

还原制备时的 pH 值对 Pd/C 催化剂性能的影响

刘 阳¹, 肖发新^{1,2,3}, 申晓妮¹, 李岩松³, 张向军³

(1. 河南科技大学 材料科学与工程学院, 河南 洛阳 471023; 2. 东北大学 材料与冶金学院, 沈阳 110819;
3. 沈阳有色金属研究院, 沈阳 110001)

摘 要: 采用液相还原法, 以甲酸为还原剂制备了负载量为 5% 的 Pd/C 催化剂。考察了还原过程中 pH 值对 Pd/C 上硝基苯液相催化加氢性能的影响, 并用 XRD、SEM、TEM 等手段对催化剂的结构进行了表征。结果表明, 制备过程中随着 pH 的增大, 催化剂活性先增大后减小; 适宜的 pH 值能加快 Pd 还原反应的速率, 有利于粒子快速成核, 降低生成大粒径 Pd 粒子的几率, 减少团聚, 使 Pd 粒子均匀分散在活性炭载体上, 获得较高的催化活性。pH=9 时制得的催化剂上 Pd 晶粒分布均匀, 平均粒径为 3.63 nm; 在 50℃、H₂ 压力 0.8 MPa、搅拌速率 100 r/min, 反应 45 min 的条件下, 这一催化剂对硝基苯加氢液相催化为苯胺的转化频率(TOF)达到 8758 h⁻¹。

关键词: 精细化工; Pd/C 催化剂; 甲酸还原; pH; 晶粒尺寸; 液相催化加氢; 苯胺

中图分类号: O643.36, O643.38 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2016)02-0019-07

Effect of pH Values in Reduction Preparative Process on the Performance of Pd/C Catalysts

LIU Yang¹, XIAO Faxin^{1,2,3}, SHEN Xiaoni¹, LI Yansong³, ZHANG Xiangjun³

(1. School of Materials Science and Engineering, Henan University of Science and Technology, Luoyang 471023, Henan, China;
2. School of Materials and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China;
3. Shenyang Research Institute of Nonferrous Metals, Shenyang 110001, China)

Abstract: Pd/C catalysts with a loading of 5% Pd content were prepared by liquid-phase reduction method using formic acid as a reducing agent, and characterized by means of XRD, SEM and TEM techniques. The effect of pH values in the reduction preparative process on the performance of catalysts for the liquid phase hydrogenation of nitrobenzene was investigated. The results show that, the catalytic activity firstly increases and then decreases with the augment of pH value during preparation. Suitable pH value can accelerate the rate of Pd reduction reaction and promote rapid nucleation of Pd particles, which will reduce the probability of generating large particles and aggregation phenomenon, producing uniform Pd particles required for higher activity. Pd particles with a mean diameter of 3.63 nm were found to be distributed uniformly on activated carbon carrier when reduction was carried out at pH 9. Catalyzed by the catalyst such prepared, the turnover frequency (TOF) reached 8758 h⁻¹ in the reaction of liquid phase hydrogenation of nitrobenzene to aniline at 50℃ for 45 min, when H₂ partial pressure was 0.8 MPa with stirring at 100 r/min.

Key words: fine chemistry; Pd/C catalyst; formic acid reduction; pH; grain size; liquid-phase hydrogenation; aniline

收稿日期: 2015-10-14

基金项目: 国家自然科学基金项目(50904023)

第一作者: 刘 阳, 男, 硕士研究生, 研究方向: 催化剂。E-mail: hkdyejin@163.com

*通讯作者: 肖发新, 男, 博士, 副教授, 研究方向: 湿法冶金、电化学、材料制备及表征。E-mail: xiaofaxin@yahoo.com

苯胺是一种重要的基础化工原料和精细化工中间体,在燃料、医药、农药、橡胶助剂及精细化工中间体生产中广泛应用,特别是作为聚氨酯二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)的生产原料^[1-2],具有很大的市场潜力。目前,工业上生产苯胺的方法主要是硝基苯催化加氢法,包括固定床气相催化加氢、流化床气相催化加氢和液相催化加氢法,约占苯胺总生产能力的 85%^[1-2]。硝基苯液相催化加氢工艺具有反应温度低,副反应少,催化负荷高,设备生产能力大、总投资低等优点,近年来引起人们的广泛关注。

催化剂是硝基苯催化加氢生产苯胺工艺的核心。目前,用于该工艺的催化剂主要有 Cu 系^[3]、Ni 系^[4]以及 Pt^[5-6]、Pd^[7-9]等贵金属系催化剂^[1]。Cu 系催化剂虽然原料易得、制备简单、成本低,但需在高温高压下使用,催化活性较低,抗毒性差(微量硫化物使催化剂中毒),且为了提高催化剂的性能而加入的 Cr 助剂会引起环境污染。Ni 系催化剂(如 Raney-Ni、Ni-B 非晶态合金催化剂^[10]等)不易保存,在加氢反应中活性低,催化剂使用量大,且往往需要较高的反应温度,反应副产物较多,产品收率低。贵金属催化剂虽然生产成本较高,但具有高的催化活性和选择性、寿命长,在许多加氢反应中广泛应用^[11-12]。且将贵金属负载在活性炭等载体上制备的负载型催化剂,失活后可通过简单的方法回收贵金属^[13],一定程度上降低了生产成本。

催化剂活性与制备工艺紧密相关,影响催化活性的因素主要有催化剂活性金属含量、颗粒大小及分散度、催化剂表面结构及活性金属在载体上的分布状况等,而还原方法是影响催化剂上活性金属颗粒大小的主要因素^[14]。采用液相还原法时,常见还原剂有甲酸钠(或甲酸)^[14-16]、甲醛^[9, 16]、水合肼^[16]、乙二醇^[17]和硼氢化钠^[18-19]等,不同还原剂所需的还原条件不同,如使用硼氢化钠为还原剂时体系呈酸性,甲醛、水合肼、甲酸钠、乙二醇时一般在碱性条件下完成^[20],由此制备的催化剂的活性也不同。文献^[19]报道了在浸渍还原法制备 Pd/C 催化剂过程中加入碱液对催化剂中 Pd 粒径有重要影响,但未指出加入碱量(pH 值)的影响。事实上,还原 pH 值对催化剂粒径大小和分散都有影响,从而影响催化剂的活性。本文以甲酸为还原剂制备 Pd/C 催化剂,考察制备过程中 pH 值对催化剂结构和性能的影响。

1 实验

1.1 原料及仪器

PdCl₂, 分析纯,沈阳有色金属研究院提供;活性炭: 300~500 目,比表面积 1300 m²/g;甲酸、Na₂CO₃、浓盐酸、硝基苯及其他试剂均为市售分析纯试剂;甲醇为色谱纯试剂,购自天津科密欧化学试剂有限公司。

制备使用的设备包括:高压反应釜,山东威海汇鑫化工公司 WHFS-1 型,容积 1 L;PHS-25B 型数字酸度计,上海大普仪器有限公司;集热式恒温加热磁力搅拌器、循环水式真空泵、真空干燥箱等为实验室常规设备。

检测和表征设备包括:高效液相色谱仪(HPLC),Agilent 公司 1260 Infinity 型;X 射线衍射仪(XRD),Bruker 公司 Bruker D8 Advance 型;场发射环境扫描电子显微镜(SEM),FEI 公司 QUANTA FEG 650 型;透射电子显微镜(TEM),日本电子公司 JEM-2100 型。

1.2 Pd/C 催化剂的制备

称取 0.34 g PdCl₂,加入一定量的水及浓盐酸,搅拌溶解后配制成浸渍溶液。在搅拌条件下,向浸渍液中加入 3.8 g 活性炭,用 Na₂CO₃ 溶液调节吸附 pH;搅拌吸附一定时间后升温至 40℃,加入过量的甲酸溶液,再逐滴加入 15%的 Na₂CO₃ 溶液调节 pH 至一定值;继续搅拌还原 4 h,还原过程中监测 pH 值,通过滴加 Na₂CO₃ 维持 pH 不变。将所得产物过滤并充分洗涤,在 80℃真空干燥箱中干燥 5 h,得到负载 Pd 质量分数为 5%的 Pd/C 催化剂。

1.3 催化剂的表征

Pd/C 催化剂晶型结构使用 XRD 进行表征,工作条件为 Ni 过滤的 Cu K_α 射线,波长 0.1541 nm,管电压 40 kV,管电流 30 mA,扫描范围 10°~90°。Pd/C 催化剂形貌及粒子大小使用 SEM 和 TEM 进行表征。

1.4 催化活性评价

取 6 mL 硝基苯,300 mL 甲醇,0.02 g Pd/C 催化剂,加入到高压反应釜中。密闭检漏后,先用氮气置换空气,再用氢气置换氮气,每步均置换 3 次,然后缓慢升温至 50℃。到达设定温度后,再次向反

反应釜中通入氢气至压力为 0.8 MPa, 调节搅拌转速为 100 r/min, 计时反应 45 min。反应结束后, 通过放气阀放掉多余的氢气, 自然冷却至室温。打开反应釜取出物料, 滤去催化剂。

对滤液进行 HPLC 分析, 采用外标法定量, 计算出生成的苯胺和剩余的硝基苯的量, 用苯胺的转化频率(TOF)表征催化剂的活性:

$$TOF = \frac{\text{生成苯胺的量(mol)}}{[\text{催化剂含Pd量(mol)} \cdot \text{反应时间(h)}]} \quad (1)$$

2 结果与讨论

2.1 还原 pH 值对 Pd/C 催化剂活性的影响

不同还原 pH 值对 Pd/C 催化剂活性的影响如图 1 所示。

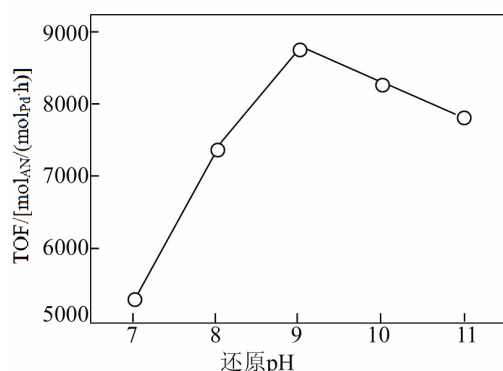


图 1 还原 pH 值对 Pd/C 催化剂活性的影响

Fig.1 Effect of reduction pH values on activity of Pd/C catalysts

由图 1 可以看出, 随着还原 pH 值的升高, 苯胺的转化频率先增大后减小。当还原 pH=7 时, 苯胺的转化频率只有 5313.4 h⁻¹, 随着 pH 的增大, 苯胺的转化频率急剧增大, 在还原 pH=9 时达到最大, 为 8758.2 h⁻¹, 此后继续增大还原 pH 值, 转化频率反而降低。

2.2 还原 pH 值对 Pd/C 催化剂晶型结构的影响

图 2 分别为载体活性炭以及还原 pH=7 和 pH=9 时所制的 Pd/C 催化剂的 XRD 图谱。

由图 2 看出, 不同还原 pH 值下制得的催化剂均出现了 Pd 的特征衍射峰, 2θ 位于 40.1°、46.6°、68.1°、82.1°、86.6°位置的衍射峰分别对应于面心立

方晶体 Pd(PDF65-2867)的(111)、(200)、(220)、(311)和(222)晶面^[18]。还原 pH=7 时制备的催化剂各个衍射峰均比较尖锐, 半峰宽也较窄; 当还原 pH=9 时制得的催化剂各 Pd 晶面已明显宽化, Pd(222)晶面由于宽化而在衍射图谱上消失。这表明还原 pH 值对制得的 Pd/C 催化剂的晶粒有重要影响, pH=9 时制得的催化剂中的 Pd 晶粒比 pH=7 时制得的催化剂中 Pd 晶粒小得多。

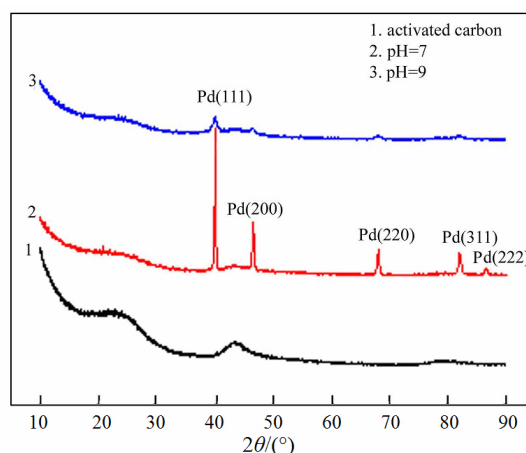


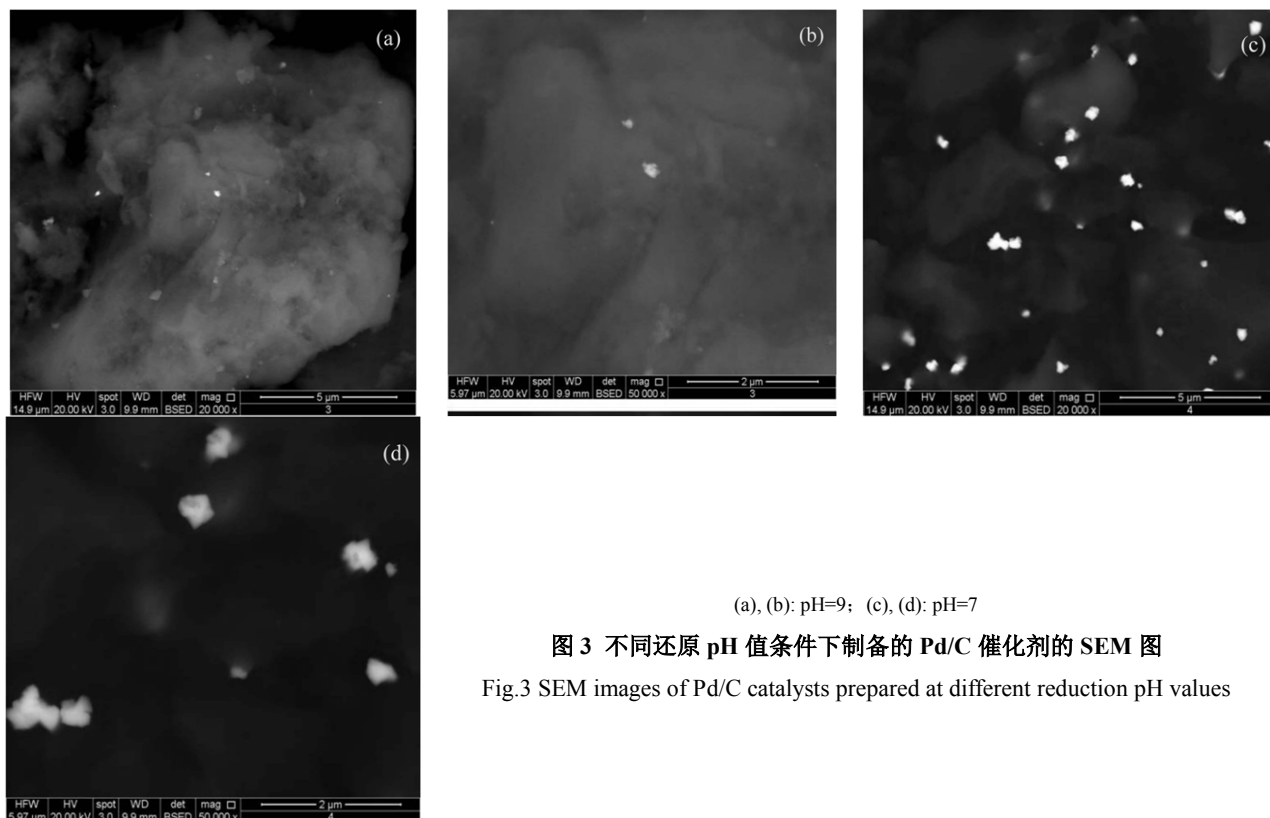
图 2 载体和 Pd/C 催化剂的 XRD 图谱

Fig.2 XRD pattern of the carrier and Pd/C catalysts

2.3 还原 pH 值对 Pd/C 催化剂微观形貌的影响

还原 pH 值分别为 7 和 9 条件下制备的 Pd/C 催化剂的 SEM 照片如图 3 所示。

图 3 为背散射电子(BSE)信号成像, 其中亮区即为金属 Pd 粒子^[21]。由图 3 可见, 不同还原 pH 条件下制备的 Pd/C 催化剂中金属 Pd 粒径有明显差异。pH=9 时制备的催化剂中 Pd 粒子尺寸细小, 零星分布在载体活性炭的表面。进一步观察局部放大照片(图 3(b、d)), 可以看出这些细小的 Pd 粒子并不是由单一的颗粒组成, 而是由许多尺寸更为细小的球状颗粒堆积在一起形成的, 这与文献^[22]中报道的“金属钯并不是以单个的微晶分散于活性炭中, 而是以球状微晶聚集体的形式分散于活性炭中”相符。相比之下, pH=7 条件下制备的 Pd/C 催化剂中出现大量的尺寸较大的 Pd 粒子, 团聚现象比较严重。这些团聚的 Pd 粒子减少了催化剂中活性金属的表面积, 使参与反应的活性金属位点数目大大减少, 从而造成在加氢反应中的催化活性降低。



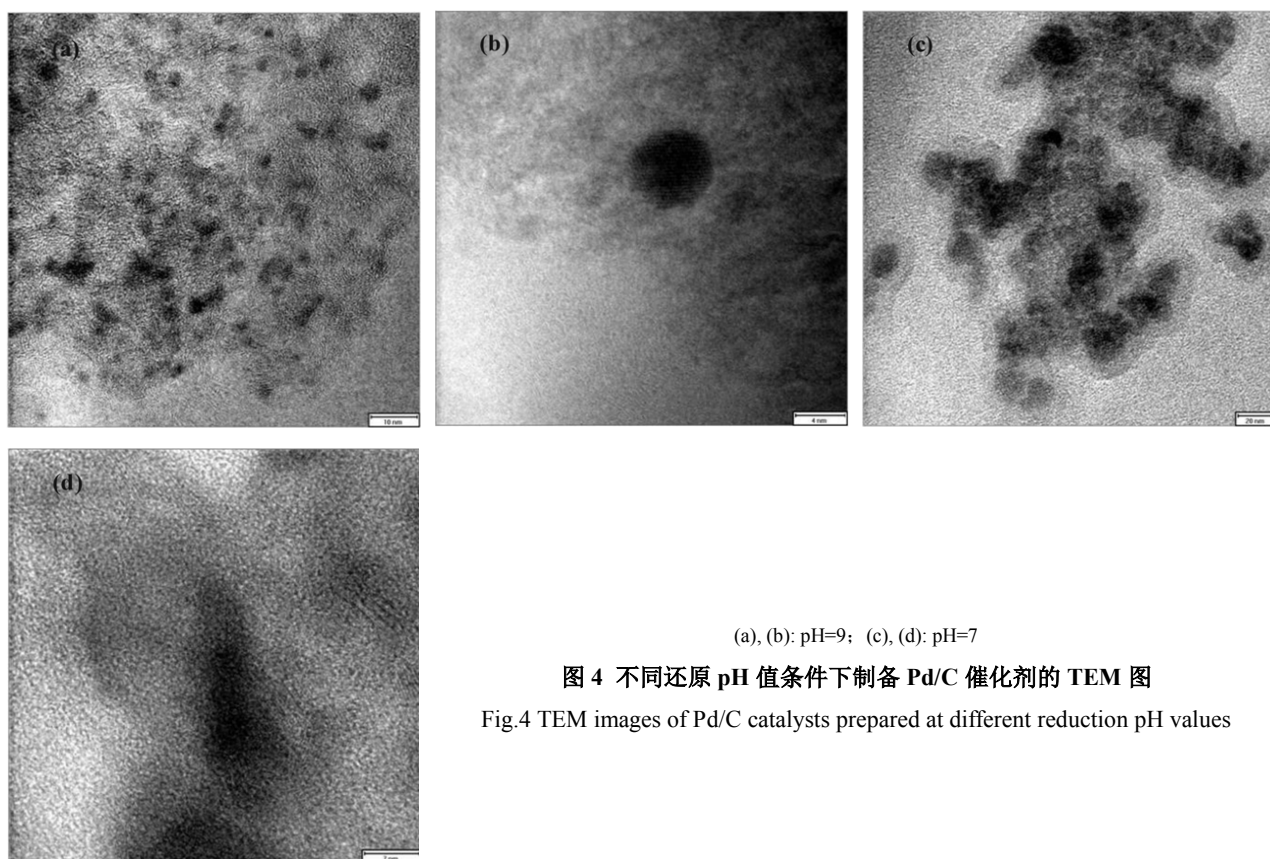
(a), (b): pH=9; (c), (d): pH=7

图 3 不同还原 pH 值条件下制备的 Pd/C 催化剂的 SEM 图

Fig.3 SEM images of Pd/C catalysts prepared at different reduction pH values

为了进一步分析还原 pH 值对 Pd/C 催化剂晶粒和分散度的影响, 选取 pH=7 和 pH=9 条件下制备

的催化剂进行 TEM 表征, 结果见图 4, 对应的粒径分布见图 5。



(a), (b): pH=9; (c), (d): pH=7

图 4 不同还原 pH 值条件下制备 Pd/C 催化剂的 TEM 图

Fig.4 TEM images of Pd/C catalysts prepared at different reduction pH values

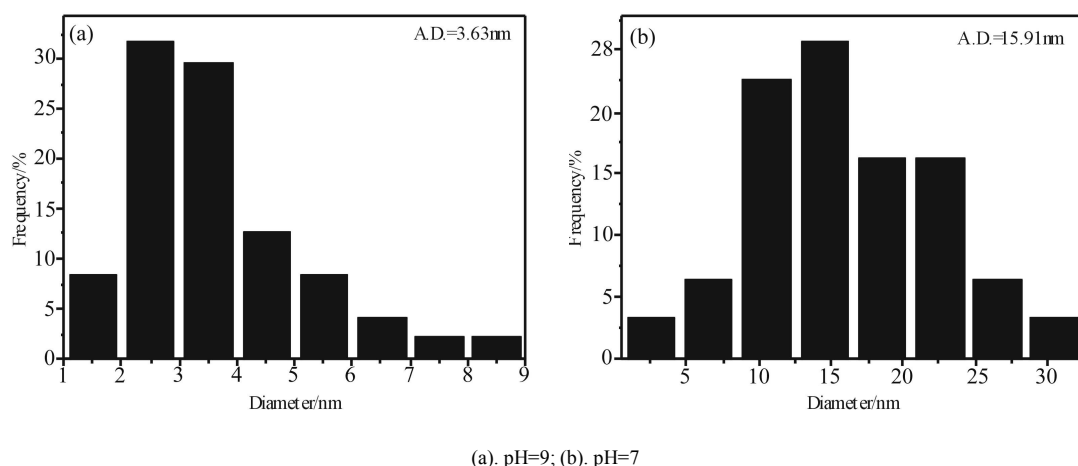


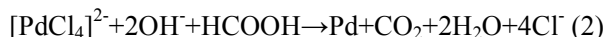
图5 不同还原 pH 值条件下制备的 Pd/C 催化剂的粒径分布图

Fig.5 Distribution of particle size of Pd/C catalysts prepared at different reduction pH values

图4中,黑色呈球形的颗粒即为纳米Pd颗粒。结合图4、5可知,还原pH=9制备的Pd/C催化剂中,Pd晶粒均匀分散在载体活性炭的表面,粒径在1.6~8.5 nm之间,尺寸细小,粒径分布窄,平均粒径3.63 nm;相比之下,还原pH=7制备的Pd/C催化剂中Pd晶粒之间团聚比较严重,已失去了纳米Pd颗粒的球形轮廓,Pd粒径在3.8~30 nm之间,粒径分布宽,平均粒径为15.91 nm。这与SEM表征的结果是一致的。

2.4 机理探讨

一般认为,金属离子在还原过程中的形核和长大速率是影响最终金属粒子大小和均匀性的一个重要因素^[22]。以甲酸为还原剂,在碱性条件下还原Pd的反应为:



由式(2)可知,向体系中加入碳酸钠提高溶液的pH值,有利于反应向正方向进行。适宜的pH值会加快Pd还原反应的速率,有利于Pd粒子的快速成核,周围尚未反应的 $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ 在已形成的初始Pd晶核上逐步反应,并被快速消耗,从而降低了生成大粒径Pd粒子的几率,减小了Pd粒子的团聚,使Pd粒子均匀分散在活性炭载体上,这些高度分散的Pd粒子构成了催化剂上大量的催化活性中心,由此制得的Pd/C催化剂在硝基苯催化加氢反应中表现出了优异的催化性能。

梁秋霞等^[23]通过对浸渍法制备Pd/C催化剂过程中Pd前驱体的平衡吸附量的研究,发现使用浸渍法制备Pd/C催化剂时,活性炭浆液中仍残留有未被吸附的Pd前驱体。因此,在浸渍结束之后,

加入碱液调节活性炭浆液的pH值,使钯前驱体完全负载在载体上是不可缺少的步骤。加入碱液调节pH还可以使吸附的 $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ 以PdO或Pd(OH)₂的形式固定在活性炭上,减少了Pd的损失,降低了氧化还原电势,使还原变得容易。当还原pH值较低时,不但不能使Pd完全固定在活性炭上,而且使还原反应的速率变慢,不利于Pd粒子的快速成核,从而使得生成的Pd粒子不断长大,分散也变得不均匀,催化活性明显降低。

但pH值并不是越高越好,过高的还原pH值可能会使得大量的Pd(OH)₂聚集在活性炭的表面,堵塞活性炭的孔道,不利于生成的Pd粒子进入孔道内,大大降低了催化剂的表面积,且这些存在于活性炭表面的Pd粒子在高速搅拌下由于物流的冲刷,容易从活性炭表面脱落下来,这都会使催化剂的活性降低。

3 结论

本文研究了用甲酸液相还原法制备Pd/C催化剂过程中体系pH值对催化性能的影响,结果表明:

1) 形貌表征结果表明,pH=7时制得的Pd/C催化剂中Pd粒径较大(平均粒径15.91 nm),分布不均匀,出现明显的团聚现象;pH=9时,所制得的催化剂上Pd晶粒尺寸明显变小(平均粒径3.63 nm),分布也趋于均匀。

2) 采用硝基苯液相加氢反应进行催化性能评价。结果表明,随着还原制备过程中pH的增大,所得催化剂活性先增大后减小。pH=9制备得到的

催化剂活性最高,在 H_2 压力 0.8 MPa、搅拌转速 100 r/min, 于 50°C 反应 45 min, 催化生成苯胺的转化频率达到 8758 h^{-1} 。

3) 机理分析认为,适宜的还原 pH 值(≈ 9)会加快 Pd 还原反应的速率,有利于 Pd 粒子的快速成核,降低了生成大粒径 Pd 粒子的几率,减小了 Pd 粒子的团聚,使得 Pd 粒子均匀分散在活性炭载体上,催化剂具有较高的催化活性。

参考文献:

- [1] 张超林. 硝基苯液相催化加氢制苯胺催化剂研究进展[J]. 工业催化, 2008, 16(1): 5-9.
ZHANG C L. Latest researches in catalysts for preparation of aniline by liquid phase catalytic hydrogenation of nitrobenzene[J]. Industrial catalysis, 2008, 16(1): 5-9.
- [2] 张超林. 硝基苯液相催化加氢制苯胺技术进展[J]. 现代化工, 2007, 27(12): 11-14.
ZHANG C L. Progress in preparation of aniline by catalytic hydrogenation of nitrobenzene in liquid phase[J]. Modern chemical industry, 2007, 27(12): 11-14.
- [3] 姜新亮. Cu-SiO₂ 催化剂在苯胺生产中的应用[J]. 氯碱工业, 2009, 45(9): 30-34.
JIANG X L. Application of Cu-SiO₂ catalyst in amino-benzene production[J]. Chlor-alkali industry, 2009, 45(9): 30-34.
- [4] MAHATA N, CUNHA A F, ORFAO J J M, et al. Hydrogenation of nitrobenzene over nickel nanoparticles stabilized by filamentous carbon[J]. Applied catalysis A: general, 2008, 351(2): 204-209.
- [5] ZHAO Y, ZHANG H, HUANG C, et al. Pt/titania/reduced graphite oxide nanocomposite: An efficient catalyst for nitrobenzene hydrogenation[J]. Journal of colloid and interface science, 2012, 374(1): 83-88.
- [6] ZHAO Y, LI C H, YU Z X, et al. Effect of micro-structures of Pt catalysts supported on carbon nanotubes (CNTs) and activated carbon (AC) for nitrobenzene hydrogenation[J]. Materials chemistry and physics, 2007, 103(2): 225-229.
- [7] BOUCHENAFSA-SAIB N, GRANGE P, VERHASSELT P, et al. Effect of oxidant treatment of date pit active carbons used as Pd supports in catalytic hydrogenation of nitrobenzene[J]. Applied catalysis A: general, 2005, 286(2): 167-174.
- [8] SANGEETHA P, SHANTHI K, RAO K S R, et al. Hydrogenation of nitrobenzene over palladium-supported catalysts-effect of support[J]. Applied catalysis A: general, 2009, 353(2): 160-165.
- [9] TURÁKOVÁ M, KRÁLIK M, LEHOCKÝ P, et al. Influence of preparation method and palladium content on Pd/C catalysts activity in the liquid phase hydrogenation of nitrobenzene to aniline[J]. Applied catalysis A: general, 2014, 476: 103-112.
- [10] 刘青. Ni-B 催化剂的制备及其在硝基苯加氢中的应用[D]. 成都: 四川大学, 2007.
- [11] PELLEGRINI R, AGOSTINI G, GROppo E, et al. 0.5 wt.% Pd/C catalyst for purification of terephthalic acid: Irreversible deactivation in industrial plants[J]. Journal of catalysis, 2011, 280(2): 150-160.
- [12] 梁琨. Pd/C 催化剂工业化研究及其在催化转移加氢反应中的应用[D]. 兰州: 兰州大学, 2008.
- [13] 刘时杰. 从炭载体废催化剂回收铂钯[J]. 贵金属, 2014, 35(1): 84-89.
LIU S J. Recovery of palladium and platinum from carbon supported waste catalysts[J]. Precious metals, 2014, 35(1): 84-89.
- [14] 陈祥, 周立进, 顾沛国, 等. 制备方法对钯碳催化剂表面性质及其加氢性能影响[J]. 南京工业大学学报: 自然科学版, 2005, 27(5): 93-96.
CHEN X, ZHOU L J, GU P G, et al. Performance of Pd/C catalysts by different preparation processes[J]. Journal of Nanjing University of Technology: sci ed, 2005, 27(5): 93-96.
- [15] BIANCHI C L, GOTTI E, TOSCANO L, et al. Preparation of Pd/C catalysts via ultrasound: a study of the metal distribution[J]. Ultrasonics sonochemistry, 1997, 4(4): 317-320.
- [16] 曹立新, 迟亚武, 张天元. 一种钯/碳催化剂的制备方法: CN101152634A[P]. 2008-04-02.
- [17] 杨林, 张水苗, 韩会娟, 等. 一种负载型纳米钯/碳催化剂的制备方法: CN103933973A[P]. 2014-07-23.
- [18] 曹剑瑜, 汤佳丽, 宋玲政, 等. EDTA 对活性炭的功能化处理及其对炭载 Pd 催化剂电催化性能的影响[J]. 物理化学学报, 2013, 29(1): 144-150.
CAO J Y, TANG J L, SONG L Z, et al. Functionalization of activated carbon with EDTA and its effect on electrocatalytic performance of carbon supported Pd catalysts[J]. Acta physico-chimica sinica, 2013, 29(1): 144-150.
- [19] 陈滢, 唐亚文, 高颖, 等. 用改进液相还原法制备炭载 Pd 催化剂[J]. 应用化学, 2009, 26(8): 985.

- CHEN Y, TANG Y W, GAO Y, et al. Pd/C catalysts prepared with improved liquid phase reduction method[J]. Chinese journal of applied chemistry, 2009, 26(8): 985.
- [20] 肖成建, 胡胜, 傅中华, 等. 用 Pt/C 催化剂通过浸渍-还原法制备疏水催化剂[J]. 应用化工, 2007, 36(9): 855.
- XIAO C J, HU S, FU Z H, et al. Preparation of Pt/C catalysts for hydrophobic catalyst by impregnation and reduction method[J]. Applied chemical industry, 2007, 36(9): 855.
- [21] 曾宪春, 孟家明. Pd/C 催化剂的 SEM、EDS 研究[J]. 电子显微学报, 2000, 19(1): 60-64.
- ZENG X C, MENG J M. Study on Pd /C catalyst SEM and EDS[J]. Journal of Chinese electron microscopy society, 2000, 19(1): 60-64.
- [22] 堵文斌, 王继元, 朱庆奋, 等. pH 值对粗对苯二甲酸加氢精制 Pd/C 催化剂性能的影响[J]. 石油炼制与化工, 2011, 42(3): 38-41.
- DU W B, WANG J Y, ZHU Q F, et al. Effect of pH value on the performance of Pd/C catalyst for hydropurification of crude terephthalic acid[J]. Petroleum processing and etrochemicals, 2011, 42(3): 38-41.
- [23] 梁秋霞, 马磊, 郑遗凡, 等. 浸渍法制备 Pd/C 催化剂过程中 Pd 前驱体的平衡吸附量与吸附态[J]. 催化学报, 2008, 29(2): 145-152.
- LIANG Q X, MA L, ZHENG Y F, et al. Equilibrium uptake and adsorption state of Pd precursor in preparation of Pd/C catalyst by impregnation[J]. Chinese journal of catalysis, 2008, 29(2): 145-152.

【上接第 12 页】

- [13] MATTHEW D J, FILIPE A A P, JOHN E. D. 1,1'-bis(diphenylphosphino)ferrocene- k^2P,P' [(1,5-cyclooctadiene)rhodium(I)trifluoromethanesulfonate dichloromethane disolvate[J]. Acta Cryst, 2003, 59: 111-113.
- [14] 贵研铂业股份有限公司. 贵金属合金化学分析方法 铂铑合金中铑量的测定 硝酸六氨合铂重量法贵金属合金化学分析方法: YS/T 561-2009[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.
- [15] 何沛林, 晏彩先, 郑萍, 等. 双[2-(对甲苯基)吡啶]乙酰丙酮合铱的合成及结构表征[J]. 贵金属, 2015, 36(2): 44-48.
- HE P L, YAN C X, ZHENG P, et al. Synthesis and characterization of [2-(*p*-tolyl)pyridine]₂ Ir(III) (acetylacetonate)[J]. Precious metals, 2015, 36(2): 44-48.
- [16] 夏云菊, 刘金尧, 刘殿求. 铑膦络合物催化丙烯氢甲酰化反应的氯致失活及其机理研究[J]. 天然气化工, 1984(4): 10-20.
- XIA Y J, LIU J Y, LIU D Q. Study on reaction mechanism of phosphine-Rh complex and their catalytis hydroformylation chlorine induced inactivation of propylene in propylene[J]. Natural gas chemical industry, 1984(4): 10-20.
- [17] 刘金尧, 夏云菊, 袁伟, 等. 铑膦络合物催化剂失活机理研究[J]. 分子催化, 1987, 1(2): 101-107.
- LIU J Y, XIA Y J, YUAN W, et al. Study on inactivation reaction mechanism of phosphine-Rh complex[J]. Journal of molecular catalysis (China), 1987, 1(2): 101-107.

【上接第 18 页】

- [19] 晏彩先, 李艳, 姜婧, 等. 蓝光材料 FIrpic 的合成、结构表征及光物理性能测试[J]. 贵金属, 2014, 35(4): 19-25.
- YAN C X, LI Y, JIANG J, et al. Synthesis, characterization and light-physical property of bis(4,6-difluorophenyl-pyridine)(picolinate)iridium(III)[J]. Precious metals, 2014, 35(4): 19-25.
- [20] LI J, DJUROVICH P I, ALLEYNE B D, et al. Synthesis and characterization of cyclometalated Ir(III) complexes with pyrazolyl ancillary ligands[J]. Polyhedron, 2004, 23(1): 419-428.
- [21] LI J, DJUROVICH P I, ALLEYNE B D, et al. Synthetic control of excited-state properties in cyclometalated Ir(III) complexes using ancillary ligands[J]. Inorganic chemistry, 2005, 44(6): 1713-1727.