

镍前驱体对非负载型镍催化剂上甲烷分解活性的影响

张 微^{1,2}, 葛庆杰¹, 徐恒泳¹¹中国科学院大连化学物理研究所, 辽宁大连 116023²中国科学院研究生院, 北京 100049

摘要: 分别以硝酸镍和乙酸镍为前驱体, 采用沉淀法制备了非负载型 Ni 催化剂, 运用 X 射线衍射、H₂-程序升温还原及 CH₄ 程序升温表面反应对催化剂进行了表征, 并考察了 Ni 催化剂上 CH₄ 分解反应活性。结果表明, 以乙酸镍为前驱体制得的 NiO 样品粒子尺寸较小, 较易被还原, 还原后得到的催化剂催化 CH₄ 分解活性和稳定性较高; 而以硝酸镍为前驱体制得的 NiO 样品粒子尺寸较大, 较难被还原, 还原后催化剂上 CH₄ 分解活性和稳定性较低。制备过程中乙酸镍与溶剂乙二醇所形成的配合物是获得尺寸较小 NiO 样品的关键。

关键词: 硝酸镍; 乙酸镍; 氧化镍; 非负载型催化剂; 甲烷; 分解

中图分类号: O643

文献标识码: A

Influence of Nickel Precursors on Catalytic Activity of Non-supported Ni for Methane Decomposition

ZHANG Wei^{1,2}, GE Qingjie^{1,*}, XU Hengyong^{1,*}¹Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, Liaoning, China²Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract: Non-supported nickel oxide catalyst samples were prepared by precipitation using different nickel precursors. The influence of nickel precursors on catalyst behavior was investigated by X-ray diffraction, H₂ temperature-programmed reduction, CH₄ temperature-programmed surface reaction, and methane decomposition stability tests. The results showed that the particle size of the NiO sample prepared from a nickel acetate precursor (named NiO-A) was smaller than that of the NiO sample prepared from nickel nitrate (NiO-N). NiO-A could be reduced more easily than NiO-N, and the activity of the reduced NiO-A sample (Ni-A) for methane decomposition was higher than that of the reduced NiO-N sample (Ni-N). The complexation of nickel acetate with glycol was the key factor leading to the smaller NiO particles. The results of the catalytic stability tests showed that the Ni-A catalyst exhibited higher stability than the Ni-N catalyst.

Key words: nickel nitrate; nickel acetate; nickel oxide; non-supported catalyst; methane; decomposition

CH₄ 分解反应过程简单, 能耗低, 在生成理想清洁能源 H₂ 的同时, 还生成具有较高附加值的炭纳米材料^[1~4]。因此, CH₄ 分解反应具有重要的研究价值, 受到各国研究者的青睐^[5,6]。Ni 基催化剂以其较高的催化 CH₄ 分解活性和廉价易得而成为最常用的 CH₄ 分解催化剂。与负载型 Ni 基催化剂相比, 非负载型 Ni 催化剂催化 CH₄ 分解产生的炭材料, 无需

去除或分离 SiO₂ 或 Al₂O₃ 等载体便可使用, 应用范围更广。因此, 制备具有较高 CH₄ 分解活性及稳定性的非负载型 Ni 催化剂具有重要意义。

影响 Ni 基催化剂活性的因素很多, 如制备方法^[7,8]、还原条件^[9~12]和反应条件^[13]等。我们发现, 制备过程中洗涤溶剂对制得的非负载型 Ni 催化剂上 CH₄ 分解活性的影响很大^[7], 以乙醇为洗涤溶剂时

收稿日期: 2010-04-20.

联系人: 徐恒泳. Tel/Fax: (0411)84581234; E-mail: xuhy@dicp.ac.cn

葛庆杰. Tel/Fax: (0411)84379229; E-mail: geqj@dicp.ac.cn

基金来源: 国家重点基础研究发展计划(973 计划, 2005CB221401).

所得催化剂的活性较低,而以水为洗涤溶剂制备的 Ni 催化剂活性很高.此外,Ni 前驱体对所得 Ni 基催化剂活性的影响也很大.章青等^[14]发现以乙酸镍为前驱体制得的 Ni/C 催化剂上乙醇气相羰化活性和选择性都高于由硝酸镍、氯化镍或乙酰丙酮化镍制得的催化剂.任世彪等^[15]也研究了 Ni 前驱体对 Ni/ γ - Al_2O_3 催化剂上 α -蒎烯加氢活性的影响,发现用乙酸镍制备的 Ni/ γ - Al_2O_3 催化剂活性远高于以硝酸镍制得的催化剂活性.然而,Ni 前驱体对非负载型 Ni 催化剂上 CH_4 分解活性的影响还未见文献报道.因此,本文以乙酸镍和硝酸镍为前驱体,采用沉淀法制备了非负载型 Ni 催化剂,通过 X 射线衍射(XRD)、程序升温还原(TPR)及 CH_4 程序升温表面反应(CH_4 -TPSR)等手段对催化剂进行了表征,考察了 Ni 前驱体对非负载型 Ni 催化剂上 CH_4 分解反应活性的影响.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

分别以乙酸镍和硝酸镍为 Ni 前驱体,采用沉淀法制备非负载的 Ni 催化剂^[7].取 0.05 mol 的 Ni 盐溶解于 150 ml 乙二醇中,搅拌下逐渐升温至 120 °C,并恒温保持 30 min,然后缓慢滴加 500 ml 的 Na_2CO_3 水溶液(0.2 mol/L).所得到的沉淀陈化 1 h 后,过滤,以水洗至洗涤液电导小于 0.003 S/m,再将沉淀在 100 °C 干燥过夜,然后在 400 °C 焙烧 4 h.所得样品命名为 NiO-A 和 NiO-N;经 500 °C 下 H_2 (20 ml/min) 还原 30 min 后的样品分别命名为 Ni-A 和 Ni-N.

1.2 催化剂的表征

采用 Philips 公司 CM-1 型自动 X 射线粉末衍射仪测定样品的 XRD 谱,Cu K_α 射线($\lambda = 0.1543$ nm),管压 40 kV,电流 40 mA.样品的粒子尺寸由 Scherrer 公式算得.TPR 实验在自组装的反应装置上进行,催化剂装量 40 mg,在 Ar (30 ml/min) 中升温至 500 °C,吹扫 30 min 后降至室温,然后切换为 5% H_2 -95% Ar 混合气(30 ml/min),待色谱基线稳定后以 10 °C/min 进行程序升温.采用日本岛津 GC-8A 型气相色谱仪和 TCD 检测器检测耗氢量. CH_4 -TPSR 装置和催化剂用量同 TPR 实验.在 Ar (30 ml/min) 中升温至 500 °C,经 H_2 (20 ml/min) 还

原 30 min 后,Ar 吹扫 20 min,降至室温.然后切换为 20% CH_4 -80% Ar 混合气(30 ml/min),待质谱基线稳定后以 10 °C/min 进行程序升温.用瑞士 OmniStar 300 型质谱仪跟踪测定反应产物.用多离子连续扫描分别检测 $m/z = 2$ (H_2), $m/z = 15$ (CH_4) 及 $m/z = 16$ (CH_4) 的信号.

1.3 催化剂的评价

催化剂的评价在自制的固定床常压连续反应器中进行,催化剂用量 40 mg.反应前催化剂在 500 °C 经 H_2 (20 ml/min) 还原 30 min,用 Ar 吹扫 20 min 后,进气切换成 CH_4 (99.995%),空速 90 L/(g·h),进行 CH_4 分解反应.反应尾气(H_2 和 CH_4)用碳分子筛柱分离,Ar 为载气,采用日本岛津 GC-8A 型气相色谱仪进行在线分析. CH_4 转化率根据尾气中 H_2 含量计算, $X(\text{CH}_4) = 0.5c/(1-0.5c)$,式中 c 为尾气中 H_2 的百分含量.

2 结果与讨论

2.1 催化剂的物相

图 1 为分别采用乙酸镍和硝酸镍为前驱体制得的 NiO-A 和 NiO-N 样品的 XRD 谱.由图可见,两个样品都仅出现典型的 NiO(111),NiO(200) 和 NiO(311) 晶相特征衍射峰.这说明经 400 °C 焙烧时 Ni 盐均能完全分解为 NiO.根据 NiO(200) 晶面数据由 Scherrer 公式算得 NiO-A 和 NiO-N 样品中 NiO 的平均粒子尺寸分别为 6.9 和 8.8 nm.可见,Ni 前驱体对 NiO 的粒子尺寸有一定影响,以乙酸镍为前驱体制得的 NiO 的粒子尺寸更小.

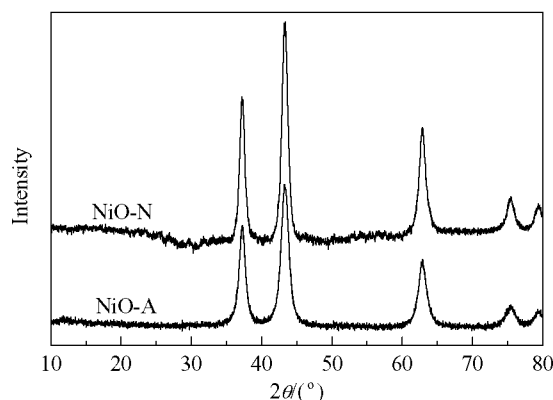


图 1 NiO-A 和 NiO-N 样品的 XRD 谱

Fig. 1. XRD patterns of the NiO-A and NiO-N samples prepared from nickel acetate and nickel nitrate, respectively.

章青等^[14]发现, 由于乙酸镍可高度分散在活性炭 (AC) 表面, 经过高温焙烧后与活性炭之间作用力加强, 使得 NiO 晶粒不易烧结. 因此, 在不同 Ni 盐制备的 Ni/AC 催化剂中, 由乙酸镍制得的催化剂中的 NiO 粒子尺寸小于以硝酸镍为前驱体制得的催化剂. Wang 等^[16]指出, 当采用沉积沉淀法制备碳纳米纤维 (CNF) 负载的 Ni 催化剂时, 在沉淀开始之前乙酸镍与乙二醇会形成配合物, 滴加 Na_2CO_3 后, CO_3^{2-} 水解产生的 OH^- 会与 Ni 配合物形成 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 沉积在 CNF 载体表面, 从而制得尺寸较小、分散度较高的 Ni 基催化剂. 文献[17,18]指出, 采用加热含有金属乙酸盐的多元醇溶液的方法可制得层状结构的化合物, 这是因为乙酸盐与多元醇可形成醇盐配合物, 从而制备出层状结构的纳米颗粒. 然而他们都未对乙酸盐可与多元醇形成醇盐配合物的原因进行解释. 我们认为, 由于乙酸根为有机阴离子且体积较大, 与多元醇的分子体积比较匹配, 因而多元醇可取代乙酸根而形成醇盐配合物; 而硝酸根是无机阴离子, 分子体积较小, 与多元醇的分子体积相差很多, 二者不匹配, 导致硝酸盐不易被多元醇取代而形成醇盐配合物. 因此, 我们推测了本文 NiO-A 样品中 NiO 粒子尺寸更小的原因: 在制备过程中, 乙酸镍与乙二醇在开始沉淀前形成了配合物, 滴加 Na_2CO_3 后产生的 OH^- 会与 Ni 配合物形成 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 沉淀, 这种沉淀在烘干焙烧后所得 NiO 样品粒子尺寸较小; 由于硝酸镍不易与乙二醇形成配合物, 滴加 Na_2CO_3 之后所产生的 OH^- 只能与 Ni^{2+} 形成沉淀, 而这种沉淀在烘干焙烧后得到 NiO-N 样品中的 NiO 粒子尺寸较大.

Yang 等^[19]在研究金属 Pt 和 Ru 纳米粒子的制备时, 通过对乙二醇溶液组成的分析, 提出了乙二醇在溶液中的作用机理, 指出由于在制备过程中没有加入任何保护剂 (如 PVP), 因此认为乙二醇氧化后所产生的 CH_3COO^- 起到了稳定金属粒子的作用, 防止了金属粒子的聚集. 可见, 以乙酸盐为前驱体时, CH_3COO^- 稳定了金属离子, 因而所制备样品的 NiO 粒子尺寸较小.

图 2 为 Ni-A 和 Ni-N 样品的 XRD 谱. 可以看出, NiO-A 和 NiO-N 样品在 500°C 都能被 H_2 完全还原为金属 Ni; Ni-A 和 Ni-N 都具有典型的 Ni(111), Ni(200) 和 Ni(220) 晶相特征衍射峰. 根据

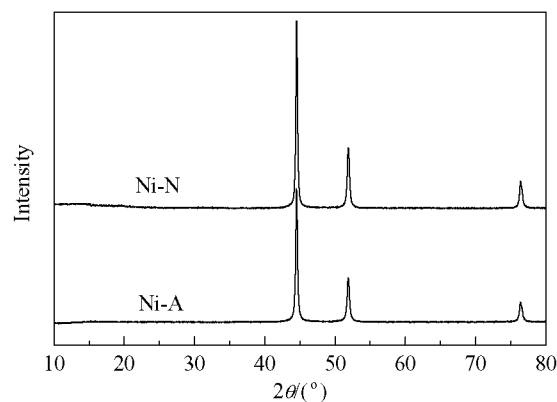


图 2 Ni-A 和 Ni-N 样品的 XRD 谱

Fig. 2. XRD patterns of the Ni-A and Ni-N samples obtained from reduction of NiO-A and NiO-N samples, respectively.

Ni(111) 晶面数据由 Scherrer 公式算得 Ni-A 和 Ni-N 样品的平均 Ni 粒子尺寸分别为 34.4 和 40.0 nm. 这进一步说明 Ni 前驱体同样影响了 Ni 催化剂中 Ni 粒子的尺寸.

2.2 催化剂的还原性能

图 3 为 NiO-A 和 NiO-N 样品的 H_2 -TPR 谱. 由图可见, NiO-A 和 NiO-N 样品分别在 333°C 和 354°C 左右出现一个还原峰. 可见, NiO-A 样品还原峰温更低, 说明 Ni 前驱体对 Ni 催化剂的还原有所影响. 结合 XRD 结果可知, NiO 粒子尺寸越小, 其还原温度越低, 反之亦然. 这与 Wang 等^[20]的结果一致. Bi 等^[21]曾研究了体相和表面氧化物的还原, 发现体相氧化铈纳米粒子较难被还原, 而表面的氧化铈粒子较易被还原. 因此, 可以推测, 本文粒子尺寸较小的 NiO-A 样品暴露的表面 NiO 物种较多, 故较易被还原; 而粒子尺寸较大的 NiO-N 样品含有的体相 NiO

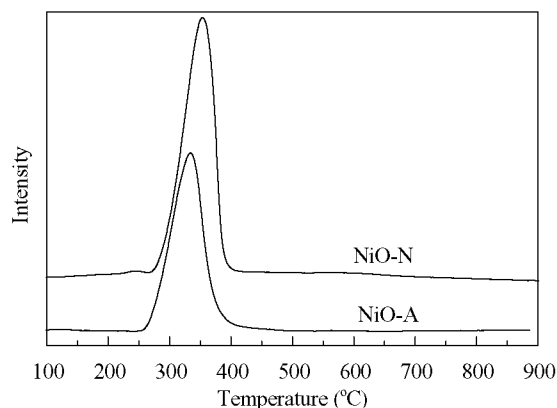


图 3 NiO-A 和 NiO-N 样品的 TPR 谱

Fig. 3. TPR profiles of the NiO-A and NiO-N samples.

物种较多,因而较难被还原.相对而言,NiO-A样品的还原峰较宽,这可能是由两种NiO样品的形貌不同引起的.Li等^[22]曾指出,NiO形貌对其还原的影响很大,具有片层状结构的NiO较难被还原.

2.3 催化剂的表面反应

图4为Ni-A和Ni-N样品的CH₄-TPSR谱.由图可见,Ni-N样品消耗的CH₄量明显小于Ni-A样品,说明Ni-A样品上CH₄分解活性更高.可见,Ni先驱体对Ni催化剂上CH₄分解活性的影响很大,其中以乙酸镍为先驱体所制备的Ni催化剂上CH₄分解活性更高.还可以看出,Ni-N样品在750℃之后还出现了CH₄的消耗峰,说明一部分Ni-N样品要在较高温度才能被活化.正因为此,该样品在较低温度时的活性低于Ni-A样品.结合XRD结果可知,以乙酸镍为先驱体所制备的Ni粒子尺寸较小(34.4 nm)的催化剂样品上CH₄分解活性更高.结合TPR结果可知,粒子尺寸较大的Ni-N催化剂只有在较高的温度下才被还原活化,故在750℃之后还会出现CH₄的消耗峰,且低温活性较低;反之亦然.这与文献[2,7,23,24]结果一致.由于Ni-A催化剂在催化CH₄分解过程中会生成炭材料,后者将逐渐覆盖活性位,导致Ni-A催化剂在高温时的活性降低.此外,已被活化的Ni粒子在高温时易烧结长大,也是Ni-A催化剂在高温时活性降低的原因.

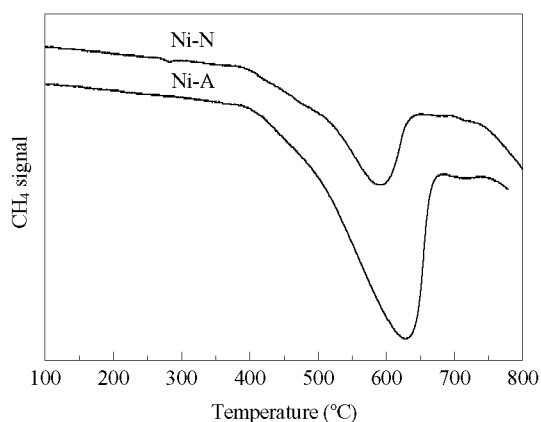


图4 Ni-A和Ni-N样品的CH₄-TPSR谱

Fig. 4. CH₄-TPSR profiles of the Ni-A and Ni-N samples.

2.4 催化剂上甲烷分解的活性

图5为Ni-A和Ni-N催化剂上CH₄分解反应的活性.由图可见,Ni-A样品上CH₄分解活性和稳定性都高于Ni-N样品.在所考察的时间范围内,

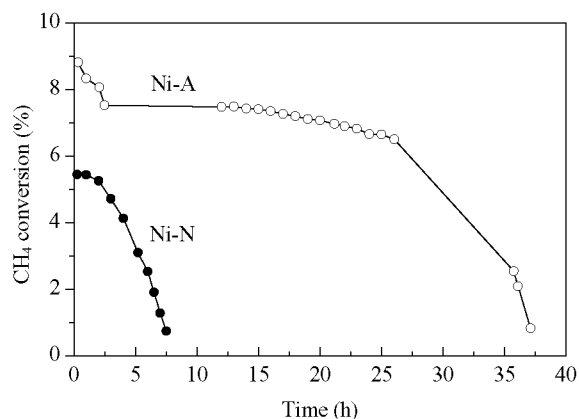


图5 Ni先驱体对Ni-A和Ni-N催化剂上甲烷分解活性的影响

Fig. 5. Effect of nickel precursors on methane decomposition activity of the Ni catalysts. Reaction conditions: 500 °C, 90 L/(g·h).

Ni-N样品上CH₄转化率在反应7.5 h后便由初始(0.25 h)时的5.66%降至0.75%;而Ni-A样品上CH₄转化率降低的速度较为缓慢,反应37 h后才由初始(0.3 h)时的8.22%降至0.84%.由于在一定范围内,尺寸较小的Ni催化CH₄分解的活性较高^[22],而XRD中Ni-A样品的粒子尺寸(34.4 nm)更小,因而活性更高.这与CH₄-TPSR结果一致.由此可见,Ni先驱体对Ni催化剂上CH₄分解活性的影响很大,其中以乙酸镍为先驱体制得的Ni催化剂上CH₄分解活性和稳定性更高.如前所述,由于乙酸镍与乙二醇在沉淀时会形成配合物,且乙酸根能够稳定NiO粒子,因而NiO样品中粒子的尺寸较小,较易被还原,还原后可得到Ni粒子尺寸较小的Ni催化剂.而粒子尺寸较小的Ni-A催化剂暴露在表面的Ni活性位更多,因而Ni-A催化剂的活性和稳定性更高.相比之下,由于硝酸镍不能与乙二醇形成配合物,最后制得的Ni-N催化剂中大部分Ni物种并未暴露在表面,导致催化CH₄分解的活性位较少,因而活性较低.

3 结论

Ni先驱体对Ni催化剂上CH₄分解活性的影响很大,在500℃,90 L/(g·h)的反应条件下,以乙酸镍为先驱体所制备的催化剂(Ni-A)上CH₄分解活性及稳定性较高,CH₄初始转化率达8.22%,且降低的速度较为缓慢(至37 h后才降至0.84%);而以硝酸镍为先驱体所制备的催化剂(Ni-N)上CH₄分解活

性及稳定性较差, CH₄ 转化率在反应 7.5 h 后就降至 0.75%。这是由于 NiO-A 样品粒子尺寸较小, 较易被还原, 而乙酸镍与乙二醇所形成的配合物是获得尺寸较小 NiO 样品的关键。

参 考 文 献

- 1 Park C, Engel E S, Crowe A, Gilbert T R, Rodriguez N M. *Langmuir*, 2000, **16**: 8050
- 2 Chambers A, Park C, Baker R T K, Rodriguez N M. *J Phys Chem B*, 1998, **102**: 4253
- 3 Lozano K, Barrera E V. *J Appl Polym Sci*, 2000, **79**: 125
- 4 Dai H J, Hafner J H, Rinzler A G, Colbert D T, Smalley R E. *Nature*, 1996, **384**: 147
- 5 Ashok J, Subrahmanyam M, Venugopal A. *Catal Surv Asia*, 2008, **12**: 229
- 6 Cunha A F, Órfão J J M, Figueiredo J L. *Appl Catal A*, 2008, **348**: 103
- 7 Zhang W, Ge Q J, Xu H Y. *J Phys Chem A*, 2010, **114**: 3818
- 8 许峥, 张鑾, 张继炎, 赵金保. 催化学报 (Xu Zh, Zhang L, Zhang J Y, Zhao J B. *Chin J Catal*), 2000, **21**: 309
- 9 Villacampa J I, Royo C, Romeo E, Montoya J A, Del Angel P, Monzón A. *Appl Catal A*, 2003, **252**: 363
- 10 尹红伟, 陈吉祥, 张继炎. 催化学报 (Yin H W, Chen J X, Zhang J Y. *Chin J Catal*), 2007, **28**: 435
- 11 Li G H, Hu L J, Hill J M. *Appl Catal A*, 2006, **301**: 16
- 12 周少君, 陈吉祥, 刘旭光, 张继炎. 催化学报 (Zhou Sh J, Chen J X, Liu X G, Zhang J Y. *Chin J Catal*), 2007, **28**: 498
- 13 Ashok J, Raju G, Reddy P S, Subrahmanyam M, Venugopal A. *J Nat Gas Chem*, 2008, **17**: 113
- 14 章青, 王会芳, 孙果宋, 黄科林, 方维平, 杨意泉. 应用化学 (Zhang Q, Wang H F, Sun G S, Huang K L, Fang W P, Yang Y Q. *Chin J Appl Chem*), 2009, **26**: 976
- 15 任世彪, 邱金恒, 王春燕, 许波连, 范以宁, 陈懿. 催化学报 (Ren Sh B, Qiu J H, Wang Ch Y, Xu B L, Fan Y N, Chen Y. *Chin J Catal*), 2007, **28**: 651
- 16 Wang C, Qiu J S, Liang C H, Xing L, Yang X M. *Catal Commun*, 2008, **9**: 1749
- 17 Poul L, Jouini N, Fievet F. *Chem Mater*, 2000, **12**: 3123.
- 18 Chakroune N, Viau G, Ammar S, Jouini N, Gredin P, Vau-lay M J, Fievet F. *New J Chem*, 2005, **29**: 355
- 19 Yang J, Deivaraj T C, Too H P, Lee J Y. *Langmuir*, 2004, **20**: 4241
- 20 Wang C B, Gau G Y, Gau S J, Tang C W, Bi J L. *Catal Lett*, 2005, **101**: 241
- 21 Bi Y D, Zhang W, Xu H Y, Li W Z. *Catal Lett*, 2007, **119**: 126
- 22 Li Y, Zhang B C, Xie X W, Liu J L, Xu Y D, Shen W J. *J Catal*, 2006, **238**: 412
- 23 Ermakova M A, Ermakov D Yu, Kuvshinov G G, Plyasova L M. *J Catal*, 1999, **187**: 77
- 24 Chen D, Christensen K O, Ochoa-Fernández E, Yu Zh X, Tøtdal B, Latorre N, Monzón A, Holmen A. *J Catal*, 2005, **229**: 82