

## Ni - Co - B 非晶态合金的结构和催化活性的理论研究

沈百荣 方志刚 范康年\* 邓景发

(复旦大学化学系 上海 200433)

**摘要** 利用一系列原子簇模型  $Ni_xCo_{3-x}B_2$  ( $x = 1 \sim 3$ ) 对 Ni - Co - B 非晶态合金的电子结构进行了 SCC - DV -  $X\alpha$  计算. 结果表明, Ni - B 非晶态合金的催化加氢活性可通过 Co 的引入而得到改进. 结合 EXAFS 和活性试验的结果, 得出 Ni 和 Co 对非晶态 Ni - Co - B 合金的结构的稳定性有一种协同作用的结论.

**关键词** 非晶态 Ni - Co - B 合金, 催化加氢, SCC - DV -  $X\alpha$  计算, EXAFS, 协同作用

非晶态合金是一种很有前途的催化材料, 具有一些晶态催化剂所没有的特性, 如表面具有高度不饱和性和较高的表面能; 可以改变合金的组成而调节其电子结构等<sup>[1]</sup>. 近年来的研究发现: 在二元非晶态金属合金中引入另一种金属可对其催化活性进行修饰和改进, 因而三元非晶态合金引起了催化研究工作者的极大兴趣<sup>[2~6]</sup>. 本实验室的研究表明 Ni - Co - B 非晶态合金具有比 Raney 镍高得多的苯加氢催化活性<sup>[5]</sup>, 系列非晶态 Ni - Co - B 合金催化苯加氢的活性如下: 样品  $Ni_{68.4}B_{31.6}$ , 活性为 0.30 (即  $H_2$  吸收速率, 单位为  $10^5 mol \cdot s^{-1}/m^2$ ); 样品  $Ni_{34.8}Co_{20.6}B_{44.6}$ , 活性为 0.54; 样品  $Ni_{32.5}Co_{31.8}B_{35.7}$ , 活性为 0.96; 样品  $Ni_{26.0}Co_{38.3}B_{35.7}$ , 活性为 0.90; 样品  $Ni_{9.1}Co_{41.9}B_{49.0}$ , 活性为 0.72. 由此可以明显看出非晶态 Ni - Co - B 合金催化苯加氢的活性比 Ni - B 非晶态催化剂的活性要高得多, 且 Co 含量与催化活性的关系呈现中间高两头低的曲线关系, 这种曲线常称为火山型曲线<sup>[7]</sup>. 众所周知, 催化剂的催化活性与催化剂的几何结构和电子结构密切相关, 在前人对非晶态 Ni - B 和 Ni - P 合金催化剂的研究中, 哪一种是催化活性高的主要因素仍有争议<sup>[8,9]</sup>, 这里 Co 的引入对催化剂的结构起什么作用? 或者更普遍地, 在二元组分的非晶态合金中引入另一金属有何作用? 对于此类问题目前尚无理论计算报道. 此外, EXAFS 对 Ni - Co - B 非晶态合金的研究<sup>[10]</sup>表明 (1) Co 的引入使 Ni - B 非晶态合金无序度增加且 Ni - Co - B 非晶态合金的无序度与 Ni/Co 比成火山型曲线关系; (2) Co 和 Ni 对 Ni - Co - B 的结构具有一种协同作用, 从而增强 Ni - B 的作用; (3) 样品中 B 含量的变化对 Ni - B 配位影响强于 Co - B 的配位.

为了对 Ni - Co - B 的非晶态合金的催化活性及 EXAFS 结构进行理论解释, 从而为设计三元非晶态结构模型和催化剂设计提供有关的信息, 本文利用 SCC - DV -  $X\alpha$  方法对系列原子簇  $Ni_x - Co_{(3-x)}B_2$  ( $x = 1 \sim 3$ ) 进行了计算. 对 Co 的引入及 Co 含量在 Ni - Co - B 非晶态合金中的变化对其结构和催化活性的影响作了初步的探讨.

\* 男, 55 岁, 教授, 博士生导师

收稿日期: 1998 - 05 - 13, 修改日期: 1998 - 07 - 20, 国家自然科学基金 (29673014, 29892167, 29792078) 资助课题

## 1 计算模型与方法

对 Ni-Co-B 非晶态合金体系进行计算首先必须选择一个合适的模型,这一模型必须反映 Ni-Co-B 非晶态合金的结构和 Ni-Co-B 非晶态系列合金中 Co 含量的变化.由于非晶态合金结构是一种亚稳态结构且具有统计性,到目前为止对非晶态的形成与结构仍无清晰的了解,要想选择一个简单的模型来精确的表示非晶态合金结构显然是不可能的,这同时也是目前非晶态理论严重滞后的重要原因.但正如 Messmer<sup>[11]</sup>所说“使用某些实用的方法取代普遍理论的探索以获取一些有用的信息,这样的途径还是敞开的”,这种实用的办法便是原子簇方法.文献中曾经根据不同的计算目的提出几种原子簇模型来计算非晶态合金的性质<sup>[12-14]</sup>,本文选择的模型见图 1,该模型类似于 O'Handley<sup>[12]</sup>等提出的模型.尽管这一模型很小,但已证明其足以反映非晶态合金 Fermi 能级附近的分子轨道的性质,同时通过系列原子簇中 Co 原子个数的变化可以反映 Ni-Co-B 非晶态合金中 Co 的变化,根据 EXAFS 的研究结果<sup>[9]</sup>取 Ni-Ni(或 Co-Co),Ni-B(或 Co-B)的键长为 0.250nm 和 0.220nm.

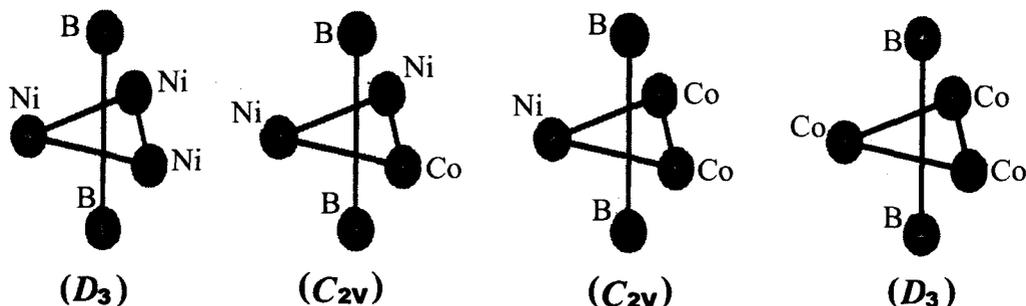


图 1 系列 Ni-Co-B 非晶态合金的计算模型

在涉及过渡金属原子簇的计算时,用通常的从头计算法需要很多的计算机时,而且难以收敛.本文使用的 SCC-DV-X $\alpha$  方法,基于密度泛函理论,对电子交换能作平面波近似和 Tomas-Fermi 近似并用数值法来求解 X $\alpha$  方程.此方法相对于一般 HF 方法既省时又能考虑一定成分的相关能效,对于含有重金属原子的原子簇研究比较方便<sup>[15-17]</sup>.本计算中我们采用冻结内核近似,对 Ni, Co, B 选取的价电子构型分别为, Ni: 3d<sup>8</sup>4s<sup>2</sup>4p<sup>0</sup>, Co: 3d<sup>7</sup>4s<sup>2</sup>4p<sup>0</sup>, B: 2s<sup>2</sup>2p<sup>1</sup>3s<sup>0</sup>. X $\alpha$  方程中的交换势参数取 0.7,采用自旋极化计算.

## 2 计算结果和讨论

按图 1 计算了各原子簇的轨道能级、Fermi 能级 ( $E_F$ )、原子电荷和结合能 ( $E_b$ ),其计算得到的轨道能级、总的态密度分别见图 2 和图 3. 它们的 Fermi 能级 ( $E_F$ ) 和前线轨道 (FMO) 能级列在表 1 中.计算得到的原子电荷和结合能见表 2. 尽管 DV-X $\alpha$  计算得到的原子电荷和结合能未必很准确,但定性上还是正确的,因而基于此计算结果的讨论是可靠的.通过分析计算结果,我们对其催化加氢活性和 EXAFS 的结构进行了讨论.

### 2.1 非晶态 Ni-Co-B 合金的催化活性

表 1 计算得到的各原子簇的 Fermi 能级、FMO 能级

	$E_F$ (eV)	$E_{HOMO, Cat.}$ (eV)	$E_{H_2, LUMO}$ (eV)	State
$Ni_3B_2$	-4.77	-4.84	-	$A_2$
$Ni_2CoB_2$	-4.45	-4.47	-	$A_2$
$NiCo_2B_2$	-4.24	-4.28	-	$B_2$
$Co_3B_2$	-4.67	-4.68	-	$E_1$
$H_2$	-3.808	-	-3.683	$\delta_u$

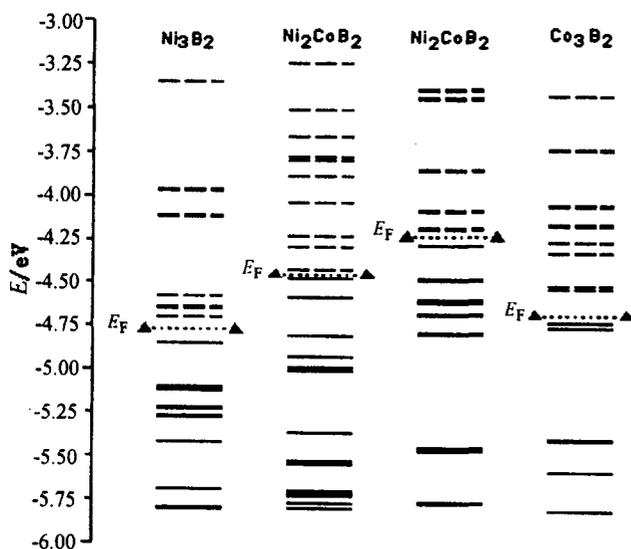


图 2 原子簇的轨道能级图

在多相催化中,催化剂的活性与 Fermi 能级及其附近的态密度密切相关<sup>[18]</sup>.从图 2 和图 3 中可见,不同的原子簇其 Fermi 能级及其附近的态密度不同, $Ni_2CoB_2$  和  $NiCo_2B_2$  附近的态密度比相应的  $Ni_3B_2$ ,  $Co_3B_2$  的要大.从表 1 可看到, $Ni_2CoB_2$  和  $NiCo_2B_2$  的 Fermi 能级与  $H_2$  的 Fermi 能级很相近.在催化加氢反应中,H—H 键的减弱和断裂是由催化剂分子 HOMO 中的电子进入氢气分子的 LUMO,催化剂分子的 HOMO 与  $H_2$  分子的 LUMO 能级越靠近, Fermi 能级附近的态密度 DOS 越大,这种作用越容易,因此  $Ni_2CoB_2$  和  $NiCo_2B_2$  原子簇的催化活性要比  $Ni_3B_2$ ,  $Co_3B_2$  高.将原子簇的 Fermi 能级或其附近的态密度大小与原子簇中 Co 的含量作图,我们同样可得到一火山型曲线.尽管由于原子簇模型的限制,我们不能计算当 Ni—Co—B 非晶态合金中 Ni, Co 含量接近时的性质,但从表 1 可以推断出,当 Ni, Co 含量接近时,其催化剂的 Fermi 能级与  $H_2$  的 Fermi 能级最靠近,加氢活性最好,前言中的实验数据也证明了这一点.因此我们可以认为 Ni—Co—B 非晶态合金的电子性质,可以通过改变 Ni, Co 含量比进行微调.有文献<sup>[19]</sup>报道 Ni—B 非晶态合金对 CO 解离的催化活性高于 Ni—Co—B 非晶态合金.根据计算 CO 的 Fermi 能级为 -7.36eV,其更靠近  $Ni_3B_2$  的 Fermi 能级.因此, Ni—B 非晶态催化剂与 Ni—Co—B 非晶态催化剂对 CO 解离的活性差别,通过以上讨论也能得到较好的解释.

## 2.2 Ni, Co 对 Ni—Co—B 非晶态合金结构稳定性的协同作用

表 2 各原子簇中的原子电荷和结合能

	$Ni_3B_2$	$Ni_2CoB_2$	$NiCo_2B_2$	$Co_3B_2$
Ni	0.275	0.307	0.262	-
Co	-	0.347	0.409	0.298
B	-0.413	-0.481	-0.540	-0.447
$E_B$ (eV)	-42.29	-42.81	-46.25	-36.22

表 2 列出了 SCC-DV-X $\alpha$  方法计算得到的原子簇中的原子电荷分布, 计算表明在这种原子簇结构中, 电子由 Ni(或 Co) 转向 B. 同时, Ni<sub>2</sub>CoB<sub>2</sub> 和 NiCo<sub>2</sub>B<sub>2</sub> 原子簇中的净电荷转移比相应的 Ni<sub>3</sub>B<sub>2</sub>, Co<sub>3</sub>B<sub>2</sub> 要多, 这些电荷转移对原子簇的稳定性有较大的影响. 由表 2 可见, Ni<sub>3</sub>B<sub>2</sub>, Co<sub>3</sub>B<sub>2</sub> 原子簇的结合能比 Ni<sub>2</sub>CoB<sub>2</sub> 和 NiCo<sub>2</sub>B<sub>2</sub> 低. 这表明 Ni 和 Co 对原子簇有一种协同作用, 使其三元原子簇更稳定. 同时增强金属与类金属(TM-M)的作用, 当 Ni, Co 含量相近时, 这种协同作用最强. 研究表明<sup>[20]</sup> Fermi 能级附近的轨道主要反映金属-类金属的相互作用以及非晶态合金的稳定性(或者是非晶态合金的形成能力<sup>[21,22]</sup>). 分析图 2 和图 3, 可得出: Ni<sub>2</sub>CoB<sub>2</sub> 和 NiCo<sub>2</sub>B<sub>2</sub> 在 Fermi 能级附近的态密度较 Ni<sub>3</sub>B<sub>2</sub> 相应的态密度高, 这表明(1)三元原子簇中金属-类金属的作用比二元合金强. (2)Ni-Co-B 三元非晶态合金比 Ni-B 二元非晶态合金的非晶形成能力强, 当 Ni/Co 比接近 1 时, Ni-Co-B 非晶态合金的形成能力应该最强, 从而样品的无序性也最大, 事实也证明 Ni<sub>32.5</sub>, Co<sub>31.8</sub>B<sub>35.7</sub> 样品的无序度最大<sup>[10]</sup>. 在 2.1 节已提到这系列原子簇的  $E_F$  与  $X(\text{Co})$ (钴含量)成一火山型曲线, 这里  $E_B$  与  $X(\text{Co})$  关系也是呈相似的关系, 这些现象都证实三元非晶态 Ni-Co-B 合金中 Ni 和 Co 对其结构稳定性有一种协同作用.

表 2 中的结合能还表明 Ni<sub>3</sub>B<sub>2</sub> 比 Co<sub>3</sub>B<sub>2</sub> 稳定, 这也说明 B 与 Ni, Co 的配位, B-Ni 有较优势的配位取向. 因此在 EXAFS 的研究中可以见到随 B 含量的变化, Ni-B 配位数的变化比 Co-B 配位数的变化明显, 这一结果在 Messmer<sup>[13]</sup> 研究 Ni-Fe-B 的计算中也有类似的结论.

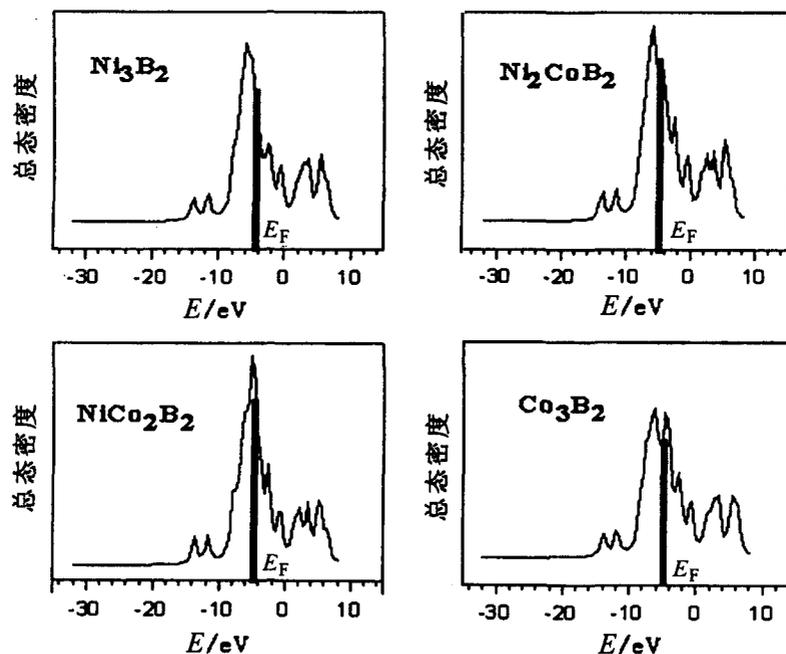


图 3 Ni<sub>x</sub>Co<sub>3-x</sub>B<sub>2</sub> 原子簇的总态密度

通过一系列的原子簇模型计算, 对 Ni-Co-B 非晶态合金的催化活性和 EXAFS 结构进行了较好的解释, 计算表明 Ni-Co-B 非晶态合金的 Fermi 能级、Fermi 能级附近的态密度以及结合能皆与 Ni-Co-B 非晶态合金中 Co 的含量成火山型曲线关系. 因而, 可以通过改变 Co 的含量来调节 Ni-Co-B 非晶态合金的电子性质从而调节其催化活性和非晶态的结构无序度. 计算

也证明了 Ni 和 Co 对其结构稳定有一种协同作用. 这一结果给我们一个启示: 在二元合金中引入一个适当的金属进行修饰有助于增加非晶态的形成能力, 同时也有利于对催化剂活性进行改进. 我们的计算也表明图 1 中的原子簇模型对研究三元体系的非晶态合金是适用的.

## References

- 1 A. Baiker, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **1989**, 87, 239.
- 2 A. Yokoyama, H. Komiyama, H. Inoue, T. Masumoto, H. Kimura, *Chem. Lett.*, **1983**, 195.
- 3 A. Baiker, H. Baris, H. J. Guntherodt, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1986**, 931.
- 4 S. Budurov, V. Fotty, *Mater. Sci. Eng. A*, **1991**, 133, 455.
- 5 H. Wang, Z. Yu, H. Chen, J. Yang, J. Deng, *Appl. Catal. A*, **1995**, 129, L143.
- 6 Z. Yu, M. Qiao, H. Li, J. Deng, *Appl. Catal. A*, **1997**, 163, 1.
- 7 Deng Jingfa, "Introduction to Catalysis", Jinlin Sci. & Tech. Press, Changchun, **1984**, p. 85.
- 8 H. Yamashita, M. Yoshikawa, T. Funabiki, S. Yoshida, *J. Catal.*, **1986** 99, 375.
- 9 W. E. Brower, M. S. Matyjaszczyk, M. S. Pettit, G. V. Smith, *Nature*, **1983**, 301, 497.
- 10 B. Shen, S. Wei, K. Fan, J. Deng, *Applied Physics A*, **1997**, 65, 295.
- 11 F. E. Luborsky, Translated by Ke Cheng, Tang Yuzhen, Luo Yang, He Kaiyuan, "Amorphous Metallic Alloy", Metallurgy Industry Press, Beijing, **1989**, p. 152.
- 12 R. C. O'Handley, M. E. Eberhart, K. H. Johnson, N. J. Grant, *J. Appl. Phys.* **1982**, 53, 8233.
- 13 R. P. Messmer *Phys. Rev. B*, **1981**, 231, 616.
- 14 M. Ni, L. He, Q. Jin, H. Liu, *Acta Physico-Chimica Sinica*, **1992**, 8, 550.
- 15 K. H. Johnson, *Int. J. Quantum Chem., Quantum Chem. Symp.*, **1977**, 11, 39.
- 16 J. Hinze, M. Whitehead, H. H. Jaffé, *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, 85, 148.
- 17 J. Li, F. He, J. Wang, F. Liu, "Introduction to Matter Structure", USTC Press, Hefei, **1990**, p. 599.
- 18 S. Xiao, Z. Sun, H. Liu, G. Yan, "DV - Xa Method and Its Application in Quantum Chemistry", Sichuan Univ. Press, **1986**, p. 130.
- 19 J. Zheng, X. Zheng, L. Zhou, *J. Fuel Chem. & Tech.*, **1996**, 24, 32.
- 20 M. E. Eberhart, K. H. Johnson, R. C. O'Handley, "Rapidly Solidified Amorphous and Crystalline Alloys", ed. by B. H. Kear, B. C. Giessen, Elsevier, North - Holland, N. Y., **1982**.
- 21 V. L. Moruzzi, P. Oelhafen, A. R. Williams, *Phys. Rev. B*, **1983**, 27, 7149.
- 22 A. M. Bratovsky, A. V. Smirnov, *J. Non - Cryst. Solids*, **1990**, 117/118, 214.

## Theoretical Study on the Structure and Catalytic Activity of Ni - Co - B Amorphous Alloy

SHEN Bai - Rong    FANG Zhi - Gang    FAN Kang - Nian\*    DENG Jing - Fa

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

**Abstract** In the literature, there is little work could be found about the calculation of amorphous alloy, since the structure of amorphous alloy is ambiguous now. In this paper, a series of models were selected to reflect both the character of amorphous alloy and the change of cobalt content in Ni - Co - B amorphous alloy. These models were calculated by SCC - DV -  $X\alpha$  method, the catalytic activity and the EXAFS structure of Ni - Co - B amorphous alloy could be interpreted by the calculation results very well.

The calculated results showed that the relationships between the Fermi energy and the density of state near Fermi level to cobalt content in Ni - Co - B amorphous alloy are also present in a volcano - shape curve. It could be inferred from the calculation that the FMO energy of catalysts will be most close to FMO of  $H_2$  when the contents of cobalt and nickel in the Ni - Co - B amorphous alloy are near. In the reaction of catalytic hydrogenation, the H-H bond would be weakened by the transfer of the electron from HOMO of catalyst to the LUMO of hydrogen. Thus the closer of these two orbital energy levels, the higher the catalytic activity of the catalyst. The volcano - shape curve of the catalytic activity versus their cobalt content is due to the volcano - shape of their Fermi level versus their cobalt content.

It is known that the amorphous - orming ability and the interaction of metal - metalloid are related to it's Fermi level and density of states near Fermi level. Our calculation also shows that the amorphous - forming ability is strongest when the contents of Ni and Co are near in the Ni - Co - B amorphous alloy and meantime Ni - B interaction is the strongest.

All the results confirmed that there is a synergism of Ni and Co to the structure of Ni - Co - B amorphous alloy and certainly these results will give a new idea to the design of novel catalyst.

**Keywords** Ni - Co - B amorphous alloy, SCC - DV -  $X\alpha$ , catalytic activity, EXAFS structure, synergism

(Ed. JIN Ru - Ren)