

研究简报

溶剂化金属原子浸渍法制备 Pd-Cu/ γ -Al₂O₃ 低温 CO 氧化催化剂

吴世华* 李保庆 张守民 黄唯平 邱晓航 郑修成

(南开大学化学系, 天津 300071)

关键词: 溶剂化金属原子 Pd-Cu 催化剂 低温 CO 氧化

分类号: O614.121 O614.82+3 O614.3+1

21 世纪, 人类对生活环境的质量要求更高, 因而对汽车尾气排放的限制更加严格, 使得对现用汽车催化转换器进行改进的研究越来越受到重视。改进催化转换器研究工作主要是: (1) 寻找现用三元催化剂(TMC)主要活性成分铑和铂的替代品^[1]。(2) 研制低点火催化剂^[2]。研究表明, 钯在低温 CO 和碳氢氧化物氧化反应中有较高的活性^[3]。为了改进 Pd 的催化性能, 往往需要加入第二种金属成分。本文首次利用溶剂化金属原子浸渍法制备 Pd 金属催化剂和 Pd-Cu 双金属催化剂, 通过对比研究, 揭示 Cu 对 Pd 在低温 CO 氧化反应中的助催化作用。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

溶剂化 Pd 和 Cu 原子溶液是在 Knotes927500 静止式金属原子反应器^[4]中制备的。溶剂化金属原子溶液及催化剂制备过程如下图。

首先称取一定重量比的金属钯(光谱纯)和金属铜(铜纯度为 99.9%)共 1g 左右, 放入 W-Al₂O₃ 坩埚中, 将坩埚固定在两电极之间, 装上反应瓶, 使体系抽真空至 0.13Pa 以下, 用液氮将反应瓶冷却至

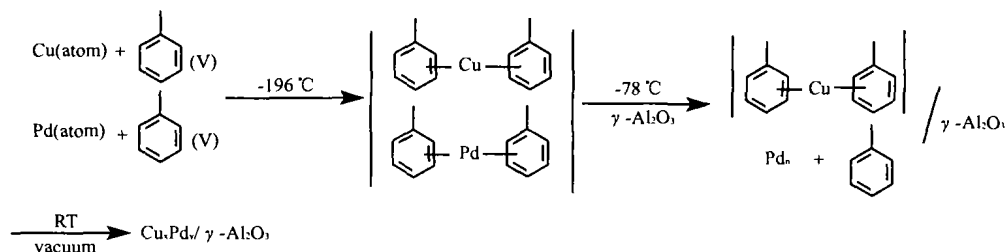
-196℃, 引入 10mL 左右的甲苯覆盖反应瓶内壁, 然后逐渐加大电流, 使金属钯和铜蒸发, 在金属蒸发过程中不断引入甲苯。大约 1h 后, 两种金属和 130mL 的甲苯被共凝聚在反应瓶壁上, 共凝聚结束后, 温度继续升至 -78℃, 其间所形成的共凝聚物融化并落入反应瓶底, 用真空线把所得金属原子溶液转移到(用于冰-丙酮浴预先冷却下的) γ -Al₂O₃ (γ -Al₂O₃ 使用前在 400℃ 和 1.33×10^{-3} Pa 真空下处理 4h) 载体上, 在 -78℃ 下搅拌浸渍 5h, 然后缓慢升至室温, 真空除甲苯 12h, 得固体粉末 Pd-Cu/ γ -Al₂O₃ 催化剂。

1.2 XRD 测定

在 D/MAX-111AX 射线仪上进行。使用 Cu K α 辐射源和单色器。X 射线管工作电压和电流分别为 42.5kV 和 130mA。样品没有经过任何处理, 直接用于测定。

1.3 XPS 测定

使用 PHI-5300 光电子能谱仪, X 射线光源为 Mg K α , 分析真空保持在 1.3×10^{-6} Pa, 样品用双面胶带粘在样品托上进行测定。样品在测定前没有做任何处理。



收稿日期: 2002-01-22。收修改稿日期: 2002-04-27。

* 通讯联系人。E-mail: wushihuae@eyou.com

第一作者: 吴世华, 男, 57 岁, 博导; 研究方向: 无机材料、金属原子反应及催化。

1.4 催化活性测定

CO 催化氧化反应在一固定床连续式反应器中进行, 反应器中装入 53.5 ~ 200mg(以催化剂中 Pd 含量而定) 催化剂粉末, 含 0.1% CO 和经纯化的空气混合反应气以 $67\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ (空速 $\text{SV} = 20000\text{mL} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$) 的流速通过催化剂床, 反应产物用气相色谱仪分析。

2 结果与讨论

2.1 Pd-Cu/ γ - Al_2O_3 催化剂的分散度

利用 XRD 增宽法测定了 Pd/ γ - Al_2O_3 和 Pd-Cu/ γ - Al_2O_3 催化剂金属晶粒大小, 所得衍射如图 1 所示 (γ - Al_2O_3 的衍射峰没有示出, 其对计算平均晶粒直径数据的影响已扣除)。在图 1(a) 上可观察到 $2\theta = 40^\circ$ 的一个衍射峰, 这是 Pd(111) 晶面衍射峰, 而在图 1(b)、(c)、(d) 上所观察到的衍射峰, 位于 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。根据 Scherrer 公式可算出 Pd 和 Pd-Cu 合金平均直径 $\bar{d}$

$$\bar{d} = K\lambda / \beta \cos \theta \quad (1)$$

式中 $\bar{d}$: Pd-Cu 合金平均晶粒直径; K : 常数 ($K = 0.9$); λ : 波长; β : 衍射峰增宽值 ($\beta^2 = B^2 - b^2$, B 为总增宽值, b 为仪器增宽值); θ : 衍射角。计算结果列入表 1, 由表 1 可见 SMAI 法制得的 Pd 或 Pd-Cu 催化剂的金属晶粒都很小, 平均直径均小于 6nm。

表 1 Pd/ γ - Al_2O_3 和 Pd-Cu/ γ - Al_2O_3 催化剂的晶粒尺寸

Table 1 Crystalline Particle Sizes of Pd/ γ - Al_2O_3 and Pd-Cu/ γ - Al_2O_3 Catalysts (nm)

catalyst	Pd/Cu atomic ratio	crystalline particle size
3.9% Pd/ γ - Al_2O_3		3.8
3.9% Pd-1.2% Cu/ γ - Al_2O_3	1:0.5	4.1
3.9% Pd-2.4% Cu/ γ - Al_2O_3	1:1	4.9
3.9% Pd-4.7% Cu/ γ - Al_2O_3	1:2	5.8

2.2 Pd-Cu/ γ - Al_2O_3 催化剂的金属价态

用 XPS 表征了 Pd/ γ - Al_2O_3 和三种 Pd-Cu/ γ - Al_2O_3 催化剂中 Pd 和 Cu 的价态。表 2 列出了它们的 XPS 结合能数值。图 2 和图 3 分别为 $\text{Pd}_{3d5/2}$ XPS 及 $\text{Cu}_{2p3/2}$ XPS 和 CuLMM Auger 谱图。由 $\text{Pd}_{3d5/2}$ XPS 结合能数值 (335.5 ~ 335.6 eV) 和峰形看出四种催化剂中 Pd 均以零价态存在^[5]。由 $\text{Cu}_{2p3/2}$ XPS 结合能和峰形可看出, Cu 以零价态 (Cu^0) 或一价 (Cu_2O) 存在^[6]。因为谱图上观察不到 Shake-up 卫星峰, 故可排除任何形式的二价 Cu 物种存在。但由于

表 2 Pd-Cu/ γ - Al_2O_3 催化剂的 XPS 和 Auger 参数

Table 2 XPS and Auger Parameters of Pd-Cu/ γ - Al_2O_3 Catalysts

catalyst	$\text{Pd}_{3d5/2}$ B. E.	$\text{Cu}_{2p3/2}$ B. E.	CuLMM Auger K. E.	
			Cu^0	Cu_2O
3.9% Pd/ γ - Al_2O_3	335.5			
3.9% Pd-1.2% Cu/ γ - Al_2O_3	335.5	932.3	918.5	916.5
3.9% Pd-2.4% Cu/ γ - Al_2O_3	335.5	932.3	918.6	916.6
3.9% Pd-4.7% Cu/ γ - Al_2O_3	335.5	932.3	918.5	916.5

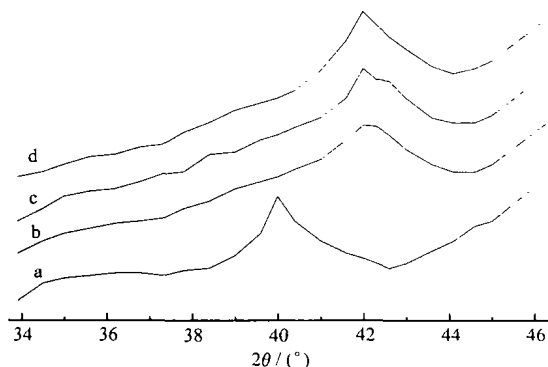


图 1 Pd/ γ - Al_2O_3 和 Pd-Cu/ γ - Al_2O_3 催化剂的 X-射线衍射图

Fig. 1 XRD patterns of Pd/ γ - Al_2O_3 and Pd-Cu/ γ - Al_2O_3 catalysts

- (a) 3.9% Pd/ γ - Al_2O_3 ,
(b) 3.9% Pd-1.2% Cu/ γ - Al_2O_3 ,
(c) 3.9% Pd-2.4% Cu/ γ - Al_2O_3 ,
(d) 3.9% Pd-4.7% Cu/ γ - Al_2O_3

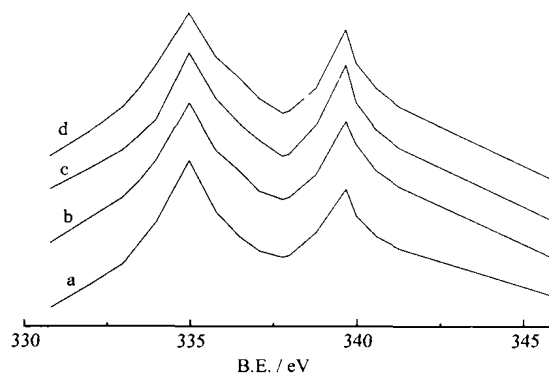


图 2 Pd/ γ - Al_2O_3 和 Pd-Cu/ γ - Al_2O_3 催化剂的 $\text{Pd}_{3d5/2}$ XPS 能谱图

Fig. 2 $\text{Pd}_{3d5/2}$ XPS spectra of Pd/ γ - Al_2O_3 and Pd-Cu/ γ - Al_2O_3 catalysts

- (a) 3.9% Pd/ γ - Al_2O_3 ,
(b) 3.9% Pd-1.2% Cu/ γ - Al_2O_3 ,
(c) 3.9% Pd-2.4% Cu/ γ - Al_2O_3 ,
(d) 3.9% Pd-4.7% Cu/ γ - Al_2O_3

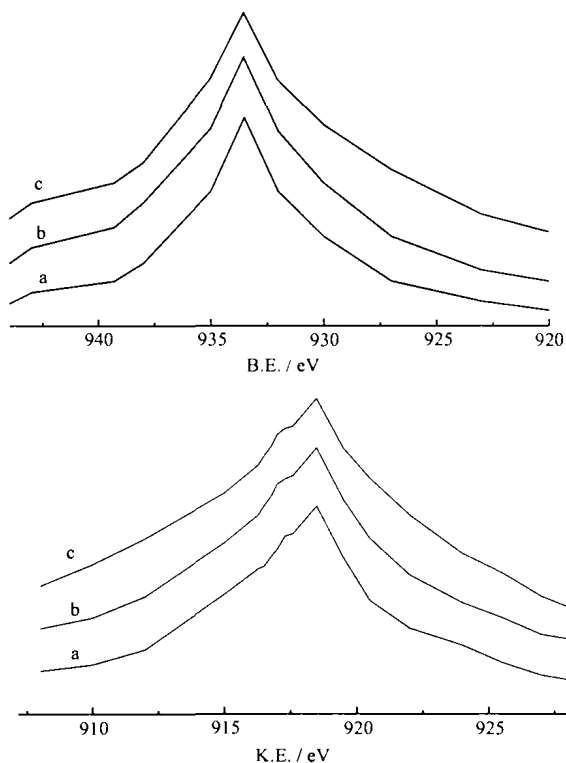


图 3 Pd-Cu/ γ -Al₂O₃ 催化剂的 Pd_{3d5/2}XPS 和 CuLMM Auger 能谱图

Fig. 3 Pd_{3d5/2}XPS and Auger spectra of Pd-Cu/ γ -Al₂O₃ catalysts

- (a) 3.9% Pd-1.2% Cu/ γ -Al₂O₃,
(b) 3.9% Pd-2.4% Cu/ γ -Al₂O₃,
(c) 3.9% Pd-4.7% Cu/ γ -Al₂O₃

Cu⁰ 和 Cu₂O 的 Cu_{2p3/2}XPS 结合能数值和峰形基本相同, 不能用 XPS 加以区分, 故需要用 Auger 谱加以区分。因为零价铜 Cu⁰ 的 Auger 动能 (K. E. = 918.5eV) 而一价铜 Cu₂O Auger 动能 (K. E. = 916.5eV) 相差 2eV。从 CuLMM 能谱可以看出三个 Pd-Cu/ γ -Al₂O₃ 样品中铜主要以零价 Cu⁰ (918.5eV 处的主峰), 极小部分以 Cu⁺ (Cu₂O, 916.5eV 处的小峰) 存在。

2.3 催化剂在 CO 氧化中的催化性能

催化剂样品没经过任何处理直接用于催化活性实验。反应温度范围 273 ~ 453K, 升温速率为 4K · min⁻¹, 反应中, 每 20min 收集一次数据, 为了便于进行催化剂活性的比较, 催化剂用量应使各催化剂中 Pd 的质量相等, 各催化剂的用量均为 100mg。图 4 示出了五种催化剂上 CO 转化率随温度的变化情况。由图可见: Pd/ γ -Al₂O₃ 和 Pd-Cu/ γ -Al₂O₃ 催化剂都有较高的催化活性, 在 393K, CO 转化率可达

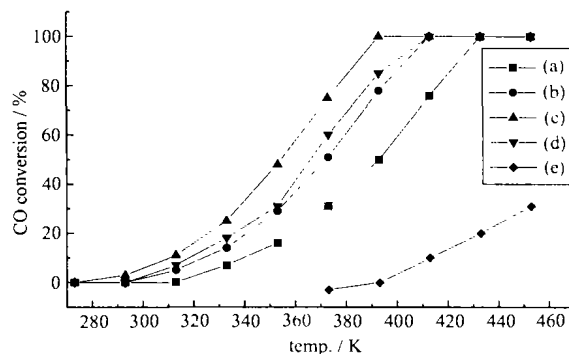


图 4 反应温度对 γ -Al₂O₃ 负载 Pd、Cu 和 Pd-Cu 催化剂 CO 氧化活性的影响

Fig. 4 Effects of reaction temperature on catalytic activities of γ -Al₂O₃ supported Pd, Cu and Pd-Cu catalysts in CO oxidation

- (a) 3.9% Pd/ γ -Al₂O₃,
(b) 3.9% Pd-1.2% Cu/ γ -Al₂O₃,
(c) 3.9% Pd-2.4% Cu/ γ -Al₂O₃,
(d) 3.9% Pd-4.7% Cu/ γ -Al₂O₃,
(e) 2.6% Cu/ γ -Al₂O₃

50% 以上, 反应温度达 433K 时 CO 转化率的可达 100%。相比之下, Pd-Cu/ γ -Al₂O₃ 催化剂活性高于 Pd/ γ -Al₂O₃ 催化剂。而且 Pd/Cu 原子数比为 1:1 (即 3.9% Pd-2.4% Cu/ γ -Al₂O₃) 时催化活性最好, 在 353K 时它的 CO 转化率已接近 50%, 383K 时它的 CO 转化率达到 100%。比文献^[3]中普通方法制备的 Pd/ γ -Al₂O₃ 催化剂的活性要高, 该催化剂在 480K 时 CO 转化率才达到 100%。与 Pd/ γ -Al₂O₃ 和 Pd-Cu/ γ -Al₂O₃ 催化剂相比, Cu/ γ -Al₂O₃ 的催化活性最低, 它在 393K 才出现初活性, 到 453K 时的 CO 转化率才达到 32%。对 3.9% Pd-2.4% Cu/ γ -Al₂O₃ 的稳定性初步考察结果显示, 在 383K 连续反应 80 小时, 反应活性仍然没有下降。

由 CO 催化氧化实验结果可见: (1) SMAI 法制备的 Pd/ γ -Al₂O₃ 和 Pd-Cu/ γ -Al₂O₃ 催化剂在低温下都有较好的 CO 氧化催化活性。(2) 在 Pd 催化剂中加入 Cu, 促进 Pd 在 CO 氧化催化活性, 使 CO 转化的温度降低。(3) 三种 Pd-Cu/ γ -Al₂O₃ 催化剂以 Pd/Cu 金属原子比为 1:1 的样品催化活性最高, 在 393K 时 CO 转化率可达 100%。

参 考 文 献

- [1] Summers J. C., Williamson W. B. in *Environmental Cataly-*

- sis (Armor J. N., Ed.), *ACS Symposium Series*, Vol. 552, Amer. Chem. Soc., Washington DC, 1994, p96.
- [2] Searles R. A. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1998, 116, 23.
- [3] Fernandez-Garcia M., Martinez-Arias A., Salanaca L. N. et al *J. Catal.*, 1999, 187, 474.
- [4] WU Shi-Hua (吴世华) *Huaxue Tongbao (Chemistry)*, 1989, 8, 40.
- [5] Bozon-Verdnraz F. *J. Catal.*, 1978, 53, 126.
- [6] Liao P. C. *J. Catal.*, 1982, 74, 307.

Preparation of Pd-Cu/ γ -Al₂O₃ Catalysts for Low- Temperature CO Oxidation by Solvated Metal Atom Impregnation Method

WU Shi-Hua* LI Bao-Qing ZHANG Shou-Min HUANG Wei-Ping QIU Xiao-Hang ZHENG Xiu-Cheng
(Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071)

Nano-particle Pd/ γ -Al₂O₃ monometallic and Pd-Cu/ γ -Al₂O₃ bimetallic catalysts were prepared by solvated metal atom impregnation (SMAI) method. The results of XRD measurement indicated that Pd-Cu alloy was formed in the bimetallic catalysts and the crystalline particle size of the alloy increased as Cu contents increased with average diameters < 6.0 nm for all the samples. XPS and Auger spectra showed that Pd was in zero-valent state, Cu existed mainly in zero-valent state and partially in monovalent state Cu⁺. The Pd/ γ -Al₂O₃ and Pd-Cu/ γ -Al₂O₃ catalysts exhibited higher activity for CO oxidation at low temperature. The activity of Pd-Cu/ γ -Al₂O₃ bimetallic catalyst was higher than that of Pd/ γ -Al₂O₃ monometallic catalyst. The Pd-Cu/ γ -Al₂O₃ catalyst with Pd/Cu atomic ratio of 1:1 showed the highest activity.

Keywords: solvated metal atom palladium-copper catalyst low-temperature carbon monoxide oxidation