

[日] 清山哲郎 著
黄敏明 译 王其武 校

金属氧化物 及其催化作用

中国科学技术大学出版社

金属氧化物及其催化作用

[日] 清山哲郎 著

黄敏明 译

王其武 校

中国科学技术大学出版社

1991·合肥

金属氧化物及其催化作用

[日] 清山哲郎 著

黄敏明 译

王其武 校

中国科学技术大学出版社出版

(安徽省合肥市金寨路96号, 邮政编码: 230026)

中国科学技术大学印刷厂印刷

安徽省新华书店发行

*

开本: 850×1168/32 印张: 9.375 字数: 240千

1991年4月第1版 1991年4月第1次印刷

印数: 1—2000册

ISBN7-312-00210-2/O·80 定价: 6.00元

清山哲郎

金属酸化物とその触媒作用

講談社 株式会社

1979

写在中文版出版之前

多年来我一直从事金属氧化物及其催化作用的研究，力图在这一领域将两者之间的关系进行系统的归纳和整理，本书就是这一意图的体现。令人欣慰的是，本书出版后在日本学术界深受欢迎和好评，这一次又能够出版中文译本，我更感到十分荣幸和高兴。

众所周知，多相催化近年来发展迅速，本书则偏重于对其基础理论方面的认识和理解。衷心希望本书的出版，能够对中国从事金属氧化物和催化研究的同行们有所帮助。

最后，恳切欢迎对本书的各种评论，并衷心感谢黄敏明博士为翻译和出版本书所做的艰苦努力。

九州大学名誉教授 清山哲郎

1989年秋

译者的话

清山先生是日本九州大学名誉教授，曾任日本化学会副会长和日本触媒学会会长，是日本化学界一位德高望重的前辈。先生多年从事金属氧化物及其催化性质的研究，为此曾获日本化学界最高奖——日本化学会赏。先生的研究范围极广，涉及催化剂到半导体器敏元件的广阔领域。

1988年春，先生访问我校时，在我的请求下简略回顾了自己的研究工作，在谈及本书时，他特意手写了三个汉字：“呕心血”，十分看重这本书的出版。金属氧化物的催化作用比较复杂，许多事情至今仍未澄清。书中力图从理论的高度对金属氧化物性质及其与催化作用的关系作出规律性的归纳。这些归纳由表及里，既牵涉到宏观的热力学循环，氧化物的晶型结构等，又深入到分子轨道，表面吸附状态等微观特性。其中如复合氧化物酸中心模型以及双功能催化剂的设计等，均揉入了先生独到的见解。书中还剖析了若干典型工业催化剂。相信本书不仅适用于科研机关大专院校的催化工作者，也适用于石油化工等工业部门从事催化剂设计和使用的有关人员。由于本书立足于理论的高度，也适宜作为催化专业研究生的参考教材。

译者才疏学浅，译文难免有挂一漏万之嫌。敬请读者多多批评指教。

黄敏明
1989年12月

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 ₂ O 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 ₂ O 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 ₂ O ₅ 的结构和活性	(46)
2.3.4	Bi ₂ O ₃ -MoO ₃ 系二组份氧化物	(53)
2.3.5	UO ₃ -Sb ₂ O 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 ⁿ B ^{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。

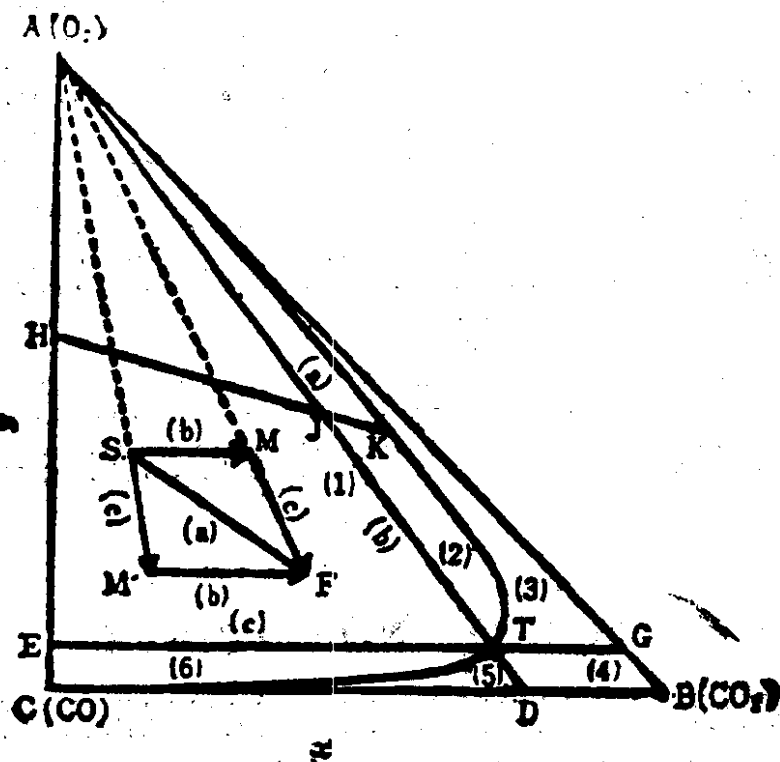


图 1.1 平衡图及组成变化的方向

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

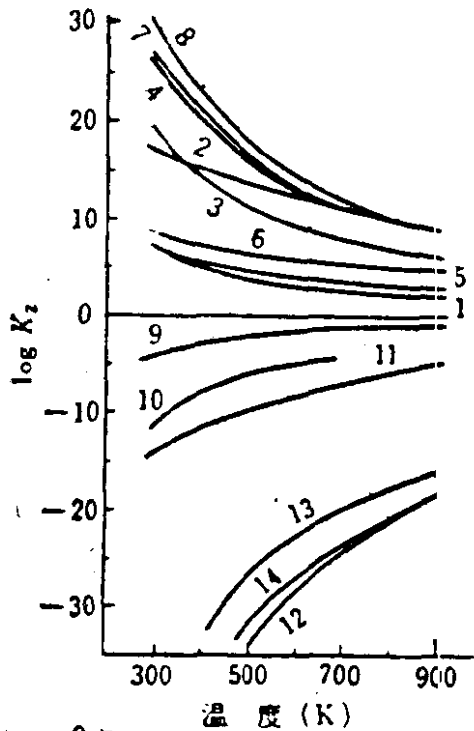
表 1.2 (a) 的平衡常数

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 ^{1.2}	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。

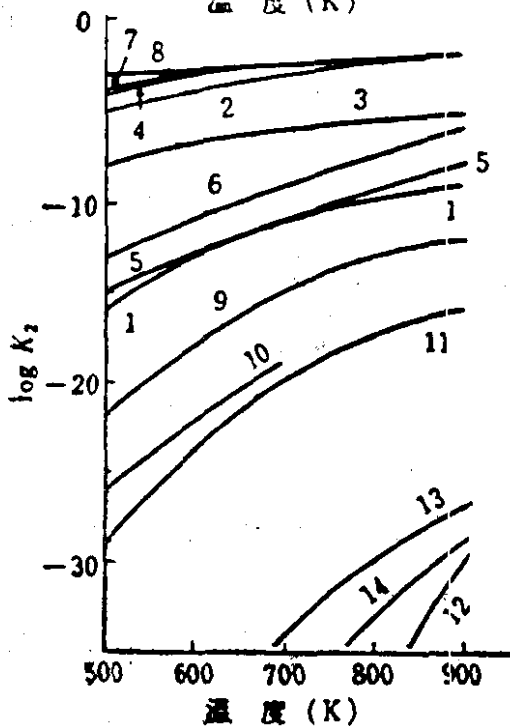
已如上述，SO₂多相氧化可以象CO那样来考察。CO氧化时称为CO-CO₂系，SO₂氧化时称为SO₂-SO₃体系。反应（a），（b），（c）的平衡常数^[2]如表 1.2 及图 1.2~1.4 所示，

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



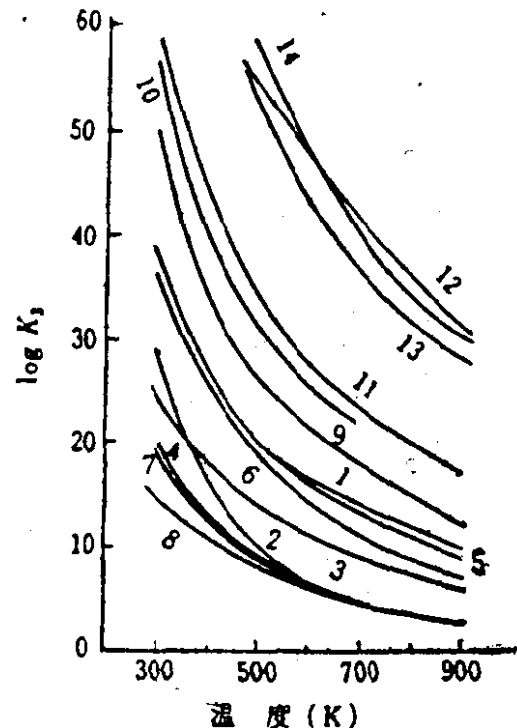
编号	MO-M	编号	MO-M
1	CoO-Co	8	Mn ₂ O ₃ -Mn ₃ O ₄
2	Co ₃ O ₄ -CoO	9	TiO ₂ -Ti ₂ O ₃
3	Cu ₂ O-Cu	10	ZnO-Zn
4	CuO-Cu ₂ O	11	Cr ₂ O ₃ -Cr
5	NiO-Ni	12	ThO ₂ -Th
6	Fe ₂ O ₃ -Fe ₃ O ₄	13	Al ₂ O ₃ -Al
7	V ₂ O ₅ -V ₂ O ₄	14	MgO-Mg

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



顺序号同图 1.2

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



顺序号同图 1.2

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

与 $\triangle ABC$ 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_3 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_2 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_3 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)