

讲 座

固体催化剂的研究方法

第八章 红外光谱法(中)

辛 勤,梁长海

(中国科学院大连化学物理研究所 催化基础国家重点实验室,大连 116023)

5 红外光谱法应用于氧化物、分子筛催化剂的表征

5.1 体相氧化物的结构和活性相研究

氧化物、复合氧化物在催化剂、载体以及合成材料方面应用十分广泛。因此,对其结构、活性相和制备过程的研究意义重大。当前,应用比较多的、有效的手段是红外光谱、拉曼光谱和 X 光衍射、热分析、电镜等方法。这些方法的联合利用,可提供十分丰富的结构信息。下面仅举一些典型的例子进行说明。

5.1.1 氧化钛的物相研究^[10]

通常有两种 TiO_2 应用于催化材料:金红石(anatase)和锐钛矿(rutile)。锐钛矿属于 $P4_2/mnm(D_{4h}^{19})$ 空间群。基于点群分析,这种结构 TiO_2 有 4 个红外活性和 4 个拉曼活性基振动模。单晶的 TiO_2 红外光谱出现在 479、386、289 和 189 cm^{-1} ;而粉末的红外光谱是 680、610、425 和 350 cm^{-1} 。人们发现谱带的位置变化,明显与制备方法和杂质的性质、强度有密切关系^[10]。谱带宽化通常被归属为粉末粒子的表面缺陷所造成(图 27)。高度还原的锐钛矿谱带形状发生变化并出现新的谱带,它被认为是氧化亚钛的生成(TiO_x ($0.7 < x < 1.3$))所致。

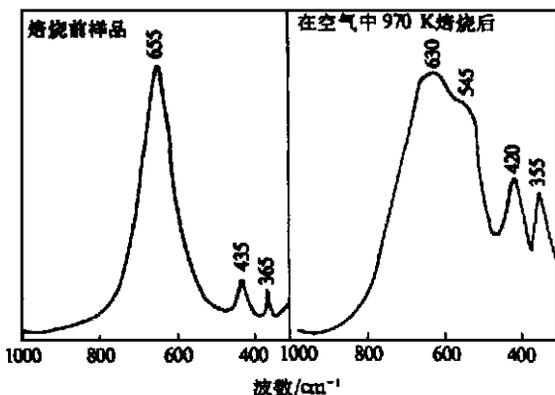
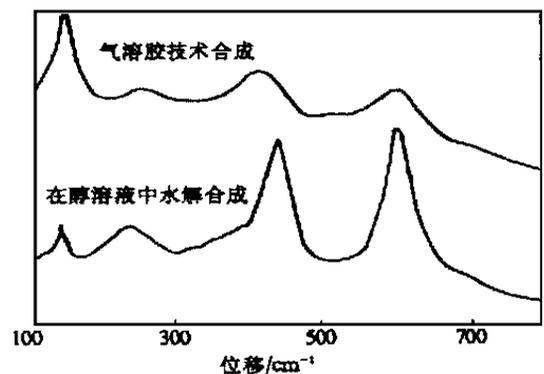


图 27 锐钛矿粉的红外光谱

图 28 是纳米 TiO_2 的拉曼光谱。人们发现,当 TiO_2 粒子小于 40 nm 时,在拉曼光谱中 685 cm^{-1} 和 100 cm^{-1} 处出现两个新带。它是由于表面效应引起表面弛豫造成的,其谱带强度与粒子大小有线性关系。他们^[10]也发现拉曼光谱谱

带位移与锐钛矿缺氧程度有关。根据简振坐标分析金红石属于 $I4_2/amd(D_{4h}^{19})$ 空间群,预期有 6 个拉曼活性和 3 个红外活性的基振动模。实验中发现拉曼谱带分别在 144、197、399、519 和 639 cm^{-1} 。利用拉曼光谱可以有效地研究它们的相变过程,在 1070 K 锐钛矿转变成金红石,锐钛矿可以在 723 K 以下稳定存在。

图 28 纳米相 TiO_2 的拉曼光谱5.1.2 钼酸铵、偏钒酸铵和钨酸铵热分解研究^[35,36]

钼酸铵、偏钒酸铵和钨酸铵分别是制备负载氧化钼、氧化钒和氧化钨以及含这些氧化物的多相催化剂的主要原料。以氧化钼、氧化钒和氧化钨为活性组分的催化剂已广泛应用于多相催化过程。人们越来越认识到多相催化剂的性能与制备方法及其处理过程有密切的关系。因此研究催化剂在制备过程的变化对于认识和改进催化剂是非常重要的,特别是催化剂制备过程中活性相的形成机理一直是催化剂制备、表征中备受关注的问题。采用原位傅里叶变换红外发射光谱,跟踪考察钼酸铵、偏钒酸铵和钨酸铵的热分解过程,考察负载钼酸铵、负载偏钒酸铵的焙烧热分解过程,进而了解、研究对催化剂的焙烧过程。

图 29 为钼酸铵在 100~500 热分解过程的红外发射光谱。在 100 钼酸铵尚未分解,其发射光谱中有 1665、1415、940、900 和 850 cm^{-1} 等峰。这与 KBr 压片后的透射红外光谱基本相符,其中 1665 cm^{-1} 是结晶水的特征峰, 1415 cm^{-1} 为铵根的特征峰, 1000 cm^{-1} 以下的峰主要归属为钼酸根。当温度升到 200 时, 1665 cm^{-1} 峰显著减弱,其余

诸峰变化不大,说明结晶水在 200 左右脱附。继续升温到 300 ,1665 cm^{-1} 峰已完全消失,1415 cm^{-1} 峰也大幅减弱,同时在 1300~700 cm^{-1} 区的变化很大,在 1115 cm^{-1} 和 1065 cm^{-1} 出现两个弱峰,在 985 cm^{-1} 和 900 cm^{-1} 处产生两个强峰。这些谱峰已与 MoO_3 的谱峰基本相似,表明铵根在 300 左右分解。铵根分解的同时钼酸根开始向 MoO_3 结构转化。在 400 时,1415 cm^{-1} 峰已完全消失,相应地 MoO_3 的特征峰 1115、1065、985、890 和 825 cm^{-1} 完全形成。由 400 升到 500 红外发射光谱变化不大,表现钼酸铵在 400 左右已完全转化为 MoO_3 。为了进一步确定钼酸铵在热分解过程的相变温度,还进行了钼酸铵的程序升温热分析考察,结果如图 30 所示。

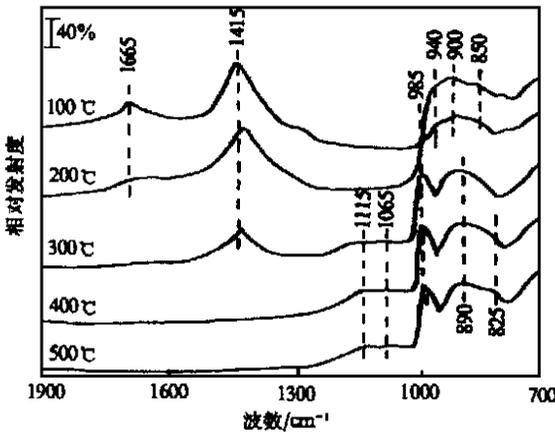


图 29 钼酸铵在热分解过程的原位红外发射光谱

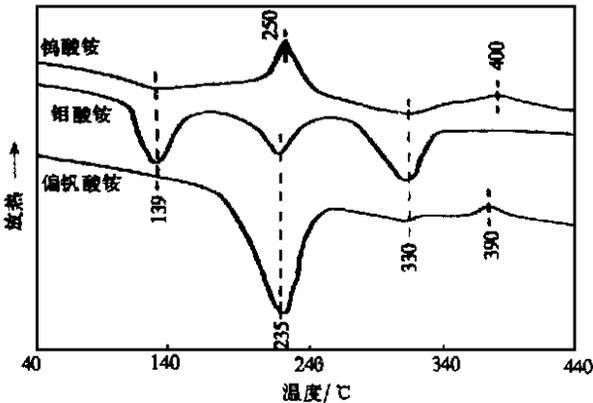


图 30 偏钼酸铵、钼酸铵和钨酸铵的热分析谱

钼酸铵的热分析谱图上有三个明显的吸热峰:139 、 235 和 330 。对比红外发射光谱可知,139 的峰是结晶水脱附的吸热峰,235 则为铵根的分解吸热峰。但从图 29 可看出在 300 仍有铵根的特征峰 1415 cm^{-1} ,故 330 的峰可归属为第二步脱铵的热解峰。从化学式分析知钼酸铵脱氨成为钼酸,钼酸进一步缩水后转化为 MoO_3 ,所以 330 的峰除了第二步铵分解外,还包含缩水的吸热峰。这两种过程可能是同时进行的。钼酸铵的基本化学单元中含两个铵根。这两个铵根可能不是同时分解,而是分步分解。第一步可能为简单地脱氨,第二步铵分解与缩水同时进行。从红外发射光谱看,第一步脱氨后其光谱已与钼酸铵的光谱

相差较大,与 MoO_3 的光谱接近。

偏钼酸铵在升温热分解过程中获得的原位红外发射光谱见图 31。在 100 ,主要是偏钼酸铵的特征峰,其中 1415 cm^{-1} 归属为铵根,1000~700 cm^{-1} 的峰归属为偏钼酸根。在 200 时 1665 cm^{-1} 结晶水峰完全消失,1415 cm^{-1} 峰显著减弱,同时在 1300~700 cm^{-1} 区的谱峰变化也很大,偏钼酸根的光谱特征已变化很大。当温度升到 300 时,1415 cm^{-1} 峰完全消失,在 1300~700 cm^{-1} 区出现 V_2O_5 的特征峰即 1010 cm^{-1} 和 850 cm^{-1} 。从 300 到 500 谱峰变化不大,说明铵根在 300 以下已完全分解,钼酸铵在 300 以下也已完全转化为 V_2O_5 。偏钼酸铵的热分析图(图 30)上只在 235 处有一个吸热峰。这个结果与图 31 的红外发射光谱吻合,235 峰正是 1415 cm^{-1} 峰所标志的铵根的分解吸热峰。因偏钼酸铵化学式中只含一种铵根,故铵根分解后偏钼酸铵直接转化为 V_2O_5 ,这种转化在 300 以下已完成。与钼酸铵的分解不同,偏钼酸铵的分解只经一步铵分解即转化为 V_2O_5 。

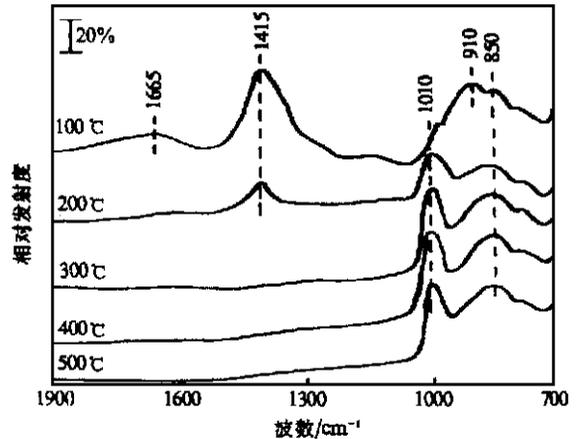


图 31 偏钼酸铵在热分解过程的原位红外发射光谱

图 32 显示了钨酸铵在热分解过程中的红外发射光谱。由图 32 可见,在 100 摄取的光谱与钼酸铵和偏钼酸铵在同样条件下的光谱相似。图 32 的谱主要是结晶水(1670 cm^{-1})、铵根(1415 cm^{-1})和钨酸根(1000~700 cm^{-1})的峰。此外,在 1340 cm^{-1} 处有一个峰,可能是具有不同配位环境的另一种铵根的特征峰。随温度升高,1340 cm^{-1} 峰很快消失,可能是这种铵根转化为正常的铵根或分解脱附。除此外,在 200 下得到的光谱与 100 下的光谱变化并不明显。当温度升到 300 ,1670 cm^{-1} 已完全消失,铵根的峰 1415 cm^{-1} 略有减弱,说明结晶水在 300 以下已脱附,但铵根尚未完全分解。在 400 ,1415 cm^{-1} 峰已完全消失;相应地在 100 以下区域的谱图也发生显著变化,960 cm^{-1} 和 925 cm^{-1} 峰消失,890 cm^{-1} 峰变得突出。进一步升温到 500 ,整个谱图没有变化,意味着铵根在 400 以下已完全分解, WO_3 也基本形成。虽然钨酸铵和钼酸铵在热分解过程中红外发射光谱基本相似,但热分析结果却相差大,见图 30 所示。在钨酸铵的热分析图上 139 和 330 处有两个吸热峰,但在 250 和 400 处有两个放热峰,显然 139 峰是结晶水的脱附吸热峰,330 为第二步铵分解的吸热峰。

250 的放热峰,反应出在第一步铵分解的同时还伴随有其它相变过程发生。在 400 的放热峰可能意味着 WO_3 进一步转化为更稳定的晶相。

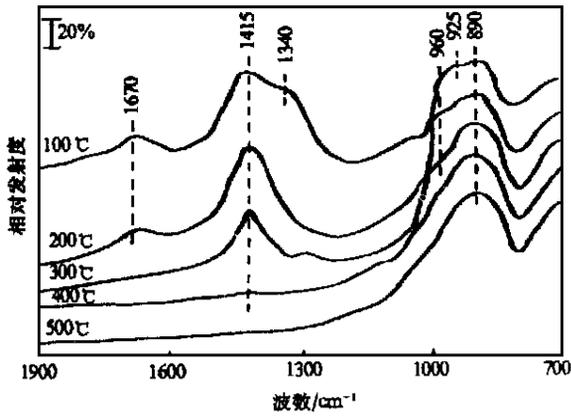


图 32 钨酸铵在热分解过程的原位红外发射光谱

5.1.3 丙烷氧化脱氢制丙烯的钒镁氧 (V-Mg-O) 催化活性相表征^[37,38,39]

丙烷氧化脱氢制丙烯是低碳饱和烃活化和转化的一个重要课题。在众多的催化体系中 V-Mg-O 被认为是最有效的催化剂。所以在丙烷氧化脱氢制丙烯的研究中 V-Mg-O 是最为关注的催化剂。由于一般化学方法制备的催化剂总是有多种 V-Mg-O 物相共存,且因制备方法和预处理条件不同而异。因此,文献中经常出现相互矛盾的结果,对活性相的归属各不相同,至今尚不清楚究竟哪种物相是最理想的活性相?因而,为了鉴别 V-Mg-O 催化剂的活性相,采用“分离变数”的方法,巧妙地利用柠檬酸法在较低焙烧温度下获得较大比表面积的 V-Mg-O 三种纯相(偏钒酸镁 MgV_2O_6 , 正钒酸镁 $\text{Mg}_3\text{V}_2\text{O}_8$ 和焦钒酸镁 $-\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$)。

由图 33~图 35 可以清楚分辨出这三种纯相,并且发现有很好的对应关系。通过对这三种纯相的反应研究,发现其活性顺序为: $-\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7 > \text{Mg}_3\text{V}_2\text{O}_8 > -\text{MgV}_2\text{O}_6$, 并同它们相应的氧化还原(Redox)性质一致。实验结果还表明,两种纯相共存时活性相间存在协同作用。这种协同作用能够显著提高丙烷氧化脱氢的活性。通过原位红外和拉曼光谱研究进一步澄清了 V-Mg-O 催化剂活性相归属的争论^[37,38], 同时也看出: V-Mg-O 在不同载体上($\text{TiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3$ 等)三种纯相分布的相对变化。载体的性质决定了表面上的 V-Mg-O 物种的结构和性质,表面钒氧化物的浓度和 Mg/V 摩尔比是决定丙烷氧化脱氢活性的主要因素。研究还证明 V-Mg-O 催化剂的丙烷氧化脱氢活性,不能简单地与 V-Mg-O 纯相关联。

5.1.4 分子筛骨架振动的研究

利用 X 光衍射和红外光谱相结合,可以确定分子筛的骨架结构和骨架振动的关系。从结构上看,分子筛的结构可分为一级结构单元(硅、铝四面体)、二级结构单元环($\text{S}_4, \text{S}_6, \text{S}_8$ 即单元环中的正四面体数为 4, 6, 8)、双环和具有较高对称性的多面体。因此分子筛的骨架振动可分为两类:一类是硅、铝四面体内的键振动,称为内振动,它对骨架结构变化不敏感;另一类是以四面体为整体的振动称为外振动。表 4 给

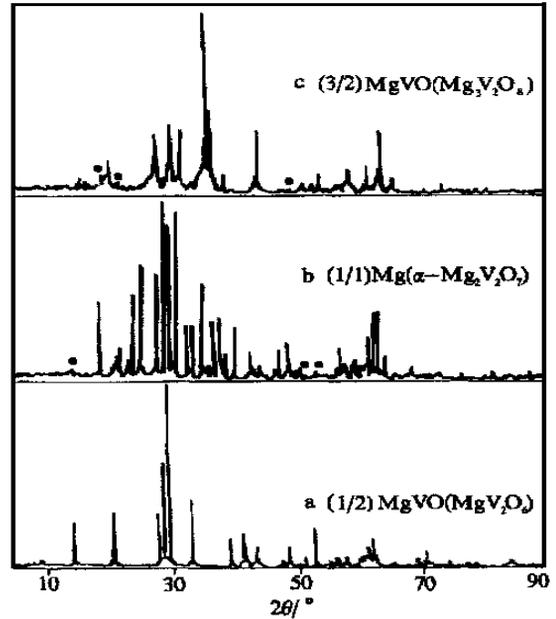


图 33 不同 Mg/V 摩尔比的样品 X 射线衍射图

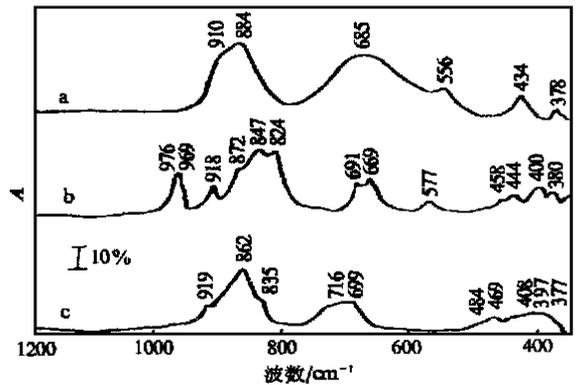


图 34 不同 Mg/V 摩尔比的样品红外光谱(a、b、c 同图 33)

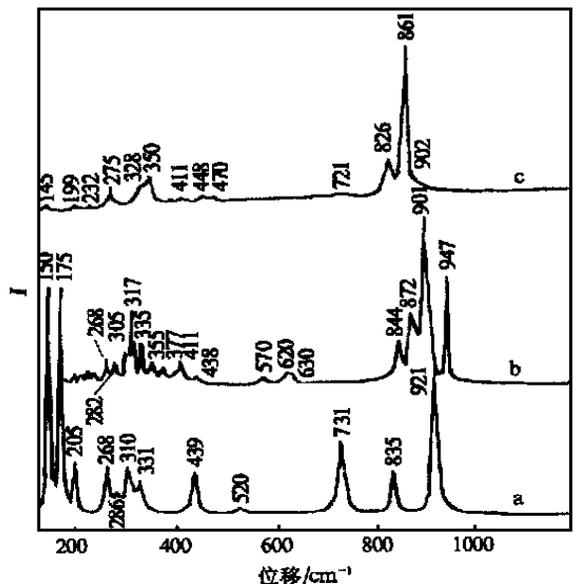


图 35 不同 Mg/V 摩尔比的样品拉曼光谱(a、b、c 同图 33)

表4 Y型分子筛($n(\text{Si})/n(\text{Al})=2.5$)的红外光谱带归属

内四面体		外部键合	
谱带归属	波数/ cm^{-1}	谱带归属	波数/ cm^{-1}
反对称伸缩振动	1250~950	开孔振动	300~420
对称伸缩振动	720~650	对称伸缩	750~800
四面体变形振动	420~500	反对称伸缩	1050~1150
双环振动	650~500		

出了Y型分子筛的红外光谱归属。

由于在硅铝四面体内Al—O键较长,Al的电负性比Si小,而Si与Al的质量相近,所以随Si/Al比减小导致力常数减小,波数降低。因此根据分子筛骨架振动频率的变化可以测得其Si/Al比。四面体外部键合振动是由骨架振动引起的,因此对分子筛的结构变化敏感。所以利用分子筛骨架振动的红外光谱,可以考察分子筛的结晶过程和热稳定性。曾有人利用红外光谱与X射线衍射相结合的方法,详细考察了ZSM-5分子筛的骨架振动和热稳定性的关系,发现~1230 cm^{-1} 和~550 cm^{-1} 谱带对ZSM-5分子筛的骨架结构变化十分敏感,见表5和图36。

表5 焙烧温度对ZSM-5沸石骨架振动的影响

焙烧温度/ $^{\circ}\text{C}$	吸收带的波数/ cm^{-1}				
300	1222	1094	790	547	451
420	1223	1093	792	549	451
600	1224	1099	797	551	453
700	1226	1100	801	553	453
800	1230	1103	800	554	453
900	1229	1102	802	554	452
1000	1130	1102	801	555	451

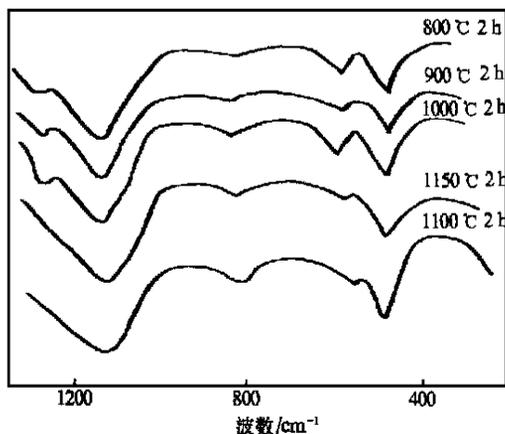


图36 ZSM-5沸石在不同温度下焙烧后的红外光谱图

随温度升高,~1230 cm^{-1} 谱带向高波数位移,当加热至1100 $^{\circ}\text{C}$ 时沸石骨架结构破坏,~1230 cm^{-1} 谱带则完全消失。进一步还发现~1230 cm^{-1} 谱带对ZSM-5沸石的Si/Al比很敏感,~1230 cm^{-1} 谱带的化学位移同ZSM-5沸石中铝的摩尔分数成直线关系,如图37和图38所示。由此表明,可以利用红外光谱测定分子筛的Si/Al比。

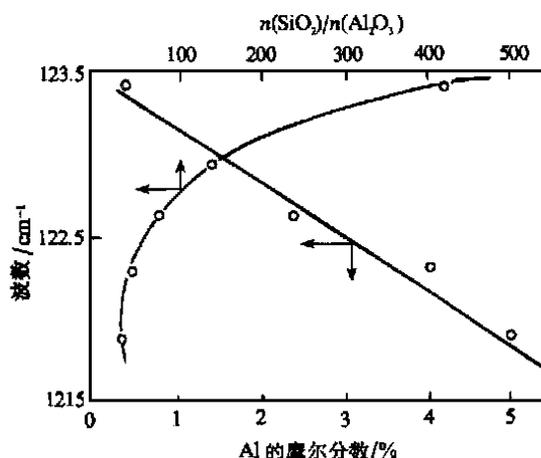


图37 不同硅铝比的HZSM-5沸石的红外光谱图

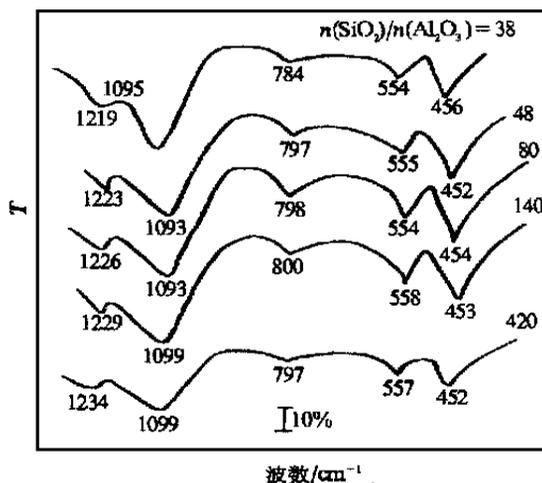


图38 HZSM-5硅铝比同~1230 cm^{-1} 红外谱带位置的关系

5.2 表面羟基的研究^[14]

氧化物尤其是大比表面积的结构羟基和许多催化反应有密切关系,如脱水反应、甲酸分解反应。而表面结构羟基的性质又与表面酸性有密切的关系。对此,人们进行了大量的研究。其中大部分研究根据氧化物表面羟基结构、性质以及与酸性中心的关系,进而同反应性能相关联。研究表面羟基的方法很多,但卓有成效的是红外光谱法,在这方面代表性的研究是Peri等^[16]所进行的工作。

5.2.1 SiO₂表面羟基

图39和图40给出了SiO₂在不同温度下脱水后的红外光谱以及在800 $^{\circ}\text{C}$ 脱水后与同位素交换后的红外光谱。可以发现,吸附水对结构羟基影响很明显。非常有趣的是800 $^{\circ}\text{C}$ 脱水后SiO₂表面结构羟基有转动结构(P支,R支),表明OH基在SiO₂表面上可以自由转动,而在其它表面从未发现这一现象。

在表面结构羟基的研究中首先吸附的水分子导致识别表面羟基的困难,由于表面结构羟基和吸附水的羟基出现在同一波数范围(3200~3800 cm^{-1})。然而,水分子的变形振动(ν_2)出现在1600~1650 cm^{-1} 之间,相反表面硅羟基的变

形振动则出现在 870 cm^{-1} , 这对区分两个物种成为可能。但是, 对于 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}$ 体系则不太有效。

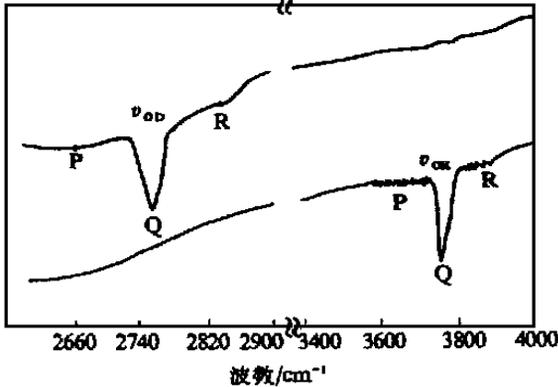


图 39 800 脱水 SiO_2 上和 D_2 交换的红外光谱(OH, OD/ SiO_2)

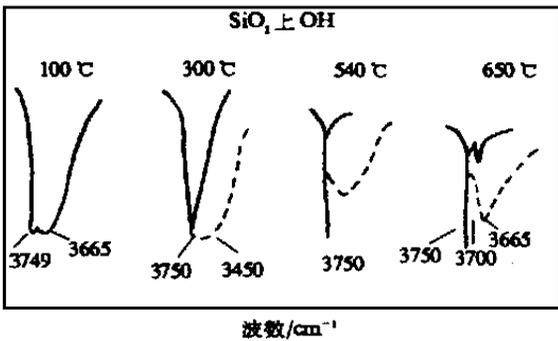


图 40 不同温度下脱水的 SiO_2 上 OH 的红外光谱
——表示脱水后在 27 再进 2.1 kPa H_2O 气的红外光谱

利用两种物种的合频, 可有效地区分水分子的合频 ($\nu_2 + \nu_3$) 和表面结构羟基的合频 ($\nu_{\text{OH}} + \nu_{\text{OH}}$)。吸附在 SiO_2 上水的合频 ($\nu_2 + \nu_3$), 一般出现在 5100 cm^{-1} 和 5300 cm^{-1} (取决于脱水程度), 而表面硅羟基的合频 ($\nu_{\text{OH}} + \nu_{\text{OH}}$) 一般在 4550 cm^{-1} , 其第一倍频则出现在 7285 cm^{-1} , 如图 41。

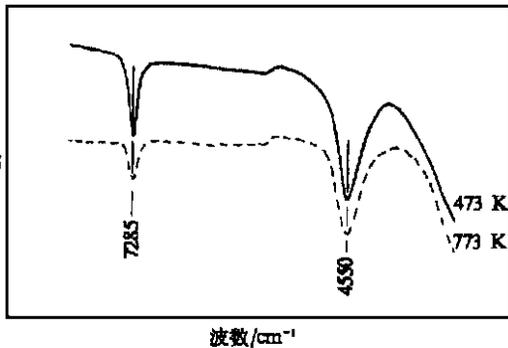


图 41 在 473 K 和 773 K 脱 OH 后 SiO_2 表面的近红外漫反射光谱

第二个问题是表面结构羟基的可接近程度, 如图 42。在 473 K 脱水后的硅溶胶表面, 在 3740 cm^{-1} 处出现一尖谱带, 宽的谱带在 3660 cm^{-1} 和一肩峰在 3550 cm^{-1} 。由同位素交换结果看出, 3740 cm^{-1} 峰、 3550 cm^{-1} 峰是可接近的, 而 3660 cm^{-1} 峰是不可接近的 (3740 cm^{-1} 2760 cm^{-1} ; 3550

cm^{-1} 2630 cm^{-1})。上述结果表明通过羟基的变形振动或组频带以及同位素交换方法可以有效地研究多孔材料结构羟基及其分布。

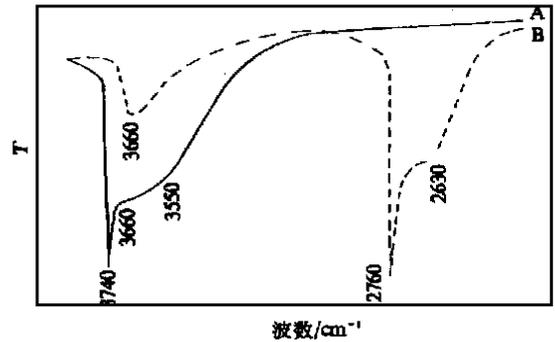


图 42 在 473 K 热处理后 SiO_2 表面 OH(A) 和 OD(B) 的红外光谱

5.2.2 Al_2O_3 表面的结构羟基

Peri 等^[16]由 $-\text{Al}_2\text{O}_3$ 紧密立方堆积的最具暴露表面 (100) 逐步脱水的热重分析结果。利用统计方法, 采用计算机处理和红外光谱法相结合, 提出了 Al_2O_3 表面羟基模型, 并找出了与红外光谱的对应关系。 $-\text{Al}_2\text{O}_3$ 经严格控制脱水后, 从红外光谱发现, 存在着的五个不同吸收带, 对应于五种不同的结构羟基, 如图 43、图 44 和表 6 所示。

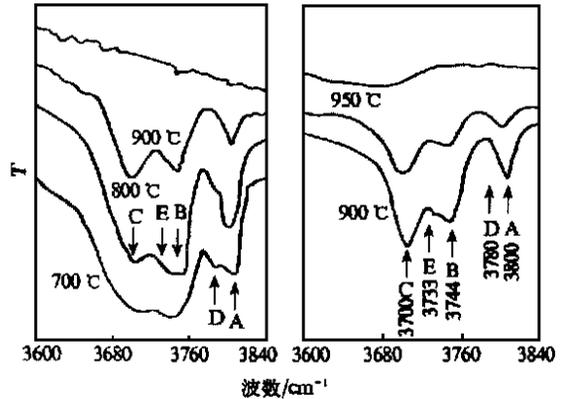


图 43 不同温度下抽空后 Al_2O_3 表面 OH 的红外光谱

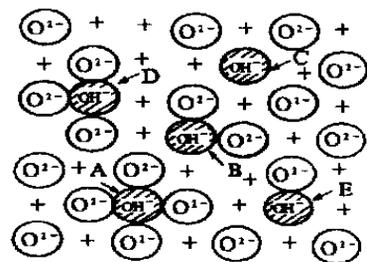


图 44 $-\text{Al}_2\text{O}_3$ 脱水后结构羟基模型

+ 表示下面一层的 Al^{3+}

表 6 严格控制脱水后 $-\text{Al}_2\text{O}_3$ 的表面羟基

类型	OH/cm^{-1}	最近邻配位数	类型	OH/cm^{-1}	最近邻配位数
A	3800	4	D	3780	3
B	3744	2	E	3733	1
C	3700	0			

进一步研究发现各种结构羟基电子云密度为：

$$A > D > B > E > C$$

即 A 类部位最负,碱性最强;C 类最正,酸性最强;B 类部位近于中性。

5.2.3 SiO₂-Al₂O₃ 表面的结构羟基

经严格控制脱水的 SiO₂-Al₂O₃ 表面上的 OH(OD) 红外光谱和 SiO₂ 表面相似,也在 3750 cm⁻¹ (OH) 和 2760 cm⁻¹ (OD) 处有一强吸收带。为了研究 SiO₂-Al₂O₃ 表面的 OH 性质,采用氢受主化合物吸附后的红外光谱表征表面 OH 的酸性强度。由于同吸附质的键合作用引起 OH 基伸缩吸收带的化学位移,从该位移可估计有关 OH 基的酸性,并可识别表面 OH 的类型。

从图 45 和表 7 可以看出,含 75% SiO₂ 的 SiO₂-Al₂O₃ 表面 OH 在吸附 H 受主化合物 (C₆H₆、CH₃CN) 后,使 3750 cm⁻¹ 吸收带强度减小,并在低波数处发展成两个峰,说明 SiO₂-Al₂O₃ 在表面存在两种 OH,如表 7 所示。这两种 OH 所对应的构型为:

LF₁ 模型是 Si-OH,类似于纯 SiO₂ 表面;LF₂ 模型是 Al-OH-Si,其酸性较强,类似于脱阳离子的分子筛,其四面体的 Si⁴⁺ 被 Al³⁺ 取代。

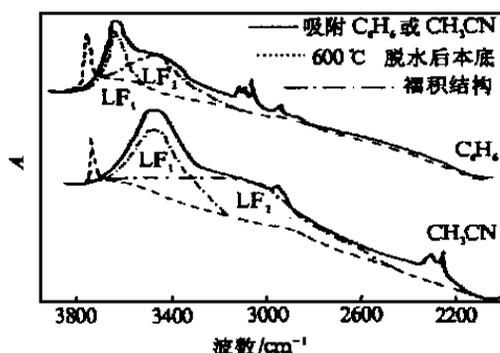


图 45 600 脱水后 SiO₂-Al₂O₃(75% SiO₂) 表面 OH 的红外光谱

表 7 SiO₂-Al₂O₃ 表面 OH/OD 同吸附的 C₆H₆ 和 CH₃CN 相互作用

谱带类型		C ₆ H ₆		CH ₃ CN		OH 和 OD 自由伸缩/cm ⁻¹
		/	半峰宽	/	半峰宽	
		cm ⁻¹	/cm ⁻¹	cm ⁻¹	/cm ⁻¹	
OH	LF ₁	3460	80	3440	240	OH = 3750
	LF ₂	3520	200	3200	650	
OD	LF ₁	2680	60	2580	160	OD = 2760
	LF ₂	2590	140	2400	460	

图 46 是 SiO₂、Al₂O₃、SiO₂-Al₂O₃ 表面结构羟基与 CD₄ 同位素交换的结果。发现,OH 基的 H 与 CD₄ 交换能力与酸性没有直接关系。SiO₂ 上的羟基中的质子最难交换。

前苏联学者 Kazansky 等^[40]曾利用漫反射光谱方法 (Diffuse Reflectance Spectra) 深入地研究了表面羟基的红外和近红外光谱。如果将羟基振动近似为双中心的非谐振子模型,其振动态可以表示为:

$$W_x = W_e(n + 1/2) - W_e X(n + 1/2)^2 \quad (1)$$

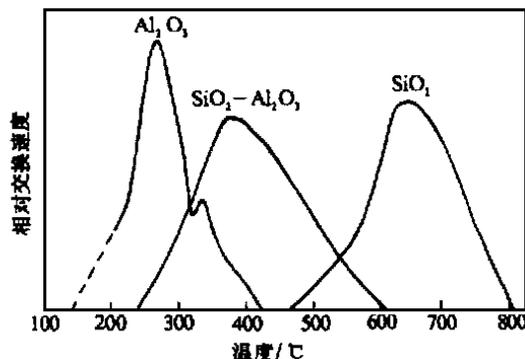


图 46 SiO₂、Al₂O₃、SiO₂-Al₂O₃ 表面结构 OH(OD) 与 CD₄ 的交换能力

式中, W_x 为实验测得振动频率; W_e 为简正频率; X 为非谐振因子; n 为振动能级数。

其 Morse 热能函数为:

$$U(r) = D[e^{-\beta(r-r_0)} - 1]^2 \quad (2)$$

$$= 2.48 \times 10^7 (W_e X_e \mu)^{0.5}$$

$$D = W_e / 4X$$

式中, r₀ 和 r 分别是振动原子的平均距离和瞬间距离; μ 为约化质量; X_e 为谐振子在势能曲线底部基频跃迁 0-1 的非谐振因子。

则解离能为:

$$D_0 = W_e / 4X - W_e / 2 \quad (3)$$

当 μ_{OD}/μ_{OH} 并且 0.5 = X_H/X_D, 对于不同的氧化物和分子筛体系 2 ≅ 1.889, 亦即利用 W_D 和 W_H 的实验数据 (W_D 和 W_H 分别为 OD 和 OH 的伸缩振动频率), 可从式 (4) 和式 (5) 求出 W_{eH} 和 X_H (W_{eH} 和 X_H 分别为 OH 和 OD 基因伸缩振动的简正频率)。

$$W_{eH} = 0.5 (W_D - W_H) / (0.5) \quad (4)$$

$$X_H = (W_D - 0.5 W_H) / (2(W_D - W_H)) \quad (5)$$

(也可由倍频和频带计算得到)

将式 (4)、式 (5) 代入式 (3) 得:

$$D_0 = W_H (W_D - W_H) / [2 \cdot 0.5 (0.5 W_D - W_H)] \quad (6)$$

由 W_{eH}/W_{eD} = (μ_{OD}/μ_{OH})^{1/2} = [(2 + 2m_O)/(2 + 1m_O)]^{1/2} 得到:

$$m_O = [(W_{eH}/W_{eD})^2 - 1] / [1 - 1/2(W_{eH}/W_{eD})^2] \quad (7)$$

式中 m_O 是羟基中氧原子的有效质量。

根据上述公式由羟基和氘化羟基的基频可分别算出质子解离能、势能曲线、非谐振因子、相应的简正频率和羟基中氧原子的有效质量。从氧原子的有效质量,可进一步讨论羟基振动和晶格振动的相互作用(一般 m_O > 16)。m_O 越小,表明羟基伸缩振动和晶格振动相互作用越大。而羟基质子解离能(质子转移活化能)同 B 酸中心的酸性以及固体表面催化性能有密切联系。尤其是可以根据吸附分子在吸附前后羟基和氘化羟基谱带的化学位移,计算出有效质子转移活化能 (D_{eff})。

如果吸附分子的主要影响是增加 OH 基的非谐振因子,即 W_e 保持不变,则可从 OH 基的基振动红外跃迁的化

学位移出质子转移活化能。吸附前羟基的伸缩振动基频为 $W_{01} = W_e - 2W_e X$, 而吸附后为 $W_{01} = W_e - 2W_e X$, 将 $X = (W_e - W_{01})/2W_e$ 代入 $D_{\text{eff}} = W_e/4X$ 后, 得

$$D_{\text{eff}} = W_e^2/2(W_e - W_{01}) \quad (8)$$

又将 $X = (W_e - W_{01})/2W_e$ 代入 $D_0 = W_e/4X$ 后, 得

$$D_0 = W_e^2/2(W_e - W_{01})$$

故 $D_{\text{eff}}/D_0 = 2XW_e^2/(2XW_e + W)$ (9)

式中 $W = W_{01} - W_{01}$

将上述公式计算的结果列于表 8 和表 9。由表 8 可说明不同吸附分子可以导致不同的质子转移活化能降低。从表 9 可以看出, 吸附分子的存在明显改变分子筛中羟基质子转移的活化能, 但对硅胶上羟基质子转移活化能却没有什么影响。这些结果对深入理解反应条件下酸催化反应机理有重要意义。

表 8 不同分子同多孔玻璃表面羟基间的相互作用

吸附分子	W_{01}/cm^{-1}	W_{02}/cm^{-1}	W_e/cm^{-1}	$X \cdot 10^2$	D_{eff}^* / $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	分子对质子的 亲和力/eV
自由羟基	3749	7326 ±5	3920	2.2	519.2	—
六氟代苯	3710	7260 ±6	3870	2.1	544.3	—
环己烷	3700	7230 ±5	3970	2.2	519.2	6.00
水	3680	7170	3870	2.2	519.2	7.14
甲苯	3610	7030 ±20	3800	2.5	439.6	7.25
对二甲苯	3600	6970 ±20	3830	3.0	355.9	7.59
丙酮	3420	6400 ±50	3860	5.7	167.5	8.10
四氢呋喃	3280	6100 ±50	3740	6.1	146.5	—
氨	2960	不存在	不存在	—	83.7	9.00

* 原文献中的单位为 $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$, 换算为 $1 \text{ cal} = 4.1868 \text{ J}$ 。

表 9 不同 OH 基同 C_6H_6 的相互作用

体系	吸附前/ cm^{-1} 吸附后/ cm^{-1}				D_0^* / $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	D_{eff} / $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
	W_H	W_D	W_H	W_D		
SiO_2	3749	2763	3630	2673	194.0	510.8
金红石	3735	2755	3605	2660	464.7	435.4
锐钛矿	3670	2705	3480	2575	481.5	355.9
	3650	2690	3460	2560	485.7	355.9
	3720	2745	3515	2615	498.2	276.3
HY	3640	2685	3350	2490	452.2	272.1

* 文献中的单位为 $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$, 换算为 $1 \text{ cal} = 4.1868 \text{ J}$ 。

由于强烈的本底, 过去人们一直无法获得羟基的变形振动的信息 ($700 \sim 1100 \text{ cm}^{-1}$)。Kustov 和 Kazansky^[41] 基于分子筛强烈散射近红外光的性质, 利用漫散射红外和近红外光谱方法详细地考察了分子筛的基频、倍频和组频。他们发现可以由羟基的伸缩振动 (ν_{OH}) 和变角振动 (ν_{OH}) 的组频 (ν_{OH})、伸缩振动的基频和倍频, 通过式 (11) 求出变角振动频率 ν_{OH} 。

$$\nu_{\text{OH}} = \nu_{01}^{\text{OH}} + \nu_{01}^{\text{OH}} - X_{12} \quad (10)$$

$$2\nu_{\text{OH}} = \nu_{01}^{\text{OH}} + \nu_{01}^{\text{OH}} - 2X_{12} \quad (11)$$

式中 X_{12} 为两振动模式的相互作用系数, 对于分子筛, 它的相互作用系数同 SiO_2 的值相近 (2×10^2)。根据式 (11) 和不同分子筛的实验测量值, 进行计算的结果见表 10。

从表 10 可见, SiO_2 、无定形硅酸铝、X、Y、丝光型分子筛都在 3745 cm^{-1} 处有一个 ν_{01}^{OH} 吸收带, 但在变角振动吸收带位置方面, 则 SiO_2 中的 $\text{Si}-\text{OH}$ 和无定形硅酸铝、X、Y、丝光型分子筛中的 $\text{Si}-\text{OH}$ (超笼中) 却有明显不同; 而桥式羟基则同端式羟基的变角振动可以相差 $180 \sim 250 \text{ cm}^{-1}$ 。这些

表 10 在分子筛中不同 OH 基的组频和变角振动频率, cm^{-1}

OH 类型	样 品	ν_{OH}		
		ν_{01}^{OH}	$\nu_{01}^{\text{OH}+}$	ν_{01}^{OH}
端式	SiO_2	3745	4540	795
	$\text{Si}-\text{OH}$	3745	4560	820
	丝光沸石	3745	4550	805
	Y 型分子筛	3745	4570	825
	X 型分子筛	3745	4580	835
桥式	脱阳离子 X 型	3660	4650	990
	(在超笼中)		4690	1030
	阳离子 X 型	3660	4620	960
			4675	1015
	脱阳离子 Y 型	3645	4660	1015
	(在超笼中)			
	阳离子 Y 型	3645	4670	1025
	脱阳离子 Y 型	3555	4610	1055
(在方钠石笼中)				
脱阳离子丝光沸石	3610	4660	1050	
阳离子丝光沸石	3620	4675	1055	

* Si 的质量分数为 80% 的无定形硅酸铝。

结果表明变角振动对羟基周围环境变化比伸缩振动基频有更大的灵敏度。又如, X 型分子筛在桥式羟基基频区只有一个吸收带在 3650 cm^{-1} , 而在组频区则出现两个吸收带, 分别在 4650 cm^{-1} 和 4690 cm^{-1} 。这表明在 X 型分子筛表面有两种 OH 基, 但在基频范围无法分辨。他们还发现分子筛中交换不同阳离子对 ν_{01}^{OH} 有明显影响。

上述结果表明, 氘化羟基方法和羟基的近红外光谱研究, 对深入表征固体表面羟基的性质具有十分重要的意义。

5.3 固体表面酸性的测定^[42~45]

酸性部位一般看作是氧化物催化剂表面的活性部位。

在催化裂化、异构化、聚合等反应中烃类分子和表面酸性部位相互作用形成正碳离子,是反应的中间化合物。正碳离子理论可以成功地解释烃类在酸性表面上的反应,也对酸性部位的存在提供了强有力的证明。

为了表征固体酸催化剂的性质,需要测定表面酸性部位的类型(L酸、B酸)、强度和酸量。测定表面酸性的方法很多,如碱滴定法、碱性气体吸附法、差热法等,但这些方法都不能区别L酸部位和B酸部位。红外光谱法则广泛用来研究固体表面酸性,它可以有效地区分L酸和B酸。

利用红外光谱研究表面酸性常常利用氨、吡啶、三甲基胺、正丁胺等碱性吸附质,其中应用比较广泛的是吡啶和氨。下面着重讨论利用吡啶吸附的红外光谱研究固体酸。

Parry^[43]首先提出了利用吸附C₅H₅N测定氧化物表面上的L酸和B酸。C₅H₅N(pK_b=9)碱性弱于NH₃(pK_b=5),它能同弱酸部位反应。图47中a是C₅H₅N在氯仿中的红外光谱;b是C₅H₅N同典型的电子对受体BH₃的络合物在氯仿溶液中的红外光谱;c是C₅H₅N在氯仿中和HCl形成的(C₅H₅NH⁺)Cl⁻的红外光谱。

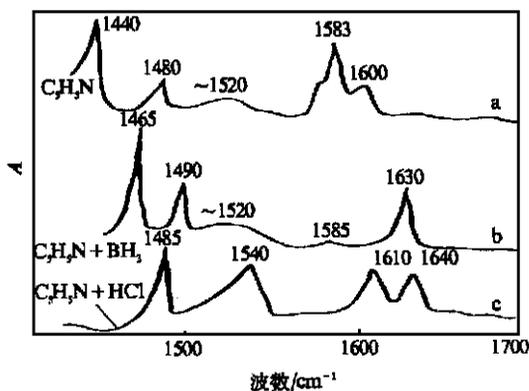


图47 C₅H₅N、C₅H₅N + BH₃、C₅H₅N + HCl在氯仿中的红外光谱

C₅H₅N + BH₃中的C₅H₅N类似于C₅H₅N吸附在L酸部位,而(C₅H₅NH⁺)Cl类似于C₅H₅N吸附在B酸部位。在氯仿中的C₅H₅N,相当于物理吸附的C₅H₅N(图47曲线a中1520 cm⁻¹的宽峰是由于溶剂氯仿引起的)。因此利用在1640~1440 cm⁻¹范围光谱上的差异,可以区别物理吸附吡啶和配位到L酸部位的吡啶以及吸附在B酸部位的吡啶,其谱带归属见表11,即C₅H₅N内环变形振动吸收带是1580 cm⁻¹和1572 cm⁻¹;吸附在B酸部位后,在1540 cm⁻¹出现特征峰;C₅H₅N的CH变形振动在1482 cm⁻¹和1439 cm⁻¹出现吸收峰;而吸附在L酸部位后,特征峰在~1450 cm⁻¹。所以,一般利用1540 cm⁻¹吸收带表征B酸部位,~1450 cm⁻¹吸收带表征L酸部位。由于N⁺-H键(吸收峰在2450 cm⁻¹)随氢键作用变化大,不易确定,所以一般不用该吸收带表征B酸部位。

5.3.1 SiO₂和Al₂O₃上吡啶吸附

从图48可以看出吡啶在SiO₂上的吸附只是物理吸附。150 抽真空后,几乎全部脱附,进一步表明纯SiO₂上没有酸性中心。Al₂O₃上吡啶吸附的红外光谱(图49)看出在

表11 被吸附C₅H₅N的不同吸附带的归属

相互作用类型		波数/cm ⁻¹			
物理吸附(室温可抽除)	PyP	1445	1490	1579	—
H键(150 可抽除)	PyH	1450	1490	1595	—
L酸部位	PuL	1457	1490	1615	~1575
	PyL			1625	
B酸部位	PyB	1540	1490	1640	~1620

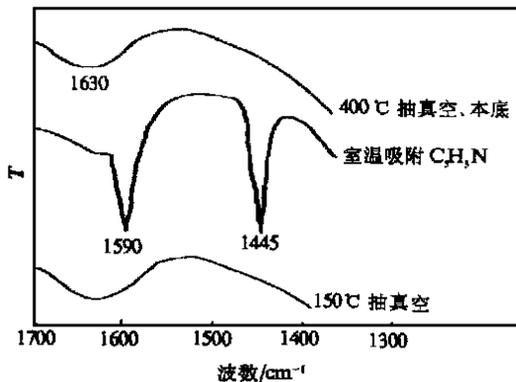


图48 C₅H₅N在SiO₂上吸附的红外光谱

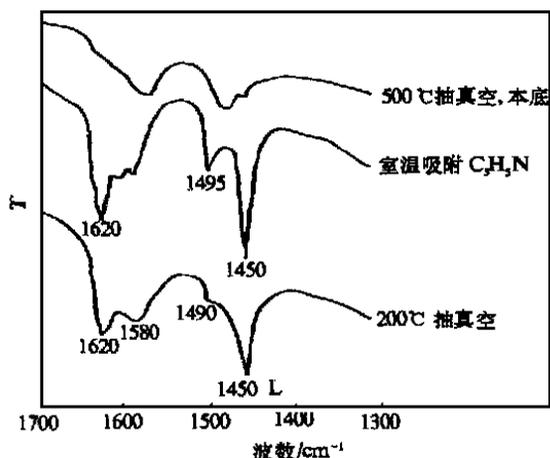


图49 C₅H₅N在Al₂O₃上吸附的红外光谱

Al₂O₃表面只有L酸中心(1450 cm⁻¹),看不到B酸中心。

5.3.2 SiO₂-Al₂O₃表面酸性测定

图50是吡啶吸附在SiO₂-Al₂O₃表面上的红外光谱。在200 抽真空后于1600~1450 cm⁻¹范围内出现1540 cm⁻¹,表明有C₅H₅N-H⁺存在(同图47相比),亦即在SiO₂-Al₂O₃表面除存在L酸部位外,尚存在B酸部位。

利用NH₃吸附的红外光谱也可识别L酸和B酸。当NH₃吸附在L酸部位时,是用氮的孤对电子配位到L酸部位上,其红外光谱类似于金属离子同NH₃的配位络合物。被吸附的NH₃反对称伸缩振动 $\nu_{N-H} \cong 3330 \text{ cm}^{-1}$,变形振动 $\nu_{N-H} \cong 1610 \text{ cm}^{-1}$ 。NH₃吸附在B酸部位接受一质子形成NH₄⁺。被吸附的NH₃反对称伸缩振动 $\nu_{N-H} \cong 3230 \text{ cm}^{-1}$,变形振动 $\nu_{N-H} \cong 1430 \text{ cm}^{-1}$ (表12)。因此,利用NH₃吸附可以区分B酸部位和L酸部位(主要以 ν_{N-H} 变形振动区

别)。

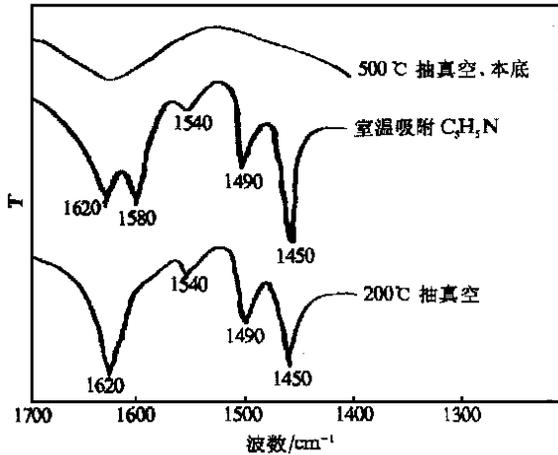


图 50 C₅H₅N 在 SiO₂ - Al₂O₃ 上吸附的红外光谱

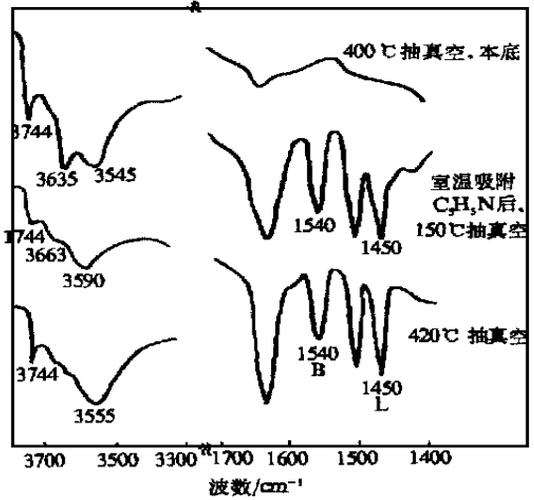


图 51 C₅H₅N 在 HY 沸石上吸附的红外光谱

表 12 NH₃ 吸附在硅酸铝上的红外光谱归属^[14b]

波数/cm ⁻¹			吸附形式*	归属
Basila ^[86]	Cant ^[87]	Fripiat ^[88]		
3341	3335	—	LNH ₃ MNH ₃	3(e), NH
3280	3280	—	LNH ₃ MNH ₃	3(a ₁), NH
3230	3270	—	NH ₄ ⁺	3(t ₂), NH
3195	—	—	NH ₄ ⁺	1(a ₁), NH
1620	1610	1595	LNH ₃ MNH ₃	4(d), HNH
1432	1440	1420	NH ₄ ⁺	4(t ₂), HNH

*LNH₃系指 NH₃ 分子吸附在 L 酸部位;NH₄⁺系指 NH₃ 分子吸附在 B 酸部位;MNH₃系氢键结合的 NH₃。

利用 C₅H₅N 和 CD₃CN 吸附,研究 SiO₂ - Al₂O₃ 组成对酸性部位表面浓度的影响时发现^[44]: (1) 在 SiO₂ - Al₂O₃ 表面至少存在三种 L 酸部位,一种同 SiO₂ - Al₂O₃ 混合相有关(加水可转变成 B 酸),另外两种一强一弱同 Al₂O₃ 相有关(加水不能转变成 B 酸);(2) 随 Al₂O₃ 含量增加,L 酸部位增加,主要是增加弱酸部位;(3) C₅H₅N 的吸收峰在 1615 cm⁻¹ 和 1625 cm⁻¹; (4) 混合相增加,强酸部位增加。

利用类似的方法,可以研究复合氧化物和分子筛的表面酸性,在此不一一介绍。

5.3.3 沸石上吡啶吸附

从图 51 看到,400 °C 脱水后 HY 沸石出现三个羟基峰 3744,3635,3545 cm⁻¹,吡啶吸附再经 150 °C 抽真空后,3635 cm⁻¹ 明显减弱,而 1540 cm⁻¹ (B) 和 1450 cm⁻¹ (L) 经过 420 °C 抽空后,B 酸中心上吸附的吡啶(1540 cm⁻¹) 和 L 酸中心上吸附的吡啶仍十分强。并且 3635 cm⁻¹ 羟基峰也未能恢复。表明 HY 沸石表面 3635 cm⁻¹ 峰的羟基是非常强的 B 酸中心。同时 HY 沸石表面的 L 酸中心也是强酸中心。

由甲醇制低碳烯烃反应,人们发现 HZSM - 5 具有很好的活性,尤其发现经 P 改性的 P - ZSM - 5 沸石可使 C₂⁻ 的选择性明显提高,而 Mg 改性的 Mg - ZSM - 5 沸石可使 C₃⁻ 选择性明显提高。见表 13。

表 13 甲醇在分子筛上的反应结果

项目	HZSM - 5		PZSM - 5		MgZSM - 5	
反应温度/	474	548	475	553	478	551
空速/h ⁻¹	4.7	4.0	3.4	4.2	4.3	3.9
甲醇转化率/%	100	100	100	100	100	100
产物分布/%						
C ₁ ⁰	2.8	4.8	1.4	7.3	1.3	7.9
C ₂ ⁼	11.3	22.5	29.7	37.6	23.0	27.3
C ₂ ⁰	0.8	0.9	0.8	0.7	0.3	0.5
C ₃ ⁼	13.0	21.1	33.5	32.3	45.7	38.5
C ₃ ⁰	12.8	7.2	10.6	2.6	0	0
C ₄ ⁼	6.7	7.1	12.7	6.4	16.5	10.1
C ₄ ⁰	16.6	9.3	9.5	1.1	3.3	1.1
C ₅ ⁺	36.6	27.2	1.9	12.0	10.0	14.7
C ₂ ⁼ ~ C ₄ ⁼	31.0	50.7	75.8	76.4	85.2	75.9
C ₂ ⁼ ~ C ₄ ⁼ / C ₂ ⁰ ~ C ₄ ⁰	1.0	2.9	3.6	17.4	23.7	47.4
C ₂ ⁼ / C ₃ ⁼	0.9	1.1	0.9	1.2	0.5	0.7

* 反应原料是 30% 甲醇和 70% 水。

为了进一步阐明这一现象,蔡光宇、辛勤等^[45] 利用 C₅H₅N, NH₃ 吸附的红外光谱、NH₃ 的 TPD 和电子能谱(ES-CA) 等手段综合考察了 HZSM - 5、MgZSM - 5、PZSM - 5 沸石的表面性质。从 NH₃ 的 TPD 结果发现, HZSM - 5 沸石表面存在两类酸性中心(强、弱)见图52 ~ 图54。而 P 和 Mg

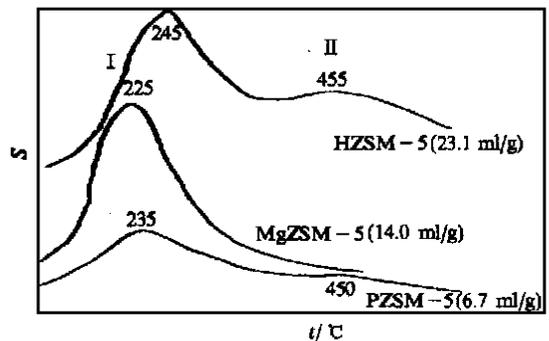


图 52 NH₃ 的程序升温脱附(吸 NH₃ 温度 100 °C)

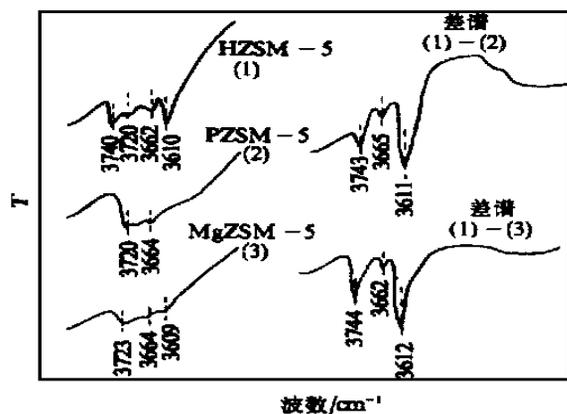


图 53 HZSM - 5, MgZSM - 5, PZSM - 5 沸石上 OH 的红外光谱及差谱 (样品在 400 °C 脱水 4 h)

改性后使其强酸部位大大减少。用以沸石骨架振动谱带为内标的计算机红外差谱方法,从吸附 NH₃ 后的红外光谱发现 P 改性 HZSM - 5 沸石(PZSM - 5)时,P 的作用主要是“杀掉”大部分强的 B 酸中心(位于 3611 cm⁻¹ 位置的 OH 羟基),而 Mg 改性 HZSM - 5 沸石(MgZSM - 5)时,Mg 的作用是“杀掉”大部分强的 B 酸中心外还形成一部分 L 酸中心。从

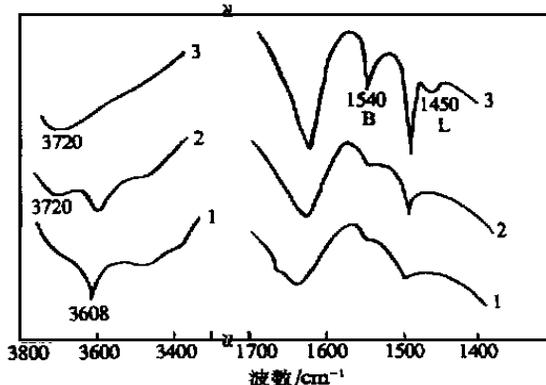


图 54 C₅H₅N 在 HZSM - 5 沸石上吸附的红外光谱 (C₅H₅N 吸附依 1 - 3 顺序增加,样品在 500 °C 脱水)

ESCA(表 14)测定结果发现,P 改性使得表面 Si/Al 比增加,O_{1s}、Si_{2p}、Al_{2p} 结合能没有变化。而 Mg 改性使得表面 Si/Al 减少,O_{1s}、Si_{2p} 和 Mg_{2p} 的结合能有位移并且谱带宽化。由此推知,P 的作用主要是同 Al 上 OH 基作用;Mg 的作用有二,其一是中和表面酸性 OH 基产生 Al₂O₃ 离析相,其二是 Mg⁺² 同 Si⁺⁴ 相互作用形成 L 酸部位。这些结果很好地解释了 P 和 Mg 的作用。

表 14 XPS 分析结果,eV

样 品	O _{1s}		Al _{2p}		Si _{2p}		P _{2p}		Mg _{2s}		Mg _{2p}	
	E _B	E _{1/2}	E _B	E _{1/2}	E _B	E _{1/2}	E _B	E _{1/2}	E _B	E _{1/2}	E _B	E _{1/2}
Al ₂ O ₃	531.4	3.3	74.0	2.5	—	—	—	—	—	—	—	—
Al ₂ O ₃ - P	531.4	3.3	74.1	2.7	—	—	134.0	2.7	—	—	—	—
HZSM - 5	532.8	2.3	74.2	2.3	103.1	2.2	—	—	—	—	—	—
PZSM - 5	532.7	2.4	74.3	2.5	103.2	2.3	134.2	2.6	—	—	—	—
MgZSM - 5	532.1	3.0	74.3	3.8	102.6	2.9	—	—	89.0	—	50.2	2.6
MgO	529.7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	19.0	2.3

在酸性表征研究中除了研究酸中心类型、强弱外,有关酸中心的分布也是人们非常关心的课题。为了研究酸中心的分布往往采用不同尺寸的探针分子。为了方便,表 15 列出部分探针分子的临界直径。

5.4 氧化物表面物种研究和低碳烃的活化^[46~51]

甲烷是烃类分子中组成最简单、结构对称性高、非常惰性的分子。从基础研究角度认识甲烷为代表的低碳烃活化机理具有极大的学术意义。但是,正由于甲烷分子的惰性,使得甲烷分子很难吸附在催化剂表面上,尤其在正常温度下,甲烷分子与催化剂表面相互作用时间非常短暂,很难直接观察它在表面的活化过程。而氧化物表面的物种研究,由于表面(尤其碱性氧化物表面)存在一层稳定的碳酸盐使得对其研究十分困难。

鉴于上述原因,近年来在采用了“化学捕集”技术、同位素交换技术和低温原位红外光谱方法相结合,应用于上述研究取得一些表面氧化物和甲烷活化的一些重要信息。

在这些研究中采用了高低温一体化的吸附和反应红外吸收池,并与抽真空和内循环反应器相结合,催化剂可在 1000 K 以上温度进行氧化处理,以去除表面的碳酸盐保护层,又可骤冷至 173 K 进行物种和甲烷吸附态的红外光谱

研究。

表 15 一些胺的碱度(pK_b)和临界直径

样品	pK _b [*]	临界直径/nm
C ₄ H ₄ NH	0.40	0.60
C ₆ H ₅ NH ₂	4.63	0.65 ~ 0.70
C ₆ H ₅ NH	1.20	0.65 ~ 0.68
C ₅ H ₅ N	5.21	0.65 ~ 0.68
C ₅ H ₃ (CH ₃) ₂	6.6	0.70
NH ₃	9.26	0.26
(CH ₃) ₃ N	9.80	—
(CH ₃) ₂ NH	10.78	—
(CH ₃)NH ₂	10.67	—
n - (C ₄ H ₉) ₃ N	9.93	0.90
(C ₂ H ₅) ₃ N	10.67	0.80
C ₅ H ₁₁ N(哌啶)	11.12	0.60 ~ 0.61
n - C ₄ H ₉ NH ₂	—	0.43
C ₆ H ₅ NHCH ₃	4.40	—
C ₆ H ₅ N(CH ₃) ₂	4.38	—

* pK_b = 14 - pK_a

图 55 是于 1000 K 经纯 O₂ 长时间处理后并经抽高真空获得纯净的 CeO₂ 表面,骤冷至 210 K,氧(¹⁶O₂) 吸附后的红

外光谱,其中结合顺磁共振谱的结果,认为 1128 cm^{-1} 谱带是 $^{16}\text{O}_2^-$ 物种;而 883 cm^{-1} 谱带是 $^{16}\text{O}_2^{2-}$ 物种。为了进一步确认上述归属,作者又用 $^{18}\text{O}_2$ 进行同位素实验。从 $^{16}\text{O}_2$ - $^{18}\text{O}_2$ 的同位素位移,进一步确认了 1065 cm^{-1} 谱带是 $^{18}\text{O}_2^-$, 而 835 cm^{-1} 谱带是 $^{18}\text{O}_2^{2-}$ 物种。这一实验结果表明在新鲜的 CeO_2 表面至少存在 O_2^- 和 O_2^{2-} 两种氧物种。

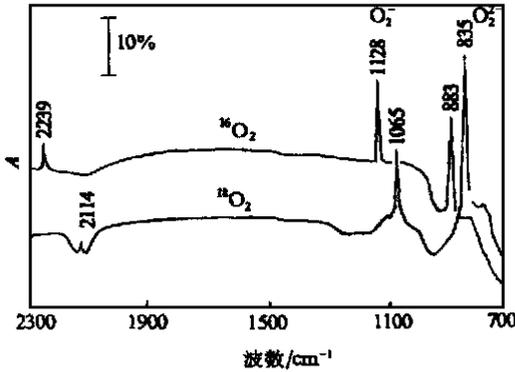


图 55 $\text{CeO}_2(\text{H})$ 表面 O_2^- 和 O_2^{2-} 吸附物种的红外光谱(273 K)

新鲜的 CeO_2 表面上甲烷低温吸附的红外光谱,见图 56 和表 16。

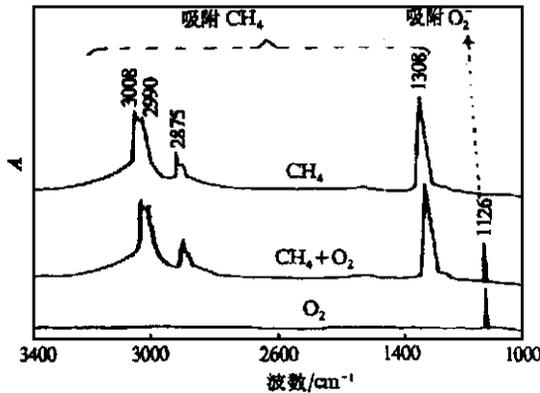


图 56 CH_4 、 O_2 、 CH_4 和 O_2 吸附在 CeO_2 上的红外光谱(173 K)

表 16 甲烷振动模式和 CeO_2 表面上吸附态甲烷的红外谱带/ cm^{-1}

振动模式	气相	吸附态	位移
1, 伸缩振动	2917 (ia)	2875	42
2, 变形振动	1533 (ia)	—	—
3, 伸缩振动	3019	3008	11
		2990	29
4, 变形振动	1306	1308	- 2

注: ia 表示无红外活性。

人们可以发现:由于甲烷吸附在 CeO_2 表面上时在 2875 cm^{-1} 出现强吸收峰,而气相 CH_4 在 2917 cm^{-1} 有一 Raman 峰并无红外活性。它表明 CH_4 吸附在新鲜的 CeO_2 表面导致 CH 键的振动由 Raman 活性能变为红外活性(对称性下降),并且和自由 CH_4 分子相比存在 42 cm^{-1} 的化学位移。这表明甲烷分子被活化。这一认识进一步由 CD_4 同位素实验和同 CO 共吸附的双分子探针方法所证实。深入研究发现 CH_4

在 CeO_2 、 MgO 、 Al_2O_3 、HZSM - 5 分子筛上活化的程度不同,即 ν_{CH} 的红移不同,如 CeO_2 : 42 cm^{-1} ; MgO : 27 cm^{-1} ; Al_2O_3 : 17 cm^{-1} ,见图 57,可参见文献^[52]。

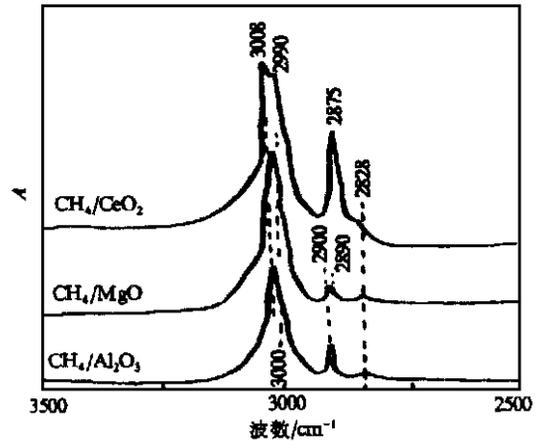


图 57 CH_4 吸附在 CeO_2 、 MgO 、 Al_2O_3 上的红外光谱(173 K)

[参 考 文 献]

[35] Li C, Xin Q, Wang K, et al. [J]. *Appl Spectrosc*, 1991, **45**, 874 - 882.
 [36] Li C, Zhang H, Wang K, et al. [J]. *Appl Spectrosc*, 1993, **47**, 56 - 61.
 [37] Gao X, Ruiz P, Xin Q, et al. [J]. *Catal Lett*, 1994, **23**: 321 - 337.
 [38] Gao X, Xin Q, Guo X. [J]. *Appl Catal A: General* 1994, **114**: 197 - 205.
 [39] Gao X, Ruiz P, Xin Q, et al. [J]. *J Catal*, 1994, **148**: 56 - 67.
 [40] Kazansky V B. [J]. *Chem Rev Soviet Sci Rev B*, 1979, (1): 69.
 [41] Kustov L M, Borovkov V Y, Kazansky V B. [J]. *J Catal*, 1981, **72**: 149 - 159.
 [42] Busca G. [J]. *Catal Today*, 1998, **41**: 191 - 206.
 [43] Parry E P. [J]. *J Catal*, 1963, **2**: 371 - 379.
 [44] Skokart P O, et al. [J]. *J Chem Soc Faraday Trans*, 1977, **73**: 359 - 371.
 [45] 辛勤, 蔡光宇, 等. [J]. *催化学报*, 1985, **6**(1): 50 - 56.
 [46] Li C, Domen K, Onishi T, et al. [J]. *J Catal*, 1989, **123**: 436 - 442.
 [47] Li C, Xin Q, Guo X. [J]. *Catal Lett*, 1992, **12**: 297 - 306.
 [48] Li C, Domen K, Muruya K, Onishi T. [J]. *J Am Chem Soc*, 1989, **111**: 7683 - 7687.
 [49] Li C, Xin Q. [J]. *J Chem Soc, Chem Commun*, 1992, 782 - 783.
 [50] Li C, Xin Q. [J]. *J Phys Chem*, 1992, **96**: 7714 - 7718.
 [51] Li C, Li G, Xin Q. [J]. *J Phys Chem*, 1994, **98**: 1933 - 1938.
 [52] Li C, Li G, Yan W, Xin Q. *Symp on Methane and Alkane Conversion Chemistry*, 207th ACS[C]. San Diego, March, 1994, 13 - 18.

(编辑 王改云)