

非晶态合金 及其催化应用

李 辉 徐 烨 乔明华 李和兴 著



科学出版社

非晶态合金及其催化应用

李 辉 徐 烨 乔明华 李和兴 著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书根据非晶态合金的发展历程,结合作者课题组近二十年的工作积累,系统总结而成。主要介绍非晶态合金催化剂的制备、催化性能、结构分析、构效关系研究以及在工业生产中的应用,内容包括非晶态合金导论、超细非晶态合金催化剂、多孔结构非晶态合金催化剂、负载型非晶态合金催化剂和非晶态合金催化理论。

本书可供从事化学、化工、材料等相关专业学习和研究的本科生、研究生、教师和研究人員参考使用。

图书在版编目(CIP)数据

非晶态合金及其催化应用 / 李辉等著. —北京:科学出版社,2014.3

ISBN 978-7-03-039876-5

I. ①非… II. ①李… III. ①非晶态合金-金属催化剂 IV. ①TQ426.83

中国版本图书馆CIP数据核字(2014)第036354号

责任编辑:张析 / 责任校对:彭涛

责任印制:赵德静 / 封面设计:东方人华

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

新科印刷有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2014年3月第 一 版 开本:720×1000 1/16

2014年3月第一次印刷 印张:8 3/4

字数:168 000

定价:58.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

前 言

化学工业是国民经济的支柱产业,但传统的化学工业正面临着严峻的环境挑战,当今全球十大环境污染(大气污染、臭氧层破坏、全球变暖、海洋污染、淡水资源匮乏和污染、生物多样性减少、环境公害、土地退化和沙漠化、森林锐减、有毒化学品和危险品)都直接或间接地与化学污染有关,已经严重危及人类健康、生态平衡和社会经济的可持续发展。发展绿色化工,从源头上控制化学污染是根本出路。化工生产中 85% 以上的化学反应是通过催化剂而实现的,因此,催化剂是化学工业的核心。一种新催化剂的开发,将会对化学工业起到革命性的变革,并伴随着巨大的经济和社会效益。现有的一些工业催化剂,如 Raney Ni 等,不仅在本身的制备和使用过程中存在环境污染,而且对化学反应条件要求苛刻,原料、反应介质和产品分离过程均产生污染物,同时由于催化效率低,使得生产成本低,同时产生的副产物也带来环境污染。因此,开发高效催化剂是实现绿色化工的关键。

众所周知,当熔融合金冷却时就会发生结晶,在结晶过程中由于体系自由能降低并伴随热量释放,形成晶态结构。为保持体系稳定,结构粒子按一定规律有序排列,形成点阵结构。但是,当采用特殊手段,使熔融金属和类金属急剧冷却时,某些合金可能快速越过结晶温度而凝固,形成具有短程有序而长程无序结构特征的非晶态合金,又称金属玻璃。从热力学角度看,它是一种介于晶体和无定型材料的介观金属材料,因此具有许多独特的性质,如优良的力学、磁学、电学及化学性能,良好的抗腐蚀、抗辐射性能,具有广阔的应用前景。非晶态合金的形成,不仅取决于冷却速度,而且还和其他许多因素有关,其中主要包括合金效应、尺寸效应和构型熵等。从 20 世纪 70 年代起,其制备技术和工艺有了重大突破,实现了非晶态合金的工业化生产,为推广其应用奠定了良好的基础。

非晶态合金应用于多相催化的研究始于 20 世纪 80 年代,与传统金属催化剂相比,非晶态合金具有独特的配位不饱和、电子相互作用以及组成均匀可调的特点,显示出良好的催化性能。同时,非晶态合金催化剂的制备以及使用过程具有环境友好的特征,符合绿色化工对催化剂的要求,成为催化领域的研究热点,至今已开展了大量研究,主要研究内容包括:①非晶态合金催化剂的制备方法学,解决传统工业化生产的非晶态合金由于比表面积小而无法有效催化的瓶颈;②非晶态合金的组成、结构和形貌调控,提高催化效率,增强催化剂的抗团聚和晶化失活,延长使用寿命;③非晶态合金的催化应用探索,从催化加氢拓展到催化脱氢、不对称催化加氢、催化加氢脱硫、精细有机合成等反应,同时从实验室成果逐渐推广到工

业化应用;④非晶态合金催化剂的理论研究,包括催化剂活性中心的本质及几何效应和电子效应的影响,催化剂的晶化失活机理、催化剂的抗硫中毒机理等,为发展新型高效非晶态合金催化剂及其工业化应用提供理论指导。

本书根据非晶态合金的发展历程,结合本课题组近二十年的工作积累,系统总结了非晶态合金催化剂的制备、催化性能、结构分析以及构效关系研究以及在工业生产中的应用,期望能有助于催化工作者对这一新兴催化材料的了解,进一步促进其研究和应用开发,为绿色化工创造机遇。也希望给从事化学、化工、材料等相关专业学习和研究的本科学生、研究生、教师和研究人員提供一部好的参考书。限于我们的学识水平与能力,本书在编写过程中必然存在诸多不当和疏漏之处,敬请广大读者批评指正。

本课题组在邓景发院士的指导下,数十年一直坚持非晶态合金催化剂的研究,谨以此书献给敬爱的导师!本课题组的研究也得到了闵恩泽院士、何鸣元院士、陈懿院士以及其他许多专家和学者的帮助和支持,在此一并表示感谢!

本书研究工作得到“资源化学教育部重点实验室”、“上海市稀土功能材料重点实验室”和“化学上海高校一流学科(B类)”的资助,特此致谢!

著 者

2013年12月于上海

目 录

前言

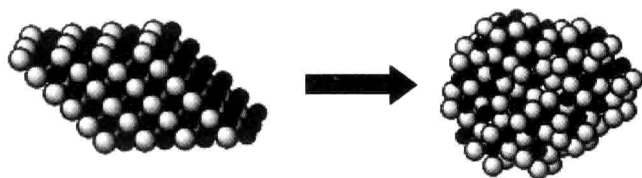
第 1 章 非晶态合金导论	1
1.1 非晶态合金的发展历史	1
1.2 非晶态合金的制备方法	3
1.3 非晶态合金的表征技术	7
1.4 非晶态合金的基本性质	10
参考文献	12
第 2 章 超细非晶态合金催化剂	15
2.1 二元非晶态合金催化剂	15
2.2 多元非晶态合金催化剂	22
2.2.1 双金属非晶态合金催化剂	23
2.2.2 双类金属非晶态合金催化剂	29
2.3 修饰型非晶态合金催化剂	34
2.4 超细粒子非晶态合金催化剂的结构调控	39
参考文献	54
第 3 章 多孔结构非晶态合金催化剂	58
3.1 骨架型非晶态合金催化剂	58
3.2 介孔结构非晶态合金催化剂	61
3.3 有序介孔结构 Ni-P 催化剂	69
3.4 空壳结构非晶态合金催化剂	72
3.5 核壳结构非晶态合金催化剂	74
参考文献	78
第 4 章 负载型非晶态合金催化剂	81
4.1 传统负载型非晶态合金催化剂	81
4.2 介孔结构负载型非晶态合金催化剂	88
4.3 非晶态合金膜催化剂	100
参考文献	105

第 5 章 非晶态合金催化理论	109
5.1 非晶态合金中类金属的作用机理	109
5.2 非晶态合金催化剂的电子作用机理	112
5.3 非晶态合金中毒失活机理研究	117
5.4 非晶态合金催化剂的晶化失活和再生研究	126
参考文献.....	131

第 1 章 非晶态合金导论

1.1 非晶态合金的发展历史

固体材料按照结构特征可分为晶体材料和无定型材料,前者是结构粒子按照点阵规律周期性排列,如分子晶体、离子晶体、原子晶体和金属晶体等,而后者是结构粒子无序排列,如无定型碳、硼、氧化硅等。非晶态合金是近三十年来材料科学研究的一项重大成就。非晶态合金通常由金属和类金属(如 B、P、C、Si)组成,是一类具有长程无序、短程有序结构特点,介于晶体和无定型的一类新型介观材料,因此具有许多独特的性质,如优良的力学、磁学、电学及化学性能,良好的抗腐蚀、抗辐射性能,在机械制造、电力行业、化学化工、电子通信以及航空航天等领域具有广阔的应用前景。所谓长程无序是指原子在三维空间呈拓扑无序状排列,即不存在通常晶态合金所存在的晶界、位错和偏析等缺陷,原子簇的堆积相对随机无序,没有明显的规律性。短程有序是指在近邻配位层内呈有序状态,通常在几个晶格常数范围内保持短程有序,如最近邻原子间距离、配位数相对固定,形成一种类似原子簇的结构(如图 1.1)。非晶态合金表面缺陷较多,势能相对较高,可自发向晶体转化,因此,在热力学上属于非平衡的亚稳态。



晶态(长程有序)非晶态(短程有序、长程无序)

图 1.1 非晶态合金的结构模型

非晶态合金的诞生可追溯到 1933 年,德国人 Kramer 等^[1]采用蒸发沉积法制备出首例非晶态合金。但因不了解其用途,长期处于不发展状态。1950 年, Kramer 的同胞 Brenner 等用电沉积法制备出 Ni-P 非晶态合金,带来了非晶态合金的蓬勃发展。1960 年,加州理工学院的 Duwez 教授等^[2]直接用骤冷法制备出非晶态合金,此方法开辟了高度过饱和固溶体、亚稳晶态材料和非晶态合金冶金学这一崭新领域,并发展成现在大规模生产非晶态合金材料的工业方法。1965 年, Mader^[3]在真空沉积的 Cu-Au 非晶态合金中验证了非晶态合金的铁磁性。1971

年,命名为“Metglas”的非晶合金带材首次进入市场,引起很大反响。Mott、Anderson 和 Flory 也因在非晶态领域所作出的杰出贡献而获得了 1977 年度的诺贝尔物理学奖。1980 年,Simth 等^[4]发表了非晶态合金用作催化剂的第一篇论文,展示出这种新型催化材料的美好前景。传统晶态催化剂表面除存在各种晶面外,还有各种类型的缺陷,如不完整的晶面,不同晶面间的台阶、晶界、棱边和结点、空位和错位等。作为催化剂,这些缺陷是形成活性中心的主要因素。非晶态合金由于独特的结构特征,使它成为一种既均匀又充满缺陷结构的矛盾统一体。从整体来看,非晶态合金具有组成、结构和电子状态可调,化学活性位(通常是金属簇)分布和化学微合金均匀,不存在晶体结构中不可避免的种种缺陷。但从局部来看,每一个有序区又可认为是缺陷,而且金属原子配位高度不饱和,都可能成为某种催化活性中心。因此,非晶态合金在许多化学反应中显示出优良的催化性能,引起了各国材料和催化科学界的广泛重视,日本、美国、德国、法国和丹麦等国家的研究工作者相继采用多种成分的非晶态合金进行了深入的研究^[5,6]。

我国开展非晶态合金催化剂的研究始于 20 世纪 80 年代中期,中国科学院闵恩泽院士、复旦大学邓景发院士、南京大学陈懿院士以及台湾“中央大学”陈吟足教授领导的课题组率先开展了这方面的研究。闵恩泽课题组采用骤冷法研制成功 Ni-Al-P 非晶态合金,使用前用碱提取合金中的铝,成为骨架型非晶态合金,由此增加了合金的表面积。如果再加入一种稀土化合物,还会使合金的热稳定性提高。骨架型非晶态合金作为一种优良的加氢催化剂,可用于己内酰胺生产中,使环己酮加氢还原为环己醇,其催化活性优于目前生产上使用的 Raney Ni 催化剂。在此基础上,将非晶态合金催化剂和磁稳定床反应工艺相结合,并实现了工业化生产。2005 年,非晶态合金催化剂和磁稳定床反应工艺获得国家技术发明奖一等奖。针对骤冷法制备的非晶态合金比表面积不足 $1\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,而化学还原法制备的超细非晶态合金受到颗粒团聚限制,且催化剂难以与反应体系分离,同时在反应过程中非晶态合金可逐渐向晶态转化,从而导致催化剂失活等缺陷,邓景发课题组在国际上首次用化学沉积法将非晶态合金负载在大比表面载体上,制成了高度分散的非晶态合金催化剂。负载型非晶态合金的活性比表面积可达到 $85\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,大大提高了催化活性,同时也有利于催化剂的加工成型,并显著提高了催化剂的机械强度和热力学稳定性,延长了催化剂的使用寿命,为非晶态合金催化剂的工业化应用开辟了有效途径,受到国内外同行的高度重视。通过在非晶态合金中添加稀土元素,不仅能提高催化剂的活性和选择性,而且能稳定表面物种(如 Ni-P-O)使其难以还原,可将非晶态合金的晶化温度进一步提高 $100 \sim 150^\circ\text{C}$ 。南京大学陈懿课题组在非晶态合金催化剂的组成调变、非晶态合金的形成机理研究以及制备工艺和条件优化等方面开展了系统性的工作,包括类金属种类和含量及其与金属的原子差是形成非晶态合金的关键因素之一,证明类金属含量超过 20%(物质的量比),原子

半径差大于10%有利于非晶态合金形成。这些研究工作大大拓展了非晶态合金催化剂的范畴,在制备方法学上也有显著的突破。关于非晶态合金催化剂的活性和选择性比晶态好的原因,文献一直存在分歧,多数人认为是电子效应。邓景发课题组采用多种原位表面分析方法,对不同处理条件下的非晶态合金进行了研究,发现Ni-P非晶态合金表面的电子价态并未显著改变,而Ni-B非晶态合金中明显存在电子效应,部分电子由B向Ni转移,导致金属Ni富电子,而类金属B缺电子。同时,非晶态合金催化剂的活性位几何构型、表面组成也随制备工艺和条件以及原料配比发生变化。通过对超细非晶态Ni-P和Ni-B合金的催化性能评价和结构表征,并结合量子化学计算,在分子水平上探讨了催化剂活性中心的本质以及电子效应和几何效应的影响,并解释了非晶态合金催化剂优良的抗硫中毒以及抗氧化能力。同时,拓展了非晶态合金催化剂的应用范围,除用于催化加氢,还应用于脱氢、精细有机合成、不对称催化加氢等反应,部分催化剂推广到工业化应用。鉴于邓景发课题组在非晶态合金催化剂研究方面作出的重要贡献,2006年被授予教育部自然科学奖一等奖。

非晶态合金作为新型高效、环境友好的催化材料,如何进一步提高其催化效率和稳定性是近年来的研究重点。Liaw等^[7]采用水溶性高分子聚乙烯基吡咯烷酮(PVP)对Ni-B纳米非晶态合金粒子进行了稳定化处理。PVP通过分子中官能团上的孤对电子与Ni-B表面的弱配位键作用而吸附到Ni-B纳米非晶态合金粒子的表面,防止了纳米粒子的团聚,从而达到稳定Ni-B纳米非晶态合金的目的。Ni-B纳米非晶态合金的粒径随着PVP相对分子质量和PVP与Ni配比的不同而变化,在一定条件下经PVP稳定的Ni-B纳米非晶态合金的粒径可减小至3~5nm。南京大学丁维平课题组利用表面活性剂的自组装成功制备出非晶态合金纳米管,大幅提高了催化效率,有效抑制了催化剂的团聚^[8]。我们课题组采用超声波辅助金属配合物化学还原,获得了粒径均匀且可控的Co-B非晶态合金催化剂,在肉桂醛加氢反应中具有高活性,且对目标产物肉桂醇显示高选择性^[9];利用十二烷基硫酸与金属间的强化学吸附作用,开发了在两相体系界面处合成纳米链状Co-B非晶态合金的技术^[10];采用微乳技术获得了粒径为6nm左右的单分散Co-B非晶态合金^[11]。以表面活性剂自组装体系为结构导向剂,成功地制备了具有介孔结构的Ni-B、Co-B和Ru-B非晶态合金^[12-15];采用微乳液滴模板,由化学还原法合成出空壳结构Ni-B非晶态合金^[16];通过双模板技术,成功地合成出链状、核壳和空壳结构的Ni-B非晶态合金^[17]。这些特殊形貌的非晶态合金均表现出比常规非晶态合金更好的催化活性。

1.2 非晶态合金的制备方法

非晶态合金的结构特征是短程有序、长程无序,制备非晶态合金需要获得上述

结构,同时必须使这种热力学上的亚稳态结构在一定的温度范围内保持稳定,避免向晶态转化。要达到上述要求,需要特定的金属和类金属。到目前为止,所发现的非晶态合金中金属只有 Ni、Co、Fe、Ru、In,类金属只有 B、P、C。此外,金属和类金属的比例要相匹配,该比例随金属和类金属的种类而改变。更为重要的是制备工艺和条件,至今已经发展了多种非晶态合金的制备方法,如骤冷法、强激光辐射、电镀、高温爆炸压缩法、高能球磨法、化学还原法、电化学沉积法、金属盐热分解法,其中常用的方法有以下二种:

1. 骤冷法

骤冷法是 1960 年由美国加州理工大学 Duwez 教授提出的^[2],典型的制备装置如图 1.2。先将一定比例的金属和类金属加入石英管中加热使其熔化,然后用高纯惰性气体加压,将熔融液体从石英管喷嘴中喷射到高速旋转的铜辊上。铜辊旋转速率大于 $3000\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$,且内部填充液氮使其保持温度 -196°C 。此时高温液体在铜辊表面以至少 $10^6\text{K} \cdot \text{s}^{-1}$ 的速率快速冷却。由于液态金属和类金属快速固化,难以形成长程有序结构,而只能在局部范围进行结构粒子的有序排列。因此,可获得短程有序而长程无序的非晶态合金。材料沿铜辊的旋转切线抛出,形成带状或丝状合金,通常带宽为 5mm,带厚为 $30\mu\text{m}$ 。将条带磨成细粉或在一定氢压和温度下,将其脆化为粉末,即成为非晶态合金催化剂。依据上述骤冷法原理,先后又发展了多种利用熔纺或长条熔铸法(单轮或旋转轮,平面流和轮盘)将熔化的合金与快速运动的散热器接触的方法,产物多为带状物,从几毫米到几厘米宽,几纳米厚。用纵板冷却(激波管)枪的方法可以制得小薄片状产物,而使用锤子-砧板(活塞-砧板或弧-锤子)法可以制得薄酥饼状产物。前面的方法是通过一个喷嘴将熔化的合金猛地喷在一个弯曲的铜盘上,后面的方法是将一个铜柱(锤子或活塞)击到一个大铜盘(砧板)上,铜盘上覆盖熔化金属,利用急冷块体高速冷却方法制得各种合金的非晶态带材,所得带材的表面相当于轮面的复制,而通过平面流动铸造能生产宽度更大的带材。骤冷法还可用来制备非晶态合金粉末,常用的有雾化法和粉碎法。雾化法是通过快速冷却将分散的液体合金微滴制成粉末,粉碎法是把纤维状样品磨成细粉或在一定氢压和温度下,将其脆化成粉末。骤冷法是所有制备方法中产率最高的,已实现工业化批量生产。但此法制备的非晶态合金比表面较小,一般不超过 $1\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,而且在使用前还需要复杂的活化过程,因而作为催化剂的实际应用困难。为增加比表面积,闵恩泽课题组对骤冷法技术进行了改进,在母液中添加金属 Al,由此可以获得含 Al 的非晶态合金,再通过碱溶解金属 Al,获得具有多孔结构的骨架型非晶态合金催化剂,大大增加了比表面积。由该方法制备的骨架型 Ni-P 非晶态合金催化剂,活性比表面积可超过 $40\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,在许多催化加氢反应中,其催化效率比传统工业催化剂 Raney Ni 提高 1~2 倍,且具有优

良的抗硫中毒能力和良好的稳定性。目前,此催化剂已经推广工业化应用,并获得了国家技术发明奖一等奖^[18]。

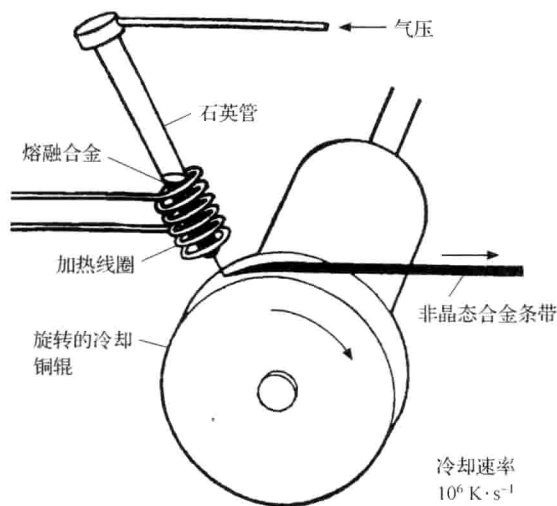


图 1.2 非晶态合金的骤冷法制备示意图

2. 化学还原法

化学还原法制备非晶态合金最早可追溯到 1953 年 Schlesinger 等的工作^[19]。他们在研究 NaBH_4 制氢时发现,当氯化钴加入到 NaBH_4 水溶液中时会产生一些黑色物质,这些黑色物质能催化 NaBH_4 分解释放出氢气。虽然该工作未能认识到非晶态结构,但确定了黑色物质的组成为 Co_2B 。1986 年, van Wonerghem 等^[20]通过 KBH_4 液相化学还原法制得了 Fe-Co-B 颗粒,并证实了其非晶态合金结构。按照金属和类金属适配原则(金属和类金属的种类以及比例),使金属盐和含类金属的还原剂在一定温度下反应,产生的金属和类金属单质快速结合,可形成非晶态合金超细颗粒,其粒径取决于反应速率。影响因素包括反应温度、金属盐和还原剂的浓度及混合方法、溶液 pH、搅拌速率以及各种添加剂。至今所报道化学还原法制备的非晶态合金中,金属盐通常是 Ni、Co、Fe、In、Ru 等的氯化物、硫酸盐、硝酸盐或乙酸盐,还原剂则主要是 NaBH_4 、 KBH_4 和 NaH_2PO_2 ,由此形成超细粉末状 M-B 和 M-P 系列非晶态合金催化剂(M 代表上述金属)。曾经报道用硼烷作为还原剂制备非晶态合金,但由于制备工艺复杂,未被广泛采用。大多数情况下,M-B 非晶态合金的化学还原法制备均采用在金属盐溶液中滴加还原剂 NaBH_4 或 KBH_4 溶液,也有报道在还原剂溶液中滴加金属盐溶液,反应可以在低于室温下完成。而制备 M-P 非晶态合金时,先使金属盐与 NaH_2PO_2 溶液均匀混合,并调节到

一定的 pH(通常10~11),然后加热到一定温度引发化学还原反应。化学还原法具有设备简单、操作方便等优点,尤其适用于实验室小批量制备样品^[20-22]。采用两种或两种以上金属盐的混合溶液,可制备双金属或多金属非晶态合金催化剂(M-M'-B或M-M'-P)。而采用 KBH_4 和 NaH_2PO_2 作为混合还原剂,则可以制备双类金属非晶态合金(M-B-P)。在还原过程中添加其他组分(如稀土金属、Nb、Mo、Sn、W、Cr、Zr等),可以获得修饰型非晶态合金催化剂,修饰剂主要以氧化物形式存在,可起到稳定非晶态合金结构和分散非晶态合金颗粒以及抑制团聚的作用。如果将金属盐先沉积在载体上,再进行化学还原,则可以制备负载型非晶态合金催化剂,方便催化剂的造型,同时提高催化剂活性位的分散度,抑制其团聚和流失。当采用化学镀的方法,可以在基底上获得均匀的非晶态合金膜,并由此设计膜反应器。

直接化学还原法制备非晶态合金的主要缺陷是反应速率较难控制,沉积物的组成和成核受各种条件影响,包括溶液组成和浓度、pH、反应温度、搅拌速率等,产生的非晶态合金粒子不均匀且容易发生团聚。我们课题组采用非常规技术合成了一系列具有独特结构的新型非晶态合金催化剂。第一种方法是采用超声波辅助化学还原法制备非晶态合金,其装置如图1.3所示。先制备金属配合物,此时 KBH_4 无法直接还原金属离子。在超声波的作用下,金属离子被 KBH_4 匀速还原,一方面可控制粒径大小,另一方面,由于超声波的分散作用,可避免粒子团聚,由此获得粒

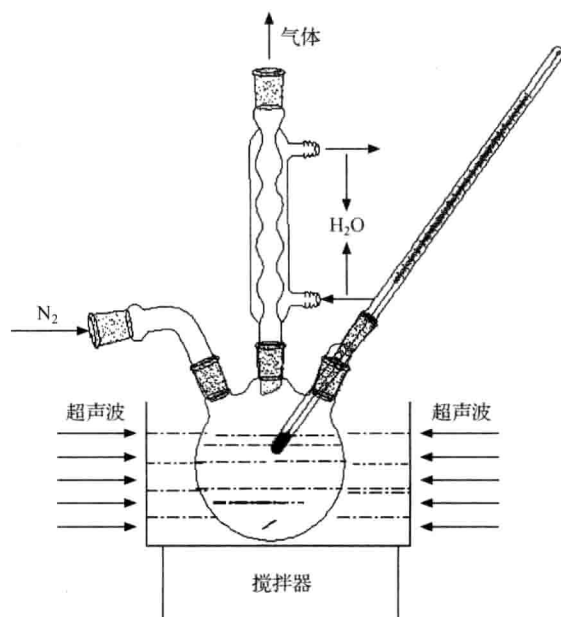


图 1.3 超声波辅助化学还原制备非晶态合金示意图

径均匀的非晶态合金催化剂,具有显著提高的催化选择性和使用寿命。第二种方法是使用微乳体系作为反应体系,通过分散作用,可以获得均匀分布、抗团聚的超细非晶态合金催化剂,粒径控制为 6nm 左右,能够大大提高催化活性,同时显示良好的稳定性。另外,在化学还原过程中添加表面活性剂、囊泡剂或硬模板(如纳米碳管、SBA-15)等结构导向剂,可制备特定结构(如介孔结构、空壳结构、核壳结构、链状结构以及多级结构)的非晶态合金催化剂。

采用喷雾干燥辅助化学还原可快速获得粒径均匀的非晶态合金,如图 1.4 所示。首先使金属盐和 NaH_2PO_2 配置成混合溶液,在载气(如 N_2 或 Ar)的带动下以雾滴形式进入管式炉,在加热情况下发生还原反应并伴随溶剂挥发,产生的非晶态合金纳米粒子由接收器收集。该方法能够快速制备非晶态合金,且能够有效控制粒径。同时,可以通过在喷雾液中添加结构导向剂,合成不同结构形貌的非晶态合金催化剂。近年来,还发展了电解沉积法,该方法是利用电流还原电解液中金属离子,可获得大面积的非晶态薄膜,其组成和厚度及表面性状与电解溶液的组成、pH 和阴极电位以及电解温度和时间等有关^[23]。其他化学还原法还包括离子溅射法、闪光蒸发法、真空蒸发、气体原子化法、激光表面熔化自冷却法和辉光放电^[24]等,但由于这些方法制备工艺条件要求较高,制备过程复杂,且非晶态合金材料的产率低,这些方法不像化学还原法那样被普遍使用。

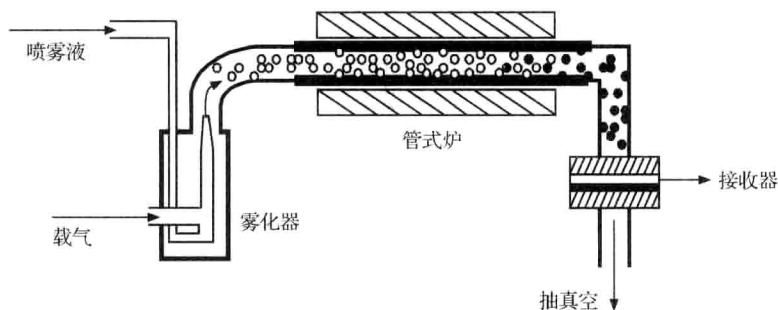


图 1.4 喷雾干燥辅助化学还原制备非晶态合金示意图

另外,采用 $\text{HFe}_3-(\text{CO})_9\text{BH}_4$ 在低压状态进行热分解反应,可获得 $\text{FeB}_{1-x}\text{C}_x$ 非晶态合金 ($x=0.3\sim 0.4$)^[25],也可以从 $\text{HFe}_3(\text{CO})_{10}\text{BH}_2$ 热分解获得 Fe-B-C 非晶态合金。同时, $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 热分解可以获得纯 Fe-B 非晶态合金。但该材料不稳定,在高温时可迅速晶化并伴随分解。因此,作为催化剂研究较少。

1.3 非晶态合金的表征技术

多相催化剂表征方法也可用来对非晶态合金催化剂进行表征,目前非晶态合

金催化剂常用的表征技术包括 XRD、TEM、SEM、FTIR、XPS、NMR、DSC、DTA、TPR、TPD、TPSR、BET、ChemBET、EXAFS、ICP 等。

1. X 射线衍射(XRD)

XRD 是确证非晶态结构最常用的方法。由于非晶态结构呈现短程有序而长程无序结构, XRD 衍射图由宽带谱组成, 而不是分离的衍射峰。XRD 表征可用于判断是否形成非晶态结构, 同时可跟踪在预处理^[26,27]、热处理^[28-30]和反应过程^[31-34]中非晶态结构发生的变化。XRD 还可以识别不同的中间亚稳态晶相^[35,36]。另外, XRD 可帮助对其他添加剂在非晶态合金中的存在形式作出判断。

2. 扩展 X 射线吸收精细结构(EXAFS)

EXAFS 可以揭示固体材料的有序结构范围, 由此鉴别晶态和非晶态合金^[37]。同时, 通过拟合计算, EXAFS 还可以给出相关结构信息, 如配位不饱和度, 混乱度因子, 邻近金属-金属、类金属-类金属以及金属-类金属的键长。这些参数有利于解释非晶态合金催化剂的构效关系, 如高度配位不饱和和有利于吸附性能的提高, 混乱度因子提高表明活性位均匀分布, 而键长反应邻近金属与类金属之间的协同作用。

3. 透射和扫描电子显微镜(TEM/SEM)

TEM 和 SEM 可以观察非晶态合金催化剂的表面形貌, 测量粒径大小和分布, 观察孔道结构和尺寸等。同时, 能显示各种处理(热处理、水热处理、酸碱处理等)和催化反应后非晶态合金的形貌和结构变化, 如团聚、晶化及孔道塌陷等。通过高倍电子显微镜(HRTEM)可以清晰地看到非晶态合金短程有序、长程无序的结构特点。最近发展起来的隧道扫描电镜(STM)也有被用于非晶态研究的报道^[38]。

4. 氮气物理吸附(BET)

氮气物理吸附实验用于测量比表面积和孔道结构及孔径分布。先进行催化剂预处理, 将保存在乙醇中的催化剂加入到干燥称重的样品管中, 并保持温度为 383K, 通入高纯氮吹扫 2.0h, 以除去吸附在催化剂表面的乙醇以及其他杂质。再在 77K 下测定样品对 N₂ 的吸-脱附等温线, 由 BJH 等效圆柱模型计算孔分布曲线, 同时由 BET 方程计算样品的比表面积。

5. 化学吸附(ChemBET)

用 CO 或 H₂ 化学吸附测定非晶态合金的活性比表面积、分散度以及对 CO 或 H₂ 的吸附能力。试验步骤如下: 在高纯 N₂ 气流(99.997%, 并经分子筛干燥和脱

氧剂脱氧)中于 523K 吹扫 2h 以清洁催化剂表面,然后在室温下使用吸附气体脉冲冲进样,由热导检测器分析确定每次吸附量,连续注入吸附气体,直至催化剂不再吸附气体,即达到吸附平衡。假定吸附气体与催化剂表面活性金属镍原子比为1:1,根据每个金属原子的平均表面积^[39]、吸附气体总量(V)和催化剂的质量(W),可计算催化剂的活性比表面积(S_{act}),并由此计算分散度。

6. 微分热分析(DTA)和差示扫描量热法(DSC)

DTA 和 DSC 可测量非晶态合金催化剂在热处理^[27-29]或反应气氛^[36]下的相变热效应,确定非晶态合金的晶化温度。并计算晶化焐变和晶化活化能等,提供非晶态合金的热稳定性等信息。

7. 电感耦合等离子体光谱(ICP)

ICP 可测量非晶态合金催化剂的体相组成和负载量,同时也可以测量催化剂在预处理和化学反应过程中活性位的流失。

8. X 射线光电子能谱(XPS)

XPS 测定非晶态合金催化剂的表面电子态和表面组成。通过测量非晶态合金中各元素的表面电子结合能,可以分析非晶态合金各组分之间的电子效应。同时,根据光电子能谱线强度(光电子峰的面积),可估算表面原子的含量,由此确定非晶态合金的表面组成。

9. 程序升温还原(TPR)

TPR 是在匀速升温过程中,测量 H_2 流作用下,非晶态合金催化剂前驱态还原情况。通过还原温度可确定前驱态中金属离子的存在形式、与其他组分及载体的相互作用。同时也可以确定非晶态合金催化剂的还原度及其金属修饰剂的存在状态。

10. 程序升温脱附(TPD)

进行 TPD 测量时,首先使非晶态合金催化剂预吸附 H_2 或 CO 等,在惰性气体(氦或氮)流动相作用下匀速升温,检测 H_2 或 CO 的脱附量和脱附温度,由此计算活性比表面积和活性位分散度。同时,可分析样品上气体的吸附类型、吸附强度、脱附反应级数以及表面能量分布等。

11. 程序升温表面反应(TPSR)

TPSR 是在程序升温过程中催化剂表面同时发生表面反应和脱附,由此研究

非晶态合金催化剂的独特性能。例如,CO 和 H₂ 均能吸附在非晶态和晶态样品表面,但在非晶态样品表面的脱附峰要偏低温方向。依据 TPSR 结果,还可推测 CO 和 H₂ 在非晶态催化剂表面反应的机理,由此分析吸附物种与表面以及吸附物种间的相互作用,能从分子水平上给出催化反应结果的解释。

12. 红外光谱(FTIR)

FTIR 可用于研究非晶态合金催化剂对反应物的吸附状态和催化反应历程以及与载体间的相互作用等。

其他表征技术还有穆斯堡尔谱、拉曼光谱、电子能量损失谱、小角 X 射线衍射、粒度分析、UV 漫反射等。

1.4 非晶态合金的基本性质

与相应的晶态物质相比,非晶态合金具有高催化活性和选择性,这主要取决于其独特的性质。非晶态合金是一类具有长程无序、短程有序结构特点的材料。短程有序是指在近邻配位层内呈有序状态,通常在几个晶格常数范围内保持短程有序,如最近邻原子间距离、配位数相对固定,形成一种类似原子簇的结构。长程无序是指原子在三维空间呈拓扑无序状排列,即不存在通常晶态合金所存在的晶界、位错和偏析等缺陷。因此,从结晶学观点看,非晶态合金具有结构均匀性。但从另一角度考虑,原子簇的堆积相对随机无序,没有明显的规律性。随着原子距离增加,相关性迅速减弱,结构无序度增加。由于非晶态合金的结构是长程无序的,又可认为其结构是极端的缺陷。显然,非晶态合金是一种特殊材料,是具有均匀结构和高度缺陷的矛盾统一体。正因为如此,它具有许多独特的性质,如较高的电阻率、较好的半导体及超导特性以及较高的抗腐蚀性能等。作为催化材料,非晶态合金具有非常诱人的性质。第一,非晶态合金可以在很宽的范围内调变其组成,这有利于调变其电子结构。通过连续调节其电子性质,可获得合适的催化活性中心,这在晶态催化剂中是不可能实现的。第二,由化学还原法制得的超细非晶态合金具有非多孔性表面,因此在研究催化反应时,传统的多相催化剂中普遍存在的反应物种的内扩散影响可以忽略。第三,非晶态合金具有各向同性,不存在晶态合金中存在的晶界、堆垛层错和偏析等缺陷,它们的单相性使其催化活性中心可以以均匀单一的形式均匀地分布于化学均匀的环境中。第四,非晶态合金表面存在高度的不饱和性,具有较高的表面能,这表明它具有高度配位不饱和位,因而其催化活性和选择性一般要优于相应的晶态催化剂,表现出优良的活性和选择性以及抗硫(氮)中毒能力。目前研究得最多的是 Ni、Co、Fe、Ru、In 等与 P、B、C 等类金属形成的非晶态合金,通常用于催化加氢、脱氢、加氢脱硫(氮)和异构化反应。复旦大学乔明