第8期 2002年8月 无机化学学报 CHINESE JOURNAL OF INORGANIC CHEMISTRY Vol. 18, No. 8 Aug., 2002

, 研究简报 。

# CuO 超细粉体的形貌与红外特性研究

王文亮\*.1 李东升<sup>2</sup> 王振军<sup>3</sup> 崔华莉<sup>2</sup> 薛岗林<sup>3</sup> (1陕西师范大学化学与材料科学学院,西安 710062) (<sup>2</sup>延安大学化学化工系,化学反应工程省级重点实验室,延安 716000) (<sup>3</sup>西北大学化学系,西安 710069)

关键词: CuO 超细粉体 形貌特征 红外特性 催化活性 分类号: 0643.3

CuO 作为一种多功能精细无机材料,在印染、陶 瓷、玻璃及医药等领域的应用已有数十年的历史,作 为催化剂的主要活性成分,近年来在氧化、加氢、C<sub>1</sub> 化学合成、NOx 还原、CO 及碳氢化合物燃烧、精细化 工等多种催化反应中也得到了广泛的应用。可以推 测,当 CuO 材料的粒度达到纳米级时,将使它的功 能更加独特,应用更为广泛。因此 CuO 纳米材料的 制备方法、聚集状态、与其他组分或载体的作用状况 及催化活性等成为当前功能材料发展的研究热点之 一<sup>[1~8]</sup>。我们在前文中报道了直接热解 Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 所得 CuO 粒径小、分布均匀、比表面积大, 是制备 CuO 超细粉体的一种简便易行的好方法<sup>[8]</sup>。本文进 一步考察了热解温度对 CuO 超细粉体的形貌、催化 活性和红外吸收等特性的影响,发现较低温度下热 解 Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 所得 CuO 超细粉体的形貌新奇有 趣,是由大量小片状微晶堆积而成的有较大间隙的 松散"绒球状"颗粒; CuO 超细粉体的红外吸收光谱 也表现出少见的红移现象。CuO 超细粉体这种新奇 的"绒球状"形貌和与其他多数氧化物不同的红外特 性目前还未见其他文献报道。

## 1 实验部分

依据前文报道的碱式碳酸铜在 320℃下已完全 分解生成纳米级 CuO 超细粉体的热分析数据<sup>[8]</sup>,分 别将一定量分析纯 Cu<sub>2</sub>(OH) <sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(西安化学试剂厂) 置于马弗炉中以 20℃ · min<sup>-1</sup> 的速度升温至预定温 度 (依次为 320、340、400、500℃) 焙烧 1. 5h, 得到编 号为 C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub> 的样品,并用分析纯的 CuO(西安化学 试剂厂) 作对比实验 (记为 C<sub>5</sub>);选用催化 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 分解 反应的速率常数 k 来评价其活性,实验装置及细节 与文献<sup>[8]</sup>相同。粉体的物相及平均晶粒尺寸采用日 本 Rigaku D/max-3c 型全自动 X- 射线衍射仪测定 (Cu K $\alpha$  0. 15418nm,步长 0. 02,管流管压 40mA 40kV);粒子形貌用日本 JSM-5800 型扫描电子显微 镜观测;比表面积用北京分析仪器厂 ST-08 型比表 面积分析仪测定 (双气路 H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> 为载气,78K 低温氮 气吸附);红外吸收光谱在德国 BRUKER-55 型 FT-IR 红外光谱仪上记录(KBr 压片);拉曼光谱用法 国 JYU-1000 型激光 Raman 光谱仪测定 (Ar<sup>\*</sup>激光 器,激光发射功率 50mw,激光波长 514. 5nm)。

## 2 结果与讨论

#### 2.1 粉体的物相与形貌

各样品的 XRD 谱如图 1 所示,并将其它物化性 质一同列入表 1。从图 1 看出,各样品主要特征衍射 峰对应的 2θ值完全一致,说明粉体具有相同物相, 经与 JCPDS 卡 (050661)比较,可以确证均为单斜晶 系的纯 CuO。随着焙烧温度的升高,主要特征衍射峰 逐渐变窄,表明晶粒尺寸随分解温度的升高而增 大。根据 Scherrer 公式从 CuO(202)衍射单峰(对应

收稿日期:2002-02-04。收修改稿日期:2002-05-13。

陕西省自然科学基金资助项目(No. 2000H16)和陕西省物理无机重点实验室基金资助项目。

<sup>\*</sup> 通讯联系人。E-mail: wlwang@ snnu. edu. cn

第一作者:王文亮,男,43岁,教授;研究方向:量子化学计算和无机材料合成。

• 824 •

第18卷

No	samples temperature∕℃	dxRD∕nm	d.∕mm	$S/(m^2 \cdot g^{-1})$	$k/(s^{-1} \cdot g^{-1})$
C1	320	16	21	45.7	0. 25
C2	340	18	23	43.4	0.13
C3	400	24	44	22.4	0.09
C.	500	43	79	12.6	0.07
C,		~ 1 µm	~ 1µm	0.5	0



图 1 C<sub>1</sub> ~ C<sub>5</sub> 样品的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of the samples  $C_1 \sim C_5$ 

2θ为48.8°)的半高宽估算出 C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>样品的平均晶 粒尺寸 d<sub>xrb</sub>分别为16、18、24和43nm。C<sub>5</sub>样品的衍 射峰非常尖锐,晶化相当完善,属微米级晶粒。由比 表面积换算的颗粒当量径 d.大于晶粒径 dxRD,说明 晶粒间发生轻微团聚。图 2 为部分样品喷涂金膜(膜 厚约 15nm)后的的扫描电镜照片,通过 SEM 分析, 发现较低温度下热解 Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 所得 CuO 超细 粉体的形貌为"绒球状"颗粒(图 2a),经放大倍数进 一步观测,发现这些"绒球状"颗粒是由大量片状小 微晶松散堆积而成,片状小微晶间存在较大间隙(图 2c)。随热解温度升高,"绒球状"颗粒减少,微晶薄片 普遍增大(图 2b),比表面积减小,催化活性降低, 说明温度是控制 CuO 晶粒生长的重要因素。这也是 复合催化剂中 CuO 组分在载体表面比其他氧化物 组分易烧结团聚的根本原因。所以,降低热解



 $\times 30000$ 

×30000

图 2 C1、C4 和 Cs 样品的 SEM 照片 Fig. 2 SEM photographs of samples C1, C4 and Cs a: C1; b: C4; c: C1; d: C5

Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>的温度,有利于获得尺寸小、比表面积 大、活性高的 CuO 超细粉体。微米级 CuO(C<sub>5</sub>)的形 貌是由形状各异的大块晶粒堆积而成(图 2d),比表 面积极小。

### 2.2 粉体的 FT-IR 吸收光谱

利用红外吸收光谱研究纳米材料尺寸效应的影 响已有不少报道,主要集中在纳米氧化物、纳米氮化 物和纳米半导体材料上,人们发现当纳米材料的尺 寸减小时,常使一些振动精细结构消失,绝大多数纳 米材料的红外吸收光谱表现出蓝移和宽化的特 征<sup>19~131</sup>。但最近钱逸泰等发现 CeO2 纳米粉中存在红 移[14],张立德等则报道纳米 MgO 微晶中出现红移和 蓝移并存的反常现象[15]。我们在 CuO 超细粉体的红 外吸收光谱也发现少见的规律性红移现象, 仔细分 析  $C_1 \sim C_s$  样品的 FT-IR 谱图 (图 3),发现随晶粒径 的减小, 530cm<sup>-1</sup> 附近 Cu-O 键伸缩振动特征吸收峰 发生红移,  $C_4 \sim C_1$ 样品的特征吸收波数分别为 532.8、530.2、528.6 和 525.9 cm<sup>-1</sup>, 微米级 CuO(Cs) 的特征吸收峰显现精细结构, 分裂成 536.2 和 581.3cm<sup>-1</sup>两个峰。另外, 3400cm<sup>-1</sup>附近吸附水的 伸缩振动吸收峰也发生了红移, Cs~Ci样品从 3420.9cm<sup>-1</sup>移到 3403.3cm<sup>-1</sup>,这与文献<sup>[10]</sup>报道的 纳米尺寸 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 随粒径减小吸附水伸缩振动峰发生 蓝移的现象也恰好相反。1631.8cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰对 应吸附水的弯曲振动。在1380~1487cm<sup>-1</sup>区间的吸 收峰起源于纳米 CuO 微晶的表面原子效应,由于纳 米粉体中表面原子占有相当大的比例, 垂直表面悬 键的伸缩振动变得十分活跃,导致与纵向声子振动 有关的红外吸收强度得到了加强<sup>[10]</sup>。随 CuO 的粒径 增大,表面原子分数减少,垂直表面悬键的伸缩振动 渐可忽略, 所以, 1380~1487cm<sup>-1</sup>范围的红外吸收 峰随热解温度升高而逐渐减弱。此外、从图中还发



图 3 C<sub>1</sub> ~ C<sub>s</sub> 样品的 FT-IR 红外谱图



现,2350cm<sup>-1</sup>左右处的反常透射峰(吸光度减小)随 分解温度的升高而逐渐加强,此现象可能与 CuO 粉 体的晶化完善程度有关。

目前对纳米材料红外吸收光谱的变化规律研究 尚处在探索总结阶段,相关文献仅就特定实验中的 红外吸收峰变化进行解释, 以致出现了材料纳米化 引起红外吸收峰蓝移[13]和材料纳米化引起红外吸 收峰红移<sup>114]</sup>两种截然相反的结论。事实上, 纳米材 料红外吸收光谱的变化是量子效应、晶体场效应及 表面效应等多种因素综合作用的结果,概括起来,有 以下几种因素:(1)量子效应使吸收峰发生蓝移。因 为当晶粒减小到某一值时, 会使费米能级附近的能 级间隔变宽,引起吸收峰蓝移;(2)表面效应产生的 大量悬键使吸收峰蓝移。随着晶粒减小,表面原子所 占比例增大,因为表面原子是配位不饱和的,存在大 量悬键,产生的离域电子在表面和体相之间重新分 配,使键强度增大,引起红外吸收峰蓝移;(3)表面效 应引起的晶格膨胀使吸收峰红移。XRD 分析结果已 表明[15],当晶粒减小到纳米级时会发生晶格膨胀. 使平均键长增大,键的振动频率下降,红外吸收峰红 移;(4)晶体场效应使吸收峰红移。随着晶粒减小,纳 米材料结构的有序度会下降,晶体场效应减弱,基态 与激发态能级间隔变窄,引起吸收峰红移。不同材料 中这些因素的相对强度并不一致, 前两个因素占主 导地位时,材料纳米化会引起吸收峰蓝移,后两个因 素占主导地位时,则会引起红移。因此,纳米 CuO 超 细粉体的单一红移和纳米 MgO 微晶中的双移也并 非反常现象、只是影响吸收峰变化的主导因素与其 他大多数纳米材料不同而已。

各样品的激光 FT-Raman 谱图也表现出非常明显的差异,3400cm<sup>-1</sup> 附近吸附水的伸缩振动吸收峰 也表现出规律性单一红移,但 Cu-O 键振动吸收峰 则出现复杂的精细结构。

#### 参考文献

- ZHOU Gen-Tao(周根陶), LIU Shuang-Huai(刘双怀), ZHENG Yong-Fei(郑永飞) Kexue Tongbao(Chinese Science Bulletin), 1996, 41(4), 321.
- [2] JIA Dian-Zeng(贾殿增), YU Jian-Qun(俞建群), XIA Xi
  (夏 熙) Kexue Tongbao(Chinese Science Bulletin), 1998, 43(2), 172.
- [3] YANG Ru(杨 儒), HU Tian-Dou(胡天斗), LIU Tao(刘

· 826 · 无机化	学学报 第18卷
涛) et al Wuli Huaxue Xuebao (Acta Physico-Chimica	[10]ZHANG Chang-Shuan(张长栓), ZHAO Feng(赵 峰), LI
Sinica), <b>1998</b> , <b>14</b> (7), 590.	Tie-Jin (李铁津) et al Huaxue Xuebao (Acta Chimica
[4] DONG Lin(董 林), JIN Yong-Shu(金永漱), CHEN Yi	Sinica), 1999, 57(3), 275.
(陈 懿) Zhongguo Kexue(Science in China, Series B),	[11]SU Wen-Yue(苏文悦),FU Xian-Zhi(傅贤智),WEI Ke-
<b>1996, 26</b> (6), 561.	Mei(魏 可 镁) et al Guangpuxue Yu Guangpu Fenxi
[5] Wiley J. B. Mater Res. Bull., 1993, 28, 893.	(Spectroscopy and Spectral Analysis), 2001, 20(1), 32.
[6] Kang Y. C., Park S. B., Kang Y. W. Nanostructure Mater,	[12]WANG Xin(汪 信), LU Lu-De(陆路德) Wuji Huaxue
<b>1995, 5</b> (718), 777.	Xuebao (Chinese J. Inorg. Chem.), 2000, 16(2), 213.
[7] LIU Yang-Zhong(刘扬中), ZHANG Zu-De(张祖德), LIU	[13]DONG Xiang-Ting(董相廷),ZHANG Li(张 丽),
Qing-Liang(刘清亮) et al Wuji Huaxue Xuebao( Chinese J.	ZHANG Wei(张 伟) et al Wuli Huaxue Xuebao(Acta
Inorg. Chem.), 1999, 15(5), 648.	Physico-Chimica Sinica), 2001, 17(8), 739.
[8] WANG Wen-Liang(王文亮), LI Dong-Sheng(李东升),	[14]WANG Cheng-Yun(王成云), SU Qing-De(苏庆德), Qian
QIN Zhen-Ping(秦振平) et al <i>Cuihua Xuebao( Chinese J.</i>	Yi-Tai(钱逸泰) Huaxue Yanjiu Yu Yingyong(Chemical
Catalysis), 2001, 22(3), 301.	Research and Application), 2001, 13(4), 402.
[9] ZHANG Li-De(张立德), MOU Ji-Mei(牟季美) Nanoma-	[15]YE Xi-Sheng(叶锡生), SHA Jian(沙 健), ZHANG Li-
terials and Nanostructure(纳米材料与纳米结构),Beijing:	De(张立德) et al Gongneng Cailiao(Function Materials),

### Study on the Morphology and Infrared Spectrum Behavior of Ultrafine Powder CuO

1998, 29(3), 287.

Science Press, 2001, p302.

WANG Wen-Liang\*.1 LI Dong-Sheng<sup>2</sup> WANG Zhen-Jun<sup>3</sup> CUI Hua-Li<sup>1</sup> XUE Gang-Lin<sup>3</sup>

 (1 School of Chemistry and Materials Science, Shaanxi Normal University, Xi' an 710062)
 (2 Department of Chemistry and Chemical Engineering, Provincial Key Laboratory of Chemical Reaction Engineering, Yan' an University, Yan' an 716000)
 (3 Department of Chemistry, Northwest University, Xi' an 710069)

Ultrafine Powder CuO was prepared by direct-heating  $Cu_2(OH)_2CO_3$  in different calcination temperatures. XRD, FT-IR, SEM and surface area measurement techniques were used to investigate the properties of the CuO powder. The results show that the decomposition temperature has remarkably effect on crystallite size, morphology, surface structure, IR behavior and activity of the powder for H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> decomposition. The major morphology of the particle is fluffy-sphered in the lower temperature, which is consists of small sheets of crystallite. With the increasing of calcination temperature, crystal of CuO grows up, the fluffy-sphered particle reduces and catalytic activity decreases. FT-IR patterns revealed that the absorption of Cu-O and -OH bond in CuO ultrafine powder were red-shifted.

Keywords: CuO ultrafine powder morphology character infrared behavior catalytic activity