文章编号：1006－544X（2005）04－0529－05

ZrO_2/Al_2O_3 复合载体中 ZrO_2 的晶相和晶粒尺寸对 Ni 基催化剂性能的影响

李 凝[1,2]，罗来涛[1]

（1. 南昌大学 化学系，南昌 330047；2. 桂林工学院 材料与化学工程系，广西 桂林 541004）

摘 要： 用沉积－沉淀和溶胶－凝胶等法在扩孔后的 Al_2O_3 基载体上分别制备了不同 ZrO_2 晶相和晶粒尺寸的负载型纳米 ZrO_2/Al_2O_3 复合载体，并用浸渍法制备了 Ni/ ZrO_2/Al_2O_3. 考察了纳米 ZrO_2 晶型结构和晶粒尺寸对 CO_2 重整 CH_4 催化剂 Ni/ ZrO_2/Al_2O_3 的性能影响. 结果表明，四方相 ZrO_2（t-ZrO_2）有利于提高催化剂的表面吸附性能和催化剂的稳定性，同时 t-ZrO_2 晶粒尺寸越小，活性物种的分散度越高，催化剂的活性好.

关键词： ZrO_2；ZrO_2/Al_2O_3 复合载体；晶相结构；崔化剂

中图分类号： TE642.9 **文献标识码：** A

在众多的催化剂载体中，二氧化锆同时拥有酸性、碱性、氧化和还原性能的金属氧化物，该氧化物属 p-型半导体，易于产生氧空穴，作为催化剂载体显示出相当可观的应用前景和重要的理论研究价值[1]. 二氧化锆具有四方相（t-ZrO_2）、单斜相（m-ZrO_2）和立方相 3 种晶相结构，不同晶相结构的二氧化锆表面酸量有明显的差异，t-ZrO_2 上酸位面密度约为 m-ZrO_2 一半，研究发现四方相二氧化锆对一些反应是较为活跃的晶相[2]，但 t-ZrO_2 处于亚稳定状态，在 650～750℃ 转变为 m-ZrO_2，导致比表面积急剧下降，作为催化剂载体，其应用受到较大限制。为克服这些缺点，笔者采用溶胶－凝胶和沉积－沉淀法在大孔氧化铝基载体上分别制备了不同粒径和不同晶相结构的二氧化锆负载型纳米 ZrO_2/Al_2O_3 复合载体，既能发挥纳米 ZrO_2 的特性，又能保持氧化铝热稳定性、大的比表面积和适宜的孔径. 同时在复合载体上负载金属镍，以二氧化碳重整甲烷为探针反应，考察了纳米二氧化锆的晶相结构和尺寸对催化性能的影响.

1 实验部分

1.1 载体的制备

1.1.1 Al_2O_3 基载体的制备 在 $Al(NO_3)_3$ 溶液中，加入 $w=10\%$ 的 $NH_3\cdot H_2O$ 溶液，pH 达 10 时停止滴加 $NH_3\cdot H_2O$，在水溶胶中加入适量的聚乙二醇－20000 作扩孔剂，连续搅拌 2 h，密闭陈化 24 h 后离心分离，120℃ 干燥 2 h，900℃ 焙烧 4 h，得样品备用.

1.1.2 负载型纳米 ZrO_2/Al_2O_3 复合载体的制备 （1）纯四方相负载型纳米 ZrO_2/Al_2O_3 复合载体. 在聚乙二醇－20000 溶液中加入 1.0 mol/L 的 $ZrOCl_2$ 溶液和 Al_2O_3 基载体，搅拌的同时加入适量十二烷基苯磺酸钠，连续搅拌 12 h，用 $NH_3\cdot H_2O$ 调节 pH 为 9～10，离心分离，洗涤除去 Cl^-（用 $AgNO_3$ 溶液检验），在水溶胶中加入 10 倍于溶胶的正丁醇，搅拌均匀后进行蒸馏，直至蒸干，650℃ 焙烧 4 h，所制得的复合载体记为 ZrAl-t1.

用上述方法直接将水溶胶在 120℃ 干燥 3 h，650℃ 焙烧 4h，得负载型纳米复合载体，记为 ZrAl-t2.

收稿日期： 2005－03－09

基金项目： 教育部高校博士点专项科研基金资助项目（20040403001）；江西教育厅科学研究基金资助项目（2005－102）

作者简介： 李 凝(1970－)，男，博士研究生，高级工程师，研究方向：催化材料与多相催化. E-mail：lining5891539@163.com

（2）四方相和单斜相混合负载型纳米 ZrO_2/Al_2O_3 复合载体. 在搅拌下将 1.0 mol/L 的 $ZrOCl_2$ 溶液浸渍 Al_2O_3 基载体，继续搅拌 12 h 后加入尿素溶液，50℃下反应 12 h，过滤、洗涤以除去 Cl^-，120℃干燥 3 h，650℃焙烧 4 h，得负载型纳米复合载体，记为 ZrAl-tm.

（3）纯单斜相负载型纳米 ZrO_2/Al_2O_3 复合载体. 按照文献[3]制备负载型纯 m-ZrO_2/ Al_2O_3 复合载体，记为 ZrAl-m.

以上复合载体中 1 g Al_2O_3 的 ZrO_2 的负载量均为 0.55 g.

1.2 催化剂的制备

以上述制备的负载型纳米 ZrO_2/Al_2O_3 复合物为载体，用等体积浸渍法制备了 $NiO/ZrO_2/Al_2O_3$ 催化剂，Ni 的负载量均为 $w=8.0\%$. 催化剂分别用 NiO/ZrAl-tm、NiO/ZrAl-t1、NiO/ZrAl-t2、NiO/ZrAl-m 表示.

1.3 催化剂的活性和稳定性评价

催化剂活性评价在固定床流动反应装置上进行，将 0.200 g 催化剂（0.28 ~ 0.45 mm）置于 U 型反应器中，在 750℃于 H_2 气氛中还原 1 h，反应条件为：混合反应气 $V(CH_4):V(CO_2)=2$、空速 2×10^4 mL/（h · g）、反应温度 800℃、常压. 气相色谱在线分析，TDX - 01 柱，TCD 检测. 催化剂活性以 CH_4 的转化率表示；积炭量 =（反应后催化剂的重量 - 反应前催化剂的重量）/反应后催化剂的重量.

1.4 样品的表征

X 射线衍射（XRD）分析在日本理学公司生产的 D8 型 X - 射线衍射仪上进行，实验条件为 CuKa 靶（波长 0.154 18 nm），电压 30 kV，电流 30 mA.

比表面积和孔径分布在北京分析仪器公司生产的 ST2000 型比表面与孔径分布测定仪上进行，N_2 作吸附气体，载气、平衡气均为 H_2，液氮温度下吸附，常温脱附.

H_2 - TPR 实验在自己组装的仪器上进行，将 0.200 g 催化剂于 850℃温度下用氮气吹扫 40 min 后，降至室温，通入 10% H_2 - 90% N_2（体积比）混合气（40 mL/min），以 10℃/min 的速度从室温升至 850℃.

CO_2 - TPD：将 0.200 g 催化剂在 750℃于 H_2 气氛（80 mL/min）中还原 1 h，然后用高纯氮气吹扫 30 min，冷至室温，在室温下吸附 CO_2 30 min 后，切换成高纯氮气（15 mL/min）并吹扫至基线稳定，以 10℃/min 的速度从室温升至 700℃.

2 结果与讨论

2.1 载体的物性和 ZrO_2 的晶相结构分析

基载体 Al_2O_3，ZrO_2/Al_2O_3 复合载体的比表面积和孔径分布如表 1 所示.

表 1 载体的比表面积和孔径分布

Table 1 Surface area and pore dispersion of supports %

样品	表面积/ ($m^2\cdot g^{-1}$)	孔径/nm				
		<5	5 ~ 10	10 ~ 20	20 ~ 30	>30
Al_2O_3	148.3	4.1	6.2	9.2	26.5	54.0
ZrAl-t1	113.2	3.8	11.2	22.4	45.6	15.0
ZrAl-t2	106.6	14.5	33.3	28.4	18.6	5.3
ZrAl-m	108.4	9.6	23.8	25.1	34.4	8.1
ZrAl-tm	105.5	11.8	28.4	30.5	21.7	7.6

从比表面积分析，负载纳米 ZrO_2 后，复合载体的比表面积比基载体都有所下降，其比表面积的大小顺序为 ZrAl-t1 > ZrAl-m > ZrAl-t2 > ZrAl-tm. 导致比表面积下降的原因是纳米 ZrO_2 进入了基载体的内表面，并在一定程度上堵塞了部分基载体的小孔，表 1 还表明，负载 ZrO_2 以后，大于 30 nm 的孔明显减少，相应的小孔数量增多，这与比表面积的变化规律是一致的. 根据 XRD 计算出纳米 ZrO_2 粒径（表 2），假设纳米 ZrO_2 以球形单层均匀的分布在基载体上，利用 ZrO_2 平均粒径和基载体的比表面积可算出 ZrO_2 颗粒的数目和总体积，再利用不同晶相结构的 ZrO_2 的密度求出每克基载体的理论负载 ZrO_2 量分别是：ZrAl-t1 为 0.558 g，ZrAl-t2 为 0.564 g，ZrAl-m 为 0.535 g，ZrAl-tm 为 0.527 g，与实际负载量（0.55 g）相比，都比较接近单层分布，其中的差异是由于各自的纳米粒径大小不同.

表 2 复合载体中 ZrO_2 的晶相组成及晶粒大小

Table 2 Composition of ZrO_2 phase and particle size

样品	w(t-ZrO_2) /%	w(m-ZrO_2) /%	w(γ-Al_2O_3) /%	w(δ-Al_2O_3) /%	晶粒尺寸 /nm
Al_2O_3	0.00	0.00	90.75	9.25	
ZrAl-t1	43.90	0.00	50.91	5.18	3.60
ZrAl-t2	44.50	0.00	50.41	5.08	5.64
ZrAl-m	0.00	45.40	51.36	5.23	6.36
ZrAl-tm	17.98	19.58	56.66	5.77	9.53

用 XRD 分析了复合载体的晶相结构和组成(图 1 和表 2). 从图 1 知，基载体有 3 个明显的衍射峰，在 $2\theta = 48.5°$，67.7°出现 γ-Al_2O_3特征峰，在 $2\theta = 35.4°$出现一个 δ-Al_2O_3，复合载体的 XRD 图谱中也均在相应的位置出现 Al_2O_3的特征峰，其中 ZrAl-t1 和 ZrAl-t2 在 $2\theta = 30.6°$，40.0°，50.2°，74.8°出现 t-ZrO_2特征峰，未发现 m-ZrO_2的特征峰；ZrAl-m 在 $2\theta = 22.0°$，24.8°，28.9°，32.1°只出现 m-ZrO_2特征峰；ZrAl-tm 在 $2\theta = 24.8°$，28.9°，32.1°，45.0°出现 m-ZrO_2特征峰，在 $2\theta = 30.6°$，50.2°，60.5°，74.8°出现 t-ZrO_2特征峰. 没有发现新的衍射峰，表明纳米 ZrO_2与基载体没有形成新的化合物，纳米 ZrO_2是负载在基载体的表面. 根据 Scherrer 方程计算出纳米 ZrO_2平均粒径以及 XRD 算出的晶相组成如表 2.

为了检验在反应过程中 t-ZrO_2是否转变为 m-ZrO_2，将反应后的催化剂进行了 XRD 分析，结果发现只有极少量 t-ZrO_2转化为 m-ZrO_2，晶粒大小也有所增大，但幅度较小（表 3），表明基载体在一定程度上稳定了 t-ZrO_2，从而保证了低表面酸性的 t-ZrO_2在反应过程中的稳定性.

2.2　纳米 ZrO_2晶相结构和尺寸对催化剂表面吸附性能的影响

图 2 是催化剂 CO_2 – TPD 图. CO_2的脱附量和

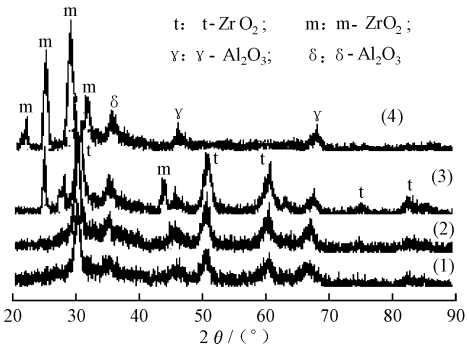

图 1　载体的 XRD 图谱

Fig. 1　XRD patterns of catalysts

1—ZrAl-t1；2— ZrAl-t 2；3—ZrAl-tm；4—ZrAl-m

表 3　反应后 ZrO_2的晶相组成及晶粒大小

Table 3　Composition of ZrO_2 phase and particle size after reaction

样品	w(t-ZrO_2) /%	w(m-ZrO_2) /%	w(γ-Al_2O_3) /%	w(δ-Al_2O_3) /%	晶粒尺寸 /nm
ZrAl-t1	39.80	4.10	50.91	5.18	3.88
ZrAl-t2	38.20	6.30	50.41	5.08	6.13
ZrAl-m	0.00	45.40	51.36	5.23	6.88
ZrAl-tm	12.38	25.18	56.66	5.77	10.20

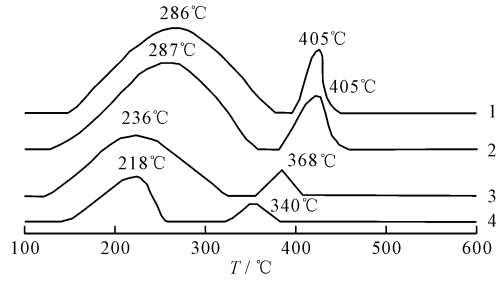

图 2　不同催化剂的 CO_2图谱

Fig. 2　CO_2 – TPD profiles of different catalysts

1—Ni/ZrAl-t2；2—Ni/ZrAl-t1；2—Ni/ZrAl-tm；4—Ni/ZrAl-m

脱附温度表明催化剂的表面碱中心的多少和强弱，不同的催化剂都具有明显的低温脱附峰和高温脱附峰：低温峰是由于催化剂表面存在晶格缺陷，表面羟基和 Ni 的反馈键合等作用形成；高温峰是由于 CO_2与载体表面形成的碳酸盐分解[4]. Ni/ZrAl-t1 和 Ni/ZrAl-t2 相比较，Ni/ZrAl-t1 的峰面积和峰顶温度均较 Ni/ZrAl-t2，这可能与纳米 t-ZrO_2的粒径大小有关，因为纳米 t-ZrO_2的粒径小，催化剂的表面存在较多的晶格缺陷和表面羟基，有利于 CO_2的吸附. 同其它 2 种催化剂相比，Ni/ZrAl-t1 和 Ni/ZrAl-t2 的峰面积和峰顶温度明显大于它们，其中 Ni/ZrAl-tm 又大于 Ni/ZrAl-m，这与载体中的 t-ZrO_2含量有关，因为 t-ZrO_2比 m-ZrO_2表面酸性低. 结果表明，较小的 t-ZrO_2有利于催化剂的 CO_2的吸附.

2.3　纳米 ZrO_2晶相结构和尺寸对催化剂的还原性能和分散度的影响

图 3 是催化剂的 TPR 结果，各个催化剂均拥有 3 个耗氢还原峰：1 个在 330 ~ 390℃之间，归因于表面游离的镍物种的还原，该部分活性物种能提供较好的初期活性，但容易发生迁移和聚集，影响催化剂的稳定性[5]，NiO/ZrAl-tm 主要的还

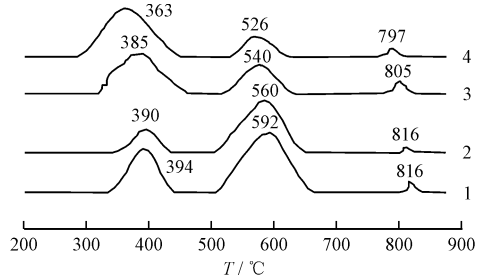

图 3　不同催化剂的 TPR 图谱

Fig. 3　TPR profiles of different catalysts

1—NiO/ZrAl-t1；2—NiO/ZrAl-t2；3—NiO/ZrAl-m；4—NiO/ZrAl-tm

原峰分布在这个温度范围，峰顶温度为363℃，其它催化剂在此范围的峰面积均小于 NiO/ZrAl-tm 的峰面积，但峰顶温度均大于 NiO/ZrAl-tm，表明粒径较大的 ZrO_2 构成的负载型复合载体上的活性物种主要以游离的镍物种为主；一个在 510 ~ 580℃之间，此峰归因于 NiO 与纳米 ZrO_2 所形成的一种较强作用的结果，因为纳米 ZrO_2 在基载体上接近单层分布，表面键态和电子态与体相不同以及表面原子配位不全等特点，导致 NiO 与纳米 ZrO_2 形成一种较强作用力，使得活性物种分散更为均匀，这种作用有利于获得高分散且稳定的活性结构，提高催化剂的稳定性，NiO/ZrAl-t1 和 NiO/ZrAl-t2 的还原峰主要在此范围，峰面积和峰顶温度均大于其它催化剂，其中 NiO/ZrAl-t1 大于 NiO/ZrAl-t2；另一个在 780 ~ 830℃之间，在复合载体上存在一部分未被纳米 ZrO_2 所覆盖的基载体 Al_2O_3，NiO 与 Al_2O_3 形成 $NiAl_2O_4$，其还原温度在 730 ~ 820℃，同时由于 ZrO_2 具有氧化还原性，有部分 ZrO_2 也被还原，还原温度在 780 ~ 820℃[6]. 峰面积以 NiO/ZrAl-t1 最大. 分析结果表明，负载型纳米 ZrO_2 的晶粒越小，活性物种分布越均匀，与载体之间的相互作用越强.

2.4 纳米 ZrO_2 晶相结构和尺寸对催化活性的影响

二氧化碳重整甲烷反应的催化剂的活性和稳定性与催化剂的表面积炭有关，镍基催化剂失活的原因也是由于表面积炭严重. 笔者对不同晶相结构的纳米 ZrO_2 负载型复合载体所制备的催化剂的活性和稳定性进行了初步探讨(图 4). 可以发现，Ni/ZrAl-t1 催化剂在反应 15 h 后，CH_4 的转化率没有明显下降的趋势，Ni/ZrAl-t2 反应 15 h 后 CH_4 的转化率下降 1.6%，Ni/ZrAl-tm 反应 15 h 后 CH_4 的转化率下降 8.8%，Ni/ZrAl-m 下降了 13.3%，

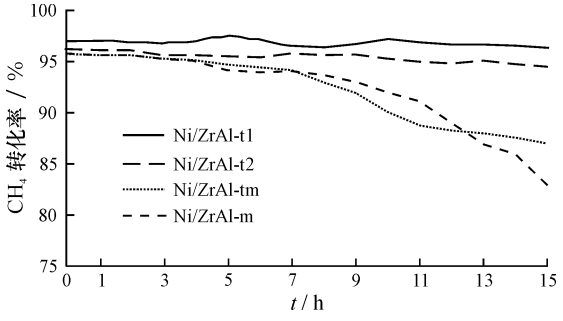

图 4 在 800℃下 CH_4 在不同时间的转化率

Fig. 4 Catalytic activity of catalysts during reforming of CH_4 with $CH_4/CO_2 = 2$ at 800℃

15 h 后催化剂的积炭量分别为（w_B）：0.74%，1.98%，6.36% 和 12.41%. Ni 基催化剂的稳定性取决于它在 CH_4 重整反应中的抗积炭能力，而对于 CO_2 重整 CH_4 反应体系，积炭主要是活化的 CH_4 进一步裂解生成 C 覆盖在催化剂的表面，通过吸附的 CO_2 活化，与 C 反应生成 CO，起到消炭作用. 从前面的分析知，t-ZrO_2 的存在有利于 CO_2 吸附能力增强. 另外，由于 CH_4 裂解生成的 H_2 在 Ni^0 上活化而发生解离，产生非常活跃的原子 H，使 ZrO_2 部分还原，从而在 ZrO_2 中产生一定数量的氧空位，氧空位释放出自由电子，从 ZrO_2 表面迁移到 Ni/ ZrO_2 界面，提高 Ni^0 的 d 电子密度. Ni^0 的 d 电子密度的增加在一定程度上抑制了 CH_4 分子中 C—H σ 电子向 d 轨道迁移，降低了裂解积炭，同时加强了 Ni^0 的 d 轨道向 CO_2 空反键 π 轨道的电子迁移，促进了 CO_2 分子的活化，提高 CO_2 的消炭活性[7]. 从前面的讨论知道，Ni/ZrAl-t1 催化剂具有较强的 CO_2 吸附能力，而且活性组分的分散度大，具有较强的消炭能力，因此活性和稳定性均优于其它催化剂.

3 结 论

通过对负载型纳米复合载体和相应催化剂的结构、尺寸及性能的表征和分析，可以得出：负载型纳米 ZrO_2/Al_2O_3 复合载体中的纳米 ZrO_2 负载在基载体上，接近单层分布，且不与基载体形成新的复合氧化物. ZrO_2 的晶相结构和尺寸影响催化剂的表面性能、活性和稳定性，t-ZrO_2 组成的复合载体能提高催化剂的表面性能和活性及稳定性. ZrO_2 的粒径小，有利于提高催化剂的活性.

参考文献

[1] 刘源，钟炳，彭少逸. 钾助剂对 Cu/ZrO_2 合成甲醇活性的影响 [J]. 催化学报，1998，19 (2)：107.

[2] Montoya J A，Romero - Pascual E. Methane reforming with CO_2 over Ni/ZrO_2 - CeO_2 catalysts prepared by sol - gel [J]. Catalysis Today，2000，63：72.

[3] 赵玉宝，李伟，张明慧，等，负载型纯单斜相态纳米氧化锆的制备 [J]. 燃料化学学报，2001，29 (S)：202.

[4] 黄传敬，郑小明，费金华. 甲烷二氧化碳重整制合成气 Ni-Co 双金属催化剂 [J]. 应用化学，2001，18 (9)：744.

[5] Young-Sam Oh，Hyun-Seog Roh，Ki-Won Jun，*et. al.* A highly active catalyst，Ni/Ce - ZrO_2/θ-Al_2O_3，for on-site H_2 generation by steam methane reforming：pretreatment effect [J]. International Journal of Hydrogen Engergy，2003，28：

1387 – 1389.
[6] 魏俊梅，徐柏庆，李晋鲁，等. CO_2重整 CH_4纳米 ZrO_2负载 Ni 催化剂的研究 [J]. 高等学校化学学报，2002，23 (1)：92 – 97.
[7] 杨咏来，徐恒泳，李文钊. $Ni/CeO_2/Al_2O_3$催化剂上 $CH_4 – CO_2$转化积炭性能的研究 [J]. 高等学校化学学报，2002，23 (11)：2 – 2116.

Reforming of Methane with Carbon Dioxide over $Ni/ZrO_2/Al_2O_3$ Catalysts Effect of Nanosized ZrO_2 Crystal Structure and Size

LI Ning[1,2], LUO Lai-tao[1]
(1. *Department of Chemistry*, *Nanchang University*, *Nanchang* 330047, *China*;
2. *Department of Materials and Chemistry Engineering*, *Guilin University of Technology*, *Guilin* 541004, *China*)

Abstract: Supported nanosized ZrO_2/Al_2O_3 composite supports in the big pore Al_2O_3 are prepared by Pre-Dep and Sol-Gel methods, $Ni/ZrO_2/Al_2O_3$ catalysts are prepared in pickling process. The study focuses on crystal structure and size of nanosized ZrO_2 and effect of the catalytic properties in the reforming of methane with carbon dioxide. The results show that t-ZrO_2 can improve the $Ni/ZrO_2/Al_2O_3$ surface performance and stable property of catalyst, the smaller size of ZrO_2 can improve catalysts active site and dipersion.
Key words: ZrO_2; ZrO_2/Al_2O_3 composite support; crystal structure catalysis

《隐伏矿床预测的理论和方法》简介

由我院刘家远、单娜琳、钱建平、吴虹等 4 位教授合作编著的《隐伏矿床预测的理论和方法》一书将于 2006 年 1 月由北京冶金工业出版社出版发行。该书是关于隐伏矿床预测方面的专门论著。随着地质勘探工作的深入，出露地表的矿床数量在显著减少，地表找矿难度越来越大，除了少数边远或高山地区之外，国内大部分地区都面临这一严峻问题，世界各国亦不例外，隐伏矿床预测找矿已成为当前地质找矿工作的一个重要方向。该书的出版适应了这一形势的需要，无疑具有重要的理论和实际意义。

该书共分 3 篇 12 章。第 1 篇首先介绍了国内外学者关于隐伏矿床的定义和分类，进而着重从区域成矿学规律，成矿系列理论、成矿系统理论、矿床成矿模式、就矿找矿和密切注视国内外矿床新类型的发现，新的成矿理论的提出等方面讨论运用成矿学理论指导隐伏矿床预测的重要意义。第 2 篇从地质学途径、勘查地球物理、勘查地球化学、遥感技术和生物学等方面深入系统地论述了隐伏矿床预测的方法，并结合实例介绍各种方法的基本原理、作用和应注意的问题。着重讨论了隐伏矿床预测的综合途径，强调地、物、化、遥密切结合及深部工程验证及时有效投入的重要意义。第 3 篇介绍和剖析了山东、江西、福建、广东、新疆等省区近 20 年来在隐伏、半隐伏矿床找矿预测工作中的新进展、新成果及其富有深刻启迪意义的经验教训。

本书可供从事地质矿产资源勘查等工作的有关人员以及大专院校地质专业高年级学生、研究生参考。欲购者请与出版社联系。

通信地址：100009　北京市东城区沙滩嵩祝院北巷 39 号　冶金工业出版社发行部
电话：010 – 64027894　　E – mail:fxb@ cnmip. com. cn