

1003-7713/2005/02-251-6

Cu 取代对水滑石前驱物及其衍生氧化物性能的影响*

於俊杰, 蒋政, 康守方, 郝郑平**, 胡春

(中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085)

摘要: 恒定二价与三价阳离子比为 3, 采用共沉淀法制备不同 Cu 含量的系列水滑石前驱物, 经过焙烧形成复合氧化物 (CuO 质量分数为 0%、5%、10%、15%、20%、30%、40%) 材料. 采用 X 射线衍射 (XRD)、热重分析 (TGA)、差示扫描量热 (DSC)、程序升温还原 (TPR)、傅立叶红外光谱分析 (FTIR) 等表征手段研究了 Cu、Mg 含量对材料前驱物和衍生复合氧化物物化性能的影响. 结果表明, 在 CuO ≤ 30% 范围内可以形成结构完整的水滑石前驱物, CuO > 40% 时出现 Cu(OH)₂ 杂相; CuO ≤ 20% (质量分数) 时, 经高温焙烧可得到的均匀的复合氧化物, CuO > 20% 时出现 CuO 偏析. Cu、Mg 含量对材料的热稳定性能有显著的影响, 焙烧温度和组成决定了材料的还原性能.

关键词: 水滑石前驱物; 复合氧化物; 结构表征

中图分类号: O643 文献标识码: A

Influence of Cu-substituted Hydrotalcite Precursors and Derived Oxides*

Yu Junjie, Jiang Zheng, Kang Shoufang, Hao Zhengping**, Hu Chun

(Research Center for Eco-Environmental Sciences, The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085)

Abstract The coprecipitation method was used to prepare a series of different oxides (CuO: 0%, 5%, 10%, 15%, 20%, 30% and 40%) derived from Cu substituted Mg/Al-mixed anionic clay precursors (hydrotalcites) at the ratio of $M^{2+}/M^{3+} = 3$. In order to study influences of Cu and Mg content upon the performance of these materials, such characterization techniques as X-ray diffraction, thermogravimetric analysis, differential scanning calorimetry, temperature programmed reaction and Fourier transform infrared reflectance spectra, were used. The results showed that complete structure of hydrotalcite precursors could be formed when CuO ≤ 30%. When CuO ≥ 40%, Cu(OH)₂ phase appeared. Homogeneous composite oxides can be obtained by high temperature calcination at CuO ≤ 20%. When CuO > 20%, CuO phase was isolated. The content of Cu and Mg had significant influences on thermal stability of materials. The reduction ability of materials was related to calcination temperatures and material composition.

Keywords Hydrotalcite precursors, Composite oxides, Structure characterization

1 引言

20 世纪以来, 类水滑石材料 (Hydrotalcite-like compounds, 简称 HTLCs) 作为一种新型的纳米复合

材料, 其结构、性能得到了广泛的研究^[1-3], 多种具有特殊性能的类水滑石和类水滑石前驱物衍生的复合氧化物材料已得到了广泛的应用. 水滑石类阴离子柱撑层状复合氢氧化物的结构类似于水镁石

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (20322201) and the Grant 863 Program of China (2001AA324050).

** Corresponding author, Email: zpinghao@mail.rcees.ac.cn Received 30 December 2003; in final form 12 July 2004.

$\text{Mg}(\text{OH})_2$ (Brucite), 位于层上的 Mg^{2+} 可在一定范围内被其它半径与 Mg^{2+} 相近的一价、二价或者三价甚至四价阳离子同晶取代, 常见的有 Li^+ 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ti^{4+} 、 Sn^{4+} 、 Zr^{4+} 、 V^{4+} 等; 层间阴离子补偿层结构中阳离子取代造成的过剩正电荷采用不同半径的阴离子柱撑, 可以获得具有不同孔径结构和协同效应的复合材料. 根据需要, HTLCs 片层结构中阳离子组分可在较大范围内调变, 保持活性组分的高度均匀分散, 从而提高了材料的稳定性和催化性能, 同时 HTLCs 热分解产生的复合氧化物具有高强度、耐水、抗腐蚀、抗烧结和良好的协同作用, 因此, 水滑石材料作为优良的催化剂前驱物值得进行深入地研究.

含铜的类水滑石及其衍生物作为质优价廉的催化剂已经在工业上得到应用, 主要应用的反应包括 Baeyer-Villiger 反应^[1]、甲基化反应^[2]、完全燃烧^[4]、合成气制高级醇^[5]、燃料电池催化剂^[6]、选择性氧化^[7,8]、催化加氢^[9]. 在环境催化方面, 在同时脱除 NO_x/SO_2 反应中, 比商业催化剂 Cu-ZSM-5 表现出更好的稳定性; 作为车用贵金属催化剂的载体, 水滑石类催化剂助剂可以提高贵金属的稳定性与抗贵金属流失^[10]; 另外, 含铜类水滑石还用于核工业废水中的低浓度放射性阴离子的吸附转化^[11], 所以, 研究含铜的类水滑石具有重要的意义和广泛的价值.

Sueiras 等人的研究表明^[12], 不引入其他二价阳离子, 仅 Cu、Al 间难以形成完整的水滑石结构. 本工作通过共沉淀法, 采用 Cu 部分取代 Mg/Al 水滑石中的 Mg, 恒定二价与三价阳离子比为 3, 制备了系列不同 Cu 取代量的 Mg/Al 水滑石前驱物, 并经过高温焙烧制得复合氧化物催化材料, 考察了 Cu 取代对 Mg/Al 水滑石前驱物及其衍生氧化物物化性能的影响.

2 实验

2.1 样品制备

按一定化学计量比配制不同的硝酸盐的混合溶液, 将混合盐溶液和 KOH 溶液以一定的速度同时滴入盛有蒸馏水的烧杯中(所用试剂均为分析纯), 剧烈搅拌并保持恒定 $\text{pH} \approx 10$. 滴加完毕继续搅拌 1 h, 多次洗涤, 抽滤, 分别在 60 和 110℃ 烘干后制得水滑石前驱物. 将合成的样品分别在 500 和 800℃ 焙烧 4 h, 得到复合氧化物材料 HTLOs. 将 110℃ 干燥、500 和 800℃ 焙烧后的不同 Cu 含量水滑石前驱物及

其衍生氧化物(CuO 的质量分数为 0%、5%、10%、15%、20%、30%、40%) 分别表示为 $\text{Y}i-t$ ($i = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$; $t = 110, 500, 800^\circ\text{C}$).

2.2 样品表征

XRD 表征是在日本理学 D/MAX-RB 型 X-RAY 粉末衍射仪上(Cu 靶, $\text{K}\alpha$ 射线, Ni 滤光片, 光源波长 $\lambda = 0.15418 \text{ nm}$, 扫描速度为 $6^\circ/\text{min}$, 步长为 0.02°) 进行, 操作条件为 40 kV, 120 mA, 扫描范围为 $5^\circ \sim 70^\circ$. 热重分析(TGA)和差示扫描量热(DSC)表征在法国 SETRAM 公司的 Labsys™ TG-DSC 分析仪上进行, N_2 作载气(20 mL/min), 升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$, 温度范围为 $20 \sim 1000^\circ\text{C}$. 程序升温还原(TPR)表征: 50 mg 样品, 5% H_2 (N_2 作平衡气), 气体流速为 50 mL/min, 升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$, 温度范围为 $20 \sim 800^\circ\text{C}$. 样品的红外表征在 Bruker 公司的 Tensor-27 型红外光谱仪上进行, KBr 压片, 扫描范围为 $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$.

3 结果与讨论

3.1 XRD 分析

3.1.1 催化剂组成对晶相的影响. 图 1 是 Y0-110 ~ Y6-110 样品的 XRD 图谱, 各样品约在 11° 、 21° 、 35° 、 38° 、 46° 、 61° 均出现水滑石的特征衍射峰, 表明各样品均已形成水滑石结构; 样品 Y0-110 ~ Y5-110 没有出现独立的氢氧化物的特征峰, 说明 Cu 在其中均匀高度分散^[13]; Y6-110 样品主晶相为水滑石相, 但在 35.6° 和 39° 出现强衍射峰, 归属于 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 相, 可见对于 Cu 取代对 Mg/Al 水滑石前

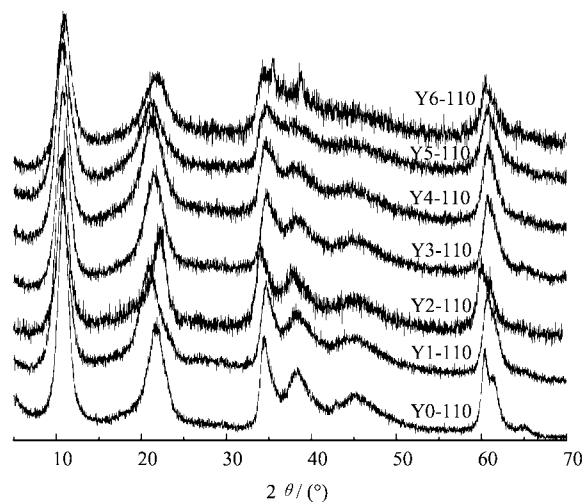


图1 Y0-110 ~ Y6-110 样品的 XRD 图谱
Fig.1 XRD patterns of Y0-110 ~ Y6-110

驱物,只有在一定 Cu 含量范围内才能形成均一的水滑石相,过量的 Cu 导致 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 相析出. 随着 Cu 含量的增加,样品 Y0-110 ~ Y6-110 的特征衍射峰宽化,峰强度减弱,这是由于 Cu^{2+} 引入层板后, Cu^{2+} 的 Jahn-Teller 效应导致晶格畸变,层板趋于不稳定造成的.

3.1.2 焙烧温度对催化剂晶相的影响. 图 2 是 Cu 部分取代 Mg/Al 水滑石前驱物分别在 500 和 800 $^{\circ}\text{C}$ 焙烧处理后得到的复合氧化物的 XRD 谱. 从图 2a 可以看出,各前驱物经 500 $^{\circ}\text{C}$ 焙烧后,水滑石晶相已经完全破坏,生成了以 MgO 相为主的复合氧化物; Y0-500 在 22 $^{\circ}$ 、37 $^{\circ}$ 的包峰归属于 Al_2O_3 的非晶特征衍射, 37 $^{\circ}$ 、43 $^{\circ}$ 、62 $^{\circ}$ 为 MgO 的特征衍射;铜取代水滑石衍生的 Y1-500 ~ Y6-500 样品没有 Al_2O_3 的非

晶特征衍射,但出现了 CuAl_2O_4 尖晶石相,可见 Cu 取代对衍生复合氧化物的相转变具有重要影响,可能是由于前驱物中取代铜离子造成水滑石晶格畸变,分隔了 Al_2O_3 之间的紧密接触,提高了 Al 的分散度使其经历不同的分解途径,同时 Cu 含量增加, Mg 含量降低,使 Mg 对材料的热稳定作用降低,主要表现出 Cu 对材料的相变促进作用. Y1-500 ~ Y4-500 没有 CuO 相的衍射峰出现,说明 Cu 在氧化物中高度分散,但当 Cu 取代量进一步增加到 30% (Y5) 和 40% (Y6) 时,出现 CuO 偏析,这一结果比前驱物中的含量要低,一方面表明热处理是造成相分离的驱动力,另一方面也表明要得到均匀分散的复合氧化物,前驱物中 Cu 含量应有最佳取代范围.

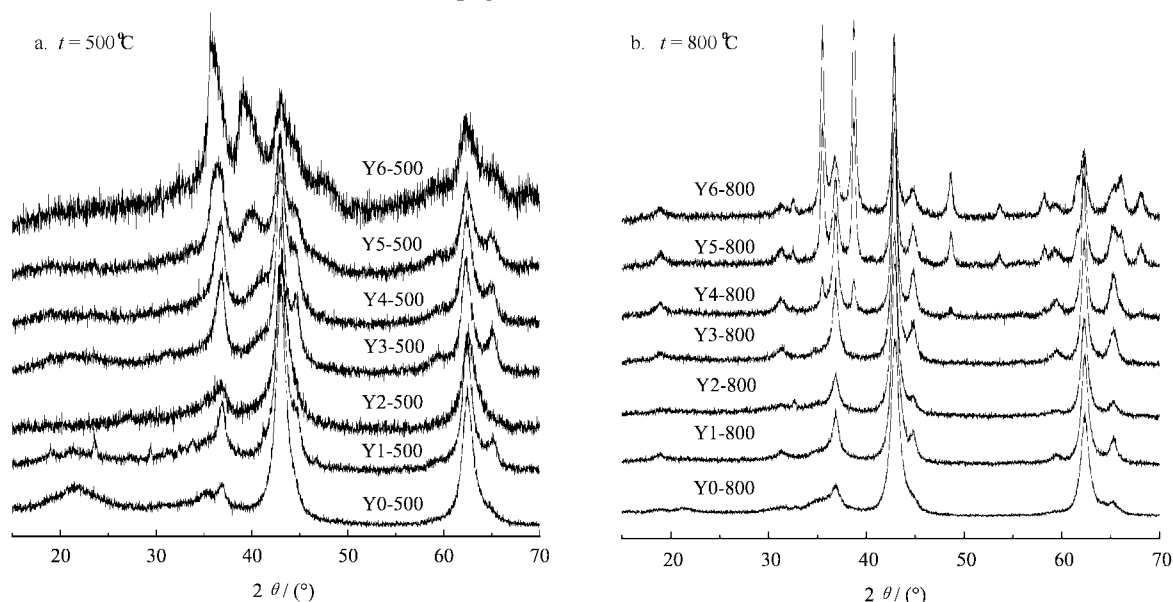


图2 Y0-t ~ Y6-t 样品的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of Y0-t ~ Y6-t

图 2b 中 Y0-800 ~ Y6-800 样品的主要是属于尖晶石和 MgO, Y0-800 为 MgAl_2O_4 和 MgO, Cu 取代水滑石衍生氧化物主要为 CuAl_2O_4 与 MgO, 所有样品经 800 $^{\circ}\text{C}$ 焙烧后均没有 Al_2O_3 相. 与图 2a 比较可见,随着焙烧温度的提高,衍射峰更加尖锐,对称性更好,峰宽较窄,说明高温焙烧驱动相变,促使结晶颗粒长大,同时随着 Cu 含量的提高,晶格中 Cu 促进了水滑石前驱物的相变. 高 Cu 含量的 Y4-800 ~ Y6-800 样品物相中除 MgAl_2O_4 、 CuAl_2O_4 和 MgO 外,催化剂已出现 Cu 偏析,且 CuO 相衍射峰逐渐加强,这一现象与在 500 $^{\circ}\text{C}$ 焙烧的样品结果类似.

由以上分析可见,在一定的 Cu 取代范围内,高温焙烧样品的 Cu 可以高度分散于氧化物的晶格中, Cu 含量过高会导致相偏析,而 Mg 对材料具有相稳定作用.

3.2 样品的热分析

图 3 为 Cu 部分取代 Mg/Al 水滑石各前驱物的 DTG-DSC 曲线图. 由图 3 可见,样品的 DTG 和 DSC 对应良好,除 Y6-110 呈三阶段失重,其余各样品均呈两阶段失重,第一阶段的失重 (180 $^{\circ}\text{C}$ 左右) 对应于失去结晶水和层间水,水滑石仍能保持其层状结构;第二阶段的失重 (410 $^{\circ}\text{C}$ 左右) 对应于失去羟基

水和层间阴离子,层结构遭到破坏. 温度大于 600℃ 时,水滑石的分解基本完成,其层状结构完全被破坏,生成复合氧化物. 结合各样品的 DSC 曲线可以看出,未经 Cu 取代的 Y0-110 样品第二阶段吸热峰值对应温度大约为 430℃,当 Cu 取代 Mg/Al 水滑石后 Y1-110 ~ Y6-110 各样品对应的第二阶段吸热峰均向低温区移动,并且随着 Cu 取代量的增大而降低,其中 Y6-110 样品第二阶段吸热峰所对应的温度

大约为 405℃,表明 Cu 引入降低了材料热分解温度,结合 XRD 分析,可能是由于 Cu^{2+} 的 Jahn-Teller 效应导致晶格畸变,造成层板趋于不稳定. 在 900℃ 左右, Cu 取代量较大的 Y6-110 样品出现了第三个吸热峰,同时 DTG 曲线上也出现了相应的失重峰,结合 XRD 的结果分析,主要是由于偏析出的 CuO 在高温段挥发造成的,这表明 Cu 的取代量过高导致材料的高温稳定性下降.

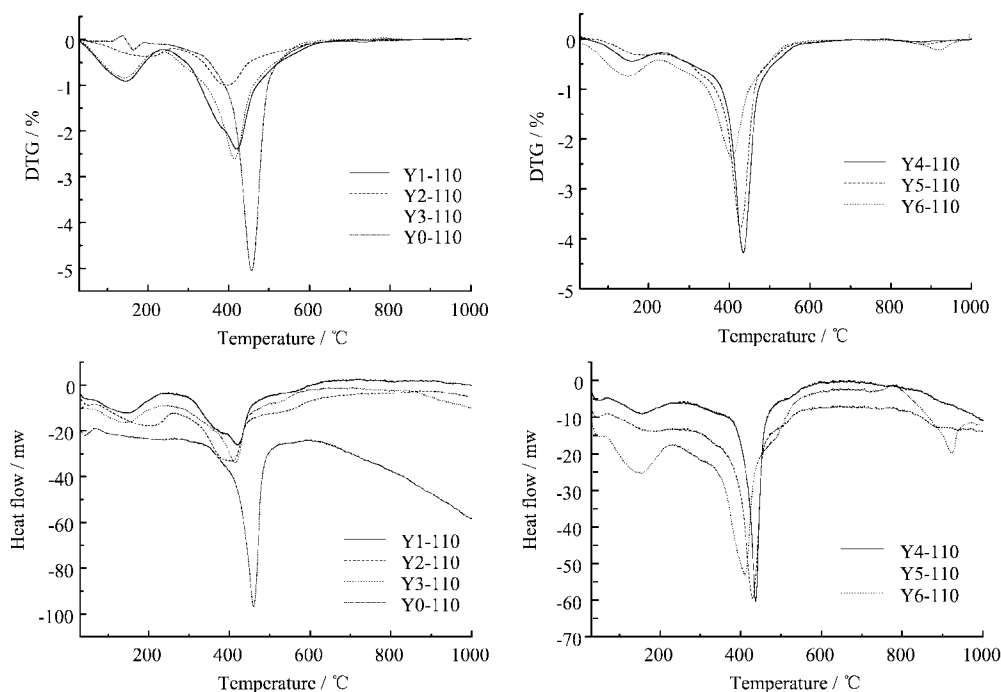


图 3 Y0-110 ~ Y6-110 样品的 DTG 和 DSC 曲线

Fig. 3 DTG and DSC profiles of Y0-110 ~ Y6-110

3.3 红外分析

图 4 是 Cu 部分取代 Mg/Al 水滑石前驱物及高温焙烧后的红外谱,图 4a 中 3500、1600、1385、1620、830、650、600 cm^{-1} 左右出现红外吸收,其中 3000 ~ 3500 cm^{-1} 的宽吸收由层间 H_2O 和表面 $-\text{OH}$ 的伸缩振动引起,1600 cm^{-1} 左右的峰由 H_2O 的弯曲振动,1385 cm^{-1} 左右的强吸收归属于 NO_3^- 的伸缩振动,1620、830、650 和 600 cm^{-1} 附近的峰应归属于 NO_3^- 的剪式振动,表明层间阴离子为 NO_3^- ; 低于 500 cm^{-1} 出现红外吸收主要由于金属氧键的骨架振动引起. 值得注意的是低波数段的吸收带随着 Cu 取代量的增加逐渐宽化,可能是与 Cu 引起的结构变化有关. 随着焙烧温度的升高,金属-氧键的低波数段的吸收相对加强,表明前驱物分解趋于完全,但是不能完全消除 NO_3^- 的振动吸收. 另外,随

前驱物含铜量增高,焙烧样品在低频段的吸收带发生兰移,吸收峰强度减小.

3.4 TPR 分析

图 5 为 Cu 取代 Mg/Al 水滑石前驱物衍生氧化物的 TPR 图谱. 由图 5a 可见,随 Cu 含量的提高,500℃ 焙烧衍生氧化物的还原峰移向低温,面积增大,表明增加 Cu 含量有助于提高衍生氧化物的氧化活性;比较图 5 b 与 a 可见,800℃ 比 500℃ 焙烧衍生各氧化物的还原峰相比,还原峰面积变化趋势与 Cu 含量间的关系相似,但是对应温度均较 500℃ 焙烧产物的明显降低,且峰面积减小,因此,800℃ 焙烧后的催化剂将具有更好的低温氧化活性,需要说明的是高温衍生氧化物中 Cu 含量与可氧化的铜量(通过积分峰面积法得到)并非线性关系. 结合 XRD 的分析结果, Cu 含量和高温焙烧不仅有助于

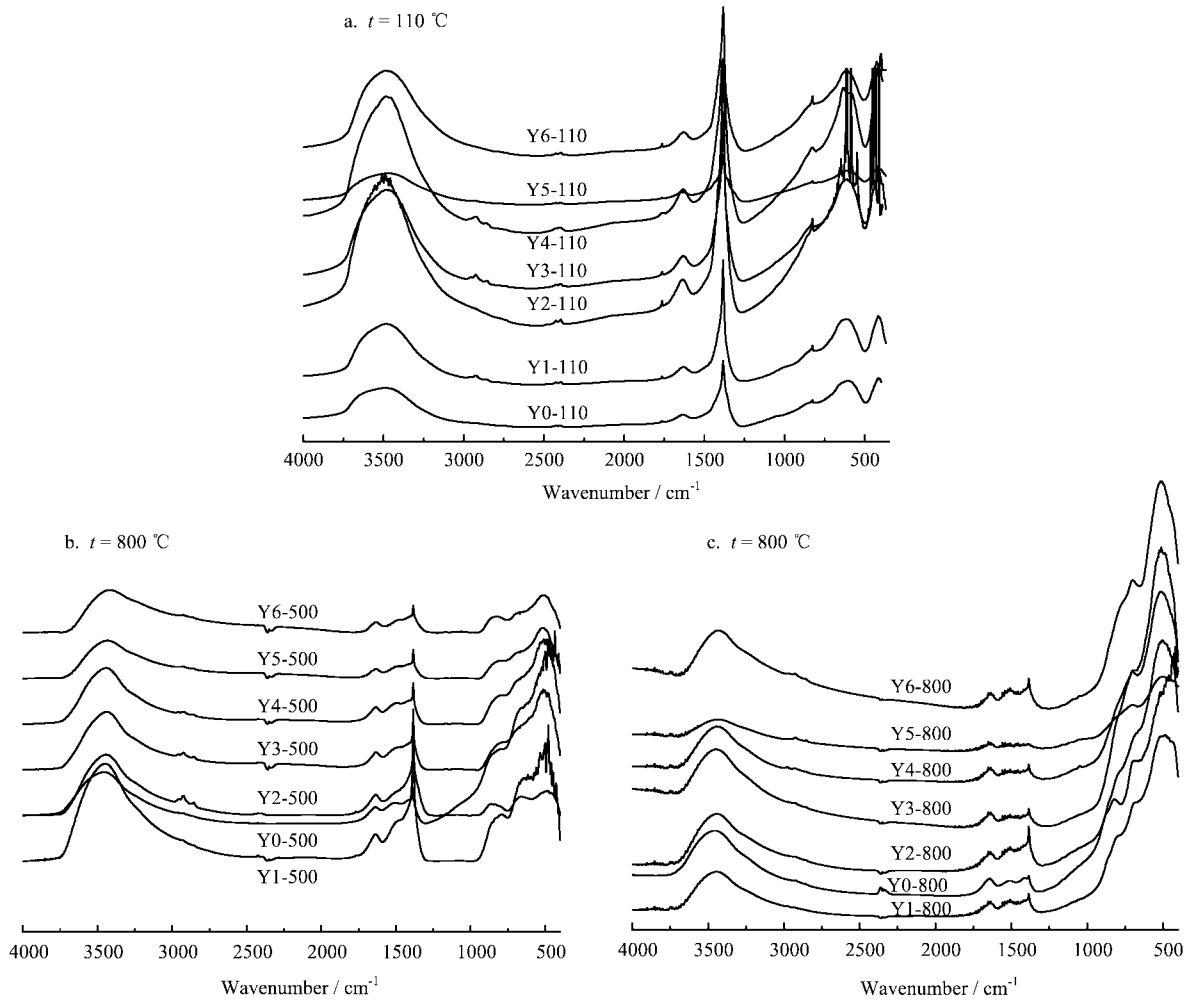


图 4 Y0-*t* ~ Y6-*t* 的红外吸收谱图
Fig. 4 FT-IR absorbance spectra of Y0-*t* ~ Y6-*t*

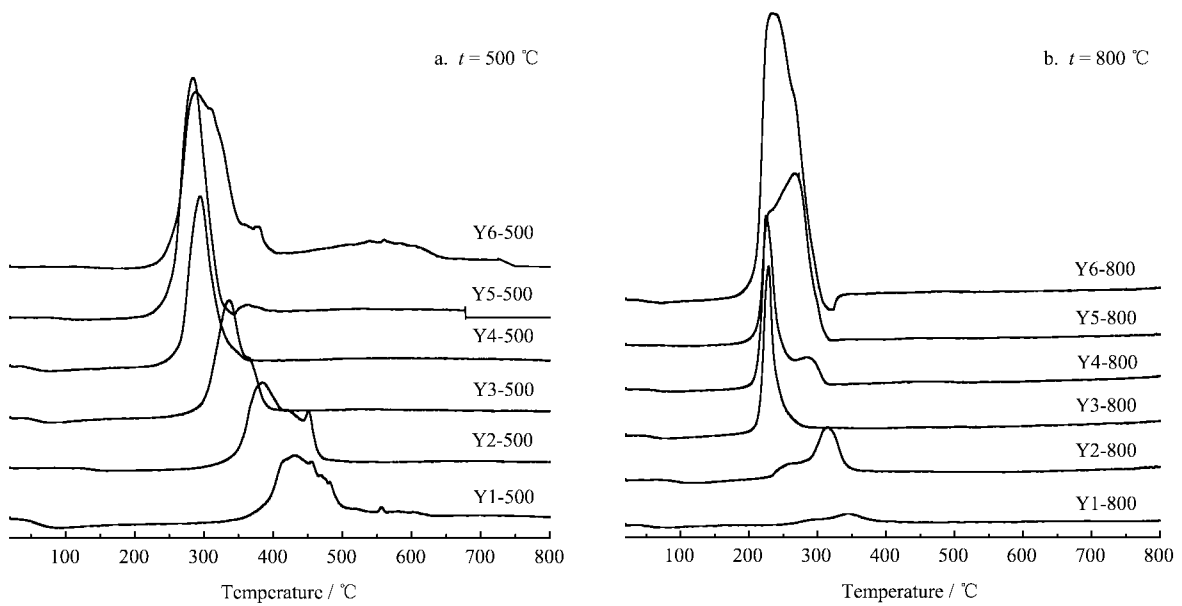


图 5 Yi-*t* (*i* = 1, 2, 3, 4, 5, 6) 的 TPR 图谱
Fig. 5 TPR profiles of Yi-*t* (*i* = 1, 2, 3, 4, 5, 6)

催化剂的相变,而且有助于提高本法制备的氧化物的可还原性能,800℃比500℃焙烧衍生各氧化物的还原性能提高可能是由于Cu在其中的分散性降低和表面富集的缘故.

4 结 论

1. 对Cu取代Mg/Al水滑石前驱物而言,当CuO≤30%时,可以形成结构完整的水滑石前驱物,CuO>40%时出现Cu(OH)₂杂相.

2. 在一定的Cu取代范围内,高温焙烧样品的Cu可以高度分散于氧化物的晶格中,Cu含量过高会导致相偏析,从而导致材料的高温稳定性下降,而Mg对材料具有相稳定作用.

3. 500℃焙烧后的样品,在CuO≤20%时可得到均匀的复合氧化物,CuO>20%时出现CuO偏析.

4. 800℃焙烧后的样品,在CuO≤15%时可得到均匀的复合氧化物,CuO>15%时出现CuO偏析.

5. Cu含量的增加和高温焙烧有助于提高Cu取代Mg/Al水滑石衍生复合氧化物的氧化活性及可还原性能,800℃焙烧后的样品较500℃焙烧后的样品具有更好的低温氧化活性.

参 考 文 献

[1] Kiyotomi K, Shinji U, Toshinobu I. *J. Mol. Catal. A*, 1995, **102**: 135

- [2] Velu S, Swamy C S. *Appl. Catal. A*, 1996, **145**: 141
- [3] Zhou L Q (周立群), Liu S Z (柳士忠), Yu G F (余国锋), Sun J T (孙聚堂). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2003, **16**: 411
- [4] Jiang Z (蒋政), Li J J (李进军), Hao Z P (郝郑平). *J. Chin. Rare Earth Soc.* (中国稀土学报), 2004, **22**: 532
- [5] Kovandav F, Jiratova K, Rymeg J, *et al. Appl. Clay Sci.*, 2001, **18**: 71
- [6] Castiglioni G L, Ferrari M, Guercio A, *et al. Catalysis Today*, 1996, **27**: 181
- [7] Dubey A, Rives V, Kannan S. *J. Mol. Catal. A*, 2002, **181**: 151
- [8] Gines M J L, Amadeo N, Laborde M, *et al. Appl. Catal. A*, 1995, **131**: 283
- [9] Centi G, Fornasari G, Gobbi C, *et al. Catal. Today*, 2002, **73**: 287
- [10] Chmielarz L, Kustrowski P, Rafalska A, *et al. Appl. Catal. B*, 2002, **35**: 195
- [11] Balsley S D, Brady P V, James L, *et al. J. Soil Contamin.*, 1998, **7**: 125
- [12] Alejandre A, Medina F, Salagre P, *et al. Chem. Mater.*, 1999, **11**: 939
- [13] Jiang Z (蒋政), Su J X (苏继新), Wei M K (魏茂坤). *Adv. Fine Petrochem.* (精细石油化工进展), 2001, **2**: 1