维普资讯 http://www.cqvip.com

⑦ 159-163

第2期 1997年6月 | 无机化学学报 JOURNAL OF INORGANIC CHEMISTRY | Vol. 13, No. 2 June, 1997

镍铁水滑石及其衍生混合氧化物的制备和表征

屠 迈 沈俭一* 王谷丰 陈 懿

(南京大学化学系，南京 210093)

O643.36

采用共沉淀法合成了Ni/Fe摩尔比为1、2、3、6和10的NiFe水滑石。热重-差热结果显示NiFe水滑石的分解有二个过程，分别对应于200℃和300℃的吸热峰。经400℃焙烧后，NiFe水滑石转变为具有较高表面积的NiFeO混合氧化物(约100 m^2/g)，其XRD结果仅显示NiO的衍射峰；经800℃焙烧后，NiFeO仍有15 m^2/g左右的表面积。穆斯堡尔谱测定表明NiFeO混合氧化物较Fe_2O_3易还原。

关键词：NiFe水滑石 NiFeO混合氧化物 结构表征 热分析 还原

镍铁水滑石 催化剂 镍铁合金

0 前言

含有NiFe成分的催化剂已被广泛地研究。担载型NiFe合金是常用的费托合成催化剂，它有利于调变CO加氢生成的烃的平均分子量[1,2,3]。NiFeO混合氧化物可以替代昂贵的贵金属催化剂，用于催化过氧化氢的分解反应[4]。最近人们发现NiFeO混合氧化物对苯甲酸催化氧化制苯酚有良好的活性[5,6]。水滑石是一类具有层状结构的阴离子粘土，以其为前身合成的具有高表面积的混合氧化物近来开始用近催化剂及催化剂的载体[7,8]。而以NiFe水滑石为前体的催化剂的研究很少见报道。因此，本工作合成了一系列NiFe水滑石，其经焙烧得到了NiFeO混合氧化物。并进一步还原得到NiFe合金，文中使用X射线衍射(XRD)、热重-差热(TG-DTA)和穆斯堡尔谱等手段对以上NiFe样品的性质进行了研究。

1 实验部分

取一定量的$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$和$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$(Ni/Fe摩尔比为1、2、3、6和10)配成硝酸盐溶液250 ml(阳离子总浓度为1 $mol \cdot l^{-1}$)，另取一定量的NaOH和Na_2CO_3($[OH^-]=2[Ni^{2+}]+2[Fe^{3+}]$，$[CO_3^{2-}]=0.5[Fe^{3+}]$)配成碱溶液250 ml。所用试剂均为分析纯。将上述两份溶液逐滴加入盛有300 ml蒸馏水的烧杯中，反应温度为60±1℃，pH值控制在8-9之间，30分钟滴完，过滤，洗涤至中性，产物于80℃烘干，样品记作nNF-HT(n为Ni/Fe摩尔比)。同样条件下合成了$Ni(OH)_2$和$Fe(OH)_3$样品作比较。NiFe水滑石样品在空气中焙烧6小时，转变成NiFeO混合氧化物，样品记作nNFOm(n为Ni/Fe摩尔比，m为焙烧温度)，以3NFO400为例，表

收稿日期：1996-05-29。 收修改稿日期：1996-09-28。
国家教委跨世纪优秀人才基金资助课题。
* 通讯联系人。
第一作者：屠 迈，男，28岁，博士研究生；研究方向：多相催化。

维普资讯 http://www.cqvip.com

示经400℃焙烧的Ni/Fe摩尔比为3的NiFeO混合氧化物，其余类推。

样品的表征仪器和条件如下：Shimadzu XD-3A X射线衍射仪，Fe靶、石墨单色器，Fe$K\alpha$辐射、波长为0.19373 nm；Micromeritics ASAP 2000比表面积测定仪，测定前样品经350℃抽空2小时（至3Pa），测定在液氮温度下进行，氮气吸附，由BET公式计算表面积；Rigaku热重-差热分析仪，α-Al_2O_3参比；自制穆斯堡尔谱仪，样品在流动态H_2中还原6小时，常温下原位测定穆斯堡尔谱，$^{57}Co/Pd$源，穆斯堡尔参数相对于α-Fe。

2 结果与讨论

图1给出了NiFe水滑石样品的XRD谱图。图中样品均呈现层状结构的水滑石特有的3个衍射峰[7]，其d值依次是7.6、3.8和2.6。NiFe水滑石样品的结构应为：Ni^{2+}和Fe^{3+}阳离子共存于类水镁石结构的层板上，层间的CO_3^{2-}阴离子起中和层板上过剩正电荷的作用，层间还分布着一些结构水[7]，下文的穆斯堡尔谱结果亦证明Fe^{3+}阳离子是高度分散在NiFe水滑石的层板上。从图中衍射峰的强度看，1NF-HT、2NF-HT和3NF-HT的结晶度较好，而6NF-HT和10NF-HT的晶形较差，但五个样品中均未检测到除水滑石外的物相。

图2是部分NiFe水滑石样品的TG-DTA曲线。由图可知1NF-HT、2NF-HT和3NF-HT具有相似的热分解过程：第一阶段失重，对应于200℃左右的吸热峰，是由于失去水滑石层间的结构水引起的；第二阶段失重，对应于300℃左右的吸热峰，此时，水滑石层间的CO_3^{2-}和层板上的OH^-分解生成CO_2和H_2O。另外，水滑石样品表面吸附了少量的水，大约在100℃左右失去。$Ni(OH)_2$和$Fe(OH)_3$和TG-DTA曲线与NiFe水滑石样品完全不同。

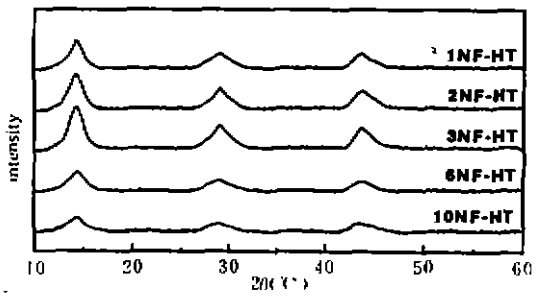

图1 NiFe水滑石样品的XRD谱图

Fig. 1 XRD patterns of the NiFe hydrotalcite samples with Ni/Fe molar ratios of 1, 2, 3, 6 and 10

从TG曲线可以估算出水滑石的分子式。以3NF-HT为例，假设其组成为$Ni_6Fe_2(OH)_{16}CO_3(x_1+x_2)H_2O$，$x_1$和$x_2$分别表示3NF-HT表面吸附水和层间水的摩尔数，样品起始重17.53 mg，由TG曲线可知，样品先后失去1.22 mg表面吸附H_2O、1.30 mg层间H_2O和3.59 mg层间H_2O和CO_2，经计算得$x_1=3.6$、$x_2=4.0$，因此，3NF-HT分子式为$Ni_6Fe_2(OH)_{16}CO_3\ 4.0\ H_2O$，与文献报道的NiFe水滑石Reevesite完全相同[10]。

表1列出了400℃和800℃焙烧后NiFeO混合氧化物的BET表面积。NiFe水滑石经400℃焙烧6小时后表面积达到100 m^2/g左右，较高的表面积是以水滑石为前体的混合氧化物的共性之一[7,9,11]。经800℃焙烧后NiFeO混合氧化物的表面积仍有15 m^2/g左右，而文献[8]中用常

表1 400℃和800℃焙烧后的NiFeO混合氧化物的BET表面积

Table 1 BET surface areas of the NiFeO mixed oxides after calcination at 400℃ and 800℃

sample	1NF400	2NF400	3NF400	6NF400
BET area(m^2/g)	107	102	121	93
sample	10NF400	1NF800	2NF800	3NF800
BET area (m^2/g)	117	18.5	15.0	13.5

维普资讯 http://www.cqvip.com

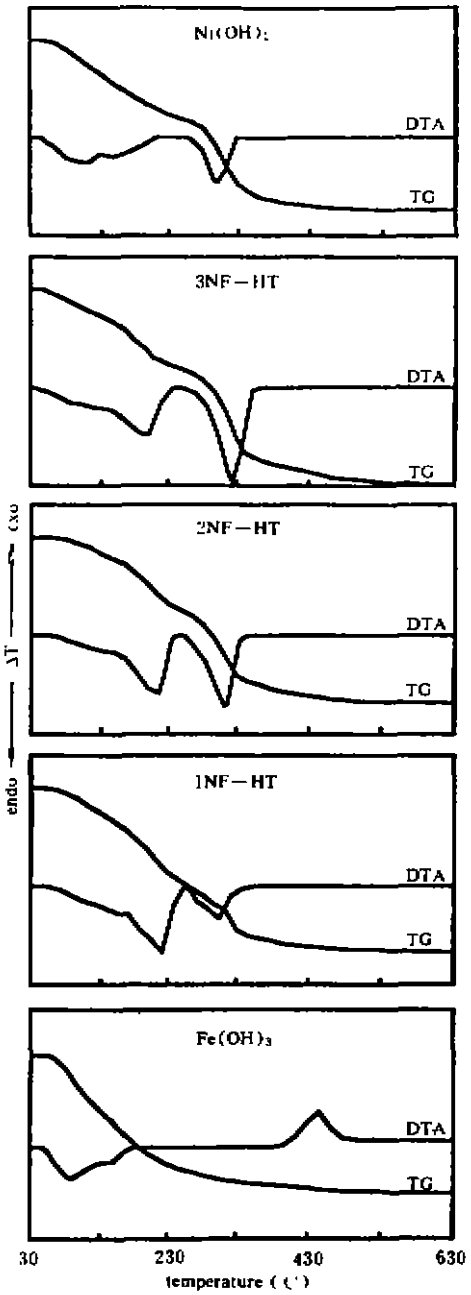

图2　NiFe水滑石、$Ni(OH)_2$和$Fe(OH)_3$样品的TG-DTA图

Fig. 2　TG-DTA profiles of the NiFe hydrotalcites, $Ni(OH)_2$ and $Fe(OH)_3$

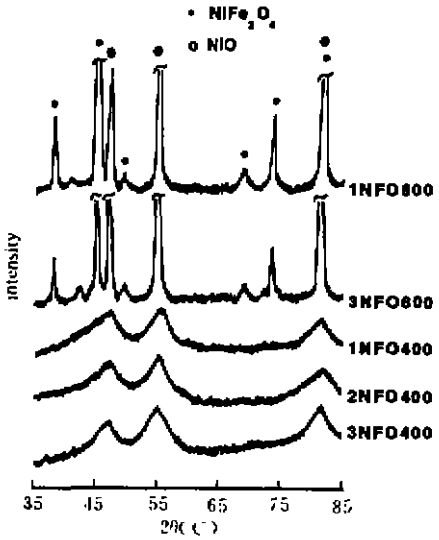

图3　通过水滑石制备的NiFeO混合氧化物样品的XRD谱图

Fig. 3　XRD patterns of the NiFeO mixed oxides prepared from hydrotalcite precursors

规共沉淀法制备的NiFeO混合氧化物表面积不超过10 m^2/g。

为了研究NiFeO混合氧化物样品的还原性质，测定了经不同条件处理的2NF-HT样品的穆斯堡尔谱，结果见图4，穆斯堡尔参数见表2。如图4(a)、(b)所示，2NF-HT在400℃焙烧前后呈现同质异能位移(IS)分别为0.77和0.52 mm/s的四极分裂双峰，属高分散的Fe^{3+}。同时，样品未呈现出反铁磁性的六线谱，表明焙烧前后该样品的粒径都小于10 nm[12]。图4(c)、(d)是2NFO400经300℃和400℃还原后的穆斯堡尔谱，样品呈现出超精细磁场分别为296 kOe和297 kOe的六线谱，表明样品在300℃就全被还原为NiFe合金[13]。而Fe_2O_3经300℃还原后的穆斯堡尔谱由二组六线谱组成(磁场分别为488和456 kOe)，如图4(e)所示，属典型的Fe_3O_4；图4(f)的六线谱(IS＝－0.03)表明Fe_2O_3在400℃才被还原为Fe^0。2NFO400样品中的铁在较低的温度下即被还原为零价可能是由于镍的存在，镍比较容易还原，镍的还原促进了铁的还原。

图3是焙烧后NiFeO混合氧化物的XRD谱图。图中400℃焙烧的样品只呈现较宽的NiO

维普资讯 http://www.cqvip.com

衍射峰(d 值分别是 2.09、1.48 和 2.41),峰强较弱,并且没有检测到任何铁氧化物的物相,表明 NiFe 水滑石经 400 ℃焙烧后 Fe^{3+} 仍分散在 NiO 晶格中,这一性质与经 400 ℃焙烧的 MgFe[11]、MgAl 水滑石[9]类似(两者的 XRD 谱均为 MgO 物相),可见以水滑石为前体能制得体相较均一的混合氧化物。当焙烧温度提高到 800℃,NiFeO 样品呈现出尖锐的 NiO 和 $NiFe_2O_4$ 衍射峰,而且$NiFe_2O_4$衍射峰随 Fe 含量的增加而增强。

表 2 不同条件下处理的 NiFe 水滑石和 NiFeO 混合氧化物样品的穆斯堡尔参数

Table 2 Moessbauer Parameters of the NiFe Hydrotalcites and NiFeO Mixed Oxides Pretreated at Various Conditions

sample	pretreatment	IS(mm/s)	QS(mm/s)	HF (kOe)	assignment
2NF-HT	140℃ dried	0.77	0.53		Fe^{3+}
2NFO400	400℃ calcined	0.52	0.69		Fe^{3+}
	300℃ reduced	0.49		297	NiFe alloy
	400℃ reduced	0.46		296	NiFe alloy
$Fe_2O_3$400	300℃ reduced	0.25	0.02	488	Fe_3O_4(Td)
		0.62	0.09	456	Fe_3O_4(Oh)
	400℃ reduced	−0.03	0	329	α-Fe

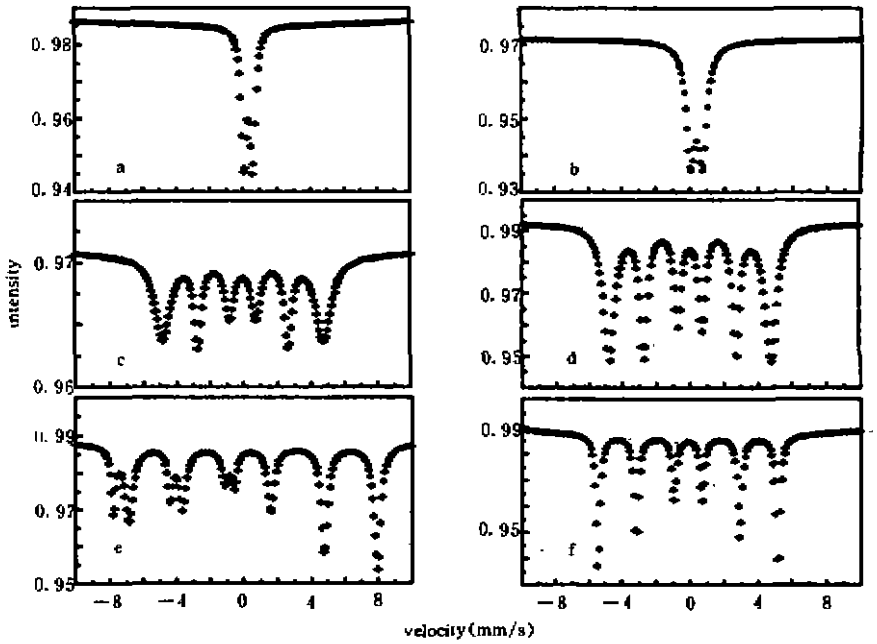

图 4 不同条件下处理的 NiFe 水滑石和 NiFeO 混合氧化物样品的穆斯堡尔谱

Fig. 4 Moessbauer spectra of the NiFe hydrotalcites and NiFeO mixed oxides pretreated at various conditions: (a) 2NF-HT as prepared, (b)2NFO400 calcined at 400℃, (c) 2NFO400 reduced at 300℃, (d)2NFO400 reduced at 400℃, (e)$Fe_2O_3$400 reduced at 300℃ and (f)Fe_2O_3 400 reduced at 400℃

3 结 论

采用共沉淀法制备了不同 Ni/Fe 摩尔比的 NiFe 水滑石,TG-DTA 显示其热分解经两个失重过程,温度分别为 200℃和 300℃。经 400℃热分解生成的 NiFeO 混合氧化物具有较高的比

维普资讯 http://www.cqvip.com

表面积(约 100 m^2/g),经 800℃焙烧后,复合氧化物的表面积仍有约 15 m^2/g,XRD 和穆斯堡尔谱表明在混合氧化物中铁和镍两元素的分布非常均一,这些性质都表明通过水滑石制备混合氧化物的优越性。最后,原位穆斯堡尔谱结果证明 NiFe 混合氧化物在 300℃氢气中即可被还原为 NiFe 合金。

参 考 文 献

[1] Umnuth, E. E. et al, *J. Catal.*, **1980**, **61**, 242.

[2] Arai, H. et al *Chem. Lett.*, **1984**, 1291.

[3] Rao, C. N. R. et al *J. Phys. Chem.*, **1992**, **96**(18), 7379.

[4] Onuchukwu, A. I. *J. Chem. Soc.*, **1984**, **180**, 1447.

[5] Miki, J. et al *Appl. Catal.*, **1994**, A115, L1.

[6] Miki, J. et al *J. Catal.*, **1995**, **151**, 323.

[7] Cavani, F. et al *Catal. Today*, **1991**, 11, 173.

[8] Lopez Nieto, J. M. et al *Appl. Catal.*, **1995**, A 132, 41.

[9] Shen, J. Y. et al *Langmuir*, **1994**, **10**, 3902.

[10] De Waal, S. A. et al *Amer. Min.*, **1971**, **56**, 1007.

[11] Shen, J. Y. et al *Catal. Today*, **1996**, **30**, 77.

[12] Kundig, W. et al *Phys. Rev.*, **1966**, B142, 327.

[13] Stevens, J. G. et al *Mössbauer Handbook of Mineral, MEDC*, **1983**.

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF NICKEL-IRON HYDROTALCITES AND THEIR DERIVED MIXED OXIDES

Tu Mai　Shen Jianyi　Wang Gufeng　Chen Yi

(*Department of Chemistry, Nanjing University, Nanjing* 210093)

A series of NiFe hydrotalcites with Ni/Fe molar ratios of 1, 2, 3, 6 and 10 was synthesized by co-precipitation. TG-DTA results showed that the decomposition of the hydrotalcite samples proceeded in two stages, corresponding to the two endothermic peaks around 200 C and 300 C, respectively. After calcination at 400 C, the hydrotalcites were transformed into NiFeO mixed oxides with high surface areas around 200 m^2/g. The mixed oxides thus formed exhibited the same XRD patterns as that of NiO. The mixed oxides still possess the surface area of about 15 m^2/g even after calcination at 800 C, higher than that of NiFeO synthesized by the conventional method of coprecipitation. XRD and Moessbauer spectroscopy revealed that Fe^{3+} cations highly distributed in the lattice of the mixed oxides. *In situ* Mössbauer spectroscopy showed that the mixed oxides can be reduced to NiFe alloy at 300 C in H_2.

Keywords:　**NiFe hydrotalcite**　**NiFeO mixed oxide**　**structure characterization**　**thermal analysis**　**reducibility**