

NiO/ γ -Al₂O₃ 催化剂中 NiO 与 γ -Al₂O₃ 间的相互作用*

张玉红 熊国兴 盛世善 刘盛林 杨维慎

(中国科学院大连化学物理研究所 催化基础国家重点实验室, 大连 116023)

摘要 利用溶胶-凝胶法制备了不同含量的 NiO/ γ -Al₂O₃ 催化剂, 通过 XRD, XPS 和 TPR 等技术考察了制备方法、NiO 含量和焙烧温度对催化剂结构和 Ni 存在状态的影响, 发现溶胶-凝胶法制备的催化剂活性组分 NiO 与担体 γ -Al₂O₃ 间具有强相互作用. 详细地讨论了 Ni 物种的还原状态与以“Ni⁰”为活性中心的催化反应的活性之间的关系. 溶胶-凝胶法制备的催化剂经高温焙烧后, Ni 以一种尖晶石结构的固溶体形式存在, 这种固溶体态尖晶石可能会抑制 Ni 的烧结和流失, 提高催化剂的稳定性.

关键词: 溶胶-凝胶法, NiO/ γ -Al₂O₃, Ni 物种, NiO 与 γ -Al₂O₃ 间的相互作用

学科代码: B030301, B030102

溶胶-凝胶法是一种不仅活性组分而且载体也可从溶液出发制备的技术. 近十年来, 溶胶-凝胶法制备的催化剂由于其具有高均一、易调控、以及优异的催化性能(包括高稳定性)^[1]而受到了催化学术界的广泛关注, 并很快成为研究的热点.

氧化铝上负载镍基的催化剂是工业上广泛应用的催化剂. 催化剂的活性与选择性与 Ni 物种有着紧密关系, 诸如 XRD^[2,3]、XPS^[4,5]、EXAFS^[6]、TPR^[7,8]等技术都已被应用来试图揭示镍与氧化物间的相互作用. 在大多数研究中认为 NiO 与 γ -Al₂O₃ 间的相互作用的强弱和镍物种的存在形式与镍的含量和焙烧温度有关, 低镍含量和高温焙烧都利于加强镍与氧化铝间相互作用生成尖晶石结构. 本文利用溶胶-凝胶法和浸渍法制备了两种 NiO/ γ -Al₂O₃ 催化剂, 通过 XRD、TPR、XPS 的物理化学技术的表征, 考察比较了不同方法制备的催化剂中 NiO 与 γ -Al₂O₃ 的相互作用和镍物种存在形态.

1 实验

1.1 催化剂的制备

以 PURAL SB 粉(德国 Condea 公司生产)为原料, 加入一定量 HNO₃ 解胶, 制成 AlOOH 溶胶. 再通过对 γ -AlOOH 溶胶进行修饰引入活性组份 Ni(NO₃)₂, 经干燥焙烧制成催化剂 ML. 同时, 以常规浸渍法浸渍普通担体制得的催化剂 IT 为参照催化剂. 催化剂将表示为 NX, 其中 N 代表催化剂的名称(如 ML, IT 等), X 代表催化剂中 NiO 的负载量(NiO 的质量分数).

1.2 催化剂的表征

XRD 分析在 Rigaku D/MAX-RB 型 X 射线衍射仪上进行, Cu K α 射线, 电压 40mV, 电流

1998-09-21 收到初稿, 1999-03-26 收到修改稿. 联系人: 熊国兴. E-mail: gxxiong @ ms. dicp. ac. cn. * 国家自然科学基金资助(29392003)及中科院重大基础研究项目

100mA. XPS 在 VG ESCALAB MK-2 X 光电子能谱仪上进行, 激光源为 Al K α , 240W, 12kV, 仪器基压为 2×10^{-8} Pa, 工作压强为 $8 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-6}$ Pa. 程序升温还原(TPR)所用催化剂装量以 Ni 的含量为 7 mg 为准, 在 Ar 气流($20\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$)预处理 0.5h 后, 切换到 5% (ϕ_{H_2}) 的氢氮混合气进行 TPR 测试, 气体流速为 $20\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 温度从 100°C 升到 1000°C , 升温速率为 $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$.

2 结果与讨论

2.1 催化剂的结构表征

在 NiO/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂中 NiO 与 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 很容易发生作用生成 NiAl_2O_4 , 而由于 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 NiAl_2O_4 的 XRD 衍射谱线大部分重合, 为我们的数据分析带来困难. 图 1 和表 1 根

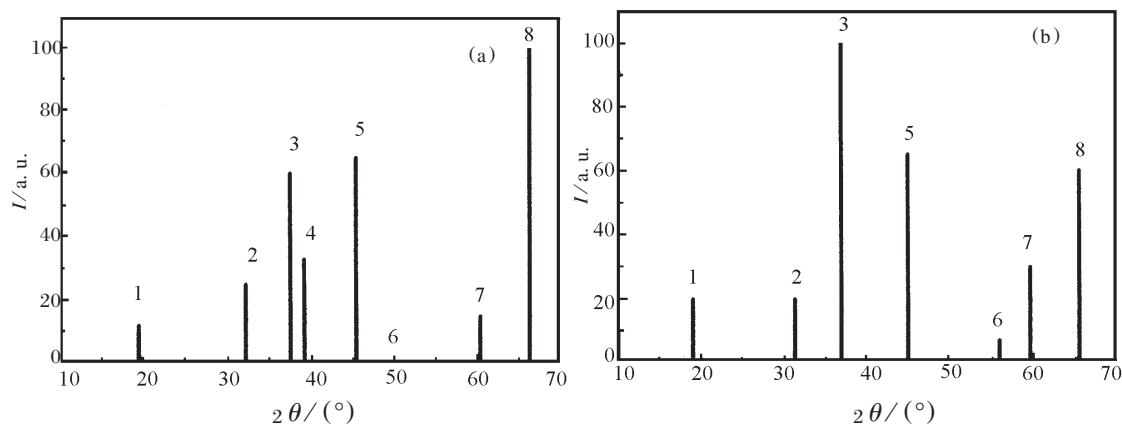


图 1 (a) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 (b) NiAl_2O_4 的标准 XRD 谱图

Fig. 1 The standard XRD spectra of (a) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and (b) NiAl_2O_4

据

表 1 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 NiAl_2O_4 的标准 XRD 谱线衍射强度

Table 1 The standard diffraction intensity of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and NiAl_2O_4

Peak number	1	2	3	4	5	6	7	8
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	$2\theta/^\circ$	19.45	32.24	37.56	39.23	45.45	60.45	66.43
	I	12	25	60	33	65	15	100
NiAl_2O_4	$2\theta/^\circ$	19.06	31.4	37.0	45.0	55.96	59.66	65.52
	I	20	20	100	65	7	30	60

JCPDS 卡分别列出了 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 NiAl_2O_4 的标准 XRD 谱图和相对衍射强度值^[9]. 可以看出二者的 XRD 谱图主要有以下三点不同: (i) 对于 4 号谱线, 只出现在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的 XRD 谱线中, 而在 NiAl_2O_4 中没有, 但在实际测试中, 由于 3 号谱线宽化, 经常覆盖 4 号谱线, 使这一区别表现得并不明显; (ii) 对于 6 号谱线, 只有 NiAl_2O_4 具有, 而 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 没有, 但在实际中, 6 号谱线强度很低, 不易观察到; (iii) 3 号峰和 8 号峰衍射强度比有明显的不同, 对于 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $I_3/I_8 = 60/100$, 而对于 NiAl_2O_4 则为 $I_3/I_8 = 100/60$. 上述这些区别将作为本文后面晶相结构分析的

主要依据。

图 2 是不同 Ni 含量的催化剂经低温 550°C 焙烧后的 XRD 谱图。可以发现它们大多为 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶相。当 NiO 含量为 15% 时, 溶胶 - 凝胶法制备的催化剂 ML-15, 并没有出现 NiO 的特征衍射峰, 而常规浸渍法制备的催化剂 IT-15 的衍射峰中出现了 NiO 晶相衍射峰 ($2\theta = 43.3, 62.9$), 由于在此温度下焙烧的 ML-15 和 IT-15 催化剂相应担体的表面积相近, 大约为 $160\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 左右, 因此, 可以说明在溶胶 - 凝胶法制备的催化剂上, NiO 在催化剂上的分散量大于浸渍法制备的催化剂。

图 3、图 4 分别显示了 ML-15 和

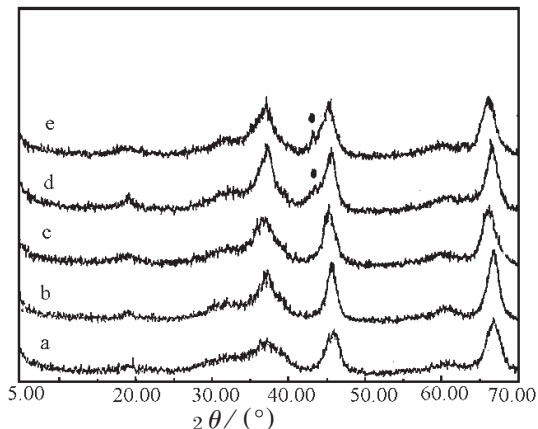


图 2 550°C 焙烧的催化剂的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD spectra of catalysts calcined at 550°C

a) ML-(3.5); b) IT-(3.5); c) ML-(15); d) IT-(15);

e) ML-(20); • NiO

The number in parentheses is mass fraction of NiO

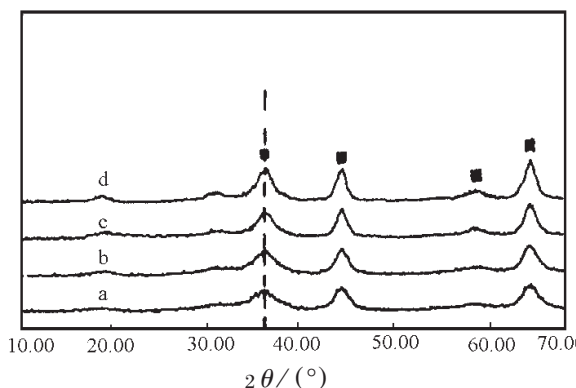


图 3 不同温度焙烧的 ML-15 的 XRD 谱图

Fig. 3 XRD spectra of ML-15 catalyst calcined

a) 550°C, b) 650°C, c) 750°C, d) 850°C

■ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

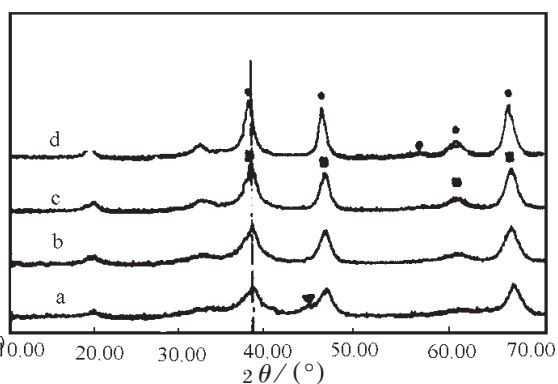


图 4 不同温度焙烧的 IT-15 的 XRD 谱图

Fig. 4 XRD spectra of IT-15 catalyst calcined

a) 550°C, b) 650°C, c) 750°C, d) 850°C

■ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ● NiAl_2O_4 ▼ NiO

IT-15 催化剂经不同温度焙烧 3h 后的 XRD 谱图。可以发现对于溶胶 - 凝胶法制备的催化剂 ML-15, 在焙烧温度为 550 - 850°C 时, 催化剂的晶相没有发生变化, 以 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶相为主。而对于 IT-15, 当焙烧温度在 750°C 以下时, 主要表现为 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 当焙烧温度升高为 850°C, 晶相发生变化, 主要为 NiAl_2O_4 晶相。同时发现 IT-15 在 550°C 焙烧时生成的 NiO 晶相经高温焙烧后与担体发生作用生成 NiAl_2O_4 晶相。另外, 从高温 850°C 焙烧不同时间后的 ML-15 和 IT-15 催化剂的 XRD 谱图中(表 2 列出了它们在 850°C 焙烧不同时间后的 XRD 谱线衍射强度), 可以发现 IT-15 催化剂随焙烧温度升高逐渐形成完整 NiAl_2O_4 晶型, 至 50h 时已经变成完整的 NiAl_2O_4 晶相, 而 ML-15 催化剂随焙烧时间晶相变化不明显, 经 100 h 焙烧, 晶相变化不大, 说明溶胶 - 凝胶法制备的催化剂具有良好的热稳定性。结合后面的 XPS、TPR 结果, 可以认为这种谱线可能是由高分散的 NiAl_2O_4 与 Al_2O_3 形成的一种类尖晶石结构的固溶体的晶相。

表 2 850℃不同时间焙烧的 ML-15 和 IT-15 催化剂的 XRD 衍射强度

Table 2 The diffraction intensity of ML-15 and IT-15 catalysts calcined at 850℃ for different times		1	2	3	4	5	6	7	8
Peak number		19.3	32.0	37.3	39.2	45.3	56.0	60.0	66.0
($2\theta \pm 0.5$)/($^{\circ}$)									
ML-15	2.5h	31	34	88	-	83	-	32	100
	25h	28	27	89	-	73	-	27	100
	50h	29	28	97	-	76	-	28	100
	100h	30	26	89	-	65	12	25	100
IT-15	2.5h	30	29	100	-	87	13	25	88
	25h	30	25	100	-	81	12	28	80
	50h	29	27	100	-	76	11	26	68

2.2 催化剂表面 Ni 物种的分析

我们分别对经 850℃焙烧的催化剂 ML-3.5, IT-3.5, ML-15 和 IT-15 进行了 XPS 表征, 它们的 Ni $2p_{3/2}$ 的 XPS 谱峰均在 857.0eV 左右. 我们已知 Ni 物种 XPS 谱峰的归属情况为: Ni - 852.3eV、NiO - 853.0 ~ 853.7eV, Ni $_2$ O $_3$ - 856.4 ~ 856.9eV, NiAl $_2$ O $_4$ - 857.1eV. 所以可以认为催化剂中 Ni 物种是 Ni $_2$ O $_3$ 或 NiAl $_2$ O $_4$, 但由于 Ni $_2$ O $_3$ 是 Ni 物种被深度氧化后才生成, 而在我们催化剂制备过程中未经深度氧化, 因此, 催化剂表面 Ni 物种为 NiAl $_2$ O $_4$.

2.3 TPR 表征

图 5 为不同温度焙烧的不同 Ni 负载量的 ML 和 IT 催化剂的 TPR 谱图. TPR 的最大还原

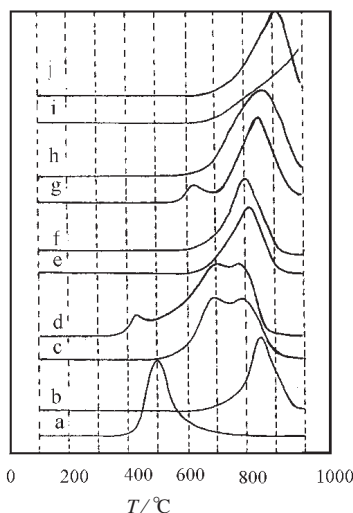


图 5 TPR 谱图

Fig. 5 TPR profiles

- (a)NiO; (b)NiAl $_2$ O $_4$; (c)IT-3.5; (d)IT-15
 (e)ML-3.5; (f)ML-15; (g)IT-3.5; (h)IT-15
 (i)ML-3.5; (j)ML-15
 (a) - (f) : calcined at 550℃
 (g) - (j) : calcined at 850℃

峰温越高, 说明催化剂上的 Ni 物种越难还原. 我们发现溶胶 - 凝胶法制备的催化剂比常规催化剂难还原; 低 NiO 负载量的催化剂比高含量催化剂难还原. 因为由 Ni $^{2+}$ 还原为 Ni 0 的过程中没有其它中间态, 所以不同温度段的氢耗峰可以归属为不同状态 Ni 的还原. ML 催化剂的单一 TPR 还原峰说明溶胶 - 凝胶法制备的催化剂 Ni 物种的状态均匀单一, 而常规方法制备的催化剂 Ni 的分散状态并不单一. 我们根据峰温位置划分为三个温度段: (I) 300 ~ 550℃; (II) 550 ~ 750℃; (III) 750℃以上. 图 5a, 5b 分别为纯晶相 NiO 和 NiAl $_2$ O $_4$ 的 TPR 谱图, 它们最大还原峰峰温分别为 500℃ (I 区) 和 850℃ (III 区) 左右. 550℃焙烧时, 对于 IT 催化剂, 当 Ni 含量低时, 催化剂的还原峰位 (图 5c) 在 II 区和 III 区, 并且这两个还原峰彼此相连, 当 Ni 含量高时 (图 5d), 其还原峰除在 I 区有一个还原峰外, 其它与低含量 IT-3.5 的还原峰相似; 而对于 ML 催化剂 (图 5e, 5f), 无论是 Ni 含量高还是低, 它们都只有一个还原峰, 峰值在 III 区, 为 800℃左右. 经 850℃焙烧后, 它们的还

原峰都向高温区域移动,对于 IT 催化剂(图 5g, 5h),除 IT-3.5 在 II 区有一个小还原峰,IT-15 和 IT-3.5 的最大还原峰在 III 区,大致为 850℃,与晶相 NiAl_2O_4 的还原峰峰位相同.而对于 ML 催化剂,还原峰更倾向高温区域,高 Ni 含量的催化剂 ML-15(图 5i)的还原峰大致在 900℃,而低含量催化剂 ML-3.5(图 5j)的还原峰当还原温度高达 1000℃时仍未达到峰顶.

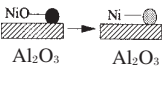
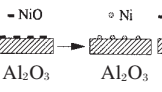
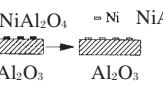
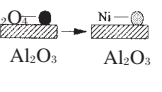
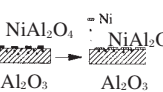
2.4 Ni 物种的归属

Zielinski 等的研究^[7]表明,由于 NiO 与 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 之间的相互作用,表面存在着两种状态的 NiO,可分别表示为自由的和固定的 NiO,自由的 NiO 保持着体相 NiO 的性质,而固定的 NiO 则可能是 NiO 与 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体表面形成表面态计量的或非计量的铝酸盐,它比体相 NiO 更难还原. Scheffer^[10]将 Ni 的分散状态作了以下归属:430~630℃的还原峰归属为高分散无定形表面 Ni^{2+} 的还原,这是一种八面体配位的 Ni,称为 NiO(α);770℃左右的还原峰归属为一种表面 NiO 称为 NiO(β)的还原,它与 NiO(II)还原能力的不同是由于 Ni 与载体间的相互作用强度不同引起;对于 870℃左右的还原峰认为是一种稀释的 NiAl_2O_4 相的还原,并且这一新相存在于载体中,而不仅是载体表面. Rynkowski^[11]通过 TPR 和 TRO 的分析认为 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体上 NiO 除了自由的 NiO 外,仍以两种模式固定在载体中.

我们结合 XRD 和 TPR 的结果,对 Ni 在不同方法制备的催化剂上的状态作以下归属.发现只有纯体相 NiO 还原峰和 550℃焙烧的 IT-15 的一个小还原峰出现在温度 I 区内,而 550℃焙烧的 IT-15 的 XRD 谱图显示了 NiO 晶相的存在,因此可认为 I 区域内的还原峰是由晶相 NiO 的还原引起.这是由于 Ni 担载量大于单层分散阈值后, NiO 容易聚集在一起,在载体表面形成 NiO 三维晶相,称为自由的 NiO,它的还原与体相 NiO 的还原相似(如样品 d 中 400~500℃间的还原峰).当低温焙烧时, NiO 与载体间的相互作用,使 NiO 分散在载体表面,由于相互作用强度不同,有的形成“Ni-O-Al”键,以尖晶石形式分散在载体表面;有的没有形成“Ni-O-Al”键,以高分散态 NiO 形式分散在载体表面.我们将与载体没有形成“Ni-O-Al”键的 NiO 称为分散的 NiO,形成“Ni-O-Al”键的 NiO 称为固定的 NiO.由于与载体间的相互作用而使分散的 NiO 的还原能力下降,还原温度高于体相 NiO 的还原温度,但与载体间并没有形成“Ni-O-Al”键,其相互作用显然弱于固定的 NiO,它的还原温度低于固定的 NiO 的还原温度.因此,可认为温度 II 区的还原归属为分散的 NiO 的还原,温度 III 区的还原归属于固定的 NiO 的还原,而固定的 NiO 还原峰值的不同可以归诸于固定的 NiO 形态上的差异.由于焙烧温度低, NiO 虽与载体形成“Ni-O-Al”键,但不能促使生成 NiAl_2O_4 晶相,而是以表层尖晶石态存在,它的还原温度低于晶相 NiAl_2O_4 的还原温度.在 550℃焙烧时,对于 IT 催化剂由于 NiO 与载体间相互作用不均一,而使 Ni 以分散的 NiO 和表层尖晶石两种形式分散在载体表面;而溶胶-凝胶法制备的催化剂 ML,由于这种强相互作用在催化剂制备的溶胶状态时就形成 Ni-O-Al 键^[18],并且这种相互作用强度均一, Ni 以单一的表层尖晶石的形式分散在载体表面.对于 850℃焙烧的催化剂,发现 IT 催化剂的还原峰值与体相 NiAl_2O_4 的还原峰值相近,同时从 XRD 谱线分析 850℃焙烧的 IT 催化剂为 NiAl_2O_4 晶相,因此我们认为对于 IT 催化剂经 850℃焙烧后, Ni 主要以晶相 NiAl_2O_4 形式存在. IT-3.5 的两个还原峰可能是由于相互作用不均一而使 Ni 的分散状态不均一所导致.而对于 ML 催化剂其还原温度远高于体相 NiAl_2O_4 的还原温度,但在 XRD 中并没有检测到 NiAl_2O_4 晶相.我们认为这可能是由于溶胶-凝胶法制备的催化剂中 Ni 与载体间相互作用很强,并且强度均一,在高温焙烧中很难烧结形成 NiAl_2O_4 大晶粒,这种尖晶石结构的 Ni 物种由于结构与 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相似,在高温焙烧过程中,向 Al_2O_3

载体的次表层或体相扩散与 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 形成一种类尖晶石结构的固溶体, 由于这种固溶体不同于完整有序的晶型 NiAl_2O_4 结构, 因而从 XRD 上不能检测到 NiAl_2O_4 晶相. 当被还原时, 类尖晶石结构的 Ni 物种由体相扩散到表相而需额外的能量, 因此它的还原温度高于晶相的 NiAl_2O_4 的还原温度. 我们认为 850℃ 焙烧的 ML 催化剂中 Ni 以一种新相—类尖晶石结构的固溶体形式分散在催化剂表层, 次表层甚至体相. 综上所述 Ni 在催化剂上的状态主要分为三种: 自由的 NiO、分散的 NiO 和固定的 NiO, 而这种固定的 NiO 又可以大致区分为三种形态: 微晶态 NiAl_2O_4 、晶相 NiAl_2O_4 和类尖晶石结构的固溶体. 这些不同形态 Ni 物种的示意图与实验获得的晶相结构和还原行为等表征结果一起列于表 3.

表 3 在 $\text{NiO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上不同状态 Ni 物种分类及其性能
Table 3 The different Ni species on $\text{NiO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and their properties

state of Ni in $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$	free NiO	dispersed NiO	fixed NiO		
			surface NiAl_2O_4	crystalline NiAl_2O_4	spinel-like solid solution
XRD	NiO phase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ phase	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ phase	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ phase	NiAl_2O_4 phase	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ phase
TPR (°C)	300 ~ 550	550 ~ 750	750 ~ 800	800 ~ 870	above 870
model of $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ reduced to $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$					

在大多数反应中, Ni 以 Ni^0 的形式作为催化反应的活性中心^[12], 因此上述几种不同状态 Ni 的还原状态与反应的活性和选择性有着紧密的关系. 对于自由的 NiO, 它的还原是由大晶粒的 NiO 晶粒还原为大晶粒的 Ni^0 晶粒^[7], 这种 Ni^0 的活性很低. 对于分散的和固定的 NiO, 它们都可以还原为小晶粒的 Ni^0 , 与大晶粒 Ni^0 相比, 增多了反应活性位, 促进了反应活性的提高. 但是由于分散的 NiO 与载体间相互作用较弱, 还原出的 Ni^0 与载体间相互作用也较弱, 容易引起 Ni^0 的流失与烧结. 而对于固定的 NiO, 在反应还原气氛下还原出的 Ni^0 周围有许多 Al_2O_3 ^[7], 并且有很强的相互作用, 从而能够阻碍 Ni^0 的烧结. 对于大晶粒的 NiAl_2O_4 使还原出的 Ni^0 晶粒较大, 而容易引起 Ni^0 的流失与烧结. 在反应过程中, 总是伴随着活性中心的流失, 暴露在表面的 Ni^0 中心越多, 它流失的机会也就越多. 对于微晶态 NiAl_2O_4 经还原后在载体表面形成大量的 Ni^0 中心, 随着反应的进行, Ni^0 不断的流失, 致使反应活性下降. 而对于固溶态的 NiAl_2O_4 在还原时, 表面的 Ni 先被还原为 Ni^0 , 提供反应活性中心, 当表面 Ni^0 发生流失后在表面形成空位, 这些空位产生驱动力使体相的 Ni 扩散到表相还原为 Ni^0 来弥补流失的 Ni^0 . 因此我们认为这种固溶态的 NiAl_2O_4 可能会有利于抑制 Ni 的烧结与流失, 提高催化剂的稳定性. 在我们进行的甲烷部分氧化制合成气反应中^[13], 溶胶-凝胶法制备的催化剂在高空速下仍能保持高反应活性的性能部分地验证了这种 Ni 的状态与反应活性对应的关系.

3 结 论

综上所述, 对于 $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂, 制备方法、NiO 含量和焙烧温度对催化剂中活性组分 NiO 与担体间的相互作用及 Ni 的存在状态有着重要的影响. 溶胶-凝胶法、低 NiO 含量和高温焙烧都利于加强 NiO 与 Al_2O_3 间的相互作用, Ni 容易以类尖晶石的形态存在. 对于溶胶-

凝胶法制备催化剂经高温焙烧后, 这种强的相互作用及尖晶石与氧化铝结构的相似性, 使 Ni 以一种尖晶石结构的固溶体形式存在, 这种固溶体态的尖晶石可能会抑制 Ni 的烧结和流失, 提高催化剂的稳定性.

参 考 文 献

- 1 Cauqui M A, Rodriguez-Izquierde J M. *J. Non-Cryst. Solids*, **1992**, **147 & 148**: 724
- 2 Jacono M Lo, Schiavello M, Cimico A. *J. Phys. Chem.*, **1972**, **75**: 1044
- 3 Scheffer B, Heijeinga J J, Moulijn J A. *J. Phys. Chem.*, **1987**, **91**: 4752
- 4 Gavalas G R, Phichitkul C, Voecks G E. *J. Catal.*, **1984**, **88**: 54
- 5 Wu M, Hercules D H. *J. Phys. Chem.*, **1979**, **83**: 2003
- 6 Kulkarni G U, Sankar G, Rao C N R. *J. Catal.*, **1991**, **131**: 491
- 7 Zielinski J. *J. Catal.*, **1982**, **76**: 157
- 8 De Bokx P K, Wassenberg W B A, Geus J W. *J. Catal.*, **1987**, **104**: 86
- 9 Powder Diffraction File, International Centre for Diffraction Data JCPDS
- 10 Scheffer B, Molhoek P, Moulijn J A. *Appl. Catal.*, **1989**, **46**: 11
- 11 Rynkowski J M, Paryczak T, Lenik M. *Appl. Catal. A: General*, **1993**, **106**: 73
- 12 Miao Q, Xiong GX, Sheng SS, *et al. Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1996**, **101**: 453
- 13 Zhang Yuhong(张玉红), Xuling(许 苓), Xiong Guoxing(熊国兴), *et al. Cuihua Xuebao(催化学报)*, **1998**, **19**(6): 550

Interaction of NiO with γ -Al₂O₃ Supporter of NiO/ γ -Al₂O₃ Catalysts*

Zhang Yuhong Xiong Guoxing Sheng Shishan Liu Shenglin Yang Weishen

(State Key Laboratory of Catalysis, Dalian Institute of Chemical Physics, The Chinese Academy of Science, Dalian 116023)

Abstract A series of NiO/ γ -Al₂O₃ catalysts were prepared by sol-gel method. The effects of the methods of preparation, the nickel content and the calcined temperature on the structure and existing forms of nickel species of NiO/ γ -Al₂O₃ catalysts were investigated using XRD, XPS and TPR. The results suggested that the interaction between NiO and γ -Al₂O₃ affected the oxidic nickel speies. Nickel oxide was found to appear in the catalysts in three forms, as “free”, “dispersed” and “fixed” oxides. The occurrence of the fixed form of the oxide in the catalysts was connected with the formation of nickel aluminate. The effect of the reaction of these different nickel species on the performance of the catalysts was dicussed. For the catalysts prepared by sol-gel method, after calcined at higher temperature, nickel species present as a spinel-like structure solid solution, which could restrain nickel loss and sintering and improve the thermal stability of catalysts.

Keywords: Sol-gel method, NiO/ γ -Al₂O₃, Ni species, Interaction between NiO and γ -Al₂O₃

Received 1998-09-21, revised 1999-03-26. Correspondent: Xiong Guoxing.

* The Project Supported by NSFC(29392003)