

## 研究简报

镍含量对 NiO/SiO<sub>2</sub> 气凝胶性能的影响

武志刚 赵永祥 许临萍 刘滇生\*

(山西大学化学化工学院, 太原 030006)

关键词: 溶胶-凝胶法 NiO/SiO<sub>2</sub> 气凝胶催化剂 相互作用  
 分类号: O614.81+3 O613.72 O648.17

## 0 引言

气凝胶是一种以无机盐或金属醇盐为原料经溶胶、凝胶、超临界干燥等过程制备的疏松、多孔的金属或非金属氧化物<sup>[1]</sup>。气凝胶催化剂是采用上述方法制备的催化剂,它具有小的粒径、高的比表面积和低的表观密度等特点,其活性和选择性远远高于采用传统方法制备的催化剂。近年来,关于气凝胶作为催化剂或催化剂载体材料的研究颇受重视<sup>[2]</sup>。制备参数对于气凝胶催化剂结构性能影响的研究也屡见报导。如 Richard<sup>[3]</sup>用不同的 Pt 盐前驱物制备了 Pt/SiO<sub>2</sub> 催化剂,不仅催化剂的比表面不同而且 Pt 的分散度也有较大差别。Miller<sup>[4]</sup>等在制备 ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 复合氧化物气凝胶催化剂的过程中发现制备方法对其结构、催化性能有较大影响。Andrianainarivelo<sup>[5]</sup>等在 ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 和 TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 气凝胶的合成中也发现制备参数对气凝胶的织构、结构和热稳定性等都有影响。NiO/SiO<sub>2</sub> 催化剂是一种广泛使用的加氢催化剂,Tohji<sup>[6]</sup>等采用溶胶-凝胶法制备的 Ni/SiO<sub>2</sub> 催化剂具有活性组分粒径小、分布均匀的特点。作者<sup>[7]</sup>用溶胶-凝胶法制备了 Ni/SiO<sub>2</sub> 气凝胶催化剂,在研究过程中发现通过调变活性组分的含量可以改变催化剂的活性,应用于顺酐催化加氢可获得不同的加氢产物。本文在此工作基础上,通过 XRD、TPR、FT-IR 等手段系统研究镍含量对溶胶凝胶法制备 NiO/SiO<sub>2</sub> 催化剂性能与 NiO 存在形态的影响,为其工业应用提供信息。

## 1 实验部分

## 1.1 催化剂的制备

分别取一定量硝酸镍和正硅酸乙酯溶于乙醇中,加入适量的水和醋酸,搅拌均匀后将混合液置于高压釜中,以乙醇为超临界介质进行超临界干燥。样品经焙烧等后处理制得镍含量在 5~70% (wt) 范围内的 NiO/SiO<sub>2</sub> 气凝胶催化剂,标记为 XNS(X 代表催化剂中 Ni 的质量分数)。取 400℃ 焙烧后的样品进行表征测试。

## 1.2 催化剂表征

用 PHILIPS X-射线衍射仪(XRD)测定催化剂中金属粒子的形态;傅立叶变换红外光谱(FTIR)采用日本岛津 8300 傅立叶变换红外光谱仪,分辨率为 4cm<sup>-1</sup>,KBr 稀释压片。日本岛津公司 AA-6650 型原子吸收分光光度计测定溶于氨水中的氧化镍浓度。TPR 分析在自制设备上进行,催化剂用量 0.03g,5% H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> 混合气,气体流量 20mL·min<sup>-1</sup>,升温速度 10℃·min<sup>-1</sup>。

1.3 氨溶实验<sup>[8]</sup>

将制备的不同镍含量催化剂,研碎后称取 80~100 目的样品 0.1g 置于烧瓶中,加入 20mL 浓度为 3.5% (wt%) 的氨水搅拌 1h,静置离心后移取上层清液,100mL 容量瓶定容,2mol·L<sup>-1</sup> 的硝酸溶液将 pH 值调至 3~4,原子吸收分光光度计测定 NiO 含量。

收稿日期:2002-05-08。收修改稿日期:2002-06-28。

山西省自然科学基金资助项目(No. 20011008)。

\* 通讯联系人。E-mail: dsliu@sxu.edu.cn

第一作者:武志刚,男,25岁,博士研究生;研究方向:气凝胶催化剂的制备和应用。

## 2 结果与讨论

### 2.1 结构表征

图 1 是不同镍含量的催化剂经 400℃ 焙烧后的 XRD 图。由图可知在镍含量低于 13% 时 NiO 高度分散于载体中, 几乎观察不到 NiO 的衍射峰。在镍含量大于 13% 后, 随着镍含量的增加, 开始出现高度弥散的、微弱的 NiO 衍射峰, 说明催化剂中有微晶 NiO 析出; 进一步增加镍含量, NiO 衍射峰的强度有所增加, 弥散程度有一定程度减弱。当镍含量增加到 70% 时, NiO 衍射峰明显尖锐、峰强度进一步增加, 但与本体氧化镍衍射峰相比仍有差别应归属为微晶氧化镍。总之, 镍含量对溶胶-凝胶法制备的 NiO/SiO<sub>2</sub> 催化剂的物相组成有影响, 在含量低于 13% 时, NiO 高度分散于载体中; 在 20%~60% 时 NiO 除高度分散于载体中外还有部分以微晶的形式存在; 在 70% 时 NiO 以微晶态存在。

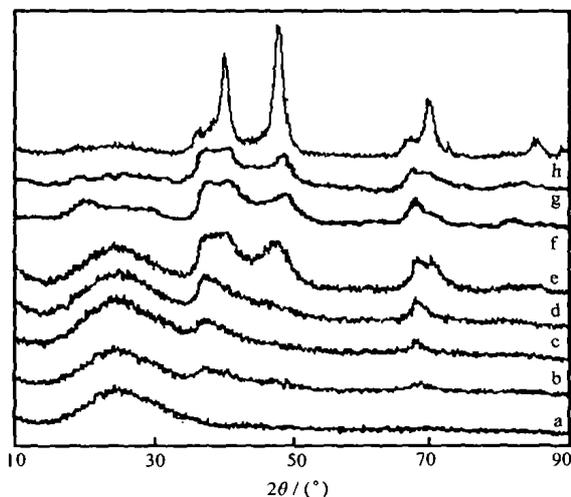


图 1 催化剂的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of catalysts

a: 0.05NS, b: 0.13NS, c: 0.20NS, d: 0.30NS,  
e: 0.40NS, f: 0.50NS, g: 0.60NS, h: 0.70NS

### 2.2 催化剂的 IR 分析

图 2 是不同镍含量催化剂的 IR 谱图。由图可知在所有催化剂中代表 Si-OH 键中 Si-O 振动的 962cm<sup>-1</sup> 吸收峰消失。镍含量在 5%~20% 范围内, 可明显观察到 975cm<sup>-1</sup> 处表示 Ni-O-Si 键中 Si-O 的振动吸收峰, 且吸收峰的强度随镍含量增加而减弱。在镍含量超过 30% 之后, 975 cm<sup>-1</sup> 处的振动吸收峰消失。其原因可能是镍含量较低时硝酸镍和正

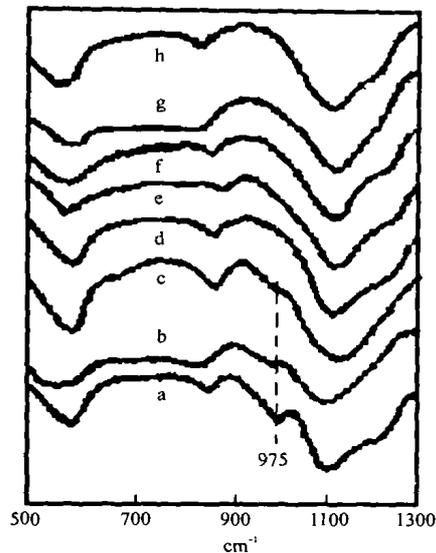


图 2 催化剂的 IR 图谱

Fig. 2 IR Spectra of Catalysts

a: 0.05NS, b: 0.13NS, c: 0.20NS, d: 0.30NS,  
e: 0.40NS, f: 0.50NS, g: 0.60NS, h: 0.70NS

硅酸乙酯以分子水平混合, Ni(II)与 Si-OH 充分反应, 形成凝胶后 Ni(II)进入到 SiO<sub>2</sub> 的网络结构中形成了 Ni-O-Si 键, 因而 962 吸收峰消失出现新的 975 吸收峰。随镍含量的增加 SiO<sub>2</sub> 的含量相对减少, Ni、Si 原子比也相应增大, 但由于 NiO 在载体中的分散有一定限度即存在单层分散量, 因而随着镍含量的增加, 高度分散于载体中并形成 Ni-O-Si 键的 NiO 由于 SiO<sub>2</sub> 含量的相对减小而减少, 相应的形成的 Ni-O-Si 键的数量减少, 从而导致 975 cm<sup>-1</sup> 处振动吸收峰减弱甚至完全消失。另外未进入 SiO<sub>2</sub> 网络结构中的 Ni(II)在 Ni-O-Si 键的网络结点处形成 NiO 微晶, 它与载体之间有一定的相互作用。这种相互作用对 Ni-O-Si 键中 Si-O 的振动会产生一定的阻碍作用, 使 Si-O 键的振动强度减弱, 这也是 975cm<sup>-1</sup> 处振动吸收峰减弱甚至消失的原因之一。Tohji<sup>[5]</sup>等在使用 EXAFS 研究溶胶-凝胶法制备的 Ni/SiO<sub>2</sub> 催化剂时, 也发现在制备过程中 Ni(II)进入载体的网络结构中, 焙烧后可形成 NiO 簇团, 并且发现 Ni-O-Si 键存在于簇团的表面上。总之, 溶胶-凝胶法制备的催化剂中 NiO 与 SiO<sub>2</sub> 之间存在一定的相互作用, 镍含量较低时 Ni(II)进入到 SiO<sub>2</sub> 的网络结构中形成了 Ni-O-Si 键; 镍含量较高时除形成数量较少的 Ni-O-Si 键外 Ni(II)还在 Ni-O-Si 键的网络结点处形成 NiO 微晶, 对 Ni-O-Si 键中 Si-O 的振动有一定的影响。

### 2.3 氨溶实验结果

为进一步了解 NiO 与 SiO<sub>2</sub> 的相互作用, 又对不同镍含量的催化剂进行了氨溶实验, 结果见表 1。由表中的数据可知, 在镍含量低于 13% 时, 氨容量为零, 说明 NiO 簇团中 NiO 与 SiO<sub>2</sub> 之间由于形成 Ni-O-Si 键因而相互作用最强。镍含量在 20% ~ 60% 范围内时, 氨容量在 12.79% ~ 14.33% 之间, 氨容量的比例随镍含量的增加变化幅度较小, 说明在此含量范围内时 NiO 与载体的作用较强。但从氨容量比例增加的趋势上可以看出活性组分与载体的相互作用随镍含量的增加呈减弱趋势。当镍含量增加到 70% 时, 主要是微晶态 NiO, 它与载体的相互作用最弱, 氨容量急剧增加到 45%。

### 2.4 TPR 表征与镍物种的归属

图 3 是不同镍含量催化剂的 TPR 谱图。结合 XRD、IR、TPR 的测定结果, 可将镍含量在 5% 到 70% 范围内的催化剂分为三种情况: 其一, 镍含量低于 13%, 只有一个平坦的耗氢峰, 初始吸氢温度在 695K, 到 963K 仍未结束, 表明簇团 NiO 中活性组分与 SiO<sub>2</sub> 之间有很强的相互作用, 难以还原。其二, 镍含量在 20% ~ 60% 范围内, 催化剂都有两个耗氢峰, 随镍含量的增加, 两个耗氢峰的峰温都向低温方向移动, 第一和第二峰面积之比增大, 两个耗氢峰的界限更加分明。第一个峰在 643K ~ 673K, 应归属为微晶氧化镍的还原, 但由于它与载体之间存在一定的相互作用, 因而还原温度略高于本体 NiO。随镍含量的增加微晶氧化镍的析出量增加, 与载体的相互作用减弱, 所以第一个峰面积增大, 峰温向低温方向移动。第二个峰在 873K 附近应归属为受微晶氧化镍影响的簇团 NiO 的还原, 随镍含量的增加 SiO<sub>2</sub> 含量减少, 催化剂中 NiO 簇团也相应减少, 而微晶氧化镍的析出量增加对于簇团 NiO 的影响增加, 导致第

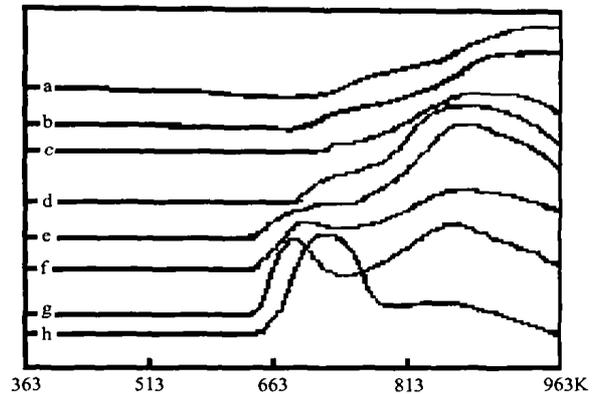


图 3 催化剂的 TPR 图谱

Fig. 3 TPR Spectra of Catalysts

a: 0.05NS, b: 0.13NS, c: 0.20NS, d: 0.30NS, e: 0.40NS, f: 0.50NS, g: 0.60NS, h: 0.70NS

二个峰面积减小、峰顶温度向低温方向移动。其三, 镍含量在 70% 时, 也有两个耗氢峰, 我们推测二者应分别归属为与载体相互作用强弱不同的两种微晶氧化镍的还原, 低温峰对应与载体相互作用较弱的微晶氧化镍还原, 由于弱相互作用的微晶氧化镍含量较多因此第一个峰面积明显大。在图中还可看出, 0.70NS 催化剂的第一个耗氢峰的峰温明显高于其它催化剂, 其原因有待进一步研究。

## 3 结 论

总之, 对于采用溶胶-凝胶法制备的 NiO/SiO<sub>2</sub> 气凝胶催化剂, NiO 与载体之间有较强相互作用。Ni 含量对于催化剂中 NiO 与载体相互作用有着重要影响, 低镍含量有利于加强 NiO 与 SiO<sub>2</sub> 之间的相互作用。NiO 的存在形态随镍含量不同而异, 当镍含量低于 13% 时, Ni(II) 在制备过程中进入 SiO<sub>2</sub> 的网络结构中, 焙烧后形成 NiO 簇团; 当镍含量在 20% ~ 60% 范围内时, 簇团与微晶 NiO 共存, 且微晶 NiO

表 1 载体中 Ni 的氨容量与引入量之间的关系

Table 1 Relation between Ammonia-Dissolved Amount of Ni Disposed on SiO<sub>2</sub> and Ni Content

sample	Ni concentration (mmol Ni/0.1g cat)	ammonia-dissolved Ni (mmol Ni/0.1g cat)	the ratio of ammonia-dissolved Ni and Ni concentration/%
0.05NS	0.084	0	0
0.13NS	0.213	0	0
0.20NS	0.323	0.041	12.79
0.30NS	0.472	0.066	13.98
0.40NS	0.614	0.087	14.19
0.50NS	0.768	0.094	14.26
0.60NS	0.921	0.110	14.33
0.70NS	1.075	0.486	45.21

的含量随镍含量增加而增大; 镍含量达 70% 时, NiO 以微晶态存在。

### 参 考 文 献

- [1] Hench L. L., West J. *Chem. Rev.*, **1990**, **90**, 33.  
 [2] Pajonk G. M. *Catal. Today*, **1997**, **35**, 319.  
 [3] Gonzalez R. D., Lopez T., Gomez R. *J. Non-Cryst. Solids*, **1991**, **127**, 105.  
 [4] Miller J. B., Rankin S. E., Ko E. I. *J. Catal.*, **1994**, **148**, 673.  
 [5] Andrianainarivelo M., Corriu R., Leclercq D., Mutin P. H., Vioux A. *J. Mater. Chem.*, **1996**, **6**(10), 1665.  
 [6] Tohji K., Udagawh Y., Tanabe S., Ueno A. *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, **106**, 612.  
 [7] ZHAO Yong-Xiang(赵永祥), WU Zhi-Gang(武志刚), XU Lin-Ping(许临萍), REN Jun(任 军), WANG Yong-Zhao(王永钊), LIU Dian-Sheng(刘滇生), XU Xian-Lun(徐贤伦) *Ranliao Huaxue Xuebao*(*Journal of Fuel Chemistry and Technology*), **2001**, **29**, 178.  
 [8] JIANG An-Ren(蒋安仁), ZHANG Yi-Bing(张一兵), WANG Zhi-Hong(王志宏), YANG Jun(杨 军), DENG Jing-Fa(邓景发) *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*(*Chemical Journal of Chinese University*), **1992**, **13**(11), 1340.

## Effect of Ni Content on the Properties of NiO/SiO<sub>2</sub> Aerogel Catalyst

WU Zhi-Gang ZHAO Yong-Xiang XU Lin-Ping LIU Dian-Sheng\*

(*College of Chemistry and Chemical Engineering, Shanxi University, Taiyuan 030006*)

A series of NiO/SiO<sub>2</sub> aerogel catalysts were prepared by sol-gel method. The effects of the nickel content on the structure and existing forms of NiO/SiO<sub>2</sub> aerogel catalysts were investigated by using XRD, TPR and FT-IR. The results showed that there were interactions between NiO and SiO<sub>2</sub>. But as nickel content increased, the interaction decreased. The nickel oxide in the catalysts appeared in different forms as nickel content was changed. When the content was less than 13%, Ni(II) entered into the SiO<sub>2</sub> structure completely and it became clusters after calcining. If the content altered from 20% to 50%, NiO existed as both microcrystal and clusters, the later species was dominating. However, when the content increased to 70%, microcrystal became the primary components.

**Keywords:** sol-gel method NiO/SiO<sub>2</sub> aerogel catalysts interactions