

共沉淀 CuO-ZrO<sub>2</sub> 复合氧化物分散态结构研究\*

杨鹏程 蔡小海 谢有畅

(北京大学化学与分子工程学院, 北京 100871)

**摘要** 用 XRD、EXAFS、XPS 表征了共沉淀法制备的 CuO-ZrO<sub>2</sub> 复合氧化物的分散态结构。500 °C 焙烧的样品在一定组成范围内形成大体均匀的无定形态固溶体。CuO 含量超过其在 ZrO<sub>2</sub> 中溶解度时, 多余的 CuO 以 CuO 晶体形式存在; 当 ZrO<sub>2</sub> 含量超过其在 CuO 中溶解度时, 多余的 ZrO<sub>2</sub> 以四方相 ZrO<sub>2</sub> 晶体形式存在。焙烧温度达到 800 °C 时, 样品由单斜相 ZrO<sub>2</sub> 和 CuO 晶体组成。

**关键词:** CuO, ZrO<sub>2</sub>, XRD, EXAFS, 固溶体

**中图分类号:** O643

CuO-ZrO<sub>2</sub> 复合氧化物催化剂在 CO<sub>x</sub>/H<sub>2</sub> 合成甲醇反应中有较高的活性和选择性<sup>[1-3]</sup>, 在 DeNO<sub>x</sub><sup>[4-5]</sup>、CO 催化氧化<sup>[6-8]</sup> 方面的应用也有报导。浸渍法制备的 CuO-ZrO<sub>2</sub> 体系的分散态结构<sup>[9-10]</sup> 报导较多, 而有关共沉淀法制备该体系的分散态结构报导较少。样品的分散态结构与其制备方法是密切相关的。马军<sup>[11]</sup> 曾用 Zr(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 和 Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 与氨水同时滴入 NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> 溶液的方法制备了 CuO-ZrO<sub>2</sub>, 并用 XRD、EXAFS 表征了该体系结构, 但只研究了  $m(\text{CuO}) : m(\text{ZrO}_2)$  在 0.06 ~ 0.15 范围内的样品分散态结构, 没有详细分析 EXAFS 结果。本文用 XRD、EXAFS、XPS 表征了共沉 CuO-ZrO<sub>2</sub> 的分散态结构。

## 1 实验

### 1.1 样品制备

将浓度 0.7 mol·dm<sup>-3</sup> 的 NaHCO<sub>3</sub> 溶液在不断搅拌下以 1 ~ 2 drop·min<sup>-1</sup> 的速率滴入 70 mL Zr(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 和 Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 的混合溶液中(所含 ZrO<sub>2</sub> 和 CuO 的质量共 2 g), 直到沉淀完全。采用 NaHCO<sub>3</sub> 而不采用氨水或 NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> 作沉淀剂的原因是 Cu<sup>2+</sup> 易与 NH<sub>3</sub> 形成 Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>+</sup> 络离子而使 Cu<sup>2+</sup> 沉淀不完全。沉淀经二次去离子水洗涤, 110 °C 烘干后, 分别在 500 °C 和 800 °C 焙烧 5 h 得到共沉淀 CuO-ZrO<sub>2</sub> 系列样品。各个样品中 CuO 和 ZrO<sub>2</sub> 的质量比 ( $m(\text{CuO}) : m(\text{ZrO}_2)$ ) 分别为 0.022、0.040、

0.090、0.15、0.25 等, 记为 C002、C004、C009、C015、C025 等。同条件下制备的 ZrO<sub>2</sub> 标记为 C0。

### 1.2 XRD 分析

样品 XRD 测试在岛津 XRD-6000 型 X 射线衍射仪(Cu K<sub>α</sub> 线, 40 mA, 40 kV)上进行。

对样品中 CuO 晶体含量进行相定量测定时选取 KCl 作为内标物。选择 CuO(111) 面 ( $2\theta = 38.7^\circ$ ) 和 KCl(220) 面 ( $2\theta = 40.5^\circ$ ) 的衍射峰作为相定量测定的峰。

### 1.2 EXAFS 测试

样品 Cu-K、Zr-K 边 EXAFS 吸收谱在北京正负电子对撞机 (BEPC) 同步辐射 (BSRF) 实验室 4W1B 光束线上的 EXAFS 站测量, 储存环电子能量为 2.2 GeV, 单色器为平面双晶 Si(111)。测试在室温下进行, 对  $m(\text{CuO}) : m(\text{ZrO}_2)$  高于 0.05 的样品采用透射模式, 对  $m(\text{CuO}) : m(\text{ZrO}_2)$  低于 0.05 的样品采用荧光模式, 滤波片用金属 Ni 片。对 Cu-K 边 EXAFS 数据处理采用华盛顿大学的 UWXAFS 程序包进行。但对 Zr-K 边 EXAFS 数据采用 UWXAFS 程序扣除孤立原子吸收时效果不理想, 为此采用中科院物理所程序扣除孤立原子吸收。

### 1.3 XPS 测试

XPS 测试在英国 VG ESCA LAB 5 型多功能光电谱仪上进行。激发源为 Al K<sub>α</sub> 线, 能量为 1486 eV, 工作模式采用 CAE 模式(固定分析器能量),

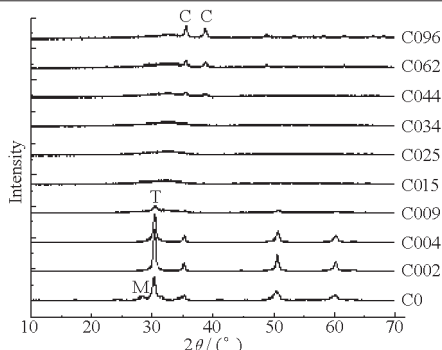


图 1 500 °C 焙烧 CuO-ZrO<sub>2</sub> 系列样品 X 射线衍射图

Fig. 1 XRD patterns of the CuO-ZrO<sub>2</sub> samples calcined at 500 °C

T: t-ZrO<sub>2</sub> (111 plane), C: CuO, M: m-ZrO<sub>2</sub> (111 plane)

通过能量为 50 eV, 真空度优于  $1.33 \times 10^{-5}$  Pa. 从 Cu 2p<sub>3/2</sub> 和 Zr 3d<sub>3/2-5/2</sub> 的峰面积求强度比  $I_{Cu}/I_{Zr}$ .

## 2 结果与讨论

### 2.1 500 °C 焙烧样品 XRD 结果

各样品的 XRD 图见图 1.

图 1 表明样品 C0 中 ZrO<sub>2</sub> 以单斜相 ZrO<sub>2</sub> (m-ZrO<sub>2</sub>) 和四方相 (t-ZrO<sub>2</sub>) 的混合晶相形式存在, 还可能少量存在无定形相<sup>[12]</sup>. 样品 C002 的 XRD 中则仅见 t-ZrO<sub>2</sub> 衍射峰. 随着 CuO 含量的增加, t-ZrO<sub>2</sub> 的衍射峰强度减弱, C009 样品 XRD 图中仅见很小的 t-ZrO<sub>2</sub> 峰. C015 ~ C034 样品的 XRD 只表现为 25° ~ 40° 一宽峰. 当  $m(\text{CuO}) : m(\text{ZrO}_2)$  超过 0.44 时, 开始出现 CuO 的衍射峰.

用 XRD 相定量方法测定 C044、C062、C096、C130 中剩余 CuO 晶体的含量. 并对样品中的  $m(\text{CuO}) : m(\text{ZrO}_2)$  作图, 作线性外推, 结果见图 2. 图 2 中直线在横轴上的截距为 0.38.

### 2.2 500 °C 样品 Cu-K 边 EXAFS 结果

各系列样品的 Cu-K 边 EXAFS 经过三次样条函数扣除孤立原子吸收归一化, 在  $k$  空间内经傅立叶变换 (变换范围  $k = 30 \sim 117 \text{ nm}^{-1}$ ) 处理后得到径向结构函数 (RSF), 如图 3.

纯 CuO 径向结构函数图中位于 0.155 nm 处的峰属于 Cu-O(I) 配位峰, 位于 0.25 nm 左右的峰指认为 Cu-O(II)、Cu-Cu(I) 的共同贡献. C002、C004、C009、C015、C025、C034 样品 RSF 中 0.55 nm 处配位峰消失,  $R = 0.25 \text{ nm}$  处的配位峰强度较纯 CuO 明显减弱. C044 及更高 CuO 含量样品的 RSF 中出现  $R = 0.55 \text{ nm}$  处的配位峰. 0.55 nm 处的宽峰说明体系中出现了长程有序结构, Kamova 等<sup>[13]</sup> 将其

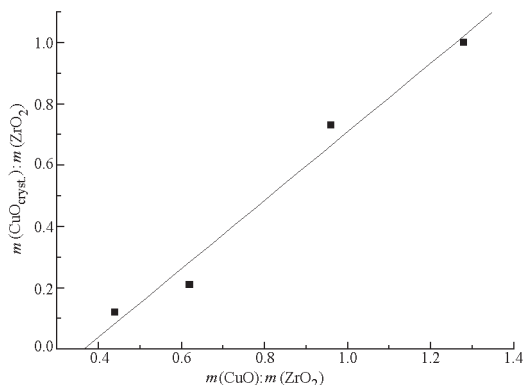


图 2 500 °C 焙烧 CuO-ZrO<sub>2</sub> 体系中残余晶相 CuO 量

Fig. 2 Relationship between detectable crystal CuO and CuO content for the samples calcined at 500 °C

作为 CuO 晶相存在的判据.

### 2.3 500 °C 共沉淀样品 Zr-K 边 EXAFS 结果

样品的 Zr-K 边 EXAFS 经过三次样条函数扣除孤立原子吸收进行归一化, 在  $k$  空间内经傅立叶变换处理 (变换范围  $k = 30 \sim 120 \text{ nm}^{-1}$ ) 后得到样品 Zr-K 边径向结构函数 (RSF), 见图 4.

图 4 中位于 0.16 ~ 0.17 nm 峰为 Zr-O(I) 配位峰, 位于 0.30 ~ 0.33 nm 处的峰主要为 Zr-Zr 配位峰. 图 4 中 Zr-Zr 峰随 CuO 含量的变化规律和图 1 中样品的 XRD 结果有很好的对应. XRD 结果表明 C002 样品基本为 t-ZrO<sub>2</sub> 结构. 与此对应, C002 在图 4 中的 Zr-Zr 峰仍然有相当的强度. 在 XRD 图中 C004 样品 t-ZrO<sub>2</sub> 峰减弱, 相应其在图 4 中的 Zr-Zr 配位峰也显著降低并宽化. 对 C015 及 CuO 含量更高的样品, RSF 中 Zr-Zr 配位表现为 0.30 nm 处一宽峰, 而相应的样品在 XRD 图中只是在  $2\theta =$

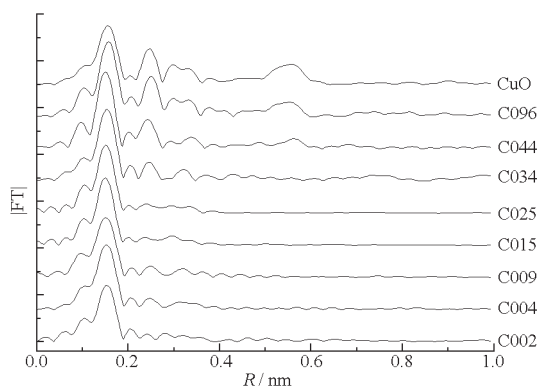


图 3 共沉淀 CuO-ZrO<sub>2</sub> 样品 Cu-K 边径向结构函数 (未作相移校正)

Fig. 3 Cu-K edge uncorrected RSFs for the co-precipitated CuO-ZrO<sub>2</sub> samples calcined at 500 °C

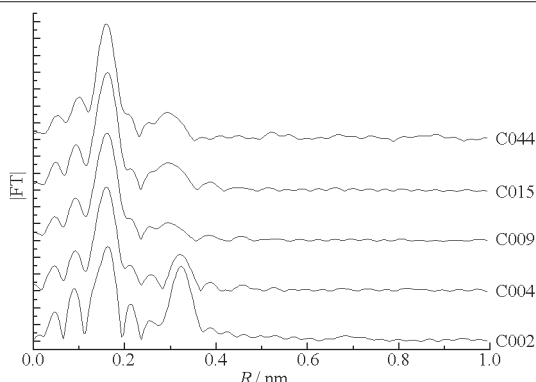


图4 共沉淀 CuO-ZrO<sub>2</sub> 样品 Zr-K 边径向结构函数 (未做相移矫正)

Fig. 4 Zr-K edge uncorrected RSFs for the co-precipitated CuO-ZrO<sub>2</sub> samples calcined at 500 °C

25°~40°之间呈现归属 ZrO<sub>2</sub> 的一宽峰。

## 2.4 XRD 和 EXAFS 结果分析

比较图 1 中 t-ZrO<sub>2</sub>(111)峰, C0 为 30.3°, C002 的为 30.4°, C004 为 30.4°, C009 为 30.5°, 略向高角度移动, 但不明显。图 1 中 t-ZrO<sub>2</sub> 的其它衍射峰峰位也同样没有明显移动。这表明 t-ZrO<sub>2</sub> 中置换 Zr<sup>4+</sup> 的 Cu<sup>2+</sup> 很少, 基本可以看作纯 t-ZrO<sub>2</sub>。

C002、C004、C009 样品 Cu-K 边 RSF 与无定形态的 C015 非常接近, 其第二层以上壳层的配位峰强度都非常弱。这表明 C002、C004、C009 样品中的 Cu<sup>2+</sup> 第二壳层以上处于高度无序状态。

综合样品的 XRD 和 EXAFS 结果, 样品 C015、C025、C034 中 CuO-ZrO<sub>2</sub> 之间形成无定形态固溶体 (本文以后所指固溶体均指无定形态固溶体)。图 2 表明 CuO 在 ZrO<sub>2</sub> 中的溶解度为 0.38 ( $m(\text{CuO}) : m(\text{ZrO}_2)$ )。CuO 含量超过此值的样品由 CuO-ZrO<sub>2</sub> 固溶体和 CuO 晶体两相组成。ZrO<sub>2</sub> 在 CuO 中溶解度, 大致在 0.09~0.15 ( $m(\text{CuO}) : m(\text{ZrO}_2)$ ) 之间。ZrO<sub>2</sub> 含量高于此值的样品由 t-ZrO<sub>2</sub> 和 CuO-ZrO<sub>2</sub> 固溶体组成。

## 2.5 500 °C 焙烧样品 XPS 结果

为了进一步研究 CuO-ZrO<sub>2</sub> 之间形成的固溶体结构, 对 C009、C015、C025、C034 样品测 XPS。图 5 显示了各组样品中  $I_{\text{Cu}}/I_{\text{Zr}}$  随样品 CuO 含量的变化。(CuO 含量低于 0.04 的样品, 因 Cu 的峰很弱, 使得噪音比较大, 所以未在图 5 标示)。

样品 C015、C025、C034 为 CuO-ZrO<sub>2</sub> 固溶体, C009 中大部分为固溶体。XPS 是对表面敏感的测试手段。图 5 中显示 C009、C015、C025、C034 样品中  $I_{\text{Cu}}/I_{\text{Zr}}$  基本呈线性关系, 表明在样品中表面 CuO 含量和体系中 CuO 总含量呈正比, 即固溶体是均匀

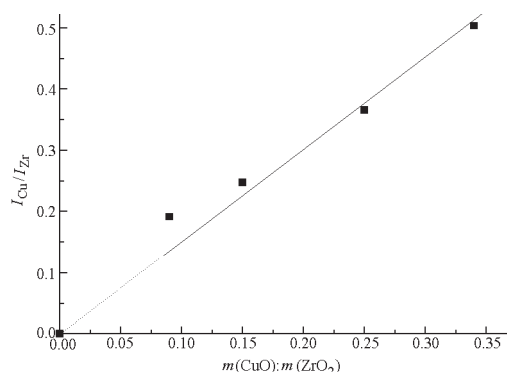


图5 样品的  $I_{\text{Cu}}/I_{\text{Zr}}$  和 CuO 含量之间的关系

Fig. 5 Relationship between  $I_{\text{Cu}}/I_{\text{Zr}}$  and CuO content for the 500 °C calcined samples

的, 基本不存在 CuO 表面偏析。

EXAFS 结果显示固溶体中 Cu<sup>2+</sup> 和 Zr<sup>4+</sup> 的配位环境几乎不随固溶体组成变化, 也证明了固溶体基本上是均匀的。

## 2.6 800 °C 焙烧样品 XRD 结果

焙烧温度上升到 800 °C 时, 无论是否掺杂 CuO, 绝大多数的 t-ZrO<sub>2</sub> 转化为 m-ZrO<sub>2</sub>。含铜样品 C002、C004、C009 等样品颜色由 500 °C 焙烧时的绿色转为灰色或灰黑色, 表明 CuO 已经从 CuO-ZrO<sub>2</sub> 固溶体中析出。同时, 其 XRD 结果也表明原固溶体中的无定形态 ZrO<sub>2</sub> 已经转化为 m-ZrO<sub>2</sub>。C002、C004、C009 样品中原有的 t-ZrO<sub>2</sub> 转变为更稳定的单斜相。

## 3 结论

共沉淀法制备的 CuO-ZrO<sub>2</sub> 复合氧化物中 CuO 和 ZrO<sub>2</sub> 在一定组成范围内形成均匀无定形态固溶体。CuO 含量超过其在 ZrO<sub>2</sub> 中的溶解度时, 多余的 CuO 以晶体形式存在。ZrO<sub>2</sub> 超过其在 CuO 中的溶解度时, 多余的 ZrO<sub>2</sub> 以四方相晶体形式存在。焙烧温度上升到 800 °C 时, 固溶体被破坏。体系由单斜相 ZrO<sub>2</sub> 和晶相 CuO 构成。

致谢 感谢北京正负电子对撞机(BEPC)同步辐射(BSRF)实验室谢亚宁, 胡天斗, 张静, 刘涛同志在 EXAFS 测试中的帮助。

## References

- Liu, Y.; Zhong, B.; Wang, Q.; Peng, S. Y. *Chinese Journal of Catalysis*, **1995**, *16*(6): 442 [刘源, 钟炳, 王琴, 彭少逸. 催化学报 (*Cuihua Xuebao*), **1995**, *16*(6): 442]
- Liu, J.; Shi, J.; He, D.; Zhang, Q.; Wu, X.; Liang, Y.; Zhu, Q. *Appl. Catal. A*, **2001**, *218*: 113

- 3 Xu, Y.; Wang, J. A.; Wang R. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, **1994**, **22**: 176 [许 勇,王金安,汪 仁. 燃料化学学报(*Ranliao Huaxue Xuebao*), **1994**, **22**: 176]
- 4 Okamoto, Y.; Gotoh, H.; Aritani, H.; Tanaka, T.; Yoshida, S. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1997**, **93**(21): 3879
- 5 Piatrogiacomì, D.; Sannino, D.; Tuti, S.; Ciambelli, P.; Indovina, V.; Occhiuzzi, M.; Pepe, F. *Appl. Catal. B*, **1999**, **21**: 141
- 6 Wang, E. G.; Chen, S. Y.; Wang, J. P. *Coal Conversion*, **2001**, **24**(2): 93 [王恩过,陈诵英,王建平. 煤炭转化(*Meitan Zhuanhua*), **2001**, **24**(2): 93]
- 7 Zhou, R. X.; Jiang, X. Y.; Mao, J. X.; Zheng, X. M. *Appl. Catal. A*, **1997**, **162**: 213
- 8 Zhou, R. X.; Jiang, X. Y.; Zheng, X. M.; Yu, T. M. *Chinese Journal of Chemical Physics*, **1997**, **10**(6): 554 [周仁贤,蒋晓原,郑小明,俞铁铭. 化学物理学报(*Huaxue Wuli Xuebao*), **1997**, **10**(6): 554]
- 9 Zhou, R. X.; Yu, T. M.; Jiang, X. Y.; Chen, F.; Zheng, X. M. *Appl. Surf. Sci.*, **1999**, **148**: 263
- 10 Liu, Y.; Hu, T. D.; Zhong, B.; Peng, S. Y.; Xie, Y. N. *Chinese Journal of Catalysis*, **1996**, **17**(3): 222 [刘 源,胡天斗,钟 炳,彭少逸,谢亚宁. 催化学报(*Cuihua Xuebao*), **1996**, **17**(3): 222]
- 11 Ma, J.; Wei, J. Y.; Zhu, Y. X.; Feng, H. S.; Cai, X. H.; Xie, Y. C. *Acta Chimica Sinica*, **2001**, **59**(5): 713 [马 军,尉继英,朱月香,冯华升,蔡小海,谢有畅. 化学学报(*Huaxue Xuebao*), **2001**, **59**(5): 713]
- 12 Rush, G. E.; Chadwick, A. V.; Kosacki, I.; Anderson, H. U. *J. Phys. Chem. B*, **2000**, **104**: 9597
- 13 Kamova, O. V.; Simakov, A. V.; Rogov, V. A.; Kochubei, D. I.; Odegova, G. V.; Kriventsov, V. V.; Paukshtis, E. A.; Ushakov, V. A.; Sazonova, N. N.; Nikoro, T. A. *J. Mol. Catal. A*, **2000**, **161**: 191

## Studies on the Dispersion Structure of Co-precipitated CuO-ZrO<sub>2</sub> Mixed Oxides\*

Yang Peng-Cheng      Cai Xiao-Hai      Xie You-Chang  
(College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871)

**Abstract** Co-precipitated CuO-ZrO<sub>2</sub> mixed oxides were characterized by XRD, EXAFS, XPS methods. For the samples calcined at 500 °C, amorphous solid solution forms between CuO and ZrO<sub>2</sub> in the co-precipitated samples. The extra CuO crystal exists if CuO is more than its solubility in ZrO<sub>2</sub>, and extra tetragonal ZrO<sub>2</sub> crystal exists if ZrO<sub>2</sub> content is more than its solubility in CuO. After calcined at 800 °C, the samples compose of monoclinic ZrO<sub>2</sub> and CuO crystals.

**Keywords:** CuO, ZrO<sub>2</sub>, XRD, EXAFS, Solid solution