

制备方法对 WO_3/ZrO_2 结构的影响 *

赵璧英 徐献平 高金明 马华容 唐有祺

(北京大学物理化学研究所, 北京 100871)

摘要 用 XRD、比表面测定、LRS 定性和定量的方法对用 $\text{Zr}(\text{OH})_4$ 和已晶化的 ZrO_2 作载体制得的两类 WO_3/ZrO_2 催化剂进行了表征, 揭示了样品比表面、载体物相、活性组分的存在状态与制备方法、 WO_3 含量、焙烧温度之间的关系。结果表明, WO_3 能单层分散在 ZrO_2 上; 单层覆盖在 $\text{Zr}(\text{OH})_4$ 上的 WO_3 使载体在焙烧时晶粒生长受阻, 形成介稳的四方 ZrO_2 , 并阻止载体微粒间的烧结, 使从 $\text{Zr}(\text{OH})_4$ 出发制得的 WO_3/ZrO_2 比表面明显增大, 在 WO_3 含量达到单层分散容量时以上作用表现得最充分; WO_3 与 $\text{Zr}(\text{OH})_4$ (或四方 ZrO_2) 在高温 ($\sim 800^\circ\text{C}$) 可能发生了某种化学结合, 开创出超强酸位, 用以上观点可对文献中已报导的主要实验事实作出较满意的解释。

关键词: 超强酸, WO_3/ZrO_2 , 喇曼光谱, 单层分散, LRS 定量

1988 年田野诚、荒田一志首次报导将 WO_3 或 MoO_3 载于 ZrO_2 上, 在一定条件下可得固体超强酸^[1-3]。由于其活性组分不易流失, 在高温下活性仍能保持稳定, 可能比含 SO_4^{2-} 的 Fe_2O_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 等超强酸有更好的应用前景。迄今已报导的主要研究结果可归纳如下:

(1) 用偏钨酸铵浸渍 $\text{Zr}(\text{OH})_4$, 高温焙烧后可得超强酸, 而用已晶化的 ZrO_2 则不能达到此目的;

(2) XRD 表明, 用 $\text{Zr}(\text{OH})_4$ 进行浸渍, 焙烧后所得的 WO_3/ZrO_2 中 ZrO_2 为四方晶型 ($\text{ZrO}_2(\text{t})$), 而在相同温度下焙烧纯 $\text{Zr}(\text{OH})_4$ 则得到单斜 $\text{ZrO}_2(\text{ZrO}_2(\text{m}))$;

(3) W 含量为 15% (质量分数), 经 800°C 活化的催化剂活性最高。

本文用多种方法研究了制备方法 - 结构 - 性能的关系, 特别是利用 WO_3 和 ZrO_2 有很强的喇曼活性的特点, 用激光喇曼光谱对体系的物相组成 (包括表面相) 进行了定性和定量研究, 使我们对这一体系的认识前进了一大步。

1 样品制备及表征方法

1.1 样品制备

用分析纯的 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 和偏钨酸铵为原料, 在搅拌下把 $3.3\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氨水溶液加入到 $0.6\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 ZrOCl_2 溶液中至 pH 为 9~10, 将所得沉淀过滤、反复洗涤至滤液中测不到 Cl^- 离子, 将所得沉淀于 120°C 加热 24 小时, 得 $\text{Zr}(\text{OH})_4$ 。取其一一份在 500°C 焙烧 12 小时得 ZrO_2 。然后用计算量的偏钨酸铵溶液进行浸渍、蒸干并于 500°C 或 800°C 焙烧 12 小时, 所

1994-12-16 收到初稿, 1995-03-14 收到修改稿。联系人: 赵璧英。* 国家自然科学基金资助项目和科委基础研究重大项目

得样品分别记作 WZ5 和 WZ8. 将另一份 $\text{Zr}(\text{OH})_4$ 不作预焙烧, 而直接用同样方法进行浸渍、蒸干处理, 并于 500°C 或 800°C 焙烧 12 小时, 所得样品分别记作 WZH5 和 WZH8.

每系列样品有 10 个, 其 WO_3 含量依次为 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25, 0.30, 0.35, 0.40, 0.50, $0.65\text{gWO}_3/\text{gZrO}_2$.

1.2 结构表征方法

用 ST-03 型比表面测定仪, 连续流动法低温氮吸附测定样品的比表面.

用 BD-86 型 X 射线衍射仪进行 XRD 分析, $\text{CuK}\alpha$ 射线, Ni 滤波片, 管压 36kV, 管流 26mA.

用 Jobin-Yvon U-1000 双联单色仪测定喇曼光谱. Spectra-Physics 公司的 Stabilite-2016 型氦离子激光器的 514.5nm 线为激发线, 功率 100mW.

$1800\text{道}\cdot\text{mm}^{-1}$ 全息光栅, 接收狭缝 1cm^{-1} , 记录波数精度 $\pm 2\text{cm}^{-1}$. 样品压成片, 收谱时高速旋转, 以 KNO_3 为内标对样品中各物相作定量测定.

用 pK_a 为 -13.75 的 2,4-二硝基甲苯作指示剂检测样品中是否有超强酸位. 样品在 $1.3\times 10^{-3}\text{Pa}$ 下加热一小时, 冷却, 吸附指示剂蒸气, 如样品表面变黄, 说明表面具有相应的超强酸位.

2 结果与讨论

2.1 XRD 结果

$\text{Zr}(\text{OH})_4$ 经 500°C , 12 小时焙烧生成 ZrO_2 , 其中 $\text{ZrO}_2(\text{m})$ 为主, 但有一定量的 $\text{ZrO}_2(\text{t})$ (见图 1(a)). 浸上偏钨酸铵, 经 800°C 焙烧制成 WZ8 后, 单斜 ZrO_2 含量进一步加大, 说明在再焙烧时又有部分 $\text{ZrO}_2(\text{t})$ 转变成 $\text{ZrO}_2(\text{m})$. 在 WO_3 含量低的样品中未检测出晶相 WO_3 , 说明此时 WO_3 可能以分散态存在; WO_3 含量为 $0.15\text{g}/\text{gZrO}_2$ 时, 检测到少量晶相 WO_3 .

用 $\text{Zr}(\text{OH})_4$ 作载体所得 WZH8 系列样品的 XRD 谱图有以下主要特点:

(1) $\text{ZrO}_2(\text{t})$ 占明显优势, 说明负载在 $\text{Zr}(\text{OH})_4$ 上的 WO_3 可阻止它在失水、晶化时形成 $\text{ZrO}_2(\text{m})$. 同为 $0.15\text{gWO}_3/\text{gZrO}_2$ 的 WZH 中 $\text{ZrO}_2(\text{t})$ 比例远大于 WZ 样品就是证明 (见图 1(b) 和 1(d)).

(2) $\text{ZrO}_2(\text{t})$ 的比例随 WO_3 含量的增加而加大. WO_3 含量达一定水平后, 样品中的 ZrO_2 几乎全部为四方相, 说明需要相当量的 WO_3 才能充分有效地抑制 $\text{ZrO}_2(\text{m})$ 的生成.

(3) WO_3 含量为 $0.15\text{g}/\text{gZrO}_2$ 时, WZH 样品中没有晶相 WO_3 , 而 WZ 样品中已出现晶相 WO_3 , 说明 WZH 样品表面可容纳更多的分散态 WO_3 .

500°C 焙烧的样品也有大致相同的规律, 只是与相应的 WZH8 和 WZ8 样品相比, 其中 $\text{ZrO}_2(\text{t})$ 含量略高, 衍射峰则略宽.

2.2 比表面测定结果

四系列样品的比表面与 WO_3 含量的关系呈现不同的变化规律 (见图 2).

(1) WZ5 系列: 500°C , 12 小时焙烧所得 ZrO_2 比表面为 $70\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 负载 WO_3 后再在同一温度焙烧, 其比表面随 WO_3 含量的增加而缓慢下降, 这是负载型催化剂比表面变化的一般规律.

(2) WZH5 系列比表面随 WO_3 含量的增加而急剧上升, 最大比表面达 $200\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 以上. 说明分散在细小的 $\text{Zr}(\text{OH})_4$ 胶粒表面的活性组分可以在相当程度上阻止它在形成 ZrO_2 过程中晶粒长大及粒间聚结. 由于所得样品中 ZrO_2 晶粒细小, 所以比表面增大. XRD 图上 WZH5 系列样品的 $\text{ZrO}_2(\text{t})$ 特征峰 ($2\theta \approx 30^\circ$) 半高宽约为相应 WZ5 样品的二倍也说明了这一点 (图

略).

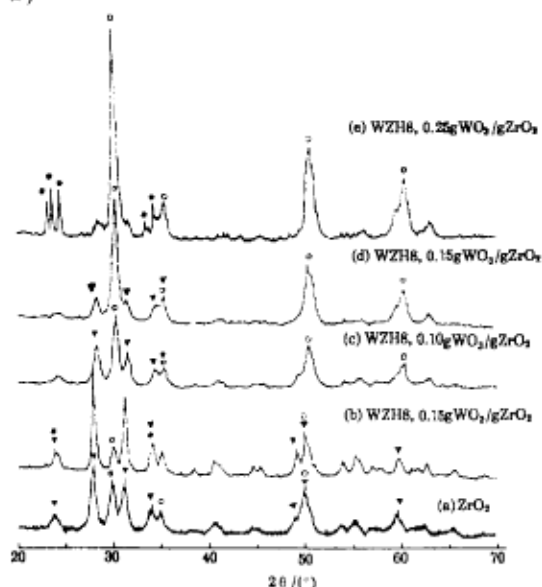


图 1 XRD 结果

Fig.1 XRD patterns

○ tetragonal ZrO_2 ; ▼ monoclinic ZrO_2 ; ● crystalline WO_3

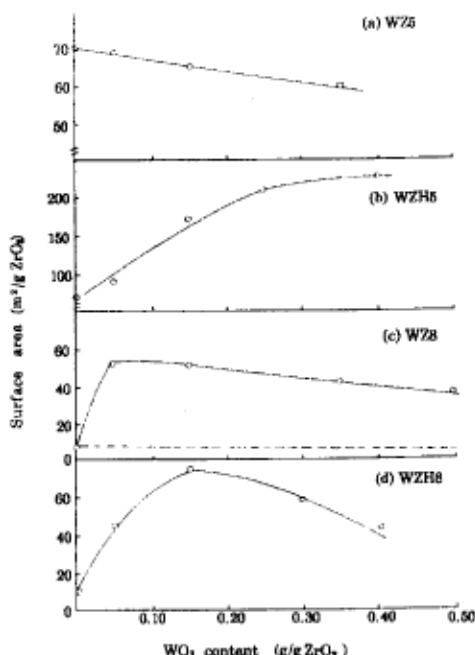


图 2 比表面测定结果

Fig.2 The results of special surface area

最近,有文献报导 CrO_3/ZrO_2 体系也有类似现象^[4]. 我们已对此现象的普遍性及其机理进行了报导^[5].

(3) WZ8 系列: $Zr(OH)_4$ 经 $800^\circ C$ 、24 小时焙烧,比表面仅为 $10 m^2 \cdot g^{-1}$. 若在其上负载 WO_3 ,比表面会进一步下降(如图 2(c) 虚线所示). 然而用只经过 $500^\circ C$ 焙烧的 ZrO_2 作载体 ($S=70 m^2 \cdot g^{-1}$),浸上活性组分,再在 $800^\circ C$ 焙烧 12 小时,样品比表面仍可达 $50 m^2 \cdot g^{-1}$. 说明即使用于浸渍的 ZrO_2 已结晶,在其上分散一层 WO_3 仍可阻止 ZrO_2 晶粒在再焙烧过程中的进一步聚结,使样品维持较大的比表面.

(4) WZH8 系列:图 2(d) 表明浸渍在 $Zr(OH)_4$ 上的活性组分可有效地抑制它在 $800^\circ C$ 焙烧形成 ZrO_2 时晶粒的长大和聚集. 值得注意的是,图 2(d) 中比表面有一极大值,对应 WO_3 含量为 $0.15 g/g ZrO_2$,说明需要一定量的 WO_3 才能比较充分地发挥以上作用.

以上结果也说明,用 $Zr(OH)_4$ 进行浸渍时载体表面可容纳更多的分散态 WO_3 是比表面增大的必然结果.

2.3 LRS 测定

(1) 定性结果:经 $500^\circ C$ 焙烧的纯 ZrO_2 的喇曼光谱表明其中单斜 ZrO_2 占优势^[6]. 从 WZ8 样品的谱图(图 3)可见:

1) 其中主要是 $ZrO_2(m)$;

2) 在 $996 cm^{-1}$ 处出现单层分散的 WO_3 的特征宽峰^[7],其面积随 WO_3 含量的增加而逐渐加大;

3) WO_3 含量超过一定值,谱图中出现晶相 WO_3 的特征峰 ($808, 720, 610, 328, 276 cm^{-1}$). 此时单层相峰的绝对强度变化不大(详见定量部分).

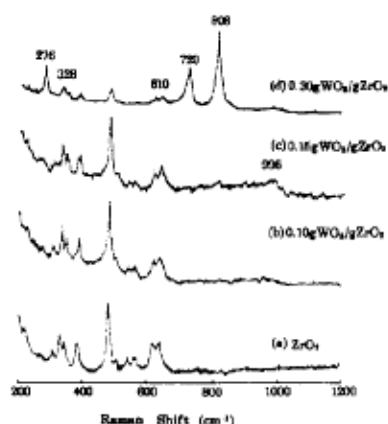


图3 WZ8系列样品的 Raman 谱图
Fig.3 Laser Raman Spectra of WZ8 samples

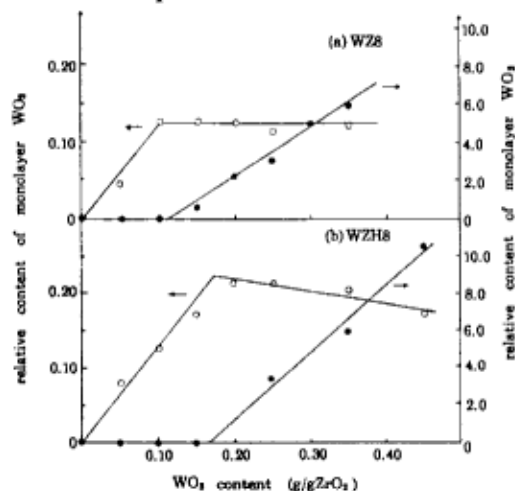


图5 单层相 WO_3 、晶相 WO_3 含量与样品 WO_3 总含量的关系
Fig.5 Contents of monolayer WO_3 and crystalline WO_3 versus total content of WO_3 in WO_3/ZrO_2

这与 XRD 结果完全一致。WZH5 系列样品也表现了类似的特征；2) WO_3 含量大于 0.20g/gZrO_2 样品的谱图中，除晶相 WO_3 的特征峰外还可以看到 580cm^{-1} 处有一个峰。这个峰在 WZ 系列及 WZH5 中都不存在。这是以 $\text{Zr}(\text{OH})_4$ 为载体，经 800°C 焙烧的 WO_3/ZrO_2 特有的。我们认为在这个条件下钨锆间已发生了强烈的相互作用，形成了一个新物相。这可能与尽管 WZH5 中也是 $\text{ZrO}_2(\text{t})$ 为主，样品比表面最大，可分散的 WO_3 最多，却没有超强酸性有密切关系。

(2) LRS 定量：把参比物 KNO_3 ^[8,9]，以适当比例混入样品中，测定单层 WO_3 996cm^{-1} 峰、晶相 WO_3 808cm^{-1} 峰与 KNO_3 1050cm^{-1} 峰的面积比，再归一化为 KNO_3 与样品中 ZrO_2 重量为 1:1 时的面积比作为样品中单层相和晶相 WO_3 相对含量的量度。图 5 为对 WZ8

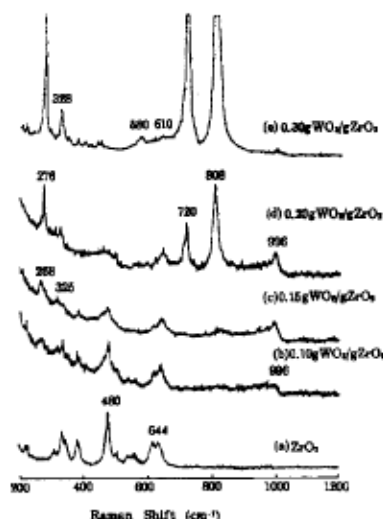


图4 WZH8系列样品的 Raman 谱图
Fig.4 Laser Raman Spectra of WZH8

WZ5 系列样品也有大致相同的规律，只是在低含量时也可检测到少量晶相 WO_3 。这一结果说明 LRS 对晶相 WO_3 的灵敏度极高。也说明，浸渍上去的偏钨酸铵中如果有一部分来不及分散就分解成 WO_3 ， 500°C 显然不足以使熔点极高的 WO_3 有足够的速度实现自发分散，便残存于样品中。

图 4 为 WZH8 系列样品的 LRS 图。可见， WO_3 含量低于一定值时谱图中只有单层态 WO_3 的 996cm^{-1} 特征宽峰，仅当 WO_3 含量达更高水平时才出现晶相 WO_3 的特征峰。与 WZ8 系列的不同点是：1) 相当一部分 ZrO_2 为 $\text{ZrO}_2(\text{t})$ ，其特征峰在 268, 325, 480, 644cm^{-1} 处，峰形较宽^[6]。其中 286, 325cm^{-1} 峰与 $\text{ZrO}_2(\text{m})$ 不重叠，可用于鉴别有无 $\text{ZrO}_2(\text{t})$ 及其相对含量。当 WO_3 含量为 0.15g/gZrO_2 时 $\text{ZrO}_2(\text{t})$ 已占压倒优势，

和 WZH8 的定量结果. 可见, 在 WZ8 系列中, 当 WO_3 含量较低时全部以单层相存在, 其含量随 WO_3 含量的增大而增大, 至一定值后即不再改变. 单层相含量达到稳定值后才出现晶相 WO_3 , 其含量随 WO_3 总含量的增加而逐渐上升. 两条折线的转折点完全一致. 从折点得到的阈值为 $0.11\text{g WO}_3/\text{gZrO}_2$. 从图 2(c) 可知, 对应样品的比表面为 $53\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$. 由此计得单层分散容量为 $0.20\text{g WO}_3/100\text{m}^2\text{ZrO}_2$ 与 WO_3 在载体上的密置单层容量 $0.19\text{g}/100\text{m}^2$ ^[10] 相符. 说明 WO_3 在已晶化的 ZrO_2 上能形成一个完整的单层相.

从 WZH8 的定量结果可见: 1) 从晶相 WO_3 含量外推所得分散阈值为 $0.17\text{g WO}_3/\text{gZrO}_2$. 按样品比表面为 $75\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 计, 所得分散容量为 $0.23\text{g WO}_3/100\text{m}^2$, 比理论密置单层容量高近 20%; 2) 单层相相对含量与 WO_3 总含量的关系不如 WZ8 系列样品那么简单, 这可能与 WZH8 系列样品比表面随 WO_3 含量而发生明显而非单调的变化有关. 另外, 出现 580cm^{-1} 的新峰和阈值偏大的现象都提示 WO_3 与 $\text{ZrO}_2(\text{t})$ 在高温下可能已发生某种强结合, 包括表面结合和体相结合. 这一观点在我们对 $\text{MoO}_3\text{-ZrO}_2$ 超强酸体系的研究中得到了更进一步和更确凿的证明^[11].

2.4 酸性测定表明, WZH8 表面有 $H_0 \leq -13.75$ 的超强酸位, 而在 WZH5, WZ5 和 WZ8 系列样品中则不存在超强酸位.

我们曾对各系列样品进行了 XPS 测定. 遗憾的是, 它们的 W_{4d} 和 Zr_{3d} 结合能都没有显示明显的差别.

用以上观点可以对文献中已报导的, 用 $\text{Zr}(\text{OH})_4$ 进行浸渍, 含 W15%(质量分数), 经 800°C 焙烧的样品活性最高的实验事实作出满意的解释.

参 考 文 献

- 1 Hino M, Arata K. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1988**, 1259
- 2 Arata K, Hino M. *Proc. Int. Congr. Catal.*, 9th. Calgary, p.1727, 1988
- 3 Arata K. *Adv. in Catal.*, **1991**, 37:165
- 4 Cimino A, Cordischi D, et al. *J. Catal.*, **1991**, 127:744
- 5 赵璧英, 徐献平等. *物理化学学报*, **1993**, 9:8
- 6 Mercera P D L, van Ommen J G, et al. *Appl. Catal.*, **1990**, 57:127
- 7 Chan S S, Wachs I E, et al. *J. Catal.*, **1985**, 92:1
- 8 Baltus J P, Makovsky L E, et al. *Anal. Chem.*, **1988**, 57:2500
- 9 赵璧英, 徐 强, 杨先春等. *高等学校化学学报*, **1990**, 11:54
- 10 Xie Y C, Tang Y Q. *Adv. in Catal.*, **1991**, 37:1
- 11 赵璧英, 马华容, 唐有祺. *催化学报*, **1995**, 16:177

The Effect of the Preparation Methods on the Structure of WO_3/ZrO_2

Zhao Biying Xu Xianping Gao Jinming Ma Huarong Tang Youqi
(Institute of Physical Chemistry, Peking University, Beijing 100871)

Abstract WO_3/ZrO_2 catalysts prepared from $\text{Zr}(\text{OH})_4$ and crystallized ZrO_2 have been characterized by means of XRD, LRS (qualitative and quantitative), and the specific surface area has been measured. The influence of the preparation method, the contents of WO_3 in the samples and the calcination temperature on the specific surface areas of the samples, the phase of support and the structural states of active component has been studied. The results show: (1) WO_3 can disperse on ZrO_2 as a monolayer; (2) WO_3 dispersed on $\text{Zr}(\text{OH})_4$ as a monolayer retards the crystalline growth of the support on calcination, makes it crystallizing into a metastable tetragonal modification, and prevents the inter-crystalline sintering between the crystallites of ZrO_2 . These factors would result in an increase in the specific surface area of WO_3/ZrO_2 prepared from $\text{Zr}(\text{OH})_4$. As the content of WO_3 in the sample comes up to its monolayer capacity, this effect is displayed most fully. A chemical reaction can occur between WO_3 and $\text{Zr}(\text{OH})_4$ (or the tetragonal ZrO_2) at a high temperature (800°C), producing some superacid sites on the surface. By these views, the main experimental facts published in the literatures can be interpreted satisfactorily.

Keywords: Superacid, WO_3/ZrO_2 , Raman spectroscopy, Monolayer dispersion, Quantitative LRS