

综 述

离子型化合物与氧化物载体表面相互作用的研究 —“嵌入模型”及其应用

董 林 陈 懿*

(南京大学化学化工学院亚微观固态化学研究所, 南京 210093)

离子化合物与氧化物载体间相互作用的研究是从本质上探索负载型催化剂的物理化学性质的有效途径。在考虑载体的表面结构和离子化合物的本征性质(价型、离子半径和电子构型等)的基础上,用“嵌入模型”说明或预测一些离子化合物在不同的氧化物载体上的分散容量,为催化剂的设计和制备提供科学依据。本文就课题组近十年来在这方面的工作作一简要介绍。

关键词: 嵌入模型 分散容量

分类号: O611.62

离子化合物与氧化物载体表面相互作用的研究一直是多相催化中的热门课题,从应用上讲这是因为该类体系常被直接应用于催化反应,如完全氧化或选择氧化反应,它们还常是一些硫化物催化剂和负载型金属催化剂的前身,有着广泛的应用背景;以理论上讲,表面相互作用的研究是从本质上探索这类催化剂的各种物理化学特性的必经途径^[1,2],它对了解分散在载体表面的离子化合物的存在状态和所得催化剂的性能(活性、选择性、稳定性)以及催化作用的本质有重要意义,可为催化剂设计和制备提供重要的科学依据。

长期以来,相关的研究已有丰富积累,难以在短文中全面概括,例如:在有关氧化物在 γ - Al_2O_3 载体上分散的研究中, Schuit 和 Gates 提出了 MoO_3 可在 γ - Al_2O_3 的(110)晶面上外延生长形成二维单层^[3], Hercules 等注意到 Ni^{2+} 可以进入 γ - Al_2O_3 载体的表面空位^[4,5], Weigold 提出钼酸盐与 γ - Al_2O_3 表面羟基反应而进行齐聚(Oligomerization)的模型^[6];在加氢脱硫催化剂的研究中,先后曾提出过“单层模型”(Monolayer Model)、“插入模型”(Intercalation Model)和“接触协同模型”(Contact Synergism Model)^[1]等等。由于对象的复杂多样而实验手段有限,难以对分散相和载体间的相互作用进行定量的描述,在很大程度上限制了所提出一些结论的普适性^[1,2,7];加之许多工作仅限于定性地或就某一特定的体系进行探讨,考虑的侧重点不尽相同,不乏相互矛盾之处,尚有诸多的问题有待进一步阐明。随着表面测试技术的不断发展,一系列谱学手段(如: XPS, ISS, SIMS, LRS, FT-IR, UV 等等)已被广泛地用于表面性质的研究,以求对负载型催化剂的表面性质、负载组份的存在状态、阳离子的配位环境和表面活性组分分散的实质等有一个清晰的认识,这方面的基础研究大量见诸文献报道^[8~10]。唐有祺和谢有畅等发现了金属氧化物和盐在载体表面自发分散现象,提出了测定分散容量(Disper-

收稿日期:2000-01-16。

国家博士点专项基金资助项目(No. 98028434)。

* 通讯联系人。

第一作者:董林,男,37岁,副教授;研究方向:固体表面科学。

sion Capacity)的方法和“密置单层模型”(Close-packed Monolayer Model)^[8],Knözinger 等把自发分散归结为表面润湿(Surface Wetting),用表面自由能的降低说明分散可自发进行,这实际上是从分散的氧化物是成单层地覆盖于载体上的概念出发,对于载体表面结构的特性则未作仔细讨论^[5]。由于分散容量不难用常见的一些实验方法测得,这就使定量地描述分散行为成为可能,而“密置单层模型”又能量化地说明一些高价金属氧化物(如 MoO₃, WO₃ 等)在氧化铝等载体上的分散行为,这些结果很快引起催化工作者的注意,并被广泛引用。但是在这些工作中侧重讨论的是氧化物在载体上会成单层地分散,尚未能对不同价型的氧化物在具有不同结构的氧化物载体上的分散行为作出普适的量化解释。我们在对氧化物-氧化物相互作用研究的基础上提出了“嵌入模型”(Incorporation Model)^[11],从载体表面结构和分散相本征性质着眼,认为离子型化合物在氧化物载体上的分散实质上是通过金属阳离子在载体表面空位处的定位,所伴随的阴离子成为“盖帽”(Capping)离子以保持电中性,据此可以说明或估算一系列氧化物和卤化物在一些氧化物载体上的分散容量,得到与实测值一致的结果。以下就本课题组近十年来在这方面的的工作作一扼要介绍。

1 金属氧化物在载体表面的分散

一些不同价型的氧化物经 ~ 723 K 焙烧后在 γ -Al₂O₃、CeO₂、TiO₂、ZrO₂ 等载体上的分散容量可用 XRD, XPS, LRS, IR 等方法测出,结果列于表 1。由于在所选定实验条件下,分散作用是在载体的表面上发生,要定量地解释有关实验事实就必需对载体的表面结构和分散物的本征性质加以考虑。尽管实际使用的氧化物载体无例外地均为多晶,但在一系列载体上有择优晶面存在的事实已广见于文献报导,例如:在 γ -Al₂O₃ 上为 (110) 晶面^[12,13]、CeO₂ 上为 (111)^[14]、锐钛 TiO₂ 上为 (001)^[15] 等等。作为第一步近似,假定可以用各载体的择优暴露晶面结构进行讨论,则量化处理就成为可能。为验证这种假定的合理性,我们求得 γ -Al₂O₃ 的 (110) 面上化学吸附羟基的密度为 18OH⁻·nm⁻²,且这些羟基分处于六种不同的配位环境,预计应有六个不同特征波数的红外谱峰出现,这些结果与文献报道的 γ -Al₂O₃ 多晶上用化学吸附方法所测得的羟基密度(17.5OH⁻·nm⁻²)以及用 FT-IR 检测到的羟基峰数均相一致^[11];对其它一些氧化物载体上化学吸附羟基峰的分析包括预计在 CeO₂ (111)、锐钛 TiO₂ (001)、金红石 (110) 以及 MgO (100) 等择优暴露的晶面上分别应有 2、2、3、和 2 种羟基存在,也与文献报道相符^[15~18]。这些结果支持了“嵌入模型”按载体的择优晶面出发进行讨论的假定,在此基础上考虑到分散相的一些本征性质,可以计算一系列离子化合物在不同的氧化物载体上的分散容量,再用实验事实检验这种处理方法的合理性,结果表明,在实验误差范围之内这种化繁为简的方法确能抓住问题的主要方面,从而能定量地说明不同价型离子化合物在一些氧化物载体上的分散。模型估算的结果及其与实验的比较均列于表 1。

以下以 γ -Al₂O₃ 和 CeO₂ 两个载体为例,用“嵌入模型”的观点讨论不同价型的氧化物在其上的分散容量和分散状态。已知 γ -Al₂O₃ 具有缺陷的尖晶石 (Spinel) 结构,其优先暴露的 (110) 晶面由一维交叉重叠的 C 层和 D 层所组成,C 和 D 层的出现机率相同,即 C/D = 1,图 1 为其示意图^[11];通过热分解 Ce(NO₃)₃·6H₂O 得到的 CeO₂ 具有萤石型结构,其择优暴露晶面 (111) 如图 2 所示^[14]。

1.1 ZnO 在 γ -Al₂O₃ 和 CeO₂ 载体表面的分散

已知 ZnO 在 γ -Al₂O₃ 上的实测分散容量为 ~ 1.5mmol/100m²(载体),若假定 ZnO 在 γ -

表 1 各种价型的离子化合物(金属氧化物和碱金属卤化物)在载体表面的分散容量
Table 1 Dispersion Capacities of Ionic Compounds with Various Valences (Metal Oxides and Alkali Halides) Supported on Supports

support	metal oxides (or alkali halides)	experimental results $E / (\text{mmol} / 100\text{m}^2)$	calculated results $C / (\text{mmol} / 100\text{m}^2)$	E / C	references
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (110)	ZnO	1.58	1.50	1.05	[11]
	NiO	1.61	1.50	1.07	[11]
	CdO	1.56	1.50	1.04	[11]
	MgO	1.73	1.50	1.15	[11]
	CuO	0.73	0.75	0.97	[11]
	ZrO ₂	0.55	0.56	0.98	[19]
	TiO ₂	0.58	0.56	1.04	[20]
	MoO ₃	0.83	0.82	1.01	[11]
	WO ₃	0.81	0.82	0.99	[11]
	Li ₂ O	1.90	1.87	1.02	[21]
	NaCl	1.09	1.10	0.99	[22]
KCl	0.75	0.75	1.00	[8, 22]	
CeO ₂ (111)	ZnO	1.20	1.22	0.98	[23]
	CuO	1.20	1.22	0.98	[24]
	MoO ₃	0.80	0.82	0.97	[23]
	WO ₃	0.80	0.82	0.97	[39]
	NaCl	1.20	1.22	0.98	[22]
	KCl	1.20	1.22	0.98	[22]
t-ZrO ₂ (四方) (111)	KI	0.95	0.99	0.96	[22]
	CuO	1.44	1.42	1.01	[25]
	NiO	1.41	1.42	0.99	[26]
	ZnO	1.41	1.42	0.99	[27]
	MoO ₃	0.75	0.82	0.91	[26, 27]
	V ₂ O ₅	0.42	0.40	1.06	[28]
	Fe ₂ O ₃	0.70	0.71	0.98	[29]
	NaCl	1.39	1.43	0.98	[29]
	NaN ₃	1.44	1.43	1.01	[30]
NaI	1.06	0.99	1.06	[29]	
TiO ₂ (锐钛) (001)	CuO	1.12	1.16	0.97	[31, 32]
	NiO	1.10	1.16	0.95	[32]
	ZnO	1.14	1.16	0.98	[32]
	MoO ₃	0.85	0.82	1.04	[32]
	WO ₃	0.83	0.82	1.02	[33]
	Fe ₂ O ₃	0.55	0.58	0.95	[34]
	NaCl	1.17	1.16	1.01	[34]
	KCl	1.11	1.16	0.96	[34]
	KI	5.54	5.96	0.93	[34]

Al₂O₃ 的(110)面上分散时, Zn²⁺ 进入表面空位中, 所伴随的 O²⁻ 覆盖其上以保持表面电中性, 则可以得到“嵌入模型”的示意图像, 如图 3 所示。

从图 3 可以看出:

(1) 若认为 ZnO 在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表面上分散时 Zn²⁺ 是在该载体的表面空位处定位, 则在如图所示的每单位表面晶格 (Unit Mesh) 中可分别容纳处于八面体和四面体空位的 Zn²⁺ 各 2 个。

(2) 每一个覆盖 O²⁻ 都会对邻近的空位产生一定的屏蔽效应, 使这些空位实际上不能用于阳离子的嵌入。

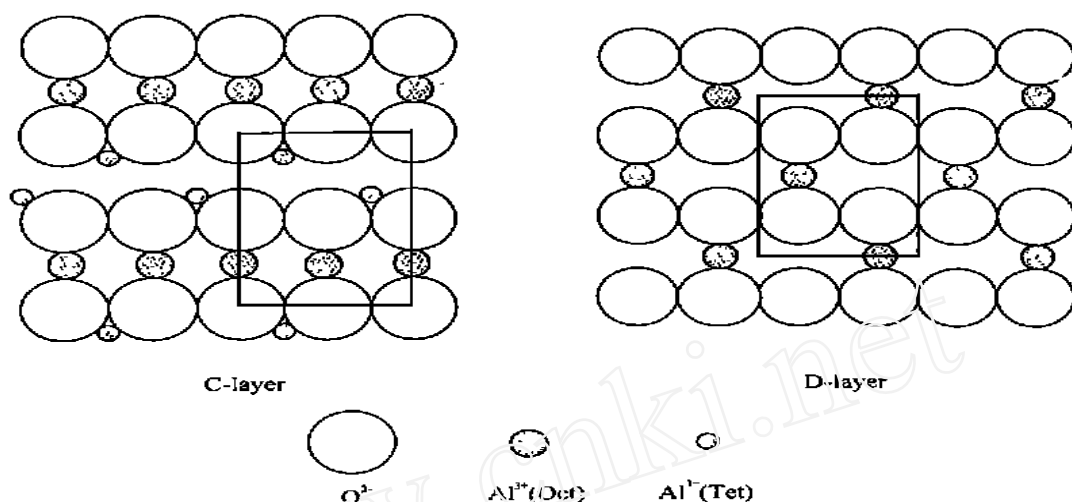


图 1 $-\text{Al}_2\text{O}_3$ (110) 晶面上的 C 和 D 层结构

Fig. 1 Structure of C and D layers of the (110) plane on $-\text{Al}_2\text{O}_3$

(3) 当表面上所有的可用空位均被 Zn^{2+} 占据 (即达到其分散容量) 后, 覆盖的 O^{2-} 恰好形成一个与晶格氧一致的外延结构, 但不形成密置单层。

按此模型计算, 平均每个表面晶格当可容纳 4 个 Zn^{2+} , 每单位表面晶格的面积约为 0.443 nm^2 (O^{2-} 的半径取 0.14 nm), 据此可知在 $-\text{Al}_2\text{O}_3$ 上 ZnO 的分散容量当为 $1.50 \text{ mmol ZnO}/100 \text{ m}^2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 。理论计算值 (C) 与实验值 (E) 一致, 也与文献报道的实验结果相符^[8]。对于 MO 型氧化物, 如 NiO , MgO , CdO 等作类似处理, 理论计算结果也均与实验值一致。

ZnO 在 CeO_2 表面的分散可用图 4 示意, CeO_2 (111) 面上每单位表面晶格 (0.136 nm^2) 只有一个阳离子空位, 表面空位数为 $1.22 \text{ mmol}/100 \text{ m}^2$ 与实测的分散容量值相符^[22,23]。相对于 $-\text{Al}_2\text{O}_3$ 而言 CeO_2 表面空位分布较为空旷, 覆盖于 Zn^{2+} 之上的 O^{2-} 不妨碍其它表面空位被用, 因此实际上不产生屏蔽效应, 这种情况下 CeO_2 载体上所有的空位均可用于 Zn^{2+} 的分散, 负载量达到分散容量后, 覆盖的 O^{2-} 形成与表面晶格氧一致的外延结构, 但也没有形成密置单层。

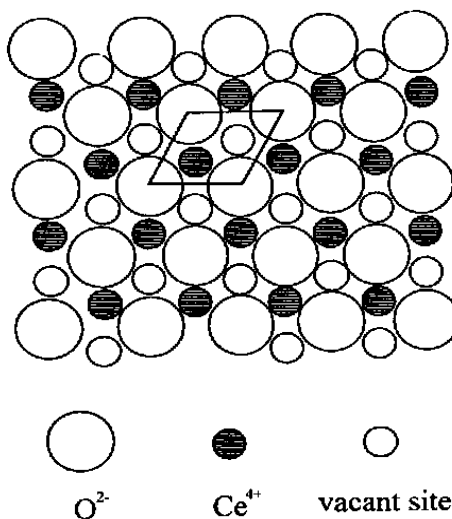


图 2 CeO_2 (111) 晶面

Fig. 2 (111) plane of CeO_2

1.2 MoO_3 在 $-\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 CeO_2 载体表面的分散

有关 MoO_3 负载在 $-\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 CeO_2 载体上的研究已有如下几点结论^[1,8,9,35]:

(1) 无论是采用钼酸盐溶液浸渍于 $-\text{Al}_2\text{O}_3$, 或是将 MoO_3 和 $-\text{Al}_2\text{O}_3$ 的固相混合, 经适当温度焙烧均可制得 Mo^{6+} 高分散在 $-\text{Al}_2\text{O}_3$ 载体上的 $\text{MoO}_3/ -\text{Al}_2\text{O}_3$ 样品, 所测得的分散容量均为 $\sim 0.81 \text{ mmol}/100 \text{ m}^2$ 。

(2) 在 CeO_2 载体表面 MoO_3 的分散容量也是 $\sim 0.82 \text{ mmol}/100 \text{ m}^2$ 。

1.3 Li_2O 和 ZrO_2 在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表面的分散

用类似分析可以预期 Li_2O ^[21]和 ZrO_2 ^[19]在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表面的分散容量分别为 1.90 和 0.55 mmol/100m² $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 结果如表 1 所列, 与实验值一致。

从以上讨论可以看出不同价型金属氧化物在氧化物载体表面的分散可以看成是阳离子在载体表面空位处的定位, 其分散容量均可以通过“嵌入模型”估算。不同的载体由于表面结构不同, 与每个空位所对应的表面晶格大小不同, 使得同一氧化物在不同的载体上会有不同的分散容量, 例如: ZnO 在 $\gamma\text{-ZrO}_2$ (111), CeO_2 (111) 和锐钛 (001) 上的分散容量依次减小; 不同价型金属氧化物中与每个阳离子伴随的氧离子数目不同, 使得它们在同一种载体上有不同的分散容量, 例如: Li_2O , NiO , ZrO_2 和 MoO_3 在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (110) 上的分散容量依次减小, 这些实验事实均可得到解释。 MoO_3 分散时伴随 O^{2-} 的屏蔽效应最为显著, 以致尽管表面空位未全被利用, 但覆盖氧已形成密置单层到达其分散容量, 可以认为“密置单层”分散是“嵌入模型”的一个特例。

1.4 $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 体系

两价金属氧化物在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表面的分散中, CuO 表现出不同的性质, 其分散容量只有 ZnO , NiO , MgO , CdO 等的一半, 即 0.73 mmol/100m², 见表 1。光电子能谱和光声子谱的结果表明在相同制备条件下所得到的 $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 样品中, 分散态的 Cu^{2+} 离子只进入表面八面体空位, 需要更高的焙烧温度方可进入四面体位, 量子化学计算结果也表明虽然 Cu^{2+} ($3d^9$) 和 Ni^{2+} ($3d^8$) 同为两价阳离子但由于电子结构不同前者优先进入八面体位, 而后者优先进入四面体位^[11, 36]。对于在 TiO_2 , $\gamma\text{-ZrO}_2$ 和 CeO_2 等载体上的分散而言, 因为其表面上只有八面体或立方体空位, CuO 的分散容量与其它两价金属氧化物无明显差异^[24, 25, 31]。以上结果表明除考虑阳离子的价数外其电子构型也会影响其分散行为。过去并未注意载体表面结构对分散影响的 Knozinger 最近也指出: Cu^{2+} 离子可能进入 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表面敞开的八面体空位中^[37]。

2 碱金属卤化物在载体表面的分散

NaCl , KCl , KI 等均为常见的离子晶体化合物, 在负载型催化剂的研究中这些碱金属离子也常用作助剂; 我们在研究氧化物分散的基础上还对这些碱金属卤化物在氧化物载体上的分散进行了研究, 由于这些化合物中阳离子之间和阴离子之间的离子半径会有明显差异, 预期通过对它们的考察会深化由于离子本身尺寸效应而产生的“位阻”对分散所产生影响的认识, 有助于对嵌入模型的适用性作进一步考察。

2.1 $\text{NaCl}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{KCl}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 体系

NaCl 在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表面的分散容量为 1.09 mmol/100m², 而 KCl 只有 0.75 mmol/100m²。从表 1 可以看出: 虽然 NaCl 与 ZnO , NiO , CdO 等同为 1-1 型离子化合物, 但其分散容量却有明显差异, 这可以从 Cl^- 的半径 (0.18 nm) 明显地大于 O^{2-} (0.14 nm), Cl^- 会产生更大的屏蔽作用得到解释。按 Cl^- 的尺寸可以预计在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的每个表面晶格中只能进入 3 个 Na^+ , 得到如图 5 所示的分布, 从之可以估算其分散容量当为 1.12 mmol/100m², 与实验所得值 1.09 mmol/100m² 基本一致。

NaCl 和 KCl 之间的主要差别在于 K^+ 的半径 (0.13 nm) 明显地大于 Na^+ (0.096 nm), 而已知 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上四面体空位明显地比八面体空位小。若认为 K^+ 只能在表面八面体位处定位, 由

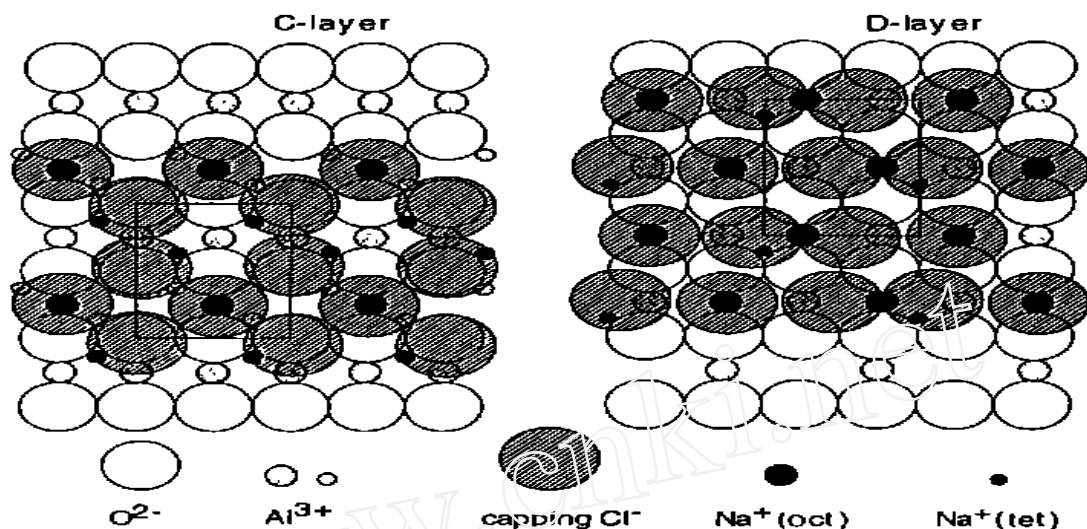


图 5 NaCl 在 $-\text{Al}_2\text{O}_3$ (110) 面上分散的示意图

Fig. 5 Schematic structures of the dispersed NaCl on $-\text{Al}_2\text{O}_3$ (110)

此估算出 KCl 的分散容量为 $0.75\text{mmol}/100\text{m}^2$, 可以说明表 1 所示实验结果也与实际上钾氧化物中 K^+ 常只处于六配位的环境中的事实一致^[38]。

2.2 NaCl/CeO₂ 和 KCl/CeO₂ 体系

比较 KCl 和 NaCl 在 $-\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 CeO_2 上的分散可清楚地看出载体表面结构的影响, 上节曾指出 K^+ 因半径较大而不能进入到 $-\text{Al}_2\text{O}_3$ 表面的四面体位, 使得在该载体上 KCl 的分散容量比 NaCl 小; 而由于 Cl^- 会产生比 O^{2-} 更大的屏蔽作用, 使得在 $-\text{Al}_2\text{O}_3$ 上 NaCl 的分散容量比 ZnO 等 1-1 型的两价氧化物小。当用 CeO_2 作载体时由于其表面晶格结构与 $-\text{Al}_2\text{O}_3$ 相比要明显地“空旷”, 以上所讨论的 K^+ 比 Na^+ 更大的位阻和 Cl^- 较之 O^{2-} 更大的屏蔽效应实际上都不再产生影响, 如图 6 所示, 可以说明在 CeO_2 上 NaCl、KCl 以及 ZnO 等均有相同的分散容量 ($1.20\text{mmol}/100\text{m}^2$) 的事实。

2.3 KI/CeO₂ 体系

为进一步考察阴离子半径对屏蔽效应的影响, 选择 KI 考察半径更大的 I^- (0.22nm) 所起的屏蔽作用。从 I^- 的半径可估算出每个 I^- 所占据面积 $\sim 0.152\text{nm}^2$, 它显然大于 CeO_2 上每个阳离子空位所相应的表面晶格的面积 (0.136nm^2), 因此可以预料每当一个 K^+ 进入空位后, 其覆盖的 I^- 将会对邻近的空位产生屏蔽, 这种情况下, 可以求出 I^- 离子的最大密置量为 $0.99\text{mmol}/100\text{m}^2$, KI 在 CeO_2 表面的分散如图 7 所示, 结果也与实测值相符。

有关金属氧化物和卤化物在 $t\text{-ZrO}_2$, TiO_2 表面的分散也符合以上讨论的规律, 结果列于表 1 中。众所周知, 通常实验条件下, 在 SiO_2 上离子化合物的分散容量远低于其它氧化物载体, 这可能是由于二氧化硅是由硅氧饱和四面体组成, 表面上缺乏阳离子空位所致。

3 双组分金属氧化物的分散及其特点

实际使用的负载型催化剂往往是若干活性组分共存, 因此探讨双组分金属氧化物的分散及其相互作用, 将有助于对催化剂的性质和制备规律作进一步的了解。这方面所包括体系范围更广而复杂, 以下选取 $t\text{-ZrO}_2$ 和 $-\text{Al}_2\text{O}_3$ 载体为例, 主要讨论分散组份之间以及它们和载体

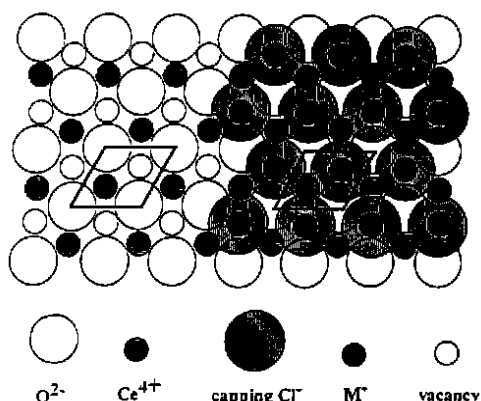


图 6 MX 在 CeO₂ (111) 面上分散的示意图

Fig. 6 Schematic structure of the dispersed MX (NaCl, KCl etc) on CeO₂ (111)

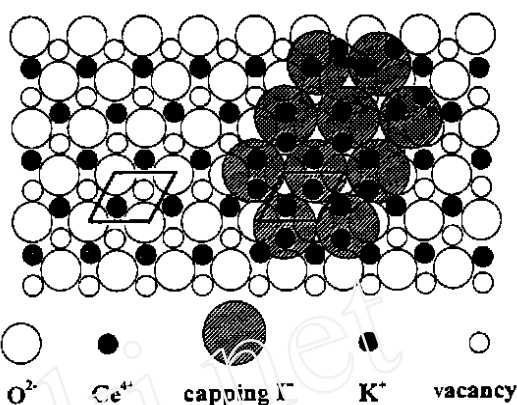


图 7 KI 在 CeO₂ (111) 表面的分散示意图

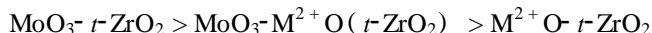
Fig. 7 Schematic structure of the dispersed KI on CeO₂ (111)

之间的相互作用对其分散状态的影响。

3.1 双组份金属氧化物与 *t*-ZrO₂ 载体间的相互作用

3.1.1 被载的组份间有强相互作用的体系

对于 M²⁺O (M = Zn, Ni)-MoO₃-*t*-ZrO₂ 体系研究表明^[27],金属氧化物的负载顺序对其分散状态有重要影响。在经 M²⁺O 改性的 *t*-ZrO₂ 上,只要 *t*-ZrO₂ 表面尚有未被占据的表面空位,MoO₃ 仍可在其上分散,而若先负载的 M²⁺O 已达到其分散容量则表面上已无空位存在,加 MoO₃ 就会有 M²⁺MoO₄ 相的形成,反之加 M²⁺O 于已先负载了 MoO₃ 的 *t*-ZrO₂ 载体上则未见该相形成。这表明这些组份间相互作用的强弱大致有如下顺序:



M²⁺O 的自身性质也对这种相互作用有影响,加 MoO₃ 于预负载 ZnO 达到其分散容量的 *t*-ZrO₂ 载体上,经在 673 K 焙烧就有 ZnMoO₄ 相形成,而在 NiO 改性的 *t*-ZrO₂ 上,只有经 773 K 焙烧以后才会形成 NiMoO₄,显然 MoO₃ 与 ZnO 间的相互作用要比它与 NiO 间的相互作用更强。虽然焙烧温度对于 MoO₃ 在经 M²⁺O 改性的 *t*-ZrO₂ 载体上的分散状态有明显影响,但在 673 ~ 823 K 之间的焙烧温度对于 M²⁺O 在 MoO₃ 改性的 *t*-ZrO₂ 上的分散状态则未见明显影响,这当然也可归结为 M²⁺O 和 MoO₃ 与 *t*-ZrO₂ 之间相互作用强度的差异所致。这方面的实验结果还表明加 M²⁺O 于已先负载了 MoO₃ 的 *t*-ZrO₂ 载体上 M²⁺可以进入 *t*-ZrO₂ 表面上未被 Mo⁶⁺ 占据的表面空位(前已指出即使 MoO₃ 在 *t*-ZrO₂ 上已达到其分散容量,表面上仍然有空位存在),有趣地是发现 M²⁺O 在这种经 MoO₃ 改性的 *t*-ZrO₂ 载体上分散时,其分散容量和由嵌入模型估算的表面剩余空位数一致,M²⁺的进入会导致一个 Mo⁶⁺ 与 M²⁺表面相互作用物种的形成,其中 Mo 与 M²⁺ (Ni 或 Zn) 的原子比接近于 1:1,相当于 MMoO₄^[27,29]。

3.1.2 被载的组份间无强相互作用的体系

对于 ZnO-NaNO₃-*t*-ZrO₂ 体系,FT-LRS 和 FT-IR 的结果表明:就与载体 *t*-ZrO₂ 间的相互作用而言表面分散的 ZnO 要明显地强于分散的 NaNO₃^[39]。在 NaNO₃ 改性的 *t*-ZrO₂ 上,Zn²⁺ 离子可以取代先已嵌入的 Na⁺ 离子而分散,被取代的 Na⁺ 离子会以晶相 NaNO₃ 的形式重现于载体的表面;而在经 ZnO 改性的 *t*-ZrO₂ 表面上当所有空位均被 Zn²⁺ 离子占据以后,再

加 NaNO_3 就很难分散。显然,这结果表明负载的顺序对于 NaNO_3 的分散状态有重要影响,但对 ZnO 而言则否。

3.2 双组份金属化合物与 $-\text{Al}_2\text{O}_3$ 载体间的相互作用

3.2.1 被载的组份间有强相互作用的体系

对于 M^{2+}O ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Ni}, \text{Cu}$)- MoO_3 - $-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系统, LRS 和 XRD 的结果表明:与上节所讨论的在 t-ZrO_2 载体上的情况不同,在 $-\text{Al}_2\text{O}_3$ 上两个金属氧化物之间($\text{M}^{2+}\text{O}^-\text{MoO}_3$)的相互作用强于分散在 $-\text{Al}_2\text{O}_3$ 的八面体位上的金属离子 ($\text{M}(\text{Oct.})\text{O}^-\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Mo}(\text{Oct.})\text{O}_3^--\text{Al}_2\text{O}_3$)与 $-\text{Al}_2\text{O}_3$ 间的相互作用^[29]。显然载体的自身性质和表面结构以及金属氧化物的负载顺序都会对被载组份的状态有重要影响。

3.2.2 被载的组份间无强相互作用的体系

对于 $\text{CuO-MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 体系, TPR 和 XRD 的结果表明: CuO 与 MgO 之间并无强相互作用; CuO 与 $-\text{Al}_2\text{O}_3$ 间的相互作用和 MgO 与 $-\text{Al}_2\text{O}_3$ 之间的相互作用大致相同; CuO 与 MgO 的分散状态取决于它们的负载顺序:当 $-\text{Al}_2\text{O}_3$ 表面上所有可用的空位被 Mg^{2+} 离子占据以后, CuO 不能继续在 MgO 改性的 $-\text{Al}_2\text{O}_3$ 上分散,而当 Cu^{2+} 离子占据了所有可用的八面体位以后, MgO 在这个 CuO 改性的 $-\text{Al}_2\text{O}_3$ 的表面的分散容量仅为它在 $-\text{Al}_2\text{O}_3$ 表面上的一半,即 Mg^{2+} 仅能嵌入剩余可用的四面体位。

4 结 论

(1) 在讨论离子化合物与氧化物载体间的相互作用时,载体的表面结构和离子化合物的本征性质(价型、离子半径和电子构型等)应同时加以考虑。

(2) 将多晶的载体按其择优暴露的晶面处理可化繁为简,便于从本质上讨论问题。用“嵌入模型”说明或预测一些离子化合物在不同的氧化物载体上的分散容量,所得结果在实验误差范围内与实验值基本相符。

(3) “嵌入”一词意在强调表面空位的重要性,分散的金属阳离子在载体表面空位处定位而未必嵌入其中,讨论分散后阳离子的配位环境时覆盖的阴离子应一并考虑。

(4) 阴离子密置单层是离子化合物在载体表面空位上分散的一个特例。

致谢:本工作曾先后得到国家自然科学基金(重大项目和面上项目),教育部博士点专项基金(98028434),大连化学物理研究所催化基础国家重点实验室开放基金及南京大学现代分析中心测试基金的资助,在此一并表示感谢。

参 考 文 献

- [1] Massoth F. E. *Adv. Catal.*, **1978**, **27**, 265.
- [2] Chianelli R., Daage R. M., Ledoux M. J. *Adv. Catal.*, **1994**, **40**, 177.
- [3] Schuit G. A., Gates B. C. *AIChE J.*, **1973**, **19**, 417.
- [4] Bruggraf L. W., Leyden D. E., Chin R. L., Hercules D. M. *J. Catal.*, **1982**, **78**, 360.
- [5] LoJacono M., Schivavello M., Cimino A. *J. Phys. Chem.*, **1971**, **75**, 1044.
- [6] Weigold H. J. *Catal.*, **1983**, **83**, 85.

- [7] Selwood P. W. *Adv. Catal.*, **1951**, **3**, 28.
- [8] Xie Y. C., Tang Y. Q. *Adv. Catal.*, **1990**, **30**, 1.
- [9] Knozinger H., Taglauer E. *Catalysis*, **1993**, **Vol. 10**, 1.
- [10] Wu M., Hercules D. M. *J. Phys. Chem.*, **1979**, **83**, 2003.
- [11] Chen Y., Zhang L. F. *Catal. Lett.*, **1992**, **12**, 51.
- [12] Beaufils J. P. et al *J. Chim. Phys.*, **1981**, **78**, 347.
- [13] Schmeiber D. et al *Surf. Sci.*, **1991**, **59**, 250.
- [14] Cochrane H. D. et al *Ultramicroscopy*, **1989**, **31**, 138.
- [15] Primet M. et al *J. Phys. Chem.*, **1971**, **75**, 1216.
- [16] Laachir A. et al. *J. Chem. Soc. Faraday*, **1991**, **87**(10), 1601.
- [17] Knozinger H. *Adv. Catal.*, **1976**, 210.
- [18] Zaki M. I., Knozinger H. *Recent Trends in Chemical Reaction Engineering*, **1987**, **Vol. 1**, 29.
- [19] WEI Wei (韦微), DUAN Lian-Yun (段连运), WANG Chuan-Bao (汪传宝), XIE You-Chang (谢有畅), *Tian-RanQi Huagong*, **1994**, **19**, 20.
- [20] Stranick M. A. et al *J. Catal.*, **1987**, **106**, 362.
- [21] ZHANG L., LIN J., CHEN Y. *J. Solid State Chem.*, **1992**, **97**, 292.
- [22] CHEN Y., DONG L. et al *Studies in Surface Science and Catalysis*, (Eds: Higtower, J. W. et al, Elsevier), **1996**, **101**, 1293.
- [23] DONG L., CHEN Y. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1996**, **92**(22), 4589; DU X., DONG L., LI C., LIANG Y., CHEN Y. *Langmuir*, **1999**, **15**, 1693.
- [24] DONG Lin (董林), JING Yong-Shu (金永淑), CHEN Yi (陈懿) *Zhongguo Kexue (B) (Science in China (B))*, **1996**, **26**(6), 561.
- [25] LIU Z., Ji W., DONG L., CHEN Y. *J. Catal.*, **1997**, **172**, 243.
- [26] LIU Z., CHEN Y. *J. Catal.*, **1998**, **177**, 314.
- [27] LIU Z., DONG L., CHEN Y. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1998**, **94**, 1137.
- [28] LIU Z., JI W. J., DONG L., CHEN Y. *Materials Chemistry and Physics*, **1998**, **56**, 134.
- [29] LIU Zeng (刘征) *Dissertation for Ph. D. of Nanjing University* (南京大学博士毕业论文), **1998**.
- [30] LIU Z., JI W. J., DONG L., CHEN Y. *J. Solid State Chem.*, **1998**, **138**, 41.
- [31] XU B., DONG L., CHEN Y. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1998**, **94**, 1905.
- [32] XU Bing (徐斌), DONG Lin (董林), CHEN Yi (陈懿) *Cuihua Xuebao (Journal of Catalysis)*, **1997**, **18**, 183.
- [33] XU Bing (徐斌), DONG Lin (董林), LU Ding (陆定) et al *The basis of the preparation technology on catalysts—2nd national conferences of the preparation science and technology on catalysts (催化剂制备技术基础—第二届全国催化剂制备科学和技术研讨会论文集)*, CHENG Yong-Ying (陈诵英), SUN Yu-Han (孙予罕), ZHENG Xiao-Ming (郑小明) Ed., Hangzhou, **1997**, p225.
- [34] XU Bing (徐斌) *Dissertation for Ph. D. of Nanjing University* (南京大学博士毕业论文), 2000.
- [35] ZING D. S. et al *J. Phys. Chem.*, **1980**, **84**, 2898.
- [36] XIA W. S., WAN H. L., CHEN Y. *J. Molecular Catal., A, Chemical.*, **1999**, **138**, 185.
- [37] Mestl G., Verbruggen N. F. D., Lange F. C., Tesche B., Knozinger H. *Langmuir*, **1996**, **12**, 1817.
- [38] West A. R. *Solid State Chemistry and its Application*, Photosetting by Thomson press (India) Limited New Delhi, **1984**, p271.
- [39] DONG L., HU Y., XU F., LU D., XU B., HU Z., CHEN Y. *J. Phys. Chem. (B)*, **2000**, **104**(1), 78.

Study on the Interaction between Ionic Compounds and Oxide Supports —“Incorporation Model” and its Application

DONG Lin CHEN Yi *

(*Department of Chemistry and Chemical Engineering, Institute of Mesoscopic Solid State Chemistry,
Nanjing University, Nanjing 210093*)

It is known that studying the nature of the interaction between the ionic compound and the oxide support is a key step in gaining a further understanding of the physico-chemical properties of the supported catalysts. Based on the consideration of the surface structure of the support and the intrinsic properties (valences, ionic radius and electron configuration of the metal ion, etc) of the ionic compound, an “Incorporation Model” was used to illustrate and predicate the dispersion capacities of some ionic compounds supported on different oxide supports, which could provide scientific basis for the design and preparation of catalysts. In this paper, some works done in our group for the past 10 years have been briefly introduced.

Keywords: incorporation model dispersion capacity