文章编号:1001-3555(2014)01-0047-07

置换反应制备 Pd-Fe 双金属催化剂及其催化加氢性能

邵正锋,李 闯,梁长海*

(大连理工大学 化工学院先进材料与催化工程实验室, 辽宁 大连 116024)

摘要:以 Fe(CO)₅ 为前体采用超声法合成纳米 Fe 胶体粒子,通过 Fe 胶体与 PdCl₂ 发生金属置换反应制备出活性 炭负载 Pd-Fe 双金属催化剂.研究了表面活性剂聚乙烯吡咯烷酮对制备负载型催化剂的影响.采用 XRD、H₂ 程序 升温还原(H₂-TPR)、TEM、EDX 等表征手段对催化剂进行表征,以苯乙炔加氢反应为探针反应考察了 Fe 含量对 于催化剂催化性能的影响.结果表明加氢催化活性较差的金属组分 Fe 在合适的比例下可以促进 Pd 基催化剂的加 氢催化活性和选择性,然而,过多的 Fe 也会降低其催化活性.

关键词:金属置换反应;Fe胶体;Pd-Fe催化剂;苯乙炔加氢反应

中图分类号: 0643.3 文献标志码: A

对于贵金属 Pd 催化剂的研究,由于其价格的 昂贵,通过在贵金属 Pd 催化剂中添加第2组分金 属,对双金属催化剂的结构进行精细调控,提高其 催化性能是催化科学与技术领域非常富有挑战性的 研究.将廉价金属 Fe 引入到 Pd 催化剂中对其活性 进行修饰和改进受到了广泛的研究.在氧化还原反 应中当 Pd:Fe 原子比为3:1时,其氧还原的催化 活性很高,能与 Pt 催化剂相当^[1-2].在氯代芳烃还 原脱氯反应中,Pd-Fe 双金属催化剂也表现出了优 越的催化活性^[3-4].

目前,许多科研工作者利用金属置换反应合成 了结构可控的双金属纳米粒子.Xia 等^[5]利用 Ag 纳米粒子为还原金属,加入 Na₂PdCl₄ 发生置换反 应生成了 Pd-Ag 合金纳米盒子结构,而加入 Na₂PtCl₄ 发生置换反应后生成的纳米盒子中 Pt 和 Ag 之间存在分界面,有单一成分的 Pt 生成.Teng 等^[6]通过 Pt 纳米线与 AuCl₃ 发生置换反应合成了 Pt/Au 杂化纳米线.Shimizu 等^[7]采用未经处理过 的单壁碳纳米管中所含 30.3%的 Fe 与 Pt (II)发生 置换反应,制备出了 Pt-Fe 核壳结构催化剂,在甲 醇氧化中表现出了优异的催化性能.Suslick 等^[8] 以 Fe(CO)₅ 为前驱体采用超声合成法合成了纳米 Fe 胶体粒子.而 Fe 是一种具有较强还原性的金属, 因此利用金属置换反应制备双金属 Pd-Fe 催化剂成 为一种可能.

在液相反应制备纳米粒子的过程中,常需要加 入保护剂避免金属粒子的团聚. 聚乙烯吡咯烷酮 (PVP)是一种常用的表面活性剂,可以与 Pd 前驱 体形成一种稳定的化合物,从而得到稳定的 Pd 溶 胶,防止纳米颗粒的团簇.然而,这些稳定剂通常 强烈吸附在 Pd 纳米颗粒的表面, 从而影响 Pd 纳米 颗粒在催化反应中的活性.活性炭载体具有很高的 比表面积和丰富的表面官能团,可以使金属纳米粒 子在载体上更好地分散并抑制纳米粒子的团聚,同 时也可以降低贵金属的用量,节约资源,降低应用 成本.因此,可以利用活性炭的高分散性使金属置 换法生成的粒子原位沉积到其表面从而避免粒子在 溶液中的团聚. 我们首先采用超声法合成 Fe 胶体 纳米粒子,然后与 PdCl,溶液发生置换反应合成 Pd 粒子,在没有保护基团的情况下,以活性炭为载 体, 使粒子在其表面高度分散, 制备得到了 Pd 基 催化剂.采用 XRD、TPR、TEM 和 EDX 对催化剂的 结构与组成进行了表征,并以苯乙炔加氢反应考查 了催化剂的催化性能.

1 实验部分

1.1 Fe 胶体粒子置换反应制备 Pd 基纳米粒子

将 0.15 g PVP(聚乙烯吡咯烷酮, Mw=40 000,

收稿日期: 2013-11-21;修回日期: 2013-12-31.

基金项目:国家自然科学基金(21073023)、中央高校基本科研业务费(DUT12YQ03 和 DUT13RC(3)41)和博士后科学基金(2013M541220). 作者简介:邵正锋(1985-),男,博士研究生.

^{*} 通讯联系人, E-mail: changhai@dlut.edu.cn; Tel: +86(0)411-84986353.

国药集团化学试剂有限公司)溶解于15.0 mL 正辛 醇(国药集团化学试剂有限公司)溶液中,充分溶解 后加入50 mL 反应器,再加入0.050 mL Fe(CO)₅ (济南恒化科技有限公司),通入氩气,超声1h,溶 液变黑,得到 PVP 保护的纳米 Fe 粒子,加入转子, 打开磁力搅拌,然后向其中滴加18.5 mL 浓度为 0.01 mol/L 的 PdCl₂ 水溶液,在 30 min 内滴加完, 搅拌3 h,静置,溶液分层,上层为油状液体,下层 为黑色溶液.分液去除上层油状液体,得到下层黑 色溶液.

将 0.39 g 活性炭载体(石油焦活性炭,比表面 积为 3 234 m²/g,孔容为 1.78 mL/g)加入到上述黑 色液体溶液中,搅拌 12 h,过滤洗涤,滤液为黑色. 得到的固体在 60 ℃真空干燥,记为 Pd-PVP/C.

将 0.15 g PVP 溶解于 15.0 mL 正辛醇溶液中, 充分溶解后加入 50 mL 反应器,再加入 0.39 g 活性 炭载体,然后加入 0.050 mL Fe(CO)₅,通入氩气, 超声 1 h,加入转子,打开磁力搅拌,然后向其中滴 加 18.5 mL 浓度为 0.01 mol/L 的 PdCl₂ 水溶液,在 30 min 内滴加完,搅拌 15 h,静置,分离去除上层 油相,乙醇稀释剩余黑色样品,过滤,洗涤,滤液 仍有黑色,得到的固体在 60 ℃真空干燥,记为 Pd/ C-PVP.

1.2 活性炭负载 Pd-Fe 催化剂的制备

在 50 mL 反应器中加入 15.0 mL 正辛醇和 0.39 g 活性炭载体,再加入不同量的 Fe(CO)₅ (0.025 mL, 0.033 mL, 0.050 mL, 0.100 mL),通 入氩气,超声1h,加入转子,打开磁力搅拌,然后 向其中滴加 18.5 mL 浓度为 0.01 mol/L 的 PdCl₂ 水 溶液,在 30 min 内滴加完,搅拌 15 h,静置,分离 去除下层水相,再离心分离去除油相,剩余样品用 乙醇稀释,过滤,洗涤,并在 60 ℃ 真空干燥即得负 载型 Pd 基催化剂,分别记为 Pd/C, Pd₃Fe/C, Pd-Fe/C, PdFe₃/C.

在 50 mL 反应器中加入 15.0 mL 正辛醇和 0.39 g 活性炭载体,再加入 0.100 mL Fe(CO)₅,通 入氩气,超声 1 h,加入转子,打开磁力搅拌,搅拌 15 h,静置,离心分离去除油相,乙醇稀释,过滤,洗涤,并在 60 ℃真空干燥即得负载型 Fe/C 催化 剂,记为 Fe/C.

1.3 催化剂的表征

采用 D/MAX-2400 型 X-射线衍射仪对催化剂 样品作晶相分析, Cu 靶 K α (λ = 0.154 178 nm)作为 X 射线源,管电流 100 mA,管电压 40 kV. 采用 Perkin-Elmer 生产的 Optima 2000 DV 全谱直读电感 耦合等离子体发射光谱仪(ICP)对催化剂的金属担 载量进行测量.采用日本 Philips 公司 Tecnai G² 20 型透射电子显微镜对样品进行形貌观察、微相表征 和结构鉴定.具体测试步骤为:取少量样品,置于 一定量的无水乙醇溶液中,将混合液超声处理约 2 min,然后取几滴混合溶液于铜网上,烘干后进行 观察分析.程序升温还原(H₂-TPR)在美国 Micromeritics 公司的 Autochem2910 型装置上进行.具体 测试步骤为:加入 50 mg 左右样品,首先在 200 ℃ 氦气气氛中预处理 1 h,降到室温后,以 H₂/Ar 混 合气(V(H₂):V(Ar)=10:90)作为还原气,流 量为 50 mL/min,以 5 ℃/min 升温速率升温到 800 ℃,使用 TCD 检测器记录还原过程中 H₂ 消耗量.

1.4 苯乙炔液相加氢反应

苯乙炔液相加氢反应在 50 mL 带有聚四氟乙烯 内衬的不锈钢釜式反应器中进行. 首先将催化剂在 200 ℃下氢气气氛中预还原 90 min. 将 0.660 g 苯 乙炔和 10 mL 乙醇加入到反应器中,加入搅拌子, 再加入预还原处理过的活性炭负载催化剂 0.050 g, 密闭反应器,充入 H₂ 排空 3 次,最后充入 H₂ 为 0.4 MPa. 以水浴进行加热,打开磁力搅拌,50 ℃反 应 40 min. 产物以正辛烷作为内标,采用气相色谱 进行分析(SE-54/52 毛细管柱, FID 检测器).

2 结果与讨论

2.1 金属置换反应原理

金属置换是一种金属从溶液中将另一种金属离 子置换出来的氧化还原过程.以 Fe(CO)₅为 Fe 源 前体,在正辛醇溶液中超声作用下使其分解生成 Fe 纳米粒子.在此基础上加入 PdCl₂ 溶液后,使 Fe 与 Pd²⁺发生金属置换反应,从而生成 Pd 纳米粒子.此 过程中可能发生的反应如下:

$$Fe+Pd^{2+} = Fe^{2+} + Pd \tag{1}$$

$$Pd^{2+}+2Fe^{2+}=Pd+2Fe^{3+}$$
 (2)

 $2Fe^{3+}+Fe=3Fe^{2+}$ (3)

以 E_{θ_1} , E_{θ_2} , E_{θ_3} 分别表示反应(1), (2), (3) 的电动势, 根据 Fe、Pd 所对应的半反应以及标准 电极电势计算可知 $E_{\theta_1}>E_{\theta_3}>E_{\theta_2}>0$, 说明反应(1), (2), (3) 在合适的条件下, 都有可能自发发生. 由 于 E_{θ_1} 很大程度上大于 E_{θ_2} , 所以当 Fe 存在的条件 下, Fe 置换 Pd²⁺的反应将优先发生. 因此, 在实验 中,保持 Pd²⁺与 Fe(CO)₅的摩尔比≤1,使得只有 Fe 与 Pd²⁺优先发生置换反应,从而在一定程度上 有效控制催化剂组成.

2.2 保护剂 PVP 的影响

图 1 为 PVP 存在下,通过金属有机前体 Fe(CO)₅ 超声合成的 Fe 胶体粒子与 PdCl₂ 溶液置 换反应生成的胶体粒子的 TEM 和高分辨 TEM 图. 从图 1(a)中可以看出,生成的胶体粒子粒径分布 在 2~5 nm 之间,单个粒子可以稳定分散于溶液 中.所加入 PdCl₂ 与 Fe(CO)₅ 的摩尔比为 1:2, Pd²⁺被完全置换反应后仍可以有部分 Fe 剩余.根 据标准的 XRD 衍射卡(JCPDS NO. 46-1043)和 (JCPDS NO.02-1440), Pd(111)面的晶面间距 d= 0.225 nm, PdFe(111)面的晶面间距 d=0.219 nm, 图 1(b)中所得粒子的晶面间距 d=0.220 nm,与 PdFe(111)面的晶面间距相近,说明通过置换反 应,可以生成粒径为 3 nm 左右的 Pd-Fe 胶体粒子.



图 1 PVP 存在下置换反应生成的胶体粒子的 TEM (a) 和高分辨 TEM 照片(b) Fig. 1 TEM (a) and high-resolution TEM (b) images of the colloid particles prepared in the presence of PVP

图 2 为所得活性炭负载催化剂样品的 XRD 谱 图. 在 PVP 存在下,无论是先生成胶体粒子再负载 于活性炭上得到的 Pd-PVP/C,还是将活性炭载体 原位沉积胶体粒子得到的 Pd/C-PVP,所得 XRD 谱 图与空白载体相比,都没有 Pd 以及 Pd-Fe 的衍射 峰. 结合实验过程中,过滤时滤液仍为黑色,说明 在 PVP 存在条件下,生成的胶体粒子较难直接负 载到活性炭载体上.

2.3 活性炭载体对 Pd 基纳米粒子的分散作用

由上述结果可以知道, PVP 存在下, 可以使生成的粒子有较好的分散性, 然而, PVP 的存在, 使得粒子周围被其所包裹, 较难负载到载体上. 在负载型催化剂中载体可以使金属在其表面高度分散, 从而增加金属的利用率. 因此, 利用活性炭载体取



Fig. 2 XRD patterns of the samples
(a) activated carbon as a reference, (b) Pd-PVP/C,
(c) Pd/C-PVP, (d) Pd/C, (e) Pd₃Fe/C, (f) PdFe/C,
(g) PdFe₃/C, (h) Fe/C

代保护剂 PVP,使生成的粒子直接负载到载体上, 避免其团聚,从而达到一步生成负载型催化剂的 目的.

对 Pd 基催化剂样品 Pd/C, Pd, Fe/C, PdFe/C 和 PdFe₃/C 的 Pd、Fe 含量进行了 ICP 检测,结果 显示, Pd 的担载量分别为 4.73%, 4.94%, 4.86%, 4.81%,基本接近理论担载量5%,而Fe的担载量 分别为0.11%, 0.96%, 1.86%, 3.27%, 可以看 到,催化剂中 Fe 的含量逐渐增加.无 PVP 存在下 不同 Pd²⁺/Fe(CO), 摩尔比所得催化剂样品的 XRD 谱图如图 2(d, e, f, g, h) 所示. 根据标准的 XRD 衍射卡(JCPDS NO. 46-1043)和(JCPDS NO. 06-0696), Pd 的特征衍射峰在 $2\theta = 40.12^{\circ}(111)$, 46.66°(200), 68.12°(220), 82.10°(311), Fe的 特征衍射峰在 2θ = 44.67°(110),65.02°(200), 82.33°(211). 由图 2(d, e, f, g)可见, 活性炭负 载 Pd 基催化剂的主要衍射峰几乎都在 $2\theta = 40.1^{\circ}$ (111), 46.6°(200), 68.1°(220), 82.1°(311)4 \uparrow 位置,与 Pd 的标准衍射峰相一致.从这 4 个衍射 峰可以看出 Pd 纳米粒子的晶体结构为面心立方结 构. 各个图上都没有 Fe 的特征衍射峰, 表明 Fe 可 能以无定形存在. 对于 Pd/C 催化剂而言, Fe 几乎 完全被消耗,其含量很低,与图2(d)中在40.1°出 现的明显的 Pd(111) 面衍射峰相一致. 随着制备过 程中 Fe(CO), 量的增加, 置换反应后 Fe 有富余, 剩余的 Fe 与 Pd 存在相互作用. 对于 Pd₃Fe/C 催化 剂而言,少量的 Fe 使得 Pd 粒子相比于 Pd/C 催化 剂中的 Pd 具有更好的分散性, Pd(111)面衍射峰 变得较宽. 随着 Fe 含量继续增加, Pd(111)面衍射 峰又逐渐变尖锐,说明随着 Fe 的增多,所得粒子粒 径有所增加. 这些结果说明 Pd 与剩余的 Fe 可以发 生相互作用.

图 3 为活性炭负载催化剂的 TPR 谱图. 从图中 可以看出,所有 Pd 基催化剂在 55 ℃左右均出现了 一个明显的负峰,这主要是由于 β 相钯氢化物引起 的,说明催化剂中含有单质成分的 Pd^[9].图 3(b) 在此处所引起的负峰所占比例最少,说明 Pd₃Fe/C 催化剂中所生成的单质 Pd 含量较少. 对 Pd/C 催 化剂而言,图3(a)在118和208℃附近有两个明显 的还原峰, 这主要是由于 Pd 的氧化态还原引起的. 当温度高于400℃时,所出现的还原峰主要是由于 活性炭载体表面官能团的加氢反应以及甲烷化反应 所引起的^[10-12]. 随着 Fe 含量的逐渐增多, 载体气 化所需温度逐渐降低, 说明 Fe 能够促进活性炭载 体的气化反应,这与 Xia 等^[13]的研究结果相一致. 在 Pd, Fe/C 催化剂上, 其 Pd 的氧化态引起的还原 峰出峰位置分别在 128 和 238 ℃ 附近,相比 Pd/C 和 PdFe/C 催化剂,有明显的右移,说明此时 Pd 与 Fe之间有较强的相互作用. 而 PdFe₃/C 催化剂中 Pd 的氧化态引起的还原峰最弱, 且右移最大, 说明 此时 Fe 对 Pd 的作用很强.



图 3 活性炭负载 Pd 基催化剂的 H₂-TPR 谱图 Fig. 3 Temperature programmed reduction profiles of the catalysts (a) Pd/C, (b) Pd₃Fe/C, (c) PdFe/C, (d) PdFe₃/C

图 4 为 PdFe/C 催化剂的 TEM 照片图以及 EDX 能谱分析结果. 从图 4(a) TEM 照片中可以看

出生成的粒子在载体上高度分散,平均粒径大概为 5.3 nm. 从 EDX 能谱分析结果可以看出, 催化剂中 存在 Pd 和 Fe 元素的分布, 在图 4(a) 白色圆圈所 测区域内, Pd/Fe 原子比为 59.7:40.3 近似为 3: 2, 与零价金属理论值 Pd/Fe 为1:1 相比, Pd 的含 量稍有偏大,这可能是因为载体上存在单质 Pd 所 引起的局部区域 Pd 含量较高. 图 4(d) 高分辨 TEM 照片中粒子的晶面间距分别为 d=0.225 nm 和 d= 0.195 nm, 与标准立方晶系的 Pd 的(111) 面和 (200)面的晶面间距相吻合,通过立方晶系晶面夹 角公示可知立方系中(111)和(100)面之间的夹角 为54.73°,这与图中实际测量到的夹角为54.7°相 一致, 说明图 4(d) 中所生成的粒子为标准的立方 面心结构的 Pd 单质, 这与 TPR 结果中存在单质 Pd 相吻合. 图 4(f) 中所测量到的粒子的两个晶面间距 都为 d=0.220 nm, 这与 PdFe(111) 面的晶面间距 d=0.219 nm 相接近,利用立方晶系晶面夹角公示



图 4 PdFe/C 催化剂的 TEM 照片(a), EDX 能谱分析 结果(b)以及高分辨 TEM 照片(c,d,e,f) Fig. 4 TEM image (a), EDX analysis (b) and High-resolution TEM images (c,d,e,f) of PdFe/C catalyst

计算出(111)和(111)面的夹角为70.53°,而图4 (f)中实测夹角为69.6°,与理论值相接近.这些结 果表明,利用Fe置换反应制备Pd基催化剂,当 Pd²⁺/Fe(CO)₅摩尔比为1:2制备时,生成的Pd 部分以单质形式存在,部分以Pd-Fe 合金形式

存在.

为了进一步确认活性炭载体对于粒子分散性的 影响,图5给出了PdFe/C催化剂的TEM,暗场 STEM照片以及Maps图,结果表明该方法制备的 Pd和Fe在载体上分散性很好.



图 5 PdFe/C 催化剂的的 TEM, 暗场 STEM 照片和 Maps 图 Fig. 5. TEM, STEM dark-field images and X-ray Maps of C, Pd, and Fe in PdFe/C catalyst

图 6 为 PdFe₃/C 催化剂的 TEM 以及高分辨 TEM 照片.图 6(a)中 TEM 照片显示粒子在载体上 高度分散,进一步说明,活性炭作为载体,有利于 粒子的分散.粒子平均粒径大概为 6.9 nm,相比 PdFe/C 催化剂,粒子平均粒径有所增大.图 6(b) 中粒子晶面间距 d=0.209 nm,介于 Pd(111)面晶 面间距 d=0.225 nm 和标准立方晶系 Fe(110)面晶 面间距 d=0.203 nm 之间,而且更接近 Fe(110)面. 这些结果说明随着 Fe 含量的增加,粒子平均粒径 有所增加,同时更多的 Fe 可以暴露在粒子表面.

2.4 活性炭负载 Pd 基催化剂的苯乙炔加氢性能

为了研究残留 Fe 对 Pd 催化剂加氢催化性能的 影响,我们以苯乙炔加氢反应为探针反应,考察了 所得 Pd-Fe 催化剂的加氢性能,反应结果如图 7 所 示.对 Pd/C 催化剂而言,在加氢反应中,苯乙炔 的转化率为62%,苯乙烯的选择性为99%,说明在 苯乙炔没有被完全转化时,Pd 催化剂对于苯乙烯 有很高的选择性.随着 Fe 含量的略有增加,在 Pd²⁺/Fe(CO)₅ 摩尔比为3:4 时所制得的 Pd₃Fe/C



图 6 PdFe₃/C 催化剂的 TEM(a)和高分辨 TEM 照片(b) Fig. 6. TEM (a) and high-resolution TEM (b) images of PdFe₃/C catalyst

催化剂上,苯乙炔的转化率为100%,苯乙烯的选择性降为64%,这表明苯乙炔加氢和苯乙烯加氢是一个竞争吸附反应,当苯乙炔消耗完后,苯乙烯进一步加氢会显著加快,同时也说明了Pd₃Fe/C催化剂具有很高的加氢活性.随着Fe含量的继续增加,苯乙炔的转化率开始下降,在PdFe/C催化剂上苯乙炔转化率为90%,苯乙烯的选择性接近99%,而在PdFe₃/C催化剂上,苯乙炔的转化率只有47%,

苯乙烯的选择性没有明显的变化,仍然接近99%. 这些结果表明在所制备的催化剂中,Pd₃Fe/C 催化 剂的活性最高,说明此时可能有少量的 Fe 渗入到 Pd 的晶格中,形成很强的双金属效应,这与 Shao 等^[1]报道的当钯铁原子比为3:1 时,钯铁合金催 化剂的催化活性很强相一致.我们还研究了 Fe/C 催化剂对苯乙炔加氢反应的催化性能,发现在 Fe/C 催化剂上苯乙炔几乎不发生加氢反应,说明 Fe 对苯乙炔加氢反应的催化活性很低,因此随着 Fe 的继续增加,其更容易暴露在双金属催化剂表 面,从而导致活性下降.



图 7 Pd-Fe/C 催化剂上苯乙炔加氢反应中苯乙炔的 转化率和苯乙烯的选择性

Fig. 7. The catalytic performances of the Pd-Fe/C catalysts in the hydrogenation of phenylacetylene to styrene

3 结论

以 Fe(CO)₅ 为前驱体采用超声法合成了纳米 Fe 胶体粒子,通过金属 Fe 与 Pd 盐溶液发生置换 反应可以制备出双金属纳米粒子,同时伴有单质 Pd 的生成.采用 PVP 保护的纳米胶体粒子较难沉 积到载体上,而在无 PVP 保护剂作用下,载体活性 炭可以使金属纳米粒子高度分散在其表面.Fe 含 量对双金属催化剂的性能影响很大,在合适的比例 下加氢催化活性较差的金属组分 Fe 仍可以促进 Pd 基催化剂的加氢催化活性.Pd₃Fe/C 催化剂活性很 高,苯乙烯选择性较低;而 PdFe/C 催化剂活性和 选择性均较好.随着催化剂中 Fe 含量的继续增加 会导致更多的 Fe 暴露在粒子表面,从而降低 Pd 基 催化剂的催化性能.

参考文献:

- [1] Shao M, Sasaki K, Adzic R R. Pd-Fe nanoparticles as electrocatalysts for oxygen reduction [J]. J Am Chem Soc, 2006, 128: 3526-3527.
- [2] Neergat M, Gunasekar V, Rahul R. Carbon-supported Pd-Fe electrocatalysts for oxygen reduction reaction (ORR) and their methanol tolerance [J]. J Electroanal Chem, 2011. 658:25–32.
- [3] Babu N S, Lingaiah N, Kumar J V, et al. Studies on alumina supported Pd-Fe bimetallic catalysts prepared by deposition-precipitation method for hydrodechlorination of chlorobenzene [J]. Appl Catal A: Gen, 2009, 367: 70– 76.
- [4] Choi H, Al-abed S R, Agarwal S, et al. Synthesis of reactive nano-Fe/Pd bimetallic system-impregnated activated carbon for the simultaneous adsorption and dechlorination of PCBs [J]. Chem Mater, 2008, 20; 3649–3655.
- [5] Chen J, Wiley B, Mclellan J, et al. Optical properties of Pd-Ag and Pt-Ag nanoboxes synthesized via galvanic replacement reactions [J]. Nano Lett, 2005, 5 (10): 2058-2062.
- [6] Teng X, Han W, Wang Q, et al. Hybrid Pt/Au nanowires: synthesis and electronic structure [J]. J Phys Chem C, 2008, 112(38): 14696-14701.
- [7] Shimizu K, Cheng I F, Wai C M. Aqueous treatment of single-walled carbon nanotubes for preparation of Pt-Fe core-shell alloy using galvanic exchange reaction: Selective catalytic activity towards oxygen reduction over methanol oxidation [J]. *Electrochem Commun*, 2009, 11: 691-694.
- [8] Suslick K S, Fang M, Hyeon T. Sonochemical synthesis of iron colloids [J]. J Am Chem Soc, 1996, 118(47): 11960-11961.
- [9] Shekar S C, Murthy J K, Rao P K, et al. Selective hydrogenolysis of dichlorodifluoromethane on carbon covered alumina supported palladium catalyst [J]. J Mol Catal A: Chem, 2003, 191: 45-59.
- [10] Ramos A L D, Alves P d S, Aranda D A G, et al. Characterization of carbon supported palladium catalysts: inference of electronic and particle size effects using reaction probes [J]. Appl Catal A: Gen, 2004, 277: 71-81.
- [11] Sepúlveda-Escribano A, Coloma F, Rodríguez-Reinoso F. Platinum catalysts supported on carbon blacks with different surface chemical properties [J]. Appl Catal A: Gen, 1998, 173: 247-257.

- [12] Fraga M A, Jordão E, Mendes M J, et al. Properties of carbon-supported platinum catalysts: role of carbon surface sites [J]. J Catal, 2002, 209: 355-364.
- Xia W, Hagen V, Kundu S, et al. Controlled etching of carbon nanotubes by iron-catalyzed steam gasification
 J]. Adv Mater, 2007, 19(21); 3648-3652.

Preparation of Pd-Fe Catalysts Via Galvanic Replacement Reaction and Their Catalytic Hydrogenation Performance

SHAO Zheng-feng, LI Chuang, LIANG Chang-hai*

(Laboratory of Advanced Materials and Catalytic Engineering, School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116012, China)

Abstract: The bimetallic Pd-Fe catalysts supported on activated carbon were synthesized through the replacement reaction between $PdCl_2$ and Fe colloid which was obtained from $Fe(CO)_5$ by sonication. The influence of PVP on the preparation of the supported catalysts was investigated. A series of characterizations including XRD, H_2 -TPR, TEM and EDX were used to investigate the composition and structure of Pd-Fe catalysts. The liquid phase hydrogenation of phenylacetylene was used as a probe reaction to study the influence of Fe content on the catalytic properties of the bimetallic Pd-Fe catalysts. The results indicated that, Fe could improve the catalytic activity and selectivity for hydrogenation of the Pd-Fe bimetallic catalyst under the condition with appropriate proportion of Pd and Fe, while more Fe content would reduce its catalytic activity.

Key words: replacement reactions; Fe colloids; Pd-Fe catalyst; hydrogenation of phenylacetylene