

铁-锌双金属氰化络合催化剂的改性及其性能研究

蔡文杰, 张 竞*, 孙中华, 钱俊峰

(常州大学石油化工学院, 江苏省绿色催化与技术重点实验室, 江苏 常州 213164)

摘要:以叔丁醇为主螯合剂, 乙二胺四乙酸(EDTA)、二乙烯三胺五乙酸(DTPA)、氮川三乙酸(NTA)为共螯合剂, 制备了一系列双金属氰化物络合催化剂(DMC)。利用 FT-IR、XRD、XPS、SEM 对催化剂的结构和形态进行表征分析。结果表明, 螯合剂的加入使 DMC 催化剂的结晶性变差、无定型比例提高; 通过添加共螯合剂(EDTA、DTPA、NTA)达到改变立方体结构、提高非结晶度、增加无定型比例、提高催化剂的活性。DTPA 作为共螯合剂改性后的 DMC-DTPA 催化剂结晶度最差, 更趋向于无定型状态, 单位时间聚合物黏度最大为 0.45 cSt, 催化活性更优。

关键词:双金属氰化物催化剂; 环氧丙烷; 结晶度; 无定型; 共螯合剂

中图分类号: O643.32

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2024)09-0213-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.09.038

Modification and performance study of iron-zinc cyanide complexing catalysts

CAI Wen-jie, ZHANG Jing*, SUN Zhong-hua, QIAN Jun-feng

(Jiangsu Provincial Key Laboratory of Green Catalysis and Technology, School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: A series of bimetallic cyanide complexing catalysts are prepared by using tert-butanol as main chelating agent, and ethylene diamine tetra-acetic acid (EDTA), diethylenetriamine penta-acetic acid (DTPA) and nitrilotriacetic acid (NTA) as co-chelating agents. The structure and morphology of the catalysts are characterized and analyzed by means of FT-IR, XRD, XPS, and SEM. It is verified that the addition of chelating agents results in poorer crystallinity and higher amorphous ratio of the catalysts. The purpose of changing the cubic structure, increasing the amorphousness degree, increasing the amorphous proportion and improving the activity of the catalysts is achieved through adding co-chelating agents (EDTA, DTPA, NTA). Results show that the catalyst prepared with DTPA as a co-chelating agent has the worst crystallinity, more tendency to amorphous state, the maximum polymer viscosity of 0.45 cSt per unit time, and better catalytic activity.

Key words: bimetallic cyanide catalyst; propylene oxide; crystallinity; amorphous; co-chelator

双金属氰化物络合催化剂(DMC)广泛应用于环氧丙烷(PO)开环聚合高效非均相催化剂。DMC催化剂一般由水溶性的金属氰化络合物(如铁)和金属(如锌)以及合适的有机配体反应制得, DMC催化剂分子式通式为 $M^{\text{II}} [M(\text{CN})_n]_m \cdot x\text{ZnCl}_2 \cdot y\text{L} \cdot z\text{H}_2\text{O}^{[1]}$ (x, y, z 为整数, L 为螯合剂)。DMC催化剂活性高, 与传统 KOH 催化合成的同类多元醇相比, DMC 催化聚醚多元醇的不饱和度低、分子质量分布窄。20 世纪 60 年代由美国通用轮胎橡胶公司首先提出来^[2], 经过几十年的研究, DMC 催化剂已于 20 世纪 90 年代初在聚醚多元醇工业中得到应用^[3], 这些多元醇可用于聚氨酯涂料、弹性体、密封剂、泡沫和粘合剂。

Gruszka 等^[4]研究表明, DMC 催化剂的活性与

结晶度有关, 非结晶度高的 DMC 催化剂对 PO 聚合的活性要高于结晶度高的 DMC 催化剂^[3, 5-6], 而通过加入单一螯合剂、共螯合剂可以提高非结晶度。近年来, 关于螯合剂和共螯合剂的研究陆续报道。相关研究证明, 有机化合物的加入可以提升催化剂的非结晶度, 增加无定型比例。Shi Jia 等^[7]以咪唑基离子液体为螯合剂, 用球磨法制备的 Zn-Fe 双金属催化剂具备更多的活性位点, 表现出更高的热稳定性。陈立班等^[8]通过引入聚醚多元醇制备 DMC 催化剂, 得到的 DMC 催化剂的非晶相程度提高, 从而提高了催化剂的活性。An 等^[9]用叔丁醇作螯合剂, 高能度的 PPG-3000 作为共螯合剂, 使得催化剂的结晶度降低, 从而提高催化剂活性。Srinivas 等^[10-11]用 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 与氯化锌制备 DMC 催化剂,

收稿日期: 2024-01-05; 修回日期: 2024-07-05

作者简介: 蔡文杰(1997-), 男, 硕士生, 研究方向为工业催化及聚醚的合成, 1296517102@qq.com; 张竞(1981-), 男, 博士, 教授, 研究方向为先
进聚合物复合材料及生物基聚合物材料, 通讯联系人, zhangjingyz@cczu.edu.cn。

叔丁醇、三嵌段共聚物 $\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$ 作为共螯合剂, 该制备方法可以获得更强酸性催化剂, 对于活化转化环氧烷烃更具优势。

目前应用较为广泛的是 Zn-Co 类的双金属氰化物络合催化剂, 且相关研究集中于对不同种类螯合剂对双金属氰化物络合催化剂的影响, 而对于共螯合剂的报道相对较少。因此, 笔者以氯化锌和铁氰化钾为原料, 叔丁醇为主螯合剂, EDTA、DTPA、NTA 为共螯合剂, 制备一种新型的 Fe-Zn 双金属氰化物络合催化剂。加入共螯合剂从而达到提高非结晶度、增加无定型比例、提高催化剂活性。同时研究在反向滴加的过程中不同共螯合剂对催化剂结晶度及活性的影响。

1 实验部分

1.1 原料与试剂

氯化锌 (ZnCl_2), 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司生产; 铁氰化钾 [$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$], 分析纯, 阿拉丁试剂(上海)有限公司生产; 叔丁醇 ($t\text{-BuOH}$), 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司生产; 乙二胺四乙酸 (EDTA)、二乙烯三胺五乙酸 (DTPA)、氮川三乙酸 (NTA), 均为分析纯, 阿拉丁试剂(上海)有限公司生产; 环氧乙烷 (PO), 分析纯, 上海凌峰化学试剂有限公司生产。

1.2 Fe-ZnDMC 催化剂的制备

采用溶液沉淀法(反向滴加)制备 DMC 催化剂。首先称取适量的 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 加入烧杯中, 加入 50 mL 的叔丁醇和 100 mL 的去离子水, 在一定转速下充分搅拌溶解。称取适量的 ZnCl_2 加入烧杯中, 加入 50 mL 的去离子水和 30 mL 的叔丁醇, 充分搅拌溶解, 然后转移至 250 mL 的恒压滴液漏斗, 将漏斗中的 ZnCl_2 溶液以一定速率滴加到 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 溶液中并充分搅拌, 温度维持在 35°C , 滴加完后继续混合搅拌 60 min。最后化浆、洗涤、干燥、称重得到 DMC 催化剂。改性的催化剂则是在原有催化剂的制备基础上, 当滴加结束后分别加入 EDTA、DTPA、NTA 搅拌 90 min, 后续步骤不变, 最终得到 3 种分别添加不同共配体的 DMC 催化剂, 分别记作 DMC-EDTA、DMC-DTPA、DMC-NTA。

1.3 催化剂的表征

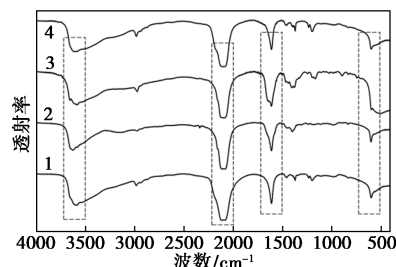
利用傅里叶变换红外光谱仪 (FT-IR, Nicolet 6700) 对样品进行结构测试, 扫描范围为 $4\ 000 \sim 400\ \text{cm}^{-1}$; 利用 X 射线粉末衍射仪 (XRD, Smartlab9 日本理学公司生产) 表征催化剂晶体结构及结晶度

变化, 以 Cu $\text{K}\alpha$ 光源进行辐射; 利用扫描电子显微镜 (SEM, SUPRA-55 德国蔡司公司生产) 观察样品表面形貌, 加速电压为 5 kV, 测试前样品先喷金处理; 利用 X 射线光电子能谱仪 (XPS, K-Alpha 赛默飞公司生产) 对样品进行分析, 以 Al $\text{K}\alpha$ 射线为激发源, 工作电压为 12 kV, 窄谱扫描通能为 50 eV, 步长为 0.1 eV。

2 结果与讨论

2.1 不同共螯合剂对 DMC 催化剂的结构影响

共螯合剂改性后的催化剂与未改性 DMC 催化剂的 FT-IR 图如图 1 所示。从图 1 中可以看出, 所有的样品在 $2\ 100$ 、 $602\ \text{cm}^{-1}$ 周围存在 Fe-CN-Zn 结构中的 $-\text{CN}$ 、 $\text{Fe}-\text{CN}$ 。在红外光谱中还可以清楚地观察到 $1\ 610\ \text{cm}^{-1}$ 的吸收峰, 这一伸缩振动对应 Fe-CN-Zn 结构中的 $\text{C}=\text{N}$ 。由于均有螯合剂叔丁醇的存在, 在吸收峰 $3\ 590\ \text{cm}^{-1}$ 处存在羟基的伸缩振动吸收峰。在 DMC-EDTA、DMC-DTPA、DMC-NTA 中 CN^- 通过 σ 与 Fe 相结合^[12], 然后 Fe^{2+} 将 d 电子转移到 $\text{C}=\text{N}$ 上, 称为 π 键。这种结合对 σ 键的稳定性起到了提升作用, 称为协同结合。因此 EDTA、DTPA、NTA 作为共螯合剂参与了 DMC 催化剂的形成。

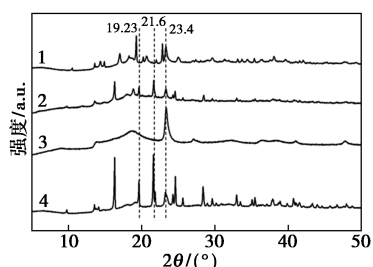


1—DMC; 2—DMC-EDTA; 3—DMC-DTPA; 4—DMC-NTA

图 1 不同共螯合剂改性 DMC 催化剂的 FT-IR 谱图

4 种 DMC 催化剂 XRD 谱图如图 2 所示。从图 2 中可以看出, 共螯合剂的加入使得催化剂的结晶程度发生一定的变化, 且不同的共螯合剂的加入使催化剂的 XRD 谱图表现出较大差别, 这是因为不同有机配体的加入与 Zn^{2+} 配位作用不同导致催化剂样品结晶性的差异^[7]。以 DTPA 为共螯合剂时仅在 2θ 为 18.7° 和 23.4° 出现 2 个衍射峰, 物种的结晶性相比 DMC-EDTA、DMC-NTA 而言最差, 说明 DTPA 的加入能够有效地破坏 $\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot x\text{ZnCl}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 分子的结晶度。由此可以推断, DMC-DTPA 具有较高的催化活性, 因为非结晶度的增加可以使

环氧丙烷更容易渗透到催化剂的结构当中,从而促使其开环聚合。



1—DMC;2—DMC-NTA;3—DMC-DTPA;4—DMC-EDTA

图2 不同共螯合剂改性 DMC 催化剂的 XRD 谱图

2.2 DMC 催化剂的 XPS 表征

改性后的催化剂的 XPS 表征结果如图 3 所示。从图 3 中可以看出, $Zn2p_{1/2}$ 和 $Zn2p_{3/2}$ 自旋轨道峰归属于约 1 046 eV 和 1 023 eV 处的 2 个单峰, 与其相比, 改性后的催化剂 (1 044.6、1 021.6 eV) 中的锌原子的结合能均有降低。类似地, 在 $Fe2p_{1/2}$ 和 $Fe2p_{3/2}$ 对于改性后的催化剂也均有降低, 表明在螯合剂的加入下 Zn^{2+} 与 $[Fe(CN)_6]^{3-}$ 间的相互作用减弱, 使 CN^- 上的电子向 Fe^{3+} 转移, 螯合剂和 Zn^{2+} 之间

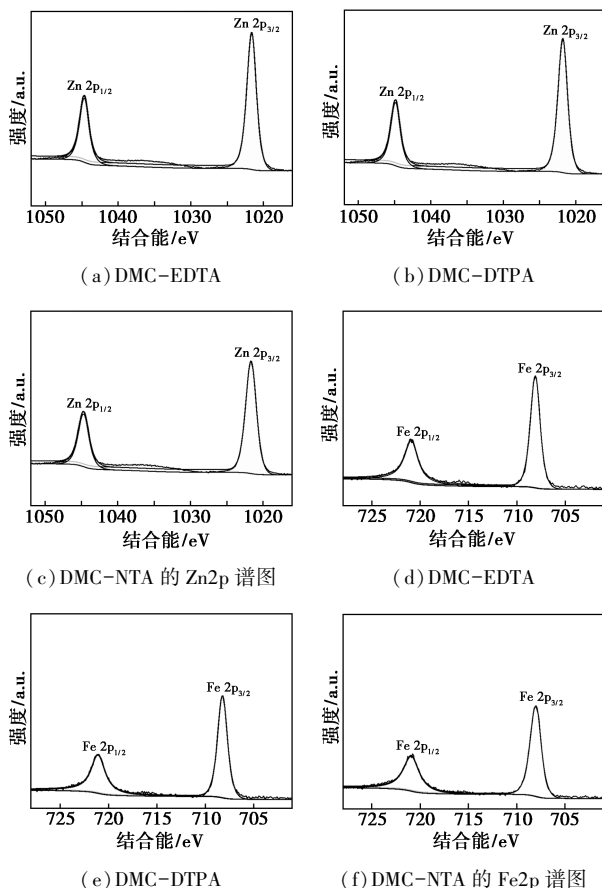


图3 不同共螯合剂改性 DMC 催化剂的 XPS 谱图

的配位作用增强^[13]。结果表明, 在络合形成 Fe-Zn 双金属氰化物催化剂时, Fe 和 Zn 的电子环境都发生改变。

2.3 DMC 催化剂的形貌表征

利用扫描电子显微镜 (SEM) 对合成的 DMC 催化剂的形貌和表面形态进行了表征, 结果如图 4 所示。从图 4 中可以看出, DMC 和 DMC-NTA 催化剂呈现出层叠形成的片状结构。当 EDTA 作为共螯合剂加入时, 使得 DMC 催化剂由片状结构转变为立方体结构, 从而使催化剂的活性位点减少、活性降低。当 DTPA 作为共螯合剂加入时, DMC-DTPA 催化剂呈现出更碎片化的小颗粒, 可以暴露出更多的活性位点, 从而有利于提升催化剂的活性。

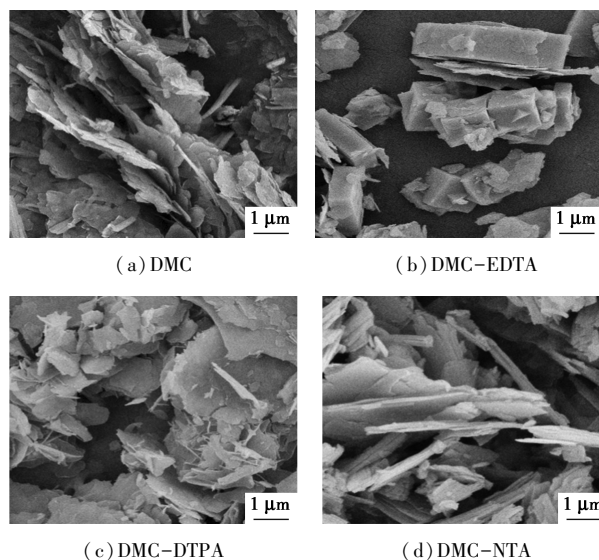
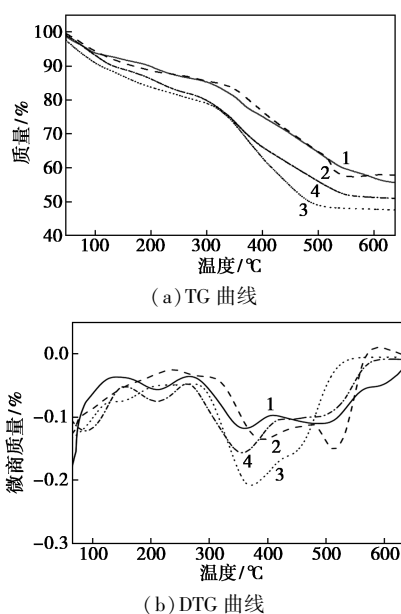


图4 不同共螯合剂改性 DMC 催化剂的 SEM 照片

2.4 DMC 催化剂的热稳定性测定

DMC 催化剂的热稳定性是决定其活性的主要因素。不同共螯合剂改性的 DMC 催化剂的 TG 和 DTG 曲线如图 5 所示。从图 5 中可以看出, 由于吸附水在催化剂表面蒸发, 使得 4 种 DMC 催化剂在低于 120℃ 下均表现出失重现象。催化剂的热重曲线表明, 当温度高于 120℃ 时, 是由于催化剂的氰基部分分解^[14]。0~300℃ 下的 DMC 催化剂的质量损失率小于 20%, 表明加入螯合剂后的催化剂在 300℃ 高温时具有良好的稳定性。根据 DMC 催化剂的 DTG 曲线可知, DMC 催化剂的热稳定性顺序为 DMC-EDTA (393℃) > DMC-DTPA (371℃) > DMC (359℃) > DMC-NTA (355℃)。因此, DMC-DTPA 催化剂可以在聚合反应中表现出相对较好的稳定性。



1—DMC; 2—DMC-EDTA; 3—DMC-DTPA; 4—DMC-NTA

图 5 不同共螯合剂改性的 DMC 催化剂的 TG 和 DTG 曲线

2.5 DMC 催化剂的活性评价

根据参考文献[15]中测定 DMC 催化剂活性的方法,在适量 DMC 催化剂中加入环氧丙烷,并根据其聚合反应时间以及单位时间内所能达到的黏度来表征其活性的大小。单位时间内生成聚合物的黏度越大或所需的聚合反应时间越短,表示该 DMC 催化剂活性越高。

在聚合反应温度为 30℃、催化剂质量 50 mg 反应条件下,催化剂的活性可以用单位时间聚合物的黏度来表示,其值越大则活性越大。共螯合剂不同的 DMC 催化剂活性如表 1 所示。

表 1 不同螯合剂合成的 DMC 催化剂的相对活性

样品	运动黏度(40℃)/cSt	单位时间运动黏度/cSt
DMC	38.648	0.0640
DMC-EDTA	26.493	0.0440
DMC-DTPA	270.168	0.4500
DMC-NTA	47.908	0.0798

从表 1 中可以看出,4 种催化剂参与聚合反应后,得到的聚合物单位时间的运动黏度大小顺序为 DMC-DTPA(0.45 cSt) > DMC-NTA(0.0798 cSt) > DMC(0.064 cSt) > DMC-EDTA(0.044 cSt)。因此,DMC-DTPA 催化剂参与聚合反应的相对活性最高。

3 结论

采用 EDTA、DTPA、NTA 三种不同的共螯合剂对 DMC 催化剂进行改性。以 NTA 为共螯合剂制备

的催化剂 DMC-NTA 结构未发生明显改变,催化剂的颗粒形貌与未加共螯合剂的 DMC 催化剂相似,呈现片层结构。以 EDTA 为共螯合剂制备的催化剂 DMC-EDTA 结构未发生明显改变,催化剂颗粒形貌由片层结构转变为立体结构,催化剂活性位点减少、活性降低。DTPA 作为共螯合剂加入后,DMC-DTPA 催化剂结构、结晶度均发生改变,使得催化剂的活性得到提升。催化剂性能测试结果表明,DMC-DTPA 催化剂单位时间内生成聚合物的黏度最大(0.45 cSt)、催化活性最好。催化剂活性由高到低依次为 DMC-DTPA、DMC-NTA、DMC、DMC-EDTA。

参考文献

- [1] 张鹏,刘定华.双金属氰络合催化剂催化环氧烷烃与二氧化碳共聚研究进展[J].化工进展,2016,35(7):2081-2090.
- [2] 王景霞,范晓东,周志勇,等.双金属氰化物催化环氧化物开环聚合的研究进展[J].化工进展,2008,(7):1012-1016.
- [3] Liu H, Wang X, Gu Y, *et al.* Preparation and characterization of double metal cyanide complex catalysts [J]. *Molecules*, 2003, 8(1):67-73.
- [4] Gruszka W, Garden J A. Advances in heterometallic ring-opening (co) polymerisation catalysis[J]. *Nature Communications*, 2021, 12(1):3252.
- [5] 黄亦军,戚国荣,封麟先.双金属氰化物配合物的制备、表征及催化性能[J].催化学报,2002,(2):113-117.
- [6] Huang Y J, Qi G R, Chen L S. Effects of morphology and composition on catalytic performance of double metal cyanide complex catalyst[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2003, 240(1/2):263-271.
- [7] Shi J, Shi Z, Yan H, *et al.* Synthesis of Zn-Fe double metal cyanide complexes with imidazolium-based ionic liquid cocatalysts *via* ball milling for copolymerization of CO₂ and propylene oxide [J]. *RSC Advances*, 2018, 8(12):6565-6571.
- [8] 陈立班,苏跃,彭汉.用负载双金属催化剂合成聚醚[J].广州化学,1993,(3):21-26.
- [9] An N, Li Q, Yin N, *et al.* Effects of addition mode on Zn-Co double metal cyanide catalyst for synthesis of oligo(propylene-carbonate) diols [J]. *Applied Organometallic Chemistry*, 2018, 32(11):e4509.
- [10] Srivastava R, Srinivas D, Ratnasamy P. Fe-Zn double-metal cyanide complexes as novel, solid transesterification catalysts [J]. *Journal of Catalysis*, 2006, 241(1):34-44.
- [11] Saikia L, Satyarthi J K, Gonnade R, *et al.* Double metal cyanides as efficient solid acid catalysts for synthesis of β -amino alcohols under solvent-free conditions [J]. *Catalysis Letters*, 2008, 123(1/2):24-31.
- [12] Verma A, Saini S, Sharma B, *et al.* EDTA incorporated Fe-Zn double metal cyanide catalyst for the controlled synthesis of polyoxypropylene glycol [J]. *Journal of Polymer Research*, 2023, 30(2):62.
- [13] 陈苏,陈莉.Fe/Zn 双金属氰化物催化剂催化环氧丙烷聚合的活性结构研究[J].分子催化,2002,(5):374-378.
- [14] Darenbourg D J, Wei S H, Yeung A D, *et al.* An efficient method of depolymerization of poly(cyclopentene carbonate) to its comonomers: Cyclopentene oxide and carbon dioxide [J]. *Macromolecules*, 2013, 46(15):5850-5855.
- [15] Chen S, Zhang P, Chen L. Fe/Zn double metal cyanide (DMC) catalyzed ring-opening polymerization of propylene oxide [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2004, 50(4):269-272. ■