备了具有良好催化性能的 Pd/SWNTs 负载型催化剂. 通过透射电镜(TEM)、X 射线衍射(XRD)、X 射线光电子能谱(XPS)和热重分析(TG)对 Pd/SWNTs 进行了表征, 并利用 Suzuki 反应对 Pd/SWNTs 的催化性能进行了测试. 实验结果表明, 用 SWNTs 与 12 mmol·L⁻¹ 的 PdCl₂ 的水溶液直接作用, 得到 Pd/SWNTs 催化材料的 Pd 负载量达到 14.13% (w, 质量分数), 颗粒分散均匀, 粒径小 (2 nm 左右), 与 SWNTs 结合紧密; 用经过 H₂ 还原的 Pd/SWNTs 作催化剂, 在 90 °C 下进行 Suzuki 反应, 30 min 后反应就基本完成, 其联苯的产率达到 98.10%, 催化活性较高, 可望广泛用于有机合成反应.

关键词: 单壁碳纳米管; 负载; Pd; 催化性能

中图分类号: O643; O613

Preparation and Catalytic Properties of SWNTs-Supported Pd Catalyst

CAO You-Ming^{1,2,*} WANG Zhi-Yong¹ SHI Zu-Jin^{1,*} GU Zhen-Nan¹

(¹State Key Laboratory of Rare Earth Materials Chemistry and Applications, Beijing National Laboratory for Molecular Sciences, College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, P. R. China; ²College of Chemistry and Environment Engineering, Chongqing University of Arts and Sciences, Yongchuan 402168, Chongqing, P. R. China)

Abstract: A Pd catalyst supported by single-walled carbon nanotubes (SWNTs) was prepared by a redox reaction between SWNTs and PdCl₂ solution. The supported catalyst was characterized by transmission electron microscopy (TEM), X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and thermo-gravimetric (TG) techniques. Results showed that large quantities of Pd particles with diameters of ca 2 nm distributed evenly on the surface of SWNTs and the content of Pd was 14.13% (w, mass fraction) when using SWNTs and 12 mmol·L⁻¹ PdCl₂ as reactants. The supported catalyst, after reduction by H₂, exhibited high catalytic activity in Suzuki reaction. The yield of biphenyl was 98.10% after 30 min reaction at 90 °C.

Key Words: Single-walled carbon nanotubes; Support; Pd; Catalytic property

自 Iijima^[1]发现碳纳米管(CNTs)以来, 因其独特结构和潜在用途获得了广泛的关注. CNTs 本身就是一种性能优良的催化剂载体^[2]. Jing 等^[3]以 CNTs 为载体, 负载了 Ni 和 Co, 并对其催化性能进行了研究; Che 等^[4]研究了以 CNTs 为载体, 负载 Pt、Ru 和

Pt/Ru 的催化性能; 研究结果表明, CNTs 负载金属材料具有良好的催化性能.

贵金属钯催化剂由于有不可替代的催化活性和选择性, 在石油化工和有机合成中占有极其重要的地位^[5,6]. 负载型 Pd 催化剂具有良好的催化氧化与催

Received: December 19, 2008; Revised: January 21, 2009; Published on Web: March 10, 2009.

*Corresponding authors. Email: zjshi@pku.edu.cn, caoyouming121@163.com; Tel: +8610-62751495, +86-15101076571.

国家自然科学基金(20771010)、国家重点基础研究发展规划(973)项目[MOST(2006CB932701)]和国家 863 项目(2007AA03Z311)资助

化加氢活性^[7-9]. 常用的钯催化剂载体是氧化铝、氧化硅、分子筛和活性炭等^[10]. 单壁碳纳米管(SWNTs)完全由表面碳原子组成, 其结构具有较好的对称性和单一性, 并具有很高的强度^[11], 是催化剂良好的载体. SWNTs 本身还具有一定的还原性, 可以直接与金属的盐类作用, 制备负载金属的 SWNTs 复合材料^[12]. 本文利用 SWNTs 自身的还原性, 将 PdCl₂ 溶液中的 Pd²⁺ 直接还原成金属 Pd 负载在 SWNTs 表面上, 制备了具有良好催化性能的 Pd/SWNTs 负载型催化剂. 通过 TEM、XRD、XPS 和 TG 对 Pd/SWNTs 进行了表征, 并利用 Suzuki 反应对其催化性能进行了测试.

1 实验部分

1.1 实验药品

苯硼酸(美国 Alsaifa), K₃PO₄(美国 Alsaifa), 五甲基苯(美国 Alsaifa), 碘代苯(美国 Alsaifa), PdCl₂(上海试剂厂), 乙醇(北京化工厂)等均为分析纯.

1.2 Pd/SWNTs 的制备

参考本课题组以前报道的方法^[13,14], 制备和纯化 SWNTs. 将纯化后的 SWNTs 加入到 12 mmol·L⁻¹ 的 PdCl₂ 水溶液中, 超声 4 h, 离心分离, 用蒸馏水洗涤 2-3 次, 过滤, 干燥, 即得 Pd/SWNTs.

1.3 Pd/SWNTs 的表征及 Pd 载量分析

将样品用乙醇超声分散, 用日本 Hitachi 公司 H-9000 型透射电镜(TEM)对样品进行形貌观察, 用英国 Kratos 公司 AXIS Ultra 型 XPS 能谱仪对样品中 Pd 的存在状态进行表征, 用日本理学 Rigaku 公司 Dmax/2400 型 X 射线衍射仪对样品中 Pd 的晶体结构进行分析, 用德国 Netzsch 公司 STA449C/QMS403C 型热重分析仪(TG-QMS)对样品的 Pd 负载量进行分析.

1.4 Pd/SWNTs 的催化性能测试

在装有冷凝装置 50 mL 的两口圆底烧瓶中依次加入 2 mmol 苯硼酸, 4 mmol K₃PO₄, 0.5 mmol 五甲基苯(内标物), 1 mmol 碘代苯, 15 mL 乙醇和 10 mg 经过 H₂ 还原的 Pd/SWNTs 催化剂, 在 90 °C 下搅拌反应, 相继采集反应 10、30 和 60 min 的样品, 用气相色谱仪(Agilent Technologies 6890N)对样品中的产物和反应物进行检测. 根据反应时间和联苯的产率确定 Pd/SWNTs 的催化活性.

2 结果与讨论

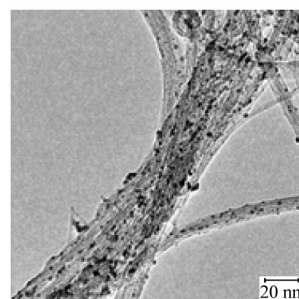


图 1 Pd/SWNTs 的 TEM 照片
Fig.1 TEM image of Pd/SWNTs

2.1 Pd/SWNTs 的 TEM、XRD 及 XPS 表征

图 1 是将 SWNTs 与 12 mmol·L⁻¹ 的 PdCl₂ 水溶液作用得到 Pd/SWNTs 的 TEM 照片. 从图中可以看出, 金属 Pd 比较均匀地沉积在 SWNTs 表面, 颗粒无团聚现象, 与 SWNTs 结合紧密, 颗粒粒径在 2 nm 左右, 沉积效果好.

图 2 为 Pd/SWNTs 的 XRD 图谱. 由图 2 可知, 在 2θ 为 40.04° 和 46.580° 分别出现了 Pd(111) 和 Pd(200) 晶面衍射峰, 说明 SWNTs 能够将 PdCl₂ 中的 Pd 还原而沉积在 SWNTs 上, 是 Pd²⁺ 良好的还原剂和沉积载体. XRD 图谱还显示, 在 33.70° 出现 PdO 晶相衍射峰, 沉积在 SWNTs 表面上的 Pd 除含金属 Pd 外还有部分 PdO, 其形成原因主要是负载在 SWNTs 表面的 Pd 的粒径很小(2 nm 左右), 较容易被空气中的氧气所氧化^[15], 所以在利用 Pd/SWNTs 做催化实验前, 应先用氢气还原.

图 3 为 Pd/SWNTs 的 XPS 谱图, 由图 3a 可以观察到 Pd/SWNTs 主要含有 C、O、Pd 等元素. 对 Pd 的 3d 谱峰进行精细拟合分析见图 3b. 由图 3b 可以看出, 位于结合能为 335.60 eV 处是 Pd 3d_{5/2} 的谱峰, 位于结合能为 340.86 eV 处是 Pd 3d_{3/2} 的谱峰, 与 Pd⁰ 的结合能(Pd 3d_{5/2} 为 334.9 eV, Pd 3d_{3/2} 为 340.2

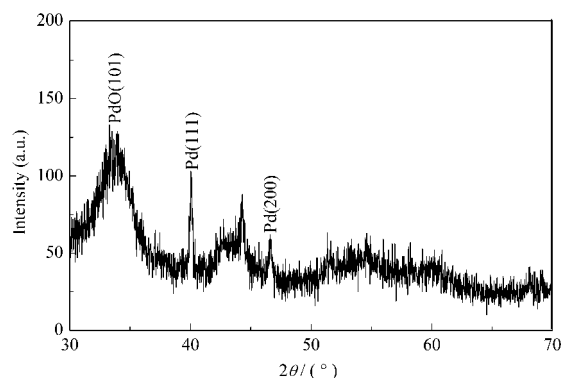


图 2 Pd/SWNTs 的 XRD 图谱
Fig.2 XRD pattern of Pd/SWNTs

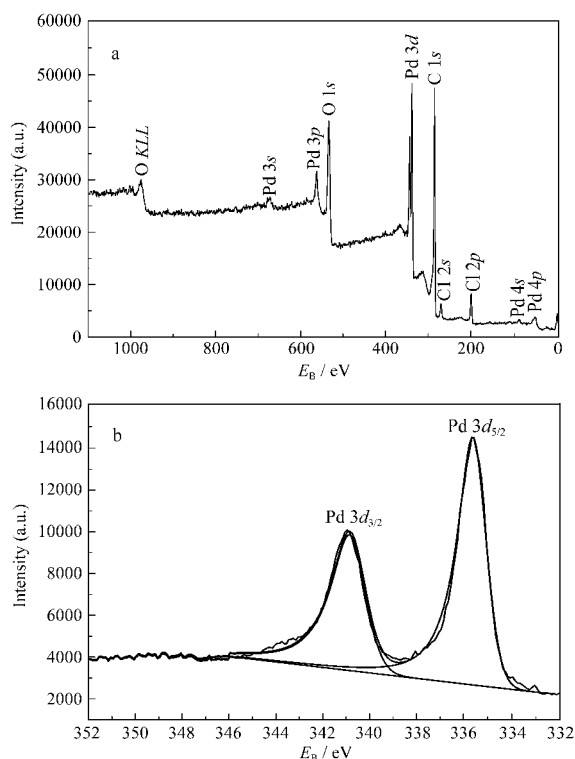


图3 Pd/SWNTs的XPS图谱
Fig.3 XPS spectra of Pd/SWNTs

eV)和PdO的结合能(Pd $3d_{5/2}$ 为 336.3 eV, Pd $3d_{3/2}$ 为 341.4 eV)^[10]比较,其结合能介于Pd⁰和PdO之间,说明负载在SWNTs上的Pd含有Pd⁰和PdO,这与XRD的结果一致。

2.2 Pd/SWNTs的热重分析

纯化后SWNTs原料和Pd/SWNTs的热重分析见图4。由图4可以看出,未负载Pd的SWNTs的第一阶段失重2.91%,主要是SWNTs表面附着物;第二阶段是SWNTs的失重,占89.35%;残留量为7.74%,为SWNTs中未除净的催化剂金属的氧化物。负载Pd后,第一阶段是附着物失重,占3.09%;第二阶段是SWNTs的失重,占72.91%;残留为24.00%,是负载Pd和SWNTs中催化剂金属的氧化物,残留量之差即得氧化钯含量为16.26%,经折算后可得SWNTs表面的金属Pd载量为14.13%。可见,SWNTs的还原性较强,负载钯的量高,是Pd理想的沉积载体。

2.3 Pd/SWNTs的催化性能

Suzuki反应是测定钯催化剂的催化活性典型反应,其反应式如下:

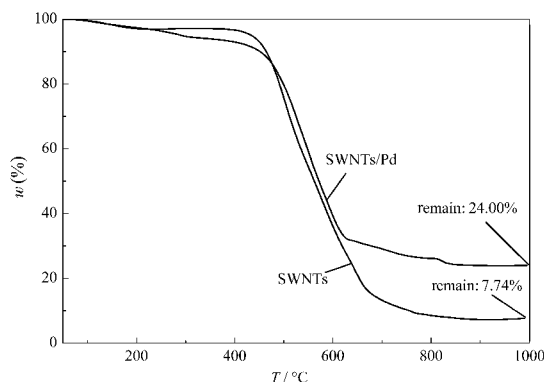
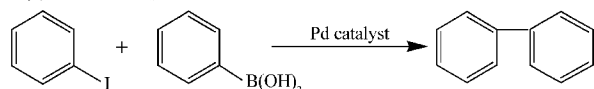


图4 SWNTs和Pd/SWNTs的热重分析图
Fig.4 TG curves of SWNTs and Pd/SWNTs

根据不同催化剂用量、反应温度和反应时间所得到联苯的产率来测定钯催化剂的催化性能^[17]。图5为在Pd/SWNTs催化剂作用下进行Suzuki反应,以五甲基苯为内标物,在90℃下不同反应时间反应物(碘代苯)和产物(联苯)的气相色谱图。根据峰面积求出反应时间为10、30和60 min的产率分别为96.37%、98.10%和98.93%。由以上结果可以看出,在90℃下反应30 min,反应就基本完成,其联苯的产率达到98.10%;反应30 min后,随着反应时间增加,联苯的产率有所增加,但增加不大。有文献报道^[17],以聚氯乙烯-二乙烯三胺负载Pd(PVC-DETA-Pd)配合物为催化剂,在90℃下反应2 h的产率仅为75%,反应3 h的产率达到97%。由此可见,本文所制备的Pd/SWNTs具有较强的催化活性。这是因为不使用外加还原剂,而是利用SWNTs本身的还原性,将PdCl₂溶液中的Pd²⁺还原成单质的Pd沉积在SWNTs表面,由该方法所得到的Pd粒子粒径非常小(2 nm左右),比表面积很大,表面原子数较多,导致表面有很多的催化活性点;同时Pd纳米粒子负载于SWNTs上,碳纳米管载体的支撑作用,有效地阻止了Pd粒子间的相互团聚,增加了比表面积和催化活性中心^[18],从而使Pd/SWNTs具有较高的催化活性。

3 结论

利用SWNTs自身的还原性,将PdCl₂溶液中的Pd²⁺直接还原成金属Pd负载在SWNTs上,制备了Pd/SWNTs负载型催化剂。通过TEM、XRD、XPS和TG对材料进行了表征,并利用Suzuki反应对Pd/SWNTs的催化性能进行了测试。实验结果表明,用SWNTs与12 mmol·L⁻¹的PdCl₂水溶液直接作用,得

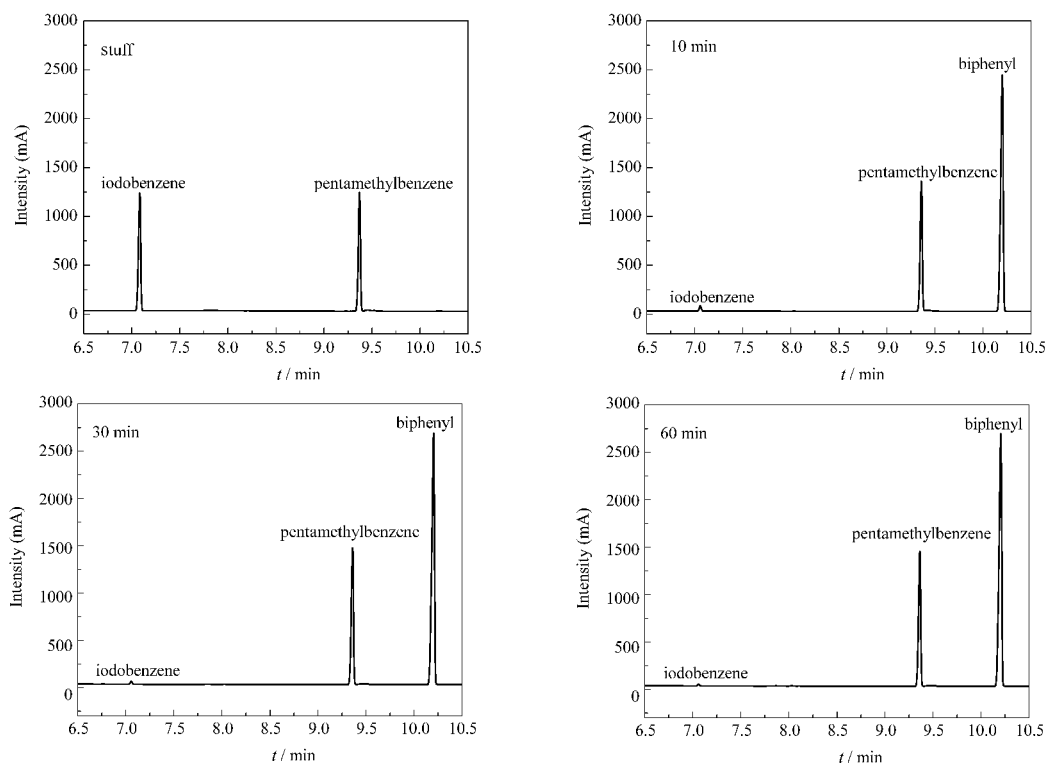


图5 不同反应时间反应物(碘代苯)、内标物(五甲基苯)和产物(联苯)的气相色谱图

Fig.5 Chromatograms of reactant (iodobenzene), internal standard (pentamethylbenzene), and product (biphenyl) for different reaction time

到Pd/SWNTs催化材料的Pd负载量高达14.13%，颗粒分散均匀，粒径小(2 nm左右)，与SWNTs结合紧密；用经过H₂还原的Pd/SWNTs作催化剂，在90℃下进行Suzuki反应，30 min后反应就基本完成，其联苯的产率达到98.10%，催化活性较高，可望广泛应用于有机合成反应。

References

- Iijima, S. *Nature*, **1991**, *354*: 56
- Li, W. Z.; Liang, C. H.; Qiu, J. S.; Zhou, W. J.; Han, H. M.; Wei, Z. B.; Sun, G. Q.; Xin, Q. *Carbon*, **2002**, *40*: 791
- Jing, L.; Moskovits, M.; Haslett, T. L. *Chemistry of Materials*, **1998**, *10*: 1963
- Che, G. L.; Lakshmi, B. B.; Mattin, C. R.; Fisher, E. R. *Langmuir*, **1999**, *15*: 750
- Kin, S. W.; Kin, M.; Lee, W. Y.; Hyeon, T. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*: 7642
- Hu, R. H.; Li, H. G.; Cai, M. Z. *Chem. J. Chin. Univ.*, **2003**, *24*: 2073 [胡荣华, 李海根, 蔡明中. 高等学校化学学报, **2003**, *24*: 2073]
- Zhu, H. Q.; Qin, Z. F.; Shan, W. J.; Shen, W. J.; Wang, J. G. *Journal of Catalysis*, **2005**, *233*: 41
- Keresszegi, C.; Ferri, D.; Mallat, T.; Baiker, A. *Journal of Catalysis*, **2005**, *234*: 64
- Pozdnyakova, O.; Teschner, D.; Wootsch, A.; Kröhnert, J.; Steinhauer, B.; Sauer, H.; Toth, L.; Jentoft, F. C.; Knop-Gericke, A.; Paál, Z.; Schlögl, R. *Journal of Catalysis*, **2006**, *237*: 17
- Huang, S. Y.; Zhang, C. B.; He, H. *Industrial Catalysis*, **2008**, *16*: 38 [黄韶勇, 张长斌, 贺泓. 工业催化, **2008**, *16*: 38]
- Sloan, J.; Hammer, J.; Zwiefka-Sibley, M.; Green, M. L. H. *Chemical Communications*, **1998**: 347
- Dong, S. K.; Takhee, L.; Kurt, E. G. *Angewandte Chemie International Edition*, **2006**, *45*: 104
- Li, H. J.; Feng, L.; Guan, L. H.; Shi, Z. J.; Gu, Z. N. *Solid State Communications*, **2004**, *132*: 219
- Shi, Z. J.; Lian, Y. F.; Liao, F. H.; Zhou, X. H.; Gu, Z. N.; Zhang, Y. G.; Iijima, S. *Solid State Communications*, **1999**, *112*: 35
- Aricó, A. S.; Shukla, A. K.; Kim, H.; Park, S.; Min, M.; Antonucci, V. *Applied Surface Science*, **2001**, *172*: 33
- Li, Z. M.; Zhang, M. Z. *Chinese Journal of Catalysis*, **1990**, *11*: 106 [李增敏, 张曼征. 催化学报, **1990**, *11*: 106]
- Cui, Y. C.; Zhao, X. W.; Zhang, J. W.; Zhang, L.; Liu, X. M. *Acta Chimica Sinica*, **2006**, *64*: 42 [崔元臣, 赵晓伟, 张纪伟, 张磊, 刘新明. 化学学报, **2006**, *64*: 42]
- Liu, J. X.; Jiang, W.; Wang, Z. S.; Liu, Y.; Cui, P.; Li, F. S. *Rare Metal Materials and Engineering*, **2008**, *37*: 1364 [刘建勋, 姜炜, 王作山, 刘永, 崔平, 李凤生. 稀有金属材料与工程, **2008**, *37*: 1364]