



制备工艺对 NiFe_2O_4 分解 CO_2 活性的影响

马令娟¹ 陈林深^{*,2} 陈诵英¹

(¹ 浙江大学西溪催化研究所, 杭州 310028)

(² 浙江大学西溪分析测试中心, 杭州 310028)

关键词: 制备工艺; NiFe_2O_4 ; 微结构; CO_2 分解

中图分类号: O482.52; O614.81

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2007)02-0329-06

Effect of NiFe_2O_4 Processing Technology on Decomposition of CO_2

MA Ling-Juan² CHEN Lin-Shen^{*,1} CHEN Song-Ying²

(¹ Test and Analysis Center, Zhejiang University (Xixi Campus), Hangzhou 310028)

(² Institute for Catalysis, Zhejiang University (Xixi Campus), Hangzhou 310028)

Abstract: Ultra-fine NiFe_2O_4 particles were prepared by co-precipitation, citrates sol-gel and hydrothermal methods, respectively. The relationships between decomposition of CO_2 and microstructure of NiFe_2O_4 were studied by means of XRD, H_2 -TPR and low temperature N_2 sorption isotherms. The crystallite size and the pore structure of samples were different with different synthesis methods. Although all samples were nano crystals with single spinel NiFe_2O_4 structure, their H_2 -reduction processes were different. NiFe_2O_4 prepared by co-precipitation methods had the smallest average crystallite size and the largest BET surface areas and showed the best decomposition activity, while NiFe_2O_4 prepared by hydrothermal method had the biggest average crystallite size and the smallest BET surface areas and the worst decomposition activity. The phases content, crystallite size and the performance on decomposing CO_2 were different for different NiFe_2O_4 according to the results of XRD Rietveld analysis.

Key words: processing technology; NiFe_2O_4 ; microstructure; decomposition of CO_2

随着大气中 CO_2 浓度的增加, 温室效应日趋严重, 促使人们对大气中 CO_2 的转化与消除这一课题更加重视。1990 年 Yutaka Tamaura^[1] 发现氧缺位磁铁矿几乎可以 100% 分解 CO_2 后, 为解决温室效应提供了一条新的探索途径。通过对不同铁酸盐 MFe_2O_4 ($\text{M}=\text{Fe}, \text{Mn}^{[2]}, \text{Co}^{[3]}, \text{Zn}^{[4]}, \text{Ni}^{[5]}$ 等) 分解 CO_2 活性的考察, 发现铁酸镍在 300 $^\circ\text{C}$ 分解 CO_2 的活性比其它铁酸盐都好。 NiFe_2O_4 的制备最常采用的是共沉淀法、柠檬酸溶胶凝胶法和水热法, 3 种方法由于制备

工艺的不同, 所制样品在微观结构上存在一定的差异。文献有关共沉淀^[6]、溶胶凝胶法^[7]以及水热法^[8]制备铁酸镍有一定的研究, 但是比较 3 种不同制备工艺对 NiFe_2O_4 微观结构的影响, 进而研究其对分解 CO_2 性能影响的未见报道。本文主要目的是采用 XRD、 H_2 -TPR、 N_2 吸附-脱附等手段以及 CO_2 分解活性测试, 考察由 3 种制备工艺(共沉淀法、柠檬酸溶胶凝胶法和水热法) 得到的纳米铁酸镍在微观性质上的差异及其对分解 CO_2 性能的影响。

收稿日期: 2006-08-23。收修改稿日期: 2006-10-25。

国家自然科学基金资助项目(No.20277033)。

*通讯联系人。E-mail: chenls@zju.edu.cn

第一作者: 马令娟, 女, 25 岁, 博士研究生; 研究方向: 多相催化。

1 实验部分

1.1 NiFe_2O_4 的制备

试剂: $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, NaOH 和柠檬酸均为 A.R. 级。

共沉淀法: 把一定量 NiSO_4 水溶液与 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 水溶液按化学计量比 $n_{\text{Ni}^{2+}}:n_{\text{Fe}^{3+}}=1:2$ 物质的量比混合, 采用并流共沉淀法, 以 NaOH 做沉淀剂, 控制 pH 值为 11~13, 反应温度为 50~70 °C。将所得沉淀过滤, 用蒸馏水洗涤数次, 滤饼在 160 °C 空气气氛下烘干, 然后 350 °C 空气气氛中焙烧制得 1# 样品。

柠檬酸溶胶凝胶法: 将 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 溶液和 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 盐溶液按化学计量比混合均匀, 加入金属总量两倍的柠檬酸和金属量 5% 的增稠剂聚乙二醇, 用氨水调节溶液的 pH 值为 8~9, 使其形成透明的溶液, 然后在 100 °C 缓慢蒸发得到透明的凝胶, 将透明凝胶于 120 °C 烘干得到蓬松的干凝胶, 最后干凝胶在 350 °C 空气气氛下煅烧, 所得产物为 2# 样品。

水热法: 将 NiSO_4 盐溶液与 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 盐溶液按化学计量比 $n_{\text{Ni}^{2+}}:n_{\text{Fe}^{3+}}=1:2$ 物质的量比混合, 加入 $3.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH , 调节 pH 值为 10 左右, 形成复合氢氧化物沉淀, 沉淀水洗后, 装入水热反应釜中, 再加入 pH 值为 11 的 NaOH 溶液至反应釜容积的 50%, 密闭后在 160 °C 保温反应 48 h, 沉淀用蒸馏水洗涤数次后, 在 350 °C 空气气氛中焙烧后所得产物为 3# 样品。

1.2 表征

试样在 Rigaku D/max 2550 Pc 多晶衍射仪上采集衍射图, 然后进行物相分析。测试条件: $\text{Cu K}\alpha$ 辐射 ($\lambda=0.15406 \text{ nm}$), 功率为 $40 \text{ kV} \times 300 \text{ mA}$, 衍射线束经石墨单色器滤波。不同方法所得 NiFe_2O_4 的 XRD 数据采集用普通扫描, $3^\circ(2\theta) \cdot \text{min}^{-1}$ 。反应产物进行 X 射线衍射 Rietveld 结构分析, 其衍射数据用阶梯扫描方式采集, 步长 $0.04^\circ(2\theta)$, 每步停留 4 s, 分析软件为 Maud。TPR 实验在自装的设备上。实验条件: $\varphi=6 \text{ mm}$ 的石英管, 还原气是 H_2 和 N_2 的混合气体 ($V_{\text{N}_2}/V_{\text{H}_2}=4$), 流速 $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 加热速率 $10^\circ \text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 。样品的 BET 比表面积和孔体积测定采用美国 Coulter Omnisorp 100CX 型物理化学吸附仪。以高纯 N_2 作为样品的吸附气体, 由吸附数据求得 BET 比表面积。

1.3 分解 CO_2 的活性

CO_2 分解反应装置参考文献^[9], NiFe_2O_4 用量为

0.5 g, 反应温度为 310 °C, H_2 流量为 $60 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, H_2 还原时间为 2.5 h, 还原结束后先将体系抽真空, 然后用高纯 Ar 气吹扫 10 min 后, 再将体系抽真空, 然后迅速通入一定量的 CO_2 反应 3 h。

2 结果与讨论

2.1 物相及孔径分析

图 1 是用不同方法所得铁酸镍的 XRD 图, 从图 1 可知 3 种方法制备的 NiFe_2O_4 都是单一的尖晶石型结构, 但是 1# 样品的 X 射线衍射峰峰形弥散, 3# 样品的 X 射线衍射峰尖瘦, 2# 样居于两者之间。用尖晶石结构模型进行拟合得出平均晶粒列于表 1。从平均晶粒的变化可以看出 1# 样品的平均晶粒为 1~2 nm, 2# 样品为 10 nm 左右, 而 3# 样品达 42 nm。

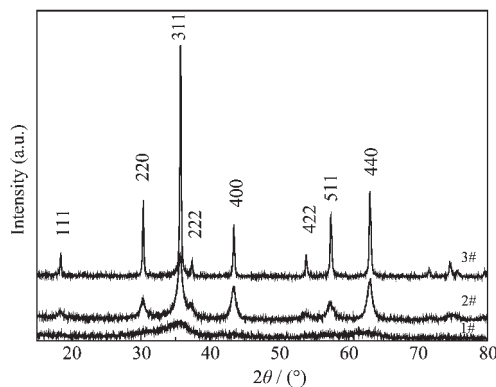


图 1 3 种样品的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of NiFe_2O_4 prepared by different methods

样品的结晶状态差异主要是 3 种制备方法形成 NiFe_2O_4 机理不同造成的。共沉淀法通过混合金属离子与 OH^- 反应, 生成氢氧化物, 再缩水形成 $\text{M}_3\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 沉淀。 $\text{M}_3\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 沉淀经干燥除去水, 少量的羟基氧化物在焙烧时脱水, 最后生成小晶粒尖晶石 M_3O_4 。由于反应温度较低 (50~70 °C), 离子浓度较大, 生成的一次粒子多, 产物平均晶粒很小, 样品的表面活性相对较高。柠檬酸溶胶凝胶法首先将原料均匀分散在溶剂中, 金属离子经水解反应生成稳定的溶胶体系, 老化一段时间后初始溶胶部分脱水, 在干燥时进一步脱水转化为凝胶, 焙烧时凝胶干燥以除去残余水分、有机集团和有机溶剂, 得到干凝胶。干凝胶经研磨、煅烧以除去吸附的羟基和烷基团, 得到纳米粉体。煅烧过程中由于有机物的燃烧瞬间达到很高的温度导致晶粒长大, 但是这个过程一般很短。所以用柠檬酸溶胶凝胶法制备的样品具有纯度高、化

表1 不同样品的平均晶粒大小、BET 比表面积和孔体积数据

Table 1 Average crystallite size, BET surface area and total pore volume of samples

Samples	Average crystallite size / nm	BET surface area / ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Total pore volume / ($\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$)
1#	1~2	220	0.257
2#	10	89	0.230
3#	42	40	0.160

学均匀性好、颗粒细等特点。水热法是以 Fe^{3+} 和 Ni^{2+} 的复合氢氧化物沉淀作为前驱物,温度为 $160\text{ }^\circ\text{C}$,一定碱度的水热条件促使前驱物脱去羟基,并通过离子的原位重排形成晶相,晶体生长比较完整,缺陷较少,晶粒长大明显。

2.2 N_2 吸附-脱附分析

3种工艺所得样品的 N_2 吸附-脱附等温线见图2。从图2可以看出三种样品的 N_2 吸脱附等温线都是典型 BDDT 分类的 IV 型等温线,出现滞后环的位置基本按 1#-2#-3# 的顺序升高。图3是利用 BJH 方法和图2中样品脱附分支数据计算样品的孔径分布。综合图2和图3,3种样品的孔径是按照相同的顺序依次增大。由于3个样品的孔基本是由晶粒之间的空隙所产生的毛细管凝聚现象引起的,1#样品的平均晶粒最小,晶粒堆积形成的孔比较多,3#样品的平均晶粒最大,因此形成的孔体积最小。由表1

列出样品的比表面积和孔体积数据,可以发现三种样品的比表面积和孔容均按 1#-2#-3# 的顺序呈下降趋势,说明三种样品的平均晶粒按照相同的顺序降低,这也同表1的结果一致。

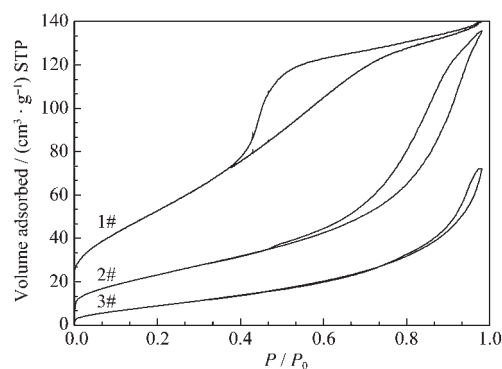
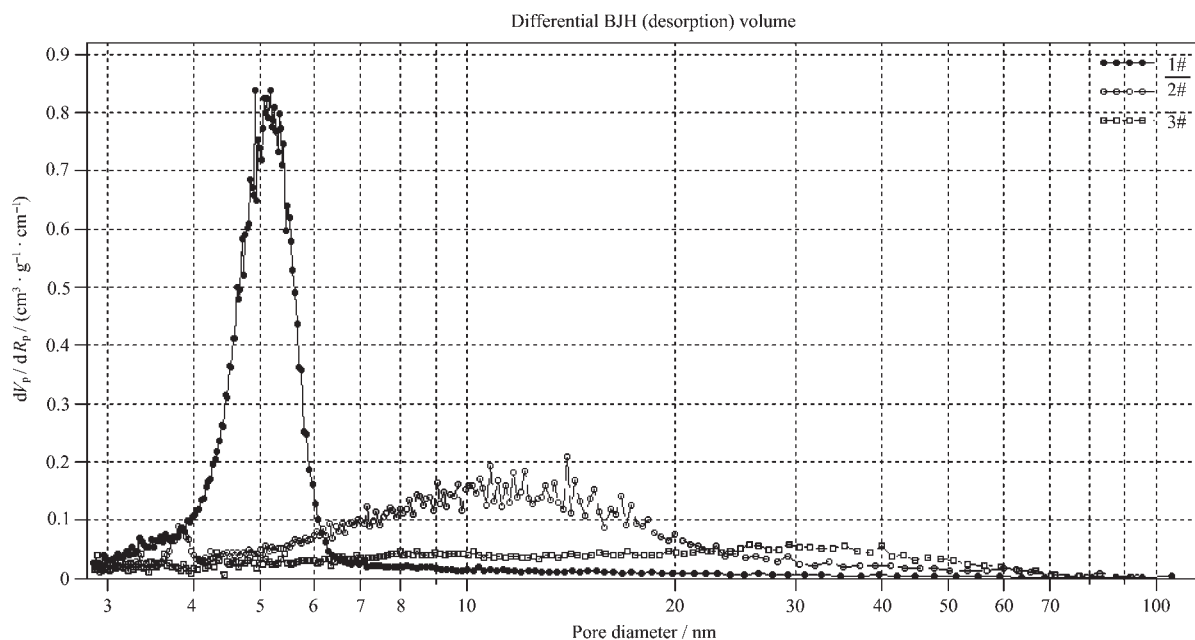
图2 不同方法所得样品的 N_2 -吸脱附等温线Fig.2 N_2 adsorption-desorption isotherms of NiFe_2O_4 prepared by different methods at 77 K

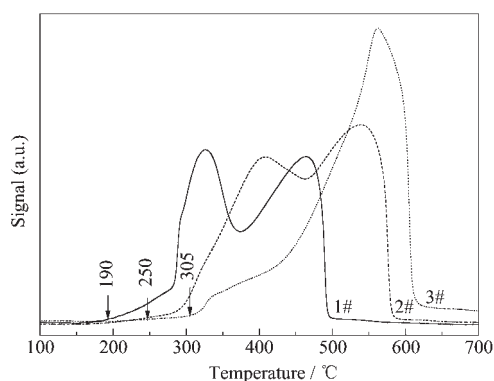
图3 不同方法所得样品的孔径分布图

Fig.3 Pore size distribution of samples

2.3 TPR 数据

图4是不同铁酸镍样品的 H_2 -TPR 图,3种铁酸镍的还原过程存在显著差异。由图4可知1#样品的

初始还原温度最低,大约在 $190\text{ }^\circ\text{C}$,2#样品的初始还原温度要比1#高 $60\text{ }^\circ\text{C}$,3#的初始还原温度最高。

图4 不同制备方法所得 NiFe_2O_4 的 H_2 -TPR 谱图Fig.4 H_2 -TPR profiles of NiFe_2O_4 prepared by different methods

从图4可知样品各还原峰的形状和位置也存在很大差异。根据文献^[10]可知 NiFe_2O_4 用 H_2 还原时,首先还原出少量金属 Ni , 并出现 Fe_3O_4 。随着金属 Ni 的析出, 少量 $\alpha\text{-Fe}$ 也被还原出来, 并与 Ni 形成合金。随着还原过程的进一步深入, NiFe_2O_4 中的 Ni^{2+} 全转变成金属 Ni 。体系中出现的 Fe_3O_4 , 最后被还原成 $\alpha\text{-Fe}$ 。

因此图4(a)中第一个还原峰归属为金属 Ni 和少量 $\alpha\text{-Fe}$ 的形成, 第二个还原峰应归属为 Fe_3O_4 还原为 $\alpha\text{-Fe}$ 。柠檬酸溶胶凝胶法所得 NiFe_2O_4 的平均晶粒大于共沉淀法, 因此图4(b)中各还原过程相应向高温方向移动。水热法结晶较完整, 平均晶粒大, 其还原过程向更高的温区移动, 从其 TPR 峰型(图4(c))分析, 450°C 前应是有少量金属 Ni 的还原, 随后各物种的还原都集中在 570°C 的大包峰。根据文献^[11]可知在相同还原条件下, 当颗粒大时由于扩散

效应导致 Fe_3O_4 的 TPR 还原峰为一个大包峰。所以不同制备方法获得的 NiFe_2O_4 , 由于平均晶粒及表面活性的差异, 还原过程出现较大差别。

2.4 CO_2 分解活性及反应产物分析

表2列出了在 310°C 和 350°C 下样品分解 CO_2 的量。由表2可知 310°C 反应时3种样品的活性相差较大, 1# 样品分解活性最高, 2# 其次, 3# 最低。当反应温度升至 350°C 时所有样品的反应活性都有所提高, 但仍然是 1# 样品的活性最好, 3# 最低。据前文 TPR 结果得出 1# 样品由于晶粒小、比表面积大、表面活性高, 在相同的还原条件下能达到更大的还原度, 在与 CO_2 反应时表面接触的 CO_2 量就较多, 因此分解活性最好, 相反 3# 样品分解活性最低。

图5为3种样品在 310°C 经 H_2 还原和分解 CO_2 反应后产物的 XRD Rietveld 拟合修正图。与图1中新鲜催化剂的 XRD 图比较可知反应后, 产物中除了出现尖晶石结构的特征峰, 还出现了 FeNi 合金和碳化铁等物种的特征峰。表3分别列出了3种反应产物的 Rietveld 拟合修正结果。从表3可知3种样品所得反应产物的物相不同, 共沉淀法样品反应后产物中存在尖晶石相、 FeNi 合金、 Fe_3C_2 和 Fe_3C 4种物相; 柠檬酸溶胶凝胶法反应后产物只有3种, 没有 Fe_3C 物相; 水热法样品反应后产物只有尖晶石和 FeNi 合金2种物相。由表3中平均晶粒尺寸长大情况来看, 共沉淀样品产物中尖晶石结构平均晶粒迅速长大, 从 $1\sim 2\text{ nm}$ 增至 22 nm , 柠檬酸溶胶凝胶法样品产物长大趋势较缓, 尖晶石相由 10 nm 长大至 17 nm , 而水热法所得样品反应后平均晶粒变化很小。

表2 不同方法所得 NiFe_2O_4 分别在 310°C 和 350°C 分解 CO_2 的量Table 2 Amount of CO_2 decomposed at 310°C and 350°C on NiFe_2O_4 prepared by different methods

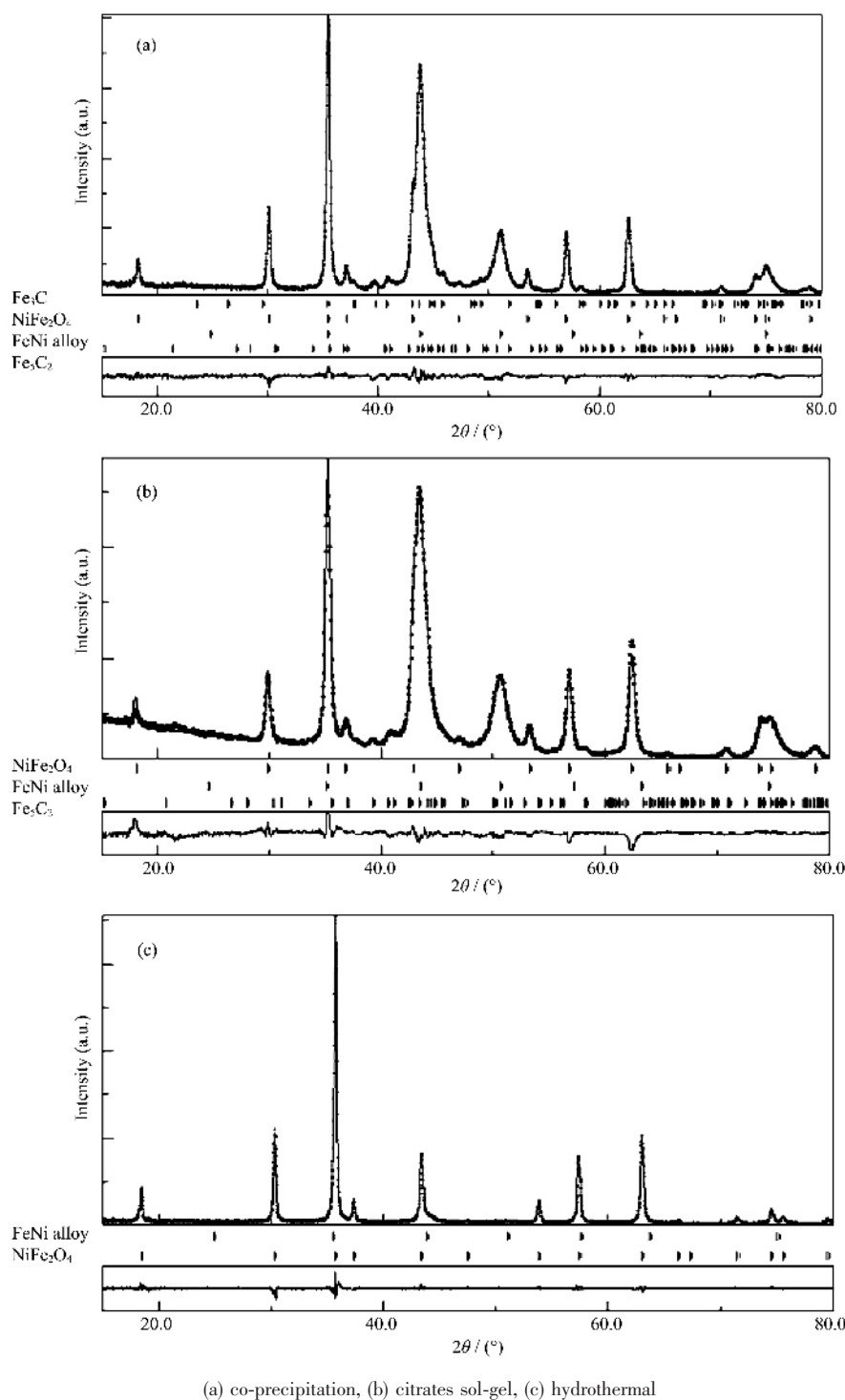
Samples	1# (co-precipitation)	2# (citrate sol-gel)	3# (hydrothermal)
Decomposed CO_2 / mmol (310°C)	2.15	2.07	0.9
Decomposed CO_2 / mmol (350°C)	2.35	2.28	1.68

表3 不同制备方法所得 NiFe_2O_4 在 310°C 分解 CO_2 后的反应产物的 Rietveld 分析结果Table 3 Rietveld refinement results for products after decomposition CO_2 at 310°C

Samples	$R_{wp} / \%$	$R_{exp} / \%$	Weight content / %				Average crystallite size / nm			
			Spinel	FeNi alloy	Fe_3C_2	Fe_3C	Spinel	FeNi alloy	Fe_3C_2	Fe_3C
a	9.69	4.55	25.9	22.6	32.4	19.2	22.2	10.7	9.4	14.8
b	5.38	2.72	41.8	42.1	15.9	—	17.2	7.3	8.8	—
c	9.86	8.09	93.8	6.2	—	—	42.0	45.2	—	—

a: co-precipitation, b: citrate sol-gel, c: hydrothermal.

R_{wp} =weighted residual factor, R_{exp} =expected residual factor.



(a) co-precipitation, (b) citrates sol-gel, (c) hydrothermal

Difference pattern is show below the XRD pattern, Vertical bars, at the bottom, indicating diffraction position

图5 不同制备方法所得 NiFe_2O_4 在 $310\text{ }^\circ\text{C}$ 分解 CO_2 后的反应产物的 XRD Rietveld 拟合图谱

Fig.5 Observed (symbol) and calculated (line) XRD patterns of the products after decomposing CO_2 at $310\text{ }^\circ\text{C}$ on NiFe_2O_4 prepared by different methods

由文献^[10]可知 NiFe_2O_4 在 H_2 还原条件下,晶体表面的氧先被还原,随着表面氧的减少,体相中的 O^{2-} 离子逐渐迁移到表面与表面吸附的氢反应,这时

部分金属 Ni 被还原出来,金属 Ni 的出现又可以促进 H_2 的解离吸附,加快金属 $\alpha\text{-Fe}$ 的生成,然后 Fe 和 Ni 形成合金。所以当还原后的样品与 CO_2 接触

时, CO_2 中的氧一部分直接进入晶体中的氧缺位, 形成尖晶石结构, 碳沉积在样品的表面。部分沉积的碳与纳米晶 FeNi 合金反应形成碳化铁。表 3 显示 1# 和 2# 样品生成的 FeNi 合金平均晶粒非常小, 分别为 11 nm 和 7 nm, 而 3# 样品反应所得 FeNi 合金的平均晶粒非常大为 42 nm。说明共沉淀和柠檬酸溶胶凝胶法制备的 NiFe_2O_4 在还原后形成的 FeNi 合金平均晶粒较小, 活性高, 容易与沉积的碳反应生成碳化铁, 而水热法所得 NiFe_2O_4 还原生成的 FeNi 合金平均晶粒大活性低, 所以不易与沉积的碳反应。由于共沉淀法所得 NiFe_2O_4 活性最好, 经 H_2 还原后形成的纳米 FeNi 的量也是 3 种方法中最高的, 反应后生成的碳化铁不仅有 Fe_3C_2 还有 Fe 和 C 含量比更高的 Fe_3C , 而柠檬酸溶胶凝胶法制备的 NiFe_2O_4 在

310 $^\circ\text{C}$ 反应后生成的碳化铁只有 Fe_3C_2 。

根据表 2 结果可知当反应温度升到 350 $^\circ\text{C}$ 时, 3 个样品分解 CO_2 的活性都有所提高。表 4 为 350 $^\circ\text{C}$ 反应产物的 Rietveld 拟合分析结果 (图省略)。可知 1# 样品在 350 $^\circ\text{C}$ 与 310 $^\circ\text{C}$ 反应后产物物相相同, 2# 样品在 350 $^\circ\text{C}$ 反应后产物中发现了 Fe_3C 物相, 3# 样品比在 310 $^\circ\text{C}$ 反应时多了 Fe_3C_2 物相。这说明温度升高后, 还原出的 Fe 更容易与沉积的碳反应形成碳化铁, 且随着温度升高形成的碳化铁由 Fe_3C_2 转化为 Fe_3C 。总之制备纳米级铁酸镍, 并提高其比表面积是增加分解 CO_2 活性非常有效的手段, 共沉淀法和柠檬酸溶胶凝胶法都可以得到颗粒较细的 NiFe_2O_4 , 但是共沉淀法所得 NiFe_2O_4 的活性最好。

表 4 不同制备方法所得 NiFe_2O_4 在 350 $^\circ\text{C}$ 分解 CO_2 后的反应产物的 Rietveld 分析结果

Table 4 Rietveld refinement results for products after decomposition CO_2 at 350 $^\circ\text{C}$ on NiFe_2O_4 prepared by different methods

Samples	$R_{\text{wp}} / \%$	$R_{\text{exp}} / \%$	Weight content / %			
			Spinel	FeNi alloy	Fe_3C_2	Fe_3C
a	7.08	6.1	24.2	1.6	47	20.8
b	6.85	6.2	30.1	45.7	12.4	11.8
c	9.93	5.6	67.5	19.2	12.4	—

a: co-precipitation, b: citrates sol-gel, c: hydrothermal.

3 结 论

(1) 共沉淀法、柠檬酸溶胶凝胶法和水热法均可以得到单一的尖晶石 NiFe_2O_4 结构, 在氢气还原后都具有分解 CO_2 的活性。

(2) 共沉淀法所得 NiFe_2O_4 的平均晶粒最小, 表面活性最高, 具有很高的比表面积及孔容, 分解 CO_2 的性能很好, 而水热法所得样品结晶最好, 表面活性低, 比表面积及孔容最小, 相同还原条件下分解 CO_2 的活性最低, 因此共沉淀法是制备 NiFe_2O_4 用于分解 CO_2 较为理想的方法。

(3) 通过对反应产物的分析得出 NiFe_2O_4 的平均晶粒越小, 活性越高, 反应温度越高, H_2 还原后形成的 FeNi 合金越容易与沉积的碳反应生成碳化铁。

参考文献:

- [1] Tamaura Y, Tahata M. *Nature*, **1990**, **346**:255~256
- [2] Tabata M, Yoshikazu N, Kodama T, et al. *J. Mater. Sci.*, **1993**, **28**(4):971~974
- [3] Kodama T, Kato H, Chang S G, et al. *J. Mater. Res.*, **1994**, **9**(2):462~467
- [4] Kodama T, Tabata M, Tominaga K, et al. *J. Mater. Sci.*, **1993**, **28**(2):547~552
- [5] Kato H, Kodama T, Tsuji M, et al. *J. Mater. Sci.*, **1994**, **29**(2):5689~5692
- [6] ZHANG Bian-Fang(张变芳), TANG Gui-De(唐贵德), HOU Deng-Lu(侯登录), et al. *Cailiao Daobao(Materials Review)*, **2004**, **18**(II):144~146
- [7] KONG Xiao-Dong(孔小东), ZHU Mei-Wu(朱梅五), ZHENG Jia-Shen(郑家桢). *Yuhang Cailiao Gongyi(Aerospace Materials & Technology)*, **2004**, (3):34~38
- [8] HAN Bing(韩冰), YANG Gui-Qin(杨桂琴), YAN Le-Mei(严乐美), et al. *Guangdong Huagong(Guangdong Chemical Industry)*, **2004**, (1):9~11
- [9] Kodama T, Sano T, Yoshida T. et al. *Carbon*, **1995**, **33**:1443~1447
- [10] CHEN Lin-Shen(陈林深), FENG Chun-Mu(冯春木), FU Mao-Sheng(傅毛生), et al. *Huaxue Wuli Xuebao(Chinese J. Chem. Phys.)*, **2003**, **16**(6):487~490
- [11] Pinna F, Fantinel T, Strukul G, et al. *Applied Catalysis A: General*, **1997**, **149**:341~351