

ZrO₂ 对 NiO/CeO₂/γ-Al₂O₃ 复合催化剂结构的影响

杨修春, 卢振光, 康晓春, 韦亚南

(同济大学材料科学与工程学院, 上海 200092)

摘要: 以 Ni(NO₃)₂ · 6H₂O、Al(NO₃)₃ · 9H₂O、ZrOCl₂ · 8H₂O 和 Ce(NO₃)₃ · 6H₂O 为原料, 采用共沉淀法分别制备了 NiO/CeO₂/γ-Al₂O₃ 和 NiO/CeO₂-ZrO₂/Al₂O₃ 催化剂。通过 X 射线衍射 (XRD)、透射电子显微镜 (TEM) 和近边 X 射线吸收精细结构 (XANES) 等方法对催化剂的组成结构进行表征。结果表明, 煅烧温度高于 600℃ 时, NiO/CeO₂/γ-Al₂O₃ 催化剂中的 NiO 与 γ-Al₂O₃ 载体发生作用, 形成 NiAl₂O₄ 尖晶石; 而 NiO/CeO₂-ZrO₂/Al₂O₃ 催化剂中, NiO 能够稳定存在, 没有 NiAl₂O₄ 尖晶石生成, 且 Al₂O₃ 与 CeO₂ 和 ZrO₂ 作用形成一种新的 Zr_{0.30}Ce_{0.45}Al_{0.25}O_{1.87} 固溶体。

关键词: 共沉淀法; NiO; NiAl₂O₄ 尖晶石; Zr_{0.30}Ce_{0.45}Al_{0.25}O_{1.87} 固溶体

中图分类号: TB383

文献标识码: A

Effect of ZrO₂ on the Structure of NiO/CeO₂/γ-Al₂O₃ Composite Catalysts

YANG Xiu-Chun, LU Zhen-Guang, KANG Xiao-Chun, WEI Ya-Nan

(School of Materials Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: Using Ni(NO₃)₂ · 6H₂O, Al(NO₃)₃ · 9H₂O, ZrOCl₂ · 8H₂O and Ce(NO₃)₃ · 6H₂O as raw materials, NiO/CeO₂/Al₂O₃ and NiO/CeO₂-ZrO₂/Al₂O₃ composite catalysts were prepared by co-precipitation method. Structures of the composite catalysts were investigated by X-ray diffraction (XRD), high resolution transmission electron microscope (TEM) and X-ray absorption near edge structure (XANES) spectroscopy. Results indicate that NiO phase in NiO/CeO₂/γ-Al₂O₃ catalysts disappears above 600℃ because it interact with γ-Al₂O₃ to form NiAl₂O₄ spinel. However, no NiAl₂O₄ spinel is found in NiO/CeO₂-ZrO₂/Al₂O₃ catalysts annealed at 700℃ due to the formation of Zr_{0.30}Ce_{0.45}Al_{0.25}O_{1.87} solid solution.

Key words: co-precipitation; NiO; NiAl₂O₄ spinel; Zr_{0.30}Ce_{0.45}Al_{0.25}O_{1.87} solid solution

受化石燃料日益枯竭和环境污染的影响, 高效可再生的清洁能源越来越受到人们的重视。氢, 以其清洁无污染、高效、可储存和运输等优点, 是最理想的能源载体, 而化石燃料煤和生物质则是制氢的最理想原料, 煤和生物质的气化是最有前景的氢能源制备工艺。但是在气化过程中产生的焦油不仅会降低气化效率, 也会影响设备的正常运行, 还会造成环境的污染, 因此, 解决气化过程中的焦油问题十分重要。在焦油裂解过程中选择经济、高效的催化剂是增加焦油转化率, 提高气化效率的关键^[1]。

研究表明, 镍基催化剂对焦油裂解制合成气具有较高的活性、选择性和稳定性。在高温条件下, 气化生成的焦油在催化剂表面发生深度裂解, 生成小分子的碳氢化合物, 并且与 H₂O 和 CO₂ 发生重整反应, 生成

合成气体 (H₂ + CO), 从而提高焦油的转化率以及合成气体的含量^[2]。但是, 在反应过程中催化剂表面形成的积碳会严重影响催化剂的活性, 因此提高催化剂的抗积碳性能成为研究的重点^[3]。以 CeO₂ 为添加剂, γ-Al₂O₃ 为载体能明显提高镍基催化剂的活性和抗积碳性能^[4]。本工作采用共沉淀法, 分别合成 NiO/CeO₂/γ-Al₂O₃ 和 NiO/CeO₂-ZrO₂/Al₂O₃ 催化剂, 通过 XRD、TEM 和 XANES 谱等分析方法对其进行结构表征。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

NiO/CeO₂/γ-Al₂O₃ 的制备: 将 0.79g Ni(NO₃)₂ · 6H₂O (0.0027mol)、8.52g Al(NO₃)₃ · 9H₂O (0.0227mol)

和1.71g $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.0039mol)溶于去离子水中,配成混合溶液;均匀搅拌后加入25%~28%的氨水,调节pH值至9,反应一定时间后,生成前驱体溶胶;溶胶陈化24h后,用去离子水洗涤、抽滤,重复该过程直至滤液pH < 7.5,再用无水乙醇洗涤、抽滤,以除去杂质和防止前驱体在干燥和高温热处理过程中团聚;然后在80℃烘干24h,得到前驱体凝胶粉(记为C0);将凝胶粉置于马弗炉中,分别在600和700℃焙烧4h,即可得到NiO/CeO₂/γ-Al₂O₃样品,分别记为C1和C2。

CeO₂/ZrO₂ 粉体的制备:将3.48g $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (0.0108mol)和7.12g $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.0164mol)溶于去离子水中,配成混合溶液;后续工序同上,得到前驱体凝胶粉;将凝胶粉置于马弗炉中,在700℃焙烧4h, CeO₂/ZrO₂ 的摩尔比为1.52。

CeO₂/ZrO₂/Al₂O₃粉体的制备:将3.68g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0.0098mol)、3.48g $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (0.0108mol)和7.12g $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.0164mol)溶于去离子水中,配成混合溶液;后续工艺同上。CeO₂/ZrO₂ 摩尔比为1.52, CeO₂/Al₂O₃ 摩尔比为1.67。

NiO/CeO₂-ZrO₂/Al₂O₃的制备:将1.74g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.0060mol)、3.68g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0.0098mol)、3.48g $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (0.0108mol)和7.12g $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.0164mol)溶于去离子水中,后续工序同上;最后在700℃焙烧4h,即可得到NiO/CeO₂-ZrO₂/Al₂O₃样品,记为C3。

1.2 催化剂的表征

XRD测试使用日本理光/D/max2550VB3型X射线衍射仪,光源为Cu Kα线(0.15406nm),测量角度为10°~90°;利用JEM-2100F场发射透射电镜分析催化剂样品中纳米颗粒的尺寸、形貌和微结构;在中国科技大学国家同步辐射实验室U7C实验站采集样品的XANES谱,实验在常温下采用透射法进行。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

为研究ZrO₂的加入对NiO/CeO₂/γ-Al₂O₃催化剂组成结构的影响,分别对C0、C1、C2和C3样品进行XRD表征,结果如图1所示。

由图可知,热处理前,C0样品由无定形非晶水合物构成。C1样品主要由立方CeO₂和γ-Al₂O₃构成。C1样品中存在明显的NiO特征峰,而C2样品中无NiO的特征峰,表明煅烧温度为600℃时,镍主要以NiO的形式存在,而煅烧温度为700℃时,样品中无NiO存在。XANES分析显示C2样品中存在NiAl₂O₄尖晶石,因此,C2样品中NiO衍射峰的消失是由于

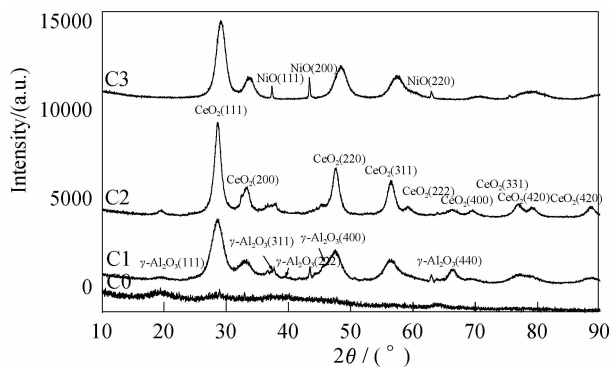
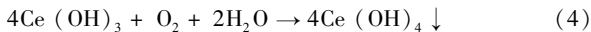
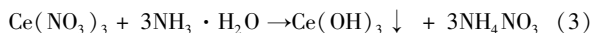
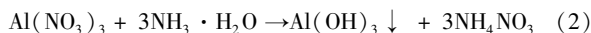
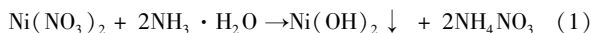


图1 共沉淀法合成样品的XRD图谱

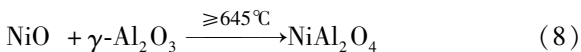
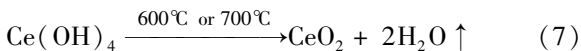
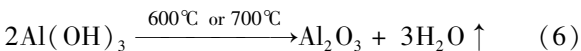
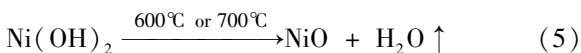
Fig. 1 XRD patterns of samples prepared by co-precipitation method

NiO与γ-Al₂O₃反应形成NiAl₂O₄尖晶石的缘故,这与参考文献[5,6]的结果一致。由于γ-Al₂O₃的含量远大于NiO,因此C2样品中仍然存在γ-Al₂O₃,即γ-Al₂O₃和NiAl₂O₄同时存在于C2样品中。由于γ-Al₂O₃和NiAl₂O₄的衍射峰基本一致,因此难以将它们区分开来。由C3样品的衍射峰可知,加入ZrO₂后,样品的主相特征峰与C1和C2样品基本一致,但衍射角向高角度偏移。C3样品中NiO的衍射峰非常明显,且未见NiAl₂O₄的衍射峰,表明加入ZrO₂后,抑制了NiAl₂O₄尖晶石的形成。样品中检测不到ZrO₂和γ-Al₂O₃的特征峰,这表明ZrO₂和γ-Al₂O₃均已固溶入CeO₂中,形成新的固溶体。由于锆原子和铝原子的原子半径均小于铈原子,固溶体晶格收缩,相应地衍射峰向高角度移动。各相形成的反应过程为:

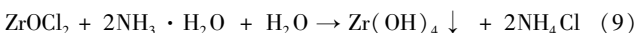
共沉淀反应:



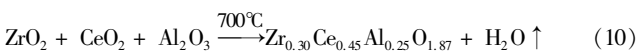
高温反应:



加入ZrOCl₂后,除前面的共沉淀反应外,还发生如下沉淀反应:



高温热处理后发生如下反应:



由Scherrer公式可计算纳米晶的晶粒尺寸D,计算公式如下:

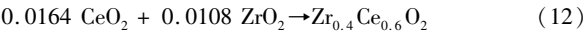
$$D_{hkl} = \frac{0.89\lambda}{\beta \cos \theta} \tag{11}$$

式中, D_{hkl} 为根据某一晶面计算得到的晶粒尺寸, θ 为该衍射面衍射角的一半, λ 为X射线波长(0.15406nm), $\beta = \sqrt{\beta_1^2 - \beta_2^2}$, β_1 为该衍射面衍射峰的半高宽(弧度), β_2 为标准样品该衍射面衍射峰的半高宽(弧度)。

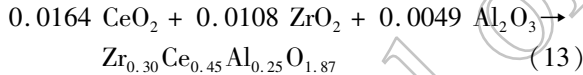
计算结果:C1和C2样品中的CeO₂晶粒尺寸分别为4.0和7.0nm,C3样品中的Zr_{0.30}Ce_{0.45}Al_{0.25}O_{1.87}固溶体晶粒尺寸为5.0nm。

我们知道,CeO₂-ZrO₂可以形成无限固溶体^[7-9],ZrO₂-Al₂O₃可形成有限固溶体^[10-12],CeO₂-Al₂O₃之间不能形成固溶体^[13]。有关CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃之间的固溶体未见报道。因此有必要对此进行进一步研究。前面制备的CeO₂-ZrO₂和CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃粉体的X射线衍射图见图2。

由图可知,CeO₂-ZrO₂完全固溶,形成面心立方结构的Zr_{0.4}Ce_{0.6}O₂固溶体,反应式如下:



CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃粉体的衍射峰与CeO₂-ZrO₂粉体的衍射峰基本一致,表明CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃之间完全固溶,形成面心立方的Zr_{0.30}Ce_{0.45}Al_{0.25}O_{1.87}固溶体,这与文献[14]的结论相反。固溶反应式如下:



值得注意的是CeO₂-Al₂O₃之间不形成固溶体,只有在ZrO₂存在下,它们之间才发生固溶。C3样品的特征衍射峰位置与CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃的衍射峰位置吻合,表明C3样品中CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃之间也生成了面心立方的Zr_{0.30}Ce_{0.45}Al_{0.25}O_{1.87}固溶体。

立方晶系的晶格常数a可按式计算:

$$a = \frac{\lambda}{2\sin\theta} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \tag{14}$$

式中h、k、l为晶体的晶面指数, λ 为X射线的波长($\lambda = 0.15406\text{nm}$), θ 为衍射角。则Zr_{0.4}Ce_{0.6}O₂固溶体和Zr_{0.30}Ce_{0.45}Al_{0.25}O_{1.87}固溶体的晶格常数分别为

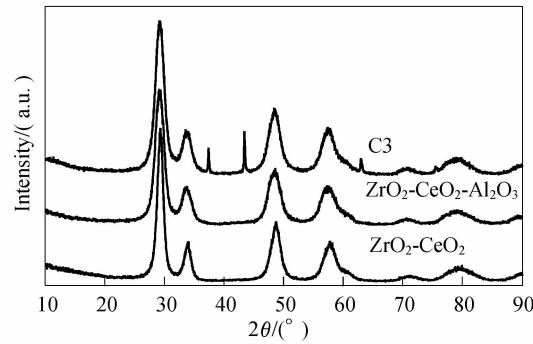


图2 样品C3和标样的XRD图谱
Fig.2 XRD patterns of sample C3 and standard samples

0.530和0.531nm,这与面心立方Zr_{0.4}Ce_{0.6}O₂固溶体晶格常数的理论值0.5304nm一致[PDF-381439],进一步证明该固溶体具有面心立方结构。

2.2 TEM分析

图3是C1样品的TEM照片。

由图3(a)可知,颗粒有球形、椭球形和方形,颗粒直径小于15nm;由图3(b)可知,画有圆圈的颗粒晶面间距为0.304~0.308nm,该值与CeO₂(111)晶面间距的理论值0.3125nm接近(PDF-810792),表明该颗粒为CeO₂单晶,晶格收缩由纳米颗粒的表面压应力引起。另一种颗粒的晶面间距为0.198nm,与γ-Al₂O₃(400)晶面间距的理论值0.1977nm接近(PDF-770396),表明该颗粒为γ-Al₂O₃。图4是样品C3的TEM照片和HRTEM照片。

由图4(a)可知,样品中存在少量长方形颗粒,绝大部分为球形纳米颗粒。由图4(b)可知,大部分颗粒的晶面间距为0.3064nm,与Zr_{0.4}Ce_{0.6}O₂固溶体(111)面的晶格常数0.3064nm一致(PDF-381439)。椭圆形中的颗粒的晶面间距为0.188nm,与Zr_{0.4}Ce_{0.6}O₂固溶体(220)面的晶格常数0.1877nm接近(PDF-381439)。方形图中的颗粒晶面间距为0.242nm,与NiO(111)面的晶面间距0.2411nm接近(PDF-780643),表明这种颗粒为NiO,即在700℃条件下获得的NiO/CeO₂-ZrO₂/Al₂O₃样品中,几乎所有的颗粒为单晶结构,主晶相为单晶Zr_{0.30}Ce_{0.45}Al_{0.25}O_{1.87}固溶体,次晶相为NiO单晶,大部分颗粒为球形,含有少量长方形颗粒,颗粒尺寸小于15nm。

2.3 XANES谱分析

图5是C2和C3样品以及标样NiO和NiAl₂O₄的Ni-K边XANES谱。

由图可知,样品和标样在8315.6eV处均存在1s→3d吸收预边峰。理论上讲,在X射线吸收谱中,1s→3d电子跃迁是禁止的,因此,一般不会看到预边峰。但是,在非中心对称结构如畸形八面体和四面体中,存在终态d-p轨道杂化,使得d轨道部分具有p轨道特征,因此能够观察到预边峰。杂化程度越大,预边峰强度越高。四面体结构具有最大的d-p杂化度,五配位次之,畸形八面体杂化度最低^[15,16]。因此可以根据预边峰的强弱来判断中心原子的配位结构。我们知道,NiO中的镍被6个氧配位(原子间距离为2.0842Å),形成Ni-O八面体配位结构,因此预边峰强度非常低,而NiAl₂O₄中的Ni被四个氧配位,形成Ni-O四面体结构,因此预边峰比较明显,这与图5的结果一致。C2样品的预边峰比较明显,表明C2样品中生成了NiAl₂O₄尖晶石。C3样品的预边峰与标样NiO的预边峰一致,即预边峰强度非常低,表明该样品中的镍以NiO的形式存在。

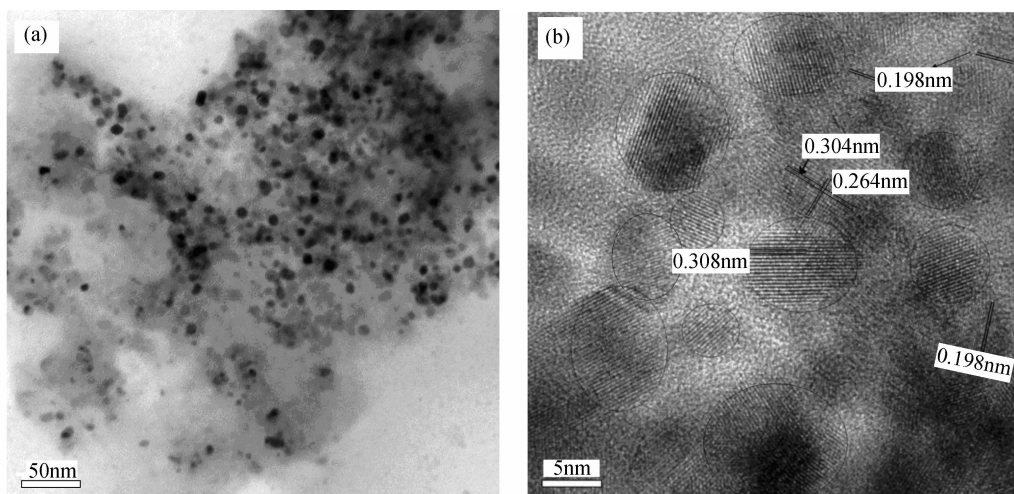


图3 样品 C1 的透射电镜照片(a)和高分辨电镜照片(b)

Fig. 3 TEM (a) and HRTEM (b) images of sample C1

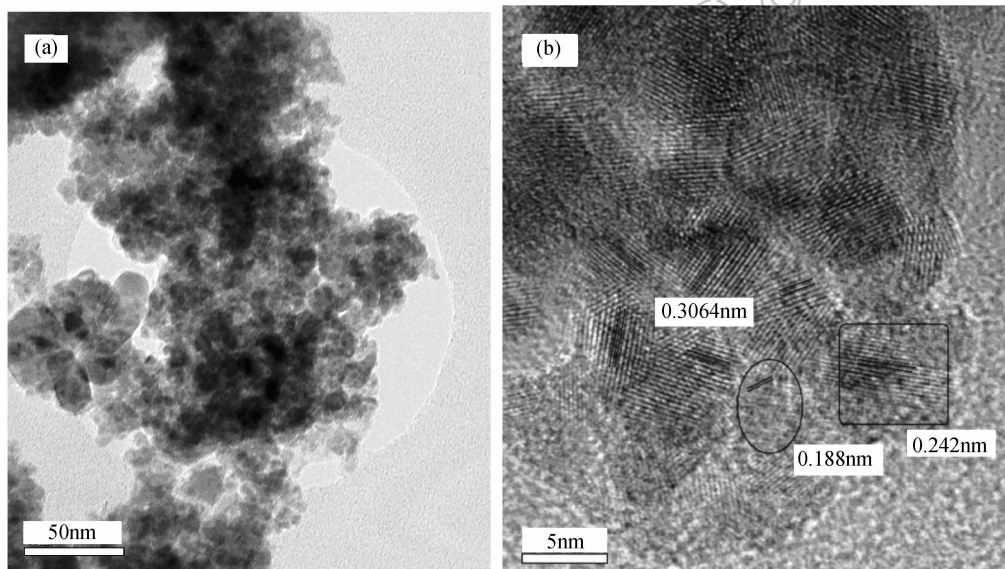


图4 样品 C3 的TEM 照片(a)和 HRTEM 照片(b)

Fig. 4 TEM (a) and HRTEM (b) images of sample C3

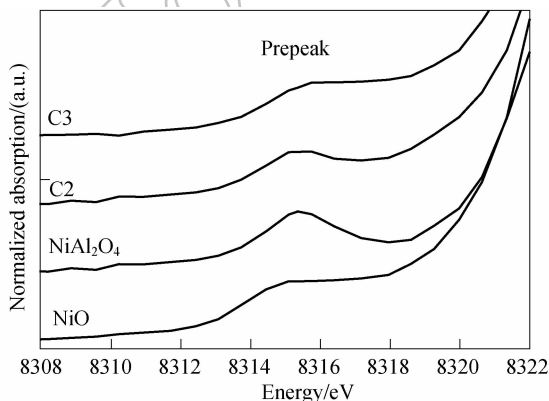


图5 样品的 Ni-K 边 XANES 谱

Fig. 5 Ni K-edge XANES spectra of the samples

3 结论

采用共沉淀合成 $\text{NiO}/\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的过

程中,热处理温度对镍物种的存在状态有着重要影响. 热处理温度为 700°C 时,镍与 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体发生作用,形成 NiAl_2O_4 尖晶石,而当热处理温度为 600°C 时,镍主要以 NiO 形式存在. 在 700°C 条件下,加入 ZrO_2 后,在 $\text{NiO}/\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂中形成了 $\text{Zr}_{0.30}\text{Ce}_{0.45}\text{Al}_{0.25}\text{O}_{1.87}$ 固溶体,抑制了 NiAl_2O_4 尖晶石的形成,提高了 NiO 的热稳定性.

参考文献:

- [1] El-Rub Z A, Bramer E A, Brem G, *et al.* *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2004, **43**(22): 6911-6919.
- [2] 杨修春, 韦亚南, 李伟捷. 化工进展, 2007, **26**(3): 326-330.
- [3] Nordgreen T, Liliedahl T, Sjostrom K. *Fuel*, 2006, **85**(5-6): 689-694.
- [4] Tomishige K, Kimura T, Nishikawa J, *et al.* *Catalysis Communications*, 2007, **8**(2): 161-166.

[5] 张玉红,熊国兴,盛世善,等. 物理化学学报, 1999, **15**(8): 735-741.

[6] Han Y S, Li J B, Ning X S, *et al.* *Materials Science and Engineering A*, 2004, **369**(1-2): 241-244.

[7] Si R, Zhang Y W, Li S J, *et al.* *J. Phys. Chem. B*, 2004, **108**(33):12481-12488.

[8] 彭新林,龙志奇,崔梅生,等. 中国稀土学报,2002,**20**(20):104-107.

[9] Janvier C, Pijolat M, Valdivieso F, *et al.* *Solid State Ionics*, 2000, **127**(3-4): 207-222.

[10] Yang X C, Riehemann W, Dubiel M, *et al.* *Materials Science and Engineering B*, 2002, **95**(3):299-307.

[11] Yang X C, Riehemann W. *Scripta Mater.*, 2001, **45**(4): 435-440.

[12] 杨修春,Dubiel M,Hofmeister H,等 (YANG Xiu-Chun, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2006, **21**(3):677-682.

[13] Mizuno M, Berjoan R, Coutures J P, *et al.* *J. Ceram. Assoc. Jpn.*, 1975, **83**(2):90-96.

[14] Huang S, Li L, Vleugels J, *et al.* *J. Mater. Sci. Technol.*, 2004, **20**(1):75-78.

[15] Greigor R B, Lytle F W, Chin R L, *et al.* *Journal of Physical Chemistry*, 1981, **85**(11): 1232-1237.

[16] 杨修春,刘维学,Dubiel M,等. 功能材料,2005,**8**(36): 1146-1150.

Journal of Inorganic
Materials