

Ni-Nd₂O₃ 纳米颗粒的制备及其催化性能研究

康雪婧 马敬环 刘 莹*

(天津工业大学,天津 300380)

摘 要 室温条件下通过共还原方法制得不同镍(Ni)与三氧化二钕(Nd₂O₃)摩尔配合比的镍-氧化钕(Ni-Nd₂O₃)纳米颗粒,并对制得的 Ni-Nd₂O₃ 纳米颗粒进行表征,考察了对水合肼的降解性能。研究表明:在 Nd₂O₃ 所占摩尔配合比为 0.06,温度为 70℃,催化反应 12min 条件下,制得的 Ni_{0.94}-(Nd₂O₃)_{0.06} 纳米颗粒对 H₂ 的选择性达到 99%;重复使用第 7 次时,催化反应 16min,对氢气(H₂)的选择性为 97%,仍具有良好的催化性能。

关键词 镍,氧化钕,催化,水合肼

Synthesis and characterization of Ni-Nd₂O₃ nanoparticle and the catalytic property of hydrazine hydrate

Kang Xuejing Ma Jinghuan Liu Ying

(Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300380)

Abstract Ni-Nd₂O₃ nanoparticles with different molar ratios were prepared by co-reduction method at room temperature, and the prepared Ni-Nd₂O₃ nanoparticles were characterized. The degradation of hydrazine hydrate by Ni-Nd₂O₃ nanoparticles was investigated. The results showed that when the molar ratio of Nd₂O₃ was 0.06, the temperature was 70℃, and the reaction time was 12min, the selectivity of Ni_{0.94}-(Nd₂O₃)_{0.06} nanoparticles to H₂ was 99%. The catalytic reaction was 16min in the 7th re-use, the selectivity of H₂ was 97% and still had good catalytic performance.

Key words nickel, neodymium oxide, catalysis, hydrazine hydrate

水合肼是电镀和锅炉废水中常见的一种污染物,有一定的致癌性,对人体和环境有很大的危害^[1]。Singh 等^[2-4]发现镍基贵金属催化剂可以有效分解水合肼产生的氮气和氢气,但贵金属的价格昂贵且资源稀缺,不适宜大量应用。稀土元素及其氧化物是一种良好的催化剂改性剂,正常状态下大多数稀土元素的 5d 轨道处于空缺状态,空轨道可用作“催化作用的”电子转移站^[5]。我国有丰富的稀土资源,且价格实惠。He 等^[6]研究了氧化铈修饰的镍纳米颗粒催化分解水合肼的性能,具有良好的催化性能,且催化过程对氢气(H₂)的选择性更高,研究认为镍(Ni)与二氧化铈(CeO₂)之间可以形成一种特殊的化学键 Ni—O—Ce,提高了纳米颗粒的催化性能。钕(Nd)和铈(Ce)同为镧系稀土元素,在光催化剂改性方面表现出良好的性能,如钕掺杂氧化锌(ZnO)^[7]、二氧化锡(SnO₂)^[8]和二氧化锰(MnO₂)^[9]。

本研究采用镍、三氧化二钕(Nd₂O₃),通过简单

的一步共还原方法,在不添加任何表面活性剂的情况下制得镍-氧化钕(Ni-Nd₂O₃)纳米颗粒,制备方法简单,对环境没有特殊要求,并采用 XRD、TEM、EDS、XPS 对 Ni-Nd₂O₃ 纳米颗粒的结构、形貌和组成进行表征,并考察了纳米颗粒对水合肼的降解性能,反应产物为氮气(N₂)和 H₂,不产生二次污染。

1 实验部分

1.1 试剂

六水合硝酸钕(NdN₃O₉·6H₂O, 99%)、六水合氯化镍(NiCl₂·6H₂O, 98%)、硼氢化钠(NaBH₄ 98%)、水合肼(N₂H₄·H₂O, 50%)、氢氧化钠(NaOH, 96%)、阿拉丁工业公司;盐酸(HCl, 分析纯),国药集团化学试剂有限公司;超纯水,天津工业大学自制。

1.2 Ni_{1-x}-(Nd₂O₃)_x 纳米颗粒的制备

采用不添加表面活性剂的一步共还原法,以

基金项目:国家自然科学基金(51508384);科技部国家科技支撑计划(2014BAB10B00);天津市科技支撑计划(14ZCZDSF00013)

作者简介:康雪婧(1991-),女,硕士,主要研究方向为纳米催化材料。

联系人:刘莹。

0.1mol/L 的六水合氯化镍和六水合硝酸钕溶液为前驱物,硼氢化钠为还原剂,在室温下进行 $\text{Ni}_{1-x}-(\text{Nd}_2\text{O}_3)_x$ 纳米颗粒的制备, $1-x/x$ 表示 Ni 与 Nd_2O_3 的摩尔配合比。

以 $\text{Ni}_{0.94}-(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.06}$ 纳米颗粒的制备为例:分别量取 1.88mL 氯化镍溶液和 0.12mL 硝酸钕溶液至 50mL 圆底烧瓶中,在烧瓶中加入磁力搅拌子;然后,在磁力搅拌的条件下,向圆底烧瓶中迅速加入 1.5mL 0.03g/mL 的硼氢化钠溶液,观察到有大量黑色沉淀以及气泡产生(硼氢化钠溶液现用现配);待气泡完全消失,将圆底烧瓶中的溶液转移至离心管中,经离心并超声清洗 3、4 次,冷冻干燥 24h 后,即制得 $\text{Ni}_{0.94}-(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.06}$ 纳米颗粒。

通过调整 x 的值,得到不同 Ni 与 Nd_2O_3 摩尔配合比的 $\text{Ni}_{1-x}-(\text{Nd}_2\text{O}_3)_x$ 纳米颗粒。

1.3 样品表征

采用 X 射线衍射仪(XRD,RINT2000 型,日本理学公司)测定样品的晶相结构。采用透射电子显微镜(TME,JEM-2100F 型,日本电子株式会社)和能量色散 X 射线光谱仪(XPS,Kratos AXIS UL-TRA^{DLD}型,日本岛津公司)确定样品的细显微结构和组分。采用 X 射线光电子能谱仪(EDS,ESCAL-ABMk II 型,英国 VG 公司)对样品晶体的化学组成进行分析。

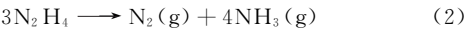
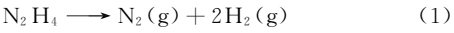
1.4 催化分解试验

1.4.1 催化分解方法

在不同的反应条件下考察纳米颗粒分解水合肼产氢的催化性能。将圆底烧瓶中装入纳米颗粒置于恒温水浴锅(XMTE-7000 型,上海申顺生物科技有限公司)中,70℃,静止放置约 5min,待剩余硼氢化钠分解完全后,向瓶中加入 1mL 氢氧化钠(6mol/L)和 0.2mL 的水合肼溶液,立即盖好连通着量管的瓶塞,在催化剂的作用下产生大量气体,气体经过盐酸吸收瓶吸取氨气(NH_3)后进入到排水量管中,每隔 2min 记录 1 次量管中液面所在的数值,直至读数稳定。

1.4.2 结果计算

水合肼分解一般经过两种途径^[10],完全分解产生 N_2 和 H_2 ,见反应式(1);不完全分解产生 N_2 和 NH_3 ,见反应式(2)。为了判断催化反应是否洁净,对 H_2 的选择性进行了探究。



H_2 选择性的计算式见式(3)。

$$X = \frac{3Y - 1}{8} \tag{3}$$

式中, X 为对 H_2 的选择性; Y 为催化反应产生 N_2 和 H_2 物质的量的和与加入水合肼的物质的量的比,见式(4)。

$$Y = \frac{n(\text{N}_2 + \text{H}_2)}{n(\text{N}_2\text{H}_4)} \tag{4}$$

2 结果与讨论

2.1 $\text{Ni}_{1-x}-(\text{Nd}_2\text{O}_3)_x$ 的 XRD 分析

$\text{Ni}_{1-x}-(\text{Nd}_2\text{O}_3)_x$ 的 XRD 谱图见图 1。从图可以看出,在 44.5°、51.5°和 76.4°所对应的 3 个位置上有 Ni 的特征峰存在,分别对应了 Ni 晶体的(111)、(200)和(220)晶面,而当 Ni 与 Nd_2O_3 的摩尔配合比增加到 0.08 时,只能观察到 $\text{Ni}_{1-x}-(\text{Nd}_2\text{O}_3)_x$ 在 44.5°有 1 个特征峰,即只有 Ni 的(111)晶面对应的特征峰存在,当 Nd_2O_3 的掺杂量继续增加时,谱图上均无法观察到明显的特征峰。结果表明,掺入微量的 Nd_2O_3 会对 Ni 的晶型产生影响,产生这种现象的原因可能是 Nd 的外层电子构型为 $4f^36s^2$,其 5d 轨道是空的,空轨道可以成为电子转移的空间站,因此可能会扰乱镍的电子构型,使原本的晶型发生改变。此外,掺入 Nd 元素还会使 $\text{Ni}_{1-x}-(\text{Nd}_2\text{O}_3)_x$ 的分散度大幅度提高,纳米颗粒的粒径减小。

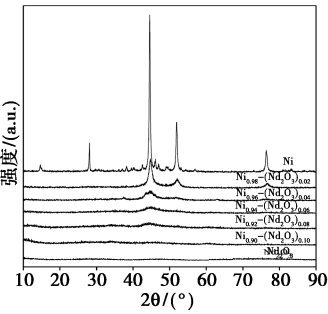


图 1 $\text{Ni}_{1-x}-(\text{Nd}_2\text{O}_3)_x$ 的 XRD 谱图
($x=0,0.02,0.04,0.06,0.08,0.10,1.00$)

使用 Debye-Scherrer 公式对 XRD 谱图进行分析,计算得到不同 Ni 与 Nd_2O_3 摩尔配合比的纳米颗粒平均粒径,见表 1。

表 1 不同 Ni 与 Nd_2O_3 摩尔配合比的纳米颗粒平均粒径

样品	颗粒平均粒径/nm
Ni	22.70
$\text{Ni}_{0.98}-(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.02}$	6.48
$\text{Ni}_{0.96}-(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.04}$	3.65
$\text{Ni}_{0.94}-(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.06}$	2.17
$\text{Ni}_{0.92}-(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.08}$	2.02
$\text{Ni}_{0.90}-(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.1}$	—
Nd_2O_3	—

催化剂颗粒的平均粒径计算所用的 Debye-Scherrer 公式见式(5)。

$$D = 0.89\lambda / \beta \cos\theta \tag{5}$$

式中, D 为晶粒直径, nm; λ 为 X 射线波长, nm; θ 为 Bragg 衍射角, ($^{\circ}$); β 为衍射峰的半峰宽, nm。

在催化性能测试中发现, Ni_{0.94}-(Nd₂O₃)_{0.06} 纳米颗粒表现出最优的催化性能, 说明结晶程度的减小确实有利于催化性能的提高, 但在 Nd 掺入量增加到一定程度, 催化剂呈现出非晶状态, 此时的纳米颗粒可能会发生胶连和重叠, 使 Ni 表面所暴露的活性位点减少, 降低了催化剂的催化性能。

2.2 TEM 分析

Ni_{0.94}-(Nd₂O₃)_{0.06} 纳米颗粒的 TEM 图见图 2。从图可以看出, 纳米颗粒为不规则的絮状结构, 颗粒大小 2~3nm; 从图还可以看到明显的晶格结构, 晶格间距约 0.21nm, 此结果略大于 XRD 测试中 Ni (111) (PDF 04-0850) 晶面所对应的晶格间距, 产生这种现象的原因是, Ni 具有不饱和的电子组态, 离子半径大于 Ni, 经 Nd 掺杂后, Ni 晶格发生膨胀和畸变, 产生了更多的氧缺陷, 可以在导带底部诱捕更多的电子, 提高催化效率^[11]。

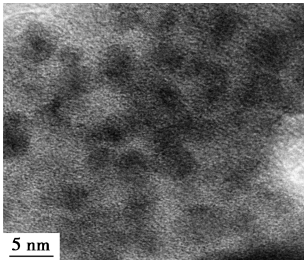


图 2 Ni_{0.94}-(Nd₂O₃)_{0.06} 纳米颗粒的 TEM 图

2.3 EDS 分析

Ni_{0.94}-(Nd₂O₃)_{0.06} 纳米颗粒的 EDS 谱图见图 3。Ni_{0.94}-(Nd₂O₃)_{0.06} 的 EDS 数据见表 2。从图 3 及表 2 可知, 简单共还原法制得的 Ni_{0.94}-(Nd₂O₃)_{0.06} 纳米颗粒中含有 O、Ni 和 Nd 3 种元素, 说明所制得的 Ni_{0.94}-(Nd₂O₃)_{0.06} 纳米颗粒中没有其他物质, 且原子百分比与设置的比例相近。

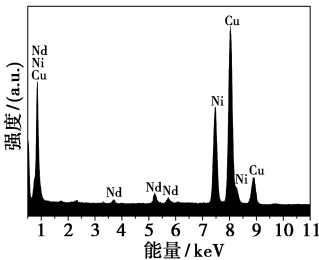


图 3 Ni_{0.94}-(Nd₂O₃)_{0.06} 纳米颗粒的 EDS 谱图

表 2 Ni_{0.94}-(Nd₂O₃)_{0.06} 的 EDS 数据

元素	O	Ni	Nd
质量百分比/%	6.35	14.97	3.55
原子百分比/%	8.27	5.31	0.51

2.4 XPS 分析

Ni_{0.94}-(Nd₂O₃)_{0.06} 纳米颗粒的 XPS 谱图见图 4。从图 4(a)可以看出, Ni_{0.94}-(Nd₂O₃)_{0.06} 纳米颗粒的物质测得的结果与 Ni⁰ 的标准结合能为相一致为 852.6eV, 说明在催化剂中存在 0 价的 Ni。从图 4(b)可以看出, 结合能 983.6eV 的峰代表了三价的 Nd, 测试得到的 Ni_{0.94}-(Nd₂O₃)_{0.06} 纳米颗粒的 XPS 分峰图也与氧化钕的图像一致^[12], 由此可以说明, Nd 元素在 Ni_{0.94}-(Nd₂O₃)_{0.06} 纳米颗粒中以氧化态的形式存在。

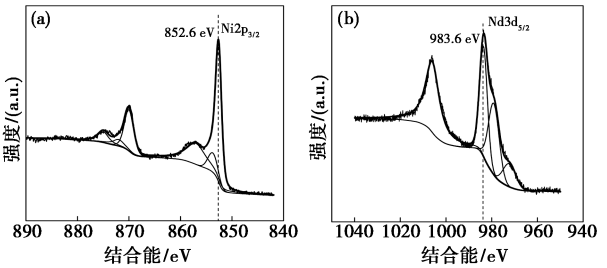


图 4 Ni_{0.94}-(Nd₂O₃)_{0.06} 纳米颗粒的 XPS 谱图

2.5 催化性能分析

采用催化反应产生 N₂ 和 H₂ 的物质的量的和与加入水合肼物质的量的比来表示催化剂分解水合肼的效果, 从式(1)、式(2)可知, 水合肼完全分解时, $n(N_2 + H_2)/n(N_2H_4)$ 的值为 3。

催化活性测试发现, 催化剂的催化效果与掺入 Nd 元素的用量有很大的关系。在 70℃ 的条件下, 不同 Ni 与 Nd 摩尔配合比的 Ni_{0.94}-(Nd₂O₃)_{0.06} 纳米颗粒的催化效果见图 5。从图可以看出, Ni_{0.94}-(Nd₂O₃)_{0.06} 纳米颗粒的催化时间仅为 12min, 且产生气体物质的量与加入水合肼物质的量的比最大值为 3, 说明溶液中的水合肼完全分解, 且对 N₂ 和 H₂ 的选择性达到了 99%^[13]。

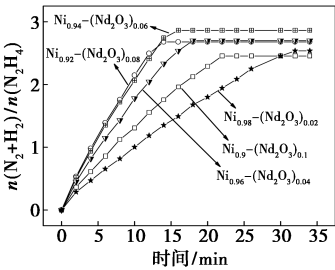


图 5 不同 Ni 与 Nd 摩尔配合比的 Ni_{0.94}-(Nd₂O₃)_{0.06} 纳米颗粒的催化效果

$\text{Ni}_{0.94}-(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.06}$ 纳米颗粒在不同反应温度下的催化性能见图 6。从图可以看出, $\text{Ni}_{0.94}-(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.06}$ 纳米颗粒的反应速率随温度的升高而加快, 选择性也随温度的升高逐渐增加, 在 70°C 时, $\text{Ni}_{0.94}-(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.06}$ 纳米颗粒催化反应所用时间为 12min, 选择性达到 99%, 在 30°C 时, 催化反应所用时间为 152min, 选择性依然可以达到 77.2%, 说明催化剂在常温常压的环境下也可以有效分解水合肼。

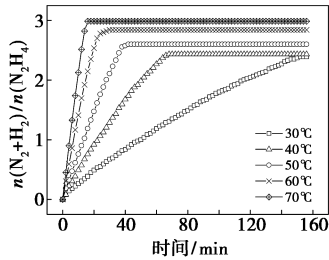


图 6 $\text{Ni}_{0.94}-(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.06}$ 纳米颗粒在不同反应温度下的催化性能

$\text{Ni}_{0.94}-(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.06}$ 纳米颗粒催化性能的稳定性见表 3。从表 3 可知, $\text{Ni}_{0.94}-(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.06}$ 纳米颗粒在 7 次重复使用的过程中, 在第 7 次时催化完成所需的时间为 16min, 比第 1 次增加了 4min, 对 H_2 的选择性为 97%, 比第 1 次下降了 2%, 但总体来说 $\text{Ni}_{0.94}-(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.06}$ 纳米颗粒的催化效果还是很好的, 具有较高的稳定性, 有利于在工业生产中的应用。

表 3 $\text{Ni}_{0.94}-(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.06}$ 纳米颗粒催化性能的稳定性

催化重复次数	1	2	3	4	5	6	7
反应结束的用时/min	12	12	12	14	14	16	16
H_2 选择性/%	99	99	99	99	96	98	97

3 结论

常温条件下采用一步共还原法制备得到 $\text{Ni}_{1-x}-(\text{Nd}_2\text{O}_3)_x$ 纳米颗粒, 对水合肼的分解有很好的催化作用, 可以有效降低水体中肼的含量, 一系列研究表明:

- (1) 镍前驱物中加入钕前驱物, 经硼氢化钠还原后可以得到 $\text{Ni}_{1-x}-(\text{Nd}_2\text{O}_3)_x$ 纳米颗粒。氧化钕所含物质的量的比不同会影响催化剂的晶体状态, 随着氧化钕比例的增加, 催化剂的结晶度降低。
- (2) 催化剂的催化效果与掺入钕元素的比例有很大的关系, 氧化钕所占摩尔比为 0.06 时, 催化剂呈现出最佳的催化效果, 催化反应时间为 12min, 选择性达到 99%。
- (3) 催化剂的催化效果与催化反应温度有关, 温

度越高, 催化效果越好, 在 30°C 的条件下依然可以有有效的降解水合肼。
(4) 催化剂呈现出良好的稳定性, 在重复次数达到 7 次时, 仍然表现出良好的催化性能。

参考文献

[1] Zuo Y, Song J M, Niu H L, et al. Synthesis of TiO_2 -loaded $\text{Co}_{0.85}\text{Se}$ thin films with heterostructure and their enhanced catalytic activity for p-nitrophenol reduction and hydrazine hydrate decomposition [J]. Nanotechnology, 2016, 27 (14): 145701.

[2] Singh S K, Xu Q. Bimetallic nickel-iridium nanocatalysts for hydrogen generation by decomposition of hydrous hydrazine [J]. Chem Commun (Camb), 2010, 46(35): 6545-6547.

[3] Singh S K, Xu Q. Bimetallic Ni-Pt nanocatalysts for selective decomposition of hydrazine in aqueous solution to hydrogen at room temperature for chemical hydrogen storage [J]. Inorg Chem, 2010, 49(13): 6148-6152.

[4] Singh S K, Iizuka Y, Xu Q. Nickel-palladium nanoparticle catalyzed hydrogen generation from hydrous hydrazine for chemical hydrogen storage [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2011, 36(18): 11794-11801.

[5] 赵卓, 彭鹏, 傅平丰. 稀土催化材料在环境保护中的应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2013, 30-33.

[6] He L, Liang B, Li L, et al. Cerium-oxide-modified nickel as a non-noble metal catalyst for selective decomposition of hydrous hydrazine to hydrogen [J]. ACS Catalysis, 2015, 5 (3): 1623-1628.

[7] Khataee A, Vahid B, Saadi S, et al. Development of an empirical kinetic model for sonocatalytic process using neodymium doped zinc oxide nanoparticles [J]. Ultrason Sonochem, 2016, 29: 146-155.

[8] Qin G, Gao F, Jiang Q, et al. Well-aligned Nd-doped SnO_2 nanorod layered arrays: preparation, characterization and enhanced alcohol-gas sensing performance [J]. Phys Chem Chem Phys, 2016, 18(7): 5537-5549.

[9] Cheney M A, Chen X, Joo S W, et al. Synthesis of neodymium-doped manganese dioxide via electrodeposition for fast catalysis [J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2015, 25: 1-4.

[10] Zhao P, Cao N, Su J, et al. NiIr nanoparticles immobilized on the pores of MIL-101 as highly efficient catalyst toward hydrogen generation from hydrous hydrazine [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2015, 3(6): 1086-1093.

[11] 王芳芳, 郝露, 徐山青. 铜系元素改性 TiO_2 催化剂的研究进展 [J]. 化工新型材料, 2015, 43(12): 21-23.

[12] Uwamino Y, Ishizuka T, Yamatera H. X-ray photoelectron spectroscopy of rare-earth compounds [J]. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 1984, 34(1): 67-78.

[13] Jiang Y, Kang Q, Zhang J, et al. High-performance nickel-platinum nanocatalyst supported on mesoporous alumina for hydrogen generation from hydrous hydrazine [J]. Journal of Power Sources, 2015, 273: 554-560.