

共沉淀 ZnO/ γ -Al₂O₃ 体系 EXAFS 研究*

杨鹏程¹ 蔡小海^{1,1)} 郝俊昌¹ 訾凤兰²

谢有畅¹ 胡天斗³ 谢亚宁³ 张静³

1 (北京大学物理化学研究所 北京 100871)

2 (北京化工大学理学院 北京 100087)

3 (中国科学院高能物理研究所 北京 100039)

摘要 用 XRD 和 EXAFS 研究了 200℃, 300℃, 450℃, 800℃ 焙烧的共沉淀 ZnO/ γ -Al₂O₃ 体系. 通过 EXAFS 分析得到了 Zn 原子的径向分布函数, 并针对第一配位层做了定量的拟合, 结果是体系中第一层锌氧 Zn-O 保持 ZnO 中的四配位结构. 文中还对第二层配位峰的变化趋势做了分析.

关键词 EXAFS ZnO/ γ -Al₂O₃ XRD 共沉淀

1 引言

ZnO/ γ -Al₂O₃ 体系常在水-烃反应、烯烃加氢、异构化等反应中作为催化剂重要组分^[1]. 有关 ZnO/ γ -Al₂O₃ 体系的结构表征已有一些文献^[1-4]报道. 本文在任志国部分工作基础上系统地用 EXAFS 分析了 ZnO/ γ -Al₂O₃ 体系结构配位特点.

2 样品制备

样品制备方法: 按计量的硝酸锌晶体和硝酸铝晶体混合配成溶液. 在不断搅拌下加入过量碳酸钠溶液至 pH9—10 沉淀完全. 沉淀在 80℃ 陈化 4h 后抽滤. 将沉淀打浆洗涤多次到洗涤液为中性, 然后在 110℃ 烘箱中烘干. 最后在马弗炉中焙烧 5h, 在升至指定温度前先在 200℃ 脱水. 各个样品载量用 ZnO/ γ -Al₂O₃ 质量比表示, 分别为 0.1, 0.2, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1.0. 焙烧温度分别为 200℃, 300℃, 450℃, 800℃.

* 国家自然科学基金(29733080, 29773002), 国家重点发展规划项目(G2000077503)资助

1) 通信联系人

3 XRD 结果

XRD 在 BD86 衍射分析系统上进行. 选取 $m_{\text{ZnO}}/m_{\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3}=0.2, 0.5, 0.8, 1.0$ 等载量在不同温度下焙烧样品, 测 XRD 结果如图 1.

图 1 表明 200°C — 800°C 温度下焙烧的衍射峰和尖晶石 ZnAl_2O_4 峰位有一一对应关系, 并且随着 ZnO 载量增加, 衍射峰略向低角度方向移动. 这是因为样品中 ZnO 和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 形成尖晶石型固溶体, Zn 取代了 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中部分 Al 原子, 因为 Zn 原子半径大于 Al , 导致晶面间距扩大, 衍射峰向低角度方向移动. 200°C , 300°C , 450°C 低温焙烧样品 ZnO 和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 溶解度很大, 在 ZnO 载量为 1.0 时也不析出 ZnO 晶体, 而在 800°C 载量大于 0.8 (ZnAl_2O_4 配比) 时出现 ZnO 衍射峰, 说明该温度焙烧下尖晶石配比时 Zn 已经饱和, ZnO 含量高于尖晶石配比析出 ZnO 晶体. 200 — 450°C 低温样品晶形较差, 与 800°C 相比衍射峰形明显宽化.

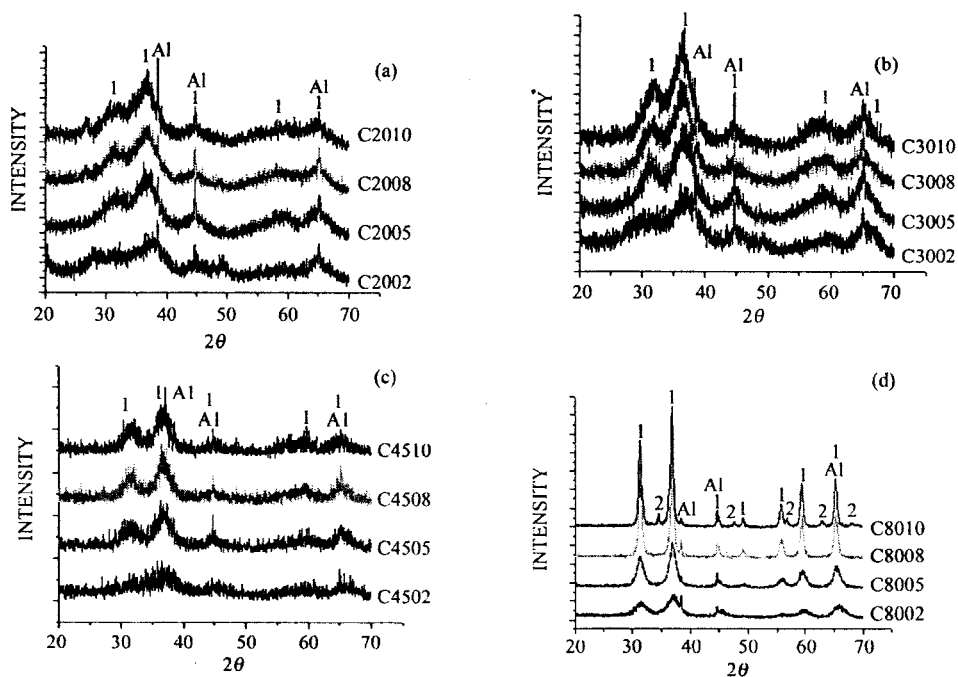


图 1 $m_{\text{ZnO}}/m_{\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3}=0.2, 0.5, 0.8, 1.0$ 载量样品 XRD 图

C2002 表示 200°C 焙烧, 载量 $m_{\text{ZnO}}/m_{\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3}=0.2$ 的样品, C2010 表示 200°C 焙烧,

载量 $m_{\text{ZnO}}/m_{\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3}=1.0$ 的样品, 依此类推.

(a) 200°C ; (b) 300°C ; (c) 450°C ; (d) 800°C . 1: 尖晶石峰, 2: ZnO 峰.

4 EXAFS 实验结果和分析

Zn 的 K 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 2.2GeV , 单色器为双平晶 $\text{Si}(111)$, 在室温下用

透射模式. EXAFS 数据分析采用 FEFF8 程序进行.

各系列的 EXAFS 吸收信号用 3 次样条进行归一化, 在 K 空间内经傅立叶变换处理 (变换范围 $k=3.0-12.0\text{\AA}^{-1}$) 后得到径向分布函数 (RDF) 如图 2.

由图可以看出, 随着 ZnO 载量增加, Zn 的第一配位壳层 Zn-O 层峰高和位置基本保持不变. 以 FEFF8 计算得到的 ZnO 第一配位壳层 Zn-O 的振幅和相移对各组样品的第一配位层 Zn-O 进行拟合, 表明共沉淀体系各载量样品中 Zn 的第一配位壳层 Zn-O 配位环境基本保持不变. 配位距离 R_1 在 $1.95-1.97\text{\AA}$ 之间, 配位数 N_1 均为 4.0 左右. 拟合时, 各组数据的 r 因子均小于 0.05, Debye-Waller 因子 $\sigma^2=0.004-0.006$ 之间. 这说明 ZnO 与 γ -Al₂O₃ 固溶体中 Zn 只取代 γ -Al₂O₃ 中四面体配位的 Al 原子位置, 保持纯 ZnO 的最紧邻壳层配位结构.

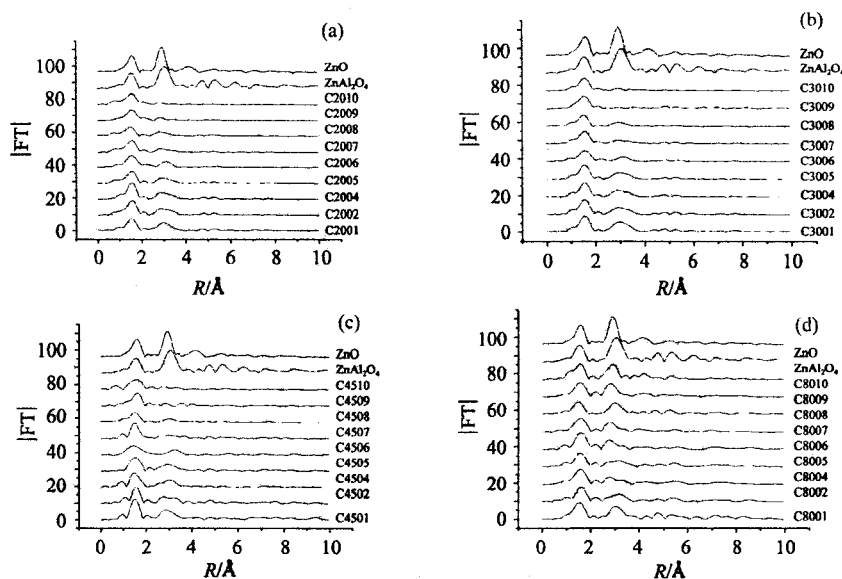


图 2 样品 Zn-K 边 EXAFS 径向分布函数

(a) 200°C; (b) 300°C; (c) 450°C; (d) 800°C.

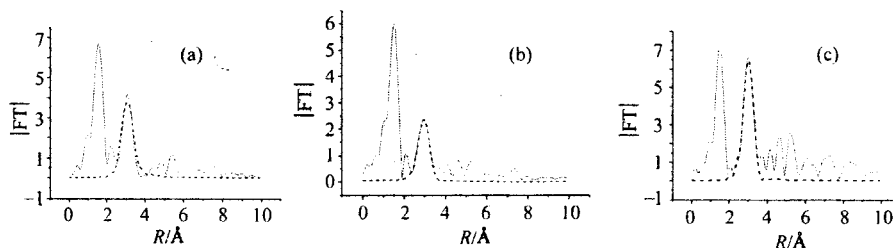


图 3 样品第二壳层拟合效果

Zn-K 边, (a) C3002; (b) C3008; (c) C8008. ---拟合结果, —实验 RDF.

RDF 的 $R=2.5-4.0$ 之间的径向分布函数峰 (第二配位峰) 可能含有 Zn-Zn, Zn-O, Zn-Al 等配位壳层的贡献, 经验表明 Zn-Zn 配位层占了绝大部分. 从第二峰峰位上看, 各组样品峰的位置均略低于标准尖晶石 ZnAl₂O₄ 峰位, 接近 ZnO 的 Zn-Zn 峰位置. 这说

明了在 ZnO 和 γ -Al₂O₃ 形成尖晶石型固溶体中, ZnO 一定程度上保持了原有 ZnO 晶体中的近邻配位结构. 从第二峰峰高上看, 各个温度下样品峰高均低于标准尖晶石 ZnAl₂O₄ 峰高, 而且 200°C, 300°C, 450°C 低温处理时, 在实验载量范围内, 第二配位峰随 ZnO 载量的升高反而降低. 其原因可能是: 在实验载量范围内 ZnO 和 γ -Al₂O₃ 互相形成固溶体, 当 Zn 原子数比较多时, 尤其是超过尖晶石 Zn, Al 原子比时, 第二层 Zn, Al 原子就呈无序分布, 近程有序结构遭到破坏, 所以径向分布函数峰值反而下降. 在拟合时反映在 σ^2 增大. 按照 FEFF8.0 理论计算 Zn-Zn 层散射振幅和相移拟合时, 300°C ZnO 载量 0.1 样品 C3002 拟合结果 $\sigma^2 = 0.012$, 载量为 0.8 样品 C3008 $\sigma^2 = 0.020$, 这两种样品拟合配位数均在 4 左右. 而载量为 0.9 时样品 C3009 配位峰已接近消失, σ^2 相当大, 表明 Zn-Zn 壳层的结构已经高度无序. 在 800°C 时, FEFF8.0 对载量 0.8 样品 C3008 拟合得到 Zn-Zn 壳层 $\sigma^2 = 0.010$, 小于 300°C 时对应载量的 0.020, 表明结构接近近程有序, 拟合效果列于图 3.

参考文献(References)

- 1 Park Sang-Woo, Joo Oh-Shim, Jung Kwang-Deog et al. Appl.Catal., 2001, A211:81—90
- 2 ZOU Hu, SHEN Jian-Yi. Thermochemica Acta, 2000, 351:165—170.
- 3 ZHAO Bi-Ying, WU Nian-Zu, GUI Lin-Lin et al. Wulihuaxue Xuebao, 1986, 2:166—172 (in Chinese)
(赵璧英, 吴念祖, 桂琳琳等. 物理化学学报, 1986, 2:166—172)
- 4 ZHAO Bi-Ying, YAO Xiao-Qiang, TANG You-Qi. Wulihuaxue Xuebao, 1986, 2:569—572 (in Chinese)
(赵璧英, 姚小强, 唐有祺. 物理化学学报, 1986, 2:569—572)

EXAFS Study of ZnO/ γ -Al₂O₃ Prepared by Co-Precipitation Method*

YANG Peng-Cheng¹ CAI Xiao-Hai^{1,1)} HAO Jun-Chang¹ ZI Feng-Lan¹

XIE You-Chang¹ HU Tian-Dou³ XIE Ya-Ning³ ZHANG Jing³

1 (Institute of Physical Chemistry, Peking University, Beijing 100871, China)

2 (Beijing University of Chemistry and Polytechnic, Bei jing 100087, China)

3 (Institute of High Energy Physics, CSA, Beijing 100039, China)

Abstract The co-precipitated ZnO/ γ -Al₂O₃ system calcined under 200°C, 300°C, 450°C and 800°C was studied here using XRD and EXAFS and the Zn-centered Radial Distribution Functions were obtained. The nearest Zn-O shell was fitted and a conclusion was drawn that the Zn is coordinated by 4 oxygen atoms, just like within the original ZnO crystal. The changing tendency of RDF peaks of the second Zn-centered shell with the ZnO loading was also discussed.

Key words EXAFS, ZnO/ γ -Al₂O₃, XRD, co-precipitation

* Supported by NSFC(29733080, 29773002) and Major State Basic Research Development Program(G2000077503)

1) Corresponding author