

以次磷酸镍为原料制备 NiP 和 NiPB 非晶态合金的新方法*

马延凤 李伟 张明慧 张宝贵 陶克毅

(南开大学化学学院, 天津 300071)

摘要 以次磷酸镍为原料用化学还原法制备出了 NiP 和 NiPB 非晶态合金. 用 ICP、XRD 和 TEM 等方法对催化剂物性进行了表征. 研究了制备条件, 如原料浓度、温度、pH 值及引发剂的加入对制备 NiP 非晶态合金的影响. 在 300 K 下所制备的 NiP 非晶态合金平均粒径约为 30 nm. 研究了原料浓度与原料配比对 NiPB 非晶态合金物性的影响, 可通过改变原料浓度和配比得到所需组成的 NiPB 非晶态合金. NiPB 非晶态合金平均粒径约为 15 nm.

关键词: 次磷酸镍, 化学还原法, 非晶态镍-磷合金, 非晶态镍-磷-硼合金

中图分类号: O643.3

非晶态合金是一类具有特殊磁性和催化性能的材料. 化学还原法作为合成非晶态合金的方法之一, 由于方法简单易行, 组成具有可调变性而引起化学工作者的兴趣. 用化学还原法合成了一批由 Fe、Co、Ni 等金属与类金属 B、P 组成的非晶态合金^[1-10], 并将其应用于烯烃、芳烃、醛酮和硝基化合物的加氢反应中, 取得了很多成果. 其中 P 型非晶态合金由于颗粒粒径较大、比表面积小, 使其在催化反应上的应用受到了限制.

关于化学还原法制备 NiP、NiPB 非晶态合金及其在催化反应上的应用, 已有较多的研究报导^[3-9], 其中沈俭一等^[3-7]专门就其制备方法进行了系列研究, 考察了反应条件的影响, 对产物的物性进行了表征. 后又改进了 NiP 非晶合金的制备方法, 大大降低了制备所需的反应温度, 其方法是加入少量硼氢化钾 (KBH₄) 溶液作为引发剂, 可使 NiP 的制备温度从水溶液的沸点降低到室温的条件下进行^[4]. 所合成的 NiP 非晶态合金平均粒径一般在 110 ~ 150 nm, NiPB 非晶合金平均粒径约为 40 nm.

本文报导了一种以次磷酸镍 (Ni(H₂PO₂)₂) 为原料合成 NiP、NiPB 非晶态合金的新途径, 合成出的 NiP 非晶合金粒径在 5 ~ 70 nm, 平均粒径约 30 nm,

NiPB 非晶态合金的平均粒径约 15 nm. 由于粒径大大降低, 可以预计. 这类非晶态合金的反应活性也会得到提高.

1 实验部分

NiP 非晶合金的制备方法如下: 将一定量的次磷酸镍 (Ni(H₂PO₂)₂)、醋酸钠 (CH₃COONa)、柠檬酸钠 (Na₃C₆H₅O₇) 溶于 100 mL 蒸馏水中, 加热到所需温度后, 加入几滴 KBH₄ 溶液引发反应进行, 搅拌至反应结束后, 离心、水洗至中性. 不同条件下次磷酸镍自分解反应结果列于表 1 中. 次磷酸镍用电解法自制. 对比用 NiP 非晶合金的制备方法见文献^[10].

NiPB 非晶合金的制备方法如下: 300 K 下将一定浓度的 KBH₄ 溶液逐滴加入一定浓度的次磷酸镍溶液中, 滴完后继续搅拌至反应结束, 产物经离心、水洗至中性后, 保存在乙醇中. 改变原料浓度与配比对组成的影响结果列于表 2 中.

样品的 X 射线衍射 (XRD) 采用日本理学 D/MAX-2500 型 X 射线衍射仪, Cu K_α 射线, λ = 154.05 pm, 电压为 40 kV, 电流为 100 mA. 样品组成由美国 TJA 公司 ICP-9000(N+M) 型电感耦合等

2002-01-17 收到初稿, 2002-04-01 收到修改稿. 联系人: 陶克毅 (E-mail: kyTao@263.net). * 国家自然科学基金 (20003006) 和天津市自然科学基金 (031606211) 资助项目

表 1 不同条件下制备的 NiP 非晶合金组成及产量

Sample	Ni(H ₂ PO ₂) ₂	CH ₃ COONa	Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇	T	Yield	Appearance of	Composition**
	g	g	g	K	g	product*	x(%)
1	6	-	-	373	0.4	N	Ni ₆₂ P ₃₈
2	6	-	4	358	0.6	M	
3	6	2	4	358	0.6	M	Ni ₅₁ P ₄₉
4	12	2	4	358	1.3	M	Ni ₅₃ P ₄₇
5	24	2	4	300	3.2	B	Ni ₆₅ P ₃₅

* B: Black powder; M: Black powder + Nickel-plate; N: Nickel-plate; Sample 1 without KBH₄;

** The composition of the samples is the composition of the black powders except sample 1

离子体发射光谱仪分析测定 (ICP). 观测样品形貌与颗粒大小使用 PHILIPS EM400ST 型透射电镜 (TEM), 测定前样品用超声波分散 5 min.

2 结果与讨论

2.1 NiP 非晶态合金的制备

由于使用次磷酸镍作原料, Ni²⁺与H₂PO₂⁻的摩尔比始终为 1:2, 则改变其它反应条件是否影响产物组成与产量是值得研究的问题. 为此选择温度、溶液的 pH 值、添加剂、反应物的浓度以及引发剂等因素进行研究.

2.1.1 pH 值及添加剂的影响

pH 值小于 3 时, 次磷酸镍不发生自氧化还原反应; pH 值大于 6 时, 若不加络合剂, 镍离子易水解生成绿色的水合物絮状沉淀. 加入柠檬酸钠络合剂, 溶液在 pH 值小于或等于 9 范围内保持稳定, 此时若在某一区域瞬间增大 pH 值, 可促使次磷酸镍发生分解生成黑色沉淀. pH 值大于 10 后, 又会发生镍离子的水解反应. 因此反应选在 pH 6~9 之间, 并加入一定量的缓冲剂与络合剂.

2.1.2 引发剂的作用

不加 KBH₄ 作为引发剂, 单独加热次磷酸镍溶液, 沸腾一段时间后才发生反应, 且只在容器壁及底部生成银色的化学镀层 (表 1 中样品 1). 加入几滴 KBH₄ 作为引发剂, 反应可以在室温下进行, 并且可以得到纯净的黑色沉淀产物 (表 1 中样品 5).

2.1.3 温度影响

反应温度高易发生化学镀, 影响产品的产量和纯度 (表 1); 改变反应温度也会影响产物的组成, 降低反应温度, 产物中金属镍的含量增高 (表 1 中样品 4 与 5).

2.1.4 次磷酸镍浓度影响

提高次磷酸镍浓度, 产物产量和组成中金属镍的含量略有提高 (表 1 中样品 3 与 4).

以次磷酸镍为原料制备的 NiP (5 号样品) 的 XRD 谱图 (图 1) 中, 在 2θ 为 45° 附近出现一展宽的弥散峰, 此峰为 Ni-P 非晶态合金的特征衍射峰, 表明 NiP 合金是非晶态.

图 2 是 NiP 非晶态合金的透射电镜照片, 图片中显示 NiP 合金粒子为球形颗粒, 粒径从 5~70 nm

表 2 不同条件下制备的 NiPB 非晶态合金组成

Table 2 Composition of NiPB amorphous alloys prepared under different conditions

Sample	Concentration of	Concentration of	Mole ratio of	x(%)		
	Ni(H ₂ PO ₂) ₂ (mol · L ⁻¹)	KBH ₄ (mol · L ⁻¹)	Ni(H ₂ PO ₂) ₂ /KBH ₄	Ni	P	B
1	0.6	0.8	1:0.5	38	57	5
2	0.6	1.6	1:1	35	58	7
3	0.6	3.2	1:2	53	25	22
4	1	2	1:1	54	33	13
5	1	2	1:2	69	11	20

均有一定的分布, 平均粒径大约 30 nm. 其原子组成为 $Ni_{65}P_{35}$. 用次磷酸钠还原硫酸镍制备的 NiP 粒径平均约 70 nm, 原子组成为 $Ni_{76}P_{24}$ ^[10]. 比较二者组成可知, 以次磷酸镍为原料制备的 NiP 非晶合金中类金属 P 的含量较高, 而类金属 P 含量增高, 更能有效地阻隔金属原子, 减少合金中的金属-金属键, 使金属原子的聚集程度降低, 因而表现出的颗粒粒径较小.

2.2 NiPB 非晶态合金的制备

在不同条件下制备的 NiPB 的 X 射线衍射图(图 1)中, 2θ 为 45° 附近均出现一展宽的弥散峰, 此峰为非晶态 Ni-B-P 的特征衍射峰, 并且在所有谱图中均未有尖锐的晶相峰出现, 表明上述 NiPB 均为非晶态. 样品 1、2 及 4 号在 2θ 为 27° 、 35° 附近出现弥散峰, 属于无定形的 B_2O_3 、 P_2O_5 及金属镍与硼、磷所形成的无定形氧化物 $Ni_2B_2O_5$ 、 $Ni_2P_2O_7$ 的衍射峰, 表明这三个样品在制备过程中发生了部分氧化. 结合表 2 中原料配比及组成分析, 此三个样品制备时硼氢化钾的加量较小, 而当原料中硼氢化钾与次磷酸镍的摩尔比提高到 2:1 后(样品 3、5), XRD 谱图中在氧化物对应的角度未明显出现衍射峰, 可以认为硼氢化钾加入量较多时, 可以给反应体系提供一还原气氛, 在保证镍离子充分还原的同时, 减少产物在制备过程中的氧化程度. 这一点在做 ICP 测定时也得到了证实, 1、2 号样品所检测出的 Ni+P+B 的重量占总重的比例只有 55% 左右,

而 5 号样品检测出的重量占总重的 94%, 证明前者所含的氧化物比例高. 另外 B 含量较高的 3、4 和 5 号样品在 2θ 为 22° 附近出现无定形 B 的特征峰.

改变反应原料的浓度与配比, 对产物 NiPB 非晶态合金的组成有很大影响(表 2). 增大硼氢化钾/次磷酸镍的摩尔比, 金属 Ni 含量和类金属 B 含量随之提高, 类金属 P 含量则随之减少; 提高次磷酸镍的浓度, 金属 Ni 含量随之增加, 类金属 P 含量随之减少; 提高硼氢化钾的浓度, 类金属 B 含量随之增加. 因而, 通过调整原料浓度与配比可以很方便地得到所需组成的 NiPB 非晶态合金材料.

为观察 NiPB 非晶态合金的粒子大小与形貌, 取 5 号样品做透射电镜. 图 3a 为整体形貌, 图 3(b、c、d)则分别取其中某一局部.

图 3(b、c)中 NiPB 均聚集成不规则形状颗粒, 粒径分别约 30 和 5 nm. 图 3d 中样品颗粒更细, 类似于絮状物分布. 图 3a 中可以看到 b、c、d 三种状态的物质, 其中絮状物均匀覆盖于不规则形状的粒子上. 这种 NiPB 粒子有别于以次磷酸镍为原料制备的 NiP 非晶态合金的颗粒(图 2), NiP 颗粒为接近完美的球形粒子. 两者颗粒大小与形貌的不同可能是由于类金属 P、B 与金属 Ni 之间作用不同^[8], 其中 P 与 Ni 之间的结合力要高于 B 与 Ni 之间的作用力, 同时类金属 P、B 之间基本不存在相互作用, 这种力的不均匀性可能促使 NiPB 非晶合金聚集成不规则形状颗粒.

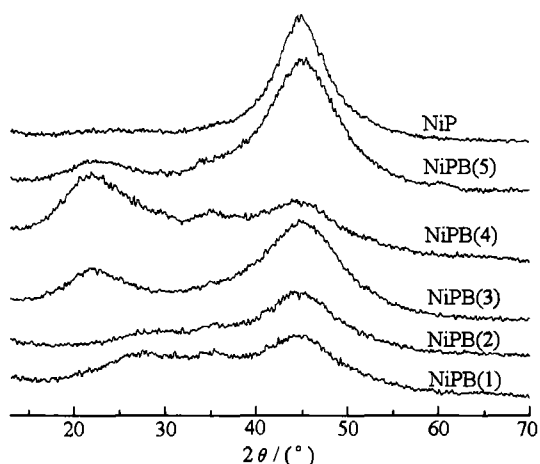


图 1 NiP 和 NiPB 非晶态合金的 XRD 图

Fig. 1 XRD Patterns of NiP and NiPB samples

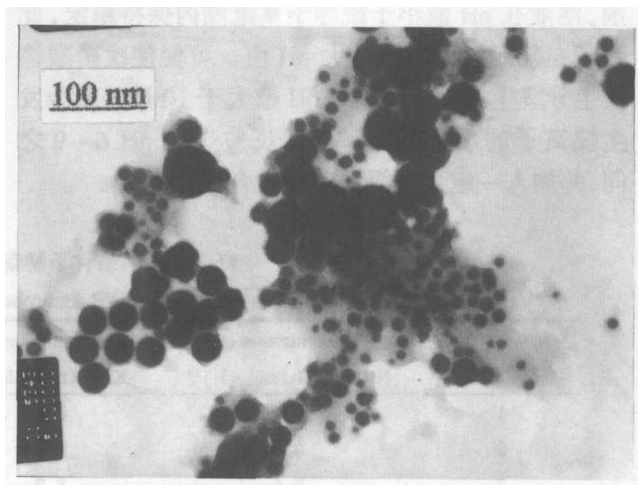


图 2 NiP 非晶态合金的 TEM 图

Fig. 2 TEM of NiP amorphous alloy

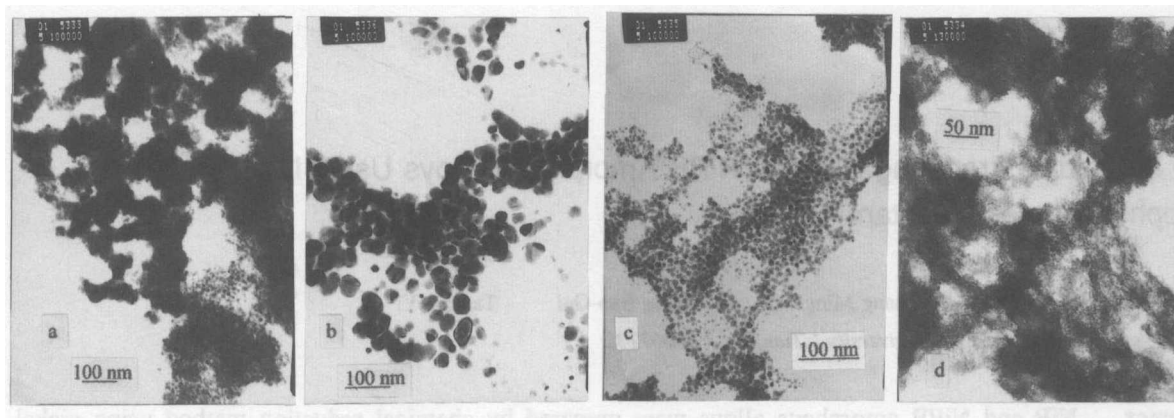


图3 NiPB 非晶态合金的 TEM 图

Fig. 3 TEM photo of NiPB amorphous alloys (sample 5)

3 结 论

1) 在制备 NiP 非晶态合金过程中,次磷酸镍浓度、温度、pH 值及引发剂(KBH_4)对产物 NiP 非晶态合金的组成及产量均有一定的影响。

2) 以次磷酸镍为原料制备 NiPB 非晶态合金时,通过改变原料浓度和配比可以得到所需组成的 NiPB 非晶态合金。

3) 以次磷酸镍为原料用化学还原法可以制备出粒径较小的非晶态合金,在 300 K 下所制备的 NiP 非晶态合金平均粒径约 30 nm, NiPB 非晶合金平均粒径约 15 nm。

References

- Deng J F, Li H X, Wang W J. *Catalysis Today*, **1999**, **51**: 1119
- Chen Y. *Catalysis Today*, **1998**, **44**: 3
- Shen JY, Hu Z, Zhang LF, Chen Y. *Acta Chimica Sinica*, **1992**, **50**: 566 [沈俭一, 胡征, 张黎峰, 陈懿. 化学学报 (*Huaxue Xuebao*), **1992**, **50**: 566]
- Shen JY, Li ZY, Hu Z, Hong JM, Chen Y. *Acta Chimica Sinica*, **1994**, **52**: 858 [沈俭一, 李智渝, 胡征, 洪建明, 陈懿. 化学学报 (*Huaxue Xuebao*), **1994**, **52**: 858]
- Shen JY, Zhang QH, Li ZY, Chen Y. *Acta Chimica Sinica*, **1995**, **53**: 1168 [沈俭一, 张庆红, 李智渝, 陈懿. 化学学报 (*Huaxue Xuebao*), **1995**, **53**: 1168]
- Shen J Y, Zhang Q H, Li Z Y, Chen Y. *Journal of Materials Science Letters*, **1996**, **15**: 715
- Li ZY, Shen JY. *Journal of Inorganic Chemistry*, **1998**, **14** (4): 396 [李智渝, 沈俭一. 无机化学学报 (*Wuji Huaxue Xuebao*), **1998**, **14**(4): 396]
- Xia W S, Hu Z, Jiang Y S, Chen Y. *Journal of Molecular Structure*, **1996**, **366**: 259
- Chen CR, Bian GZ, Jiang M, Li ZR, Wei SQ. *Acta Phys.-Chim. Sin.*, **1999**, **15**(12): 1119 [陈昌荣, 卞国柱, 姜明, 李忠瑞, 韦世强. 物理化学学报 (*Wuli Huaxue Xuebao*), **1999**, **15**(12): 1119]
- Cheng QY, Li W, Zhang MH, Guan NJ, Tao KY. *Chinese Journal of Catalysis*, **2001**, **22**(4): 326 [程庆彦, 李伟, 张明慧, 关乃佳, 陶克毅. 催化学报 (*Cuihua Xuebao*), **2001**, **22** (4): 326]

New Method of Preparing NiP and NiPB Amorphous Alloys Using Nickel Hypophosphite as Reactant*

Ma Yan-Feng Li Wei Zhang Ming-Hui Zhang Bao-Gui Tao Ke-Yi
(College of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071)

Abstract NiP and NiPB amorphous alloys were prepared by chemical reduction method using nickel hypophosphite as reactant. Their physical properties were characterized by ICP, XRD and TEM. The effect of preparation conditions such as temperature, pH value, concentration of the reactants and additives on the yield and composition of NiP amorphous alloy was studied. The NiP amorphous alloy particle was found to be spherical and its average particle size was about 30 nm at 300 K. The effect of the concentration and mole ratio of the reactants on the composition of NiPB amorphous alloy was also studied. The average particle size of NiPB amorphous alloy (sample 5) was about 15 nm. It was convenient to obtain NiPB amorphous alloy with expected composition by changing the initial concentration and the mole ratio of the reactants.

Keywords: Nickel hypophosphite, Chemical reduction, Nickel-phosphorus amorphous alloy, Nickel-phosphorus-boron amorphous alloy