Ni-Mo-B 非晶态合金纳米颗粒的抗氧化性能研究

郑一雄^{1,2} 姚士冰¹ 周绍民¹

(¹ 厦门大学化学化工学院, 固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门 361005;

² 华侨大学材料科学与工程学院, 泉州 362011)

摘要 在水溶液体系中用化学还原法制备 Ni-B 和 Ni-Mo-B 非晶态合金纳米颗粒. SEM 测试表明, 样品的颗粒形貌呈球形或类球形, 平均粒径约 10nm. XPS 分析结果表明, Ni-Mo-B 非晶态合金中钼元素主要以氧化态形成于合金的表面, 并导致合金表面合金化硼原子浓度显著增加, 氧化态硼(B³⁺)的原子浓度显著减少, 氧的原子浓度明显减少, 合金化镍的原子浓度显著增加, 氧化态镍(Ni³⁺)的原子浓度显著减少. 因此, Ni-Mo-B 合金的抗氧化性能显著高于 Ni-B 合金. XPS 谱图分析还表明, 在 Ni-B 和 Ni-Mo-B 非晶态合金中, 存在 Ni 和 B 的合金化物 Ni₂B, 其中 B 失去部分电子, 而 Ni 则富余电子. Ni₂B 的氧化产生副产物 Ni₂O₃ 和 B₂O₃.

关键词: Ni-Mo-B 非晶态合金, 纳米颗粒, 抗氧化, XPS

中图分类号: O614

非晶态合金是一种热力学亚稳材料, 具有长程无序、短程有序的特殊结构. 合金纳米粒子具有比表面积大、表面原子比例及表面能高等特点. 非晶态合金纳米粒子兼备非晶态和纳米粒子的特性, 其短程有序仅出现在第一原子近邻尺度内, 表面原子配位高度不饱和, 从而具有许多特殊的功能, 在高密度磁记录材料、铁流体、催化等领域都有重要应用^[1-4].

在水溶液体系中以化学还原法制备 Ni-B 非晶态纳米粒子具有操作简单、条件易于控制及组成可控等优点, 在催化加氢过程中, 其初始活性和选择性优于传统工业上使用的 Raney 镍, 因而近年来受到广泛关注, 并致力于将其发展成为新一代工业催化剂^[5-8]. 但是, 目前所制备的 Ni-B 非晶态纳米粒子在空气中极易氧化甚至着火, 从而降低催化活性^[1, 9-11]. 研究其抗氧化性能是其产业化道路上需解决的一个关键技术. 借助 X 射线光电子能谱技术(XPS)人们发现, 在 Ni-B 合金中, 合金化硼失去部分电子而合金化镍富余电子, 呈反电负性规律. 缺电子的合金化硼可接受氧原子上的孤对电子而优先氧化, 同时随着表面硼的不断消耗, 体相中的硼会不断迁移至表面, 从而抑制表面镍活性位的氧化^[11-12]. 因此, 增加合金化硼的含量是提高 Ni-B 非晶态合金纳米粒子抗氧化性能的一个有效措施.

本文拟向 Ni-B 中引入第三种元素钼, 研究在水溶液体系中用化学还原法制备 Ni-Mo-B 非晶态合金纳米粒子的方法. 以 XPS 技术研究钼元素的掺入对 Ni-B 非晶态合金纳米粒子抗氧化性能的影响.

1 实验部分

1.1 样品制备

将 0.5 mol · L⁻¹ Ni(Ac)₂ (用 10% HCl 调节成 pH = 6) 和 0.5 mol · L⁻¹ Na₂MoO₄ (用 10% HCl 调节成 pH = 6) 按一定体积比混合均匀, 置于冰盐水中, 在激烈搅拌下, 由恒压漏斗逐滴滴加 60 mL、pH = 12 的 1 mol · L⁻¹ KBH₄ 水溶液, 20 min 内加完. 继续搅拌反应 10 min, 精确控制反应温度 (0 ± 1) °C 及恒定的滴加速度 (3 mL · min⁻¹). 反应结束后, 离心分离黑色产物, 用蒸馏水洗涤数次到 pH = 7.0, 再用无水乙醇脱水, 最后真空干燥. 制得的粒子暴露于空气中会起火, 引入适量空气控制真空度为 1.33 × 10⁴ Pa, 钝化处理 8 h, 将钝化后的粉末样品压成厚度约 1 mm 的薄片, 保存在无水乙醇中备用. 表 1 为制备不同 Ni-Mo-B 非晶态合金纳米颗粒样品所量取的 Ni(Ac)₂ 溶液和 Na₂MoO₄ 溶液的体积.

1.2 合金组成分析和表征

样品的体相组成由扫描电子显微镜 (SEM, LEO-1530, 德国) 上所附带的 X 射线能量色散谱仪

表 1 Ni-Mo-B 非晶合金表面组成及使用 Ni(Ac)₂ 和 Na₂MoO₄ 溶液的体积

Table 1 Surface composition of Ni-Mo-B amorphous alloy and volume of Ni(Ac)₂ and Na₂MoO₄ solutions

Samples	$V_{\text{Ni(Ac)}_2}/\text{mL}$	$V_{\text{Na}_2\text{MoO}_4}/\text{mL}$	Surface composition
1	40.0	0	Ni _{28.9} B _{11.8} O _{59.3}
2	37.6	2.4	Ni _{28.6} Mo _{8.9} B _{11.6} O _{50.9}
3	32.8	7.2	Ni _{29.6} Mo _{11.6} B _{10.2} O _{48.6}

(EDS, ISIS-300, 英国牛津公司)测定, 加速电压为 20kV. 样品表面组成由 XPS 测定, 仪器为 PHI Quantum 2000 Scanning ESCA Microprobe(美国), 激发源为 Al 靶, 带单色器, $h\nu = 1\,486.6\text{ eV}$, 功率为 25 W, 光电子出射角为 45° , X 射线束斑为 100 nm, 能宽为 50 eV, 分析室基础压力 $\leq 1 \times 10^{-7}\text{ Pa}$, 结合能相对于污染 C1s(284.6 eV). XRD 测试仪器为日本 RIGAKU 公司生产的 D/MAX-RC 转靶 X 射线粉末衍射仪, 采用 Cu 靶 K_α 射线, 管电压 35 kV, 管电流 20 mA, 以石墨单色器滤波, 扫描速度为 $8^\circ \cdot \text{min}^{-1}$. 样品的形貌尺寸由德国 LEO-1530 扫描电子显微镜表征.

2 结果与讨论

2.1 样品组成

用 X 射线能量色散谱仪 (EDS) 测得 Ni-Mo-B 合金体相钼和镍 (Mo/Ni) 的原子浓度比: 样品 2 为 0.058; 样品 3 为 0.19. XPS 测得 Ni-Mo-B 合金表面钼和镍 (Mo/Ni) 的原子浓度比: 样品 2 为 0.31; 样品 3 为 0.39. 可见, Ni-Mo-B 合金表面钼元素含量远高于体相钼元素的含量, 表明钼元素的掺入主要存在于合金的表面. 由 Ni2p、Mo3d、B1s 和 O1s 的 XPS 窄谱峰面积及其灵敏度因子计算得到 Ni-B 和 Ni-Mo-B 样品的表面组成: 样品 1 为 Ni_{28.9}B_{11.8}O_{59.3}; 样品 2 为 Ni_{28.6}Mo_{8.9}B_{11.6}O_{50.9}; 样品 3 为 Ni_{29.6}Mo_{11.6}B_{10.2}O_{48.6}. Ni-Mo-B 表面氧元素的含量明显低于 Ni-B, 若扣除氧化态钼中氧的贡献, 则

图 1 样品 1~3 的 XRD 谱图
Fig. 1 XRD spectra of samples 1, 2 and 3

Ni-Mo-B 表面氧元素含量更低. 可见掺入钼后, 合金的抗氧化性能显著提高.

2.2 非晶态结构的确定

图 1 为样品 1~3 的 XRD 谱图. 由图 1 可见, Ni-B 和 Ni-Mo-B 样品的 XRD 谱图均在 $2\theta = 45^\circ$ 左右出现宽化弥散峰, 这是 Ni 系非晶态合金的特征衍射峰^[13-14], 表明样品具有非晶态结构.

2.3 样品的形貌尺寸

图 2 为 Ni-B(样品 1)和 Ni-Mo-B(样品 2、3)的 SEM 照片, 样品的颗粒形貌是球形或类球形, 粒径在 10 nm 左右, 尺寸较均匀, 并呈现团聚状态.

2.4 XPS 表征

图 3 为 XPS 全谱分析图 (0~1 000 eV), 元素分谱图表明 O1s、Ni2p_{3/2}、Ni2p_{1/2}、Mo3d 和 Mo3p 分别在 531.2 eV、852.8 eV、873.8 eV、232.0 eV 和 398.4 eV 处出现较强的谱峰. 全谱图中 B1s 峰强度较弱未能显示出来. C1s 污染峰出现在 284.6 eV. 在 700 eV 处出现 Ni 的俄歇峰. 除了合金组成外, 未发现其它杂质.

2.4.1 Mo 3d 窄谱分析

样品 2、3 的 Mo 3d 窄谱扫描图及曲线拟合分

图 2 样品 1~3 的 SEM 图
Fig. 2 SEM graph of samples 1, 2 and 3

图3 样品1~3的XPS全谱图

Fig. 3 XPS survey spectra of samples 1, 2 and 3

图4 样品2的Mo3d XPS谱图及曲线拟合峰分离结果

Fig. 4 Mo3d XPS spectra and multipeaks curve fitting of sample 2

(c) $\text{Mo}^{5+}(3d5/2)$; (d) $\text{Mo}^{5+}(3d3/2)$

离谱峰结果见图4、5, 拟合峰结合能列于表2. 一般而言, Mo存在四种氧化态, 其结合能分别如下^[15-18]:

(1) Mo^0 的 $E_{3d5/2}$ 为 228.0 eV, $E_{3d3/2}$ 为 231.2 eV;

(2) Mo^{4+} 的 $E_{3d5/2}$ 为 229.6 eV, $E_{3d3/2}$ 为 232.9 eV;

(3) Mo^{5+} 的 $E_{3d5/2}$ 为 231.5 eV, $E_{3d3/2}$ 为 234.7 eV;

(4) Mo^{6+} 的 $E_{3d5/2}$ 为 232.7 eV, $E_{3d3/2}$ 为 236.0 eV.

由于 Mo 存在多种化学态, 而且结合能又相近, 反映在 XPS 窄谱上的峰形较复杂, 且为重叠峰. 可以看出, 样品 2 表面上钼元素主要以 Mo^{5+} 氧化态形式存

图5 样品3的Mo3d XPS谱图及曲线拟合峰分离结果

Fig. 5 Mo3d XPS spectra and multipeaks curve fitting of sample 3

(a) $\text{Mo}^{4+}(3d5/2)$; (b) $\text{Mo}^{4+}(3d3/2)$;(c) $\text{Mo}^{5+}(3d5/2)$; (d) $\text{Mo}^{5+}(3d3/2)$

在. 样品 3 表面上钼元素主要以 Mo^{5+} 和 Mo^{4+} 氧化态形式存在.

2.4.2 B1s 窄谱分析

低分辨率下的 XPS 全谱分析图未能显示出 B1s 谱峰, 而高分辨率下 B1s 的 XPS 窄谱上出现两个谱峰(图6), 表2给出了 B1s 结合能峰值. 188.00 eV 处的峰来自合金化硼即 Ni_2B 中 B^0 ^[10-11], 其结合能比单质 B 的标准结合能(187.1 eV)^[19]升高了 0.9 eV, 表明在 Ni-B、Ni-Mo-B 合金中, B^0 失去部分电子使结合能升高, 而合金化镍富余电子, 192.12 ~ 192.25 eV 处的峰来自 Ni_2B 的氧化副产物 B_2O_3 ^[11, 20]. 由图6上谱峰的面积比可得 B^0 和 B^{3+} 的原子浓度比(B^0/B^{3+}): 样品 1(Ni-B) 为 0.14; 样品 2(Ni-Mo-B) 为 0.37; 样品 3(Ni-Mo-B) 为 0.49. 可见, 掺入钼后, 合金中 B^0 含量显著增加, B^{3+} 的含量显著减少, 并且钼含量越大, B^0 含量越高, B^{3+} 含量越低.

2.4.3 O1s 窄谱分析

图7为样品1~3的 O1s 窄谱扫描图, 其峰值结合能列于表2, 氧元素的原子浓度可见2.1节, 样品1(Ni-B)的 O1s 结合能比其它样品(Ni-Mo-B)略高, 氧元素的原子浓度明显高于其余样品.

表2 B1s, O1s 和 Mo3d 的结合能

Table 2 Binding energy of B1s, O1s and Mo3d

Sample	$E(\text{B1s})/\text{eV}$		$E(\text{O1s})/\text{eV}$	$E(\text{Mo } 3d5/2)/\text{eV}$		$E(\text{Mo } 3d3/2)/\text{eV}$	
	B-Ni	B-O		Mo^{4+}	Mo^{5+}	Mo^{4+}	Mo^{5+}
1	188.13	192.25	531.75				
2	188.00	192.12	531.25		231.69		234.95
3	188.00	192.25	531.00	229.93	231.77	232.66	235.08

图6 样品1~3的B 1s XPS谱图

Fig. 6 B 1s XPS Spectra of samples 1, 2 and 3

2.4.4 Ni2p窄谱分析

图8为样品1~3的Ni2p的窄谱扫描图,其Ni2p_{3/2}和伴峰的结合能及差值 ΔE 列于表3.金属镍、Ni₂B、NiO和Ni₂O₃的结合能值系文献数据[10, 19, 21-22],并列于表3作为比较.图8中852.50~852.75 eV处的谱峰来自合金化镍,与金属镍的Ni2p_{3/2}结合能(852.95 eV)比较,其结合能有所下降,说明在Ni-B(样品1)、Ni-Mo-B(样品2~3)合金中,Ni获得部分电子使结合能降低,与前面的分析是一致的.

856.13~856.38 eV处的伴峰来自于氧化态镍^[11],从图8可见,样品1(Ni-B)的Ni原子浓度明显小于其它样品(Ni-Mo-B),而氧化态镍的原子浓度明显高于Ni-Mo-B合金,表明Ni-Mo-B合金的抗氧化性明显高于Ni-B合金,Ni-Mo-B合金表面有较高的Ni原子浓度,与前面的分析是一致的.

由于荷电位移的存在,不可能准确测定

图7 样品1~3的O 1s XPS谱图

Fig. 7 O 1s XPS spectra of samples 1, 2 and 3

图8 样品1~3的Ni 2p XPS谱图

Fig. 8 Ni 2p XPS spectra of samples 1, 2 and 3

表3 Ni2p_{3/2}和伴峰的结合能及其差值 ΔE Table 3 Binding energies of Ni 2p_{3/2} and satellite peaks, and their difference ΔE

Samples	$E(\text{Ni } 2p_{3/2})/\text{eV}$	$E(\text{satellite})/\text{eV}$	$\Delta E/\text{eV}$
1	852.63	856.25	3.62
2	852.50	856.38	3.88
3	852.75	856.13	3.38
Ni ₂ B*	853.20	856.40	3.20
Ni metal*	852.95	858.70	5.80
NiO*	853.75	855.55	1.80
Ni ₂ O ₃ *	855.50		

* data from ref. [10, 19, 21-22]

Ni2p_{3/2}结合能的绝对值.另外,将实验值与文献的结合能直接比较也有一定误差.因此,Ni2p_{3/2}和伴峰的结合能差值也是有用的数据,有助于识别镍的氧化态^[10].从表3可以看出,NiO的 ΔE 值明显低于样品1~3,可将NiO排除,图7上伴峰的结合能值与Ni₂O₃的Ni2p_{3/2}文献值接近,可指认主要来自Ni₂O₃^[11].样品1~3的 ΔE 值明显低于金属镍,而与Ni₂B的 ΔE 值接近,说明在Ni-B和Ni-Mo-B合金中,存在合金化镍(Ni₂B),与文献[10]认为Ni-B合金中存在Ni₂B相符.

3 结论

在水溶液体系中用化学还原法制得Ni-B和Ni-Mo-B非晶态纳米颗粒.XPS的分析结果表明,向Ni-B合金中引入钼元素后,钼元素主要以氧化态(Mo⁴⁺和Mo⁵⁺)形式形成于合金的表面,并导致合金表面中B的原子浓度显著增加,B³⁺的浓度显著减少,氧元素的原子浓度明显降低,Ni的原子浓度显著增加,Ni³⁺的浓度显著减少.因此,Ni-Mo-B合

金的抗氧化性能显著高于 Ni-B 合金。另外, 在 Ni-Mo-B 合金中, 存在 Ni 和 B 的合金化物 Ni_2B , 其中 B 失去部分电子, 而 Ni 则富余电子。 Ni_2B 的氧化产生副产物 Ni_2O_3 和 B_2O_3 。

References

- 1 Deng, J. F.; Li, H. X.; Wang, W. J. *Catal. Today*, **1999**, *51*: 113
- 2 Schwarz, J. A.; Contescu, C.; Contescu, A. *Chem. Rev.*, **1995**, *95*: 477
- 3 Dorman, J. L.; Fiorani, D.; Tronc, E. *Adv. Chem. Phys.*, **1997**, *98*: 283
- 4 Molnar, A.; Smith, G. V.; Bartok, M. *Adv. Catal.*, **1989**, *36*: 329
- 5 Li, H. X.; Li, H.; Dai, W. L.; Qiao, M. H. *Appl. Catal. A: Gen.*, **2003**, *238*: 119
- 6 Satohiro, Y.; Hiromi, Y.; Takuzo, F. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, **1984**, *80*(6): 1435
- 7 Wang, X. G.; Yan, W. S.; Zhong, W. J. *Chem. J. Chin. Univ.*, **2001**, *22*: 349 [王晓光, 闫文胜, 钟文杰. 高等学校化学学报 (Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao), **2001**, *22*: 349]
- 8 Luo, H. S.; Zhuang, L.; Li, H. X. *Journal of Molecular Catalysis*, **2002**, *16*: 49 [骆红山, 庄莉, 李和兴. 分子催化 (Fenzi Cuihua), **2002**, *16*: 49]
- 9 Legrand, J.; Taleb, A.; Gota, S.; Guittet, M. J.; Petit, C. *Langmuir*, **2002**, *18*: 4131
- 10 Glavée, G. N.; Klabunde, K. J.; Sorensen, C. M.; Hadjipanayis, G. C. *Langmuir*, **1994**, *10*: 4726
- 11 Dai, W. L.; Li, H. X.; Cao, Y.; Qiao, M. H.; Fan, K. N.; Deng, J. F. *Langmuir*, **2002**, *18*: 9605
- 12 Okamoto, Y.; Nitta, Y.; Imanaka, T.; Teranish, S. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, **1979**, *15*: 2027
- 13 Corrias, A.; Ennas, G.; Musinu, A.; Marongiu, G.; Paschina, G. *Chem. Mater.*, **1993**, *5*: 1722
- 14 Wang, M. H.; Li, H. X.; Wu, Y. D.; Zhang, J. *Materials Letter*, **2003**, *57*: 2954
- 15 Brooks, A. R.; Clayton, C. R.; Doss, k.; Lu, Y. C. *J. Electrochem. Soc.*, **1986**, *133*: 2459
- 16 Clayton, C. R.; Lu, Y. C. *Corr. Sci.*, **1989**, *29*: 881
- 17 Lu, Y. C.; Clayton, C. R. *Corr. Sci.*, **1989**, *29*: 927
- 18 Yousif, K. M.; Smish, B. E.; Jeynes, C. J. *Mater. Sci.*, **1996**, *31*: 185
- 19 Wagner, C. D.; Riggs, W. M.; Davis, L. E.; Moulder, J. F. Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy, Perkin-Elmer Corporation, Physical Electronics Division, Eden Prairie, MN, 1978
- 20 Petit, C.; Taleb, A.; Pileni, M. P. *Adv. Mater.*, **1998**, *10*: 259
- 21 Beccaria, A. M.; Wang, Y. Z.; Poggi, G. *Surf. Interface Anal.*, **1994**, *21*: 442
- 22 Davidson, A.; Tempere, J. F.; Che, M.; Roulet, H.; Dufour, G. *J. Phys. Chem.*, **1996**, *100*: 4919

Study on Antioxidation of Nanosize Ni-Mo-B Amorphous Alloy

Zheng Yi-Xiong^{1,2} Yao Shi-Bing¹ Zhou Shao-Min¹

(¹ State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005; ² College of Material Science and Engineering, Huaqiao University, Quanzhou 362011)

Abstract The nanosize Ni-B and Ni-Mo-B amorphous alloy powders were prepared by chemical reduction with KBH_4 in aqueous solution. Their amorphous structures were determined by XRD. The SEM characterization demonstrates that all samples exhibit a spherical or sphere-like morphology with an average size of around 10 nm. The XPS characterization shows that the molybdenum species in the Ni-Mo-B samples are mainly present on the surface of Ni-Mo-B alloy in the oxidized form. Compared with Ni-B alloy, the surface atomic content of alloying boron and alloying nickel of Ni-Mo-B alloy shows a considerable increase, the surface atomic content of oxidized boron, oxidized nickel and oxygen of Ni-Mo-B alloy shows a considerable decrease. Thus, XPS results have proven that the Ni-Mo-B amorphous alloy exhibits stronger antioxidation ability than the amorphous Ni-B alloy. XPS characterization also shows that Ni_2B is presented in the Ni-B and Ni-Mo-B samples, and the alloying nickel is electron-enriched while the alloying boron is electron-deficient. Ni_2O_3 and B_2O_3 are byproducts of the Ni_2B oxidation.

Keywords: Ni-Mo-B amorphous alloy, Nanoparticle, Antioxidation, XPS