

用EXAFS研究NiO/ α -Al₂O₃ 催化剂的结构和相含量

陈志学

(四川大学中心实验室)

赵雅琴 陆坤权*

(中国科学院物理研究所)

采用EXAFS方法研究了工业上使用的NiO/ α -Al₂O₃催化剂反应前后的结构和相组成。催化剂反应后部分NiO还原成Ni,在反应塔不同高度还原的量不同。用分析混合相的EXAFS方法测定了NiO和Ni的含量,并给出了Ni原子在两相中的近邻结构参数。结果表明,还原出的Ni原子平均配位数较少,是Ni原子以较多比例处于表面而引起,估计了这些集合体的尺寸。而NiO中的Ni原子近邻参数反应前后没有明显变化。

催化剂使用前后活性组分结构的相成分变化是人们广泛感兴趣的问题。Lytle等人^[1-3]用EXAFS等方法研究多种氧化铝及二氧化硅负载的金属族催化剂,取得了有意义的结果。近年来,用EXAFS方法研究催化剂的结构更加广泛地开展起来,然而,用EXAFS方法研究催化剂反应前后相含量变化及不同相中同种原子的近邻结构还未见报道。

本文以工业使用的氧化铝负载氧化镍(NiO/ α -Al₂O₃)催化剂为对象,用研究混合相的EXAFS方法,研究了使用前及使用后处于反应塔不同位置的催化剂中NiO和Ni的相含量的变化及Ni原子近邻结构。对所得结果进行了讨论。

样品和实验

用于甲烷制氢的催化剂NiO/ α -Al₂O₃在反应塔中催化温度为800℃。此种催化剂使用前(8*样品)经扫描电镜能谱分析测得含NiO为12.5wt%。用X射线衍射定量相分析测量含NiO相12.1wt%,两者基本一致。衍射结果表明,8*样品中不存在Ni相。催化反应后的催化剂取自反应塔不同高度处。9*、10*、13*、14*样品分别从反应塔中1米、4米、6米、10米处取得。X射线衍射分析表明,8*样品中NiO以其高温型的NaCl型结构存在。而使用后的样品除 α -Al₂O₃,NiO的衍射线外还存在Ni的衍射线。其中13*样品Ni的线条很

弱。而14*样品则几乎与8*样品相同。NiO及Ni线条有不同程度的宽化。在EXAFS研究中,为了进行比较,采用晶态粉末NiO及金属粉末Ni作标准样品。

将各个样品粉未经320目过筛,以减小样品颗粒度对EXAFS结果的影响,粉末样品均匀地涂在Scotch胶纸上,折叠数层,使每个待测样品在Ni的K吸收边高能侧的 μx 值近似为2(μ 为样品线吸收系数, x 为样品厚度)。以获得较好的信噪比。

EXAFS实验在RU-1000型60kW转靶X光机上用衍射仪进行。平晶单色器为Si(311)。采用流气式正比计数器和闪烁管组成的双探测器系统分别探测样品吸收前后的X射线强度^[4]。测量了各个样品的Ni的K吸收EXAFS谱。Ni的K吸收边(8331.65eV)附近有很强的W的 La_1, La_2 特征线,经双探测器系统测量后很好地消除。实验用Ag靶,管压为25kV,管流为500mA。使用低电压是为了防止Ag靶的 $K\beta$ 线经单色器三次衍射而影响EXAFS。因为Ag靶本身的特征太强,会破坏探测器的线性范围。测得的各个样品的EXAFS谱如图1所示。

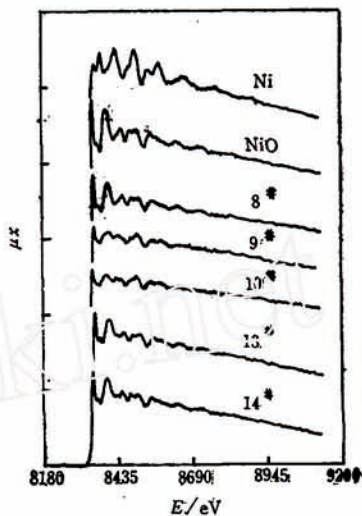


图1 各样品的EXAFS谱
(图中文字为样品号)
Fig.1 EXAFS Spectra of various samples

数据分析方法和结果

对所采集到的各样品的EXAFS谱,先进行扣除背景,归一化,然后作富里叶变换得到径向分布函数。这些均与通常的方法相同,需要注意的是,两相存在时(包含同种吸收原子)的分析方法将在后面说明。

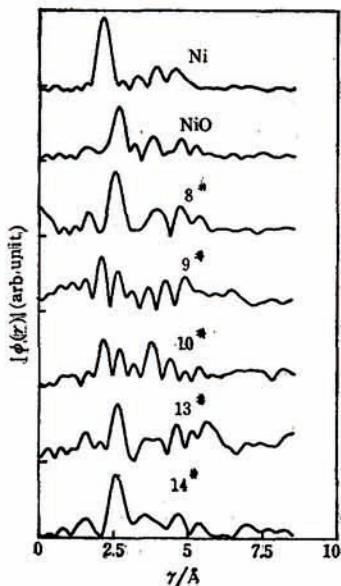


图2 各样品径向结构函数
Fig.2 RSE of various samples

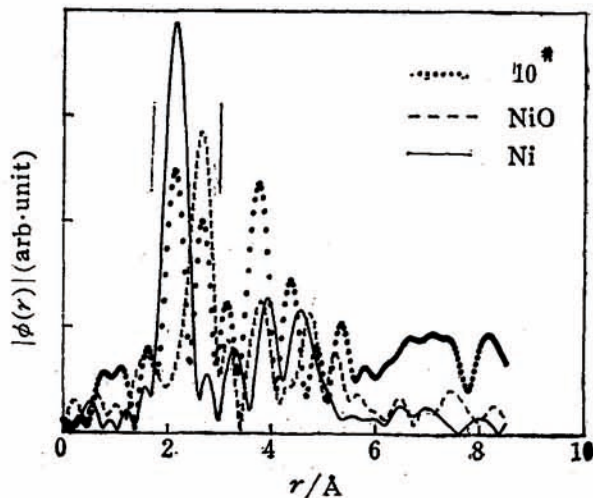


图3 10*样品与NiO, Ni标准样品的径向结构函数
Fig.3 RSE of Ni, NiO and 10* samples

由径向函数(图2)可以看出: 8*样品与标样 NiO 相似, 即使用前催化剂中只含 NiO 相不包括 Ni 相, 衍射结果也是如此。但反应以后各个样品情况很不同, 有些样品径向结构函数不仅有 NiO 对应的峰, 而且有与 Ni 对应的峰, 9*、10*, 样品很明显。图3表示10*样品和标准样品 NiO、Ni 的径向函数的比较, 表明 10* 样品中 Ni 原子处于 NiO 和 Ni 这两相之中, 各个近邻配位层对应很一致。从各个样品的径向函数与 NiO, Ni 的对比粗略得出反应后不同高度的催化剂 NiO 和 Ni 两相含量不同的看法。定量的分析则按下述原理和方法进行。两种以上相含有同种吸收原子的 EXAFS, 以前是一个难以解决的问题。最近陆坤权等提出的研究混合相 EXAFS 方法^[56]不但可以分别研究两相的结构, 而且可以测定两相的含量。吸收原子处于 A、B 两相之中, 其混合相的 EXAFS 函数可表示为

$$X(k) = aX_A(k) + bX_B(k) \quad (1)$$

$X_A(k)$ 和 $X_B(k)$ 分别表示 A、B 两个单相的 EXAFS 函数, 系数 a, b 分别为

$$a = \frac{C_A w_A}{C_A w_A + C_B w_B} \quad (2)$$

$$b = \frac{C_B w_B}{C_A w_A + C_B w_B} = 1 - a$$

其中 w_A, w_B 分别为两相的重量百分比, 显然

$$w_A + w_B = 1$$

A_A, B_B 分别为吸收原子在 A、B 两相中的重量百分比。(1)式表明, 混合相的 EXAFS 函数为各单相的 EXAFS 函数的线性叠加, 其系数分别为 a 和 b, 与吸收原子在两相中含量及两相相对含量有关。将(1)式表示成单配位层形式, 若混合相的某两个配位层分别对应 A、B 单相中的 i、j 配位层。则

$$\begin{aligned} X_m(k) &= aX_{A_i}(k) + bX_{B_j}(k) \\ &= a \frac{N_{A_i} S_0^2}{k r_{A_i}^2} f_{A_i}(k) e^{-2k^2 \sigma_{A_i}^2} e^{-2r_{A_i}/\lambda} \sin[2kr_{A_i} + \varphi_{A_i}(k)] \\ &\quad + b \frac{N_{B_j} S_0^2}{k r_{B_j}^2} f_{B_j}(k) e^{-2k^2 \sigma_{B_j}^2} e^{-2r_{B_j}/\lambda} \sin[2kr_{B_j} + \varphi_{B_j}(k)] \quad (3) \end{aligned}$$

其中 N 为配位数, r 为原子间距, $f(k)$ 为背散射振幅, S_0^2 为多体效应等衰减因子, σ^2 为原子均方位移, λ 为光电子平均自由程, $\varphi(k)$ 为相移, k 为波矢。

现以 10* 样品为例说明分析其 Ni 原子近邻结构和相含量的方法。由图3可知, 10* 样品包含 NiO 和 Ni 两相, 其径向结构函数中第二、三两个峰分别对应 Ni 中的 Ni—Ni 配位和 NiO 中的 Ni—Ni 配位。图3中用竖线表示了这一范围。将此两个配位层的径向函数作富里叶滤波, 变换成 K 空间的函数, 即为(3)式中的 $X_m(k)$ 。而两相的贡献分别为 $aX_{A_i}(k)$, $bX_{B_j}(k)$ 。与标样相应配位层对比分别减小 a 和 b 倍, 它们与相含量有关。取标准样品 Ni 中的 Ni—Ni 近邻配位层 EXAFS 函数的相移和背散射振幅 (包含 $S_0^2 e^{-2k^2 \sigma^2} e^{-2r/\lambda}$ 因子), 按(3)式进行曲线拟合, 即可得出 $r_{A_i}, r_{B_j}, aN_{A_i}, bN_{B_j}$, 而 $\Delta\sigma_{A_i}^2, \Delta\sigma_{B_j}^2$ 分别为未知相与标准样品 σ^2 之差。可以看出其中 a 和 N_{A_i} , b 和 N_{B_j} 不可同时确定。若知 N_{A_i} 或 N_{B_j} 则可知 a 或 b。

在曲线拟合时需适当调整能量阈值 E_0 值, 这与通常的 EXAFS 曲线拟合法^[7] 相似。我们采用相移和背散振幅的实验值, 而不用理论的计算值, 是因为使用实验值的结果更可靠。并且考虑到实验室 EXAFS 测量分辨率不够高, 用理论值会使拟合结果出现误差。^[8] 10* 样品的曲线拟合如图 4 所示, 可见拟合值与实验值符合得很好。

由公式可得

$$w_A = \frac{a}{a + \frac{C_A}{C_B}(1-a)}$$

或

$$w_B = \frac{b}{b + \frac{C_B}{C_A}(1-b)} = 1 - w_A \quad (4)$$

若已知 a 或 b 即可求得 w_A 和 w_B 。

所研究的催化剂在催化过程中部分 NiO 还原成 Ni, 而其余 NiO 仍然无变化, 因此认为这些 NiO 的结构在反应前后相同是合理的。用通常的标样比较法^[9], 以 NiO 作标准样品, 求得 8* 样品中 NiO 的结构状态与晶态 NiO 相同, 数值之差均在 EXAFS 分析误差范围。结构参数列于表 1 之中。若假定反应后催化剂中 NiO 也与晶态相同, 则其 Ni—Ni 配位数为 12, 这一点已在 13*, 14* 样品的分析结果得到验证(表 1)。

表1 NiO/ α -Al₂O₃ 使用前后原子近邻结构参数及 NiO、Ni 的含量

Table 1 The parameters of Local structure around Ni atoms and the contents of NiO and Ni for NiO/ α -Al₂O₃ before and after reaction

Sample	Ni wt% (w_B)	NiO		Ni		aN_A	bN_B
		Ni—Ni		Ni—Ni			
		N_2	$r_2/\text{\AA}$	N_1	$r_1/\text{\AA}$		
NiO	100	12	2.954				
Ni	0			12	2.49		
8*	100	13	2.94				
9*	33	12	2.92	10.6	2.49	7.65	3.38
10*	59	12	2.94	9.6	2.49	4.49	6.38
13*	≥ 90	11.6	2.97				
14*	100	11.7	2.94				

以 10* 样品为例, 由 (3) 式拟合得到的 $bN_{B_1} = 6.38$ 可知 $b = 0.53$, 则 $a = 1 - b = 0.47$, 可求出 $N_{A_1} = 9.6$ 。根据公式 (4) 得到 $w_B = 59\%$, 即 10* 样品中含 NiO、Ni 两相, NiO 占 59%, Ni 占 41%。用这种方法求得的混合相的结构参数及相含量均列于表 1 之中。表 1 中参数都是用标样比较法直接求出的。但 9*、10* 包含 NiO、Ni 的混合相的样品用标样比较法时已经考虑到 a , b 因子的影响, 13* 样品由于含 Ni 量太少, 没有进行具体分析。

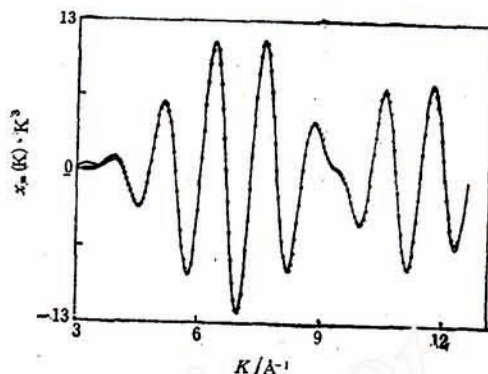


图 4 10* 样品两个配位层曲线拟合结果
Fig. 4 Two shell fitting results for 10* sample
--- experimental curve fitting curve

讨 论

所得结果表明,使用以前催化剂 $\text{NiO}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中 NiO 的结构形态与晶态相同,没有发生配位数的减少,即可认为基本没有弥散的 NiO 形式存在。使用后,活性组分 NiO 部分被还原成 Ni ,在反应塔不同高度 NiO 还原的量不同,越高处的催化剂被还原的量越少,上部的催化剂几乎未被还原。 NiO 还原后以金属 Ni 形式存在。图 3 清楚的显示,10*样品径向结构函数的峰由 NiO 和金属 Ni 贡献。求得的还原后的 Ni 原子团中 Ni-Ni 平均配位比金属中 (12) 小。这说明催化剂中有较多的 Ni 原子处于晶粒表面,这有两种可能,一种可能是催化剂中 NiO 还原时,主要是 NiO 晶粒外层被还原为 Ni ,使处于表面层的 Ni 较多,平均配位数减少。另一种可能是,还原后的 Ni 形成很小尺寸的原子团,处于 Ni 原子团表面的 Ni 较多,造成平均配位数降低。若是后一种情况,可估算出这种原子团尺度在9*样品中约40 Å左右,而10*在样品中约为20 Å左右。这也表明随着还原成 Ni 的量的增加, Ni 原子团变大,表面比减小,若为前一种情况,可估计出 Ni 形成的厚度约为分别为25 Å及10 Å左右。实际上这两种状况可能同时存在。

Joyner^[2] 提出含 Ni 量大于10wt%的催化剂只有一相 NiO 存在,而小于10wt%的 Ni 含量的催化剂则存在着 NiO 和 NiAl_2O_4 两相。我们的样品含 Ni 量大于10%。经 EXAFS 和 X 射线衍射研究,均未发现 NiAl_2O_4 相的存在,在使用前只存在 NiO 相,而使用后存在 Ni 和 NiO 两相。

不同高度处的催化剂中 NiO 发生反应的量不同,随着高度的增加 NiO 还原的量逐渐减少,上部则完全不存在还原的 Ni 相,似乎表明上部催化剂没有发生作用,这可为设计反应塔和使用催化剂的方法提供有用的依据。

由上所述,EXAFS 方法用于测量含同种吸收原子的混合相结构和相含量是行之有效的。这对于研究催化剂反应过程中催化剂结构和组分变化很有意义。

对北京钢铁学院万军在数据处理方面的帮助及四川大学分析测试中心曾家玉和万德锐协助进行X光能谱分析,一并表示感谢。

参 考 文 献

- [1] Lytle, E.W., Sayers, D.E. and Moor, E.B., *J.Chem.Phys.* 1977, 67, 3831.
- [2] Joyner, R.W., in "Applications of Synchrotron Radiation to the Study of Large Molecules of Chemical and Biological Interest" p.114, (Ed.Cundall, R.B.and Munro, I.H.), S.R.C Daresbury Lab., 1979.
- [3] Friedman, R.M., Freeman, J.J. and Lytle, E.W., *J.Catalysis*, 1978, 55, 10.
- [4] 陆坤权、戴声伟、李晨曦、常龙存、赵雅琴, 物理, 1986, 15, 99.
- [5] Lu Kunquan, Wan Jun, Jiang Wei, *Chinese Phys.Lett.* 1986, 3, 341.
- [6] Lu Kunquan and Wan Jun, *Phys.Rev.B*, March(1987), in press.
- [7] Teo, B.K., "EXAFS Spectroscopy Techniques and Applications", Plenum Press, New York, 1981.
- [8] 李晨曦、陆坤权、赵雅琴, 待发表。
- [9] Stern, E.A., Sayers, D.E. and Lytle, E.W., *Phys.Rev.*, 1975, B 11, 4836.

THE STUDY OF STRUCTURE AND PHASE CONTENT IN NiO/ α -Al₂O₃ CATALYST BY EXAFS

Chen Zhixue

(Central Laboratory, Sichuan University)

Zhao Yaqin Lu Kunquan*

(Institute of Physics, Academia Sinica)

ABSTRACT

The structure and phase content in industrial catalyst NiO/ α -Al₂O₃ before and after reaction were studied by EXAFS. Part of NiO in the catalyst is reduced to Ni phase. The reducing amount is different for the samples located at different height of the reactor. The phase contents of NiO and Ni were measured and the local structure around Ni atoms was measured by using mixed phase EXAFS analysis method. The results show that the average coordination number of Ni atom in Ni phase is decreased compared with metal Ni. This is caused by more Ni atoms located at surface state. The dimension of Ni cluster is estimated. Meanwhile there is no obvious change of the environment of Ni atom in NiO phase before and after reaction.