

# 溶剂化金属原子浸渍法制备高分散负载型催化剂

## XVI. 聚合物负载 La-Ni 和 Ni 催化剂的性质\*

吴世华 黄唯平 赵维君 张书发 王序昆

(南开大学元素有机化学实验室,南开大学化学系,天津,邮政编码: 300071)

### 摘 要

应用溶剂化金属原子浸渍 (Solvated metal atom impregnation) 技术制备了 D-72 树脂负载的和非负载的 La-Ni 和 Ni 催化剂。X-ray diffraction 和磁测定结果表明 La-Ni 催化剂中 La 和 Ni 已形成合金。合金和镍颗粒极小, 平均直径小于 4.0nm。负载催化剂的金属粒度小于非负载催化剂。X-ray photoelectron spectroscopy 结果表明 Ni 主要以零价态存在, La 以金属 La 和  $\text{La}_2\text{O}_3$  存在。在丙酮和二丙酮醇加氢反应中, D-72 负载催化剂的活性均高于对应的非负载催化剂。

**关键词** 溶剂化金属原子、聚合物、La-Ni 催化剂

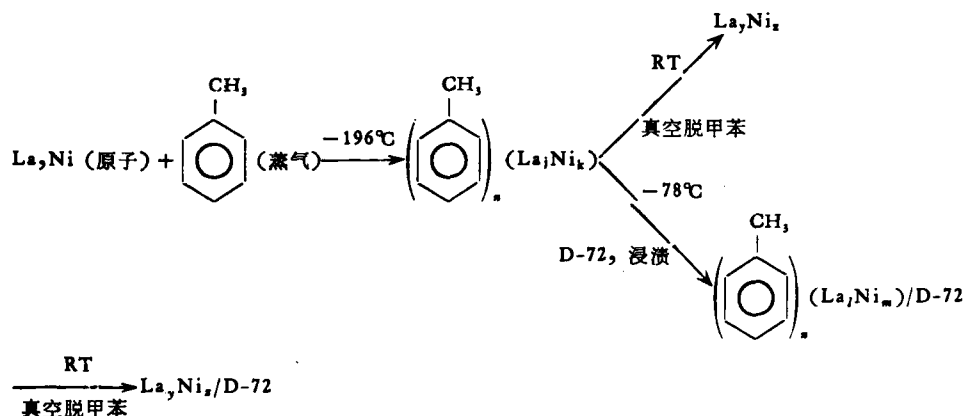
作为一种制备催化剂的方法, 溶剂化金属原子浸渍技术较之普通浸渍法有诸多优点<sup>[1,2]</sup>, 因而受到重视。近年来, 聚合物负载催化剂已成为一个研究热点<sup>[3,4]</sup>。在聚合物上负载零价金属的通常做法是用还原剂还原相应金属的化合物, 如盐类或络合物等。由于普通聚合物的热稳定性限制, 不能采用制备无机氧化物负载金属催化剂常用的高温氢气还原的方法, 因而对于一些金属很难找到合适的还原剂, 既能使金属还原又不引入有害成分。设想如果有一种方法能把还原态的金属在温和条件下直接负载到聚合物上, 以上问题就可解决。溶剂化金属原子浸渍法就是一种较理想的方法。该方法能把各种金属或其它化合物在  $-78^\circ\text{C}$  或室温负载到各种载体上, 金属以零价态存在, 无须进行还原过程。金属粒度小, 分散度高, 因而活性较高。本文介绍 SMAI 法制备 La-Ni/D-72 催化剂的过程, 并报道该催化剂的表征结果以及在一些加氢反应中的催化活性。

## 实 验 部 分

### 1. 催化剂的制备

溶剂化金属原子浸渍法制备 La-Ni 催化剂的过程如下式所示:

\* 1990年11月30日收到



为使溶剂化金属原子能进入树脂的孔穴,选用大孔 D-72 树脂,它是一种强酸性聚苯乙烯系阳离子交换树脂。粒度为 0.3—1.2mm。使用前用 5% NaOH 溶液浸泡 48h 使 H 型转化为 Na 型,以防 La, Ni 负载时被氧化。然后用水浸洗,再用丙酮洗涤,接着在高真空系统上于 100℃下处理 3h 以脱去水份及其表面吸附物。甲苯为分析纯,经二苯甲酮钠回流处理后再于高真空系统上“冻结-融化”脱气三次。

溶剂化 La、Ni 金属原子溶液的制备是在美国 Martin-Knotes 公司生产的 K-927500 静止式金属原子反应器<sup>[5]</sup>中完成的。详细过程与文献[6]所描述的类似。所得 La、Ni 金属原子溶液或直接升温至室温,真空脱甲苯得 La-Ni 金属粉末催化剂,或在一 78℃ 转移到 D-72 树脂上,保持在一 78℃,在氮气气氛下,搅拌浸渍 3h,然后升至室温,真空除甲苯得 La-Ni/D-72 催化剂。

## 2. 催化剂表征

(1) XRD 测定 在 D/MAX-RAX 衍射仪上进行。使用 CuK $\alpha$  和石墨单色器,X-射线管工作电压和电流分别为 40kV 和 130mA。

(2) 磁测定 使用法拉第方法测定,以 Mohr 盐为标样,测量温度分别为 195 和 293K,磁场强度为 0.9—7.2KOe。

(3) XPS 测定 使用 PHI-5300 光电子能谱仪。X-射线光源为 MgK $\alpha$ ,分析真空保持在  $\sim 10^{-6}$ Pa,样品用双面胶带粘在样品托上进行测定。

## 3. 催化活性测定

丙酮和二丙酮醇的加氢反应均在 170ml 的不锈钢反应釜内进行。在釜内加入 10ml 的丙酮或二丙酮醇,于氢气流下加入催化剂样品,用氢气冲洗反应釜三次后充入 3MPa 的氢气,在 140℃下搅拌反应 5h,产物用 SP-501 气相色谱仪分析。

# 结 果 与 讨 论

## 1. XRD 测量结果

由金属蒸气(原子)合成法制备的 D-72 负载的和无载体的 Ni 和 La-Ni 催化剂的 X-射线衍射图分别如图 1 a、b、c、d 所示。四个样品均只能观察到 Ni(III) 晶面衍射峰,其它衍射峰太弱以致观察不到。由 XRD 图可见,衍射峰极宽,说明样品中金属均呈微晶状态,晶粒度很小。利用 Scherrer 方程; $\bar{d}_v = K\lambda/\beta \cos\theta$  可以算出 Ni 或 La-Ni

合金的平均晶粒直径, 计算结果与磁测定得到的平均颗粒直径数据一同列入表 1。衍射图上 Ni 粉和 Ni/D-72 的衍射峰位置均为  $44.8^\circ$ , 这与普通 Ni(III) 衍射峰的位置基本相同。而 La-Ni 粉末和 La-Ni/D-72 的衍射峰位置却偏离 Ni(III) 约  $1.5^\circ$ , 可以认为这是由于 La 与 Ni 生成合金造成的, 这一假定由磁测定结果进一步得到证实。

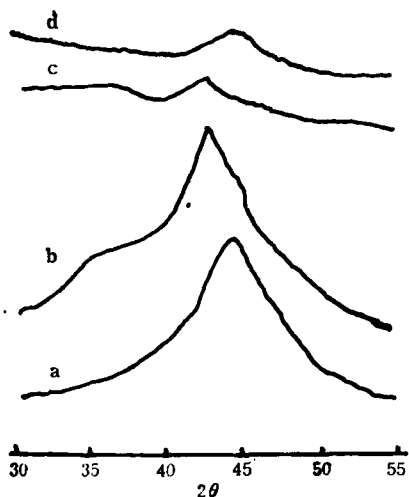


Fig. 1 X-ray diffraction patterns of La-Ni and Ni catalysts

a. Ni powder b. La-Ni powder  
c. La-Ni/D-72 d. Ni/D-72

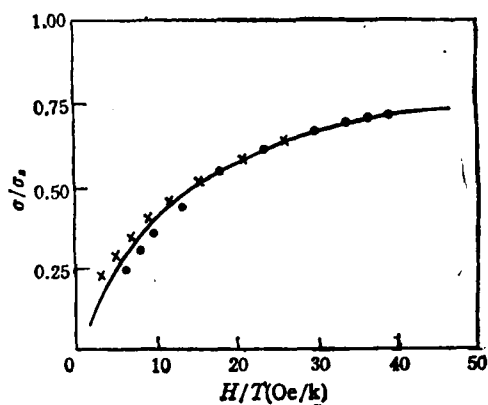


Fig. 2 Graph of  $\sigma/\sigma_s$  vs  $H/T$  for La-Ni/D-72 catalyst  
-x- 193K; -•- 195K

## 2. 磁测定结果

已经知道, 当铁磁性物质 (Fe、Co、Ni 等) 处于高分散状态, 其粒度小于单畴尺寸时, 每一个颗粒表现为具有较大磁矩值的顺磁性单元。这一现象称为“超顺磁性”。由 XRD 结果知道四个样品的 Ni 颗粒均小于单畴大小, 应具有超顺磁性。为了进一步确证 La-Ni 催化剂的磁性, 并通过磁测定结果计算催化剂中 Ni 颗粒大小, 我们测定了四个样品的磁化率, 利用  $\sigma = X \cdot H$  一式计算比磁化强度  $\sigma$ 。式中  $X$  为比磁化率,  $H$  为磁场强度。通过  $\sigma$  对  $1/H$  作图并外延到  $1/H=0$  可以得到饱和比磁化强度  $\sigma_s$ 。通常以  $\sigma/\sigma_s$  对  $H/T$  作图可以判断物质是否具有超顺磁性<sup>[7]</sup>。图 2 为 La-Ni/D-72 催化剂的  $\sigma/\sigma_s \sim H/T$  图。由图可见, 在不同温度下得到的  $\sigma/\sigma_s$  值重合在一条曲线上, 说明它具有超顺磁性。

图 3 为 Ni 和 La-Ni 催化剂的比磁化强度随磁场强度的变化图。由图可见 La-Ni/D-72 的比磁化强度低于 Ni/D-72, La-Ni 的比磁化强度低于 Ni, 说明 La 和 Ni 形

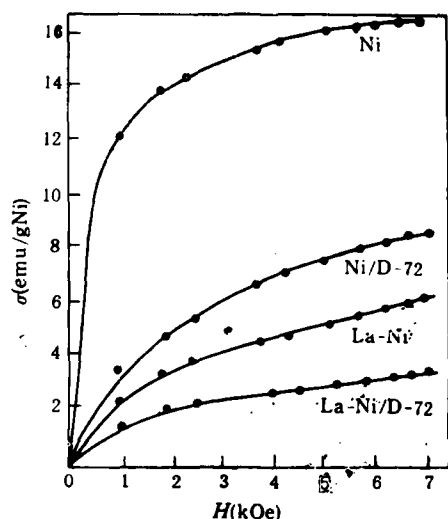


Fig. 3 Graphs of  $\sigma$  vs  $H$  for La-Ni and Ni catalysts

成了合金。因为 Ni 与非铁磁质形成合金后, Ni 的比磁化强度会减小<sup>[8]</sup>。根据 Langevin 函数的低场 (LF) 近似可以计算出 La-Ni 催化剂中 Ni 颗粒的平均直径;

$$\bar{d}_{LF} = \left( \frac{18K}{\pi \cdot I_s} \cdot \frac{\sigma}{\sigma_s} \cdot \frac{T}{H} \right)^{\frac{1}{3}}$$

式中  $K$  为波尔兹曼常数,  $I_s$  为自发磁化强度, 假定极小 Ni 颗粒的  $I_s$  与大颗粒 Ni 相等 (室温时为 4850e), 计算结果见表 1。由表 1 可见, XRD 和磁测定两种方法测得的颗粒大小基本一致, La-Ni 合金中 Ni 颗粒小于纯 Ni 颗粒, D-72 负载催化剂 La-Ni 或 Ni 颗粒均小于无载体催化剂。

Table 1 Ni or La-Ni alloy particle size (nm) in Ni and La-Ni catalysts

| 催 化 剂      | 金属含量 (wt%) |      | XRD            |                   | 磁 测 定<br>$d(\text{Ni})$ |
|------------|------------|------|----------------|-------------------|-------------------------|
|            | Ni         | La   | $d(\text{Ni})$ | $d(\text{La-Ni})$ |                         |
| Ni 粉末      | 98*        | 0    | 40             |                   | 48                      |
| Ni/D-72    | 2.1        |      | 25             |                   | 23                      |
| La-Ni 粉末   | 67*        | 3.1* |                | 38                | 27                      |
| La-Ni/D-72 | 0.6        | 0.1  |                | 22                | 18                      |

\* 含 2% 碳化物碎片

3. XPS 结果

$\text{Ni}_{2p}$  和  $\text{La}_{3d_{5/2}}$  XPS 谱图分别如图 4 和图 5 所示。图 4 中  $\text{Ni}_{2p_{3/2}}$  出现两个峰分别对应于 852.4 和 856.1eV。与文献[9]值 (Ni, 852.8eV; NiO, 856.4eV) 比较。前者是零价镍的峰, 后者为 NiO 的峰, 从峰面积看零价态镍比例大。而且 Shake-up 卫星峰很小, 也说明 NiO 的含量较少。图 5 对应的结合能数值分别为 832.1 和 835.8eV。前者可指派为零价镧的峰, 后者为  $\text{La}_2\text{O}_3$  的峰 (文献值  $\text{La}_{2\text{O}_3, 3d_{5/2}} = 835.9\text{eV}$ )。从峰面积看  $\text{La}_2\text{O}_3$  占主要部分。金属原子反应器产生的 La、Ni 原子应为零价态。催化剂样品出现氧化态的峰可能是 La 和 Ni 颗粒极小, 被氧, 甚至保护气中微量氧所氧化的缘故<sup>[10]</sup>。

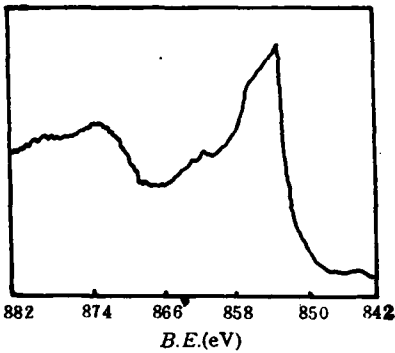


Fig. 4  $\text{Ni}_{2p}$  XPS spectrum of La-Ni/D-72 catalyst

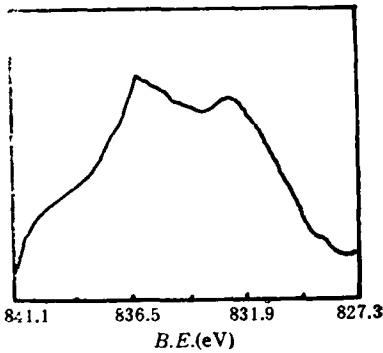


Fig. 5  $\text{La}_{3d_{5/2}}$  XPS spectrum of La-Ni/D-72 catalyst

4. 催化加氢活性

La-Ni/D-72 和 Ni/D-72 催化剂在丙酮和二丙酮醇加氢反应中的活性分别列于表 2 和表 3。为了比较, 非负载 La-Ni 和 Ni 粉末催化剂在这两个反应中的活性也一同

Table 2 Catalytic activities of La-Ni and Ni catalysts in hydrogenation of acetone

| 催化剂        | 金属含量 (wt%) |     | 催化剂用量 (g) | 丙酮转化率(%) | 每克 Ni 每小时<br>转化丙酮(摩尔数) |
|------------|------------|-----|-----------|----------|------------------------|
|            | Ni.        | La  |           |          |                        |
| La-Ni 粉末   | 67         | 31  | 0.60      | 49.5     | 0.04                   |
| La-Ni/D-72 | 0.6        | 0.1 | 1.94      | 7.8      | 0.30                   |
| Ni 粉末      | 98         | 0   | 0.31      | 42.2     | 0.05                   |
| Ni/D-72    | 0.8        | 0   | 1.46      | 10.4     | 0.40                   |

Table 3 Catalytic activities of La-Ni catalysts in hydrogenation of diacetone alcohol

| 催化剂*       | 催化剂用量 (g) | 二丙酮醇转化率<br>(%) | 每克 Ni 每小时转化二丙酮醇<br>(摩尔数) |
|------------|-----------|----------------|--------------------------|
| La-Ni 粉末   | 0.06      | 14.1           | 0.06                     |
| La-Ni/D-72 | 1.46      | 17.0           | 0.38                     |
| Ni 粉末      | 0.47      | 76.8           | 0.03                     |
| Ni/D-72    | 1.10      | 13.2           | 0.30                     |

\* 催化剂中金属含量同表 2

列入表内。由于各催化剂中金属百分含量不同,催化剂用量也有差异,不宜用百分转化率来比较它们的活性大小,故采用每克 Ni 每小时转化反应物的摩尔数来衡量各催化剂的催化活性。由表 2 可见,D-72 负载的 Ni-La 和 Ni 催化活性均比相应的非负载催化剂大 8 倍左右。四种催化剂在丙酮加氢反应中的催化活性大小顺序为 Ni/D-72 > La-Ni/D-72 > Ni > La-Ni, Ni 催化活性略高于 La-Ni 催化剂。说明 La 的加入使 Ni 的活性有所降低。由表 3 可见,在二丙酮醇加氢反应中,D-72 负载催化剂的活性比相应非负载催化剂高 6—10 倍,四种催化剂的活性大小顺序为 La-Ni/D-72 > Ni/D-72 > La-Ni > Ni, La-Ni 催化剂的活性大于 Ni 催化剂,说明 La 起了一定的助催化作用。在上述两个反应中均可看到 D-72 载体对 La-Ni 和 Ni 的催化活性有明显的影响,提高了两者的活性,这是由于 D-72 树脂的孔结构,溶剂化金属原子可以进入其孔道中,因而提高了金属的分散度,暴露在表面的金属原子数增加,即催化活性中心数目增加。

## 参 考 文 献

- [1] Klabunde, K. J., Tanaka, Y., *J. Mol. Catal.*, 1983, 21, 57
- [2] 吴世华、杨树军、黄唯平、林晓波、王序昆,催化学报,1990,11(4),290
- [3] Hirai, H., Komatsuzaki, S., Toshima, N., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1984, 57, 488
- [4] 何炳林、王俐,高分子学报,1987,(5),404
- [5] 吴世华,化学通报,1989,8,40
- [6] 吴世华、杨树军、王序昆,催化学报,1989,10,313
- [7] Selwood, P. W., "Chemisorption and Magnetization", Academic Press, New York, 1976
- [8] Kittel, C., "Introduction to Solid State Physics", New York, 1968, P581
- [9] Wu, M., Hercules, D. M., *J. Phys. Chem.*, 1979, 83, 2003
- [10] Tan, B. J., Klabunde, K. J., Tanaka, T., Kanai, H., Yoshida, S., *J. Am. Chem. Soc.*, 1988, 110, 5957

## PREPARATION OF HIGHLY DISPERSED SUPPORTED METAL CATALYSTS VIA SOLVATED METAL ATOM IMPREGNATION

### XVI. PROPERTIES OF POLYMER SUPPORTED LA-NI AND NI CATALYSTS

WU Shihua, HUANG Weiping, ZHAO Weijun, ZHANG Shuji, WANG Xukun

(Elemento-organic Chemical Laboratory and Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin, Post code: 300071)

#### ABSTRACT

The Solvated Metal Atom Impregnation (SMAI) technique was employed to prepare D-72 resin supported and non-supported La-Ni and Ni catalysts. The results of XRD and magnetic measurements showed that La-Ni alloy was formed in La-Ni catalysts. The particle sizes of La-Ni alloy and Ni were very small, with average diameters  $< 40\text{nm}$ . The particle sizes of supported catalysts were smaller than those of non-supported catalysts. XPS showed that Ni was mainly in zero state and La existed as metallic La and as  $\text{La}_2\text{O}_3$ . The activities of D-72 supported catalysts were all greater than those of non-supported catalysts in the hydrogenation of acetone and diacetone alcohol.

**Key words** Solvated metal atoms, Polymer, La-Ni Catalysts