

钴系非晶合金超细微粒金属微观状态的研究*

姚凯文 范以宁 匡文兴 陈 懿
(南京大学化学系, 南京 210093)

关键词: 超细微粒, 非晶态, 钴系合金, 乙烯加氢

过渡金属 (Fe、Co、Ni)-类金属 (B、P) 非晶合金超细微粒催化剂金属-类金属的相互作用是影响其催化性能的重要因素。B、P 组元的加入能显著地改变过渡金属的催化活性和催化选择性, 许多研究者都认为在过渡金属与 B、P 之间存在化学键合作用且有电子的转移, 但对电子转移的方向仍有争议^[1,2]。前文我们报导了 CoB 非晶态合金超细微粒催化剂的表面性质和催化性能^[3], 以及掺入 P 后对 CoB 非晶态合金超细微粒催化剂性能的影响^[4]。本文采用了乙烯加氢反应作为探针, 通过测定金属 Co 和 CoB、CoPB 非晶态合金超细微粒催化剂的乙烯加氢反应活化能, 获得了 CoB、CoPB 非晶态合金超细微粒催化剂表面 Co 原子呈部分缺电子状态的实验证据, 为深入研究非晶态合金超细微粒催化剂表面结构与催化性能之间的关系提供了依据。

1 实验方法

将 KBH_4 溶液滴加入 CoCl_2 和 NaH_2PO_2 混合溶液中, 所得产物 (CoPB) 经洗涤后, 保存在无水乙醇中。用化学还原方法制备 CoB 非晶合金微粒催化剂, 其制备方法见前文^[3]。采用 Jarrell-Ash 1100 型电感耦合等离子 (ICP) 光谱仪测定样品元素组成。在 V.G. ESCALAB MKII 型光电子能谱仪上进行催化剂表面组成的测定, 污染炭 ($C_{1s}=285.0\text{eV}$) 作内标用于校正样品的电荷效应。在一自行设计的微型催化反应装置上评价催化剂的乙烯加氢反应性能。

表 1 钴系非晶态合金超细微粒催化剂的乙烯加氢反应性能和表观反应活化能 E_a , 相对指前因子 A'_0
Table 1 Catalytic properties of ethylene hydrogenation, activation energy and relative preexponential factor for ultrafine Co-based amorphous state alloy particles

Catalyst	Bulk conc.			Surf. conc.			Relative specific activity	$E_a/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	A'_0	R
	Co	P	B	Co	P	B				
Co	100			100			12.0	94.8	1.2×10^{11}	0.980
CoB	66		34	65		35	5.3	75.6	1.4×10^9	0.964
CoPB	66	5	29	72	3	25	2.6	25.8	1.6×10^3	0.983

Reaction condition: $T=472\text{K}$, $\text{H}_2:\text{C}_2\text{H}_4=1:1(\text{Vol/Vol})$

2 结果与讨论

表 1 为金属 Co(多晶) 和 CoB、CoPB 非晶态合金超细微粒催化剂的乙烯加氢反应性能。结果显示, 三种催化剂的反应比活性顺序为 $\text{Co} > \text{CoB} > \text{CoPB}$, 这表明 B、P 的加入降低了 Co

1996-04-15 收到初稿, 1996-06-28 收到修改稿。联系人: 匡文兴。* 国家自然科学基金和催化基础国家重点实验室资助项目

催化剂的加氢催化活性,且P的掺入使催化剂的加氢反应活性下降程度更大.这说明B、P对钴催化剂的加氢性能的影响是相似的,所不同的是,当CoB催化剂中B组元为P组元部分取代(5at%)后,催化剂的加氢反应活性下降程度更大,表明在CoPB三元非晶态合金中,P对钴催化加氢性能的影响是主要的.

从表1还可以看出,B、P的加入均使催化剂表面Co活性组分浓度下降,这可能是催化剂乙烯加氢反应活性下降的原因之一.但是CoB催化剂表面Co活性组分的浓度为金属Co催化剂的2/3,而乙烯加氢反应比活性为Co催化剂的1/2.3,尤其是CoPB催化剂,表面Co活性组分的浓度虽与CoB催化剂相近,但催化性能明显低于CoB催化剂.由此看来,不能仅用催化剂表面活性组分的浓度下降、Co活性中心数目减少来说明B、P对Co催化性能的影响,显然需注意B、P与Co的相互作用及对Co金属微观状态的影响.

采用乙烯加氢反应作为探针研究CoB与CoPB催化剂的Co金属微观电子状态.从实验结果得出,CoB催化剂的乙烯加氢反应对乙烯为零级,对氢为一级.反应动力学方程可表示为:

$$r_s = k_o \cdot p_{H_2} / S = k_s \cdot p_{H_2}$$

式中 r_s 为催化剂单位表面乙烯加氢反应速率, p_{H_2} 为氢气的分压, k_s 为反应速率常数, k_s 一般满足Arrhenius关系式:

$$\ln k_s = (-E_a/R) \cdot (1/T) + \ln A_s$$

式中 E_a 和 A_s 分别为表观反应活化能和指前因子. E_a 值的大小反映了催化剂活性中心的性质,而 A_s 的大小反映了催化剂单位表面活性中心数目(密度)^[5].通过测定不同反应温度下的乙烯加氢反应速率,求得表观反应活化能和指前因子,从而获取表面活性中心密度和活性中心状态的有关信息.结果示于表1右部.

从表1右部可见,无论是含B还是同时含B、P的钴系非晶态合金超细微粒催化剂,它们的乙烯加氢反应表观反应活化能都比金属Co要小,表观反应活化能大小为Co>CoB>CoPB,这说明在CoB和CoPB催化剂表面存在着比金属Co更为活泼的乙烯加氢反应活性中心.由于氢分子在部分缺电子的Co中心上易于发生解离吸附,而有利于乙烯加氢反应活化能的降低,根据以上结果可以推测,在钴基非晶态合金超细微粒催化剂的表面Co呈缺电子状态,且P的引入使Co缺电子程度增大.

过渡金属表面烯烃加氢反应活性不仅与表面活性中心数目有关,而且与表面活性中心电子状态有关.当过渡金属原子呈缺电子状态时,由于H₂分子解离吸附的能垒减小,乙烯加氢反应表观活化能下降.CoB和CoPB催化剂中表面Co金属原子呈部分缺电子状态,这虽可以增加乙烯加氢反应速率,但是在缺电子的金属中心上,乙烯分子易发生不可逆的强吸附^[1],导致催化剂表面H₂分子解离吸附中心减少.CoB和CoPB催化剂乙烯加氢反应的 A_s' 值明显小于金属Co催化剂,证实B、P的加入使催化剂表面活性中心密度下降.由此可知,与Co金属催化剂相比CoB和CoPB催化剂乙烯加氢反应比活性减小是由催化剂表面活性中心密度减小所致.与P键合的Co缺电子程度较大,表面活性中心密度下降程度亦较大,故CoPB催化剂比活性小于CoB催化剂.