

Pd-Ni 双金属催化剂发展过程的探究

赵胤

(辽宁石油化工大学, 辽宁 抚顺 113001)

摘要: 目前, Pd-Ni双金属催化剂的制备与应用给我们的生产生活提供了很多的便利, 为了寻求更多科学的可能性, 人们还在不断地对Pd-Ni双金属催化剂进行研发与探索。本文对Pd-Ni双金属催化剂进行了内部构造与机能的研究, 并通过前人对Pd-Ni双金属催化剂应用的研究结果进行了预测和分析。

关键词: Pd-Ni双金属催化剂 制备方法 应用研究

DOI: 10.12319/j.issn.2096-1200.2022.22.160

一、引言

催化剂在生活中很多方面都创造了很大的经济利益和很多的好处与便利如在冶炼金属方面、环境方面、冶炼金属等这些方面。Pd-Ni双金属催化剂在金属催化剂中占据着非常重要的一席之地, 加入贵金属Pd可以提高催化剂制备过程中的催化活性和选择性。双金属催化剂是由贵金属Pd和第二种金属进行反应而产生的, Pd的加入在一定程度上降低了催化剂的制备成本, 并使Pd的催化活性增加和稳定性变大。Ni金属的加入可以改善催化剂载体构造, 提升孔径规则化, 增加受反应表面积, 并将金属之间的相互作用力加强。本论文将电沉积法、耦合法、置换法、化学沉淀法、浸渍法这五种制备方法作了详细阐述与介绍, 并在前人研究的基础上分析了Pd-Ni双金属催化剂在制备方式与应用上的优点与缺点, Pd-Ni双金属催化剂只需用较低的成本就可以提供高催化活性的催化效果, 这是普通催化剂远不能及的。因此, Pd-Ni双金属催化剂的研究对目前的经济效益、环保领域等方面都有着重要的意义。

二、Pd-Ni双金属催化剂的制备方法

实践证明, 采用不同的制备方法制备的催化剂, 其分散度、粒径、孔隙率和活性都有所不同。Pd-Ni催化剂的常用制备方法有电沉积法、耦合法、置换法、化学沉淀法和浸渍法。

(一) 电沉积法

在电沉积法制备过程中, 电极感化使得金属或金属化合物在化合物水溶液、非水溶液或熔盐的表面进行了沉淀, 由此产生了电子得失。电沉积法会促使金属离子在阴极四周通过放电的方式将自身沉淀到阴极上^[1]。电沉积法具有良好的催化活性和稳定性, 这种制备方法还能任意改变颗粒尺寸形状和粒子晶核生长, 这决定了电沉积法制备的催化剂拥有极高的利用率, 其颗粒可以平均分散以及进行

空间延长。孙志荣等人的Pd-Ni/GC(玻碳板)双金属催化剂就是采用电沉积法进行制备的^[2]。此外, 电沉积法还改善了电极表面的特征, 使其更加具有稳定性。Pd-Ni合金以适当的脉冲参数可以有效地将其中的纳米颗粒简单又牢固地分布, 提高Ni在Pd-Ni合金中的含量比例, 促进交联度的进步以及扩大催化活性面积, 这种情况下的甲酸电催化的不变机能也有了显著提高, 并强化了Ni合金纳米颗粒的尺寸外形和Ni负载量的调节功能。同时, 在使用电沉积法的时候添加表面活性剂来增强电机性能, 可以起到更好的电催化脱氯效果。

(二) 耦合法

耦合法是采用了超声和微波辐照等外场强化的方法来结合两种特点金属的制备方法。超声波能促使空间局部产生压缩, 并对空间和物体增加压力和热量, 在超声波和置换法相结合的情况下, 催化剂会变成类似海绵的筛孔絮状, 并更加全面地对催化剂载体进行包裹。在微波辐射状态下, 催化剂内在偶极分子会在高热状态下毫不停歇地进行高频率往复运动。因此, 耦合微波辐照来制备催化剂可以提升颗粒附着于催化剂表面的均匀性, 这种耦合法的应用范围非常广泛。载体经过超声、金属盐溶液添加、微波水热仪加热以及洗涤和烘干等程序之后, 可以制作出比浸渍法制备的产品各方面性能都更优秀的双金属催化剂产品。

(三) 置换法

置换法是将一定量的金属镍粉和适量的硝酸钡或氯化钡溶液在置换反应后通过一系列常规步骤来制备催化剂。置换法进程和前提条件要求都不高, 并且催化加氢的转化效率有显著的提高。制备的单层分离双金属催化剂就是采用的置换法, 在Pd含量大致相等的情况下, 经过对照浸渍法产生的钡镍双金属催化剂与环乙烷加氢反应产生的Pd/ γ -Al₂O₃催化剂, 发现置换法制备的Pd-Ni催化

剂在环乙烯的加氢反映中转化率(62%~64%)较高于经由过程浸渍法制备的Pd/Al₂O₃(34%~39%)和Pd/Ni(34%~36%)催化剂,这说明置换法对加氢反应的转化具有更强的增幅作用

(四) 化学沉淀法

化学沉淀法主要是采用了添加所需沉淀剂于盐溶液而产生的不溶性金属盐或金属水合氧化物,将所反应出来的沉淀物进行固体和液相分散等工序后就会制备出催化剂^[3]。化学沉淀法可以制备出分散性、颗粒平均分布性以及脱氯效果俱佳的Pd-Ni双金属催化剂,它的比表面积在金属与载体激烈的反应过程中会逐渐增加。Babu等人的Pd-Ni/Al₂O₃双金属催化剂就是以化学沉淀法进行制备,Babu等人实验中得出,化学沉淀法在Pd与Ni同为0.5%的质量分数时,金属在与金属或者载体就会在催化剂中进行剧烈作用,产生出钯镍合金,这种催化剂拥有完美的脱氯效率,在各种催化剂制备方法中也有着独特的优势。

(五) 渍-液相还原

浸渍法通常使用的载体是多孔状的,这种载体在浸入金属盐溶液中时会尽可能地载体尽可能地融合和附着在金属盐溶液上,在吸收的基础上进行烘干和焙烧等步骤,提高催化剂中活性组分的利用效能。虽然浸渍法具有较高效率地利用活性组分,也没有复杂的操作步骤,但载体在浸入溶液的时候均匀性会遭到溶质迁移和竞争吸附等的破坏。解决颗粒不均的问题是传统浸渍法研究的一个重点。国内外在浸渍法制备Pd-Ni催化剂方面的研究在近几年比较多,有研究表明,载体的不同除了会造成金属微粒布局的不同之外,其它方面的结果都是相差不大的^[4]。另外,Pd-Ni双金属催化剂的反复使用对其催化活性和反应物转换率的影响都不算太大。

三、Pd-Ni催化剂的应用研究

(一) 脱氯技术

农业和洗染业等行业经常会采用含氯的有机化合物作为必需品之一,这些有机化合物在使用后会产生含氯的有机废水。大量含有氯元素的有机物因为其热稳定性和化学稳定性都比较高,这使得含氯有机物具有难分解难降解的特性,具有一定的清理难度,在破坏了生态环境的同时还威胁着人类的身体健康。因此,研究脱氯技术来净化环境和保证人类的人身安全已经成了社会公众竞相瞩目的问题。目前,普遍采用的是钯镍双金属催化剂可以有效地进行加氢脱氯,在降低含氯有机物带来污染的同时提高其使用价值。脱氯技术通常分为催化加氢脱氯和电催化脱氯两

道进程。

1. 加氢脱氯

上世纪90年代初以来,采用催化剂加氢脱氯的处理方法来净化有机废物就在不断地研究中。尤其是近几年,加氢脱氯实验经常会将含有钯的双金属催化剂加入研究流程中^[5]。在液相或气相中,加氢脱氯常常以贵金属如Pd或Rh等与Ni组成双金属催化剂进行催化处理。在催化剂中采用钯或铂与镍的结合可以降低脱氯反应的适应条件,在Pd-Ni双金属催化剂加入少量的Pd,就可以极大程度上地提高加氢脱氯中氯苯的脱氯反应效率。Simagina等人就是用Pd-Ni/C双金属催化剂对六氯苯进行加氢脱氯力进行相关研究的,他们在实验中发现Pd的少量加入就可以催生Pd-Ni合金附着于催化剂表面,进而在成本降低的同时提高脱氯效果。另一方面,乙烯的选择性需要双金属催化剂中Ni在纯度上面的支持,除此之外想要增强脱氯效果就必须添加Pd,只需要少量的Pd就可以大大增加催化剂的脱氯活性。

2. 电催化脱氯

电催化脱氯是以电能为基础的脱氯方式,采用电催化可以起到将溶剂水或者溶质中的其他物质还原的作用,物质还原的同时会生成活性氢原子,其置换反应就是在氢原子和含氯有机物中的氯原子发生的,其后在产生加氢物的同时出去氯原子。电催化脱氯基本上不会产生什么实验污染物质,也不需要严格的实验环境中使用先进精密的实验设备来进行实验,所以近几年来电催化脱氯的实验一直都未中断过。对于电催化脱氯的实验,国内外作了很多的研究,比较特点的是Fang、王姝以及宋爽等人的实验。进行电催化脱氯实验时,对含有微量2-氯联苯水以各种电极方式作了实验,电流对脱氯效果的增幅呈现抛物线的形状,电流在达到一个值后会开始削弱脱氯效果。

(二) 电催化氧化

电催化氧化是双金属催化剂中的电催化活性与电解液PH值作用产生的。反应机理与乙醇氧化在金属催化剂呈碱性的时候有显著的提高作用。在CH₃CH₂OH、CH₃OH和CH₃COOH等燃料电池中经常会使用电催化氧化来进行催化氧化反应。相比于Pd,在CH₃CH₂OH中加入Pt可以在碱性情况下进行更高效和稳定的电催化氧化,但这样有一个缺点就是CH₃CH₂OH会氧化代替表面,影响到PH值。在用电催化氧化应用于多壁碳纳米管负载Pd-Ni双金属催化剂时,将Pd/Ni在CH₃CH₂OH中的氧化反应过程差异进行了研究。研究发现,Ni含量会影响到电催化氧化过程中的甲酸状况,在Pd中添加Ni可以明显发现甲酸盐和CO逐渐降低了吸附力度,

也在Pd催化剂中降低了HCOOH的间接氧化反应效果，接下来这种间接氧化反应会受到Ni与Pd产生的Pd-Ni合金控制。在电催化氧化中，Pd-Ni合金处于电位-0.9V会保持最佳稳定性，Ni含量的增加往往会导致Pd原子的4d能带中心能量与颗粒交联度降低。

(三) 催化加氢还原

相比于之前的还原法，催化加氢还原在清洁度、排废量、还原收率以及后期处理上面都有着天然的优势，人们常用催化加氢原来进行钻研与手工艺的开发。Pd-Ni双金属催化剂可以保持高效率对芳烃和烯烃进行转化，Feng和他的研究伙伴们在催化加氢的实验中采用了Pd-Ni/Al₂O₃催化剂对环戊二烯进行了还原反应，结果显示，Pd-Ni催化剂可以在反应过程中进行高效率的转化，它在氢性能上也有着显著的优势。在催化加氢还原的研究中，通过羊毛—Pd—Ni催化剂对芳硝基化合物，发现催化剂在对芳硝基化合物反复使用后还能起到非常好的产率效果。

结果见表1。

表1 羊毛钯镍双金属催化剂氢化芳硝基化合物的催化机能

溶剂产物	转化率/%	产率/%
邻硝基酚邻氨基酚	100	100
对硝基酚对氨基酚	100	100
对溴硝基苯对溴苯胺	100	97.3
对氟硝基苯对氟苯胺	100	100

(四) 乙醇及CO催化合成丙酸

乙醇气相羰基化可以在低温低压的情况下采用低配置设备来催化合成丙酸。在进行乙醇转化方面的研究时发现，在用Pd-Ni / C催化剂负载量分歧情况下加入助催化剂碘代乙烷，提高了催化剂的催化活性和乙醇转化率之后，指出当温度为220℃、压力为0.15MPa、m(CO) : m(CH₃CH₂OH) : m(EtI) = 2 : 1 : 0.1时，乙醇的转化率可以从90%提高至98.29%。Pd含量对乙醇转化率和丙酸及丙酸乙酯选择性起着主导性作用，另外，其转化率和选择性与Ni的负载量呈抛物线关系，在Ni达到一定负载量之后，副反应会随着Ni的增加而增加，结果如表2。

表2 催化剂的负数量对反应的影响

Ni负数量/%	Pd负数量/%	乙醇转化率/%丙酸	丙酸乙酯选择性/%
0	5	71.25	88.70
5	0	52.50	79.71
2	5	89.73	89.12
5	5	91.22	90.57
5	10	97.13	96.70
5	20	98.29	97.72
10	10	97.21	95.83
20	5	90.75	90.05

四、结论

随着对Pd-Ni双金属催化剂的深入研究，人们已经有了比较大的发展，但就实际情况来说，Pd-Ni双金属催化剂的在表面活性剂或助催化剂等加快催化速度、提高催化效能方面的研究还不多。另外，由于Pd-Ni双金属催化剂形态的原因，催化剂常常会因为积碳现象而导致催化剂降低甚至是失去催化活性，如何解决这个问题是关于Pd-Ni双金属催化剂研究的一个重要项目。还有，要着重研究催化剂的重复使用率，用有限的资源产生更多的生产生活作用，以此促进环保事业的发展与人民生活水平的提高。

参考文献

- [1]葛伟童,嵇广雄,廖亚龙等.Pd-Fe双金属催化剂制备与应用研究进展[J].化学工程,2021,49(09):52-57,78.
- [2]石静,陈丹,沈华瑶.双金属催化剂去除VOCs研究进展[J].化工环保,2020,40(02):118-124.
- [3]邢德凤,王胜,王建成等.TiO₂负载V-W复合双金属催化剂氯苯催化燃烧性能研究[J].燃料化学学报,2022,50(09):1221-1227.
- [4]陈华,黄鹏,杨立强.钯-镍双金属催化剂在Suzuki偶联反应中的应用研究[J].浙江冶金,2021(2):21-26.
- [5]程志发,王凤娇,杨雯茜等.NiFe双金属催化剂用于月桂酸甲酯加氢的研究[J].燃料化学学报,2020,48(07):860-866.