Ni-P 非晶态合金超细微粒的晶化行为

范以宁* 胡 征 许昭怡 陈 懿

(南京大学化学系, 南京 210008)

关键词: 非晶 Ni-P 合金 超细微粒 晶化

非晶态合金超细微粒因兼具非晶材料和超细微粒材料的特点而表现出优良的催化性能, 近年来有关这类催化剂的制备与研究日益引起人们的重视^[1-4]。前文我们已报导 Ni-P 非晶态合金超细微粒催化剂的化学制备方法, 并初步探讨了制备条件对微粒粒度均匀性的影响^[5]。与单元金属超细微粒不同, 二元合金超细微粒的表面性质不仅与粒度有关, 而且与合金组元的结构状态有关。尤其是非晶态合金一定条件下会发生结构弛豫和晶化, 从而可能导致微粒表面性质的变化。为此, 本文对 Ni-P 非晶态合金超细微粒的晶化行为进行了研究, 首次获得 Ni-P 超细微粒结构和表面形态的变化规律, 为深入研究其结构和催化性能之间的关系提供基本信息。

1 实验部分

1.1 样品制备

配制 pH 值为 11 的混合溶液 0.4L, 内含 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $0.20\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $0.40\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 置超声波下振荡。反应生成的黑色沉淀经过滤、洗涤后, 于室温 N_2 气流中干燥。将上述新鲜样品 (记为样品 a) 置 573K 或 773K 的 Ar 气流中恒温处理 2 小时后降至室温, 分别得样品 b 和样品 c。

1.2 基本表征

由 Jarrell-Ash1100 型电感耦合等离子光谱仪 (ICP) 测定新鲜样品的元素组成为 $\text{Ni}_{90}\text{P}_{10}$ 。用 JEM-100S 型分析电子显微镜观测样品形貌, 工作电压 80 kV, 计数 500 个以上粒子测定平均粒子大小。BET 法测定样品的表面积, 所用仪器为 ASAP2000 型吸附仪, 平行测

图1 Ni-P 超细微粒的 TEM 像
Fig.1 Transmission electron micrograph of the ultrafine Ni-P Particles a) Sample a, b) Sample b, c) Sample c

量相对误差 $\leq \pm 5\%$ 。物相结构由X-射线粉末衍射鉴定, $\text{CuK}\alpha$ 辐射。用V.G. ESCALAB MK II型光电子能谱仪分析样品表面组成, 污染碳(C_{1s} , $=284.60\text{eV}$) 作内标校正样品荷电效应。

2 结果和讨论

图1为样品的TEM像。表明三种样品均为分立的球状微粒, 粒径主要分布在120~180 nm。从表1可见, 三种样品的平均粒径(以 D 表示)基本相同, 表明新鲜样品经热处理后微粒未发生明显烧结或再分散。但表面积有一定的变化, 比表面积(以 S 表示)为样品 $b >$ 样品 $a \sim$ 样品 c 。由此看出, 三种微粒的结构状态可能不同。

表1 Ni-P超细微粒的比表面积(S), 平均粒径(D)和晶化析出的Ni晶粒大小(d_{Ni})

Table 1 The surface area(S), average particle size (D) and Ni crystallite size (d_{Ni}) of the ultrafine Ni-P particles

Sample	$S/\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ (BET)	D/nm (TEM)	d_{Ni}/nm (X-ray line broadening)
a	11	154	
b	15	150	5
c	10	152	28

图2 Ni-P超细微粒的X-射线衍射图象
Fig.2 X-ray diffraction patterns of the ultrafine Ni-P particles
a) Sample a, b) Sample b, c) Sample c

图2为样品的XRD图象。样品 a 仅在 $2\theta \sim 45^\circ$ 处有一极为弥散的宽峰, 这是非晶态Ni-P合金衍射的典型特征^[6], 表明微粒中Ni、P组元以非晶形式结合, 样品 b 在 $2\theta \sim 44.5^\circ$ 和 51.6° 出现两个宽峰, 可分别归属为Ni(111)和Ni(200)衍射。但与P有关的晶相衍射峰尚未出现, 表明部分Ni、P仍以非晶态合金存在。样品 c 的晶态 Ni_3P 合金衍射峰清晰可见, 且Ni晶相衍射峰明显锐化。选Ni(111)衍射峰, 用X-射线宽化法测定样品 b 和 c 的Ni晶粒平均大小(以 d_{Ni} 表示)分别为5nm和28nm(见表1)。前述TEM结果表明热处理过程中微粒未发生再分散, 据此推测样品 b 的Ni晶相与非晶相共存于同一微粒中, 而样品 c 的Ni晶相与晶态 Ni_3P 合金共存。

由XPS结果可知, 新鲜样品的微粒表层Ni、P主要以原子态存在($\text{Ni}_{2\text{P}_{3/2}} = 852.9\text{eV}$, $\text{P}_{2\text{P}} = 129.9\text{eV}$), 表层P/Ni原子比(1/20)低于由ICP测定的微粒体相和表面平均P/Ni原子比(1/9)。这表明P组元在微粒表层和体相的分布是不均匀的。一般认为, Ni-P非晶合金的P组元具有稳

定非晶结构的作用^[7]，由于微粒表层的 P 含量低于体相，以非晶形式分布在表层的 Ni 原子易通过表面扩散迁移结合成晶相。因此，可以认为样品 b 体相结构呈非晶态，由表层晶化析出的 Ni 微晶高度分散在非晶基体表面。与样品 a 相比，样品 b 因表面构造的不均匀性增加，故微粒表面积增大。而样品 c 不仅体相已发生晶化，且表面先行析出的 Ni 晶粒在高温下进一步聚集生长，结晶已趋完整，故其表面积与样品 b 相比有所下降。

参 考 文 献

- 1 Molnar A, Smith G V, Bartok M. *Adv. Catal.*, 1989, 36: 329
- 2 Linderoth S, Morup S. *J. Appl. Phys.*, 1991, 69: 5256
- 3 Deng J, Zhang X. *Appl. Catal.*, 1988, 37: 339
- 4 Fan Y, Hu Zheng, Shen J, *et al.* *J. Mater. Sci. Lett.*, 1993, 12: 596
- 5 胡征, 范以宁, 陈懿, 姜欣华. 物理化学学报, 1993, 9: 5
- 6 章惠方, 刘本仙, 罗兴华等. 化学学报, 1986, 44: 133
- 7 郭贻斌, 王震西主编. 非晶态物理学. 北京: 科学出版社, 1984

CRYSTALLIZATION BEHAVIOR OF THE ULTRAFINE AMORPHOUS NICKEL-PHOSPHORUS ALLOY PARTICLES

Fan Yining* Hu Zheng Xu Zhaoyi Chen Yi

(Department of Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210008)

ABSTRACT

The crystallization behavior of the ultrafine amorphous Ni-P alloy particles prepared by chemical reduction has been studied by TEM, XRD, XPS and surface area measurements. It is found that neither sintering nor redispersion of the ultrafine particles occurred during thermal treatment, but the surface and bulk structure of the amorphous alloy (sample a) were changed. For the case of the sample treated at 573K, the alloy was partially segregated to Ni microcrystallites dispersed on the amorphous matrix (sample b). The increase in the surface area of the sample indicates the higher surface heterogeneity of the partially crystallized alloy. Increasing the temperature of thermal treatment to 773K, the amorphous alloy was completely crystallized and segregated to Ni and Ni₃P alloy (sample c), and the surface area of the particles was decreased due to the aggregation of Ni crystallites at higher temperature.

Keywords: Amorphous, Ni-P alloy, Ultrafine particles, Crystallization