

• 研究论文 •

载体 TiO₂ 对 Co-P 非晶态合金性质的影响

韩长秀* 林徐明 张宝贵

(南开大学环境科学与工程学院 天津 300071)

摘要 用还原沉积法分别合成了纯态 Co-P 非晶态合金和一种新型负载非晶态合金催化剂 CoP/TiO₂, 用 XRD, ICP, TEM, BET 和 DSC 等手段对催化剂的物理性质进行了表征, 比较了它们的结构、组成、形貌、表面积及热稳定性等物理性质及其对 PH₃ 分解的催化活性. 与纯态 Co-P 非晶态合金比较, CoP/TiO₂ 具有更大的表面积和较高的热稳定性及催化活性, 这缘于 TiO₂ 载体与催化剂的相互作用以及载体对 Co-P 良好的分散性能.

关键词 非晶态合金; 钴磷合金; TiO₂; 负载型催化剂

Effect of Support TiO₂ on the Characteristics of Co-P Amorphous Alloy

HAN, Chang-Xiu* LIN, Xu-Ming ZHANG, Bao-Gui

(College of Environmental Science & Engineering, Nankai University, Tianjin 300071)

Abstract Co-P amorphous alloy and a new supported Co-P amorphous alloy catalyst CoP/TiO₂ were prepared respectively by reduction-chemical deposition method. The physical properties of the alloy catalysts were characterized by XRD, ICP, TEM, BET and DSC. The structure, composition, shape, surface area and thermal stabilities of Co-P and CoP/TiO₂ were compared. Besides, their catalytic activities for PH₃ decomposition were compared, too. Compared with Co-P particles, CoP/TiO₂ has bigger surface area, higher thermal stability and catalytic activity, which was attributed to interaction of TiO₂ support and catalyst and high dispersion of Co-P alloy particles on the support of TiO₂.

Keywords amorphous alloy; Co-P alloy; titania; supported catalyst

非晶态合金是一类具有原子排列短程有序而长程无序结构特点的材料. 由于具有较高的选择催化特性, 非晶态合金作为一种新型催化材料备受催化工作者的青睐^[1-5]. 但非晶态是一种亚稳状态, 它容易积聚并且在高温下容易晶化使其催化活性降低. 所以用非晶态合金作催化剂要解决的关键问题有: 一是增加非晶态合金的比表面积, 提高催化剂的催化活性; 二是提高非晶态合金的晶化温度, 以保持其较高的催化活性, 延长使用寿命. 研制负载型催化剂是解决上述问题的有效途径之一^[6-9]. TiO₂ 能与其承载的活性组分产生“金属-载体强相互作用”, 促进金属在其表面高度分散, 改善催化剂

的表面结构. 此外 TiO₂ 中 Ti⁴⁺ 的电子转移功能可以提高许多催化剂的活性和选择性^[10], 是一种理想的载体.

关于镍系的二元非晶态合金, Ni-P^[11-13], Ni-B^[14-16] 和 Co-B^[17,18] 研究得较多, 但 Co-P 的研究较少. 李次然等^[19] 合成了平均粒度为 150 nm 的纯态 Co-P 非晶态合金超细微粒, 张西平等^[20] 制备了负载型非晶态催化剂 CoP/SiO₂. 本文用还原沉积法合成了纳米级纯态 Co-P 非晶态合金, 并首次合成一种新型负载非晶态合金催化剂 CoP/TiO₂, 对其物理性质进行了表征并做了比较, 分析了引入载体 TiO₂ 对催化剂性质的影响. 结果表明, 与纯态非晶态合金 Co-P 相比, CoP/TiO₂ 具有较大的比表

* E-mail: hanchangxiuhk@126.com; Tel.: 022-23503592.

Received November 9, 2006; revised January 4, 2007; accepted February 7, 2007.

天津市自然科学基金(No. 043801311)资助项目.

面积和较高的热稳定性及催化活性, 这缘于 TiO_2 载体与催化剂的相互作用以及载体 TiO_2 对 Co-P 良好的分散作用.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

1.1.1 纯态 CoP

用适量 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 及 $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 配制成一定体积的溶液, 置于反应瓶中, N_2 保护下, 加热到 85°C , 用氨水调节 pH 8~9, 加入适量 KBH_4 溶液引发, 生成灰黑色粉末, 产物用去离子水洗涤至中性, 再用乙醇洗涤数次, 得到新鲜的 Co-P 非晶态合金催化剂, 保存于无水乙醇中, 备用.

1.1.2 负载型 CoP/TiO₂

Co-B 引发型: 用等体积浸渍-还原法合成.

浸渍前先将载体 TiO_2 (锐钛矿型 $\geq 98.0\%$, 南京钛白化工有限公司)在 723 K 下煅烧 4 h, 并测出其吸水率, 然后将载体于 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 水溶液中搅拌浸渍 4 h, 过滤, 将滤饼自然晾干, 于 150°C 烘 1 h, 研碎, 加到 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 及 $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 组成的溶液中, N_2 保护下, 加热到 85°C , 用氨水调节 pH 8~9, 加入少量 KBH_4 引发, 生成灰黑色粉末. 浸渍时吸附到载体表面的 Co^{2+} 也被还原, 而进入到载体深孔内的部分 Co^{2+} 难以被还原. 产物用去离子水洗涤至中性, 再用乙醇洗涤几次, 得到新鲜的 Co-P/TiO₂ 非晶态合金催化剂, 保存于无水乙醇中, 备用.

所有试剂均为分析纯, 水为去离子水.

1.1.3 催化剂的热处理

将得到的新鲜 Co-P 及 CoP/TiO₂ 催化剂在氮气流体的保护下, 分别在 $500, 550, 700\text{ K}$ 处理 2 h, 即可得到不同温度下处理的 Co-P 及 CoP/TiO₂ 催化剂.

1.2 催化剂的表征

样品的物相结构由 X 射线粉末衍射(XRD)测试, 在日本理学 D/MAX-2500 型 X 射线衍射仪上进行, $\text{Cu K}\alpha$ 射线, 管电流为 100 mA . 样品组成用美国 TJA 公司的 ICP-9000(N+M)型电感耦合等离子体发射光谱仪测定. 用 FEI 公司 tecnaiG2 20 S-TWIN 型透射电镜观测样品的形貌与颗粒大小: 测定前用超声波分散处理 5 min. 表面积由美国康塔(Quantachrome Instruments)仪器公司的 NOVA4200e 测试. 示差量热(DSC)在德国 NETZSCH DSC 204 型热分析仪上进行, 升温速度 10 K/min , 氮气流, 20 mL/min .

2 结果与讨论

2.1 催化剂的物相

图 1 为 TiO_2 及新鲜的 Co-P, CoP/TiO₂ 的 XRD 图谱. 可以看出, TiO_2 的最强衍射线在 25° 附近, 说明 TiO_2 为锐钛矿结构. 新鲜的 Co-P 催化剂在 $2\theta \approx 45^\circ$ 处有一个弥散的馒头峰, 这是 Ni 系非晶态合金的特征衍射峰, 表明样品具有非晶态结构. 新鲜 CoP/TiO₂ 催化剂在 $2\theta \approx 45^\circ$ 处出现宽化峰, 扣除 CoP/TiO₂ 谱图中载体 TiO_2 的衍射峰后其图谱与纯态 Co-P 一致(由于 TiO_2 的峰强度值太大, 为了把两图放在同一幅图片中而对其选择了不同的标尺, 所以 CoP/TiO₂ 与纯态 CoP 的弥散馒头峰的强度在图 1 中显示差异很大, 它们的实际峰强度是相同的), 说明 Co-P 是以非晶态合金的形式负载到 TiO_2 载体上^[21], 制备负载型 Co-P/TiO₂ 合金时, 合金与载体之间并没有发生化学反应生成新的物质, 而是以某种作用力结合. 图 2 为在 N_2 保护下, 经不同温度处理 2 h 后的 Co-P 和 CoP/TiO₂ 的 XRD 图谱. 当处理温度低于 500 K 时, 样品的 XRD 图谱基本不变(未列出); 但当处理温度达 550 K 时, 从图 2a 看出, 纯态 Co-P 合金的 XRD 图谱有 $\alpha\text{-Co}$, CoO 及 Co_3O_4 的晶化峰出现, 表明 Co-P 合金表面已有 $\alpha\text{-Co}$ 析出, 另外由于氮气中微量氧的存在, 产生了少量 CoO 和 Co_3O_4 , 样品已开始晶化, 而在此温度下处理的 CoP/TiO₂ 的 XRD 图谱几乎没有改变(未列出); 处理温度为 700 K 时, 纯态 Co-P 合金的 XRD 图谱(b)与 550 K 时的 XRD 图谱相比, 除了析出的 $\alpha\text{-Co}$, CoO 及 Co_3O_4 外, 又增加了 Co_2P 的晶态峰, 峰数目和峰强度的增加以及 45° 附近弥散峰的进一步消失, 都说明了处理温度从 500 K 升高到 700 K 后 Co-P 合金的进一步晶化. 而同是在 700 K 处理的 CoP/TiO₂, 其 XRD 图谱中仅有 $\alpha\text{-Co}$ 及 Co_3O_4 的晶态峰出现, 说明在同样的处理温度下, CoP/

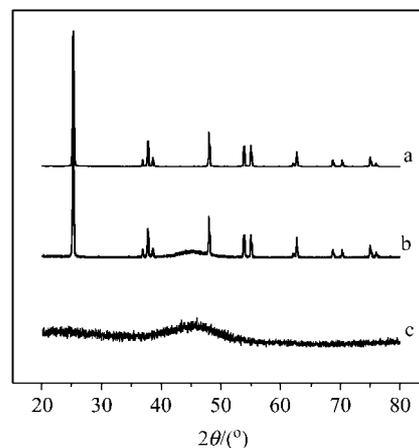


图 1 新鲜样品的 XRD 谱

Figure 1 XRD patterns of fresh samples
(a) TiO_2 ; (b) fresh CoP/TiO₂; (c) fresh Co-P

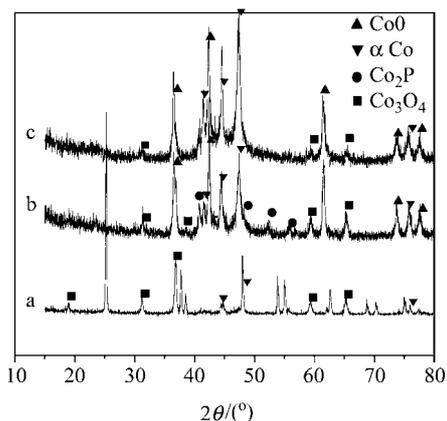


图 2 处理样品的 XRD 谱
Figure 2 XRD patterns of treated samples
 (a) Co-P/TiO₂ (700 K); (b) Co-P (700 K); (c) Co-P (550 K)

TiO₂ 合金的晶化程度较 Co-P 合金的小, 这可能缘于载体 TiO₂ 对 Co-P 合金颗粒的分散及支撑作用.

2.2 催化剂的组成和粒度

用等离子体发射光谱仪(ICP)测得所制备的 Co-P 和 CoP/TiO₂ 非晶态合金的组成, 列于表 1. 可以看出, 纯态及负载型非晶态合金中钴、磷原子比很接近. 这是由

表 1 不同非晶态合金催化剂的组成

Table 1 Composition of different amorphous alloy catalysts

Catalyst	w(Co)/%	w(P)/%	n(Co) : n(P)
Co-P	90.6	9.40	5.06
CoP/TiO ₂	25.98	2.72	5.01

于制备纯态和负载型非晶态合金的条件(如镀液组成、制备温度、pH 以及搅拌速度)是一致的, 所以这两个催化剂中钴、磷原子比应该相近.

图 3 为 TiO₂、新鲜的及处理过的 Co-P 和 CoP/TiO₂ 样品的 TEM 照片. 可以看出, TiO₂ 由细小的球形颗粒组成, 粒径 60~110 nm, 平均约为 90 nm; 纯态 Co-P 非晶态合金为规则的圆球状, 平均粒径约 120 nm. 将负载型 CoP/TiO₂ 非晶态合金的 TEM 照片与纯态 Co-P 及载体 TiO₂ 的 TEM 照片进行对比可以看出, Co-P 负载后颗粒有所减小, 平均粒径约为 80 nm. 图 3d 为 700 K 处理后的 Co-P 的 TEM, 看到催化剂颗粒明显增大, 成结块状, 表明高温处理导致催化剂颗粒的团聚; 图 3e 为 700 K 处理过 CoP/TiO₂ 的 TEM, 表面亦有颗粒增大现象, 但团聚现象明显轻于 Co-P 合金, 这是载体 TiO₂ 对 Co-P 的分散作用及其相互作用的结果.

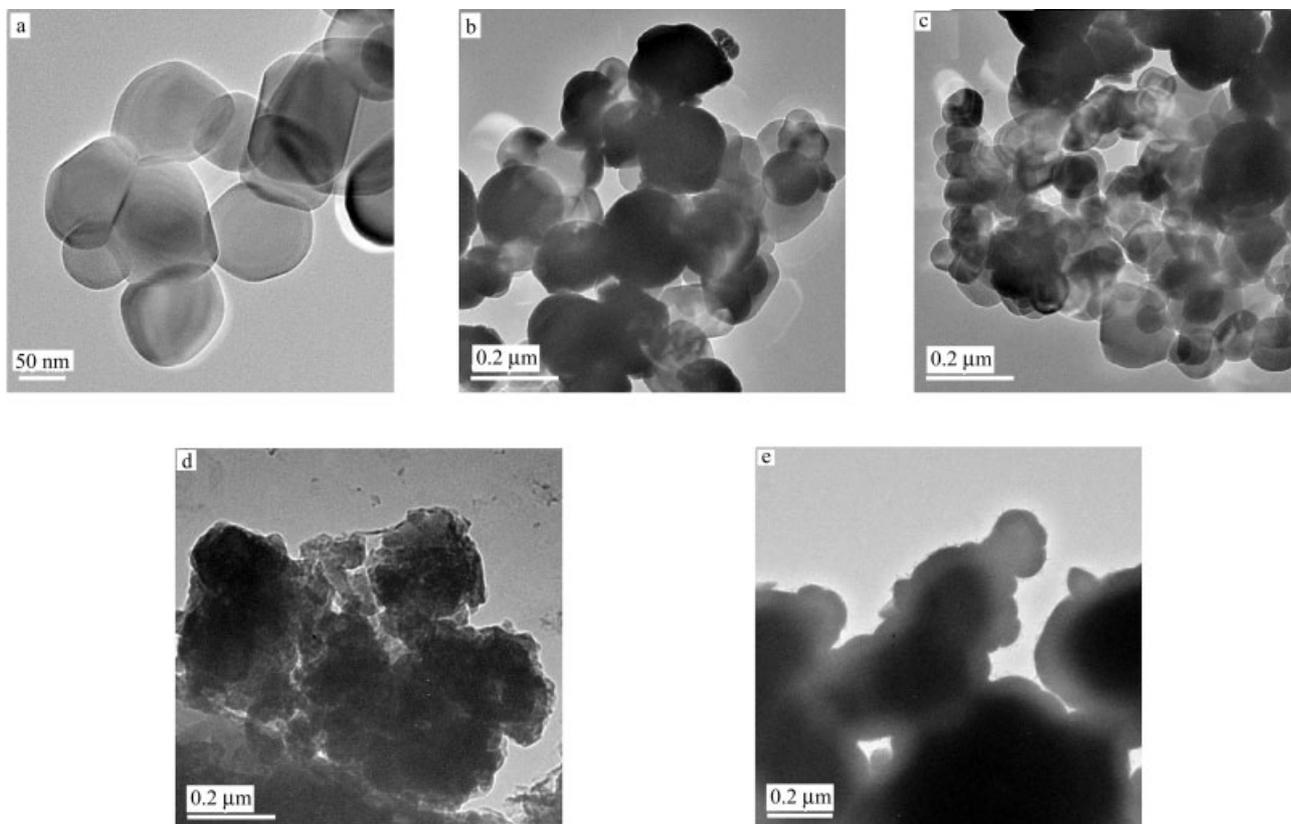


图 3 不同样品的 TEM 照片
Figure 3 TEM photographs of different samples
 (a) TiO₂; (b) Co-P (fresh); (c) CoP/TiO₂ (fresh); (d) Co-P (700 K); (e) CoP/TiO₂ (700 K)

2.3 催化剂的表面积

BET 比表面测试法测定新鲜的及处理过的 Co-P 和 CoP/TiO₂ 的比表面积, 列于表 2. 新鲜的 CoP/TiO₂ 的表面积大于 Co-P 催化剂的表面积, 这说明引入载体 TiO₂, 提高了 Co-P 的分散性, 使其比表面增加. 高温处理后, 比表面积都减小, 但 CoP/TiO₂ 减小得慢, 这是因为 TiO₂ 比表面积比较大, 使 Co-P 得到了很好分散; 在高温处理时负载 Co-P 的 TiO₂ 又阻碍了 Co-P 的团聚, 提高了其抗聚结的能力.

表 2 催化剂的表面积

Table 2 The surface areas of different catalysts

Catalyst	Fresh Co-P	Co-P (700 K)	TiO ₂	Fresh CoP/TiO ₂	CoP/TiO ₂ (700 K)
$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	12.40	3.61	24.34	20.81	14.62

2.4 催化剂的热稳定性

非晶态合金是一种亚稳定状态, 加热过程中向较稳定的非晶态或晶态转变, 放出热量, 在 DSC 曲线上表现为放热峰. 图 4 为 Co-P 和 CoP/TiO₂ 样品的 DSC 曲线. 由图可以看出, Co-P 和 CoP/TiO₂ 在热处理过程中都是分步晶化的, 并且 CoP/TiO₂ 的初始晶化温度和最高晶化温度都高于 Co-P. 这进一步证明了 TiO₂ 载体的引入延缓了热处理过程中 Co-P 非晶态合金的彻底晶化. 与前面 XRD 图谱结果一致. Li 等^[13]从载体对 Ni-P 的分散作用、载体的热阱作用以及 Ni-P 与载体的相互作用等三个方面解释了 Ni-P 非晶态合金负载于 SiO₂ 后热稳定性提高的原因. Li 等^[16]也是从分散度、结构特性以及电子效应几方面解释了葡萄糖加氢反应中 CoB/SiO₂ 的活性高于 Co-B. CoP/TiO₂ 的催化活性及热稳定性高于 Co-P 的原因与之类似.

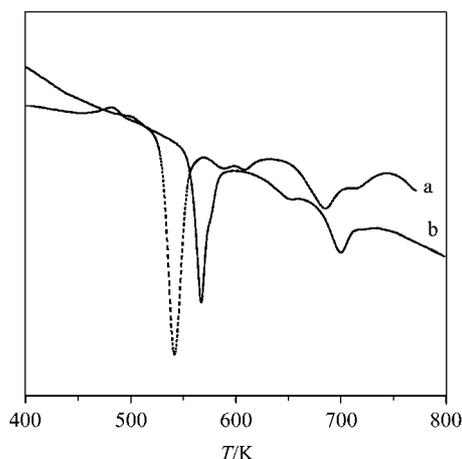


图 4 不同样品的 DSC 曲线

Figure 4 DSC curves of different samples
(a) Co-P; (b) CoP/TiO₂

2.5 催化剂的催化活性

在一定条件下, 通过催化分解 PH₃ 实验对纯态和负载型 Co-P 催化剂的催化活性进行了测试, 结果如图 5. 从图中可看出, 在相同条件下, CoP/TiO₂ 的催化活性略高于纯态 Co-P 催化剂, 在高温区其活性下降也较纯态 Co-P 慢. 这也进一步证实了 CoP/TiO₂ 的催化活性及热稳定性高于纯态 Co-P.

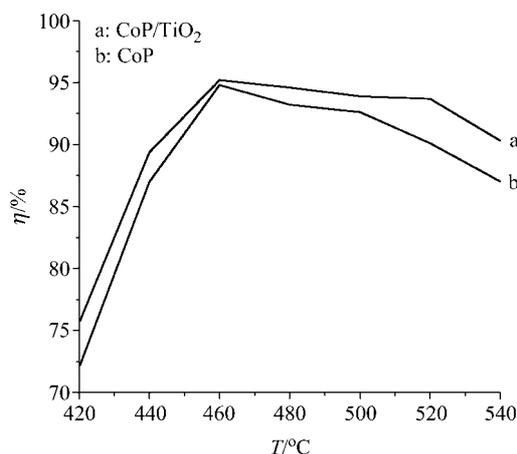


图 5 PH₃ 分解率与温度的关系

Figure 5 Relationship of temperature and decomposition rate (η) of phosphine

Condition: $m_{\text{catalyst}} 0.15 \text{ g}$; $Q_{\text{PH}_3} 5 \text{ mL/min}$; $Q_{\text{N}_2}:Q_{\text{PH}_3}=20:1$

3 结论

本文合成的负载型非晶态合金 CoP/TiO₂ 比纯态 Co-P 非晶态合金具有更小的粒径、更大的表面积和更高的热稳定性及催化活性, 这些都是缘于载体 TiO₂ 对 Co-P 的高度分散作用、TiO₂ 与 Co-P 的相互作用以及 TiO₂ 与 Co-P 的热阱作用.

References

- Chen, Y. *Catal. Today* **1998**, *44*, 3.
- Deng, J. F.; Li, H. X.; Wang, W. J. *Catal. Today* **1999**, *51*, 113.
- Yu, Z. B.; Qiao, M. H.; Li, H. X.; Deng, J. F. *Appl. Catal. A: General* **1997**, *163*, 1.
- Li, H. X.; Wang, W. J.; Deng, J. F. *J. Catal.* **2000**, *191*, 257.
- Wang, L.-J.; Li, W.; Zhang, M.-H.; Tao, K.-Y. *Chin. J. Catal.* **2003**, *24*, 816 (in Chinese).
(王来军, 李伟, 张明慧, 陶克毅, 催化学报, **2003**, *24*, 816.)
- Ma, A.-Z. *Chin. J. Catal.* **1999**, *20*, 603 (in Chinese).
(马爱增, 催化学报, **1999**, *20*, 603.)
- Xie, S. H.; Qiao, M. H.; Li, H. X.; Deng, J. F. *Appl. Catal. A: General* **1999**, *76*, 129.

- 8 Wang, W. J.; Qiao, M. H.; Li, H. X.; Deng, J. F. *Appl. Catal. A: General* **1998**, *168*, 151.
- 9 Wang, W. J.; Qiao, M. H.; Li, H. X.; Deng, J. F. *Appl. Catal. A: General* **1998**, *166*, 243.
- 10 Fu, X.-Z.; Yang, X.-Y.; Pang, L. *Chin. J. Mol. Catal.* **1989**, *3*, 155 (in Chinese).
(傅贤智, 杨锡尧, 庞礼, 分子催化, **1989**, *3*, 155.)
- 11 Li, H. X.; Chen, H. Y.; Dong, S. Z.; Yang, J. S.; Deng, J. F. *Appl. Surf. Sci.* **1998**, *125*, 115.
- 12 Yang, J. S.; Li, H. X.; Deng, J. F. *Appl. Surf. Sci.* **1999**, *147*, 33.
- 13 Li, H. X.; Wang, W. J.; Li, H.; Deng, J. F. *J. Catal.* **2000**, *194*, 211.
- 14 Li, H.; Li, H. X.; Deng, J. F. *Appl. Catal. A: General* **2000**, *193*, 9.
- 15 Li, H.; Li, H. X.; Deng, J. F. *Appl. Catal. A: General* **2001**, *207*, 151.
- 16 Li, H.; Li, H. X.; Deng, J. F. *Catal. Today* **2002**, *74*, 53.
- 17 Zhang, W.-H.; Zhang, C.-H.; Chen, B.-G.; Fan, Y.-N. *Chin. J. Mol. Sci.* **2003**, *19*, 238 (in Chinese).
(张卫华, 张春华, 陈宝国, 范以宁, 分子科学学报, **2003**, *19*, 238.)
- 18 Cao, X.-F.; Li, F.-S.; Yang, Y. *Chin. J. Catal.* **2006**, *27*, 157 (in Chinese).
(曹新富, 李凤生, 杨毅, 催化学报, **2006**, *27*, 157.)
- 19 Li, C.-R.; Liu, Y.-Q. *J. Shandong Univ.* **1996**, *31*(1), 67 (in Chinese).
(李次然, 刘元强, 山东大学学报, **1996**, *31*(1), 67.)
- 20 Zhang, X.-P.; Liu, D.-J.; Deng, J.-F. *Chin. J. Catal.* **1990**, *11*, 173 (in Chinese).
(张西平, 刘定江, 邓景发, 催化学报, **1990**, *11*, 173.)
- 21 Zhang, H.-F.; Liu, B.-X.; Luo, X.-H.; Shen, X.-L.; Yu, Z.-Z. *Acta Chim. Sinica* **1986**, *44*, 133 (in Chinese).
(章惠方, 刘本仙, 罗兴华, 沈孝良, 郁祖湛, 化学学报, **1986**, *44*, 133.)

(A0611094 DING, W. F.; FAN, Y. Y.)