

溶剂化金属原子浸渍法制备的 Ni-Ag/ γ -Al₂O₃ 催化剂的结构表征

吴世华* 吕峰 解勤兴 程津培

(南开大学化学系, 天津 300071)

应用溶剂化金属原子浸渍(SMAI)法和普通浸渍(CI)法制备了三种不同摩尔比的 γ -Al₂O₃ 负载 Ni-Ag 双金属催化剂。XRD 和磁测定结果表明 SMAI 催化剂中 Ni 和 Ag 的粒度均小于金属含量相同的 CI 催化剂, SMAI 催化剂中 Ni 和 Ag 未形成合金, 而 CI 催化剂中 Ni 和 Ag 形成了合金。SMAI 和 CI 催化剂都具有超顺磁性。XPS 测定结果表明 SMAI 催化剂中零价 Ni 和 Ag 的含量均高于 CI 催化剂。SMAI 催化剂 Ni 在表面含量高于体相, Ni 在表面富集, 而 CI 催化剂 Ni 在表面和体相的含量相同。

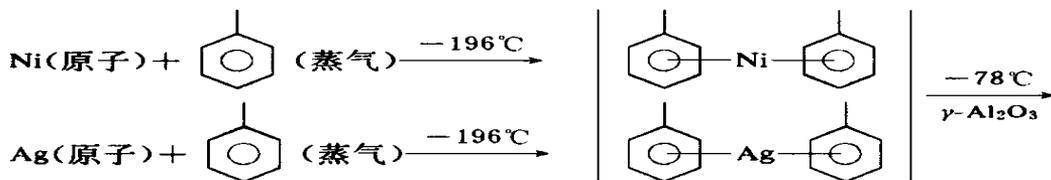
关键词: 溶剂化金属原子 Ni-Ag 催化剂 超顺磁 X 射线光电子能谱
X 射线衍射

双金属催化剂由于在催化活性和选择性方面都与组成它的单金属组分有明显不同, 成为近年来人们感兴趣的研究课题之一。已报道多种制备双金属催化剂的方法, 如浸渍法, 初湿浸渍法, 沉积-沉淀法等, 每种方法都各有优缺点。这里我们提供另一种制备方法, 即溶剂化金属原子浸渍法, 如以前文献^[1-5]所述, 这个方法可把零价金属原子或原子簇直接负载到载体上, 不经过高温还原步骤, 因而制备的催化剂具有分散度高, 还原度高等优点。本文着重研究组成相同而制备方法不同的 SMAI 和 CI Ni-Ag/ γ -Al₂O₃ 催化剂在结构方面的差异, 下文将报道它们在催化性质上的不同。

实 验 部 分

1 催化剂的制备

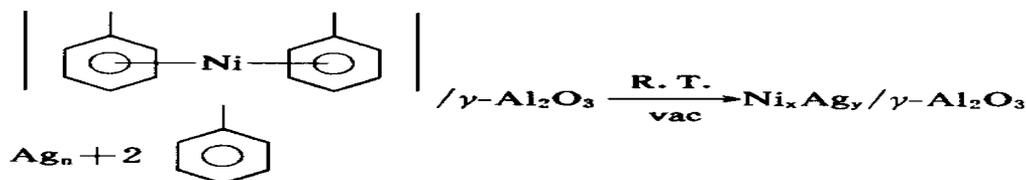
1.1 SMAI 催化剂的制备 SMAI 法制备 Ni-Ag/ γ -Al₂O₃ 催化剂的过程如下:



收稿日期: 1996-01-16

* 通讯联系人。

第一作者: 吴世华, 男, 51 岁, 副教授; 研究方向, 金属有机化学, 金属蒸气合成, 催化。



$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体在 400 和 1.33×10^{-3} Pa 真空下脱水脱羟基 4 小时。甲苯经二苯甲酮钠处理回流后再于高真空系统上“冻结—融化”脱氧三次。

溶剂化 Ni 和 Ag 原子溶液是在美国制造的 Knott's-927500 金属原子反应器^[6]中制备的。详细过程如文献所述。所得金属原子溶液在氮气保护下于 -78 搅拌浸渍 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 4 小时, 然后缓慢升至室温, 真空除甲苯, 得固体粉末催化剂。

1.2 CI 催化剂的制备 按 SMA I 催化剂中 Ni 和 Ag 的含量, 准确称取计算量的硝酸镍和硝酸银及 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体。硝酸盐溶于水后搅拌浸渍 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 4 小时, 然后缓慢蒸发至干, 于 110 下干燥 4 小时, 再于 500~600 下通 H_2 气还原 8 小时。

2 催化剂表征

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

2.2 磁化率测定 使用法拉第法测定, 以 $\text{M}(\text{OH})_2$ 盐为标样, 测量温度分别为 77, 195 和 293 K, 磁场强度为 0.9~7.2 KOe。

2.3 XPS 测定 使用 PHI-5300 光电子能谱仪, X 射线光源为 $\text{MgK}\alpha$, 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。

结果与讨论

1 金属分散度的比较

用 XRD 增宽法测定了两种催化剂中金属颗粒大小, 所得 X-射线衍射图示于图 1。在三个 SMA I Ni-Ag/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂样品衍射图上只观察到 Ag(111) 晶面的衍射峰, 而观察不到 Ni(111) 晶面衍射峰, 说明 SMA I 催化剂中 Ni 的晶粒很小, 已超出 XRD 的测量限度 (< 2.5 nm), 而在三个相同组成的 CI 催化剂样品衍射图上不仅可看到 Ag(111) 衍射峰 (比 SMA I 催化剂 Ag(111) 峰尖锐), 而且可观察到 Ni(111) 衍射峰。利用 Scherrer 方程 $d = k\lambda/\beta \cos\theta$ 可计算出 Ni 和 Ag 的平均晶粒直径, 计算结果与磁测定得到的数据一同列入表 1。

通过测定 Ni-Ag 催化剂的磁化率可获得 Ni 颗粒大小的情报。图 2 和图 3 分别为 SMA I Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, Ni-Ag/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 CI Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$,

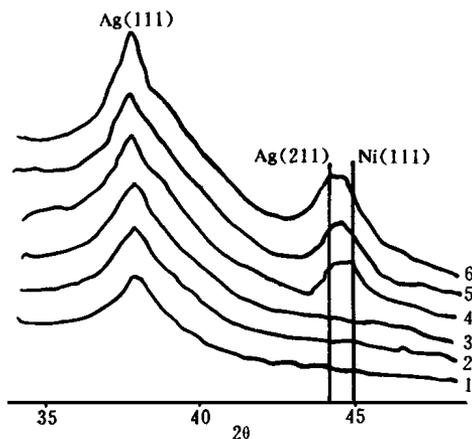


图 1 SMA I 和 CI Ni-Ag/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的 XRD 图
Fig. 1 X-ray diffraction patterns of SMA I and CI Ni-Ag/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts

SMA I (1 1.2% Ni-0.8% Ag; 2 1.8% Ni-0.8% Ag; 3 2.4% Ni-0.8% Ag)
CI (4 1.2% Ni-0.8% Ag; 5 1.8% Ni-0.8% Ag; 6 2.4% Ni-0.8% Ag)

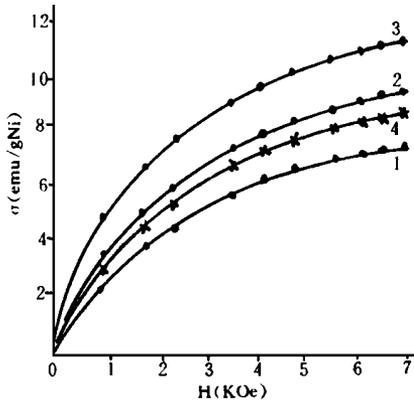


图 2 SMA I Ni-Ag/γ-Al₂O₃ 催化剂的 σ 对 H 图

Fig. 2 Graphs of σ vs H for SMA I Ni-Ag/γ-Al₂O₃ catalysts
 1. 1.2% Ni-0.8% Ag 2. 1.8% Ni-0.8% Ag 3. 2.4% Ni-0.8% Ag 4. 1.8% Ni

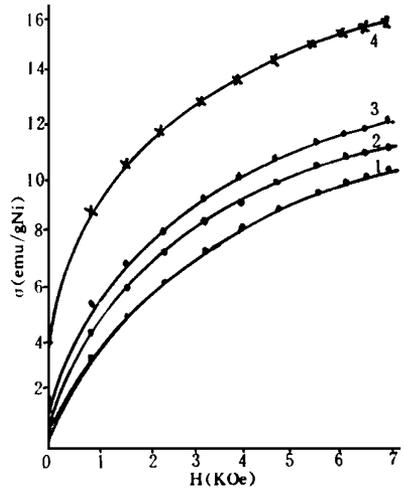


图 3 C I Ni-Ag/γ-Al₂O₃ 催化剂的 σ 对 H 图

Fig. 3 Graphs of σ vs H for C I Ni-Ag/γ-Al₂O₃ catalysts
 1. 1.2% Ni-0.8% Ag 2. 1.8% Ni-0.8% Ag 3. 2.4% Ni-0.8% Ag 4. 1.8% Ni

Ni-Ag/γ-Al₂O₃ 催化剂的比磁化强度 σ 随磁场强度 H 变化图。根据 Langevin 函数的低场 (LF) 近似公式

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

可以算出催化剂中 Ni 颗粒的平均直径, 式中 K 为玻尔兹曼常数, σ 为比磁化强度, 它是比磁化率 χ 和磁场强度 H 相乘得到, 即 σ = χ · H, σ_s 为比饱和磁化强度, 通过 σ 对 1/H 作图并外延至 1/H = 0 得到。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 485 Oe), 计算结果见表 1。由表 1 可见, SMA I 催化剂中 Ni 和 Ag 的粒度均小于组成相同的 C I 催化剂, 即 SMA I 催化剂中金属分散度均高于相应的 C I 催化剂。

表 1 SMA I 和 C I Ni-Ag/γ-Al₂O₃ 催化剂中 Ni 和 Ag 的颗粒大小 (nm)

catalyst	particle size				
	metal loading		magnetic measurement		
	Ni	Ag	XRD Ni	XRD Ag	Ni
Ni-Ag/γ-Al ₂ O ₃ (SMA I)	1.2	0.8	< 2.5	6.2	1.5
Ni-Ag/γ-Al ₂ O ₃ (SMA I)	1.8	0.8	< 2.5	6.5	1.7
Ni-Ag/γ-Al ₂ O ₃ (SMA I)	2.4	0.8	< 2.5	6.0	2.0
Ni-Ag/γ-Al ₂ O ₃ (C I)	1.2	0.8	4.9	8.1	5.3
Ni-Ag/γ-Al ₂ O ₃ (C I)	1.8	0.8	5.8	7.9	5.5
Ni-Ag/γ-Al ₂ O ₃ (C I)	2.4	0.8	6.5	8.4	6.0

2 Ni 和 Ag 结合状态比较

由图 2 可以看出, SMA I 催化剂中, Ni-Ag 双金属与 Ni 单金属催化剂的比磁化强度值大小接近, Ag 的加入并没有影响 Ni 的磁化强度, 说明 Ni 和 Ag 之间没有形成合金, 因为如果形成合金, Ni 的磁化强度将明显减小^[7]。与 SMA I 催化剂相反; 由图 3 可清楚地看到, C I 催化剂

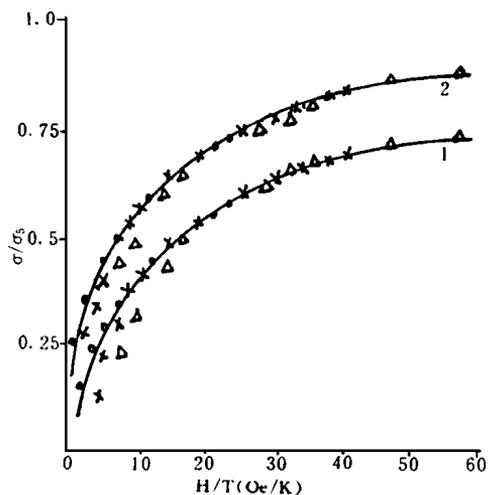


图4 SMA I和CINiAg/ γ -Al₂O₃ 催化剂的 $\sigma/\sigma_s \sim H/T$ 图

Fig. 4 Graphs of $\sigma/\sigma_s \sim H/T$ for SMA I and CINiAg/ γ -Al₂O₃ catalysts
1. SMA I (1.8% Ni-0.8% Ag) 2. CI (1.8% Ni-0.8% Ag)

中, NiAg 双金属催化剂的比磁化强度明显低于 Ni 单金属催化剂, Ag 的加入对 Ni 的磁化强度产生了影响, 说明 CINiAg 双金属催化剂中 Ni 和 Ag 已形成了合金. 这一点还可以从 XRD 的结果得到进一步证实, 由图 1 可以看到, 在 CINiAg/ γ -Al₂O₃ 衍射图上 Ni(111) 和 Ag(211) 晶面的衍射峰均离开了单组分 44.8° 和 44.1 的位置, 而是在两者之间出现了一个衍射峰, 可见 Ni 与 Ag 以合金状态存在.

3 磁性比较

当磁性物质 (Fe, Co, Ni 等) 处于高分散状态, 粒度小于单畴尺寸时, 每个颗粒表现为具有较大磁矩值的顺磁单元, 这一现象称为“超顺磁性”. 通常以 σ/σ_s 对 H/T 作图来判断一个物质是否具有超顺磁性^[8]. 图 4 中曲线 a 和 b 分别为 SMA I 和 CINiAg/ γ -Al₂O₃ 催化剂样品的 $\sigma/\sigma_s \sim H/T$ 图, 图中三种不同温度下得到的 σ/σ_s 值重合在一条曲线上, 说明这两种方法制备的催化剂都具有超顺磁性, 这一点

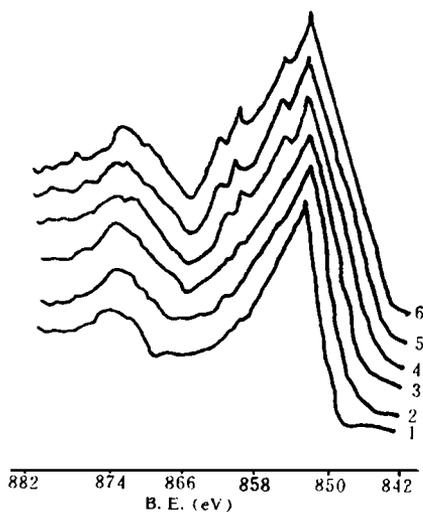


图5 SMA I和CINiAg/ γ -Al₂O₃ 催化剂的 Ni 2p XPS 谱

Fig. 5 Ni 2p XPS spectra of SMA I and CINiAg/ γ -Al₂O₃ catalysts
SMA I (1. 1.2% Ni-0.8% Ag 2. 1.8% Ni-0.8% Ag 3. 2.4% Ni-0.8% Ag) CI (4. 1.2% Ni-0.8% Ag 5. 1.8% Ni-0.8% Ag 6. 2.4% Ni-0.8% Ag)

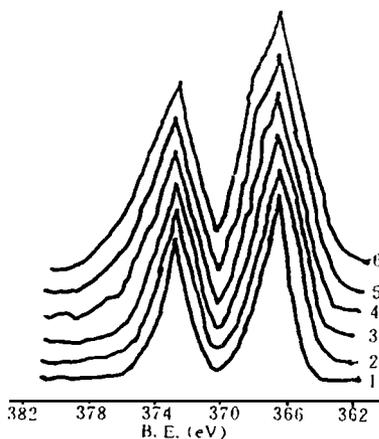


图6 SMA I和CINiAg/ γ -Al₂O₃ 催化剂的 Ag 3d XPS 谱

Fig. 6 Ag 3d XPS spectra of SMA I and CINiAg/ γ -Al₂O₃ catalysts
SMA I (1. 1.2% Ni-0.8% Ag 2. 1.8% Ni-0.8% Ag 3. 2.4% Ni-0.8% Ag) CI (4. 1.2% Ni-0.8% Ag 5. 1.8% Ni-0.8% Ag 6. 2.4% Ni-0.8% Ag)

与XRD和磁测定得到的Ni颗粒大小相符。虽然CINi-Ag/ γ -Al₂O₃催化剂中Ni颗粒大于相应的SMAI催化剂,但还没有超出单畴尺度范围,所以也具有超顺磁性。

4 金属价态比较

图5和图6分别为SMAI和CINi-Ag/ γ -Al₂O₃催化剂的Ni2p和Ag3d XPS谱图,由图5可见Ni2p_{3/2}出现两个峰,分别对应于852.5 eV左右和856.4 eV左右,与文献^[9]值比较可见,前者是零价镍Ni⁰的峰,后者为二价镍Ni²⁺的峰。从峰的面积和shake-up卫星峰的大小看SMAI催化剂中镍大部分以零价存在,Ni²⁺的含量很小,而CI催化剂中有相当部分的镍与Ni²⁺存在。这说明在制备条件下二价镍的还原很不完全。图6中,SMAI催化剂Ag3d_{5/2}只有一个峰,结合能数值为366.6-366.8 eV,这是零价银Ag⁰的峰,说明SMAI催化剂中Ag几乎全部以零价存在,而CI催化剂Ag3d_{5/2}有两个峰,分别对应于366.8和368.5 eV左右,后者是Ag⁺的峰,说明CI催化剂中还有小部分一价银存在。由XPS的结果不难看出SMAI法制备的Ni-Ag/ γ -Al₂O₃催化剂中Ni和Ag的还原度(零价金属百分比)均高于CI法制备的催化剂。

5 表面组成比较

利用Ni2p_{3/2}和Ag3d_{5/2}的XPS峰的面积可定量分析SMAI和CINi-Ag/ γ -Al₂O₃催化剂Ni和Ag的表面原子浓度,峰面积由计算机积分得到并对仪器参数和光电离截面进行校正^[10],所得结果列于表2。

比较由XPS分析得到的催化剂表面组成和由元素分析得到的催化剂体相组成可以看出SMAI催化剂表面Ni/Ag摩尔比远大于体相,Ni在表面富集,而CI催化剂Ni和Ag摩尔比在表面与体相基本相同,这是SMAI和CI催化剂结构上又一显著区别。造成SMAI催化剂Ni在表面富集的原因是Ni和Ag与甲苯生成的配合物热稳定性的不同。研究表明Ni-甲苯配合物在-50℃以下可稳定存在,而Ag-甲苯配合物稳定性要差得多^[11]。因而在升温过程中Ag-甲苯配合物先分解生成的Ag⁺原子族,Ni-甲苯配合物后分解,生成的Ni原子沉积在Ag⁺表面,因而Ni在表面富集。

表2 SMAI和CINi-Ag/ γ -Al₂O₃催化剂体相与表面组成比较

Table 2 Comparison between Bulk and Surface Compositions for SMAI and CINi-Ag/ γ -Al₂O₃ Catalysts

catalyst	bulk compositions				surface compositions			
	Ni(at %)	Ag(at %)	Ni Ag(mole ratio)	Ni(at %)	Ag(at %)	Ni Ag(mole ratio)		
1. 2% Ni-0.8% Ag(SMAI)	0.46	0.17	2.71	7.21	0.64	11.27	1	
1. 8% Ni-0.8% Ag(SMAI)	0.70	0.17	4.12	6.89	0.66	10.44	1	
2. 4% Ni-0.8% Ag(SMAI)	0.95	0.17	5.59	7.42	0.63	11.78	1	
1. 2% Ni-0.8% Ag(CI)	0.46	0.17	2.71	2.04	0.82	2.48	1	
1. 8% Ni-0.8% Ag(CI)	0.70	0.17	4.12	3.21	0.80	4.01	1	
2. 4% Ni-0.8% Ag(CI)	0.95	0.17	5.59	3.48	0.63	5.52	1	

结 论

- 1 SMAI催化剂金属粒度一般小于含量相同的CI催化剂。
- 2 SMAI催化剂零价金属含量往往高于对应的CI催化剂。
- 3 SMAI Ni-Ag/ γ -Al₂O₃双金属催化剂中两金属组分未形成合金,而对应的CI催化剂

中两金属组分形成了合金。

4 SMA I双金属催化剂由于两种金属-甲苯配合物热稳定性不同,分解温度不同,而造成某一组分在表面富集。

参 考 文 献

- [1] 吴世华, 杨树军, 王序昆等, 催化学报, **10**, 313(1989).
- [2] 吴世华, 张允什, 申泮文等, 无机化学学报, **7**(2), 219(1991).
- [3] 黄唯平, 吴世华, 赵维君等, 中国科学, B 辑, **23**(3), 239(1993).
- [4] 吴世平, 黄唯平, 朱常英等, 化学工业与工程, **12**(3), 15(1995).
- [5] Tan, B. J., Klabunde, K. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **113**(3), 855(1991).
- [6] 吴世华, 化学通报, **8**, 40(1989).
- [7] Roberston, S. D. et al, *J. Catal.*, **39**, 234(1975).
- [8] Selwood, P. W., *Chemisorption and Magnetization*, Academic Press, New York, (1975).
- [9] Wu, M., Hercules, D. M., *J. Phys. Chem.*, **83**, 2003(1979).
- [10] Scofield, J. H., *J. Elect. Spec. Rel. Phen.*, **8**, 129(1976).
- [11] Klabunde, K. J., *Chemistry of Free Atoms and Particles*, Academic Press, New York, (1980).

STRUCTURAL CHARACTERIZATION OF Ni-Ag/ γ -Al₂O₃ CATALYSTS PREPARED VIA SOLVATED METAL ATOM IMPREGNATION METHOD

Wu Shihua Lu Feng Xie Qinxing Cheng Jinpei

(Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071)

The Solvated Metal Atom Impregnation (SMA I) and Conventional Impregnation (CI) methods were used to prepare different mole ratio bimetallic catalysts supported on γ -Al₂O₃. The results of XRD and magnetic measurements showed that the Ni and Ag particle sizes of SMA I catalysts were smaller than those of CI catalysts with the same metal contents. Ni-Ag alloy was formed in CI catalysts but not formed in SMA I catalysts. Both SMA I and CI catalysts had superparamagnetism. The results of XPS measurement showed that the contents of zero-state metallic Ni and Ag of SMA I catalysts were higher than those of CI catalysts. The Ni concentration on the surface was higher in the bulk for SMA I catalysts, i.e. Ni was enriched on the surface whereas the Ni concentration on the surface was essentially the same as in the bulk for CI catalysts.

Keywords: solvated metal atom Ni-Ag catalyst superparamagnetism XPS XRD