第1期 2001年1月

NiO 在 γ -Al₂O₃ 及 TiO₂ / γ -Al₂O₃ 载体上的表面存在状态

王军马刚胡玉海董林*陈懿

南京大学化学化工学院亚微观固态化学研究所,南京 210093)

本文采用 LRS ,XRD ,UV-DRS ,TPR 考查了 γ -Al₂O₃ 上 TiO₂ 的分散容量,分散态 Ti⁴⁺离子的配位环境;NiO 在经 TiO₂ 改性后的 γ -Al₂O₃ 载体上的分散容量。结果表明: (1)TiO₂ 在 γ -Al₂O₃ 表面的分散容量约为 0.62 mmol/100m² γ -Al₂O₃,当 TiO₂ 含量低于该分散容量时 Ti⁴⁺在 γ -Al₂O₃ 载体表面以嵌入形式呈离子态分布;而含 量高于分散容量时还有结晶态的 TiO₂ 出现。(2)NiO 在 TiO₂/ γ -Al₂O₃ 载体表面的分散容量约为 1.1 mmol/100m² γ -Al₂O₃,比之在 γ -Al₂O₃ 载体表面的分散容量(1.5mmol/100m² γ -Al₂O₃)要低,这是由于 γ -Al₂O₃ 表面上部分空位被 Ti⁴⁺离子占据。用表面相互作用的"嵌入模型"(Incorporation Model)讨论了这些结果。

关键词:	NiO	TiO ₂	γ -Al ₂ O ₃	嵌入模型
分类号:	0614	0647.11		

负载型催化剂由于在工业生产中的广泛应用而受到人们的重视,载体与被负载的组分之间相互作用的研究则一直是多相催化中的重要基础课题。业已证明,通常情况下载体本身不仅只是一个供活性组分分散的惰性支撑物,分散其上的负载组分的一系列物理化学性质(例如,吸附,催化,氧化还原,磁性等等)都会受到载体性质(尤其是表面性质)的影响和制约。为了直观描述这种相互作用,自 60 年代以来先后已提出多个用于描述这种相互作用的模型^[1-3]。90 年代初我们研究组提出了表面相互作用的"嵌入模型"(ncorporation Model)^[4],同时考虑载体表面结构和负载组分性质,定量地研究了 γ-Al₂O₃上一系列氧化物的分散,从而可以估算一些负载型离子化合物的分散容量,推测分散态的阳离子的配位环境,探讨分散物种的物理化学性能^[5,6]。

氧化钛物种是一种重要的加氢脱硫以及 CO 氢化助催化剂^[7,8],且其存在状态对活性组分 的催化活性有很大的影响。因此,各种物理化学手段被用于表征负载氧化钛的化学状态、分散 行为及其与活性组分的相互作用^[9,10]。但是,通常研究的催化剂体系常常含有多种状态的钛物 种,即分散态和晶相 TiO₂,因而存在多种组分的相互作用,这使得研究工作变得非常复杂。本文 通过调控 TiO₂ 的含量,制备了一系列 TiO₂ 改性的 NiO/TiO₂/γ-Al₂O₃ 样品,即样品中只有分散 态的氧化钛物种存在,进而考察分散态氧化钛物种的存在对 NiO 的分散及其化学性能的影 响。

- 1 实验部分
- 1.1 仪器

XRD 定量测试均使用 Shimadzu-XD-3A 衍射仪进行测定, Cu Kα 射线, Ni 滤波片,管压 35kV, 管流 15mA。LRS 测试是在 Bruker RFS100 型激光拉曼光谱仪上进行,分辨率为 4cm⁻¹。

收稿日期 2000-07-06。收修改稿日期: 2000-10-09。

国家博士点专项基金资助项目 (No. 98028434)。

* 通讯联系人。

第一作者: 王军, 男, 24岁, 硕士生; 研究方向: 固体表面化学。

UV-DRS 测试在 Shimadzu-UV-2100 型漫反射光谱分析仪上进行,可测波长范围为 190~900nm,以 BaSO₄为参比物。TPR 在自组装的仪器上进行,采用热导检测器 样品升温前在 N₂ 气 氛中 100℃吹扫 1h,冷却至室温后,切换成 "H₂ + N₂"混合气 (其中 H₂ 体积百分比占 5%),升温 速率为 10℃ · min⁻¹,样品用量约为 50mg。

1.2 样品制备

γ-Al₂O₃ 载体是由抚顺石化院提供, 经 650℃预焙烧处理 4h 后, 测得其比表面为 198m²・ g⁻¹,孔容为 0. 52mL・g⁻¹。

 $TiO_2 / \gamma - Al_2O_3$ 样品是用不同理论量的钛酸异丙酯的异丙醇溶液浸渍 $\gamma - Al_2O_3$ 载体,除去异丙醇溶剂后缓慢水解, 100° 烘干 $_{600^{\circ}}$ 在空气气氛下焙烧 6h 得到系列样品,具体制备方法见文献^[9]。

NiO / γ-Al₂O₃ 及 NiO / TiO₂ / γ-Al₂O₃ 系列样品是用不同理论量的 Ni(NO₃)₂ 水溶液分别浸 渍 γ-Al₂O₃, TiO₂ / γ-Al₂O₃ (TiO₂ 含量均为 0. 27mmol / 100m² γ-Al₂O₃, 比表面为 180m² · g⁻¹), 100℃烘干 *5*00℃在空气气氛下焙烧 4h 后得到。

2 结果和讨论

2.1 激光拉曼结果

不同负载量的 TiO₂/ γ-Al₂O₃ 样品的 LRS 结 果见图 1。结果表明, TiO2 含量低于 0.55mmol/ $100m^2 \gamma - Al_2O_3$ 的样品没有出现晶相 TiO₂的特征 拉曼位移;而在 TiO_2 含量为0.66mmol/ $100m^2 \gamma$ -Al₂O₃的样品则出现 TiO₂的特征拉曼位 移,分别为144,401,516,641cm⁻¹,且随着样品 中的 TiO。含量的增加,其强度愈来愈强,表明样 品中已有晶相 TiO₂ (anatase) 生成 ^[9, 11]。同晶相 TiO₂ (anatase)与 γ -Al₂O₃ 机械混合物的特征拉曼 峰的强度相对比, TiO_2/γ -Al₂O₃样品中晶相 TiO_2 的量列于表 1。从表 1 可以看出:TiO2 负载量为 0.66mmol/100m²γ-Al₂O₃的样品中,残余晶相 TiO₂ 的量为 0. 04mmol/100m² γ-Al₂O₃,这与文献 报道^[9]的结果基本吻合。由此可以推测:TiO₂在 γ -Al₂O₃ 载体上的分散容量约为 0.62mmol/ 100m² γ-Al₂O₃。据此,制备了一系列 NiO/TiO₂/ γ-Al₂O₃样品,其TiO₂的含量均为0.27mmol/ 100m² γ-Al₂O₃,即表面只有分散态的钛物种。



γ-Al₂O₃): (a) 0.55; (b) 0.66; (c)
1.32; (d) a mechanical mixture of TiO₂ (anatase) and γ-Al₂O₃ (TiO₂ content
0.13mmol/100m²γ-Al₂O₃)

表 1 Raman 定量分析的 TiO₂ / γ-Al₂O₃ 样品中晶相 TiO₂ 的量

Table 1 Amount of Crystalline TiO₂ on γ -Al₂O₃ Estimated by Laser Raman Spectroscopy

TiO ₂ loadings / (mmol / $100m^2 \gamma$ -Al ₂ O ₃)	0.17	0.27	0.33	0.66	1.32
TiO_2 present as anatase/(mmol/100m ² γ -Al ₂ O ₃)	0	0	0	0.04	0.07

第1期

2.2 X-射线衍射结果

对于 NiO/TiO₂/ γ -Al₂O₃样品,根据 XRD 定量求金属氧化物在载体表面分散容 量的方法^[12],用样品中 NiO 的含量对残余 晶相 NiO 的量作图,可得到图 2 所示的定 量曲线。图中的直线交横轴于 1.1mmol/ $100m^2\gamma$ -Al₂O₃处 表明 NiO 在 TiO₂/ γ -Al₂O₃ 载体上的分散容量约为 1.1mmol/ $100m^2\gamma$ -Al₂O₃。这大大低于 NiO 在 γ -Al₂O₃ 载体上的分散容量, 1.5mmol/100m² γ -Al₂O₃^[4, 5, 13],这可能与 γ -Al₂O₃载体表面 上分散态 TiO₂的存在有关。

2.3 紫外漫反射结果

不同 NiO 含量的 NiO / γ-Al₂O₃ 和 NiO / TiO₂ / γ-Al₂O₃ 系列样品的 UV-DRS 谱见图 3。可以看出, TiO₂ / γ-Al₂O₃ 载体在 500 ~



Fig. 2 Amounts of crystalline NiO measured by XRD quantitative analysis versus nickel oxide contents in NiO/TiO₂/γ-Al₂O₃ samples

800nm 范围内没有紫外吸收,见图 3 (A) (a),而晶相 NiO 约在 725nm 处有一吸收峰,见



- 图 3 (A)NiO/γ-Al₂O₃ 体系和 NiO/TiO₂/γ-Al₂O₃ 体系的 UV-DRS 结果
- Fig. 3 (A) UV-DR spectra of various samples (mmol/100m² support) (500 ~ 800nm): (a) TiO₂
 (0. 27) / γ-Al₂O₃; (b) NiO(1. 2) / γ-Al₂O₃;
 (c) NiO(1. 2) / TiO₂ / γ-Al₂O₃; (d) NiO
 (2. 0) / TiO₂ / γ-Al₂O₃; (e) a mechanical mixture of NiO and γ-Al₂O₃(0. 75mmol / 100m² γ-Al₂O₃)



- 图 3 (B)NiO/γ-Al₂O₃ 体系和 NiO/TiO₂/ γ-Al₂O₃ 体系的 UV-DRS 结果
- Fig. 3 (B)UV-DR spectra of various samples (mmol/100m²support) (320 ~ 500nm):
 (a) TiO₂(0.27) / γ-Al₂O₃; (b)NiO(1.2) / γ-Al₂O₃; (c)NiO(1.2) /TiO₂/ γ-Al₂O₃;
 (d) NiO(2.0) /TiO₂/ γ-Al₂O₃

图 3 (A)- (e)。NiO / v-Al2O3 样品约在 630nm 处有 $-吸收峰, 如图_3(A)_{-}(b), 此峰归属于分散于$ γ -Al₂O₃ 表面四面体空位的 NiO 的紫外吸收^[14]。在 $NiO/TiO_2/\gamma$ -Al₂O₃系列样品中,见图 (A)-(c)和 G) NiO 含量为 1. 2mmol/100m²γ-Al₂O₃ 时出现晶 相 NiO 的吸收峰,目随着 NiO 含量的增加,其吸收 峰的强度逐渐增强。从图 3 (A) 6 和 6 的紫外吸 收图中还可以看出,对于相同 NiO 负载量的样品 $(1.2 \text{ mmol}/100 \text{ m}^2 \gamma - \text{Al}_2 \text{O}_3)$,由于载体的不同它们 的紫外吸收明显不同,即在 γ -Al₂O₃载体上,只有 分散态的 NiO 的紫外吸收出现,而在 TiO₂/ γ -Al₂O₃载体上同时出现分散态的和晶相的 NiO 紫外吸收。图 3 (B) 为不同 NiO 含量的 NiO/ γ-Al₂O₃和 NiO/TiO₂/γ-Al₂O₃系列样品在 320~ 500 nm 范围内的紫外吸收图。从图 3 (B) (6) (c) 和 (d) 中只观察到对应于分散于 γ-Al₂O₃ 表面八面 体空位中的 NiO 的紫外吸收^[14]。

2.4 程序升温还原结果

不同 NiO 含量的 NiO / γ -Al₂O₃ 和 NiO / TiO₂ / γ -Al₂O₃ 系列样品的 TPR 结果见图 4。可以看出, 对于分散态的 TiO₂ 没有观察到明显的还原峰; 对于晶相 NiO 和 γ -Al₂O₃ 的机械混合物, TPR 谱中仅 有一个约为 640K 的还原峰,这应是晶相 NiO 的还 原。对于 NiO 含量为 1.2 mmol / 100m² γ -Al₂O₃ 的 NiO / γ -Al₂O₃ 样品, TPR 谱上有两个还原峰, 它们



- 图 4 NiO / γ-Al₂O₃ 体系和 NiO / TiO₂ / γ-Al₂O₃ 体系的 TPR 结果
- Fig. 4 TPR profiles of various samples (mmol/ 100m² support):
 - (a) $TiO_2(0.27) / \gamma Al_2O_3;$
 - (b) NiO(1.2) / γ -Al₂O₃;
 - (c) NiO(1.2) /TiO₂ / γ -Al₂O₃;
 - (d) NiO(1.6)/TiO₂/ γ -Al₂O₃;
 - (e) NiO(2.0) / TiO₂ / γ -Al₂O₃;
 - (f) a mechanical mixture of NiO and
 - γ -Al₂O₃ (0.75 mmol/100m² γ -Al₂O₃)

分别归属于分散在 γ -Al₂O₃ 表面八面体位 (00 K)和四面体位 (060 K)的 Ni²⁺离子的还原^[15,16]。 对于 NiO/TiO₂/ γ -Al₂O₃ 系列样品 ,见图 4 (c), (d), (c),TPR 谱上约在 668K 处出现一还原峰 , 且此还原峰随 NiO 含量的增加而增强。对比 NiO 和 γ -Al₂O₃ 的机械混合物的还原 ,此峰可能为 晶相态 NiO 的还原峰。这与 XRD 的定量分析以及 UV-DRS 的结果一致。此外 ,值得注意的是 , 该系列样品在约 940K 处还有一个还原峰 ,对应于四面体位的 Ni²⁺离子的还原。其还原峰向低 温移动可能是由于 γ -Al₂O₃ 表面钛物种与镍物种之间的相互作用。而在约 800K 处并无明显的 还原峰出现。这可能是与 TiO₂ 的加入使得样品中八面体位的 Ni²⁺离子减少有关。 2.5 表面钛物种和镍物种状态

 γ -Al₂O₃ 具有"缺陷的尖晶石"结构,其优先暴露面 (10)和 (100)面上存在着四面体和八面 体空位,且每个暴露面均可以用 C,D两层来描述,二者出现机会均等^[4,17]。依据嵌入模 型^[4,5,13],对于 TiO₂ / γ -Al₂O₃ 样品,表面分散态的 TiO₂ 物种,Ti⁴⁺离子进入 γ -Al₂O₃ 表面的八面 体空位,两个 O²⁻离子以"盖帽氧离子" Capping O²⁻ 的形式覆盖在 Ti⁴⁺离子上面,形成一种八 面体配位结构,见图 5 所示。随着 TiO₂ 含量的逐渐增加,被占据的八面体空位的数目增加,当 所有的可用位置均被占据后,多余的 TiO₂ 物种形成晶相的锐钛。进一步来说,C 层每个表面单 位晶格 (面积为 0. 443 nm², O²⁻的半径以 0. 14 nm 计算)可以容纳一个 Ti⁴⁺离子; D 层每个表面单位 晶格可以容纳两个 Ti⁴⁺离子。当所有的可用八面 体位都被占据时,实际上其覆盖氧恰好形成一个 与晶格氧一致的外延结构,见图 6 所示。依此计 算,可得 TiO₂ 在 γ -Al₂O₃ 上的分散容量为 0. 56 mmol/100m² γ -Al₂O₃,与实验值基本吻合。

 γ -Al₂O₃ 表面上的 NiO 分散状态已经被广泛 的讨论^[4, 5, 18]。比较一致的看法是:分散态的 Ni²⁺ 离子优先进入 γ -Al₂O₃ 表面的四面体空位;随着 NiO 含量的逐渐增加,进入 γ -Al₂O₃ 表面的八面体 空位的 Ni²⁺离子数量也逐渐增加^[4, 5, 18]。因此当 NiO 在 TiO₂ / γ -Al₂O₃ 载体表面上分散时, Ni²⁺离 子优先进入 γ -Al₂O₃ 表面的四面体空位,形成一 个完整的四面体的结构。但是,当含量逐渐增加



图 5 表面钛 - 氧物种结构示意图

Fig. 5 A tentative model of the surface dispersed titania species formed on the (110) plane of γ -Al₂O₃ support

时,由于部分的八面体空位已经被 Ti⁴⁺离子占据,导致进入八面体空位的 Ni²⁺离子数量减少。 这可能是导致 TiO₂ 改性后, NiO 在 γ -Al₂O₃ 载体上的分散容量较其在未改性的载体上降低的 原因。根据嵌入模型可以进一步推测:每个 Ti⁴⁺离子占据表面两个空位 (氧离子的覆盖作用), 在 TiO₂ 含量为 0.27mmol/100m² γ -Al₂O₃ 时,大约有 0.54mmol/100m² γ -Al₂O₃ 的空位被占据, 与未改性的 γ -Al₂O₃ 载体相比,实际只有大约为 0.96mmol/100m² γ -Al₂O₃ 的 Ni²⁺离子嵌入到 剩余的空位中.这与 TPR 及 XRD 定量的结果基本一致。



图 6 TiO₂ 在 γ -Al₂O₃ 的 (110) 面上分散的示意图

Fig. 6 Schematic diagram for the incorporated Ti⁴⁺ ions in the surface vacant sites of the (110) plane of γ -Al₂O₃ 3 结论

(1) LRS 结果表明 TiO₂ 在 γ -Al₂O₃上的分散容量约为 0.62 mmol/100m² γ -Al₂O₃,当 TiO₂ 负 载量低于分散容量时,TiO₂在 γ -Al₂O₃上呈分散态。NiO/TiO₂/ γ -Al₂O₃的 XRD 结果说明 NiO 在 TiO₂/ γ -Al₂O₃载体 (TiO₂的负载量为 0.27 mmol/100m² γ -Al₂O₃)上的分散容量约为 1.1 mmol/100m² γ -Al₂O₃,这个值比 NiO 在 γ -Al₂O₃载体上的分散容量 (1.5 mmol/100m² γ -Al₂O₃)要低。

2)NiO / γ -Al₂O₃ 和 NiO / TiO₂ / γ -Al₂O₃ 样品的 TPR 和 UV-DRS 结果说明分散态的金属氧 化物在载体表面上的状态与载体表面结构密切相关。TiO₂ 在 γ -Al₂O₃ 上分散时 ,Ti⁴⁺离子优先 进入 γ -Al₂O₃ 表面的八面体空位 ,形成一个完整的八面体结构 ,而 NiO 在 TiO₂ / γ -Al₂O₃ 载体上 的分散容量值下降与 γ -Al₂O₃ 载体表面上 Ti⁴⁺离子占据部分的八面体空位有关。

参考文献

- [1] Massoth F. E. Adv. Catal., 1978, 27, 265.
- [2] Chianelli R., Daage R. M., Ledoux M. J. Adv. Catal., 1994, 40, 177.
- [3] Xie Y. C., Tang Y. Q. Adv. Catal., 1990, 30, 1.
- [4] Chen Y., Zhang L. F. Catal. Lett., 1992, 12, 51.
- [5] Chen Y., Zhang L. F., Lin J. F., Jin Y. S. Catalytic Science and Technology, Yodhida S., Takezawa N., Ono K. T. Ed., Kodansha: Tokyo, 1991, p291.
- [6] Zhang L. F., Lin J. F., Chen Y. J. Solid State Chem., 1992, 12, 292.
- [7] Segawa K., Katuta M., Kameda F. Catal. Today, 1996, 29, 215.
- [8] Reick J. S., Bell A. T. J. Catal., 1986, 99, 262.
- [9] Stranick M. A., Houalla M., Hercules D. M. J. Catal., 1987, 106, 362.
- [10] McVicker G. B., Ziemiak J. J. J. Catal., 1985, 95, 473.
- [11] Balachandran U., Eror N. G. J. Solid State Chem., 1982, 42, 276.
- [12]XIE You-Chang(谢有畅), TANG You-Qi(唐有祺) Advances in Catalysis Research-Proceedings of 8 th Chinese National Conference on Catalysis 催化研究进展—第八届全国催化会议论文集)ZHANG Hong-Bin 保鸿斌), CAI Jun-Xiu (蔡俊修), LIAO Dai-Wei (廖代伟), WAN Hui-Lin (万惠霖)Ed., Xiamen :Xiamen University Press, 1996, p142.
- [13] DONG Lin(董林), CHEN Yi(陈 懿) Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.), 2000, 16(2), 250.
- [14] Jocano M. L., Schiavello M., Cimino A. J. Phys. Chem., 1971, 75, 1044.
- [15] Wu M., Hercules D. M. J. Phys. Chem., 1979, 83, 2003.
- [16] Zhang L. F., Lin J. F., Chen Y. J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1992, 88, 497.
- [17] Schuit G. A., Gates B. C. Aiche J., 1973, 19, 417.
- [18] Bruggraf L. W., Leyden D. E., Chin R. L., Hercules D. M. J. Catal., 1982, 78, 360.

· 48 ·

Surface state of NiO supported on γ -Al₂O₃ and TiO₂/ γ -Al₂O₃ supports

WANG Jun MA Gang HU Yu-Hai DONG Lin* CHEN Yi

(Institute of Mesoscopic Solid Surface Chemistry, Department of Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210093)

In this paper, Laser Raman spectroscopy (LRS), X-ray diffraction (XRD), Ultraviolet and diffuse reflectance spectroscopy (UV-DRS), and Temperature-programmed reduction (TPR) are used to characterize a serious of TiO₂/ γ -Al₂O₃, NiO/ γ -Al₂O₃ and NiO/TiO₂/ γ -Al₂O₃ samples. The results showed that (1) the dispersion capacity of titania on γ -Al₂O₃ is about 0.62mmol/ $100m^2 \gamma$ -Al₂O₃. For the TiO₂/ γ -Al₂O₃ samples with lower TiO₂ loadings ($\leq 0.62mmol/100m^2 \gamma$ -Al₂O₃), only the highly dispersed titania species are formed on the surface probably by the incorporation of the dispersed Ti⁴⁺ ions into the surface octahedral vacant sites of γ -Al₂O₃, crystalline TiO₂ is also formed besides the surface dispersed titania species in the high TiO₂ loading samples. (2) The dispersion capacity of NiO on titania-modified γ -Al₂O₃(1.1mmol/100m² γ -Al₂O₃), which supports the proposal that the dispersion capacity is influenced by the number of the surface vacancies. The coordination environments of the dispersed titania and nickel oxide species on γ -Al₂O₃ and titania-modified γ -Al₂O₃ are discussed on the basis of the incorporation model proposed previously.

Keywords: NiO TiO₂ γ -Al₂O₃ incorporation model