

目 录

写在中文版出版之前.....	清山哲郎 (i)
译者的话	(iii)
1 热力学性质与催化作用的关系.....	(1)
1.1 热力学和氧化还原催化能力——氧化还原循环...	(1)
1.1.1 CO 氧化反应平衡图及热力学考察.....	(1)
1.1.2 SO ₂ 氧化反应平衡图的应用及存在问题.....	(7)
1.2 氧化还原循环与微量氧化还原.....	(8)
1.2.1 金属-氧体系的微量氧化还原	(8)
1.2.2 金属-氧体系的生成自由能同氧化还原能力...	(10)
1.2.3 V ₂ O ₅ 在 SO ₂ 氧化反应中的活性	(11)
1.3 多相氧化中的LFER.....	(12)
1.3.1 线性自由能关系 (LFER)	(12)
1.3.2 多相氧化中的火山型活性序列.....	(13)
1.4 二组份氧化物的热力学性质和催化活性.....	(17)
1.4.1 生成化合物或固溶体时热力学量的变化.....	(17)
1.4.2 催化剂中氧的反应活性评价.....	(22)
参考文献	(25)
2 晶体结构与催化作用的关系.....	(27)
2.1 典型金属氧化物的晶体结构.....	(27)
2.1.1 决定晶体结构的因素.....	(27)
2.1.2 M ₂ O型氧化物及MO型氧化物.....	(30)
2.1.3 M ₂ O ₃ 型氧化物.....	(31)

2.1.4	MO_2 型氧化物	(33)
2.1.5	M_2O_3 型氧化物和 MO_3 型氧化物	(35)
2.2	二组份氧化物的晶体结构	(36)
2.2.1	复合氧化物和含氧酸盐	(36)
2.2.2	ABO_2 型氧化物	(37)
2.2.3	ABO_3 型氧化物和 ABO_4 型氧化物	(39)
2.2.4	AB_2O_4 型氧化物	(41)
2.2.5	硅酸盐	(43)
2.3	氧化物催化剂晶体结构的特点	(44)
2.3.1	晶体结构的特点	(44)
2.3.2	氧化铁的结构和活性	(44)
2.3.3	V_2O_5 的结构和活性	(46)
2.3.4	Bi_2O_3 - MoO_3 系二组份氧化物	(53)
2.3.5	UO_3 - Sb_2O_3 复合氧化物的结构和活性	(58)
2.3.6	杂多酸的结构与活性	(62)
参考文献		(67)
3	氧化物的分子结构, 固体性质与催化作用的关系	(73)
3.1	氧化物晶体中的结合状态和配位状态, 分子轨道	(73)
3.1.1	金属离子的配位多面体和晶格能	(73)
3.1.2	代表性氧化物晶体的立体化学	(77)
3.1.3	A^nB^{m-n} 型化合物晶体中结合的性质	(79)
3.1.4	过渡金属氧化物中晶体场的影响	(84)
3.1.5	d 电子配置引起的配位对称性变化	(91)
3.1.6	典型过渡金属氧化物晶体中的结合状态	(93)
3.2	金属氧化物中的缺陷和半导体性质	(96)
3.2.1	金属氧化物晶体的不完全性	(96)
3.2.2	缺陷同半导体性质	(103)

3.2.3	气体在半导体表面的吸附	(104)
3.2.4	催化作用的半导体电子理论	(107)
3.3	金属氧化物表现的酸碱性	(113)
3.3.1	金属氧化物的电负性同酸碱性	(113)
3.3.2	固体氧化物表面特殊酸中心的表现	(117)
3.4	金属氧化物晶体中的扩散	(121)
3.4.1	内部扩散	(123)
3.4.2	氧化物中的内部扩散	(126)
3.4.3	短络扩散	(128)
3.4.4	烧结	(130)
	参考文献	(132)
4	表面结构、结合状态同吸附、催化活性的关系	(138)
4.1	表面结构和结合状态	(138)
4.1.1	清洁晶体表面的结构	(138)
4.1.2	金属氧化物的表面羟基	(144)
4.1.3	金属氧化物表面的吸附中心	(151)
4.2	氧化物表面的吸附状态, 配位状态和催化活性	(155)
4.2.1	吸附和配位化学	(157)
4.2.2	吸附质的配位状态和反应性	(166)
4.3	氧化物表面上金属离子和氧离子的反应性	(184)
4.3.1	氧化物上氧的种类	(184)
4.3.2	吸附氧及其反应性	(184)
4.3.3	氧同位素交换反应同催化活性的关系	(194)
4.3.4	晶格氧的反应性 (根据还原反应的讨论)	(196)
4.3.5	被氧化物质的吸附中心和选择性 (根据还原反应的讨论)	(203)

参考文献	(208)
5 加入第二、第三组份时催化剂性质的改变	(219)
5.1 催化剂活性的改变	(219)
5.1.1 添加第二组份的效果	(219)
5.1.2 基元反应中表现的双功能	(222)
5.1.3 酸碱性的控制	(224)
5.1.4 对氧离子等反应活性种移动性的影响	(225)
5.2 表面结合状态、配位状态、电子状态的控制	(227)
5.2.1 金属离子的价态同氧化还原特性的控制	(227)
5.2.2 氧化物的半导体电子状态同吸附特性 以及反应性的控制	(231)
5.2.3 氧化物成键状态, 电子状态的改变及缺陷 的导入同催化活性	(232)
5.2.4 催化剂各组份担当不同作用的现象	(236)
5.3 复合氧化物中酸碱性的表现	(238)
5.3.1 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 酸性的表现	(238)
5.3.2 $\text{SiO}_2\text{-MgO, Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ 酸性的表现	(245)
5.3.3 酸中心表现机理的模型	(246)
5.4 酸碱性质同氧化还原性质的复合效应	(250)
5.4.1 烯丙基型氧化反应同催化剂的酸碱性	(250)
5.4.2 烯烃水合加氢反应同催化剂的酸碱性	(253)
5.4.3 被氧化物、氧化生成物的酸碱性同催化剂酸 碱性的关系	(255)
5.5 双功能催化剂	(258)
5.5.1 催化重整双功能催化剂	(259)
5.5.2 从烯烃合成酮的双功能催化剂	(261)
5.5.3 烯烃二聚化、芳构化反应中催化剂的双功能	(261)

5.5.4	链烷烃歧化反应, 氨氧化反应, SO_2 还原等 反应中催化剂的双功能.....	(263)
5.6	对催化剂结构及其活性种的稳定化效应, 载体效 应.....	(267)
5.6.1	催化剂的劣化和通过添加第2成份使催化剂 结构稳定化	(267)
5.6.2	载体效应.....	(272)
	参考文献	(278)

1 热力学性质与催化作用的关系

1.1 热力学和氧化还原催化能力

——氧化还原循环

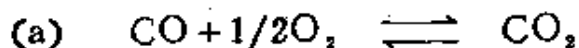
金属氧化物常被用作氧化催化剂或者还原催化剂。为了理解它的催化作用，我们首先考察金属氧化物宏观热力学性质与催化作用的关系。

催化剂的作用虽然多种多样，但多数情况都象酶催化反应中的 Michaelis-Menten 式那样，催化剂同反应物通过某种相互作用形成一种中间态，催化反应由此进行。多相氧化中有不少这样的例子。众所周知，许多多相氧化反应是所谓氧化还原机理 (redox机理)，即通过催化剂的往复氧化还原实现催化反应。这时，应当考虑催化剂在热力学上必须满足哪些条件，高活性催化剂具有哪些热力学特性等问题。

本节叙述以一氧化碳和二氧化硫的多相氧化为例。CO 氧化和 SO₂ 氧化是完全类似的反应，因此可以放在一起进行考察^[1]。

1.1.1 CO 氧化反应平衡图及热力学考察

如下所示，CO 氧化反应 (a) 是通过氧化物催化剂的氧化还原，即 (b)、(c) 步的往复进行而实现。



(MO 表示催化剂高价氧化态, M是低价氧化态。)

上式中将 CO 和 CO₂ 分别换成 SO₂ 和 SO₃, 即可表示 SO₂ 的多相氧化。

(a) 式中气相有 CO, O₂ 及 CO₂ 3 种组份, 但是作图表示时一般还要加上 N₂。为了简单起见, 以下分别用 P₁, P₂, P₃ 和 P₄ 代表 CO, CO₂, O₂ 和 N₂ 的分压。体系的总压力通常为 1 个大气压, 设产物 CO₂ 和 N₂ 的分压之和为 x, O₂ 同 N₂ 的分压之和为 y, 并以横轴为 x 轴, 纵轴为 y 轴。随着反应 (a) 的进行, 体系分子数将会减少, 但是 P₄ 同 P₁ + P₂ 之比是一常数, 记以 m, 即

$$\frac{P_4}{P_1 + P_2} = m \quad (1.1)$$

m 取值范围为 0 ~ ∞, 它取决于空气同 CO 的混合比例。

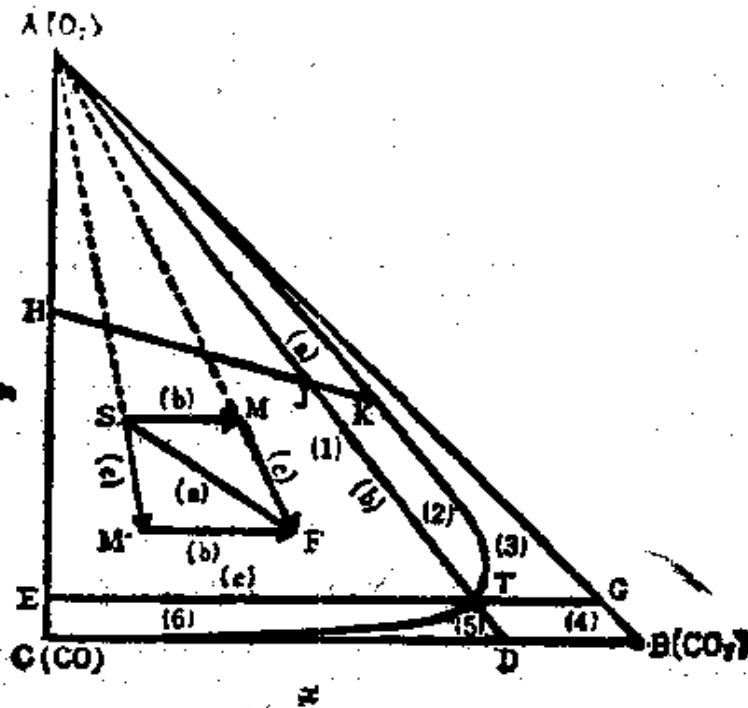


图 1.1 平衡图及组成变化的方向

各组份分压可以用 x, y, m 来表示。这样在 x, y, m 组成的直角坐标系中, 我们得到一个直角三棱锥, 三棱锥内每一

点对应气体的一种组成。并且体系内发生了 (a), (b), (c) 三个反应时, 相应气体组成的变化也可以在图中表示出来。

图 1.1 是立体图中 $m=0$ (体系内没有 N_2) 的情况。 ΔABC 的顶点分别代表 O_2 , CO_2 , CO 的含量为 100%。图中 S 点表示体系由于反应 (a) 从 S 点向 F 点移动, 当反应 (b) 发生时, 体系将从 S 点平行底边向 M 点移动, 反应 (c) 发生时体系从 S 点向 M' 点移动, 若 (b) 和 (c) 相继发生体系自 S 向 F 移动, 与反应 (a) 的结果相同。

反应 (a) 的平衡常数

$$K_1 = \frac{P_{CO_2}}{P_{CO} \cdot P_{O_2}^{1/2}} \quad (1.2)$$

或者改写为

$$K_1 = \frac{x - m(1 - y)}{\{(1 - y)(1 + m) - x\} \{y(1 + m) - m\}^{1/2}} \quad (1.3)$$

当 $m=0$, 式 (1.3) 在图 1.1 上由曲线 ATC 表示, 曲线左方 x 较小的区域内反应 (a) 沿正向进行。同样反应 (b) 平衡时有

$$K_2 = \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}} \quad (1.4)$$

这是一条通过顶点 A 的直线 AD , 在 AD 线左侧反应 (b) 沿正向进行。

反应 (c) 同样有平衡关系

$$K_3 = \frac{1}{P_{O_2}^{1/2}} \quad (1.5)$$

这是一条平行 x 轴的直线 EG , 在 EG 上方 y 较大的区域, 反应 (c) 沿正向进行。

三条平衡线交点 T 表示 3 个反应同时达到平衡, 并将图分为 6 个区域, 各区域具有表 1.1 所列性质, 表中 “+” 表示反应沿

正向进行，“-”表示沿逆向进行。区域（1）和（4）中稳

表 1.1 区域的性质

区域	反应方向			稳定相
	(a)	(b)	(c)	
(1)	+	+	+	M或者MO
(2)	+	-	+	MO
(3)	-	-	+	MO
(4)	-	-	-	M或者MO
(5)	-	+	-	M
(6)	+	+	-	M

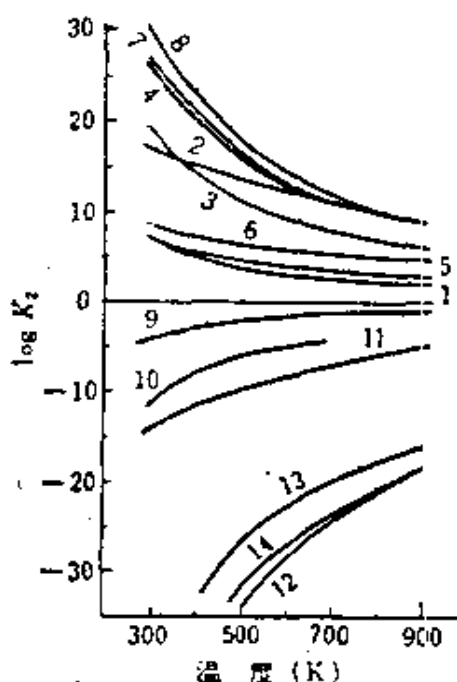
表 1.2 (a) 的平衡常数

反应体系	温 度			
	298K	500K	700K	900K
CO-CO ₂ 系 $K_1 = P_{CO_2} / (P_{CO} \cdot P_{O_2}^{1/2})$	10 ^{4.5}	10 ^{2.5}	10 ^{1.6}	10 ^{1.2}
SO ₂ -SO ₃ 系 $K_1 = P_{SO_3} / (P_{SO_2} \cdot P_{O_2}^{1/2})$	10 ^{12.2}	10 ⁵	2·10 ²	6.61

定存在的相是M还是MO，取决于（b），（c）反应速度的大小。区域（1）是（b），（c）都能进行正反应，催化剂发生氧化还原的区域。图 1.1 中示例，当氧化反应从H点出发，气体组成在直线HJK上向K移动，那末在JK之间移动时由于催化剂不能往复氧化还原，氧化反应不能进行了。

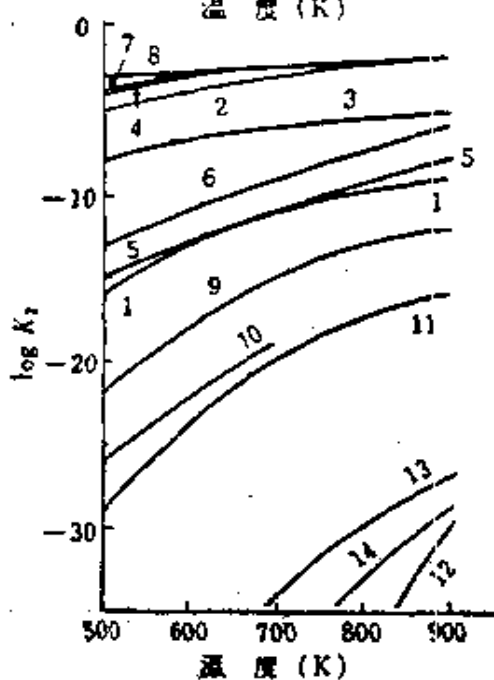
已如上述，SO₂多相氧化可以象CO那样来考察。CO氧化时称为CO-CO₂系，SO₂氧化时称为SO₂-SO₃体系。反应（a），（b），（c）的平衡常数^[3]如表 1.2 及图 1.2~1.4 所示，

利用这些数值可以作出 CO 多相氧化平衡图。此时，为了反应 (a) 的平衡常数有较大的值，298~900K 区间平衡曲线要尽量



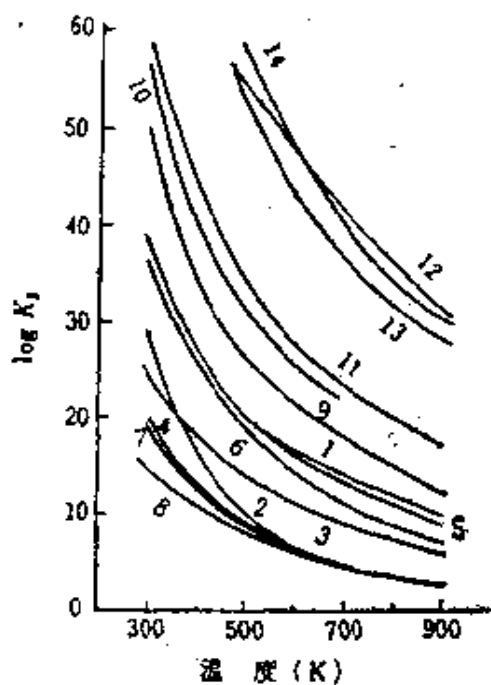
编号	MO-M	编号	MO-M
1	CoO-Co	8	Mn ₂ O ₃ -Mn ₃ O ₄
2	Co ₃ O ₄ -CoO	9	TiO ₂ -Ti ₂ O ₃
3	Cu ₂ O-Cu	10	ZnO-Zn
4	CuO-Cu ₂ O	11	Cr ₂ O ₃ -Cr
5	NiO-Ni	12	ThO ₂ -Th
6	Fe ₂ O ₃ -Fe ₃ O ₄	13	Al ₂ O ₃ -Al
7	V ₂ O ₅ -V ₂ O ₄	14	MgO-Mg

图 1.2 MO + CO \rightleftharpoons M + CO₂ 的平衡常数 $K_2 = P_{CO_2} / P_{CO}$



顺序号同图 1.2

图 1.3 MO + SO₂ \rightleftharpoons M + SO₃ 的平衡常数 $K_2 = P_{SO_3} / P_{SO_2}$



顺序号同图 1.2

图 1.4 M + 1/2 O₂ \rightleftharpoons MO 的平衡常数 $K_3 = 1 / P_{O_2}^{1/2}$

与 ΔABC 的两边 AB 和 BC 靠近(参照图1.1)。图中反应(a)正向进行的区域已占据了三角形的大部分。当 $m=0$ 时反应(b)的平衡曲线由下式表示

$$x = \frac{K_2(1-y)}{1+K_2} \quad (1.6)$$

$K_2 > 10^2$ 时它与边 AB 基本重合,几乎在整个区域反应(b)都沿正向发生,相反当 $K_2 < 10^{-2}$,平衡线几乎与边 AC 重合,(b)正向进行的区域已不存在了。当 $m=0$ 时(c)的平衡线成为 $y = 1/K_3$,如果 $K_3 > 10$ 它几乎与边 CB 重合, K_3 变小则平衡线逐渐上升,至 $K_3 = 1$ 时收缩为 A 点,(c)正向进行的区域也消失了。这里所选取的氧化物在298~900K范围内都有 $K_3 > 10^2$,因此(c)基本上整个区域内都能正向进行。由于无论对哪一个催化剂,实际使用的平衡图都无法描绘极端条件下的情况,因此要注意模型图所依据的原始条件。

当CO氧化通过催化剂氧化还原进行时,氧化还原循环的区域越大越有利,因此催化剂的必备条件是: K_2, K_3 同时具有较大的值。

从另一种将要叙述的动力学观点来看,由LFER(线性自由能关系), K_2, K_3 越大,反应越易进行,即催化活性也越好。

已指出一般催化剂 K_2 都较大,因此 K_2 大的催化剂活性就好。但是 $K_1 = K_2 \cdot K_3$, K_1 是与催化剂无关的常数,为了 K_1 有较大值, K_3 不能取过大的值。换句话说既容易氧化又容易还原的催化剂才是有效的催化剂。图1.4所列氧化物 K_2 都十分大,因此 K_2 成为判断催化剂活性的依据。图1.2中1~8号 K_2 较大,基本上在所有气体组成范围内,催化剂都能进行氧化还原循环。相反10~14号 K_2 较小,催化能力与1~8号相比显著低劣。根据 K_2 大小,1~14号对CO氧化的催化活性有如下次序
 $Mn_2O_3, V_2O_5, CuO, Cu_2O, Co_3O_4 > Fe_2O_3, NiO, CoO$
 $\gg TiO_2, ZnO, Cr_2O_3 \gg ThO_2, Al_2O_3, MgO$ (500K时)

有意思的是这一序列与牧岛报道的文献实验结果^[1]基本一致。当然这里 K_1 是与反应的平衡有关，而催化活性应从动力学来考察，但是由 LFER, K_2 的大小同反应速度是可以关联的。上述结果反过来也说明，将多相氧化反应看成几个反应的组合是合理的。

1.1.2 SO_2 氧化反应平衡图的应用及存在问题

这时从反应 (a')* 来看，298~500K 时 K_1 较大，同 CO 氧化一样，反应基本上能够 100% 地进行到底。反应 (b') 则如图 1.3 所示，各氧化物的 K_2 都较小，因此平衡线 AD 接近 AC，(b') 能正向进行的区域几乎不存在（图 1.5），这一结果与 CO 氧化时完全相反。反应 (c') 与 CO 氧化时情况相同。由此， SO_2 氧化的平衡图如图 1.5 所示，反应 (a')、(c') 几乎在全部区域能够正向进行，而 (b') 能正向进行的区域非常小，因此催化剂能够进

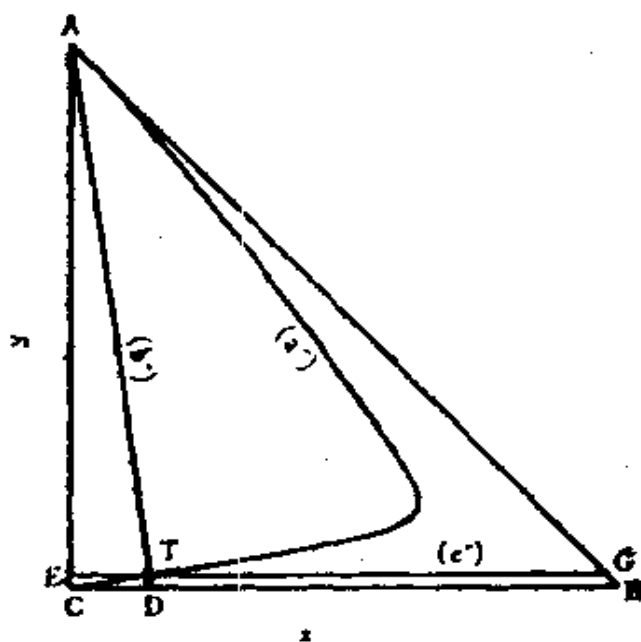


图 1.5 SO_2 氧化反应平衡图

行氧化还原循环的区域非常小。具体来说，对 Co_3O_4 ， CuO ， V_2O_5 ， Mn_2O_3 等，(b') 具有很小的正向进行区域，对其它催

* SO_2 氧化时，相应 (a)，(b)，(c) 的反应式分别记为 (a')，(b')，(c')。

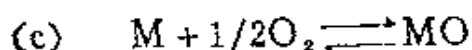
化剂这一区域几乎不存在。实际所测活性表明，即使对 V_2O_5 ， Fe_2O_3 ，由于 K_2 值小，催化剂的氧化还原循环也基本不可能。这种大多数氧化物对 SO_2 氧化没有催化能力的结论与实际情况相符，但是这样考察，一些有活性氧化物乍一看似乎也没有活性了，这一困难可从下节要叙述的催化剂微量氧化还原循环得到解释。

此外，水煤气的转化反应也可以类似地考察^[4]，详细的叙述这里略去。

1.2 氧化还原循环与微量氧化还原

1.2.1 金属-氧体系的微量氧化还原

上述 SO_2 氧化时与实际情况不一致，可如下理解。图 1.4 中计算反应

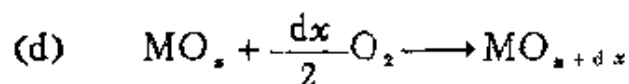


的自由能变化时，所用数据值与 MO 和 M 的标准态有关。但是多相氧化时实际上只有催化剂表面反复发生了氧化还原，这时认为表相相对于体相处于能量较高的状态，即活性状态（参看第 4 章）。另一方面氧化物作为半导体容易偏离化学计量组成， MO 不一定完全还原为 M ，或者代替 M 还原成有氧缺陷的 MO_{1-x} ，或者作为 P 型半导体由 MO_{1+x} 还原成 MO 。这时 CO 或 SO_2 的催化氧化是通过催化剂在 MO （或者 MO_{1+x} ）与 MO_{1-x} （或者 MO ）之间的循环进行的。

对于催化剂表面的这种部分还原， K_2 值要比图 1.2，图 1.3 所示大许多。这种部分还原的可能性正是半导体氧化物的一个重要特点。我们下面来讨论这一特点。

过渡金属有几种化合价相应就有几种氧化物，并且其中不少都偏离化学计量组成。考虑到如象 FeO_{1+x} 那样，其组成是在某

个范围内变动，一般将金属氧化物写成 MO_x ，上述部分氧化还原即为



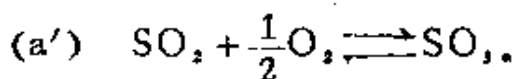
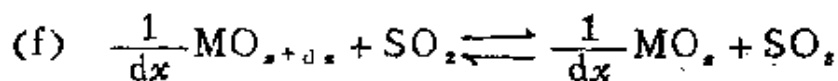
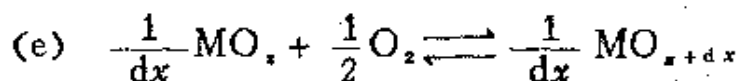
求这一反应的自由能变化，它是

$$\Delta G_{(d)} = \Delta G_{MO_{x+dx}} - \Delta G_{MO_x} = d\Delta G_{MO_x} \quad (1.7)$$

折合为每一克原子氧的变化，为 $d\Delta G_{MO_x}/dx$ ，即 $\Delta G_{MO_x} \sim x$ 曲线的斜率，也就是组成中氧的偏克分子自由能变化 $\Delta\mu_2$ （以 1 克原子作为基准）， $\Delta\mu_2$ 与金属氧化物 MO_x 的平衡氧压 P_{O_2} 有下列关系

$$\Delta\mu_2 = \frac{1}{2} RT \ln P_{O_2} \quad (1.8)$$

由此只要知道 MO_x 的平衡氧压，微量氧化反应 (d) 的 ΔG 可以直接求出。但是一般并不去测定任意组成氧化物的平衡氧压，而是作出 $\Delta G_{MO_x} \sim x$ 曲线，求出曲线在给定组成处的斜率， ΔG 就知道了。以 SO_2 氧化反应为例



SO_2 的氧化通过微量氧化和还原反应 (e)，(f) 的反复进行而实现，(e) 的 ΔG 就是 $\Delta G_{MO_x} \sim x$ 曲线的斜率，再由 (a') 的 ΔG ，利用 $\Delta G_{(a')} - \Delta G_{(e)}$ ，即求得 (f) 的 ΔG 。由此可以直接了解给定条件下 (e)，(f) 在热力学上是否可行。下面对发生这种微量氧化还原的体系进行实际计算。

1.2.2 金属-氧体系的生成自由能同氧化还原能力^[5]

考察金属氧化物 M-O 体系 $M_{n_1}O_{n_2}$, 相应克分子数记为 n_1 ,

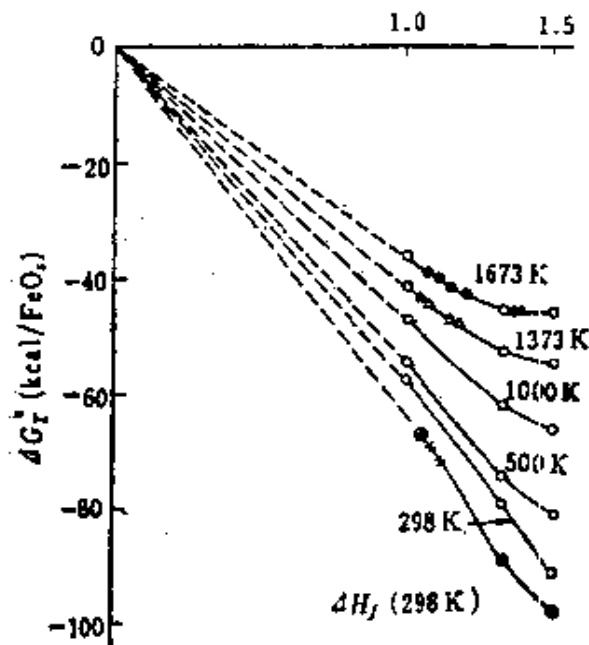
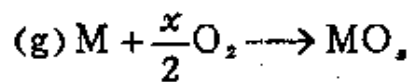


图 1.6 FeO_x 的 x 同 ΔG_f^0 的关系

将 (1.11) 式代入 (1.9) 式, 得到

$$\Delta G = n_1 \int_0^{n_2/n_1} \Delta \mu_2 d(n_2/n_1) \quad (1.12)$$

现在金属氧化反应为



即 $n_1 = 1$, $n_2 = x$. 这一体系氧的化学势用 (1.8) 式表达, 则 (g) 的自由能变化

$$\Delta G_{(g)} = \int_0^x \frac{1}{2} (RT \ln P_{O_2}) dx \quad (1.13)$$

若以计量组成物 MO_x 为基准, 则

n_2^* , 化学势记为 μ_1, μ_2 , 从纯组份出发, 二元体系的生成自由能变化是

$$\Delta G = \Delta \mu_1 n_1 + \Delta \mu_2 n_2 \quad (1.9)$$

另由 Gibbs-Duhem 关系

$$n_1 d(\Delta \mu_1) + n_2 d(\Delta \mu_2) = 0 \quad (1.10)$$

式 (1.10) 改写为

$$\Delta \mu_1 = - \left(\frac{n_2}{n_1} \right) \Delta \mu_2 + \int_0^{n_2/n_1} \Delta \mu_2 d(n_2/n_1) \quad (1.11)$$

$$\Delta G_{MO_x_2} = \Delta G_{MO_x_1} + \int_{x_1}^{x_2} \frac{1}{2} (RT \ln P_{O_2}) dx \quad (1.14)$$

由此只要绘出 $RT \ln P_{O_2} \sim x$ 图, 根据图形积分即可求出 $\Delta G_{MO_x_2}$. 这方面例子可参看图 1.6 和图 1.7. 例如在 Fe—O 系中以 FeO, Fe₂O₃, Fe₃O₄ 等计量化合物的 ΔG° 对 x 作一光滑曲线, 可以认为非计量化合物 FeO_x 也落在这一曲线上, 即 Fe—O 系生成自由能对氧含量来说是一连续的变化**, 而且低温下随 x 增大, 一般 MO_x 的 $\Delta G_{MO_x}^\circ$ 呈直线变化, 这意味着 M—O 系中全部组成范围内氧化能力的变化不大. 例如 $Fe \rightleftharpoons FeO$ 和 $FeO \rightleftharpoons Fe_2O_3$ 的氧化还原过程中, 尽管组成不一样, 氧化还原的能力没有差别. 但是仔细考察, 随着氧化程度加深, 曲线倾斜度变小, 化合物稳定性下降, 出现了同氧键合能力的饱和. 这种情况在高温下尤其显著.

1.2.3 V₂O₅ 在 SO₂ 氧化反应中的活性

牧岛指出^[6], 从反应热来看, 难以用 V₂O₅ 经过 V₂O₄ 或 VO SO₄ 的氧化还原循环来说明对 SO₂ 氧化的活性, 假如有介于两者中间的状态, 就可以解释活性的起因. 的确如前所述, 经过 V₂O₄ 的循环在热力学上不可能, 经过 VO SO₄ 这样的硫酸盐

表 1.3 SO₂ 多相氧化反应的 ΔG° (kcal)

	500K		700K	
	经过 V ₂ O ₄	经过 V ₂ O ₅ , -a	经过 V ₂ O ₄	经过 V ₂ O ₅ , -a
反应(e)	-20.84	-10.0	-16.28	-3.5
反应(f)	+8.92	-1.9	+8.63	-4.1
反应(a')	-11.92	-11.9	-7.65	-7.6

* M—O 体系中, n₂ 实际即为氧的克原子数. (译者注)

** 正确地说, 不生成固溶体的化学计量物之间应是一直线.

当然也不可能。考察钒氧化物的氧化还原，如图 1.7 示，低价氧化物的 ΔG° 与组成基本是一直线，在这样陡峭倾斜度下氧化还原循环不可能发生。在高价氧化物处，曲线倾斜度变小，虽然 $V_2O_5 \rightleftharpoons V_2O_4$ 这样的循环在热力学上仍然不具备条件，但是 V_2O_5 同 $V_2O_{5-\alpha}$ (α 是小于 1 接近零的数) 之间的微小变化循环已有可能。Clark^[1] 等报道，组成介于 V_2O_5 和 V_2O_4 之间的化合物，对于邻二甲苯氧化有催化活性，这一结果支持了上述看法。近年来类似的结果很多。

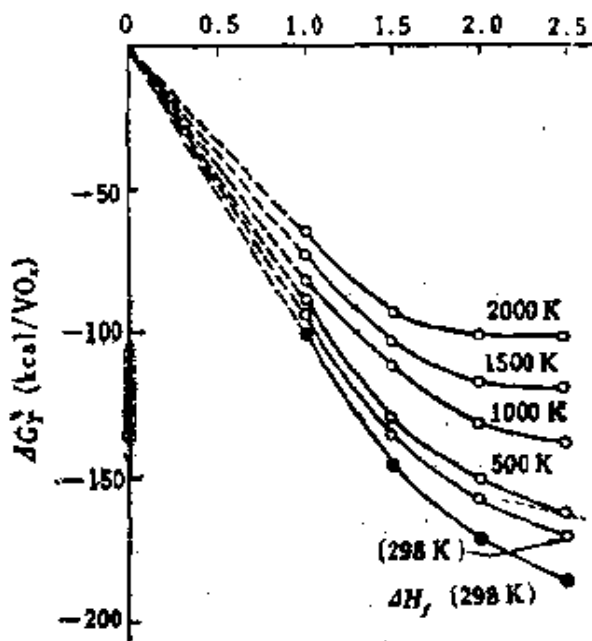


图 1.7 V_2O_5 的 x 同 ΔG_T^0 的关系

联系起来，就可以解释 V_2O_5 的催化氧化活性了。

表 1.3 列出上述讨论的有关数据。由表可见，经过 $V_2O_{5-\alpha}$ 时反应 (f) 和 (e) 的 ΔG° 都是负值，因此 SO_2 的氧化可以顺利进行。这样，根据非计量性或者缺陷构造，将氧化物组成的微小变化同催化作用关

1.3 多相氧化中的 LFER

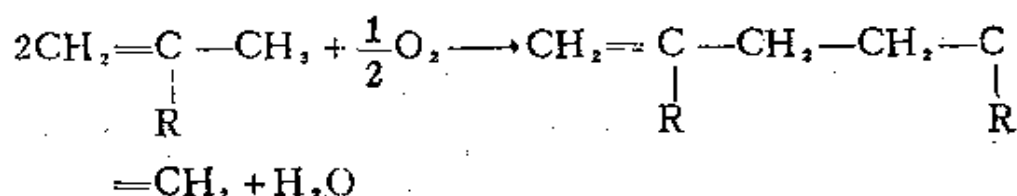
1.3.1 线性自由能关系 (LFER)

一般认为反应速度同反应的平衡没有关系。但是基元反应中反应热同活化能之间有 Semenov 关系，此外早就知道溶液中酸碱催化反应有 Bronsted 关系，其后在有机反应中又被发展整理为 Hammett 法则。在这一系列经验规则中，速度常数，活化能虽然是一些动力学参数，但是与反应自由能或者反应热这些与

化学平衡有关的热力学量发生了关系，因此应当修正开头的一般看法。根据非平衡体系热力学，在偏离平衡不远的体系中，可以对上述关系给出理论说明。根据动力学，也可以用 Polanyi-堀内规则说明这些关系。也就是说，基元反应的途径和活化能 E 是由反应体系的势能——反应坐标图决定的，对反应体系中变换取代基、环境等的一系列反应，反应热与对应的活化能之间有

$$E = \alpha + \beta \Delta H \quad (\alpha, \beta \text{ 是常数}) \quad (1.15)$$

此式表明反应自由能或者反应热的变化与速度常数对数或者活化自由能（即活化能）之间有直线关系。上述一系列经验规则可概括为线性自由能关系(LFER)。LFER是广泛适用的概念，这里仅举文献^[6]为例说明。以 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ ($\text{Bi/Sn}=1$) 作为催化剂，可进行各种烯烃的氧化脱氢，例如氧化脱氢二聚反应



这是一个烯丙基型氧化反应。以速度常数对数 $\log K$ 同脱去烯丙基上氢所需能量的 2 倍（从 2 个烯烃分子脱去烯丙基上氢所需的能量）相比，结果如图 1.8 示。从图可见，脱去烯丙基上氢所需能量越大，速度常数越小，两者间有良好的 LFER 关系成立。这意味着反应中速度控制步是烯丙基上 C—H 键的断开。

1.3.2 多相氧化中的火山型活性序列

前面大部分催化反应中，将催化剂作为一个反应物来对待。

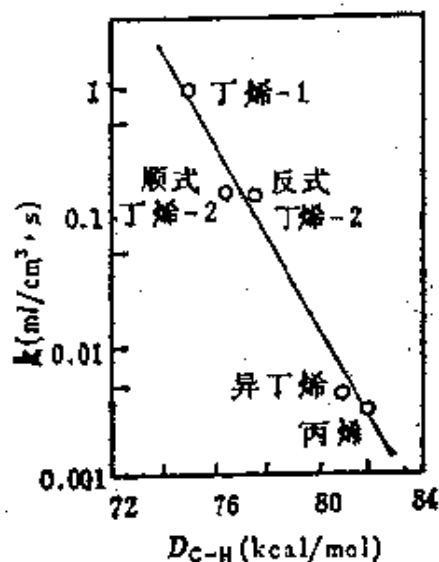
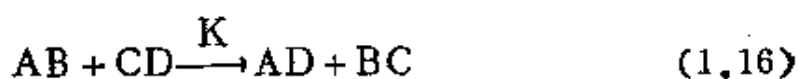


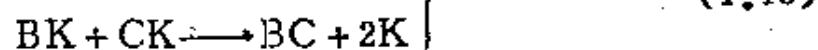
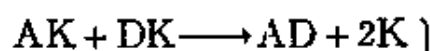
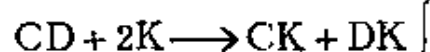
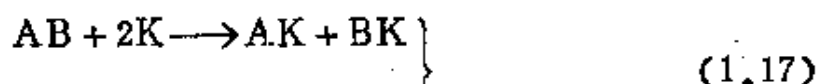
图 1.8 二聚化速度常数 k 同烯丙基上氢解离能 $D_{\text{C-H}}$ 的关系

例如考察催化反应



(K代表催化剂)

认为经历了 (1.17) 式的中间阶段, 即

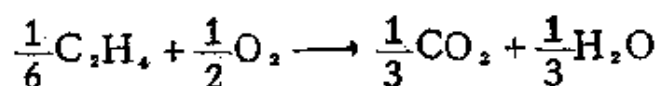


Balandin 对此的处理实际上等价于用 LFER 分步来考虑反应 (1.17) 和 (1.18)。按照 Balandin, 反应 (1.16) 没有催化剂时, AB 和 CD 的解离状态成为活化状态, 断开这些分子中的键所需要的能量就是活化能 E_a 。有催化剂时反应经过 (1.17) 式中间状态, 此过程活化能与 (1.17) 式的反应热 $-\Delta H_{(1.7)}$ 相当, 这个值要小一些。但是当 $-\Delta H_{(1.7)}$ 变小, (1.18) 式的反应热 $-\Delta H_{(1.8)}$, 即相应的活化能将会变大, 因而速度也变小。总的活性对 $\Delta H_{(1.7)}$ 的关系成为火山形曲线, 并可预期当

$$\Delta H_{(1.7)} = \Delta H_{(1.8)} = \frac{\Delta H}{2} \quad (-\Delta H \text{ 是 (1.16) 式的反应热}) \quad (1.19)$$

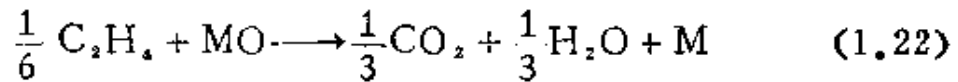
活性最大。这种催化活性序列呈火山型的例子已积累不少。以下举出二三个例子。

已经指出, 多相氧化常常通过催化剂的反复氧化还原进行。因此常常将反应分步为氧化和还原反应来讨论。乙烯完全氧化是



$$\Delta H_{(1.20)}^\circ = -52.7 \text{ kcal/g} \cdot \text{atomO} \quad (1.20)$$

用M表示催化剂的低价氧化状态，MO表示高价氧化状态，(1.20)式包括的过程^[10]为



过程中较慢的一步决定了(1.20)式的速度。催化剂活性越高，(1.21)和(1.22)进行得越快。图1.9中，纵轴以达到一定转化率所需温度作为催化剂活性标准，横轴则为催化剂氧化物的生成热 $\Delta H_{(2.1)}(\Delta H_f^\circ)$ ，可以看到两者之间有良好的火山型活性关

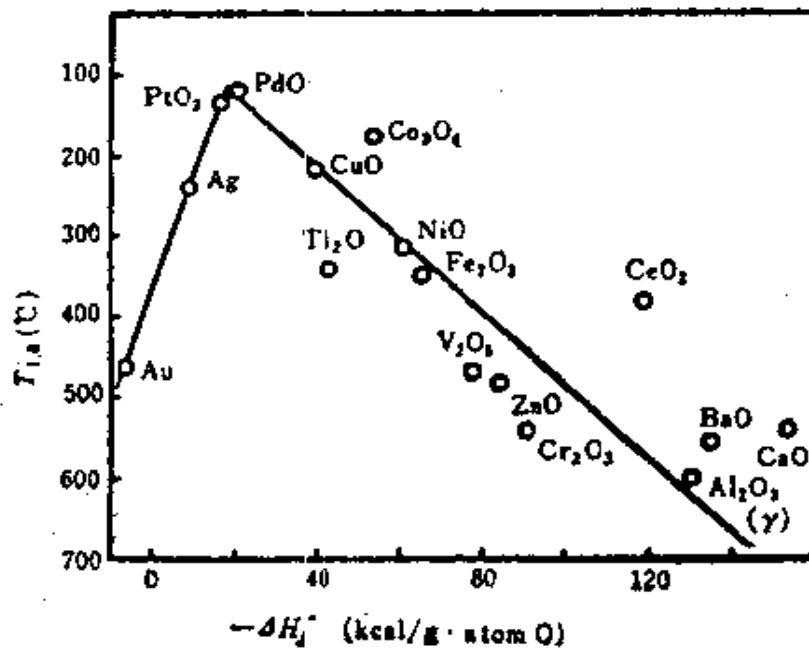


图 1.9 乙烯完全氧化活性与氧化物催化剂生成热的关系。 $T_{1.8}$ 是转化率达到 1.8% 时的温度，银催化剂上包括有 C_2H_4O 的生成。

系。曲线顶端附近是PdO，它的 $\Delta H_{(2.1)}^\circ = -20.4 \text{ kcal/g} \cdot \text{atom O}$ ，基本满足(1.19)关系式。顶端左侧(1.21)式是反应控制步，右侧是(1.22)式。前一种情况乙烯的反应级数为0，氧的反应级数约为1/2，后一种情况乙烯的反应级数为1，氧的反应级数接近0。

其次来考察丙烯的烯丙基型氧化反应^[11,12]。这一反应包括生成丙烯醛和脱氢二聚芳构化反应。烯丙基型氧化催化剂历来局

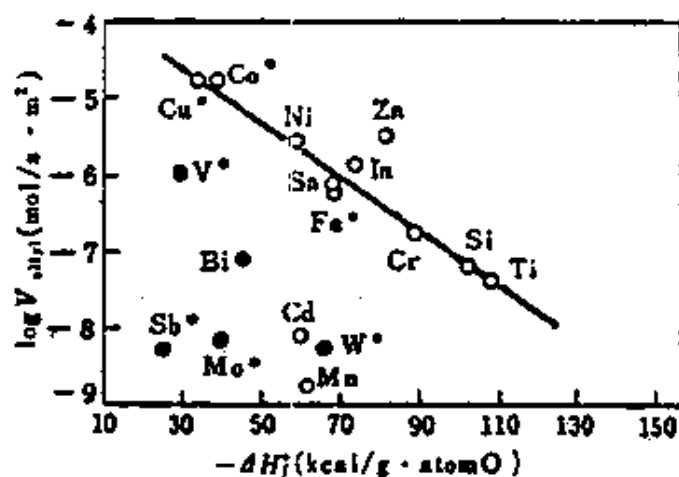


图 1.10 氧化物生成热同烯丙基型氧化活性(包括全部烯丙基型生成物)的关系。对带*氧化物以 $MO_{x-1} + 1/2O_2 \rightleftharpoons MO_x$ 的反应热代替 $-\Delta H_f^\circ$ 。

限于 Cu_2O 等特殊氧化物，其实多数氧化物都有烯丙基型氧化活性。图中白点(第一组)的分布相互关联得较好，可以看成火山型曲线仅露出右边一侧。但是黑点(第二组)的分布互相关联得很不好。对丙烯完全氧化也有同样结果。这种倾向同 Gelbshtein 等人^[13]的研究一致，他们考察了丁烯-1 完全氧化活化能同催化剂氧交换反应活化能的关系(分别为 E 和 E_0)，可以分为 E 和 E_0 一致的一组(第一组)和 E 比 E_0 小很多的一组(第二组)。这种分组情况与前述分组一致。 E_0 是表示表面 $M-O$ 键强弱的参数，一般与 ΔH_f° 良好对应。由此对第一组氧化物，无论是完全氧化还是烯丙基型氧化，认为 $M-O$ 键的强弱是决定活性的主要因素，速度控制步与这一键的断开有关。

在第二组氧化物中，认为氢从烯烃的脱离过程是速度控制步。值得注意的是，虽然 MoO_3 ， WO_3 ， Bi_2O_3 这些单组份氧化物活性低，但是作为复合氧化物显示出高活性。

1.4 二组份氧化物的热力学性质和催化活性

1.4.1 生成化合物或固溶体时热力学量的变化

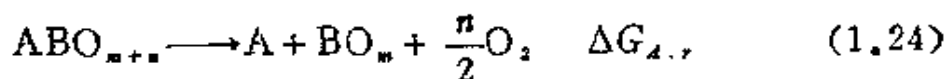
解释二组份氧化物催化作用时，必须知道它的热力学数据。二组份氧化物可以分为生成化合物和生成固溶体两大类。首先考察与单组份氧化物相比，在二组份氧化物中它的还原性是增大了还是减少了。

A 生成化合物的情况

氧化物 AO_n 和 BO_m 形成化合物 ABO_{m+n} 。

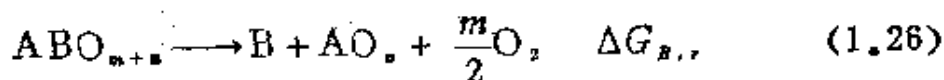


考虑 A 或 B 从 ABO_{m+n} 中还原，A 还原时



$$\begin{aligned} \Delta G_{A,r} &= \Delta G_B - \Delta G_{ABO_{m+n}} = \Delta G_B - (\Delta G_A + \Delta G_B + \Delta G_M) \\ &= -(\Delta G_A + \Delta G_M), \end{aligned} \quad (1.25)$$

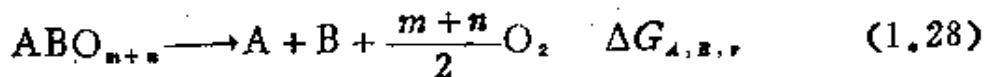
这里 $\Delta G_A, \Delta G_B, \Delta G_{ABO_{m+n}}$ 各为氧化物 AO_n, BO_m 及 ABO_{m+n} 的生成自由能。同样 B 还原时



对此有

$$\Delta G_{B,r} = -(\Delta G_B + \Delta G_M) \quad (1.27)$$

当 A, B 同时被还原，有



$$\Delta G_{A,B,r} = -(\Delta G_A + \Delta G_B + \Delta G_M) \quad (1.29)$$

从上可以看出，A 和 B 谁先被还原，与它们的单组份氧化物易被还原的顺序一致。但是还原时总要加上自由能 ΔG_M 这一项。以氧化物 AO_n 为例，一般 $\Delta G_A < 0$ ，当它存在于 ABO_{m+n} 形式

中，由于多数情况 ΔG_M° 也小于零，还原时自由能计算要加上 ΔG_M° ，由此可以预期，多数金属氧化物在二组份氧化物中变得难还原了。这里关键是 ΔG_M° 的大小。

B 生成化合物的 ΔG_M°

考察 100 多种复合氧化物的热力学数据， ΔG_M° (298K时) 大多数是负值^[14~17]。正值的例子只有



等少数情况，主要是些硅酸盐。它们都是低温下不稳定，高温下才稳定的复合氧化物。这样，除少数外复合氧化物的 ΔG_M° 都是负值，特别是 Li_2O ， Na_2O 一类碱金属氧化物或者 CaO ， BaO 一类碱土金属氧化物，同它们生成的复合氧化物 ΔG_M° 有很大负值(绝对值在 30kcal/mol 以上)。对尖晶石 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ， ΔG_M° 为 -8.66kcal/mol，铁酸盐 $\text{NiO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 为 -4.34 kcal/mol， $\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$ 是 -9.53kcal/mol。这些结果一部分列在图 1.11 中。图中横轴是单组份氧化物 ΔG_A° 的负值*，纵轴是 ΔG_M° ，图中有一条 45° 直线，有的点落在直线上，大部分点在直线下方。前者复合氧化物的还原性同单组份氧化物几乎没有差别，后一种情况氧化物变得难还原了。为便于参考，图中还列出烯烃和氢氧化反应的 ΔG° ，由此可以判断催化反应是否按照氧化还原机理进行。

根据金属氧化物催化剂氧化-还原性质的定性变化，就可以得到一些结论。第 5 章将要指出，附载在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上的氧化钼由于同 Al_2O_3 之间的键合，用 H_2 还原变得困难了^[18]。此外氧化钨 (WO_3) 高温下用氢还原逐渐变为金属钨，而其分散在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上的样品，高温下还原^[19] 仍然保持氧化状态，呈 $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$ 的形式。另一方面附载在硅胶上的样品则容易还

* 原文为“氧化物的 ΔG_A° ”——译者注

原为金属，这些结果同上述讨论得出的推测一致。

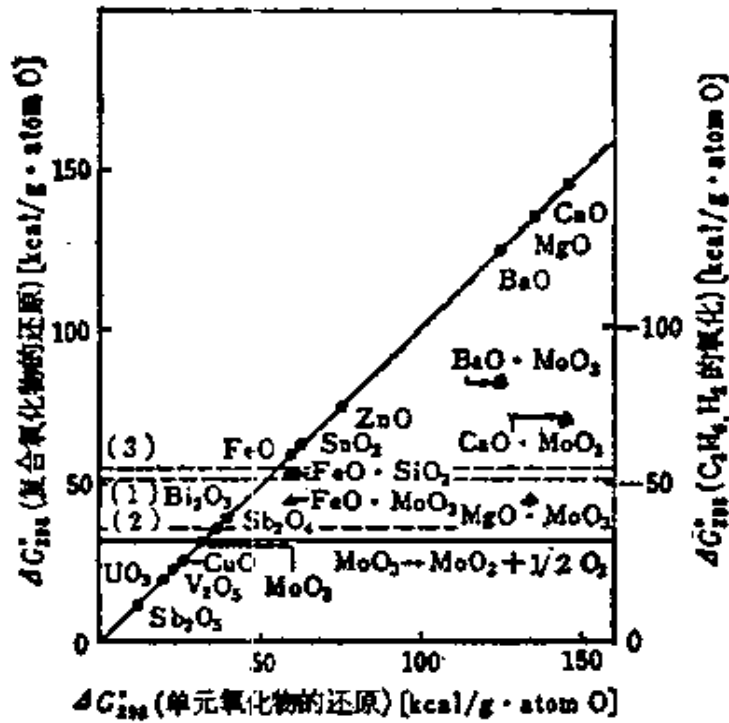


图 1.11 复合氧化物还原时的 ΔG°

单组份氧化物的还原为, $\text{SnO}_2 \rightarrow \text{SnO}$, $\text{Sb}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{Sb}_2\text{O}_3$, $\text{MoO}_3 \rightarrow \text{MoO}_2$, $\text{CuO} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O}$, $\text{V}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{V}_2\text{O}_4$, $\text{UO}_3 \rightarrow \text{U}_3\text{O}_8$,

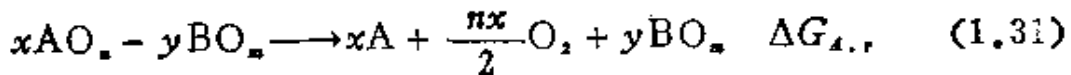
$\text{Sb}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{Sb}_2\text{O}_4$, 其它氧化物还原为金属。

\cdot : $\text{MO} \rightarrow \text{M} + 1/2\text{O}_2$, Δ : $\text{MO} \cdot \text{MoO}_3 \rightarrow \text{MO} + \text{MoO}_2 + 1/2\text{O}_2$, 其中唯一, $\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2 \rightarrow \text{Fe} + \text{SiO}_2 + 1/2\text{O}_2$

(1) $1/9\text{C}_3\text{H}_6 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow 1/3\text{CO}_2 + 1/3\text{H}_2\text{O}$, (2) $1/2\text{C}_3\text{H}_6 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow 1/2\text{C}_3\text{H}_4\text{O} + 1/2\text{H}_2\text{O}$, (3) $\text{H}_2 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$

C 生成固溶体的情况

这种情况下要考虑两种还原反应形式。



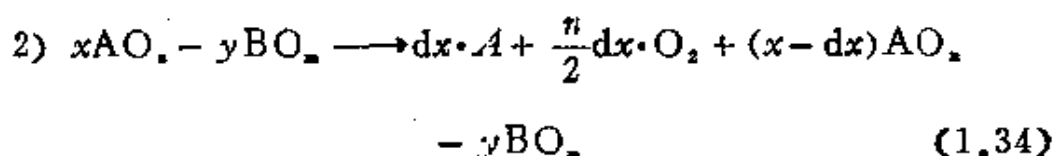
即伴随着 $(x\text{AO}_x - y\text{BO}_m)$ 中 A 的被还原, 固溶体分解了。这种情况同前述生成化合物一样。当固溶体的生成自由能是 $\Delta G_{A..}$, 有

$$\begin{aligned} \Delta G_{A..} &= y\Delta G_B - \Delta G_{A..} = y\Delta G_B - (x\Delta G_A + y\Delta G_B + \Delta G_M) \\ &= -(x\Delta G_A + \Delta G_M) \end{aligned} \quad (1.32)$$

$\Delta G_{A..}$, ΔG_M 都是 AO_n 为 x 克分子时的值, 当 AO_n 取做 1 克分子时, 这些值变为

$$\Delta G_{A..}^1 = -(\Delta G_A + \Delta G_M^1) \quad (1.33)$$

此式与 (1.25) 式完全相同。



即只有少量 A 从固溶体中被还原, 固溶体的组成相应发生了变化。当 AO_n 取 1 克分子时, 自由能变化为

$$\begin{aligned} \Delta G_{A..}^1 &= [\Delta G_{A..(x-dx)} - \Delta G_{A..(x)}] / dx \\ &= -\left(\frac{\partial \Delta G_{A..}}{\partial x}\right)_T = -\left(\frac{\partial \Delta G_M}{\partial x}\right)_T - \Delta G_A \\ &= -\Delta \mu_{AO_n} - \Delta G_A \end{aligned} \quad (1.35)$$

多数情况下 ΔG_M 如图 1.12 所示, 由此当 AO_n 浓度变大时 $\Delta \mu_{AO_n}$

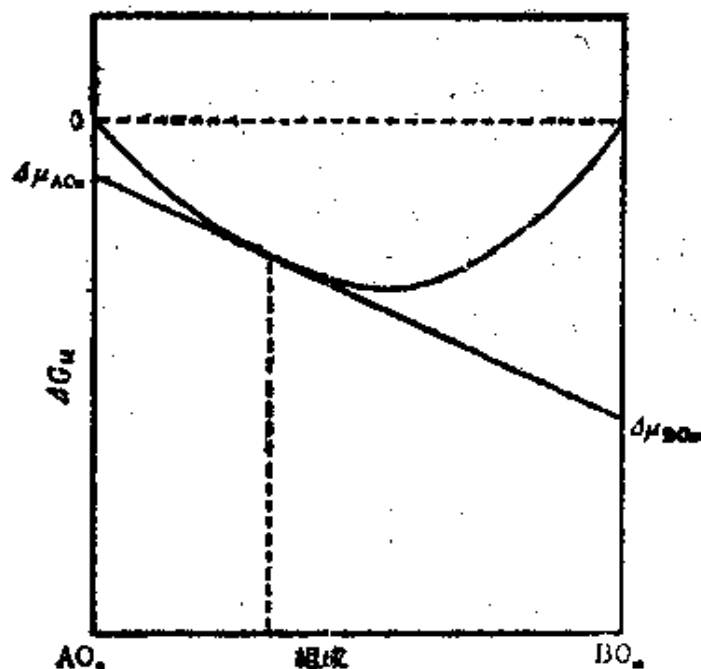
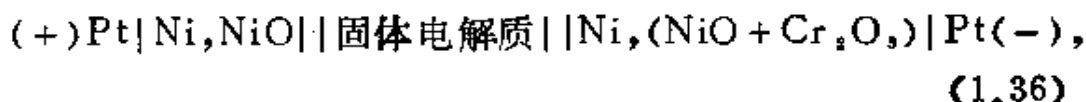


图 1.12 AO_n-BO_m 系固溶体中的混合自由能变化

接近零, 而当浓度小时 $|\Delta \mu_{AO_n}|$ 变大, 因此 A 在固溶体中变得

难还原了。必须注意，根据 ΔG_r 曲线的形状，也可能出现变得容易还原的情况。

测定电池电动势是求混合自由能变化的一个方法。下面以 Derén 等人^[20]对 NiO-Cr₂O₃ 体系所测结果为例说明。他们组成下列电池



固体电解质用 CaO-ZrO₂ 固溶体体系，在 700—900°C 范围内测出这个电池的电动势。电池反应是



这一反应的自由能变化 $\Delta G (= \Delta G_{\text{ss}} - \Delta G_{\text{NiO}}^\circ)$ 等于固溶体中 NiO 的偏克分子自由能 (相当 (1.35) 式中的 $\Delta \mu_{\text{AO}_2}$)，它与电池电动势 E 有如下关系

$$\Delta \bar{G} = -2FE \quad (1.38)$$

另外，偏克分子熵 $\Delta \bar{S}$ 可由电动势对温度的偏微商求出

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta \bar{S}}{2F} \quad (1.39)$$

$\Delta \bar{G}$ 和 $\Delta \bar{S}$ 知道后，可以求出偏克分子焓 $\Delta \bar{H}$ 。根据他们测定结果，直至 2 atom% 时， $\Delta \bar{H}$ 、 $\Delta \bar{S}$ 随 Cr³⁺ 浓度基本都按直线关系增大，在此值以上则大幅度偏离直线变化。由此推测，到 2 atom% 为止可以视为是固溶体，浓度在此值以上，可能由于生成 NiCr₂O₄ 尖晶石型化合物而形成了不均匀体系。在固溶体的全部浓度范围内 $\Delta \bar{H} > 0$ ，但是 $T\Delta \bar{S}$ 这一项增加很快，因此仍有 $\Delta \bar{G} < 0$ ($E > 0$)。 $\Delta \bar{G}$ 的绝对值很小，在 500 cal 以下，这与图 1.12 一致，即 AO₂ 浓度非常小以致 $\Delta \mu_{\text{AO}_2}$ 接近零时，还原性能可看做无变化。但是，CO 氧化时这一体系的催化活性显著依赖于 Cr³⁺ 的固溶浓度，这种变化从 NiO 自身 (体相) 的热力学性质变化很难说明。

* 原文误为 BO_m——译者注

Derén 等认为，此时表面电子迁移过程对半导体性质的影响变得重要了。

1.4.2 催化剂中氧的反应活性评价

前面可以一定程度上确定二组份氧化物（化合物）的热力学数据，由此已能作出一些推论。但是对催化剂来说，仅仅这些数据还不够。根据情况，有时用一些实验手段来评价催化剂中氧的反应活性（氧活动势），这些方法如下：

- 1) 用氢一类还原性气体还原氧化物，测定还原的难易程度。
- 2) 随温度变化测定氧的平衡压力。
- 3) 利用氧同位素交换反应 $O_2^{16} + O_2^{18} \rightleftharpoons 2O^{16}O^{18}$ 测定氧化物的催化活性。

对丁烯-2氧化脱氢为丁二烯，存在着一系列有活性的尖晶石型化合物，Scarpicello^[21]用氢气考察了它们的还原程度，得到如下序列： $Fe_3O_4 > ZnFe_2O_4 > ZnCrFeO_4 = FeCrO_4 > ZnCr_2O_4$

$> ZnO > Cr_2O_3$ 。这一序列从前节讨论就可以得到解释，另外，他们用丁烯做实验后认为，对尖晶石只有表层发生了还原（这一点参看 4.2）。

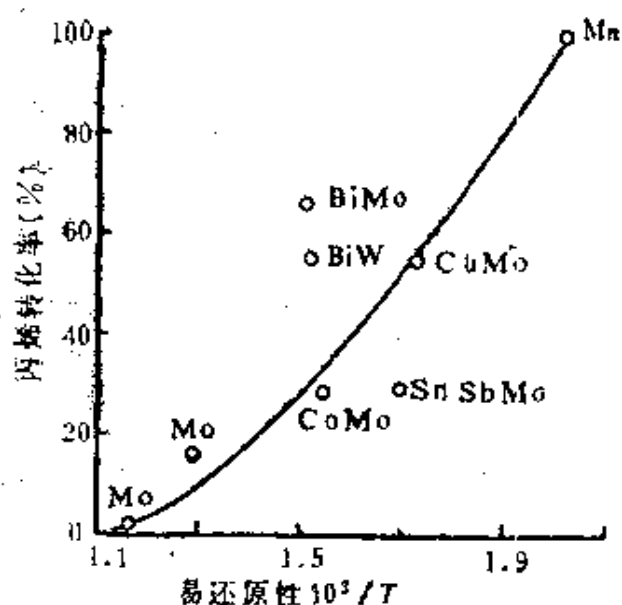


图 1.13 氧化物催化剂的丙烯氧化活性 ($T = 520^\circ C$) 同易还原性的关系

Bi-Mo 系等几个多组份氧化物体系是丙烯氧化的催化剂，Sachtler 等人^[22]用方法 1) 来估量 M—O 键的强度 ΔH_{M-O} 。他们

测定了还原反应速度 γ 相当每克催化剂消耗 7.4 mmol H_2 时的

反应温度 T_r ，以 $10^3/T_r$ 作为易还原性的量度，得到了各种氧化物上活性、选择性同它们易还原程度间的关系，如图 1.13 和图 1.14 所示。结果表明， $\Delta H_{f,0}$ 越小，氧化活性越高，但是丙烯醛的选择性变低。

Sachtler 等^[23]进一步用热力学方法，即方法 2) 来测定氧从氧化物表面脱离的难易程度，并讨论了同苯甲醛氧化的活性和选择性的关系。他们对 MnO_2 ， V_2O_5 ， $V_2O_5-SnO_2$ 催化剂求出氧化物还原（氧变成气相氧分子脱去）的自由能变化 ΔG 和焓变 ΔH 对还原率 x 的导数，如表 1.4 示。

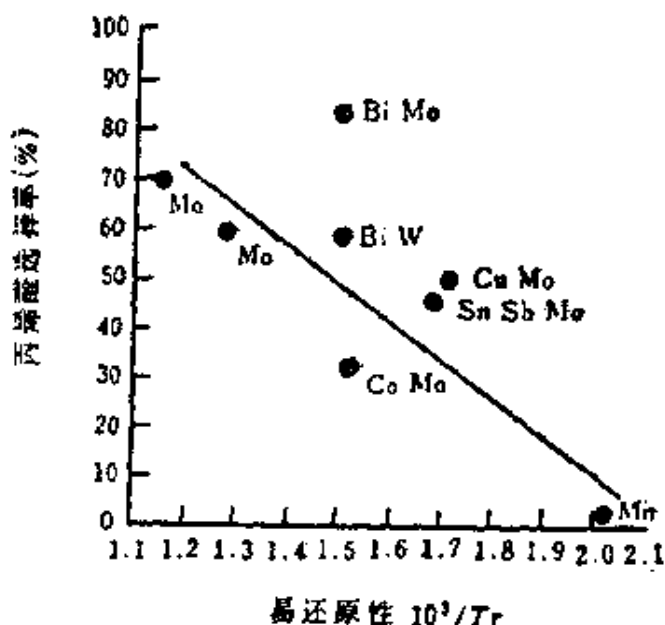


图 1.14 氧化物催化剂上丙烯氧化时选择性 ($T = 520^\circ C$) 同易还原性的关系

催化剂活性序列与 ΔG 的序列对应得很好，氧越容易从氧化物表面脱离，活性就越高。另一方面，部分氧化为苯甲酸的选择性与 $\partial\Delta H/\partial x$ 之间有着对应关系， $\partial\Delta H/\partial x$ 越大，选择性越高。这一结果被解释为，表面上容易脱离的氧将苯甲醛氧化为苯甲酸，如果其它氧也较容易脱离 ($\partial\Delta H/\partial x$ 小)，苯甲酸进一步被氧化，即发生了完全氧化；如果其它氧脱离困难，则部分氧化生成物脱离表面，选择性也就高了。这种同时考虑 ΔG 和偏克分子量的处理，从前节微量氧化还原的观点是难以理解的。这说明仅仅考虑微量氧化还原的方法是可值得商榷的。

Boreskov 等人^[24]根据氧平衡吸附量对温度的关系测定了氧的初期吸附热，由此从热力学上确定了许多单组份氧化物上表面

表 1.4 氧化物催化剂的苯甲醛氧化能力同热力学参数的关系

催化剂	活性参数		选择性参数	
	$\Delta G(x=0.02)$ (kcal/molO ₂)	相对活性	$\partial\Delta H(x)/\partial x$ (kcal/molO ₂)	生成苯甲酸 的选择性 (345℃) (%)
MnO ₂	10	≥10	8	0
V ₂ O ₅ -SnO ₂	24	5	200	90~100
V ₂ O ₅	38	80	70~80	

氧的反应能力,已经报道过这些量同活性之间有良好的对应关系。但是对二组份氧化物并未进行这样的热力学测量,而是以氧同位素交换反应 ($O_2^{16} + O_2^{18} \rightleftharpoons 2O^{16}O^{18}$) 的催化活性来评价氧的

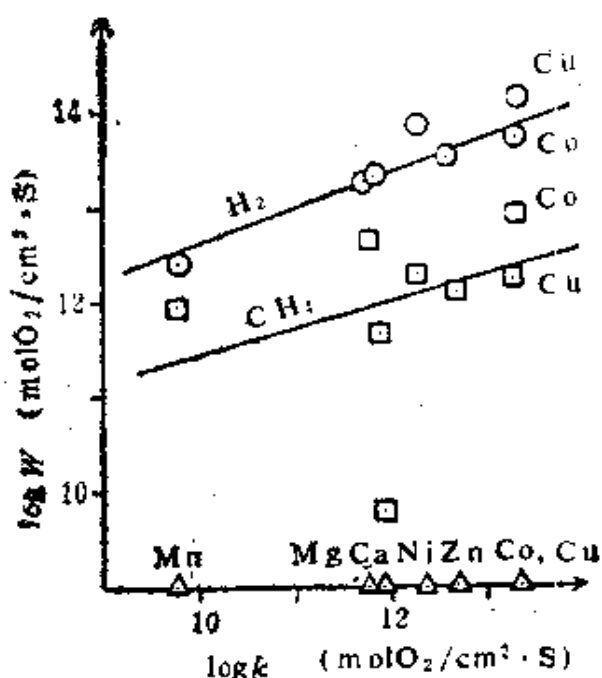


图 1.15 各种尖晶石型化合物 MCo_2O_4 上氢以及甲烷的氧化速度(W)同氧同位素交换反应速度的关系^[24]

反应能力。他们比较了尖晶石型 $MO-Co_2O_3$ 系^[24], $MO-Cr_2O_3$ 系^[24]及 $MO-Fe_2O_3$ ^[25]系氧化物上交换反应的速度同氢以及甲烷氧化活性的关系。 $MO-Co_2O_3$ 系 (MCo_2O_4) 的结果如图 1.15 示,可以看出交换反应的活性越高,即表面氧的反应能力越高,氧化活性也越高。但是对 MCr_2O_4 和 MFe_2O_4 , M 不同时氧化活性变化不大,可能此时反应控制步与 M-O 键的断裂

无关。

从上述几个例子可见,对二组份氧化物来说,表面氧的氧化能力及其分布等因素,与催化作用密切相关,因此无论是解释氧化

物的催化作用还是开发新的多组份催化剂，都必须系统地考察它们的热力学数据。

参 考 文 献

- [1] 清山哲郎、末永昭夫、坂井渡。日化,1961; 82; 292.
- [2] Kubaschewski O. *Metallurgical Thermochemistry*. Pergamon Press, 1955
- [3] 牧岛象二。化学同人, 1957; 化学增刊 2; 65
- [4] 清山哲郎、末永昭夫、坂井渡。日化,1960; 81; 543
- [5] Seiyama T, Takeyama N. *Metallurgie*, 1967; 7; 161
- [6] 牧岛象二。工化, 1957; 60; 1230
- [7] Clark H, Berets D J. *Advan. Catalysis*, 1957; 9; 204
- [8] 清山哲郎、持田勳。有机化学工业における触媒。东京: 东大出版社, 1973; 131
- [9] Seiyama T, Uda T, Mochida I, Egashira M. *J. Catalysis*, 1974; 34; 29
- [10] 鹿川修一, 梶原良史、德永崇之、清山哲郎。触媒, 1966; 8; 306
- [11] Seiyama T, Egashira M, Iwamoto M. Some Theoretical Problems of Catalysis. (ed. Kwan T. et al.). University of Tokyo Press, 1973:35
- [12] Seiyama T, Yamazoe N, Egashira M. Proc. 5th Int. Congr. Catalysis. Florida, 1972; 997
- [13] Gelbshtein A I, Storoeva S S, Mischenko Yu A. Proc. 4th Int. Congr. Catalysis. Moscow; 1968; 297
- [14] Barin I, Knocke O. *Thermochemical Properties*

- of Inorganic Substances, Springer-Verlag, 1973.
- [15] JANAF. Thermochemical Tables, 2nd ed. 1975
- [16] 日本化学会編. 化学便覧, 基础編. 丸善, 1975
- [17] 永井彰一郎、岡宗次郎編. 无机化学ハンドブック. 技报堂, 1965
- [18] 助野敏雄、三村致義、野村平典. 工化, 1965; 68: 1838
- [19] Biloen P, Pott G T. *J. Catalysis*, 1973; 30: 169
- [20] Deren J, Russer B, Nowotny J, Rog G, Stoczyński J. *J. Catalysis*, 1974; 34: 124
- [21] Massoth F E, Scarpiello D A. *J. Catalysis*, 1971; 21: 294
- [22] Sachtler W M H, DeBoer N H. Proc. 3rd Int. Congr. Catalysis. Amsterdam, 1964: 252
- [23] Sachtler W M H, Dorgelo G J H, Fahrenfort J, Voorhoeve R J H. Proc. 4th Int. Congr. Catalysis. Moscow, 1968: 454
- [24] Borekov G K, Popovskii V V, Sazonov V A. Proc. 4th Int. Congr. Catalysis. Moscow, 1968: 439
- [25] Borekov G K. Proc. 5th Int. Congr. Catalysis. Florida, 1972:981

2 晶体结构与催化作用的关系

本章重点放在那些可以或可能作为催化剂的氧化物上。首先归纳单组份金属氧化物的晶体结构，其次概述二组份金属氧化物，最后较为详细地说明几个催化剂的实用例子。

2.1 典型金属氧化物的晶体结构

2.1.1 决定晶体结构的因素

3.1 中将要指出，一般固体物质具有何种结合形式和晶体结构，强烈依赖组成原子的电负性大小等因素。氧化物晶体的结合形式有离子性结合，共价结合，金属性结合及范德瓦尔斯结合。前两种形式尤其重要。原子或分子以范德瓦尔斯结合为主凝聚成晶体（分子晶体）的例子，在金属氧化物中很少，只有 RuO_4 ， Sb_2O_3 等几种。

众所周知，电负性大的氧同电负性小的金属形成的化合物主

表 2.1 杂化轨道的方向性^[1]

配位数	杂化	使用的轨道	空间构形
2	sp 或 dp	$s, p_x; d_{z^2}, p_z$	直线形
3	sp^2	s, p_x, p_y	正三角形
4	dsp^2	$d_{x^2-y^2}, s, p_x, p_y$	正方形
5	sp^3 或 sd^3	$s, p_x, p_y, p_z; s, d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}$	正四面体
	dsp^3	$d_{z^2}, s, p_x, p_y, p_z$	三角双锥体
6	d^2sp^3	$d_{x^2-y^2}, d_{z^2}, s, p_x, p_y, p_z$	正八面体

要是离子性结合（离子晶体），离子的大小是决定其结构的一个
重要因素（参看 3.1）。

表 2.2 金属氧化物的晶体结构

构型	化学式	配位数		晶 型	例
		M	O		
三维	M_2O	4	8	反萤石型	$Li_2O, Na_2O, K_2O,$ Rb_2O
晶格		2	4	Cu_2O 型	Cu_2O, Ag_2O
	MO	6	6	NaCl 型	$MgO, CaO, SrO,$ $BaO, TiO, VO,$ $MnO, FeO, CoO,$ NiO, CdO, EuO
		4	4	纤维锌矿型(ZnO)	BeO, ZnO
		4	4	β - BeO 型	BeO (高温型)
		4^{*1}	4^{*1}	NbO 型	NbO
		4^{*1}	4	PdO 型	$PdO, PtO, CuO,$ (AgO)
	M_2O_3	6	4	刚玉型	$Al_2O_3, Ti_2O_3,$ $V_2O_3, Fe_2O_3,$ $Cr_2O_3, Rh_2O_3,$ Ga_2O_3
		7	4	A- M_2O_3 型	4f, 5f 氧化物
		7和6	4	B- M_2O_3 型	
		6	4	C- M_2O_3 型	
				复杂C- M_2O_3 型	$Mn_2O_3, Sc_2O_3,$ $Y_2O_3, In_2O_3,$ Tl_2O_3
		4	2	B_2O_3 型	Bi_2O_3 (α, β, γ 相) B_2O_3

续表 2.2

	MO ₂	8	4	萤石型	ZrO ₂ , HfO ₂ , CeO ₂ , ThO ₂ , VO ₂
		6	3	金红石型	TiO ₂ , VO ₂ , CrO ₂ , MoO ₂ , WO ₂ , MnO ₂ , GeO ₂ , SnO ₂
		4	2	硅石型	SiO ₂ , GeO ₂
	MO ₃	6	2	ReO ₃ 型	ReO ₃ , WO ₃
层状	M ₂ O	3* ²	6	反碘化镉型	Cs ₂ O
晶格	MO	4* ³	4	PbO(红色)型	PbO(红色), SnO
	M ₂ O ₃	3	2	As ₂ S ₃ 型	As ₂ O ₃
	M ₂ O ₅	5	1, 2, 3		V ₂ O ₅
	MO ₃	6	1, 2, 3		MoO ₃
链状晶格					HgO, SeO ₂ , CrO ₃ , Sb ₂ O ₃
分子晶格					RuO ₄ , OsO ₄ , Tc ₂ O ₇ , Sb ₄ O ₆

*1 平面4配位, *2 三角锥形3配位, *3 正方锥型4配位

另一方面, 电负性与氧相差不大的元素的氧化物主要以共价结合形成晶体(共价晶体), 例子之一是 SiO₂。下一章要从分子轨道来解释共价晶体的结构, 这里想从杂化轨道出发来说明问题。原子的杂化轨道及其空间方位如表 2.1^[1]所示。共价结合方向性强, 为了在三维空间相互连接, 必须采用 sp^3 , dsp^2 , d^2sp 等立体轨道。在 SiO₂ 中, Si 的 sp^3 杂化轨道与 O 的近于 sp 杂化的轨道相键合, 以这种形式在空间中扩展。当所用杂化轨道是直线形 sp 或平面形 sp^2 时, 预期会生成链状或层状的大分子。另外, sp^3 立体杂化轨道上如果有孤对电子, 由于可键合轨道减少到 3 个或者 2 个, 往往也不能形成三维立体晶格。象这样的链

状或层状大分子之间，彼此以弱的范德瓦尔斯键结合而聚集，就形成了介于共价晶体和分子晶体之间的中间状态。

现实中既不存在纯粹的离子晶体，也不存在纯粹的共价晶体。实际氧化物多少处于两者中间的状态，构造复杂。根据结构的主要特征，单组份氧化物的分类如表 2.2 所示，下面将按照氧化物的化学式概要说明它们的晶体结构。

2.1.2 M_2O 型氧化物及 MO 型氧化物

A M_2O 型氧化物

这类氧化物有反萤石型、 Cu_2O 型和反碘化镉型 3 种晶体结构。反萤石结构可以举出离子性强的碱金属氧化物，它是在萤石 CaF_2 中以 O^{2-} 代替 Ca^{2+} 的位置，以 M^+ 代替 F^- 的位置，两者的配位数各为 8 和 4。但是 Cs_2O 并不是反萤石结构，而是反碘化镉结构。

Ib 族 Cu 和 Ag 的氧化物具有共价成份较多的 Cu_2O 晶体结构（参见图 3.20），金属的配位数是直线形 2 配位（ sp 杂化），O 的配位数是四面体形 4 配位（ sp^3 杂化）。M 和 O 的配位结构各与方英石中 O 和 Si 的配位结构相同，可以看做是二个方英石晶格组合而成。

B MO 型氧化物

代表性结构是 NaCl 型和纤维锌矿型（结构参见图 4.4）。前者中 M^{2+} 和 O^{2-} 的配位数都是八面体形 6 配位，后者中则是四面体形 4 配位。形成哪一种晶型主要取决于结合是离子性还是共价性，也与阳离子同阴离子半径比有关。纤维锌矿型结构中 4 个 $M^{2+}-O^{2-}$ 键不一定等价，如 ZnO 中 3 个键长 1.973 \AA ，剩下一个键长 1.991 \AA 。

第一过渡金属的 2 价氧化物是 NaCl 型结构。FeO, NiO, MnO, CoO 在高温下是立方晶系，但是低温下偏离理想结构，前三个歪扭为三方晶系，CoO 歪扭为四方晶系。NiO 甚至常温下也以三方晶系为稳定。另外，过渡金属氧化物受气氛和杂质原

子的影响容易偏离化学计量组成，这给它的物理和化学性质带来很大影响，3.2 中将结合半导体特性来说明这一问题。

CuO 、 PdO 、 PtO 晶体结构表现出共价结合特征，金属离子依据 dsp^2 杂化轨道形成平面正方形 4 配位，氧离子则处于四面体形 4 配位中。 CuO 的对称性比 PdO 、 PtO 要低。 AgO 同 CuO 有类似结构，根据晶体学在 AgO 中有两种银离子，不是 Ag^{2+}O 的形式，而是 $\text{Ag}^+\text{Ag}^{3+}\text{O}_2$ 。直线上的 2 个 $\text{Ag}^+-\text{O}^{2-}$ 键长 2.18 \AA ，其它 2 个键长 2.66 \AA ，而 4 个 $\text{Ag}^{3+}-\text{O}^{2-}$ 键长都是 2.05 \AA [2.2]。

Pb^{2+} 和 Sn^{2+} 最外层电子数不是 18，而是 2 个 s 电子，因此氧化物具有特殊的结构。 PbO （红色，四方晶系）和 SnO 的晶体结构相同，都是层状结构。 Pb^{2+} (S_{6h}^{2+}) 是正方锥型 4 配位， O^{2-} 是四面体形 4 配位，4 个 $\text{Pb}-\text{O}$ 键长 2.30 \AA 。黄色变晶 PbO （斜方晶系）虽然也是层状结构，每层内 Pb 同 O 的配置不相同。

NbO 中 Nb^{2+} 和 O^{2-} 都是平面 4 配位结构，这一结构也可以看做是有缺陷的 NaCl 晶型，这是一个缺陷位置有规则排列的特殊复合缺陷结构的例子。

2.1.3 M_2O_3 型氧化物

刚玉 ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) 型和 $\text{C-M}_2\text{O}_3$ 型是该类氧化物 2 个代表结构。在刚玉结构中氧原子六方密排堆积，氧原子层间形成的八面体间隙中，有 $2/3$ 被 Al^{3+} 所占据。 Al^{3+} 的配位数是 6， O^{2-} 的配位数是 4。除 Al_2O_3 外， Ti_2O_3 、 V_2O_3 、 Fe_2O_3 、 Cr_2O_3 等也是这类构形。在 Al_2O_3 和 Fe_2O_3 中有 γ 型变晶结构，这基本上是尖晶石型结构，氧原子以立方密排堆积，其中有 8 个四面体空隙和 16 个八面体空隙，总计 24 个空隙位置中，只有 $21 \frac{1}{3}$ 个无序地被 Al^{3+} 占据（尖晶石型结构参见 2.2）。

$\text{C-M}_2\text{O}_3$ 型结构如图 2.1 示，与萤石型结构密切相关，是将它的 $1/4$ 阴离子（图中空白虚线圆圈）取走后形成的结构。由

于从 8 配位中除去 2 个氧，M 的配位数是 6，这样根据取走的 2

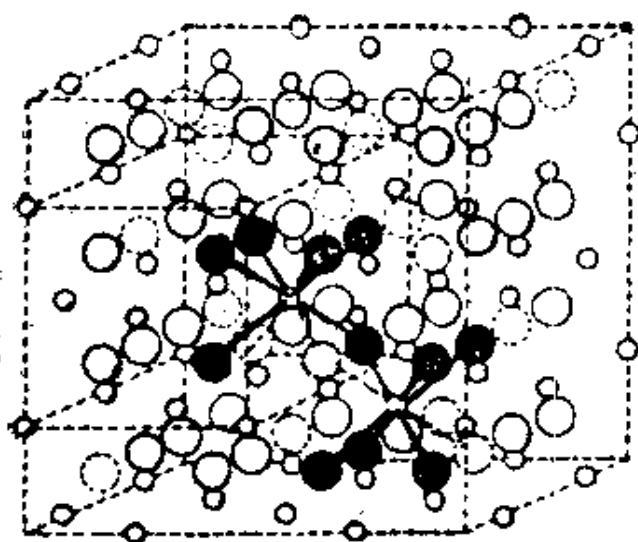


图 2.1 C-M₂O₃型结构同萤石型结构的关系^[5]，内部的立方体表示萤石结构中的晶胞。

小圆：Ca，大圆：F
 $T^2 - I2_13$ (In_2O_3 中为 $\text{Th}^7 - Ia^3$)
 $Z=16$ 晶格常数 $a(\text{Å})$ ：
 Sc_2O_3 9.81, Y_2O_3 10.603,
 La_2O_3 (C型)
 11.40, $\text{Mn}_2\text{O}_3(\beta)$ 9.408,
 In_2O_3 10.118

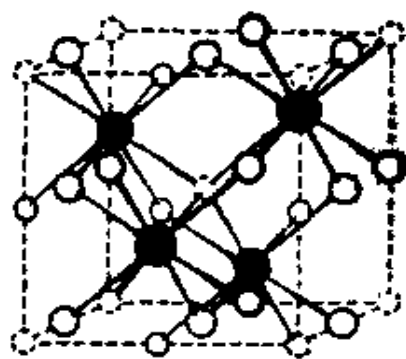


图 2.2 $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 的晶体结构同萤石型结构的关系^[5]

O, 氧原子
 ●: 金属原子 (As 或 Sb)
 晶格常数 $a = 5.52 \text{Å}$
 $\text{Bi}-\text{O} = 2.40 \text{Å}$

个氧的位置，如图示有两种配位状态。

$\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (立方晶系) 结构与 C-M₂O₃ 型一样也同萤石结构密切相关，如图 2.2 示，是将虚线空白圆圈所代表的阴离子取出后的结构。 Bi_2O_3 还有 β 相 (四方晶系) 和 α 相 (单斜晶系，710℃ 以下的稳定相)。 β 相的晶胞 ($a = 10.93 \text{Å}$, $c = 5.63 \text{Å}$) 相当 γ 相晶胞 ($a = 5.52 \text{Å}$) 的 4 个大小，其原子位置稍稍偏离图 2.2 的理想位置。 α 相结构比较复杂，晶体中存在着 5 配位和 6 配位两种 Bi^{3+} 离子，这里略去详细介绍。 As_2O_3 , Sb_2O_3 也有与图 2.2 类似的立方晶系结构 (高温相)，但是图 2.2 中 4 个 As (或 Sb) 原子占据了面心位置，6 个氧原子偏离中心位置，形成 As_4O_6 (或 Sb_4O_6) 这样的分子，可以看做是分子晶体。

As_2O_3 的低温相是层状结构, Sb_2O_3 的低温相是链状结构。

4f 和 5f 金属氧化物, 除 $C-M_2O_3$ 型结构外, 还有 A- 和 B- M_2O_3 型结构。A, B, C 型结构分别相应高温, 中温和低温相。A 型结构特点是 M 有 7 配位, 例如 La_2O_3 中, 7 个氧原子中有 3 个距 La^{3+} 2.38 Å, 1 个是 2.45 Å, 其余 3 个相距 2.72 Å。B 型结构更加复杂, 晶体学指出存在三种金属离子 (一种 6 配位和两种 7 配位)。

2.1.4 MO_2 型氧化物

这种氧化物有萤石, 金红石, 硅石三个重要结构。三种结构

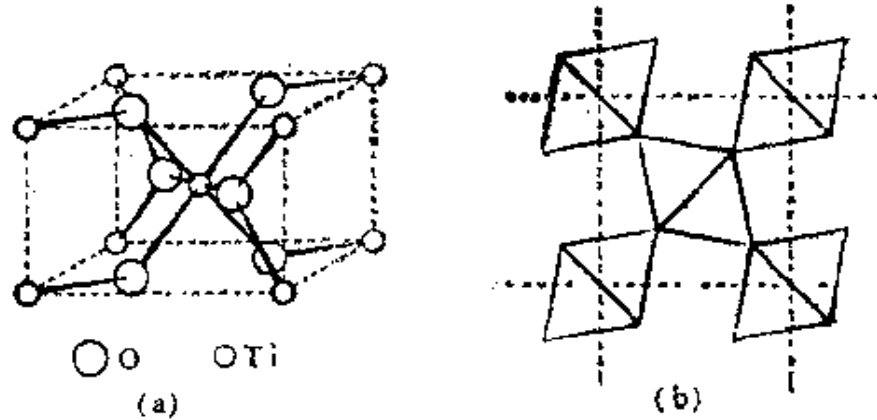


图 2.3 金红石型晶体结构^[5], $D_{4h}^{14} - P4_2/mnm, Z=2$. 晶格常数

TiO_2	: $a=4.549, c=2.959 \text{ \AA}$.
GeO_2	: $a=4.395, c=2.860 \text{ \AA}$.
SnO_2	: $a=4.737, c=3.185 \text{ \AA}$.
$\beta-MnO_2$: $a=4.396, c=2.871 \text{ \AA}$.

主要取决于阳离子 M^{4+} 同氧离子 O^{2-} 的半径比 $r_{M^{4+}}/r_{O^{2-}}$, 比值大的是萤石型, 其次是金红石型, 小的是硅石型, 但是比值小的硅石型与其说是离子晶体, 不如说是相当强的共价晶体。

金红石结构如图 2.3 示, 是由八面体 MO_6 如图 (b) 那样共点连接而成。若 M 处在理想的八面体 6 配位中, 则轴比 c/a 为 0.58, 但是大部分氧化物 $c/a=0.63\sim 0.70$, 即实际八面体稍稍

与正八面体有一定偏离。另外氧若处在正三角形3配位中，则轴比为0.817，实际晶体中氧的平面三配位也不同于这种理想状态。

MO₂型氧化物常有几种晶体变态。例如TiO₂除金红石外还有锐钛矿型和板钛矿型两种变态结构。虽然无论哪一种结构中Ti的配位数都是6，但是金红石中八面体MO₆之间通过共点连接，而锐钛矿中八面体之间通过4条共有棱连接，板钛矿中通过3条共有棱连接。MnO₂、PbO₂等也都属金红石型外的变态晶体结构，但是基本的单位都是MO₆八面体。

ZrO₂的晶体变态和它的配位状态十分有趣。低温下它的稳定相属单斜晶系，1100℃转化为四方晶系，2300℃转化为立方晶系（萤石型）。四方晶系是歪扭的萤石晶体，其中Zr⁴⁺周围的8个氧原子中有4个相距2.065Å，其余4个是2.455Å。而单斜晶系则是图2.4所示的特殊的7配位，并且3配位的氧原子数和4配位的氧原子数相等。

硅石型在常压下有3种晶体结构，它们各自稳定的温度范围如下所示

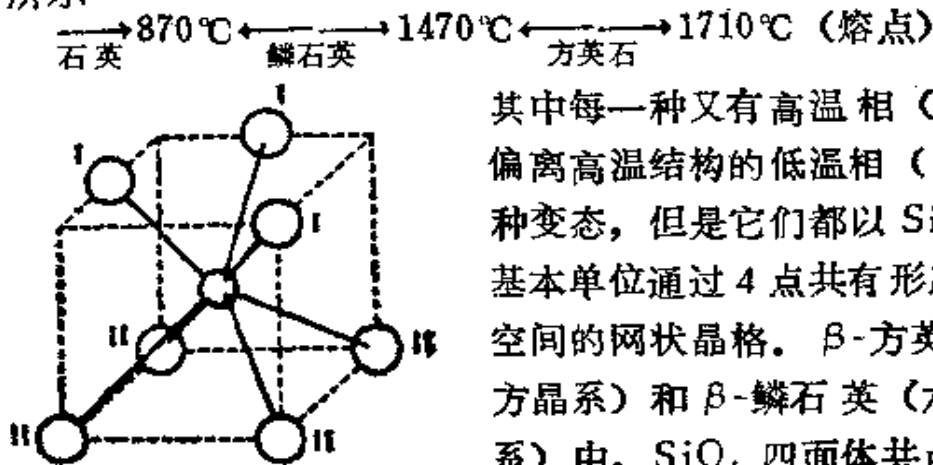


图 2.4 单斜晶系ZrO₂中Zr⁴⁺的7配位结构(理想模型)^[5]
C_{2h}^{s-P2₁/c, Z=2}

其中每一种又有高温相(β)和偏离高温结构的低温相(α)两种变态，但是它们都以SiO₄为基本单位通过4点共有形成三维空间的网状晶格。β-方石英(立方晶系)和β-鳞石英(六方晶系)中，SiO₄四面体共点连接的角度(回转角)不一样，前者中Si的位置同金刚石晶格中C的位置等价，而后者同冰的结构

相同。在石英中值得注意的是沿c轴方向可以看到螺旋状结构。

12万大气压以上, 1200~1400°C条件下, 可以制备出 SiO_2 金红石型晶体变态冲击石英, 它的密度是 4.3g/cm^3 , 比一般空隙率较高的硅石晶体 (d 为 $2.27\sim 2.67\text{g/cm}^3$) 更密集。冲击石英中 $\text{Si}-\text{O}$ 距离是 1.76Å (4个) 和 1.81Å (2个), 较长的结合是离子键, 短键是含有较多共价性的离子键。此外, 通过 SiO_2 四面体连接的结构中还有柯石英和热液石英高压变态。

2.1.5 M_2O_3 型氧化物和 MO_3 型氧化物

A M_2O_3 型氧化物

V_2O_5 的重要结构是它的层状结构, V 原子与 5 个氧原子相结合, 形成歪扭的三角双锥体 5 配位。距离最短的一个氧原子仅同一个 V 原子相连, 表现出双键特点。 V_2O_5 广泛被用作部分氧化催化剂, 它的优越活性被归因于这种双键氧的存在, 这一点后面还要详细叙述。

Nb_2O_5 , Ta_2O_5 等不同于 V_2O_5 , 它们是由 MO_6 八面体通过共点或共棱连接起来的复杂结构。由于不太重要, 详细情况略去。

B MO_3 型氧化物

最简单的空间晶格是 ReO_3 的结构 (图 2.5), 即每个 MO_6 八面体通过共点与周围 6 个八面体连接起来。 WO_3 室温下稳定相属单斜晶系, 710°C 后稳定相属四方晶系, 在 $200\sim 300^\circ\text{C}$ 还有第 3 种晶相, 但是无论哪一种, 都是以 ReO_3 为基础稍微歪扭后形成的结构。在单斜晶系中, $\text{W}-\text{O}$ 相距在 $1.72\sim 2.16\text{Å}$ 范围内, 有 4 个短键和 2 个长键。

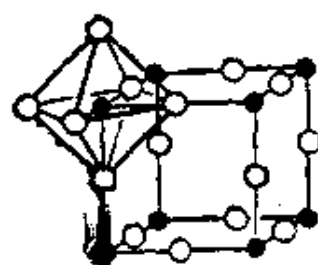


图 2.5 ReO_3 的晶体结构^[6],
 $\text{O}_h^1-\text{Pm}3\text{m}$, $Z=1$
 晶格常数 $a=3.74\text{Å}$

经常使用的催化剂 MoO_3 有图 2.6 那样的层状结构^[4], Mo 被 6 个氧原子围成八面体型, 这些 MoO_6 八面体再以共棱方式形成 c 轴方向的 Z 字形链, 这些链彼此之间再以共点连接形成层

(平行于 ac 面)，然后这些层在 b 轴方向堆积成为层状晶格。

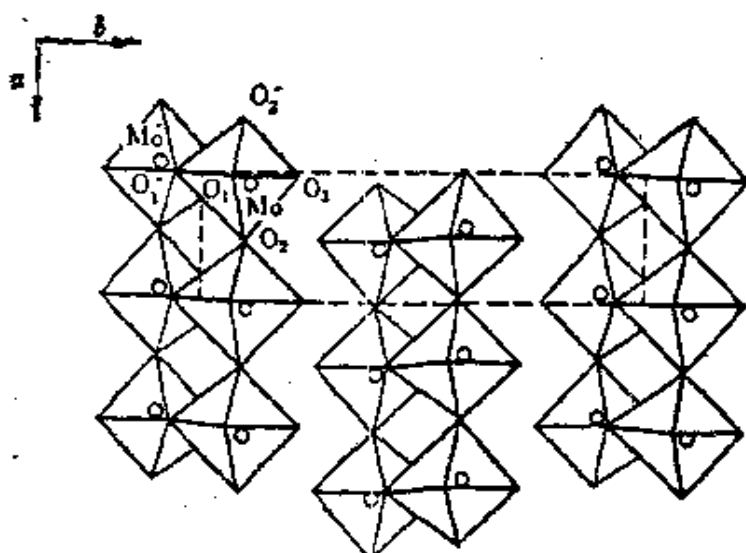


图 2.6 MoO_3 的晶体结构 (c 向视图) [4] c 轴方向 $3/4$ 高度位置的 Mo 及围绕它的八面体用粗线表示, $1/4$ 高度位置的 Mo 及围绕它的八面体用细线表示. 虚线是单位晶胞的大小.

○, Mo , O 是围绕 Mo 的八面体顶点.

D_{2h}^{14} — Pnma , $Z = 4$. 晶格常数 $a = 3.966$, $b = 13.85$.

$c = 3.696 \text{ \AA}$. $\text{Mo}-\text{O}_1$ 2.05 \AA (2个) $\text{Mo}-\text{O}_1'$ 2.35 \AA

$\text{Mo}-\text{O}_2$ 1.85 \AA . $\text{Mo}-\text{O}_2'$ 2.1 \AA . $\text{Mo}-\text{O}_3$ 1.8 \AA

$\text{Mo}-\text{O}$ 距离在 $1.8 \sim 2.35 \text{ \AA}$ 之间, 最短的 $\text{Mo}-\text{O}$ 键也表现出双键特征.

CrO_3 中 Cr 处于四面体型 4 配位中, CrO_4 四面体以共点连接形成 Z 字形链, 这是典型的链状结构. 但是由于熔点 (197°C) 比较低, 故实际使用很困难.

2.2 二组份氧化物的晶体结构

2.2.1 复合氧化物和含氧酸盐

单组份金属氧化物单独用作催化剂的例子很少, 多数是两种

以上组合成多组份氧化物使用。二组份体系中新的活性中心的出现当然会同氧化物的状态及其晶体结构有关。

二组份化合物表示为 $A_xB_yO_z$ ，根据 A 和 B 的电负性大小，分为复合氧化物和含氧酸盐两大类。复合氧化物中 A 和 B 的电负性相差不大，可以看做是 2 种金属离子和氧离子的集合体。如果 A 的电负性小而 B 的电负性大，B 原子同氧离子由于强配位形成含氧酸根离子 BO_n ，A 的阳离子同它组成了离子晶体。形成含氧酸根离子的元素有 B, C, Si, P, S, Cl, V, Cr, As, Br, Mo, W 等，特别是 Si, P, Mo, W 等，其含氧酸盐经常被用作催化剂，十分重要。此外，除了含一个中心原子的含氧酸根离子外，有时它们还互相缩合成为同多酸根或者杂多酸根离子，这些多酸根是 BO_3 , BO_4 , BO_6 等配位多面体彼此通过共点或共棱连接形成的。

这里首先按二组份氧化物的化学式概述结构^[5]，其次以硅酸盐为代表简单叙述缩合含氧酸盐。

2.2.2 ABO_2 型氧化物

多数 $M^+M^{3+}O_2$ 型化合物结构都与 $M^{2+}O$ 氧化物结构密切相关，即 $M^{2+}O$ 中金属位置有一半被 M^{3+} 占据，另一半被 M^+ 占据。在表 2.3 中给出了 $M^{2+}O$ 的基本结构及 M^+ 和 M^{3+} 的分布方式。以闪锌矿和纤维锌矿型作为基本结构的例子较少，以 NaCl 型作为基本结构的例子较多。图 2.7 示意了具有 NaCl 超结构的 $LiInO_2$ 结构，NaCl 中 Na^+ 的位置被 Li^+

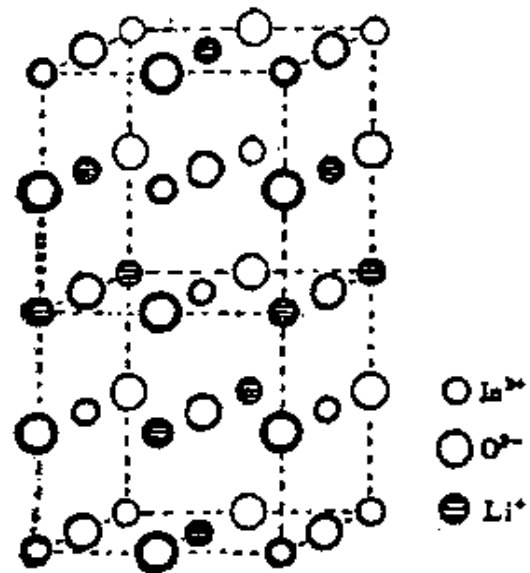


图 2.7 $LiInO_2$ 的晶体结构^[5,6]
 $a = 4.316 \text{ \AA}$, $c = 9.347 \text{ \AA}$
 (6) $In - O = 2.17 \text{ \AA}$,
 (4) $Li - O = 2.17 \text{ \AA}$
 (2) $Li - O = 2.51 \text{ \AA}$

和 In^{3+} 交替置换。这种结构中，沿箭头所示一个立方体的对角线方向看去，是氧离子密排面和金属离子密排面各自以 $abcabc\dots$ 这样的顺序交替堆积而成，每一个金属密排面则是由等数目的 Li^+ 和 In^{3+} 组成。相反，具有三方晶系中超结构的 LiNiO_2 等化合物中，一个金属密排面完全由 Li^+ 组成，另一个则完全由 Ni^{3+} 组成，这些面之间仍然由氧的密排面隔开，如此交换堆积而成。 HNaFe_2 型结构中堆积的顺序复杂， M^+ 有两个氧呈直线

表 2.3 ABO_2 型复合氧化物的结构^[5]

金属原子的配位	构造	例
4 配位 (四面体形)	闪锌矿型超结构	LiBO_2 (高压 变态)
	纤维锌矿型超结构	LiGaO_2
	$\beta\text{-BeO}$	$r\text{-LiAlO}_2$
6 配位 (八面体形)	氯化钠型超结构	
	正方晶系	$\text{LiFeO}_2, \text{LiInO}_2$ $\text{LiScO}_2, \text{LiEuO}_2$
	三方晶系	$\text{LiNiO}_2, \text{LiVO}_2$ $\text{NaFeO}_2, \text{NaInO}_2$
$\text{M}^+ 2$ 配位 (直线形) $\text{M}^{2+} 6$ 配位 (八面体形)	HNaFe_2 型	$\text{CuCrO}_2, \text{CuFeO}_2$

形配位，而 M^{3+} 有 6 个氧配位，作为 M^+ 的金属有 Cu 和 Ag ，作为 M^{3+} 的金属有 Al ， Cr ， Co ， Fe ， Ga ， Rh 等。 PdCoO_2 ， PdCrO_2 ， PdRhO_2 ， PtCoO_2 虽然也有同样结构，但是含 Cu ， Ag 的复合氧化物是半导体，而这些氧化物在沿着金属密排面的方向显示出金属电导性。这些氧化物中 Pd-Pd (Pt-Pt) 键长 (2.83\AA) 同金属 Pd (Pt) 中的值 ($\text{Pd}2.75\text{\AA}$ ， $\text{Pt}2.77\text{\AA}$) 大小相当， Pd (Pt) 除 2 个氧离子配位外在密排面内有 6 个金属离

子配位，在这个金属面内电子发生了非定域化，因此它们作为催化剂引起了人们的注意。

2.2.3 ABO₃型氧化物和ABO₂型氧化物

A ABO₃型氧化物

这类氧化物大体可分为两种。

1) A和B大小相当，同时填入由氧的密排面形成的八面体空隙中。

2) A较大，与O²⁻一起构成密排面AO₃。

前一类复合氧化物以几种氧化物的结构作为其基本结构，如表2.4示。基本结构属于C-M₂O₃型的例子较少，属于刚玉(α -Al₂O₃)型的较多。如图2.8(a)，在刚玉中氧密排六方晶格

表 2.4 ABO₃型复合氧化物的结构^[5] (配位数比A:B = 6:6)

配位数A:B	结 构	例
6:6	C-M ₂ O ₃ 刚玉型	ScTiO ₃ , ScVO ₃
	无序分布(A ³⁺ B ³⁺ O ₃)	FeVO ₃ , MnFeO ₃ , FeCrO ₃ , TiVO ₃
	超结构	
	钛铁矿(A ²⁺ B ⁴⁺ O ₃)	FeTiO ₃ , CoMnO ₃ , CoVO ₃ , NiTiO ₃ , CdTiO ₃
	LiNbO ₃ (A ⁺ B ³⁺ O ₃)	LiNbO ₃
	LiSbO ₃	LiSbO ₃
	缺陷烧绿石	PbReO ₃ , BiYO ₃ 等
12:6	AO ₃ 密排结构	参见表2.5

形成的八面体空隙中，有2/3被Al³⁺占据，保持了电荷平衡。ABO₃复合氧化物中两种金属离子的分布状况根据A和B的电荷而不一样。当都是3价时，它们无序分布，M²⁺M⁴⁺O₃和

$M^+M^{5+}O_3$ 时则有序分布，各为钛铁矿 ($FeTiO_3$) 型和 $LiNbO_3$ ，

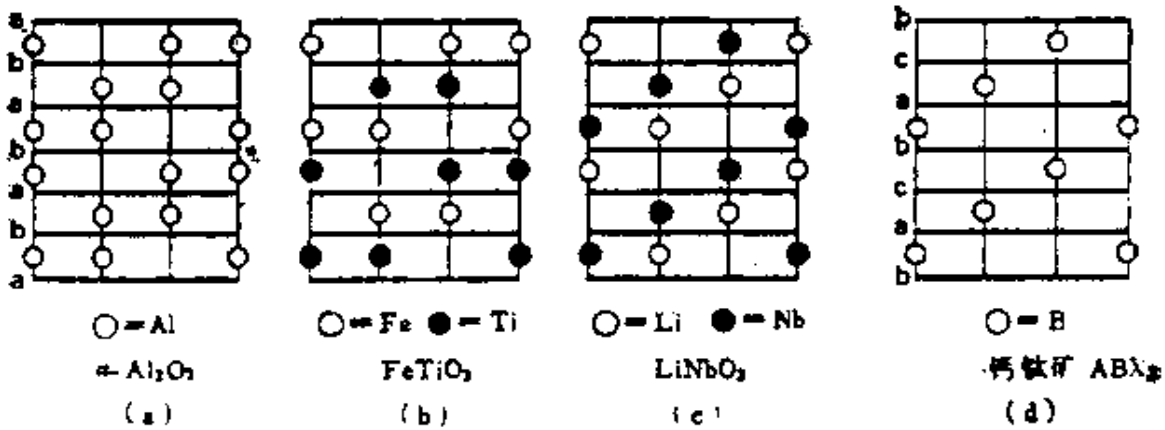


图 2.8 ABO_3 型复合氧化物中氧的密排面和金属面的堆积，一氧的密排面， \bigcirc 和 \bullet 表示金属面，它们不是最密排列，只有 $2/3$ 被占据。(d) 中一 AO_3 密排面， \bigcirc 代表 B 金属面。

型 [图 2.8(b), (c)]。 $LiSbO_3$ 型虽然同 $LiNbO_3$ 有相似的堆积状态，但在金属面内 2 种金属的排列不一样。 Al_2O_3 还有 γ 型晶体结构，但是 ABO_3 型复合氧化物都不以这种结构作为基本结构。将部分氧离子从烧绿石结构 $A_2B_2O_7$ 中拿走，成为 $A_2B_2O_6$ 结构 ($A_2B_2O_{7-x}$, $x=1$)。此时氧的排列是立方密堆积，虽然从这点来看与 $\gamma-Al_2O_3$ 的结构相关，但是 A 和 B 的配位数都仍然是 6。

其次当 A 比 B 大，但与 O^{2-} 大小相当，则 A 和 O 形成 AO_3 密排面，B 则进入两个密排面 AO_3 之间 [图 2.8(d)]。根据密排面 AO_3 重迭堆积方式的不同，形成表 2.5 所示的各种结构。A 被同一面上的 6 个氧和上下层各 3 个氧包围，配位数是 12。处于层间的 B 离子被 6 个氧包围，形成了 BO_6 八面体。表 2.5 中钙钛矿型结构最为重要，例如所谓钛酸钡* $BaTiO_3$ 的强铁电性与其结构的关系，已为人们熟知。

最近钙钛矿型晶体 $LaCoO_3$, $La_{1-x}Pb_xMnO_3$ 等的催化性质引起了人们的注意，利用它们作为氧同位素交换反应和汽车尾气

* 由于不存在独立的 TiO_3 离子，按含氧酸盐分类不妥。

中 CO 及烃类完全氧化反应的催化剂, 都已进行了研究^[7~10]。

表 2.5 具有 AO_3 密排面的 ABO_3 型氧化物的结构^[5]

(配位数比 $A:B = 12:6$)

循环单位 包括的层数	密排面堆 积类型	BO_6 八面体共面 连接	例
2	h	连接成链状	$BaNiO_3$
3	c	不存在	钙钛矿型 $BaTiO_3$ (立方)
4	hc	所有八面体成对连接	$BaMnO_3$ (高压相)
5	hhccc	不存在	$Sr_2Ta_2O_{11}$
6	hcc	存在孤立八面体和成 对八面体	$BaTiO_3$ (六方)
8	ccch	不存在	$Sr_2Re_2SrO_{11}$
9	chh	三个八面体为一群	$BaRuO_3$
12	hhcc	不存在	$A_2Re_2BO_{11}$ ($A = Sr, Ba,$ $B = Mg, Zn, Co$)

* h 代表 *abab* 型, c 代表 *abcabc* 型堆积。

B ABO_3 型氧化物

这类化合物结构多种多样, 有 A, B 都是 4 配位的类硅石结构, 有存在酸根 BO_4 离子的含氧酸盐。这些结构如表 2.6 示, 用作氧化催化剂的有 Mo, W, V 等元素的含氧酸盐。其中 Bi_2 (MoO_4)₂ 在后面将要详细叙述, 它是将白钨矿晶格中金属离子位置的 $2/3$ 以 Bi^{3+} 填充后的结构。

2.2.4 AB_2O_7 型氧化物

尖晶石型复合氧化物, 原硅酸盐、钨酸盐等含氧酸盐, 都属于这类氧化物。根据 A 和 B 的配位数来分类, 如表 2.7 示。

表 2.6 ABO₄ 型氧化物的结构^[5]

配位数 A : B		结 构	例
4	4	类硅石	BPO ₄ , BeSO ₄
	6	CrVO ₄ α -MnMoO ₄	CrVO ₄ , ZnCrO ₄ α -MnMoO ₄
	8	白钨矿 (CaWO ₄) 褐钨铋矿 锆石 (ZrSiO ₄) 硬石膏 (CaSO ₄)	CaWO ₄ , CaMoO ₄ M ^{III} NbO ₄ , M ^{III} TaO ₄ CaCrO ₄ , YVO ₄
	12	重晶石 (BaSO ₄)	
6	6	金红石 (无序分布) 黑钨矿 歪扭黑钨矿 CoMoO ₄	CrVO ₄ (高压相), AlAsO ₄ FeVO ₄ (高压相), FeWO ₄ , MnWO ₄ , NiWO ₄ CuWO ₄ CoMoO ₄
(4)	8	缺陷白钨矿	Bi ₂ (MoO ₄) ₃ , Eu ₂ (WO ₄) ₃

表 2.7 AB₂O₄ 型氧化物的结构^[5]

A 配位数 \ B 配位数	B 配位数			
	4	6	8	9 或 10
4	硅铍石 (Be ₂ SiO ₄)	橄榄石 [(Mg, Fe) ₂ SiO ₄] 尖晶石 (MgAl ₂ O ₄)	K ₂ WO ₄	β -K ₂ SO ₄
6				K ₂ NiF ₄
8		CaFe ₂ O ₄ , CaTi ₂ O ₄		

理想的正常尖晶石结构中，在氧的立方密堆积晶格中，A原子占据四面体空隙，B原子占据八面体空隙。氧则有4个金属配位，其中3个处于八面体中，剩下一个处于四面体中。尖晶石类型中有强磁性*的物质具有反尖晶石结构。

尖晶石型化合物由于上述结构上的特点，它的催化作用引起人们广泛注意。最近 Zanderighi^[11] 等考察了正常尖晶石 NiCr_2O_4 ， CoCr_2O_4 ， MnCr_2O_4 和反尖晶石 NiFe_2O_4 ， CoFe_2O_4 ， MnFe_2O_4 上丙烯完全氧化的活性，正常尖晶石活性比反式高，并且3个正常尖晶石上活性几乎相同，这表明6配位的 Cr^{3+} 是活性中心，3种反尖晶石上反应活化能的大小顺序是 $\text{Mn}^{2+} < \text{Ni}^{2+} < \text{Co}^{2+}$ ，这被解释为催化活性受到了金属离子配位数和能量状态等因素的影响。

2.2.5 硅酸盐

硅酸盐的基本单位是 SiO_4 四面体，四面体之间通过共有氧原子以各种方式互相连接，形成种种结构。硅酸根离子的结构形式这里不再介绍。

硅酸盐中，金属离子容易被外来的荷电和大小相似的离子置换，形成了复杂的结构。例如橄榄石原来是 Mg_2SiO_4 原硅酸盐， Mg^{2+} 容易被 Fe^{2+} 同形置换，生成一系列组成为 $\text{Mg}_{2-x}\text{Fe}_x\text{SiO}_4$ 的盐。除金属离子外， Si^{4+} 也特别容易被 Al^{3+} 同形置换生成所谓硅铝酸盐。这时由于用3价的 Al^{3+} 置换了4价的 Si^{4+} ，为了保持电中性，在氧化物的体相和表面将引入 H^+ ， Na^+ 或 K^+ 这样的1价离子，这里的 H^+ 起到了 Brønsted 酸中心的作用。

硅铝酸盐中有长石，方钠石，沸石 (Zeolite) 等。尤其沸石一类具有奇异的孔筛结构，结构中孔穴内的阳离子很容易同外来阳离子互相交换。

作为 Al_2O_3 - SiO_2 二组份化合物，有多铝红柱石 $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot$

* “强”恐为“亚”之误。反尖晶石结构特点是2价离子同半数3价离子调位，由于A位和B位之间自旋的反平行排列，这将形成亚铁磁性物质。——译者注

2SiO_2 ，还有 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 化合物，已知它有硅线石，红柱石，蓝晶石三种变态^[12,13]，但在常压下都不稳定。后两者中铝的配位数虽然不同，但都可以看作是硅酸铝，而硅线石 $\text{Al}(\text{AlSiO}_5)$ 中Al的半数置换了 Si^{4+} 的位置，Si和Al的四面体通过三点共有构成了双链结构。多铝红柱石有与此类似的结构，包含了许多4配位的 AlO_4 基团。这样，硅线石和多铝红柱石是一种硅铝酸盐，但是，由于 Al^{3+} 有配位6个氧原子的强烈倾向，所以它与Na盐、Ca盐等不同，没有离子交换能力。多铝红柱石结构同固体酸性有着重要的联系（参见5.3）。

2.3 氧化物催化剂晶体结构的特点

2.3.1 晶体结构的特点

谈到催化活性显著的物质对反应物的吸附能力和反应性时，要涉及一个问题：具有什么晶体结构特点的单组份和复合氧化物才会具有活性？下面举出与晶体结构有关的因素。首先从体相来看，有金属-氧键的离子性、共价性，依赖于d电子的配位结构，缺陷结构，结构中原子扩散移动性质或者活动性，以及是p型还是n型半导体等。其次从氧化物表面来看，有露出表面的原子，超晶格结构，表面的成键和组成状态，原子价的变化，表面缺陷，悬空键，半导体的表面能级，结构中原子在表面的扩散移动性质，氧的同位素交换反应活性等（这些表面问题将在第4章叙述）。氧化物催化剂在上述方面如果表现出特点，就可以同催化活性结合起来研究。但是，关于氧化物催化剂与晶体结构相关联的系统理论尚未形成，这里只好举出一二个氧化物催化剂的例子来说明它们同结构的关系。

2.3.2 氧化铁的结构和活性

铁氧化物中与多相氧化反应有关的是 Fe_3O_4 （磁铁矿）和

Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 常见相是 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (磁赤铁矿)。 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 作为磁带材料已经很好地被研究过，它是在较低温度下氧化得到的亚稳定相，400℃ 以上加热就不可逆地转变为 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ，这些关系如图 2.9 示。我们的兴趣是与多相氧化的关系，这些晶体结构都与多相氧化活性有关。

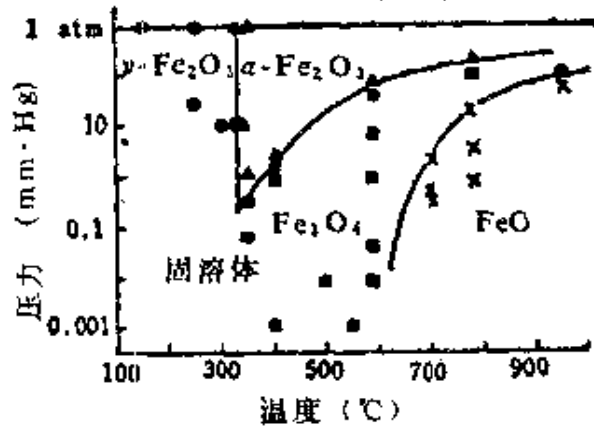


图 2.9 铁表面氧化物生成同温度和压力的关系^[14]

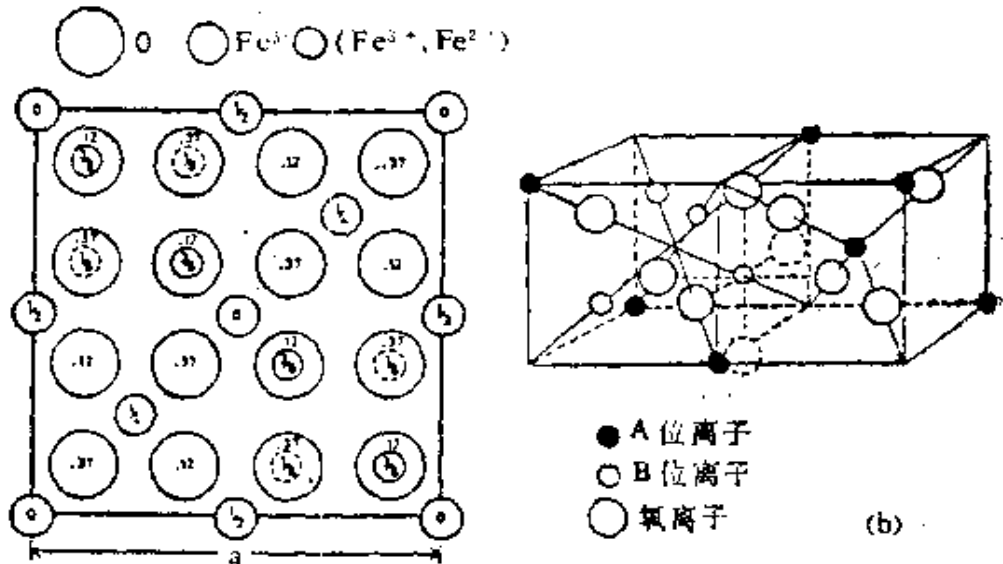
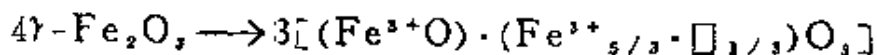


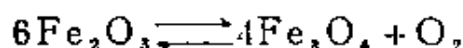
图 2.10 Fe_3O_4 晶体结构(a)和2种金属离子位(b)。 (b)中只绘出单位晶胞的1/4。

Fe_3O_4 已知是反尖晶石结构 (立方晶系 $a = 8.390 \text{ \AA}$)，氧的四面体中心(A位)是 Fe^{3+} ，而氧的八面体中心(B位)是 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} (图2.10)。低温下氧化得到的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 结构与 Fe_3O_4 非常相近，可以表示为



式中， \square 代表阳离子缺位，即 Fe_3O_4 中B位 1/6 形成缺位后的结

构，单位晶胞大小($a = 8.350 \text{ \AA}$)则与 Fe_3O_4 几乎相同。相反 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 属刚玉型三方晶系结构， Fe^{3+} 处于氧离子近于六方密堆积的空隙中，大致被6个等距离的氧包围。这种结合形式的差别在金属-氧键能上表现为 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的值较小。 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 中此值为 -196.4kcal/mol ，而 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 中是 -191.7kcal/mol (Fe_3O_4 中是 -266.8kcal/mol)。另外，按反应



比较氧的解离平衡压力(600°C)， $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 是 $10^{-15.8}$ 托， $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 是 $10^{-8.8}$ 托^[11]。总之， $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 中的氧与 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 相比在热力学上具有较高的化学势，因此认为在催化活性上会有不同反映。实际

中实验的确证实了这一点。

图 2.11 是御園生等人^[16]的结果，报告了 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和由 Fe_3O_4 氧化得到的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 上丁烯-1的还原反应活性。 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 明显要比 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 活性高，即 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 所含的晶格氧反应活性高。除铁氧化物外，与 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 同 Fe_3O_4 相类似的结构关系在 $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$ 和 Mn_3O_4 之间也存在，估计它们也会表现出相同的现象。

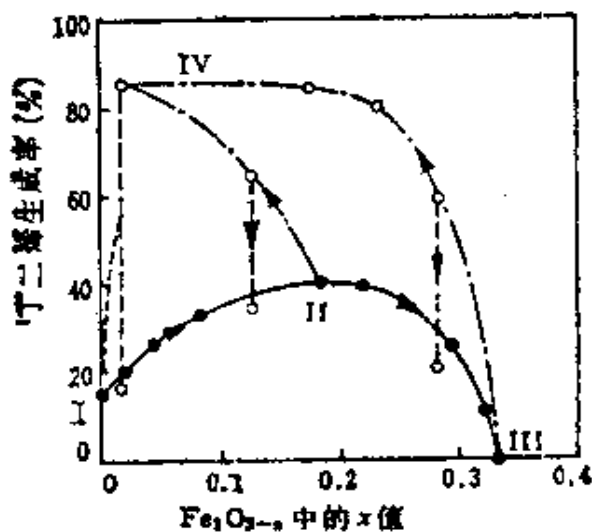


图 2.11 氧化铁还原再氧化时丁烯-1反应活性的变化^[16]

- I, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, III, Fe_3O_4 , IV, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$
- $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 逐步还原时的活性
- - -→ 经 N_2O 或氧再氧化后催化剂产生的活性
- · · → 400°C 加热引起催化剂活性陡降

2.3.3 V_2O_5 的结构和活性

V_2O_5 广泛用作 SO_2 氧化，制造无水苯二甲酸等反应的主催化剂。它在氧化催化剂中占有非常重要的地位，历来已进行了不少研究。 V-O 系状态图范围从容易还原的 V_2O_5 到 V_2O_3 止，这一状态图主要是Anderson^[17]，小菅^[18]可知等人^[19]研究的结果，

现在的形式如图 2.12 示, 可以知道存在着多种氧化物, V_2O_3 和

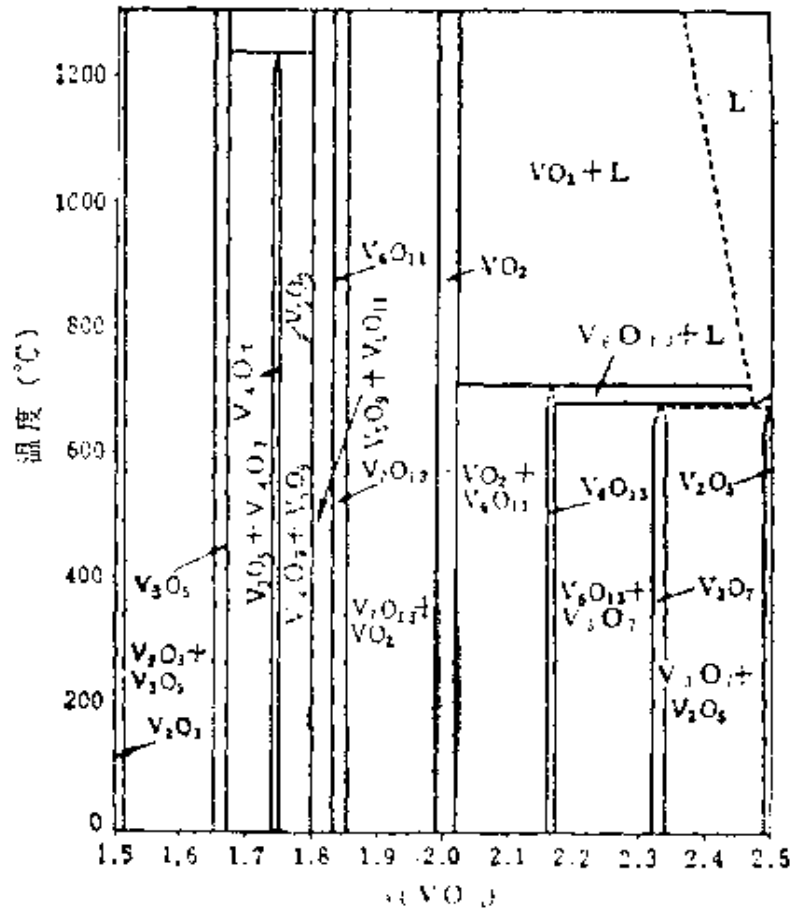


图 2.12 V_2O_3 - V_2O_5 系状态图根据其它研究者, 还存在有 V_4O_9 相, L 代表液相 V_2O_5 之间, 存在着可用通式 V_nO_{2n-1} ($3 \leq n \leq 9$) 表示的同族化合物 (Magnéli 相)^[17-20], 而从 VO_2 到 V_2O_5 之间, 已知有 V_6O_{11} ^[21], V_8O_{17} ^[18], V_9O_{17} ^[18]。由于存在着多种氧化物, 所以历来考虑 V_2O_5 催化作用时, 不少观点认为 V_2O_5 同接近它的低价氧化物之间发生了氧化还原循环^[22]。但是根据我们^[23]的热力学考察, 宏观氧化还原机理在能量方面不合理, 加上氧化物的非化学计量特性, 看来从 V_2O_{5-x} 中 x 很小的增减来设想催化剂的氧化还原循环比较妥当 (参见第 1 章)。这一设想被一些研究结果所支持。

Byström^[24] 给出 V_2O_5 的晶体结构, 如图 2.13 示。过去 Ketelaar 提出过与此略不相同的结构, 但是 Byström 结构已被 Bachmann 等人^[25]所确证, 基本结构如图 2.13(a) 示, 由 (010) 晶面平行地堆积, 晶面通过氧原子松散地结合起来。每个 V 原子

如图(b)示, 共被 6 个氧原子包围, 但与正规的八面体相差较大, 实际上只有 5 个氧原子配位. 这 5 个氧原子保持各种不同的 V—O 键长, 尤其是与晶面垂直的键很短, 只有 1.58 Å, 是很强的双键. 多罗间, 寺西^[2, 6]最早指出, V_2O_5 系催化剂的氧化活性同这个双键氧关系密切. V=O 键的伸缩振动在红外吸收带中位置是 1019 cm^{-1} , 将 MoO_3 等助催化剂加入后, 这一吸收位置将会移动.

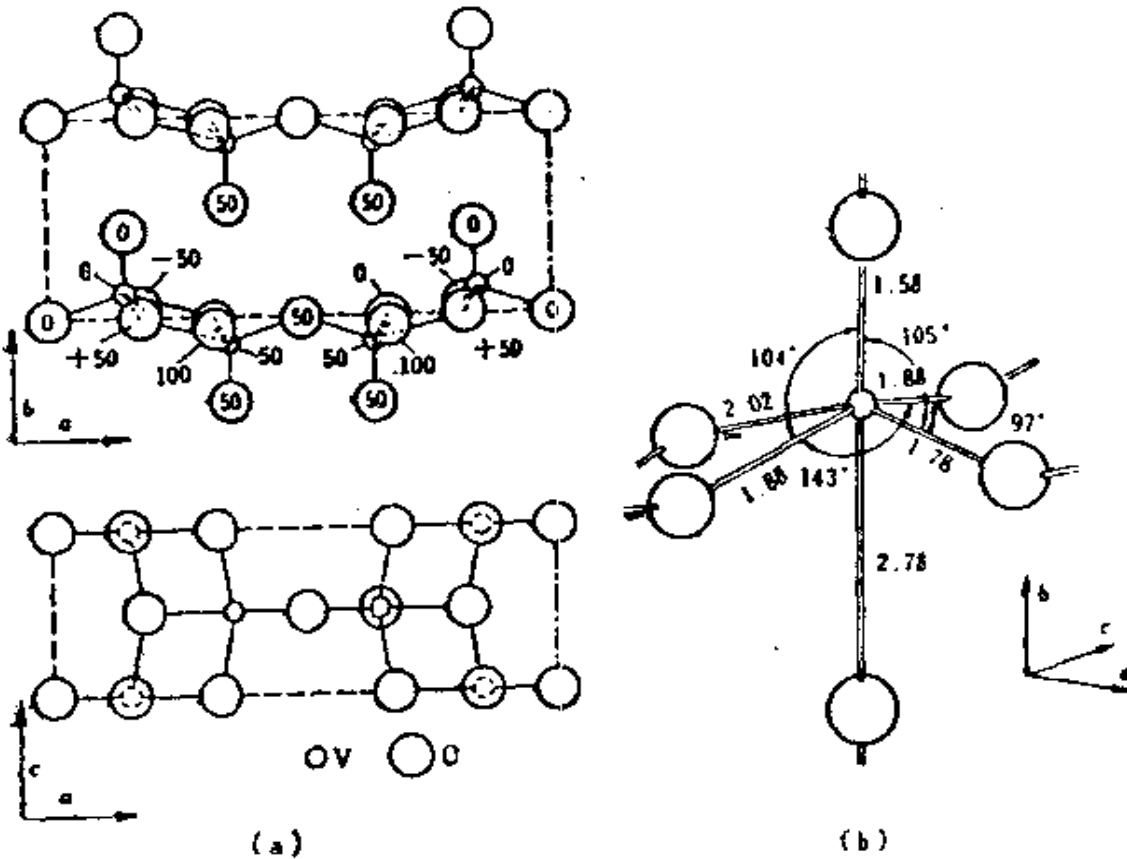


图 2.13 (a) V_2O_5 晶体结构及 (b) V 离子的氧配位^[24, 2]
 $a = 11.519\text{ Å}$, $b = 4.373\text{ Å}$, $c = 3.564\text{ Å}$ (斜方晶系) 0, +50, -50, 100 是 c 轴的坐标.

为了理解 V_2O_5 和低价氧化物的同构关系, 利用理想模型较易说明. 图 2.14(a) 是 V_2O_5 理想结构 (001) 面的投影, 即 V 原子的氧配位近似看作不歪扭的正八面体, 由此立即可以看出, 在共点或共棱连接的八面体中间, 沿着与 c 轴平行的方向存在着空洞. 这样的空洞在 b 轴方向以及 $\langle 101 \rangle$ 方向也存在. 空洞使得结构中离子的移动. 特别是氧离子的扩散容易, 由此可以看出它们

对 V_2O_5 的催化作用有着重要意义。相关的化合物 $Na_xV_2O_5$ (vanadium bronzing)中也有这样的空洞结构关系。

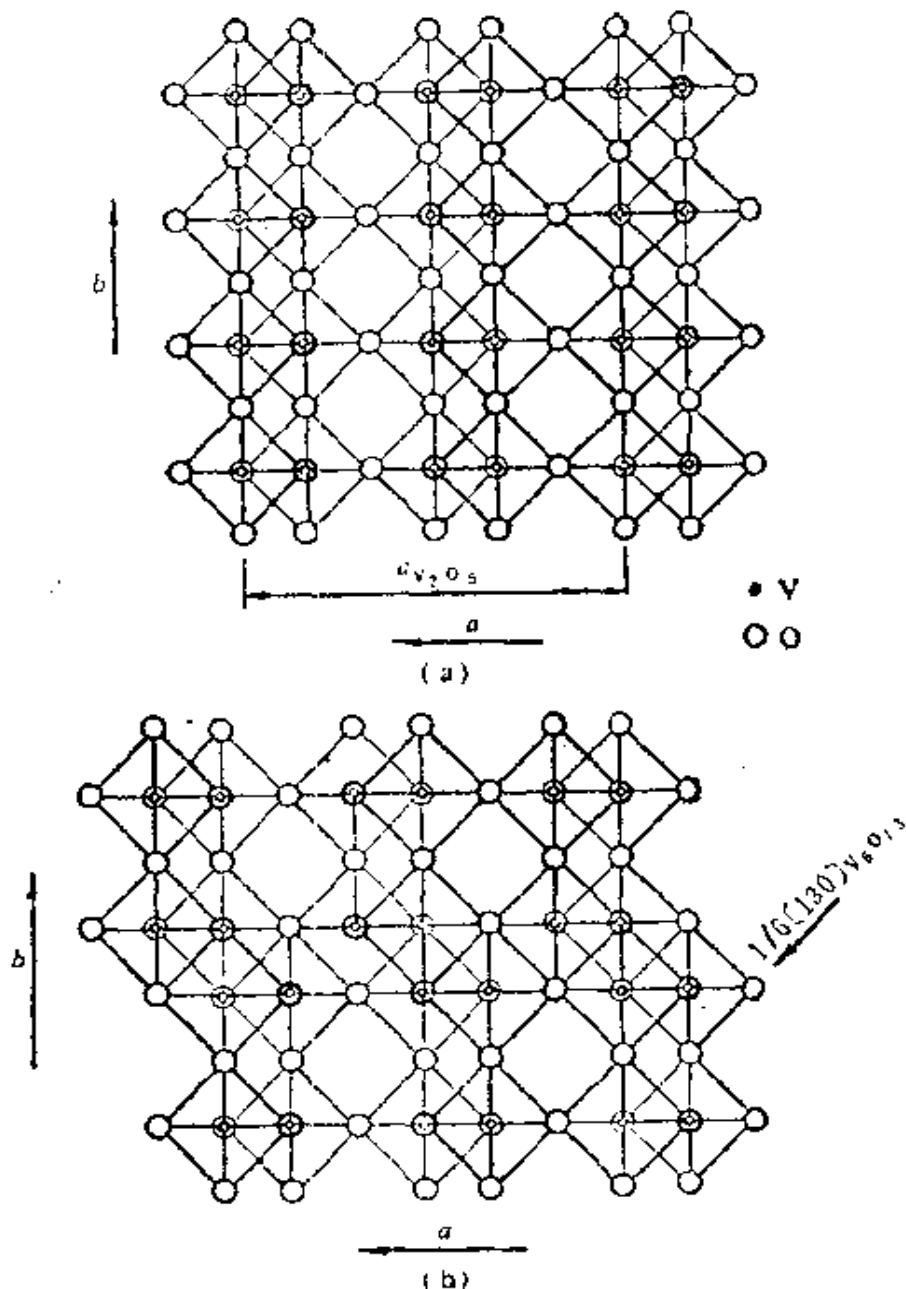


图 2.14 理想化的 V_2O_5 (a)及 V_6O_{13} (b)的(001)面投影图

有趣的是同低价氧化物的结构关系。 V_6O_{13} 的(001)面投影如图2.15所示,其理想结构如图2.14(b)示。这一理想结构可以看成是 V_2O_5 理想结构中引入的剪切结构(shear structure, 参见3.2.1)。如前述 V_2O_5 的(010)面有由V和O组成的晶面以及

仅含 O (这些氧都是双键氧) 的晶面, 在后一种面中除去每第三个面所含的全部氧 [引入 (010) 剪切面], 剪切矢量 $b = 1/6[1\bar{3}0]_{V_2O_5}$, 即成为 V_6O_{11} 的理想结构。实际中已经确证, 由 V_2O_5 还原生成的 V_6O_{11} 同母相 V_2O_5 保持着这样的拓扑派生关系^[27]。从 V_2O_5 还原得到的 V_4O_7 也同 V_2O_5 保持着拓扑派生关系, 按照 Colpaert 等人^[27], 根据 V_2O_5 和 V_6O_{11} 的关系类推, 在 V_2O_5 氧的 (010) 面中从第四面中切入横断面 (剪切矢量同前), 即可得到 V_4O_7 的

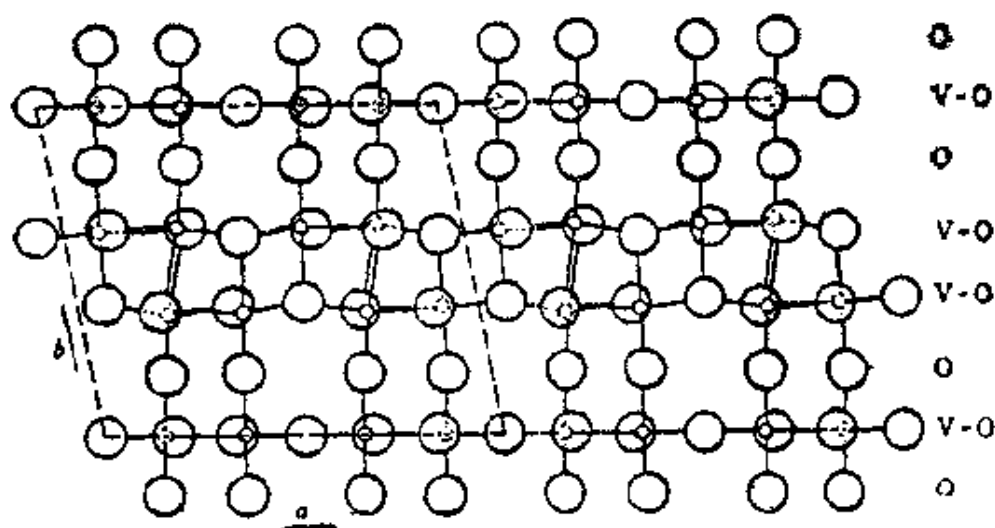
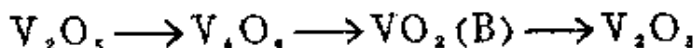


图 2.15 V_6O_{11} 晶体结构的 (001) 面投影图

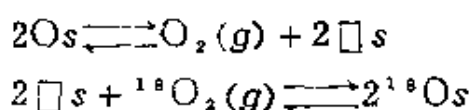
结构。最近报道, 210~400°C 用氢气等还原 V_2O_5 , 得到了与历来报道的 VO_2 结构不一样的 $VO_2(B)$, 其反应按下列步骤进行^[28]



$VO_2(B)$ 解析来看, 是在 V_2O_5 中将氧的 (010) 面每隔 1 个剪切后所引入的结构 (剪切矢量 $b = \frac{1}{6}[1\bar{3}0]$)。

由上, V_2O_5 还原时, 基于氧 (010) 面的剪切结构, 得到了一系列低价氧化物, 这说明, 1) V_2O_5 中双键氧在还原时首先除去, 2) 双键氧的除去是有规则的, 3) 此时 V_2O_5 仍保持了它的基本结构。氧从 V_2O_5 脱离或者吸附, 均以上述结构关系作

为背景。用气相 O^{18} 标记同位素同 V_2O_5 进行氧交换反应，530℃ 以上，所有晶格氧都同样地参与交换，此时氧化物结构中氧离子从表面到内部或者从内部到表面移动迅速，交换反应的控制步可用表面交换过程来表示，同时交换反应优先以 R^* 机理进行，即一个气相分子同固相中两个氧离子发生交换。535℃ 时交换速度为每分钟每平方厘米 8×10^{14} 个分子，相当每一分钟 V_2O_5 平行(010)面的表面上有 0.6 层氧发生了交换。令表面氧为 O_s ，表面氧缺位为 \square_s ，则平衡方程为



重要的是必须有两个以上相邻的氧缺位 \square_s 存在，这一点很容易同前面 V_2O_5 双键氧除去有规则地关联起来。结构中迅速的扩散，可以从前述空洞的层状构造得到解释。

最近报道从理论上计算了 V_2O_5 的电子结构^[29]。 V_2O_5 是具有氧缺陷(缺位)的 N 型半导体，通常由于 V^{4+} 显示弱的顺磁性，在空气中即使加热到 100℃ 也可给出宽的 ESR 信号。虽然在粉末样品中看不到 ${}^{51}V$ (核自旋 $I = 7/2$) 的超精细结构(hfs)，但是附载在 Al_2O_3 上，添加 K_2SO_4 或者 MoO_3 后会出现 8 条 hfs 线，由此可以知道 V^{4+} 以原子状态分散的情况。添加 MoO_3 是由于 Mo^{6+} 置换了 V^{5+} ，为了保持电中性而生成了 V^{4+} 。如果使用 V_2O_5 单晶，在氧缺位生成方面可以得到更有意思的信息。Gillis 等人^[30] 在磁场平行 b 轴时，得到了具有 15 条 hfs 线的 ESR 信号，显示出在 1 个 V^{4+} 附近有 V^{5+} 和它相互作用[图 2.16(b)]。他们提出了双键氧缺位与它上下 (b 轴方向) 两个 V 离子 (V^{4+} 和 V^{5+}) 相互作用的模型，以此作为顺磁中心。広田等人^[31] 也是在平行 b 轴的 ESR 信号中，发现除上述外还有约 29 条[图 2.16(a)] 或者约 57 条线的 hfs 结构，它们的顺磁中心如图 2.16(c) 示，可以通过各自存在着 2 个或者 4 个氧缺位，并且 1 个 V^{4+} 同附近的 3 个或者 7 个 V^{5+} 同等程度地分担电荷来说明。这一结果表明，双键氧缺位的生成不

仅使一个V离子还原，而是对2个，4个或者8个V离子的组合

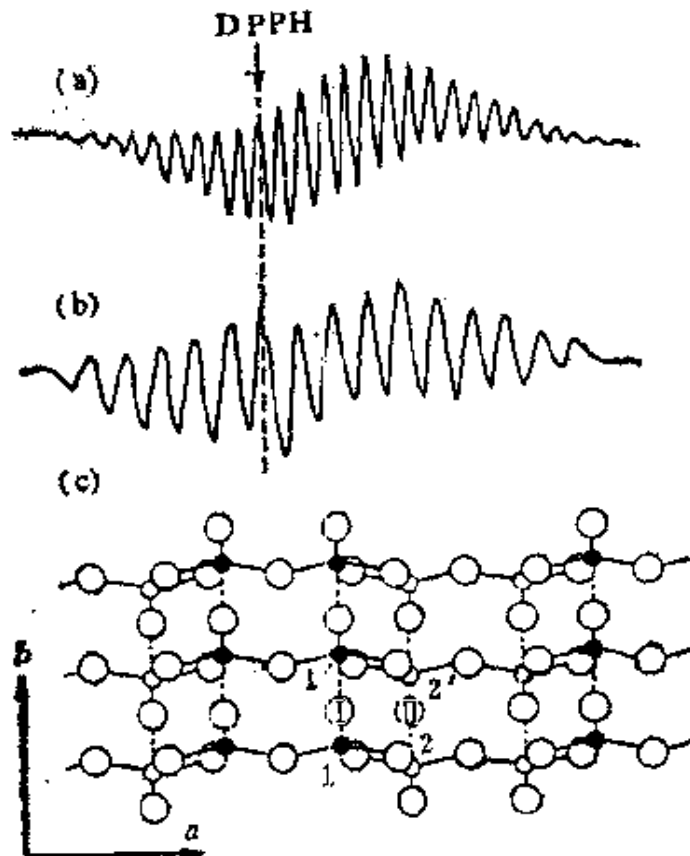


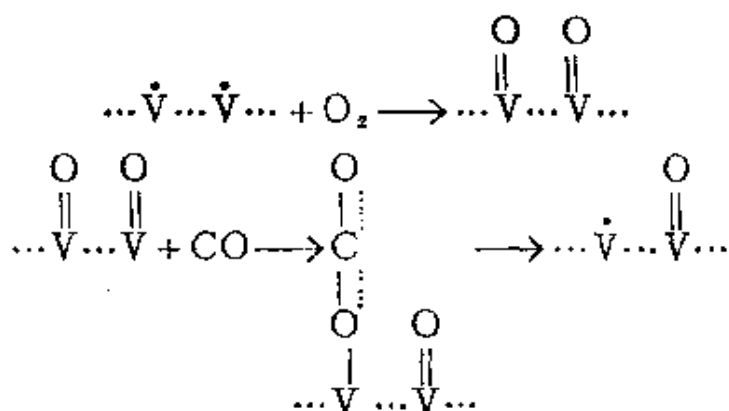
图 2.16 V_2O_5 单晶中依赖于氧缺位的ESR谱图和它的模型^[10]。DPPH，基准物质二苯苦基肼。

(a), (b): V离子组合形成的氧缺陷的ESR谱图

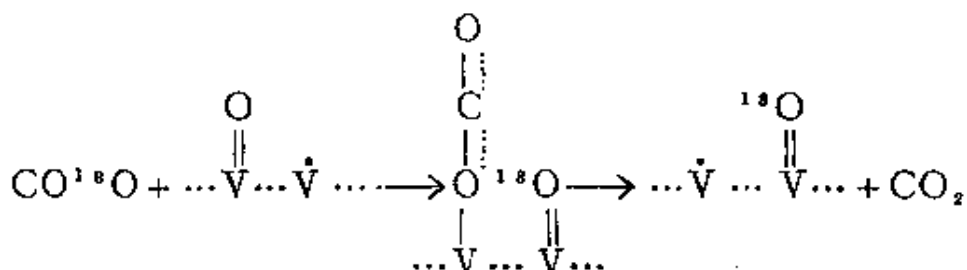
(c): 顺磁中心模型, I, II代表氧离子缺位, 1, 1', 2, 2', 代表V离子。相应(b)的顺磁中心是1 1', 相应(a)的顺磁中心是1 II 1' 2 II 2'

产生了影响。尤其有意思的是，这样的组合是在特定的晶面内生成，由此说明，这样的缺位生成，意味着向前述 V_6O_{11} ，或者 V_8O_{13} 结构的接近。

広田等^[11]根据上述氧缺位模型，解释了利用示踪 ^{18}O 的CO氧化反应动力学实验结果。氧中有标记 ^{18}O 时，虽然随着反应氧分压减小，但是气相氧中同位素比例基本不变（ R^* 机理），由此说明 O_2 一旦吸附后，在强解离吸附中有的由于反应消耗掉，有的作为晶格氧填入晶格，不会再以 O_2 形式返回气相。以2个以上相邻的氧缺位作为氧的吸附中心，有



这可以认为同作者观察不到氧的升温脱附谱图一致。此外，CO₂很容易同晶格氧发生同位素交换，可以考虑是如下机理



这种情况下初期一般是双键氧优先参与氧交换，但是 IR 研究指出，长时间反应后，在—V—O—V—这样结合中的晶面上的氧也发生了交换。这意味着还不能断定仅仅只有 V=O 这样的氧才具有活性。

由上，V₂O₅系催化剂的氧化活性与基于层状结构的V=O键密切相关。它的催化作用本质可以这样理解，双键氧同反应物反应生成了氧缺位，气相氧又填充缺位使之消灭，如此循环往复。

2.3.4 Bi₂O₃-MoO₃系二组份氧化物

该系结晶化学同烯烃的催化氧化有重要关系，它对烯烃烯丙基型部分氧化的卓越活性同形成钼酸铋含氧酸盐型化合物有关^[33]。仅仅一个钼酸铋结构已够复杂，并且根据组成及Mo的氧配位(四面体形4配位或者八面体形6配位)还存在着各种各样的化合物。江蕙等人^[34]考察了这一体系的相平衡图，如图2.17示。

由图可知存在着Bi/Mo原子比为2/3, 1/1, 2/1, [有低温相(钼铋矿)和高温相两种变态], 3/1 (有低温相和高温相两种变态)和6/1的化合物, 还存在着Bi/Mo=14/1的化合物。另外据报道^[3,5]还有Bi/Mo=4/1的化合物, 对烯烃部分氧化有活性的催化剂是 $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{MoO}_3$, $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{MoO}_3$ 及两种 $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{MoO}_3$, 共4个化合物, 由此推断, 对这一反应有活性的催化剂组成范围是Bi/Mo=2/1-2/3。历来将这3个不同组成标记为 α, β, γ , 低温相和高温相则进而区分为 $\gamma(L)$ 和 $\gamma(H)$ 。 β 是高温下液相与 $\gamma(H)$ 的包晶反应生成物。 $\gamma(L)$ (钼铋矿)在540°C以下会分解为 α , 但是分解速度非常慢, 即使室温下也较稳定。 $\gamma(H)$ 的生成也是包晶反应, 虽然它在600°C以下向 $\gamma(L)$ 转变, 但是速度很慢, 这一

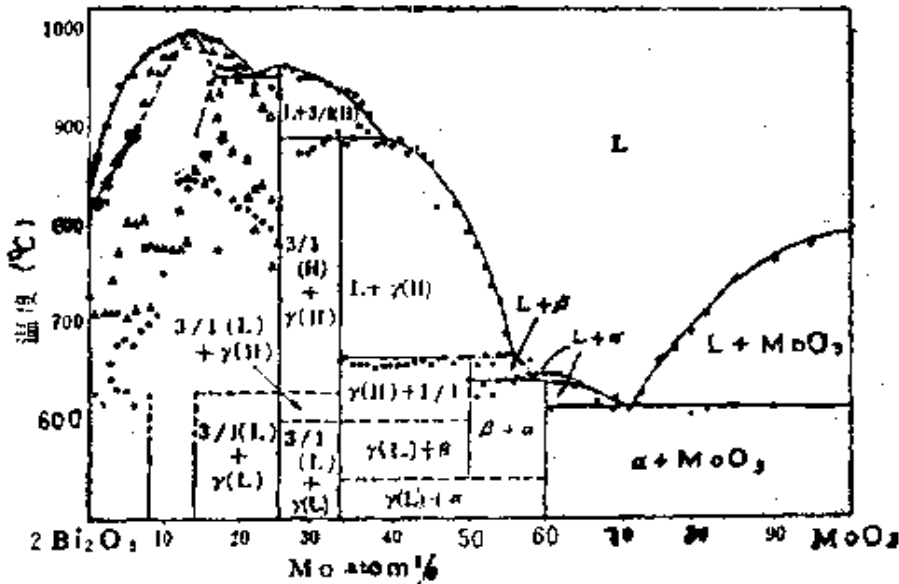


图 2.17 Bi_2O_3 - MoO_3 系状态图

●: 降温测定 Δ : 升温测定

$\alpha, \text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{MoO}_3$ $\beta, \text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{MoO}_3$ $\gamma, \text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{MoO}_3$ L, 液相
(L), (H)代表低温型和高温型

高温相在室温下也十分稳定。Bi/Mo 比值大于 3/1 的区域很复杂, 有许多不清楚的地方。

结构情况汇入表2.8中, $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{MoO}_3$ (α) 的晶体结构同图

表 2.8 Bi₂O₃-MoO₃ 系化合物

Bi/Mo 原子比	化 学 式		晶体结构	Mo 的 配位数	Mo 多面体 共有氧形式	文 献
	复合氧化物形式	含氧酸盐形式				
0/1	MoO ₃	—	层状结构	6	共点和共棱	[4]
2/3	Bi ₂ O ₃ ·3MoO ₃	Bi ₂ (MoO ₄) ₃	缺陷白钨矿	4	没有	[36]
1/1	Bi ₂ O ₃ ·2MoO ₃	—	层状结构 (?)	6 和 4	八面体间共点	[37, 38]
2/1	Bi ₂ O ₃ ·MoO ₃	—	钼铋矿 (层状结构)	6	共点	[39]
3/1	3Bi ₂ O ₃ ·2MoO ₃	(BiO) ₂ MoO ₄	高温相 ? (有高温相 和低温相)	4 ?	没有 ?	[40] [34]
4/1	2Bi ₂ O ₃ ·MoO ₃	?	?	4?	没有	[33, 35]
6/1	3Bi ₂ O ₃ ·MoO ₃	?	?	4?	没有	[33]
≈14/1	≈7Bi ₂ O ₃ ·MoO ₃	?	?	?	?	[34]
1/0	Bi ₂ O ₃	—	α-Bi ₂ O ₃	—	—	—

2.18虚线所示的正方晶系白钨矿结构密切相关，是后者晶格中阳离子位的 $2/3$ 被 Bi^{3+} 占据后的结构。Mo的配位数是4，以独立的 MoO_4^{2-} 离子形式存在，因此可用含氧酸盐 $\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_3$ 来表示。Mo—O键长从 1.65 \AA 到 1.95 \AA ，O—Mo—O键角值在 $97^\circ \sim 144^\circ$ 范围内，因此 MoO_4 是相当歪扭的四面体。Mo周围的4个氧原子中距离最远的与邻接的Mo相距为 2.09 或 2.25 \AA ，由此可以看做同时向两个Mo原子配位，这样Mo也可以考虑成是歪扭的三角双锥体形5配位。 MoO_4^{2-} 离子中与 MoO_3 一样存在着双键氧，它的键长是 1.65 \AA ，比 MoO_3 中的 $1.8 \text{ \AA}^{[6]}$ 要短一些，双键氧的

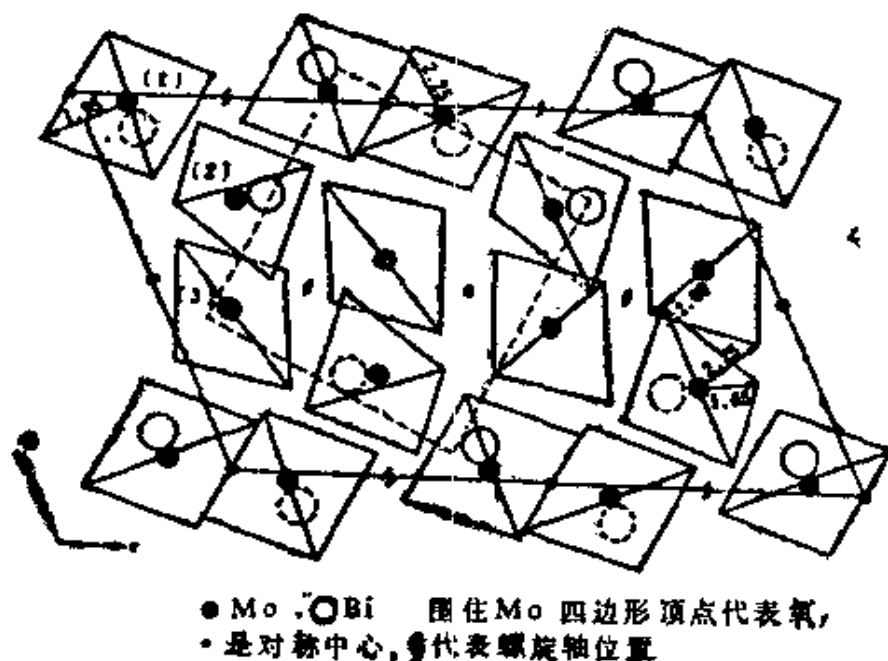


图 2.18 $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{MoO}_3$ 的晶体结构[(010)面投影]^[36]虚线正方形表示同理想白钨矿结构的关系,1个 MoO_4 离子内 Mo—O = $1.65 \sim 1.95 \text{ \AA}$ (4个), LO—Mo—O = $97 \sim 144^\circ$, 同相邻 MoO_4 中 O 的 Mo—O = 2.09 或者 2.25 \AA (1个). ($a = 7.719, b = 11.502, c = 11.982 \text{ \AA}, \beta = 115.29^\circ$)

存在还表现在 IR 谱中 900 cm^{-1} 左右有复杂的吸收带。另一方面 Bi^{3+} 的配位数是8，它有4个 Bi—O键长为 $2.09 \sim 2.60 \text{ \AA}$ ，与 $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 和 $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 中的键相当，另外4个在 $2.72 \sim 2.93 \text{ \AA}$ 之间，

* MoO_3 中 Mo—O 键长: Mo=O, 1.8 \AA ; Mo—O, $1.85, 2.05$ (2个), $2.1, 2.35 \text{ \AA}$ 。

是较长的弱键。

对 $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{MoO}_3$ (β)，最初根据Ermann等^[37]认为是白钨矿型结构，但是正确的结构并不清楚。Grzybowska等^[38]比较了IR谱图，推断这个化合物中有 MoO_6 八面体和 MoO_4 四面体，它们一起构成了一个层面。

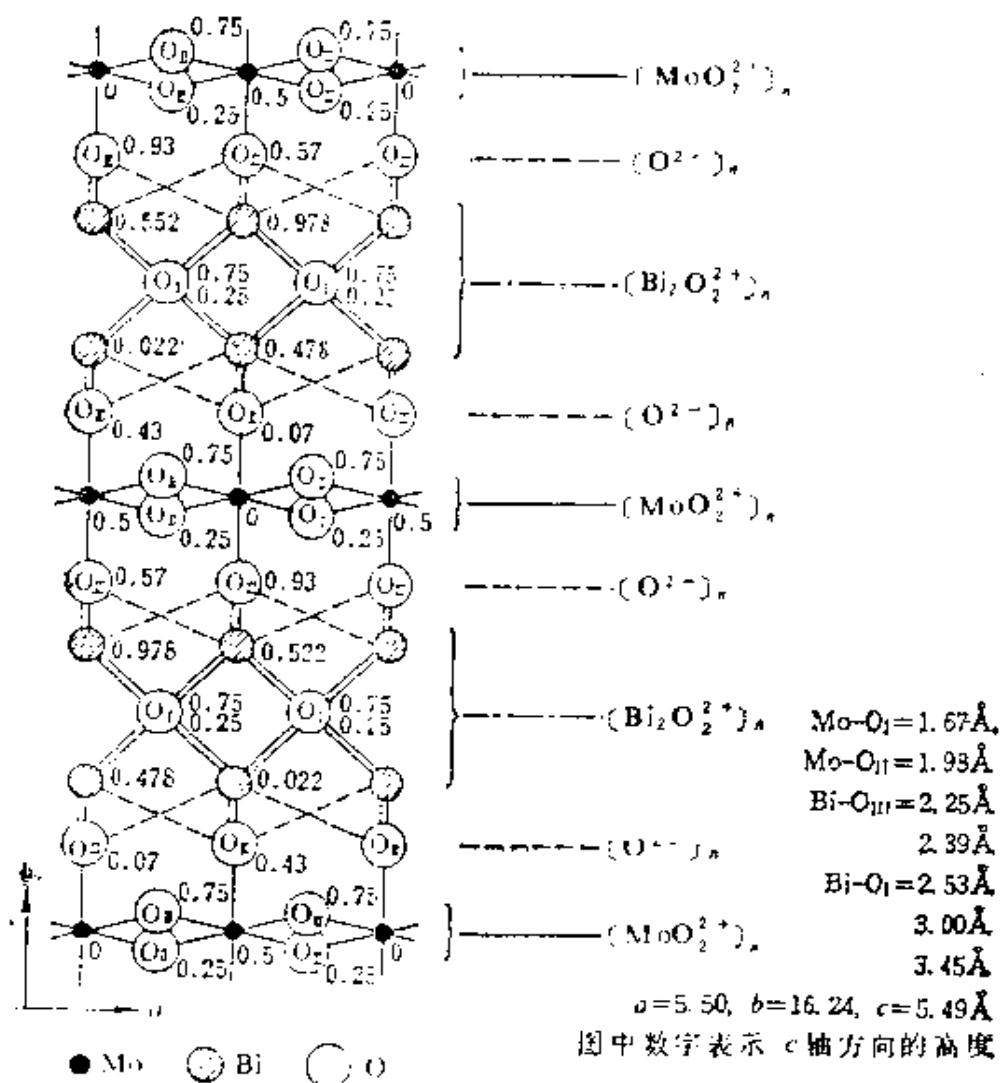


图 2.19 $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{MoO}_3$ (钼铋矿)的晶体结构[(001)面投影图]^[39]

Mo的氧多面体的层状结构在 $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{MoO}_3$ [γ (L)钼铋矿]中尤为显著。按照Zemann^[39]晶体结构如图2.19示，可以看做是 $[\text{O}^{2-}]_n$ 层(O层)夹入 $[\text{MoO}_6^{2+}]_n$ 层(A层)和 $[\text{Bi}_2\text{O}_2^{2+}]_n$ 层(B层)之间在 b 轴方向按(BOAO) $_n$ 的顺序层状堆积而成。1个Mo原

子有A层内的4个氧和上下O层中各1个氧配位，形成八面体。O层的氧同Mo的键长是1.67 Å，而在A层内MoO₂键长是1.98 Å，前一键显示了双键性质，它的键长比MoO₃中的1.8 Å要短，同Bi₂(MoO₄)₃中的情况差不多。这个Mo=O键在IR中900~1025 cm⁻¹处给出特有的比较尖锐的吸收峰。另一方面Bi有4个O_I配位，其中键长2.25和2.39 Å各有2个，Bi-O_{III}距离为2.53 Å, 3.00 (2个)和3.45 Å，第一个距离可以认为已落在配位圈以内，因此Bi的配位数可以视为5，形成非常歪扭的金字塔形5配位。高温相Bi₂O₃·MoO₃[γ(H)]中Mo的配位数与钼铋矿相不一样^[40]，后者是6配位，而高温相中是4配位。Mo虽然同样可以看成形成了[MoO₄²⁻]_n的层面，但是各MoO₄²⁻离子之间没有共有氧，不妨写作(BiO)₂MoO₄。

原子比Bi/Mo=2/3(α)，1/1(β)及2/1(γ)的化合物对烯烃部分氧化有效，它们无论哪一个都以有双键氧Mo=O为特征，再从MoO₃，V₂O₅等化合物中M=O也表现出部分氧化活性来看，Trifiro等^[41]认为也许这种键合氧对部分氧化有特效。Batist等^[33]从γ(L)，β都具有卓著的烯丙基型氧化活性出发，认为存在共点MoO₆八面体是选择性部分氧化不可缺少的条件。但是从表2.8可以看到，α及γ(H)并不含有这样的八面体，因此必须重新考虑Batist等人的意见，Cesari等^[46]也已指出了这一问题。考虑到纯MoO₃对丙烯氧化为丙烯醛的烯丙基型氧化有活性（选择性低），以及Bi₂O₃上π-烯丙基中间体二聚为1,5-己二烯的活性^[42,43]，推测这一体系优越的烯丙基型氧化活性是由于Bi³⁺对π-烯丙基中间体的生成能力和Mo⁶⁺作为氧载体作用的复合效果。在第5章将要指出，基于它的特殊层状结构，氧离子在固体内的扩散容易发生。

2.3.5 UO₃-Sb₂O₃ 复合氧化物的结构和活性

1966年，对丙烯氧化生成丙烯醛，开发出了比索亥俄催化剂

(Bi_2O_3 - MoO_3 系氧化物) 更好的 UO_3 - Sb_2O_3 系氧化物催化剂^[44]。这是一个U和Sb的单组分氧化物不具有催化特性，而它们的复合氧化物具有催化活性的典型例子。氧化铀中，从 U_3O_8 ， UO_2 ， UO 出发存在着许多中间氧化物，但是作为催化剂即使有活性，也不具有选择性。另一方面氧化锑中虽然有 Sb_2O_3 ， Sb_2O_4 ， Sb_2O_5 ，但最后一个氧化物中氧容易受热解离，从低价氧化物制备它时，必须有气相氧以外的氧化剂。这样由于再氧化为Sb(V)的过程很困难，作为催化剂即使有选择性，活性也几乎没有。但

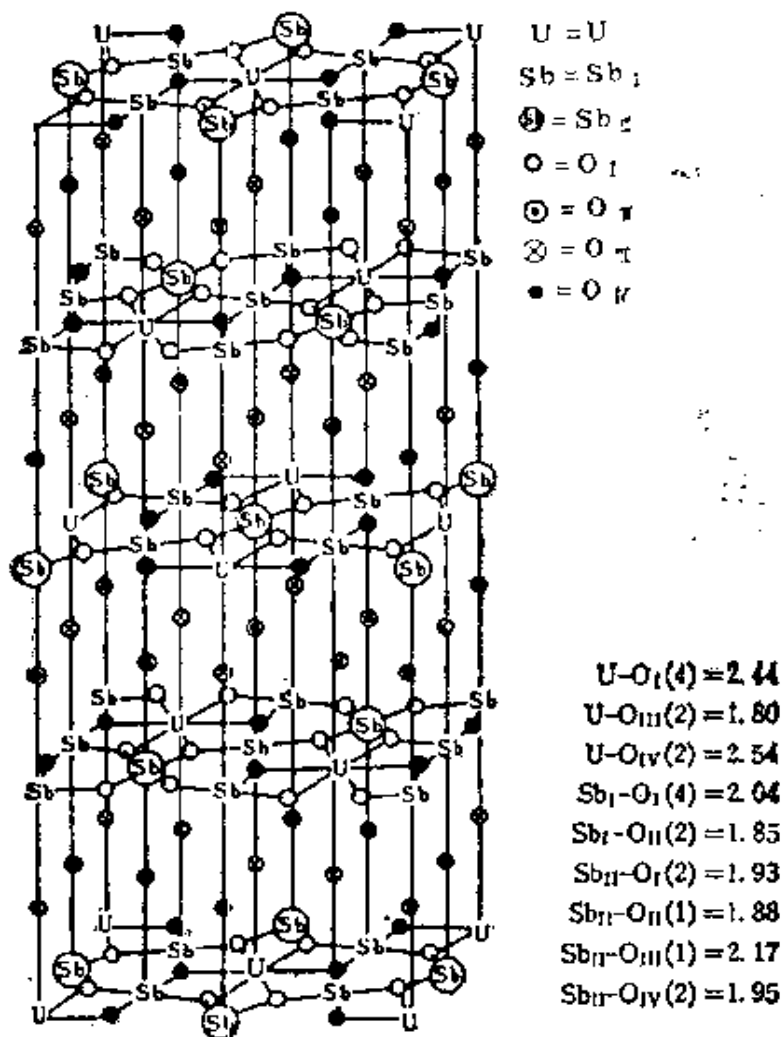


图 2.20 $\text{USb}_3\text{O}_{13}$ 的晶体结构和金属-氧间的距离^[44]空间群 = Fddd
 $a = 7.346\text{Å}$ $b = 12.72\text{Å}$ $c = 15.40\text{Å}$ $z = 8$

是，已知Sb同多种其它金属氧化物组成复合氧化物后，Sb(V)氧化状态可以变得稳定。新索亥俄催化剂即利用同U的复合氧化物结构来稳定Sb(V)，使得多相氧化中必须的氧化(再生)为Sb(V)的过程变得容易。可以说这是一个巧妙利用氧化铀的氧化活性同氧化锑的选择性的例子。

USb_3O_{10} (新索亥俄催化剂) 的结构如图2.20示^[45]。此外复合氧化物 $USbO_5$ 也具有类似的基本结构，但是它对丙烯氧化，氨氧化的选择性都不及前者。 $USbO_5$ 结构是由U, Sb和O结合而成的晶面，其上下都介入氧原子晶面，如此堆积而成。基底面(basal plane)虽然有6重旋转对称性，由于U和Sb的有规则配位排列，单位晶胞属于斜方晶系的超晶格。单位晶胞中存在着1种U，2种Sb和4种O，Sb都占据有6个氧配位的八面体位置，U被晶面内6个氧和上下两个氧共8个氧包围。U同O的这种结合形式，在 $\alpha-UO_3$ 等多种铀化合物中都能看到。可以认为上述层状结构是基于U所具有的特性。4种氧中，以处于U上下位置与U靠近的氧尤其引人注意。XPS谱(X光电子谱，图2.21)的测定

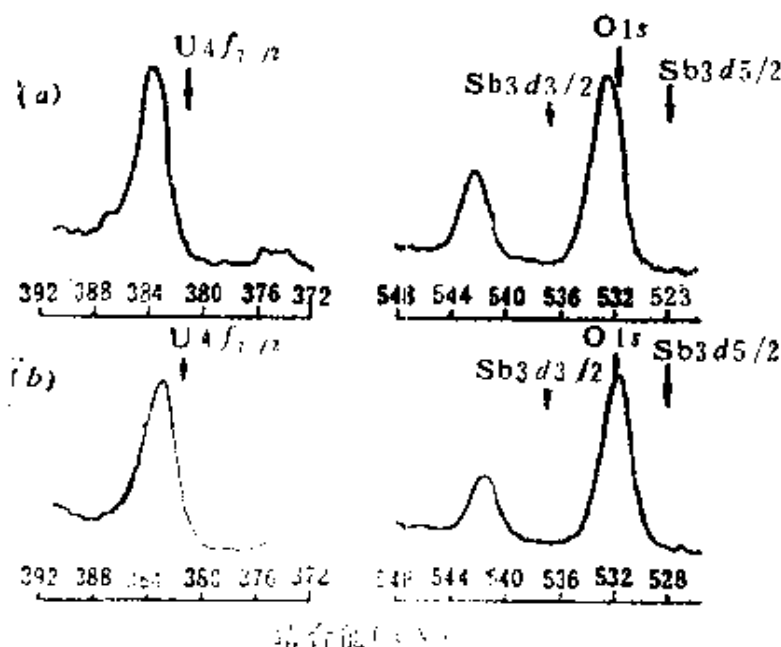
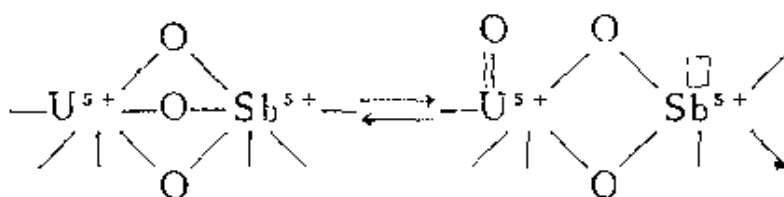


图 2.21 氧化铀-氧化锑催化剂的XPS谱图

(a) USb_3O_{10} (b) $USbO_5$
箭头所指的移动表示化学位移

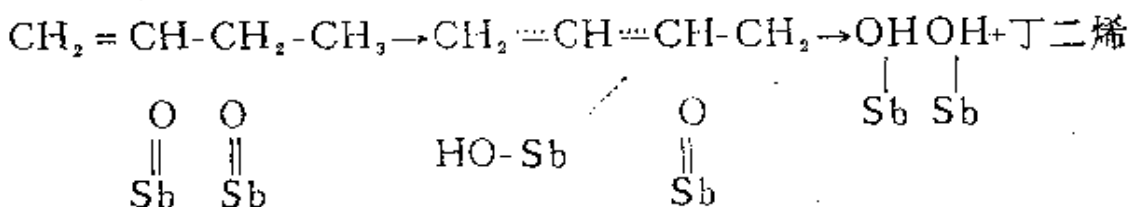
显示, Sb 和 U 的原子价都是 5 价。利用 ^{121}Sb 的 γ 射线共振研究, 得到 $\text{USb}_3\text{O}_{10}$ 中有两种 Sb 位置 (USbO_5 中有一种), 并且 USbO_5 和 $\text{USb}_3\text{O}_{10}$ 中的 Sb—O 键与单组份铋氧化物相比都具有更强的共价性。

催化作用的活性中心, 可以视为如下所示的露出在 $\text{USb}_3\text{O}_{10}$ 表面上的一对 U 和 Sb^{5+} 。



以丙烯氧化为例, 丙烯吸附在 Sb 的空配位座 (□) 上, 当它的 α -H 被吸引到铋酰的氧上, 就成为 π -烯丙基吸附形式。这一过程是速度的控制步, 以后的反应是依赖于键合最松的 O_n (晶面内) 的脱氢和加氧。在第一次由丙烯氧化成丙烯醛时, 消耗了 2 个 O_n , 可以设想这很容易通过与下层晶格氧的交换得到补充。

与 UO_3 - Sb_2O_5 系很相似的例子还有 Fe_2O_3 - Sb_2O_5 ^[46] 系, 此时生成 FeSbO_4 相, 对生成丙烯腈有选择性。在 SnO_2 - Sb_2O_5 系中则不生成新的化合物相, 而是生成固溶体, 改变了催化剂的半导体性质, Sb^{5+} 的稳定化与催化剂性质的改变有关^[47]。Trifiro 等^[46] 考察了许多含 Sb_2O_5 复合氧化物对丁烯-1 的氧化活性, 评述了与结构的关系。丁烯氧化的活性中心与 Sb^{5+} 有关, 共存的它种金属离子所具有的作用, 认为是使丁烯反应时生成的低价 Sb 离子容易再氧化 (Sb_2O_5 虽然有丁烯氧化能力, 但生成的低价氧化物 Sb_2O_4 不能由气相氧再氧化)。进而推断丁烯氧化活性中心是一对相邻的 $\text{Sb}^{5+}=\text{O}$ “铰链”, 例如象下面这样:

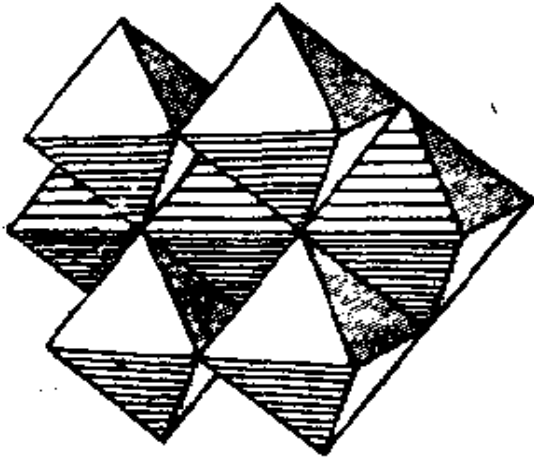


当 2 个 $\text{Sb}=\text{O}$ 相邻, 第一阶段脱氢得到了 σ -烯丙基, 变换位置继

续脱氢后就可以得到丁二烯。 Sb^{5+} 在这种复合氧化物中的稳定化，仍然可以从前章中叙述的热力学上的稳定化作用来理解。

2.3.6 杂多酸的结构与活性^[19~21]

Si, Mo 等元素的含氧酸根离子, 通过氧多面体的共点或共棱缩合, 可以形成多种多样的缩合多酸根离子。例如在 $[\text{Si}_3\text{O}_6]^{4-}$, $[\text{Si}_4\text{O}_{12}]^{8-}$, $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]^{12-}$, $\{\text{SiO}_2\}^{2-}$ 链等多硅酸离子中, 是通过 SiO_4 四面体共点连接而成。而 $\text{Mo}, \text{W}, \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}$ 等元素的多酸根离子是由 MO_6 八面体缩合而成。作为一例, 图 2.22 给出仲钼酸根离子 $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ 的结构。由同种氧多面体缩合生成的多酸叫同多酸, 相反中心填入不同种原子(杂原子)的多酸就叫杂多酸。一个例子是图 2.23 所示的 12 钼磷酸根离子 $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ 的结构, 这被称为 Keggin 结构^[5, 21], 是杂多酸中最基本的结构, 处于中心的



PO_4 正四面体被 12 个 MoO_6 正八面体包围, 每 3 个正八面体通过共棱连接形成具有 3 重旋转对称轴的 Mo_3O_{13} 单位, 这些单位彼此再通过共点连接起来。此外每个单位中 3 个 Mo 所共有的氧原子同时也为杂原子共有, 杂原子除 P^{5+} 外, 还有 $\text{As}^{5+}, \text{Si}^{4+}, \text{B}^{3+}$,

图 2.22 同多酸的例子 ($\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$)。 Al^{3+} 等多种。缩合中心原子的配位数有 6, 12 等, 因此杂多酸种类多种多样。表 2.9 中列出了杂多钼酸根离子, 此外在含 $\text{Mo}, \text{W}, \text{V}$ 的杂多酸中用其它元素置换, 形成了所谓混合杂多酸。

杂多酸或者杂多酸盐晶体中通常含有多个结晶水, 它们配位于相对的阳离子, 形成了弧形阳离子群, 再同杂多酸阴离子通过氢相键合组合为晶体。例如 12 钼磷酸和 12 钨磷酸, 从溶液中结晶出来是 29 水合物, 这种晶体是由杂多酸阴离子和弧形阳离子

表 2.9 杂多钼酸根离子^[49, 50]

杂原子 X 同 Mo 之比	主要杂原子	杂多酸根分子式	杂原子的 氧配位数
1:12	(A) N ⁵⁺ (?), P ⁵⁺ , As ⁵⁺ , Si ⁴⁺ , Ge ⁴⁺ , Sn ⁴⁺ (?), Ti ⁴⁺ , Zr ⁴⁺	[X ⁿ⁺ Mo ₁₂ O ₄₀] ⁻⁽⁹⁻ⁿ⁾	4
4:12	(B) Co ⁴⁺ , Th ⁴⁺ , Sn ⁴⁺ (?)	[X ⁿ⁺ Mo ₁₂ O ₄₃] ⁻⁽¹²⁻ⁿ⁾	12
1:11	As ⁵⁺	[H ₄ As ₄ Mo ₁₂ O ₅₂] ⁴⁻	4
2:5	P ⁵⁺ , As ⁵⁺ , Ge ⁴⁺	[X ⁿ⁺ Mo ₁₁ O ₃₉] ⁻⁽¹²⁻ⁿ⁾	4(?)
1:10	P ⁵⁺	[P ₂ Mo ₅ O ₂₃] ⁻⁶	4
1:9	P ⁵⁺ , As ⁵⁺ , Pt ⁴⁺ (?)	[X ⁿ⁺ Mo ₁₀ O ₃₂] ⁻⁽²ⁿ⁻⁶⁰⁻ⁿ⁾	?
1:6	Mn ⁴⁺ , Ni ⁴⁺	[X ⁿ⁺ Mo ₉ O ₃₂] ⁻⁽¹⁰⁻ⁿ⁾	6
2:18	(A) Te ⁶⁺ , I ⁷⁺	[X ⁿ⁺ Mo ₆ O ₂₄] ⁻⁽¹²⁻ⁿ⁾	6
2:17	(B) Co ³⁺ , Al ³⁺ , Cr ³⁺ , Fe ³⁺ , Rh ³⁺ , Ga ³⁺ , Ni ²⁺	[X ⁿ⁺ Mo ₆ O ₂₄ H ₆] ⁻⁽⁶⁻ⁿ⁾	6
1m:6m	P ⁵⁺ , As ⁵⁺	[X ₂ ⁿ⁺ Mo ₁₀ O ₆₂] ⁻⁽¹⁶⁻²ⁿ⁾	4
	P ⁵⁺ , As ⁵⁺	[X ₂ ⁿ⁺ Mo ₁₇ O ₈₂] ⁻⁽²ⁿ⁻¹⁰²⁻²ⁿ⁾	4
	Co ²⁺ , Mn ²⁺ , Cu ²⁺ , Se ²⁺	[X ⁿ⁺ Mo ₆ O ₂₄] ^{-m(2n-36-n)}	6(?)
	P ³⁺ , As ³⁺ , P ⁵⁺		

$[\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 29\text{H}_2\text{O}]^{3-}$ 组成的置换金刚石晶格^[5]。此外它们的 Ca 盐和 Ba 盐中也有 24 个或者 29 个结晶水。结晶水量因周围气氛而不同，

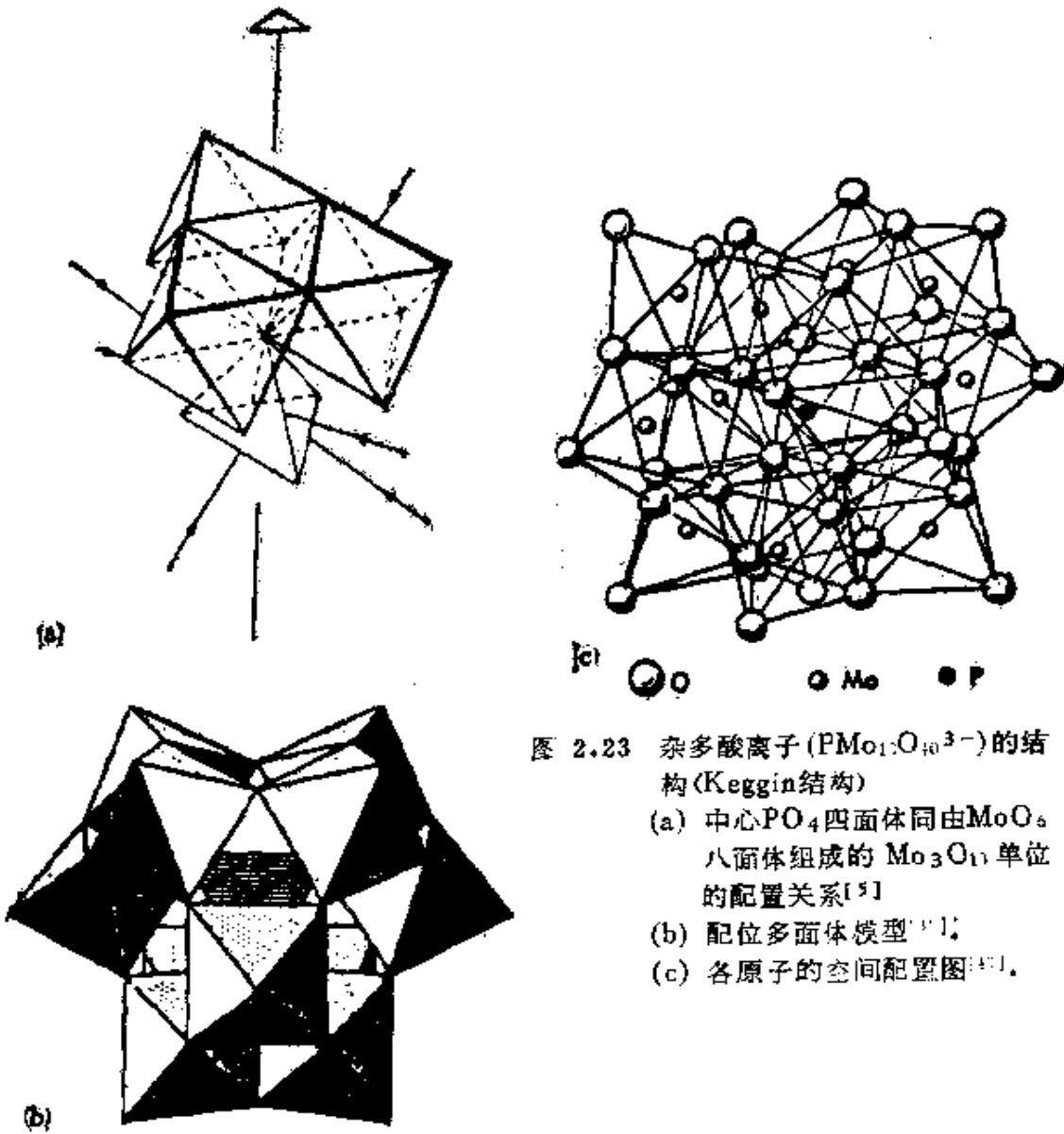


图 2.23 杂多酸离子 ($\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$) 的结构 (Keggin 结构)
 (a) 中心 PO_4 四面体同由 MoO_6 八面体组成的 Mo_3O_{10} 单位的配置关系^[5]
 (b) 配位多面体模型^[5]
 (c) 各原子的空间配置图^[5]。

从溶液中结晶出来的 29 水合物到空气中变成 13~15 水合物，如果在真空中用 P_2O_5 干燥，可以得到 1.5 水合物^[5, 3]。加热时结晶水通常在 $25 \sim 250^\circ\text{C}$ ^[33-35] 脱去，差热分析 (DTA) 给出复杂的吸热峰。更高温度下杂多酸根离子的结构被破坏，产生氧化物或者复合氧化物。作为一例，表 2.10 给出了 12-钼磷酸盐的 DTA 测定结果^[5, 3]。

表 2.10 12-钼磷酸盐的热特性^[54]

化 合 物	加 250	热 300	温 350	度(°C) 400	DTA 数据(°C)	
					吸热	放热
$H_3[PMo_{12}O_{40}] \cdot 16.5H_2O$	稳定	稳定	稳定	分解	25~75	400~420
$Co_3[PMo_{12}O_{40}]_2 \cdot 34H_2O$	稳定	稳定	稍微 分解	分解	80~105	370~450
					120~150	
$Ni_3[PMo_{12}O_{40}]_2 \cdot 34H_2O$	稳定	稳定	稳定	稳定	130~175	390~420
					25~100	
$La_3[PMo_{12}O_{40}] \cdot 10H_2O$	稳定	稳定	稳定	分解	175~225	315°C以上 DTA 复杂
					25~110	
$Mn_3[PMo_{12}O_{40}]_2 \cdot 17H_2O$	稳定	稳定	分解	分解	160~240	330~420
					25~75	
$Cu_3[PMo_{12}O_{40}]_2 \cdot 25H_2O$	稳定	稳定	分解	分解	80~90	380~430
					150~255	
$Cu_3[PMo_{12}O_{40}]_2 \cdot 25H_2O$	稳定	稳定	分解	分解	270~300	190~250
					25~80	
$Cu_3[PMo_{12}O_{40}]_2 \cdot 25H_2O$	稳定	稳定	分解	分解	95~115	185~215
					115~	
$Cu_3[PMo_{12}O_{40}]_2 \cdot 25H_2O$	稳定	稳定	分解	分解	25~80	190~250
					100~115	

杂多酸及其盐类的热稳定性，除依赖多酸根离子的复合形式外，还依赖杂原子和相对阳离子的种类。此外在 12-钼硅酸中，已知与 $H_4SiMo_{12}O_{40}$ 相比，失去 2 个或 4 个电子的生成物 $H_6SiMo_{10}^{II}Mo_2^{VI}O_{40}$ 、 $H_8SiMo_8^{II}Mo_4^{VI}O_{40}$ ，其热稳定性要提高^[56]。

杂多酸具有的特性中间，从催化作用观点来看，值得注意的是它的强酸性和强氧化能力。强酸性表现在其酸强度一般比各组份独自的含氧酸强^[57]。用指示剂法对 12-钼磷酸测定表明，它是 $pK_a < -8.2$ 的强固体酸^[58]，由此预期可以作为固体酸催化剂使用。实际中大竹等^[59]在一系列钨钼磷酸上，150℃ 考察了异丙醇脱水为丙烯的反应，得到了极有意思的结果，即它具有与硅钨等代表性固体酸催化剂相同或更好的高活性，此时虽然可从 3 个质子的 Bronsted 酸中心作用来考虑固体酸催化剂的功能，但是与一般固体酸催化剂不一样，其特征是在 $pK_a > -8.2$ 的区域几乎没有酸强度分布，并且除表面外晶体内部的质子也起到了酸的作用^[55, 59]。

杂多酸有强氧化能力，尤其杂多钼酸化合物是强氧化试剂，很容易将其它试剂氧化而自身变为还原状态（还原状态呈深兰色，所谓钼酸兰，用于比色分析中），被还原的多酸很容易被过氧化氢，溴水或者空气再氧化^[49]，因此预期杂多酸具有氧化催化能力，实际上自 Mo—Bi—P 系索亥俄催化剂出现以来，已对烯丙基型氧化等反应显示出高活性^[58, 59]。特别是从 2-甲基丙烯醛催化氧化为甲基丙烯酸的能力最近非常引人注目^[60, 61]，已经用 Mo 的杂多酸开发出了各种工业催化剂。一般反应温度 300~400℃，转化率达到 80~90% 时，生成甲基丙烯酸的选择率可以高达 75~85%。此时 Mo 是必须的元素，不含 Mo 的杂多酸则无效。作为杂原子最常用的是 P，此外 Ge 和 As 也有效。当这些催化剂是杂原子同 Mo 的比等于 1:12 的 Keggin 结构时，生成甲基丙烯酸的活性高，Keggin 结构一旦破坏，活性就下降。杂多酸的强酸性有利于促进生成物甲基丙烯酸的脱离。另外在催化

剂热稳定性方面，相配的阳离子的影响很重要，一般与酸状态相比， NH_4^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ 及 Tl^+ 的杂多酸盐其热稳定性变高。相配阳离子的作用可以归因于离子半径的影响，即在填充多个阴离子之间的空隙时，只有适当大小的离子对催化剂结构的稳定化最起作用。但是当这些阳离子量过多，酸量则减少，因此也是不希望的。由脉冲法用2-甲基丙烯醛还原钼磷酸铵生成甲基丙烯酸时，发现随着脉冲次数活性下降，用氧处理则活性复原。还原过程中生成各向异性程度高的 Mo^{5+} ，用氧处理则减少^[61]。由此显示出，催化反应可能是通过多酸根离子对氧的吸附脱附这样的氧化还原机理进行的。根据还原状态下多酸根离子仍保持缩合结构^[62,63]，也可以预想到这一点。

据报道在钼钒酸系催化剂 ($\text{H}_2\text{Mo}_1\text{V}_2\text{O}_{10}$) 上，对异丁烯生成2-甲基丙烯醛，甲基丙烯酸的烯丙基型氧化反应^[58]，300℃时转化率约50%，生成2-甲基丙烯醛（+甲基丙烯酸）的选择率达到60%左右，比 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$ 系等复合氧化物的值（~75%）略低。与 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$ 系催化剂的机理^[64] 相联系，这时令人感兴趣的问题是：在杂多酸中烯丙基的吸附位置，杂多酸离子中晶格氧的给出方式等。在复合氧化物中烯丙基吸附中心认为是表面露出的金属离子，并且多数情况晶格氧进入到生成物中^[65,66]。

一般评述 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$ 系时，着重将晶格氧扩散的难易性同催化活性结合起来。在杂多酸催化剂中考虑这一问题时，不妨把它与杂多酸根离子独特的缩合结构联系起来。在杂多酸中，虽然以开发高活性催化剂为目标进行了蓬勃的研究，但是基础性研究还很少。

参 考 文 献

- [1] Bell C F, Lott K A, 奥野久辉. ほか訳. 无机化学. 第2版, 东京: 化学同人, 1968
- [2] Scatturin V, Bellon P L, Salkind A J. *J. Ele-*

- ctrochem. Soc.*, 1961, 108:819
- [3] Bowman A L, Wallace T C, Yarnell J L, Wenzel R G. *Acta Cryst.*, 1966, 21:843
- [4] Anderson G, Magneli A. *Acta Chem. Scand.*, 1950, 4:793
- [5] Wells A F. *Structural Inorganic Chemistry*. 4th ed., Oxford University Press, 1975
- [6] Hoppe R, Röhrborn H J. *Naturwissenschaften*, 1961, 48:452
- [7] Sazanov L A. 2nd Japan-Soviet Catalysis Seminar. Tokyo, 1973, 144
- [8] Voorhoeve R J H, Remeika J P, Freeland P E, Matthias B T. *Science*, 1972, 177:354
- [9] Johnson D W Jr, Gallager R K. *Thermochim Acta*, 1973, 7:303
- [10] Yao Y-F Y. *J. Catalysis*, 1975, 36:266
- [11] Zanderighi L, Faedda M P, Carra S. *J. Catalysis*, 1974, 35:427
- [12] 桐山良一. 构造无机化学Ⅲ. 共立出版, 1954, 22
- [13] 吉木文平. 耐火物工学. 技报堂, 1962, 44, 288
- [14] 饭高一郎. 金属合金の电子回折的研究. 岩波书店, 1942:36
- [15] Trawmann J M. *Bull. Chem. Soc. France*, 1966, 992.
- [16] 御園生誠、野沢保明、米田幸夫. 触媒, 1976, 18:30
- [17] Anderson G. *Acta Chem. Scand.*, 1954, 8:1599; Anderson S. *ibid.*, 1960, 14:1161
- [18] Kosuge K. *J. Phys Chem. Solids*, 1967, 28:1613

- [19] Kachi S, Roy R. Second Quarterly Report on Crystal Chemistry Studies. Pennsylvania State University, 1965
- [20] Nagasawa K. *Mater. Res. Stud. Bulletin*, 1971, 6:853
- [21] Aebi F. *Helv. Chim Acta*, 1948, 31:8
- [22] たとえば広田鋼藏。化学の領域, 1971, 25:513
- [23] Seiyama T, Takeyama N. *Metallurgie*, 1967, 7:161
- [24] Byström A, Wilhelmi K A, Brotzen O. *Acta Chem Scand.*, 1950, 4:1119
- [25] Bachmann H G, Ahmed F R, Barnes W H. *Z. Krist.*, 1961, 115:110
- [26] 多羅間公雄、寺西士一郎、服部研太郎、安井昭夫。日化, 1960, 81, 1038
- [27] Colpaert M N, Clauws P, Fiermans L, Vennik J. *Surf. Sci.*, 1973, 36:513
- [28] Theobald F, Cabala R, Bernard J. J. *Solid State Chem.*, 1976, 17:431
- [29] Gubanov V A, Lazakova N I, Kurmaev E Z. *J. Solid state Chem.*, 1976, 19:1
- [30] Gillis E, Boesman E. *Phys Status Solidi*, 1966, 14:337, 349
- [31] Hirota K, Kera Y, Teranishi S. *J. Phys. Chem.*, 1968, 72:3133
- [32] Hirota K, Kuvata K, Kera Y. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1970, 43:3017
- [33] Batist Ph A, Derkinderen A H W M, Leeuwenburgh Y, Metz F A M G, Schuit G C A. *J.*

Catalysis, 1968, 12:45

- [34] 江頭誠、大坪由二郎、松尾勝秀、鹿川修一、清山哲郎、
日本化学会第34春季年会予稿集 I, 1976: 53
- [35] Gattow G. *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 1959,
298:64
- [36] Cesari M, Perego G, Zazzetta A, Manara G,
Notari B. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1971; 33:3595
- [37] Ermann L Ya, Gelperin E L, Kolchin I K,
Dobrzhanskii G F, Chernyshev K S. *Russ. J.
Inorg. Chem.*, 1964; 9:1174
- [38] Grzybowska B, Haber J, Kmorek J. *J. Cataly-
sis*, 1972; 25:25
- [39] Zemann J. *Heidelberger Beitr. Mineral.
Petrog.*, 1956; 5:139
- [40] Blasse G. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1966; 28:1124
- [41] Trifiro F, Centola P, Pasquon I. *J. Catalysis*
1968; 10:86; Trifiro F, Pasquon T. *ibid.*, 1968,
12:412; Trifiro F, Devecchi V, Pasquon I. *ibid.*,
1969; 15:8
- [42] Seiyama T, Yamazoe N, Egashira M. *Proc. 5th
Int. Congr. Catalysis. Florida*, 1973:997
- [43] Swift H E, Bozik J E, Ondrey J A. *J. Catal
ysis*, 1971; 21:212
- [44] Callahan J L, Gertisser B. U. S. Patent, 1965;
3:198, 750
- [45] Grasselli R K, Suresh D D. *J. Catalysis*,
1972; 25:273. Grasselli R K, Surash D D,
Knox K. *ibid.*, 1970; 18:356
- [46] Boreskov G K, Venyaminov S A, Dzisko V A,

- Tarasova D V, Dirdoin V M, Sazonova N N, Olenkova I P, Kefli L M. *Kinetikai Kataliz*, 1969, 10:1109
- [47] Sola F, Trifiro F. *J. Catalysis*, 1974, 34:68
- [48] Sola F, Trifiro F. *J. Catalysis*, 1976, 41:1
- [49] Tsigdinos G A. Molybdenum Chemicals Bulletin Cdb-12a (Revised). Climax Molybdenum Co. 1969
- [50] 佐佐木行美. 日本结晶学会誌, 1975, 17, 127
- [51] 佐佐木行美、松本和子. 化学の領域, 1975, 29:853
- [52] Keggin J F. *Proc. Roy Soc.*, 1934, 144A:75, Bradley A J, Illingworth J W. *ibid.*, 1936, 157A:113
- [53] Tsigdinos G A. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop.*, 1974, 13:267
- [54] West S F, Audrieth L F. *J. Phys. Chem.*, 1955, 59:1069
- [55] 大竹正之、小野田武. 触媒, 1975, 17, 13.
- [56] Rabette P, Olivier D. Chemistry and Uses of Molybdenum. 1st Int. Symposium. Reading Univ., 1973:159
- [57] Hallada C J, Tsigdinos G A, Hudson B S. *J. Phys. Chem.*, 1968, 72:4304
- [58] 大竹正之、小野田武. 触媒, 1976, 18, 169
- [59] 小南直也、中島斉. 工化, 1966, 69:233, Nakajima H, Kominami N. *J. Catalysis*, 1967, 8:197
- [60] 大原隆. 触媒学会小讨论会, 多成分酸化物触媒における成分の役割. 1976
- [61] 新名昭彦. *ibid.*, 1976

- [62] Otake M, Komiyama Y, Otaki T. *J. Phys Chem.*, 1973, 77:2896
- [63] Tourne C M, Sonchay P. *C.R. Acad. Sci.*, 1966, C263:1143
- [64] 诸冈良彦. 石油学会誌, 1973, 16:600, 709, 785
- [65] Keulks G W. *J. Catalysis*, 1970, 19:232; Wragg R D, Ashmore P G, Hockey J A. *ibid.*, 1971, 22:49
- [66] Pendleton P, Taylor D. *J. Chem. Soc. Faraday I*, 1976, 72:1114
- [67] 桐山良一、桐山秀子. 构造无机化学I. 共立出版, 1973

3 氧化物的分子结构, 固体性质 与催化作用的关系

3.1 氧化物晶体中的结合状态和配位 状态, 分子轨道

金属元素在周期表中占据大部分, 它们以某种形式同氧结合。但是对同一种金属, 结合的形式并非总是单一的, 再加上氧可以同多种金属相结合生成重要的复合氧化物, 这样一来所谓金属氧化物晶体数目就很庞大了。它的结合种类有强离子性结合, 强共价性结合, 直至依靠范德瓦尔斯结合凝聚成的分子晶体, 而且在过渡金属氧化物中, 金属 d 轨道的晶体场分裂以及金属-金属键的生成等, 都强烈影响晶体的结构和性质, 对有孤对电子的金属离子, 其孤对电子也强烈影响立体化学。要对如此复杂多样的氧化物晶体的结合状态和配位状态作统一阐明是困难的, 并且现状也未达到将它们同催化化学结合起来的阶段, 期望这一点作为今后的研究方向会有所发展。这里只叙述晶体内的结合状态, 缺陷, 半导体性质同它们催化作用的关联, 与结合状态相关的表面现象在第4章中叙述。

3.1.1 金属离子的配位多面体和晶格能

A 配位多面体

晶体中由阳离子和阴离子组成的纯离子结晶模型, 严格地说只适用卤化碱金属这样电负性相差很大的元素组成的化合物。但是这一模型对理解氧化物晶体的立体化学是有用的。纯离子结晶

模型有下列假定：

1) 离子是带有电荷的不可压缩的无极性的刚体球。

2) 在一个离子周围包围着相反符号的离子（配位），当中心离子同所有反号配位离子接触时，它们的配置（多面体）稳定化。

3) 配位数尽可能地大。

4) 配位离子的配置应使配位离子间的静电排斥能最小。

对各种配位多面体（图 3.1）假定 2）受到中心离子和包围它的离子的半径比 ($\rho = r_c / r_a$) 的制约（半径比规则）。金属氧

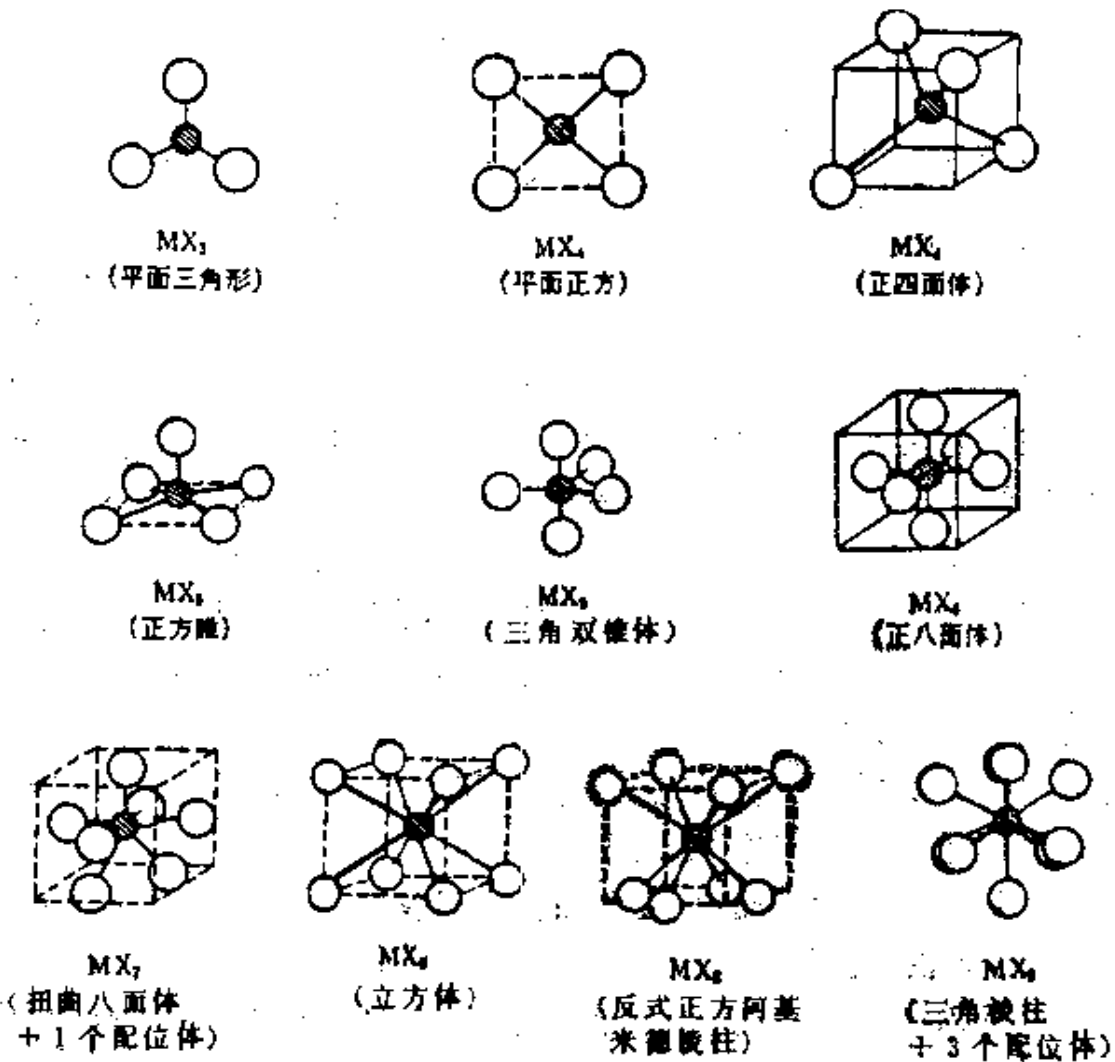


图 3.1 各种配位多面体

化物中，多数情况阳离子比阴离子小，金属离子周围的配位数受 ρ 所制约。表 3.1 给出由于 ρ 的影响导出的各种配位数。可以看出随着阳离子半径增大，其配位数也增加。以上是关于阴离子对

表 3.1 半径比 (ρ) 对配位数的影响

$\rho = r_c/r_a$	阳离子周围阴离子的对称性	阳离子的配位数
1.000~0.732	立方体的顶点	8
0.732~0.414	正八面体(或正方形)的顶点	6(或4)
0.414~0.225	正四面体的顶点	4
0.225~0.155	正三角形的顶点	3
0.155~0.000	直线	2

阳离子形成的配位多面体，另一方面阳离子对阴离子的配位则有 Pauling 给出的静电原子价规则，即“各阴离子的原子价 ζ ，接近等于它同相邻所有阳离子之间的静电结合的总和”，此时离子结构才稳定。

$$\zeta = \sum_i S_i = \sum_i \frac{z_i}{n_i} \quad (3.1)$$

这里 $S_i = z_i/n_i$ (z_i, n_i 各为相邻阳离子的原子价和配位数) 是一对互配位阴离子和阳离子之间的“静电结合大小”，下标 i 表明这是与所考虑阴离子结合的第 i 个阳离子。作为例子，我们从半径比规则和静电原子价规则出发来考虑二氧化物 MO_2 ^[1]，对 SiO_2 ($\rho = 0.29$) 预想应是 4:2 配位，即 Si 有 4 个 O 配位，每个 O 同 2 个 Si 相结合，实际的确这样。同样对 GeO_2 ($\rho = 0.38$, 4:2 配位) SnO_2 ($\rho = 0.51$, 6:3 配位——金红石型结构)， PbO_2 ($\rho = 0.60$, 6:3 配位——金红石型结构)， ThO_2 ($\rho = 0.73$, 8:4 配位——萤石型结构) 等，它们的配位数预测结果都与实际相符。但是这些规则能完全适用的例子并不太多，毋宁说不服从这些规则的氧化物才是多数。这是由于离子的极化，共价

结合以及配位多面体的扭曲等原因，具体内容将在后面叙述。

B 晶格能

具有电荷 z_1e 的阳离子同具有负电荷 $-z_2e$ 的阴离子相距 r_0 时，以两离子相距无限远作为基准，离子对的势能可表达为

$$\phi = -\frac{z_1 z_2 e^2}{r_0} \left(1 - \frac{b}{r_0}\right) \quad (3.2)$$

这里 b 是常数，对大多数具有惰性气体电子结构的离子，近似等于 0.35 \AA ，代表斥力的等二项，一般占全部的 $10\% \sim 20\%$ 。另一方面，离子晶体中离子对大部分形成三维结构，绝对零度时，将 1 mol 晶体分离为组成的离子气体并引至相距无穷远，这时所需能量称为晶格能，即

$$U = \frac{N_0 A z_1 z_2 e^2}{r_0} \left(1 - \frac{b}{r_0}\right) \quad (3.3)$$

这里 N_0 是阿伏伽德罗常数， A 称为马德隆常数，由晶体的几何配置决定。比较 (3.2) 和 (3.3) 式，易知形成离子晶体比形成一对离子对有多至 A 倍的稳定化能，这一点对考虑分子和晶体的差别十分重要。例如从 Mg 原子和 O 原子组成 MgO 分子 ($r_0 = 1.75 \text{ \AA}$) 及 MgO 晶体 (NaCl 型 $r_0 = 2.16 \text{ \AA}$)，无论哪一种情况都以 Mg^{2+} 及 O^{2-} 的形式相结合，由 (3.2) 和 (3.3) 式，得到 $\phi = 607 \text{ kcal/mol}$ ， $U_2 = 923 \text{ kcal/mol}$ ，由此从原子出发的生成能是

$$\Delta H(\text{Mg}^{2+}\text{O}^{2-} \text{ 分子}) = I_M - E_X - \phi_0 = +88 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta H(\text{Mg}^{2+}\text{O}^{2-} \text{ 晶体}) = I_M - E_X - U_2 = -228 \text{ kcal/mol}$$

这里 I_M 是 $\text{Mg} \rightarrow \text{Mg}^{2+} + 2e$ 的离子化能 (523 kcal/mol)， E_X 是 $\text{O} + 2e \rightarrow \text{O}^{2-}$ 的电子亲和势 (-172 kcal/mol)。根据这些 ΔH 值，生成 $\text{Mg}^{2+}\text{O}^{2-}$ 气相分子在能量上不可能，而作为固体晶体，这样的离子结构却是可能的。这里补充指出，如果考虑 Mg^+O^- 这样的部分离子结构，

$$\Delta H(\text{Mg}^+\text{O}^- \text{ 分子}) = -10 \text{ kcal/mol}$$

因此这样的离子结构作为气相分子是可能的。

由这样求出的晶格能计算值,可以同按Born-Haber循环测得的实验值比较,在卤素和碱金属组成的化合物中有很好的-致性,碱土金属的卤化物和氧化物则稍微出现不一致,在 TiO_2 等高价离子晶体中不一致性很大。一般考虑,这种不一致性主要是分子式所表示的形式电荷数,在阳离子及阴离子中心实际只有局部的分布。例如,如后所述,估计 ZnO 中 Zn 上的有效电荷只是0.6。据Sanderson^[2]估计,多数化合物中阳离子及阴离子都只有部分电荷,由此部分电荷的值与形式电荷相比要小,但是Sanderson处理的理论依据不明确,不妨看做是一种倾向。

3.1.2 代表性氧化物晶体的立体化学

前面已介绍了离子晶体配位数的半径比规则,这里在代表性氧化物晶体中,大致来看一下满足这一规则或偏离这一规则的情况。

A NaCl型结构

MX型化合物的代表结构是NaCl型结构,M,X两种离子都各自被6个它种离子围成八面体。碱土类及第一系列过渡金属的2价氧化物大多属于这种情况,可以认为这一类化合物中大部分都满足半径比规则,离子结合性强。过渡金属氧化物中结合状态不是NaCl结构的 PbO , CuO 等,将在后面叙述。

B 闪锌矿型和纤维锌矿型结构

这些晶型都是四面体4配位结构。闪锌矿型(立方 ZnS 型)中四面体互相平行堆积,相反,纤维锌矿型(六方 ZnS 型或者 ZnO 型)中四面体以最密六方排列堆积。这些结构的化合物大多与离子晶体模型有很大差别,不但不满足半径比规则,阳离子和阴离子之间的距离与纯离子半径之和也有很大不同^[3]。一般倾向认为,纤维锌矿型是NaCl型同闪锌矿型之间的中间结构,随着键的极化和共价性的增加,晶型发生从NaCl型→纤维锌矿型→闪锌矿型的变化。

C 萤石型结构

萤石型结构中，阳离子以立方最密排列形成次晶格，这一晶格中四面体中心都被阴离子占据。阳离子被 8 个阴离子包围，阴离子则被 4 个阳离子围成四面体。半径比大于 0.73 的 MX_2 型化合物可以形成这种结构，氧化物情况下都只限于大半径阳离子。偏离半径比规则很大的有 ZrO_2 和 HfO_2 ，前者只有高温相才是萤石型结构。

D 金红石型结构

半径比小于 0.7 的 MX_2 化合物中，阳离子被 6 个阴离子围成八面体，阴离子一般是正三角形配位，3 个阳离子处于三角形的顶点。这种金红石型结构最为普通，同氟、氧这类极化率小的离子构成的化合物容易采取这一结构。4 价金属氧化物中，金红石型或者歪扭的金红石型结构比较多，例如 Ti, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Ru, Os, Ir, Ge, Sn, Pb, Te 的氧化物。另外，晶格中阳离子可以被大小适当的离子按化学计量置换，由此形成的 $AlSbO_4$, $GaSbO_4$, $Cr(Nb, Ta, Sb)O_4$, $Fe(Nb, Ta, Sb)O_4$, $Rh(V, Nb, Ta, Sb)O_4$ 等也是金红石型结构。

E 具有孤电子对金属离子的歪扭配位

众所周知，在 NH_3 , PH_3 等物质中，没有参与键合的孤对电子影响了它的立体化学。在氧化物晶体中，孤对电子的存在曾多次被认识到了。典型的例子是正方晶系的 PbO (红色) 和 SnO 。 Pb^{2+} 处于距 4 个氧近 (2.30 Å)，距另 4 个氧远 (4.3 Å) 的位置，偏离了 $CsCl$ 型 8 配位的正常位置 (立方体中心)。这是由于 Pb^{2+} 的孤对电子定域在与接近的 4 个氧相反的一侧， Pb^{2+} 离子上电子密度的分布不是球对称的。在 As_2O_3 , Sb_2O_3 的高温相中，则存在着 M_4O_6 分子，它具有在 P_4O_6 中典型存在的笼型结构。

$PbTiO_3$ 及 $PbZrO_3$ 中，Pb 占据钙钛矿型结构中有 12 氧配位的金属离子位置，前者中 Pb^{2+} 与正规位置相比移动了 0.5 Å，

金属-氧间的距离分为 2.53 \AA (4个), 2.80 \AA (4个), 3.20 \AA (4个) 三种。后者中 Pb^{2+} 沿着钙钛矿立方晶格的 3 重轴移动, 氧配位变成 3 个最近, 6 个次近和 3 个最远 (歪扭三角形)。黄色 PbO , Pb_3O_4 , 低温型 Sb_2O_3 , Bi_2O_3 中也可见到 3 种配位形式的氧配位。

F 高价氧化态金属离子的歪扭配位

金属的高价氧化物中, 容易发生显著的配位歪扭。一个很好的例子是 V_2O_5 , 已如前述, V_2O_5 中 V^{5+} 被 5 个 O^{2-} 围成三角双锥体, 第 6 个 O^{2-} 处于相距较远的位置。这可以看做正常八面体 6 配位发生了极度歪扭。在金属高价氧化物中这样的歪扭并不罕见, 称为“抖散度” (rattling)。表 3.2 举例列出高价氧化态金属离子的配位情况。可以看到随着金属离子半径变小, 立方体形 8 配位依次变为八面体 6 配位和四面体 4 配位, 这一变化同从离子模型预测的倾向是一致的, 但是变化的界限不明确, 过渡范围相当之广。这主要是离子模型中将离子近似为刚体球并不正确, 如果这个假定放松一些, 配位形式的过渡也会有一定程度的放松, 而 V_2O_5 的 5 配位也就可以理解成是处在八面体 6 配位和四面体 4 配位中间的配位形式了。尤其令人感兴趣的是, 在 6 配位和 4 配位界限附近, Mo^{6+} , V^{5+} , Cr^{6+} 的配位都发生了很大歪扭。

3.1.3 A^3B^{4-5} 型化合物晶体中结合的性质

在四面体形配位的晶体中, 离子模型基本上不适合 (参见第 2 章)。现在我们来考察这一问题。四面体形配位从 C^4 , Si^4 , Ge^4 (数字表示价电子数) 开始, 一般是可以表示为 A^3B^{4-5} 化合物的晶体, 第 IV 族元素组成的半导体及 A^3B^5 化合物都是这种配位形式。 A^3B^6 化合物中, 八面体配位和四面体配位所占比例相当, A^3B^7 化合物中 Cu 的卤化物及 AgI 是四面体形配位, 其它都是离子性强的 NaCl 型。这种倾向表明, 正象在金刚石等化合物中那样, 四面体形配位依靠 sp^3 杂化轨道因而具有强的共

表 3.2 金属高价氧化物中的配位多面体^[3]

离子	Pauling 离子半径	配 位	例
Hf ⁴⁺	0.81 (Å)	立方体	HfO ₂
Zr ⁴⁺	0.80	立方体	ZrO ₂ (>1600°C)
		歪扭立方体	ZrO ₂ , ZrSiO ₄
		八面体	BaZrO ₃
Ti ⁴⁺	0.68	八面体	TiO ₂ , BaTiO ₃ (>120°)
		歪扭八面体	BaTiO ₃
Ta ⁵⁺	0.70	八面体	NaTaO ₃ (>475°)
		歪扭八面体	NaTaO ₃
Nb ⁵⁺	0.70	八面体	NaNbO ₃ (>340°)
		歪扭八面体	FeNb ₂ O ₆ , NaNbO ₃
W ⁶⁺	0.74	歪扭八面体	WO ₃
		四面体	CaWO ₃
Mo ⁶⁺	0.62	歪扭八面体 (正方 锥 + 1 个较远的氧)	MoO ₃
		四面体	CaMoO ₄
V ⁵⁺	0.59	大幅度歪扭八面体 (3 个较近氧 + 3 个较远氧)	VO ₂
		三角双锥体 (+ 1 个较远氧)	V ₂ O ₅
		三角双锥体	KVO ₃ ·H ₂ O
		四面体	NaVO ₃
Cr ⁶⁺	0.52	四面体 (+ 2 个较 远氧)	CrO ₃
		四面体	BaCrO ₄
Mn ⁷⁺	0.46	四面体	KMnO ₄

价结合性质。

对 A, B 二组份化合物, 其配位形式与半导体禁带宽度无关, 可以作为 A, B 电负性的函数加以整理^[4]。结果表明, 配位形式不仅仅取决于电负性。Pearson^[5]对 A^+B^{2-} 化合物考察了四面体形及八面体形配位究竟取决于元素的哪些性质, 如图 3.2 示, 他得到了配位型大致是由组成元素的电负性差 $\Delta x \equiv x_A - x_B$ (采用 Pauling 的数据), 平均主量子数 $\bar{n} \equiv (n_A + n_B)/2$ 及共价半径比 r_c/r_c 三个因素决定的有趣结果。图中横轴仅用 Δx 代替 $\Delta x \cdot r_c/r_c$ 时, 两种配位型的划分有一部分变得不清楚。直观上与离子性相关的参数 Δx 是决定强共价结合四面体形配位还是强离子

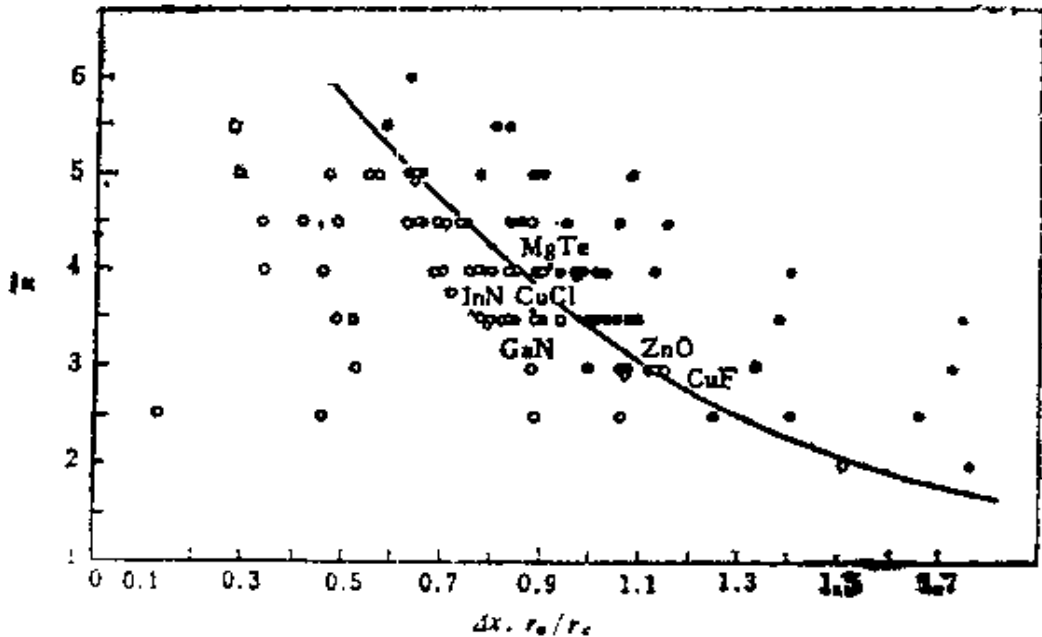


图 3.2 AB 型化合物的配位型同 \bar{n} 及 $\Delta x \cdot r_c/r_c$ 的关系^[5](参照正文)

○: 4 配位-4 配位型(闪锌矿或纤维锌矿型)

●: 6 配位-6 配位型(NaCl 型)

性 NaCl 配位的一个因素, 共价半径比 r_c/r_c 则是作为一个假定引入的, 即认为当其比 1 大时 (属于两种配位型分界线附近的化合物此值都大于 1), 将会减少原子的有效电荷因而对 Δx 产生影响。主量子数 n 对配位型的影响是, 它越大越难形成四面体形配位。 n 变大时, ns 轨道和 np 轨道的杂化倾向难于发生, 这一现象称为非杂化 (dehybridization) 或者金属化 (metallization)。

$\bar{n} = 4$ 时非杂化相当强, $\bar{n} = 6$ 时杂化完全消失. Coulson 等^[6], 利用量子化学中简单的 LCAOMO, 计算了四面体形配位的 A^+B^{2-} 型晶体中电荷在组成原子上的分布情况. 视 A-B 键由 A,

表 3.3 A^+B^{2-} 化合物中有效电荷 Q [(3.5)

式中的 Q_s] 和离子性参数 λ

化合物	Q	λ	化合物	Q	λ
BeO ^w	0.56	0.47	BeSe ^b	0.42	0.50
ZnO ^w	0.60	0.46	ZnSe ^b	0.47	0.49
BN ^b	0.43	0.69	CdSe ^{b,w}	0.49	0.48
AlN ^w	0.56	0.66	HgSe ^b	0.46	0.49
GaN ^w	0.55	0.66	AlAs ^b	0.47	0.68
InN ^w	0.58	0.66	GaAs ^b	0.46	0.68
SiC ^b	0.23	0.94	InAs ^b	0.49	0.68
CuCl ^b	0.43	0.28	CuI ^b	0.35	0.30
BeS ^b	0.43	0.50	AgI ^{b,w}	0.34	0.30
ZnS ^{b,w}	0.47	0.49	BeTe ^b	0.40	0.50
CdS ^{b,w}	0.49	0.48	ZnTe ^b	0.45	0.49
HgS ^b	0.46	0.49	CdTe ^b	0.47	0.49
BP ^b	0.32	0.71	HgTe ^b	0.44	0.49
AlP ^b	0.46	0.68	AlSb ^b	0.44	0.69
GaP ^b	0.41	0.68	GaSb ^b	0.43	0.69
InP ^b	0.49	0.68	InSb ^b	0.46	0.68
CuBr ^b	0.41	0.28			

b : 闪锌矿型结构, w : 纤维锌矿结构.

B 各自的 sp^3 杂化原子轨道 ϕ_a 及 ϕ_b 组合而成 (这里的讨论限定 A 是电负性大的元素), 成键轨道 ψ 为

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{N}}(\phi_a + \lambda\phi_b)$$

这里 λ 为系数, $N = 1 + \lambda^2$ 是归一化常数. 同种原子键合 (共价键) 显然有 $\lambda = 1$. 异种原子键合, 不会是纯共价键, 它的极性表示为 $1:\lambda^2$. 轨道电子近似以 $1/1 + \lambda^2$ 和 $\lambda^2/1 + \lambda^2$ 的比例分布在原子 A 和 B 上, 由于各原子有 4 个键, 每个键有 2 个电子, A, B 原子上正的电荷数 Q_A, Q_B 各为

$$Q_A = n - \{8/(1 + \lambda^2)\} \quad (3.4)$$

$$Q_B = 8 - n - \{8\lambda^2/(1 + \lambda^2)\} = -Q_A \quad (3.5)$$

这样计算出系数 λ 即可求出 Q_A 和 Q_B . 需要注意例如在 ZnS 中, $Zn^{2-}S^{2+}$ 表示纯共价结合, $Zn^{2+}S^{2-}$ 表示纯离子结合, 中性原子结合 Zn^0S^0 则是两者的混合. Coulson 等人的结果列在表 3.3 中. 电负性大的原子常带有部分负电荷, 可以看到相应的 λ 值一般较小.

最近, Phillips 和 Van Vechten^[7] 从晶体的介电性质来讨论结合的性質, 获得成功. 他们从物质静电介电常数 $\epsilon_1(0)$ 出发, 根据下式求出禁带宽度 E_g (在四面体形配位晶体中, 相当于成键和反键轨道 (sp^3) 之间的能级差)

$$\epsilon_1(0) = 1 + (\hbar\omega_p/E_g)^2 \quad (3.6)$$

这里 $\hbar\omega_p$ 是等离子能量 (plasma energy). 再由下式将 E_g 分为共价结合部分的贡献 E_b 和离子结合部分的贡献 C

$$E_g^2 = E_b^2 + C^2 \quad (3.7)$$

$$E_b(AB) = E_b(\text{Si}) (d_{\text{Si}}/d_{\text{AB}})^{2.5} \quad (3.8)$$

这里 $E_b(\text{Si})$ 是 Si 晶体中的 E_b , 等于 4.8eV, d_{Si} 及 d_{AB} 是 Si 晶体和被考虑晶体中的键长. 这样求出的 E_b 和 C 值列在表 3.4. 理论上 C 与电负性差密切相关, 还有人提出过由此出发求出电负性^[8]. 而结合的离子性 f_i 和共价性 $f_b = 1 - f_i$ 则定义为

$$f_i = C^2/(E_b^2 + C^2) = C^2/E_g^2 \quad (3.9)$$

由此得到的 f_i 值, 是决定 A^nB^{3-n} 型化合物中配位型的良好参数. 即以 $f_i = 0.785$ 为分界线, 与它相比离子性强则为 NaCl 晶体结构, 共价性强则为四面体形配位的晶体结构, 配位形式的分

界很明确。另外， f_i 对推算晶体的凝聚能，生成热等热化学数据以及解析原子间的作用力都很有用^[9]。

表 3.4 A^+B^{2-} 型晶体的 E_s, C 和结合的离子性 f_i ^[7]

	$C(eV)$	$E_s(eV)$	f_i		$C(eV)$	$E_s(eV)$	f_i
金刚石型				纤维锌矿型			
C	0	13.6	0	BeO	14.1	11.5	0.60
Si	0	4.8	0	CuBr	6.9	4.1	0.74
Ge	0	4.3	0	AlN	7.3	8.2	0.44
Sn	0	3.1	0	ZnO	9.3	7.3	0.62
闪锌矿型				NaCl 型			
BN	7.7	13.1	0.26	LiF	23.0	7.0	0.92
GaAs	2.9	4.3	0.31	NaCl	11.8	3.1	0.94
SiC	3.9	8.3	0.18	MgO	14.5	6.3	0.84
ZnS	6.2	4.8	0.62	CaO	14.6	4.5	0.91
AgI	5.7	3.1	0.77	SrO	13.4	3.8	0.93
				CdO	7.6	4.8	0.71

3.1.4 过渡金属氧化物中晶体场的影响

众所周知，过渡金属络合物的立体化学及结合性质，显著受到 d 电子状态的影响。一个典型例子是过渡金属氧化物晶体，这里 O^{2-} 离子作为静电离子或者配位离子以一定的对称性配位于金属离子。这时晶体场理论和配位场理论都适用于考虑金属离子的电子状态，两个理论在 d 轨道能级分裂等主要问题上结论基本相同，这里从便于说明出发，采用了晶体场理论。

晶体场理论出发点是，完全忽略共价键合，认为中心金属离子同周围的配位离子之间只有离子-离子或者离子-偶极子间的静电相互作用。过渡金属离子有图 3.3 所示的五重简并 d 轨道，处在各种对称性的晶体场中则发生图 3.4 所示的 d 轨道分裂。金属氧化物主要是八面体形配位及四面体形配位晶体，平面四配位的例

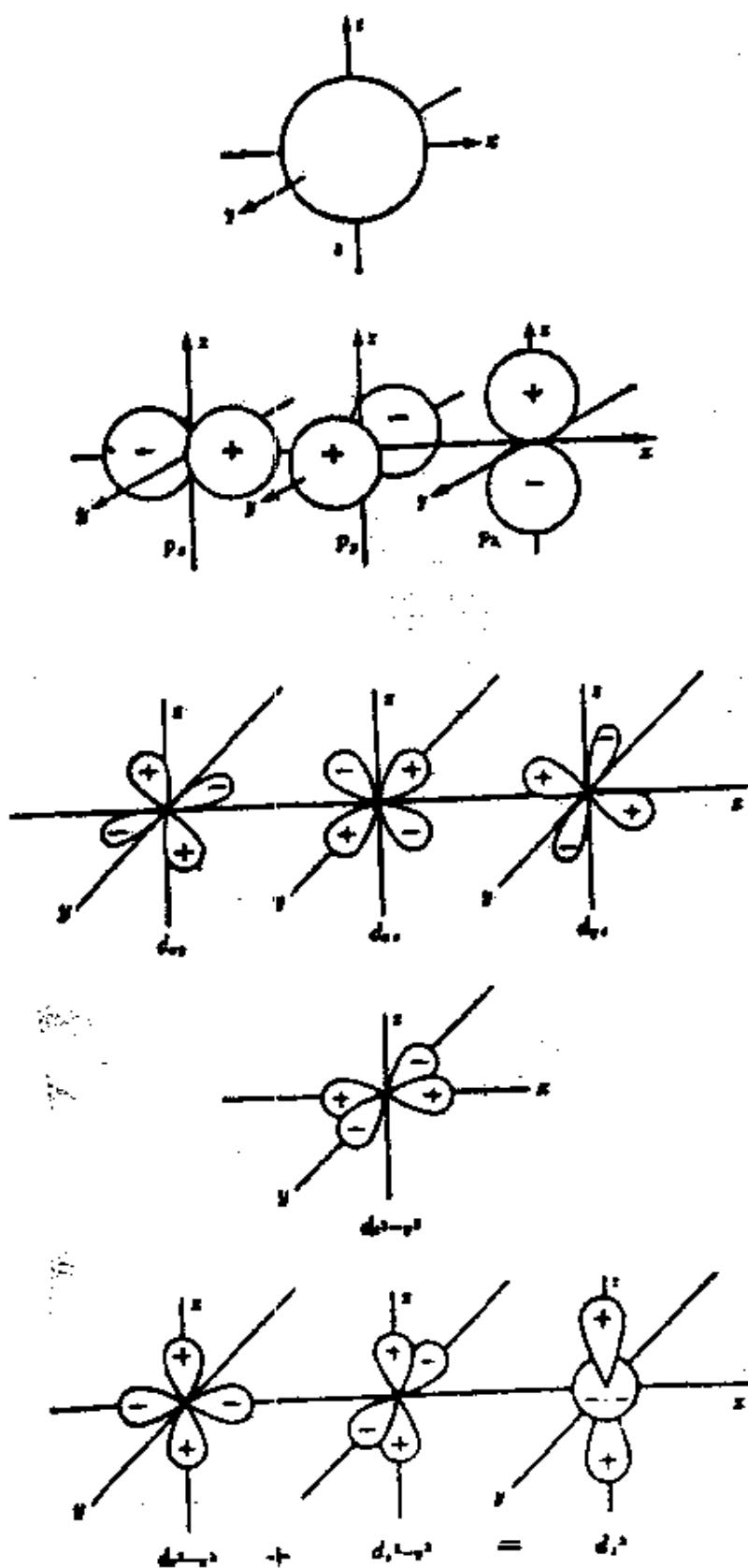


图 3.3 d 电子轨道

子也有几个。在八面体型晶体场中，由于同配位子的静电相互作用

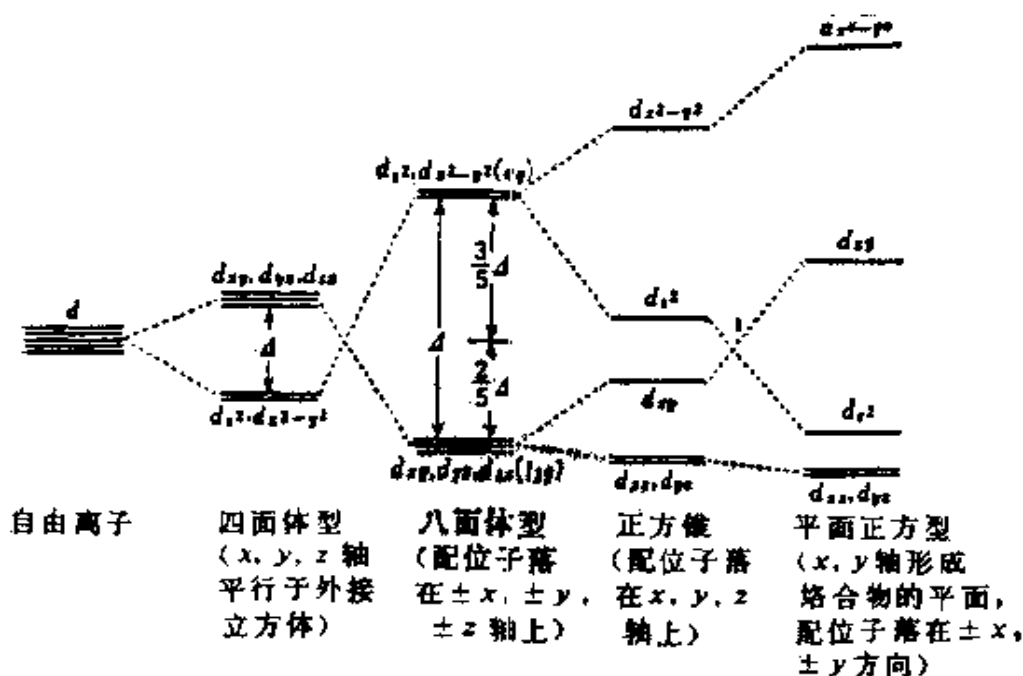


图 3.4 具有相同配位子的络合物d 轨道的晶体场分裂

表 3.5 各种对称性晶体场中 d 轨道的能级 $[D_0]^{10} * 1$

配位数	结 构	$d_{x^2-y^2}$	d_{z^2}	d_{xy}	d_{xz}	d_{yz}
1	... ^{*2}	-3.14	5.14	-3.14	0.57	0.57
2	直线 ^{*2}	-6.28	10.28	-6.28	1.14	1.14
3	三角形 ^{*3}	5.46	-3.21	5.46	-3.86	-3.86
4	正四面体	-2.67	-2.67	1.78	1.78	1.78
4	平面正方形 ^{*4}	12.28	-4.28	2.28	-5.14	-5.14
5	三角双锥 ^{*4}	-0.82	7.07	-0.82	-2.72	-2.72
5	正方锥 ^{*4}	9.14	0.86	-0.86	-4.57	-4.57
6	正八面体	6.00	6.00	-4.00	-4.00	-4.00
7	五角双锥	2.82	4.93	2.82	-5.28	-5.28
7	八面体楔 ^{*4, 5}	8.79	1.39 ^{*6}	-1.51 ^{*6}	-2.60 ^{*7}	-6.08 ^{*7}

*1 参见图3.4

*2 成键方向在 z 轴

*3 正方形在 xy 平面内

*4 锥的底面在 xy 平面内

*5 底面上方有两个配位子的正方锥

*6 d_{x^2}, d_{xy} 杂化

*7 d_{xz}, d_{yz} 杂化

用，在配位子方向有最大电荷密度的 d_{z^2} 和 $d_{x^2-y^2}$ (称为 d_e 或者 e_g) 变得较不稳定，而避开了配位子配置方向的 d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} (称为 d_t 或者 t_{2g}) 变得较稳定。这两个能级之间的差 (分裂幅度) 用 $10D_r$ (或者 Δ) 表示。为了方便，以 d 轨道能级的计权平均作为零点，则 t_{2g} 及 e_g 的能量是 $-4D_r$ (或者 $-2/5\Delta$) 及 $6D_r$ ($3/5\Delta$)。同其它晶体场的情况一起，表 3.5 给出 d 轨道的能级 (1 个电子的能量)，这些是根据 Ballhausen 和 Jørgensen 理论计算得到的结果。正四面体晶体场中，分裂的幅度近似为八面体晶体场的 $4/9$ 。晶体场变强则 $10D_r$ 值增大。 $10D_r$ 值依据配位子及金属离子的种类而有一些变化。水合物及氧化物中，对第一过渡金属的 2 价离子，此值约为 $21\sim 39\text{kcal}$ ，对 3 价离子约为 $40\sim 60\text{kcal}$ 。对第二、第三过渡金属， Δ 比上述值还要大一些。表 3.6 列出对氧化物的值。

具有 d^n 电子构形的离子， n 个电子必须填入 d 轨道上去。八面体型晶体场中，如果晶体场不是太强，按照 Hund 规则电子自

表 3.6 氧化物中过渡金属离子的 $10D_r$ 值^[11]

d 电子数	离子	$10D_r$ (kcal)	d 电子数	离子	$10D_r$ (kcal)
0	$\text{Ca}^{2+}, \text{Sc}^{3+}$	0	5	Mn^{2+}	22
1	Ti^{3+}	50		Fe^{3+}	34
2	Ti^{2+}	—	6	Fe^{2+}	30
	V^{3+}	48		Co^{3+}	53
3	V^{2+}	35	7	Co^{2+}	28
	Cr^{3+}	46		Ni^{3+}	—
4	Cr^{2+}	39	8	Ni^{2+}	23
	Mn^{3+}	53	9	Cu^{2+}	37
			10	$\text{Cu}^+, \text{Zn}^{2+}$	0

旋要尽量平行，从低轨道顺序往上每个轨道填充 1 个电子直至

表 3.7 金属离子的 c.f.s.e.* (D , 单位)

d 电子数	平面正方形		正四面体		正八面体	
	弱场	强场	弱场	强场	弱场	强场
0	0	0	0	0	0	0
1	5.14	5.14	2.67	2.67	4	4
2	10.28	10.28	5.34	5.34	8	8
3	14.56	14.56	3.56	8.01(1)	12	12
4	12.28	19.70(1)	1.78	10.68(2)	6	16(1)
5	0	24.84(2)	0	8.90(2)	0	20(2)
6	5.14	29.12(2)	2.67	6.12(1)	4	24(2)
7	10.28	26.84(1)	5.34	5.34	8	18(1)
8	14.56	24.56(1)	3.56	3.56	12	12
9	12.28	12.28	1.78	1.78	6	6
10	0	0	0	0	0	0

* () 内数字表示从弱场变到强场时增加的电子对数目。

d^5, d^6 以上各轨道再这样依次填充 1 个电子 (高自旋络合物)。另一方面当晶体场强, 则首先填满 t_{2g} , 其次再填充 e_g (低自旋络合物)。八面体晶体场中, d^1 离子有 1 个电子填充在 t_{2g} , 与自由离子相比获得了 $-4D_q$ 的稳定化能。这种依赖于晶体场的稳定化能称为晶体场稳定化能 (c.f.s.e.)。表 3.7 给出不同 d 电子数, 不同晶体场强弱和不同晶体场对称性下的 c.f.s.e.。八面体形配位的氧化物中, 第一过渡金属离子是高自旋型 (Co_3O_4 是低自旋型), d^0, d^5 (高自旋) 和 d^{10} 离子在晶体场中没有稳定化效果。

金属氧化物晶体的 c.f.s.e. 密切影响它的结构和性质。一个明显的例子是尖晶石化合物^[21]。尖晶石 AB_2O_4 中有八面体金属离子位和四面体金属离子位, 作为两个极端, 一种是 3 价 B 离

子占据八面体位的情况（正常尖晶石），另一种是 B 离子一半占据四面体位，另一半同 A 离子一起占据八面体位（反尖晶石）。c.f.s.e. 是形成这些占据方式的重要因素。表 3.8 列出有关金属离子在八面体及四面体配位中的 c.f.s.e. 两种晶体场的差即

表 3.8 过渡金属氧化物中的晶体场稳定化能^[3]
(kcal/mol) (弱场)

离子	正八面体	正四面体	正八面体型的 过剩稳定化能
Mn ²⁺	0	0	0
Fe ²⁺	11.9	7.9	4.0
Co ²⁺	22.2	14.8	7.4
Ni ²⁺	29.2	8.6	20.6
Cu ²⁺	21.6	6.4	15.2
Ti ³⁺	20.9	14.0	6.9
V ³⁺	38.3	25.5	12.8
Cr ³⁺	53.7	16.0	37.7
Mn ³⁺	32.4	9.6	22.8
Fe ³⁺	0	0	0

**表 3.9 各种尖晶石化合物中 2 价金属离子
(M) 占据八面体位的比例 (δ)^[3]**

尖晶石	M = Mg ²⁺	Mn ²⁺	Fe ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺
MAl ₂ O ₄	0	0	0	0	0.76	—	0
MCr ₂ O ₄	0	0	0	0	0	0.1	0
MFe ₂ O ₄	0.9	0.2	1	1	1	1	0
MMn ₂ O ₄	0	0	?	?	1	0	0
MCo ₂ O ₄	—	—	—	0	—	—	0

八面体型晶体场过剩的稳定化能，以 3 价离子 Cr^{3+} 和 Mn^{3+} 为大，而 2 价离子较小或为零。表 3.9 列出各种尖晶石化合物中 2 价离子占据八面体位的比例，这个值是表 3.8 所示值的反映。 $\delta = 0$ 是正常尖晶石， $\delta = 1$ 是反尖晶石， $\delta = 0.67$ 时两种位置被无序地占据。含 Mn^{3+} 、 Co^{3+} 的尖晶石几乎都是正常尖晶石，相反由于 Fe^{3+} 在八面体位置没有稳定化得益，铁酸盐较易形成反尖晶石。这些结果明显地与 c.f.s.e. 相关。

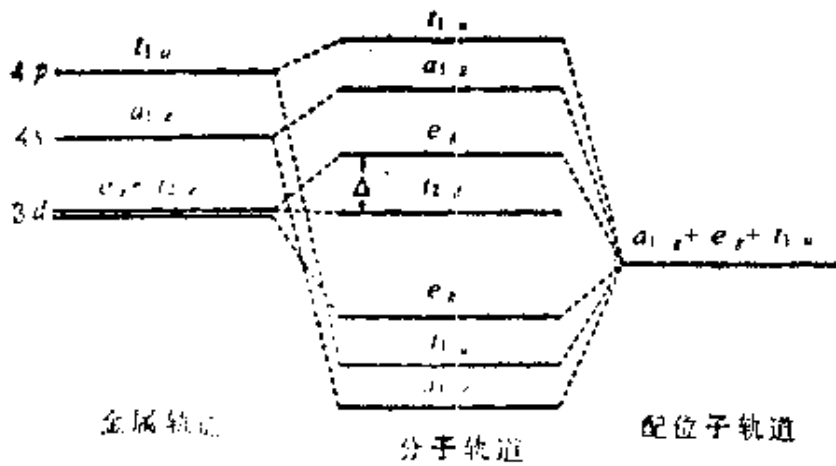


图 3.5 八面体型络合物分子轨道能级模式图

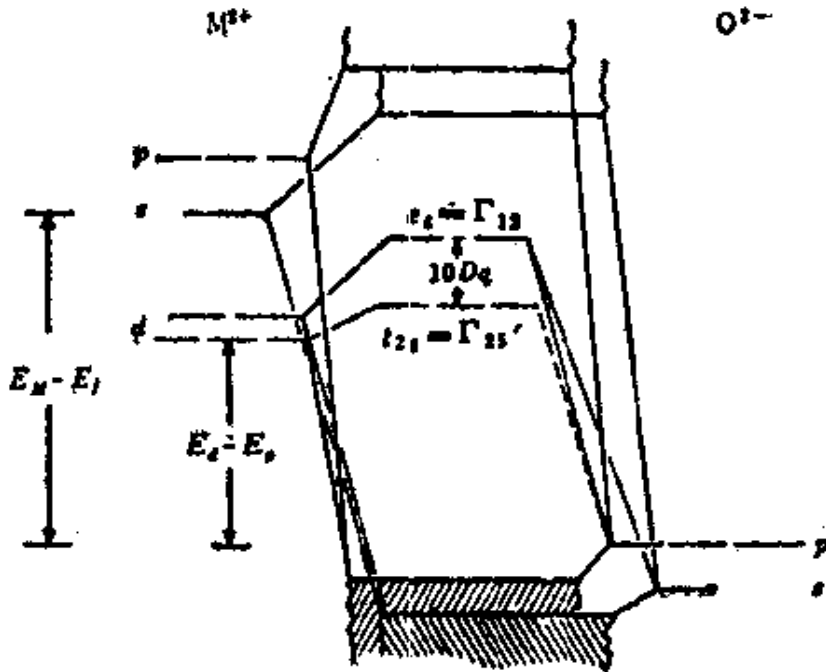


图 3.6 NaCl 型过渡金属氧化物的能级模式图 [12] d 电子定域化的情况。

但是晶体场理论只注意了 d 轨道的分裂，忽视了晶体中实际成键情况，因此不能处理共价键的影响。图 3.5 以 $3d$ 金属离子正八面体络合物为例，给出形成 σ 键时由分子轨道理论得到的能级模式。2 个 $3d\sigma$ 轨道 ($d_{z^2}, d_{x^2-y^2}$)，1 个 $4s$ 轨道及 3 个 $4p$ 轨道参与了 σ 成键，它们各自的成键轨道和反键轨道互相分离。 $3d_{xy}$ 轨道 (d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}) 在图上未参与成键。在有 π 键的络合物中， d_{xy} 轨道也用于成键，能级图就更复杂了。晶体中分子轨道能级不用一条线表示，而是表示为一个能带。例如图 3.6 给出 NaCl 型过渡金属氧化物的能级模式图^[1-2]， d 轨道中的 2 个 (e_g) 与 s 和 3 个 p 轨道一起与氧结合成键，但是将电子从金属原子拿走移至氧原子所需能量 E_1 ，与静电晶格能 E_m 相比十分小，这样，充满的价电子带主要是由阴离子 (O^{2-}) 的轨道形成，空的导带主要是由阳离子的轨道形成， d 轨道处在价带和导带的能级间隔内。图中情况下， d 电子定域在金属离子上， t_{2g} 及 e_g 各用一个能级表示，除此之外，也有一些金属离子的轨道进一步成键形成带的情况。

3.1.5 d 电子配置引起的配位对称性变化

迄今为止的讨论，在八面体型和四面体型配位中都假定了配位子 (O^{2-}) 处于正多面体的顶点。但是由于种种原因，许多配位多面体发生了歪扭。这种对称性下降的一个重要原因是所谓 Jahn-Teller 效应。Jahn-Teller 定理是说：“假若不歪扭的结构中分子（络合物）基态的轨道能级简并，这种简并的解除会使分子歪扭。”根据这一定理，具有非球对称性 d 电子壳层的离子，会偏离正八面体或者正四面体发生歪扭。

先来考虑八面体配位。最适合的例子是 $Cu(II)$ 离子，它的基态 d 电子填充是 $(t_{2g})^6(e_g)^3$ 。只看 e_g 电子，有 $(d_{z^2})^2(d_{x^2-y^2})^1$ 及 $(d_{z^2})^1(d_{x^2-y^2})^2$ 两种填充可能。在正八面体型晶体场中这两种填充是简并的。现在来考虑其中 $(t_{2g})^6(d_{z^2})^2(d_{x^2-y^2})^1$ 填充方式，这等价于在 d^{10} 球对称电子填充中从 $d_{z^2}, d_{x^2-y^2}$ 取走 1 个

d 电子, 如图3.7(a)所示, 此时离子核电荷的屏蔽在 x 和 y 方向要比 z 方向不完全, 因此 xy 平面上的配位子要比 z 轴上的配位子受到核电荷更大的引力, 结果 xy 平面上的 4 个配位子比 z 轴上的 2 个配位子离金属离子更近一些. 另一方面电子填充为 $(t_{2g})^6 (d_{z^2})^1 (d_{x^2-y^2})^2$ 时 [图3.7(b)], 发生与上述相反的变形, 形成 2 个短键和 4 个长键. 无论哪一种变形中, 都由立方对称性下降为正方对称性. 理论上难于预测两种变形中哪一个更优先, 实际上变形一般是 4 个短键和 2 个长键. CuO 结构中 Cu(II) 的 4 个 O 成平面正方形配位, 可以理解为是上述变形的极端情况.

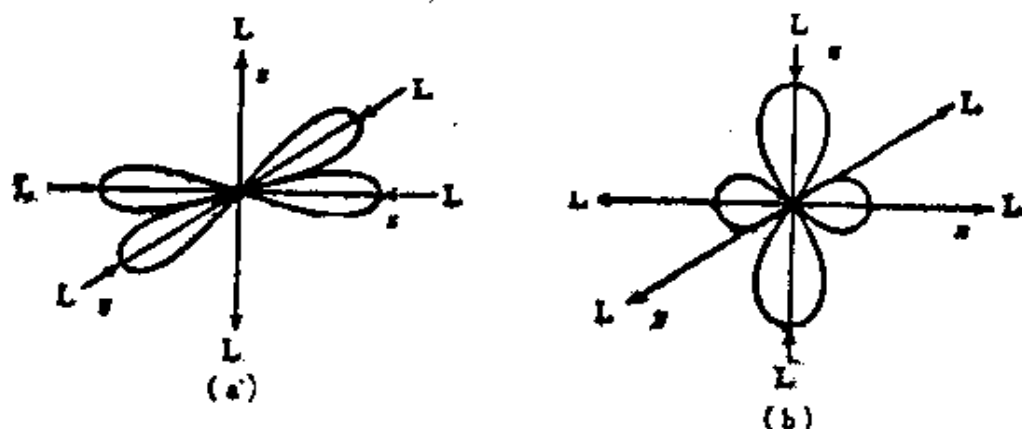


图 3.7 从 d^{10} 闭壳层的 $d_{x^2-y^2}$ 或 d_{z^2} 除去 1 个电子后发生的 Jahn-Teller 变形. 两种情况各自相应(a)和(b), L代表配位子.

对 d 电子非球对称填充的金属离子, 都可以想到有与上面类似的 Jahn-Teller 变形. 实际上有 Mn(III) , Ni(III) (低自旋 NaNiO_3) 等例子.

此外对 d^1 离子, 有时由于稍微不同的原因而生成平面正方形低自旋络合物, 这可用原子价理论中 dsp^2 杂化轨道来说明. PbO 及 PtO (都是 d^1) 形成平面形配位, 可以理解为是共价键强的结果. 此外众所周知, d^10 离子中, Cu^+ , Ag^+ 等由于跃迁到 d^9s 状态的能量较小, 形成了直线形配位^[14], 详细情况这里略去. Cu_2O , Ag_2O 中金属离子都是这种直线形配位的独特晶体结构.

3.1.6 典型过渡金属氧化物晶体中的结合状态^[1,2]

这里仅举出 3 类例子。

A NaCl 型结构的氟化物

MO 组成的 NaCl 型氧化物中，(100) 面上原子轨道模型如图 3.8 示。图中绘出了阳离子的 t_{2g} 和 e_g 轨道，阴离子的 p 轨道。典型的能带结构已在图 3.6 中给出。阳离子的 e_g 轨道同阴离子的 p_o 重合而与 p_x 正交，而 t_{2g} 轨道能够同 p_x 重合（对称性相同），并同 p_o 正交。但是阳离子的 d 能级同阴离子 p 能

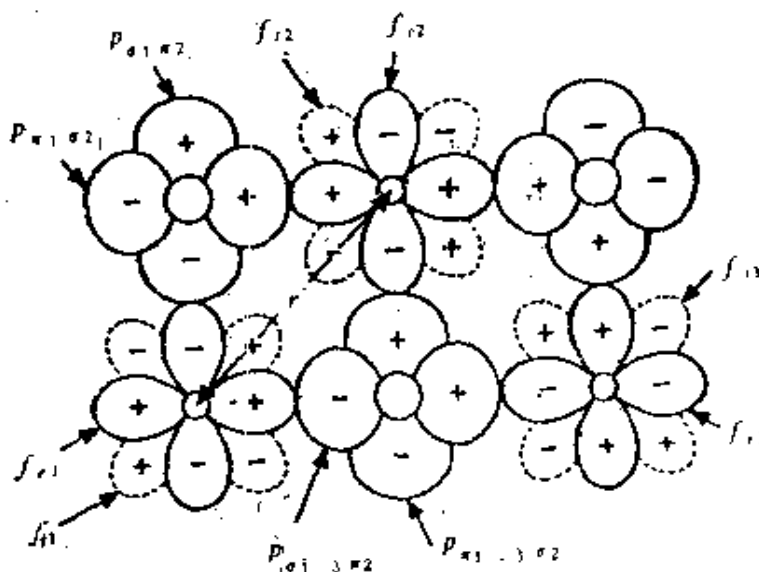


图 3.8 NaCl 型过渡金属氧化物(100)面上的阳离子和阴离子轨道^[1]。f₁₂和f₁₃表示具有 t_{2g} 和 e_g 对称性的d轨道，数字是阳离子的编号，p的下标表示阴离子轨道同阳离子轨道形成 σ 或者 π 对称性键。

级差 ($E_d - E_p$) 很大，因此共价键程度不大。MnO, FeO, CoO, NiO 中，阳离子的 d 电子定域化，属于不是金属型的 P 型半导体。从图 3.8 可见，当阳离子半径小，并且阳离子-阳离子间距离 r 十分小时，它们的 t_{2g} 轨道有可能彼此键合形成能带， d 电子发生非定域化。实际上离子半径小并且有 t_{2g} 电子的 TiO 和 VO 都是导体。Goodenough^[1,2] 将这种通过阳离子次晶格形成电子非定域化的氧化物称为第 I 类氧化物，相反，将通过 -M-O-M- 键合达到电子非定域化的氧化物称为第 II 类氧化物。

d 电子数比 Ti^{2+} , V^{2+} 多的离子形成 MnO 等半导体的原因是, 在 Mn^{2+} 以后由于 e_g 电子的存在 $M-O$ 间距离迅速拉长, 阳离子-阳离子间的距离也增加了。

与 TiO , VO 并存的还有许多 TiO_x ($0.6 < x \leq 1.28$), VO_x ($0.8 \leq x \leq 1.30$) 这样的非计量组成氧化物, 其中存在浓度很高的阳离子和阴离子空穴 (计量组成时, 约有 15% 的两种离子空穴存在)。

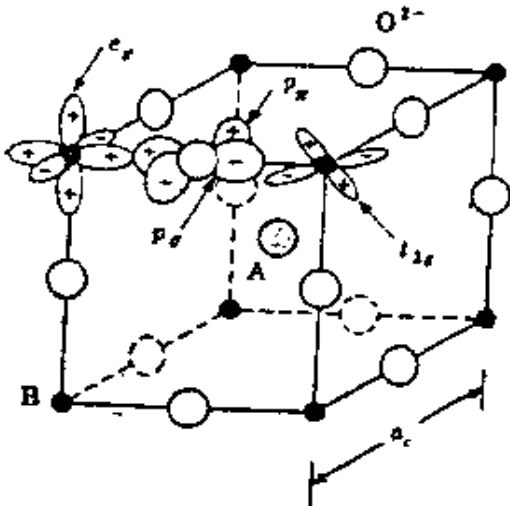


图 3.9 理想钙钛矿型结构^[12]

具有阳离子空穴的 FeO 可用 $Fe_{1-x}O$ 表示其组成。众所周知, 这些化合物中缺陷发生了有规则的集合。

B ReO_3 及钙钛矿型结构氧化物

钙钛矿 ABO_3 各离子的 d 轨道如图 3.9 示。从这一结构中将阳离子 A 拿去即为 ReO_3 结

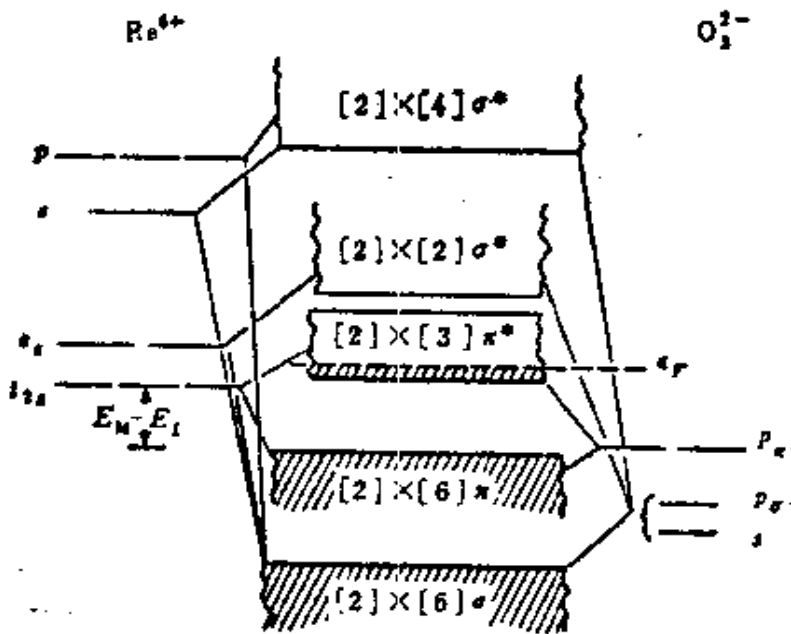


图 3.10 ReO_3 能带图^[12]

构。A, B 两阳离子相距约 5.5 \AA ，通过阳离子次晶格无法形成能带，它的 d 电子非定域化只能通过 t_{2g} 轨道和阴离子的 p_x 轨道键合来实现。图 3.10 给出 ReO_3 的能带结构。阳离子的 $e_g^2 sp^3$ 杂化轨道同阴离子的 3 个 sp^3 杂化轨道键合形成 σ 及 σ^* 能带，而 t_{2g} 同 p_x 轨道键合形成 π 及 π^* 能带。 ReO_3 中 π^* 能带部分充满，成为第 II 类氧化物。 WO_3 虽然也有类似的能带结构， π^* 能带是空的，因此是半导体。但是在钨青铜 A, WO_3 中，A 作为施主向 π^* 能带提供电子，也成为第 II 类氧化物。钙钛矿 ABO_3 中虽然碱性 A 离子都具有向 BO_3 次晶格提供电子的性质，但另一方面由于 A—O 键的形成将妨碍 B—O 的 π 键合，这是因为对 B 具有 P_x 对称性的氧离子原子轨道，对 A 相当于是 P_z 轨道。A 的酸度越大对 B—O π 键合的妨碍越显著。由于这种相互作用，钙钛矿的导电性质可在绝缘体 (LaFeO_3) 到导体 (SrMoO_3) 之间的广泛范围内变化。

C 金红石型结构化合物

金红石型结构 (BO_2) 中，阴离子呈最密六方排列，形成的八面体的空隙有一半被阳离子占据。各配位八面体通过共棱相连形成轴比 c/a 近似等于 $\sqrt{3}$ 的正方晶形。沿着 c 轴方向阳离子排列被共有棱隔开，为了缓和阳离子之间的静电排斥，共有棱上的 O—O 距离要比其它棱上短。其偏离八面体的歪扭依赖于轴比 c/a 。能带结构图这里省略，一般金红石结构中， e_g 轨道同阴离子原子轨道键合生成的 σ^* 带是空带。另一方面 t 轨道由于晶体场的歪扭分裂为 $t_{//}(a_{1g})$ 和 $t_{\perp}(b_{2g}$ 和 $b_{3g})$ 能级，阴离子的 p 轨道也分裂为 2 个 p_o 轨道和 1 个 p_x 轨道。当 t_{\perp} 轨道同 p_x 轨道重合大时形成 π^* 能带，若电子部分充满这一能带就成为第 II 类氧化物。如果沿着 c 轴方向阳离子间距十分小，各阳离子的 $t_{//}$ 轨道可以彼此重合形成 $t_{//}$ 带，则成为第 I 类氧化物。一般由于 π^* 带和 $t_{//}$ 带能量之差比起带宽度本身要小，因此两者发生迭合。金红石型结构的过渡金属氧化物的物理性质如表 3.10 所示。

表 3.10 金红石型结构过渡金属氧化物的性质^[1,2]

结 构	$R_{c,c}$ (Å) ^{*1}	T_c (K) ^{*2}	电性质	光性质 ^{*3}
TiO ₂ C ₄	2.96		N型半导体	$E_g \approx 3.05\text{eV}$
VO ₂ 单斜 ($T < T_c$)	2.65, 3.12	340	N型半导体	$E_g \approx 0.8\text{eV}$
VO ₂ C ₄ ($T > T_c$)	2.88	340	金属	$\hbar\omega_p \approx 1\text{eV}$
NiO ₂ 正方 ($T < T_c$)	2.80, 3.20	1070	N型半导体	黑色
NiO ₂ 正方 ($T_c < T < T_c'$)	3.00		金属 (?)	
NiO ₂ C ₄ ($T > T_c'$)	3.01	1125	金属 (?)	
Cr ₂ O ₃ C ₄	2.92	392	金属	黑色
MoO ₃ 单斜	2.50, 3.10		金属	青铜色
WO ₃ 单斜	2.49, 3.08		金属	金色
β -MnO ₂ C ₄	2.87	84	半导体(?)	黑色
TcO ₂ 单斜 (2.48, 3.06)				黑色
α -ReO ₃ 单斜 (2.49, 3.08)			金属	黑色
RuO ₂ C ₄	3.11		金属	$\hbar\omega_p \sim 2\text{eV}$
OsO ₂ C ₄	3.18		金属	金色
RhO ₂ C ₄	3.09		金属	黑色
IrO ₂ C ₄	3.15		金属	黑色
PtO ₂ 斜方	3.14		金属	

*1 通过八面体共有棱的阳离子-阳离子间距, *2 转移温度,

*3 E_g 为禁带宽度, $\hbar\omega_p$ 为等离子能量.

3.2 金属氧化物中的缺陷和半导体性质

3.2.1 金属氧化物晶体的不完全性

实际晶体都不是具有理想的有规则空间结构的晶体(完全晶体),而是具有各种不完全性。这种不完全性显著影响晶体的各种物理性质,尤其是那些与晶体内组成单位和能级移动有关的物理性质。虽然一般金属氧化物中金属同氧原子的电负性相差很

大，禁带宽度也大，但是发现它们多数都具有结晶不完全性，并在半导体性质上反映出来。氧化物的半导体性质与气体分子的吸附性质，催化活性等密切相关。

晶格的不完全性称为晶格缺陷。按照缺陷中心的形态可如下分类：

- | | | |
|----|------|------------------------|
| 1) | 电子缺陷 | 电子，空穴 |
| 2) | 点缺陷 | 晶格缺位，晶格间原子，杂质置换原子，缔合中心 |
| 3) | 复合缺陷 | 集团，剪切结构，块 |
| 4) | 线缺陷 | 刃位错，螺位错 |
| 5) | 面缺陷 | 晶粒间界，晶体表面，无规堆积 |

A 点缺陷及电子缺陷

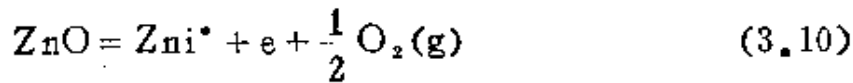
点缺陷是原子缺陷，可分为单纯相（计量化合物）中的点缺陷，非计量组成产生的点缺陷和杂质带来的点缺陷。单纯相中最简单的点缺陷是晶格缺位和晶格间原子。由缺位和晶格间原子组成的一对缺陷称为 Frenkel 型缺陷。计量组成的离子缺陷由电中性条件决定只有 2 种，即含有相同数目阳离子缺位和阴离子缺位的 Schottky 型和上述的 Frenkel 型。这些单纯相中的缺陷达到热平衡时，其浓度只由温度决定。例如 Schottky 型缺陷的浓度是

$$\frac{N_i}{N} = \exp\{- (g v_m + g v_o) / 2KT\} = K_i^{1/2}$$

这里 N 是阴、阳离子晶格点的总数， N_i 是缺位对的数目， $g v_m$ 、 $g v_o$ 各为形成 1 个阳离子和阴离子缺位需要的自由能， KT 的意义与通常一样， K_i 则是 $V_m + V_o = 0$ 时生成 Schottky 型缺陷的平衡常数， V_m 、 V_o 各为阳离子及阴离子的缺位（这里都是 1 价）， \cdot 和 \cdot 表示与晶格点原来所带电荷相比，相当带了 1 价负电和正电。

但是众所周知，金属氧化物特别是过渡金属氧化物中，很多

是非计量组成，这种情况有别于上面所述。此时缺陷的浓度具有受气氛影响的特点，化合物的电中性，则由缺陷附近束缚电子或空穴来维持。作为例子，图 3.11 给出 ZnO 和 NiO 的模型。ZnO 中的过剩金属作为晶格间锌离子存在，其周围束缚了电子。NiO 中情况相反，金属离子缺位，为了平衡多余的负电荷，阳离子缺位附近的 2 个 Ni²⁺ 变为 Ni³⁺（即束缚了空穴）。ZnO 中缺陷生成的平衡式通常是



(i 表示晶格间原子)。当平衡常数是 K ，则缺陷浓度

$$[\text{Zni}^{\bullet}] = [e] = K^{1/2} \cdot P_{\text{O}_2}^{-1/4} \quad (3.11)$$

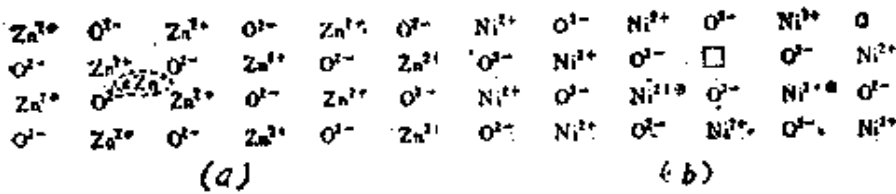


图 3.11 (a) ZnO, (b) NiO 中的非计量组成

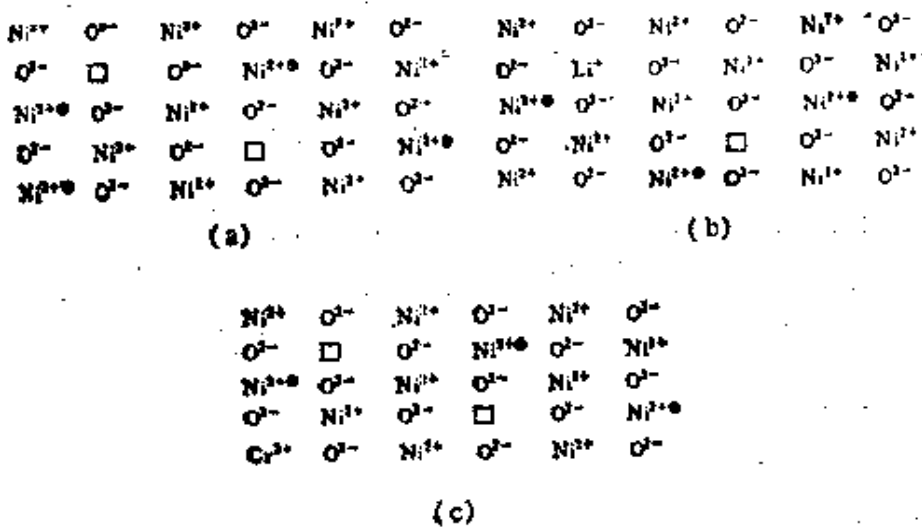
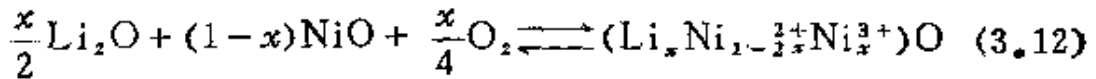


图 3.12 (a) P型NiO, (b) 加入Li⁺后的NiO, (c) 加入Cr³⁺后的NiO

电导测定确证了与氧分压 P_{O_2} 的 $-1/4$ 次方成比例的关系。

以上是单组份氧化物中的点缺陷，一个更重要的缺陷结构是由杂质原子混入而产生的。原子价相同的离子混入后，可以看做只生成置换固溶体，而原子价不同的离子进入时(doping)，为了满足电中性条件，同非计量化合物中一样，将会引入过剩电子或空穴，影响氧化物的半导体性质。以 NiO 为例，将 Li 加入原来有缺位的 NiO 中，如图 3.12，开始由于 Li^+ 进入阳离子缺位，减少了空穴数目，但是继续添加 Li^+ 时， Li^+ 置换了晶格中的 Ni^{2+} ，如式 (3.12) 那样增加了 Ni^{3+} (空穴) [14, 15]



另一方面，加入 Cr^{3+} 这样的 3 价离子空穴数要减少。这种情况下晶格缺陷显著受到杂质原子的原子价和浓度的影响。

此外，点缺陷中还有带电相反的原子缺陷由库仑作用互相缔合，形成缔合中心。详细情况这里略去。

B 复合缺陷 [16, 17]

上述点缺陷概念，仅当缺陷浓度十分低时成立。缺陷浓度高时，它们彼此相互作用形成所谓复合缺陷。上面缔合中心的概念只考虑了点缺陷的相互作用，忽视了缺陷的大小和结构，而从复合缺陷的观点，晶体内部晶格缺陷的结构要从结晶学中去理解。最近由于结晶学实验手段大幅度的进步，这方面已有迅速的进展。复合缺陷的代表有集团结构，超晶格结构和剪切结构三种。

集团结构是几种缺陷结合而形成的特殊缔合结构。代表性例子有 $Fe_{1-x}O$ 和 UO_{2+x} 。 $Fe_{1-x}O$ (NaCl 型结构) 只在 $570^\circ C$ 以上稳定存在，具有 $Fe_{0.85}O \sim Fe_{0.95}O$ 广泛范围内的非计量组成。Roth [18] 提出它的缺陷结构是在 Fe 离子缺位 V_{Fe} 之外，还有 4 配位的晶格间原子 Fe_i 生成，它们缔合生成 $(V_{Fe} Fe_i V_{Fe})$ 这样的集团。以后 Koch 和 Cohen [19] 根据 X 射线衍射提出图 3.13 的集团结构，即 1 个 V_{Fe} 周围有 4 个 4 配位的 Fe_i ，其外

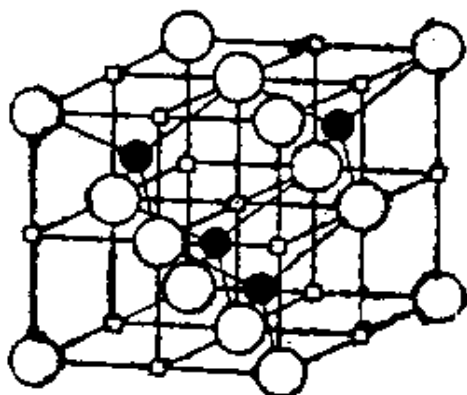


图 3.13 $Fe_{1-x}O$ 中的 Koch 集团^[17] Willis^[20]集团。

□: V_{Fe} , ●: Fe_i

围又有 12 个 V_{Fe} 存在，这被称为 Koch 集团。中子衍射实验也支持了这一观点。 $Fe_{1-x}O$ 晶体中，这样的缺陷集团一部分有规则地排列，一部散在各处。 UO_{2+x} 晶格中，生成了晶格间氧原子同氧缺位的缔合结构，这被称为

超晶格结构中，晶格点缺陷在晶体内有规则排列，也构成晶体的一个组成单位。过渡金属的硫属化物中常常可以看到这种结构。氧化物中代表性的例子有 TiO 和 VO 。图 3.14 示出了计量组成的 TiO (900°C 以下) 的超晶格结构。这是缺陷 NaCl 型结构，即点缺陷（阳离子和氧离子的缺位）有规则排列，可看做 $Ti_{4/5}O_{4/5}$ 的结构。此外还知道氧过剩时，生成表示为 $Ti_{4/5}O$ ，其中只有 Ti 缺位有规则排列的超晶格结构。

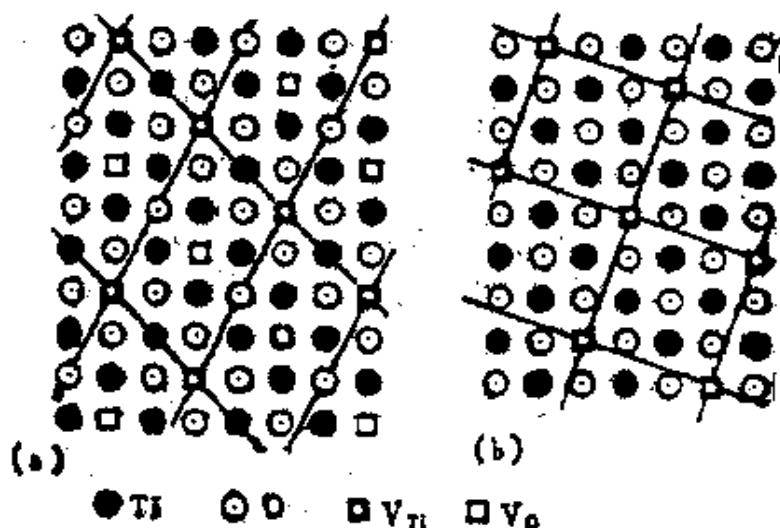


图 3.14 规则的 $Ti_{4/5}O_{4/5}$ 结构(a)和 $Ti_{4/5}O$ 结构(b)^[14]

上面 2 例中，点缺陷可看做在三维空间排列。当点缺陷集中在特定的晶面形成二维结构，这是另一类重要的复合缺陷。这里

有两种，一种出现在阴离子过剩的结构中，即具有不断重复的“中间面”的超计量组成结构。作为例子图 3.15 给出 YF_3 - YOF 系中的 $Y_nO_{n-1}F_{n-2}$ 结构。这一化合物基于萤石型结构 (MX_2)，含有过剩的阴离子。过剩阴离子如图示在特定面凝聚形成 MX_3 层，将 MX_3 层有规则地引入到萤石 MX_2 层中形成整体结构。根据引入时每间隔几层 MX_2 ，生成同族化合物 $Y_nO_{n-1}F_{n-2}$ ($n=4,5,6,7,8$)。这些组成中，两个这样的超晶格结构再有规则地混合，即形成超-超晶格结构 (super-superstructure)。

二维缺陷的另一种类型是阴离子不足的剪切结构 (crystallographic shear structure)。这种情况可理解为有规则地除去母型晶体中特定晶面上的阴离子，为了补全晶形晶格再发生滑移。阴离子被除去的面称为剪切面 (Sheared plane, CS 面)，表示晶格滑移的向量称为剪切向量 (shear vector)。图 3.16 示例了以 ReO_3 型

结构为母型的剪切结构。 ReO_3 型是阳离子的配位八面体通过共有顶点氧在三维空间的堆积。(a) 中 $R-Nb_2O_5$ 是将 (100) CS 面上的氧除去，同时发生晶格滑移，一部分八面体成为共棱连接。

(b) 中 Mo_5O_{12} 以 (120) 面为 CS 面。容易看出根据 CS 面导入的间隔及其种类，晶体的化学组成发生了变化。剪切结构可以在 Ti^{4+} , V^{5+} , V^{4+} , Nb^{5+} , Mo^{6+} , W^{6+} 等的亚计量氧化物中见到，它们都以配位八面体作为基本单元。以 ReO_3 型为母型晶体，分别有以 (100) 面为 CS 面的 M_nO_{n-1} (例： $R-Nb_2O_5$, $Nb_{12}O_{21}$, $\sim Nb_{2n}O_{7n}$, Nb_3O_7F)，以 (130) 面为 CS 面的 M_nO_{n-2}

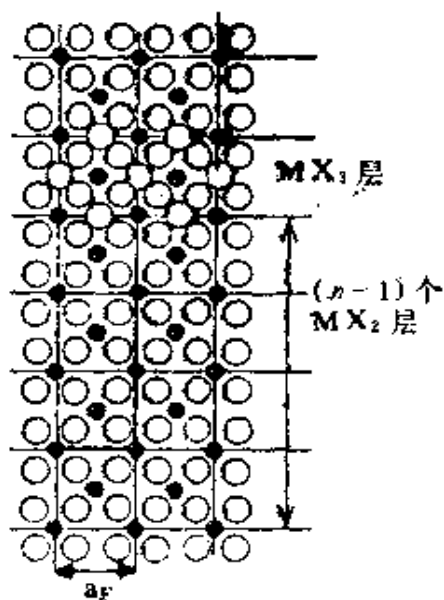


图 3.15 $Y_nO_{n-1}F_{n-2}$ 的结构及基于萤石型结构的超计量结构中不断重复的“中间面”的导入原理^[16]。点线表示单位晶胞， a_F 为萤石型结构单位晶胞的大小。

(例: $W_{20}O_{58}$, $TaW_{35}O_{115}$ 等), 以 (120) 面为 CS 面的 M_nO_{3n-1} (例: Mo_8O_{23} , $(MoW)_{14}O_{41}$ 等) 的同族化合物, 以金

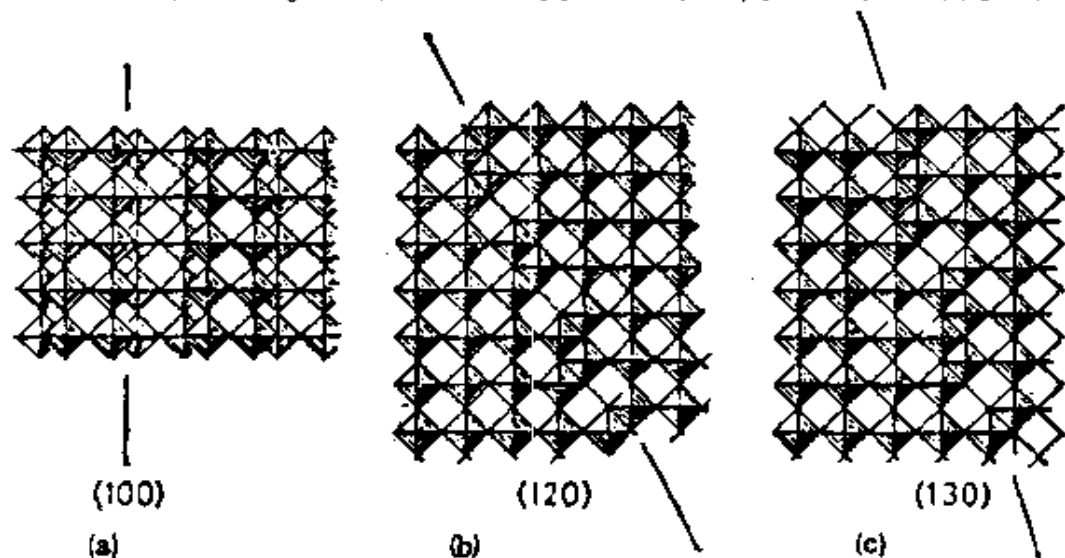


图 3.16 从 ReO_3 型结构导出的剪切结构^[16]均为理想化结构,
(a) $R-Nb_2O_5$ (b) Mo_8O_{23} (c) $W_{20}O_{58}$

红石型为母型结构, 有具有 (121) CS 面的 M_nO_{2n-1} ($4 \leq n \leq 9$, 例: $Ti_4O_7 \sim Ti_9O_{17}$, $V_4O_7 \sim V_9O_{17}$), 有具有 (132) CS 面的 M_nO_{2n-1} ($16 \leq n \leq 36$, 例: $Ti_{16}O_{31} \sim Ti_{36}O_{71}$, $Cr_2Ti_nO_{2n+3}$). 此外还有在两个方向同时生成剪切面组合成块状构造的情况, 已知有 $Nb_{31}O_{77}F$ 等。虽然这些剪切结构同催化作用的关系还不十分明确, 在前述 V_2O_5 这样的例子中也已逐渐认识到它的重要性。上面举出的例子中还有许多包括异种金属离子的剪切构造, 这一点也许可以同复合氧化物体系中催化作用的复合效果结合起来。

C 线缺陷和面缺陷

线缺陷是以一条线为中心, 其周围的构造变为混乱, 称之为位错, 有刃位错和螺位错两个基本类型。实际位错多数是刃位错和螺位错的混合。在线缺陷附近, 原子位置都偏离了正常的晶格点, 变形能量集中, 对晶体的力学性质有很大影响。线缺陷也有利于化学反应, 例如用酸等腐蚀晶体, 在位错中心立刻发生作用, 可以直接用显微镜观察到生成的腐蚀坑。

面缺陷是缺陷在 2 维方向的扩展。固体表面也是一种缺陷结构。表面原子同晶体内部原子相比具有过剩能量，不能与内部原子同样对待。另一种面缺陷是多晶体中的晶粒间界。由于界面上原子处在高能量状态，化学反应性活泼，通过与线缺陷一样的腐蚀方法，能够观察到晶粒界面的存在。当晶粒之间的接触角较小在 $2 \sim 3^\circ$ 时，称为小角晶界，它相当是刃位错相间插入联成的构造。螺位错相联的情况称为弯曲小角晶界。

3.2.2 缺陷同半导体性质

各种缺陷给晶体带来了化学活性。催化作用中的活性中心常常同晶格缺陷相关联，特别是与半导体性质有关的点缺陷，在催化作用的半导体电子理论中对它的研究十分活跃。

前述氧化物大部分具有大的禁带宽度，或者不如说具有绝缘体的特征。例如 E_g 值为：TiO₂ 3.0, NiO 4.0, Cu₂O 2.1, ZnO 3.4, CdO 2.35, SnO₂ 3.6 eV。但是由于非计量组成，杂质导入， d 电子结构等因素，禁带中产生了杂质能级等，由此显

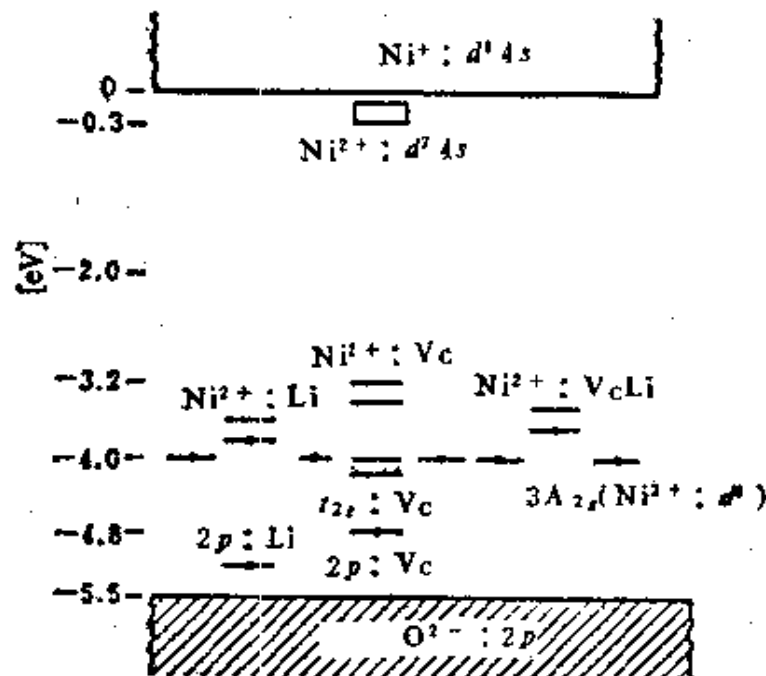


图 3.17 NiO_{1-x} 中加入 Li 的半经验能级图^[12]。黑点表示能级被占据

示出半导体性质或改变了半导体性质。以 ZnO 为例，过剩的晶格

间锌紧邻导带下方形成施主能级，成为 N 型半导体。这时晶格间锌附近的束缚电子，因为与成键无关而处于比价电子高的能量状态，但它也不是在晶体中可以自由移动的传导电子，而是处于比导带低的能量状态中。NiO 中由于阳离子缺位生成 Ni^{2+} ，根据同样的原因紧邻价带上方产生了受主能级，因此表现为 P 型半导体。这些施主、受主能级的密度如前节所述，可以通过周围气氛，调节加入不同原子价的杂质来控制。

能带结构中的能级，可以根据导电率对温度的变化，光吸收特性，光电效应等测定求出。图 3.17 示例了 NiO 的能带结构。价带主要由氧离子的 $2p$ 轨道构成，导带主要由 Ni 离子的 $4s$ 轨道构成。 $3d$ 电子定域在 Ni^{2+} 上，它的基态 ${}^3A_{2g}(\text{Ni}^{2+}; d^8)$ 在禁带中部。一个 Ni 缺位产生 2 个 Ni^{2+} 空穴束缚中心，给出用 $\text{Ni}^{2+}; V_c$ 表示的一对受主能级，2 个能级差是第一和第二离子化能量的差。此外 $t_{2g}; V_c$ ， $2p; V_c$ 等称为陷阱轨道(trap orbital)，它们是与 Ni 缺位相邻的 Ni^{2+} 及 O^{2-} （都偏向缺位）上的 t_{2g} 和 $2p$ 轨道上的电子能级。当加入 Li 置换晶格上 Ni^{2+} 后，也可以产生受主等能级，详细说明可参看原著^[13]。

3.2.3 气体在半导体表面的吸附^[21, 22]

气体吸附在固体表面时，由于固体和吸附分子的电子能级不一样，固体表面和吸附分子之间一般会发生一定的电荷转移。定性地说，当吸附物种的电子亲和势 A 比半导体的功函数 ϕ 大，呈负电荷吸附，反之当吸附物种的离子化能量 I 比 ϕ 小，呈正电荷吸附。

现在来考虑图 3.18(a), (b) 所示的 N 型半导体上中性原子 C 的负离子吸附态 C^- 。当 C 的电子受主能级（吸附能级）处在半导体的费米能级（电子的电化学势）之下，半导体的传导电子向 C 移动。这一移动继续到与表面和内部的费米能级平衡为止。决定平衡的因素是表面附近形成的空间电荷层，它是由于负电荷偏向表面而形成的。对应表面空间电荷层的大小，半导体内部的费米能

级有一相对下降。即电子开始移动的势差是 $A - \phi + \beta$ ，随着空间电荷势垒 V_0 变大，这一势差减小，在平衡状态有 $A - (\phi + V_0) + \beta = 0^*$ ， β 是除静电之外的相互作用能。这样，N 型半导体上负电荷吸附时，由于半导体功函数增加，电导率减少。这一类型吸附伴随着载流子即传导电子的减少，因此称为消耗型吸附。相反

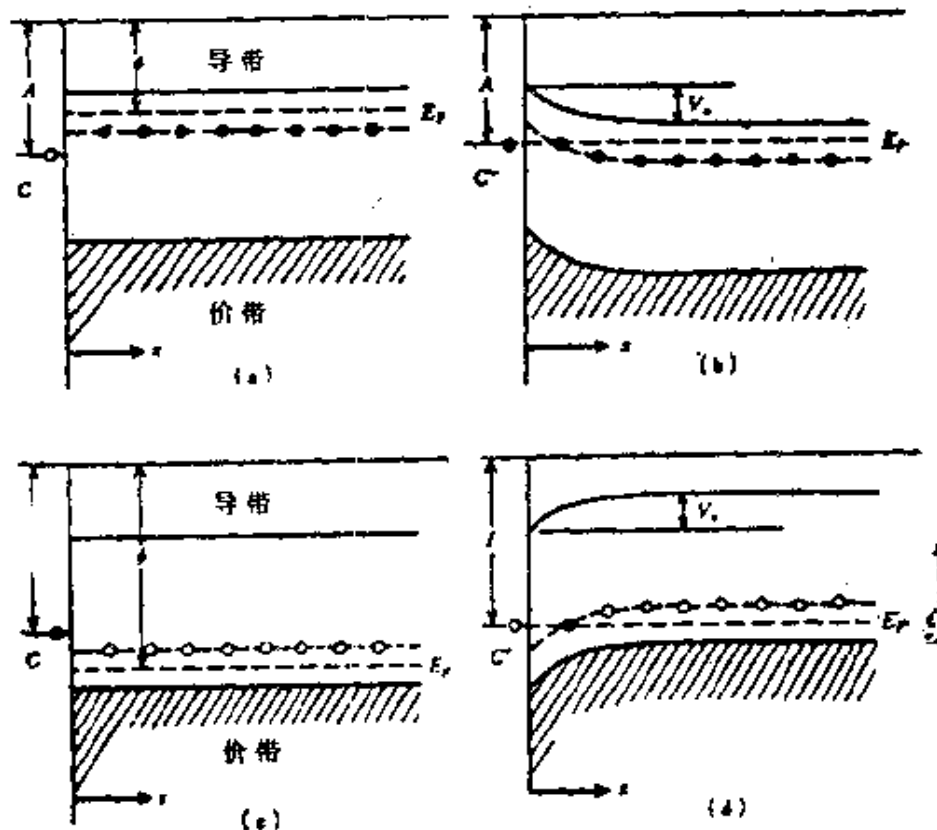


图 3.18 半导体上正电荷或者负电荷吸附模式图。C 在 N 型半导体表面上的 C^- 吸附，(a) 吸附前，(b) 吸附后。C 在 P 型半导体表面上的 C^+ 吸附，(c) 吸附前，(d) 吸附后。

P 型半导体上，C 成为 C^- 吸附时，电子从价带中移出，载流子即空穴增加，这一类吸附称为积聚型吸附，电导率和功函数同时变大。C 形成 C^+ 吸附时也可以同样地考虑。

气体的吸附可以改变半导体的性质，反过来从这些变化可以推出吸附的类型。实际情况是， O_2 无论在 N 型，P 型半导体上都是负电荷吸附， H_2 ， CO ，烃类，醇类则是正电荷吸附^[23]。

* 原文该式无括号，但参照图 3.18 V_0 是势垒的绝对值，因此补加上——译者注。

从吸附伴随着吸附种同半导体的电荷转移出发，由此简单模型可以计算求出正电荷或者负电荷吸附种的饱和覆盖率。例如，消耗型吸附此值都在1%以下，多数情况下比实际吸附量少得多，其原因被认为是还存在着不伴随电荷转移的吸附种。这种不伴随电导率变化的吸附种在实际中已被发现，例如 H_2 在 ZnO 上的吸附， CO 在 Cu_2O 上的吸附等，Wolkenstein等^[24]处理了这种中性吸附种，他们认为中性的弱吸附状态同正电荷或负电荷的强吸附状态有着平衡关系，各自的比例由费米能级决定，即费米能级高的基本上呈负电荷吸附状态，费米能级低的基本上呈正电荷吸附状态，在这中间的则中性状态占优势。

研究得较多的是氧化锌上的吸附，它的能带结构如图3.19示。根据光吸收实验禁带宽度为 $3.4eV$ ，由过剩锌形成的 Zn^+ 及 Zn^{2+} 的施主能级分别在导带下 $0.02\sim 0.05eV$ 和 $2.2eV$ ，费米能级则在 $0.8eV$ 的位置，根据光电效应功函数是 $4.8eV$ ^[25]。另一方面对表面能级，Morrison^[26]利用电晕放电在 ZnO 单晶上形成吸附的 O_2^- ，然后随温度变化测定表面电荷的衰减速度，

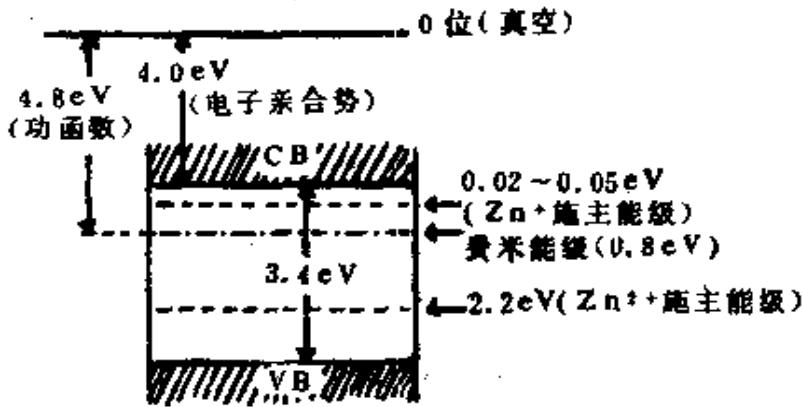


图 3.19 氧化锌能级图

由此得出在 ZnO 的 $(000\bar{1})$ 面(O面)上距导带底 $1.0eV$ 处有一表面能级， (0001) 面(Zn面)上相距 $0.6, 0.8, 1.0eV$ 处有3个表面能级。Gray等^[27]则用紫外线照射 ZnO ，在杂质能级电子激发后，测定其中的热激发电流，得出表面能级距导带有 $0.12\sim 0.15$ (ZnO 的施主缺陷能级)， $0.4\sim 0.5$ (杂质Cu的能

级) 和 $1.1 \sim 1.2 \text{ eV}$ 。由此要注意, 表面能级对试样的纯度, 状态, 经历十分敏感。

根据 ESR^[28, 29], 霍尔效应^[30]或者升温脱附方法^[21, 22], 考察了氧在 ZnO 上的吸附。Chon 等^[30]利用霍尔效应考察了伴随着氧吸附量传导电子数的变化。从 100°C 到 180°C , 每吸附 1 个氧分子消耗 1 个传导电子, 吸附种是 O_2^- ; $230 \sim 350^\circ\text{C}$ 则消耗 2 个传导电子, 因此是形成 O^- ; $180 \sim 230^\circ\text{C}$ 两者共存; 更高温度下成为 O^{2-} 吸附^[25, 23]。吸附氧的升温脱附谱图结果与上述基本一致, 各在 190°C 和 320°C 出现两个极大的脱附峰^[32]。由 ESR, 观察到室温下吸附氧的 O_2^- 信号, 这一信号强度增大伴随着 $g = 1.96$ 的 Zn^+ 的信号强度减小。但是 200°C 抽空时, O_2^- 的信号消失, Zn^+ 的信号重现。根据这些结果, 可以认为 190°C 的峰是 $\text{Zn}^+ + \text{O}_2 \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{O}_2^-$ 中生成的 O_2^- 脱附了, 而 320°C 的峰虽然可以考虑为 O^- 吸附种^[33], 但是与 ESR 的结果不对应^[24], 吸附状态还不明确。氧化物上的吸附状态在 4.2 中还要叙述。

H_2 在 ZnO 上的吸附, 有室温下迅速并且可逆的吸附 (I 型) 和室温下缓慢并且不可逆的吸附 (II 型)^[33, 34] 由 IR 测定, I 型是在 ZnO 上一对 Zn 和 O 上形成 $\text{Zn}-\text{H}$ 和 $\text{O}-\text{H}$ 的解离吸附^[35], 对乙烯加氢和 $\text{H}_2 - \text{D}_2$ 交换反应有活性。II 型则没有活性, 吸附状态也不清楚, 据报道包括有改变和不改变 ZnO 电导率的两种吸附^[34]。另外报道还有在 180°C 具有极大吸附的吸附种^[34]。根据最近 Baránski 等^[36]升温脱附法的研究, H_2 在 ZnO 上的吸附非常复杂。

3.2.4 催化作用的半导体电子理论

催化反应由各种基元过程组成, 由于其中速度控制步不同半导体的作用也不同。与电子或空穴有关的步骤是速度控制步时, 催化剂的电子或空穴浓度将影响反应的速度。考察半导体电子结构对催化活性影响时, 有如下一些方法: 1) 系统改变半导体的电子性质, 考察某个反应的催化活性, 2) 在某个半导体催化剂

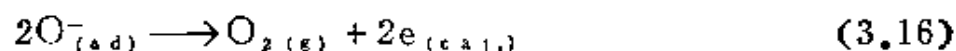
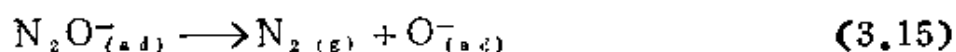
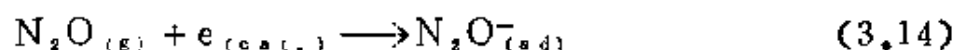
上比较一系列不同催化反应的活性, 3) 讨论比较一组较宽范围催化剂上某个反应的催化活性, 对 CO 氧化等反应, 虽然已有许多研究, 由于结果彼此矛盾仍然不甚明了。正象 stone 评述时指出, 催化剂同吸附种之间的电子转移主要由“化学”因素决定, 而费米能级变化等因素可能并不具有广泛的一般性, 不如说是一些特殊情况。这里用半导体电子理论来说明 2 个例子。

A 氧化物上 N_2O 的分解反应^[3.11]

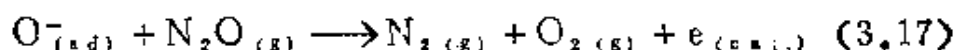
N_2O 在氧化物催化剂上分解为 N_2 和 O_2 ,



这一反应有下列基元过程

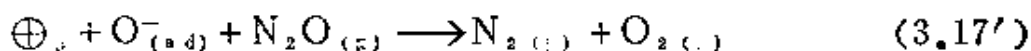


O^- 的覆盖率大时, (3.16) 式吸附氧的脱附按下式进行



反应中可以看到 N 型氧化物氧化剂电导率 (传导电子) 减小, 而 P 型电导率 (空穴) 增加, 这与上式中形成 $O_{(a.d)}^-$ 等负电荷吸附种一致。催化活性与半导体类型有关是这一反应的特点, 催化剂可以分成三组^[3.7]: 1) 在 350°C 以下有活性的氧化物 (Cu_2O , CoO , NiO 等 P 型氧化物), 2) 550°C 以上有活性的氧化物 (ZnO , CdO , TiO_2 , Fe_2O_3 等 N 型氧化物), 3) 在两者中间有活性的氧化物 (MgO , CaO , Al_2O_3 等绝缘体)。P 型要比 N 型活性高, 将 Li 添加到 P 型 NiO 中, 由于 P 型特性增大活性也增大。N 型氧化物活性小的一个原因是, N 型上 O^- 的生成是消耗型吸附, 即此时必需的电荷转移, 是与导带下施主能级之间进行的, 随着电荷转移由此形成的空间电荷势垒也迅速变大, 由此根据 (3.14), (3.15) 式 $O_{(a.d)}^-$ 的生成量也变小了, 因此 N_2O 分解活性也小了。而 P 型中必需的电子来自价带, 因此 $O_{(a.d)}^-$ 的浓度高。

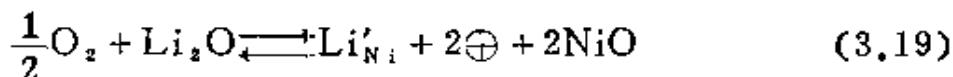
尽管对催化活性同费米能级的关系有一些异议，下面还是来考察一下。在 NiO 一类 P 型氧化物催化剂上，脱附过程 (3.17) 是 N₂O 分解的控制步时，(3.17) 可改写为



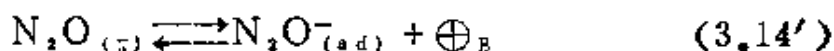
这里 \oplus_B 是边界层（空间电荷层）的空穴，由此分解反应速度 r 表示为

$$r = k_1 [\oplus_B] [O_{(s,d)}^-] P_{N_2O} \quad (3.18)$$

这与空穴浓度增加反应速度也增加的实验结果一致，也符合分解与 N₂O 成一次方的结果。但是在 NiO 中加入 Li₂O 后速度控制步就不一样了，这时空穴按下式增加



这里 Li'_{Ni} 是占据 Ni 离子晶格位的 Li 离子。由于空穴浓度如此显著地增加（费米能级下降），(3.17') 式反应变快，代之而起吸附过程成为速度控制步。吸附过程 (3.14) 写为



这是一个消耗电子的过程，比后面不消耗电子的 (3.15) 式要慢。这样反应速度为

$$r = k_1 P_{N_2O} - k_2 [N_2O_{(s,d)}^-] [\oplus_B] \quad (3.20)$$

由此空穴浓度增大时，化学吸附速度将减小。NiO 中 Li₂O 浓度的增加引起空穴浓度的增加，于是 (3.18) 表示的脱附速度变大，而 N₂O 化学吸附速度逐渐变小，最后终于 N₂O 的吸附成为速度控制步了。

B. Cu₂O 上烯烃的氧化

由于 Bi₂O₃-MoO₃ 催化剂及 UO₃-Sb₂O₃ 催化剂的开发，用 Cu₂O 催化剂进行丙烯选择性氧化在实用上已不太重要了。但是它在催化化学中引起的兴趣仍然没有改变。作为单组份氧化物催化剂，对烯烃部分氧化或氨氧化生成不饱和醛或腈，Cu₂O 是唯一具有高选择性的催化剂。虽然它与其它复合氧化物催化剂一

样，也经过 π -烯丙基中间体的过程，但是它是一个与半导体性质强烈相关的例子。

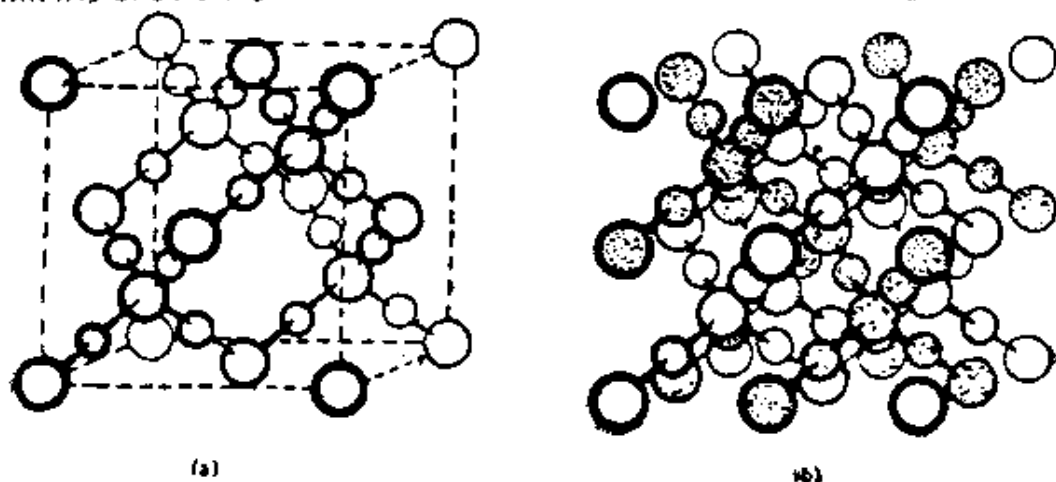


图 3.20 Cu_2O 的晶体结构 [71] (a) 基本骨架结构 (小圆代表 Cu, 大圆代表 O), (b) 由两组骨架结构组成的 Cu_2O 晶体结构, 注意 (a) 中虚线不是 Cu_2O 结构中真实单位晶胞的大小 (真实单晶胞是它的 $1/8$), P_{3m} , $Z=2$, $a=4.27\text{\AA}$, $\text{Cu}-\text{O}=1.84\text{\AA}$, $\text{Cu}-\text{Cu}=3.01\text{\AA}$, $\text{O}-\text{O}=3.69\text{\AA}$

Cu_2O 晶格结构如图 3.20 示, Cu_2O 同 Ag_2O 一样, 是带有共价性低配位的所谓红铜矿(氧化亚铜)型结构。这种结构非常特殊, 存在着 2 种图 3.20(a) 那样的 $\text{Cu}-\text{O}-\text{Cu}$ 骨架结构, 它们如图 3.20(b) 那样互相贯穿组合而成。而在 CuO 中, Cu^{2+} 与 4 个氧键合形成平面 4 配位, O^{2-} 也同 4 个 Cu^{2+} 相键合 (参见 2.1.2)。虽然这两种氧化物中 $\text{M}-\text{O}$ 键都有相当强的共价性, 但 $\text{M}-\text{O}$ 键长在 Cu_2O 中是 1.84\AA , 在 CuO 中是 1.95\AA , 前者短一些。两种氧化物相当每一克原子氧的标准生成热各为 -40.7 和 -37.3kcal 。

比较两种氧化物的催化性能时, Cu_2O 已如前述对烯烃部分氧化表现出选择性, CuO 上则基本只能发生完全氧化。这种差别难于用上述标准生成热的差异来说明, 可以想到会与别的因素相关。 Cu_2O 历来知道是有金属缺位的典型 P 型半导体, 因此催化作用可以沿着这一方向去说明。例如 Wise 等 [138] 利用 Cu_2O 单晶, 跟踪测定了伴随丙烯氧化时催化剂物性的变化, 得到了图

3.21的结果。从丙烯生成丙烯醛最有效的相，是 Cu_2O 及比其有过剩金属的一侧（氧分压低的一侧），在比 Cu_2O 有过剩氧的一侧（氧分压高的一侧），生成速度减小。而对完全氧化，活性随着氧分压单调增加。Wise 等用 Cu_2O 催化剂上吸附氧的种类及其浓度变化说明了这些结果。

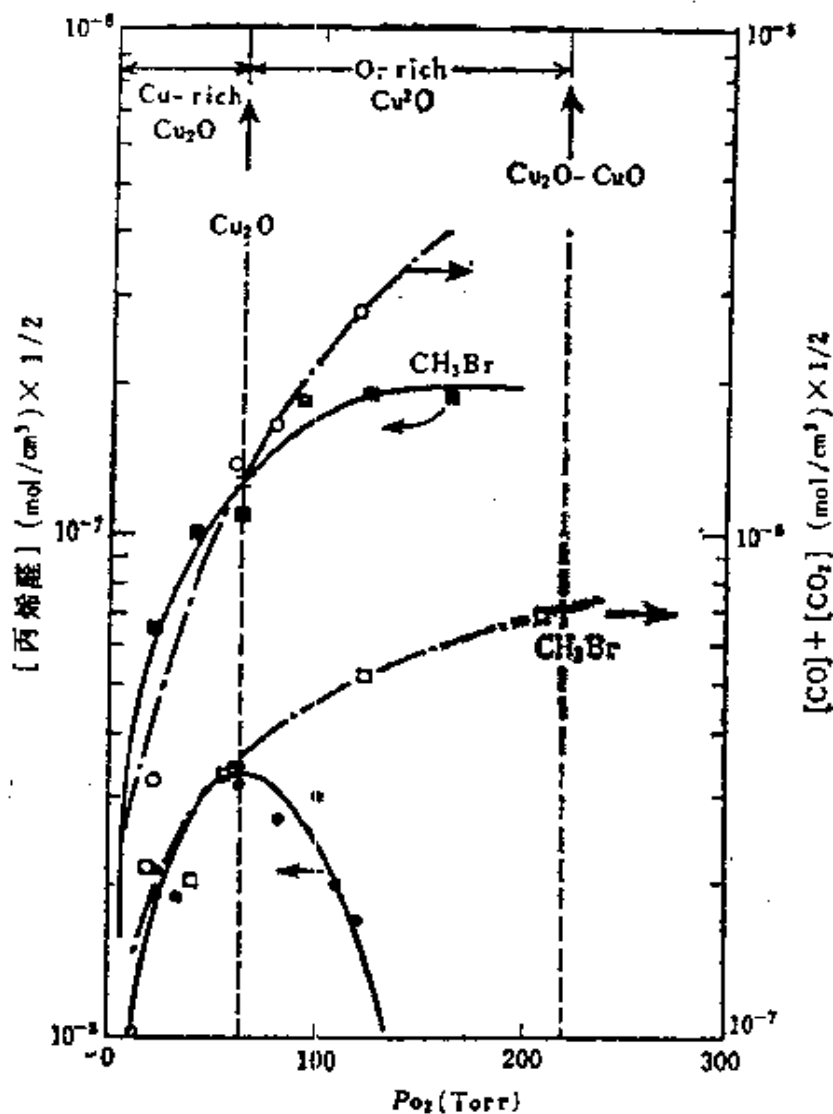
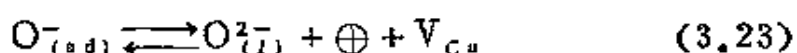


图 3.21 Cu_2O 晶体上氧分压及添加 CH_3Br 对丙烯氧化的影响。— 丙烯醛的生成 — 完全氧化生成物 350°C , 丙烯分压 $130 \pm 5 \text{Torr}$, CH_3Br 添加量 5.85Torr 。





这里 \oplus ， $O_{(l)}^{2-}$ 和 V_{Cu} 分别是空穴，晶格氧，阳离子缺位。催化剂表面存在着 $O_{(ad)}$ ， $O_{(ad)}^-$ 及 $O_{(l)}^{2-}$ 三种形式，它们的相对比例取决于同氧分压相关的催化剂缺陷状态。即与 Cu_2O 相比铜过剩的一侧，式(3.22)的平衡向右移动。而在氧过剩一侧由于缺位浓度高，平衡向左移动， $O_{(ad)}$ 占优势，但是同时由于 $Cu(I) \rightarrow Cu(II)$ 的氧化过程，由(3.23)式 $O_{(ad)}^-$ 进入晶格成为 $O_{(l)}^{2-}$ 。结果是，表面 O^- 开始随着氧分压增加，经过一个极大值后再减少。Wise等认为，氧的这种负电荷吸附种对选择性氧化起作用，而 $O_{(ad)}$ 中性吸附种对完全氧化起作用。支持这种看法的实验证据是在反应体系中添加 CH_3Br 后，在图3.21上同时表现出对完全氧化的抑制和对部分氧化的促进，不添加时在氧分压高的一侧速度变小的现象看不见了^[39]。这一效应是因为 Br^- 这样的亲电子表面吸附种参与了催化剂的电子平衡，影响了上述氧在表面的吸附平衡。

由此Wise等认为， Cu_2O 的催化活性与M-O键的性质相比，更强烈地依赖于半导体因素，并且吸附氧参与了氧化反应。越后谷等^[40]在多相氧化中用 $^{18}O_2$ 确定，只有 Cu_2O 的表层与反应有关，但是由此还不能直接认为晶格氧没有丙烯醛生成活性。越后谷将 O_2^- 吸附种作为生成丙烯醛的活性形式，但这一点还不能肯定。

最后，提一下从IR谱得到的信息。Zhdanova等用IR测定丙烯在 CuO 和 Cu_2O 上的吸附，报道^[41]生成了 CH_3COO^- 和 $CH_2=CH-COO^-$ 吸附种。按照Gorokhovatskii等^[42]，在 CuO 上丙烯，异丁烯，丁烯-1的吸附种的IR谱中，不出现表征 CO_3^{2-} ， CH_3COO^- 及 $HCOO^-$ 的吸收，也观察不到表征 $C=C$ 的吸收带。另一方面很有意思的是这些烯烃在 Cu_2O 上的吸附都显示出生成了 π -烯丙基型吸附种，这明显表示出作为催化剂

Cu_2O 和 CuO 在性质上有所差别。

3.3 金属氧化物表现的酸碱性

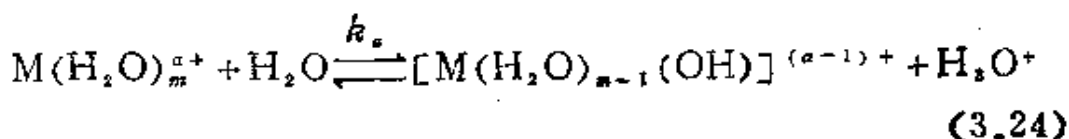
3.3.1 金属氧化物的电负性同酸碱性

多数金属氧化物及它的混合物（复合氧化物）都表现出酸性或碱性或同时表现两种性质。它们构成所谓固体酸碱的大部分。固体酸中有向反应物质提供质子的 Brønsted 酸和从反应物质接受电子对的 Lewis 酸，固体碱相反是向反应物质提供电子对的固体。碱的 Brønsted 定义包含在 Lewis 定义中。表 3.11 列出单组份及复合氧化物的酸碱性分类。酸碱性质有酸中心或碱中心的种类（B 酸，L 酸），酸强度及酸量。固体酸碱的测定及其与催化活性，选择性的关系已有详细的著作^[43,44]，这里只叙述金属氧化物中酸中心和碱中心的表现。复合氧化物酸碱性的表现在第 5 章叙述。

表 3.11 金属氧化物中的酸碱催化剂

酸 催 化 剂	单组份氧化物	Al_2O_3 , ZnO , TiO_2 , CeO_2 , As_2O_3 , V_2O_5 , SiO_2 , Cr_2O_3 , MoO_3 .
	复合氧化物	$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$, $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, BeO-SiO_2 , MgO-SiO_2 , CaO-SiO_2 , SrO-SiO_2 , $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, $\text{SnO}_2\text{-SiO}_2$, PbO-SiO_2 , $\text{MgO-B}_2\text{O}_3$, $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$.
碱 催 化 剂	单组份氧化物	BeO , MgO , CaO , SrO , BaO , SiO_2 , Al_2O_3 , ZnO .
	复合氧化物	$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2\text{-MgO}$, $\text{SiO}_2\text{-CaO}$, $\text{SiO}_2\text{-SrO}$, $\text{SiO}_2\text{-BaO}$.

将固体性质分为由组成成份固有物理化学因素决定的部分和由结构特殊性决定的部分（结构敏感部分），常常是有用的^[45]。考虑固体酸碱性时，前者对比较酸碱催化反应中金属氧化物的活性，选择性及催化作用的统一解释特别重要，后者则对解释不服从一般规则的特殊酸碱性很重要。这里先来考虑前者，金属离子一般显示酸性，水溶液中它们的强弱可用下列解离平衡的 pK_a 来表示



如图 3.22 示， pK_a 同金属离子的电负性 (χ_i) 有很好的直线关系^[46]，因此金属离子的酸性也可以用 χ_i 来评价。对 χ_i 的值田中等^[46] 和御園生等^[47] 分别提议为

$$\chi_i = (1 + z) \chi_0 \quad (\text{田中等}) \quad (3.25)$$

$$\chi_i = \chi_0 + \left(\sum_i I_i \right)^{1/2} \quad (\text{御園生等}) \quad (3.26)$$

这里 χ_0 是金属的电负性， z 是电荷， I_i 是 $M^{i-1} \rightarrow M^i$ 的离子化势。

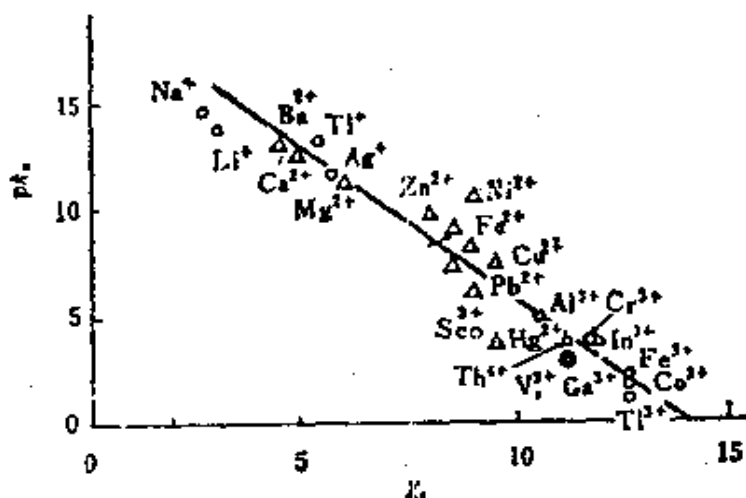
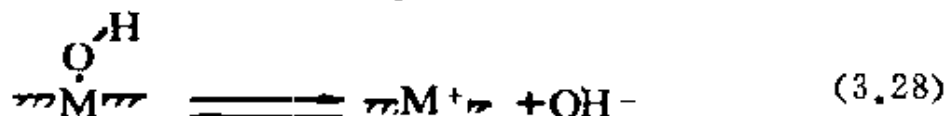
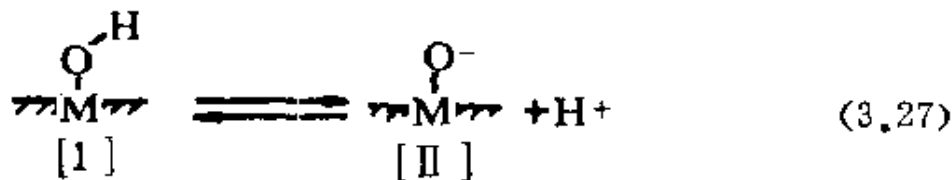


图 3.22 水合金属离子酸解离常数 (pK_a) 同金属离子电负性 (χ_i) 的关系 [46]

对金属氧化物的酸碱性，可以用组成金属离子的 χ_i 作为大致

度量的尺度。表面存在 OH 基时，它们各按 (3.27) 式或 (3.28) 式解离，起到酸或碱的作用。



这里 M 是表面金属离子，M 电负性大时，强烈吸引氧离子的电子对，削弱了 O—H 键，因此有利于 (3.27) 式的解离，起到酸中心作用。相反 M 电负性小时按 (3.28) 式解离起到碱中心的作用。

(3.27) 和 (3.28) 式哪一个发生，同时也被 H^+ 或 OH^- 的接受体即反应物质所左右。M—O—H 接近两性情况下，由于碱的存在将按 (3.27) 式进行，酸存在时则按 (3.28) 式进行较易。这样原子团 MOH 作为氢氧化物或者含氧酸的作用来考虑，完全

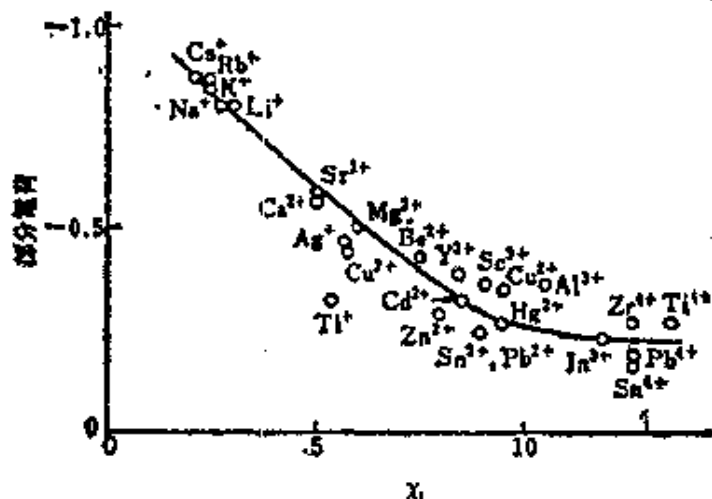


图 3.23 氧化物氧上的部分电荷同金属离子电负性 (χ_M) 的关系 [15]

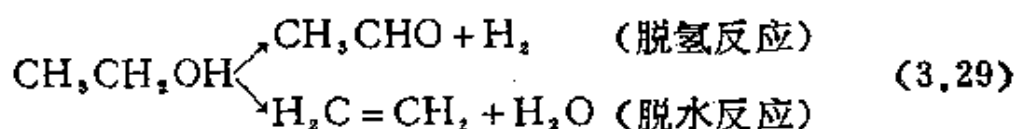
是等价的。

考察 (3.27) 式的逆反应，[II] 中氧即为碱中心，氧上负电荷密度越大，它的碱强度也越大。另一方面其负电荷密度又依赖于 M 的电负性 (χ_M)， χ_M 越小它越大。对此 Sanderson^[16] 利用电负性平均化原理计算了氧化物上氧的相对部分电荷，以各种氧

化物上的这一值对 χ_i 作图, 如图 3.23 示. χ_i 变大, 氧化物上氧的部分电荷越少, 这一点已被确证. 这样金属氧化物的酸碱性都与金属离子的 χ_i 相联系. χ_i 大显示酸性, χ_i 小显示碱性. 按照田中^[45], 共轭碱即 (II) 的碱强度越小, 也就是氧上负电荷越少, Brønsted 酸的酸强度就越大.

以上讨论中用了 λ_i 作为物质特性参数, 除此外还可用离子势 (Φ) 及氧化物的部分电荷等.

按上述酸碱性来理解催化反应, 可用乙醇在金属氧化物上的脱氢和脱水反应为例.



两个反应的选择性因氧化物而异, 图 3.24 列出选择性对金属离子 χ_i 的关系, 这可用下面的反应机理说明.

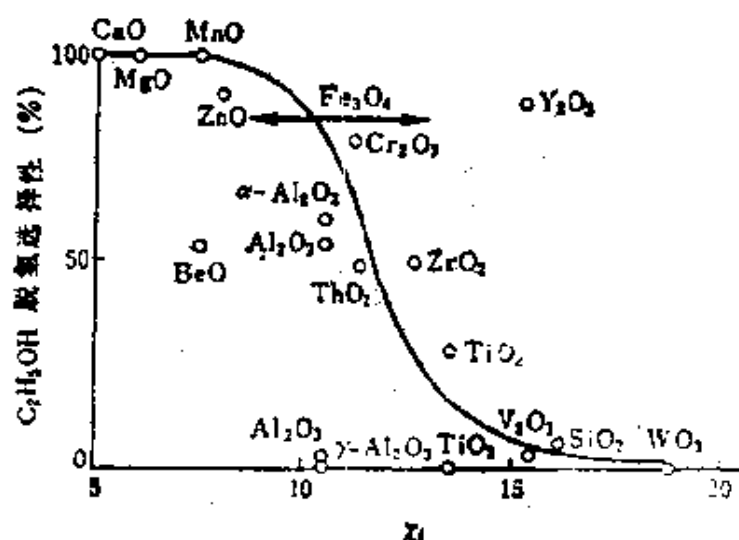
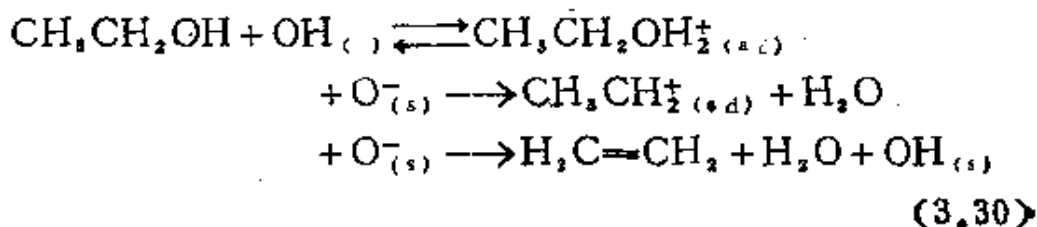
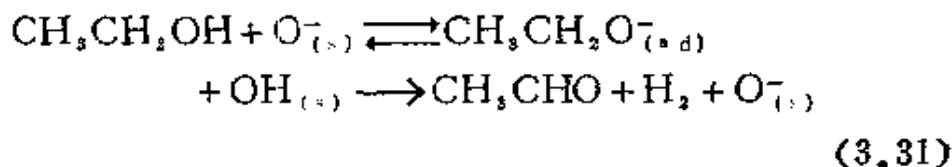


图 3.24 乙醇脱氢选择性同金属离子电负性 (χ_i) 的关系^[45]

脱水反应



脱氢反应



这里 (ad) 表示吸附状态, $\text{OH}_{(s)}$ 表示表面酸中心, $\text{O}^-_{(s)}$ 表示碱中心. χ_i 大时表面起酸中心作用脱水反应优先, 相反 χ_i 小时有利于依赖碱中心的脱氢反应. χ_i 取中间值时选择性很容易随预处理温度等因素变化.

Lewis 酸碱反应中软, 硬概念 (HSAB 规则) 很重要, 一般认为它将影响吸附, 催化活性和选择性, 但在氧化物催化剂中与反应性相关的例子很少, 这里只列出一些文献^[49, 50].

3.3.2 固体氧化物表面特殊酸中心的表现

上面叙述了由于物质固有因素表现的酸碱性. 现在来考虑基于表面特殊结构而表现的酸碱中心, 它们从前述因素是无法预测的. 这里以氧化铝酸中心和 CaO 碱中心为例说明.

A 氧化铝表面酸中心

虽然氧化铝有多种晶型, 作为固体酸催化剂使用的是 γ - γ -等所谓 γ 族氧化铝, 而 α - Al_2O_3 没有活性. 历来从 Al^{3+} 的电负性等来看 Al_2O_3 是两性的. 但是斯波等^[51]将氧化铝水合物在 450°C 以上加热抽空脱水, 发现表面显示了强酸性. 从吸附吡啶^[52], 乙醇和乙醚时^[53]IR 吸收光谱来看, 这些酸中心是 Lewis 酸中心. 它们在空气中放置时由于表面水合而失去酸性. 对于这种酸中心的结构, Cornelius 等^[54]认为是由于脱水 Al_2O_3 表面上产生了歪扭的 $\text{Al}-\text{O}-\text{Al}$ 键. Hindin 等^[55]提出了下面的模型. [III] 中的表面羟基, 按前述从 Al^{3+} 的电负性来看是两性的, Hindin 认为由于脱水生成了 [IV] 中不饱和配位的表面 Al 离子, 此即 Lewis 酸中心. 与此同时生成的表面 O 离子起到碱中心的作用. 但是容易看出, 用脱水表面存在着多数这样的表面 Al 离子, 不能说明特别强的 Lewis 酸中心. Peri^[56]

氧的一半。但是实际脱水时由于无序地选择一对羟基，结果不是完全有规则的表面，而是图 3.25(c) 那样的表面，出现了第一层氧相邻接的部分[V]和露出 2 个以上相邻 Al 的部分[VI]。

按 Peri 计算结果，在不构成 V 和 VI 表面缺陷的约束条件下，统计地处理，由相邻羟基脱水可以除去 67% 的表面羟基。其次取消上述约束条件，脱水进行到不存在相邻羟基时为止，可以除去 90.4% 表面羟基（图 3.26），除去剩下 9.6% 的表面羟基，必须有 H^+ 或者 OH^- 在表面的移动，这种表面移动将使缺陷数目倾向于最小。由这些结果，Peri 提出 Al_2O_3 的强 Lewis 酸中心，是脱水露出的 Al 离子中含有 2 ~ 3 个相邻 Al 离子的 [VI] 那样的缺陷。这种酸中心模型虽然具体，但含有很多大胆的假定，并且存在着象酸量比根据强吸附实测值大 4 ~ 5 倍等一些

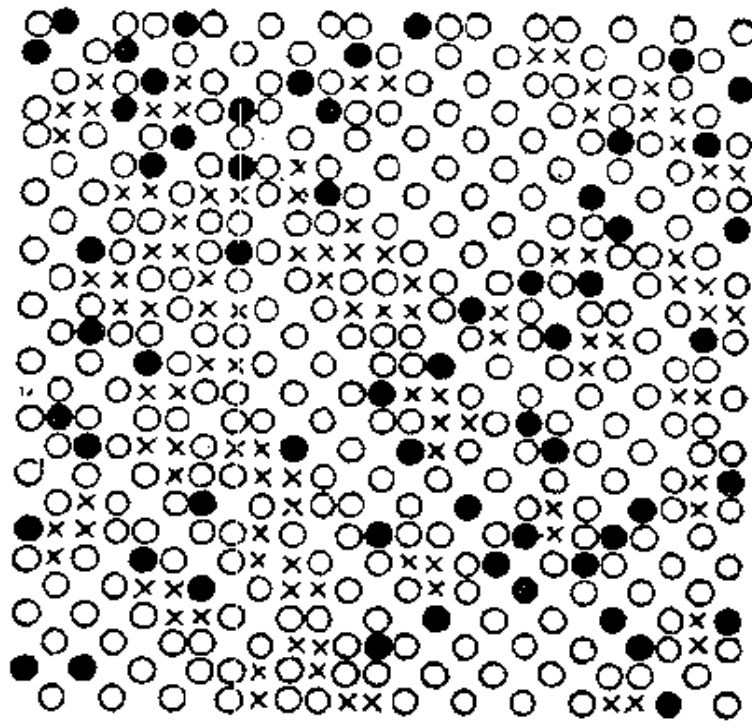


图 3.26 除去 90.4% 表面 OH 的表面(没有残余的相邻 OH 基)●: OH^- ,
○: O^{2-} , X: 2 个以上裸露 Al^{3+} 相连的部分

可以确定， Al_2O_3 表面的强 Lewis 酸中心是表面露出的不饱和配位的 Al 离子。但是，为什么只有 $\gamma-Al_2O_3$ 上才形成特

别强的 Lewis 酸中心，仍然没有弄清楚。

B CaO 表面的碱中心

CaO, MgO 等碱土金属氧化物是代表性的固体碱，但是最近才开始研究它们的碱性和碱中心的结构表现^[44]。田部等^[57]考察各种温度下 Ca(OH)₂ 加热脱水后得到的 CaO 碱性，发现大部分碱中心是氧化物表面的 O²⁻，具有强碱性，其它的一部分是表面的孤立羟基，它们与 O²⁻ 相比碱性较弱。图 3.27 是 Ca(OH)₂ 在各温度锻烧后的脱水量，表面积及用溴百里酚兰 (pK_a = 7.1) 作为指示剂用苯甲酸滴定后求出的碱量变化。Ca(OH)₂ 脱水在 350°C 附近开始，700°C 基本上完全变为 CaO，碱量在 Ca(OH)₂ 中几乎没有，随着脱水进行碱量增加，500°C 附近达到极大，高温下再减少。引人注意的是这一过程中碱量变化较大，不能仅用表面积的变化来解释。在各锻烧温度考察了羟基伸缩振动范围内的 IR 吸收谱 (图 3.28)，500°C 锻烧的 Ca(OH)₂ 在 3650 cm⁻¹ 处的吸收急剧减少，在 3765~3770 cm⁻¹ 处出现了新的孤立羟基的

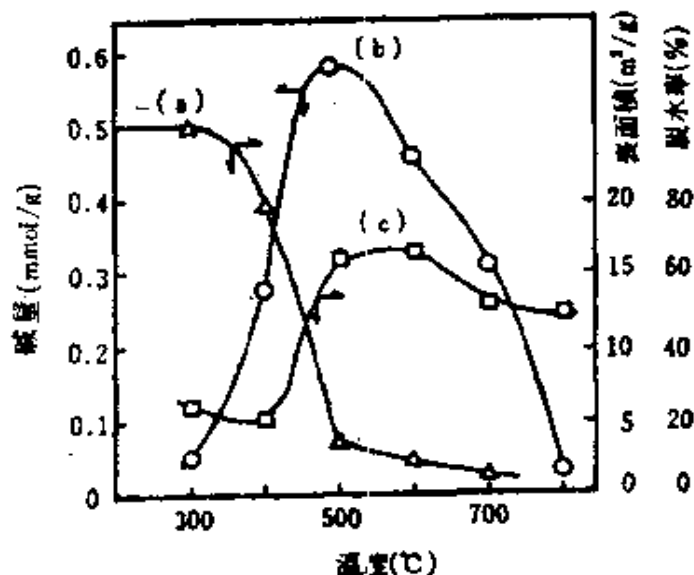


图 3.27 Ca(OH)₂ 加热处理时 (a) 脱水率, (b) 碱量, (c) 表面积的变化^[57]

吸收峰，但是后一吸收在试样 800°C 锻烧后基本无碱量时仍然不变化，因此也无法将碱量变化归因于孤立羟基的贡献。另一方面

试样 500°C 抽真空后再吸附苯甲醛, 异丙醇, 氯仿, 甲苯时, 在低频侧 ($3640 \sim 3670 \text{ cm}^{-1}$) 出现新的羟基吸收峰。田部等认为这种羟基是 CaO 表面的晶格氧 O^{2-} 从吸附物中拉出一个 H^+ 生成的产物, 由此考虑 CaO 碱中心大部分是 O^{2-} 。此外吸附苯甲醛, 异丙醇时, 孤立羟基的吸收峰也由于同氢键合向低频侧 $3765 \sim 3770 \text{ cm}^{-1}$ 处移动, 但是吸附酸性较弱的氯仿, 甲苯时则没有变化。由此得出结论 O^{2-} 是比孤立羟基强的碱中心。从上面强碱中心 O^{2-} 的碱量在 500°C 以上减少的事实来看, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 脱水过程中生成的表面可能是一种不稳定的结构。由此设想这些碱中心的表现将因氧化物的制备方法, 处理条件等而显著变化。这从下面事实也可看出, 从 CaCO_3 900°C 加热 20 小时后得到的 CaO, 显示出甚至可将 4-氯苯胺 ($\text{p}K_a = 26.5$) 变为碱性色的强碱性^[58]。

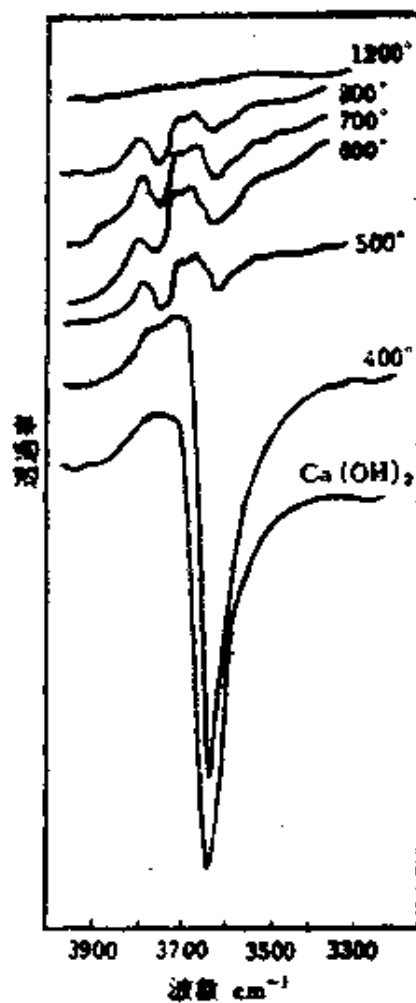


图 3.28 空气中各种温度下煅烧 8 小时后 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的 IR 谱图 [57]

3.4 金属氧化物晶体中的扩散

多相氧化反应中常常遇到氧离子等的活动度问题, 这就涉及到氧化物晶体中的扩散。扩散大致分为两种。一种以固体内的缺位和间隙原子等点缺陷作为媒介, 原子或者离子发生了移动, 称为内部扩散。而当粒子经过点缺陷以外的结构缺陷实现移动, 例如表面 (表面扩散), 晶界 (晶界扩散), 位错线 (管扩散), 概

括称为短络扩散。一般后者与前者相比迅速，扩散活化能小。下面对它们简单加以叙述。

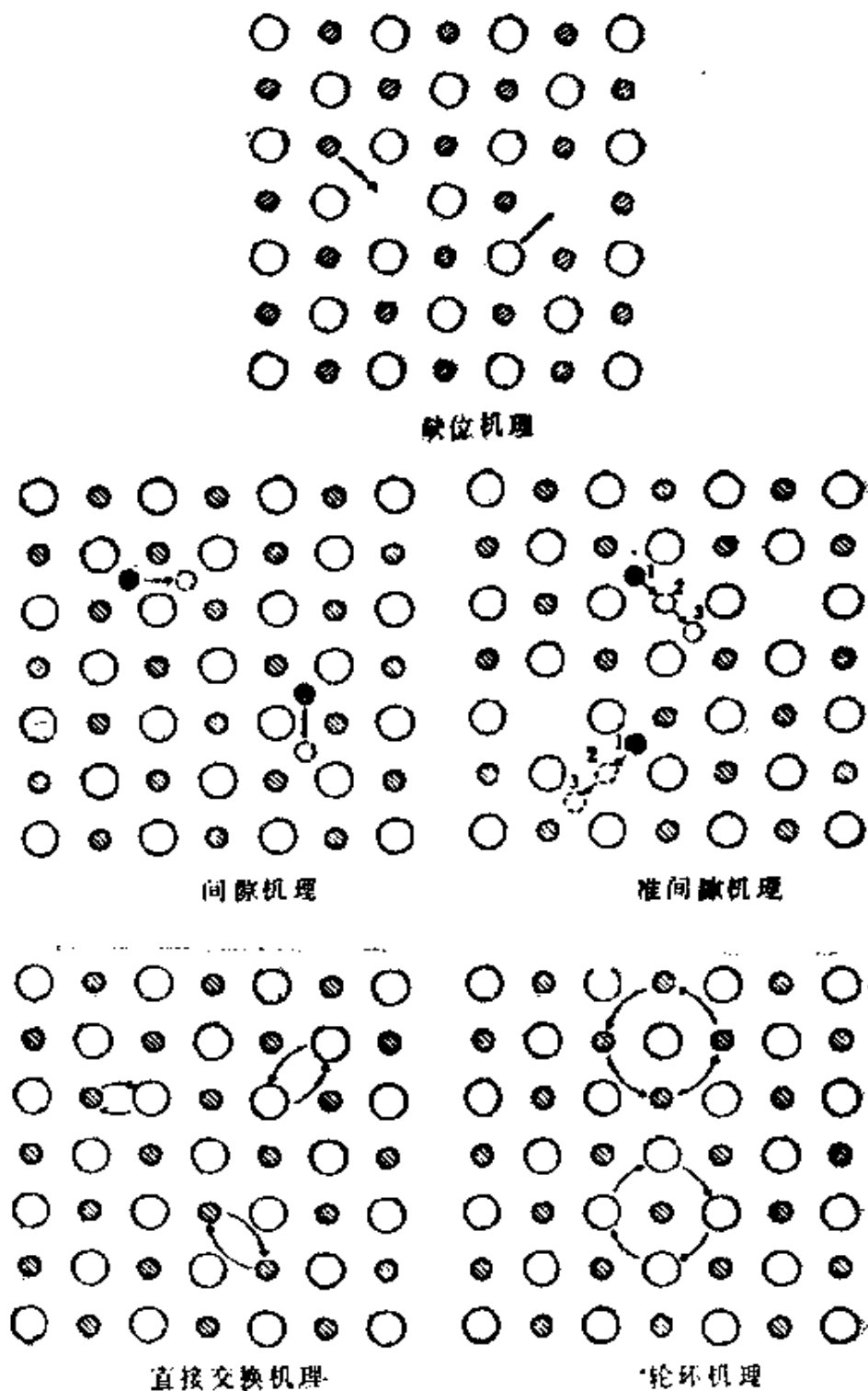


图 3.29 内部扩散的各种机理

3.4.1 内部扩散

晶体在绝对零度以上必然存在缺位，间隙原子等点缺陷。晶体内部原子以它们为中介实现的移动（点缺陷的移动）称为扩散（正确地应称为自扩散），这是晶体中物质输运的基本形式。这种内扩散机理可以参考图3.29的5个形式。缺位机理是以缺位为媒介的扩散机理，即相邻晶格原子跃入缺位，而离开的格点成为缺位。如果着眼于缺位的无序移动，则它沿与原子相反方向移动。离子晶体中，大离子的扩散常常依赖缺位机理。间隙机理是间隙原子跃入相邻晶格间隙位置的移动方式，由于同缺位机理相比有较大的晶格歪扭，当间隙原子与晶格距离相比相对小时才容易发生。准间隙机理是间隙原子热振动时，晶格原子由于被碰撞出来而成为间隙原子，原来的间隙原子则填入剩下的缺位成为晶格原子，它与间隙机理相比晶格歪扭较小， AgBr 中的 Ag^+ ， UO_2 中的 O^{2-} 的扩散都属这种机理。直接交换机理和轮环机理如图所示，是 n 个晶格原子同时跃迁交换位置，但是按这种机理扩散的例子还未发现。

扩散的难易性由扩散系数 D 来评价，它是Fick第一定律

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (3.34)$$

的比例常数。这里 J 是扩散流， C 是浓度， x 代表距离。当 D 与 x 无关是一常数时，Fick第二定律表示为

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (3.35)$$

这里 t 是时间。理想体系中 D 与原子的绝对迁移率 B （单位作用力下得到的移动速度）由下式联结

$$D = kTB \quad (3.36)$$

这里 k 是波尔兹曼常数， T 是绝对温度。此外，当原子扩散是无规则移动，它的移动距离的均方值为

$$\overline{x^2} = 2Dt \quad (3.37)$$

原子扩散时，总是发生了晶格原子向相邻缺位，或者间隙原子向下一个晶格间隙位置的跃迁。例如缺位机理中，它的跃迁频率同原子的振动频率 ν ，越过势垒 ΔG_m 的几率以及相邻缺位的多少即缺位浓度 N_v 成正比，由此扩散系数可表示为^[59]

$$D = \gamma \lambda^2 \nu N_v \exp(-\Delta G_m/RT) \\ = \gamma \lambda^2 \nu N_v \exp(\Delta S_m/R) \exp(-\Delta H_m/RT) \quad (3.38)$$

这里 γ 是由晶体结构等决定的常数， λ 是从缺位到相邻晶格原子的距离（跃迁距离）。 ΔH_m 和 ΔS_m 是原子移动的活化能和活化熵。对间隙机理和准间隙机理类似导出

$$D = \gamma \lambda^2 \nu N_i (1 - N_i) \exp(-\Delta G_m/RT) \quad (3.39)$$

由此可见， D 主要受 ΔG_m 和缺陷浓度 (N_v , N_i) 所支配。

D 与缺陷浓度成比例这一点必须引起注意。因为缺陷浓度不是晶体固有的性质。它可以随外部条件而变化。实验上扩散系数对温度的依赖关系是

$$D = D_0 \exp(-Q/RT) \quad (3.40)$$

(D_0 是实验频率因子， Q 是扩散的实验活化能) 根据 Q 是否包括缺陷浓度对温度的依赖关系，其情况将不一样。例如当点缺陷是 Schottky 型时，其浓度 N_v 是

$$N_v = \exp(-\Delta G_f/2RT) \\ = \exp(-\Delta S_f/2R) \exp(-\Delta H_f/2RT) \quad (3.41)$$

这里 ΔG_f , ΔS_f , ΔH_f 是 Schottky 型缺陷相应的生成自由能等量。由此扩散系数的实验活化能 $Q = \Delta H_f/2 + \Delta H_m$ ， ΔH_f 被包括在 Q 中。另一方面如果还存在杂质离子产生的缺位(浓度 N_i)，缺位浓度表示为

$$N_v = N_s + N_i \quad (3.42)$$

高温下 $N_s \gg N_i$ ，可以忽视杂质的贡献，但是低温下 $N_s \ll N_i$ ，缺陷浓度与温度无关是一常数，这时 Q 与 ΔH_m 一致。高温下的

D 称为本征扩散系数(intrinsic diffusion coefficient),从外因(杂质)控制区域向本征区域的过渡温度依赖于 N_i 和 ΔH_i 。在

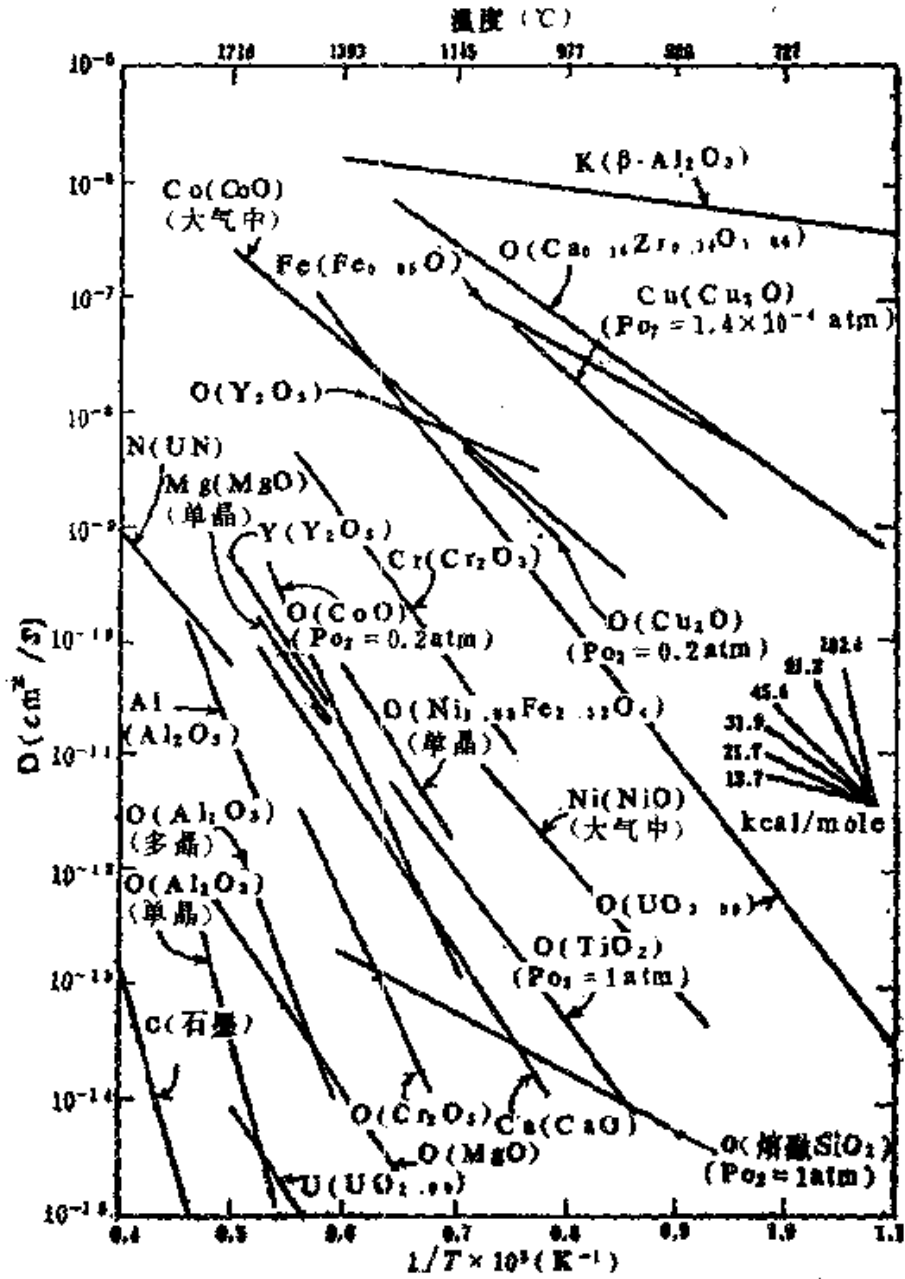


图 3.30 各种氧化物中的扩散系数^[60]

碱金属卤化物中 ΔH_f 是 1.3~2.6eV (Schottky 缺陷), 但在 BeO, MgO, CaO, Al₂O₃ 等化学计量离子晶体中, ΔH_f 达到 6eV 左右, 因此这些氧化物容易受杂质影响, 一般温度范围内 (1000℃以下), 即使 ppm 级的杂质就可以支配扩散。在有非化学计量的氧化物中, 情况将更复杂。

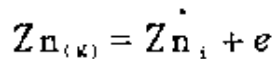
3.4.2 氧化物中的内部扩散

图 3.30 示例了氧化物晶体中测定的阳离子和阴离子扩散系数^[60]。根据晶体结构, 点缺陷的种类和浓度, 扩散离子的大小等各种因素, 扩散系数的值在一个宽广范围内变化。一般来说, 电解质溶液中溶质的扩散系数其数量级为 $D = 10^{-5} \text{cm}^2/\text{s}$, $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中的 K, $\text{Ca}_{0.14}\text{Zr}_{0.86}\text{O}_{1.56}$ (稳定化氧化锆) 中的氧, 其扩散系数都与此相近, 有较大的值。顺便给出 $D = 10^{-10}$ 及 10^{-16} 时, 按 (3.37) 式求平均扩散距离, 一秒钟内各为 $\sqrt{x^2} = 1400 \text{Å}$ 和 1.4Å 。以下为简单计采用缩写方法, 例如 K 的扩散系数记为 D_K 。

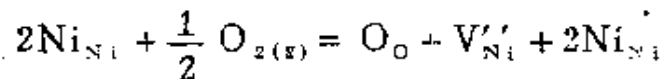
从计量和非计量氧化物来考虑氧化物中的扩散比较方便。计量氧化物中首先碰到的是 MgO, Al₂O₃ 等, 它们直到较高温度外因性扩散都很容易发生。MgO, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 中扩散都是缺位机理, 阳离子的扩散系数 D_M 要比氧的扩散系数 D_O 大几个数量级。外因性扩散时 D_O 的 Q 值约为 60kcal/mol, 本征扩散时 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中此值达到 152kcal/mol。尖晶石氧化物中虽然 O^{2-} 基本呈最密填充, 但是对阳离子来说晶格内有许多间隙, 由此设想 D_M 要比 D_O 大, 实际上在 MgAl_2O_4 , NiCr_2O_4 , NiFe_2O_4 等中确是如此, 例如在 MgAl_2O_4 中 D_{Mg} 要比 D_O 大 $10^4 \sim 10^6$ 倍。相反形成某种固溶体时, O^{2-} 的缺位优先生成, 众所周知此时 D_O 变得很大。典型的例子可以举出将 La₂O₃, CaO 等添加到 ZrO₂ (萤石型立方晶体) 中的情况。萤石中阳离子原来是 fcc 密排结构, 夹在其中的 O^{2-} 比阳离子容易移动。在 ZrO₂-CaO 体系中由于 Ca^{2+} 置换了 1 个 Zr^{4+} , 它的近旁形成一个 O^{2-} 缺位,

成为含有很多氧缺位组成为 $\text{Ca}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-x}$ 的结构，因此氧的扩散（缺位机理）非常容易。在同样是萤石型结构的 UO_2 中，氧扩散是以间隙原子为媒介的准间隙机理。过剩氧进入 UO_2 后成为间隙原子，形成非计量化合物 UO_{2+x} ， D_o 随着非计量性(x)的增加而迅速地增加。

非计量氧化物中，缺陷浓度为周围气氛所左右，扩散系数也跟着变化。例如在还原性气氛中， ZnO 的间隙 Zn 原子同锌蒸气的平衡关系为



间隙锌浓度 $[\text{Zn}_i]$ 与锌的蒸气压 P_{Zn} 的平方根成比例增加， D_{Zn} 也相应增加。 ZnO 中 D_o 要比 D_{Zn} 小几个数量级。象这样对非计量氧化物来说，重要的是扩散与哪一种缺陷有关。 FeO ， NiO ， CoO ， MnO 等都是金属缺位型氧化物，随着 P_{O_2} 增大阳离子缺位增加，因此阳离子扩散系数也增加，但是通过晶格缺陷平衡来表达对 P_{O_2} 的依赖关系很复杂。例如 NiO 中平衡时



这里 Ni 缺位浓度 $[V''_{\text{Ni}}]$ 与 $P_{\text{O}_2}^{1/2}$ 成比例，因此 D_{Ni} 也有同样的依赖关系。在氧缺位氧化物 Nb_2O_5 和 CdO 中，随着 P_{O_2} 增加氧离子缺位减少， D_o 也变小。

从以上概述可以看出，对晶体内的扩散，晶体结构，点缺陷的种类和浓度最为重要。遗憾的是，作为氧化物催化剂的典型氧化物中，可靠测定扩散系数例子很少，特别在氧化反应温度附近的测定几乎没有。

表现出异常选择氧化活性的氧化物中，从 V_2O_5 开始很多具有特殊的结构。一般认为这些结构特殊性对活性、氧离子的活动度产生影响。根据氧同位素交换反应的结果，许多氧化物 700°C 以下只有靠近表面的晶格氧才与气相氧发生交换，但是在 V_2O_5 (层

状结构), MoO_3 (层状结构) 及 WO_3 (扭曲 ReO_3 结构) 中, 所有的晶格氧都参与交换, 这显示出这些氧化物中氧离子的扩散非常迅速。例如前面说过, 在 V_2O_5 中平行 (0 1 0) 面的晶面松懈地堆积, 形成有很多空隙的结构, 可以认为由于双键氧的损失生成缺位后, 这种结构中氧离子的扩散很容易发生。象这样特殊结构的例子有不少, 并不只限于单组份氧化物, 在复合氧化物中有 $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{MoO}_3$, 它可以看成是由 Bi_2O_3 层, O 层及 MoO_3 层堆积而成。据报道^[6-11] 在 $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{MoO}_3$ 中, 特别在还原气氛下, 晶格氧的扩散很迅速。除了这种结构因素外, 实用催化剂含有作为助催剂的杂质, 由于它与晶格缺陷, 位错和晶粒间界的引入有关, 也会影响扩散。催化能力同扩散关系方面的研究进展在望, 例如可以注意最近 Keulks 等人的报告^[6-21], 他们得到在 Bi_2MoO_6 , $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ 及 $\alpha\text{-C}_3\text{Mo}_2\text{O}_7$ 上, 丙烯氧化的相对催化活性同晶格内氧扩散系数成正比。

3.4.3 短络扩散

与晶体内相比表面原子的移动受周围原子的束缚较小, 结果表面原子活动度一般较大, 移动的活化能较小。同样在多晶体的晶粒间界扩散也比晶体内部容易。通常扩散系数的顺序为内部扩散 < 晶界扩散 < 表面扩散, 活化能也以这一顺序逐渐变小。以金属银为例, 扩散活化能相应上面三个过程各为 46, 20.2, 10.3 kcal/mol, 此外还有沿着位错线的管扩散, 据报道这一活化能是 19.7 kcal/mol。与此相关, 报道蒸发吸附在石英玻璃上的银薄膜, 它在空气中 280~300℃ 加热会迅速粒状化形成岛状^[6-8], 由于在还原气氛中加热时, 蒸发吸附的银的形态不变化, 可以认为粒状化是氧吸附在银上或者形成了表面氧化物, 而这是由于表面或者晶界促进了银的移动。这种形态的变化对银催化剂上乙烯氧化的活性有影响。

图 3.31 给出 Al_2O_3 单晶和多晶中的扩散系数。 O^{2-} 的扩散系数有本征和外因性扩散系数两种, 它们在多晶体中都要大

1~2个量级, 这表明晶界促进了 O^{2-} 的扩散。晶界扩散的模式是, 从一定厚度的层开始形成晶界, 在这之中扩散不同于体相的

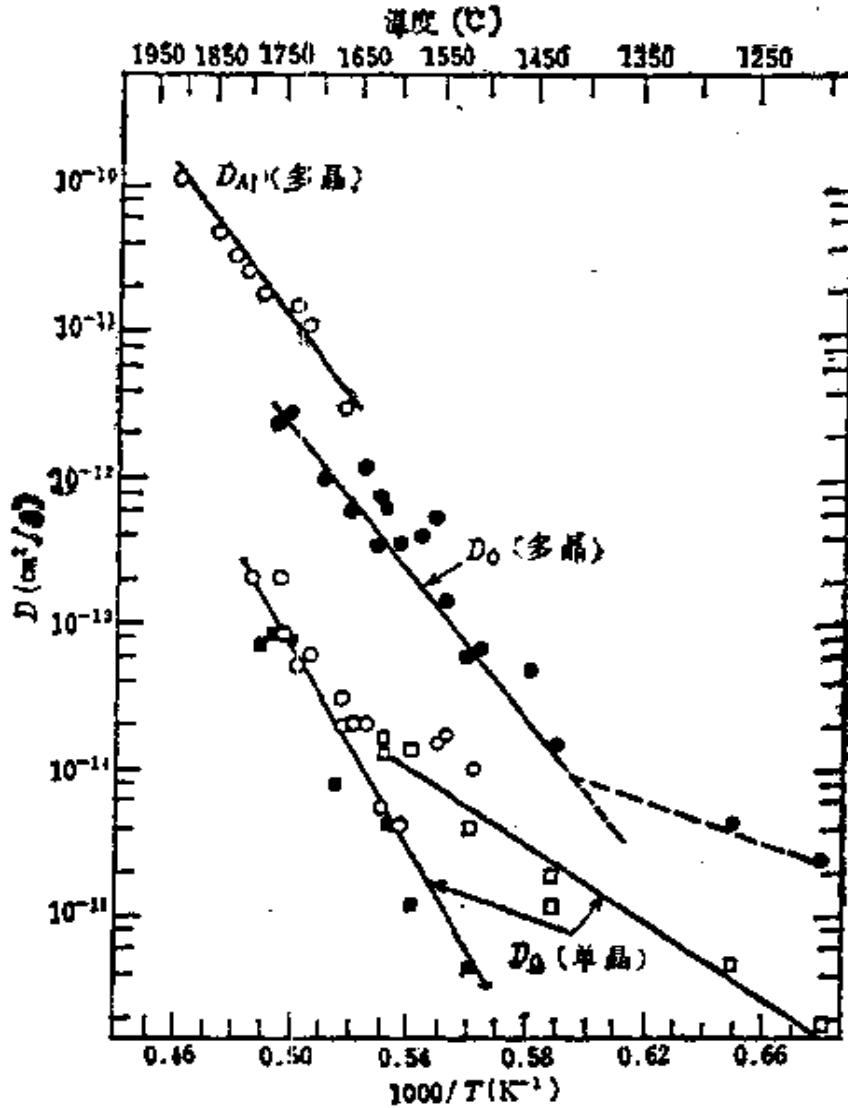


图 3.31 单晶和多晶 Al_2O_3 中的自扩散系数^[6-4]

速度, 但仍旧遵循 Fick 定律。例如从表面渗入到晶界附近很迅速, 然后从晶界垂直进入体内。在晶界等处为什么扩散迅速, 还不十分清楚。晶界上容易发生杂质的析出和偏析^[6-5], 应当考虑它们会对扩散产生影响。晶界扩散的重要特征是, 并不是晶界对晶体中各种离子的扩散都有促进效应。

在 Al_2O_3 , MgO , Fe_2O_3 , CoO , $SrTiO_3$ 等中, 对氧离子的扩散晶界效应大, 但是在 BeO , UO_2 , Cu_2O , $(ZrCa)O$ 中

就不是这样。对阳离子的扩散,在 UO_2 , SrTiO_3 , $(\text{ZrCa})\text{O}_2$ 中有晶界效应,而在 Al_2O_3 , Fe_2O_3 , NiO , BeO 中没有^[66]。经验指出,阴阳两种离子中谁扩散慢,晶界就促进它的扩散。

氧化物表面的扩散只考察了少数几个例子^[66],由于很容易受表面杂质的影响,测定值因试样和测定者而异。活化能(Q)在 Al_2O_3 中是 $110\sim 133\text{kcal/mol}$, MgO 中 $\sim 90\text{kcal/mol}$, UO_2 中是 $110\sim 125\text{kcal/mol}$,都相当大。但是频率因子 D_0 也有很大值,在 $10^4\sim 10^5\text{cm}^2/\text{s}$ 。提出的扩散模型有原子成为吸附原子在表面上的移动(滚石模型)和通过表面缺位的移动(表面缺位模型)。虽然前者看来较为妥当,但也还不很明确。

由上可见,扩散在晶界、表面上一般要比内部迅速。实用催化剂大部分都有大表面积,内部含有许多晶界和位错,可以认为这些短络扩散的作用是很大的。

3.4.4 烧结

固体粒子在其熔点以下结合成团的现象称为烧结(Sintering)。经验指出,由于催化剂制备或者使用时发生了烧结,对催化活性和寿命产生了很大影响。

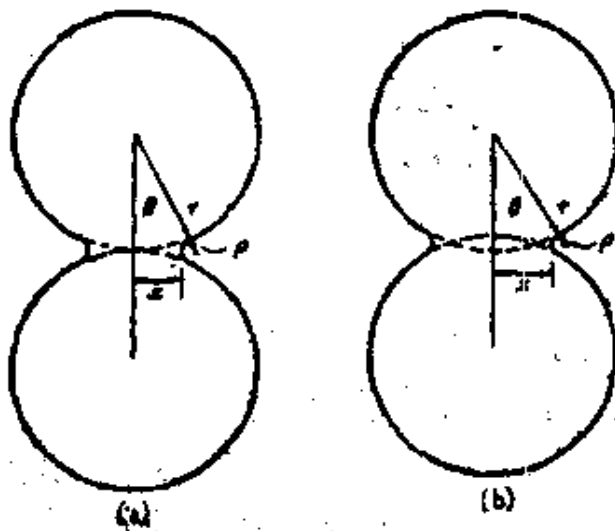


图 3.32 烧结初期的 2 种类型

烧结的驱动力是固体的表面自由能,烧结按自由能减少方向进行。图3.32示意了烧结初期模型。大小相等的两个球(半径 r , 表面张力 γ) 相接触,接触处的围颈部分不断发展。在围颈部分的凹处(曲率半径 $\rho < 0$),平衡蒸气压比其它部分小(假如周围是液相则溶解度小),此外围颈部分其内部缺陷浓度也比其它部分大,这样蒸气压高的物质由蒸发凝聚机理(液相中则按溶解

如周围是液相则溶解度小),此外围颈部分其内部缺陷浓度也比其它部分大,这样蒸气压高的物质由蒸发凝聚机理(液相中则按溶解

析出规律)，或者按照内部扩散或者表面扩散机理发生了物质的移动，结果围颈部分不断生长。按蒸发凝聚机理和表面扩散机理烧结时，物质由凸部向凹部移动，烧结中粒子的中心距保持一定。而按内部扩散机理烧结时，由于围颈部分缺位的减少，随着烧结粒子的中心距变小。此外根据条件不同烧结有粘性流动和塑性流动之分。通常氧化物在高温下其烧结(初期)大部分是内部扩散机理，烧结速度由阴阳两种离子中扩散较慢的那一种控制。不过，催化剂中成问题的是低温下的烧结，其中表面扩散机理可能更重要。此时催化活性由于自由粒子表面变得光滑(半融)而下降。利用图 3.22(a) 的记号，按表面扩散机理的烧结速度是

$$\left(\frac{x}{r}\right)^2 = \frac{56\gamma Q \delta D_s}{r^4 \cdot kT} \cdot t$$

(Kuczynski 给出)。这里 γ 是表面张力(氧化物中约 10^8 erg/cm^2)， Q 是扩散粒子的体积， δ 是表面扩散层的厚度， D_s 是表面扩散系数， k 为玻尔兹曼常数， T 是温度， t 是时间。由上式可见，烧结速度对粒子大小很敏感， r 越小速度越快。氧化物中这种烧结的测定例子还未发现，已知 Cu 600°C 时其烧结服从上式^[67]。

此外，最近在不断研究附载型金属催化剂的烧结。作为烧结的机理有金属原子簇在载体表面因与载体散开而运动，并彼此相撞合一的说法，还有金属原子从小粒子蒸发，向大粒子上凝聚的说法，现在还无法判断究竟是哪一种。氧化物的烧结中，说不定也有前面那种原子簇小粒子运动的作用。

虽然对催化剂来说添加杂质抑制烧结很便利，遗憾的是几乎还不知道产生抑制效果的原因，相反对烧结促进剂的研究较多。可以举出添加微量 MgO 制成透光性烧结体作为一个代表例子^[68]，此时由于添加的效果，在晶界析出尖晶石相 MgAl_2O_4 ，因此抑制了晶界的移动。图 3.33 示意了添加杂质对 SnO_2 烧结的影响^[69]，易见 ZnO ， MnO_2 ， CuO 具有促进烧结的效果。 ZnO 和 MnO_2 情况下是由于 Zn^{2+} ， Mn^{3+} 等置换了 SnO_2 中的 Sn^{4+} 而

生成了氧缺位，CuO 情况下则是因为生成了 CuO-Cu₂O 系融熔体（共熔点 1075°C），因而促进了烧结。

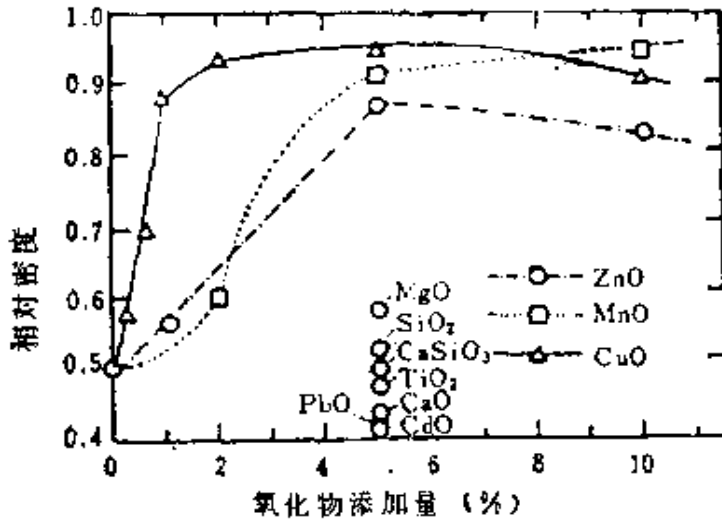


图 3.33 添加其它氧化物成份对 SnO₂-Sb₂O₃ (5%) 烧结的影响^[5] (1400°C 焙烧 2 小时)

虽然烧结大致一样，我们还想介绍一个 Ni 附载在 Al₂O₃-MgO-CaO 系烧结耐火物上的有趣例子（商品名 DAN）^[70]。这是由重油或者石脑油分解生产城市煤气的催化剂。在 800~900°C 苛刻条件下使用时，一般 Ni 的附载催化剂将因 Ni 同载体的陶瓷反应（生成固溶体或镍硅酸盐），活性急剧下降。上述催化剂则能耐高温，并且在散开和拼合的循环中，由于 NiAl₂O₄、NiO 同 Ni 之间不断进行氧化还原，常常生成了高活性的 Ni 的微细晶粒。

参 考 文 献

- [1] Greenwood N N. 佐藤经郎、田卷繁 共訳。イオン结晶。培风馆，1974；51
- [2] Sanderson R T. 藤原慎男訳。无机化学 上卷。広川书店，1969
- [3] Dunitz J D, Orgel L E. *Advan. Inorg. Chem. Radiochem.*, 1960; 2: 1

- [4] Hannay N B, 井口洋夫、相原惇一、井上勝也 訳。固体の化学。培风馆, 1974; 39
- [5] Pearson W B, *J. Phys Chem. Solids*, 1962; 23; 103
- [6] Coulson C A, Redei L B, Stocker D. *Proc. Roy. Soc. London*, 1962; A270; 357
- [7] Phillips J C, *Phys. Rev. Letters*, 1968; 20; 550; Veichten J A Van, *Phys. Rev.*, 1969; 187; 187
- [8] Phillips J C (ed. Hannay N B). *Treatise on Solid State Chemistry*, Vol 1. Plenum Press, 1973; 27
- [9] Phillips J C, Van Veichten J A. *Phys. Rev.*, 1970; B2; 2147
- [10] Basolo F, Pearson R G, 奥野久輝ほか共訳。无机反応機構。東京：化学同人, 1971
- [11] Dowden D A, Wells D. *Proc. 2nd Int. Congr. Catalysis*, Paris, 1960; 1499
- [12] Goodenough J B (ed. Howard Reiss). *Prog. in Solid State Chemistry* 5. Pergamon Press, 1971; 145
- [13] Orgel L E. 小林宏訳。迁移元素の化学。岩波书店, 1968
- [14] Clarebrogh L M, Hargreaves M E, Loretto M H, West G W. *Acta Metal.*, 1960; 8; 797
- [15] Kishimoto S, *J. Phys. Chem.*, 1963; 67; 1161
- [16] Anderson J S (ed. Seltzer M S, Jaffee R I). *Defects and Transport in Oxides*. Plenum Press, 1974; 25

- [17] 笛木和雄、山内繁。化学総説, No. 9, 东京大学出版会, 1975; 5
- [18] Roth W L. *Acta Cryst.*, 1960; 13; 40
- [19] Koch F, Cohen J B. *Acta Cryst.*, 1969; B25; 275
- [20] Willis B T M. *Nature*, 1963; 197; 755; *Proc. Roy. Soc. London*, 1963, A274; 122; *J. Phys. Paris*, 1964; 25; 431
- [21] Clark A. *The Theory of Adsorption and Catalysis*. Academic Press, 1970; 187, 342
- [22] 清山哲郎、山添昇。電気化学, 1972; 40; 196
- [23] 多羅间公雄。有合化, 1958; 16; 433
- [24] Wolkenstein F F. *The Electronic Theory of Catalysis on Semiconductors*. Pergamon Press, 1963
- [25] 井上英一。化学と工業, 1970; 23; 158
- [26] Clark A. *The Theory of Adsorption and Catalysis*. Academic Press, 1970; 200
- [27] Gray T J, Amigues P. *Symp. Adsorption Catalysis Semiconducting Metals*, Am. Chem. Soc. Meeting. San Francisco, 1968
- [28] Horiguchi H, Setaka M, Sancier K M, Kwan T. *Proc. 4th Int. Congr. Catalysis, Moscow I*, 1968; 81; Kurino K, Kwan T. *Chem Pharm. Bull.*, 1968; 16; 1240
- [29] Wong N B, Tarrit Y B, Lunsford J H. *J. Chem. Phys.*, 1974; 60; 2148
- [30] Chon H, Prater C D. *Discussions Faraday Soc.*, 1966; 41; 380; Chon H, Pajares J. *J.*

- Catalysis*, 1969; 14; 257
- [31] Tanaka K, Blyholder G. *Chem. Commun.*, 1970, 130. *J. Phys. Chem.*, 1971; 75; 1037
- [32] 与田幸広、岩本正和、山添昇、清山哲郎。第37回触媒讨论会A予讲集。1975; 124
- [33] Dent A L, Kokes R J. *J. Phys. Chem.*, 1969; 73; 3772
- [34] Narayana D, Lal J, Kesavulu V. *J. Phys. Chem.*, 1970; 74; 4150, Narayana D, Subrahmanyam V S, Lal J, Mahmood Ali M, Kesavulu V. *J. Phys. Chem.*, 1970; 74; 799
- [35] Eishens R P, Pliskin W A, Low M J D. *J. Catalysis*, 1962; 1; 180
- [36] Baranski A, Gacuszka J. *J. Catalysis*, 1976; 44; 259
- [37] Dell R M, Stone F S, Tiley P E. *Trans. Faraday Soc.*, 1953; 49; 201
- [38] Wood B J, Wise H, Yolles R S. *J. Catalysis* 1969; 15; 355
- [39] Holbrook L L, Wise H. *J. Catalysis*, 1971; 20; 367
- [40] 秋山正道、秋山正男、越后谷悦郎。触媒, 1976; 18; 33
- [41] Margolis L Ya. *Catalysis Rev.*, 1973; 8; 241
- [42] Gorokhovatskii Ya B, Gerei S V. Ist Soviet-Japan Seminar on Catalysis, Preprint No. 20. Novosibirsk, 1971
- [43] 田部浩三、竹下常一。酸盐基触媒。产业图书, 1966
- [44] Tanabe T. *Solid Acid and Bases*. Kodansha,

1970

- [45] 田中虔一。元素別触媒便覧（触媒学会編）。地人書館，1967；787
- [46] Tanaka K, Ozaki A. *J. Catalysis*, 1967, 8, 1
- [47] Misono M, Ochiai E, Saito Y, Yoneda Y. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1967, 29, 2685
- [48] Sanderson R T. *Chemical Periodicity*. Reinhold Publishing, 1960
- [49] Pearson R G. *J. Am. Chem. Soc.*, 1963, 85, 3533
- [50] Pearson R G (ed.). *Hard and Soft Acids and Bases*. Dowden, Hutchinson and Ross, 1973
- [51] 斯波忠夫、越后谷悦郎。日化，1955；76；1046
- [52] Pines H, Haag W O. *J. Am. Chem. Soc.*, 1960, 80, 2471
- [53] Arai H, Take J, Saito Y, Yoneda Y. *J. Catalysis*, 1967, 9, 146
- [54] Cornelius E B, Milliken T H, Mills G A, Oblad A G. *J. Phys. Chem.*, 1955, 59, 809
- [55] Hindia S G, Weller S W. *J. Phys. Chem.*, 1956, 60, 1501
- [56] Peri J B. *J. Phys. Chem.*, 1965, 69, 220
- [57] Iizuka T, Hattori H, Ohno Y, Sohma J, Tanabe K. *J. Catalysis*, 1971, 22, 130
- [58] 武纯一郎、菊地宣二、米田幸夫。触媒，1968；10；127
- [59] 大石行理，安藤健。化学总说。No. 9. 1975；31
- [60] Kingery W D, Bowen H K, Uhlmann D R. *Introduction to Ceramics (2nd ed.)*. John-Wiley and Sons, 1975

- [61] Otsubo O, Miura H, Morikawa Y, Shirasaki T.
J. Catalysis, 1975, 36, 240
- [62] Keulks G W, Krenske L D. 6th Int Congr.
Catalysis, London, Preprint No. B20. 1976
- [63] 清山哲郎、鹿川修一、鞍马一美。工化, 1967; 70, 1137
- [64] Onishi Y, Kingery W D. *J. Chem. Phys.*, 1960,
33, 905
- [65] Kingery W D. *J. Am. Chem. Soc.*, 1974, 57, 1,
74
- [66] Robertson W R. *J. Nucl. Mater.*, 1969, 30, 36
- [67] Kuczynski G C. Trans. *AIME*, 1949, 185, 169.
桐山良一、桐山秀子。构造无机化学工。共立出版,
1973
- [68] Coble R L. U. S. Patent, 3026210. 1962
- [69] 松下徹、山下巖。窯业协会誌, 1972; 80, 305
- [70] 田中広吉。化学と工業, 1968; 21, 1501
- [71] Walle A F. *Structural Inorganic Chemistry*

4 表面结构、结合状态同吸附、催化活性的关系

4.1 表面结构和结合状态

4.1.1 清洁晶体表面的结构

晶体表面的原子由于结合未饱和，富于反应性，容易吸附杂质。后面将要讲到，金属氧化物表面一般具有表面羟基等各种吸附质，考虑将这些吸附质仔细除去后的表面所具有的结构，状态性质，是很有意思的事情。相对被杂质污染的表面，没有这些杂质的表面称为清洁表面。利用真空劈开晶体等方法制备清洁表面后，可以在高真空下，或者非常严格规定的吸附条件下，用LEED（低能电子衍射），AES（俄歇电子能谱）等来考察表面的结构。下面简单叙述清洁晶体表面的结构。

表面结构分为与内部结构相关的理想表面，变位表面及重构表面三种。理想表面具有同内部相同的原子排列，除去他种金属后的清洁的金属表面即为此种结构。变位表面是原子排列与内部稍有不同的表面，清洁的半导体表面，离子晶体表面很容易构成变位表面。重构表面是原子排列同内部完全不一样的表面，在杂质污染等情况下很容易出现。有时变位表面同重构表面不能区别。

首先引起注意的晶体表面，是Si, Ge等元素半导体的表面，它们是具有共价结合的金剛石型晶体。根据LEED衍射图中衍射重迭发生在半整数处，提出其(100)变位表面如图4.1所示，

在第一层（最外层）中 Si 或 Ge 原子沿着 $\langle 011 \rangle$ 方向移位组合成对。这时相邻的悬空键相键合形成歪扭的 σ 键，因此总能量下降

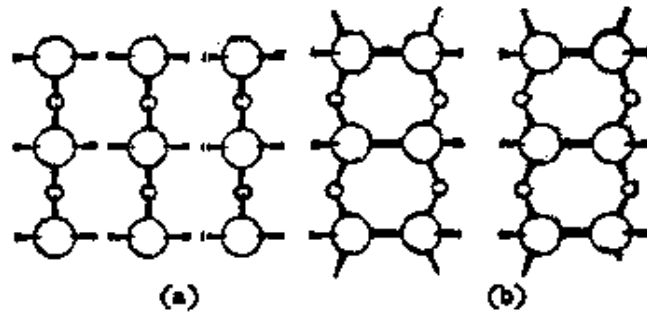


图 4.1 金刚石型晶体(100)面的原子排列^[1]。
(a) 理想表面，(b) 形成表面对应的变位表面。
大圆代表表面原子，小圆代表下面紧贴一层的原子。

了。在(110)表面和(111)表面，沿悬空键方向不利于形成这种表面对，清洁表面很难有这种特别的表面结构，一旦吸附杂质后，就成为复杂的表面结构。而在金刚石的(100)表面上由于 σ 键的歪扭能很大，偏离理想表面的变位很小，在LEED图中只出现很弱的超晶格斑点^[1]。

为了考察晶体表面的原子状态，特别是悬空键的性质，利用ESR是一种有力的手段。例如Hochstrasser等^[2]研究了硅或者石英破裂时生成的悬空键。高真空下破碎的Si给出图4.2的

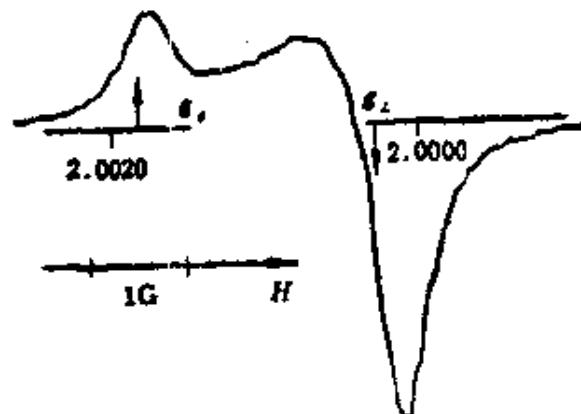
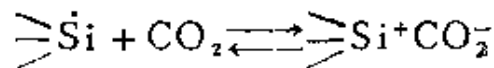


图 4.2 破碎石英中观察到的 ESR 信号

ESR 信号，这与用中子射线或 γ 射线照射 Si 后体相中生成的

缺陷的 ESR 信号类似,但是分析了吸、脱附时伴随的信号结果,认为顺磁中心是破碎时生成的 $\text{>}\dot{\text{Si}}$ 这样的悬空键,此即键断开后露出表面的 Si 原子,它具有不成对电子。但是顺磁中心密度的数量级 10^{13} 自旋/cm² 比断键后的预期值 (2.5×10^{14}) 小得多。这一差别是由于断键后表面发生了重构,悬空键被消耗之故。ESR 信号在高真空中或者 Ar 等不活泼气体中能稳定保持数月,但是对吸附杂质和气体(空气、CO₂等)极其敏感,信号强度会迅速减少。吸附 CO₂ 时,代替上面的信号,CO₂ 基团的信号定量增大,即发生了下列反应



这一过程逆向进行 CO₂ 脱附时,原来的顺磁中心将会恢复。由此认为 Si 的吸附中心即为上述有顺磁性质的 $\text{>}\text{Si}^*$ (* 表示 +, - 或者用 · 代表的悬空键的电子) [2]。

另外,众所周知在强离子性晶体中,静电能对表面的稳定性起了很大作用。例如 NaCl 结构的(100)面含有相同数目的阴阳离子,也是原子(离子)密度最高的面,因此最稳定。(110)面虽然也含有相同数目的阴阳离子,但是原子密度小,而在各(111)面上则只含一种离子,后两者从静电能来看都比(100)面不稳定。实际中 NaCl 型晶体在(100)面处劈开,并且晶体生长时(100)面最发达。虽然 NaCl 型晶体很容易形成(100)表面,但是表面原子(离子)的排列同内部不一样。这是因为离子产生的晶体场在表面断开,计算指出在垂直表面的方向阴阳离子应如图 4.3 那样发生略微移动[3],以达到静电稳定。一些间接证据支持了这一看法[4,5]。根据理论计算离子的移动涉及到表面区的 5 层离子。LEED 的结果指出 NaCl 表面都由(100)面构成,并且从二维角度看表面结构同体相一样,这与上面所述一致。MgO 晶体被认为与此类似[6]。此时虽然低温下(110)及

(111) 面可以存在，但不稳定，室温下离子碰撞或者只要在 900°K 退火几分钟，就变为具有大小在 80\AA 以上微小 (100) 晶面的表面。加热 1 分钟小晶面的大小可以达到 $1\mu\text{m}$ ，此外加热时观察到 Ca 离子 (杂质) 从内部扩散到表面并积聚。

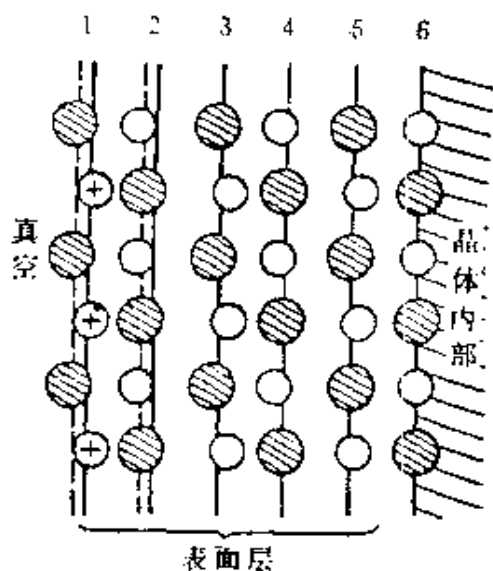


图 4.3 碱金属卤化物(100)表面附近的结构。实线是内部结构外延情况下的位置，虚线是各层的重心位置^[3]

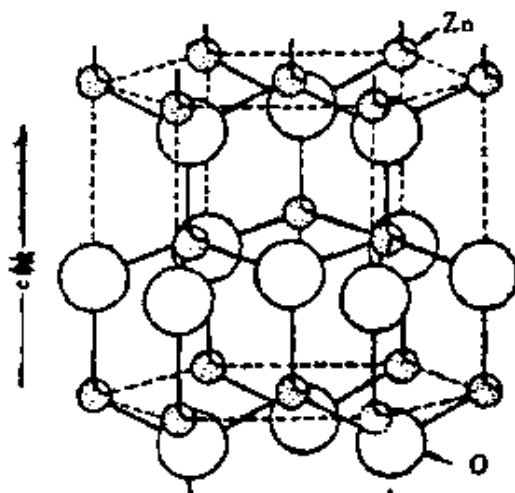


图 4.4 ZnO 的晶体结构 (纤维锌矿结构)

ZnO 是纤维锌矿型 (图4.4)，结合性质处在离子晶体和共价晶体之间的中间位置，沿着 c 轴方向是极性键，与 c 轴垂直劈开后得到 Zn 露出在表面上的 (0001) 面及 O 露出在表面上的 $(000\bar{1})$ 面 (分别称为 Zn 面和 O 面)。此外还有非极性 $(11\bar{2}0)$ 面及 $(10\bar{1}0)$ 面，非极性表面没有特殊的表面结构。大多数研究感性趣的是 Zn 面及 O 面的结构和性质。Heiland 等^[7]考察了氧及氢在两种面上吸附后电导的变化，发现 H 原子能迅速在 O 面上作用形成积聚层，氧则同 Zn 面有强相互作用，这同 Hoffmann^[8]测定反射率的研究结果 (图4.5) 一致。Zn 面同 O 面的热稳定性也不一样^[9]，劈开后第一次升温时，Zn 面上 Zn 和 O 从 380°C 开始升华 (分三个阶段发生)，O 面上的升华要在约 600°C 开始。还观察到了升华与样品的经历有关，上述低温下的升华仅在第一次升温时才能观察到。但是根据 LEED，ZnO 并没有特殊的表面

结构。虽然有报道 ZnO 的极性表面有超晶格结构^[10, 11]，但是由

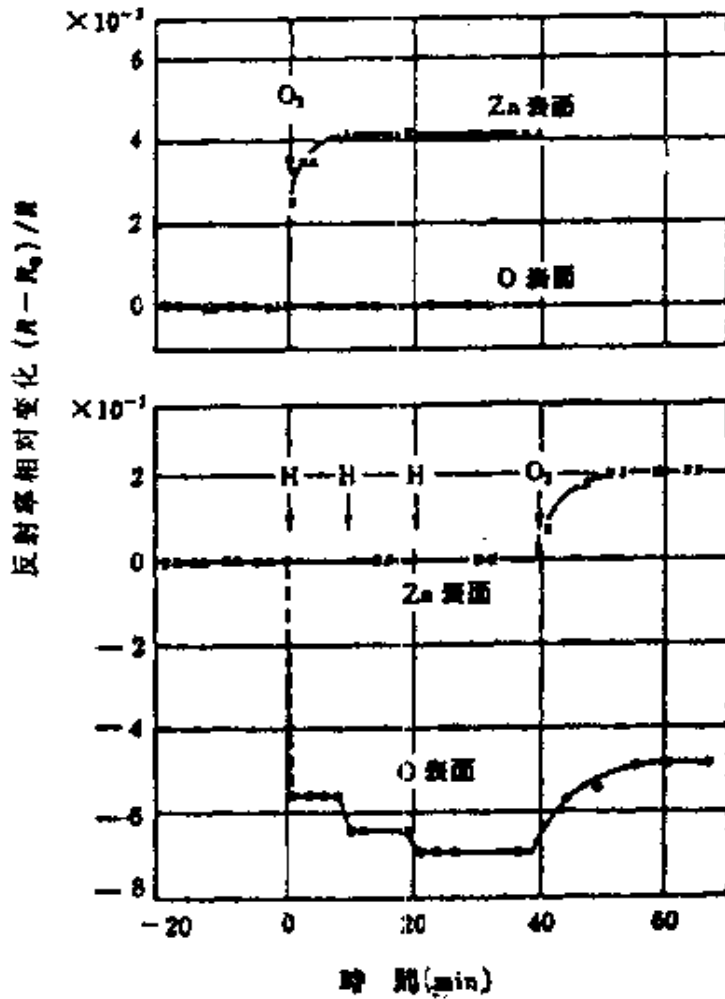


图 4.5 在 ZnO 的 Zn 表面，O 表面导入原子态氢或氧时 (2 Torr) 反射率的变化。(试样：350°C 烧结，入射光能：3.39 eV) [8]

于所用样品通过研磨—腐蚀—退火制成，有可能是杂质的影响。一般都知道 S 对 Zn 面要比 O 面有特别强的污染作用^[12]。

以上只是表面的原子排列，从表面构造来看，表面还存在着平台和台阶。根据 Henzler^[13] 对半导体劈开表面的粗糙度研究，Si, Ge 的 (1 1 1) 劈开面上表面原子有 1%—5% 处在棱边的位置。图 4.6 示意了 ZnO 的 (1 0 $\bar{1}$ 0) 面模型^[14]，在 c 轴方向存在着具有直角棱边的平台。

Ellis^[15, 16] 由 LEED 研究了 UO_2 以及将其氧化得到的

UO_{2.2}的表面。UO₂是萤石型晶体结构，UO_{2.2}按 Willis 的设想具有复合缺陷（见前述）。将UO₂单晶切开，再由研磨得到特

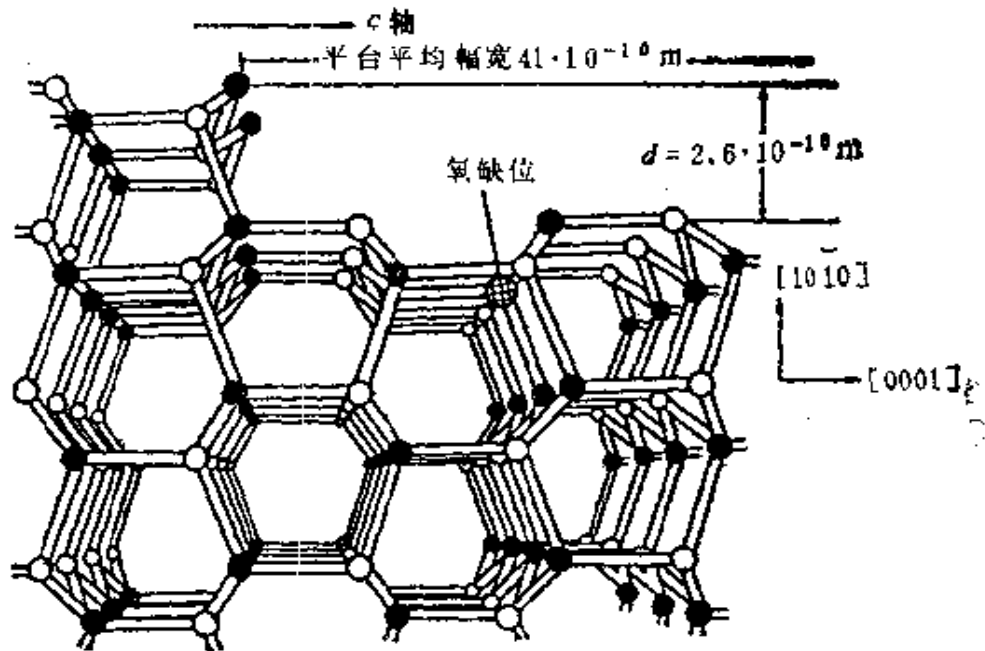
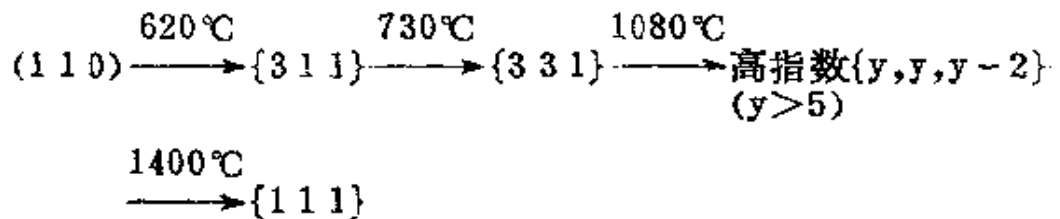


图 4.6 ZnO(10-10)表面的模型。黑点为Zn，白点为O。

定的面指数^[15]后，考察表明600℃以下的(100)表面，由于杂质存在，在LEED图中出现了各种超晶格斑点，较高温度下发生了小表面化，整个过程如下



其次UO₂的(111)面在真空中800℃以上加热，开始得到对应清洁表面的图形，但是室温下一接触O₂(10⁻⁶~10⁻⁷Torr)，在整数次斑点周围出现了圆环，200℃以上加热时则出现各种超晶格结构。这被认为是表面被氧化生成了高价氧化态的表面化合物。800℃以上，由于这些化合物进入体相表面成为清洁面。类似的

现象在 UO_2 (111) 面上也可看到, 此时认为表面无序地生成了 U_2O_7 . 同 UO_2 (111) 面略微倾斜的表面(邻位面)可以表示为图4.7那样的平台—突起—扭结(terrace-ledge-kink, TLK)模型^[16]. 与(111)面相比只沿一个方向发生倾斜的(553)面上, 如(a)所示, 它被高度为最小单位的台阶等间距隔开, 台阶与 $\langle 110 \rangle$ 方向平行排列. 沿两个晶轴方向发生倾斜的表面如(b)所示, 对应样品面的倾斜, 在突起中导入了几个扭结. 根据LEED测定结果, 600°C以下加热时, 虽然突起的分布等间隔并且方向平行, 但是扭结的分布是无序的. 这一表面不稳定, 在700~900°C将不可逆地变为 $\{553\}$ 及 $\{311\}$ 两组小晶面(大小在300 Å以下), 并在高温下最后变为 $\{111\}$ 小晶面. 已经知道这些

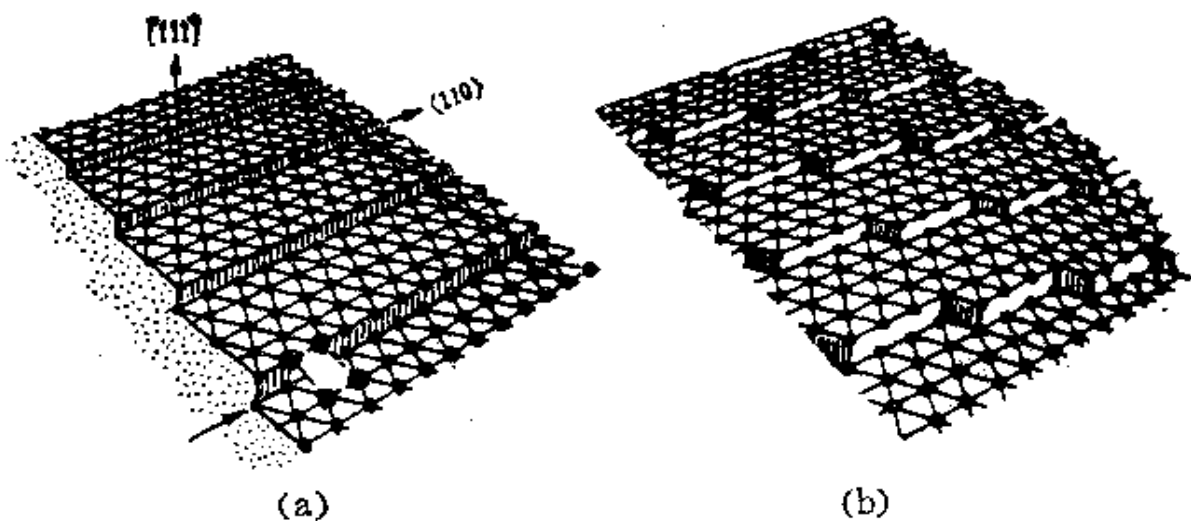


图 4.7 (a) 规则的fcc(5 3 3)表面的结构, 等间隔配置了高度为最小单位的台阶。
(b) 高指数的fcc(~ 111)邻位面, 台阶上存在着扭结。

TLK表面对催化作用产生影响, 例如金属Pt中略微偏离(111)和(100)面的邻位面即是^[17].

4.1.2 金属氧化物的表面羟基

常温下大气中, 通常金属氧化物表面吸附有水, 多数情况下水最终解离吸附生成羟基^[18~20]. 如图4.8, 宏观地来看, 这可以从氧化物生成氢氧化物或者含氧酸盐的反应焓变是负值来理

解。表 4.1 列出从水中浸渍热求出的表面羟基生成热^[18]，可以看到即使同一物质由于晶型不一样生成热也不一样。表面羟基是

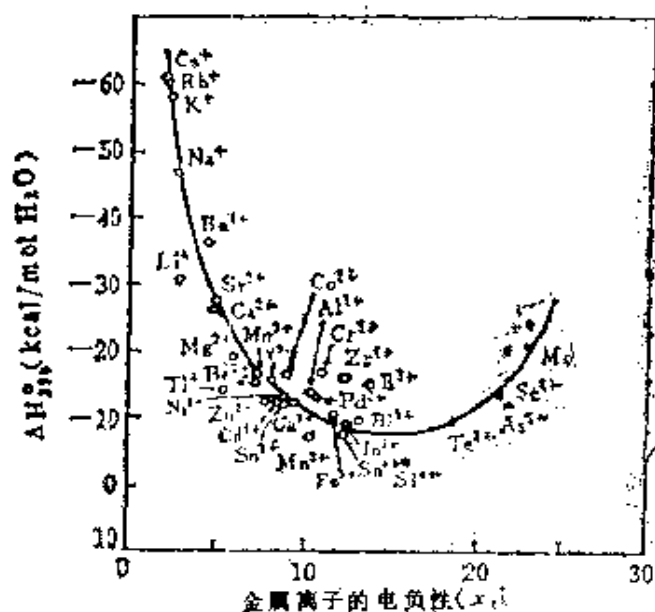
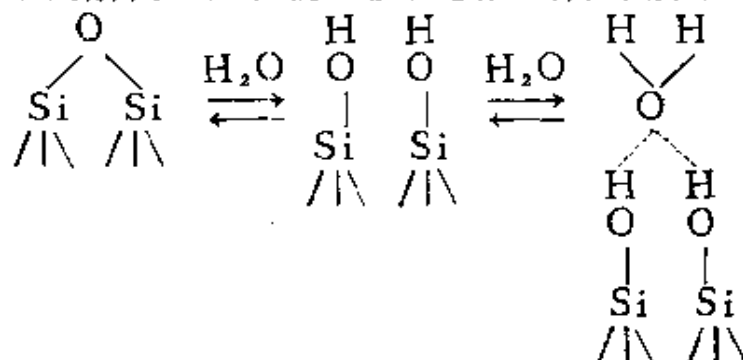


图 4.8 由氧化物生成氢氧化物或含氧酸盐反应的 ΔH_{298}° (相当 1 mol H_2O)
 ○:生成氢氧化物 ●:生成含氧酸盐

亲水性中心，在它上面水分子进一步同氢结合形成物理吸附。以 Si 为例，水的解离吸附和物理吸附模型可如下所示^[19,20]



通过加热样品并抽气处理，可以脱去表面羟基和物理吸附水^[21]，

(图 4.9) 后者只要在室温下抽空排气即可脱去大部分，前者多数需要在 800~1000℃ 高温下抽空排气才能完全脱去。如果一个金属离子同一个羟基结合，计算表明，表面羟基量在 TiO_2 上(金红石) 按 (110) 与 (100) 两种面上平均, 约为 $8OH/100 \text{ \AA}^2$ ，在 ZnO (纤维锌矿) 上按 (0001) 面及 (10 $\bar{1}$ 0) 面平均为 $8.5OH/100 \text{ \AA}^2$ ，在 $\alpha-Fe_2O_3$ (赤铁矿) 的 (001) 面上约为 9

表 4.1 表面羟基生成热^[14] (kcal/mol H₂O)

氧化物	表面羟基生成热
SiO ₂	16.1
α-Al ₂ O ₃	15.9
γ-Al ₂ O ₃	9.6
TiO ₂ (金红石)	18.6
TiO ₂ (锐钛矿)	26.4
α-Fe ₂ O ₃	11.8
ZnO	23.5

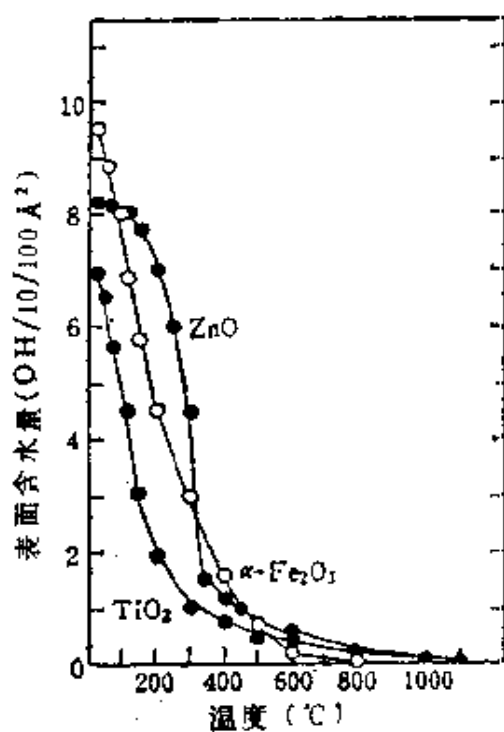


图 4.9 表面含水量

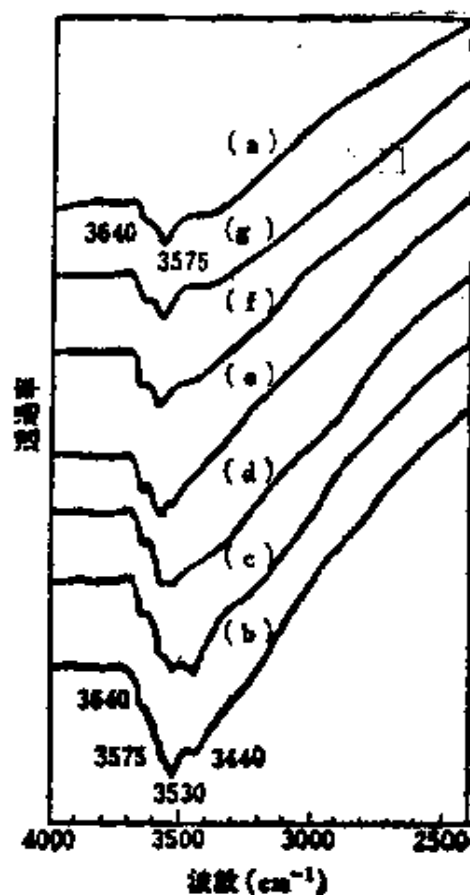


图 4.10 ZnO表面羟基的IR谱图

(a) 450°C抽空后的背景 (b) 室温, 吸附12小时H₂O(20Torr)后. (c) 30°, (d) 100°, (e) 200°, (f) 300°, (g) 400°C下抽空.

$\text{OH}/100 \text{ \AA}^2$ 。这些值各自相应图 4.9 中室温附近的表面含水量，由此认为在这一温度下，表面金属离子基本上完全羟基化了。

表面羟基有彼此形成氢键（氢键羟基）与不形成氢键（孤立羟基）之分，它们的情况因氧化物的种类，制备，样品的处理条件而不同。作为一例图 4.10 给出 ZnO 上表面羟基的 IR 谱图^[22]。表面羟基或者水分子的 OH 伸缩振动在 $3800 \sim 3300 \text{ cm}^{-1}$ 处，水分子面内变角振动则出现在 $1650 \sim 1600 \text{ cm}^{-1}$ 处。图 4.10 上， 450°C ZnO 抽真空后 (a)，在 3640 cm^{-1} 和 3575 cm^{-1} 处可以看见吸收峰，但是将其吸附水后并在 30°C 抽真空时，在 3530 cm^{-1} 和 3440 cm^{-1} 处又出现了两个新的吸收 (c)，此外图中未绘出 30°C 抽空后将消失的 1650 cm^{-1} 处的吸收峰。由于前 4 个吸收都由表面 OH 的伸缩振动所产生，因此考虑消失的 1650 cm^{-1} 吸收是由表面羟基通过氢键合的水分子产生。上述 4 个吸收中低频侧的 3530 cm^{-1} 和 3440 cm^{-1} 随着样品抽真空温度的提高而逐渐减弱，在 400°C 消失，这归属于氢键合的羟基。剩下的 3640 cm^{-1} 和 3575 cm^{-1} 处的 2 个吸收即使在 450°C 也存在，归属于孤立羟基。这样随着抽真空温度的提高，与表面羟基通过氢键合的吸附水分子，羟基依次脱附，最后剩下孤立羟基，表面羟基从 SiO_2 ， Al_2O_3 ， TiO_2 上的脱附基本与上述过程类似。

图 4.10 上孤立羟基的吸收位置不是一个，表明存在着不同种的羟基。根据 Kokes 等^[23] 和 Atherton 等^[24] 的研究，即使同一种氧化物由于制备和处理条件不一样表面羟基的状态也不一样，它们还因氧化物的种类而有差别。氧化硅上 $3750 \sim 3730 \text{ cm}^{-1}$ 处出现尖锐的孤立羟基的吸收，与氢键合的羟基则在低频侧 3650 cm^{-1} 附近表现出幅度很宽的吸收。表 4.2^[25~28] 给出 Al_2O_3 上表面羟基的 IR 谱。在 TiO_2 ^[29]， Cr_2O_3 ^[30] 等上，IR 谱图表明除表面羟基外，还有直接与金属离子配位的水分子存在。

金属氧化物作为催化剂使用时，必须注意这种表面羟基的存在。表面羟基作为酸或者碱在吸附和催化反应中具有重要作用，

此外还能发生各种表面反应。

表 4.2 Al_2O_3 上表面羟基的 IR 吸收波数 cm^{-1}

基团	$\gamma-Al_2O_3$ [135]	$\gamma-Al_2O_3$ [26]	$\eta-Al_2O_3$ [27]	$\gamma-Al_2O_3$ [28]
OH	3698	3700	3710	3700
		3733		
	3737	3744	3740	3745
		3780		3760
	3795	3800	3785	3785
OD	2733		2730	2725
	2759		2755	2760
	2803		2790	2790

A 作为吸附中心的作用 [19, 20]

表面羟基可以作为具有孤电子对或者 π 电子的分子的吸附中心。

前面提到水分子通过氢键合的吸附即是一例。氨在 SiO_2 表面按下图吸附在孤立羟基上

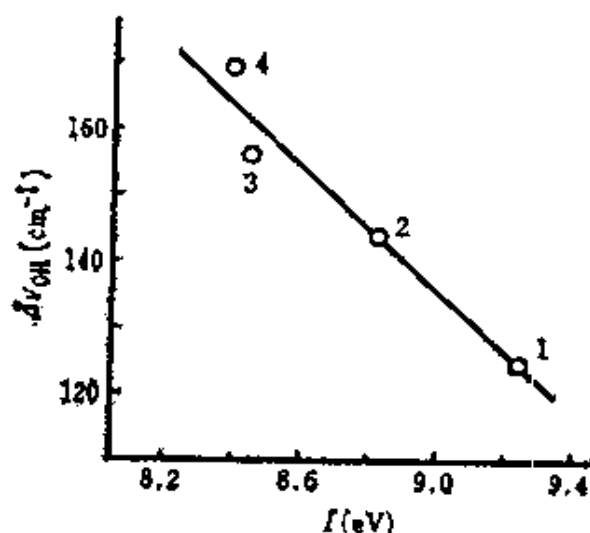
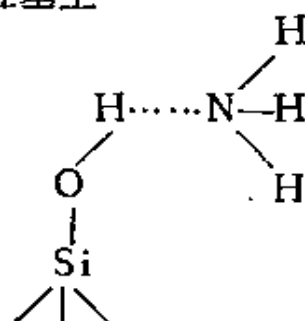


图 4.11 SiO_2 表面孤立羟基 IR 吸收位置的移动同吸附质离子化能的关系 [31]
1: 苯, 2: 甲苯, 3: 对二甲苯,
4: 1,3,5-三甲基苯。



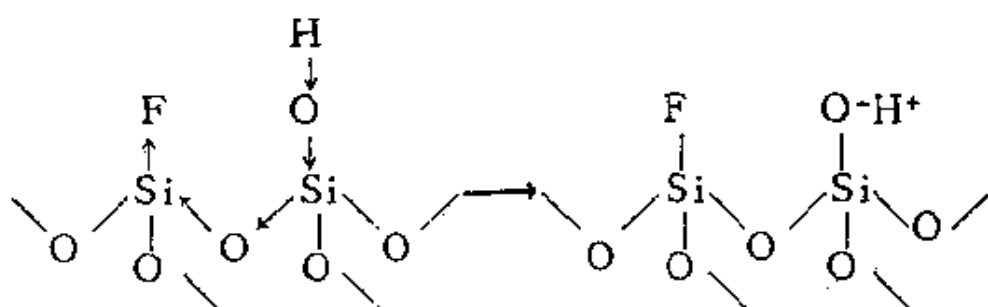
这时由于氢键的形成羟基 IR 吸收带 (ν_{OH}) 向低频侧移动 $65cm^{-1}$ 。Kiselev 等 [31]

考察了一系列苯置换体在 SiO_2 上吸附时, ν_{OH} 的移动同吸附分子离子化能的相互关系, 发现随着吸附分子提供电子能力的变

大，苯核的 π 电子同表面羟基的相互作用也增强（图4.11）。但是这种同孤电子对或者 π 电子的相互作用很弱，一般在室温~300°C抽真空时吸附质即脱附。

B 作为 H^+ 或者 OH^- 的作用

在硅铝上氨和吡啶可以各自生成铵离子及吡啶铵离子，此时表面羟基起到了 Bronsted 酸的作用。相反，在 SiO_2 和 Al_2O_3 上羟基通常不会解离为 H^+ 或者 OH^- 。但是当用 NH_3F 处理硅玻璃^[10, 33]时

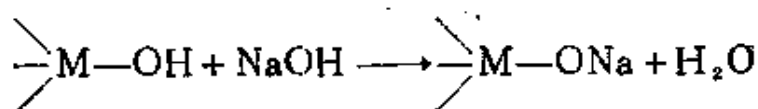


如箭头所示，由于氟对电子的强吸引效果，羟基成为强的 Bronsted 酸中心。由此可见，当表面羟基同二元氧化物的特殊结构或者同氧化物制备过程中产生的不稳定结构结合起来，会表现出比从电负性等物质基本参数预测要强得多的酸性及碱性（参见5.2）。

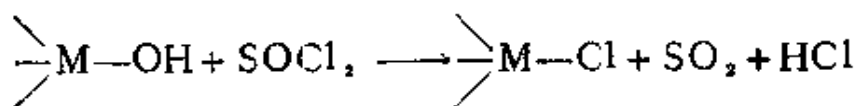
C 表面羟基的化学反应^[10, 33]

金属氧化物表面的羟基，可以同许多试剂发生酸碱反应以及与醇的羟基类似的化学反应。这里举出几个例子

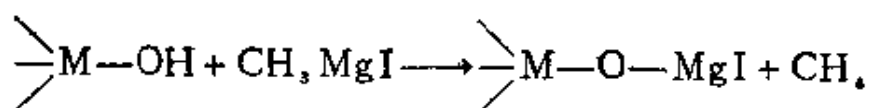
1) 同碱的反应



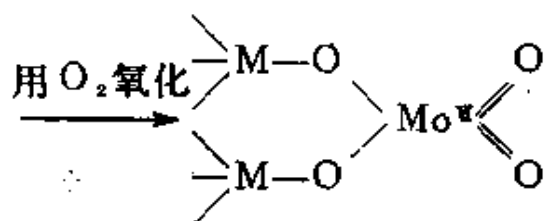
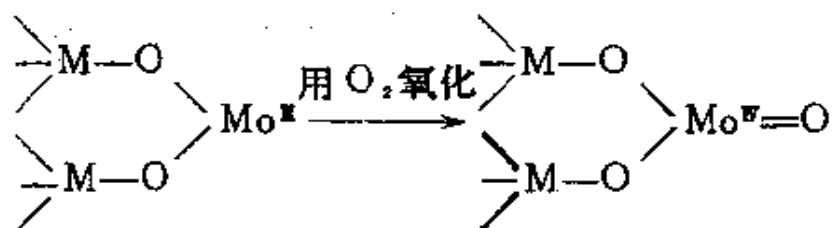
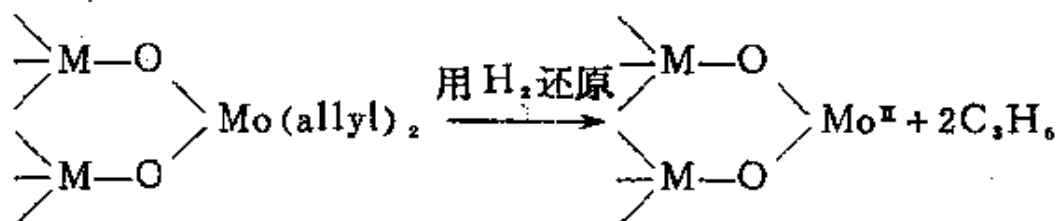
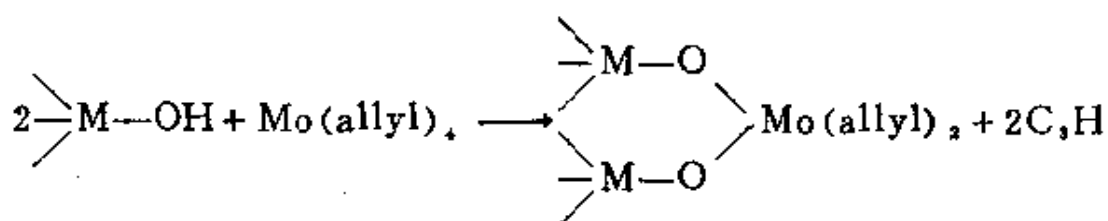
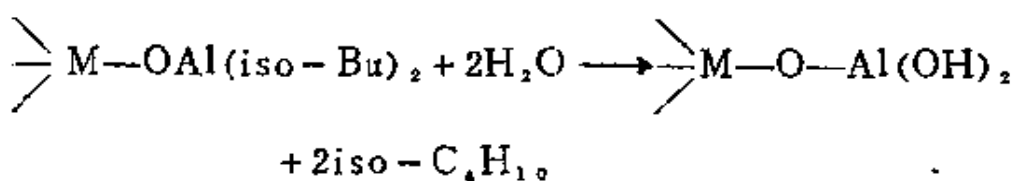
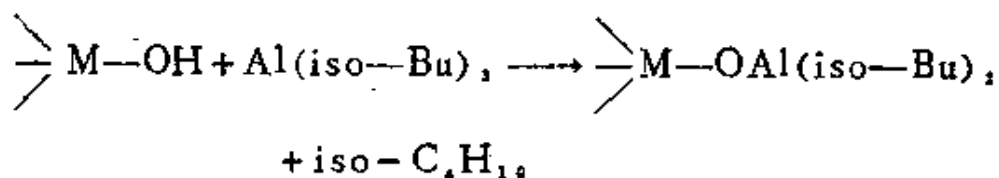
2) 同 $SOCl_2$ 的反应



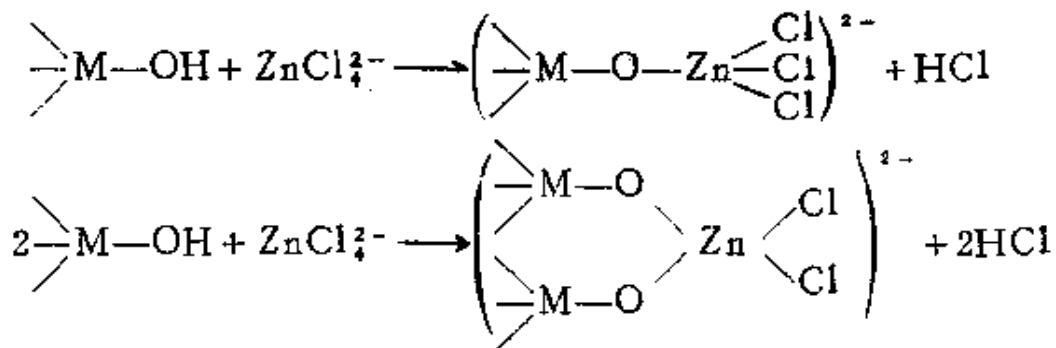
3) 同格利雅试剂的反应



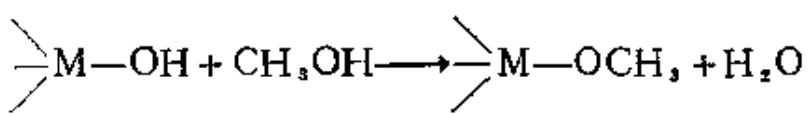
4) 同金属有机化合物的反应, 用于络合催化剂的固体化制备^[34]



5) 同氯化物的反应



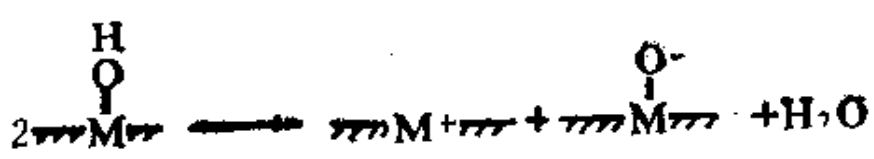
6) 酯化反应



利用这些反应，可以定量表面的羟基，可以将金属或者金属有机络合物在氧化物上固定，制备固体化催化剂^[34]。此外，已开始利用表面羟基的反应来研究氧化物表面的金属离子和氧离子的配位状态。例如将金属氧化物浸渍在NH₄Cl和ZnCl₂的水溶液中，发生反应5)，这时在水溶液中释放出的H⁺同在表面配位的Zn²⁺的比值H⁺(rel)/Zn²⁺(ad)与氧化物表面的几何配置有关，在氧化物中此值在1—4之间^[35]。

4.1.3 金属氧化物表面的吸附中心

前面已叙述过，由于水在金属氧化物表面解离吸附为H⁺和OH⁻，产生了表面羟基。它的逆过程是



这样原来被OH⁻或者H⁺占据的氧化物表面的配位座空出来，形成配位不饱和的金属离子及氧离子。此外吸附氧和CO₂等后，脱附时也会生成配位不饱和中心。人们很自然地想到，这样生成的配位不饱和中心对吸附和表面反应有着重要作用。

Burwell等^[36]最早从上述考虑出发，说明了α-Cr₂O₃（刚玉型结构）中的吸附中心，α-Cr₂O₃晶体内部Cr³⁺的配位数是6，O²⁻的配位数是4。考虑劈开的完全被羟基覆盖的(001)

面，表面的最上层是各有下层 2 个 Cr^{3+} 配位的羟基，表面的第二层是同 3 个表面羟基和 3 个晶格氧（下层）键合的 Cr^{3+} ，这种情况下 Cr^{3+} ， O^{2-} 都没有空的配位座。但是如图 4.12 所示，

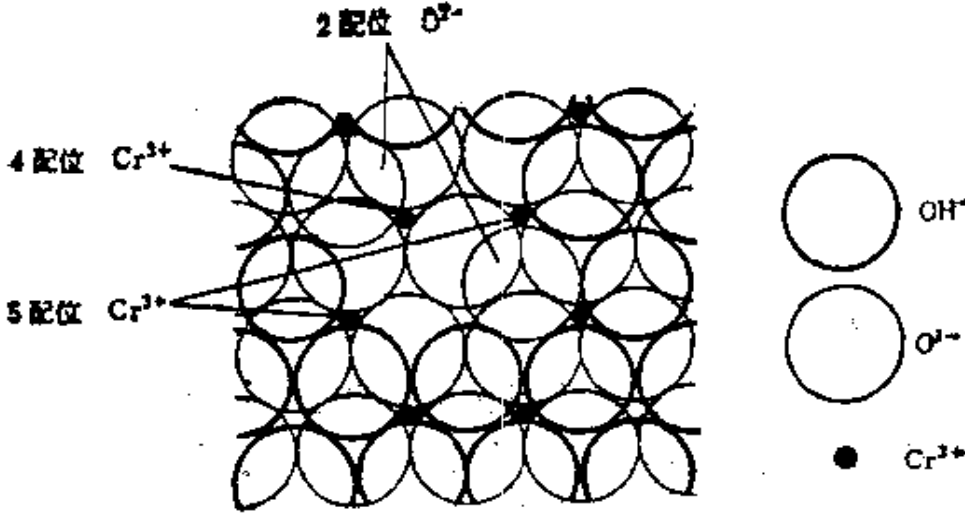
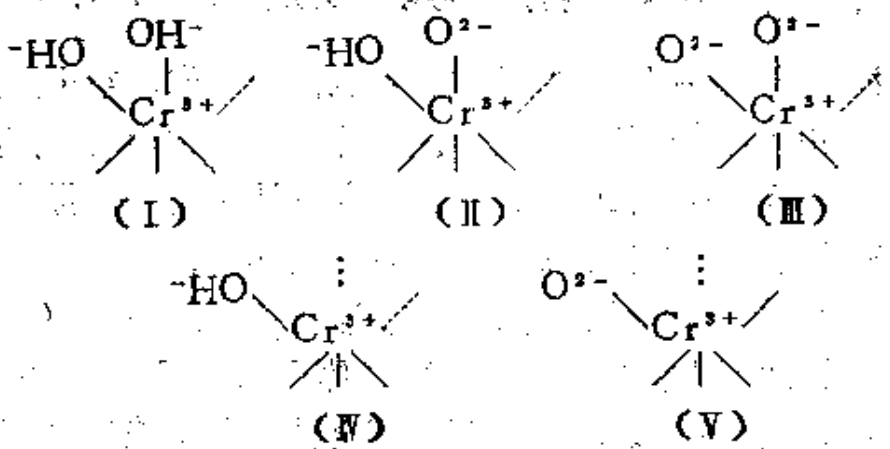


图 4.12 $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3(001)$ 面上的脱水。
 通过反应 $2\text{OH}^- \longrightarrow \text{O}^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ ，表面产生了配位不饱和的 Cr^{3+} 及 O^{2-} 。

当一部分表面羟基作为水脱附时，将生成 1 个（5 配位）或者 2 个（4 配位）有空配位座的配位不饱和 Cr^{3+} ，同时在表面第一层生成的 O^{2-} 同晶体内的 O^{2-} 相比也处于配位不饱和状态。进一步脱水生成 3 配位的 Cr^{3+} 可能性很小，因为这将引起表面电荷显著的不平衡，并且晶体场稳定化能也将下降。结果生成的配位不饱和中心如下所示，是配位数异常的 Cr^{3+} （4 或者 5），以及异常的配位子（ OH^- 或者 O^{2-} ）。

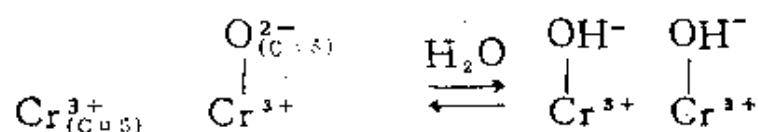


这里用虚线表示 Cr^{3+} 不饱和的配位座。以下将配位不饱和的金属离子记为 $\text{M}_{(\text{cus})}^{n+}$ ，将配位不饱和的氧离子记作 $\text{O}_{(\text{cus})}^{2-}$ 。

Zecchina 等^[19,21~23] 主要用 IR 考察了 H_2O 、 CO 、 O_2 、 CO_2 ，吡啶在 $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 的 (001) 面上的吸附，探索了 $\text{M}_{(\text{cus})}^{n+}$ 及 $\text{O}_{(\text{cus})}^{2-}$ 作为吸附中心的作用，下面简短叙述这一结果的主要内容。

A 水的吸附中心

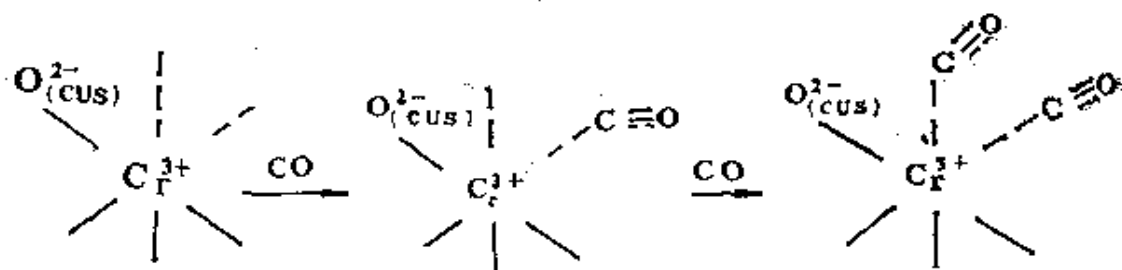
水解离吸附生成 OH^- 及 H^+ ，其吸附中心各为表面金属离子及氧离子^[19,20]



根据酸碱观点， $\text{Cr}_{(\text{cus})}^{3+}$ 是 Lewis 酸中心， $\text{O}_{(\text{cus})}^{2-}$ 是碱中心，这样水解离吸附在一对酸碱中心上。表面羟基从 $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 上脱附必须在 200°C 以上抽空排气，Zecchina 等指出除此外还有直接与 $\text{Cr}_{(\text{cus})}^{3+}$ 配位的水分子（到 200°C 抽空排气即脱附），这被认为同 TiO_2 上的配位水分子属于同一类型^[23]。

B CO 的吸附中心

CO 的吸附中心是 $\text{Cr}_{(\text{cus})}^{3+}$ ，在羟基化表面不发生 CO 的吸附，但是在 200°C 附近对应表面羟基脱附温度区域开始发生 CO 的吸附，在这个温度以上如果抽空排气，吸附将急剧增大。CO 吸附时随着覆盖率的增加，IR 谱图中 $\text{C}\equiv\text{O}$ 伸缩振动的吸收位置向低频侧移动。这一现象可用存在着具有 2 个空配位座的 $\text{Cr}_{(\text{cus})}^{3+}$ 来说明，如下



同 CO 一样，吡啶也在 Cr^{3+} 上吸附。吡啶的配位吸附被用来验证

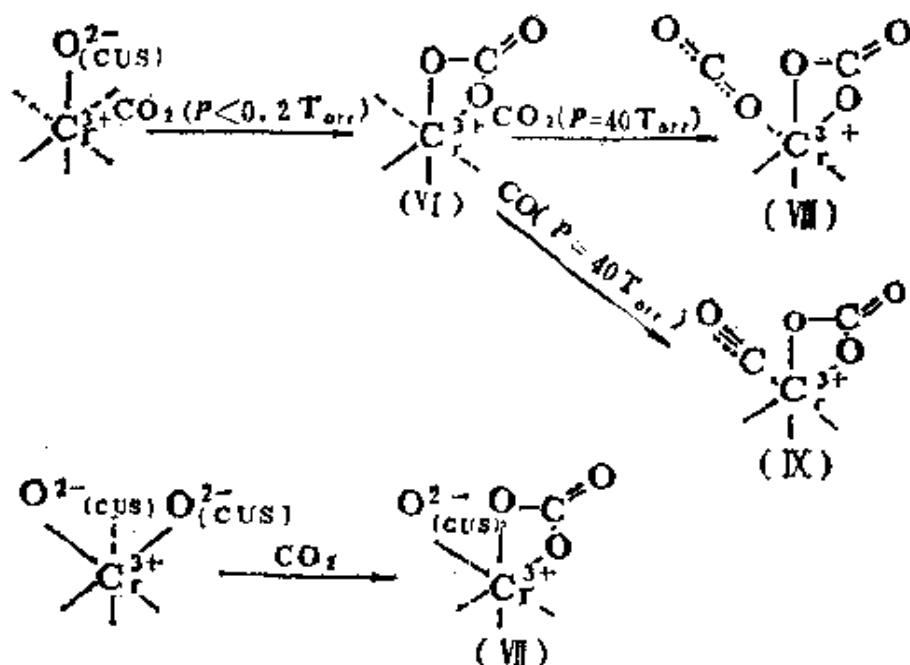
Lewis 酸中心的存在^[40]。

C 氧的吸附中心

根据 Zecchina 等, 室温下氧在 $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 上发生解离吸附, 吸附中心是 $\text{Cr}_{(\text{cus})}^{3+}$, 这种情况下氧的吸附也是发生在具有某种程度脱水后的表面上。 Cr^{3+} 同氧之间的伸缩振动吸收位置在 $1024\sim 980\text{cm}^{-1}$ 处, 引人注目的是在 $1024\sim 1016\text{cm}^{-1}$ 处有 2 个吸收峰, 在 $995\sim 980\text{cm}^{-1}$ 处有 3 个吸收峰, 这被认为是氧分别吸附在前面提到的 (IV), (V) 及 (I), (II), (III) 上。

D CO_2 的吸附中心

室温 $\sim 200^\circ\text{C}$, 表面残留着羟基, 因此 CO_2 的吸附以 HCO_3^- 构型为主^[41]。 200°C 以上多数是通过向 $\text{Cr}_{(\text{cus})}^{3+}$ 和 $\text{O}_{(\text{cus})}^{2-}$ 配位, 形成占据 2 个配位座的 CO_3^{2-} 型吸附。 这里有吸附在有 2 个空配位座的 $\text{Cr}_{(\text{cus})}^{3+}$ 上的形式 (VI), 吸附在有 1 个空配位座的 $\text{Cr}_{(\text{cus})}^{3+}$ 上的形式 (VII)。 (VI) 中由于还有空的配位座, CO_2 分压高时成为构型 (VIII)。



以上虽然只以 $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 为例, 这种以配位不饱和的 $\text{M}_{(\text{cus})}^{n+}$ 和

$O_{(Cu_s)}^{2-}$ 作为活性中心，考虑它们对吸附和反应的作用，是一个也适用于其它金属氧化物的有用概念。 $M_{(Cu_s)}^{n+}$ ， $O_{(Cu_s)}^{2-}$ 起着决定吸附及催化活性，选择性的重要作用的例子有：氧化铝上酸中心的表现(3.3.2)，还原后 $MoO_3-Al_2O_3$ ^[42,43]上酸中心的表现^[44]，氧化物的还原反应等(4.3.5)。此外基于空配位座的数目(配位不饱和度)还提出过Siegel模型(4.2.1)等。

4.2 氧化物表面的吸附状态, 配位状态和催化活性

固体表面残留着原子或者离子的不饱和键(或者配位座)，容易想象这种不饱和键对化学吸附和表面反应都具有重要作用。从配位化学来看，表面原子或离子是具有空配位座的配位中心，化学吸附就是吸附物质向空配位座的配位，而表面反应可以理解为是配位子之间或者配位子与气相(或液相)物质之间的反应。

在金属氧化物表面上，影响吸附物质配位状态的因素有：金属离子及氧离子的配位数，配位不饱和度(空配位座的数目)，表面键的方向性，过渡金属离子配位场的对称性和 d 电子数，活性中心之间的互相排列配置等。这样，从配位化学来看，多相催化作用是一种局部现象，这种观点同强调非局部性的半导体催化作用理论正好相反。但是从配位化学出发的研究见解比较新。近年来由于光谱学的发展，获得了固体表面上吸附种和反应中间体的信息，常常可以见到将金属络合物的配位化学知识与此结合起来讨论的情况。

关于均相体系和多相体系催化作用的关系，多罗间已有评述^[45]。两体系中发生同一反应时，多数情况下反应机理类似，改变金属离子时的活性顺序也基本相似。例如对芳香族烃类的H—D交换反应，虽然铂黑(多相)和 $NaPtCl_6$ 络合物(均相)

的反应产率有差别，但都有类似生成物，经过一样的 π 配位体中间物。图4.13是 Gould 等^[46]的结果，比较了环己烯氧化时各种过渡金属的氧化物和乙酰丙酮络合物上的活性。可以看出活性顺序极其类似，金属离子在活性中间体中的作用是类似的。但是也

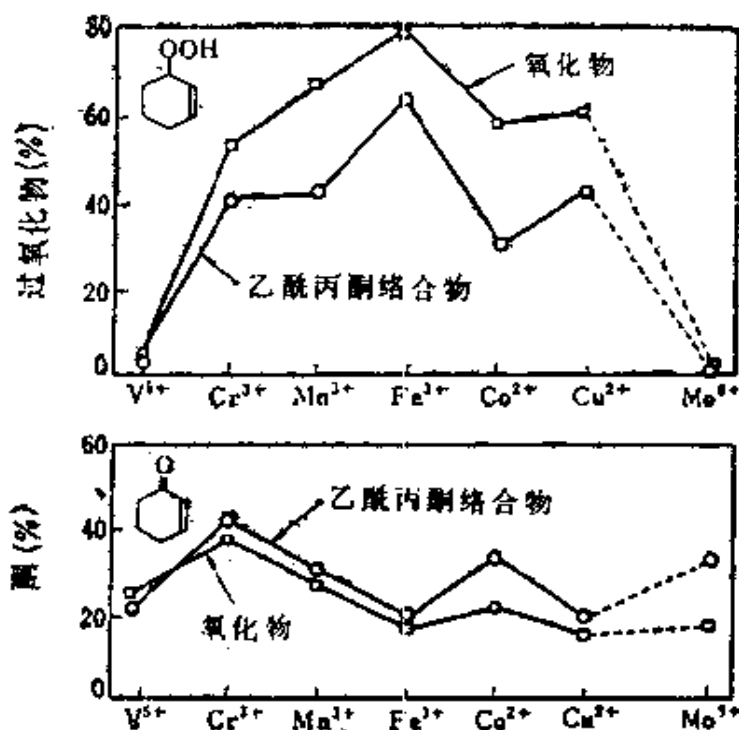
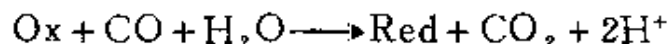


图 4.13 过渡金属氧化物和乙酰丙酮络合物上环己烯氧化活性的比较(70°C)

有人指出了均相和多相的差别，其中包括配位子种类和活性中心周围环境的不同。例如根据Golodov等^[47]，考虑反应



或者



(这里Ox代表醌等，Red是其还原体)，低温下对CO变换反应，均相中活性最高的金属离子是Pd²⁺，但是在多相体系中它的活性却最低。这一原因是，反应中在金属Pd表面上呈线形活化吸附的CO很少。此外也有不少两种体系中反应完全不同的例。

子.例如在著名的 Hoechst-Wacker 方法中,利用 Pd 络合物从丙烯氧化得到丙酮,但是在钨黑上,只能生成丙烯醛或丙烯酸^[46].

4.2.1 吸附和配位化学

均相体系络合物亲核配位子的置换反应中,由配位数变化引

表 4.3 晶体场稳定化能的变化(ΔE)(Dq)

S _N 1 机理			S _N 2 机理	
正八面体 → 正方锥			正八面体 → 五角双锥体	
d 电子数	$\Delta E(s.f.^{*1})$	$\Delta E(w.f.^{*2})$	$\Delta E(s.f.)$	$\Delta E(w.f.)$
0	0	0	0	0
1	-0.57	-0.57	-1.28	-1.28
2	-1.14	-1.14	-2.56	-2.56
3	2.00	2.00	4.26	4.26
4	1.43	-3.14	2.98	1.07
5	0.86	0	1.70	0
6	4.00	-0.57	8.52	-1.28
7	-1.14	-1.14	5.34	-2.56
8	2.00	2.00	4.26	4.26
9	-3.14	-3.14	1.07	1.07
10	0	0	0	0

*1 S. f. : 强晶体场

*2 W. f. : 弱晶体场

起的晶体场稳定化能量的变化(c.f.s.e.) 将影响反应速度,这是一个已知事实.在 S_N1 置换反应中,作为过渡状态是一个配位子脱去后形成的缺少一个配位数的中间体,在 S_N2 中,置换配位子同络合物结合形成多一个配位数的中间体.对八面体 6 配位络合物,对应的过渡状态在 S_N1 中是 5 配位络合物,在 S_N2 中是 7 配位络

合物。由此预期从出发状态到过渡状态的 c.f.s.e. 的差值将会影响反应的活化能，进而影响反应速度。表 4.3 中 Basolo 和 Pearson^[49] 列出了对 S_{N1} 及 S_{N2} 型配位子置换产生的 c.f.s.e. 变化。

Dowden 等^[50] 与此一样，从配位数的 c.f.s.e. 变化来解释吸附过程。吸附发生在过渡金属氧化物表面上露出的金属离子上时，将吸附质看做一个配位子，金属离子的配位数就增加了一个。例如在 NaCl 型结构的 (100) 表面上，表面金属离子的配位构型由于吸附从正方锥型 (5 配位) 变为八面体型 (6 配位)。假定金属周围的 O^{2-} 离子同吸附质有相同性质，此时 c.f.s.e. 的变化与表 4.3 中对应八面体型 \rightarrow 正方锥型 (S_{N1}) 的 ΔE 一致。由此可见，在弱晶体场中的 d^3 及 d^8 离子上，在强晶体场中的 d^6, d^3, d^8 离子上，从 c.f.s.e. 来看，吸附将有利。对吸附质的脱附而言正相反，弱晶体场中的 d^4, d^9 离子，强晶体场中的 d^2, d^7, d^9 离子较有利。

Dowden 等观察到，氧化物催化剂上 H_2-D_2 交换反应的速度如图 4.14 示，在 d^3 (Cr^{3+})， d^6 (Co^{3+})， d^8 (Ni^{2+}) 金属离子的氧化物上最快，其原因被认为在这些金属离子上吸附时 c.f.s.e. 的变化较大。对脱附过程，这些电子构形都不适合，但是共存的还原状态 (Cr^{2+}, Co^{2+}, Ni^+ 等) 离子都适合。由前所述，均相反反应中在 d^3, d^6 等络合物上配位子交换反应速度慢，活性差，在多相反应中根据 Dowden 的结果和说明，具有与此相反的关系。不过，值得注意的是除此之外，适用这种考虑的例子并不太多。

Haber 和 Stone^[51] 将 Dowden 的考虑用以 NiO 上氧的吸附。图 4.15 是氧向 NiO 上 (100)，(110)，和 (111) 面的吸附情况。中间是各面劈开瞬间的 $Ni^{2+}(d^8)$ 配位状态，左侧是各面暴露后发生松弛的状态，右侧是氧吸附后的配位状态。假定氧吸附后 Ni^{2+} 的配位成为八面体 6 配位，根据吸附前后的 c.f.s.e.,

表4.4计算了各面上相当一个吸附氧原子所获得的c.f.s.e.增益。

表 4.4 氧吸附在 NiO 上时 c.f.s.e. 的变化^[51]

氧吸附 面 前配位 状 态	c.f.s.e.* (Dg)	吸附 原子 数	氧吸附 后配位 状 态	c.f.s.e. (Dg)	c.f.s.e. 的得益 (Dg)	相当 1 个 吸附氧原 子的得益 (Dg)
(100)四角锥	-10	1	八面体	-12	2	2
(110)四面体	-3.6	2	八面体	-12	8.4	4.2
(111)三角形	-10.9	3	八面体	-12	1.1	0.4

$$*Dg = 910\text{cm}^{-1} = 2.6\text{kcal mol}^{-1}$$

由表, 因为在 (110) 面上 c.f.s.e. 的收益最大, 低覆盖度时优

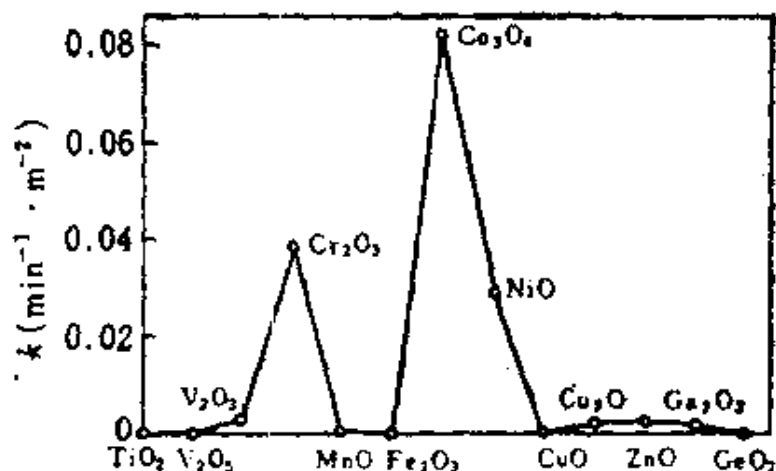


图 4.14 第一长周期的过渡金属氧化物上 H_2 - D_2 交换反应速度(速度常数)^[50]

先在(110)面上发生吸附。Haber 和 Stone 根据这种考虑, 并对照 Ni^{2+} 的配位状态说明了吸附氧从 NiO 上的光脱附。吸附 2 个氧成为 6 配位的 (110) 面上, 用 $650\text{m}\mu$ 以上的光辐射引起激发后, 与 4 配位状态相比显得不稳定, 因此 2 个氧做为分子脱附, 构形变为 4 配位。这种想法考察了表面金属离子的配位状态, 评价了它同化学吸附的关系。但是一些批评指出^[52], 它并未考虑伴随氧脱附的电子迁移和 Ni^{2+} 的电荷变化。此外, 从晶体表面

的稳定性来看，以不太稳定的 (110) 面作为吸附的主体也是有问题的。

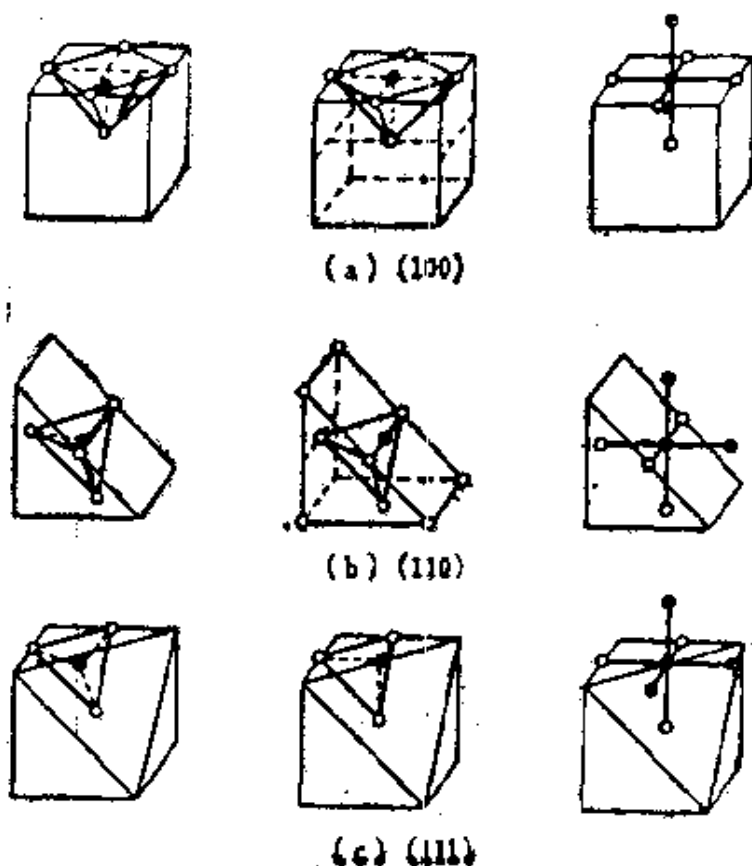
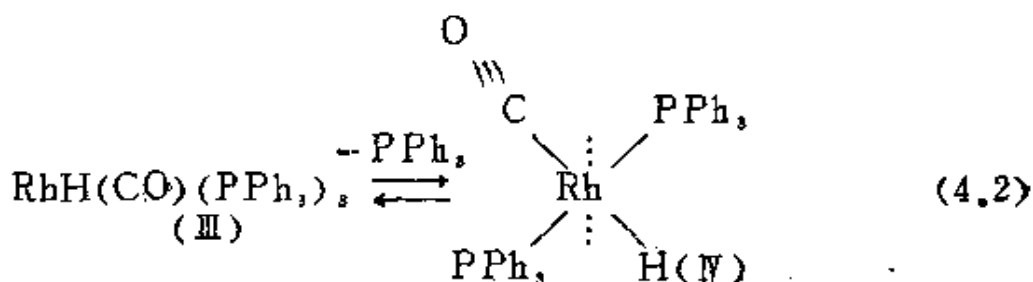
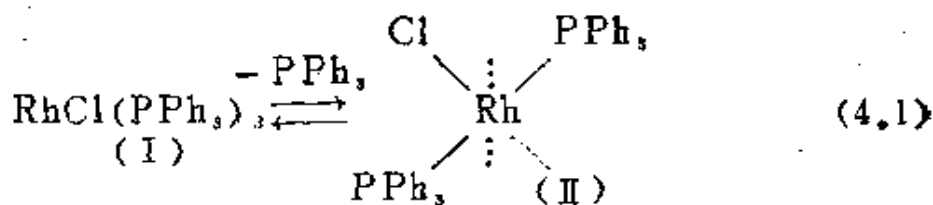
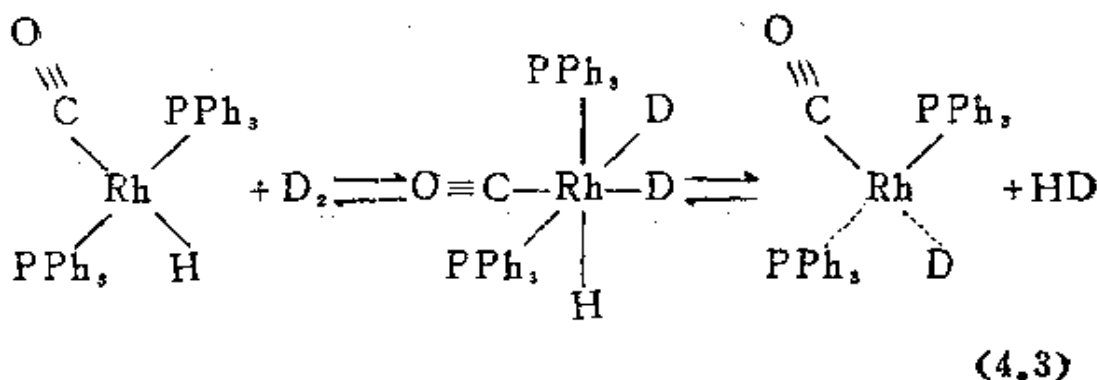


图 4.15 表面 Ni^{2+} 的配位数由于氧的化学吸附产生的变化。中间是各面劈开瞬间的配位状态，左侧是发生松弛后的配位状态，右侧是吸附氧后的配位状态。
 ●: Ni^{2+} ○: 晶格氧和吸附氧

这种仅考虑 c.f.s.e. 的处理方法，在 Dowden 学派之后没有发展，问题可能是吸附模型过于简单了。但是后来的研究证明，配位不饱和对活性中心性质等问题，确实是很重要的概念。Siegel^[53] 基于均相中 Rh 络合物催化作用的有关知识，从配位不饱和度观点解释了 Co_3O_4 上 H_2-D_2 交换及烯烃加氢等反应的活性中心性质。均相中 $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ (I) 和 $\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ (II) 的催化活性不一样， H_2-D_2 交换反应中 (II) 有活性而 (I) 没有活性^[54]。将它们各解离一个 PPh_3 分子成为 (III) 和 (IV)；



在(II)中由于没有接纳2个H₂分子所需要的4个配位座,因此没有交换活性,而在(IV)中虽然只有2个空配位座,但是已经存在了可供交换的氢,这样吸附1个氢分子即能发生H₂-D₂交换,但是在(IV)中让烯烃占据一个空配位座时,氢交换活性即下降。



Siegel根据这种均相中的知识说明了Co₃O₄上的结果^[65]。

1) Co₃O₄在400~500℃抽真空时,对H₂-D₂交换,烯烃加氢及C₂H₄-C₂D₄交换反应有活性,但是被H₂O和CO中毒。

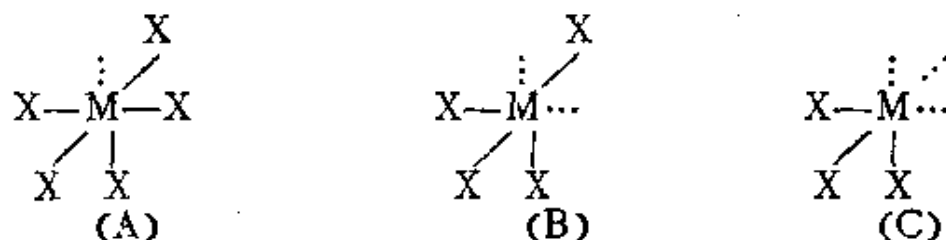
2) Co₃O₄预吸附氢后(稳定催化剂),H₂-D₂交换活性提高,但是烯烃交换活性同高温直接处理后相比显著降低。

3) 烯烃共存时,抑制了H₂-D₂交换活性。

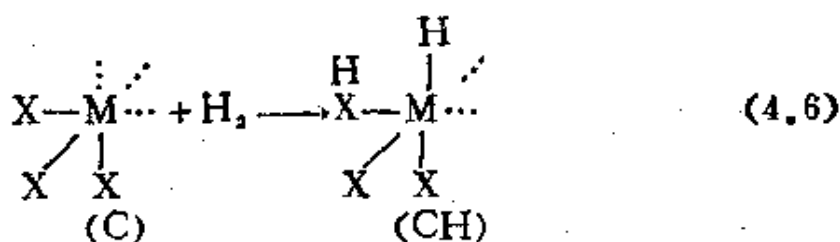
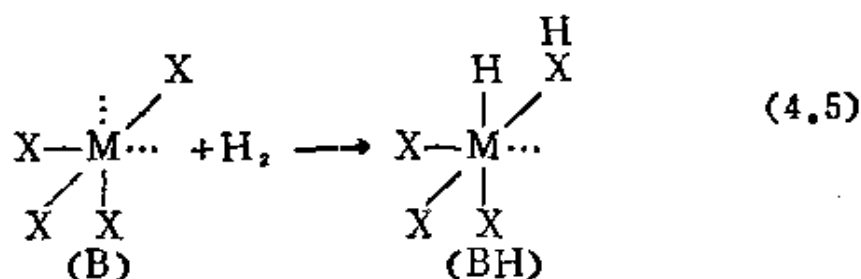
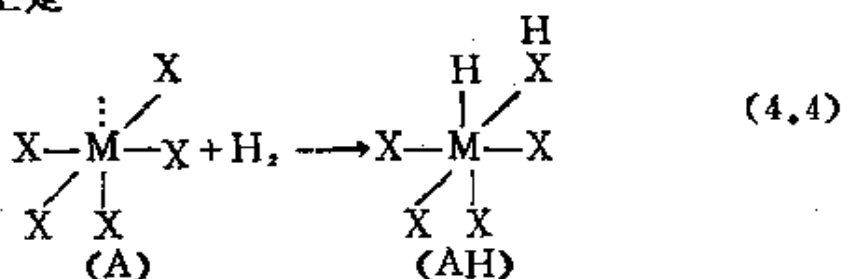
4) 在烯烃加氢反应中使用H₂-D₂混合物,主要生成物是d,或者d₂附加体,不生成H和D混合的烷烃。并且加氢时保持了氢分子的同源性(molecular identity)。

结果1)表示,由于高温排气表面露出了配位不饱和的Co离

子。Co 离子配位数为 6 时，生成了配位不饱和度各为 1, 2, 3 的(A), (B), (C)，如下所示，M 代表金属离子，X 是晶格氧，而虚线表示空的配位座。

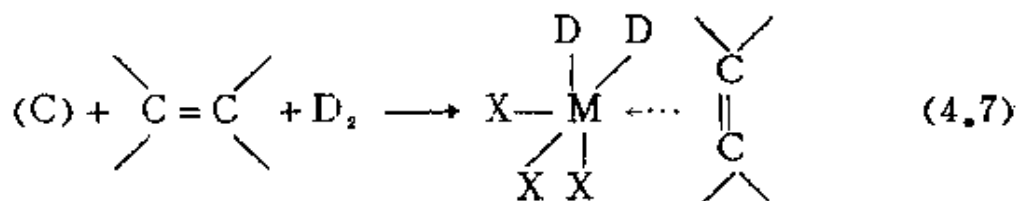


已知氢在氧化物上是在一对相邻异种原子上呈解离吸附，这样在这些吸附中心上是



如果(A)和(B)对 H_2-D_2 交换反应有活性，那末必然是相邻的活性中心在起作用，这就很难说明结果 4)。Siegel 认为结果 4) 反映了孤立的活性中心在起作用，(C) 是加氢活性中心，(CH) 上还有 2 个剩余的空配位座，能够按(4.3)式一样的机理进行 H_2-D_2 交换反应。烯烃的加氢同 Rh 络合物(II)一样按下式进行，由此可以说明结果 3)。在 H_2 预吸附时虽然(C) 成为(CH)，但是

烯烃在 (CH) 上吸附将会使 H₂ 的吸附困难, 因此加氢活性下降 [结果 2)]。



(CH) 上也能进行 C₂H₄-C₂D₂ 交换反应和丁烯异构化反应。表 4.5 列出活性中心结构同反应物性的关系。

Siegel 模型假定了同均相中 Rh 络合物有类似的反应机理, 适用于较低温度下的反应, 因此能适用 Dowden 模式中高活性的 Co₂O₄ 和 Cr₂O₃。虽然存在着没有考虑金属离子氧化状态的不足, 按一般评论, 从配位不饱和度的观点来看, 它使金属氧化物表面活性中心的概念比较具体了。在 S 修饰的 Ni 上的烯烃加氢和异构化反应, 也可以用 Siegel 模型说明^[56]。

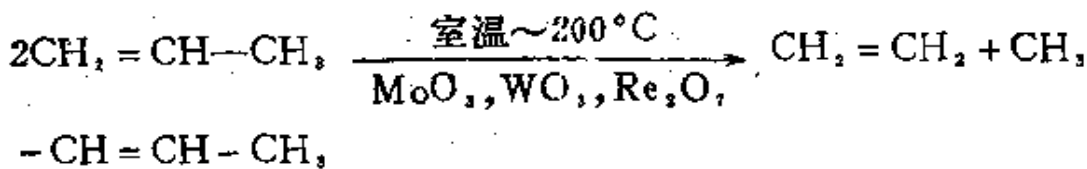
以上讨论只考虑了配位数和配位不饱和度, 实际上当然还存

表 4.5 活性中心结构同对应的反应

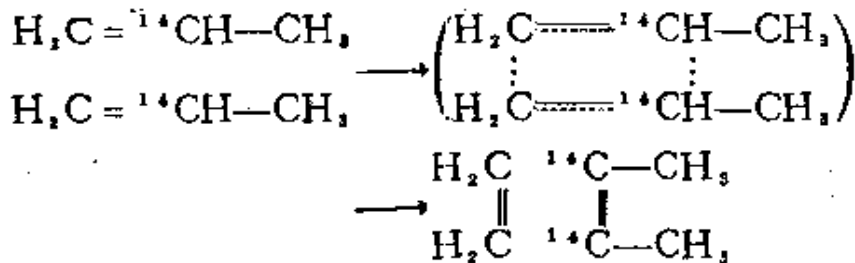
	A	B	BH	C	CH
反应	$\begin{array}{c} \diagup \\ X-M-X \\ \quad \\ X \quad X \end{array}$	$\begin{array}{c} \diagup \\ X-M \cdots \\ \quad \\ X \quad X \end{array}$	$\begin{array}{c} H \quad X \\ \quad \\ X-M \cdots \\ \quad \\ X \quad X \end{array}$	$\begin{array}{c} \diagup \\ X-M \cdots \\ \quad \\ X \quad X \end{array}$	$\begin{array}{c} H \\ \\ X-M \cdots \\ \quad \\ X \quad X \end{array}$
CO 或 C ₂ H ₄ 的吸附	+	+	+	+	+
H ₂ 的吸附	-	+	-	+	+
H ₂ -D ₂ 交换反应	-	-	-	-	+
烯烃加氢	-	-	-	+	+
C ₂ H ₄ -D ₂ 交换	-	-	-	+	+
C ₂ H ₄ -C ₂ D ₂ 交换 或者丁烯异构化	-	-	+	-	+

在金属离子同吸附质之间的键合形式及强弱等问题。例如对烯烃和 O_2 的吸附， π 键很重要，因此形成 π 键的难易性很重要。在向NaCl型结构的(100)表面金属离子上吸附时，电子为了从吸附分子向金属离子转移(形成 σ 键)，金属离子的 dz^2 轨道必须有空位，同时为了电子从金属离子向吸附分子反馈(形成 π 键)，要求 dxz 轨道具有填满的电子配置。在强晶体场近似下，具有 d^2, d^1, d^0 电子构形的金属离子适合 π 络合物的生成，由此关联到在Ziegler-Natta-Phillips型烯烃聚合催化剂中， $Ti^{2+}, V^{2+}, V^{3+}, Cr^{2+}$ 具有卓越的活性。

金属离子同吸附质之间的结合在催化反应中的重要作用，可以举出烯烃的易位反应(metathesis)：



这一反应除了在过渡金属氧化物上外，也可以在Mo和W的络合物催化剂上进行。反应经由环丁烷环进行^[37]



但是，根据形成新分子应保留轨道对称性的Woodward-Hoffman规则，从两个烯烃分子形成环丁烷环，只能通过光辐射才能进行，作为热反应是禁止的。其原因可用图4.16说明。当两烯烃分子平行靠近时，其轨道能量按照与 P_1 面， P_2 面相关的对称性SS, AS, SA, AA这一顺序变高，在环丁烷中，则是SS, SA, AS, AA这一顺序。将对称性相同的轨道相关时，发生了图4.16中那样的能级交叉。由此反应进行时，2个烯烃分子形成的AS轨道电子必须经过它的SA轨道，再向环丁烷的SA轨道迁移，烯烃

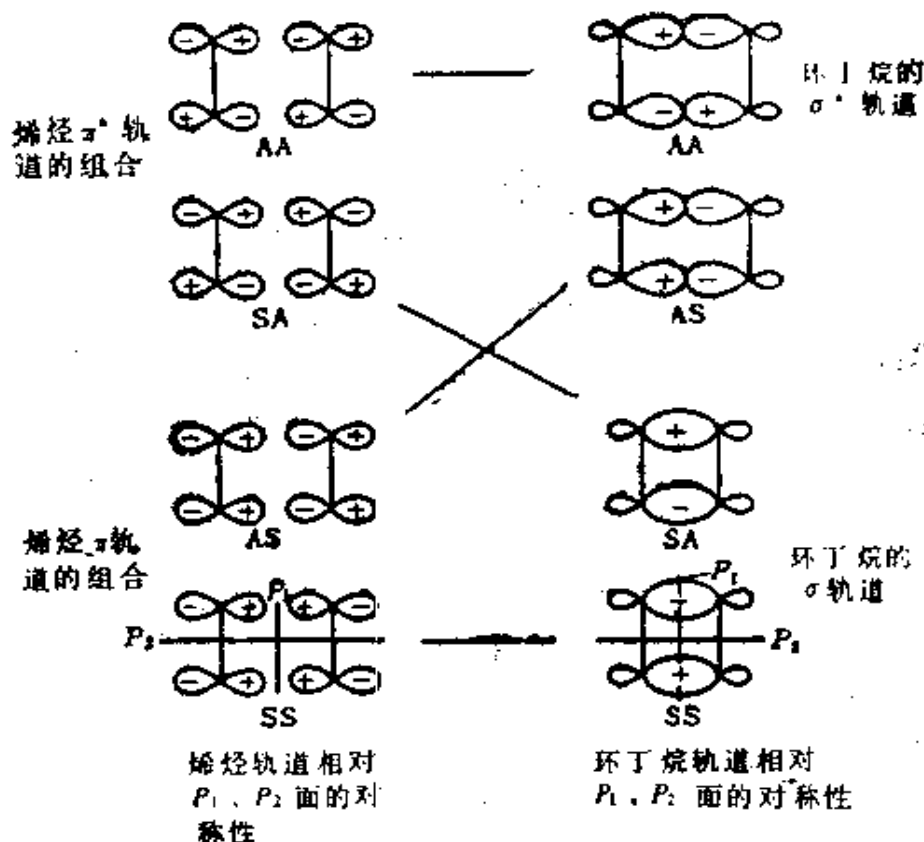
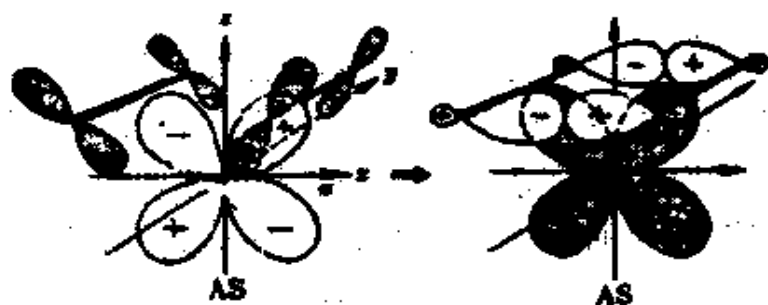


图 4.16 从两个烯基分子生成环丁烷环的轨道对称性，对 P_1 面反对称 (A)，对 P_2 面对称 (S) 的情况用 AS 表示。

烯基的 π 轨道 + 金属 d_{xz} 轨道 环丁烷的 σ^* 轨道 + d_{xz}



烯基的 π^* 轨道 + 金属 d_{xz} 轨道 环丁烷的 σ 轨道 + d_{xz}



图 4.17 从两个烯基分子生成环丁烷时金属 d 轨道的作用

电子从AS向SA的跃迁不能依靠热激发进行。

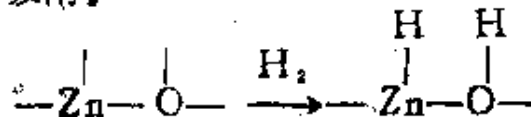
但是，当催化剂金属d轨道同烯烃的 π 轨道象下面这样相互作用时，这种禁阻解除了。即2个烯烃分子如图4.17那样向金属配位。烯烃的AS和SA轨道各自同金属相同对称性的 dzx 和 dyz 相互作用，这时烯烃的AS轨道电子提供给金属的 dzx ，空的烯烃AS轨道成为环丁烷的AS轨道。同时发生电子从 dyz 向烯烃的SA轨道的反馈，并随后迁移到环丁烷的SA轨道^[50]。为了使氧化物催化剂具有易位反应活性，有效的措施是除去表面羟基或者让表面部分地还原，其原因即为上述烯烃的 π 配位必须有露出在表面的金属离子。

4.2.2 吸附质的配位状态和反应性

以下叙述金属氧化物上吸附同反应性的几个例子。

A H_2 的吸附和反应性

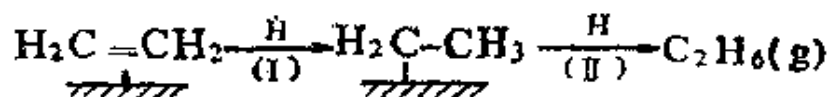
一般液氮温度附近， H_2 在金属氧化物上迅速吸附，几乎不要活化能，在室温以上则显然是活化吸附。低温下，例如 $-183^\circ C$ 在 Cr_2O_3 上的吸附热是 $5.1kcal/mol$ ^[50]，同 H_2 的蒸发热 $0.18kcal/mol$ 相比相当大，因此 H_2 低温吸附是化学吸附。这个温度区域在 Cr_2O_3 ， Co_2O_3 及 NiO 上都对 H_2-D_2 交换反应显示活性，由此推断 H_2 在这些氧化物上呈解离吸附。室温以上的吸附包括较迅速的吸附和较慢的吸附，两者都是解离吸附。Eischens等^[60]根据IR认为在 ZnO 上的吸附状态是生成 $Zn-H$ 和 $O-H$ 的异种形式解离吸附。 $Zn-H$ 是氢化物^[61]，而 $O-H$ 被认为是作为质子的吸附。



这一点同金属上的同种解离吸附不一样。Kokes等^[23]认为，IR检出的这种 $Zn-H$ ， $O-H$ 对应上述较迅速的吸附。

与 H_2 解离吸附相关的最基本反应是 H_2-D_2 交换反应。前已提及，根据Dowden的c.f.s.e.可以解释过渡金属氧化物上

H₂-D₂ 交换反应的活性序列(参见4.21), 关于H₂-D₂ 交换机理, Tamaru 等^[63] 在 ZnO 上用 IR 跟踪上面的 Zn-H, O-H 吸附形式的行为, 明确了室温附近交换是在这些解离吸附形式同气相的 H₂, D₂ 之间进行(即 Eley-Rideal 机理)。关于氧化物上 H₂-D₂ 交换反应活性中心间的距离及吸附质在表面的移动, 可以参考下面烯烃的加氢研究。分子态氢直接加成到烯烃上去, 根据轨道对称性法则是禁止的。加氢是通过解离吸附氢的加成进行。ZnO 上乙烯加氢是通过 H₂ 的解离吸附形式 (Zn-H 和 O-H 中的 H) 同 π 配位吸附乙烯(见后) 之间的加氢进行^[63]

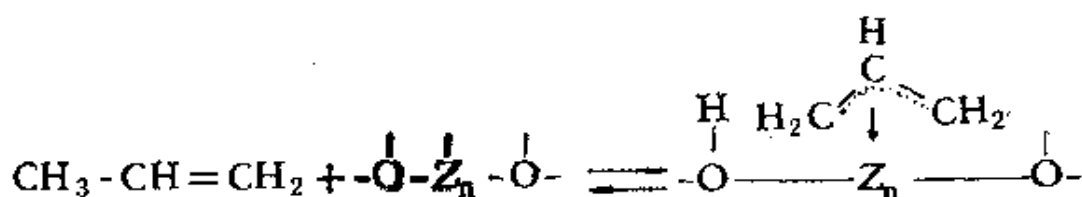


乙烯存在下抑制了 H₂-D₂ 交换反应, 这一事实说明两个反应的活性中心相同。1) 用 D₂ 加氢时每个 D 进入到 1 和 2 的位置选择性生成了 d₂-乙烷 (DH₂C-CH₂D), 另一方面 2) 用 H₂ + D₂ 时得到了 d₀ 和 d₂-乙烷, 基本不生成 d₁, 氢分子保持了分子同一性。这些事实同金属上的加氢不同, 反映了 1.) 过程(I) 或(II) 的逆反应难以进行, 2.) 吸附氢彼此不混合, 这也就是说活性中心间的距离相当远, 或者吸附氢的活动度很小。在 Cr₂O₃^[63], Co₃O₄^[63], MgO^[64] 上也得到了同样的结果。将 Tamaru 等人关于 H₂-D₂ 交换反应的 Eley-Rideal 机理同吸附氢彼此不混合联系起来是很有意思的, 这种情况下如果按 Langmuir-Hinshelwood 机理进行氢交换, 当然会是很慢的。但是这些结果可能只是室温或者室温以下的反应情况, 在高温下也可能有别的机理。

B 烯烃的吸附和反应性

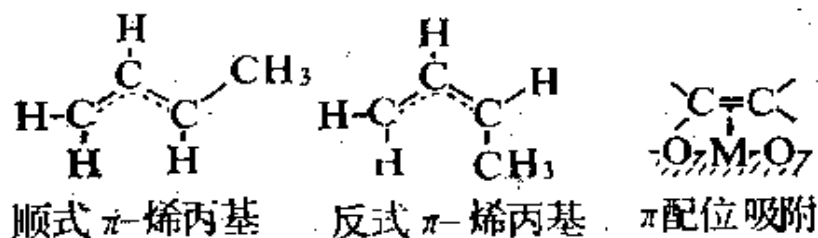
已知金属氧化物上可以发生所谓烯丙基型反应, 即丙烯氧化为丙烯醛及 1, 5-己二烯, 丁烯氧化为丁二烯等。根据在 Cu₂O 及 Bi₂O₃-MoO₃ 催化剂上的示踪同位素实验, 这些反应经由 π-烯丙基吸附形式进行^[65]。Burwell 等^[36] 报道, 烯烃在 Cr₂O₃ 及

Al₂O₃ 上的异构化反应机理也是经由烯丙基型吸附形式。Koke₅ 等^[66]直接获得了这种烯丙基吸附形式。他们是通过丙烯在 ZnO 上吸附状态的红外光谱确证了烯丙基吸附形式的存在。由于氧化物中氧的吸引，丙烯的甲基上的氢被脱去，π-烯丙基即与露出在表面上的金属离子配位



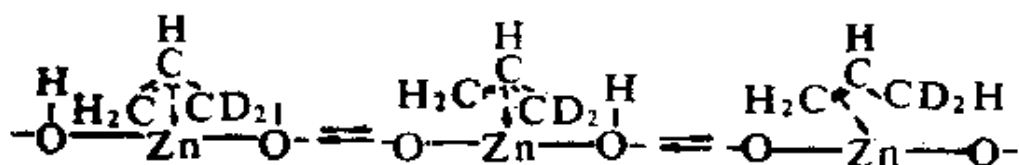
从 IR 还确定了丁烯-1 有顺式和反式 π-烯丙基型吸附形式。

此外，推测烯烃在金属氧化物上的吸附状态还有非解离型 π 配位吸附。



这时由于烯烃对氧化物起到电子供给体的作用，本身带正电。因此可以利用这一点，从吸附时伴随的表面电位和电导的变化来推断这种吸附状态，Morooka 等^[67]利用竞争吸附法，测定了各种烯烃在 NiO 和 Co₃O₄ 上的相对吸附平衡常数，得到了图 4.18 所示与烯烃离子化势的关系。这时电子越容易脱离的烯烃其吸附也越强，支持了作为电子供给体的 π 配位吸附的存在。Co₃O₄ 上非解离型 π 配位吸附与 Pd, Pt 上的吸附不一样，后者金属 d 电子的反馈起了很大作用，而金属氧化物上仅由一方供给电子。很自然地想到，上面的烯丙基型吸附，可能是从这种非解离型的 π 配位吸附开始的。

CH₃-CH=CH₂ 发生氢的移位（双键移位），这是经由了下面的烯丙基型吸附形式^[66]



ZnO 上丙烯的氢同 D₂ 的交换反应^[66], ZnO^[66]及Cr₂O₃^[38]上

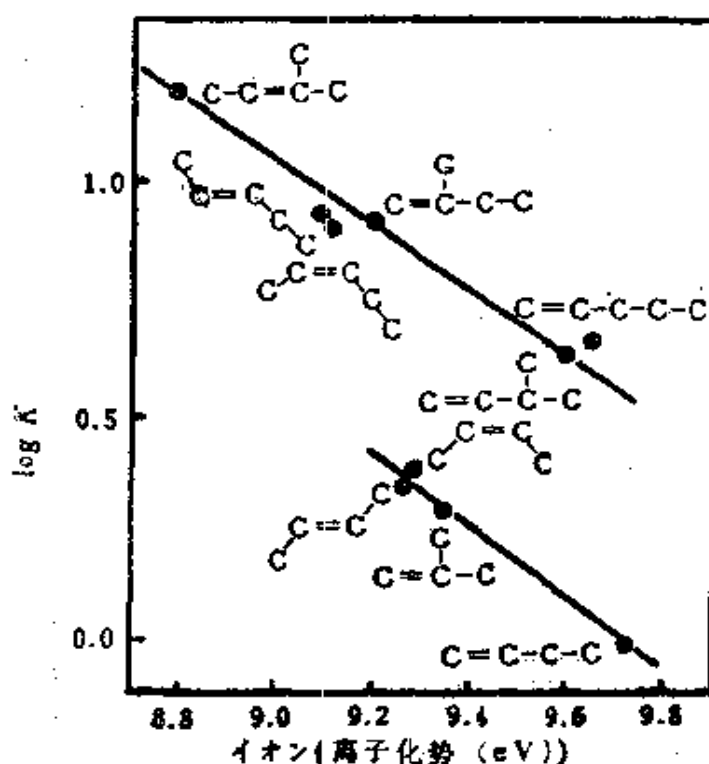


图 4.18 Co₃O₄上烯烃相对吸附平衡常数同离子化势的关系(非解离型吸附)

丁烯的异构化反应,也都认为是以 π -烯丙基吸附形式为中间体。这样引起人们兴趣的是,这种 π -烯丙基吸附形式在氧化物表面怎样同氧反应,以及烯丙基型部分氧化和完全氧化反应机理方面的关系。最近窪川等^[69]及Kugler等^[70],在ZnO上用IR光谱跟踪了吸附丙烯的 π -烯丙基吸附形式同氧的反应。窪川等给出的路线是, π -烯丙基可以同1个吸附的O₂反应,经过这一中间体同时生成甲酸离子和醋酸离子。根据气相生成物有CO₂和H₂O,可以认为这是完全氧化的路线。Kugler等在 π -烯丙基的反应中

检测出缩水甘油醛 (glycidaldehyde) $\text{H}_2\text{C} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \\ \text{---} \end{array} \text{CH}-\text{CHO}$,
但是还不能确定这是否就是生成丙烯醛的中间体。

在丙烯,丁烯一类的氧化脱氢二聚反应中^[71], π -烯丙基在氧化物金属离子上的配位状态很重要。作者等人^[72]研究了 Bi_2O_3 , $-\text{SnO}_2$, $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{SnO}_2-\text{MoO}_3$ 上的反应动力学, 提出了图4.19的

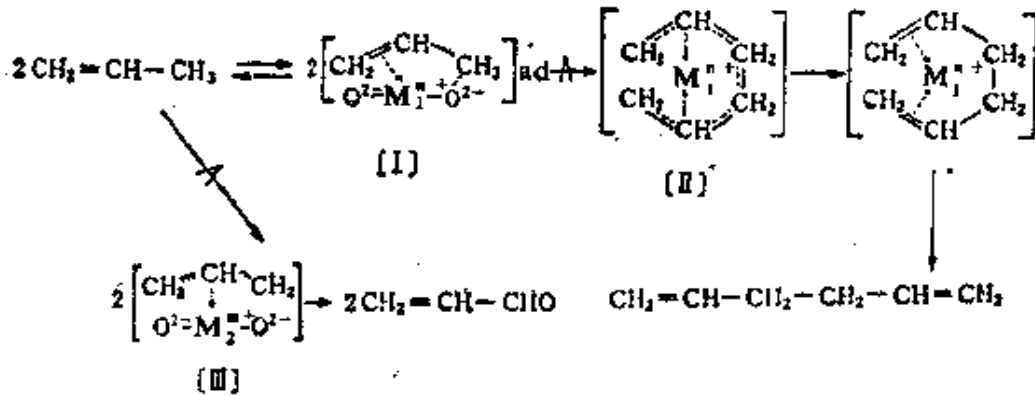


图 4.19 丙烯氧化反应的反应路线

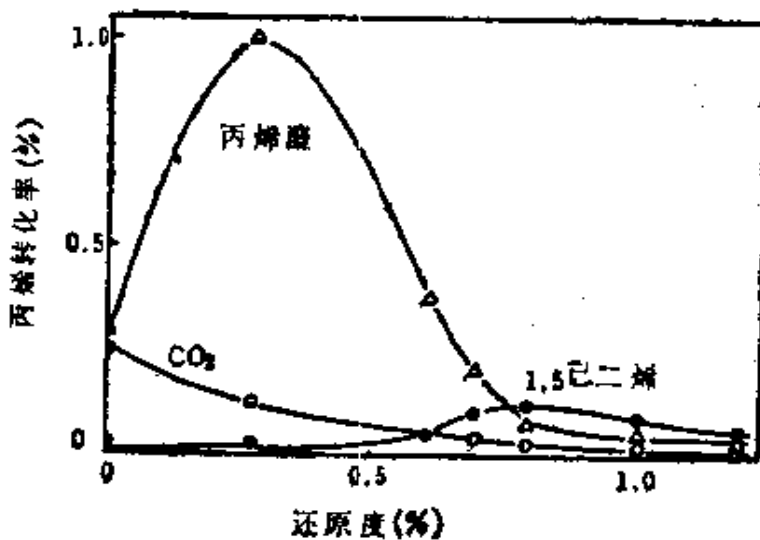


图 4.20 $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{SnO}_2-\text{MoO}_3$ (47:47:6) 催化剂依赖于丙烯的还原反应

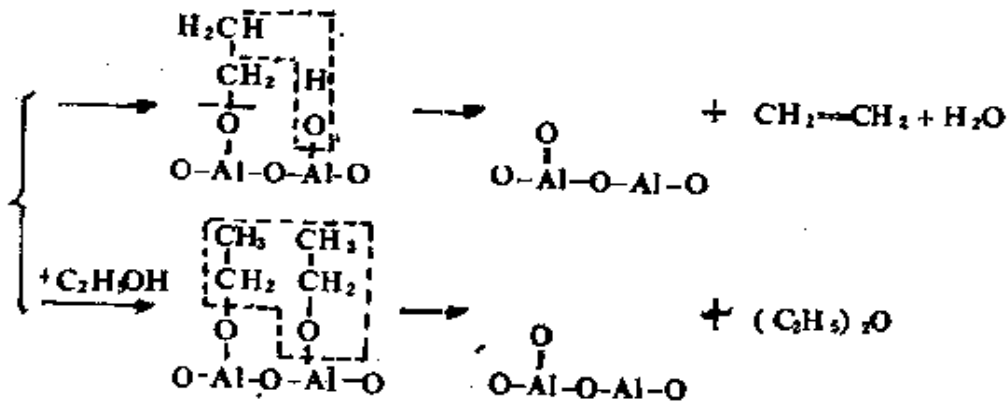
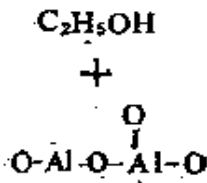
机理。图 4.19 丙烯吸附状态 [I] 中, 双键和烯丙基位的氢同催化剂表面有弱的相互作用。脱氢二聚反应的速率控制步是从 2 个 [I] 中将烯丙基位的氢脱去向状态 [II] 的转移过程, 速度常

数同烯烃的烯丙基位氢的脱去能量间有LFER关系(参见第1章), 丙烯醛由另一路线生成, 速率控制阶段是直接从丙烯将烯丙基位氢脱去生成[Ⅲ]的过程。由于同金属离子配位状态相关的有趣原因, 反应沿二聚化路线向[Ⅱ]进行。[Ⅱ]中2个烯丙基向1个金属离子配位, 因此金属离子为了烯丙基配位至少必须有2个空配位座。如果配位座是表面金属离子周围的晶格氧缺位, 那末当表面氧覆盖状态有某种程度还原, 因而生成相当氧缺位时, 将会对[Ⅱ]的生成有利。图4.20给出 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2\text{-MoO}_3$ 上丙烯的还原反应, 当催化剂进行一定程度还原后, 己二烯的生成出现明显的极大值, 由此定性地支持了这一点。反应中对吸附中心等方面的考察, 在4.3.5中将有更详细的讨论。

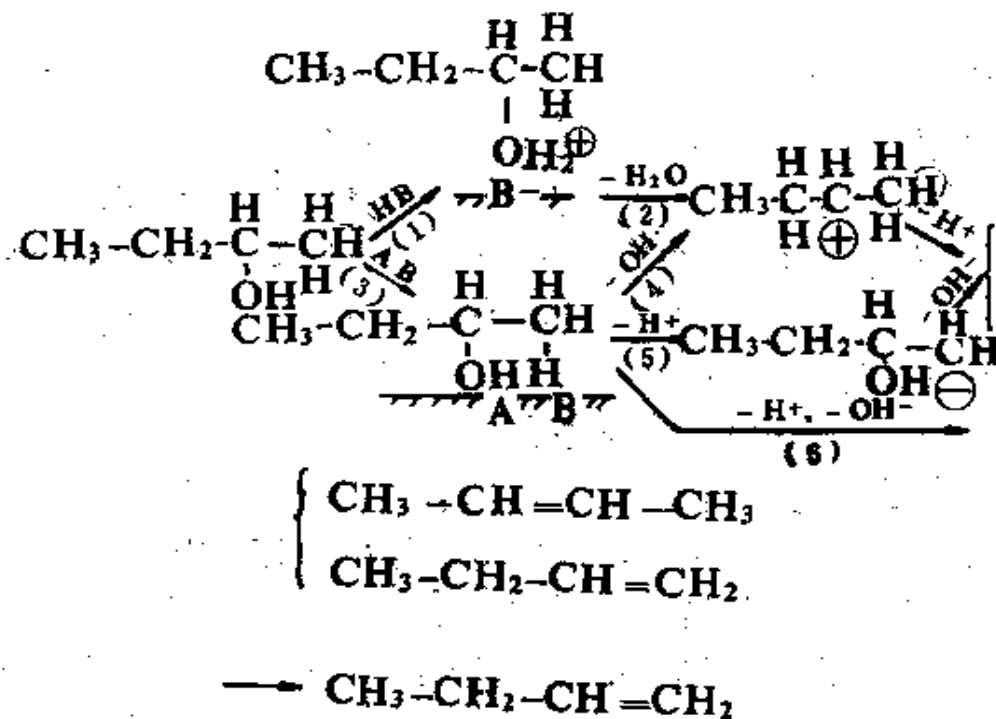
在部分氧化活性中心方面, Matsuura等^[74]根据各种气体在 Bi_2MoO_6 (钼铋矿相) 上的吸附特性, 将吸附中心区分为强吸附丁二烯和丙烯醛的1位吸附中心(A中心)和弱吸附烯烃的2位吸附中心(B中心)。另外根据还原后催化剂各种中心数目的减少以及由烯烃引起的催化剂还原反应, 认为接触氧化的反应活性中心(R中心)是由A中心和B中心构成, 烯烃在B中心上脱氢, 在A中心上发生加氧, 脱水和催化剂的再氧化。这一情况也适用于 USb_2O_7 ^[75], FeSbO_4 ^[76]催化剂, 但是A中心和B中心的具体位置, 或者R中心的结构(例如 Bi_2MoO_6 中由2个B中心和1个A中心构成), 依靠分析还原反应来推测还存在问题, 需要进一步的确证。

C 醇、醛及酸的吸附和反应性

3.3.1已介绍乙醇在 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 Al_2O_3 等酸催化剂上可以进行脱水反应, 在 MgO 、 CaO 等碱催化剂上可以进行脱氢反应。多数氧化物同时存在着酸中心(以金属离子作为Bronsted酸或Lewis酸)和碱中心(氧离子), 因此两个反应平行发生。 Al_2O_3 上由乙醇生成乙烯和乙醚, 经过下面的乙氧基型吸附^[76,77]。



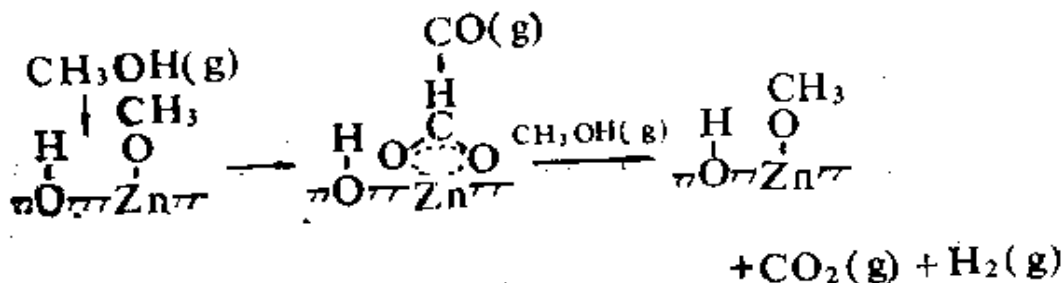
甲醇，异丙醇的脱水反应同样如此，但是它们只同乙醇的脱水反应一样。一般来说根据催化剂酸中心的种类等，反应机理也会变化。例如仲丁醇的脱水按下式进行^[78, 79]



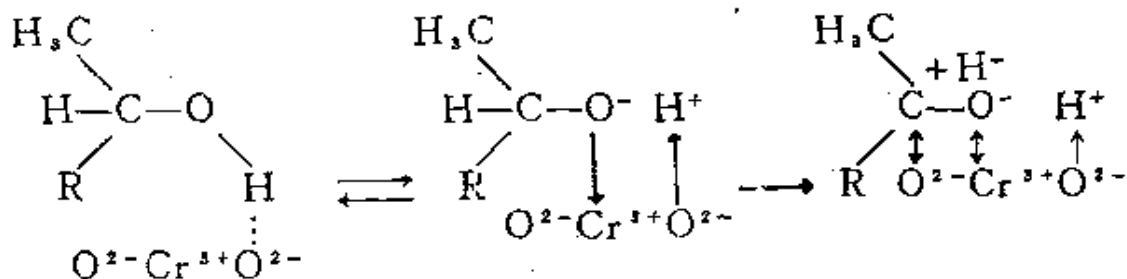
HB, Bronsted 酸中心, A, Lewis 酸中心, B, 碱中心.

在 Bronsted 酸中心上是(1)→(2)的正碳离子机理,生成物的分布(丁烯-1/丁烯-2,顺式/反式之比)接近平衡值。在 Lewis 酸中心和碱中心两者共同作用情况下,酸强度大时由(3)→(4)(例: NiSO₄, ZnS),碱强度大时由(3)→(5)(还没有这方面的例子),当 Lewis 酸中心和碱中心强弱相当时,则按照同时断开 OH⁻, H⁺ 的协同反应机理由(3)→(6)(例: Al₂O₃, ThO₂, ZrO₂)。最后由于空间位阻,β 碳原子上的 H 与 β' 碳原子上的 H 相比容易脱去,因此选择性生成了丁烯-1。持田等^[80]根据 LFER 考察了醇脱水,卤代乙烷脱卤化氢等反应,发现随着催化剂和反应物双方酸碱性的变化,反应机理连续地演变。

其次对醇的脱氢反应,田丸等^[17]用 IR 跟踪测定等方法,提出 ZnO 上甲醇脱氢机理如下

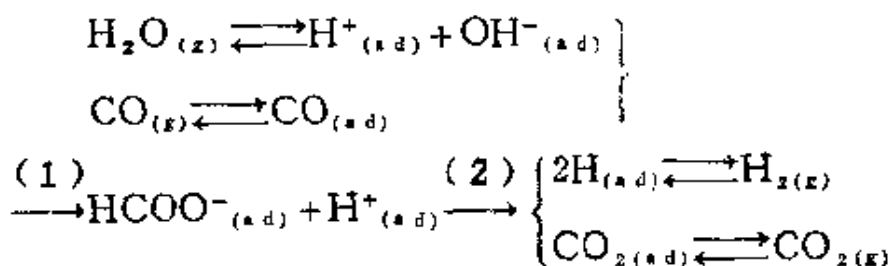


CH₃O_(s,d)变为HCOO_(s,d),分解则生成CO,如与CH₃OH_(g)反应则生成CO₂和H₂。对仲醇的脱氢反应,Nondek等^[81]根据Cr₂O₃催化剂上的反应实验和量子化学计算,得出如下进行的结论,并且说明了表面Cr³⁺配位数的变化将影响催化作用。



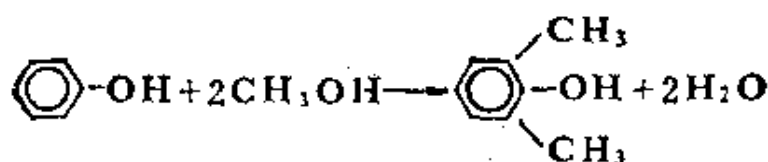
HCOOH 的分解是酸反应的例子。它有脱水(生成CO)和

脱氢（生成 CO_2 ）二条途径，其选择性因催化剂而异，与上述醇类的脱水和脱氢反应有关系。在 Al_2O_3 上的脱水和 ZnO 上的脱氢反应表明，脱氢是通过解离吸附的甲酸离子的分解而进行，脱水则是通过解离吸附后生成的表面质子上的反应而进行^[172]。表面甲酸离子也是下面水煤气反应的中间体



在 MgO 上过程(2)是速率控制步，在 ZnO 上(1)是速率控制步。

利用苯酚同甲醇的烷基化反应，可以得到耐热树脂 PPO 的原料 2,6-二甲苯酚



催化剂必须能选择性地使邻位甲基化，因此多数以 MgO 为主要成份，此外以 CeO_2 ， UO_2 ， MnO_2 ， Fe_2O_3 ， V_2O_5 作为成份之一组合起来也很有效^[182]。按照田部等^[183]，甲基化的选择性如图 4.21 示，取决于苯酚吸附状态的不同。在碱性 MgO 上，苯

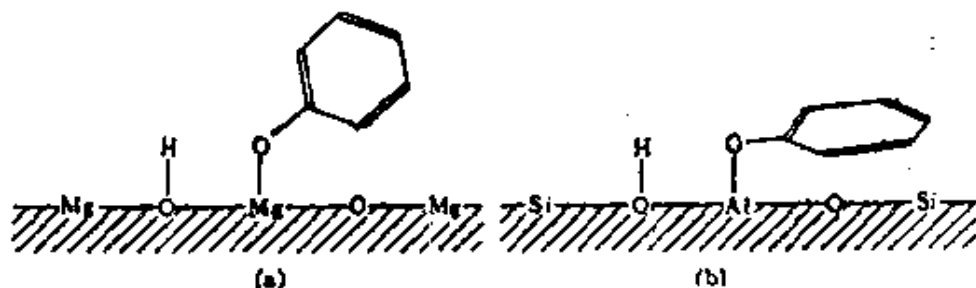
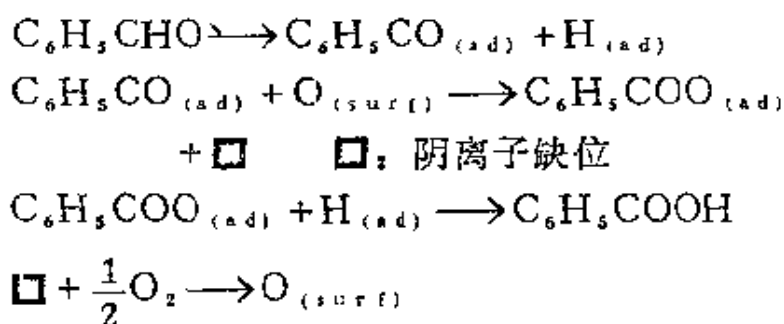


图 4.21 苯酚的吸附状态

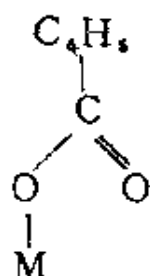
- (a) MgO ：苯环的 π 电子同催化剂表面之间没有相互作用
 (b) $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ ：苯环的 π 电子同催化剂表面之间有相互作用。

环的 π 电子同表面的相互作用弱，由于间位，对位离开，只有邻位被选择性地甲基化。相反，在具有强酸性的 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上，苯环的 π 电子同表面相互作用强，邻位，间位，对位都与表面靠近而被甲基化。

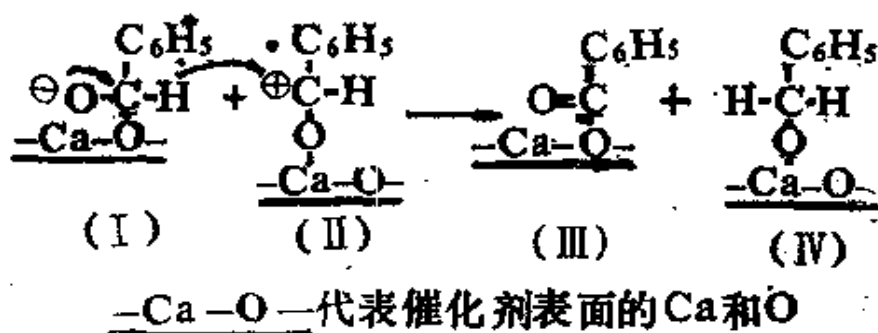
醛吸附和反应的例子可以举出苯甲醛。对附载在 SiO_2 上的 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$ 催化剂，Sachtler 等^[18,19]根据吸附苯甲醛的 IR 谱的变化，推断其氧化为苯甲酸时，经过脱氢解离吸附的 redox 机理



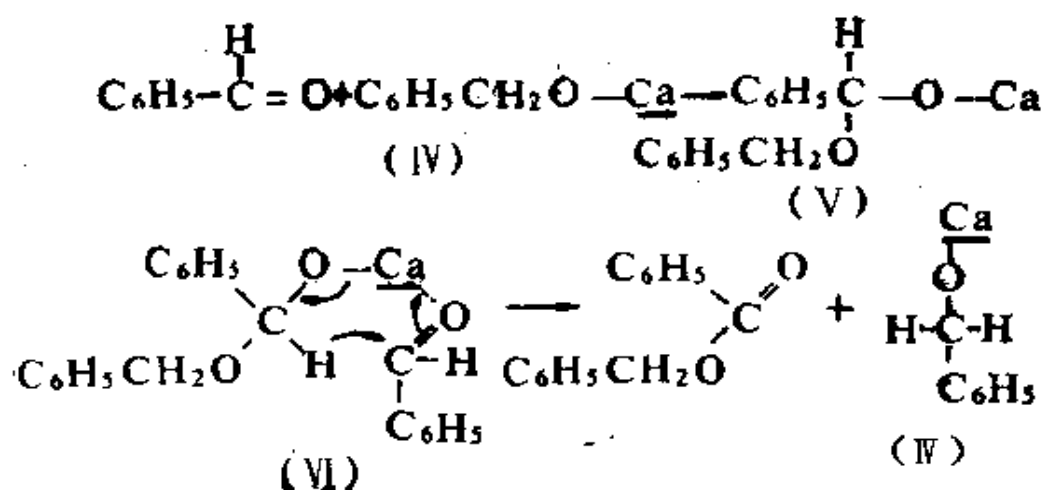
认为 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_{(\text{ad})}$ 可能配位在金属离子上， $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}$ 是非对称的苯甲酸基



在碱土金属氧化物，例如 CaO 上，生成苯基苯甲酸。这一反应机理^[17,18,51]首先是表面吸附的 (I) 和 (II) 之间发生 H 的转移，生成了苯甲酸基 (III) 和苯氧基钙 (IV)



其次认为是象下面这样由 (IV) 同苯甲醛反应生成苄基苯甲酸，这一反应中 Ca^{2+} (Lewis 酸中心) 和 O^{2-} (碱中心) 两者的作用都很重要。



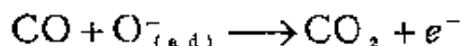
D CO 吸附和反应性

4.1.3 已指出，CO 的吸附中心是金属离子，这里谈几点金属氧化物表面同 CO 结合的性质。1) CO 的吸附必定发生在碳一侧，2) CO 吸附在氧化物上，它的碳原子与金属离子成键时，基本上是由 CO 向金属离子提供电子形成 σ 键，没有由金属离子向 CO 反键 π 轨道反馈电子形成 π 键，3) 由于 2) CO 作为电子供给体吸附在氧化物上，由此在 N 型半导体氧化物上电导增加，相反在 P 型上电导减小。从 CO 的分子轨道可以解释 1)，因为 CO 的最高被占据轨道由碳的 $2s$ 和 $2p_z$ 原子轨道形成，并且这个轨道被碳原子的一对孤对电子占据。2) 这一点可与金属上吸附的 CO 及金属羰基络合物对照起来看，后两者中由于在 σ 配键上再加上 π 反馈键，这对金属—碳键的强化有很大作用。这从 CO 中碳—氧伸缩振动的 IR 吸收位置即可明白，反馈存在时，由于电子进入 CO 的反键轨道 π^* ，CO 伸缩振动向低频侧移动。

* 对应 CO 配位在一个金属原子上的值(末端羰基)。此外在金属羰基络合物和 CO 在金属上的吸附中，还有配位在 2 个金属原子上的羰基(桥式羰基)，它的吸收在 $1950 \sim 1800 \text{cm}^{-1}$ 附近。

而在氧化物上吸附的 CO 吸收占据 2200cm^{-1} 附近的高频位置^[61]。在金属上吸附的 CO 或者金属羰基络合物，这一位置是 $2100\sim 1900\text{cm}^{-1}$ ，与气相 CO 的 2143cm^{-1} 相比处在低频侧。虽然波数 2200cm^{-1} 处在比气相 CO 的 2143cm^{-1} 还高的频率位置，但是仅含 σ 键的络合物羰基氢化硼 ($\text{H}_3\text{B}-\text{CO}$) 的吸收也在 2164cm^{-1} ，而 CO^+ 的吸收在 2184cm^{-1} 处，由此它们与 3) 一起都是只包含由一方提供电子的 σ 键。在氧化钪上由 ESR 已检出了 CO^+ ^[86]，但是还没有能够充分说明波数 2200cm^{-1} 的确切模型。相反在 Pt 上根据俄歇和 ESCA，已确证存在着电子从金属表面向 CO 的移动^[87]。总之氧化物上 CO 的吸附同金属上不一样，可以认为这是由于按 Pearson 的分类，氧化物金属离子多数属于硬酸和软碱，它们同 CO 之间生成反馈 π 键的能力小。

CO 的反应性可以 CO 氧化为例。CO 在氧化物催化剂上氧化时，它同吸附氧的一种 O^- 有极高的反应性^[88, 89]



这可以从 N_2O 分解产生的 O^- 参加氧化及 ESR 研究得到证明。CO 被 N_2O 氧化时，还有不经过 O^- 的机理，根据 Kazusaka 等^[90] 的研究，在还原态的 $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ 上， $0\sim 120^\circ\text{C}$ 低温区用 N_2O 氧化 CO 时，吸附 CO 直接同吸附 N_2O 反应产生 CO_2 ，要比与 N_2O 产生的 O^- 的反应占更大优势。

E NO 的吸附和反应性

最近同消除 NO_x 的技术相联系，研究了 NO 在金属，金属氧化物，金属离子交换沸石等上的吸附和活化。众所周知，NO 同过渡金属离子之间形成各种各样的亚硝酰基络合物，多数情况下 NO 在固体上的吸附也可以参考亚硝酰基络合物来讨论。

NO 比 CO 多一个价电子，它填充在反键轨道 π^* ，因此同金属离子的配位（吸附）比 CO 更复杂。相应 π^* 电子的迁移或者捕获，可能有 NO^+ （三重键），NO（2.5 重键） NO^- （双键）这些电子状态。另一方面，在 NO 的氮原子一侧有轨道能量很高

的孤对电子，通过提供出这对电子很容易形成配位键。大家都知道，在亚硝酰基络合物中对 M^{n+} 金属离子有 $M^{(n-1)+} \leftarrow NO^+$ ，

表 4.6 亚硝酰基络合物同吸附 NO 的物理性质^[1,2]

	NO ⁺	NO ⁻
金属络合物		
结构	直线	弯曲
M—N—O角	180°	120°
	<i>sp</i>	<i>sp</i> ²
电子状态	M←NO ⁺	M←NO ⁻
	NO 的 π^* 电子向金属 <i>d</i> 轨道移动。用 N 的非键电子形成配键。	金属的 <i>d</i> 电子向 NO 的 π^* 轨道移动。用 N 的非键电子形成配键。
N—O键	增强	减弱
M—N键 ^{*1}	强	弱
键长		
N—O(Å)	1.10~1.20	1.15~1.25
M—N(Å)	1.57~1.78	1.86~1.98
N—O伸缩振动波数(cm ⁻¹)	1900~1700	1720~1520
N _{1s} 轨道能量 ^{*2}	大	小
吸附NO(Rh-Al ₂ O ₃)		
NO伸缩振动波数(cm ⁻¹)	1910	1755~1655
其它分子的影响		
氧	增大	减少
CO, H ₂	减少	增大

1 M—NO⁻中 π^ 被电子占据，因此难于发生反馈，与M—NO⁺相比键很弱。

*2 NO⁺的例子有：[CO(NO)(C₅H₄[As(CH₃)₂]₂)]₂ N_{1s} 402.3eV, ν_{NO} 1852cm⁻¹, M—N—O键角174°。

NO⁻的例子有：[CO(NO)(NH₃)₅]Cl₂ N_{1s} 400.7eV, ν_{NO} 1620cm⁻¹, M—N—O键角119°。

$M^{2+} \leftarrow NO$, $M^{2+} \leftarrow NO^-$ (\leftarrow 表示提供出电子对) 这些各种各样的配位形式。实际上这时电子从金属离子向 NO 的反馈也强烈影响着键的强弱。用 IR 及 X 射线结构分析考察了亚硝酰基络合物中的 NO^+ 型及 NO^- 型配位。如表 4.6^[19] 示, NO^+ 型配位中 M—N—O 呈直线状, NO^- 型中 M—N—O 具有约 120° 的键角(弯曲型)。N—O 的伸缩振动波数和键长都表示后者的键较弱, 由此可望在 NO^- 吸附时会有 N—O 键的断开。在许多过渡金属离子交换分子筛上, 用 IR 和 ESR 考察了 NO 的吸附^[19], 多数情况下都是吸附在金属离子上的 NO^+ 型。这时当金属离子被还原时, 例如对 2 价金属离子, 能够生成 $[Ni(I)NO^+]^{2+}$ (ν_{NO} 1892cm^{-1}), $[Cr(I)NO^+]^{2+}$ (ν_{NO} $1760\sim 1780\text{cm}^{-1}$, 也有其它吸附形式), $[Fe(I)NO^+]^{2+}$ [ν_{NO} 1890cm^{-1} (高自旋), 1778cm^{-1} (低自旋)] 这样的络合物。对 Cu(I) 及 Ag(I) 则形成 $[Cu(I)NO^+]^{2+}$ (ν_{NO} 1918cm^{-1}) 这样的弱键亚硝酰基络合物, 它的不成对电子在金属离子同 NO 的轨道上往来运动。有趣的是 Co(II), 吸附 NO 时形成 2 个 NO 配位的亚硝酰基络合物 $[Co(II)(NO)_2]^{2+}$ (ν_{NO} 1830 和 1910cm^{-1} , 200°C 分解), 但是在 NH_3 共存时, 则生成 $[Co(II)NH_3(NO)_2]^{2+}$ (ν_{NO} 1800 和 1880cm^{-1}) 及 $[Co(III)(NH_3)_5NO]^{2+}$ (ν_{NO} 1710cm^{-1})。值得注意的是在第二个络合物中, 由于 NH_3 的共配位, N—O 键松弛, 最后形成 NO^- 型配位。这意味着 NO 被活化, 事实上在这一体系中, 由于一定程度的 NH_3 配位, 已经观察到了 NO 的还原分解。

NO 在金属和金属氧化物上的亚硝酰基型吸附, 虽然基本上如上所述, 但是考察吸附的手段只有 IR 吸收, 多数情况下解释有含糊之处。众所周知, 根据催化剂表面的氧化还原状态, 吸附状态 (NO^+ , NO , NO^- 的任一种) 会相当敏感地变化。例如荒井等^[19] 认为, 根据用氢还原还是用氧进行氧化处理, NO 在 $Rh-Al_2O_3$ 上的吸附形式在 M— NO^+ 和 M—NO 之间过渡 (M 是

金属原子及离子)。此外在金属氧化物上,还存在表面氧离子上的 M—O—N—O (亚硝酸基型)吸附态,何况由于 NO 同固体表面反应或者 NO 自身的分解,常常生成 N_2O 及 NO_2 。特别 NO_2 在表面上吸附强烈并且形式多样,很容易使 NO 的吸附现象复杂化。

图 4.22 示例了 NO 在金属氧化物上的吸附。根据 Yao 等人^[194], 在 CuO , NiO , Fe_3O_4 , Co_3O_4 等过渡金属氧化物上, 室温下每一个金属离子大约吸附 1 个 NO, 吸附比 CO 要强。很多情况下, 还原状态加速并且加强了 NO 的吸附, 例如 $Cr^{3+} > Cr^{6+}$, $Fe^{2+} > Fe^{3+}$ 。这一点也表现在吸附热上, 例如在 Fe_3O_4 上是 16.5kcal, 在 Fe_2O_3 上是 4.9kcal。另外在 Mn^{2+} 和 Co^{2+} 上, 由于 NO 分解表面极易氧化。图 4.22 给出不同的尖晶石氧化物上, 其吸附量相差很大, 其原因是 4 配位的金属离子不露出表面没有吸附能力。例如在 $CoAl_2O_4$ 中, Co 是 4 配位离子, 不参与吸附。

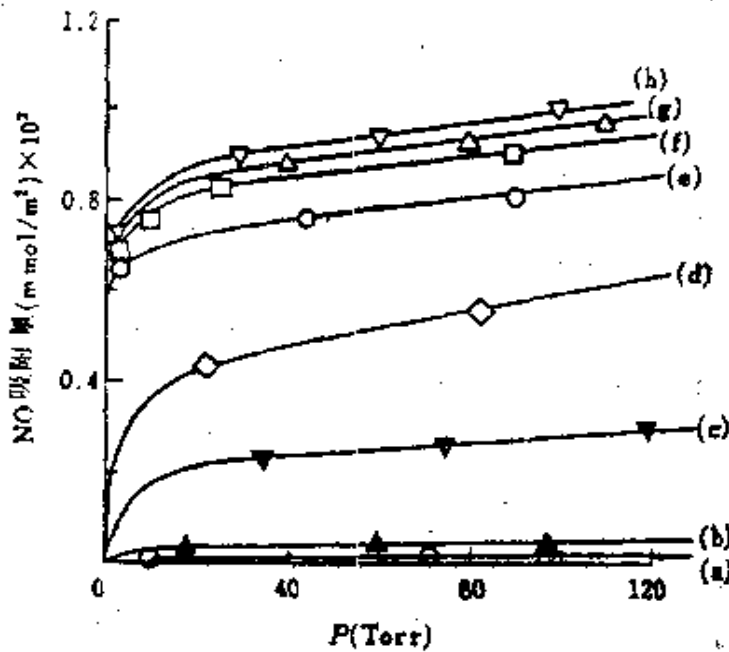


图 4.22 NO 吸附等温线 (25°C) [194]

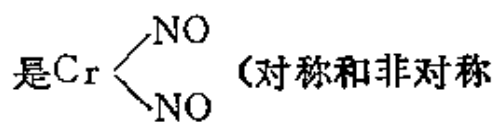
(a) $\gamma-Al_2O_3$ (b) $CoAl_2O_4$ (c) $NiAl_2O_4$ (d) $CuCr_2O_4$ (e) CuO
 (f) $CuAl_2O_4$ (g) NiO (h) Co_3O_4

下面介绍一些利用 IR 谱研究 NO 在金属氧化物上吸附态的

例子。London 等^[96]认为 NO 在 CuO-SiO₂ 上的吸附是 M-NO⁺ (1890cm⁻¹)，其它还有 M-O-NO₂ 或者 M-O-N-O (1650cm⁻¹)， $M^+ \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown O \end{matrix} NO_2^-$ (1575cm⁻¹) 及 M⁺-O-NO₂ (1510cm⁻¹)。NO 同 CO 是竞争吸附。

Niiyama 等^[96]考察了 NO 在 Co 氧化物-SiO₂ 上的吸附 (Co 的氧化状态不明)，得到 ν_{NO} 为 1790 及 1850cm⁻¹ 的两种吸附种，前者是较强的吸附种，是还原表面同 NO 反应的中间体。共吸附碱性物质时 (NH₃, H₂, CO 等) ν_{NO} 移向低频侧，共吸附酸性物质时 (HCl 等) ν_{NO} 移向高频侧，这反映了从 Co 向 NO 反馈电子的改变。

Zecchina 等^[97]详细考察了 NO 在 Cr₂O₃-SiO₂ 上的吸附，观察到在 1865, 1810, 1747cm⁻¹ 处的红外吸收 (图 4.23)。其中 1865 及 1747cm⁻¹ 吸收，它们吸附量随试样处理的变化完全一样，因此属于同一吸附种，并且 NO 吸附量是 Cr 离子量克分子数的 2 倍，由此这一吸附种



的 NO 伸缩振动)。1810cm⁻¹ 的吸收是只有一个空配位座的 Cr 离子上的吸附种 Cr-NO。前一吸附种稳定，NO 在预吸附氧 (室温, 40Torr) 的试样上即使 200℃ 抽空排气后仍残

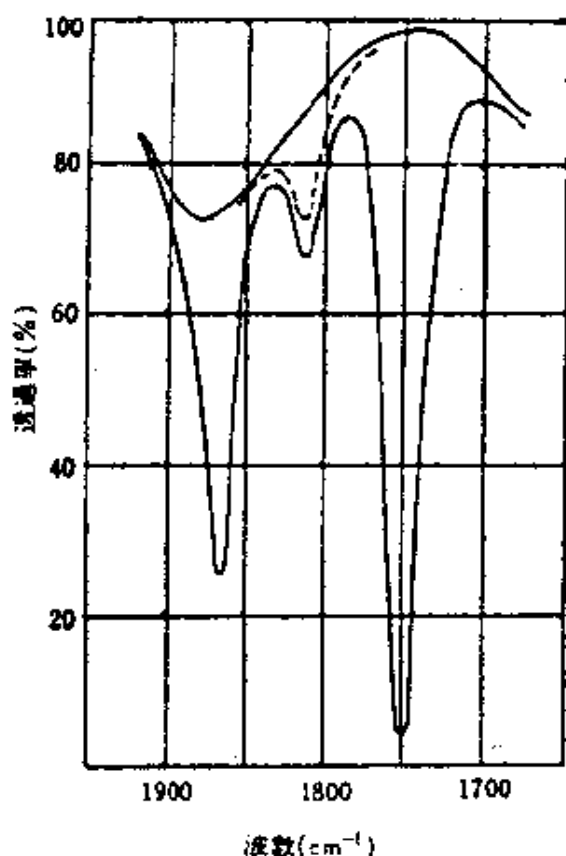
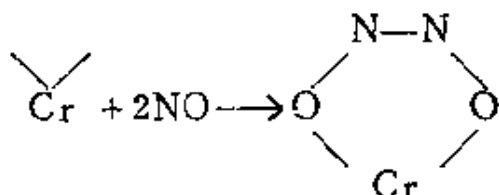


图 4.23 吸附 NO 的 IR 谱图 [7] —, NO 在 0.5% 还原试样上的吸附 (0.07Torr) ... NO 在预吸附氧 (室温, 40Torr) 的试样上的吸附 (0.07Torr)

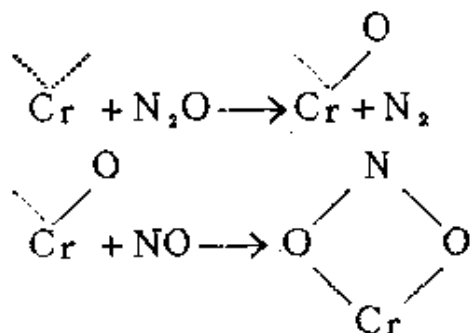
留相当部分，后一吸附种在室温下抽空排气即脱附。图中室温下用氧子处理的样品上不生成前一吸附种，这是因为处理后 Cr 离子的空配位座被消耗了。另外在高温抽空排气予处理的样品上，由于表面状态的变化，前者的吸附中心减少，而后者的吸附增加。

在此之前 Peri^[98] 研究了 NO 在 Cr₂O₃-Al₂O₃ (Cr 附载量 0.3%~5%) 上的吸附，但他的结果同 Zecchina 等人不一样。

Kugler 等^[99] 对 NO 在 Cr₂O₃-SiO₂ 上的吸附，在 1875, 1800, 1745cm⁻¹ 处与 Zecchina 一样得到了 3 个吸收。1800cm⁻¹ 处吸收的归属与 Zecchina 等的解释一样，其它 2 个属于下面的二聚体 (NO)₂ 的吸附



比较使用 ¹⁴NNO 和同位素 ¹⁵NNO 时波数的移动，支持了 NO 二聚体的假设。此外低频侧还有在 1285 及 1180cm⁻¹ 处的吸收，根据样品用 N₂O 予处理时这些吸收峰增大，判断属于下面的整形 NO₂ 吸附。



这样，NO 在 Cr₂O₃ 上主要在 ~1750 及 ~1870cm⁻¹ 处表现出强的 IR 吸收，这与一个表面 Cr 离子强烈吸附 2 个 NO 分子非常一致。但是吸附态仍然不能确定。虽然从亚硝酰基络合物等出发类推，似乎 Zecchina 的解释最为可能，但是 Kugler 的解释也很难说不对。

其次来看一看 NO 的反应性。NO 能够分解，氧化和还原。从除去 NO_x 的观点来看，其中最理想的反应是从 NO 分解为 N₂ 和 O₂，这在热力学上也是一个可行反应。但是虽然试验了很多催化剂体系，还没有能在温和条件下促进这一反应的实用催化剂。这是因为虽然在还原后的催化剂表面上 NO 能够分解为 N₂ 或者 N₂O，但是氧残留在催化剂上，使表面氧化而失活。在还原后表面上，即使 100℃ 左右的低温下，NO 发生分解的例子就很多（例：金属 Ni, Ru 等），但是为了 NO 稳定分解，必须使残余的表面氧脱附，而这只有在十分高的温度下才能达到。图 4.24 给出金属氧化物对 NO 分解的催化活性，表明它同氧同位素交换反应 ($^{18}\text{O}_2 + ^{16}\text{O}_2 \rightleftharpoons 2^{18}\text{O}^{16}\text{O}$) 有相同的模式^[100]，可以认为氧的脱附是速率控制步。用 CO, H₂, 烃等还原剂使 NO 还原分

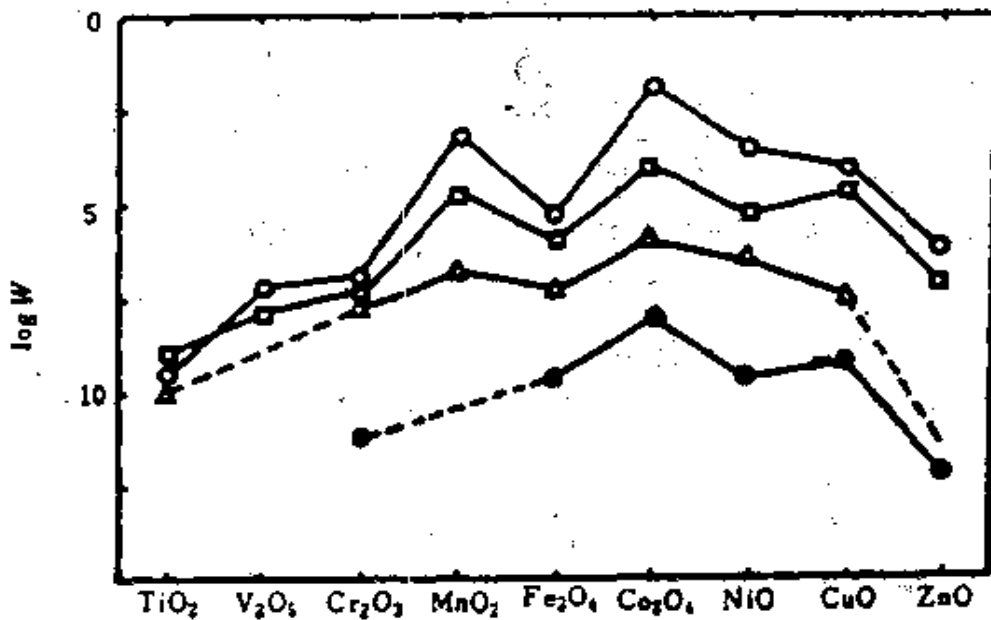


图 4.24 过渡金属氧化物催化活性的比较^[100]

W: 反应速度, O, $^{18}\text{O}_2$ - $^{16}\text{O}_2$ 平衡化, □, H₂氧化, △, CH₄氧化, ●, NO分解

解时，由于还原剂除去了催化剂表面的残留氧，催化活性得以稳定维持，但是用 NH₃ 做还原剂时反应机理不一样，在多数氧化物催化剂上 NO 同 NH₃ 之间将发生表面反应。这方面的详情可以参看文献^[101]。

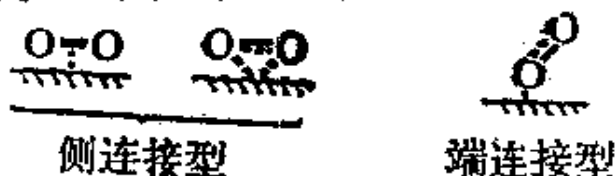
4.3 氧化物表面上金属离子和氧离子的反应性

4.3.1 氧化物上氧的种类

金属氧化物上吸附氧的种类和状态，它所具有的反应性，它与多相氧化反应的关系，以及它同氧化物自身的晶格氧，尤其是表面晶格氧的区别，这都是一些很有意思的问题。最近这些领域中研究工作不断地开展，在本节中只叙述烃类多相氧化时活性氧种类的确定及其作用。

氧化物上，能够直接进攻被氧化物的氧的种类有 O_2 ， O_2^- ， O^- ， O^{2-} 。一般氧在氧化物上是电子受主吸附，温度越高越容易出现后面的吸附种。

从 ESR 或者 IR 可以发现，分子态吸附种 O_2 有端连接型 (end-on 型或者 peroxy 型) 和侧连接型 (Side-on 型) 两种。氧化



物上基本上都是侧连接型，这一点已用 ^{17}O (核自旋 $I = 5/2$) 给予证明^[102]。端基连接型吸附可以在 AlSb 合金^[103] 及脱阳离子型分子筛^[104] 上发现，推测氧在银催化剂上的吸附也是这种形式。

本节首先叙述吸附氧类型的确定和反应性，其次谈谈晶格氧离子的反应性。

4.3.2 吸附氧及其反应性

A 吸附氧种的确定

O_2^- 的 π^* 轨道上有一个非成对电子，因此有 ESR 响应，给出有 3 个 g 值的各向异性谱图。表 4.7 给出到目前为止的研究结果，其中 MgO ^[105]， ZnO ^[106]， TiO_2 ^[107]， SnO_2 ^[108] 及 Ce_2O_3 ^[109] 上的 O_2^- ，已确证是侧连接型。

确定 O^- 的 ESR 谱是不久前的事^[110]。目前已在 MgO ^[111]， Mo/SiO_2 ^[112]， V_2O_5/SiO_2 ^[113]， ZnO ^[114] 上确定了 O^- 的存

在。但是认为 ZnO 上吸附时不能直接生成 O^- 。此外还发现了 O_2^- 等的 ESR 谱。

这些各种吸附态的氧，它们吸附键的强弱和吸附量，当然因金属氧化物而异。作者用升温脱附方法探讨了这一问题^[115, 116]。在各种金属氧化物上（预先充分脱气）吸附氧后，将试样在氮载气中升温，得到氧的升温脱附结果，如表 4.8 示。依赖于金属氧化物的种类，脱附情况多种多样。但是每个氧化物的脱附峰是固有的，不太依赖于样品的制备方法。

表 4.7 金属氧化物上 O_2^- 的 g 值^[102]

	g_1	g_2	g_3	Δ (eV)
NaO ₂ (体相)	2.175	2.000	2.000	0.16
MgO	2.077	2.007	2.001	0.37
Al ₂ O ₃	2.038	2.006	2.006	0.78
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	2.024	2.007	2.002	1.27
SiO ₂	2.025	2.002	2.002	1.22
TiO ₂	2.019	2.009	2.003	1.65
TiO ₂ -锐钛矿	2.019	2.010	2.004	1.65
TiO ₂ -锐钛矿	2.024	2.009	2.003	1.27
TiO ₂ -锐钛矿	2.025	2.009	2.003	1.22
TiO ₂ -金红石	2.020	2.010	2.003	1.55
TiO ₂ -金红石	2.030	2.008	2.004	1.00
Ti/SiO ₂	2.020	2.009	2.003	1.55
V/SiO ₂	2.023	2.011	2.004	1.33
ZnO	2.042-2.052	2.009	2.002	0.70-0.56
ZnO	2.049	2.008	2.002	0.60
ZnO	2.051	2.008	2.002	0.57
ZrO ₂	2.027	2.008	2.003	1.12
Mo/Al ₂ O ₃	2.015	2.010	2.005	2.15

Mo/SiO ₂	2.017	2.010	2.004	1.86
CdO/Al ₂ O ₃	2.039	2.009	2.002	0.76
SnO ₂	2.025	2.009	2.004	1.22
SnO ₂	2.028	2.009	2.002	1.08
CeO ₂	2.018	2.012	2.010	1.75
CeO ₂ /Al ₂ O ₃	2.030	2.014	2.011	1.00
Ce/Al ₂ O ₃	2.025	2.019	2.011	1.22
Ce/SiO ₂	2.027	2.018	2.011	1.12
NaY 分子筛	2.074	2.007	2.002	0.39
NaY 分子筛	2.068	2.002	2.002	0.42
NaY 分子筛	2.113	2.007	2.002	0.25
AlHY 分子筛	2.038	2.009	2.003	0.78
CaY 分子筛	2.046	2.011	2.002	0.64
ScY 分子筛	2.030	2.009	2.002	1.00
BaY 分子筛	2.057	2.009	2.005	0.51
LaY 分子筛	2.044	2.009	2.007	0.67
脱阳离子 Y 分子筛	2.038	2.009	2.003	0.78
GaAs	2.036	2.007	2.007	0.82
AlSb	2.041	2.005	2.002	0.72
KCl(体相)	2.436	1.951	1.955	0.06

这些脱附峰对应什么形式的吸附氧呢？在氧化锌，氧化钛，氧化锡上，根据 ESR 可以确定 O₂⁻ 和 O⁻。氧化锌室温下吸附氧时，得到了 O₂⁻ 的信号（图 4.25），它在 200℃ 排气时消失，因此 T_x = 190℃ 的脱附峰（参见表 4.8）是 O₂⁻ 的脱附，此时在 g = 1.96 处的 Zn²⁺ 的信号也相应增减，显示出 O₂⁻ 同 Zn²⁺ 生成了某种键合。但是 T_x = 320℃ 处的峰还不明确。TiO₂ 120℃ 的脱附峰，SnO₂ 150℃ 的脱附峰，也根据各自的 ESR 谱确定为是 O₂⁻。

其它氧化物多数情况下 ESR 不适用，但是可以综合使用传

表 4.8 吸附氧的升温脱附*¹

分类	氧化物	峰值温度 $T_M(^{\circ}\text{C})$,	升温速度 [$\beta = 20^{\circ}\text{C}/\text{min}$]		截至 560 $^{\circ}\text{C}$ 的脱附氧 量 $V_{560}(\text{cm}^3/\text{m}^2)$
	Al_2O_3	65			2.05×10^{-4}
	SiO_2	100			2.99×10^{-5}
	Cr_2O_3		450* ²	530	2.13×10^{-2}
A	MnO_2	(50)	270	360* ² 540	6.54×10^{-2}
	Fe_2O_3	(55)	350* ²	486	4.05×10^{-3}
	Co_3O_4	(30)	165	380* ²	3.30×10^{-2}
	NiO	(35)	335* ²	425 550	1.12×10^{-2}
	CuO	125	390* ²		1.42×10^{-1}
	TiO_2	(120)* ²	230		5.52×10^{-5}
B	ZnO		(190)* ²	(320)	2.45×10^{-4}
	SnO	(90)	(150)* ²		2.11×10^{-3}

离子的柔软度参数 (Y)^[12, 3]有着图 4.26 所示良好的关系, 这表示 O_2 作为柔软的配位子同金属离子键合。 O_2 除二, 三个例外都是侧连接型, 这与历来的 ESR 结果相对应。从图 4.26 可以看出, 表 4.8 中 A 类 (即使高温下也吸附氧) 和 B 类 (只有低温下才吸附氧) 的 O_2 的键合强弱不一样, 原因不清楚。

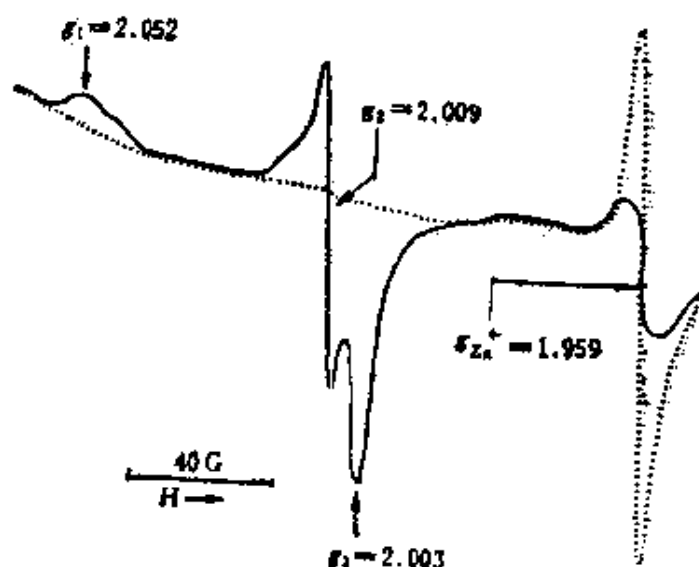


图 4.25 室温下 ZnO 上吸附氧的 ESR 谱图。点线为抽空后的谱。

表 4.8 同时给出至 560°C 时的脱附氧量。这一脱附量 (吸附量) 最多不过相当露出在表面的金属离子数量的百分之几 (在 NiO 上是 4%), 因此吸附中心是氧缺位, 棱, 角等表面缺陷。氧吸附量如图 4.27 示, 随着氧化物生成热的变小而增加, 这被认为是氧化物越易被还原, 越容易生成氧缺位等表面缺陷, 而它们是氧的吸附中心。

在表 4.8 上引人注意的是, 作为重要氧化催化剂的 C 类氧化物 V_2O_5 , MoO_3 等, 在 560°C 以下没有脱附峰, 它们的二组份氧化物 $Bi_2O_3-MoO_3$ 催化剂同样如此。第 1 章中作者对金属氧

*1 对 $g=1.96$ 信号的归属有许多不同意见。例如属于 Zn^+ [117, 118], 属于传导电子 [119], 属于 F 色心等 [113~121]。但是根据 Hausmann 等 [120] 用 ^{67}Zn 进行的实验, 在 Zn^{2+} 上完全没有这一信号, 因此认为属于定域电子较为妥当。

*2 在 NiO 和 Cr_2O_3 上, 一部分吸附氧对它们的半导体性质产生影响, 同时具有较强的氧化能力。将它们作为表面过剩氧, 考察了氧化能力的分布同催化活性的关系 [134, 135]。

化物上丙烯的氧化反应，曾经将氧化物分类^[124]为活性与

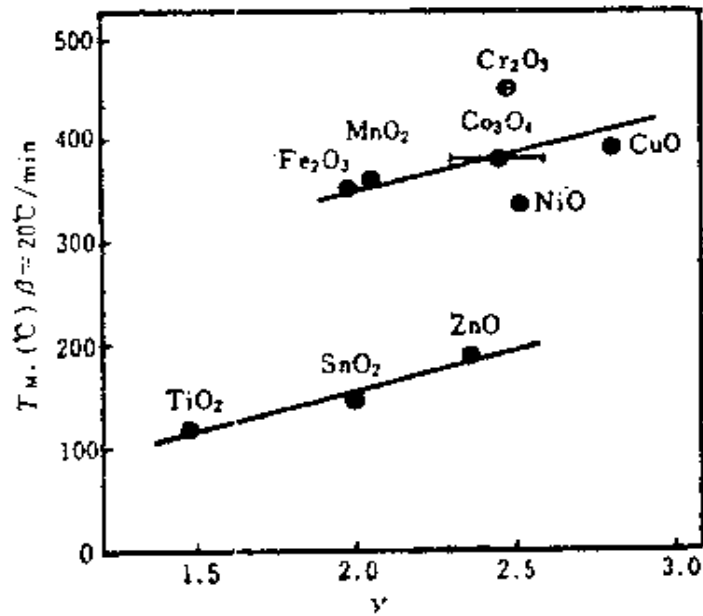


图 4.26 金属离子的柔软度参数 (γ) 同 O_2 脱附温度 (T_M) 的关系

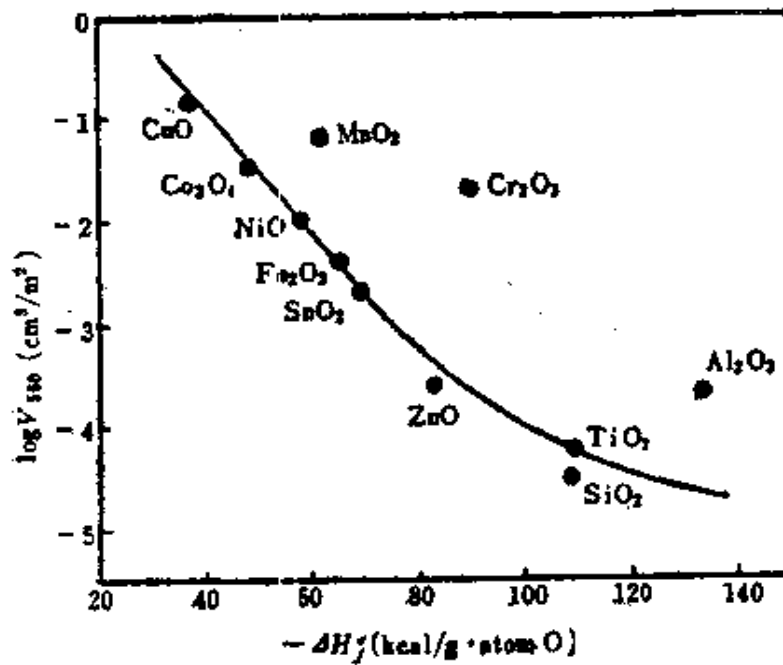


图 4.27 金属氧化物标准生成热 ($-\Delta H_f^0$) 同全部氧脱附量 (V_{550}) 的关系
 $-\Delta H_f^0$ 相关的氧化物 (第 1 类: CuO, Co₃O₄, NiO, Cr₂O₃, FeO, ZnO, TiO₂ 等) 和不相关的氧化物 (第 2 类: V₂O₅,

MoO₃, Bi₂O₃, WO₃, Sb₂O₃), 可以看出第2类氧化物与表4.8的C类氧化物一致。这同第2类氧化物上晶格氧在氧化反应中起重要作用有关, 是一个很有意义的问题。

B 吸附氧的反应性

氧化物催化剂上吸附氧所具有的反应性, 它同多相氧化反应的关系, 这都是令人关心的问题。在最重要的氧化反应即部分氧化反应中, 以烯烃氧化为例, 吸附氧同催化活性之间并不存在一般适用的关系。著名的烯烃氧化催化剂Bi₂O₃-MoO₃和MoO₃等是第2类氧化物, 它们观察不到氧的脱附峰。但是第1类氧化物中, 比较560°C以下氧的脱附量同丙烯氧化活性(参照表4.8), 可以认为一定程度上存在着某种关系。图4.28给出了同丙烯完全氧化活性的关系, 对丙烯部分氧化活性也有类似的关系。这表明第1类氧化物上(表4.8中的A+B)吸附氧参与了多相氧化。

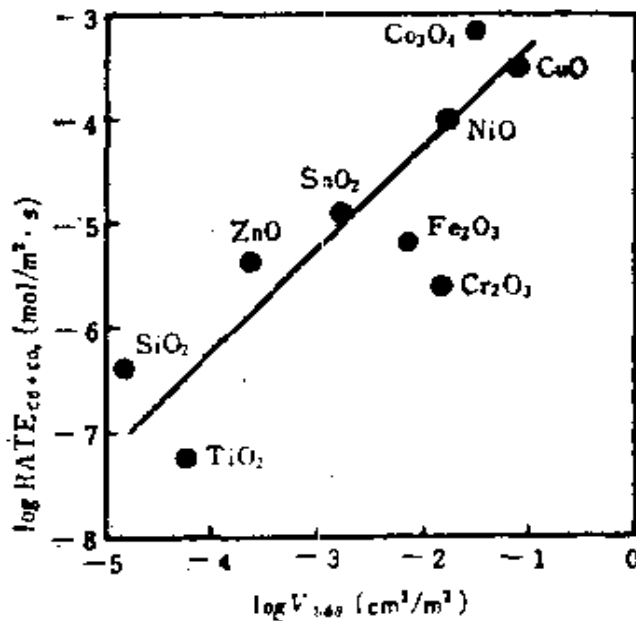


图 4.28 氧脱附量 (V_{560}) 同丙烯完全氧化活性 ($RATE_{CO_2+CO}$) 的关系

在同氢的反应中, 发现了反应性依赖吸附氧种类的例子^[116]。氧吸附在 α -Fe₂O₃上之后, 125°C下脉冲注入H₂, 再升温时, 随着氢脉冲量增加, $T_M = 350^\circ\text{C}$ 的脱附峰(β)减小, 而 T_M

γ = 480°C的脱附峰 (γ) 增大(图 4.29)。当脉冲量大于 0.5cm³, γ 峰的量基本不再变化, 说明 γ 氧在 125°C不具有氧化 H₂ 的能

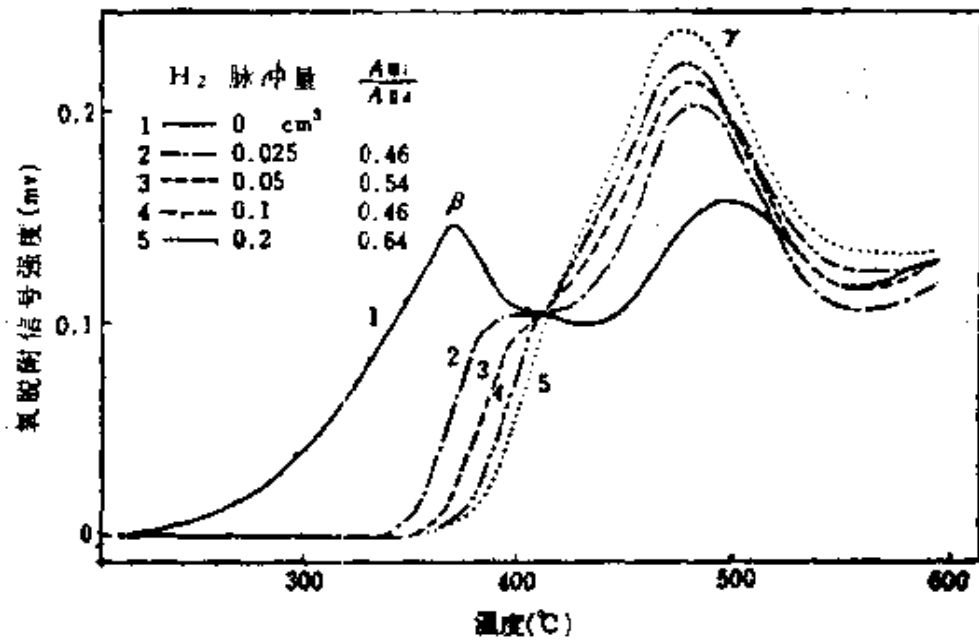
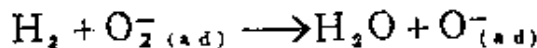


图 4.29 α -Fe₂O₃ 上吸附氧同氢的反应

力。但是如图中所示, γ 峰的增加量 ($A_{\beta i}$) 与 β 峰的减少量 ($A_{\beta 1}$) 之比基本上是 0.5, 这说明 β 峰是分子吸附形式, γ 峰是原子吸附形式, 即有如下反应



对吸附氧的反应性, 还用 ESR 进行了精心的研究。例如 MgO 上, O₂ 在 90K 不与 C₂H₄ 和 CO 反应, O⁻ 却很容易与它们反应, 由 ESR 确定生成了 C₂H₄O⁻ 和 CO₂^[110, 125]。此外还发现 O⁻ 同 O₂ 反应生成了 O₃^[110, 126]。

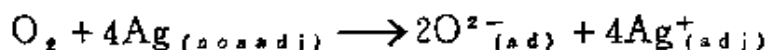
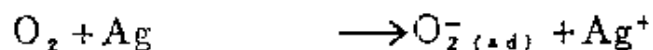
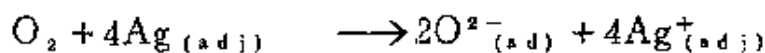
O₂, O⁻ 等吸附态除了在上述完全氧化中有反应性外, 它们的部分氧化活性见得不太多。此外 O²⁻ 反应时, 是作为吸附氧参与反应还是进入表面缺位作为晶格氧参与反应, 也难于区别。但是解离吸附氧参加反应时, 速度为

$$r = h \frac{(KP_{O_2})^{1/2}}{1 + (KP_{O_2})^{1/2}} f(P_{e.d.})$$

(P_{red} 是被氧化物质的分压, k, K 为速度常数及氧的吸附平衡常数)。当 P_{O_2} 小, r 与氧分压的 $1/2$ 次方成正比。而吸附氧作为晶格氧参与反应时, 应与氧分压的零次方成正比。烯烃氧化时, 多数情况下部分氧化氧分压为零次, 完全氧化氧分压为 0.5 次, 由此可能吸附氧具有完全氧化活性。

可以举出银催化剂上合成环氧乙烷的反应, 来说明吸附氧在催化反应中的重要作用。下面简短谈谈这个问题。

Kilty 等^[127]考察了 $Ag/\gamma-Al_2O_3$ 催化剂上氧的吸附速度, 认为氧在银表面上有 3 种吸附过程



这里 (adj) 表示相互邻近的银离子。

还用升温脱附法 (热天平法) 研究了氧的吸附和脱附^[128]。Rovida^[129]用 LEED-Auger 法研究了氧在银 (110) 面上的吸附, 认为吸附氧形成 (2×1) 结构, 并在 $280^\circ C$ 附近脱附。

在这些吸附形式中, Clarkson 等^[130]在附载在 Vycor 石英上的银表面, 或者生成 Ag_2O 的样品上, 用 ESR 发现了 O_2^- 的存在, 他认为 O_2^- 在部分被氧化的银表面上生成^{*1}。另外还发现了 AgO 上 O_2^- 的 ESR 谱^[132]。Imre 在溶有氧原子的银上, 发现存在两种吸附形式的氧分子, 各自平行和垂直银表面^[133]。另外银表面上吸附氧超过了单原子层, $250^\circ C$ 时发现吸收的氧相当 $5 \sim 10$ 层, 这与除吸附氧外银表面上还生成氧化银的报道一致, 也即可以发现 Ag_2O, AgO_2, Ag_3O_3 ^{[130, 134]**2}, 已经证明 AgO_2 由 Ag^+ 和 O_2^- 组成, 它的形成同环氧乙烷的生成有关。这一结果有力说明了银上分子态的氧将会产生环氧乙烷, 而原子态的氧将会产生 CO_2 和 H_2O ^[135, 136]。作者^[137]用 Ag_2O, AgO, Ag_2O_3 ,

*1 根据正一仲氢转换反应的结果, 吸附氧中有 5% 是 O_2^- ^[131]。

*2 关于 AgO_n 的生成尚不确切, 有待进一步的研究。

进行了乙烯的氧化，得出结论 AgO_2 层中的 O_2^- 是产生环氧乙烷的氧种，并且决定环氧乙烷的选择性。 O_2^- 是反键 π^* 轨道中具有不成对电子的离子基，由于不成对电子的存在降低了 $\text{O}-\text{O}$ 键级，使其变得容易断开。Kilty 等根据 IR 谱证明环氧乙烷是从分子态的氧得到^[127]。图 4.30 上 870cm^{-1} 处的吸收 (a) 是分子态吸附氧同乙烯反应时生成的过氧基的 $\text{O}-\text{O}$ 振动。另外，Herzog^[130] 证明了关于原子态吸附氧使乙烯完全氧化的推测。

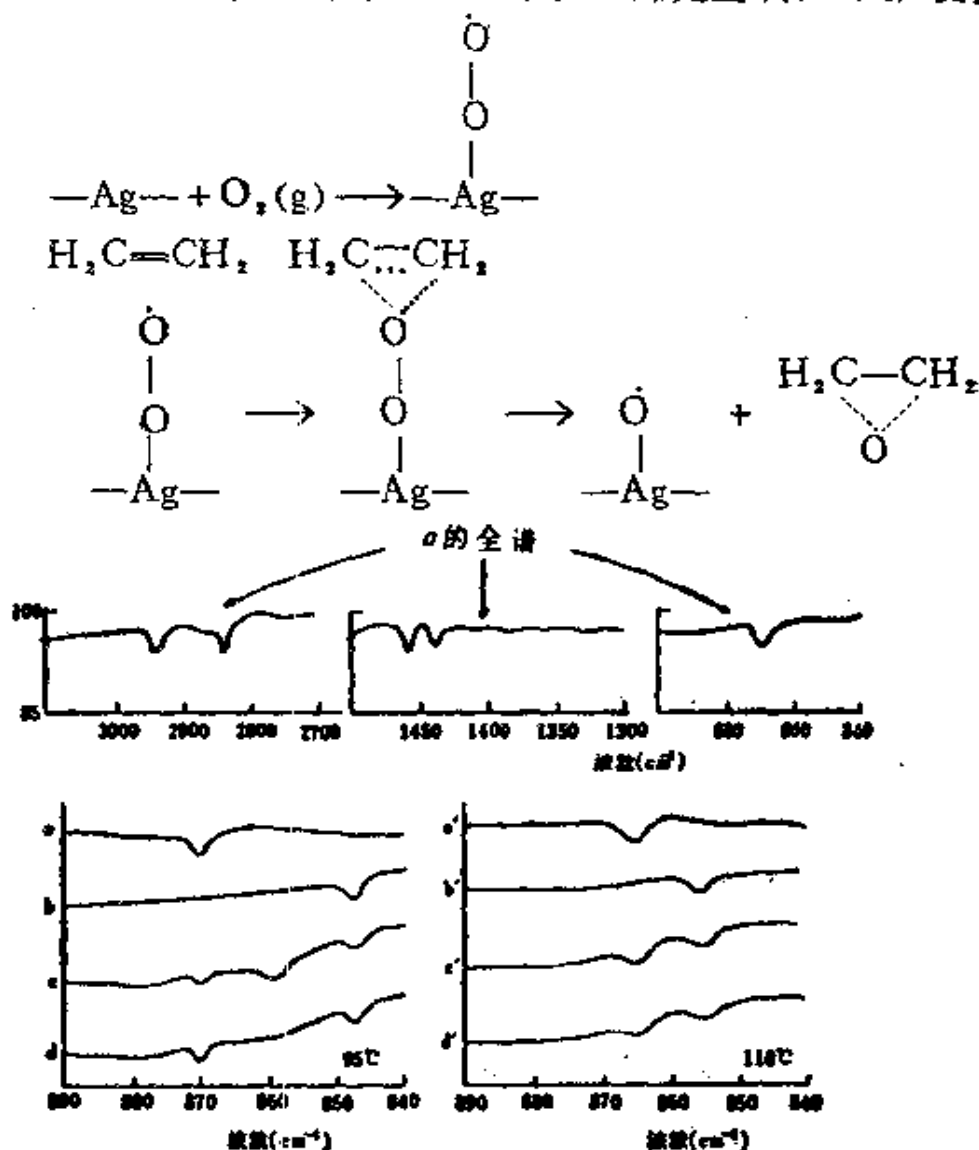


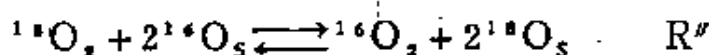
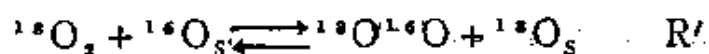
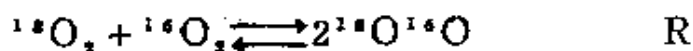
图 4.30 $\text{Ag}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上吸附氧后，接着吸附 C_2H_4 情况下的谱图。(a) $^{16}\text{O}_2$ ，(b) $^{18}\text{O}_2$ ，(c) $^{18}\text{O}_2 + 2^{17}\text{O}^{16}\text{O} + ^{16}\text{O}_2$ ，(d) $^{17}\text{O}_2 + ^{17}\text{O}_2$ ，(a)~(d) 110°C 加热时相应得到 (a)'~(d)'。

银催化剂上用 N_2O 氧化乙烯时，室温附近只生成 CO_2 和 H_2O 。众所周知 N_2O 在催化剂表面上能生成 O^- ，可以认为这个 O^- 是产生 CO_2 和 H_2O 的氧的来源。下面的研究^[137]支持了这一机理。150°C 在 $Ag_2^{18}O$ 上流过乙烯同 $^{16}O_2$ 的混合气体，乙烯同 $Ag_2^{18}O$ 和 $^{16}O_2$ 两者中的氧反应，生成环氧乙烷， CO_2 和 H_2O ，生成物中的同位素比表明 ^{16}O 在 CO_2 中要比在环氧乙烷中富集，这说明 Ag_2O 的晶格氧容易进入 CO_2 ，而环氧乙烷是由气相氧吸附在 Ag_2O 上或者其还原后的 Ag 上形成的分子态氧所产生。以上叙述了分子态吸附氧生成环氧乙烷，但是在文献中观点并不完全一致，例如 Bell 等提出了不同的看法^[138]。

4.3.3 氧同位素交换反应同催化活性的关系

气相氧同固体表面接触时，它将同固体所具有的氧（包括吸附氧及晶格氧，一律表示为 O_s ）或者气相氧之间发生氧交换。由于这一过程伴随着氧的吸附和脱附，如能正确地评价氧同位素交换反应，预期可获得从吸附到脱附这一过程的各种因素，即氧的吸附中心， O_s 的键合强弱和活动度，固体内氧的活动度等有关信息。至今虽然在多数金属氧化物上已测定了同位素交换反应，并进行了归纳总结整理^[140-142]，但是现象相当复杂，还有许多不清楚之处。

氧同位素交换反应分为 3 种类型^[142]：

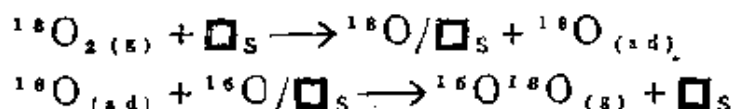


R 称为均相平衡化反应，因为形式上只是气相氧分子间进行交换，它被催化剂表面所促进。这种交换中催化剂的氧并不参与反应，一般认为在不进行高温真空脱气予处理时，多数氧化物低温下均发生这类交换*。此时前提是，吸附氧从一开始就不与晶格氧混合，表面只是提供吸附中心（配位不饱和的表面金属离子

* R 机理由于氧的存在而被抑制，速度随着时间增长而减小。

等)。温度上升时, 催化剂的氧参与交换, R' 及 R'' 称为气相分子同催化剂氧的多相交换反应。 R' 是 1 个氧原子进行交换, 而 R'' 是 2 个氧原子同时进行交换。大部分金属氧化物上 R' 占优势, V_2O_5 , WO_3 , MoO_3 上 R' 型同 R'' 型发生的程度相当, CuO , AgO , PbO 等上 R'' 型占支配地位。氧化物中的这些差别十分有趣, 其原因尚不清楚。

R' 机理中, 交换可能是



其中包括了催化剂表面氧缺位 (\square_s) 的生成和消灭, 这样它产生的难易性成为影响交换速度的一个因素。Boreskov^[14, 15] 报道交换速度同氧化物的生成热有关系, 这可以看做在氧脱离时, 生成氧缺位的难易性与生成热之间的关系。一般认为, 多数氧化物上 R' 同 R 机理的反应活性有平行关系。

R'' 机理中气相分子 $^{18}O_2$ 的两个氧原子交换了催化剂的两个氧原子。对此有人认为, 必须存在 2 个以上的相邻氧缺位作为氧分子的吸附中心^[14, 21]。同 V_2O_5 交换的例子已在 2.3.3 中叙述, 可以认为同双键氧的脱离以及剪切结构有关。但是也可能 R'' 机理中只是简单地存在着很多氧吸附中心和氧脱附中心, 可能还有其它的模型。 CuO 等并没有异常氧, 也不具有剪切结构, 在这些氧化物上 R'' 发生的机理值得注意。

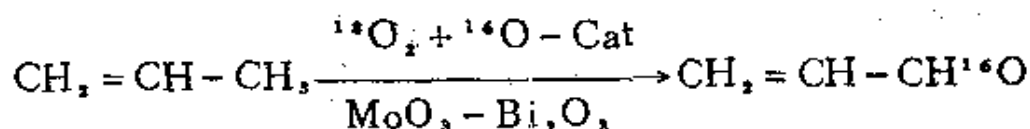
除了氧交换类型外, 都知道交换的程度因氧化物的种类而异。普通氧化物上, 交换一般局限在表层, V_2O_5 , WO_3 , MoO_3 在发生交换温度下, 交换将进行到内部, 这被解释为在 V_2O_5 等中, 氧离子在固体内的扩散能力较大, 这可能是因为这类氧化物具有 2.3 节中所述的层状等异常结构, 其中有很多空隙, 或是具有剪切结构等特殊性质。

关于氧的同位素平衡反应、交换反应同多相氧化反应的关系, Boreskov^[10, 14, 21] 发现烯烃, H_2 , 甲烷的完全氧化反应与同位

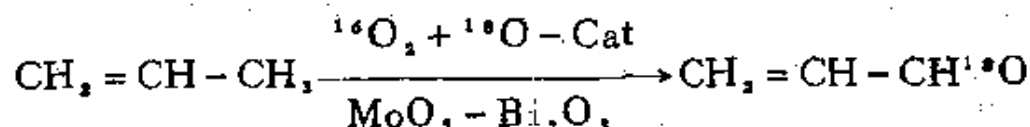
素平衡反应 (R 机理) 的活性之间有比例关系 (参见图 4.24)。由此得出结论, 两个反应的速度控制步都一样, 都是金属—氧键的断开。Gelbstein 等^[144]调查了丁烯-1 的完全氧化活化能同同位素交换反应活化能的关系, 发现这种关系分为落在一条直线上的氧化物和偏离直线很大的氧化物 (MoO_3 , Sb_2O_3 , V_2O_5 , Bi_2O_3) 两类。此外, 在各种金属氧化物上进行丙烯部分氧化时, 整理了烯丙基型氧化选择性对交换反应活化能的依赖关系^[145]。引人注意的是结果表明 π -烯丙基中间体的生成依赖于表面 (或者晶格) 氧离子的反应性。

4.3.4 晶格氧的反应性 (根据还原反应的讨论)

Keulks^[146]和 Wragg 等^[147]的研究揭示出晶格氧参与了反应。例如 Keulks 在 Mo^{16}O_3 - $\text{Bi}_2^{16}\text{O}_3$ 上, 用纯 $^{18}\text{O}_2$ 同丙烯氧化, 考察进入生成物中的氧, 结果发现生成物中几乎见不到 ^{18}O



相反, Wragg 等使用同 ^{18}O 发生交换后的催化剂进行研究, 在生成物中发现了 ^{18}O 。



这些结果清楚表明晶格氧参与了反应。此外上面的反应中气相氧同晶格氧不发生同位素交换反应*, 并且让 $^{16}\text{O}_2$ 和 $^{18}\text{O}_2$ 的混合气通过催化剂时也不发生同位素平衡化反应, 根据这两点, 认为氧在 MoO_3 - Bi_2O_3 上的化学吸附量非常小。这一结果支持了前面根据脱附法得到的结果。

上述研究表示晶格氧有氧化活性。最近 Shirasaki 等^[148]具

* 据 Wragg 等的文献^[146], 同位素交换反应活化能是 56 kcal/mol, 比其它氧化物要大。

体报道了哪一种晶格氧具有生成丙烯醛的活性，他用氢还原 $\text{Mo}^{16}\text{O}_3\text{-Bi}_2^{16}\text{O}_3$ ，再用 $^{16}\text{O}_2$ 或 $^{18}\text{O}_2$ 氧化，所用催化剂都是由 Bi_2O_3 ，O， MoO_3 层形成层状结构的 $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ 。（参见 2.3.4）。他的结论是， Bi_2O_3 层中氧被消耗，同时由 MoO_3 层中的氧向 Bi_2O_3 层移动供给，结果 MoO_3 层被还原，它的不足氧再由气相补充而复元。这一机理同 Schuit 等^[17] 对丁烯-1 氧化推测的机理一致，具体显示了催化剂中哪一部分的氧具有氧化活性。最近正井等^[14] 认为，是与 Mo 键合的氧在氧化反应中被消耗， Bi_2O_3 部分则起着氧进入催化剂入口的作用。

第 2 章已指出，在 V_2O_5 ， MoO_3 这些氧化物上，氧的配位数，金属—氧键长，并非对所有氧都等价。例如 V_2O_5 中与 V 原子配位的 5 个氧中，有一个是与 1 个 V 配位的双键氧。2.3.3 中已介绍了这种 $\text{V}=\text{O}$ 同催化活性的关系。Trifiro 等^[14] 观察了 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$ 系催化剂表面的 IR 反射谱，考察了表面上 Mo-O 的配位类型。为了确定 M-O，选择钼络合物为模型，比较了它们的 IR 吸收位置。他的结果是，在 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$ 系催化剂表面，有配位于 Mo 形成八面体配位的 MoO_6 形式，以及四面体配位的 MoO_4 形式。 MoO_6 的比例随催化剂中 Mo 含量增加而变大，在 $\text{Bi}/\text{Mo}=2$ 附近的高活性催化剂中， MoO_6 中的 6 个氧有 3 个是末端氧 (O_t)，即只与 1 个 Mo 结合的氧，将其表示为 $\text{Mo}(\text{O}_t)_3$ 。Trifiro 等认为 $\text{Mo}(\text{O}_t)_3$ 是烯烃氧化反应中的活性种，但这还不是肯定的结论。

在多相氧化反应中，金属氧化物催化剂的氧化还原状态是决定活性，选择性的重要因素。与此相关，很多情况下与其说是吸附氧不如说是晶格氧对反应更重要。根据作者等^[150]，Ven'yaminov 等^[151]，Fattore^[152]，Misono 等^[153]，用烯烃还原金属氧化物时，随着还原状态的变化，烯烃被氧化的活性，选择性发生很大变化。这被认为是还原状态变化时，表面晶格氧的浓度，反应性发生变化，由此伴随着被氧化物质的吸附性也受到影响。以下从还

原反应来讨论单组份氧化物晶格氧离子的还原性。

气相氧不存在时，让金属氧化物同丙烯反应（还原反应），一方面氧化物被还原（表4.9），另一方面由丙烯得到了各种氧化生成物。但是具体情况因金属氧化物及其还原程度而异，十分复杂。根据金属氧化物还原的程度，氧化物可分为两类：

1) 只有表面层被还原的氧化物



2) 还原进行到体相的氧化物

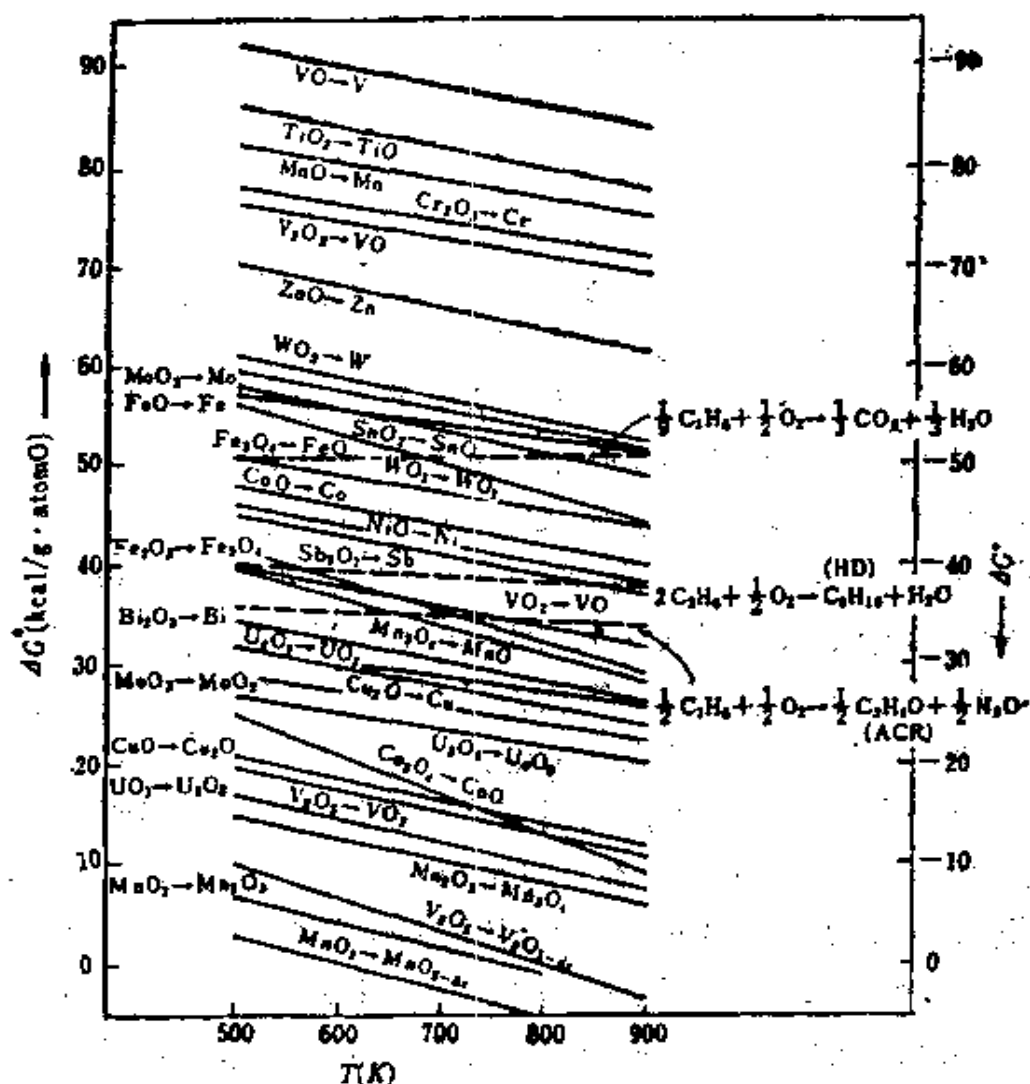
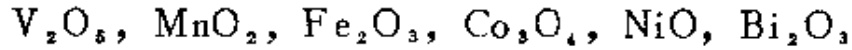
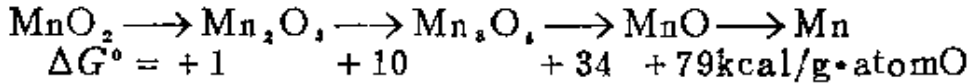


图 4.31 氧化物还原(左侧纵轴)及丙烯氧化(右侧纵轴)时相当1克原子氧的标准自由能变化



这一分类由金属氧化物热力学稳定性的差别而引起。即第一类氧化物中，晶格氧脱离所需要的标准自由能变化(ΔG°)，比起靠丙烯氧化补偿的那一部分要远远大得多，体相还原在热力学上困难(参见图4.31)，由此在还原反应中被利用的氧局限于表面残存的一部分吸附氧，以及伴随各种晶格缺陷生成的少量活性氧。相反在第二类金属氧化物中，热力学上有利于还原进行，包括体相晶格氧都被消耗掉，引起了向低价氧化物的相变。以 MnO_2 还原为例，453°C时的 ΔG° (kcal/g·atomO) 如下所列



另一方面，从丙烯氧化为 CO_2 ，苯及HD的自由能变化各为-51, -54, -48(kcal/g·atomO)，因此可以看到还原一直进行到生成 MnO ，再以后则不再进行。

只有表面层发生还原反应的氧化物，在表4.9上位于第1至第6。以 ZnO 的还原为例，还原时间(t_r)同反应生成物的关

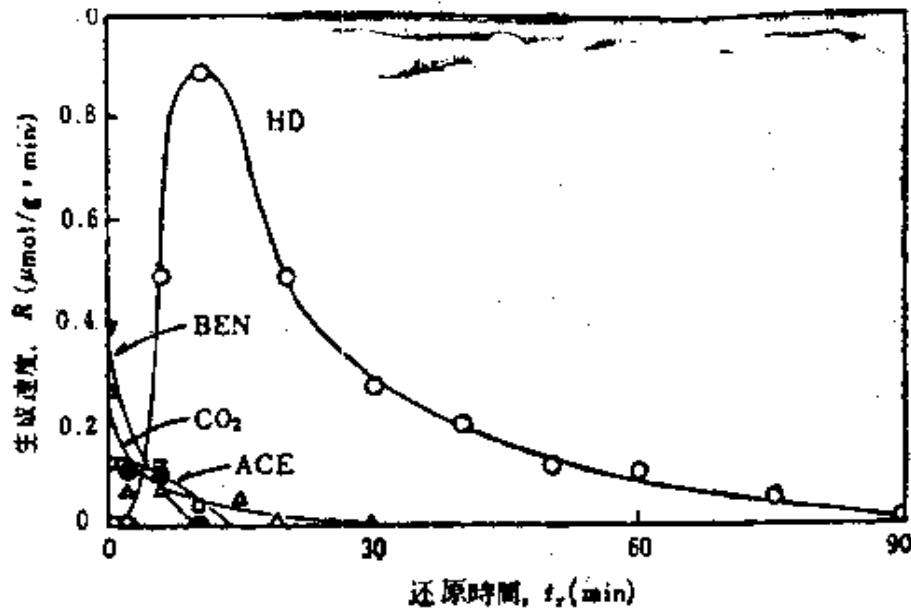


图 4.32 ZnO 被丙烯的还原. 还原温度 $T, 500^\circ\text{C}$, 接触时间 $W/F, 0.5\text{g}\cdot\text{Sec}/\text{cm}^3$, 丙烯分压 $P_{\text{C}_3\text{H}_6}, 0.15\text{atm}$

表 4.9 用丙烯还原金属氧化物*1

氧化物 (表面积 m ² /g)	还原温度 (°C)	氧化物的还原	还原反应中由丙烯得到的生成物**	还原开始时部分氧化生成物 (选择率%)
TiO ₂ (8.8)	525	表面 1 层以内	CO ₂ , CO, HD, ACE, BEN	HD(20), ACE(14), BEN(1)
Cr ₂ O ₃ (3.5)	550	表面 5 ~ 6 层	CO ₂ , CO, BEN, HD	(CO ₂ + CO) ≈ 100
ZnO (1.1)	500	表面 1 ~ 2 层	CO ₂ , CO, ACE, BEN, HD	BEN(32), ACE(16)
In ₂ O ₃ (6.2)	450	表面 1 层以内	BEN, CHD, HD	BEN(49), CHD(26), HD(22)
SnO ₂ (28.7)	500	同上	CO ₂ , CO, BEN, HD, CHD	BEN(19), HD(4), CHD(2)
WO ₃ (4.2)	500	同上	CO ₂ , CO, ACE, HD	ACE(9), HD(2)
V ₂ O ₅ (2.8)	400	→ V ₂ O ₄	CO ₂ , CO, ACE, BEN, HD	(CO ₂ + CO) ≈ 100
MnO ₂ (12.0)	453	→ γ-Mn ₂ O ₃ → Mn ₃ O ₄ → MnO	CO ₂ , CO, BEN, HD	(CO ₂ + CO) ≈ 100
Fe ₂ O ₃ (2.9)	400	→ Fe ₃ O ₄	CO ₂ , CO, ACE, BEN	ACE(3), BEN(1)
Co ₃ O ₄ (5.2)	400	→ CoO → Co	CO ₂ , CO, HD, BEN	(CO ₂ + CO) ≈ 100
NiO (23.5)	500	→ Ni	CO ₂ , CO	(CO ₂ + CO) ≈ 100
Bi ₂ O ₃ (0.4)	525	→ Bi	HD, CHD, BEN	HD(99)

*1 还原反应条件, 丙烯分压 PC₃H₆, 0.08~0.1atm, 接触时间 W/F, 1.0~2.0 g.sec/cm³.

*2 HD, 1,5-己二烯, CHD, 1,3-环己二烯, BEN, 苯, ACE, 丙烯。

系如图 4.32 示。丙烯氧化为 CO_2 和 CO 的生成速度在 $t_r = 0$ 时最大,随着 t_r 增加而单调减小。对部分氧化生成物丙酮(ACE), 苯(BEN), 1,5-己二烯(HD) 来说,随着 t_r 增加 BEN, ACE 生成速度减小, 而 HD 的生成速度开始增加, 经过一极大值后再减小。ZnO 的还原在还原率(α , 消耗的氧原子占全部晶格氧的比例) 约为 0.25% 时停止, 这相当于 ZnO 表面 1~2 层内的晶格氧。图 4.33 中以还原时间 t_r 之前所消耗的氧量 Y 作为还原度的标准, 标在横轴上, 列出了它与各生成物生成速度 (R) 的关系。值得注意的是其它氧化物上也有这种倾向, 即 BEN 在初期有较大的生成速度, 而 HD 在 Y 值更大一点的区域达到极大值。

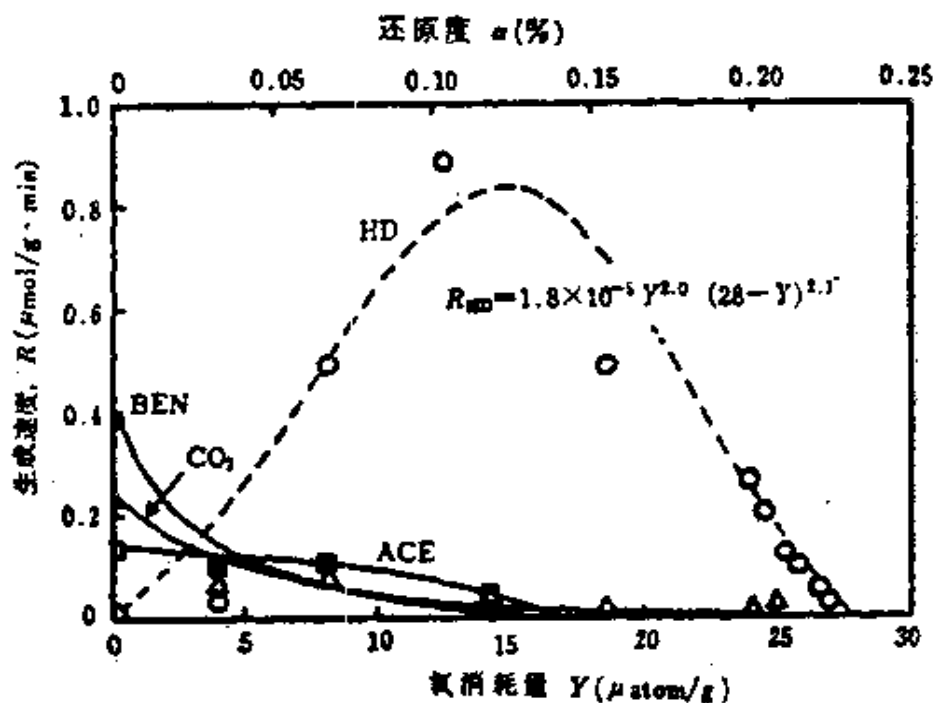


图 4.33 ZnO 被丙烯的还原。还原条件同图 4.32

还原反应进行到内部的氧化物上(表 4.9 下方的金属氧化物) 生成了低价氧化物。Bi₂O₃ 上的情况是以极高的选择性生成 HD, 并在还原初期有极大的生成率, 随后生成速度基本上不变直至氧化物还原成 Bi 为止。还原分阶段进行的例子如图 4.34 所示的 MnO₂。根据 X 射线衍射和还原率, 确证还原过

程是 $\text{MnO}_2 \rightarrow \gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Mn}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{MnO}$ 。还原反应在还原率约为 42% 时停止 (这接近于 MnO 的非计量组成 $\text{MnO}_{1.51}$)。

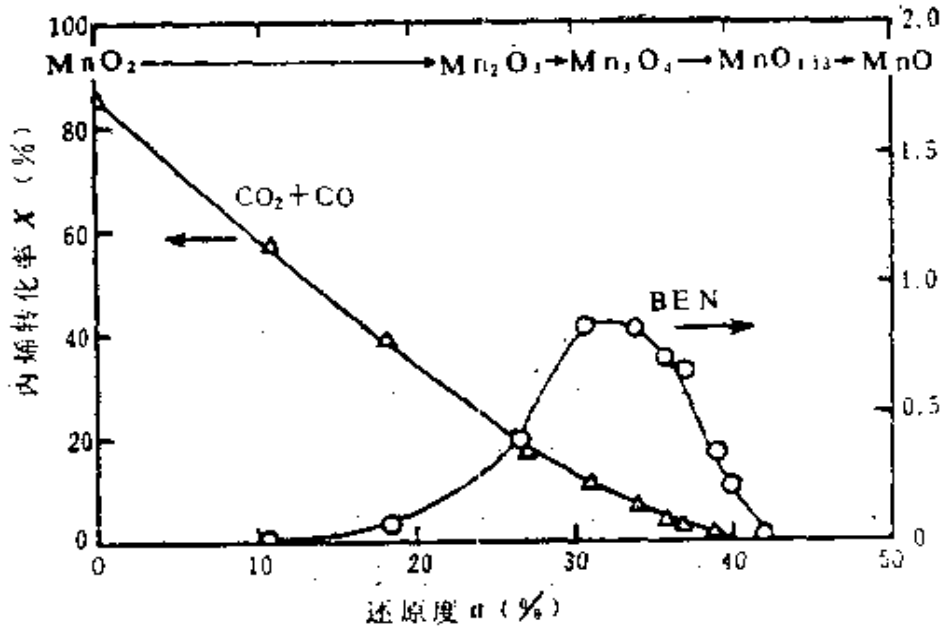


图 4.34 MnO_2 被丙烯的还原。还原温度 T : 453°C , 接触时间 W/F : $2.0\text{g}\cdot\text{s}/\text{ml}$, 丙烯分压 $P_{\text{C}_3\text{H}_6}$: 0.1atm 。

这时在丙烯的氧化生成物中, CO_2 和 CO 单调减少, 而 BEN 的生成率在还原率 25% (相当于 Mn_2O_3) 附近增大, 33% 附近 (相当 Mn_3O_4) 成为极大。这反映了 Mn_3O_4 是生成苯的活性物质, 并且也是一个有趣的催化剂结构变化同活性相关的例子。

丙烯在金属氧化物催化剂上的多相氧化, 多数按照氧化物的氧化还原机理进行。按照这种观点, 氧并不是从气相直接供给, 多相氧化反应也就是催化剂被还原的过程。图 4.35 以氧化物的生成热 $-\Delta H_f^\circ$ (相当每 1 克原子氧) 对金属氧化物晶格氧的反应活性 (还原时间 $t_r = 0$ 时, 单位面积氧化物上氧的消耗速度) 作图, $-\Delta H_f^\circ$ 越小氧的消耗速度越大, 反映了金属-氧键能影响着还原速度。这一关系与氧化反应中的所谓火山型序列很好地相对应, 反映了在气固多相氧化反应中, 氧化物的还原过程是一重要阶段*。

* 例如发现在 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$ 系催化剂上, 丙烯氧化的选择性和活化能在多相氧化和还原反应中都良好地一致。[15] *

作者在丙烯的气固多相氧化反应中，将金属氧化物分为表 4.10 所示的 4 类。可以看到上述还原反应中，与多相氧化对应最一致的是还原初期的活性和选择性，其中表 4.9 还原开始时的生

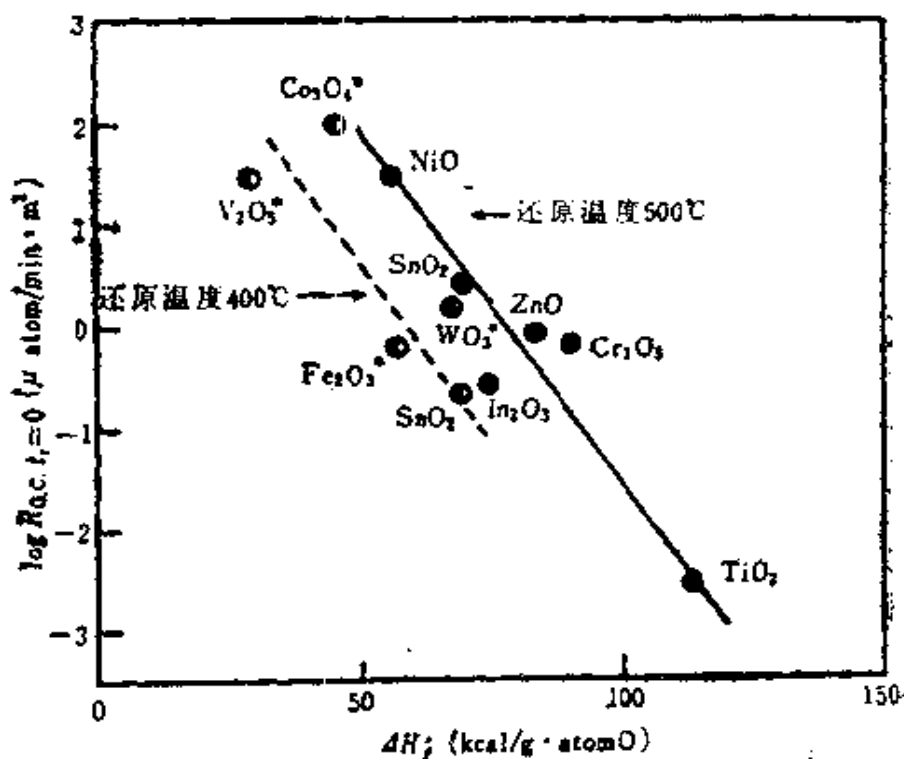


图 4.35 初期氧消耗速度同相当 1 克原子氧的氧化物生成热的相互关系。

• 表示 $MO_{-1} + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow MO_0$ 的反应热。

成物，以及表 4.10 上的生成 ($CO + CO_2$) 反应，对应于完全氧化。这一点也反映了催化剂的还原过程在多相氧化中有重要的意义。此外，在还原反应中生成物的选择性因还原度而发生很大变化，这揭示了即使在多相氧化反应的条件下，也存在着通过调节催化剂还原状态来提高选择性的可能。

4.3.5 被氧化物质的吸附中心和选择性 (根据还原反应的讨论)

表面只有几个原子层发生还原的金属氧化物上，丙烯部分氧化的选择性随还原程度而变化，这时值得注意的是部分氧化生成

表 4.10 各种金属氧化物上丙烯的氯化反应

(P_{C₃H₆}: 0.09atm, P_{O₂}: 0.18atm, T: 500°C)

氧化 物	表面积 (m ² /g)	接触时间* ¹ (m ² ·s/cm ²)	C ₃ H ₆ 转 化率(%)	选 择 率** (%)		
				CO + CO ₂	C ₃ H ₆ O	C ₆ H ₆
MnO ₂	(n) 1.55	30.8	25.0	76.4	25.1	0
Sb ₂ O ₃	(n) 1.66	32.0	25.0	63.3	16.3	0
V ₂ O ₅	(n) 1.37	0.121	25.0	81.8	14.2	0
A TiO ₂	(n) 1.67	20.4	25.0	85.8	12.0	0.3
Fe ₂ O ₃	(n) 3.05	0.174	25.0	86.9	12.2	t _r
SiO ₂	41.8	1.25	25.0	46.7	8.6	t _r
WO ₃	(n) 4.25	12.3	25.0	90.0	6.3	0.9
Al ₂ O ₃	(i)		4.3**	38.5**	42.1**	0**
ZnO	(n) 7.28	0.167	25.0	49.4	0.5	48.2
Bi ₂ O ₃	0.105	1.19	25.0	89.4	0	9.6**
B In ₂ O ₃	(n) 0.74	0.0029	25.0	93.4	0.8	4.1
SnO ₂	(n) 15.3	0.073	25.0	91.5	3.2	2.5**
Ga ₂ O ₃	(n) 13.6	0.243	25.0	83.9	0.9	2.0
CdO	(n) 2.13	1.12	25.0	98.5	3.8	0.1

续表 4.10

CuO ^{*1}	(n)	0.85	0.0021	25.0	92.5	3.8	0
Co ₃ O ₄	(p)	0.87	0.0012	25.0	96.2	2.2	0
C NiO	(p)	0.71	0.0085	25.0	75.7	2.3	0
MnO ₂	(p)	11.9	0.130	25.0	97.5	0.7	0
Cr ₂ O ₃	(p)	2.80	0.364	25.0	69.3	2.1	4.0 ^{*4}
GeO ₂	(n)	0.83	1.07	25.0	99.9	t _r	0
CaO	(n)	27.5	12.9	25.0	86.5	0	0
MgO	(i)			9.0 ^{*3}	94.0 ^{*3}	t _r ^{*3}	0 ^{*3}
D CeO ₂				8.3 ^{*3}	94.0 ^{*3}	t _r ^{*3}	0 ^{*3}
PbO ^{*6}	(p)			4.1 ^{*3}	69.5 ^{*3}	t _r ^{*3}	0 ^{*3}
Tl ₂ O ₃ ^{*6}	(n)			18.7 ^{*3}	96.7 ^{*3}	t _r ^{*3}	0 ^{*3}

*1 用这些接触时间转化率达到25%。

*2 除此外还有乙烯, 乙醛等生成。

*3 W/F = 2.0g·s/cm³时的结果。

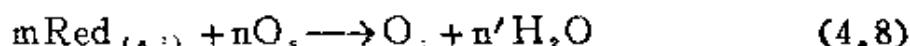
*4 对应1,5-己二烯的值。

*5 0.7对应1,5-己二烯, 1.8对应苯。

*6 这些氧化物在使用中一部分被还原。

物的生成速度通常在还原初期较慢，在中途显示出极大值。比较各种部分氧化生成物，发现消耗氧原子越少的生成物，其对应的生成极大值出现在还原度更高的地方。这反映了表面晶格氧的反应性、浓度变化以及被氧化物质的吸附状态互相关联。分析这件事要抓住这样一个现象：随着还原进行表面晶格氧浓度减少，同时作为丙烯吸附中心露出的金属离子浓度将要增加。

还原反应一般是



这里 $\text{Red}_{(s)}$ 是吸附的丙烯， O_s 是表面晶格氧， O_x 是氧化生成物， m ， n 是反应系数。如果表面反应 (4.8) 式是速度控制步，速度 R 为

$$R = k' [\text{Red}_{(s)}]^m [\text{O}_s]^n \quad (4.9)$$

这里 k' 是速度常数， $[\text{Red}_{(s)}]$ ， $[\text{O}_s]$ 各为吸附丙烯和晶格氧的浓度。设单位面积上全部中心数为 a ，时间 t 时这些中心被晶格氧占据的数目是 O_s 。（对应表面晶格氧浓度），那末 $[a - O_s]$ 对应此时露出表面的金属离子浓度。丙烯不是吸附在裸露金属离子上，就是吸附在表面晶格氧上，因此考虑下面两种情况：

1) 丙烯在露出表面金属离子上的 Langmuir 型吸附 ($P_{\text{C}_3\text{H}_6}$ 不变)

K 为吸附平衡常数，则速度 R_1 为

$$\begin{aligned} R_1 &= k' \left(\frac{KP_{\text{C}_3\text{H}_6}}{1 + KP_{\text{C}_3\text{H}_6}} \right)^m [a - O_s]^n [\text{O}_s]^n \\ &= k'_1 [a - O_s]^n [\text{O}_s]^n \quad (k'_1 \text{ 是常数}) \end{aligned} \quad (4.10)$$

由于还原超过一个原子层，因此怎样估价 $[\text{O}_s]$ 是一个问题，这里近似取做

$$[\text{O}_s] = (a/O_\infty)(O_\infty - Y) \quad (4.11)$$

即 $[\text{O}_s]$ 正比于还原终了时消耗的氧量 O_∞ 与 t 时消耗的氧量 Y 之差，也即正比于 t 时残余的氧量。常数项归纳整理后表示为 k_1 ，则由 (4.10) 和 (4.11) 式

$$R_1 = k_1 Y^m [O_\infty - Y]^n \quad (k_1 \text{ 是常数}) \quad (4.12)$$

这里 Y 是表示表面金属离子浓度的项, $(O_\infty - Y)$ 是表示表面晶格氧浓度的项, 反应物的生成速度 R_1 各与它们的 m , n 次方成正比。

2) 丙烯在表面晶格氧上的吸附 ($P_{C_3H_6}$ 不变) 生成速度 R_2 为

$$\begin{aligned} R_2 &= k' \left(\frac{KP_{C_3H_6}}{1 + KP_{C_3H_6}} \right)^m [O_s]^{m+n} \\ &= k_2 [O_s]^{m+n} \quad (k_2 \text{ 是常数}) \end{aligned} \quad (4.13)$$

同样采用 (4.11) 的近似关系, 得到

$$R_2 = k_2 (O_\infty - Y)^{m+n} \quad (k_2 \text{ 是常数}) \quad (4.14)$$

这时生成速度 R_2 与表面晶格氧浓度的 $(m+n)$ 次方成正比。

现在来看实验结果, ZnO 还原时 1,5-己二烯 (HD) 生成的解析结果如图 4.33 中的虚线和公式所示, 计算所得的虚线同实验点良好地一致。HD 的生成速度与代表表面金属离子浓度的 Y 项的 2 次方成正比, 基本上也与表面晶格氧浓度 $(O_\infty - Y)$ 的 2 次方成正比。由于解析关系符合 1)°, 可以认为生成 HD 时丙烯的吸附中心是露出表面的金属离子。

这一解析方法的正确性从 (4.10) 式对丙烯分压的依赖关系得到验证。实验结果 HD 的生成速度与丙烯分压的 2 次方成正比, 这可以理解为 (4.10) 中有 $1 \gg KP_{C_3H_6}$ 成立。这样由 (4.10) 式中丙烯分压级数与丙烯吸附中心的级数一致这一点, 证明了解析方法的正确性。ZnO 还原反应中 HD 的生成速度由是写为

$$R_{HD} = k' KP_{C_3H_6}^{2.1} Y^{2.0} (O_\infty - Y)^{2.1} \quad (4.15)$$

作者已经指出, 对 $Bi_2O_3-SnO_2$ 系, $Bi_2O_3-P_2O_5$ 系催化剂上丙烯的多相氧化反应, 根据动力学讨论 HD 生成按图 4.19 所示机理进行。根据还原反应的结果, 确证速度控制步是晶格氧将配位于金属离子上的两个丙烯分子上的 H 夺去的过程 (图 4.19 中 [I] \rightarrow [II])。

其次在 CO_2 的生成速度中丙烯的分压级数为零次。这可以理解为 $1 \ll KP_{\text{C}_3\text{H}_6}$ 。此外在图 4.33, 图 4.34 上, CO_2 的生成都随着氧消耗量 (Y) 的增加而单调减少。因此可以认为丙烯完全氧化时吸附在表面的晶格氧上, 服从机理 2)。

以上从解析金属氧化物的还原反应, 解释了氧化物催化剂的分类, 催化剂表面吸附中心的特性及吸附物质的反应性等。这说明解析金属氧化物的还原特性, 是判断氧化物催化剂功能的有用的新方法。

参 考 文 献

- [1] Green M, Lee M L. *Solid State Surface Sci.*, 1969, 1:133
- [2] Hochstrasser G, Antonini J F. *Surface Sci.*, 1972, 32:644
- [3] Benson G C, Claxton T A J. *Chem. Phys.*, 1968, 48:1356
- [4] 高石哲男: 日本物理学会誌. 1971, 26:476
- [5] Takaishi T, Sensui Y. *Surface Sci.*, 1970, 19:339
- [6] Henrich V E. *Surface Sci.*, 1976, 57:385
- [7] Heiland G, Kunstmann P. *Surface Sci.*, 1969, 13:72
- [8] Hoffman B. *Z. Physik.* 1967, 206:293
- [9] Kohl D, Henzler M, Heiland G. *Surface Sci.*, 1974, 41:403
- [10] Chung M F, Farnsworth H E. *Surface Sci.*, 1970, 22:93
- [11] Chang Shin-Chia, Marg P. *Surface Sci.*, 1974, 46:293

- [12] Fievmans L, Arijs E, Vernik J, Dervorst W M. *Surface Sci.*, 1973, 39:357
- [13] Henzler M. *Surface Sci.*, 1973, 36:109
- [14] Göpel W, Neuenfelder G. *Surface Sci.*, 1976, 55:362
- [15] Ellis W P. *J. Chem. Phys.*, 1968, 48:5695
- [16] Ellis W P. *Surface Sci.*, 1974, 45:569
- [17] Joyner R W, Lang B, Somorjai G A. *J. Catalysis*, 1972, 27:405
- [18] 森本哲雄. 触媒. 1976, 18:107. 化学. 1976;31:61
- [19] Little L H. *Infrared Spectra of Adsorbed Species*, Academic Press, 1966
- [20] Kiselev A V, Lygin V I. *Infrared Spectra of Surface Compound*, Halsted Press, 1975
- [21] Morimoto T, Nagao M, Tokuda F. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1968, 41:1533
- [22] Morimoto T, Yanai H, Nagao M. *J. Phys. Chem.*, 1976, 80:471
- [23] Dent A L, Kokes R J. *J. Phys. Chem.*, 1969, 73:3772, 3781
- [24] Atherton K, Newbold G, Hockey J A. *Discussions Faraday Soc.*, 1971, 52:33
- [25] Peri J B, Hannan R B. *J. Phys. Chem.*, 1960, 64:1526
- [26] Peri J B. *Phys. Chem.*, 1965, 69:211
- [27] Carter J L, Lucchesi P J, Corneil P, Yates D J C, Sinfeld J H. *J. Phys. Chem.*, 1965, 69:3070
- [28] Dunken H, Fink P. *Z. Chem.*, 1966, 6:194

- [29] Jones P, Hockey J A. *Trans. Faraday Soc.*, 1971, 67:2669
 Primet M, Pickat P, Bathien M V. *J. Phys. Chem.*, 1971, 75:1216
- [30] Zecchina A, Colluccia S, Guglieminotti E, Ghiotti G. *J. Phys. Chem.*, 1971, 75:2774
- [31] Galkin G A, Kiselev A V, Lygin V. *Trans. Faraday Soc.*, 1964, 60:431
- [32] Chapman I D, Hair M L. *J. Catalysis*, 1963, 2:145
- [33] Boehm H B. *Advan. Catalysis*, 1966, 16:179
- [34] 小笠原贞夫. 触媒. 1976, 18:124
- [35] 小沢昭弥. 电气化学. 1975, 43:618
- [36] Burwell R L Jr, Haller G L, Taylor K C, Reed J F. *Advan. Catalysis*, 1969, 20:1
- [37] Zecchina A, Colluccia S, Cerruti L Borello E. *J. Phys. Chem.*, 1971, 75:2783
- [38] Zecchina A, Colluccia S, Guglielminotti E, Ghiotti G. *J. Phys. Chem.*, 1971, 75:2790
- [39] Zecchin A, Guglielminotti E, Cerruti L, and Coluccia S. *J phys Chem.* 1972, 76, 571
- [40] Parry E P. *J. Catalysis*, 1963, 2:371
- [41] Parkyns N D. *J. Chem. Soc.*, 1976, 410
- [42] Nassoth F E. *J. Catalysis*, 1973, 30:204
- [43] Hall W H, Nassoth F. E. *J. Catalysis*, 1974, 34:41
- [44] 山田谷正子、加部利明、大场昌明、三木康郎. 日化. 1976, 227
- [45] 多羅间公雄. 触媒. 1973, 15:1
- [46] Gould E S, Rado M. *J. Catalysis*, 1968, 13:238

- [47] Golodov V A, Fasman A B, Sokolsky D V. Proc. 5th Intern. Congr. Catalysis, Florida, 1972; P. 453
- [48] Seiyama T, Yamazoe N, Hojo J. *J. Catalysis*, 1972; 24:173
清山哲郎、荒牧稔、竹山尚賢、山添昇。工化。1971, 74:672
- [49] Basolo F, Pearson R G. Mechanisin of Inorganic Chemistiy, John Viley & Sons, 1958
- [50] Dowden D A, Machenzie N, Trapnell B M W. *Proc. Roy. Soc. London, Ser. A*, 1956; 237:245
Dowden D A. *Catalysis Rev.*, 1971; 5:1
- [51] Haber J, Stone F S. *Trans. Faraday Soc.*, 1963; 59:192
- [52] Jongepier P, Schuit G C A. *J. Catalysis*, 1964; 3:464
- [53] Siegel S. *J. Catalysis*, 1973; 30:139
- [54] Osborn J A, Jordine F H, Young J F, Wilkinson G. *J. Chem. Soc.*, 1966; A:1771
Jordine F H, Osborn J A, Wilkinson G. *ibid*, 1967; A:1574
- [55] Tanaka K, Nihira H, Ozaki A. *J. Phys. Chem.*, 1970; 40:4510
- [56] Takeuchi A, Tanaka K, Toyoshima I, Miyahara K. *J. Catalysis*, 1975; 40:94, 101
- [57] Mol J C, Moulijin J A, Boelhower O. *J. Catalysis*, 1968; 11:87
Crain D L. *ibid*, 1969; 13:110
- [58] Mango F D. *Advan. Catalysis*, 1969; 20:291

- [59] Beebe R A, Dowden D A. *J. Am. Chem. Soc.*, 1938, 60:2912
- [60] Eischens R P, Pliskin W A, Low M J D. *J. Catalysis*, 1962, 1:80
- [61] Ugo R. *Catalysis Rev.*, 1975, 11:225
- [62] Noto Y, Fukuda K, Onishi T, Tamaru K. *Trans. Faraday Soc.*, 1967, 63:2300, 3072, 3081
- [63] Cormer W C, Kokes R J. *J. Phys. Chem.*, 1969, 73:2436
- [64] 服部英. 触媒. 1976, 18:138
- [65] 诸冈良彦. 石油学会誌. 1973, 16:600, 709, 785
- [66] Dent A L, Kokes R J. *J. Am. Chem. Soc.*, 1970, 92:6709, 6718; *Advan. Catalysis*, 1972, 22:1
- [67] Moro-oka Y, Otsuka M, Ozaki A. *Trans. Faraday Soc.*, 1971, 67:877
- [68] Naito S, Kondo T, Ichikawa M, Tamaru K. *J. Phys. Chem.*, 1972, 76:2184
- [69] 官田寿、秦和男、川崎昭治、窪川裕. 触媒. 1976, 18:36
- [70] Kugler E L, Gryder J W. *J. Catalysis*, 1976, 44:126
- [71] Sakamoto T, Egashira M, Seiyama T. *J. Catalysis*, 1970, 16:407
Sakamoto T, Egashira M, Seiyama T, Aso I. *ibid.*, 1972, 24:76
- [72] Seiyama T, Uda T, Mochida I, Egashira M. *J. Catalysis*, 1974, 34:29
- [73] Matsuura I, Schuit G C A. *J. Catalysis*, 1971, 20:19, 1972, 25:314

- Matsuura I. *ibid.*, 1974, 33:420
- [74] Matsuura I. *J. Catalysis*, 1972, 35:452
- [75] Matsuura I. 6th Intern. Congr. Catalysis. London. Preprint No. B21, 1976
- [76] Arai H, Take J, Saito Y, Yoneda Y, *J. Catalysis*, 1967, 9:146; *ibid.*, 1968, 10:128
- [77] 田丸謙二編。反応速度と触媒。技報堂。1973
- [78] Yamaguchi T, Tanabe K. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1974, 47:424
- [79] 田部浩三。触媒のはたらき。化学同人, 1974
- [80] 清山哲郎、持田勲。有機化学工業における触媒 (化学総説 No.3) 。東京大学出版会, 1973:131
- [81] Nondek L, Sedlacek, *J. Catalysis*, 1975, 40:34
Nondek L, Kraus M. *ibid.*, 1975, 40:40
Nondek L, Mihajlova D, Andreev A, Parazov A, Kraus M, Shopov D. *ibid.*, 1973, 40:46
- [82] 田坂旭。触媒。1973, 15:155
- [83] 西崎忠夫、田部浩三。触媒。1972, 14:138。1973, 15:94
- [84] Sachtler W M H, Dorgelo G J H, Fahrenfort J, Voorhoeve R J H, Proc. 4th Intern. Congr. Catalysis, Moscow, 1968:454
Sachtler W M H. *Catalysis Rev*, 1970, 4:27
- [85] 斉藤海三郎、田部浩三。日化。1973:1845; 1974:1014
- [86] Meriaudeau P, Breysse M, Claudel B. *J. Catalysis*, 1974, 35:184
- [87] Clanke TA, Mason R, Tescari M. *Proc. Roy. Soc. London, Ser. A*, 1972, 331:321
- [88] Tanaka K, Blyholder G. *J. Phys. Chem.*, 1972,

76:1807

- [89] 田中虔一. 触媒. 1975, 17:141
- [90] Kazusaka A, Lunsford J H. *J. Catalysis*, 1976, 45:251
- [91] 荒井弘通. 表面. 1976, 14:427
- [92] Lunsford J H. The Catalytic Chemistry of Nitrogen Oxides (ed. R. L. Klimish and J. G. Larson). Plenum Press, 1975:3
- [93] Arai H, Tominaga H. *J. Catalysis*, 1976, 43:131
- [94] Yao H G, Shelef M, The Catalytic Chemistry of Nitrogen Oxides (ed. R. L. Klimish and J. G. Larson). Plenum Press, 1975:45
- [95] London J W, Bell A T. *J. Catalysis*, 1973, 31:96
- [96] Niiyama H, Echigaga E. *J. Catalysis*, 1975, 38:238
- [97] Zecchina A, Garrone E, Morterra C, Coluccia S. *J. Phys. Chem*, 1975, 79:978
- [98] Peri J B. *J. Phys. Chem*, 1974, 78:588
- [99] Kugler E L, Kokes R J, Gryder J W, *J. Catalysis*, 1975, 36:142
Kugler E L, Gryder J W. *ibid*, 1975, 36:152
Kugler E L, Kadet B, Gryder J W. *ibid*, 1976, 41:72
- [100] Borekov G K. *Discussions Faraday Soc*, 1966, 41:263
- [101] 清山哲郎. 分析机器, 1976, 14:536, 化学, 1974, 29:670
- [102] Lunsford J H. *Catalysis Rev*, 1973, 8: 135

- [103] Miller D J, Hanemann D. *Phys. Rev.*, 1971, 3:2918
- [104] Vedrine J. C, Naccache C. *J. Phys. Chem.*, 1973, 77:1606
- [105] Tench A J, Holrog P J. *Chem. Commun.*, 1968;471
- [106] Tench A J, Lawson T. *Chem. Phys. Letters.*, 1971; 8:177
- [107] Naccache C, Meriaudeau P, Che M, Tench A J. *Trans. Faraday Soc.*, 1971, 67:507
- [108] Meriaudeau P, Naccache C, Tench A J. *J. Catalysis.*, 1971, 21:208
- [109] Che M, Kibblewhite J F J, Tench A J, Dufaux M, Naccache C. *Trans Faraday Soc.*, 1973, 69:857
- [110] Tench A J, Lawson T. *Chem. Phys. Letters.*, 1970, 7:459;
Williamson W B, Lunsford J H, Naccache C. *ibid.*, 1971, 9:33
- [111] Wong N B, Lunsford J H. *J. Chem. Phys.*, 1971, 55:3007
- [112] Shvets V A, Kazansky V B. *J. Catalysis.*, 1972, 25:123
- [113] Shelimov B N, Naccache C, Che M. *J. Catalysis.*, 1975, 37:279
- [114] Wong N B, Taarit Y B, Lunsford J H. *J. Chem. Phys.*, 1974, 60:2148
- [115] 岩本正和、与田幸广、江头诚、清山哲郎. *触媒.* 1975, 17:144

- [116] 与田幸广、岩本正和、山添昇、清山哲郎。第37回触媒讨论会A予稿集。1975:124
- [117] Morrison S R, *Advan. Catalysis*, 1955, 7:259
Morrison S R, Bonnelle J P, *J. Catalysis*, 1972, 25:416
- [118] Codell M, Gisser H, *J. Phys. Chem.*, 1968, 72, 2460
- [119] Kokes R J, *J. Phys. Chem.*, 1962, 66:99
Proc. 3rd Intern. Congr. Catalysis, Amsterdam, 1964:484
- [120] Hausman A, *Physik Z.* 1970, 237:86
- [121] Kasai P H, *Phys. Rev.* 1963, 130:989
Muller K A, Schneider J, *Phys. Letters*, 1963, 4:288
- [122] Iwamoto M, Yoda Y, Egashira M, Seiyama T, *J. Phys. Chem.*, 1976, 80:1989
- [123] Misono M, Ochiai E, Saito Y, Yoneda Y, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1967, 29:2685
- [124] Seiyama T, Egashira M, Iwamoto M, Some Theoretical Problems of Catalysis (ed. Kwan T, Boreskov G K, Tamaru K), University of Tokyo Press 1973:35
Seiyama T, Yamazeo N, Egashira M, Proc. 5th. Intern. Congr. Catalysis, Florida, 1972:997
- [125] Naccache C, *Chem. Phys. Letters*, 1971, 11:323
- [126] Wong N B, Lunsford J H, *J. Chem. Phys.* 1972, 56:2664
- [127] Kilty P A, Rol N C, Sachtler W M H, Proc. 5th. Intern. Congr. Catalysis, Florida, 1973:929

- [128] Czanderna A W, Chen S C, Biegen J B. *J. Catalysis*, 1974, 33:163
- [129] Rovida G. *J. Phys Chem.* 1976, 80:150
- [130] Clarkson R B, Cirilbe A C. *J. Catalysis*, 1974, 33:392
- [131] Kumer J T. *J. Phys. Chem.* 1959, 63:460
- [132] Tanaka S, Yama Shina T. *J. Catalysis*, 1975, 40:140
- [133] Imre L. *Ber Bunsenges, Physik. Chem.*, 1968, 72:863
- [134] 鹿川修一、徳承榮之、清山哲郎。工化。1968, 71:775
Vol Yu Ts, Shishakov N A, *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Otd. Khim. Nauk*, 1962:586, *ibid. Ser. Khim.* 1963:1920; Shishakov N A, Nozarova R I. *ibid.* 1967:512
- [135] Kilty P A, Sachtler W M H. *Catalysis Rev.* 1974, 10:1
- [136] Hucknell D J. *Selective Oxidation of Hydrocarbon*. Academic Press. 1974:6
- [137] 鹿川修一、河野健一、二田穂積、清山哲郎。工化, 1971, 74:819
- [138] Herzog W. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 1970, 74:216
- [139] Force E L, Bell A T. *J. Catalysis*, 1975, 38:440; 1975, 40:356
Sato N, Seo M. *ibid.* 1972, 24:224.
- [140] Boreskov G K. *Advan. Catalysis*, 1964, 15:285
- [141] Winter E R S. *J. Chem. Soc.* A-1968:2889, A-1969:1832

- [142] Nováková J. *Catalysis Rev.* 1970, 4:77
- [143] Boreckov G K, Popovskii V V, Sazanov V A. Proc. 4th. Intern. Congr. Catalysis, Moscow. 1968:439
- [144] Gelbstein A I, Strova S S, Kakshi Yu M, Mischenko Yu A. Proc. 4th. Intern. Congr. Catalysis, Moscow, 1968:297
- [145] Kenlks G W. *J. Catalysis*, 1970, 19:232
- [146] Wragg R D, Ashmore P R, Hockey J A. *J. Catalysis*, 1971, 22:49
- [147] Otsuka T, Miura H, Morikawa Y, Shirasaki T. *J. Catalysis*, 1973, 36:240
- [148] 正井満夫、土井秀樹。触媒学会小讨论会，多成分系酸化物触媒における成分の役割。福岡。1976
- [149] Mitchen P C H, Trifiro F. *J. Chem Soc A-1970:3183*
- [150] a) 江头诚、住江久欣、坂本光久、清山哲郎。工化，1970, 73:860
b) 麻生功、中尾正史、江头诚、山添昇、清山哲郎。触媒，1976, 18:106
- [151] Shchukin V P, Venyaminov S A, Boreckov G K. *Kinetika i Kataliz*, 1971, 12:547
- [152] Fattoere V, Fuhrman Z A, Manara G, Notari B. *J. Catalysis*, 1975, 37:215
- [153] Misono M, Nozawa Y, Yoneda Y. Proc 6th Intern Congr. Catalysis, London, Preprint, 1976: No. A29
- [154] 牧岛象二ほか著。触媒工業化学(近代工業化学8)。朝仓书店，1969:91
- [155] 小林正茂、小林晴夫。触媒，1976, 18:23

5 加入第二、第三组份时催化剂性质的改变

5.1 催化剂活性的改变

5.1.1 添加第二组份的效果

单组份金属氧化物作为催化剂使用的情况很少。浏览一下专利中的实用催化剂，三组份，四组份甚至七组份的催化剂并不罕见。是否这些添加剂都对提高活性、选择性有贡献是值得疑问的。但是一定有某种成份起了显著的效果。这种效果的表现机理正是问题的关键。向金属氧化物中添加第二组份时，根据第一及第二组份金属氧化物的性质，添加量和制备方法，金属氧化物会形成各种状态或者形态。例如两者的物理混合物，微晶混合物，具有一定组成的化合物乃至复合氧化物，固溶体，无定形状态，液体，偏析或者覆盖膜的生成等。虽然催化剂形成这样多种的形态，但是即使简单的物理混合物或者微晶混合物也能表现出活性，这在双功能催化剂中尤为显著。覆盖膜的形成也常常具有重要意义，合成酮的 $\text{SnO}_2\text{-MoO}_3$ 系催化剂的表层结构即是如此^[1]。此外用于烯烃氧化的催化剂 $\text{Me}^{\text{I}}\cdot\text{Me}^{\text{II}}\text{BiMo}_{12}\text{O}_{42}$ ，根据 X 衍射和 XPS 的结果，催化剂粒子的中心部分(核)是 $\text{Me}^{\text{II}}\text{MoO}_4$ ，它的外面是钼酸铁，表层则是钼酸铋。本章中将从对催化作用的效果这一方面来整理说明这些问题。

添加第二组份会影响第一组份的物理化学性质，因此催化活性或者选择性必然会出现变化。在金属氧化物催化剂中加入第二组份时，产生的效应列举如下

- 1) 单纯载体效应 (5.1.1)
- 2) 催化剂结构或者活性种的稳定化 (5.6)
- 3) 二元或者多元功能 (5.5)
- 4) 基元反应中的双功能作用 (5.1.2)
- 5) 酸碱性的表现和调节 (5.1.3) (5.3) (5.4)
- 6) 氧离子等反应活性种的移动性效应 (5.1.4)
- 7) 控制氧化还原特性 (5.2.1)
- 8) 控制键合状态和电子状态
- 9) 控制和改变电子状态, 配位状态, 吸附特性和反应性, 促进电荷的移动。

10) 在氧化还原循环中起作用。

此外还有一些, 这些分类彼此之间相关, 多少带有任意性。虽然关于添加效果的研究为数很多, 但是明确这一效果究竟怎样表现的研究较少, 不清楚的占多数。以下各节中将结合几个反应例子来叙述, 这里只简单提一下 1) 和 3)。

单纯载体效应: 制备金属氧化物催化剂时, 通常包括在比使用温度高的温度下的焙烧工艺。一般它的比表面为每克催化剂几十平方米以下。这样从经济性出发, 应附载在比表面积大的载体上以增大有效表面积。这种并不影响主反应的情况称为单纯载体效应。此外, 用于制造氯乙烯单体的氯化铜-氯化钾催化剂, 用于煤高压水蒸气化的碳酸钠催化剂等。是为了避免腐蚀装置而附载在多孔载体上; 在液相均相系中, 为了分离生成物而把催化剂附载在多孔载体上; 为了防止由于反应放热造成温度上升, 将催化剂成份附载稀释化, 在这些情况下载体的作用都只限于字面上的意义。但是对金属氧化物附载催化剂, 当附载率减少时, 载体将会表现出各种影响, 这将在 5.6 节中叙述。

双功能和多功能催化剂: 反应由几个反应依次组成, 催化剂具有促进其中 2 个或 2 个以上反应阶段的功能, 则称为双功能或多功能催化剂, 这将在 5.5 中叙述。

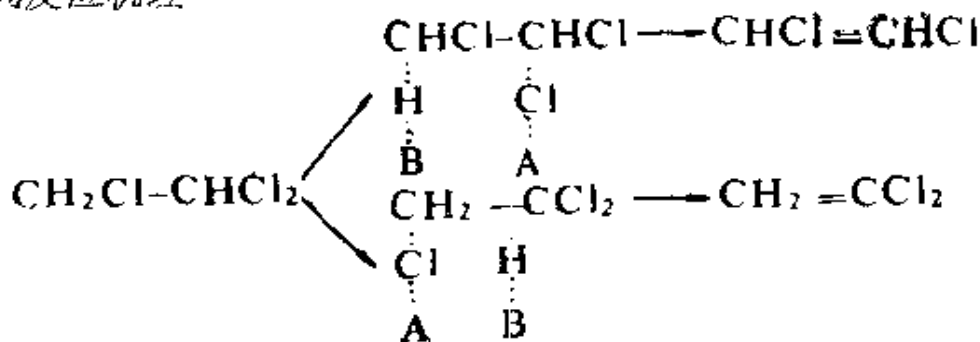
表 5.1 脱氯化氢反应的生成物分布^[1,2,5]

反应试剂	假想中间体	生成物	Al ₂ O ₃	SiO ₂ -Al ₂ O ₃	KOH/SiO ₂	选择率 (%) [反式/顺式]
1,1,2-三 氯乙烷	$\begin{array}{c} \text{H}-\text{CCl}-\text{CCl}-\text{H} \\ \vdots \\ \text{ACl} \quad \text{HB} \end{array}$	顺式 CHCl=CHCl	69.1	85.6	6.0	[1.50]
	$\begin{array}{c} \text{Cl}-\text{CCl}-\text{CH}-\text{H} \\ \vdots \\ \text{HB} \quad \text{ACl} \end{array}$	反式 CHCl=CHCl	[0.14]	[0.17]	8.8	
	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \vdots \\ \text{HB} \quad \text{ACl} \end{array}$	CCl ₂ =CH ₂	21.4	微量	85.2	
1,2-二氯 丙烷	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \vdots \\ \text{CCl} \quad \text{CH}-\text{CH}_2 \\ \vdots \\ \text{HB} \quad \text{ACl} \end{array}$	顺式 CHCl=CHCH ₃	89.1	50.3	30.2	[1.44]
	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \vdots \\ \text{HB} \quad \text{ACl} \end{array}$	反式 CHCl=CHCH ₃	[0.07]	[0.21]	43.4	
	$\begin{array}{c} \text{H}-\text{CH}-\text{CCl}-\text{CH}_2 \\ \vdots \\ \text{ACl} \quad \text{HB} \end{array}$	ClH ₂ =CClCH ₃	2.6	微量	26.4	
1,2-二氯 丁烷	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}-\text{CH}-\text{H} \\ \vdots \\ \text{ACl} \quad \text{HB} \end{array}$	→ CH ₂ ClCH=CH ₂	5.1	39.2	微量	
	$\begin{array}{c} \text{H}-\text{CCl}-\text{CH}-\text{C}_2\text{H}_5 \\ \vdots \\ \text{HB} \quad \text{ACl} \end{array}$	顺式 CHCl=CHC ₂ H ₅	72.3	12.8	25.9	[1.48]
	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \vdots \\ \text{HB} \quad \text{ACl} \end{array}$	反式 CHCl=CHC ₂ H ₅	[0.13]	[0.31]	38.4	
	$\begin{array}{c} \text{H}-\text{CH}-\text{CCl}-\text{C}_2\text{H}_5 \\ \vdots \\ \text{ACl} \quad \text{HB} \end{array}$	→ CH ₂ =CClC ₂ H ₅	3.5	4.0	35.6	
	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_2 \\ \vdots \\ \text{ACl} \quad \text{HB} \end{array}$	顺式 CH ₂ ClCH=CHCH ₂	7.8	26.0		
	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \vdots \\ \text{ACl} \quad \text{HB} \end{array}$	反式 CH ₂ ClCH=CHCH ₂	7.2			

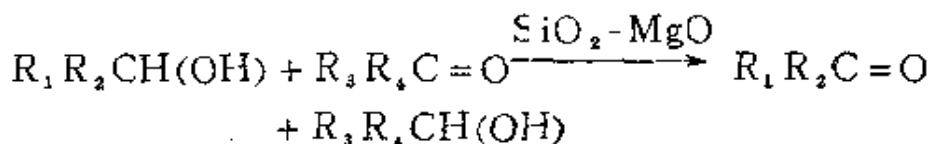
5.1.2 基元反应中表现的双功能

同上述双功能催化剂不一样，有时在催化反应的1个反应过程中，催化剂同时表现出两种功能，例如同时与催化剂酸中心和碱中心相关的反应。对卤代烷链烃的脱卤化氢反应，根据反应中间物稳定性的差别，反应在固体酸催化剂上经过正碳离子，在固体碱催化剂上经过负碳离子；而在 Al_2O_3 这样具有适当强度酸中心和碱中心的催化剂上，反应将在酸中心(A)上脱去卤，在碱中心(B)上脱去氢，协同进行。这可视为是在催化剂表面上完成的有机化学中的推-拉效应(push-pull)^[125]。因此在 Al_2O_3 上生成物的分布同典型的固体酸固体碱，即 $SiO_2-Al_2O_3$ ， $KOH-SiO_2$ 上的分布不一样(表5.1)。

协同反应机理

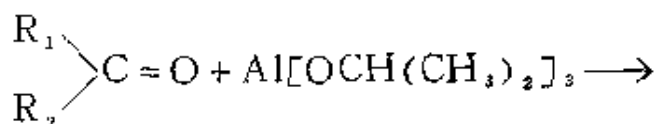


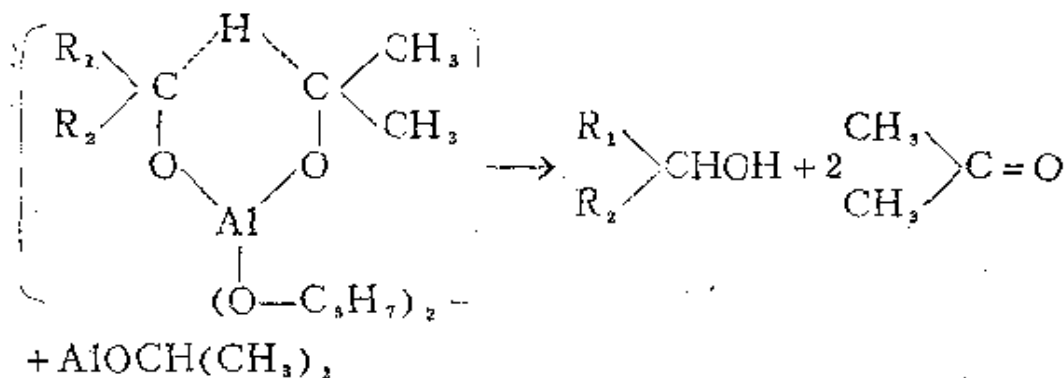
SiO_2-MgO 催化剂上醇与酮反应脱氢也是这方面的例子。这个反应一般写作



并认为反应进行的路线与Meerwein-Pondorf反应类似，经过下面酮配位在异丙氧基铝一侧的环状中间物，即酮配位在催化剂的酸中心上，醇配位在碱中心上，机理中包括了 H^- 的移动。

Meerwein-Pondorf-Verley还原反应是





组成不一样的 $\text{SiO}_2\text{-MgO}$ 催化剂上，乙醇或者 2-丁醇与酮反应脱氢的活性如图 5.1 示^[2]。同催化剂的酸量和碱量（图 5.2）对比，可见乙醇-酮系的活性同催化剂的碱性很好相关，而 2-丁醇-酮系的活性在 MgO 含量较高的组成中达到最大值。这被解释为在前者中，与碱中心相关的乙醇活化是反应的控制步，而在后者中按协同机理进行反应，在酸中心和碱中心比例适当时，产生了最高活性^[2]。

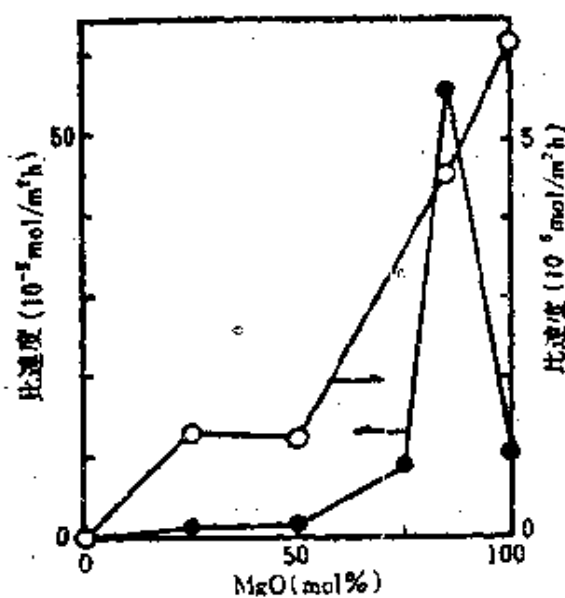


图 5.1 $\text{SiO}_2\text{-MgO}$ 催化剂上乙醇及 2-丁醇依靠酮的脱氢反应^[2]
 —○—乙醇-酮 (200°C),
 —●—2-丁醇-酮 (140°C)

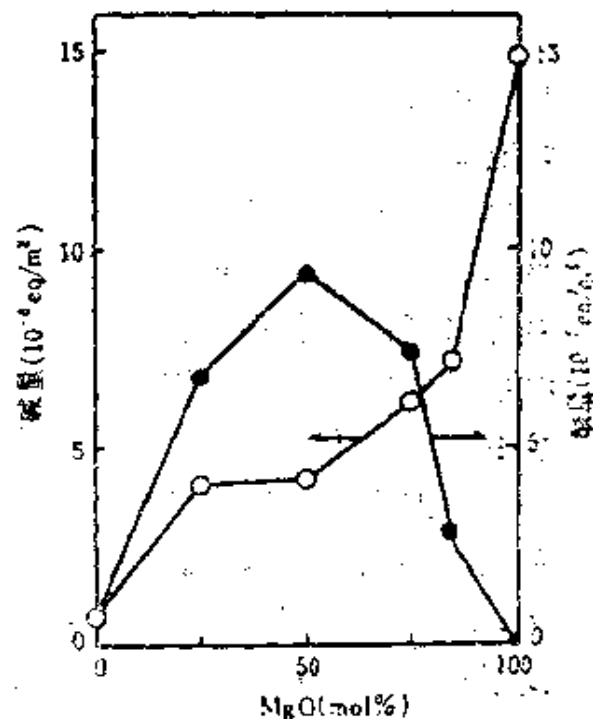


图 5.2 $\text{SiO}_2\text{-MgO}$ 系中的酸量和碱量^[2]
 —○—酸量 (200°C 吡啶的吸附量)
 —●—碱量 (300°C 时 BF_3 的吸附量)

上述考虑中，反应的速度控制步同酸性及碱性相关。除此外，也可以将酸性、氧化活性等几个因素结合起来考虑。在改变催化剂性质以求提高活性和选择性时，讨论这些因素的组合效果是一个基本工作。在 5.4 节中将要叙述催化剂酸性同氧化活性的组合效果。

5.1.3 酸碱性的控制

为了调整催化剂的酸碱性，在金属氧化物中添加碱性氧化物或酸性氧化物形成混合氧化物，这方面的例子已屡见不鲜。碱金属氧化物等可以中和酸中心，或者位于酸中心附近，由于它的给电子性质而降低了酸性。 P_2O_5 ， As_2O_5 等的添加效果正好与此相反。但是，在金属氧化物中加入其它氧化物时，添加效果不一定都这样单纯（参见 5.3）。

添加 K_2O 等中和酸中心时，换一种看法就是酸中心被中毒了。如果酸中心上有某种副反应进行，那末它被抑制，因此有可能提高主反应的选择率（称为选择性中毒）。这方面的例子可以举出氧化铬-氧化铝，它是丁烷脱氢为丁烯及环己烷脱氢反应的有效催化剂，添加 K_2O 等碱金属氧化物后提高了它的活性。按照 Bridges^[3]，在氧化铬-氧化铝催化剂中存在着 Al_2O_3 上的酸中心和氧化铬上的脱氢活性中心，加入 K_2O 后消耗了酸中心，抑制了异构化反应，结果提高了脱氢活性。此外在酸中心上还会发生碳的析出，这样添加后也有抑制碳析出的效果。

根据情况添加各种金属氧化物时，杂多酸的生成会引起酸性变化（参见第 2 章）。用于苯氧化为顺丁烯二酸酐的 V_2O_5 - MoO_3 - P_2O_5 催化剂上，当组成近似为 P/Mo 比为 1/12 时，得到了长期稳定的催化剂^[4]，这表明催化剂制备时形成了 $PMo_{11}O_{40}$ 等。杂多酸阴离子中 Mo 的一部分可以被 W 置换，此时将引起杂多酸酸强度的变化。多组份催化剂包含许多能够形成杂多酸中杂原子和多酸阴离子的元素，因此在复合氧化物催化剂的酸碱特性上，必须注意它是否形成了杂多酸还是其它的复合氧化物。

据尾崎等报道, NiO 对乙烯同 H₂ 交换反应显示活性, 在其上加入 SiO₂ 后将会产生酸性, 随着提高催化剂抽空处理的温度, 由于催化剂的脱水其酸性增大, 此时产生了乙烯二聚化活性^[5]。这种同第二组份金属氧化物结合后表现出固体酸性的机理, 将在后面叙述。

5.1.4 对氧离子等反应活性种移动性的影响

氧化反应中, 金属氧化物催化剂将氧给予吸附的被氧化物质, 或者表面氧从被氧化物质夺取 H 后成为 OH⁻, 因此认为氧化物中氧的移动性将影响氧化反应的活性和选择性。氧的移动(扩散)有金属氧化物表面上的移动(包括晶界扩散)和体内的移动, 在考虑移动效应时必须区分与反应相关的氧种是表面吸附氧还是晶格氧。

第一过渡金属氧化物上异丁烯的完全氧化反应中, 吸附氧是活性种, 异丁烯反应级数基本是零次, 氧约为 0.5 次^[6]。考虑吸附氧的表面反应是速度控制步, 这时它在表面的移动性很重要, 氧的移动性增大相当于吸附氧的有效浓度增大, 结果增大了反应速度即提高了活性。

考察与晶格氧相关的高活性催化剂, 氧的反应级数变为零。在 Bi₂O₃-MoO₃ 系催化剂上, 用气相 ¹⁸O 氧化丙烯, 根据生成物(丙烯醛, CO₂)中的 ¹⁸O 的浓度分布研究, 氧离子在催化剂中的移动度相当大^[7,8]。Bi₂O₃-MoO₃ 系中存在着 α 相 (Bi/Mo = 2/3), β 相 (Bi/Mo = 2/2), γ 相 (Bi/Mo = 2/1), 根据 Schuit^[9], 丙烯氧化为丙烯醛的催化活性序列是 γ > β > α。Ruckenstein^[10] 测定了这三种催化剂上 O²⁻ 离子的扩散系数, 它的序列与催化活性序列一致。Keulks 等^[11,12] 也得到了钼酸盐催化剂的氧化活性同 O²⁻ 离子扩散系数间的直线关系。如图 5.3 示。图中纵轴是丙烯氧化为丙烯醛和 CO₂ 时氧的消耗速度, 它们由此推定, 与部分氧化, 完全氧化两个反应相关的氧都是晶格氧。但是支配选择性的因素还不能确定。对于部分氧化反应可以

这样来考虑，由于生成丙烯醛的控制步是氧离子从丙烯中夺去第一个氢，当氧离子的移动度变大，反应中有效氧离子的浓度也变大了。此外向 V_2O_5 中添加 K_2SO_4 等碱金属硫酸盐，会提高这一催化剂上 SO_2 氧化和由萘生成无水磷苯二甲酸的活性。表 5.2 列出 V_2O_5 上以及添加 10% 摩尔碱金属硫酸盐后，催化剂氧同气相氧的同位素交换反应速度^[11]，除了 Li 盐添加效果较小外，其它 4 种盐添加后显著增加了交换速度。已知 K_2SO_4 、 Rb_2SO_4 、 Cs_2SO_4 同 V_2O_5 能够生成化合物，但是碱金属硫酸盐自身并没

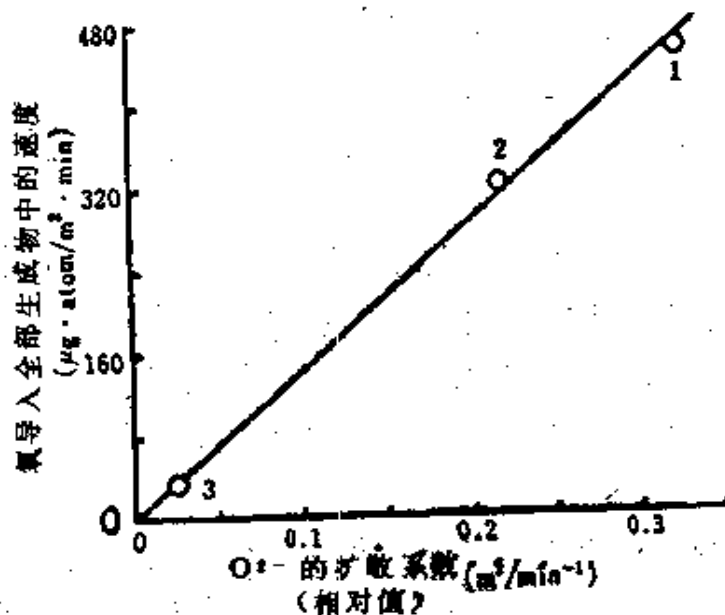


图 5.3 O^{2-} 的扩散系数同丙烯的氧化活性 (430°C)^[11]
1: Bi_2MoO_6 , 2: $Bi_2Mo_3O_{11}$, 3: $\alpha\text{-CoMoO}_4$

有交换活性^[12-15]，由此推定这些化合物中氧离子的移动性变大了。这里又一次反映出移动性的增大同氧化活性的增大相互关联。

氧化催化剂中，例如双功能催化剂上，可以观察到烯烃的吸附形式在表面上有相当大的移动性。另外从烯烃产生的 π -烯丙基解离吸附种。发生二聚反应的选择率高达 70%，由此也看出它在表面上的移动性良好，在吸附中心上分子有较大的旋转等自由度。氢吸附时有溢出现象，此外众所周知在金属-金属氧化物之

间吸附氢很容易贮存和移动，但是不饱和烃加氢时氢分子仍然保持分子同一性，由此来看，催化剂上也存在着活性中心密度小*，吸附种移动困难的情况。

表 5.2 V_2O_5 ~硫酸盐系催化剂氧同气相氧的同位素交换反应^[11]

催化剂	比表面 (m^2/g)	反应温 度($^{\circ}C$)	反 应 速 度 (分子/ $s \cdot cm^2 \times 10^{-1}$)	$E[\frac{kcal}{mol}]$
V_2O_5	2.7	440	0.17	46
		480	0.8	
		460	0.31	
$V_2O_5 \cdot 0.1Li_2SO_4$	1.7	480	0.94	45
$V_2O_5 \cdot 0.1Na_2SO_4$	1.4	460	1.2	46
		480	2.9	
		400	1.04	
$V_2O_5 \cdot 0.1K_2SO_4$	1.2	440	4.8	42
		480	27.0	
		400	1.2	
$V_2O_5 \cdot 0.1Rb_2SO_4$	1.2	440	7.5	41
		400	7.5	
$V_2O_5 \cdot 0.1Cs_2SO_4$	0.3	440	23.0	35
		450	34.0	

5.2 表面结合状态、配位状态、电子状态的控制

5.2.1 金属离子的价态同氧化还原特性的控制

金属氧化物通常在比使用温度高的温度下烧成，处于稳定的

* NiO 上 H_2 - D_2 交换的活性中心密度是 $10^{13}/cm^2$ 。

氧化状态，但是可以通过添加第二种组分来调整控制它的氧化状态。氧化物中金属离子的配位状态与氧化或者还原催化剂的功能密切相关。第1章已指出，添加第二种金属氧化物形成复合氧化物时，多数情况下金属离子变得更难还原了。根据这一点常常可以解释复合氧化物的催化活性，一个例子是 LaCoO_3 中的 Co^{3+} ，由于形成钙钛矿型复合氧化物，与 Co_3O_4 中的 Co^{3+} 相比难于还原，由此在乙烯加氢解构为甲烷的反应中，与 Co_3O_4 相比， LaCoO_3 催化剂寿命要更长一些^[14,15]。

后面将要叙述分散附载在载体上的催化剂，这里只举出一例。Biloen等^[16]用XPS比较讨论了 WO_3 及其附载在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 或 SiO_2 上时钨离子的氧化还原特性，图5.4给出用氢还原时它们的变化。高温下用氢还原，在 WO_3 及其附载在硅胶上的样品

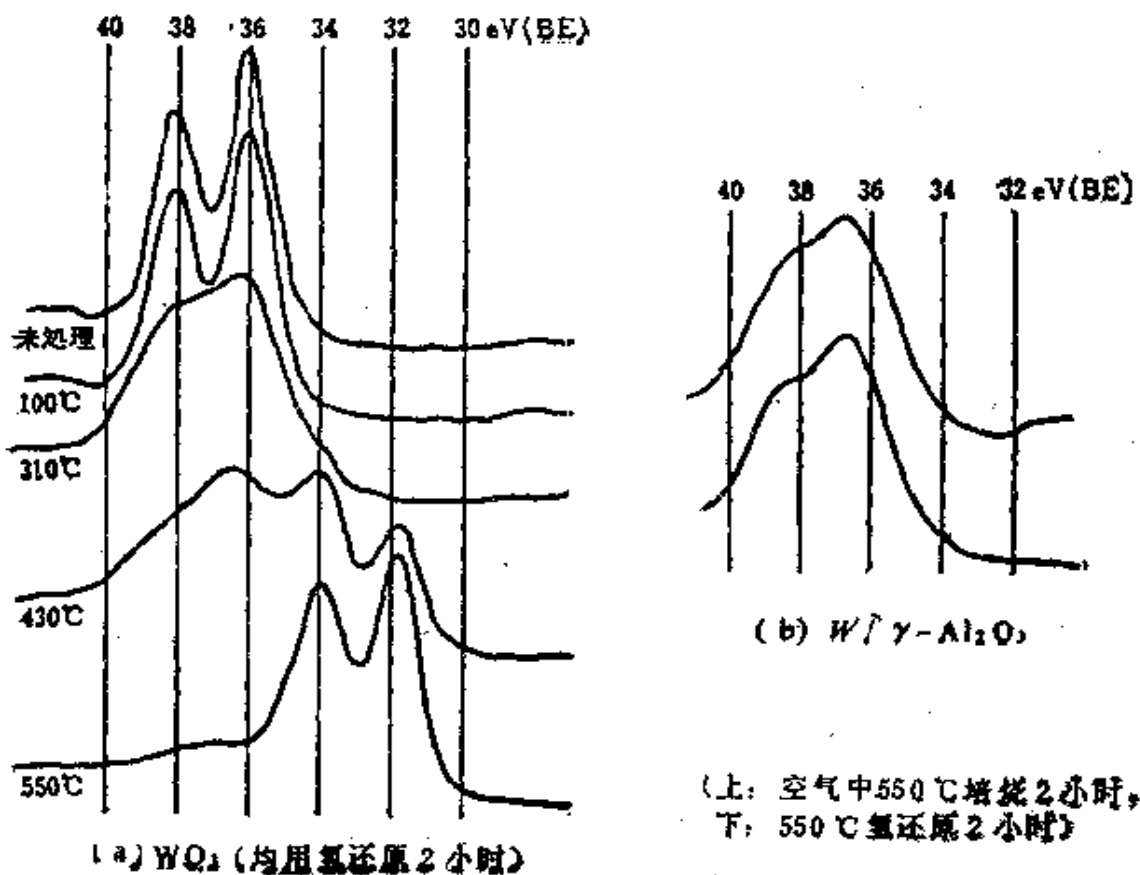


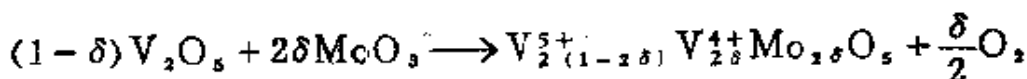
图 5.4 钨的XPS谱图^[16]

上金属钨的状态发生了改变，而分散在 Al_2O_3 上的样品则保持

了原来的氧化状态。根据与 $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$ 的谱图一致来看，这表明W由于形成化合物以 WO_4^{2-} 的形式存在而得到稳定化。

对脂肪酸、酯加氢为醇，酰胺加氢为胺，推荐使用的催化剂是 $\text{CuO}-\text{Cr}_2\text{O}_3$ 。根据发明者 Adkins 等，这一催化剂实质是 $\text{CuO}-\text{CuCr}_2\text{O}_4$ ，其中 CuO 是活性成份，而 CuCr_2O_4 具有防止 CuO 还原的效果^[17]。根据情况，添加第二成份后也可能金属离子容易还原，结果形成低价金属离子。在 V_2O_5 中添加 $\frac{1}{2}\text{P}_2\text{O}_5$ 这样的酸性成份，熔融状态下V的网络开裂，还原变得容易了。加入 K_2O 这样的碱性成份就难于成为还原状态^[18]，只是此时容易生成含有 V^{4+} 的固态钒青铜 $\text{K}_2\text{O}\cdot\text{V}_2\text{O}_5\cdot 8\text{V}_2\text{O}_5$ ， M_2O 含量在 15~30mol% 范围内还原率达到极大。此外在 V_2O_5 中加入 KPO_3 ， K_2SO_4 时， $\text{V}=\text{O}$ 键的 IR 吸收将移向长波侧。

V_2O_5 是 N 型半导体，由于有一些氧离子缺位，结构中有少量的 V^{4+} 。在 V_2O_5 中固溶入少量 MoO_3 、 WO_3 时，由于发生同型置换时必须保持电中性，将生成新的等于添加剂克分子数的 V^{4+} ^[19]



苯氧化为顺丁烯二酸酐的反应同催化剂中的 V^{4+} 量有平行关系，由此推断反应的活性中心包含了 V^{4+} 。虽然 Munch 等^[19] 报道在上述反应中活性成份是 $\text{Mo}_x\text{V}_y\text{O}_z$ 及 $\text{Mo}_x\text{V}_y\text{O}_z$ ，但是很难说只有这些化合物才是活性成份，很可能这些化合物的生成只是起着控制调整金属离子价态的作用。调节价态提高氧化活性的例子还可以举出 $\text{SnO}_2-\text{Sb}_2\text{O}_3$ 体系。丙烯氧化为丙烯醛的反应中，这一体系的单组份氧化物催化活性相当低，形成二组份体系后，活性、选择性都得到提高（表 5.3）^[20]。根据 Belousov 等^[20]，丙烯在铋氧化物上的氧化反应，其选择性对金属离子价态的依赖关系很奇特，羧酸只在 Sb^{3+} 和 Sb^{4+} 上生成，丙醛只在 Sb^{5+} 上生成，丙烯醛则在 Sb^{3+} ， Sb^{4+} ， Sb^{5+} 上都生成（ Sb^{4+} 上只在

高温下生成)。300°C时 Sb^{5+} 的活性要比 Sb^{4+} , Sb^{3+} 分别高 15 和 50 倍。另一方面对锡来说, Sn^{2+} 上主要生成酸(选择率 40%~80%), 不生成醛, Sn^{4+} 上得到的是醛和醋酸。丙烯氧化的活化能 E_a 如下

氧化物	Sb_2O_5	Sb_2O_4	Sb_2O_3	SnO_2	SnO
E_a (kcal/mol)	9~10	11~12	14~16	25~27	10

表 5.3 丙烯在 $SnO_2-Sb_2O_5$ 系上的氧化反应^[22]

催化剂组成(Sb atom%)	0	3.8	21.4	50.0	78.6	93.7	100
a反应温度(°C)		381	336	339	339	382	478
丙烯醛选择率(%)		11	63	53	59	72	76
催化剂组成(Sb atom%)	0	6.8	21.4	50.0	78.6	93.7	100
b丙烯醛选择率(%)		10	59	58	60	71	75

a: 丙烯转化率20%, 接触时间2秒。

b: 330°C, 丙烯转化率16%。

考虑到 Sn^{2+} 不稳定, 推断对丙烯氧化的活性种是 Sb^{5+} , 由此在上面的二组份体系中, 活性、选择性提高的原因被认为是 Sb^{5+} 的量增大了。Sn-Sb系氧化物虽然不生成化合物, 但是根据 Lazukin 等^[21], 将 $Sn/Sb=75/25$ 的混合氢氧化物 1050°C 在空气中煅烧时, 会生成固溶体。在电导率小的 SnO_2 中只要加入少量(6.8%)的氧化锑, 由于 Sb^{5+} 置换了 Sn^{4+} 格点, 电导率将会上升。由此认为同 V_2O_5 , MoO_3 一样, 这种情况下也是依靠价态的调节而生成了 Sb^{5+} 。

与催化反应直接相关的是表面, 因此在考虑金属氧化物氧化还原状态的变化时, 必须知道表面的状态。在 V_2O_5 中添加 MoO_3 ($V/Mo=9/1$, 550°C 焙烧, 缓冷), 根据 ESR 认为催化剂中 V^{4+} 增多。但是根据 XPS, 在表面 6~7 层内 Mo 离子基本上是 4 价, 而不是 6。另一方面 MoO_3 本身焙烧后, 在大气中冷却时 Mo^{4+} 很多, 在电炉中缓冷时是 Mo^{6+} 很多。这样, 氧化物催

化剂表面附近的氧化状态与体相不一样，对周围气氛很敏感，因此为了较明确地说明添加效果，必须积累动态中氧化价等方面的知识。

5.2.2 氧化物的半导体电子状态同吸附特性以及反应性的控制

添加各种物质时，即使金属离子价态改变的效果并不强烈，也会影响氧化物的能带结构或者电子状态，并在吸附特性和反应性中反映出来。例如当氧化性气体在P型半导体催化剂上形成负离子型吸附，电导率将增加，相反在N型半导体催化剂上电导率减少。由于催化剂的半导体性质与反应物质的吸附活化有着这样的关联，预期通过添加第二组份改变半导体的性质，可以起到促进关键步反应的助催化剂效果。

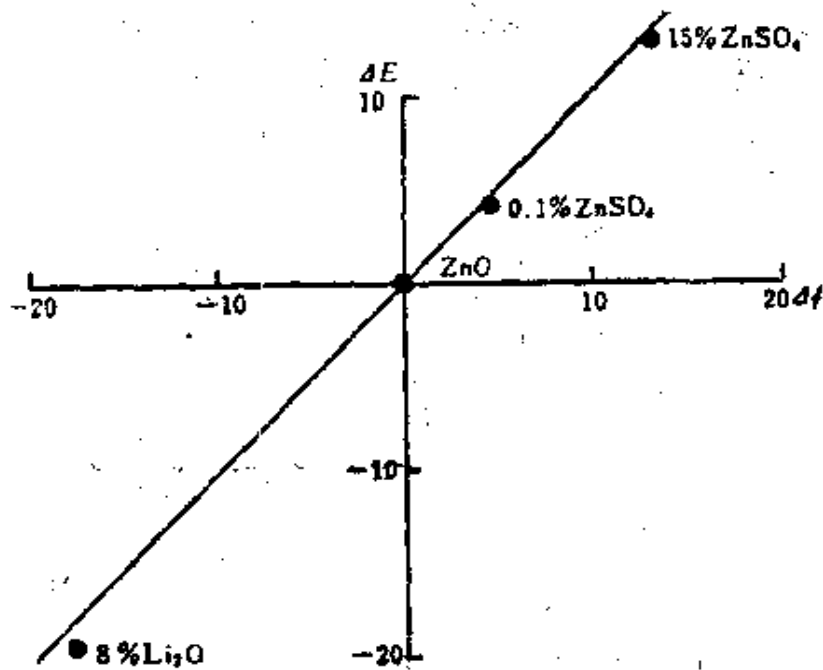


图 5.5 ZnO中添加第2成份后功函数的变化(kcal)和氧吸附活化能的变化(kcal/mol)^[13]

Margolis, Roginski 等考虑到电导性质不能忠实地反映金属氧化物费米能级的变化，以催化剂功函数的变化 ($\Delta\phi$) 代替电导率，讨论了同催化活性的关系^[23, 24]。在 ZnO 中添加 ThO₂，

ZnSO₄, Li₂O, Na₂O 时, $\Delta\phi$ 作为添加剂浓度的函数而变化。含各种添加剂的 ZnO 中, 其 $\Delta\phi$ 的变化与氧吸附活化能 ΔE 有图 5.5 的关系, 费米能级下降则活化能增大。向 CuO 中添加各种添加剂时, $\Delta\phi$ 与氧同位素交换反应速度 W 有图 5.6 的关系, 添加给电子物质促进了氧交换反应^[23]。CuO 等氧化物催化剂的生成热 ΔH_f° 比较小, 因此烯烃等完全氧化反应的速度控制步与吸附氧有关系, 氧的吸附活化直接反映了反应活性。相反, 在部分氧化反应中观察到选择性和活性都随着 $\Delta\phi$ 而增大, 这种情况可以这样来看, 当添加电负性大的物质时, 减少了吸附氧的数量, 因此有利于烯烃的配位吸附。

丙烯在 ZnO 上氧化脱氢二聚, 产生 1, 5-己二烯或者苯^[25-27]。此时如 ZnO 上添加 Li⁺, 完全氧化和部分氧化的活性都下降, 添加 Al³⁺ 时则活性变大。根据催化剂上吸附氧及水的升温脱附谱图, 解释为添加 Li 时催化剂上活性吸附氧的量减少, 而添加 Al 时催化剂上活性吸附氧的量显著增大^[31]。

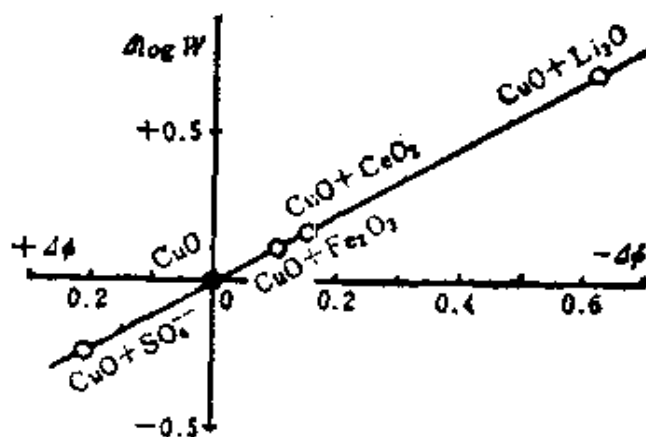


图 5.6 CuO 上添加第 2 成份后功函数的变化 ($\Delta\phi$) 和氧同位素交换反应速度 (W) 的变化^[31]

5.2.3 氧化物成键状态, 电子状态的改变及缺陷的导入同催化活性

第 4 章已指出, 金属氧化物的活性中心是金属离子和氧离子, 它们在氧化物中的键合状态, 配位状态, 电子状态必然会影响

活性。虽然预期添加第二组分后，由于这些性质的改变能够提高活性，但是多数情况下并不好解释。例如即使从配位化学来看，在用分子轨道理论定量解释氧化物方面没有进展。实际氧化物的电子状态还有很不清楚的地方，无法用来解释催化作用。今后通过XPS, UPS 等对成键状态的了解，期望在这方面能够有所突破。此外关于氧化物的金属离子和氧离子，由于复合而改变了作为酸碱的电子授受性质。将在别处叙述。

V_2O_5 这样的结构中，存在着不同的氧。在这类物质中加入第二组分形成固溶体或化合物时，有时会削弱特定的氧键， V_2O_5 中 $V=O$ 双键的伸缩振动在 IR 中表现在 1019cm^{-1} 处。在 V 的化合物中，如图 5.7 示，这一波数同 $V=O$ 键长有着良好的对应关系。加入 MoO_3 后，波数向低频侧移动，此时与烃类作用， $V=O$

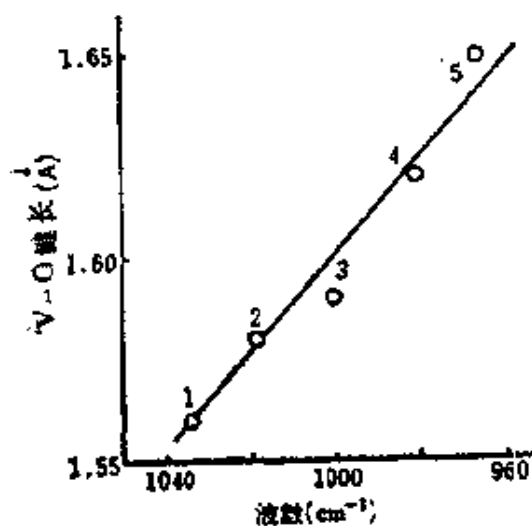


图 5.7 V 化合物中 $V=O$ 伸缩振动波数同键长的关系
 1: $VOCl_3$ 2: V_2O_5
 3: $VOSO_4 \cdot 5H_2O$
 4: $(NH_4)_2[V(O(NCS)_4 \cdot H_2O)] \cdot 4H_2O$
 5: $V_2O_4 \cdot 2H_2O$

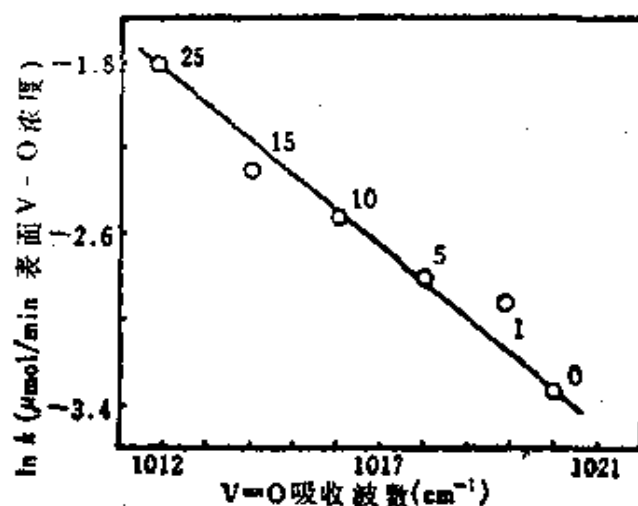


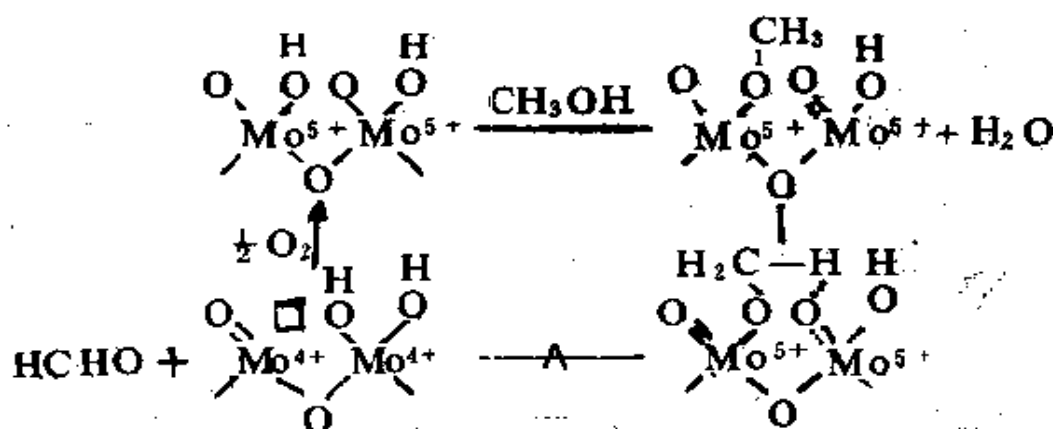
图 5.8 $V=O$ 的活化同丁酮氧化为醋酸和乙醛的活性 (150°C)。 $V_2O_5-MoO_3$ 系催化剂，图中数字表示组成 (Mo atom%)。

的 IR 吸收消失，催化剂容易发生还原^[3,21]。在 $V_2O_5-MoO_3$ 系催化剂上，丁酮氧化活性同 $V=O$ 的波数之间有图 5.8 的关系。

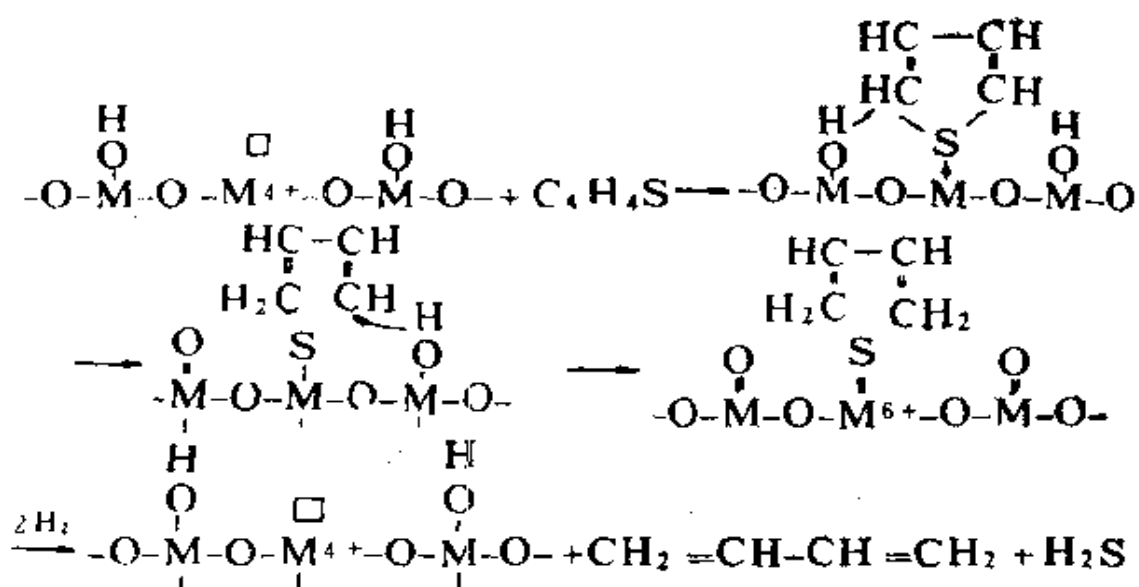
可见 $V=O$ 键越弱，氧化活性越大。从正丁烯出发合成无水顺丁烯二酸的反应中， $V_2O_5-P_2O_5$ 有特别高的活性^[183]。 P_2O_5 自身并没有氧化活性，因此认为活性依赖于 V 。这种情况下添加 P_2O_5 也是削弱了 $V=O$ 键，实际催化剂中 $P_2O_5/V_2O_5 \approx 2$ 时已不存在 V^{5+} ，根据 ESR 确认钒以 V^{4+} 存在。无疑这种情况下形成了 redox 循环，但是详细的机理还不太清楚。

关于氧化物表面金属离子配位座在吸附和反应中的作用，已在第 4 章中叙述。虽然这一效应并不明确，还是有少数几个例子。

下面是关于氧化物表面 Mo 配位状态的例子。村上等发现， SnO_2-MoO_3 系催化剂有甲醇氧化活性^[127]。在过剩氧情况下甲醇氧化为甲醛，工业上使用 $Fe_2O_3-MoO_3$ ，这一催化剂主体是 MoO_3 ， Fe_2O_3 是助催化剂。与 $Fe_2O_3-MoO_3$ 相比 SnO_2-MoO_3 有更高的活性，选择性地生成甲醛。在 MoO_3 自身上，甲醇氧化要求 $150^\circ C$ 左右的高温，另外，在 SnO_2 上只发生完全氧化，由此认为活性的本质依赖于 Mo。用 ESR 跟踪测定了反应过程中催化剂的 ESR 谱，以 $g=1.92$ 为中心的各向异性信号归属于顺磁性的 Mo^{5+} 。根据这一结果和改变氧/甲醇分压比的实验，认为存在着 Mo^{5+} 和 Mo^{4+} 之间的氧化—还原机理。由此易见，Sn 存在的效果是使 Mo 的 5 价和 4 价的生成变得容易了。甲醇容易释放出羟基中的 H 而形成甲氧基，由此推出下列机理，认为反应的速度控制步是将 H 从甲氧基中夺走。



对 Mo 系催化剂上噻吩的加氢脱硫, Schuit 等提出下列机理^[128], 即噻吩吸附在 MoO₃ 还原时生成的阴离子缺位上, 经过从 4 价钼向 6 价钼的电荷转移而发生脱硫。



金属氧化物表面的缺陷结构, 可以起吸附中心或反应活性中心的作用, 这方面已有叙述。这里介绍几个将金属氧化物多组份化, 有意识导入缺陷时同催化活性相关的例子。

PbMoO₄, CdMoO₄, BiVO₄ 等具有白钨矿结构, 引入少量外来阳离子时形成了 Pb_{1-x}Bi_{2x}φ_xMoO₄ (用 W 代替 Mo 时构型一样), Cd_{1-x}Bi_{2x}φ_xMoO₄, Bi_{1-x}φ_xV_{1-x}Mo_{1-x}O₄ 等, 导入了阳离子缺位 φ_x。伴随着这一现象丙烯的氨氧化活性增大 (图 5.9), Aykan 等^[129]认为在这一效应中, 例如在 Pb_{1-x}Bi_{2x}φ_xMoO₄ 上, Bi 离子在表面比在体相上要多, Bi 离子附近的阳离子缺位容易接受质子, 因而有利于烯丙基中间物的生成。即使在不生成固溶体和复合氧化物的情况下, 在多组份金属氧化物的晶粒间界附近, 可能多少也有这种效应。

在钙钛矿型氧化物 ABO₃ 中, 可以看到通常在空气中氧化时难以形成的金属离子的高氧化价态。BaNiO₃, LaNiO₃ 中, Ni 离子的氧化价是 3。在氧不足的 BaFeO_{2.7} 中 Fe 的氧化价

既有3也有4。对CO氧化反应， LaCoO_3 ， BaCoO_3 ， $\text{La}_2\text{Sr}_{1-x}\text{MnO}_3$ ， $\text{La}_2\text{Pb}_{1-x}\text{MnO}_3$ 等都表现出足以与Pt相媲美的活性^[129,130]。此外在加氢反应方面，Pederson用 ACoO_3 (A: La, Nd, Dy, 混合稀土) 试验了顺丁烯-2的加氢，报道发生了双键异构化反应 (200℃)，加氢反应 (300℃) 和解构加氢反应 (>300℃)^[131]。

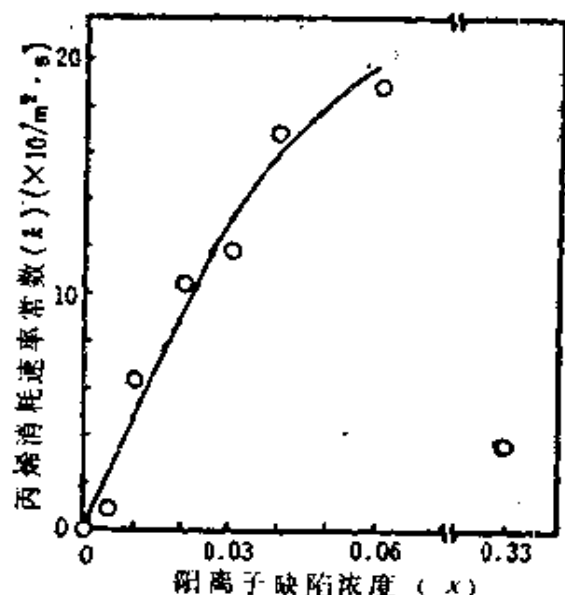


图 5.9 $\text{Pb}_{1-3x}\text{Bi}_{2x}\text{MoO}_4$ 体系中阳离子缺陷浓度同丙烯氢氧化反应活性 (450℃)^[134]

LaCoO_3 对乙烯的解构加氢表现出活性，推测是按照乙烯→乙烷→甲烷这样的反应路线进行^[14]。随着反应时间的推移，乙烯→乙烷的加氢活性下降，乙烷→甲烷的解构加氢活性迅速消失，这相应于催化剂从钙钛矿型变为无定形，根据 XPS 观察到了 Co^{3+} → Co^{2+} 的还原。这反映了解构活性是基于钙钛矿型的特殊结构。此外在 LaBO_3 (B: Cr, Mn, Fe, Co, Ni) 催化剂上的氧同位素平衡反应中，B 离子表现出催化作用，并且 LaNiO_3 要比其组成氧化物 NiO 的活性高^[136]。这也被看做是基于钙钛矿型结构的特殊性。这种特殊性产生在钙钛矿结构中，金属离子的价态和配位状态都与单组份氧化物中不一样了。在钙钛矿结构的催化作用方面，还有 Sazanov 等^[136] 关于 CO 氧化的研究，Voorhoeve 等^[137] 关于 NO 还原的研究，并且十分注意讨论金属离子的配位状态，表面氧缺陷等同活性的关系。

5.2.4 催化剂各组份担当不同作用的现象

催化反应中，催化剂的组份各自分担不同的作用，由此表现出催化活性。例如氧化反应中，催化剂的各组份分别在 redox 循环

的各步中起作用，使得循环平稳地周而复始。

一个著名例子是在 Wacker 过程中，通过将 CuCl_2 等加入到 PdCl_2 中使 redox 循环成为可能。最近报道，由 Pd 和 V_2O_5 组成的体系中，可以从乙烯的气相氧化合成乙醛，据认为这是固体 V_2O_5 起到了 Wacker 反应中助催化剂 CuCl_2 的作用。在金属氧化物中只有 V_2O_5 有这样的效果^[38]，可能这是由于 V_2O_5 的氧移动性大，使得催化剂中氧的接受过程容易了。二组份氧化物中一种是活性成份，将氧给予被氧化物质而自身还原，第二组份则将氧从气相摄入，使还原后的活性组份氧化再生，这种所谓氧的传递体之说，很久以来已为人们知道^[39]。根据小南等人的考察^[40]， $\text{CuO}-\text{SeO}_2$ 系的催化作用即是这样。在 $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{MoO}_3$ 系中，活性种 Bi_2O_3 层将烯烃氧化， MoO_3 则作为氧的载体向 Bi_2O_3 层补充氧，也是这方面的例子。

表 5.4a 各种附载 Pd 催化剂上 CO 氧化和乙烯加氢反应活性

催 化 剂	Wt./mg	CO 氧化		乙烯加氢*1	
		T_{50}^{*2} °C	C_{10}^{*3} %	Wt./mg	T_{50}^{*2} °C
1% Pd-SnO ₂ (i)	200	109	8.4	300	ca.65
1% Pd-SnO ₂ (ii)	200	82	24	300	97
2% Pd-SnO ₂ (iii)	500	120	5	500	212
SnO ₂	200	190	<1	—	—
2% Pd-SiO ₂ (i)	100	180	<1	150	<-55
5% Pd-SiO ₂ (i)**	200	200	<<1	—	—
4.8% Pd-Al ₂ O ₃ (iii)	250	170	<1	250	<20

*1 以 10% C₂H₄ + 90% H₂, 100 cm³/min, 150°C 还原 1 小时后，再在室温下稳定化处理 1 小时后的值。

加氢反应经常使用 Ni 和贵金属催化剂，它们多半附载在金属氧化物上。在 Pt/MoO₃ 或者 Pt/WO₃ 一类的体系中，氢在 Pt, Pd 等金属上解离吸附，之后氢原子向载体的方向输送，保持在起着贮藏作用的载体上^[41]，这被称为溢出 (Spillover)。载体上的氢或者同吸附基团反应，或者使载体还原。虽然在加氢反应中认为活性中心以及氢的进出口都是贵金属，但是氢的贮存量变大活性也增大，因此认为添加 MoO₃, WO₃ 作为贮藏所保持了氢的高浓度，起到了氢的传递体的作用。

表 5.4b 各种催化剂的 CO 氧化活性

催 化 剂	转化率 (%)
A 5% Pd-SiO ₂ (20mg)	0.03
B SnO ₂ (180mg)	0.23
A 与 B 的物理混合物	0.33
物理混合物粉碎后的催化剂	3.75
各成份分隔填充*	0.48

* 将各成份催化剂粉碎后，在反应管中用 SiO₂ 分隔填充。

Bond 等^[42]报道在 Pd-SnO₂ 系上的 CO 氧化反应，由于 Pd 上吸附氧向 SnO₂ 的溢出而增大了氧化活性(表5.4)。不发生溢出的 Pd-SiO₂ 体系上氧的反应级数是 1，CO 是 -1，SnO₂ 上氧是 0，CO 是 0.5，而在 Pd-SnO₂ 上氧、CO 的反应级数都是 0。他们认为由于 Pd 上氧的溢出，使得 SnO₂ 产生了催化作用。

5.3 复合氧化物中酸碱性的表现

5.3.1 SiO₂-Al₂O₃ 酸性的表现

在 3.3 表 3.11 所列复合氧化物的固体酸性中，其最大特点是显示出比组成成份更强的酸性。由于复合而表现出新的酸中心，它们有什么化学结构呢？在哪些方面反映了组份的性质呢？

这里首先叙述历来研究最多的 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂，中心是酸性性质和酸中心的表现机理。

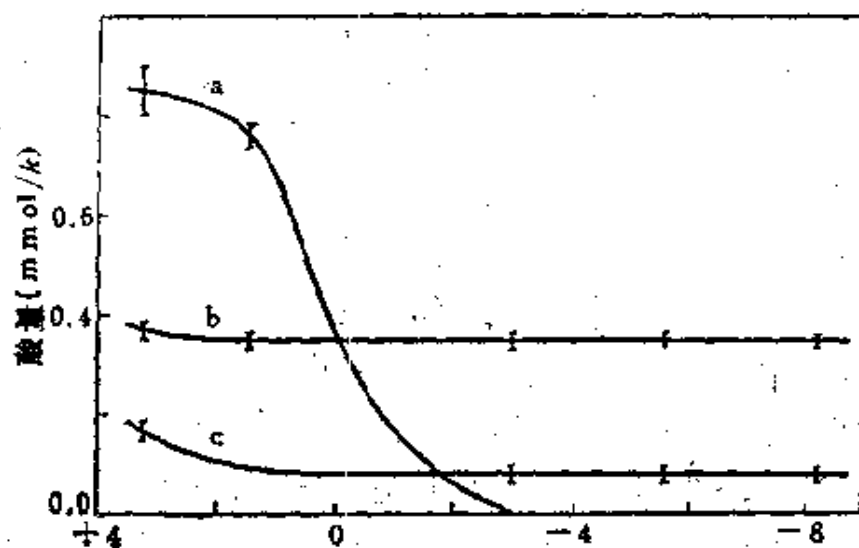


图 5.10 酸量同酸强度的关系^[45]
a, $\text{SiO}_2\text{-MgO}$, b, $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, c, Filtrol

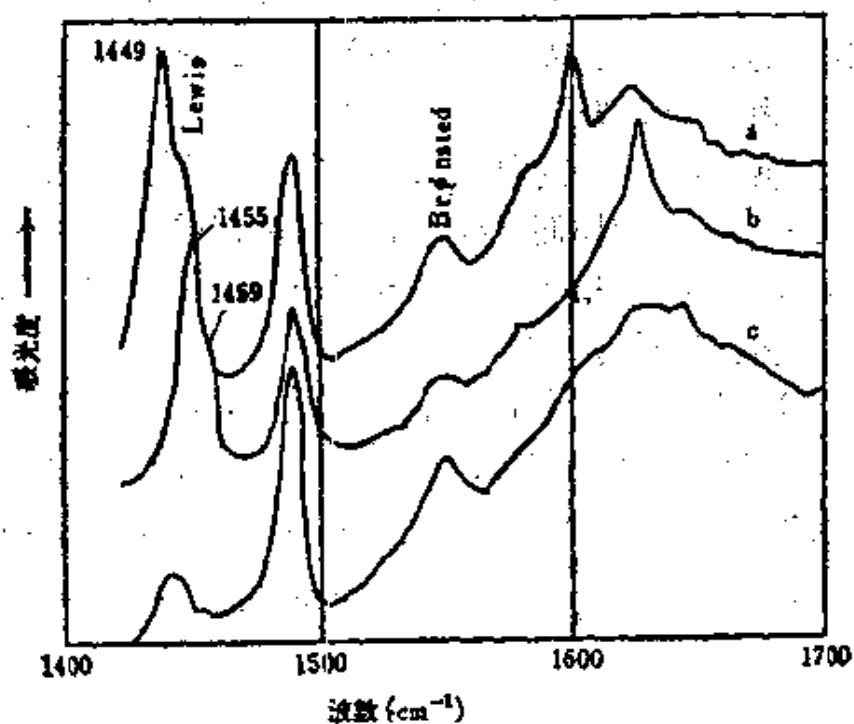


图 5.11 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上吸附吡啶的 IR 谱图^[46]
a: 吸附吡啶后，室温下抽空 b: 300°C 抽空，
c: 导入 $0.05\text{mmol H}_2\text{O}$ 后。

$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 可用共沉淀法, 水凝胶混捏法, 浸渍法等各种方法制备。作为裂化催化剂使用时是用共沉淀法制备, 最佳组成为含 Al_2O_3 15%~25%, 工业上生产含 Al_2O_3 13%~15% 的低氧化铝和含 Al_2O_3 25% 的高氧化铝两种。

硅铝催化剂活性的起因, 是其具有强的固体酸性。图 5.10 是用胺滴定法测定的酸强度同酸量 (积分量) 的关系, 同时列出了 $\text{SiO}_2\text{-MgO}$ 的数据^[43]。Filtrol 是含 Al_2O_3 15% 的工业用硅铝。图中硅铝酸强度 $H_0 > -8.2$ 的酸中心少, 比图中测定最高值 $H_0 = -8.2$ 更强的酸中心多。由于采用胺滴定法, 这一酸量是 Bronsted 酸中心 (B 酸) 和 Lewis 酸中心 (L 酸) 之和。用氨或者吡啶吸附时根据 IR 谱图能够区分两种酸中心。图 5.11 是用吡啶的例子^[44], 在 1540cm^{-1} 附近是吡啶铵离子。而 $1455\sim 1459\text{cm}^{-1}$ 处是形成强配位的吡啶的吸收峰, 它们各自表示在 B 酸和 L 酸中心上的吸附。图 5.12 示例了斯波等人^[45]将各种酸量分开定量的结果。a 是由胺滴定法测得的总酸量 ($H_0 \leq 1.5$), b 是用 Leftin-Hall 的改进方法测得的 L 酸量, c 是根据 (a-b) 求出的 B 酸量, d 是由 Holm 离子交换法求出的 B 酸量, 即醋酸铵水溶液中与 NH_4^+ 交换的 H^+ 量。图中表示 L 酸量在纯 Al_2O_3 上有最大值, 随着 SiO_2 量的增加而减少, 而 B 酸量在重量比 SiO_2 70% 附近有极大值。此外 c 和 d 的 B 酸量不一致, 原因之一是测量中定量的酸强度值不一样。

关于 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 酸中心的结构, Thomas^[47] 推崇最初由 Hansford^[46] 提出的设想, 即在 SiO_2 四面体结构中 4 价的 Si 被 3 价的 Al 同形置换后的结构 (图 5.13)。铝周围的氧配位四面体顶点上, 氧形式上具有 $-\frac{1}{4}$ 的过剩负电荷*, 在这一过剩电荷

* $\begin{array}{c} | \\ -\text{Al}-\text{O}-\text{Si}- \\ | \end{array}$ 中的 Al (3 价) 及 Si (4 价) 的静电结合强度 ($Z/n, Z$: 原子价, n : 配位数) 各为 $3/4, 4/4$, 因此 O (-2 价) 上有 $-2 + \left(\frac{3}{4} + \frac{4}{4}\right) = -\frac{1}{4}$ 的过剩电荷。

的电场下质子被吸引过来，这就形成了B酸。一般在高岭土等粘

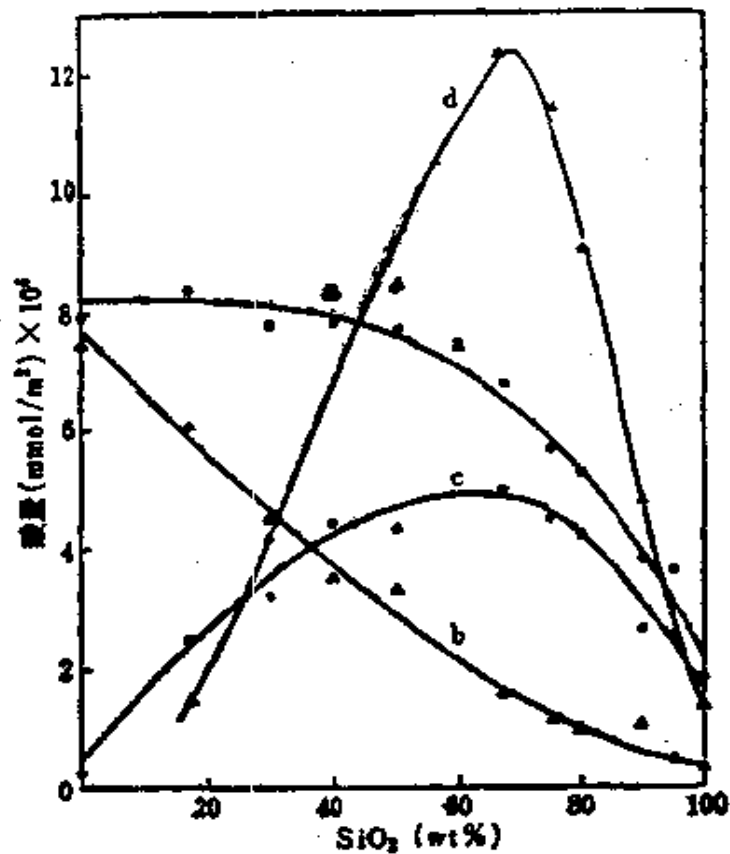


图 5.12 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中组成和酸量的关系^[45]
 a(O), $H_0 \leq +1.5$ 的全部酸量, b(Δ), Lewis 酸量
 c(\bullet), Brønsted 酸量 ($c = a - b$), d(\blacktriangle) 离子交换法测得的酸量

土矿物中，可以看到 SiO_2 被 Al 的同形置换，最近根据结构分析已确证这种同形置换在 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂中也存在^[46]。

Thomas 关于同形置换中强酸性的表现机理同无机含氧酸中酸性的表现机理相似。在 $\text{Si}(\text{OH})_4$, $\text{PO}(\text{OH})_3$, $\text{SO}_2(\text{OH})_2$ 及 $\text{ClO}_2(\text{OH})$ 这一系列酸中，酸强度越往后越大，Pauling^[47] 给出了下面的解释。以 $\text{ClO}_2(\text{OH})$ 为例，

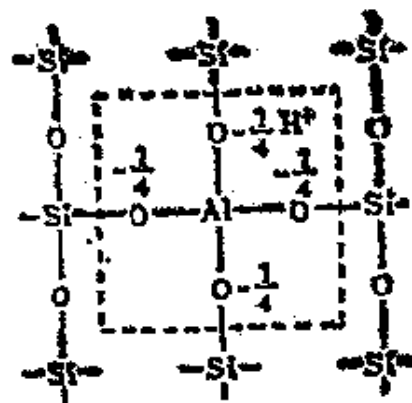
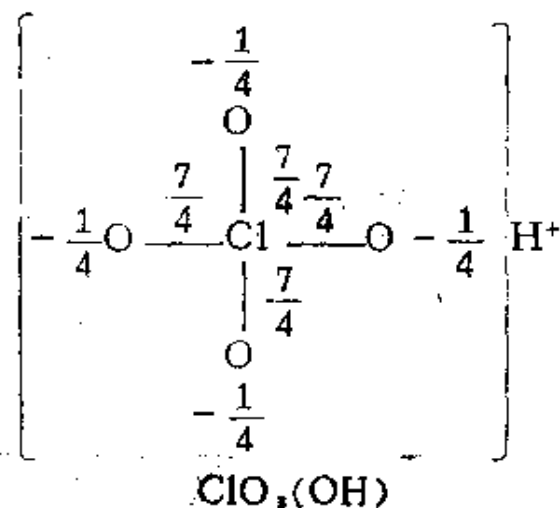


图 5.13 Thomas^[47] 的酸中心结构

在 ClO_4 四面体中，中心原子 Cl (+7 价) 同顶点 O (-2 价) 之间的静电结合强度是 $7/4$ ，这样每个氧上还有残余的 $-\frac{1}{4}$ 负电荷用来同 H^+ 键合。O 上残余的过剩负电荷越小， H^+ 的解离越容易，也就成为强酸。这一过剩负电荷在 $\text{Si}(\text{OH})_4$ ， $\text{PO}(\text{OH})_3$ ， $\text{SO}_2(\text{OH})_2$ ， $\text{ClO}_3(\text{OH})$ 上分别计算为 $-\frac{4}{4}$ ， $-\frac{3}{4}$ ， $-\frac{2}{4}$ ， $-\frac{1}{4}$ ，



说明了越靠后酸性越强。Thomas 模型中同 Al 键合的氧的过剩

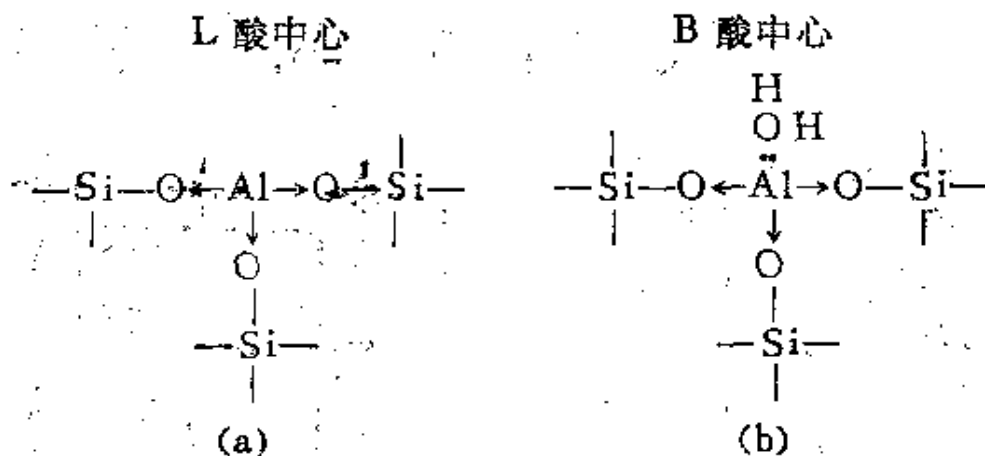


图 5.14. Tamele^[50] 的酸中心结构

负电荷是 $-\frac{1}{4}$ ，形式上它同强酸 $\text{ClO}_3(\text{OH})$ 相同，由此可以理解这些酸中心显示出比 $\text{Si}(\text{OH})_4$ ， $\text{Al}(\text{OH})_3$ 更强的酸性。

对 L 酸中心 Tamele^[50] 提出了图 5.14 的模型，图中与 3 个

O 相键合的 Al，由于配位不饱和，具有接受电子对形成 8 电子配备的性质（L 酸性）。因为 SiO_2 中的 Si（4 价）电负性大，电子如箭头所示向 Si 的方向偏移，由此进一步提高了 Al 的接受电子能力。水存在时，如（b）所示水分子成为电子对的供给体，OH 基进入了晶格，而 H^+ 保持在附近，由此生成了 B 酸中心。Tamele 的解释可以进而说明 AlCl_3 、 BF_3 等的 L 酸性，只是缺乏结构上的根据。但是，它指出了吸附水时可以发生 L 酸中心向 B 酸中心的转化以及它的逆过程，这一点应给予一定的评价。事实上这种转化已被发现，图 5.11 上吸附吡啶并将试样进行抽空处理及添加水分后，其 IR 发生的变化即是一例。

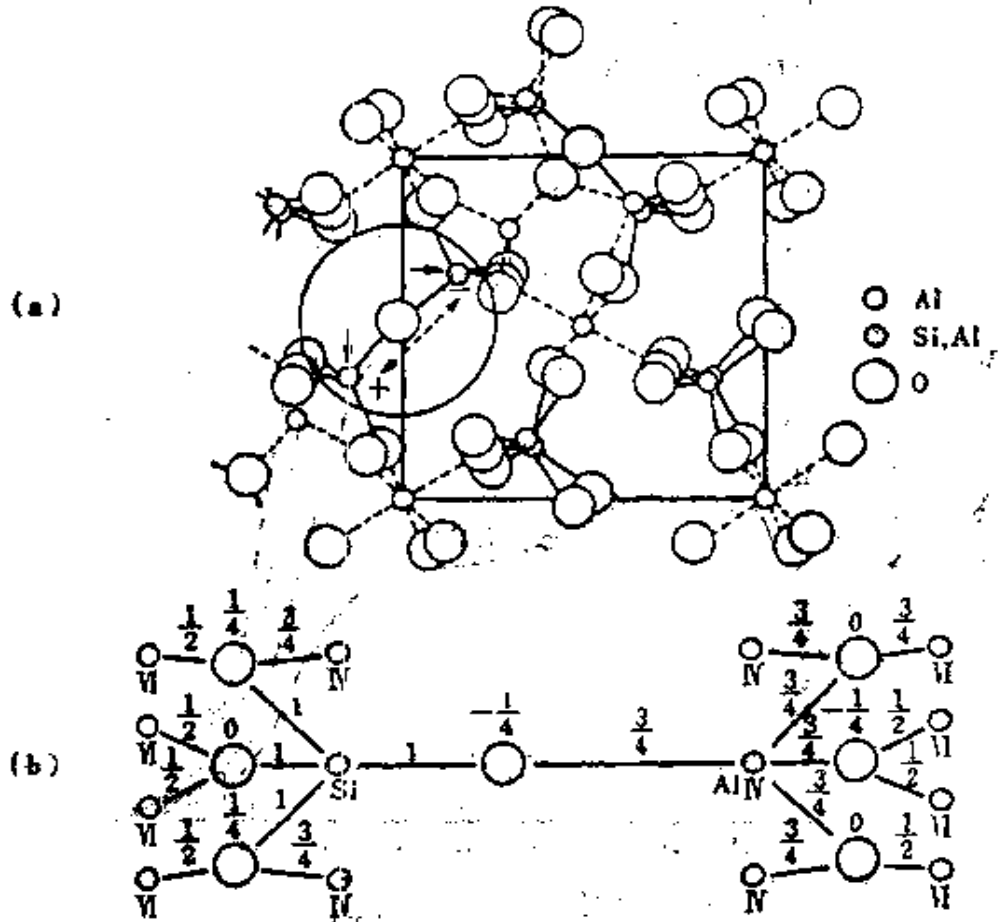


图 5.15 (a) 富铝红柱石的结构^[46, 54]，(b) 为了表示正电荷过剩的 Si 四面体和负电荷过剩的 Al 四面体，将 (a) 中圈起部分模式表现的图^[46]。IV, VI 各表示 4 配位和 6 配位，键上的数字表示静电结合的大小，O 上的数字表示过剩电荷。

Thomas 和 Tamele 的解释并非根据实际的结构分析而提出, 这可能是因为催化活性的硅铝为无定形, 了解它的结构很困难。最近 Leonard 等^[40, 51~53] 结合 X 散射法和历来的看法, 讨论了酸中心的结构, 他认为无定形硅铝中酸中心结构有 3 种, 1) SiO_2 被 Al 同形置换后的结构, 2) $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 型结构, 3) 富铝红柱石型结构。每一种结构中都含有 4 配位的 Al, $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 用 $[\text{Al}_{7,1}\square_{0,9}]_t[\text{Al}_{11,2}\square_{1,8}]_o\text{O}_2$ 表示, 可看做具有晶格缺位的尖晶石型结构, t 和 o 相应表示四面体及八面体位置。富铝红柱石 ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) 的结构如图 5.15 示^[40, 54]。这三

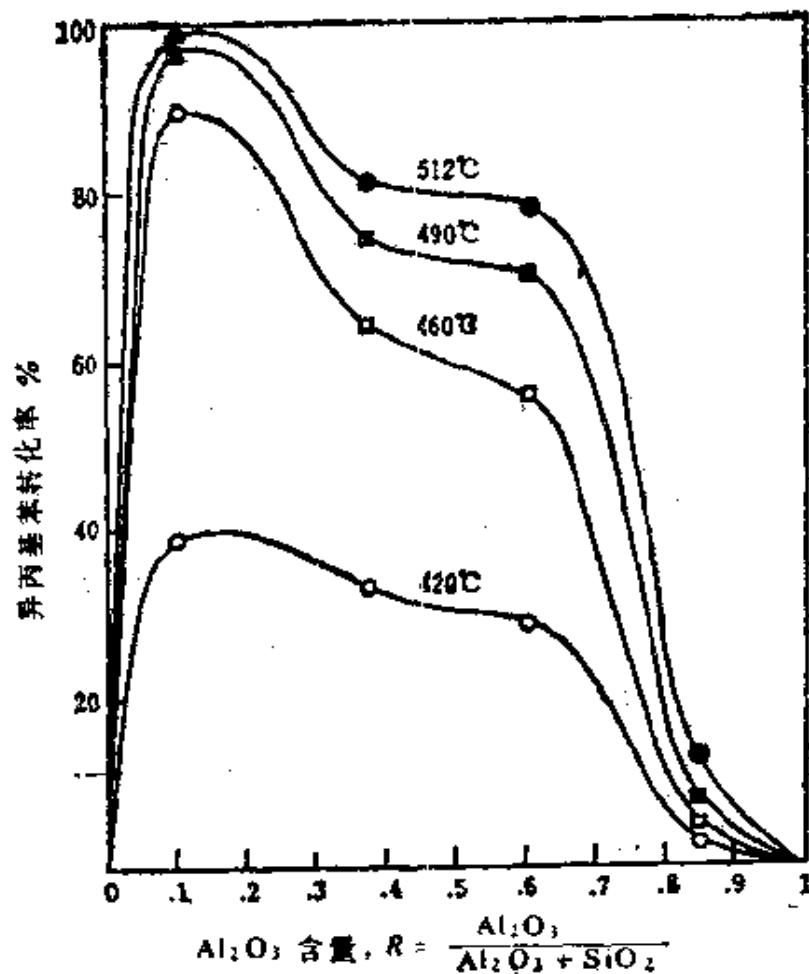


图 5.16 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的组成对异丙基苯分解活性的影响^[40]

种结构各占的比例依赖于 Al_2O_3 的含有率 $R = \text{Al}_2\text{O}_3 / (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2)$

+ SiO₂)。R < 0.3 以 1:1 为主，2) 少量存在；R > 0.5 时 1) 减少，2) 和 3) 成为多数；3) 从 R > 0.5 开始出现，在 R ≈ 0.7 附近最多。之后随 R 变大而减少。就酸中心而言，1) 是 B 酸，2) 同单纯的 η-Al₂O₃ 都是 L 酸，3) 中如图 5.15(b) 示，有相邻的阳电荷过剩的 Si 四面体和阴电荷过剩的 Al 四面体，它们各起 L 酸中心和碱中心的作用，即所谓酸碱双中心。Pines 等^[55]和 Trambouze 等^[56]指出，硅铝有酸碱两种功能，它的起因可由此考虑。这些结构同硅铝的催化活性密切相关。图 5.16 给出异丙基苯分解催化活性同催化剂组成关系；随着组成变化出现两个活性极大，第一个极大处同形置换结构 (B 酸中心) 在组成中占优势，由于单纯 η-Al₂O₃ 不具有异丙基苯分解活性，所以高铝侧第二个极大被认为是 3) 的富铝红柱石型结构 (L 酸中心)。将此图同图 5.12 相比，B 酸量 (第一极大) 基本一致，而 L 酸量 (第二极大) 的倾向不一样。可能在 L 酸中心中还包括一些游离的 Al₂O₃，或者富铝红柱石型结构，还需进一步讨论。

5.3.2 SiO₂-MgO, Al₂O₃-B₂O₃ 酸性的表现

根据 Benesi 的测定^[57]，SiO₂-MgO 比 SiO₂-Al₂O₃ 的酸性弱，只有 H₀ ≥ -3.0 的酸强度，但是酸量约为后者的 2 倍 (图 5.10)。这个催化剂的一个特点是，在石油催化裂化中，它的汽油收率比 SiO₂-Al₂O₃ 要多，但是汽油的辛烷值低。这被解释为由于具有中等程度的酸强度，虽然生成了很多反应中间体正碳离子，但是不会发生骨架异构化反应。根据 Teradishi 等^[58]，图 5.17 给出 SiO₂-MgO (600°C 以下烧成) 的组成同酸碱量的关系。酸量在 Si:Mg = 1:1 处最大，碱量在 MgO 上最大。酸中心来自镁橄榄石 (Mg, SiO₂) 结构，碱中心来自残存的 MgO。但是催化剂在高温焙烧时也会生成其它相。Steinberg 等确证^[59]，在 SiO₂-MgO 中存在着镁橄榄石或者顽火辉石 (MgSiO₃)，但是它们同酸中心的关系还不明确^[59]。

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ 具有强酸中心, 根据 Benesi^[43] 的测定 $H_0 \leq -8.2$, 根据 Shiba 等^[40], 大部分酸中心都是 B 酸, 酸量在 B_2O_3

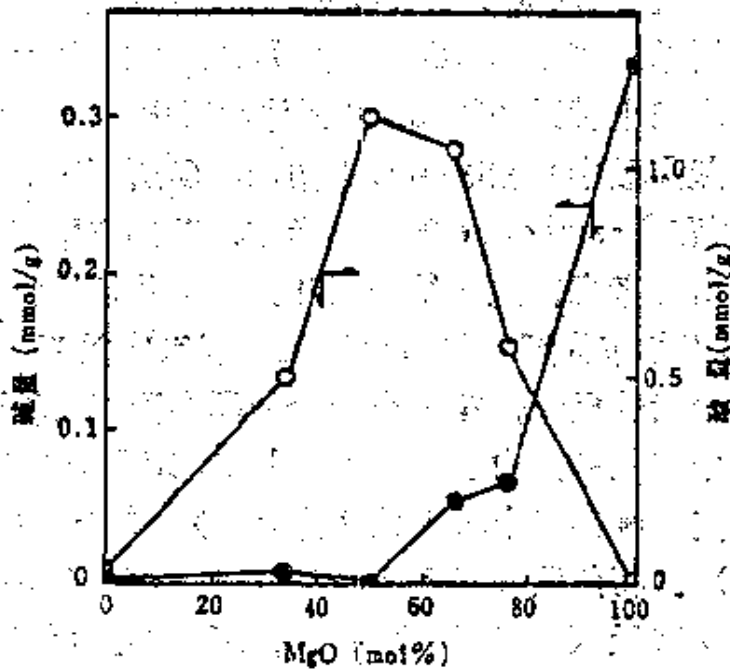


图 5.17 $\text{SiO}_2\text{-MgO}$ 催化剂的组成同酸量及碱量的关系^[57]
○: 酸量 ●: 碱量

重量百分比为 15% 时有极大。根据 DTA、X 线衍射、IR 讨论了加热过程带来的影响, 由此认为 Al_2O_3 上的硼酸约从 130°C 起同 Al_2O_3 发生反应, 形成 Al-O-B-O-Al 这样的键合, 这就是在 Al_2O_3 表面上生成的酸中心。

5.3.3 酸中心表现机理的模型

除了已叙述的 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 酸中心模型外, Thomas^[47] 还提出了 $\text{SiO}_2\text{-MgO}$, $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$, $\text{TiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ 等的酸中心结构 (图 5.18), 它们都是依靠过剩负电荷电场作用吸引质子而形成了 B 酸。产生过剩负电荷的 2 组份固溶形式有下面 2 种

- 1) 低价金属离子的同形置换 [图 5.18(a)].
- 2) 配位数比母型结构大 2 倍的金属离子的固溶 [图 5.18(b)].

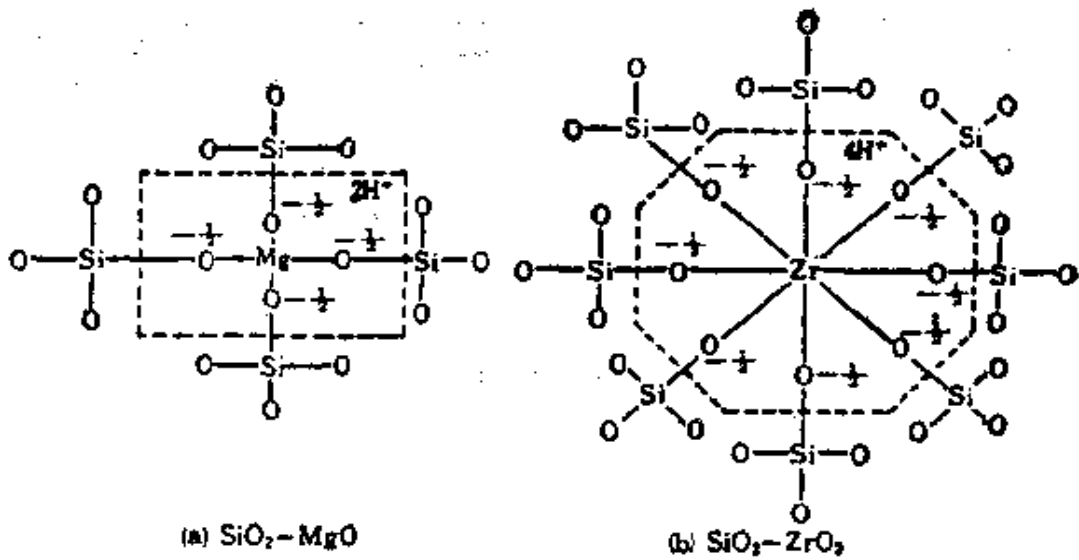


图 5.18 Thomas 的酸中心结构模型^[67]。O 上的数字表示过剩电荷。

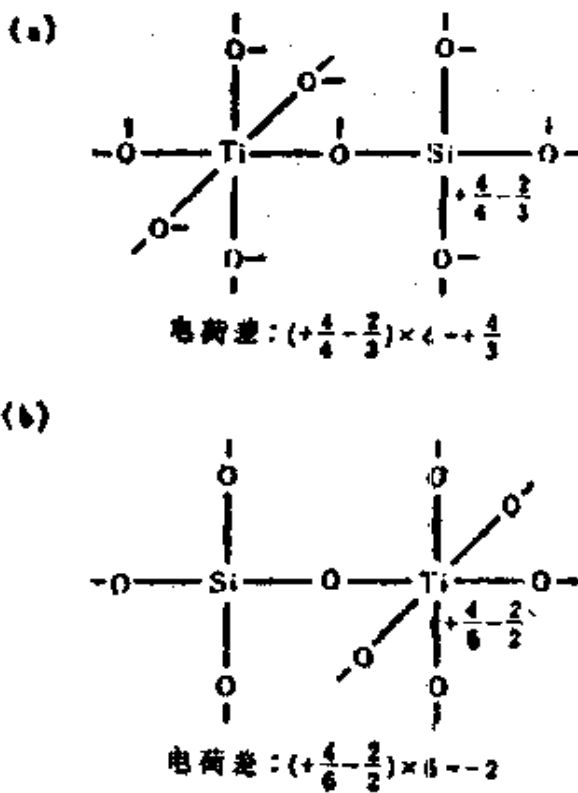


图 5.19 由假定 1) 和 2) 描述的 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 的模型结构^[67]。这里的电荷差是将一个键上由阳离子和阴离子算出的静电结合差再乘以阳离子的配位数。
(a) 以 TiO_2 为主要成份
(b) 以 SiO_2 为主要成份。

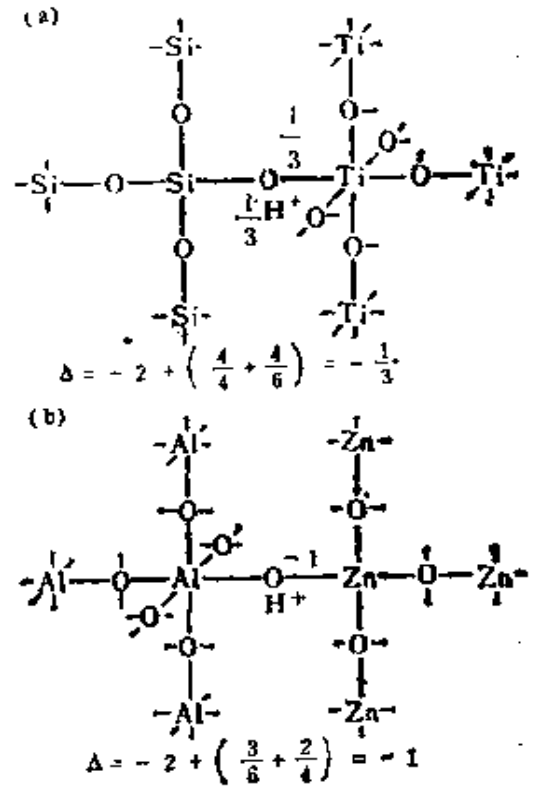


图 5.20 接触界面上酸中心表现的模型。过剩电荷的计算方法同以前一样，参照 P238 的脚注。

(a) $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$
(b) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$

第1)种情况已经说明过,第2)种情况如图5.18(b)所示,假定了金属离子的配位数同单组分氧化物中一样,而氧离子的配位数与母型结构一致(在 SiO_2 和 B_2O_3 中是2),例如 SiO_2 - ZrO_2 (b)中,Si与Zr的配位数各与 SiO_2 和 ZrO_2 中一致,分别是4和8;氧离子的配位数同 SiO_2 中一样是2.

根据这种配位数观点,田部等^[6.1]提出了二组份氧化物中酸性机理的模型,田部对配位数有2点假定

- 1) 两种金属离子的配位数在复合结构中不变化,
- 2) 氧离子的配位数在复合结构与主要成份氧化物中一样.

根据这些假定绘出了模型图(图5.19),由于离子键不平衡产生过剩负电荷时,同前面一样将吸引质子形成B酸,出现过剩正电荷时,则认为表现为L酸.由此对各种二组份氧化物进行检验,发现这一模型比Thomas的规则有更好的预测率.

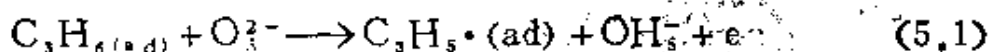
上述Thomas和田部的模型,其前提都是二组份氧化物体系形成一个相.但是二组份氧化物作为混合物存在的情况并不少,这时存在着在接触界面上出现酸中心的可能性.例如两相接触,界面上的氧离子被两相共有,如图5.20那样,一般会产生过剩电荷而形成B酸中心.基于这一考虑,作者^[6.2]对图5.20中两相两个配位多面体共有顶点氧的情况,试图进行酸强度的说明.此时决定酸强度的是共有碱中心,即共有氧上的实际过剩负电荷,这一因素考虑有下列两点:一个是共有氧上的形式过剩负电荷(Δ),它可用与过去一样的方法从静电结合的强度来计算;另一个因素是不同金属离子对共有氧上过剩负电荷密度的影响,将氧离子半径 $r_{\text{O}^{2-}}$ 也考虑进去后^[6.3],代替金属的离子势 Z/r_{z^+} (Z :金属离子的电荷, r_{z^+} :金属离子的半径),假定可以用 $\phi = Z/(r_{z^+} + r_{\text{O}^{2-}})$ 来评价这一因素.作为一个尝试,将这两个因素结合起来,采用了酸强度公式 $-H_0 = \phi_{\Delta} v + a(1 - |\Delta|)^*$.

* 原文 H_0 前无负号——译者注

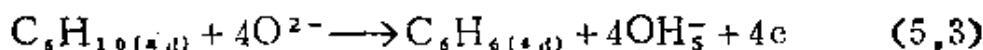
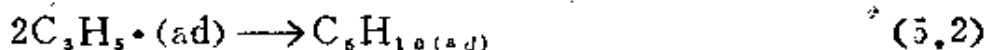
5.4 酸碱性质同氧化还原性质的复合效应

5.4.1 烯丙基型氧化反应同催化剂的酸碱性质

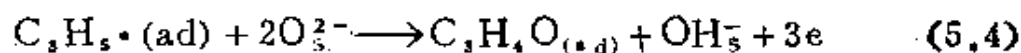
金属氧化物必须兼备几个必要条件，才能成为高活性高选择性的催化剂。例如多相氧化反应中，除了催化剂的氧化还原能力外，酸碱性质也是一个必要条件。在本节和下节中将叙述这方面的例子，它们分别是烯烃的烯丙基型氧化反应及烯烃经过水合脱氢生成酮的反应。这些反应中催化剂的酸碱性质对其选择性起着重要作用，并且不但氧的活化而且烯烃的活化也是重要的。烯丙基型氧化反应从丙烯出发，将发生氧化为丙烯醛的反应和脱氢二聚化的反应的竞争，两个反应的选择性主要由催化剂的酸碱性质所控制。这些反应中首先都是依靠催化剂表面 O^{2-} 离子（起碱中心作用），氧化脱去丙烯中的烯丙基位氢，丙烯自身则成为 π -烯丙基中间体配位在酸中心金属离子上。



脱氢二聚化-芳构化反应时，2个这样的中间体相结合脱附至气相生成己二烯，如进一步依靠 O^{2-} 脱去氢后则芳构化为苯



而在生成丙烯醛时，烯丙基中间体一面要脱去氢，一面还要加上一个 O^{2-}



在这里 π -烯丙基中间体是一游离基还是略带正电^[64]，必定依赖于配位金属离子的亲电子性（酸强度）。可以预想当中间体是自由基，发生(5.2)式的二聚化反应，是阳离子则发生(5.4)式的 O^{2-} 的亲核加入。这样，发生二聚化还是发生加入氧的选择性，必然根据催化剂金属离子的酸碱性质而变化。在单组份金属氧化物催化剂中，选择性同金属离子的电负性关系如图5.22示^[65,66]。可

以看到金属离子电负性越大(酸性氧化物),丙烯醛的选择性越高;电负性较小的氧化物(弱酸-弱碱氧化物),二聚化、芳构化的选择性高。二组份氧化物中同催化剂的酸碱性也有这样的关系,对一系列高活性的Bi的含氧酸盐催化剂,烯丙基型氧化的选择性同用Hammett指示剂测定的催化剂酸碱性,有表 5.5 所示的关系。在酸性强的钼酸盐上优先生成丙烯醛,弱酸性的磷酸盐和砷酸盐上优先生成苯^[26]。根据向 SnO₂ 中添加酸性氧化物

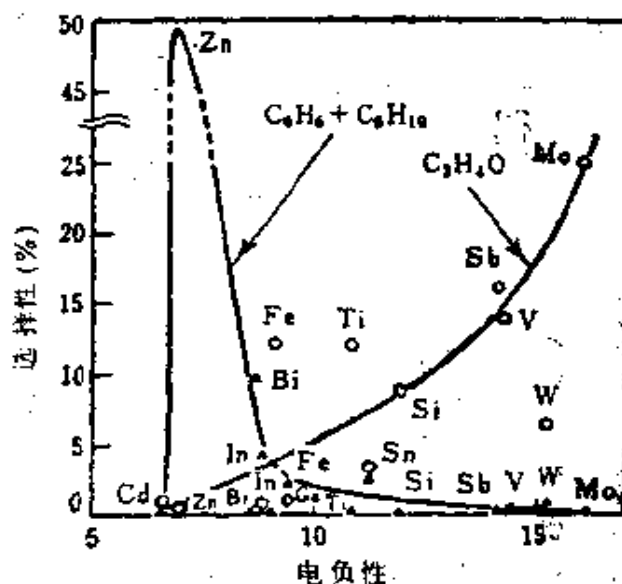


图 5.22 烯丙基型氧化反应选择性同氧化物的金属离子电负性的关系^[65]。C₆H₆ + C₆H₁₀, 二聚化选择性, C₃H₄O, 丙烯醛选择性

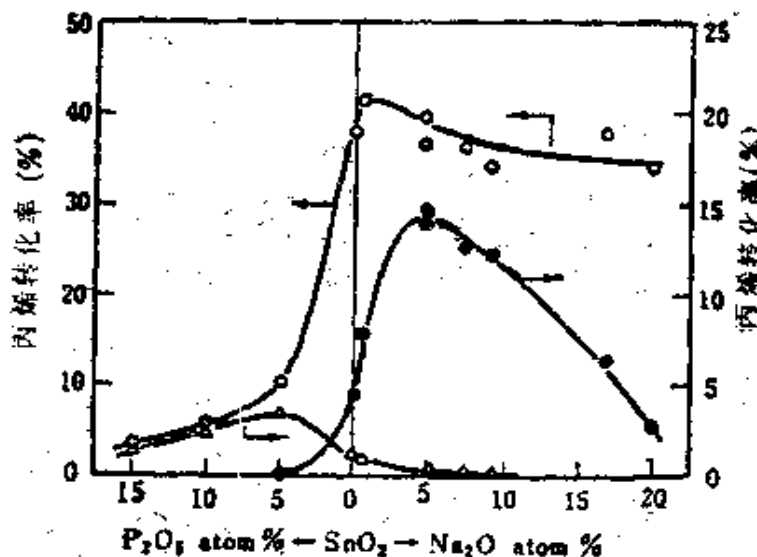


图 5.23 酸碱添加剂对氧化锡催化剂上烯丙基型氧化反应选择性的影响^[26]。反应温度: 550°C, 反应气: C₃H₆ 12%, O₂ 24%。W/F = 0.5g · s/cm³。○: CO₂, ●: 苯, △: 丙烯醛

表 5.5 Bi 的含氧酸盐催化剂上丙烯的氧化能力同酸强度*1 的关系 [26]

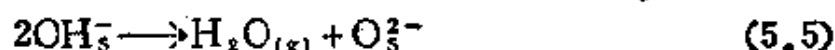
催 化 剂	丙 烯 转 化 率 (%)	选 择 率** (%)		酸 强 度 H。
		C ₂ H ₄	C ₃ H ₆ O	
2Bi ₂ O ₃ ·P ₂ O ₅ (Bi/P=2)	80.4	49.0	0	+7.1~+6.9
BiAsO ₄ (独居石)	69.0	33.8	5.8	+6.8~+4.0
BiPO ₄ (高温型)	79.8	26.9	6.6	+6.8~+4.0
Bi ₂ O ₃ ·2TiO ₂ (Bi/Ti=1)	45.7	18.0	0.3	+7.1~+6.8
(BiO) ₂ SO ₄	61.0	10.1	4.0	+6.8~+4.0
BiPO ₄ (独居石)	43.0	9.1	38.6	+1.5~+3.0
(BiO) ₂ MoO ₄ (Bi/Mo=2)	37.7	0	66.1	+3.3~+1.5
Bi(BiO)(MoO ₄) (Bi/Mo=1)	23.7	0	91.7	+1.5~+3.0
Bi ₂ (MoO ₄) ₃ (Bi/Mo=2/3)	5.9	0	94.9	+1.5~+3.0

*1 反应气: C₃H₆ 9%, O₂ 16%, N₂ 75%, 反应温度: 500°C, 接触时间: 2.0g·s/cm³.

*2 其它生成物主要是 CO,

和碱性氧化物的效果，也确证了酸碱性对选择性的重要作用^[26, 27]。图 5.23 考察了在 SnO_2 中改变 P_2O_5 和 Na_2O 添加量的效果，添加碱 Na_2O 时生成苯活性显著增大，而添加酸 P_2O_5 时促进了丙烯醛的生成。催化剂中性及弱碱性时， π -烯丙基中间体是中性（游离基），没有静电排斥，容易偶联成对。催化剂呈酸性时，由于亲电子性质 π -烯丙基中间体是阳离子，这使催化剂的 O^{2-} 亲核进攻生成丙烯醛容易，但由于阳电荷之间的排斥二聚化困难。当催化剂强碱性时自身没有活性，生成的烯丙基是负碳离子，仍然由于静电排斥妨碍了二聚化。

不管哪种情况，氧的氧化能力在式 (5.1) 的 π -烯丙基中间体生成过程中都起着重要作用。为了这一过程顺利进行，要求催化剂上夺取氢后的活性中心能够迅速再生，这一过程是



这一反应的难易性，可以从金属氢氧化物或者含氧酸盐上的脱水热 $-\Delta H^\circ$ （在图 4.8 上改变符号）来评价。图 4.8 表明，烯丙基型氧化选择性高的催化剂，羟基都比较容易脱离。电负性也是衡量酸碱性的一个标准，由此可见这一过程也与酸碱性相关。

5.4.2 烯烃水合加氢反应同催化剂的酸碱性

下面再举一个酸碱性在氧化反应中重要性的例子。即由烯烃水合脱氢合成酮。

诸冈等^[68~70]发现，在 SnO_2 ， TiO_2 ， Cr_2O_3 ， Co_3O_4 ， Fe_2O_3 等中加入少量 M_2O_3 作为二组份催化剂使用，在水蒸汽存在下可以选择性地将烯烃氧化为相应的羰基化合物（表 5.6）。根据设想的中间生成物的反应结果及氧同位素示踪实验^[71]，确认进入酮的氧来自水分子，由此确定氧化反应是烯烃先水合为醇，然后醇再氧化脱氢。 SnO_2 - M_2O_3 系催化剂对这个反应有高活性，图 5.24 示意了它的酸性同丙酮生成活性之间的关系^[72]，可以看到，由 SnO_2 和 M_2O_3 组成的具有氧化活性的催化剂，

表 5.6 烯烃在 $\text{SnO}_2\text{-MoO}_3$, $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-MoO}_3$ 催化剂上的氧化反应^(*)

原料烯烃	生成的酮	催化剂	反应温度 (°C)	烯烃转化 率 (%)	酮选择 率 ^(*) (%)
$\text{CH}_2 = \text{CHCH}_3$	CH_3COCH_3	Sn-Mo	135	9.0	85.3
		Co-Mo	210	4.0	75.3
$\text{CH}_2 = \text{CHC}_2\text{H}_5$	$\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5$	Sn-Mo	135	4.8	85.3
		Co-Mo	240	2.2	60.8
$\text{CH}_3\text{CH} = \text{CHCH}_3$ (反式)	$\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5$	Sn-Mo	155	9.2	58.8
		Co-Mo	233	2.5	26.7
$\text{CH}_2 = \text{CHC}_2\text{H}_5$	$\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5$ [*]	Sn-Mo	158	8.0	65.4

催化剂: $\text{SnO}_2\text{-MoO}_3$ ($\text{Sn}/\text{Mo} = 9/1$), $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-MoO}_3$ ($\text{Co}/\text{Mo} = 9/1$) 16~20g, GHSV: 400~500 h^{-1} , 反应气组成: 烯烃 20vol.%, O_2 30%, H_2O 30%, N_2 20%

* 1 除去异构化的值.

* 2 包括二乙基酮.

只有具有酸性时，才可能合成酮。

这种情况下，同氧化活性低 ($-\Delta H^\circ$ 大) 的 TiO_2 组成的二组份氧化物体系中，在酸中心充分时，虽然能够生成醇，但由于氧化脱氢能力差，酮的合成活性也小，若是酸性小的体系，则水合反应也不能进行了。由此表明，同 SnO_2 或 Co_2O_3 组成的二组份体系中，必定适当地存在着二种功能。另外，这些二组份体系中酸性不是只有 MoO_3 决定，而是如 5.2 所述，依据复合模型表现出来。

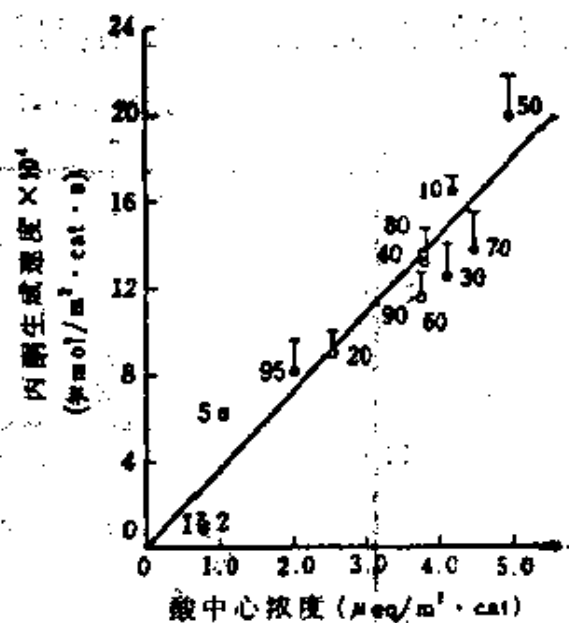


图 5.24 SnO_2-MoO_3 系催化剂的酸性同丙酮生成活性的关系^[7] 数字为 Mo 的含有率 (mol%)。反应温度 140°C ，酸性 $H_0 < +3.3$ 。

这一氧化反应从热力学平衡来看，前段烯烃水合时温度越低越有利，相反后段醇脱氢温度越高越有利。作为整个反应要从烯烃获得酮，必须在较低温度下具有氧化活性。除上述催化剂外，用 $Pt-Al_2O_3$ ， $MoO_3-Al_2O_3$ ^[7.5] 或者过渡金属的分子筛作为催化剂^[7.6]，也可以得到酮。氧化物催化剂上在低温下进行水合脱氢型氧化反应，高温下则过渡到烯丙基型氧化反应。

5.4.3 被氧化物、氧化生成物的酸碱性同催化剂酸碱性的关系

5.4.1 节已举例说明了催化剂酸碱性同被氧化物活化之间的关系。最近，对酸碱性同氧化反应的关系，相^[7.5]提出了一个看法，虽然其论点尚有进一步讨论的余地，这里还是来介绍他的观点。

氧化物催化剂上氧的活化能力较大时，即使被氧化物未活化也能发生反应，而且容易发生完全氧化。但是当催化剂上氧的活

化能力较小，催化剂活化被氧化物的能力就与催化活性密切相关，这时只有被活化的处于容易反应状态的被氧化物才参加反

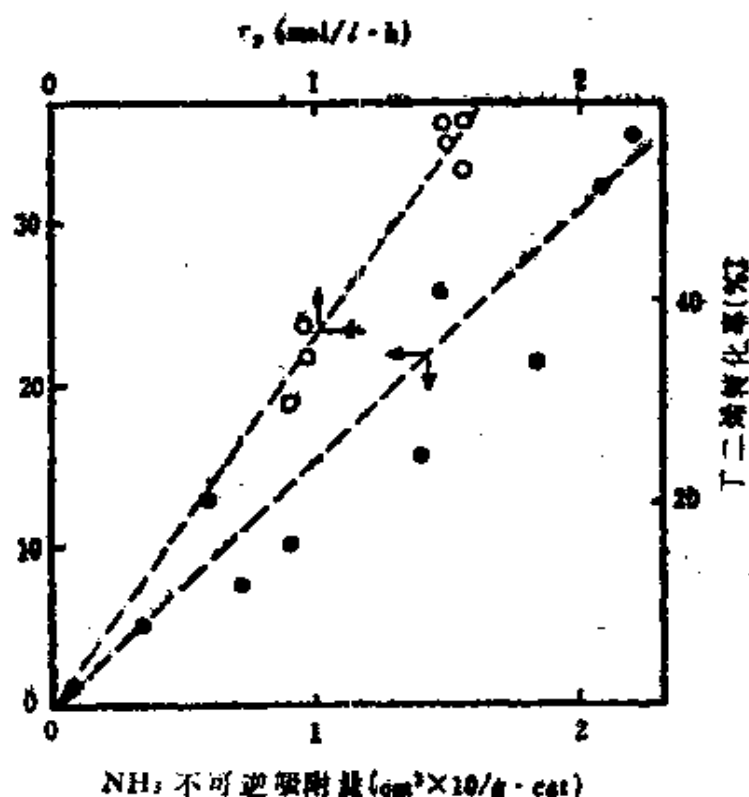


图 5.25 催化剂的酸量同丁二烯的氧化活性[76]
 ●, Mo—Bi—P 催化剂 (P/Mo = 1/5, 改变 Bi/Mo 之比).
 ○, V—Mo 催化剂, r_p , IPA 脱水活性 [以异丙醇脱水反应为丙烯的活性 (在酸中心上发生) 作为催化剂表面酸量的量度].

应。在被氧化物需要活化的场合下，情况将因被氧化物是酸性还是碱性而不同。被氧化物是烯烃等碱性（供给电子）物质时，氧化活性在酸性催化剂上较高，而且如图 5.25 示^[76]，活性同催化剂的酸量有很好的对应关系。

(碱性被氧化物的活化) \propto (酸量) $\cdot f$ (酸强度)

另一方面，被氧化物是醋酸，无水顺丁烯二酸等酸性物质时，酸性催化剂的氧化活性显著下降，也看不到同催化剂酸量的对应关系。这时碱性氧化物的活性较高，如图 5.26 示，活性同催化剂的碱量之间有很好的对应关系。

(酸性被氧化物的活化) \propto (碱量) $\cdot f$ (碱强度)

CO_2 吸附量 ($\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{cat}$)

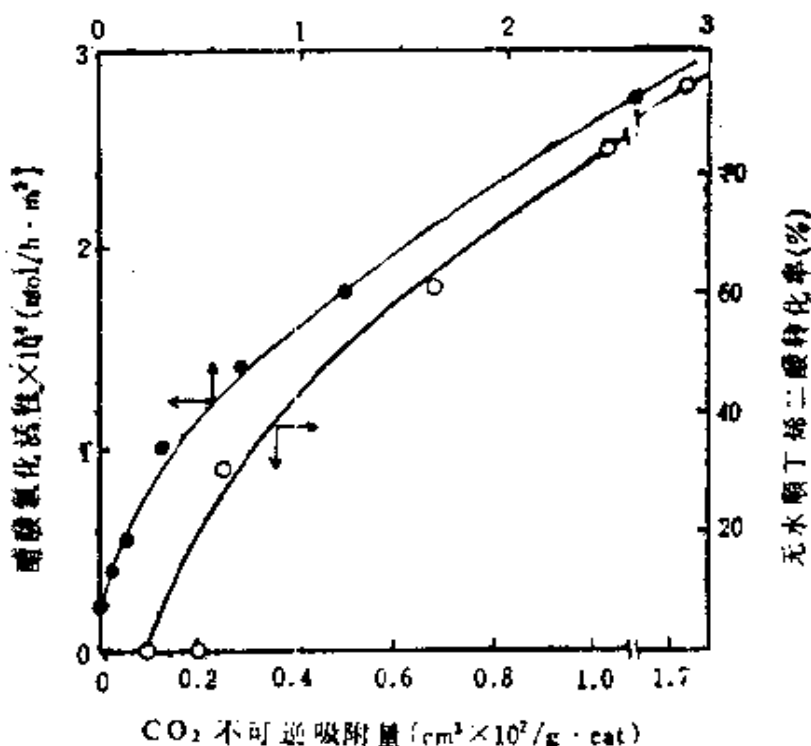


图 5.26 酸性物质的氧化活性同催化剂碱量(CO_2 不可逆吸附量)的关系^[75]

- : Ti—V—P 催化剂($\text{V}/\text{Ti}=1/9$, 改变 P/Ti 之比)。
- : Mo—Bi—P 催化剂($\text{P}/\text{Mo}=1/5$, 改变 Bi/Mo 之比)。

其次对烯烃, 芳香烃等碱性物质的部分氧化的选择性, 按生成物是酸性物质还是碱性物质, 可如下用催化剂的酸碱性来整理。首先, 当生成物是无水顺丁烯二酸等酸性物质时, 在酸性氧化物催化剂上有高选择性。这是因为酸性催化剂对碱性原料的氧化有高活性, 对酸性生成物的进一步氧化活性很低。从碱性原料生成碱性物质时, 在具有适当酸碱性的催化剂上有高的选择性, 图5.27 给出这一例子。催化剂酸性很强时, 原料、生成物都很容易反应, 因此选择性下降。而催化剂碱性很强时, 活化碱性原料的反应条件必然恶化, 而且由于碱性增大氧的活化也变得容易了, 反应成为非选择性。

上面以多相氧化为例, 说明氧化物催化剂的活性和选择性不

但依赖于催化剂的氧化还原性质，也依赖于酸碱性。后一因素尤其与被氧化物的活化过程有关。

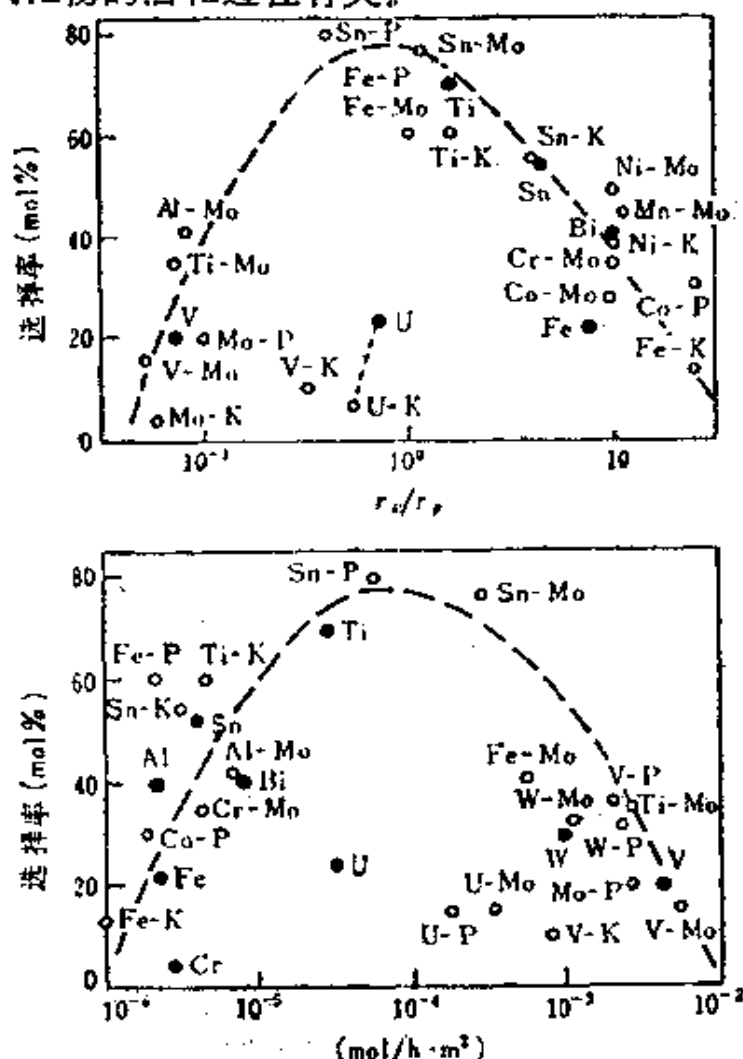


图 5.27 从丁烯-1 生成丁二烯的选择率同催化剂酸量(r_p), 碱量(r_a/r_p)的关系[5]

●: 单组份氧化物, ○: 复合氧化物(原子比 9-1)

r_p : 异丙醇脱水活性(在酸中心上发生), r_a : 异丙醇脱氢活性(在酸,碱两种中心上按协同机理进行)。由此将 r_p 作为催化剂酸量的量度, r_a/r_p 作为碱量的量度。

5.5 双功能催化剂

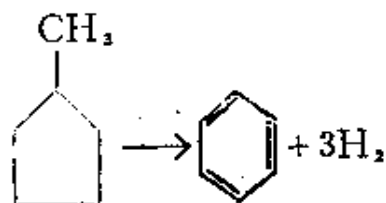
向金属氧化物中加入第 2, 第 3 组份的一个目的, 是期望催化剂具有双功能或者多元功能。当催化剂的一个功能促进了某个反应阶段, 从反应物生成了中间体, 再依靠催化剂的另一个功能

促进从这一中间体最终生成产物为另一个反应阶段，这样的催化剂一般称为双功能催化剂。如下所述，双功能催化剂有象催化重整那样，主成份和第2成份具有明显不一样功能的情况，也有通过加入第2成份使第一成份附加上新功能而发挥出双功能的情况。1965年以前，双功能催化剂只知道石脑油的催化重整催化剂，之后陆续出现了一些设计双功能催化剂的尝试和依靠双功能的新的反应。

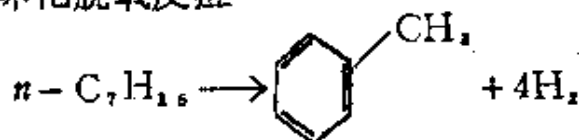
5.5.1 催化重整双功能催化剂

催化重整的目的，是从石脑油中获得高辛烷值汽油或者获得富芳香烃的混合油，使用以 Pt-Al₂O₃ 为主体并加入其它金属或卤素的催化剂^[77]，主要成份含有 C₆~C₁₀ 环烃的石脑油在催化重整时包括多种反应，主反应有下面3个

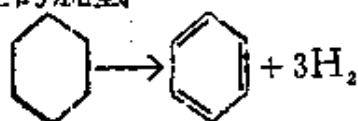
1) 5元环烃的异构化脱氧反应



2) 烷烃的环化脱氧反应

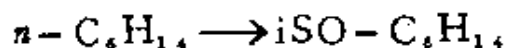


3) 6元环烷烃的脱氢



其中1)，2)以及下面的

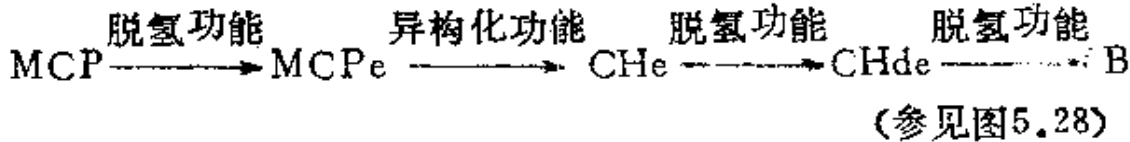
4) 烷烃异构化



5) 解构加氢反应

等在重整中包括的大部分反应，都可用 Pt 的加氢、脱氢功能和 Al₂O₃ 酸性质产生的异构化功能来说明。这里仅以反应1)来说明。Mills 等^[78]在异构化单功能催化剂、脱氢单功能催化剂及

双功能催化剂上，比较了环己烷，甲基环戊烷 (MCP)，环己烯 (CHe)，甲基环己烷的反应生成物和生成速度，他弄清楚了从 MCP 到苯的反应过程中每一阶段与催化功能有下面的关系 (这里 MCPe, CHde 及 B 分别表示甲基环戊烯，环己二烯及苯)



之后，他们将只有脱氢功能的 Pt-SiO₂ 和只有异构化功能的 SiO₂-Al₂O₃ 两者简单地物理混合，在这一催化剂上发现也可以从甲基环戊烷得到苯。这说明反应物或者中间物通过在 Pt 和 SiO₂-Al₂O₃ 上活性中心间的移动而反应^[79]。进而Keulmans 等^[80]在 Pt-Al₂O₃-卤素催化剂上用脉冲技术进行了 C₅~C₆ 环

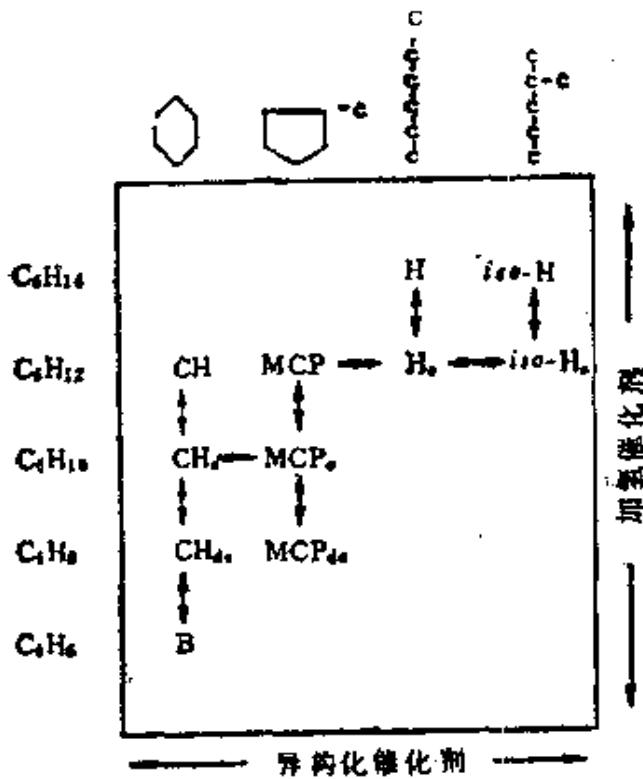


图 5.28 双功能催化剂上 C₅ 烃的催化重整

烃的芳构化反应，认为环戊烷芳构化过程如下依次进行，1) 在金属活性中心上脱氢为烯烃，2) 烯烃向酸中心扩散，3) 在酸中心上加上质子 (生成正碳离子)，4) 正碳离子的骨架异构化，5) 放出质子生成新的烯烃并向金属活性中心移动，6) 金属活性中心上的脱氢反应 (芳构化)。第4)步骨架异构化是速率控制步。

在 Al₂O₃ 中加入 MoO₃, Cr₂O₃, 也可以作为催化剂进行同样的芳构化反应。这时可以认为 Al₂O₃ 同第2组份复合表现

出酸性，因此具有异构化功能，而第 2) 组份本身具有加氢、脱氢功能。

5.5.2 从烯烃合成酮的双功能催化剂

以丙烯为原料生产丙酮，有 Wacker 法，硫酸水合法，异丙基苯法，每一种方法都是多段流程。尾崎等^[81]根据这一反应是从丙烯水合为异丙醇然后再脱氢，尝试设计了将固体酸和金属或金属氧化物组合为双功能催化剂成为一段反应，这里前者是烯烃水合的有效催化剂，后者要具有脱氢功能。他们用 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 作为固体酸，用 Ni, Pd, Pt 作为氧化脱氢催化剂，在 $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_3\text{H}_6 = 2$ 时进行反应， $250\sim 400^\circ\text{C}$ 除 Ni 系催化剂外，均观察到丙酮的生成。但是其收率很低，副产品丙烷很多。这是由于异丙醇脱氢生成了氢，丙烯自身在 Pt 催化剂上发生了加氢反应。这样他们改用加氢活性低的铜铬铁矿系金属氧化物同固体酸组合起来^[82]，结果发现（表 5.7）活性比 Pt, Pd 要高，而且反应初期除去了副产品丙烷。丙烷生成的被抑制，是由于反应中生成的丙醛毒化了加氢活性中心。这一研究是根据合成酮由两个单功能催化反应组成，有意识开发双功能催化剂的例子。

5.5.3 烯烃二聚化、芳构化反应^[25-30, 83-87]中催化剂的双功能

氧化反应中广泛应用金属氧化物催化剂，它分类为酸性氧化物和碱性氧化物（参见 3.3）。被氧化物例如烯烃等，一般是弱碱性。由此从这些物质吸附活化的观点来看，酸性氧化物很重要。而且通过添加第二成份适当调节酸性，改变反应中间物的电子状态，有可能赋予催化剂以新的功能。前面提到的烯烃氧化二聚化芳构化反应就是一个例子。低级烯烃氧化时，从丙烯可以得到苯，从丁烯可以得到二甲苯等芳香族化合物（表 5.8）^[83, 84]。它的反应路线如图 5.29 示，在除了氧化功能，还具有弱酸性到中性活性中心的双功能催化剂上选择性地二聚化，然后再逐步进行反应。这时是通过在 Bi_2O_3 中适当加入 P_2O_5 , As_2O_5 , TiO_2 等

表 5.7 CNC (铜钴铁矿)-固体酸催化剂上的丙酮合成^{[12][13]}

催化剂	反应温度(°C) 丙酮生成率(以丙烯为基准)* ² (mol%)				符号	成份 (重量比)
	200	250	300			
SA-CNC	5.0	1.2	—	—	SA	SiO ₂ ·Al ₂ O ₃
WV-CNC	4.4	4.4	3.3	—	WV	WO ₃ -V ₂ O ₅ (1:1)
V-CNC	4.0	3.2	1.1	—	V	V ₂ O ₅
SW-CNC	1.6	1.4	—	—	SW	SiO ₂ ·12WO ₃ ·26H ₂ O
PW-CNC	0.6	0.2	—	—	PW	P ₂ O ₅ ·24WO ₃ ·nH ₂ O
LS-CNC	0.6	0.1	—	—	LS	Al ₂ (SO ₄) ₃ ·SiO ₂ (1:14)
W-CNC	2.6	6.0	2.7	—	W	WO ₃
M-CNC	3.3	5.0	2.1	—	M	MO ₃
WM-CNC	4.2	4.6	2.2	—	WM	WO ₃ ·MoO ₃ (1:1)
SM-CNC	0.6	1.8	1.7	—	SM	SiO ₂ ·MgO
AM-CNC	—	2.8	4.4	—	AM	Al ₂ O ₃ ·MoO ₃ (10:1)
AB-CNC	0.4	3.2	3.7	—	AB	Al ₂ O ₃ ·B ₂ O ₃ (7:1)
A-CNC	—	1.4	1.9	—	A	Al ₂ O ₃

* 1 H₂O/C₃H₆ 的克分子比为 2, F/V_c = 1270h⁻¹ (但对 SW, PW 为 750h⁻¹). F, 催化剂床层入口流量 (cm³/h); V_c, 催化剂床层体积.

* 2 丙酮生成率(以丙烯为基准) = (生成丙酮的克分子数/反应床层入口丙烯的克分子数) × 100(mol%)

第 2 成份而产生双功能的^[26]。

最近, 越后谷等^[27]在 Al_2O_3 , SiO_2 , MgO 或者活性碳上附载的 V_2O_5 催化剂上发现了异丁烯脱氢二聚芳构化反应, 它的机理完全相同, 在这些催化剂上, 重要之点是能稳定地生成中性的 (不是阳离子) 烯丙基基团。

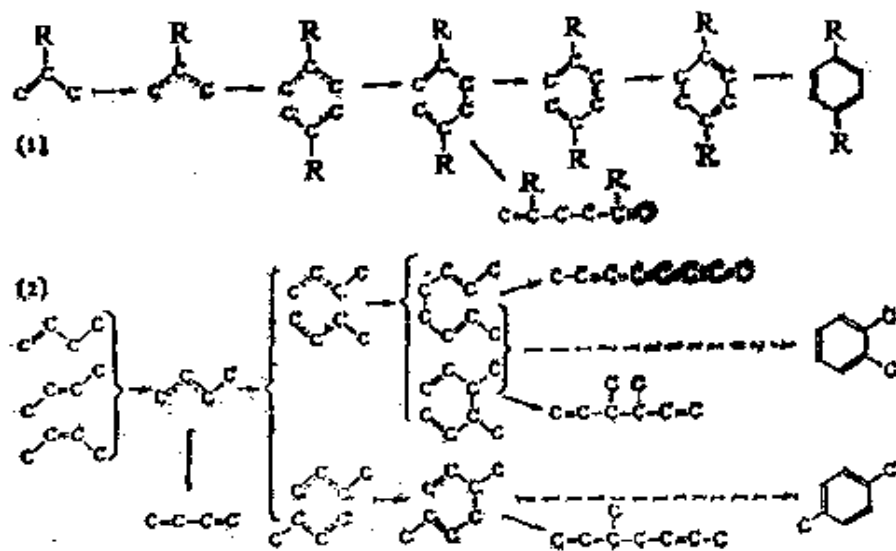


图 5.29 氧化脱氢芳构化反应的路线

5.5.4 链烷烃歧化反应, 氮氧化反应, SO_2 还原等反应中催化剂的双功能

Burnett 等^[28]将具有加氢脱氢功能的 Pt 与对烯烃歧化反应有效的 WO_3 组合起来, 以其作为催化剂进行了链烷烃的歧化反应, 如表 5.9 示, 从正丁烷生成了丙烷和戊烷。根据将 Pt 层和 WO_3 层连接为催化床层的实验, 明确了这一反应是依靠双功能经由下列途径的反应:

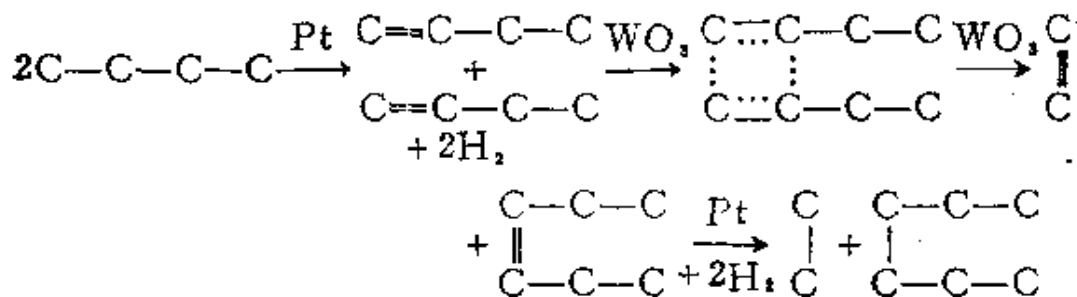


表 5.8 C₃~C₅ 烯烃的反应生成物

原料烯烃		丙烯	异丁烯		丁烯-1
反应温度 (°C)		500	600	550	550
接触时间 (g·s/cm ²)		0.5	0.5	0.4	0.1
氧/原料烯烃		2.0	1.0	0.8	1.0
催化剂		Bi ₂ O ₃ -P ₂ O ₅	SrO ₂ -Na ₂ O	Bi ₂ O ₃ -P ₂ O ₅	SnO ₂ Bi ₂ O ₃ -P ₂ O ₅
转化率 (%)		54.5	44.3	48.2	13.5
选择率 (%)	CO + CO ₂	58.4	29.3	43.2	57.3
	不饱和醛	0.1	微量	—	4.2
	共轭二烯烃	—	—	—	—
	二聚体* ²	微量	微量	29.4	21.0
	芳香族化合物	37.8	69.6	28.2	17.4
原料烯烃		反式丁 烯-2	顺式丁 烯-2	二甲基 丁烯-1	二甲基 丁烯-2
反应温度 (°C)		550	550	500	500
接触时间 (g·s/cm ²)		0.4	0.4	0.05	0.05
氧/原料烯烃		1.57	1.32	1.05	0.97
催化剂		Bi ₂ O ₃ -P ₂ O ₅	Bi ₂ O ₃ -P ₂ O ₅	SnO ₂	SnO ₂
转化率 (%)		29.4	21.3	48.5	55.7
选择率 (%)	CO + CO ₂	62.3	61.7	3.8* ¹	7.5* ¹
	不饱和醛	—	—	—	—
	共轭二烯烃	28.2	27.2	20.0	23.8
	二聚体	3.4	3.5	—	—
	芳香族化合物	2.6	2.6	4.1	2.2

*¹ 仅对 CO₂ 的值。

*² 对丙烯为 1, 5-己二烯, 对异丁烯为 2, 5-二甲基-1, 5-己二烯, 正丁烯为 C₈H₁₄ (结构未定)。

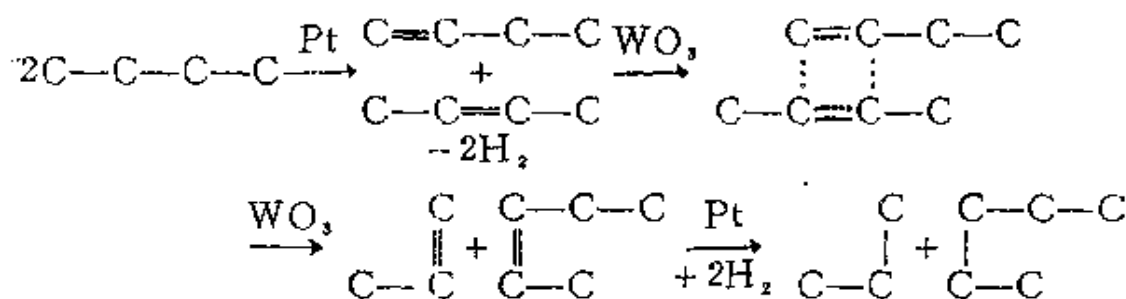
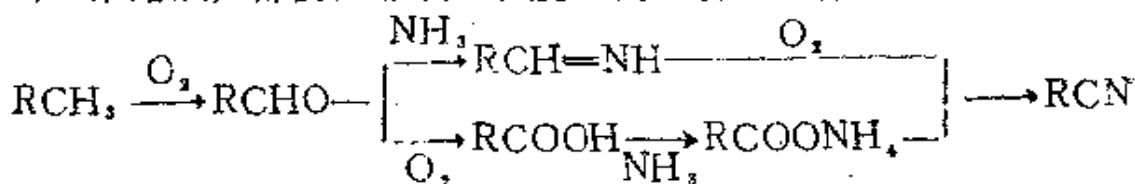


表 5.9 丁烷歧化反应的生成物分布^[19]

生成物		反应物质		生成物		反应物质	
(Wt%)	正丁烷	29% 异丁烷		(Wt%)	正丁烷	29% 异丁烷	
		71% 正丁烷				71% 正丁烷	
C ₁	0.17	0.25		n-C ₅	15.9	8.48	
C ₂	2.65	3.09		C ₃	0.21	0.098	
C ₃	24.7	21.2		iso-C ₆	0	3.44	
C ₃	0.073	0		n-C ₆	8.64	3.44	
iso-C ₄	0.16	20.9		iso-C ₇	0	1.92	
n-C ₄	37.6	27.7		n-C ₇	4.36	1.32	
C ₄	0.093	0.21		C ₈	5.32	2.78	
iso-C ₅	0.23	6.05					

399°C, 1.0LHSV, 62.2atm; 2.0%WO₃/SiO₂ + 0.5%Pt-0.5%Li/Al₂O₃
(体积比 7:2)

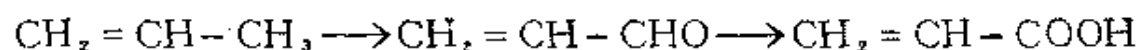
对丙烯的氨氧化反应提出了下列的反应路线^[19]。不管经过哪一条路线，都要依靠氧化和脱水的双功能。有效的氨氧化催化



剂Bi-Mo系, Sb-Sn系, Bi-P系, Bi-W系氧化物中, 一般至少包括一种酸性氧化物, 这提示氨氧化第二过程脱水反应的进行依赖于催化剂的酸性。此外, 从丙烯腈合成含脂腈的Ru-Bi₂O₃/Al₂O₃

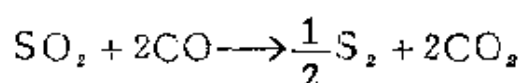
催化剂是具有二聚和加氢作用的双功能催化剂^[9,11]。

本节提到的双功能催化剂，都可以清楚地区别出酸性功能和脱氢功能。用于丙烯氧化生成丙烯醛的索亥俄催化剂上，加进 V_2O_5 或 TeO_2 时，丙烯醛将继续氧化生成丙烯酸

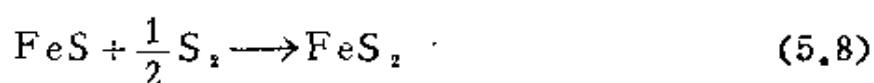
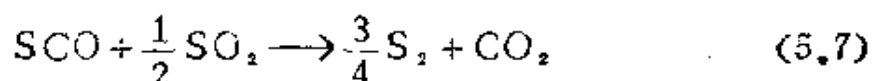
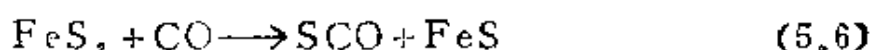


这时虽然添加 V_2O_5 ，赋予了催化剂以新的加氧功能，这种情况却一般不叫做双功能，不过对催化功能的考虑方法同前述差不多。

300~600℃，用 CO 还原 SO_2 的催化反应如下进行



Khalafalla 等^[9,2~9,4]讨论了这一反应中的 Fe 系催化剂，在 Fe/SiO_2 ， Fe/Al_2O_3 ， Al_2O_3 催化剂中以 Fe/Al_2O_3 催化剂最好，报道 Fe/Al_2O_3 二组份体系表现出相互促进效应，在含 Fe 重量比 43% 时活性最高。他们从 SO_2 吸附在 Al_2O_3 上的 B 酸中心出发，把它作为双功能催化剂。虽然动态下 Fe 要变成 FeS，但是这一转化过程中将有 SCO 生成，因此提出 SCO 在 FeS 上生成，相邻的 Al_2O_3 促进了 SCO 同 SO_2 的反应，这一机理如下



式 (5.6) ~ (5.8) 都是还原反应，催化剂的酸性功能只是对 (5.7) 式反应中 SO_2 的吸附有用，这样从双功能催化剂的定义出发，也可以将其排除在外。但是从二组份体系中表现的相互促进效应，以及添加剂 Al_2O_3 除还原功能外可望还有酸性，不妨看做广义的双功能。如果从这一角度出发，许多反应都将属于这一范围。

由上可见，了解单组份氧化物作为催化剂的特性，了解目的

反应通过什么反应路线或机理进行，以及由此需要何种催化功能，这些是设计制备双功能催化剂的基础。如果清楚了解反应中各基元反应的作用，通过调节以增加这些作用，就可能比较容易地改进催化剂和开发出新的催化剂体系。另外，通过组合特定催化固有的已知功能，也可能开发出新的反应过程。这种情况下虽然预想会产生控制副反应的新问题，但是可以认为，有意识地开发新催化剂的研究还是可行的。

5.6 对催化剂结构及其活性种的稳定化效应，载体效应

催化剂要有稳定的活性，必须要求其组成，化学结构，物理结构不发生变化。这一问题大部分通过添加另外的成份来解决。

此外，实用催化剂希望降低制造成本和增大有效表面积，为了承受床层的负荷或流动，还要求有机械强度和耐热性。为了降低制造成本和增大表面积，可以附载在对反应无妨碍作用的第二种物质上（即载体）。载体一般是机械强度较强的物质。除了这种扩大表面积的所谓“单纯载体效应”外，催化剂附载在载体上有各种各样奇异的效果，这是由于氧化物和载体之间的相互作用而产生了物理性质或者化学性质的变化。这里先简单介绍催化剂的劣化，再反过来叙述它的稳定化，最后概述载体的效应。

5.6.1 催化剂的劣化和通过添加第2成份使催化剂结构稳定化

催化剂使用时由于化学的或物理的原因，活性、选择性下降，称为催化剂的劣化。还有因催化剂的粉碎、磨损，附载催化剂与载体的脱离等机械原因引起的劣化，但是这里只简单叙述起因于化学和物理原因的劣化。催化剂劣化原因大致可分为4类：

- 1) 化合状态、化学组成的变化，
- 2) 因烧结、晶体生长引起的粒子增大和表面积的减小，

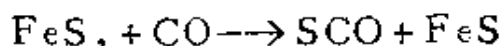
3) 催化剂成份的挥发和移动

4) 中毒

先来谈1)。使用中由于反应原料、生成物或者原料中的杂质同催化剂反应,催化剂的化合形态,化学组成特别是表面层的化学组成将会发生变化。例如附载在 Al_2O_3 上的金属氧化物催化剂,用于 NO-NH_3 反应中,出现被附载成份及载体 Al_2O_3 的硫酸盐化。 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 等都由于含 NO 的排气中有 SO_2 而活性下降。这是因为 $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 上的 CuO 变为 CuSO_4 , 进而载体 Al_2O_3 也硫酸盐化了^[95]。 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂比较耐 SO_2 , 仅载体 Al_2O_3 容易硫酸盐化为 $[\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2]$ 。因此使用中将载体从 Al_2O_3 变为耐 SO_2 能力强的 TiO_2 。

用于加氢反应和醇脱水反应的 $\text{CuO-Cr}_2\text{O}_3$ 系催化剂 (Adkins 催化剂), 经 X 射线衍射证明是由 CuO 和 CuCr_2O_4 组成。Adkins 用热盐酸处理这一催化剂除去 CuO , 发现还原羧基的能力完全消失, 由此活性形式是 CuO 。再根据 $\text{CuO-CuCr}_2\text{O}_4$ 还原成为 $\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 认为 CuCr_2O_4 有抑制 CuO 还原的作用, 是一种助催化剂^[96]。但是工等人^[97] 对此持有异议, 认为 CuCr_2O_4 是活性组份, 因此还不能最后确定。

H_2S 氧化为硫黄单体的 Claus 反应中, 使用附载在 SiO_2 及 Al_2O_3 上的 Fe 或 Cu 作为催化剂。这时操作状态下附载金属形成硫化物, 并有下面的副产物 SCO 生成



但是 Happel 使用有钙钛矿结构的 LaTiO_3 , 基本上没有副产物 SCO ^[98] (但 CO/SO_2 比值在 2 以上时, 有硫化物和 SCO 生成^[99])。这个例子被认为是活性种 Ti 离子固定在钙钛矿结构中, 由于稳定性增加而难于生成硫化物。但是具有相同结构的 LaCoO_3 并不能抑制副产品 SCO ^[100], 关于稳定性表现的机理还不明确。

其次对 2) 作若干说明。为了防止烧结(参见 3.4.4) 和晶体生长, 将附载物质高度分散, 进而添加第三种成份以形成分散粒子间的扩散障碍, 这些方面最近都展开了活跃的研究, 可以参阅文献^[101]。

在附载催化剂上多数情况载体和附载成份有较强的结合, 因此烧结不是大问题。但是在高温下焙烧制备金属氧化物时会发生烧结和再结晶, 降低催化剂的有效表面积。合成环氧乙烷的银催化剂, 采取在硝酸银和硝酸钙混合水溶液中加入碳酸钡, 由此共沉淀碳酸银和碳酸钙, 这样再还原得到的催化剂其粒子大小在 $1\sim 2\mu$, 与不含碳酸钙的催化剂粒子 $2\sim 5\mu$ 相比, 实现了微粒化, 即使在 600°C 焙烧 10 小时也不发生烧结^[102]。

在合成氨铁催化剂中加入 Al_2O_3 的一次促进铁, 与单组份铁催化剂相比大幅度改善了寿命, 这是因为制备铁催化剂时一部分铁生成了 FeAl_2O_4 尖晶石, 有效地防止了铁粒子的烧结。

再来谈谈 3)。为了消除电荷分布的不均匀, 及使体系在能

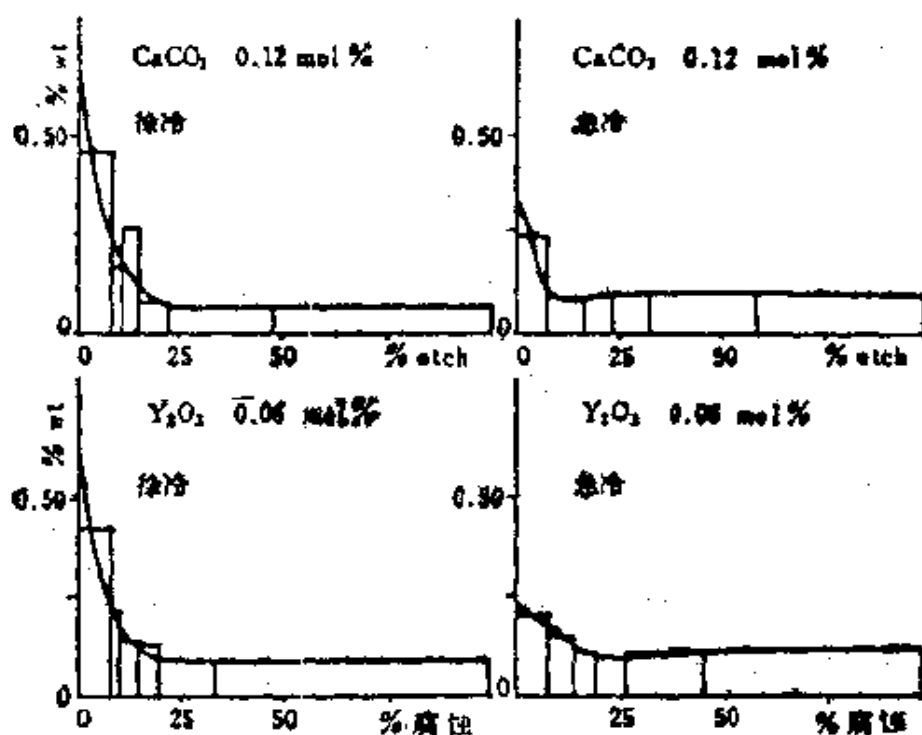


图 5.30 Mn-Zn 铁载体粉末逐次化学腐蚀后的溶液的化学分析^[103]

量上达到最稳定状态，金属氧化物中的杂质有向表面移动发生偏析的倾向。图 5.30 是在 Mn—Zn 铁素体中添加物质的偏析情况^[103]，可以看到试样缓冷时，添加物质在表面附近的浓度高。一般金属氧化物中金属离子的扩散系数在 500~600℃ 以下都很小，但是 Fe₂O₃、ZnO 中的铁和锌离子，CuCr₂O₄ 中的铬离子等，扩散系数较大，反应中有时杂质离子会向催化剂表面扩散。SiO₂-Al₂O₃ 中的 Na⁺ 离子等由于加热向表面扩散而降低了酸性，也是这方面的例子。通过利用表面分析仪器，预期在劣化和偏析关系这一课题上会有所进展。

表 5.10 金属氧化物的物性

金属氧化物	熔点 (°C)	升华点 (°C)	晶系
MoO ₃	795	795~	斜方
WO ₃	1400	530~	斜方
TeO ₂	452	452~	正方
SeO ₂	340	317~	等轴
CdO	—	700~	等轴
As ₂ O ₃	275	135~	等轴
P ₂ O ₅	563 (加压)	350~	无定形
RuO ₄	25.5	100.8 (83mmHg)	斜方
OsO ₄	395	131.2~	单斜
Re ₂ O ₇	—	360~	斜方

对烃类部分氧化和 NO 还原等有活性的金属氧化物中，有相当多其升华温度很低（表 5.10）。含有这些物质的催化剂在常用反应温度 300~600℃ 时，活性组份将升华而排出体系之外，由此随着时间推移，活性和选择性都下降。对此采取的对策是，或者向反应体系补充升华成份以维持活性，或者添加第 2 成份以提高原成份的开始升华温度。

在丙烯氧化反应中添加 TeO₂ 将提高生成丙烯酸的选择

性^[104]，但是 TeO_2 的升华温度 425°C 过低。此外 TeO_2 很容易还原，但金属 Te 在 480°C 的蒸汽压是 18mmHg ，也很容易升华，因此必须设法稳定化。一个实例是在共焙烧的硝酸碲和钼酸盐的混合物中预先加入第 3、第 4 种成份，使得催化剂中不存在容易挥发的游离态 TeO_2 ^[105]。这时由于两性氧化物 TeO_2 作为碱性物质与 Mo 、 $\text{P}-\text{Mo}-\text{Fe}$ 、 $\text{Mo}-\text{Co}$ 等氧化物的酸中心相结合，还能防止使用过程中被还原。

$\text{V}_2\text{O}_5-\text{MoO}_3$ 用于从苯生成无水顺丁烯二酸，添加 P_2O_5 可以有效地防止其中 MoO_3 的升华，其添加量以对应杂多酸组成 $\text{P}/\text{Mo} = 1/12$ 附近为适当。为了增加催化剂酸性向 $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{MoO}_3$ 中添加 P_2O_5 时，由于杂多酸的生成也将有防止挥发损失的效果。此外在索亥俄系列的 $\text{Pb}_3\text{O}_4-\text{MoO}_3-\text{SiO}_2$ 及 $\text{P}_2\text{O}_5-\text{MoO}_3-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{Co}_3\text{O}_4-\text{SiO}_2$ 中添加 B_2O_3 能显著增大催化剂的耐热性，延长催化剂寿命，这可能也是由于形成了杂多酸。虽然杂多酸盐的热稳定性好，但是在高温下会分解为单组分氧化物或复合氧化物，由此在高温反应情况下，宁可添加 Cr_2O_3 、 TiO_2 、 SiO_2 等以形成复合氧化物。

NO 通过氢还原分解的反应中，催化剂 Ru 上不生成副产物 NH_3 ，生成 N_2 的选择性很高^[106,107]。 Ru 氧化为 RuO_4 、 RuO_2 等时，由于升华温度低而挥发，因此将金属 Ru 或 Ru 的氧化物同第 2 成份结合起来以达到稳定化。这时生成的化合物必须有活性，方法有做成钨酸钡，钨酸钡等来达到稳定化^[108]。另外的例子是在由乙炔同醋酸生成醋酸乙烯的合成反应中，为了防止 ZnO 系催化剂中活性成份 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 的挥发，在催化剂中加入 ZnCl_2 ，形成了 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{ZnCl}_2$ ^[109]。

最后谈 4)。所谓中毒是反应物，杂质，生成物吸附在活性中心上或者同活性中心反应，因而使催化活性下降的现象。它有永久中毒和可以再生的暂时中毒。构成催化剂毒物的元素一般处在周期表中的 VB 族 ($\text{N}, \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$)，VIB 族 ($\text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$)，VII B

些综合因素产生的特有现象。由于载体表面化学结构或物理结构的不同,可以看到活性,选择性相差相当大的情况(表5.11)。

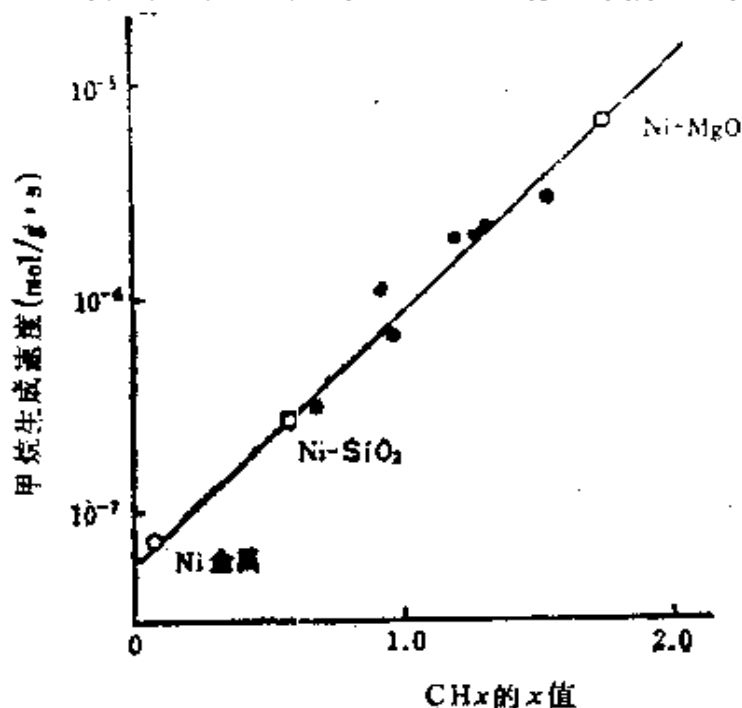


图 5.31 X值同甲烷生成速度的关系^[110]
●: 工业试验催化剂

表 5.11 载体对 NO 还原分解反应的效应

催化剂 (mol%)	转换率(%) ^{*1}		转换率(%) ^{*2}			选择率(%) NO→N ₂
	NO→N ₂	NO→ N ₂ +NH ₃	CO→ CO ₂	NO→ N ₂	NO→ NH ₃	
5CuO -95Al ₂ O ₃	30.2	21.3	17.6	16.7	4.6	78.2
5CuO -95Cr ₂ O ₃	87.4	64.6	53.3	39.4	25.3	60.9
5CuO -95CaO	87.6	33.8	17.4	30.6	3.2	90.6
5CuO 95-MgO	98.8	87.3	87.4	71.7	25.6	73.3

催化剂: 原料盐→硝酸盐, 550°C在空气中焙烧5小时, 平均粒径1.00mm

*1 1%NO, 2%CO, 97%N₂, *2 1%NO, 2%CO, 3.1%H₂O, 93.9% N₂

尤其当高度分散附载物质量不足以形成单分子层时，载体的固有性质将因生成表面化合物等在催化活性中反映出来。这一点同已叙述过的复合效应中的情况一样。

这种效应之一是常看到的被附载物质氧化还原性质的变化，用沉淀法由硝酸铜得到的氧化铜，190℃还原需要3.5小时，相反附载在氧化镁上的氧化铜，其还原在250℃需要19.5小时^[111]。

Ir分散附载在 η -Al₂O₃上的催化剂对肼的分解反应有活性。以H₂IrCl₆覆盖在载体上，推断Ir部分被还原，形成3价Ir的络合物。各种组成Ir催化剂（400℃用氢还原）XPS图中的4f_{7/2}和4f_{5/2}峰，与不附载情况相比都移向高结合能状态，即附载在Al₂O₃上后变得难还原了。低附载率催化剂上发现了峰的分裂(A,B)，由于B态对应(NH₂)₂IrCl₆的峰，属于3价Ir络合物，A态则是由于Ir同Al₂O₃相互作用而产生的移动^[112]。

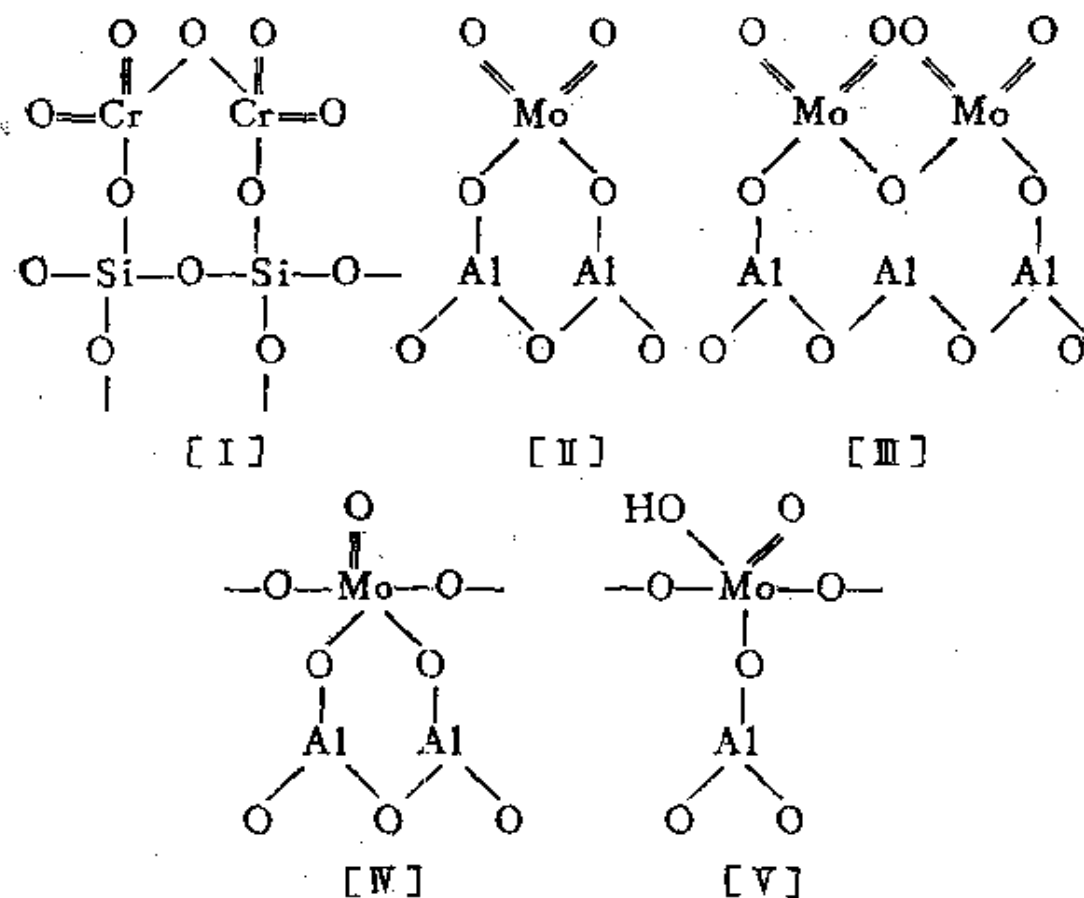
根据XPS的结果，附载在SiO₂上的Pt²⁺与它的不附载氧化物相比也较难还原^[113]。这些化学结构的不同都会影响催化剂的活性。

根据吉田等^[114]，附载在SiO₂, γ -Al₂O₃上的V₂O₅，与非附载V₂O₅催化剂相比有较多的V⁴⁺。V₂O₅在同酸性氧化物组成的二组份体系中较易还原为V⁴⁺。还原过程中非附载V₂O₅生成金红石型V₂O₄，而附载化催化剂不生成。用苯还原催化剂时，也发现附载催化剂较稳定等一些差别。由ESR谱发现附载在TiO₂（金红石）上的V₂O₅的V⁴⁺量也增加了，这时生成金红石型的V₂O₄。V₂O₅附载到SnO₂上时，双键V=O的伸缩振动频率向低频侧移动^[115]，对应这一移动的氧化还原性质的变化在催化剂的氧化活性中反映出来。

工业上丁烷脱氢生成丁烯的反应用Cr₂O₃-Al₂O₃作催化剂。它的活性成份是氧化铬，脱氢反应过程中Cr处在6~3价的状态。由铬盐热分解制备的是氧化铬Cr₂O₃，但是少量Cr₂O₃附载在Al₂O₃或SiO₂等载体上，将会生成Cr⁶⁺。500℃氧化

处理的 $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂 (Cr_2O_3 附载率为 20% 重量) 上 Cr^{6+} 占全部铬的 5%, 但是附载率为 1% 重量时几乎全部都是 Cr^{6+} [116]。附载在 SiO_2 上的 Cr_2O_3 有下图 [I] 的 6 价重铬酸盐形式, 这已被可见、紫外光谱证明 [117]。虽然还不能确定 Cr^{6+} 是丁烷脱氢的活性中心, 至少已确证铬离子被防止还原为低于 3 价的状态。

附载在 Al_2O_3 上的 MoO_3 催化剂也生成与上述 $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 类似的表面化合物。 MoO_3 在 Al_2O_3 上占 15%~20% 重量时覆盖单层。Giordano 等 [118] 认为, MoO_3 附载量少时形成 [II], [III] 那样的表面钼酸盐, 附载量增大时则以 [IV] 或 [V] 的形式形成表面单分子层, 虽然 Mo 离子的原子价都是 6, 但是配位数不一样。

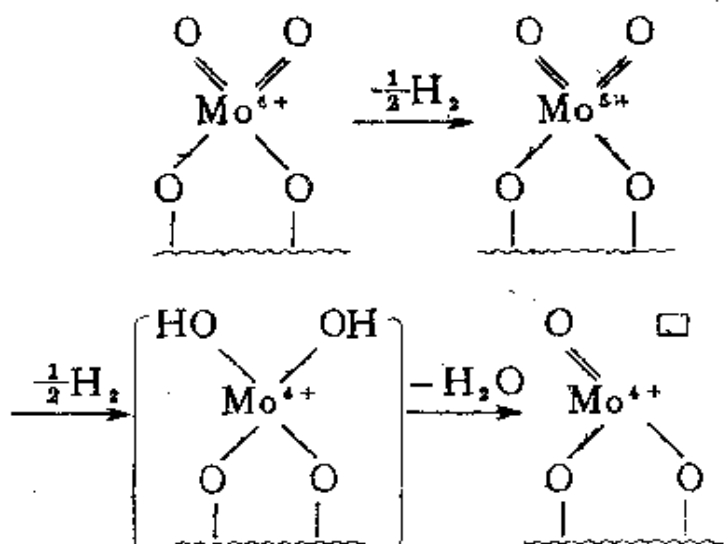


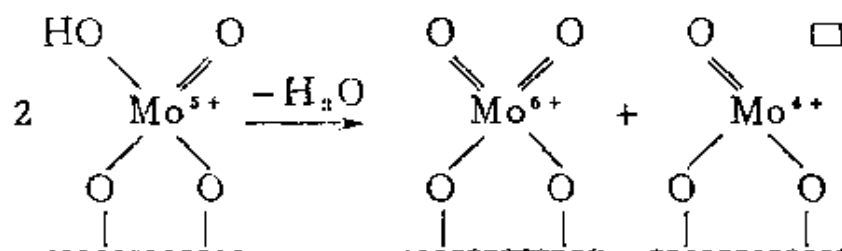
这样, 附载催化剂上金属离子的配位状态也会发生变化。用 GFD 法 (枝接法) 附载 MoO_3 时, SiO_2 上 Mo^{6+} 是 4 配位,

MgO 上是 6 配位, Al_2O_3 上两者都存在^[119]。用浸渍法制备催化剂时, 虽然 Mo^{6+} 的配位状态依赖于附载量, 基本上与 GFD 法相同。在 MgO, SiO_2 上都是 4 配位, 还有若干 6 配位的 Mo^{6+} 生成, Al_2O_3 上 6 配位的 Mo^{6+} 随着附载量增大而增加, 4 配位的 Mo^{6+} 多时生成 $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ 。这些催化剂上丙烯氧化时, 420°C 得到丙烯醛和丙醛, 4 配位 Mo^{6+} 离子越多丙烯醛的选择性越大。

Che 等人^[119]认为, 这种反应性的差别是由于 4 配位的 Mo, 其金属-氧键的共价成份大, 电子移动容易。与此相关, SnO_2 上的 Mo 离子比 TiO_2 上的 Mo 离子共价性大, 它生成丙烯醛的选择性也大^[120, 121]。这样, 通过载体改变附载成份的氧原子配位状态, 能够发挥出特殊的反应活性。

从生成空配位座的观点来看, 这种附载金属离子的配位状态也很重要。Hall 等^[122]用氢还原附载在 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上的 MoO_3 时, Mo 离子上产生了氧缺位。用氢还原时 Mo^{6+} 并非均匀地还原为 Mo^{3+} , 其中一部分还原为 Mo^{4+} 。例如, 用与全部 Mo^{6+} 量等克原子数的氢原子还原时, 生成 50% 的 Mo^{5+} , 25% 的 Mo^{4+} , 残留 25% 的 Mo^{6+} 。在 Al_2O_3 表面如下还原为 Mo^{5+} , Mo^{4+} 时, 生成氧缺位。





氢在还原的催化剂上可逆吸附，它的量与上式中由于脱水生成的氧缺位数相当。这同金属氧化物上氧缺位是活化吸附中心一致。上面 Mo^{4+} 上的氧缺位可能不但吸附氧，而且能发生氧的氧化加成，这样就形成了 4 配位 Mo 离子的氧化还原循环。上述考虑中，认为选择性因 Mo^{6+} 配位数引起的变化，是同向被氧化物提供吸附座及它的活化联系在一起。

加氢反应中使用的金属催化剂，常常是将金属氧化物附载在载体上，再将其还原得到。这种情况下，有时金属氧化物中原子价的差别会影响还原后金属离子的配位不饱和度 (cus)*。NiO 附载在 SiO_2 上，250~270℃ 还原得到的催化剂，用于丁二烯加氢为丁烯的反应，产物丁烯的异构体分布不依赖于还原处理温度 (表 5.12)。

表 5.12 各种催化剂上丁二烯加氢反应的生成物分布^[1,2,3]

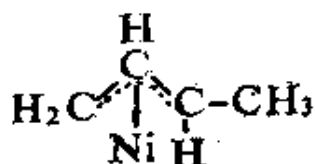
催化剂	反应温度 (°C)	生成物分布 (%)			
		丁烯-1	反式丁烯-2	顺式丁烯-2	丁烷
Pd- Al_2O_3 * ¹	35	40	7	52	1
Pd-A-1** ²	21	37	3	57	3
(A型)Ni-P-7** ³	75	37	3	58	2
(A型)Ni-S-9** ⁴	115	36	2	61	6
(B型)Ni-A-9** ¹	46	29	26	44	1

*¹ Meyer 等人的结果，*² Al_2O_3 载体，*³ Ni 粉末，*⁴ SiO_2 载体。

相反附载在 Al_2O_3 上的催化剂，异构体的分布依赖于还原温度

* coordinative unsaturation

有很大的变化。根据Oliver等^[1,2,3]，用硝酸镍浸渍在650℃烧成时，SiO₂上只生成2价Ni，而Al₂O₃上生成2价和3价两种。由于3价Ni的混入，还原过程中生成了配位不饱和度高的表面Ni原子，加氢过程中丁二烯在这种中心上可能生成2座配位的烯丙基中间物，从这种反型烯丙基基团将生成丁烯-2。



反式烯丙基基团

参 考 文 献

- [1] Buiten J. *J. Catalysis*, 1968, 10: 188
- [2] Niiyama H, Echigoya E. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1972, 45:938
- [3] Bridges J M, Rymer G T, MacIver D S. *J. Phys. Chem.*, 1962, 66:871
- [4] 永井薰雄. 反应别实用触媒 (多羅间公雄监修)。化学工業社, 1970:365
- [5] 尾崎萃. 触媒. 1976, 18, 142
- [6] Moro-oka Y, Morikawa Y, Ozaki A. *J. Catalysis*, 1967, 7, 23
- [7] Keulks G W. *J. Catalysis*, 1970, 19, 232
- [8] Wragg R D, Ashmore P G, Hockey J A. *J. Catalysis*, 1971, 22, 49
- [9] Schuit G C A. *J. Less Common Metals*, 1974, 36, 329
- [10] Ruckenstein E, Krishnan R, Rai K N. *J. Catalysis*, 1976, 45, 270

- [11] Boreskov G K, *Advan. Catalysis*, 1964, 15, 285
- [12] Boreskov G K, Illarionov V V, Ozerov R P, Kildisheva E V, *Zh. Obshch. Khim.*, 1954, 24, 23
- [13] Jiru P, Tomkova D, Jara V, Wankova J, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 1960, 303, 121
- [14] 市村亮司、杉原 洋、安盛岩雄, 日本化学会第34春季年会予稿集 I, 1976, 75
- [15] 安盛岩雄, 多成分酸化物触媒における成分の役割, 触媒学会小討論会, 1976
- [16] Biloen P, Pott G T, *J. Catalysis*, 1973, 30, 169
- [17] Adkins H, Burgoyne E E, Schneider H G, *J. Am. Chem. Soc.*, 1950, 72, 2626
- [18] 触媒学会編, 触媒便覧, 地人書館, 1967, 294
- [19] Munch R H, *J. Catalysis*, 1964, 3, 406
- [20] Belousov V M, Gershingorina A V, *Kinetics Catalysis (USSR) (Eng. Transl.)*, 1971, 12, 541
- [21] Lazukin V I, Rubanik M Ya, Zhigailo Ya V, Kurganov A A, *Katal. Akad. Nauk Ukr. SSSR, Resp. Mezhvedom. Sb.*, 1967, 3, 54; *Chem. Abstr.*, 68, 86799f
- [22] Gordin G W, McCain C C, Porter E A, *Proc. 4th Intern. Congr. Catalysis, Moscow, 1968*, 271
- [23] Margolis L. Ya, *Advan. Catalysis*, 1963, 14, 429
- [24] Enikeev E Kh, Margolis L Ya, Roginskii S Z, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 1960, 130, 807
- [25] Sakamoto T, Egashira M, SeiYama T, *J. Catalysis*, 1970, 16, 407

- [26] Seiyama T, Egashira M, Sakamoto T, Aso I
J. Catalysis, 1972; 24; 76
- [27] Seiyama T, Uda T, Mochida I, Egashira T. *J. Catalysis*, 1974; 34; 29
- [28] Trimm D L, Doerr L A. *Chem. Commun.*, 1970; 1303
- [29] 大段恭二、小川徹、梅村純郎、山田慶照。工化, 1970; 73; 842
- [30] Swift H E, Bozik J E, Ondrey J A. *J. Catalysis*, 1971; 21; 212
- [31] 江頭誠、出口成子、鹿川修一、清山哲郎。第39回触媒討論会A予稿集, 1976; 152
- [32] Tarama K, Teranishi S, Yoshida S, Tamura N. Proc. 3rd Intern. Congr. Catalysis, Amsterdam, 1964; 284
- [33] 永井勳雄。反応別実用触媒(多羅間公雄監修), 化学工業社, 1970; 370
- [34] Aykan K, Halvorson D, Sleight A W, Rogers D B. *J. Catalysis*, 1975; 35; 401
- [35] Pedersen L A, Libby W F. *Science*, 1972; 176; 1355
- [36] Sazanov L A, Arlamonov E V, Mosckvina Z V. 2nd JapenSoviet Catalysis Seminar, Tokyo, 1973; 144
- [37] Voorhoeve R J H, Remeika J P, Trimble L E. The Catalysis Chemistry of Nitrogen Oxides (ed. Klimish R L), Plenum Press, 1975; 215
- [38] Evin A B, Rabo J A, Kasai P H. *J. Catalysis*, 1973; 30109, 1976; 41; 338

- [39] Adkins H, Peterson W R. *J. Am. Chem. Soc.*, 1931, 53, 1512
- [40] 小南直也、柴田龍、峰川三郎。工化, 1962, 65, 1510, 1514, 1517, 1520, 1522, 1525, 1528, 1531
- [41] Benson J E, Kohn H W, Boudart M. *J. Catalysis*, 1966, 5, 307
- [42] Bond G C, Molloy L R, Fuller M J. *Chem. Commun.*, 1975, 796
- [43] Benesi H A. *J. Phys. Chem.*, 1957, 61, 970
- [44] Parry E P. *J. Catalysis*, 1963, 2, 371
- [45] 斯波忠夫、佐藤正雄、服部英、吉田和昭。触媒, 1964, 6, 80
- [46] Hansford R H. *Ind Eng. Chem.*, 1947, 39, 849
- [47] Thomas C L. *Ind Eng. Chem.*, 1949, 41, 2564
- [48] Léonard A, Ratnasamy P, Dealerck F D, Fripiat J J. *Discussions Faraday Soc.*, 1971, 98
- [49] Pauling L. 化学结合论 (改订版), (小泉正夫訳), 共立出版, 1965
- [50] Tamele M W. *Discussions Faraday Soc.*, 1960, 8, 270
- [51] Léonard A, Suzuki S, Fripiat J J, Kimpe C D. *J. Phys. Chem.*, 1964, 68, 2608
- [52] Fripiat J J, Léonard A, Ligterhoeven J B. *J. phys. Chem.*, 1965, 69, 3274
- [53] Patnasamy P, Léonard A. *Catalysis Rev.*, 1972, 6, 293
- [54] Sadanage R, Tokonami M, Takeuchi Y. *Acta Cryst.*, 1962, 15, 65
- [55] Pines H, Schapnell F G. *J. Org. Chem.*, 1966,

31, 1735

- [56] Trambouze Y. *J. Catalysis*, 1969, 14, 107.
- [57] Okamoto Y, Imanaka T, Teranishi S. *Bull. Chem Soc. Japan*, 1973, 46, 4
- [58] Bremer H, Steinberg K H. Proc. 4th Intern. Congr. Catalysis. Moscow, 1968, II: 371
- [59] Dzisko V A. Proc. 3rd Intern. Congr. Catalysis, Amsterdam, 1964, 422
- [60] Izumi Y, Shida T. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1964, 37, 1797
- [61] Tanabe K, Sumiyoshi T, Shibata K, Kiyoura T, Kitagawa J. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1974, 47, 1064
- [62] 麻生功、山添昇、清山哲郎。第39回触媒讨论会 A予稿集, 1976: 10
- [63] Parks G A. *Chem. Rev.*, 1965, 65, 177
- [64] Adams C R. Proc. 3rd Intern. Congr. Catalysis, Amsterdam, 1964, 240
- [65] Seiyama T, Yamazoe N, Egashira M. Proc. 5th Intern. Congr. Catalysis, Florida, 1972, 997
- [66] Seiyama T, Egashira M, Iwamoto M. Some Theoretical Problems of Catalysis (ed. Kwan T, Boreskov G K, Tamara K), University of Tokyo Press, 1973, 35
- [67] 江頭誠、麻生功、清山哲郎、九州大学工学部集報, 1972, 45, 704
- [68] Moro-oka Y, Tan S, Takita Y, Ozaki A. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1968, 41, 2820
- [69] Moro-oka Y, Tan S, Ozaki A. *J. Catalysis*,

- 1968, 12, 291; *ibid*, 1970, 17, 125, 132
- [70] Moro-oka Y, Takita Y, Ozaki A. *J. Catalysis*, 1972, 23, 182
- [71] Moro-oka Y, Takita Y, Ozaki A. *J. Catalysis* 1972, 27, 177
- [72] Takita Y, Ozaki A, Moro-oka Y. *J. Catalysis* 1972, 27, 185
- [73] 小笠原貞雄、中田泰雄、岩田有三、佐藤裕之。工化, 1969, 72, 2244; *ibid*, 1970, 17, 509
- [74] Mochida I, Hayata S, Kato A, Seiyama T. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1971, 44, 2282
- [75] 相衛。触媒, 1976, 18, 17
- [76] Ai M, Ikawa T. *J. Catalysis*, 1975, 40, 203, 相衛、鈴木貞雄。日化, 1973, 21
- [77] Bond G C, *Heterogeneous Catalysis*, Clarendon Press, 1974, 85
- [78] Mills G A, Heinemann H, Milliken T H, Oblad A G. *Ind. Eng. Chem.*, 1953, 45, 134
- [79] Hindin, S G, Weller S W, Mills G A. *J. Phys. Chem.*, 1958, 62, 244
- [80] Keulmans A I M, Voge H H. *J. Phys. Chem.*, 1959, 63, 476
- [81] 大木楠雄、尾崎萃。工化, 1967, 70, 684
- [82] 山本忠嗣、尾崎萃。工化, 1967, 70, 687
- [83] 宇田泰三、江頭誠、清山哲郎。日化, 1972, 6
- [84] 清山哲郎, 宇田泰三。石油学会誌, 1972, 15, 346
- [85] Seiyama T, Mochida I, Uda T, Egashira M. 2nd Japan - Soviet Catalysis Seminar, Tokyo, 1973, 134

- [86] Swift H E, Bozik J E. *J. Catalysis*, 1971, 23, 427
- [87] Trimm D L, Doerr L A. *J. Catalysis*, 1971, 23, 49
- [88] Akimoto M, Echigoya E, Okada M, Tomatsu Y. 6th Intern. Congr. Catalysis, London, Preprint, 1976, No. B27
- [89] Burnett R L, Hughes T R. *J. Catalysis*, 1973, 31, 55
- [90] 柳沢勲. 反応別実用触媒 (多羅间公雄监修), 化学工业社, 1970, 381
- [91] U. S. Patent 3, 729, 498
- [92] Khalafalla S E, Foerster E F, Haas L A. *Indern. Eng. Chem. Prod. Res. Develop*, 1971, 10, 133
- [93] Khalafalla S E, Haas L A. *J. Catalysis*, 1972, 24, 121
- [94] Haas L A, Khalafalla S E. *J. Catalysis*, 1973, 29, 264
- [95] Todo N, Kurita M, Hagiwara H, Ueno H, Sato T. Japan-USA Seminar on Catalytic NO_x Reactions, Susono, 1975, Preprint No. 3
- [96] Adkins H, Burgoyne E E, Schneider H G. *J. Am. Chem. Soc.*, 1950, 72, 2626
- [97] 工静男. 油化学, 1961, 10, 41
- [98] Happel J, Hnatow M A, Bajars L, Kundrath M. *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop*, 1975, 14, 154
- [99] 中岛史登. 触媒, 1976, 18, 142

- [100] Bazes J G I, Caretto L S, Nobe K. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop.*, 1975, 14, 264
- [101] 小笠原貞夫. 触媒, 1976, 18, 124
- [102] Wolf F, Goetze H. *Chem. Tech.*, 1962, 14, 600
- [103] Holt J B, Condit R H. *Materials Science Research*, Plenum Press, 1966, 31
- [104] 柳沢勲, 反応別実用触媒 (多羅間公雄監修), 化学工業社, 1970, 395
- [105] 三菱レーヨン. 特公昭43-13139
- [106] Taylor K C, Klimisch R L. *J. Catalysis*, 1973, 30, 478
- [107] Schelef M, Gandhi H S. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop.*, 1972, 11, 393
- [108] Bernstein L S, Japan-USA Seminar on Catalytic NO_x Reactions, Susono, 1975, Reprint NO.8
- [109] 宮沢三郎. 工化, 1962, 66, 39
- [110] 松本英之. 触媒, 1976, 18, 71
- [111] 高安正明. 工化, 1942, 64, 457
- [112] Escard J, Leclere C, Contour J P. *J. Catalysis*, 1973, 29, 31
- [113] Delgass W N, Hughes R, Fadley C S. *Catalysis Rev.*, 1970, 179
- [114] Yoshida S, Iguchi T, Ishida S, Tarama K. *Bull. Chem. Soc., Japan*, 1972, 45, 376
- [115] Yoshida S, Murakami T, Tarama K. *Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ.*, 1973, 51, 195
- [116] Poole C P, Jr, McIver D S. *Advan. Catalysis*, 1967, 17, 223
- [117] Zecchina A, Garrone E, Ghiotti G, Morterra C,