

## 非晶态金属合金作催化材料的研究

### III. Ni-Fe-P 非晶态合金对 CO 加氢活性的研究

杨 军 邓景发\*

董树忠

(复旦大学化学系, 上海, 200433)

(复旦大学现代物理研究所, 上海, 200433)

本文用连续微型反应器、X 射线光电子能谱(XPS)、程序升温还原(TPR)、X 射线衍射(XRD)等方法,研究了骤冷法制备的 Ni-Fe-P 非晶态催化剂的加氢活性和表面结构.结果表明:非晶态 Ni-Fe-P 合金在常压下对 CO 的加氢活性优于晶态 Ni-Fe-P 合金;表面的不同预处理对反应活性影响很大. XPS 的结果显示在较高温度下氧化时表面富铁,表面存在的镍物种和元素态铁是 CO 催化加氢的活性中心.

非晶态合金作为催化剂的研究开始于 80 年代初期<sup>[1,2]</sup>, 由于非晶态合金具有与晶态合金不同的表面结构和形貌,因而在催化反应中显示了特殊的性能,引起人们的极大兴趣. Ni, Fe 对 F-T 反应来讲都是比较好的催化剂,研究 CO 在非晶态 Ni-Fe-P 合金上的加氢活性有可能开发出一种新型的催化剂. 本文用骤冷法制备了非晶态 Ni-Fe-P 合金, 分别用 X 射线衍射(XRD)和示差量热法(DSC)确证非晶结构和晶化温度, 研究了 CO 加氢的催化活性及预处理条件对反应活性的影响, 并用程序升温还原(TPR)、X 射线光电子能谱(XPS)探讨了组成、表面电子结构与催化活性的关系.

## 实 验

**样品制备** 按照文献[3]的方法制备了非晶态 Ni-Fe-P、Fe-P 合金薄片(宽 5mm、厚 0.2mm), 剪碎后作催化剂用; 晶态 Ni-Fe-P 样品由非晶态合金在氮气氛下, 500°C 加热 1h 获得.

**活性测试** 用直径为 5mm 的不锈钢管作常压连续微型反应器, 内装 0.2g 催化剂, 氮氢混合气与 CO 混合(CO:H<sub>2</sub>=1:30)后进入催化床, 产物用气相色谱分析.

**差热分析** 用上海天平仪器厂 OR-1 型差热分析仪, 氮气保护, 升温速率 10°C/min.

**程序升温还原** 采用自行设计组装的设备. 氢和氩混合气体(10% H<sub>2</sub>)的流速 25 mL/min, 升温速率 25°C/min, 还原峰用气相色谱检测.

**X 射线衍射物相分析** 用日本理光 D/MAX-2 型 X 射线衍射仪测定. 实验条件: 用 Cu 靶 K $\alpha$  射线, 管电压 40 kV, 管电流 100 mA, 发射狭缝(D·S)=1°, 接收狭缝(R·S)=0.3 mm, 防发散狭缝(S·S)=1°, Ni 滤色器.

**X 射线光电子能谱测定** 用 VGESCALAB-5 型电子能谱仪, X 射线源为 Mg K $\alpha$ , 真空室压力为 10<sup>-8</sup> Pa 量级, 分析器通过能量 20 eV.

## 结果与讨论

**非晶合金状态的确定和组成分析** Ni-Fe-P 合金在不同条件下的 XRD 图谱如图 1 所示。图 1a 呈现的衍射角  $2\theta$  为  $45^\circ$  的弥散峰是非晶态 Ni-Fe-P 的特征峰。图 1b 表明在反应 10 h 后 Ni-Fe-P 合金仍保持非晶状态, 而非晶态 Ni-P 合金在  $280^\circ\text{C}$  下反应 10 h 后出现部分晶化<sup>[3]</sup>。非晶态 Ni-Fe-P 合金在  $\text{N}_2$  气氛下于  $500^\circ\text{C}$  加热 1 h 转变为晶态(见图 1c)。图 2 是非晶态 Ni-Fe-P 合金在 DSC 图, 表明在  $400^\circ\text{C}$  时晶化, 比非晶态 Ni-P 合金要高(Ni-P 合金为  $355^\circ\text{C}$ )<sup>[3]</sup>。以上结果说明, 在反应过程, Ni-Fe-P 合金保持非晶状态, 并且稳定性比 Ni-P 合金高, 铁的加入有利于稳定非晶结构。

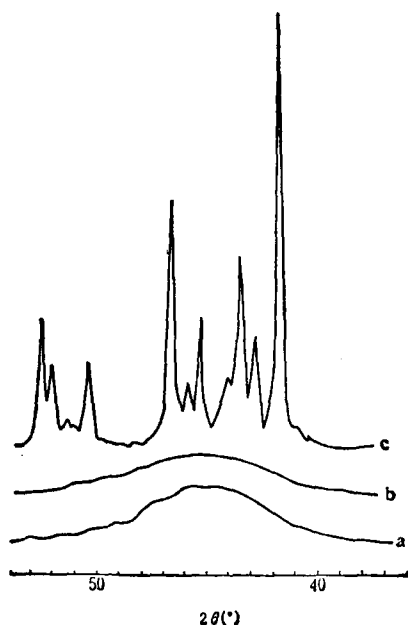


图 1 Ni-Fe-P 合金的 XRD 图

a—非晶态样品; b— $320^\circ\text{C}$  反应 10 h 后的样品; c—晶化样品

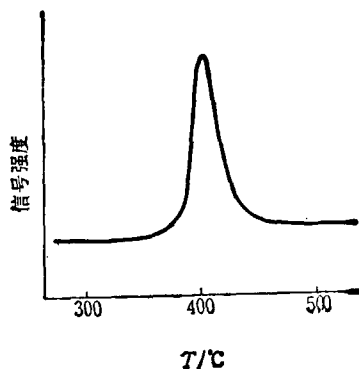


图 2 非晶态 Ni-Fe-P 的 DSC 图

用等离子发射光谱(ICP)测得所制非晶态 Ni-Fe-P 合金的组成为  $\text{Ni}_{35}\text{Fe}_{26}\text{P}_9(\text{at}\%)$ 。

**非晶态 Ni-Fe-P 合金的加氢活性** 对非晶态 Ni-Fe-P 合金用 10% NaOH 清洗表面后, 测量其对 CO 加氢反应的催化活性。产物主要有  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ 。图 3 给出了非晶态 Ni-Fe-P 合金在不同氧化温度下氧化处理后的活性。从图看出, 在氧化温度为  $250^\circ\text{C}$  时活性最高, 超过  $250^\circ\text{C}$  时活性急剧下降, 表明过度氧化将导致催化性能的降低, 同时说明催化活性与非晶态 Ni-Fe-P 合金的表面氧化物种的价态有关。

固定氧化温度为  $300^\circ\text{C}$ , 时间为 1 h, 还原温度为  $330^\circ\text{C}$ , 改变还原时间, 结果见图 4。从图 4 看出, 还原 3 h 的样品的催化活性不仅高于还原 2 h 的, 而且活性下降也比 2 h 的样品慢, 这从另一方面表明活性与表面物种的价态有关。

图 5 表示样品经  $300^\circ\text{C}$  氧化 1 h,  $330^\circ\text{C}$   $\text{H}_2$  还原 2 h 后, 在  $320^\circ\text{C}$  反应温度下测得的 CO 转化率与反应时间的关系。图 5 表明, 大约在反应 5—6 h 后, CO 转化率趋于稳定; 非晶态 Ni-Fe-P 合金的催化活性高于晶态样品, 这在反应的初始阶段尤其明显。由此可见, 只要能稳定非晶态的活性组分, 则非晶态合金材料是一种非常有力量的优良催化新材料。

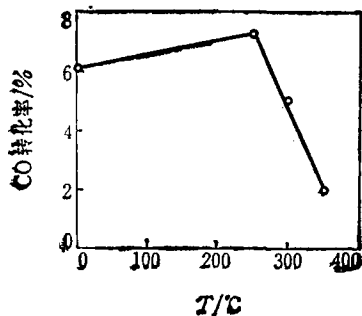


图3 氧化温度对反应活性的影响  
(反应 6 h 的数据)

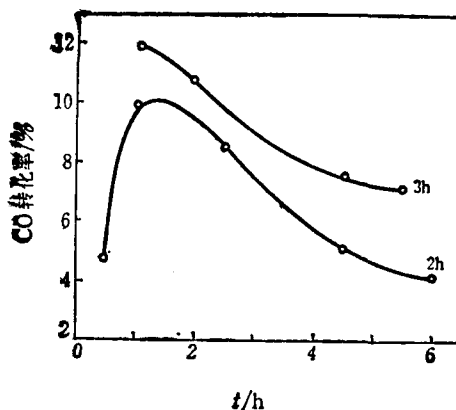


图4 还原时间对反应活性的影响

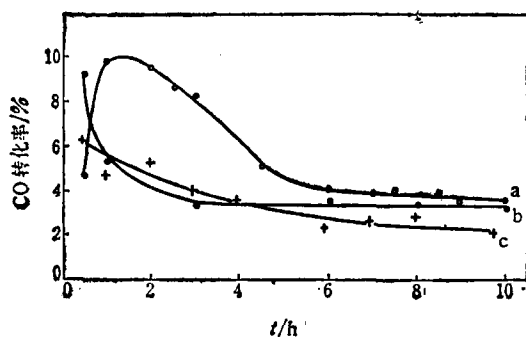


图5 反应活性随时间的变化  
a—非晶态 Ni-Fe-P 合金; b—非晶态 Fe-P 合金;  
c—晶态 Ni-Fe-P 合金

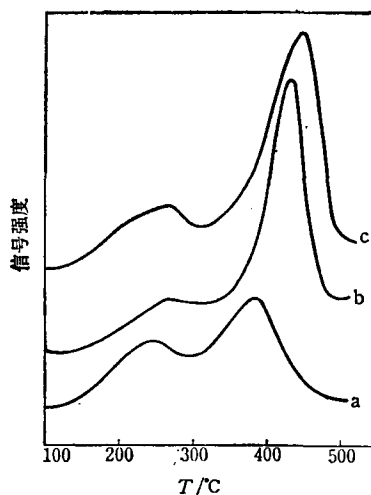


图6 非晶态 Ni-Fe-P 合金在不同氧化温度下的 TPR 谱  
氧化温度: a—250°C; b—300°C; c—350°C

为了研究非晶态 Ni-Fe-P 合金中 Ni 的作用,我们在同样的预处理条件及反应温度下考察了非晶态 Fe-P 合金对 CO 加氢的催化活性(见图 5b)。比较图 5a 与 5b 可以看出,在反应的初始阶段,非晶态 Ni-Fe-P 合金的催化活性高于非晶态 Fe-P 合金;随着反应时间的增加,非晶态 Fe-P 合金的催化活性下降很快,大约在 2.5 h 达到稳定;而非晶态 Ni-Fe-P 合金的催化活性则下降较为缓慢,大约在 5 h 才达到稳定。这意味着非晶态 Ni-Fe-P 合金中 Ni 物种的存在延缓了活性下降的速度。

**非晶态合金的氧化态** 将非晶态样品置于不同的温度下氧化 1 h,然后进行程序升温还原,得到图 6 所示结果。表明样品有两个还原态,其中低温峰对应于高价态氧化物物种向低价态氧化物物种的还原;高温峰对应于低价态氧化物物种向元素态物种的还原。图 6 显示 300 和 350°C 氧化后的峰面积基本相同,表明在 300°C 氧化时样品表面已基本氧化完全。样品经 330°C H<sub>2</sub> 还原后,高价态的氧化物物种大部分还原到低价态物种,同时有少量元素态物种出现,此点可以从 XPS 结果得到进一步证实。随着氧化温度的升高峰面积增加及高温峰位的后移,表明被氧化物物种在较高处理温度下变得更稳定了,同时说明氧化不仅发生在表面,而且可能深入到体相。

**非晶态合金的表面状态** 样品经 10% NaOH 清洗后, 表面检出少量 P, 结合能为 129.6 和 132.1 eV, 分别对应于元素态 P 和氧化态 P (没有在图上标出), 以后各状态下表面均未检测到 P. 出现这种情况可能是两种原因: 一是在较高温度下的氧处理除去了表面的部分磷; 一是由于表面上铁的富集减少了表面的磷物种.

非晶态 Ni-Fe-P 合金经过预处理和活性测试后, Ni 2p, Fe 2p 和 O 1s 的 XPS 图谱示于图 7. 从图 7 看出, 经 10% NaOH 清洗后, 表面镍(Ni 2p<sub>3/2</sub>)和铁(Fe 2p<sub>3/2</sub>)的结合能分别为 852.3 eV (对应于 Ni), 856.1 eV [对应于 Ni(OH)<sub>2</sub>] 和 710.5 eV (对应于 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sup>[4]</sup>, 其中 856.1 eV 处的 Ni 2p<sub>3/2</sub> 峰很宽, 表明表面可能存在 NiO (Ni 2p<sub>3/2</sub> 结合能为 854.8 eV) 和 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (Ni 2p<sub>3/2</sub> 结合能为 854.6 eV)<sup>[4]</sup>, 而结合能为 531.5 eV 的 O 1s 峰的宽化则进一步表明了 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的存在. 以上分析说明, 表面的 Ni 和 Fe 是分别以 Ni, NiO, Ni(OH)<sub>2</sub>, NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 和 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的形式存在的(图 7a). 图 7b 是经 300°C 氧化 1 h 后的 XPS 谱. 比较 a 与 b 发现 Ni 2p 的峰面积减小, 而 Fe 2p 的峰面积增大, 表明在此条件下表面镍物种的总量减少, 而铁物种的总量增加, 说明表面富铁. 氧化后结合能为 852.3 eV 的 Ni 2p<sub>3/2</sub> 峰消失, 只有结合能为 856.6 eV 的峰存在, 表明氧化后表面元素态镍消失, 生成了 Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (结合能为 856.5 eV)<sup>[4]</sup>; 而结合能为 529.7 eV 和 531.5 eV 的 O 1s 峰则分别对应于 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 529.7 eV 处的 O 1s 峰的增高是由于表面铁的富集. 经氢气还原后, 表面镍物种的总量有所增加, 同时结合能为 856.6 eV 的 Ni 2p<sub>3/2</sub> 峰消失, 出现了结合能为 852.6 和 854.8 eV 的两个峰, 表明 Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 已被还原成 Ni 和 NiO, 此点从 O 1s 的变化也能看出. 另外, Fe 2p<sub>3/2</sub> 在结合能为 706.6 eV 处出现一肩峰, 显示有少量的元素态铁生成; 同时 Fe 2p<sub>3/2</sub> 的结合能变成 710.1 eV, 减少 0.5 eV, 似乎更象是 FeO 的形态 (FeO 的 Fe 2p<sub>3/2</sub> 结合能为 710.2 eV)<sup>[4]</sup>. 图 7d 是反应 10 h 后的 XPS 谱, 从图上看, 位于 854.8 eV 的 Ni 2p<sub>3/2</sub> 峰已经消失, 只有代表 Ni 的峰(852.6 eV)存在, 表明 NiO 在反应过程中已被还原成 Ni, 这点从 O 1s 谱上也能看出. 铁的价态与还原后的

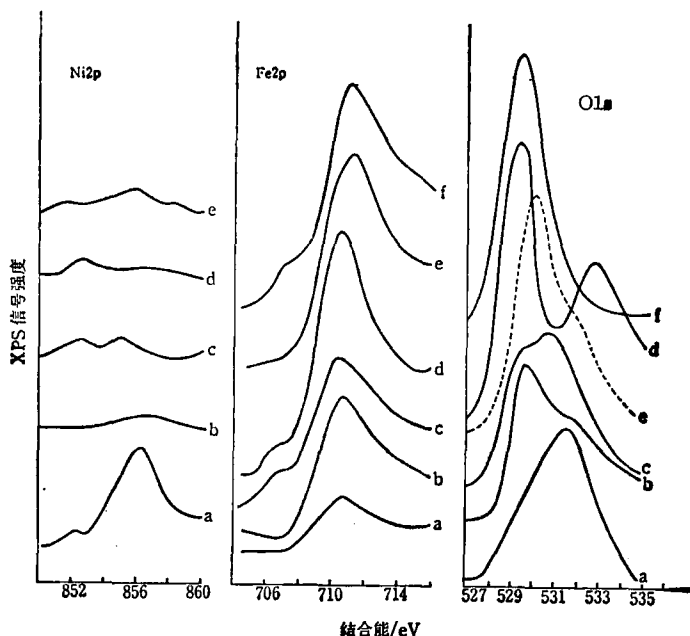


图 7 Ni-Fe-P 合金的 XPS 谱

a—10% NaOH 清洗后; b—300°C 氧化 1h; c—330°C H<sub>2</sub> 还原 2h; d—320°C 反应 10h;  
e—晶化 Ni-Fe-P 合金; f—非晶态 Fe-P 合金 (300°C, O<sub>2</sub>, 1h, 330°C, H<sub>2</sub>, 2h)

基本相同,但是 Fe 2p 的峰面积继续增加,说明在反应过程中表面铁物种的总量继续增加。图 7f 是非晶态 Fe-P 合金在 300°C 氧化 1h, 330°C H<sub>2</sub> 还原 2h 后的 Fe 2p 及 O 1s 的 XPS 谱。比较 c 与 f 可以看出,两者的 Fe 2p<sub>3/2</sub> 都在 706.6 eV 处有一肩峰,表明在此条件下,非晶态 Ni-Fe-P 和 Fe-P 合金的表面都有元素态铁。结合活性测试结果说明,在活性稳定阶段,表面主要的活性物种为元素态铁。晶化后的样品表面主要是 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 和 Ni(OH)<sub>2</sub>(图 7e)。

根据活性结果并结合 XPS 谱,可以认为:镍物种和元素态铁是反应的活性物种。在反应初始阶段,由于 NiO 和元素态铁并存,所以呈现比较高的活性;随着 NiO 被还原到 Ni,活性逐渐下降。由于 Ni 和 Fe 对甲烷化反应的催化活性相似,所以在反应的稳定阶段, Ni-Fe-P 和 Fe-P 活性基本相同。在非晶态 Fe-P 催化剂中,由于没有 NiO 物种,所以其活性下降较快,并很快达到稳定。

感谢东北工学院材料系朱永山同志对制备样品提供的帮助。

### 参 考 文 献

- [1] Yokoyama, A.; Kominyama, H.; Inoue, H.; Matsumoto, T.; Kimura, H. M., *J. Catal.*, **1981**, 68, 355.
- [2] Herman, R. G.; Kiler, K.; Simmons, G. W.; Finn, B. P.; Bulko J. B.; Kohylinski, T. P., *J. Catal.*, **1979**, 56, 407.
- [3] 宗保宁, 闵恩泽, 董树忠, 邓景发, 化学学报, **1989**, 47, 1052.
- [4] Wagner, C. D.; Riggs, W. M.; Davis, L. E.; Moulder, J. F.; Meilenberg, G. E., "Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy", Perkin-Elmer Corporation, Physical Electronic Division, Eden Prairie, Minnesota, **1979**.

## Studies of Amorphous Metals as Catalytic Material

### III. Hydrogenation of CO over Amorphous Ni-Fe-P Alloy

Yang, Jun    Deng, Jing-Fa\*

*(Chemistry Department of Fudan University, Shanghai, 200433)*

Dong, Shu-Zhong

*(Institute of Modern Physics, Fudan University, Shanghai, 200433)*

#### Abstract

The amorphous Ni-Fe-P alloy catalyst prepared by rapid quenching was studied by micro-reactor, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), temperature programmed reduction (TPR) and X-ray diffraction (XRD). The results showed that the catalytic activity of hydrogenation of CO on the amorphous alloy is better than on the crystalline sample, and the different pretreatments of the surface affected the reaction activity greatly. XPS results indicated that the surface enriched iron when the alloy was oxidized under higher temperature, and the nickel species and Fe on the surface were recognized as the active sites of hydrogenation.