



非晶态 NiB 纳米催化剂的制备及其对 对硝基苯酚加氢的催化活性

魏 磊, 马麦霞, 王东升, 卢艳红, 张素玲, 王 茜

(廊坊师范学院 化学与材料科学学院, 廊坊 065000)

摘 要: 对共还原法合成的 NiZnB 粉体进行 NaOH 刻蚀后脱锌而制得非晶态 NiB 纳米催化剂(NiB-etch), 考察其对对硝基苯酚(4-NP)加氢的催化活性。通过透射电子显微镜、X 射线衍射、氮气吸/脱附等温曲线、电感耦合等离子体发射光谱进行材料表征, 利用紫外-可见分光光度计定量分析 4-NP 催化加氢速率。结果表明: 与常规 NiB 催化剂相比, NiB-etch 的比表面积增加 2.3 倍, 催化反应速率常数提高 2.5 倍。另外, 对 NiZnB 进行 150 °C 下热处理, 可使 NiB-etch 催化活性进一步提高 1.7 倍, 反应速率常数增至 0.93 min⁻¹。

关键词: 对硝基苯酚; 催化加氢; 非晶态催化剂; NiB 纳米粒子; 化学刻蚀

文章编号: 1004-0609(2019)-05-1118-07

中图分类号: O643

文献标志码: A

对硝基苯酚(4-NP)是一种有毒且难降解的有机化合物, 是主要的水体污染物之一, 广泛存在于工业和农业废水中。对 4-NP 的处理方式有多种, 如物理吸附、催化氧化和加氢还原等^[1-4]。其中, 4-NP 的加氢还原产物为对氨基苯酚(4-AP), 它是一种重要的药物中间体和化工原料^[5]。

在催化剂作用下, 利用硼氢化钠(NaBH₄)这种高效还原剂可快速实现 4-NP 向 4-AP 的转化。报道最多的催化剂为 Pd、Ag、Au 等贵金属催化剂, 但高昂的成本限制了这类催化剂的工业化应用^[6-9]。因此, 开发低成本高活性的催化剂一直以来都是研究者们所关注和亟待解决的问题。过渡系非贵金属催化剂具有空的电子轨道, 在芳烃转化、石油炼制、加氢、脱氢等领域广泛使用, 其中 Ni 基催化剂便是典型代表。杜艳等^[10]采用液相化学还原法制备了平均粒径 57 nm 的纳米 Ni 粉催化剂, 其对 4-NP 催化还原活性是工业品雷尼镍的 16 倍。王海棠等^[11]和尹红伟等^[12]采用浸渍法制备了 Ni/TiO₂ 催化剂, 并考察了镍担载量、焙烧还原温度对催化剂性能的影响。BLOSI 等^[13]通过微波辅助多元醇路线制备了溶胶态纳米 Ni 催化剂用于 4-NP 加氢还原。KARAKAS 等^[14]通过浸渍还原法在电纺聚合物纤维表面担载 Ni 纳米粒子, 发现该催化剂对多种硝基苯酚的加氢还原均具有优异的活性和循环使用性能。

Ni 基催化剂在成本上虽然具有优势, 但性能上还需要进一步提升, 特别是通过提高催化剂的比表面积来增强其活性。非晶态 NiB 纳米催化剂具有长程无序短程有序的特点, 其活性位数量远高于晶态 Ni 催化剂^[15]。本工作使用 NaBH₄ 同步还原 Ni²⁺和 Zn²⁺, 所得产物 NiZnB 经碱处理而脱锌, 并最终获得高比表面积的非晶态 NiB 纳米催化剂; 考察对比其与无锌参与的常规 NiB 催化剂的催化性能, 以及热处理对催化剂性能的影响。

1 实验

1.1 材料

实验所用主要试剂为氯化镍(NiCl₂·6H₂O, AR)、硫酸锌(ZnSO₄·7H₂O, AR)、硼氢化钠(NaBH₄, AR)、氢氧化钠(NaOH, AR)、对硝基苯酚(4-NP, AR), 均购于国药集团化学试剂有限公司。去离子水为实验室自制, 电阻率大于 18 MΩ·cm。

1.2 催化剂的制备

按照摩尔比 5:1 配制一定量的 NiCl₂-ZnSO₄ 混合溶液, 在剧烈搅拌下迅速加入 3 倍于金属离子物质的量的固体 NaBH₄ 试剂, 该过程伴随有大量黑色沉淀的

生成和无色气体的放出。反应停止后,对黑色产物 NiZnB 粉体进行过滤洗涤。以浓度为 10 mol/L NaOH 溶液对 NiZnB 粉体进行化学刻蚀脱除金属锌,刻蚀温度为 70 °C。使用无氧水对刻蚀后产品进行离心洗涤至洗涤液为中性,再在真空干燥箱内 80 °C 干燥即得 NiB 催化剂,标记为 NiB-etch。为了便于对比,在无 Zn²⁺参与的情况下直接获得了常规 NiB 催化剂。

1.3 催化剂表征与性能测试

通过透射电子显微镜(TEM, FEI Tecnai G2 F20 型)对催化剂进行微观形貌分析,工作电压为 200 kV。通过粉末 X 射线衍射(XRD, Bruker D8 Advance 型)对催化剂晶相结构进行分析,使用 Cu K_α 射线(λ=0.154 nm),扫描范围和步长分别为 20°~80°和 0.02°。使用全自动比表面积分析仪(Micromeritics ASAP 2020 型)和电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-AES, PE-7000DV 型)对催化剂比表面积和元素组成进行测定。通过紫外-可见分光光度计(SHIMADZU, UV-2550 型)获取紫外吸收光谱数据,并定量分析 4-NP 加氢反应速率。

准确称取 0.0082 g 催化剂置于比色皿中,再加入

0.30 mmol/L 4-NP 和 4.20 mmol/L NaBH₄ 溶液各 1.50 mL。将比色皿置于分光光度计样品槽内,连续测试吸光度变化情况,环境温度约 20 °C。根据朗伯比尔定律计算各条件下 4-NP 催化加氢的反应速率常数 k_{app} (单位为 min⁻¹)。4-NP 的转化率(x, %)由式(1)计算:

$$x = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: A_0 和 A_t 分别为初始反应液吸光度和某一反应时刻的吸光度值。

2 结果与讨论

2.1 催化剂物理表征

实验中所制备的镍基材料均为黑色粉末状,通过 TEM 对其进行微观分析,具体结果如图 1 所示。图 1(a)和(b)所示分别为常规 NiB 和 NiZnB 的 TEM 像。可以看出,两者的粒径范围分别为 20~30 nm 和 100~200 nm。锌作为一种典型的两性金属,可与 NaOH 反

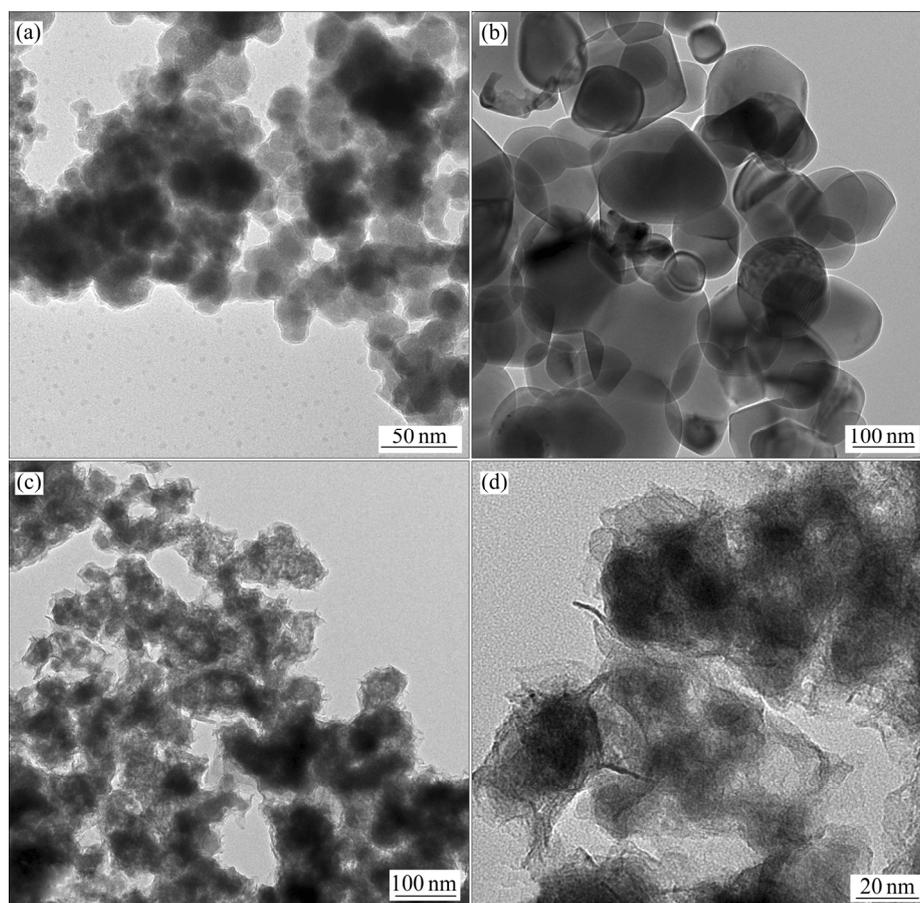


图 1 所制备样品的 TEM 像^[16]

Fig. 1 TEM images of resulting samples^[16]: (a) Conventional NiB; (b) NiZnB; (c), (d) NiB-etch

应生成 $\text{Na}[\text{Zn}(\text{OH})_3]$ 。对 NiZnB 进行刻蚀后得到的 NiB-etch 粒径为 30~50 nm, 在高分辨率下 NiB-etch 呈现多孔和絮状结构, 其形成原因应归结为化学刻蚀脱锌的作用。与常规 NiB 相比, NiB-etch 特殊的微观结构有助于提升材料的比表面积, 进而增加 Ni 活性位点^[15, 17]。

图 2 所示为所制备常规 NiB 、 NiZnB 和 NiB-etch 的 XRD 谱, 其中各物质的衍射峰都很弱且较宽, 这说明 3 种镍基材料均以无定型的非晶态结构为主^[17-18]。由于 Zn 的掺杂, 使得 NiZnB 的 XRD 谱与常规 NiB 的相差较大, 但是经碱处理脱锌后, NiB-etch 的衍射峰位置基本与常规 NiB 的一致, 这说明物质的组成基本相同。另外, NiB 与 NiB-etch 的 XRD 谱与文献中同类催化剂的基本相符^[18-19]。ICP-AES 分析结果表明, NiZnB 中 Ni 、 Zn 、 B 的质量分数分别为 72.9%、17.9% 和 9.2%, 而 NiB-etch 中的 Zn 含量小于 0.02%, 因而, 可近似认为所有的 Zn 全部被刻蚀去除。

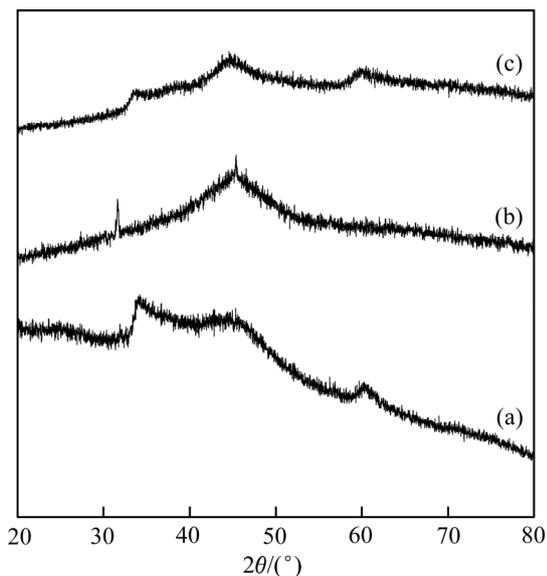


图 2 所制备样品的 XRD 谱

Fig. 2 XRD patterns of resulting samples: (a) Conventional NiB ; (b) NiZnB ; (c) NiB-etch

图 3 所示为常规 NiB 和 NiB-etch 的氮气吸/脱附等温曲线。由图 3 可看出, NiB 和 NiB-etch 的比表面积分别为 $31.4 \text{ m}^2/\text{g}$ 和 $71.4 \text{ m}^2/\text{g}$, 说明化学刻蚀法可以显著提升材料的比表面积, 这与图 1 中 TEM 像的结果相吻合。根据 BJH 吸附模型算得 NiB-etch 的平均孔径约为 3.9 nm。

2.2 合成方法对催化剂性能的影响

在本实验中, 采用了两种方法来制备非晶态 NiB

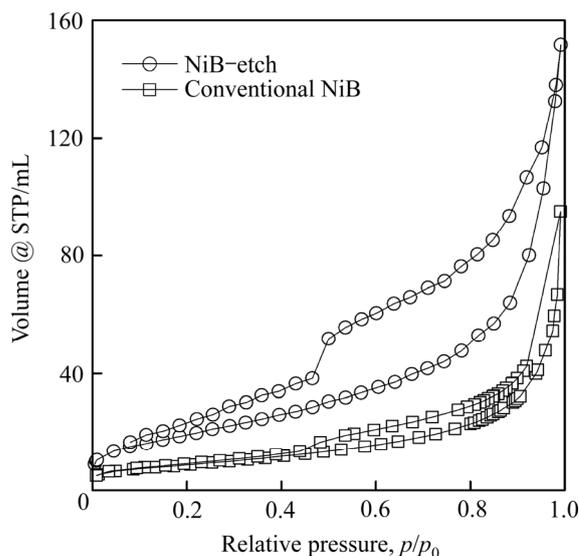


图 3 常规 NiB 与 NiB-etch 的氮气吸/脱附等温曲线

Fig. 3 N_2 adsorption and desorption isotherms of prepared conventional NiB and NiB-etch

催化剂, 并考察其对 4-NP 加氢的催化活性差异, 具体结果见图 4。实验中所用 NaBH_4 含量相对过量, 溶液呈弱碱性, 使 4-NP 的紫外最大吸收波长由 317 nm 红移至 400 nm^[20]。在无催化剂作用下, NaBH_4 可发生自水解, 所产生的氢质子对 4-NP 有还原加氢作用, 但 k_{app} 值仅为 0.07 min^{-1} 。

在催化剂作用下, 4-NP 的转化速率显著提升。其中, 使用常规 NiB 催化剂时, k_{app} 值为 0.22 min^{-1} , 是无催化剂条件下速率的 3 倍。使用 NiB-etch 催化 4-NP 加氢反应的 k_{app} 值更是高达 0.56 min^{-1} , 催化活性是常规 NiB 活性的 2.5 倍。结合上文的表征结果不难得出, NiB-etch 的高比表面积可为反应物提供更为丰富的镍活性位, 因而表现出更高的催化活性。如图 4(d)所示, $\ln(A_t/A_0)$ 与反应时间呈较好的线性关系, 说明该反应遵循一级动力学^[20-21]。

2.3 热处理对催化剂性能的影响

在实验过程中, 本文作者尝试通过对催化剂进行热处理来进一步提升其催化性能。在氢气气氛下, 对 NiZnB 分别进行 150 °C 和 200 °C 的热处理, 处理时间均为 3 h。将不同温度下处理并脱锌后所得催化剂分别记作 NiB-etch-150 和 NiB-etch-200 , 并测试其催化 4-NP 加氢性能。

对所制备的 NiB-etch-150 和 NiB-etch-200 进行 XRD 分析, 结果如图 5 所示。结合图 2 中 NiB-etch 的 XRD 谱可知, 在 $2\theta=44.6^\circ$ 附近衍射峰的强度随热处理温度的增加明显增强, 说明热处理使得 NiB 催化

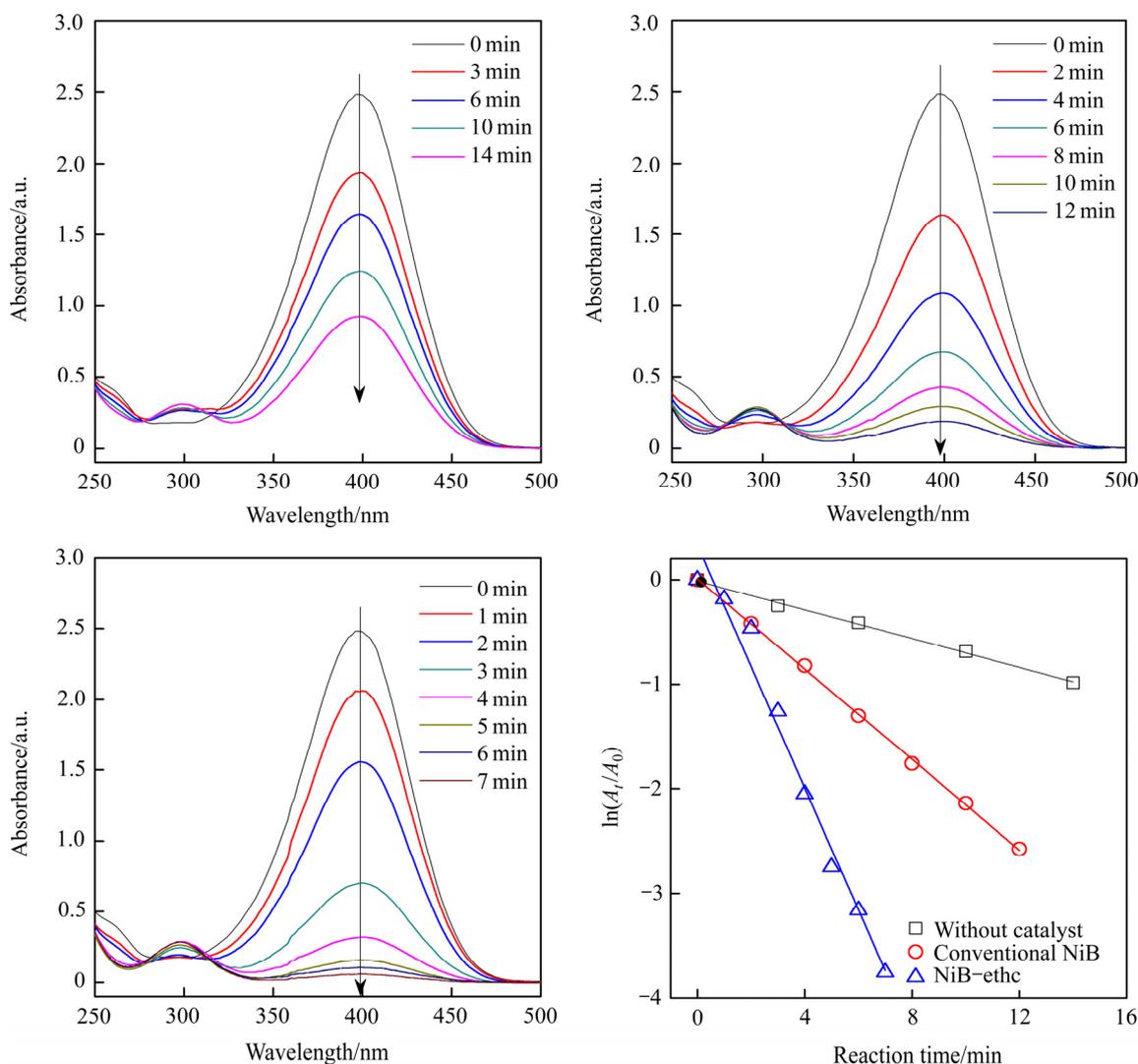


图4 不同催化剂条件下4-NP加氢过程紫外-可见吸收光谱图和 $\ln(A_t/A_0)$ 与反应时间的关系

Fig. 4 UV-vis spectra of 4-NP hydrogenation processes and relationship between $\ln(A_t/A_0)$ and reaction time using different catalysts: (a) Without catalyst; (b) Conventional NiB; (c) NiB-etch; (d) Relationship between $\ln(A_t/A_0)$ and reaction time

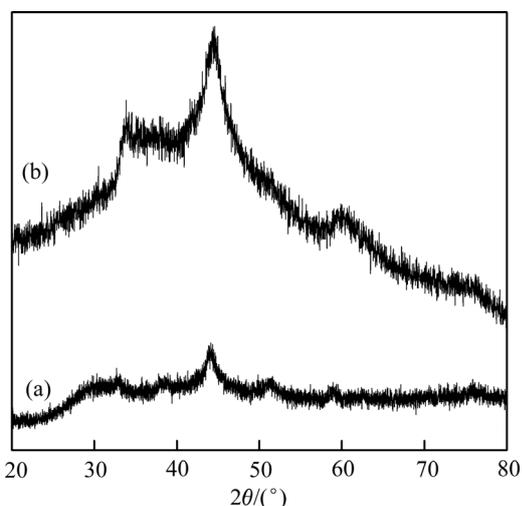


图5 NiB-etch-150和NiB-etch-200的XRD谱

Fig. 5 XRD patterns of prepared NiB-etch-150(a) and NiB-etch-200(b)

剂发生较弱的合金化, 并出现由非晶态向晶态缓慢过渡的趋势。但整体看来, NiB-etch-150和NiB-etch-200物相中仍主要为非晶态。

如图6(a)所示, NiB-etch-150催化4-NP加氢的转化速率高于NiB-etch-200, 当反应时间足够长时, 两种催化剂对4-NP的还原均可实现100%转化。由图6(b)算得, 实验条件下NiB-etch-150和NiB-etch-200的 k_{app} 值分别为 0.93 min^{-1} 和 0.45 min^{-1} , 这说明适当的热处理有助于提升催化剂活性, 热处理温度过高会造成催化剂性能的衰减。其原因可能在于较低的处理温度使NiB的非晶态无定型结构更为均匀, 因而活性增强, 但较高的温度会造成由非晶态向晶态的逐渐过渡, 削弱非晶催化剂内部结构无序化的优势^[22-23]。另外, 金属镍的熔点相对较低, 过高的热处理温度有可能造成纳米Ni粒子熔合团聚而减少有效催化位数量^[24]。综

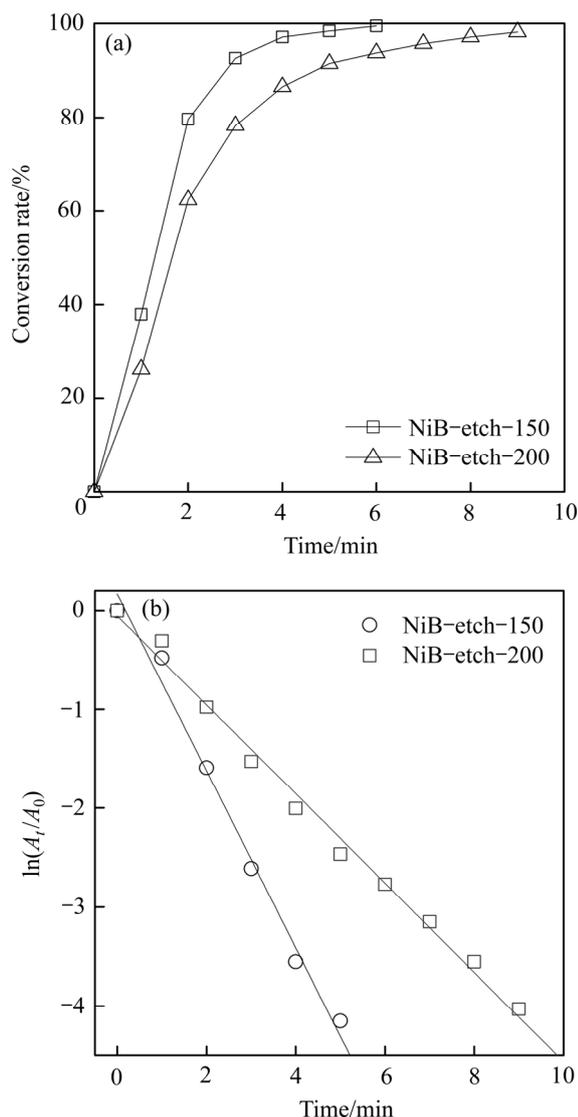


图6 不同催化剂作用下4-NP转化率曲线和 $\ln(A_t/A_0)$ 与反应时间的关系

Fig. 6 Conversion rate curves of 4-NP(a) and relationship between $\ln(A_t/A_0)$ and reaction time using different catalysts(b)

上所述可知,在本实验条件下,对NiZnB进行150℃热处理后制得的NiB-etch-150催化剂活性最佳。

3 结论

1) 采用化学刻蚀法可大幅增加催化剂比表面积,与常规还原法相比,刻蚀法所制备的NiB催化剂比表面积提高2.3倍。

2) 对比发现,较高的比表面积可提供更多的催化活性位,进而提高4-NP加氢反应速率。

3) 对NiZnB进行热处理可提升NiB催化剂活性,且最适热处理温度为150℃。

REFERENCES

- [1] CHEN S, XU Z P, ZHANG Q, LU G Q, HAO Z P, LIU S. Studies on adsorption of phenol and 4-nitrophenol on MgAl-mixed oxide derived from MgAl-layered double hydroxide [J]. Separation and Purification Technology, 2009, 67(2): 194–200.
- [2] YANG Y, YE J, XU L, ZHANG Y, WEN J, WANG H. Synergistic effect of TNSs-TiO₂NPs/3DGNs catalysts on photocatalytic degradation of 4-nitrophenol under visible light[J]. Applied Surface Science, 2018, 433: 398–407.
- [3] 李美超, 吴海峰, 胡佳琦, 马淳安. 对硝基苯酚在酸性介质中的电化学还原反应机理[J]. 物理化学学报, 2008, 24(10): 1937–1940.
- [4] LI Mei-chao, WU Hai-feng, HU Jia-qi, MA Chun-an. Electroreduction mechanism of p-nitrophenol in sulfuric acid [J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2008, 24(10): 1937–1940.
- [5] 姜元国, 陈日志, 邢卫红. 对硝基苯酚催化加氢研究进展[J]. 化工进展, 2011, 30(2): 309–313.
- [6] JIANG Yuan-guo, CHEN Ri-zhi, XING Wei-hong. Research progress of p-nitrophenol catalytic hydrogenation[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2011, 30(2): 309–313.
- [7] EICHENBAUM G, JOHNSON M, KIRKLAND D, NEILL P O, STELLAR S, BIELAWNE J, DEWIRE R, AREIA D, BRYANT S, WEINER S, DESAI-KRIEGER D, GUZZIEPECK P, EVANS D C, TONELLI A. Assessment of the genotoxic and carcinogenic risks of p-nitrophenol when it is present as an impurity in a drug product[J]. Regulatory Toxicology and Pharmacology, 2009, 55(1): 33–42.
- [8] ZHAO P, FENG X, HUANG D, YANG G, ASTRUC D. Basic concepts and recent advances in nitrophenol reduction by gold-and other transition metal nanoparticles[J]. Coordination Chemistry Reviews, 2015, 287: 114–136.
- [9] LIU P, ZHAO M. Silver nanoparticle supported on halloysite nanotubes catalyzed reduction of 4-nitrophenol (4-NP)[J]. Applied Surface Science, 2009, 255(7): 3989–3993.
- [10] YU X F, MAO L B, GE J, YU Z L, LIU J W, YU S H. Three-dimensional melamine sponge loaded with Au/ceria nanowires for continuous reduction of p-nitrophenol in a consecutive flow system[J]. Science Bulletin, 2016, 61(9): 700–705.
- [11] 殷月月, 杨勇, 张良柱, 李永生, 马云峰, 杨莉莉, 黄政仁. 金/钼钨铃状纳米晶的制备及其催化对硝基苯酚还原研究[J]. 无机材料学报, 2018, 33(1): 19–26.
- [12] YIN Yue-yue, YANG Yong, ZHANG Liang-zhu, LI Yong-

- sheng, MA Yun-feng, YANG Li-li, HUANG Zheng-ren. Facile synthesis of Au/Pd nano-dumbbells for catalytic reduction of p-nitrophenol[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2018, 33(1): 19–26.
- [10] 杜艳, 陈洪龄, 陈日志, 徐南平. 高活性纳米镍催化剂的制备及其催化性能研究[J]. *高效化学工程学报*, 2004, 18(4): 515–518.
- DU Yan, CHEN Hong-ling, CHEN Ri-zhi, XU Nan-ping. Synthesis of nickel nanoparticles and the study of its catalytic performance[J]. *Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities*, 2004, 18(4): 515–518.
- [11] 王海荣, 朱银华, 杨祝红, 刘金龙, 孙庆杰, 陆小华, 冯新. 新型 Ni/TiO₂ 催化剂用于对硝基苯酚催化加氢[J]. *催化学报*, 2009, 30(5): 414–420.
- WANG Hai-tang, ZHU Yin-hua, YANG Zhu-hong, LIU Jin-long, SUN Qing-jie, LU Xiao-hua, FENG Xin. p-nitrophenol hydrogenation over a novel Ni/TiO₂ catalyst[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2009, 30(5): 414–420.
- [12] 尹红伟, 陈吉祥, 张继炎. 焙烧及还原温度对对硝基苯酚加氢合成对氨基苯酚 Ni/TiO₂ 催化剂性能的影响[J]. *催化学报*, 2007, 28(5): 435–440.
- YIN Hong-wei, CHEN Ji-xiang, ZHANG Ji-yan. Effects of calcination and reduction temperature on catalytic performance of Ni/TiO₂ catalyst for hydrogenation of p-nitrophenol to p-aminophenol[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2007, 28(5): 435–440.
- [13] BLOSI M, ALBONETTI S, COSTA A L, SANGIORGI N, SANSON A. Easily scalable synthesis of Ni nanosols suitable for the hydrogenation of 4-nitrophenol to p-aminophenol under mild condition[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 215/216: 616–625.
- [14] KARAKAS K, CELEBIOGLU A, CELEBI M, UYAR T, ZAHMAKIRAN M. Nickel nanoparticles decorated on electrospun polycaprolactone/chitosan nanofibers as flexible, highly active and reusable nanocatalyst in the reduction of nitrophenols under mild conditions[J]. *Applied Catalysis B (Environmental)*, 2017, 203: 549–562.
- [15] ZONG B, MU X, ZHANG X, MENG X, QIAO M. Research, development, and application of amorphous nickel alloy catalysts prepared by melt-quenching[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2013, 34(5): 828–837.
- [16] WEI L, MA M, LI W, WANG D, DONG X, WEI P. Hydrogen generation from the decomposition of hydrous hydrazine using amorphous NiB nanocatalysts prepared by chemical etching method[J]. *Functional Materials Letters*, <https://doi.org/10.1142/S1793604718500972>.
- [17] XIANG C, JIANG D, SHE Z, ZOU Y, CHU H, QIU S, ZHANG H, XU F, TANG C, SUN L. Hydrogen generation by hydrolysis of alkaline sodium borohydride using a cobalt-zinc-boron/graphene nanocomposite treated with sodium hydroxide[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015, 40(11): 4111–4118.
- [18] ZHANG Q, LI H, GAO P, WANG L. PVP-NiB amorphous catalyst for selective hydrogenation of phenol and its derivatives[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2014, 35(11): 1793–1799.
- [19] FENG W, MA Y, NIU L, ZHANG H, BAI G. Confined preparation of ultrafine NiB amorphous alloys for hydrogenation[J]. *Catalysis Communications*, 2018, 109: 20–23.
- [20] SHI X, ZHENG F, YAN N, CHEN Q. CoMn₂O₄ hierarchical microspheres with high catalytic activity towards p-nitrophenol reduction[J]. *Dalton Transactions*, 2014, 43(37): 13865–13873.
- [21] JADBABAEI N, SLOBODJIAN R J, SHUAI D, ZHANG H. Catalytic reduction of 4-nitrophenol by palladium-resin composites[J]. *Applied Catalysis A*, 2017, 543: 209–217.
- [22] GIRGSDIES F, SCHLOGL R, TRUNSCHKE A. In-situ X-ray diffraction study of phase crystallization from an amorphous MoVTaNb oxide catalyst precursor[J]. *Catalysis Communications*, 2012, 18: 60–62.
- [23] LI H, WANG W, LI H, DENG J F. Crystallization deactivation of Ni-P/SiO₂ amorphous catalyst and the stabilizing effect of silica support on the Ni-P amorphous structure[J]. *Journal of Catalysis*, 2000, 194(2): 211–221.
- [24] LIU X, KHINAST J G, GLASSER B J. Drying of supported catalysts for low melting point precursors: Impact of metal loading and drying methods on the metal distribution[J]. *Chemical Engineering Science*, 2012, 79: 187–199.

Preparation of amorphous NiB nanocatalysts and its catalytic activity for hydrogenation of 4-nitrophenol

WEI Lei, MA Mai-xia, WANG Dong-sheng, LU Yan-hong, ZHANG Su-ling, WANG Qian

(College of Chemistry and Materials Science, Langfang Normal University, Langfang 065000, China)

Abstract: NiZnB powders were synthesized by co-reduction method, and the amorphous NiB nanocatalysts (denoted as NiB-etch) were achieved by etching the NiZnB with sodium hydroxide for catalytic hydrogenation of 4-nitrophenol (4-NP). For catalysts characterization, the transmission electron microscope (TEM), X-ray diffraction (XRD), N₂ adsorption/desorption isotherms and inductive coupled plasma emission spectrometer (ICP-AES) were applied, respectively. The ultraviolet-visible spectrophotometer (UV-vis) was employed to quantitatively measure the conversion rate of 4-NP. The results indicate that the specific surface area and apparent reaction rate constant are 2.3 and 2.5 times higher than those of conventional NiB catalyst, respectively. By treating NiZnB at 150 °C, the catalytic activity of NiB-etch measured is 1.7 times higher than that of untreated sample, leading to an apparent rate constant up to 0.93 min⁻¹.

Key words: 4-nitrophenol; catalytic hydrogenation; amorphous catalyst; NiB nanoparticle; chemical etching

Foundation item: Project(BJ2016044) supported by Hebei Education Department, China; Project(B2017408042) supported by the Nature Science Foundation of Hebei Province, China

Received date: 2018-06-22; **Accepted date:** 2019-01-20

Corresponding author: WEI Lei; Tel: +86-316-2188370; E-mail: weilei1108@163.com

(编辑 李艳红)