

高比表面 NiP 非晶态合金的制备及其催化性能

马延风¹, 张明慧¹, 李 伟¹, 张宝贵², 陶克毅¹

(1 南开大学化学学院, 天津 300071; 2 南开大学环境科学与工程学院, 天津 300071)

摘要: 以次磷酸和硝酸镍为原料, 三正丙胺调节溶液的 pH 值, 制备了具有高比表面积 (A_{BET} = 200 ~ 300 m²/g) 的 NiP 非晶态合金。采用 ICP, XRD, TEM 和 N₂ 物理吸附等方法对不同条件下制备的 NiP 非晶态合金进行了表征, 并在 250 ml 高压反应釜中评价了 NiP 对环丁烯砜加氢反应的催化活性。结果表明, 在 NiP 非晶态合金的制备过程中, 反应时间、磷/镍投料摩尔比和体系初始 pH 值等都会对 NiP 非晶态合金的物化性质产生影响。制备温度对 NiP 非晶态合金的物化性质影响很大, 温度高会使催化剂的氧化程度加深, 催化活性随之迅速下降。较适宜的 NiP 非晶态合金的制备温度为 283 ~ 303 K, 此温度范围内制得的 NiP 催化活性可达到 90 % 以上, 高于相同条件下使用次磷酸钠、镍盐和氢氧化钠制得的 NiP 非晶态合金催化剂 (活性为 50 % ~ 60 %)。

关键词: 镍合金, 磷合金, 非晶态合金, 次磷酸, 三正丙胺, 环丁烯砜

中图分类号: O643 **文献标识码:** A

Preparation and Catalytic Activity of NiP Amorphous Alloy with High Surface Area

MA Yanfeng^{1*}, ZHANG Minghui¹, LI Wei¹, ZHANG Baogui², TAO Keyi¹

(1 College of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China;

2 College of Environmental Science and Engineering, Nankai University, Tianjin 300071, China)

Abstract: NiP amorphous alloy with high specific surface area (200 ~ 300 m²/g) was prepared by chemical reduction method using H₃PO₂ as a reducing agent and (CH₃(CH₂)₂)₃N to adjust the pH value of solution. The catalytic performance of NiP amorphous alloy for hydrogenation of sulfolene to sulfolane was evaluated in a 250 ml autoclave. The influence of reaction time, initial pH value of the solution, molar ratio of H₂PO₂⁻/Ni²⁺ and preparation temperature on the property of NiP amorphous alloy was studied in detail. The conversion of Ni²⁺ to NiP increased with increasing molar ratio of H₂PO₂⁻/Ni²⁺, but it seemed to have a threshold near 90%. Study on the growth mechanism of NiP amorphous alloy particles showed that the size and morphology of NiP particles were determined by the initial preparation conditions such as raw materials, pH value, preparation temperature and time. For example, when the reaction time was less than 2 h, the average particle size of NiP was 20 ~ 40 nm, when the reaction time was 6 h, the NiP particles aggregated to 80 ~ 120 nm, resulting in the decrease of surface area and catalytic activity. The oxidation degree of NiP sample was an important factor that had influence on its catalytic performance apart from surface area and P content. The oxidation degree of NiP samples deepened with increasing temperature was the main reason which caused the decrease in the catalyst activity. The optimal range of temperature for the preparation of NiP amorphous alloy was 283 ~ 303 K, and the NiP amorphous alloy prepared under these conditions had high surface area and high catalytic activity (higher than 90%).

Key words: nickel alloy, phosphorus alloy, amorphous alloy, hypophosphite acid, tripropyl amine, sulfolene

收稿日期: 2004-03-15. 第一作者: 马延风, 女, 1969 年生, 博士.

联系人: 马延风. Tel: (022)23500693; E-mail: maggie@nankai.edu.cn.

基金项目: 国家自然科学基金(20003006)和天津市自然科学基金(031606211)资助项目.

非晶态合金作为一种催化材料,在很多反应中都显示出优良的催化性能,尤其在催化不饱和化合物的加氢反应方面更具优势^[1,2]。镍基非晶态合金是其中研究最为深入和应用最为广泛的一种,几乎可以应用到各种加氢反应中^[2],具有良好的工业应用前景。制备非晶态合金的方法主要有熔融急冷法和化学还原法,其中熔融急冷法制得的非晶态合金比表面积较低($0.01 \sim 0.1 \text{ m}^2/\text{g}$),不用作催化材料;而采用化学还原法可以制备出比表面积较高的超细非晶态合金^[3~11]。在化学还原法制备 NiP 非晶态合金的研究中,常用的方法是在水溶液中用次磷酸钠还原镍盐,具体方法有以下三种:一是将原料(包括次磷酸钠、镍盐、缓冲剂和络合剂等)先配制成化学镀液,然后将镀液加热到 358 K 以上,使镀液分解生成 NiP 沉淀^[3];二是将次磷酸钠和镍盐混溶于水溶液中,先生成氢氧化镍,然后加热使次磷酸钠还原氢氧化镍从而制得 NiP 非晶态合金^[9];三是利用反应的自催化性质,向次磷酸钠和镍盐的混合溶液中滴加少量的硼氢化钾水溶液,生成的 NiB 非晶态合金充当引发剂和催化剂,促使次磷酸根在常温下还原镍离子制得 NiP 非晶态合金^[5]。第三种方法大大降低了 NiP 非晶态合金的制备温度,即使在 273 K 也能制备 NiP 非晶态合金,而且使得对 NiP 非晶态合金进行动力学研究成为可能^[4,6]。

但已有的研究表明,NiP 非晶态合金普遍存在颗粒粒径较大和比表面积较小的缺点。作为催化剂材料,比表面积太小不利于活性组分充分发挥作用,因此探索制备具有较高比表面积的 NiP 非晶态合金对于拓展其应用空间具有重要意义。本文的研究目的是制备比表面积高和催化性能好的 NiP 非晶态合金。实验方案基于第三种化学还原法,具体的方法是通过改变原材料,即采用次磷酸代替次磷酸钠作为还原剂,三正丙胺代替氢氧化钠调节溶液 pH 值,并通过改变制备条件如温度、初始 pH 值、原料配比以及反应时间等来控制 NiP 非晶态合金的性质。原料对非晶态合金的性质影响很大,Okamoto 等^[9]曾经报道,使用不同镍盐制备 NiB 非晶态合金时,NiB 非晶态合金的性质,包括表面氧化程度、组成和活性比表面积等,有很大的差别。我们^[12]曾经使用次磷酸镍制备了 NiP 非晶态合金,取得了较好的结果,NiP 的比表面积达到 $133 \text{ m}^2/\text{g}$,因此该方法具有一定的可行性;而选用三正丙胺主要有两点优势:一是三正丙胺微溶于水,只有同酸相

互作用生成季铵盐才能进入水相,因此溶液的 pH 值会影响三正丙胺的溶解度,同样,三正丙胺在水溶液中的溶解度也会影响溶液的 pH 值,它的存在对体系的酸碱度具有一定的调节和缓冲作用;二是反应结束后,加入氨水洗去氢氧化镍的过程中,三正丙胺即从水相中分离出来,可以回收再利用。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

NiP 非晶态合金的制备在自制的夹套式四口反应瓶中进行,通过夹层中循环流动的液体使体系维持在所需的反应温度。将一定量的 H_3PO_2 水溶液(50%,工业级,天津市化学试剂厂)和 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (分析纯,天津市化学试剂三厂)溶于 100 ml 蒸馏水中,搅拌下加入一定量的三正丙胺(分析纯,上海业联合化工有限公司)调节溶液 pH 值。待达到所需温度后,加入 1 mol/L 的 KBH_4 (分析纯,天津市化学试剂研究所)水溶液 0.1 ml 引发还原反应。反应结束后,加入氨水(分析纯,天津市化学试剂三厂)搅拌 5 min,将反应液倾出,分离回收三正丙胺。沉淀用去离子水洗涤,离心,洗至中性后再用乙醇洗涤一次,产品置于乙醇中保存。

1.2 催化剂的表征

X 射线衍射(XRD)测试在日本理学 D/MAX-2500 型 X 射线衍射仪上进行,Cu K 射线,管电流为 100 mA。样品组成用美国 TJA 公司的 ICP-9000(N+M)型电感耦合等离子体发射光谱仪测定。采用 PHILIPS EM400ST 型透射电镜(TEM)观测样品颗粒大小。采用低温液氮吸附法测量催化剂的比表面积,所用仪器为美国 Coulter 公司的 Omnisorp 型吸附仪。

1.3 催化剂的活性测试

环丁烯砜加氢制环丁砜反应在 250 ml 的 WDF 型高速磁力搅拌高压反应釜(威海自控反应釜有限公司生产)中进行。100 ml 去离子水中加入 10 g 环丁烯砜(工业级,锦州六陆石化公司),催化剂装量为 0.7 g。初始氢气压力为 3.0 MPa,温度 323 K,搅拌速度为 430 r/min,反应时间 2 h。产物在山东鲁南仪器厂生产的 SP-502 型气相色谱仪上进行分析。

2 结果与讨论

虽然本文改变了制备 NiP 非晶态合金的原料种类,但制备过程中所发生的主反应仍然是次磷酸

根还原镍离子的系列反应^[6], 包括镍离子的还原沉积反应、次磷酸根自氧化还原生成磷即磷的沉积反应以及次磷酸根还原水中氢离子的副反应. NiP 非晶态合金的制备过程可以看作是镍、磷的共沉积过程, 因此原料配比、体系初始 pH 值及反应温度等因素的变化都会影响镍、磷的沉积速度与分布, 从而影响产物 NiP 非晶态合金的性质.

2.1 反应时间对 NiP 非晶态合金性质的影响

图 1 示出了不同反应时间制得的 NiP 非晶态合金的 TEM 照片, 表 1 列出了在相应时间段收集的 NiP 样品的产量和催化环丁烯加氢反应结果. 可以看出, 反应时间为 0.5 h 的 NiP 非晶态合金形貌为球形或椭圆形颗粒. 由于小颗粒的表面能高, 具有自发聚集的倾向, 这些粒径约为 25 nm 的颗粒就

是由尺寸更小的粒子聚集而成的, 在粒子周围的絮状物中可以看到粒径小于 5 nm 的粒子. 反应时间为 1 h 的 NiP 的产量显著增大, 但 NiP 颗粒尺寸没有明显变化. 反应时间为 2 h 的 NiP 的产量有了进一步的提高, 但此时 NiP 颗粒的团聚程度明显增大, 部分团聚后的颗粒尺寸达到了 40 nm, 但产物的催化活性没有明显变化. 反应时间为 2.5 h 时, 收集到的 NiP 非晶态合金的产量仍有增加, 但催化剂的活性明显下降. 当反应时间为 6 h 时, NiP 颗粒团聚成 40~120 nm 的大颗粒, 催化活性严重下降. 实验结果表明, 反应时间少(等)于 2 h 时, 以 NiP 颗粒的生成为主; 2 h 后, 主要是 NiP 颗粒的聚集长大, 从而造成催化剂比表面积减小和催化活性降低. 因此制备 NiP 非晶态合金的最佳反应时间为 2 h.

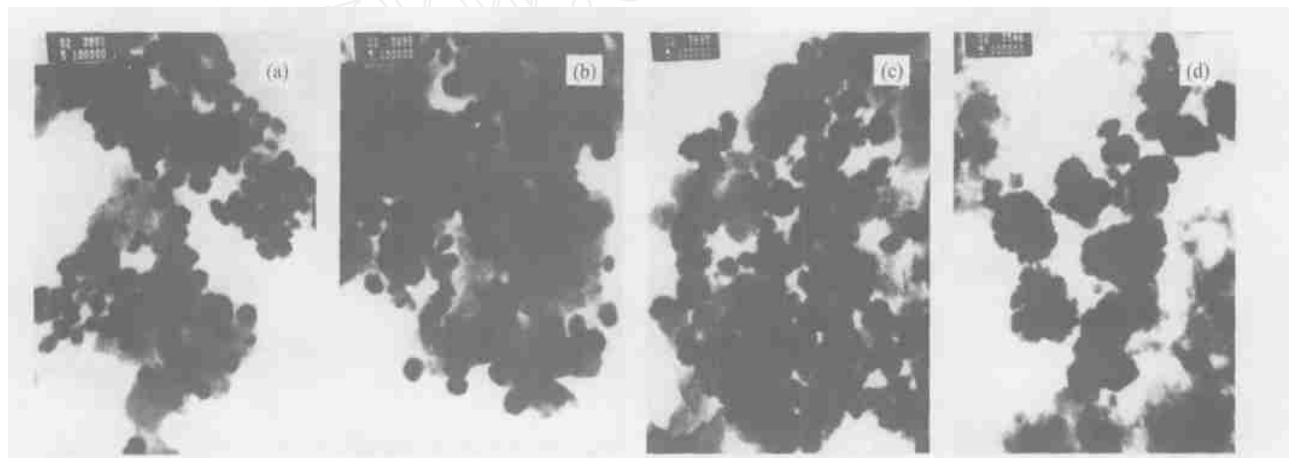


图 1 不同反应时间制备的 NiP 非晶态合金的 TEM 照片

Fig 1 TEM images of NiP amorphous alloy samples prepared at different reaction times
(a) 0.5 h, (b) 1.0 h, (c) 2.0 h, (d) 6.0 h

表 1 不同反应时间制备的 NiP 非晶态合金的性质

Table 1 Properties of NiP amorphous alloy samples prepared at different reaction times

Reaction time (h)	Y (NiP) g	Average particle size (nm)	Composition	Activity (%)
0.5	0.8	~25	Ni ₅₆ P ₄₄	—
1.0	2.8	~25	Ni ₆₀ P ₄₀	98.0
2.0	3.4	~40	Ni ₅₈ P ₄₂	97.6
2.5	3.8	—	Ni ₅₉ P ₄₁	94.5
6.0	3.9	~100	Ni ₅₈ P ₄₂	69.3

$c(\text{Ni}^{2+}) = 0.7 \text{ mol/L}$, initial pH value of solution = 7.5, $T = 293 \text{ K}$, molar ratio of $\text{Ni}^{2+}/\text{BH}_4^- = 1/3.5$.

* Catalytic activity of NiP amorphous alloy for hydrogenation of sulfolene.

2.2 次磷酸与镍盐比对镍离子还原度的影响 完全还原 1 mol 镍离子理论上所需的次磷酸根

的量为 4 mol, 但文献[4]中使用次磷酸钠还原氯化镍的研究结果表明, 即使磷/镍投料摩尔比为 6, 镍离子的还原度(即能被还原为金属的镍离子量占镍离子总量的百分比)只有 88%. 为验证上述结果, 在 293 K 下次磷酸还原硝酸镍体系中, 分别设计原料中磷/镍的摩尔比为 1.5, 2.0, 3.5, 4.5 和 6, 通过检测反应前后镍离子的浓度和体积, 计算出镍离子的还原度分别为 35%, 65%, 79%, 85% 和 89%. 实验结果显示, 随磷/镍比的增加, 镍离子的还原度逐渐增大, 但增大到一定程度后趋于平缓, 当磷/镍投料摩尔比为 6 时镍离子的还原度为 89%, 与文献[4]一致. 镍离子还原度的实测值与理论值之间的差距可能与次磷酸根本身的还原性能有关, 相同条件下使用硼氢化物为还原剂, 硼/镍投料摩尔比为 2 时镍

离子的还原度即可达 95 % 以上。

同时, ICP 检测出产品的原子组成均接近于 $\text{Ni}_{60}\text{P}_{40}$, 其中金属镍的含量随磷/镍比的增加略有增加(从 58 % 增至 61 %).

2.3 制备温度对 NiP 非晶态合金性质的影响

图 2 示出了不同温度下制备的 NiP 非晶态合金的 TEM 照片. 可以看出, 不同温度下制备的 NiP 非晶态合金形貌类似, 均为有缺陷的类球形颗粒, 颗粒呈放射状生长, 结构较为疏松. 由 313 K 下制备的

NiP 非晶态合金的 TEM 照片中可以更清晰地观察到这种放射状生长的结构, 该结构与制备体系的性质有关. 正是这种疏松多孔的结构使 NiP 具有很高的比表面积, 同 293 K 时制备的 NiP 样品相比 ($296.8 \text{ m}^2/\text{g}$), 313 K 制备的 NiP 样品的颗粒尺寸有所增大, 比表面积相应有所减小 ($251.3 \text{ m}^2/\text{g}$). 333 K 制备的 NiP 样品与前两者存在明显不同, TEM 照片中出现了相当数量的无明显边界的絮状物, 颗粒尺寸较小, 且比表面积达到了 $356.6 \text{ m}^2/\text{g}$.

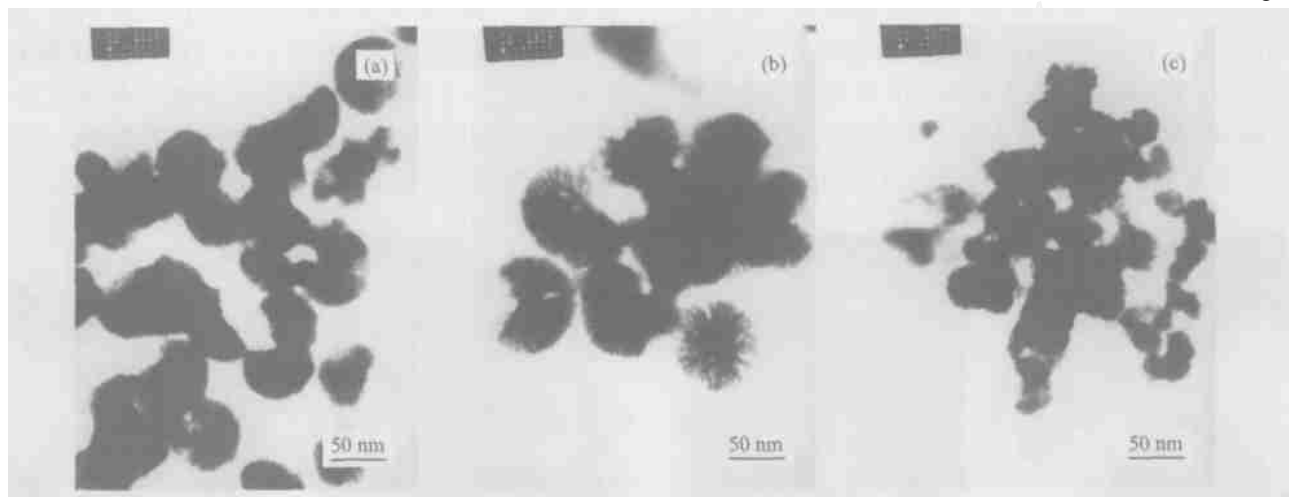


图 2 不同温度下制备的 NiP 非晶态合金的 TEM 照片

Fig 2 TEM images of NiP amorphous alloy samples prepared at different temperatures

(a) 293 K, (b) 313 K, (c) 333 K

从表 2 所示的活性测试结果可以看出, 当制备温度从 283 K 升高至 293 K 时, 所制备的 NiP 非晶态合金的催化活性有所提高; 而当制备温度高于 293 K 以后, 催化剂的加氢活性随制备温度的升高而逐渐降低; 制备温度升至 353 K 制得的 NiP 已基本不具备催化加氢活性. 333 K 下制备的 NiP 样品

的比表面积高于 293 和 313 K 下制备的 NiP 样品, 活性却远远低于后二者, 这是由于影响 NiP 催化剂活性的因素主要有结构因素和电子因素. 结构因素是指活性中心的数量, 一般情况下, 催化剂的比表面积越高其活性中心数目越多; 电子因素则是指类金属原子 P 对中心金属 Ni 电子云密度的影响, P 的拉电子性质造成 Ni 电子云密度的减小, 因此 P 含量高不利于催化剂的加氢活性. 从 NiP 的组成变化分析, NiP 非晶态合金组成中类金属 P 的含量随制备温度的升高呈现先升后降的规律, 与其活性的变化规律并不同步; 而 293, 313 和 333 K 下制备的 NiP 样品比表面积同活性变化之间也没有明显的联系. 因此, 造成高温下制备的催化剂活性差的原因除比表面积和类金属含量外, 还有其他因素的作用.

考虑到超细非晶态合金的高度活泼和易于被氧化的特点, 使用 XPS 分别对 293 和 333 K 制备的 NiP 催化剂表面进行分析, 发现样品表面的镍与磷基本都呈氧化态, 表明颗粒表面已被氧化. 而图 3

表 2 制备温度对 NiP 非晶态合金组成及催化活性的影响

Table 2 Influence of preparation temperature on composition and catalytic activity of NiP amorphous alloy samples

T/ K	Composition	Activity (%)
283	$\text{Ni}_{61}\text{P}_{39}$	90.0
293	$\text{Ni}_{60}\text{P}_{40}$	97.9(56.7 [*])
303	$\text{Ni}_{47}\text{P}_{53}$	90.2(55.8 [*])
313	$\text{Ni}_{37}\text{P}_{63}$	64.5
333	$\text{Ni}_{41}\text{P}_{59}$	44.3
353	$\text{Ni}_{46}\text{P}_{54}$	~0

$c(\text{Ni}^{2+}) = 0.7 \text{ mol/L}$, molar ratio of $\text{Ni}^{2+}/\text{BH}_4^- = 1/3.5$, initial pH value of the solution = 7.5.

^{*} Catalytic activity of NiP amorphous alloy prepared from $\text{NaHPO}_2/\text{Ni}(\text{NO}_3)_2/\text{NaOH}$ system.

所示的 NiP 非晶态合金的 XRD 分析结果却显示出了不同制备温度下样品整体氧化程度的差别。

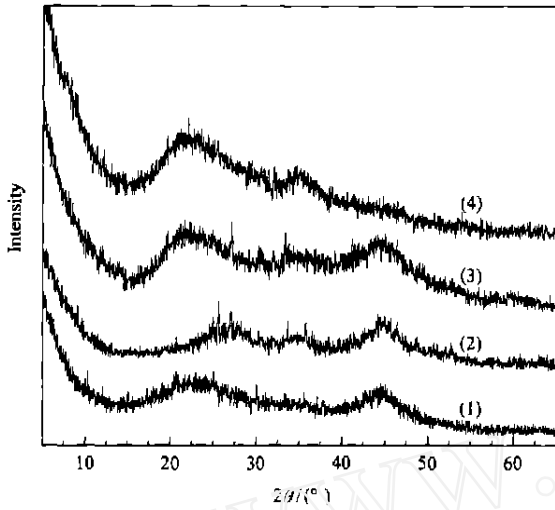


图 3 不同温度制备的 NiP 非晶态合金的 XRD 谱
 Fig 3 XRD patterns of NiP amorphous alloy samples prepared at different temperatures
 (1) 293 K, (2) 313 K, (3) 333 K, (4) 353 K

从这些 NiP 非晶态合金的 XRD 谱可以看出, 不同温度下制备的 NiP 样品在 22°~25° 区间出现了无定形磷氧化物的弥散峰, 并且随制备温度的升高峰强度增强。313 K 下制备的 NiP 样品开始在 35° 附近出现镍磷复合氧化物的衍射峰; 制备温度升至 353 K 后, 45° 附近的 NiP 非晶态合金的特征峰已基本消失, 只剩下氧化物的衍射峰, 表明 353 K 下制备的 NiP 样品已全部氧化。333 K 制备的 NiP 样品的 TEM 照片中出现的絮状物, 在 293 和 313 K 下制备的 NiP 样品中也有少量存在, 结合 XRD 结果可以推测, 这些无明显边界的絮状物可能是无定形磷氧化物或镍磷复合氧化物。这些氧化物的存在与硝酸镍本身具有较强的氧化性有关, 温度越高其氧化性能越强。这些絮状物的存在虽使 333 K 下制得的 NiP 样品的比表面积大幅度提高, 对其催化活性并无贡献, 相反, 磷氧化物越多, 活性中心数目越少。这些磷氧化物的存在也是造成高温下制得的 NiP 样品中磷含量高的一个原因。

上述研究结果表明, 要想得到具有高比表面积和高催化活性的 NiP 非晶态合金, 选择合适的制备温度很重要, 一般应选择 303 K 以下制备较为有利。表 2 中列出了分别在 293 和 313 K 使用次磷酸钠和氢氧化钠还原硝酸镍制备的 NiP 催化剂的活性数据, 后者的活性只有 50%~60% (比表面积为

10~20 m²/g), 而前者的环丁烯砷转化率可达到 90% 以上, 这是由于前者的高比表面积发挥了作用, 更多的活性中心能够被有效利用, 因此表现出更高的催化活性。

2.4 溶液初始 pH 值对 NiP 非晶态合金性质的影响

图 4 所示的不同初始 pH 值下制备的 NiP 非晶态合金的 XRD 谱显示, 所有样品均在 2θ = 45° 附近出现展宽的弥散峰, 此峰为非晶态 Ni-P 合金的特征衍射峰, 并且在所有图中均未出现尖锐的晶相峰, 表明样品均为非晶态。2θ = 22° 附近出现的弥散的衍射峰归属于无定形的磷氧化物, 说明样品都存在不同程度的氧化, 尤其 pH 为 5.5 条件下制备的 NiP 非晶态合金中磷氧化物所占的比例最高, 在 2θ = 35° 附近甚至出现了磷镍复合氧化物的弥散峰。

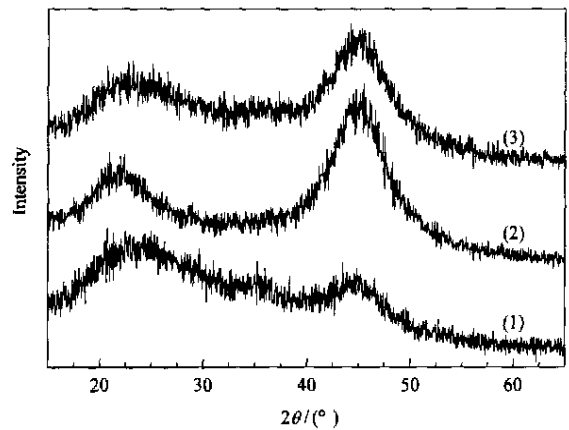


图 4 不同的溶液初始 pH 值制备的 NiP 非晶态合金的 XRD 谱
 Fig 4 XRD patterns of NiP amorphous alloy samples prepared at different initial pH values of solution
 (1) pH=5.5, (2) pH=7.5, (3) pH=9.5

表 3 溶液初始 pH 值对 NiP 非晶态合金性质的影响

Table 3 Influence of initial pH value of solution on the properties of NiP amorphous alloy samples

Initial pH value	Composition	$A_{BET}/(m^2/g)$	Activity (%)
5.5	Ni ₄₃ P ₅₇	296.7	75.2
7.5	Ni ₄₇ P ₅₃	245.2	90.2
9.5	Ni ₆₅ P ₃₅	211.6	92.3

Preparation temperature = 303 K, $c(Ni^{2+}) = 2.5 \text{ mol/L}$, molar ratio of $Ni^{2+}/BH_4^- = 1/3.5$.

表 3 中数据显示, pH 值较低时, 产物中 P 的含量很高, 造成这种情况的原因可能有两个: 一是产物中含有相当数量的磷氧化物, 尤其在 pH 值较低时更多, 这些物质掺杂在产物中不易被除去, 造成产物中磷含量超高; 二是较高的 pH 值有利于镍的还

原沉积,而较低的 pH 值有利于磷的还原沉积,因此随体系初始 pH 值的升高,所制备的 NiP 非晶态合金中 Ni 含量在逐渐增加. 催化环丁烯砜加氢反应结果显示, NiP 非晶态合金的催化剂活性随 pH 值的升高而增大,与比表面积的变化规律相反,这种现象与酸性条件下制备的样品中氧化物的含量高有关,虽然酸性条件下制备的 NiP 非晶态合金比表面积高,但相当数量不具有加氢催化活性的氧化物的存在抵消了由高比表面带来的优势. 相比之下,碱性条件下制备的 NiP 非晶态合金中活性中心数更多,因而表现出更高的催化活性.

参 考 文 献

- 1 李同信,高大彬. 石油化工(Li T X, Gao D B. *Petrochem Technol*), 1991, **20**(12): 861
- 2 杨建明,吕剑,安忠维. 工业催化(Yang J M, Lu J, An Zh W. *Ind Catal*), 2000, **8**(5): 18
- 3 沈俭一,胡征,张黎峰,陈懿. 化学学报(Shen J Y, Hu Zh, Zhang L F, Chen Y. *Acta Chim Sin*), 1992, **50**(6): 566
- 4 沈俭一,李智渝,胡征,洪建明,陈懿. 化学学报(Shen J Y, Li Zh Y, Hu Zh, Hong J M, Chen Y. *Acta Chim Sin*), 1994, **52**(9): 858
- 5 沈俭一,张庆红,李智渝,陈懿. 化学学报(Shen J Y, Zhang Q H, Li Zh Y, Chen Y. *Acta Chim Sin*), 1995, **53**(12): 1168
- 6 Shen J Y, Zhang Q H, Li Zh Y, Chen Y. *J Mater Sci Lett*, 1996, **15**(8): 715
- 7 李智渝,沈俭一. 无机化学学报(Li Zh Y, Shen J Y. *J Inorg Chem*), 1998, **14**(4): 396
- 8 He Y G, Qiao M H, Hu H R, Pei Y, Li H X, Deng J F, Fan K N. *Mater Lett*, 2002, **56**(6): 952
- 9 Okamoto Y, Nitta Y, Imanaka T, Teranishi S. *J Chem Soc, Faraday Trans 1*, 1979, **75**(8): 2027
- 10 韦世强,王晓光,殷士龙,陈昌荣,刘文汉,张新夷. 催化学报(Wei Sh Q, Wang X G, Yin Sh L, Chen Ch R, Liu W H, Zhang X Y. *Chin J Catal*), 2001, **22**(2): 113
- 11 王明辉,李和兴,邓景发. 催化学报(Wang M H, Li H X, Deng J F. *Chin J Catal*), 1999, **20**(5): 548
- 12 马延风,李伟,张明慧,张宝贵,陶克毅. 物理化学学报(Ma Y F, Li W, Zhang M H, Zhang B G, Tao K Y. *Acta Phys-Chim Sin*), 2002, **18**(10): 938

(Ed YHM)