

磷酸铝镍介孔催化材料的低热固相合成及形成机理

刘少友^{1,2} 王 翔² 唐文华² 蒋天智² 冯庆革^{*,1}

(¹ 广西大学化学化工学院, 南宁 530004)

(² 凯里学院应用化学研究所, 凯里 556000)

摘要: 以十六烷基三甲基溴化铵为模板, 通过二水磷酸二氢钠、六水氯化铝与六水氯化镍的固相反应直接合成了磷酸铝镍(NiAlPO)介孔材料。用 X-射线衍射、高分辨透射电镜、N₂ 脱附-吸附、红外光谱仪等分析技术对材料进行了物相与表面织构表征, 通过电感耦合等离子体发射光谱仪对材料的元素组成进行分析; 探讨了磷酸铝镍介孔材料的形成机理。结果表明, 金属镍已进入了磷酸铝骨架, 镍的含量为 5.15wt%; 所得介孔材料呈蠕虫状、无定形的六面体结构; 其 BET 比表面积为 157.3 m²·g⁻¹, 孔径分布中心为 3.65 和 5.3 nm。P(Al)-O-Ni 键伸缩振动所产生的吸收峰为 983.7 cm⁻¹。

关键词: 磷酸铝镍; 介孔材料; 固相反应; 形成机理

中图分类号: TB32

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2009)05-0799-06

Synthesis of Nickel Aluminophosphate Mesoporous Catalytic Material via Solid State Reaction at Low Temperature and Its Formation Mechanism

LIU Shao-You^{1,2} WANG Xiang² TANG Wen-Hua² JIANG Tian-Zhi² FENG Qing-Ge^{*,1}

(¹ School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University, Nanning 530004)

(² Institute of Applied Chemistry, Kaili College, Kaili, Guangxi 556000)

Abstract: Nickel aluminophosphate (NiAlPO) mesoporous catalytic material is successfully prepared by solid-state reaction of nickel(II) chloride hexahydrate (NiCl₂·6H₂O), aluminium chloride hexahydrate (AlCl₃·6H₂O) and sodium dihydrogen phosphate dihydrate (NaH₂PO₄·2H₂O) with cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) as a template agent. The textural properties of the materials were characterized by the X-ray diffraction, high resolution transmission electron microscopy, N₂-physisorption at 77 K, Fourier transform infrared spectroscopy and the element content was determined by inductively couple plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES). The proposal formation mechanism of mesoporous NiAlPO material was investigated. The results show that nickel has been incorporated into the framework of aluminophosphate (AlPO), the nickel content is 5.15wt%. The NiAlPO mesoporous material is composed of the worm-like, amorphous and hexahedraon structure, the specific surface area of 157.3 m²·g⁻¹, pore size distribution centre of 3.65 nm and 5.3 nm. Meanwhile, the stretching vibration peak (983.7 cm⁻¹) of P(Al)-O-Ni bond in the catalytic material are obtained.

Key words: nickel aluminophosphate; mesoporous material; solid-state reaction; formation mechanism

收稿日期: 2009-01-05。收修改稿日期: 2009-03-12。

贵州省教育厅自然科学重点课题(No.2007083)资助。

*通讯联系人。E-mail: lsy651204@163.com; Tel: 0855-8500516

第一作者: 刘少友, 男, 39 岁, 副教授; 研究方向: 纳米材料的合成及绿色催化。

对无定形磷酸盐作催化剂或催化剂负载及其在化学工业上的应用研究,几十年来一直受到广大研究者的关注,而这些催化材料中最受关注的是磷酸铝。由于磷酸铝具有高比表面积,高热稳定性,可调变的表面酸碱活性位而被广泛应用于烃类转化,烃类氧化等多类催化反应中^[1-3]。为使中性骨架带有电荷使催化剂材料表面具有氧化还原活性和一定的酸碱活性位,人们通常通过水热合成、溶胶-凝胶、表面修饰或负载等方法在分子骨架上引入具有催化活性的杂原子以调变材料的物化性能^[4-7]。随着多种杂原子(Si、Fe、Ni、Mn、Co、Cr 等)取代磷酸铝的成功及其应用途径的拓宽,人们发现引入杂原子的方法与制备条件对材料的催化性能起相当大的作用^[8]。在制备过程中,人们也注意到最常用的水热合成法存在着许多悬而未解的问题^[9,10],如产物不纯、难以获得预期的单相产物,晶化时间长、能耗大、产率低,难以工业化生产;表面修饰等方法易受原材料表面结构的影响,负载的有效活性成分含量低,而且热稳定性差易损失。溶胶-凝胶法虽然所得产物纯度高、反应过程易控、粒径均匀度高、烧结温度低,但材料价格高、有机溶剂有毒、处理时间较长等。尽管许多科研工作者在多孔材料的制备及应用方面作了相当多的工作,但能运用于工业化生产的有效制备方法很少。因此,着意探讨易于工业化生产的催化材料新的制备方法仍是一件非常有意义的事。

本文采用简单的固相合成法,成功合成了磷酸铝镍催化剂介孔材料,用 XRD, BET, FTIR, TEM, SEM 等技术对材料进行了表征,并探讨了介孔形成的机理。

1 实验部分

1.1 试剂及材料

六水氯化铝($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、六水氯化镍($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、二水磷酸二氢钠($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)均为分析纯,均购于上海试剂三厂;实验用去离子水自制。

1.2 NiAlPO 介孔材料的制备

以 $n_{\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} : n_{\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} : n_{\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = 1:1:2$ 分别称取 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与 $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的质量,CTAB 用量以这 3 种无机物总质量的 24% 称取。先将准确称量的这 3 种物质在研钵中混合研磨 5

min, 然后将称好的 CTAB 加入, 再混合研磨 25 min, 将所得绿色糊状混合物移入烧杯静置 2 h 后, 置入烘箱中, 在 195 °C 下反应 1.5 h。冷却到室温后, 将该固体物质取出研细, 多次用去离子水洗涤、过滤, 使洗液中无氯离子存在(用 1% 硝酸银溶液检测无白色浑浊出现)。滤饼在 105 °C 下烘干后移入马弗炉中, 以 2 °C·min⁻¹ 的速度升温到 550 °C, 在 550 °C 焙烧 6 h, 然后自然冷却到室温研磨, 即得 NiAlPO 介孔材料。出于比较的需要, 在其他条件完全相同的前提下, 调整 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 物质的量之比为 1:1, 直接合成磷酸铝(AlPO)。

1.3 仪器与分析表征

采用德国布鲁克 D8 Advance 型 X-射线衍射仪($\text{Cu K}\alpha$, $\lambda=0.15406 \text{ nm}$)分析材料的物相结构, 扫描步幅为 0.02°·s⁻¹, 扫描范围为 0.45°~70°。采用日本 JEM-3010 型高分辨透射电镜(加速电压为 300 kV)表征材料的微观结构。采用 JSM-6700F 型电子扫描电镜(加速电压为 20 kV)表征催化剂表面微观形态。采用 SA3100(Beckman Counter)型气体吸附仪分析样品的比表面积和孔径分布, 用 Brunauer-Emmett-Teller(BET)和 Barrett-Joyner-Halenda(BJH)法分析样品的比表面积和孔径分布。检测之前样品在 200 °C、真空度为 10⁻³ Pa 下脱气 3 h, 以脱除材料表面所吸附的气体。采用 Varian3100 傅里叶变换红外光谱仪检测样品表面的分子结构与性能, 溴化钾(KBr)压片, 扫描次数 30, 分辨率 4 cm⁻¹。材料的元素组成分析采用 IRIS Intrepid 型电感耦合全谱白读等离子发射光谱仪(美国热电公司 Fermo Electron)。Ni, Al, P 3 种元素激发特性的工作参数: 频率为 27.2 MHz, 射频发生器功率 RF 为 1 150 kW, 雾化器压力 1 772.5 kPa, 辅气流量为 1 L·min⁻¹, 试液提升量为 1.5 mL·min⁻¹, 高波扫描 5 s, 低波扫描 30 s, 观察方向为垂直方向。

2 结果与讨论

2.1 XRD 表征

图 1 给出了磷酸铝镍材料的 X-射线衍射图谱。从图 1a 中可以看出, 在 0.45°~5°低角区内处有一明显的吸收峰, 这说明材料具有介孔结构^[11]。 $2\theta=0.94^\circ$ 表明材料中孔到孔中心的平均距离 $d=9.39 \text{ nm}$ 。在 5°~70°内(见图 1b)虽然没有发现明显尖锐的 X-射线衍射峰, 在 10°~40°区域内的峰仍具有与磷酸铝(AlPO-11)相一致的特征峰^[8,12], 其衍射角与磷酸铝相

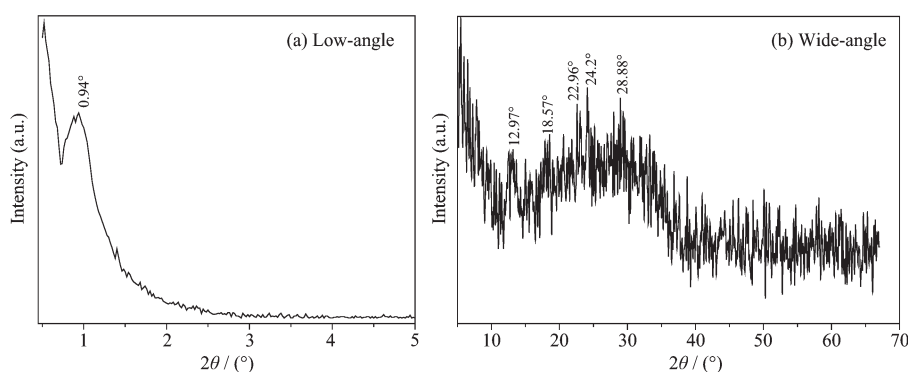


图1 样品的X-射线衍射图

Fig.1 XRD patterns of the sample

比相应地向低角方向发生了轻微的移动。这是由于 Ni^{2+} (0.69) 离子半径比 Al^{3+} (0.061 nm) 的离子半径大, 根据布拉格公式, 这种移动是合理的, 说明金属镍已进入磷酸铝骨架。

2.2 N_2 的等温吸附-脱附分析

图2为样品的氮气吸附-脱附等温曲线和孔径分布曲线。从图2a中可以看出, 样品的吸附曲线在 $P_s/P_0=0.4\sim0.85$ 之间有一个明显的滞后环, 这是典型的 IUPAC 介孔材料 IV 型特征吸附曲线。其 BET 比表面积为 $157.3 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 孔容为 $0.251 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$, 平均孔径(见图2b)主要分布在 $3\sim9 \text{ nm}$ 之间, 最可几孔径集中在 5.3 和 3.65 nm 。 P_s/P_0 在 $0.005\sim0.2$ 范围内存在一定程度的吸附, 说明材料具有微孔, 微孔体

积与比表面积根据下面的公式进行估算^[13]。

$$SA_{\text{Meso}} = 1547 \cdot (t\text{-plot slope}) \quad (1)$$

$$SA_{\text{Micro}} = SA_{\text{BET}} - SA_{\text{Meso}} \quad (2)$$

t -plot 曲线研究表明, 微孔的比表面积为 $43.1 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 微孔容积为 $0.0162 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$ 。因此样品中介孔所具有的比表面积为 $114.2 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 介孔孔容为 $0.2348 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$ 。样品在焙烧后呈现出 2 个明显的孔径分布中心, 这可能是相邻小孔的孔壁一部分因膨胀而破裂, 形成相对较大的孔; 另一方面, 焙烧可使微孔因孔壁微晶的生长而收缩或消失。这 2 种情况在相同的条件下竞争并存, 因而孔径大小的分布出现 2 个分布中心而趋于稳定。

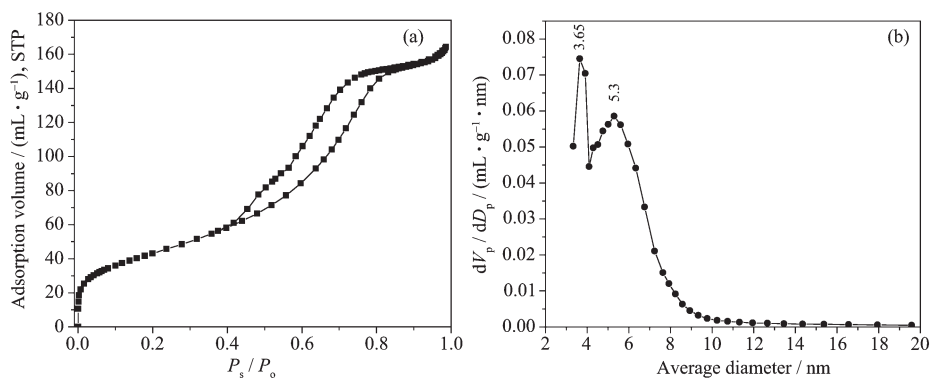


图2 样品的氮气吸附-脱附等温曲线(a)和孔径分布曲线(b)

Fig.2 Nitrogen adsorption-desorption isotherm plot (a) and pore size distribution curve (b) of the sample

2.3 TEM、SEM 与 EDS 分析

图3为样品的 TEM 微观形貌图。从图3中可以看出, 样品的表面微观形貌为彼此相连、孔道弯曲的类蠕虫状结构, 与文献报道^[14]的无序蠕虫状结构相类似。孔道的长短不一, 孔径的大小主要分布在 $3\sim5 \text{ nm}$, 但孔的分布密度相差较大。相邻孔到孔

中心的平均距离在 $3\sim16 \text{ nm}$ 之间。这与样品的低角 XRD 检测结果和 BET 检测结果是吻合的。从样品的 SEM 图(见图4)可以看出, 样品粉体的表观形貌主要呈六面体形状; 颗粒的大小主要集中在微米级, 且团聚结堆。这可能与微环境的不断变化, 晶面生长的活化能产生变化, 呈现出微晶的选择性生长,

导致微晶宏观生长的不均匀性,最终形成不同形状的多面体表面形貌。将所得介孔材料 NiAlPO 用 40% 的硝酸进行溶解,配制成 $0.1 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的溶液,经 ICP 检测分析,结果表明材料中镍、铝、磷、氧含量的组成 wt% 分别为 5.15、19.14、24.6、51.5,其分子式近似为 $\text{Ni}_{0.11}\text{Al}_{0.89}\text{PO}_4$ 。

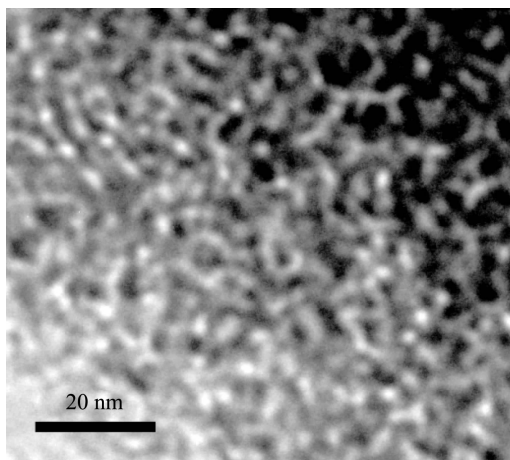


图 3 样品的 TEM 图

Fig.3 TEM micrograph of the sample

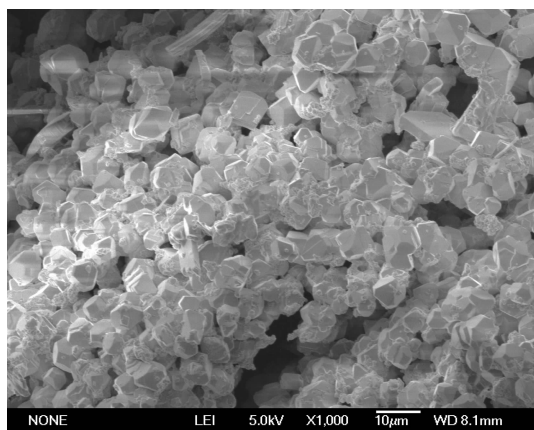


图 4 样品的 SEM 图

Fig.4 SEM micrograph of the sample

2.4 傅里叶变换红外光谱分析(FTIR)

从样品的红外吸收光谱图图 5 可以看出, NiAlPO 具有 AlPO 四面体的基本骨架结构^[15], Ni 的引入没有使 AlPO 的结构发生巨变。通过比较可以看出, NiAlPO 在 983.7 cm^{-1} 处有一个明显的中等强度的吸收峰,它是 $\text{P}(\text{Al})\text{-O-Ni}$ 键伸缩振动时产生的吸收峰^[16,17]。如果这是骨架外镍物种(如 NiO, NiOH 等)的振动产生,其对应的 Ni-O 键伸缩振动峰应在 507 cm^{-1} 处出现^[18]。如果这是骨架外镍物种对 P-O-Al 键的振动所产生的影响所导致,那么, P-O-Al 键的振动吸收峰只会在其所对应的位置发生红移或

蓝移,但也不会出现新的吸收振动峰。因此,可以判定镍已经进入磷酸铝的基本骨架。其次,磷酸铝吸附水或其表面成键羟基(-P-OH)的振动吸收峰为 3371.4 cm^{-1} ,而 NiAlPO 则为 3145.9 cm^{-1} ,这说明 Ni 取代 Al 使中性的 AlPO 具有 Brönsted 酸性位,并具有不同于 AlPO 的表面结构和性质,这也暗示了镍进入磷酸铝骨架。磷酸铝 P-O-Al 键的弯曲振动吸收峰 486.1 cm^{-1} 而 NiAlPO 是 509.2 cm^{-1} ,这是由于镍的原子质量比铝大, Ni 取代 Al 增加了原 P-O-Al 键上原子振动的困难,因而所对应原子的振动频率降低,波数增大。同样地,磷酸铝晶格的振动吸收峰^[15]是 731 cm^{-1} 而 NiAlPO 晶格的振动吸收峰则是 758 cm^{-1} 。这 3 方面的结果与 XRD 的表征结果都说明镍进入了磷酸铝骨架。

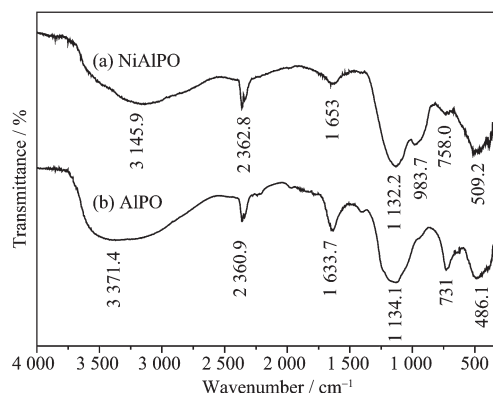


图 5 样品的红外吸收光谱图

Fig.5 Infrared spectra of the samples

2.5 形成机理分析

一般地,以表面活性剂作模板的介孔材料的形成通常遵循“液晶模板机理”^[19]和“协同作用机制”^[20]。前者要求在高浓度的表面活性剂作用下,事先形成表面活性剂液晶结构,无机物种加入后附着在胶束周围,并进行自组装形成介观相;后者的核心是有机物种与无机物种形成阴-阳离子对,它们的协同共组生成有序结构。为此,我们推断固相反应形成介孔材料的途径:首先,当无机物种在室温下混合研磨时,不同粒径的无机物颗粒 ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 在机械力的作用下,无机物颗粒得到机械活化,一部分结晶水转变为自由水,同时在各自相互接触的界面上发生复分解反应;当较多的表面活性剂 CTAB 与其一起研磨时,高浓度 CTAB 易形成‘S’型刚性胶束^[21],复分解反应产生的无机物种 ($[\text{Ni}, \text{Al}]\text{PO}_4$) 吸附其上,形成 $\text{CTA}^+(\text{S}^+)-[\text{Ni}, \text{Al}]\text{PO}_4(\text{I}^-)$ 的前驱体 (S^+I^-);产生的 HCl 气

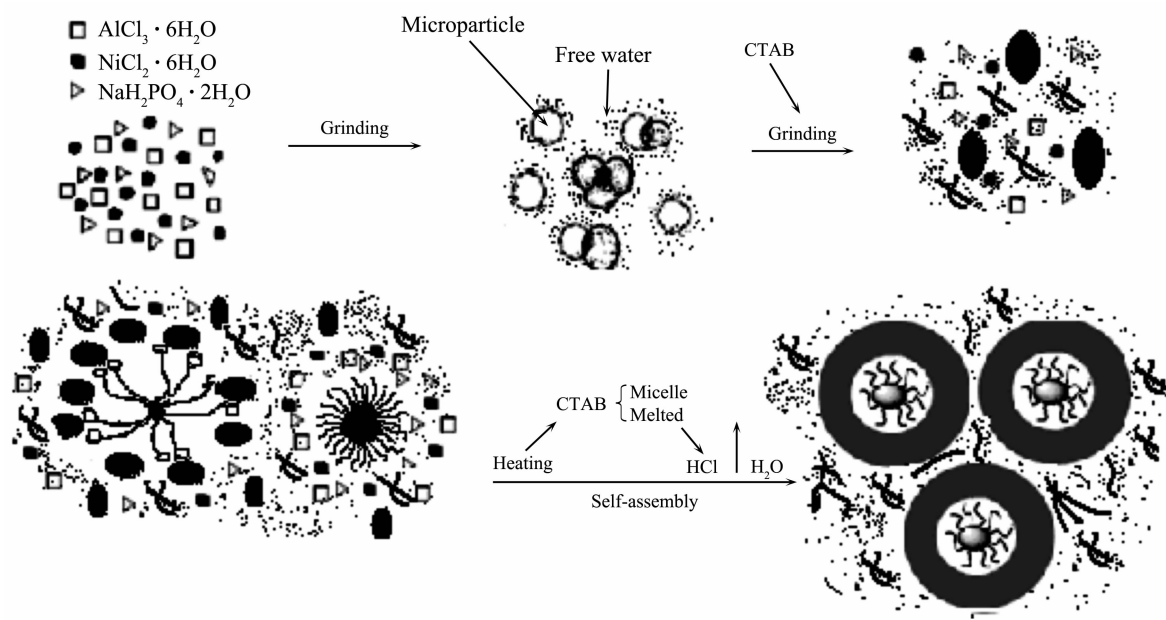


图6 固相反应介孔材料形成过程图示

Fig.6 Proposal mechanism of mesopore formation via solid state reaction

体有助于体系的传质和传热;生成的水能进一步地促进 CTAB 和反应物的溶解,使得 Ni^{2+} 、 Al^{3+} 和 PO_4^{3-} 易被 S 型的 $\text{CTA}^+[\text{Ni}, \text{Al}]\text{PO}_4$ 前驱体吸附并进行电荷匹配。而未曾溶解的 CTAB 和反应所生成的 NaCl 对有序形成 $[\text{Ni}, \text{Al}]\text{PO}_4$ 物种存在一定的阻碍作用^[22],当温度升高时,未曾溶解的 CTAB 会熔化,阻碍前驱体的分离,影响 $[\text{Ni}, \text{Al}]\text{PO}_4$ 物种的有序生长,形成无定形结构。在脱除 CTAB 的过程中,刚性胶束 $\text{CTA}^+[\text{Ni}, \text{Al}]\text{PO}_4$ 前驱体的电荷平衡被破坏,使得一部分被吸附的无机离子(Ni^{2+} , Al^{3+})为维护局部电荷的平衡而进入骨架,也有一些骨架 Al 或 Ni 从骨架脱落,造成骨架结构的破坏和孔径大小的一致。由于研磨时所得无机反应物粒径大小不一,颗粒的比表面积与表面能相差较大,且反应物的混合不完全均匀,因而使局部过剩的一些反应物被洗涤,所形成的介孔分布也不均匀。

3 结 论

通过 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与 $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 间的固相反应,在模板剂 CTAB 的作用下,直接合成了蠕虫状、无定形磷酸铝镍催化剂介孔材料。掺杂的镍离子进入了磷酸铝骨架,镍的含量为 5.15wt%。介孔的磷酸铝镍粉体主要呈六面体结构,其 BET 比表面积($157.3 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$),最可几孔径分布主要集中在 5.3 和 3.65 nm。这种利用带结晶水无机物

分子间的固相反应而简单、快捷地合成(微)介孔材料的新方法可适应于相类似的杂原子取代磷酸铝、二氧化钛及二氧化硅等微介孔催化材料的制备。

参考文献:

- [1] Campelo J M, Garcia A, Luna D, et al. *Appl. Catal.*, **1982**, *3* (4):315~325
- [2] Satoshi S, Fumio N, Tomohiro N. *Appl. Catal. A: General*, **1996**, *139*:1~4
- [3] Campelo J M, Garcia A, Luna D, et al. *J. Catal.*, **1986**, *97*: 108~120
- [4] REN Yong-Li(任永利), LIU Guo-Zhu(刘国柱), WANG Li(王莅), et al. *Chin. J. Catal. (Cuihua Xuebao)*, **2004**, *25*(5):357~362
- [5] Sem P, Mohapatralva S K. *J. Catal.*, **2005**, *233*:276~287
- [6] ZHOU Xing(周 鑫), ZHAO Xin-Bin(赵新兵), YU Hong-Ming(余红明), et al. *J. Inorg. Mater. (Wuji Cailiao Xuebao)*, **2008**, *23*(3):587~591
- [7] Subrahmanyam Ch, Louis B, Rainone F, et al. *Appl. Catal. A: General*, **2003**, *241*:205~215
- [8] Hartman M, Kevan L. *Chem. Rev.*, **1999**, *99*(3):635~664
- [9] Zubietta J. *Comments Inorg. Chem.*, **1994**, *16*(3):153~183
- [10] Finn R C, Zubietta J, Haushalter R C. *Prog. Inorg. Chem.*, **2003**, *51*:421~601
- [11] Soler-Illia G J, Sanchez C, Lebeau B, et al. *Chem. Rev.*, **2002**, *102*:4093~4138

- [12]DUAN Shu-E(段淑娥). (*Chin. J. Xi'an Inst. Technol. (Xi'an Gongye Xueyuan Xuebao)*, **2000**,**20**(1):62~66
- [13]Rudzinski W, Everett D H. *Adsorption on Gases on Heterogeneous Surfaces*. London: Harcourt Brace Jovanovich, **1992**.
- [14]LIU Li-Cheng(刘立成), LI Hui-Quan(李会泉), CAI Wei-Quan(蔡卫权), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin. (Wuli Huaxue Xuebao)*, **2005**,**21**(11):1311~1314
- [15]Rokita M, Handke M, Mozgawa W. *J. Mol. Struct.*, **2000**, **555**:351~356
- [16]Frunza L, Pelgrims J, Leeman H, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2001**,**105**:2677~2686
- [17]REN Yong-Li(任永利), LIU Guo-Zhu(刘国柱), MI Zheng-Tao(米镇涛). *Chemistry (Huaxue Tongbao)*, **2004**,**6**:433~438
- [18]Bellotto M, Rebours B, Clause O, et al. *J. Phys. Chem.*, **1996**,**100**(20):8535~8542
- [19]Oliver S, Kuperman A, Coombs N, et al. *Nature*, **1995**,**378**: 47~50
- [20]Bu X, Feng P, Stucky G D. *Science*, **1997**,**278**:2080~2085
- [21]Li W, Zhang M, Zhang J L, et al. *Front. Chem. China*, **2006**, **4**:438~442
- [22]YU Jing(于 静). *Thesis for the Doctorate of Dalian University of Technology*(大连理工大学博士论文). **2008**.