

粉末化学镀负载型 Nb/MgO 非晶态合金及其加氢催化性能

葛少辉^a 吴志杰^a 张明慧^{a*} 李伟^a 牟诗诚^b 陶克毅^a

(^a南开大学化学学院材料化学系 天津 300071; ^b国家纳米技术产业化基地 天津)

摘要 采用化学镀法制备了负载型 Nb/MgO 非晶态合金催化剂,改变了诱导金属 Ag 的负载量和镀液中 KBH_4 的含量。通过 XRD、ICP、HRTEM 等测试技术考察了 Ag 负载量和 KBH_4 对催化剂的物理性质以及环丁烯砜加氢催化活性的影响。通过 XRD 和 SAED 确认了 Nb/MgO 的非晶态结构。ICP 结果证明,提高 Ag 的负载量能够提高 Nb 负载量,进而提高催化剂的活性;镀液中 KBH_4 含量的改变并未改变非晶态合金 Nb 的组成但影响活性组分的负载量。

关键词 Nb/MgO,非晶态合金,粉末化学镀,环丁烯砜加氢

中图分类号:O643

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2006)03-0268-05

自 1980 年以来,采用化学还原法或骤冷法得到长程无序、短程有序的非晶态合金催化剂引起了广泛的关注^[1],其中非晶态合金特殊的结构和高的配位不饱和性在催化领域的研究日益深入^[2,3]。然而,上述方法制备的非晶态合金的低表面积和热不稳定性限制了非晶态合金催化剂的工业化。虽然通过非晶态合金的负载化可以解决非负载型催化剂表面积低和热稳定性差的问题^[4],但是催化剂制备成本也相应提高。因此,非晶态合金催化剂的制备技术已经成为催化剂工业化的瓶颈。我们前期的工作^[5,6]表明,采用粉末化学镀法制备负载型 Nb 非晶态合金催化剂可以克服上述缺点,其在环丁烯砜加氢制备环丁砜的反应中表现出优越的加氢性能。采用粉末化学镀法制备非晶态合金催化剂,催化剂的活性和稳定性都显著提高。因此,研究 Nb 非晶态合金催化剂的特点以及优化催化剂制备具有重要意义,其中,B 对 Nb 非晶态合金的结构和性能的影响研究具有更重要的理论和实际意义^[7]。本文结合化学镀法制备负载型 Nb 非晶态合金的特点^[8,9],通过改变载体中 Ag 的负载量及镀液中 KBH_4 和 NaOH 的用量,将镀液 pH 值控制在一定值,制备了不同的负载型 Nb 非晶态合金催化剂并进行了催化活性评价。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 KBH_4 、 AgNO_3 、乙二醇、NaOH、无水乙醇均为分析纯试剂;MgO (250 ~ 320 nm)和环丁烯砜为工业纯。采用英国 Radleys 平行反应站 (Carousel 6 Place Reaction Station) 进行改变 Ag 的负载量及改变镀液中 KBH_4 用量的实验。日本理学 D/MAX-2500 型 X 射线衍射仪, CuK 射线, 电流为 100 mA;

RIS Intrepid 型电感耦合等离子体发射光谱仪; JEM-2010FEF 型场发射能量过滤透射电子显微镜, 点分辨率 0.23 nm, 最小电子束斑尺寸为 0.5 nm; SP6800 型气相色谱仪 (山东鲁南分析仪器有限公司)。

1.2 催化剂的制备

通过粉末化学镀法制备负载型 Nb/MgO 非晶态合金催化剂,将 50 g MgO 粉末加入到约 100 mL 的 AgNO_3 溶液中 (控制负载 Ag 质量分数为 0.02% ~ 0.2%), 在 313 K 下搅拌 4 h, 然后将样品抽滤, 空气中晾干 24 h, 得 $\text{Ag}_2\text{O}/\text{MgO}$ 备用。将 1.6 g 的上述粉末加入到 150 mL 的 Nb 镀液中, 镀液组成为 1.25 ~ 5.5 g/L KBH_4 、12 g/L $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、10 ~ 20 g/L 乙二醇和 20 ~ 40 g/L NaOH。将上述 Nb 镀液在 318 K 水浴中加热搅拌 30 min, 得黑色 Nb/MgO 非晶态催化剂。产品经去离子水洗涤至中性后无水乙醇洗涤

2005-05-24 收稿, 2005-09-24 修回

天津市自然科学基金 (重点) 资助项目 (033802511)

通讯联系人: 张明慧, 男, 1972 年生, 副教授; E-mail: zhangmh@nankai.edu.cn; 研究方向: 多相催化与纳米催化

3 次,保存在无水乙醇中。

将 5 mL 的 0.2 mol/L AgNO_3 溶液加入到 300 mL 的 NB 镀液中,在 318 K 的水浴中搅拌反应 30 min。将产物洗涤至中性得纯态 NB (非负载型 NB) 催化剂,将其保存在无水乙醇中。

1.3 催化活性测试

采用环丁烯砜加氢制备环丁砜为探针反应,反应在 100 mL 的高压反应釜、30 g 环丁烯砜和 30 g 去离子水、催化剂用量为 0.3 g 或 0.4 g、反应温度为 328 K、搅拌速度为 600 r/min、 H_2 气压力为 3.0 MPa、反应时间为 2 h 条件下进行。产物采用气相色谱分析计算环丁烯砜的转化率。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征结果

图 1 显示了纯态 NB、MgO、Ag/MgO 和 NB/MgO 的 XRD 谱图。图中可见,纯态 NB (图 1 谱线 a) 具有非晶态结构^[10]。图 1 谱线 a 中,在 2θ 为 38.5 处出现尖锐的衍射峰为金属 Ag 的特征衍射峰;与图 1 谱线 b 对比,图 1 谱线 c 和谱线 d 在 2θ 为 38.0°、50.5 和 58.5 处出现了 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的衍射峰,表明在碱性镀液中,部分 MgO 转化成 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 。另外,图 1 谱线 d 在 2θ 为 45 处并未出现非晶态合金的特征弥散衍射峰,这是由于 NB 在 MgO 上实现了高分散 (见图 2)。

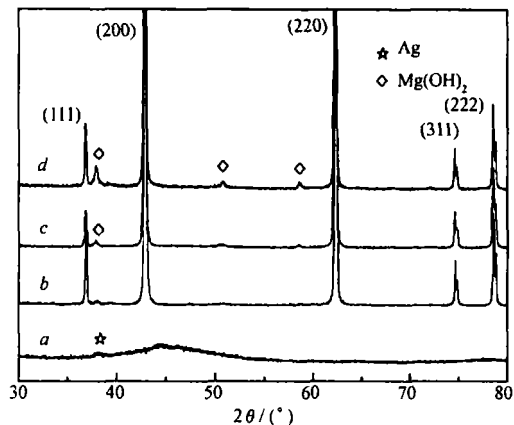


图 1 样品的 XRD 谱图

Fig 1 XRD patterns of samples

a. NB; b. MgO; c. Ag/MgO;

d. NB/MgO ($n(\text{Ni})/n(\text{B}) = 1.15$ in plating solution)

表 1 为镀液中不同 Ni 与 B 摩尔比的 NB/MgO 催化剂的组成。表中可见,纯态 NB 中 $n(\text{Ni})/n(\text{B}) = 1.9$,而在 NB/MgO 中 $n(\text{Ni})/n(\text{B}) = 2.9$ 。可能是 MgO 载体的引入导致了 NB 沉积过程的变化。从表 1 可见,当镀液 pH 值维持在 13.5 左右时,镀液中 KBH_4 加入量的改变 (镀液中 Ni/B 摩尔比的改变) 不影响 Ni/B 的组成, NB/MgO 中 $n(\text{Ni})/n(\text{B})$

保持在 2.9 左右。随 KBH_4 加入量的增加, NB 负载量逐渐提高,但当 KBH_4 用量达到一定值后 (镀液中 $n(\text{Ni})/n(\text{B}) = 1.15$ 时), Ni 的负载量无法提高,这是因为镀液中 Ni^{2+} 和乙二胺存在络合平衡,而诱导金属 (Ag) 的负载量一定,反应前后镀液 pH 变化范围较小,因此 Ni^{2+} 不能被完全沉积。王来军等^[6]对比了在氨水体系和乙二胺体系中粉末化学镀负载型 NB/MgO 非晶态合金中,确认在乙二胺体系中化学镀 NB/ TiO_2 非晶态合金, NB 团簇更小,环丁烯砜加氢反应的催化活性更高。本文对乙二胺体系下的 NB 镀液进行进一步研究发现,镀液中 KBH_4 的含量能影响 NB 的负载量,进而影响催化剂的加氢活性。

表 1 由不同 Ni 与 B 摩尔比镀液制得的 NB/MgO 催化剂的组成及其催化活性

Table 1 The compositions and catalytic activities of NB/MgO prepared with different Ni/B molar ratio of plating solution

Sample	$n(\text{Ni})/n(\text{B})$ (plating solution)	(Ni) / %	NB (molar ratio)	Conversion of sulfolene / %
NB			$\text{Ni}_{64.9}\text{B}_{35.1}$	58.4
NB/MgO-1	1.025	7.79	$\text{Ni}_{74.5}\text{B}_{25.5}$	37.4
NB/MgO-2	1.05	8.36	$\text{Ni}_{73.6}\text{B}_{26.4}$	55.5
NB/MgO-3	1.10	13.11	$\text{Ni}_{73.5}\text{B}_{26.5}$	76.9
NB/MgO-4	1.15	14.87	$\text{Ni}_{74.1}\text{B}_{25.9}$	79.7
NB/MgO-5	1.20	14.86	$\text{Ni}_{73.6}\text{B}_{26.4}$	80.1
Raney Ni				65.4

The load of Ag in MgO is 0.15% (mass fraction), the use of catalysts in hydrogenation is 0.3 g

图 2 显示了引入诱导金属 Ag 后所生成的 NB/MgO-4 非晶态合金的 HRTEM 图。对图 2 中的 NB

团簇 a 进行 EDS 表征显示,该团簇的组成为 Ni 和 B;团簇 b 的 EDS 则显示,NB 团簇中存在金属 Ag。王来军等^[6]发现在粉末化学镀 NB 非晶态合金过程中,Ag 具有诱导化学镀发生的作用。图 2 进一步证明,Ag 在 NB 团簇的沉积过程中,金属 Ag 被部分沉积 NB 团簇包覆。在化学镀过程中^[11],原子氢是主要的还原剂。对于粉末化学镀 NB 非晶态合金,金属 Ag 能够催化 KBH_4 分解生成氢气和原子氢^[12-15],原子氢则吸附于金属 Ag 表面。在前期的工作中^[16],我们发现,金属 Ag 诱导镀液发生反应的过程中,载体表面出现少部分分散的 NB 团簇;诱导期过后,由于 NB 团簇的自催化作用,大量的 Ni^{2+} 被还原并沉积到载体表面,同时伴随着大量的氢气生成,最终在载体表面形成高分散的 NB 团簇。

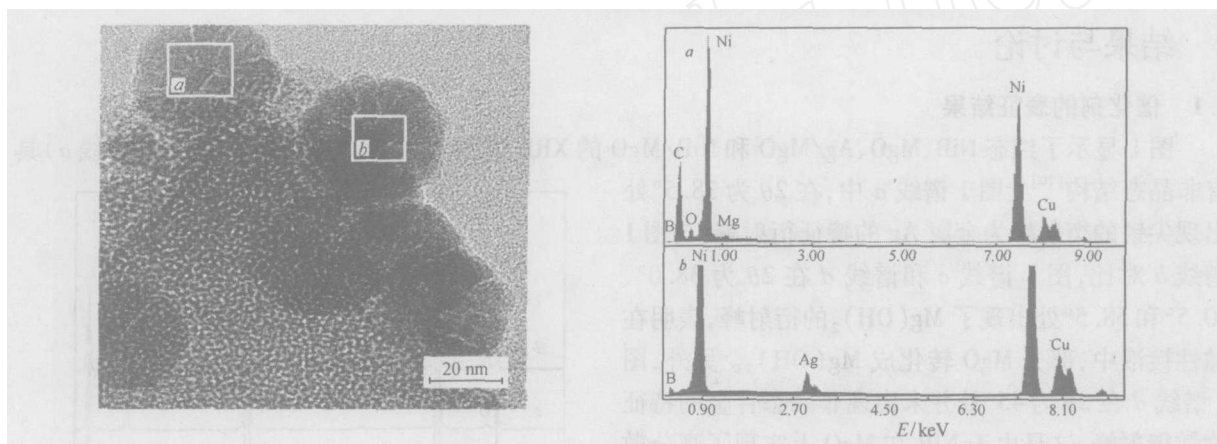


图 2 NB/MgO-4 的 HRTEM 图和 EDS

Fig 2 HRTEM photograph of NB/MgO-4 and EDS

图 3 和图 4 为 NB/MgO 非晶态合金催化剂的 TEM 和 HRTEM 图。图 3 显示了负载型 NB/MgO 的整体形貌图。图中的深色背底呈球状分布为 NB 非晶态合金团簇。由图 3 可以发现,采用粉末化学镀法制备 NB/MgO 催化剂,NB 能够实现高分散,当 KBH_4 的加入量较小时,NB 粒径明显减小(20 nm 左右,图 3a 和图 4a)。图 4d 中的 SAED 图证明,所制备的负载型 NB/MgO 催化剂中,NB 团簇具有非晶态结构。研究表明,纯态 NB 合金的团簇是球形的,大小在 20 nm 左右而且呈团聚状^[6]。这是由于纳米粒子的粒径越小,其表面能越高,纳米粒子趋向于通过粒子间的团聚来降低表面能。NB/MgO 的 HRTEM 图(图 4)表明,负载后的 NB 团簇为球状和半球状,其粒径在 20~70 nm 之间。从图 4 中可以看出,当镀液中 $n(\text{Ni})/n(\text{B}) = 1.0.5$ 时,NB 团簇具有类似花瓣状结构。Yin 等^[13]认为,在 NiP 的沉积过程中伴随着原子氢和 H_2 气的扩散, H_2 气的析出容易导致生成含有气泡的镀层。在化学镀 NB 非晶态合金过程中^[16],溶液中大量的 Ni^{2+} 被还原并沉积到载体上,其间伴随着大量 H_2 气逸出,因此,该花瓣结构的形成可能是由于 NB 团簇的团聚形成或是 H_2 气逸出形成的孔结构。在化学镀制备非晶态合金膜的过程中,对基体表面进行处理有利于镀层的均匀性,然而,在粉末化学镀过程中,同类载体的表面缺陷位的数目是固定的,即 MgO 载体上提供 NB 团簇沉积的缺陷位是有限的。因此镀液中 KBH_4 含量的改变并未能改善 NB 团簇的分散性, KBH_4 含量的增加直接导致 NB 团簇的长大,进而提高 NB 的负载量。

2.2 催化剂的催化性能

图 3 和图 4 表明,当镀液中 $n(\text{Ni})/n(\text{B}) = 1.0.25$ 时,NB/MgO 中 NB 团簇最小(20 nm),但此时 NB/MgO 的催化加氢活性最低(表 1),这是由于 Ni 的负载量过低导致的。而当镀液中 $n(\text{Ni})/n(\text{B}) = 1.1.5$ 时,Ni 的负载量达到最大值,催化剂的活性大大提高并且超过骨架镍。当 Ni 与 B 摩尔比继续减少,Ni 的负载量不会提高,催化剂活性并未明显改善。

表 2 显示了固定镀液中 $n(\text{Ni})/n(\text{B}) = 1.1.5$ 时,改变载体中 Ag 负载量对催化剂催化活性的影响。随着 Ag 的负载量的提高,NB 团簇的组成未发生明显变化,Ni 负载量显著提高,进而提高催化剂的活性。

通过金属诱导化学镀法制备了 NB/MgO 非晶态合金催化剂。实验表明,镀液中 KBH_4 的用量的改变不影响催化剂 Ni/B 的组成;ICP 结果证明,Ag 负载量和 KBH_4 用量都能影响活性组分的负载量,进而

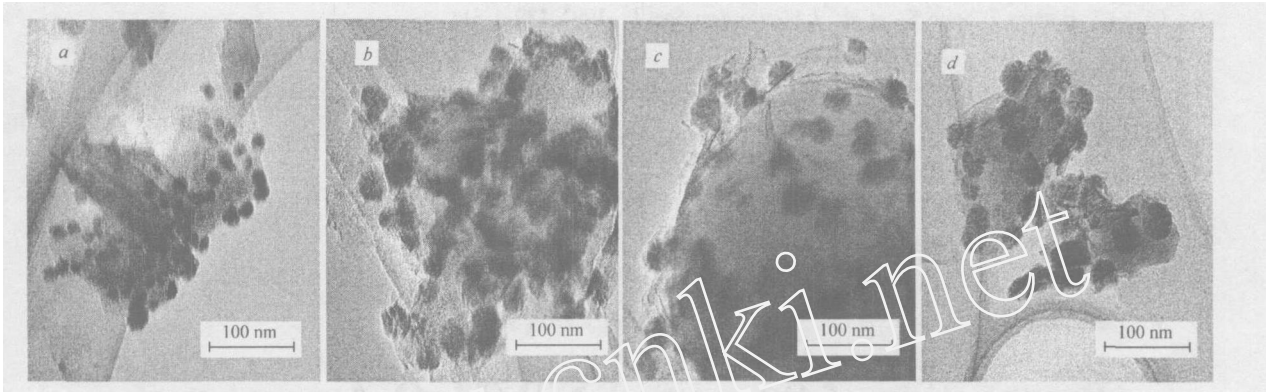


图 3 NB/MgO 的 TEM 图

Fig 3 TEM photographs of NB/MgO samples

a NB/MgO-1; b NB/MgO-2; c NB/MgO-3; d NB/MgO-5

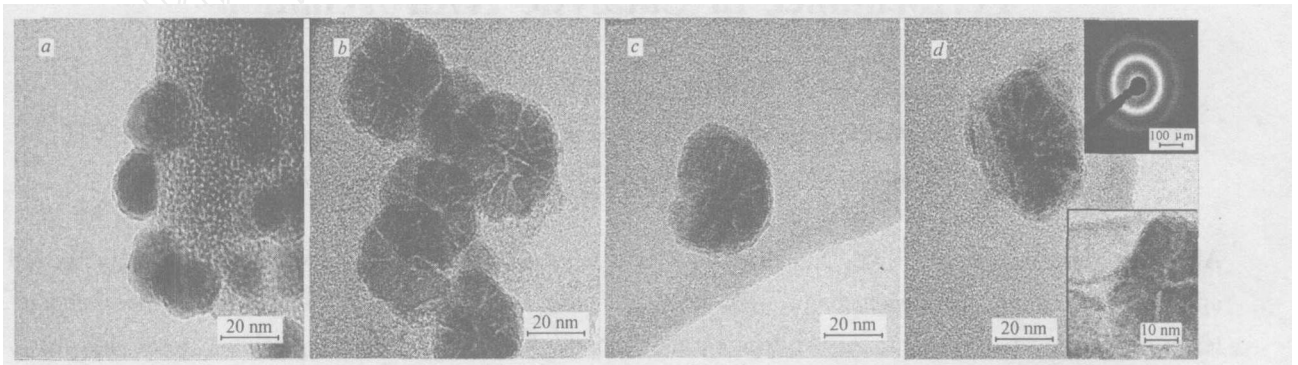


图 4 NB/MgO 的 HRTEM 图

Fig 4 HRTEM photographs of NB/MgO

a NB/MgO-1; b NB/MgO-2; c NB/MgO-3; d NB/MgO-5

影响催化剂活性;适当提高载体中 Ag 的负载量和增加镀液中 KBH_4 用量可以提高 NB 的催化活性。

表 2 载体中 Ag 负载量对负载型 NB/MgO 非晶态合金催化活性的影响

Table 2 The influence of Ag loading to the catalytic activities of supported NB/MgO alloy catalysts

Sample	(Ag) / %	(Ni) / %	NB (molar ratio)	Conversion of sulfolene / %	Sample	(Ag) / %	(Ni) / %	NB (molar ratio)	Conversion of sulfolene / %
NB/MgO-6	0.020	9.10	$\text{Ni}_{74.9}\text{B}_{25.1}$	66.5	NB/MgO-4	0.15	14.24	$\text{Ni}_{74.1}\text{B}_{25.9}$	91.3
NB/MgO-7	0.025	9.81	$\text{Ni}_{75.5}\text{B}_{24.5}$	68.4	NB/MgO-10	0.20	14.87	$\text{Ni}_{74.6}\text{B}_{25.4}$	93.2
NB/MgO-8	0.05	13.89	$\text{Ni}_{74.6}\text{B}_{25.4}$	90.2	Raney Ni				70.3
NB/MgO-9	0.10	14.03	$\text{Ni}_{74.5}\text{B}_{24.5}$	90.9					

The molar ratio of Ni/B in plating solution is 1:1.5 and the use of catalysts in the hydrogenation is 0.4 g

参 考 文 献

- Smith G V, Brewer W E. Proceedings the 7th International Congress on Catalysis[C], Tokyo, 1980: 355
- Peuckert M, Baiker A. *J Chem Soc, Faraday Trans 1* [J], 1985, **81**: 2 797
- YANG Jian-Ming (杨建明), LU Jian (吕剑). *Chin J Appl Chem (应用化学)* [J], 2002, **19** (12): 1 200
- Deng J F. *Curr Top Catal* [J], 1999, **2**: 1
- LI Wei (李伟), ZHANG Ming-Hui (张明慧), WANG Peng-Fei (王鹏飞), et al. *Chin J Appl Chem (应用化学)* [J], 2004, **21** (3): 231
- WANG Lai-Jun (王来军), ZHANG Ming-Hui (张明慧), LI Wei (李伟), et al. *J Chin Catal (催化学报)* [J], 2005, **26** (2): 91
- Li H-X, Li H, Dai W-L, et al. *Appl Catal A* [J], 2003, **238**: 119
- Brenner A, Riddell G E. *J Res NBS* [J], 1946, **37** (1): 31

- 9 Osaka T, Homma T, Saito K, *et al* *J Electrochem Soc*[J], 1992, **139**: 1 311
- 10 Chen Y. *Catal Today*[J], 1998, **44**: 3
- 11 JIANG Xiao-Xia(姜晓霞), SHEN Wei(沈伟). The Fundamental and Practice of Electroless Plating(化学镀理论及实践) [M]. Beijing (北京): National Defence Industry Press(国防工业出版社), 2000: 237
- 12 Jana N R, Sau T K, Pal T. *J Phys Chem B* [J], 1999, **103**: 115
- 13 Yin X, Hong L, Chen B-H, *et al* *J Coll Inter Sci*[J], 2003, **262**: 89
- 14 Gang W, Hualan Z, Zhiguo L, *et al* *J Phys Chem B* [J], 2005, **109**: 8 739
- 15 Van Hying D L, Zukoski C F. *Langmuir*[J], 1998, **14**: 7 034
- 16 Wu Z-J, Zhang M-H, Ge S-H, *et al* *J Mater Chem* [J], 2005, **15**: 4 928

Preparation of Supported NiB/MgO Amorphous Alloy by Powder Electroless Plating and its Performance in Catalytic Hydrogenation

GE Shao-Hui^a, WU Zhi-Jie^a, ZHANG Ming-Hui^{a*}, LI Wei^a, MU Shi-Cheng^b, TAO Ke-Yi^a

^a*Institute of New Catalytic Materials Science, College of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071;*

^b*Nanotechnology Industrialization Base of China, Tianjin)*

Abstract The supported NiB/MgO amorphous alloy catalyst was prepared by powder electroless plating and applied in the catalytic hydrogenation of sulfolene to sulfolane. The XRD, ICP, HRTEM were used to characterize the as-prepared samples, the Ag loading and amount of KBH₄ in the plating solution were changed to optimize the preparation of NiB/MgO catalyst. The characterizations of XRD and SAED revealed the amorphous structure of the sample, and the results of ICP showed that the load of Ag could improve the Ni loading, resulting in enhancing the catalytic activity. Moreover, the different amounts of KBH₄ in the plating solution could not change the composition of NiB/MgO but has an affect on the load of NiB.

Keywords NiB/MgO, amorphous alloy, electroless plating, hydrogenation, sulfolene