文章编号: 1005-0523(2006)04-0169-04

非晶态合金催化剂在催化中的应用

黄勇红¹, 陈丽萍^{2,3}

(1. 广东化工制药职业技术学院, 广东 广州 510520; 2. 南昌大学 理学院 化学系, 江西 南昌 330047; 3. 华东交通大学, 江西 南昌 330013)

摘要: 非晶态合金是一种新型催化剂. 重点介绍了非晶态合金用作催化剂材料在电催化反应、加氢反应和脱氢反应以及氨合成反应等中的应用及对非晶态合金用作催化剂材料的发展前景作了评述.

关键词: 非晶态合金; 催化剂; 应用; 发展前景

中图分类号: TH163

文献标识码: A

非晶态合金是60年代初问世的, 由于其在结构上不同于晶态金属, 并且在热力学上处于不稳或亚稳状态, 具有一般合金所不具备的特性, 如高强度、耐腐蚀性、超导电性等优良的力学、电学及化学性质, 已广泛用于国民经济各个方面, 而且取得了令人瞩目的成就^[1].

非晶态合金用作催化剂具有很多独特的性质. 它可以在很大的范围内改变合金的组成(晶态合金无法做到这一点), 从而连续控制其电子性质; 催化活性中心可以以单一的形式均匀地分布于化学均匀的环境中; 非晶态结构是非多孔性的, 传统非均相催化剂存在的扩散阻力问题并不影响非晶态合金催化剂^[2]. 因此, 从1980年国际上发表了第一篇有关非晶态合金催化性能的报告^[3], 展示了这种新型催化材料的美好前景以来, 引起了各国材料和催化科学界的广泛重视及兴趣, 日本、美国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^[4,5]. 从80年代末开始, 国内几所大学及研究机构也开始了对非晶态合金催化剂进行深入和系统研究.

非晶态合金催化剂的制备方法主要有液体急冷法、电化学法、化学还原法和电火花加工法等. 非晶态合金最早的制备方法是液体急冷法, 随后出现了电化学法、电火花加工法及化学还原法, 目前研究较多的是化学还原法. 许多文献^[6-9]已对非晶态合金催化剂的制备方法进行了大量的报道, 在此不再重述, 本论文重点放在非晶态合金在催化中的应用.

1 非晶态合金的应用进展

非晶态合金催化剂所催化的反应主要有电催化反应、加氢反应及脱氢反应等^[10,11].

1.1 电催化反应

1.1.1 水的电解

随着世界能源和环境问题的凸现, 氢作为一种洁净能源, 越来越受到人们的重视. 电解水可生产氢, 而适宜的电极则是电解的关键. 因为非晶态合金具有高机械强度、卓越的抗腐蚀性和独特的晶态结构, 因此是一种优良的电极材料.

Brewer-Engel 理论预计^[12], 一些过渡金属合金对于氢电极反应具有高的电催化活性. 用急冷法制备的非晶态合金可以在很大的范围内改变合金的组成, 达到预期的特定电子结构, 从而形成最佳的电催化活性, 这是一般晶态合金做不到的.

Enyo 等^[13]研究了 Pd-Zr 及 Ni-Zr 等非晶态合金用于氢电极反应的情况, 发现用 OC 处理后的非晶态合金比未处理的要大得多. Kreyso 等^[14]经过系统的研究后认为, 在用非晶态合金制备的电极中, Fe₆₀Co₂₀Si₂₀B₁₀ 具有最低的过电压、最高的释放氢活性, 其结果优于多晶体的 Pt 和 Ni. 另外, (Fe, Ni, Co)-(Si, B) 及 Ni₆₀Pd₂₀P₂₀ 非晶态合金用作阳极的放氧速率及活性均高于晶体镍. 用于电解水的比较好的电极组合是 Fe₆₀Co₂₀Si₂₀B₁₀ 作阴极, Co₅₀Ni₂₅Si₁₅B₁₀ 作阳极, 与 Ni/Ni

收稿日期: 2005-10-08

作者简介: 黄勇红(1976-), 女, 江西新干人, 助教.

电极水相比,可以节省 10% 的能量。

1.1.2 电解氯化钠水溶液

用非晶态合金制备的电解氯化钠水溶液的改性电极,可以提高耐腐蚀性、延长使用寿命;同时提高了电极反应的选择性,使与氯释放过程相竞争的氧释放过程减少到最低限度,克服氧气对氯气的污染。

Pd-Ti-P 非晶态合金电极在阳极极化时具有优良的耐腐蚀性,其催化活性低于纯晶态钯。如 Pd₇₃Ti₁₈P₉对释放氧具有高的过电压(2mol/L, 4mol/L 水溶液, pH=4, 室温)^[15]。用 Ru、Pt 及 Ir 等取代下形成的电极,可以在保持耐腐蚀性优点的同时,提高催化活性。如 Pd₄₁Ir₄₀P₁₉比常用的 RuO₂/Ti 电极具有更高的氯释放活性和更低的氧释放活性,使电极的催化选择性也得到提高。

1.2 加氢反应

1.2.1 CO、CO₂ 加氢反应

Coteron 等^[16]用电火花加工法制备了全部非晶态的 FeBC 和部分非晶态的 FeB 超微粒催化剂,发现球形的非晶态合金粒子高度分散于碳基质中,用沉积法除去 FeBC 粒子中的碳,形成 FeB 非晶态合金粒子,表面积由原来的 102m²/g 减少到 2m²/g,将 3 种催化剂用于 CO 加氢反应,实验结果表明,FeBC 的活性是 FeB 的 25 倍;FeB 催化剂对低碳烯烃的选择性约为 80%,是 FeBC 的 2 倍,而且没有烷烃及碳氢化合物生成,在反应 2h 后即达稳定状态,其反应速率是 FeBC 的 3 倍,3 种催化剂的产物分布物符合 Schulz-Flory 模型。

Coteron 等^[17]还用火花加工法制备了铜基催化剂,并研究了它们对 CO、CO₂ 加氢合成甲醇的活性及选择性。研究发现采用有机液作绝缘剂导致了大表面积碳基质的形成,非晶态金属粒子高度分散于碳基质中。对于 CuZr 催化剂,CO 加氢合成甲醇的选择性为 90%,CO₂ 加氢合成甲醇的选择性在 99% 以上;对于 CuZr 催化剂,CO₂ 加氢合成甲醇的选择性也在 99% 以上,而 CO 加氢合成甲醇的选择性只有 75%。

郑小明等^[18]人研究化学还原法制备 Ni₂B 和 Co₂B 非晶态合金的 CO 加氢反应,比较二者的催化活性,用高真空程序升温质谱技术研究 CO、H₂ 在非晶态合金表面的吸附性,结果表明 CO 加氢与 CO 的第 1 吸附态有关。

Takehige Takahashi^[19]用液体急冷法制备以钨、铈、镍为第二元素的钴催化剂,对其进行 CO₂ 加氢反应研究。结果表明催化剂在高温氧化,接着氢气还原后形成了钨、铈、镍高分散的氧化钴催化剂,具有良好的催化活性。

1.2.2 烃类加氢反应

李同信等^[20]用化学沉积法制备了 Ni-B 非晶态合金微粒子,并用于苯的加氢反应,实验结果表明,该催化剂具有很高的苯加氢催化活性,而且随着反应压力和温度的增高,其加氢速率也相应提高,在相同反应条件下, Ni_{59.8}B_{40.2}非晶态超微粒子的加氢速率是 Raney-Ni 的 40 倍,并且在空气中比 Raney-Ni 稳定。

近 10 年来邓景发等人对非晶态合金催化剂催化不饱和烃类加氢反应进行了大量研究,研究内容包括苯加氢^[21]、环

戊二烯加氢^[22]反应及催化剂的稳定性、抗硫性,得到了一系列用化学还原法制备的 Ni₂B、Ni₂P、Co₂B 等不负载或负载催化剂,其催化活性较兰尼镍催化剂高,但催化剂热稳定性有待提高。

李和兴^[23]用化学还原法合成 Pd₂B/SiO₂ 催化剂,进行苯加氢反应研究,该催化剂显示出很好的活性。马爱增等人^[24]对负载型 Ni₂B 非晶态合金催化剂催化乙烯中微量乙炔的选择性加氢反应进行研究。结果表明 Ni₂B 以超细微粒形式分散在载体上,但在不同载体上的分散度不同。通过载体引入,提高了非晶态合金热稳定性,阻止了超细 Ni₂B 聚集,结果显示负载型非晶态合金催化剂对乙烯中微量乙炔的选择加氢具有优良的催化性能。

Shetin Wong^[25]用化学还原法合成介孔分子筛和二氧化硅负载的 Ni₂B 催化剂,结果表明介孔分子筛负载的催化剂较二氧化硅负载的催化剂颗粒更小,但活性却不及后者,原因可能是前者更容易氧化所致。

Yong Lu^[26]用化学还原法制备非晶态合金催化剂,并对甲烷分步法合成高碳烃反应进行了研究。结果显示添加 V 促进了 Ni₂B 负载催化剂对 C²⁺ 的选择性和收率,且没有造成甲烷分解。

南昌大学李凤仪等人^[27]进行了大量添加稀土的非晶态合金催化剂研究,证明稀土元素的添加提高了非晶态合金催化剂的活性和热稳定性。

Xiaoxin Zhang 等人^[28]研究化学还原法制备 Ni₂B/SiO₂ 催化剂重整油选择性加氢反应,发现该催化剂活性比 Co₂Mo/Al₂O₃ 催化剂有较大提高,但前者在石蜡加氢反应 560h 后严重失活,原因为表面活性组分的氧化、非晶态结构的结晶聚集和表面积炭。

Zhong-Bin Yu 等^[29]也用化学还原法制备了 Ni-Co-B 非晶态合金,实验结果表明,其与相应的纯 Ni-B、Co-B 非晶态合金相比,其对苯的加氢活性提高了。

1.2.3 含氧化合物加氢

邓景发、李和兴等人采用化学还原法制备负载或不负载 Ni₂B、Ni₂P 和 Co₂B 等非晶态合金催化剂,对苯甲醛加氢^[30]、葡萄糖加氢^[31]进行研究。与兰尼镍催化剂相比,非晶态合金催化剂的活性和选择性有较大提高,苯甲醛加氢活性提高了 1 倍,选择性提高了 23%;葡萄糖加氢活性提高了 6 倍,选择性保持不变。研究不同添加剂的作用时发现 Cr³⁺ 和 W⁴⁺ 有利于葡萄糖加氢,原因可能是这 2 种离子的协同作用,使得含氧化合物更好地吸附于催化剂表面。

1.2.4 含氮化合物加氢

李和兴等人用化学还原法制备非晶态合金催化剂,对己二腈加氢^[32-34]、苯甲腈加氢和硝基苯加氢进行研究;Chen 等人^[35]对硝基苯加氢也进行研究。结果表明 Ni-Co-B/SiO₂ 对己二腈、苯甲腈加氢都有较好的活性和选择性,活性较兰尼镍催化剂分别提高了 0.5 倍和 1.2 倍;而 Ni-B/SiO₂ 对硝基苯加氢^[34]具有较好的活性,在选择性不变的情况下活性较兰尼镍提高了 1.5 倍。

1.3 氨合成

Baiker 等^[36]用液体急冷法制备了 FeZr 条带状非晶态合金催化剂,发现非晶态 Fe₁₉Zr₉ 条带是优良的氨合成催化剂前驱体,在氨合成条件下,该非晶态合金缓慢晶化,并伴随着主体内和表面上的结构变化及化学变化,最终成为高活性催化剂,表面上活性组分铁的含量大约为 50%。

1.4 脱氢反应

Katona 等^[37]用液体急冷法制备了带状 CuZr、CuTi 非晶态合金,并用于 2-丙醇脱氢反应,实验结果表明,在 573K 下使用这 2 种催化剂,均可以高选择性生成丙酮,但 CuTi 合金的催化剂性能低于相应的 CuZr 合金,二者的差异是由最新的非晶状态不同而引起的。

2 非晶态合金的研究展望

非晶态合金作为新型催化材料确实具有明显特点,其表面上存在着晶态合金中没有的催化活性中心,这可能是由几个原子团组成的集团构成的活性中心,且大多数情况下都是悬空键。已有的研究表明,其催化活性高于相应的晶态合金,并且有特殊的选择性,是一类很有发展前途的新型催化材料。

目前,非晶态合金催化剂面临的问题主要是比表面小和不稳定性两点。

熔体淬冷法制备的条带状非晶态合金比表面小于 1m²/g,大大地限制了其催化特性的发挥。为了提高其催化性能,往往需要进行烦琐的预处理,比表面和活性虽有提高,但仍不理想,并且有可能会改变非晶态的一些特性。Deng Jingfa 等^[38]用化学镀方法制备的非晶态合金 Ni-P/SiO₂ 催化剂,大大提高了催化剂表面积和催化活性的稳定性。李同信等^[20]也用化学沉积法制备了 Ni-B/SiO₂ 催化剂,大大提高了催化剂比表面和催化活性,可使苯乙烯低温(30℃)加氢。苯在 80-100℃加氢具有较高的速率,在相同条件下,比工业催化剂 Raney-Ni 的活性高。可见化学镀方法是解决比表面积小的一个有效方法,值得进一步研究。

非晶态合金是一种处于非平衡态的材料,具有向平衡态晶体转化的趋势,非晶态材料的这种不稳定性,限制了它的应用范围,只能在较低的温度下使用。解决的方法是加入第三种成分,如类金属(如 P、B 等)及稀土元素等。Yamashita、宗保宁等分别发现,带状非晶态合金中加入稀土元素(La、Y、Ce、Sm)可以明显提高非晶态合金的热稳定性。他们认为,在非晶态合金加入较大尺寸的原子(稀土元素等)将打乱紧密堆积,从而降低自由体积和扩散系数,导致非晶态合金更稳定。此外,稀土元素和非晶态合金诸元素之间有电子相互转移,可以有效地稳定非晶态结构。

目前,非晶态合金催化剂的研究已发展到系统地研究非晶态合金的结构与其催化性能的关系。由于非晶态合金短程有序,长程无序,在某种程度上保持了液态合金的微观结构,因此对它的结构研究有一定的困难。正因为如此,需要

进行大量的科学研究工作,逐步建立一套系统的理论,并以此指导非晶态合金催化剂的开发。

目前已系统地研究非晶态合金的结构,包括电子结构^[26]、非晶态相转变^[27]及其与催化性能的关系等。由于非晶态合金短程有序,长程无序,活性金属组分高度分散,所以当其暴露于空气时易氧化,导致热稳定性变差,这也是非晶态合金催化剂工业应用的主要瓶颈,但其诱人的前景毋庸置疑。作者认为非晶态合金催化剂在以下几个领域有待进一步研究:①非晶态合金新应用领域开拓;②制备方法创新;③非晶态合金催化剂微观基础数据测定,如非晶态合金催化剂上反应物分子吸附/脱附机理的表面化学研究等。

参考文献:

- [1] 章熙康. 非晶态材料及应用[M]. 北京:北京科技出版社, 1987.
- [2] 梁娟,王善. 催化剂新材料[M]. 北京:化学工业出版社, 1990.
- [3] Smith G V, et al. Proc Int Congr Catal, 1980, 7:355.
- [4] Molnar A Smith G V, Bartok M, et al. New Catalytic Materials from Amorphous Metal Alloys. Adv Inatal, 1989, 36:329-383.
- [5] 吉田多弘,山下弘巳,船引卓三. 表面(日). 1986, 24(7): 349.
- [6] 张荣斌,等. 非晶态合金催化剂研究进展[J]. 江西科学, 1999, 17(3):190.
- [7] 李庆伟,等. 非晶态合金催化剂的研究综述[J]. 化工生产与技术, 2001, 8(6):30.
- [8] 赖君玲,由宏君. 非晶态合金催化剂的研究进展[J]. 辽宁化工, 2003, 32(5):201.
- [9] 王静. 非晶态合金催化剂最新研究进展[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2003, 1(6):44.
- [10] 李同信,高大彬. 非晶态合金催化剂的研究进展[J]. 石油化工, 1991, 20(12):861.
- [11] 吴静,殷洪波,张振祥,等. 非晶态合金催化剂的研究进展[J]. 沈阳化工学院学报, 1996, 10(4):334.
- [12] Molnar A Smith G V, Bartok M, et al. New Catalytic Materials from Amorphous Metal Alloys. Adv in Catal, 1989, 36: 329.
- [13] Enyo M, Yamazaki T, Machida K, et al. Electrocatalytic Activity of Amorphous Alloys for Hydrogen Evolution Reaction. Denki Kakaku (Jap.), 1983, 51:123.
- [14] Krysa G, Haakansson B. Electrocatalysis by the Amorphous Metals of Hydrogen and Oxygen Evolution in Alkaline Solution. J Electroanal Chem Interfacial Electrochem, 1986, 201: 61.
- [15] Hara M Asami K, Hashimoto B, et al. The Surface Film Formed on Amorphous Palladium-titanium-phosphorus Alloy by Anodic Polarization in 2M Sodium Chloride Solution. J Electrochim Acta, 1980, 25(8):1091.

- [16] Coteron A, Kenney C N. Properties and Catalytic Behavior for the Fisher-Tropsch Synthesis of Amorphous Iron-based Alloys Prepared by Spark-erosion. *Appl Catal A*, 1993, 95, 237.
- [17] Coreron A, Haghurst A N. Methanol Synthesis by Amorphous Copper-based Catalysts Prepared by Spark-erosion. *Appl Catal A*, 1993, 101, 151.
- [18] 张菊, 郑小明, 周烈华. CO 和 H₂ 在非晶态合金 Ni₂B、Co₂B 催化剂上的吸附剂起作用的 TPD²MS 研究 [J]. *高等学校化学学报*, 1996, 17 (1): 131~133.
- [19] Takeshige Takahashi, Takami Kai. Hydrogenation catalysts prepared from amorphous alloys with zirconium. *Materials Science and Engineering A*, 1999, 267, 207~213.
- [20] 李同信, 张秀峰, 李合秋, 等. 非晶态超微粒子镍合金催化剂的研究: I. Ni-B 合金的制备及表征 [J]. *催化学报*, 1995, 16(4): 299.
- [21] Li J, Qiao M, Deng J. Amorphous Ni₂B/γ-Al₂O₃ Catalyst prepared in a modified drying approach and its excellent activity in benzene hydrogenation. *J Mol Catal A: Chemical*, 2001, 169, 295~301.
- [22] Wang W, Qiao M, Yang J, et al. Selective hydrogenation of cyclopentadiene to cyclopentene over an amorphous Ni₂B/SiO₂ catalyst. *Appl Catal A*, 1997, 163(1~2): 101~109.
- [23] Yu X, Wang M, Li H. Study on the nitrobenzene hydrogenation over a Pd₂B/SiO₂ amorphous catalyst. *Applied Catalysis A: General*, 2000, 202, 17~22.
- [24] 张晓昕, 马爱增, 慕旭宏, 等. 负载型 Ni₂B 非晶态合金催化剂表征 [J]. *物理化学学报*, 2000, 16 (2): 180~183.
- [25] Wong S, Lee J, Chen J, et al. Preparation and characterization of MCM-41 and silica supported nickel boride catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2001, 165, 159~167.
- [26] Lu Y, Li J, Lin J. Two-step oxygen-free conversion of methane over supported Ni₂B amorphous alloy catalysts. *Catalysis Letters*, 2001, 76 (3~4): 167~175.
- [27] Zhang R, Li F, Shi Q, et al. The effects of rare earths on supported amorphous Ni₂B/Al₂O₃ catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 2001, 205, 279~284.
- [28] Zhang X, Ma A, Mu X, et al. Selective hydrogenation of reformate oils over amorphous Ni-B/SiO₂ catalyst. *Catalysis Today*, 2002, 74, 77~84.
- [29] Zhong Binyu, Ming Huaqiao, Jing Fadeng, et al. Preparation of Amorphous Ni-Co-B Alloys and the Effect of Cobalt on their Hydrogenation Activity. *Appl Catal A*, 1997, 163, 1.
- [30] Li H, Wang W, Li H, et al. Crystallization deactivation of Ni₂P/SiO₂ amorphous catalyst and the stabilizing effect of silica support on the Ni₂P amorphous structure. *J Catal*, 2000, 194, 211~221.
- [31] Li H, Li H, Wang W, et al. Excellent activity of ultrafine Co-B amorphous alloy catalyst in glucose hydrogenation. *Chem Lett*, 1999, 7, 629~630.
- [32] Li H, Xu Y, Deng J. Selective hydrogenation of adiponitrile over a Raney Ni-P amorphous catalyst. *New J Chem*, 1999, 23 (11), 1059~1061.
- [33] Yu X, Li H, Deng J. Selective hydrogenation of adiponitrile over a skeletal Ni₂P amorphous catalyst (Raney Ni-P) at 1 atm pressure. *Appl catal A*, 2000, 199, 191~198.
- [34] Yu X, Wang M, Li H. Study on the nitrobenzene hydrogenation over a Pd-B/SiO₂ amorphous catalyst. *Applied Catalysis A: General*, 2000, 202, 17~22.
- [35] Lee S, Chen Y. Nitrobenzene hydrogenation on Ni-P, Ni-B, and Ni-P-B ultrafine materials. *J Mol Catal A*, 2000, 152, 213~223.
- [36] Baiker A, Schlogl R, Guntherodt H J, et al. Ammonia Synthesis over Supported Iron Catalyst Prepared from Amorphous-iron-zirconium Precursor. *J Catal*, 1987, 107, 221.
- [37] Katona T, Molnar A. Amorphous Alloys Catalysis. VII. Activation and Surface Characterization of An Amorphous Cu-Ti Alloy Catalyst Precursor in the Dehydrogenation of 2-Propanol and Comparison with Cu-Zr. *J Catal A*, 1995, 156(2): 333.
- [38] Deng Jingf, Zhang Xiping, Min Erze, et al. Amorphous Nickel-Phosphorus Alloy Deposited on a Support and Its Hydrogenation Activity. *Appl Catal A*, 1988, 37, 339.

The Applications of Amorphous Alloy as Catalysts

HUANG Yong-hong¹, CHEN Li-ping²

(1. Vocational Technology College of Guangdong Chemical Pharmacy, Guangzhou 510520; 2. Nanchang Univ., 3. East China Jiaotong Univ., Nanchang 330013, China)

Abstract: Amorphous alloys are a new kind of catalysts. Applications of amorphous alloys in catalytic reaction, such as electrocatalysis reactions, hydrogenation, dehydrogenation, ammonia synthesis and prospects of amorphous alloys as catalytic materials are presented.

Key words: amorphous alloys; catalysts; catalytic reaction; prospects