

第七屆國際催化會議論文集

54.285
HQR
2

催化

下冊

CATALYSIS

化工部科學技術情報研究所

第七屆國際催化

會江蘇工業學院圖書館

下藏冊章

化學工業部科學技術情報研究所

一九八三年五月

目 录

同时应用X—射线光电子能谱和分析电子显微镜法

研究载于含钠氧化铝上的钴和镍的氧化物……………(1)

用分子束松弛光谱法在催化剂稳态操作下研究

限制铁、镍和钨箔片在甲醇催化分解中活

性的基本步骤……………(13)

在温和条件下还原NiO-MgO和CoO-MgO固溶体

而得到的极小金属簇上CO吸附的红外研究……………(26)

单分散的铂与金或钨的合金的合成、特性及

催化活性……………(37)

氧化铝担载铂镍合金的催化活性……………(51)

铂—铜合金上烃类的重整反应……………(64)

在铂—锡催化剂上, ^{13}C 标记的己烷异构化……………(75)

氢多孔膜催化的发展……………(87)

碳上氢的反溢及其在催化脱氢中的作用……………(96)

载体上铁催化剂: 催化和化学吸附性质与

粒度的关系……………(108)

用溢出氢活化催化反应的硅胶……………(122)

Ni和Pt催化剂上环戊烷和正戊烷转化的比较研究……………(133)

载体上分散金属的电子状态及其在某些烃类转化

反应中的催化活性……………(148)

担载金属催化新方法: 单晶中的离子植入 第一部分: 氢

中退火 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的Pt植入面(1102)的催化活性 (161)

镍催化剂经酒石酸或酒石酸镍络合物改性后的

对映选择性..... (172)

在非对称Cu—Ni和Pd—催化剂上的对映选择

加氢..... (184)

炭担载铁在CO加氢反应中的催化性质..... (196)

在镍和钴催化剂上表面碳与水的反应——从低浓度

一氧化碳废气制取高浓度甲烷的一种新方法... (209)

在担载镍催化剂上一氧化碳甲烷化反应中

表面物种的研究..... (219)

在镍催化剂上甲烷化的同位素瞬态示踪..... (231)

在C—O, N—N, C—C和H—H键的活化作用中作为

催化剂的钼的碳化物、氧碳化物和氮化物..... (241)

以二硫化钼粉末作催化剂的某些加氢脱硫过程的

氙示踪研究..... (253)

NiO—MoO₃—Al₂O₃催化剂的表征..... (265)

用X—射线光电子能谱对载体钴—钼催化剂的表面

表征：钴在加氢脱硫中的作用..... (275)

氧化铝—氧化铝催化剂的研究——Ⅺ 钴对噻吩加氢脱

硫的影响..... (288)

克劳斯 (CLAUS) 反应—活性氧化铝催化剂的

电子给体及有关特性的影响..... (301)

表面相及其对金属上吸附和催化反应的影响..... (314)

铑在C₂H₄加氢反应中显示的由预结合O₂及其

接触氢时间向表面反扩散引起的催化活性..... (327)

乙烯与原子氧在银表面上相互作用的机理..... (340)

应用非稳态动力学现象阐明催化反应中的表面过程... (352)

波斯坎 (Boscan) 卟啉在加氢脱金属催化剂上的	
吸附机理I 载体上的吸附	(365)
在八面沸石型分子筛中稳定的新钌络合物——一种	
活性水煤气转化催化剂	(377)
负载羰基铑, 铂和铱簇表面的表征及其在CO和H ₂	
合成甲醇和乙醇中的催化行为	(387)
二氧化钛上丁烯异构化机理	(403)
在铂浸渍氧化铝上固定的氯化乙基铝作为轻链烷	
炔异构化的过酸催化剂	(416)
金属氧化物的组合对气相氧化反应催化作用的影响	(427)
分子氧与同晶型Al ₂ (MoO ₄) ₃ 、Cr ₂ (MoO ₄) ₃	
和Fe ₂ (MoO ₄) ₃ 催化剂中氧的同位素交换	(441)
用 ¹⁸ O示踪研究多组分金属氧化物催化剂	(451)
Me ²⁺ —钼酸盐催化剂上的活性钼酸铋	(465)
用于甲酰胺转化为脒的一种高选择性和高稳定性	
新催化剂的研究	(478)
对高分散MgO上氢吸附的光谱研究	(489)
氧在氯化的TiO ₂ 表面上的光致吸附——一种潜在	
的光致氧—氯化路线	(500)
利用太阳能光催化分解水——氢气的逸出、粉状	
半导体上CO ₂ 的固定及用脉冲激光动态质量	
技术对其机理的分析	(514)
低温光还原——在氧化物催化剂表面上制备过渡	
金属低配位离子的一种新方法	(527)
丙烷在混合金属氧化物—钙钛矿三重金红石矿和	
铌铁矿上的氧化	(540)

甲酸在二氧化钛上的分解电子顺磁共振、核磁 共振和量子力学在研究反应机理上的应用……	(553)
用于链烯烃加氢和链烷烃加氢裂解反应的混合 氧化物钙钛矿催化剂……	(565)
活性 $\text{Mo}(\text{CO})_6/\text{Al}_2\text{O}_3$ 上烷烃和重氢的 同位素交换……	(579)
在担载氧化钒催化剂上结构灵敏的和不太灵敏的反应…	(591)
利用瞬态响应法研究乙醇在Aerosil为载体的氧化钒 簇上的催化反应……	(604)
$\alpha\text{-Al}_2\text{-XV}_x\text{O}_3$ 型催化剂对 N_2O 分解的催化活性——活 性中心相互作用的重要性……	(617)
在钒酸铜催化剂中活性氧物种的本性……	(628)

同时应用X—射线光电子能谱 和分析电子显微镜法研究载于 含钠氧化铝上的钴和镍的氧化物

C. DÉFOSSE, M. HOUALLA, A. LYCOURGHIO-
TIS, F. DELANNAY

比利时鲁凡天主教大学无机物理化学和催化小组

摘 要

同时应用分析电子显微镜法 (AEM) 和X-射线光电子能谱法 (XPS) 研究了钠杂质含量对于载有氧化镍和氧化钴的氧化铝的再分配和分散度的影响。对于这两种体系, 增加钠的含量导致载体粒子外层中活性物种的离析。此外, 对于钴还观测到, 在 Co_3O_4 结晶消失的同时钴以铝酸钴的形式进行再分散。

1、引 言

除了负载催化剂的结构和化学特性引起人们的注意外, 载体上活性物种的再分配和分散, 即载体粒子内部、外部和表面部分之间活性物种的分布以及表面积与体积之比, 得到了日益深入的研究。本文旨在说明如何同时应用XPS 和 AEM

来阐明络合催化体系的结构⁽¹⁾。为此目的,我们阐明了一个经常遇到的杂质—钠,对于负载在 γ - Al_2O_3 上氧化镍和氧化钴的再分配和分散度的影响。

就活性相—载体的相互作用而言,这些元素表现出完全不同的行为。实际上,镍同氧化铝发生强烈的相互作用而生成细的分散物种⁽²⁾,而钴则以 Co_3O_4 球状聚集体的形式存在⁽³⁾。钠除了作为杂质以外,还常被用作载体选择改性的添加剂⁽⁴⁾。

2、实 验

2.1. 试样制备

使粉末状(孔隙容积 $0.45\text{厘米}^3/\text{克}$)Houdry Ho415氧化铝的孔隙浸渍 NaNO_3 (UCB, P.A.)来制备含钠的 Al_2O_3 载体。放置30分钟后,将浸渍物在 110°C 下干燥2小时,然后在 600°C 下焙烧12小时,制备了11种钠含量递增的改性载体,其表面积(S_{BET})从 $\sim 145\text{米}^2/\text{克}$ (初始钠含量 0.5%)到 $70\text{米}^2/\text{克}$ (5.7% 钠,总钠含量)几乎呈线性减少。

进而用 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck, P.A)浸渍孔隙,从初始的改性载体制备了一组载有氧化镍和两组载有氧化钴的试样。在 110°C 下干燥2小时后,Ni和Co试样分别在 500°C 和 600°C 下被焙烧。它们分别含有 10% (重量)的 NiO , 2.8 和 12% (重量)的 Co_3O_4 。第二次浸渍以后,比表面积变化不大。

2.2. 物理化学特性

2.2.1. X-射线光电子能谱法

用化学分析用电子能谱仪 VACUUM GENERATORS

ESCA2对Ni系进行了研究, ESCA2配有放大信号的TRACOR NORTHERN NS560信号均衡器,把粉末状试样撒在双面粘性胶带上。用化学分析用电子能谱仪VACUUM GENERATORS ESCA 3对两组Co系进行了研究, ESCA 3配有TRACOR NORTHERN NS570蓄能器;在此情况下,试样被轻轻地压入一个小的杯形器中。

在每种情况下,取样严格按下列顺序: $C_{1s}Al_{2s}$ (或 $Al_{2p} 3/2$, $1/2$, 记为 Al_{2p}), Na_{1s} (或 Na_{KLL}), Al_{2s} (或 Al_{2p}), $Ni_{2p} 3/2$, 记为 Ni_{2p} (或 Co_{2p}), Al_{2s} (或 Al_{2p}), 最后为 C_{1s} 。这样就使我们能够以 Al_{2s} (或 Al_{2p}) 的强度做为基准来衡量我们感兴趣的峰值。试验细节已另有叙述^[5,6]。

根据Defosse⁽⁷⁾等提出的并后来为Kerkhof及Moulijn⁽⁸⁾推广的模型,负载相/载体的XPS强度比 R_s 以一种很复杂的方式取决于载体的比表面积。然而,对于本文所考虑的范围,可以证明,按照一级近似,对于单分散体系,此关系可被简化为:

$$R_s = \alpha d_s$$

此乃Angevine等早已提出的关系式⁽¹⁰⁾,其中, d_s 为负载元素的表面浓度(原子/毫微米²), α 是对分析器光度⁽¹¹⁾, 非对称参数⁽¹²⁾、光电子截面、载体中参数元素的原子体积浓度以及电子平均自由射程等因素的综合考虑。对于载于 Al_2O_3 上的钠,为了校验上述关系式,对于用作强度基准的模型化合物 $Na_2Al_2O_4$, 用实验方法测定了假光电子截面比 $\sigma_{Na_{KLL}}/\sigma_{Al_{2p}}$ 。

至于Co系,对钴均匀地分布于氧化铝中的另外两个试样

进行了研究。第一个试样是根据PGajardo的方法按化学计量合成的铝酸钴⁽¹³⁾,而第二个试样是在700°C焙烧24小时的0.5%Na₂-2.8%Co₃O₄试样。

2.2.2分析电子显微镜法

用配有KEVEX能量色散分光光度计的JEOLTEMSCAN 100CX进行了AEM测量。把试样磨碎,分散在乙醇中且沉积在被碳膜包复的铜板上。工艺和制备的细节已另有叙述⁽¹⁴⁾。

如果负载的金属氧化物结晶大于5毫微米,它易与载体区分。较小的结晶(低至约2.5毫微米)如果能按电子束方向定向,也可被观察到。此外,如果发现它们相互完全分开,就有可能将电子束对准不含有这类微晶的其它载体区域,以便检测更细的“分散”相。然后就能够用电子微探针分析方法(EMPA)按强度比测定分散相与载体的原子浓度之比⁽¹⁵⁾,如果被分析的面积是足够小的话。而且,对局部组成进行大量的抽样分析能够测定出分散相再分配的均匀性,从而得到静态分配图象。另外,在镍系的情况下,为了测定单独分散的催化剂颗粒的Ni浓度的横断分布,用检镜用超薄片切断术制备了包埋在环氧树脂中的初始粉末的超薄片。

3、结 果

3.1.含钠的 γ -氧化铝

根据试验部分所描述的模型,图1A示出XPS的结果。然而,为了与图1B和1C进行比较,将 S_{BET} 绘在纵坐标上(而不在横坐标上)。以前给出的线性关系在2.5%Na之前得到了证实,然后曲线变平;其斜率为48米²/克,而理论值

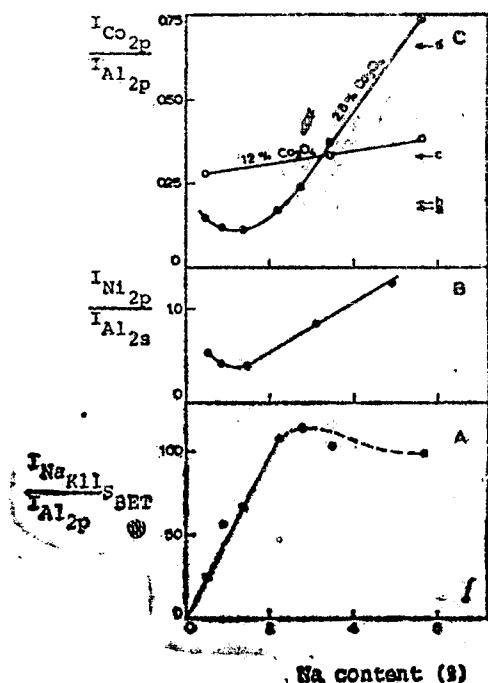


图1 A、 $\text{Na}_{\text{KLL}}/\text{Al}_{2\text{P}}$ 强度比随钠含量的变化
 B、对于10%NiO系, $\text{Ni}_{2\text{P}}/\text{Al}_{2\text{S}}$ 强度比与Na含量的关系
 C、对于2.8%和12% CO_3O_4 系 $\text{Co}_{2\text{P}}/\text{Al}_{2\text{P}}$ 强度比与钠含量的关系。箭头表明按照不同的强度标准(见本文)2.8%的 Co_3O_4 在整体氧化铝中的均匀分布

图中, 横坐标为钠含量(%)

为 $53 \text{米}^2/\text{克}$ 。对于 $\text{Na}_{1\text{s}}/\text{Al}_{2\text{s}}$ 强度比获得了类似的结果。应用IR和XPS两种方法进行的更详尽的研究已另有论述^[9]。

3.2. 氧化镍/ $\text{Na}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 体系

就钠而言,最有意义的观测结果是,随后浸渍镍对 $\text{Na}_{1\text{s}}/\text{Al}_{2\text{s}}$ 强度比没有很大影响。图1B是 $\text{Ni}_{2\text{p}}/\text{Al}_{2\text{s}}$ 强度比($R_{\text{Ni}2\text{p}}$)与钠含量X的函数关系。Na从0.5%到1.5%时,强度比稍有降低;而当X从1.5%变为5.3%时,强度比增加了3倍。

在钠的全部变化范围内,由透射图象没能探测到NiO结晶。图2示出局部镍的组成与Na含量的函数关系图,随X增加,再分配趋于均匀,尤其是在Na含量为3.5%和5.3%时。图3描述了对于低的(0.5%)和高的(5.3%)钠含量,在一个典型颗粒中镍的浓度分布特征。0.5%钠的试样,显示出不变的镍含量,而在 $X=5.3\%$ 的颗粒中心部分,观察到镍的浓度明显减小。

3.3. 氧化钴/ $\text{Na}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 体系

如同对镍系所观察到的那样,随后用Co浸渍,不论Co的负载量有多大,对 $\text{Na}_{\text{KLL}}/\text{Al}_{2\text{p}}$ 强度比(R_{NaKLL})没有多大影响。图1C示出对于2.8%和12% Co_3O_4 系列 $\text{Co}_{2\text{p}}/\text{Al}_{2\text{p}}$ 强度比($R_{\text{Co}2\text{p}}$)与钠含量的函数关系。观察到后者的 $R_{\text{Co}2\text{p}}$ 随X而平缓地增加,而前者的图形与图1B中对Ni体系所报导的图形相同:在Na从0.5%增至1.5%时,强度比稍有降低,之后,在Na从1.5到5.7%之间,强度比陡然增加了7倍。对于整体 CoAl_2O_4 和在 700°C 下燃烧的0.5% $\text{Na}-2.8\text{Co}_3\text{O}_4$ 试样,测得的 $R_{\text{Co}2\text{p}}$ 值分别由箭头a和b指出,前者的 $R_{\text{Co}2\text{p}}$ 值与2.8% Co_3O_4 的 $R_{\text{Co}2\text{p}}$ 值非常接近。对于整体

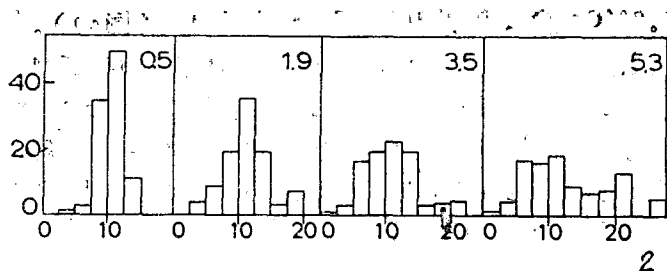


图2 对于指出的钠含量，在10%NiO系中，
局部镍含量的图解

图中，横坐标为NiO重量%，纵坐标为总NiO含量的百分数

氧化铝中2.8% Co_3O_4 的均匀再分布，计算的 R_{Co_2} 值由箭头C和d示出，它们是分别以Nefedov表⁽¹⁶⁾和Scofield理论截面⁽⁷⁾为基础而计算出来的。

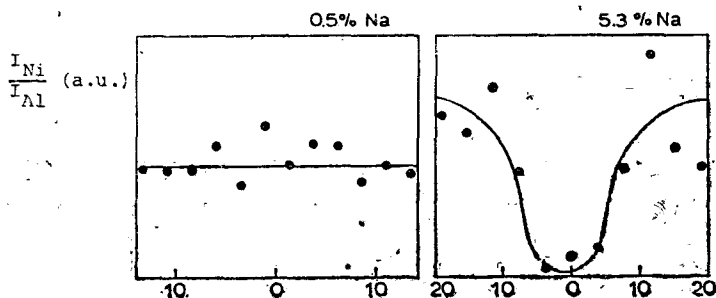


图3 低(0.5%)和高(5.3%)Na含量的颗粒的截面上Ni/Al EMPA强度比的变化

图中，横坐标为距中心的距离(微米)

在1.4%Na—2.8% Co_3O_4 试样的典型的显微图(图4d)上，可以容易地看到 Co_3O_4 的球形团粒，而对3.6%Na

—2.8% Co_3O_4 , 试样则根本看不到这种团粒(图4b)。在显微图上, 由箭头指示的无结晶区的EMPA谱(图4.1和4.2)证明, 在钠含量高时有一分散的钴相存在, 而Na为1.4%时则没有这种钴相存在。对于有分散相的钠含量, 即 $X \geq 2.8\%$ Na, 观察到不均匀性有增加的趋势, 与在图2中对镍体系所报导的趋势类似。

4、讨 论

活性相在载体上的沉积包括一系列步骤, 即浸渍、干燥、焙烧, 这些步骤最后决定了活性物种的再分配和分散度。某些因素对这些过程有明显的影响, 例如据报导, PH值在6至8的范围, 有利于Co的水解, 因此有利于它吸附在氧化铝上^[18,19]。添加剂通过改变表面反应性和/或载体表面电荷的性质也影响催化剂的最终状态。

4.1. Na— Al_2O_3 体系

很容易观察到有两个明显不同的区域, 在这两个区域内Na— Al_2O_3 的相互作用是有显著区别的。经所测定表明^[9], 在第一个区域, 即Na在0~2.5%之间, 钠有助于逐渐中和和大多数酸性羟基, 约在 $X = 2.5$ 时使羟基完全被中和。这一点, 以及线性关系与图1A中所观察到的斜率完全相符, 都证明Na在氧化铝表面上是单层分散的。对于在110°C干燥的Na— Al_2O_3 , 此前已有相同的结论^[10]。

然而, 在第二个区域中, 即Na在~2.5%以上, 钠的精确化学性质尚未弄清。换言之, 可能生成钠“簇”、Na— Al_2O_3 固溶体或分层的 $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$ 结晶。Pott和Stork关于

Li— Al_2O_3 和K— Al_2O_3 的研究工作⁽²⁰⁾支持后两个假设,并且由 $\text{Na}_{\text{KLL}}/\text{NaLs}$ 强度比得知,随着钠含量超过2.5%,钠的聚集体愈来愈大。由结构上的特征⁽⁹⁾可以得出下述结论:Na形成了大块的 $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$,且保留在 Al_2O_3 基质的孔隙中。

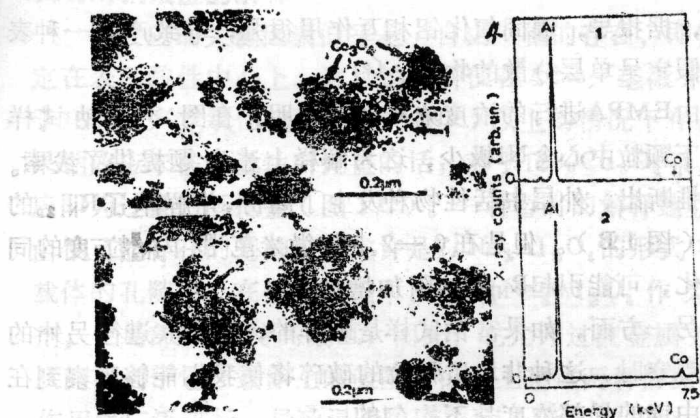


图4 对于2.8% Co_3O_4 系的两个试样的典型显微图:(a) 1.4%Na, b) 3.6%Na。相应的EMPA谱(1, 2)系显微照片箭头所示区域的谱带。

图中, Energy——能量;

X-raycounts——X—射线计数

在任何情况下,突然的转折点都出现在2.5%Na附近,而它与 $\text{R}_{\text{Ni}_2\text{P}}$ 和 $\text{R}_{\text{CO}_2\text{P}}$ 迅速增加的起始点一致(图1B和1C),这清楚地说明,Na在所论及现象中所具有的作用。然而,这种作用对于Ni和CO体系就不完全相同了。

4.2. Ni/Na—Al₂O₃体系

许多例子表明, 负载相的XPS强度增加, 反映了它的分散度增加, 对此Fung给出了详尽的数学描述⁽²¹⁾。然而, 对Ni体系, 很难进行这样的解释, 因为除非在这种氧化物体系的检测极限(即在我们的情况下~2.5毫微米)之外发生了粒度的变化, 否则在TEM显微图上都没有检测出NiO结晶。此外, 据报导, 镍同氧化铝相互作用很强, 导致产生一种表面的假定呈单层分散的物种。⁽²⁾

由EMPA进行的浓度分布测定表明, 在图3富钠试样情况下颗粒中心含Ni极少, 这为解释上述难题提供了线索。由此推断出, 外层中活性物种发生了离析, 并解释了 $R_{Ni_{2p}}$ 的增加(图1B)。但是在0—2.5毫微米范围内 Ni_{2p} 粒度的同时变化, 可能引起 $R_{Ni_{2p}}$ 的附加增加。

另一方面, 如果富钠试样是碾碎的, 当对其进行另外的显微观察时, 这种非均质颗粒的破碎将使我们能够观察到在碎块中镍的局部浓度是不均匀的。

4.3. Co/Na—Al₂O₃体系

如果观察到这个体系如图2中对镍所示的那样, 同样趋向于不均匀性, 那么可以得出相同的结论: 在载体颗粒的外层钴也同样发生了离析。然而, 这一点只能部分地解释在2.5%钠以上所观察到的 $R_{Co_{2p}}$ 的增加。此外, 事实上图4表明, 在高钠含量时, CO₃O₄聚集体消失(图4a和b), 从而生成了一种分散相(图4(1)和(2))。分散度的提高也必定部分地引起2.8%钠系列中XPS强度的增加(图1C)。因此, Co体系稍较复杂, 因为同时存在着下列两种现象: 再分配的扰动和分散度的提高。

对于2.8%系列, 试图确定Co分散相表面性质的努力是不太成功的。因为上述两种现象分别对 RCO_2P 的增加所产生的影响不易区分。另一原因是对于强度标准(图1C, 箭头)的观测有偏差。因此, 整体的和表面的铝酸钴可能同时存在。

4.4. 对钠效应的解释

钠效应的关键因素似乎是“自由”钠的存在, 即钠不固定在表面酸性中心上。这种钠物种仅在 $4\text{ Na}/\text{毫微米}^2$ (对于 $150\text{米}^2/\text{克氧化铝}$ 为 $\sim 2.5\%\text{Na}$) 以上的情况下存在, 如果钠效应未被过量钴所掩盖的话; 对于 $12\%\text{Co}_3\text{O}_4$ 系, 钠效应即为过量钴所掩盖(图1C)。一种暂时的解释建立在自由钠可能存在的基础上, 或许是以 $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$ 的形式存在于载体的孔隙中。在浸渍过程中, 这种 $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$ 作为缓冲剂, 使局部PH保持高数值; 因此, 它允许过渡金属水解, 从而有利于它在载体上的吸附。由于上述这两种情况, 水解作用将广泛进行, 导致浸渍溶液中 $\text{Ni}(\text{Co})$ 的减少; 因为 $\text{Ni}(\text{Co})$ 通过载体颗粒扩散。另外, 对于Co, 它阻止整体 Co_3O_4 大量的非选择性析出。这种解释说明了两个体系的AEM和XPS结果。当用NaOH沉析时, 对于在 Al_2O_3 小球中Ni活性相的再分配, 已经报导有类似的影响⁽²²⁾。

5、结 论

对XPS强度数据的解释通常不是很一致的, 特别是在复杂催化体系的情况下。然而, 同时应用AEM和XPS, 却可以作出比较精确的表征。AEM, 由于其主体分辨能力, 可