

粉末化学镀法制备的 NiB/TiO₂ 非晶态合金催化剂 对环丁烯砜加氢反应的催化性能

王来军, 李 伟, 张明慧, 陶克毅

(南开大学化学学院新催化材料科学研究所, 天津 300071)

摘要: 采用诱导沉积法及粉末化学镀法分别制备了纯态 NiB 及负载型 NiB/TiO₂ 非晶态合金催化剂. 用 XRD, ICP, SEM, TEM 和 DSC 等手段对催化剂的物性及 TiO₂ 载体与 NiB 非晶态合金之间的相互作用进行了表征, 考察了非晶态合金的结构、组成、形貌和热稳定性, 并将其用于环丁烯砜加氢反应中. 结果表明, 相对于 NiB 而言, NiB/TiO₂ 催化剂具有优良的热稳定性和催化活性, 这缘于 NiB 和 TiO₂ 载体之间的相互作用及载体的分散作用.

关键词: 非晶态合金, 镍, 硼, 氧化钛, 负载型催化剂, 诱导化学沉积法, 粉末化学镀法, 环丁烯砜, 加氢, 环丁砜
中图分类号: O643 **文献标识码:** A

Preparation of NiB/TiO₂ Amorphous Alloy Catalyst by Powder Electroless Plating and Its Catalytic Performance for Hydrogenation of Sulfolene

WANG Laijun, LI Wei, ZHANG Minghui, TAO Keyi *

(Institute of New Catalytic Material Science, College of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China)

Abstract: NiB and NiB/TiO₂ amorphous alloy catalysts were prepared by induction-chemical deposition method and power electroless plating method, respectively. The amorphous structure and properties of the alloy catalysts, and the interaction between NiB alloy and TiO₂ support were characterized by XRD, ICP, SEM, TEM and DSC. The catalytic activity of NiB and NiB/TiO₂ was measured during the hydrogenation of sulfolene. The SEM and TEM results showed that the NiB amorphous alloy particles were mainly spherical ones with average size around 800 nm. However, the NiB particles supported on the TiO₂ support presented in half-spherical shape with average size around 90 nm. The stabilizing effect of the support on NiB amorphous alloy observed by DSC and the superior catalytic activity of NiB/TiO₂ were attributed to the interaction between NiB alloy and TiO₂ support, especially to the high dispersion of NiB alloy particles on the support.

Key words: amorphous alloy, nickel, boron, titania, supported catalyst, induction-chemical deposition method, powder electroless plating method, sulfolene, hydrogenation, sulfolane

非晶态合金催化剂作为一种新型催化材料,近年来受到国内外催化工作者的高度重视. 关于非晶态合金催化剂的制备方法、结构、组成、物理性质和催化活性已有大量文献报道^[1,2]. 采用不同载体和

不同方法制备的负载型非晶态合金催化剂的物化性质有很大区别. 在制备方法方面,化学法由于制备条件相对简单,成本较低,而被认为是具有实用价值的方法^[2]. 其中的化学还原法,对于制备粉末载体

收稿日期: 2003-03-06. 第一作者: 王来军, 男, 1971 年生, 博士研究生.

联系人: 陶克毅. Tel/Fax: (022)23500027; E-mail: kytao@nankai.edu.cn.

基金项目: 国家自然科学基金(20003006), 天津市自然科学基金(031606211)和南开大学-天津大学联合研究院教育部南开大学及天津大学科技合作基金资助项目.

负载的非晶态合金催化剂而言,实际上还可分为浸渍还原法^[3,4]、化学沉积法和化学镀法^[5,6]等多种方法。

例如,在制备粉末载体负载的 NiB 非晶态合金时,浸渍还原法是预先在载体上浸渍镍盐,然后用 KBH₄ 或 NaBH₄ 还原。该法的缺点是并非所有负载在载体上的 Ni²⁺ 都能被还原,致使 Ni 的利用率较低^[1]。化学沉积法是将粉末载体与金属盐溶液充分混合,然后用 KBH₄ 或 NaBH₄ 还原。这两种方法的共同缺点是还原液 KBH₄ 或 NaBH₄ 在滴加的过程中会部分分解,使其利用率降低。为了克服上述缺点,我们利用 TiO₂ 粉末为载体,以化学镀法制备了负载型 NiB/TiO₂ 非晶态合金催化剂。

粉末载体负载 P 型非晶态合金催化剂的制备通常是预先配制金属盐与次磷酸钠的混合溶液(此时可不加传统化学镀法中必须加入的各种助剂),然后加入粉末载体,在较高温度下引入少量 KBH₄ 或 NaBH₄ 诱导剂^[5,7,8]或在载体上预先负载诱导活性金属组分^[6,9,10]。因为次磷酸钠与镍盐在室温下不反应,其混合液比较稳定,即相当于镀液,故称这种方法为化学沉积法^[7,8]或化学镀法^[6]。

但是,对于粉末载体负载的 B 型非晶态合金催化剂的制备而言,粉末化学镀法和浸渍还原法及化学沉积法存在本质上的区别。传统意义上的化学镀是指在具有催化能力的活性表面(如碳钢、铸铁、铝、有色金属及合金钢等)上通过自催化作用进行的金属沉积^[11]。本文提出的粉末化学镀法是将传统意义上的化学镀原理和技术应用到粉末中,该方法需预先配制稳定的镀液,并在载体上预浸渍诱导剂,以期在载体上先通过诱导催化形成核,然后再通过自催化过程形成非晶态合金镀层。镀液中既含有 Ni²⁺ 盐,又含有 KBH₄,但由于 Ni²⁺ 被络合剂络合,故 BH₄⁻ 不与 Ni²⁺ 直接发生反应,镀液是稳定的。而无论是浸渍还原法还是化学沉积法,BH₄⁻ 都直接与 Ni²⁺ 发生反应。

由于 B 型非晶态合金催化剂的加氢活性通常比 P 型的高,所以研究粉末载体负载 B 型非晶态合金的制备方法和机制在理论和实际应用上具有重要意义。我们前期的研究结果表明,NiB/TiO₂ 具有良好的催化加氢性能,但其制备方法为浸渍还原法,制备条件比较苛刻(268~273 K,氮气保护)^[7,12~14]。本文采用粉末化学镀法(常温,无需氮保护)制备了

NiB/TiO₂ 负载型非晶态合金催化剂,用于催化环丁烯砜加氢反应,并将其与相应方法制备的纯态 NiB 非晶态合金进行对比;用 XRD,ICP,SEM,TEM 和 DSC 等手段对催化剂的物性以及 NiB 非晶态合金与 TiO₂ 载体之间的相互作用进行了表征。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

1.1.1 纯态 NiB 非晶态合金

采用诱导化学沉积法制备纯态 NiB 非晶态合金。首先用 NiSO₄·6H₂O(分析纯,天津市化学试剂三厂),KBH₄(分析纯,天津市化学试剂研究所)和氨水(分析纯,天津市化学试剂三厂)配制适量的化学镀溶液,使 NiSO₄·6H₂O 和 KBH₄ 的浓度分别为 27 和 5.5 g/L。室温下向化学镀溶液中加入几滴浓度为 1 000 μg/g 的 PdCl₂(一级,上海兴华贵金属厂)溶液,几分钟后发生诱导化学还原反应,生成黑色沉淀 NiB。产物用去离子水洗涤至中性,然后保存在无水乙醇中,备用。

1.1.2 负载型 NiB/TiO₂ 非晶态合金

采用粉末化学镀法制备 Pd²⁺ 负载量为 50 μg/g 的 Pd²⁺/TiO₂。称取 5.0 g 的 TiO₂(锐钛矿型,98.0%,南京钛白化工有限公司),浸渍于一定浓度的 PdCl₂ 水溶液中,搅拌 4 h,抽滤,将所得滤饼于 393 K 烘干、粉碎。室温下向预先制得的化学镀溶液中加入适量的 Pd²⁺/TiO₂ 粉末,粉末载体很快变黑,生成 NiB/TiO₂。产物用去离子水洗涤,然后保存在无水乙醇中,备用。

1.2 催化剂的表征

XRD 测定在日本理学 D/max-2500 型 X 射线衍射仪上进行,Cu 靶,K 射线源,电流为 100 mA。用美国 TJA 公司 ICP-9000(N+M)型电感耦合等离子体发射光谱仪分析测定样品的组成。用日立 S-3500N 型扫描电镜和 Philips EM 400ST 型透射电镜观测样品形貌与颗粒大小。以无水乙醇为分散剂,用超声波处理机对样品进行超声处理 5 min。吸取适量超声分散后的样品滴加到 TEM 测试专用铜网上,晾置干燥后进行 TEM 测试;吸取适量超声分散后的样品滴加到 SEM 测试专用样品台上,晾干、喷金处理后进行 SEM 测试。采用 Netzsch-DSC 204 型热分析仪进行 DSC 测定,载气为高纯氮,流速为 20 ml/min,样品在 353 K 下恒温 10 min,然后以 10 K/min 的升温速率升至 773 K。

1.3 催化剂的活性评价

环丁烯砜(工业级,锦州六陆石化公司)加氢反应在 250 ml 高压反应釜中进行. 反应条件: 环丁烯砜/水比为 10 g/100 ml, 纯态 NiB 用量为 0.6 g, 负载型 NiB/TiO₂ 非晶态合金催化剂用量为 1.0 g, 对比用 Raney Ni(工业级,锦州六陆石化公司)用量为 1.4 g, 氢压力为 3.0 MPa, 反应温度为 328 K, 搅拌速率为 400 r/min, 反应时间为 2 h. 用气相色谱分析反应产物.

2 结果与讨论

2.1 催化剂的物相

图 1 为不同样品的 XRD 谱. 可以看见, TiO₂ 为锐钛矿型, 纯态 NiB 非晶态合金的 XRD 谱中, 在 2θ 45 处有一弥散峰, 这是 Ni 系非晶态合金的特征

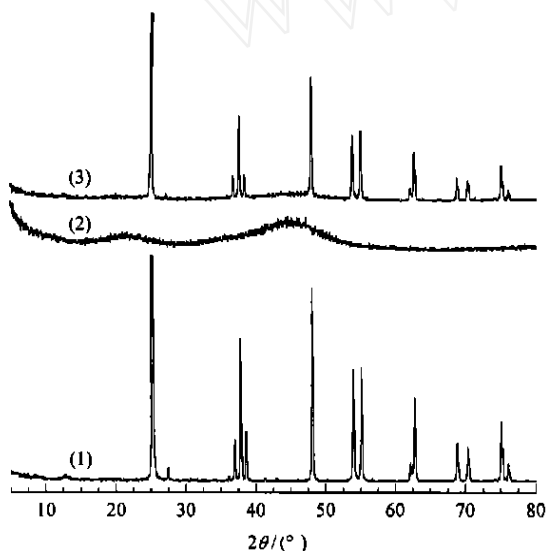


图 1 不同样品的 XRD 谱

Fig 1 XRD patterns of different samples

(1) TiO₂, (2) NiB, (3) NiB/TiO₂

衍射峰, 表明样品具有非晶态结构. 在 2θ 22 处出现的小弥散峰可能是合成时产生的无定形硼氧化物所致^[15,16]. 负载型 NiB/TiO₂ 非晶态合金的 XRD 谱中, 在 2θ 45 处存在宽化峰, 这说明 NiB 以非晶态合金的形式负载在 TiO₂ 载体上.

2.2 催化剂的组成和粒度

表 1 列出了 NiB 和 NiB/TiO₂ 非晶态合金催化剂的组成. 可以看出, NiB 非晶态合金负载前后的镍/硼原子比基本不变. 这是由于制备纯态和负载型非晶态合金的条件(如镀液组成和制备温度)完全一致, 所以这两个催化剂中镍/硼原子比应该相同.

表 1 不同非晶态合金催化剂的组成

Table 1 Composition of different amorphous alloy catalysts			
Catalyst	w(Ni)/%	n(Ni)	n(B)
NiB	77.63	60.0	40.0
NiB/TiO ₂	22.54	60.1	39.9

图 2 为 TiO₂, NiB 和 NiB/TiO₂ 样品的 SEM 照片. 可以看出, TiO₂ 由细小的球形颗粒组成; 纯态 NiB 非晶态合金催化剂主要为微米级球状颗粒. NiB/TiO₂ 与 TiO₂ 的 SEM 照片没有明显差别, 并且在 NiB/TiO₂ 的 SEM 照片中未发现与 NiB 颗粒大小相近的球状颗粒, 显然 TiO₂ 载体对 NiB 非晶态合金起到分散的作用.

图 3 为 TiO₂, NiB 和 NiB/TiO₂ 样品的 TEM 照片. 可以看出, TiO₂ 的平均粒径约为 100 nm. 纯态 NiB 非晶态合金为规则的圆球状, 平均粒径约为 800 nm. 将负载型 NiB/TiO₂ 非晶态合金的 TEM 照片与纯态 NiB 及载体 TiO₂ 的 TEM 照片进行对比可以看出, NiB/TiO₂ 催化剂上的 NiB 非晶态合金主要以半球形存在. NiB 非晶态合金负载前后颗粒形状的变化说明, TiO₂ 与 NiB 之间存在较强的相互

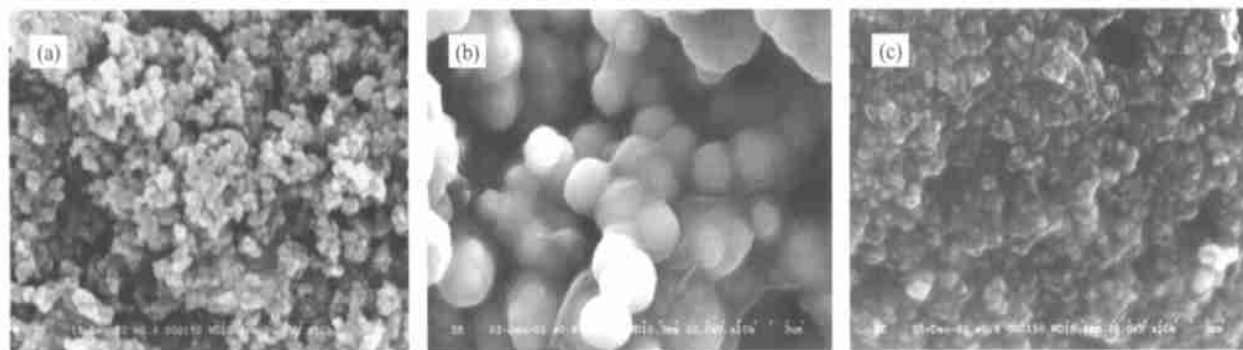


图 2 不同样品的扫描电镜照片

Fig 2 SEM photographs of different samples

(a) TiO₂, (b) NiB, (c) NiB/TiO₂

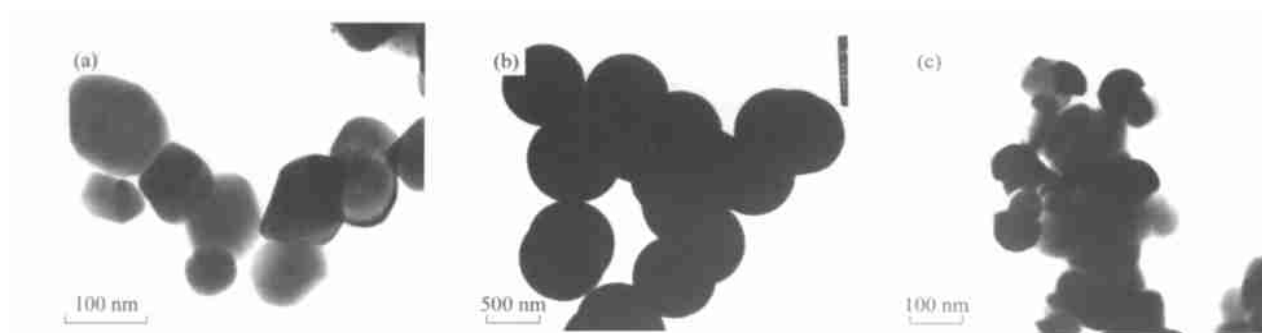


图 3 不同样品的 TEM 照片

Fig 3 TEM photographs of different samples

(a) TiO₂, (b) NiB, (c) NiB/TiO₂

作用. NiB 负载后颗粒明显减小,平均粒径约为 90 nm. 这进一步证实了 TiO₂ 载体对 NiB 非晶态合金的分散作用.

2.3 催化剂的热稳定性

DSC 曲线能表明非晶态合金在热处理过程中晶化的情况. DSC 曲线的放热峰对应于非晶态合金的晶化,放热峰的数目可用以说明晶化的步骤,放热峰的温度可用以判断样品的热稳定性. 图 4 为 TiO₂, NiB 和 NiB/TiO₂ 样品的 DSC 曲线. 由图 4 (1) 可以看出, TiO₂ 的 DSC 曲线中没有明显的吸热峰和放热峰出现,说明 TiO₂ 在低于 773 K 的温度下是稳定的,从而可排除 TiO₂ 载体对负载型 NiB/TiO₂ 非晶态合金 DSC 曲线的影响. 由图 4 (2) 可以看出, NiB 的晶化温度为 699.0 K; 而 NiB/TiO₂ 的最高晶化温度为 751.0 K, 并且在 652.3 和 692.8 K 处各出现一个肩峰. 这说明在热处理过程中 NiB 只有一步晶化, 而 NiB/TiO₂ 分三步晶化. 晶化步骤和

晶化峰温的不同说明非晶态合金与载体之间存在着相互作用,载体的引入延缓了热处理过程中 NiB 非晶态合金的彻底晶化. 马爱增^[17]采用浸渍还原法制备的负载型 NiB/SiO₂, NiB/Al₂O₃ 和 NiB/C 催化剂的晶化温度分别比纯态 NiB 的高 42, 52 和 20 K. 本文中 NiB/TiO₂ 的最高晶化温度比 NiB 的高 52 K, 与文献报道一致, 说明 NiB 非晶态合金负载后热稳定性得到了提高. 非晶态合金热稳定性的提高是 TiO₂ 载体与 NiB 之间发生相互作用造成的. Li 等^[6]从载体对 NiP 的分散作用、载体的热阱作用以及 NiP 与载体的相互作用等三个方面解释了 NiP 非晶态合金负载于 SiO₂ 后热稳定性提高的原因. NiB/TiO₂ 的热稳定性高于 NiB 的原因与之类似.

2.4 催化剂的活性

表 2 列出了 NiB, NiB/TiO₂ 和 Raney Ni 催化剂上环丁烯砜加氢反应的活性. 可以看出, NiB 非晶态合金催化剂上环丁烯砜的收率为 90.3%, NiB/TiO₂ 催化剂上环丁烯砜的收率为 98.3% (同比条件下与 Raney Ni 催化剂相当), 而 NiB/TiO₂ 催化剂中的 Ni 用量仅相当于 Raney Ni 的 15.7%. 空白实验表明, 由于 Pd 的负载量很低, 将前体 Pd²⁺ 加入到不含硫酸镍的化学镀液中得到 Pd/TiO₂ 的加氢催化活性可以忽略. 化学镀法制备 NiB/TiO₂ 的过程中, 由于发生了沉积反应, KBH₄ 还原 Pd²⁺ 产生的 Pd 晶核将逐渐被 NiB 所覆盖, 所以 NiB/TiO₂ 催化剂中微量 Pd 所起的催化加氢作用可以忽略.

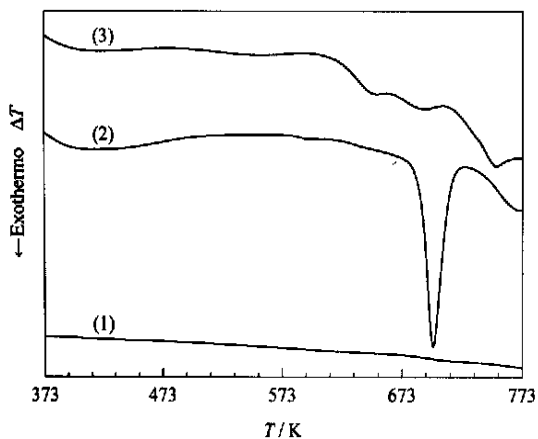


图 4 不同样品的 DSC 曲线

Fig 4 DSC curves of different samples

(1) TiO₂, (2) NiB, (3) NiB/TiO₂

表 2 不同催化剂上环丁烯砜加氢反应的活性

Table 2 Hydrogenation reactivity of sulfolene over different catalysts		
Catalyst	<i>m</i> (Ni) / g	<i>Y</i> (sulfolene) / %
NiB	0.47	90.3
NiB/TiO ₂	0.22	98.3
Raney Ni ^[14]	1.40	99.1

综上所述,对于负载型 NiB/ TiO₂ 非晶态合金催化剂,由于载体对 NiB 的分散作用,使其在较低 Ni 用量的情况下,催化活性可以达到甚至超过纯态 NiB,有望取代 Raney Ni 催化剂。

参 考 文 献

- Molnar A, Smith G V, Bartok M. *Adv Catal*, 1989, **36** (2): 329
- 闵恩泽,李成岳. 绿色石化技术的科学与工程基础. 北京: 中国石化出版社(Min E Z, Li Ch Y. *Base of Science and Engineering of Green Petrochemical Technology*. Beijing: China Petrochem Press), 2002. 250
- 马爱增,陆婉珍,闵恩泽(Ma A Z, Lu W Zh, Min E Z). CN 96/120 054.5. 1996
- Min E Z, Deng J F, Ma A Z, Lu W Zh. US 6 037 301. 2000
- Deng J F, Zhang X P, Min E Z. *Appl Catal*, 1988, **37** (1/2): 339
- Li H X, Wang W J, Li H, Deng J F. *J Catal*, 2000, **194** (2): 211
- 张西平,刘定江,邓景发. 催化学报(Zhang X P, Liu D J, Deng J F. *Chin J Catal*), 1990, **11**(3): 173
- 程庆彦. [博士学位论文]. 天津:南开大学(Cheng Q Y. [Ph D Dissertation]. Tianjin: Nankai Univ), 2001
- Ma A Z, Lu W Zh, Min E Z. *Chin Chem Lett*, 1999, **10** (9): 803
- 马爱增. 分子催化(Ma A Z. *J Mol Catal (China)*), 1999, **13**(5): 345
- 姜晓霞,沈伟. 化学镀理论及实践. 北京:国防工业出版社(Jiang X X, Shen W. *The Fundamental and Practice of Electroless Plating*. Beijing: National Defence Ind Press), 2000. 237
- 程庆彦,李伟,吴隽,关乃佳,陶克毅. 燃料化学学报(Cheng Q Y, Li W, Wu J, Guan N J, Tao K Y. *J Chin Fuel Chem Technol*), 2000, **28**(3): 249
- Cheng Q Y, Li W, Zhou Y, Zhang M H, Guan N J, Tao K Y. *Chin Chem Lett*, 2001, **12**(12): 1123
- 周瑛. [硕士学位论文]. 天津:南开大学(Zhou Y. [MS Dissertation]. Tianjin: Nankai Univ), 2002
- 杨军,崔黎丽,邓景发. 高等学校化学学报(Yang J, Cui L L, Deng J F. *Chem J Chin Univ*), 1994, **15**(12): 1848
- 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
- 马爱增. 催化学报(Ma A Z. *Chin J Catal*), 1999, **20** (6): 603

(Ed YP)