

文章编号: 1000-324X(2003)03-0653-08

五种二元过渡金属氧化物界面上的相互作用、非晶相结构及催化性能(II)

DSC、半导体气敏特性、催化活性与亚单层分散模型

王智民¹, 李丽¹, 韩基新¹, 李永战¹, 韩维屏²

(1. 黑龙江大学化学化工学院, 哈尔滨 150080 2. 哈尔滨师范大学表面化学研究所, 哈尔滨 150080)

摘要: 应用 DSC、半导体气敏特性、催化活性及亚单(分子)层分散模型共四项表征技术, 进一步研究了五种二元氧化物的界面结构及其特性。DSC 曲线的放热峰及吸热峰分别与界面化学反应、晶格畸变和瓦解、熔化、烧结以及固溶体的形成相关。导电性能的测试证明这些二元氧化物属于 N-型半导体, 对邻二甲苯具有气敏特性, 其灵敏度在化学吸附的初期阶段与邻二甲苯蒸气浓度呈线性关系。催化选择性及转化率的测定证明 V_2O_5 - MoO_3 及 WO_3 - MoO_3 体系对邻二甲苯选择性氧化为苯酐具有催化活性, 其非晶相 MoO_3 及 V_2O_5 的活性较为显著, 尤其当二元氧化物的组成接近分散阈值 D_t 时, 选择性最佳。为了解释大的分散阈值 D_t 与小的比表面积之间的关系, 经计算机编程计算, 在分子水平及纳米尺度上提出了球形八面体密置的亚单层分散模型并求得了模型的七个参数。通过讨论亚单层分散与非晶相结构之间的关系, 提出了晶相损失的机理以及作为催化剂的非晶相结构对热的亚稳特性。

关键词: 二元过渡金属氧化物界面结构; 特性表征 (DSC、半导体气敏特性、催化活性、球形八面体密置的亚单层分散模型及其七个参数)

中图分类号: O 612; O 643 文献标识码: A

1 引言

前文曾报道应用 XRD、BET 及 FT-IR 方法, 研究了五种二元过渡金属氧化物 (以通式“B-A”代表) 界面上的非晶相分散作用及结构^[1]。本文进一步报道应用 DSC、半导体气敏特性、催化活性及亚单层分散模型共四种表征手段, 研究这些二元氧化物的界面结构及其特性。

2 实验

2.1 组分氧化物及其二元氧化物试样的制备

采用干混法及固相热反应制备试样。详情参见前文^[1]。

2.2 DSC 热分析条件

收稿日期: 2002-04-01, 收到修改稿日期: 2002-06-01

基金项目: 国家自然科学基金 (2860018); 黑龙江省自然科学基金 (E9515, E9203)

作者简介: 王智民 (1936-), 男, 教授。Email: wangzmsol@sina.com

对纯组分氧化物及二元氧化物试样进行差示扫描量热 (DSC), 采用 PE 公司的 DSC7 型热分析系统. 以 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 材质的 0.5mL 空坩埚作为参比物, 装入 10~30mg 试样, 在空气气氛下加热, 升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$, 扫描温度范围为 $580\sim 1100^\circ\text{C}$.

2.3 半导体气敏特性的测试

以电阻作为气敏感量, 分别测定试样对邻二甲苯等六种气氛的敏感特性. 预先将金浆和糊状试样涂在带有六脚铂丝的小陶瓷管上, 阴干之后焙烧和陈化, 制得气敏测试元件. 该元件导电性能的测定, 系在一密闭的玻璃箱中进行, 箱内按不同浓度充以氮和邻二甲苯 (或甲醇, 乙醇, CO , O_2 及 H_2 等) 的混合气体. 测试电路由 RQ-1 型气敏特性测试仪组成.

2.4 催化活性的测试

以邻二甲苯和压缩空气为原料, 于固定床上测定生成苯酐的催化活性. 将 20~30 目的 5mL 二元氧化物试样与 20~30 目的 9mL 石英砂混合后装入反应管内 ($\phi 30\text{mm}$). 反应温度为 420°C , 空速为 7500h^{-1} , 反应共进行 3h. 产物全部冷凝后收集于玻璃烧瓶中. 产物中含有苯酐、邻甲苯甲醛以及没反应掉的邻二甲苯, 其数量分别用酸碱滴定、氧化还原反应以及重量法测定. 然后即可算出转化率和选择性. 另外, 还对 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$ 体系测定了甲醇选择性氧化为甲醛的催化活性, 气体产物经水冷凝管及洗气装置收集之.

3 结果和讨论

3.1 DSC 热分析曲线解析

图 1 曲线 (a) 表明纯 Fe_2O_3 在 $590\sim 690^\circ\text{C}$ 的宽峰内, 由 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 转变为 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. 曲线 (b) 在 $760\sim 845^\circ\text{C}$ 有一强吸热峰, 表明纯 MoO_3 发生了熔化; 另有一峰在 $880\sim 960^\circ\text{C}$, 表明

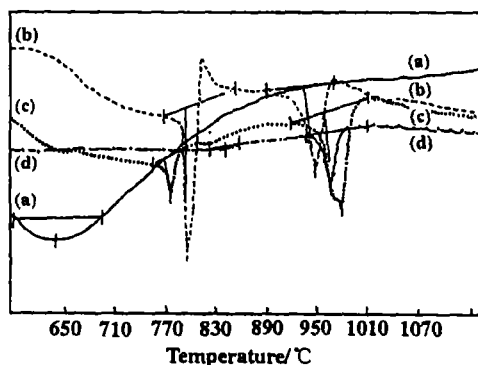


图 1 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$ 体系的典型 DSC 曲线

Fig. 1 Typical DSC curves of $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$ system

(a) Pure Fe_2O_3 ; (b) Pure MoO_3 ; (c) 30.1 wt% of Fe_2O_3 , calcined at 500°C for 5h; (d) 69.9 wt% of Fe_2O_3 , calcined at 500°C for 5h

MoO_3 完全升华. 曲线 (c) 表明 $\text{Fe}(\text{MoO}_4)_3$ 晶粒在 $750\sim 785^\circ\text{C}$ 发生烧结 (据文献报道, $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$ 的 DSC 曲线在 350°C 有吸热峰, 部分生成 $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$, 而后 MoO_3 组分则于 $910\sim 1000^\circ\text{C}$ 完全升华. 曲线 (d) $820\sim 855^\circ\text{C}$ 弱的吸热峰, 应为少量的 $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 晶粒发生了烧结; 在 $930\sim 1000^\circ\text{C}$ 的吸热峰则是 MoO_3 完全升华所致. 由此可见, Fe-Mo 系氧化物催化剂反应温度不宜过高, 这除了为防止 $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 烧结之外, 还为了减少 MoO_3 升华. 升华将形成缺钼的 $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$, 从而使催化剂活性可能下降. $\text{V}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3$ 体系代表性试样的 DSC 曲线 (图略), 表明纯 V_2O_5 从 671.6°C 开始熔化并伴有吸热峰, 两个试样 “V(66.7)500” 及 “V(7.4)500” 分别在 $657.4\sim 683.5^\circ\text{C}$ 和

拐点之前一直很平稳, 说明纯 MoO_3 未发生化学反应及晶相变化. 此外的 $\text{TiO}_2\text{-MoO}_3$ 等其它三个体系, 则与 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3$ 体系相似, 故从略讨论.

综合以上 DSC 的结果, 证明了五种二元过渡金属氧化物在焙烧制备过程中, 低温下 ($<500^\circ\text{C}$) 仅有体相内的晶格畸变, 随着温度升高将发生晶格瓦解, 两个组分氧化物将在界面上进行相互分散而形成非晶相过渡层. 当温度继续升高时, 各组分进一步相互渗透到对方体相中, 形成固溶体或发生化学反应. 因此, 界面上形成的过渡层是非晶相的热介稳态, 是固溶体的前驱体. 当高温下分子获得足够能量时, 即可发生体相扩散和化学反应, 形成固溶体和盐类复合氧化物, 随之将失去催化活性.

3.2 半导体导电性能、气敏性能及吸附物种

图 2 为一组代表性试样在邻二甲苯气氛中的导电性能测试结果 (这些试样的组成正好与其分散阈值相同)^[1]. 半导体测试元件的灵敏度或叫气敏性能 (S) 定义为: $S = (R_a - R_g)/R_a$, 式中 R_a 为元件在空气中的电阻值, R_g 为元件在邻二甲苯 (或其它测试气体) 气氛中的电阻值. 图 2a~f 表明灵敏度与测试箱中邻二甲苯的浓度呈线性关系. 这一事实说明, a~f 六个试样都属于 N-型半导体 (即电子导电). 吸附物种为邻二甲苯给出电子之后形成的正碳离子, 故能使导电性能增高. MoO_3 能够将晶格中的氧离子 O^{2-} 或 O^- 提供给正碳离子, 而掺杂进去的金属离子则能恢复 MoO_3 的上述氧化作用并使自身被还原为较低价态或零价态 (如 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} 或 Fe). 图 2g 和 h 显示为恒定的导电性能, 即不随气体浓度而改变, 这说明 g 和 h 在邻二甲苯浓度很低的时候就已达饱和和吸附, 具有比试样 e 和 f 更高的灵敏度. 另外还有两个元件, 系由试样 i 及试样 j 制得, 由于焙烧时元件表面烧结为针状颗粒物, 故图 2 中没有获得测试结果 (*). 甲醇、乙醇, CO 等气氛中的测试表明, 除 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$ 体系之外, 其它四种二元氧化物元件导电性能没有改变, 即无气敏性能, 可见这四种二元氧化物制造的元件对邻二甲苯蒸气的化学吸附作用具有较高的选择性 (参下).

3.3 催化选择性及其与催化剂组成的关系

产物与苯酚标准 XRD 谱图的比较, 证明 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3$, $\text{TiO}_2\text{-MoO}_3$ 及 $\text{WO}_3\text{-MoO}_3$ 作为催化活性组分所得到的产物, 确实含有苯酚 ($\text{MoO}_3\text{-ZrO}_2$ 所得产物则仅是邻甲苯甲醛). 图 3 显示了催化剂活性组分组成与选择性的关系, 从中看出, $\text{V}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3$ 体系与其它体系相比, 其苯酚选择性最好, 而且当 V_2O_5 含量增至分散阈值 D_t 附近时选择性达到最大值, 但含量超过分散阈值 D_t 之后选择性几乎保持不变. 至于 $\text{TiO}_2\text{-MoO}_3$ 及 $\text{MoO}_3\text{-WO}_3$ 体系, 则仅当 MoO_3

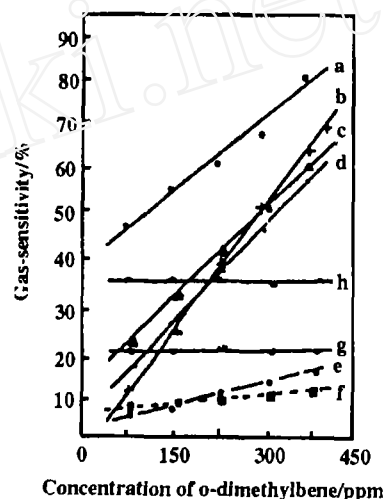


图 2 气敏特性与邻二甲苯浓度的关系
Fig. 2 Relationship of sensitivity with concentration (V/V) of o-dimethylbenzene

- a. $\text{V}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3$ (5.00wt% V_2O_5);
- b. $\text{TiO}_2\text{-MoO}_3$ (3.04wt% MoO_3);
- c. $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$ (2.95wt% Fe_2O_3);
- d. $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$ (10.4wt% MoO_3);
- e. $\text{ZrO}_2\text{-MoO}_3$ (4.59wt% MoO_3);
- f. $\text{TiO}_2\text{-MoO}_3$ (4.04wt% TiO_2);
- g. $\text{WO}_3\text{-MoO}_3$ (9.00wt% MoO_3);
- h. $\text{V}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3$ (8.00wt% MoO_3);
- i. $\text{WO}_3\text{-MoO}_3$ (3.50wt% WO_3)*;
- j. $\text{ZrO}_2\text{-MoO}_3$ (7.00wt% ZrO_2)*

含量在其分散阈值 D_t 附近时选择性最好. 这些事实表明, V_2O_5 和 MoO_3 的非晶态才是真正的有效活性组分, 可见将 $V_2O_5-MoO_3$ 负载于高比表面载体之上, 例如 $V_2O_5-MoO_3/\gamma-Al_2O_3$ 等, 必然会是一个优良的催化剂. $V_2O_5-MoO_3/\gamma-Al_2O_3$ 与 $MoO_3/\gamma-Al_2O_3$ 的主要差别就在于前者系由非晶相的 MoO_3 以及非晶相的 V_2O_5 掺杂组成, 并且在催化剂表面既有单层分散, 也有亚单层分散. (下面将详述所谓的亚单层模型是由有限数目的单层叠加而成, 本文特称为“亚单层模型”). 后者 $MoO_3/\gamma-Al_2O_3$, 则仅是 MoO_3 在 $\gamma-Al_2O_3$ 上的非晶相单层分散. 至于 $Fe_2O_3-MoO_3$ 对甲醇氧化为甲醛的实验结果, 则与文献报道的基本一致 [2].

3.4 共用氧原子的密置球形八面体亚单层分散模型

3.4.1 二元氧化物界面与负载体系界面的差异

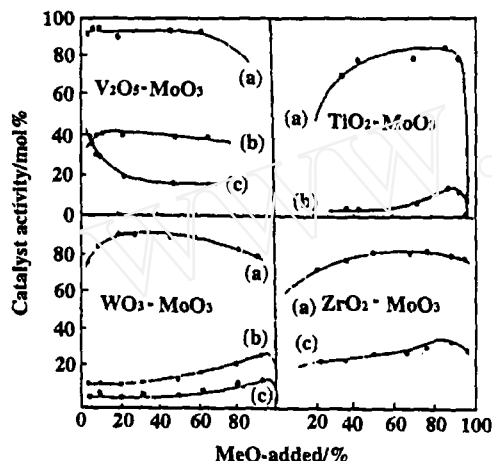


图 3 邻二甲苯氧化反应的催化活性

Fig. 3 Catalyst activity for *o*-dimethylbenzene oxidation ($MeO=V_2O_5$, TiO_2 , WO_3 , ZrO_2 respectively)

- (a) Total conversion of *o*-dimethylbenzene Oxidation;
(b) Selectivity to phthalic anhydride ($C_6H_4(CO_2O)$);
(c) Selectivity to *o*-toluic aldehyde ($CH_3C_6H_4\cdot CHO$)

文献 [3~5] 报道, 负载体系根据 MoO_3 的 O^{2-} 密置模型计算得的单层饱和容量为 $0.1172g MoO_3/100m^2$, 认为该值与 XRD 实测的分散阈值 ($0.1236g MoO_3/100m^2$) 相近, 从而证得负载体系确实存在着 MoO_3 的 O^{2-} 密置单层分散, 并由此解释了为什么分散阈值和载体物种无关而仅与活性组分有关. 也就是说, 这类负载体系的分散阈值其实就是单层饱和容量, 而后的数值只取决于活性组分, 与载体并无关系. 但是前文 [1] 证明 MoO_3 在上述五种二元氧化物界面分散阈值 $D_t(500^\circ C)$ 分别为 1.27, 1.22, 0.34, 1.43 及 $0.42g/100m^2$, 则与第二组物种有关, 这是二元氧化物与负载体系的第一个差异. 第二个差异是, 负载体系的界面是活性组分氧化物在高比表面载体上的单层分散, 二元氧化物却是两个组分氧化物在界面两侧都发生非晶相分散而形成过渡层, 其分散量之大远远超出单层饱和容量. 这里特就第二个差异解释如下:

既然对五种二元氧化物来说, 各纯组分氧化物以及不同配比的二元氧化物试样, 其比表面经实测要比 $\gamma-Al_2O_3$ 及 $TiO_2(胶)$ 等载体小得多, 可是 MoO_3 在五种二元氧化物中的分散阈值反而比负载体系的单层饱和容量大得多 [1], 前者为 $0.34\sim 1.43g MoO_3/100m^2$, 大约是后者 (0.1172) 的 3~12 倍; 那么, 二元氧化物在如此小的比表面上却有着如此大的分散阈值 D_t , 使我们有理由提出“亚单层分散”这样一个基本假定, 即认为: 各组分在界面上存在着亚单层分散, 其层数的多少取决于两个组分的物种.

3.4.2 亚单层分散模型的机理和假定

第一, 当二元氧化物某一组分的加入量低于它的单层饱和容量时, 就只有单层分散. 当加入量超过单层饱和容量, 但还低于分散阈值时, 随着加入量的增加将在界面上发生由单层分散向非层分散的转变, 一直到加入量等于分散阈值 D_t 为止, 即不再进行界面分散或叫达到分散饱和. 这里所说的亚单层分散, 是指有限的数个单层的叠加, 故特称“亚单层分

散”。这种叠加可以是均匀的, 也可以是非均匀的。但不论是否均匀, 这种亚单层分散都仍然属于非晶相分散, 即属于长程无序而短程有序的非晶态微晶。至于由数个单层均匀叠加而成亚单层分散, 这当然是一个理想模型。为了便于计算亚单层分散模型的有关参数, 我们不妨按照均匀叠加考虑。第二, 当某一组分氧化物的加入量增至分散阈值以上时, 除了界面分散已达饱和之外, 随着加入量的进一步增加, 该组分便开始聚集为体相被保存下来并被 XRD 定量检出为剩余晶相, 而已经形成的亚单层分散的界面过渡层仍将继续存在。第三, 如果焙烧温度较高, 体相内晶格分子获得了足够的能量, 那么也可能发生界面化学反应以及体相扩散, 分别形成新的化合物 (例如复合氧化物或盐类) 和固溶体。已经生成的非晶相分散的界面过渡层, 也可能在高温下因烧结而消失, 催化剂也将失去活性。

3.4.3 亚单层分散的球形八面体模型及模型参数

参照非晶态的微晶模型及 Bernal 硬球密堆模型, 为了计算每种组分氧化物在界面过渡层上亚单层分散的平均单层数 (n_L), 我们设想这些过渡金属氧化物的非晶相微晶中, 以八面体为结构单元短程有序地排列, 结构单元的通式以 MeO_6 表示^[6~10], 即各八面体通过共用 O 原子而密置为二维的单层。有限的数个这样的单层之间则相互叠加。以 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3$ 为例, 由 MoO_3 的晶体结构可知, Mo^{6+} 离子与六个 O^{2-} 离子配位而成 MoO_6 八面体。虽说六个 Mo-O 键的键合作用不完全相同, 但这个不规则的八面体仍可以近似地看作球形。各八面体之间通过共边相互连接成锯齿结构^[8], 八面体的六个 O^{2-} 离子中有五个为其它八面体所共用, 其余一个 O^{2-} 离子则仅与本八面体的 Mo^{6+} 离子结合而形成 Mo=O 双键, 因此我们设想球形八面体的半径 $r_0 = r(\text{Mo}^{6+}) + r(\text{O}^{2-})$, 即 Mo^{6+} 和 O^{2-} 各自的 Pauling 离子半径 (nm) 之和。那么, 在 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3$ 界面上形成 100m^2 密置的 MoO_6 八面体单层的饱和容量 $C(\text{g}/100\text{m}^2)$, 可以通过下式计算: $C = M \cdot 10^{20} / 4r_0^2 N_O \cdot \sin 60^\circ$, 这是因为每个密置的球形八面体及相应空隙的垂直投影面积等于 $4r_0^2 \cdot \sin 60^\circ$, 各八面体垂直投影之间的空白面积也包括在这 100m^2 之中。M 为 MoO_3 的分子量; N_O 为 Avogadro 常数。已知 MoO_3 的分子量为 143.94, $r_0 = 0.202\text{nm}$ 。代入上式即得 $C = 0.169\text{g MoO}_3/100\text{m}^2$ 。至于 MoO_3 在界面上的亚单层分散的平均单层数 n_L , 则可将分散阈值 $D_t(\text{g}/100\text{m}^2)$ 除以 C 而算得, 例如焙烧温度为 500°C 时, $n_L = 1.22/0.169 = 7.2$ 个单层 MoO_3 。同理, 对于 V_2O_5 (以及 Fe_2O_3) 的 MeO_6 八面体, 由于每个分子中含有两个 MeO_6 八面体, 因此 $C = M \cdot 10^{20} / 8r_0^2 N_O \cdot \sin 60^\circ$, V_2O_5 的 $M = 181.88$, $r_0 = 0.199\text{nm}$, 则 $C = 0.110\text{g V}_2\text{O}_5/100\text{m}^2$; 而 V_2O_5 在界面上的平均单层数 n_L 则等于 $0.63/0.110 = 5.7$ 个单层 V_2O_5 ^[1]。

其它几种二元氧化物也照此进行计算并将结果汇总于表 1。

从表 1 中可以看出:

(a) 每个组分氧化物在二元氧化物界面上的亚单层分散作用的平均单层数, 与两个组分氧化物的物种都有关系;

(b) 所谓“亚单层分散”, 并不象 BET 多层吸附那样具有无限多的单层数, 而仅是有限的几个单层叠加而成, 故特称“亚单层分散”; 例如 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3$ 的组分氧化物 V_2O_5 的平均单层数为 5.7, MoO_3 的平均单层数为 7.2, 而 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3$ 界面总的单层数平均为 $5.7 + 7.2 = 12.9$ 。

(c) 将本文的球形八面体 MeO_6 密置模型与 O^{2-} 密置模型^[3~5]加以比较便可以看到: 以 MoO_3 为例, O^{2-} 模型的单层饱和容量已知为 $0.1172\text{g MoO}_3/100\text{m}^2$, 如果用此值去除 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3$ 界面上 MoO_3 的分散阈值, 即 $1.22/0.1172 = 10.2$ 个单层, 则 O^{2-} 模型所得 MoO_3 的单

层数目 (10.2) 要比 MeO_6 球形八面体模型的单层数目 (7.2) 还要大. 可见, 按 O^{2-} 模型计算界面过渡层更是属于亚单层分散, 而且单层数目更多. 但考虑到 O^{2-} 密置层的容量较 MoO_6 密置单层的少许多, 因而难于解释界面上有那么多的晶相损失、分散阈值以及催化活性等实验结果. 正因为这一点, MeO_6 球形八面体模型对于五种过渡金属二元氧化物催化剂界面过渡层的分散结构来说要比 O^{2-} 模型更较适合;

(d) 界面过渡层在结构上不同于固溶体. 前者的某一组分氧化物除了具有一定的平均单层数之外, 还具有相应数目的单层叠加的厚度. 以 MoO_3 为例, 根据球形八面体模型, 每个单层的厚度 t_L 至少是 $2r(\text{Mo}^{6+})$ 与 $4r(\text{O}^{2-})$ 之加和, 即 $t_L = 2r(\text{Mo}^{6+}) + 4r(\text{O}^{2-})$, 其中 r 代表 Pauling 离子半径 (nm). 则某一组分氧化物在界面上的亚单层分散的叠加厚度 t_p 应为 t_L 与 n_L 之乘积, 即 $t_p = n_L \cdot t_L$. 例如 V_2O_5 - MoO_3 的 MoO_3 , $t_p = 7.2 \cdot 0.684 = 4.92\text{nm}$. 二元氧化物界面过渡层的总厚度 t_I 应为两个组分氧化物各自的亚单层叠加厚度 t_p 之和, 例如 V_2O_5 - MoO_3 , $t_I = t_p(\text{MoO}_3) + t_p(\text{V}_2\text{O}_5) = 4.92 + 3.86 = 8.78\text{nm}$. 表 1 列出了以上所有的 7 个模型参数. 由表 1 可知, 各组分氧化物亚单层分散的叠加厚度 t_p 在 1.10~5.81nm 的范围, 可以认为仍属于短程有序而长程无序的非晶相微粒, 因为这一尺寸对 X 射线的衍射能力很弱, 而不能被 XRD 检出. 一般说, 晶粒分散得越小, 衍射能力就越弱, 微晶尺寸至少要大于 10nm 才有可能被 XRD 检出. 实际上 MoO_3 在焙烧后被检出的剩余晶相, 平均晶粒度为几百纳米 [11,12]. 因此, 虽说界面过渡层属于亚单层分散, 但是毕竟只有很薄的厚度, 不能产生衍射, 从而导致 XRD 测出一定量的晶相损失. 可见, 二元氧化物的亚单层分散界面过渡层仍然属于非晶相结构, 并应用 FT-IR 及 DSC 进行了表征, 它与化学计的晶相表面化合物不同, 也与固溶体不同, 而是这些化合物和固溶体的前躯体, 对热具有亚稳性.

表 1 五种二元氧化物界面过渡层组分氧化物密置球形八面体亚单层分散模型参数

Table 1 Non-monolayer model parameters of close-packed spherical octahedron of component oxide dispersed on interface transition layer of five binary oxides

Binary oxides	Components	Octa-hedron radius r_0/nm	Close-packed monolayer capacity $C/\text{g}10^{-2}\text{m}^{-2}$	Dispersed threshold value $D_t/\text{g}10^{-2}\text{m}^{-2}$	Average monolayer number n_L/layer	Thickness per monolayer t_L/nm	Stacked-up thickness of component oxide t_p/nm	Total thickness of transition layer t_I/nm
Fe_2O_3 - MoO_3	MoO_3	0.202	0.169	1.27	7.5	0.684	5.13	7.61
	Fe_2O_5	0.204	0.092	0.33	3.6	0.688	2.48	
V_2O_5 - MoO_3	MoO_3	0.202	0.169	1.22	7.2	0.684	4.92	8.78
	V_2O_5	0.199	0.110	0.63	5.7	0.678	3.86	
TiO_2 - MoO_3	MoO_3	0.202	0.169	0.34	2.0	0.684	1.37	5.34
	TiO_2	0.208	0.088	0.50	5.7	0.696	3.97	
WO_3 - MoO_3	MoO_3	0.202	0.169	1.43	8.5	0.684	5.81	6.91
	WO_3	0.205	0.264	0.43	1.6	0.690	1.10	
ZrO_2 - MoO_3	MoO_3	0.202	0.169	0.42	2.5	0.684	1.71	6.95
	ZrO_2	0.219	0.123	0.90	7.3	0.718	5.24	

*The dispersed threshold values per 100m^2 are quoted from reference [1].

在特定情况下, 亚单层模型可以进行具体修饰. 例如当非密置时, 有可能发生选择性分散, 或者有一定量的非晶相进入另一组分的体相中 [13].

4 结论

DSC 证明了组分氧化物经固相热反应形成二元氧化物的过程中, 放热峰及吸热峰的出现, 分别与界面化学反应、晶格畸变和瓦解、熔化、烧结以及固溶体的形成相关. 导电性能的测试证明了这些二元氧化物属于 N-型半导体, 具有对邻二甲苯的气敏特性, 其灵敏度在化学吸附的初期阶段与邻二甲苯的蒸气浓度呈线性关系. 催化选择性及转化率的测定证明了 V_2O_5 - MoO_3 及 WO_3 - MoO_3 体系对于邻二甲苯选择性氧化为苯酐具有催化活性, 其中非晶相分散的 MoO_3 及 V_2O_5 的活性较为显著, 尤其当二元氧化物的组成接近分散阈值时, 选择性最佳. 为了解释界面上大的分散阈值与小的比表面积之间相互适应的关系, 提出了有限单层叠加的球形八面体密度的亚单层分散模型并计算了模型的七个参数. 指出界面上的亚单层分散具有非晶相结构, 这是产生晶相损失的机理所在. 界面非晶相结构对热具有亚稳性, 属于催化活性的非化学计量物种, 因而在制备催化剂时, 焙烧温度应远低于组分的熔点, 催化反应温度也应如此.

参考文献

- [1] a. 王智民, 李 丽, 韩基新, 等 (WANG Zhi-Min, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2003, **18** (2): 385-392; b. 王智民, 李永战, 韩维屏, 等. 黑龙江大学自然科学学报, 2002, **19** (2): 81-86.
- [2] a. Estevez A M, *et al.* J. Mater. Sci., 1989, **24**: 3750-3755; b. 王智民, 张艳焱, 韩维屏, 等. 黑龙江大学自然科学学报, 2002, **19** (4): 91-93.
- [3] a. Tang You-chi. *Advances in Science of China, Chemistry*, 1987, **2**: 177-204; b. Xie Y C, Tang Y Q. *Advances in Catalysis*, 1990, **37**: 1-10.
- [4] a. 谢有畅, 汪传宝, 唐有祺, 等. 中国科学 B 辑, 1993, **23** (2): 113-119; b. 谢有畅, 刘英骏, 唐有祺, 等. 中国科学 B 辑, 1982, **12** (8): 673-682.
- [5] 刘英骏, 谢有畅, 唐有祺, 等. 催化学报, 1982, **3** (4): 262-265.
- [6] 王世中, 臧鑫士主编. 现代材料研究方法. 北京: 北京航空航天大学出版社, 1991. 444-445.
- [7] Jezlorwski H, *et al.* J. Phys. Chem., 1979, **83**: 1166-1170.
- [8] 黄开辉, 万惠霖. 催化原理 [M]. 北京: 科学出版社, 1983. 373-374.
- [9] Fagherazzi G, *et al.* J. Catal. 1970, **16**: 321-325.
- [10] 陈祥君, 邵丙铤, 郑庆平, 等. 功能材料, 1993, **24** (4): 314-320.
- [11] 桂琳琳, 刘英骏, 唐有祺, 等. 中国科学 B 辑, 1985, **15** (6): 509-514.
- [12] 刘英骏, 谢有畅, 唐有祺, 等. 催化学报, 1984, **5** (3): 234-240.
- [13] 王智民, 刘静波, 韩维屏. 黑龙江大学自然科学学报, 2003, **20** (1): 85-88.

Interaction, Noncrystalline Structure and Catalysis Property on the Interface of Five Transition Metal Binary Oxides (II)

DSC, Semiconductor Gas-sensitivity, Catalysis Activity and Meta-monolayer Dispersion Model

WANG Zhi-Min¹, LI Li¹, HAN Ji-Xin¹, LI Yong-Zhan¹, HAN Wei-Ping²

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Heilongjiang University, Harbin 150080, China; 2. Institute of Surface Chemistry, Harbin Normal University, Harbin 150080, China)

Abstract: Continuing last paper, DSC results show that the exothermic and endothermic peaks could be attributed the formation of solid solution, lattice distortion or disintegration, melting, sintering and interface chemical reactions. Conductibility measurements prove these binary oxides are N-type semiconductors, their resistance decrease in *o*-dimethylbenzene atmosphere, i. e., they are sensitive to this vapor, and all the sensitivities depend linearly on the vapor concentration during the initial stage of chemical adsorption. Catalysis tests show V_2O_5 - MoO_3 and WO_3 - MoO_3 are all catalytically active in the selective oxidation of *o*-dimethylbenzene to phthalic anhydride. Conversion and selectivity measurements indicate that non-crystalline dispersed MoO_3 and V_2O_5 are obviously advantageous to the catalytic reaction, and selectivity is at its best when catalyst composition is close to the dispersed threshold value. In order to explain satisfactorily the relation of great dispersed threshold values with small specific area, the meta-monolayer dispersion model was suggested: each component oxide should be dispersed on other's surface with the unit of spherical octahedron MeO_6 close-packed with each other by sharing O atoms to form a two-dimensional monolayer, and limited numbers of such monolayers are stacked up to form the meta-monolayer dispersed interfacial transition layer of a binary oxide. Seven parameters of the meta-monolayer model were calculated and listed: average mono-layer number ($n_L=1.6\sim 8.5$ layers), thickness per monolayer ($t_L=0.678\sim 0.718$ nm), stacking-up thickness of each component oxide ($t_p=1.10\sim 5.81$ nm), total thickness of interfacial transition layer ($t_I=5.43\sim 8.78$ nm), octahedron radius ($r_0=0.199\sim 0.219$ nm), close packed-monolayer capacity ($C=0.088\sim 0.264$ g/100m²) and dispersed threshold value ($Dt=0.33\sim 1.43$ g/100m²). By discussing the relation of meta-monolayer dispersion with non-crystalline phase, the mechanism of crystalline phase loss, the non-crystalline structure and the thermal meta-stability of interfacial transition layer of binary oxide catalyst were described, respectively.

Key words interface structure of transition metal binary oxides; characterization (DSC, semiconductor *o*-dimethylbenzene sensensitivity, catalysis activity, octahedron closed-packed meta-monolayer dispersion model and its seven parameters)