Vol. 13, No. 3 Sept. , 1997

# Ni-Fe-Al 合金制备雷尼镍催化剂的研究

<u>王 益 沈俭一</u>· 0643.36 (南京大学化学系,南京 210093)

使用不同铁含量的 Ni-Fe-Al 合金前体制取雷尼镍催化剂。X-射线衍射表明,铁的加入改变了 Ni-Al 合金的体相结构,穆斯堡尔谱测定表明铁在前体中以零价存在,在雷尼镍催化剂中以 Fe(I) 存在,经 573 KH。还原生成 Fe-Ni 合金、做分吸附量热表明,Fe-Ni 合金的形成抑制了雷尼镍催化剂 对 H<sub>2</sub> 和 CO 的吸附, **上 点** 



雷尼镍是常用的加氢脱氢反应催化剂,其制备是使用 NaOH 溶液溶去 Al-Ni 合金中的金属铝,形成多孔状的骨架镍。近来,有人使用骤冷法制备的 Al-Ni 合金条带制备雷尼镍<sup>11</sup>、发现 以骤冷条带为前驱体制备的雷尼镍其表面具有更大的氢吸附密度。在 Al-Ni 合金中掺杂 Cr、Fe、Mo、Cu 等元素会对雷尼镍催化剂的性质产生明显影响<sup>[2,3,4]</sup>,这可以归结为催化剂表面活性位的电荷分布受掺杂元素的影响而发生了变化,引起了催化剂表面结构的重排,从而改变了催化剂的表面性质<sup>[2]</sup>。本工作利用 X-射线衍射(XRD)、穆斯堡尔谱(Mossbauer spectroscopy)和 微分吸附量热(Microcalorimetric adsorption)等技术考察了骤冷法制备的掺杂不同含量铁的 Al-Ni 合金以及由它们制备的雷尼镍催化剂的表面性质,以了解金属铁的掺杂对 Al-Ni 合金的结构,乃至对最后制得的雷尼镍摧化剂表面性质的影响。

## 1 实验

#### 1.1 催化剂制备

使用骤冷法(Rapidly Quenched Method)制备 Al-Ni、Al-Ni-Fe 合金条带(20-40 µm 厚,10 mm 宽)、所用原料纯度为 Al 99,99%、Ni 99,9%、Fe 99,9%、制得样品的组成为 Ni20Al80、Ni17Fe3Al80 和 Ni14Fe6Al80、其中数字表示重量百分比。

取一定量的 Al-Ni 合金溶解在 363K 左右的 NaOH 溶液中(摩尔比为 NaOH : Al=4:1), 反应在搅拌中进行,放出大量氢气。1 小时后,倒去上层 NaOH 溶液,样品用去离子水洗涤至 pH 值小于 8,再用甲醇(分析纯)洗涤多次,除去样品中的水分,最后得到雷尼镍样品,保存于甲醇 中备用,必须注意,制备好的雷尼镍催化剂在空气中自燃。

1.2 实验方法

XRD 测定在 D/Max-RA X-射线衍射仪上进行,Cu 靶(CuKα=0.15418 nm),石墨单色器,

\* 通讯联系人。

收稿日期·1996-12-31。 收修改稿日期;1997-04-12。

国家教委"跨世纪优秀人才基金"和国家自然科学基金资助项目。

第一作者:王 益,男、22岁、南京大学化学系硕士研究生:研究方向:吸附与多相催化。

电流 100 mA, 电压 40 kV。

穆斯堡尔谱使用原位样品池在室温下测定<sup>[6]</sup>。NaOH 抽提后的样品,浸没在甲醇中转移至 原位池中;用高纯氮气(99,99%)将甲醇吹扫干净,用高纯H₂(60 ml/min)在 573K 还原 2 小时、 冷却后密封测谱。仪器以等加速方式工作,<sup>57</sup>Co/Pd 源,数据由计算机采集并拟合,多普勒速度 由 α-Fe 标定。

吸附量热实验使用 Tian-Calvet 型热流微分吸附量热仪<sup>[7]</sup>,探针分子 H<sub>2</sub>、CO 纯度大于 99.99%,样品经 573K 高纯 H<sub>2</sub>(~6kPa)还原 2 小时、抽空 2 小时后在 303K 下测定。

## 2 结果和讨论

图 1 为骤冷条带样品 Ni20Al80 和 Ni14Fe6Al80的 XRD 谱,两样品中均有金属铝 存在,而检测不到金属镍,其中 Ni20Al80 的衍 射图谱中看不到明显的合金衍射峰,而在 Ni14Fe6Al80中发现,有金属铁和Al<sub>9</sub>(FeNi)<sub>2</sub>合 金存在,说明掺杂铁显著改变了 Al-Ni 合金的 结构,因此可能对由其制备的雷尼镍催化剂的 性质产生一定的影响。抽提铝后,样品主要表 现金属镍的衍射峰(图 1c),峰强大为降低,谱





峰展宽,具有非晶态的特征,对于含铁样品,铁的衍射峰消失。

含铁样品在不同阶段的穆斯堡尔谱示于图 2 和图 3,有关穆斯堡尔参数列于表 1 中。可见,条带样品 Ni14Fe6Al80 和 Ni17Fe3Al80 均只有一个单峰,IS 为-0.08 mm/s,可能对应于超顺磁零价铁或铁-镍合金,与 XRD 结果一致。NaOH 处理后,样品的穆斯堡尔谱显示一对双峰, IS 和 QS 分别为 0.09 mm/s 和 0.95 mm/s,它可能对应于低自旋超顺磁的 Fe(II)<sup>[8]</sup>,事实上,由于雷尼镍是在 OH<sup>-</sup>浓度很大的溶液中生成的,电极电位计算表明,铁很容易氧化为Fe(II),例如,当 pOH - 0 时,9mion/2/Ni = -1.25V,9Fe(OH)2/Fe = -1.47V 及 9Fe(OH)2/Fe = -1.74V。此外,含铁样品不象 Ni20Al80 那样暴露在空气中立刻发生剧烈自燃,说明确实可能有一层铁的氧化物 覆盖在表面。催化剂经 573K H2 还原,样品的穆斯堡尔谱呈一套六指峰,对应的磁场分别为 283kOe 和 261kOe,属于 Fe-Ni 合金<sup>[9]</sup>,说明铁已被还原到了零价。铁含量较低的样品其内磁场较小,表明合金中镍含量更高。值得指出的是,经过还原的含铁样品在空气中会立即发生自然。



- 图 2 样品 Ni14Fe6Al80 经不同条件处理后 的穆斯堡尔诸
- Fig. 2 Mossbauer spectra of the Ni14Fe6A180 sample treated at different stages (a) as-prepared sample; (b)after NaOH leaching: (c)after H<sub>2</sub> reduction



- 图 3 样品 Ni17Fe3A180 经不同条件处理后 的穆斯堡尔谱
- Fig. 3 Mossbauer spectra of the Ni17Fe3Al80 sample treated at different stages (a)as-prepared sample; (b)after NaOH leaching; (c)after H<sub>2</sub> reduction

sample	ເເຮັສເຫຼາຍາເ	Mossbauer parameters				
		<i>IS</i> (mm/s)	Q8 (mm/s)	H (kOe)	Г (mm/s)	assignment
NaOH	0. 08	0.99		1.33	Fe( 📘 )	
leaching						
$H_2$ reduction	0.12		261	0.73	Fe-Ni allog	
Ni   4Fe6A180	as-prepared	— O. 08			0.47	Fe(0)
	NaOH	0.09	0.89		1.04	Fe(I)
	Jeaching					
	H <sub>2</sub> reduction	0.17		283	1.11	Fe-Ni alloy

#### 表 1 不同阶段样品的穆斯堡尔谱参数

样品经上述条件还原,得到干净表面,进行 H<sub>2</sub>和 CO 的微分吸附量热实验,结果见图 4。对 于不含铁的雷尼镍催化剂,其 H<sub>2</sub>的起始吸附热大约为 90 kJ/mol,饱和吸附覆盖度为 220 umol/g;而掺杂铁之后,起始吸附热大大下降,不同金属铁含量的催化剂起始吸附热数值分别

维普资讯 http://www.cqvip.com

为 45 kJ/mal(含铁 3%)和 20 kJ/mal(含铁 6%),饱和覆盖度相应减少至 100 和 5 µmal/g。对于 CO 的吸附(图 5),不含铁的样品的 CO 吸附起始吸附热为 140 kJ/mal,饱和覆盖度 280 µmal/g, 含铁样品的 CO 起始吸附热分别为 90 和 45 kJ/mal,饱和覆盖度均为 10 µmal/g,都比不含铁样 品低得多,表明表面生成的 Fe-Ni 合金强烈地影响镍表面的吸附性质。对样品进行 BET 表面积 测量发现,不同前体 Ni20A180 和 Ni14Fe6A180 制备的雷尼镍的比表面积分别为 22 m²/g 和 76 m²/g,金属铁的掺杂提高了雷尼镍催化剂的表面积,但是催化剂表面的活性中心密度却大大下 降了。



图 4 雷尼镍催化剂上 H:吸附热随表面覆盖度的 变化曲线

and Ni17Fe3A180( $\blacksquare$ )



图 5 雷尼镍催化剂上 CO 吸附热随表面覆盖度的 变化曲线

## 3 结论

在骤冷 Ni-Al 条带中掺杂金属铁,改变了合金的体相结构,其中铁以零价存在,经 NaOH 溶液抽提,生成的雷尼催化剂呈现非晶态特征。穆斯堡尔谱表明,在处理的不同阶段,铁以不同 的形态存在,经 573K H<sub>2</sub> 还原,催化剂表面形成了 Fe-Ni 合金,它强烈地抑制了催化剂对 H<sub>2</sub> 和 CO 的吸附,因此可以预期,铁的这种调变作用将能够用来修饰雷尼镍催化剂的加氢选择性,进 一步的工作将研究铁含量更低的通过条带合金制备的雷尼镍催化剂。

Fig. 4 Differential heat versus adsorbate coverage for the adsorption of H₂ at 303K on the Raney nickel catalysts prepared from Ni20At80(●), Ni14Fe6A180(○)

Fig. 4 Differential heat versus adsorbate coverage for the adsorption of CO at 303K on the Raney nickel catalysts prepared from Ni20A180(•), Ni14Fe6A180(•) and Ni17Fe3A180(°)

第 13 卷

### 参考文献

- [1] Warhmont, H.; Kuehn, U.; GdCH Katalytikertreffen. Friedrichtoda 1998.
- [2] Fasman, A. B.; Mikhailenko, S. D.; Maksimova, N. A.; Ikhsanov, Zh. A.; Kitaigorodskaya, V. Y.; Pavlykevitch, L. V. Appl. Catalysis, 1983, 6,1.
- [3] Kordulis, C.; Doumain, B.; Damon, J. P.; Masson, J.; Dailons, J. L.; Delannay, F. Bull. Soc. Cham. Belg., 1985, 94, 371.
- [4] Boldyrev, V. V. Sub. Chem. J., 1991, (5), 4.
- [5] Imelik, B.; Martin G. A.; Renouprez, A. J. "Catalyse par les melaur", CNRS; Paris, 1984.
- [6] 沈俭一、章 素、林励吾, 燃料化学学报, 1991, 97, 19.
- [7] Handy, B. E.; Sharma, S. B.; Spiewak, B. E.; Dumesic, J. A.; Meas. Sci. Technol., 1993, 4, 1350.
- [8] 夏元复、陈 懿,穆斯堡尔谱学基础和应用,科学出版社,1987,第 44 页.
- [9] 马如璋等,移斯堡尔学手册,冶金工业出版社,1993,第209页。

# A STUDY ON THE RANEY NICKEL CATALYSTS PREPARED FROM Ni-Fe-Al ALLOYS

Wang Yi Shen Jianyi

(Department of Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210093)

Raney nickel catalysts with different iron content were prepared from the Ni-Fe-Al precursors. X-ray diffraction showed that the addition of iron influenced the bulk structure of the raw alloy. Mossbauer spectroscopy indicated that iron existed as metal in the as-prepared samples. However, the iron was oxidized to Fe(I) during the leaching by sodium hydroxide solution to form corresponding Raney catalysts. Upon treatment in H<sub>2</sub> at 573K, the iron could be reduced to Fe(0), forming Fe-Ni alloy on the surface of the catalysts, which greatly decreased the adsorption of H<sub>2</sub> and CO, as evidenced by the adsorptive microcalorimetry.

Keywords: Raney nickel catalyst microcalorimetric adsorption Mossbauer spectroscopy

· • .