# 氧化镍(NiO)与 y-Al2O3 载体间的相互作用

### 张黎峰 林俊藩 陈 懿

(南京大学化学系,南京 210008)

在一定实验条件下(焙烧温度<773K),NiO 与  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>之间发生强相互作用而使得Ni(II)难以 被 H<sub>2</sub> 所还原,其实质是Ni(II)进入了  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>表面层上的四、六配位空位.按作者提出的掺入模型 进行计算,实验也证实随着负载量增加表面空位均被Ni(II)占据之后,过量NiO 就以晶态附着在表 面上。在有NiO 晶相出现时,经 873K以上高温处理,Ni(II)、Al(II)间的相互扩散导致在NiO 微 晶上形成类似非计量的NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.扩散作用随预处理温度提高而加剧,最终形成结构较为完整的NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 尖晶石。与  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>发生强相互作用的NiO 也随之而增多。焙烧温度、负载量是影响相互作用的重要因 素.

#### 关键词: 氧化镍 γ-氧化铝 氧化物载体间相互作用 分散容量

二十多年来,负载型金犀氧化物体系的研究一直是多相催化领域中十分活跃的课题.这不 仅由于这类氧化物可直接用作催化剂,还因为它们常是负载型金属催化剂或硫化物催化剂的前 身,将负载型氧化物还原或硫化所得催化剂的性能好坏与前身态中的氧化物状态密切相关.含 镍负载型催化剂已被用在许多工业生产反应如合成气甲烷化及加氢裂解等。Kester 等<sup>(1)</sup>通过 TPR 与质谱联用研究了 NiO / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 体系还原所得催化剂的甲烷化催化性能和还原前 NiO 所 处状态的关系.指出 Ni / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂上有两种不同 Ni 物种 (A, B),其上甲烷 上成温度分 别为 450 和 580K,前者不受预处理温度的影响;后者则随预处理温度升高而增多.二种 Ni 物类的相对量 C<sub>A</sub> / C<sub>B</sub> 随负载量增加而增大,随预处理温度的提高而下降.

Hercules 等 <sup>(2-5)</sup> 用 XPS、ISS、EXAFS、PAS 等技术对 NiO / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面进行研究,指 出在其所用处理条件下,随着负载量不同, $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (比表面 90m<sup>2</sup>/g)上 NiO 呈三种形态: 含量低 (<10wt%NiO) Ni (II)分别处于表面氧六配位及四配位环境中而形成计量(或非 计量)表面尖晶石 NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, NiO 负载量增加则出现体相 NiO. 还认为影响 Ni (II)在四配 位/六配位分配比的主要因素是负载量和焙烧温度,负载量较高和焙烧温度较低有利于 Ni (II)进入六配位. Lo Jacono 等 <sup>(6)</sup>用 N<sub>2</sub>O 分解反应作探针研究了 NiO / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中 NiO 表面 状态变化对活性的影响。指出处在六配位环境中的 Ni (II)(Ni (o))要比四配位环境中 Ni (II)(Ni (t))的活性高。

可见,了解各种因素(负载量、焙烧温度)对载体表面上 NiO 状态的影响有助于了解氧化物和载体间相互作用的本质,对合理利用及开发催化剂有重要意义。本文用 XRD、UV-DRS、TPR 等方法研究了浸渍法所得负载型 NiO / γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂中 NiO 在 γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面上分散和被还原性与 NiO 含量、焙烧温度间的关系并对 γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 与 NiO 间相互作用进行了讨论。

本文于1990年10月15日收到。 国家自然科学基金资助项目。

### 实 验

#### 一、试剂

.

٠

 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为 E.Merck Darmstadt 公司产高纯品, 经 873K 焙烧 3 小时后备用. 比表面为 96m<sup>2</sup>/g.

Ni (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 溶液浓度为 2.814mol / 1. 由分析纯 Ni (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O 配制.

二、样品制备

一定量 y-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载体加入相应量 Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 溶液,室温下静置 4 小时.于红外灯(~ 393K)下缓慢烘干,在 N<sub>2</sub> 气流中以 2.5°/min 速率升至 673K 并恒温 1 小时,然后任其冷 至室温备用.用此法制得含 NiO 为 1.0~40wt%的 NiO / y-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 样品.

NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 是将 Ni (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 和 Al (NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 按 1:2mol 比混匀后烘干,经 1273K 焙烧 2 小时制得.

三、仪器

XRD 用日本岛津 XD--3A 型 X-射线衍射分析仪. CuKα 光源、Ni 滤光片, 电流 20mA, 电压 35kV.

UV-DRS 用日本岛津 UV-240 紫外光谱仪。以 MgO 粉末作参考,记录 380-780nm 波 长范围内漫反射谱。

程序升温还原(TPR)所用样品量为 50~100mg,先在指定温度下空气流中活化 1 小时,再用 N<sub>2</sub>气吹扫,冷至室温后通入含 24% H<sub>2</sub>的氦氢混合气,流速为 20ml/min,升温速度 6.8°/min.

## 结果与讨论

ー、Ni(Ⅱ)在γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>表面上的分散

不同负载量的 NiO / y-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 样品经 773K 处理 1 小时之后的 XRD 表明,当 NiO 含量小于 7%时其 X 射线衍射谱与 y-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 十分相似,未 检测到有 NiO 晶相存在。随着负载量增加到某一 含量时出现 NiO 衍射峰,峰强随着负载量的增加 而增强,这说明由于 NiO、y-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 间的相互作 用,NiO 可高度分散在载体表面上。

图 1 是 NiO / γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系列样品 TPR 谱图. 当 NiO 含量 < 10%时,样品仅有一个高温还原 β 耗氢峰. 该峰的峰形较宽,随 NiO 含量的增加 β 峰的峰顶温度向低温偏移 (从 853 移到 723K),



图 1 NiO / y-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的 TPR 谱 Fig.1 TPR profiles of NiO / y-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

同时峰面积也逐渐增大。NiO 含量 > 20% 样品除了有  $\beta$  峰外还出现与体相 NiO 还原时峰温 (568K) 和峰形都十分接近的  $\alpha$  峰,而且  $\beta$  峰的峰温和峰面积几乎不变。Zielinski<sup>(7)</sup> 曾报道 过相似的实验结果,并称样品中显出体相性质的 NiO 为"自由的"(free) NiO,而与载体发生 作用分散在表面上的 NiO 为"固定的"(fixed) NiO。

#### 表 y-Al2O3 表面上 NiO 状态与负载量关系

Table Relationship between the Content and Species of NiO on

$\gamma-Al_2O_3$ Surface								
NiO content	wt%	2 0.28	5 0.73	7 1.05	10 1.55	20 3.49	30 5.98	40 9.30
TPR	fixed NiO* free NiO*	0.28	0.73	1.05 /	1.55	2.72 0.77	2.73 3.25	2.70 6.60
XRD	fixed NiO * free NiO *	0.28	0.73	1.05 /	1.27 0.28	1.50 1.99	1.56 4.42	1.53 7.77

\* Unit : mmol /  $100m^2 \gamma$  - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>surface

表上列出样品中两种状态 NiO 与 NiO 负载量的关系。其中 fixedNiO 量是从总量扣去检测到晶相 NiO 而得的。从 XRD 结果看出,NiO 在  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面上分散量随负载量的增加而 增多。当 NiO 超过 10%出现 NiO 晶相。其后 NiO 分散量不因负载量继续增加而有所变化。据此可求出 NiO 最大分散量为 1.53mmol / 100m<sup>2</sup>。这与谢有畅等<sup>(8)</sup> 的 XRD 结果是一致 的。有关分散的 Ni (II) 所处的配位环境 Hercules 等的工作已作了说明<sup>(4)</sup>,指出经 673K 处理 后,Ni (o) / Ni (t) 比受负载量的影响甚大。当 NiO 为 2.5%时 (~ 0.4mmol / 100m<sup>2</sup>),Ni (o) / Ni (t) 比为 40 / 60;而 NiO 高达 15%时 (~ 2.6mmol / 100m<sup>2</sup>),则 Ni (o) / Ni (t) 比变为 65 / 35。光声子谱 (PAS) 结果<sup>(5)</sup> 表明,当最大分散量接近 10wt%时,经 873K 处理后分布在  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面上 Ni (o)、Ni (t) 量各 约占一半。显然,NiO 在  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面上的分散量及其所处的配位环境,与  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的表面 结构关系十分密切。



C Lattice orvien (2 O.L. AL. IL) D Tet. AL IL)

图 2 NiO / y-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>110 晶面结构

Fig.2 Structure of C-and D-layers of the 110 plane in  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

已知 y-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 具有不完整的尖晶石结构,其中氧离子是按立方密堆积排列的.在多晶样品中优先暴露 (110) 晶面,其表面结构单元可表示为 Al<sub>4/3</sub> (Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)或 (Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub>).设二者出现的机会均等 (如图 2 所示).不难看出,在这种表面上存在着未被阳离子所占据的氧四配位和六配位空位,我们曾估算对 Ni (II)而言,这种空位数约 9.8×10<sup>18</sup> 个 / m<sup>2</sup>,其中六配位和四配位约各占一半<sup>(9)</sup>.当可利用空位全被占满后,余下 NiO 必然要以晶相存在于载体表面上.XRD 所测

NiO 的最大分散量与上述估算结果一致,这说明在所用实验条件下 NiO 与  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相互作用 的实质是 Ni (II) 掺入到  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面的氧四配位、六配位空位上。

对比表中所列 XRD 和 TPR 结果,对于 10%NiO 样品来说,XRD 已表明有 NiO 晶相存 在而在 TPR 谱中还只有一个高温区还原峰.这可能是由于开始有了 NiO 晶相后部分 Al (Ⅲ) 从载体表面扩散到 NiO 小晶粒上导致 NiO 粒表面形成了类似于非计量的 NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.这 在 TPR 测试中会表现出类似于"固定的"NiO 性质,而在 XRD 中则仍给出 NiO 的晶相特征 峰. 54

#### 二、不同处理温度对表面 NiO 状态的影响



图 3 10% NiO / y-Al,O, 样品在不同 温度处理后 XRD 谱

Fig.3 XRD of 10% NiO / y-Al<sub>2</sub>O<sub>1</sub>

pretreated of various temperatures



- 图 4 10% NiO / y-Al2O3 经不同温度 处理后 TPR 谱
- pretreated at various temperatures





处理后 UV-DRS

Fig.4 UV-DRS of 10% NiO / y-Al2O3 pretreated at various temperatures

为了研究温度对在 y-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上 NiO 状态的影响,将 10%NiO 样品经不同温度(N2气氛,1小时)预处理之 后分别作 TPR、UV-DRS 和 XRD 测定。图 3 是样品的 XRD 谱图。可以看出,随着预处理温度的提高,NiO 晶 相衍射峰逐渐减弱, NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>的晶相衍射峰逐渐增强, y-Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub>的(440)晶面特征峰(2θ~67.05°)愈益明显 地与 NiAl<sub>2</sub>O₄ 的 (440) 面特征峰 (20~65.6°) 迭加在 一起。这说明由于温度提高增强了离子的扩散作用,逐渐 形成较为完整的 NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 尖晶石。与其相应, NiO (220) 晶面衍射峰逐渐减弱,在1073K, 焙烧后基本消 失.

从该样品的 TPR 谱(见图 4)可以看出,样品在 873K 焙烧后, B 峰向高温偏移并大体上分为两个耗氢 峰。其中一个接近于分散在载体表面的 Ni (Ⅱ),另一个 则近于非计量的 NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>。随预处理温度的升高,非计量 NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>所占比例增加,而且逐步向结构较为完整的 NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 过渡。当预处理温度达到 1073K,得到与纯 NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>相近的 y 耗氢峰。这一估计与图 3 XRD 结果相 符。

图 5 是 UV-DRS 谱图。经 773K 预处理后样品在 595、628nm 处有微弱吸收带出现。这说明尽管该反射谱 与纯 NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 谱形差别较大, 但可以认为已有少量 NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 生成<sup>(6)</sup>。随着预处理温度的提高, 595、628nm Fig.4 TPR profiles of 10% NiO / y-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 波长吸收峰增强,最后与纯 NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的漫反射谱完全相 同.这一实验结果也与上述论点一致.

> 图 6 是 30% NiO / y-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 样品经不同温度处理后的 TPR 结果。随着预处理温度的提高,在 a 峰面积逐渐变 小的同时, β 峰逐渐向高温转移。在 1073K 以上处理后 变成 γ 峰。从 α 峰的变小说明体相 NiO 的减少。从 β 峰 的偏移说明非计量尖晶石逐步向尖晶石结构转变。

> 以上结果说明,随着预处理温度的提高,与 y-Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 发生相互作用的 NiO 不断增多,其作用的程度不断增 强,相互扩散也愈益明显,从而导致形成结构更为完整的 尖晶石化合物一NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>。值得注意地是,在各种处理温 度下 β 峰温区内都有耗氢现象。1173K 处理的样品比 1073K 处理后样品更为明显,这是由于在 Ni (II) 向 y-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>体相扩散的同时 Al(Ⅲ)反方向地扩散到 NiO 晶面上,使这部分 NiO 变得难以被 H, 所还原。这在 TPR 结果中表现为由  $\alpha$  峰转变为  $\beta$  峰, 使得 XRD 与 TPR 给出的"固定的" NiO 量在随焙烧温度的提高而增加

的同时,在数值上一直保持较大差别(图 7),这也进一步说明样品在热处理过程中,载体表 面上存在着 Ni(Ⅱ)与 A1(Ⅲ)阳离子的双向扩散作用,温度越高这种扩散作用越强烈。正 是由于这种扩散作用,使得与 y-A<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 产生相互作用的 NiO 量随之增加。





- 图 6 在不同温度处理后, 30% NiO / y-Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub>的 TPR
- Fig.6 TPR profiles of 30% NiO / y-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

pretreated at various temperatures 结



temperature

论

1.在 773K 预处理温度下,当 NiO 含量低于最大分散量(~1.6mmol/100m<sup>2</sup>)时,NiO 与 y-Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub>之间存在着强的相互作用。其实质是 Ni (Ⅱ)进入 y-Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub>表面上不饱和四配位和 六配位空位,形成非计量的表面相化合物 NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>,致使这种高分散的 Ni(Ⅱ)比体相 Ni (Ⅱ) 更难被 H, 还原. 实测 NiO 在 y-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面上分散量与作者提出的表面掺入模型估算值 相一致。

2.在高温加热处理的过程中,表面相 Ni (Ⅱ)扩散进入 y-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>体相。反之,Al (Ⅲ) 由 y-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>体相向表面扩散,当有 NiO 晶相存在时,Al(Ⅲ)通过界面可进一步向 NiO 晶相扩 散。随着预处理温度的不断提高,这种双向扩散也不断加剧,逐步形成结构较为完整的 NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 与 y-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 发生作用的 NiO 量也随之增多.

> 文 献 疌

- (1) Kester, K.B., Falconer, J.L., J. Catal., 89, 380(1984)
- (2) Wu,M., Chin, R.L., Hercules, D.M., Spectroscapy Letters, 11(8), 615(1978).
- (3) Wu, M., Hercules, D.M., J. Phys. Chem., 83, 2003(1979).
- (4) Gregor, R.B., Lytl, F.W., Chin, R.L., Hercules, D.M., J. Phys. Chem., 85,1232(1981).
- (5) Burggraf, L.W., Leyden, D.E., Chin, R.L., Hercules, D.M., J. Catal., 78, 360(1982).
- (6) Lo Jacono, M., Schiavello, M., Cimino, A., J. Phys. Chem., 75(8), 1044(1971); ibid 75(8), 1051(1971).
- (7) Zielinski, J., J. Catal., 76, 157(1982).
- (8) Xie Youchang, Gui Linlin, Liu Yingjun, Zhao Biying, Yang Naifang, Zhang Yufen, Gao Qinlin, Duan Lianyun, Huang Huizhong, Cai Xiaohai, Tang Youchi, Proc. Int. Congr. Catal., 8th, 5,

147(1984).

(9) Chen Yi, Zhang Lifeng, Lin Junfan, Jin Yongsu, Proc. of 1st Tokyo Conference on Advanced catalytic Science and Technology, Tokyo, Japan (July, 1990).

### STUDY ON THE INTERACTION OF NIO AND $\gamma$ -AL<sub>2</sub>O<sub>3</sub> AS A SUPPORT

Zhang Lifeng Lin Junfan Chen Yi

(Chemistry Department, Nanjing University, Nanjing 210008)

TPR, XRD and UV-DRS were used to characterize a series of NiO /  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> samples. The NiO loadings were varied from 1.0 to 40 wt%, and at least two distinct types of NiOspecies with apparently different reduction temperatures were observed.

When the calcination temperature was 773K, the incorporation of Ni(II) ions into the surface vacant sites of the 110 plane of  $\gamma - Al_2O_3$  was suggested to occur, and the dispersion capacity of these hingly dispersed nickel oxide spesies, which have higher reduction temperature than bulk NiO in TPR was evaluated to be  $9.8 \times 10^{18}$  ions / m<sup>2</sup>, which was consistent with the experimental results. As the loadings of NiO were increased over this limit, NiO crystals similar to that of bulk phase nickel oxide were detected. In these cases, the counter diffusion of Ni(II) and Al(III) ions might occur during calcination.

For high loading samples, with the increasing of the calcination temperature (higher than 773K) the dispersion of NiO was increased due to the formation of NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>spinel. Apparently, both the loading amount of NiO and the calcination condition play important roles concerning the interaction between NiO and  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Keywords: metal oxide-support interaction dispersion capacity NiO  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>