

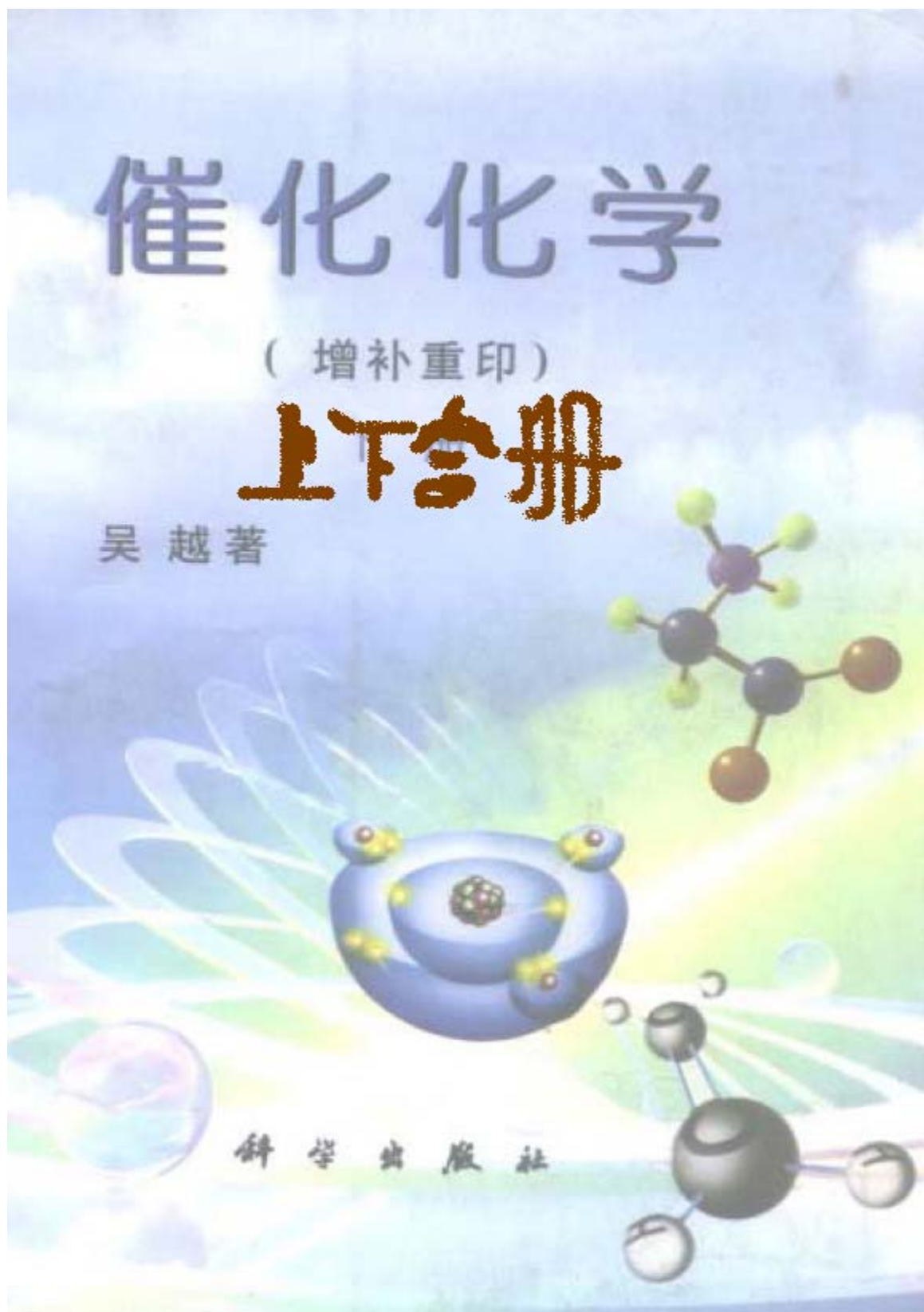
# 催化化学

(增补重印)

上下合册

吴越著

科学出版社



0643.3  
W98  
2

427756

# 催化化学

(增补重印)

下册

吴越著

超星阅读器提醒您:

此为本复制品  
请尊重相关知识



00427756



2

科学出版社

1998

DV87/2E  
内 容 简 介

超星阅读器提醒您：  
使用本复制品  
请尊重相关知识产权！

《催化化学》分上下两册出版，上册介绍催化化学的现状和发展趋势、均相催化及酶催化的内容。本书为下册，内容包括第七至十二章，第七至十章介绍多相催化，从无机固态化学出发，分析金属、金属氧化物和固体酸等各类固体催化剂活性部位的形成和结构，并根据表面分子催化理论阐述各自催化的反应机理；第十一章为光、电催化，涉及催化剂在与物质转化同时发生的能量转化中的作用；第十二章列举一些应用催化剂的新领域。

本书可供催化化学专业的教师、大学高年级学生、研究生和科研、生产技术人员参考。

催 化 化 学

(增补重印)

下 册

吴 越 著

责任编辑 林长青 杨淑兰

化学工业出版社 出版

北京东黄城根北街16号  
邮政编码：100717

科地五印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经销

1995年6月第 一 版 开本：850×1168 1/32

1998年7月第二次印刷 印张：28 3/4

印数：563—2 563 字数：759 000

ISBN 7-03-003592-5/O · 636

定 价：56.00 元

# 目 录

增补重印说明	1
前言	4
术语	7
第一章 引论	13
一、催化科学和技术的发展简介	14
1. 实用催化剂的开发	14
2. 催化理论的发展简史	20
3. 催化工艺的进展	22
4. 研究工具和实验方法的进步	24
5. 有关催化作用的资料	31
二、广义和狭义的催化剂	39
三、催化作用的化学本质	43
四、催化研究中的方法论	45
第二章 催化反应和催化剂	49
一、催化反应和催化剂的分类	49
1. 催化反应的分类	49
2. 催化剂的组成	52
3. 催化剂的分类	54
二、催化剂在化学反应中的作用	56
1. 广义的催化剂定义	56
2. 催化剂的选择性	57
3. 催化剂的动态性质	62
三、催化反应的热力学	65
1. 热力学第一定律	65
2. 热力学第二定律	67
3. 反应物和产物的热力学参数差的计算	68
4. 热力学活化参数的计算	70
5. 热力学活化参数的物理意义	74
四、催化反应动力学	77
1. 反应速度的表示法	78
2. 单分子反应动力学	79
3. 动力学参数及其相互关系	89

五、线性自由能关系——物质的反应性 .....	96
速读参考书 .....	109
参考文献 .....	110
<b>第三章 催化作用的化学基础</b> .....	<b>112</b>
一、化学反应的电子概念 .....	113
二、基元化学反应机理 .....	116
1. 通过 HOMO-LUMO 之间电子对的供-受 (D-A) .....	117
2. 通过单电子的转移 (ET) .....	119
3. 通过 HOMO-LUMO 之间的电子对的相互交换 .....	119
三、晶体场和配位场理论简介 .....	121
四、均相、多相和酶催化反应机理的同一性 .....	137
1. 酸-碱催化反应 .....	138
2. 共价催化反应 .....	140
3. $\sigma$ - $\pi$ 配位催化反应 .....	146
4. 氧化-还原催化反应 .....	149
五、催化剂结构对其催化性能的影响 .....	154
速读参考书 .....	158
参考文献 .....	159
<b>第四章 酸、碱催化剂及其作用机理</b> .....	<b>162</b>
一、酸、碱的定义 .....	163
二、一般酸、碱催化反应 .....	164
1. 碱催化反应机理 .....	165
2. 酸催化反应机理 .....	167
三、特殊酸、碱催化反应 .....	168
1. 特殊酸(或碱)催化反应 .....	169
2. pH 的影响 .....	171
3. 盐效应 .....	175
四、一般酸、碱和特殊酸、碱催化反应的区别 .....	177
五、酸、碱协同催化反应 .....	179
六、酸函数和酸强度 .....	181
1. 酸函数: $H_0$ , $H_-$ 及 $H_B$ .....	181
2. 酸函数和催化作用; Bennett 关系式 .....	185
七、Brønsted 法则 .....	188
八、Lewis 酸、碱催化反应 .....	193

1. 分子型L酸 .....	193
2. 离子型L酸的催化作用 .....	195
选读参考书 .....	196
参考文献 .....	196
第五章 配合物催化剂及其作用机理 .....	199
一、配合物催化剂 .....	200
1. Werner 配合物 .....	202
2. 金属原子簇配合物 .....	208
3. $\pi$ -配位化合物 .....	213
4. 有机金属化合物 .....	218
二、配合物催化剂的作用特点 .....	224
1. 配离子的稳定性 .....	224
2. 酸、碱度 .....	229
3. 配体的作用 .....	240
4. 金属离子的氧化还原特性 .....	256
5. 配位数和配合物的空间构型 .....	273
三、配位催化中的基元反应 .....	283
1. 有效原子序数 (EAN) 规则 .....	283
2. 配体的配位和离解 .....	291
3. 氧化加成和还原消除 .....	295
4. 插入及挤出反应 .....	300
5. $\sigma$ - $\pi$ 重排 .....	306
6. 配位配体的反应 .....	312
四、配位催化中的多催化剂体系 .....	316
1. 催化剂在相互无关的催化循环中的作用(相加机理) .....	317
2. 催化剂在连续步骤或反应中起相互无关的作用 .....	318
3. 一个催化剂对另一个催化剂起再生作用的体系 .....	321
4. 一个催化剂实现催化循环, 另一个催化剂促进循环中一个步骤的体 系 .....	324
5. 催化剂 $K_1$ 和 $K_2$ 分别活化不同底物的体系(平行活化) .....	329
6. 几个催化体系的结合 .....	332
五、Werner 配合物催化剂的催化作用 .....	332
1. 酸、碱反应 .....	333
2. 氧化-还原反应 .....	340
六、 $\pi$ -配合物催化剂的催化作用 .....	362

1. 氢分子的配位活化和加氢 .....	362
2. 重键转移 .....	371
3. 一氧化碳的反应——羰基化 .....	377
4. 分子氮的活化 .....	382
七、金属原子簇催化剂的催化作用 .....	394
1. 金属原子簇的立体结构及其反应性 .....	394
2. 金属原子簇作为金属催化剂的模型及其催化性质 .....	401
3. 以金属原子簇为催化剂的反应 .....	412
4. 负载型金属原子簇的催化作用 .....	417
八、有机金属化合物的催化作用 .....	421
1. 有机金属催化剂的作用特征 .....	421
2. 离子型有机金属化合物的催化作用 .....	429
3. 共价键型有机金属化合物的催化作用 .....	434
4. 过渡金属烷基化合物的催化作用 .....	439
5. 含金属-烯丙基键的化合物的催化作用 .....	452
6. 有机金属催化剂和乙炔化学 .....	470
选读参考书 .....	484
参考文献 .....	485
第六章 酶及其模拟 .....	501
一、酶的组成、结构和功能 .....	502
1. 酶的分类和命名 .....	503
2. 酶的催化功能的特点 .....	506
3. 酶的化学组成 .....	508
4. 酶的结构 .....	534
二、酶反应——典型的配位催化作用 .....	541
1. 溶菌酶 .....	541
2. 羧肽酶 A .....	545
3. 血红蛋白 .....	547
4. 铜蓝蛋白 .....	550
三、由酶的催化作用获得的启迪 .....	553
1. 活性部位的组成和构型 .....	553
2. 催化作用力——互补原理 .....	561
3. 催化作用机理 .....	564
4. 催化剂活性的调节和控制——变构效应 .....	574

四、酶的模拟 .....	579
1. 酶的局部结构、功能的模拟 .....	580
2. 简单酶的模拟——非金属高分子催化剂 .....	604
3. 金属酶的模拟——金属高分子配合物、金属高分子催化剂 .....	624
选读参考书 .....	648
参考文献 .....	649

英文缩写词汇

事物索引

人名索引



# 目 录

目录 .....	i
增补说明 .....	vi
前言 .....	ix
第七章 固体催化剂的固态化学基础 .....	656
一、固体催化剂的晶体结构 .....	659
1. 金属(合金)的晶体结构 .....	659
2. 氧化物的晶体结构 .....	667
二、固体(态)和配位化学 .....	673
1. 简单氧化物的固态化学 .....	674
2. 复合氧化物的固态化学 .....	683
三、非化学计量化合物和固体中的缺陷 .....	705
1. 固体中的缺陷类型及其表示方法 .....	707
2. 点缺陷 .....	709
3. 电子缺陷 .....	716
4. 扩展缺陷 .....	718
5. 线缺陷、面缺陷 .....	723
6. 氧化物中的缺陷结构 .....	725
四、固体的电子结构 .....	760
1. 金属(合金)的电子结构 .....	760
2. 半导体、绝缘体的电子结构 .....	776
五、固体的表面 .....	788
1. 洁净表面 .....	791
2. 表面的几何结构 .....	793
3. 气体和表面的相互作用 .....	807
4. 表面的化学组成 .....	823
5. 表面的电子结构 .....	844
六、无机固态反应 .....	861
1. 固态反应和相图 .....	862
2. 固体催化剂制备和使用过程中发生在固体间的固态反应 .....	864

3. 固体催化剂制备和使用过程中发生在固体内的固态反应 .....	868
4. 固态反应的推动力和支配反应速度的过程 .....	877
选读参考书 .....	887
参考文献 .....	887
<b>第八章 金属催化剂</b> .....	<b>899</b>
一、金属催化剂的特征 .....	900
二、过渡金属表面上的表面“配合物” .....	904
1. 过渡金属表面上的表面“配合物”——金属催化作用的几何因素 .....	904
2. 金属表面上吸附物种的能级——金属催化作用的能量因素 .....	912
三、载体金属催化剂 .....	920
1. 晶粒大小及其分布 .....	921
2. 金属和载体之间的相互作用 .....	932
四、金属表面上的化学键的本质 .....	940
1. 金属—碳(M—C)键 .....	940
2. 金属—氢(M—H)键 .....	952
3. M—CO 键 .....	957
4. 氧的吸附态 .....	967
5. 氮分子的吸附 .....	975
五、金属催化剂上的反应 .....	979
1. 和氢转移有关的烃类转化反应 .....	979
2. 氨的合成 .....	995
3. 氧化反应 .....	899
4. CO+H <sub>2</sub> 转化(F-T 合成) .....	1005
选读参考书 .....	1023
参考文献 .....	1023
<b>第九章 金属氧化物催化剂(一)酸-碱型</b> .....	<b>1034</b>
一、固体酸和固体碱 .....	1036
1. 简单固体酸和固体碱 .....	1036
2. 混合氧化物固体酸和固体碱 .....	1045
3. 复合氧化物固体酸和固体碱 .....	1054
二、固体酸(碱)的酸型、酸(碱)强度和酸(碱)度 .....	1072
1. 酸型及其测定法 .....	1073
2. 酸(碱)强度 .....	1076
3. 酸(碱)度和酸(碱)强度的测定 .....	1077

三、均相、多相酸-碱催化反应的同一性 .....	1083
1. 酸、碱催化的反应机理 .....	1083
2. 固体酸、碱催化反应中的 LFER 规则 .....	1100
四、有重要实际意义的固体酸、碱催化反应 .....	1103
1. 石油裂解 .....	1103
2. 择形催化 .....	1110
3. 由甲醇制烃(MTG) .....	1118
选读参考书 .....	1131
参考文献 .....	1131
<b>第十章 金属氧化物催化剂(二)氧化-还原型 .....</b>	<b>1138</b>
一、氧化-还原型氧化物催化剂的特点 .....	1138
二、氧化-还原型氧化物催化剂的热力学性质 .....	1151
1. 简单氧化反应与简单氧化物热力学性质之间的关系 .....	1151
2. 氧化-还原反应中的 LFER .....	1160
三、氧化-还原型金属氧化物催化作用中的配位化学 .....	1165
1. 问题的提出——均相、多相氧化-还原反应在机理上的同一性 .....	1165
2. 理论基础及模型 .....	1169
3. 氧化物催化剂上的配位催化机理 .....	1174
4. 反应分子的配位和反应性 .....	1179
四、氧化-还原型氧化物的复合效果 .....	1191
1. 二元氧化物的热力学性质 .....	1193
2. 固溶体及其催化作用 .....	1198
3. 复合氧化物及其催化作用 .....	1217
五、氧化-还原型氧化物氧化-还原性能的表达法 .....	1244
1. 表面过剩氧 .....	1245
2. 还原性 .....	1247
3. 平衡氧压 .....	1252
4. 同位素交换 .....	1255
六、重要氧化-还原型工业催化剂举例——多种活性组分的协合作用 .....	1257
1. 烯烃氧化的催化过程及工业催化剂 .....	1261
2. 催化剂的作用机理 .....	1262
3. 不同组分的功能 .....	1263
4. 单相还是多相 .....	1269

选读参考书.....	1280
参考文献.....	1280
<b>第十一章 电催化和光(电)催化 .....</b>	<b>1290</b>
<b>一、电催化 .....</b>	<b>1291</b>
1. 电催化剂和电催化反应.....	1291
2. 电催化的特征.....	1296
3. n-型半导体上的电催化过程.....	1297
4. 电极表面结构和吸附、催化性能的关系 .....	1301
5. 与催化化学密切相关的一些电催化过程.....	1320
<b>二、光催化 .....</b>	<b>1324</b>
1. 光催化反应和光催化剂.....	1325
2. 光催化反应的类型.....	1330
3. 光催化中的光诱发电子.....	1332
4. 光催化研究的新动向.....	1353
<b>三、半导体的光电极(催化)反应 .....</b>	<b>1365</b>
1. 半导体电极的光(催化)反应.....	1367
2. 太阳能转换为电能,再生式光电化学电池 .....	1387
3. 太阳能转换为化学能——用于光电解水的电池.....	1400
选读参考书.....	1418
参考文献.....	1419
<b>第十二章 催化剂的新应用领域 .....</b>	<b>1428</b>
<b>一、环保催化 .....</b>	<b>1429</b>
1. 地球环境问题.....	1429
2. 环保催化.....	1437
<b>二、能源催化 .....</b>	<b>1452</b>
1. 能源问题和解决的途径.....	1452
2. 燃料电池.....	1455
3. 化学品-能量同产(CCG)工艺 .....	1470
4. 粉末半导体对水的完全分解.....	1482
<b>三、化学传感器 .....</b>	<b>1492</b>
1. 化学传感器中的催化化学.....	1493
2. 固体传感器的特点.....	1498
<b>四、家(电)用催化剂 .....</b>	<b>1510</b>
1. 家(电)用环保催化剂.....	1513

2. 烹调器用自净化催化剂.....	1515
3. 多功能发热体.....	1516
4. 催化燃烧炉.....	1519
选读参考书.....	1520
参考文献.....	1520
英文缩写词汇.....	1528
事物索引.....	1534
人名索引.....	1549
《催化化学》撰写要旨——代结束语.....	1557

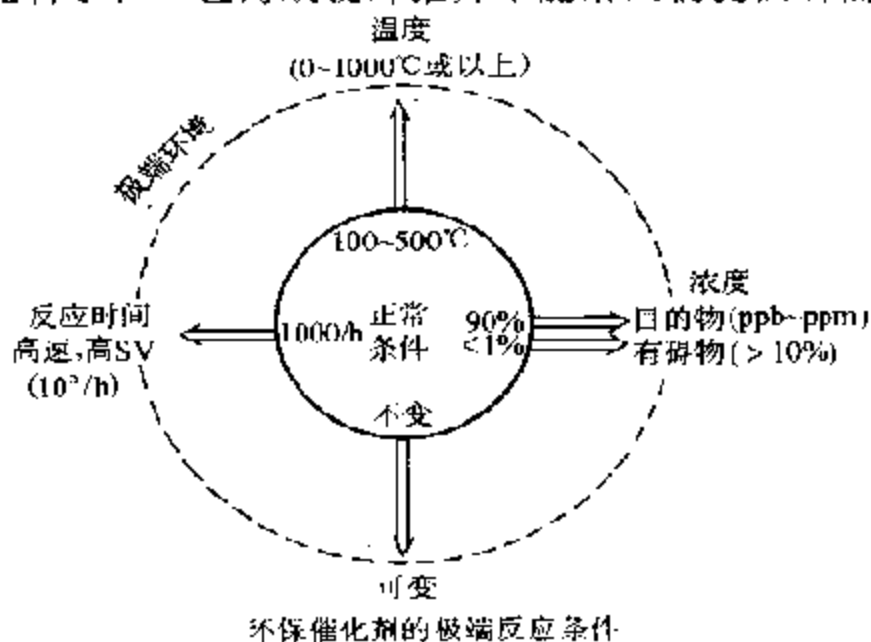
## 增补重印说明

《催化化学》上、下册，分别于1990，1995年问世。国内催化界同仁对本书的出版，给予了极大支持和鼓励。中国科学院兰州化学物理研究所徐康教授、吉林大学甄开吉教授及催化学报编辑部分别撰文在分子催化 [9 (6), 1995]、应用化学 [13 (3), 1996] 和催化学报 [17 (3), 1996] 等国内出版物上对本书予以介绍，际此本书增补重印之际，特向关心本书出版的同志们表示衷心的感谢。

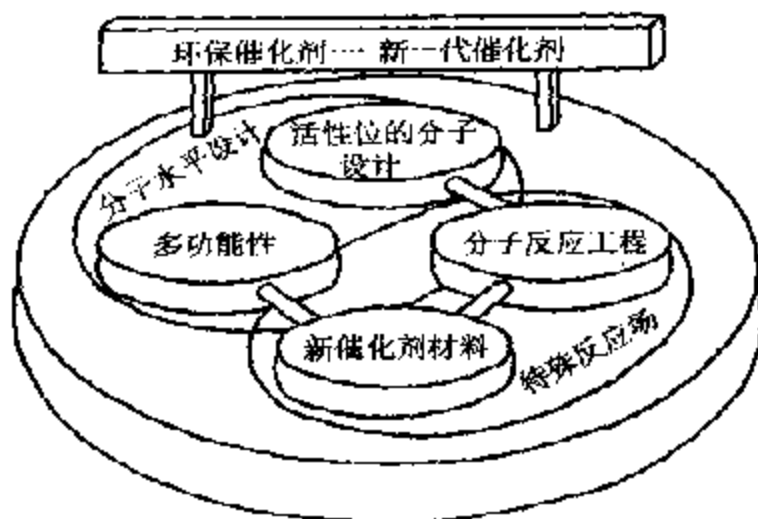
“化学作为一门自然科学的基本学科，主要是研究物质的组成、结构和性质以及结构和各种性质之间的相互关系；研究物质在各种不同聚集态下在分子与原子水平上的变化和反应规律以及变化和反应过程中的结构变化、能量关系和对各种性质的影响”（卢嘉锡：《化学中的机会》，中译本译序，1986）。本书第一版对催化剂在物质转化（化学反应）过程中的作用作了系统的阐述，但除了谈及热能——唯一的反应驱动力对催化剂的作用之外，没有涉及与物质转化有关的其他能量的问题，包括在催化反应中可以使用的别种形式的能量，如电能、光能等等，以及催化剂在不同形式的能量相互转化中的作用。然而，如上所述，化学反应“除了是物质本身，或者和其他物质相互作用向新物质转变的现象”之外，在物质转化过程中还隐藏着形形色色能量的变化和能量之间的相互转化。已有众多的事实揭示：催化剂不仅在物质的转化过程中能起到加速作用，而且在伴随物质转化时的能量变化以及各种形式的能量相互转化时也都能起到催化作用。从这个意义上说，本书第一版只是单纯阐明了催化剂在物质转化中的催化作用，没有涉及到能量的变化和转化问题，只有“化学催化”的含义，所以，严格地说，完整的“催化化学”这个概念应该同时涵盖催化

剂在物质和能量转化中的作用。据此，本次在重印时增加了有关光、电催化的新内容，以说明催化剂在不同能量转化中的作用。而且，事实上，这早就是广大催化工作者感兴趣的领域了。

前已述及，历史上有关催化的发现、叙述和概括，都来自对一系列化工、石油化工、石油加工过程的研究，这些与生产紧密联系的领域，无疑，过去、现在和将来都是认识催化这一学科的知识泉源。但是，近一二十年来，催化剂的应用范围不断扩展，有了极大的变化，它已经不再是在个别场合中作为一种技术引用催化剂的问题，而是已在许多方面形成了应用催化剂的一些新领域，有的甚至已经成为一种产业（例如传感器），所以说，截止目前为止，远远不能把催化当作一种已经达到成熟阶段的技术，仍是一种在不断发展并和许多新领域有着密切联系的尖端和边缘学科。这是因为在许多应用催化剂的新领域内，对催化剂有着独特的要求。例如在环保催化这一新的领域内，催化剂的使用条件要比通常用于化学合成的催化剂苛刻得多，例如反应温度宽、空速高、目的化合物在%级有碍物质存在下处于 ppm~ppb 级，而且这些条件随时间而变（下图），所以需要极高的活性、选择性和寿命；把现代催化科学和工艺的成就外推并不能给人们提供所需的催化



剂，而是需要如下图所示，遵循特殊反应场中新一代催化剂的催



化化学，建立新的选择催化剂的指导原则，才有可能开发出新一代适用于特殊反应场的催化剂 [御园生诚，触媒，37 (5)，354~357 (1995)]。本书此次重印介绍了一些应用催化剂的新领域，如环保催化、能源催化、化学传感器和家用催化剂等，以扩大催化工作者的视野。

另外，这次重印，对第一版中出现的错误作了全面的订正。

这次本书得以重印，首先应感谢中国科学院长春分院黄长泉院长的鼓励，长春分院和我的在外学习和工作的一些学生：单永奎博士、赵震博士、王连驰博士、胥勃博士，吴争博士等在经济上给予的赞助，以及科学出版社给予的大力支持，作者对他们表示由衷的感谢。

吴 越

1998年2月



## 前 言

催化化学在国民经济中具有十分重要的意义。每种新催化剂和新催化工艺的研制成功,都会引起包括化工、石油加工等重大工业在内的生产工艺上的改革,生产成本可以大幅度降低,并为改变人类生活习惯提供一系列新产品和新材料。现在由工业提供的化学产品有 85% 是借助于催化过程生产的,尽管现在已有多种新的活化分子的方法(例如辐射化学、等离子体化学、激光化学等),但催化过程在工业中的意义仍是越来越重要,现在借助于催化生产的产品总值,在全世界工业生产产品总值中约占 18%,仅低于机械产品的总值。另外,现代人类面临的许多困难,像能源、自然资源的开发以及污染等问题的解决也都要部分地依赖于催化过程。所以,把催化过程看作是建立现代工业和开发高技术不可缺少的科学基础,无论从哪方面来说,都不算是过分的。

催化化学又是一门综合的科学。它是在漫长的历史发展过程中,从许多别的学科,包括物理学、生物学以及化学各分支学科中吸取了大量成就的基础上发展起来的一门边缘科学。目前它在化学学科中的地位,在美国杰出化学家 G. C. Pimental 的《化学中的机会》(Opportunity in Chemistry)一书中有充分的阐述。它在未来的发展中,将如 M. Boudart 在第八届国际催化会议总结时预言的那样,“不仅可从许多科学领域找到它的灵感,而且完全可和许多新技术,像分子生物学,或生物工程那样,在未来出现令人鼓舞的发现和新的发明”;同时可以预料,催化工作者长期以来梦寐以求的科学地选择催化剂的问题也会逐步得到解决。

当今,催化研究的主要动向之一是通过均相、酶、多相三个不同催化体系的研究,概括出它们在反应机理、催化剂结构和反应性能之间的关系等方面的共同特点,以求达到在分子水平上了解

催化作用本质的目的。大量事实已经证明，在三个不同催化体系中进行的催化反应本身有着许多共同之处。这里，均相催化是了解这些共性的基础，酶和固体催化剂在结构上的特殊性和复杂性则是决定这两类催化剂性能有别于均相催化剂的主要因素。众所周知，质子 ( $H^+$ ) 已成为概括这三个不同催化体系中酸催化反应的根据，而过渡金属离子的催化作用则有可能成为概括在这三个催化体系中氧化还原反应的共同基础。为了阐述这一观点，本书按催化剂来分类。这里，一方面特别注意总结和分析均相催化反应的特点，包括基元反应、反应机理、催化剂结构和性能之间的关系；另一方面则着重阐述酶和固体催化剂在催化作用上与均相催化剂的内在联系，和在结构上的特殊性，希望通过这些阐述，能就催化作用的化学本质在现代“化学概念”，具体地说，在量子化学理论和配合物化学基础之上作出一个扼要的概括。为了达到这个目的，配合物化学和有机金属化学的成就在本书中将受到特别的重视。

本书是由作者几年来为研究生开设的专业课程的讲稿改编而成的。由于研究生在学习本门课程之前，已学习过诸如量子化学、配位场理论、统计热力学等基础课程，所以本书即使对一些基本概念也没有采用繁复的数学推导进行表述，另外由于本书目的在于阐明催化作用的化学本质，故内容基本上是定性的和描述性的。这不仅符合这门学科发展的现状，而且也是作者经过审慎考虑后决定的。所以本书对于那些准备从事这一专业活动的初学者来说，作为入门，肯定会有所得益，同时，对于那些在这方面已有经验的科学和教育工作者来说，作为参考也是不无裨益的。

本书分上、下二册出版，上册内容主要包括：

第一，总论：由第一至三章（还有下册的第七章）组成，介绍这一学科的现状和发展趋势；指出目前存在的主要问题；探讨以现代化学理论作为关联均相、酶和多相三种催化作用共同理论基础的可能性；阐述有待解决的问题。

第二，均相催化：包括第四至五章，以现代配位化学理论为指

导,详细阐述均相酸碱催化、配位催化的作用机理,概括出可以作为探讨均相、酶和多相催化作用共同基础的基元反应,催化反应机理等。

下册主要涉及:

第三,酶催化:第六章,除介绍酶催化的一些基本特点外,通过对典型酶催化反应的分析与均相配位催化反应的类比,着重指出二者在化学上的一致性,和酶之所以具有较高活性和选择性,在丁酶结构上的独特性;在此基础上对模拟酶的可能途径作了详细分析。

第四,多相催化:从第七至第十章,介绍以表面配位化学为基础建立起来的表面分子催化理论的基本内容。根据这一理论,对金属、金属氧化物、固体酸等多相催化剂的作用作了分析,指出多相催化和均相配位催化、酶催化具有共同的化学本质,结构上的复杂性是影响这类催化剂催化性能的主要因素。

在本书成稿过程中,作者工作单位包括研究生在内的许多同志,参与了对本书内容有益的讨论和提出了不少宝贵意见;作者的爱人严素珍同志为整理文稿,付出了大量劳动,谨此表示衷心的感谢。由于本学科的综合性和复杂性,作者在这方面知识的局限性,文中难免有不当、甚至错误之处,欢迎读者指正。

中国科学院长春应用化学研究所

吴 越

## 术 语

**转化率:** 给定反应组分转化成产物的量和加入量之比, 常常以%表示之。

**选择性:** 在给定反应中, 某一产物的生成量和以同一单位(例如, mol) 表示的已转化的原料量的比, 常常也以%表示。当原料和(或)产物含有几种组分时, 必须说明选择性的基准。当产物进一步转化时, 选择性可因转化率而变; 只有在低转化率时, 才能获得基元反应的选择性。

**收率:** 给定反应产物的生成量和原料中某一组分加入量之比, 常常以%表示。当原料和产物由几个组分组成时, 必须说明收率的基准。在大多数情况下, 收率、转化率和选择性有如下关系: 收率 = 选择性 × 转化率。因此, 当转化率低于 100% 时, 收率总是低于选择性的。例如, 在循环条件下操作的催化反应, 当每次通过反应器的转化率为 8%, 选择性为 95% 时, 单程收率为 7.6%。

**时空收率:** 这是常用于工业催化的名词。表示单位时间内由单位体积催化剂(或反应器)生成的反应产物的量。

**空速:** 单位时间内通过给定体积催化剂(或反应器)的气体(或液体)的体积数[即,  $m^3/(m^3 \cdot h) = h^{-1}$ ]。

**催化剂活性:** 催化剂转化反应物(或底物)至产物的能力。可以用多种不同的基准来表示: 例如, 每小时每克催化剂的产物  $[g/(g \cdot h)]$ ; 每小时每立方厘米催化剂的产物  $[g/(cm^3 \cdot h)]$ , 或者, 每小时每摩尔催化剂的产物  $mol/(mol \cdot h)$  等等。

**比活性:** 相对于催化剂某一特性而言的催化剂活性。例如, 每单位表面积或每个活性中心的活性等等。

**周转数和链长:** 单位时间内每个活性中心转化反应分子(底物)的数目。在链反应中称为链长, 表示每个自由基循环引发反应

的次数;等于链扩展 ( $\text{RO}_2 + \text{RH} \xrightarrow{k_p}$ ) 和链终止 ( $2\text{RO}_2 \xrightarrow{k_t}$ ) 速度之比。比值  $k_p/(2k_t)^{1/2}$  常常用来表示有机物 RH 对自动氧化的敏感性——可氧化性。

**毒剂、抑制剂:** 可以降低催化剂活性的物质。这些名词在催化中常常是可以互换的。毒剂(抑制剂)是指那些能和催化剂活性部位强烈结合,从而堵塞别的物种吸附(配位),或使催化剂在化学上转化为不活性状态的典型物质;其效果可以是可逆的,也可以是不可逆的。当反应产物本身强烈地吸附(或配位)在活性部位上,不能再进一步脱附时,那就形成所谓“自中毒”现象。有时,反应有几个可能途径,毒剂(抑制剂)只堵塞那些不希望的反应发生,这时,催化剂的选择性就会有所提高。

**引发剂:** 通过分子均裂,引发自由基链反应的添加剂。

**助催化剂:** 可以提高催化剂的活性,而且还常常能同时增加选择性的物质。

**共催化剂:** 可以增加催化剂活性的物质,但其作用常常是无法预测的。在大多数情况下,它是整个催化体系的重要组分。

**吸附等温线:** Langmuir 吸附等温线是一种简化了的吸附模型。这里,由于吸附在表面上的气体量可以通过该气体在气相中的分压表示,而多相催化反应速度是反应物表面浓度的函数,这样,速度方程即能用这个吸附等温线推导出来。这种处理方法只是近似的,因为 Langmuir 等温线假定吸附热和表面覆盖度无关,而这并不总是正确的。较为精确、但在数学上较为复杂的等温线则有 Freundlich, Темкин 和 Brunauer, Emmett 和 Teller (BET) 等温线。

对最简单的一级吸附和脱附的 Langmuir 等温线可推导如下:

如果  $\theta$  表示吸附气体分子在压力  $P$  时覆盖表面的部位,同时,整个体系处于平衡状态,那末:

$$\text{吸附速度} \propto P(1 - \theta); \text{脱附速度} \propto \theta$$

即:

$$V_{\text{a}} = kP(1 - \theta) \quad V_{\text{d}} = k'\theta$$

• • •

在平衡条件下,  $V_{\text{吸}} = V_{\text{脱}}; kP(1 - \theta) = k'\theta$

或  $\theta = bP/(1 + bP); b = k/k'$

可以指出,  $b = a \exp(-\Delta H/RT)$ , 这里  $\Delta H$  为吸附热函,  $a$  则为含吸附熵的项, 这样:

$$\theta = \frac{a \exp(-\Delta H/RT) \cdot P}{1 + a \exp(-\Delta H/RT) \cdot P}$$

因此, 在吸附热函不大时,  $bP \ll 1$ ,  $\theta \propto P$ , 即  $\theta$  很小, 同时和压力成正比。在高吸附热函时,  $bP \gg 1$ ,  $\theta \propto 1$ , 即表面几乎全部被覆盖, 这时, 吸附与压力无关。

对双原子气体, 例如氢, 吸附时可能离解, 这就很容易推导出:

$$\theta = \frac{bP^{1/2}}{1 + bP^{1/2}}$$

**Langmuir-Hinshelwood 机理:** 这是反应物通过吸附在催化剂表面邻近活性部位上而后进行结合的一种机理。大多数表面反应认为是按这一方式进行的。

**Eley-Riedel 机理:** 这是另一种表面反应机理。这时, 只有一种反应物吸附在活性部位上, 而和吸附分子反应的另一种反应物则直接来自气相, 而不是来自邻近的吸附部位。

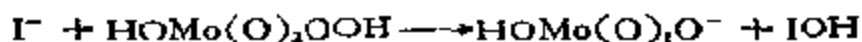
**解离吸附:** 有些分子吸附时, 分子内部的化学键可以同时发生开裂, 对小分子, 诸如  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$  和  $CO$  来说, 这是常见的。

**配位:** 反应物(底物)或配体与配位不饱和配合物的中心金属直接键合, 和多相催化中反应分子在催化剂表面上的吸附相当。催化反应主要涉及配位不饱和的配合物, 除非为了讨论的需要, 才涉及配位饱和的配合物。

**电子传递:** 向任何形式的化学物种加入或自任何形式的化学物种除去一个电子, 从而使其还原或氧化。电子传递既可以在一个氧化还原过程的化学计量学的前后关系中出现, 也可以仅和某一特殊步骤(常常是外界的)的机理有关。

**异裂:** 中性抗磁性化合物分裂成一个阳离子和一个阴离子对。在亲核或亲电子取代中, 异裂仅能从化学计量学推断, 例如,

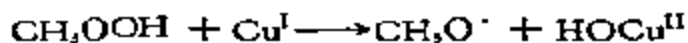
• • •



**均裂:** 一个抗磁性分子分裂成二个顺磁性物种, 例如:



另外, 自由基由单当量变化产生的氧化还原反应, 也属于均裂之列, 例如:



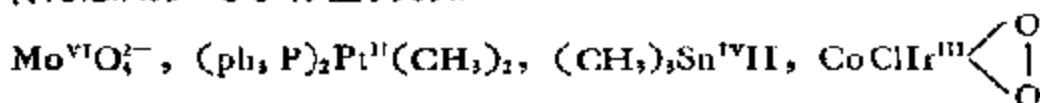
**氧化:** 从一个化学物种除去电子; 也可以在定性的前后关系中, 用来描述化合物中特定核增加的氧化数。氧化这个名词在有机和无机化学中有不同的表示法。历史上, 在有机化学中常常是指(1)去氢, 如在乙烷连续脱氢中那样:



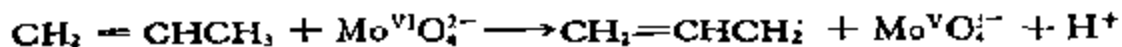
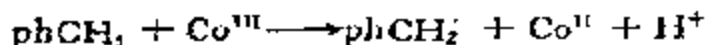
或者(2)用别的更电负性的元素取代和碳结合的氢原子, 如氧在甲烷氧化转化中那样:



相反, 在无机化学中, 则常常是指从金属离子失去一个或几个电子, 例如,  $\text{Fe}^{2+} \longrightarrow \text{Fe}^{3+} + e$ ;  $\text{Tl}^+ \longrightarrow \text{Tl}^{2+} + 2e$  等等。当这一概念用于配合物时, 就必须对中心金属指定一个表观的氧化态。本书采用下列规定: 在配合物中, 先指定配体的电子, 再把金属的表观氧化态用罗马字标出, 例如:



这种对氧化态的表示形式, 在讨论有有机物和配合物参加的氧化过程中特别有用。因为这时电子的变化总是不十分明显的。例如:



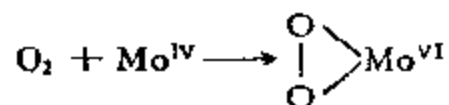
尽管这种对电子“归档”的形式是一种方便的方法, 但切不能认为, 这就是各种物种的真实氧化态了。可以看到, 上列方程中碳核的表观氧化态, 是从 C(IV) 变成了 C(III)。

**氧化数:** 配合物中金属中心的表观氧化态可决定如下:

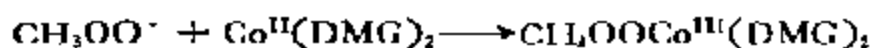
$$\text{金属的电荷} = \text{配离子电荷} - \sum \text{配体电荷}$$

例如,  $\text{CH}_3\text{Ti}^{\text{III}}\text{Cl}_2$ ,  $\text{C}_3\text{H}_5\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2(\text{OH})$ ,  $(\text{NC})_5\text{Co}^{\text{III}}\text{OO}^{\cdot-}$  等。这种指定完全是任意的,但作为对电子归档的方法,和氧化还原过程中电子的变化保持联系,那还是有用的。

**氧化加成:** 配合物为亲电子试剂氧化时,其配位数亦随之增加的反应,例如:



这通常在金属中心发生双当量变化时出现,不管其反应机理如何。如果氧化加成总的是单当量变化,那么,这仅和一个自由基有关:



**还原消除:** 上述氧化加成的逆过程,例如



这也是一种均裂反应。

**均裂取代:** 不管在反应



中的取代 ( $\text{S}_{\text{N}}2$ ), 还是在反应

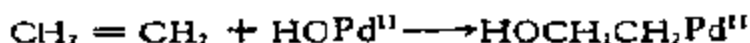


中的原子(配体)传递,都是配合物和自由基的内界反应。 $\text{S}_{\text{N}}2$  和原子传递的区别,主要取决于进攻发生在金属上,还是在配体上;在原子传递中,金属的表观氧化态在表观的氧化作用中,有一个单当量的变化,而在  $\text{S}_{\text{N}}2$  中则没有。

**$\beta$  消除:** 在金属中心的  $\beta$  位上除去一个质子,常常会导致失去一个配体。例如:



**插入:** 一个分子插入配体-金属键之间,例如:

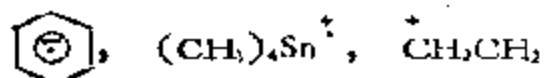


这个名词和加成是同意语,但这里着重在插入。

**离子自由基:** 由一个中性抗磁性分子,通过加入一个电子(阴



离子自由基),或者,除去一个电子(阳离子自由基)而形成的物种:



**过氧金属环:** 含有一个过氧金属键的环状有机金属中间化合物,这常常在各种和氧分子及过氧化物发生氧传递的反应中形成.

表观地可记作 1, 2-双氧-3-金属环烷  $\overline{\text{M}(\text{CH}_2)_n\text{OO}}$ . 这里  $n$  最常见的是 2, 和氧金属环  $\overline{\text{M}(\text{CH}_2)_2\text{O}}$  相类似,后者是在金属氧化物与  $n - 2$  的烯烃反应中被假设为一种中间化合物的.

**有机金属:** 至少有一个配体中的碳和金属键合的化学物种.

## 第一章 引 论

最早记载有“催化现象”的资料,可以追溯到 1597 年由德国炼金术士 A. Libavius (1540—1616) 著的 “Alchymia” 一书,而“催化作用”作为一个化学概念,则在这之后数百年,于 1836 年才由瑞典化学家 J. J. Berzelius (1779—1848) 在其著名的“二元学说”基础上提出来。他认为具有催化作用的物质,除了和一般元素和化合物一样,由电性相异(正、负)的两部分组成(二元)之外,还具有一种所谓的催化力 (Katalytische Kraft), 并引入 *katalyse* (Catalysis, 分解) 一词,以和一般化学反应相区别。在这之后,催化研究获得了广泛开展。1894 年,德国化学家 W. Ostwald (1853—1932) 认为催化剂是一种可以改变一个化学反应速度,而又不存在于产物中的物质。一个世纪以来,“催化”作为一门科学,一直是化学学科中最活跃的一门分支学科。其原因主要是:

一、催化技术的进展对石油、化学工业的变革起着决定性的作用。最近半个世纪以来,化学工业经历了巨大的变化:从传统的以煤为原料的化学工业转变为以石油、天然气为原料的石油化工工业,现在又正在重建新的以煤为基础的化学工业;许多大宗化工产品,30 年前还是实验室珍品;一些在 50 年代从未听到过、甚至很难想像的化学反应,到 60 年代已普遍采用;进入 70 年代,化学工业的生产过程和装置更加简化,操作条件得到了显著改善。所有这一切,可以毫不夸张地说,无一不是和催化技术有所突破联系在一起。现在,已有 80% 以上的化工产品——当代人类赖以生存的生活资料——是通过催化剂生产出来的;可以说,这门科学是和人类物质文明的发展紧密联系在一起。

二、生物体内广泛存在的酶,是生物赖以生存的一切化学反应的催化剂,从催化角度看,酶的催化作用至今还难在生物体外实

现：效率高，选择性大，反应条件温和。弄清楚这个自然界的催化过程，不仅有利于了解自然奥秘，而且将大大提高人类利用自然、改造自然的本领。譬如，如果能将酶的催化过程实际应用到非酶的催化过程中去，例如，用固氮酶或别的模拟酶取代现在的合成氨催化剂，那末，合成氨的生产工艺就不知要简易多少。所以，今天对酶本身以及对酶的化学模拟的研究，已成为催化研究中一个非常有吸引力的领域。

三、直至今天，一个实际可用的催化剂的开发，依然被认为是一种“技艺”，尚无科学原理可循。要科学地选择催化剂的问题，需要弄清许多基本问题：活性中心是怎样形成的？它在反应过程中如何变化？等等。几十年来，虽然已有许多学说，但终由于催化问题的复杂性，对这些问题至今尚无明确答案。显然，要解决这个问题，需要许多学科知识：生物化学、固体物理和化学、表面化学、结晶化学、配合物化学、有机金属化学等。因此，催化理论又是当代科学中被广泛重视的课题。

综括上述，可见催化这门科学，无论在实际上，还是在理论上，都有很丰富的研究内容，而且正处于不断发展之中。

## 一、催化科学和技术的发展简介

“催化”目前还算不上是一门独立的，已自成体系的学科，它的过去和现在，都是在不断吸取大量别的分支学科的有益成就才发展并逐渐丰富起来的。譬如，催化理论中的半导体电子理论，就是导源于固体、半导体的能带理论；现代分子催化理论则是在配合物化学、金属有机化学中的既有成就的基础上逐渐建立起来的。为了能对这门科学的现状，特别是今后发展绘出一个大概的轮廓，回顾一下催化领域内各方面的进展，不是没有益处的。

### 1. 实用催化剂的开发

表 1-1 列出了按年代排列的建立在催化反应基础之上的重大

表 1-1 以催化剂为基础的重要化学工业

年代	名称和主要化学反应	催化剂	发明人或公司
1900	油脂加氢制取奶油代用品 由合成气制甲烷 $\text{CH}_3\text{OH} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \longrightarrow \text{HCHO}$	Ni Ni Ag-浮石	Tollens 和 Loew (~1900)
1910	合成乙醛 $\text{CH}=\text{CH} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CH}_3\text{CHO}$ 合成氨 $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$ 接触法合成硫酸 $\text{SO}_2 + 1/2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{SO}_3$ 高压加氢,由煤合成石油	HgSO <sub>4</sub> Fe V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Fe, Mo, W 等的 硫化物	Kyuepov 和 Grünstein (1910) Haber 和 Bosch (1910) Bodenstein (1913) Bergius (1913)
1920	接触法合成硝酸 $\text{NH}_3 + \text{O}_2 \longrightarrow \text{NO}$ 合成甲醇 $2\text{H}_2 + \text{CO} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}$ 由水煤气合成石油 由乙炔合成各种有机化合物	Pt ZnO·Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Fe, Co, Ni 羰基化合物及其 他配合物	Ostwald (1923) BASF (1923) Fischer 和 Tropach (1926) Reppe (1928)
1930	合成橡胶: 由乙炔合成氯丁二烯、丁 二烯等 合成橡胶: 由酒精合成丁二烯 固定床催化裂化 环氧乙烷生产 $\text{CH}_2 = \text{CH}_2 + 1/2 \text{O}_2 \longrightarrow \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_2 \end{array} \text{O}$ 聚氯乙烯 $n \text{CH}_2 = \text{CHCl} \longrightarrow \left[ \text{CH}_2 - \underset{\text{Cl}}{\text{CH}} \right]_n$ 低密度聚乙烯 由石油制取高辛烷值汽油 (烷基化, 叠合) 氧化合成 (OXO-合成)	Cu <sub>2</sub> Cl + NH <sub>4</sub> Cl MgO-ZnO- Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 硅酸铝 Ag 过氧化物 过氧化物 HF, AlCl <sub>3</sub> H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Co(CO) <sub>4</sub>	Nienland (1930) Lebedev (1932) Houdry 法 UCC 公司 (1937) ICI 高压法 Ipatief (1936) Röllin (1939)

表 1-1 (续)

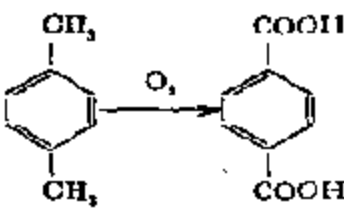
年代	名称和主要化学反应	催化剂	发明人或公司
1930	催化重整,由石油制取芳烃 合成纤维: Nylon-66	$Cr_2O_3, MoS_2$ $Pt/Al_2O_3$ 均相 Co 催化剂	Moldavskii (1936) Carothers (1938)
1940	由苯加氢合成环己烷 合成丁苯橡胶、丁腈橡胶,丁基橡胶	Ni, Pt Li, 过氧化物, Al	
1950	高密度聚乙烯 聚丙烯 聚丁二烯橡胶 催化加氢脱硫 乙烯氧化制乙醛 $CH_2=CH_2 + 1/2 O_2 \rightarrow CH_3CHO$ 对二甲苯制对苯二酸  由乙烯低聚合成 $\alpha$ -烯烃 加氢裂解	Ti, Cr, Ti Ti, Co, Ni Co, Mo-氧化物 均相: Pd/Cu 均相: Co/Mn 均相: AlEt <sub>3</sub> Pt	Ziegler, Natta Philip 公司 (1955) 同上 同上 Wacker 法 Schmidt (1956) Gulf 法
1960	丁烯氧化制丁烯二酸酐 $C_4H_8 \rightarrow \begin{matrix} C-COOH \\    \\ C-COOH \end{matrix}$ 丙烯氨氧化合成丙烯腈 $CH_2=CHCH_3 + NH_3 + O_2 \rightarrow CH_2=CHCN$ 丙烯氧化合成丙烯酸,丙烯醛 二甲苯加氢异构 丙烯歧化合成乙烯和丁烯-[2] $2CH_2=CHCH_3 \rightarrow CH_2=CH_2 + CH_3CH=CHCH_3$ 丁烯氧化脱氢制丁二烯	V, P-氧化物 Bi-Mo-O Fe-Sb O 同上 Pt, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> W, Mo $AVFe^{III}O_4$ , 尖晶石	Sohio 法 (1960) 同上 (1959-1960) Philip 三烯法 (1966) OXO-D 法 Petrotax 公司

表 1 1 (续)

年代	名称和主要化学反应	催化剂	发明人或公司
1960	丁二烯临氢腈化合成己二腈 双金属重整催化剂 新型裂解催化剂 甲醇羧基合成乙酸 乙烯氯氧化合成氯乙烯 乙烯氧化合成乙烯基乙酸 邻二甲苯氧化制苯酐 丙烯环氧化合成环氧丙烷	均相 Ni Pt-Re 分子筛 均相 Co Cu Pd/Cu V, Ti 氧化物 均相 Mo	Du Pont 公司   Trans Cat 公司 Wacker 法 Halcon 法
1970	低压合成甲醇 甲醇羧基合成乙酸 低压羧基合成 $\alpha$ -氨基丙烯酸加氢合成平链氨基酸	Cu-ZnO- Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) 均相: Rh 均相 Rh 均相 Rh	ICI 公司 Monsanto 公司, 低压 法 (1975) Wilkinson (1970)
1980 (预测)	由甲醇合成汽油 由水煤气通过醋酸甲酯羧基化合成醇 酐 叔丁醇氧化合成甲基丙烯酸甲酯 煤的催化液化 煤的气化	分子筛 均相 Rh, Pt 氧化钨 Co, Mo- 硫化合物 主族元素的盐类	Mobil 公司 Halcon 公司 H-Coal 法 EDS 法 Lurgi 法等
1990 (预测)	由水煤气通过乙醇甲酯羧基化合成醇 酸乙烯 由水煤气合成乙二醇 环氧丙烷的新途径 由苯直接合成苯酚 气相法合成 PVC	均相 Ru, Pd 均相 Rh ? ? ?	Halcon 公司 Union-Carbide 公司

化学工业,并对本世纪最后 15 年内可能开发出来的重要化工过程作了预测。可以预料,这种以催化剂为基础的化学工业将是无限的;有人声称,没有新催化剂的发现和开发,就没有新的化学工业,看来并不过分。

实用催化剂的开发和化工产品的原料有着密切的关系。半个

世纪以来,化工原料经历了山煤→石油(天然气)→煤的变化。在40—50年代,大宗化工产品主要由煤,通过电石制得的乙炔制成。这时,最引入注意的催化剂是过渡金属 IB (铜)、IIB (汞、锌)的配合物。第二次世界大战以后,石油化工获得了迅猛发展,这时, VIII 族元素的铂、钯、钴、镍和钛对烯烃、二烯烃的活化起着重要的作用。70年代初期,由于能源危机的关系,化学工业又转向以煤为原料的 C<sub>1</sub> 化学,这里,一氧化碳通过 VIII 族元素的铑、钌等的活化作用引起了普遍的注意。在已开发的实用催化剂中,以下四类催化剂最具特色。

(1) 配合物催化剂: 最典型的例子有用于烯烃、二烯烃聚合和齐聚的 Ziegler-Natta 型催化剂, 烯烃通过生成  $\pi$  配合物进行氧化偶联、或氧化阴离子化的各种钨配合物催化剂(例如, 由 Wacker 法自乙烯合成乙醛), 以及烯烃低压氢甲酰化的 Wilkinson 催化剂等。如众所周知, K. Ziegler 和 G. Natta 以及 G. Wilkinson 由于发明了上述催化剂, 分别获得了1963和1973年度的诺贝尔化学奖。

(2) 固体酸、碱催化剂: 这是用于石油裂解的重要催化剂。在使用硅铝胶之前, 曾使用过各种酸性白土, 以后发展到含稀土的硅铝胶, 并在此基础上制成了含镁、钡、锌、铝、硼、锆、钛、锆、磷、钼、钨等氧化物的多种固体酸、碱催化剂。近年来, 更由于各种分子筛的研制成功, 使这方面的研究更加活跃; 这类催化剂已成为石油加工、石油化工工业中所用催化剂的一个重要组成部分。

(3) 复合氧化物催化剂: 由多种金属氧化物制得的结构上一定的复合氧化物, 如尖晶石 ( $AB_2O_4$ ) 型的  $ZnAl_2O_4$ ,  $Fe_3O_4$ ,  $Co_3O_4$ , 钙钛矿 ( $ABO_3$ ) 型的  $CaTiO_3$ ,  $LaCoO_3$ ,  $Ca_xLa_{1-x}MnO_3$  等, 同时具有氧化还原、脱氢加氢、异构化等多种功能, 例如, 用于丙烯氨氧化制丙烯腈的 Sohio 催化剂, 其活性组分可能就是由钼、铋组成的复合氧化物, 或由钼、铋、磷三者组成的一种杂多酸盐。这类催化剂在氨氧化和氧化脱氢反应中, 可以同时完成数个反应。

(4) 负载型金属催化剂: 金属是最先用于生产的催化剂(参

见表 1-1)。但是，目前已只有少数几个工业还使用纯金属网(例如，用于氨氧化的铂网)、金属粉(例如，用于加氢的 Raney 镍)和金属粒(例如，用于氨合成的熔铁催化剂)。绝大多数工业上所用金属催化剂属于过渡金属负载型催化剂，如用于乙烯氧化制环氧乙烷的银-浮石催化剂；石油重整催化剂： $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ， $\text{Co} + \text{H}$ ，合成中的  $\text{Cu-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ ， $\text{Co}(\text{Ni, Fe})-\text{ThO}_2$ -硅藻土催化剂，加氢用的  $\text{Pd}(\text{Ni, Pt})-\text{Al}_2\text{O}_3(\text{SiO}_2)$  催化剂等等。这种催化剂中金属的负载量可从 1% 或小于 1% 变化到金属布满整个载体表面的程度 (~10%)。这样，金属多半能以小微粒(多晶颗粒)的形式，高度地分散在载体的整个孔体系之中，对所用金属重量来说，就能产生较大的活性表面；如果金属不回收的话，这对贵金属来说，优点尤为显著。另外，载体本身有时也可以起催化作用，这样，这类催化剂往往还能起双功能的作用，所以是生产实际中乐于采用的一种催化剂。

催化剂的实用意义还不限于石油、化工工业。人们面临的许多困难问题，像能源、自然资源的开发，环境的保护等，都可通过催化来解决；催化在控制污染问题上可以起很大作用：不仅能消除像氮的氧化物、一氧化碳以及硫化物之类的污染物，而且还能改进生产过程的选择性，使之不产生那些不希望的产品。据估计，美国 1983 年共消耗 218 万吨各种催化剂，价值 14.55 亿美元；主要用于炼油、化工和环保。其中炼油消耗约 208 万吨，占总数的 95%，但由于这类催化剂价格便宜，价值仅占总数的三分之一，约 5.3 亿美元。化工用催化剂量虽然较少，共消耗 9.4 万吨，才占总数的 4.3%，但价值却高得多，占总数的 31%，为 4.7 亿美元。环保方面的用途主要是净化汽车排气，价值约 4.5 亿美元。在上述三大类用途中，以化工方面的用量增长得最快。根据 1986 年美国纽约 Frost & Sullivan 公司的催化剂市场研究报告 (C & E N. Feb. 17, 1986)，1985 年美国用于石油加工及化工的催化剂总量为 243 万吨，价值 9.55 亿美元，从发展看，这两类催化剂每年将以 2% 的平均速度增长，至 1990 年达到 270 万吨，产值超过 10 亿美



元。

## 2. 催化理论的发展简史

现代催化理论发轫于1925年由 H. S. Taylor 提出的活性中心学说。60年来,现代催化理论大致经历了以15—20年为一期的三个发展阶段。在最初的20年里,人们根据均相反应发展起来的中间化合物理论,通过对反应动力学和吸附作用的研究,对活性中心作了概念性的了解;初期的催化理论本质上是“化学的”。50年代开始,催化理论探讨的主要对象是固体催化剂,均相配位催化剂尚未引起足够的重视,酶催化则属于生物化学家研究的范畴,和催化研究相隔绝,当时占统治地位的多相催化理论是以固体能带概念为基础的催化电子理论。这个理论采用固体能带模型,认为催化剂的性质是由能带效应控制的;固体中的价电子占据着价带,它们能被激发到导带上,而导带上的电子则能迁移至固体表面并将吸附物还原(n型半导体);相反,如果缺少电子,价带中的空能级(也叫空穴)就能迁移至表面,并从吸附物获得电子和使吸附物氧化(p型半导体)。这种模型把化学反应中分子之间的作用——电子交换过程和决定半导体电学性质的电子传递过程(参见本章之二)等同起来;把催化剂的活性归因于固体中的电子(或空穴)浓度,和以费密位表示的电子转移趋势的大小。显然,这种模型主要考虑的是分子相互之间的“长程”作用,忽略了反应物和表面之间的“定域”作用;既没有考虑表面的几何学,如暴露的晶面、表面原子的边/面比等;也没有考虑表面原子的化学性质,例如,在氧化物催化剂中,表面氧原子有时成羟基等等,看起来这纯粹是一个“物理模型”,有相当的局限性;再加上许多有实际意义的催化剂,并非半导体或金属,因此,60年代中期,这个理论就逐渐为催化工作者所摒弃。

最近20年来,催化理论获得了新的发展。这主要应归功于均相配位催化和酶催化研究取得的惊人成就。

首先,对均相配位催化的研究,由于所用催化剂是比较简单的

配合物分子,有一定的化学组成和几何构型;它在反应中和反应物形成的活化中间络合物又能被分离出来和加以鉴定,使催化工作者能在配合物化学和金属有机化学的现代成就之上来探讨催化剂活性中心和催化反应机理等一系列催化的基本问题。与此同时,对生物酶催化的研究也获得了明显进展。目前,对一些酶的催化作用已经可以从分子水平上作出某些解释。和均相配位催化剂一样,在以下一些问题已经比较清楚,即:

(1) 酶是以“大”分子的形式作为催化剂参与反应的,许多酶的组成和立体构型已经弄清;

(2) 酶的活性中心,在简单酶中为多肽链上的氨基酸残基,在生理过程中是水解反应的催化剂,如蛋白酶、脂肪酶等;在结合酶中为辅酶或辅基,在生理过程中是氧化还原反应的催化剂,如脱氢酶、氧化酶、各种细胞色素等;

(3) 在反应过程中,多肽链对反应分子起定位的作用,活性中心起催化作用;

(4) 每个生理过程中的酶链,由一定数量的若干种酶所组成,每种酶只司一种职能,反应按步进行,有条不紊。

(5) 活性中心挂在多肽链上(锚定),构型不同于固体催化剂的,后者呈吸附型。

在酶催化的这些特点中,(1),(2),(4)和均相配位催化中涉及的催化剂的立体构型、配位作用、以及反应机理等问题相对应,具有十分类似的内容。众所周知,酶作为催化剂,还同时具有均相和多相的特点。(3)和(5)反映的酶的多相催化的特点,和现在在多相催化理论中提出的模型相比,有着本质的区别;这对建立新的多相催化理论显然是有参考意义的。

目前,上述对均相配位和酶催化研究的成就已在多相催化研究中产生了明显影响。譬如,已为大家所接受的“表面分子模型”就是直接引用上述成就的结果。按照这个模型,吸附分子和催化剂表面原子之间的作用,被假定处于严格的局部作用之下,固体能带的任何影响,或者以固体能带表示的任何作用都可忽略不计。也

就是说,催化反应中电子的相互作用被看作是“短程的”。另外,按照这样的模型,表面的活性中心被认为是表面配位不饱和的离子(氧化物)或原子(金属),而反应物则被当作可以完成或部分完成表面不饱和物种配位界的配体,和均相配位催化剂的作用完全相当;这就使这个模型赋有了“化学模型”的本质。近年来,在多相催化中广泛开展的均相多相化的研究,本质上就具有模拟酶的活性中心的意义,等等。综上所述,可见当今催化理论的研究,已完全不同干 50 年代,正处于由“物理模型”重新回到“化学模型”的重要变革阶段之中,其主要特点则是通过多相、均相和生物酶催化三者相互渗透,首先弄清分子——配合物和酶——的催化作用,并建立起正确的催化模型(化学的),达到科学选择催化剂的目的;然后再在此基础上,反过来,最终完成生物酶的模拟任务。

### 3. 催化工艺的进展

催化过程只有在较好地解决了催化剂本身的寿命、活性、选择性以及采用合理的工艺条件的基础上,才能取得满意的经济效益。近年来,催化研究在这两方面取得了明显的进展。

在提高催化剂的活性、选择性、寿命方面,主要是通过改进催化剂的制法。但是,催化剂的制法一般还都是保密的。除此之外,也可以通过提高催化剂原料的纯度以达到改善活性中心的目的。在固体催化剂中,由于活性中心和结构的缺陷密切相关,所以,助催化剂对这些性能的影响最为显著。而在均相反应中,催化剂往往由配合物和一些添加剂组成,所以,少量的添加剂,例如,  $H_2O$ 、 $O_2$ 、醇、胺、酯等都能对催化剂性能产生较大的影响。催化剂的使用寿命是一个重大问题,这往往和催化剂的中毒、烧结、变质等一系列化学和物理化学过程有关;但也有因催化剂粉化、填充状态发生变化而失活的,根据报道,许多催化剂的寿命通过圆满解决上述一系列问题,已可提高数倍;一些有代表性的催化剂的寿命,目前已能达到的时间如表 1-2 所示。催化剂活性的提高和寿命的延长,还能在工艺上为降低操作压力、温度、简化流程、使用流态化反

表 1-2 若干重要工业催化剂的寿命

	催 化 工 艺	催 化 剂	状 态	寿 命(年)
1	合成氨 $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$	$Fe_3Al_2O_3/CaO/K_2O$	粒	5—10
2	甲烷化 $CO + 3H_2 \rightleftharpoons CH_4 + H_2O$	$Ni/Al_2O_3/CaO$	片	5—10
3	低温 CO 转化 $CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$	$Cu/Al_2O_3/ZnO$	片	2—6
4	加氢脱硫 $R_2S + 2H_2 \rightarrow 2RH + H_2S$	$CoS_x, MoS_x/Al_2O_3$	挤条	2—4
5	天然气蒸气转化 $CH_4 + H_2O \rightarrow 3H_2 + CO$	Ni 陶瓷载体	环	2—4
6	乙烯选择氧化 $C_2H_4 + 1/2O_2 \rightarrow CH_2=CH_2$	$Ag/Al_2O_3$	环	1—4
7	甲醇部分氧化制甲醛 $CH_3OH + 1/2O_2 \rightarrow HCHO + H_2O$ $CH_3OH \rightarrow HCHO + H_2$	非载体型 Ag	粒/结晶	0.3—1
8	氨氧化 $2NH_3 + 3/2O_2 \rightarrow 2NO + 3H_2O$	铂合金	网	0.1—0.5
9	烃类重整	$Pt/Al_2O_3/Cl^-$	球	0.01—0.5
10	催化裂化	合成分子筛	微粒 (流化床)	很短* (连续)

\* 需要将催化剂从反应器中移出,烧去结炭进行再生.

应器等提供有利的条件,从而达到提高效率、降低成本、节约能源等目的.

这样的例子是很多的.例如,由丙烯氨氧化合成丙烯腈的 Sohio 催化剂,60年代初开始工业化时使用的固定床催化剂(第一代),丙烯腈单程收率才~55%.以后开发了组成为 P-Mo-Bi-Fe-Co-Ni-K/SiO<sub>2</sub> 的 C-41 催化剂,由于添加了 Fe-Co-Ni-K,不仅改善了催化剂的表面酸度,而且还大大提高了催化剂的耐还原性,使反应温度从 470℃ 下降到了 430℃,丙烯腈单程收率达到了 72%.据报道,最近又开发了一种同类型的 C-49 催化剂,其丙烯腈单程收率已可达 75% 以上,比原来的提高了~50%.据日本触

媒公司报道,通过在催化剂中添加钨、碱金属和碱土金属,丙烯腈单程收率竟可高达 88%。又如,由水煤气合成甲醇,自 30 年代生产伊始,一直采用  $ZnO-Cr_2O_3$  催化剂,在高压( $\sim 250$  大气压)、高温( $\sim 350^\circ C$ )下操作。近来,由于使用了  $Cu-ZnO-Al_2O_3(Cr_2O_3)$ -催化剂,在低压(50—100 大气压)、低温( $< 250^\circ C$ )较温和条件下即可获得较好的效果;现在,已完全取代了旧工艺。50 年代初,烯烃聚合一般都用 Philip 法,其催化剂活性甚低,每克钛才能生产 2.6—50kg 聚乙烯。60 年代出现了高效催化剂,通过在催化剂中添加载体成分(例如,氯化镁)、给电子体(例如,苯甲酸酯),大大改善了催化剂的有效活性表面和给电子性能,使每克钛的生产能力达到了 300kg 聚乙烯。聚合物中残留催化剂从数千 ppm 下降到了几个 ppm,从而革除了后处理工艺。1981 年意大利 Monti Carini 公司研制出了一种新催化剂,其产品聚乙烯为球型粒子,无需造粒即可直接加工成型,使产品耗电量减少了 78%,等等。

#### 4. 研究工具和实验方法的进步

催化过程和催化剂作用的本质,一般可从以下四个方面获得信息,进行了解:

(1) 反应的化学机理:通过检测反应中生成的中间产物和产物的分布,探讨反应的化学路径;

(2) 反应动力学:通过研究反应的动力学,确定反应的基元步骤,及各步骤的速度和能量变化,明确反应机理;

(3) 催化剂的表征:研究催化剂体相和表面的物理、物理化学和化学性质,和上述结果相关联,确定影响催化剂催化性能的主要因素。

(4) 催化体系的动态分析:在工作条件下追踪反应物和催化剂之间的相互作用,观察催化过程的微观步骤,以及掌握过程中各中间状态结构上的和化学上的信息。

随着大量实用催化剂的开发,用于研究上述各方面的工具和实验方法,在数量和复杂性方面都是有增无减,有些新的实验方

法是专门为催化研究发展起来的，而有些则取自其他化学和物理学的研究。譬如，对催化反应化学机理的研究，最早不过用纯化学方法，在反应进程中从收集的产物中，分离和检测出含某种官能团的产物来推断反应的化学机理。后来发展到利用同位素的方法。近来这些方法又和色谱-质谱、傅里叶变换红外等多机联用，并采用微机处理数据技术，为测定动力学数据、吸附态的转化以及吸附中间态的结构等，从而对了解反应物的化学径路提供了卓有成效的方法。例如，最近有人应用 $^{13}\text{CO}$ ， $^{14}\text{CO}$ ， $\text{D}_2$ 等同位素示踪技术，研究 $\text{CO} + \text{H}_2$ 在Ru催化剂上CO和 $\text{H}_2$ 的吸附覆盖度以及CO离解后 $\text{C}_1$ 及 $\text{C}_2$ 吸附过渡态时，得到了 $\text{C}_1$ 活性较高，是生成烃类的主要中间过渡态的明确结论。在动力学研究方面，除了通用的动态、静态和流动循环等方法外，现在用色谱法、无梯度反应器等研究催化反应动力学已相当普遍。至于用来表征催化剂的方法，真可谓日新月异。例如研究固体催化剂物理和物理化学性质的方法，几乎包括物理学中所有用于研究固体性质的方法：电性测定、磁性测定，X射线结构分析，热差-热重分析、电子显微镜技术、电子探针显微分析、场发射等等。研究固体催化剂表面物理化学和化学性质的则已有吸附法、程序升温脱附、酸性测定、红外光谱等等。这里要特别强调指出的是70年代以来，一系列分光分析法在固体催化剂的表面研究中获得应用，使对催化剂的表征从初期对体相特征，大踏步地进入了对表面特征的表征。为在动态条件下研究催化作用提供了更有力的工具。

分光分析法有两类：

(1) 样品在电磁波辐射下，利用因相互作用而产生的共振，测定被吸收的电磁波。如紫外-可见分光分析(UV-Vis)、红外光谱(IR)、Raman光谱、微波光谱、顺磁共振(ESR)、核磁共振(NMR)、Mössbauer谱等。如众所周知，这类分光分析方法早在70年代以前已被广泛用来研究原子和分子的量子状态，并已成为催化工作者所熟悉和已成为表征催化剂结构的惯用工具。为了简便起见，这里不再一一介绍，这类方法的特点及适用范围列于表

表 1-3 分光光谱的种类及特征\*

光谱种类	电子光谱 (UV, VIS)	红外、拉曼 光谱 (IR, Raman)	微波吸收 光谱	顺磁共振 (ESR)	核磁共振 (NMR)
电磁波	紫外, 可见	红外	微波	微波	电波
波长	100—7500 Å	7800 Å— 3mm	3mm—1m	3mm—1m	1m—10km
$E^* - E$	$h\nu$	$(e + 1/2)h\nu$	$(h^2/8\pi^2I) \times j(j+1)$	$h\nu = g\beta H$	$h\nu = g\beta H$
谱	带谱 (振动 结构)	振动谱 (转 动结构)	转动结构 (电四极核 自旋)	$2I + 1$	$2nI + 1$
发生吸收的 条件:	由于电子运 动分子的偶极 矩发生变化	红外: 由于 原子核的振 动, 偶极矩发 生变化; Raman: 由 于原子核的振 动, 电子的极 化发生变化	具有偶极矩 的分子在空间 发生方向的变化	带有不对称 电子 (电子自 旋) 的分子	带有核磁矩 (核自旋) 的原子核
选择率	$g \rightarrow u, g \rightarrow g,$ $u \rightarrow g, u \rightarrow u$ $\Delta S = 0$	$\Delta v = \pm 1$ 红外: $\Delta J = \pm 1$ Raman: $\Delta J = \pm 2$	直线分子: $\Delta J = \pm 1$ (平行) $= 0, \pm 1$ (垂直) 对称分子: $\Delta J = 0, \pm 1$ $\Delta K = 0,$ 非对称分子: $\Delta J = 0, \pm 1$ $\Delta K = \pm 1$	$\Delta M_s = \pm 1$ $\Delta M_I = 0$	$\Delta M_I = \pm 1$ $\Delta M_s = 0$
灵敏度	$10^{-5}$ mol/L 133Pa	红外: >0.02% Raman: 10—100cm <sup>3</sup> 0.1mol	13.3— 1.33Pa	$10^{-4}$ — $10^{-7}$ mol/L $2 \times 10^{11}$ — $2 \times 10^{18}$ 自旋	>3% 10—20% (hfs)
信息	吸附分子的 电子状态; 过渡金属的 配位状态; 反应中间化 合物定性及定量	吸附物的分子 结构以及和 吸附剂之间的 键的性质; 催化剂结构 及活性中心; 中间化合物的 检测	分子中键位 态的精细结 构; 解释反应机 理	催化剂及吸 附物的自由基 的定性; 反应中间体 (自由基) 的检测	吸附物中质 子的结合状态 及其变化

\* 表中:  $v$ ——振动量子数;  $J$ ——转动量子数 (和分子的总角动量有关);  
 $K$ ——转动量子数 (和分子 Z 方向的角动量有关);  $M_s$ ——自旋量子数;  
 $M_I$ ——核自旋量子数。

1-3 中。

(2) 样品在光、X 线等电磁波或电子射线辐照下,测定在非弹性碰撞中逸出光电子或散射电子的动能。这是近十几年内才崛起的一组新的研究固体表面的新技术——电子能谱技术。利用这类方法可以研究各式各样粒子的激发及电离程度,由于入射粒子的能量是固定和已知的,所以利用能量守恒定律就可以直接算出粒子激发态或电离态的势能。这种能谱技术由于入射激发粒子不同而有不少种类:

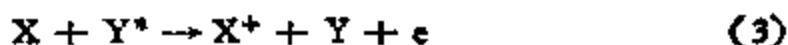
(a) 光电子能谱 (PES):



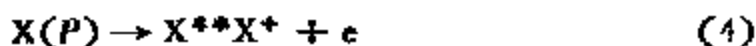
(b) 电子碰撞能谱 (EIS):



(c) 彭宁电离电子能谱 (PIES):



(d) 自由离电子能谱 (AIES):



(e) 俄歇电子能谱 (AES):



这里  $X^*$  代表激发态的 X 原子或分子;  $X^+$  代表电离态的 X;  $Y^*$  通常是半稳激发态的稀有气体原子。(d) 和 (e) 中的初步激发 (P) 可用高能电子或 X 射线,  $X^{**}$  为势能在第一电离势以上的一个中性超激发态,由于其势能比基态的  $X^+$  离子的高,所以,能自动发射电子而形成  $X^+$ ,这个作用叫做“自由离”。

从以上介绍可见,电子能谱技术的范围十分广泛,而且正在发展之中。从催化研究角度看,其中以光电子能谱、电子碰撞能谱以及俄歇电子能谱技术最见成效。

光电子能谱技术所度量的是反应 (1) 中逸出电子的动能,由于反应中产生的离子  $X^+$  和电子  $e$  在质量上有很大差别,根据能量及动量守恒原则,电子  $e$  几乎能带走反应中全部的剩有能量:  $h\nu - I(X) - E_e$ , 由此可见,光电子能谱实际上是一个测量电离



势  $I(X)$  的方法。在独立电子近似法的范畴内，电离势是轨道函数能量的一级近似值。光电子能谱的一个最重要特点是它不是一个阈现象，即它在选用一定能量的光子（波长一定的单色光）情况下，一般不会如 AIES 那样产生中性超激发态，除非它的势能恰巧和激发光的能量相等，所以，它的长处是不受自由离的影响，直接是光致电离的探测器，可为内外电子层的电离势提供最佳和最丰富的数据。

光电子能谱大致上可再分为两类：用于外价电子层的称为“分子光电子能谱”，通常用的光源是在紫外光范围之内，最普通的是氦的 584 Å 共振线，可量度 21.2eV 以下的电离势。另一类是用于内层电子的，一般以 X 光为光源，被称为“X 射线光电子能谱 (ESCA)”，可量度至数千 eV 的电离势。分子内层的电离势会因构成分子的某原子所处的化学环境不同而异，形成所谓的化学位移，因而利用这种方法可对断定分子的化学结构提供不少有益的信息。

电子碰撞能谱 (EIS) 如反应 (2) 所示，当原子或分子被一动能  $E_1$  的人射电子撞击，而  $E_1$  又大于某激发态所需激发能量  $E^*$  时，人射电子便会发生非弹性散射而损失能量。根据能量守恒原则，人射电子的能量损失  $E_1 - E_2$  相当于  $E^*$ 。倘若人射电子的动能高，那么，这样的“单能电子束”经过散射之后，就会形成一个“能损能谱” (ELS)。“能损能谱”的最大用途是证认和分辨激发态粒子中为光学规律所禁阻或允许的跃迁以及发现其中的里德堡能级和在连续吸收区的自由离能级。当撞击能量大而散射角小时，激发态粒子的偶极跃迁最为显著，所以得到的能损能谱与紫外光谱几乎无异。在此情况下，激发态粒子的能级跃迁遵守严格的光学选择定则，同时电子的散射强度在正前方为最大。但当撞击能量降低时（大约低于 50eV 时），各种为光学选择定则所禁阻的跃迁便会被引发，而激发这些跃迁的微分截面和散射角度的关系，与电偶极跃迁有很大的差别，散射强度则各向比较均匀，但也时常会出现摆动。用低能电子最常见的两种光学禁阻跃迁是由于电子

自旋交换而引起的单重态-三重态跃迁以及对称原则禁阻的电四极跃迁。适当地选用人射电子的能量和散射角度，就可以见到很多这些用光学技术不能观察到的跃迁。

在传统的分光光学中，光子是被激发粒子吸收的，在电子碰撞能谱中，入射电子损失的能量同样也被认为“吸收”了的。所以，这是观察电子跃迁的另一方法。从实验观点来说，分光光学在波长较大的区域是有优越性的，但是观察在真空紫外光(波长小于 2000 Å)范围内的跃迁，则电子碰撞能谱在分辨力和强度上都有长处；更重要的一点是除了由稀有的电子同步加速器获得的辐射外，还没有一个能量在 10eV 以上的连续光源可利用。另外，在理论和实验上都已证明，一个分子和一个快速电子相互作用的效果，和一个分子在光子场中的效果极为相似，换句话说，它们的相互作用形成了一个“虚光子场”，入射电子的能量损失和被吸收光子的能量相等。况且，从电子散射强度跟入射电子能量和散射角的关系中，可以得到有关激发态的进一步信息，在很多情况下，则可证认观察中的激发态粒子的性质。同时，由于电子碰撞能谱的能量范围很宽(可由红外光区直到 X 光区)和能观察光学禁阻跃迁，所以原则上它可完整地列出激发态粒子的所有量子能级。

电子碰撞能谱所研究的是激发态粒子的中性量子激发态，而光电子能谱研究的则是激发态粒子的正离子态。这两种技术可说是相辅相成的。两种技术合用是阐明激发态粒子里德堡系的最佳步骤；里德堡系里各态的能量  $E_n$  可用下式表达：

$$E_n = 1 - R/(n - \delta_c)^2$$

$n$  是主量子数， $R$  是里德伯常数，其中量子亏损  $\delta_c$  是角量子数  $l$  的函数，因  $E_n$  和  $l$  可分别在能损能谱及光电子能谱中求得。假设一个  $n$  值，便可从上式求出  $\delta_c$ ，从而断定激发态轨函数的  $l$  值和它的对称性质。当  $n$  等于某值时，知道  $E_n$  就可以再用上式算出  $n$  等于其他数值时的  $E_n$  值等等，这样，整个里德伯系的能级便可排列出来，最近这种步骤已被应用到较大和令化学家感兴趣的分子上，这样对解释有机分子的紫外光谱，便有了一个新的看法，

光谱中的不少跃迁的激发态可能是里德伯态，而非传统上被认定的价态。

俄歇电子能谱和上述以单电子传递过程为依据的 PES 不同，它是建立在双电子传递过程基础之上的。AES 的起始过程和 PES 的一样，不过这里的激发光源不是 X 线，而是高能电子，如反应 (5) 所示，这时基态原子 (X) 经高能电子初步激发 (P) 后生成了激发态离子  $X^{**}$ 。根据能量最低原理，这种受激发的离子要发生弛豫(去激发)以降低能量。这个弛豫过程基本上有两种形式，第一种是 X 荧光发射 (XRF)，即一个外层电子跃迁到内层空穴中，这时所释放的能量以二次 X 光子 ( $h\nu'$ ) 的形式发射。另一种

就是发射俄歇电子。电子从高能态跃迁到低能态填充空穴，同时把多余能量转移给其他壳层的电子，引起所谓二次电子发射即俄歇电子发射，它是一个非辐射过程。二种弛豫过程的机理如图 1-1 所示。

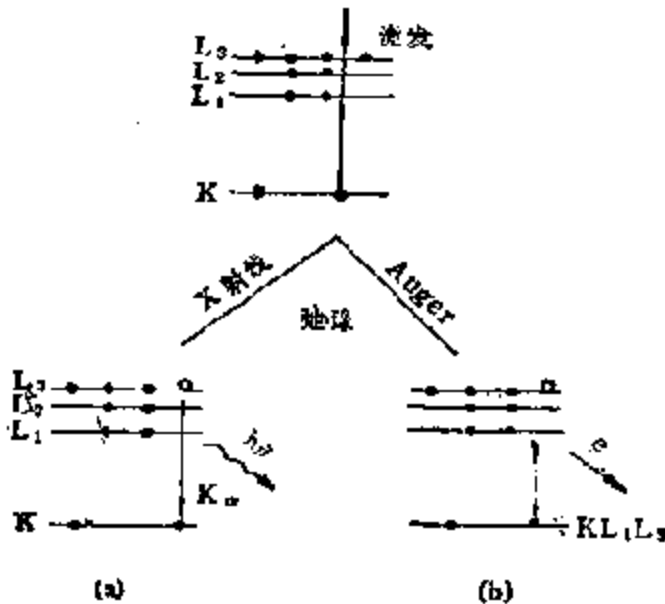


图 1-1 内层具有空穴的激发态离子的弛豫过程  
(a) 特征 X 线辐射 (b) 发射俄歇电子

这两种发射过程是互相竞争的，它们发射的几率与元素的原子序数  $Z$  的大小有关，当  $Z = 33(As)$  时，两种过程的几率相等，在  $Z = 11(Na)$  以下，XRF 的发射几率等于零，随  $Z$  的增加而增强。将化合物的光电子的结合能位移 (PES)，和俄歇电子的动能位移结合起来，对于化学态的鉴别十分有用。

为简便起见，这类分光分析的特点及应用范围列于表 1-4 中。

表 1-4 测定散射及逸出电子能量分布的方法

名称	缩写	表面过程	研究对象	目的、用途
电子碰撞能谱	EIS	由电子冲击而产生的非弹性散射及离子化	原子及分子的能级	表面原子、分子的振动电子光谱
(紫外)光电子能谱	UPS	由氦的紫外光共振线产生的离子化	原子、分子外层电子的离子化能	价电子的状态; 固体的能带结构
X射线光电子能谱	XPS (ESCA)	由X射线产生的离子化	原子、分子内层电子的离子化能	元素的分析; 及氧化还原状态(价数)
俄歇(Auger)光电子能谱	AES	由电子、X射线等冲击产生的俄歇效应	原子、分子的能级	元素的分析; 以及各元素的结合状态

表 1-5 观察电子散射逸出时表面成像的方法

名称	缩写	表面过程	研究对象
低能电子衍射	LEED	低能电子在表面二维晶格上的衍射	表面原子的二维周期性
场发射显微镜	FEM	通过因强场形成的薄表面势垒的电子隧道效应	各晶面的功函数
场离子显微镜	FIM	由表面强场产生的氦的离子化	由各晶面上表面原子产生的氦的离子化

除了以上介绍的两大类分光分析方法已在催化研究中广泛采用之外,近年来,在物质结构,特别是固体结构研究中,还开发了一系列十分有价值的新研究方法和工具,引起了催化工作者的普遍注意,其中有如表 1-5 列出的可以给出有关固体表面结构,包括原子位置信息的方法,这里,电子衍射法是最引人注目的,它可以分为低能(50—200eV)电子衍射(LEED)和高能(20—50keV)电子衍射(HEED)。这种方法是在电子束轰击表面时,测定由表面衍射或再辐射光束产生的各种衍射花样,通过确定其中基本重复单元的对称性及大小,推断出表面原子的几何排列的。不仅如此,通过低能衍射光束强度随入射电子能量的变化和以特定结构模型

为根据的计算机计算相比较，还可获得原子间的距离。低能电子衍射是对洁净表面进行结构研究以及研究表面化学反应最常用的方法，而高能电子衍射则是观察晶体成长过程中表面变化的理想工具。

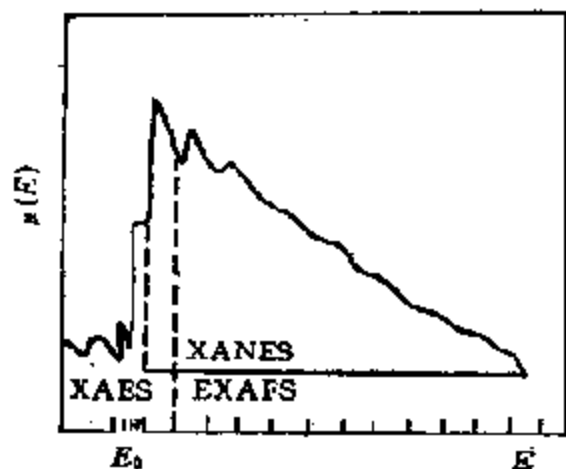


图 1-2 X射线吸收光谱

其次是近十年内发展起来的X射线吸收光谱。典型的光谱如图1-2所示。在X射线光子能量为 $E_0$ 处，吸收系数 $M(E)$ 有一个突跃，称为吸收限(Absorption Edge)， $E_0$ 为吸收原子中某一内层电子的激发能。与K、L、...各电子层相对应有

K、L、...等吸收限，X射线吸收光谱的谱图一般依吸收限分为三段，每段的谱线结构称为精细结构。前段叫做吸收限结构(XAES)，是由吸收原子内层电子吸收了能量较低的人射光子跃迁到外层空轨道上产生的。中段( $>E_0$ ，8—40eV)称近限结构(XANES)、导源于吸收原子的内层电子吸收了一个X光子后变成了光电子。后段称外延X射线吸收谱精细结构(EXAFS，40—1000eV)，它是由出射光电子被相邻原子所散射，其中背散射回吸收原子的一部分与出射波发生干涉而形成的。目前，只有EXAFS已得到了应用，其他的尚在研究之中，这种方法有许多优点：首先，它不要求样品具有长程有序结构，无论是晶态、非晶态，液态或气态，甚至混合态样品均可使用。其次，可以从它得到吸收原子的氧化价、外层电子结构及邻近原子的种类、数量、距离等结构上的信息，这样就可以同时从电子结构及几何结构两个方面来进行研究。此外它灵敏度高，且可用来研究表面结构。

最后，还有由 T. M. Thomas 在第八届国际催化会议上提出的由光学衍射仪和计算机模拟相组合而成的高分辨电子显微镜

(HREM) 技术. 应用这种技术可以获得分辨率接近原子水平的固体图像. 尽管这种技术, 应用于催化剂研究的历史并不算长, 工作也还不多, 但已能清楚地揭示出用一般方法无法获得的有关催化剂微观结构方面的信息. 例如, 一些金属和合金小颗粒微晶的晶格图像, 固体中的缺陷结构, 包括存在于催化剂内部可以左右催化剂性能的界面, 如孪生界面和交互生长等, 特别是近几年来, 在对分子筛的研究中, 从所得孔道及晶笼成像等结果, 把人们对催化剂微观结构的认识, 引入了一个更加深入的层次.

目前, 表面科学技术已成为表征固体催化剂表面状态的锐利武器. 如表 1-3-5 所示, XPS 和 UPS 可用来表征表面原子及表面吸附态的电子结构及氧化价态, 二次离子质谱 (SIMS) 及 AES 可用来表征表面组成, IR 可用来表征吸附态, LEED——单晶的表面结构和吸附态结构, 高分辨电子能损能谱 (HREELS)——原子及吸附物的结构与吸附键. 外延 X 射线吸收精细结构分析 (EXAFS)——表面原子周围的吸附原子等等. 使用这些现代工具, 可以直接了解反应分子在固体催化剂表面上的真实行为. 例如, G. A. Somorjai 等人先用 LEED 测定了烯烃在 Pt(111) 晶面上的吸附物构型, 发现在低温下成双  $\sigma$  基吸附, 在 400K 以上却几乎全部转化成烷基炔化吸附物 ( $R-C\equiv(M)_3$ ), 结合用 HREELS 测得的甲基炔化物  $CH_3-C\equiv(M)_3$ , 在高温下转化为  $CH_2$ ,  $C_2H$ ,  $C_2$ ,  $CH$  等吸附态的实验结果, 对烯烃在铂上的结炭过程提出了合理的机理. 又如, M. Ichikawa 等人用高压红外光谱研究  $CO + H_2$  在  $Rh-ZrO_2-TiO_2$  及  $La_2O_3$  上的吸附过渡态时, 发现  $CH_3-CO^*$  的吸附谱线  $1672cm^{-1}$  属乙酸盐的过渡态  $\left( CH_3-C \begin{array}{c} \diagup O \\ \diagdown O \end{array} \right)^*$ , 如改通  $H_2$ ,  $1672cm^{-1}$  谱线迅速消失, 说明  $CH_3CO^*$  加氢生成了乙醇. 他们还同时进行了  $^{13}C$  示踪法的研究; 如先在  $200-210^\circ C$  下将  $^{13}CO$  通过催化剂表面进行解离, 然后在该温度下通入  $CO + H_2$ , 结果在 25 分钟内得到的甲醇全是  $CH_3OH$ , 说明甲醇是通过吸附  $CO$  而不是解离  $^{13}CO$  生成的.

## 5. 有关催化作用的资料

催化方面的资料之丰富,在整个化学领域内是列居首位的.这里,只能向读者择要介绍一些足以反映催化科学当前进展的重要资料,包括催化基础研究方面的和催化工艺方面的;前者的原始信息主要来自各种杂志,而有关后者的详细报道则来自专利.

### (1) 定期的科学文献:

#### a) 评论性刊物

1. *Advances in Catalysis*, Vol. 1—34, 1951—1983, Academic Press.
2. *Catalysis, Review in Sciences and Engineering*, Vol. 1—25, 1967—1983, Dekker.
3. *Catalysis-Chem. Soc. (London)*, Vol. 1—3, 1977—1980.
4. *Catalysis, Sciences and Technology* Vol. 1—4, 1981—1983, Springer Verlag.
5. *Aspects of Homogeneous Catalysis*, Vol. 1—4, 1973—1981, D. Reidel.
6. *Fundamental Research in Homogeneous Catalysis*, Vol. 1—3, 1977—1979, Plenum Press.
7. Проблемы кинетики и катализа, Vol. 1—18, —1981, Изд. АН СССР.

#### b) 重要杂志(基础研究)

1. *Journal of Catalysis*, Vol. 1—86, 1962—1984.
2. *Applied Catalysis*, Vol. 1—11, 1981—1984.
3. *Journal of Molecular Catalysis*, Vol. 1—26, 1977—1984.
4. *Journal of the Research Institute for Catalysis, Hokkaido University*, Vol. 1—31, 1953—1983.
5. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, Vol. 1—25, 1974—1984.
6. *Journal of the Chemical Society, Faraday Trans. I*, Vol. 68—80, 1972—1980.
7. *Journal of Solid State Chemistry*, Vol. 1—52, 1969—1984.
8. *Journal of Inorganic Biochemistry*, Vol. 1—21, 1974—1984.
9. *Oxidation Communications*, Vol. 1—6, 1980—1984.
10. *Surface Sciences*, Vol. 1—140, 1964—1984.
11. Кинетика и Катализ, 1—25, 1960—1984.
12. Катализ и Катализатор, 1—22, 1965—1984.
13. 触媒 (Shokubai), 1—26, 1959—1984.
14. 催化学报, 1—5, 1980—1984.

#### c) 重要杂志(催化工艺)

1. *Chemtech*, Vol. 1—14, 1971—1984.
2. *Ind. and Eng. Chem. Prod. Res. and Dev.* Vol. 1—23 1962—1984.
3. *Hydrocarbon Processing*, Vol. 41—63, 1962—1984.
4. *Chemical Engineering Progress*, Vol. 1—80, 1963—1984.
5. *Angewandte Chemie*, Intern. Edition, Vol. 1—23 1962—1984.
6. *Нефть химии*, 1—24, 1961—1984.
7. *Химическая промышленность* 1945—1984.
8. *燃料化学学报* Vol. 8—12, 1980—1984.

#### d) 会议汇编

自 1956 年至 1984 年 30 年间,共召开了八届国际多相催化会议, Philadelphia (美国), 1956; Paris (法国), 1960; Amsterdam (荷兰), 1964; Moscow (苏联), 1968; Palm Beach (美国), 1972; London (英国), 1976; Tokyo (日本), 1980; 西柏林, 1984. 每次会议上的报告均汇编成册: *Proceedings (1—8) th Intern. Congress on Heterogeneous Catalysis*. 近年来还召开了五次国际均相催化会议: Santa-Fravia (意大利), 1976; Düsseldorf (联邦德国), 1980; Milano (意大利), 1982; Moscow 苏联, 1984; 神户(日本), 1986. 还有三次均相-多相催化会议: Brussel (比利时), 1974; Lyon (法国), 1977; Asilomer, CA (美国), 1984. 会议报告亦均印成册. 除此之外, 还有几个国家联合召开的多边催化会议(如 Iberoamerica, 已召开九届)和各国各自召开的催化专业会议(如日本已历 56 届, 加拿大已历九届等). 另外, 还有许多与催化和催化工艺有关的专业性国际会议, 如有关催化剂制法、失活, C<sub>1</sub>-化学、分子筛等, 所有这些会议的资料也都汇编成书, 可资参考.

#### (2) 专利文献

专利通常登载催化剂和催化工艺发明者不愿竞争者侵犯而请求法律保护的关键部份. 专利中一般均列有发明者的举例, 读者根据举例, 可对专利所载有关发明的基本化学获得重演的结果, 所以, 可从专利获得相当多而详细的实验信息. 一般地说, 专利中关于制备催化剂的细节以及反应的方式都是比较完整的, 但对那些确实有效的催化剂的制法却相当简单——常常只给出一个固定温



度,或者最多一组温度下的收率。在专利中,偶然也提供一点关于催化剂结构方面的信息。

除了从杂志获得有关催化剂制法和工艺过程的报道之外,专利是获得这些信息的另一个来源。现在,大家都已公认,专利是曾经获得过的催化剂的唯一的书面记录,同时也是在杂志上未公开以前的一段时间内记录有关催化剂和催化工艺基本数据的地方。

如果发明者的专利已登记相当长的时间,那末,可望不久在他的新的专利中,看到以前专利中无需公开的过去工作中的一些困难;这是特别有用的,因为,这不可能在别的地方公开发表。

通常,专利对发明本身潜在的缺点是只字不提的,例如,一个催化剂仅能在工业上无法接受的短时间内使它所催化的反应达到专利所描述的程度;催化剂可因中毒、烧结而失活等等。所有这些都妨碍它成为一个专利。就专利的目的来说,例如,催化剂活性能维持一小时,还是一年是无关紧要的,因为,在以后的专利中,也许会发表另一个有关长寿命催化剂的专利;读者这时就可以清楚地看到,专利是如何对新、旧催化剂进行对比,和怎样强调新催化剂的优点的。

在一般情况下,科学家一有发明,总会尽可能快地向专利审查局(Patent Examiner's Office)申请专利。发明者可以在一年之内改变或补充其申请,但是到限期时就必须提出详细报告,以便进一步审查和一旦接受时由专利局予以公布。审查和公布的时间因国家而不同,但没有少于六个月的,有的可以达三年以上;所以,在申请和公布专利之间可以有1.5—4年的时间。

专利常常可以同时向几个国家提出申请,在那个国家获得专利权,就用那个国家的文字发表。这就是说,譬如,一个日本专利,可以在美国或英国获得内容相同的英文专利。如上所述,由于送审的专利需要很长时间才能公布,所以,有些国家,例如,联邦德国、日本以及最近英国和欧洲专利体系(European Patent System)已采用把未经审查的专利先行发表的办法。英、美、联邦德国、法、日

本以及欧洲专利体系都把催化剂的原始来源看作国家专利，比利时专利是最受欢迎的，因为它比任何一个国家公布得都快。

在许多化学、贸易和工艺杂志中，常常有专利的简要介绍。汇集得最广泛的是“化学文摘”(Chemical Abstracts)和 Dement Publication Ltd.(London)。前者把专利作为一般的科学文献为大家提供方便。后者是一个由专家组成的机构，这个机构从每个国家收集专利，然后汇编成册。关于在不同国家申请得到的同一专利，读者可以从他们提供的专利总重词索引(Patent Concordance Index)中找到。

怎样才能获得一篇专利呢？各国的一些知名图书馆都拥有完整的本国的专利。如果没有这样的来源，或者需要外国的专利，那末，就得向专利局申请。另外，搞摘要的机构，例如，Derwent Pub. Ltd 拥有许多国家的专利说明，可为读者服务，提供方便。关于这方面的情况，读者还可参阅“Use of Chemical Literature (主编 R. T. Bottle, Butterworth, 第三版, 1979)”一书。

### (3) 图书

近几年来，催化专著的出版如雨后春笋。这里将只介绍一些近几年来在催化领域内有影响的专著。在本书每章末，还将列出经过挑选的文献和专著，供读者进一步阅读。

#### a) 百科全书

1. *Catalysis* (Ed. P.H. Emmett), Vol. 1-7, 1954-1960, Acad. Press.
2. *Studies in Surface and Catalysis*, Vol. 1-13, 1975-1983, Elsevier Scientific Pub. Co.
3. *Catalysis by Metal Complexes*, Vol. 1-6, 1976-1983, D. Reidel
4. *Handbuch der Katalyse*, Herausgeben von G. M. Schwab, Band 1-7 1940-1958.
5. 触媒工学講座, 斯波忠夫編, 1-10, 1967.

#### b) 基础方面的重要书籍

1. B.H. David and W. P. Hetting, Jr. (Eds), "Heterogeneous Catalysis", ACS Symposium Series 222, ACS, Washington D. C. 1983.
2. F. Basolo and R. L. Burwell Jr. (Eds), "Catalysis Progress in Research", Plenum, New York, 1975.
3. R.Larsson (Ed), "Perspective in Catalysis", CWK Gleerup, 1981.

4. G. C. Bond, "Heterogeneous Catalysis, Principle and Applications", Oxford Uni. Press, 1974.
5. K. Hauffe (Herausgeber), "Katalyse", W de G, Berlin, 1976.
6. 慶伊富長編者, "触媒化学", 東京化学同人, 1981.
7. Z. B. Szabo and D. Kallo' (Eds), "Contact Catalysis", Elsevier Amsterdam, 1976.
8. K. Tamaru, "Dynamic Heterogeneous Catalysis", Acad. Press, New York, 1978.
9. D. A. King and D. P. Woodruff (Eds), "The Chemical Physics of Solid Surfaces and Heterogeneous Catalysis" Vol. 1-4, Elsevier, Amsterdam, 1981-1982.
10. G. A. Somorjai, "Chemistry in Two Dimensions Surfaces", Ithaca, Cornell University Press, 1981.
11. R. B. Anderson (Ed), "Experimental Methods in Catalytic Research" Vol. 1-3, Acad. Press, N. Y. 1968, 1976.
12. J. J. Burton and R. L. Garten, (Eds), "Advanced Materials in Catalysis", Acad. Press, N. Y. 1977.
13. G. Henrici-Olivé and S. Olivé, "Coordination and Catalysis", Verlag-Chemie, Weinheim, 1977.
14. G. W. Parshall, "Homogeneous Catalysis, The Application and Chemistry of Catalysis by Soluble Transition Metal Complexes", Wiley, N. Y. 1980.
15. Я. А. Дорфман, "Жидкофазный катализ", Изд. "Наука" КССР, Алма-Ата, 1981.
16. C. Masters, "Homogeneous Transition Metal Catalysis", Chapman and Hall, New York, 1981
17. M. M. Taqui Khan and A. E. Martell, "Homogeneous Catalysis by Metal Complexes", Acad. Press, New York, 1974.
18. K. J. Kochi, "Organometallic Mechanism and Catalysis", Acad. Press, New York, 1978.
19. R. A. Sheldon and J. K. Kochi, "Metal-Catalyzed Oxidations of Organic Compounds", Acad. Press, New York, 1981.
20. E. V. Dehmow and S. S. Dehmow, "Phase Transfer Catalysis", Verlag Chemie Weinheim, 1980.
21. A. Nakamura and M. Tsuboi, "Principles and Applications of Homogeneous Catalysis", Wiley, New York, 1980.
22. M. L. Bender and L. J. Brubacher, "Catalysis and Enzyme Action", McGraw-Hill, N. Y., 1973.
23. W. P. Jencks, "Catalysis in Chemistry and Enzymology", McGraw-

Hill, N. Y., 1969.

24. H. S. Siegel (Ed), "Metal Ions in Biological Systems", Vol. 4 Dekker, N. Y. 1977.
25. T. G. Spiro (Ed), "Metal Ion Activation of Dioxygen", Wiley, New York, 1980.
26. E. I. Ochiai, "Bioinorganic Chemistry, An Introduction", Allyn and Bacon Inc., Boston, 1977.
27. I. Chibata (Ed), "Immobilized Enzyme", Halstead Press, New York, 1978.
28. B. S. Green, Y. Ashani and D. Chipman (Eds), "Chemical Approaches to Understanding Enzyme Catalysis", Elsevier, Amsterdam, 1982.
29. H. Eggerer and R. Huber (Eds), "Structural and Functional Aspect of Enzyme Catalysis", Springer-Verlag, Berlin, 1981.

### c) 工业催化方面的重要书籍

1. B. C. Gates, J. R. Katzer, and G. C. A. Schuit "Chemistry of Catalytic Process", McGraw-Hill, New York, 1979
2. R. Prias, and G. C. A. Schuit, "Chemistry and Chemical Engineering of Catalytic Process", NATO Advanced Study Institutes Series, Series E, Applied Science No. 39, 1980.
3. J. L. Figueiredo, "Progress in Catalytic Deactivation", NATO Advanced Study Institute Series, Series E, Applied Science No. 54, 1981.
4. K. Weissermal, and H. J. Arpe, "Industry Organic Chemistry", Verlag Chemie, Weinheim, 1978.
5. H. A. Wittkoff and B. G. Renben, "Industrial Organic Chemicals in Perspective", Wiley Interscience, 1980,
6. R. Pearce and W. R. Patterson (Eds), "Catalysis and Chemical Process", Leonard Hill, 1981.

## 二、广义和狭义的催化剂

自然界存在着形形色色的动态过程,但大体上可分为非热和热的二大类.非热动态过程是指纯力学的和电磁学的运动,本质上不受温度的影响.而热动态过程则受热的影响,其代表如化学反应、扩散、晶体成长等.

非热的动态过程,原则上已可用描述机械运动的 Newton 方程和描述电磁现象的 Maxwell 方程解决;它具有可逆的特征,因

为这类运动方程可以表示成为时间的二次微分方程，当时间( $t$ )为( $-t$ )取代时，方程式的形式不变。因此，除了力学上的原因之外，温度以及物质等其他因素都不能使这种运动发生任何本质上的变化。对这类运动发生间接影响的物质因素，在纯力学的运动中有物质的密度，而在电磁力学中，则大概有介质的透磁率、透电率等。当然，力学运动中的粘性流动、弹性变形、塑性变形等已不再是非热动态过程，因为粘度、弹性、变形的张弛时间等很明显是受温度影响的。

热动态过程大多是不可逆的，除温度之外，物质因素的影响很大。影响热动态过程的主要物质因素不外这些：(1) 物质的浓度；(2) 物质的各种特性参数；(3) 物质结构中的缺陷和微量杂质；(4) 催化剂(狭义的)。其中，浓度的影响并非物质所固有的，物性参数，诸如粘度、热传导率等，如果这些物性参数已经规范化，那末，只要过程的形式相同，其影响就可以被估计出来。由此可见，只有第(3)和第(4)种因素，在许多场合下既无法规范化，那怕是选择性的；而且，很少量就足以对过程产生很大影响。因此，从广义来说，因素(3)和(4)都可看作催化剂。显然，这是热动态过程中令人最感兴趣的问题。

热动态过程大致可分为三类：

- I. 迁移现象，这是一种非模式过程；
- II. 局部科学的现象——静态模式过程；
- III. 化学反应——动态模式过程。

表 1-6 列出了一些热动态过程以及这些过程和催化剂关系的具体例子。

这里的迁移现象，并非指气体、液体、电流的运动(非热动态过程)，而是指声子(热振动)、旋子(液氦中的旋转运动)、磁子(引起磁化的自旋波)以及极化子(在离子晶体电场影响下极化并运动的电子)等拟流体的运动。这里，自然也会有扩散、热传导和导电等过程，但除温度、浓度、物性参数之外，物质因素——催化剂极少能成为影响这一过程的主要原因的。但是，要是这个过程在固体内

表 1-6 某些热动态过程中催化剂的作用

分类	动态过程	变化细节	催化剂的作用*	过程的形式**
物理和物理化学变化	热传导	由热引起声子移动	(负), 因异物引起热振动散乱(物)	II, I
	扩散	由浓差引起物质粒子移动	(正、负), 由杂质、缺陷引起能垒变化(物、化)	II, I
	相转移、结晶、烧结、溶解等	由浓度、内部过剩能等引起粒子再分布	(正、负), 由缺陷、异物等促进或抑制再分布(物、化)	II
	导电	由电场引起荷电粒子迁移	(正、负), 因缺陷、杂质促进迁移、散乱等(物)	I, II
	电解	由电化学位引起离子化及其逆过程	(正、负), 改变过电压和电极的表面状态(化、物)	III, II
	发光、光电导	由光激发的电子迁移	(正、负), 增强剂及减感剂的作用(物)	II, I
化学变化	可逆化学反应	一系列可逆化学反应中化学键的重排	(正、负), 均相及多相催化剂(化)	III
	不可逆化学反应	燃烧、爆炸、聚合、热分解等一系列不可逆化学反应中化学键的重排	(正、负), 多种自由基离子以及多相催化剂(化)	III
	光化学、放射化学反应	激发、离子化以及以后的化学转化	(正、负), 引发剂以及能量和离子的捕获等(化、物)	III, II
	生物化学变化	物质的代谢、呼吸、神经细胞变化、肌肉收缩、增殖、遗传等过程中的化学变化	(正、负), 各种酶、核酸、抗生索、激素、维生素等(化)	III

\* (物)——物理过程; (化)——化学过程; 正——有催化作用; 负——起抑制作用。

\*\* I——迁移现象 II——局部现象 III——化学反应。

进行, 催化剂这一因素就变得重要了。这种过程常被称为非模式的, 因为模式过程是指物质在热运动或其他与外力相比大得多的建序力作用之下可以有序化的那些过程而言的。

局部科学现象专指固体在相转移、晶体成长、固相反应等过程中固体分子发生重排和交换的现象。这显然是一种模式过程, 然而却是静态的。局部科学包括局部化学和局部物理, 这和催化剂那样的物质因素有着密切的关系。

第三种是化学反应,这里,物质通过相互接触,引起粒子之间结合形式的重新组合,而物质的有序性则随反应时间,或反应速度而变,所以是一种动态模式过程。狭义的催化剂在这里起着强烈的作用。

表 1-6 所列热动态过程是多种多样的,其中,大多数过程都能为少量的物质因素所影响。所以,广义的催化剂应是热动态过程中的物质因素。然而,根据传统的概念,催化剂仅指可以左右上述第三类热动态过程,即“化学反应”的物质,这显然是狭义的。从这个观点出发,过去把可以左右局部变化的微量物质因素,诸如,在半导体中称之为杂质,在荧光发射中称之为活化剂等等,而不称为催化剂,应该说有一定道理。从热动态过程中物质因素的作用看,这两种情况确实不同;在后一种情况下,如果没有物质因素,也就根本谈不上有这种动态过程。但是,在“化学反应”的情况下,没有催化剂,反应还是客观存在的,只不过速度稍慢,催化剂仅能变更反应的速度而已。另外,在化学反应中,催化剂尚具有形成独立循环的特点,而在局部变化中,可以左右过程的微量物质则很少能形成这样的循环。根据上述分析,把半导体理论直接引入催化作用中来而得不到如期效果,也就不难理解了。

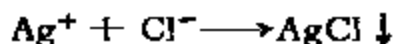
众所周知,对非热动态过程,已可用某种形式的运动方程式来描述;而对热动态过程,这个问题还远未解决。近年来,虽然对像迁移现象那样的热动态过程,把它作为不可逆过程热力学问题来处理,已得到了部份结果,但这仅是对稀薄气体等才适用的一次近似解。另外,从 40 年代以来一直被用作速度过程解析法的绝对反应速度论,除了求得像活化态、活化能和活化熵等一系列概念和物理量之外,可以说并无明显进展。同时,尽管对催化剂的作用机理也有无数实验和解析数据,正如将在下一章要指出的,催化剂的作用本质还远没有搞清。“催化剂究竟是什么?”和“生命是什么?”完全是同样性质的问题。由此可见,最近美国著名化学家 G. C. Pimental 在其所著“化学中的机会 (Opportunity in Chemistry)”一书中提出催化是化学学科中三个重要领域之一,看来是有充分理

由的。

### 三、催化作用的化学本质

为了研究催化剂的作用本质，探讨一下那些在没有催化剂的情况下，也能迅速进行的化学反应是在怎样的条件下才发生的问题，也许不是没有意义的。已知下列反应能在无催化剂的情况下迅速发生：

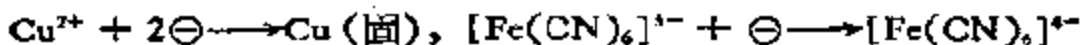
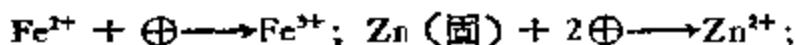
(1) 水溶液中纯离子之间的反应，例如：



(2) 形成配合物的反应，例如：



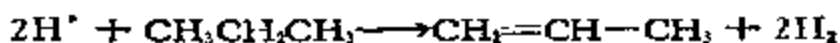
(3) 单纯的电解反应，例如：



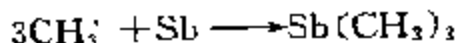
(4) 某些与自由基有关的反应，例如：



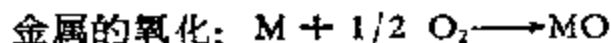
通过自由基引发的反应，例如：



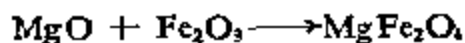
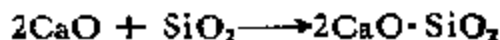
自由基攻击的反应，例如：



(5) 某些高温反应，例如：



硅酸盐、耐火材料的制备：



通过以上实例可见，许多反应：(1) 纯粹的离子间的反应(电解反

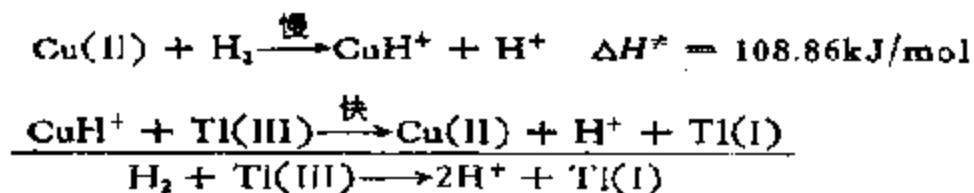


应是一种特例)，(2) 与自由基有关的反应，(3) 极性非常大的配位反应，以及(4) 可以充分提供能量的高温反应，都可在没有催化剂的情况下迅速进行。但是，对稳定的化合物，特别是对有机化合物来说，它们既难以形成离子、自由基等活性粒子，也不具备形成极性大的配合物的能量，因此，不难理解，它们在没有催化剂的情况下是不容易发生反应的。

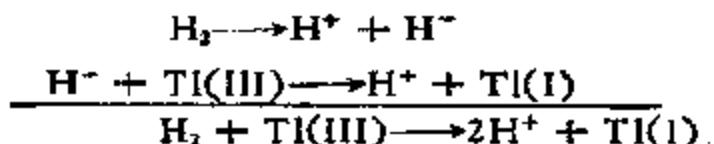
从工业上看，历史上许多大型化学工业，几乎都是非催化的。譬如，高温下的窑业、冶金业，通过溶液中的离子反应合成碳酸铵，电化学工业等等；后来才在几种化学工业中应用了催化剂。例如，硫酸生产中二氧化硫的氧化，氨的合成等。但是近代的化学工业，如表 1-1 所示，几乎没有一个重大的化学工业不用催化剂的。

在化学反应中，反应分子中原有的某些化学键，必须发生离解和形成某种新的化学键，这一般是不容易的。也就是说，需要有一定的活化能。但在上述离子、自由基以及形成配合物的反应中，由于其中全部或者部分化学键的离解和形成，只需要较小的活化能，所以反应就能在没有催化剂的情况下进行。反过来说，要是在那些难以发生反应的体系中，除了反应分子之外，加入某种有助于反应分子化学键重排的第三物质，在这种物质的仲介作用之下，反应分子即能发生离子化、自由基化或配位，那末，反应不也就有可能迅速进行了吗？这就是催化剂作用的化学本质。下面举几个例子来说明这个观点。

当氢分子为各种氧化剂，例如，铬(VI)、铁(III)、铈(III)以及碘酸氧化时，Cu(II) 及其配合物是很好的催化剂。现已查明，这个催化作用是按下列方程式表示的机理进行的：



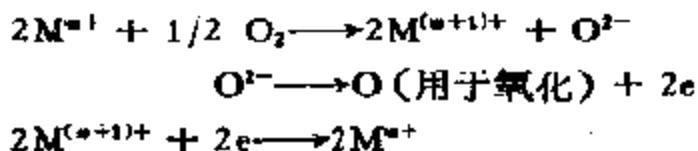
这里，分子氢为铜(II) 异裂是速度控制步骤。对非催化过程，则可用如下的方程式表示：



这个过程是不利的,因为氢分子异裂是吸热过程,活化能估计要超过 146.34 kJ/mol. 比用 Cu(II) 催化的反应大;这时活化能的降低可归结为由于催化剂 Cu(II) 使中间体 H<sup>-</sup> 稳定的关系。其他如加氢催化剂镍、钨等的作用,也认为是由于它们能使氢分子离解为活性氢原子的关系:



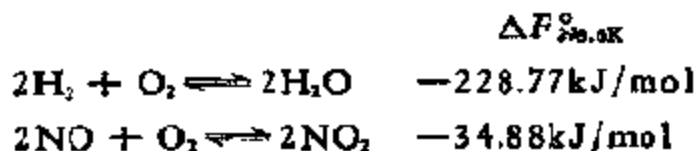
氧化催化剂铂、金属氧化物 (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, NiO, MnO<sub>2</sub>, Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等)以及锰、钴的醋酸盐、环烷酸盐等的催化作用,则可认为是由于它们中的金属原子或离子的原子价发生了变化,使氧分子离子化才有利于反应的:



在由乙烯通过 Wacker 法合成乙醛时,乙烯被认为是由于和催化剂钨配位才获得反应性的,等等。

## 四、催化研究中的方法论

大家知道,当氢和氧两种气体在室温下混合时,尽管这种混合物在热力学上很不稳定,但它们并不发生反应。但当 NO 和 O<sub>2</sub> 混合时,虽自由能降低少得多,却能立刻生成 NO<sub>2</sub>:



这个例子说明,不应把那些在平衡条件下用来确定反应进行得“多远”的热力学量,与那些用来确定反应发生得“多快”的动力学参数混为一谈。这就是说,尽管我们对像上述那样简单的分子已经相

当熟悉，但它们的反应性还是远没有弄清的。因为反应性与动力学参数有关，需要通过研究分子的运动才能解释。直至30年前，催化领域中的这种研究，只局限于动力学研究，这种研究主要只能说明反应物变化的径路，反映反应机理的一个侧面，由于根本不涉及催化剂本身的变化，完全不能为反应物和催化剂之间的作用本质提供任何信息。所以，只能说是一种本征性的（Eigen）研究方法。

40年代开始，一直延续到现在，催化工作者在研究反应动力学的同时，应用了一些物理、物理化学方法，如X线衍射分析、吸附、热差、红外等，分别在静态条件下研究催化剂的物性，并将测得的结果和由动力学研究求得的参数相关联，尽管这种关联目前已不再局限于和催化剂体相、而已转入和催化剂表面特性之间的关联，但是，这种唯象的（Phenomenological）研究方法，只能反映出反应机理的一个侧面，为了解催化剂的作用本质提供一些间接的信息。要想了解催化剂和反应物质之间的作用形式，结构在反应过程中的变化以及怎样经历一个循环，即对真实的反应机理有所了解，就非在动态条件下，也就是说，要在催化剂工作状态下，和动力学研究一起，同时应用研究催化剂的各项技术，也就是用所谓的动态的（Dynamic）研究方法进行研究才能解决。因为只有这样，才能直接观察到分子转化过程中的微观步骤，以及掌握过程中各中间状态的结构信息。

这是不难理解的。譬如，固体催化剂表面上的催化部位，在工作条件下的性质与洁净表面的性质应该是不一样的。在反应条件下，一些反应物、产物、中间体或其他别的物种常常吸附在催化剂表面上，因而对反应部位的性质有相当的影响；同时，吸附种的本质和数量又都能影响到表面的吸附热和电子的供-受性质。在某种情况下，例如，在合金催化剂上，表面上的催化剂组成不仅与本体中的不同，而且能因化学吸附而发生变化。当吸附种在反应过程中发生变化时，催化剂表面的性质也就会相应地变化。例如，当氢和氧在铜催化剂上反应时，可能是通过铜的反复氧化和相继的

还原作用进行的。所以，在反应中，表面既可能是氧化铜、氢氧化铜、也可能是由化学吸附氧或氢氧化物部份覆盖的铜表面，而所有这些表面都与洁净的铜表面明显不同。在这种情况下，在超高真空条件下求得的，例如洁净铜表面的功函数，对催化反应机理可以说几乎毫无关系。

又如，在反应过程中催化剂表面的吸附程度，不能从各别测定反应物和产物的吸附予以估计。吸附的本质和程度不仅取决于表面吸附种之间的相互作用，而且还和速度控制步骤的位置有关，因为反应中间体的化学位主要是由它决定。当活性的化学吸附种通过反应而除去的速度大于脱附速度时，吸附平衡是决不会建立起来的。例如，氨于  $400^{\circ}\text{C}$  在过渡金属催化剂上的分解，如果氨的脱附是速度控制步骤，那末，在反应过程中化学吸附氨的化学位相当于氮气压力  $5 \times 10^{17}\text{atm}$ ，尽管这时氮和氢的压力分别才  $1.33 \times 10^{-5}\text{Pa}$  和  $1.33 \times 10^{-5}\text{Pa}$ ，可见，把从洁净表面上推导或测得的任何一个量引伸到催化剂工作条件下常是没有意义的。某种吸附种的存在并不能保证它就是总反应所经过的反应中间体，最丰富的吸附种也未必和反应中间体有必然的联系，等等。每种吸附种在反应条件下的行为，尤其是对它们的浓度的测定应该与反应机理相关联。

上述固体催化剂的作用在工作条件下不同于静态时的特点，在均相配位和酶催化体系中也获得了充分的实验证明。如众所周知，配合物催化剂的立体构型可以因配体(溶剂)的改变而发生变化，酶在底物作用下可以发生变构作用(诱导契合)等等，都是屡见不鲜的。

还可以举出不少这种根据唯象研究得出不确切结论的例子。要避免这种情况，显然，只有在催化剂工作状态上来研究催化剂的性质，通过这种动态的研究，才能把真实的反应机理按反应途径进行解释；把组成总反应途径的每个基元步骤或简单步骤的速度和在工作状态下催化部位的性质相关联。由这些实验求得的结果，才是讨论催化剂活性和催化部位性质之间相互关系，并进而“设计

催化剂”的真正依据。

近来,一系列原来用于唯象研究的有效工具,诸如,红外、X线衍射,热重-热差、程序升温脱附-红外-等均经改装,能在原位条件下 (in situ) 对催化剂性质作动态研究。另外,一些新的物理技术,诸如 LEED, UPS, XPS, AES 等(见表 1-3-5) 也正为取得被研究表面的动态信息提供广泛的渠道。目前,对许多体系已经实现了“动态行为以动态方式进行研究”的目标。例如, G.A. Somorjai 等人设计的一种联用仪器,可以在同一装置上测定表面结构与吸附态结构后,立刻进行动力学活性和选择性的测定,完了之后,又可重新对反应后的表面吸附种进行鉴定。他们的实验表明,氨合成在  $\alpha$ -Fe(111) 晶面上的活性要比在 (110) 晶面上的大 430 倍,比 (100) 的大 13 倍,工业上氨合成铁催化剂所暴露的晶面主要是 [111]。他们的实验还证明,正庚烷脱氢环化生成甲苯的活性,在平坦的六方晶面(铂)上比在四方晶面上大得多,证实了结构适应和敏感这一基本概念的正确性。D. W. Goodman 等人的同类实验表明,烷烃在 Ni(100) 面上氢解的活性远大于 (111) 面, Ni 催化剂还原温度高之所以使氢解活性下降,就是由于这时出现了 Ni(111) 面的关系。K. Tamaru 等人用  $^{13}\text{C}-^{16}\text{O}$  与  $^{12}\text{C}-^{18}\text{O}$  进行的交换实验指出, CO 在晶体台阶上解离(例如在 Ru(2,  $\bar{1}$ ,  $\bar{1}$ , 2), (2,  $\bar{1}$ ,  $\bar{1}$ , 6) 上)比在平坦晶面上快(例如,在 (0, 0, 0, 1) 上)。为了解 CO + H<sub>2</sub> 合成中 CO 离解是否受另一金属原子对 O 作用的影响,提供了有意义的实验根据,等等。可以相信,这种动态的研究方法,一旦被广泛采用,那时,以动态研究为依据解释催化机理的日子也就为期不远了。

## 第二章 催化反应和催化剂

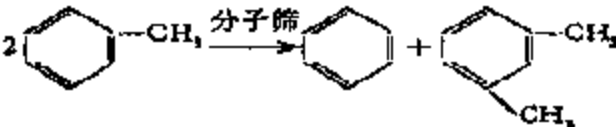
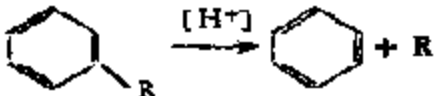
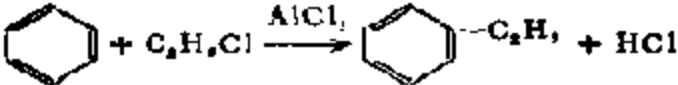
### 一、催化反应和催化剂的分类

#### 1. 催化反应的分类

催化反应通常根据体系中催化剂和反应物的相分类。当催化剂和反应物形成均一的相时，反应称为均相催化反应。催化剂和反应物均为气相时，称为气相均相催化反应，如由  $I_2$ ,  $NO$  等气体分子催化的一些热分解反应。催化剂和反应物均为液体，则称为液相均相催化反应，如由酸、碱催化的加水分解反应。当催化剂和反应物处于不同相时，反应称为多相催化反应。在多相催化反应中，催化剂通常均为固体。由气体反应物和固体催化剂组成的体系称为气-固多相催化反应；这是最常见的并且是最重要的一类反应，如氢的合成，乙烯氧化合成环氧乙烷。反应物是液体，催化剂是固体的反应称为液-固多相催化反应，如在 Ziegler-Natta 催化剂作用下的烯烃聚合反应，油脂的加氢等。

应该指出，上述分类并不是绝对的。譬如，乙烯通过 Wacker 法合成乙醛时，催化剂  $PdCl_2 + CuCl_2$  处于液相，而反应物乙烯是气体，在反应器内形成了气、液两相，但是反应却是在反应物溶于溶剂——水中之后才进行，所以反应仍属于均相催化的。又如，高压聚乙烯是在超高压 ( $>2000atm$ ) 无溶剂的情况下合成的，反应开始时属于超临界状态下的气相均相反应，但当聚合物一旦生成，反应就变成在液体聚合物中进行的无催化剂的液相均相反应了。酶催化反应更具有特点：酶本身成胶体均匀分散在水溶液中（均相），但反应却从反应物在其表面上积聚开始（多相），因此同时具有均相和多相的性质。

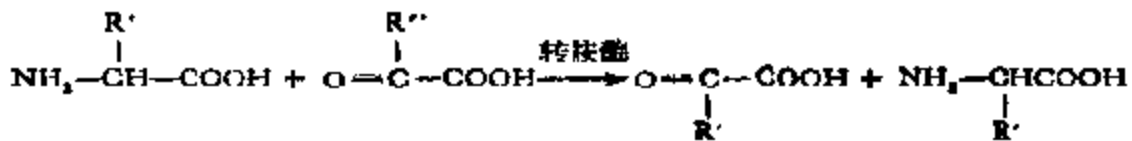
表 2-1 催化

	均、多相 <sup>(1)</sup>
I. 酸-碱反应	1. 歧化: 
	2. 水解: $\text{HO}-(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{[\text{H}^+]}\text{HCOOC}_2\text{H}_5 + 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
	3. 裂解: $\text{高级烃} \xrightarrow[\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3]{\text{分子筛}} \text{低级烃}$ 
	4. 异构: $p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2 \xrightleftharpoons[\text{分子筛}]{} m\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$
	5. 烷基化(水合):  $\text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow[\text{(H}_2\text{SO}_4)]{\text{H}_3\text{PO}_4} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2 \end{matrix} \text{CHOH}$
II. 氧化还原反应	6. 氧化还原: a. 加氢脱氢: $\text{C}_6\text{H}_6 + 3\text{H}_2 \xrightarrow{\text{Ni}} \text{C}_6\text{H}_{12}$ $\text{C}_6\text{H}_6 \xrightarrow{\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3} \text{C}_6\text{H}_6 + \text{H}_2$ b. 氧化还原: $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{O}_2 \xrightarrow[\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{MoO}_3]{\text{Cu}_2\text{O}} \text{CH}_2=\text{CHCHO} + \text{H}_2\text{O}$

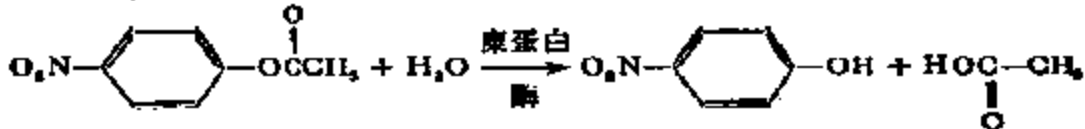
## 反应分类

### 酶<sup>[1]</sup>

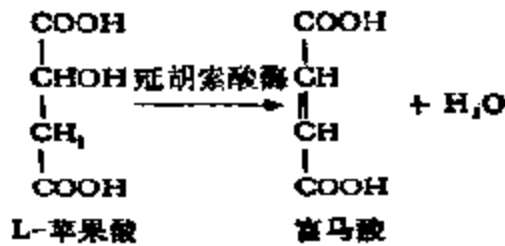
#### 1. 转移酶:



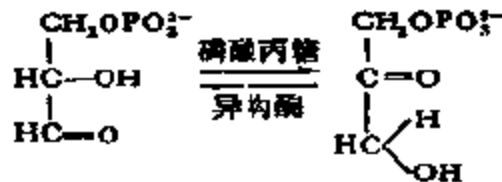
#### 2. 水解酶:



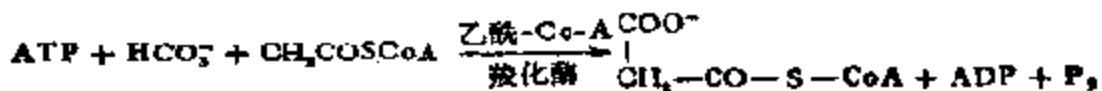
#### 3. 裂解酶:



#### 4. 异构酶:

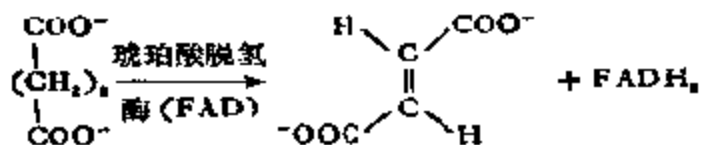


#### 5. 连接酶(合成酶):

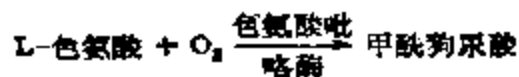


#### 6. 氧化还原酶:

##### a. 脱氢酶:



##### b. 氧化还原酶:





由固体催化剂催化的多相催化反应与均相催化和酶催化反应相比,有其一定的特殊性,这主要是由于反应在固体表面上进行的关系;如众所周知,无论在均相、还是在酶催化的反应中,催化剂本身不管怎样复杂(酶),但均以分子的形式存在于体系之中,而固体催化剂则不然,属于聚集体,有其一定的复杂性。尽管如此,但就反应物与催化剂之间的作用本质而言,还是相同的。从这一点出发,催化反应和非催化反应一样,也可以根据反应中反应分子之间电子传递的情况进行分类:凡是在反应中发生电子对转移的称为酸-碱反应,而只有一个电子转移(不管以后可能发生多个电子转移)的称为氧化-还原反应。据此,一些常见的催化反应可分类如表 2-1 所示。

在许多实际的催化体系中,往往能同时发生上述两类反应。例如,汽油的重整,就是在重整催化剂( $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ )作用下能同时发生上述两类反应的典型例子。目前,在许多复杂的反应中,例如,在前述由丙烯氨氧化合成丙烯腈中,为了提高丙烯腈的收率,制成了一系列所谓“多功能催化剂”,它们在使用中,都同时具有催化几个反应的功能。

## 2. 催化剂的组成

一些有实际用途的催化剂,不管是多相的,还是均相的,总是由多种成份组成;由单一物质组成的催化剂为数不多。根据各组份在催化剂中的作用,可分别定义为:

(1) 主催化剂:这是起催化作用的根本性物质。例如,在合成氨催化剂中,无论有无  $\text{K}_2\text{O}$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,金属铁总是有催化活性的,只是活性稍低,寿命稍短而已。相反,如果催化剂中没有铁,催化剂就一点活性也没有。因此,铁在合成氨催化剂中是主催化剂。

(2) 共催化剂:能和主催化剂同时起催化作用的组份。例如,脱氢催化剂  $\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ ,单独的  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  就有较好的活性,而单独的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  活性则很小,因此, $\text{Cr}_2\text{O}_3$  是主催化剂。但在  $\text{MoO}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$  型脱氢催化剂中,单独的  $\text{MoO}_3$  和  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  都只有很小的

活性，但把两者组合起来，却可制成活性很高的催化剂，所以  $\text{MoO}_3$  和  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  互为共催化剂。石油裂解用  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  固体酸催化剂具有与此类似的性质，单独使用  $\text{SiO}_2$  或  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  时，它们的活性都很小。

(3) 助催化剂：这是催化剂中具有提高主催化剂的活性、选择性，改善催化剂的耐热性、抗毒性、机械强度和寿命等性能的组分。简言之，在催化剂中只要添加少量助催化剂，即可明显达到改进催化剂催化性能的目的。助催化剂通常可区分为：

a) 结构助催化剂：能使催化活性物质粒度变小、表面积增大，防止或延缓可因烧结而降低活性等。

b) 电子助催化剂：由于合金化使空  $d$  轨道发生变化，像双合成氨催化剂 ( $\text{Fe-K}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3$ ) 中的  $\text{K}_2\text{O}$  那样，使  $\text{Fe}$  的费密能级发生变化，通过改变主催化剂的电子结构提高活性和选择性。

c) 晶格缺陷助催化剂：使活性物质晶面的原子排列无序化，通过增大晶格缺陷浓度提高活性。

d) 扩散助催化剂：用于工业生产的固定床催化剂，通常都加工成球状或柱状，这样，催化剂的有效利用率将显著下降。为了增大催化剂体相中的孔，使细孔内的扩散过程不致成为速度控制步骤，往往加入一些在焙烧时可以分解的有机物或硝酸盐，使催化剂保持一定孔性。

表 2-2 若干典型催化剂的组成

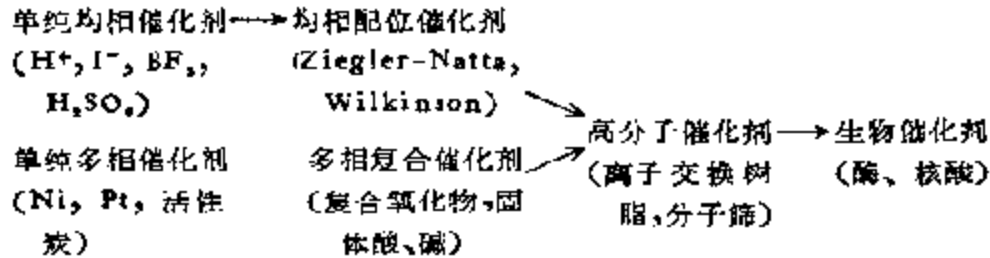
催化剂	主(共)催化剂	助催化剂	载体
合成氨	铁 ( $\text{Fe}$ )	$\text{K}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3$	—
硫酸	$\text{V}_2\text{O}_5$	$\text{K}_2\text{SO}_4$	硅藻土
乙烯氧化	$\text{Ag}$	—	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
脱氢	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Cr}_2\text{O}_3 \\ \text{MoO}_3(\text{Al}_2\text{O}_3) \end{array} \right.$	$(\text{Al}_2\text{O}_3)$	$\text{Al}_2\text{O}_3$ $(\text{Al}_2\text{O}_3)$
加氢	$\text{Ni}$	—	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
Ziegler-Natta	$\text{TiCl}_3$	$\text{AlR}_3$	—
Wacker 法	$\text{PdCl}_2$	$\text{CuCl}_2$	—

(4) 载体：这是固体催化剂所特有的组分。它可以起增大表面积，提高耐热性和机械强度的作用，有时还能担当共催化剂和助催化剂的角色。与助催化剂不同之处，一般是载体在催化剂中的含量大于助催化剂的。

若干典型催化剂的组成示于表 2-2 中。

### 3. 催化剂的分类

从理论上讲，任何物质，无论是气体、液体，还是固体，均可作为催化剂。从催化剂的聚集状态看，它可以是最简单的单质，如氢离子、卤素离子、到复杂的高分子，如酶、核酸等：



这里可以看出，除了以单纯物质作为催化剂时，已不再有均相和多相之分了。而且，聚集状态的复杂化，催化剂的催化性能，例如，选择性、产物结构的立体选择性等均有明显改善；这可从酶的催化作用得到明确的认识。现在，合成单纯催化剂的时代已经过去，许多有实际意义的催化剂无一不是成复杂聚集体的，也同样反映了这种情况。

根据催化剂的聚集状态，将催化剂分成固体、液体和气体，并不能反映出催化剂的作用本质和内在联系。显然，最合理的分类是把催化剂的作用机理和反应中化学键的本质以及和元素周期律相联系。下面是以此为依据的对催化剂的分类。

(1) 根据化学键的分类：催化反应和普通化学反应一样，都应按一定的化学机理进行。不言而喻，所有形式的化学键及化学反应也都可能在催化反应中出现。表 2-3 列出了根据化学键类型对催化反应和催化剂的分类。从这里同样可以看到，所谓催化剂的多功能性，实质上反映反应中可以同时形成多种化学键。例如，

表 2-3 根据化学键类型,催化反应和催化剂的分类

化学键类型	催化剂举例	反应类别
金属键 等极键	过渡金属; 活性炭 BPO, AIBN 等引发剂 燃烧过程中形成的自由基	自由基反应
离子键	MnO <sub>2</sub> , 硝酸锰, 尖晶石	氧化还原反应
配位键	BF <sub>3</sub> , AlCl <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	酸、碱反应(配合物形成反应)
金属键	Ziegler-Natta, Wacker 法 Ni, Pt, 活性炭	金属键反应

在 Wacker 法中, 催化剂 PdCl<sub>2</sub> 在反应时除了和 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 形成  $\pi$  配合物之外, 还通过氧化还原作用自己被还原成了金属。

(2) 按元素周期律分类: 元素周期律将元素分为主族和过渡元素。主族元素的单质由于只具有不大的电负性, 反应性较大, 故本身很少被用作催化剂的, 它们的化合物几乎不具备氧化还原的催化性质, 相反, 却具有酸-碱催化作用。过渡元素具有易转移的电子(*d* 或 *f* 电子), 因此, 很容易发生电子的传递过程; 所以这类元素的单质(金属)以及离子(氧化物、硫化物、卤化物及其他配合物)都具有较好的氧化还原的催化性能, 同时, 它们的离子有时还具有酸-碱催化性能。根据这些基本性能, 不管反应是均相的还是

表 2-4 催化剂按周期律的分类

元素类别	存在状态	催化剂举例	反应类别
主族元素	单质	强阳性, Na 强阴性, I <sub>2</sub> , Cl <sub>2</sub> 中性, 活性炭	供电子体 (D) 受电子体 (A) 电子供受体 (D-A)
	化合物	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , AlCl <sub>3</sub> , BF <sub>3</sub>	酸碱反应
	含氧酸	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	酸碱反应
过渡元素	单质	Ni, Pt, ...	氧化还原反应
	离子	Ni <sup>2+</sup> , V <sup>3+</sup> , ...	氧化还原反应 酸-碱


多相的,可以把具有催化性能的物质分类成表 2-4 所示。当然,这种分类也不是绝对的。

## 二、催化剂在化学反应中的作用

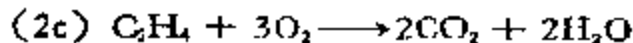
### 1. 广义的催化剂定义

催化剂在化学反应中的作用可以通过分析催化剂在表 2-5 中所列三个众所周知的反应中的作用得出明确的概念。反应(1)表

表 2-5 催化反应的例子

反应	反应体系	生成物体系	温度 ℃	压力 atm	相	催化剂
1	$1/2N_2 + 3/2H_2$	$NH_3$	450	400	气-固	Fe-K <sub>2</sub> O-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
2a	$C_2H_4 + 1/2O_2$	$CH_3CHO$	~270	常压	液	PdCl <sub>2</sub> -CuCl <sub>2</sub>
2b	$C_2H_4 + 1/2O_2$	$CH_2-CH_2$ 	250	常压	气-固	Ag/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
3a	$nC_2H_4$	$\leftarrow C_2H_4 \rightarrow$	150-180	~2000	气	O <sub>2</sub> , 过氧化物
3b	$nC_2H_4$	$\leftarrow C_2H_4 \rightarrow$	150-180	30	气-液-固	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MoO <sub>3</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
3c	$nC_2H_4$	$\leftarrow C_2H_4 \rightarrow$	60-80	常压	气-液-固	Ziegler-Natta 型

明催化剂铁可以促进氮的合成;这里,催化剂起着“提高反应速度”的作用。反应(2)是原料体系相同,而催化剂不同时得到不同产物的例子。乙醛和环氧乙烷是异构体,由(2a)和(2b)可见,这里的选择性是非常好的,这是一个极限的例子。这个例子说明,催化剂能“控制对异构体的选择性”。但是在反应(2b)中,还可以同时发生完全燃烧的反应,即:



例如,如果使用镍催化剂,那末,在与(2b)相同的条件下,即有反应(2c)发生;在许多催化剂中,只有银催化剂才能相应地抑制反应(2c)的深度。由反应(2b)生成的环氧乙烷,对乙烯的收率约为70%,这时,银催化剂显然起到了“控制反应选择性”的作用。

反应 3(a)–(c) 的原料均为乙烯, 而产物又都是聚乙烯, 但产物的立体规整性则不同, 规整度由 a) → c) 增大, 同时, 熔点也逐渐升高。在这种情况下, 催化剂具有“控制产物立体规整性”的作用。

在以上列举的反应中, 催化剂在化学反应方程中并不出现, 同时, 产物中也不含催化剂, 这似乎表明催化剂是不参与反应的物质。另外, 在大多数催化反应中, 催化剂用量相当少, 而且, 在多相催化的情况下, 催化剂的寿命一般很长; 而均相催化剂大多又能回收。根据这些情况, 催化剂自然已不能再像 W. Ostwald 所定义的那样简单了, 曾有人把它定义为“自身在化学反应方程中并不出现, 却可以控制反应的速度、选择性、产物立体规整性的物质”这个定义当然也不是完美无缺的, 譬如, 催化剂用量并不一定非限于少量不可。例如, 在介质为液体的均相酸、碱催化反应中, 溶剂本身(通常要比反应物的量大得多)也具有“催化剂效应”。另外, 根据所述催化剂的定义, 催化剂在反应中依然不承受任何变化, 事实上也并非如此。根据用现代实验方法检测出的多种反应的中间产物, 已经可以确信, 催化剂是反应的积极参与者, 它和反应物之间有着相互的作用, 不过在反应过程中, 催化剂不断反应-再生, 循环不已, 而本身变化十分缓慢而已。除此之外, 还有另一些问题值得指出: 那就是, 例如, 使用于反应 3a–c) 的聚合催化剂, 它们在反应过程中和反应产物——聚合物包合在一起, 反应完了之后, 就无法从产物中取走。反应 3a) 中的过氧化物, 在用作自由基聚合的催化剂时, 寿命相当短暂, 通常被称作“引发剂”, 有别于上述催化剂的定义。

## 2 催化剂的选择性

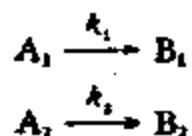
选择性是催化剂的一项重要性质。譬如, 在乙烯聚合反应中, 如果原料乙烯中含有微量乙炔(例如, 10ppm), 那么, 所得聚合物中就会含有少量双键, 生成有色的杂质聚合物, 使产品质量明显下降。除去乙炔的最好方法就是把活性的叁键进行选择加氢。但

是,在一般情况下加氢时,往往会有部分乙烯的双键也被氢化。所以,要把叁键加氢,而同时又不涉及双键,那就需用高选择性的催化剂。目前,工业上已有一种这样的催化剂——Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,可以取代常用的铂和镍催化剂,解决了从乙烯中除去杂质乙炔的问题。不言而喻,对任何一种工业催化剂来说,都要求具有最高的选择性。

### (1) 选择因子

根据反应类型,表示催化剂选择性的选择因子的表示式是不同的。通常均用 A. Wheel 的分类法来说明<sup>[1]</sup>。

第 1 种选择性: 如果二种物质 A<sub>1</sub> 和 A<sub>2</sub> 的混合物,同时经由同一种催化剂通过,分别生成产物 B<sub>1</sub> 和 B<sub>2</sub>,例如,不同烯烃在氧化物催化剂上的氧化,这种通常被称为竞争反应的反应式可记作:



速度方程式可写成:

$$\begin{aligned} d[B_1]/dt &= k_1[A_1] \\ d[B_2]/dt &= k_2[A_2] \end{aligned}$$

如果令 A<sub>1</sub> 和 A<sub>2</sub> 的起始浓度各为 [A<sub>1</sub>]<sub>0</sub> 和 [A<sub>2</sub>]<sub>0</sub>, B<sub>1</sub> 和 B<sub>2</sub> 的起始浓度为零,那么,

$$\begin{aligned} [B_1] &= [A_1]_0(1 - e^{-k_1 t}) \\ [B_2] &= [A_2]_0(1 - e^{-k_2 t}) \end{aligned}$$

转化率 q<sub>1</sub> 和 q<sub>2</sub> 应为:

$$q_1 = [B_1]/[A_1]_0 = 1 - e^{-k_1 t} \quad (2-1)$$

$$q_2 = [B_2]/[A_2]_0 = 1 - e^{-k_2 t} \quad (2-2)$$

作为选择性的尺度,选择因子 σ 为:

$$\sigma = k_1/k_2 \quad (2-3)$$

由 (2-1) 和 (2-2) 消去 k<sub>1</sub> 和 k<sub>2</sub>, 可得:

$$q_1 = 1 - (1 - q_2)^\sigma \quad (2-4)$$

这里,由式(2-3)  $\sigma$  的表示式,于  $0 \leq \sigma \leq \infty$  时,可得另一种选择因子的表示式:

$$S = \frac{\sigma}{1 + \sigma}; \quad 0 \leq S \leq 1 \quad (2-5)$$

在实验中,通过改变接触时间,由求得的  $q_1$  和  $q_2$ ,以  $\log(1 - q_1)$  对  $\log(1 - q_2)$  作图,从斜率可得  $\sigma$ 。在  $\sigma$  为不同值时,  $q_1$  和  $q_2$  随反应时间的变化可表示成图 2-1 的曲线。由图可见,当  $\sigma \gg 1$  时,尽管反应 1 的选择性很高,但如果接触时间较长,  $q_2$  还是可以很大的 ( $q_2 \rightarrow 1$ ),表明在这种情况下还是得不到很好的选择性。所以,  $\sigma$  值应有一定的限制。这可以根据反应体系分离的难易,产品和原料的价格,以及反应器的生产能力等因素来考虑,选择出一个对  $q_1$  和对  $q_2$  都适宜的值。

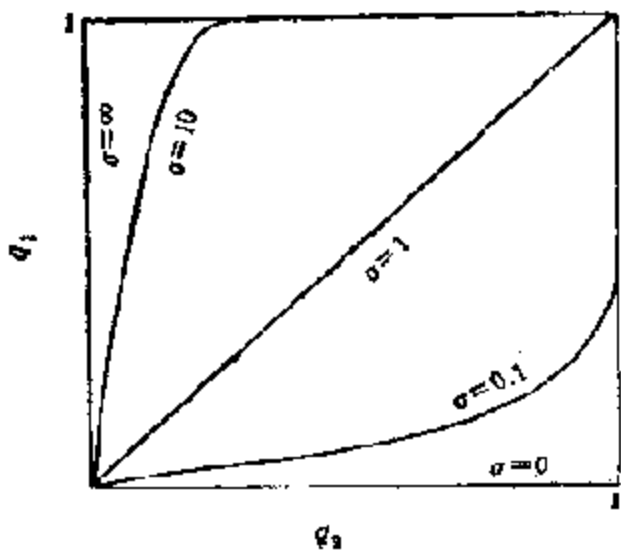


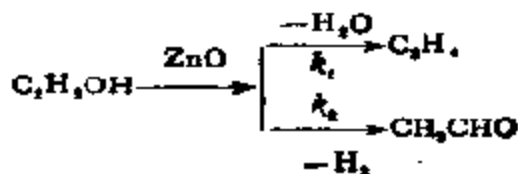
图 2-1 第 I 种选择性的表示图

第 II 种选择性: 这里指的是只有一种原料,但是有不同的反应方向,典型的形式为:

这里指的是只有一种原料,但是有不同的反应方向,典型的形式为:

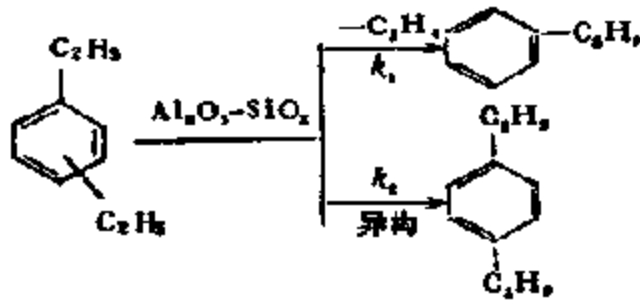


实例如乙醇在一种氧化物催化剂上的脱水和脱氢:



二乙苯的脱烷基和异构化。





假定对原料为一级反应, 反应速度式应为:

$$\frac{d[B_1]}{dt} = k_1[A]; \quad \frac{d[B_2]}{dt} = k_2[A]$$

由此,

$$d[B_1]/d[B_2] = k_1/k_2 = \sigma$$

因此,

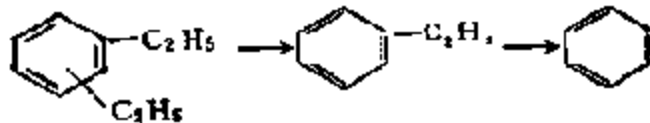
$$[B_1]/[B_2] = q_1/q_2 = \sigma \quad (2-6)$$

即生成物的比就等于选择因子  $\sigma$ 。

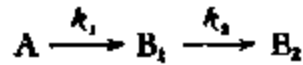
第 III 种选择性: 乙炔加氢



以及二乙苯的接触分解:



均为连串反应:



的实例, 这类反应的反应速度式应为:

$$-d[A]/dt = k_1[A]$$

$$\frac{d[B_1]}{dt} = k_1[A] - k_2[B_1]$$

$$\frac{d[B_2]}{dt} = k_2[B_1]$$

如 A 的起始浓度为  $[A]_0$ , 那么,

$$[A]_0 = [A] + [B_1] + [B_2]$$

由上述速度方程式，可以由 A 的转化率  $q_A = \frac{[A]_0 - [A]}{[A]_0}$  和  $\sigma$  求得  $B_1$  的收率  $q_1$  为：

$$q_1 = \frac{[B_1]}{[A]_0} = \frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_2 t} - e^{-k_1 t})$$

$$= \frac{\sigma}{\sigma - 1} (1 - q_A) \{ (1 - q_A)^{(1-\sigma)/\sigma} - 1 \} \quad (2-7)$$

在这类反应中，只要有足够的时间，最后 A 都将转化成  $B_1$ 。一般地说，可以希望得到最大的  $q_1$  值。如以  $q_1$  和  $B_2$  的收率  $q_2$  作图，即可得如图 2-2 所示的曲线，可见， $q_1$  在某一  $q_2$  值之下有一最大值。

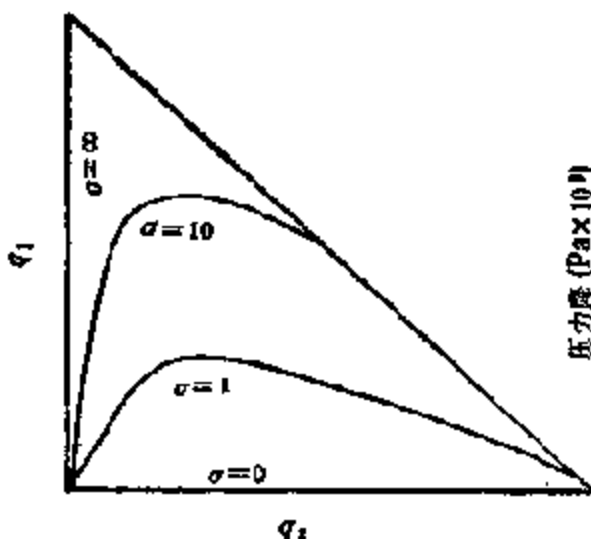


图 2-2 第 III 种选择性的表示图

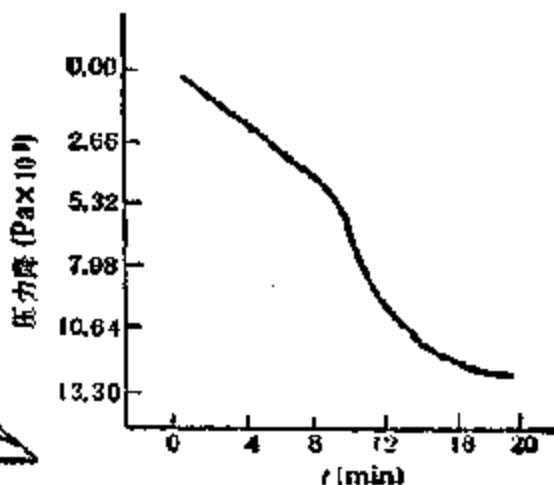


图 2-3 乙炔的加氢反应<sup>[19]</sup>，催化剂： $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ； $20^\circ\text{C}$ ，起始压力： $P_{\text{C}_2\text{H}_2} = 6.7 \times 10^5 \text{Pa}$ ， $P_{\text{H}_2} = 20.0 \times 10^5 \text{Pa}$

乙炔在  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂上加氢时的选择性很高， $S > 0.95$ 。只要乙炔尚有微量存在，乙烯就不能加氢。其中之一例如图 2-3 所示。这里，直线部分表示只有乙炔加氢，只有当乙炔已全部转化成乙烯，乙烯才开始和氢反应（曲线部份）。

## (2) 选择性析疑

在同一个反应中，之所以有不同的选择性可能有以下三个原因：

第一个原因是由于反应机理不同。这可称之为机理选择性。其典型例子就是上述第 II 种反应。例如，在间二乙苯脱烷基和异构的反应中，反应一开始，原料有可能先和质子酸形成质子化的烷基苯中间化合物，尔后由于存在着两种反应机理的关系，使同一种中间化合物按两种途径进行反应，生成两种不同的产物，乙苯和对二乙苯。

第二个原因是热力学上的，可以称为热力学选择性。I 型和 III 型反应均可包括在这类选择性之中。例如，在 III 型反应中，如图 2-3 所示，乙烯的加氢速度大于乙炔的，即  $k_2 > k_1$ ，但当乙烯和乙炔混合在一起进行加氢时，前者反而慢于后者，这就是由于乙炔在活性中心上的吸附作用，在热力学上优于乙烯，使乙烯在所述条件下完全不能吸附的关系，这样，就得到了对乙炔有较好选择性的结果。在 I 型反应中，吸附强的烯烃，反应速度也较大。

第三个原因是由于催化剂的孔结构引起的。当反应物在催化剂孔内的扩散过程为控制步骤时，速度常数应同时包括反应分子的扩散项，一般可表示成  $\sqrt{kD}$ 。这里  $k$  为非扩散控制过程时的速度常数， $D$  为反应物在孔内的扩散系数。把这一关系代入式 (2-3)，可得：

$$\sigma = \sqrt{\left(\frac{k_1}{k_2}\right)\left(\frac{D_1}{D_2}\right)} \quad (2-8)$$

这里  $D_1$ 、 $D_2$  分别为反应物  $A_1$  和  $A_2$  的扩散系数，当  $D_1 \sim D_2$ ，得  $\sigma = \sqrt{k_1/k_2}$ 。当  $k_1 > k_2$  时， $\sigma$  值要比由式 (2-3) 求得的小得多。为了要使  $\sigma$  变大，显然，就必须变更反应物在孔中的扩散系数，即改变  $D_1/D_2$ 。为了达到这个目的，可以变更催化剂的孔径，以及催化剂的颗粒大小。这种情况，在 III 型反应中是屡见不鲜的，具有重要的意义。但在例如 II 型的反应中，由于是同一种原料，当它在孔内的扩散是控制步骤时，对  $\sigma$  也就不会显示出孔效应了。

### 3. 催化剂的动态性质

上述有关催化剂的定义，主要是根据催化剂的化学本质概括

出来的,这对任何一种催化剂——均相、多相、酶都是真实的。但从催化剂实际应用的角度看,还须要强调一下以下一些特点:

a) 用量少 使反应物或底物全部转化成产物所需催化剂量只占反应物的极少部份。以酶为例,细胞中酶的浓度很少超过  $10^{-3}\text{mol/l}$  的,通常比这个浓度还要低几个数量级;但是底物的浓度可以高达  $10^{-4}$  至  $10^{-1}\text{mol/l}$ 。

b) 不为反应所改变 这个说法可由痕量催化剂即能起催化作用这点逻辑地得出,为了达到这点,催化剂在使一个底物分子转化成产物后必须立刻再生,或转换 (Turn Over),以便再使另一个底物分子转化成产物。现在知道,每个酶分子每分钟可以转化少至 20 或多至  $3 \times 10^6$  个底物分子。

c) 不能影响可逆化学平衡,只能提高到达平衡的速度 催化剂的这一性质常常可用热力学量定量地表示出来。根据热力学第二定律,任何非平衡体系能自发地转化成平衡状态。如果一个化学反应自发地走向平衡,并和一个使之返回的力相对抗,那么,这个反应即能做出有用功,这在热力学上称为反应的自由能变化,通常以  $\Delta F$  或  $\Delta G$  表示。体系一旦到达平衡,就不能再做有用功,这时有用的自由能等于零。所以,反应过程中自由能的变化可以用来从热力学角度说明催化剂为什么能加速反应的问题。在非催化的、化学催化的以及酶催化的反应过程中,自由能的变化可以在反应坐标图上用曲线表示出来(图 2-4)。由图 2-4 可见,反应物或底物以及产物的自由能函是固定的;它们在图上的位置和有、无催化剂以及催化剂的本质无关。反应时放出的能量被定义为  $\Delta F$ ,同时,能量对自发反应来说常常是负的。其实,即使是放热反应,反应也并不总能迅速发生。在反应能够发生之前,体系还需要一部分附加能量,把反应物活化到过渡状态或者活化复合物的能级;所谓过渡态或者活化复合物乃是一种寿命短,不稳定的物种,其结构介于反应物和产物之间。化学家常常以热的形式把能量导入反应物以引发反应。这种用以引发反应的附加能量就是活化自由能  $\Delta F^*$ ,它可以从由实验求得反应速度的倒函数算出(见

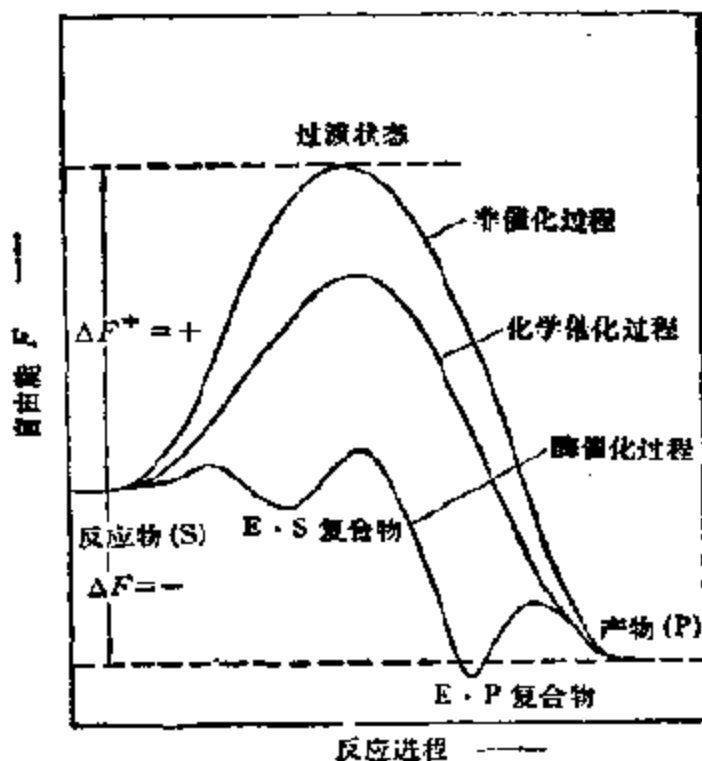


图 2-4 理想的非催化、化学催化以及酶催化反应的反应坐标图

下节), 反应速度愈慢,  $\Delta F^*$  愈大, 反之亦然。非催化反应有一个相对大的  $\Delta F^*$  值, 化学催化反应能以比非催化反应快的速度进行, 同时,  $\Delta F^*$  也较小。酶催化反应则比非催化和化学催化反应进行得都快, 所以  $\Delta F^*$  值最小。

化学和酶催化剂通过改变反应机理起着降低活化自由能  $\Delta F^*$  的作用, 换言之, 催化剂能在反应物(或底物)和产物的反应途径上改变中间化合物的本质。正如将要在下面见到的, 酶不仅能在反应前与底物形成一种 (E·S) 复合物, 并且尚能产生酶和产物的 (E·P) 复合物。酶-底物以及酶-产物复合物的自由能能级远远低于非催化反应的过渡态的, 而且都是亚稳的。在理想的酶催化反应中形成的中间化合物的位置示于反应坐标图上。在非催化反应中, 反应物要越过一个自由能的峰才能落入产物谷中, 而在化学和酶催化反应中, 反应物则可取捷径例如, 经由山脚到达产物。

d) 对所催化的反应以及底物的结构常常是专一的 为了说

明这点,可以举酸(氢离子)为例。它是许多反应的化学催化剂,可以催化各种结构的酯、酰胺、苷的水解作用。溶菌酶却只能使某一给定结构的苷水解,但速度却要比酸快很多。1894年 E. Fisher注意到了这种专一性,认为这是由于底物和酶在结构上有互补性的关系,即底物可以像锁和钥匙那样被固定在酶的表面上。当然,这种机理今天已不再成立,因为根据这个机理,酶和底物都应该是刚性的。尽管这样,这个机理在了解酶催化反应的机理时还有一定实际意义,因为它直接导出了“活性部位”的概念,把它定义为酶表面上对催化作用有直接影响的区域。现在这种概念已为整个催化领域广泛承认。

e) 要求有严格的操作条件 例如,化学催化剂常常需要在苛刻的条件下: 高温、高压、高催化剂浓度才能催化反应;相反,酶通常在温度 10 至 50℃ 的范围内、pH 值接近中性的条件下,即在维持有机生命的条件下就能发生作用。可见,在催化反应中,由于催化剂本质的不同,要求有不同的操作条件。

### 三、催化反应的热力学

化学和酶催化反应和普通化学反应一样,都是受反应物转化为产物过程中的能量变化控制的,无论是发生反应的可能性还是发生反应时的速度均为能量变化的函数。热力学这门科学是描述物理和化学过程中能量变化的定律。这一学科的主要概念可用二个统一的原理表达,即热力学第一和第二定律。这些定律既用来描述化学反应的速度,又能在能量考虑的基础上给出反应最终的平衡状态。下面对催化反应热力学的介绍尽管不是完整的,但已可包括最重要的特点。

#### 1. 热力学第一定律

众所周知,能量的转换是在空间范围内进行的,热力学把在一定空间范围内的物体称为体系,体系以外的部分称为环境;但后者

通常是指与体系有相互影响的有限部分的物质。如果物质以及以热或功表示的能量可以通过边界，那么，这样的体系就是敞开的。如果物质不能通过边界，而能量可以通过，那么，体系就是封闭的。如果体系和环境之间既无物质交换，又无能量交换，那么，体系就是孤立体系；严格说来，自然界是不存在绝对的孤立体系的。

热力学第一定律，即能量守恒和转化定律说明，能量有各种形式，能够从一种形式转化为另一种形式，从一个物体传递给另一个物体，但在转化和传递中，能量的总量总保持不变。如果反应开始时体系的总能量是  $E_1$ ，终了时增加到  $E_2$ ，那么，体系的能量变化  $\Delta E$  为：

$$\Delta E = E_2 - E_1 \quad (2-9)$$

体系增加的能量  $\Delta E$ ，恰好和环境损失的能量相当。

如果体系从环境接受的能量是热，那么，还可以作功，像气体受膨胀那样。所以，体系的能量变化  $\Delta E$ ，必须同时反映出体系吸收的热和膨胀所作的功。体系能量的这种变化可表示为：

$$\Delta E = Q - W \text{ 或 } Q = \Delta E + W \quad (2-10)$$

这里  $Q$  是体系吸收的热能， $W$  则为体系所作的功。通常，当热是被体系吸收的，那么， $Q$  就是正值，当热是损失的， $Q$  就是负值；相反，当对体系作功时， $W$  值是负的，而当体系对环境作功时， $W$  值就是正的。这里要着重指出的是体系能量的变化  $\Delta E$  仅和始态及终态有关，和转换过程中所取途径无关。

大多数化学和酶催化反应都在常压下进行。在这一条件下操作的体系，从环境吸收热量时 ( $+Q$ ) 将伴随体积的增加，换言之，体系将完成功 ( $+W$ )。在常压  $P$ ，体积增加所作的功为：

$$W = P\Delta V \quad (2-11)$$

这里， $\Delta V$  为始态和终态时的体积差。将方程 (2-11) 代入方程 (2-10)，将得：

$$Q = \Delta E + P\Delta V \quad (2-12)$$

对在常压下操作的体系，热量  $Q$  的变化可以用  $\Delta H$  表示。符号  $H$  被定义为热焓或体系的总热容量， $\Delta H$  就是热焓的变化，或始态和

终态热容量的差。因此,对常压下操作的体系,方程(2-12)可改写成

$$\Delta H = \Delta E + P\Delta V \quad (2-13)$$

$\Delta E$  和  $P\Delta V$  对描述许多化学反应十分重要,但对发生在水溶液中的反应却并不通用,因为这样的反应没有明显的体积变化, $P\Delta V$  接近于零, $\Delta H$  近似地等于  $\Delta E$ 。所以,对在水溶液中进行的所有反应,可以用热函的变化  $\Delta H$  来描述总能量的变化,而这个量是可以测定,并且是通用的。

## 2. 热力学第二定律

热力学第二定律认为:所有体系都能自发地移向平衡状态,要使平衡状态发生位移就必须消耗一定的由别的体系提供的能量。这可以用几个简单的例子来说明:水总是力求向下流至最低可能的水平面——海洋,但只有借助消耗太阳辐射能才能重新蒸发返回山上。钟表可以行走,但只有通过输入机械功才能重新开上发条等等。广义地说,第二定律指明了宇宙运动的方向,说明在所有过程中,总有一部分能量变得在进一步过程中不能作功,即一部分热函,或者体系的热容量  $\Delta H$  不再能完成有用功。因为在大多数情况下,它已使体系中分子的随机运动有了增加,根据定义:

$$Q' = T\Delta S \quad (2-14)$$

这里  $Q'$  为失去作功能力的总能量, $T$  为绝对温度, $S$  称为熵,是一定温度下体系随机性或无序性的尺度。方程(2-14)可以用来度量分子随机运动的速度。将方程(2-14)重排,这样,任意过程中体系的熵变可表示为:

$$\Delta S = Q'/T \quad (2-15)$$

$\Delta S$  为体系始态和终态的熵的差值。

第二定律用数字语言可表示为:一个自发过程,体系和环境的熵的总和必须是增加的,即:

$$\Delta S_{\text{体系}} + \Delta S_{\text{环境}} > 0 \quad (2-16)$$

这里要注意的是,在给定体系中发生自发反应时,熵也可以同时减



少，但是，体系中熵的这种减少可以大大为环境的熵的增加所抵销。如果在体系和环境之间没有能量交换，也就是说，体系是孤立的，那么，体系内发生自发反应时，则总是和熵的增加联系在一起。

从实用观点讲，熵并不能作为决定过程能否自发发生的判据，并且，它也不容易测定。为了回避这一困难，J. W. Gibbs 引出了自由能  $F$  (或用  $G$ ) 这个概念，后者对决定过程能否自发进行相当有用。基本原理是：热函是可以自由作功的能量  $F$  和不能自由作功的能量  $TS$  的和，即：

$$H = F + TS \quad (2-17)$$

在体系内的任何变化中， $\Delta H$ ， $\Delta F$  和  $\Delta S$  分别表示始态和终态之间的热函、自由能和熵的变化，因此，对任何过程，自由能关系方程 (2-17) 可表示为：

$$\Delta H = \Delta F + T\Delta S \quad (2-18)$$

对在孤立体系中发生的过程，由于体系的热容量没有发生净变化，也就是说， $\Delta H = 0$ ，因此，

$$\Delta F = -T\Delta S \quad (2-19)$$

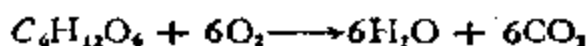
前面已往说过，对能自发发生的反应，体系以及环境的熵的净变化必须是正的(方程 2-16)；这一要求对孤立体系同样正确。所以，根据方程 (2-19)，对体系及其环境，或者对恒温下的孤立体系，自发反应可以用正的  $\Delta S$  和负的  $\Delta F$  值来表征。

### 3. 反应物和产物的热力学参数差的计算

为了了解催化剂是怎样影响化学反应的，须要知道反应物、过渡状态以及产物的能级，这一点已在反应坐标图中反映出来。尽管热函、自由能以及熵的绝对值难以测定，但测定反应径路中各点间这些物理量的变化还是可能的。目前，既有能用来测定反应物和产物之间的热力学参数差  $\Delta H$ ， $\Delta F$  和  $\Delta S$  的实验方法，也有计算热力学活化参数  $\Delta H^*$ ， $\Delta F^*$  和  $\Delta S^*$  的方法。

(1)  $\Delta H$  不可逆反应中反应物和产物之间的热函差可用量

热法测定,例如,葡萄糖能和氧反应生成二氧化碳和水:



热函值用 kJ/mol 表示。对葡萄糖氧化,热函的变化  $\Delta H$  为  $-2817.7\text{kJ/mol}$ 。

因为反应的热函变化  $\Delta H$  以及其他热力学参数的定量值均随条件而变,所以,最好在标准条件下测定这些值。在标准条件下各种参数的变化可表示成  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta F^\circ$  和  $\Delta S^\circ$ 。它们表示当反应物处于标准状态时所能观察到的变化。对溶液中的物质,标准状态是指  $25^\circ\text{C}$  和  $1\text{mol/l}$  浓度(或者更严格些说成活度)

可逆反应的标准热函变化  $\Delta H^\circ$  可从该反应在不同温度下的平衡常数算得。以温度为函数的平衡常数的变化与反应的标准热函  $\Delta H^\circ$  之间的变化可用 Van't Hoff 方程表示。

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \quad (2-20)$$

这里  $R$  为气体常数 ( $3.314\text{J/mol} \cdot \text{K}$ )。该方程积分时可得:

$$\ln K = c - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (2-21)$$

或

$$\log K = \frac{c}{2.303} - \frac{\Delta H^\circ}{2.303RT} \quad (2-21a)$$

当  $\log K$  与绝对温度的倒数  $\frac{1}{T}$  作图,可得一直线(图 2-5),该直线和垂直轴的交点为积分常数除以  $2.303$ ,而直线的斜率即为  $-\Delta H^\circ/2.303R$ 。

(2)  $\Delta F$  可逆反应中反应物和产物自由能之间的差也可以从平衡常数算出。首先,溶液中任何物质在给定状态下的自由能  $F$  和标准状态下的自由能  $F^\circ$  有如下关系:

$$F = F^\circ + RT \ln [A] \quad (2-22)$$

[A] 是物质 A 的浓度(或者更严格些,活度),对可逆反应:



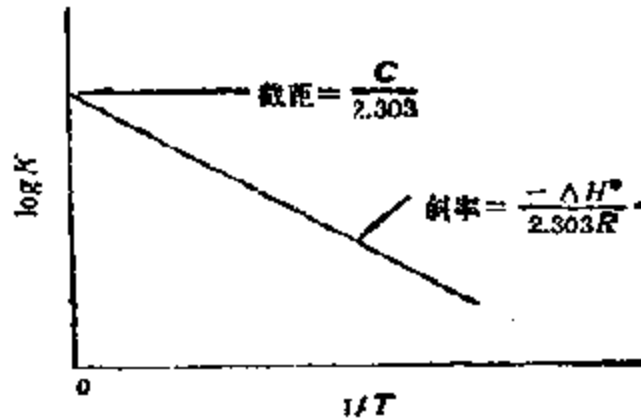


图 2-3 可逆反应的 Van't Hoff 图

自由能的变化为:

$$\Delta F = \Delta F^\circ + RT \ln \frac{[C][D]}{[A][B]} \quad (2-23)$$

这里,  $\Delta F^\circ = F_C^\circ + F_D^\circ - F_A^\circ - F_B^\circ$ . 平衡时反应达到完成, 这时反应已失去继续做功的能力, 即  $\Delta F = 0$ , 因此, 方程 (2-23) 可简化成:

$$\Delta F^\circ = -RT \ln \frac{[C][D]}{[A][B]} = -RT \ln K \quad (2-24)$$

可逆反应的标准自由能变化  $\Delta F^\circ$  可以从平衡常数算出. 和热函一样, 它的单位也是  $\text{kJ/mol}$ . 如果  $\Delta F^\circ$  是负值, 同时反应物又处于标准状态, 那么, 过程即可按箭头方向自发进行. 如果  $\Delta F^\circ$  是正的, 同时反应物也处于标准状态, 这时, 净反应在热力学上是不可实现的, 只有当自由能在环境对体系有利的情况下才可能发生.

(3)  $\Delta S$  已经看到, 自由能的关系式包含三个项:  $\Delta F$ ,  $\Delta H$  和  $\Delta S$  (方程 2-18). 因为对任何化学反应来说, 热函的变化  $\Delta H$  以及自由能的变化  $\Delta F$  都能用实验决定. 熵在给定的绝对温度下的变化  $\Delta S$  即可直接由方程 (2-18) 算出. 熵的单位为  $\text{J/mol} \cdot \text{K}$ , 后者作为熵单位常常被写成 e. u.

#### 4. 热力学活化参数的计算

(1)  $E_a$  化学和酶催化反应的速度同样是温度的函数, 温度

每增高 10°C, 反应速度常常能增加二到四倍。1889 年, S. Arrhenius 指出, 反应速度常数是以指数形式随温度增加的, 表示这一关系的 Arrhenius 公式可表示成:

$$\frac{d \ln k}{ds} = \frac{E_A}{RT^2} \quad (2-25)$$

这里  $k$  是被研究反应的速度常数,  $E_A$  为活化能。积分后, Arrhenius 方程变为:

$$\ln k = -\frac{E_A}{RT} + \ln k_0 \quad (2-26)$$

$$\log k = -\frac{E_A}{2.303RT} + \log k_0 \quad (2-26a)$$

如果把给定反应的  $\log k$  对绝对温度的倒数  $\frac{1}{T}$  作图, 也将得到一条直线(图 2-6)。该直线和垂直轴的交点为积分常数  $\log k_0$ , 而直线的斜率为  $-E_A/2.303R$ ,  $E_A$  的单位为 kJ/mol。

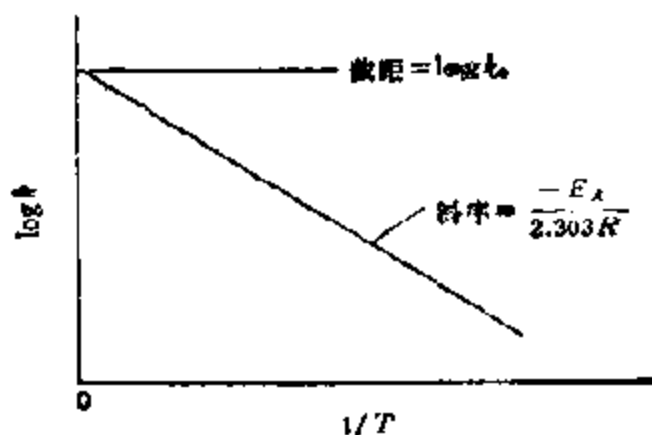


图 2-6 典型的 Arrhenius 图

为了说明反应速度常数的温度关系, S. Arrhenius 假定, 反应物必须先转化为现在称之为活化复合物的高能物种, 而后再分解成产物。体系在把反应物转化成活化复合物所需的能量称为 Arrhenius 活化能  $E_A$ 。这个理论在说明反应的温度关系时是有用的, 但不能说明以普通热力学项: 热函  $H$ , 熵  $S$  或自由能  $F$  所

表示的反应速度,那样的说明要从过渡态理论才能得到。

(2)  $\Delta H^\ddagger$  过渡态理论,或者绝对反应速度理论是通过 H. Eyring 的努力而发展起来的,它可以更准确地以热力学项来描述反应的速度。该理论指出,反应物必须先达到过渡态(和活化复合物同意),同时,反应速度和过渡态的浓度成正比。例如,对简单的双分子反应,可表示为:



根据过渡态理论,反应速度应为:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k^\ddagger [AB^\ddagger] \quad (2-27)$$

因为形成活化复合物  $AB^\ddagger$  的平衡常数

$$K^\ddagger = \frac{[AB^\ddagger]}{[A][B]} \quad (2-28)$$

解  $[AB^\ddagger]$ , 得

$$[AB^\ddagger] = K^\ddagger [A][B] \quad (2-29)$$

将其代入方程(2-27), 可得:

$$-d[A]/dt = k^\ddagger K^\ddagger [A][B] \quad (2-30)$$

此方程具有二级反应速度定律的形式, 这里观察到的速度常数应为:

$$k = k^\ddagger K^\ddagger \quad (2-31)$$

活化复合物的分解速度常数  $k^\ddagger$  可根据理论估计。最简单的情況是分解速度常数  $k^\ddagger$  和导致分解的一个振动频率  $\nu$  相等(精确地说,  $\nu$  应乘以传递系数  $\kappa$ , 后者表示过渡态分解成产物的机率, 通常假定等于 1)。根据物理学, 频率等于  $\sigma/h$ ,  $\sigma$  为振动的平均能量, 而  $h$  为 Planck 常数 ( $6.626 \times 10^{-34} \text{J} \cdot \text{s}$ )。所以, 在

$$k^\ddagger = \nu = \sigma/h \quad (2-32)$$

温度  $T$  时, 激发振能具有能量  $\sigma = k_B T$ , 这里  $k_B$  为 Boltzmann 常数 ( $13.81 \times 10^{-24} \text{J/K}$ )。把这些值代入(2-32), 可以看出:

$$k^\ddagger = \frac{k_B T}{h} \quad (2-33)$$

这样,反应速度常数:

$$k = \frac{k_B T}{h} \cdot K^\ddagger \quad (2-34)$$

形成活化复合物的平衡和普通热力学中所讨论的一样,可表示为:

$$\Delta F^\ddagger = -RT \ln K^\ddagger \quad (2-35)$$

这样解出的  $K^\ddagger$  为:

$$K^\ddagger = e^{-\Delta F^\ddagger/RT} \quad (2-36)$$

由此求得的反应速度常数

$$k = \frac{k_B T}{h} \cdot e^{-\Delta F^\ddagger/RT} \quad (2-37)$$

同时,活化复合物的形成还可用标准热力学项来描述,即:

$$\Delta F^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T \Delta S^\ddagger \quad (2-38)$$

最后,反应速度常数  $k$  可记作:

$$k = \frac{k_B T}{h} e^{-\frac{\Delta F^\ddagger}{RT}} = \frac{k_B T}{h} e^{-\Delta H^\ddagger/RT} \cdot e^{\Delta S^\ddagger/R} \quad (2-39)$$

如果  $\Delta S^\ddagger$  不随温度而变,那么,把方程(2-39)写成对数形式,并进行微分,可得:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{1}{T} + \frac{\Delta H^\ddagger}{RT^2} \quad (2-40)$$

或

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{\Delta H^\ddagger + RT}{RT^2} \quad (2-40a)$$

这个方程是根据过渡态理论推导出来的,可以通过热力学项  $\Delta H^\ddagger$  来描述速度常数;这个方程在形式上和经验的 Arrhenius 方程(2-25)类似.把这两个方程相对比,即可得:

$$\frac{E_A}{RT^2} = \frac{\Delta H^\ddagger + RT}{RT^2} \quad (2-41)$$

和

$$E_A = \Delta H^\ddagger + RT \quad (2-42)$$

或

$$\Delta H^\ddagger = E_A - RT \quad (2-42a)$$

由此可见,过渡态理论把 Arrhenius 的经验观察和热力学联系了

起来。另外，它对由实验求得的活化能  $E_a$  通过给出一个校正方法，可由方程 (2-42) 得到真实的活化热函，这也是很重要的。

(3)  $\Delta F^\ddagger$  由方程 (2-27)，可以看出化学反应速度是过渡态形成平衡的函数。所以，活化自由能  $\Delta F^\ddagger$  可像可逆反应由平衡数据计算  $\Delta F$  那样(方程 2-24)，由速度数据计算出来。由方程 (2-35)，并把由方程 (2-26) 求得的  $K^\ddagger$  代入，即得：

$$\Delta F^\ddagger = -RT \ln \frac{k_h}{k_b T} \quad (2-43)$$

为了保持单位的一致性，当从方程 (2-43) 计算  $\Delta F^\ddagger$  时，速度常数必须用时间的倒数 ( $s^{-1}$ ) 来表示，在 25℃ 时，活化自由能可算得：

$$\Delta F^\ddagger = -5.770 \log K + 72.800 \text{ J/mol}$$

(4)  $\Delta S^\ddagger$  自由能关系式 (2-18) 对活化热力学参数也是正确的(见方程 2-38)，因为对给定反应的  $\Delta F^\ddagger$  和  $\Delta H^\ddagger$  都可以从动力学数据求得，所以，只要用方程 (2-38) 作简单的数学运算即可算出恒温下的活化熵  $\Delta S^\ddagger$ 。

## 5. 热力学活化参数的物理意义

上述热力学参数对了解反应进程中的能量变化以及反应机理是很有意义的。例如，Arrhenius 活化能  $E_a$  对说明非催化、化学和酶催化反应中由反应物形成活化复合物所需能量方面具有极大的说服力。表 2-6 列出了几个例子。由列举的活化能值  $E_a$  可以

表 2-6 催化和非催化反应的活化能  $E_a$

反 应	催 化 剂	活化能 $E_a$ kJ/mol
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 分解	无	75.3
	胶态铂	49.0
	肝过氧化氢酶	23.0
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> 水解	H <sup>+</sup>	55.2
	胰脂肪酶	18.8
CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> 水解	H <sup>+</sup>	102.9
	脲酶	51.3

明显看出,相同的反应通常在催化剂存在下活化能都较小;其中酶催化的比化学催化的还小。活化能小的反应和相应的活化能高的反应相比,可在更低的温度下进行。这是因为在催化反应中速度的温度系数较小,故催化反应和非催化反应相比,能在较宽的温度范围内完成(图 2-7)。这一特点对控制催化反应是一个明显优点。

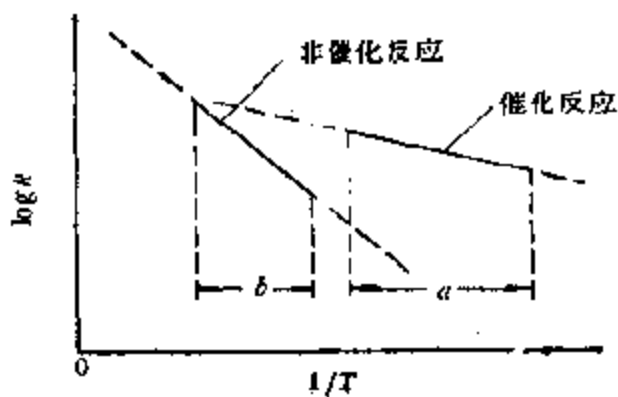


图 2-7 催化和非催化反应的 Arrhenius 图

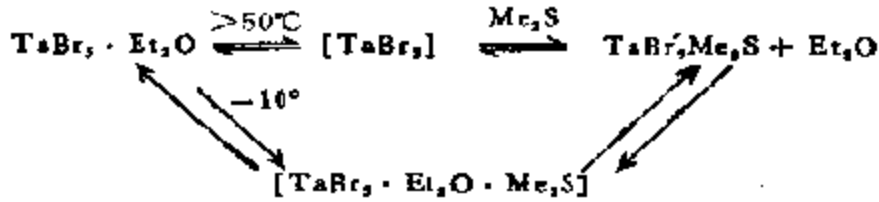
另外,由图 2-4 可以看出,反应的自由能  $\Delta F$  和活化自由能  $\Delta F^*$  可以用来确立反应坐标图。这样的图在从能量角度说明反应怎样发生方面是很有用的,因为这种处理已是定量的而不是概念的了。当然,仅从能量的变化,而没有在分子水平上考虑这些变化的物理意义,要了解热力学活化参数与反应机理之间的关系,显然还是不够的。下面我们就来探讨一下这个问题。

首先,活化自由能  $\Delta F^*$  和反应速度有着直接的关系(方程 2-43),它是那些影响反应速度能量因素的总和(方程 2-38)。活化热函  $\Delta H^*$  是反应分子必须克服的能垒的尺度,可以定量地描述反应分子从反应物能级激发到过渡态能级时必须得到的热能。活化熵  $\Delta S^*$  则是活化热函足够大、可以参与反应的反应物中真正反应的那一部分反应物的度量,它包含着诸如浓度、溶剂效应、位阻和定向要求等一系列因素,如果这些因素参与作用,那么,它们就将在大而负的  $\Delta S^*$  值中反映出来,这样将使  $\Delta F^*$  增大,使反应速度的观察值降低。

根据上述,活化熵在判别反应机理时相当重要。例如,在单分子反应中,反应分子无需在三维空间内取向,只要获得足以反应的能量(吸收了等于  $\Delta H^*$  的能量)即可反应,所以活化熵  $\Delta S^*$  通常



接近于零或正。相反，多分子反应的  $\Delta S^*$  常常是负的，在别的因素相同的情况下，熵变化的负值表示反应分子要求在三维空间中取向，以及在发生反应之前完成适当的空间接近。简单地说，负的熵变化包含着体系有序性的增加，同时，负的活化熵表示反应分子在它分解成产物之前，已排列成有一定构型的过渡态。所以，双分子反应的  $\Delta S^*$  值总是负的，从  $-21 \text{ e.u.}$  至  $-167 \text{ e.u.}$ 。例如，在反应分子对金属的配位是速度控制步骤的反应中， $\Delta S^*$  值为  $-84 \text{ e.u.}$ ，相反，如果控制步骤是过渡态的离解，那么， $\Delta S^*$  值常常是正的 ( $\sim +21 \text{ e.u.}$ )。当  $\Delta S^*$  值相当大时，速度控制步骤处的自由能垒的高度 ( $\Delta F^*$ ) 将随温度而变。因此，反应按配位还是按离解机理进行，有时将取决于反应温度。下面是一个具体例子：



当  $\text{TaBr}_5 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  为  $\text{Me}_2\text{S}$  取代时，在  $-8^\circ\text{C}$  将按缔合机理，而在  $52^\circ\text{C}$  时将经由离解进行。一般说来， $\Delta S^*$  为正值的离解机理适于在高温下进行，因为这时  $-T\Delta S^*$  项变得相当大，结果能垒就变小了。

在探讨酶催化反应的热力学活化参数时，首先应该了解酶是怎样影响催化作用的。为了说明的目的，先研究一个简单的硫氰酸酶。它可以催化腈离子和硫代硫酸离子的反应，生成硫腈酸根和亚硫酸离子：



该反应在自动催化和在硫氰酸酶催化下的热力学活化参数列于表 2-7 中。由表中数据可见，当反应被酶催化时，速度很快，同时，活化自由能  $\Delta F^*$  要比非催化反应的小  $36 \text{ kJ/mol}$ 。根据方程 (2-38)， $\Delta F^*$  的减少既可以由于活化热函  $\Delta H^*$  的减少，也可以由于活化熵  $\Delta S^*$  的增大，或者二种原因都有。对比一下两种体系的活化参数值， $\Delta H^*$  是降低的，而  $\Delta S^*$  则是增加的。可见，硫氰酸酶

表 2-7 硫代硫酸盐和碘离子反应的活化参数

活化参数*	反 应 体 系		差 值
	非催化的	由硫代硫酸盐催化	
$\Delta F^\ddagger$	99.2 kJ/mol	63.2 kJ/mol	36.0 kJ/mol
$\Delta H^\ddagger$	51.5 kJ/mol	31.4 kJ/mol	20.1 kJ/mol
$\Delta S^\ddagger$	-159.0 e. u.	-105.4 e. u.	-53.6 e. u.

\* 在 300K 测得的数据。

能使反应的活化热函  $\Delta H^\ddagger$  降低 20.1 kJ/mol。所以，反应物反应时只需较少的热能即可达到过渡态。另外，这种酶能使活化熵  $\Delta S^\ddagger$  提高一个相当大的数值 53.6 J/mol · K (或 e. u.)。

为了在分子水平上说明活化熵  $\Delta S^\ddagger$  的增大，还需要有催化反应速度控制步骤的知识。所谓速度控制步骤，就是指控制总反应速度和藉以计算活化参数的步骤。它既可以是真正的化学反应，也可以是催化剂和反应物之间形成过渡态或后者的分解等等。在第一类情况下，活化熵的减少表示，和非催化反应相比反应物在进入过渡态时需要有一定的有序性，说明反应机理和反应物本身的定向和位阻因素、反应物完成空间接近的方式以及它的溶剂和浓度效应等有着密切的关系。而在后一种情况下，活化熵  $\Delta S^\ddagger$  反映的是催化剂本身结构在催化过程中有序性的变化。对酶促反应来说，这就是酶蛋白在反应前或后的构象变化，如此等等。

## 四、催化反应动力学

动力学是研究化学反应速度的科学。化学反应速度明显受常见反应条件的影响：反应物浓度、反应介质的本质、pH 值和温度以及有无催化剂等，都是决定反应速度的重要因素。反应速度可从慢至可以实际检测，到快至无法用通常实验技术检测，即实际上是瞬间进行的程度。研究动力学的目的是为了推断反应机理，即查明反应物转化成产物时经历的中间步骤。

## 1. 反应速度的表示法

如上所述，催化剂在化学反应中的作用，即催化剂的催化性能，就是指催化剂的活性和选择性而言。催化剂的活性，通常用反应速度(记作  $v$ )表示。过去，在理论上研究各种因素对反应速度的影响时，比较注意物理方面的因素；诸如压力、温度、射线、电场、磁场等，很少注意化学的，或者说物质方面的因素，诸如反应物、催化剂、溶剂等的影响。在前一类研究中，对一般的非催化反应，根据反应速度理论，已经得出以温度 ( $T$ )、压力 ( $P$ ) 或浓度 ( $C$ ) 为变数的反应速度方程：

$$v = v(P, T; n, E_A) \quad (2-44)$$

这个反应速度的一般表示式，例如，对最简单的单分子反应  $X \longrightarrow Y$ ，其正向的反应速度  $\vec{v}$  可以很容易地通过 Arrhenius 方程表示出来：

$$\vec{v} = k_0 e^{-E_A/RT} \cdot P^n \quad (2-45)$$

这里， $n$  和  $E_A$  为这一反应的反应级数和活化能。这个表示式清楚地说明，这里影响反应速度的两个物理因素，温度和压力(或浓度)，可以通过反应内在的两个物理量，即反应级数 ( $n$ ) 和活化能 ( $E_A$ ) 关联起来。类比之下，自然对化学因素对反应速度的影响，也可以得到相似的反应速度表示式。例如，对气-固多相反应，反应速度  $v'$  应该可用催化剂 ( $C$ )，反应物 ( $R$ ) 作为变数表示出来：

$$v' = v'(C, R, \gamma, \delta) \quad (2-46)$$

为了把  $C$  和  $R$  关联起来，和上式一样，这里引进了两个系数  $\gamma$  和  $\delta$ 。迄今为止，这类研究在催化领域内还远没有被人注意。但是，在简单的均相反应(包括均相催化反应)中，已经发现一些反映催化剂 ( $C$ ) 和反应物 ( $R$ ) 影响反应速度的经验规则。例如，通过研究置换效应而得到的 Hammett 经验式<sup>15)</sup>：

$$\text{或} \quad \left. \begin{aligned} \log k &= \log k_0 + \rho\sigma \\ \log K &= \log K_0 + \rho\sigma \end{aligned} \right\} \quad (2-47)$$

以及研究酸、碱催化剂作用而得到的 Brønsted 法则<sup>[6]</sup>：

$$\left. \begin{aligned} \log k_A &= \log G_A + \alpha \log K_a \\ \log k_B &= \log G_B + \beta \log \frac{1}{K_a}; \quad 0 < \alpha, \beta < 1 \end{aligned} \right\} \quad (2-48)$$

等等。这里，显然  $\alpha$  为和  $R$ ， $K_a$  则为和  $C$  相对应的值；而  $\rho$  和  $\alpha$  或  $\beta$  则具有方程 (2-46) 中参数  $\gamma$  和  $\delta$  的性质。

从理论上讲，对催化反应的速度表示式来说，应该同时考虑这两个因素的影响，才能把催化反应的速度完整地表示出来<sup>[7]</sup>。把方程式 (2-44) 和 (2-46) 关联起来，得：

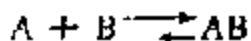
$$v = v(P, T, C, R; \pi, E_A, \gamma, \delta) \quad (2-49)$$

这可称为催化反应的总反应速度方程。如何确立这些变数和参数之间的关系，不仅是催化科学中物理化学部分研究的重要问题，而且也是今后解决催化剂设计定量化所不可缺少的依据。

## 2. 单分子反应动力学

(1) 中间化合物 关于化学反应在催化剂作用下为什么加速的问题，最早是由 J. J. Berzelius 提出来的，他认为这是由于物质中一种叫做“催化力”作用的结果。以后，J. F. Liebig 提出了一个与之对立的所谓“运动传递”或原子间共振的理论，这和 E. 德国化学家 Mitscherlich (1794—1863) 的纯唯象学说，即认为物体间单纯的接触即能导致加速是完全一样的，显然，这些概念都无助于了解催化剂之所以能加速化学反应的本质。第一个可以通过实验验证，并且没有超出一般化学范围的解释是由法国化学家 P. Sabatier (1854—1941) 提出来的。他通过对有机化学中大量催化作用的研究和发现的许多新催化反应和催化剂，认为这不是单纯有无催化剂的问题，而是由于催化剂参与了反应，反应才被加速的；他指出，这是一种特殊的参与过程，催化剂在这样的过程中，在积极参与反应之后，不仅没有消失而且还能重新复原。

现在，就来一般地不涉及任何具体例子地探讨这种概念。设有这样的反应：



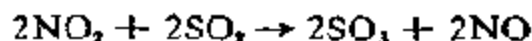
即合成反应。当平衡处于产物 AB 时，逆反应(化合物的分解)可以略去不计。如果这种合成只能在催化剂存在下才发生，那末，根据 P. Sabatier 的想法，反应可以想像或由如下分步骤所组成：即



这里，K 是催化剂。前提是分步反应的速度都要比非催化的自发合成的快，这样，在 K 的存在下，或者，更确切地说，在 K 的参与下，反应才能得到加速。同时，可以看到，在合成 AB 中，K 的量并未改变，也就是说，K 没有在反应产物中，同时也没有变化。二个分步反应和自发反应相比具有更大的速度，这就是一个合适催化剂所必备的性质。当然，中间化合物 AK 既不能太不稳定，否则，它的生成速度就太慢了；也不能太稳定，否则，它就不能进一步和 B 反应生成 AB，和使 K 再生形成催化循环。现在，已知有许多这样的例子。最老的例子之一是由铅室法生产硫酸，这个过程可记作：



当催化剂是氧化氮，反应证明是按下列分步骤进行的：



这和上述理想的例子完全相符，这里  $A = O_2$ ， $K = NO$ ， $B = SO_2$ ， $AK = NO_2$ 。当然，这个例子相当简单。现在，在催化反应中，无论是均相、多相还是酶催化，由反应物和催化剂生成中间化合物的例子，包括多相催化中反应物在表面上的吸附态在内，已到了俯拾的程度。可见，由反应物和催化剂在反应过程中生成中间化合物是催化反应中一个普遍存在的客观规律。

## (2) 动力学公式的推导

以生成中间化合物为基础推导出来的单分子催化反应速度定律，可以很好说明许多均相、多相和酶催化反应的实验结果，这样也就反过来说明了中间化合物理论的正确性。大量实验证明，如

果催化剂的浓度保持不变，在相当广的反应物浓度范围内测定起始反应速度，那么，对大多数催化剂都可以得到图2-8所示的曲线，在浓度[S]很低的情况下，图几乎成直线，也就是说，速度 $V$ 和反应物浓度[S]成正比，反应对反应物来说是一级的。在底物浓度较高时，可以达到一个极限速度 $\bar{V}$ ，然后反应速度就和底物浓度无关，即反应变成了零级的。根据这种型式的曲线，可以很好导出众所周知的酶催化和表面反应动力学方程。

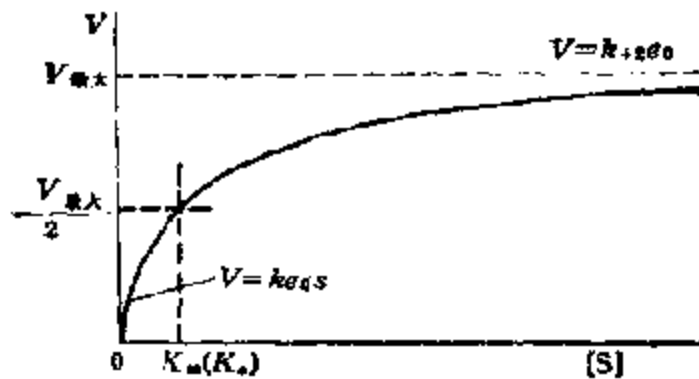
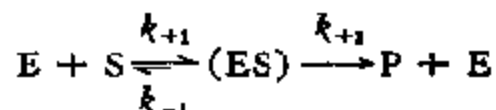


图 2-8 反应速度 $V$ 和底物浓度[S]的关系

(a) Michaelis-Menten 方程<sup>(8)</sup> 这是以生成酶-底物复合物为基础推导出来的广泛适用于单分子酶催化反应的动力学方程。1902年，V. Henri 在研究蔗糖在转化酶作用下转化的动力学时首先获得了如图 2-8 所示的曲线。为了说明这条曲线，他假定在底物转化之前，先和酶结合成中间复合物，而后再进一步分解出反应产物。在底物浓度很高的情况下，所有酶分子都以中间复合物的形式存在，底物浓度过高时，酶将以一种饱和状态存在，而在浓度过低时，酶就不会被完全饱和，这时，中间复合物的浓度将随底物的加入而增大。尽管直至 1943 年，酶-底物中间复合物在任何酶催化反应中从未被确认，但这一由 V. Henri 提出的概念却得到了迅速传播，这是因为除了假定有部份酶直接参与反应之外，就无法解释催化剂何以能提高反应速度的问题。1943 年，B. Chance 宣布：在过氧化氢酶和过氧化物酶所催化的反应中，用光谱证明了这种

中间复合物。此后,大量实验又进一步确认了假定形成酶-底物复合物的正确性,使这个学说成为酶催化的理论基础。

酶反应可表示如下:



在推导 Michaelis-Menten 动力学方程式时,假定只有一个底物分子和酶上有催化作用的一个部位结合,如果酶上有许多这样的部位,或“活性部位”的话。同时假定,当一个这样的部位被一个底物分子占据时,并不影响别的分子和其他部位相结合;这个假定当然并不是完全正确的。L. Michaelis 和 M. L. Meuten (1913) 认为,在 E 和 S, 及 (ES) 之间很容易达成平衡,即产物的形成对 (ES) 浓度的影响可略去不计。据此,他们推导出了一个反应速度和底物浓度的方程式。

设体系中酶的活性部位的总浓度为  $e_0$ , 而底物的总浓度为  $s$ 。这样,如果平衡时 (ES) 的浓度为  $x$ , 那么,体系中游离的酶量将等于  $(e_0 - x)$ , 如果  $s$  远大于  $e_0$ , 那么,游离底物的浓度将近似地等于  $s$ , 因为 (ES) 中 S 的含量对总量来说只是极小一部分。

(ES) 的离解常数  $K_s$  可记作:

$$K_s = \frac{(e_0 - x)s}{x} \quad (2-50)$$

或 
$$x = \frac{e_0 s}{K_s + s} \quad (2-50a)$$

对总反应,可以测定的速度  $V$  是由中间复合物分解成产物的速度决定的,即

$$V = k_{+2}x \quad (2-51)$$

这样

$$V = \frac{k_{+2}e_0s}{K_s + s} \quad (2-52)$$

当酶为底物饱和时, (ES) 就可以达到较高的浓度,也就是说,所有的酶都以中间复合物的形式存在;在这样的条件下,  $V$  将

有最大的值:

$$\bar{V} = k_{+2}e_0 \quad (2-53)$$

把它代入方程(2-44), 得:

$$V = \frac{\bar{V}s}{K_s + s} \quad (2-54)$$

在一组特定的条件下,  $K_s$  和  $\bar{V}$  是常数, 方程(2-54)所代表的图形即为图 2-8 所示的双曲线。

常数  $K_s$  常被称为 Michaelis 常数, 因为它是 (ES) 的离解常数, 可以用来度量酶和底物之间的结合强度, 或“亲和力”。 $K_s$  愈小, 酶对底物的亲和性愈大, 因为这时 E, S 和 (ES) 之间的平衡位于生成 (ES) 的方面。

如果在方程(2-54)中, 在给定酶浓度下,  $V$  恰好等于最大速度  $\bar{V}$  的一半, 即

$$V = \bar{V}/2$$

时, 那么, 就将得到如下的关系:

$$K_s = s \quad (2-55)$$

这就是 Michaelis 常数怎样通过运算被定义下来的, 换言之, 它等于反应速度为最大速度一半时的底物浓度。由方程(2-55)及定义,  $K_s$  的量是浓度, 同时可以从速度-底物浓度曲线推导出近似值(图 2-8)。

从 Michaelis-Menten 方程(2-54)还可以看出二点: 一是在  $s$  和  $K_s$  相比很大时, 这时:

$$V = \bar{V} \text{ 或 } V = k_{+2}e_0 \quad (2-56)$$

这就是 V. Henri 所考虑的酶饱和的条件。这时, 反应速度和酶浓度成正比, 而对反应物则是零级的。方程(2-55)是一个很重要的关系式, 因为它是所有酶分析方法的基础。由于酶的催化作用常常是在酶浓度(以 mol 计)很小同时在几乎不变的情况下进行的, 所以, 测定酶催化反应的速度要比测定酶的绝对浓度方便得多。

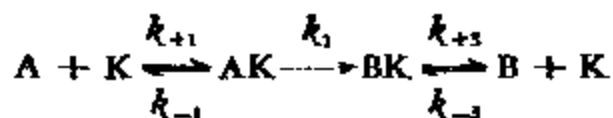
二是当  $K_s$  比  $s$  大得多时, 方程(2-46)变为:



$$V = \frac{V_s}{K_s} = \frac{k_{+2}c_0s}{K_s} = kc_0s \quad (2-56a)$$

这时,反应速度和底物浓度成正比,反应对底物是一级的,这可以用图 2-8 中原点附近的直线部分来表示。

(b) Langmuir-Hinshelwood 方程 发生在固体表面上的反应的速度,取决于催化剂表面上反应物的浓度,后者根据多相催化理论应和表面覆盖度  $\theta$  成正比。对单分子反应可以通过如下步骤完成:



表面反应为控制步骤,也就是速度常数  $k_2$  很小,即由 AK 变为 BK 的速度比 A 的吸附速度和 B 的脱附速度慢得多。根据质量作用定律,反应速度应为:

$$V = k_2\theta_A \quad (2-57)$$

但是,通常用  $\theta_A$  表示的 A 在表面上的浓度是不能测定的,只能采用某种吸附等温线,把反应物 A 的表面浓度用它在气相中的分压  $P_A$  表示出来,例如,利用众所周知的 Langmuir 等温线,后者通常表示为:

$$\theta_A = \frac{K_A P_A}{1 + K_A P_A} \quad (2-58)$$

将  $\theta_A$  代入方程 (2-57), 得:

$$V = \frac{k_2 K_A P_A}{1 + K_A P_A} \quad (2-59)$$

如果反应物吸附很弱,即  $K_A P_A \ll 1$ , 或  $P_A$  很小时,方程 (2-59) 分母中的  $K_A P_A$  即可略去不计,此时反应表观为一级反应:

$$V = \frac{dP_A}{dt} = k_2 K_A P_A = k P_A \quad (2-60)$$

如果反应物吸附很强,即  $K_A P_A \gg 1$ , 或  $P_A$  很大时,  $\theta = 1$ , 因而反应表观为零级:

$$V = -\frac{dP_A}{dt} = k_2 \quad (2-61)$$

将反应速度对气相中反应物 A 的分压  $P_A$  作图, 也可获得如图 2-8 所示的曲线。这时  $r = P_A$ ,  $\bar{V} = k_2$ 。由于在推导表面反应动力学方程时, C. N. Hinshelwood 首先引入了 Langmuir 等温线, 所以, 这类动力学表示式也称为 Langmuir-Hinshelwood 方程。这个动力学方程适用于许多表面催化反应。

由单分子表面催化反应可以明显看出,  $\theta$  与其说代表表面上反应物的浓度, 毋宁说表示由反应物和催化剂作用生成的表面中间化合物 (AK) 的浓度, 和酶催化反应中 (E·S) 中间复合物的浓度相当。当表面全部为反应物 A 覆盖时 ( $\theta = 1$ ), 表示参与反应的活性中心全部和反应物 A 相结合, 使表面为中间化合物 AK 所饱和。众所周知, 在推导方程 (2-50) 时, 和推导 Michaelis-Menten 方程一样, 假定 (i) 固体表面上含有许多活化部位, 每个部位能和一个反应分子相结合; (ii) 只有在空部位上才能发生吸附作用; (iii) 吸附分子之间没有相互作用以及 (iv) 吸附能达到平衡。所以, 以底物和酶生成中间复合物为根据推导而得的 Michaelis-Menten 方程和以反应物与表面活性中心生成表面过渡态为依据推导而得的 Langmuir-Hinshelwood 方程具有相同的物理意义(图 2-8), 它们之间的关系可用表 2-8 表示出来。不仅如此, 还可以应用这两个反应速度方程来处理同类型的配位均相催化反应的动力学<sup>[1]</sup>, 不过, 这时的常数  $K_1$  和  $K_2$  换成了配位常数  $K$ 。

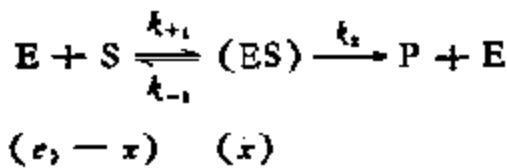
(c) 稳定态理论 尽管 Michaelis-Menten 方程可以很好概括许多酶催化的实验数据, 但是 1925 年, G. E. Briggs 和 J. B. S. Haldane 等人考虑到推导这一方程时的某些假设, 对众所周知的酶催化反应并不都完全正确。许多酶有很高的催化活性, (ES) 在反应中似乎并未和 E 及 S 长时间的保持平衡, 而是相反, (ES) 能很快转化为产物, 根本不要求建立什么平衡。他们没有假定必需的平衡步骤, 而是在建立“稳定态”的假定下推导出了一个速度方程式。所谓“稳定态”就是指 (ES) 浓度在测定条件下保持不变, 也就是其生成和分解速度刚好相等的状态, 当然, 在假设稳定态基

表 2-8 Michaelis-Menten 方程和 Langmuir-Hinshelwood 方程的比较

项 目	Michaelis-Menten 方程	Langmuir-Hinshelwood 方程
1. 反应式	$S + E \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_{+1}} (E.S) \xrightarrow{k_2} P + E$	$A + K \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_{+1}} [AK] \xrightarrow{k_2} A + K$ $B + K \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_{+1}} [BK] \xrightarrow{k_2} B + K$
2. 活性部位总浓度	$c_0$	1
3. 底物总浓度	$s$	$P$
4. 平衡时中间化合物浓度	$x$	$\theta$
5. 游离活性部位	$c_0 - x$	$1 - \theta$
6. 中间化合物离解常数	$K_s = \frac{k_{-1}}{k_{+1}} = \frac{(c_0 - x)s}{x}$ $x = \frac{c_0 s}{K_s + s}$	$\frac{1}{K_A} = \frac{k_{-1}}{k_{+1}} = \frac{(1 - \theta)P}{\theta}$ $\theta = \frac{K_A P}{1 + K_A P}$
7. 动力学方程	$V = k_2 \frac{c_0 s}{K_s + s}$	$V = k_2 \theta = \frac{k_2 P}{1/K_A + P}$
8. 起始浓度时(一级反应)	$V = \frac{k_2 c_0 s}{K_s}$	$V = k_2 \frac{P}{1/K_A} = k_2 K_A P$
9. 饱和时(零级反应)	$V = k_2 c_0 = \bar{V}$	$V = k_2 = \bar{V}$
10. $V = \frac{1}{2} \bar{V}$ 时	$K_s = s$	$\frac{1}{K_A} = P$

础上推导动力学方程时必须考虑体系中所有反应的速度。

由反应:



可得底物 S 消失的速度为:

$$-\frac{ds}{dt} = k_{+1}(c_0 - x)s - k_{-1}x \quad (2-62)$$

(ES) 浓度随时间的变化可写作:

$$\frac{dx}{dt} = k_{+1}(c_0 - x)s - (k_{-1} + k_2)x \quad (2-63)$$

产物的生成速度则由

$$\frac{dP}{dt} = v = k_{+2}x \quad (2-61)$$

给出。从原则上讲，由以上三个方程求三个未知数  $c_0$ ,  $s$  和  $x$  应该是可能的。然而，在确定反应速度常数时，如果对  $k_{+1}$ ,  $k_{-1}$  和  $k_{+2}$  的相对大小，以及  $s$  的相对浓度、时间等不加限定，那么，这些方程还是不可能得解的。然而，这些方程在假定每个未知数和速度常数有特殊值的情况下，借助于计算机即可从数字上积分出来。这样，反应物种的浓度随时间的变化也就可以计算出来，并可绘成如图 2-9 所示的曲线。图 2-9 指出，在垂线范围内， $\frac{dx}{dt} = 0$ 。因此，由方程 (2-63)，得：

$$k_{+1}(c_0 - x)s = (k_{-1} + k_{+2})x \quad (2-64)$$

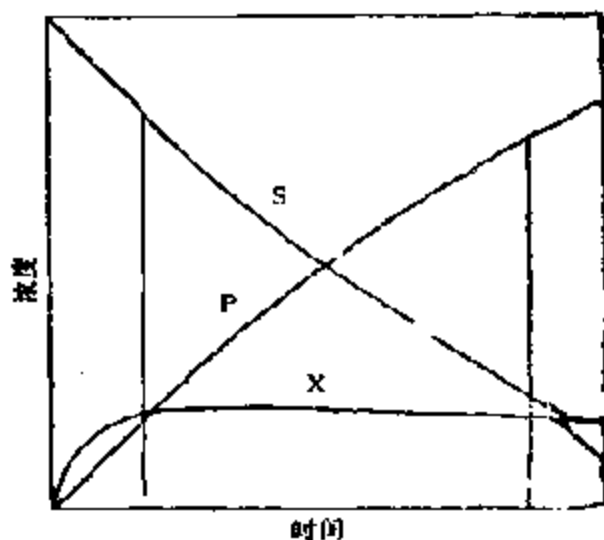


图 2-9 反应  $E + S \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_{+1}} X \xrightarrow{k_{+2}} P + E$  的进程曲线，这里按  $k_{+1} \sim k_{-1} \sim k_{+2}$  算出，在相当一段时间内  $\frac{dx}{dt} = 0$  保持了“稳定态”

这是一个替代微分方程的代数式，这样对总反应速度也就可以找到一个解了。由方程 (2-56) 可得：

$$x = \frac{k_{+1}c_0s}{k_{+1}s + k_{-1} + k_{+2}} \quad (2-65)$$

利用方程 (2-51), 得

$$V = \frac{k_{+1} \cdot k_{+2} e_0 s}{k_{-1} s + k_{-2} + k_{+2}}$$

分子、分母各除以  $k_{+1}$ , 得:

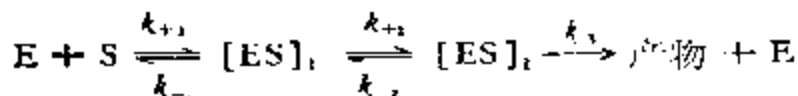
$$V = \frac{k_{+2} e_0 s}{s + \frac{k_{-1} + k_{+2}}{k_{+1}}}$$

令  $K_m = \frac{k_{-1} + k_{+2}}{k_{+1}}$  和  $\bar{V} = k_{+2} e_0$ , 得

$$V = \frac{\bar{V} s}{K_m + s} \quad (2-66)$$

把这个方程式和方程式 (2-54) 相比较, 两者有完全相等的形式; 所不同的只是  $K_s$  换成了  $K_m$ 。  $K_m$  并非 (ES) 的离解常数, 因此不同于  $K_s$ , 除非  $k_{-1}$  和  $k_{+2}$  相比很小。这一点相当重要, 因为在许多情况下,  $K_m$  是由决定  $V$  和底物浓度关系的相当简单的实验测得的。这就不能确切决定 (ES) 是否和 E 及 S 平衡。在任何未来的讨论的, 当使用  $K_m$  时就不包含任何限制, 不像  $K_s$  那样, 只能适用于 (ES) 和 E 及 S 处于平衡状态下的特殊情况。

有许多酶反应是通过形成二种以上的中间复合物完成的, 例如, 有的反应取如下的形式:



这里, 总反应速度方程可在假定  $[ES]_1$  和  $[ES]_2$  均保持稳定态的条件下推导出来。这种例子的速度定律可记作:

$$V = \frac{k_{+2} \cdot k_{+3} e_0 s}{s + \frac{k_{-1}(k_{-2} + k_{+3}) + k_{+2} \cdot k_{+3}}{k_{+1}(k_{+2} + k_{-2} + k_{+3})}} = \frac{K_0 e_0 s}{K_m + s} \quad (2-67)$$

式中  $K_0$  和  $K_m$  表示方程 (2-67) 中分子和分母中的常数项。这个例子说明, Michaelis-Menten 速度方程是在完全不考虑反应中有多少中间步骤的情况下推导出来的。方程 (2-67) 中的  $K_m$  同

样可由速度-底物浓度曲线数据求得。但是应当看到,  $K_m$  既和离解常数不同, 也不能用来度量“亲和力”。然而, 在某些情况下, 各个速度常数的相对值可以使  $K_m$  接近于  $k_{-1}/k_{+1}$  值, 也就是说接近于底物的结合常数, 但是要决定这种条件是否适用于特殊的酶常常并非简单。

最大速度  $\bar{v}$  等于  $K_0 \cdot e_0$ , 这里的常数  $K_0$  有时叫做“催化速度常数”, 因为它和总催化过程的速度相关联。如果已知反应混合中酶的 mol 浓度, 那么,  $K_0$  即可由  $\bar{v}/e_0$  算出。

在以上讨论模式反应的机理时, 假定导致生成产物的反应是不可逆的, 但是所有催化剂, 包括酶在内, 均能同时加速可逆反应中的正向和反向反应。因此, 在有一定量的产物时, 由于逆反应的关系, 可逆反应的速度定律应作某些调整。然而, 在许多催化反应中, 速度测定常常在无产物的情况下进行, 同时, 反应又往往在有相当量底物转化之前就终止的, 所以, 在这样的情况下, 用简单的 Michaelis 方程处理实验数据还是适合的。

这里谈到的根据稳定态理论处理酶催化的原理, 也完全适用于固体表面催化反应的情况。读者可参阅本章末列举的参考书。

### 3. 动力学参数及其相互关系

(1) 反应级数 ( $n$ ) 所谓反应级数乃指反应速度公式 (2-68) 中反应物、产物的压力(或浓度)项的指数:

$$V = k \cdot P_x^{\alpha} \cdot P_y^{\beta} \cdot P_z^{\gamma} \dots \quad (2-68)$$

反应级数通常可由式 (2-69) 求得:

$$n_x = \left( \frac{\partial \ln V}{\partial \ln P_x} \right)_{P_y, P_z, \dots} \quad (2-69)$$

以单分子表面催化反应为例, 例如烷基苯在  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂上裂解, 在不考虑逆反应的情况下, 并假定服从 Langmuir 型吸附平衡, 反应速度可表示成 (2-59) 式。这里  $P_A$  为烷基苯的分压(大气压),  $K_A$  为其吸附平衡常数。由于式 (2-59) 的分子和分母中均含有  $P$  的一次项, 因此很难从  $v \propto P$  的这种关系式确定  $P$  的级数。但

出式(2-69), 可得:

$$n = \left( \frac{\partial \ln v}{\partial \ln P} \right)_T = \frac{1}{1 + K_A P} \quad (2-70)$$

这样, 当  $K_A P \geq 0$  时, 将得  $0 \leq n \leq 1$ . 由不同的  $K_A P$  值, 可以得出如下的极限情况, 即当:

$$K_A P \ll 1 \text{ 时, } n \doteq 1; v = k K_A P; \theta \doteq 0 \quad (2-71)$$

$$K_A P \gg 1 \text{ 时, } n \doteq 0; v = k, \theta \doteq 1 \quad (2-72)$$

这里, 需要指出的是  $K_A P \ll 1$  的条件, 这显然只有在分压  $P$  很小, 同时,  $K_A$  值也相当小的情况下才能满足; 例如, 反应温度较高, 反应物吸附能力较弱时即可满足后一种条件. 许多实验证明, 式(2-71)和(2-72)是可以很好地符合许多实验数据的.

## (2) 表观活化能 ( $E'_A$ )

通常, 由反应速度常数 ( $k$ ) 随温度的变化通过 Arrhenius 方程

$$k = k_0 e^{-E_A/RT} \quad (2-26a)$$

可以求得反应的真活化能  $E_A$ :

$$E_A = RT^2 \left( \frac{\partial \ln k}{\partial T} \right)_P = \frac{RT^2}{k} \left( \frac{\partial k}{\partial T} \right)_P \quad (2-73)$$

将此定义扩展, 将式(2-73)中的反应速度常数  $k$  用速度 ( $v$ ) 取代, 即可求得表观活化能  $E'_A$  (或称速度活化能, 惯用活化能).

$$E'_A = RT^2 \left( \frac{\partial \ln v}{\partial T} \right)_P = \frac{RT^2}{v} \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \quad (2-74)$$

对上述烷基苯裂解的实例, 可得:

$$\begin{aligned} E'_A &= RT^2 \left( \frac{\partial \ln k K_A P}{\partial T} \right)_P = RT^2 \left( \frac{\partial \ln (1 + K_A P)}{\partial T} \right)_P \\ &= \left( \frac{\partial \ln k}{\partial T} \right)_P RT^2 + \left( \frac{\partial \ln K_A}{\partial T} \right)_P RT^2 \\ &\quad - \frac{K_A P}{1 + K_A P} \left( \frac{\partial \ln K_A P}{\partial T} \right)_P RT^2 \\ &= E_A + \Delta H_s \left( 1 - \frac{K_A P}{1 + K_A P} \right) \end{aligned}$$

$$-E_A + \Delta H_a \left( \frac{1}{1 + K_A P} \right)$$

$$= E_A + \Delta H_a(n) = E_A - nQ_a \quad (2-75)$$

这里,  $\Delta H_a$  为吸附热函,  $Q_a$  为吸附热,  $Q_a = -\Delta H_a$ . 对极限状态, 可分别为:

$$K_A P \ll 1 \text{ 时; } n=1, \theta=0, E_A' = E_A - Q_a \quad (2-76a)$$

$$K_A P \gg 1 \text{ 时; } n=0, \theta=1, E_A' = E_A \quad (2-76b)$$

对一定的反应来说, 变更反应温度,  $K_A$  亦将随之变化, 对放热吸附的反应, 在高温下  $K_A$  较小, 式 (2-76a) 可以成立, 低温时, 则式 (2-76b) 可以成立. 这种关系可以用图 2-10 明显地表示出来. 由图可见, 由速度求得的活化能不是一个定值, 而是随温度改变的; 而且, 高温时的活化能低于低温时的. 这种关系对吸热吸附的反应同样正确

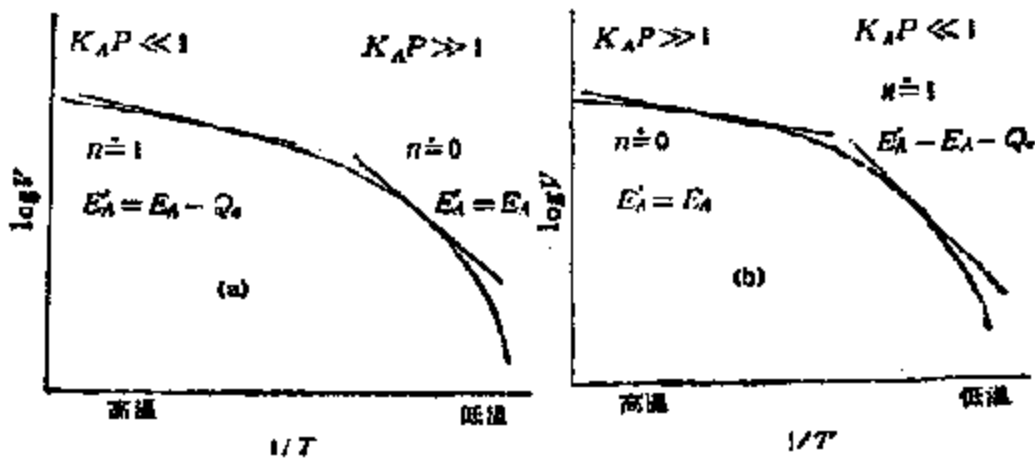


图 2-10 由速度求得的活化能  $E_A'$  和温度的关系  
(a) 放热吸附; (b) 吸热吸附

图 2-10 的现象可以用催化循环中发生的基元反应来说明. 图 2-11 即为分解成基元反应后的催化反应坐标图. 和图 2-10 相对应, 基元反应 II  $\rightarrow$  IV 为控制步骤. 当  $K_A P \ll 1$  时, 表明成吸附状态的原料量很少, 原料的浓度可看作不变 ( $P_0$ ), 这时的反应速度

$$v = k^* [II] = k^* [K_A P_0] \quad (2-77)$$



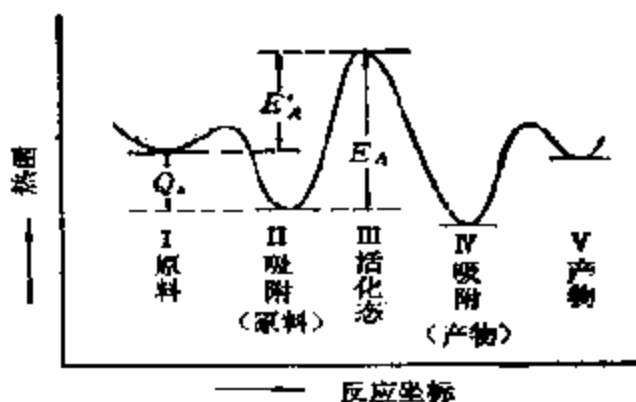


图 2-11 反应基元步骤的能量变化曲线

这里,  $k^*$  为  $\text{II} \rightarrow \text{III}$  的速度常数, 而反应速度常数应为  $k^*K_A$ . 这时, 求得的速度活化能  $E_A'$  如式 (2-76a) 所示. 与此相反, 当  $K_A P \gg 1$  时, 表明催化剂的活性中心 (II) 全部为反应物所覆盖, 即  $\theta = 1$ , 覆盖率不再与  $P$  有关. 这样, 反应速度当由图 2-11 中的从 II 经过 III 之后, 到达 IV、V 的速度来决定. 这可以通过式 (2-76b) 所表示的关系来理解.

以上以服从 Langmuir 吸附的单分子反应为例, 通过不同意义的活化能说明了吸附和反应之间的内在联系. 这种关系对其他类型的反应, 以及服从其他类型吸附的各类反应, 定性地说也都是正确的. 不过, 这里要指出的是, 图 2-10 的曲线系假定反应在温度范围内的机理没有变化, 即  $E_A$  为一常数的情况下求得的. 这一结果表明, 如果以反应速度常数按 Arrhenius 公式作图, 将得到一直线, 而由  $\log v - \frac{1}{T}$  作图, 则在一定的温度范围内, 只能得到一曲折线.

### (3) 活化能的温度变化

由 Arrhenius 方程从反应速度常数 ( $k$ ) 求得的活化能  $E_A$ , 从理论上讲应与温度无关, 在正常情况下, 由  $\log k$  和  $1/T$  作图应得一直线. 但是, 如前所述, 许多 Arrhenius 图在较广的温度范围内是曲折的. 图 2-12 是一些有代表性的 Arrhenius 图. 其中

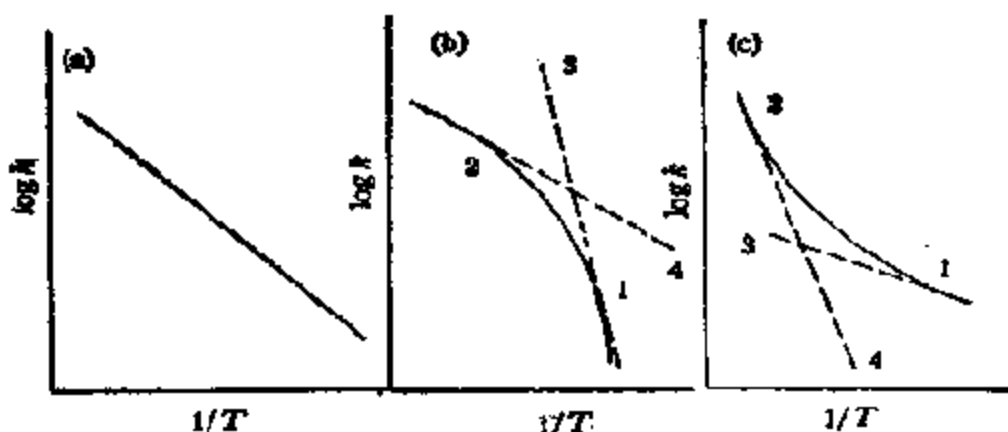


图 2-12 不同类型的 Arrhenius 图

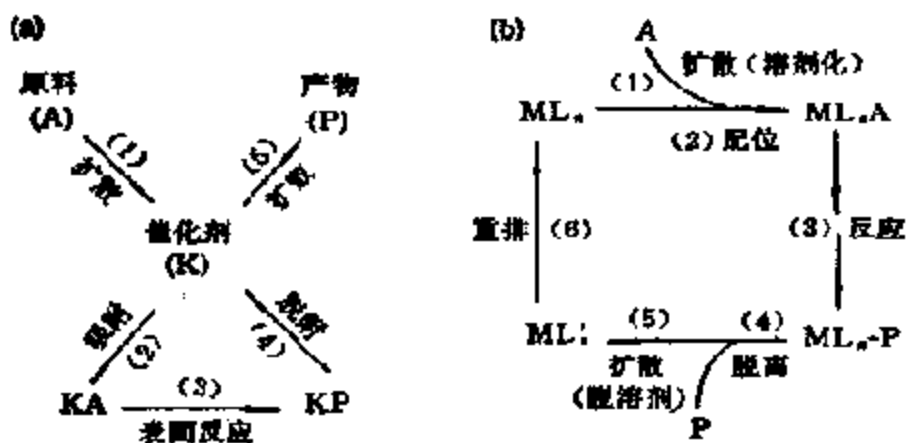


图 2-13 催化反应的基元步骤

a) 多相, b) 配位均相

图 2-12a 为正常的情况, 说明反应在较广的温度范围内机理没有变化; 图 (2-12b) 为上凸型 Arrhenius 曲折线, 说明反应在高温区的活化能  $E_a$  小于低温区的。发生这种现象的原因, 目前已知有两种可能性: (A), 例如在多相反应中, 认为是由低温时的反应速度控制步骤表面反应、吸附或脱附等在高温情况下变成了扩散造成的。通常认为催化反应是依图 2-13 按步进行的连续过程, 其中速度最慢的反应是控制步骤。如上所述, 图 2-12b 中 1-3 的控制步骤和图 2-13 中的基元步骤 2, 3 及 4 相当, 而 2-4 的控制步

骤变成了扩散, 和图 13 中的 1-5 相当, 这和实验结果是完全一致的。因为气相以及液相中扩散步骤的活化能一般不大于 21kJ/mol, 而吸附、化学反应的活化能一般均高于 21kJ/mol<sup>[30]</sup>。通过图 2-12b 型 Arrhenius 曲折线可见, 可以在高温区研究反应物的扩散现象。(B) 温度对吸附平衡常数或配位平衡常数的影响。这在上节中已作了明确说明。图 2-12c 刚好和图 2-12b 中的曲线走向相反, 呈下凸型。实验证明, 这是由于有两种不同的活性中心的缘故。这时将发生平行反应, 总速度和速度大的反应相接近, 速度活化能  $E'_A$  和反应级数 ( $n$ ) 则等于由两种活性中心分别求得的速度活化能和级数的权重平均值:

$$E'_A = RT^2 \left( \frac{\partial \ln v}{\partial T} \right)_P = \frac{v_1 s_1 E'_{A,1} + v_2 s_2 E'_{A,2}}{v_1 s_1 + v_2 s_2} \quad (2-78)$$

$$n = \left( \frac{\partial \ln v}{\partial \ln P} \right)_T = \frac{P}{v} \cdot \frac{\partial v}{\partial P} = \frac{v_1 s_1 n_1 + v_2 s_2 n_2}{v_1 s_1 + v_2 s_2} \quad (2-79)$$

式中  $s_1, s_2$  为一克催化剂上两种活性中心的摩尔数,  $v_1, v_2$  则为两种活性中心的反应速度, 一克催化剂的总反应速度

$$v = v_1 s_1 + v_2 s_2 \quad (2-80)$$

这可以举出一氧化碳在 NiO 催化剂上的氧化为例, 通过升温脱附, 确认 NiO 有两种活性中心<sup>[31]</sup>。当两种活性中心都未中毒时, 可以得到如图 2-14 所示和图 2-12c 实线相一致的曲折线。当  $E_A$  小的活性中心中毒时 (相当于图 2-12c 中的直线 1-3), 即可得到如图 2-12c 中直线 2-4 相当的线。

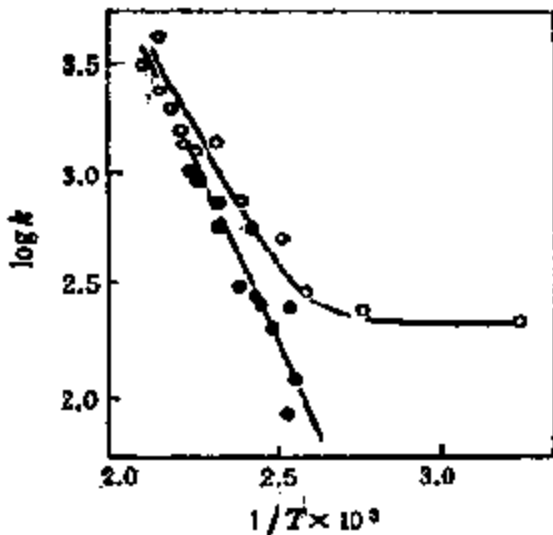


图 2-14 以 NiO 为催化剂时 CO 的氧化  
○——未毒化的催化剂; ●——为 CO<sub>2</sub> 部份毒化的催化剂

#### (4) 活化能和活化熵——补偿效应 ( $\theta$ 法则)<sup>[32]</sup>:

在上一节中,根据绝对反应速度理论,反应速度常数  $k$  可用公式(2-39)表示,和以公式(2-26a)表示的 Arrhenius 方程相对照,可得:

$$k_0 = \frac{k_B T}{h} \cdot e^{\Delta S^\ddagger/R} \quad (2-81)$$

因此,可由实验求得的频率因子  $k_0$  算出活化熵  $\Delta S^\ddagger$ 。通常,当反应物和催化剂作用形成中间化合物时,自由度总是减少的,因此,在催化反应中  $\Delta S^\ddagger < 0$ 。

实验中常常发现,同一个反应在类同的催化剂上,或者,在同一个催化剂上改变结构类似的反应物时,在和  $\Delta H^\ddagger$  及  $\Delta S^\ddagger$  相对应的实验值  $E_A$  及  $\log k_0$  之间有一线性关系:

$$\log k_0 = \frac{E_A}{2.303 R \theta} + \text{常数} \quad (2-82a)$$

或 
$$k_0 = a \cdot e^{E_A/R\theta} \quad (2-82b)$$

代入 Arrhenius 方程,得:

$$k = k_0 \cdot e^{-E_A/RT} = a \cdot e^{-E_A(\frac{1}{RT} - \frac{1}{R\theta})} \quad (2-83)$$

表 2-9 催化剂制法及其基本性质

催化剂	制 法	表面积 ( $S$ ) $m^2/g$	活化能 ( $\theta$ ) $kJ/mol$	活性方程式	吸附势 ( $q$ ) $kJ/mol$
1	$Al(NO_3)_3$ 溶液 加当量 $NH_3$ 沉淀	188	80.7	$\log k = -\frac{4,211}{T} + 8,843$	587.0
2	同上,加四倍当 量 $NH_3$ 沉淀	171	90.4	$\log k = -\frac{4,714}{T} + 9,587$	574.1
3	铝酸钠溶液以 $CO_2$ 沉淀	254	106.3	$\log k = -\frac{5,550}{T} + 10,580$	552.7
5	氯化铝溶液以过 量 $NH_3$ 沉淀	202	71.1	$\log k = -\frac{3,720}{T} + 8,132$	600.0
6	工业用氧化铝铝 (博山产)	120	159.0	$\log k = -\frac{8,300}{T} + 14,020$	482.4
7	同 3,成型时不 加硝酸	236	138.1	$\log k = -\frac{7,216}{T} + 12,949$	510.5
8	铝酸钠溶液,以 $HNO_3$ 沉淀,沉 淀时 pH 值恒定	177	95.8	$\log k = -\frac{5,000}{T} + 10,005$	566.9

这种现象称为补偿效应,或者称为等动力学法则, $\theta$  则称为补偿温度或等动力学温度。作者在以不同方法制得的氧化铝为催化剂上研究乙醇脱水反应的动力学时,得到了很好的这种关系(参见表 2-9 及图 2-15<sup>[12b]</sup>)。在多相催化反应的研究中,这几乎已是较普遍的规律<sup>[13,14]</sup>。

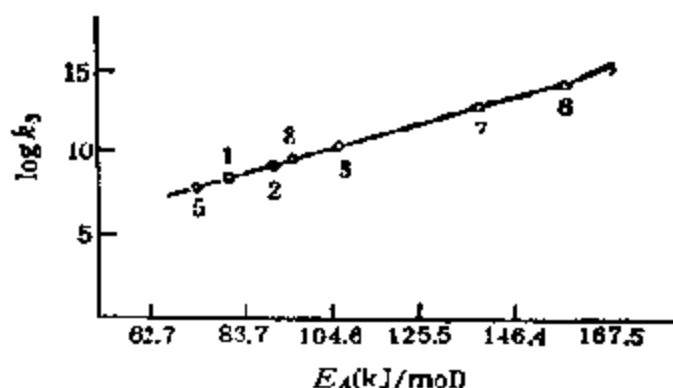


图 2-15 乙醇在不同制法的氧化铝上脱水时的补偿效应(线上标号和表 2-9 中催化剂号同)

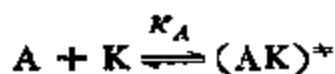
补偿效应可定性地说如下:在  $E_A$  较小的情况下,反应物和催化剂结合较强,中间化合物这时的自由度较小,即  $\Delta S^\ddagger$  值较小(愈负,而绝对值较大)。相反,当  $E_A$  值较大时,说明反应物和催化剂的结合较弱,表面化合物的自由度较大,和原料体系的相接近,也就是说  $\Delta S^\ddagger$  值较大;同时,在这样的倾向之间确好又成直线关系,结果得到了如(2-82)所示的线性方程。目前,对这一现象已有一些半定量的说明,但都是以催化剂表面上活性中心的分布和吸附热以及吸附熵均成直线关系的假设推导出来的。

## 五、线性自由能关系 (LFER)<sup>[15,16]</sup>

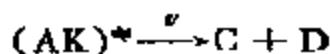
### ——物质的反应性

现在,过渡态理论已被广泛用于研究催化反应机理和催化剂的选择。如众所周知,这个理论的基本前提是反应物和活化复合

物之间存在着一个准平衡, 同时有一个通过最大位能值的特性频率, 或过渡态。例如, 对单分子催化反应, 可表示为:



和



平衡常数  $K_A$  可通过反应物和产物的配分函数来表示, 即:

$$K_A = \frac{[(AK)^*]}{[A][K]} = \frac{Q^*/N}{(Q_A/N)(Q_K/N)} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E_0^\circ}{RT}\right) \quad (2-84a)$$

这里,  $Q$  为不同物种  $i$  的配分函数,  $N$  为 Avogadro 数 ( $6.022 \times 10^{23}$  分子/mol);  $\Delta E_0^\circ$  为 0K 时的内能变化。对含  $n$  个原子的分子的配分函数可分解为每个平动、转动和振动自由度配分函数的乘积, 即:

$$\text{对线型分子: } Q = q_T^3 \cdot q_R^2 \cdot q_M^{3n-5}$$

$$\text{对非线型分子: } Q = q_T^3 \cdot q_R^3 \cdot q_M^{3n-6}$$

活化络合物除了在反应坐标方向上的振动无真正的回复力之外, 可像正常分子一样处理。完成反应的振动的配分函数为:

$$q_M^* = \frac{1}{1 - \exp(-h\nu/k_B T)} \\ \cong \frac{1}{1 - [1 - h\nu/k_B T + \dots]} \cong \frac{k_B T}{h\nu}$$

式中  $k_B = R/N$  = Boltzmann 常数。对活化复合物的配分函数可写成:

$$Q^* = q_M^* Q^* \cong \frac{k_B T}{h\nu} Q^* = \frac{RT}{Nh\nu} Q^* \quad (2-85)$$

这里  $Q^*$  为包括反应坐标移动的配分函数在内的  $(AK^*)$  的配分函数。代入 (2-84a), 得

$$K_A = \frac{RT}{Nh\nu} \frac{Q^*/N}{(Q_A/N)(Q_K/N)} \exp\left(-\frac{\Delta E_0^\circ}{RT}\right) \quad (2-84b)$$

由此得出速度常数:

$$k = \nu K_A = \frac{RT}{Nh} \left[ \frac{Q^*/N}{(Q_A/N)(Q_K/N)} \exp\left(-\frac{\Delta E_0^\circ}{RT}\right) \right]$$

$$= \frac{RT}{Nh} K^\ddagger = \frac{RT}{Nh} \exp\left(-\frac{\Delta F^\ddagger}{RT}\right) \quad (2-86)$$

由以上公式推导可见,从理论上讲,只要知道活化复合物的结构,就可以根据反应物及催化剂结构的变化,对反应方向和速度将如何改变作出判断。事实上,因为过渡态的结构参数相当复杂,目前还无法计算出孤立分子总能量和过渡态总能量之间的差,所以,根据反应物、产物以及过渡态分子的结构数据,还不能用量子力学方法从理论上计算出反应的绝对平衡常数和速度。为了预测反应分子的反应性,包括催化剂的活性和选择性,近年来,除了进行上述纯理论的计算外,还特别注意关联过程热力学和动力学的特点:通过动力学研究求得有关中间复合物的热力学函数,  $\Delta F^\ddagger$ ,  $\Delta H^\ddagger$ ,  $\Delta S^\ddagger$  等,从中获得一系列有关过渡态本质和结构的信息。线性自由能关系就是在广泛关联这方面的实验数据而得到一个可以很好描述反应过程的半经验规律。它是以一个反应的速度常数(或者反应平衡常数),与另一些在反应物结构上,或者,在反应条件上与之类似的反应的相应常数的对数值之间,有一直线关系为根据的。或者,用下式表示之:

$$\log k_i = m \log K_i + b \quad (2-87a)$$

以及  $\log k_i = m' \log k_j + b'$

考虑一下以反应的活化自由能 ( $\Delta F^\ddagger$ ) 和标准自由能 ( $\Delta F^\circ$ ) 表示的相应的速度常数 ( $k$ ) 和平衡常数 ( $K$ ) 已知的公式 (2-86) 和 (2-24), 把以  $\Delta F^\circ$  和  $\Delta F^\ddagger$  表示的项代入 (2-87a), 即可得到线性自由能关系的一般表示式:

$$\begin{aligned} \delta \Delta F^\ddagger &= \beta \delta \Delta F^\circ \\ \Delta \log k &= x \Delta \log K \end{aligned} \quad (2-87b)$$

即,对于给定反应,反应自由能变化 ( $\Delta F^\circ$ ) 的微扰 ( $\delta$ ), 仅部分地反映到活化复合物上。这种影响可用图 2-16 表示。对于微扰只影响生成物的反应, 由图可知, 当反应物沿反应轴向生成物转变时, 两个不同反应路线的反应自由能变化的差是逐渐增大的, 一直增到最大值为止。对于活化复合物, 微扰的大小等于  $\beta \delta \Delta F^\circ$ , 因

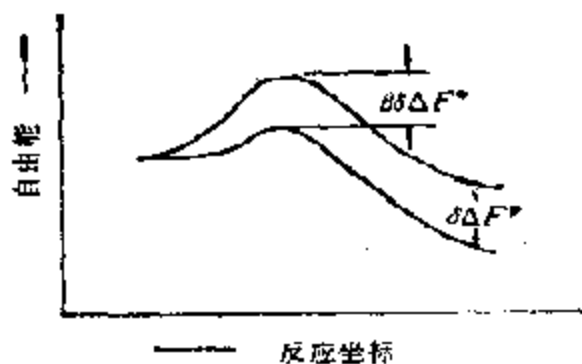


图 2-16 微扰对生成物和活化复合物自由能的影响

此, 因子  $\beta$  表征着从反应物沿反应轴到活化复合物的距离。

一些线性自由能关系 (LFER) 列于表 2-10 中。

表 2-10 一些线性自由能关系

发明者	反应类型	关联速度常数的参数
1. Brønsted-Pederson	酸-碱催化反应	催化剂的离解常数 ( $K_a$ )
2. Grunwald-Weinstein	在混合溶剂中的溶剂分解反应	由参考反应, 叔丁基氯溶剂分解导出的参数 $\gamma$
3. Hammett	用于测定芳烃取代基电子效应的各种反应	由取代苯甲酸的 $K_a$ 值导出的参数 $\sigma$
4. Langford	金属-配体配合物的形成和离解	配合物形成的平衡常数
5. Marcus	双分子电子转移, 特别是外界反应	每个反应参加物的自交换速度和总平衡常数
6. Swain-Scott	亲核取代	参考反应 $\text{CH}_3\text{Br} + \text{OH}^-$ 的速度 ( $k$ )
7. Taft	烷烃体系的取代效应	以烷基酯的水解速度为根据的参数 $\sigma^*$

这种线性自由能关系可在多方面应用, 下面是几个例子:

- 1) 简单说明物质的反应性和独立的、但是有关参数之间的关系;
- 2) 确认相关反应机理是否类同;
- 3) 选择变更一个参数的系列, 对影响反应的不变量, 诸如立体或电子效应进行分离和定量;
- 4) 在一系列别的包括未研究过的或未知反应在内的反应中,



对类似效果作评价时作为尺度。

在热力学中已知，每一个  $\Delta F$  项均由一个热函  $\Delta H$  和一个熵  $\Delta S$  组成。对平衡常数， $\Delta F^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ ，对速度常数， $\Delta F^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger$ 。显然，这两个系列中的项目要有直线关系，只有在每一系列中，下列条件之一可以满足时才有可能，即：1)  $\Delta H = a\Delta S + b$ ， $a$  和  $b$  均为常数；2)  $\Delta H = \text{常数}$ ；或 3)  $\Delta S = \text{常数}$ 。下面是一个  $\Delta S = \text{常数}$  的线性自由能关系的实例<sup>[17-19]</sup>。

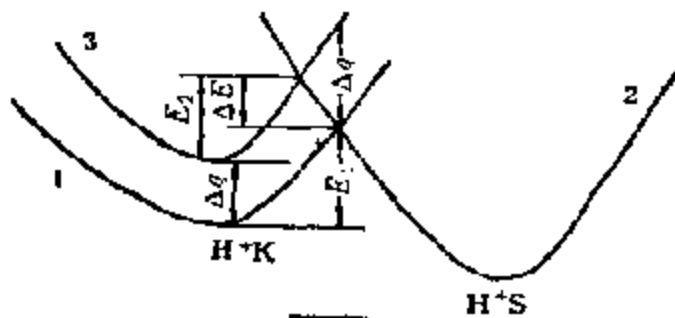


图 2-17 两个紧密相关反应的理想位能曲线

在酸催化反应中，如图 2-17 所示，曲线 1 表示体系  $H^+ - K$  ( $K$  为催化剂) 的势能变化，曲线 2 代表  $H^+ - S$  ( $S$  为底物) 体系的。

当质子  $H^+$  自分子  $H^+K$  转移至底物  $S$  时，要克服能垒  $E_1$ 。如果用另一种和质子结合较弱的催化剂 (曲线 3)，那末，活化能垒将变化  $\Delta E = E_2 - E_1$ ，同时，热效应亦将改变  $\Delta q$ 。由于曲线 1 和 3 实际上是平行的，所以有  $\Delta E \cong \alpha\Delta q$  的关系。把一个动力学量 ( $\Delta E$ ) 和一个热力学的量 ( $\Delta q$ ) 联系起来。

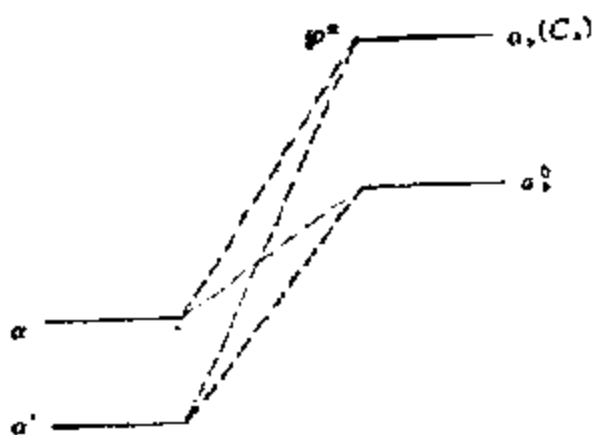


图 2-18 相似亲核试剂上的两个非键轨道和受体轨道(反键和非键能级)之间的相互作用

另外，这个关系还可从势能面分析<sup>[20]</sup>和用微扰法<sup>[2]</sup>计算反应

起始阶段的能量变化而得到更严正的解。例如，在用微扰法处理轨道能量分别为  $\alpha$  和  $\alpha'$  的二个相似亲核试剂，和反应部位能量为  $\alpha_1$ 、系数为  $C_1$  的受体轨道  $\psi^*$  之间相互作用时（图 2-18），求得的微扰能的差为：

$$\delta\Delta E_A = \frac{2C_1^2\beta^2}{\alpha - \alpha_1} - \frac{2C_1^2\beta^2}{\alpha' - \alpha_1} \cong 2C_1^2 \frac{(\alpha' - \alpha)\beta^2}{(\alpha - \alpha_1)^2}$$

同样，对同样两个亲核试剂和相应的能量为  $\alpha_2^0$  原子轨道  $\phi_2$  相互作用时得到的共价键的差为：

$$\delta\Delta H \cong 2\beta^2 \frac{(\alpha' - \alpha)}{(\alpha - \alpha_2^0)^2}$$

代入上式，得：

$$\delta\Delta E_A \cong C_1^2 \left( \frac{\alpha - \alpha_2^0}{\alpha - \alpha_1} \right)^2 \delta\Delta H$$

或 
$$\delta\Delta E_A \cong x\delta\Delta H \quad (2-88)$$

按此，当  $\alpha_1 \ll \alpha_2^0$ ， $x \rightarrow 0$ ，而当  $\alpha_1 \rightarrow \alpha_2^0$  时， $C \rightarrow 1$ ， $x \rightarrow 1$ 。这对通用的线性自由能关系式 (2-87) 来说，显然只是个极限情况。这里，反应的活化熵 ( $\Delta S^\ddagger$ ) 和焓 ( $\Delta H^\ddagger$ ) 已被假定可以相消。

化学文献中已有大量关于线性自由能关系的报道<sup>[20]</sup>。所得结果涉及反应介质、反应物和产物的结构、中间产物结构以及价键状态等的变化。其中第一个线性自由能原理的表达式是 Brønsted 方程式 (2-48)。根据方程式的含义，反应速度常数  $k_A(k_B)$  乃是反应介质中催化剂(酸及碱)的离解常数  $K_1$  的函数。 $\alpha(\beta)$  代表反应对介质酸(碱)强度变化的灵敏度，以及过渡态在反应坐标上的位置； $G_A(G_B)$  则决定反应类型。这个方程式还可在变更亲核试剂 ( $pK_1, pK_2, \dots$ ) 的情况下，用来预测反应的行为。这里， $pK_1, \dots$  为亲核试剂(碱)共轭酸的酸强度。

Д. В. Сокольский<sup>[21]</sup> 发现，对不饱和化合物在金属催化剂上的液相加氢反应，其活化能可以用公式：

$$\Delta E = \beta \pm \alpha \Delta \varphi \quad (2-89)$$

来估计。这里  $\Delta \varphi$  为在反应介质中引入不饱和化合物时，催化剂

电位对可逆氢电位的位移,取决于催化剂、反应物以及反应介质的本质;  $\alpha$ ,  $\beta$  均为表征反应类型的常数。

在分析各种介质中的反应动力学参数时,可以利用 S. Winstein-E. Grunwald 公式<sup>[24]</sup>:

$$\log k/k_0 = mY \quad (2-90)$$

这里,  $Y$  为溶剂离解能力的量度,  $m$  为常数。在反应物无特殊溶剂化的条件下,反应速度常数和介电透过性  $\epsilon$  之间的关系,可用 J. G. Kirkwood 关系式表示<sup>[25]</sup>:

$$\log k = \beta + \alpha \frac{\epsilon + 1}{2\epsilon + 1} \quad (2-91)$$

这里,  $\epsilon$  为介电透过性,  $\alpha$  及  $\beta$  均为常数。在混合溶剂的情况下,  $\epsilon$  可以由等式:

$$\log \epsilon = N_1 \log \epsilon_1 + N_2 \log \epsilon_2$$

求得,式中  $N_1$ ,  $\epsilon_i$  为和混合溶剂各组分相应的摩尔数和介电透过性。

以上列举了可以帮助选择溶剂的关系式,下面再介绍一些可以判断反应物本质的有关公式。

Hammett 公式是应用线性自由能关系研究有机反应取代效应最成功的例子。改变苯核上或烷链上的取代基本质,在母体和衍生物的反应速度常数和平衡常数之间,常常可以得到很好的直线关系。Hammett 公式一般表示成式(2-47)。其中  $k(K)$  为衍生物的反应速度(或平衡)常数,  $k_0(K_0)$  为母体的相应参数,  $\sigma$  为取代常数,  $\rho$  则为表征给定反应的常数。在  $\rho$  为正值时,反应速度或平衡常数和  $\sigma$  成正比,表明当反应中心上的电子密度降低时,反应速度将有所增加;由负值的  $\rho$  所表征的反应,则表示相反的规律。当  $\rho = 0$  时,一般说来,反应将不受取代基的影响<sup>[26]</sup>。

R. W. Taft 指出<sup>[27]</sup>,当取代基有明显的空间效应时,除了上述发生极性的(诱导的)影响之外,还必须考虑空间因素。根据 Taft 公式:

$$\log k/k_0 = \rho^* \sigma^* - S_E E_s \quad (2-92)$$

速度常数将取决于取代基诱导常数  $\sigma^*$  和位阻常数  $E$  贡献的总和。这里  $\rho^*$  和  $S_E$  是分别度量反应对诱导和空间效应敏感性的常数。

通常,对许多反应来说,测定平衡常数是相当困难的,因此,常常利用上述公式,把反应速度常数和反应物及产物的性质联系起来,从中了解反应性能和物质结构之间的关系。除此之外,热力学参数之间的相互关系<sup>[20]</sup>,也可为了解反应过程的本质提供有益的信息。譬如,联系活化自由能  $\Delta F^*$  和反应自由能  $\Delta F$  的公式就有特定的意义。因为,有这样一系列类似的由热函控制的基元反应(在最简单的情况下,例如,等熵效应),例如,由图 2-19 所示的以活化自由能  $\Delta F^*$  和反应自由能  $\Delta F$  相互关联为表征的体系,由于势能曲线有近似的形式,所以,随着过程放热性的增大,势能曲线将自 B 依次移至 B' 及 B'', 活化能则将相应地减小;同时,活化复合物的结构更加接近于原料的结构。相反,增大过程的吸热性,那末,过渡态在结构上接近于产物。这个由 G. S. Hammond 提出来的假设<sup>[20]</sup>,可以满足绝大多数只有一个化学键发生变化的,或者两个化学键同步变化的基元反应。众所周知的 Polanyi-Семенов 的经验规则<sup>[20]</sup>可以很好地综合这个假设:

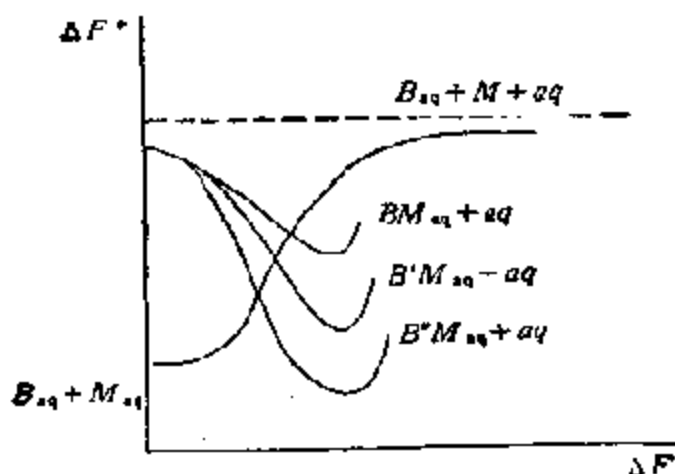


图 2-19 简单反应  $M_{A_0} + Z_{A_0} \xrightleftharpoons{K} [BM_{A_0}]^{\ddagger} \xrightarrow{k^*} BM_{A_0} + A_0 \longrightarrow B_{A_0} + M + A_0$  中  $\Delta F^*$  和  $\Delta F$  的关系

$$\left. \begin{aligned} \Delta E_a &= 11.5 - \frac{1}{4} \Delta H \\ \Delta E_a &= 11.5 + 3/4 \Delta H \end{aligned} \right\} \quad (2-93)$$

第一式涉及放热反应，而第二式则和吸热反应有关。这个关系式把活化能  $\Delta E_a$  和反应热  $\Delta H$  联系起来。然而，也有许多反应并非通过两个化学键的同步变化(形成和破坏)完成的。这时，反应中心的频率和电荷并不正好处在起始和终止状态的中间，必然会有所偏离，这种偏离在双分子亲核取代和烷链的双分子消除反应中特别明显。因此，对这类反应来说，就应该应用更复杂的模型，例如，由 E. R. Thornton<sup>[30]</sup>，R. A. O'Ferrall<sup>[31]</sup> 以及 A. C. Днепровский<sup>[32]</sup> 等人提出来的模型。关于这些，这里就不再介绍，读者可参阅本章所附的参考书。

根据线性自由能关系公式(87)，可以对类似物质在相同反应中的反应性能作出某种判断。如果这种关系成立，那么，还能进一步获得这类物质在类同的竞争反应中的选择性。例如，当反应物 A 和两个相互竞争的试剂 X 和 Y 起反应时，A 的选择性可定义为：

$$S = \log k_x/k_y$$

其中  $k_x$  和  $k_y$  分别表示 A 和 X 及 Y 反应的速度常数。由于 A 和 X 及 A 和 Y 反应的活化自由能的差 ( $\Delta F_{AX}^\ddagger - \Delta F_{AY}^\ddagger$ ) 正比于  $\log k_x/k_y$ ，所以，A 的选择性 S 将正比于 ( $\Delta F_{AX}^\ddagger - \Delta F_{AY}^\ddagger$ )。同样，对比较稳定的反应物 B 的选择性将正比于 ( $\Delta F_{BX}^\ddagger - \Delta F_{BY}^\ddagger$ )。由图 2-20 可见 ( $\Delta F_{AX}^\ddagger - \Delta F_{AY}^\ddagger$ ) > ( $\Delta F_{BX}^\ddagger - \Delta F_{BY}^\ddagger$ )。因此，“比较活泼的反应物 A 的选择性小于较稳定的反应物的选择性”。这就是所谓的反应性和选择性原理。

这个原理还可以这样阐述：由于 A 和 X 或 A 和 Y 反应的活化复合物在反应坐标上出现得较早，在相应的活化复合物中，A 和 X 或 A 和 Y 的相互作用是比较弱的。因此，A 对 X 和 Y 作用的选择性就比较低。相反，B 和 X 或 B 和 Y 反应的活化复合物在反应坐标上出现的比较迟，B 和 X 或 B 和 Y 间的相互作用就比较强，因此，反应物 B 表现出较高的选择性。

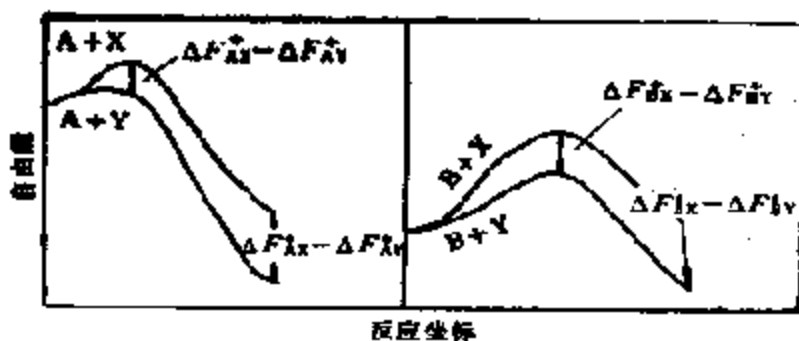


图 2-20 反应物对选择性的影响  
A: 活泼反应物 B: 较稳定反应物

这里应该指出的是：这个原理只在物质的反应性符合 LFER 时，如图 2-20 所示，即在反应物 A 的反应自由能差 ( $\Delta F_{Ax}^\ddagger - \Delta F_{Ay}^\ddagger$ ) 和反应物 B 的反应自由能差 ( $\Delta F_{Bx}^\ddagger - \Delta F_{By}^\ddagger$ ) 十分接近时才成立。

前已指出，选择性  $S$  可通过活化复合物在反应坐标上的位置来表示，所以，任何能反映活化复合物在反应坐标上位置的参数，例如，列在表 2-7 中的许多 LFER 公式中的比例系数，如 Hammett 公式中的反应常数  $\rho$ ，Brønsted 法则中的常数  $\alpha$ ，Grunwald-Winstein 关系中的常数  $m$  和 Swain-Scott 公式中的  $S$  等等都可用来表征反应物的选择性。

LFER 是研究分子结构和性能的有力工具，但有明显的局限性。

首先，每一种 LFER 都有它自身的局限性，譬如，Hammett 方程只限于间、对位取代基对芳烃支链反应或亲电取代反应的影响，对邻位取代基的影响就偏差很大。Taft 方程则主要研究取代基对脂肪烃反应及部份芳烃邻位取代衍生物反应的影响，Swain-Scott 方程只讨论亲核取代反应。等等。

其次，如果反应是按双重机理进行的，例如，Hammett 图将不是直线，而是如图 2-21a, b, c 那样的曲线。图 2-21a 表示有两个大小悬殊的反应常数的机理，低  $\rho$  值的机理配选低  $\sigma$  值，高  $\rho$  值

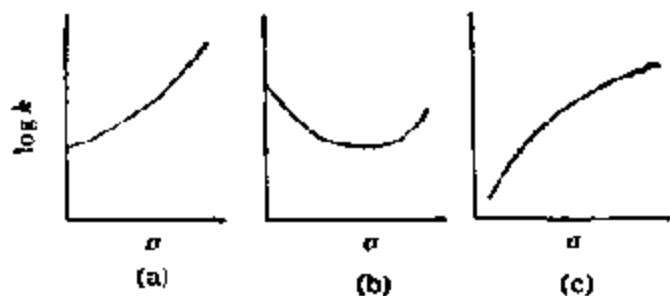


图 2-21 一些按复合机理反应的 Hammett 图

的机理配选高  $\sigma$  值。图 2-21b 表示存在着两个平行机理，其中一个具有负  $\rho$  值。图 2-21c 表示一连串反应机理，曲线弯曲部分有两个以上的速率决定步骤等等。

最后，当双分子反应达到扩散控制时，Hammett 曲线也将出现拐点等等。

上述线性自由能关系在探讨物质反应性时的局限性，主要因为这些研究仅涉及几何和电子结构相适应的反应分子的反应能力。根据上述结论，例如，对亲核反应来说，似乎亲核试剂对所有反应应有同一亲核序列，事实上这是不可能的，不同反应物对不同中心的进攻能力是不同的，有时，甚至可以完全相反。例如，亲核试剂对羰基碳的反应速度按下列次序下降：



而在和过氧化物中的氧原子反应时，这个序列就变成了：



因此，通过物质本身的性质来反映其反应时，需要同时考虑多个因素的作用<sup>[3]</sup>。J. O. Edwards 注意到了下述事实<sup>[4]</sup>，反应物，例如，亲核试剂的反应能力不仅取决于它的碱度 ( $\text{p}K_a$ )，而且还和它的氧化-还原电位有关，从而对亲核试剂的反应能力提出了如下的组合线性自由能关系式：

$$\log \frac{k}{k_0} = \alpha E_s + \beta H \quad (2-94)$$

式中  $E_s = E^\circ + 2.60$ ， $E^\circ$  为反应  $2\text{X}^- \longrightarrow \text{X}_2 + 2e$  中亲核试剂

的标准电极电位； $H = pK_a + 1.74$ ； $pK_a$  为水溶液中亲核试剂共轭酸的酸强度。 $\alpha$  及  $\beta$  为表征反应的常数， $E_p$  值也可由方程：

$$E_p \cong 3.6P_p + 0.062H$$

求得。这里  $P_p$  为极化因子， $P_p = (R/R_{H_2O})$ ， $R$  为分子折射。由 Edwards 公式可见，两个亲核试剂的反应能力之比  $k/k_0$ 。取决于反应进行的条件、亲电子和亲核试剂的本质；亲电子试剂和介质决定常数  $\alpha$  及  $\beta$ ，而亲核试剂的性质则反映在  $H$  及  $E_p$  中。这里  $H$  与其  $pK_a$  值有关，而  $E_p$  则与其氧化-还原电位有关。Edwards 方程的价值在于同时包含了亲核试剂的不同的两个参数。譬如， $pK_a$  值说明碱在反应中和由电荷控制的质子之间表现为库仑作用的能力，而氧化-还原电位则是电子是否易于自碱脱离的量子度，可以和轨道的负电性相联系。所以，方程式 (2-94) 包括了分别反映相应于电荷和轨道控制的两个项。

根据 H. Dürr 的意见<sup>[41]</sup>，活化热函的变化 ( $\Delta H^\ddagger$ ) 也可用不同贡献的加和形式来表示： $\pi$  电子的 ( $\Delta H^\ddagger_\pi$ )、 $\sigma$  电子的 ( $\Delta H^\ddagger_\sigma$ ) 和其他电子的 ( $\Delta H^\ddagger_{\text{其他}}$ )，即：

$$\Delta H^\ddagger = \Delta H^\ddagger_\pi + \Delta H^\ddagger_\sigma + \Delta H^\ddagger_{\text{其他}} \quad (2-95)$$

在研究过渡金属配合物的反应能力时，也引入了类似的假定。 $\Delta H^\ddagger$  认为是由  $d$  电子 ( $\Delta H^\ddagger_d$ ) 和其他电子共同贡献的结果：

$$\Delta H^\ddagger = \Delta H^\ddagger_d + \Delta H^\ddagger_{\text{其他}} \quad (2-96)$$

所有这些假设，显然是根据量子化学认为过渡金属配合物中不同类型电子的贡献具有加和性而提出来的。

为了从理论上论证上述观点，G. Klopman 假定，势能曲线的走向可以根据其起始时的斜率来确定。这样，他采用微扰法计算了反应起始阶段，即在作用分子的轨道开始相互作用(或相互微扰)时的能量变化。计算时，他把过渡态看作微扰的基态，把微扰体系的波函数近似地等于独立体系波函数的和。这样，在分别考虑每对轨道相互作用的情况下，把总微扰能计算了出来，从而避免了计算基态和过渡态能量时经常遇到的困难<sup>[42]</sup>。在电子供体的 B 原子和电子受体的 A 原子之间形成键时，总能量的变化  $\Delta E$  等于：



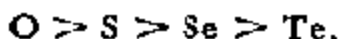
$$\Delta E_{AB} = \frac{q^+q^-}{r_{AB}\epsilon} + \nu_{AB} \sum_i \sum_j \frac{(z_B^i z_A^j \Delta\beta_{AB})^2}{E_j - E_i} \quad (2-97)$$

式中  $q^+$ ,  $q^-$  为有效介电常数为  $\epsilon$  的溶剂中, 孤立分子中原子 B 和 A 的总电荷,  $r_{AB}$  为作用原子 A 和 B 之间的距离;  $z_B^i$  为电子供体不同轨道  $i$  中 B 原子的轨道系数;  $z_A^j$  为电子受体不同轨道  $j$  中 A 原子的轨道系数;  $\Delta\beta_{AB}$  为相距  $r_{AB}$  的原子 A 和 B 相互作用时共振积分的变化值;  $E_j$  和  $E_i$  为孤立电子供体和电子受体中不同分子轨道  $j$  及  $i$  的能量值。根据这个计算方法, 显然, 研究的不是整个供电子分子和受电子分子, 而是它们各自的部分分子或碎片之间的相互作用。值  $\nu_{AB}$  取决于相互作用轨道上电子的总数, 其值为 0, 1 和 2。当相互作用轨道上的电子总数等于 4 时,  $\nu_{AB} = 0$ ; 如果电子的总数为 3, 那么,  $\nu_{AB} = 1$ , 最大的  $\nu_{AB} = 2$ , 则在空轨道和有一对电子占有的轨道相互作用时出现。

在 Klopman 方程中,  $z_B^i$  用来度量电子在电子供体分子中占有 B 原子轨道的程度, 而  $z_A^j$  则是电子到达电子受体分子中 A 原子轨道的量度。第二项在  $\nu_{AB} = 2$  时将是最适宜的。这时, 如上所述, 系电子供体中电子密度最高的轨道, 和电子受体中电子密度最低的轨道之间的相互作用; 电子供体中负电性低的轨道, 和电子受体中负电性高的轨道反应时,  $\Delta E$  值最大。如果  $\nu_{AB} = 0$ , 那么, 第二项将接近于零, 这时, 系由亲核试剂负电性高的轨道, 和亲电子试剂负电性低的轨道反应, 在这种情况下, 反应能量主要由第一项中取决于静电相互作用力的库伦项所决定。

这个方程实质上就是 Edwards 方程的理论根据, 也是处理化学反应已知的 Woodward-Hoffmann 对称守恒<sup>[37]</sup>以及 Pearson 软硬酸碱定则<sup>[38]</sup>的基础。R. G. Pearson 根据大量实验事实, 确定了一个一般原则: 硬酸易于和硬碱, 而软酸则易于和软碱互相配位。这个原理开始时是以下述实验结果为依据的: 即某些电子受体(酸), 诸如,  $Mg^{2+}$ , 及  $Al^{3+}$ , 具有按下列序列与配体(碱)配位的倾向:





而另一些电子受体, 诸如  $\text{Ag}^+$  和  $\text{Hg}^{2+}$ , 则有和上述配体按相反序列进行配位的倾向.

R. G. Pearson 的这一经验规则, 也可以从上述由 G. Klumpman 提出的理论得到; 这只要对值  $E_j$ ——电子供体和  $E_i$ ——电子受体作一下对比即可. 如果它们之间的差很大, 那末, 公式 (2-39) 的第二项将接近于零, 同时,  $\Delta E_{ij}$  将主要由第一项的值所决定. 这一由电荷控制的相互作用, 就相当于硬酸和硬碱之间的反应. 但当  $E_j - E_i \rightarrow 0$ , 则  $\Delta E_{ij}$  主要将由第二项贡献. 这种由轨道控制的反应就和软酸和软碱之间的相互作用相当.  $\nu_{AB}$  值取决于相互作用轨道的对称性. 如果由对称性相同的, 并有成对电子占有的轨道和无电子的空轨道相互作用, 那么, 对称性就成为非禁阻的; 同时,  $\nu_{AB}$  将有最大值, 等于 2. 如果进入反应的反应分子, 其电子对占有的轨道和空轨道在对称性上不相适应, 那末  $\nu_{AB} = 0$ , 而当自由基和非自由基分子反应时,  $\nu_{AB} = 1$ .

根据以上介绍可见, 尽管在根据反应分子本质(结构、各种物化性质)预测其反应能力方面, 已积累了大量有益的信息, 而且像过渡态理论, 线性自由能关系等已为解决这个问题提供了有希望的前景. 但是, 和本书在第一章前言部份中对整个催化问题估计的一样, 要实际解决这个问题, 也还有待于积累更多的数据.

### 选读参考书

- [ 1 ] M. Boudart, "Kinetics of Chemical Processes", Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N. Y., 1968.
- [ 2 ] J. W. Moore and R. G. Pearson, "Kinetics and Mechanism", A Study of Homogeneous Chemical Reactions, 3rd Edition, A Wiley Interscience Publication, New York, 1981.
- [ 3 ] J. H. Espenson, "Chemical Kinetics and Reaction Mechanisms", McGraw-Hill Book Co., New York, 1981.
- [ 4 ] G. W. Klumpp, "Reaktivität in der Organischen Chemie", Band 1—11 George Thieme Verlag, Stuttgart, 1977—1978.
- [ 5 ] D. Piszewicz, "Kinetics of Chemical and Enzyme Catalyzed Reactions", Ox-

- ford University Press Inc., 1976.
- [6] G. Klopman, "Chemical Reactivity and Reaction Path", Wiley-Intersciences, N. Y., 1974.
- [7] R. D. Gilliom, "Introduction to Physical Organic Chemistry", Addison-Wesley Pub. Co., 1970.
- [8] Я. Л. Дорфман, "Жидкофазный катализ", Изд. Наука КССР, Алма-Ата, 1981.
- [9] 慶伊富長, "触媒化学", 東京化学同人, 1981.

## 参 考 文 献

- [1] 米田幸夫, 近代工業化学, 8, 触媒工業化学, 第二章, 朝倉書店, 1966.
- [2] W. Ferdinand, "The Enzyme Molecule", John Wiley & Sons, 1976.
- [3] A. Wheeler, *Adv. Catal.*, 3, 249—327(1951).
- [4] J. Sheridan, *J. Chem. Soc.*, 1944, 470.
- [5] L. P. Hammett, "Physical Organic Chemistry" McGraw Hill Book Co. New York, p. 184 ff.
- [6] J. N. Brønsted and K. J. Pedersten, *J. Physik. Chem.*, 108 185, (1924).
- [7] G. K. Borekshob, "Proceedings of 8th International Congress on Catalysis", Vol. III, 231, West Berlin, (1984).
- [8] a. V. Henri, *Compt. Rend. Acad. Sci., Paris* 135, 916(1902).  
b. L. Michaelis and M. L. Menten, *Biochem. Z.*, 49, 313(1913).  
c. G. E. Briggs and J. B. S. Haldano, *Biochem. J.*, 10 338(1925).
- [9] S. K. Yc, F. R. Haa, S. S. Chang, S. H. Qu and Y. Wu, *Oxid. Commun.*, 3 135(1983).
- [10] 慶伊富長, "触媒工学講座", Vol. 1, P. 151 地人書院(1964).
- [11] J. Kondo, T. Uchijima, Y. Yoneda, *Bull. Chem. Soc., Japan*, 40, 1040(1967).
- [12] a. G-M Schwab, *J. Catal.*, 84 1—7(1983).  
b. 謝筱帆、吳越, 科学通报, 20, 633(1958).
- [13] G. Rienacker und Y. Wu, *Z. anorg. allg. Chem.*, 314 121, (1962); 340 97 (1965).
- [14] A. K. Galwey, *Adv. Catal.*, 26 247(1977).
- [15] M. G. Evans and M. Polanyi, *Trans. Farad. Soc.*, 32 1333(1936).  
清山哲郎, 持田勲, 化学總説 No. 3, 131—176(1973).
- [16] H. S. Taylor, *Z. Elektrochem.*, 20 201, (1914).
- [17] J. Horvuti and M. Polanyi, *Acta Physicochim., URSS*, 2 505(1935)
- [18] B. P. Bell, *Proc. Roy. Soc.*, A154 414(1936).
- [19] M. G. Evans and M. Polanyi, *Trans. Farad. Soc.*, 34 III(1938)
- [20] G. S. Hammond, *J. Am. Chem. Soc.*, 77 334(1955).
- [21] R. F. Hudson, *Angew. Chem.*, 86 63(1973).
- [22] M. Kraus, *Adv. Catal.*, 17 75—102(1967).
- [23] Д. В. Сокольский, "Гидрирование в растворах" АлМа-Ата, "Наука" КССР, 1979.
- [24] E. Grunwald and S. Winstein, *J. Am. Chem. Soc.*, 70 846(1948).

- [25] J. G. Kirkwood and F. H. Westheimer, *J. Chem. Phys.*, **6** 506, 513(1938).
- [26] L. P. Mammatt, *Chem. Rev.*, **17** 125(1935); *J. Am. Chem. Soc.*, **59** 96(1937); *Trans. Farad. Soc.*, **34** 156(1938).
- [27] R. W. Taft, Jr. *J. Am. Chem. Soc.*, **75** 4231(1953).
- [28] O. Exner, *Progr. Phys. Org. Chem.*, **18** 411(1973).
- [29] Н. Н. Семелов, "О Некоторых Проблемах хим. Кин. и реакционной Способности" М. изд-во АН СССР. 1958.
- [30] E. R. Thornton, *J. Am. Chem. Soc.*, **89** 2915 (1967).
- [31] R. A. O'Ferrall, *J. Chem. Soc.*, (B) 274(1970).
- [32] А. С. Дзепровский, в кн: "Механизмы гетеролитических реакций". М. "Наука" 1976 С. 121.
- [33] G. Klopman, *J. Am. Chem. Soc.*, **90** 223(1968).
- [34] I. O. Edwards, *J. Am. Chem. Soc.*, **78** 1819(1956).
- [35] М. Дьюар, "Теория молекулярных орбиталей в орг. хим.". М. "Мир" 1972.
- [36] G. Klopman in "Chemical Reactivity and Reaction Path" (G. Klopman Ed.), Wiley-Intersciences, N. Y. (1974).
- [37] R. B. Woodward and R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **87** 395, 2046, 2511, 4388, 4389(1965).
- [38] R. G. Pearson, *J. Chem. Edn.*, **45** 581(1968).

### 第三章 催化作用的化学基础

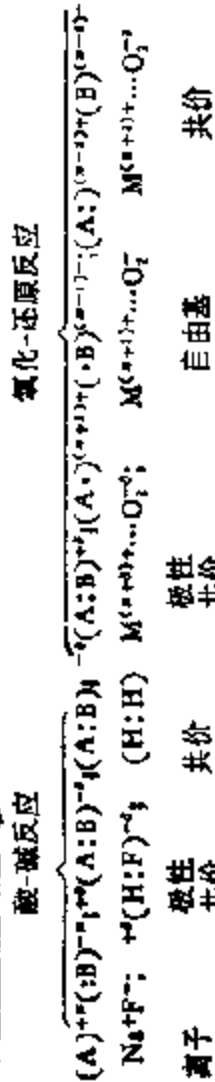
当前，催化研究的一个重要动向是企图能在和传统气相及液相化学反应相对照的基础上来了解催化反应，并确定一些能在实际情况下预测或归纳催化剂化学组成及结构对催化作用影响的原理或法则，特别是对固体和酶。这里，一些已用于传统化学分类和归纳的概念，诸如，电负性、诱导效应、亲核性、硬及软等显然是有用的；事实上，例如，像“化学键”以及“化学反应分类(参见表2-1)”等概念已为催化研究所采用<sup>[1]</sup>。在催化研究中占重要地位的固体表面化学，由于固体表面的不均一性，其发展一直受到影响，但是，如果把表面的不均一性和由复杂混合物组成的溶液化学相对照，那么，这里，任何组份对所观察的化学(催化)效应也同样可以认为都是有贡献的。催化的另一个重要部份——酶学的研究，由于涉及十分复杂的大分子结构的问题，其发展也曾受到一定的限制。直到七十年代后期，由于在表面化学和酶学的研究中广泛应用了新技术，诸如，1) 高真空技术，可以使制得的表面为研究提供和保持意义明确的结构和化学状态；2) 对表面敏感的各种能谱技术，可以直接检测表面的结构和组成；3) X衍射结构分析，可以对许多酶的立体结构——构型和构象作出精确的判据，等等的结果，已能在一定程度上从分子和原子水平上来了解表面化学和酶学，为把传统的化学概念应用到催化化学中来，提供了更直接和更可信的信息。本章试图根据近代物理和化学知识，用已确认的一般的“化学观点”，对发生在均相、多相和酶三类不同体系中的催化反应作统一的解释。

## 一、化学反应的电子概念

通常, 化学反应, 包括催化反应, 如表 2-1 所示, 总是根据反应分子中元素或基团间的相互作用和转化进行分类的。十九世纪末, 德国化学家 W. Ostwald 曾经提出过这样一个概念, 叫做“没有物质的化学”, 意思是指这种化学可以和具体的元素或分子毫不相干。例如, 氧化-还原, 原来是指物质和氧的结合(氧化)和从物质中除去氧(还原), 即和元素氧相关的化学。然而, 今天这个概念已被广泛用来描述和电子得失有关的过程, 不再和氧有关; 而原来和氧有关的化学已完全变成了电子转移的一个特例。同样, W. Ostwald 的这个概念, 也可以从酸-碱理论的发展中看到<sup>[2]</sup>。现在, Lewis 酸和 Lewis 碱已不再是一段意义上的酸( $H^+$ ) 或碱( $OH^-$ ), 已成了反应物上有无孤对电子的一般概念。由此可见, 氧化-还原反应也好, 酸-碱反应也好, 都和反应中的电子重排有关<sup>[3]</sup>。根据现代物质的电子结构理论, 在物种(分子、原子、离子) A 和 B 之间可能发生的化学反应可用图 3-1 所示的电子连续重排来表示<sup>[4]</sup>。左侧保持着大部分电子密度的: B(碱)和 A(酸)相作用, 形成了简单的静电相吸作用, 这里像离子那样, 很少甚至不发生电子的重排。而在另一端, 作为极限状态, B: (碱)的电子密度已完全转移给酸。这时, 碱变成了一种“还原剂”, 而酸则成了“氧化剂”。可见, 酸-碱和氧化-还原反应的差别, 仅在于反应物对电子的相对吸引力不同而已, 其相互关系可归纳如图 3-2。在有机化学反应中, 曾广泛使用过亲电子这个名词来概括化学反应中受电子的物种, 不管它是酸, 还是氧化剂; 用憎电子这个词来概括供电子的物种, 不管它是碱, 还是还原剂。这些名词以及别的通常用来描述化学反应的名词之间的相互关系可表示成图 3-3。这样, 就不再可能从绝对意义上把某一物质叫做酸或碱, 氧化剂或还原剂。所有物质, 就其电子结构而言, 都是双性的。这就是说, 一种物质起酸, 还是起碱的作用, 或者, 把它看作氧化剂, 还是还原剂, 取决于所探讨的体

向酸A增大电子密度

酸-碱反应



例:  $Na^{+} + F^{-} \rightleftharpoons (H:F)^{-}$ ;  $(H:H)$  共价;  $M^{(n+1)+} + O_2^{2-} \rightleftharpoons M^{(n+1)+} + \dots + O_2^{-}$  磁性共价;  $M^{(n+1)+} + \dots + O_2^{-} \rightleftharpoons M^{(n+1)+} + \dots + O_2^{-}$  自由基共价

键型: 离子 磁性共价 自由基 共价

图 3-1 按反应物中电子重排的反应分类

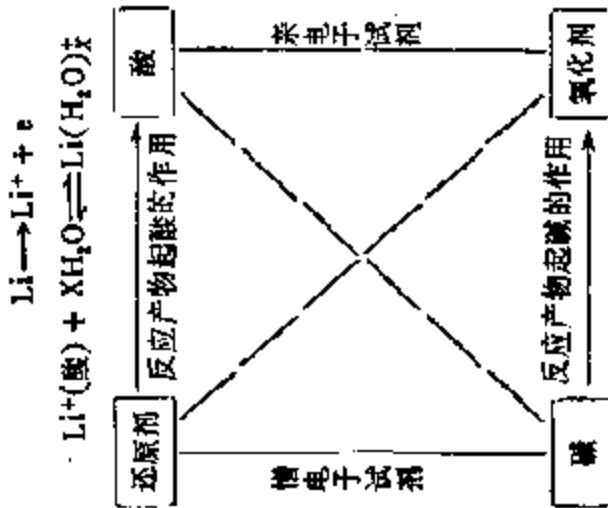


图 3-2 氧化-还原和酸-碱反应相互补充的本质

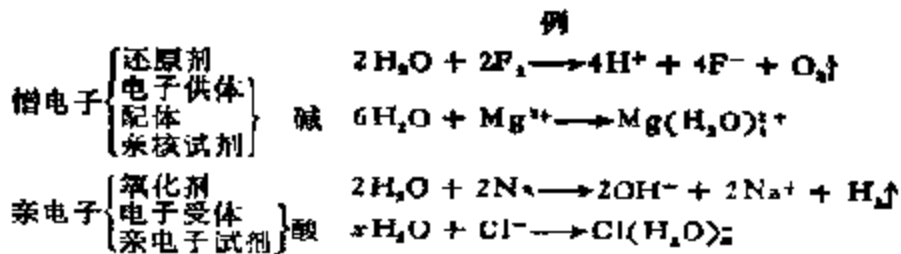
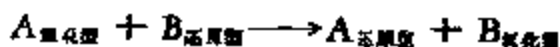


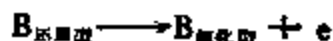
图 3-3 化学反应中各种反应物种的相互关系

系。对 $\text{H}_2\text{O}$ 所描述的反应，就是可以用来最好说明这种关系的例子(参见图 3-3 之例)。

从物质的电子理论来看，这两种反应有其相似之处，但有程度上的差别。氧化-还原反应通常是指有一个或几个电子由一种物种转移至另一物种的反应，在此过程中，物种的电子结构发生较大程度的变化：



同时，往往可以分成两个阶段：



即：电子从还原型物种 B 完全转移到氧化型物种 A 上的反应，依靠电子结合了起来。如果把以上两个电极反应组成原电池，就能直接观察到电子的转移(产生电流)，并测出氧化剂和还原剂得失电子的趋势——标准电极电位。通常为方便起见，常把氧化还原和氧化数的变化联系在一起，认为凡在反应中氧化数发生变化的反应都是有电子转移的，是氧化还原反应。

酸-碱反应虽也与电子转移有关，但电子并不完全离开原位向对方转移，而只是孤对电子在电子受体和电子供体之间的配位方式改变而已。受体负电荷的增加和供体负电荷的减少是相等的；同时，这种电荷移动相当小，电子结构并不发生大幅度的变化。这种很小的电荷转移在氧化数上是体现不出来的，通常，氧化数均被看作不变。当然，根据氧化数有无变化，把反应分为氧化-还原反应(氧化数有变化)和酸-碱反应(氧化数无变化)仅是为了研究方



便,并不意味着两者之间有不可逾越的鸿沟,因为它们同属广义的酸-碱范畴,所不同的仅是反应中电子转移的程度而已。

## 二、基元化学反应机理

根据上述, 化学反应既然实质上可以表示成连续的电子转移过程, 不言而喻, 基元化学反应的机理自然将由物质 A 及 B 之间电子的传递方式所决定。

根据分子轨道理论, 由两个物种结合形成的分子轨道 (化学键) 将由这两个物种各自的原子轨道混合而成, 即:

$$\phi_{AB} = a\phi_A + b\phi_B \quad (3-1)$$

在许多反应中, 最重要的起始的混合作用, 将在各自的前线轨道——最高已占分子轨道(HOMO)和最低未占分子轨道(LUMO)之间发生<sup>[5-6]</sup>。根据这个概念, 前述反应的多样性可用图 3-4 明确地表示出来。当反应物 A 和 B 作用时, 电子自 B 至 A 的传递, 即 A(LUMO)-B(HOMO) 将是有利的, 这时, A 起氧化剂的作用; 而当 A 和 C 相作用时, 则有利于发生 A(LUMO)-C(HOMO), A 将起酸的性质; 和 D, 则有利于发生 A(HOMO)-D(LUMO), A 就具有碱的性质; 最后与 E 作用时, 则有利于发生 A(HOMO)-E(LUMO), 这时, A 将作为还原剂存在等等。根据前线轨道之间电子传

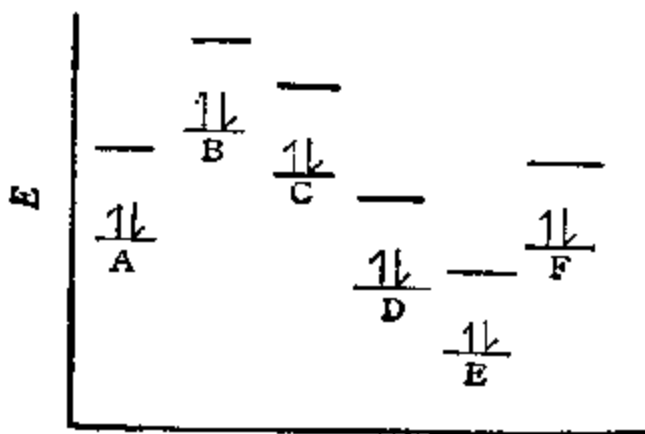
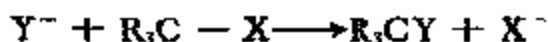


图 3-4 不同反应物前线轨道的相对能量图

递的方式划分的基元化学反应有三类：

### 1. 通过 HOMO-LUMO 之间电子对的供-受 (D-A)<sup>[7-9]</sup>

这时, 电子供体的 HOMO 和电子受体的 LUMO 发生作用, 最典型的例子就是 Lewis 酸-碱反应(图 3-5a)和按 S<sub>N</sub>-1 机理进行的亲核取代反应(图 3-5b):



在后一种情况中, 亲核试剂 Y<sup>-</sup> 的 HOMO 从背后进攻 C-X σ 键的反键分子轨道 (LUMO), 从而发生了构型翻转, 例如:

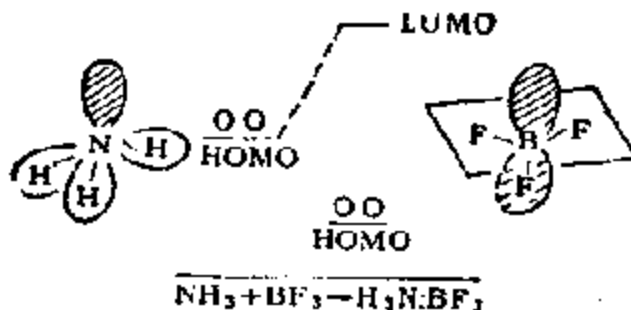
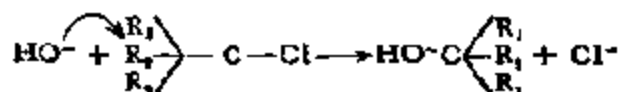


图 3-5a 形成供-受配合物时轨道的相互作用图

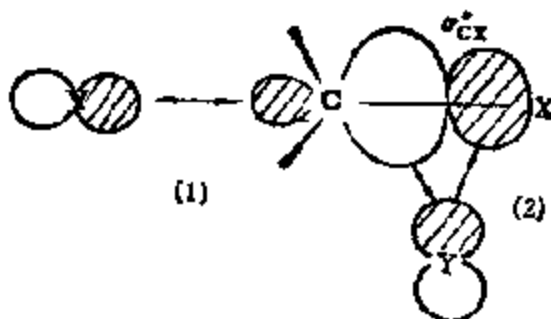


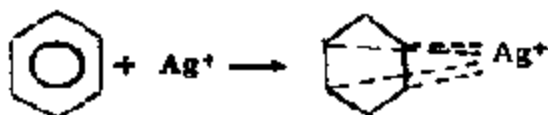
图 3-5b 亲核取代反应中前线轨道的相互作用

(1) 构型翻转; (2) 构型不变

而亲核试剂 Y<sup>-</sup> 由前面进攻时, 由于轨道间不能相互匹配, 因而在 S<sub>N</sub>-2 反应中从未得到过构型不变的产物。

根据分子轨道理论,这种供-受作用:

(1) 可以和通常用点电子所表示的(A:B)意义不同,不要  
求供-受轨道非定位在单一的原子上,或定位于二个原子之间不  
可,轨道可以是多中心的,例如,像苯环上的 $\pi$ 离域电子那样<sup>[10]</sup>:



(2) 无须像通常对 Lewis 碱或 Lewis 酸所要求的那样,供-  
受轨道总是非键轨道,把前者表示成带有孤对电子的物种(B: 例  
如  $\text{NH}_3$ ),后者则为不完全的八隅体(A, 例如  $\text{BF}_3$ ). 碱的 HOMO  
轨道既可以是非键轨道( $\sigma$  键),也可以是成键轨道( $\pi$  轨道);同  
样,酸的 LUMO 轨道既可以是非键轨道( $\sigma$  轨道),也可以是反键  
轨道( $\pi^*$  轨道).

(3) 供-受作用的程度可以从零-弱的分子间力和理想的离  
子缔合(如果反应物是离子性的),到电子供体和电子受体共享两  
个电子. 这种连续性可以用下述波函数表示,即:

$$\phi_{AB} = a\phi_1(A^-B^+) + b\phi_0(AB) \quad (3-2)$$

或

$$\phi_{AB} = [a\phi_A + b\phi_B]^2 \quad (3-3)$$

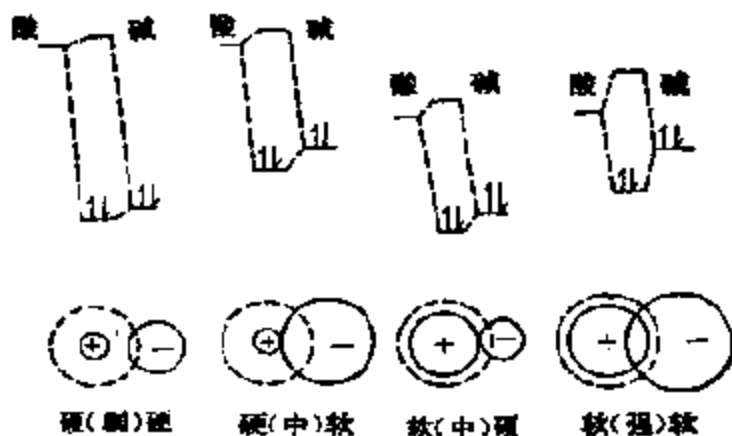


图 3-6 四种可能的供-受作用

而供-受程度则和比值  $a^2/b^2$  成正比。供-受作用的程度主要取决于前线轨道之间的能量差以及它们之间的有效叠合。这里，将有如图 3-6 所示的四种不同的结合状态，图中虚线圆表示受体(酸)的 LUMO。这里，由供体(碱)的 HOMO 和受体的 LUMO 等“前线轨道控制”的反应的稳定化能 ( $b\phi_0(AB)$ )，其相对强度在括号内用弱、中、强表示了出来，如果这时考虑到由“电荷控制”的反应的贡献 ( $a\phi_1(A^-B^+)$ )，那么，这种关系实质上就成了 Pearson 的硬-软酸碱定则的理论依据。

## 2. 通过单电子的转移 (ET)

如果 HOMO 和 LUMO 的能级差别不大，足以克服电子从电子供体向电子受体转移，和在受体中加入一个电子的总能量时，那么，就会发生单电子的转移反应(图 3-7)。这时，将形成更加活性的物种——自由基<sup>[32]</sup>。

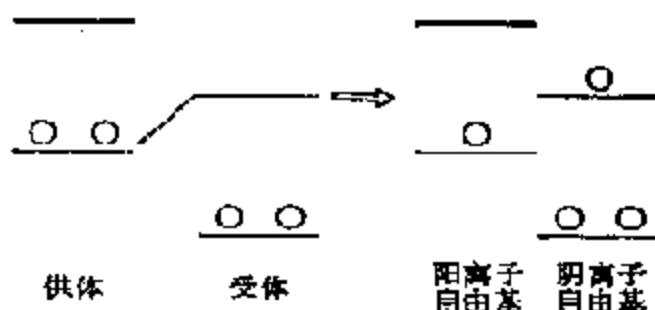


图 3-7 由于电子转移而形成的自由基对

这也包括自由基单独占有轨道 (SOMO) 和底物的 HOMO 或 LUMO 之间的相互作用(图3-8)。两个不同金属原子或离子之间的这种电子转移，在过渡金属化学中是最重要的反应之一<sup>[33]</sup>。

## 3. 通过 HOMO-LUMO 之间的电子对的相互交换

当两个分子的各自的 HOMO 和 LUMO 轨道的能级差别不大时，如图 3-4 中 A 和 F 相作用时，那么，两者将发生相互交换的作用。热允许的 [4S + 2S] 环化加成以及丁二烯和顺丁烯二酸酐之间的 Diels-Adler 反应(图 3-9)，就是这类反应中最典型的

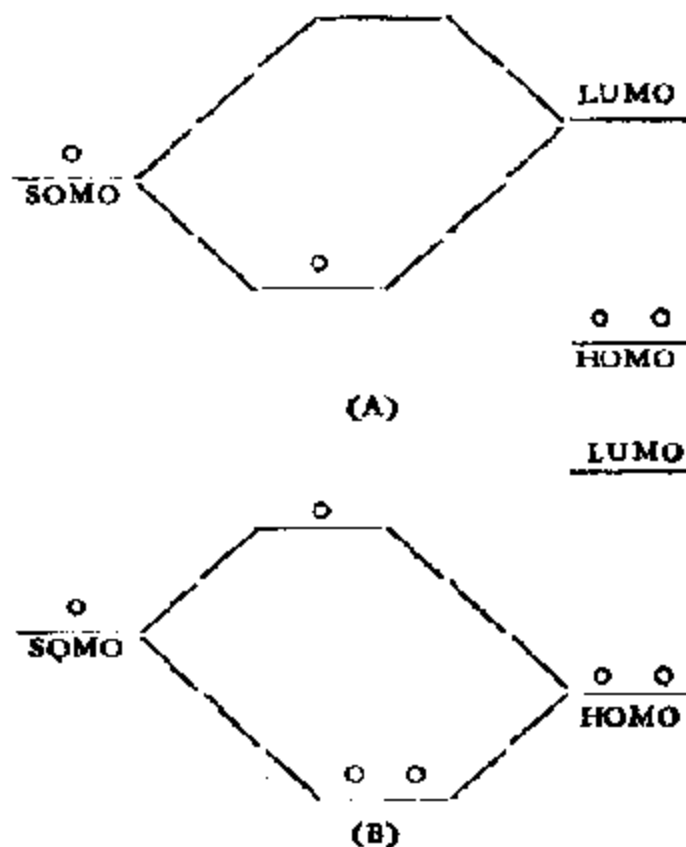


图 3-8 高能单电子轨道的亲核自由基 (A) 以及低能单电子轨道的亲电子自由基 (B) 反应

例子<sup>[14]</sup>，这里要强调指出的是，这两个交换过程是同时进行的。

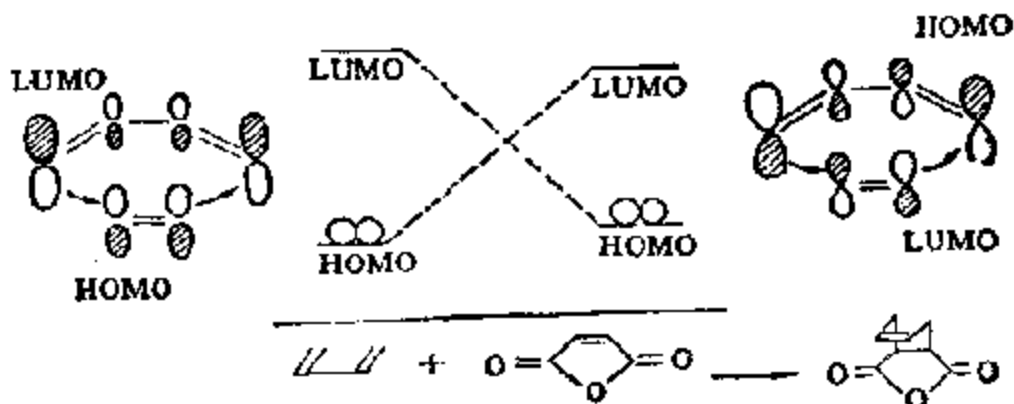


图 3-9 热允许环加成反应中前线轨道的交换作用

### 三、晶体场和配位场理论简介

在以上谈及的物质之间的三类相互作用中，如果其中物质之一是过渡元素及其化合物，那么，它们和另一种物质之间的作用已能成功地用有关配合物化学的理论——价键理论、晶体场和配位场理论加以说明，无论对形成配合物的结构、分子轨道能级的相对分布以及它们为电子充填的特点等。这对研究催化作用来说显然是重要的，因为现在知道，最重要而广泛的催化剂大多是过渡金属及其化合物。均相配位催化剂几乎全是过渡金属的配合物，金属酶中的金属主要是过渡金属，固体催化剂也大都是过渡金属及其氧化物。近年来，催化研究由于广泛引用这些理论的结果，确实也得到了可以说得上是明显的进展，不仅证明任何含过渡金属的催化体系都具有配位的特征，而且，对某些由含过渡金属催化剂所催化的过程，已不再如上述那样定性地，而是可以半定量地作出说明。可以毫不夸张地说，这些理论已成为今天研究催化作用本质不可缺少的理论基础。这里，由于篇幅的限制，同时，考虑到已有不少这方面的专著，所以，不可能也不必要从根本的原理（量子化学）到概念以及理论的发展作详细说明，只能提供一些定义和理论公式，以及扼要地介绍从几种实际有效的理论得到的一些结果，至于这些理论在催化中的实际应用，将在以后各章中结合具体催化剂和反应再行阐述。

过渡金属原子可为电子填充的最外层能级是  $d$  能级 ( $d$  轨道)。 $d$  轨道的径向及角度分布不同于  $s$  及  $p$  轨道的特性(图 3-10)，决定着过渡金属原子的特殊的化学性质。

价键理论是由 L. Pauling 提出来的。他指出，八面体配位的过渡金属离子是  $d^2sp^3$  (即  $3d^24s4p^3$ ) 或  $sp^3d^2$  (即  $4s4p^34d^2$ ) 杂化，这些杂化轨道用来和配体形成化学键。在第一种情况中， $3d$  轨道中有三个未参加杂化，而在第二种情况，五个  $3d$  轨道均未参加杂化，这意味着，第一种情况最多有三个未配对  $d$  电子，第二种

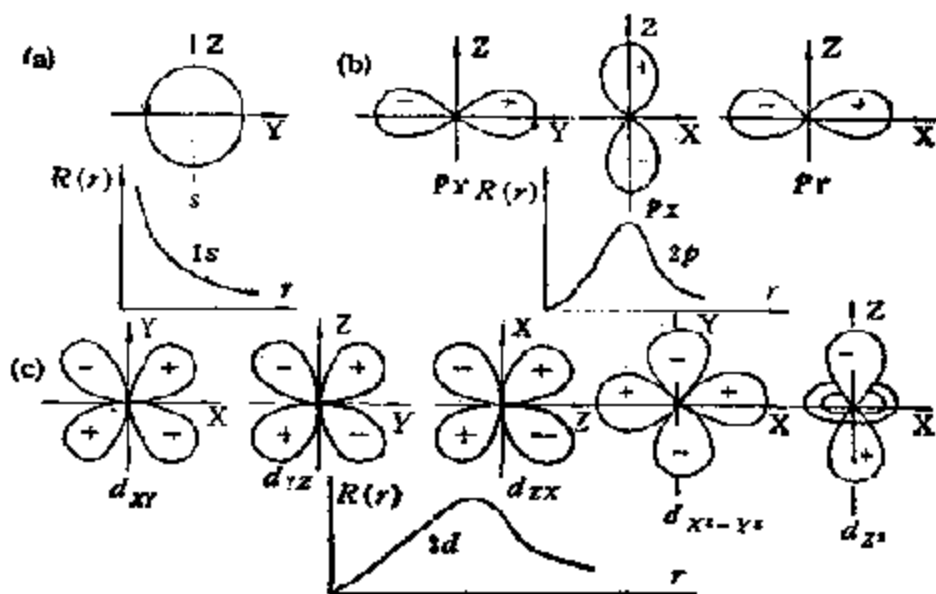
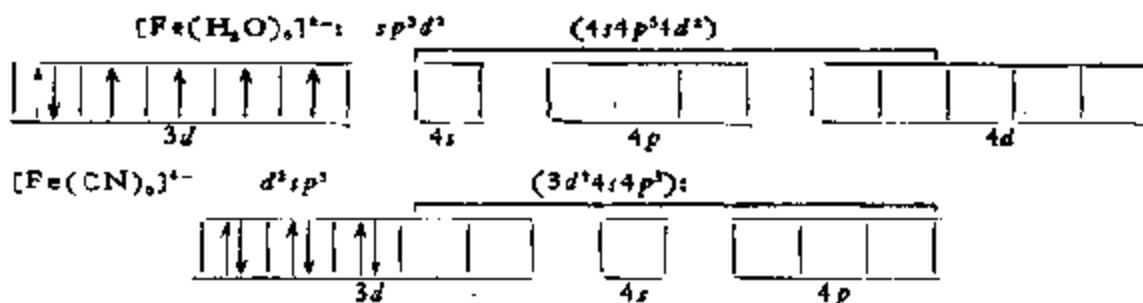


图 3-10 原子波函数的角度分布( $s, p_x, p_y, p_z, d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}, d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$ )及径向分布  $[R(r)]$  图

情况最多有五个。这可以用来很好解释例如由二价铁 ( $3d^6$ ) 形成绿色的  $Fe(H_2O)_6^{2+}$  和黄色的  $Fe(CN)_6^{4-}$  两种不同的配合物:



前者每个铁原子有四个未配对电子,是顺磁性的;后者没有未配对电子,是抗磁性的。这一理论现在基本上已被摒弃不用,虽然有时还会碰到这一理论的某些术语,例如,“内轨道”(3d 轨道参与杂化)和“外轨道”(4d 轨道参与杂化)配合物。这个理论最严重的缺点是没有考虑反键轨道,因此,无法解释电子光谱,不能说明有六个以上  $d$  电子的相当稳定的“内轨道”配合物的存在。尽管这个理

论对理解金属配合物化学有过重要贡献，但这里不准备对它作进一步讨论<sup>[25]</sup>。

晶体场和配位场理论在处理配位化合物时可以得到更加满意的结果。晶体场理论完全是一种静电理论，而配位场理论则是静电理论和分子轨道（MO）理论的结合，两者的计算有许多共同之处，所以本节将在明显地引进分子轨道之前较详细地讨论一下前一个理论。

单个过渡金属原子具有球形对称场，其中有五个能量相同的  $d$  轨道（相应的量子数为  $l = 2, m = 0, \pm 1, \pm 2$ ）。对单个过渡

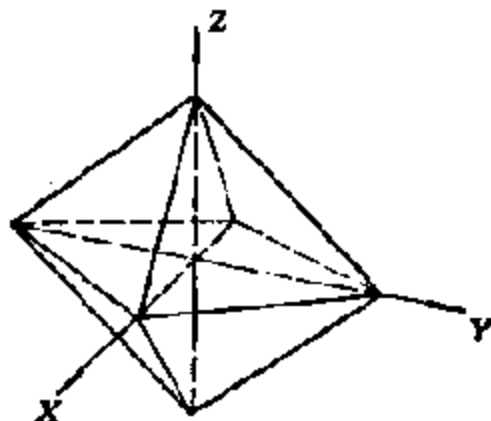


图 3-11 八面体 ( $O_h$ ) 的坐标体系

金属离子绘出其角度分布一般地说是任意的，因为，它们只在外力作用下简并被消除时才能出现。考虑到这点，对五个  $d$  轨道的波函数取如下的组合： $d_{z^2}$  及  $d_{x^2-y^2}$  轨道在沿八面体取向的  $X, Y$  及  $Z$  轴上具有最大电子云密度，而  $d_{xy}, d_{yz}, d_{xz}$  轨道则沿坐标轴分角线取向（见图 3-11）。根据群论， $d_{xy}, d_{yz}, d_{xz}$  组轨道称为  $t_{2g}$  轨道，而  $d_{z^2}$  及  $d_{x^2-y^2}$  两个轨道则称为  $e_g$  轨道。

由图 3-10 可见，过渡金属 ( $d$  轨道) 波函数的径向分布  $R(r)$  和  $s, p$  轨道的径向分布也不同，有较大的扩散性，和定域的  $s$  及  $p$  轨道相比，空间的离域性较大。将  $3d$  轨道和  $3p$  以及  $3s$  原子轨道比较时，这在任何情况下也都是正确的。

在外力场影响下， $d$  轨道的简并就会消失。处理这一问题的



最广泛的近似理论，最早是由 H. A. Bethe 提出来的晶体场理论<sup>[24]</sup>。该理论认为  $d$  轨道的简并受外力场对称性及方向的影响，在配位场中，中心金属原子的  $d$  或  $f$  电子能级就会发生分裂。所谓配体，就是位于第一配位界内，即和中心金属离子紧挨并能与之作用的物种（原子、阴离子或分子）。中心原子和配体形成配合物时，通常把配体看成处于外静电场中的点电荷，一般不考虑它的轨道结构，这里，生成共价键的可能性显然完全被忽略了。晶体场理论近年来的发展已可用来说明晶体中离子的化学性质及磁性，过渡金属化合物的光谱、ESR 谱以及其它特性<sup>[27-31]</sup>。

$d$  轨道分裂以及分裂轨道为电子填充的特点取决于配合物的对称性和配体的性质。过渡金属原子在完全成球形的负电荷场作用下，由于斥力作用的关系，其  $d$  能级要比单个离子的高 ( $E_0$ ，参阅图 3-12)，在实际配合物或固体中，晶体场的对称性比球形的低， $d$  轨道是这样分裂的：其平均能量保持和球形场中的能量  $E_0$  相等。如果中心离子周围有六个沿八面体轴分布的配体，那么，其中电子将对  $e_g$  轨道  $d_{z^2}$  和  $d_{x^2-y^2}$  上的电子发生斥力，由于斥力的作用，这些轨道的能量和原来五个简并  $d$  能级相比就会有所增高，而  $t_{2g}$  轨道  $d_{xy}$ 、 $d_{yz}$ 、 $d_{zx}$  在能量上将变得有利，原来的  $d$  能级分裂成了二组副能级：下部一组由三个简并的  $t_{2g}$  轨道组成，而上部则由二个简并的  $e_g$  轨道组成一组。总的分裂值，即  $t_{2g}$  和  $e_g$  轨道之间的距离，通常用  $\Delta$  或  $10Dq$  表示，称为晶体场分裂参数。由于  $d$  电子的平均能量  $E_0$  保持不变，所以上部两个轨道应配布在比原来未分裂  $d$  轨道高  $3/5\Delta = 6Dq$  处，而下部三个轨道的位置则要比原来  $d$  能级的  $E_0$  低  $2/5\Delta$  或  $4Dq$ 。

当中心离子处于四面体环境中时，由于其  $t_{2g}$  轨道较之  $e_g$  轨道更接近于配体，因此，三个  $t_{2g}$  能级要比球形场中的  $d$  能级高  $3/5\Delta$ ，而两个  $e_g$  能级则比原来的低  $2/3\Delta$ （参见图 3-13）。在配体相同的情况下，这里，不仅总的分裂值  $\Delta_T$  要比八面体环境中的分裂值  $\Delta_0$  小：

$$\Delta_T = 4/9\Delta_0 \quad (3-4)$$

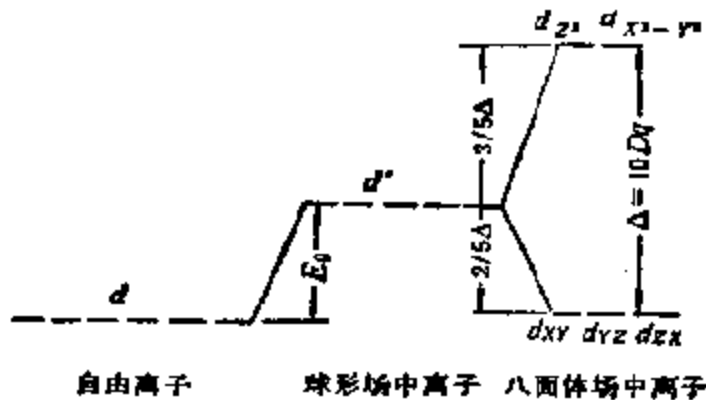


图 3-12 在八面体场中  $d$  轨道能级的分裂

而且,原来成球形对称的  $d'$  能级的能量  $E_0'$  (参见图 (3-12)) 也要比八面体中的  $E_0$  小些. 同样可以指出,在立方环境中:

$$\Delta_c = 8/9 \Delta_o \quad (3-5)$$

图 3-13 进一步指出了当配合物中含有不同配体,对称性继

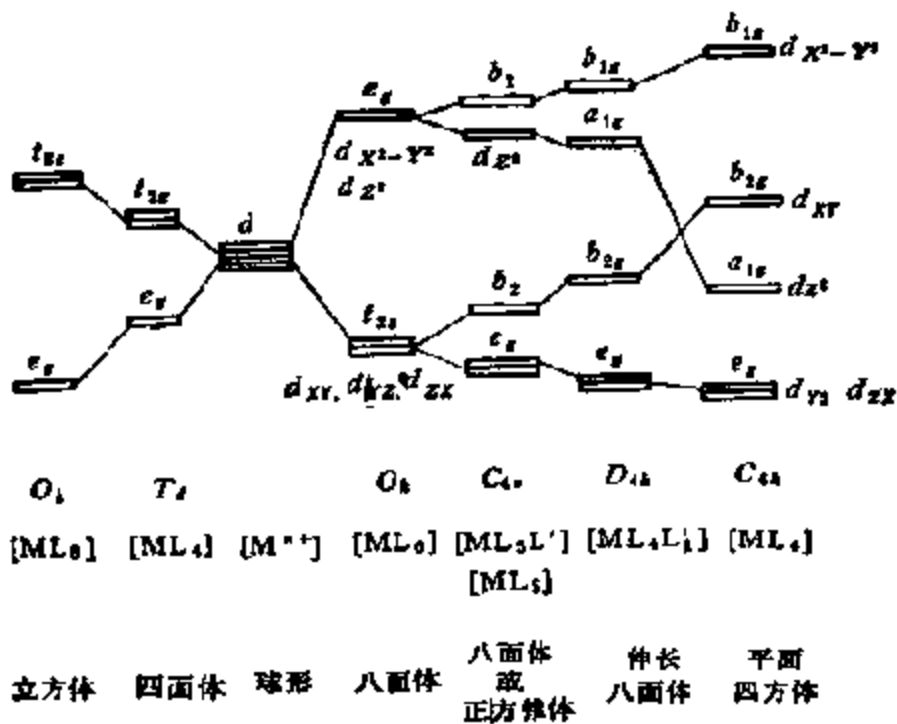


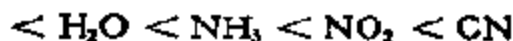
图 3-13 各种配位场中  $d$  能级的分裂情况

续降低时  $d$  轨道是怎样分裂的。例如，在正方锥体中(对称群  $C_{4v}$ )，二个  $e_g$  轨道的能量已经不同了，在  $d_{x^2-y^2}$  轨道上的电子对配体的斥力大于  $d_{z^2}$  轨道上的电子，从而使  $d_{x^2-y^2}$  轨道的能级有所升高，而  $d_{z^2}$  轨道的则有所下降。同样  $t_{2g}$  轨道也一分为二： $b_2$  轨道 ( $d_{xy}$ ) 及  $e_g$  轨道 ( $d_{yz}, d_{zx}$ )。在三角形和正方形配合物中( $D_{3h}$  群)，分裂将进一步增加。对称性继续下降使  $d$  轨道的简并最后完全消失。

现在来研究一下  $d$  轨道在连续填充电子时发生的情况。电子在配合物中过渡金属中心离子的  $d$  轨道上分配时有两种倾向进行竞争：(1) 电子力图占据最稳定的轨道，和 (2) 电子力图自旋平行地分占不同的轨道 (Hund 原理，或最大多重性原理)。第一种倾向取决于晶体场，也就是排斥电子的静电斥力，例如，八面体场中位于  $t_{2g}$  轨道上的电子。第二种倾向则和可交换的相互作用有关，例如，原子体系的稳定性在可交换的相互作用的影响下，可因自旋平行的不成对电子数的增加而增加。在强配体场中( $\Delta$  大)，第一种倾向起主要作用，形成低自旋的配合物，而在弱场中 ( $\Delta$  小)，则第二种趋势为主，形成高自旋配合物。对给定的金属离子来说， $\Delta$  都有一个临界值，高于该值时，易于生成低自旋配合物，而低于该值时，则生成高自旋配合物。如果成对能  $p$  低于  $\Delta$ ，那么就能实现低自旋构型，相反， $p > \Delta$ ，则实现高自旋构型。在配体相同的情况下， $p(d^6) < p(d^7) < p(d^8) < p(d^9)$ ，也就是说，对  $d^6$  构型来说 ( $Co^{3+}, Fe^{3+}$ )，总是容易生成强场配合物。八面体场中  $d^4, d^5, d^6, d^7$  离子可能的高自旋和低自旋基态如图 3-14 所示。一些过渡金属离子的晶体场分裂值  $\Delta_0$  及平均成对能  $p$  列于表 3-1 中。

$\Delta$  值不是计算得来的，一般是通过实验由分析分子的光谱数据决定。它因配合物不同而异，就任何一种离子而言，通常均按不同配体产生的  $\Delta$  的大小排列成一个次序，以比较配体和金属离子之间的作用强弱。现在发现，不论所考虑的是什么正离子，就大多数配体而言，有一个几乎相同的序列，一个缩短了序列如下：





因为通常这是从光谱测定的，故这个序列常被称为光谱化学序列

表 3-1 几种过渡金属离子的晶体场分裂值  $\Delta_0$  和平均成对能  $p^{(1)}$

构型	离子	$p$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	配体	$\Delta_0$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	自旋状态	
					预测值	实验值
$d^4$	$\text{Cr}^{2+}$	23 500	$6\text{H}_2\text{O}$	13 900	高	高
	$\text{Mn}^{3+}$	28 000	$6\text{H}_2\text{O}$	21 000	高	高
$d^5$	$\text{Mn}^{2+}$	25 500	$6\text{H}_2\text{O}$	7 800	高	高
	$\text{Fe}^{3+}$	30 000	$6\text{H}_2\text{O}$	13 700	高	高
$d^6$	$\text{Fe}^{2+}$	17 600	$6\text{H}_2\text{O}$	10 400	高	高
			$6\text{CN}$	33 000	低	低
$d^7$	$\text{Co}^{3+}$	21 000	$6\text{F}^-$	13 000	高	高
	$\text{Co}^{2+}$	22 500	$6\text{NH}_3$ $6\text{H}_2\text{O}$	23 000 9 300	低 高	低 高

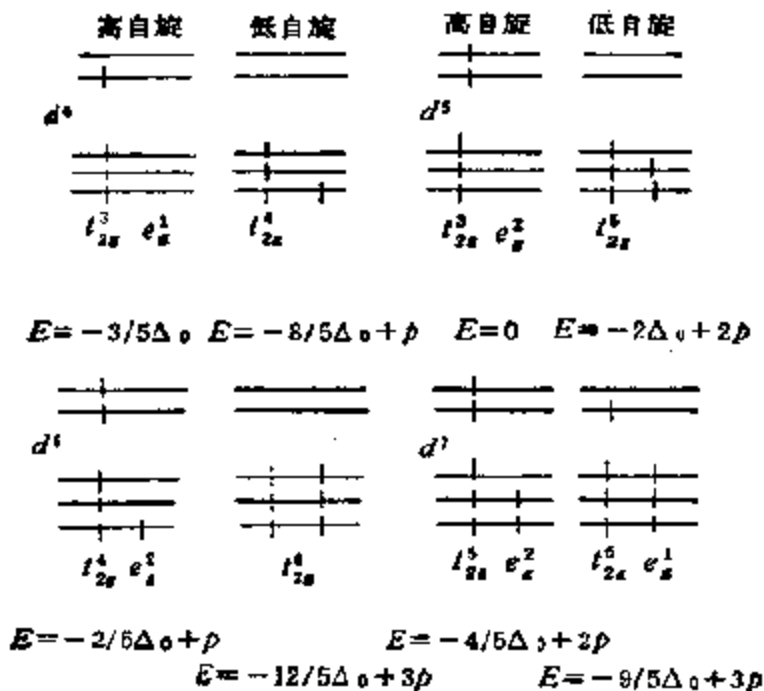


图 3-14  $d^4, d^5, d^6, d^7$  离子可能的高自旋及低自旋基态

(Spectro-Chemical Series) 可以用来作为区分弱场还是强场的依据。

对二价金属  $M^{2+}$  氧化物和氢氧化物 (以及  $M^{2+}$  在溶液中和含氧配体形成的配合物), 参数  $\Delta$  约为  $7500-12500\text{cm}^{-1}$  ( $0.9-1.6\text{eV}$  或  $80-140\text{kJ/mol}$ ), 对三价金属的相应配合物,  $\Delta$  则为  $13500-21000\text{cm}^{-1}$ , 而对四价的, 例如  $(\text{Pt}^{4+})-30000\text{cm}^{-1}$ 。在第一长周期 ( $3d$  元素) 过渡金属的含氧化合物中, 只有  $d^8$  体系才能生成强场配合物, 而含氮配体则能和别的电子数的过渡金属生成强场配合物。从弱场过渡到强场的  $\Delta$  值, 在光谱系列中, 位于  $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{NH}_3$  之间。对第二和第三周期, 则常常生成低自旋配合物, 它们的  $\Delta$  值约要大 30—70%。

在八面体场下部的  $t_{2g}$  轨道上填入第一个  $d$  电子时, 和球形构型相比是要获得能量的, 这种能量称为晶体场稳定化能 (CFSE), 如果过渡金属离子在八面体配位场中  $d$  轨道构型为  $(t_{2g})^m(e_g)^n$ , 这里  $m$  和  $n$  为  $t_{2g}$  和  $e_g$  轨道上相应的电子数, 那么:

$$\text{CFSE} = \Delta_o(4m - 6n)/10 = (4m - 6n)Dq \quad (3-6)$$

对四面体构型  $(e_g)^n(t_{2g})^m$ , 则

$$\text{CFSE} = \Delta_T(6m - 4n)/10 = (6m - 4n)Dq \quad (3-7)$$

对于八面体配合物, 高自旋和低自旋的  $d^n$  电子的 CFSE 的数值 (以  $\Delta_o$  的分数表示), 如下表所示。

$n(d^n)$		0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
CFSE( $\Delta_o$ )	高自旋	0	0.4	0.8	1.2	0.6	0	0.4	0.8	1.2	0.6	0
	低自旋	0	0.4	0.8	1.2	1.6	2.0	2.4	1.8	1.2	0.6	0

由表中的数据可见, 在弱八面体场中,  $d^3$  及  $d^8$  构型的 CFSE 最大, 而  $d^0$  的最小。在强场中, 则  $d^6$  的最大。表 3-2 列出的是在接近弱场的条件下, 不同构型的 CFSE 值<sup>[27]</sup>。由这些数据可见, 在任何弱场的情况下, 除构型为  $d^0(\text{Sc}^{3+}, \text{Ti}^{4+}, \text{V}^{5+})$ ,  $d^5(\text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{3+})$  和  $d^{10}(\text{Cu}^+, \text{Zn}^{2+})$  以外的所有过渡金属离子, 在晶体场作用下都有晶体场稳定化能。如果没有 CFSE, 这些离子就和电荷以及半

径与之类似的主族金属离子一样。构型为  $d^0$ ,  $d^5$  和  $d^{10}$  的离子具有更为对称的环境, 在强场中,  $d^0$  以及  $d^{10}$  构型的离子也具有同样的性质, 而  $d^5$  构型的离子则能为晶体场所稳定。

在对称性比八面体和正四面体低的晶体场中, 能级分裂 (图 3-13) 可用 Jahn-Teller 理论 (Jahn-Teller 效应) 解释<sup>[21]</sup>。该理论应用于配合物时可表述如下: 当配合物中离子的轨道基态是电子简并时, 振动将使核位置发生改变, 直至原子不再具有对称性较低、能量较小的构型, 而且, 原来的简并也已消除时为止。在文献 [22] 中, Jahn-Teller 理论有更详细和严格的证明。

表 3-2  $3d$  电子在接近弱场条件下的 CFSE (以  $Dq$  表示)

电子构型	三角形 $D_{3h}$	四面体 $T_d$	平面正方形 $D_{4h}$	正方锥体 $C_{4v}$	八面体 $O_h$
$d^0$	0	0	0	0	0
$d^1$	3.86	2.67	5.14	4.57	4.0
$d^2$	7.72	5.34	10.28	9.14	8.0
$d^3$	10.92	8.01	14.56	10.0	12.0
$d^4$	5.46	1.78	12.28	9.14	6.0
$d^5$	0	0	0	0	0
$d^6$	3.86	2.67	5.14	4.57	4.0
$d^7$	7.72	5.34	10.28	9.14	8.0
$d^8$	10.92	8.01	14.56	10.0	12.0
$d^9$	5.46	1.78	12.28	9.14	6.0
$d^{10}$	0	0	0	0	0

Jahn-Teller 效应是由过渡金属化合物常常结晶成低对称性结构这一事实决定的。例如, 八面体配位中  $Cu^{2+}$  离子的电子构型为  $d^9$  ——  $t_{2g}^6 e_g^3$ 。  $d^{10}$  离子在任何场中都是球形对称的,  $d^9$  离子与之相比,  $d$  壳层中有一个空穴, 后者可以位于一个  $e_g$  轨道上:  $d_{x^2-y^2}$  轨道或  $d_{z^2}$  轨道上。在第一种情况下, 核在  $x$  和  $y$  方向上的屏蔽较小, 这样, 配体(阴离子)就被拉得较紧, 使  $x$  及  $y$  轴方向上的键强大于  $z$  轴方向上的(图 3-15), 而在第二种情况下则相反,  $z$  轴方向上的键较强。实验指出,  $CuCl_2$ ,  $CuBr_2$ ,  $CuI_2$  等属于第一种情

况，生成了由二个长键和四个短键组成的畸变八面体（伸长八面体）构型。例如，在  $\text{CuCl}_2$  中，四个  $\text{Cu}-\text{Cl}$  键的长度为  $0.230 \text{ nm}$ ，而另二个  $\text{CuCl}$  键则为  $0.295 \text{ nm}$ 。在这样的晶格中，除了发生  $t_{2g}$  及  $e_g$  能级分裂外（参见图 3-13），在晶体场中，稳定性亦将有所增加；极限的情况当然就是两个远离的配体被完全除去，最后生成平面正方形（ $D_{4h}$ ），那就是呈单斜结构的黑铜矿（ $\text{CuO}$ ）的结构。在第二种情况下则呈压缩八面体。和这种结构类似的配合物，除了构型为  $d^9$  的离子之外，还有构型为  $d^7$  的高自旋配位离子（ $\text{Cr}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ ）及构型为  $d^7$  的低自旋配位离子（ $\text{Co}^{3+}, \text{Ni}^{3+}$ ）。

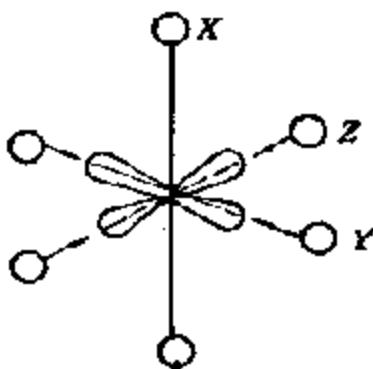


图 3-15  $d^9$  电子构型离子（ $\text{Cu}^{2+}$ ）配位化合物中的键结构

在  $d^1, d^2, d^6$  以及  $d^7$  等的高自旋以及  $d^4$  和  $d^5$  等的低自旋八面体配合物中，晶体结构偏离正八面体的 Jahn-Teller 畸变并不明显，这是因为这时  $t_{2g}$  轨道（ $d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}$ ）的对称轴并不指向配体，因此之故，电子在  $t_{2g}$  轨道上作非对称填充时对键长的影响远远小于在  $e_g$  轨道（ $d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$ ）上填充时的。  $t_{2g}$  轨道全充满（或半充满）和  $e_g$  轨道全空的结构，以及  $d^3, d^5$  和  $d^8$  等的高自旋配合物， $d^6$  的低自旋配合物也都不会发生畸变。

在四面体配合物中，当简并消失时将产生三角形畸变；四面体沿三次轴压缩或伸长。例如， $\text{TiCl}_4$ （ $d^0$  无 Jahn-Teller 效应）是正四面体结构，但  $\text{VCl}_4$ （ $d^1$ ）则为压缩四面体结构。

已经知道，晶体场作用下的稳定作用仅是保证过渡金属配合

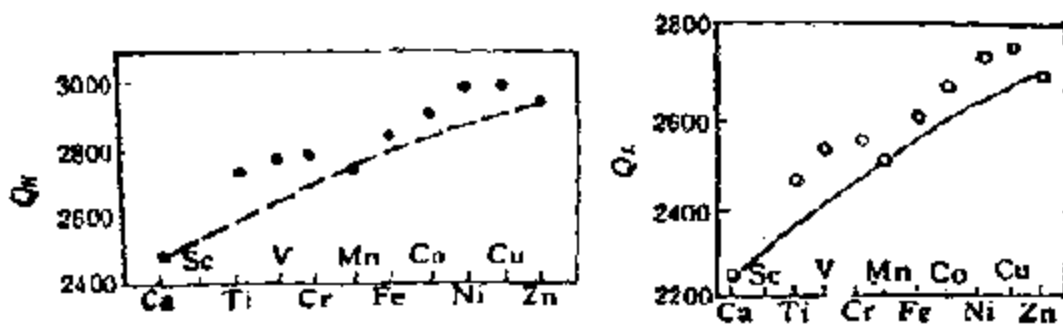


图 3-16 第一过渡元素二价离子水合物的水合热  $Q_H(a)$  和氯化物的晶格能  $Q_L(b)$ ; 单位  $\text{kJ/mol}$

物稳定性的一个因素。图 3-16 列出了二价离子水合物的水合热  $Q_H(a)$  和氯化物的晶格能  $Q_L(b)$  的实验数据。实验数据( $\bullet, \circ$ )分布在  $d^5(\text{Mn}^{2+})$  处有最低值以及另外还有两个最大值的曲折线上, 如果考虑到 CFSE,  $Q_H$  以及  $Q_L$  的校正值就能很好地落在联结这一周期始末的直线上。这对配合物稳定性的贡献是因配体被拉入呈球形对称的离子内界中决定的。第一长过渡金属二价离子配合物的稳定性, 不管是何种配体, 都是按以下序列增大的:



显然, 这也包括含氧的配合物, 当然, 固体中金属离子和氧离子之间的键也不例外。

在过渡金属化合物的系列中, 不同性质变化的双峰关系是相当普遍的。例如, 第一过渡系列三价离子的水合物的水合热  $Q_H$  如

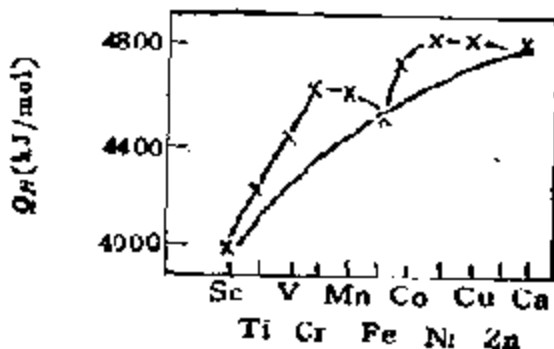


图 3-17 第一过渡元素三价离子水合物的水合热  $Q_H$



图 3-17 所示, 从周期的始末也同样可以观察到明显的双峰关系, 经过 CFSE 校正的  $Q_H$  值, 可以落在联结期间始末元素的平滑直线上。不过这里  $d^5$  构型的离子是  $Fe^{3+}$ 。

从 J. A. Van Vleck<sup>[23]</sup> 开始, 为了说明过渡金属化合物的结构和性质, 根据分子轨道法着手开发了一种称为配位场理论的新理论。该理论和晶体场理论不同之处是除了考虑中心离子的电子结构外, 还同时考虑了配体的电子结构。这一理论在许多著作中已有详细说明<sup>[17, 19]</sup>。总的来说, 这里所用方法和量子化学中广泛使用的以原子轨道线性加和 (LCAO) 为基础的分⊂子轨道 (MO) 法相同。

由过渡金属离子和配体组成的配位化合物, 其分子轨道由中心离子的轨道和配体的轨道组合而成。在进行这样的组合时, 必须根据群论的规则, 求得配体轨道的组合, 即所谓配体的群轨道, 金属和配体的群轨道组成配合物的分子轨道时, 则要应用对称性以及重叠作为判据。

图 3-18 是八面体配合物中, 由金属的  $3d, 4s$  以及  $4p$  原子轨道和配体的群轨道(未考虑  $\pi$  键)组成的分子轨道能级图。左侧

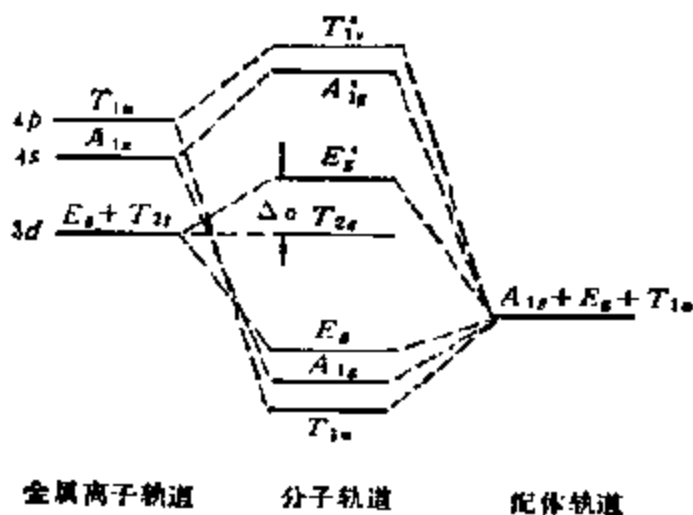


图 3-18 由第一过渡系金属离子和六个无  $\pi$  轨道配体组成八面体配合物时的分子轨道能级示意图

是金属离子的轨道,而右侧则是配体的轨道,中央为配合物的分子轨道。金属的  $4s$  轨道和配体的  $a_{1g}$  群轨道  $\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4 + \sigma_5 + \sigma_6$  相结合(这里  $\sigma_i$ ——单个配体的轨道)生成成键轨道  $a_{1g}$  和反键轨道  $a_{1g}^*$ 。金属的三个  $4p$  轨道和配体的三个  $t_{1u}$  轨道结合,形成  $t_{1u}$  成键和  $t_{1u}^*$  反键轨道,而二个  $e_g$  轨道 ( $d_{z^2}$  和  $d_{x^2-y^2}$ ) 则和配体的  $e_g$  轨道组合成  $e_g$  成键和  $e_g^*$  反键轨道。简并度通过图中列出的轨道符号来表示,在这一图示中,金属的  $t_{2g}$  轨道,根据对称条件,在配体轨道中没有相对应的轨道,因此,依然保持原来的非键原子轨道,其能量和原来金属原子的  $3d$  轨道的相当。在形成分子轨道时,必须把配体的 12 个(按六个配体的轨道,每个上有二个电子计算)电子和构型为  $d^n$  的中心金属离子的  $n$  个电子分别安置好:第一部分被安置在  $a_{1g}$ ,  $t_{1u}$  以及  $e_g$  等成键的  $\sigma$  轨道上,其余的  $n$  个电子则可放置在金属原子的非键轨道  $t_{2g}$  以及反键轨道  $e_g^*$  上,两者的容量分别为 6 和 4 个电子。后两种轨道之间的距离  $\Delta_0 = 10Dq$  可由光谱数据决定,完全和晶体场理论中相应的值相同,然而,它们各自能级的起源是不同的。这里,  $t_{2g}$  轨道是非键的,能级和原来简并  $d$  能级的相同,而反键轨道  $e_g^*$  的则位于  $t_{2g}$  能级之上。根据这个图示,显然,在  $t_{2g}$  轨道上填充电子时没有稳定化能(有利),相反,在  $e_g^*$  轨道上填充时,能量上就不利了。配位场作用下的稳定化能(LFSE)可以通过电子在所有非键和反键轨道上最大平均分配时的结构,向电子在轨道上真实分配时的结构转化时的能量变化来决定<sup>[4]</sup>,同时,这些轨道在强以及弱配体场中的相对能量及其电子充满度和晶体场理论中的保持一样。

配位场理论的优点在于能对含  $\pi$  键配体的配合物进行研究。如众所周知,这样的配体是相当多的,如氧、氮、烯烃等。在八面体配合物中,对称群为  $t_{2g}$ ,  $t_{2u}$ ,  $t_{1g}$ ,  $t_{1u}$  的配体的 12 个  $\pi$  轨道,可以和金属的轨道组合,例如,配体的  $t_{1u}$  轨道和金属的  $4p$  轨道,而配体的  $t_{2g}$  轨道——金属的  $t_{2g}$  轨道  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$  和  $d_{zx}$ 。在这一种情况中,后者就不再是非键的了。然而,在其他条件相同的情况下,八

面体中金属的  $t_{2g}$  轨道和配体轨道的重叠远远小于  $e_g$  轨道（以及  $4s$  和  $4p$  轨道）的重叠，因此之故， $\pi$  轨道将分裂为二：成键  $t_{2g}$  和不太大的反键  $e_g^*$  轨道，而且，这两个轨道和原来离子的  $3d$  能级保持接近，也就是说，在图 3-18 中央部份的  $t_{2g}$  轨道要略低些，而另外还有一个能级略高的  $e_g^*$  轨道。注意到图 3-18 中没有对称性为  $T_{1g}$  和  $T_{2g}$  的轨道，因此这些轨道是非键的，这样，对这个体系同样可用图示于图 3-19 中。在对称性为  $t_{2g}$  的配体群轨道和金属离子非键  $t_{2g}$  相互作用时，有可能出现两种情况：(a) 配体有能量低于  $3d$  的填满  $\pi$  轨道（如图 3-19 所示）；(b) 配体有能量高于  $3d$  的空  $\pi$  轨道。这两种情况的能级可以分别用图 3-20 来表示。第一种情况的例子有  $H_2O$  和卤化物（在光谱系列中属于弱场范围），而第二种情况则有  $CN^-$  和  $CO$ （强场）等。

对大多数平面正方形配合物，最一般的 MO 图如图 3-21 所示。

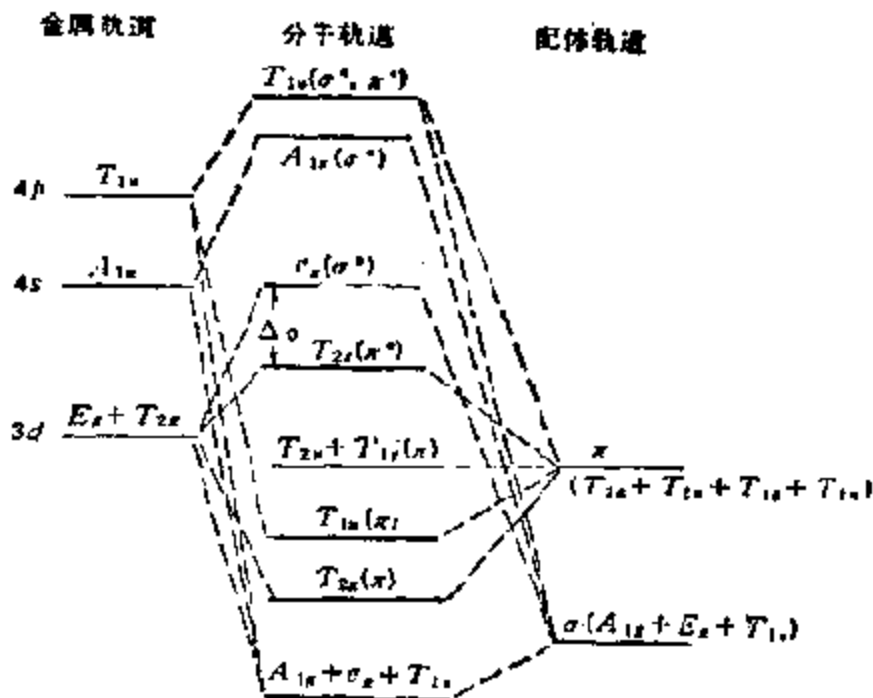


图 3-19 金属离子和含  $\pi$  轨道配体组成八面体配合物时分子轨道的示意图

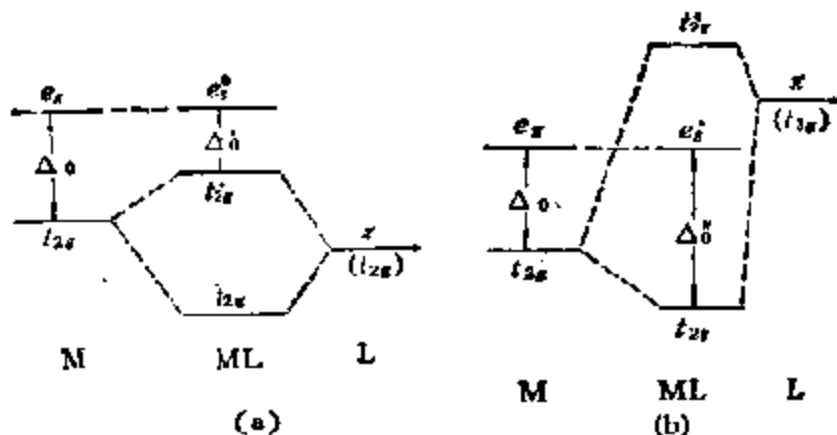


图 3-20 配体  $\pi$  轨道对配合物分子轨道的影响  
 a) 配体有填满的  $\pi$  轨道; b) 配体有空  $\pi$  轨道.

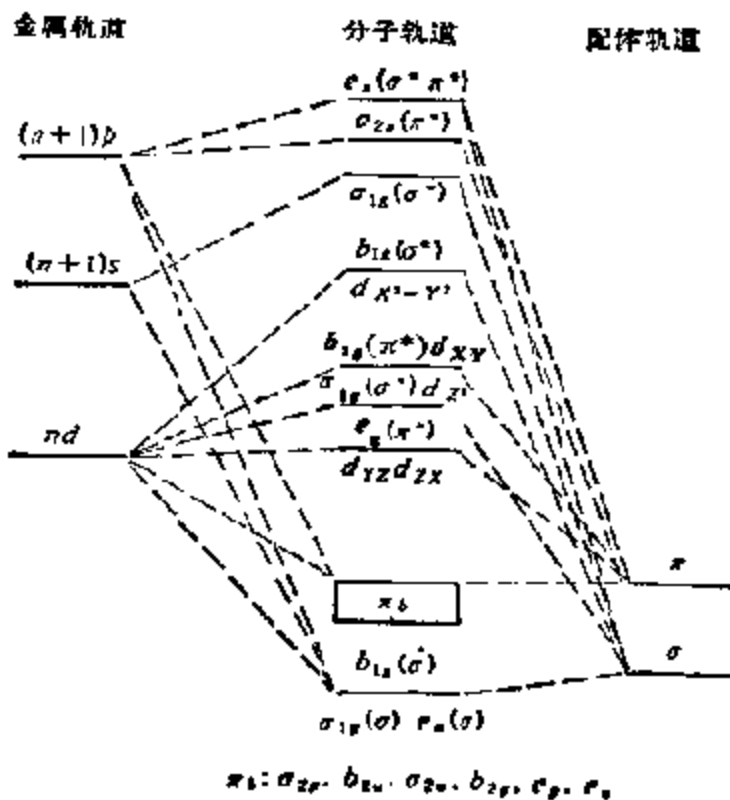


图 3-21 对平面正方形配合物  $ML_4$  的 MO 图这一排列对  $PtCl_4^{2-}$  相当正确

分子轨道法明显地指出了配体的电子和金属的  $d, s, p$  电子是怎样参与形成化学键的。由上述图示可见,这已有不同的情况,从

共价键到有高度离子性的极性键。如果键由配体的孤对电子和受体——金属的空轨道形成,那么,这样的键就是上述所谓的供-受(D—A)键(也可以叫做配位键,然而,“配位键”这个概念现在已被用来指过渡金属配位化合物中各种形式的键了)。如果电子以相反方向位移,即电子从金属的充满轨道向配体的空轨道转移,那么,金属就变成了供体(D),而配体就是受体(A),这样的键常被区别称为配价键(Dative Bond)。例如,在八面体中, $\pi$ 键可以通过电子密度从金属的  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{zx}$  轨道反方向流入配体的  $t_{2g}$  轨道形成等等,因此  $d$  轨道部份或全部充满的金属,包括构型为  $d^{10}$  的离子,如  $Hg^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Cu^+$ ,  $Ag^+$ ,  $Pt^0$  等都有形成这种键的倾向。

现在已有多种可以从理论上计算过渡金属化合物分子轨道能量的方法:如推广的 Hückel 法 (EHM), Fenske-Hall 法 (FHM), 全略微分重叠法 (CNDO)、 $X_{\alpha}$  法等等。本章末列出的有关参考书中都有对这些方法的评论。这些计算在最好的情况下也只能对能级给出正确的序列。70 年代,由于应用了非经验的和未应用近似的 LCAO 法而得的分子轨道法,使计算配合物的能量结构获得了极大的进展。其中,由 J. C. Slater<sup>[25]</sup> 和 K. J. Johnson<sup>[26]</sup> 提出的所谓自洽场  $X_{\alpha}$  散射波法 (SCF- $X_{\alpha}$ -SW 法),成功地算出了一系列配合物的能量结构,不仅和实验值相当符合,同时,可以节省许多计算时间。

完成过渡金属配合物的非经验计算是最困难的问题,造成这个困难的原因很多,最主要的是这类分子中的电子数目很多,同时,多数这类分子不具备满壳层电子结构,这意味着要计算大量的积分(尤其是电子排斥积分);当然最终的原因是计算设备的规模和完善程度,但这在目前情况下实际上是无法做到的。

迄今由“完全计算”可以得到差强人意结果的例子,只有由从头算起 (Ab Initio) 方法对  $[CuCl_4]^{2-}$  离子和二茂铁分子的计算,对后者的计算结果如图 3-22 所示<sup>[27]</sup>。由所得计算值,可以给出金属和配体对每一分子轨道的贡献的百分数,以及所得轨道的能

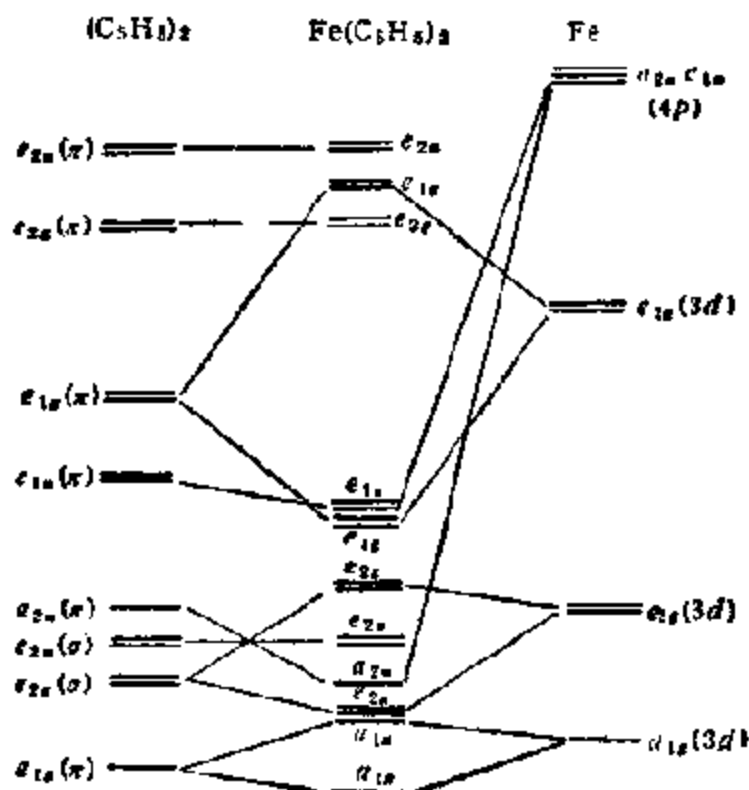


图 3-22 由从头算起法计算所得二茂铁的 MO 图

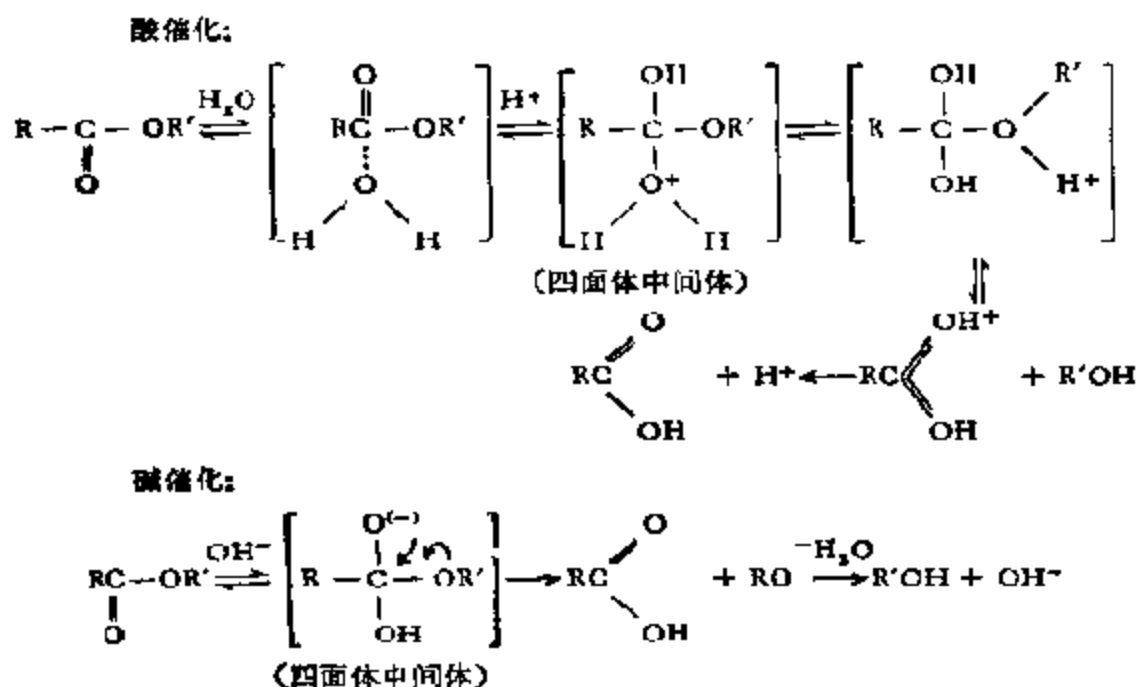
量,具有半定量性质。总之,目前还只能从一些近似计算,从中得到诸如分子轨道能量等一些有意义的信息。

#### 四、均相、多相和酶催化反应机理的同一性

催化作用既然是一种化学现象,同时,催化剂又被确认为反应的积极参加者,那么,发生在反应物和催化剂之间的相互作用——反应分子的活化,理所当然地能用基元化学反应的机理进行解释。如果催化反应也按反应物和催化剂之间的电子传递方式进行分类,那么,就有可能把发生在均相、多相和酶三种不同体系中的催化反应的机理,统一于共同的概念之中。催化反应根据反应中电子传递方式可概括为以下四类。

## 1. 酸-碱催化反应

这时, 催化剂为 Brönsted 酸 ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) 和碱 ( $\text{OH}^-$ ); 这是前述供-受作用的一个特例, 在这类反应中, 反应物和  $\text{H}^+$  或  $\text{OH}^-$  发生电子供-受作用形成离子键, 在酸催化的情况下, 大多形成质子化的反应物。最有代表性的是各类水解反应。这类反应无论在均相、多相条件下, 还是在酶催化下, 其反应机理都是相同的, 都是以形成四面体的中间体为其特点<sup>[28]</sup>。例如, 在酯类水解时, 可分别表示为:



而且对这类反应, 还发现下列一些规律, 在均相、多相以及酶体系中都是成立的<sup>[29]</sup>。

(1) 动力学方程一般可表示为:

$$k = k_0 + k_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] + k_{\text{OH}^-} \cdot [\text{OH}^-] + \sum_i k_i^{\text{A}} \cdot [\text{A}] + \sum_i k_i^{\text{B}} \cdot [\text{B}] \quad (3-6)$$

式中  $k_0$  为溶剂分子以及分子内部催化的项;  $k_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]$  表

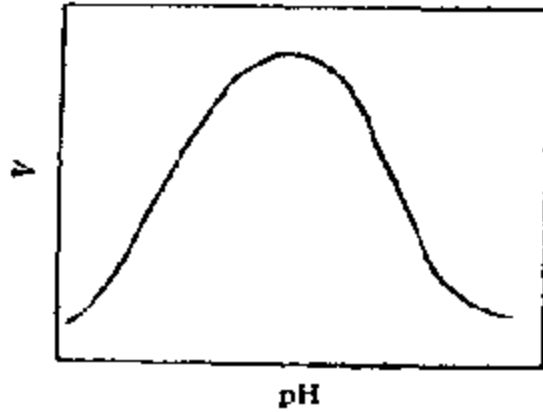


图 3-23 pH 对催化速度  $v$  的影响

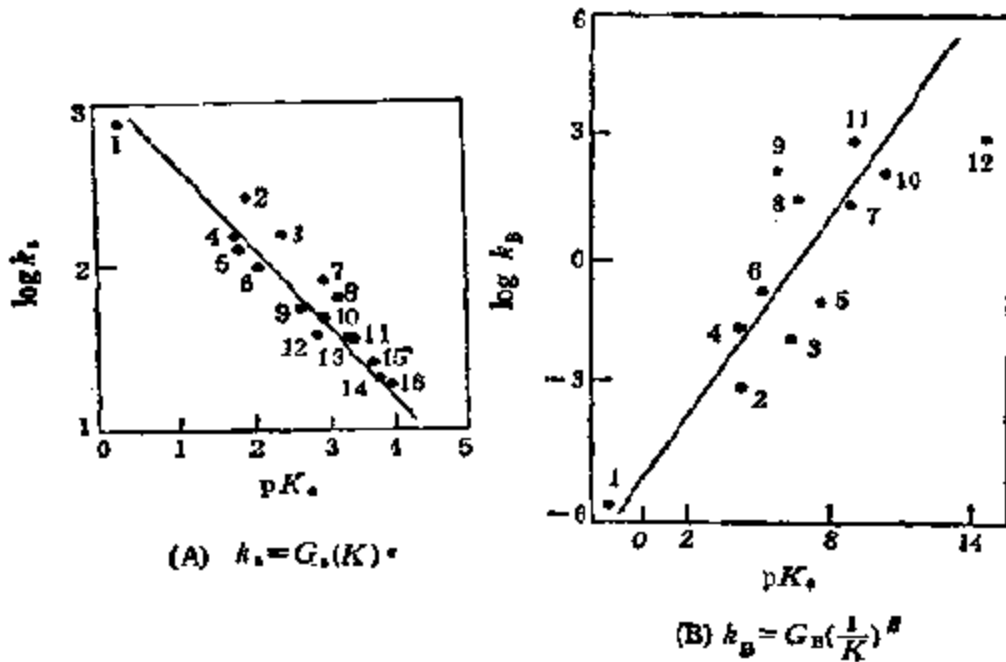


图 3-24 Brønsted 法则

(A) 乙醛水合物脱水, 催化剂: 各种羧酸, 1, 二氯乙酸; 2, 水杨酸; 3, *m*-硝基苯甲酸; 4, 氯乙酸; 5, 溴乙酸; 6, 苯氧基乙酸; 7, *p*-氯苯甲酸; 8, 苯甲酸; 9, 甲酸; 10, 二苯乙酸; 11, *p*-羟基苯甲酸; 12, *o*-甲苯甲酸; 13, 苯乙酸; 14, 苯丙酸; 15, 乙酸; 16, 丙酸。

(B) *p*-硝基苯乙酸水解, 催化剂: 各种碱, 1,  $H_2O$ ; 2,  $CH_3COO^-$ ; 3,  $HPO_4^{2-}$ ; 4, c1ccc(N)cc1; 5, 三偶氮化合物; 6, c1ccncc1; 7,  $NH_3$ ; 8, C1=CN=CN=C1; 9,  $NH_2OH$ ; 10, 甘氨酸; 11, 氨基乙醇; 12,  $OH^-$ 。



示为特殊酸催化的项,  $k_{[\text{OH}^-]}$   $[\text{OH}^-]$  特殊碱催化的项;  $\sum_i k_i^{\text{H}^+} [\text{A}] + \sum_i k_i^{\text{OH}^-} [\text{B}]$  则为溶液中总酸和总碱催化的总和。

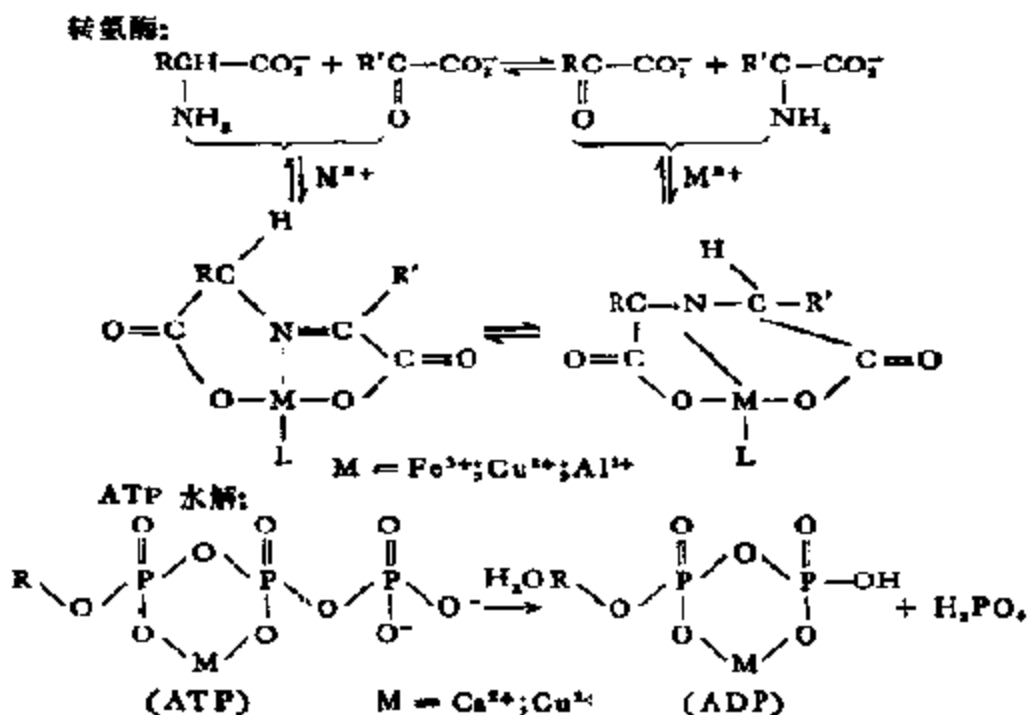
(2) 反应速度和介质 pH 之间的关系均成钟罩形变化 (图 3-23)。钟形则取决于酸、碱的  $pK_a$  值。

(3) Brønsted 法则: 大量实验证明, 这类反应在反应速度常数 ( $k$ ) 和催化剂离解常数  $pK_a$  值之间均能很好地满足 Brønsted 法则 (参见第二章五), 图 3-24 为任意取自文献的二例<sup>[10]</sup>。

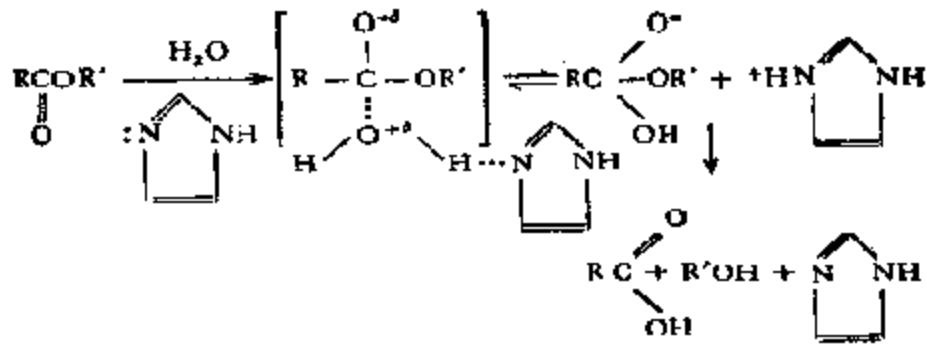
## 2. 共价催化反应<sup>[11]</sup>

由催化剂和反应物通过电子供-受作用而引起的反应是催化领域内最为广泛的一类反应。催化剂和反应物之间将形成极性共价键或共价键(配位键); 反应可因催化剂作为电子对受体 (EPA) 或电子对供体 (EPD) 而分为亲电子或亲核反应。无论在均相、多相, 还是在酶的体系中, EPA 部位主要是金属阳离子, 而 EPD 部位则主要是碱和各种阴离子。今举例如下:

a) 亲电子反应<sup>[12]</sup>:



b) 亲核反应<sup>[33]</sup>: 酯水解



烯烃加氢时，双键  $C=C$  在过渡金属-氢共价键之间的插入，也按这一机理进行(图 3-25)。

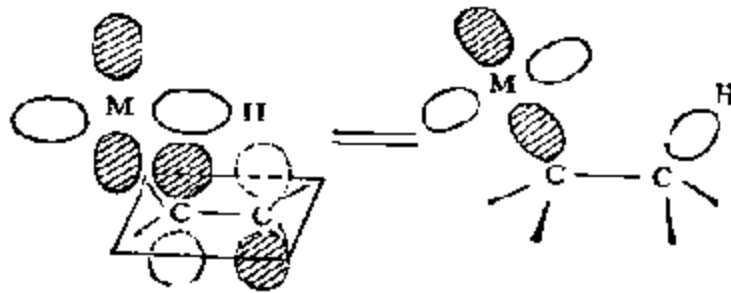


图 3-25 乙烯在  $M-H$  间插入时轨道的相互作用图

从 EPA-EPD 观点看，分子在固体表面上的吸附作用，正好是这类相互作用的另一个例子<sup>[1]</sup>。根据现代表面化学的观点，表面可以根据和底物形成化学键时，净电子的传递方向区分为酸 (EPA) 或碱 (EPD)。当吸附分子在固体表面上呈缔合吸附时，净电子的传递方向可由实验测得的功函数变化  $\Delta\varphi$  来决定。如果  $\Delta\varphi > 0$ ，那么，说明净电子系从表面向吸附分子传递 (碱性表面)；如果  $\Delta\varphi < 0$ ，表明净电子系由吸附分子向表面传递 (酸性表面)。对离解吸附，从功函数变化的符号不能确认净电子的传递方向，因为离解时生成的每一种新的物种，都能进入金属表面或穿入表面下层。

一个洁净金属表面的酸、碱性质，可因吸附分子的本质而改变。例如，洁净的镍 [111] 晶面，对 CO 是碱性的 ( $\Delta\varphi > 0$ )，而

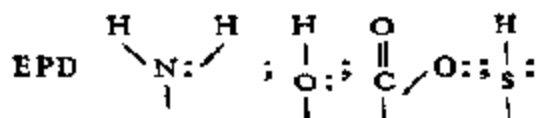
对乙炔、苯和氮则是酸性的 ( $\Delta\varphi < 0$ ) 等等<sup>[34-36]</sup>。一些金属吸附  $H_2, O_2, CO$  后的  $\Delta\varphi$  值可概括如表 3-3 所示<sup>[37]</sup>。这种双重作用显然是由于这里的 HOMO 和 LUMO 的能级相当接近的关系。金属原子的这种双重性, 和 Lewis 酸、碱一样, 还可以通过改变其中组成原子进行调整。例如, 在金属表面上引入氧、碳或其他电负性物种, 金属表面的碱性就能有所减弱, 或者变为酸性; 相反, 如果引入电正性粒子, 如碱金属, 那么就将产生相反的效果, 使表面变成碱性, 或者使酸性有所减小等等。

表 3-3 各种金属(晶面)吸附不同气体后的  $\Delta\varphi$  值

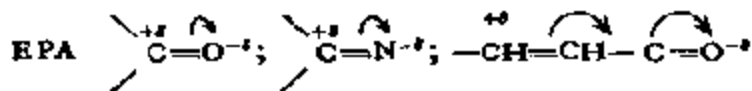
吸附物	$\Delta\varphi(eV)$								
	Cu	Au	Ag	Fe	Ni	Pt	W	Mo	Ta
$H_2$				0.45	0.35	0.14	0.48		
$O_2$	0.125 [111]			0.20	1.0-1.2	1.0		1.0	
	0.59 [100]				0.5 [100]				
	0.075 [110]				0.5 [110]				
CO	-0.28	-0.92	-0.31	1.33	1.35		0.82		0.67

对金属氧化物或金属的氧化表面, 表面部位的酸性或碱性比较容易确定。这是因为氧对大多数金属来说有较大的电负性。这样, 电子将主要由金属向氧传递, 并使表面氧化和生成金属氧化物。金属氧化物的 HOMO 和 LUMO 的能级差别较大, 因而其电荷分布要较纯金属的稳定得多, 其可极化性也比纯金属的低, 故化学吸附时对电荷重新分配的阻力相当大。因此, 在金属氧化物表面上, 通常总是富电子的氧阴离子是碱性或供电子的部位 (EPD 部位), 而贫电子的金属离子, 则为酸性或受电子的部位 (EPA)。另外, 还可以期望, 电子供-受轨道的定域性质将比洁净金属表面的大<sup>[38]</sup>。

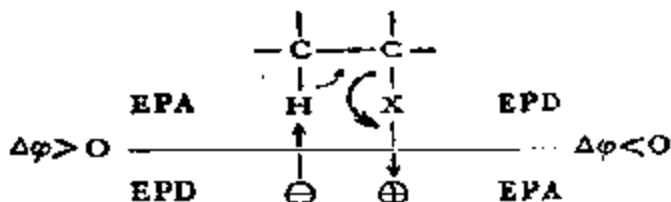
对反应物来说,那些带有孤对电子的基团可以认为是 EPD 部位,例如:



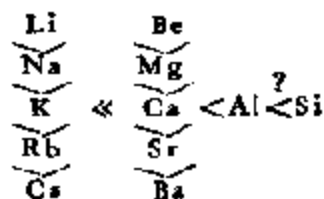
中的氮、氧、硫等原子。而 EPA 部位则可由基团内部某些原子对电子的吸引力特强而形成,如:



反应时,催化剂和反应物之间的 EPA 部位和 EPD 部位应相互作用<sup>[39]</sup>(互补原理 Complementarity<sup>[40]</sup>)。例如,带有电负性基团的醇,就可以形成如下的结构



在固体表面上,这种相互作用的模型已在许多反应中得到证实。例如,在丁醇-[1]在各种阳离子分子筛上脱水的例子中,催化剂活性的变化序列正好和表征表面部位酸-碱性强度的一些物理量—— $e/r$  (表观电荷对半径之比)、Pauling 或 Sanderson 电负性的变化相一致<sup>[41]</sup>:



有些化学家不相信配位键具有较大的强度,足以导致分子之间的化学反应,并因而怀疑表面阳离子的催化效应。表 3-4 给出了不同价态阳离子的水合热函数值。由表可见,二价阳离子和第一水合层中水分子的键强 (~418.7kJ), 几乎和单键(对 H<sub>2</sub> 为 435.5 kJ/mol) 的相等,而三价阳离子的则更强 (>628.0 kJ)。所

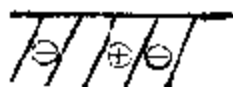
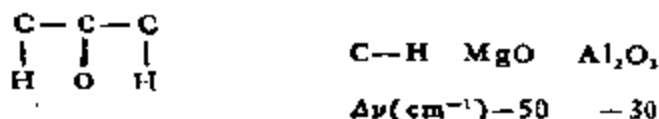
以,表面阳离子和一个供电子分子,例如,醇之间的相互作用有着相似的强度,可见,阳离子是催化中很重要的 EPA 部位。

表 3-4 不同价态阳离子的  $\Delta H_{水合}$

阳离子	$\Delta H_{水合}$ (kJ/mol)	$N^*$	$\Delta H_{水合}/N$ (kJ)
$K^+$	-351.7	4	-87.9
$Cu^+$	-619.6	4	-150.7
$Ca^{2+}$	-1628.7	4	-406.2
$Cr^{2+}$	-1879.9	4(6)	-469.0(-314.0)
$Fe^{2+}$	-1955.2	4(6)	-490.0(-326.6)
$Cu^{2+}$	-2126.9	4	-531.7
$Cr^{3+}$	-4019.3	6	-736.9
$Fe^{3+}$	-4417.1	6	-736.9

\*N = 配体数

表面的氧离子作为 EPD 也有不少例子。例如,在研究丙酮在金属氧化物上吸附的红外光谱时,发现 C—H 键的振动频率总是减小的<sup>[42]</sup>。这时,丙酮和催化剂表面的相互作用可表示为:



在 MgO 上的位移大于在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  上的,这是因为 MgO 碱性较大的缘故。说明它是一种较强的 EPD; 而且有理由相信,位移是由于和催化剂的 EPD 部位作用的关系(短程作用)。因为不然的话,由 CO 和 EPA 部位作用(长程作用),那么,在强 EPA 上(即  $\text{Al}_2\text{O}_3$ )的位移就应该较大。另外,在一系列氧化物上的醇氧基中, C—H 的频率也有类似的走向。如图 3-26 所示,所有  $\nu_{\text{C-H}}$  区的谱线,均随金属氧化物中金属离子的电负性向同一方向迁移,表明在电负性小的氧化物表面上,醇氧基是阴离子性的,而在电负性强

的氧化物上,则成共价结合<sup>[43]</sup>。

在这类催化反应中,均相、多相、酶催化体系反应的共同性,可以举金属离子在氧化反应中形成金属-氧(M=O)中间体的催化作用为例加以说明<sup>[44]</sup>。这时,反应按亲电子取代机理进行:

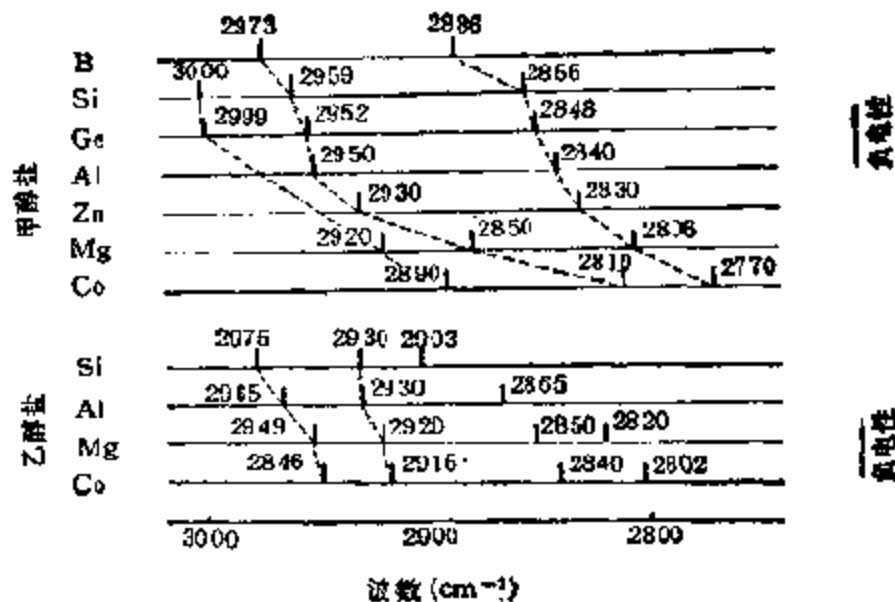
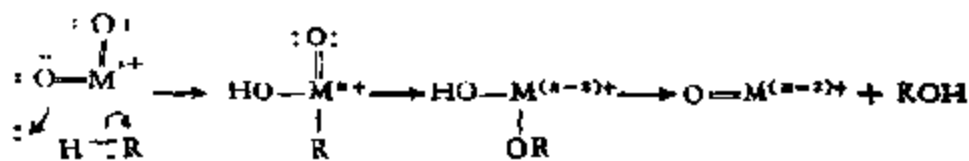
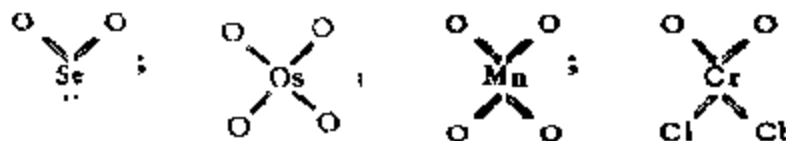


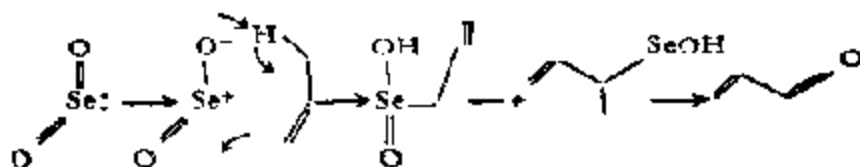
图 3-26 以碱度(电负性)为函数的表面醇盐中 C—H 的伸缩频率位移



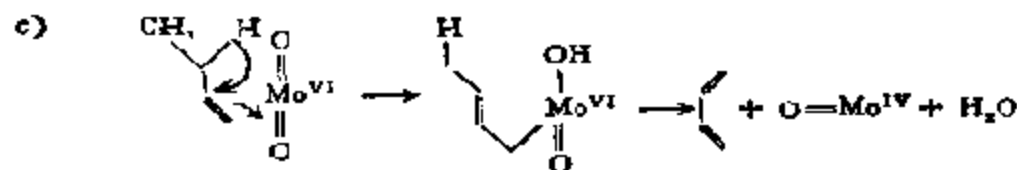
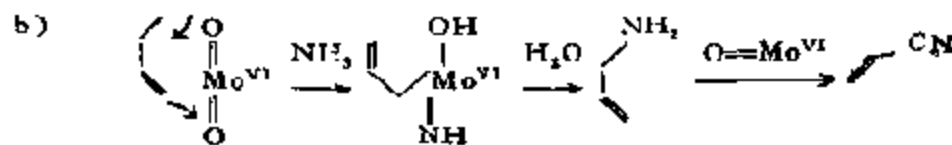
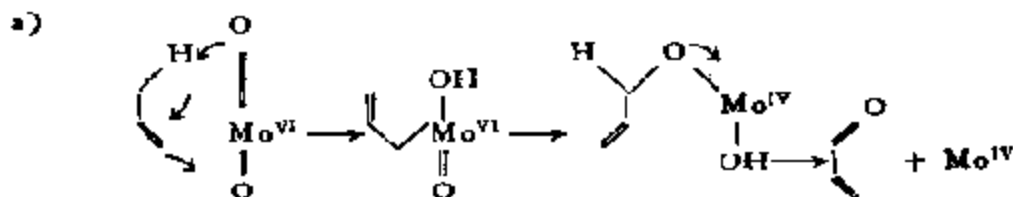
(1) 均相体系: 有机化合物和金属氧试剂, 诸如过锰酸盐、铬酸盐以及铬酰化合物、 $\text{SeO}_2$ ,  $\text{OsO}_4$ ,  $\text{RuO}_4$  以及  $\text{MnO}_2$ :



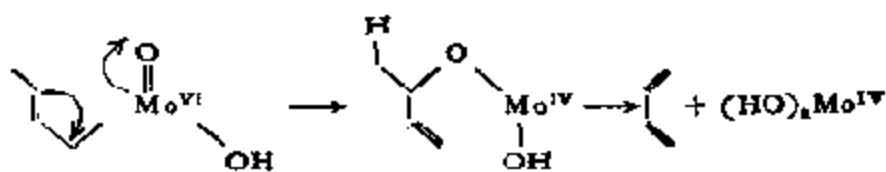
之间的化学计量氧化是众所周知的, 这些化合物中的一个或几个 M=O 基团参与反应是这种反应机理中的关键步骤。例如, 在烯烃氧化中<sup>[45]</sup>:



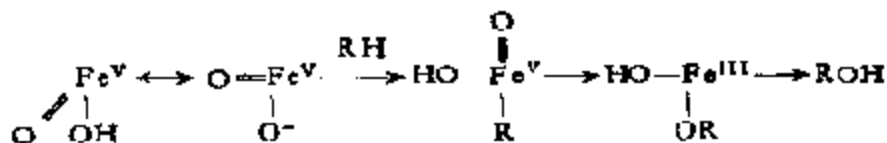
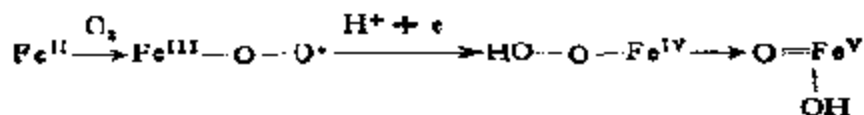
(2) 多相体系：由  $\text{MoO}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$  催化剂所催化的丙烯氧化制丙烯醛、氨氧化制丙烯腈、以及丁烯氧化脱氢制丁二烯，证明均按同类机理进行<sup>[46]</sup>：



或



(3) 酶体系。这里可以举由单加氧酶 P-450 催化的氧化反应中生成的  $\text{Fe}^{\text{V}}=\text{O}$  为例<sup>[47]</sup>：



### 3. $\sigma-\pi$ 配位催化反应

在催化反应中，经常遇到低价金属（软酸）和不饱和烃之间

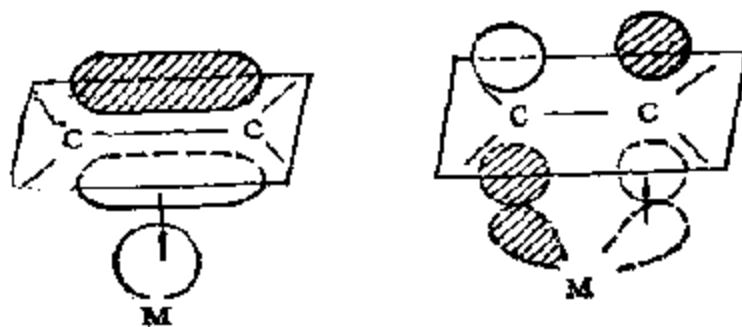
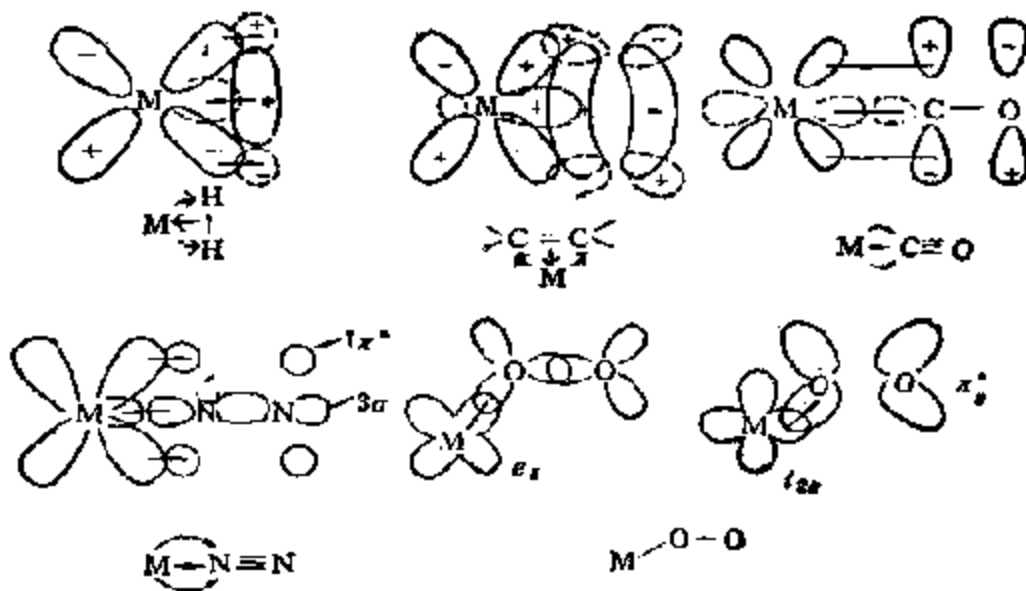


图 3-27 在金属- $\eta^2$ -烯烃中同时进行的  $\sigma$  和  $\pi$  相互作用

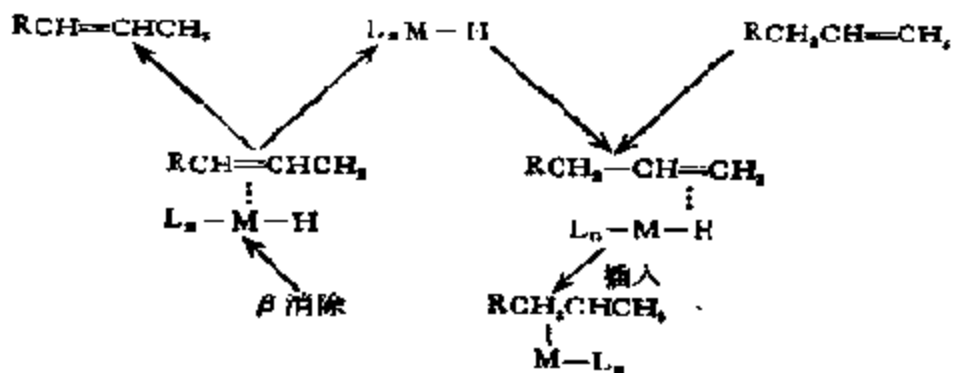
的  $\eta^2$  配位, 在这类反应中, 二个作用物的 HOMO 和 LUMO 发生交换作用形成  $\sigma$ - $\pi$ -配键。例如图 3-27 所示<sup>[43]</sup>。除了烯烃之外, 还包括其他许多可作为软碱的反应物的反应, 诸如:  $\text{CO}^{[49]}$ ,  $\text{O}^{[51]}$ ,  $\text{N}_2^{[51]}$ ,  $\text{C}\equiv\text{C}^{[52]}$  等。这些反应分子的共同特点是除了具有  $\sigma$  供电子性之外, 还都具有受电子性的空  $\pi^*$  轨道:



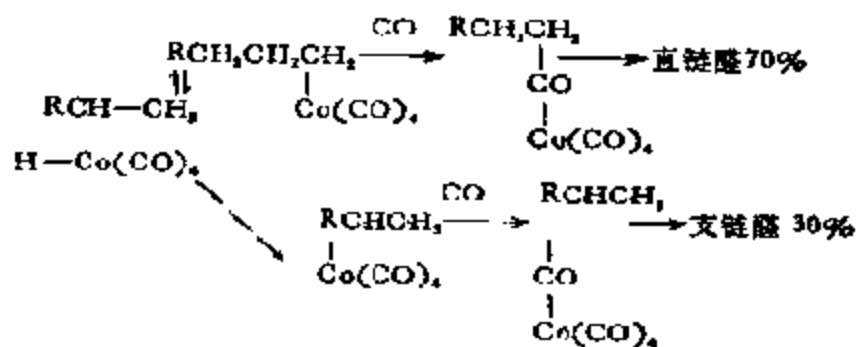
这包括一系列在均相、多相中进行的加氢、烯(炔)烃转化、水煤气合成以及酶催化中的固氮和氧的活化过程<sup>[52]</sup>等。例如:

(1) 烯烃异构反应:

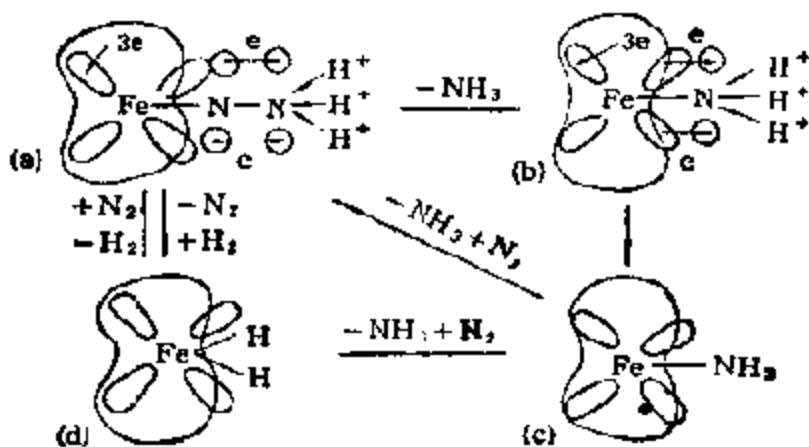




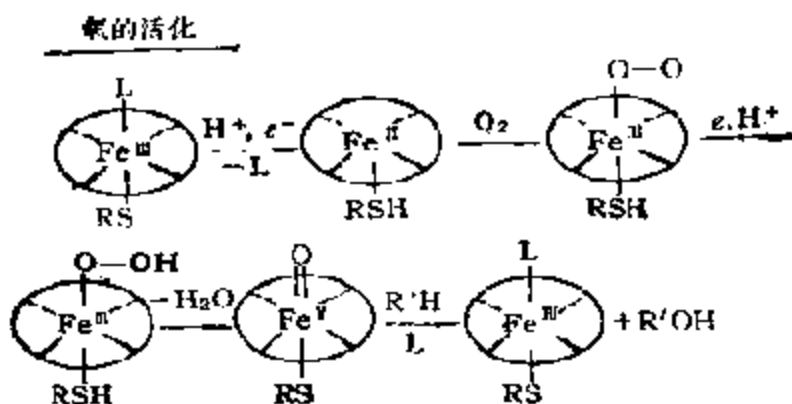
(2) 烯烃的羰基合成:



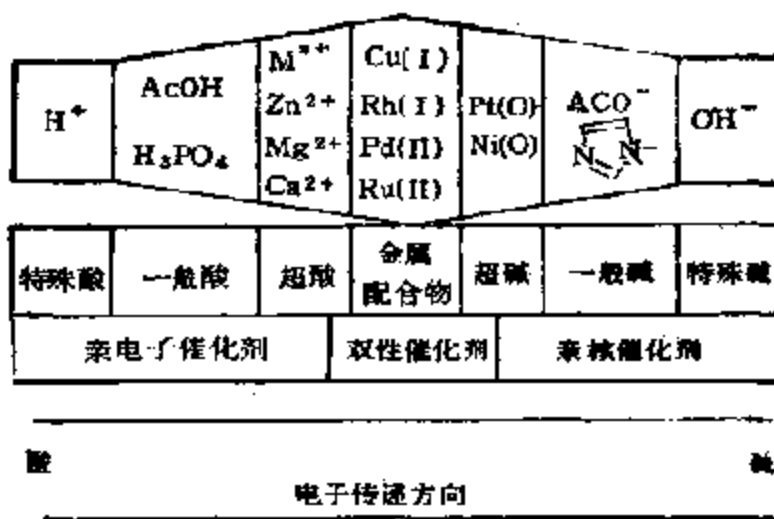
(3) 固氮 (Chatt 模型):



(4) 氧的活化:



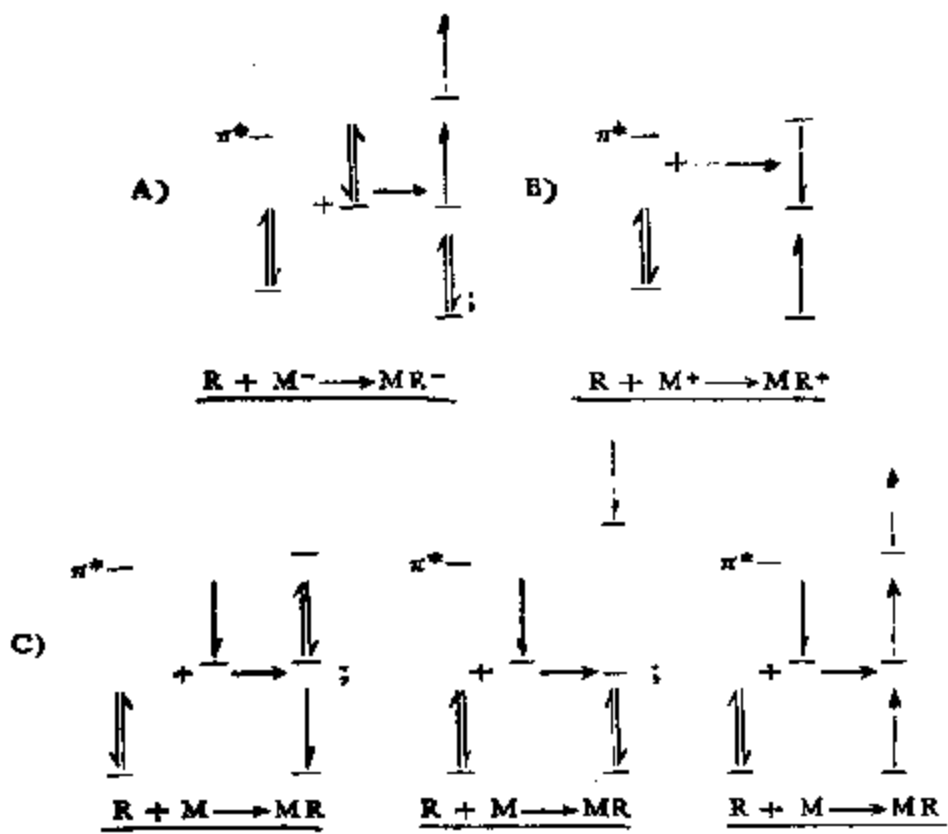
以上三类反应,可以用广义的酸-碱反应来概括,它们之间有如下的关系:



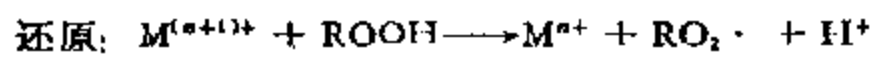
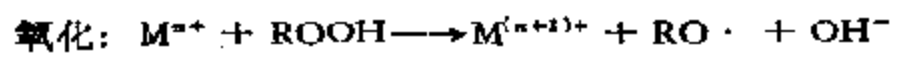
在均相、多相和酶三个催化体系中,其作用机理完全相同。

#### 4. 氧化-还原催化反应

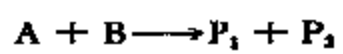
这类反应以金属离子和金属配合物为催化剂的最多。它既可以作为链反应的引发剂,通过催化剂和反应物之间的电子转移形成自由基。因为无论金属离子作为电子受体 [M<sup>+</sup>],还是电子供体 [M<sup>-</sup>],甚至顺磁中心 (M),都很容易和底物作用形成自由基:



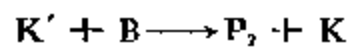
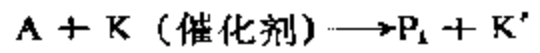
在均相、多相、酶催化中的过氧化物的分解反应，就是最典型的这类反应：



这也就是按众所周知的 Haber-Weiss 机理进行的自动氧化反应<sup>[20]</sup>。另外，也可以在反应物之间传递电子起催化剂的作用，这就是催化剂能以两个明确的价态存在，而这两个价态又都不依赖于反应物的情况。例如，对于



这样一个化学计量反应 (A 和 B 为反应物， $P_i$  则为反应的最终产物)，反应的催化过程可记作：

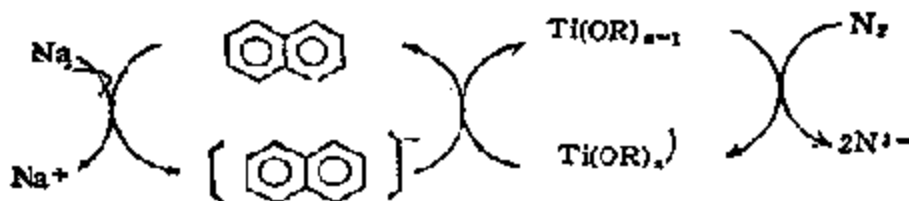


这里 K 和  $K'$  是金属离子催化剂的两个不同价态。最简单的例

子就是已在第一章第三节中介绍过的分子氢 (A) 用各种氧化剂 (B)，例如铬 (VI)、铁 (III)、钨 (III) 以及碘酸氧化时， $\text{Cu}^{2+}$  (K) 及其配合物 (K') 在这一反应中的催化作用。

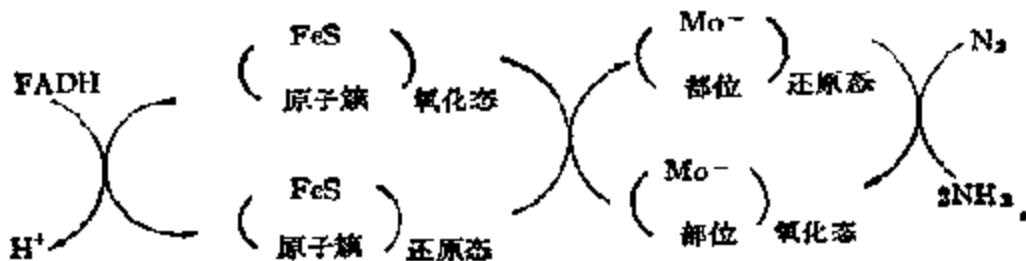
在较为复杂的传递电子的反应体系中，催化剂的作用尤为重要。例如，当氮分子用化学还原法使  $\text{N}\equiv\text{N}$  键打开时，即使使用强电子供体 (例如，金属钠)，还是要应用由萘和氧烷基钛所组成的催化剂以加速电子的传递过程<sup>[54]</sup>：

固氮模拟体系 (Vol'pin-Tamelen)

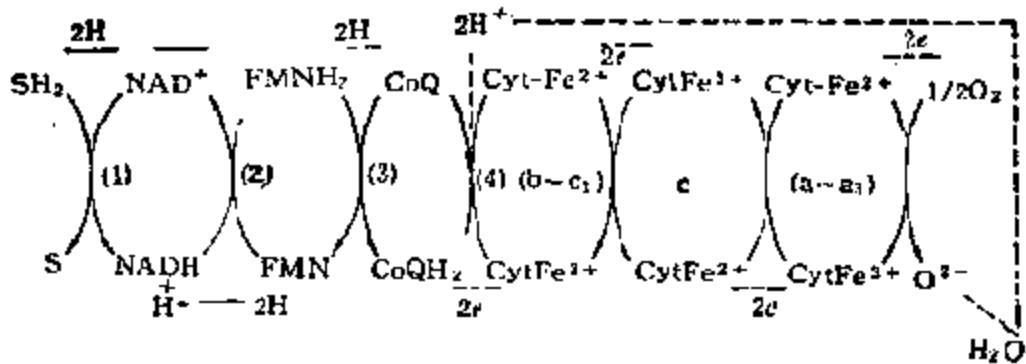


生物固氮证明是通过更加复杂的体系传递电子的，尽管目前对其细节还不十分清楚，但最可能的途径还是可以用类似于上述氧化-还原的机理来描述<sup>[55]</sup>：

生物固氮：

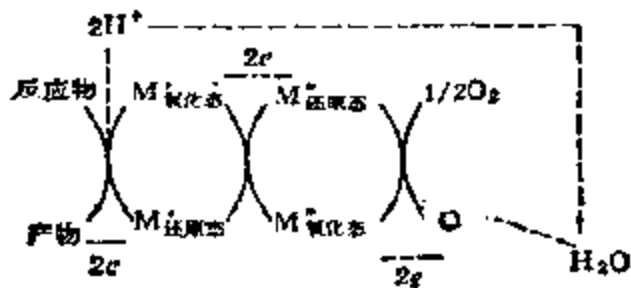


在生物化学反应中，由酶催化的电子转移反应占有很重要的地位，尤其是在所谓的呼吸链中；代谢过程就是依靠这种电子传递过程完成的。例如，生物的呼吸链<sup>[56]</sup>：

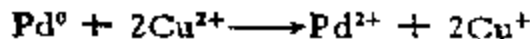
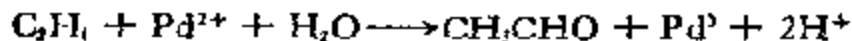


这里  $SH_2$  代表底物。

通常认为，在均相和固体表面上发生的氧化-还原催化反应——电子传递过程也与此类似<sup>[40]</sup>：



这就是所谓的 Mars 和 Van Krevelen 氧化-还原机理<sup>[56]</sup>。众所周知的由乙烯氧化合成乙醛的 Wacker 法，就是按这个机理进行的：



在这类反应中，化合物通过催化剂转移电子以氧化或还原另一种化合物的能力，已经可以通过在特定条件下测定催化剂的氧化-还原电位  $E$ ，半定量地表示出来：

$$E = E_0 - \frac{RT}{nF} \ln Q \quad (3-7)$$

通过比较电子转移体系的  $E_0$  值，即可估计出电子的传递方向及

能力<sup>[7]</sup>。例如,在水溶液中,  $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$  体系的  $E_0$  为  $+0.77\text{V}$ , 而体系  $\text{O}_2 + 2\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{pH} \sim 7$ ) 的  $E_0$  为  $+0.82\text{V}$ , 这就说明要在  $\text{pH} \sim 7$  时用  $\text{O}_2$  使  $\text{Fe}^{\text{II}}$  氧化成  $\text{Fe}^{\text{III}}$  是困难的。但是, 当  $\text{Fe}^{\text{II}}$  周围有特殊配体, 例如, 细胞色素 *a* (电子载体) 存在时,  $E_0$  变为  $+0.29\text{V}$ , 这时, 借助于细胞色素氧化酶, 就可以很容易地在它和  $\text{O}_2$  之间发生电子转移, 生成氧化态的细胞色素 *a* ( $\text{Fe}^{\text{III}}$ ) 了。

另外, 对这类反应中的氧化物催化剂来说, 其还原之难易, 或者活性的高低, 目前已知在一定程度上取决于氧化物中金属离子和氧的结合能 ( $Q_0$ ):

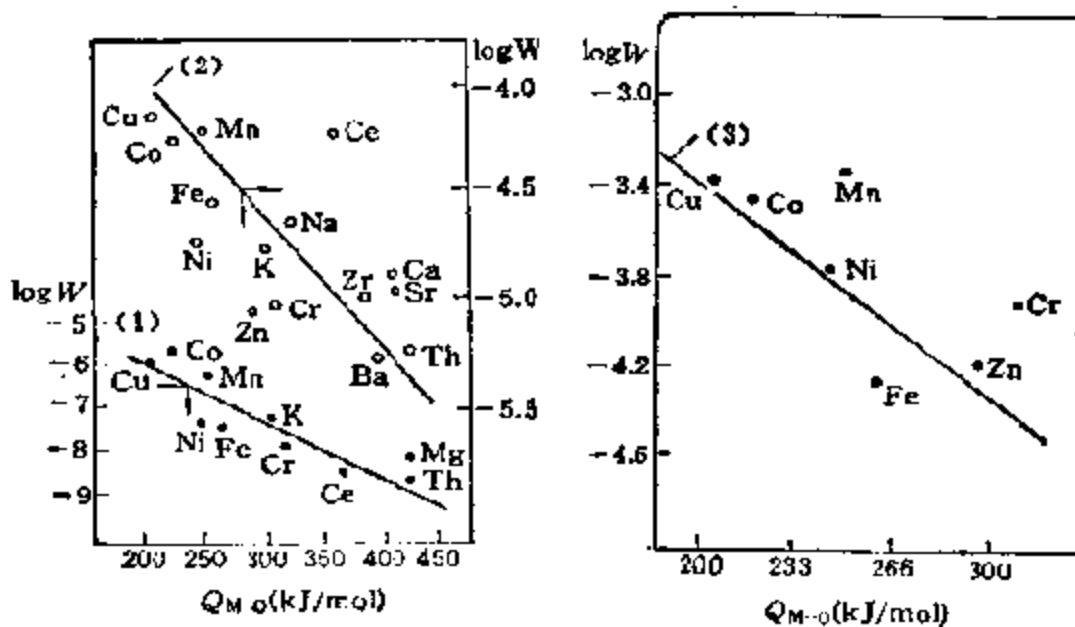
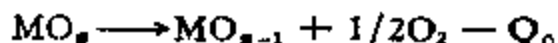
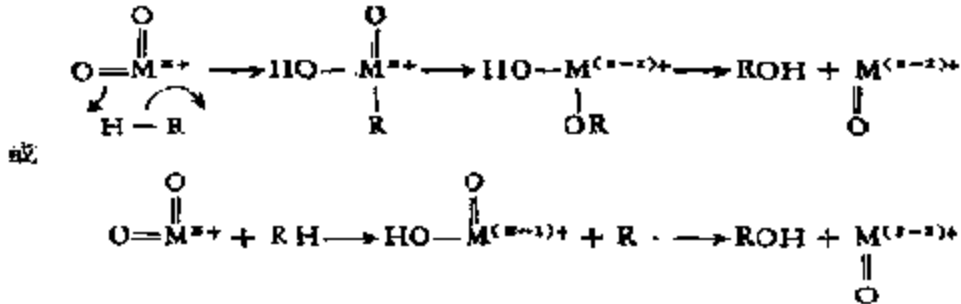


图 3-28 丙烯多相(1)、乙苯液相均相(2)和异丙苯液相多相(3)氧化

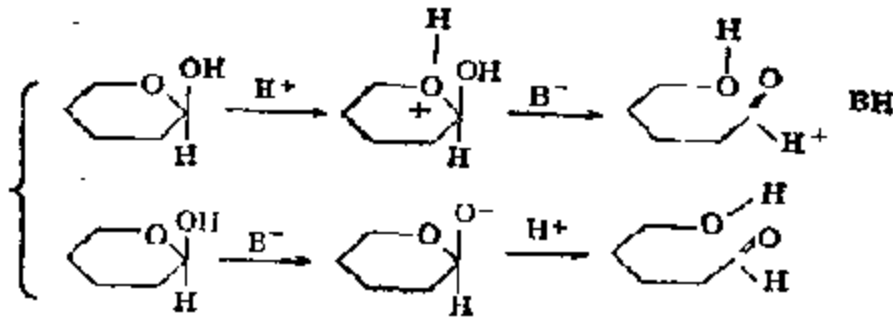
许多有关烃类氧化的实验数据<sup>[58]</sup>, 以及由丙烯多相氧化、乙苯液相均相氧化以及异丙苯液相多相氧化所得实验数据<sup>[57]</sup>, 都支持了这一推论的正确性(参见图 3-28)。

以上扼要介绍了几类催化反应的机理, 和基元化学反应相对照, 这些反应似应看作基元催化反应。和在一般的化学反应中一样, 同一种化合物在不同催化剂作用下可以按不同机理进行反应。

例如,前述酯的水解,既可在  $H^+$  的催化下,也可以在  $OH^-$  催化下进行。又如烃类的氧化,既可以按共价机理,也可以按氧化-还原机理(电子转移)进行:



另外,在同一个反应中,还可以同时包括几个基元催化反应。例如,在前述由乙烯制取乙醛的 Wacker 法中,在发生氧化-还原之前,乙烯须先和  $\text{Pd}^{2+}$  形成  $\sigma-\pi$ -配键。又如,糖类的变旋现象,则需在酸和碱的同时催化下才能完成,其机理为:



等等。

## 五、 催化剂结构对其催化性能的影响

前已述及,从化学角度看,催化剂的作用不外乎使反应物转化成“离子”、“自由基”、或“配离子”等活性物种,以提高反应物的反应能力。既然各类催化反应在三种不同体系中有共同的反应机理,那么,为什么不同体系中的催化剂的催化性能——活性及选择性却又有如此明显的差别呢? 原来,催化剂从最简单的  $H^+$ , 金属

离子 ( $M^{+}$ )、经复杂的配合物 ( $ML_n$ )、酶等一系列分子催化剂，最后到固体——聚集体，催化剂在结构上发生了从简单到复杂的明显变化。单就分子型催化剂来说，由图3-29可以看出，酶的结构显然要比其他分子催化剂复杂得多，而酶催化剂之所以具有独特

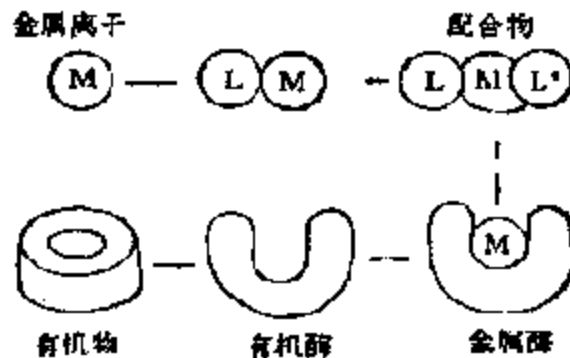


图 3-29 分子型催化剂结构示意图及它们之间的演变关系

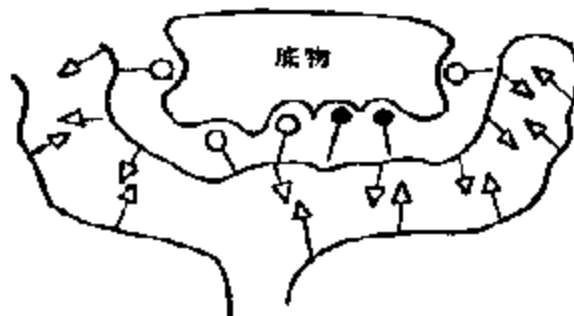


图 3-30 酶和底物的活性部位结合示意图

●——活性中心； ○——结合中心； Δ——支撑中心

的催化性能，正是由于它在结构上有其特殊性的关系。图3-30给出了酶和底物的活性部位在反应时的结合示意图。由图可见，酶分子至少具有三种功能不同的部位：第一种部位能和底物的特定部位直接起催化作用，和普通催化剂一样，可称之为“活性中心”；第二种部位虽不能起催化作用，但能把底物固定在一定的位置上，决定酶的专一性，通常称为“结合中心”；第三种部位则可在底物的诱导下使酶分子保持特定的空间构象(诱导契合)，称为“支撑中心”。



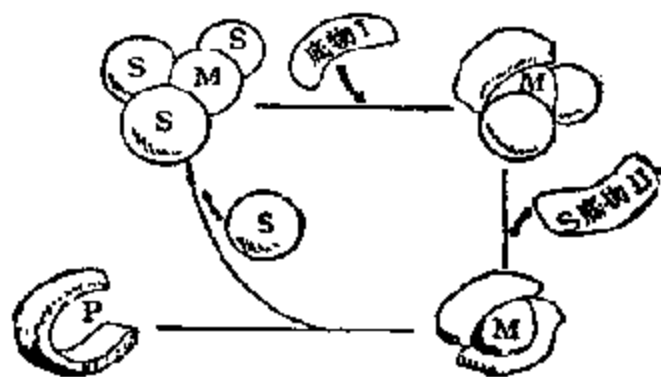


图 3-31 金属离子催化作用示意图  
S: 溶剂; M: 金属离子; P: 产物

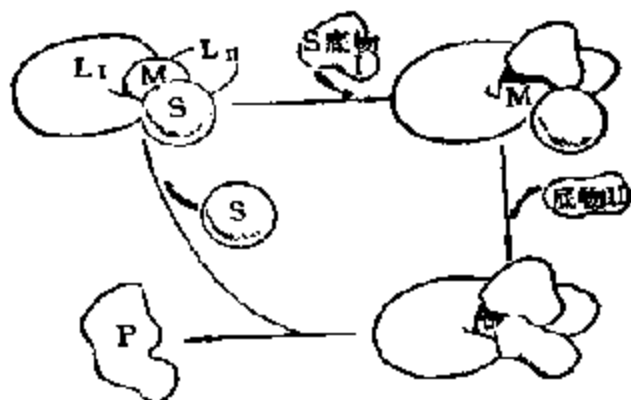


图 3-32 配合物催化作用示意图 L: 配体

酶分子正是由于这些不同部位的协同作用，才使底物和酶相互匹配(定向和接近效应)，构成酶所特有的催化活性和专一性。金属离子、配合物、有机化合物催化剂以及酶的催化作用的基本区别可通过图 3-31—33 来说明。由图可见，金属配合物催化剂可以把底物绕金属离子-活性中心排成合适的序列，而有机化合物催化剂则可将底物固定在孔或缝隙之中，从而诱发所催化的反应。两种催化剂用不同方式完成了相同的功能，但却显示出了不同的活性和选择性。可以认为，金属酶的结构正好把金属配合物中配体的排列序列和有机物催化剂的择形以及亲水或疏水等局部因素结合了起来。根据催化研究的现状来看，其催化作用之特点是人类目

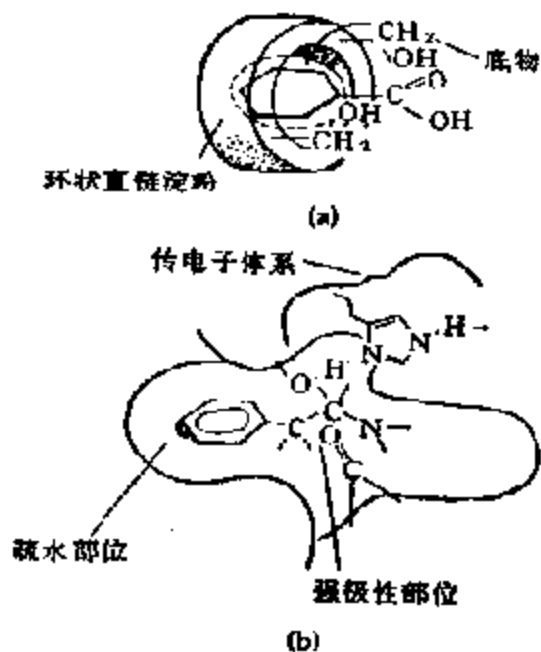


图 3-33 (a) 环状直链淀粉作为一种酶的模型; (b) 酶的活性部位示意图

前还无法攀登的。尽管如此,如果能对均相、多相和酶三个不同催化体系各自的特点以及其相互之间的联系作出确切的或半定量的解释,那么,逐步接近这种高效催化剂的设计和合成并不是完全不可能的。

根据以上介绍的不同催化体系的特点,按照同一的“化学原理”,它们之间似乎有如方块图 3-34 所示的相互联系。方块图表示,以均相催化剂为中心,向右可通过合成高分子和高分子负载型催化剂逐步完成酶的模拟;向左则通过均相催化剂的固载化可以深入了解多相催化剂的本质。方块图上部表示均相、多相以及酶催化三种不同体系中酸-碱催化反应之间的相互联系。由于这类反应的机理都和质子 ( $H^+$ )、羟基 ( $OH^-$ ) 和其他碱种有关,许多共同点已昭然若揭,这类催化反应的理论问题应该说已渐趋解决。方块图下方涉及以金属离子为催化剂的大多数反应,其反应机理可能是多种多样的,目前远不如酸-碱催化反应那么清楚,但是也可以遵循方块图上部解决酸-碱催化反应的途径,即先在均相体系中

深入探讨其作用机理,在催化剂性能及其他有关物理化学、结构性质之间建立起相应的经验规律,或半定量的表达式,如在前一章中论及的硬软酸碱定则、线性自由能关系等等,然后如方块图所示,逐渐将其应用于同类型的多相催化反应和金属酶催化反应.这

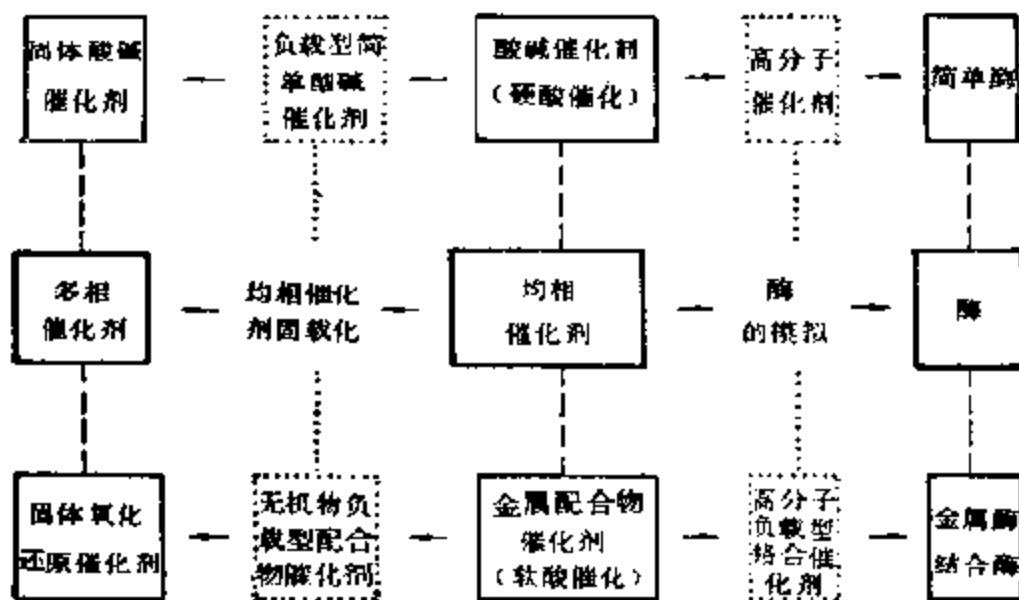


图 3-34 均相、多相、酶催化相互关系方块图

条路一旦走通,那么,这类催化反应的问题也就会像酸-碱催化反应一样获得圆满解决。

### 选读参考书

- [1] A. Nakamura and M. Tsutsui, "Principles and Applications of Homogeneous Catalysis", Wiley Interscience Pub., N. Y., 1980.
- [2] R. A. Sheldon and J. K. Kochi, "Metal-Catalyzed Oxidations of Organic Compounds", Acad. Press, New York, 1981.
- [3] J. K. Kochi, "Organometallic Mechanisms and Catalysis", Acad. Press, New York, 1978.
- [4] H. L. Finston and A. C. Bychtman "A New View of Current Acid-Base Theory", Wiley, New York, 1982.
- [5] W. B. Jensen, "The Lewis Acid-Base Concepts—An Overview", Wiley, New York, 1980.
- [6] L. Salem, "Electrons in Chemical Reactions", Wiley, New York, 1982.
- [7] H. L. Schlafer and G. Glicman, "Einführung in die Ligandenfeldtheorie",

Acad. Verlag 2nd. Ed., 1980.

- [8] И. Б. Берсукер "Электронное строение и свойства координационных соединений", Введение в Теорию. Л. Химия, 1976.

### 参 考 文 献

- [1] F. C. Stair, *J. Am. Chem. Soc.*, **104** 4044(1982).  
[2] W. B. Jensen, *Chem. Rev.*, **78**(1) 1(1978).  
[3] H. Taube, *Angew. Chem. Intern. Ed.*, **23**(5) 329(1984).  
[4] W. B. Jensen, *Chemistry*, **47**(3) 11, (4) 13, (5) 14, (1974).  
[5] K. Fukui, *Topics Curr. Chem.*, **15** 1(1970).  
[6] I. Fleming, "Frontiers Orbitals and Organic Chemical Reactions", Wiley, New York, 1976.  
[7] L. Salm, *Chem. Ber.*, **6** 449(1969).  
[8] K. Fukui, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **38** 1749(1965).  
[9] R. G. Pearson, *Ch. Eng. News.*, **48** 66(1970).  
[10] M. F. Hawthorne and G. B. Dunks, *Science*, **178** 462(1972).  
[11] R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, **85** 3533(1963); **89** 1827(1967).  
[12] L. Salm, *J. Am. Chem. Soc.*, **90** 543, 553(1968).  
[13] J. Fossey and D. Lefort, *Tetrahedron*, **36** 1023(1980).  
[14] J. Sims and K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.*, **95** 5798(1973).  
[15] L. Pauling, "Nature of the Chemical Bond", 2nd Ed., Cornell, 1962.  
[16] H. A. Bethe, *Ann. Phys.*, **3** 135(1920).  
[17] L. E. Orgel, "An Introduction to Transition Metal Chemistry, Ligand Field Theory", 2nd Ed., Methuen and John, Wiley, 1966.  
[18] C. K. Jorgenson, "Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes", Oxford etc. Pergamon Press, 1964.  
[19] C. K. Jorgenson, "Modern Aspects of Ligand Field Theory", Amsterdam North Hall Pub., 1971.  
[20] J. J. Lagowski "Modern Inorganic Chemistry", Dekker, 1973.  
[21] H. A. Jahn and E. Teller, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A164** 220(1937).  
[22] E. Engelman, "The Jahn-Teller Effect in Molecules and Crystals", Wiley-Interscience, 1972.  
[23] J. A. Van Vleck, *J. Chem. Phys.*, **3** 803, 107(1935).  
[24] К. Б. Яцимирский, *ЖНХ*, **11** 2429(1966).  
[25] J. C. Slater, *Adv. in Quantum Chem.*, **6** 1(1972).  
[26] K. J. Johnson, *Adv. in Quantum Chem.*, **7** 143(1973).  
[27] A. Veillard and J. Demuyck, in "Application of Electronic Structure Theory" H. F. Schaeffer III Ed., Plenum Press, 1977, p. 187—219.  
[28] M. L. Bender, "Mechanisms of Homogeneous Catalysis from Protons in Proteins", Wiley, N. Y., 1971.  
[29] H. Winkler, in "Katalyse" (K. Hauffe Ed.), 170—277 w de G. Berlin, 1976.  
[30] R. P. Bell and C. E. Higginson, *Proc. Roy. Soc.*, **A197** 141(1949).  
W. P. Jencks and J. Carriulo, *J. Am. Chem. Soc.*, **82** 1778(1960).  
[31] 吴越, 化学通报, No. 8 38(1981).

- [32] D. E. Metzler, M. Ikawa, E. E. Snell, *J. Am. Chem. Soc.*, **76** 648, 979(1954).  
D. E. Koshland, *ibid.*, **74** 2286(1952).
- [33] D. M. Blow, *Acc. Chem. Rev.*, **1** 145(1976).
- [34] H. Conrad, G. Ertl, J. Küpper and E. E. Latta, *Surf. Sci.*, **57** 475(1976).
- [35] J. E. Demuth and D. E. Eastman, *Phys. Rev. Lett.*, **32** 1123(1974).
- [36] C. W. Seabury, T. N. Rhodin, R. J. Purtell and R. P. Merrill, *J. Vac. Sci. Technol.*, **18** 602(1981).
- [37] О. В. Крылов, В. Ф. Киселев, "Адсорбция и катализ на переходных металлах и их оксидах" М. "Химия", 1981.
- [38] K. Tanabe, "Solid Acids and Bases", Acad. Press, New York, 1970.
- [39] H. Noller, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, **109** 429(1981).
- [40] D. E. Metzler, "Biochemistry, The Chemical Reaction of Living Cell", Acad. Press, N. Y., 1977.
- [41] П. Н. Галач, И. Т. Голубченко, В. С. Гутасря, В. Г. Ильин, И. Е. Неймарк, ДАН, СССР, **161** 627(1965).
- [42] J. A. Lercher, H. Noller, *J. Catal.*, **77**(1) 152(1982).
- [43] N. Takezawa and H. Kobayashi, *J. Catal.*, **28** 335(1973).
- [44] R. A. Sheldon and J. K. Kochi, *Adv. Catal.*, **25** 272(1976).
- [45] K. B. Sharpless and H. P. Langer, *J. Am. Chem. Soc.*, **94** 7154(1972); **85** 7917(1973).  
H. P. Jensen and K. B. Sharpless, *J. Org. Chem.*, **40** 264(1975).
- [46] F. Trofiro, *Chim. Ind. (Milan)*, **56** 835(1974).  
P. S. E. Dai and J. H. Lunsford, *J. Catal.*, **64** 173, 184(1980).
- [47] J. J. Groves, T. E. Nemo and R. S. Myers, *J. Am. Chem. Soc.*, **101** 1032(1979).  
V. Ulrich, *J. Mol. Catal.*, **7** 159(1980).  
K. B. Sharpless, A. Y. Teramishi and J. E. Backvall, *J. Am. Chem. Soc.*, **99** 3120(1977).  
吴越,张岱让,生物化学与生物物理进展, No.4,10(1983).
- [48] M. J. S. Dewar, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **18**(17) (1951).  
J. Chatt and E. A. Duncanson, *J. Chem. Soc.*, **1953** 2939.
- [49] W. Keim, in "Catalysis in Cl-Chemistry", D. Reidel Pub. Co., Dordrecht, 1983.
- [50] R. D. Jones, D. A. Summerville and F. Basolo, *Chem. Rev.*, **79** 139(1979);  
G. McLendon and A. E. Martell, *Coord. Chem. Rev.*, **19**, 1(1976);  
M. H. Gubelmann and A. F. Williams, *Str. and Bond.*, **55** 1(1983);  
吴越,应用化学, **1**(1)1(1983).
- [51] A. E. Шилов, Усп. хим., **43** 863(1974);  
吉林大学化学固氮小组, "化学模拟生物固氮进展", 科学出版社, 1973.
- [52] 山本明夫, 化学总说, No. 3 45—80 (1973).
- [53] G. C. A. Schuit and h. C. Gates, in "Chemistry and Chemical Engineering of Catalytic Processes" (R. Prins and G. C. A. Schuit Eds.), Sijthoff and Noordhoff (1980).
- [54] 上海第一医学院主编, "医用生物化学"下册, 第51章 (1979).
- [55] 应用化学研究所甲醛组, 中国科学, No. 4, 396(1978).
- [56] P. Marx and D. W. Van Krevelen, *Chem. Eng. Sci. Suppl.*, **3** 41(1954).

- [57] 叶兴凯、韩磊、张素贤、吴越, 燃料化学学报, 9(2)130; (3)216; (1981); 10(3) 230(1982).
- [58] В. А. Сазонов, В. В. Поповский, Г. К. Боресков кин и кат. 9 312(1968);  
J. E. Germain с. R. Laugier, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 54 1—8(1972).

## 第四章 酸、碱催化剂及其作用机理

均相催化反应分为气相和液相，其主要特点是催化剂为结构和组成确定的小分子化合物，包括气体、酸、碱、可溶性金属盐类及金属配合物；这些物质在各方面都比酶和固体催化剂简单，既无酶那样结构上的复杂性，又不存在固体催化剂那样的表面不均一性和孔隙结构等问题，这就使在研究这类反应时，不仅便于应用一些现代技术在动态条件下进行研究，以获得比较直接和可靠的信息，而且所得结果还易于利用有机化学、无机化学、配合物化学等的现代成就进行概括和阐述，概言之，这类反应的动力学和机理比较容易弄清和阐明。正如已在前章指出过的那样，这是了解酶以及多相催化作用机理的重要借鉴；可以说，了解均相催化作用是研究整个催化作用的基础。因此之故本书将着重介绍均相催化中已经作过详细研究的两类重要催化剂：即酸、碱和配合物及其作用机理，以此为基础，并按图 3-34 所示方块图次序，探讨酶、固体催化剂的作用机理。在本章中将介绍酸、碱催化剂及其催化作用。

在第一章中已经谈及，一般地说，在无机化合物的液相反应中，离子反应是最快的；有机化合物则由于大都由共价键组成，相互之间反应较慢，通常除利用光、自由基引发之外，也可以在酸（一般为亲电子试剂）或碱（一般为亲核试剂）的作用下使之“离子化”而后发生反应。当其中酸或碱可以循环作用时，即组成所谓的“酸-碱催化反应”。这类反应的数目相当众多，许多还很有实际意义，如石油炼制、石油化工中的重要催化反应，如烯烃水合、烃类异构化、烷基化、烷基转化、裂解、聚合等。这里不可能也无必要一一介绍，作者认为，如果读者能对酸-碱催化的作用机理有所理解，那么，也就不难从原理上了解这类反应的作用本质了。

为了讨论方便起见，本书将采用文献中最常见的符号<sup>[4]</sup>：

S 或 SH 表示反应底物；

HA 和 B 为酸和碱，显然， $A^-$  为 HA 的共轭碱，而  $BH^+$  则为 B 的共轭酸；所以  $BH^+$  和 HA 以及  $A^-$  和 B 是相同的；

$H^+$  表示质子。

## 一、酸、碱的定义

早先，S. A. Arrhenius 对酸和碱曾定义为：

(1) 能在水溶液中给出质子 ( $H^+$ ) 的物质称为酸；

(2) 能在水溶液中给出羟离子 ( $OH^-$ ) 的物质称为碱。

以后，经常为大家所采用的则由 J. N. Brønsted 提出的定义<sup>[2]</sup>：

(1) 凡是能给出质子的物质称为酸；

(2) 凡是能接受质子的物质称为碱。

后来，根据 G. N. Lewis 的电子理论，酸、碱的定义又得到了进一步的扩展<sup>[3]</sup>：

(1) 所谓酸，乃是电子对的受体，例如  $BF_3$ ；

(2) 所谓碱，则是电子对的供体，如  $NH_3$ 。

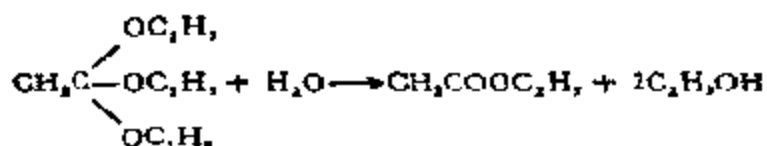
近来，R. S. Mulliken 又引入了电荷转移的概念，根据电子的转移方向定义了电子供体 (D) 和电子受体 (A)<sup>[4]</sup>；认为“D 和 A 是相互作用的，当负电荷由 D 向 A 转移时，结果将生成另一种与原来 D 和 A 都不同的物质——一种新的加成化合物”。这个定义具有更广泛的意义，即除了普通的酸-碱反应之外，也适用于电荷转移的配合物的反应。最近，R. G. Pearson 等人又在这一领域内引入了软、硬酸碱的概念<sup>[5]</sup>，把酸、碱反应从金属配合物的反应，进一步扩及到了一般的有机化学反应，使酸-碱概念具有更加广泛的含义，本章讨论的将只限于 Brønsted 酸、碱定义范围内的酸、碱催化反应，即只涉及由质子或简单碱所催化的反应，在下一章配合物催化剂中，则将在 Lewis 酸、碱和软、硬酸碱的范围内探讨广泛意义上的酸-碱催化作用。



按照 J. N. Brönsted 的观点,普通的酸、碱催化反应可以分为一般的酸或碱催化反应和特殊的酸或碱催化反应<sup>[6]</sup>。

## 二、一般酸、碱催化反应

所谓一般酸(或碱)催化反应是指那些在溶液中的所有酸种(或碱种),包括质子和未离解的酸(或碱)分子都有催化作用的反应。例如,原乙酸乙酯的水解:

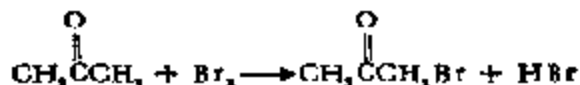


反应速度不仅与溶液中的氢离子浓度,而且还和缓冲液——间-硝基苯酚的浓度有关<sup>[6]</sup>。

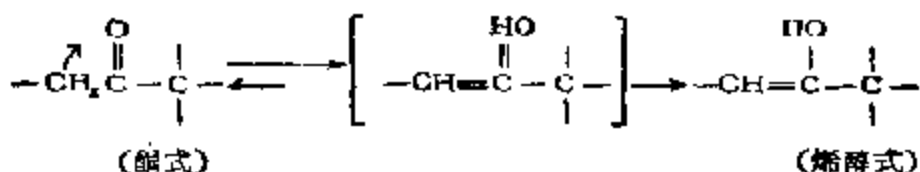
$$k = k_0[\text{H}_2\text{O}] + k_{\text{H}^+}[\text{H}_3\text{O}^+] + k_s[\text{间-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{OH}] \quad (4-1)$$

这里,  $k$  为酸催化下的总催化速度常数;  $k_0[\text{H}_2\text{O}]$  为无催化剂时的水解速度常数;  $k_{\text{H}^+}[\text{H}_3\text{O}^+]$  为氢离子的催化速度常数,  $k_{\text{H}^+}$  称氢离子的催化系数;  $k_s[\text{间-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}]$  为间-硝基苯酚的催化速度常数,  $k_s$  则为间-硝基苯酚的催化系数。

下面以丙酮的卤化为例来说明这类反应的机理。之所以选择这一反应,不仅因为它既可以为酸,又可以为碱所催化,而且也是这类反应中研究得最清楚的<sup>[7]</sup>。早就知道(~1904年),酮的溴化反应速度与酮的浓度成正比,而与溴的浓度无关:



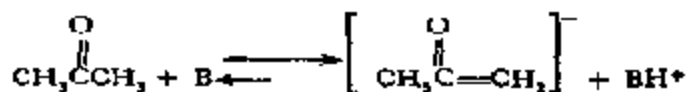
这种现象表明,反应中有一中间产物生成,而其生成速度较慢,是反应的控制步骤。当它一旦生成,即可迅速与溴反应生成产物,换言之,实际测得的是由丙酮生成中间产物的速度,而中间产物和溴的反应速度快得无法测定。在普通的有机化学反应中,酮-烯醇互变异构现象:



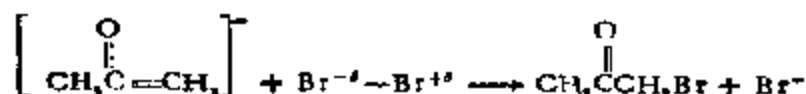
已为人所共知，酮的卤化反应可为许多酸或碱所催化，自然使人联想到酮在催化剂作用下质子的转移，和形成烯醇式中间结构的可能性。以此为依据，对丙酮在酸或碱作用下的卤化反应机理可分述如下。

### 1. 碱催化反应机理

这时，可以假定丙酮首先与碱作用，生成烯醇负离子及碱的共轭酸：

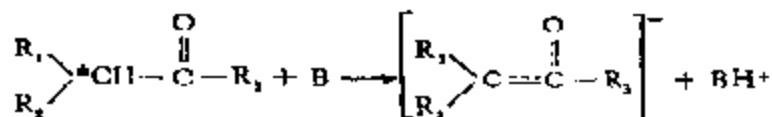


前者再与溴迅速反应生成溴化丙酮：



尽管在丙酮与碱的平衡反应中只能生成少量烯醇，但由于它能与溴迅速反应，使平衡立刻右移不断溴化和生成烯醇。而且碱的强度不同，反应速度也不同。例如，用醋酸根负离子要比用羟基为催化剂的反应为慢。

这个反应机理已通过许多方法作过验证。已知具有旋光活性的酮与碱作用时能发生消旋化，这种现象即可用上述机理进行解释。因为烯醇负离子是没有不对称因素的，因此无旋光活性，当它转变为取代酮时，生成左、右旋光体的机率相等，故生成的产物是消旋混合物，用消旋方法测定反应：

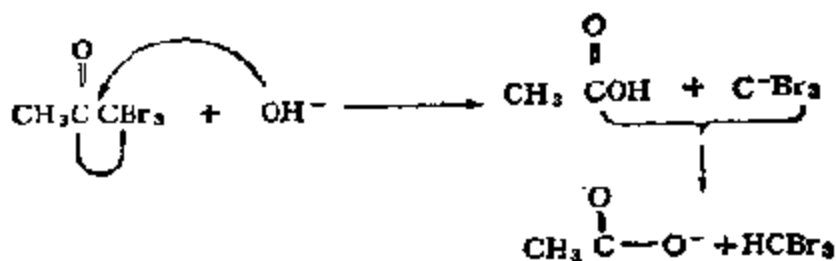


的反应速度，证明消旋化速度正好等于烯醇负离子的形成速度。除此之外，还通过氘的交换作用得到了进一步的证明。与前述相同，酮在含有氘的碱性水溶液中生成的烯醇负离子，能迅速与氘化合

生成氘代丙酮,这时证明,氘化速度和负离子生成速度、光学活性酮的消旋化速度以及酮的卤化速度完全一致。

酮-烯醇互变异构现象经常需在碱的存在下才能达到平衡状态。玻璃容器的碱性就能起到碱催化剂的作用。如果排除这种影响,把酮式异构体放入石英器中,那么,它转变为烯醇的反应速度相当缓慢,甚至可以把两种异构体相互分离。

丙酮在碱性溶液中卤化时只能分离出三卤化酮,例如三溴化丙酮,得不到一溴或二溴化物。这是因为一溴和二溴化丙酮的酸性比母体丙酮的还强,更容易与碱作用生成烯醇负离子,这样连续反应,直到最后生成三溴化酮。生成的三溴化酮还容易与碱继续反应生成溴仿:



这类由碱催化的在  $\alpha$ -碳上发生卤化的反应,除酮类之外,尚有硝基化合物、酯类、砜类、腈类等<sup>[9]</sup>,它们在反应中各自形成的中间化合物如表 4-1 所示。另外,醛醇缩合以及醛、酮与酸酐、酯、羧酸在碱催化剂作用下的缩合反应,也都是通过先生成负离子而后进行的<sup>[9]</sup>。例如:

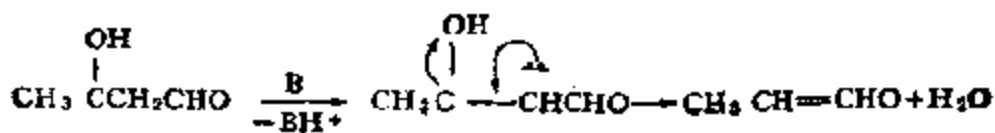
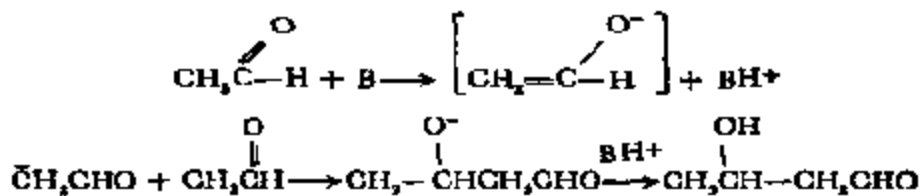
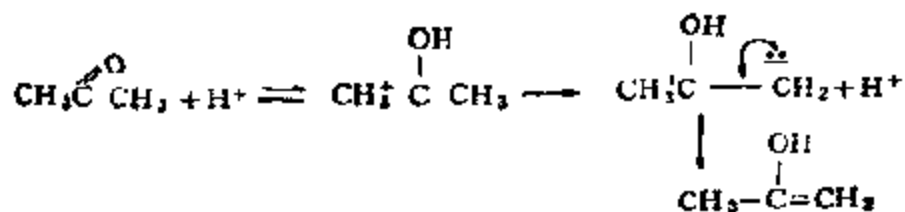


表 4-1 碱催化的  $\alpha$ -碳卤代反应的中间化合物

反应物	中间化合物
$\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3$	$\text{CH}_2=\overset{\text{O}^-}{\text{C}}=\text{CH}_2 \quad \left( \text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\overset{\ominus}{\text{C}}\text{H}_2 \right)$
$\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{H}$	$\text{CH}_2=\overset{\text{O}^-}{\text{C}}-\text{H} \quad \left( \overset{\ominus}{\text{C}}\text{H}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H} \right)$
$\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3$	$\text{CH}_3-\overset{\text{O}^-}{\text{C}}=\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{CH}_3 \quad \left( \text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\overset{\ominus}{\text{C}}\text{H}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{CH}_3 \right)$
$\text{CH}_2\text{NO}_2$	$\text{CH}_2=\overset{\text{O}^-}{\text{N}^+} \quad \left( \overset{\ominus}{\text{C}}\text{H}_2-\overset{\text{O}^-}{\text{N}^+} \right)$
$\text{CH}_2\text{SO}_2\text{CH}_3$	$\text{CH}_2=\overset{\text{O}^-}{\text{S}^+}-\text{CH}_3 \quad \left( \overset{\ominus}{\text{C}}\text{H}_2-\overset{\text{O}^-}{\text{S}^+}-\text{CH}_3 \right)$
$\text{CH}_2\text{CN}$	$\text{CH}_2=\overset{\text{H}}{\text{C}}-\text{N}^- \quad \left( \overset{\ominus}{\text{C}}\text{H}_2-\overset{\text{H}}{\text{C}}-\text{N}^- \right)$

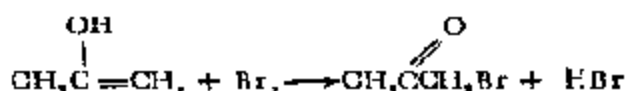
## 2. 酸催化反应机理

酸也能催化酮的卤化反应，而且反应速度也与卤素的浓度无关(高浓度除外)<sup>[10]</sup>；光学活性的酮在酸性水溶液中卤化时的反应速度与其消旋化速度相等。根据大量实验材料判定，这个反应在酸催化下的机理可表示为：



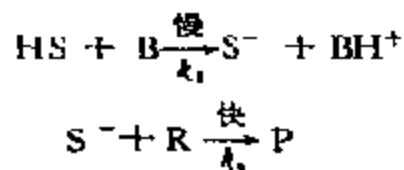
即先形成碳鎓离子，而后立刻转化成烯醇，并迅速与卤素发生反应。已经证明，这一反应的速度与烯醇和卤素直接反应的速度相

同:



由于卤代酮的碱性略弱于母体酮的，它们接受质子的能力无明显差别，因此，可以制得相应的一卤和二卤代化合物。

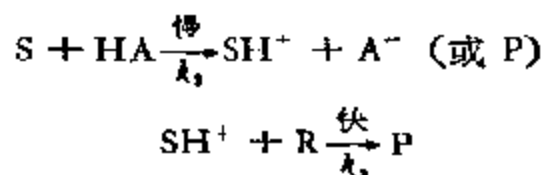
由上可见，对于一般酸(或碱)催化反应，其共同特点是反应控制步骤系由底物和催化剂酸或碱作用生成中间化合物(形成“离子”)的过程。在碱催化反应中可表示为:



反应速度方程可记作:

$$v = k_2[\text{HS}][\text{B}] \quad (4-2)$$

对酸催化反应则为:



速度则取决于 HA 的浓度:

$$v = k_1[\text{S}][\text{HA}] \quad (4-3a)$$

如有多种酸存在，则速度取决于不同酸的浓度:

$$v = k_1'[\text{S}][\text{HA}'] + k_1''[\text{HA}''][\text{S}] + \dots \quad (4-3b)$$

### 三、特殊酸、碱催化反应

在特殊酸、碱催化的反应中，只有溶剂合氢离子(如  $\text{H}_3\text{O}^+$ ， $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_2^+$ ， $\text{NH}_4^+$  等)或溶剂的共轭碱(如  $\text{OH}^-$ ， $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$ ， $\text{NH}_2^-$  等)才具有催化剂的作用。特殊酸或碱催化的反应和一般酸(或碱)催化的反应无根本区别，只是在对催化速度的影响上只和催化剂——特殊酸或碱的浓度有关(当然，还有反应物的浓度)。这在

实际应用中极为重要,因为在这种情况下;通过测量这些离子的浓度即可直接求得催化反应的速度常数。例如,在水溶液中,这类反应的速度常数可表示如下:

$$k = k_0[\text{H}_2\text{O}] + k_{\text{H}^+}[\text{H}_3\text{O}^+] + k_{\text{OH}^-}[\text{OH}^-] \quad (4-4)$$

这里:  $k$  = 反应速度常数;

$k_0$  = 无催化剂时测得的速度常数(在水中),称为“自发的”催化常数;

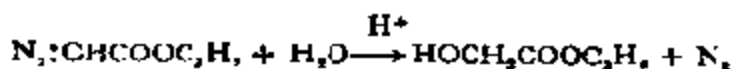
$k_{\text{H}^+}[\text{H}_3\text{O}^+]$  = 氢离子催化速度常数,  $k_{\text{H}^+}$  称氢离子催化系数;

$k_{\text{OH}^-}[\text{OH}^-]$  = 羟离子的催化速度常数;  $k_{\text{OH}^-}$  称为羟离子催化系数。

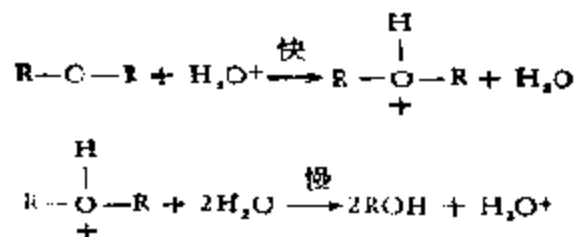
对某些反应,  $k_{\text{H}^+}$  或  $k_{\text{OH}^-}$  为零。显然,如果这两个常数都等于零,那么,速度方程表示酸和碱都无催化作用。

### 1. 特殊酸(或碱)催化反应

特殊酸在水溶液中的催化作用通常均以重氮基乙酸乙酯的分解速度为判据:

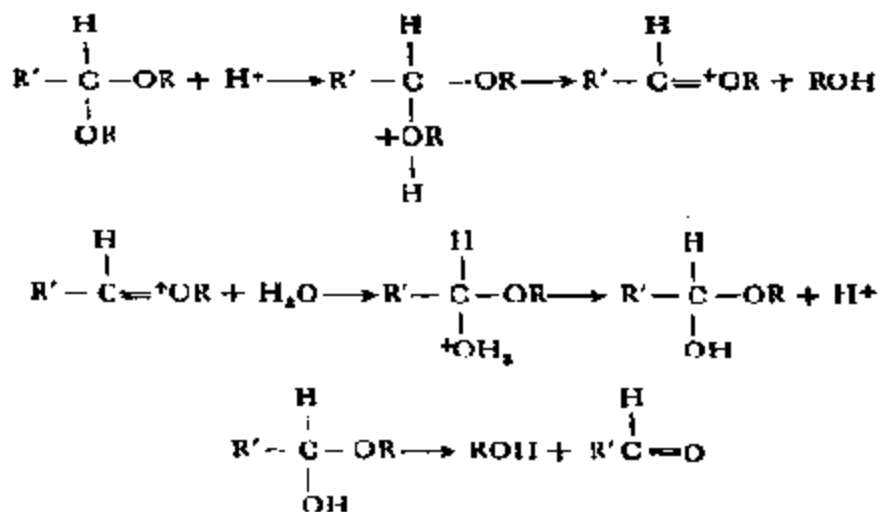


因为这个反应的速度只要直接测定一下反应中放出的氮的体积或压力即可,而且与氢离子浓度成简单的比例关系,表明这是一个由特殊酸催化的反应<sup>[11]</sup>。除此之外,其他如醚、酯、缩醛在酸催化剂作用下的水解反应也都是特殊酸催化反应<sup>[12]</sup>。它们的反应机理以醚为例可记作:

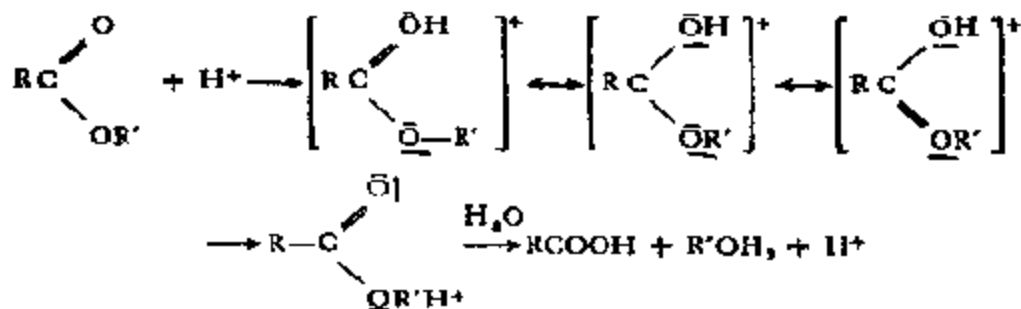


缩醛可以看作是同碳二醚,它的水解反应机理和醚类似,但比醚易于水解。在氢离子浓度为  $10^{-3} \sim 10^{-1}$  范围内,二甲基缩乙醛、二

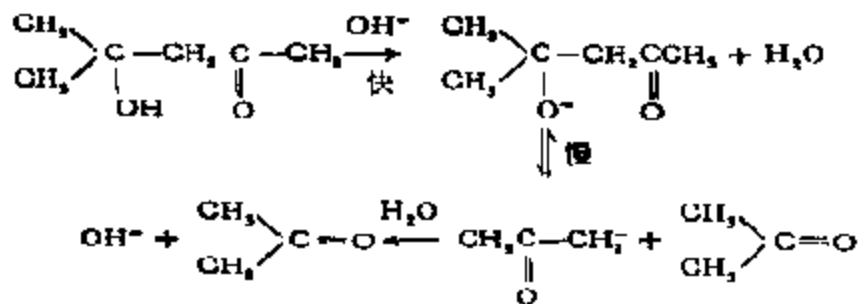
乙基缩乙醛、次乙基缩乙醛的水解反应均与氢离子浓度成简单的比例关系:



酯在酸催化下水解生成酸的反应, 研究时就没有缩醛水解那么方便, 其机理可记作:



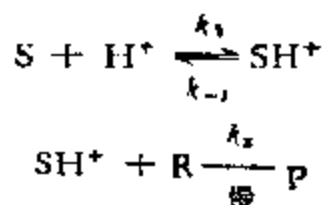
二丙酮醇在碱性溶液中的分解反应是一种特殊碱催化反应<sup>[15]</sup>:



从以上可见, 在特殊酸(或碱)催化反应中也是以底物和催化剂形成离子型中间化合物开始的, 不过这时生成中间物的速度大于其分解速度, 不同于一般酸(碱)催化反应, 并非控制步骤, 反应

机理可分别用通式表示为:

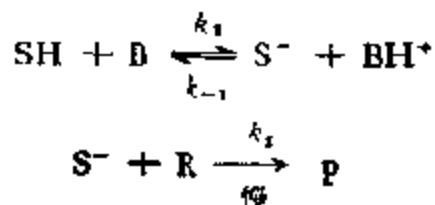
对特殊酸催化反应:



这时, 反应速度

$$v = k_2[SH^+][R] = k_1k_2/k_{-1}[S][R][H^+] \quad (4-5)$$

对特殊碱催化反应:



这时, 反应速度:

$$v = k_2[S^-][R] = (k_1k_2/k_{-1})(SH)(R)[B] \quad (4-6)$$

## 2. pH 的影响

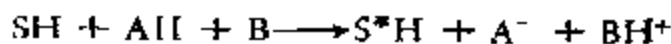
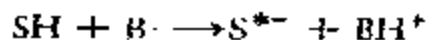
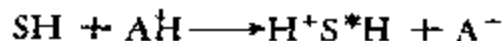
从以特殊酸、碱为催化剂的反应速度方程(4-4)可以清楚地看出, 反应速度的对数值与pH之间理应有线性关系。例如, 在酸性溶液中,  $k_0 \ll k_{H^+}$ , 方程(4-4)变为:

$$k = k_{H^+}[H_3O^+]$$

取对数,

$$\log k = \log k_{H^+} + \log [H_3O^+] = \log k_{H^+} - \text{pH} \quad (4-7)$$

由底物 SH、酸 AH 和碱 B 三者通过在反应中形成中间化合物(以 \* 表示)进行反应有以下三种可能性:



在水溶液中, Brönsted 酸 AH 有  $H_3O^+$  和  $H_2O$ , 而 Brönsted 碱



B 则有  $\text{OH}^-$  及  $\text{H}_2\text{O}$ 。令  $a_{\text{SH}}$ ,  $a_{\text{H}^+}$  为 SH 和  $\text{H}_3\text{O}^+$  的活度 ( $\text{OH}^-$  的活度  $a_{\text{OH}^-} = K_w/a_{\text{H}^+}$ )，上述各反应的反应速度式应为：

$$v_1 = k_{\text{AH}}^- \cdot a_{\text{SH}} + k_{\text{AH}}^{\text{H}^+} \cdot a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{SH}} \equiv k_1 a_{\text{SH}}$$

$$v_2 = k_{\text{B}}^{\omega} \cdot a_{\text{SH}} + \frac{k_{\text{B}}^{\text{OH}^-} \cdot K_w \cdot a_{\text{SH}}}{a_{\text{H}^+}} \equiv k_2 a_{\text{SH}}$$

$$v_3 = k^{\omega} \cdot a_{\text{SH}} + k^{\text{H}^+} \cdot a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{SH}} + \frac{k^{\text{OH}^-} \cdot K_w \cdot a_{\text{SH}}}{a_{\text{H}^+}} \equiv k_3 a_{\text{SH}}$$

取  $k_1, k_2, k_3$  的对数值对 pH 作图，可得如图 4-1 所示的一组曲折线。图中线 a 为：

$$k_3 = k^{\omega} + k^{\text{H}^+} \cdot a_{\text{H}^+} + \frac{K_w k^{\text{OH}^-}}{a_{\text{H}^+}} \quad (4-8)$$

表示酸和碱同时起催化作用的情况，在 pH 值较小时，催化作用主要由水合氢离子支配；pH 值愈小，反应速度愈大；相反，在 pH 值较大时，催化作用则由羟离子所决定；反应速度随 pH 值增大而增大。而当 pH 值处于中间值时，水将起主催化剂的作用，这时变动 pH 值，对反应速度没有影响。由苯胺和甲醛合成 N-羟甲基苯胺的反应即属于这一类型<sup>[25]</sup>。

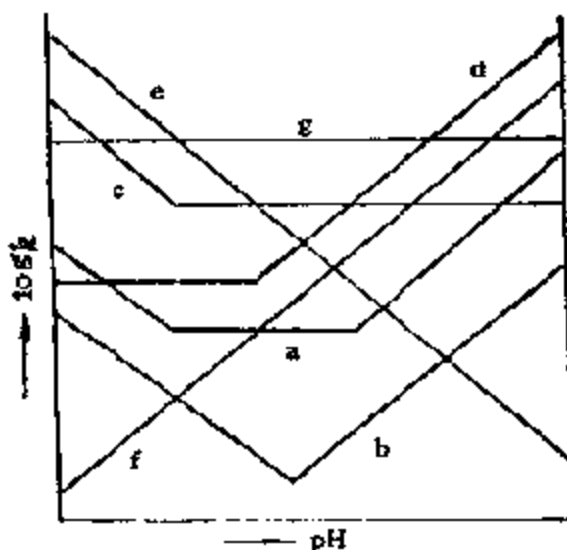
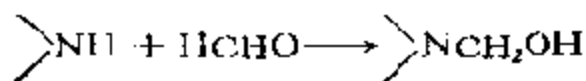


图 4-1 反应速度与 pH 的关系



线 b 为:

$$k_3 = k^{H^+} \cdot a_{H^+} + \frac{K_w k^{OH^-}}{a_{H^+}} \quad (4-9)$$

这和 a 线相类似, 不过这时水的催化作用很小, 可以略去不计. 例如, 3-二甲氨基丙酸苯酯的水解反应就属于这类反应<sup>[141]</sup>.

线 c 为:

$$k_1 = k_{AH}^0 + k_{AH}^{H^+} \cdot a_{H^+} \quad (4-10)$$

表示由水合氢离子及  $\text{H}_2\text{O}$  催化的酸催化反应, 在低 pH 值时, 催化作用由水合氢离子支配, pH 值降低, 反应速度增加; 在高 pH 值范围内, 水对酸催化反应起主宰作用, 而速度与 pH 值无关. 例如, 酰胺缩醛类化合物的加水分解即为这类反应<sup>[141]</sup>.

线 d 为

$$k_2 = k_B^0 + \frac{K_w k_B^{OH^-}}{a_{H^+}} \quad (4-11)$$

表示由羟离子和水催化的碱催化反应, 在高 pH 值范围内, 羟离子对催化起支配作用, pH 值增大, 反应速度也相应增加. 在低 pH 值的范围内,  $\text{H}_2\text{O}$  对碱催化作用起主宰作用, pH 值的变化对速度无影响. 例如, 1-羟基苯并三唑酯类化合物的水解就是这类反应<sup>[147]</sup>.

线 e 为:

$$k_1 = k_{AH}^{H^+} \cdot a_{H^+} \quad (4-12)$$

表示只有水合离子起催化剂作用的特殊酸催化反应, 反应速度随 pH 值增加而减小. 线 f 为:

$$k_2 = K_w k_B^{OH^-} / a_{H^+} \quad (4-13)$$

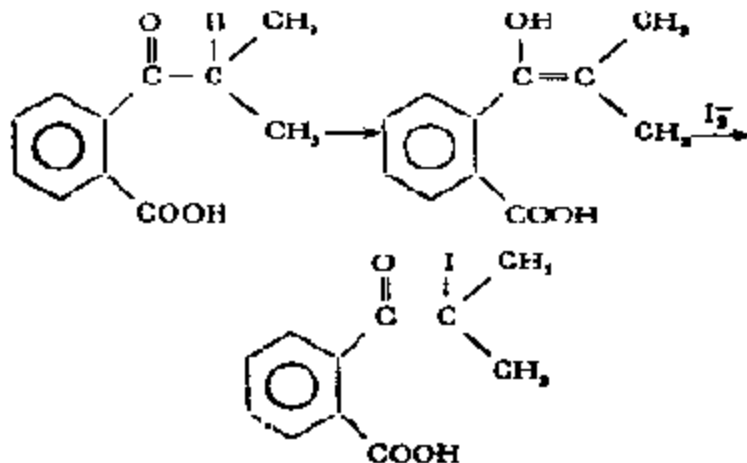
表示只有羟离子起催化剂作用的特殊碱催化反应, 反应速度随 pH 值增加而增大. 线 g 为:

$$k_1 = k^0 \quad (4-14)$$

表示只有  $\text{H}_2\text{O}$  起催化剂作用的一般酸、碱催化反应, 反应速度与

pH 值无关。

以上列举的不过是反应速度和 pH 值成简单关系的例子，在某些反应中，例如，在邻-异丁酰苯甲酸的碘化反应中：



反应控制步骤是酮酸的烯醇化，反应速度方程式为：

$$k = k_{H^+}[H^+] + \frac{k_A}{1 + ([H^+]/K_A)} + \frac{k_{AH}}{1 + (K_A/[H^+])} + k_{OH^-}[OH^-] \quad (4-15)$$

这里， $K_A$  为酮酸的离解常数。反应速度和 pH 值的关系如图 4-2 的曲线所示<sup>[46]</sup>。在 3-吗啉代丙酸苯酯水解时也得到了类似的

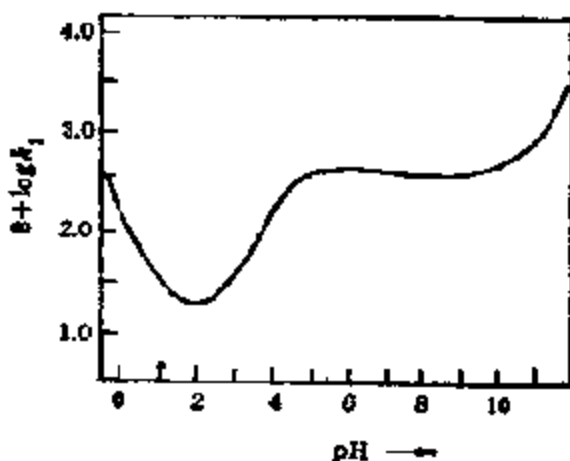


图 4-2 邻-异丁酰苯甲酸碘化反应速度与 pH 值的关系

曲线<sup>[21]</sup>。

### 3. 盐效应<sup>[23,20]</sup>

众所周知，由强酸和强碱形成的中性盐在水溶液中将完全电离，尽管电离后的两种离子并不具有酸、碱性质；中性盐本身没有酸、碱催化作用，但如果把中性盐加入反应体系，还是会影响酸、碱催化反应速度的。

在以强酸和强碱为催化剂的情况下，添加中性盐就将改变反应的环境，这样，反应中间体——活化复合物的活度就会有所变化并影响到反应速度。这种因添加中性盐而使中间复合物活度发生变化，从而影响到反应速度的效果称为中性盐的第一效应<sup>[21]</sup>。

通常，两个离子相互反应的速度常数  $k$  与离子浓度之间的关系可由 Brønsted-Debye 方程求得：

$$A + B \longrightarrow X \longrightarrow P$$
$$\log \frac{k}{k_0} = \frac{2Z_A Z_B \alpha \sqrt{\mu}}{1 + \beta a_i \sqrt{\mu}}$$

这里， $\alpha, \beta$  为取决于温度和溶剂的常数， $a_i$  则为两个离子（A 和 B）之间的最近距离， $Z_i$  为  $i$  离子的电荷， $\mu$  为溶液中的离子强度  $= \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2$ ， $c_i$  为  $i$  离子的浓度。

佐藤等人<sup>[22]</sup>在连二硫酸钠 ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ) 于有碱的情况下进行加水分解时，发现增大离子强度，反应速度常数  $k_b$  亦随之增加。如以  $2\alpha\sqrt{\mu}/(1 + \beta a_i \sqrt{\mu})$  对  $\log k_b$  作图，可得到斜率为  $1 = (Z_A Z_B)$  的直线，认为这时  $\text{NaS}_2\text{O}_4^-$  和羟离子对反应起控制作用。相反，在酸催化剂作用下，增加离子浓度，反应速度常数  $k_a$  反而减小，同样作图，则得到斜率为  $-2$  的直线，因而认为这时对反应起控制作用的是  $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$  和水合氢离子(图 4-3)。

在以弱酸和弱碱为催化剂时，添加中性盐后，除了产生第一种效应之外，还由于影响了催化剂弱酸、弱碱的电离度，使  $\text{H}_3\text{O}^+$  和

OH<sup>-</sup> 的浓度也发生了变化,结果又影响到反应速度,这种作用常常被称为中性盐的第二效应<sup>[23]</sup>,例如,在真实溶液中,弱酸离解:



的平衡常数可记作:

$$K_a = \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot a_{\text{A}^-}}{a_{\text{HA}}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \cdot \frac{r_{\text{H}_3\text{O}^+} r_{\text{A}^-}}{r_{\text{HA}}}$$

水合氢离子的浓度:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = (K_a [\text{HA}] / [\text{A}^-]) \cdot (r_{\text{HA}} / r_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot r_{\text{A}^-})$$

取对数并直接代入 Debye-Hückel 方程:

$$\log r_i = -Az_i^2\sqrt{\mu}$$

这里  $A$  为包含通用常数——溶剂介电常数  $\epsilon$  和温度的项,得:

$$\log [\text{H}_3\text{O}^+] = \log K_a + \log [\text{HA}] / [\text{A}^-] + 2A\sqrt{\mu} \quad (4-16)$$

可见,增大离子强度的效果是使水合氢离子的浓度有所提高<sup>[24]</sup>.

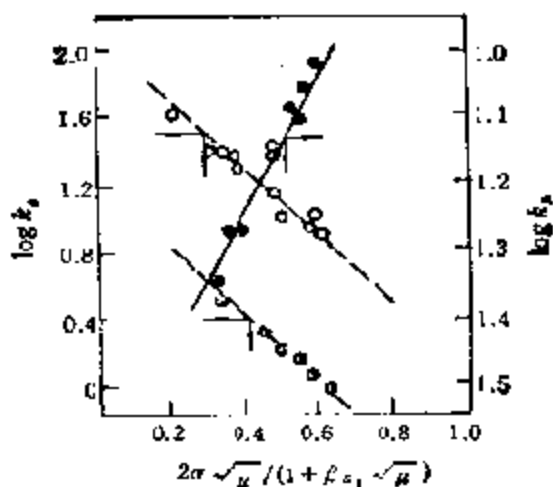


图 4-3 在二硫酸钠在酸及碱催化下加水分解速度和离子强度的关系

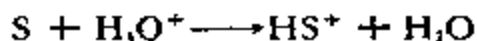
○: 100°C, □: 120°C, ●: 150°C

#### 四、一般酸、碱和特殊酸、碱催化反应的区别

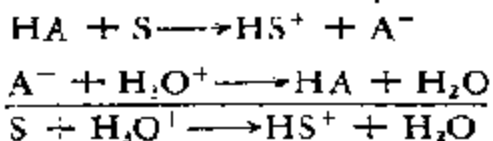
一般酸碱和特殊酸碱反应可以通过在不同缓冲溶液中测定反应速度进行区分。例如，两个溶液中的氢离子浓度相同，而另一种酸的浓度不同，如果反应是特殊酸催化反应，那么，反应在这两种溶液中的速度应相同，如果是一般酸催化反应，则反应在两种溶液中的速度不同。不言而喻，在另一种酸浓度较大的溶液中的反应速度较大。碱催化反应也与此类似。

从反应机理看，在特殊酸(或碱)催化的反应中，质子转移到底物(或从底物移去质子)的速度较快，而底物的共轭酸(或共轭碱)进一步反应时涉及到结构的变化，因此速度较慢，是决定整个反应速度的控制步骤。相反，在一般酸、碱催化反应中，形成中间状态这一步的速度较慢，涉及到结构的变化，是反应的控制步骤，而由中间状态分解成产物的反应却是快速过程。所以，如果溶液中的酸和碱都对生成过渡状态的反应速度有影响，那么，反应就是一般酸及碱催化的。

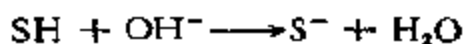
但要注意，在特殊酸催化的反应中，并非只有溶剂合离子才起催化作用，例如在水溶液中：



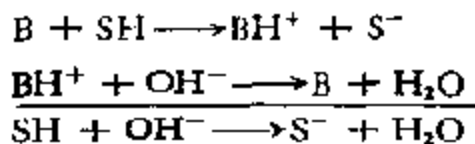
这仅是从反应的总效果，或者从动力学数学处理而得的表观结果。因为在有些情况下，其他酸(HA)也能把质子转移给底物，而生成的共轭碱又能迅速和水合氢离子作用：



这两种不同情况在表观上完全一样。同理，对在水溶液中的特殊碱催化反应，在正常情况下为：



如果有别的碱同时存在时，可以发生如下的反应：



从表观上看， $OH^-$  和  $B$  的作用完全一样，而实际的机理并不相同。

如果在一个酸催化反应中同时存在着上述二种催化作用，那么，由实验测得的总反应速度常数  $k_{\text{总}}$  将由水合氢离子和非离解酸各自贡献的反应速度常数  $k_{H^+}$  和  $k_{AH}$  所组成，令水合氢离子及非离解酸的活度各为  $a_{H^+}$  和  $a_{AH}$ ，则：

$$k_{\text{总}} = k_{H^+} \cdot a_{H^+} + k_{AH} a_{AH}$$

移项，得：

$$\frac{k_{\text{总}}}{a_{H^+}} = k_{H^+} + \frac{k_{AH} a_{AH}}{a_{H^+}} \quad (4-17)$$

这为一直线方程式。由  $\frac{k_{\text{总}}}{a_{H^+}}$  对  $\frac{a_{AH}}{a_{H^+}}$  作图所得直线的斜率可求得

$k_{AH}$ ，截距可求得  $k_{H^+}$ 。氧乙基、氧三氟乙基缩苯甲醛在醋酸作用下于  $25^\circ\text{C}$  的加水分解反应可以很好满足这一关系。通过这种分

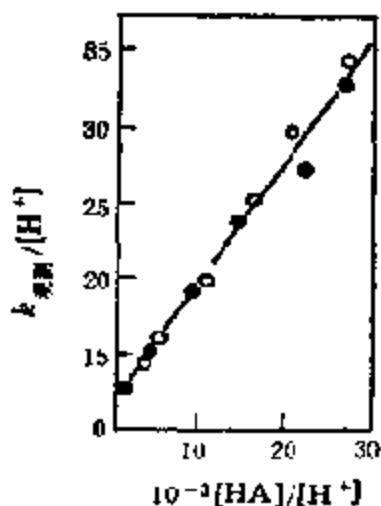


图 4-4 氧乙基、氧三氟乙基缩苯甲醛在醋酸作用下的加水分解  
 ● : pH4.65; ○ : pH4.98

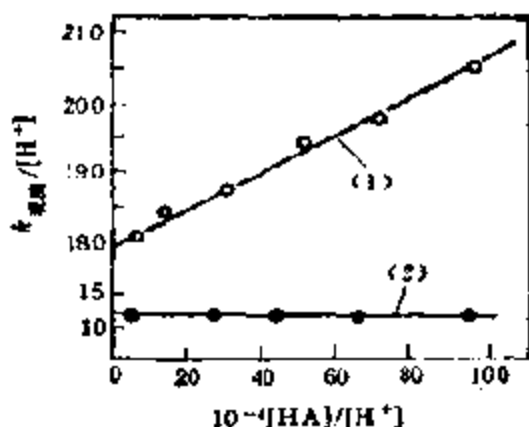
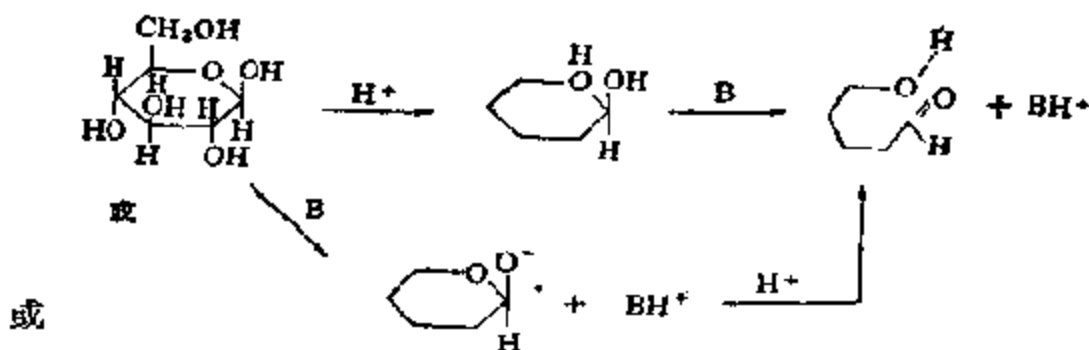


图 4-5 二乙醇缩苯甲醛(1)及二乙醇缩间氯苯甲醛(2)在二甲胂酸作用下的水解  
 离方法求得的  $k_{\text{H}^+} = 12.3 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $k_{\text{AH}} = 7.80 \times 10^{-4} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (图 4-4)<sup>[22]</sup>。同样, 二乙醇缩苯甲醛在二甲胂酸于 25°C 作用  
 下加水分解所得结果为  $k_{\text{H}^+} = 180 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $k_{\text{AH}} = 3.01 \times 10^{-3} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 。另外, 二乙醇缩间氯苯甲醛加水分解时如图 4-5 所  
 示,  $k_{\text{H}^+} = 12 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ;  $k_{\text{AH}} = 0$ , 则为特殊酸催化反应<sup>[23]</sup>。

## 五、酸、碱协同催化反应

有些反应只有在酸和碱的同时催化下才能进行。糖类的变旋现象就是其中之一例<sup>[24]</sup>, 其反应机理为:



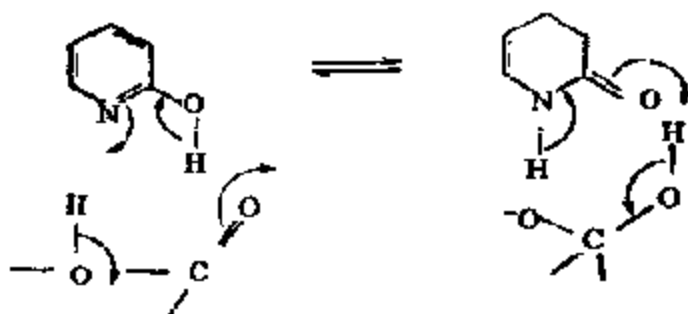
即在反应过程中, 在  $\text{H}^+$  进攻环中的桥氧原子时, B 则同时进攻桥旁  $\text{OH}^-$  中的 H, 或者相反。也就是说, 在反应体系中必须同



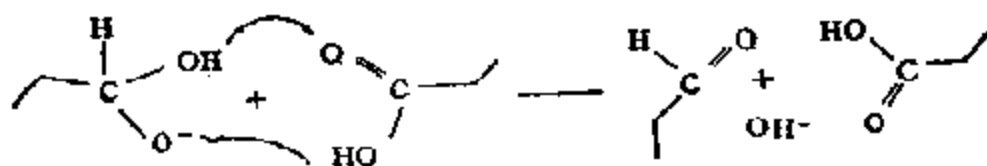
时有酸和碱存在,才能使反应进行到底。如果只有酸(例如,甲酚,弱酸,几乎无碱性),或者只有碱(例如吡啶,呈碱性,无酸性)存在,糖就不能发生变旋现象。如果把这两种溶液混在一起,反应就能迅速发生<sup>[21]</sup>。有人还证明,在苯溶液中,这种变旋现象与糖、吡啶、甲酚三者浓度成正比,即:

$$v = k [\text{糖}][\text{吡啶}][\text{甲酚}] \quad (4-18)$$

为三级反应。如果催化剂分子兼有酸及碱性,例如,  $\alpha$ -羟基吡啶,那么,尽管它的碱性仅为吡啶的万分之一,酸强度也不过是苯酚的百分之一,但其活性却要比等浓度 ( $10^{-3}\text{mol}$ ) 吡啶和甲酚混合液的大七千倍,而且,反应速度与  $\alpha$ -羟基吡啶浓度的一次方成正比。可以推断,这种活性正是来源于催化剂具有双功能的关系<sup>[25]</sup>。这时,催化剂作用的机理可表示为:

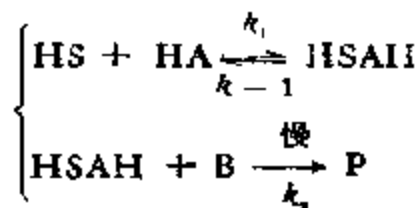


与苯酚的酸性强度大致相等的有机酸,有时之所以具有比苯酚大得多的催化活性,也和有机酸能发挥双功能催化剂作用有关<sup>[26]</sup>:

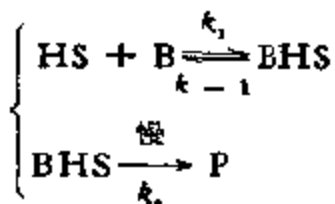


除此之外,这种双功能催化作用,在酶反应中,特别是在水解酶的反应中,也是屡见不鲜的<sup>[20]</sup>。

酸、碱共协催化反应的机理可表示为:



或:



反应按照这种机理进行,其动力学方程显然将表示成由若干个酸、碱对组成的项的和。例如在水溶液中:

$$\begin{aligned} v = & k_{\text{HS}}[\text{S}] - k_0[\text{S}] + k_{\text{H}^+}[\text{H}^+][\text{S}] + k_{\text{OH}^-}[\text{OH}^-][\text{S}] \\ & + \sum k_1^{\text{A}}[\text{A}][\text{S}] + \sum k_2^{\text{B}}[\text{B}][\text{S}] \end{aligned} \quad (4-19)$$

其中第一项表示没有催化剂时的反应,第二三项则是  $\text{H}^+$  和  $\text{OH}^-$  的贡献,而最后二项则为由酸  $\text{HA}$  及其共轭碱  $\text{B}$  催化的反应。

通过以上介绍可以看出,对特殊酸、碱催化反应来说,其一般特点是:反应按离子机理进行,速度很快,无需很长的活化时间,并以“质子的转移”这一步为其特征。质子的转移之所以速度很快,一方面由于它不带电子,只有一个正电荷,容易和其他极性分子中带负电的一端接近而形成化学键。另一方面,质子的半径又特别小,呈现出较强的电场强度,使接近它的分子易于极化,有利于新键的形成和使质子化的底物成为不稳定的中间复合物,显示出较大的活性。若酸是催化剂,则底物分子必须含有易于接受质子的原子或基团,相反,若碱是催化剂,则底物必须具有易于给出质子的部位以形成活化复合物。

## 六、酸函数和酸强度

### 1. 酸函数 $H_0$ , $H_-$ 及 $H_+$

众所周知,水溶液中稀酸的强度可用  $\text{pH}$  来表示,但对浓酸和非

水溶液中酸的强度,由于溶剂化、介电常数等的影响,不能用酸离解的程度来衡量酸的强弱。譬如,浓酸的离解度( $K_a$ )是不高的,那么,是否它的酸性就弱呢?同样浓度的酸在水或苯中,那种溶液中的酸性更强呢?等等,事实(例如,在酸催化反应中)表明,浓酸较稀酸,同一浓度的酸在苯中较之在水中酸性都强。这些现象显示出在这些情况下不能简单采用在稀酸水溶液中使用的那种办法来判别酸的强弱。为了解决这一问题, L. P. Hammett 和 A. J. Deyrup<sup>[11]</sup> 采用活度来表示酸的离解程度,经过实验(指示剂重叠法)和推导,首先提出了用酸函数 ( $H_0$ ) 来代替 pH 表示酸溶液的酸强度;从而扩大了表示酸强度的范围。他们选用一组  $pK_a$  值已知的,并且不带电荷的所谓 Hammett 碱或 Hammett 指示剂(芳香族胺类,见表 4-2<sup>[12]</sup>),利用这些碱与其共轭酸的平衡关系:



只涉及质子的转移,比别的共轭酸碱,例如水、1,1-二苯基乙烯之间的平衡关系简单得多的特点,通过测定它们在酸溶液中生成的共轭酸来测定酸的强度。

Hammett 碱与其共轭酸之间的平衡常数 ( $K_a$ ) 用活度表示时可记作:

$$K_a = \frac{a_{H^+} a_B}{a_{BH^+}} \quad (4-20)$$

以

$$pK_a = \log \frac{a_{BH^+}}{a_B} = \log a_{H^+} \quad (4-21)$$

在稀酸的水溶液中,活度接近浓度,得:

$$pK_a = \log \frac{[BH^+]}{[B]} + pH \quad (4-22)$$

可见,只要在酸的稀水溶液中测得 pH 值和  $[BH^+]/[B]$  即可标出共轭酸、碱之间的平衡常数  $K_a$ 。表 4-2 列出的  $pK_a$  值就是在  $H_2SO_4-H_2O$  中测得的。在公式(4-21)中引入活度系数  $\nu$ , 得:

$$pK_a = \log \frac{[BH^+]}{[B]} = \log \frac{a_{H^+} \nu_B}{\nu_{BH^+}} \quad (4-23)$$

表 4-2 Hammett 碱及其  $pK_a$  值

碱	$pK_a$	碱	$pK_a$
对-氨基偶氮苯	2.77	4-氯-乙硝基 <i>N</i> -甲基	
间-硝基苯胺	2.50	苯胺	-1.49
2,4-二氯苯胺	2.00	对-硝基二苯胺	-2.48
苯偶氮二苯胺	1.42	2,4-二氯-6-硝基苯胺	-3.33
对-硝基苯胺	0.99	对-硝基偶氮苯	-3.47
二苯胺	0.78	2,4-二硝基苯胺	-4.53
2,4-二硝基- <i>N</i> , <i>N</i> -		$\beta$ -苯甲酰胺	-6.04
二甲基苯胺	0.18	6-溴-2,4-二硝基苯胺	-6.71
2,6-二氯-4-硝		萘胺	-8.27
基 <i>N</i> , <i>N</i> -二甲基苯胺	-0.23	2,4,6-三硝基苯胺	-9.41
邻-硝基苯胺	-0.29	对-硝基甲苯	-10.46
4-氯-2-硝基苯胺	-1.03	硝基苯	-11.38
		2,4-二硝基甲苯	-12.78

已知：对任何溶剂来说， $\sigma_{H^+}$  和 Hammett 碱的本质无关，同时，当两种碱具有相同电荷和类似结构时，自由碱与其共轭酸活度之间的比又总是相等，即

$$\frac{\nu_B}{\nu_{BH^+}} = \frac{\nu_{B'}}{\nu_{B'H^+}} = \frac{\nu_{B''}}{\nu_{B''H^+}} = \dots$$

这对 Hammett 碱来说，都是可以满足的。所以，由这两个物理量相乘所得值的对数值， $\log \frac{\sigma_{H^+} \nu_B}{\nu_{BH^+}}$ ，在任何溶液体系中自然将为一

定值。这个函数表示在碱的  $pK_a$  值一定的情况下，溶液中 Hammett 碱以其共轭酸形式存在的量。显然，这是介质向 Hammett 碱提供质子能力的一种度量，被称为 Hammett 酸函数，以  $H_0$  表示：

$$H_0 = -\log \sigma_{H^+} \nu_B / \nu_{BH^+} \quad (4-24)$$

代入(4-23)，得

$$pK_a = \log [BH^+] / [B] + H_0 \quad (4-25)$$

和公式(4-22)相对照，可以看到  $H_0$  和 pH 相当，pH 可用来测定稀酸水溶液的酸强度，而  $H_0$  则可用来测定不同浓度的酸，以至纯

酸的酸强度。当酸的水溶液很稀时，

$$H_0 = -\log \frac{a_{H^+} \nu_B}{\nu_{BH^+}} = -\log [H^+]$$

$$-\log \left[ \frac{\nu_{H^+} \nu_B}{\nu_{BH^+}} \right] = \text{pH}$$

为了表达清楚起见，(4-25)可改写为：

$$H_0 = \text{p}K_a + \log \frac{[B]}{[BH^+]} \quad (4-26)$$

一些不同浓度的酸，在 25°C 时的  $H_0$  值如表 4-3 所示<sup>(21)</sup>。

表4-3 一些酸溶液 25°C 时的  $H_0$  值

酸浓度 mol/L	HNO <sub>3</sub>	HCl	HClO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	HF	HBr
0.1	0.98	0.98		0.83		0.98
0.5	0.21	0.20		0.13		0.20
1.0	-0.18	-0.20	-0.22	-0.26	1.20	-0.20
2.0	-0.67	-0.69	-0.78	-0.84	0.91	-0.71
3.0	-1.02	-1.05	-1.23	-1.38	0.60	-1.11
4.0	-1.32	-1.40	-1.72	-1.85	0.40	-1.50
5.0	-1.57	-1.76	-2.23	-2.28	0.28	-1.93
6.0	-1.79	-2.12	-2.84	-2.76	0.15	-2.38
7.0	-1.99	-2.56	-3.61	-3.32	0.02	-2.85
8.0		-3.00	-4.33	-3.87	-0.11	-3.34
9.0		-3.39	-5.05	4.40	-0.24	-3.84
10.0		-3.68	-5.79	-4.89	-0.36	-4.44

如上所述，酸函数  $H_0$  限于使用无电荷的碱。利用带电荷的碱，即对平衡：



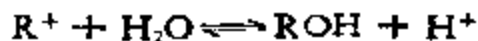
同样也能导出另一个类似的酸函数  $H_-$ 。这一酸函数的定义如下：

$$H_- = -\log a_{H^+} \nu_{A^-} / \nu_{HA} \quad (4-27)$$

$$H_- = \text{p}K_a + \log [A^-] / [HA] \quad (4-28)$$

可见，它是溶液从酸拉走质子能力的一种量度。如果标准状态也是稀水溶液，那么，酸函数  $H_L$  也和稀酸水溶液中的 pH 值等同<sup>[33]</sup>。

此外，还有一个以反应



为依据的酸函数，通常记作  $H_R$ （以往记作  $J_0$  或  $e_0$ ）<sup>[34]</sup>，被定义为：

$$H_R = -\log a_{H^+} \nu_{ROH} / a_{H_2O} \nu_{R^+} \quad (4-29)$$

$$= pK_s + \log [ROH] / [R^+] \quad (4-30)$$

或

$$H_R = H_0 + \log a_{H_2O} \quad (4-31)$$

在纯水中， $a_{H_2O}$  被确定为 1，所以溶剂越接近于纯水， $H_R$  就越接近于  $H_0$ ，同时二者也都接近于 pH 值。这种形式的平衡在许多情况下，例如，二苯基和三苯基甲醇是很常见的，与  $H_R$  非常吻合<sup>[35]</sup>。对水的有效浓度来说， $H_R$  和  $H_0$  相比更为灵敏，图 4-6 表示不同浓度的硫酸以各种酸函数表示时灵敏度有明显差别<sup>[33]</sup>。

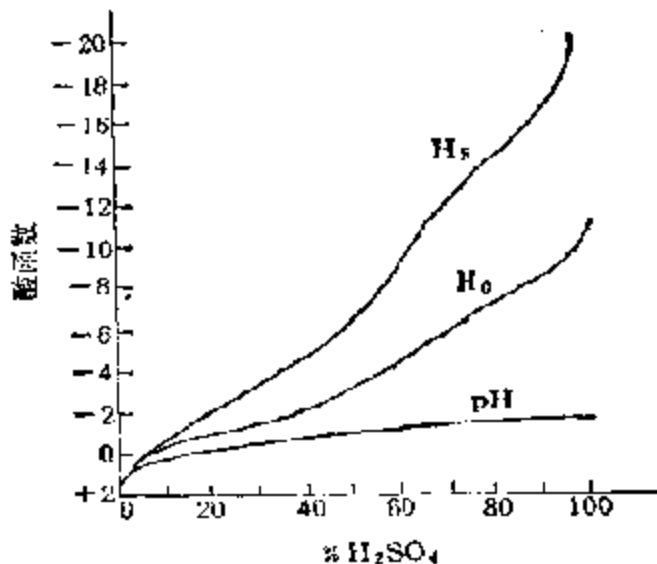


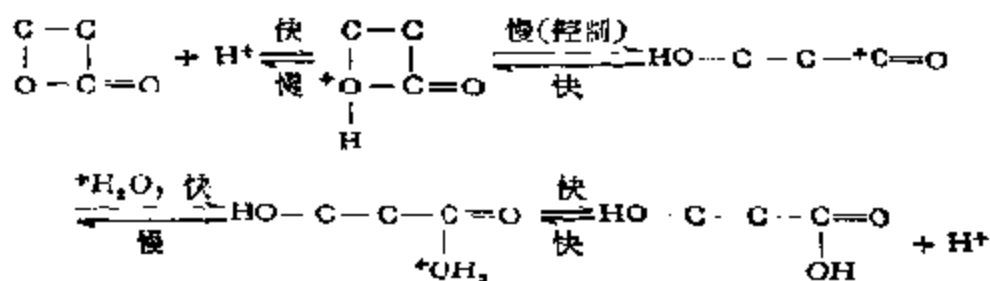
图 4-6 硫酸水溶液的各种酸函数值

## 2. 酸函数和催化作用；Bennett 关系式

在催化反应中，经常发现酸的浓度甚高时，反应速度的对数值

和氢离子浓度的对数值之间的直线关系并不总是存在的，而常常和酸函数  $H_0$  之间出现直线关系。这种广泛存在于酸、碱催化反应中的反应速度与 pH 值以及与  $H_0$  之间的关系，对探讨酸、碱催化反应机理可以提供许多有益的信息。

下面是一个可以说明这种关系的例子<sup>[36]</sup>。已知  $\beta$ -丙内酯在 25°C 以  $\text{HClO}_4$  为催化剂水解时属于一般酸催化反应，这个反应的速度常数的对数值与  $H_0$  之间有很好的直线关系(见图 4-7A) 故反应机理应为：



但当  $\gamma$ -丁内酯在相同条件下水解时，其反应速度的对数值与  $H_0$  不成直线关系，相反，和  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  的对数值成直线(图 4-7b)，反应属于特殊酸催化反应，机理应为：

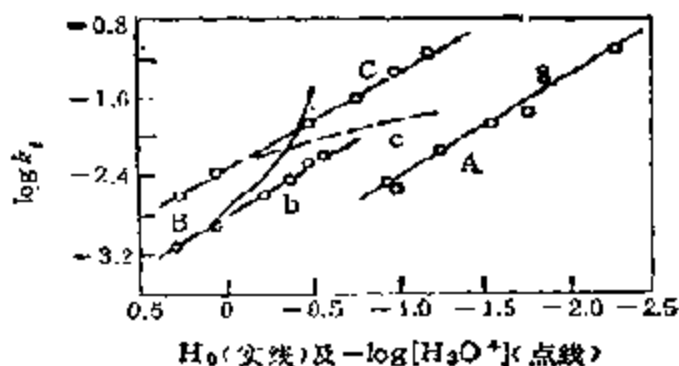
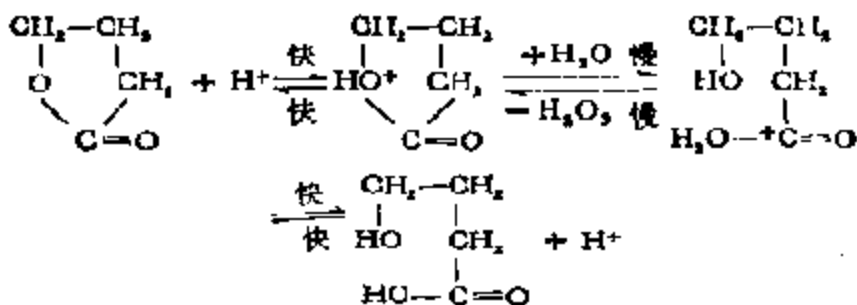


图 4-7 以  $\text{HClO}_4$  为催化剂，不同内酯的水解和生成反应

- A:  $\beta$ -丙内酯水解 (25°C)
- B, b:  $\gamma$ -丁内酯水解 (5°C)
- C, c:  $\gamma$ -羟基丁酸内酯化 (5°C)



有趣的是这个反应的逆反应,即由  $\gamma$ -羟基丁酸内酯化时,却好和正向反应相反,反应速度的对数值却与  $H_0$  成直线而和酸浓度成曲线,进一步支持了上述机理<sup>[30]</sup>。由此可见,同样是内酯的水解反应,机理可以不同,这显然是由底物本身的结构所决定,因  $\beta$ -丙内酯的四元环具有张力,比较容易开环的关系。

尽管如此,反应速度与催化剂酸函数  $H_0$  之间的直线关系并不总是符合得很好的,除了有时偏离直线和直线斜率偏离 1 之外,常常还有例外的情况。J. F. Bennett 为了处理这种偏离现象,他把准一级反应速度常数的对数值与  $H_0$  之和对  $a_{\text{H}_2\text{O}}$  作图,得到了一条斜率为  $W$  的直线——Bennett 方程<sup>[31]</sup>。

$$\log k_p + H_0 = W \log a_{\text{H}_2\text{O}} \quad (4-32)$$

J. F. Bennett 发现,这个经验方程中的  $W$  值取决于反应机理:如果反应机理的控制步骤中不包含水,那么,  $W$  值位于  $-2.5$ — $0.0$  之间,这类反应有简单醇缩醛、乙酸叔丁酯以及茱酮酸甲酯的水解。如果反应控制步骤中的水起亲核试剂的作用,无论是加到质子化的底物上去,还是真正的取代,  $W$  值则从 1.2 至 3.3,这由乙撑亚胺、乙醚、羧酸的酰胺等的水解反应以及苯叉乙酰苯的顺、反异构反应所得结果可资证明。最后,  $W$  值大于 3.3,在这类反应中,水在速度控制步骤中起着转移质子的作用,但这时底物的质子化都是在杂原子氮或氧上(以及在别的电负性原子上),如酮的烯醇化、 $\text{NH}_2\text{D}^+$ ,  $\text{NMeH}_2\text{D}^+$ , 以及  $\text{NMe}_2\text{D}^+$  与溶剂之间的同位素交换等都属于这类反应;如果底物的质子化是在碳原子上(例如在烯烃水合中),那么,  $W$  值接近于零。反应机理与  $W$  值之间的关系可汇集成表 4-4。



表 4-4  $W$  值与反应机理的关系

$W$ 值	水在速度控制步骤中的作用
-2.5—0.0	无
1.2—3.3	亲核
>3.3	转移质子: 底物在杂原子 (O, N) 上质子化
$\approx 0$	转移质子-底物在碳原子上质子化

这表的意思是, 如果已经求出某反应的  $W$  值, 那么, 即可以此为根据推断出该反应的机理。例如, 对叔丁醇的氧交换反应求得  $W$  值为 -2.3, 因而可认为属于第一类反应, 即反应是按  $ROH_2^+$  直接分解为  $R^+$  和  $H_2O$  的碳正离子机理进行的。

$W$  值可以用作表征底物和过渡态之间差别的参数, 而水的活性则是表征介质的参数。J. F. Bennett 曾经建议,  $W$  值可以用来度量活化复合物和底物在水合程度上的差别。这个建议意味着在机理上对  $W$  起决定作用的重要特点只是水合作用的变化。尽管可以肯定参与反应的水分子数是决定  $W$  的一个重要因素, 但它不能是唯一的因素。因为, 假如是这样的话, 在  $W$  和特殊酸之间就不会

有什么关系, 事实上却存在这种关系。例如, 甲缩醛  $HC \begin{matrix} / OCH_3 \\ - H \\ \backslash OCH_3 \end{matrix}$  在

盐酸水溶液中水解时可得  $W$  值 -5.26, 在硫酸水溶液中 -2.04 和在过氧酸水溶液中则为 -0.09。另外, 乙酰苯在过氧酸-水混合液中碘化时的  $W$  值为 6.35, 而在硫酸-水混合液中则为 3.63 等等。所以, 尽管这些由经验求得的参数有一定的实用意义, 并有一定的理论根据, 但迄今为止尚难从理论上作彻底的阐明。

## 七、Brønsted 法则<sup>[40]</sup>

均相酸、碱催化反应是已被广泛和深入研究过的一类反应, 积累了大量信息, 得出了一些规律, 其中最为普遍的是已经多次提到过的 Brønsted 法则。为了说明这个规律, 有必要先对催化系数作

一些说明。在一般均相酸、碱催化反应中,速度常数  $k$  与催化剂浓度  $[C]$  的  $n$  次方成正比,即  $k \propto [C]^n$ , 所以,  $k = k_0 [C]^n$ , 这里  $k_0$  称为催化剂  $C$  的催化系数。催化系数的大小是催化剂活性的度量,它主要取决于催化剂自身的性质。

今以丙酮的碘化反应为例<sup>[41]</sup>,该反应可被多种质子酸所催化,从大量实验结果发现,这些酸对丙酮碘化的催化系数 ( $k_0$ ) 与这些酸在水中的离解常数 ( $K_a$ ) 有关 (见表 4-5)。如果以  $\log k_0$  对  $\log K_a$  作图,可得如图 4-8 所示的直线,从图中直线的斜率、截矩得知,催化系数和酸离解常数的关系为:

$$k_0 = 7.90 \times 10^{-4} K_a^{0.53} \quad (4-33)$$

其他如在乙酸甲酯的水解以及蔗糖转化等反应中,也得到了类似的关系,并具有与丙酮碘化反应相同的斜率<sup>[41]</sup>。

表 4-5 某些酸的离解常数和丙酮催化反应的催化系数(25℃)

催化剂	$K_a$	$k_0 \times 10^3, \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
二氯乙酸	$5.7 \times 10^{-2}$	220
$\alpha, \beta$ -二溴丙酸	$6.7 \times 10^{-3}$	63
氯酸	$1.41 \times 10^{-3}$	34
乙醇酸	$1.54 \times 10^{-4}$	8.4
$\beta$ -氯丙酸	$1.01 \times 10^{-4}$	5.9
乙酸	$1.75 \times 10^{-5}$	2.4
丙酸	$1.34 \times 10^{-5}$	1.7
三甲基乙酸	$9.1 \times 10^{-6}$	1.9

在碱催化反应中,发现也有同样的规律。例如硝酸胺在水中的分解:



是典型的碱催化反应,若以  $K_b$  表示各种碱的离解常数,  $k_b$  表示碱的催化系数,从  $\log k_b$  与  $\log K_b$  也可得到很好的直线关系 (图 4-9),从图上直线得:

$$k_b = 7.4 \times 10^{-7} K_b^{0.99} \quad (4-34)$$

酸(或碱)的离解常数与其催化系数之间的这种关系在酸(碱)

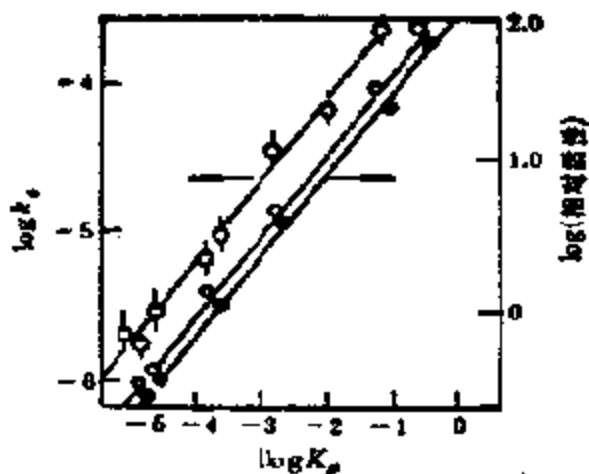


图 4-8 丙酮碘化、乙酸酐水解及蔗糖转化等反应中催化系数和酸离解常数的关系  
 ◇丙酮碘化    ■乙酸酐水解    ○蔗糖转化

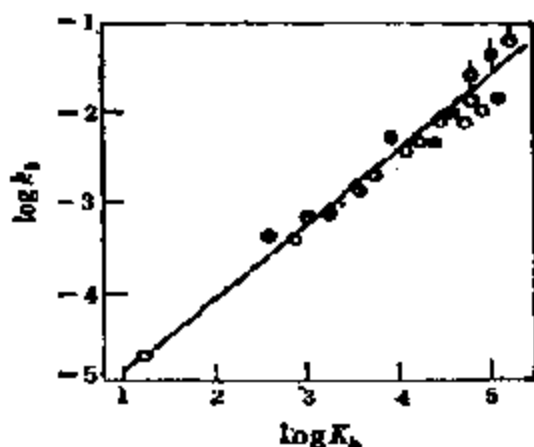


图 4-9 碱催化的  $H_2NNO_2$  分解反应中催化系数和碱离解常数的关系  
 ◇胺    ○羧酸盐    ●苯胺类    ●二元酸盐

催化反应中具有普遍意义。因此，方程(4-33)和方程(4-34)可改写成通式：

$$k_c = G_a K_a^\alpha \quad (4-35)$$

$$k_c = G_b K_b^\beta \quad (4-36)$$

这里， $G_a, G_b, \alpha$  和  $\beta$  是与反应种类、溶剂种类、反应温度有关的常数， $\alpha, \beta$  值则在 0—1 之间变化。这一由方程(4-35)和(4-36)关联起来的酸碱催化反应中有关参数之间的变化规律，即所谓

Brønsted 法则。

众所周知，有些酸催化剂在反应过程中可以同时离解出二个或多个质子，在这种情况下，就必须对上述方程作某些修正，最一般的 Brønsted 方程应为：

对酸

$$k_a/p = G_a \left( \frac{q}{p} K_a \right)^n \quad (4-37)$$

对碱

$$k_b/q = G_b (p/q K_b)^n \quad (4-38)$$

其中， $p$  是一个酸分子放出的质子数， $q$  是一个共轭碱分子能接受

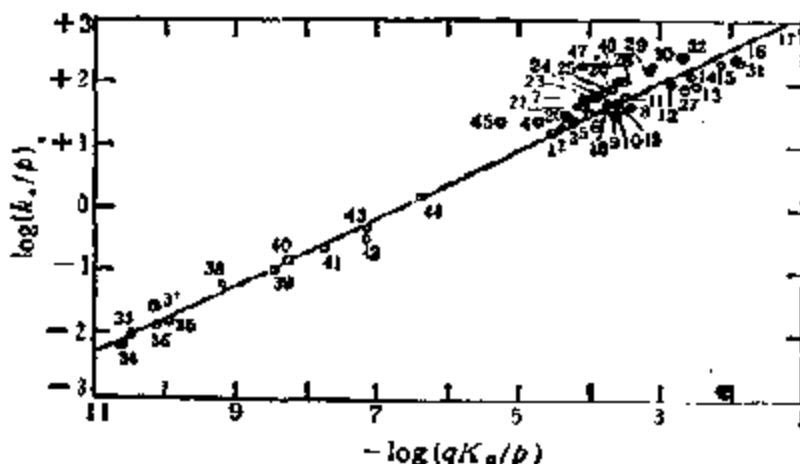


图 4-10 在乙醚水合物的脱水反应中各种酸的催化常数

- (1) 丙酸 (2) 乙酸 (3)  $\beta$ -苯基丙酸 (4) 三甲基乙酸 (5) 丁烯酸 (6) 苯基乙酸 (7) 肉桂酸 (8) 甲酸 (9)  $\beta$ -氯代丙酸 (10) 二苯基乙酸 (11) 羟基乙酸 (12) 苯氧基乙酸 (13) 溴代乙酸 (14) 氯代乙酸 (15) 氰基乙酸 (16) 苄基丙炔酸 (17) 二氯乙酸 (18) 邻甲氧基苯甲酸 (19) 邻甲苯酸 (20) 对羟基苯甲酸 (21) 对甲氧基苯甲酸 (22) 间羟基苯甲酸 (23) 对甲苯酸 (24) 间甲苯酸 (25) 苯甲酸 (26) 对氯代苯甲酸 (27) 邻氯代苯甲酸 (28) 间氯代苯甲酸 (29) 间硝基苯甲酸 (30) 对硝基苯甲酸 (31) 邻硝基苯甲酸 (32) 水杨酸 (33) 百里酚 (34) 氢醌 (35) 酚 (36) 间苯二酚 (37) 邻苯二酚 (38) 对氯苯酚 (39) 邻氯苯酚 (40) 间硝基苯酚 (41) 2,4-二氯苯酚 (42) 邻硝基苯酚 (43) 对硝基苯酚 (44) 2,4,6-三氯苯酚 (45) 五氯苯酚 (46) 2,6-二硝基苯酚 (47) 2,4-二硝基苯酚

质子的位置数。例如,对草酸  $(\text{COOH})_2$ ,  $p = 2$ ,  $q = 2$ ; 对亚硫酸离子  $(\text{HSO}_3)^-$ ,  $p = 1$ ,  $q = 4$ 。可见,  $k_a$  随  $p$  的增加而增加, 而与  $q$  无关, 但  $K_a$  则不仅随  $p$  一起增大, 而且还随  $q$  的增大而减小。图 4-10 列出了以多羧酸和酚为催化剂(多至 47 种)时乙醛水合物在丙酮溶液中的脱水数据。以  $\log k_a/p$  对  $\log qK_a/p$  作图得到的直线关系可见, 大多数催化剂都能很好符合 Brønsted 关系<sup>[42]</sup>。

Brønsted 法则是从大量实验总结出来的较普遍的经验规律, 已能在实际应用中起一定的指导作用。例如, 当某种类型的酸、碱催化反应固定时, 在用少数几个催化剂测得它们的催化系数后, 即可和催化剂的离解常数一起求得  $G_a, G_b, \alpha$  和  $\beta$  等参数, 然后利用 Brønsted 法则, 从任意催化剂的  $K_a$  (或  $K_b$ ) 值算出该催化剂的催化系数; 换言之, Brønsted 法则在这种情况下已可用作选择催化剂的基础。

Brønsted 法则对很多酸或碱催化反应都是适用的, 但当酸或碱的结构相差较大时, 计算值往往偏离实验值较大。这一关系式对许多以羧酸和酚类作催化剂的反应是较成功的。它们的  $\alpha = 0.54$ , 平均偏差仅 0.15 个对数单位, 而  $K_a$  的范围可大至  $10^{10}$ 。由取代苯甲酸可得两条直线: 一条是对间位及对位取代的苯甲酸的, 而另一条则是对邻位取代的苯甲酸的<sup>[43]</sup> (参见图 4-11)。但对另一些结构上差别更大的酸偏差就要大得多, 例如, 硝基甲烷为  $-1.9$  对数单位, 二乙酮脒为  $+2.1$  对数单位, 等等。这种现象显然是由于结构的变化导致自由热函的不同而产生的。

Brønsted 法则有时还可用来判断酸、碱催化反应的机理。例如, 当反应为一般酸催化, 而且由一个质子转移引起时,  $\alpha$  即可用来度量质子在过渡态中转移的程度;  $\alpha = 1$  表明质子已完全由催化剂转移至底物, 而  $\alpha = 0$  则表明质子完全不能转移。对所有包含质子转移的反应, 由 Brønsted 关系所得  $\alpha$  值都位于这两个极限值之间。对  $\beta$  值也是同样。

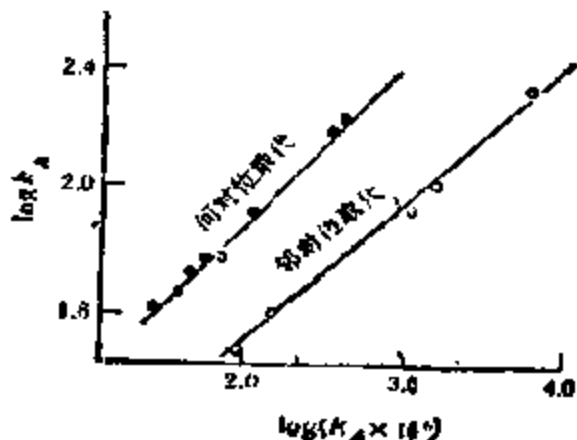


图 4-11 在乙醛水合物的脱水反应中不同位置取代的苯甲酸的催化常数

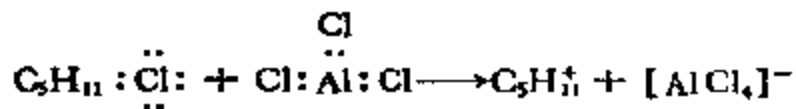
## 八、Lewis 酸、碱催化反应

Lewis 酸 (L 酸) 有两类, 一类是分子型, 如  $\text{BF}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{ZnCl}_2$  等, 另一类是离子型, 都是金属离子, 如  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$  和  $\text{Fe}^{3+}$  等。

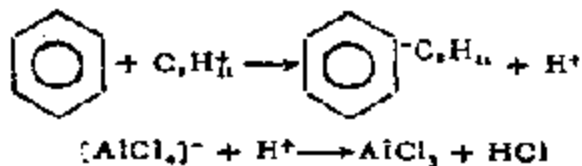
### 1. 分子型 L 酸

#### (1) Friedel-Crafts 反应<sup>[44]</sup>

L 酸催化的反应也按离子机理进行。如在  $\text{AlCl}_3$  催化下苯与卤化烃的反应, 其机理为

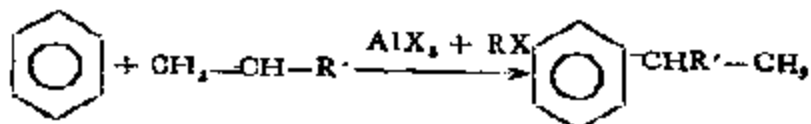


L 酸  $\text{AlCl}_3$  先接受电子对生成碳镧离子, 然后进一步反应:

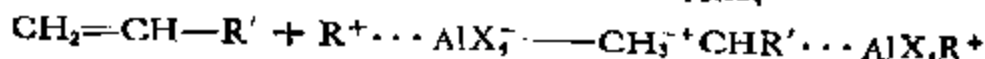
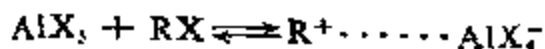


生成产物并完成催化循环。

当以烯烃作为烷基源时,除了主催化剂  $AlX_3$  之外,还必须有正离子源,如  $HX$ ,  $RX$  或水参与:



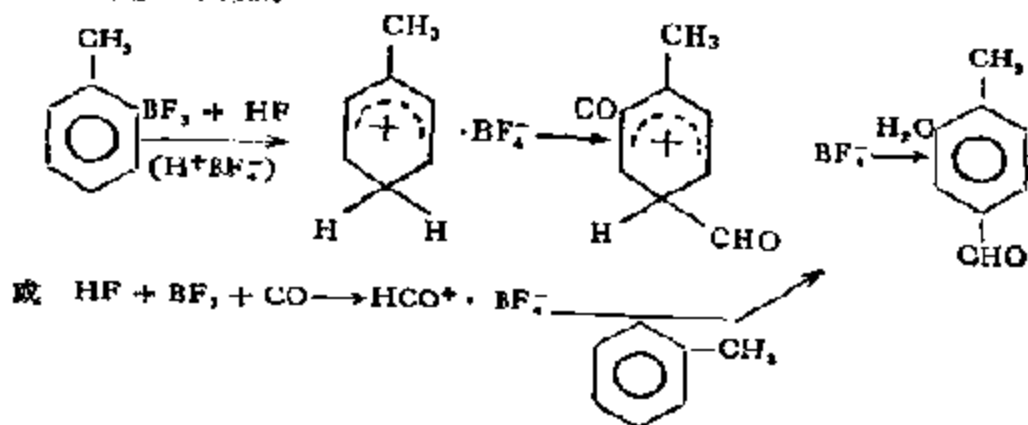
反应也是按上述同样机理进行的:



即先生成碳镧离子,然后再和苯反应。

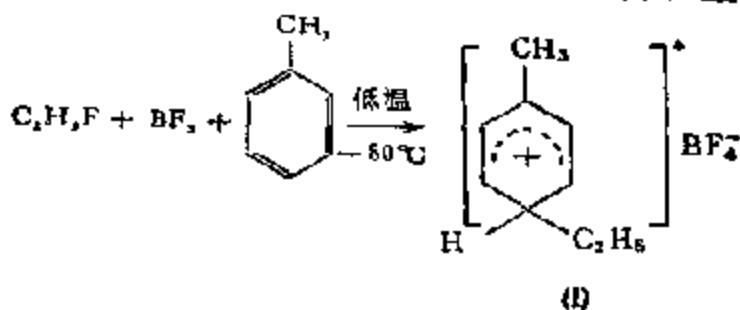
### (2) Gatterman-Koch 反应

在  $AlCl_3 + HCl$  以及  $BF_3 + HF$  存在下,可由  $CO$  和芳烃合成芳醛。例如:

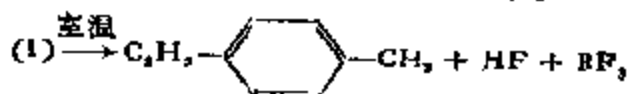


### (3) 碳镧离子配合物的证明<sup>[46]</sup>

已在低温下由  $BF_3 + RF +$  甲苯分离出配合物盐 (I):

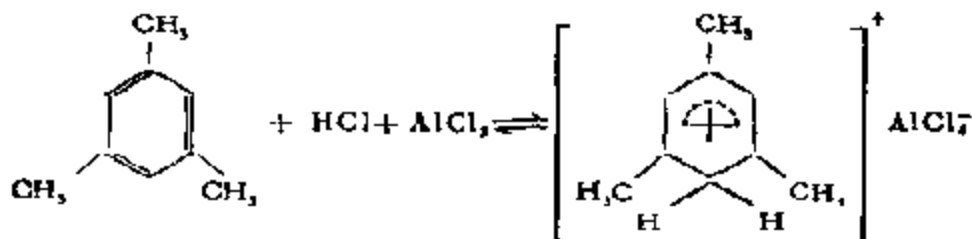


将该配合物盐在室温下加热即可得到烷基苯:



这种化合物的比导电率为  $0.2 \times 10^{-7} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

由  $\text{HCl} + \text{AlCl}_3$  和芳族化合物亦已制得这类配合物，例如，



这个化合物可在电子光谱 350—400nm 处观察到，由 IR 发现，由于有新的 C—H 键生成，在  $670-910\text{cm}^{-1}$  处有新的 C—H 键面外吸收<sup>[47]</sup>。

## 2 离子型 L 酸的催化作用

金属离子在溶液中普遍存在着溶剂化作用，这时，溶剂分子配位在金属离子周围。所以金属离子催化剂常常被包括在金属配合物催化剂中讨论。这里所说的金属离子催化剂特指催化剂在加入反应体系之前是简单盐而非配合物。另外，金属离子的催化作用又是多方面的，包括配位催化作用，氧化-还原催化作用、酸-碱催化作用及离子-自由基催化作用等，而在这一章中，仅涉及金属离子作为酸(L 酸)的问题。

金属离子带有正电荷，故可和质子 ( $\text{H}^+$ ) 一样用作酸催化剂。M. L. Bender<sup>[48]</sup> 认为，金属离子在用作酸催化剂时在以下数方面优于质子：它可以向有关分子传递数个正电荷；而且这种作用在中性溶液中也能进行；不仅如此，它还能和多个供电子原子配位等等。当金属离子作为酸催化剂时，它的催化活性(或者，酸性)的大小可以和它的亲电子能力，或者电负性相关联。这样的例子是很多的，如对 2-乙氧基甲酰环戊酮的溴化、氨基酸的水解、各种酸的脱羧基反应等。其中之一例，即对于酮二酸的脱羧基反应，如图 4-12 所示，金属离子的催化活性与其电负性之间有很好的直线关系<sup>[49]</sup>。



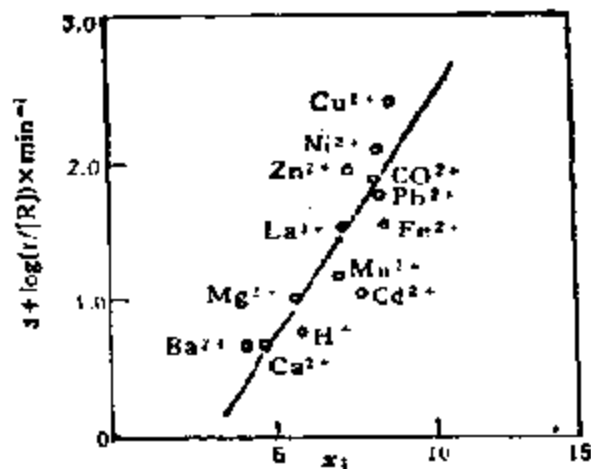


图 4-12 丁酮二酸脱羧基反应中金属离子的催化活性和负电性的关系

### 选读参考书

- [ 1 ] R. P. Bell, *Acids and Bases*, John Wiley & Sons, New York, 1952.
- Irbaca*, N. Y., 1973.
- [ 2 ] R. P. Bell, *The Proton in Chemistry*, 2nd Ed., Cornell University Press,
- [ 3 ] J. W. Moore and R. G. Pearson, *Kinetics and Mechanism* 3rd Ed., John Wiley & Sons, New York, 1981.
- [ 4 ] R. D. Gilliom, *Introduction to Physical Organic Chemistry*, Addison-Wesley Pub. Co., 1970.
- [ 5 ] R. P. Bell, Acid-Base Catalysis and Molecular Structure, in *Adv. in Catal.*, 4 151—210(1952).
- [ 6 ] M. Kipstrick, Acidic and Basic Catalysis, in *Adv. in Catal.*, 6 241—270(1954).
- [ 7 ] H. I. Finston and A. G. Rychman, A new view of current Acid-Base Theories, John Wiley & Sons, New York, 1982.

### 参 考 文 献

- [ 1 ] W. B. Jensen, *Chemistry*, 47(3) 11; (4) 13; (5) 14(1974).
- [ 2 ] J. B. Brønsted, *Rec. Trav. Chem.*, 42 718(1923);  
T. M. Lowry, *Chem. & Ind.*, 42 43(1923).
- [ 3 ] G. M. Lewis, *J. Franklin Inst.*, 226 293(1938).
- [ 4 ] R. S. Mulliken, *J. Am. Chem. Soc.*, 72 600(1950); 74 811(1952); *J. Phys. Chem.*, 56 801(1952).
- [ 5 ] R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, 85 3533(1963); *Chem. & Eng. News*, May 31 90—10(1965).  
R. G. Pearson and J. Sougsted, *J. Am. Chem. Soc.*, 88 1827(1967).

- [ 6 ] J. N. Brønsted, W. F. K. Wynne-Jones, *Trans. Farad. Soc.*, 25 59(1929)  
A. Lapworth, *J. Chem. Soc. (London)*, 1904 30.
- [ 7 ] R. P. Bell and G. M. Lidwell, *Proc. Roy. Soc.*, A-176 88(1940).
- [ 8 ] K. Pederson, *J. Phys. Chem.*, 37 751(1933); 38 601(1934).  
R. Junell, *Z. Physik. Chem.*, 141A 71(1929).
- [ 9 ] 平木克磨, 近代工业化学(8), 鋼鐵工業化学, p- 98, 朝倉书店, (1966).
- [ 10 ] H. M. Dawson and P. Powis, *J. Chem. Soc. (London)* 1913 2135.  
R. P. Bell, P. Jones, *J. Chem. Soc. (London)*, 1953 88.
- [ 11 ] G. Bredig and W. Frankel, *Z. Elektrochem.*, 11 525(1905).  
W. Frankel, *Z. Physik. Chem.*, 60 202(1907).
- [ 12 ] M. Polanyi, A. L. Szaro, *Trans. Farad. Soc.*, 30 508(1934).  
B. Holmberg, *Ber.* 45 2997(1912).
- [ 13 ] K. Koclichen, *Z. Physik. Chem.*, 33 129(1900).  
V. K. La Mer and M. L. Miller, *J. Am. Chem. Soc.*, 57 2674(1935).  
F. H. Westheimer and W. A. Jones, *ibid.*, 63 3283(1941).
- [ 14 ] A. Skrabal, *Z. Elektrochem.*, 33 322(1927).
- [ 15 ] W. R. Abrams, R. G. Kallen, *J. Am. Chem. Soc.*, 98 7777(1976).
- [ 16 ] R. A. McClelland, *J. Am. Chem. Soc.*, 100 1844(1978).
- [ 17 ] D. C. McCarthy, A. F. Hegarty, B. J. Hathaway, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*,  
11 1977, 224.
- [ 18 ] E. T. Harper, M. C. Bender, *J. Am. Chem. Soc.*, 87 5625(1965).
- [ 19 ] A. J. Kirby and G. J. Lloyd, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, 11 1976, 1748.
- [ 20 ] H. M. Dawson and W. J. Lawson, *J. Chem. Soc. (London)*, 1928, 2146.
- [ 21 ] V. K. La Mer, *Chem. Rev.*, 10 192(1932).  
R. P. Bell, *Chem. Soc. Ann. Reports.* 31 67(1934).
- [ 22 ] 佐藤次雄, 相田浩輔, 小松原正, 岡部泰二郎, 日本化学会誌, 1221(1978).
- [ 23 ] S. Arrhenius, *Z. Physik. Chem.*, 31 197(1899).
- [ 24 ] J. N. Brønsted and W. F. K. Wynne-Jones, *Trans. Farad. Soc.*, 25 59(1929).  
J. N. Brønsted and C. E. Teeter, Jr. *Phys. Chem.*, 28 579(1924).  
J. N. Brønsted and C. V. King, *J. Am. Chem. Soc.*, 47 2523(1925).
- [ 25 ] J. L. Jensen, L. K. Herold, P. A. Lenz, S. Trusty, V. Sergi, K. Bell, P. Rogers,  
*J. Am. Chem. Soc.*, 101 4672(1979).
- [ 26 ] T. M. Lowry, *J. Chem. Soc. (London)*, 2554 (1927).
- [ 27 ] E. M. Richards, T. M. Lowry, *J. Chem. Soc. (London)*, 1385 (1925).  
T. M. Lowry, I. J. Faulkner, *ibid.*, 1925 2883.
- [ 28 ] C. G. Swain, J. F. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, 74 2534 2538(1952).
- [ 29 ] A. M. Eastham, E. I. Blackall, G. A. Latremouille, *ibid.*, 77 2182, 2184(1955).
- [ 30 ] K. J. Laidler, *Diss. Farad. Soc.*, 20 83(1955).  
J. B. Wilson, *ibid.*, 20 119(1955).
- [ 31 ] L. P. Hammett, A. J. Deyrup, *J. Am. Chem. Soc.*, 54 2721(1932).
- [ 32 ] M. A. Paul and F. A. Long, *Chem. Revs.*, 57 1(1957).
- [ 33 ] K. Bowden, *Chem. Revs.*, 66 119(1966).
- [ 34 ] V. Gold, B. W. V. Hawes, *J. Chem. Soc. (London)*, 2102 (1951).
- [ 35 ] E. M. Arnett, R. D. Bushick, *J. Am. Chem. Soc.*, 86 1564(1964).

- S. Banerjee, O. S. Tee, K. D. Wood, *J. Org. Chem.*, **42** 3670(1977).  
 T. Okuyama, M. Masago, M. Nakada, T. Fueno, *Tetrahedron*, **33** 2379(1977).
- [36] F. A. Long, M. Purchase, *J. Am. Chem. Soc.*, **72** 3267(1950).  
 [37] 岡本善之,“讲座有机反应机构,酸と塩基”,东京化学同人(1967).  
 [38] F. A. Long, F. B. Dunkle, W. F. McDevit, *J. Phys. Chem.*, **55** 829(1951).  
 [39] J. F. Bunnett, *J. Am. Chem. Soc.*, **83** 4956, 4968, 4973, 4978(1961).  
 [40] J. N. Bronsted, K. Pedersen, *Z. Chem. Phys.*, **A108** 185(1923).  
 [41] R. P. Bell, “Acid-Base Catalysis”, Oxford Press, Chapter 5(1941).  
 [42] R. P. Bell, W. C. E. Higginson, *Proc. Roy. Soc.*, **A187** 141(1949).  
 [43] 米田幸夫,同9,p. 229.  
 [44] G. A. Olah ed, “Friedel-Crafts and Related Reaction”, Vol. 1, II. Interscience, (1963, 1964).  
 [45] M. H. Dille, D. D. Eley, *J. Chem. Soc. (London)*, 2613(1949).  
 [46] G. A. Olah, S. J. Kuhn, *J. Am. Chem. Soc.*, **80** 6535 6548(1958).  
 [47] W. von E. Doering, M. Saunders, H. G. Boyton, H. W. Earhart E. F. Wadley, W. R. Edwards, *Tetrahedron*, **4** 178(1955).  
 H. H. Perkampus, E. Baumgarten, *Angew. Chem.*, **76** 963(1964); *Ber. Bunsenges. Physik. Chem.*, **68** 70(1964).  
 [48] M. L. Bender, *Adv. Chem. Ser.*, **31** 19(1963).  
 [49] 田中庚一,尾崎萃,田丸謙二,觸媒,**6** 262(1964).

## 第五章 配合物催化剂及其作用机理

70年代以前,为石油、化工工业采用的均相配位催化过程为数不多(参见表1-1)。近20年来,一些以可溶性过渡金属配合物为催化剂的化学工业,诸如用于由乙烯氧化合成乙醛的钨配合物(Wacker法)<sup>[1]</sup>,甲醇羰基化合成乙酸的铑配合物<sup>[2]</sup>,共轭双烯环齐聚的镍配合物<sup>[3]</sup>和烯烃二聚、齐聚以及高聚的可溶性Ziegler催化剂<sup>[4]</sup>等相继问世,引起了人们对均相配位催化的广泛兴趣。

从实用观点看,这一进展的原因首先和化学工业的原料路线改变有关:本世纪40年代,以煤为原料的乙炔,由于有较高的化学反应性,还是化学工业的主要原料(特别是在德国),但在煤为天然气、石油取代之后,开发烯烃的新用途受到了极大鼓励,这就必须寻求高活性的催化剂以抵销其较低的化学活性;进入70年代,以煤为原料的C<sub>1</sub>化学登场,要求开发可以活化CO和催化CO+H<sub>2</sub>反应的催化剂。另一个原因是化学工业力求在温和条件下操作以节省能源的趋势,因为如众所周知,经典的使用氧化物或金属催化剂的多相催化工艺,由于主要使用高温、高压,不仅能量消耗大,而且又无法获得较高的选择性,还需要进行复杂的分离,单程收率较低等等,使每吨产物的投资和成本都很高。而均相配位催化过程正好可在低压、低温下操作,而且效率很高,有时甚至可以获得意外高的选择性。

除了上述实用性的优越性之外,对结构明确的可溶性配合物催化剂进行研究,还能了解均相和多相催化过程中过渡金属催化剂共有的一些基本特点提供广泛而确切的信息。例如,对在多相钴或铁催化剂上由一氧化碳和氢合成烃类的Fischer-Tropsch反应,已可根据烯烃均相氢甲酰化反应中确认的单元步骤来解释<sup>[5]</sup>。但是这样的例子目前还不多。从这个意义上说,如果能对

与此类似的由一氧化碳和氢合成甲醇的过程，开发出一种可溶性配合物催化剂，那么，这个过程作为由甲烷合成甲醇的途径之一，意义就更加重大了。

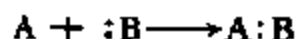
配位催化在关联均、多相方面的工作，应该说刚才开始，取得的成就远不如酸-碱催化的，但是可以相信，仿照酸-碱催化所经历的途径，即一方面通过改变各种参数及测定活性以开发各类反应的高效催化剂，并从唯象学的角度总结出经验规律；另一方面，通过确定催化循环中的基元反应，测定各独立步骤的速度和平衡常数，分离并鉴定中间化合物以及分析活性金属中心的价态和配位数等等，对配位催化反应机理进行深入的基础研究，如本书第三章所强调的那样，定会 and 酸-碱催化一样，取得的相应结果，可以成为探讨同类型多相催化反应机理的理论基础（表面分子催化），阐明金属酶催化作用的依据（参见图 3-34）。

众所周知，配位化学是化学领域中最活跃的前沿学科之一，联系并渗透到几乎所有的化学分支学科；而在催化学科内的作用之广、之深，则远非其他学科所能比拟。当然，本书不可能对这种作用作全面的阐述，仅能针对有重要意义的配位催化剂——过渡金属的 Werner 配合物、 $\pi$ -配合物、原子簇和金属有机化合物，它们在一些重要反应中的催化作用机理，特别是和均、多相及酶催化中有关的共性问题进行探讨；而本书中“配位催化”这一概念，既涉及狭义的以配合物为催化剂的反应，也包括广义的，催化剂本身并非配合物，而反应物则是通过配位活化的反应。

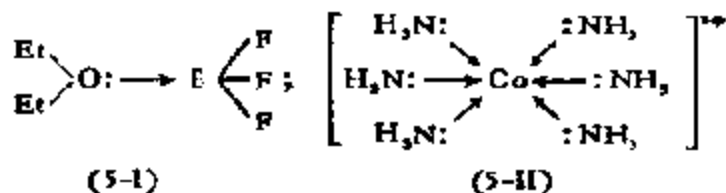
## 一、配合物催化剂

早在丹麦化学家 S. M. Jørgensen (1837—1914) 致力于研究“复合物”的合成之前，已经知道由金属卤化物和别的盐类能形成中性的化合物，同时，这样的化合物能够很容易地在水溶液中形成。对这种“复合物”真实本质的认识是从 A. Werner (1866—1916) 开始，在其经典著作“*Neue Anschauungen auf dem Gebi-*

ete der Anorganischen Chemie (1906)<sup>[6]</sup>中提出来的;他因这一工作而获得了1913年的诺贝尔化学奖金。A. Werner 指出,中性分子可以直接和金属键合,因此,像  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$  那样的“复合物”盐,可正确地记作  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} \text{Cl}_2^-$ 。他还指出,如果围绕金属的分子或离子(配体)占据的位置分别在八面体和正方形的角上,那么,还可以得到立体结构不同的“复合物”。A. Werner 对立体化学的研究,加上 G. N. Lewis 和 N. V. Sidwick 等人关于化学键需要共享电子对的概念<sup>[7]</sup>导出了这样一个概念,即带有电子对的中性分子(配体、Lewis 碱)能把这些电子授与金属离子或别的电子受体(Lewis 酸),为配合物的形成奠定了理论基础。配合物实质上就是这一反应:



的产物,典型的例子如:



这里必须强调的是“对”字,以示 Lewis 酸和可以接受任意数目电子的氧化剂不同,只能接受成“对”的电子;而且,配体上成对的电子在正常状态下无须完全转移给酸,仅用来组成共价键(配价键)而已。

从电子对的供-受观点来看,甚至像共价化合物,如甲烷也可以看作是由  $\text{C}^+$  和四个  $\text{H}^-$  组成的配合物,这当然是不正确的。但是,在无机化学中,诸如,  $\text{H}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$  以及  $\text{SO}_3^-$  等离子,  $\text{CH}_3^-$  和  $\text{C}_6\text{H}_5^-$  等基团,即使在简单的,主要通过共价键组成的分子,如  $\text{SF}_6$ ,  $\text{W}(\text{CH}_3)_6$  中,通常也都被看作配体。目前,配体有多种分类法。其中以中心原子与其周围原子之间的化学键型为基础的分类最为有用。这里暂不详细讨论键的问题,先提出两个足以说明两类主要配体之间区别的问题。

(1) 为什么像水或氨那样的分子能和主族及过渡金属形成配

合物,例如,  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ , 而另一些分子,例如  $\text{PF}_3$  或  $\text{CO}$ , 却只能和过渡金属形成配合物。

(2)  $\text{PF}_3$  和  $\text{CO}$  能和过渡金属形成中性的配合物,例如  $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ , 或  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ , 而像  $\text{NH}_3$ , 胺和含氧化合物等等却为什么又不能形成诸如,  $\text{Ni}(\text{NH}_3)_4$  那样的中性化合物。

现在知道,原来有两种本质完全不同的配体,其中之一称为经典的或简单的供电子配体,它们对离子或分子受体来说,起着电子对供体的作用,可以和所有类型的 Lewis 酸-金属离子或分子形成一般的 Werner 配位化合物、原子簇化合物、 $\sigma$ -金属有机化合物。另一种称为非经典配体, $\pi$  键合或  $\pi$ -酸配体,它们差不多只能和过渡金属原子形成配合物—— $\pi$  配合物。这种配合物的形成是由金属和配体二者的特殊性决定的:即金属具有可以成键的  $d$ -轨道,而配体不仅具有供电子的能力,而且还有接受电子的轨道。

## 1. Werner 配合物

这是由 Lewis 酸和 Lewis 碱直接作用而成的一种最简单的配合物,可以起到 Lewis 酸和碱作用的最重要的物种列于表 5-1 及表 5-2 中。

(1) Lewis 酸 早期的 Lewis 酸-碱理论对形成配合物的解释是 Lewis 酸接受电子,力求使中心原子外层形成电子八隅体;许多配合物是符合这一规则的。但根据量子化学,原子的外层电子数可高达  $2n^2$ , 其中  $n$  是电子层的主量子数。当原子相互结合时,这些电子层的轨道可相互混合,在生成的分子中形成价电子层,其电子容量常常可以超过 8。表 5-3 给出了周期表中各周期原子外层的最多电子数,并对每个周期列举了几个分子和配离子的例子和绕中心原子的价电子数。可以看出,只有第二周期的元素才能满足 8 隅体规则,其余各周期元素要达到最多电子数较比困难。其理由是各种各样的,但概括起来不外乎二类。一类是能量因素:因为通常在价电子层中外加一对电子所增大的电子对之间的排斥力远大于因此而获得的任何键能。另一类是几何因素:

表 5-1 Lewis 酸

类 型	例 子
1. 阳离子	$H^+, Ag^+, Cu^{2+}, Al^{3+}$
2. 分子, 特别是八隅体不完全的第一行元素的卤化物	$BeCl_2; BF_3$
3. 化合物, 特别是中心原子超过八隅体(例如利用 $d$ 轨道)的卤化物	$SiCl_4; TiCl_4, VCl_4; TaCl_5$

表 5-2 Lewis 碱(配体)


类 型	例 子
1. 阴离子	$OH^-, F^-, CN^-$
2. 具有一或二对孤对电子的分子	$NH_3, NEt_3, P(C_2H_5)_3, H_2O, Me_3S$
3. 含 C—C 多重键的分子	$CH_2=CH_2, HC\equiv CH$
	

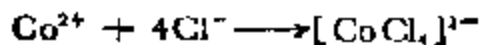
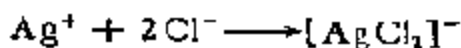
表 5-3 原子最外层的电子数

周 期	$n$	$2n^2$	离子和分子的例子
1	1	2	$H:H (2e)$
2	2	8	$BF_3(6e); CH_4; H_2O (8e)$
3	3	18	$PF_5(10e); SF_6 (12e)$
4	4	32	$TiF_6^{2-}(17e); Ni(CH_3)_4^{2+}(20e)$
5	5	50	$SnCl_5^{2-}(12e); Mo(CN)_6^{4-}(18e)$
6	6	72	$OsF_8(16e)$

因为从立体化学看,中心原子周围不可能挤入许多配体。所以,除第二周期元素外,八隅体规则并不能作为一种物质是否缺电子,或者是否 Lewis 酸的真实判据。

下面是不同类型的酸-碱反应的例子:

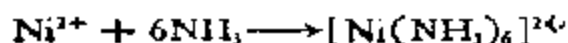
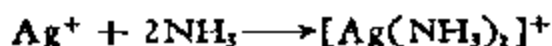
在正常情况下,表 5-1 和 5-2 中给出的酸和碱都能相互反应生成相应的配合物。阳、阴离子反应时先生成盐,在配体过剩的情况下生成阴配离子。例如:



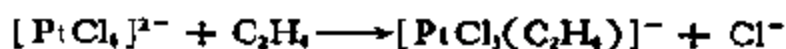




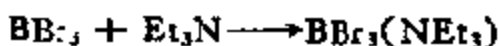
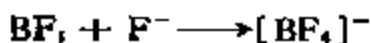
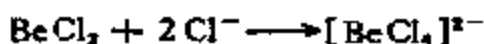
阳离子和第二类碱反应时则生成阳配离子,例如:



当其他条件都相同时,阳离子的酸强度随电荷的增大和半径的减小而增加;而所有阳离子都能在某种程度上吸引像  $\text{H}_2\text{O}$  那样的强碱。阳离子和不饱和有机分子的相互作用大多只在 VIII 族过渡元素中发生,例如:

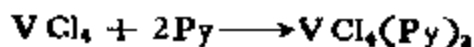
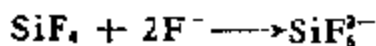


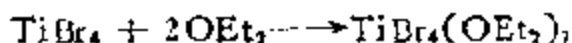
Lewis 酸除了金属阳离子之外,还有含卤素的中性分子(表 5-1 中类型 2 和 3),  $\text{AlMe}_3$  和  $\text{B}(\text{OR})_3$  也都是 Lewis 酸,但和相应的卤族化合物不同,不是强酸。周期表第一行中铍和硼的卤化物能分别为二分子和一分子单齿配体反应,在中心原子周围完成八隅体并形成正四面体配合物,例如:



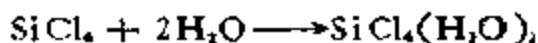
对这些卤化物,中心原子使用了  $2s$  和  $2p$  原子轨道,而  $3d$  轨道的能量太高,因此无法积聚八个以上的电子。在四氯化碳中,由于碳原子本身已是完整的八隅体了,所以和硼、铍的卤化物不同,不具有电子受体的性质,在正常状态下,不能和这些物质,例如  $\text{H}_2\text{O}$ 、醇、醚以及氟离子等反应。

对周期表中第二行以下各元素的卤化物来说,八隅体规则已不再适用,这里,中心原子周围须有 12 个以上的电子才能形成稳定的电子排布,因此,六配位将更为普遍,而不是形成四面体配合物。特别是过渡元素的卤化物,例如:



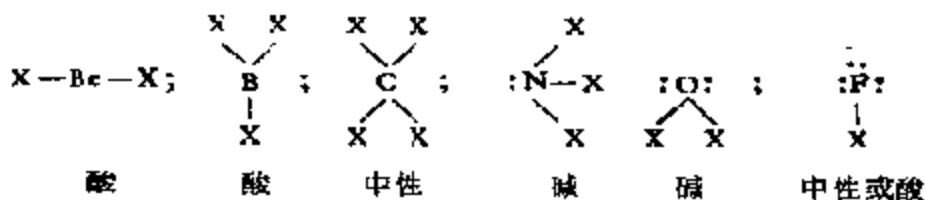


四卤化硅之所以较相对稳定的碳化合物易于水解，就是由于前者易于形成这样的中间加成物：



从热力学看，四卤化硅是容易水解的，但在正常条件下，要形成这种中间化合物的活化能垒较高。

(2) Lewis 碱 以上介绍了一些能起配体作用的阴离子，而所有的简单阴离子都能以同样方式作用，所以无须进一步分类。但是对中性分子来说，怎样把它们区分能否起配体作用至关重要。由周期表第二周期元素组成的简单化合物可表示成以下六种结构，其中 X 表示别的任意原子或基团，而二点则表示孤对电子：



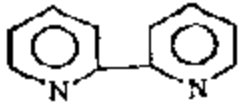


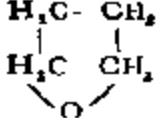
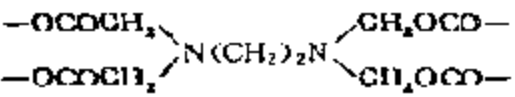
可以看出，带有一或二个能成键的电子对的分子是含三价氮和二价氧原子的化合物。碱强度取决于 X 的本质，如果 X 是吸电子原子或原子团，例如氯，那么，孤对电子就不能像斥电子基团，例如  $-\text{CH}_3$ ，那样容易形成配价键。因此，氮化合物的碱强度一般可希望按下列趋势变化：



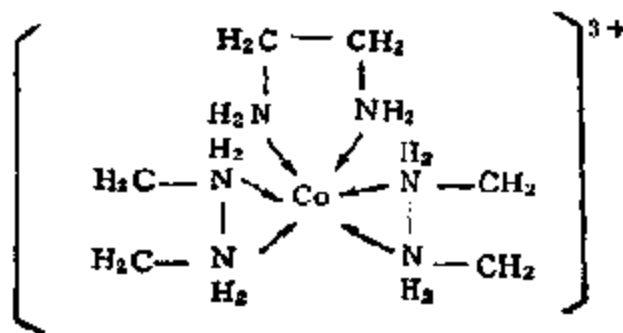
VA 族中的其他元素，例如磷和砷，它们的三价化合物与此类似，是碱性的。在 VIA 族中，硫和氧一样，其二价化合物也有两对孤对电子。由这些元素组成的若干重要配体如表 5-4 所示。可以看到，含三价氮或磷以及含二价氧或硫的有机分子确实能起配体的作用。因此，所有胺类、膦类，醇类、醚类、硫醇类，硫醚类、醛类、酮类，都能以这种方式作用。因此，配合物的数目是无数的。

配体如只含一个配位原子时叫作单齿配体；例如  $\text{H}_2\text{O}$  和吡啶。有二个配位原子的叫二齿配体，如乙二胺和 2,2' 联吡啶。同样，已知有含三、四、五甚至六个配位原子的配体。这些多齿配体

表 5-4 几种重要的配体

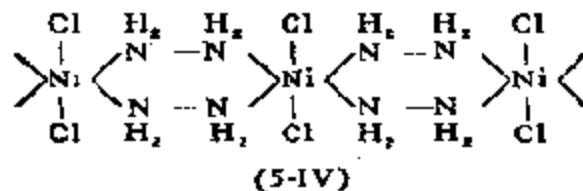
分子式	名称	缩写
$\text{NH}_3$	氨	
$\text{NH}_2-\text{NH}_2$	胼	
$\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$	吡啶	Py
$\text{NH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$	乙二胺	en
	2,2'-联吡啶	bipy
	1,10-菲咯啉	Phen
$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	三苯膦	$\text{Ph}_3\text{P}$
	邻苯-(二甲膦)	Diars
	四氢呋喃	THF
$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$	乙酰丙酮	acacH
	乙二胺四乙酸	EDTA
$[\text{C}_2\text{H}_5]_2\text{S}$	硫醚	$\text{Et}_2\text{S}$

可以通过两种不同形式与中心金属原子作用：一种是和同一金属原子相结合，把所有配位原子联结起来，像三(乙二胺)钴阳离子那样：

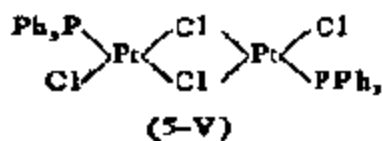


(5-III)

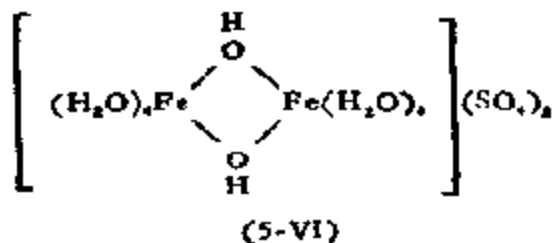
在这个例子中,乙二胺起着螯合剂的作用,能和金属形成稳定的螯合环,是最重要的多齿配体。另一种是和二个金属原子结合,形成像聚  $\text{NiCl}_2(\text{NH}_3)_4$  中那样的桥:



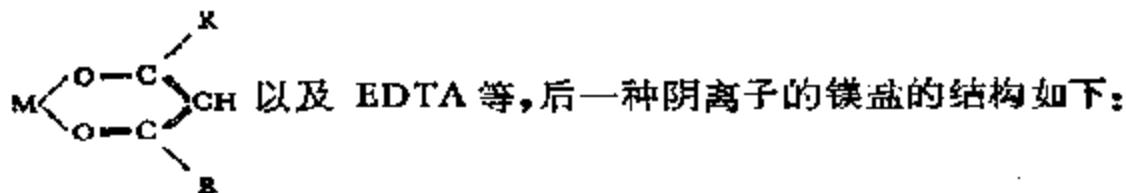
阴离子配体也能形成桥和螯合,单齿离子,如在  $\text{PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  中,即能形成如下的桥结构:

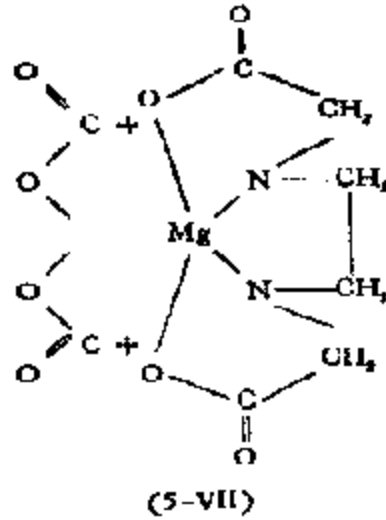


在这一结构中,由于只有一个氯原子起电子供体作用,所以依然是单齿的。水合阳离子去质子形成的羟基,一般也能形成桥结构(醇桥),如:

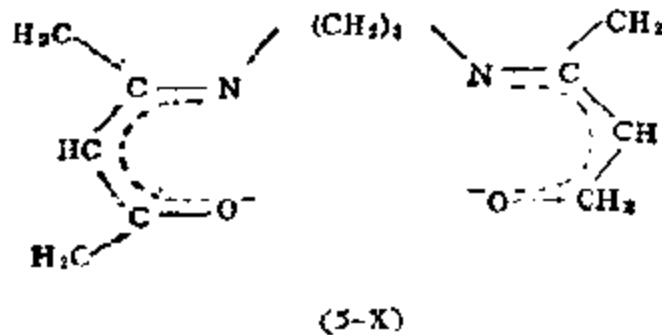
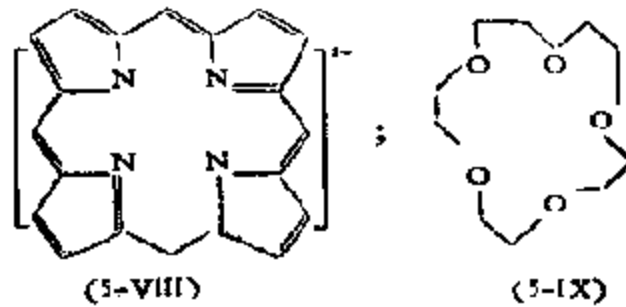


螯合阴离子有草酸基:  $\begin{array}{c} \text{O}=\text{C}-\text{O} \\ | \quad \diagdown \\ \text{O}=\text{C}-\text{O} \end{array} \text{M}$ ; 乙酰丙酮基:





近几年来，由多个同类或异类配位原子组成的环状化合物，如卟啉 (VIII)、冠醚 (IX)、Schiff 碱 (X) 等：



都可作为配体，由它们制得的配合物，均具有独特的物理和化学性能。

## 2. 金属原子簇配合物

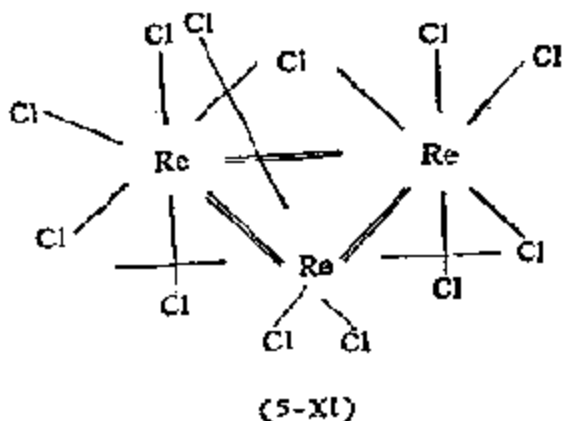
金属原子簇配合物是近年来配合物化学中的一个新兴领域。

通常,配合物总是由一个金属离子和其四周围绕的配体所组成,其物理和化学性质由金属和配体的本质、金属-配体之间的键的性质以及配体在金属离子周围的几何排列所决定。在经典的配位理论中,从未考虑到金属原子之间直接成键的问题,对多核配合物(IV—VI)只是认为由数个单核配合物简单地通过共享配位原子联结而成;它们的性质可依旧归结为金属-配体的相互作用。这当然是完全正确的。因为这里并不存在从化学意义上来说的直接的M—M相互作用。

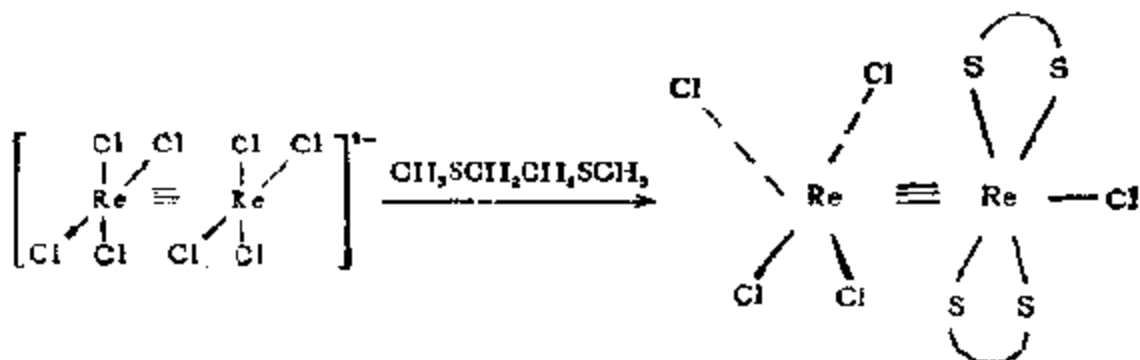
但是,对有些化合物,例如,早在1907年就已发现的  $\text{TaCl}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 后来在1913年证明为  $\text{Ta}_6\text{Cl}_{11} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , 就不能用上述配合物的概念解释。本世纪20年代,又发现许多钼的多核卤化物,它们的化学也不像 Werner 配合物,而且也没有能够很好解释。最早提供有关 M—M 键实验数据的是瑞典结构化学家 C. Brosset, 他在1913年指出,化合物  $\text{K}_3[\text{W}_2\text{Cl}_9]$  中的离子  $[\text{W}_2\text{Cl}_9]^{3-}$  系由二个具有共享面的  $\text{WCl}_6$  八面体所构成,金属原子只相距  $2.4 \text{ \AA}$  (正常的 W—W 为  $2.74 \text{ \AA}$ )<sup>[10]</sup>。1945和1946年,他又一次提出在某些钼(II)的氯化物中,例如  $[\text{Mo}_3\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})]\text{Cl}_2$ , 含有由钼原子组成的八面体结构,而 M—M 的距离只有  $2.6 \text{ \AA}$ 。但是 C. Brosset 的结果并未引起应有的注意。一直到1950年,在对  $\text{Ta}_6\text{Cl}_{11} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  以及相应的溴化物进行了细致的X结构研究之后,才确认在这些化合物中存在着由紧挨着的金属原子组成的八面体,从而才得出结论,在这些化合物中有“金属-金属”键存在<sup>[11]</sup>。但是,就是这些结果,再加上以前的一些发现,还依然没有引起人们对含 M—M 键的化合物的兴趣。直到60年代初期,这门化学还看不出有明显的发展前景<sup>[12]</sup>。1963年,美国麻省理工学院的 J. A. Bertrand 等人<sup>[13]</sup> 以及新西兰 Canterbury 大学的 W. T. Robinson 等人<sup>[12]</sup> 发现化学式为  $\text{CsReCl}_6$  的化合物并非 Werner 配合物,其中有一个三核原子簇阴离子  $[\text{Re}_3\text{Cl}_9]^{3-}$ , 这才导致对是否存在“金属原子簇”这类化合物的讨论。

$[\text{Re}_3\text{Cl}_9]^{3-}$  及其类似阴配离子中的金属-金属键证明是双

键:



在由水溶液制备  $\text{Re}_3$  原子簇的过程中还发现了  $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$  离子，其键级证明为 4，因此，在化学中首先引入了四键，从这个化合物还原时又得到了含三键的化合物：



自从发现  $\text{M}-\text{M}$  之间有单键、双键、三键、四键存在之后，这一领域的化学才得到了迅速发展。目前已合成出由 3—30 个金属原子组成的各种各样的金属原子簇化合物，通过 X 线衍射分析和 NMR 研究，结构上已经弄清楚的最小的原子簇配合物含有 19 个铂原子 (5-LXIII)。含 17 个铑原子的金属簇化合物  $[\text{Rh}_{17}(\text{S})_2(\text{CO})_8]^{2-}$  如图 5-1 所示。

大多数原子簇的金属骨架是以三角形为骨架的多面体，多数呈三角形、四角形、四角锥体和八面体。绝大多数簇的中心位置是空的，少数簇带有如碳、铈、金等中心原子。和各个金属原子配位的配体和单核配合物的相同，也是多种多样的。但  $\pi$ -酸性较大的

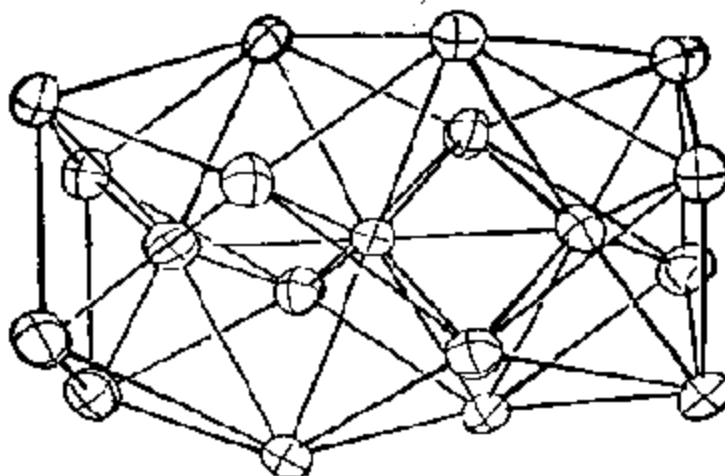


图 5-1  $[\text{Rb}_{17}(\text{S})_2(\text{CO})_{32}]^{1-}$  的结构图,省去 CO 配体<sup>[13]</sup>

22 钪	23 钪	24 钪	25 钪	26 铁	27 钪	28 钪	29 钪
40 铈	41 铈	42 铈	43 铈	44 钨	45 铈	46 铈	47 铈
72 铪	73 铪	74 铪	75 铪	76 铪	77 铪	78 铂	79 金



图 5-2 过渡金属形成 M-M 键的趋势

CO、异腈、炔烃、芳烃等特别易于和原子簇配位。过渡金属形成金属-金属键的趋势不同，大体上可以分为四个等级，可通过周期表表示如图 5-2。另外，还有少量由亚族元素组成的原子簇可以没有配体，由裸露金属原子即可形成多核金属原子簇，如  $\text{Bi}_3^+$ 、 $\text{Te}_3^+$ 、 $\text{Sb}_3^+$ 、 $\text{Se}_3^+$ 、 $\text{Bi}_8^+$ 、 $\text{Bi}_9^+$  和  $\text{Sn}_8^+$  等。一些典型的金属原子簇配合物列于表 5-5 中

由所列举的金属原子簇配合物可见，这种配位化合物实质上系由三个以上同类(同核)或异类(异核)金属原子借金属-金属键结合在一起的原子集团，和各种配体配位而成的多核金属分子，可以认为是由金属原子小集团作为基本单位的配位化合物。它和 Werner 配合物的相互关系可由图 5-3 列举的例子得到说明。譬



表5-5 典型的金属原子簇配合物

三角形体	四面体	五原子
$\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$	$\text{Ni}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{H}_2$	$\text{Pt}_5\text{Sn}_2(1,5\text{-C}_6\text{H}_{11})_2\text{Cl}_2$
$\text{Pd}_3(\text{CNR})_3$	$[\text{r}_4(\text{CO})_{12}]^{2-}$	$\text{Bi}_5^{3+}$
$[\text{Re}_3\text{Cl}_9]^{2-}$	$\text{Ti}_4(\text{CH}_3)_4$	$\text{Fe}_5\text{C}(\text{CO})_{16}$
$\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\text{RC}\equiv\text{CR})$	$\text{Ni}_4(\text{CNR})_4$	$[\text{Ni}_5(\text{CO})_{12}]^{2-}$
六原子	七原子	八原子
$[\text{Co}_6(\text{CO})_{12}]^{2-}$	$[\text{Rh}_7(\text{CO})_{11}]^{2-}$	$\text{Os}_8(\text{CO}_2)_2$
$[\text{Mo}_6\text{Cl}_6]^{2-}$	$[\text{Rh}_7(\text{CO})_{11}]^{2-}$	$[\text{Au}_8\text{Au}(\text{PR}_3)_8]^{2+}$
$\text{Ru}_4\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CO})_8$		$\text{Bi}_8^+$
$[\text{Au}_6(\text{PR}_3)_6]^{2+}$		$\text{Co}_8\text{B}_4\text{H}_4(\text{C}_6\text{H}_5)_4$
九原子	十原子	十二原子
$\text{Bi}_9^{3+}; \text{Sn}_9^{2+}$	$\text{Au}_{10}\text{Au}[\text{SCN}]_5[\text{PR}_3]_7$	$[\text{Pt}_{12}(\text{CO})_{14}]^{2-}$
$[\text{Pt}_9(\text{CO})_{11}]^{2-}$		$[\text{Rh}_{12}\text{Rh}(\text{CO})_{14}\text{H}]^{2+}$
+五原子	十七原子	十九原子
$[\text{Pt}_5(\text{CO})_{10}]^{2-}$	$[\text{Rh}_{17}(\text{CO})_{22}(\text{S}_2)]^{2-}$	$[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{12}(\mu_3\text{CO})_{10}]^{4-}$
$[\text{Rh}_5\text{C}_2(\text{CO})_{11}]^{2+}$		

\* 表示金属簇，—表示该原子为多面体的中心。

如,如图 5-3 所示,一个平面正方形的 Werner 配合物  $\text{MX}_4$  (例如  $\text{PtCl}_4^{2-}$ ), 可因其电子性质的不同, 在化学上至少有五种不同的作用途径。它可以是配位不饱和的, 能和别的配体 (L) 通过简单的配位生成另一种简单的 Werner 配合物  $\text{MX}_4\text{L}_2$ 。除此之外, 如果  $\text{MX}_4$  的电子性质允许的话, 还可以有另外三种结果: 假定金属原子有四个价层电子, 于是, 两个这样相同的单元就可以面对面地结合在一起, 在金属-金属之间形成一个四键, 例如,  $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ ,  $[\text{Mo}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ ,  $[\text{Cr}_2(\text{CH}_3)_4]^{2-}$  等等, 这当然是一种极限情况, 这时, 由最少的二个金属原子得到了最大的键序 4。另一种则是由最多的四个金属原子得到最小键序 1 的极限情况, 这里, 金属原子和周围四个原子通过单键联成正八面体金属簇, 例如,  $[\text{Mo}_4\text{Cl}_6]^{4+}$ , 其中  $\text{MX}_4$  单元是通过共享 X 原子联系在一起。另外, 还有介于这些极限之间的情况, 譬如, 众所周知的通过双键把金属原子联结起来的铼原子簇, 这种原子簇成三角形结构, 如  $\text{Re}_3\text{Cl}_9$ ,  $[\text{Re}_3\text{Cl}_{12}]^{3-}$  等等。通过以上介绍, 可以看出, 原子簇实质上可被看作由许多

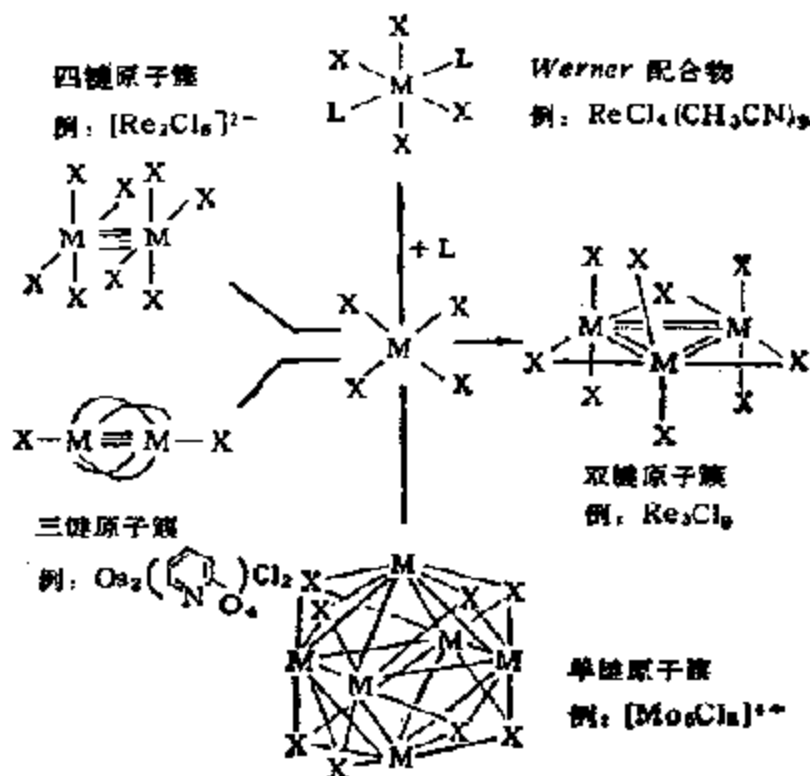


图 5-3 原子簇和 Werner 配合物的关系

Werner 配合物分子组成的集合体。

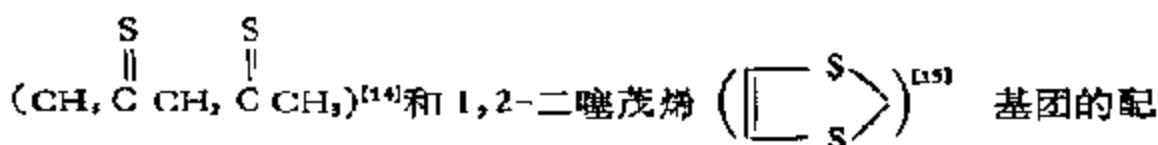
20多年来,金属原子簇化学已得到了很大发展,给化学开拓了一个全新的领域。在合成化学方面,它可以作为新的有机试剂,合成一系列新的化合物;对它的结构的研究,大大丰富了人们对结构化学的了解;在催化化学方面,除了可直接作为均相催化剂和在多相催化中作为制备高活性催化剂(例如铂重整催化剂)的前身外,更由于这类化合物起着固体和配位化学的桥梁作用,可作为均相或多相催化各瞬间过程中形成的中间化合物的模型,对阐述催化机理具有独特的意义,更引起人们特别的兴趣和重视。

### 3. $\pi$ -配位化合物

这种配位化合物和上述一般配合物不同之处可从  $PR_3$  和  $NR_3$  的对比看出。这两种配体都能作为  $H^+$  的碱,但是 P 原子和 N 原子不同,有低能级的  $3d$  空轨道;而在 N 中,能级最低的  $d$  轨道

能量较高,无法利用。另一个例子是 CO,它对  $\text{II}^+$  几乎无碱度,然而极易和高原子化热的金属,例如镍反应,生成像  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  那样的配合物。从这些配体的电子结构来看,它们之所以能和过渡金属形成这类配位化合物,就在于它们在反应中能生成  $\sigma$ - $\pi$  配价键的关系(见第三章第三节)。这类配合物由于成键形式不同还可以区分为三大类:

(1)  $\pi$ -酸配位化合物。可以形成这类配合物的配体有 CO, CNR, 膦、胂、碲、硫化物、氧化氮、各种带有离域  $\pi$  轨道的分子,诸如吡啶, 2, 2'-二吡啶, 1, 10-菲咯啉, 另外还有各种含 1, 3-二硫酮



体分子,例如二硫马来酰腈阴离子。这类配合物是多种多样的:从二元分子化合物,如  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  或  $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ , 经由混合型分子,如  $\text{Co}(\text{CO})_2\text{NO}$ ,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PFc}(\text{CO})_4$  到配离子,如  $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{CO}]^{2-}$ ,  $[\text{Mo}(\text{CO})_4\text{I}]^-$ ,  $[\text{Mn}(\text{CNR})_4]^+$ ,  $[\text{VPhen}_3]^+$  和  $[\text{Ni}[\text{S}_2\text{C}_2(\text{CN})_2]_2]^{2-}$ 。

在大多数这样的配合物中,金属离子的氧化态一般均为低价或零价、负价。上述配体的特点就在于能使低氧化态稳定。这种性质是和下述事实相关联的:这些配体除了孤对电子之外,还具有空  $\pi$ -轨道,能从充满的金属  $d$  轨道接受电子密度,从而形成一种  $\pi$  键以补充由孤对电子传递而形成的  $\sigma$  键,这样,金属离子上的高电子密度——必要条件是金属处于低氧化态——就能流向配体。配体中这种处于低能态的空  $\pi$  轨道接受电子的能力称为  $\pi$  酸,这显然是从 Lewis 酸引伸而来的。

这类配体的成键过程可以 CO,  $\text{PR}_3$  为例说明。

CO 和金属离子配位时首先由碳的充满的  $\sigma$  轨道和金属原子的一个  $\sigma$  轨道重叠(见图 5-4a),这时,电子由 C 流向 M。如果金属离子上有足够的电子浓度,那么,它就会竭力将电子推回配体以减少电荷 (Pauling 的电中性原理),这当然只有在配体中有适当的接受电子的轨道才行。这里,例如,金属中充满电子的  $d\pi$  或杂化

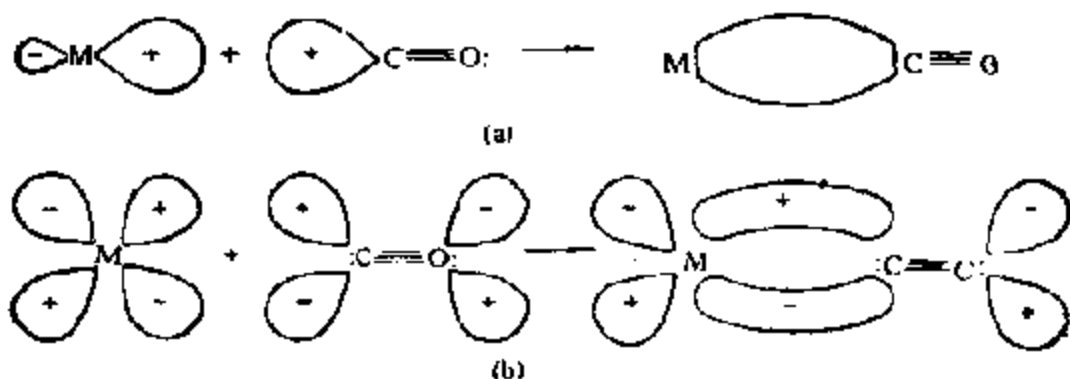


图 5-4 a) 由 C 原子的孤对电子形成金属 ← 碳  $\sigma$  键; b) 形成金属 → 碳  $\pi$  键 (CO 上别的轨道为了清晰起见未绘出)

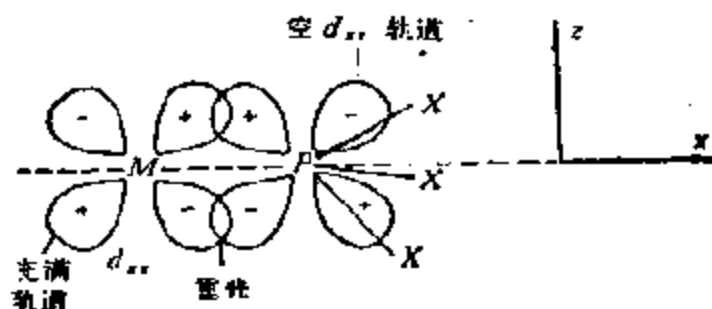
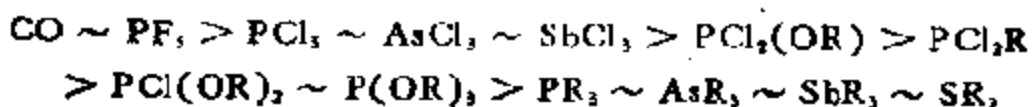


图 5-5 从金属的充满  $d$  轨道向配体  $PR_3$  中磷的一个空  $d$  轨道反馈成键的情况, 取核间轴为  $x$  轴, 如利用  $d_{yz}$  轨道, 在  $yz$  平面内也可得同样的重叠

的  $dp_x$  轨道和 CO 中的  $p_x$  空轨道重叠时, 电子即能由金属反馈至配体 (图 5-4b)。如众所周知, 由这两种协同作用产生的  $\sigma\pi$  配价键将使  $M-C$  键加强,  $C-O$  键削弱; 这已由羰基配合物中  $M-C$  键的键长缩短和  $C-O$  键的键长增大所证明<sup>[46]</sup>。

配体  $PR_3$  的配位过程如图 5-5 所示。这和 CO 的不同, 这里, 接受电子的  $\pi$  轨道是磷的  $3d$  轨道, 因此, 形成的键应记作  $d\pi-d\pi$ , 而在 CO 的情况下则为  $d\pi-p\pi$ 。

根据红外光谱数据, 这类配体接受电子的能力 (即  $\pi$  酸强度) 次序如下:



(2)  $\pi$  配位化合物 有许多不饱和有机分子和离子也能和低价过渡金属形成配合物,过去习惯上称它们为  $\pi$  配合物。 $\pi$  配合物和上述  $\pi$  酸配合物定性地说有不同之处:  $\pi$  酸配体在和金属形成  $\sigma-\pi$  配价键时,  $\pi$  轨道的结面位于  $\sigma$  轴内,金属原子位于线性配体的轴上 (CO) 或者和配体在同一平面之内 ( $PR_3$ ), 但  $\pi$  配体, 像烯烃, 芳烃以及烯丙基等和过渡金属进行电子密度的供—受时, 都由配体的  $\pi$  轨道完成, 因此, 金属位于配体分子的平面之外。

可以形成  $\pi$  配合物的配体都具有多重键, 例如,  $C=C$ ,  $C\equiv C$ ,  $C=O$ ,  $C=N$ ,  $S=O$ ,  $N=O$  其中最重要的是和  $C=C$  键形成的  $\pi$  配合物。Zeise 盐  $K[Pt(C_2H_4)Cl_3]$  是最早知道的这类化合物(1845)<sup>[17]</sup>。M. J. S. Dewar 根据对铜-烯烃配合物的研究, 对过渡金属与烯烃双键的作用作了目前认为最合理而且最一般的解释(图 5-6)即众所周知的 Dewar 模型<sup>[18]</sup>。由图可见, 和 CO,  $PR_3$  一样也由二部份组成:

- a. 烯烃的  $\pi$  电子轨道和金属原子的  $\sigma$  型接受轨道相互重叠;
- b. 电子密度由充满的  $d_{xz}$  或别的  $d\pi-p\pi$  杂化轨道流入碳原子的“反键”轨道形成“反馈键”。

这个图和讨论 CO 以及弱碱性配体时形成的键很相似, 同时还明显地保留了烯烃的双键性质, 烯烃  $\pi$  轨道的电子密度流向金属  $\sigma$  轨道, 以及电子密度反馈流入配体的  $\pi^*$  轨道, 将使烯烃的  $\pi$

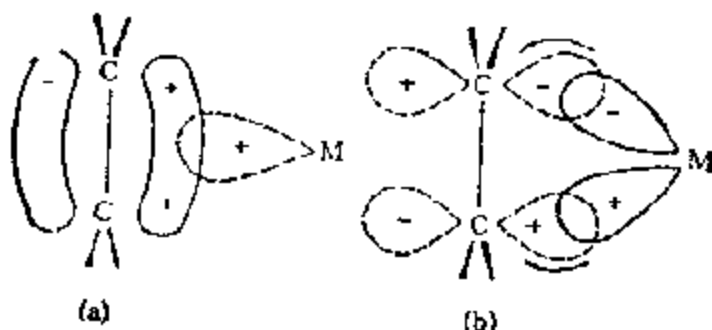


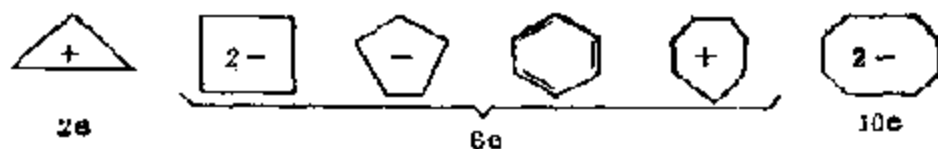
图 5-6 根据 Dewar 提出的烯烃-金属键的分子轨道图

- a. 从充满  $\pi$  轨道向金属空轨道供与; b. 从金属的充满轨道向受体  $\pi^*$  轨道反馈

键减弱。实验证明,在任何情况下,烯烃的 C—C 键都有明显的伸长。

关于金属-烯烃键的最重要的定性概念是这种键也有二重性;即既有由 C—C 的  $\pi$  键向对称性适当的金属轨道提供电子的过程,又有电子从对称性适当的金属充满轨道向烯烃  $\pi^*$  轨道反馈的作用。和 CO 的情况一样,这两个过程也是共协的,即增大一种作用将同时增大另一种作用。根据理论计算和实验测定,金属-烯烃键一般是呈电子中性的,即提供和反馈的电子密度大体上平衡。

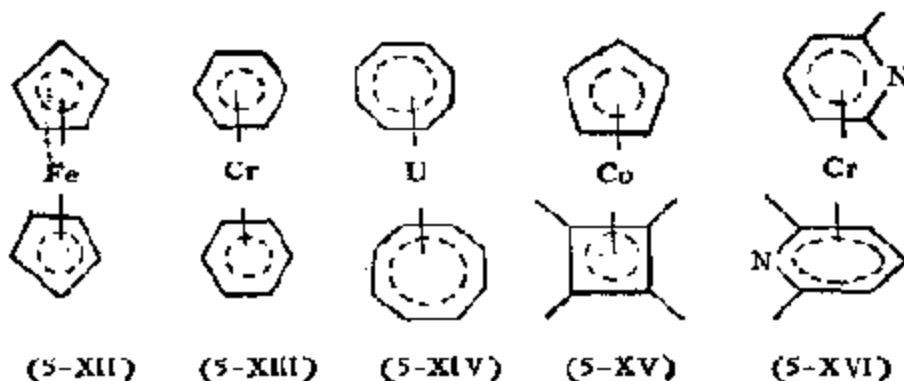
在  $\pi$  配合物中,除烯烃的  $\pi$  电子可与过渡金属的  $d$  轨道作用外,许多芳烃分子中的离域  $\pi$  电子环也可以和金属的  $dxz$  和  $dyz$  轨道重叠。第一个这种配合物称为二茂铁  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2^{[20]}$  这里,离子  $\text{C}_5\text{H}_5^-$  的六个  $\pi$  电子的体系和金属结合在一起。 $\pi$  电子数为 2, 6, 和 10 的别种芳烃体系都是碳环:



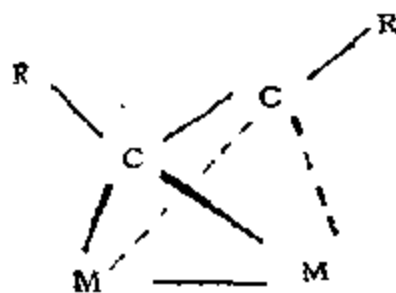
其中,  $\text{C}_5\text{H}_5^{[20]}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6^{[21]}$  以及  $\text{C}_8\text{H}_8$  是最一般的芳族配体,但是  $\text{C}_7\text{H}_7$  和  $\text{C}_4\text{H}_4^{[22]}$  的体系也不少见。应该注意,为了计算电子起见,环和金属原子都可看作中性,例如,二茂铁中总共有 18 个电子,可以认为,每个  $\text{C}_5\text{H}_5$  环提供 5 个电子,另外 8 个电子则由 Fe 所提供。

这类化合物除了像二茂铁 (5-XII)、二苯铬 (5-XIII) 或  $(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{U}$  (5-XIV) 那样仅含  $\pi$  键合的环外,还有许多化合物只有一个环,其他的配体为卤素、CO,  $\text{RNC}$  或  $\text{R}_3\text{P}$ , 例如,  $\eta\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2$  和  $\eta\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cl}$ 。这里记号  $\eta$  表示环中所有的碳原子都和金属原子键合。另外,当然也有由不同芳环组成的分子,例如,  $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\eta\text{-C}_4\text{H}_4)$  (5-XV)<sup>[23]</sup>,  $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\eta\text{-C}_6\text{H}_6)$ 。由芳杂环组成这类配合物也是可能的<sup>[24]</sup>, 例如,  $(\eta\text{-C}_4\text{H}_4\text{N})\text{Mn}$

$(\text{CO})_5$ ,  $(\eta\text{-C}_4\text{H}_4\text{S})\text{Cr}(\text{CO})_2$ ,  $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\eta\text{-C}_4\text{H}_4\text{P})$  和 5-XVI。



炔烃和烯烃类似,不过炔烃的  $\pi$  键是二重简并的,能形成两组  $\sigma\text{-}\pi$  配价键。所以炔烃常常形成双核配合物 (5-XVII), 这时炔烃把两个金属原子连接了起来[例如  $(\text{C}_2\text{H}_2)\text{Co}(\text{CO})_6$ ]<sup>[25]</sup>。



(5-XVII)

(5-XVII)

(3) 双氧或双氮配合物 包含  $\pi$  键的第三类配体有金属-氧或金属-氮的多重键, 如在  $\text{O}=\text{VCl}_3$ ,  $\text{MnO}_4^-$  以及  $\text{N}=\text{OsO}_5^-$  中那样, 这里, 电子的流动方向恰好和  $\pi$  酸配体键中的意义相反, 即从 O 或 N 的  $p$  轨道流向金属的  $d$  轨道。

#### 4. 有机金属化合物<sup>[26]</sup>

碳原子是多种配体中的重要配位原子, 由有机基团中的碳原子和金属原子键合而成的化合物称为有机金属化合物。它并不包括那些碳原子通过别的原子, 例如氧、氮、硫等和金属键合的化合物, 例如,  $((\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Ti})$ ; 而像  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、格氏试剂

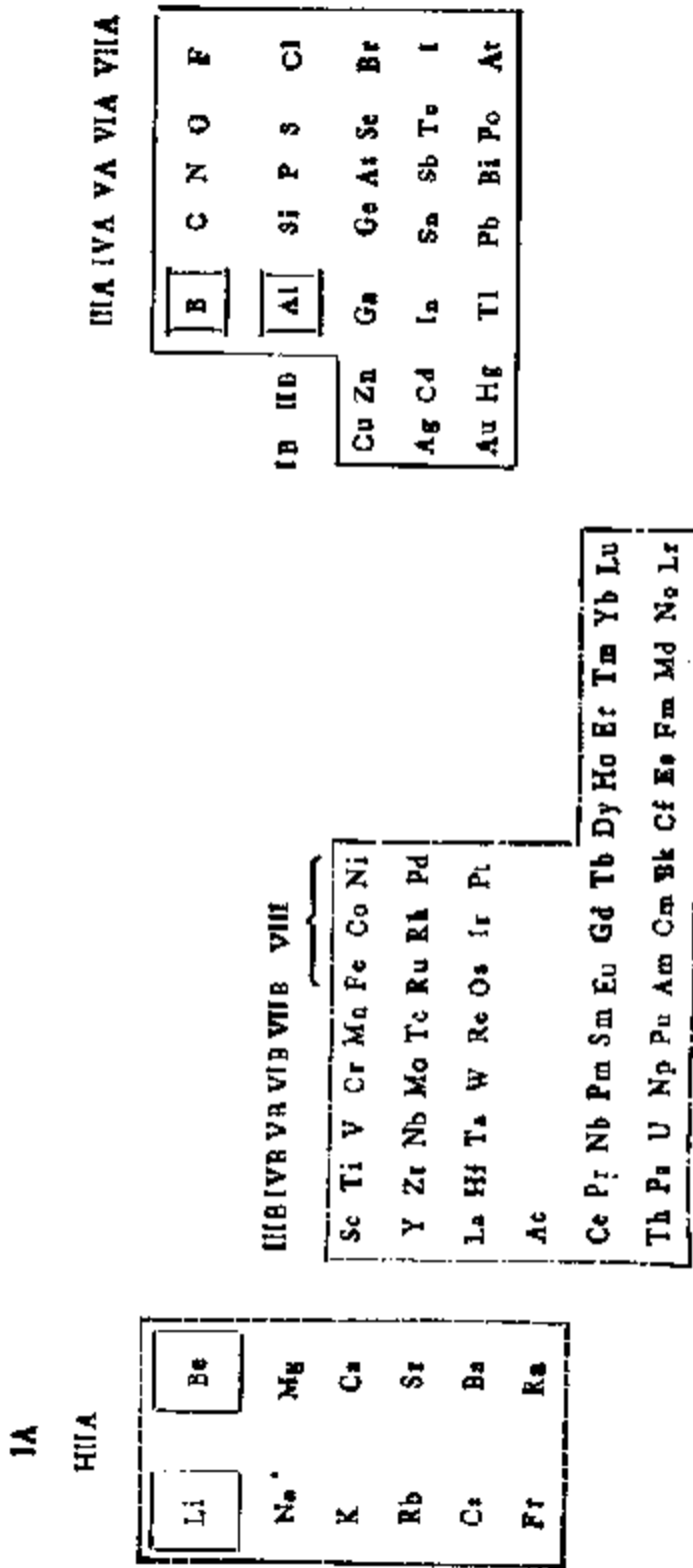


图 5-7 有机金属化合物的主要类型

- ..... 主要生成离子型化合物;
- 主要生成  $\pi$  络合物;
- 主要生成  $\sigma$  键化合物;
- 主要生成桥键化合物



( $\text{RM}_g\text{X}$ )、四乙基铅 ( $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Pb}$ ) 等则为有机金属化合物,因为其中在金属和碳之间均有一个联结的键( $\text{M}-\text{C}$ )。有机基团可以通过碳以各种方式与周期表中除惰性气体以外的绝大多数元素结合,所以,有机金属这个名词的定义并不十分严格,有时,一些非金属,例如硼、磷、和硅的有机化合物也常常包括在这个范围之内。

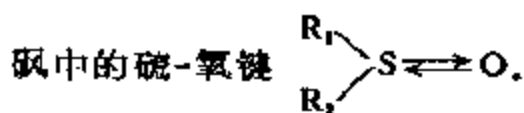
根据元素在周期表中的地位和各元素与碳成键的类型,大体上可把有机金属化合物分为离子型化合物、 $\sigma$ 键化合物和非经典化合物等三大类型(见图 5-7)。

(1) 离子型化合物 碱金属和碱土金属 (IA、IIA) 的电负性很小,它们所形成的烃基化合物大多为离子型,其通式为  $\text{RM}$ ,  $\text{R}_2\text{M}$ , 具有离子化合物的典型特征,可以看作烃  $\text{R}-\text{H}$  的盐类,其中除了锂(是很好的共价化合物)以外的碱金属衍生物都不溶于烃类溶剂,具有异乎寻常的反应活性,其溶液可以导电,对空气敏感,遇水能发生剧烈水解。由碱土金属钙、锶、钡给出的化合物,虽然比碱金属盐更为活性和不稳定,但并不具有真正离子化合物的特性。这类离子化合物的稳定性和活性部份地取决于阴离子的稳定性。含有不稳定碳负离子(例如  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ ) 的化合物是非常活性和不稳定的,很难分离出来。但是,如果碳负离子相当稳定,那么,金属衍生物也就很稳定了,尽管它也相当活性。例如,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}^-\text{Na}^+$  和  $(\text{C}_6\text{H}_5)_7\text{Ca}^{2+}$  这显然由于共轭效应,使负电荷较比分散;增加了碳负离子稳定性的关系。

(2)  $\sigma$ 键化合物 IB, IIB 以及 III—VIIA 元素的电负性较大,它们主要生成  $\sigma$ 键化合物,即有机基团以  $\sigma$ 键与金属或非金属元素相键合的化合物,例如,  $\text{R}_2\text{Hg}$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Pb}$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$  等。在这类化合物中,虽然有些化合物的离子特性仍相当大,但大多数化合物是共价键占优势。典型的  $\sigma$ 键化合物的反应性比典型的离子型化合物小,具有挥发性,对空气稳定,一般溶于非极性溶剂。例如像  $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$ , 即使在水中也较稳定,说明  $\text{C}-\text{Hg}$  键的离子性极弱。它们的化学行为同碳化合物有些相像(如常取  $sp^3$  杂化,化合物具有四面体构型),但还具有碳化合物所不具备的一些特

点:

a. 第三周期元素, 如 Si, P, S 等除了利用  $3s, 3p$  电子成键外, 还可利用能量上十分接近的空  $3d$  轨道成键, 从而导致电子层扩大, 形成最高氧化态为 6 或 5 的化合物. 这里,  $3d$  轨道参与成键有两种方式: 一种是  $s$  电子跃迁到  $3d$  轨道上, 形成由  $s, p, d$  电子组合而成的杂化轨道. 例如对磷采取  $sp^3d$  杂化, 形成五个共价单键, 如  $P(C_2H_5)_5$ ; 对硫可采取  $sp^3d^2$  杂化, 形成六个共价单键, 如  $SF_6$ . 另一种方式是利用空的  $3d$  轨道, 接受外界提供的未成键电子对 ( $p$  电子对), 形成一类新的  $\pi$  键, 叫做  $d-p\pi$  键. 如亚



b. 由 IIIA 族元素 B, Al 等形成的  $MR_n$  型化合物, 中心原子 M 的价电子层未充满, 为缺电子分子, 有接受外界电子的倾向, 具有 Lewis 酸性, 因此, 易于形成  $(MR_n)^-$  配离子. 如四苯硼钠  $NaB(C_6H_5)_4$ .

c. 由 VA, VIA 元素形成的  $R_3M$  及  $R_2M$  型化合物(如  $R_3P, R_2S$ ), 中心原子 M 上具有未成键的电子对, 具有供电子能力, 显示碱性, 易与缺电子分子形成配合物, 如  $(CH_3)_3P \cdot BF_3$ .

(3) 非经典键化合物 在有机金属化合物中, 除了上述离子型和  $\sigma$  键型化合物之外, 还有许多化合物, 分子中的  $M-C$  键不能用普通的离子键或  $\sigma$  键来描述. 这种“非经典”分子中最多和最重要的就是前述由过渡元素和不饱和基团通过金属轨道和  $\pi$  电子之间相互作用而生成的  $\pi$  配合物. 另一类是属于多中心键型化合物, 其特点是均含有桥连烷基. 例如, 由 IIIA 族元素硼、铝、镓、铟和铊均能形成稳定的、但很活性的三烷基和三苯基化合物. 硼、镓、铟和铊的这类化合物, 在气相和溶剂中都是单体,  $In(CH_3)_3$  和  $Tl(CH_3)_3$  在晶体状态下为四聚体, 但结合力相当弱同时并不确定, 在别的条件下无法保存, 只有铝的化合物能形成几种稳定的二聚体. 例如, 三甲基铝在苯溶液中是二聚的, 甚至在蒸气状态下也

有部分是二聚的。AlEt<sub>3</sub> 和 Al(*n*-Pr)<sub>3</sub>，在苯中也是二聚的，而在气相中几乎彻底离解。Al(*i*-Pr)<sub>3</sub>，在苯中则为单体。已知 Al<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>、(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> 等分子和聚合物 [Be(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>，它们的结构如图 5-8 所示<sup>[27]</sup>。桥连是通过 Al—C—Al 完成的，这时，每个铝原子提供一个 *sp* 杂化轨道，在 CH<sub>3</sub>—桥连中，碳原子也提供一个 *sp* 杂化轨道，而在芳烃中，碳原子则提供一个 *pπ* 轨道，这种关系可表示成图 5-9。

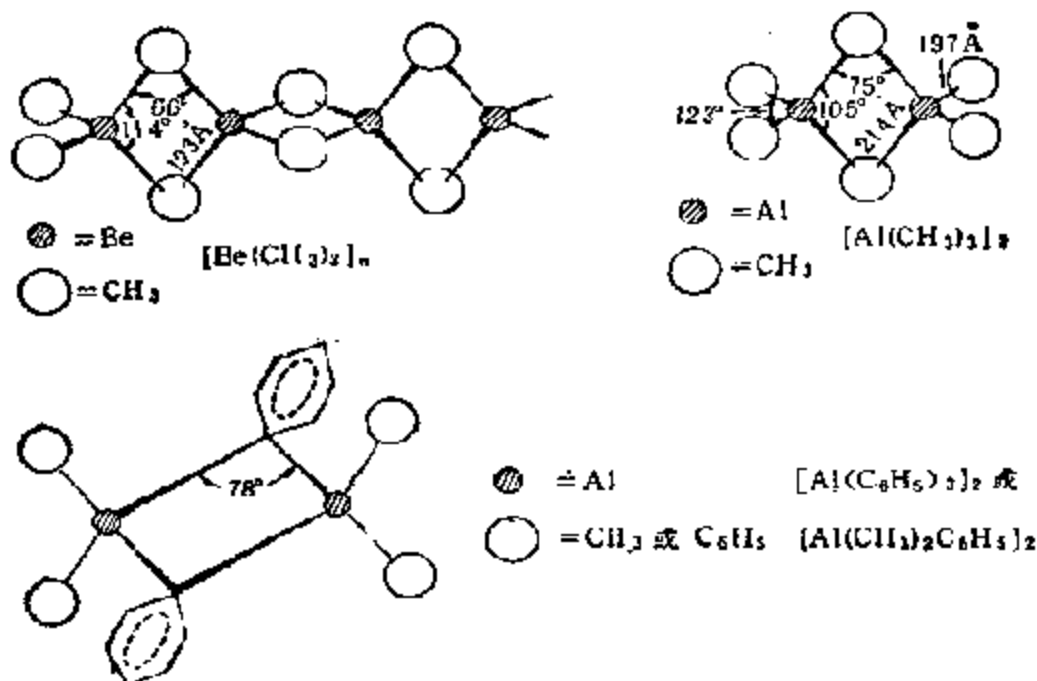
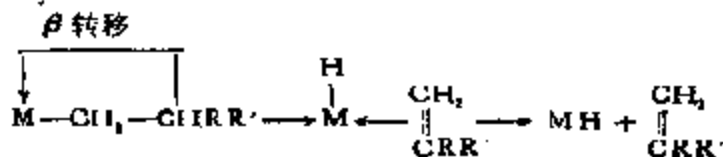


图 5-8 [Be(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> 和某些 AlR<sub>3</sub> 的二聚体的结构。

以上将有机金属化合物按 M—C 化学键类型的分类并不是绝对的。近年来，已合成出一些含 σ 键的过渡金属-碳化合物，例如 Ti(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>，Ni(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> 等，但它们在常温下一般都不稳定，易于分解。现在研究知道，这类化合物的 M—R 键分解的重要途径是通过一个 β 氢原子的转移而后再消去烯烃的，即：



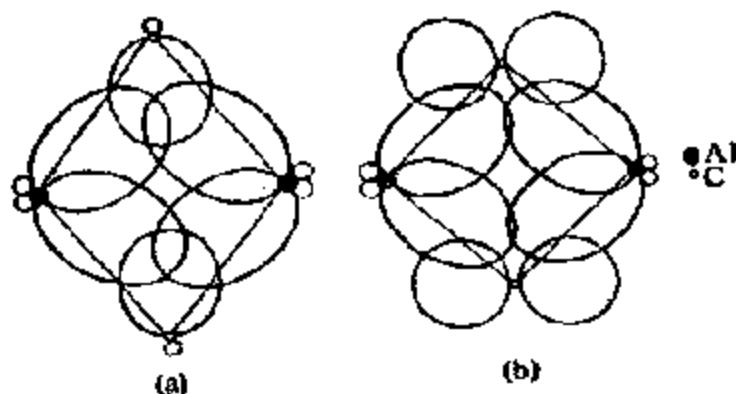


图 5-9 Al—C—Al 桥连中杂化轨道的表示法: a) 甲基桥, b) 苯桥中最可能的  $\pi$ -组份

这个分解途径可以明显地借 a) 引入  $\text{CH}_3$ -基或者不含  $\beta$  氢原子的位阻大的基团, 如  $-\text{CH}_2\text{SiMe}_3$  或  $-\text{CH}_2\text{Ph}$ , 以及 b) 把进行转移反应的部位用牢固结合的配体堵死, 像取代惰性的八面体物种:  $[\text{Rh}-\text{C}_2\text{H}_5(\text{NH}_3)_5]^{2+}$  那样, 而得到抑制。例如,  $\text{Mn}(\text{CH}_3)_2$  很不稳定, 但  $\text{CH}_3\text{Mn}(\text{CO})_5$  就相当稳定了;  $\text{Ti}(\text{CH}_3)_2$  如和 2, 2'-联吡啶配位就可以到  $30^\circ\text{C}$  也不分解等等。可靠的键能数据表明, 过渡金属和碳之间的键能值可以和与非过渡金属形成的键强相比较。

又如, IA, IIA 元素主要形成离子型化合物, 但是由锂、铍、

表 5.6 配位催化剂中金属-配体之间的键的本质

电子分布	$\text{M}^{+n} \dots \text{L}^-$	$+(n-\delta)$ $\text{M} \leftarrow \text{L}^{-(1-\delta)}$	$\text{M}-\text{L}$	$\text{M} \rightleftharpoons \text{L}$
键的本质	静电的	配位的 ( $\delta \ll 1 \sim \delta \approx 1$ )	共价的	反饋的
配合物的例子	螯合物及 Werner 型配合物; 金属原子簇; 离子型有机金属化合物		$\sigma$ 键金属有机化合物 (Hg, Pb 等)	$\pi$ 配位化合物 (广义)
金属的种类	通常原子价及高原子价的金属		非过渡金属; 低原子价过渡金属	低原子价过渡金属
硬软度	硬 $\longrightarrow$ $\dots$ $\longrightarrow$ 软			
一般规则	电中性原理		有效原子序数; 惰性气体构型规则	

镁所形成的烷基化合物,其中 M—C 键的共价键特征相当大。例如,烷基锂  $\text{RLi}(\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5)$  具有挥发性,可进行减压蒸馏,这些性质是与碱金属烷基化合物的典型离子性颇不一致的。

通过以上扼要介绍,不难把配位催化剂按中心金属-配体 (M—L) 之间的键的本质进行分类,结果列于表 5-6 中。

## 二、配合物催化剂的作用特点

目前,配位催化研究中最常见的报道是把催化剂的活性或选择性和其不同特性相关联。这里,可和配位催化剂关联的特性是多种多样的,最基本的当然是配合物的电子状态(能级、轨道形状和对称性、电负性等),中心金属和配体的键合状态(参见表 5-6),但是更多的是和一些可用物理化学方法测得的特性值,诸如,氧化还原电位、酸度、稳定性等相关联。当然,这些表观的特性值是上述微观状态的宏观反映。另外,在讨论配位催化剂的效果时,对催化剂在不同反应中的选择性比之对活性以及对如何控制反应速度更感兴趣,因为前者直接反映催化剂的上述特性。通常把和催化作用有关联的催化剂的特性分为二类:连续的和不连续的。前者如金属的酸度、电负性、氧化还原电位、配体的碱度、配体的反位效应、位阻等,后者最重要的例子则有电子数、形式电荷、有效原子序数、配位数、使用特定轨道的键(例如  $d_{xy}$ ) 等等。下面将着重介绍在催化作用中起关键作用的一些特性。

### 1. 配离子的稳定性<sup>[28,29]</sup>

通常在讨论物种的稳定性时常常区分为热力学上的和动力学上的。物种在热力学上的稳定性是体系在一定条件下达到平衡时物种形成或转化能力的量度,而动力学上的稳定性则和导致平衡时的转化速度有关。配位催化剂在热力学上的稳定性和其催化性能有明显的依赖关系。例如,如图 5-10 所示,稀土元素在双烯烃定向聚合中的活性序列<sup>[30]</sup> 和稀土离子与草酸配位时的稳定常数

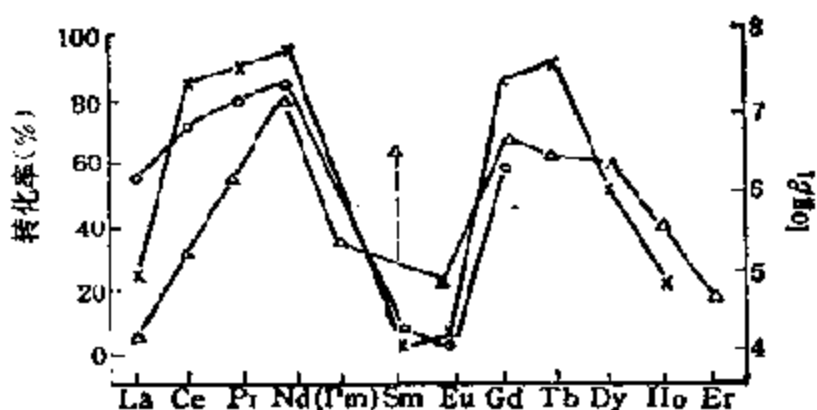
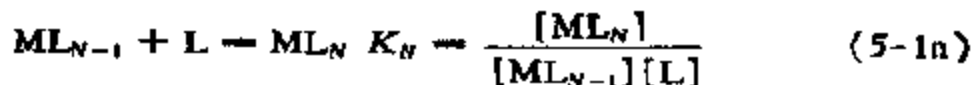
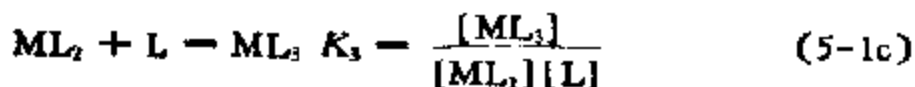
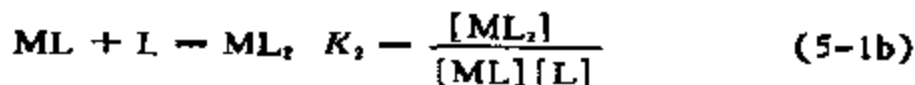
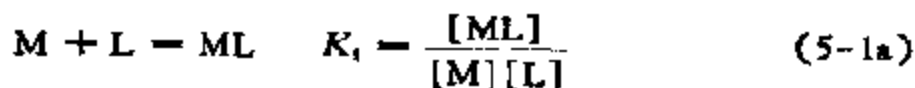


图5-10 稀土配离子在双烯烃聚合中的活性序列和稳定常数之间的相关性  
 -O-丁二烯; -X-异戊二烯; -Δ- $\log\beta_1$

$[\beta_1]$  变化规律<sup>[30]</sup>之间有很好的对应关系,即配位能最低的钕(Nd)聚合活性最大。

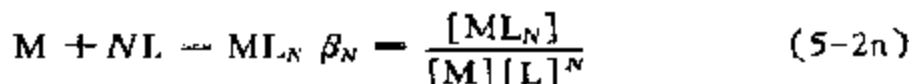
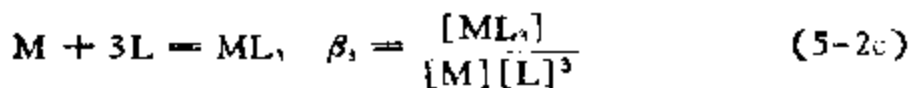
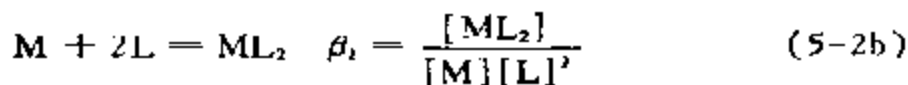
如果在含有金属离子和单齿配体的溶液中仅生成可溶性单核配合物,那么,平衡时的体系可用下列方程和平衡常数来表示:



这时有  $N$  个这样的平衡方程,  $N$  代表金属离子  $M$  对配体  $L$  而言的最大配位数,可以从 1 至任意值。例如,  $Al^{3+}$  可以形成  $AlCl_3$  和  $AlCl_4^-$ ,  $Co^{2+}$  可以形成  $CoCl_2$  和  $Co(NH_3)_6^{2+}$  等等。

另一种表示平衡关系的方法如下:





因为在这种体系中只能有  $N$  个独立的平衡方程, 显然, 平衡常数  $K$  和  $\beta$  之间显然相互有关。例如以  $\beta_3$  为例, 将分子和分母都乘以  $[ML][ML_2]$  经过重排即可得:

$$\begin{aligned} \beta_3 &= \frac{[ML_3]}{[M][L]^3} \cdot \frac{[ML][ML_2]}{[ML][ML_2]} \\ &= \frac{[ML]}{[M][L]} \cdot \frac{[ML_2]}{[ML][L]} \cdot \frac{[ML_3]}{[ML_2][L]} \\ &= K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \end{aligned} \quad (5-3)$$

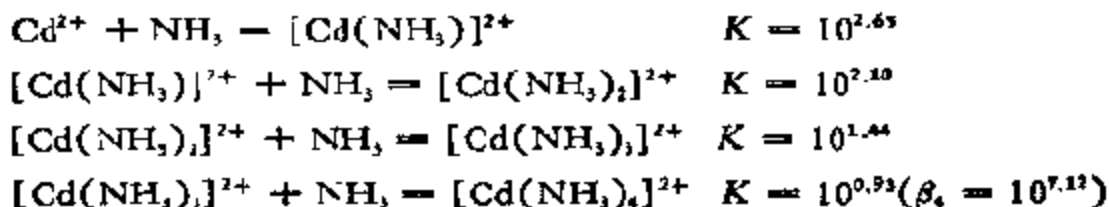
可以看出, 要得出更一般的这种关系式:

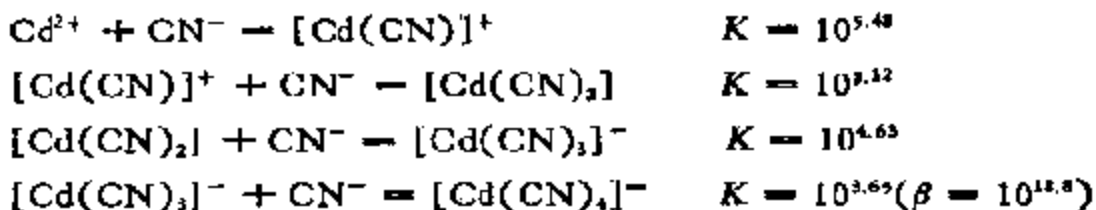
$$\beta_k = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot \dots \cdot K_k = \prod_{i=1}^{k-1} K_i \quad (5-4)$$

是很容易的。通常把平衡常数  $K_i$  叫做配合物的逐级形成常数(或逐级稳定常数), 而  $\beta_i$  称为总形成常数(或总稳定常数)。每种常数在特定的情况中有其各自的方便之处。

这里要着重指出的是在以上平衡方程中, 对金属离子没有给出电荷和溶剂化度的具体数值, 这对以后的讨论并不妨碍。

通常, 在任何特定的体系中,  $K_i$  值总是逐级减小的, 虽然也有例外。这种情况可以举出下面一个无电荷配体 ( $NH_3$ ) 和一个带电荷配体 ( $CN^-$ ) 的例子加以说明:





这种情况说明,当配体(L)加入含金属离子(M)的溶液中时,通常总是较快地先生成ML,而后随着配体的加入,ML<sub>2</sub>的浓度迅速提高,同时,ML的浓度下降,然后再是ML<sub>3</sub>成为占优势的产物,ML和ML<sub>2</sub>变为次要的,等等,直至形成配位数最大的ML<sub>N</sub>和在高配体浓度下几乎排除所有别的中间产物。这种关系通常可通过如图5-11所示的曲线表示出来。

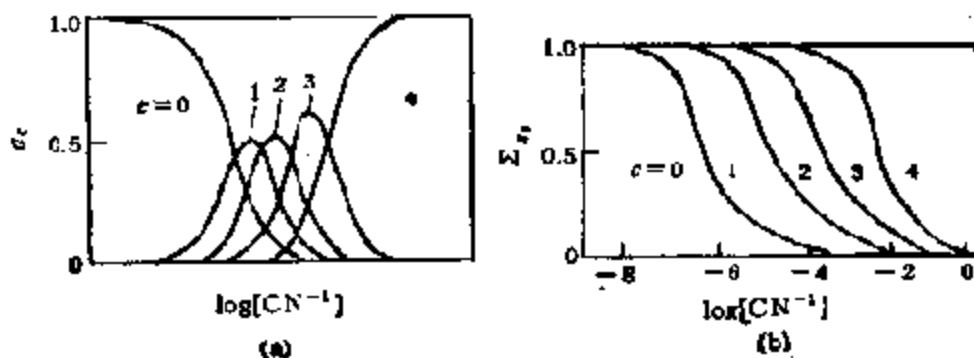


图 5-11 以配体浓度为函数的不同配合物  $[\text{Cd}(\text{CN})_i]^{(2-i)+}$  的比例<sup>[22]</sup>

$$\alpha_i = [\text{Cd}(\text{CN})_i] / \text{总Cd}; \quad \sum_{i=0}^4 \alpha_i = \sum_{i=0}^4 [\text{Cd}(\text{CN})_i]$$

$K_i$  值随  $i$  的增大而逐渐减小是可以预想到的,因为金属—配体之间的键能随  $i$  的变化并不大。譬如,在下面将要讨论的  $\text{Ni}^{2+}-\text{NH}_3$  体系中,连续反应  $\text{Ni}(\text{NH}_3)_{i-1} + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{NH}_3)_i$  的反应热都在 16.7—18.0 kJ/mol 范围内。

$K_i$  值随配体数增加而逐渐降低的原因很多:(1)统计学上的因素;(2)配体增加时位阻也随之增加;(3)库仑因素,特别是在配体带有电荷时。统计学上的因素可了解如下:例如,在含  $\text{Ni}^{2+}$  的水溶液中,加入配体 L 时,如果  $\text{Ni}^{2+}$  在所有形成的配合物中配位数不变:  $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_N] \cdots [\text{M}(\text{H}_2\text{O})_{N-n}L_n] \cdots [\text{ML}_N]$ , 这时物种  $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_{N-n}L_n]$  就有  $n$  个部位可以失去配体 L, 而物种



$[M(H_2O)_{N-n+1}L_{n-1}]$  则有  $(N - n + 1)$  个部位可以获得配体  $L$ , 那么, 经由  $[M(H_2O)_{N-n+1}L_{n-1}]$  至  $[M(H_2O)_{N-n}L_n]$  的相对几率取决于  $(N - n + 1)/n$ . 同样, 经由  $[M(H_2O)_{N-n}L_n]$  至  $[M(H_2O)_{N-(n+1)}L_{n+1}]$  的相对几率和  $(N - n)/(n + 1)$  成正比. 因此, 仅根据这一统计考虑将得到:

$$K_{n+1}/K_n = \frac{(N - n)}{(n + 1)} \bigg/ \frac{(N - n + 1)}{n}$$

$$= \frac{(N - n)n}{(N - n + 1)(n + 1)} \quad (5-5)$$

对体系  $Ni^{2+}-NH_3(N = 6)$ , 由实验和由上式计算求得的各形成常数的比值列于表 5-7 中.

表 5-7  $Ni^{2+}-NH_3$  配合物的实验和统计形成常数的比较

$K_i/K_{i-1}$	实验值	统计值
$K_2/K_1$	0.28	0.417
$K_3/K_2$	0.31	0.533
$K_4/K_3$	0.29	0.562
$K_5/K_4$	0.36	0.533
$K_6/K_5$	0.2	0.417

实验求得的值比从统计学上希望得到的值小, 说明其他因素也相当重要.

另外, 还有这样的情况, 实验求得的比值并不保持一定, 有时呈单调变化, 有时其中的一个数据不是特别大就是特别小. 这有多种多样的原因. (1) 配位数突然改变, 同时, 配合物生成顺序发生了混乱; (2) 由于位阻的关系, 只有某一步配位在进行; (3) 在某一配位步骤中, 金属离子的电子结构发生了突变. 兹举例说明如下.

卤合汞(II)配合物的  $K_3/K_2$  值是反常小的, 这是因为物种  $HgX_2$  是线型的, 而物种  $[HgX_4]^{2-}$  是正四面体的, 从  $sp$  变化为  $sp^3$  杂化要经由  $HgX_3$  到  $[HgX_3]^-$ .  $Zn^{II}$  的二乙胺配合物的  $K_3/K_2$  也特别小, 这认为是由于从  $sp^3$  向  $sp^3d^2$  杂化转化的关系, 如果

假定  $[Zn(en)_2]^{2+}$  是四面体的话。对  $Ag^+ - NH_3$  体系,  $K_2 > K_1$ , 表明  $[Ag(NH_3)_2]^+$  大概是线型的  $sp$  杂化结构, 但  $[Ag(NH_3)_2 \cdot (H_2O)_{(n-2)}]^+$  则不是。

许多能和 2,2'-二吡啶形成三配合物的金属离子, 和 6,6'-二甲基-2,2'-二吡啶由于甲基和金属离子上别的配体之间的位阻关系, 只能形成一或二配合物, 有时甚至不能分离出产物, 由  $Fe^{II}$  和菲咯啉(以及和 2,2'-二吡啶)形成的系列配合物中,  $K_1 \gg K_2$ , 这是因为三配合物是抗磁性的(即亚铁离子处于低自旋状态  $e_g$ ), 而一、二配合物在水溶液中则有四个未成对电子, 这一从  $t_{2g}e_g^2$  向  $e_g$  的转化, 就使引入第三个配体时的热函变化变得反常地大, 因为  $e_g$  电子是反键的。

从研究配离子稳定性获得的所谓 Irving-Williams 稳定性序列<sup>[33]</sup>, 是配位化学中最早得到的一般规律之一。这一规律指出, 由二价金属离子和给定配体生成的配合物, 其稳定性有如下的次序:  $Ba^{2+} < Sr^{2+} < Ca^{2+} < Mg^{2+} < Mn^{2+} < Fe^{2+} < Co^{2+} < Ni^{2+} < Cu^{2+} < Zn^{2+}$ 。这个次序部分是由于离子大小依次减小和配位场效应造成的。影响配离子稳定性的因素可概括如表 5-8 所示。

表 5-8 影响配离子稳定性的因素<sup>[33]</sup>

热函效应	熵效应
键能随金属离子和配体供电子原子电负性的变化;	螯合环数目;
配位场效应;	螯合环的大小
配合物中配体间的空间和静电排斥;	形成配合物时溶剂化的变化;
和非配位配体的构象有关的热函效应	螯合环的排列;
包括形成螯合环在内的别的库仑力	非配位配体的熵效应
配体的溶液热函	由于配合物中配体构型熵的差别而产生的效应;
配体带电荷时键能的变化	配体的溶液熵
	配位金属离子的溶液熵

## 2. 酸、碱度

有关配位化合物稳定性的另一个一般规律, 是在发现有些配

表 5-9 含卤配位化合物的稳定常数

配体(碱)		硬	边 界		软
			F <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	
硬	Fe <sup>3+</sup>	6.04	1.41	0.49	—
	H <sup>+</sup>	3.6	-7	-9	-9.5
边界	Zn <sup>2+</sup>	0.77	-0.19	-0.6	-1.3
	Pb <sup>2+</sup>	<0.8	1.75	1.77	1.92
软	Ag <sup>+</sup>	-0.2	3.4	4.2	7.0
	Hg <sup>2+</sup>	1.03	6.72	8.94	12.87

体只能和金属离子, 诸如, Ag<sup>+</sup>, Hg<sup>2+</sup>, Pt<sup>2+</sup>, 而另一些配体则和 Al<sup>3+</sup>, Ti<sup>3+</sup>, Co<sup>3+</sup> 等金属离子形成最稳定的配合物的基础上建立起来的。这里普遍的规则是, 如果以一级稳定常数的对数值 (log K<sub>1</sub>) 表示配合物的稳定性, 那么, 如表 5-9 所示, 每种金属与周期表中同族配位原子组成的配合物, 其稳定性随周期不同呈有规律的变化。金属离子(酸)可因此分为三类, 一类为 Fe<sup>3+</sup>, H<sup>+</sup> 等, 它们与卤离子的配位稳定常数随卤离子原子序数增加而降低; 另一类为 Ag<sup>+</sup>, Hg<sup>2+</sup> 等, 稳定常数顺序正好与前一类的相反, 而 Zn<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> 的则介于以上两类之间, 它们的稳定常数值随卤离子的变化不大。当配体的配位原子为别类元素时也发现了类似的现象。S. Ahrland, J. Chatt 和 N. R. Davies 首先以此为根据把第一类称为 (a) 类, 第二类称为 (b) 类金属离子, 它们和同族配位原子组成的配合物的稳定性有如下的关系<sup>[25]</sup>:

(a) 类	(b) 类
N ≫ P > As > Sb	N ≪ P > As > Sb
O ≫ S > Se > Te	O ≪ S < Se ~ Te
F > Cl > Br > I	F < Cl < Br < I

这里之所以采用小写字母 (a) 和 (b) 乃是因为周期表中的大多数 A 族元素属 (a) 类金属, 而 (b) 类金属则多为周期表中的 B 族重元素。R. G. Pearson 建议用“硬”和“软”来表征 (a) 和 (b) 类金属, 从元素的本质来反映这两类金属离子的差别<sup>[26]</sup>。表 5-10 即为按金属元素常见状态分为硬、软、边界三类的周期表。从表可见, 软金属皆为过渡元素中的后期元素, 占周期表的一个三角地带, 边界酸在它二侧, 名符其实地处在硬、软酸之间。

表 5-10 按硬、软分类的元素周期表

H																
IA	IIA											IIIA	IVA	VA	VI A	VIIA
Li	Be											B	C	N	O	F
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl
		III B	IV B	V B	VI B	VII B	VIII B	IX B	X B	XI B	XII B					
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At

边界     
  软; 其余为硬

对配体来说, 发现同样可以分为两类。表 5-9 中含  $F^-$  的配合物的稳定常数, 由  $Fe^{3+}$  到  $Hg^{2+}$  即由硬酸到软酸是依次递减的; 而含  $I^-$  的配合物, 则依次递增。因此, 与 (a) 类金属能形成稳定配合物的配体称为 (a) 类配体, 或硬碱, 而能与 (b) 类金属形成稳定配合物的则称为 (b) 类配体或软碱。

根据大量实验事实, 硬、软酸碱的基本区别可概括如下: (a) 类金属的特点是体积小, 正电荷高, 可极化性低, 也就是说对外层电子的约束力较大, 具有“硬”的性质; (b) 类金属的特点是体积大, 正电荷低或等于零, 可极化性高, 并且往往具有易于激发的  $d$  电子, 也就是对外层电子的约束力较小, 只具“软”的性质。根据类似的理由, (a) 类配体的可极化性低, 电负性高, 难氧化, 对外层电子的约束力大, 难于丢失, 故称为硬碱; 软碱则具有完全相反的特

性,可极化性高,电负性低,容易氧化和丢失外层电子。综上所述,可见“硬”、“软”实质上是酸、碱对外层电子控制程度的一种量度。有关硬、软酸碱的主要性质可归纳如表 5-11 所示。

表 5-11 酸碱硬软度的表现性质

性 质		软	硬
共同的	电子云分布 体 积 可极化性 键合性质 (反馈性)  配位平衡 $\begin{cases} \Delta H \\ \Delta S \end{cases}$	松 弛 大 高 共价,配位 (有) 大 小	紧密 小 低 静电 (无) 小 大
酸	受电子中心正电荷密度 还原反应 LUMO	低(零) 易 ( $E_{\text{受}}^*$ ) 低	高 难 ( $E_{\text{受}}^*$ ) 高
碱	供电子中心电荷密度 氧化反应 HOMO	低 易 ( $E_{\text{供}}^*/I_{\text{供}}^*$ ) 高	高 难 ( $E_{\text{供}}^*/I_{\text{供}}^*$ ) 低

$E^*$ ——标准还原电位;  $I_{\text{供}}^*$ ——电离势。

介于硬、软酸碱之间的酸和碱称为边界酸、碱。一种物种的硬、软度并不是固定不变的,一般随所带电荷不同而变。例如,  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{Sn}^{4+}$  是硬酸,而  $\text{Sn}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$  则为边界酸;  $\text{Cu}^{2+}$  为边界酸,而  $\text{Cu}^+$  则为软酸;  $\text{SO}_4^{2-}$  为硬碱,  $\text{SO}_3^{2-}$  为边界碱,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  则为软碱; 中心原子上连接的基团也有很大影响,例如,  $\text{BH}_3$  为软酸,  $\text{BF}_3$  为硬酸,而  $\text{B}(\text{CH}_3)_3$  则为边界酸;  $\text{NH}_3$  为硬碱,而  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$  则为边界碱,等等。溶剂对这种分类也有一定影响。因此,要确定酸、碱的硬软度必须明确具体条件。因此,如何建立酸、碱的软、硬标度是当前这个领域中最活跃的课题。

在上一章中已经详细论及质子酸,碱强度的表示方法。概言之,质子酸、碱的强度是以质子  $\text{H}^+$  (或  $\text{H}_3\text{O}^+$ ) 作为参比标准求得的,现在可以看到,如果不用  $\text{H}^+$ ,而是改用别的酸,如  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$

作参比标准,那么,碱的强度顺序甚至可以完全颠倒过来(参见表5-12)。同理,如果采用不同的碱作参比标准,酸也可以有不同的相对强度(参见表5-9)。R·G·Pearson提出了两个参比标准 $H^+$ 和 $CH_3Hg^+$ 来鉴别碱的硬、软性质,凡是容易和 $H^+$ 结合并生成稳定配合物的碱称为硬碱;反之,凡是容易和 $CH_3Hg^+$ 结合的为软碱。这样得到了硬、软度大致相同的顺序,如表5-13所示。可以看到,这是很不明确的。后来,他又把碱与软酸 $Pt^{2+}$ 的配合物[反- $Pt(C_6H_5N)_2Cl_2$ ]之间发生的配体取代反应速度常数作为碱的软度参数以比较各种碱的软度。同一种碱,由于选用的参比标准不同,得到的数值不同,而且硬、软度的次序也不一致。所以,简单地把这样的数值作为酸、碱的硬、软的标度,看来并不完全合适。

表5-12 对 $H^+$ 和 $CH_3Hg^+$ 的碱度

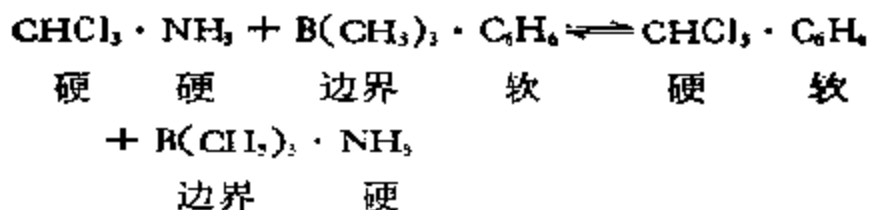
主族	碱	配位原子	Log $K_1$	
			$CH_3Hg^+$	$H^+$
VIIA	$F^-$	F	1.50	2.85
	$Cl^-$	Cl	5.25	-7.0
	$Br^-$	Br	6.62	-9.0
	$I^-$	I	8.60	-9.5
VIA	$OH^-$	O	9.37	15.7
	$HPO_4^{2-}$	O	5.03	6.79
	$S^{2-}$	S	21.2	14.2
	$HOC_2H_4S^-$	S	16.12	9.52
	$SCN^-$	S	6.05	-4
	$SO_3^{2-}$	S	8.11	6.79
	$S_2O_3^{2-}$	S	10.90	-0
VA	$NH_3$	N	7.60	9.42
	$NH_2C_6H_4SO_3^-$ (对)	N	2.60	3.06
	$Ph_2PC_2H_4SO_3^-$	P	9.15	-0
	$Et_2PC_2H_4OH$	P	14.6	8.1
	$Et_3P$	P	15.0	8.88
IVA	$CN^-$	C	14.1	9.14

表 5-13 硬软酸碱分类

类别	酸	碱
一、硬	$H^+, Li^+, Na^+, K^+, (Rb^+, Cs^+);$ $Be^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, (Ba^{2+}); Mn^{2+};$ $Sc^{3+}, La^{3+}, Ce^{3+}, Gd^{3+}, Lu^{3+}, Th^{4+},$ $U^{4+}, UO_2^{2+}, Pu^{4+};$ $Ti^{4+}, Zr^{4+}, Hf^{4+}, VO^{2+}, Cr^{3+}, Cr^{6+}, MoO_4^{2+};$ $WO_4^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+};$ $BF_3, BCl_3, B(OR)_3, Al^{3+}, Al(CH_3)_3, AlCl_3,$ $AlH_3, Ga^{3+}, In^{3+};$ $CO_2, RCO^+, NC^+, Si^{4+}, Sn^{4+}, CH_3Sn^{3+},$ $(CH_3)_2Sn^{2+};$ $N^{5+}, RPO_2, ROPO_2, As^{5+}; SO_2, RSO_2, ROSO_2^+;$ $Cl^{1+}, Cl^{3+}, I^{3+}, I^{5+}; HX$ (氢结合分子)	$NH_3, RNH_2, N, H_4;$ $H_2O, OH^-, O^{2-}, ROH,$ $RO^-, R_2O;$ $CH_3COO^-, CO_3^{2-}, NO_2^-,$ $PO_4^{3-}, SO_4^{2-}, ClO_4^-;$ $F^-(Cl^-)$
二、边界	$Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}; Rh^{3+}, Ir^{3+},$ $Ru^{3+}, Os^{3+}; B(CH_3)_3, GaH_3, K, C^+, C_6H_7^+,$ $Sn^{2+}, Pb^{2+}, NO, Sb^{3+}, Bi^{3+}; SO_2$	$C_6H_6, NH_3, C, H, N, N_2^-;$ $N_2, NO_2^-, SO_3^-, Br^-$
三、软	$Co(CN)_5^{3-}, Pd^{2+}, Pt^{2+}, Pt^{4+}; Cu^+, Ag^+, Au^+; H^-;$ $Cd^{2+}, Hg^{2+}, Hg^+, CH_3Hg^+, BH_3, Ga(CH_3)_3,$ $GaCl_3, GaBr_3, GaI_3, Tl^+, Tl(CH_3)_3;$ $CH_2,$ 卡宾; $\pi$ -受体, 三硝基苯, 醌类, 四氟乙 烯等; $HO^-, RO^+, RS^-, RSe^+, Te^{2+}, RTe^+;$ $O, Cl, Br, I, N, RO^-, RO_2^+$ $M^0$ (金属原子)和金属块	$R^-, C_2H_4, C_6H_6, CN^-;$ $RNC, CO, SCN^-, R^3P,$ $(RO), P, R_3As, R_2S, RSH,$ $RS^-, S_2O_3^{2-}, I^-$

另外,在硬软酸碱之间还发现了一个经验规则,即所谓的硬、软酸碱(HSAB)规则:“软亲软”,“硬亲硬”,“边界酸、碱不分亲疏”。所谓“亲”,经常反映在两个方面:一是生成物的稳定性,另一则是反应速度的快慢。从表 5-9 可以看到,硬酸,如  $Fe^{3+}$ ,  $H^+$  与硬碱,如  $F^-$ , 软酸,如  $Ag^+, Hg^{2+}$  与软碱如  $I^-$  均能形成稳定的配合物,而且反应速度都相当快。但这并不是说硬酸与软碱,或者软酸与硬碱就不能生成配合物了,仅是生成的配合物较比不稳定,或者生成速度较慢而已,至于边界酸、碱,不管配对物是硬或软都能发生反应,但生成的配合物稳定性差别不大,同时反应速度适中。尽管这个规则可以概括一些实验事实和预测,但归根结蒂还

只是定性的描述,而且还有不少例外,例如: 反应

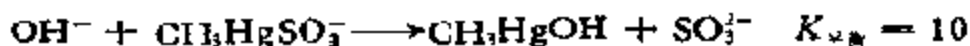


根据 HSAB 规则应按反方向进行,因为  $\text{CHCl}_3$  和  $\text{NH}_3$  均属硬酸、硬碱,  $\text{B}(\text{CH}_3)_3$  属边界酸,而  $\text{C}_6\text{H}_6$  属软碱。然而,确确相反,正向反应实际上是可以进行的。可见,硬软酸碱规则并非已是完整无缺、适用于各种情况的。现在的认识是在全面解决硬、软酸碱相互作用之间的关系问题时,除了考虑酸和碱的硬度或软度之外,还必须同时考虑酸和碱内在的强度因素。

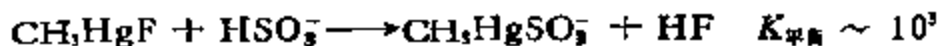
这里可以举出下面一些例子来说明这个问题。 $\text{OH}^-$  和  $\text{F}^-$  都是硬碱,然而  $\text{OH}^-$  的碱度要比  $\text{F}^-$  的大  $10^{13}$  倍,与此类似,  $\text{SO}_3^{2-}$  和  $\text{Et}_3\text{P}$  同属软碱,但后者对  $\text{ClI}_3\text{H}^+$  的强度比前者大  $10^7$  倍。强酸或强碱取代一个较弱的酸或碱,即使违反硬、软酸碱规则也是可能的,例如,较强、较软的碱,亚硫酸离子能从强酸,质子  $\text{H}^+$  取代弱而硬的碱、氟离子:



同样,很强的硬碱,羟离子能从软酸甲基汞阳离子取代较弱的软碱亚硫酸离子。



在上述两种情况中,碱的强度 ( $\text{SO}_3^{2-} > \text{F}^-$ ;  $\text{OH}^- > \text{SO}_3^{2-}$ ) 足以使反应向右进行,可以不考虑酸、碱的硬软。然而,如果这种竞争在需要同时考虑强度和硬—软度的情况下发生,那么,硬软规则就起作用了。例如:



软-硬      硬-软      软-软      硬-硬



这些例子表明,在考虑酸-碱相互作用时必须同时考虑强度和硬—软度。



内在的酸强度因素和硬-软因素二者的重要性还可以从一些含氧、氮、硫螯合物的 Irving-Williams 序列中看到 (图 5-12)<sup>[36]</sup>。从 Ba<sup>2+</sup> 至 Cu<sup>2+</sup> 稳定性增大的 Irving-Williams 序列是金属离子内在酸强度增加的量度, 附加的硬度-软度因素则表现在序列后部较软的物种 (*d* 电子数较多) 更有利于按 S > N > O 成键, 而较硬的碱土和前期过渡金属离子 (少或无 *d* 电子) 则更有利于按 O > N > S 次序键合。

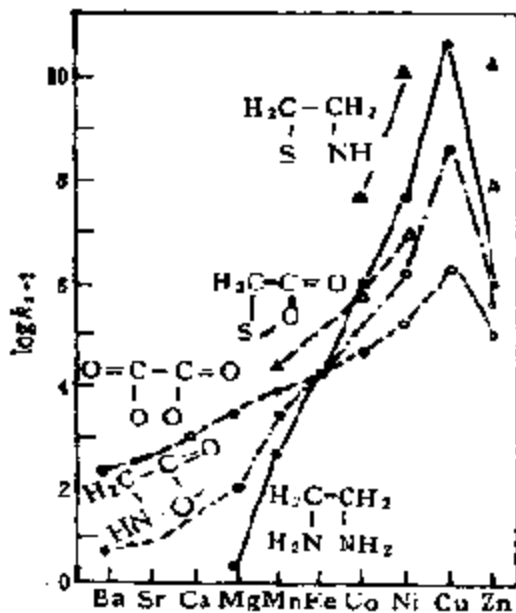


图 5-12 第一长周期金属离子和配体组成 1:1 配合物的稳定性序列






Drago 和 B. B. Wayland<sup>[37]</sup> 建议用双参数体系来表示酸和碱的强度:

$$-\Delta H = E_A E_B + C_A C_B \quad (5-6)$$

这里,  $\Delta H$  是酸、碱加合物的生成热,  $E_A$ ,  $C_A$  和  $E_B$ ,  $C_B$  为分别表征酸和碱的参数, 其中  $E$  代表物种对静电作用 (离子的或偶极-偶极的) 的敏感度, 而  $C$  则为物种形成共价键的敏感度。由式可见, 只有以静电结合的酸和碱 ( $E_A E_B$  乘积最大) 反应, 或者以共价结合的酸和碱 ( $C_A C_B$  乘积最大) 相互作用才能形成最稳定的加合物。  $EC$  参数方程的重要意义有二, 一是可以预测未经研究的反应的热函 (参见表 5-14), 二是可以对不同体系的键的本质有

所了解,例如由碘和酚的参数  $C_A$  和  $E_A$  可见,  $I_2$  的共价性是酚的二倍,而静电作用力仅为酚的四分之一。

表 5-14 应用酸-碱参数的例子

酸	$C_A$ kcal/mol	$E_A$ kcal/mol	碱	$C_R$ kcal/mol	$E_R$ kcal/mol	$\Delta H$ (kJ/mol)	
						计算值	实验值
$I_2$	1.00	1.00		6.40	1.17	-31.8	-32.7
			$NH_3$	3.46	1.36	-20.1	-20.1
			$CH_3NH_2$	5.88	1.30	-30.1	-29.7
			$(CH_3)_2NH$	8.73	1.09	-41.0	-41.0
			$(CH_3)_3N$	11.54	0.81	-51.5	-50.7
			$(CH_2)_3S$	6.84	0.352	-30.1	-29.7
			$(CH_2)_4S$	7.90	0.341	-34.5	-34.8
			$(CH_2)_5S$	7.40	0.375	-32.7	-32.7
				1.40	0.71	-6.3	-5.4
	0.442	4.33		6.40	1.17	-33.1	-33.5
			$NH_3$	3.46	1.36	-31.0	-32.7
			$CH_3NH_2$	5.88	1.30	-34.3	-36.0
			$(CH_3)_2NH$	8.73	1.09	-36.0	-36.0
			$(CH_3)_3N$	11.54	0.81	-36.0	-36.8
			$(CH_2)_3S$	6.84	0.352	-18.8	-18.8
			$(CH_2)_4S$	7.90	0.341	-20.9	-20.5
			$(CH_2)_5S$	7.40	0.371	-20.5	-19.7
				1.40	0.71	-4.6	-

M. Misono 等人依据同一观点,把“硬”相互作用看作是静电的,而“软”相互作用看作是共价的,对包含金属离子的配合物提出了一个与  $E-C$  方程相类似的表示式:

$$pK = -\log K = \alpha X + \beta Y + \gamma \quad (5-7)$$

式中  $K$  为配合物的离解平衡常数(不稳定常数),  $X$  和  $Y$  为金属离

子的参数,而  $\alpha$  和  $\beta$  则为配体的参数,参数  $\gamma$  取决于配体,用来调整  $pK$  值,使之有同一单位。

这里,  $\gamma$  值可由以下包含离子化电位 ( $I$ ) 和金属离子半径 ( $r$ ) 的公式:

$$\gamma = 10(I_n/I_{n+1})(r_i/\sqrt{n}) \quad (5-8)$$

求得,是反映反馈  $\pi$  结合能大小的度量,或软度的度量。根据大量计算求得的硬离子的  $\gamma$  值一般均小于 2.8,而软离子的则大于 3.2 (参见表 5-15)。与此类似的参数  $\beta$  则如希望的那样,从硬向软增大。例如  $\text{OH}^- = 0.40$ ;  $\text{NH}_3 = 1.08$ ;  $\text{Cl}^- = 2.49$ ;  $\text{Br}^- = 5.58$ ;  $\text{I}^- = 7.17$ ;  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} = 12.4$ 。

表 5-15 金属离子的  $\gamma$  值

类别	$\gamma$ 的范围	金属离子
硬酸	<2.8	$\text{Li}^+(0.36)$ , $\text{Na}^+(0.93)$ , $\text{K}^+(0.92)$ , $\text{Mg}^{2+}(0.87)$ , $\text{Ca}^{2+}(1.62)$ , $\text{Mn}^{2+}(3.03)$ , $\text{Al}^{3+}(0.70)$ , $\text{In}^{3+}(2.24)$ , $\text{Fe}^{3+}(2.37)$ , $\text{Co}^{3+}(2.56)$ , $\text{Sr}^{2+}(2.08)$ , $\text{Cr}^{3+}(2.70)$
边界酸	2.8~3.2	$\text{Fe}^{2+}(3.09)$ , $\text{Co}^{2+}(2.96)$ , $\text{Ni}^{2+}(2.82)$ , $\text{Zn}^{2+}(2.34)$ , $\text{Pb}^{2+}(3.58)$ , $\text{Sn}^{2+}(3.17)$ , $\text{Cu}^{2+}(2.89)$
软酸	>3.2	$\text{Cu}^+(3.45)$ , $\text{Ag}^+(3.99)$ , $\text{Au}^+(5.95)$ , $\text{Tl}^+(3.78)$ , $\text{Hg}^{2+}(4.25)$ , $\text{Pt}^{2+}(4.82)$ , $\text{Cl}^{2+}(3.04)$ , $\text{Pd}^{2+}(4.27)$ , $\text{Tl}^{3+}(3.23)$ , $\text{Au}^{3+}(3.90)$ , $\text{Cs}^+(2.73)$

“硬度”参数  $\alpha$  和  $X$  由下式计算:

$$X = X^2/10 \quad (5-9)$$

$$X = X_M + (\sum I_n)^{1/2} \quad (5-10)$$

这里,  $X_M$  为金属  $M^0$  的电负性,  $I_n = M^{n-1} \rightarrow M^n$  的离子化电位。显然,将这一参数简单地看作“硬度”的量度是不完全正确的,因为其中所含负电性是用来度量金属离子从配体接受电子能力的,应属于“软度”性质。由此算得的正二价过渡金属离子的  $X$  值的变化顺序,正好和表征稳定性的 Irving-Williams 序列相同。

尽管 R. G. Pearson 在提出其硬软酸碱 (HSAB) 规则时,明确地把内在的强度因素和硬度-软度因素区分了开来,但是现在

已不太注意把内在强度看作是独立于硬度-软度之外的一个因素了。这是因为四参数方程(酸和碱各二个因素)可以用二种方法来表示: (1)像 R. G. Pearson 曾经建议的那样, 把方程式看作是用于测定受软度因素 ( $\sigma$ ) 干扰的内在强度的:

$$\log K = S_A S_B + \sigma_A \sigma_B \quad \left( \begin{array}{l} \text{硬类: } \sigma_+ \\ \text{软类: } \sigma_- \end{array} \right) \quad (5-11)$$

这样, 上述 Misono 方程式就和 R. G. Pearson 原来建议的完全一样<sup>[40]</sup>。(2)像 R. S. Drago 等人所作过的那样<sup>[42]</sup>, 把硬度和软度与强度一起包括在每个因素之中, 这样, 参数就可以用来测量硬物种的强度或者软物种的强度了 (EC 方程)。HSAB 规则通常是以第一种方法为依据的, 当在 HSAB 规则中引入静电和共价键概念以说明软、硬度时, 自然就会把它和由第二种方法得到的 E-C 体系相关联<sup>[41]</sup>, 70 年代初期曾对这个问题作过广泛探讨。R. S. Drago<sup>[42]</sup>和 R. G. Pearson<sup>[43]</sup>二人讨论了沿 E-C 体系对 HSAB 规律进行定量化的可能性, 但所得结论截然不同。R. S. Drago 等人甚至宣称, HSAB 模型是站不住脚的, 认为利用第一种方法常常会导致完全忽略酸-碱强度的概念<sup>[40]</sup>。后来有人在对 HSAB 规则和 EC-方程分析之后得出结论, HSAB 可以很好地用于金属离子的配位作用, 但并不适用于 Drago-Wayland 的酸-碱对<sup>[40]</sup>。这可能是因为 E-C 参数处理的只是二个物种同时相互作用的问题, 而 HSAB 规则则适用于如下式所示的交换式竞争反应:



表 5-16 均相催化按硬、软分类

均相催化	{	“硬”-催化	{	H <sup>+</sup> (OH <sup>-</sup> )——酸-碱催化;
		金属离子		亲电子作用(电子阱);
“软”-催化	{		产生亲核攻击中心;	
		形成自由基(链反应)		
{	{	过渡金属配合物, 包括 $\pi$ -配合物, 原子簇, 金属有机化合物;		
		过渡金属离子, 包括和小分子诸如 O <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> 形成的分子配合物		

综上所述,可见在有关配位催化剂的金属离子和配体的酸、碱度方面已经做了大量工作,尽管目前在它的定量化方面,和前一章酸-碱催化剂的相比,还不能称已经解决,有待进一步发展。然而,这里已确定的一些规则,对深入探讨催化作用的本质已具有重要的指导意义。所以 R. Ugo 把配位催化剂的软、硬度作为均相催化分类的依据,并不是没有道理的(表 5-16)<sup>[46]</sup>。

### 3. 配体的作用

配位催化剂中的配体虽然不直接参与反应(按照配位催化机理,反应物以配体形式参与反应),但对金属-碳键和金属-烯烃(或CO)键起很大作用,可以直接影响催化剂的反应性能。配体对催化剂的影响程度取决于它对电子的供-受能力,可使催化剂的整个电子结构发生变化;某些区域内的电子密度提高,而另一些区域内的电子密度减小,归根结底,使原来的化学键发生某种程度的变化。例如,在最简单的静电结构  $M^{1+}-L^{-2}$  中,由于中心金属离子带有正电荷,其周围的配体将或多或少受到极化作用,当 L(1) 为 L(2) 取代时,如果 L(2) 的供电子性比 L(1) 的大,那么,中心金属上的正电荷将会有所减弱,这样,就会降低中心金属和其他配体之间的结合力,可见改变一个配体,就能波及整个配合物的键合性质。又如,具有适当对称性的配体(例如烯烃、CO 中的  $\pi^*$  反键轨道,膦中的  $d$  轨道等),通过  $\sigma$  轨道体系对  $\pi$  轨道电子施加影响,这时,配体就会起吸引其他配体中  $\pi$  键合电子的受体作用,而金属的  $d_{\pi}$  轨道则起着传递电子的导体作用。这可以从 CO 和膦配体同时和金属配位时的作用图(图 5-13)看出。

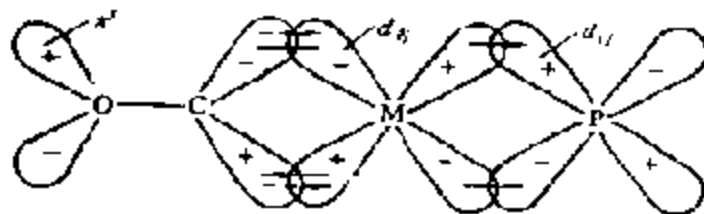


图 5-13 由金属和 CO 及膦同时配位时形成的逆配价  $\pi$  键 ( $\sigma$ -轨道未绘出)

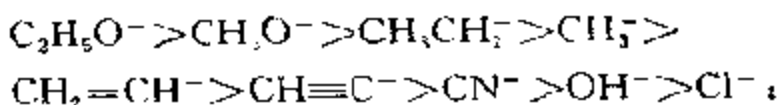
如图所示,当金属和 CO 及磷同时配位时,由于磷的存在,可以使 CO 的  $\pi$  键合明显减弱. 要分别确定  $\sigma$  和  $\pi$  键合的影响并非易事,当然通过振动光谱、X 射线衍射以及其他手段来测定配合物的稳定性能适当反映出配体的影响. 在催化反应中,一方面由于活性种极不稳定,至今尚无法直接测定配体对催化作用的影响,另一方面还由于催化过程是复杂反应的结果,要在电子结构和活性之间建立起简单的关系相当困难,因此,目前还只能从不同角度来探讨配体对配位催化反应的影响,通过广泛地汇集得到的信息,才有可能为选择高效的配位催化剂提供确切的理论依据.

### (1) “反式影响”和“反式效应”

反式影响和反式效应都是指配合物中配体对处于反式位置上的配体所能施加的影响而言的. 反式影响为 L. M. Venanzi 等人所定义<sup>[47]</sup>,是一个热力学概念,用来量度配合物配体对反式位置上配体键合的减弱程度. 反式效应则为动力学现象,描述配体对反式配体交换速率所产生的影响<sup>[48]</sup>,在反式效应中,键的减弱是明显的,但由于后者对配体作用的过渡态有附加的影响,因此二者往往并不总是平行的.

反式影响可用振动光谱、X 射线晶构学以及别的几种方法测知<sup>[49]</sup>. 大量实验证明,配体的反式影响确实比顺式的大,所以,这里仅讨论前者.

这方面已被广泛研究过的化合物有反式的  $\text{Pt(II)XCIL}_2$ ; 这里 L 为叔磷, X 为各种不同的配体. 在改变不同配体的情况下,通过测量 Pt—Cl 的伸缩振动频率即可看出反式配体对 Pt—Cl 键强的影响,一些代表性数据列于表 5-17 中. 由所列二组数据可见,在强反式影响作用下 Pt—Cl 键的伸长、键强的减弱以及因此 Pt—Cl 伸缩振动能的降低三者完全一致. 这里要说明的只是这种影响都是通过  $\sigma$  键施加的. 有关配体因  $\sigma$  供给强度减弱而使反式影响降低的顺序如下<sup>[50]</sup>:



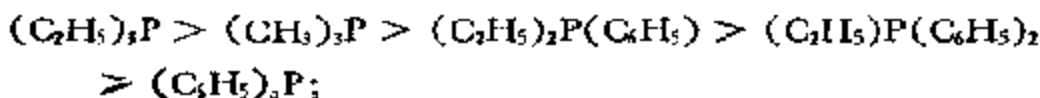
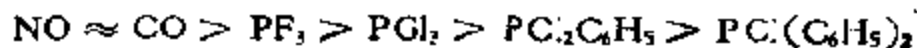


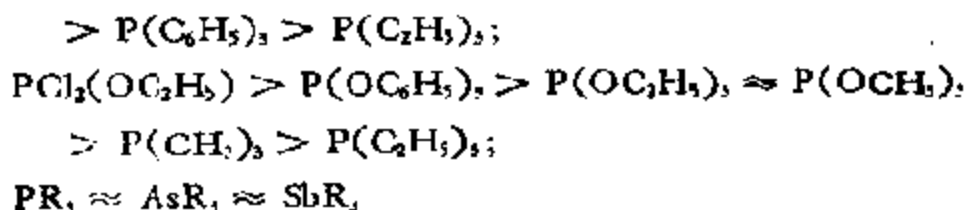
表 5-17 在反式  $\text{Pt-XCl}_2$  配合物中 X 对 Pt-Cl 伸缩振动频率的影响,以及键伸长的关系 (L: 磷)<sup>[49]</sup>

X	$\nu_{\text{Pt-Cl}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Pt-Cl ( $\text{\AA}$ )
$\text{Me}_3\text{Si}$	238	—
II	269	2.42
$\text{ClI}_2$	274	—
$\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	294	2.37
$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	298	—
$\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2$	316	—
$\text{NH}_3$ , [来日顺式 $\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2$ ]	321	2.33
吡啶	336	—
Cl	340	2.30
CO	344	2.28

根据硬、软酸、碱的性质,软碱能将它们的价电子部分给予金属,降低金属的正电荷,成为较软的 Lewis 酸,硬碱能保留自己的价电子,使金属保持高的正电荷性,成为较硬的 Lewis 酸,上述系列反映“反式影响”主要的结果是造成强的共价键合<sup>[51]</sup>。

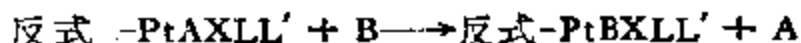
$\pi$  键合配体对中心金属和其他配体之间  $\pi$  键的影响,如图 5-13 所示,也同红外光谱的伸缩振动频率有关,例如  $\nu_{\text{CO}}$  取决于金属上  $d\pi$  键向 CO 反键轨道供电子的程度,如果在配合物中另有  $\pi$  受体型配体存在,从  $\pi^*(\text{CO})$  吸引电子,则  $\nu_{\text{CO}}$  就将增大. 氧化氮作为配体也有这样的关系,它们一般称为诊断配体,可以用来测定供电子的能力. 对  $\text{ML}(\text{CO})\text{X}_n$  或  $\text{ML}(\text{NO})\text{X}_n$  型配合物,保持 M 和  $\text{X}_n$  不变,变动 L, 按照  $\pi$  受体强弱,可以得到如下的配体顺序<sup>[51]</sup>:



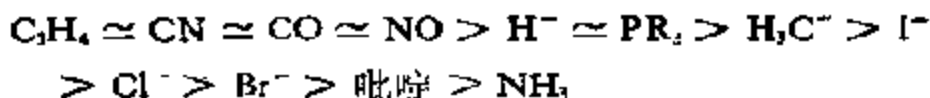


卤离子对  $\nu_{\text{CO}}$  的影响不太明显,因为它们既不是  $\pi$  受体,又不是  $\pi$  供体。然而改变卤素配体 ( $\text{Cl}^- \rightarrow \text{Br}^-$ ) 对催化过程仍然是有影响的,不过是通过  $\sigma$  电子体系影响反应而已<sup>[52]</sup>。

动力学上的反式效应同样已经广泛研究<sup>[48]</sup>。对一般的反式  $\text{MAX}(\text{Ln})$  配合物,就 X 配体对配体 A 的交换速度进行了较多工作。多数工作是在正方平面  $\text{Pt}(\text{II})$  配合物上进行的:



这类交换反应实际上是一置换反应,配合物并不发生空间变化。X 配体反式效应的降低顺序为<sup>[53]</sup>:



如图 5-14 所示,当配体 B 靠近配合物时,在 X 是强的  $\pi$  受体(如  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{CO}$ ) 的情况下,由于形成  $\pi$ -Pt-烯烃,  $d_{\pi}$  轨道中  $d_{xz}$  电子密度降低,这就有利于配体 B 的电子和该金属的作用(这一情况只有对烯烃成反式时才有可能),当 A 脱离配合物时, B 即占有它的位置,于是同  $d_{x^2-y^2}$  形成  $\sigma$  键,配合物的空间结构保持不变。

反式效应系列在使已知合成方法合理化以及设计新的合成方法方面证明是十分有用的。例如,在考虑合成顺式和反式  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$  时,合成顺式异构体可将  $[\text{PtCl}_4]^{2-}$  离子用氨处理来

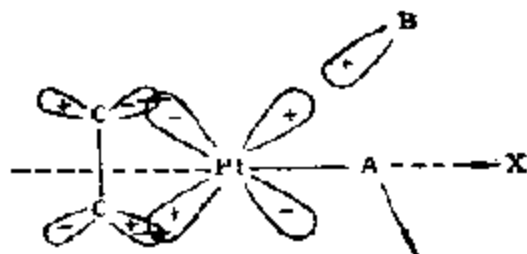
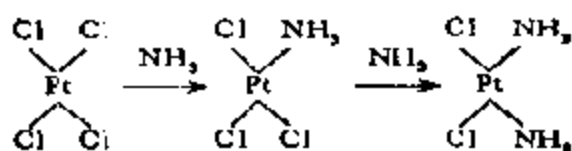


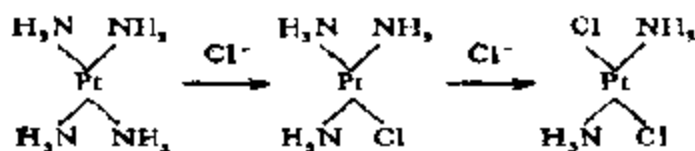
图 5-14 反式  $\text{Pt}-(\text{烯烃}) \text{ALL}'$  用 B 取代 A 的反应,图中表示分子的 XZ 平面(正方平面结构)



实现:



这是因为  $\text{Cl}^-$  较  $\text{NH}_3$  具有更大的反式效应, 在  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]^-$  中取代  $\text{NH}_3$  时不容易在  $\text{NH}_3$  的反式位置上发生, 而只能像上式那样生成顺式异构体, 而反式异构体的合成, 则须从  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  出发, 用  $\text{Cl}^-$  处理。这里, 由于  $\text{Cl}^-$  在反式方向上有明显影响, 使第二个  $\text{Cl}^-$  易于进入第一个  $\text{Cl}^-$  的反式位置上, 从而生成反式  $-\text{[Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$

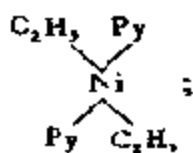


反式影响和反式效应能解释稳定过渡金属配合物在空间化学上存在的一些疑难问题<sup>[51]</sup>, 例如, 双烷基配合物趋向于形成顺式结构; 高反式影响不利于别的强供给性配体在反式位置上的配位; 离子配体(例如  $\text{Cl}^-$ ) 易于和强共价配体形成反式结构; 两个氢化物配体或  $\text{H}^-$  和  $\text{PR}_3$ , 在正方平面配合物中一般不互成反式; 在八面体配合物中, 反式效应与反式影响相互平行, 而强的  $\pi$ -受体( $\text{CO}$ ), 一般没有强的反式效应等等。

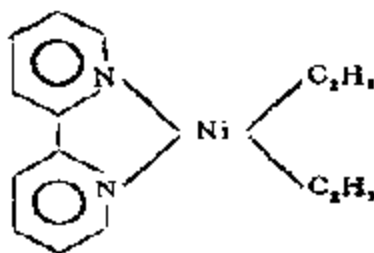
## (2) 螯合效应<sup>[56]</sup>

螯合效应涉及因形成螯合环而使配合物稳定性明显提高的问题。下面是几个最明显不过的例子:

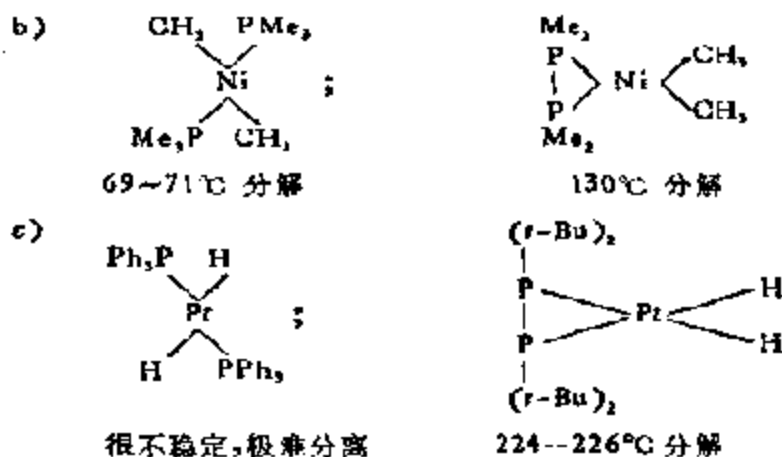
a)



室温不稳定



80°C 稳定



为了说明螯合效应的本质，可以研究一下下列两个反应的平衡常数：

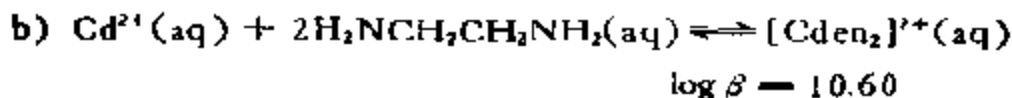
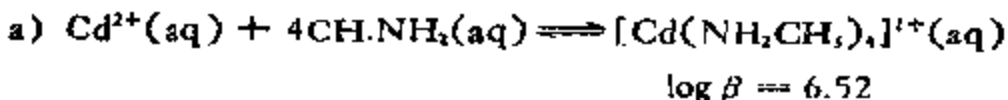


可见，有三个螯合环的  $[\text{Ni(en)}_3]^{2+}$  要比不含环的  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  稳定性高  $10^{10}$  倍。尽管这一效应并不总是明显的，但却是一个带有普遍意义的特性。

$$\text{由} \quad \Delta F^\circ = -RT \ln \beta \quad (5-12)$$

$$\text{和} \quad \Delta F^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

得知， $\Delta F^\circ$  愈负， $\beta$  值就愈大。要达到这个目的务使  $\Delta H^\circ$  愈负，或者  $\Delta S^\circ$  愈正。反应：

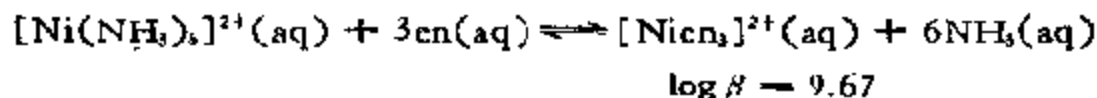


中有关的热力学数据为：

反应	$\log \beta$	$\Delta H^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta S^\circ$ (J/molK)	$-T\Delta S^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta F^\circ$ (kJ/mol)
a	6.52	-57.3	-67.3	20.1	-37.2
b	10.60	-56.5	14.1	-4.2	-60.7

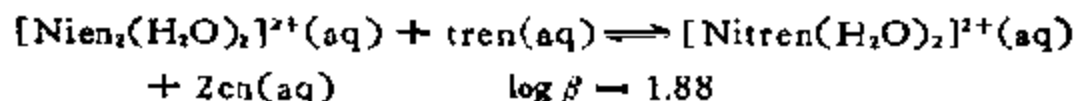
可见，热函的差可说是在误差之内的，而螯合效应主要应归因于熵的变化。

在上述第一个例子中,尽管热函对螯合效应稍有贡献,但主要还是来自熵变。这可以由两个方程式相减看出:



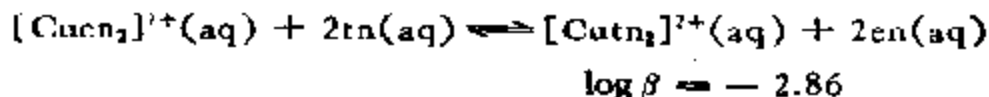
这里热函变化只有  $-12.1\text{kJ/mol}$ , 而  $T\Delta S^\circ = -55.1\text{kJ/mol}$ , 热函变化和由  $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$  增加的稳定化能所希望的十分接近, 根据光谱数据估计, 后者约为  $-11.5\text{kJ/mol}$ 。

反应:



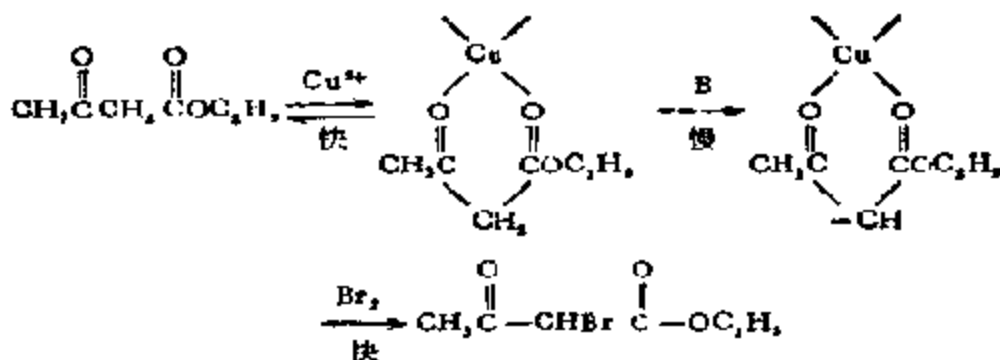
尽管热函项很不适宜, 但仍可作为最后一个可以说明螯合效应的例子。这里,  $\Delta H^\circ = +13.0$ ,  $-T\Delta S^\circ = -23.7$ ;  $\Delta F^\circ = -10.7$  (单位均为  $\text{kJ/mol}$ )。热函变化之所以为正值, 可归因于二个原因: 一是由于在 Nitren 中有三个螯合稠环, 因而有较大的空间张力; 二是由于当 N 是季氮而不是伯氮时, M—N 键内在地较弱。然而, 由于螯合环的数目较多 (3 对 2), 只能有部分的熵效应为不适宜的热函变化所抵销, 所以稳定性依然较大。

在上述三种情况中, 使熵有较大增加的原因可能是由结合分子——配体本身或水分子的净增数引起的。譬如, 尽管六个  $\text{NH}_3$  分子取代六个  $\text{H}_2\text{O}$  时, 有关分子的数目完全没有改变, 但以三个 en 分子取代六个  $\text{H}_2\text{O}$  时情况就不同了。这个问题还可通过另一个更为清楚的观点来解释: 想象螯合剂的一端已和金属离子相结合, 这样另一端就不能离远, 而它和金属离子结合的几率, 又要比有机会在更大溶液体积内出入的其他分子的大。这种观点可以用来解释为什么螯合环太大 (七员或更大) 反而会降低螯合效应。譬如, 铜的  $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_7\text{NH}_2$  和  $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_7\text{NH}_2(\text{tn})$  的配合物:

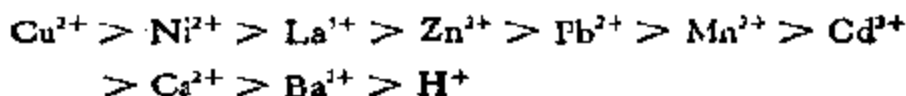


这时很可能螯合剂的另一端和另一金属原子接触形成环更为方便。

以后将看到,在许多由配合物中心金属离子催化的反应中,中间化合物都有可能是不稳定的螯合物。这里,先举出一个由 K. Pederson 发现的以铜离子为催化剂的乙酰乙酸乙酯的溴化反应为例<sup>[55]</sup>:

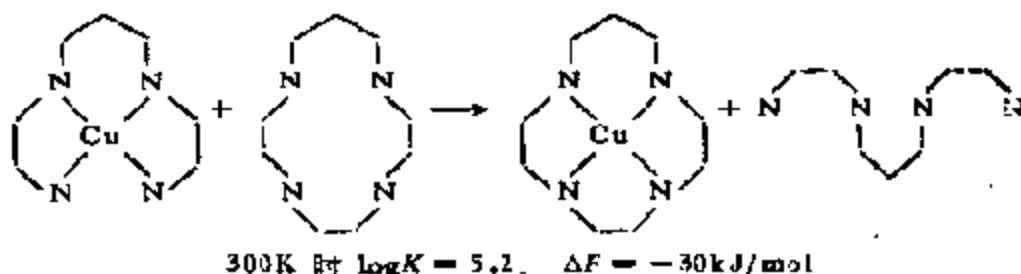


这里 B 为溶液中的任何一种碱,反应物和催化剂形成中间螯合物后即可被迅速溴化。铜离子的效应是十分明显的,0.007mol/L 的  $\text{Cu}^{2+}$  即可使速度提高一倍。大量实验证明,反应速度和中间复合物的浓度,即和螯合物的稳定性有关。在反应速度和各种金属螯合物稳定性之间还发现有很好的平衡关系:



### (3) 大环效应<sup>[56]</sup>

从上述螯合效应得知,由  $n$  齿配体组成的螯合物远比由  $n$  个同类型单齿配体组成的配合物稳定(即配合物的生成自由能  $\Delta F^\circ$  更负),人们发现,由  $n$  齿大环配体形成的配合物又要比由最类似的  $n$  齿链状配体组成的配合物稳定得多。例如:



和螯合效应一样,产生所谓大环效应的原因不是熵就是热

熵，或者两者兼而有之，而到底哪一个因素重要现在还在争论之中。最新的结果指出，熵因素往往有利于大环配体。对上示体系，其值约为  $70\text{J/mol}\cdot\text{k}$ 。热函也常对大环有利，但其影响往往因情况而异，对上示体系  $\Delta H = -10\text{kJ/mol}$ 。一般地说，大环效应常常是在有利的热函变化下，同时由有利的熵变引起的。

大环效应在催化作用中的重要意义可以举出以酞菁铁为催化剂模拟单加氧酶 p-450 的体系为例说明(图 5-15)<sup>[57]</sup>。由图可见，体系的催化活性几乎随  $\text{Fe}^{2+}$  周围的氮原子数增加成直线增加，但都远不及铁酞菁 (PcFe) 体系的活性。说明大环配体对  $\text{Fe}^{2+}$  的活性影响最大。

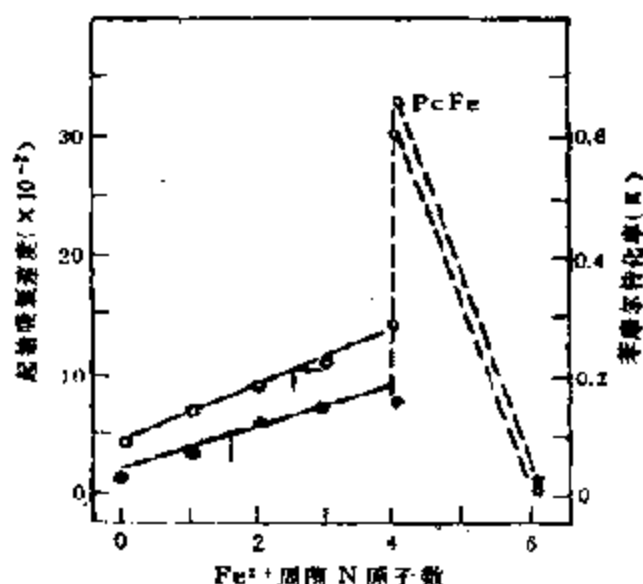
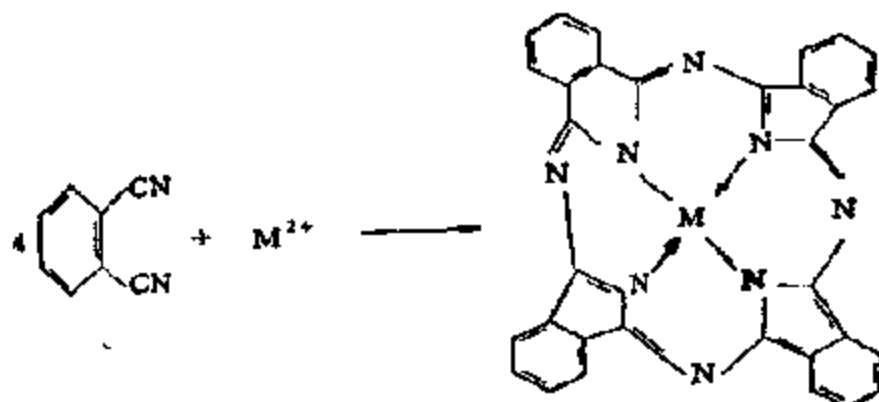


图 5-15  $\text{Fe}^{2+}$  周围氮原子数与其活性的关系。

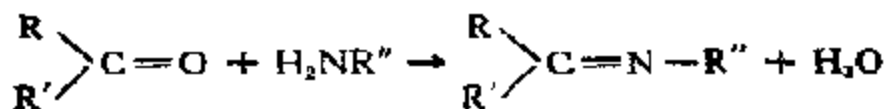
氮原子数 0 相应于体系  $\text{Fe}^{2+}$ ; 1 相应于  $\text{Fe}^{2+}$ : 吡啶=1:1; 2 相应于  $\text{Fe}^{2+}$ :  $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2 = 1:1$ ; 3 相应于  $\text{Fe}^{2+}$ :  $(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH} = 1:1$ ; 4 相应于  $\text{Fe}^{2+}$ : 吡啶=1:4, 和 硝化 PcFe; 6 相应于  $\text{Fe}^{2+}$ : 联吡啶=1:3

在大环效应中还有一种独特的情况，称为“模板效应”<sup>[58]</sup>。这时，阳离子大小适度，却好能和几个配体在同一平面内保持成环状，这样就更容易形成大环。利用这一效应可以通过金属离子来控制合成反应，获得最高的收率。由邻苯二甲腈合成酞菁的反应

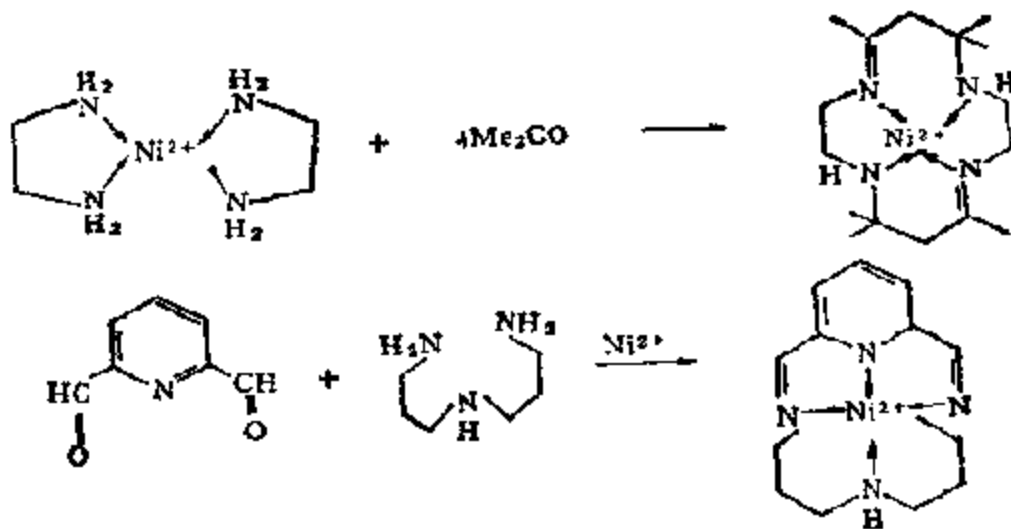
即其一例:



另外,利用 Schiff 碱缩合反应:

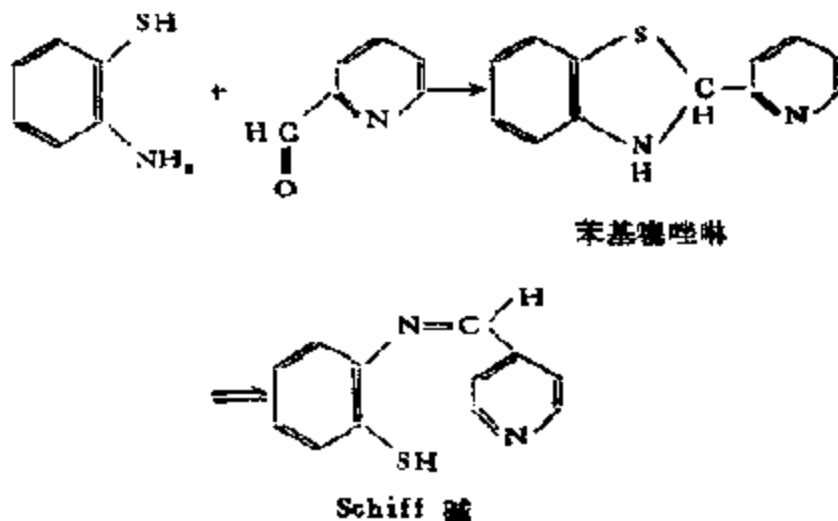


合成各种含氮大环时,如果使用金属离子作为模板,那么,就可避免产物因逆反应而水解降解,例如:



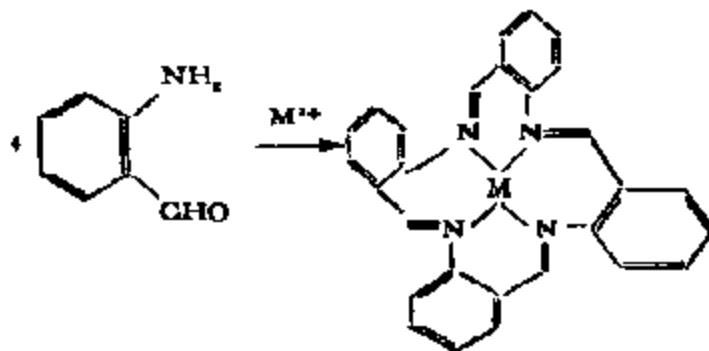
别的例子还有<sup>[59]</sup>:

a) 邻-氨基噻吩和吡啶-羧醛在无金属离子缩合时将生成苯基噻唑啉:

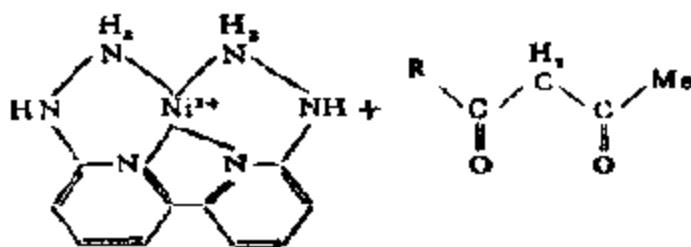


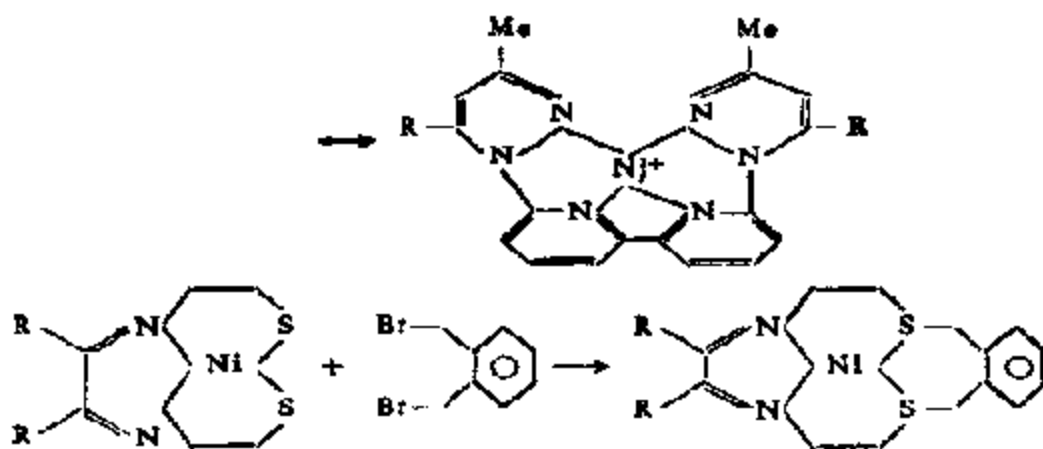
在有金属离子时,和苯基噻唑啉处于平衡的任何微量的 Schiff 碱都将转化成金属配合物.

b) 邻氨基苯甲醛在  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  的乙酸溶液中自缩聚时可以得到一种大环化合物<sup>[60]</sup>,当有金属离子时,也能生成一种配合物,例如:



c) 一些螯合物的反应,例如:





现在相信,生物界中许多较比复杂的化合物,诸如,金属卟啉、可啉类化合物都可能是通过这类反应合成出来的。

“模板效应”涉及几个反应分子同时在具有若干个“空”位的同一个金属中心上配位的过程。在催化研究中,这种现象是由 W. Reppe 在研究由乙炔齐聚合成环辛四烯时首先观察到的。反应体系为均相,镍(II)催化剂;反应温度 80—95℃,压力: 20—30 个大气压。后来,根据 G N Schrauzer 等人的研究<sup>[40]</sup>,认为只有四

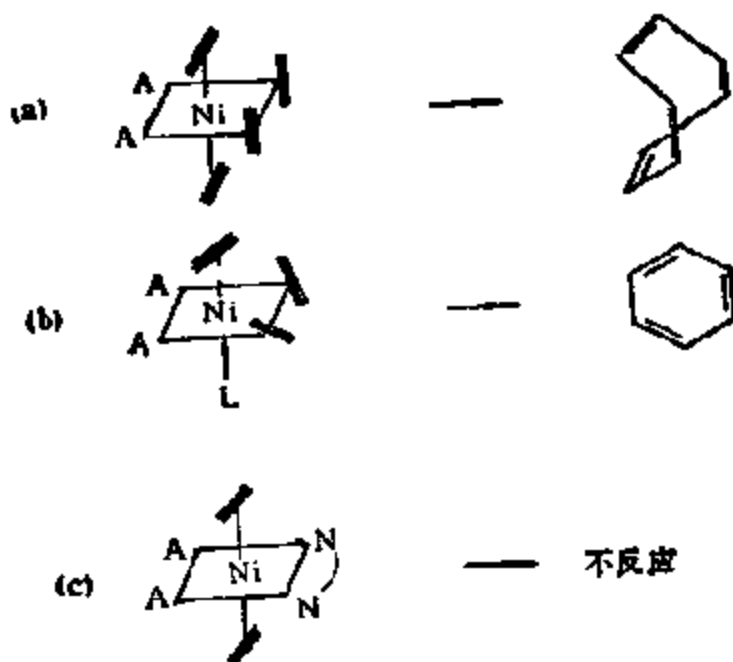


图 5-16 乙炔三种环化机理

A:  $\text{CN}^-$  或  $(\text{acac})^-$  L:  $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  N—N: 邻菲咯啉



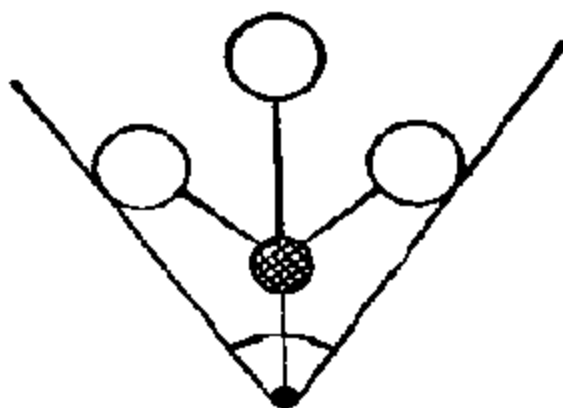


图 5-17 Ni-PR<sub>3</sub> 圆锥体排列模型

●——Ni   ●——P   ○——R

个乙炔分子同时在 Ni<sup>2+</sup> 上配位才能生成环辛四烯(图 5-16a), 如果其中一个“空”位预先被膦配体所占有, 那么, 就只能生成苯(图 5-16b), 如果添加邻菲咯啉, 反应就被完全抑制(图 5-16c)。

#### (4) 配体的空间效应

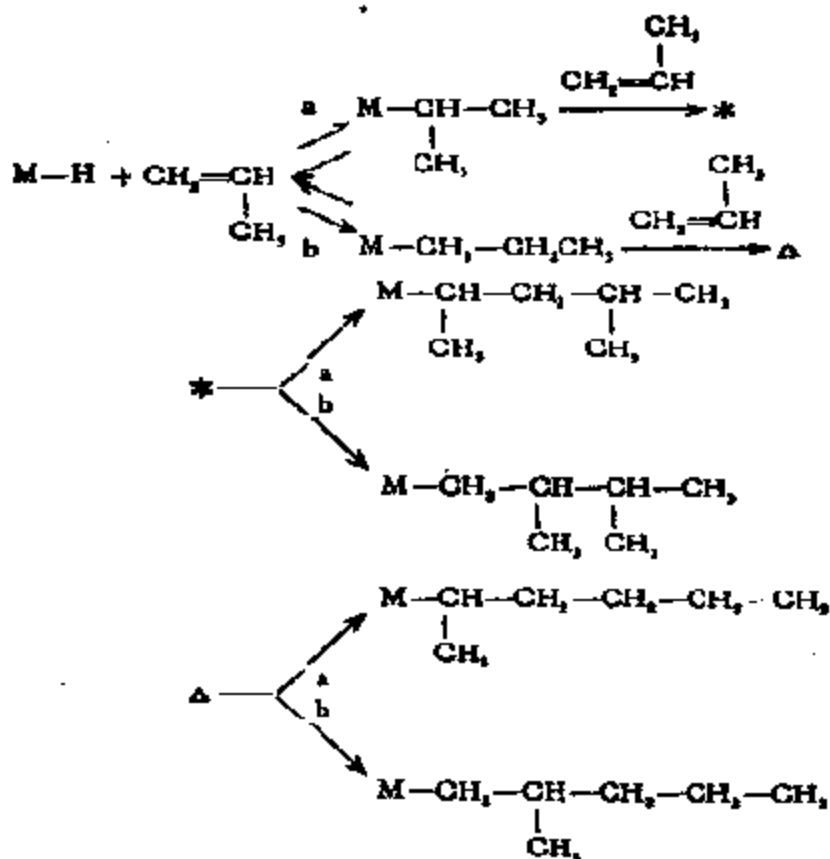
配体的空间效应, 例如在叔膦配体的情况下, 由于这类配体占有的体积很不一样(例如 P(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 和 P(*s*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> 相比), 显得特别重要。当膦配体的位阻因素可贵比较时, 含一个或几个膦配体的过渡金属配合物, 其主要性质和膦本身的电子结构有着密切的关系。例如, 当小分子在 Rh(I) 和 Ir(I) 配合物上进行氧化加成时, 如果其对位为叔芳膦, 那么, 反应速度将随膦的碱性增加而提高<sup>[62]</sup>。C. A. Tolman<sup>[63]</sup> 据此, 对 MPR<sub>3</sub> 提出了圆锥体排列模型, 如图 5-17 所示, 金属处于圆锥体的顶端, PR<sub>3</sub> 围绕金属以 M—P 为轴自由旋转, 圆锥角作为配体位阻因素的量度。圆锥角的绝对值虽不可能严格求得, 但作为相对比较还是有意义的。一些膦的圆锥角示于表 5-18 中。

空间效应大的配体在催化反应中往往可以形成一个刚性框架, 使底物按一定的方向进行配位, 从而达到有选择地生成产物的目的。例如丙烯二聚反应, 按照丙烯在过渡金属 M 上不同的定向

表 5-18 不同 PR<sub>3</sub> 的圆锥角

PR <sub>3</sub>	最小圆锥角	PR <sub>3</sub>	最小圆锥角
PH <sub>3</sub>	87±2	P(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (Ph <sub>3</sub> )	116
PH <sub>3</sub>	104±2	P(CF <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	137±2
P(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	118±4	P( <i>i</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub>	160±10
PCL <sub>3</sub>	125±2	P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	145±2
P(O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	128°	P(C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>3</sub>	179±10
PBr <sub>3</sub>	131±2	P( <i>i</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub>	182±2
P(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	132±4	P(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	184±2
P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	130±4	P(邻-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	194±6

配位,可能有四条反应路线,如下所示:



按 bb 路线进行 β-H 消去, 得到 2-甲基戊烯-1 (2MP-1), 它可能转化为 2-甲基戊烯-2 (2MP-2), 由 ab 路线可得 2, 3-二甲基

丁烯的二个异构体 (2,3 DMB) 等,归纳起来,可共得:

- aa 路线  $4MP2(4MP-1) \rightarrow 2MP2$ ;
- ab 路线 2,3DMB;
- ba 路线 线性己烯;
- bb 路线  $2MP1 \rightarrow 2MP2$ .

上述反应路线除取决于电子影响外,配体的空间效应起着很大的作用。G. Wilke 等人<sup>[64]</sup>采用  $\alpha$ -烯丙基镍为基础的催化体系进行了研究,结果表明,大体积膦配体  $C_6H_5P(i-C_4H_9)_2$  或  $P(i-C_4H_9)_3$ ,能迫使反应按 ab 路线进行,生成收率大于 70% 的 2,3-二甲基丁烯-1,使用  $(i-C_4H_9)_2P(i-C_4H_9)$  作配体,选择性可达 96%。为了解释这一现象,他们假定,单体先按 a 路线插入 Ni-H 键中(电子效应),这时,新生成的异丙基和占有空间的膦配体一起形成了特定的框架,使第二个丙烯分子只能按 b 路线进入反应。

又如,在由乙酰丙酮钯(II)和烷基铝及膦组成的催化体系中研究丙烯二聚反应时,得知空间构型不同的膦可以产生不同产物<sup>[65]</sup>。以  $(n-C_4H_9)_3P$  作为配体,生成线性己烯的选择性可高达 90% 以上,显然,这是沿 ba 路线反应的。表 5-19 列出了不同膦配体在 Pd/Al 催化体系中对丙烯二聚反应的影响。比较一下由三丁基和三苯基膦所得结果,显示出膦的位阻影响并不太特出。这是因为尽管这两个膦的体积可资比较,而供电子的能力却相当不

表 5-19 不同膦配体在 Pd/Al 催化体系中对丙烯二聚产物分布的影响

膦配体	转化率%	选择性 (%)		
		线性己烯	甲基戊烯	二甲基丁烯
$(n-C_4H_9)_3P$	4	95.1	4.9	—
$(C_6H_5)_3P$	4	81.8	18.2	—
$(C_6H_5O)_3P$	12	23.6	68.2	8.2

注:  $[Pd(acac)_2] = 2 \times 10^{-3} mol/L$ ;  $[C_4H_9AlCl_2] = 22 \times 10^{-4} mol/L$ ;  $[P]/[Pd] = 2$ ;  $[丙烯] = 1.3 mol/L$ ;  $T = 20^\circ C$ ,  $t = 3$  小时

同,结果使反应速度和产物分布就十分类似了。

近来，由配体形成的框架已被用来合成光学活性物质。最为大家注意的是由 W. S. Knowles 等人合成的一种称为 L-Dopa 的药物<sup>[66]</sup>。作者成功地先将  $\alpha, \beta$  不饱和  $\alpha$ -酰氨基酸，通过不对称加氢制成 L-Dopa 的前身 L 型加氢产物：

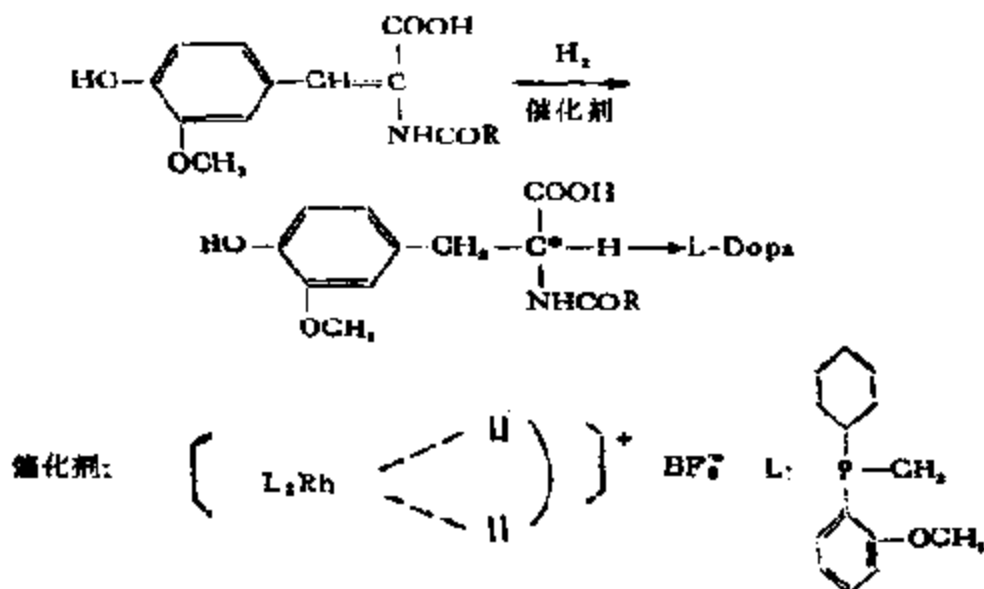


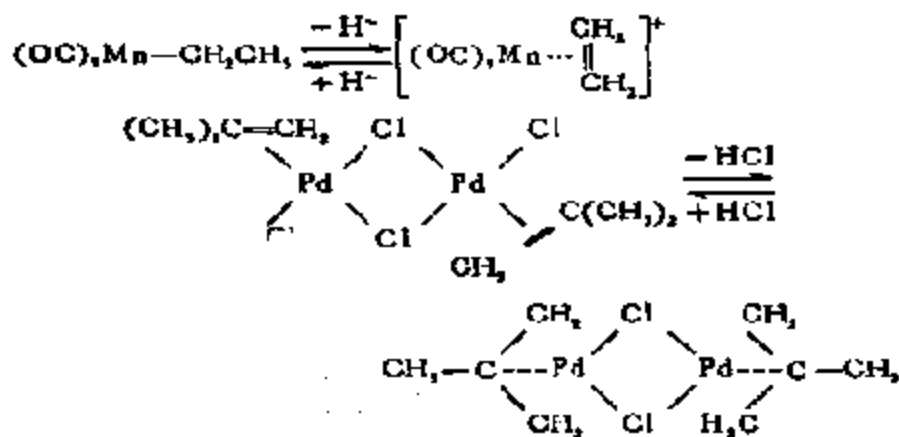
表 5-20 配体的电子性质及其配合物

		$\sigma$ 供给性	
		大	小
相对电负性 $\chi$	小	H <sup>-</sup> ( $\sigma$ -烷基) <sup>-</sup> (烯丙基) <sup>-</sup> (主族元素和一般原子价配合物; 过渡元素和 $\pi$ 接受性配体组成的配合物)	NR <sub>2</sub> <sup>-</sup> , OR <sup>-</sup> , NR <sub>2</sub> , OR <sub>2</sub> (高原子价配合物)
	大	R <sub>3</sub> P, R <sub>3</sub> As (低原子价配合物及第二、三周期过渡金属配合物)	O <sup>2-</sup> , F <sup>-</sup> (高原子价配合物) Cl <sup>-</sup> Br <sup>-</sup> SnCl <sub>4</sub> (高原子价配合物 (第一周期过渡金属)) (低原子价配合物 (第一周期过渡金属)) C=C (烯烃, 双烯烃等) 乙炔 CF <sub>2</sub> =CF <sub>2</sub> , CH <sub>2</sub> =CHCN C(CN) <sub>2</sub> =C(CN) <sub>2</sub>
		(一般原子价配合物)	
		biPy O-phen (一般及低价配合物) CN <sup>-</sup> NO CO $\pi$ -环状化合物	

催化剂是由一个双烯配体(例如,1,5-己二烯)和二个手征性膦配体(L)与Rh(I)组成的配合物,作者能够指明,在远离手征膦配体的空间框架处,酰胺基(氢)和甲氧基(氧)间的氢键起着立体选择配位和底物加氢的作用,产物的光学纯度可高达30—90%。

配体对配合物催化剂活性的重要影响已如前述。概括地说,它们主要是通过电子性质和几何因素起作用的,如果把配体的电子性质按 $\sigma$ 供给性和 $\pi$ 接受性来分类,那么,就可以得到如表5-20所示的排列。

这里,第一周期过渡金属的低原子价配合物以及第二、三周期过渡金属配合物和有机化合物形成 $\pi$ 还是 $\sigma$ 键合,可以由有机化合物的反应来控制。例如:



#### 4. 金属离子的氧化还原特性

以  $\text{M}^{z+} + e \rightleftharpoons \text{M}^{(z-1)+}$  型式表示的氧化-还原反应(或电子转移反应)是屡见不鲜的。例如,有机化合物的液相空气氧化就是以此为依据的反应。从金属离子的氧化-还原电位来看,不同氧化态的配合物的稳定性是不同的,所以,无论以低原子价,还是以高原子价配合物为催化剂都各有其特殊意义;当然,这只有在电子转移过程严格满足可逆平衡的要求,才有可能在反应性(催化活性)和氧化还原电位之间得到一定的相关性。例如,如表5-21所示,当环己烷和2,5-二甲基环己烷氧化时,在金属离子的氧化-还原

表 5-21 金属离子的氧化-还原电位和烃类相对氧化速度的关系

金属离子	氧化(还原)电位 (V)	环己烷	2,5-二甲基环己烷
$\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{2+}$	-1.82	1.00	1.00
$\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$	-1.51	0.47	0.91
$\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$	-1.61	—	0.57
$\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	-0.77	0.02	0.37
$\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^{+}$	-0.16	0.35	—
Cd	—	—	0.11

电位和催化活性之间有着很好的对应关系<sup>[67]</sup>。

在我们的一系列有关金属离子在液相氧化中的催化作用的研究中，也发现乙苯氧化反应产物中乙苯过氧化氢浓度与金属离子的氧化还原电位有关(见图 5-18)，证明金属离子对过氧化物的分解能力取决于金属离子的氧化-还原电位<sup>[68]</sup>。

电子转移反应的速度受氧化-还原电位的影响是有直接意义的。例如，比较一下反应：

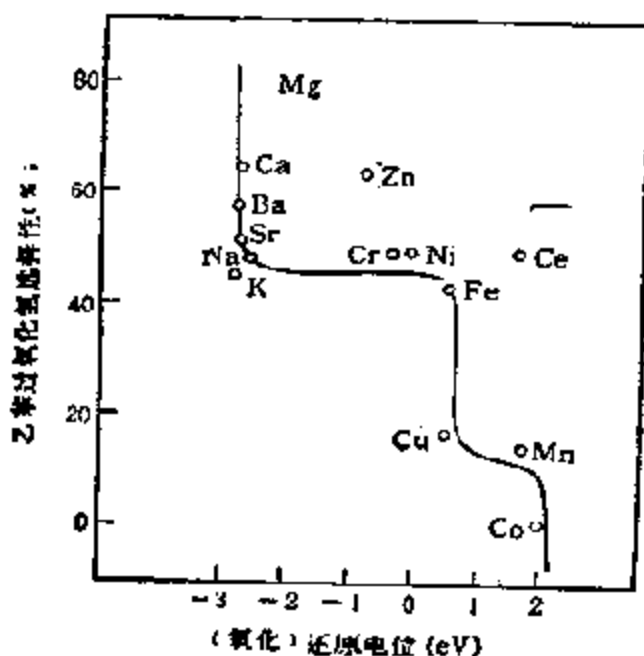
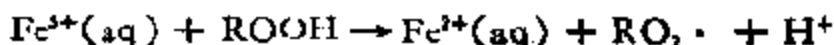
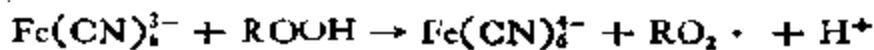
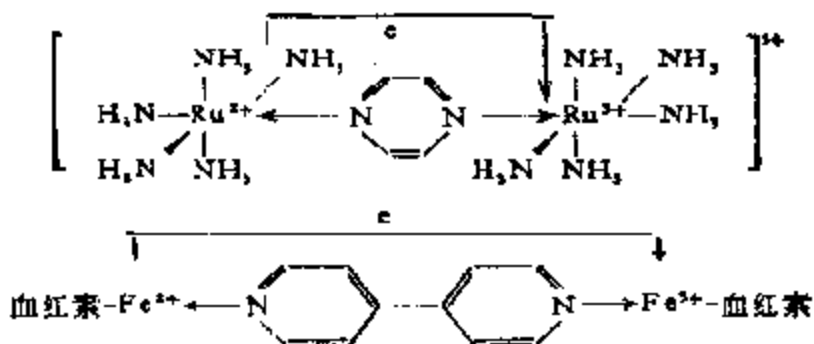


图 5-18 乙苯过氧化氢选择性和金属离子(氧化)-还原电位的关系



这两个反应的速度是不同的，其原因显然是由于第一个反应中的催化剂是配合物的关系（当然，从广义上说， $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$ 也是配合物）。因为在  $\text{FeXY}\cdots$  中， $\text{X}, \text{Y}, \cdots$ ，肯定会对体系中的电子传递过程产生一定影响。这种作用是多种多样的，其中较为重要的一种配体效应是通过配体的桥连，影响金属离子和底物之间的电子转移效果。这种效果，例如，如下式所示，就在分子间的反应中，反应速度因共轭有机基团的桥连而有所提高已得到了确认。这里，电子在混合氧化态的钌配合物之间的传递频率可达  $10^9$ /秒，而在  $\text{Fe}^{\text{III}}$  和  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -血红蛋白之间则可达  $6 \times 10^9$ /秒。这个事实可以充分说明配合物在电子迁移型催化反应中的作用何等重要！



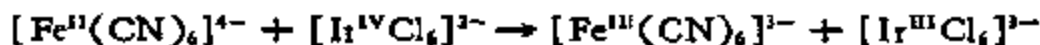
涉及配合物电子传递的过程可分成两类<sup>[69]</sup>：一类是在电子转移时不发生任何化学变化，而另一类则有化学变化发生。前者称为电子交换过程，只能间接，例如用标记同位素或 nmr 跟踪；后一种才是通常的氧化-还原反应，可以用许多标准的物理和化学方法进行研究。

对电子传递过程，目前已有两个很好确定了的、为大家所公认的机理。第一个叫做外层机理，反应时每个配合物都保持自己原有的配位壳层，同时，电子必须通过二个配合物；当然，这是一种纯粹表面上的解释，因为，这里并没有解决在金属原子间传递的电子是否相同的问题。第二种机理叫做内层机理，这时，两个配合物组成一个中间化合物，其中至少有一个配体是共享的，即同时属于两

个配位壳层。

### (1) 外层反应

外层机理对于那些在二个反应物种之间发生配体交换比发生电子交换还慢的过程来说,肯定是正确的。反应



即为一例。这里,两个反应物被认为是惰性的(在 0.1 mol/L 的溶液中水合时的  $t_{1/2} > 1\text{ms}$ ), 但 25°C 时氧化还原反应速度常数却为  $\sim 10^7 \text{L/mol} \cdot \text{s}$ 。

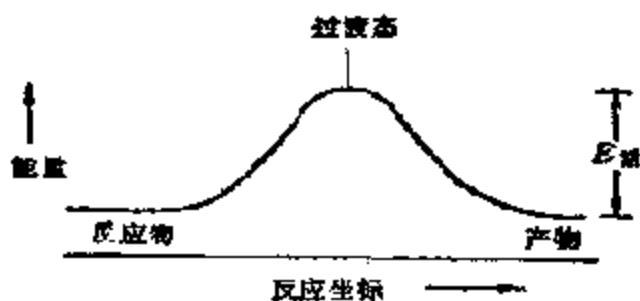


图 5-19 反应物和产物等同时电子交换反应的能量和反应坐标的关系

对电子交换反应来说,能量对反应坐标成如图 5-19 所示的对称型。活化能  $E_{\ddagger}$  由三部分组成: 静电能(同电荷物种之间的排斥能),使两个反应物种的配位壳层发生扭变所需的能量以及改变每个物种溶剂结构所需的能量。其中尽管用于扭变的能量不能立刻滴清,但它是起决定作用的。

电子交换的过渡态要求其中每个物种有同一大小。这是因为在电子跃迁之前,由没有调整键长的物种组成过渡态时需用较大的能量。这可以根据 Franck-Condon 原理加以说明。该原理认为,电子本身的运动(叫作垂直过程)远远快于原子的热振动,当金属离子和配体之间的键长随氧化态而改变时,需要有一定的活化能 ( $\Delta E$ ),才能使电子发生转移,例如,对水合  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  之间的反应,这一能量约为  $45.2\text{kJ}^{(70)}$ 。图 5-20 给出了当电子从键长为  $\text{M}^{2+}-\text{L}$  的能量曲线上通过垂直过程转移到  $\text{M}^{3+}-\text{L}$  曲线上去的能量。可以看出,如果在形成中间复合物时,配合物  $\text{M}^{\text{II}}-\text{L}$  应尽



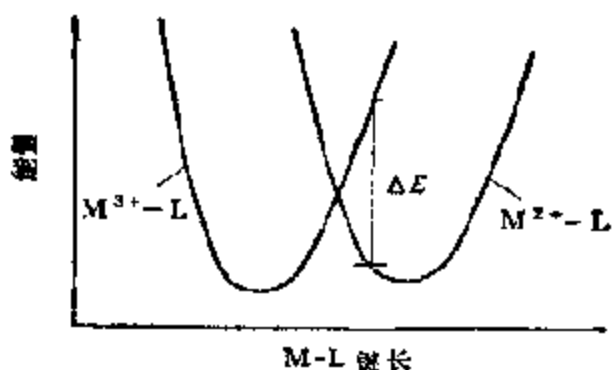


图 5-20 说明 M-L 键长不同的  $M^{2+}-L$  和  $M^{3+}-L$  之间进行电子转移时的能量

可能地缩短,而配合物  $M^{III}-L$  则应尽可能地伸长各自的键长,那么,当 M-L 键长相等时,就不再需要能量即可使电子发生转移。看来,金属簇 ( $[M_nL_n]^{+n}$ ) 之间的电子传递过程即属于这种低能量传递过程。所以有人认为金属簇应是电子传递催化作用中最好的催化剂<sup>[7]</sup>。一般地说,两个反应物种的大小相差越大,活化能也就越大。

表 5-22 列出了相信按外层机理进行的电子交换反应,尽管其中有关  $Co^{II}-Co^{III}$  的反应并不完全正确,因为这里反应物之一(组分  $Co^{II}$ ) 可以迅速参与配体的取代反应。由表可见,速度常数的范围很宽,可从  $10^{-7}$  延伸到几乎接近扩散控制的极限值( $\sim 10^9$ )。对这样宽的速度变化有可能用上述活化能中的第二种贡献作定性的解释。

在表 5-22 的前七种情况中,对二种反应物种中的金属和配体之间的相互作用来说,可以近似地看作仅在非键轨道上有一个电子之差,所以二个参与反应的物种中的金属-配体的键长实际上是相同的,同时,贡献于键伸长和收缩的活化能应该并不大。对  $MnO_4^- - MnO_4^{2-}$  来说,涉及的电子就不限于非键轨道了。在另外电子交换较慢的三个反应中,金属-配体之间的键长明显不同,但是,在每个金属离子的非交换电子之间,也能在电子自旋成对的范围内进行交换,这就有可能通过活化能或者频率因子影响到过程的

表 5-22 一些按外层机理进行的电子交换反应

反应物	速度常数 (L/mol·s)
$[\text{Fe}(\text{biPy})_3]^{2+}, [\text{Fe}(\text{biPy})_3]^{3+}$ $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{2-}, [\text{Mn}(\text{CN})_6]^{4-}$ $[\text{Mo}(\text{CN})_6]^{3-}, [\text{Mo}(\text{CN})_6]^{4-}$ $[\text{W}(\text{CN})_6]^{3-}, [\text{W}(\text{CN})_6]^{4-}$ $[\text{IrCl}_6]^{2-}, [\text{IrCl}_6]^{3-}$ $[\text{Os}(\text{biPy})_3]^{2+}, [\text{Os}(\text{biPy})_3]^{3+}$ $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}, [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	$>10^4 (25^\circ\text{C})$  二级反应, $25^\circ\text{C}, \sim 10^5$
$[\text{MnO}_4]^{2-}, [\text{MnO}_4]^{3-}$	二级反应, $0^\circ\text{C}, \sim 10^3$
$[\text{Coen}_3]^{2+}, [\text{Coen}_3]^{3+}$ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}, [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{2-}, [\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$	二级反应, $25^\circ\text{C}, \sim 10^{-1}$

速度;这里由  $\text{Co}^{II}\text{-Co}^{IV}$  得到的明显结果并不完全清楚。

改变 M-L 键距需要能量的重要性,是通过  $\text{V}^{2+}$  和  $\text{Cr}^{2+}$  分别和取代惰性的  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  反应时都按外层机理进行这一事实提出来的。因为尽管  $\text{Cr}^{3+}$  的氧化-还原电位极为有利,但和  $\text{V}^{2+}$  的反应相比还是较快。这是因为反应  $\text{Cr}^{II} (t_{2g}^4 e_g^1) \rightarrow \text{Cr}^{III} (t_{2g}^3)$ , 和反应  $\text{V}^{II} (t_{2g}^3) \rightarrow \text{V}^{III} (t_{2g}^2)$  相比,前者中的键长更需要重新调整,当然也还可能有另一个原因,即  $e_g$  和  $t_{2g}$  轨道和氧化剂的重叠程度不同。

在  $[\text{Ru}(\text{phen})_3]^{2+,3+}$  和  $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+,3+}$  之间的电子传递速度,即使反应物在化学上可以区别,在能量上却主要是中性的,如所期望的那样,其速度常数约为  $10^3 \text{L/mol}\cdot\text{s}$ ,因为在构型从  $t_{2g}^6$  变成  $t_{2g}^7$  时, Ru-N 的距离很难改变<sup>[22]</sup>。

在不同金属离子之间发生的电子传递反应的自由能是净减的,其速度和可资比较的电子交换过程的相比都要快些,换句话说,使电子迅速传递的因素之一乃是总反应在热力学上的有利性。这个通则看来不仅适用于正在讨论的外层过程,而且也适用于将要谈到的内层机理。

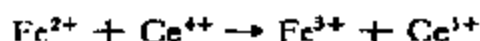
在有些情况下,发现表 5-22 中的速度常数取决于溶液中阳离

子的同一性和浓度。一般的效果是增大阳离子的浓度，速度亦随之增加，但是某些阳离子特别有效。这个共同效果可归因于离子对的形成并从而使静电贡献的活化能降低的关系。某些独特的效果，例如在  $\text{MnO}_4^- - \text{MnO}_4^{2-}$  以及  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} - [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  体系中发现的，还难于确切地解释。而  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  对前者的效果认为是由高电荷大大增大了离子成对的结果。迄今还没有证明阳离子真正参与了电子传递过程，尽管在某些情况下这不是不可能的。

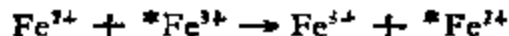
对上述大量的实验事实，曾有人力图作定量的处理。目前，最成功的要推由 R. A. Marcus 提出的理论，他主要采用经典的统计力学来处理这个问题，具有广泛实用价值的 Marcus 理论部分是所谓的 Marcus 交叉关系<sup>[73]</sup>，后者可简述如下：

$$k_{12} = (k_{11} \cdot k_{22} K_{12}/f)^{1/2} \quad (5-13)$$

这里， $k_{11}$  和  $K_{12}$  为例如下列给定电子传递反应的速度和平衡常数



而  $k_{11}$  和  $k_{22}$  则为“组分”电子交换反应



的速度常数（对这些组分反应来说， $K_{11} = K_{22} = 1$ ）对假想的非电荷反应离子， $f$  可通过下式与其他参数相关联：

$$\log f = \frac{(\log K_{12})^2}{4 \log (k_{11} k_{22} / z^2)} \quad (5-14)$$

这里  $z$  为碰撞频率。

图 5-21 系对若干个反应，就其  $k_{12}$  的观测值和由 Marcus 方程计算值所作的图，显然得到了甚为满意的结果。但是，这个理论仍有若干未解决的问题<sup>[74]</sup>，例如，这种一致性常常可随  $K_{12}$  的增大而遭到破坏，如表 5-23 对二个  $\Delta F^\circ$  值相当负的反应列出的数据那样<sup>[75]</sup>。但是，必须强调，在  $\Delta F$  不过分大的情况下，Marcus 交叉关系对外层机理还是能正确地引出证据的<sup>[76]</sup>。

## (2) 配体桥连(内层)反应

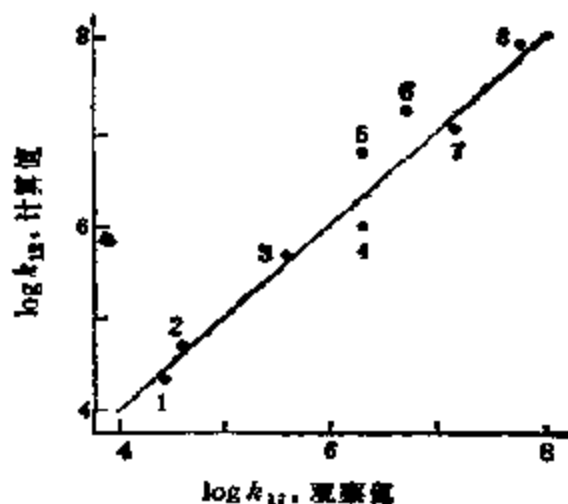


图 5-21 由 Marcus 交叉关系计算的速度常数对测得的速度常数作图

1.  $\text{Mo}(\text{CN})_6^{3-}-\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ ; 2.  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}-\text{W}(\text{CN})_6^{3-}$ ; 3.  $\text{IrCl}_6^{3-}-\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ ; 4.  $\text{IrCl}_6^{3-}-\text{Mo}(\text{CN})_6^{3-}$ ; 5.  $\text{Ce}(\text{IV})-\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ ; 6.  $\text{Mo}(\text{CN})_6^{3-}-\text{W}(\text{CN})_6^{3-}$ ; 7.  $\text{Ce}(\text{IV})-\text{Mo}(\text{CN})_6^{3-}$ ; 8.  $\text{IrCl}_6^{3-}-\text{W}(\text{CN})_6^{3-}$ .

表 5-23 偏离 Marcus 交叉关系的例子

反 应	$\Delta F(\text{kJ/mol})$	$k_{12}$ (实测) $k_{12}$ (计算)
$\text{Fe}^{\text{III}} + \text{V}^{\text{II}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{II}} + \text{V}^{\text{III}}$	-96	$3 \times 10^6$ $1 \times 10^6$
$\text{Fe}^{\text{III}} + \text{U}^{\text{III}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{II}} + \text{U}^{\text{IV}}$	-135	$7 \times 10^6$ $1 \times 10^6$

配体桥连反应可表示如下:



母体配合物



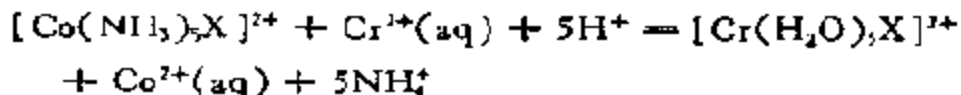
后继配合物

机理的主要特点是:

a) 首先,通过共享同一配体 X 形成一个桥连双核配合物——母体配合物。这里,配体 X 可以通过完全不同的、以至相互间相当远离的配位原子与 M 和 N 进行键合。在形成这种配合物时,需让  $\text{N}^{n+}$  (至少)失去一个原来的配体(反应式中未列出)以便和 X 形成新键;

- b) 在  $N^{n+}$  和  $M^{m+}$  之间发生净电子转移, 生成后继配合物;
- c) 后继配合物分解成反应产物。

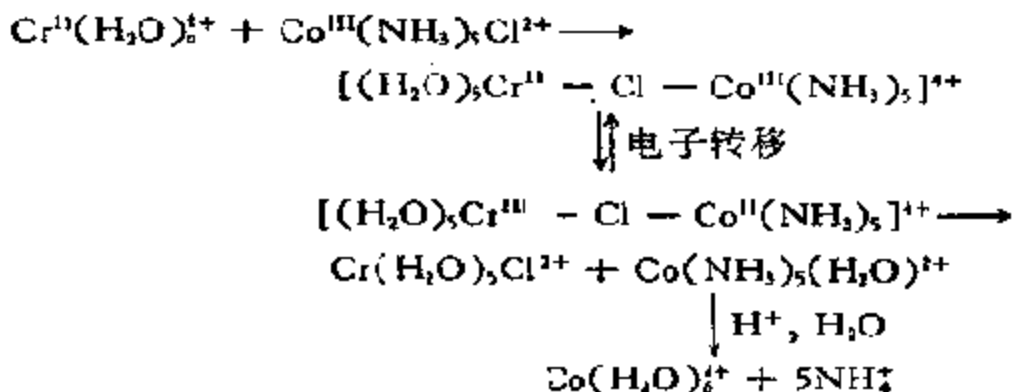
H Taube<sup>169</sup> 及其学生在认识这一机理和作开拓性的研究中, 反应:



( $X = F^-, Cl^-, Br^-, I^-, SO_4^{2-}, NCS^-, N_3^-, PO_4^{3-}, P_2O_7^{4-}, CH_3COO^-,$

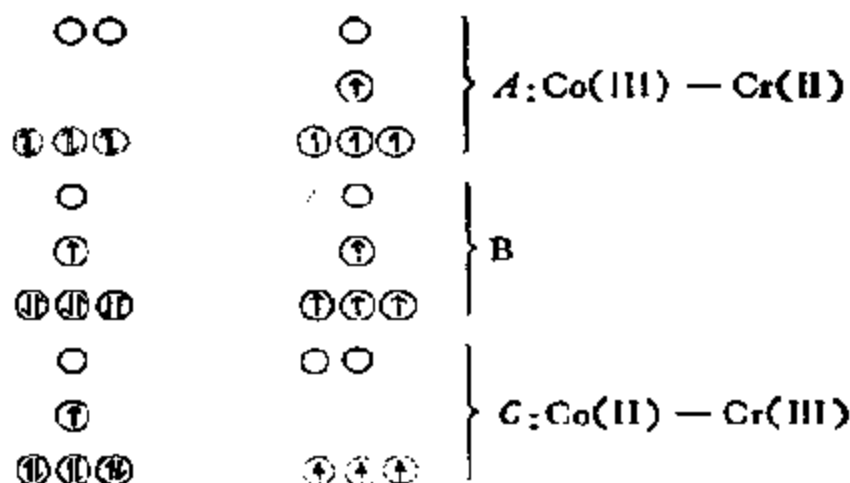
$C_2H_5COO^-,$  巴豆酸根, 丁二酸根, 草酸根, 顺丁烯二酸根)

起了关键作用。这些实验的重要意义和成就是建立在下列事实之上的:  $Co^{III}$  配合物是稳定的, 尽管  $Cr^{II}$  水合离子并不稳定; 而产物  $[Cr(H_2O)_5X]^{2+}$  离子和  $Co^{II}$  水合离子的稳定性刚好相反, 他们发现,  $X$  从  $[Co(NH_3)_5X]^{2+}$  转移至  $[Cr(H_2O)_5X]^{2+}$  是定量的, 对这些事实最可信的解释就是表示成像下式那样的机理:



因为所有  $Cr^{III}$  物种, 包括  $Cr(H_2O)_6^{3+}$  和  $Cr(H_2O)_5Cl^{2+}$  都是取代惰性的, 定量地生成  $Cr(H_2O)_5Cl^{2+}$  必须包括在  $Co$  和  $Cr$  之间相互独立地进行电子转移  $Cr^{II} \rightarrow Co^{III}$  和  $Cl^-$  转移, 二者不可缺一。这样, 假设双核、氯桥连中间体看来是唯一可以说明这一现象的化学途径。

在按内层机理传递电子时, 例如, 在  $Cr^{II} \rightarrow Co^{III}$  体系中, 这两种金属离子的  $d$  电子结构可表示如下:

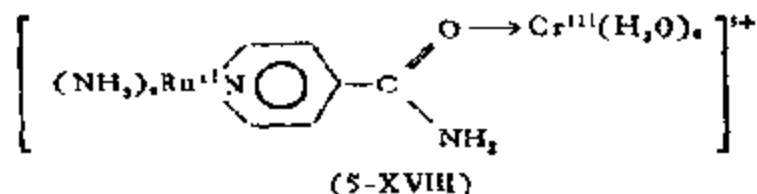


这里, A 为电子传递前的阶段, B 为活化复合物阶段, 而 C 则为电子传递后的阶段。在阶段 A 中, 当  $X^-$  尚未移向铬原子时, 铬原子  $d\sigma$  轨道中的电子能级低于钴原子的  $d\sigma$  轨道的; 当  $X^-$  移向铬原子时, 钴的  $d\sigma$  轨道能级开始劈裂, 同时其重心下降, 而铬原子的  $d\sigma$  轨道重心向上, 两者相互靠拢, 当钴的下层  $d\sigma$  轨道和铬的下层  $d\sigma$  轨道接近时就发生电子转移。

在  $Cr^{2+}$  和  $CrX^{2+}$  之间以及在  $Cr^{2+}$  和  $Co(NH_3)_6X^{2+}$  之间按内层机理反应时, 反应速度是随 X 按  $I^- > Br^- > Cl^- > F^-$  序列减小的, 如果“传导”转移电子的能力和桥连配体的可极化性有关的话, 那么, 这看来是有道理的。不仅如此, 这个序列甚至可以用来诊断这个机理。但是在  $Fe^{2+}/Co(NH_3)_6X^{2+}$  和  $Eu^{2+}/Co(NH_3)_6X^{2+}$  反应中, 这个序列是相反的, 而反应  $Eu^{2+}/Cr(H_2O)_6X^{2+}$  却又符合第一种序列, 这就充分说明反应序列并非所用还原离子的简单函数。

在有关内层机理的经典例子中, 桥连配体 X 从钴转移至铬为反应进程提供了决定性的证明。然而应该注意, 这并不是主要的特点, 这种转移并没有在上述三个步骤表中提到: 在后继配合物中, 键 a 还是键 b (或者二者), 哪一个容易开裂, 这当然取决于它们的相对强度和稳定性。如果键 b 开裂, 那么就不会有配体的转移; 因此, 对是否存在母体配合物并没有容易而直接的证明。可以证明键 b 开裂的例子有  $\{Ru(NH_3)_5[NC_2H_4C(NH_2)-O]\}^{2+}$  的还原

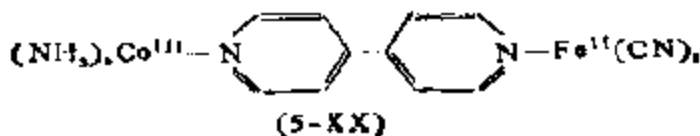
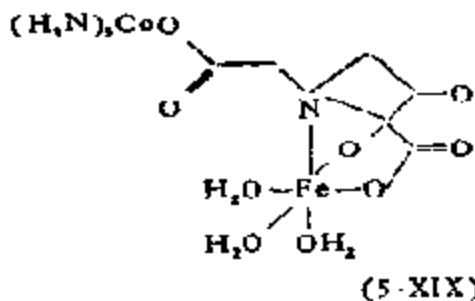
反应。这里，大配体烟酰胺是通过吡啶的氮原子和  $Ru^{II}$  配位的，而还原剂  $Cr^{2+}(aq)$  则和酰胺的氧原子结合形成了母体配合物。电子转移后生成了如 5-XVIII 所示的后继配合物：



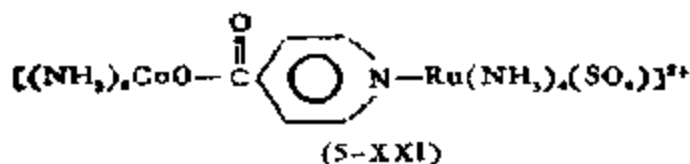
$Ru^{II}$ —N 键甚至比  $Cr^{III}$ —O 氧键开裂的速度还要慢，结果，反应产物为  $Ru(NH_3)_5[NC_5H_4C(NH_2)O]^{2+}$  和  $Cr^{3+}(aq)$ ，并没有桥连配体的转移。

上述例子中后继配体如此稳定，成为一个可以观测到的中间化合物，确实是一个不寻常的有趣的特点。在  $[Fe(CN)_6]^{4-}$  和  $[Co(CN)_5]^{3-}$  的反应中，桥连阴离子  $[(NC)_5-Fe-CN-Co(CN)_5]^{3-}$  能作为钡盐沉淀出来。

另外还有一些这样的反应：母体配合物相当稳定，也是可以观测到的中间化合物。其中有如 5-XIX 所示的由  $Co(NH_3)_5(NTA)$  为  $Fe^{2+}(aq)$  还原时生成的产物，其半衰期约  $5s^{[77]}$ ；有如 (5-XX) 所示的由  $[Co(NH_3)_5(4,4'-bipy)]^{2+}$  用  $[Fe(CN)_5H_2O]^{3-}$  离子还原时形成的产物<sup>[78]</sup>。另外，在  $V^{IV}(EDTA)$  和  $V^{II}(EDTA)$  的反应中，也观测到一种半衰期  $< 0.1s$  的中间化合物，认为也是母体配合物<sup>[79]</sup>。



以 5-XXI 为代表的由  $Co^{III}$  和  $Ru^{II}$  组成的一系列配合物：



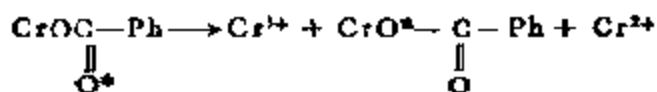
已被用来研究从母体向后继配合物转化时电子的传递速度。(5-XXI) 这一二价阳离子是通过先制成含  $\text{Co}^{\text{III}}$  和  $\text{Ru}^{\text{III}}$  的三价阳离子, 然后把它溶解和用  $\text{Eu}^{\text{II}}$  或  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  处理, 并按外层机理在  $\text{Ru}$  处发生氧化作用而后生成的。由此, 即可观测到转化成含  $\text{Co}^{\text{II}}$  和  $\text{Ru}^{\text{III}}$  的后继配合物<sup>[50]</sup>。

在按内层径路转移电子时还有一个难以捉摸的精细机理问题, 这涉及桥连双核中间化合物一旦形成, 电子密度怎样从还原剂向氧化剂移动的详细概念。从基本上说, 已经有二类“精细”机理。

a) “化学”机理, 认为电子先转移至桥连基团上, 把它还原成阴离子自由基, 最后通过一个电子跃迁过程, 将电子带到作为氧化剂的金属离子上;

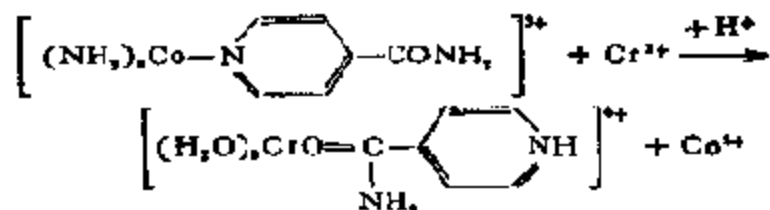
b) 隧道机理, 认为借量子力学隧道, 电子简单地从还原剂穿过由桥连配体组成的能垒传至氧化剂。

早期, 这个问题是在利用有机桥连基团, 研究如何区分还原剂就近还是远距离进攻潜在的桥连基团时提出来的。在以苯甲酸离子为桥连基团时, 必须在配位的羰基上发生进攻, 如下式所示:



进攻确实是在羰基的氧原子上进行的。

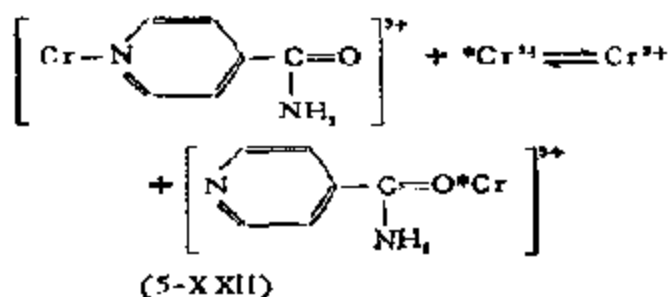
反应:



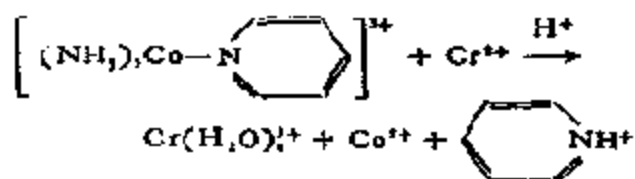
为远距离进攻提供了一个明显的例子。这里用以证实远距离进攻的证明, 乍看起来要比可以猜想的复杂得多。仅有的事实是  $\text{Cr}^{\text{III}}$  产物中含有和酰胺结合的配体, 但这并不足以确定远距离进攻就



是速度的控制步骤。这里必须排除先形成如 5-XXII 所示的中间物,然后再和未反应的  $\text{Cr}^{2+}$  作用进行异构的可能性:



事实上,这个平衡并不容易建立起来,通常有利于左向反应,因为吡啶是比酰胺更好的配体。另外,反应:



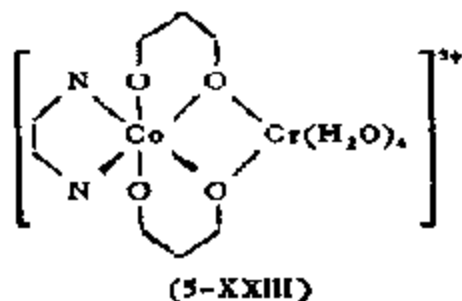
要比上述主反应慢得多,而且还只能按外层机理进行,所有铬均呈  $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ , 因此,在以对一酰胺为配体的情况下,直接的远距离进攻看来是肯定的。

从下面列出的速度数据也可以看出,“化学”精细机理确是在远距离进攻中实现的。前二个对反应是内层的,但假定是按隧道机理进行的,其特征是至  $\text{Co}^{3+}$  的隧道要比到  $\text{Cr}^{2+}$  的快  $10^6$  倍。

在后一对反应中,速度比不大这一事实强烈地反映出速度首先是由桥连配体的还原速度所决定;后者在金属离子和配体远端相连的情况下只起次要的作用。

反应物	速度比, Co/Cr
$\left. \begin{array}{l} \text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{F}^{2+}/\text{Cr}^{2+} \\ \text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{F}^{2+}/\text{Cr}^{2+} \end{array} \right\}$	~ $10^6$
$\left. \begin{array}{l} \text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}^{2+}/\text{Cr}^{2+} \\ \text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{OH}^{2+}/\text{Cr}^{2+} \end{array} \right\}$	~ $10^6$
$\left. \begin{array}{l} \text{Co}(\text{NH}_3)_5 \left( \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{---} \quad \text{---} \\ \diagdown \quad \diagup \end{array} \text{CONH}_2 \right)^{2+} / \text{Cr}^{2+} \\ \text{Cr}(\text{NH}_3)_5 \left( \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{---} \quad \text{---} \\ \diagdown \quad \diagup \end{array} \text{CONH}_2 \right)^{2+} / \text{Cr}^{2+} \end{array} \right\}$	~10

现在，发现有些电子转移反应是经由双桥连中间化合物进行的，但有利于这种径路的因素还不很清楚。当然，二个反式配体不能同时桥连，所以，研究集中在顺式配合物上。比较早的例子有顺- $\text{Coen}_2(\text{N}_3)_2^+$  或其四胺类似物用  $\text{Cr}^{2+}$  的还原作用，几乎在各自的产物中都发现了  $\text{Cr}^{\text{III}}$  的 1,2 和 1,4 叠氮化物配体，这似乎需要经常出现双桥连并继之转移桥连的过程。下面是一个较新的很有讨论价值的例子<sup>[52]</sup>。当  $\text{Co}(\text{acac})_2\text{en}^+$  为  $\text{Cr}^{2+}$  还原时，得到了如下的含  $\text{Cr}^{3+}$  的产物： $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ ，31%； $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{acac})_2^{3+}$ ，38%； $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{acac})_4^{3+}$  31%。这可以肯定，还原按三条途径等同地进行：(a) 外层的，生成  $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ ；(b) 单桥连内层的，转移一个  $\text{acac}$ ；(c) 双桥连内层的，生成的过渡态  $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{acac})_4^{\ddagger}$  粗看起来和 5-XXIII 一样。奇怪的是  $\text{Co}(\text{acac})_2$  为  $\text{Cr}^{2+}$  还原时，证明 66% 按外层径路，34% 按单桥连径路，没有检测出任何按双桥连径路生成的产物。



### (3) 机理的判据

决定一个电子转移反应按内层还是按外层径路进行并不那么容易。在这一节开始时就指出过，如果电子在配体交换速度明显低于电子转移速度的二个物种之间转移时，那么，机理肯定是外层的。相反，当配体和电子一起定量地转移时，用内层机理解释，看来也是靠得住的。但是，当这些判断机理的判据不能使用时，自然就必须寻求别的判据，以获得有一定参考价值的结论。

当然，在某些情况下，两种机理都不起作用也不是不可能的。例如  $[\text{IrCl}_6]^{2-}$  为  $\text{Cr}^{2+}(\text{aq})$  还原就是这种例子之一<sup>[52]</sup>。

正如已经注意到的那样，速度的实测值和由 Marcus 交叉关系计算所得值之间的一致性，已常用来作为外层机理的有力判据，但这仅是一种反证。

活化体积也能用来表征机理<sup>[63]</sup>，因为这可以相当可靠地估价外层机理。例如，对  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  和  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  的反应，对  $\Delta V^\ddagger$  的估计值为  $-14.4\text{cm}^3/\text{mol}$ ，而实测值是  $-12 \pm 2\text{cm}^3/\text{mol}$ 。但是相反，对  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  和  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$  的反应，计算的  $\Delta V^\ddagger$  为  $-11.4\text{cm}^3/\text{mol}$ ，但实测值只有  $+0.8 \pm 0.9\text{cm}^3/\text{mol}$ 。这个结果加上  $\text{OH}^-$  基具有较好的作为桥连配体的能力，认为这里内层机理起了主要作用。与此类似，对  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  和一系列  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{2+}$  阳离子 ( $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{N}_3$ ) 之间的反应，按外层机理计算所得  $\Delta V^\ddagger$  值应介于  $-10.6$  和  $-12.8\text{cm}^3/\text{mol}$  之间，然而，实测值分别为  $+11$ ， $+8$ ， $+8$  和  $+14\text{cm}^3/\text{mol}$ 。这就强烈地反映出，在所有情况下，反应都是按内层机理进行的。

对水合离子和以  $\text{H}_2\text{O}$  为配体的配合物来说，反应速度随 pH 值的增大而有明显提高，说明含  $\text{OH}^-$  桥连基的内层机理至少是一个有贡献的组成部分，因为外层机理反应对 pH 是不太灵敏的。 $\text{H}_2\text{O}$  作为配体虽是一个不好的桥连基团，但是随着 pH 值的增大，去质子作用可使  $\text{M}-\text{OH}$  基团增多，从而使反应迅速转化成按内层机理进行。

#### (4) 双电子转移和其他氧化还原反应

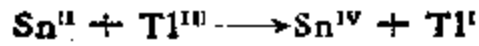
##### a) 双电子转移

有些元素的稳定氧化态相差两个电子，没有中间的稳定状态。这些元素在极大多数的情况下，尽管不是全部，表明都能发生双电子转移过程。例如，体系  $\text{Pt}^{II}-\text{Pt}^{IV}$  和  $\text{Tl}^I-\text{Tl}^{III}$  都已被详细作过研究<sup>[64]</sup>；后者在过氯酸溶液中的速度定律可表示为：

$$v = k_1[\text{Tl}^I][\text{ClO}_4^-] + k_2[\text{Tl}^I][\text{TiOH}^{2+}] \quad (5-15)$$

在有别的阴离子时，速度定律更为复杂，说明双电子转移是经由各种  $\text{Tl}^{2+}$  配合物进行的。

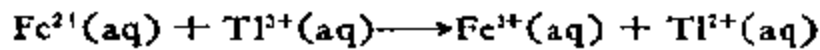
有不少别的氧化-还原反应，看来也是双电子转移的。例如：



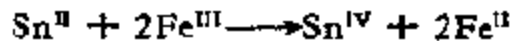
所有这些反应都是互补的,意思是说,在总的化学计量上氧化剂获得的电子和还原剂失去的相等,都是两个电子。

#### b) 非互补的反应

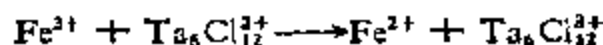
非互补型反应是一种物种中的离子获得的电子数不同于另一物种中的离子失去的电子数,这必须是多步骤的,因为不可能形成三元活化配合物,同时迄今尚无任何实验证据,这意味着必须生成某种相对不稳定的中间化合物。例如,在  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{Tl}^{3+}$  的总反应中,必须有一个引发步骤:不是通过单电子转移产生  $\text{Fe}^{3+}$  和不稳定的  $\text{Tl}^{2+}$ ,就是通过双电子转移产生  $\text{Tl}^+$  和不稳定的  $\text{Fe}^{4+}$ 。有人报告,添加  $\text{Fe}^{3+}$  将减小反应速度,而添加  $\text{Tl}^+$  就没有作用,这些结果和别的信息表明,反应机理将是如下所示那样:



另一个已详细研究过的非互补反应为:

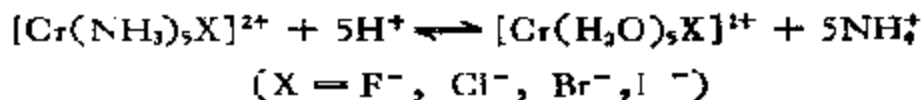


实验证明,连续的单电子转移过程是通过生成过渡中间化合物  $\text{Sn}^{\text{III}}$  实现的。尽管这个反应在只有有效阴离子  $\text{ClO}_4^-$  时进行得很慢,在卤离子时对  $\text{Fe}^{3+}$  也依然是一级反应,但速度却要快得多。这可能是因为卤离子在反应中被氧化成如  $\text{X}_2$  那样的中间化合物的关系。金属原子簇  $\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}^{3+}$  是一个有效的催化剂,假定这是因为它有三个通常可以接受的连续氧化态 (+2, +3 和 +4) 的关系,因此,提出了如下的机理:

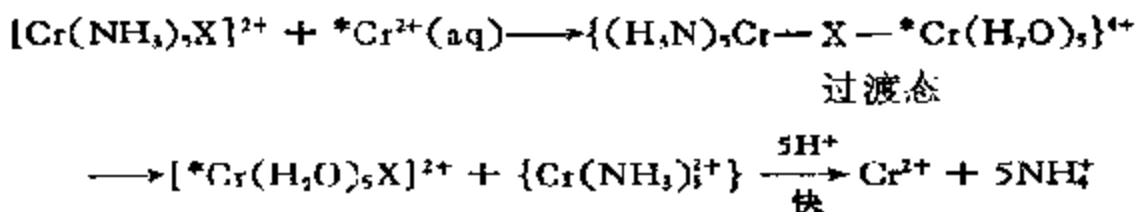


#### c) 经由电子交换的配体交换

当一个金属原子能形成二种氧化态的阳离子，而其中一个可以生成不稳定的配合物，另一个又可以生成惰性配合物时，后一种配合物的取代反应就能为痕量的前一种配合物所加速。例如，反应：

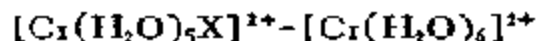


可以为痕量的  $\text{Cr}^{2+}$  所加速，如反应：



所示。X为  $\text{Cr}^{2+}$  完全保留，而  $\text{NH}_3$  从  $\text{Cr}^{III}$  完全丢失。

另外还有许多别的情况，特别是

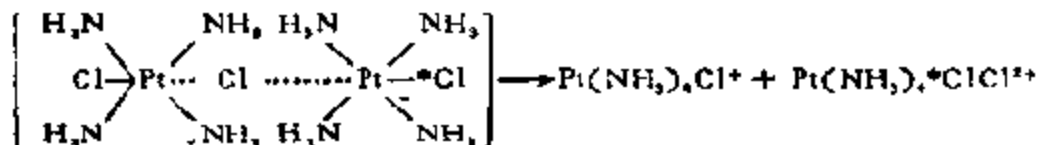
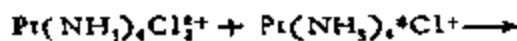
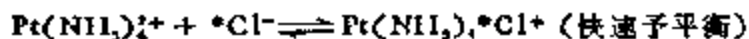


之间的交换反应。这里，保留X基团表明它们在活化络合物中必须是桥连的。同样，当  $\text{Fe}^{2+}$  在卤离子存在下为  $\text{Cr}^{2+}$  还原时， $\text{Cr}^{III}$  生成了  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{X}]^{2+}$ 。这类现象在  $\text{Co}^{II}-\text{Co}^{III}$  的水溶液中也曾发现，而在  $\text{Pt}^{II}-\text{Pt}^{IV}$  体系中，这就更加常见了。

由  $\text{Pt}^{II}$  催化的氯离子和  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}]^{2+}$  之间的交换反应遵循如下的速度定律：

$$v = k[\text{Pt}^{II}][\text{Pt}^{IV}][\text{Cl}^-] \quad (5-16)$$

可以说明这个反应的机理是：



这里假定的活化复合物或中间化合物的结构是很可信的，可和几种由等摩尔量  $\text{Pt}^{II}$  和  $\text{Pt}^{IV}$  组成的化合物的晶体结构相类比。另外，还有足以支持这一机理的可靠的动力学证据，所以通过外来还

原剂(痕量的别的金属离子,有机物等)或光、电作用产生痕量  $Pt^{II}$ , 使之在许多  $Pt^{IV}$  配合物的反应中起作用是有可能的。除此之外, 还有一些别的痕量金属, 特别是具有多种氧化态的 Ir 也能催化  $Pt^{IV}$  的反应。

#### d) 水合电子的还原作用<sup>[52]</sup>

水合电子是一种强还原剂, 据估计, 氧化-还原电位为  $-2.7V$ 。它是一种短命的物种, 半衰期  $< 10^{-10}s$ , 但通过脉冲辐射作用能产生约毫克分子级的浓度。反应十分迅速, 通常为二级反应, 速度常数从  $10^3-5 \times 10^6$ , 表明反应正处于或接近扩散控制的极限状态。由于它具有极强的还原能力和反应速度, 可用于在水介质中产生不稳定的低价阳离子。

### 5. 配位数和配合物的空间构型

任何一种化学键, 从离子键至 van der Waals 力以及共价键都是有方向性的。配合物, 特别是过渡金属配合物的方向性特强, 如第三章第四节所述这是由于含有  $d$  轨道的关系。另外, 配合物根据中心金属种类之不同, 与之配位的配体数是有一定限制的。譬如,  $Ni^{2+}$  容易形成六配位的正八面体, 但在很多含  $Ni^{2+}$  的配合物中, 也有成四配位正方形和六配位四角双锥形的, 这当然是指  $d$  轨道的特性非常明显时的情况。如果电子密集在金属周围(例如, 低价金属配合物),  $d$  轨道的特性表现得不那么突出, 那么, 配位数这个概念也就不十分明确了。在配位催化反应中, 反应物非先配位不可, 根据反应类型的不同, 要求催化剂有一个、二个甚至三个“空位”才能达到“活化”反应物的目的; 不仅如此, 这些“空位”的排布还必须和反应分子的立体化学相匹配, 否则催化剂就无法对反应分子施加影响, 因此, 了解配位催化剂本身的空间构型对掌握配位催化剂的作用本质, 有着特别重要的意义。

现在知道, 大多数分子都有一个简单而意义明确的核构型, 这时, 所有原子绕其平衡位置作近似的谐振动; 但是从总的方面来看, 这种结构被认为是刚性的, 然而, 有相当多的情况, 由于分子

振动或分子内的重排作用，分子可以从一种核构型转变为另一种核构型。当这种过程的速度可以用一些物理或化学方法测得时，这种分子就被认为在立体化学上是非刚性的了。在有些情况下，这些构型在化学上并不等同，那么，这种互变过程就叫做异构或结构互变作用；除此之外，还有这样的情况，即构型在化学上是等同的，这种立体化学上的非刚性分子则称为是流变的。在配合物中，分子的这种流变性质是由于配位数发生变化，引起多面体重排造成的。这在催化反应中相当重要，因为催化剂活性往往和M—L的键角和键长有关。

### (1) 立体化学上非刚性的配位化合物

配位多面体通常总是被想成呈静态的，也就是说，分子内并不存在配体之间的交换作用。在许多情况下，特别是对八面体配合物，这是真实的。但是已有很多证据，非刚性，尤其是流变性也并不少见。事实上，对五配位以及大多数配位数为七或更高的配合物来说，非刚性要比例外更多些。

一种最常见的流变性是稜锥形分子的倒转（图 5-22）。在  $\text{NH}_3$  和其他简单非环胺的情况下，稜锥形基态构型和平面对过渡态之间的能量差，即活化能是不大的（ $24 \sim 30 \text{ kJ/mol}$ ），而倒转速度

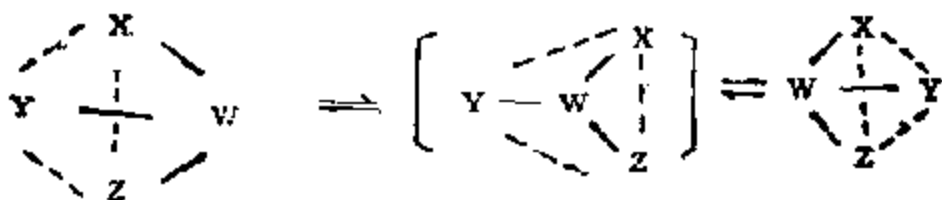


图 5-22 稜锥形分子 WXYZ 的倒转，注意如果 X, Y 和 Z 都不同，那末反演体是对映的

则相当快（例如，对  $\text{NH}_3$  为  $2.4 \times 10^{10}/\text{s}$ ）。确实，在  $\text{NH}_3$  的情况下，倒转主要借量子力学隧道穿过能垒，而不是从能垒上越过进行的；然而，在大多数情况下，越过能垒（即正常的活化过程）的途径并不能忽视。在磷、砷  $\text{R}_3\text{S}^+$  和  $\text{R}_3\text{SO}$  等物种的情况下，能垒相当高（ $>100 \text{ kJ/mol}$ ），倒转进行得相当慢；在例如  $\text{RR}'\text{R}''\text{P}$  和  $\text{RR}'\text{SO}$  的情况下，甚至可以把对映体分离出来。

在四配位的过渡金属配合物中,以平面-四面体互变为基础的流变行为相当重要。这对 $\text{Ni}^{2+}$ 配合物特别确切。这里,已发现平面配合物  $\text{Ni}(\text{R}_2\text{P})_2\text{X}_2$  在室温下进行的平面  $\rightleftharpoons$  四面体重排,活化能约  $45\text{kJ/mol}$ , 速度  $\sim 10^7/\text{s}$ 。

流变分子中很重要的一类是具有 tbp 构型的三角双锥分子(图 5-23)。如果五个附属基团是等同的简单原子,例如在  $\text{AB}_5$  中,分子的对称性是  $D_{3h}$ , 二个顶端原子  $\text{B}_1$  和  $\text{B}_2$  是等同的,但和另外三个相互等同的平展原子  $\text{B}_3$ ,  $\text{B}_4$  和  $\text{B}_5$  不同,通常借例如测定 B 核的 nmr 谱即可直接区分出 tbp 型分子中这二类原子。但在许多情况下,例如,由  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  的  $^{13}\text{C}$  谱和  $\text{PF}_5$  的  $^{19}\text{F}$  谱证明所

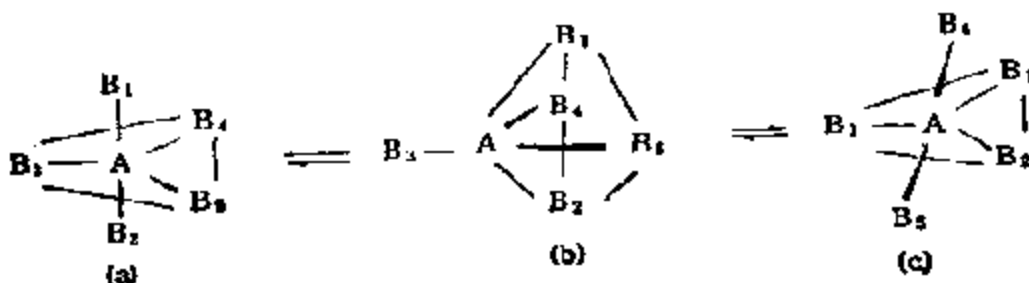


图 5-23 tbp-sp-tbp-翻转 (Berry 机理)

有五个 B 核在 nmr 谱中却是等同的。这是因为这些原子能迅速地在轴向和平展位置之间进行交换的关系。理论指出,如果二个核所占位置的振动频率  $\nu_1$  和  $\nu_2$  相差  $\Delta\nu\text{s}^{-1}$ , 在频率大于  $\Delta\nu\text{s}^{-1}$  的情况下交换位置时,就只能观察到在  $(\nu_1 + \nu_2)/2$  处的共振。显然,与一个配体从轴向移至平展位置的同时,必然有一个配体从平展移至轴向位置。考虑到这点,分子内的交换过程只有两种: a) 每一步只包括一个轴向和一个平展配体(1-1 交换), b) 两个轴向和二个平展位置的配体同时交换(2-2 交换),这两种交换都已有直接证明。

对 tbp 分子的 2-2 交换有两个可信的理想途径。第一个是 R. S. Berry 于 1960 年提出来的,如图 5-23 所示。sp 中间化合物 (b) 是通过同时封闭  $180^\circ$  的  $\text{B}_1\text{AB}_2$  角和打开  $120^\circ$  的  $\text{B}_3\text{AB}_5$  角,使两者得到相同的中间值,从而给出一组相互等同的呈四方形



排列的原子  $B_1, B_2, B_4, B_5$  实现的。这种  $sp$  构型既可重新恢复原来的  $tbp$  构型，也可以形成  $B_1, B_2$  与  $B_4, B_5$  对调的  $tbp$  构型。这里要指出的是  $B_3$  依然是平展原子，叫做轴尖原子；当然，上述过程完全可以用  $B_4$  和  $B_5$  作为轴尖原子来实现。

在 2-2 交换中的第二个途径叫做“转盘转动”，如图 5-24 所示。理论认为，Berry 过程常常只要相当低的活化能，因此是主要的。而“转盘转动”似乎只是一种振动激发调变的 Berry 过程而已 [16, 17]。

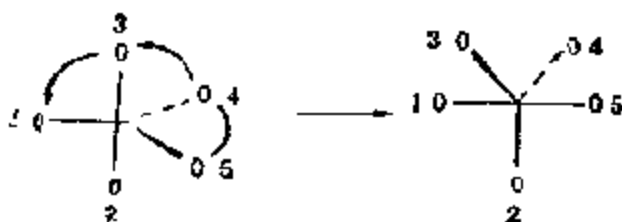


图 5-24 转盘转动

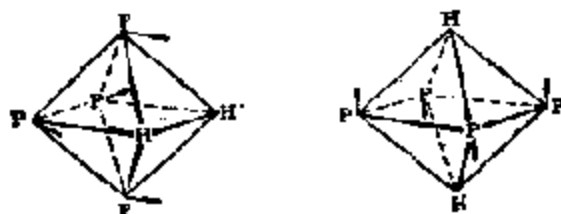


图 5-25 说明  $Fe[pph(OEt)_2]_2H_2$  顺、反-异构体互变而假设的畸变模型

八面体通常是较比刚性的，八面体配合物除了金属-配体键开裂，一般是不发生流变和迅速互变重排的。例外的有呈  $M(PR_3)_4H_2$  型的某些铁和铑的配合物。例如，已经分离出  $Fe[pph(OEt)_2]_2H_2$  的顺式和反式异构体。 $^1P-^1H$  的 nmr 研究表明，异构体之间重排过程是非离解的。可以说明这种互变作用假设的畸变模型如图 5-25 所示。

立体化学上的非刚性，特别是流变，看来和配位数等于和大于七的配位化合物的特性相一致。所有用 nmr 研究过的七配位配合物，证明配体原子都是等价的，例如  $ReF_7$  和  $IF_7$ ，认为都有流变

发生。

八配位结构在特性上也是非刚性的,例如在十二面体结构(图 5-26)中,有不相等的可资交换的二组配体,顶点原子 A 和 B 的区别在于 A 只有四个二次近邻原子,而 B 则有五个。注意一下,只要十二面体的棱  $B_1-B_2$  和  $B_1-B_3$  一伸长,就可以立刻得到二个正方形  $A_1B_2A_2B_1$  和  $A_3B_2A_4B_1$ ,这样十二面体就转化成正方-反棱柱。同样,如果把棱  $B_1-B_3$  和  $B_2-B_3$  伸长,那么,就可以得到另一种构型的正方-反棱柱体,等等。当然,取相反的操作,后者也很容易转化为前者<sup>[89]</sup>。

在九配位的物种中,配体取如图 5-27 所示的  $D_{3h}$  封顶三角棱柱排列,对二组配体来说,也有一条近路可资交换。

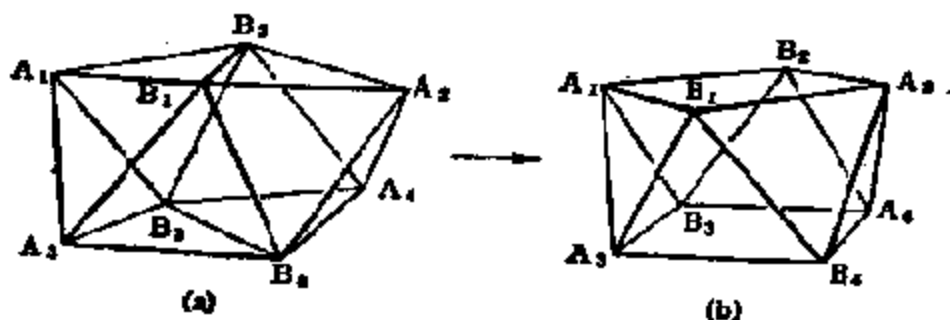


图 5-26 十二面体的八个配体 (a) 怎样较比容易地排成正方-反棱柱型构型 (b)

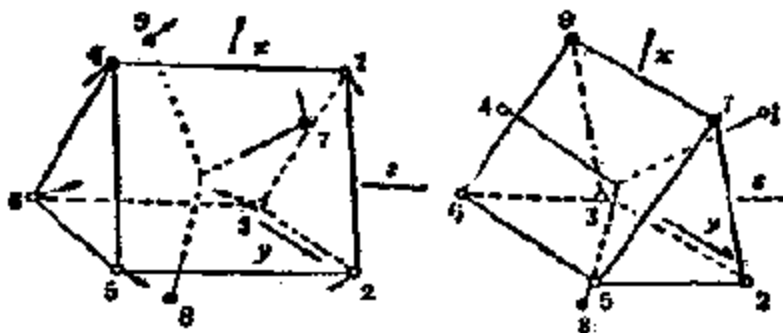
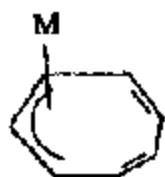


图 5-27  $D_{3h}$  三封顶三角棱柱中配体从一种顶端移至另一种顶端的假定途径

## (2) 有机金属化合物的流变性<sup>[89]</sup>

流变性是含共轭环烯烃,诸如最常见的环戊二烯、环庚二烯、

环辛四烯等金属有机化合物的特性,这里,如 5-XXIV—5-XXVIII 所示,至少有一个或几个碳原子(少于环中的碳原子数)和金属原子相接触。当然,在别的有机金属化合物中偶然也会发现这种类似的结构。



在上述结构中,每个都有几个在结构上不同的环碳原子和氢原子。例如结构为 5-XXIV 的  $(\eta^1-C_5H_5)M$  体系,应有一个复杂的 AA'BB' 型低磁场多重态,其对四个烯烃 H 原子的相对强度为四,以及一个相对于和金属原子相结合的碳原子上的氢原子而言强度为 1 的高磁场多重态。事实上,差不多所有含有这类配体的化合物,在室温下对整个有机配体所得的  $^1H$  或  $^{13}C$  谱中,只有一个尖的单重态,这种现象可说明如下:在较高温度下,金属原子和环相接触的部位,可以在一组等同点上的几个或全部点上迅速位移,因此在 C 和 H 原子上得到的只是时均等价值。对  $(\eta^1-C_5H_5)M$ ,那样两种跃迁过程可说明如图 5-28。由于环相对于金属原子移动的本质,这样的体系通常叫做“环离心机”。

要完全表征每个“环离心机”体系需有以下三方面的实验信息:

- ▲) 证明分子在跃迁之间所保持的构型的结构类型;

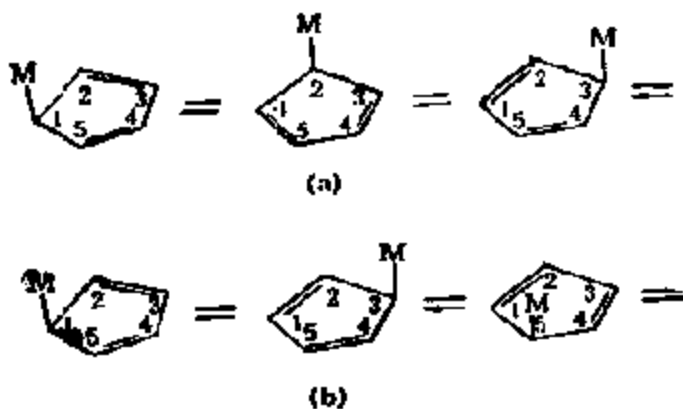


图 5-28  $(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}$  半体的二种重排途径  
a) 1,2 位移; b) 1,3 位移

- b) 在能获得活化参数的不同温度下估算出跃迁速度;
- c) 对跃迁过程有所了解.

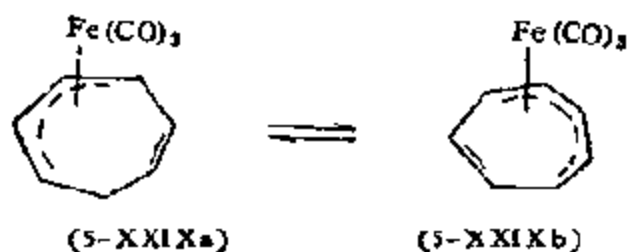
在  $(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}$  的情况下, 事先就认为有以上一组可信的跃迁.

所有这些方面, 均可由低温下获得的 nmr 谱图提供信息, 当然, 对晶体结构, 通常还可以进行 X 射线研究, 同时, 几乎在所有情况下, 二种方法得到的结果完全一致.

在相当少的情况下, 表明中间化合物的谱带往往随跃迁途径而不同 (譬如, 图 5-28 中的 1,2 和 1,3 位移), 因此还必须对其作出抉择. 在  $(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}$  体系的所有情况中, 根据上述研究并结合别的数据, 证明 1,2 位移较为有利. 对 XXIV—XXVIII 型的体系, 通过 1,2 位移进行重排也较容易, 但是必须注意, 在高温下通过别的高活化能的途径也不是不可能的, 但是迄今还没有检测出来.

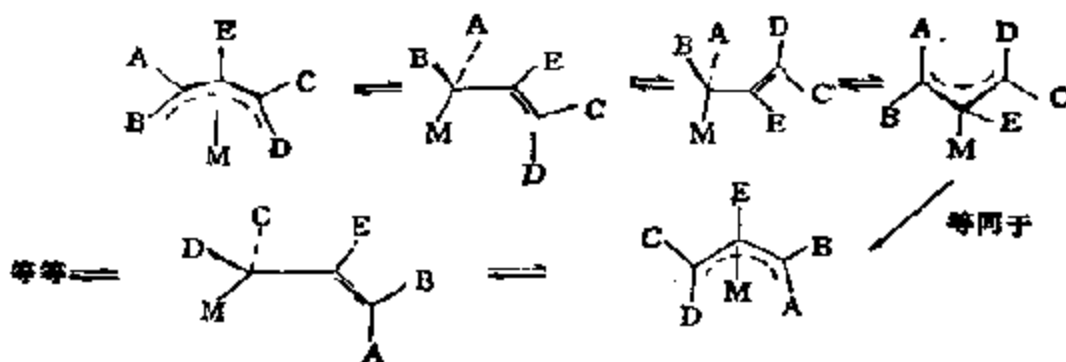
直接证明 1,2 位移并不总是容易的, 最近通过一种叫作自旋饱和法的 nmr 实验解决了. 应用这个方法, 对 5-XXVIII 型的一个体系,  $(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_3$ , 既证明了它是通过 1,3 和 1,2 两种位移进行环的离心的, 同时还证明了前者具有较小的活化能<sup>[90]</sup>

在 5-XXIX 的情况下, 未能用一般的 nmr 线形实验检测出如下所示的 1,3 位移互变作用:

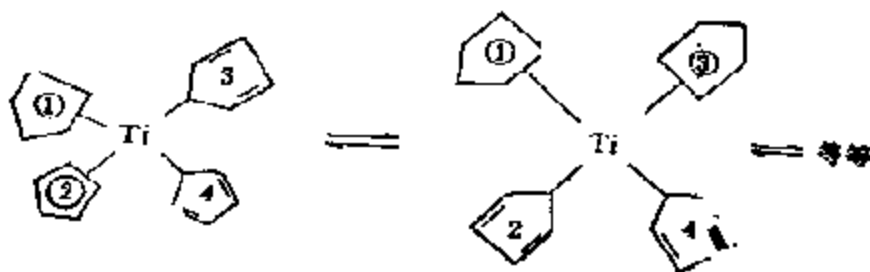


说明它不是完全不能发生,就是活化能超过了 80kJ/mol。自旋饱和和实验指出,这个过程实际是进行的,活化自由能约 92kJ/mol,但是否直接经由 1,3 位移并不清楚<sup>[94]</sup>。

烯丙基配合物也是以具有流变性为特征的。主要如下式所示,按  $\eta^1-\eta^1-\eta^3$  途径进行:



另外,还有这样的化合物,配体改变了它们的键合型式,这可以以  $\text{Ti}(\eta^1-\text{C}_5\text{H}_5)_2(\eta^3-\text{C}_5\text{H}_5)_2$  为例通过下式加以说明。



### (3) 金属羰基化合物

现在已经可以肯定,多核金属羰基化合物具有一种明显的叫做羰基争位的流变性能<sup>[95]</sup>。这种性能是由金属和 CO 键合的某些

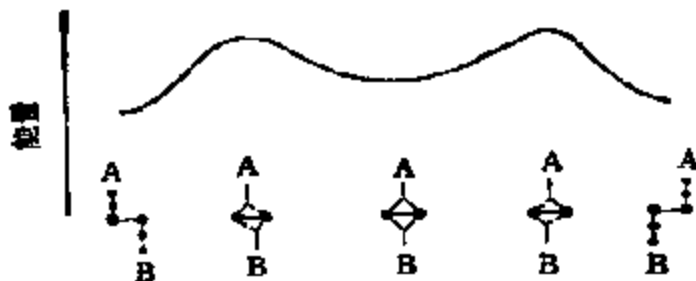
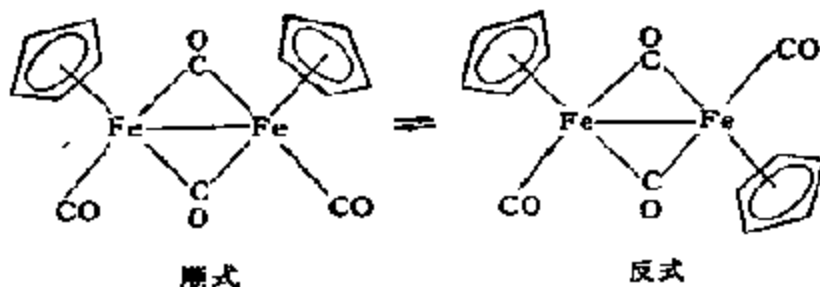


图 5-29 两个配位基团通过桥连中间体进行协调交换时的位能变化

内在特性引起的。如图 5-29 所示，末端排列的  $M_2(CO)_2$  比桥连的要稳定些，这就允许 CO(A) 从左侧金属原子上移至右侧金属原子上，同时也允许 CO(B) 以相反的方向转移。应用这一协调过程，可以很好说明羰基在一个骨架上的二个或更多原子上争位的许多情况。例如分子  $Cp_2Fe(CO)_2$ ，在溶液中是以桥连形式的顺、反-异构体同时存在的：



对环来说， $^1H$  的 nmr 共振应该在不同位置上出现，这如图 5-30 所示，在  $-70^\circ C$  才观察到。但是，在  $+28^\circ C$  只能在中间位置看到一个尖锐谱线，显然在室温和  $-70^\circ$  之间，使顺、反异构体发生互变的某些过程进行得很快；这个过程不可能是一个简单的转动，因为这里涉及中央有一个刚性环的体系。另外，羰基的  $^{13}C$  原子的 nmr 谱指出，顺、反互变是和桥连-端位之间的羰基相互交换同时发生的。为了说明这两个过程，曾认为在打开 CO 桥的同时，先形成非桥连的中间化合物： $Cp(OC)_2Fe-Fe(CO)_2Cp$ ，然后绕 Fe-Fe 转动，可以看出，这一转动会使桥重新闭合，生成一个顺式或反式异构体；这时成桥的羰基可以不是原来的桥连羰基，这就完成了桥/端羰基的互换过程。



图 5-30 顺、反- $[\eta^5-C_5H_5Fe(CO)_2]_2$  在几个温度下的  $^1H$  nmr 谱

另一个 CO 争位的例子是分子 5-XXX<sup>(92)</sup>。这种分子共有四种不同的 CO 基团 (a—d)。在  $^{13}C$  nmr 谱中, 只有在低于  $-139^\circ C$  时才能看到所有不同的共振, 当温度提高到  $-60^\circ C$ , 只能见到二种共振, 强度比为 5:2。这是因为五个差不多共平面的 CO 基团 (a, b 和 c 型), 很快绕其有利位置进行了环化, 如图 5-31a 所示。在  $-60^\circ C$  和室温之间, 这一双线谱变成了单线谱, 相当于同一平面内的五个 CO 基和另二个迅速发生了交换(图 5-31b)。这一过程很可能是通过每个铁原子上的一组三个羰基 a, b, c 迅速转动实现的。这两个快速过程结合起来的效果, 就相当于所有 CO 基团从全部七个位置上脱离, 使它们在 nmr 谱中无法区别, 尽管它们在任何时候都有四种不同的类型。

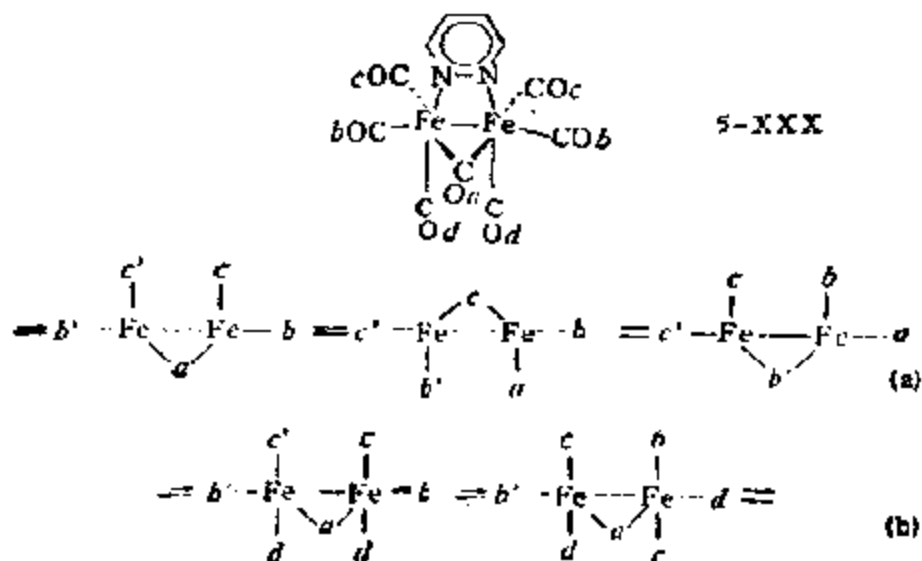
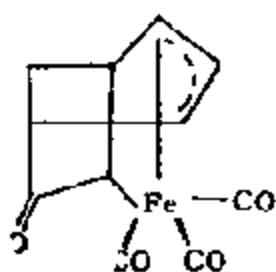
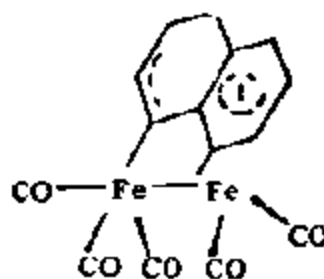


图 5-31 a) 五个同平面 CO 基重排的环状模型和 b) 同一铁原子上三个端羰基重排的模式

最后介绍的例子是更加一般的 CO 争位过程。这和大分子中所含  $M(\text{CO})_n$  单元中 CO 的定位转动有关。在已知的所有情况中,这种转动在温度低于化合物的分解温度时即能迅速发生,不管 CO 基是否已在核间发生过任何争位过程。例如,在 5-XXXI 中的三个 CO 基都是不相等的,在低于室温时可以观测到三个不同的信号。但是在  $60^\circ\text{C}$ , 它们则全都消失;然而在这一情况中,化合物在组合信号变得相当尖锐之前就已经分解了。这类转动的活化能约  $66\text{kJ/mol}$ , 但也有小至  $25\text{kJ/mol}$  的,例如 5-XXXII。



(5-XXXI)



(5-XXXII)

### 三、配位催化中的基元反应

在本书第 1—3 章中曾多次强调过催化作用的化学本质,催化剂是反应的积极参与者。就这个意义而言,任何催化剂在完成一个反应过程中,都将经历由多个基元反应组成的催化循环,配位催化在这方面提供的信息最为明确,而且已在积累的大量数据基础上开始对其规律进行概括,如众所周知的 16—18 电子规则即为一例<sup>[9]</sup>。本节将在介绍已获得的某些规律的基础之上,扼要阐述配位催化中一些重要基元反应的特点。

#### 1. 有效原子序数 (EAN) 规则

早在价键理论提出之前, N. V. Sidgwick<sup>[7]</sup> 第一个企图将 G. N. Lewis 的八隅体理论应用于配位化合物,以说明配合物中



的化学键。他假定，配合物的稳定性和能否形成惰性气体构型有关。他把金属和配体提供的电子总数称为有效原子序数 (EAN)，当它等于 36(Kr)，54(Xe) 或 86(Rn) 时，就可说满足了 EAN 规则。另外，也可这样说：当电子构型为  $ns^2(n-1)d^{10}np^6$  时，要形成封闭构型，价键轨道上需有 18 个电子(价电子数，NVE)。服从这个规则的稳定配合物如表 5-24 所示。

表 5-24 服从 EAN 规则的一些配合物

Co	= 27e <sup>-</sup>	Ag	= 47e <sup>-</sup>	Pt	= 78e <sup>-</sup>
Co <sup>3+</sup>	= 24e <sup>-</sup>	Ag <sup>+</sup>	= 46e <sup>-</sup>	Pt <sup>2+</sup>	= 74e <sup>-</sup>
6NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	= 12e <sup>-</sup>	4NH <sub>3</sub>	= 8e <sup>-</sup>	6Cl <sup>-</sup>	= 12e <sup>-</sup>
[Co(NO <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup>	= 36e <sup>-</sup>	[Ag(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>	= 54e <sup>-</sup>	[PtCl <sub>6</sub> ] <sup>2-</sup>	= 86e <sup>-</sup>
-[最后 EAN]	18e <sup>-</sup>		36e <sup>-</sup>		54e <sup>-</sup>
NVE	18e <sup>-</sup>		18e <sup>-</sup>		32e <sup>*-</sup>

\* 包括 4f<sup>14</sup>。

可惜，虽然 [Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>+</sup> 是银的一种稳定配合物，但还远不如含二分子氨的银离子 [Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> 稳定，显然，后者是不能满足 EAN 规则要求的，因为总电子数只有 50。除此以外，还有不少元素的配合物也不服从这个规则(见表 5-25)。

表 5-25 违背 EAN 规则的几种稳定配合物

Cr	= 24e <sup>-</sup>	Ni	= 28e <sup>-</sup>	Co	= 27e <sup>-</sup>
Cr <sup>3+</sup>	= 21e <sup>-</sup>	Ni <sup>2+</sup>	= 26e <sup>-</sup>	Co <sup>2+</sup>	= 25e <sup>-</sup>
6NH <sub>3</sub>	= 12e <sup>-</sup>	6NH <sub>3</sub>	= 12e <sup>-</sup>	4Cl <sup>-</sup>	= 8e <sup>-</sup>
[Cr(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>3+</sup>	= 33e <sup>-</sup>	[Ni(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>2+</sup>	= 38e <sup>-</sup>	[CoCl <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	= 33e <sup>-</sup>
NVE	15e <sup>-</sup>		20e <sup>-</sup>		15e <sup>-</sup>

可见，EAN 规则作为配合物稳定性的一个判据是不完美的，因为惰性气体的构型只能用来概括某些特殊的稳定性，并不能全面概括配合物的化学本质。尽管如此，从发展历史看，它在配位化学的一定领域内还是起过应有作用的。例如，对有机金属化合物，特别是金属羰基和亚硝酰基化合物，符合这个规则的频率相当高，因此，在考虑这些金属有机化合物的反应时，不失为一种有用的经验规则。

据统计, 99% 的金属羰基化合物符合这个规则。简单金属羰基化合物的例子如下:

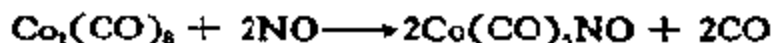
Cr	= 24e <sup>-</sup>	Fe	= 26e <sup>-</sup>	Ni	= 28e <sup>-</sup>
6CO	= 12e <sup>-</sup>	5CO	= 10e <sup>-</sup>	4CO	= 8e <sup>-</sup>
[Cr(CO) <sub>6</sub> ]	= 36e <sup>-</sup>	[Fe(CO) <sub>5</sub> ]	= 36e <sup>-</sup>	[Ni(CO) <sub>4</sub> ]	= 36e <sup>-</sup>
NVE	= 18e <sup>-</sup>		18e <sup>-</sup>		18e <sup>-</sup>

从表面上看, 原子序数为奇数的金属无法符合这个规则。但是有多种使这些金属满足这一规则要求的途径。最简单的是借还原剂给金属提供一个电子, 使之形成如[M(CO)<sub>n</sub>]<sup>-</sup>所示的阴离子, 也可以把缺电子的部分和含有一个未成对电子的原子或基团, 例如氢或氯共价地键合起来: HM(CO)<sub>n</sub> 或 M(CO)<sub>n</sub>Cl。最后, 在没有能与其反应的物种的情况下, 二个单电子部分还可以二聚使单电子成对。对第一过渡系中原子序数为奇数的金属, 上述各途径可归纳为表 5-26。

表 5-26 EAN 规则和奇原子序数的金属

Mn	= 25e <sup>-</sup>	Co	= 27e <sup>-</sup>
5CO	= 10e <sup>-</sup>	4CO	= 8e <sup>-</sup>
[Mn(CO) <sub>5</sub> ]	= 35e <sup>-</sup>	[Co(CO) <sub>4</sub> ]	= 35e <sup>-</sup>
$\downarrow + Cl \cdot$ [Mn(CO) <sub>5</sub> Cl] EAN = 36	$\swarrow + e^-$ [Mn(CO) <sub>5</sub> ] <sup>-</sup> EAN = 36	$\downarrow + H \cdot$ [HCo(CO) <sub>4</sub> ] EAN = 36	$\swarrow + e^-$ [Co(CO) <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> EAN = 36

亚硝酰基和一氧化碳是等电子的, 它作为配体, 在正常条件下可提供三个电子。只含亚硝酰基配体的配合物知道得并不多, 大多是含亚硝酰基和羰基两种配体的化合物, 因为一氧化碳极易为亚硝酰基所取代:



金属亚硝酰基一般均服从 EAN 规则, 这可从下列等电子的化合物看出: Ni(CO)<sub>4</sub>, Co(CO)<sub>3</sub>NO, Fe(CO)<sub>2</sub>(NO)<sub>2</sub>, MnCO(NO)<sub>3</sub>,

### Cr(NO)<sub>2</sub>

在有机金属化合物中，除了一氧化碳和金属通过形成配位共价键以满足 EAN 规则之外，还有不少金属有机化合物是通过形成另外二种金属—碳键以满足 EAN 规则的：烷基通过和金属原子上的单电子成对形成  $\sigma$  键，在这类键中，烷基和氢原子是等电子的，像后者一样，向金属的 EAN 提供一个电子，不饱和烃类通过向金属原子提供重键中的  $\pi$  电子和金属键合，配体的每个配位双键假定向金属离子提供两个电子。某些  $\pi$  配合物和 EAN 规则如下：

Mn	= 25	Fe	= 26	Cr	= 24
Mn <sup>+</sup>	= 24	CH=CH <sub>2</sub>	= 4	<u>2C<sub>2</sub>H<sub>4</sub></u>	= 12
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	= 2			[Cr(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ]	= 36
		CH=CH <sub>2</sub>			
<u>5CO</u>	= 10	<u>3CO</u>	= 6		
[Mn(CO) <sub>5</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )] <sup>+</sup>	= 36	[Fe(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )(CO) <sub>3</sub> ]	= 36		

一种特殊的  $\pi$  配合物系由可被看作自由基的部分组成。这在许多方面和亚硝酰基配合物十分相似，因为前者在成键时也包含着奇数电子。这类配体的最重要的例子有烯丙基自由基 CH<sub>2</sub>=CH—CH<sub>2</sub>·，一种三电子供体；及环戊二烯自由基 C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>·，一种五电子供体。EAN 规则的应用例子如下：

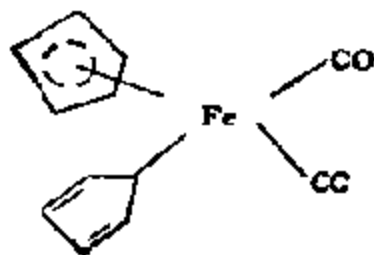
Mn	= 25	Fe	= 26	Ni	= 28
CH <sub>2</sub> =CH—CH <sub>2</sub> ·	= 3	<u>2C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>·</u>	= 10	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ·	= 5
<u>4CO</u>	= 8	[Fe(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ]	= 36	<u>NO</u>	= 3
[Mn(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )(CO) <sub>4</sub> ]	= 36			[Ni(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )NO]	= 36

表 5-27 总结了不同配体在满足 EAN 规则要求时所需提供的电子数。这对利用这一规则以预测化合物的正确化学式、稳定性甚至结构都是极有帮助的。例如，实验式为 Fe(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub> 的化合物，如果假定为二茂铁类的分子，这显然违背 EAN 规则 (NVE = 22)，但是可以给出一个完全服从 EAN 规则的结构 (NVE = 18)，由 (5-XXXIII) 可见，只有在一个环戊二烯成  $\sigma$

表 5-27 配体对 EAN 规则的贡献

配体	电子数	配体	电子数
氯	1	简单 Lewis 碱: $\text{Cl}^-$ , $\text{PR}_3$ 等	2
烷基、酰基	1	烯烃	2/双键
羰基	2	烯丙基 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2$	3
亚硝酰基(线型)	3	环戊二烯基 $\text{C}_5\text{H}_5$	5
亚硝酰基(弯曲型)	1	环庚三烯基 $\text{C}_7\text{H}_7$	7

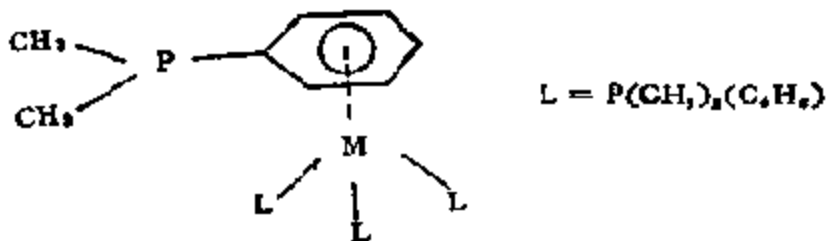
键,而另一个成  $\pi$  键时才能满足:



(5-XXXIII)

即根据 EAN 规则确定了在这个化合物中环戊二烯有两类不同的配位,并已为实验所证实。

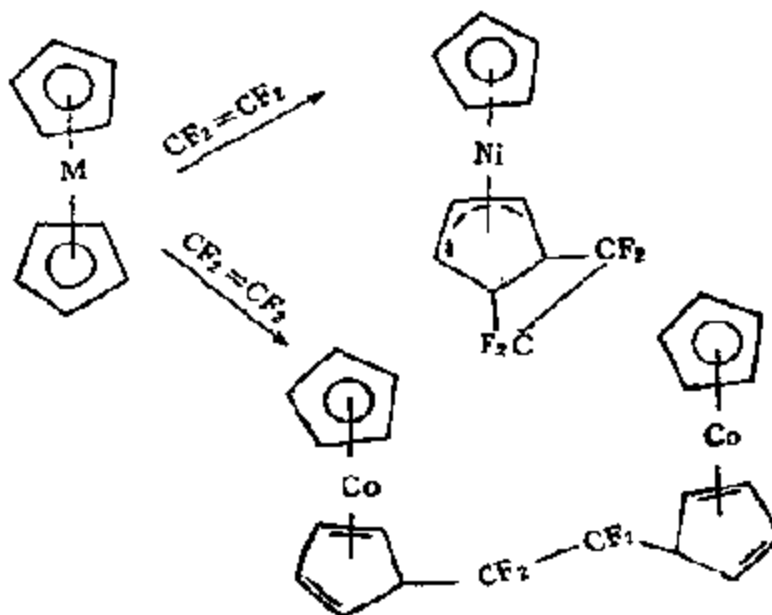
对  $\text{Mo}[\text{P}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_5)]_2$  系列配合物,原认为由 14 电子组成的稳定配合物,属于一个例外的实例。然而经 X 衍射结构分析,得知一个磷配体通过苯环提供了参与  $\pi$  分子轨道 ( $\eta^6$  键合)的 6 个电子,使得总价电子数 (NVE) 达到 18 (参见 5-XXXIV) 的<sup>[94]</sup>。



(5-XXXIV)

除此之外,利用 EAN 规则,还可以预测包括所有配位反应在

内的反应方向和探索其机理。例如，使用含不同金属的二茂化合物为催化剂，根据 EAN 规则可以预测由  $\text{CF}_2=\text{CF}_2$  得到的不同产物：



许多过渡金属的配位化学一般均受 EAN 规则，或者 18 电子规则的支配。这是可用现代分子轨道理论说明的。金属具有九个价键轨道（5 个  $nd$ ，一个  $(n+1)s$  和 3 个  $(n+1)p$ ），可同配体组成 9 个分子轨道，填满这些轨道需要 18 个电子。例如，八面体配合物的 6 个分子轨道是  $\sigma$  对称的，3 个是  $\pi$  对称的，如果  $\pi$  键使  $t_{2g}$  分子轨道降低，则所有 9 个分子轨道中每个都为 2 个电子所占有，这时，配合物最为稳定（参见图 3-19）。如果在八面体配合物中只有含  $\sigma$  键的配体（图 3-18），6 个电子处于  $t_{2g}$  能级， $t_{2g}$  和  $e_g^*$  间能级差极小的配合物，即使超过 18 电子也是十分稳定的。如表 5-25 所示， $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]$  有 15 个电子， $t_{2g}$  有 3 个电子， $e_g^*$  有两个电子；另外  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  是 17 电子， $t_{2g}$  有 5 个电子； $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  是 17 电子， $t_{2g}$  有 3 个电子， $e_g^*$  有 2 个电子等等。在正方平面配合物中，金属的  $d_{z^2}$  轨道必须是非键的，因  $d_{xy}$ 、 $d_{yz}$  和  $p_z$  主要参与同配体的  $\pi$  键合，所以 16 电子的配合物也相当稳定，Wilkinson 加氢催化剂  $\text{RhCl}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]$ ，是

大家熟悉的例子。

C. A. Tolman<sup>[93]</sup> 首先根据有机金属反应中价电子数 (NVE)、形式氧化态 (OS) 以及配位数 ( $N$ ) 等的变化把反应分成了五个基元反应, 如表 5-28 所示。从表 5-28 可见, 反应(1)和(2)包含着配体的离解和缔合, 而反应(3)~(5)则包含着配位配体之间的反应, 其中有两个氢原子或二个  $\pi$  烯丙基基团 (奇数-奇数碳原子偶联) 偶联的称为还原消去反应, 由一个  $\pi$  烯丙基奇数碳原子同一个偶数碳乙烯偶联称为插入反应, 在二个  $\pi$  烯炔之间的偶-偶碳偶联就是氧化偶联。这里 Lewis 碱的配位系指能向金属的价电子层提供二个电子的过程, Lewis 酸配体则指  $H^+$ ,  $BF_3$  和  $SO_2$  而言, 它们不能提供价电子。氧化加成是描述在整个反应中金属的形式氧化态和配位数增加 1 或 2 的过程, 而这里讨论的只是配位数和氧化态都增加 2 的反应。在  $H^+ + Co(CO)_5 \rightarrow HCo(CO)_5$  的反应中, 配位数增加 1, 认为是 Lewis 酸配体缔合反应。氧化偶联和还原解联一般用来表示金属的形式氧化态增加 2, 但配位数不变的反应:



C. A. Tolman 综合了众多文献报道的事实, 得出了表 5-28 的结果。表中  $\Delta NVE$  的值表明, 在表中所列的反应中, 价电子数的改变一般为 2: Lewis 酸的离解或缔合可能生成 16 或 18 电子配合物; Lewis 碱配体的离解、还原消除、插入和氧化偶联反应发生于 18 电子配合物; 而 Lewis 碱配体的缔合、氧化加成、挤出和还原消除反应则只能在 16 电子配合物中发生等等。据此, 他提出了今天已为大家所接受的 16-18 电子规则。显然, 这个规则, 或者表 5-28 的分类并不能解释和概括所有的有机金属反应, 因为在

表 5-20 单元有机金属反应

反应类别	$\Delta^a$ NVE	$\Delta^b$ OS	$\Delta^c$ N	例 子	逆 反 应	$\Delta^a$ NVE	$\Delta^b$ OS	$\Delta^c$ N
1. Lewis 酸离解 或	0	0	-1	$\text{CpRh}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{SO}_2 \rightleftharpoons \text{SO}_2 + \text{CpRh}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ $\text{HCo}(\text{CO})_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Co}(\text{CO})_4^-$	Lewis 酸结合 或	0	0	+1
2. Lewis 碱离解	-2	0	-1	$\text{NiL}_2 \rightleftharpoons \text{NiL} + \text{L}$	Lewis 碱结合	+2	0	+1
3. 还原消除	-2	-2	-2	$\text{H}_2\text{IrCl}(\text{CO})\text{L}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{IrCl}(\text{CO})\text{L}_2$	氧化加成	+2	+2	+2
4. 插入	-2	0	-1	$\text{MeMn}(\text{CO})_5 \rightleftharpoons \text{MeCOMn}(\text{CO})_5$	挤出	+2	0	+1
5. 氧化偶联	-2	+2	0	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Fe}(\text{CO})_2 \rightleftharpoons \begin{array}{c} \text{CF}_3-\text{CF}_3 \\   \\ \text{CF}_2-\text{CF}_2 \end{array} \text{Fe}(\text{CO})_2$	还原解联	+2	-2	0

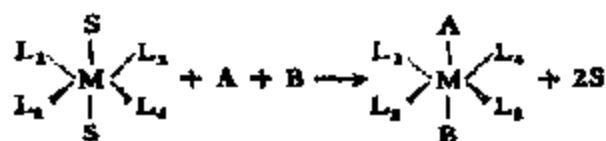
a 金属价电子数的变化; b 金属形式氧化态的变化; c 配位数的变化。

许多有机金属的反应中,还经常涉及一些配位不饱和的,例如 14 电子的物种  $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2$ ; 更重要的是这种仅包含双电子、抗磁性物种的假定,完全忽略了这样的事实:许多认为按双电子步骤进行的催化和化学计量反应,事实上是按单电子变化的自由基反应<sup>150</sup>。尽管如此,16-18 电子规则还是可以用来解释和预测众多的有机金属反应和均相催化反应的机理。下面将在这一规则的基础上对配位催化反应中重要基元反应的特点作一些扼要的说明。

## 2. 配体的配位和解离

首先介绍一下配位不饱和的概念。

如果两个反应物 A 和 B 在溶液中在配合物的金属离子上反应,那么,就必须有可供它们配位的空部位。在多相催化中,金属、氧化物、卤化物等的表面原子原来就是配位不饱和的;在溶液中,即使像  $d^8$  的正方构型的配位不饱和配合物,空部位也已被溶剂分子 (S) 所占有,反应时后者应能为反应分子所取代:



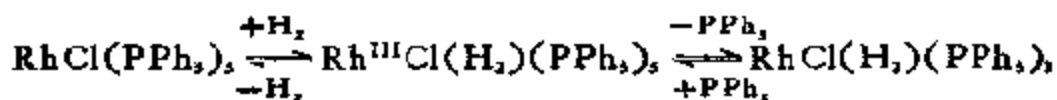
对五和六配位的金属配合物,配位部位也可以通过热或光化学解离一个或几个配体来实现,例如,通过热解离:



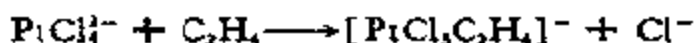
和上式第一个配合物类似的铱的配合物,即  $\text{IrH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ ,不能催化 Rh-物种于 25°C 时催化的反应,但当通过热或紫外辐照使之发生解离时,反应即能立刻发生。

在以后将要谈及的氧化-还原反应中,配体的离解还可以通过改变氧化态来完成。例如,尽管  $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2$  在溶液中无明显的离解作用,但经氢作用后生成的顺- $\text{RhH}_2\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2$  却可离解一个  $\text{PPh}_3$ ,从而形成一个空位:





利用高反位效应,可以更加容易地提供配位部位。例如,反应:



是相当慢的。但是,如果在反应体系中加入氯化锡(II),反应即可大大加速。这是因为在生成的  $\text{PtCl}_3(\text{SnCl}_2)^{2-}$  中,处于  $\text{SnCl}_2$  反位的  $\text{Cl}^-$  被活化了。

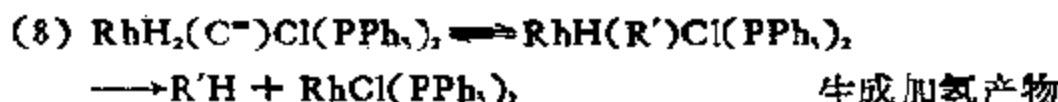
在膦配体的情况下,位阻效应特别重要<sup>[63]</sup>。配体的体积越大,离解的趋势也就越大<sup>[66]</sup>。例如在反应:



中,对  $\text{L} = \text{P} \left( \text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH}_3 \right)_3$ ,  $K_d = 6 \times 10^{-10} \text{mol/L}$  (25°C 苯中,下同),对  $\text{PMePh}_2$ ,  $K_d = 5 \times 10^{-2} \text{mol/L}$ ,而对  $\text{PPh}_3$ , 溶液中已检测不出  $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_3$  了。这表明它几乎全部离解。而且,  $K_d$  与不同配体的圆锥角之间还存在着很好的直线关系 (参见表 5-18)。

在均相配位催化的整个循环过程中,常常包含着多种配位和离解的平衡问题,因此专门弄清楚这些平衡是研究均相配位催化的重要一环。对某些不稳定的低价  $d^8$  或  $d^{10}$  金属配合物中配体的离解平衡已作过大量的工作,因为这在相关的催化反应中相当重要。例如,下列配位-离解之间的预平衡,被认为是众所周知的  $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3 - \text{H}_2 -$  烯烃均相加氢催化体系中的重要步骤<sup>[71]</sup>:

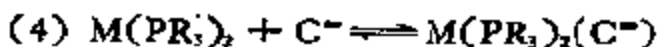
- (1)  $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3 \rightleftharpoons \text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2 + \text{PPh}_3$  配体离解
- (2)  $2\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3 \rightleftharpoons [\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2]_2 + 2\text{PPh}_3$  离解二聚
- (3)  $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2 + \text{C}^{\equiv} \rightleftharpoons \text{RhCl}(\text{C}^{\equiv})(\text{PPh}_3)_2$  烯烃配位
- (4)  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2]_2 + 2\text{C}^{\equiv} \rightleftharpoons 2\text{RhCl}(\text{C}^{\equiv})(\text{PPh}_3)_2$   
烯烃配位
- (5)  $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{RhH}_2\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2$  氧化加成
- (6)  $\text{RhH}_2\text{Cl}(\text{PPh}_3)_3 \rightleftharpoons \text{RhH}_2\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2 + \text{PPh}_3$  配体离解
- (7)  $\text{RhH}_2\text{Cl}(\text{PPh}_3)_3 + \text{C}^{\equiv} \rightleftharpoons \text{RhH}_2(\text{C}^{\equiv})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2 + \text{PPh}_3$



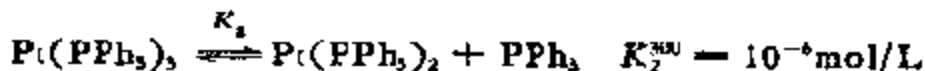
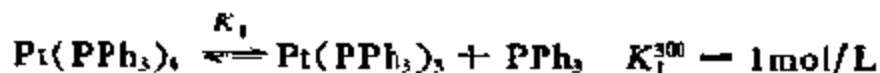
另一类重要的低价金属—膦配合物  $\text{M}(\text{PR}_3)_n$  ( $\text{M} = \text{Ni}, \text{Pd}$  和  $\text{Pt}$ ) 的离解平衡是<sup>[98]</sup>:



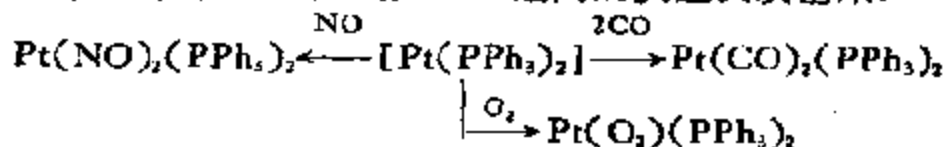
在有饱和化合物存在时还有如下的平衡<sup>[99]</sup>:



在这些平衡中, 已对  $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$  离解行为作过观察, 得到了如下的平衡常数:



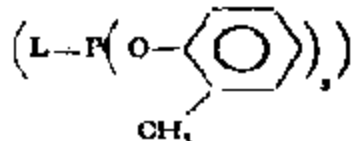
第一个常数  $K_1$  表明  $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$  在芳烃溶剂中已几乎全部离解成  $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3$ , 而后者的离解很小。然而, 尽管  $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$  的浓度很低, 但其活性却远远超过其浓度效应。这可以通过它和各种  $\pi$  酸分子, 比如  $\text{CO}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{NO}$  之间的反应反映出来:



垂直改变周期表中的金属, 可以在等结构的配合物之间对配位强度得到一个有趣的走向。对零价的  $\text{Ni}$ ,  $\text{Pd}$ ,  $\text{Pt}$  来说,  $\text{M}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2$  中  $\text{C}_2\text{H}_4$  的离解平衡常数有  $\text{Pd} > \text{Pt} > \text{Ni}$  的变化序列。由于金属—乙烯之间的键主要取决于金属向  $\text{C}_2\text{H}_4$  的反馈, 上述走向和众所周知的反馈走向  $\text{Ni} > \text{Pt} > \text{Pd}$  是对应的。另外, 在其他 VIII 族元素之间也发现了类似的关系:  $\text{Co} > \text{Ir} > \text{Rh}$  和  $\text{Fe} > \text{Os} > \text{Ru}$ <sup>[100]</sup>。

几何以及电子因素对  $\eta^2$  配位的影响是很明显的。 当对正电

表 5 29  $NiL_2 + \text{烯烃} \xrightleftharpoons{K_1} NiL_2(\text{烯烃}) + L$  的平衡常数



烯烃	$K_1$	烯烃	$K_2$
$\begin{array}{c} \text{NC} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array} \begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{CN} \end{array}$	$1.6 \times 10^3$	$\begin{array}{c} \text{Et} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array} \begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{Et} \end{array}$	$2.7 \times 10^{-3}$
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array} \begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{CN} \end{array}$	$4.0 \times 10^3$	$\begin{array}{c} \text{Et} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array} \begin{array}{c} \text{Et} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$	$2.3 \times 10^{-3}$
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array} \begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{Ph} \end{array}$	$1.0 \times 10$		

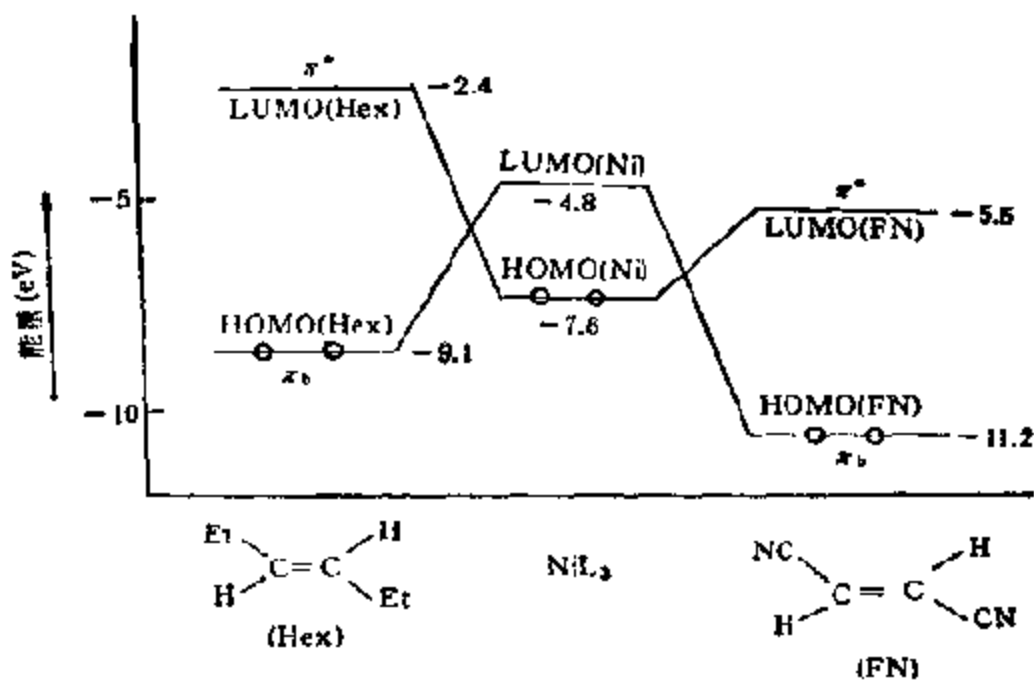


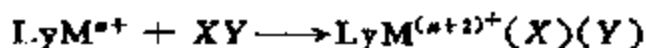
图 5-32 烯烃和 Ni(0) 配位时的轨道相互作用

荷金属中心的  $\eta^2$  配位主要取决于烯烃  $\pi_b$  轨道的  $\sigma$  供给性时, 顺式要比反式的烯烃配位有利得多; 但是, 如果配位主要取决于向

$\pi^*$  轨道的反馈作用,那么,结果刚好相反,反式的烯烃配位较为有利<sup>[301]</sup>。表 5-29 给出的平衡常数因  $C=C$  中取代基不同而有很大变化。看起来吸电子基团将增大  $\eta^2$ -烯烃对零价镍的配位,这一走向说明了镍- $\eta^2$ -烯烃键中反馈作用的重要性。除了电子效应以外,取代基的大小对  $K_1$  值也有影响。图 5-32 给出了烯烃的  $\pi^*$  空轨道和金属的充满  $d$  轨道之间的相互作用<sup>[302]</sup>。总之,不稳定的金属-烯烃或有关配合物的配位平衡是由位阻和电子效应的精细平衡决定的。

### 3. 氧化加成和还原消除<sup>[303]</sup>

当一个配合物同时以 Lewis 酸和 Lewis 碱的角色参与反应时,这类反应就是氧化加成反应,通常可记作:



这类反应的逆反应称为还原消除。这两个名词仅能用来描述反应,毫无机理的内容。下面将要见到,这类反应的机理可以相当复杂,随金属、配体以及所加起氧化作用的反应物的本质而不同。

为了使加成反应能够进行,必须有如下的条件:

- (1) 金属  $M$  上有非键电子密度;
- (2) 配合物  $L_nM$  上有二个“空位”,以便由  $X$  和  $Y$  形成两个新键;
- (3) 金属  $M$  的氧化态能按二个单位分离。

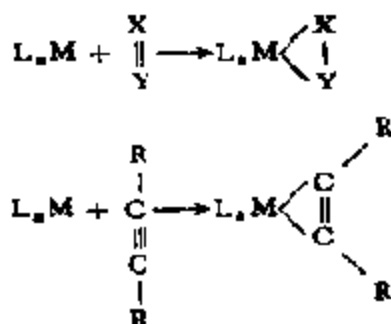
在过渡金属中,结合这类反应研究得最多的是  $d^8$  和  $d^{10}$  电子构型的金属配合物,值得注意的有  $Fe^0, Ru^0, Os^0, Rh^I, Ir^I, Ni^0, Pd^0, Pt^0$  和  $Pd^{II}, Pt^{II}$ 。其中已被研究过的配合物是正方反- $IrCl(CO)(PPh_3)_2$ , 进行的反应有如:



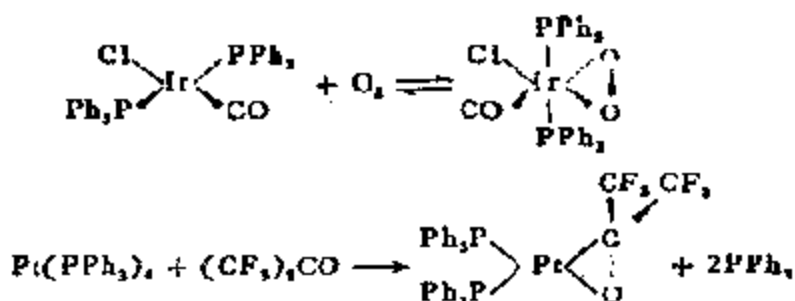
这里要注意:

- (1) 16 电子体系,例如  $Rh^I, Ir^I$  或  $Pt^{II}$  等的配位不饱和的正方配合物,通过氧化加成将产生 18 电子体系;这个反应的逆过程将使一个 18 电子体系还原为 16 电子体系。

(2) 在  $H_2$ ,  $HCl$ , 或  $Cl_2$  等分子的加成反应中, 将在  $H-H$ ,  $H-Cl$ , 或  $Cl-Cl$  等键裂开的同时, 形成二个和金属的新键。含有重键的分子也能通过氧化进行加成, 但键并不开裂, 只形成三元环的新配合物。这类加成作用可以认为重键之一被打开了, 而留下的则原封未动, 即:



特别还有:



(3) 18 电子的化合物, 在没有去除一个配体之前是不能进行氧化加成反应的。这仅仅是说, 否则的话, 在氧化态的情况下, 可以超过最稳定的配位数。为了补充上述最后的例子, 还可以举出下列反应为例:



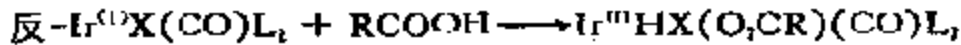
在有些情况下, 氧化加成反应可以通过光助进行。这种反应很可能是先从光离解开始, 然后再在配位不饱和部位上进行氧化加成的<sup>[504]</sup>。

在 16 电子配合物加成时, 配体无须预先离解, 这时将出现一种平衡反应:



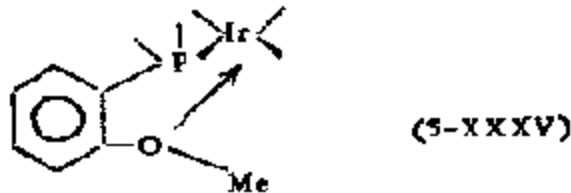
这个平衡处于氧化态一侧还是还原态一侧，明显地取决于 (a) 金属和配体的本质，(b) 所加分子 XY 以及生成键 M-X 和 M-Y 的本质，(c) 进行反应的介质。定性地说，为了进行加成反应， $E_{MX} + E_{MY} \geq E_{XY} + P$ 。这里  $E_{MX}$  和  $E_{MY}$  分别是 X, Y 和金属形成新键时的自由能， $E_{XY}$  则为 XY 键离解时的自由能，而 P 则为金属氧化的促进能，通常只有  $E_{XY}$  是已知的。

一般地说，重金属的高氧化态比轻金属的更为稳定，这样，例如  $Ir^{III}$  通常要比  $Rh^{III}$  稳定些。对配体来说，凡是能使金属增大电子密度的因素就能提高其可氧化性。例如，在正方  $Ir(I)$  配合物和羧酸的反应中，即



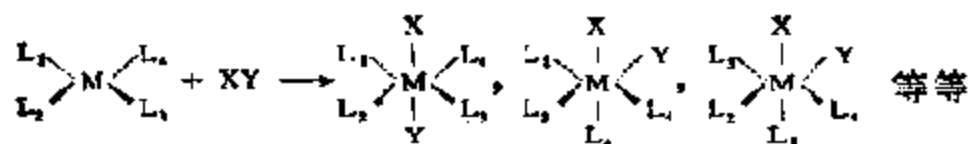
平衡依  $X = Cl < Br < I$ ，和  $L = PPh_3 < PMePh_2 < PMe_2Ph < PMe$ ，以及  $L = P(\text{对-}FC_6H_4)_3 < P(\text{对-MeC}_6H_4)_3$  的序列远离  $Ir^{III}$  一侧。各种酸 HX 在水中的 pH 值以及各种酸与金属加成的自然倾向之间并无直接关系。例如， $HCOOH$  ( $pK_a = 3.75$ ) 和  $CH_3CO_2H$  ( $pK_a = 3.33$ ) 有类似的酸度，但在  $Pt(PPh_3)_4$  上加成之后，磺化乙酸的加成物要比甲酸的稳定得多，这种差别显然是由于硫对铂的亲合力远远大于氧的关系。可见，共轭碱的酸度和可极化性都是重要的。

配体的位阻性质也很重要。例如，大体积配体，诸如  $PEtBu_2$ ，会降低配合物的氧化加成能力，而在苯膦上取代一个邻氧甲基，由于供电子的关系则将增大金属的亲核能力<sup>[105]</sup>：



当 XY 分子在 X 处和 Y 切开的情况下加成时，和金属形成的两个新键必须处在顺位，但是当 X 和 Y 已被分开，那么，产物就将由热力学上最稳定的一种或多种异构体所组成，这些异构体可以

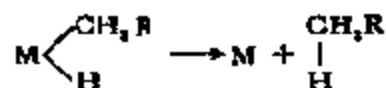
是顺式或反式的 MX 和 MY, 即:



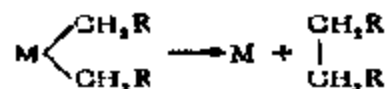
而其分布则取决于反应条件, 包括配体、溶剂、温度、压力等。

还原消除是氧化加成的逆过程, 也是有机金属化学和催化中的重要基元反应, 下面是可以说明还原消除的两个典型例子:

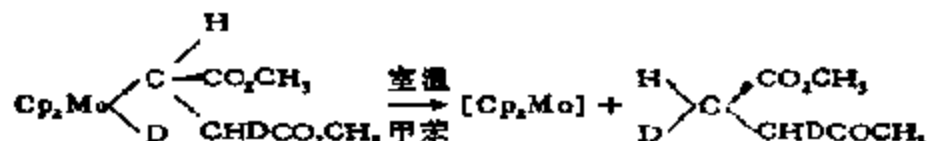
(1) 加氢反应的最后步骤:



(2) C—C 偶联反应中形成 C—C 键的步骤:



当 M—H 或 M—C 键利用的仅是金属的  $d$  或  $p$  轨道时, 根据轨道对称守恒原理, 如果这些消除反应要同步进行, 那将是对称禁阻的。然而, 从反应<sup>[106]</sup>:

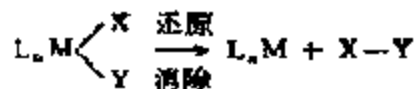


根据离子基团 R 的  $\alpha$  碳在立体化学上保持不变, 确实证明了有同步消除机理(协同机理)。

由二乙基(二吡啶基)镍或二苯基[三苯膦]镍很容易通过热分解分别消除正丁烷和联苯<sup>[107]</sup>。这些牵位消除反应都可用协同机理说明, 显然, 这与金属  $d$  轨道参与 M—H 或 M—C 键的成键有关, 是有机过渡金属配合物的一大特点。

还原消除反应的能量特征刚好和氧化加成反应的相反。因此, 形成能量上稳定的 X—Y 键以及  $ML_n$  物种中的高促进能

( $P$ ) 将有助于从  $L_nM \begin{array}{c} X \\ | \\ Y \end{array}$  还原消除 X—Y;

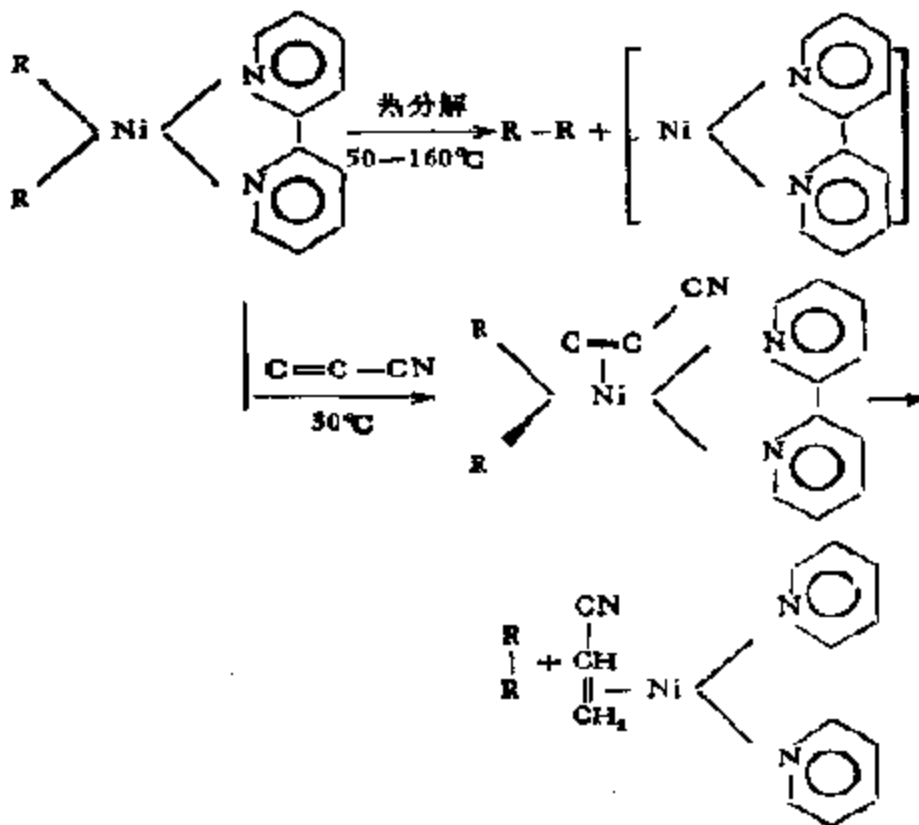


当还原态的  $L_nM$  为某些  $\pi$  酸稳定时, 促进能 ( $P$ ) 将有所增高, 这样, 还原消除反应就容易进行。据此, 在反- $R_2Ni[P(\text{环己烯})_2]_2$  中加入  $\pi$  酸三苯基亚磷酸盐以取代三环己烯膦, 就立刻发生 R 基团的还原偶联反应, 同时生成  $Ni[P(OAr)_3]_2$  [100]。在某些 V 族金属的烷基化合物化学中, 也有相同的烷基还原偶联反应发生:



这个反应可用  $Sb^{III}$  的促进能比  $Sb^V$  的高以及  $d$  轨道特性混入  $Sb-C$  键来说明。

A. Yamamoto 等人 [109] 曾对顺-二烷基(二吡啶基)镍的热消除烷烃的动力学作过详细研究, 发现  $\pi$  酸, 例如丙烯腈的配位, 可以大大加速这个反应, 这种效应认为是由于  $\pi$  配位对  $Ni-C$  键的活化作用:

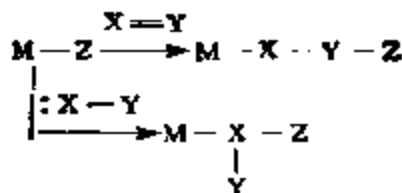




如果对过渡金属中三个一组的元素（例如 Ni, Pd, Pt）的配合物,例如等结构的苯基配合物的还原消除反应性能进行比较,那么,就可以发现,那是按 Ni > Pd > Pt 序列下降的,这显然和这些配合物中 M—C $\sigma$  键的热稳定性有关<sup>[110]</sup>。

#### 4. 插入及挤出反应<sup>[111]</sup>

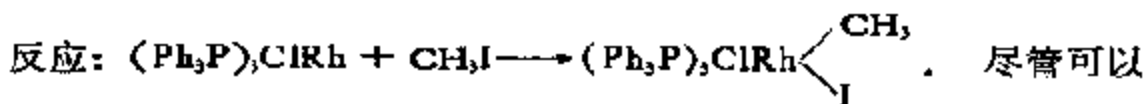
在各种类型的均相催化反应中,在 M—H 或 M—C 键中插入不饱和化合物也是一种重要的基元反应。通常,这类反应可表示如下:



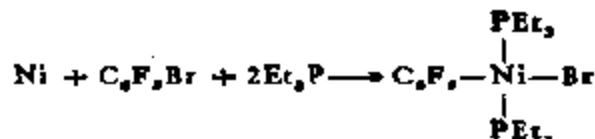
这里 M—Z 为 M—H, M—C 或 M—N; X=Y 为 C=C, C=N, N=N 等等, :X—Y 为 :C $\equiv$ O, :C $\equiv$ N—R 或 :CR<sub>2</sub> 等等。

从插入分子来考虑,这类反应也可以看作是 M—Z 键对 X—Y 重键的一种 1,2 加成反应,或者是 M—Z 键对 :X—Y 分子中 X 原子的一种 1,1 加成反应;在 M—H 或 M—C 键中的插入反应还可以分别称为“氢化金属取代”或“碳化金属取代”反应。

因为在 M—Z 键和 X=Y 或 :X—Y 分子之间的组合是多种多样的,这里不可能全面阐述这个问题,只举几种典型的例子加以说明。但是首先要强调指出,这里探讨的插入反应是指那些在反应中金属的表观氧化态不发生任何变化的反应,不包括那些在反应中金属氧化态发生变化的反应,例如在前节中介绍的氧化加成



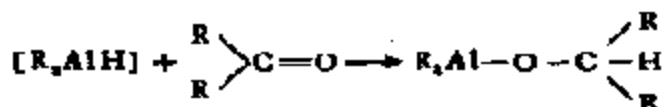
看作是 Rh 在 CH<sub>3</sub> 和 I 之间的插入反应。又如一些金属的氧化加成反应:



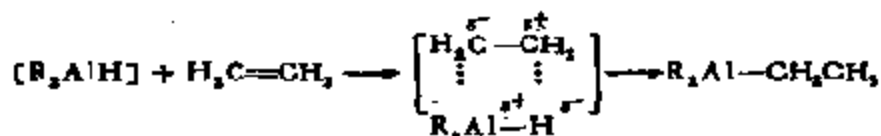
也被称为“插入反应”<sup>[112]</sup>，都不在讨论之列。

### (1) 极性 M—Z 键的插入

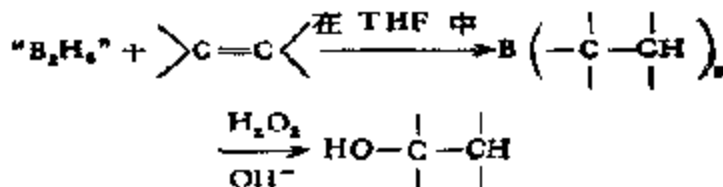
铝和硼的氢化物中 M—H 键具有极性，可以诱导极化了的的不饱和键插入 M—H 键。在 Al—H 键中插入酮 C=O 键，可以说明如下：



即使是非极性烯烃的双键也能在 Al—H 键插入生成烷基铝化合物。和极化的 C=C 键生成的中间化合物假定为：



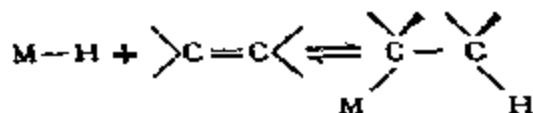
这个反应是由 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 及 “AlEt<sub>3</sub>” 制取直链高级醇 (Ziegler 法) 的基础。与此类似的烯烃在二硼烷 (B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>) B—H 键中的插入反应，在极性溶剂，诸如二甘醇二甲醚中，即使在室温下也能进行得相当快<sup>[113]</sup>。看来，硼中心强烈接受电子的性质是导致在极化了的 B—H 键中进行极性插入反应的原因。在气相中，即使在提高温度的情况下 (例如，在 130°C)，这个插入反应也进行得很慢，而众所周知的快速方便的合成方法“硼氢化”就是以这个反应为基础的：



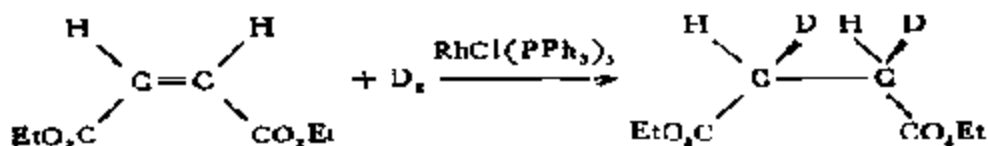
### (2) 弱极性 M—Z 键的插入

过渡金属配合物中的 M—H 或 M—C 键通常主要是共价的或者只是弱极性的。尽管有这样的共价性，烯烃在某些过渡金属-氢或-碳键之间的插入反应还是相当快的，特别是 d<sup>1</sup>，d<sup>2</sup> 或

$d^8$ ,  $d^9$  构型配合物的活性氢化配合物 [例如  $ZrH_2Cp_2$ ,  $ZrHClCp_2$  或  $NiH(X)(PR_3)_2$ ]，很容易插入烯烃生成活性的金属烷基配合物。在大多数情况下， $M-H$  键的插入反应是可逆的，当金属烷基化合物加热时，即可再放出烯烃和生成金属氢化物，这是因为插入及其逆反应 ( $\beta$ -氢消去) 都是热允许的可逆反应过程：



烯烃在  $M-H$  之间的插入反应是烯烃许多重要均相催化反应，诸如，加氢、异构、聚合以及羰基化的基础。这类插入反应的立体化学在决定加氢或聚合反应的立体化学的特点时具有特别重要的意义。例如，使用 Wilkinson 配合物  $RhCl(PPh_3)_3$  作为催化剂时，氢在烯烃类双键上只能发生顺式加成<sup>[116]</sup>：



所以，假定烯烃是按顺式插入  $Rh-H$  键的。在炔烃加氢时也发生与此类似的顺式插入反应。这些立体化学的结果，对许多别的过渡金属配合物催化剂也都是真实的，而且中间生成的氢化  $\sigma$ -烷基金属配合物，已在用  $MoH_2Cp_2$  为催化剂的烯烃加氢反应中得到确证<sup>[116]</sup>。这里，在用  $^1H$  nmr 仔细观察由等摩尔丁烯二酸二甲酯和  $MoD_2Cp_2$  组成的反应混合物时，发现有热不稳定的、对空气敏感的氟化烷基配合物生成，后者在  $25^\circ C$  放置时能逐步产生外消旋的 1, 2-二氟基丁二酸二甲酯。因此，假定反应机理如图 5-33 所示。中间化合物的结构是一个热激发的平行金属茂，其中有一个由电负性烯烃组成的  $\eta^2$ -配位，它可以使  $D$  进行顺式插入，这十分重要。

如果  $M-H$  键能被看作共价双电子体系，那么，顺式插入表观上是一个  $(2s + 2s)$  反应。Woodward-Hoffmann 规则预言，这一环加成反应是热禁阻的。然而，事实上在有些情况下共价的过

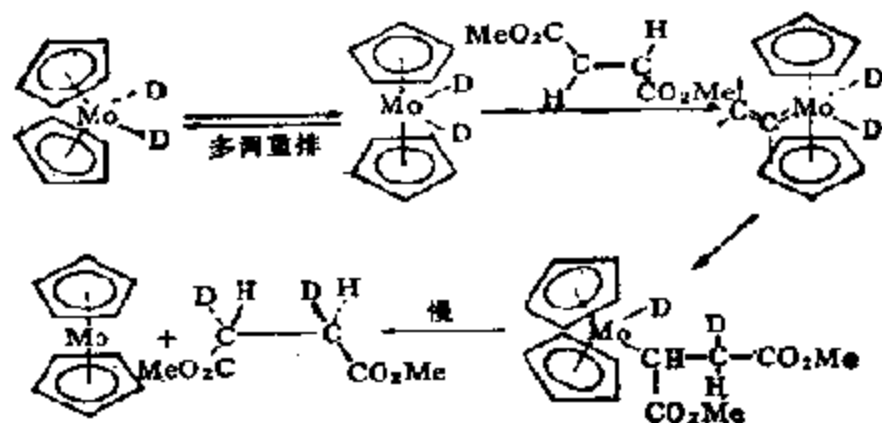
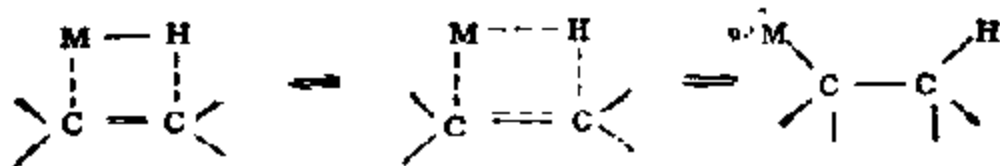


图 5-33 烯烃插入  $\text{MoD}_2\text{Cp}_2$  的图解

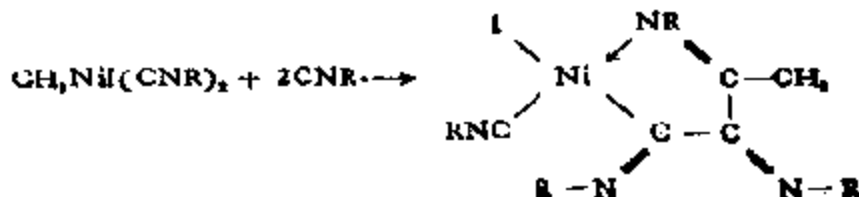
过渡金属-氢键的插入反应是进行得极快的热过程。 $d$  轨道参与  $\text{M}-\text{H}$  成键看来能够降低由对称禁阻过程形成的能垒<sup>[106]</sup>。因为热插入是可逆的,所以,在有  $\beta$ -氢的过渡金属烷基化合物中发生  $\beta$ -氢消除时,涉及的将是相同轨道之间的相互作用:

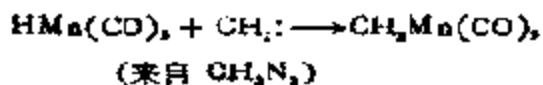


(四中心过渡态)

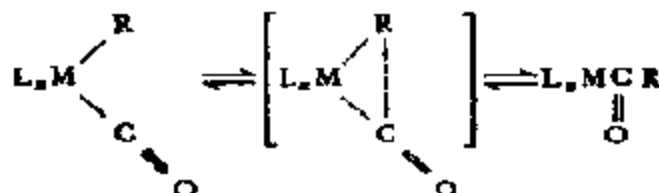
在  $\text{M}-\text{C}$  中进行插入的立体化学也已用氰化乙烯或丙烯作过研究<sup>[115]</sup>。反应的立体选择性也是顺式插入的,根据丙烯在 Ziegler-Natta 催化剂  $\text{Et}_3\text{Al}/\text{TiCl}_3$  作用下定向聚合所得立体化学确认,反应是在高效位阻控制之下,按顺式插入协同机理进行的。这时轨道之间的相互作用和上述在  $\text{M}-\text{H}$  键中插入时所示的相类似。

碳烯类物种,诸如  $\text{CO}$ ,  $\text{CNR}$  或  $:\text{CH}_2$  在  $\text{M}-\text{H}$  或  $\text{M}-\text{C}$  键之间插入的例子列举如下<sup>[116]-[118]</sup>:

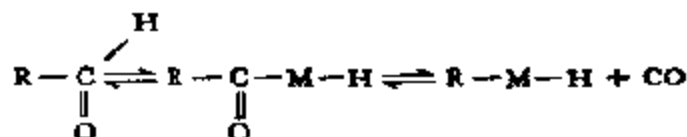




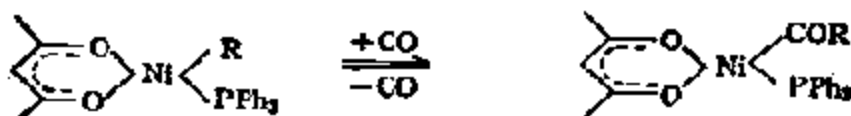
这些反应已被称为“碳烯插入”，在催化羰基化、CNR 聚合等反应中都是重要的基元反应。根据立体化学和动力学特性，通常假定在反应中生成一个三中心的过渡态：



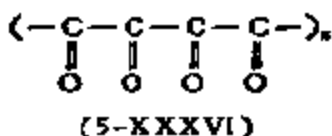
因为 CO 的反应是可逆的，所以醛类的脱羰作用也可能通过类似的三中心过渡态进行：



羰基化反应 (CO 插入) 可逆性的本质，可通过最新的一个例子来说明。在 CO 压力为一个大气压和 20℃ 时可得到如下的平衡<sup>[119]</sup>：

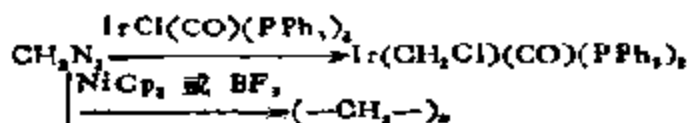


如果 CO 插入继续进行，照理可得到多酮化合物：

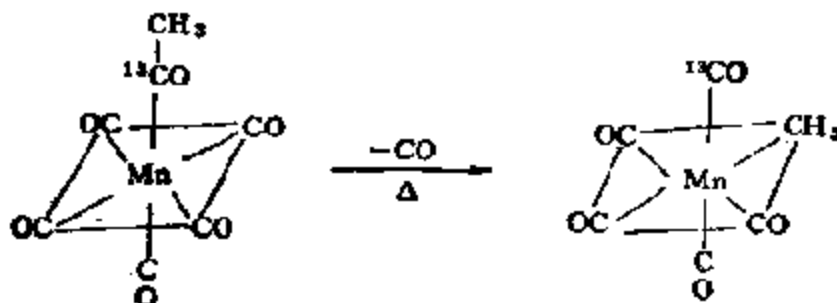


但这并未成功。异氰化物 (CNR) 在某些反应中具有更强的碳烯特性，能在有关镍催化剂，例如  $[\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{NiCl}]_2$  作用下发生连续插入反应<sup>[120]</sup>。

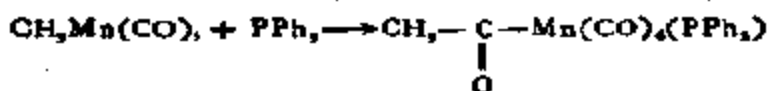
碳烯本身更为活性，可以在别的分子的各种部位插入。最活泼的是卡宾： $\text{CH}_2$ ，很容易在  $\text{M}-\text{H}$ ， $\text{M}-\text{C}$  以及  $\text{M}-\text{Cl}$  键中插入<sup>[121]</sup>，有些镍配合物可以催化生成聚次甲基的反应：



CO 插入 M—C 键的立体化学曾用同位素标记的金属羰基化合物  $\text{CH}_3^{13}\text{COMn}(\text{CO})_5$  作过仔细研究<sup>[122]</sup>：

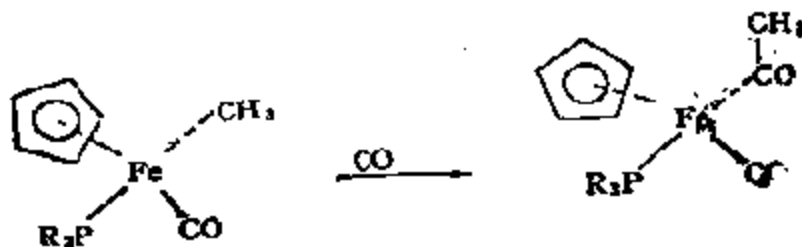


对热反应后消去 CO 的产物的红外光谱分析数据表明，产物为  $\text{CH}_3\text{Mn}(\text{CO})_4$  (顺式  $^{13}\text{CO}$ )。这一结果说明， $\text{CH}_3$  发生了迁移，和  $\text{CH}_3$  成顺式的  $^{13}\text{CO}$  可以插入  $\text{Mn}-\text{CH}_3$  键，这样常常把 CO 的插入当作甲基向邻近的 CO 基之一的“迁移”。值得注意的是，配位的亲核试剂(例如  $\text{PPh}_3$ ) 也能诱导 CO 的插入：

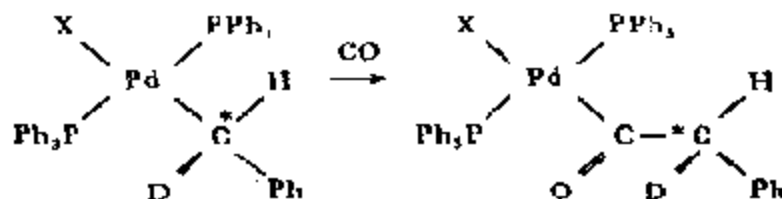


对 CO 在 Ir—C 键中的插入曾有人提出过稍有不同的机理。

关于金属上的立体化学，曾有人使用光学活性的假四面体铁配合物作过研究。如下式所示，反应是在铁原子保持手征性构型的情况下进行的<sup>[123]</sup>。如果手征性  $\alpha$  碳直接和金属相连，



那么，CO 的插入也能在保持  $\alpha$  碳原子的情况下生成酰基配合物<sup>[124]</sup>：

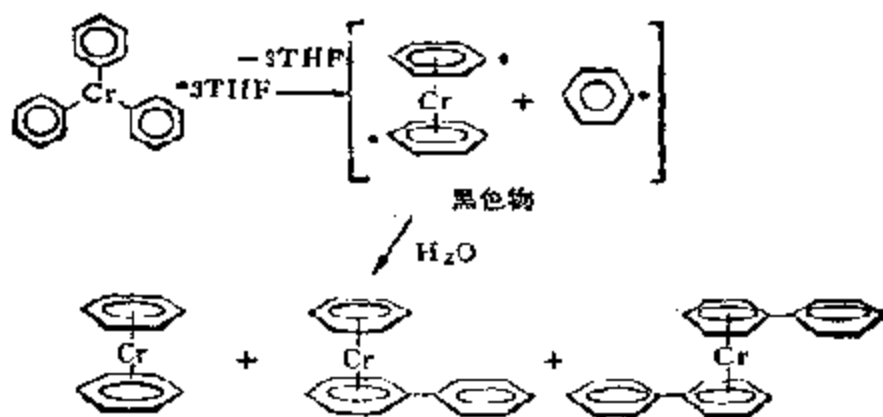


所有这些结果，对生成非极性三中心过渡态的机理都是强烈的支持。

## 5. $\sigma$ - $\pi$ 重排

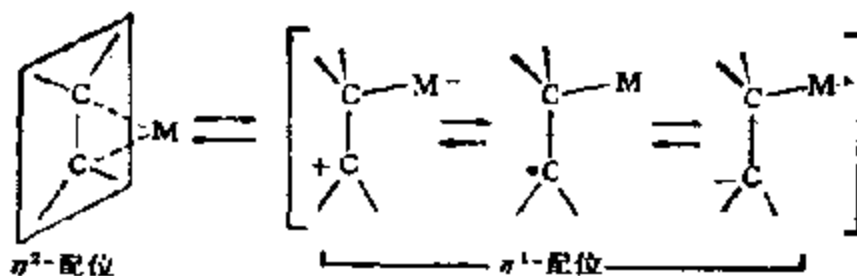
自从 F. Hein 在合成二 ( $\eta^1$ -苯基) 铬配合物中分离出三苯基(四氢呋喃)铬作为中间化合物之后，已有大量关于这一重要有机金属反应—— $\sigma$ - $\pi$  重排的报道<sup>[123]</sup>。这种重排作用无论在理论上还是在实用上都是很有意义的，因为它在均相催化过程中已显示出特有的重要性。 $\sigma$ - $\pi$  重排也是一种分子内的反应，这里，一个和金属成  $\sigma$  键合的 ( $\eta^1$ ) 有机基团(例如，含碳的配体)变成了和金属  $\pi$  键合 ( $\eta^2$ )。这个过程还会发生相反方向的反应，即  $\pi$ - $\sigma$  ( $\eta^2 \rightarrow \eta^1$ )。

最早的例子是由 F. Hein 等人，在聚 ( $\eta^1$ -苯基) 铬配合物热分解时发现有二 ( $\eta^1$ -苯基) 铬配合物生成。现在知道，这个反应是通过活性的  $\eta^1$ -苯基金属部分的  $\sigma$ - $\pi$  重排完成的<sup>[124]</sup>：



在各种  $\sigma$ - $\pi$  重排中， $\eta^1(\sigma)$  和  $\eta^2(\pi)$  配体是最基本的。例如， $\eta^1$  碳配体(例如  $\pi$ -烯烃配体)可以通过热或别的激活过程转化

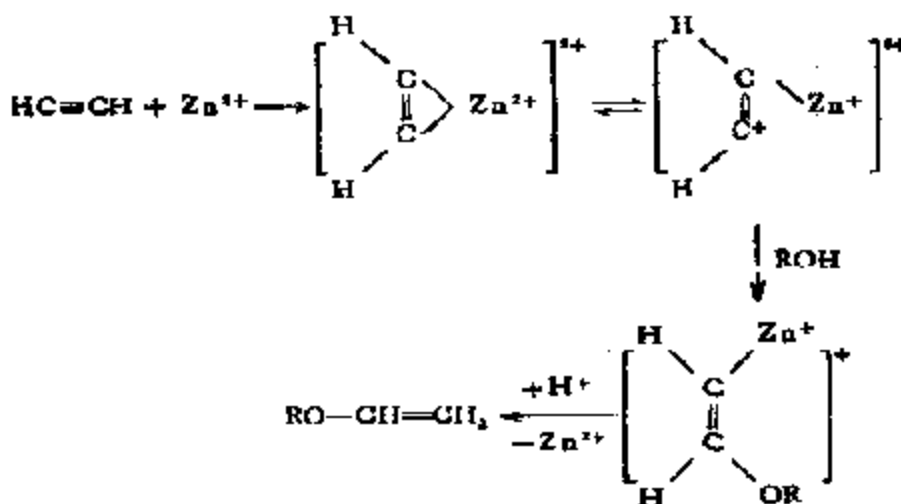
成相应的  $\eta^1$  配体:



因为  $\eta^1$  物种多少处于激发状态, 不是带有部分离子性, 就是带有部分自由基性, 对这些物种经典的表示法是在其上标以记号 +、- 或 •, 最正确的做法是把它写成由所有这些物种组成的中间体。不同的  $\eta^1$  物种, 除非和合适的活性配对物 (阴离子、阳离子或自由基试剂) 相结合, 否则, 总是处于激发状态。目前, 在反应中能否形成含有  $\sigma-(\eta^1)$  键的配体的产物已成为  $\sigma-\pi$  重排的判据。

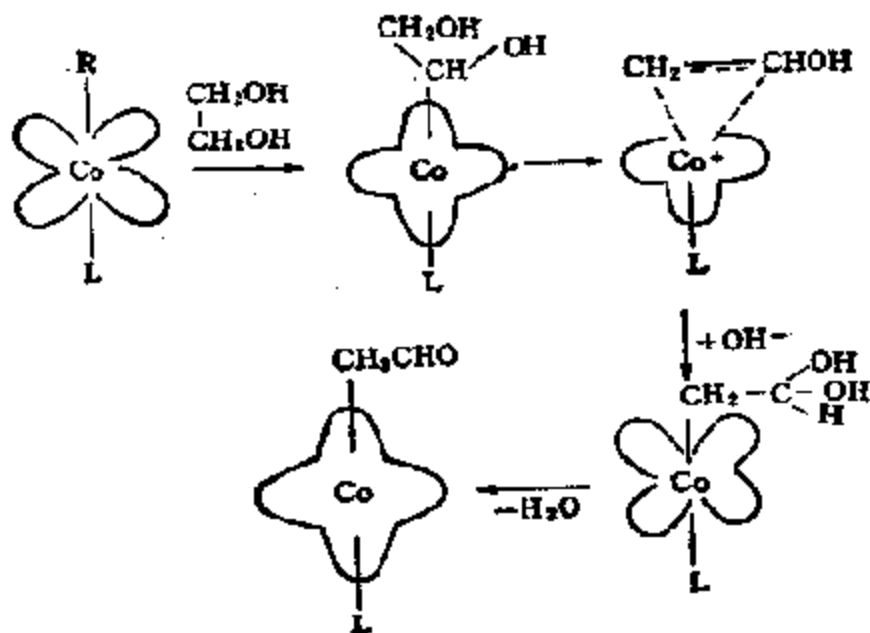
在许多反应中, 由  $\eta^2$  烯烃配体产生的活性  $\eta^1$  物种已常常被假定为中间产物。例如:

(1) 在 ( $\eta^2$  乙炔)  $Zn$  配合物中加入亲核试剂<sup>[127]</sup>:

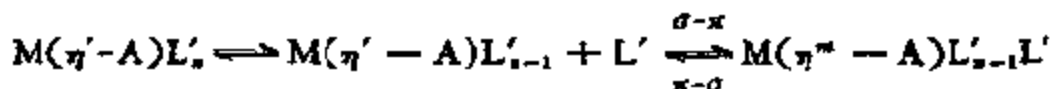


(2) 被和辅酶  $B_{12}$  有关的酶催化的重排<sup>[128]</sup>:

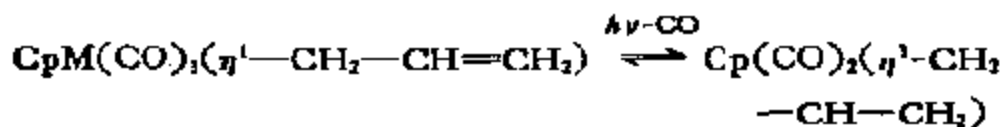




大多数  $\sigma-\pi$  重排可以导致在金属中心上, 或者在配体本身上发生反应。辅助配体(L')的离解, 由于多配位点配体的配位点增多也可以导致  $\sigma-\pi$  重排:

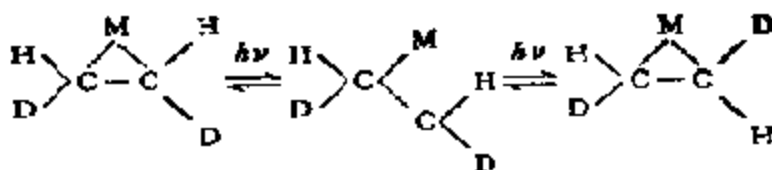


相反, 如果在金属上增加配体, 那么, 就可以引起相反的  $\pi-\sigma$  重排。这是因为丢失辅助配体就会在金属上形成配位不饱和部位, 通过配体A的  $\sigma-\pi$  重排, 就能有更多的  $\sigma-\pi$  配体的电子流向金属以满足配位饱和的要求。例如,  $\sigma$ -烯丙基 ( $\eta^1$ -环己二烯) 三羰基钼(II) 和钨(II), 在紫外线辐照时, 通过  $\sigma-\pi$  重排可以生成  $\pi$ -烯丙基或  $\eta^2$ -烯丙基配合物, 添加 CO, 就可以观察到相反的  $\pi-\sigma$  重排<sup>[25]</sup>:



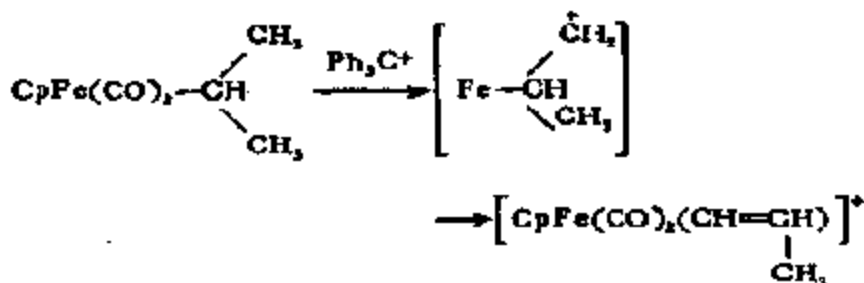
$\eta^2$  配位烯烃的光化学顺、反异构作用, 也被假定是经由光化学

活性的  $\eta^1$ -烯烃配合物作为重要的中间体实现的<sup>[131]</sup>。

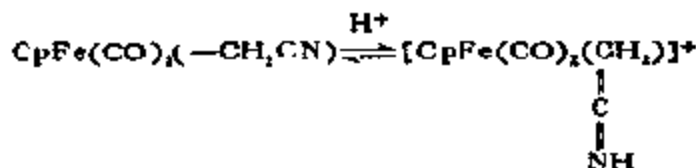


在  $\eta^1$  或  $\eta^2$ -配体上创建一个活性中心，也能导致  $\sigma$ - $\pi$  重排。由  $\sigma$  烷基配体除去  $\beta$ -氢以及将  $\eta^1$ -烯烃配体质子化可能就是众所周知的两个这样的例子。

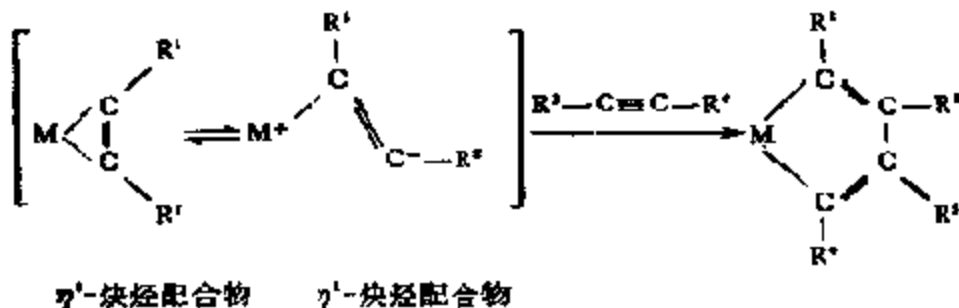
某些过渡金属的  $\sigma$ -烷基配合物，当烷基是乙基、正丙基或异丙基时，能和三苯甲基阳离子反应生成烯烃配合物：



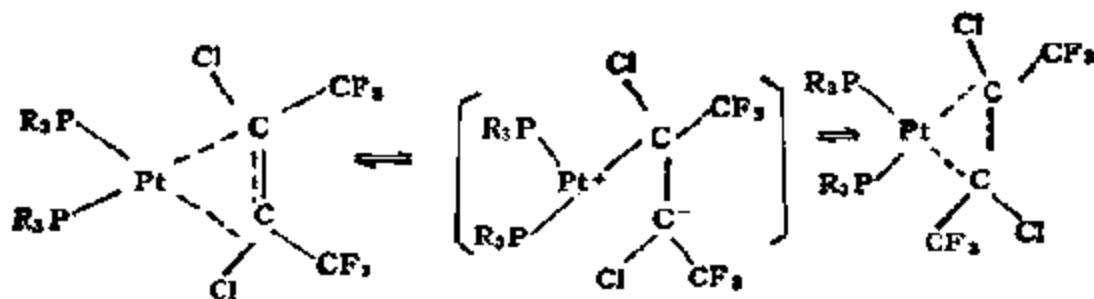
而另一些过渡金属的  $\sigma$ -烷基配合物，例如，氰烷基配合物，其中的烷基部分有一个不饱和基团，那么，就将发生可逆的质子化作用生成烯烃的化合物<sup>[132]</sup>：



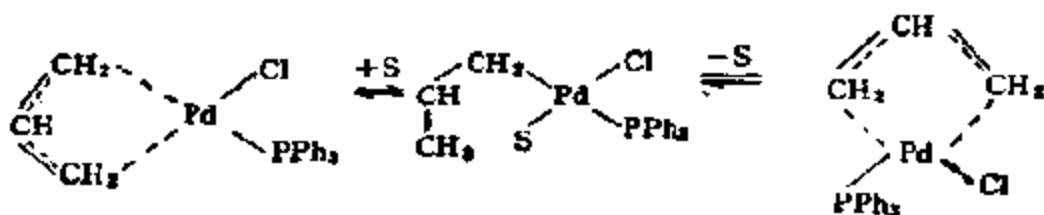
有些金属配合物在其  $\sigma$  和  $\pi$  型之间存在着动态平衡，所以，并不是所有  $\sigma$ - $\pi$  重排都需要化学引发的。例如，对  $\eta^2$ -炔键观察到的区域选择插入过程就是引用可逆的  $\sigma$ - $\pi$  重排解释的<sup>[133]</sup>：



有些带负电性取代基的烯烃的配合物,其顺、反异构作用也能作为这种例子之一<sup>[138]</sup>。



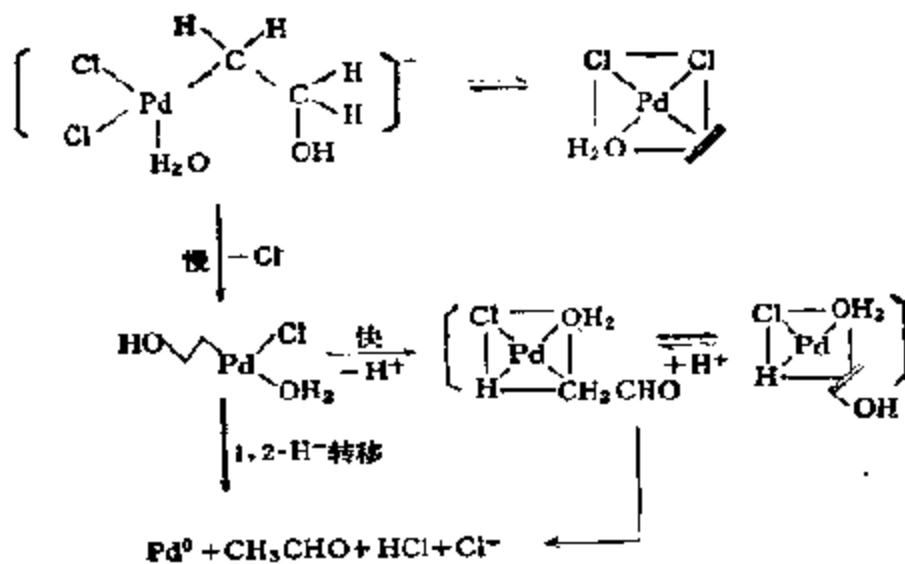
根据室温时 nmr 测定的结果发现,某些过渡金属的  $\eta^2$ -烯丙基配合物,其中烯丙基配体的所有末端氢 ( $H^1$ ) 在磁学上是相当的<sup>[139]</sup>。在大部分情况下,认为这种性质就是由于  $\sigma$ - $\pi$  重排 ( $\eta^2 \rightarrow \eta^1$ ) 的结果,因为这刚好与 nmr 的时间标度相当(约 30 次/s):



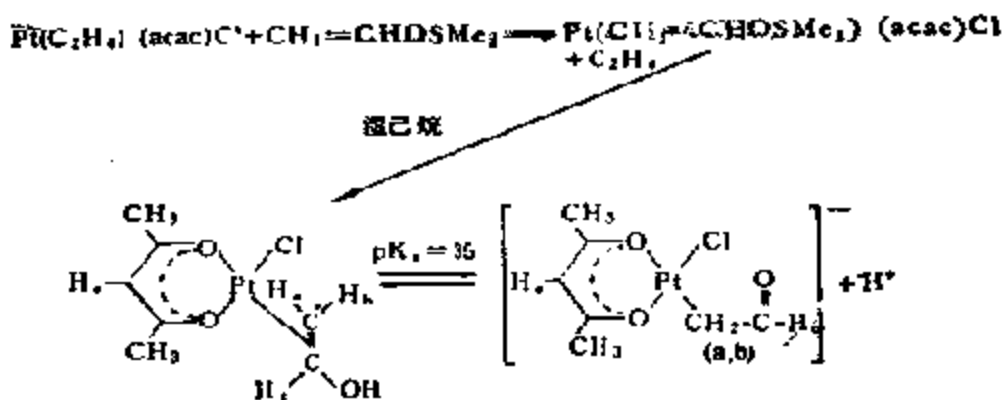
S 为配位的溶剂分子

我们已在本章第二节中对  $\sigma$  和  $\pi$  这两种配合物的本质作过详细论述,已知这两类物种的相对稳定性取决于金属中心的可极化性,所以,可以和“硬软酸碱 (HSAB)”概念相关联。据此,有机基团的  $\sigma$  轨道和电子云离域更甚的  $\pi$  轨道相比是较“硬”的,因此,向金属引入吸电子基团使其“硬化”,就可以有利于生成  $\sigma$  配合物,相反,使金属“软化”,就有利于  $\pi$  配合物的生成。

近年来,有人企图更好地阐明  $\sigma$ - $\pi$  重排在催化过程中的作用。例如,有人认为在 Wacker 法中,这是关键的一步。动力学和同位素效应数据表明,起始时生成的  $\eta^2$ -乙烯钯配合物,在动力学上重要的催化步骤中先转化成  $\eta^1$ - $\beta$ -羟基乙烯钯物种,这一  $\sigma$ -烷基物种被假定不是直接,就是通过生成  $\eta^2$ -乙烯醇-钯物种进一步转化成乙醛<sup>[137,138]</sup>。



这里,假定由  $\eta^1$ -乙烯醇转化成  $\eta^1$ -甲酰甲基(或  $\beta$ -氧乙基)相当方便和迅速. 关于  $\sigma$ - $\pi$  重排的假定,已经通过对 ( $\eta^2$ -乙烯醇) 铂配合物的制备和结构鉴定所确认. 这个配合物的制法如下式所示:



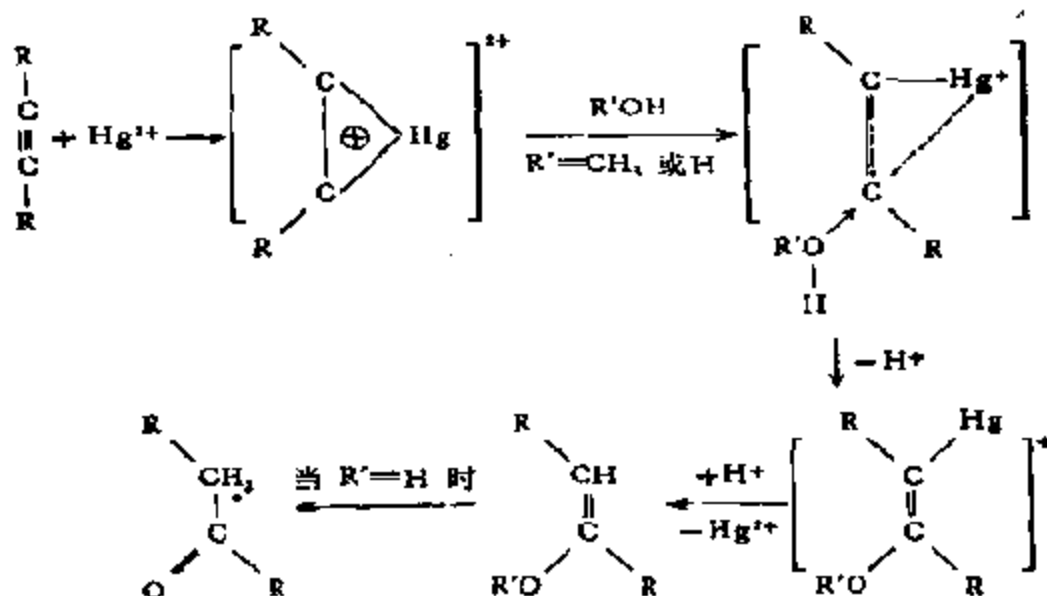
铂和烯端碳之间的键长 (2.098 Å) 明显比铂和烯内碳之间的键

短 (2.222 Å)。考虑到通过质子化  $\sigma-\pi$  重排是很容易的, 所以, 成  $\eta^2$ -键合的乙烯醇配体, 连基态都接近于相应的  $\sigma$ -结构。在极性溶剂中, 乙烯基质子的  $^1\text{H NMR}$  谱图为  $A_2X$  花样, 而不是像希望的那样, 是在乙烯基甲硅烷基醚结构中见到的  $ABX$  花样<sup>[137]</sup>。

## 6. 配位配体的反应

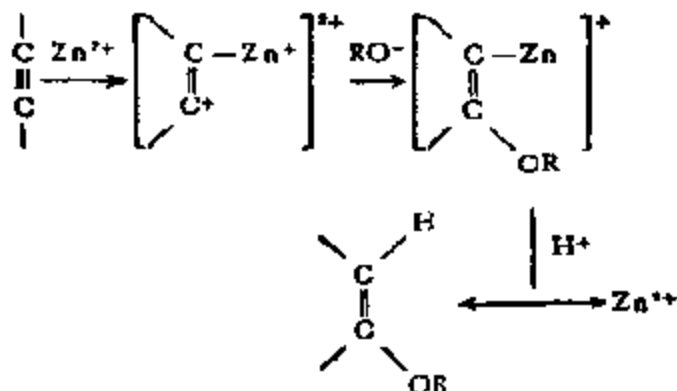
在以上几节中, 主要讨论了配位配体在分子内的转移。这里将着重研究外部试剂对配位配体的进攻问题。其中有些反应已在前面作过讨论(例如, 本章第二节), 当然, 要区分配体在试剂配位的情况下还是在配位之前就反应是不容易的, 但是可以肯定的是在下列情况下并不包含分子内的转移过程。

前已述及, 当一个小分子配位在金属上时, 它的电子状态和几何学将因金属的微扰作用而发生变化, 这些变化的某些部分已被成功地用于许多均相催化作用。例如, 炔烃三重键在水合  $\text{Hg}^{2+}$  离子作用下的催化水合作用, 就是由于  $\text{Hg}^{2+}$  有极高的极化能力, 使炔烃中的碳原子, 在和  $\text{Hg}^{2+}$  形成  $\eta^2$ -配位时变成部分正电荷, 使之便于受亲核试剂, 例如  $\text{MeOH}$  或  $\text{H}_2\text{O}$  的进攻:

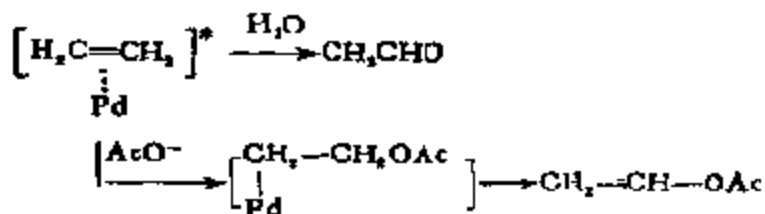


许多别的金属离子 (例如  $\text{Pt}^{2+}$ ,  $\text{Pd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^+$  或  $\text{Zn}^{2+}$ ) 也有

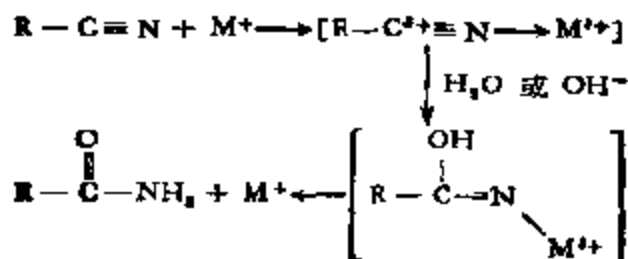
类似的比较弱的极化作用,例如锌盐,对乙炔在高温高压下和醇类的乙烯化作用是很有效的.这个由 J. W. Reppe 发现的过程<sup>[138]</sup>,在其假定的包含着烷氧阴离子的亲核进攻机理中,这里  $\eta^1$ -配位是相当重要的:



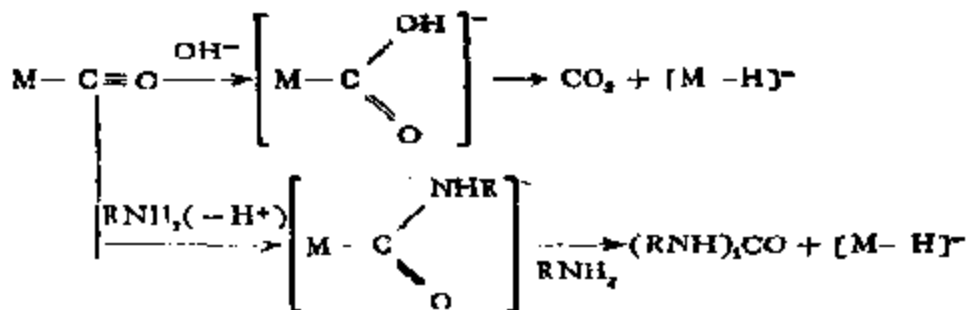
烯烃在  $\text{PdCl}_2$  物种上配位,也是导致  $\text{H}_2\text{O}$  或  $\text{AcO}^-$  亲核进攻的活化过程,这是乙烯分别和  $\text{PdCl}_2/\text{HCl}$  水溶液或  $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{AcOH}$  体系进行化学计量反应转化为乙醛或醋酸乙烯的根据<sup>[139]</sup>:



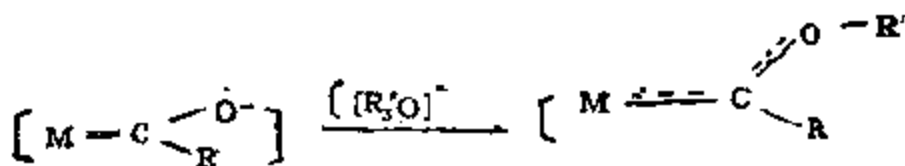
如果有机腈化物的氮端和带正电荷的金属配位,那么,通过水合生成酰胺的反应比较容易进行<sup>[139]</sup>. 这里,也是通过水对不饱和碳的亲核进攻先生成羟基酰亚胺,而后分解生成酰胺的:



另外，例如一氧化碳也可以通过活化接受  $\text{OH}^-$  或胺的亲核进攻，



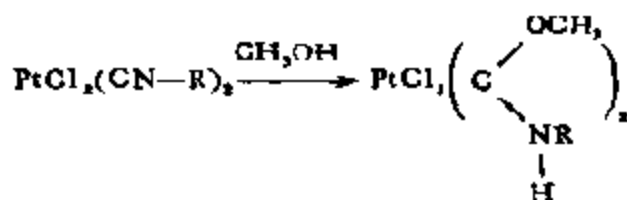
强亲核试剂阴碳离子  $\text{RLi}$  能进攻各种金属羰基化合物的  $\text{CO}$  基团并生成酰基金属羰基化合物，后者通过氧阴离子末端的烷基化转化成烷氧基(烷基)烯碳配合物<sup>[40]</sup>。



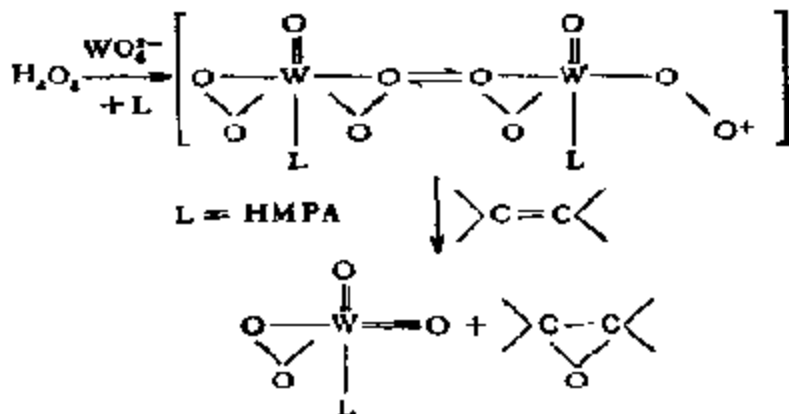
酰基金属阴离子

烷氧基(烷基)烯碳配合物

异氰化物和带正电荷的金属配位时具有类似于  $\text{CO}$  的行为，一些异氰化物的配合物和醇类或胺反应时将生成烯碳类配合物。通常这些烷氧基(胺基)或二胺烯碳铂或钯配合物是热稳定的：

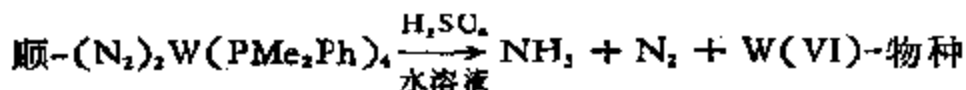


过氧化氢能在  $\text{W(VI)}$  或  $\text{Mo(VI)}$  配合物的催化下活化，并用于烯烃的环氧化。正电荷较高的金属可以诱导  $\text{O}-\text{O}$  键产生强的极化作用， $\text{M}-\text{O}-\text{O}^+$  中的正电荷氧已被假定作为一种催化活性氧种，带正电荷的氧对烯烃的  $\pi$ -键轨道的电子云具有较高的亲和力，从而极易转化成环氧化物<sup>[41]</sup>：

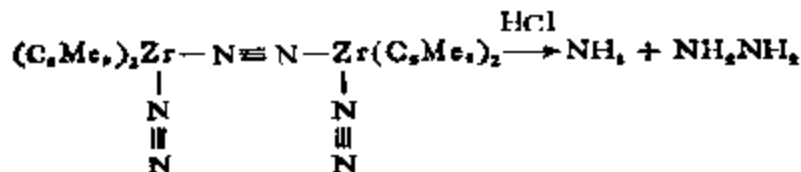


和 Co(II) 螯合物成端配位的氧分子对某些反应来说认为是已被活化了的。从  $\text{O}_2\text{Co}(\text{bzacen})/\text{Py}$  体系的  $\text{esr}$  谱得知,其中含有超氧离子  $\text{O}_2^-$ 。因为这可能与生物化学的酶加氧反应有关,所以,某些过渡金属的这种配位效应相当重要<sup>[142]</sup>。

分子氮在和某些碱性过渡金属呈末端配位时所具有的碱性就足以使末端原子质子化。因此,氮分子的配合物之一  $(\text{N}_2)_2\text{W}(\text{PMe}_2\text{Ph})_4$  在质子化之后,经过还原,即能转化为氨<sup>[143]</sup>。如果使用一种合适的螯合二苯膦作为辅助配体的话,那么,质子化的中间物种就可被分离出来,如下式所示<sup>[143]</sup>:

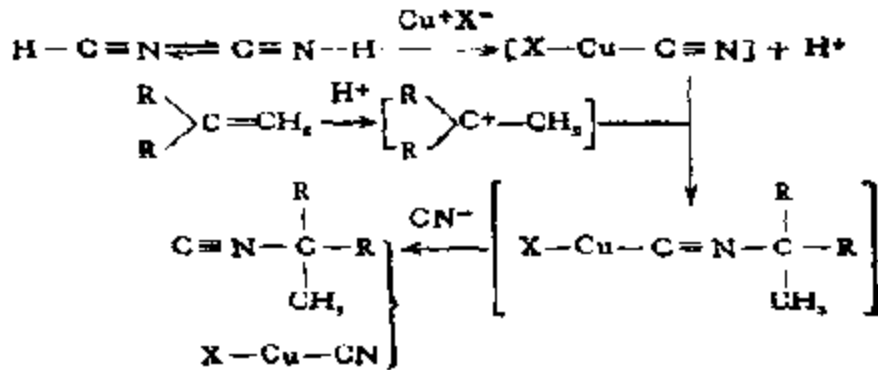


在化合物  $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Zr}(\text{N})_2-\text{N}=\text{N}-\text{Zr}(\text{N}_2)(\text{C}_5\text{Me}_5)_2$  中的某些配位氮分子在质子化之后也能还原成氨和肼。 $\text{N}=\text{N}$  键的质子还原开裂乃是用苯化钠通过铈的催化作用进行固氮的理论基础<sup>[144]</sup>:



$\text{HCN}$  (或  $\text{CNII}$ ) 在  $\text{Cu}^+$  盐存在时能有选择地和某些支链烯烃进行  $N$ -烷基化,这是因为  $\text{CNH}$  和  $\text{Cu(I)}$  能强烈地进行  $\sigma$ -配位,而后叔阳碳离子向氮端进攻,生成烷基化的  $\text{CN}$  配体(即配位的异氰化物),后者又很容易通过加入  $\text{KCN}$  从金属上脱离<sup>[145]</sup>:





#### 四、配位催化中的多催化剂体系

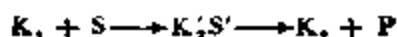
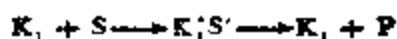
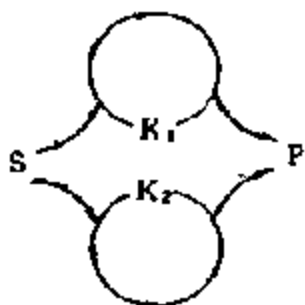
众所周知,实际使用的许多催化体系,无论是均相的还是多相的,常常包括几个反应,催化剂是多功能的。这类例子很多,例如,在第四章中介绍的酸、碱同时催化的反应;在多相催化体系中,一个催化剂由几个功能不同的活性部位组成的,更是屡见不鲜。所以,弄清楚催化功能不同的部位,或者同时几个催化剂在一个催化循环中如何各司其职,而又相互匹配的机理,是催化工作者又一共同感兴趣的问题。在前一节中,我们对配位催化中各基元反应的基本特点作了详细说明,在此基础上,对配位催化中多催化剂体系中功能各异的催化剂如何参与反应的问题进行研究,肯定会了解催化研究的多功能催化剂的作用机理提供有益的信息。

如上所述,本书将要讨论的只是由几个功能不同的催化剂组成的催化体系,不包括那些由多个组份组成,但只有一种功能的催化体系,例如, Ziegler-Natta 催化剂;也不包括那些由一种化合物作为催化剂,而又可以通过添加别的物质影响其浓度或活性的催化体系,例如通过改变中心金属原子上的配体的调变作用和助催化作用(参见本章第二节),以及添加物本身并不直接参与反应,对催化剂活性只有简单影响的催化体系。

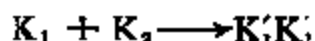
下面将以含二个催化剂 ( $K_1$  和  $K_2$ ) 的体系为例,首先考察简单的情况而后再考察组合的情况。

## 1. 催化剂在相互无关的催化循环中的作用(相加机理)

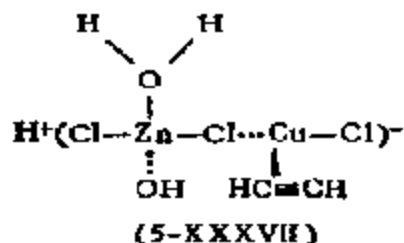
在这种情况下,底物(S)和催化剂 $K_1$ 和 $K_2$ 分别按不同循环进行反应,但生成同一种产物:



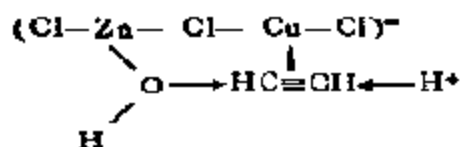
众所周知的一般酸-碱催化作用,就是通过在反应混合物中同时存在的酸、碱、溶剂以及相互作用生成的某些产物对底物平行地进行催化而实现的<sup>[46]</sup>。这种情况实际上要比想象的多得多,因为只要在反应体系中同时有几种同一金属的化合物时就会发生这种情况。可以看到,在这种催化体系中,在两个催化剂之间不会有共协效应的,所以,构成这样的体系并无多大实际意义。可是,如果催化剂 $K_1$ 和 $K_2$ 预先作用生成另一种新的催化剂,这时再和底物作用生成产物P:



那么,就会有明显的共协效应。例如,由 O. H. Темкин 和 P. M. Флид<sup>[47]</sup> 发现,由  $ZnCl_2$  和  $CuCl$  组成的乙炔水合催化剂,其催化活性远大于单独  $ZnCl_2$  和  $CuCl$  的,作者认为,这是由于它们组成了一种新的具有双功能的催化剂:



使乙炔通过和配合物中的  $\text{CuCl}$  生成  $\pi$ -配合物而活化,  $\text{OH}^-$  基团从锌原子转移至乙炔碳上而生成产物:



反应中最初生成的配合物, 实际上已为  $\text{CuCl}$  在无水体系中通过生成配合物而溶于  $\text{ZnCl}_2$  中这一事实所确认。

另外, Д. В. Сокольский<sup>[140]</sup> 也发现, 混合 Ziegler-Natta 型催化剂在炔烃及烯烃加氢中也有类似的作用 (图 5-34)。他们用  $\gamma$ -共振光谱法证明了在混合催化剂间发生了相互作用, 使烷基金属 (III) 配合物在过渡金属 (Co, Fe) 的二个以上原子核的作用场之间变得更加稳定, 同时, 还使组合配合物的性质发生了另一些变化。除此之外, 他们还发现, 混合乙酰丙酮盐中铁的四级劈裂降低了, 表明这时铁原子电子壳层的对称性和单独  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  中的相比有所增大。根据别的作者的意见<sup>[149]</sup>, 这可以提高由混合乙酰丙酮盐组成的配合物的稳定性。

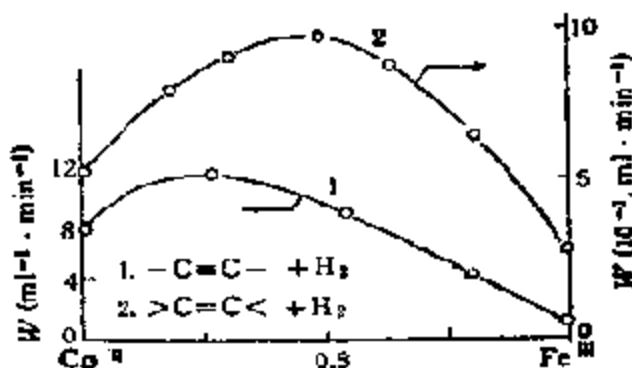


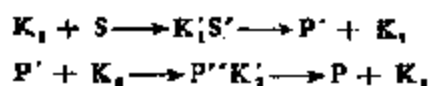
图 5-34 苯乙炔加氢速度和催化剂  $\text{Co}(\text{acac})_3 + \text{Fe}(\text{acac})_3$  组成的依赖关系  $t = 25^\circ\text{C}$ ; 催化剂浓度 =  $0.28 \text{mmol/L}$

1.  $\text{C}=\text{C}$  键加氢; 2.  $\text{C} \equiv \text{C}$  键加氢

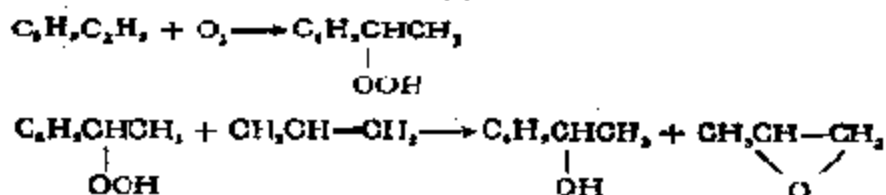
## 2. 催化剂在连续步骤或反应中起相互无关的作用

在这一情况中, 底物 (S) 在催化剂  $\text{K}_1$  的作用下先转化, 生成

的产物在催化剂  $K_2$  作用下再进一步反应:

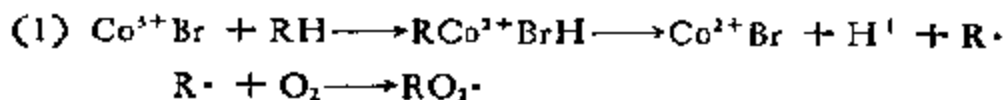


这里,可以举同时制取醇和烯烃环氧化物的反应为例。目前,这个过程在工业上是通过二步实现的:



文献中有通过同时使用二种过渡金属配合物为催化剂一步完成这个反应的报道<sup>[150,151]</sup>。使烃类氧化成过氧化物的催化剂  $K_1$  有铁(III)、钴(0)、钴(II)、镍(II)、铈(I)、铈(III)、钆(II)、铂(II),同时加入的第二步的催化剂  $K_2$  有钼(VI)、钒(III)、铌(0)、钨(0)、铼(0)、钛(IV)等。烃类除了乙苯之外,还可使用甲苯、异丙苯、异丁苯、二苯基甲烷、异辛烷,烯烃则有己烯-1,辛烯-1, $\alpha$ -二异丁烯、癸炔等。在最好的实验中,烯烃转化成环氧化物的选择性可达88%(催化剂由铁(III)+钼(VI)所组成)。

这类反应以分子氧氧化有机物的反应为最常见<sup>[152]</sup>,而且,几乎都出现共协效应,其中最典型的是以钴和锰盐为催化剂的体系。图5-35列出了氯-对二甲苯以及非液相氧化的结果。由图可见,对于氯-对二甲苯,在  $Mn:Co = 1:9$  处,催化剂的活性最高。作者认为在出现最大值之后活性之所以下降,乃是由于链断裂速度随锰离子浓度增加而迅速增大的关系。对非的氧化,反应速度逐渐向 Mn 离子一侧增大,于80%锰时达到了最大值。在此基础上,作者提出的反应机理为<sup>[153]</sup>:



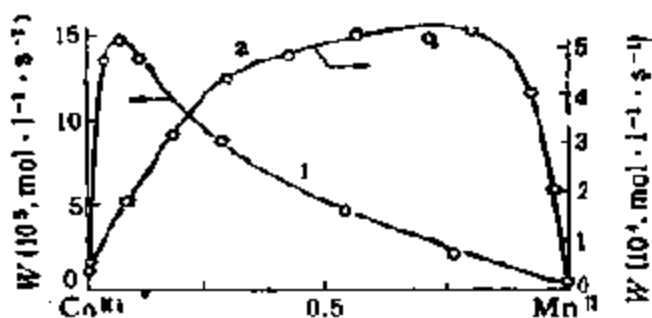
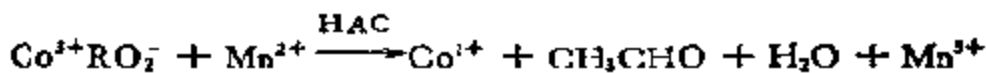


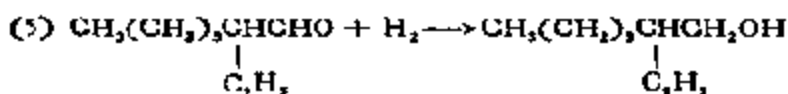
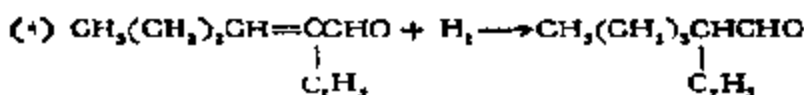
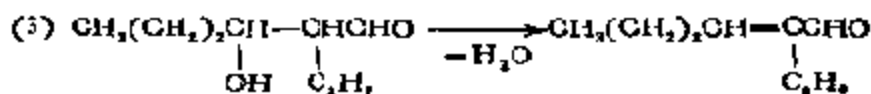
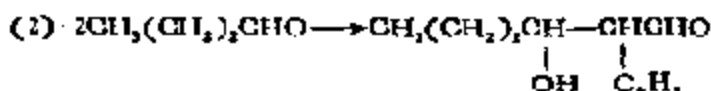
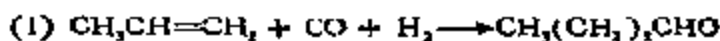
图 5-35 烃类氧化速度和催化剂  $\text{CoAc}_2 + \text{MnAc}_2$  组成的关系  
1- 乙酰对二甲苯; 2- 非



也有人建议,  $\text{Mn}^{2+}$  和  $\text{Co}^{3+} \text{RO}_2^-$  配合物反应:



别的例子还有由丙烯合成 2-乙基己醇。这里, 在一个反应器内同时发生以下一系列反应:

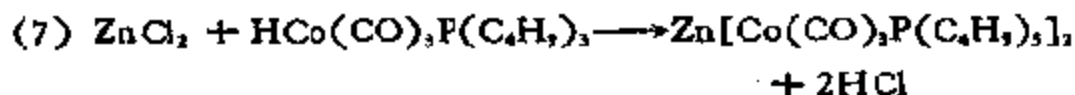
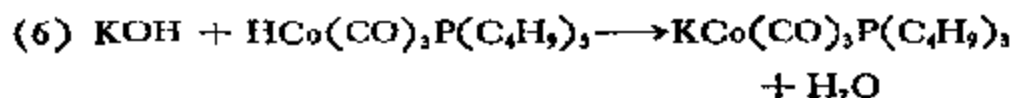


这时, 丙烯的氢甲酰化是由  $\text{HCo}(\text{CO})_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  催化的, 丁醛的缩合则在  $\text{KOH}$ ,  $\text{KHCO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  或  $\text{Zn}^{2+}$  作用下进行, 缩醛加热即可脱水 (反应(3)), 而加氢反应(4)及(5)则在和反应(1)相同的催化剂作用下完成<sup>[54]</sup>。

酸、碱同时催化的反应也可用这一机理解释, 因为这类反应就

是以酸和碱的轮流作用为特点。然而,由于在这种情况下,有关底物-催化剂配合物的这一概念并不十分明确,所以也可用另一些不太正确的机理来解释,例如,上述的相加机理。

因为在生产中减少步骤是提高过程的技术——经济指标的重要途径之一,因此把几个连续进行的反应,通过采用作用相互独立的催化剂将其归并在一起是科技工作者梦寐以求的愿望。然而,在确定这种工作的方案时要特别仔细,只有在催化剂 $K_1$ 和 $K_2$ 的最佳实验条件十分接近时归并才能见效;同时,还只有在第一个反应产物 $P'$ 不十分稳定可以进行第二个反应的情况下,这种归并才有必要。在大多数情况下,归并常常会因二个催化剂的最佳工作条件不可能总是恰好相同而降低催化体系的选择性;还会因二个催化剂之间以及它们和别的反应中的反应物之间发生相互作用而降低活性。比如,按照上列反应(1)–(5)制取2-乙基己醇时就会发生如下的不希望的作用:



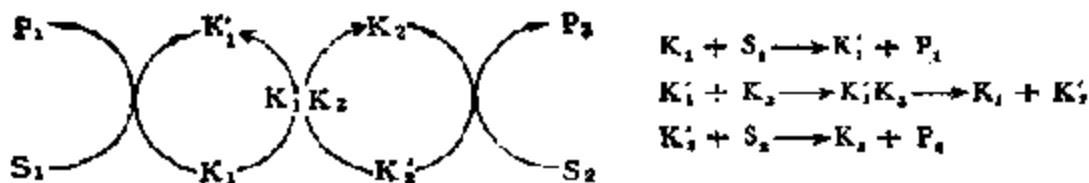
反应(6)和(7)将使催化剂发生相互的减活作用;而在反应(8)中,催化剂将在别的反应步骤中和反应物作用失却活性。

最后还要特别注意不常见的偶然情况,即催化剂 $K_1$ 和 $K_2$ 对反应的两个步骤都有活性,这时,如果催化剂之一对反应第一步的活性高于第二步的,而另一个催化剂的作用恰好相反,那么,它们合并使用时就会出现共协效应。

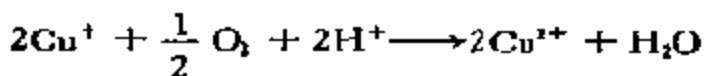
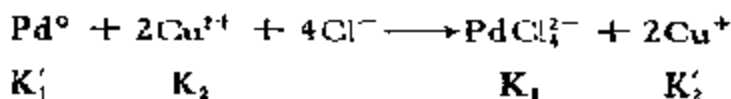
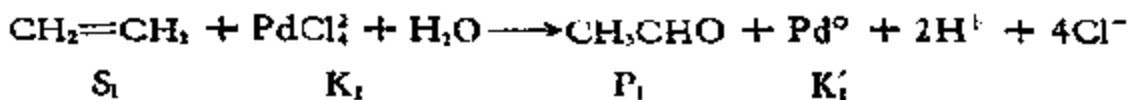
### 3. 一个催化剂对另一个催化剂起再生作用的体系

当两个催化剂在一个反应中同时作用时,反应中可以生成包括两个催化剂的中间化合物或过渡状态。在这种类型的体系中,催化剂之间的相互作用原则上可以有多种类型,而其中最常见

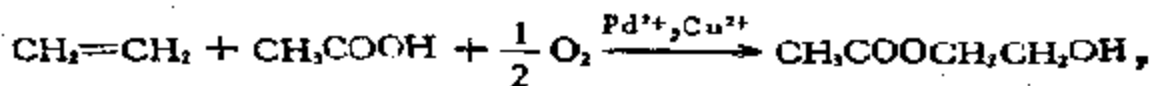
例子之一是使催化剂再生的催化作用。这时，催化剂  $K_1$  和底物 ( $S_1$ ) 进行化学计量反应生成产物  $P_1$ ，自己则转化为催化不活性状态  $K_1'$ ，然后借第二个催化剂  $K_2$  之助进行再生恢复原来的状态；过渡状态的催化剂  $K_2$  再和另一反应物  $S_2$  作用生成产物  $P_2$ ，而自己恢复至起始状态  $K_2$ ：



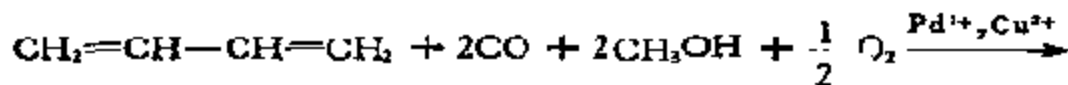
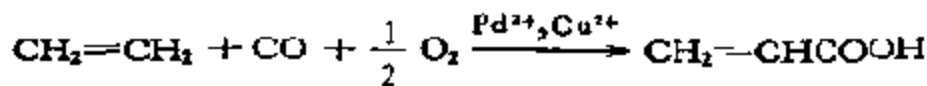
这种催化体系的最典型的例子就是由乙烯氧化制乙醛的 Wacker 法<sup>[155]</sup>：



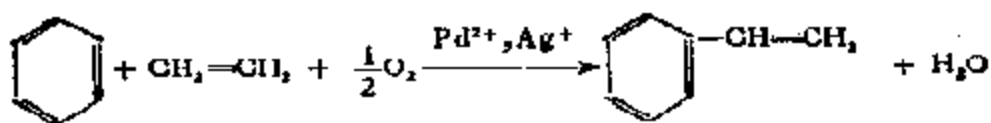
与此类似的按化学计量进行的反应是大量的，其中许多已可在催化剂作用下进行。应该特别注意的有用以生产乙二醇的乙二醇醋酸酯的合成：



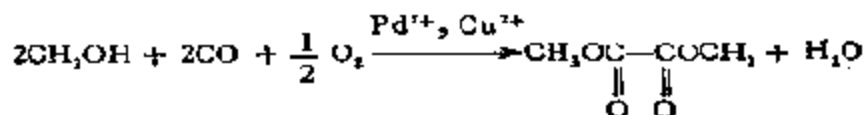
烯烃以及双烯烃的氧化羧基化：



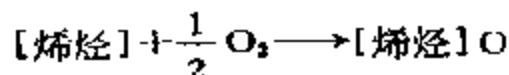
芳烃和烯烃的氧化乙烯基化反应：



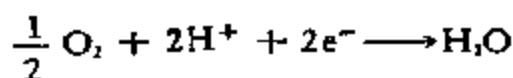
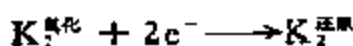
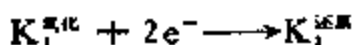
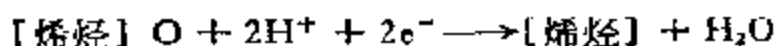
以及通过醇类的氧化羰基化反应合成草酸及羧酸的酯:



不久以前,有人以烯烃的氧化反应为例,研究了在上述类型异裂氧化过程中对催化剂的一般要求<sup>[156]</sup>。对反应:



为了实现催化作用,必须同时考虑热力学上的和动力学上的条件,热力学上的条件可概括为过程:



的氧化还原电位  $E$  应满足条件:

$$E_{([\text{烯烃}] \text{O})} \leq E_{\text{K}_1^{\text{氧化}}} \leq E_{\text{K}_2^{\text{氧化}}} \leq E_{\text{O}_2}$$

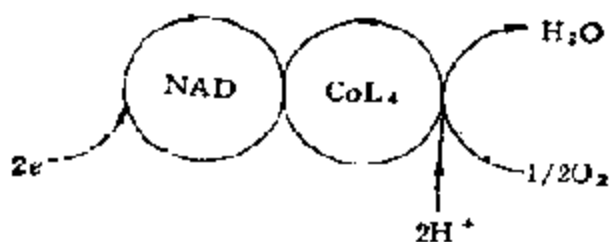
动力学上的条件,根据文献 [156] 的结论可表示为: 在反应进行中,生成下列中间化合物:  $\text{K}_1^{\text{氧化}}[\text{烯烃}]$ 、 $\text{K}_1^{\text{还原}} \text{K}_2^{\text{氧化}}$  以及  $\text{K}_1^{\text{还原}} \cdot \text{O}_2$  均应有充分的速度。

在上述乙烯氧化制乙醛的例子中,铜(I, II)起着把电子从钯(0)传递到氧的催化剂的作用,钯(II)则在反应中接受电子。因此,有不少体系,包括所谓电子载体的催化剂均可归属于这类反应之中。在所有传递电子的催化体系中,一般均有两个底物(氧化的和还原的)和两个产物,而催化剂在催化循环中作为电子载体时则由还原形式( $\text{K}_1$ )转变成氧化形式( $\text{K}_2$ )。

在本书第三章中已经提到的酶的呼吸链,实质上也是把电子从被氧化物质( $\text{S}_1$ )经过 NAD, FAD 以及细胞色素系统 b, c, a

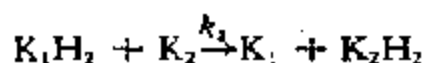
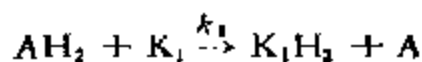


及 a<sub>2</sub> 传向氧 (S<sub>2</sub>) 的电子传递过程(见第三章四节)。现在已经发现,某些钴的螯合物可以直接催化分子氧氧化的反应<sup>[157]</sup>:



表明由这类钴螯合物组成的封闭循环具有缩短生物呼吸链的能力,能直接向氧输送电子,这种体系之所以意义重大在于已可以直接用于生物体系,而这种性质是许多生物催化的模拟体系所不具备的。

对传递电子(氢)的规律性已经进行过详细的观察<sup>[158]</sup>。对反应:



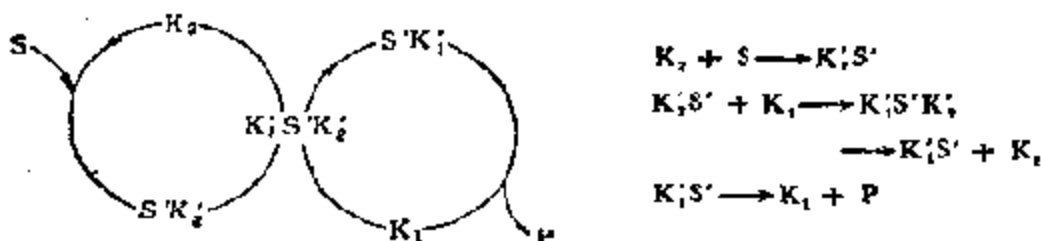
来说,在  $k_1 = k_2$  时,即当催化剂具有等同的接受和提供电子的能力时反应速度最大。根据电子等当量交换原理,如果氧化-还原过程包括传递电子数不同的几种步骤(单或双电子的),那么,采用既能按单电子又能按双电子机理工作的载体就可以使之起催化作用。这样的电子载体有葱醌、磺酸钠,后者可以对氮化合物进行有效的加氢。可以用作传递电子的催化剂,通常有各种有机化合物,如苯醌、黄素、染料等,配体电子容量足够大的(如丁二酮肟, *N,N*-二甲基甲酰胺 (DMF)) 过渡金属(钴、镍、钛、钼)配合物。在配合物中引入  $\pi$ -受体常常可以提高催化剂-电子载体的活性。

#### 4. 一个催化剂实现催化循环, 另一个催化剂促进循环中一个步骤的体系

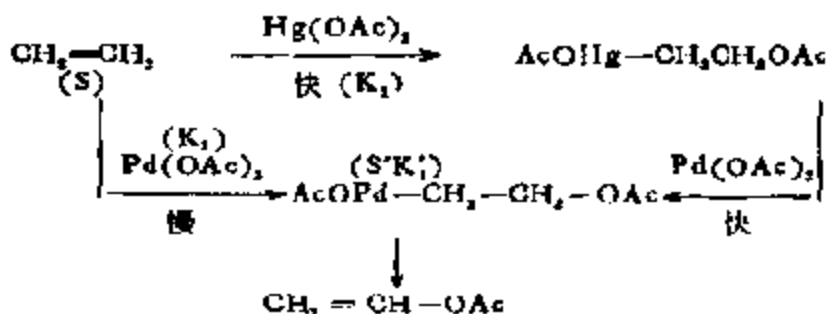
在这一情况下,催化剂  $K_2$  可以加速由底物和催化剂  $K_1$  所组成

的中间化合物的生成、转化或分解。这样，第二个催化剂 $K_2$ 起着“催化作用的催化剂”、“超催化剂”的作用，这样的情况也可称为“第二阶的催化作用”。

(1) 催化剂 $K_2$ 起加速底物和催化剂 $K_1$ 生成中间化合物的作用：



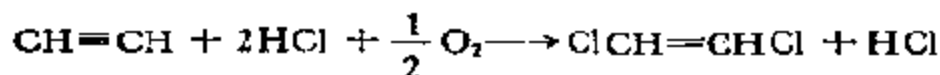
典型的例子是由二个金属盐组成的催化体系。使用两个金属盐的设想是利用其中之一(例如， $Hg^{2+}$ ， $Au^{3+}$ ， $Tl^{3+}$ )易于和烯烃、炔烃或芳烃反应，而所得金属有机化合物在所希望的方向上只有很小的活性，但和别的盐(例如， $Pd^{2+}$ ， $Cu^+$ )进行亲电子取代时活性却很高，生成的新的有机金属化合物具有很高的反应性能，可以进一步转化成有效的产物。因此汞(II)、金(III)或铊(III)盐是生成钯及铜的有机化合物的催化剂。换句话说，汞(II)、金(III)及铊(IV)盐在烯烃、炔烃、芳烃为钯或铜所催化的反应中是“二阶”的催化剂<sup>[39]</sup>。例如，已知醋酸汞可以加速乙烯在钯盐作用下催化氧化生成醋酸乙烯的反应，根据上述原理，其反应机理可理解为：



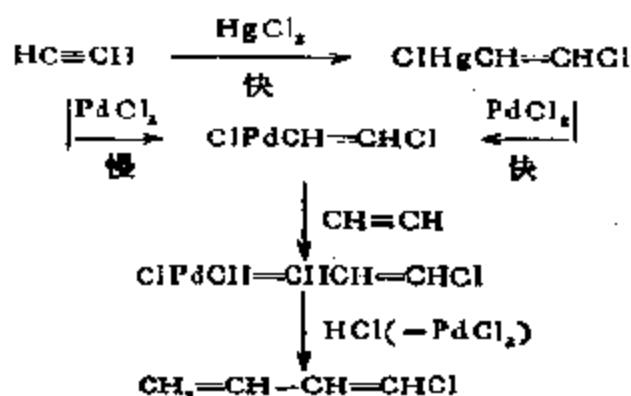
对于苯在  $Hg(II) + Pd(II) + Cu(II)$  以及  $Hg(II) + Cu(II)$  催化体系中氧化成醋酸苯酯和联苯时生成的中间金属有机化合物

的作用也已进行过详细的研究，这里，进一步证实了在有些反应中应用混合盐作为催化剂是相当有效的<sup>[139]</sup>。

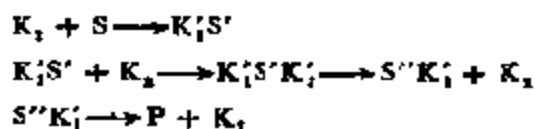
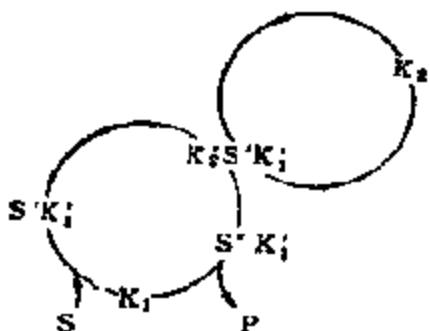
在乙炔的反应中，使用两种金属盐，例如，Hg(II) + Cu(II) 作为催化剂，证明也是很有效的，例如，在乙炔的氧氯化反应中：



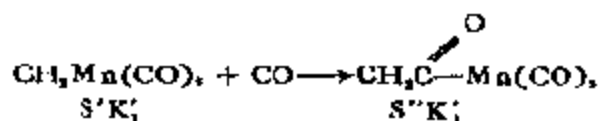
开始先生成  $\beta$ -氯乙烯氯化汞，而后再生成  $\beta$ -氯乙烯氯化铜<sup>[140]</sup>。当乙炔在 HgCl<sub>2</sub>-PdCl<sub>2</sub>-FeCl<sub>3</sub>-HCl-H<sub>2</sub>O 催化体系中合成反-1-氯丁二烯[1, 3]时，汞盐能催化钯有机化合物的生成<sup>[141]</sup>：



(2) 催化剂 K<sub>2</sub> 起加速中间化合物转化的作用。



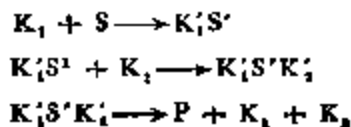
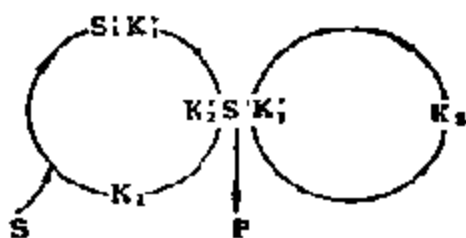
和金属配位的反应物的酸催化转化就是按这个机理进行的。不久前，有人研究了 Lewis 酸<sup>[141]</sup>和 Brönsted 酸<sup>[142]</sup>对插入反应：



的影响，前已达及，这是许多羰基化反应中的中间反应，因此，酸在

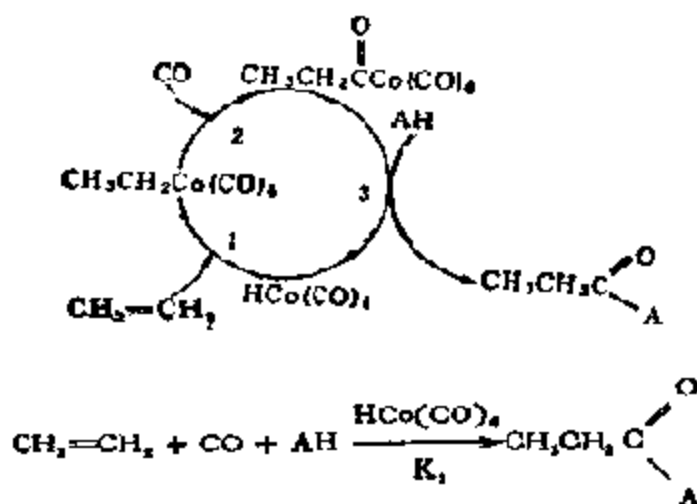
这个反应中就可能起着“二阶”催化剂的作用。

(3) 催化剂  $K_2$  起加速中间化合物分解的作用。

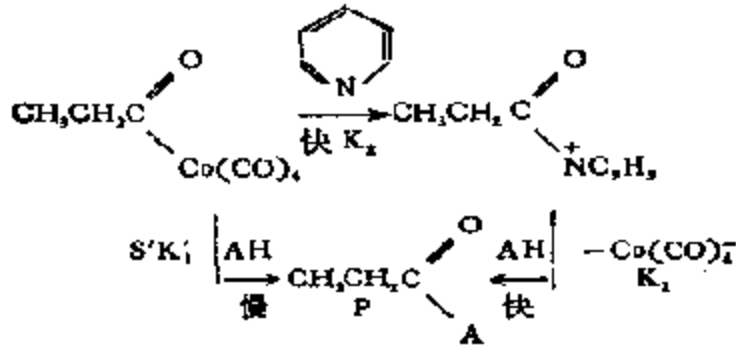


可以立刻看到, (2) 和 (3) 两种情况相当近似, 为了区分这二种情况, 必须确定  $S'K_1$  在  $K_2$  作用下是否有中间化合物  $S''K_1$  生成。所以, 对于原来属于 (3) 的反应经过详细研究有可能改属于 (2)。有许多这类反应的例子。例如, 铁或铜离子 ( $K_2$ ) 之所以能加速为钨或钼 ( $K_1$ ) 催化的过氧化氢分解反应, 就是由于它们能分解中间生成的过钨酸或过钼酸的关系<sup>[463]</sup>。尽管在这个体系中, 因  $K_1$  和  $K_2$  的独立作用还有平行进行的过氧化氢分解反应, 但这类反应还是主要的, 因此, 往往出现共协效应。

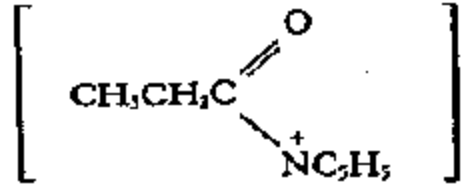
通常, 烯烃在  $HCo(CO)_4$  催化剂作用下的羰基化反应可记作:



( $A=HO, RO, NH_2$  等), 认为对乙酰基金属羰基化合物转化(3)的有效催化剂乃是吡啶 ( $K_2$ )<sup>[464]</sup>:



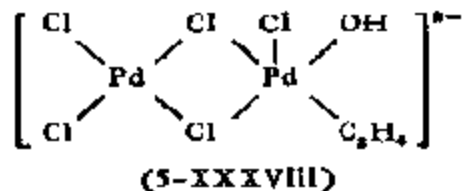
在这种情况下,经由生成酰基吡啶盐



$[\text{Co}(\text{CO})_4]^- (\text{K}'_2\text{S}'\text{K}_1)$  的双步骤反应反而要比酰基金属羰基化合物和 AH 的直接反应快得多。如上式所示的“快”反应的速度和“慢”步骤的相比可超过 400 倍。因此,吡啶在羰基化反应中乃是最有效的“二阶”催化剂。

在羰基化反应中应用吡啶,表明这个催化体系无论是活性还是选择性都明显优于单组分钴催化剂的。在烯烃的氢甲氧甲酰基化反应中引入吡啶,反应速度可提高 12—25 倍(见表 5-30)。然而,这个催化体系的成功之处还在于能使双烯烃实现羰基化,由丁二烯合成己二酸二甲酯,而这个反应尽管过去进行过大量工作都未见成效。

这类反应的特例是  $K_1 = K_2$ , 称为自活化催化剂。在众所周知的乙烯由钯盐 (II) 催化氧化成乙醛时,发现在  $[\text{Pd}(\text{II})] = 10^{-2} - 2 \times 10^{-1} \text{mol/L}$  的浓度范围内,有一个反应途径似乎是经由双核配合物进行的:



并且反应对催化剂是二级的。因为在钯 (II) 和烯烃反应之前,没有发现双核配合物,因此认为,这样的配合物是 Pd(II) 离子进

表 5-30 在烯烃和双烯烃氢甲酰化和氢甲氧甲酰化中吡啶的作用<sup>[142]</sup>

反应物	烯烃或二烯烃	添加吡啶后反应速度提高的倍数	添加吡啶后选择性的变化*	
			产物对原料的理论收率%	产物中直链异构体的含量%
H-OH	丁烯-1	—	40/66	63/86
	丁烯-2	—	37/68	65/75
	己烯-1	8	—	—
	丁二烯	**	0.5—1/80	—
CH <sub>3</sub> OH	丙烯	1.5—6 1.6—3	80/97.5	75/80
	己烯-1	15—25	82—88/93—98	62/83
	癸烯	—	—	58/79
	丁二烯	**	0.2—0.3/76	—

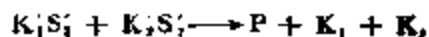
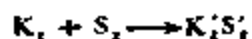
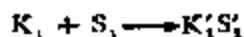
催化剂: 羰基钴; 压力: 200—400 atm, 温度 120—220°C.

\* 分子——无吡啶; 分母——有吡啶.

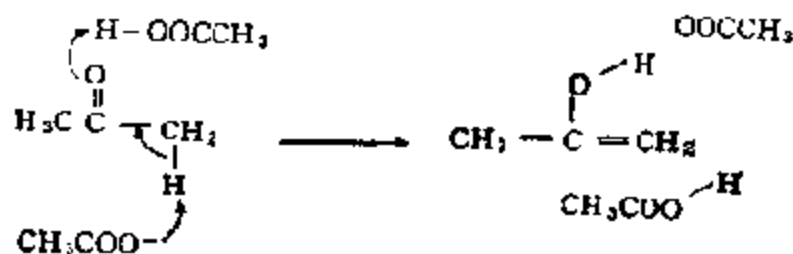
\*\* 无吡啶时, 反应实际不进行.

攻 Pd(II) 乙烯配合物的结果<sup>[146]</sup>.

### 5. 催化剂 K<sub>1</sub> 和 K<sub>2</sub> 分别活化不同底物的体系(平行活化)

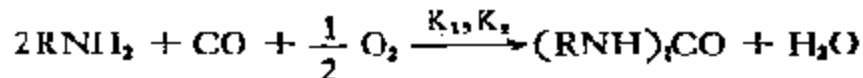


这类反应的特点是二个由底物-催化剂组成的中间复合物相互作用, 或者由两个催化剂同时进攻同一底物的两个不同部位. 例如, 丙酮在醋酸钠和醋酸缓冲溶液中烯醇化时, 除了 H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>O<sup>+</sup>, CH<sub>3</sub>COOH, OH<sup>-</sup> 以及 CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> 等的相互无关的催化作用外 (见本节 1 的情况), 还有 CH<sub>3</sub>COOH 和 CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> 同时对丙酮分子的作用<sup>[147]</sup>:

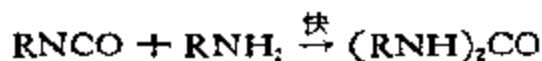


关于酸和碱(或者更一般地说,亲电子及亲核试剂)在同一步骤中同时起作用的问题,从 T. M. Lowry 时就开始讨论了<sup>[168]</sup>,有人认为这种结合是普遍的规律,而另一些人则坚持,这仅在某些例子中出现<sup>[170]</sup>。在一个分子同时有亲核和亲电子中心时,就会促进催化剂同时对底物的亲核和亲电子中心的进攻,和“双功能”催化剂一样,催化剂活性可以提高千、百万倍<sup>[171]</sup>。

这类反应除了上述由酸、碱催化的反应外,还有由 Pd(II) 和 Cu(II) 配合物催化的胺类氧化羰基化的反应,产物为 *N, N'*-取代的尿素<sup>[172]</sup>:



以前认为, Pd(II) 配合物是在钯能从还原态恢复至原来的状态条件下催化这个反应的<sup>[173]</sup>:



在反应过程中形成的中间羰基配合物 (ClPd(CO)NHR) 相当稳定,它在温和条件下在几个小时之内不能分解成最终产物。

Cu(II, I) 配合物也能催化这个反应,但是由于 Cu(II) 离子对 CO 只有极弱的活化作用,这个过程在起始阶段进行得很慢,只有在 Cu(I) 离子浓度增大的情况下,使 CO 分子活化生成 CuCOCl 型的羰基化合物之后,反应速度才能升高<sup>[174]</sup>。

由图 5-36 可见,只要加入催化量的 Pd(II) 配合物,反应速

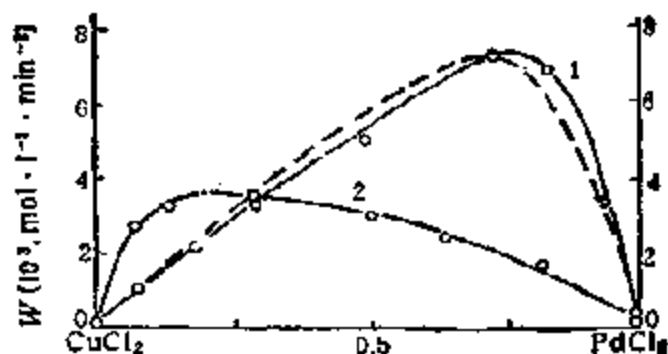
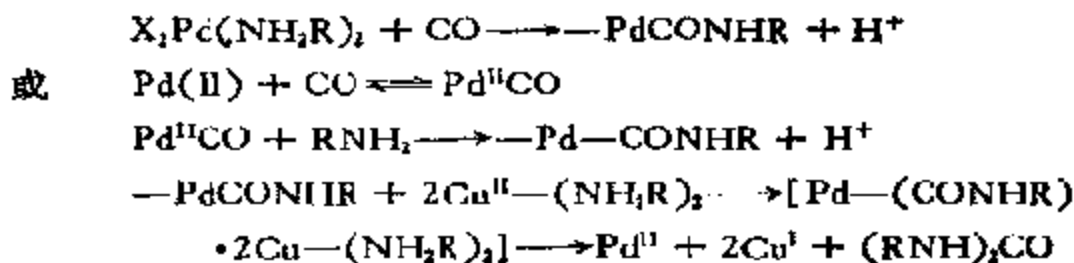


图 5-36 胺氧化羰基化速度与催化剂组成的关系  
 $t = 40^{\circ}\text{C}$ ;  $[\text{催化剂}] = 0.5 \text{ mmol/mol}$   
 1. 环己胺; 2. 正丁胺; 点线—理论值

度即可发生明显变化,这时可能的反应机理为<sup>[175]</sup>:



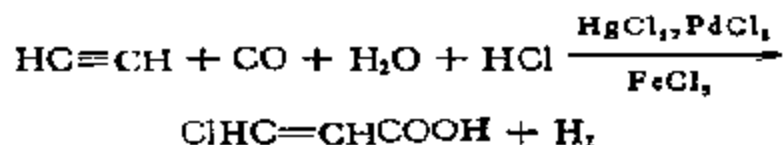
混合催化剂出现共协效应是由于在铜(II)胺配合物作用下,显著加速了钯羰基配合物 $[\text{—Pd—CONHR}]$ 的分解,而在这种情况下,经由 $\text{Cu(I)}$ 和 $\text{Pd(0)}$ 的反应途径,由于反应速度常数有明显差别,所以已不再起什么作用。

$\text{CO}$ 在 $\text{Pd(II)}$ 和 $\text{Cu(II)}$ 作用下的催化氧化也按相似的机理反应<sup>[176]</sup>。这时, $\text{Pd(II)}$ 配合物极易为 $\text{CO}$ 所还原,而 $\text{Cu(II)}$ 只有出现 $\text{Cu(I)}$ 之后才能和 $\text{CO}$ 明显作用。 $\text{Cu(II)}$ 离子和中间化合物—— $\text{Pd(II)}$ 及 $\text{Pd(I)}$ 羰基配合物的作用相当剧烈,可使其分解为 $\text{Pd(II)}$ , $\text{CO}_2$ 和 $\text{CO}$ 。因此,根据以上数据,这个反应系由作为氧化剂和底物 $\text{S}_1$ 的活化剂的催化剂 $\text{K}_2$ ,和由催化剂 $\text{K}_1$ 及底物 $\text{S}_2$ 组成的中间化合物相互作用的结果。没有发现 $\text{Pd(II)}$ 和 $\text{Cu(II)}$ 在起始就参加反应。



## 6. 几个催化体系的结合

对一些复杂的实际催化过程，上述催化体系实际上也可以看作“单元过程”；许多反应不过是这些“单元过程”的相互组合而已。例如，在由乙烯合成醋酸乙烯时，为醋酸汞所催化的生成钯有机化合物的反应属于“二阶”催化作用，而在最后一步生成的Pd(0)，由氧通过 Cu(I,II) 的催化作用再生成 Pd(II) 则为“再生催化”作用。又如，在制备  $\beta$ -氯丙烯酸的反应中：



Hg(II) 对钯有机化合物的生成和羰基化的催化作用属于“二阶催化”，而所得 Pd(0) 在 Fe(III) 作用下转化成 Pd(II) 以及生成的 Fe(II) 通过电化学法再氧化成 Fe(III) 则属于再生催化<sup>[177]</sup>等等。

以上的例子说明，由配位化合物可以组合成多种多样的催化体系，数目可以是很大的。目前，对如何组合这种催化体系已有多种观点<sup>[156,159,166,177]</sup>，而且，也有人企图对这个问题作出一般性的概括<sup>[178,179]</sup>。

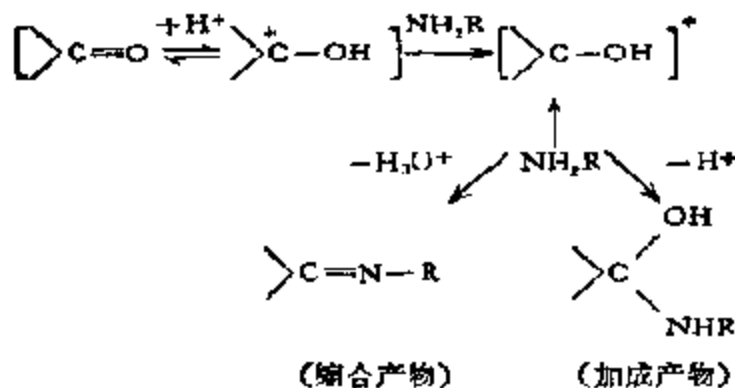
## 五、Werner 配合物催化剂的催化作用

有很多以简单配合物，或者更确切地说，以易于在反应中形成配合物的金属离子为催化剂的反应。这类反应，不管原始催化剂是简单配合物还是金属离子，其根本特征是从生成中间配合物开始，而后再进一步反应；尽管它们的氧化态以及周围的配位基团有时可能已发生变化，但这都是次要的。在有些情况下，金属离子在反应中实际上是按化学计量消耗的，对此，本应该把它称为“金属离子的促进作用”而不是“金属离子的催化作用”，但在实际中后者还是经常被使用的。

这里,只能介绍由金属离子(包括简单配合物中的)催化的两大类反应: 1) 酸、碱反应和 2) 氧化-还原反应中的一些主要反应。前者包括水解、加羧和脱羧、转胺和醇醛缩合等酸催化的反应,后者则将着重介绍有机物的自动氧化,氧和氧分子的配位活化和反应。

## 1. 酸、碱反应

配合物作为酸、碱反应中的催化剂主要是金属离子的作用。一般地说,这时金属离子被看作 Lewis 酸,而反应物则起着与其配位的碱的作用。在这种情况下,由于 Lewis 酸的诱导作用,反应物中的电子密度分布将发生重排(不包括反馈作用),使其中某些键减弱,使亲核试剂便于进攻而引起反应。这和本书第四章谈到的由质子催化的反应完全一样。如众所周知,当有机酸或酯在质子酸催化下进行反应时,经质子化的中间化合物的羰基碳极易为亲核试剂所进攻,例如:



如果是加水分解反应,那么,反应速度和底物的质子化程度,或者,和质子酸的强度 ( $pK_a$  值)成正比。很有趣的是,不同亲核试剂对羰基碳的亲核能力和其共轭酸的  $pK_a$  值相对应<sup>[380]</sup>,即:

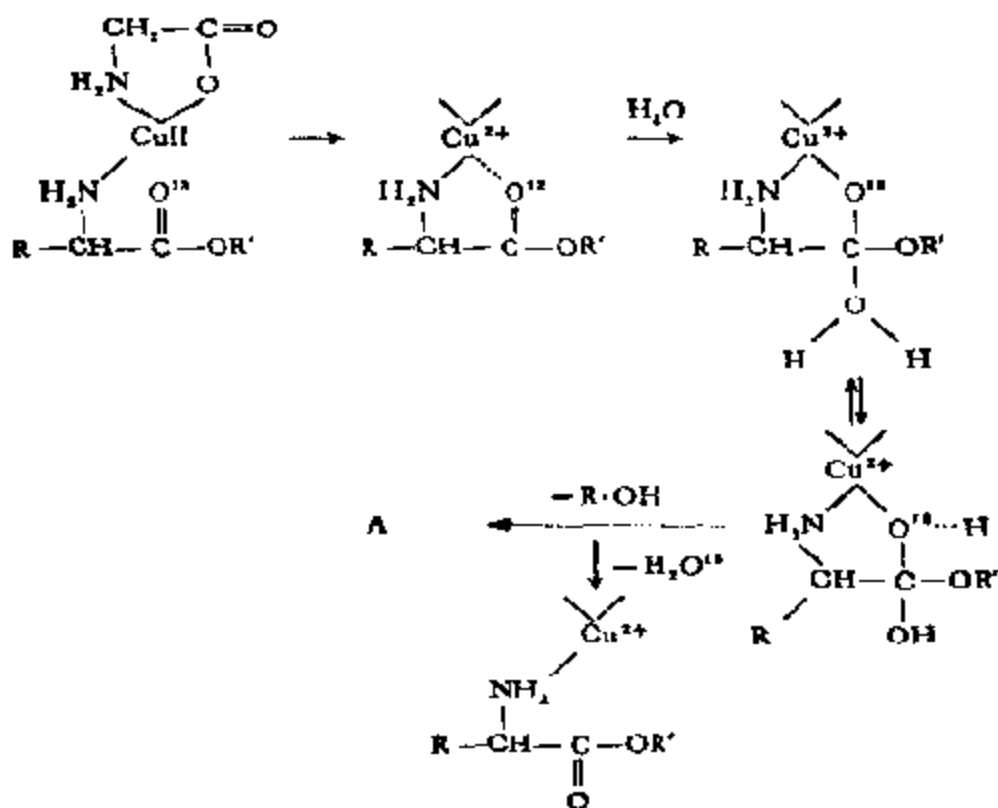
$\text{EtO}^- > \text{PhO}^- > \text{OH}^- > \text{AcO}^- > \text{N}_3^- > \text{F}^- > \text{H}_2\text{O} > \text{Br}^- > \text{I}^-$   
 表明羰基碳具有和质子类似的性质,也可看作是一种“硬酸”;这类反应的速度可以定量地用亲核试剂共轭酸的  $pK_a$  值表示出来。

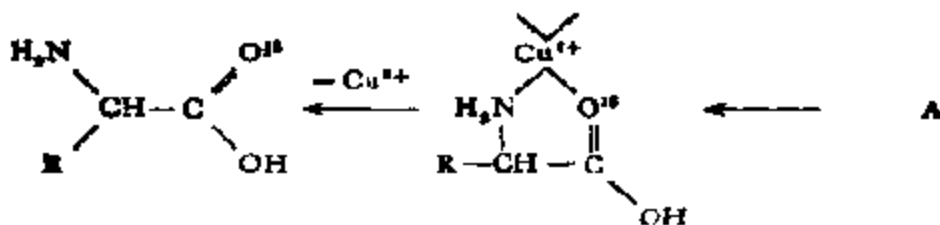
许多金属离子，如  $Mg^{2+}$ ， $Zn^{2+}$  等的配合物也都能催化这类反应，这时，金属离子起着“电子阱”的作用，可以使中间化合物稳定并有利于亲核试剂的进攻。但是，在这种情况下，现在还不能像质子酸那样，对反应作出哪怕是半定量的处理，还处于积累数据和信息的阶段。譬如，由第一行二价过渡金属离子 ( $M^{2+}$ ) 组成的配合物，它们在这类反应中的催化活性往往和它们在水溶液中与碱性供电子分子(例如  $NH_3$  或吡啶)形成配合物的配位能力相对应，即符合所谓 Irving-Williams 序列<sup>[21]</sup>：



下面是几个典型的由简单配合物催化的酸-碱反应。

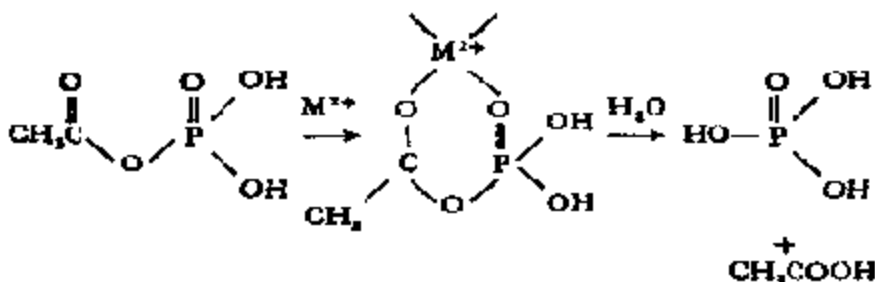
(1) 加水分解。这里，水或羟基为亲核试剂。例如，在以铜的配合物(例如甘氨酸铜)为催化剂的情况下，结合苯基丙氨酸酯的加水分解所作  $^{18}O$  交换反应证明<sup>[22]</sup>，铜离子的作用机理和质子的完全一样：



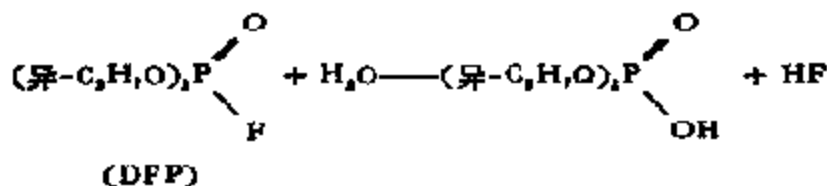


这个反应除铜配合物外，还可为  $\text{Mg}^{2+}$ ， $\text{Ca}^{2+}$ ， $\text{Mn}^{2+}$ ， $\text{Co}^{2+}$  等的配合物所催化（ $\text{pH} \sim 7-8$ ）。这些离子的催化活性序列为  $\text{Cu}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Ca}^{2+}$ ，和这些离子的胺配合物形成常数的次序相平行。

除了上述的反应之外，磷酸酯和类似化合物的加水分解也很有意义<sup>[183]</sup>。最简单的磷酸乙酰酯水解时， $\text{Ca}^{2+}$  或  $\text{Mg}^{2+}$  的配合物均可作为催化剂，其中间配合物证明为一种螯合物：

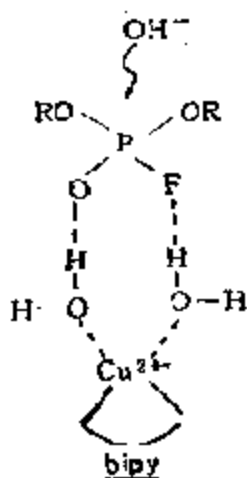


对磷酸酯的类似物二(异丙基)氟磷酸 (DFP) 的加水分解：

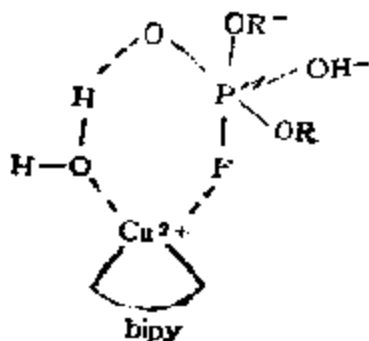


研究<sup>[184]</sup>颇多，得到了很有意义的结果，由铜和各种螯合剂组成的催化剂对 DFP 加水分解的活性远远大于  $\text{CuSO}_4$  催化剂的（参见表 5-31）。表中所列螯合剂/ $\text{Cu}^{2+}$  的摩尔比均为 1:1，如果是 2:1 的话，活性将显著下降；如果用四配位的 EDTA/ $\text{Cu}$ (1:1)，那么，催化剂就毫无活性。由此可见，活性配合物必须有两个可供配位

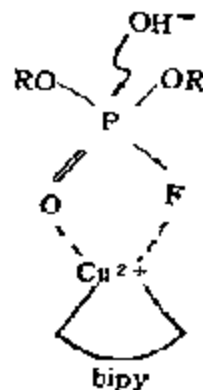
的部位。例如，像  $[\text{Cu}(\text{biPy})(\text{H}_2\text{O})_2]$  那样的配合物，在这种情况下，活性中间配合物(或者反应中间体)可能有下列几种形式：



(5-XXXIX)



(5-III)



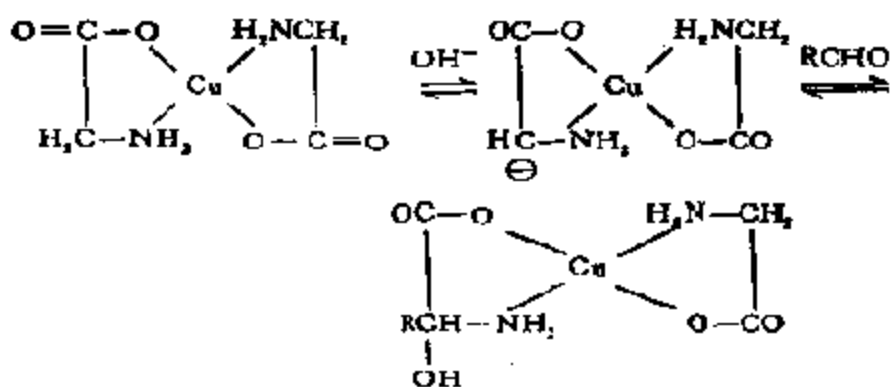
(5-III)

表 5 31 各种  $\text{Cu}^{2+}$  整合物对 DFP 加水分解的活性

整合剂	$t_{(1/2)}$ (min)	整合剂	$t_{(1/2)}$ (min)
无	> 2500	酪氨酸	18
丙氨酸	29	乙二胺	16
甘氨酸	27	咪唑	14
(天)门冬氨酸	26	非咯林	14
谷氨酸	25	4,4'-二甲基-2,2'-吡啶	9
精氨酸	23	L-组氨酸	8
己氨酸	23	2,2'-吡啶	4.5

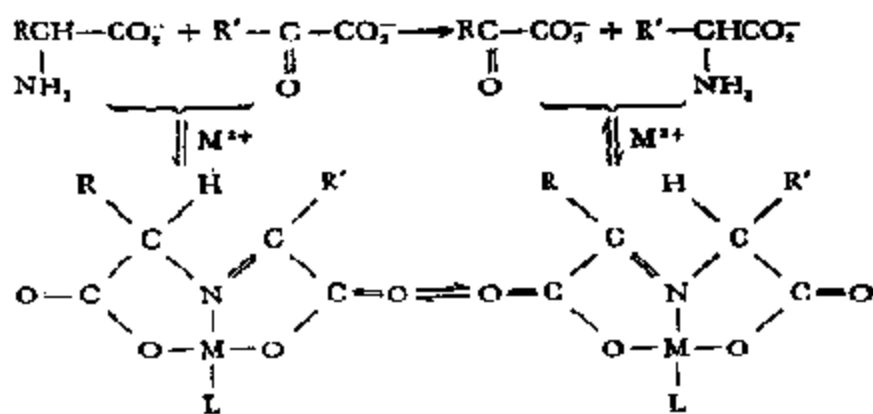
以上涉及氨基酸以及磷酸酯水解的反应在生物体内十分重要，这些例子都已成为研究酶催化的重要的模型反应，本书将在下一章中有关酶的催化反应中详细介绍这类反应。

(2) 醇醛缩合。和金属离子-吡哆醛有关的反应中有一组是由高价金属离子催化的醇醛缩合反应(另一组为氨基转位反应，见(3))。例如，在碱性溶液中(100℃, pH ≈ 11)，双甘氨酸铜(II)很容易和甲醛缩合成丝氨酸铜(II)配合物，或和乙醛生成苏氨酸和别苏氨酸的铜(II)配合物；



这里假定,金属离子的催化活性是因 C—H 键的极化,因而易于形成烯醇离子的关系<sup>[185]</sup>。金属离子的这种作用在  $\text{Co(en)}_2\text{gly}^{2+}$  体系中还可以明显提高,这可能是因为电荷 + 2 取代了上例中电荷零的关系<sup>[186]</sup>。通过 nmr 研究得知,在该化合物中,甘氨酸 C—H 中的氢在碱性溶液中很容易与氘进行交换<sup>[187]</sup>。

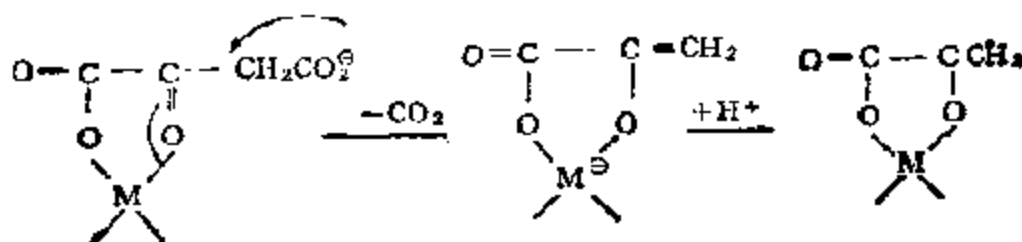
(3) 转胺反应。胺基转位反应是生物体内氨基酸代谢过程的一个重要反应。在生物体内,这个反应是由转酰胺基酶催化完成的,而在这类酶中则主要含有辅酶吡哆醛-维生素  $\text{B}_6$ , 所以这又是一类由吡哆醛和金属离子组成的反应,现在发现,许多金属离子可以有效地催化这个反应,在反应过程中生成的中间配合物也是呈螯合状态的 (L — 配体):



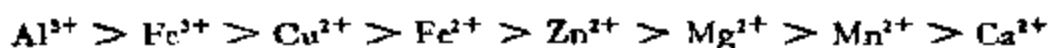
这个机理不仅可以用来很好地说明生物体内由金属离子和吡哆醛催化的  $\alpha$ -氨基酸中氨基的转位反应,而且还可用来说明  $\alpha$ -氨基酸在二价金属离子和水杨醛存在下的外消旋作用,因为在这两种情

况下,吡哆醛和水杨醛都起着  $R-CO-CO_2$  的作用,金属离子则有  $Fe^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Al^{3+}$  等<sup>[288]</sup>。

(4) 脱羧作用。当  $\beta$ -酮酸脱羧时,  $CO_2$  要遗留两个电子,如果脱羧作用进行得不那么迅速,就必须以某种形式把遗留在分子上的电子对稳定下来。显然,和底物匹配的某些金属离子就可以起“电子阱”的作用以促进这一反应。所以,许多  $\beta$ -酮酸的脱羧作用都能在一系列金属离子的催化下顺利进行。动力学研究证明,反应机理可记作:



而且,在金属的催化活性和形成配合物的能力之间有很好的平行关系,金属催化活性的序列为<sup>[289]</sup>:



在有些情况下,金属离子对脱羧反应有抑制作用,这认为是由于活性羧基直接和金属离子配位,阻碍了  $CO_2$  逸出的关系<sup>[290]</sup>。

生物体内有一种碳酸酐酶,可以从  $H_2CO_3$  中脱去  $CO_2$  (图 5-37),如果将这种酶中的金属离子用别的金属离子取代,所得反应序列与上述反应中的完全不同,为  $Zn^{2+} \gg Co^{2+} > Ni^{2+} > Cu^{2+}$ ,这可能在生物体内由于反应环境不同,中心锌原子具有优异的空间定向性的关系<sup>[291]</sup>。

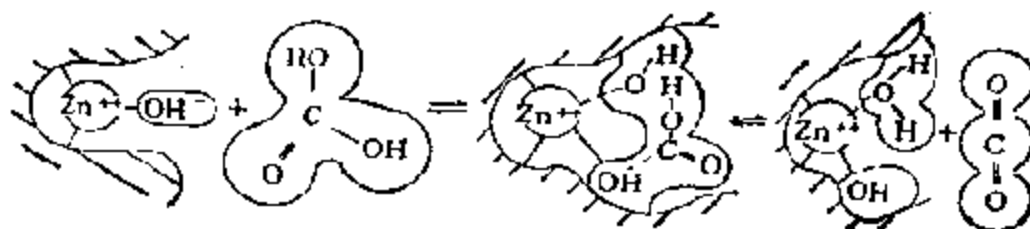
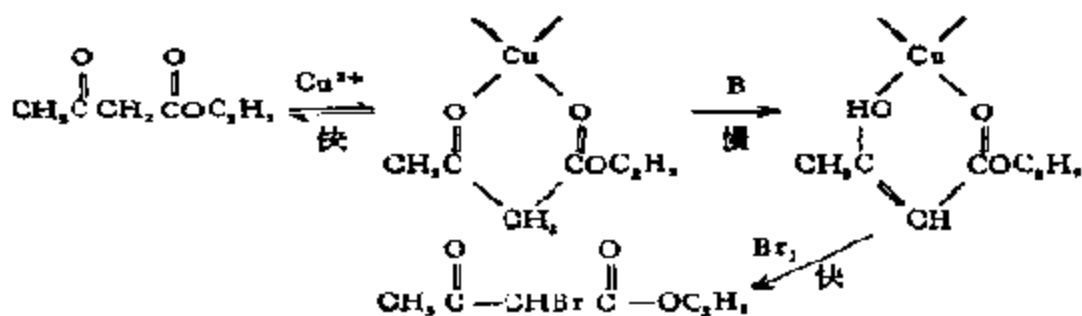
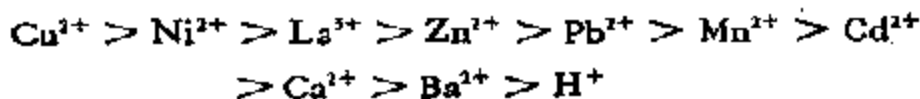


图 5-37 碳酸酐酶作用机理示意图

(5) 溴化反应。在例如(2)的以 C—H 断裂为主的反应中，只要在反应分子的适当部位上引入金属离子，反应就要容易进行得多。在乙酰基醋酸乙酯溴化时也发现金属离子有类似的作用<sup>[192]</sup>。



这里 B 是体系中的任意一种碱，生成的烯醇盐能迅速和溴反应。 $\text{Cu}^{2+}$  的效果是特别显著的；0.007mol/L 的  $\text{Cu}^{2+}$  即能使速度增加一倍。实验证明，反应中只有少量金属配合物形成，反应即能迅速进行；反应速度取决于金属配合物的浓度，或者说，稳定性。这已为溴化速度和配合物稳定性平行的实验结果所证实，其序列为：



除了上述几种反应之外，本章第四节中谈及的一些单元反应，例如，由  $\text{Hg}^{2+}$  盐催化的炔烃的加水反应等，也属于由金属离子催化的酸催化反应。

从上面列举的由金属离子催化的反应可以清楚地看到，金属离子的作用最重要的无疑是和底物的某一重要部位配位，并从将在反应中受亲核进攻的原子上移去电子密度。要完成这个过程，金属离子和底物之间形成螯合物是最常见的一种途径；这就要求底物在活性中心附近有一个供电子原子。所以，这类反应的反应速度常和相应螯合物的稳定性之间存在着平行关系也就不足为奇了；这个事实说明，金属离子在这类反应中具有稳定中间配合物的作用。

由于金属离子有较大的配位数，所以，除了和底物之外，还能



和别的反应物或非反应物配位。譬如，在双分子反应中，金属离子就有可能同时和二种反应物配位，起着“集聚中心”的作用。这样，由于活化焓变得更正，反应也就更容易进行了。例如，I. M. Klotz<sup>[123]</sup>曾经发现，通常和蛋白质不能结合的有机小分子，如果有合适的金属离子存在时就能形成较强的配合物，他认为这就是金属离子在水解酶反应中的催化作用（图 5-38）。

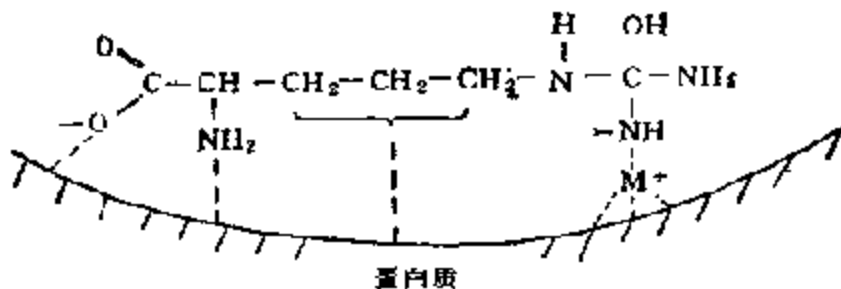
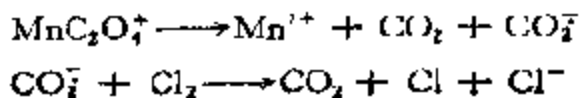


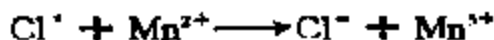
图 5-38 精氨酸水解时经金属稳定的活化态的示意图

## 2. 氧化-还原反应

在上述酸-碱催化反应中，配合物的作用纯粹和一般酸的一样，取决于金属离子生成配合物的能力；这里，过渡、内过渡以及主族元素除了这种性质之外，再没有别的什么相同的了。而在将要讨论的第二类反应中，金属离子只限于过渡元素，因为这里关键是金属离子在溶液中能有几种氧化态，而配位只起次要的、当然也是必要的作用。

众所周知，即使给定的氧化剂和还原剂具有适当的、足以相互作用的氧化-还原电位（或者标准自由能），反应依然是不快的；这对有机还原剂来说更是如此。在这种情况下，变价的金属离子能提供一条容易进行的反应途径以加速反应，通常这是通过金属离子和别的反应物配位来实现的，因为这时电子的传递过程变得容易得多<sup>[124]</sup>。例如 Mn(II) 对氯和草酸根离子的作用：

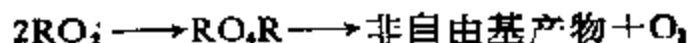
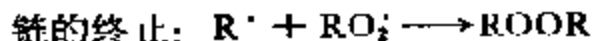
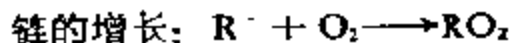
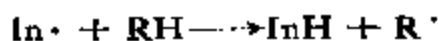
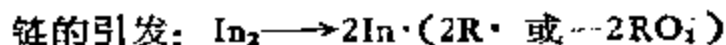




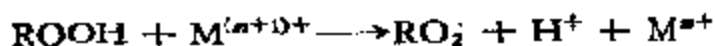
关键步骤就在于  $\text{MnC}_2\text{O}_4^\cdot$  离子的内部氧化-还原, 然后再和氯反应<sup>[155]</sup>; 而三价锰再生后则重新和草酸根离子反应。

过渡金属配合物在电子迁移反应中的催化作用, 由于它们既可以从底物以及中间配合物夺取电子, 也可以给予电子, 从而生成自由基和离子, 所以能催化自由基以及离子反应。另外, 有些配合物还能和氢或氧形成各自的配合物并使之活化, 因此又可作为加氢(还原)以及加氧(氧化)的催化剂。

(1) 有机化合物的自动氧化。有机物质自动氧化时一般服从如下式所示的自由基链锁反应机理<sup>[156]</sup>:



式中 RH 表示有机物质。烷基过氧自由基在链的增长和终止过程中起着活跃的作用,  $\text{RO}_2\text{H}$  常常是初产物, 在某些情况下并能分离出来。通过研究烷基过氧自由基以及烷基化过氧氢在氧存在下的反应, 已经获得了大量有关自动氧化机理的信息<sup>[157]</sup>。过渡金属离子及其配合物在这类反应中主要按下式分解氢过氧化物中间产物, 参与自由基的引发、增长和终止过程:



这就是所谓的 Haber-Weiss 机理<sup>[158]</sup>, 已为许多动力学及物理化学研究所证明。

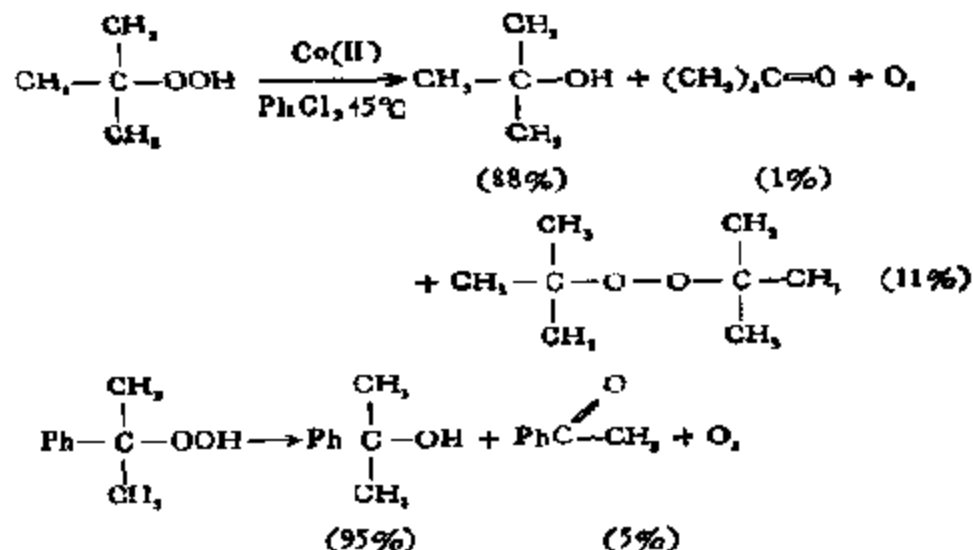
在 Haber-Weiss 机理中, 金属按反应:  $\text{M}^{n+} \rightleftharpoons \text{M}^{(n+1)+} + e$  完成催化循环。因此, 如果整个反应的控制步骤可用上述反应式代

表 5-32 金属离子的氧化还原电位(水溶液)

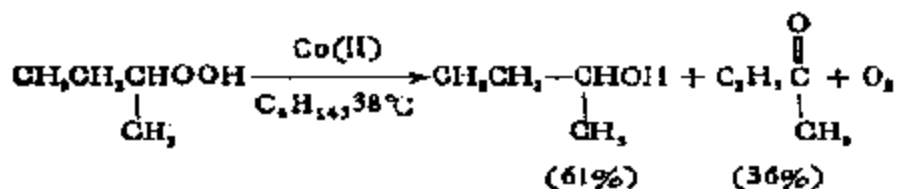
$M^{n+} + e \rightarrow M^{(n-1)+}$	$E_0(V)$	$M^{n+} + 2e \rightarrow M^{(n-2)+}$	$E_0(V)$
$Ag(II) + e \rightarrow Ag(I)$	1.98	$Pb(IV) + 2e \rightarrow Pb(II)$	1.69
$Co(III) + e \rightarrow Co(II)$	1.82	$Tl(III) + 2e \rightarrow Tl(I)$	1.25
$Ce(IV) + e \rightarrow Ce(III)$	1.61	$2Hg(II) + 2e \rightarrow Hg_2(I)$	0.92
$Mn(III) + e \rightarrow Mn(II)$	1.51		
$Fe(III) + e \rightarrow Fe(II)$	0.77		
$Cu(II) + e \rightarrow Cu(I)$	0.15		
$Mo(VI) + e \rightarrow Mo(V)$	-0.2		
$W(VI) + e \rightarrow W(V)$	-0.03		
$V(III) + e \rightarrow V(II)$	-0.20		
$Ti(IV) + e \rightarrow Ti(III)$	-0.37		
$Cr(III) + e \rightarrow Cr(II)$	-0.41		

表,那么,反应速度就会和金属离子相应的氧化还原电位(表5-32)有某种关联。表 5-21 中列出了若干个这方面典型的例子。

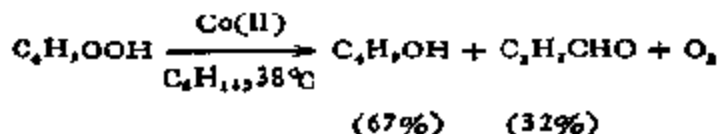
烷基化过氧化氢为金属离子催化分解的产物主要依赖于本身的结构<sup>[49]</sup>,异丙苯基和叔丁基化过氧化氢在温和条件下为辛酸钴(II)催化分解时主要产物是叔醇:



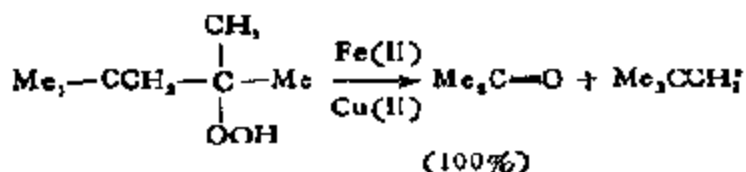
由甲基从  $\alpha$ -碳位置上断开生成的羰基化合物的量很小。仲丁基化过氧化氢在同样条件下分解时可以得到仲丁醇和甲乙酮的混合物:



由正丁基化过氧化氢得到的则是正丁醇和丁醛的混合物:



由此可见,从伯或仲结构的氢过氧化物打开  $\alpha\text{-C-H}$  键要比从叔结构的打开  $\alpha\text{-C-CH}_3$  或  $\alpha\text{-C-Ph}$  键生成羰基化合物容易得多。但是,要是有一个次甲基和  $\alpha$ -碳邻接,那么  $\text{C-C}$  键就易于打开生成羰基化合物。例如,由 2-过氧化氢、2,4,4-三甲基戊烷在  $\text{Cu(II)}$  或  $\text{Fe(II)}$  作用下可以定量的得到丙酮:



因为氢过氧化物是烃类氧化的中间产物,如上所述,其结构关系到烃类在金属催化剂存在下氧化时的产物分布。例如,正丁烷在钴配合物存在下氧化时可以得到伯和仲结构的氢过氧化物,由后者将可得到醇和酮等等。但是,这些中间产物仍将在金属离子作用下进一步氧化,影响到产物的分布。表 5-33 给出了各种硬脂酸盐对正癸烷氧化的产物分布。可以看出,含锰的催化剂对酸有最高的收率,而硬脂酸铁(III),酸的收率最小;醇在锰和铁配合物的情况下收率略高,而铬的最小。酮主要在铁和铬催化剂的作用下生成。这一结果和不同金属离子单独对这些中间产物作用时是一致的;即钴和铬催化剂要比锰和铁更易使醇氧化:



而由酮氧化成酸,锰要比铬强得多:



所以,在烃类的自动氧化中,由铬的配合物可望得到较多的酮;而

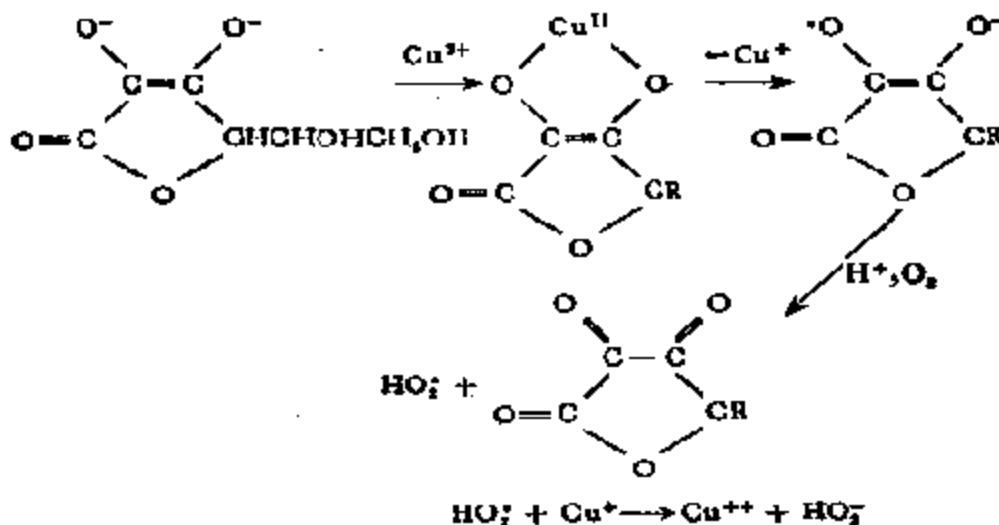
由锰配合物,则可望得到较多的酸。可见,金属离子的木质在温和条件下按链锁反应机理进行的氧化反应中,对选择性起着决定性的作用。

金属离子除了像在上述反应中和氢过氧化物中间体发生反应外,尚可和底物直接反应:



这样生成的自由基可以作为后继链锁反应的引发剂。

(2) 由过渡金属离子直接氧化的反应。过渡金属离子可以直接氧化底物,而自身则被还原;还原后的金属离子通过氧的再氧化又重新进入反应。看起来,整个反应是以金属为催化剂的氧分子氧化反应。最典型的例子是以铜为催化剂的抗坏血酸的分子氧氧化反应<sup>[200]</sup>:



以前屡次提到的 Höchst-Wacker 反应,即由乙烯通过  $\text{PdCl}_2\text{-CuCl}_2$  催化剂合成乙醛,至少从表观上也应属于这类反应,不过这里第一个为底物还原的金属离子 ( $\text{Pd}^0$ ) 不是直接为分子氧,而是为另一个金属离子 ( $\text{Cu}^{2+}$  或  $\text{Fe}^{3+}$ ) 氧化,后者被还原之后才为分子氧所氧化。这类反应目前正在大量开发之中,改变原

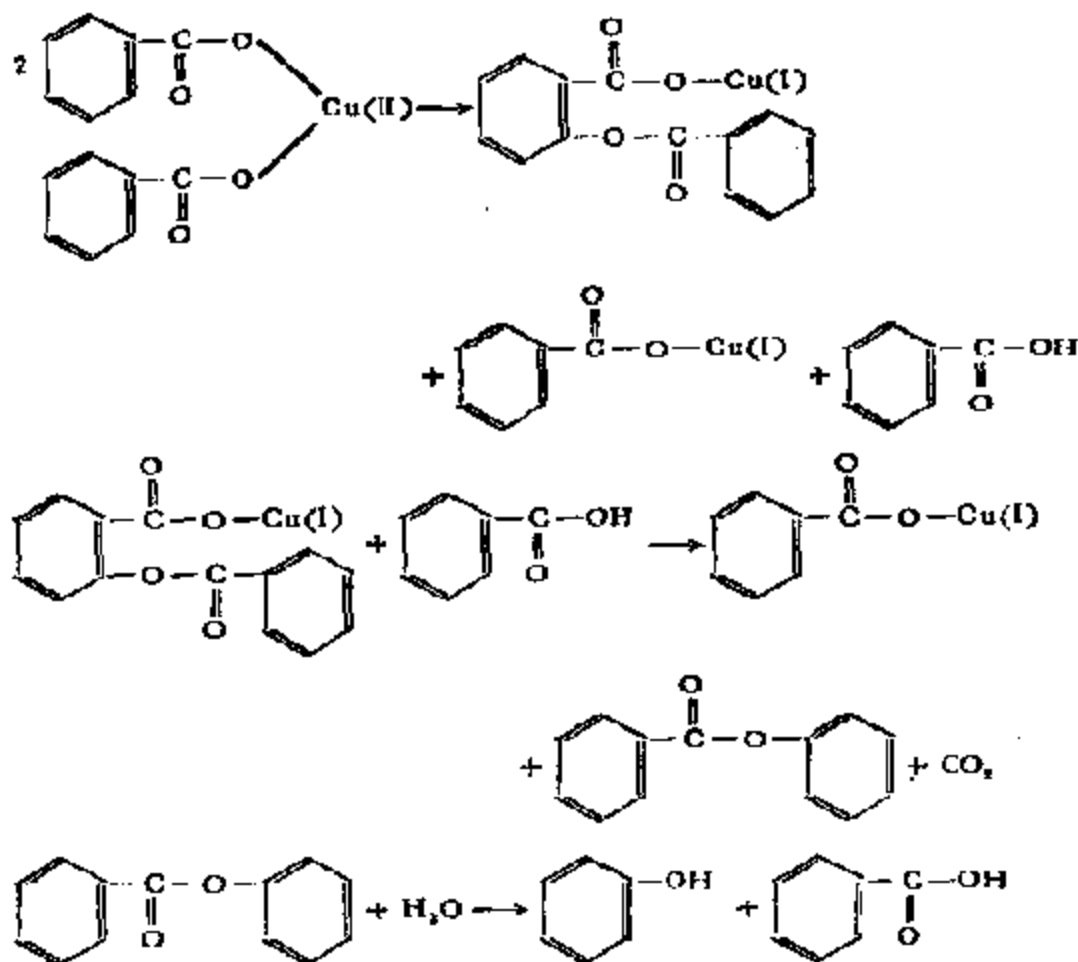
表 5-33 金属配合物对正癸烷氧化的影响\*

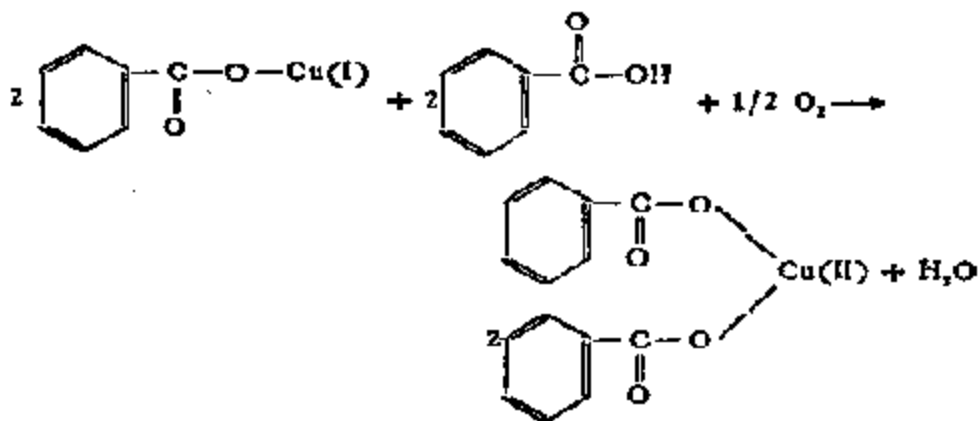
催化剂	转化率 mol/L	选择性 (%)		
		醇	酮	酸
MnSt <sub>2</sub> + KSt	0.16	19	38	44 ↑
CoSt <sub>2</sub> + MnSt <sub>2</sub>	1.77	11	50	38
CuSt <sub>2</sub>	2.52	12	55	33
CrSt <sub>2</sub>	2.04	10	64	26
FeSt <sub>2</sub>	0.75	13	↓ 67	20 ↓

\* 反应条件: 空气流速 0.4L./min; 130°C 10 小时, 催化剂浓度 =  $1 \times 10^{-3}$  mol/L.

料、溶剂可以制得各种各样的有机产物<sup>[201]</sup>。

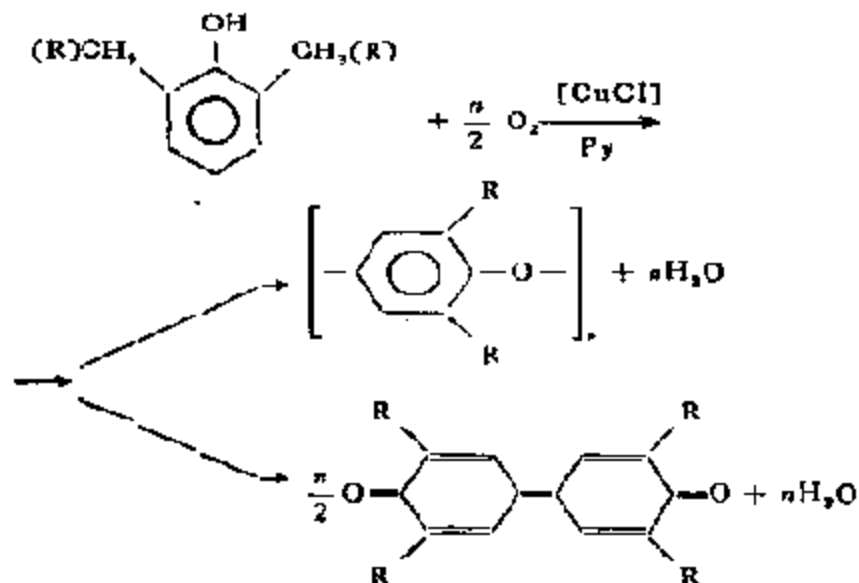
在由苯甲酸合成苯酚的所谓 Dow 法中, 也包含着 Cu(I) → Cu(II) 的氧化过程<sup>[202]</sup>:





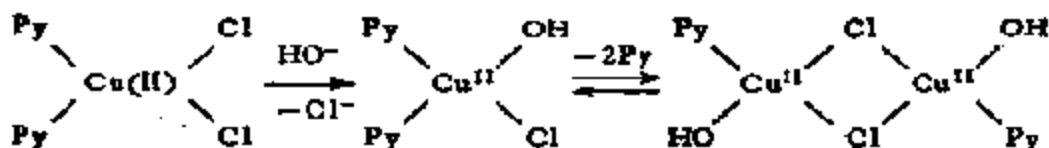
这个方法的收率可高达 90%。

A. S. Hay 等人<sup>[208]</sup>发现, 2,6-双取代的苯酚在亚铜盐和叔胺(催化剂常常为 CuCl/吡啶)存在下能在室温下被分子氧氧化成相应的对聚苯氧和/或二酚醌:

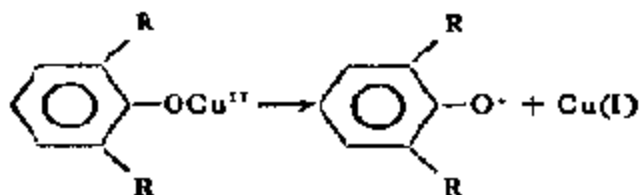


碳-氧和碳-碳偶联之比取决于 R 的大小以及 Cu(I)/胺比和温度。R 越大, 碳-碳偶联越多, 主要生成二酚醌。在 R 不大时, 例如—CH<sub>3</sub>, 那么, 催化剂浓度或者胺/Cu(I) 越小(例如 1:1), 主要将生成碳-碳偶联产物; 相反, 如果胺/Cu(I) 很大, 例如 10:1, 则有利于碳-氧偶联。提高温度或者利用位阻较大的胺, 也有利于碳-碳偶联。实验证明, 只有在强碱, 例如 KOH 或 NaOMe 存在下才能生

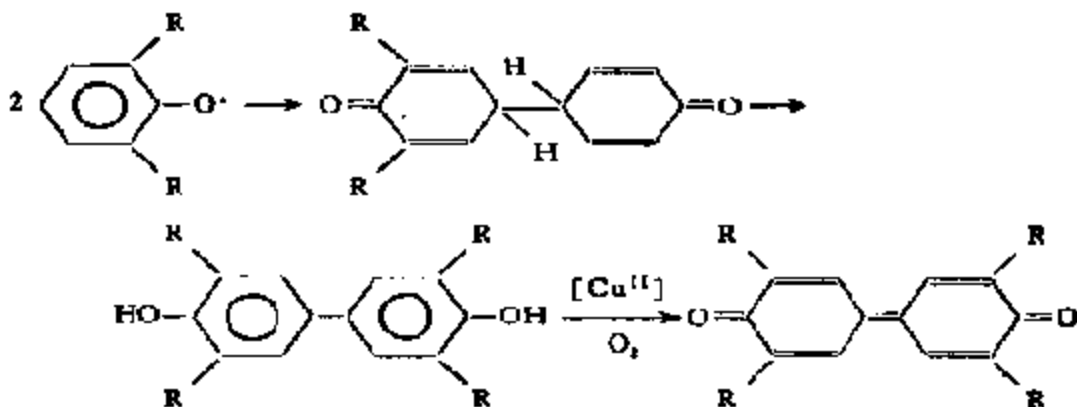
成铜(II)-胺催化剂。尽管铜(II)氢氧化物在吡啶中是不活性的，但加入一当量 HCl 时就能产生活性催化剂。因此认为活性催化剂是一种碱性盐<sup>[204]</sup>，即：



由吡啶-铜(I)配合物用分子氧氧化也能得到相同的碱性盐。氧化偶联反应通常认为第一步是酚盐被 Cu(II) 通过单电子氧化生成苯氧自由基：



在低催化剂浓度和/或低吡啶/铜摩尔比时，中间化合物苯氧自由基通过碳-碳偶联进行二聚：



中间产物二羟基联苯进一步为 Cu(II) 和/或分子氧氧化成二酚醌<sup>[205]</sup>。

(3) 氧分子的配位活化<sup>[206]</sup>。在生物化学中，人们早就注意到在温和条件下，单加氧酶能高选择地催化分子氧对烷烃、芳烃的羟化，烯烃的环氧化；双加氧酶能催化各种芳烃的氧化开裂；血红蛋



白和肌红蛋白虽不能称作酶，但也具有和分子氧进行可逆结合的能力。现在知道，这些蛋白质之所以具有这些功能，其共同点，就在于都含有一个金属螯合物——血红素分子，其中的铁(II)离子具有可使分子氧活化的能力。为了也能在温和条件下高选择地、同时又是单步骤的获得各种含氧化合物，研究氧分子在过渡金属配合物催化剂上的配位活化，并有选择地转移至同时在催化剂上配位的有机底物上去的问题，自然就同时具有理论意义和实际意义了。

a) 分子氧的活化<sup>[90]</sup>。氧是一种顺磁性分子，其基态(<sup>3</sup>O<sub>2</sub>)为三重态。氧分子最一般的分子轨道构型可表示如图 5-39，二个末

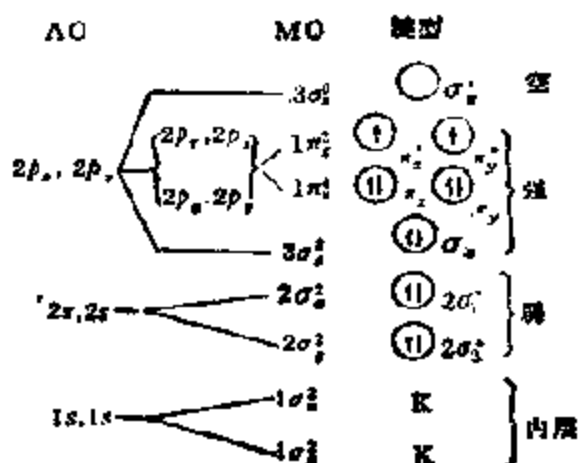
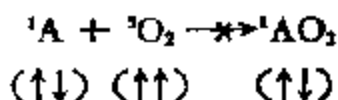
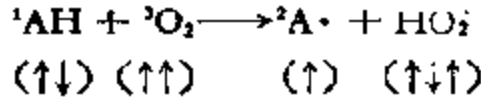


图 5-39 同核双原子分子 (O<sub>2</sub>) 分子轨道 (MO) 的原子轨道 (AO) 和键型图

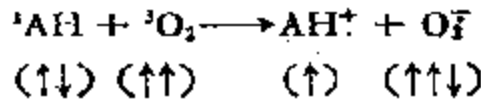
成对电子位于二个简并反键轨道 1π<sub>u</sub> 中。<sup>3</sup>O<sub>2</sub> 的这种三重态结构，使它在动力学上反映出一定的化学稳定性，和单重态的普通化合物<sup>1</sup>A 反应是自旋和对称禁阻的：



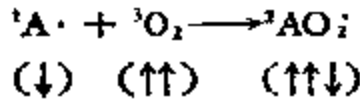
所以，<sup>3</sup>O<sub>2</sub> 不能直接作为异裂氧化剂。然而，如上述自动氧化中那样，起均裂氧化剂的作用还是自旋允许的，例如，和烃类的反应，可由<sup>1</sup>AH 的氢原子中取走电子形成自由基：



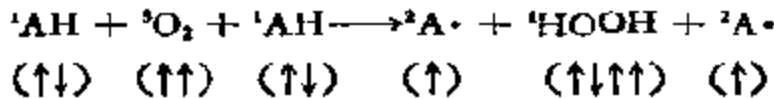
或



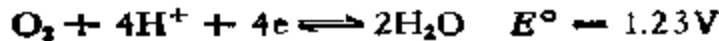
以及由此推断,由基态氧和自由基直接反应也是自旋允许的:



显然,这也适用于如下的三分子反应:



分子氧在生理条件下还原成水的过程也是在温和条件下进行的。从热力学上看,这个需要同时有四个电子才能完成的过程是高度放热的:

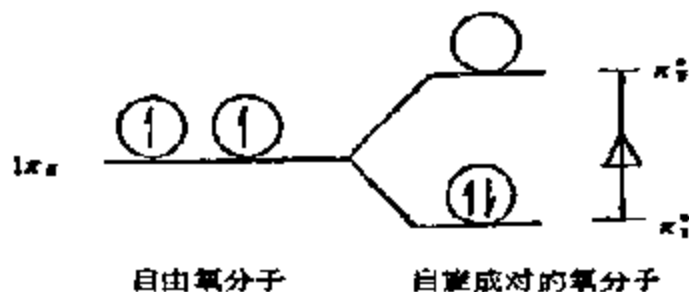


这似乎表明分子氧在标准条件下 ( $[\text{H}^+] = 1.0\text{mol/L}$ ) 和在生理条件下 ( $\text{pH} = 7.4$ ,  $E^\circ = 0.79\text{V}$ ) 是很强的氧化剂;氧化-还原电位可和  $\text{I}_2/\text{IO}_3^-$  ( $E^\circ = 1.20\text{V}$ ) 及  $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  ( $E^\circ = 1.33\text{V}$ ) 的相比,然而,这个过程实际上系由一系列单或双电子转移过程所组成,而其中某些单电子还原过程,例如:

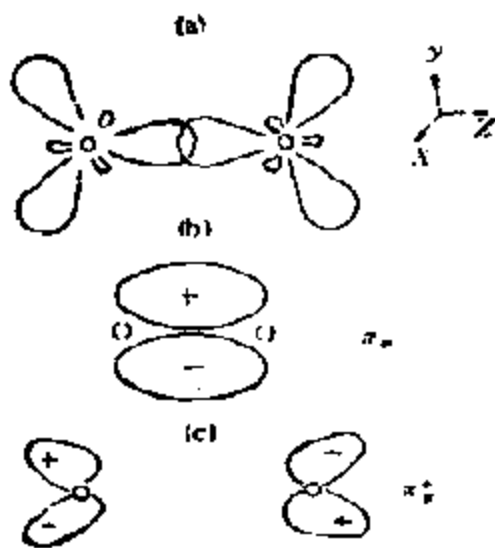


却是相当吸热的。由于这个原因,  ${}^3\text{O}_2$  在酸性介质中作为氧化剂时,其化学反应性在动力学上可以说也相当稳定。

从氧分子的电子构型和可还原性分析,它在动力学上是相当惰性的。要使其具有活性,必须经过活化,即改变其电子构型。在催化反应中,无论在均相、多相还是酶催化中,氧的活化大都通过过渡金属离子进行。这时,  ${}^3\text{O}_2$  在金属离子晶体场的作用下,二个简并的反键  $1\pi_g(\pi_g^*, \pi_g^*)$  轨道发生分裂,当两个轨道之间的能量( $\Delta$ )大于成对能( $\beta$ )时,两个不成对电子就可以定位在一个较稳定的轨道上,例如  $\pi_g^*$  上,这时,轨道就是非简并的了:

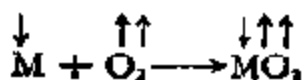


在这种情况下,二个氧原子的  $2s$ ,  $2p_x$ ,  $2p_y$  三个原子轨道将组成六个  $sp^2$  杂化轨道(图 5-40a),和图 5-39 中  $2\sigma_g$ ,  $2\sigma_g^*$ ,  $\sigma_g$ ,  $\sigma_g^*$ ,  $\pi_g$ ,  $\pi_g^*$  六个轨道重排相当,而  $2p_z$  原子轨道将组成一个含二个电子的低能量成键轨道  $\pi_g$  (图 5-40b), 和一个空的高能量的反键轨道  $\pi_g^*$  (图 5-40c). 具有这种构型的氧分子在和过渡金属作用时,将有可能形成二种构型不同的过渡金属-氧配合物:



一种由  $O_2$  的充满的成键  $\pi_g$  轨道与金属的一个空的  $e_g$  原子轨道(这里为  $d_{x^2-y^2}$ ) 重叠而成(图 5-41)。而另一种则通过  $O_2$  的一个  $sp^2$  杂化轨道和金属

的一个空  $e_g$  轨道重叠,金属的一个充满  $t_{2g}(d_{xy})$  轨道同时和氧的空反键轨道  $\pi_g^*$  重叠而成(图 5-42)。由图可见,不管成何种构型,都将使  $O-O$  键减弱,形成新的高活性氧种。这种金属-双氧配合物在其形成过程中,金属和氧分子都有一定数量的未成对电子参与偶合;尽管整个配合物中总的电子数保持不变,但偶合前后的自旋状态却有了变化。例如,当氧分子和二重态的金属离子相互作用时,就可能生成自由基配合物:



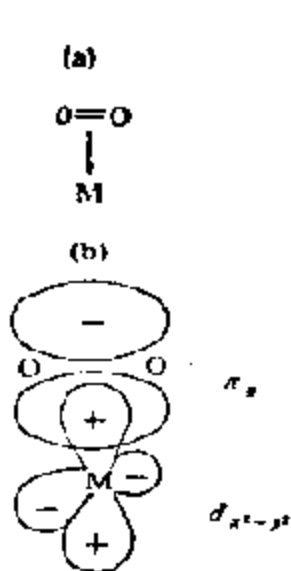


图 5-41 由金属 (M) 的  $d_{x^2-y^2}$  轨道和氧的  $\pi_g$  轨道重叠形成的  $M-O_2$  络合物

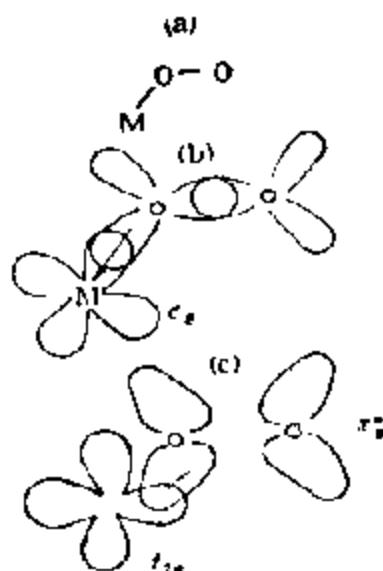
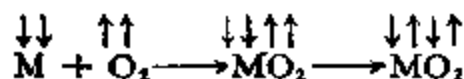


图 5-42 由金属 (M) 的  $s_z$  以及  $t_{2g}$  轨道分别和氧分子的杂化轨道以及  $\pi_g$  轨道重叠形成的  $M-O_2$  络合物

和三重态金属离子作用, 则生成单重态的双氧配合物:



等等。显然, 由这样的配合物再和自由基、单重态分子反应生成单重态产物就变成自旋允许的了。

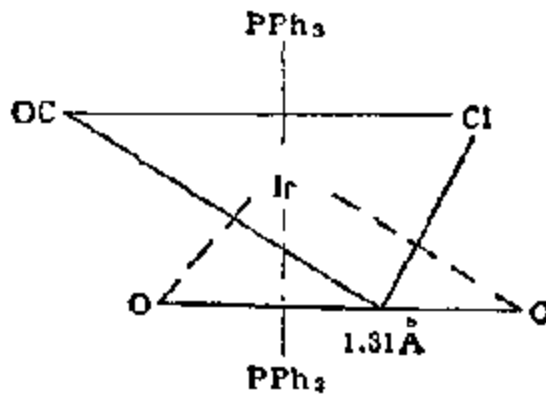
b) 分子氧配合物<sup>[207]</sup>。从 1936 年 L. Pauling 等人解释血红素和氧的作用机理时开始, 就有人合成载氧体——过渡金属的双氧配合物了<sup>[208]</sup>。1976 年, L. Vaska 从大量双氧配合物测得的 O—O 键距, 把双氧配合物分成了 O—O 键距接近于超氧化合物 ( $N_3O_2$ ) 中的 ( $\sim 1.3 \text{ \AA}$ ) 以及和过氧化物 ( $Na_2O_2$ ) 中的相接近 ( $\sim 1.48 \text{ \AA}$ ) 的两大类; 同时还根据氧分子和一个还是和两个金属离子键合分别把 I、II 类分成了 a 和 b 族<sup>[209]</sup>。现在已发现的过渡金属双氧配合物的类型如表 5-34 所示, 而每一类又都有许多例子。

$d^8-d^{10}$  配合物。具有  $d^8$  和  $d^{10}$  电子构型的低价金属配合物能和氧分子生成简单的 (1:1) 分子氧配合物。第一个这样的配合物是由氧分子和  $[IrCl(CO)(PPh_3)_2]$  组成的, 称为 Vaska 配合物。

表 5-34 双氧配合物的类型

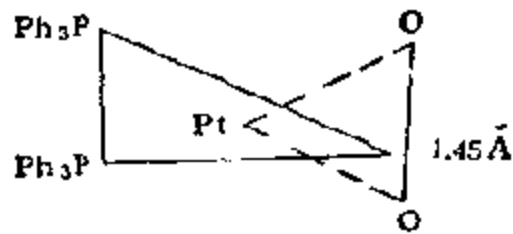
结构类型	结构名称	Vaska 分类	例子
	η¹-双氧	Ia (超氧型)	[Cobza(5n)PyO₂]; [Co(CN)₅(O₂)] 血红蛋白; 肌红蛋白
	η²-双氧	IIa (过氧型)	(Ph₃P)₂PtO₂; IrCl(CO)(PPh₃)₂O₂ Mo(O₂)(Pycc); Ti(OEP)(O₂)
	η¹:η¹ 双氧	Ib (超氧型)	[(NC)₅Co(O₂)Co(CN)₅]⁶⁻ [(H₂N)₅Co(O₂)Co(NH₂)₅]⁴⁺ 蚯蚓血红蛋白
	η¹:η¹ 双氧	IIb (过氧型)	[(H₂N)₅CoO₂Co(NH₂)₅]⁴⁺ [(NC)₅CoO₂Co(CN)₅]⁴⁻ 血蓝蛋白
	η¹:η² 双氧	—	[(UO₂Cl₂)₂O₂]⁻
	η¹:η²-双氧	—	[(Ph₃P)₂ClRh]₂O₂

这种双氧配合物经 X 光结构分析作过详细研究, 如下式所示:



其中O—O键距经测定为1.31 Å, 和自由氧分子中的1.21 Å 不同; 原先配合物的构型为正方四配位的, 如果把氧分子看作单齿配位, 那

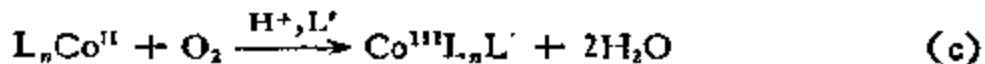
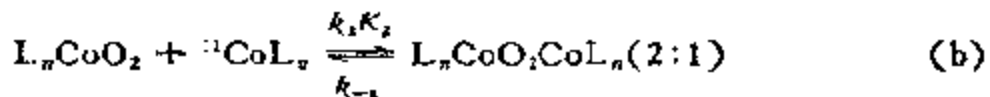
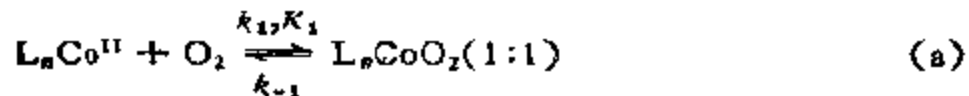
么,双氧配合物成三角双锥体,如果把氧看作双齿配位,那么,它就成为四角双锥体。在这种双氧配合物中,铱原子被假定是+3价的,而O<sub>2</sub>则认为成过氧离子O<sub>2</sub><sup>2-</sup>。已知O<sub>2</sub><sup>2-</sup>中O—O键距为1.48 Å,因此认为电子不易从Ir传递到O<sub>2</sub>上,不足以形成Ir<sup>III</sup>O<sub>2</sub><sup>+</sup>。但是,含I的同类配合物,其中O—O键距为1.51 Å,反而大于1.48 Å,同时吸氧的可逆性较差,[Pt<sup>0</sup>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2-4</sub>]也能以1:1的形式生成双氧配合物,X光结构分析证明为:



(5-ILII)

O—O键距等于1.45 Å,和O<sub>2</sub><sup>2-</sup>的非常接近。

d<sup>7</sup>双氧配合物。Co<sup>II</sup>配合物可作为这类双氧配合物的代表,Co(II)配合物和分子氧的反应可归纳如下:



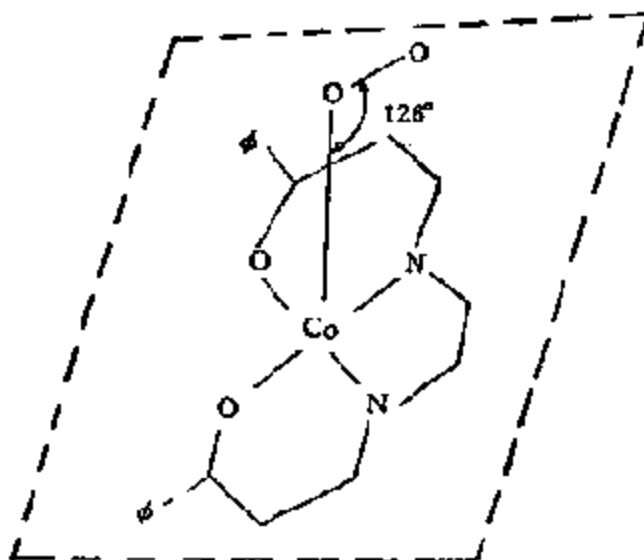
按反应(a)进行的Co<sup>II</sup>络合物有:

Co<sup>II</sup>(Salen)(DMSO); <sup>I</sup>Co<sup>II</sup>acac(en)(Py); Co<sup>II</sup>P(Py)⋯按

按反应(b)进行的有:

[Co<sup>II</sup>(en)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>; [Co<sup>II</sup>(CN)<sub>5</sub>]<sup>3-</sup>; Co<sup>II</sup>(Salen)(DMF)⋯

这里,只有一种1:1的超氧配合物[O<sub>2</sub>Co<sup>II</sup>(bzacen)(Py)]已经作过X光晶体结构研究,如下式所示<sup>[210]</sup>:



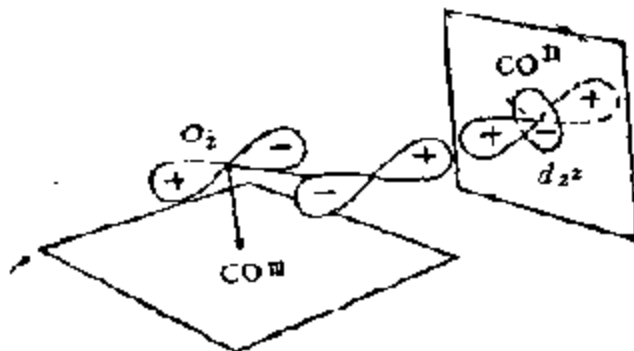
(5-11IV)

O—O 键距为  $1.26 \text{ \AA}$ ，接近  $\text{NaO}_2$  中的 O—O 键距 ( $1.28 \text{ \AA}$ )，表明活性氧和应为  $[\text{O}_2^- \text{Co}^{\text{III}}(\text{bzacen})(\text{Py})]$ ；EPR 研究也得出了相同的结论。认为这时原来氧分子中  $\pi^*$  轨道上的一个未成对电子和  $\text{Co}^{\text{II}}$  配合物  $d_{yz}$  轨道上的单个电子偶合在一起，而另一个  $\pi^*$  电子可为 EPR 所测知，并和  $d_{yz}$  或  $d_{xz}$  轨道相互作用。这种作用本质上还是反键的，可以给出 8 条线的精细结构，由此可以估计出电子从  $\pi^*$  轨道离域至  $d_{yz}$  (或  $d_{xz}$ ) 的程度，这在大多数情况下估计为 5—10%。

$\text{Co}^{\text{II}}$  和呈平面的配体，如 salen、acacen 以及卟啉等形成的配合物更类似于血红蛋白，而不同于简单的  $\text{Co}^{\text{II}}$  配合物，如  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ 。EPR 研究表明，五配位的  $[\text{Co}^{\text{II}}\text{LB}]$  (L 为平面形配体，B 为碱性第五配体) 的电子构型为  $(d_{yz})^2 (d_{xz})^2 (d_{x^2-y^2})^2 (d_{z^2})^1$ ，这一不成对的电子很容易和  $\text{O}_2$  分子中的一个  $\pi^*$ -轨道上的不成对电子偶合，而在这样形成的  $\sigma$  键中的电子将更多地分布在  $\text{O}_2$  的一侧。在  $\text{O}_2^-$  中，氧原子上的原子轨道，如前所述，最可能形成  $sp^2$  杂化轨道，其中之一与钴原子相结合，所以 Co—O—O 角应

接近  $120^\circ$ ，这是和实验结果一致的(见 5-ILIV)<sup>[213]</sup>。

当  $O_2Co^{III}$  中的另一个  $\pi^*$ 电子和第二个  $Co^{II}$  进行偶联时，即可生成(2:1)的 M-过氧配合物(反应 b)，如下式所示：

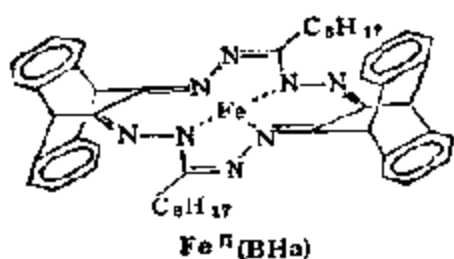


(5-ILV)

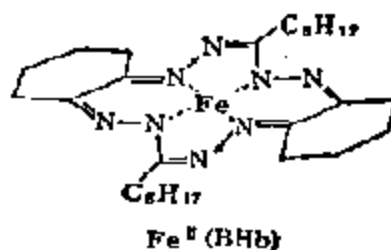
$d^8$  双氧配合物。这里以  $Fe^{II}$  的配合物为例。50年代初就有人发现浸渍在聚苯乙烯上的  $Fe(II)$ -卟啉即具有可逆吸收氧分子的能力，以后又有人指出固体铁酞菁也能可逆的吸收氧分子。1973年合成出了几种能可逆吸收氧的  $Fe(II)$ -配合物。模型化合物的结构如式 5-ILVI-5-ILIX所示<sup>[212-214]</sup>。研究结果认为， $Fe(II)$  配合物之所以容易氧化乃是由于生成  $Fe^{III}-O_2^- - Fe^{III}$  之故。因此，建议合成出一种可以防止二个铁(II)配合物相互接触的配体以避免这种氧化。譬如 5-ILVI 中 9, 10-桥联的 9, 10-二氢蒽以及 5-ILVIII 中指向同一侧面的四个新戊酰胺都具有这种功能。[ $Fe^{II}(BHa)$ ] 在四氢呋喃-二甲氧乙烷-吡啶 4% 混合液中，即能以 1:1 地吸收分子氧并可于  $-78^\circ C$  形成红色溶液，这样的双氧配合物可记作 [ $O_2-Fe(BHa)(Py)$ ]，而且，这种氧化作用至少可以重复数次。[ $O_2Fe^{II}(CG)$ ] (1-甲基咪唑) 是紫红色结晶，可以在含稍过量 1-甲基咪唑的苯溶液中进行反复的可逆氧化。这个化合物的结构和性质表明，它十分类似于氧合血红蛋白：二者都是抗磁的；由该化合物求得的 Mössbauer 数据， $i_s = 0.24 - 0.26$  mm/s 以及  $Q_s = 1.4 - 1.8$  mm/s 可和氧合血红蛋白的相比。五配位的卟啉衍生物 [ $Fe^{II}(CT)$ ] 能在固态下可逆地吸收氧，而且



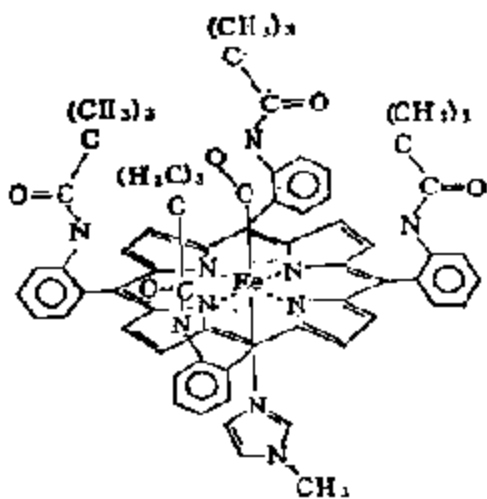
在非质子化溶剂，诸如二甲基甲酰胺和二氯甲烷中，于  $-45^{\circ}\text{C}$  时也能和氧进行可逆结合。[Fe<sup>II</sup>(BHb)] 和 [Fe<sup>II</sup>(BHa)] 不同，配体平面的上下都有较大的空间，它可以在甲苯-吡啶(4%)的溶液中于  $-78^{\circ}\text{C}$  时和氧反应，按 2:1 生成橙红色溶液，表明有一种 M-过氧化物形成，而且，这个反应并不是可逆的。



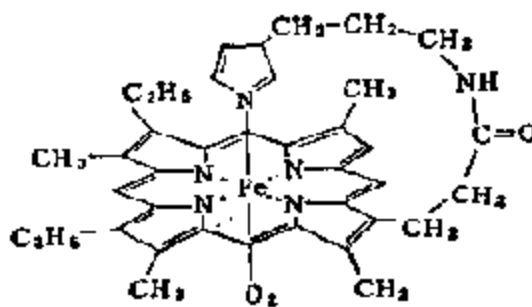
5-ILVI



5-ILVII

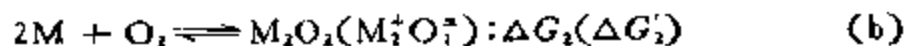
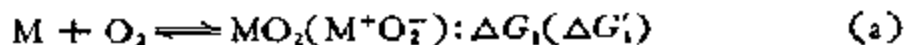


5-ILVIII



5-IL-IX

过渡金属离子和氧分子结合形成分子氧配合物的可能性还可从反应的热力学考虑作一定预测。上面谈到的二种氧加成物形成的反应式可表示为：



对极限情况:

$$\Delta G'_1 = \Delta G(M^{n+} \rightleftharpoons M^{(n+1)+} + e) + \Delta G(O_2 + e \rightleftharpoons O_2^-)$$

$$\Delta G'_2 = \Delta G(2M^{n+} \rightleftharpoons 2M^{(n+1)+} + 2e) + \Delta G(O_2 + 2e + 2H^+ \rightleftharpoons H_2O_2)$$

根据各分步反应的标准电位计算所得的  $\Delta G'_1$  和  $\Delta G'_2$  的数值列于表 5-35; 当然, 金属离子的还原电位和配体的关系甚大, 然而, 表中的值已能表明, 如反应 (a) 所表示的可逆氧化 (生成氧的加成物) 对 Fe(II) 和 Co(II) 是最最可能的。在大多数情况下, 生成  $M_2O_2$  要比生成  $MO_2$  更有利。表中数据表明, 可逆生成  $M_2O_2$  可从 Fe(II), Co(II), Cu(I), 也许还有 Mn(II) 等离子中观察到。

表 5-35 生成不同加氧物的自由能的估算值  $\Delta G'_1$  和  $\Delta G'_2$

$M^{n+}$	$\Delta G'_1$ kJ/mol	$\Delta G'_2$ kJ/mol
Ti(II) (水)	+7.12	-122.3
Ti(III) (在 $H_3PO_4$ 中)	+28.9	-79.6
V(II) (水)	+18.4	-100.5
Cr(II) (水)	+3.77	-129.8
Mn(II) (在硫酸中)	+199.7	+262.1
Mn(II)/ $CN^-$	+21.8	-93.8
Fe(II) (pH ≤ 2)	+117.2	+97.1
Fe(II) (pH = 6)	+41.9	-49.4
$Fe(OH)_2$	-10.9	-159.1
Fe(II)/CN	+77.9	+18.4
Co(II) 水	+220.6	+304.0
Co(II)/ $NH_3$	+52.8	-31.8
Co(II)/ $CN^-$	-37.7	-212.7
Cu(I) (水)	+57.8	-20.1
Cu(I)/ $NH_3$	+42.3	-52.8

下面是反应 (a) 和 (b) 的几个已知的例子:

$MO_2$ :  $M=Fe(II)$ , 血红蛋白, 上述例子;

$M=Co(II)$ ,  $[Co(salen)B]$  等等;

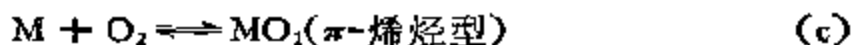
$M_2O_2$ :  $M=Fe(II)$ , 蚯蚓血红蛋白;

$M=Cu(I)$ , 血兰蛋白;

$M=Co(II)$ ,  $[Co(salen)B]$ ;

$M=Mn(II)$ ,  $[Mn(salen)]$ .

过渡金属和氧分子结合成双氧配合物的第三种型式, 如上述由  $d^0-d^{12}$  低价金属所组成的配合物那样, 构型系呈  $\pi$ -烯烃型的, 可用下式 (c) 表示之:

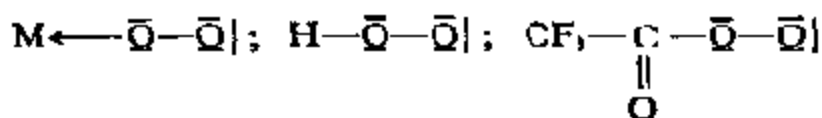


c) 氧分子的反应. 氧分子参与反应的标志是  $O=O$  键的断裂, 通常有以下三种方式:

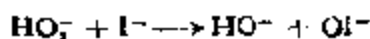
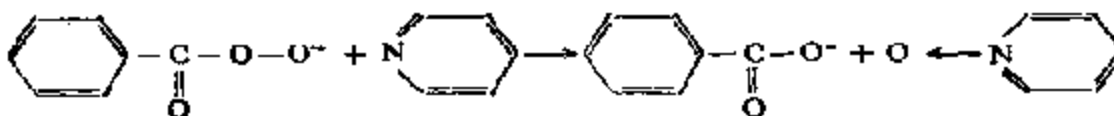
单加氧酶型或者氧原子 ( $^1D$ ) 机理. 单加氧反应的一般式为:



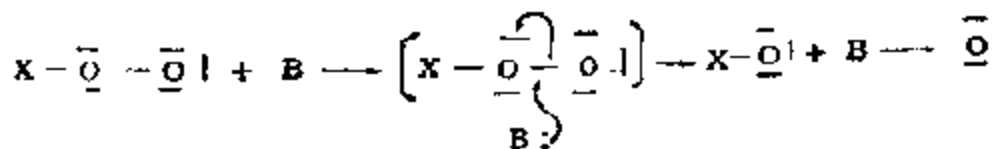
这里, 氧分子先被还原成过氧离子  $O_2^-$  而后分裂成氧原子 ( $O$ ) 和氧原子离子  $O^{2-}$ , 后者立刻转化成  $H_2O$ . 氧原子则是反应的活性氧种 ( $\bar{O}|$ ), 称为 "Oxenoid"<sup>[215]</sup>. 大家知道, 过氧离子可以以多种形式存在, 例如:



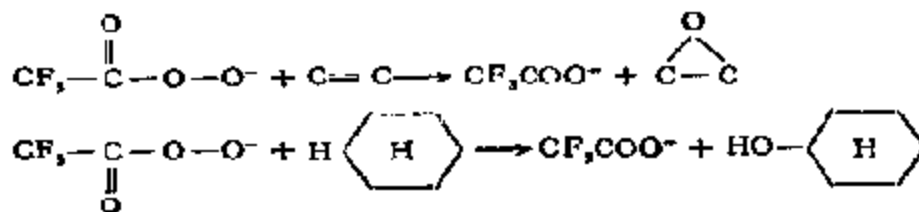
当这些过氧化物和亲核试剂反应时:



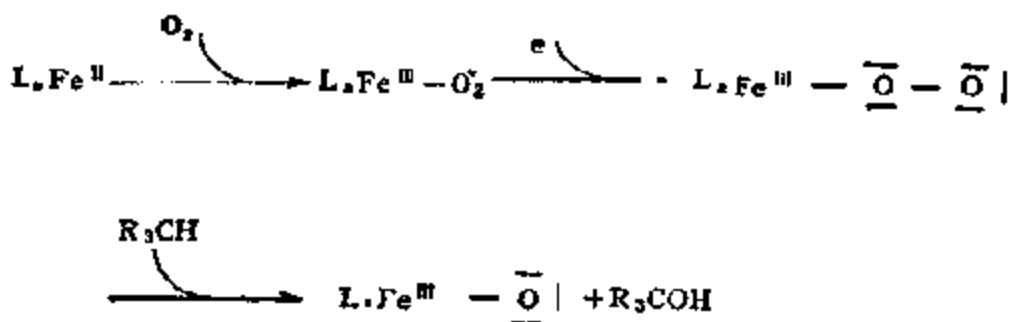
端氧原子都是以亲电子试剂角色出现的,即



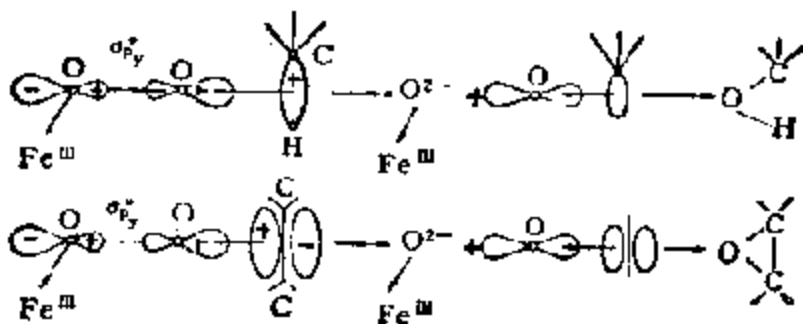
这时,如果这种亲电子作用相当强,那么,氧原子甚至还能和弱碱,例如双键  $C=C$  或  $\sigma$  键  $C-H$  作用:



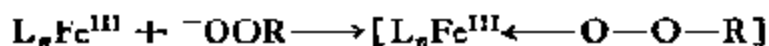
这些反应和形成氧原子活性氧种的单加氧反应完全一样。所以,在过渡金属离子和氧分子形成分子氧配合物之后,其中至少有一类是按这个机理进行的:



这个反应可用轨道图表示如下:



过氧化酶型或者氧原子自由基机理。过氧化酶在和过氧化物反应时的起始中间产物为：



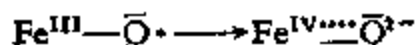
假定 $^-OOR$ 为 $O_2^-R^+$ ，那么，体系的氧化态就和上述单加氧体系的 $L_nFe^{III}-O_2^-$ 完全一样。但是，这两个反应是完全不同的，因为，这里有 $R^+$ 和 $O_2^-$ 相联，这时，要想从中分解出原子氧相当困难<sup>[16]</sup>；即：



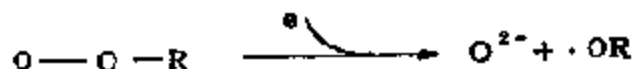
相反，像在自动氧化中那样， $O-O$ 键均裂倒是容易得多：



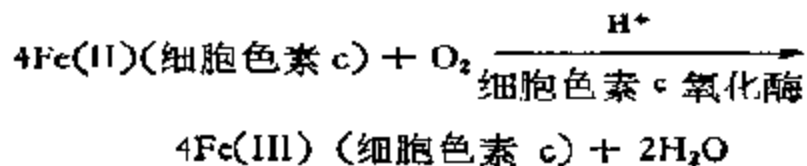
在过氧化酶的情况下，这个过程是借 $Fe(III)/Fe(IV)$ 对有较高的氧化电位才得以完成的；即：



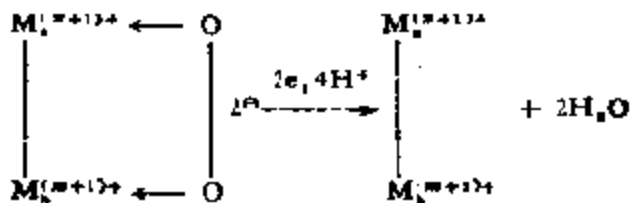
而这里形成的 $RO\cdot$ 自由基十分活泼( $R^+ + \cdot O^-$ )可以作为氧化剂进行各种氧化反应。这种氧键断裂的方式可简写为：



氧化酶型或者氧离子机理。细胞色素c等氧化酶能将分子氧有效地还原成 $H_2O$ ：



这种酶反应的最低要求是要有一组由两个邻接的金属离子组成的活性中心；这在含铜的酶中是已被确认了的(例如,血蓝蛋白)。这样的—个双金属中心 ( $M_1^{m+}M_2^{n+}$ )可以和  $O_2$  结合,并有效地将其还原为过氧离子:  $(M_1^{(m-1)+}M_2^{(n+1)+})O_2^{2-}$ ,但是,在上述金属酶中,如果没有额外的二个电子引入体系,那么,过氧离子  $O_2^{2-}$  将总是和这个双金属离子配位在一起:



上述三类氧分子的反应可概括成表 5-36<sup>[217]</sup>。

表 5-36 氧分子的反应型式

基本型式	反应例子
[1] $O_2 \xrightleftharpoons{e} O_2^-$	$Fe^{II} + O_2 \rightleftharpoons Fe^{III} \cdot \cdot \cdot O_2^-$ $Fe^{II} + O_2 \rightleftharpoons Fe^{III}-O_2^-$
[2] $O_2 \xrightleftharpoons{2e} O_2^{2-}$	$(Fe^{II})_2 + O_2 \rightleftharpoons (Fe^{III})_2 O_2^{2-}$ $(Cu^I)_2 + O_2 \rightleftharpoons (Cu^{II})_2 O_2^{2-}$ $Fe^{III}-O_2^- + e \rightleftharpoons Fe^{III} \cdot \cdot \cdot O_2^{2-}$
[3] $O_2^{2-} \rightarrow O + O^{2-}(H_2O)$ O—O 断裂; I 型	$Fe^{III} \cdot \cdot \cdot O_2^{2-} + SH \rightarrow Fe^{III}-O^{2-} + SOH$ $(Cu^{II})_2 O_2^{2-} + SH \rightarrow (Cu^{II})_2 O^{2-} + SOH$
[4] $O_2^{2-} + e \rightarrow O_2^- + O^{2-}(H_2O)$ O—O 断裂; II 型	$Fe^{III}-OOR \rightarrow Fe^{IV} \cdot \cdot \cdot O^{2-} + \cdot OR$
[5] $O_2^{2-} + 2e \rightarrow 2O^{2-}(2H_2O)$	$Cu^{II}O_2^{2-}-Cu^{II} + 2e \rightarrow Cu^{I} + 2O^{2-}$ $Cu^{II}O_2^{2-}-Fe^{III} + 2e \rightarrow Cu^{II} \cdot \cdot \cdot Fe^{III} + 2O^{2-}$

## 六、 $\pi$ -配合物催化剂的催化作用

本节将讨论  $\pi$ -配合物催化剂,包括第四周期低原子价过渡金属的配合物以及第五、六周期过渡金属的烯烃配合物。这类配合物的共同特点是中心金属离子是低原子价的,或者说是软酸;也就是说,中心金属离子的电子密度较高。根据 Pauling 的电中性原理,这时,过多的电子密度就非从金属排布不可;否则,配合物将是不稳定的。换句话说,这类催化剂必须含有这样的配体,它们除了具有  $\sigma$ -供体的性质外,还同时具有能接受从中心离子排布出来的电子的低能级的空  $\pi$ -轨道。在这样的配合物中,一般都含有 CO,  $\text{PR}_3$ ,  $\text{CR}_2=\text{CR}_2$  等  $\pi$ -配体。通常,对这类配合物来说,惰性气体构型法则可作为确定其稳定性的依据。

第五、六周期过渡金属的电负性和碳的十分接近,同时,4  $d$ , 5  $d$  轨道的电子云又有相当宽的扩展,可以和配体轨道有较大的重叠,这样,它们的低原子价离子,即常见的金属离子(原子价为 2+, 3+, 4+)都很容易和碳形成 M—C  $\sigma$ -键,同时,和 CO, 烯烃等形成  $\pi$ -配合物。一般说来,这样的配合物大都比第四周期过渡金属的稳定。

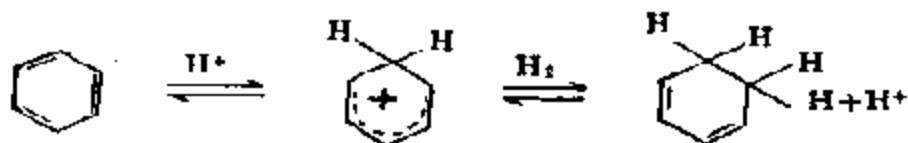
为这类催化剂所催化的最常见的反应有: 1) 氢分子的配位活化和加氢; 2) 重键(双键、叁键)转移; 3) 一氧化碳的反应和 4) 分子氮的活化等。

### 1. 氢分子的配位活化和加氢

(1) 氢分子的活化。 尽管烯烃加氢的反应是热力学上允许的,但是,氢是较稳定的分子,不容易极化。因此,在一般情况下没有催化剂是观察不到这个反应的,同时,共协加成也是对称禁阻的。

氢分子可以发生极化,但要在很苛刻的条件下。譬如,只有在酸性较高的体系中,例如,在  $\text{Hf}-\text{TaF}_5$  超强酸作用下,苯才能和

氢发生反应,通过质子化和氢转移等过程生成环己烷<sup>[218]</sup>。

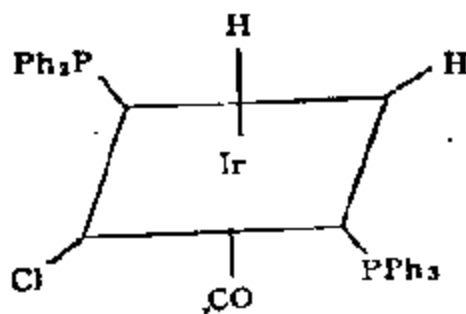


相反,各种过渡金属,诸如, Pt, Pd, Ir, Ni 以及这里将要谈到的多种可溶性过渡金属配合物却能在一般温度和一氢压下使氢活化和将烯烃或别的反应物加氢。在催化剂作用下,最最重要的步骤是将氢活化,使之转化成过渡金属的氢化物。根据 J. Hapero 的意见,氢的活化可以区分为三种类型<sup>[219]</sup>。

**氧化加成** 在均相加氢反应中,由氢和反-羧基、氯、二(三苯膦)铱反应生成二氢化物是特别重要的发现:



这种二氢化物已经通过红外光谱 ( $\nu_{\text{I-H}}$ : 2222cm<sup>-1</sup>, 2098cm<sup>-1</sup>) 以及 <sup>1</sup>Hnmr ( $\tau$ : 28.4, 17.3) 研究所确认,结构应为<sup>[220]</sup>:

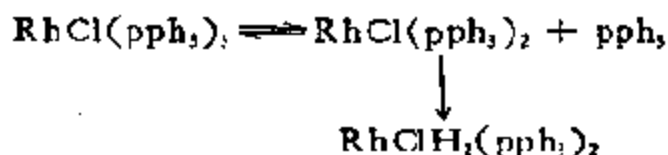


每个氢配体均与含磷基团处于顺位,而分别和Cl或CO成反位。这种配合物由于六个位置都被配体所占有,所以,并非最好的加氢催化剂。同时,它是由氢分子直接加形成成的,金属的表观氧化态增加了二个单位,属于氧化加成反应。

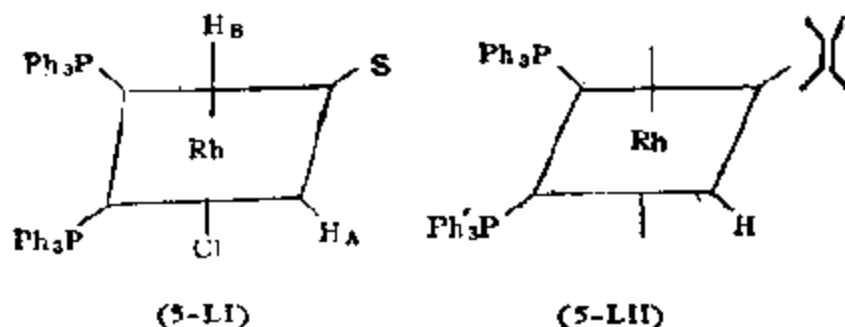
与此类似的过渡金属配合物有 RhCl(CO)(pPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 和 RhCl·(pPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>。RhCl(CO)(pPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 和铱的类似物不同,在 1 氢压下的溶



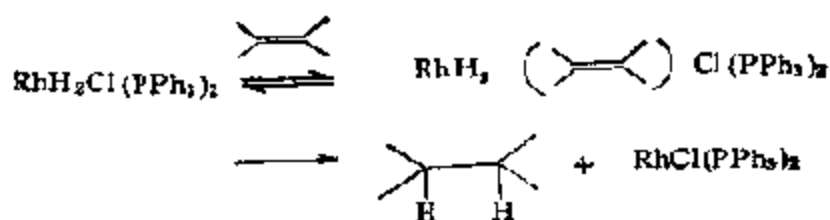
液中不能明显的生成二氢化物，而  $\text{RhCl}(\text{pph}_3)_3$  却十分容易<sup>[221]</sup>。这主要由于后者在溶液中能使三苯膦离解，生成五配位的二氢化物：



这样生成的二氢化物，由于有一个空位的关系，也是加氢的活性催化剂。分离所得配合物的结构如下<sup>[221]</sup>：



其红外特征吸收  $\nu_{\text{Rh-H}}$ :  $2078, 2013 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\delta_{\text{Rh-H}}$ :  $785 \text{ cm}^{-1}$   $^1\text{H-NMR}$  信号  $\tau$ : 28.2, 21.5, 18.8, 表明对  $\text{H}_A$  有明显的和对  $\text{H}_B$  有不太明显的  $^1\text{H-}^{31}\text{P}$  偶合；在溶液中，第六配位座先为溶剂分子 (S) 所占有，而后可为反应物——烯烃所取代。这个催化剂证明对均相加氢相当有效<sup>[221]</sup>：

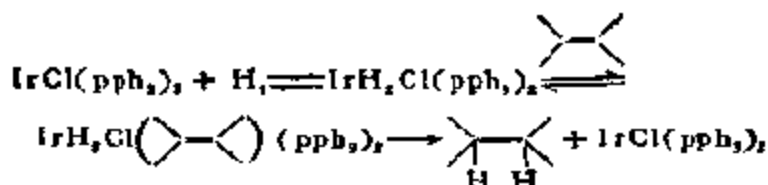


生成的  $\text{RhCl}(\text{pph}_3)_2$  可重新进入催化循环。

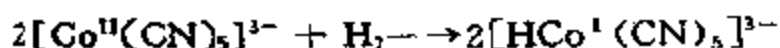
$\text{RhCl}(\text{pph}_3)_3$  通常称为 Wilkinson 配合物，在均相催化剂中具有特别重要的意义。这不仅因为它可作为活性的加氢催化剂，而且，通过它的反应可以了解加氢反应的实质。例如，它的铱的类似物  $\text{IrCl}(\text{pph}_3)_3$  也很容易生成二氢化物，但却没有发现  $\text{pph}_3$  离解：



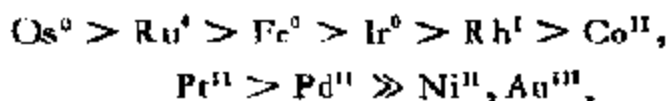
所以是一个不活性的加氢催化剂<sup>[223]</sup>。相反， $\text{IrCl}(\text{pPh}_3)_2$  却是活性的。这显然和 Wilkinson 配合物一样，这里可以形成一个空位，供反应物配位<sup>[224]</sup>：



**均裂** 由反应：

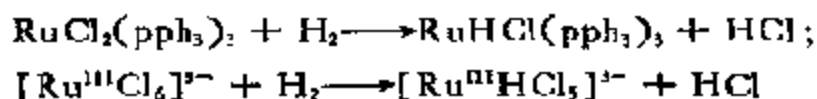


生成一氢化物，这里，中心金属的氧化态也同样发生了变化，氢也以  $\text{H}^-$  的形式进行配位。以上两种氢的活化过程本质上是一致的，都属于均裂，或者氧化加成；由此求得的金属—氢的键能约为  $250 \text{ KJ/mol}$ ，和氢在不同过渡金属表面上的结合能相当<sup>[225]</sup>。显然，在这两种情况中，金属活化氢的能力取决于各金属的易氧化程度，一般有如下的活性序列：



当然，这个序列不是绝对的，总是随配合物中配体的改变而不同。

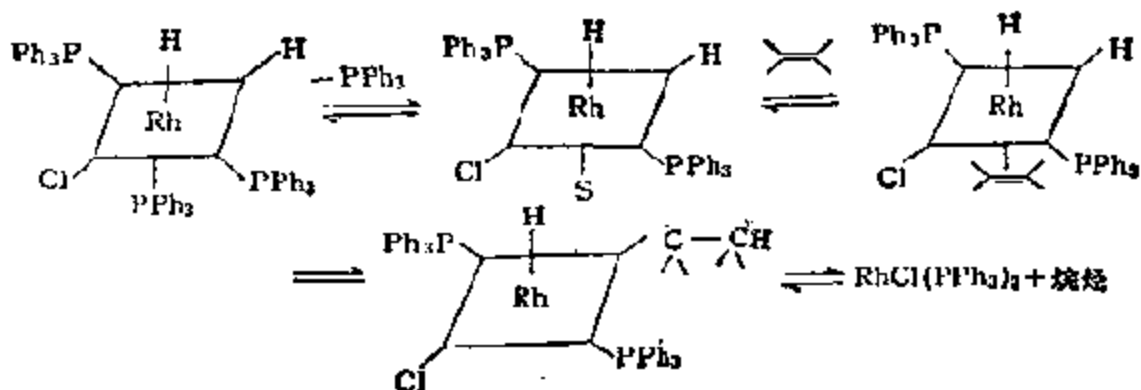
**异裂** 由钌化物也能制得催化活性的氢化配合物，例如， $\text{RuHCl}(\text{pPh}_3)_3$ ，但在生成过程中，对氢的活化和上述的不同，是由  $\text{H}_2$  异裂生成的  $\text{H}^-$  将  $\text{Cl}^-$  取代而得的：



这里，中心金属离子的氧化态没有发生变化<sup>[226]</sup>。生成的  $\text{HCl}$  可通过使用合适的溶剂，例如乙醇与其溶剂化，或者添加碱，例如三乙胺与之反应进行排除。从分子量和光谱测定证明， $\text{RuCl}_2(\text{pPh}_3)_3$  在溶剂中也是很容易发生  $\text{pPh}_3$  离解的，这样，从氢分子活化的机理来看，也有可能和前述铑、钌配合物一样，先生成二氢化物，然后再脱去  $\text{HCl}$ ：



式所示。

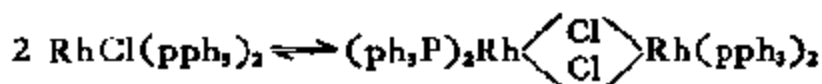


这里,二氢化物中的二个氢配体通过连续的二步转移,以及生成过渡的铑烷基中间化合物的步骤是可逆的已有充分证据证明。由二氢化物的结构图可见,二个氢配体的环境不同,所以,当和非对称取代的烯烃作用时,它们将以不同的速度转移给双键;动力学研究证明,最后生成烷烃的步骤是最快的。

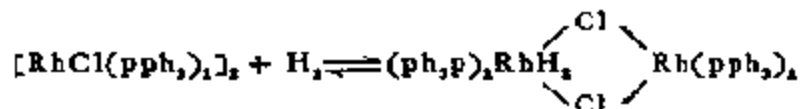
事实上 $\text{RhCl}(\text{pph}_3)_3$ 在溶液中的行为相当复杂<sup>[27]</sup>,前面已经指出,它可以先将 $\text{pph}_3$ 离介,尽管离介常数很小( $K = 1.4 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ ),但生成的 $\text{RhCl}(\text{pph}_3)_2$ 即可迅速和氢反应(和 $\text{RhCl}(\text{pph}_3)_3$ 本身相反,反应要快 $10^4$ 倍),然而在有 $\text{pph}_3$ 的溶液中,生成的二氢化物还是可以和 $\text{pph}_3$ 形成稳定的六配位的配合物:



另外, $\text{RhCl}(\text{pph}_3)_2$ 还能形成由氯原子桥联起来的二聚物<sup>[27]</sup>:

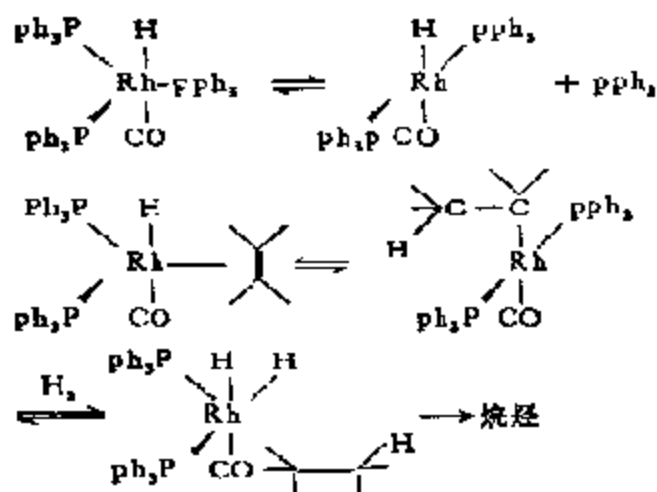


后者也能和氢作用生成一种催化活性的二氢化物:

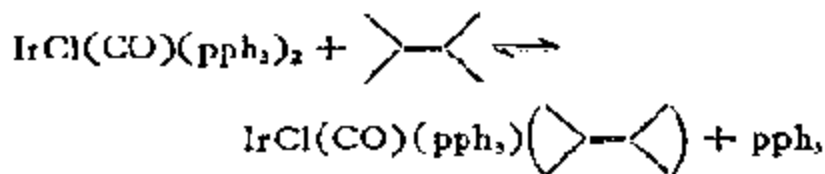
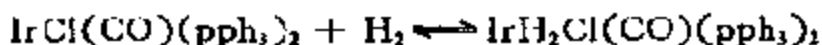


当然,这种化合物在整个体系中含量较少,不会起主要作用。

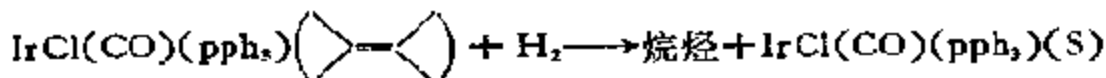
一氢化物催化剂,例如, $\text{RhH}(\text{CO})(\text{pph}_3)_3$ , $\text{RuHCl}(\text{pph}_3)_3$ 加氢时和烯烃反应的序列与此不同,一般用下式表示<sup>[28]</sup>:



第二种途径的明显例子是  $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ ，氢和乙烯均能单独地和这种配合物可逆地进行反应，生成相应的加成物<sup>[29]</sup>：

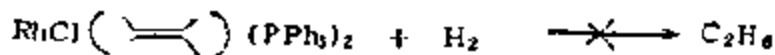


但是只有乙烯加成物能和氢继续反应生成烷烃：



这一反应序列充分显示出溶剂在均相催化中的重要作用；不仅可和体系中各个组分溶剂化，而且还可通过和金属离子的配位，帮助配体进行取代。

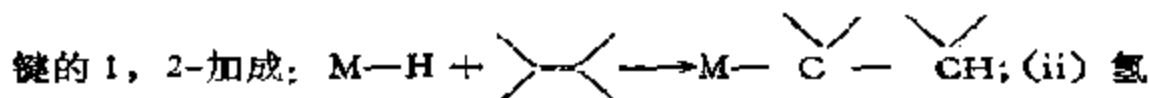
以上两种途径并不是绝对的，例如， $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$  可和乙烯配位形成  $\text{RhCl}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_3$ ，但却不能进一步在氢压下把氢活化，即：



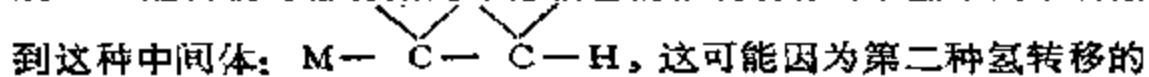
但是，生成乙烯加成物的反应是可逆的，由于乙烯的离介，也有可

能使另一途径,即生成二氢化物的反应重新发生。这也许就是在某些情况下这一催化体系也能观察到加氢反应的原因<sup>[236]</sup>。

(3) 金属-烷基 (M-R) 中间体。在上述加氢反应中,可以注意到有二种不同的氢转移步骤:(i) 金属氢化物对配体烯烃双键的 1, 2-加成:



配体插入金属-烷基键:  $H-M - \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} - \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \end{array} - \text{CH}_2 \longrightarrow M + \text{烷烃}$ 。这里,无论哪一种途径都和金属-烷基中间体相关。然而,在以 Rh 或 Ru 配合物为催化剂的十分活性的催化体系中,至今尚未观察到这种中间体:

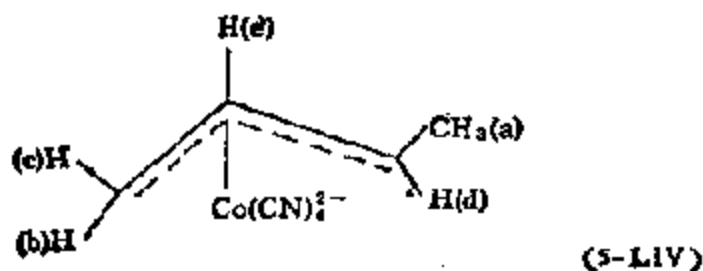


这可能因为第二种氢转移的速度太快的缘故。但是在共轭双烯  $\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \end{array} \begin{array}{c} \text{X} \\ | \\ \text{C} = \text{C} \\ | \\ \text{X} \end{array}$  (X=CH:CH<sub>2</sub>; COOH, CO<sub>2</sub><sup>-</sup>, CN<sup>-</sup>;) 加氢催化剂五氰基氢化钴(III)的体系中,却发现并分离出了钴-烷基中间体<sup>[237]</sup>。

HCo(CN)<sub>5</sub><sup>3-</sup> 和丁二烯的加成物特别有意义,从分离出的固体产物的 nmr 讯号,τ = 8.26 (d, 3 H), 7.44 (m, 2 H) 和 4.2 (m, 2 H) 推断,结构应为:

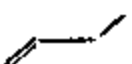
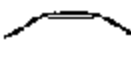


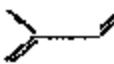


但是在 CN<sup>-</sup>/Co < 5 的情况下,得到的加成物的 nmr 讯号发生了明显变化,和 (5-L111) 相对照,(a) τ: 8.5 (J 6.2 Hz, 3 H), (b) 7.55 (d, J 12.3 Hz, 1 H), (c) 6.68 (d, J 7.8 Hz, 1 H), (d) 6.23 (dq, 1 H), 和 (e) 4.89 (dt, 1 H), 证明结构为 -Co- 烯丙基配合物 (5-LIV)

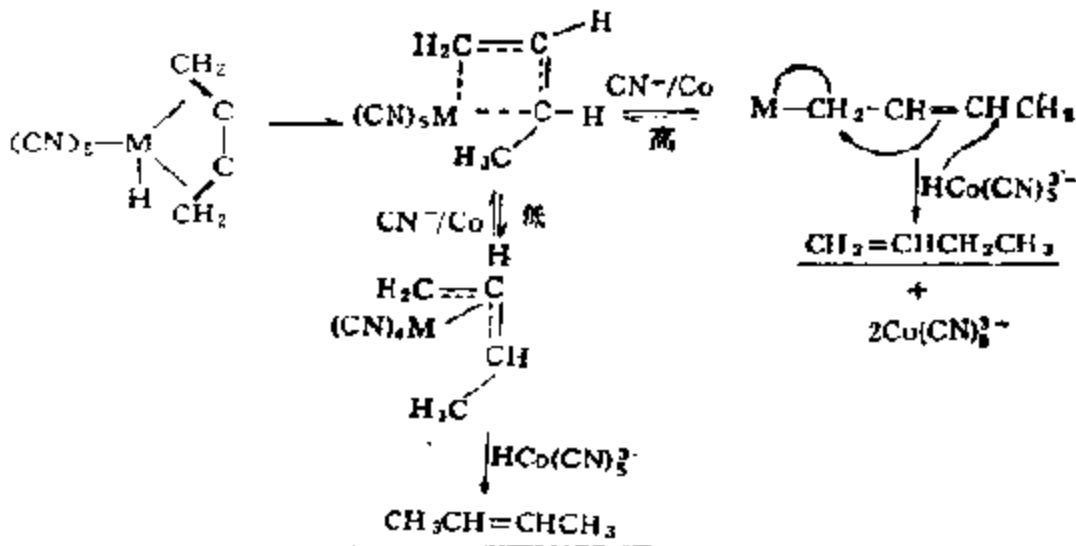


由五氰代钴催化的丁二烯加氢反应的产物分布也和  $\text{CN}^-/\text{Co}$  的配比有密切关系(见表 5-37)。当  $\text{CN}^-/\text{Co}$  比值较大时,生成物主要是丁烯-1,而当  $\text{CN}^-/\text{Co}$  较小时,则主要生成丁烯-2。

表 5-37 双烯烃加氢的产物分布<sup>[233]</sup>

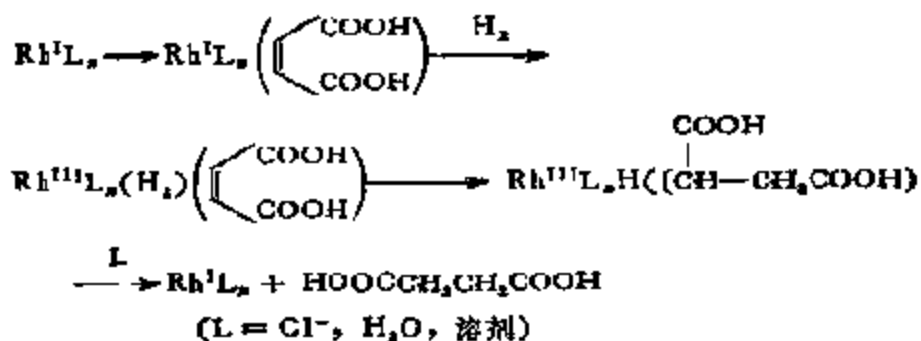
双烯烃	$\text{CN}^-/\text{Co}$	产物 (%)		
				
	5.1	14	6	80
	7.0	92	2	6
	5.1	21	1	78
	7.0	91	6	3

根据 J. Kwiatek 等人的研究结果<sup>[233]</sup>,认为在没有足够  $\text{CN}^-$  的情况下,5-LIII 中配体的一侧通过双键的配位,可以形成钴的  $\pi$ -烯丙基配合物。这个推论可以用来很好说明以上的结果:



(4) 不含  $\pi$ -配体的均相加氢催化剂。在以上讨论过的氢化配合物:  $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{pPh}_3)_2$ ,  $\text{RhCl}(\text{H}_2)(\text{pPh}_3)_3$ ,  $\text{RuClH}(\text{pPh}_3)_3$ ,  $\text{HCo}(\text{CN})_5^{3-}$  或  $\text{CpMoH}_2$  中,金属氢化物是通过具有  $\pi$ -受体能力的配体,如  $\text{pPh}_3$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CN}$ ,  $\text{Cp}$  等被稳定的。通常,如果没有

这类配体,重金属的氢化物都要分解成质子和金属。然而,有人发现,在没有  $\pi$ -受体,诸如  $PR_3$  等存在时,这时的电子传递过程可被某些起稳定配体作用的溶剂所减缓,同样可以达到使氢化物稳定的目的。例如,顺丁烯二酸可以为  $N,N$ -二甲基乙酰胺(DMA)溶液中的  $RhCl_3$  在一氢压下加氢,这里,不仅溶剂 DMA,而且反应物顺丁烯二酸都起着稳定配体的作用,其作用机理可表达如下:



近来,这方面的实验事实大量涌现(参见表 5-38)。这一发现表明,对金属氢化物的稳定性来说,强  $\pi$ -受体配体并不是主要的,可以期望。在诸如 DMA 那样的溶剂中使用  $Rh(III)$ ,  $Ni(II)$  等也能开发出十分高活性的均相加氢催化剂。

表 5-38 新型均相加氢催化剂<sup>[33]</sup>

催 化 剂	溶 剂	还原剂	反 应 物
$RhCl_3$	DMA, 二甲亚砜	$H_2$	顺丁烯二酸 反丁烯二酸
$RuCl_2$	DMA	$H_2$	顺丁烯二酸
$[RuCl_2(bipy)]^{2-}$	DMA	$H_2$	顺丁烯二酸
$RhCl_2Py_2$	DMF	硼氢化钠	烯 烃
$NiCl_2$	DMF	硼氢化钠	亚油酸甲酯
$Rh_2(OCOMe)_4$	DMF, DMA	$H_2$	端 烯 烃
$Ru_2(OCOMe)_4$	THF, 二噁烷		双 烯 烃

## 2. 重键转移

重键转移反应包括分子内的,如烯烃异构化和分子间的,如烯

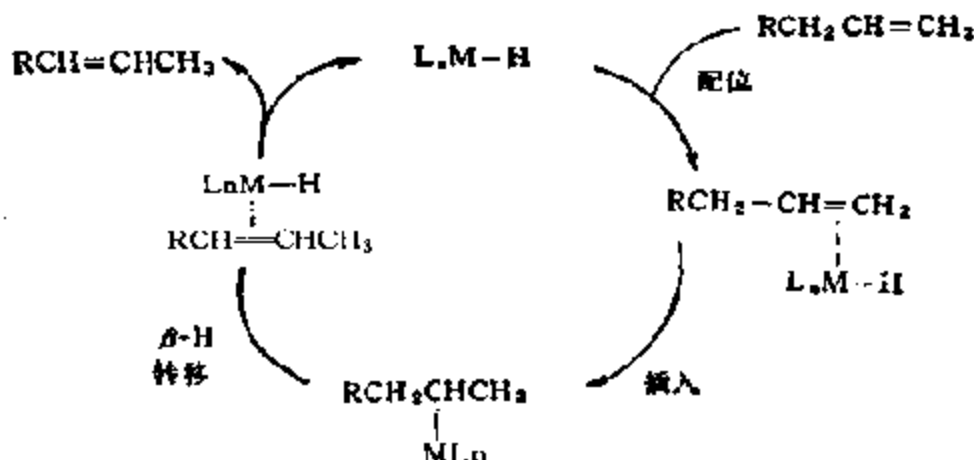


烃、炔烃二聚、烯烃歧化等。这些反应是多种多样的，这里只能从机理角度选择一些例子以说明  $\pi$  配合物在催化反应中的作用，而烯烃歧化反应则将在下面开环聚合一节中加以介绍。

(1) 烯烃异构化。双键异构催化剂的种类繁多，例如固体酸、硫酸等强质子酸可以通过阳碳离子机理催化这一反应。 $\pi$  配合物催化剂对这个反应具有活性、选择性高和条件温和的特点，近几年来在国际上引起了广泛的注意<sup>[24]</sup>。这一反应中生成物的最终组成为热力学平衡值。实验证明，这一反应在机理上有两种途径：经由烷基金属和  $\pi$  烯丙基中间化合物。

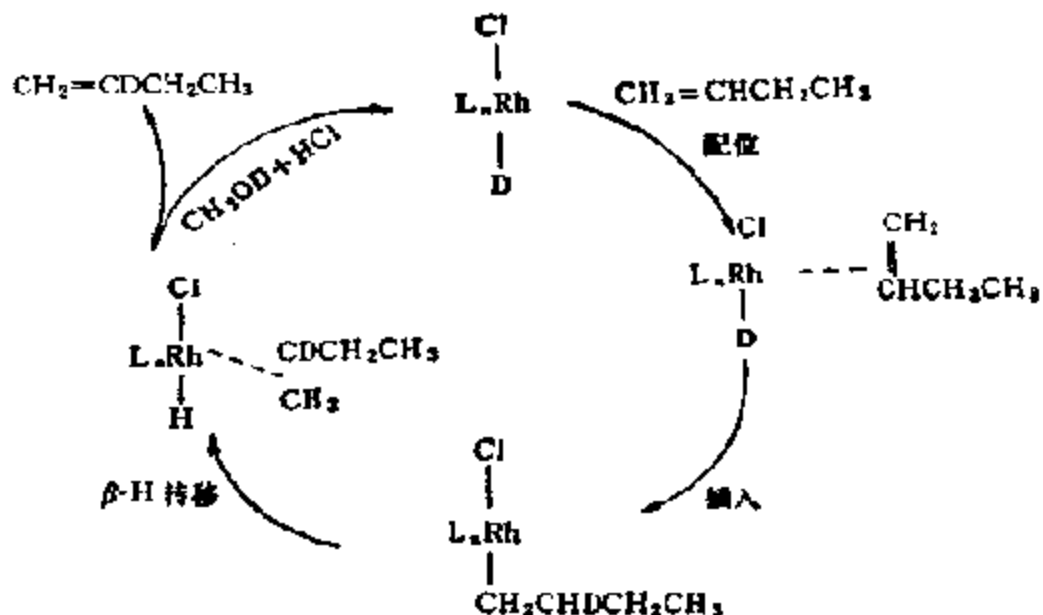
#### 经由烷基金属中间化合物的异构化

这一机理需有一个金属氢化物催化剂。烯烃插入  $M-H$  键后，从另一个碳原子转移  $\beta-H$  至金属上完成异构反应：



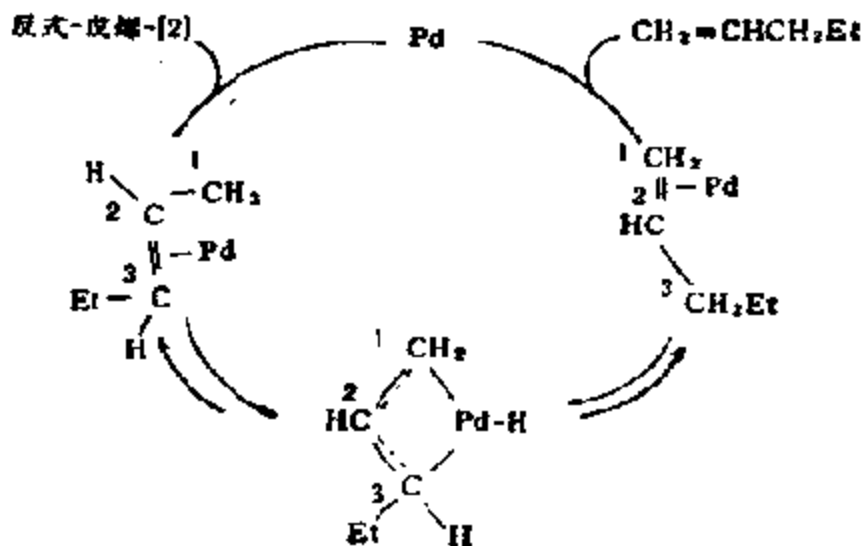
这一机理已为钌化辛烯-[1]  $CH_2=CHCHT(CH_2)_nCH_3$  和己烯-[1] 在钯 ( $PdCl_2 + HCl$ ) 催化剂作用下的异构化反应所证实：这两个反应物经完全异构化后，有 49% 的钌和己烯-[1] 进行交换<sup>[25]</sup>。这里，金属没有改变价态，同时，对端烯烃，烯烃插入必须按照反 Markownikoff 规则进行，否则，在  $\beta-H$  转移之后将重新得到反应物。然而，因金属和配体种类不同，还是可以发生 Markownikoff 加成的。例如，丁烯-[1] 在由  $Rh(I)$  配合物和  $DCl$  (实际上使用  $CH_3OD$  中的  $HCl$ ) 原位制得的铑催化剂上异构时就

是这种情况<sup>[25]</sup>：

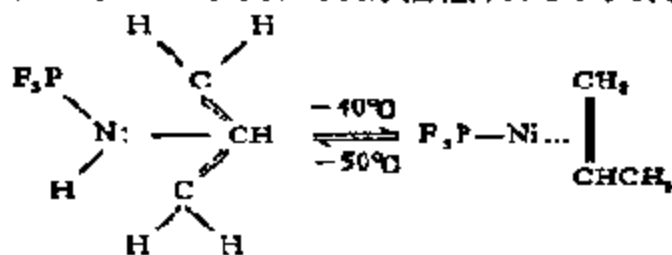


### 经由 $\pi$ 烯丙基中间化合物的异构化

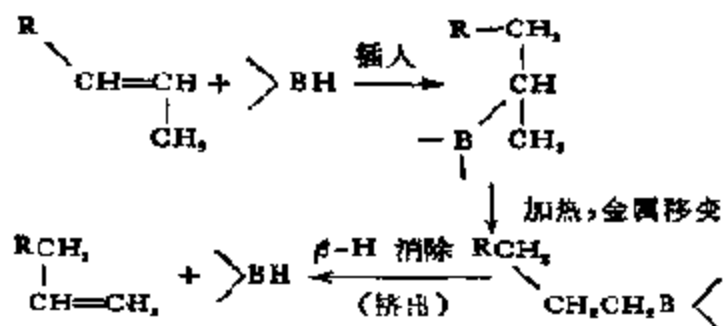
有许多过渡金属配合物在没有外来氢源，而仅由烯烃本身提供的情况下也能催化烯烃的异构化反应，在这种情况下，通常假定异构反应是通过 1, 3-氢转移和生成  $\pi$ -烯丙基中间化合物进行的，例如，由  $\text{PdCl}_2$ -配合物催化的戊烯-[1]的异构化<sup>[37]</sup>：



这一机理包括一个氧化加成/还原消除循环, 并且已由  $^1\text{H}$  nmr 谱对下列镍配合物的相对平衡测得的信息得到了支持<sup>[238]</sup>:

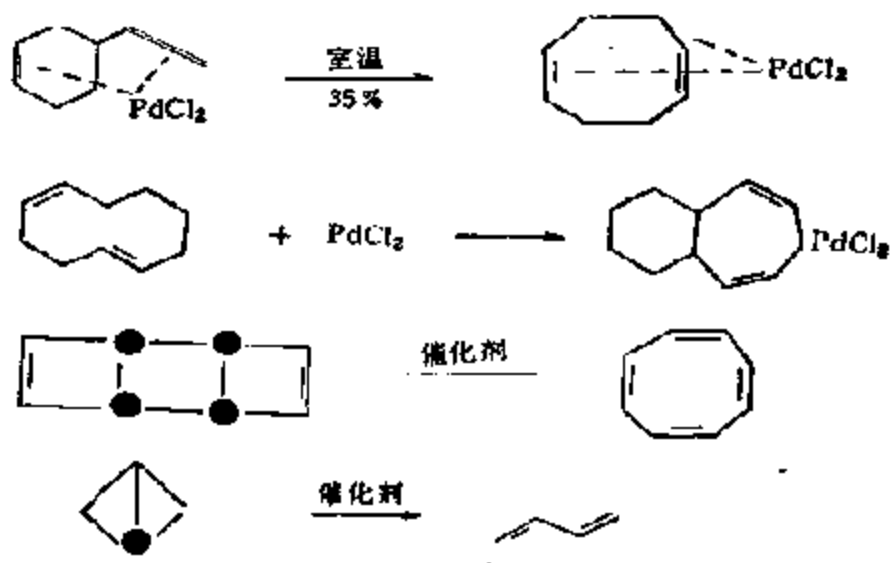


烯烃异构化反应中一个十分有趣的事实是由内烯烃  $\text{RCH}=\text{CHR}'$  异构成端烯烃  $\text{R}'\text{CH}=\text{CH}_2$ , 迄今从未成功, 这是因为内烯烃较之端烯烃在热力学上更为稳定的关系。然而, 某些硼或铝的氢化物的内烯烃插入产物(支链烷基)却可在加热情况下转化成相应的正烷基金属, 后者通过热  $\beta\text{-H}$  消除即可生成端烯烃:



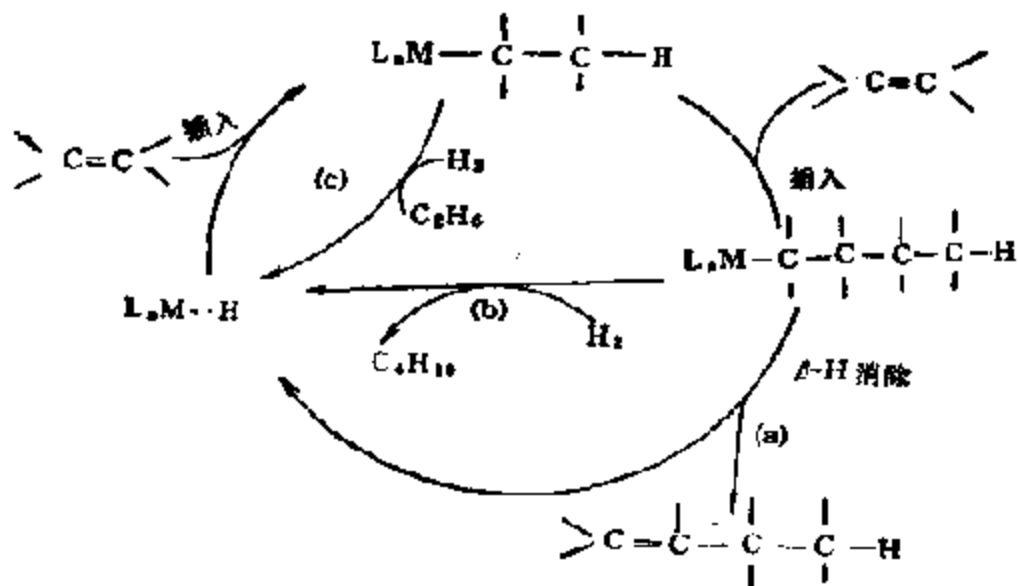
双烯烃的异构作用是很有意义的。已经发现, 某些 1, 4-双烯烃可以在某些催化剂[例如  $\text{NiCl}_2(\text{PEt}_3)_2/\text{AlEt}_3$ ] 作用下在室温下进行骨架异构化<sup>[239]</sup>。环辛二烯异构化时,  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  只能使 1, 5-环辛二烯异构成 1, 3-环辛二烯, 而  $\text{RhCl}_3$  相反, 只能使 1, 3-环辛二烯异构成 1, 5-环辛二烯。从热力学上看, 共轭双烯 1, 3-环辛二烯比较稳定, 故  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  的作用是正常的; 在  $\text{Rh}$  的情况下, 显然由于 1, 5-环辛二烯和  $\text{Rh}$  形成了较稳定的螯合型  $\pi$  配合物的关系。所以, 不能形成稳定配合物的  $\text{IrHCl}(\text{pPhEt}_2)$  以及  $\text{RhCl}_3(\text{pPhEt}_2)_3$  都是 1, 5-环辛二烯异构成 1, 3-环辛二烯的优异催化剂<sup>[240]</sup>。

下面是在  $\pi$  配合物催化剂作用下碳骨架发生变化的烯烃异构化的例子<sup>[241]</sup>:



催化剂: ( $\text{Ag}^+$ );  $[\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2]$ ;  $\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{CO})_4$  或  $\text{Ni}(\text{CH}_2=\text{CHCN})_2$

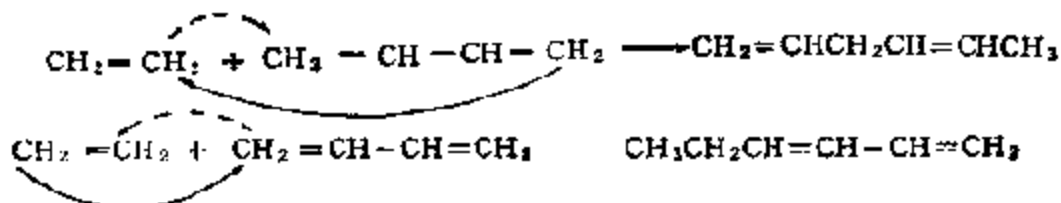
(2) 烯烃的二聚<sup>[212]</sup>。Rh, Ru, Pd 等的配合物是单烯烃及其他乙烯基化合物二聚成线状化合物的有效催化剂。在乙烯-RhCl<sub>3</sub> 的情况下, 生成物中可含丁烯-1 高达 99%。其反应机理可表示为:



这一反应的催化循环主要由两种基元步骤组成，即烯烃在 M—R(H) 键中插入和  $\beta$ -H 消除。这两个反应的相对速度决定着产物的分子量。如果前者大于后者，那么，就将发生一系列的插入反应，从而生成高分子量的产物；相反，如果  $\beta$ -H 消除的速度大于插入的，那么，产物主要是二聚体；如果两者相等，那就可能生成齐聚物。现在已知有多种因素影响这一相对速度，譬如，供体型配体将增加而受体型配体将降低插入对  $\beta$  消除速度的比值，这是因为前者可降低金属上的正电荷，有利于单体的插入，而后者则相反，便于  $\beta$ -氢的转移。然而，最重要的影响因素还是过渡金属本身，一般说来，VIII 族过渡金属有利于  $\beta$  氢转移，故大都可用作二聚催化剂。相反，IV 至 VI 族的过渡金属则常常是烯烃聚合的催化剂。

按照上列催化循环，乙烯二聚的主要产物为丁烯-[1] (a)，然而，几乎所有二聚催化剂又都是加氢和异构催化剂，所以，在大多数情况下得到的将是丁烯的平衡混合物；不仅如此，根据 R. Cramer<sup>[36]</sup> 的结果，烯烃在 M—H 键中的插入速度远大于在 M—R 中的，只要有氢存在时，还将得到一定比例的饱和烃 (b 和 c)。上述催化循环中生成中间化合物 Rh—C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> 的假设已由下列实验所证实：由  $[(\pi\text{-C}_2\text{H}_5)\text{Rh}\cdot(\text{C}_2\text{H}_4)_2]\text{HCl}$  所得 nmr 谱图证明除了 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 和  $\pi\text{-C}_2\text{H}_5$  之外，尚有  $\tau=8.43(\text{CH}_3)$  和  $\tau=7.02(\text{CH}_2)$  的峰。在  $(\text{acac})\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{-C}_2\text{H}_4\text{-DCl-CH}_3\text{OD}$  的体系中，乙烯可被氘化，说明乙烯配合物中的乙基和 HCl(DCl) 的置换反应是可逆的。

另外，根据上述催化循环还可以说明不同烯烃或者烯烃和双烯烃偶联时可以得到二种以上生成物的结果，例如乙烯和丁二烯：

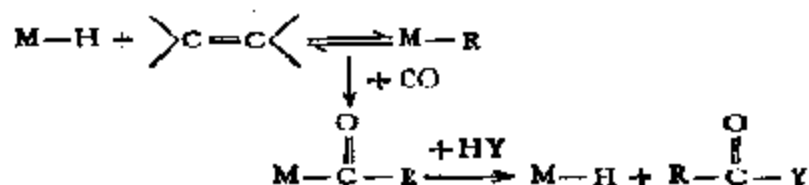


并且发现:  $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}-\text{EtOH}$ ,  $\text{NiCl}_2-\text{PR}_3-\text{AlR}_2\text{Cl}$  催化剂对前一个反应, 而  $\text{Co}(\text{acac})_3-\text{AlEt}_3$  对第二个反应有效; 另外, 后一种催化剂对二烯二聚成线型产物以及加氢都有很好的活性, 而前二种催化剂对烯烃加氢的活性则较为显著<sup>[243]</sup>。

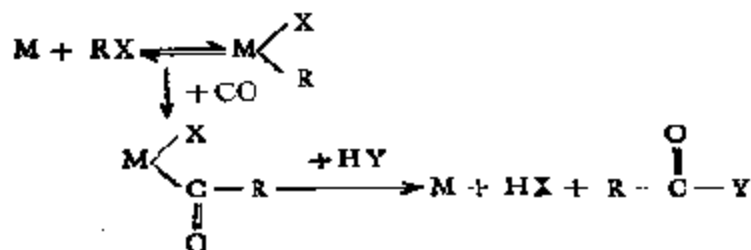
以后还将看到, 这类催化剂大都还是烯烃、双烯烃、炔烃齐聚的有效催化剂。

### 3. 一氧化碳的反应——羰基化

在有机底物中引入氧原子的最有选择性的方法是那些包含一氧化碳的催化方法。在大多数情况下, 一些过渡金属羰基配合物, 诸如:  $\text{HCo}(\text{CO})_4$ ,  $\text{HRh}(\text{CO})(\text{PR}_3)_3$ , 以及  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  已从反应体系中检测出来或者已被假定为催化剂。一般地说, 这类反应包括一氧化碳在金属-碳键中插入, 生成的酰化金属配合物随后为含活性氢的亲核试剂  $\text{HY}$ , 通过氢解、水解、醇解或者相关的反应进行分解。从反应的机理角度看, 大致上可以区分为二类反应: 通过烯烃(或者炔烃)插入  $\text{M}-\text{H}$  键形成  $\text{M}-\text{C}$  键:



或者, 通过烷基卤 ( $\text{RX}$ ) 在配位不饱和的金属种上进行氧化加成:

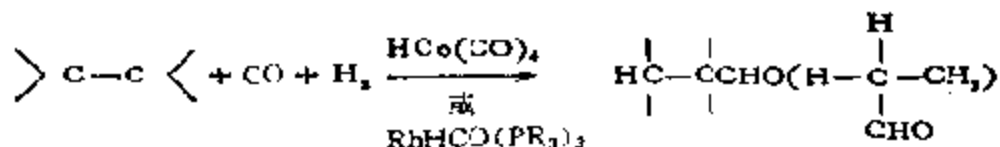


反应产物因底物和  $\text{HY}$  的不同可自醛、醇、酸、酯至酸酐、酰基氯、酰胺<sup>[244]</sup>。

下面是两类典型的  $\text{CO}$  的反应<sup>[245]</sup>:

### (1) 氢甲酰化

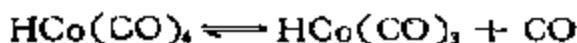
这类反应早在1938年即已在德国为 O. Roelen 所发现<sup>[46]</sup>。他观察到一氧化碳和氢在钴催化剂作用下可以和烯烃作用生成醛:



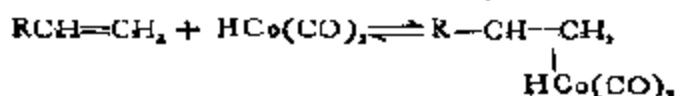
这个反应原来称为加氧合成 (OXO-Synthesis), 后来改称为氢甲酰化, 表明反应中在烯烃双键上表观地加入了甲醛 (H-CHO) 成份。

这个反应的详细机理经过 22 年之后才由 R.F. Heck 和 D.S. Breslow 等人<sup>[48]</sup>在假定  $HY = H_2$  的前提下初步得到阐明。现在公认的解释可归纳如下<sup>[49]</sup>:

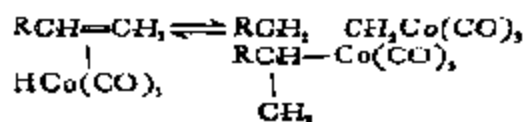
(a) CO 离解形成配位不饱和的物种 (16 电子物种)



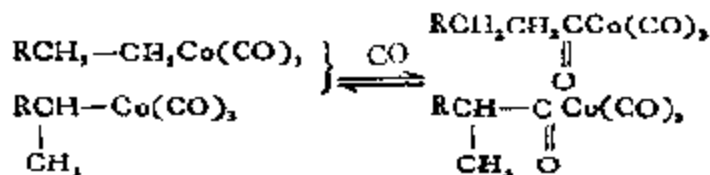
(b) 烯烃和  $HCo(CO)_3$  进行  $\eta^2$ -配位



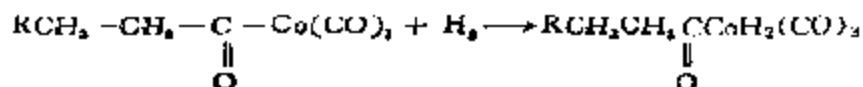
(c) 配位的烯烃在  $Co-H$  中插入, 生成活性的烷基羰基钴化合物:



然后, 通过 CO 进攻金属, 再次发生 CO 插入:

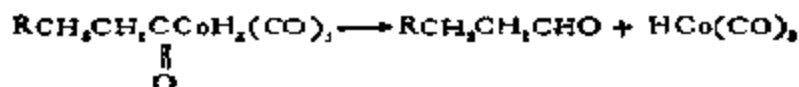


(d)  $H_2$  在配位不饱和甲酰基钴物种上氧化加成



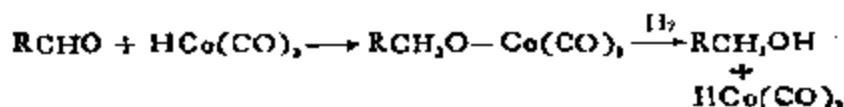
现在有人认为，钴—碳键的开裂是由  $\text{HCo}(\text{CO})_3$ 、而不是  $\text{H}_2$  的进攻<sup>[250]</sup>

(c) 通过不可逆还原消除生成醛，并使原来的催化剂再生：

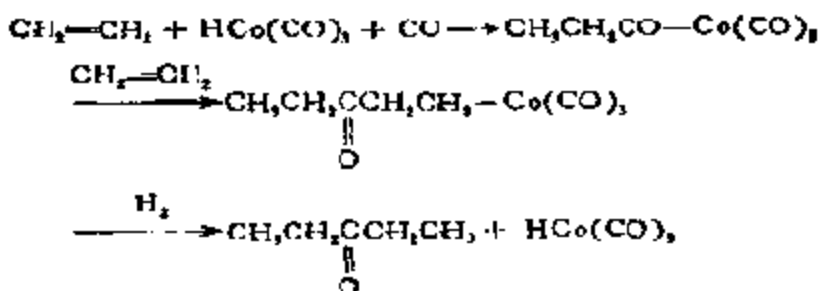


以上机理还可以说明加氧合成副产物的生成，例如：

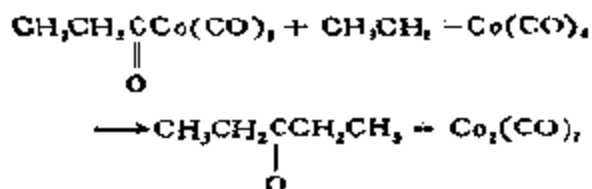
(a) 醇类：



(b) 酮类：

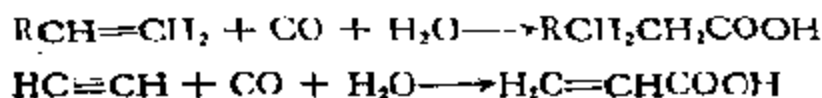


或

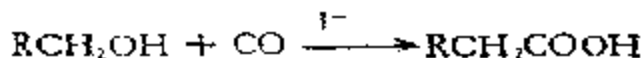
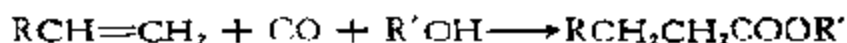


(2) 羰基化

这类反应又称为“Reppe 反应”，它包括一系列由 W. Reppe 于 1938—1945 期间所开发的羰基化反应，由于第二次世界大战的原因，这些工作一直到 1953 年才公布<sup>[251]</sup>。这里，烯烃、炔烃、醇类、醚类、酯类等均可作为底物，而水、醇、氨、胺、硫醇以及羧酸则起亲核试剂 HY 的作用。当烯烃、炔烃和 CO 及水反应时，这类反应有时也称为“氢羰基化”。下面是几个典型的反应：

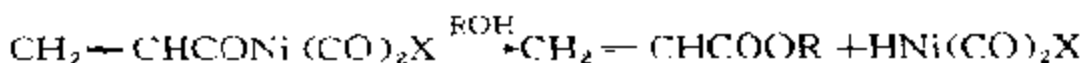
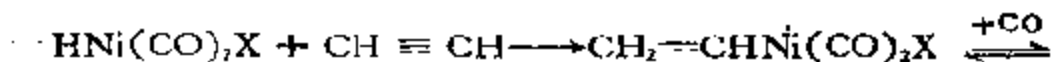
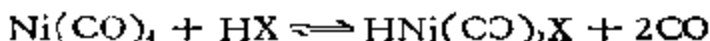




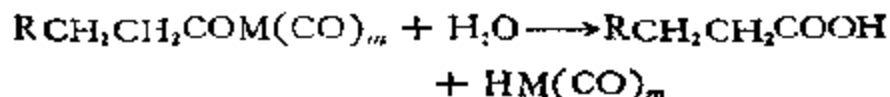
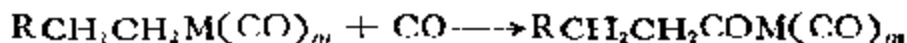
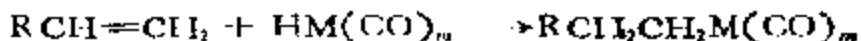


这类反应的机理与前述氢甲酰化反应一样，在它发现不多年之后才得到解释，然而，实际上并不完全清楚。

上列反应通常可被VIII族金属的羰基配合物所催化， $Ni(CO)_4$ 是乙炔羰基化的最好催化剂，这个反应在乙炔化学时代曾起过重要作用。其反应机理大致被认为按下列步骤进行：



从这一反应可以看到，尽管金属羰基化合物本身对这类反应也是活性的，但如果在反应体系中加入酸（HX）或者卤素（ $X_2$ ），那么，反应速度即可明显增大。所以认为，实际的催化剂乃是在反应条件下就地形成的卤氧化羰基金属化合物，而反应则是反应物和这种催化剂以及递氢体  $HY$ （ $H_2O, ROH, H_2NR$  等）相互作用的结果。如果把卤氢化羰基金属化合物作为催化剂，那么，羰基化就可以很容易地用类似于氢甲酰化的机理来解释，不同的只是最后一步中的酰基化金属物种将进一步和供氢体  $HY$  反应生成产物和使催化剂再生：



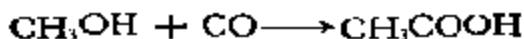
( $M = Fe, Co, Rh, Pd$  和  $Ru$ )

近年来，在羰基化反应中最引人注目的还是由甲醇羰基化以制取醋酸的反应，这是一个有重要工业价值的过程。在这个反应中，钴和镍的羰基配合物是最重要的催化剂前身；同时，卤化物助

催化剂也是不可少的。以钴为催化剂的旧工艺在 210°C 和 500CO 压力下操作, 甲醇的转化率约 90%<sup>[250]</sup>。最近开发出来的铑催化剂可以在低得多的压力下操作, 同时, 反应速度在 13 至 120 个大气压的范围内几乎和 CO 的压力无关; 最佳的操作温度为 175°C, 醋酸的选择性可高达 99%, 这在均相催化工艺中是少见的。下面将对这一新工艺的机理作较详细的介绍。

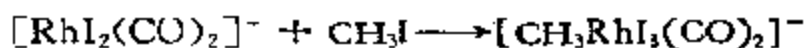
在这个体系中, 催化剂前身有二个组份: 可溶性铑配合物和碘化物。由不同的铑化物 (例如,  $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Rh}_2\text{O}_3$ ,  $[\text{Rh}(\text{As})]^{+}$   $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2]^{-}$ ) 和几种不同的助催化剂 (例如 HI-水溶液  $\text{CH}_3\text{I}$ ,  $\text{I}_2$ ) 组成的催化体系在相同的条件下均可得到相同的反应速度, 因此认为, 在上述不同的催化体系中形成了相同的物种。目前最佳的催化体系是将  $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  和 HI 的水溶液溶于醋酸水溶液中配制而成。

甲醇转化成乙酸的总反应相当简单:

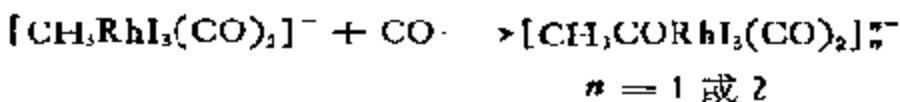


但反应机理甚为复杂<sup>[251]</sup>, 包括:

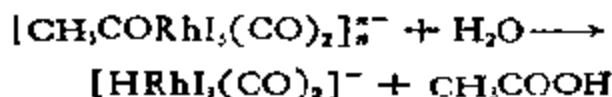
(a)  $\text{CH}_3\text{I}$  在  $[\text{RhI}_2(\text{CO})_2]^{-}$  上进行氧化加成生成甲基铑物种:



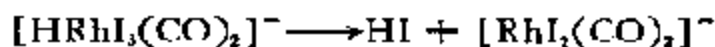
(b) CO 插入甲基-铑键之间



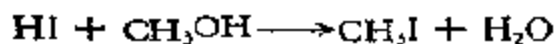
(c)  $\text{H}_2\text{O}$  使甲酰基-铑键断开, 生成铑的氢化物和乙酸:



(d) 从铑的氢化物还原消除 HI, 生成  $[\text{RhI}_2(\text{CO})_2]^{-}$



(e) 由 HI 和甲醇再合成碘甲基:

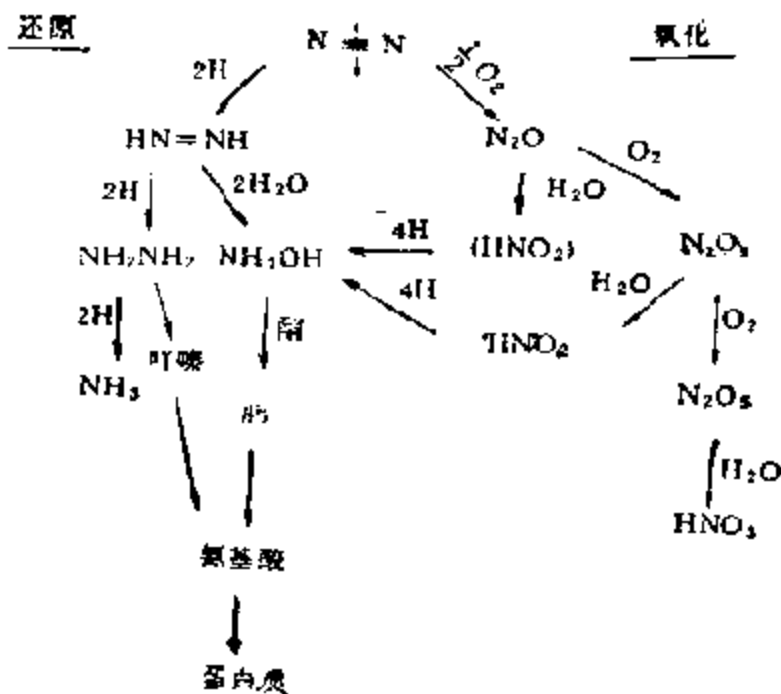


整个催化反应的速度取决于铑催化剂以及  $\text{CH}_3\text{I}$  浓度的一次方,

但与底物  $\text{CH}_3\text{OH}$  和  $\text{CO}$  的浓度无关。速度模式表明,  $\text{CH}_3\text{I}$  在  $[\text{RhI}_2(\text{CO})_2]^-$  (成正方平面型配合物) 上的氧化加成是速度控制步骤, 所以该反应可在低  $\text{CO}$  压力下和高  $\text{CH}_3\text{OH}$  转化率的情况下完成。

#### 4. 分子氮的活化

将大气中大量的而在化学上惰性的分子氮, 在温和条件和没有生物的帮助下同化为各种氮化物加以利用, 是化学工作者长期梦寐以求的理想。如果把氮分子纳入容易进行的化学反应体系中 (包括生物固氮) 以合成较复杂的氮化物, 可以得到如下列图示的  $\text{N}_2$  固定路线图, 可见, 它由一系列氧化-还原反应所组成。



##### (1) 氮分子的电子结构<sup>[28]</sup>

由二个氮原子的八个  $sp^1$  轨道形成八个分子轨道 (MO), 氮分子的被占 MO 的排布顺序是随能量的增加而增加的:  $1\sigma_g^2, 1\sigma_u^{*2}, 2\sigma_g^2, 2\sigma_u^{*2}, (1\pi_x^1)_{xy}, 3\sigma_g^2, (1\pi_x^*)_{xy}, 3\sigma_u^{*2}$ 。其中成键轨道  $(1\sigma_g)^2$  和  $(2\sigma_g)^2$  分别与反键轨道  $(1\sigma_u^*)^2$  和  $(2\sigma_u^*)^2$  相抵销, 可以参

与成键的只有  $(1\pi_x)^2$  和  $(3\sigma_g)^2$  中的三对电子。这些轨道的电子云密度以及能级示于图 5-43 中。

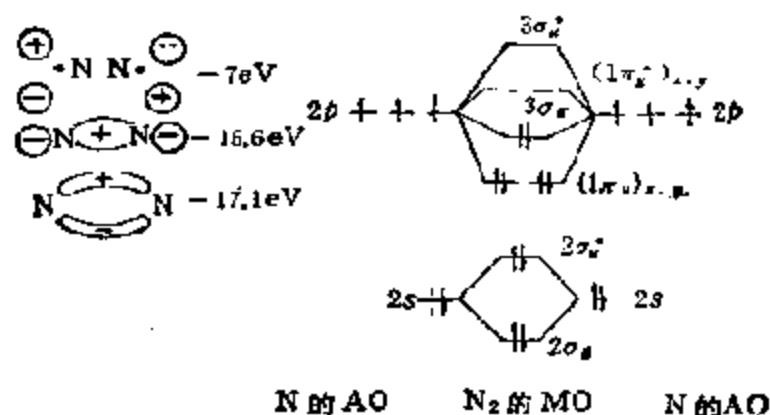


图 5-43  $N_2$  的分子轨道(任意标度)及有关 MO 的电子云密度和能级

从氮分子中分子轨道的能级图可以看出有如下的明显特点:

a)  $(1\pi_x)$  能级位于  $3\sigma_g$  之下, 这和  $C\equiv C$ ,  $C\equiv N$  的能级图不同, 它们的  $(1\pi)$  能级位于  $(3\sigma)$  之上。

b) 电子所处最高能级的能量低,  $-15.6\text{ eV}$  (相当于  $\sim 1500\text{ kJ/mol}$ ), 表明从  $N_2$  取出一个电子很困难, 要耗去  $15.6\text{ eV}$  的能量, 而  $C_2H_2$  的第一电离能只有  $11.4\text{ eV}$ 。

c)  $N_2$  的最低空能级的能量又比较高, 有  $-7.0\text{ eV}$ , 不容易接受外来电子。把  $N_2$  和  $CO$  相比, 这个问题就看得特别清楚:  $CO$  与  $N_2$  具有同样的电子数, 能级分布类似,  $1\pi$  也在  $3\sigma$  之下, 但  $3\sigma$  的能量是  $-14\text{ eV}$ , 比  $N_2$  的高; 而  $1\pi^*$  的能量近于  $-8\text{ eV}$ , 又比  $N_2$  的低, 说明  $CO$  比较容易放出电子和接受电子, 因此, 含  $CO$  的配合物较早被人发现, 而第一个  $N_2$  的配合物直至 1965 年才被制备成功。

氮分子由于具有以上的电子结构, 其三重键要比  $C\equiv C$ ,  $C\equiv N$  的牢固得多, 这从表 5-38 列举的键能数据明显看出。从表中数据可见, 在  $C\equiv C$  和  $C\equiv N$  中,  $\sigma$  键(单键)比任何一个  $\pi$  键的键能都大, 而在  $N\equiv N$  中, 则正好相反,  $\pi$  键能比  $\sigma$  键的大; 要打开叁键中的第一个键需要能量  $520\text{ kJ/mol}$ 。所以, 氮分子和其他含多重键的分子不同, 极不容易进行加成反应。因此之故, 要使氮分

子能参与反应,必须使氮分子在化学上先行活化,生物中的固氮过程就是在化学上先使氮分子活化而后进行的。为了模拟生物中的固氮过程,目前正大力合成各种双氮配合物,通过分子氮与某种过渡金属配合物配位,达到部份削弱氮分子中 $\pi$ 键能的作用。

表 5-38 不同多重键的键能(kJ/mol)

C—C 335	C—N 300	N—N 155
C=C 610, $\Delta = 275$	C=N 615, $\Delta = 315$	N=N 420, $\Delta = 265$
C $\equiv$ C 830, $\Delta = 220$	C $\equiv$ N 880, $\Delta = 265$	N $\equiv$ N 940, $\Delta = 520$

## (2) 双氮配合物<sup>[254]</sup>

分子氮和过渡金属配合物配位时,由 $N_2$ 分子的MO能级图可见, $N_2$ 的最低空轨道是 $1\pi^*$ ,它能接受电子,由于 $1\pi^*$ 是反键,接受电子后将部份地抵销 $(1\pi)^4$ 的两个键,从而削弱两个氮原子之间的结合力。当过渡金属的 $d$ 轨道中有电子时,在适当条件下将给予 $N_2$ ,形成一种 $d \rightarrow \pi^*$ 键。同时, $N_2$ 分子中电子占据的最高轨道是 $3\sigma_g$ ,当过渡金属有空轨道可以接受电子时,在适当条件下, $N_2$ 中 $(3\sigma_g)^2$ 的电子即能部份地转移给过渡金属,形成 $\sigma_g \rightarrow \sigma$ 键,这样,在 $1\pi_g$ 和 $3\sigma_g$ MO轨道共同作用下,与过渡金属配合物形成端基型双氮配合物,如图5-44a所示。在M和 $N_2$ 配位时, $d \rightarrow \pi^*$ 和 $\sigma_g \rightarrow \sigma$ 这两种键究竟以那一种为主,由图5-43各MO的能级关系可见, $3\sigma$ 的能级很低,而 $1\pi^*$ 的较高,向 $1\pi^*$ 传递电子要比从 $3\sigma$ 取出电子容易, $d \rightarrow \pi^*$ 键应是主要的。通过端基配位,N—N键确有削弱,如在 $[Ru(NH_3)_5N_2]^{2+}$ 中,N—N的伸缩振动频率为 $2105\text{ cm}^{-1}$ ,比自由氮分子的相应值 $2331\text{ cm}^{-1}$ 下降了 $226\text{ cm}^{-1}$ ;键长也有所增加,从 $1.098\text{ \AA}$ 增到 $1.120\text{ \AA}$ 。另外,氮分子还可能通过其 $1\pi_u$ 和 $1\pi_g$ MO轨道与过渡金属形成侧基型配合物,如图5-44b所示。从端基配位与侧基配位的比较来看,侧基配位应更为有效,因为这时 $N_2$ 的 $\sigma$ 给予轨道是 $1\pi_u$ 轨道,比 $3\sigma_g$ MO低,又是强成键的,移去其中部份电子云对削弱

N—N键作用更大。但就稳定性而言，则刚好相反，因为端基配位时能形成两个 $\pi$ 键，而侧基配位，只可能有一个这样的 $\pi$ 键。

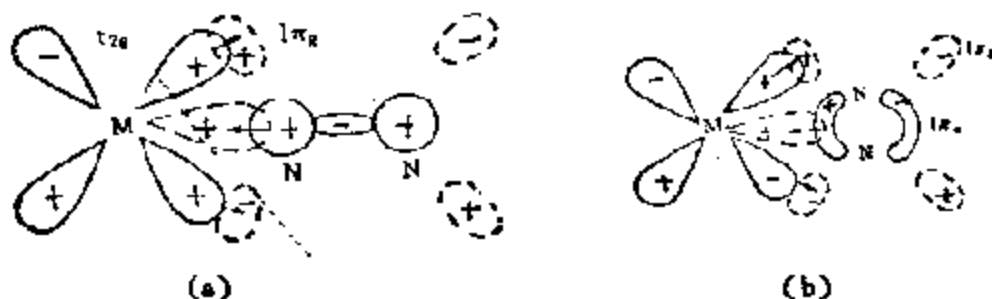


图 5-44  $N_2$  分子的单端基 (a) 和单侧基 (b) 配位

氮分子和过渡金属配位除上述两种型式外，还有桥式配位，如双核端基配位(图 5-45 a 所示)、双侧基配位、单端基加单侧基配位(图 5-45b)，当然，最理想的是双端基加侧基或端基加多侧基配位。

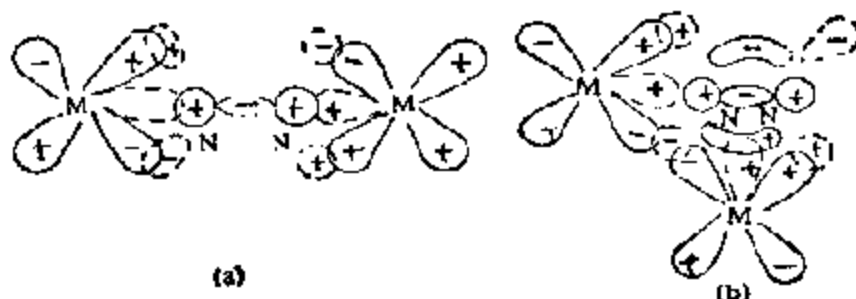


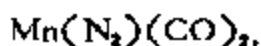
图 5-45 氮分子的双核端基 (a) 和端基-侧基 (b) 配位

自从由肼的含水和  $RuCl_3$  制成第一个  $Ru(II)$  的双氮配合物  $[Ru(NH_2)_2N_2]^{2+}$  之后，已陆续制得了一系列双氮配合物，下面是一些典型的例子。

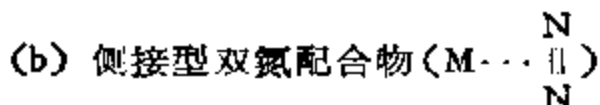
(a) 端接型双氮配合物 ( $M-N\equiv N$ )

借肼稳定的： $CoH(N_2)[p(pPh_3)_3]_3$ ， $RbH(N_2)[p(t-Bu)_2Ph]_2$ ， $IrCl(N_2)(pPh_3)_2$ ， $FeH_2(N_2)(pPh_3)_3$ ， $RuH_2(N_2)(pPh_3)_3$ ， $[ReCl(N_2)(pMe_2Ph)_4]^{2+}$ ，反- $Mo(N_2)(Diphos)_2$ ；顺- $W(N_2)_2(pMe_2Ph)_4$ 。

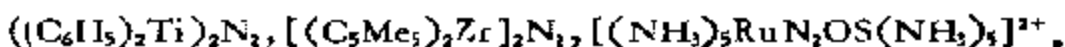
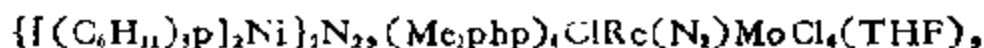
借  $\eta^1-C_5H_5$  稳定的： $(C_5Me_5)_2Ti(N_2)$ ， $(C_5H_5)_2ZrN_2$ ， $(C_5H_5)$



借  $\text{NH}_3$  稳定的:  $[\text{Rn}(\text{N}_2)(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ , 顺  $[\text{Os}(\text{N}_2)_2(\text{NH}_3)_4]^{3+}$ .



(c) 桥接型双氮配合物  $(\text{M}-\text{N}=\text{N}-\text{M})$



过渡金属M在何种条件下能和  $\text{N}_2$  配位, 这和M的价态、电子构型以及配体等有关。对常见配体得如表 5-39 所示的结果。

表 5-39 不稳定的过渡金属双氮配合物

配体 \ 过渡金属	环戊二烯 (Cp)	萘 (Np)	醇 (OR)	1-硫代甘油 (Tg)	半胱氨酸 (cys)	酞菁 PC
Ti	$II d^1$	$II d^1$	$II d^1$			
Mo				$IV d^1$	$IV d^2$	
Fe						$II d^6$

从表上结果, 可归纳出以下结论:

(a) 低价态的过渡金属M不能丢失电子, 形成电价键; 只能以共价键或配位键和配体配位。

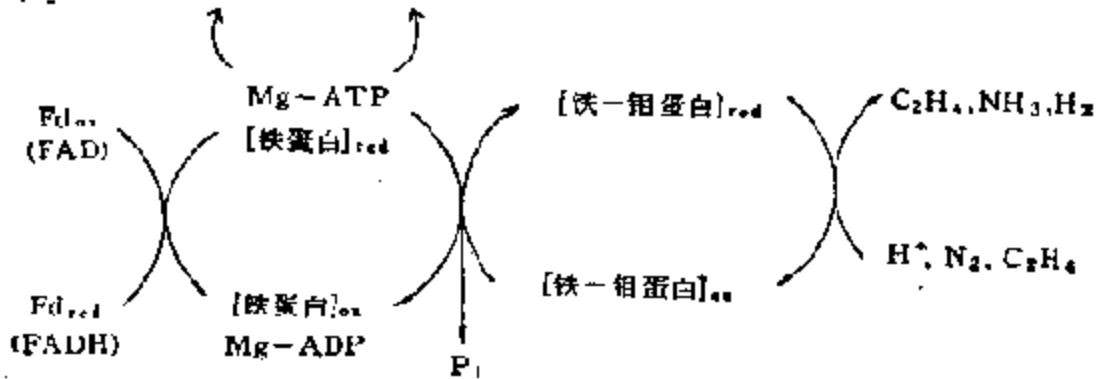
(b)  $d$  轨道中有电子, 但数目不多, 例如 Ti 和 Mo, 都属  $d^1$  构型; 对于 Fe, 虽然是  $d^6$ , 但由于和大共轭分子配位, 有可能从 Fe 上拉走部份电子云, 达到减少  $d$  电子分量的目的。

(c) 配体是共轭分子, 或在配位原子(如硫)上有孤对电子, 当M的电子少而空轨道多时, 配体有可能将部分电子云转移给M, 从而促使M将电子转移至  $\text{N}_2$ 。

### (3) 生物固氮简介<sup>[255, 256]</sup>

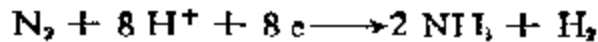
能起固氮作用的酶体系称为固氮酶。固氮酶体系由二种蛋白质——铁蛋白和铁钼蛋白组成。固氮酶反应的主要部份可概括

如下:



Fd——铁氧还蛋白; ox——氧化态; red——还原态  
FAD——黄素腺嘌呤二核苷酸.

铁蛋白可以传递电子和催化  $MgATP$  的水解,铁-钼蛋白则能催化  $N_2$  的还原、 $MgATP$  的水解以及依赖于  $ATP$  的放氢反应。 $N_2$  还原所需电子,由还原剂 ( $H_2$ ,  $Na_2S_2O_4$ ,  $Fd$  还原态,  $FADH$ ) 提供,若以  $H_2$  为还原剂,则  $H_2$  在氢化酶催化下放出电子(上式中未列入),电子通过铁氧蛋白(或  $FADH$ )传递到铁蛋白上,而在铁蛋白上发生的  $ATP$  水解,供给电子传递所需的能量。 $N_2$  在铁-钼蛋白上得到由铁蛋白传来的电子,  $ATP$  水解所提供的能量以及  $H^+$  还原而成  $NH_3$ , 或者,在  $ATP$  水解时产生放氢反应,这里,放  $H_2$  反应与  $N_2$  还原竞争电子:



若以  $Na_2S_2O_4$  作为还原剂,有无铁氧还蛋白均能将电子传递给铁蛋白,这个酶链还能将乙炔还原成乙烯。

在固氮酶体系中,作为还原剂、电子供体和电子传递体的铁硫蛋白起着很重要的作用<sup>[29]</sup>, 这类低分子量的铁-硫氧化还原蛋白如图 5-46 所示,有三种结构。含一个铁原子的叫做 Rubredoxins, 它由 50~60 个氨基酸残基所组成,分子量约 7000, 和其他铁-硫蛋白不同之处在于不含酸性不稳定硫,图 5-47 表示在蛋白链中 Rubredoxin 的四个硫原子是怎样和铁原子配位的。含二个铁原子的叫做“植物型”铁氧还蛋白,含四个铁原子的一类叫做“菌型”铁氧还蛋白,另一类则叫做高能铁硫蛋白,或简称 Hipip。它们含



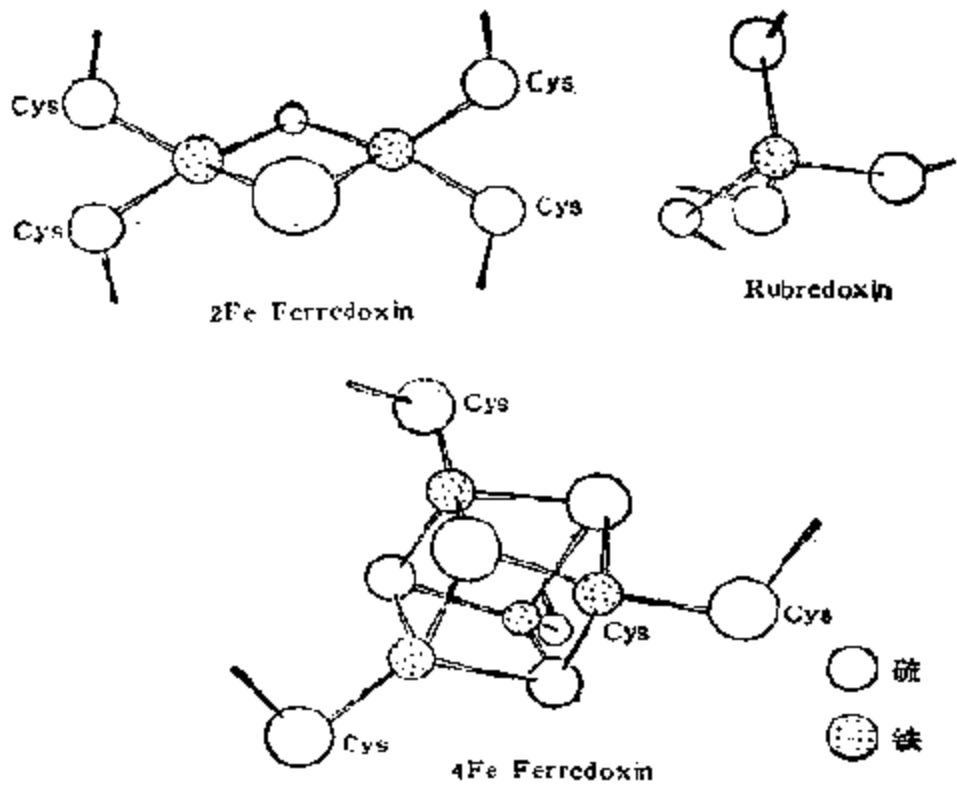


图 5-46 铁-硫蛋白的结构类型

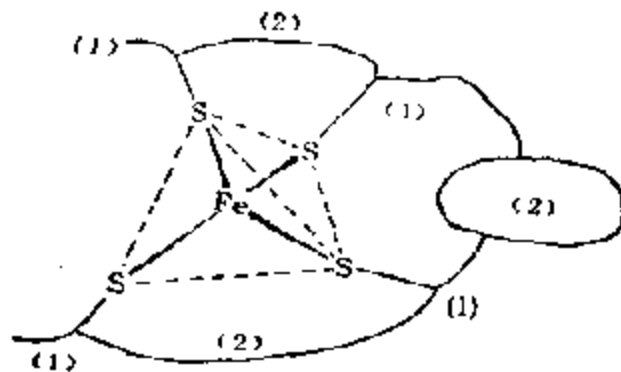
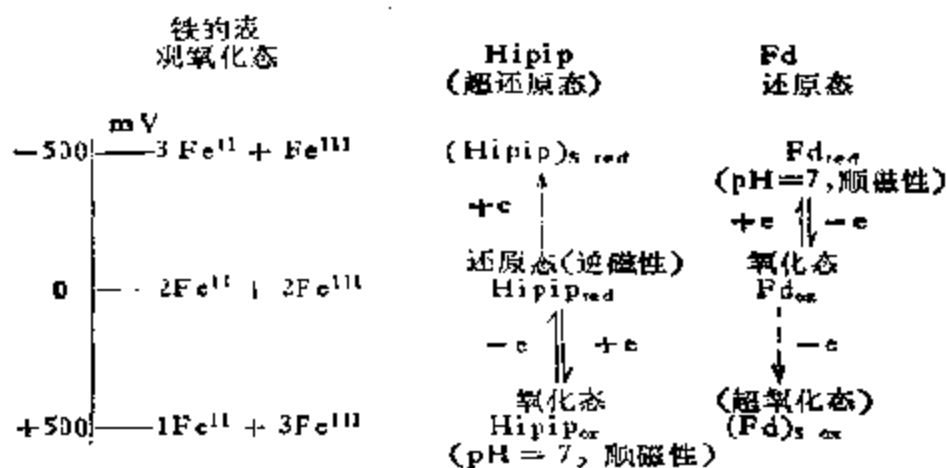


图 5-47 在 Rubredoxin 中发现的四面体铁配合物  
 (1) 半胱氨酸; (2) 氨基酸残基

有 50~120 个氨基酸残基, 分子量为 6000--14000, 可以催化 +350 mV 到 -600 mV 之间的氧化-还原反应 (pH = 7 时,  $H_2$  电极 = -420mV), 它们的氧化-还原行为要比 Rubredoxin 的复杂

得多。铁氧还蛋白本身以及其中所含四铁原子簇的氧化还原性都已经过详细研究，在所有情况下，相对的氧化步骤模式都是一样的。其主要特点如下：



表明，高能铁硫蛋白（Hipip）的行为也能通过同样的三段氧化模式来了解。正常氧化态的铁氧还蛋白（Fdox）和正常还原态的高能铁蛋白（Hipip）<sub>red</sub> 有相同的电子数，和（Hipip）<sub>ox</sub> 相当的铁氧蛋白处于超氧化状态（Fd）<sub>5,ox</sub>，后者至今尚不知道有正常的生物学上的作用。同样，在生物体系中尚未见到过的超还原态高能铁蛋白（Hipip）<sub>5,red</sub> 和铁氧还蛋白的正常还原态（Fd）<sub>red</sub> 具有相同的电子数。Fd<sub>ox</sub> ⇌ Fd<sub>red</sub> 的电位，标准的约为 -400 mV，而 Hipip<sub>red</sub> ⇌ Hipip<sub>ox</sub> 的，则约为 +350 mV。

近来，已用色谱法纯制出了上述两种铁蛋白和铁-钼蛋白：铁蛋白呈黄色，分子量约 65000，每个分子中含有十个铁原子，但没有钼。铁-钼蛋白是棕色的，分子量为 200000—220000，每个理想的铁-钼蛋白含有约 24 个铁原子，但也有 18 至 34 个的；二个钼原子，但更多的常常是 1.3—1.8 个。此外，在这两种蛋白中，还都含有数目与铁原子相等的硫原子，铁主要也以 Fe<sub>4</sub>S<sub>4</sub> 立方烷原子簇的形式存在，起贮存电子的作用。这两种蛋白质对空气都是敏感的，铁-钼蛋白可稍暴露在空气之中，但能通过还原重新恢复活性状态，而铁蛋白在空气中稍为暴露，即能引起不可逆破坏。在水溶液中，在有 Mg ATP 和一种适当的还原剂，诸如，连二亚硫酸盐

存在时,把这两种蛋白放在一起,即能将  $N_2$  还原成  $NH_3$ ,当一个分子  $N_2$  还原成  $NH_3$  时,将有 12 个 ATP 分子被水解成 ADP 和正磷酸盐,可见,生物固氮过程在能量上是很强的。

关于氮分子的活化机理,则有多种假设:

(a) Hardy 假设<sup>[298]</sup>: 如图 5-48 所示,活性中心由钼和铁以硫桥联而成。 $N_2$  还原时,先与铁形成端基型配合物,钼的亲核的满轨道上可能是由于氢化物的侵袭而产生二酰亚胺,加二个电子和质子形成双核的胂,再加二个电子和质子,使氮键断裂, $NH_3$  从铁上释放,铁重新与  $N_2$  配位。钼上的氨基水解产生第二个分子  $NH_3$ 。Hardy 认为,钼是电子活化系统的末端,是放氢的位置,或者是与放氢相偶联的部位。

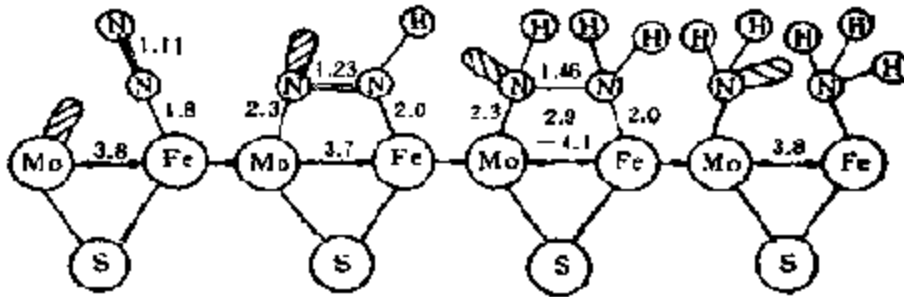


图 5-48 固氮酶活性中心假设 (Hardy)

(b) Шилов 假设<sup>[299]</sup>: 如图 5-49 所示。电子进入铁蛋白的含铁中心,进而传递到铁-钼蛋白多核的含铁“聚合物”。在电子传递过程中同时有 ATP 水解。被活化的电子沿着铁原子链进入微粒内部到达钼上,使钼还原,得到迅速与  $N_2$  反应的能力。质子在介质中按“接力赛”的原理进入还原中心区。固氮中心则位于贴近还原中心的蛋白质微粒内部,由两个钼原子组成,当和  $N_2$  形成双核配合物后即被贴近的质子所还原。

这两种假设有着本质上的差别,Hardy 认为双核配合物的中心金属原子是铁和钼,而 Шилов 则认为两个钼原子;其次,前者认为 Mo 与电子活化有关,而后者则认为铁蛋白的铁是电子活性中心。

关于生物固氮原理的假设,尚可列举多种,看来都还是不完善的,有待于获得更多的信息。

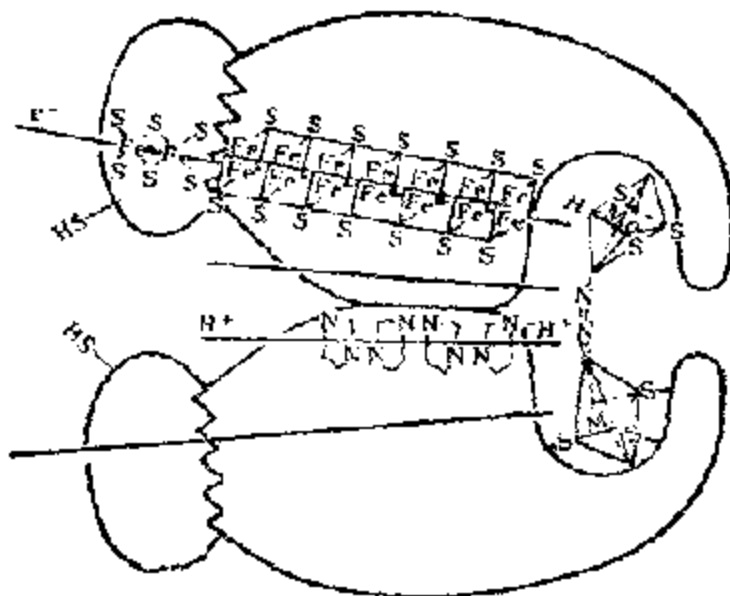
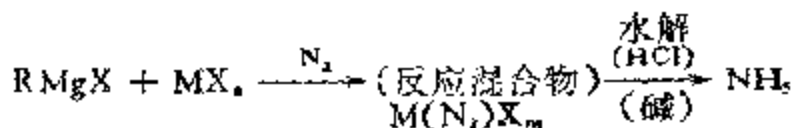


图 5-49 固氮酶活性中心假设图 (Шривастов)

#### (4) 氮的化学固定

用均相催化体系由氮、氢化学固氮的研究,由于1965年发现了双氮配合物和1964年分离出了纯固氮酶,20年来,有如雨后春笋。但是,迄今尚未开发出直接可由双氮和双氢合成氨的高效催化剂。

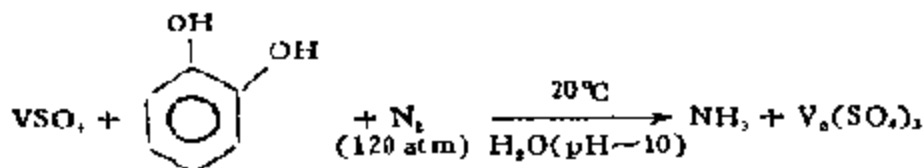
文献中第一个在温和条件下通过氮的固定直接合成  $\text{NH}_3$  的均相配位催化体系是在1964年,由 M.E. Volpin 和 V. B. Shur<sup>[260]</sup> 使用格氏试剂和各种过渡金属卤化物实现的。



根据金属特性的不同,收率可以从0.1至约70%,钛、铁和钼的氯化物的收率最好。

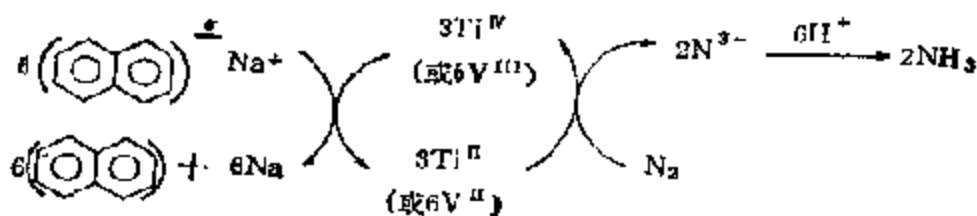
完全模拟固氮酶的均相催化体系,即:  $\text{MoO}_4^{2-}/\text{Fe}^{2+}/$ 硫甘油/

ATP/NaBH<sub>4</sub>/EtOH 可在适当条件下以很慢的速度和效率不那么明显地把同位素氮还原成 <sup>15</sup>NH<sub>3</sub><sup>[261]</sup>。由钒(II)/儿茶酚/H<sub>2</sub>O 组成的催化体系,在不同的条件下还原双氮,收率以消耗的儿子酚钒计可达 80%<sup>[262]</sup>。



尽管对这些反应假定了一些机理,但由于没有结论性的光谱数据,故至今还不能确定反应的真实途径。

为了进一步了解或改进 Volpin-Shur 体系,已提出过许多修正方案,其中以 Van-Tamelen 的体系 Ti(OR)<sub>4</sub>/Na/萘/THF:即所谓的 EDA<sup>[263]</sup>



以及 Volpin<sup>[264]</sup>后来建议的 (η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>TiX<sub>2</sub>/RMgX/醚体系最为大家所熟知。

通过仔细考察不稳定的二茂钛和气体氮在溶液中的反应,得到的红外光谱证明,有不饱和的桥联双氮配合物 (Cp<sub>2</sub>Ti)<sub>2</sub>N<sub>2</sub>生成,将这种不稳定的物种还原,而后再进行酸水解,即可得到化学计量的 NH<sub>3</sub>。氮的这种化学计量还原作用,也可以利用萘作为电子载体、铝及钛的三异丙基氧化物作为氮化物载体,通过电解法来实现。简单流程见图 5-50。使用铝及镍或铬作电极,电压 40 V 通进氮气进行还原 11 天以后,由水解得到了氨,没有萘也得到了少量的氨<sup>[265]</sup>。

使用 Ti 和 Zr 的过甲基化的 η-环己二烯配合物,发现可

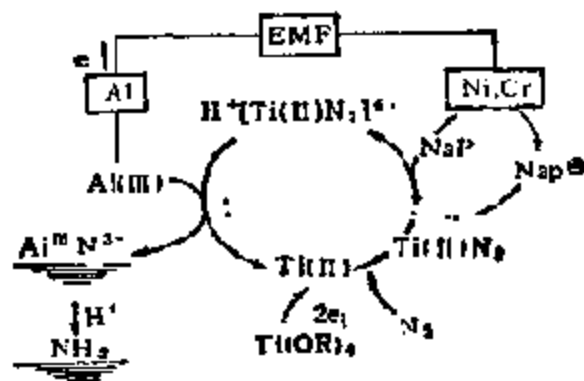
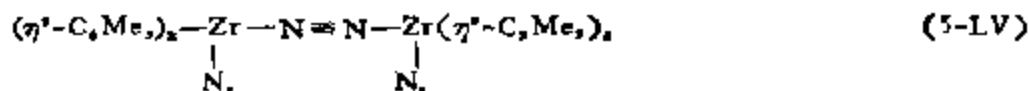


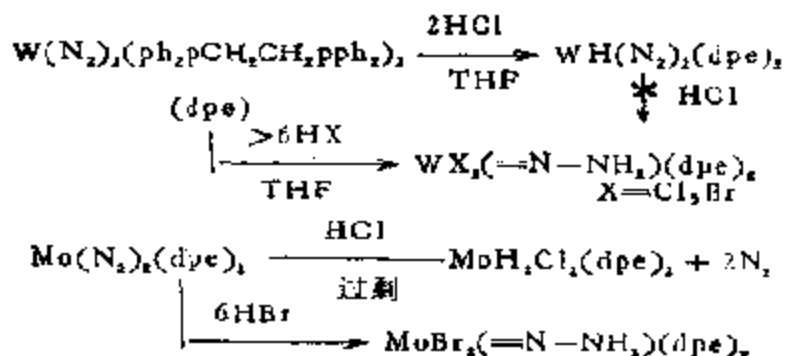
图 5-50 电极为电子供给源的化学固氮

以给出更稳定的双氮配合物，例如

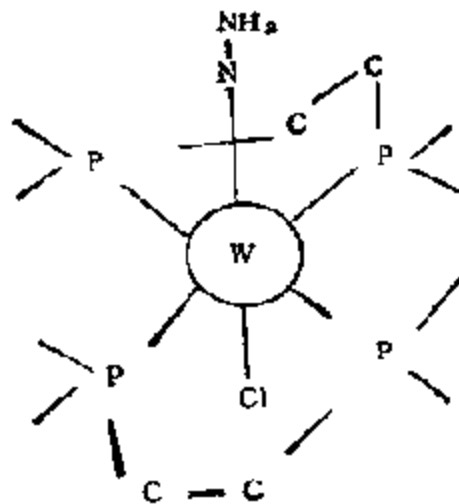


这类化合物在用 HCl 水解时，可以得到 NH<sub>3</sub> (86%) 和少量的脞 (参见本章第三节 (315 页)<sup>[266]</sup>)，这就不难使人相信，在 Volpin-Shur 反应机理中，包含着生成一种不稳定的双氮配合物，这里，双氮被活化并可进行质子化反应。除了 Zr 和 Ti 的双氮配合物之外，钨(0)或钼(0)的双氮配合物，如 W(N<sub>2</sub>)(pMe<sub>2</sub>Ph)<sub>4</sub>，在甲醇中和 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 反应时，同样可以得到很高的氨收率 (85%)<sup>[267]</sup>。

这类化合物如果改用卤化氢进行质子化，那么可以得到比较稳定的脞基 (=N-NH<sub>2</sub>) 配合物：



其结构可表示为：



尽管看起来它好象是生成  $N_2H_4$  或  $NH_3$  的中间产物，但它无论是质子化还是还原都不能生成  $NH_3$ 。在质子化过程中，使用含氧酸，而不是使用含卤酸是使配位的双氮生成  $NH_3$  的主要手段。

## 七、金属原子簇催化剂的催化作用

金属原子簇是近年来催化领域中无论是基础研究还是应用研究，都最引人注意的一类新型催化剂。由于金属原子簇结构上的特殊性，在基础研究中，它可以作为分子或原子在金属催化剂表面上吸附以及催化反应的模型；在应用方面，它在诸如由  $CO + H_2$  合成乙二醇等所谓的  $C_1$  化学方面已显示出独特的催化性能，有希望由此开发出高选择性的催化剂。本节将以金属原子簇的主体结构为基础，介绍其所以能作为金属催化剂模型的内涵及其催化性能，探讨金属原子簇催化剂、特别是负载型原子簇催化剂在实际中应用的可能性。

### 1. 金属原子簇的立体结构及其反应性

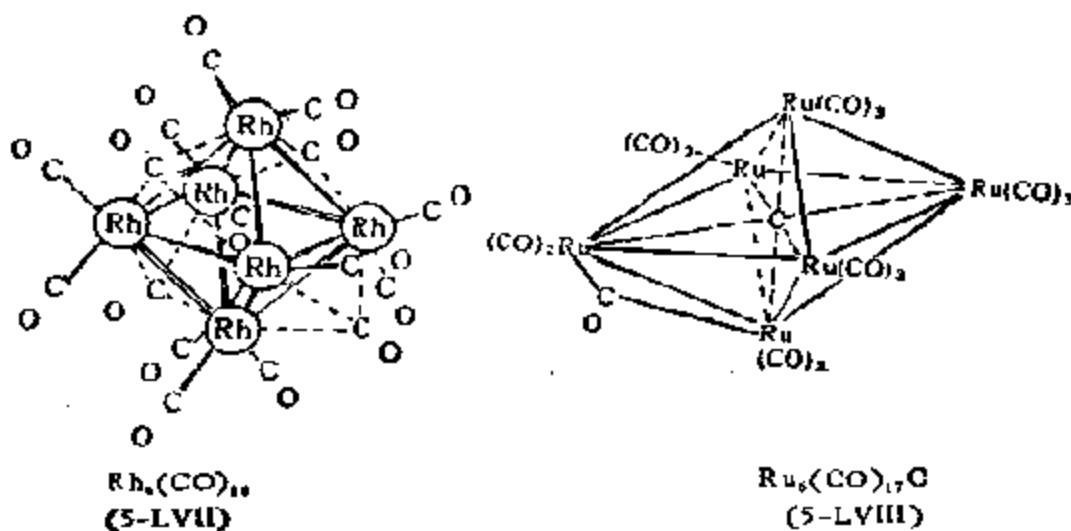
在整个通过  $M-M$  键合的原子簇领域内有两个一般的通则：

a)  $M-M$  键最常见于低氧化态的金属原子。譬如，在最广泛的

羰基原子簇中,金属原子的氧化数是零,有时,甚至是负的(在羰基负离子中),而在卤素型原子簇中,氧化数常常是 +2 至 +3. 但是必须指出,在一些重要的M—M键中,表观氧化数也可高达 +4 的,例如,在一些很稳定的钌(IV)或铑(IV)的三核原子簇中. 但一般地说,至今尚未见到金属原子簇中的金属表观氧化态有高于 +5 的. 这是因为过高的电荷,会使二个金属原子的价键轨道收缩至无法相互充分重叠,有效地成键.

b) 对周期表中任何给定的簇来说,形成M—M键的趋势对重元素来说,总是要大些. 但是,也有不少例外,所以要十分小心.

因为金属羰基化合物常常由氧化态很低的金属原子所组成,所以,在它们中间有许多含有M—M键的化合物以及金属原子簇. 确实,大而结构上最复杂的簇合物大都是在这类化合物中发现的. 其中最简单的有三角型的三核原子簇,例如  $Ru_3(CO)_9$  和四面体的四核原子簇,例如  $Co_4(CO)_12$  等等(参见表 5-5). 从成键的角度看,这些简单原子簇的结构是很容易理解的,这里,只要把相邻金属原子之间的键由电子对所组成,而每个金属原子又都能满足 18 电子原则即可. 然而,当原子核数大于 5 时,原子簇中M—M键的本质就完全不同了. 一个最好的例子是  $Rh_5(CO)_16$  (5-LVII). 在这个分子中,金属骨架的键就不能用金属原子的 18 电子构型以及定域的双中心M—M键来描述. 如果像一般那样,每个 Rh 原子





和两个端接 CO 成键时可以获得四个电子,和别的 Rh 原子形成四个键时又获得四个电子,这八个电子加上 Rh 原子本身九个电子一共只有十七个电子,所以在没有考虑另外四个成三桥键键合的 CO,每个可以提供两个电子之前,由于每个 Rh 原子各缺一个电子;Rh<sub>6</sub> 簇共缺 6 个电子,但四个成三桥键键合的 CO 基可提供 8 个电子,这样,从通过形成定域键以完成 18 电子构型的观点来说,分子就反而多了 2 个电子,这个问题在羰基阴离子 [Co<sub>4</sub>(CO)<sub>14</sub>]<sup>4-</sup>, H<sub>2</sub>Ru<sub>6</sub>(CO)<sub>16</sub> 以及羰基碳化物 Ru<sub>6</sub>(CO)<sub>17</sub>C(5-VIII) 中都同样存在。

为了解决原子簇中与此类似的这种“电子计数问题”,根据以往 K. Wade<sup>[200]</sup> 处理 [B<sub>n</sub>H<sub>n</sub>]<sup>2-</sup> 离子的办法,提出了一套定性的解决方法,这种方法尽管缺乏严格的基础,同时并不适用于所有情况,但却足以对这种体系作粗略的估算。

根据 K. Wade 的观点,在每个 B—H 单元中,有两个电子和一个硼轨道用于形成一个 B—H 键,因此,留有三个轨道和二个电子用于形成 B<sub>n</sub> 笼,如图 5-51 a 所示,轨道之一是 s, p<sub>z</sub> 或 sp<sub>z</sub> 杂化轨道,它们指向多面体的中心,而另外两个轨道 p<sub>x</sub> 和 p<sub>y</sub> 则

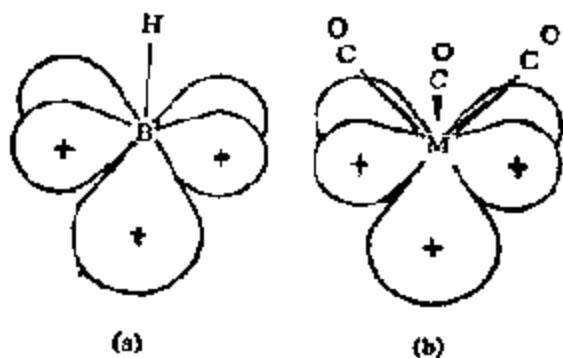


图 5-51 在 [B<sub>n</sub>H<sub>n</sub>]<sup>2-</sup> 离子中可用于原子簇成键的三个轨道 p<sub>x</sub>, p<sub>y</sub> 以及一个 s, p<sub>z</sub> 或 sp<sub>z</sub> 杂化轨道 (a), M(CO)<sub>n</sub> 基类似的轨道 (b)

多少位于多面体的“表面”上,对较大的 B<sub>n</sub>H<sub>n</sub> 多面体来说,2n 个“表面”轨道将重叠产生 n 个成键轨道和 n 个反键轨道,而 n 个指向中心的轨道又将在多面体的中心处强烈重叠,产生一个很强的成键轨道和 n-1 个弱成键、非键或反键轨道,因此,在 B<sub>n</sub>H<sub>n</sub> 笼中,就有 n+1 个成键轨道,由于由 n 个 B—H

键只能带 n 对电子,因此,还要另加一对电子,这就是为什么

$(B_5H_5)^{2-}$  离子比  $B_5H_5$  本身要稳定的缘故。如果把  $M(CO)_n$  单元看作一个 B—H 单元,如图 5-51 b 所示,譬如对  $Ru_n$ , 尽管硼只有四个价层轨道,过渡金属有九个,但是考虑到其中三个用来组成 M—C  $\sigma$  键,另外三个以及三个电子对用来和 CO 配体组成  $\pi$  键,那么,对  $Ru$  来说,也就只有三个价层轨道和二个电子可用于成簇。另外,在  $M_n(CO)_n$  的结构中,需有  $(n+1)$  个电子对才能完全充满原子簇的键合轨道,这样,对  $Ru_n(CO)_n$ , 稳定的物种应为  $[Ru_n(CO)_n]^{2-}$ , 所以,它和  $H_2Ru_n(CO)_n$  相当。这里列举的由  $n$  个金属原子( $n=6$ )借  $(n+1)$  对电子键合而成的原子簇都具有如 5-LVII 和 5-LVIII 所示的正八面体结构或笼形 (closo) 结构,而且,这类原子簇都拥有 86 个电子。

K. Wade 认为,金属原子簇的几何形状和成键电子对的数目有密切联系,成键电子对的数目不同,多面体的形状也就不同;成键电子对的数目越大,金属原子簇的结构越加松弛,相反,则形成较紧密的结构。成键电子对的数目同原子簇的构型之间有如下关系。

成键电子对数	簇的几何构型
$n+3$	蛛网形 (Arachno) [在 $(n+2)$ 的多面体中有 2 个非占有的顶端]
$n+2$	巢形 (nido) [在 $(n+1)$ 的多面体中有一个非占领顶端]
$n+1$	单轴正方形的 $n$ 多面体
$n$	单冠 $(n-1)$ 多面体
$n-1$	双冠 $(n-2)$ 多面体

一个估量原子簇结构最简便的计算方法是把原子簇当作一个整体,并假定过渡金属原子都能满足 18 电子规则基础上推导出来的<sup>[269]</sup>。对给定金属原子得:

$$18 = v + l + (6 - c) \quad (5-18)$$

$v$  为自由金属原子的价电子数,  $l$  为和金属原子连结的配体供给的电子数,  $c$  则为金属原子向簇键贡献的有效电子数。由于通常

假定有三个金属轨道参与和别的簇原子成键,这就是说,对一个给定的过渡金属原子来说,可有六个电子参加与别的簇原子成键,所以方程式中有(6-c)这一项。改写一下可得:

$$c = v + l - 12 \quad (5-19)$$

簇键中电子的总数应为原子簇中过渡金属原子的所有c值和任何非过渡元素提供的电子数的和,原子簇的电子数c可表示为:

$$c = V + L + m - 12t - q \quad (5-20)$$

这里,V为原子簇中过渡元素价电子的总数;

L为由配体向过渡元素提供的电子总数;

m为非过渡元素原子簇原子向原子簇提供的总电子数;

t为原子簇中过渡元素的数目;

q为整个原子簇分子的电荷。

利用这个公式计算原子簇电子数有其优点:不需要假定配体和特定金属原子的配位,因此,不管配体和几个金属原子配位都可以直接计算出来。现在就来介绍一下在不同原子簇化合物中如何应用这种规则。

对笼形结构,例如, $\text{Ru}_6(\text{CO})_{17}\text{C}$ (5-LVIII)有:

$$\begin{aligned} V &= 6 \times 8 = 48 \\ L &= 17 \times 2 = 34 \\ &\quad \underline{m = 4} \\ &\quad \quad 86 \\ -12t &= -12 \times 6 = -72 \\ &\quad \quad \underline{c = 14 = (n + 1) \times 2.} \end{aligned}$$

对巢形结构,例如, $\text{Fe}_5(\text{CO})_{15}\text{C}$ (5-LIX)有:

$$\begin{aligned} V &= 5 \times 8 = 40 \\ L &= 15 \times 2 = 30 \\ &\quad \underline{m = 4} \\ &\quad \quad 74 \\ -12t &= -12 \times 5 = -60 \\ &\quad \quad \underline{c = 14 = (n + 2) \times 2} \end{aligned}$$

对珠网状结构,例如  $\text{Re}_4(\text{CO})_{16}^2$  (5-LX) 有:

$$\begin{array}{r} V = 4 \times 7 = 28 \\ L = 16 \times 2 = 32 \\ \hline -q = 2 \\ \hline 62 \end{array}$$

$$-12z = -12 \times 4 = -48$$

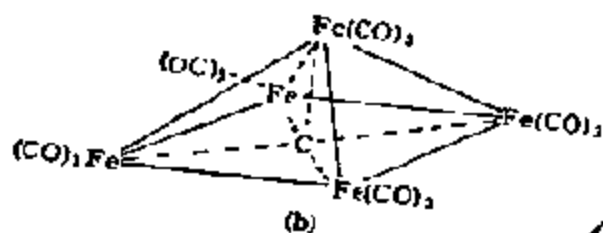
$$c = 14 - (n + 3) \times 2$$

对单冠 ( $n - 1$ ) 多面体,例如成单冠三角双锥体的  $\text{Os}_5(\text{CO})_{18}$  (5-LXI) 有:

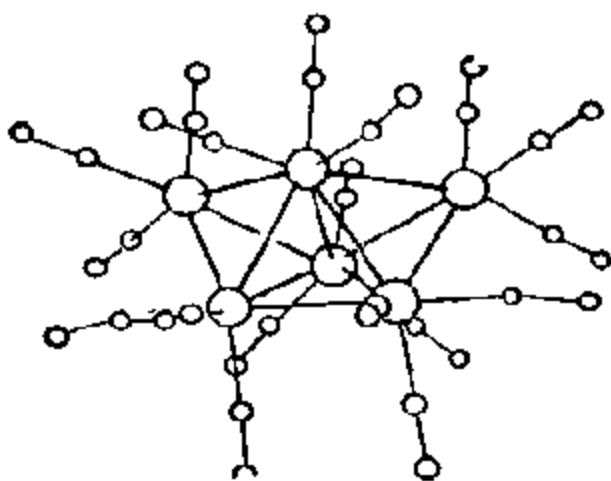
$$V = 6 \times 8 = 48$$

$$L = 18 \times 2 = \frac{36}{84}$$

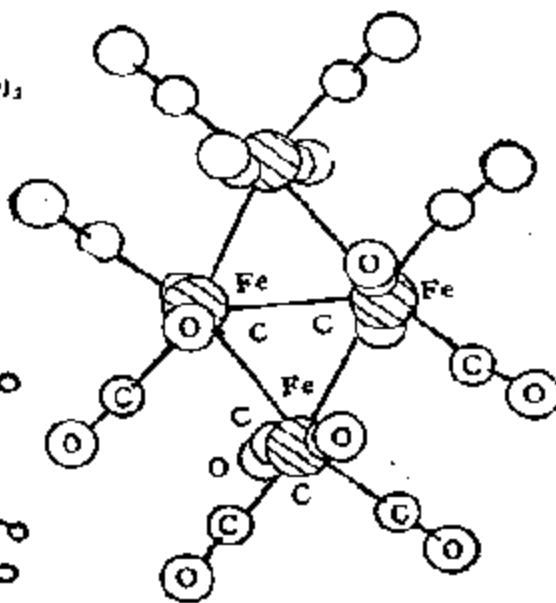
$$\begin{array}{r} -12z = -12 \times 6 = -72 \\ \hline c = 12 = n \times 2 \end{array}$$



$\text{Fe}_4(\text{CO})_{12}\text{C}$  (5-LIX)

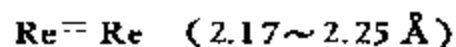
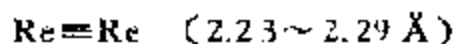
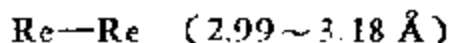


$\text{Os}_5(\text{CO})_{18}$  (5-LXI)

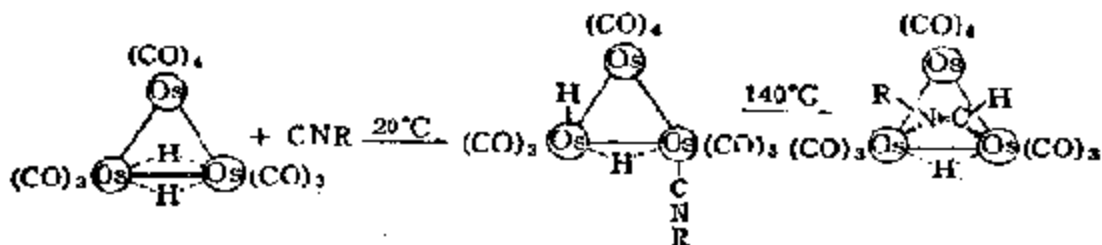


$\text{Re}_4(\text{CO})_{16}$  (5-LX)

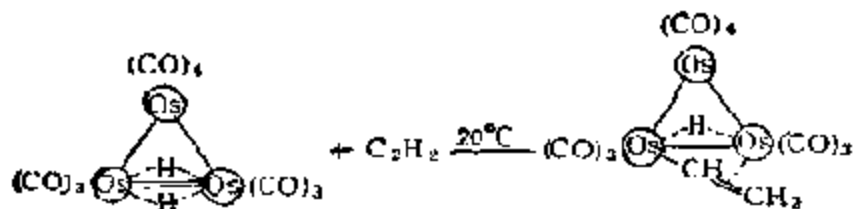
金属原子簇中金属-金属键的距离 (1.85—3.19 Å) 由键的多重性和配体的种类决定。过渡金属原子簇的金属-金属键可从  $\sigma$  键 ( $d_{z^2} - d_{z^2}$ ) 的单键 (M—M) 至由  $\sigma$ ,  $\pi_1(d_{xz} - d_{xz})$ ,  $\pi_2(d_{yz} - d_{yz})$  以及  $\delta(d_{xy} - d_{xy})$  键组成的四重键。通常键的级数增大, 键距缩短, 例如:



和有机化合物相类似, 碳-碳键的多重性增大, 键的活性亦随之增加。故含多重键的金属原子簇化合物一般活性较大。例如,  $\text{H}_2\text{Os}_2(\text{CO})_{10}$  中含有一个  $\text{Os}=\text{Os}$  双键, 当与和 CO 电子数相等的化合物肼  $\text{CNR}$  ( $\text{R}=\text{CH}_3$ ,  $t\text{-C}_4\text{H}_9$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ) 于室温下接触时,  $\text{Os}=\text{Os}$  双键即可立刻断开,  $\text{CNR}$  配位形成新的配合物, 后者在  $140^\circ\text{C}$  加热,  $\text{CNR}$  尚可进一步和 H 反应生成另一个新的配合物:

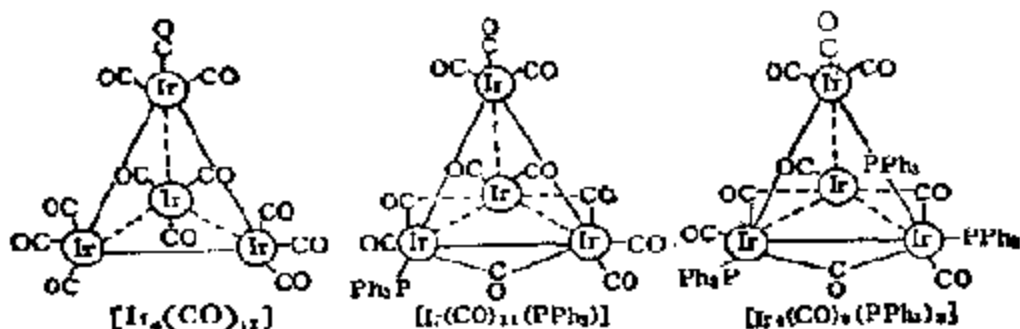


同样, 这种配合物在和乙炔反应时可以生成半氢化状态的乙烯基中间复合物:



至于金属原子簇中金属-配体的键合, 则是假定 M—M 的键合

是各个独立的,相互不甚关联。配体同金属键合通常处于最低能量,并有许多成键电子可以改善M—M键合的电子影响。原子簇的化学活性往往同金属-配体之间的键合有关,因此,探讨各种配体同金属之间的配位作用,可以达到调整原子簇的反应性能的目的,同时,对原子簇的结构可以提供有益的信息。例如,呈四面体结构的四核原子簇  $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$  中的 CO, 通常成端接状态,但在苯溶液中可以为三苯膦所取代,生成 1—3 代原子簇:



这里发现: 第一个三苯膦的取代可以导致 CO 配体生成三个桥键构型,不仅如此,还能明显改变后继三苯膦的取代速度<sup>[276]</sup>,这显然是由于三苯膦配体的供电子性通过M—M强烈影响了 CO 的不稳定性所致。另外,由于三苯膦取代 CO 的关系,加大了每个 Ir 原子的位阻,又将使金属中心难于进一步反应,等等,这些结果充分说明,配体对金属原子簇反应性(包括催化活性)的影响几率远远大于对单核配合物的。

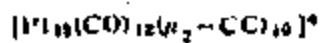
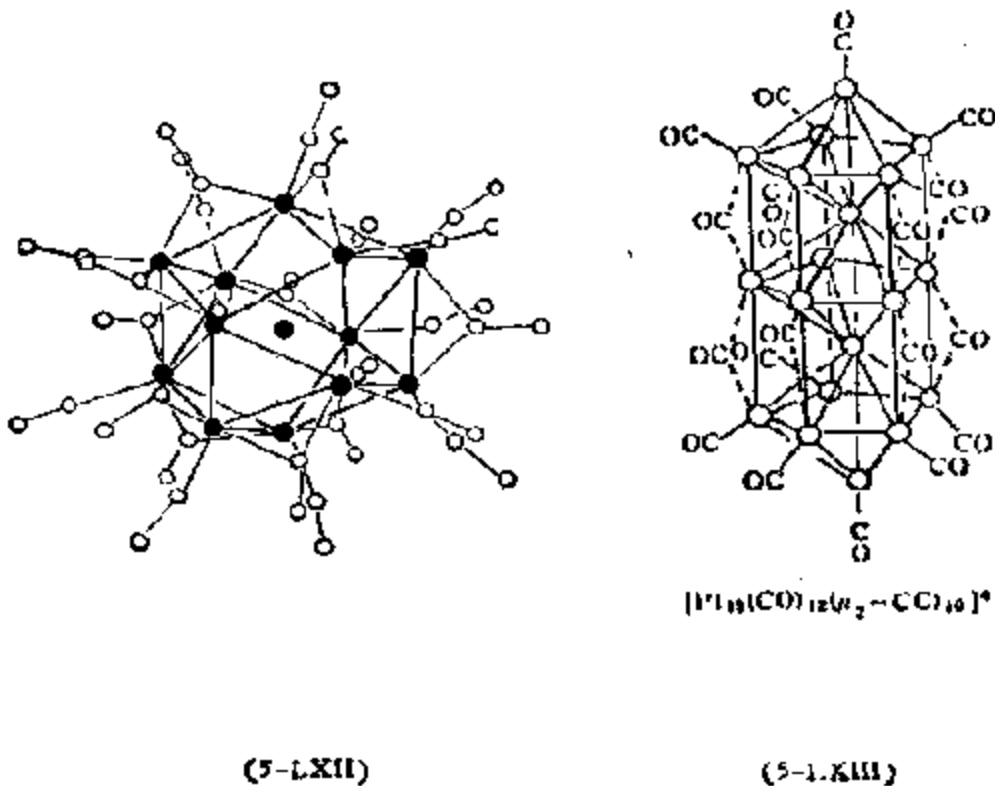
## 2. 金属原子簇作为金属催化剂的模型及其催化性质

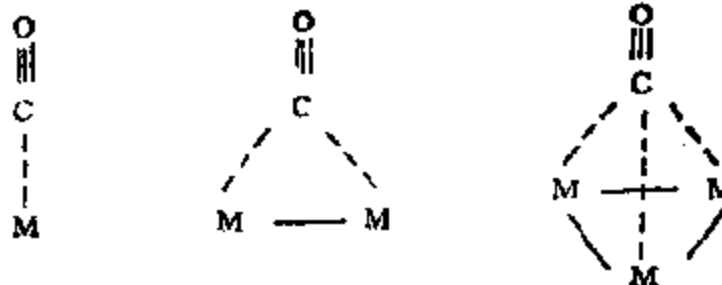
金属原子簇的特点介于单核配合物和金属两者之间,一个引起普遍感兴趣的问题是簇化物能否真正作为带有化学吸附配体的金属表面的模型<sup>[274-277]</sup>。下面将从几个方面来探讨这一问题,

(1) 金属原子簇的骨架和金属催化剂活性中心的相关性。如前所述,本章第一节金属原子簇被认为是以金属原子小集团为基

本单位的配合物分子,因此,金属原子簇的骨架十分类似于金属催化剂表面上参与反应的活性中心的结构,诸如,晶面、扭结、阶梯等等。一种金属原子成六方紧密堆积的铑金属原子簇  $[\text{Rh}_n(\text{CO})_{2n} \text{H}_{3n}]^{n-}$  ( $n = 2$  或  $3$ ) (5-LXII) 就是许多晶体的典型结构,这个簇配合物已被看作为吸附 CO 覆盖的铑的微晶<sup>[273]</sup>。另一个由 19 个金属铂原子组成的原子簇  $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{22}]^{2-}$  (5-LXIII), 很类似于为 CO 饱和的铂微晶,这个原子簇有两个封闭铂原子, CO/Pt 比较小<sup>[274]</sup>, 直径约为  $8 \times 11 \text{ \AA}$ , 和石油加工的铂重整催化剂的晶粒十分接近。

根据对金属原子簇结构的研究,可以清楚地看到,不同簇结构对配体的作用是不同的,十分类似于不同金属表面原子的情况,例如,在羰基的金属簇化合物中,羰基一般有以下三种不同的结合方式,即:

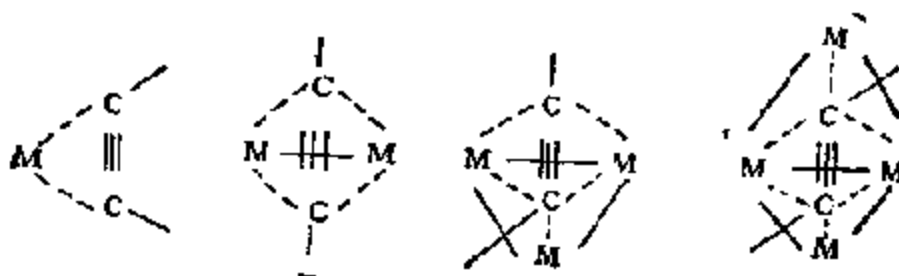




	点连结 ( $\mu_1$ )	边连结 ( $\mu_2$ )	面连结 ( $\mu_3$ )
$d(\text{C}-\text{O})$ 距离	1.12~1.19 Å	1.16~1.20 Å	1.19~1.22 Å
红外 C—O 谱线	2150~1950	1930~1750	1800~1700
振动频率 $\nu(\text{cm}^{-1})$	(1750)*	(1650)*	(1600)*

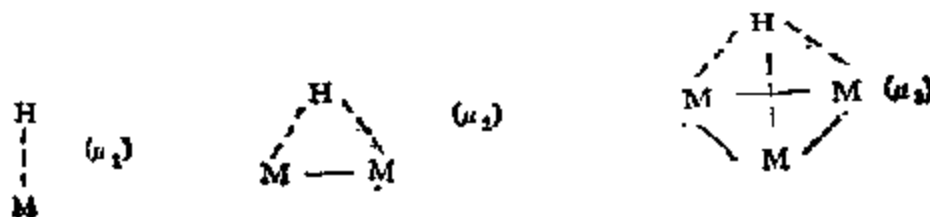
\* 在强电子给予性配体存在时

在乙炔的情况下，乙炔的  $\pi-\pi^*$  轨道和金属原子间的作用则可能有以下几种结合方式：



	点连结 ( $\mu_2, \eta^2$ )	边连结 ( $\mu_2, \eta^2$ )	面连结 ( $\mu_3, \eta^2$ )	面连结 ( $\mu_4, \eta^2$ )
$d_{\text{C-C}}(\text{C}\equiv\text{C})$	1.26 ~1.30 Å	1.36 Å	1.41 Å	1.44 Å

无论是一氧化碳中的 C—O 键，还是乙炔中的 C—C 键，它们的长度都是随与其结合的金属原子数 ( $\mu_n$ ) 增加而增加的。可见，多中心配位可以导致反应分子的活化。这种现象，即在金属表面上吸附的分子 ( $\text{CO}, \text{CH}\equiv\text{CH}$ ) 和原子 ( $\text{H}, \text{Cl}, \text{O}, \text{S}, \text{Se}$ )，也都和表面上的几个而不是一个金属原子相互作用：





已为低能电子衍射 (LEED) 技术所证实<sup>[275]</sup>。因此,可以说,金属催化剂表面上的多中心吸附种与相关的金属原子簇配合物具有类同的构型。

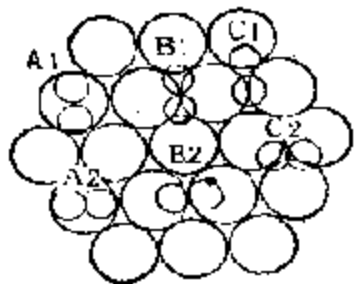


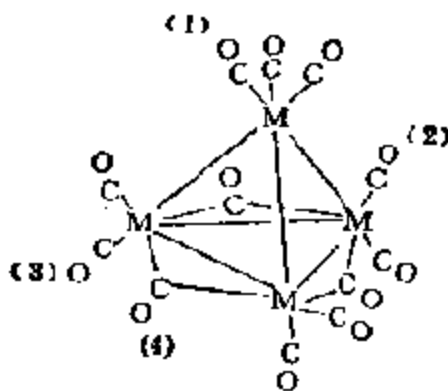
图 5-52 Pt(111)面上可以吸附乙炔的高度对称键合部位  
 B<sub>2</sub> 对σ配位 (μ<sub>2</sub>)  
 A<sub>1</sub> 单π配位 μ<sub>1</sub>  
 C<sub>1</sub> 桥连接 (μ<sub>2</sub>)  
 B<sub>1</sub> 边连接 μ<sub>2</sub>

实验还证明,乙炔在金属表面上氢化为乙烯或乙烷时,以Pt{111}晶面为最有利,而后者恰好在结构上最类似于双核或四核金属原子簇(参见图 5-52)<sup>[276]</sup>。

最后,从金属原子簇的主体结构看,由于配体的连结状况不同,可以形成多种配位环境。

例如,成四面体结构的金属原子簇 M<sub>4</sub>(CO)<sub>12</sub> (M = Rh, Co), 和 Ir<sub>4</sub>(CO)<sub>12</sub> 不同,对称性较低 (5-

LXIV), 有三个羰基成角桥边联结,这样,在这类原子簇中,CO就有四种不同的几何排列,其他金属原子簇也都有与此类似的情况。同时,在金属表面上,同类吸附物有不同的吸附环境也是屡见不鲜的。



(5-LXIV)

(M = Rh, Co)

(2) 金属原子簇和金属中M—M键的类似性。金属及金属离子是多相、均相、酶催化中的重要催化剂。在反应中,活性中心除了由单个金属原子或离子组成外,经常出现由多个金属原子或离

子组成的活性中心。因此,为了搞清催化机理,研究金属原子簇的电子结构,以及原子簇及金属中金属键的特性十分重要。另外,以往考虑晶体的电子结构,都是把晶体看作由极大数目的原子或分子按周期排列来计算的,从而得到了能带理论(参见本书第七章)。这里有一个问题,那就是,多少原子或分子按照一定对称性排列才具有晶体性质?由于以上两个原因,近年来对原子簇或分子簇的电子结构,进行了广泛的量子化学计算,得出了一系列有意义的结论<sup>[27]</sup>。这里,以用  $X_{\alpha}$  散射波法的计算最见成效,比用 CNDO 法或 EHMO 法计算的结果都要好。

用  $X_{\alpha}$  散射波法计算的金属原子簇有  $Ni_n, Pd_n, Pt_n, Cu_n, Ni_n, Cu_{13}, Ni_{13}, Pd_{13}, Pt_{13}$  等,对铁原子簇也作了计算,计算的有  $Fe_n, Fe_n, Fe_9, Fe_{13}$  和  $Fe_{15}$ 。对于  $M_4$ ,用的是正四面体构型;对于  $M_6$ ,用的是立方构型;对于  $M_8$  和  $M_{13}$ ,用的是体心立方,除中心原子外,分别包括了近邻和次近邻原子;对于  $M_{11}$ ,用的是面心立方,除中心原子外还包括了近邻原子。从计算结果得到以下一些结论。

a) 原子簇随着原子数的增加愈来愈接近晶体性质。对  $Cu_{13}, Ni_{13}, Pd_{13}, Pt_{13}$  和  $Fe_9$ , 它们的纯  $d$  能级夹在  $spd$  能级之间,  $d$  带的宽度随原子数增加而增加。 $Cu_2$  和  $Cu_{13}$  的电离能分别为 7.8 和 7.3 eV, 可以和 Cu-金属的脱出功 4.7 eV 相比拟。 $Ni_{13}$  的最高填充能级为  $t_{1g}$  和  $t_{1u}$ , 它们是简并的,包括 6 个轨道。将 6 个电子填入,根据 Hund 规则,每个轨道容纳一个电子,因此有 6 个自旋平行电子,对于每个原子平均有 0.46 个未成对电子,这个结果可以和 Ni 的原子磁子数 0.25 相比较。根据实验结果,当晶体颗粒度减小,顺磁磁子数降低,计算结果和实验相一致。以上讨论说明  $Cu_{13}, Ni_{13}, Pd_{13}, Pt_{13}$  和  $Fe_{13}$  的电子结构性质,已和晶体相近。

b) 这些金属原子簇的分子轨道可分为二类:面轨道和体轨道。前者只和表面原子的原子轨道有关,而后者则只和中心原子或者和中心原子及表面原子有关。显然,面轨道和催化的关系很大,对于  $Ni_{13}, Pd_{13}$  和  $Pt_{13}$ , 在费密面附近集中了很多轨道,最低

空轨道就是个面轨道,它是反键轨道,而四周的延伸很广。根据计算,面上略带正电荷,能够利用最低空轨道的外延性质,吸取外来分子的电荷。这对于 Ni, Pd, Pt 的催化剂性能具有重要意义。

c) 从  $\text{Cu}_2$  和  $\text{Ni}_2$  以及  $\text{Cu}_{13}$  和  $\text{Ni}_{13}, \text{Pd}_{13}, \text{Pt}_{13}$  的比较, Cu 的  $d$  带比 Ni, Pd, Pt 的要窄,在费密面附近,能级的密集程度远没有后者的高; Ni, Pd, Pt 的最低空轨道具有  $d$  性质,而 Cu 的最低空轨道则具有  $sp$  性质。所有这些结果说明, Ni, Pd, Pt 的催化性能比 Cu 的强。

d) 从  $\text{Ni}_{13}, \text{Pd}_{13}$  和  $\text{Pt}_{13}$  之间的比较,  $d$  带按顺序变宽,能级之间的距离也逐个增大。因此,在费密面附近,虽然三个状态都很密集,其中以 Ni 的为最大。Ni, Pd, Pt 的价电子数相同,几何构型也相同,但计算结果只有 Ni 的最高填充轨道  $t_{1g}$  和  $t_{2g}$  是简并的,因此,也只有 Ni 才具有顺磁性,这和实验结果相符。

e) 对于  $\text{Fe}_9$  和  $\text{Fe}_{15}$ , 用自旋轨道计算了能级分布,和  $\alpha\text{-Fe}$  晶体的能带计算结果相符,也和光发射实验数据定性符合。计算结果如下:对  $\text{Fe}_9$ , 每原子的平均磁子为 2.9,对  $\text{Fe}_{15}$ , 为 2.5,逐步逼近  $\alpha\text{-Fe}$  的铁磁性,这里,每个原子的平均磁子为 2.2。

除了通过上述量子化学计算以比较金属原子簇及金属中的电子结构外,还通过一些实验,直接测得了二种体系中 M—M 键的离解能,如表 5-40 所示,两者的结果相当一致<sup>[278-279]</sup>。

表 5-40 金属-金属键的离解能

金 属 M	体相中的金属 $M_2$ kJ/mol	双核羰基化合物中的金属 $M_2(\text{CO})_2$ kJ/mol
Re	134.0	129.8
Fe	67.0	79.6
Os	121.4	129.8
Co	75.4	92.1
Rh	96.3	113.0
Ir	117.2	129.8

(3) 金属原子簇配体和金属表面吸附种之间的类似性,从热

力学数据分析,一些金属配合物中的金属-配体间的键能和金属表面上吸附物质的键能相当接近。例如,金属-CO 之间的键能和 CO 在金属表面上的吸附热值,如表 5-41 所示,尽管吸附热值略偏高,两者还是比较接近的。

表 5-41 金属-配体之间的热函数和配体在金属表面上的吸附热 (kJ/mol)

金 属	点连结* M-CO	边连结 M-CO	吸附 M-CO
Cr	111.8		
Mn	98.4		318.2
Fe	117.7	63.6	146.5
Co	—		192.6
Ni	146.5		167.5
Cu	135.7	92.1	
Mo	151.6		251.2
Ru	171.7		
Rh	166.2		184.2
Pd	—		167.5
W	177.1		209.3
Re	186.3		
Os	195.5		
Ir	189.2		
Pt	—		184.2

\* 点连结=2 边连接;边连结=1/2 [ $M_2(\mu_2-CO)$ ].

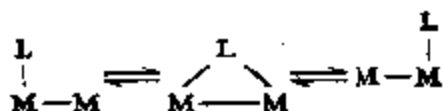
除此之外,金属原子簇配体和金属表面吸附种之间的类似性还可以从它们的流动性获得<sup>[280-282]</sup>.在有关金属簇配合物的结构中已经谈到,簇笼中的电子是非定域的,属于整个体系.随着簇原子数目的增加,非定域化程度也就越大,到一定程度将达到和金属一样.表 5-42 列举了 Rh-羰基配合物多核化过程中一些性质的改变,充分说明电子非定域化的作用.

由此可见,这种低原子价态的金属集团具有过剩电荷,在和配体结合时,例如,和 CO, 由于后者具有  $\pi$  受体的性质而使簇得到

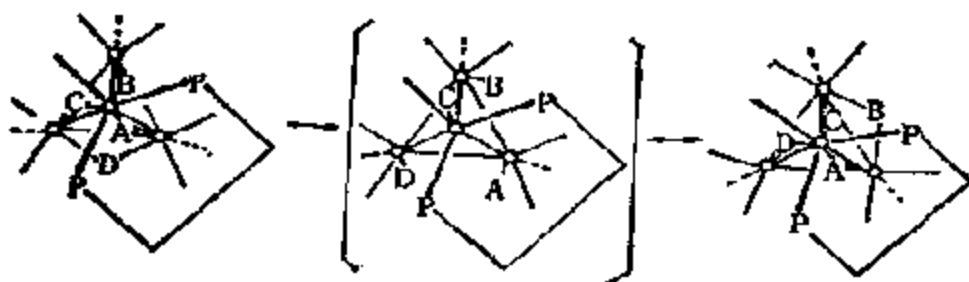
表 5-42 铑的羰基簇阴离子的颜色和端羰基的红外吸收

铑的羰基配合物	颜色	端羰基的红外吸收 $\nu_{CO}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
$\text{Rh}(\text{CO})_4^-$	无色	1896
$\text{Rh}_2(\text{CO})_{10}^-$	黄	
$\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}^{4-}$	暗红	1892
$\text{Rh}_6(\text{CO})_{18}^{6-}$	暗绿	1950
$\text{Rh}_{10}(\text{CO})_{30}^{10-}$	紫色	2053—2040
$\text{Rh}_{12}(\text{CO})_{36} \text{H}^+$	淡茶	2020

了稳定,同时,CO也得到了化学活化.另一方面,从核磁共振谱图中也已证实,同原子簇中金属配位的配体具有流动性,配体可绕簇的周围移动,在簇中一般处于下列状态:



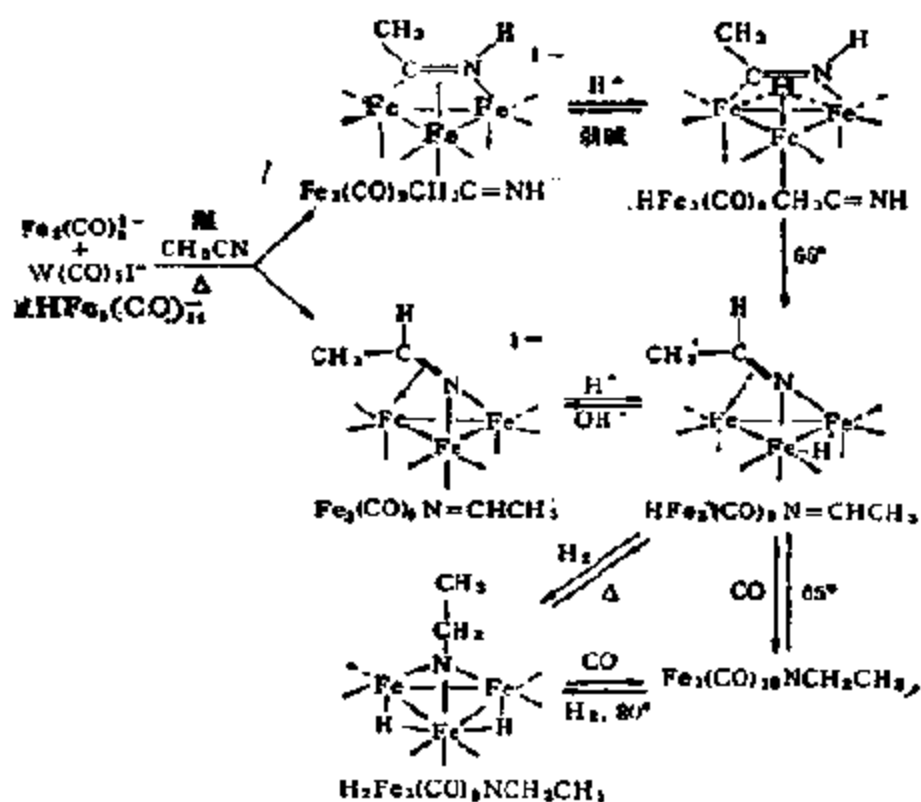
即,处在点和边连结相互交换的低能状态之中.这在立体化学中属于退化形变,四面体簇的对称性比  $T_d$  群低,而八面体簇的对称性比  $T_d$  或  $O_h$  群都低,因此活化能较小.例如,根据 $^{13}\text{C}$ -NMR 研究结果证明,  $\text{Co}_4(\text{CO})_8(\mu_2\text{CO})_2$  以及  $\text{Rh}_4(\text{CO})_8(\mu_2\text{CO})_2(5\text{-LXIV})$  中的  $\mu_2\text{CO}$ , 在边连结 ( $\mu_2$ )  $\rightarrow$  点连结 ( $\mu_1$ )  $\rightarrow$  边连结 ( $\mu_2$ ) 的过程中可以迅速滑动<sup>[271]</sup>. 又如,根据 $^1\text{H}$ -NMR 在  $0^\circ\text{C}$  以上观测的结果,证明  $(\mu_2\text{-H})_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{10}[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]$  中的四个氢也能迅速滑行,这一过程也是按边 ( $\mu_2$ )  $\rightarrow$  点 ( $\mu_1$ )  $\rightarrow$  边 ( $\mu_2$ ) 机理进行的,活化能  $\sim 30 \text{ kJ/mol}$ <sup>[283]</sup>:



一般说来,金属簇中配体移动的方式有以下四种类型:(a) 氢转

移；(b) 局部的 CO 移动；(c) 整个 CO 移动以及 (d) 炔烃的转动。配体的这种移动性和在不完整金属表面上发生化学吸附时，吸附种在边、点、面之间的迁移现象是一致的，如众所周知，吸附氢以及 CO 等可以在金属表面上移动这一事实，已多次为不少作者所提及<sup>[226-229]</sup>。而这些现象显然又和催化剂活性之间有着密切联系的。

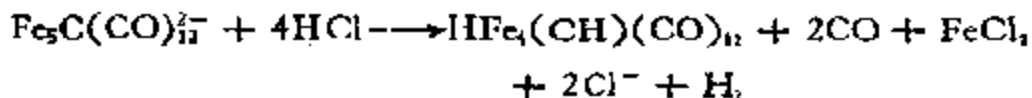
(4) 原子簇反应作为表面反应的模型。已经观察到某些配体和金属簇的反应形式不同于和单核配合物的。例如，乙腈和  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9^-$  或  $\text{HFe}_2(\text{CO})_{11}$  反应时，能生成  $\text{Fe}_2(\text{CH}_3\text{C}=\text{NH})(\text{CO})_9$  和  $\text{Fe}_2(\text{N}=\text{CHCH}_3)(\text{CO})_9$  的混合物，这是按下列可以相互转化的反应进行的<sup>[226]</sup>：



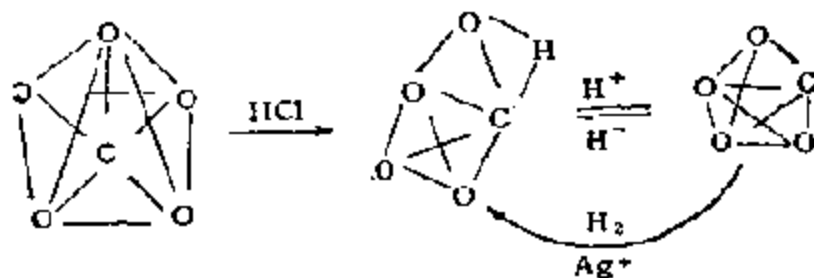
这里，特别有意义的是  $\text{HFe}_2(\text{CO})_9\text{N}=\text{CHCH}_3$ ，在室温下很容易和  $\text{H}_2$  或  $\text{CO}$  反应生成含乙基亚胺基  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}$  的配合物。可

惜,作者在从这个配合物制取乙腈时金属簇分解为金属铁了。尽管如此,反应还是表明,通过几个金属的连续作用确实可使乙腈还原。因此,这个体系作为乙腈在铁催化剂作用下的催化加氢模型还是可取的。

将正方锥体配合物  $\text{Fe}_5\text{C}(\text{CO})_{17}$  (5-LIX) 用氯化氢处理,可得配合物  $\text{HFe}_4(\text{CH})(\text{CO})_{17}$  [287]:



这是一种带有一个将端铁原子张开的  $\eta^2\text{-CH}^-$  基的蝶形原子簇。这一原子簇能可逆地去质子生成  $\text{Fe}_4\text{C}(\text{CO})_{17}$ , 后者用  $\text{AgBF}_4$  在有氢的情况下氧化又可再生成  $\text{HFe}_4(\text{CH})(\text{CO})_{17}$ ; 过程中还可能包括  $\text{Fe}_4\text{C}(\text{CO})_{17}$  中间产物的氧化加成反应。这种在金属原子簇中的碳原子转化成  $\text{CH}$  基的过程, 表观上和在费-托反应中所假定的某些步骤十分相似。这个反应可表示如下:

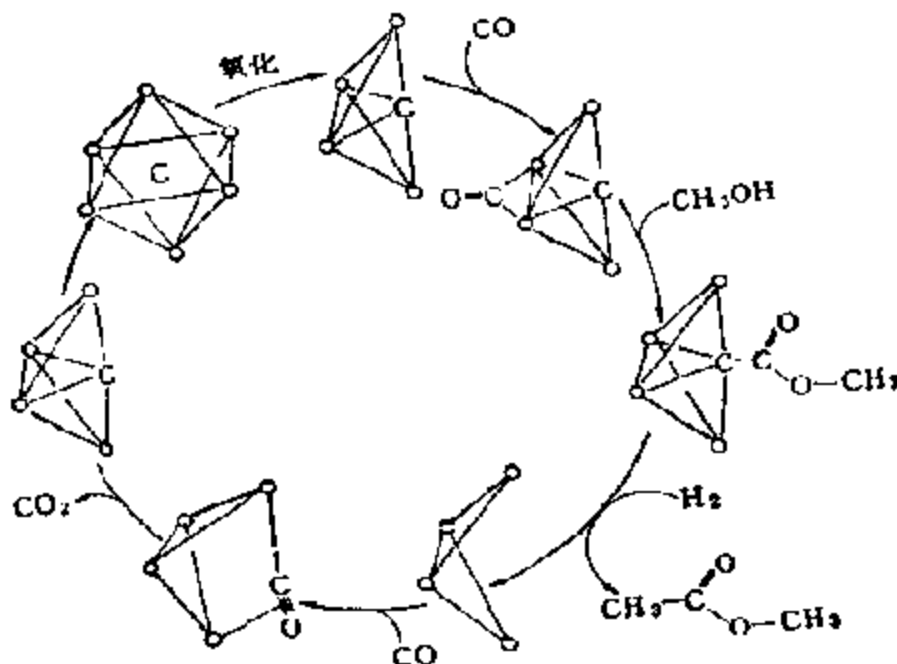


在对另一个  $\text{Fe}_6\text{C}$  原子簇体系的研究中还发现 [288], 八面体配合物  $\text{Fe}_6\text{C}(\text{CO})_{16}$  可在甲醇溶液中为苧鎗溴化物 (Tropylium Bromide) 氧化成  $\text{Fe}_4(\text{CO})_{12}\text{C}(\text{CO})_2\text{CH}_3$ , 其中,  $\text{C}-\text{C}-\text{OCH}_3$  基把蝶

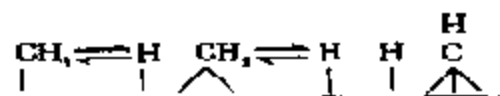


形  $\text{Fe}_6$  原子簇的端铁原子桥连了起来, 这个配合物本身在温和条件下能加氢生成乙酸甲酯和原来的  $\text{Fe}_6\text{C}(\text{CO})_{16}$  配合物, 这个过程的处理假定: 八面体原子簇氧化时, 可从原子簇除去二个相邻的铁原子而将碳原子暴露, 而在氧化反应中生成的一氧化碳则被

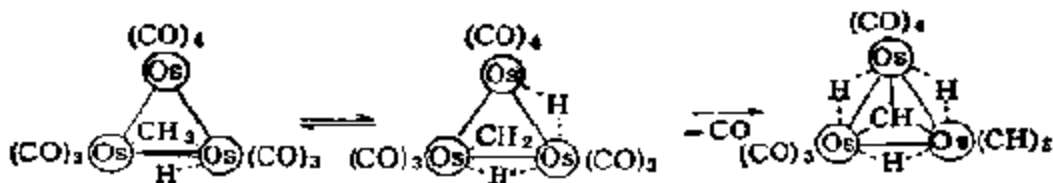
假定和暴露的碳原子反应后和溶剂甲醇反应生成甲酯，要原子簇重新形成活性种需要另加氧化剂，所以，这个过程并非催化的。尽管如此，它却包含着从  $\text{CO} + \text{H}_2$  合成一个有机分子的步骤，与费-托合成过程类似。其机理可用图解表示如下：



下列步骤：



在借金属催化的过程，诸如费-托合成中通常是重要的，而这类步骤确实已在  $\text{Os}_3(\mu\text{H})(\mu\text{-CH}_3)(\text{CO})_{10}$  和  $\text{Os}_3(\mu\text{-H})_2(\mu\text{-CH}_3)(\text{CO})_{10}$  以及这些簇化物转化成  $\text{Os}_3(\mu\text{-H})_3(\mu\text{-CH})(\text{CO})_9$  中观察到：

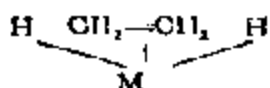


这也许就是 C—H 键在金属表面上开裂过程的一种最可取的模

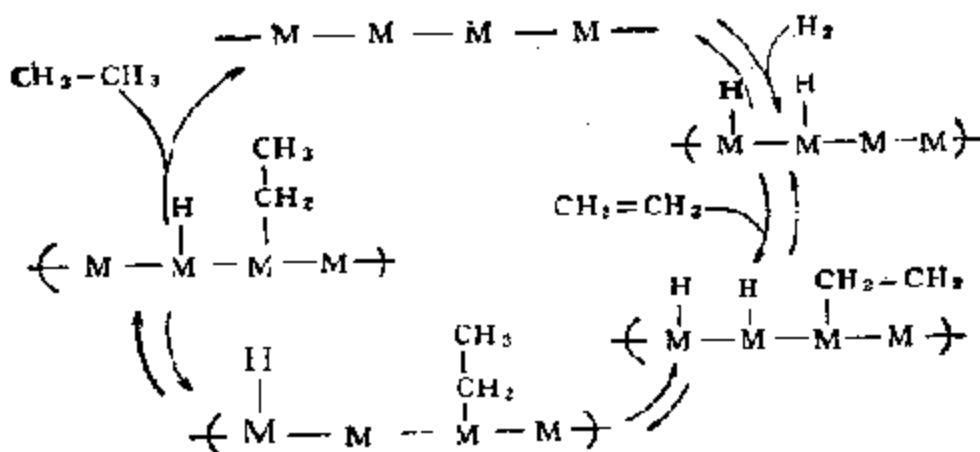


型<sup>[209]</sup>。

值得指出的是,应用原子簇结构来说明多相催化反应机理,比从均相配位催化机理所作推论更具有说服力。例如对最简单的乙烯加氢(参考本章第六节),根据均相配位催化机理,反应物应首先同催化剂金属形成双氢中间化合物,然后才能和烯烃反应。如果在多相催化中,反应亦按此机理进行,就非假定表面金属原子在反应中具有如下结构:



这显然是不可能的。相反,从原子簇结构出发,那末,对乙烯多相催化加氢机理即可建议为:



这就可以较为满意地阐明乙烯在金属表面上的加氢过程了。

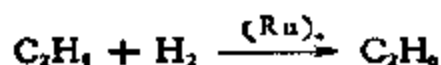
综上所述,可见以金属簇化物为催化剂的主要优点,是它们对分子具有重排的能力,这是因为这里金属原子为反应物提供了独特的配位环境,显然,在任何情况下,金属簇可以为表面催化中已假定的结构和过程提供类似的条件。

### 3. 以金属原子簇为催化剂的反应

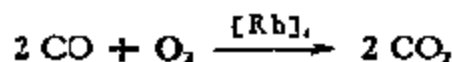
以作用与金属表面相类似的金属原子簇为催化剂的反应范围

相当广泛,几乎可以和单核配合物一样用于各种反应,诸如<sup>[291-291]</sup>:

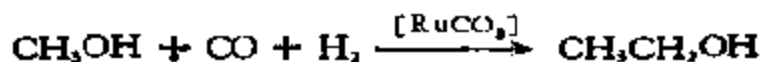
a) 加氢:



b) 氧化:



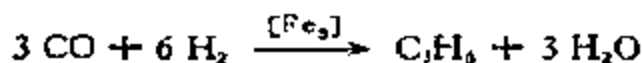
c) 同系化



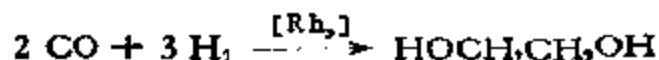
d) 水煤气转化:



e) 费-托合成

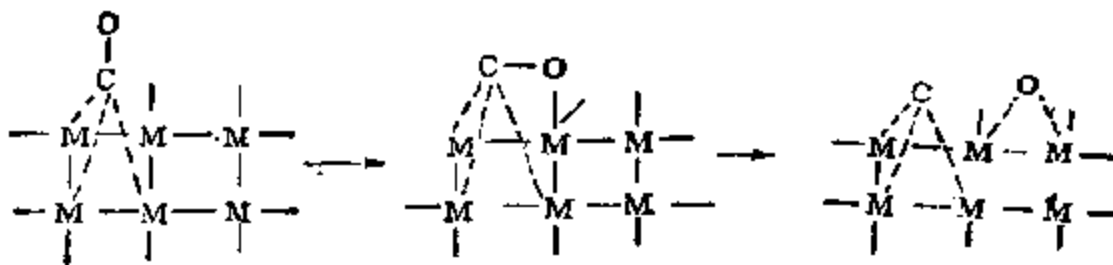


f) 醇的合成:



但是,这里应该着重指出的是,原子簇催化剂十分难于掌握,因为,它们在溶液中极易裂开成单核配合物,而后者一般亦都具有类似的催化作用;不仅如此,它们还经常聚集成有催化活性的胶体,所以,大多数有关金属原子簇催化剂的报告并不可靠,因为这里,催化剂的表征是不完整的,当然,更缺乏催化剂在使用状态时的表征<sup>[292]</sup>。因此之故,下面只能对已经作过较详细研究和有其特点的两个反应作较深入的介绍。

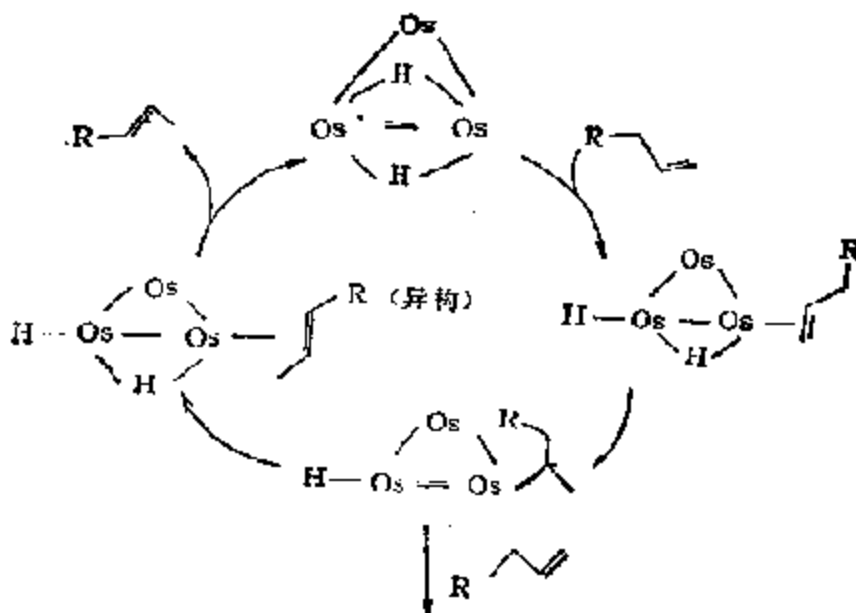
(1) 加氢反应 在加氢反应中,单核金属配合物对烯烃和一般不饱和化合物的加氢具有明显的催化活性,对由  $\text{CO} + \text{H}_2$  合成烃类以及多醇类化合物的费-托反应并不具有活性,但如众所周知,这类反应在多相金属催化剂作用下却极容易发生。二者之间的差别直到发现簇配合物之后才获得解释。原来在多相金属表面上,由于  $\text{CO}$  在多个金属原子上吸附,使  $\text{C}-\text{O}$  键处于松弛或解离状态;

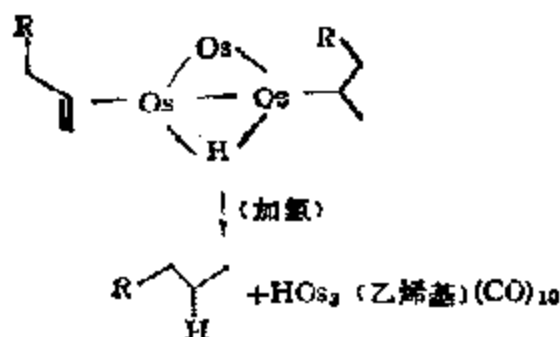


这里,至少应有两个金属原子相邻。单核金属配合物自然无法满足这一要求,相反,原子簇配合物和金属表面一样,具有多个原子供 CO 活化,因此就能催化这一反应。

单核均相配合物催化剂证明对芳烃加氢也是无效的,但用  $\text{Rh}_3(\text{CO})_{12}$  簇就能使苯氢化为环己烯,这主要因为  $\text{Rh}_3(\text{CO})_{12}$  同氢反应后生成了  $\text{H}_2\text{Rh}_3(\text{CO})_{12}$  而具有催化活性之故。

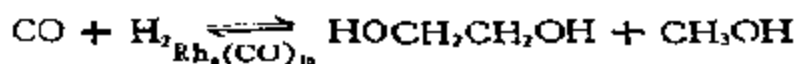
一个已被仔细研究过的金属原子簇催化反应是烯烃的异构和加氢,这里,不仅中间化合物已被鉴定,而且催化循环也已经确定,如下式如示<sup>[295-297]</sup>。





为了简便和强调活性氢化物和烃类配体之间的相互反应，图解中未列入配体 CO。进入催化循环的三钨簇合物  $[\text{H}_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}]$  的主要特征是它的配位不饱和性，这里有一个可供烯烃配位的  $\text{Os}=\text{O}$  双键，以引发催化循环。如众所周知，对金属催化剂来说，在金属中心上有可供反应物结合的配位不饱和性是重要的必要条件，而金属原子簇通过配体，诸如 CO 的简单解离，即可变成配位不饱和的。

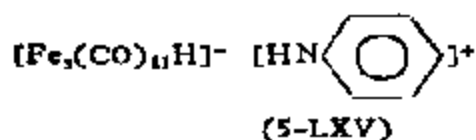
最近，原子簇合物在一氧化碳加氢反应中获得了普遍重视<sup>[295]</sup>。E. L. Muetterties 等人以  $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ 、 $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$  为催化剂，于  $140^\circ\text{C}$  和 2 个大气压的温和条件下，由  $\text{CO} + \text{H}_2$  反应制得了  $\text{CH}_4$ ，转换数  $N$  为 1/天，活性相当小<sup>[296]</sup>。但是，如果改用  $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ ，并在 1000 倍量的  $\text{NaCl}-2\text{AlCl}_3$  熔盐中反应，那么，将生成以  $\text{C}_2\text{H}_6$  为主的产物， $N$  达 5/小时，活性有了明显提高<sup>[297]</sup>。C. Muster 以  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 、 $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ 、 $\text{Ir}_3(\text{CO})_{12}$  为催化剂，在  $300^\circ\text{C}$ ，100 个大气压下以比较一氧化碳氢还原的活性，得到了  $\text{Ru} > \text{Os} > \text{Ir}$  的结果，产物主要为  $\text{C}_3-\text{C}_{30}$  的直链烷烃<sup>[298]</sup>。另外，利用  $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$  等 Rh 的原子簇，在  $200^\circ\text{C}$  和 1000 个大气压力下，由  $\text{CO} + \text{H}_2$  (1:1) 选择性地合成了乙二醇和甲醇：



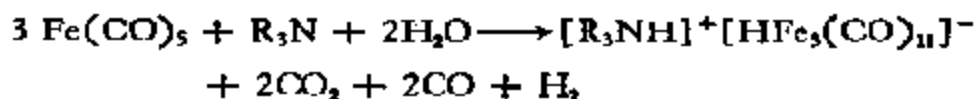
在技术上取得了重大突破<sup>[299]</sup>。在反应过程中使用红外光谱测定，发现有簇的片段存在，如  $[\text{Rh}_{12}(\text{CO})_{34}]^{2-}$  等阴配离子，这些可能

是催化活性物质, 尽管如此, 目前这一反应的机理并不清楚。

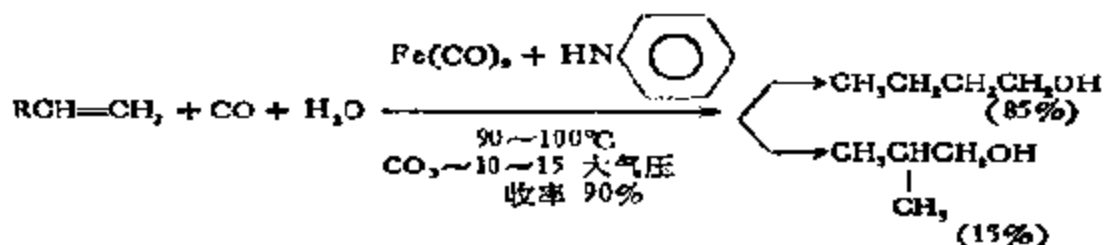
(2) 加氢-羟甲基化反应. 这是一个在反应中形成原子簇活性种的例子. W. Repe 等人发现, 烯烃和  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$  在  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  作用下可以反应生成醇. 若在反应体系中添加少量碱性试剂, 例如, 吡啶类化合物, 则直链醇的收率将明显增高<sup>[300]</sup>. 经研究证明, 主要是由于催化剂在碱性溶液中生成了铁的原子簇阴离子配合物:



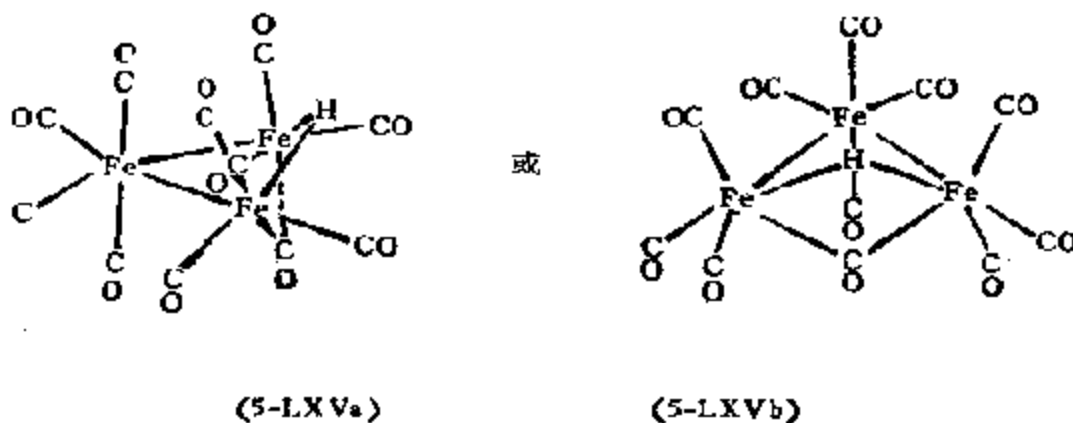
这类化合物可由羰基铁与胺及水直接合成:



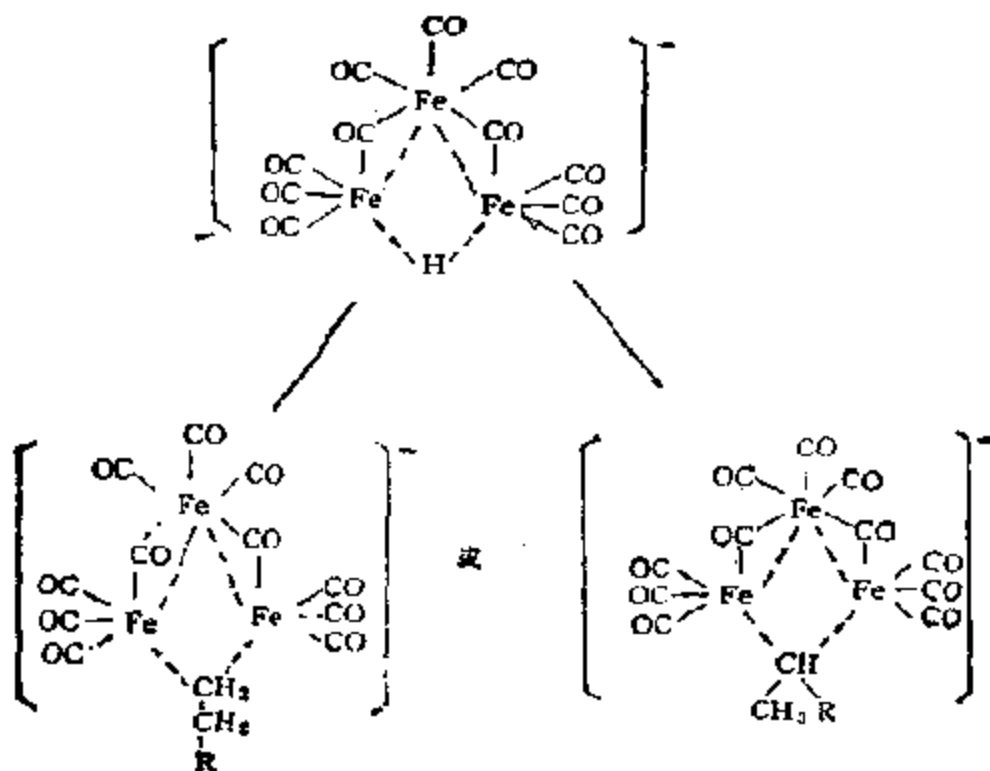
这个反应表明, 部份配体  $\text{CO}$  在金属催化下被水转化成了  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2$ . 利用这种化合物直接作为催化剂也可以得到相同的结果:



经 X 射线衍射结构分析, 这种中间化合物的结构为<sup>[301]</sup>:



由这种含有 Fe—Fe—键的立体构型相对大的羰基簇合物和烯烃反应时,将特别有利于生成正构产物:



#### 4. 负载型金属原子簇的催化作用<sup>[30]</sup>

在第一章中已经指出,负载在适当载体上的金属是一种重要的工业催化剂,对C—C和C—H键的断裂十分活性;最典型的有用于石油馏分重整的负载在氧化铝上的金属铂(含铼或不含铼)。这类催化剂是由金属原子组成的聚集体,成结构、大小不等的晶粒稳定地分散在载体之上(参见图5-53d)。单核金属配合物负载在适当载体上亦可作为另一类负载型金属催化剂,并具有不同于上述传统型负载金属催化剂的优点,如易于从反应产物中分离和减少反应器的腐蚀,但由于催化剂的稳定性欠佳,迄今尚未获得实际应用。由图5-53可见,这两类负载型金属体系受其聚集度的限制,而介于它们之间的负载型金属原子簇催化剂,无论载体是一般的,还是分子筛,显然,均为一类新型催化剂。

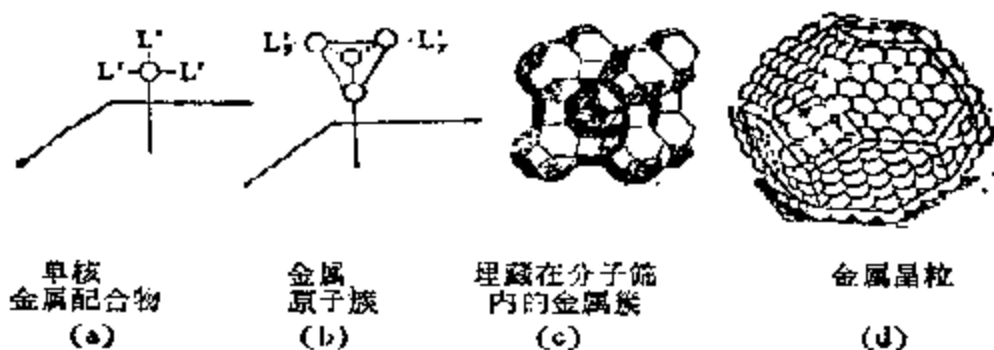
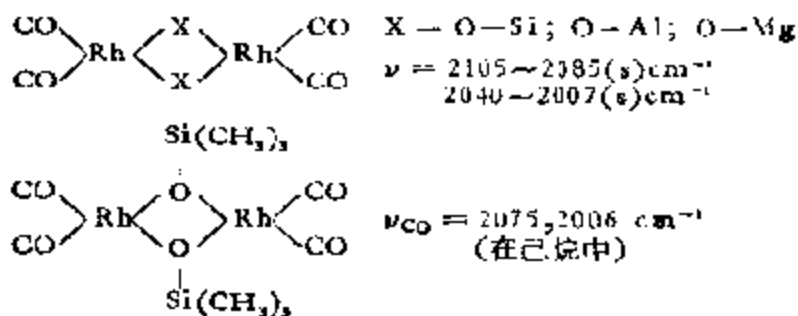


图 5-53 负载型金属催化剂的不同体系

表 5-43 列出了一些具有烯烃加氢、异构功能的由 Ir, Ru 以及 Ru-Pt 等原子簇负载在聚合物 (ⓐ-聚苯乙烯-二乙烯苯) 及无机物 (SiL-硅胶) 载体上的催化剂。由红外光谱研究得知, 这些催化剂可在温度高达 100°C 的条件下使用, 在金属簇和无机物载体表面之间有强烈的相互作用, 例如<sup>[306]</sup>:



同时, 根据下列结果, 认为催化部位是由原子簇骨架本身提供的。

- (a) 具有催化功能的催化剂的红外光谱除提供配位饱和的羰基原子簇的信息之外, 未发现别的任何金属物种;
- (b) 催化剂在流动体系中经千万次反应未见变化;
- (c) 系统改变原子簇的配体环境可导致催化活性的系统变化;
- (d) 催化剂结构和催化活性的重现性很好。

尽管如此, 对如何由原子簇形成配位不饱和部位以与反应物结合还不十分清楚; 当然, 金属-金属键可以可逆地断接, 也不能排除诸如, 金属-磷键的可逆离解, 但金属-CO 解离看来很不可能,

因为体系经长时间使用未见有 CO 丢失。

表 5-43 单一结构的负载型金属原子簇及它们的催化活性<sup>[303-307]</sup>

负载型金属原子簇	催化活性
$[\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}(\text{Ph}_2\text{P}-\text{O})]$	烯烃加氢
$[\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}(\text{Ph}_2\text{P}-\text{P}^-\text{O})_2]$	烯烃加氢
$[\text{Ir}_4(\text{CO})_8(\text{PPh}_3)_2(\text{Ph}_2\text{P}^-\text{O})_y]$ $y = 1, 2$	烯烃加氢
$[\text{H}_2\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}(\text{Ph}_2\text{P}-\text{O})]$	烯烃加氢
$[\text{H}_2\text{Ru}_4(\text{CO})_8(\text{Ph}_2\text{P}-\text{O})_2]$	烯烃加氢
$[\text{H}_2\text{Ru}_4(\text{CO})_8(\text{Ph}_2\text{P}-\text{O})_4]$	烯烃加氢
$[\text{Fe}_2\text{Pt}(\text{CO})_8(\text{Ph}_2\text{P}-\text{O})_2]$	烯烃加氢
$[\text{RuPt}_2(\text{CO})_8(\text{Ph}_2\text{P}-\text{O})_2]$	烯烃加氢
$[\text{HAuOS}_2(\text{CO})_{10}(\text{Ph}_2\text{P}-\text{SIL})]$	烯烃异构
$[\text{H}_2\text{OS}_2(\text{CO})_8(\text{Ph}_2\text{P}-\text{SIL})]$	烯烃异构
$[\text{H}_2\text{OS}_2(\text{CO})_8\text{Ph}_2\text{P}-\text{O}]$	烯烃异构

以分子筛为载体的金属原子簇催化剂更具有独特的性质。例如，在 Na-Y 沸石中引入羧基铑簇合物作为液相氢甲酰化催化剂可以明显改善铑催化剂的活性，选择性和防止催化剂的流失。由沸石和  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}$  为原料，在 130℃, 80 大气压下用  $\text{CO} + \text{H}_2(1:1)$  处理制得的负载型羧基铑簇合物催化剂  $\text{Rh}_4(\text{CO})_{11}$  和  $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$  的活性和选择性都很高，而且，经过多次循环使用后仍然保持很好的活性，催化剂金属损失很少，显示出有较好的优越性。认为 NaY 型沸石是八面沸石型，结构上存在着小笼（直径小于 6 Å）和大笼（直径约 13 Å），并有直径为 8—9 Å 的孔道相通，铑簇合物处在大笼之中，由于孔道的直径较小，阻碍了铑向反应混合液中的扩散作用，从而使金属铑不致流失可以重复循环使用<sup>[307]</sup>。

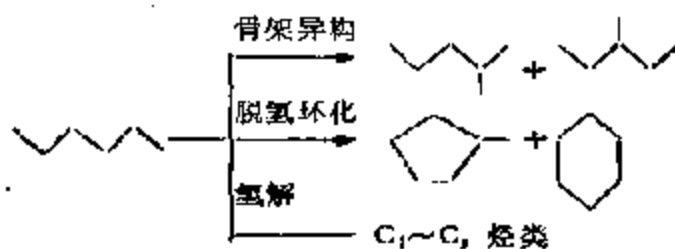
在催化领域内，金属簇配合物最有应用前景的一种用途是作为负载型金属催化剂的前身<sup>[308, 309]</sup>。金属簇配合物的骨架是由金属原子按一定结构排列而成，不言而喻，如果把它稀释负载于合适的载体上，经热分解处理制成负载型催化剂，那么，这样的催化剂，不



仅表面上金属原子集团十分细致，每个原子集团中所含原子数远小于用一般方法制成的晶粒中的原子数（粒度 $\sim 10 \text{ \AA}$ ，内含原子数 $\sim 100$ ），而且几何构型一定，分散十分均匀。近几年来，这种制备负载型金属催化剂的方法已引起普遍注意。例如，由 Pt-羰基簇阴配离子  $[\text{Pt}_3(\mu_2\text{CO})_2(\text{CO})_3]_2(\text{NR}_4)_2$  制成的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$  等负载型 Pt-重整催化剂，在正己烷脱氢环化反应中，随着 Pt 簇配合物中铂原子数的减少，脱氢环化反应的选择性明显增大，而骨架异构反应和氢解反应则被大大抑制（参见表 5-44）：

表 5-44 铂簇羰基配合物负载在  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  上的催化剂在正己烷脱氢环化中的选择性

催化剂	铂含量重量%	反应温度 $^{\circ}\text{C}$	$\text{C}_6$ 反应产物(%)			
			1 甲基戊烷	3 甲基戊烷	甲基环戊烷	环己烷+苯
$[\text{Pt}_3(\text{CO})_{10}][\text{NEt}_4]_2$ 在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上	0.69	295 300	17.2 15.6	8.2 6.4	61.7 65.7	12.9 12.3
$[\text{Pt}_{12}(\text{CO})_{36}][\text{NEt}_4]_2$ 在多孔玻璃上	0.15	320	21.4	12.5	58.5	7.6
$[\text{Pt}_{11}(\text{CO})_{24}][\text{NEt}_4]_2$ 在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上	0.54	275	15.2	6.8	64.1	13.9
$[\text{Pt}_6(\text{CO})_{18}][\text{NEt}_4]_2$ 在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上	0.26	320	9.6	6.4	72.8	11.2
$[\text{Pt}_4(\text{CO})_{12}][\text{NEt}_4]_2$ 在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上	0.50 0.18	320 320	11.4 5.4	5.2 3.7	74.4 83.6	9.0 7.3
$\text{Pt}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$ 在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上	0.25 0.45	320 320	5.2 3.7	2.6 1.7	89.0 92.6	5.2 2.0



这和用普通共沉淀法或浸渍法制得的铂重整催化剂完全不同，由金属簇配合物制成的负载型金属催化剂的金属晶粒极小，铂的平均晶粒不大于  $10 \text{ \AA}$ 。当然，制备方法不同，所用载体不同，催化剂

性能也还可以有明显的差别。

## 八、有机金属化合物的催化作用

有机金属化合物在工业生产中被用作催化剂的例子已经不少,诸如:和 CO 反应有关的金属羰基化合物,和烯烃聚合有关的 Ziegler 催化剂等等。从最近有机金属化学研究的活动范围看,它在有机合成中用作催化剂正日益受到重视,因此,可以预料,有机金属化合物催化剂有着十分广阔的应用前景。本节将对这类催化剂的作用特点,以及为这类催化剂所催化的一些重要反应作较扼要的介绍。

### 1. 有机金属催化剂的作用特征

在本章第一节(4)中,根据金属-碳键的性质,已将有机金属化合物分成了离子型的、共价键型的和非经典键型的三大类。通常,有机金属化合物均具有较大的催化活性,从分析已积累的大量资料得知,这类催化剂的催化性能主要取决于金属-碳键的本质。

#### (1) 金属-碳键的性质与催化作用的关系

金属-碳键的性质,概言之,可以通过由 R. S. Mulliken 提出的称之为 magic 公式<sup>[10]</sup>计算所得的各种结合能和各种金属的电负性来进行考察。

magic 公式可表示如下:

$$Q = \sum X_{ij} - \frac{1}{2} \sum X_{kl} - P + RE \quad (5-21)$$

式中,  $Q$ : 分子在  $K$  时离解成基态原子时的总能量;

$X_{ij} = A_i S_{ij} \bar{I}_{ij} (1 + S_{ij})$ ;  $A_i$  为常数,  $S_{ij}$  为原子  $i$  及  $j$  成键波函数的重叠积分,  $\bar{I}_{ij}$  为  $i$  及  $j$  离子化电位的平均值;  $X_{kl}$ : 非键电子对间的相互作用能;

$P$ : 原子的激发能;

$RE$ : 共振能。

magic 公式中最重要的是  $\sum X_i$  项。另外,由于一般说来,有机金属化合物中M—C键的极性较大,所以  $RE$  项(这里是离子共振能  $IRE$ )也相当重要。在芳烃金属化合物中, $RE$ 项中还应包含因  $\pi$ 键引起的共振能,这种共振能对过渡金属的化合物来说特别重要,因为低能  $d$ 轨道易于生成  $\pi$ 键。H. H. Jaffe 等人在没有考虑  $\pi$ 键能的情况下计算了各种金属与碳键合时的各种能量,如表 5-45 所示,显然,这些结果只能直接用于烷基化合物和芳族化合物中的  $\sigma$ 键<sup>[311]</sup>。

表 5-45 M—C 键的性质

元素 ( )内为族	电负性 $X_i$	杂化 轨道	离子化 电位(eV)	共价性 $X_{ii}/A$ (eV)	离子性 $IRE$ (eV)
Na(Ia)	0.9	$sp$	5.11	2.67	1.00
Mg(IIa)	1.2	$sp$	7.61	3.53	2.56
Al(IIIa)	1.5	$sp^2$	5.96	5.76	1.56
Si(IVa)	1.8	$sp^3$	8.10	4.14	0.72
P(Va)	2.1	$sp^3$	11.00	4.70	0.42
S(VIa)	2.5	$sp^3$	13.31	4.61	0.00
Cl(VIIa)	3.0	$sp^3$	12.96	4.85	0.36
K(Ia)	0.8	$s$	4.32	1.14	4.41
Ca(IIa)	1.0	$sd$	6.09	1.94	3.42
Sc(IIIb)	1.3	$sd^2$	6.70	2.80	1.32
Ti(IVb)	1.5(IV)	$sd^3$	6.81	2.84	0.90
V(Vb)	1.7(IV)	$sd^3$	6.76	2.75	1.69
Cr(VIb)	1.6(III)	$sd^3$	5.74	2.60	1.82
Mn(VIIb)	1.5(IV)	$sd^3$	7.41	2.56	1.56
Fe(VIII)	1.8(III)	$5d$	7.88	2.53	0.90
Co(VIII)	1.7	$5d$	8.50	2.51	0.72
Ni(VIII)	1.8	$5d$	7.61	2.40	0.72
Cu(IIb)	2.0(II)	$sp$	7.63	3.43	0.42
Zn(IIb)	1.5	$sp$	9.35	4.01	1.44
Ga(IIIa)	1.5	$sp^2$	5.97	3.62	1.10
Ge(IVa)	1.8	$sp^3$	8.07	4.05	1.21
As(Va)	2.0	$sp^3$	10.50	4.49	0.42
Se(VIa)	2.4	$sp^3$	9.70	4.23	0.01

有机金属化合物的化学活性和稳定性都和金属-碳键的性质有关。笼统地说，有机金属化合物的化学反应性和键的离子性有关，而其稳定性则和结合能(键能)有关。例如，离子性比较大的 Ia 族有机金属化合物，它们的反应性都相当大，这样，自然也就不稳定了。相反，共价性大的 IVA 族有机金属化合物，一般说来，都较比稳定，所以反应活性就较小。对过渡金属来说，单纯的烷基化合物，无论是离子性还是共价性都很小，但却很不稳定；所以，作为过渡金属的特征，只有那些具有  $\pi$  键的配合物，包括有机过渡金属化合物，才有多种多样的催化作用。

关于催化作用和键的相互关系，可以以聚合反应为例，分为三种情况加以说明，由表 5-46 可见，这种分类也是以金属-碳键的性质为依据的。

表 5-46 M—C 键的性质和催化作用的关系<sup>(11)</sup>

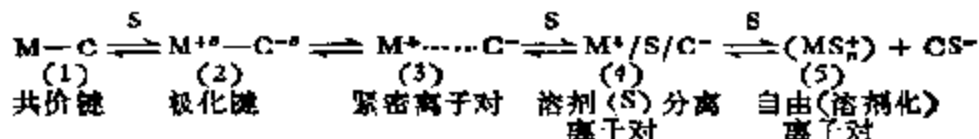
M—C 键性质	金 属	重要的聚合催化作用
离子键	Ia, IIa 族的 土族元素	阴离子聚合
共价键	IIb, IIIa—Va 族的主族元素	极性单体的阴离子聚合； 和助催化剂一起的阳离子聚合； 由 R·, RO·引发的自由基聚合
由 d 轨道生成的 键 ( $\pi$ 键)	过渡元素	和不饱和烃配位的阴离子聚合；由 R·引发的 自由基聚合

碳的负电性约等于 2.5，而表 4-45 中所列金属的负电性大多低于 2.4，故通常将形成  $M^{+\delta}-C^{-\delta}$  性质的键，尽管如此，对催化作用来说，除了一般的情况外，总是有例外的，所以对每一个具体反应都要作严格的分析。另外，具有催化作用的有机金属化合物一般都很容易和水以及氧反应，结果不仅能使催化剂的性质改变，而且还能使活性消失。所以，有机金属化合物无论在制备还是在使用过程中都要十分慎重。有些催化剂，例如，Ziegler 催化剂有时还必须就地制备，制成后立刻使用；有些贵金属化合物，只有在

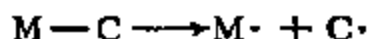
加入反应体系之后才能形成M—C键，即在反应中才能形成催化剂的活性中心。

### (2) 有机金属化合物参与反应的形式

有机金属催化剂在反应中和底物相互作用的形式依M—C键在反应体系中形成活性物种的性质而不同。有机金属化合物中M—C键可因反应条件离解成不同物种<sup>[311]</sup>：



也可以分解成自由基：



因此，由有机金属化合物催化的反应，催化剂一般有以下四种形式：

a) 由M—C裂解生成自由基。在以下两种情况下，有机金属化合物可裂解生成自由基，并可作为烯烃聚合的引发剂：

(i) 例如 Zn, B, Cd, Mg 等的烷基化合物极易被空气氧化最终生成烷氧基金属化合物，



这时，如有单体，例如苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯等存在，即能同时引发后者的自由基聚合和共聚合<sup>[312]</sup>。

(ii) M—R 经热分解直接生成不稳定的自由基，这样的自由基具有使烯烃，例如苯乙烯聚合的能力<sup>[313]</sup>。

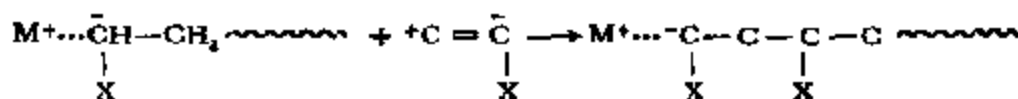
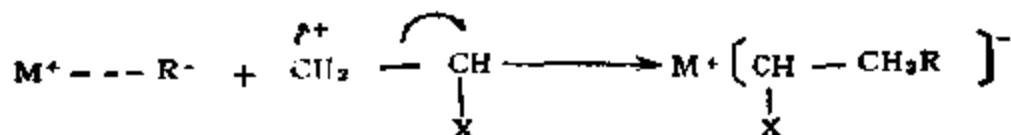
b) 由M—C离解生成离子。由M—C离解生成的不同物种，无论是阳离子还是阴离子，都具有独特的化学活性，譬如，在聚合

反应中,它们和自由基一样,同样可以引发聚合反应,因单体结构的不同,为阳离子引发的称为阳离子聚合,而为阴离子引发的则称为阴离子聚合,各有其特点。

(i) 阴离子聚合<sup>[216]</sup>。单体一般为  $\text{CH}_2=\text{CH}$ , 含一个吸电子

基团 (X), 如  $\text{CN}^-$ ,  $-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ // \\ \text{OCH}_3 \end{array}$  等, 链的增长中心为阴离子, 称

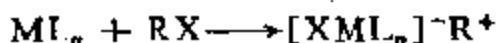
为阴碳离子 (Carbanion)。催化剂均为亲核试剂, 一些易于离解的有机金属化合物如  $\text{LiR}$ ,  $\text{NaR}$  等可和上述单体反应起引发和链增长的作用:



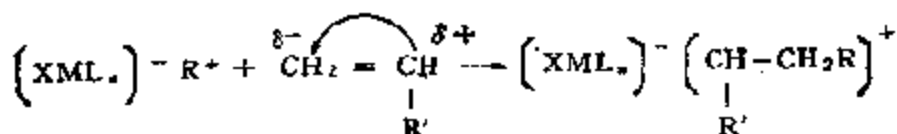
(ii) 阳离子聚合<sup>[217]</sup>。单体一般为  $\text{CH}_2=\text{CH}$

含有一个给电子基团, 如  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{C}_2\text{H}_5$  等, 链的增长中心为阳离子, 在烯烃聚合中为碳中心离子, 称为碳鎓离子 (Carbonium) 或阳碳离子 ( $\text{R}_3\text{C}^+$ ), 在环氧化物、硫化物、酰亚胺等聚合中则分别称为氧鎓离子 (Oxonium,  $\text{R}_3\text{O}^+$ )、硫鎓离子 (Sulphonium,  $\text{R}_3\text{S}^+$ ) 和 Immonium 离子 ( $\text{R}_3\text{N}^+=\text{CR}_2$ ), 在醛类聚合中称为 Carboxonium 离子 ( $\text{RO}^+=\text{CR}_2$ ), 这些均为杂原子中心。

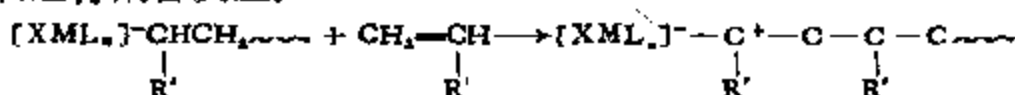
引发剂由一种 Lewis 酸催化剂 ( $\text{ML}_n$ ) 如  $\text{BF}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$  和一种共催化剂 ( $\text{RX}$ ) 如  $\text{RX}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  所组成, 它们在平衡前反应生成活性引发剂——一种亲电子试剂的催化剂:



后者再和单体反应,生成增长链:

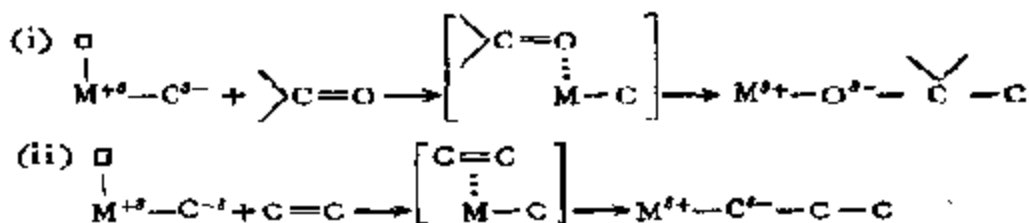


然后进行聚合反应:



阳离子聚合反应虽然发现较早,但长期以来发展并不快,主要原因是只能得到低分子量的产物。

c) 配位和在M—C键之间插入<sup>[319]</sup>。反应时,底物先在中心金属上进行弱配位并被活化,而后插入附近的金属-碳键之间进行反应。这里,如果底物的反应部位含有电负性比碳更高的别种原子,如O,N,S等,那么,就很容易在金属和别种元素之间成键:



许多聚合反应就是按这一机理进行的。这里“□”表示金属上配位不饱和部位。由以上反应可见这一机理本质上也是离子型的,不同的只是抗衡离子可以和单体配位而已。

要进行上述配位,反应体系必须具备以下条件:

(i) 溶剂本身对金属不应有强配位作用,一般应该采用非极性溶剂,或配位能力弱的溶剂;

(ii) 底物配位的部位一般应为易于被底物置换的、起保护作用的配体(在某些场合下为溶剂)所占有。

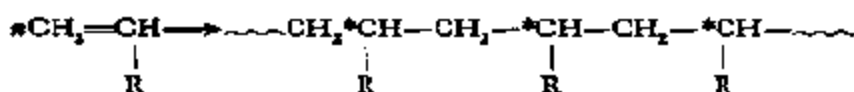
当然,如果底物的配位作用很强,配位后相当稳定,另外,如果M—C键也很稳定,配位的底物无法与之反应,这样反应也就难于

进行、催化剂也就不成其为催化剂了。

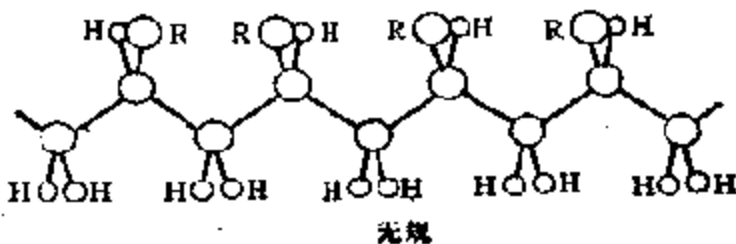
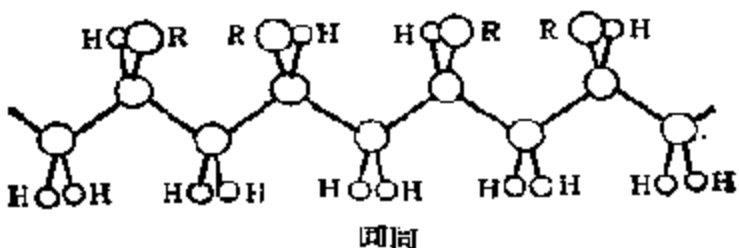
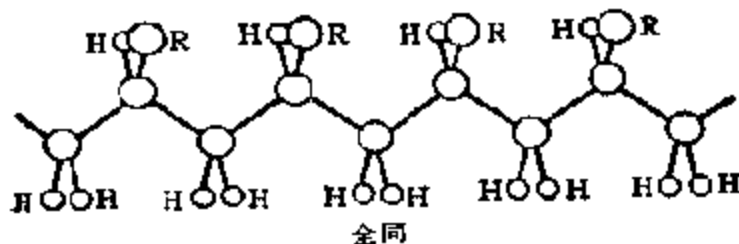
在有些情况中，催化剂金属与底物配位的这种作用可以明显改变反应的速度，和影响聚合过程的方向并从而改变产物的化学和立体结构。一般地说，由配位聚合所得高聚物在结构上有以下两个特点：

(i) 产物是没有支链的线型结构的高分子；

(ii) 分子结构的立体构型可以控制，从而可以制得分子结构规整的高分子。例如，由  $\alpha$ -烯烃聚合制得的大分子链，每个链节上都有一个不对称的碳原子 (\*C)：

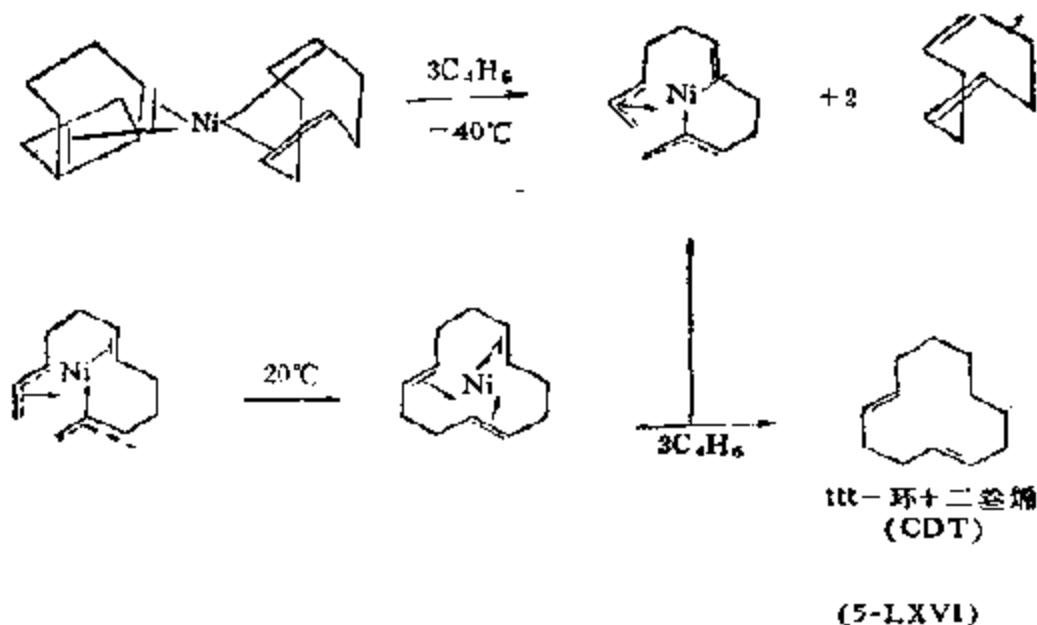


R 在空间的位置不同，便可形成多种空间异构体。若使主链碳原子按锯齿形排列在同一平面上，那么，R 便可按次序排在平面的上下，出现如下的三种不同的空间构型：





d) 模板作用<sup>[319]</sup>。和一般配合物一样，有些有机金属化合物中的金属，也同时具有 2 个或几个配位部位，可以和多个底物分子配位和使之活化并反应，起模板作用。例如，由 Ni(O) 的双环辛二烯配合物，可从丁二烯制成多种环状化合物：



### (3) 选择性

由有机金属化合物组成的配位催化体系属于“分子催化”，大都用于均相。在这种均相催化体系中，催化剂分子和底物分子相互反应时能较好地保持立体效果，所以，和多相固体催化剂体系相比，选择性是相当好的，活性一般说来也比较大，而且，通常都能在 80℃ 以下较低的温度下进行反应，这样，对副反应和热的抑制作用也较为有利。

尽管多相的有机金属催化剂体系外观上和固体一样由较大的分子所组成，但实际发生基元反应的活性部位依然只有 1—2 个金属原子。所以，在像  $\alpha$ -烯烃定向聚合那样具有显著特征的反应中，活性以及立体选择性等还都和均相的相同。

催化中的选择性问题是相当复杂的，有机金属催化剂体系也不例外，即使在较简单的丙烯聚合的情况中，也还可以有齐聚和高聚，而在齐聚时得到怎样的齐聚体？高聚时立体选择性又怎样等

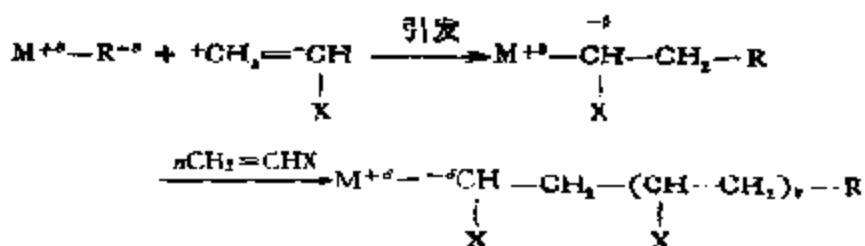
与选择性有关的问题都还没有解决,含有二个以上反应基团的底物,例如共轭双烯、 $\alpha,\beta$  不饱和的羰基化合物聚合时的选择性问题,不用说,那就更复杂了。

#### (4) 活性中心

活性中心问题是催化作用中最为本质的问题,影响活性中心形成和作用的因素很多,诸如,底物的浓度,体系中存在的物质等都对上述问题有明显作用;这已由大量动力学研究以及由各种分析手段和物理化学测定所得信息获得证明。显然,为了了解催化作用的机理,最直接的方法是把中间化合物分离出来,或者在原位条件下进行动力学研究。一般说来,中间化合物是很不稳定的,分离比较困难。另外,有时在相同的催化反应中,由多组份和单组份催化体系可以分离出同样的单一的活性配合物,说明催化反应的活性种在结构上相当类似。例如,由单一的  $[\text{Co}(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)_2]$  和多组分的  $\text{CoCl}_2 \cdot \text{Py}_2 + \text{AlEt}_2\text{Cl}$  都能得到顺式1,4-型聚丁二烯<sup>[370]</sup>。除此之外,当催化剂失去活性时,往往还可以得到一些模型配合物,如稳定的氯化物、烷基和烯丙基化合物等等,通过对这些化合物结构和反应性的了解,无疑,即可增进对催化剂的作用,从而对活性中心的理解。

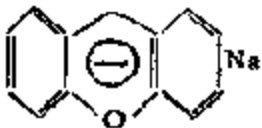

## 2. 离子型有机金属化合物的催化作用<sup>[313][321]</sup>

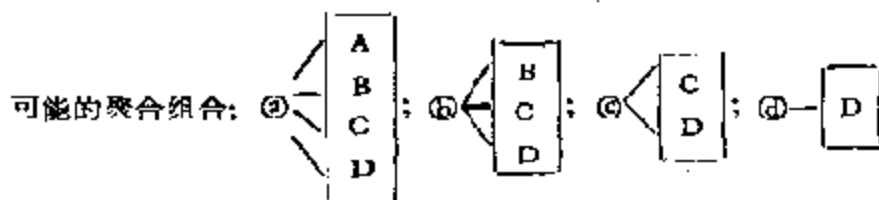
Ia 族和 IIa 族有机金属化合物,由于键的性质,极易形成阴碳离子,可以作为苯乙烯、丙烯酸甲酯等乙烯基单体以及其他多种不饱和化合物、环状化合物的阴离子聚合催化剂:



这类有机金属化合物在这类聚合反应中的催化可总结成表 5-47。由表可见,就金属而言,电负性愈小,活性愈大,这可由表中格氏试

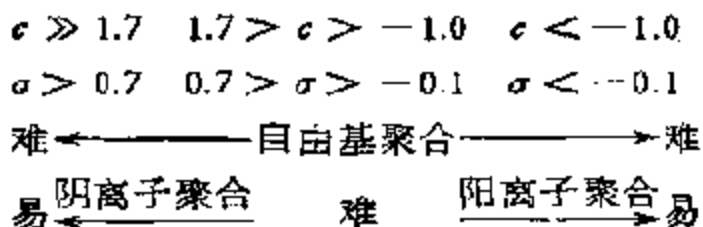
表 5-47 离子型有机金属化合物在阴离子聚合反应中的特性

催化劑	催化劑共軛酸的 pK <sub>a</sub> 值	单体					
		名称	分子式	Q	e	σ <sub>对位</sub>	
SrR <sub>2</sub> , CaR <sub>2</sub> 碱金属	>50	②	α-甲基 苯乙烯	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$	—	—	—
RLi, RN <sub>a</sub>			苯乙烯	$\text{CH}_2=\text{CHC}_6\text{H}_5$	1	0	-0.01
H <sub>2</sub> NNa			丁二烯	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	1.28	0	—
 Na	29	③	丙烯酸 甲酯	$\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_3$	1.33	1.41	0.385
			甲基丙 烯酸 甲酯	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$	1.92	1.20	—
CH≡CNa	26	⑤	丙烯腈	$\text{CH}_2=\text{CHCN}$	2.70	1.91	0.650
 Na	21		甲基乙 烯基 酮	$\text{CH}_2=\text{CHCOCH}_3$	3.43	1.51	0.502
R-Mg-Cl t-Bu-OLi			硝酸 乙烯	$\text{CH}_2=\text{CHNO}_2$	—	—	0.778
R-ONa, R-OLi	18	⑥	次二甲 基丙 酸 二乙 酯	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$	—	—	—
NaOH	14						
吡啶, NR <sub>3</sub>	6.3	④	α-腈基 丙 烯 酸 乙 酯	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CN})\text{COOC}_2\text{H}_5$	—	—	—
NaHCO <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O				亚乙 烯 基 二腈	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CN})_2$	100	—



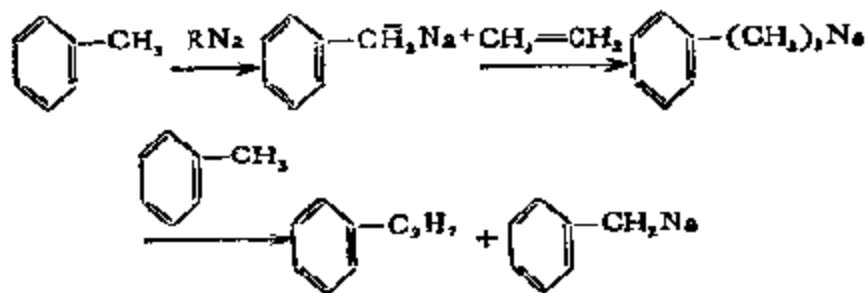
剂仅对甲基丙烯酸具有聚合活性 (⑤ - ③), 而对苯乙烯以及丁二烯几乎无活性看出; 对有机基团来说, 那些由于共振而愈加稳定

的基团，聚合活性就会下降，一般地说，这类有机金属化合物作为碱时(亲核试剂)的强度，在金属一定时，可通过母体有机基团的  $pK_a$  值表示出来，如表中第二列所示；对有代表性的单体来说，它们的聚合活性，大致能满足所列序列的要求(由① → ③增大)，由表可见，乙烯基化合物的阴离子聚合活性，随单体中基团 X 吸电子的能力增加而增加；作为单体反应性大小的指标  $e$ ， $Q$  以及对位取代基的  $\sigma$  值在不同聚合机理中有如下关系：

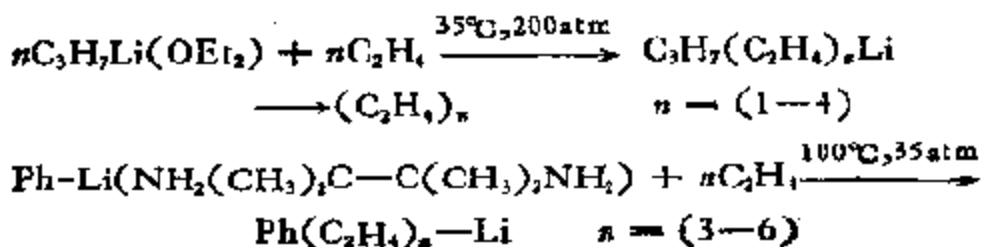


一般地说，就阴离子聚合的反应性而言， $e$  值不同的单体之间(例如，甲基丙烯酸甲酯和苯乙烯)是较困难共聚的， $e$  值较大的单体的末端不能和  $e$  值小的单体进行加成，利用这一点可以区分催化剂的离子性还是自由基性。表上所列反应性变化的走向完全和要求的一致。

乙烯在碱金属有机物作用下可以和烷基芳烃进行加成反应：



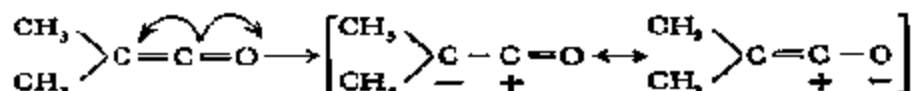
但是，用 Li 的螯合物为催化剂时则能得到乙烯的齐聚物、烷基苯或者乙烯蜡 (Ethylene Wax)



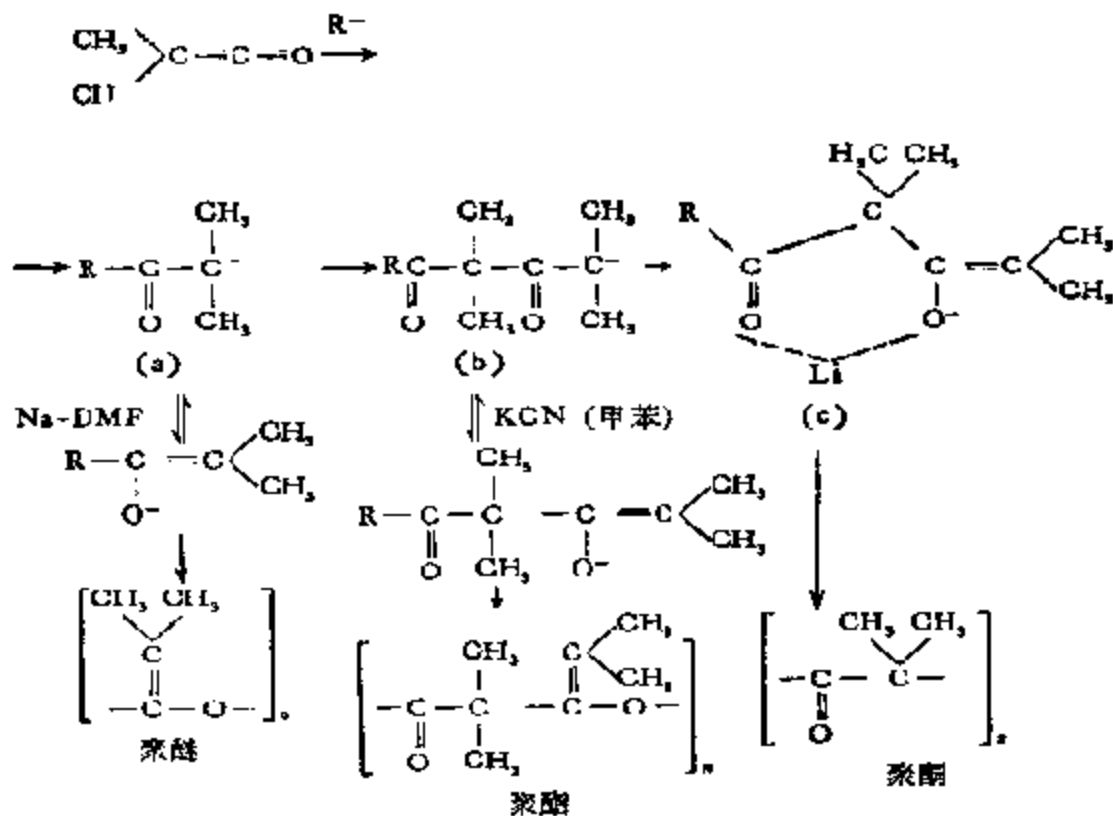
含两个双键的化合物，例如烯酮 ( $\text{>C=C=O}$ )、异氰酸 ( $\text{R-N=C=O}$ )、碳化二亚胺 ( $\text{C} \begin{matrix} \text{NH} \\ \text{<} \\ \text{NH} \end{matrix}$ ) 等也都能进行阴离子聚合，例如：



二甲基烯酮聚合时，由于容易生成自由离子的体系：

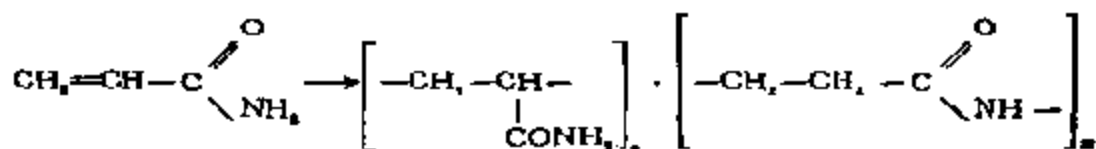


既可以通过两可阴离子 (a) 最后生成醚或酯型产物，也可由离子对机理 (b) 在 KCN-甲苯体系中生成聚酯，或在 BuLi-甲苯体系中生成聚酮 (c)，在后一种情况中，证明反应是通过离子对的整合实现的：

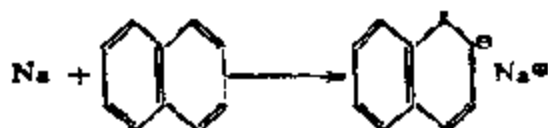


这种由于催化体系不同，同一种单体可以制得不同产物的例

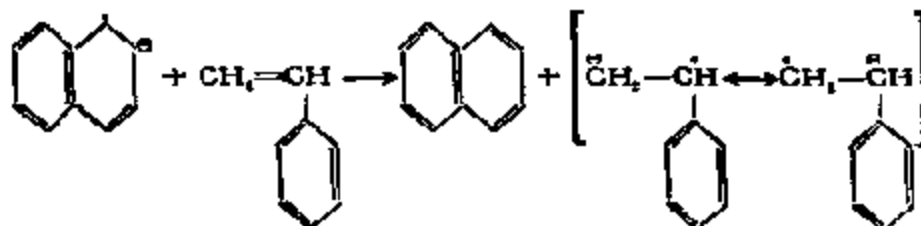
子还不少，例如，丙烯酰胺含有活泼的 H，如以 *t*-BuOK 为催化剂，得到的产物是由氢转移聚合而获得的，当使用离子性小的  $(RO)_2Mg$ ， $(RO)_3Al$  以及  $C_2H_5ZnI$  等为催化剂时，则产物中乙烯基型的含量将有所增大。



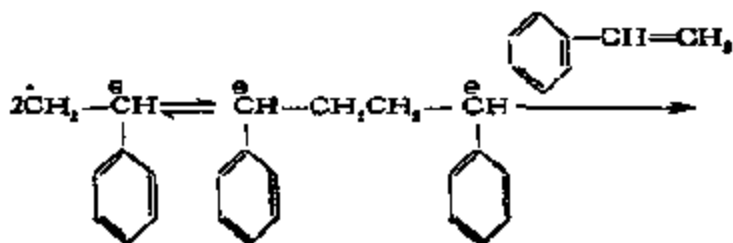
一种由阴离子自由基引发的阴离子聚合反应特别有意义。由这种聚合方法制得的产物称为活性高分子 (living polymer)。在四氢呋喃那样的极性非质子传递溶剂中，钠和萘反应可以生成一种称之为萘钠的阴离子自由基：

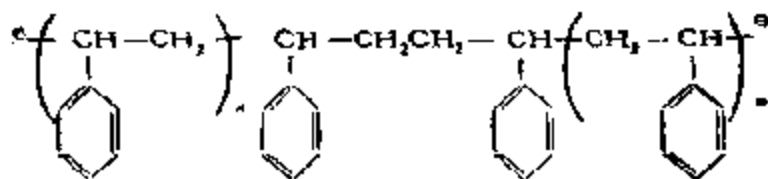


当在这一溶液中加入苯乙烯时，这种绿色的萘钠复合物立刻转化成红色的苯乙烯阴碳离子：



实验证明，每产生一个链需要有两个钠原子，同时，只要有苯乙烯，聚合总是连续不断，所以，链显然不是通过自由基机理增长的，因为这样的链很容易缔合并使聚合停止；但是，这种所谓的活性高分子可以通过添加水或弱酸使其终止，据此，认为聚合机理是这样的：





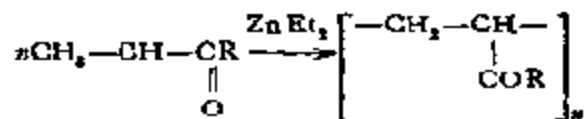
也就是说,单体完全用完之时,阴碳离子的二端依然具有活性。目前,除了苯乙烯之外,由  $\alpha$ -甲基苯乙烯、丁二烯、异戊二烯以及甲基丙烯酸甲酯都已制得了活性高分子。

由表 5-47 可见,对生产上最感兴趣的单体,如苯乙烯、丁二烯来说,需要使用像碱金属、碱金属的烷基化合物如  $\text{BuLi}$ , 那样的强碱,这些引发剂相对来说是相当昂贵的,同时,无论是上述单体还是引发剂,以及链增长中心,对一般杂质,例如氧和空气的破坏作用都相当敏感,主要由于这些原因,阴离子聚合并未获得应有的重视和广泛的应用。

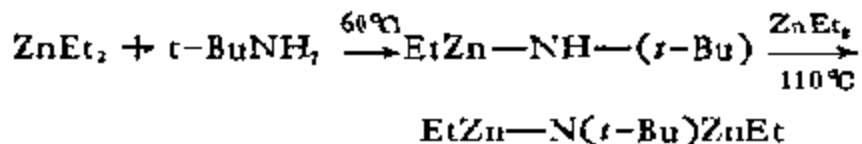
### 3. 共价键型有机金属化合物的催化作用<sup>[313]</sup>

主族元素有机化合物的  $\text{M}-\text{C}$  键的性质从 IIb 元素开始,离子性逐渐减少,经 IIIa 至 IVA, VA, 共价性逐渐增加。这类化合物直接用作催化剂的例子不多,下面以  $\text{Zn(IIb)}$ ,  $\text{Al(IIIa)}$ ,  $\text{Sn}$ ,  $\text{Pb(IVA)}$ ,  $\text{P(VA)}$  为例,分别加以说明。

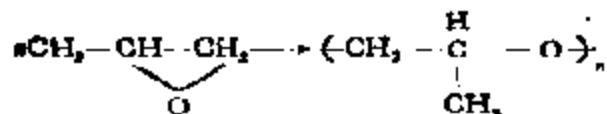
(1) 锌的有机化合物。锌的有机化合物较之 IA, IIa 族金属的具有更大的共价性,离子性较弱,只有对极性较强的单体,例如乙烯基烷基酮,才能催化阴离子聚合作用:



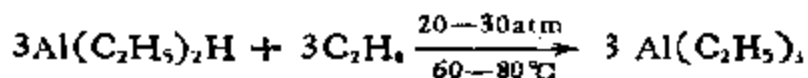
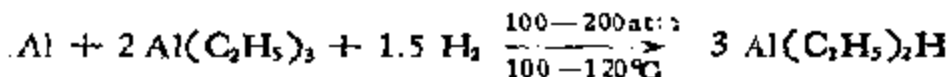
$\text{ZnEt}_2$  和醇、酮以及胺反应可以生成具有  $\text{Zn}-\text{O}-\text{C}$ ,  $\text{Zn}-\text{N}-\text{C}$  键的化合物,例如:



反应产物可作为环氧丙烷的定向聚合引发剂,并已作过详细研究。

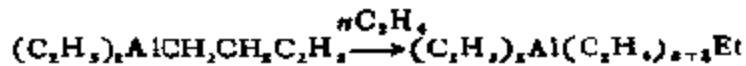
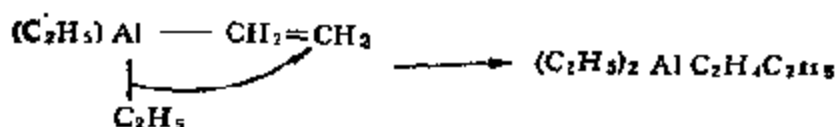


(2) 有机铝化合物。这也是较 IA 和 IIA 共价性大的有机化合物,其中特别是  $\text{AlEt}_3$  用途甚广,活性出色;同时,已有工业生产方法,是最重要的有机金属催化剂原料。目前最一般的制法为:

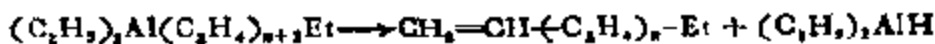


K. Ziegler 最早用  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  为催化剂,将乙烯在  $100 \sim 120^\circ\text{C}$ , 几十大气压力下聚合得到了高分子产物,开拓了 Ziegler 催化剂这一广阔领域,但是单独使用烷基铝为催化剂时只能得到低分子量的产物,得不到高聚物。如前所述,这是由于发生  $\beta$ -H 消除反应的关系:

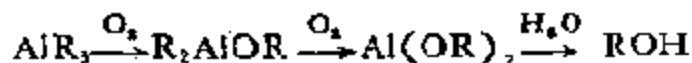
生长:



$\beta$ -氢消除:



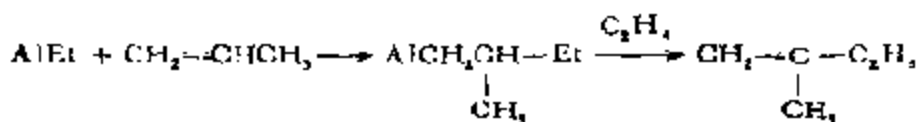
这里,如将制得的高级  $\text{AlR}_3$  经缓和氧化和加水分解,还可制得高级醇类:



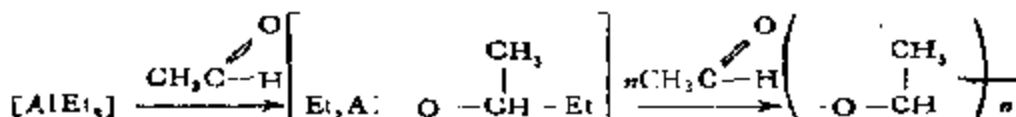
烷基铝还可作为乙烯和丙烯的加成催化剂,由此制得的甲基



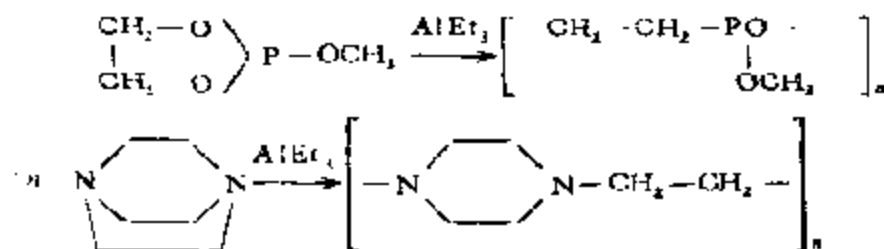
戊烯是制取异戊二烯的原料：



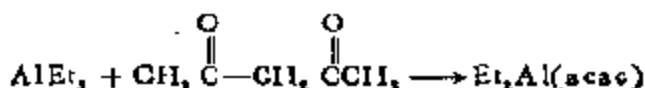
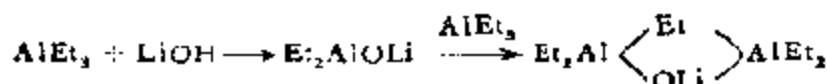
在聚合反应中，由于 Al 对 O 的亲合性较强，故 AlEt<sub>3</sub> 和羰基化合物(极性单体)反应而进行聚合是很容易的，例如对乙烯基羰基酮，由于羰基和 C=C 键成共轭的，故极易打开进行阴离子聚合。乙醛和 AlEt<sub>3</sub> 反应可生成 AlEt(σ-仲丁基)，后者对乙醛可给出立体规整的聚合物：



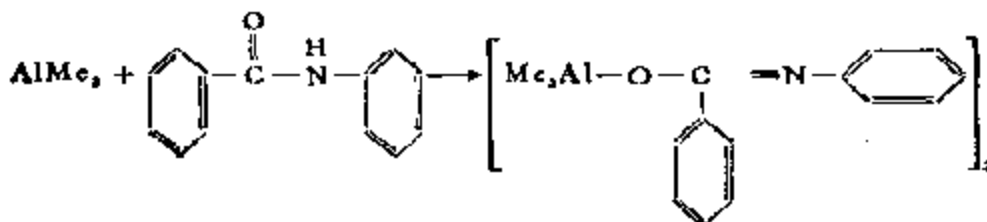
除此之外，它对乙撑甲基磷酸、三乙撑二胺等还具有开环聚合的活性：

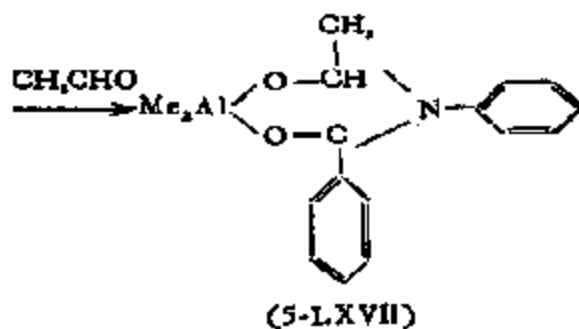


AlR<sub>3</sub> 还能和具有活性氢的化合物反应生成配合物：

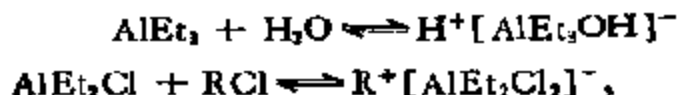


前者为乙醛定向聚合的催化剂，而后者则为环氧丙烷定向聚合的催化剂。最近在前一个反应中已分离出 AlR<sub>3</sub> 和单体配位的配合物结晶，例如：



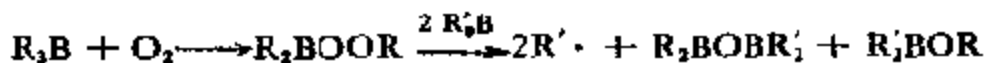


$\text{AlR}_3$  以及  $\text{AlR}_2\text{Cl}$  等具有中等程度的接受电子的性质(Lewis酸), 当  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  加  $\text{CH}_3\text{COCl}$  以及  $\text{RCl}$  与之组合时, 即可组成阳离子催化剂:



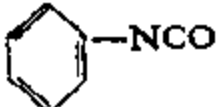
用于乙醛、THF 以及异丁烯等的聚合。

$\text{AlR}_3$  及其同族类似物  $\text{BR}_3$  和  $\text{CdR}_2$  等和  $\text{O}_2$  反应后能形成自由基, 可作为自由基聚合催化剂:

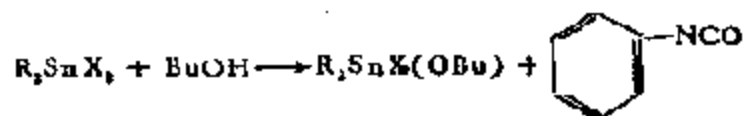


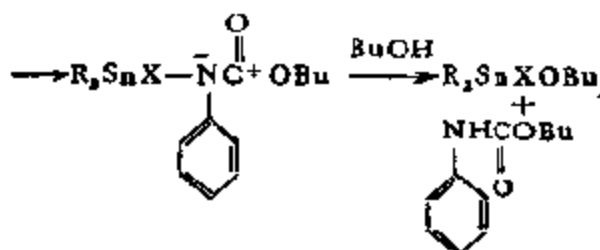
(3) IVA 族有机金属化合物。IVA 族元素可以给出共价键相当强的有机金属化合物 ( $sp^3$ ),  $\text{M}-\text{C}$  键较比稳定, 可用于不同用途, 是使用量最大的一类有机金属化合物, 锡和铅为其代表。

a) 有机锡化合物、二烷基锡的衍生物 ( $\text{R}_2\text{SnX}_2$ ,  $\text{X}=\text{Cl}$ ,  $\text{R}'\text{COO}$ ) 作为异氰酸物 ( $\text{RNCO}$ ) 的加成反应的催化剂相当活

性, 可供实际应用。例如, 用作  和  $n\text{-BuOH}$  加成反

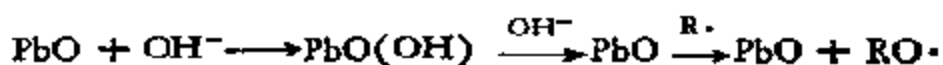
应的催化剂时, 可以看出有明显的活性: 如以无催化剂时的相对活性为 1, 那么,  $\text{NEt}_3 \sim 8$ ;  $\text{Bu}_2\text{Sn}$  (月桂酸) $_2 \sim 5600$ ;  $\text{Me}_2\text{SnCl}_2 \sim 7800$ 。反应可能按如下的插入机理进行:





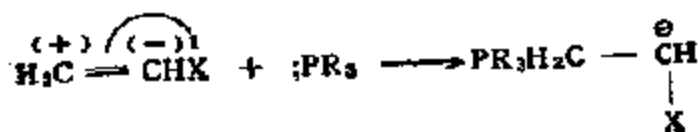
另外,二烷基锡的衍生物还是聚氯乙烯的稳定剂,需用量很大。作为聚合催化剂,对内酯等强极性单体也是很有效的。

b) 有机铅化合物。众所周知,  $PbEt_4$  (TEL),  $PbMe_4$  以及  $PbMe_2Et_2$  等都是抗震剂,广泛用于汽油的减震中。有人利用闪光分解装置研究抗震反应时,观察到了  $PbO$  的特征线,可见,TEL 在燃烧时和氧化物中间体反应生成  $PbO$ , 后者通过减少醛类和过氧化物的生长和分支,从而达到防震的目的:



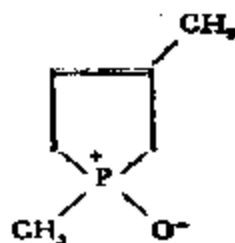
因为有机铅化合物毒性较大,所以,现在正研究用  $Fe(CO)_5$ ,  $MeCpMn(CO)_2$  等羰基化合物取代,但不利之点甚多,经济上也不合算。

(4) VA 族有机金属化合物。此族  $MR_3$  型有机金属化合物几乎为共价键所支配,由于  $PR_3$ ,  $AsR_3$  中的 P, AS 上均有孤对电子,故又具有供电子性,对接受电子能力较强的乙烯基单体(例如  $CH_2=CHCN$ ) 可以引发阴离子聚合:

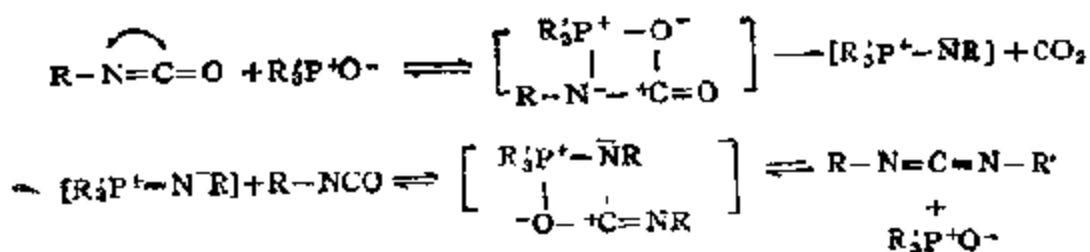


$SbR_3$ ,  $BiR_3$  的金属性质有所增加,当 R 和 Sb, Bi 的键断裂后,预计  $R \cdot$  可以引发乙烯基单体的聚合。

环状不饱和的磷氧化物:

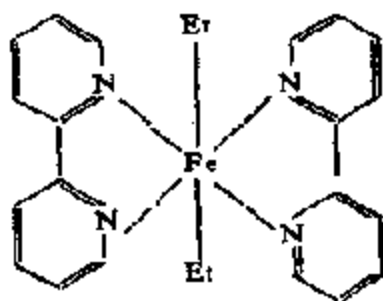


乃是由异氰酸物合成碳化二亚胺 (C(NH)<sub>2</sub>) 的有效催化剂。这可能是通过氧化物的 O (阴性) 向异氰酸物的碳 (阳性) 进攻生成膦亚胺进行的:



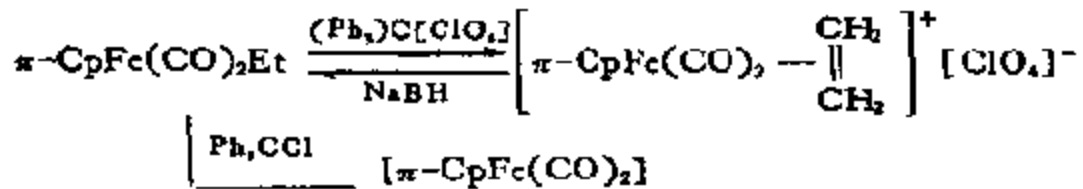
#### 4. 过渡金属烷基化合物的催化作用<sup>[522]</sup>

(1) 过渡金属-碳键的性质。由表 5-45 可见, 过渡金属-碳键无论是共价性还是离子性都是不大的, 所以一般地说很不稳定, 只有在有适当配体的情况下, 例如, 配体同时具有供电子和受电子性的  $\pi$  轨道时才能使之稳定。例如:  $(\pi\text{-Cp})_2\text{TiR}_2$ ;  $\text{PdR}_2(\text{pph}_3)_2$ ;  $\text{RMn}(\text{CO})_5$ ;  $(\text{C}_5\text{H}_7)_2\text{Fe}(\text{CO})_2$ , 等。由前期过渡元素, 例如 Ti, 已制得的有机金属化合物有  $\text{CH}_3\text{TiCl}_3$ , 由于是低价金属, Ti-C 键的离子性较强 (电负性: C = 2.5, Ti(IV) = 1.6; Ti(II) = 1.1), 因之较为稳定。虽然稳定的烷基过渡金属配合物可作为模型化合物, 但它们的催化活性一般说是不高的, 最近制得了一些具有催化活性的烷基配合物, 例如,  $\text{FeEt}_2(\text{Dipy})_2$ :

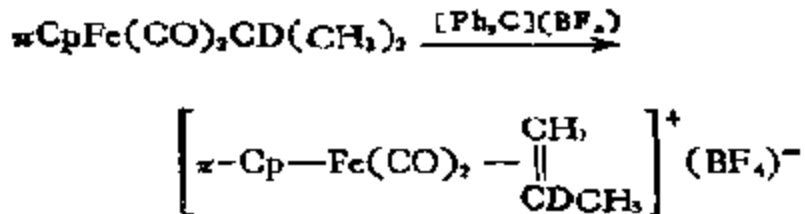


(5-LXVIII)

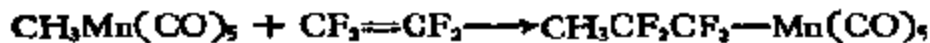
在稳定的烷基配合物中, 由于氢化物和质子的供、受作用, 可以和烯烃  $\pi$  配合物之间进行互变 ( $\pi\text{-}\sigma$  重排):



这里还可以看到,硬离子  $\text{ClO}_4^-$  和较软离子  $\text{Cl}^-$  的不同效果.另外,氧化的异丙基配合物,  $\text{H}^-$  能从  $\beta$ -碳上脱离:



对于烷基化合物可以进行氟化烯烃的插入反应,这已是众所周知的事实了:



以上介绍的一些反应并非催化的,但是以之作为异构、聚合等反应的模型反应,显然很有意义.

另外,有许多原来并非借烷基过渡金属催化剂催化的反应,但是在反应过程中,往往生成过渡金属-碳键,而且是反应的控制步骤,下面即将介绍的 Ziegler-Natta 型催化剂就是最重要和最明显的例子.除此之外,利用过渡金属-碳键的不稳定性来合成低原子价的配合物也是很常见的,例如:



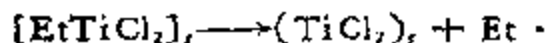
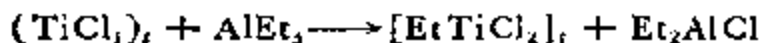
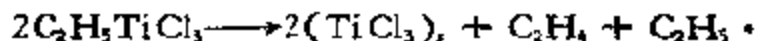
(2) Ziegler 催化剂、Ziegler-Natta 催化剂是典型的配位聚合催化剂,前已述及,配位聚合本质上属于阴离子聚合,所不同的只是在反应过程中,由催化剂、单体和增长的大分子链形成以催化剂原子为中心原子的配位化合物起着决定性的作用;这里,增长的大分子链和过渡金属之间形成  $\text{M}-\text{C}$  键显然是关键性步骤. Ziegler-Natta 催化剂是由过渡金属化合物(卤化物、醇化物、螯合物)和有机金属化合物组合而成,后者除 IA—IVA, IIb 族的烷基化合物、卤烷基化合物(以  $\text{AlEt}_3$  和  $\text{AlEt}_2\text{Cl}$  为最重要)外,还有

LiAlH<sub>4</sub> 等氢化物。这类催化剂是乙烯、苯乙烯、 $\alpha$ -烯烃、某些内烯烃、共轭双烯以及乙炔等的优异配位聚合催化剂,同时也是烯烃加氢、异构化、二聚等反应的有效催化剂。上述单体在与过渡金属配位时系通过双键的  $\pi$  电子和过渡金属相应的  $d$  轨道叠合,而和 IA—IVA, IIb 族元素配位则通过双键与空的  $sp$  杂化轨道成键。当单体中含有带有非键电子对的原子时,例如氧和氮,那么,配位时除了双键之外,还将包含这些电子对,所以,这些配位产物的稳定性,要比只含双键的单体的大得多。配位聚合在理论和实际上的重要意义就在于催化剂中供单体配位的金属的本质,能为配位单体提供独特的定位,从而能从同一单体制得立体结构不同的高分子产物,有时,这种立体上的规整性,再加上高分子链在化学上的规整性,甚至可以导致高分子的晶化。所以, K. Ziegler 的发明之所以引起全球性的注意,其原因不只是由于使用低压,简化了工艺,最重要的,还在于制得的高分子产物性能优良:结晶度、比重、熔点和力学生质都比由高压按自由基聚合制得的好;而这些差别主要就是由于高分子链上支链数少,链的线性较高的关系。

K. Ziegler 提出的第一个催化剂是由可溶于烃类中的高价过渡金属化合物(例如 TiCl<sub>4</sub>)和烷基铝(AlR<sub>3</sub>)或卤化烷基铝(R<sub>2</sub>AlCl)相互作用制成的。首先,发生过渡金属化合物的一个基团或原子(例如Cl)被有机金属化合物中的一个烷基取代的烷基化反应,例如,

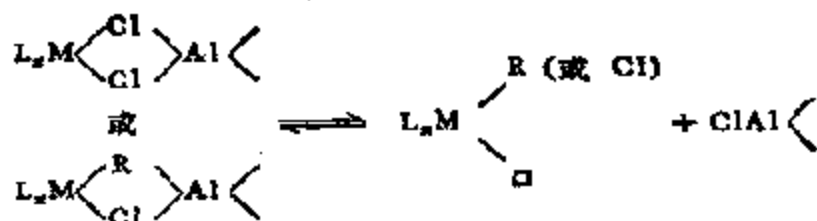


但是,这样生成的高价过渡金属的有机金属化合物很不稳定,将立刻发生这类化合物的还原脱烷基反应,例如:



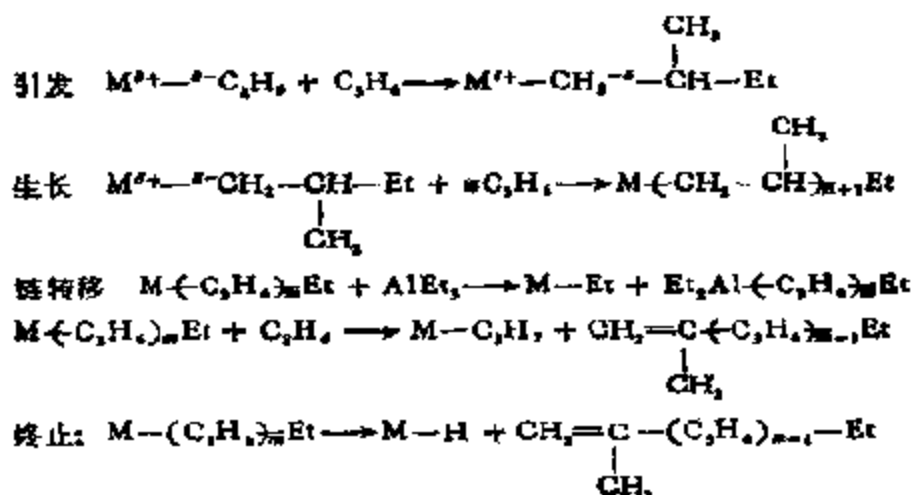
等等,这里“s”表示不溶物。这样形成的低价过渡金属的化合物再和有机金属化合物反应,最后给出以二个金属之间有桥结构(氧桥)为特征的双金属缺电子配合物,正是这样的配合物组成了聚合

催化剂:



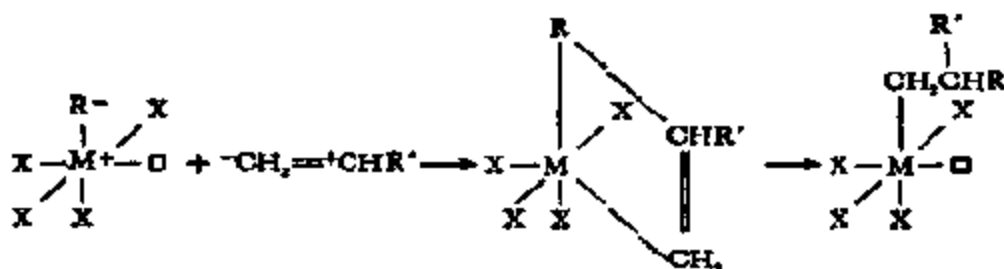
通过上述介绍可见，烷基铝作为共催化剂最重要的作用是通过烷基化反应生成金属-碳键，其次是作为还原剂，将高价过渡金属还原成低价的，另外还有通过形成卤或烷基桥起稳定活性中心的作用；尽管这是通过使金属的配位界饱和来实现的，但通过解离，依然可以很方便地产生空配位。原始的 Ziegler 催化剂是乙烯、丙烯、异戊烯等聚合的有效催化剂。

(3) Natta 催化剂。Natta 催化剂直接由片状的  $TiCl_3$  (有  $\alpha$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  三种晶型) 和  $AlR_3$  或  $AlR_2Cl$  所组成，在烃类溶剂中是不溶的，但是却是  $\alpha$ -烯烃的高定向聚合催化剂。通过对这一催化体系的动力学研究，对丙烯聚合机理已相当清楚：利用示踪  $^{14}C$  的  $AlEt_3$  以及测定聚丙烯中残存的放射性，可以肯定反应是按阴离子机理进行的，根据放射性求得的活性中心数不超过 Ti 的总量的 1%，同时证明了给出立体规整和无规聚合物的活性中心是不同的：



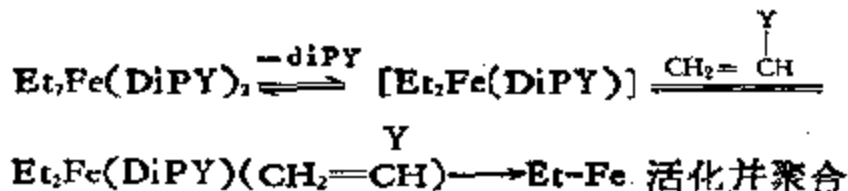
P. Cossee 等人<sup>[23]</sup>为了说明这个机理，提出了一个  $\alpha$ -烯烃聚合活性中心的模型，认为聚合反应是在  $TiCl_3$  晶体界面上进行

的,三乙基铝起两个作用,一是与  $TiCl_4$  配位形成  $TiCl_3$ , 另一是乙基取代了  $TiCl_4$  表面上一个氯离子,这样六配位的  $Ti$  原子上有一个“空位”,于是一个  $\alpha$ -烯烃分子进入空位,与  $Ti$  形成  $\pi$ -配合物,进行顺式加成。然后烷基转移到已配位的  $\alpha$ -烯烃上并形成  $Ti-C$   $\sigma$  键,这样  $Ti$  原子上又恢复一个“空位”,供下一个  $\alpha$ -烯烃分子进入,如此反复进行下去,使高分子链不断增长形成高分子量的聚烯烃:



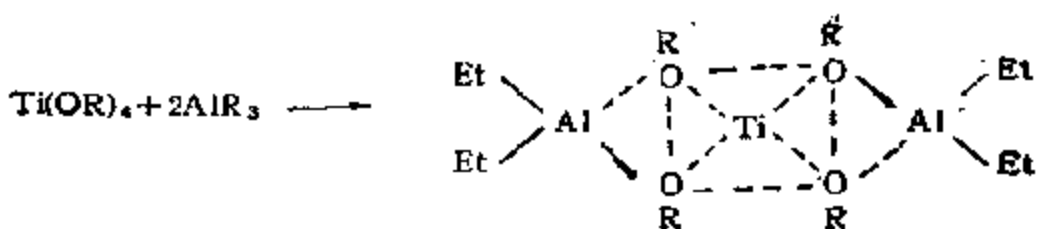
这里: (i) 烷基起着某种程度的稳定作用; (ii) 烯烃进行弱的  $\pi$ -配位以及 (iii) 配位的烯烃向  $M-C$  键中插入, 这三步能连续发生是过程中至关重要的因素。根据推论, 只有具有 0—3 个非共有电子的低价过渡金属才能满足这些条件。确实,  $Ti(III)$ ,  $Ti(II)$ ,  $V(III)$ ,  $Zr(III)$ ,  $Cr(III)$  等都是较好的催化剂, 而 VIII 族金属, 如由  $Ni$  化物和  $AlR_3$  或  $AlEt_2Cl$  组成的催化体系, 由于对去氢有较大的作用, 因此, 像乙烯那样的单体, 只能进行二聚, 得不到高分子产物。

二乙基二吡啶铁 (II) 以及乙基二吡啶钴 (I) 等是丙烯腈以及丙烯酸甲酯等的聚合催化剂, 这是因这些单体具有吸电子取代基, 通过配位, 它们有使乙基-金属键活化并导致聚合的作用:



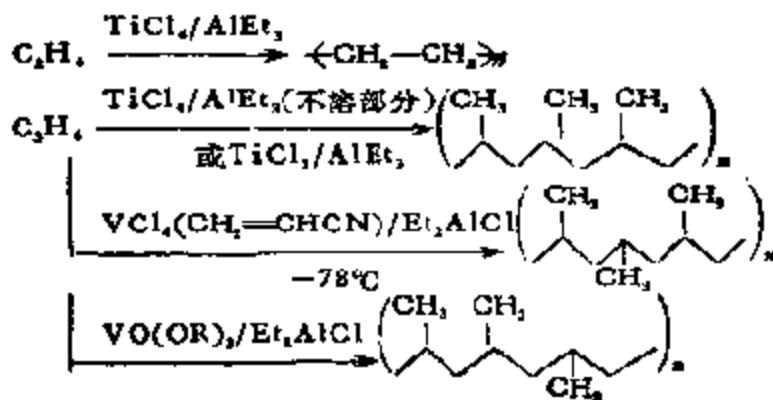
另外,  $Ti(OR)_4-AlEt_3$  体系, 当  $Al/Ti = 2$  时, 能使苯乙烯聚合, 通过 ESR 信号分析, 认为有两个有机铝分子起了配位作用:





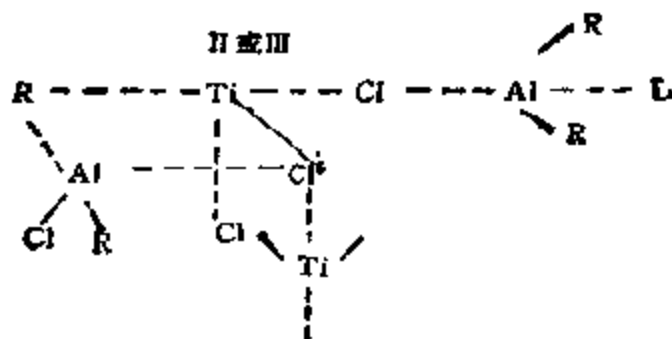
(5-LXIX)

(4) 可溶性 Ziegler-Natta 催化剂，原来在庚烷中的 Ziegler 催化剂  $\text{TiCl}_4/\text{AlEt}_3$ ，无论其可溶部分还是不溶部分都是乙烯高聚的活性催化剂，但是，对丙烯的全同立构聚合只有不溶部分才有催化活性，而由固体  $\text{TiCl}_3$  和  $\text{AlEt}_3$  组成的多相催化剂，对这类反应却极为有效。一种适用于丙烯聚合的均相催化剂  $[\text{VCl}_4 \cdot (\text{CH}_2=\text{CHCN})/\text{Et}_2\text{AlCl}]$ ，在  $-78^\circ\text{C}$  聚合时能生成间同立构的聚丙烯，而另一种复合物： $\text{VO}(\text{OR})_3 + \text{Et}_2\text{AlCl}$  只能生成无规立构聚丙烯。以钛为基础的均相体系，如  $\text{TiCl}_2(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2/\text{AlEt}_3$ ，一般地说，对乙烯和丙烯聚合的催化活性都是不大的<sup>[27]</sup>，等等：



尽管均相和多相体系中的聚合有这些表观上的不同，但主要步骤应该说还是相当相似的。均相体系和多相体系同样复杂，自从 1956 年发明 Ziegler 催化剂，这个体系已作过深入研究，发现在体系中同时有多种活性物种（例如，Ti(II)，Ti(III)，金属）存在，其中某些物种和阴离子配体，如  $\text{Cl}^-$  和  $\text{OR}^-$  等配位，而有些则和烷基铝物种相桥联，铝化合物的 Lewis 酸度和立体容量又都

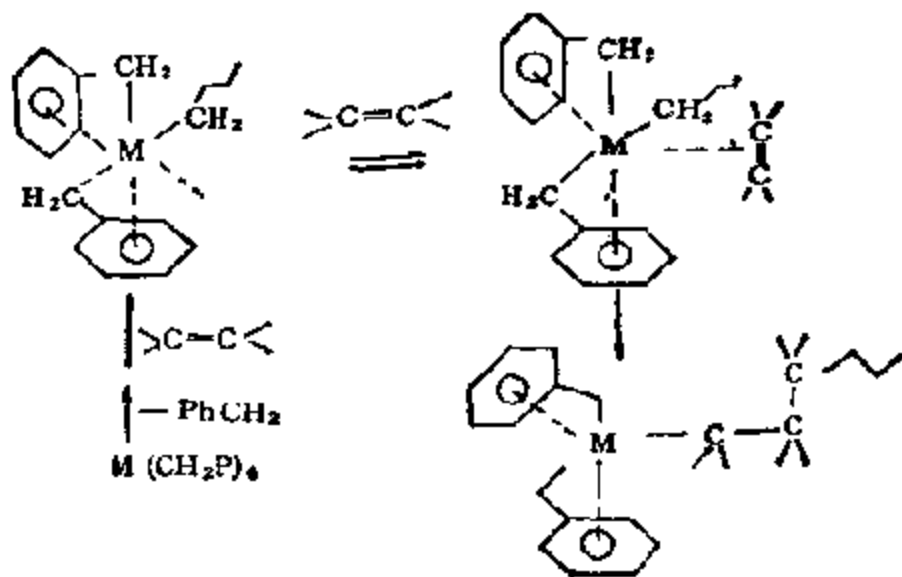
是因阴离子配体的电子供—受作用不同而间接影响 Ti 中心的因素:



另外,小量的质子试剂, Lewis 酸(亲电子试剂)或碱(亲核试剂)还常常可以使催化活性中心活化或减活。所有上述 Ziegler 催化剂的复杂性和细节都已为动力学研究、高聚物的物性研究以及各种现代方法所揭露。对多相 Ziegler-Natta 催化剂的活性中心结构已获得如前所述的一些信息,相反,对用可溶性 Ziegler 催化剂的烯烃聚合迄今还提不出一个详细的机理。

不久前,发现了一种可溶性单金属乙烯和丙烯的聚合催化剂,钛和锆的四苄基化合物,由于它们在烷基上没有  $\beta$  氢,所以是热稳定的。这些相对稳定的烷基化合物在非极性惰性溶剂中成均相溶液,同时,表观上属于无须添加 I 至 III 族金属烷基化合物的 Ziegler 型聚合催化剂。看来,苄基芳环上的  $\pi$  电子的某种作用对稳定活性物种中金属-碳键的均裂是有帮助的。显然,端烯烃插入单一金属活性物种的活性金属-碳键是最重要的链增长步骤<sup>[37]</sup>(见下页图)。

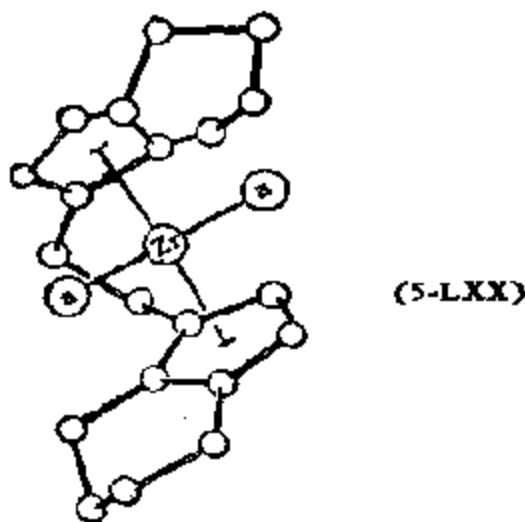
然而,催化剂表观上的均一性并非表明活性部位是均一的。众所周知的 Ziegler 催化剂;在甲苯中的  $VCl_4/AlEt_2Cl$ , 表观上是均匀的,能使丙烯在  $-21^\circ C$  至  $10^\circ C$  范围内聚合成全同立构的聚丙烯,但是,仔细研究后发现,由这个催化体系制取聚合物时,必须有极小量的多相活性物种存在。在温度低于  $-21^\circ C$  时,由同一均相催化剂可制得间同立构聚合物<sup>[37]</sup>。最近,有人认为,在定向聚合



中,活性催化剂由金属-碳烯物种所组成<sup>[327]</sup>。

最近, W. Kaminsky 等人开发出一种由甲基铝氧 (Al(CH<sub>3</sub>)O)<sub>3</sub><sup>[328]</sup> 和过渡金属化合物所组成的可溶性(甲苯)超高活性乙烯聚合催化剂<sup>[329]</sup>。例如,使用 Cp<sub>2</sub>Zr(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 时,乙烯在 40℃ (4 atm) 聚合时,由 1 g Zr 可得 100 t 线性聚乙烯,分子量随聚合温度升高而下降(20℃ 时为 200 万, 100℃ 下降到约 1 万),而且还可以通过氢处理提高其规整性;另外,分子量分布较窄(Q=2),表明聚合是均匀地进行的。由动力学研究得知,聚合活性中心的浓度 [C\*] 于 -20℃ 为全部 Zr 的 30%, 而在 70—90℃ 时则达 100%<sup>[329]</sup>。这个体系对多种 α-烯烃,诸如庚烯-1、丙烯,不仅都有相当高的活性,而且产物也有明显的特殊性。例如,由丙烯制得的高聚物和由一般 Ziegler 催化剂所得的无规高聚物相比,无规度 (>98%) 和分子量 (Mn > 100 万) 都高得多,然而,由于这是均相催化体系,所以,不再可能合成别的立体异构产物,例如,全同立构产物,因为后者的合成非有不均一的催化剂表面不可。但是,最近 W. Kaminsky<sup>[330]</sup> 和 J. A. Evan<sup>[331]</sup> 完全打破了这种概念,他们用 Cp<sub>2</sub>Ti(ph)<sub>2</sub>, Et[Ind]<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub>, Et[H,Ind]<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub>, Et[H,Ind]<sub>2</sub>

ZrCl<sub>2</sub>(5-LXX) 等过渡金属化合物得到了全同立构聚丙烯 ( $Q \approx$



2). 由 (5-LXX) 组成的丙烯聚合体系, 所得结果如表 5-48 所示.

表 5-48 由 Et[Ind]<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> 体系得到的丙烯聚合结果

聚合温度(°C)	活性 (kg-PP/ molZr.h)	分子量 ( $M_w \times 10^{-3}$ )	$Q$ 值 ( $M_w/M_n$ )	立体规 整性 (%)
-10	300	305	2.6	90
0	800	144	2.4	88
15	2900	62	2.0	87
20	4750	45	1.9	86
60	7700	1.5	—	95

不仅如此, W. Kaminsky 还使用有光学活性的 5-LXIX, 制得了旋光度很高的全同立构聚丙烯<sup>[330]</sup>.

从工业应用的目的出发, 目前还正在大力开发载担于固体表面上的 Ziegler 催化剂, 这里, 以载担在 MgCl<sub>2</sub> 上的催化剂为最有效<sup>[331]</sup>. 根据以 Ti(OBu)<sub>4</sub>/AlEt<sub>2</sub>Cl/庚烷为催化剂, 载担在各种 MCl<sub>2</sub>(2-乙基己醇-1) 上对丙烯聚合的实验结果, 以及以 Cr(OAc)<sub>3</sub>/AlEt<sub>2</sub>Cl/MCl<sub>2</sub>(甲苯) 为催化剂对乙烯聚合的实验结果, 都证明

在  $[C^*]$  相同的情况下,在聚合活性和金属离子M的电负性  $x_i$  之间有很好的直线关系(参见图 5-54,55)。对这些结果可以作如下解释:  $Ti(OBu)_4$ ,  $Cr(OAC)_3$ , 能和  $AlEt_2Cl$  进行配体交换,由此生成的过渡金属配合物和  $MCl_2$  通过 Cl-桥形成复杂的多核配合物:

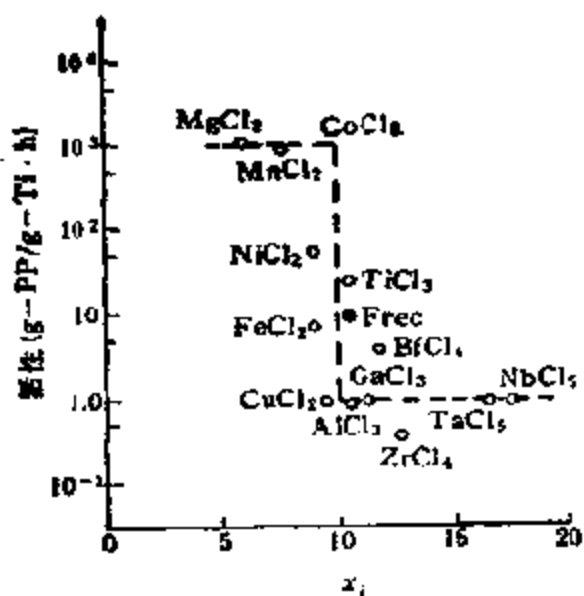
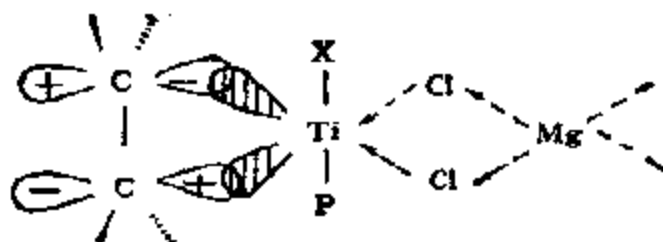


图 5-54 丙烯的聚合活性和  $x_i$  的关系图

$Ti(OBu)_4/AlEt_2Cl$  催化剂,  
 $[Ti] = 0.43 \text{ mmol/L}$ ,  $[Al] = 40 \text{ mmol/L}$ ,  $[MCl_n]/[Ti] = 6$ , 庚烷  $= 0.20 \text{ L}$ ; 丙烯压力  $= 0.88 \text{ bar}$ ,  $41^\circ\text{C}$

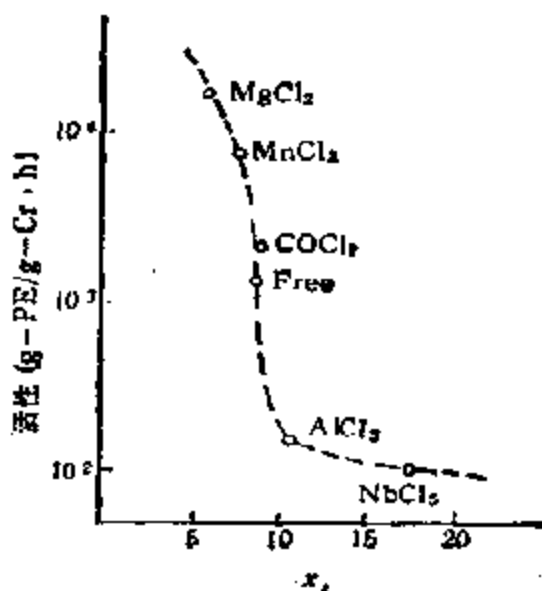


图 5-55 乙烯聚合的活性和  $x_i$  的关系图

$Cr(OAC)_3 \cdot (CH_3CO)_2/AlEt_2Cl$  催化体系,  $[Cr] = 0.8 \text{ mmol/L}$ ;  $[Al] = 80 \text{ mmol/L}$ , 甲苯  $= 0.10 \text{ L}$ ,  $[MCl_n]/[Cr] = 37$ ; 乙烯压力  $= 1 \text{ bar}$ ,  $30^\circ\text{C}$

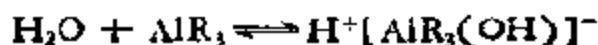
当  $M^{n+}$  的  $\sigma_i$  较聚合活性中心  $Ti^{3+}$  ( $Cr^{3+}$ ) 的  $\sigma_i$  小时,电子密度将由  $M^{n+}$  向  $Ti^{3+}$  ( $Cr^{3+}$ ) 转移,其结果,电子将从  $Ti^{3+}$  ( $Cr^{3+}$ ) 的充满  $d$  轨道流向配体——烯烃的反键  $\pi^*$  轨道,从而使烯烃活化( $C=C$  键变弱),这样就容易插入  $Ti^{3+}$  ( $Cr^{3+}$ )-聚合物键之中,从而使链增长速度常数  $k_p$  增大,提高了催化剂的活性。

一般地说,适当选择催化体系,由丙烯可以制得各种立体异构体:全同的、间同的和无规的。在均相和在较低温度(例如  $-70^\circ C$ ) 下制得的一般为间同立构高聚物,而在多相催化体系中, $\alpha$ -烯烃往往生成全同立构高聚物。均相或高分散催化体系在一般温度下给出的高聚物一般为无规立构的。丙烯聚合最重要的Ziegler-Natta 催化剂列于表 5-49 中。

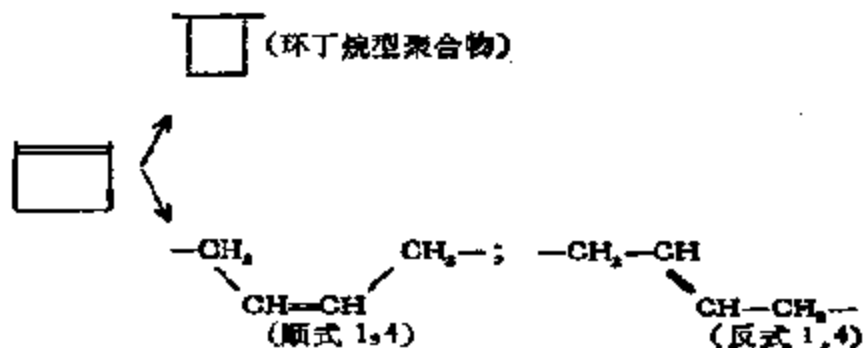
表 5-49 丙烯用 Ziegler-Natta 催化剂聚合时的立体异构现象

过渡金属化合物	有机金属化合物	催化体系的物理状态	高聚物的立体异构类型
层状离子晶格的低价态结晶化合物,例如 $TiCl_3$ , $TiCl_2$ , $VCl_3$ , $CrCl_3$	Be, Al 的有机金属化合物	多相	主要是全同立构的
可溶于烃类中的高价化合物,例如 $TiCl_4$ , $VCl_4$ , $VOCl_3$	Be, Al 的有机金属化合物	部分多相的	无规和全同的
$VO(OR)_3$	$R_2AlX$	低温均相	无规的
$VCl_4 \cdot An_3$ , $V(acac)_3$ $-30^\circ C$ , $-78^\circ C$	$R_2AlX$	低温均相	无规的 间同的

关于用于极性乙烯基单体的 Ziegler 型催化剂,虽已有大量研究,但问题很多。例如,由于催化剂中含有 Lewis 酸成份,可能有阳离子型聚合;另外,也可能由于过渡金属-烷基键的开裂而生成自由基,从而按自由基机理进行聚合。所以,对这些单体,在可以获得聚合物的情况下,它们的聚合机理是非常值得探讨的。例如,在  $TiCl_4-AlR_3$  ( $Al/Ti = 1:2$ ) 作为乙烯基醚 ( $CH_2=CHOR$ ) 的聚合催化剂时,需要有水作为共催化剂,这显然是按阳离子机理进行聚合的一例:

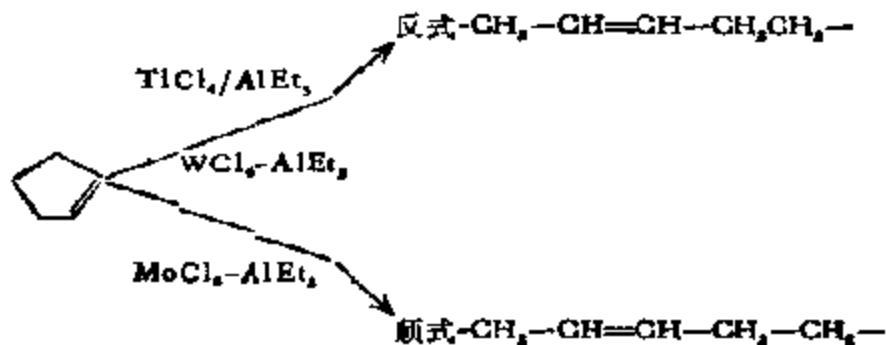


(5) 环烯烃的开环聚合和烯烃的歧化。由过渡金属卤化物和有机金属化合物组成的催化体系，还可用于环状烯烃的开环或开键聚合，例如，环丁烷在这类催化剂作用下，可以生成多种聚合物<sup>[33]</sup>：

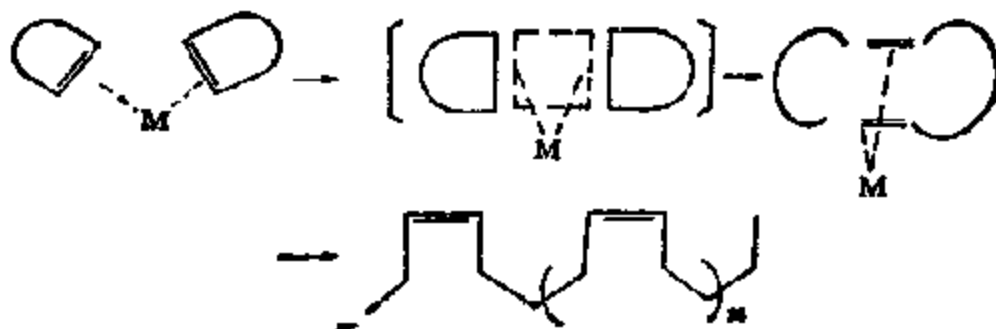


各种催化剂在这一反应中的选择性见表 5-50。

由表可见，大体上金属的正电荷愈小，成环丁烷型聚合物的开键聚合愈显著，相反，则生成“开环”型聚丁二烯的开环聚合愈明显。对环己烯和环庚烯，则主要生成“开环”型的聚烷基聚合物：



这种“开环”型的聚合，实际上是和过渡金属配位的二个双键通过形成环丁烷中间产物，进行反式次烷基 (RCH=) 交换的结果：



这类催化剂也同样可用于烯烃的歧化反应<sup>[334]</sup>,例如:

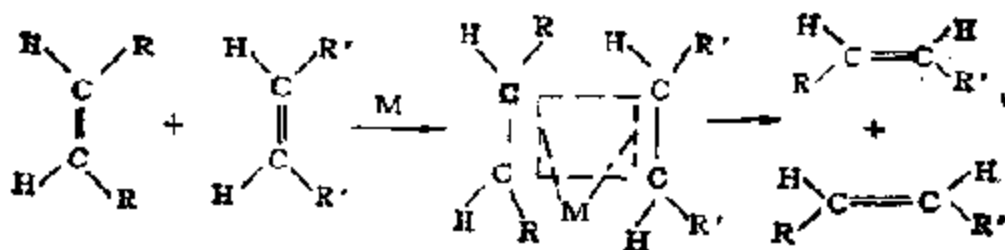
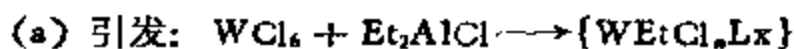


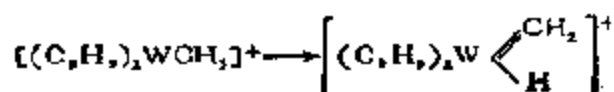
表 5-50 环丁烯聚合产物及其微观结构

催化剂	溶剂	环丁烷型	顺 1,4 型	反 1,4 型
Ni( $\alpha$ -烯丙基) Br	乙醇	100	0	0
CrO <sub>2</sub> Cl-AlEt <sub>2</sub> Cl	甲苯	100	0	0
VCl <sub>4</sub> -AlEt <sub>3</sub>	正庚烷	99	0	1
MnCl <sub>2</sub> -AlEt <sub>3</sub>	甲苯	30	30	40
WCl <sub>6</sub> -AlEt <sub>3</sub>	甲苯	40	30	30
TiCl <sub>4</sub> -AlEt <sub>3</sub>	甲苯	5	30	65
RhCl <sub>3</sub>	水或乙醇	98	0	0
RuCl <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	0	50	50
RuCl <sub>3</sub>	乙醇	0	0	100

但是,根据最近的研究,认为在这类反应中,通过生成金属-碳烯 (M=CR<sub>2</sub>) 中间体的可能性更大,反应机理如下:

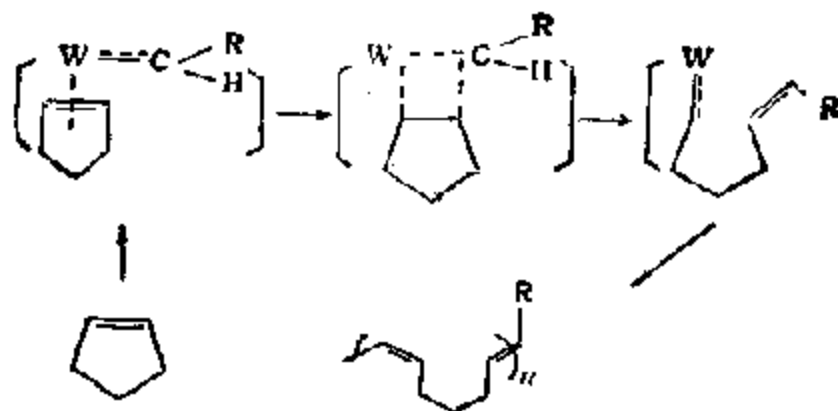


这可能由  $\alpha$ -H 消除引起的,例如:

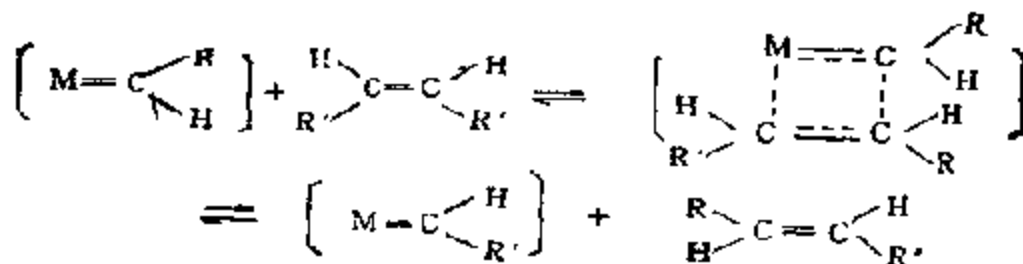


(b) 链的增长:



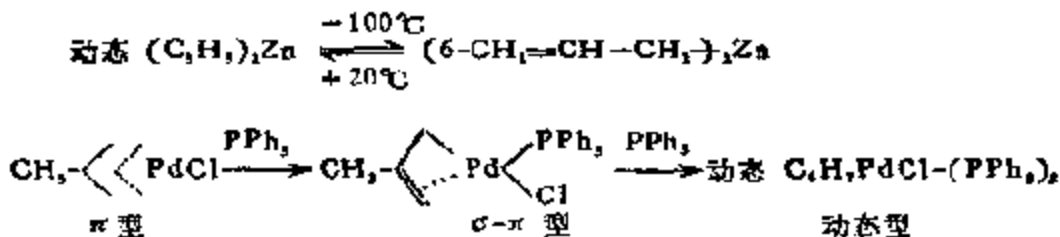


用同一机理,也可以很好说明上述烯烃的歧化反应(三烯过程):

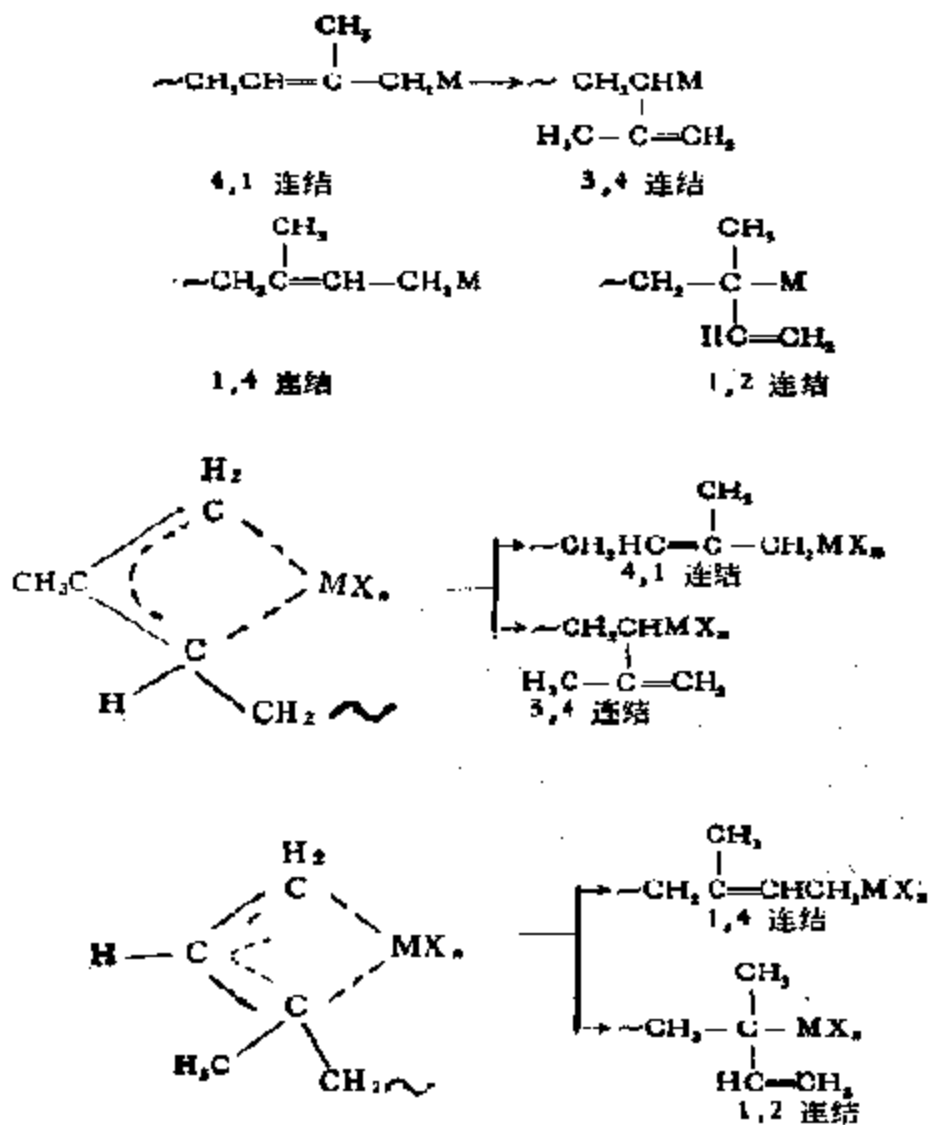


## 5. 含金属-烯丙基键的化合物的催化作用

这种键除  $\sigma$  型之外,还有所谓动态烯丙基、 $\pi$ -以及  $\pi$ - $\sigma$ -烯丙基等多种类型,而各种键型又都不是固定的,可以因温度变化、添加或除去配体等原因而相互转化,例如:



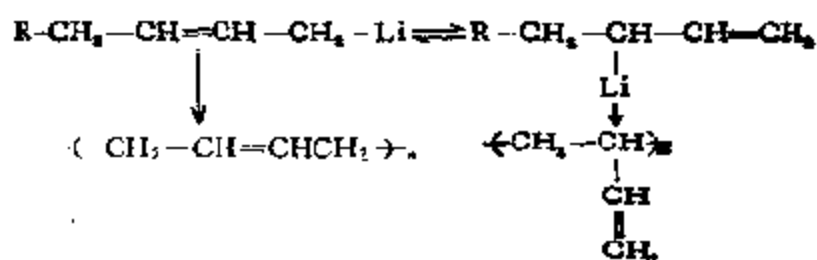
金属-烯丙基键在有关共轭双烯以及烯丙基化合物的反应中是屡见不鲜的,特别在有关共轭双键的聚合反应中起着重要的作用. 现在知道,正是由于烯丙基的这种性质,在聚合反应中可以生成多种连结(以异戊二烯为例):



才使这类化合物在聚合中得以生成多种多样的立体异构产物。

### (1) 共轭双烯烃的聚合

(a) 共轭双烯的阴离子聚合。当丁二烯以 BuLi 为催化剂进行聚合时,若溶剂为烃类,例如苯,产物主要是 1,4-聚丁二烯,其中顺式 1,4-丁二烯含量约 43%,反式 1,4-丁二烯为 50%,其余为 1,2-聚丁二烯(7%)<sup>[335]</sup>。若改用醚类溶剂,例如四氢呋喃(THF),则主要生成 1,2-聚丁二烯(91%),只有 9% 的反式 1,4-聚丁二烯生成<sup>[336]</sup>。因此认为存在着如下的烯丙基互变作用:



这种以金属锂及烷基锂为催化剂,由异戊二烯、丁二烯在烃类溶剂中合成主要含顺式1,4-聚异戊二烯以及含45%顺式1,4-聚丁二烯及45%反式1,4-聚丁二烯的方法已成为目前生产合成橡胶的工业化方法之一

在以烷基锂为催化剂的体系中,由共轭双烯烃聚合所得产物中立体异构体的组成,可因RLi在溶剂中的浓度发生明显变化,由表5-51可见,随着RLi浓度的增大,聚异戊二烯和聚丁二烯中的顺式含量都是减少的;而且可以看到,在烷基锂浓度极小时,甚至只能生成顺式链。在RLi浓度相同时,聚异戊二烯中的顺式含量之所以高于聚丁二烯中的和链增长速度较大有关。已有文献指出,异戊二烯的均聚速度确实高于丁二烯的<sup>[337]</sup>。在有机锂作用下,共轭双烯的聚合机理同样可以用 $\alpha$ -烯丙基金属化合物的一般图解来表示:

表 5-51 催化剂 (RLi) 浓度对聚合物微观结构的影响\*

[RLi] mol/L	各种链的含量%				[RLi] mol/L	各种链的含量%			
	顺 1,4	反 1,4	1,2	3,4		顺 1,4	反 1,4	1,2	3,4
丁 二 烯					异 戊 二 烯				
0.073	30	46	24	—	0.051	74	18	0	8
0.0124	44	46	10	—	0.001	78	17	0	5
0.0003	47	45	8	—	0.0001	84	11	0	5
0.000054	70	28	2	—	0.000008	97	0	0	3
0.00001	86	10	4	—					

\* 20°C, 溶剂——庚烷, 见文献[337]。

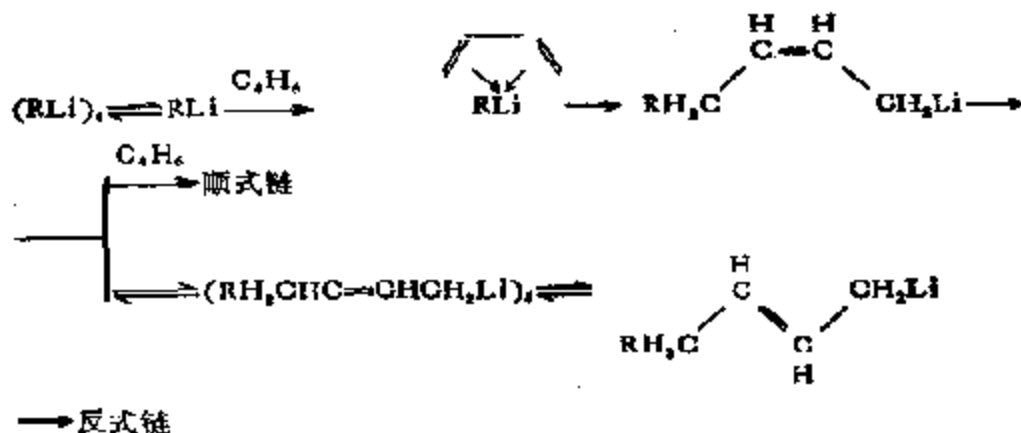


表 5-52 具有立体异构作用的共轭双烯烃聚合催化体系

催化体系	微观结构			
	顺-1,4	反-1,4	1,2	3,4
丁二烯				
TiCl <sub>4</sub> + AlR <sub>3</sub> (Al/Ti = 4-8)	95	2	2	
TiCl <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> + AlR <sub>3</sub> (Al/Ti = 4-8)	90	—	—	
TiCl <sub>4</sub> + AlR <sub>3</sub>	97-71	27-41	2	
CoCl <sub>2</sub> · H <sub>2</sub> O + R <sub>2</sub> AlCl (Co:Al:H <sub>2</sub> O = 1:150:10)	92	5	3	
环烷酮镍 + R <sub>2</sub> AlCl	92	5	3	
LnX <sub>3</sub> · A + R <sub>2</sub> Al (Al/Ln = 20)	98	1.5	0.5	
Ln(OCOR) <sub>3</sub> + R <sub>2</sub> AlCl + R <sub>2</sub> Al (1:2-3:20)	97	2	1	
VCl <sub>3</sub> (VCl <sub>4</sub> , VOCl <sub>3</sub> ) + R <sub>2</sub> Al	0	97-99	1-3	
Rh(acac) <sub>3</sub> + R <sub>2</sub> AlCl	—	98	—	
V(acac) <sub>3</sub> + R <sub>2</sub> Al	9-11	3-12	78-86	
Cr(acac) <sub>3</sub> + R <sub>2</sub> Al	1-2	1-10	88-99	
MoO <sub>2</sub> (OR) <sub>2</sub> + R <sub>2</sub> Al	—	—	98	
Ti(OR) <sub>4</sub> + R <sub>2</sub> Al	—	—	88-98	
Fe(acac) <sub>3</sub> + AlR <sub>3</sub>	45-50	—5	50	
异戊二烯				
TiCl <sub>4</sub> + AlR <sub>3</sub> (Al/Ti = 1.2)	94-96	0	3-4	3
CoX <sub>2</sub> + R <sub>2</sub> AlCl + 10H <sub>2</sub> O	达 70	15-22	1-3	达 31
LnX <sub>3</sub> · A + R <sub>2</sub> Al (Al/Ln = 20)	94-98	0	2-6	0
Ln(OCOR) <sub>3</sub> + R <sub>2</sub> AlCl + R <sub>2</sub> Al	94-95	0	5	0
VCl <sub>3</sub> (VCl <sub>4</sub> , VOCl <sub>3</sub> ) + R <sub>2</sub> Al	0	80-99	0	9
Ti(OR) <sub>3</sub> [Ti(OR) <sub>4</sub> ] + R <sub>2</sub> Al	0	—	1	94-99

在缔合体中的顺-反异构化作用显然不能按单分子机理进行,而是缔合体中相邻分子上反离子( $\text{Li}^+$ )转移的结果,因为直接的顺-反转移需要较高的活化能. 在  $\text{RLi}$  浓度相同的情况下, 聚异戊二烯和聚丁二烯中微观结构的差别也和缔合体中顺-反异构作用的速度不同有关.

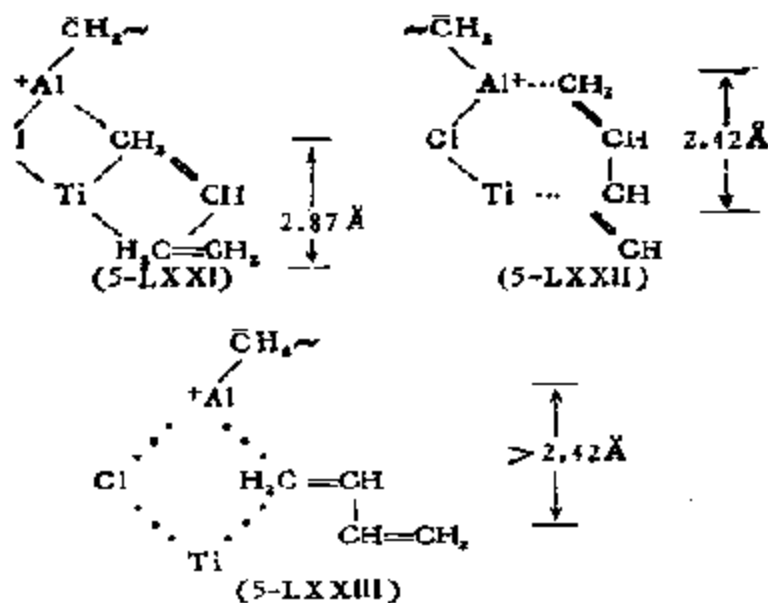
(b) Ziegler-Natta 型共轭双烯烃聚合催化剂, 目前已开发出不少有实用前景的这类催化剂, 如表 5-52 所示.

由表 5-52 数据可见, 只有含钪系元素的催化体系, 无论对丁二烯还是对异戊二烯, 才能定向聚合成顺式-1,4 有规立构聚合物<sup>[339]</sup>. 钴和镍的体系在丁二烯的情况下是立体有择的<sup>[340]</sup>, 但由异戊二烯得到的则是混合结构的聚合物<sup>[341]</sup>.  $\text{TiCl}_4\text{-AlR}_3$  是异戊二烯顺式聚合立体有择的催化剂<sup>[342]</sup>, 而在丁二烯聚合时则生成大量的反式异构体<sup>[343]</sup>. 对过渡金属来说, 最有意义的是不同卤素对聚合物微观结构具有较显著的影响, 就顺-1,4 结构而言, Ti 是按  $\text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$  增加的, 而 Ni 则刚好相反, 顺序是  $\text{F} > \text{Cl} > \text{Br}, \text{I}$ . 以  $\text{VCl}_3(\text{VOCl}_3, \text{VCl}_4)$  为基础的钒系催化剂在丁二烯聚合时是反式立体有择的<sup>[344]</sup>, 而不含卤素的体系则形成 1,2-(3,4)结构的聚合物<sup>[345]</sup>. Rh-体系亦有类似的情况<sup>[346]</sup>. 另外, 如果金属的电子组态(原子价及配位状态等)相同, 即使无卤原子存在, 也可以得到类同的聚合物微观结构, 例如, 由催化体系  $\text{Co}(\text{acac})_2\text{-H}_2\text{O-AlEt}_3$  和  $\text{CoCl}_2 \cdot \text{py}_2\text{-AlEt}_2\text{Cl}$  都能得到顺式-1,4-丁二烯<sup>[347]</sup>, 而由配合物  $[\text{Co}(\text{COD})(\text{MAH})]$  则得到含顺-1,4 型 32%, 反-1,4 型 27% 和 1,2 型 41% 的聚合物<sup>[348]</sup>.

在共轭双烯烃聚合的催化体系中, 如果有给电子型配体与金属配位, 都比较容易生成 1,2-型结构的聚合物. 在上述以  $\text{BuLi}$  为催化剂的阴离子催化聚合体系中, 如果在体系中增加碱性配体, 那么, 产物中将生成多量 1,2-聚丁二烯<sup>[349]</sup>. 表 5-52 中所列不含卤化物的一些催化体系, 诸如  $\text{Ti}(\text{OR})_4\text{-AlEt}_3$ <sup>[350]</sup>,  $\text{V}(\text{acac})_3 + \text{R}_3\text{Al}$ <sup>[351]</sup>,  $\text{Cr}(\text{acac})_3 + \text{R}_3\text{Al}$ <sup>[352]</sup>,  $\text{Fe}(\text{acac})_3 + \text{R}_3\text{Al}$ <sup>[353]</sup> 等, 之所以生成主要含 1,2 结构的聚合产物, 就是由于其中配体具有供电子性

的缘故。

双烯烃聚合 Ziegler-Natta 型催化体系和烯烃聚合一样，已作过大量动力学、机理方面的研究，但是实验数据特别是有效活化能，对催化剂以及单体的反应级数都还不足以用来表征活性中心，因为不管随着温度还是组分浓度的提高，在过度还原的金属化合物上，都将增大生成新的活性中心的可能性。在许多公开的有关双烯烃在 Ziegler 催化剂上聚合的文献中，认为活性中心和机理与烯烃在这类催化剂上聚合时的相同。活性中心被描述为带有桥联的双金属配合物结构，在第一阶段的工作中，假定链的增长是在和过渡金属盐成配位联结的有机铝的 C-Al 键上进行的，后来发现，该配合物中的过渡金属同样起着很重要的作用，单体插入不仅和 Al-C 键，而且和 C-过渡金属键也有关，认为微观结构取决于和金属负电性有关的 C-M 键长<sup>[24]</sup>。随着配位结构中相邻部位间距离的减小，微观结构的变化则从顺式向反式、1,2 结构转变：



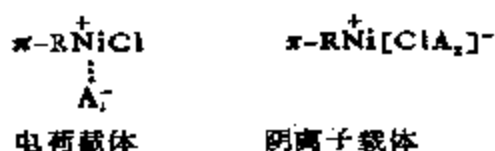
在 Ziegler-Natta 催化体系中，立体有择性是通过具有双中心配位的配位催化剂实现的。因此，由于组分的复杂性以及反应的多样性，要对活性中心以及立体有择机理的本质得到直接的实验证明相当困难。利用单一的有机金属化合物引发共轭双烯烃聚

合成功，说明这一体系中第二个组分——非过渡金属(铂或其他)并非必须，聚合反应的起始步骤乃是单体和过渡金属之间的配位作用。

(c) 烯丙基过渡金属配合物催化剂. 大量实验表明, 过渡金属有机化合物才是共轭双烯烃聚合的真正的活性中心, 而其立构有选择性则取决于金属及其周围配体的本质<sup>[357]</sup>。

表 5-53 列出了丁二烯和异戊二烯聚合时不同金属有机化合物立构有择性的实验数据. 在所有情况下, 聚合都是通过单体和碳-过渡金属键结合进行的, 而链增长的活性中心则是带有  $\pi$  或  $\sigma$ -烯丙基键的烯丙基型金属有机化合物。

由表上数据可见,  $\pi$ -烯丙基镍的卤化物是调整反式结构的催化剂, 生成反式聚丁二烯和反式聚异戊二烯晶体<sup>[358-360]</sup>, 而其中最活性的乃是  $\pi$ -烯丙基镍的碘化物. 在以  $\pi$ -RNiOCOC<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 为催化剂的例子中可以看出, 如以电负性更大的基团取代卤元素, 那么, 就会使催化剂的立体有择性发生变化(从反式变为顺式)<sup>[357]</sup>。对丁二烯聚合来说, 由  $\pi$ -RNiX 和受电子体(A<sub>1</sub> 及 A<sub>2</sub>) 相互作用的产物, 即带有电荷载体和阴离子载体的复合物:



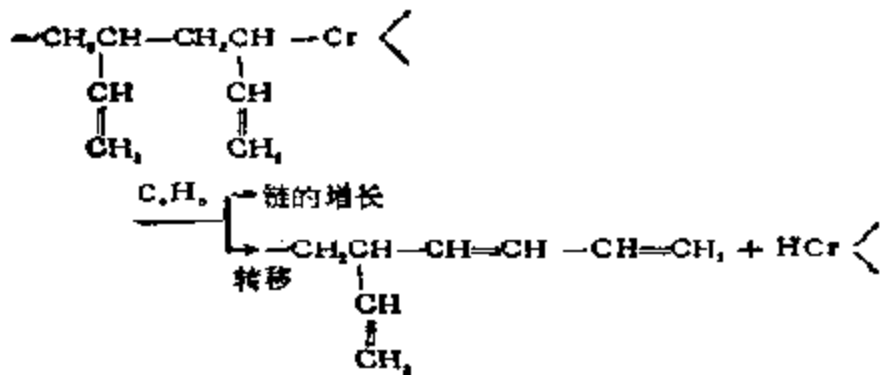
乃是调整顺式结构最有效的立体有择性催化剂. 这里已研究过的 A<sub>1</sub> 有氯醚、氟醚、氯醛、三氯乙酸等, 而 A<sub>2</sub> 则有起 Lewis 酸作用的各种金属盐类(如 AlCl<sub>3</sub>, ZnCl<sub>2</sub>, NiCl<sub>2</sub> 等)<sup>[360-362]</sup>, 在这两种情况中, 体系的活性之所以提高和镍原子上的正电荷增大有关。

铬的有机化合物 ( $\pi$ -R<sub>3</sub>Cr 及  $\pi$ -R<sub>2</sub>-Cr) 在丁二烯聚合中只能生成低分子量聚合物(平均聚合度 25—30%), 而且在链的一端总是保留共轭双键体系, 产品主要是 1,2-(3,4)结构的<sup>[363]</sup>。动力学研究表明, 尽管链增长反应对单体确定是一级的<sup>[364]</sup>, 但聚合物的分子量却和单体浓度无关, 这一结果表明单体不仅参与链的增长, 而且还参与链的转移:

表 5-53 共轭双烯聚合中不同过渡金属有机化合物的立体有择作用

金属有机化合物	微 观 结 构			
	顺-1,4	反-1,4	1,2	3,4
丁 二 烯				
$\pi$ -RNiX (X = Br, I)	0	95	5	
$\pi$ -RNiOCOCCl <sub>2</sub>	92-95	3-6	2	
$\pi$ -RNiOSO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	48	45.5	3.5	
$\pi$ -RNiXA (X = Cl, Br, I)	90-97	2-5	1-3	
$\pi$ -R <sub>2</sub> Cr	0	20	80	
$\pi$ -R <sub>2</sub> CrOSi/SiO <sub>2</sub> (硅铝胶)	0	92-97	3-8	
$\pi$ -RCr(OAl) <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	86	9	5	
$\pi$ -R <sub>2</sub> CrOCOCCl <sub>2</sub>	93	4	3	
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Ti	20	20	60	
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> TiCl	35	19	48	
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> TiBr	66	13	21	
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> TiI	97	1	2	
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Nb	0	0	100	
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> NbCl	91	5.5	3.5	
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Rh	0	94	6	
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> RhCl	0	93	7	
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> MoOCOCCl <sub>2</sub>	0	2	98	
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> MoCl	2	11	87	
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> MoI	0	2	98	
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> WCl	0	8	92	
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> WOOCOCCl <sub>2</sub>	0	13.5	86.5	
( $\pi$ -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Zr	55	7	38	
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Nd	0	95	5	
异 戊 二 烯				
$\pi$ -RNiI	0	95	0	5
$\pi$ -RNiX · A	23-55	27-66	1-2	10-20
$\pi$ R <sub>2</sub> Cr	17.5	18	28.5	36
$\pi$ -R <sub>2</sub> CrOSi/SiO <sub>2</sub>	0	97	0	3
$\pi$ -R <sub>2</sub> Cr(OAl) <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	95	0	0	5
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Ti	0	75	7	18
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> TiCl	19	36	6	39
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> TiBr	69	0	4	27
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> TiI	87	0	0	13
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Nd	0	95	0	5





如果将这些不很稳定的铬的有机化合物固载在  $\text{SiO}_2$  或硅铝胶上,那么,就可以制得较稳定的催化剂,在不同共轭双烯聚合时获得反式结构的产物<sup>[363,364]</sup>。有趣的是如果固载在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  上,产物主要由顺式高聚物所组成,同时,催化剂的活性很快消失。

四苄基钛和铬的多烯丙基化合物一样,主要生成 1, 2-(3, 4) 结构高聚物。如果其中一个苄基用氯、溴或碘原子取代,那么,顺式结构的产物将按上述次序增加<sup>[367,368]</sup>。三苄基钛是获得顺式聚丁二烯的高定向催化剂<sup>[369]</sup>。聚异戊二烯中顺式含量之所以稍低,是由于在体系中有极少量的含氧杂质引起的<sup>[370]</sup>,例如在  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_3\text{TiI}$  中添加少量四氢呋喃或二乙醚,和上述锂有机化合物的作用一样,即可使顺-1, 4 立体有择性立刻转化为 1, 2-立体有择性。

由三 ( $\pi$ -烯丙基) 铌可得无定形 1, 2-聚丁二烯,而当其中一个烯丙基被氯原子取代时,则转变为顺式立体有择性。在所有过渡金属的多烯丙基化合物中,只有铈的化合物能给出反式,而不是 1, 2-(3, 4) 结构<sup>[371]</sup>。

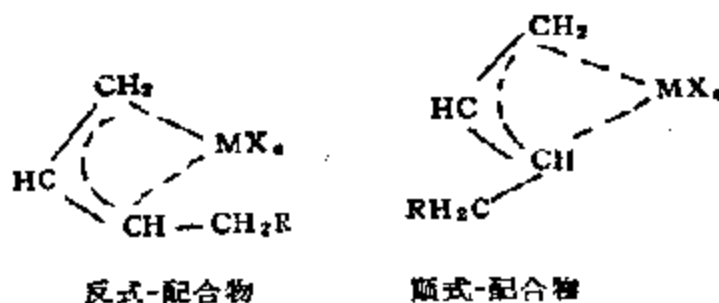
钼和钨的四烯丙基衍生物本身并非是共轭双烯的聚合催化剂,只有当其中一个烯丙基被氯原子或其他阴离子取代后才能成为聚合催化剂<sup>[372]</sup>。在形成的活性中心中,二个和  $\text{Mo}(\text{W})$  原子通过  $\pi$ -烯丙基键结合的烯丙基并不参与聚合,而和金属经由  $\sigma$ -键结合的另一个烯丙基倒是聚合反应的参与者。所述金属有机化合物活性中心对生成无定形和结晶形 1, 2-聚丁二烯都是相当立体

有择的。

最近发现,三苯基铈以及  $(\pi-C_3H_5)_2Rh$  在丁二烯和异戊二烯聚合时将导致反式结构生成<sup>[373]</sup>。

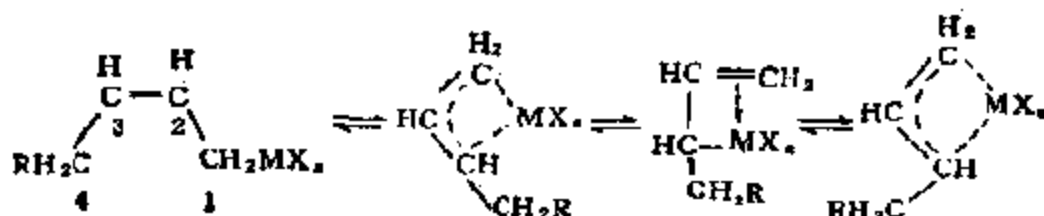
目前,对共轭双烯聚合过程中产生立构有择的机理,主要根据聚合时形成结构不同的连结是由于活性中心末端的结构所决定,而和溶液中单体的构型无关这一点进行解释的;这就是说,顺式连结和反式连结其起源与单体的顺向或反向状态无关<sup>[374]</sup>。事实上,从高分子链的微观结构即可对活性中心的本质获得某些信息。譬如,在过渡金属及锂的  $\sigma$ -有机化合物和  $\pi$ -烯丙基配合物的情况下,产物中的 1,2 及 3,4-连结,如本节一开始就给出的那样,就把活性中心的构象反映出来了,1,2 及 3,4 连结的形成起源于活性中心末端  $\sigma$  或  $\pi$ -烯丙基的构型。因此,在聚异戊二烯中同时出现 1,2 及 3,4 连结,说明按“头-尾”连接组成链时将出现各种不均一性(1,4-1,4;1,4-4,1;4,1-1,4 结构)。

$Ti^{4+}$  化合物以及钼的有机化合物  $\pi-R_2MoX$  可以作为过渡金属中能引发聚合反应的  $\sigma$ -有机化合物的例子,除此之外,还有碱金属和碱土金属有机化合物,显然,还有大部分稀土有机化合物。在过渡金属的情况下,特别是金属处于还原状态下,它们的烯丙基衍生物以  $\pi$ -烯丙基化合物较为稳定,可能有两种构型(反式-和顺式-),例如,对丁烯基衍生物,有:

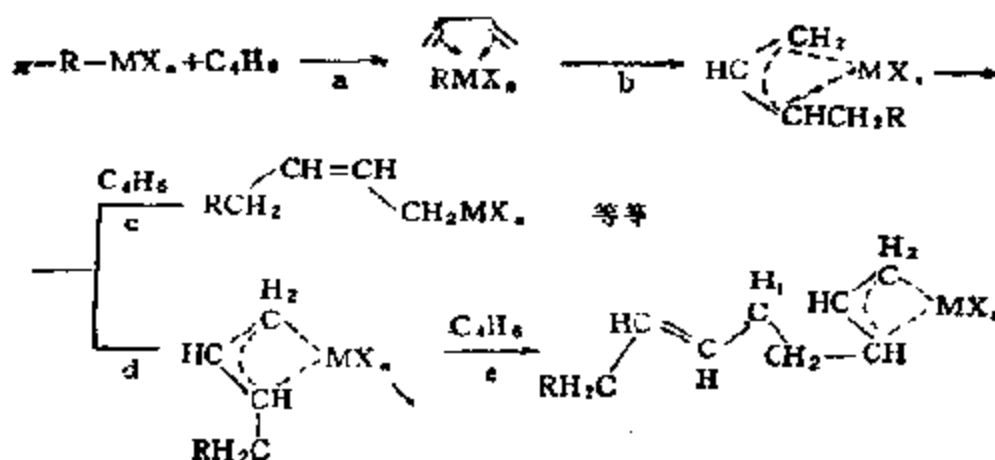


反式配合物可以看作顺式连结的前身,而顺式配合物则是反式连结的前身。C. A. Tolman 首先指出,当丁二烯和  $HNi^+L$ (L-磷

配体)结合时,先生成反式配合物,而后再进一步异构成顺式配合物<sup>[27]</sup>,而反式-顺式异构作用只有通过中间生成 $\sigma$ 状态才可能进行,如下式所示,在 $\sigma$ 状态中,金属系和第三个碳原子相联,因为顺式-反式之间的直接转移是需要消耗能量的。



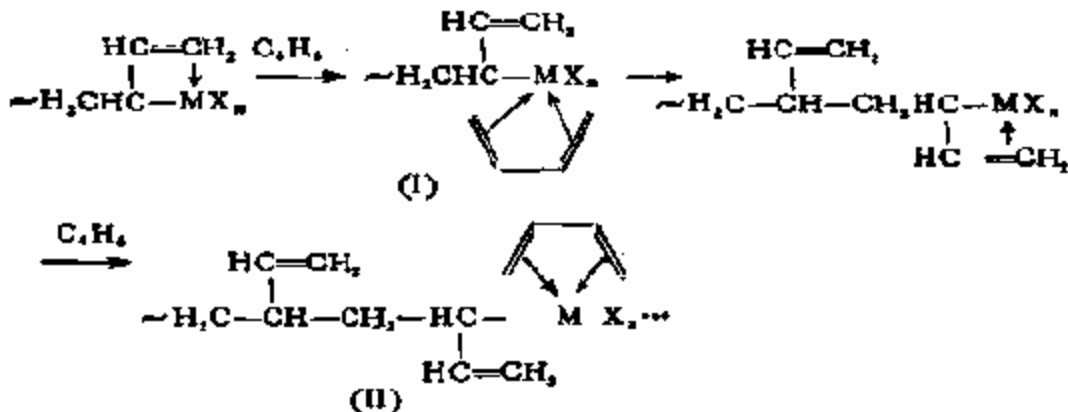
异构化靠烯丙基体系中“抗衡离子”的迁移进行,同时 $\pi$ -烯丙基配合物中 $\sigma$ 型中间化合物的平衡量取决于金属及其周围配体的本质。聚合反应实质上是下列诸步骤的反复: 催化剂先与双烯烃形成 $\pi$ -配合物,继而在双烯烃插入链之后转化成 $\pi$ -烯丙基,最后在和下一个单体配位时又进一步变成 $\sigma$ 状态(见下式反应 a-c)。反应 d 表示反式-顺式配合物的异构作用和生成反式连结(e)。由此可见,在金属有机化合物单独作用下聚合时,高分子的微观结构



取决于链的增长和活性中心异构化速度之间的比。

关于在配位体系中形成 1, 2-(3, 4-)连结的机理,尽管还没有

足够的实验数据,但由表 5-53 可见,由  $MR_n$  ( $M=Ti^{2+}, Ti^{4+}, Cr^{2+}, Cr^{3+}$ ),  $R_3MoX$ ,  $R_3WX$  等金属有机化合物组成的催化体系最易生成这类连结,而且在丁二烯聚合时,无论生成的高聚物是结晶状的还是无定形的,其连结都是以间同分布为特征。所以,根据这些结果,完全有理由认为,在这些金属有机化合物作用下,形成间同结构最可能的途径为<sup>[27]</sup>:



在键增长过程中交替生成的配合物 (I) 和 (II), 两者之间在立体构型上的区别, 在于单体以及聚合链末端连结中呈  $\pi$ -配位的双键的位置不同, 链接这种机理增长必然导致连结成间同分布。

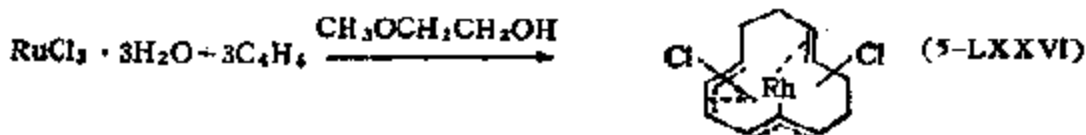
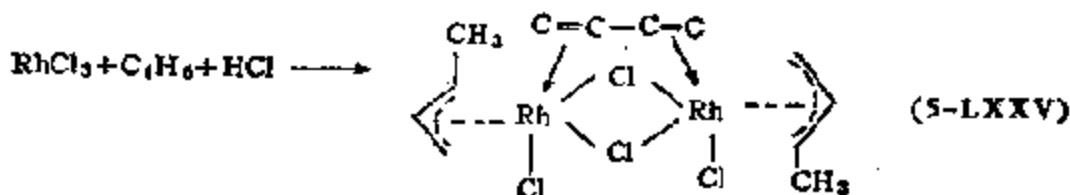
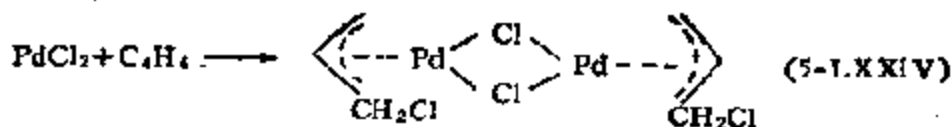
另外, 在以  $RLi$  ( $RNa$ ,  $RK$ ) 为催化剂的阴离子聚合体系中已

表 5-54 在配位共聚合中丁二烯 ( $m_1$ ) 及苯乙烯 ( $m_2$ ) 的相对反应性(溶剂: 甲苯)

催化剂体系	丁二烯部分中的连结含量%			$r_1$	$r_2$
	顺式	反式	1,2		
$RLi$ (四氢呋喃)	0	9	91	0.2	8.0
$RLi$ (苯)	43	50	7	10	0.035
$(C_2H_5)_3MoOCOCCl_2$	8	2	90	30.5	0.02
$(C_2H_5)_3W + C_2H_5Cl$	0	9	91	10.1	0.12
$(C_2H_5)_2Zr$	61	4	35	34	0.02
$\pi-RNiCl$ -羧酸	96	2	2	4.6	0.13
$\pi RNiCl \cdot CCl_2C \begin{array}{l} \diagup H \\ \diagdown O \end{array}$	93	6	1	4.6	0.13

经谈到,提高 C-M 键的极性,就能促进生成 1,2-(3,4) 连结<sup>[275,276]</sup>. 在这样的体系中,当丁二烯 ( $m_1$ ) 和苯乙烯 ( $m_2$ ) 共聚时,苯乙烯的反应性总是比丁二烯的大得多 ( $r_2 \gg r_1$ ). 但是相反,在配位聚合的体系中,双烯烃的反应性则大于苯乙烯的,如表 5-54 所示,和立体有择性无关. 这些结果表明,在这样的体系中生成 1,2-(3,4) 连结和 C-M 键的极性无关,主要和配位机理有关<sup>[277,278]</sup>.

(d) 和贵金属化合物的反应: 低氧化态的 VIII 族贵金属卤化物和共轭双烯以及烯烃反应能生成含烯丙基的配合物并催化丁二烯的聚合作用<sup>[279,280]</sup>.



因此,这些金属的卤化物及硝酸盐在水乳液中即可使丁二烯聚合. 其中以 Rh 系催化剂的活性最高,可以有选择地得到反式 1,4 结构的聚合物<sup>[281,282]</sup>(参见表 5-55),和环丁烯聚合相比较(表 5-50),表明这种聚合系按配位机理进行.

## (2) 共轭双烯烃、端烯烃的齐聚和共齐聚

共轭双烯及端烯烃在 Ziegler-Natta 型催化剂和过渡金属有机化合物作用下,除能获得高分子产物外,还可获得成链状和环状的二聚、三聚体. 这些都是很重要的有机化合物中间体,近年来,这方面的工作获得了很大进展,取得了明显的成绩.

(a) Ziegler-Natta 催化剂. 表 5-56 列出了丁二烯齐聚催化

剂的一些例子<sup>[353]</sup>。由表可见,过渡金属的个性仍是决定了二烯齐聚进程的重要因素,这可以简单地用如下的图解表示出来:

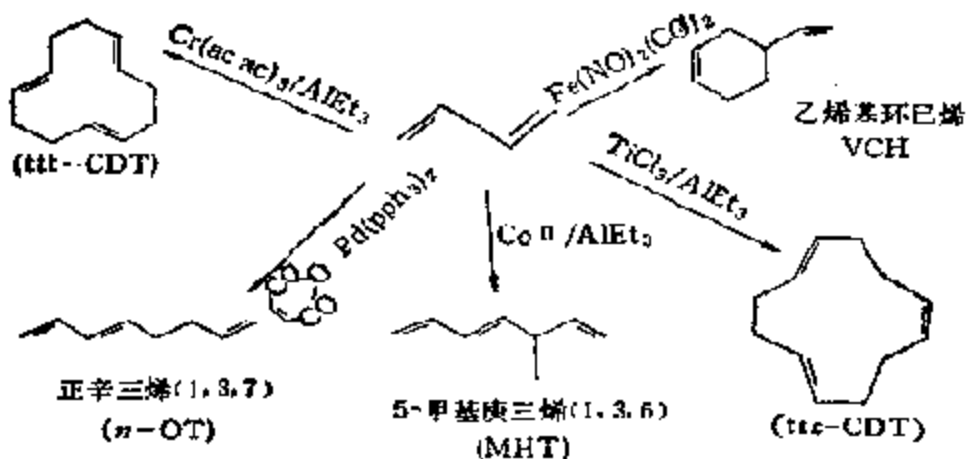


表 5-55 由贵金属化合物催化的丁二烯的乳液聚合

催化剂	单体/催化剂	顺-1,4	反-1,4	1,2
$\text{RhCl}_2$	2,000	—	99.5	<0.2
$[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$	20,000	—	99.5	<0.2
$\text{PdCl}_2$	20	—	17	83
$\text{IrCl}_2$	30	—	99	—
$\text{RuCl}_2 + 6\text{pph}_3$	200	66	17	17
$\text{RuCl}_2/10\text{pBu}_3$	200	15	15	70

由含  $\text{Ti}^{[366]}$ ,  $\text{Cr}^{[367]}$ ,  $\text{Ni}^{[368]}$  等金属组成的催化剂主要生成环状齐聚物,而由  $\text{Co}^{[369]}$ ,  $\text{Fe}^{[367]}$  等则主要生成链状齐聚物,而且,在后一个反应中,已将反应中间物分离出来,对二聚成链状5-甲基庚三烯[1,3,6]的机理比较清楚<sup>[369]</sup>

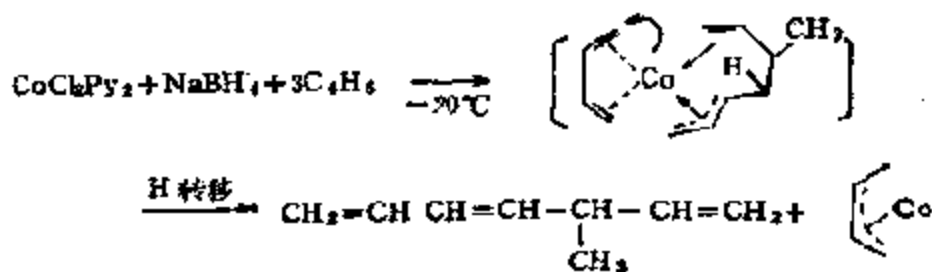
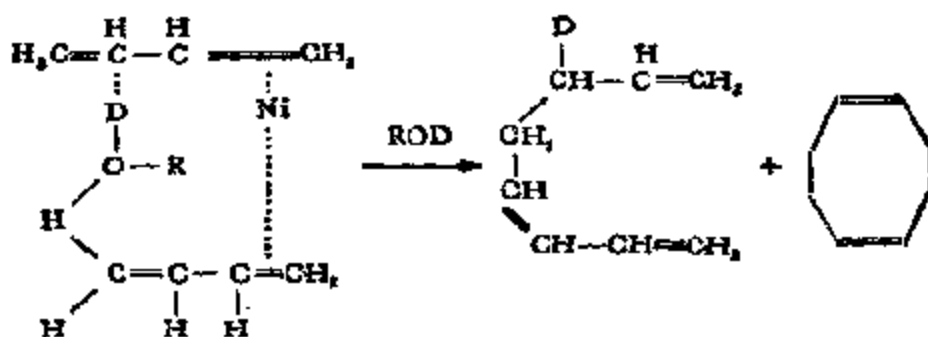


表 5-56 丁二烯的齐聚催化剂

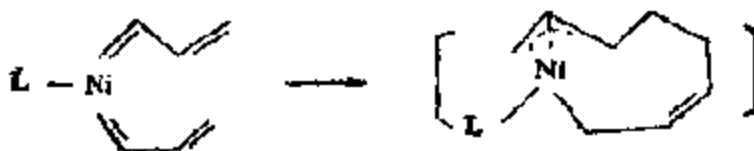
催化体系	摩尔比	主要产物	副产物	对应的配合物
TiCl <sub>4</sub> -AlEt <sub>2</sub> Cl	1:4.5	ttc-CDt	聚合物	TiCl <sub>4</sub> ·Al <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> (C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> )
Ti(OR) <sub>4</sub> -AlEt <sub>2</sub> Cl	1:20	ttc-CDt	(ttt-CDt)	
CrCl <sub>3</sub> -AlR <sub>3</sub>		ttt-CDt	ttc-CDt	Cr(π-烯丙基) <sub>2</sub> I
CrO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> -AlR <sub>3</sub>		CDT		
Ni(acac) <sub>2</sub> -ASph <sub>3</sub> - AlEt <sub>2</sub> -OEt	1:4:6	ttt-CDT	COD	Ni(π-烯丙基) <sub>2</sub> , Ni(COD) <sub>2</sub>
Ni(acac) <sub>2</sub> -pph <sub>3</sub> - AlEt <sub>2</sub> -OEt	1:8:30	COD	VCH	NiEt <sub>2</sub> (Dipy)
Ni[(CO) <sub>2</sub> (P(Oph) <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]- ROH		NOT	VCH n-OD	
Co(acac) <sub>2</sub> -AlEt <sub>3</sub>	1:5	MHT	NOT	Co(π-烯丙基) <sub>2</sub>
Co <sub>2</sub> (CO) <sub>8</sub> -AlEt <sub>3</sub>	1:30	MHT	VCT	Co[(C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> )(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ]
Fe(acac) <sub>2</sub> -AlR <sub>3</sub>		n-DT	{三聚物 高聚物	Fe(COT) <sub>2</sub>
Fe(acac) <sub>2</sub> -pph <sub>3</sub> -AlR <sub>3</sub>	1:5:3	MHT	NOT	
Fe(acac) <sub>2</sub> -dipy-AlR <sub>3</sub>	1:1:3	COD	VCH	FeEt <sub>2</sub> (dipy) <sub>2</sub>
Mn <sub>2</sub> (CO) <sub>10</sub> -AlR <sub>3</sub>	1:10	COD		

在 Ziegler-Natta 型聚合和齐聚催化剂之间,存在着一些有意义的规律(比较表 5-52 和 5-56): 凡是由含有卤素或其他具有接受电子能力配体的 VIII 族元素及锰组成的催化体系,一般都是较好的高聚物催化剂,相反,不含卤素或上述配体的都是齐聚催化剂。可见,卤族元素的效果是何等之大,这完全由于它能使金属-烯丙基键稳定,从而抑制烯丙基偶合和生成氢化物的关系。另外,不含氢化物的 VIII 族及 Mn 的催化体系,原子的价态愈低,直至被还原的话(例如 Ni<sup>0</sup>),对双烯烃的配位就愈强,在这样的催化剂上,就更加可能发生高选择性的齐聚反应。具有生成氢化物以及氢转移能力的低价 Co, Fe 催化剂则易于生成链状齐聚物,与此相对应,这种性质不甚明显的 Ni(0)则生成环状齐聚物;而且这种性质可以互相转化,例如,在镍的情况下,如果加入一些易于使 H 发生转移的醇或酚作为共催化剂,那么,产物就可以由环状转化为链状的。



由 Ti 和 Cr 的含卤化合物组成的 Ziegler-Natta 催化体系之所以能得到环状的三聚体，可能是由于双烯烃的配位能和氢化物的形成能不同所致：

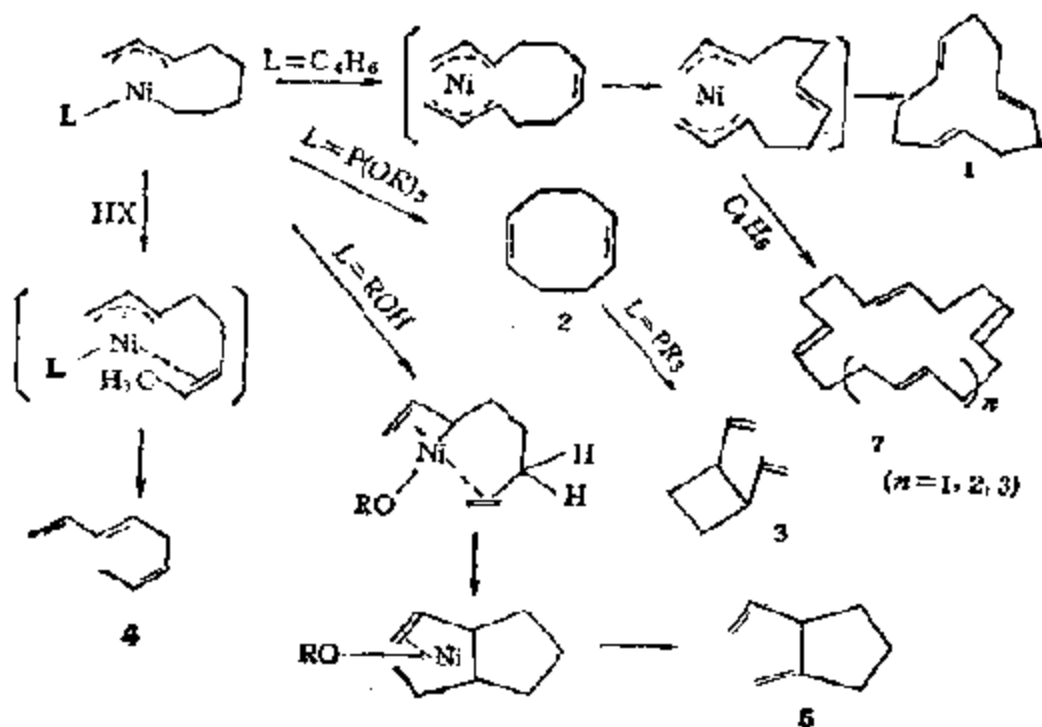
(b)  $\alpha$ -烯丙基金属配合物。和共轭双烯聚合反应一样，许多  $\alpha$ -烯丙基金属配合物在没有烷基铝的情况下，通过添加不同配体，也能作为共轭双烯齐聚以及共轭双烯与端烯烃共齐聚的有效催化剂。表 5-56 右侧列出的一系列配合物，单独用作丁二烯齐聚催化剂时，与相应的 Ziegler-Natta 型催化剂具有类同的作用，可见，在这类反应中，有机铝也并非必须的组份。这方面最为明显和最有意义的是由 G.Wilke 等人开发的以烯丙基镍为催化剂的丁二烯一系列齐聚反应<sup>[290]</sup>。研究证明，这些化合物都来自一种由两分子丁二烯和 Ni-L 物种形成的关键中间体：



这种中间体含有  $\eta^1$ -烯丙基- $\eta^1$ -烯丙基配位，它的热稳定性以及它

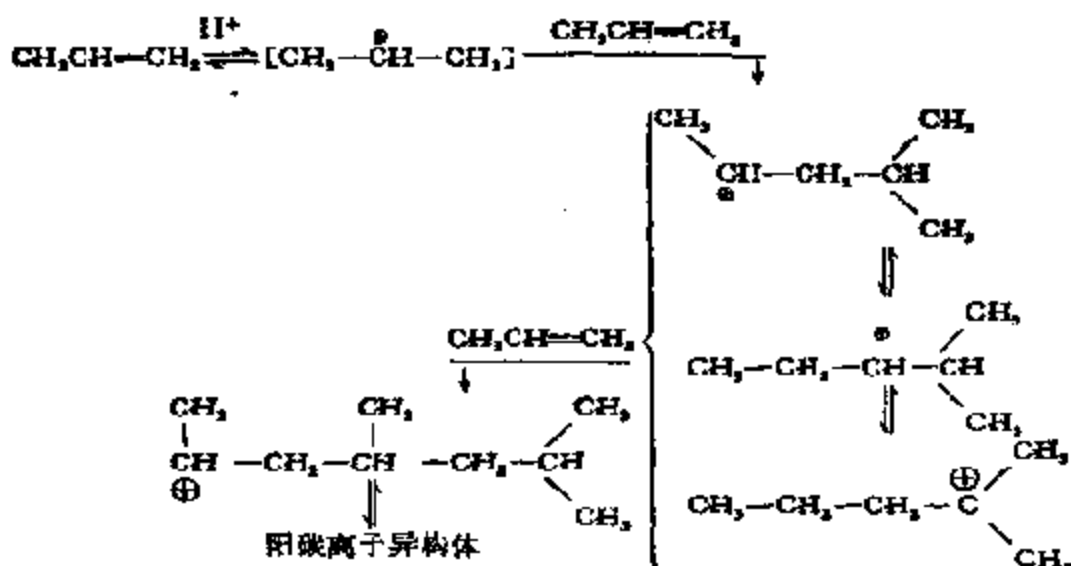


对别的丁二烯分子或对亲质子试剂的反应性决定着生成不同产物的途径。当  $L = C_6H_6$  时,也就是说,在除了反应物之外再没有别的辅助配体时,将发生配位  $C_6H_6$  的插入反应,从而生成双- $\eta^1$ -烯丙基型中间体并转而生成环状三聚体。三苯膦或亚磷酸三苯酯等配体则阻碍了二烯三聚体的形成,通过还原消除生成环状二聚体(2, 3)。化合物 3 通过同一催化剂极易转化成产物 2。上述反应的机理可表示为:

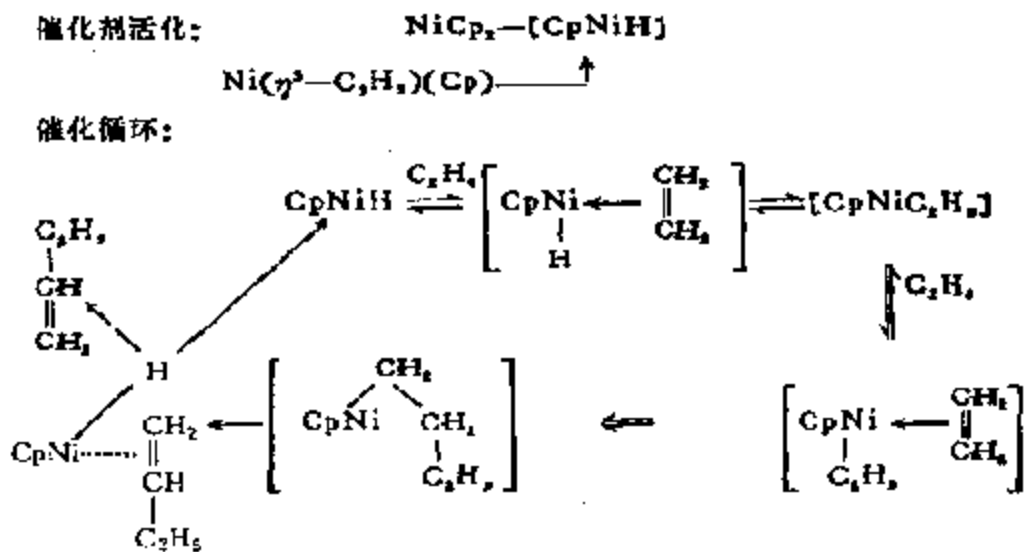


早就知道, 端烯烃在强 Lewis 酸影响下(例如  $AlCl_3$ ) 极易齐聚成链状二聚、三聚和多聚体的混合物, 组分因反应条件而异。这

种齐聚作用是按阳碳离子机理进行的，一般对某种齐聚体并无选择性，例如

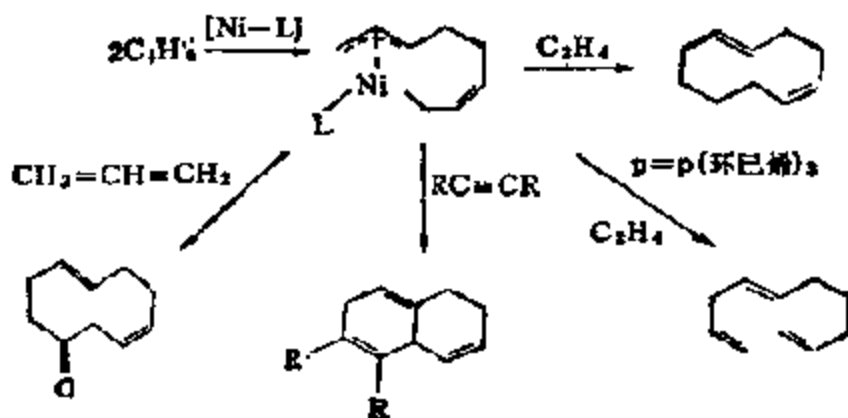


有趣的是当使用某种金属有机配合物作为均相催化剂时，这种烯烃齐聚作用的选择性即能显著提高。例如，二茂镍或( $\eta^3$ -丙烯基)( $\eta^5$ -环戊二烯)镍就是乙烯线性二聚特别有效的催化剂。选择性可以通过以下的途径获得解释<sup>[39]</sup>：



这里，配体环戊二烯 ( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ ) 的作用在于能使催化活性镍在数百次催化循环中保持活性，换言之，这类催化剂的寿命可以被辅配体 Cp 大大改进。

使用这类催化剂还可以使丁二烯和烯烃进行共齐聚<sup>[392]</sup>，当 L 为亚磷酸三邻甲苯酯时，主要产物为环状共齐聚物，而三烷基膦可改变反应进程，生成链状共齐聚物。这类反应还能扩展用于其他不饱和有机化合物，例如，炔烃和丙二烯等：



## 6. 有机金属催化剂和乙炔化学

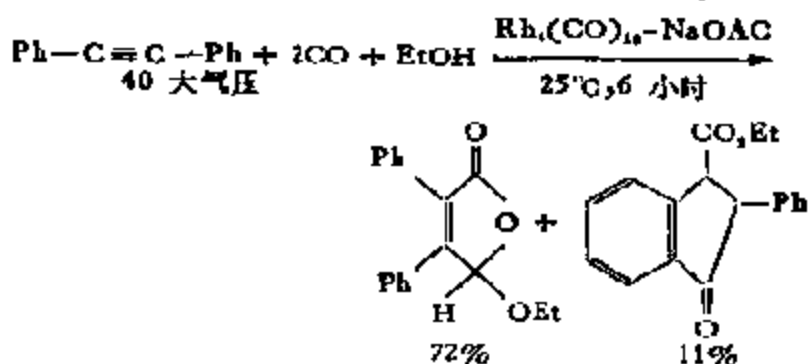
乙炔是重要的化工原料。70年代在和当时处于发展阶段的石油化工竞争中，使人有一蹶不振之感。但是近年来由于许多乙烯生产中副产大量乙炔以及煤资源重新引起重视，乙炔化学又再一次地在世界范围内受到注意<sup>[393]</sup>。这里，最引人注目的有作为新材料开发的聚乙炔化学<sup>[394]</sup>，从乙炔出发的精细合成化学<sup>[395]</sup>，以及和乙炔三键断裂同时产生的歧化反应<sup>[396]</sup>等，而在上述这些新领域中，乙炔和有机金属配合物，特别是和具有多重键的M-C配合物之间的反应起着十分重要的作用。

(1) 乙炔和过渡金属配合物之间的基元反应。乙炔分子中具有两个相互垂直的  $\pi$ -电子体系，另外，和三键碳连结的氢也比较活泼，易于移动。因此，过渡金属配合物，包括有机金属化合物极

易与之发生各种各样的反应,如齐聚、高聚、加成、氧化缩合以及羰基化等。但是,为了理解乙炔的种种催化反应,并在此基础上进行催化剂设计,对形成活性种的配合物与乙炔之间的基元反应就非有所了解不可。一些具有代表性的基元反应列于表 5-57 中。(a) 为乙炔和单核或双核配合物的配位<sup>[397]</sup>, (b) 为乙炔端基的氧化加成反应<sup>[398]</sup>, (c) 为不饱和化合物在炔基-金属键之间的插入反应<sup>[399]</sup>, (d) 为乙炔在 R—M 键之间的插入反应<sup>[400]</sup>, (e) 为向配位乙炔的亲核加成反应<sup>[401]</sup>, (f) 代表由二个配位乙炔通过氧化环化反应生成金属环化物的反应<sup>[402]</sup>, (g) 表示和 M=C 之间的双键反应生成金属环丁烯及其异构体乙烯基烯碳配合物的反应<sup>[403]</sup>, (h) 表示和 M≡C 之间的叁键反应生成金属环丁二烯的反应<sup>[404]</sup>, (i) 表示和 μ-亚甲基配合物反应生成 (η<sup>3</sup>: η<sup>1</sup>-烯丙基) (M—M) 型配合物<sup>[405]</sup>, (j) 和三核碳炔配合物反应生成三核 (π-烯丙基) 配合物<sup>[406]</sup>, (k) 则为二核乙炔配合物离解为单核炔碳配合物的可逆反应<sup>[407]</sup>。下面将就与有机金属化合物有关的一些重要的乙炔催化反应,通过上述基元反应作一概要介绍。

(2) 炔烃的羰基化反应。炔烃羰基化已为人所熟知,并已有不少总结<sup>[408]</sup>,这里主要介绍最近的成果。

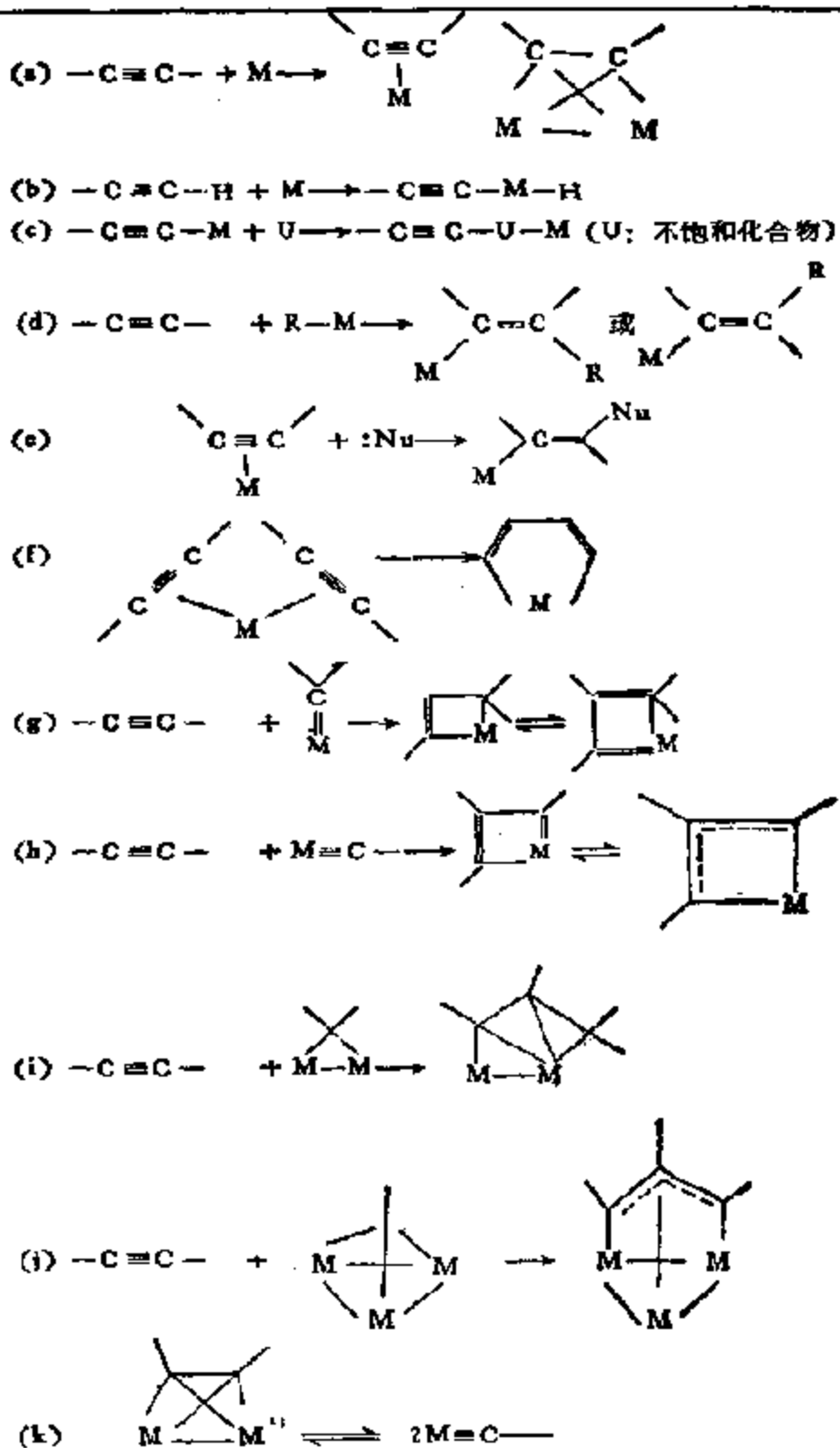
二苯基乙炔在以 Rh<sub>4</sub>(CO)<sub>12</sub>-NaOAc 为催化剂,在醇溶液中羰基化时可以获得二种产物,收率分别为 72% 和 11%<sup>[409]</sup>:



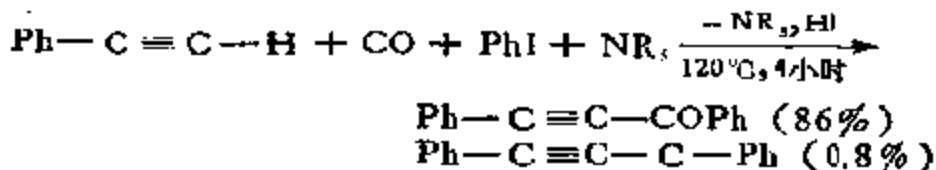
这个反应是炔烃的双羰基化反应,也适用于脂肪族炔烃。

炔烃和芳基碘或乙烯基溴化物以 PdCl<sub>2</sub>[1,1'-二(二苯基膦)二茂铁]为催化剂,在 1—20 大气压的 CO 气氛下反应时,可以获

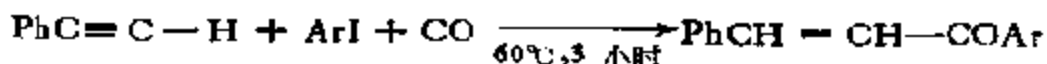
表 9-57 乙炔和过渡金属配合物的基元反应



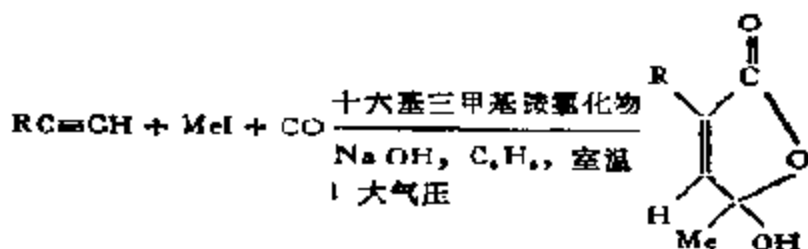
得收率很高的乙炔基酮<sup>[410]</sup>和少量的二苯乙炔:



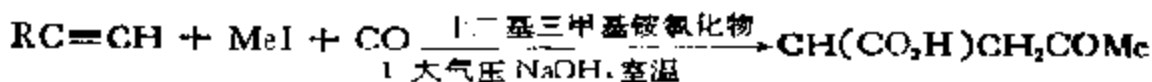
这个反应和体系中是否含二茂铁关系十分重大; 如果改用  $\text{PPh}_3$ , 将生成大量二苯乙炔。这个反应体系, 如果改用  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2 - \text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  为催化剂, 那么将得到乙烯基酮<sup>[411]</sup>:



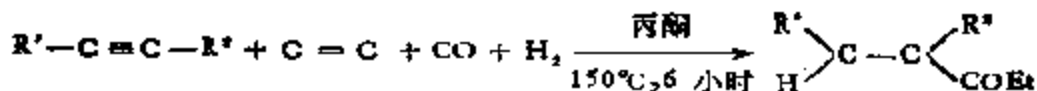
改由由  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  组成的相转移催化体系, 那么, 得到的将是一种内酯<sup>[412]</sup>:



再加入等当量的  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ , 产物就变成  $\gamma$ -酮酸:

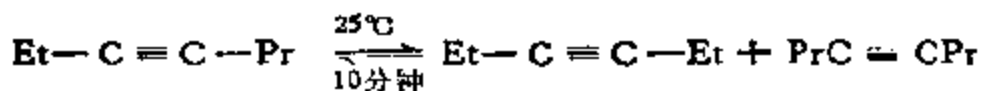


单独使用  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ , 就只能得到乙炔的环化三聚体。另外, 炔烃和乙烯在以  $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$  为催化剂, 于  $\text{CO}:\text{H}(30:5)35$  大气压反应时, 可以直接合成乙烯基酮<sup>[413]</sup>:



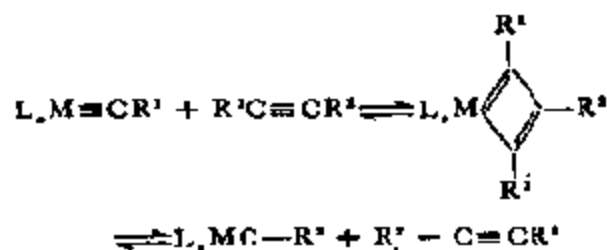
以上有关炔烃的羧基化反应, 其机理可通过表 5-57 中基元反应 (a)~(d) 的相互组合进行理解。

(3) 炔烃的歧化反应。炔烃歧化最活性的催化剂有  $\text{MoO}_2(\text{acac})_2 - \text{AlEt}_3 - \text{PhOH}$ <sup>[414]</sup> 和  $\text{W}\equiv\text{C}-\text{CMe}_3(\text{OCMe})_2$ <sup>[415]</sup>, 炔烃-[3]在 10 分钟内即可获得两种平衡产物:

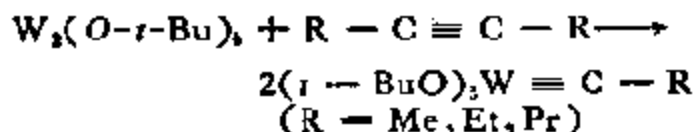


对含官能团Y的  $\text{C}_4\text{H}_9-\text{C}\equiv\text{C}-(\text{CH}_2)_2\text{Y}$  (Y = OH, OAcBr, CN,  $\text{CO}_2\text{Me}$ ), 以  $\text{Mo}(\text{CO})_2$  (酚) 为催化剂进行歧化, 可得  $\text{Y}(\text{CH}_2)_2\text{C}\equiv\text{C}-(\text{CH}_2)_2-\text{Y}$ <sup>[416]</sup>.

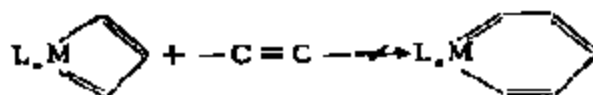
这类反应的机理可说明如下: 首先, 炔烃的叁键为配合物切断, 从而形成含  $\text{M}\equiv\text{C}$  的炔碳配合物, 后者再和炔烃反应生成金属环丁二烯中间体, 最后通过裂解反应生成产物和新的炔碳配合物<sup>[417]</sup>:



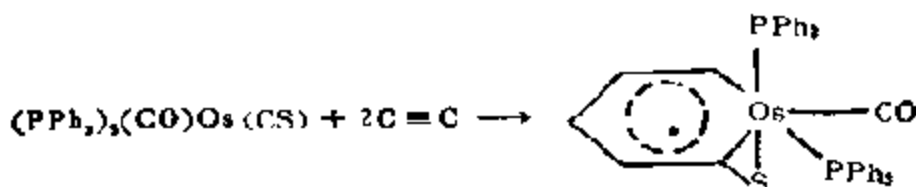
炔烃三键在配合物作用下开裂生成炔碳配合物已知有以下反应<sup>[418]</sup>, 可资证明:



企图在金属环丁二烯配合物中再插入乙炔以合成金属苯未能实现:



但最近发现, 一种含硫代羰基的铱配合物在和乙炔反应时却可生成铱的苯配合物<sup>[419]</sup>:



通过对产物结构的研究(图 5-56), 证明这种产物系平面结构, 各

C—C 键距几乎相等,表明  $\pi$ -电子是非定域的,这对合成新的含杂原子的芳族化合物显然很有意义。

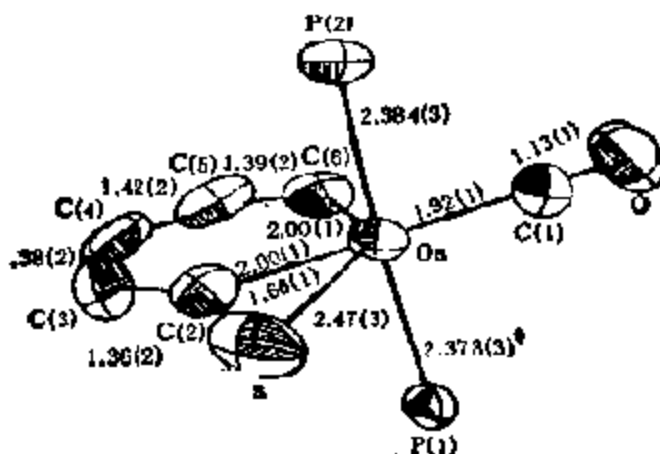
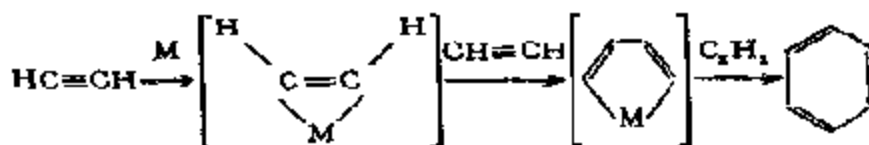


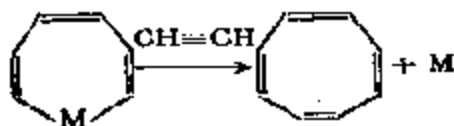
图 5-56 镍的苯配合物的分子结构

#### (4) 炔烃的齐聚及共齐聚

(i) 环状齐聚和共齐聚物的合成。乙炔在合适的镍或钴的配合物催化下齐聚成苯和环辛四烯等已有文献总结<sup>[420]</sup>,但对反应机理尚有不同的看法。目前比较统一的意见认为生成金属环化物中间体是反应的关键步骤<sup>[421]</sup>,在三聚成苯的反应中,金属-乙炔和金属环戊二烯配合物是关键的中问配合物:

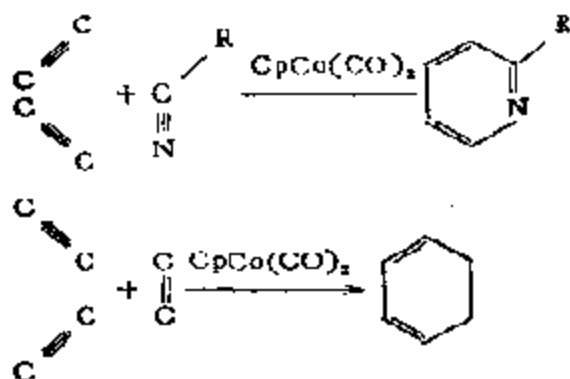


而在四聚成环辛四烯时,则金属环庚三烯是关键的中问配合物:

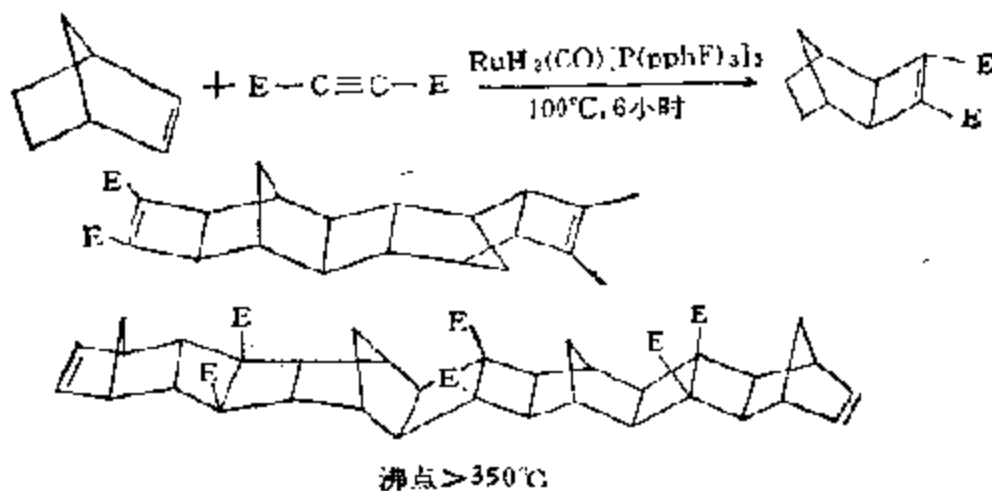


近来,炔烃与其他不饱和化合物之间的环化共齐聚反应引起了极大注意,因为通过这一反应可以合成一系列重要的化工中间体和材料。例如,由二分子乙炔和腈类、烯类反应可获得吡啶和环己二烯:



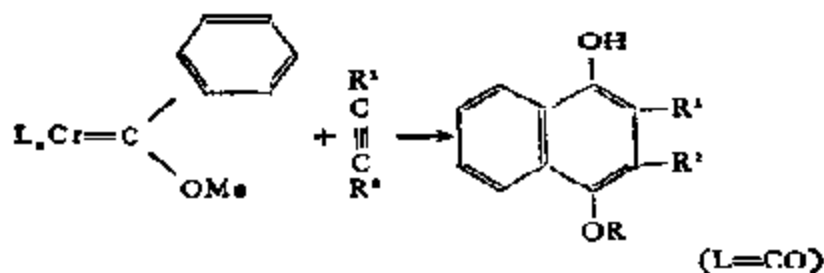


这类反应已成为当前开发工业化生产吡啶、乙烯基吡啶的基础<sup>[395]</sup>，而其反应机理和上述炔烃齐聚反应一样，先生成金属环戊二烯中间配合物，而后再和饱和化合物反应生成产物的(参见表 5-57(f))。又如炔烃和降冰片烯类化合物在 Ru 配合物作用下可以进行加成反应<sup>[421]</sup>，生成链状多员环的化合物，这些都是新的耐热高分子材料：

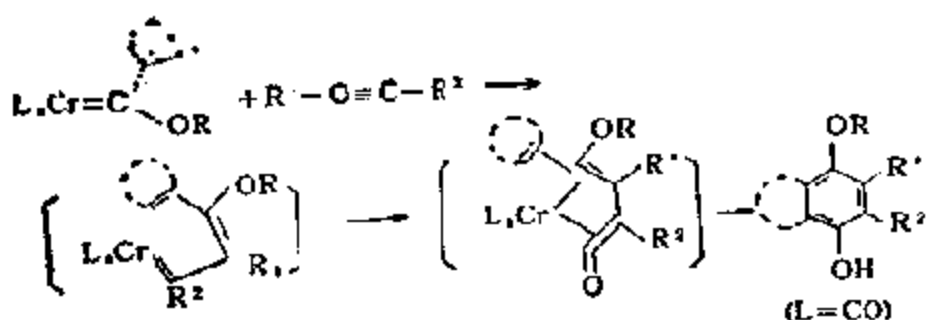


由反应可见，它是通过生成环丁烯中间物进行的。

除了上述催化反应之外，还有一个称为 Doetz 反应的使炔烃环化的非催化反应<sup>[423]</sup>，引起了学术界广泛的兴趣。这个反应可由乙炔和铬的烯碳配合物合成醌类化合物，如众所周知，后者是从维生素K出发合成抗生素、抗溃疡剂等生理活性物质的基本原料，如果和烯碳联结的是苯基，那么产物就是萘醌类化合物，如果是萘，那么产物就是蒽醌类化合物<sup>[424]</sup>，等等：



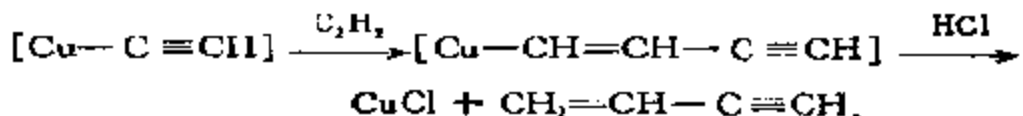
这个反应的机理认为炔烃先和烯碳配合物反应生成乙烯基烯碳配合物,通过分子内的羰基化再生成  $\eta^4$ -乙烯基烯酮,最后经环化生成产物:



这个反应可用表 5-57 中的基元反应 (g) 来说明。除铬的配合物之外,还有铁的乙烯基烯碳配合物,可以按同样反应生成  $\eta^4$ -乙烯基烯碳铁配合物<sup>[425]</sup>。

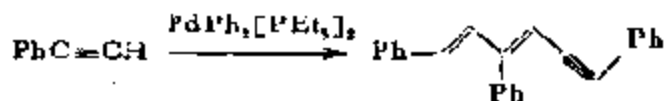
### (ii) 链状齐聚及共齐聚物的合成

乙炔在 Nieuland 催化剂 [CuCl/NH<sub>4</sub>Cl/HCl (水)] 催化下生成乙烯基乙炔(MVA)以及二乙烯基乙炔(DVA),前者是合成氯丁二烯、丁二烯的中间产物:

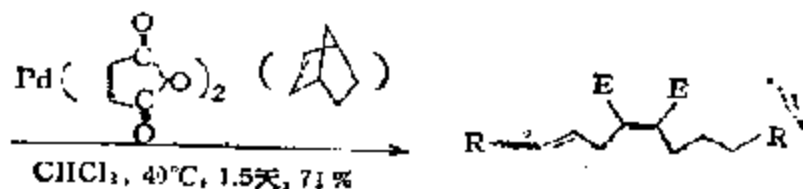
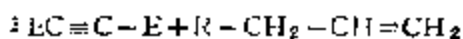


看来,不稳定的乙炔铜是活性中间体,允许另一个乙炔分子插入 Cu-C 键中。NH<sub>4</sub>Cl 则是在水溶液中使活性组份稳定所必需的。

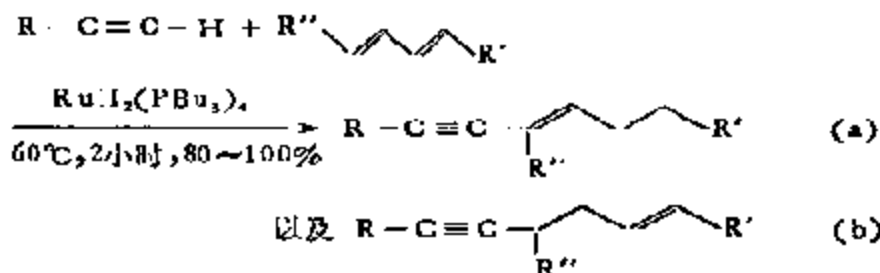
有些有机钯配合物对苯乙炔三聚成链状齐聚体是有选择性的<sup>[426]</sup>,看来这也是通过 C≡C 键在 Pd-C 键中插入实现的:



由炔烃和烯烃共齐聚制备链状共齐聚体已有文献报道<sup>[427]</sup>。最近有人报道,炔烃和过量的丁烯-1等烯烃在零价钯配合物催化下,可以制得炔烃: 烯烃 = 1:2 的链状共齐聚体,产物几乎是单一的<sup>[428]</sup>:



末端含三键的炔烃和丁二烯-1,3 在钌的配合物作用下可以生成链状的共二聚体<sup>[429]</sup>:

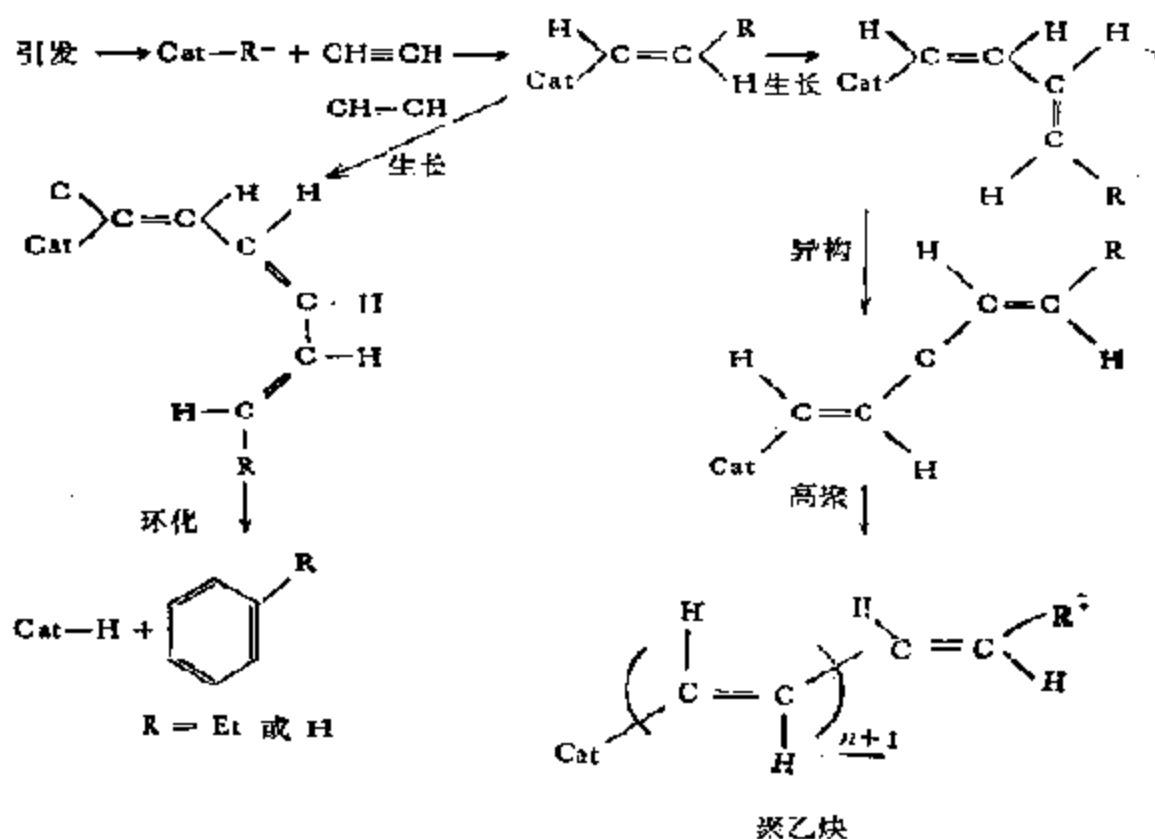


但是,在这个反应中,取代基 R, R', R'' 以及膦的影响相当显著,例如,如果 R 是烷基,而 R', R'' 都是 H, 那么将定量地获得产物 (a); 然而,如果 R'' 是甲基,而 R' 为 CO<sub>2</sub>Me, 那么产物 (a) 的收率只有 86%。另外,如果催化剂为 RuH<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, 那就将发生脱氢偶联反应,生成 RC≡C-C=C-C=C。显然,这一反应是按表 5-57 中的基元反应 (c) 进行的。

(5) 炔烃的聚合。炔烃的聚合催化剂有 Ziegler 型<sup>[429]</sup>和由 VIII 族化合物-氢化物组成的催化体系<sup>[430]</sup>。这些催化剂大都能同时生成齐聚物和高聚物,因此认为活性中心是相同的,这一点极有意义。

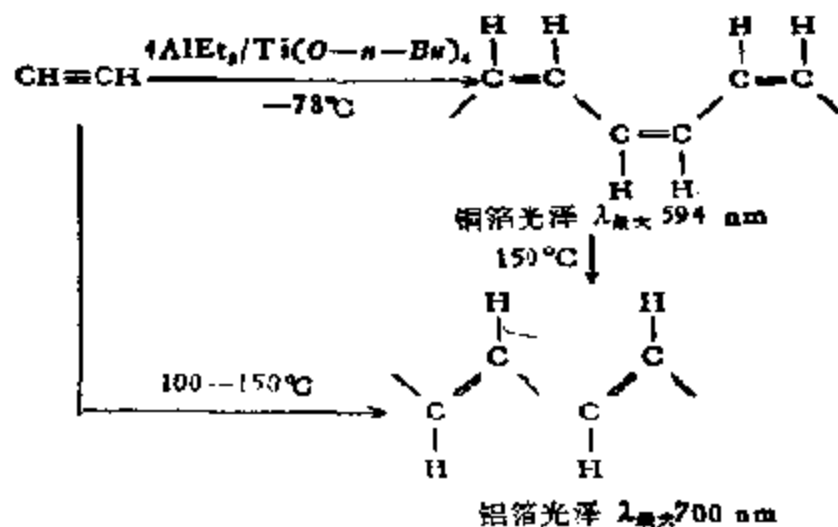
对由 TiCl<sub>4</sub>, Ti(OR)<sub>4</sub> 和有机铝组成的体系已作过详细研

究，发现在低齐聚物中有少量的烷基苯和苯乙烯，而在高聚合物中则有苯基出现<sup>[431]</sup>。根据这一事实，同时生成苯和聚乙炔不一定非按不同的反应机理进行不可。聚乙炔大都是反式的，也有很少一部分顺式结构存在，如果利用氙化乙炔，那么，顺式结构就会有所增加，说明，存在着顺-反异构作用。在  $Ti(OR)_4$ ,  $TiO(acac)_2$ ,  $VO(acac)_2-AlEt_3$  等不含卤素的催化体系中，产物大都为高聚物，生成的苯量很小；而在  $TiCl_4$ ,  $VOCl_3$ ,  $VCl_4-AlEt_3$  以及  $Ti(OR)_4-AlEt_3Cl$  等含卤素的体系中，苯的生成量则较多<sup>[431]</sup>，这可能是由于异构化能和环化能（H 转移能）不同所致：



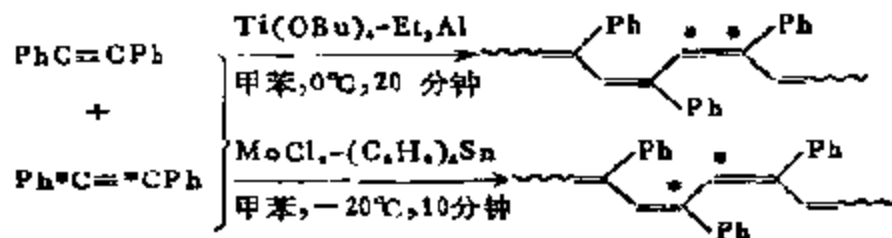
另外，甲基乙炔以  $[(\alpha-C_3H_5)NiCl]_2$  以及  $Ni(COD)_2$ ,  $Ni(CH_2=CHCN)_2$  等为催化剂时，前者可以得到高聚物（含卤催化剂），而后两种则能获得各种齐聚物，所以，就卤素的效果而言，正好和上述 Ti, V 的情况成鲜明的对照，但又正好和丁二烯聚合时的规律相同<sup>[432]</sup>。

最近,石川等人<sup>[237]</sup>将乙炔气体和由  $\text{AlEt}_3\text{-Ti}(\text{O-}i\text{-Bu})_4$  组成的 Ziegler 型催化剂溶液相接触,制得了一种立体规整的顺式聚乙炔:

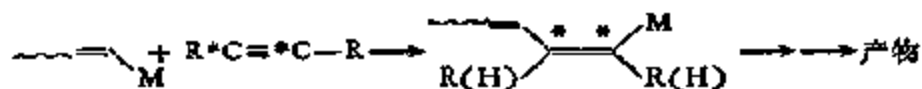


而且,用相同的催化体系在高温下得到了反式聚合物。这些聚合物都有金属箔的光泽,具有很好的半导体性质 ( $10^{-3}\sim 10^{-2}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ )。如果在其中掺杂(例如  $\text{AsF}_5$  或  $\text{Na}$ ),可以大大提高它们的导电性,数量级可达  $10^{11}$ 。组成为  $\text{CH}(\text{AsF}_5)_{0.004}$  的薄膜,电导率为  $10^3\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ,已有一定的实用价值。这种在分子主链上具有反应性能的官能团的聚乙炔,具有导电性、感光性以及透氧性等特性,可以作为很好的功能高分子材料,目前已在材料科学中引起普遍重视<sup>[234]</sup>。

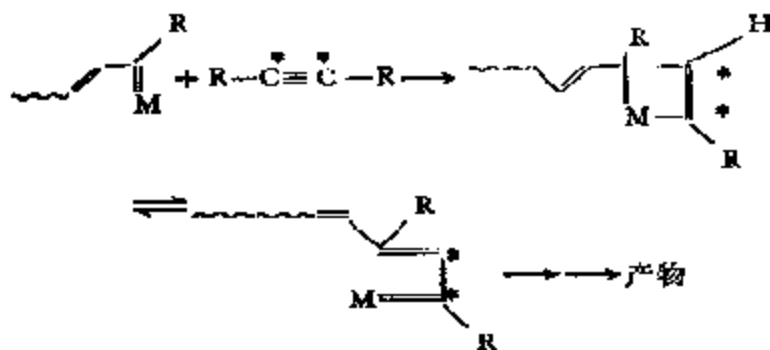
关于含取代基的乙炔的聚合作用认为有二种不同的机理。通过标志有  $^{13}\text{C}$  的苯乙炔聚合反应的研究,发现在  $\text{Ti}(\text{OBu})_4\text{-Et}_3\text{Al}$  催化剂作用下生成的聚合物,标志  $^{13}\text{C}$  位于双键的两个碳原子上,而在  $\text{MoCl}_5\text{-(C}_6\text{H}_5)_4\text{Sn}$  催化体系中, $^{13}\text{C}$  则在单键碳上:



这是由 NMR 研究获得的结果<sup>[434]</sup>。根据这点,认为在 Ziegler 型催化剂体系中,反应是通过乙炔分子反复在链烯基-M 中插入实现的:

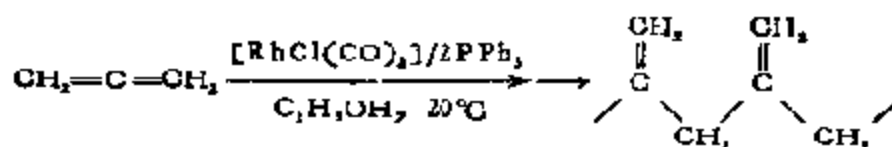


而在 Mo-催化剂的情况下,反应则通过生成金属环丁烯实现



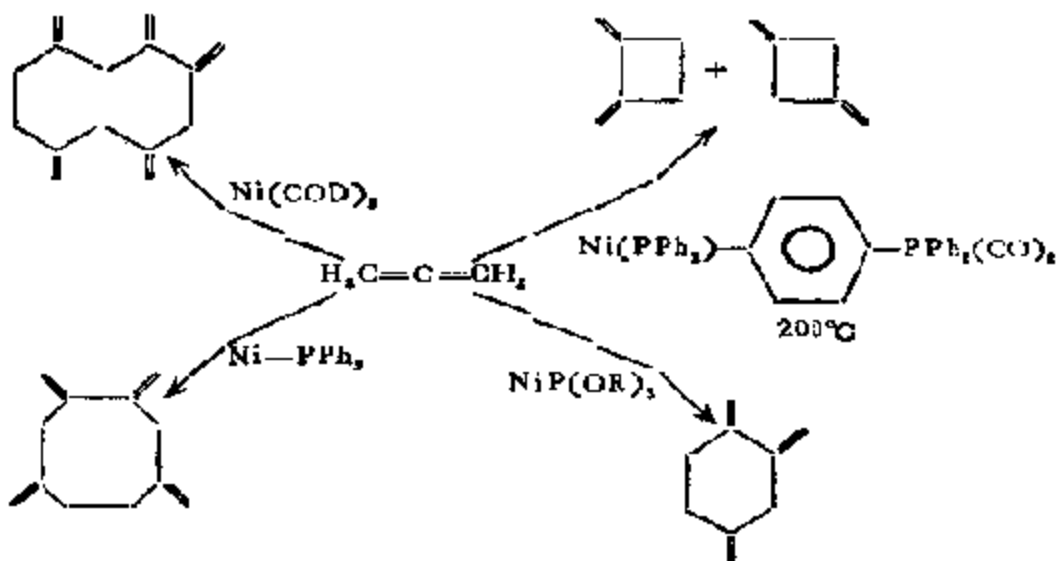
一般说来,取代乙炔在 Ziegler 催化剂上可以得到聚合度相当高的聚合物,分子量可以超过 100 万。

(6) 丙二烯 ( $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$ ) 的反应、乙炔类似物丙二烯的环齐聚和高聚的催化剂有  $\text{Ni}(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)_2$  以及 Ziegler 型催化剂。最近由  $\text{Ni}(\alpha\text{-C}_3\text{H}_5)_2\text{Cl}$ ,  $\text{Ni}(\text{COD})_2$  配合物以及  $\text{RhCl}(\text{RNC})_3$ ,  $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2 + \text{PPh}_3$  等制得了规整性很好的聚丙二烯。例如,

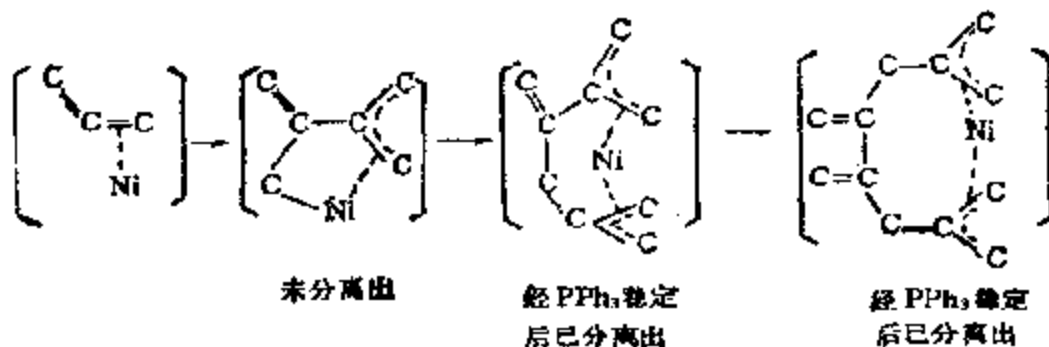


这里,加入当量的  $\text{PPh}_3$  可以加速聚合速度。所得聚合物为无色晶体,不溶于有机溶剂中,有较高的熔点( $124^\circ\text{C}$ )。最有意义的是尽管结构中含有不少端烯基,但在空气中却比较稳定,可以放置 5 年之久<sup>[435]</sup>。

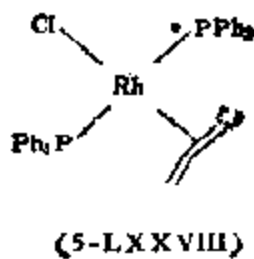
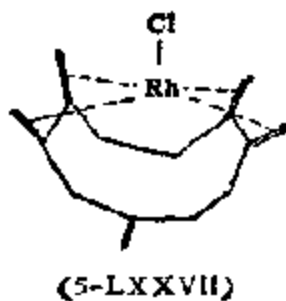
丙二烯在以  $\text{Ni}(0)$  为催化剂时,根据配体和反应条件可以环齐聚成 4, 6, 8, 10 员环的齐聚物:



在这些有选择性的反应中，Ni(0) 和两分子烯丙基组成的螯合物被认为是共同的中间化合物<sup>[436]</sup>



在  $[\text{RhCl}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]_2$  和  $\text{RhCl}(\sigma\text{-C}_3\text{H}_5)$  等催化剂作用下，由丙二烯可得其五聚体  $[\text{RhCl}(\text{C}_{15}\text{H}_{20})]$  (5-LXXVII)，但由  $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2$  却只能制得由单体组成的配合物  $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{C}_3\text{H}_4)$  (5-LXXVIII)



另外,由  $[\text{RhCl}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]_2 + 2\text{PPh}_3$  催化剂则可得丙二烯的四聚体等等<sup>[437]</sup>。这些显然是由配体的供电子性以及  $\pi$  接受性质所决定的。



## 选读参考书

- [ 1 ] F. A. Cotton and G. Wilkinson, "Advanced Inorganic Chemistry". Chapt. 4 and Special Topics (Chapt. 25—30). 4th. ed., N. Y., 1980.
- [ 2 ] F. Basolo and R. G. Pearson, "Mechanism of Inorganic Reactions", 2nd ed., Wiley, New York, 1967.
- [ 3 ] J. Burgers, "Metal Ions in Solution", Wiley, 1978.
- [ 4 ] G. Herici-Olive and S. Olive, "Coordination and Catalysis", Verlag Chemie, Weinheim, 1977.
- [ 5 ] G. N. Schrauzer (Ed.), "Transition Metal in Homogeneous Catalysis", Dekker, New York, 1971.
- [ 6 ] G. W. Parshall, "Homogeneous Catalysis", Wiley, 1980.
- [ 7 ] A. Nakamura and M. Tsutsui, "Principles and Applications of Homogeneous Catalysis", John Wiley and Sons, New York, 1980.
- [ 8 ] A. B. Metteli and Taqui Kham, "Homogeneous Catalysis", Vol. 1—2, Acad. Press, New York, 1973.
- [ 9 ] M. Tsutsui and R. Ugo (Eds.), "Fundamental Research in Homogeneous Catalysis", Plenum, New York, 1977.
- [ 10 ] J. K. Kochi, "Organometallic Mechanism and Catalysis", Acad. Press, New York, 1978.
- [ 11 ] B. L. Shaw and N. I. Tacker, "Organotransition Metal Compounds and Related Aspects of Homogeneous Catalysis", Pergamon Press, 1975.
- [ 12 ] J. H. Brewster, "Aspects of Mechanism and Organometallic Chemistry", Plenum, 1979.
- [ 13 ] H. Alper (Ed.), "Transition Metal Organometallics in Organic Synthesis", Vol. 1, Acad. Press 1976, Alkenes, Carbens; Vol. 2 1978, Acetylenes and Arenes.
- [ 14 ] J. P. Collman and L. S. Hegehus, "Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry", Univ. Science Books Mill Valley, California, 1980.
- [ 15 ] R. A. Schelden and J. K. Kochi, "Metal-Catalyzed Oxidations of Organic Compounds", Acad. Press, New York, 1981.
- [ 16 ] K. Tamate and M. Ichikawa, "Catalysis by Electron Donor-Acceptor Complexes", Kodansha-Halsted, Tokyo, 1975.
- [ 17 ] B. F. G. Johnson (Ed.), "Transition Metalclusters", Verlag, 1979.
- [ 18 ] I. Wender and Pino, "Organic Synthesis via Metal Carbonyl", Vol. 1 1968; Vol-2, 1976, Wiley.
- [ 19 ] J. Boor, "Ziegler-Natta Catalysts and Polymerizations", Acad. Press, New York, 1979.
- [ 20 ] J. P. Kennedy, "Cationic Polymerization of Olefins", Wiley Interscience, New York, 1975.

## 参 考 文 献

- [ 1 ] J. Smidt, W. Hafner, R. Jira, R. Sieber, J. Sedlmeier and A. Sabel, *Angew. Chem. Intern. Edis.*, **1** 80(1962).
- [ 2 ] J. F. Ruth, J. H. Craddock, A. Hershman and F. B. Paulik, *Chem. Technol.*, **1971** 500.
- [ 3 ] G. Wilke, *Angew. Chem. Intern. Edis.*, **2** 105(1963).
- [ 4 ] G. Henrici-Olive' and S. Olive', "Polymerization", Verlag Chemie, Weinheim, 1969.
- [ 5 ] G. Henrici-Olive' and S. Olive', *Angew. Chem. Intern. Edis.*, **15** 123(1976).
- [ 6 ] G. B. Kauffman, *J. Chem. Educ.*, **38** 321(1959).
- [ 7 ] N. V. Sidgwick, "The Electronic Theory of Valance", Coracil Uni. Press, Ithaca, N. Y., 1927.
- [ 8 ] C. Brosser, *Arki Kemi Mineral Geol.*, **A22** No. 11(1946).
- [ 9 ] P. A. Vaughan, J. H. Sturdivant and L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.*, **72** 5477 (1950).
- [ 10 ] B. R. Penfold, in "Perspective in Structural Chemistry", Vol. 2, J. D. Dunitz and J. A. Ibers, Eds. Wiley, 1968.
- [ 11 ] J. A. Bertrand, F. A. Cotton and W. A. Dollave, *J. Am. Chem. Soc.*, **85** 1349(1963); *Inorg. Chem.*, **2** 1166(1963).
- [ 12 ] W. T. Robinson, J. E. Fergusson and B. R. Penfold, *Proc. Chem. Soc.*, **1963** 116.
- [ 13 ] J. L. Vidal et al., *Inorg. Chem.*, **17** 2574(1978).
- [ 14 ] W. L. Bowden et al., *Inorg. Chem.*, **17** 256(1978).
- [ 15 ] B. K. Teo and P. A. Snyder-Robinson, *Inorg. Chem.*, **18** 1490(1979).
- [ 16 ] P. S. Braterman, "Metal Carbonyl Spectra", Acad. Press, 1975.
- [ 17 ] R. A. Love et al., *Inorg. Chem.*, **14** 2653(1975).
- [ 18 ] M. J. S. Dewar, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **18** C17(1975).  
J. Chatt and L. A. Duncanson, *J. Chem. Soc.*, **1953**, 2939.
- [ 19 ] H. Werner, *Angew. Chem. Intern. Edis.*, **16** 1(1977).  
K. R. Gordon and K. D. Watren, *Inorg. Chem.*, **17** 987(1978).
- [ 20 ] J. W. Lauher and R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **98** 1729(1976).
- [ 21 ] W. E. Silvertthorne, *Adv. Organomet. Chem.*, **13** 48(1975).
- [ 22 ] A. Efraty, *Chem. Rev.*, **77** 691(1977);  
W. Stalings and J. Donohue, *J. Organomet. Chem.*, **133** 143(1977).
- [ 23 ] P. E. Riley and R. E. Davis, *J. Organomet. Chem.*, **113** 157(1976).  
A. Clearfield et al., *ibid.*, **135** 229(1977).
- [ 24 ] P. E. Riley and R. E. Davis, *Inorg. Chem.*, **15** 2735(1976);  
F. Mathey, A. Mitchler and R. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.*, **99** 3537(1977).
- [ 25 ] W. I. Bailey Jr. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **100** 5764(1978);  
V. W. Day et al., *ibid.*, **98** 8289(1976).

- [26] D. S. Matteson, "Organometallic Reaction Mechanisms", Acad. Press, 1974.
- [27] G. A. Olah et al, *Proc. Nat. Acad. Sci. (US)*, **70** 5217(1977).
- [28] L. D. Petit and G. Brookes, *Essays Chem.*, **8** 1(1977).
- [29] M. T. Beck, "Chemistry of Complex Equilibria", Van Nostrand-Reinhold, 1970.
- [30] 中国科学院长春应用化学研究所第四研究室, *催化学报*, **1**(1)15(1980).
- [31] 中山大学金属系编, "稀土物理化学常数", 冶金工业出版社, 1978, p. 389.
- [32] F. J. C. Rossetti in "Modern Coordination Chemistry", J. Lewis and R. G. Wilkinson (Eds). Interscience, 1960.
- [33] H. Irving and R. J. P. Williams, *Nature*, **162** 746(1948); *J. Chem. Soc.*, **1953** 3192.
- [34] R. T. Meyers, *Inorg. Chem.*, **17** 952(1978).
- [35] S. Anrland, J. Chatt and N. R. Davies, *Quart. Rev. Chem. Soc.*, **12** 265(1958); C. Schwarzenbach, *Experimentia Suppl.*, **5** 162(1956).
- [36] R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, **85** 3533(1963).
- [37] R. S. Drago and B. B. Wayland, *J. Am. Chem. Soc.*, **87** 1571(1965); R. S. Drago, *Struct. Bond.*, **15** 73(1973); R. S. Drago, L. B. Parr and C. S. Chamberlain, *J. Am. Chem. Soc.*, **90** 3203(1977).
- [38] H. Sigel and D. B. McCormick, *Acc. Chem. Res.*, **3** 201(1970).
- [39] M. Misono and Y. Saito, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **43** 1680(1970).
- [40] R. G. Pearson, *J. Chem. Educ.*, **45** 581(1968).
- [41] R. G. Pearson, *Science*, **151** 172(1966).
- [42] R. S. Drago and R. A. Kabler, *Inorg. Chem.*, **11** 3144(1972); R. S. Drago, *ibid.*, **12** 2211(1973).
- [43] R. G. Pearson, *Inorg. Chem.*, **11** 3146(1972).
- [44] R. S. Drago, G. C. Vogel and T. E. Needham, *J. Am. Chem. Soc.*, **93** 6014(1971); R. S. Drago, *J. Chem. Educ.*, **51** 300(1974).
- [45] S. V. Lucas, Doctoral Dissertation, Univ. of Cincinnati, Cincinnati, 1975.
- [46] R. Ugo, *Chim. Ind. (Milan)*, **51** 1319(1969).
- [47] A. Pidcock, R. B. Richards and L. M. Venazi, *J. Chem. Soc.*, **A1966** 1707; L. M. Venazi, *Chem. Brit.*, **1968** 162.
- [48] F. Basolo and R. G. Pearson, *Prog. Inorg. Chem.*, **4** 381(1962).
- [49] T. G. Appleton, H. C. Clark and L. E. Manzer, *Coord. Chem. Rev.*, **10** 335(1973).
- [50] G. Henrici-Olive and S. Olive S, *Angew. Chem. Internat. Ed.*, **10** 105(1971).
- [51] R. G. Pearson, *Inorg. Chem.*, **12** 712(1973).
- [52] C. A. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.*, **92** 2653(1970).
- [53] L. G. Vanquickenborne, J. Vranckx and C. G6rller-Walrand, *J. Am. Chem. Soc.*, **96** 4121(1974).
- [54] C. F. Bell, "Principles and Applications of Metal Chelation", Oxford University Press, 1977.
- [55] K. Pederson, *Acta Chim Scand.*, **2** 252, 385(1948).
- [56] E. P. Hing and D. W. Margerum, *J. Am. Chem. Soc.*, **96** 4993(1974); *Inorg.*

- Chem.*, 13 2841(1974).
- [57] 张岱山, 吴越, 催化学报, 4(2), 83(1983).
- [58] M. de S. Healy and A. J. Rest, *Adv. Inorg. Chem. Radio Chem.*, 21 1(1978).
- [59] J. Lewis and K. P. Wainwright, *J. Chem. Soc. Dalton*, 1978 440; D. H. Busch, et al., *Inorg. Chem.*, 16 1716(1977).
- [60] I. D. Goddard and T. Norris, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 14 221(1978).
- [61] G. N. Schrauzer and S. Eichler, *Chem. Ber.*, 95 550(1962).
- [62] G. Henrici-Olive<sup>1</sup> and S. Olive<sup>1</sup>, *Advan. Polym. Sci.*, 15 1(1974).
- [63] C. A. Tolmen, *Chem. Rev.*, 77 313(1977).
- [64] G. Wilke et al., *Angew. Chem. Intern. Edit.*, 5 151(1966); B. Bogdanovic<sup>1</sup> et al., *Ind. Eng. Chem.*, 62(12) 34(1970).
- [65] G. Henrici-Olive<sup>1</sup> and S. Olive<sup>1</sup>, *Angew. Chem. Intern. Edit.*, 14 104(1975).
- [66] W. S. Knowles, M. J. Sabasky and D. D. Vineyard, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1972 10; *Chem. Tech.*, 2 590(1972).
- [67] 日本化学会编, “有机化学工业における触媒”, “化学总说”, No. 3 东京大学出版社, 1973, p. 146.
- [68] 叶兴凯, 韩富荣, 张素贤, 吴越, 燃料化学学报, 9(2)130(1981)
- [69] H. Taube, “Electron Transfer Reactions of Complex Ions in Solution”, Acad. Press, 1970;  
A. Haim, *Acc. Chem. Res.*, 8 264(1975).
- [70] T. J. Meyer, *Acc. Chem. Res.*, 11 94(1978).
- [71] R. H. Holm and J. A. Ibers in “Iron-Sulfur Protein” Vol. 3, W. Lovenberg Ed. Acad. Press, New York, 1977, p229, 265.
- [72] R. C. Young, F. R. Keene and T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.*, 1977 99 2468.
- [73] R. A. Marcus, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 15 155(1964).
- [74] S. G. Christov, *Ber. Bunsenges Phys. Chem.*, 79 357(1975).  
W. Schmickler, *ibid.*, 77 991(1973).  
J. F. Endicott and D. P. Rillema *J. Am. Chem. Soc.*, 94 394(1972) *Inorg. Chem.*, 11 2361(1972).
- [75] A. Ekstrom, A. B. McLaren and L. E. Smythe, *Inorg. Chem.*, 15 2853(1976).
- [76] D. H. Huchital and J. Lepore, *Inorg. Chem.*, 17 1134(1978).
- [77] R. D. Canson and J. Gardiner, *Inorg. Chem.*, 13 390(1974).
- [78] D. Gaswick and A. Haim, *J. Am. Chem. Soc.*, 96 7845(1974).
- [79] F. J. Kristine, D. R. Gard and R. E. Shepherd, *J. Chem Soc. Chem. Commun.*, 1976 994.
- [80] S. S. Isied and H. Taube, *J. Am Chem Soc.*, 95 8198(1973).
- [81] R. J. Balabura and N. A. Lewis, *J. Chem Soc. Chem Commun.*, 1976 268.
- [82] A. G. Sykes and R. N. F. Thorneley, *J. Chem Soc.*, A1970 232.
- [83] D. R. Stranks, *Pure Appl. Chem.*, 15th Intern. Conf. Coord. Chem. 38 303 (1974).
- [84] H. A. Schwarz et al., *J. Phys. Chem.*, 78 488(1974).
- [85] J. C. Sullivan et al., *ibid.*, 80 1684(1976).
- [86] A. Strich, *Inorg. Chem.*, 17 942(1978).
- [87] J. A. Altmann, K. Yates and I. G. Csiznadia, *J. Am. Chem. Soc.*, 98 1450

- (1976).
- [88] E. L. Muetterties, *Inorg. Chem.*, **12** 1963(1973).
- [89] J. W. Faller, *Advan. Organomet. Chem.*, **16** 211(1978).
- [90] J. A. Gibson and B. E. Mann, *J. Chem. Soc., Dalton*, 1979 1021.
- [91] B. E. Mann, *J. Organomet. Chem.*, **141** C33(1977).
- [92] F. A. Cotton, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **99** 3193(1977).
- [93] C. A. Tolman, *Chem. Soc. Rev.*, **1** 337(1972).
- [94] J. Chatt and A. G. Wedd, *J. Organomet. Chem.*, **17** C15(1971).  
R. Mason, K. M. Thomas and G. A. Heath, *ibid.*, **90** 195(1975).
- [95] T. M. Brown et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **99** 2527(1977).
- [96] J. D. Druliacr et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **98** 2156(1976);  
T. Takayanagi, H. Yamamoto and T. Kwen, *Bull. Soc. Chem. Jpn.*, **48** 2618 (1975).
- [97] C. A. Tolman, P. Z. Meakin, D. L. Linder and J. P. Jesson, *J. Am. Chem. Soc.*, **96** 2762(1974).
- [98] C. A. Tolman and W. C. Seidel, *J. Am. Chem. Soc.*, **96** 2774(1974);  
J. Halpern and T. A. Weil, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1973 631.
- [99] P. W. Jolly and G. Wilke, "The Organic Chemistry of Nickel" Vol. 1, Acad. Press, New York, 1974, pp244-328.
- [100] J. P. Collman and W. P. Koper, *Adv. Organomet. Chem.*, **7** 53(1968).
- [101] K. Tatsumi, T. Fucno A. Nakamura and S. Otsuka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **49** 2170(1976).
- [102] C. A. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.*, **96** 2782(1974).
- [103] J. K. Stille and K. S. Y. Lau, *Acc. Chem. Res.*, **10** 434(1977).
- [104] R. A. Faltysek and M. S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.*, **100** 2701(1978).
- [105] E. M. Miller and B. L. Shaw, *J. Chem. Soc. Dalton*, 1974 480.
- [106] A. Nakamura and S. Otsuka, *J. Am. Chem. Soc.*, **95** 7262(1973).
- [107] G. Wilke and G. Hermann, *Angew. Chem.*, **78** 591(1966);  
T. Yamamoto, A. Yamamoto and S. Ikeda, *J. Am. Chem. Soc.*, **93** 3360(1971).
- [108] P. W. Jolly, K. Jonas C. Kruger and Y-H Tsai, *J. Organomet. Chem.*, **33** 109(1971).
- [109] A. Yamamoto, T. Yamamoto and S. Ikeda, *J. Am. Chem. Soc.*, **93** 3350(1971).
- [110] I. Malatesta and S. Cenini, "Zerovalent Compounds of Metals", Acad. Press, New York, 1974.
- [111] H. Berke and R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **100** 7224(1978).
- [112] E. D. Rieke et al., *ibid.*, **99** 4159(1977);  
J. Allison and D. P. Ridge, *ibid.*, **98** 7443(1976).
- [113] H. C. Brown "Boranes in Organic Chemistry", Cornell University Press, Ithaca, New York, 1972.
- [114] J. A. Osborn, F. H. Jardine, J. F. Young and G. Wilkinson, *J. Chem. Soc., A1968* 1711.
- [115] T. Miyazawa and T. Ideguchi, *J. Polym. Sci.*, **B1** 389(1963).
- [116] J. Cook, W. R. Cullen, M. Green and F. G. A. Stone, *Chem. Commun.*, 1968 170.

- [117] S. Otsuka, M. Naruto, T. Yoshida and A. Nakamura, *ibid.*, 1972 336.
- [118] W. Hieber and G. Braun, *Z. Naturforsch.*, 126 478(1957).
- [119] T. Saruyana, T. Yamamoto and A. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 49 546 (1976).
- [120] S. Otsuka, A. Nakamura and T. Yoshida, *J. Am. Chem. Soc.*, 91 7196(1969).
- [121] F. D. Mango and I. Dvoretzky, *J. Am. Chem. Soc.*, 88 1654(1966).
- [122] E. Noack and F. Caederazza, *J. Organomet. Chem.*, 10 101(1967);  
R. W. Glyde and R. J. Mawby, *Inorg. Chim. Acta.*, 4 331(1970); 5 317 (1971).
- [123] T. G. Attig and A. Wojcicki, *J. Am. Chem. Soc.*, 96 262(1974); *J. Organomet. Chem.*, 81 397(1974);  
T. C. Flood, F. J. Disanti and D. L. Miles, *Inorg. Chem.*, 15 1910(1976).
- [124] K. S. Y. Lau, P. K. Wong and J. K. Stille, *J. Am. Chem. Soc.*, 98 5832(1976).
- [125] M. Hancock, M. N. Levy and M. Tsutsui, *J. Organomet. React.*, 4(1972);  
M. Tsutsui and A. Courtney, *Adv. Organomet. Chem.* 16 241(1977).
- [126] H. H. Zeiss and M. Tsutsui, *J. Am. Chem. Soc.*, 79 3062(1957);  
M. Tsutsui, *Ann. New York Acad. Sci.*, (93) 33(1961).
- [127] S. Otsuka, H. Matsui and S. Murahashi, *Nippon Kagaku Kaishi*, 77 666(1956).
- [128] R. B. Silverman and D. Dolphin, *J. Am. Chem. Soc.*, 98 4633(1976); R. H. Abeles and D. Dolphin, *Acc. Chem. Res.*, 9 114(1976).
- [129] V. Vricze and H. C. Volger, *J. Organomet. Chem.*, 9 537(1967).
- [130] M. Wrigton, G. S. Hammond and H. B. Gray, *J. Organomet. Chem.*, 70 283 (1974).
- [131] J. K. P. Atiyatane and M. L. H. Green, *J. Chem. Soc.*, 1963 2976.
- [132] S. Otsuka and A. Nakamura, *Adv. Organomet. Chem.*, 14 245(1976).
- [133] T. Blackmore, M. I. Brace, F. G. A. Stone, R. E. Davis and A. Garza, *Chem. Commun.*, 1971 852.
- [134] K. Vricze in "Dynamic NMR Spectroscopy" L. M. Jackman and F. A. Cotton Eds, Acad Press, New York, 1974 pp441.  
J. W. Faller, *Adv. Organomet. Chem.*, 16 211(1977).
- [135] T. Majima and H. Karosawa, *Chem. Commun.*, 1877 610;  
J. E. Bäckwall, B. Akermark and S. O. Ljunggren, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 2411(1979).
- [136] T. Yoshida, T. Okano and S. Otsuka, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1976 993.
- [137] J. Hills, J. Francis, M. Ori and M. Tsutsui, *J. Am. Chem. Soc.*, 96 4800(1974).
- [138] J. W. Reppe, *Ann.* 601, 81(1956).
- [139] R. Jira and W. Frenslieben, *Organomet. React.*, 3 1(1972).
- [140] F. A. Cotton and C. M. Lukehart, *Prog. Inorg. Chem.*, 16 487(1972).
- [141] J. E. Lyons in "Fundamental Research in Homogeneous Catalysis" M. Tsutsui and R. Ugo Eds. Plenum Press, New York 1977, pp-1
- [142] Z. Dori, D. Getz, E. Melamud and B. L. Silver, *J. Am. Chem. Soc.*, 97 3846 (1975).
- [143] J. Chatt, *J. Organomet. Chem.*, 109 17(1925).
- [144] J. E. Hercow in "Fundamental Research in Homogeneous Catalysis" M. Tsutsui

- and R. Ugo Eds., Plenum Press, New York, 1977 PP-129.
- [145] S. Otsuka, K. Mori and K. Yanagami, *J. Organ. Chem.*, 31 4170(1966).
- [146] М. И. Винник, *Кин. и кат.*, 21 136 (1980).
- [147] О. Н. Темкин, Р. М. Флид, "Каталитические Превращения Ацетиленовых Соединений в Растворах Комплексов Металлов", М. Наука, 1968.
- [148] Д. В. Сокольский, *ДАН СССР*, 210 854(1974).
- [149] A. C. Cellistov and N. I. Maruzich et al., *Coordinaz. Chim.* (Russ), 1 942(1975).
- [150] H. Arzoumanian, H. Biter and J. Metzger, *J. Mol. Catal.*, 7(3) 375(1980).
- [151] 叶兴凯、韩富荣、张素贤、曲淑华、吴融, 应用化学研究所集刊 10 1(1982).
- [152] Л. В. Шибаева, Н. И. Мицкевич, Н. Г. Арнко, *Неф. хим.*, 14 618 1974.  
A. I. Kamneva and I. A. Solotarevskaya in "Theory and Practice of Liquid-Phase Oxidation", Nauka Moscow, 1974, P131.
- [153] И. В. Захаров, В. М. Муратов, *ДАН*, 200 371 (1971).
- [154] Н. С. Имянитов, *Неф. хим.*, 21 872(1981).
- [155] И. И. Моисеев, *Ж. Вес. Хим. О-ва-им. Д. И. Менделеева*, 22 30 (1977).
- [156] В. А. Лихолобов, Ю. И. Ермаков, *Кин. и кат.*, 21 904(1980)?
- [157] М. Е. Вольпин, *Всес. Хим. О-ва. им. Д. И. Менделеева*, 21 614 1976.
- [158] М. Л. Хидркедь, *Кин. и кат.*, 21 53, 59, 64(1980).
- [159] О. Н. Темкин, О. Л. Калня, Г. К. Шестаков, Р. М. Флид, *ДАН СССР*, 190 398(1970).
- [160] В. С. Шестакова, С. М. Брайловский, О. Н. Темкин, Г. И. Тарасова, *Кин. и Кат.*, 19 159(1978).
- [161] S. V. Butts, E. M. Holt, S. H. Strauss, N. W. Alcock, R. E. Stinson and D. F. Shriver, *J. Am. Chem. Soc.*, 101(19) 5864(1979).
- [162] S. V. Butts, T. G. Richmond, *Inorg. Chem.*, 20(1) 278(1981).
- [163] J. H. Wexendale, "Adv. in Catalysis", 4 31(1952).
- [164] Н. С. Имянитов, Н. М. Богородовская, Т. А. Семцова, *Кин. и кат.*, 19 573 (1978).
- [165] Н. С. Имянитов, *Коор. хим.*, 10 1(1984).
- [166] И. И. Моисеев, "π-Комплексы в жидкофазном окислении олефинов", М. Наука, (1970).
- [167] M. L. Benzer, "Mechanisms of Homogeneous Catalysis from Protos to Proteins", New York, John Wiley and Sons, 1971, P73.
- [168] T. M. Lowry, *Z. Phys. Chem.*, B130 125(1927).
- [169] Я. К. Сыркин, *Проб. кин. и кат.*, X. М. Изд. АН СССР, 1960 С 125.
- [170] Т. Брюс, С. Бенкович "Механизмы бионеорганических реакций" М. Мир, 1977 С. 49.
- [171] М. Л. Литвинейко, Н. М. Олейник, *Усп. Хим.*, 47 777(1978).

- [172] V. A. Golodov, Yu. L. Sheludyakov and D. V. Sokolovsky in *Fundamental Research in Homogeneous Catalysis* Vol. 3, New York, Plenum Press 1979 P239.
- [173] E. W. Stern and M. L. Spektor, *J. Org. Chem.*, **31** 596(1966).
- [174] W. Brackmann, *Disc. Farad. Soc.*, **46** 122(1968).
- [175] Yu. L. Sheludyakov, V. A. Golodov and D. V. Sokolovsky, *Dokl. Acad. Nauk USSR*, **249** 658(1979).
- [176] Yu. L. Sheludyakov and V. A. Golodov, *J. Mol. Catal.*, **7** 383(1980).
- [177] С. И. Зелений, М. Л. Хидекель, *Усп. хим.*, **39** 209, 229 (1970).
- [178] Т. С. Джабнев, А. Е. Шилов, Ж. Всес. Хим. О-ва, им. Д. И. Менделеев, **25** 515(1980).
- [179] V. A. Golodov, *J. Res. Inst. Catal. Hokkaido Uni.*, **29**(1) 49(1981).
- [180] W. P. Jencks, "Catalysis in Chemistry and Enzymology", McGraw-Hill, New York, 1969.
- [181] J. E. Huheey, "Inorganic Chemistry", Harper and Row, New York, 1972 P225.
- [182] M. I. Bender, *Chem. Rev.*, **50** 53(1960).
- [183] D. E. Koshland, *J. Am. Chem. Soc.*, **74** 2286(1952).
- [184] T. Wagner Jauregg, B. E. Hackley, J. A. Lies, O. O. Owens and R. Proker, *J. Am. Chem. Soc.*, **77** 922(1955).
- [185] S. Akabori, T. Otani, R. Marshall, M. Winitz and I. P. Greenstein, *Arch. Biochem. Biophys.*, **83** 1(1959).
- [186] M. Murakami and K. Takahashi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **32** 308(1959).
- [187] D. H. Williams and D. H. Busch, *J. Am. Chem. Soc.*, **87** 4644(1965).
- [188] D. L. Leuning and E. M. Hanna, *ibid.* **88** 693; 697(1966).
- [189] G. L. Eichhorn, *Adv. Chem. Series*, **37** 43(1963).
- [190] J. F. Speck, *J. Biol. Chem.*, **178** 315(1949).
- [191] J. E. Collman in "Inorganic Biochemistry", Vol. 1, G. L. Eichhorn Ed., Elsevier, Amsterdam, 1973 P-488.
- [192] K. Pederson, *Acta Chem. Scand.*, **2** 252, 385(1948).
- [193] I. M. Klotz and W. C. Lothman, *J. Am. Chem. Soc.*, **76** 805(1954).
- [194] F. R. Duke, *ibid.* **63** 3054(1947);  
F. R. Duke and A. A. Forist, *ibid.*, **71** 2790(1949).
- [195] H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.*, **69** 1418(1947); **70** 1216(1948).
- [196] J. Betts, *Quart. Rev. Chem. Soc.*, **25** 265(1971).
- [197] J. A. Howard, *Adv. Free Radical Chem.*, **4** 55(1972).
- [198] F. Haber and J. Weiss, *Proc. Roy. Soc.*, **A147** 332(1934).
- [199] J. E. Lyons, *Hydrocarbon Processing*, No11, 107(1980).
- [200] A. E. Martell and M. Calvin, "Chemistry of Metal Chelate Compounds", Prentice Hall, 1952.
- [201] J. M. Davidson, *Catalysis*, Vol. 2, Special Report Chemical Society, 1978.
- [202] W. W. Kacding, R. O. Lindblom, R. O. Teraple and H. I. Mahon, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **4** 97(1965).
- [203] A. S. Hay, H. S. Blanchard, G. F. Endrea and J. W. Eustance, *J. Am. Chem. Soc.*, **81** 6335(1959).
- [204] A. S. Hay, *J. Polym. Sci.*, **58** 581(1962); *Adv. Polym. Sci.*, **4** 496(1967).



- [205] P. Bettanme, P. L. Bettame and P. Carniti, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **18**(3) 208(1979).
- [206] 吴越,应用化学,1(1)1(1983).
- [207] M. H. Gubelmann, A. F. Williams, *Struct. and Bonding*, **55** 1(1983).
- [208] L. Pauling, C. D. Coryell, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, **22** 210(1936);  
T. Tsumaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **13** 252(1938).
- [209] L. Vaska, *Acc. Chem. Res.*, **9** 175(1976).
- [210] R. G. Rodley and W. T. Robinson, *Nature*, **235** 438(1972).
- [211] E. I. Ochiai, *J. Inorg. Chem. (Bioinorg. Sect.)*, **35** 1727, 3375(1973).
- [212] J. E. Baldwin and J. Huff, *J. Am. Chem. Soc.*, **95** 5757(1973).
- [213] J. P. Collman, R. R. Gagne, T. R. Halbert, J. C. Marchon and C. A. Reed.  
*ibid.* **95** 7868(1973).
- [214] C. K. Chang and T. C. Traylor, *Proc. Nat. Acad. Sci. (USA)*, **70** 2647(1973).
- [215] G. A. Hamilton in "Molecular Mechanism of Oxygen Activation", O. Hayashi  
Ed. Acad. Press, 1974 P-405.
- [216] E. I. Ochiai, *J. Inorg. Nucl. Chem. (Bioinorg. Sect.)*, **36** 2129(1974).
- [217] E. I. Ochiai, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **37** 1503(1975).
- [218] M. Siskin, *J. Am. Chem. Soc.*, **96** 3641(1974).
- [219] J. Halpern, *Farad. Soc., Disc.*, **46** 1(1968).
- [220] L. Vaska, *J. Am. Chem. Soc.*, **88** 4100(1966).
- [221] J. A. Osborn, F. H. Jardine, J. F. Young and G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*,  
**A1966** 1711.
- [222] F. H. Jardine J. A. Osborn and G. Wilkinson *J. Chem. Soc.*, **A1967** 1754.  
S. Montelatici, A. Van der Ent, J. A. Osborn and G. Wilkinson, *J. Chem.*  
*Soc.*, **A1968** 1065.
- [223] M. A. Bennett and D. L. Milner, *J. Am. Chem. Soc.*, **91** 6983(1969).
- [224] H. Van Gaal, G. A. M. Cuppers and A. Van der Ent, *J. Chem Soc. Chem.*  
*Commun.*, 1964(1970).
- [225] G. C. Bond "Catalysis by Metals", Acad. Press London and New York, 1962  
P84.
- [226] P. S. Hallman, B. R. McGarvey and G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, **A1968** 3143.  
B. R. James and L. D. Markham, *Inorg. Chem.*, **13** 97(1974).  
K. C. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.*, **96** 3005(1974).
- [227] C. A. Tolman, P. Z. Meakin, D. L. Lindner and J. P. Jesson, *J. Am. Chem.*  
*Soc.*, **96** 2762(1974);  
H. Arai and J. Halpern, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1971 1571.
- [228] D. Evans, G. Yagupsky and G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, **A1968** 2660; **A1969**  
2610.
- [229] B. R. James and N. A. Memon, *Canad. J. Chem.*, **46** 217(1968);  
M. G. Burnett, R. J. Morrison and C. J. Stragnell, *J. Chem. Soc. Dalton*  
*Trans.*, 1973 701.
- [230] J. P. Caudlin and A. R. Oldham, *Discuss. Farad. Soc.*, **46** 60(1968).
- [231] J. Kwiatek and J. K. Seyler, *J. Organomet. Chem.*, **3** 42(1965).  
J. Halpern and J-Y Wong, *J. Am. Chem. Soc.*, **90** 6665(1968).

- [232] J. Kwiatek and J. K. Seyler, *Adv. Chem Series*, **70** 207(1968).
- [233] B. R. James, "Homogeneous Hydrogenation", Wiley-Interscience, 1973 P-74.  
 P. Abley and F. J. McQuillin, *J. Catal.*, **24** 536(1972);  
 B. C. Hui and B. R. James, *Inorg. Nucl. Chem. Letter.*, **6** 367(1970).
- [234] M. Tuner, J. V. Jouanne, H-D Brauer and H. Kelm, *J. Mol. Catal.*, **5** 425, 433, 447(1979).
- [235] F. Asinger, B. Fell and P. Krings, *Tetrahedra Lett.*, 1966 633.
- [236] R. Cramet, *Acc. Chem. Res.*, **1** 186(1969).
- [237] D. Bingham, B. Hudson, D. Webster and P. B. Wells, *J. Chem Soc., Dalton Trans.*, 1974 1521.
- [238] H. Bonnemant, *Angew. Chem, Intern. Edit.*, **9** 736(1970).
- [239] R. G. Miller, P. A. Pinke, *J. Am. Chem. Soc.*, **96** 4211, 4221(1974).
- [240] R. E. Rinehart, J. S. Lasky, *J. Am. Chem. Soc.*, **86** 2516(1964).  
 J. K. Nicholson and B. L. Shaw, *Tetrahedron Lett.*, 1965 3533.  
 J. F. Harrod and A. J. Chalk, *J. Am. Chem. Soc.*, **86** 1776(1964).
- [241] H. Fryc, E. Kuljian, J. Virbrock, *Inorg. Nucl. Chem, Lett.*, **2** 119(1966);  
 J. C. Trebella, J. R. Olechowski, H. B. Jonassen, *J. Org. Chem.*, **6** 412(1966);  
 K. C. Bishop III. *Chem. Rev.*, **76** 461(1976).
- [242] G. Lefebvre and Y. Chauvin in "Aspects of Homogeneous Catalysis" Vol-1, R. Ugo Ed., Carlo Manfradi, 1970 P103.
- [243] D. Wittenberg, *Angew. Chem.*, **77** 318(1965).
- [244] J. Falbe, "Synthesen mit Kohlenmonoxyd" Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, 1967.
- [245] J. Hjortkjaer and V. W. Jensen, *Ind. Eng. Chem. PRD*, **15** 46(1976).
- [246] O. Roelen, DBP 849, 548(1938); *Angew. Chem.*, **60** 62(1948).
- [247] W. Reppe et al., *Liebigs Ann. Chem.*, **582** 1, 38, 72, 87, 116, 133(1953).
- [248] R. F. Heck and D. S. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.*, **83** 4023(1961).
- [249] C. W. Bird "Transition Metal Intermediate in Organic Synthesis", Logos Press, London, 1967 P-117.
- [250] M. van Boven, N. H. Alemdiroglu and J. M. L. Penninger, *IEC Prod. Res. Dev.*, **14** 259(1975).
- [251] H. Hohenschutz, N. V. Kutepow and W. Himmels, *Hydrocarbon Process*, **48** 141(1966).
- [252] D. Forster, *J. Am. Chem. Soc.*, **98** 846(1976).
- [253] 市川胜, 化学の領域, **24**(10)863(1970).
- [254] 井坂亮, 高野義治, 山本明夫, 化学, **26** 234, 396, 535(1971).
- [255] J. Chatt, J. R. Dilworth and R. L. Richards, *Chem. Rev.*, **78** 589(1978).
- [256] L. E. Mortenson and R. N. F. Thornley, *Ann. Rev. Biochem.*, **48**(1979).
- [257] W. V. Sweeney and J. C. Rabinowitz, *ibid*, **49**(1980).
- [258] R. W. F. Hardy, F. Bottomley and R. C. Burns, Eds "A Treatise on Dinitrogen Fixation" Wiley, New York, 1977.
- [259] A. E. Шилов, *Усп. хим.*, **43** 863(1974);
- [260] M. E. Vol'pin and V. B. Shur, *Nature*, **209** 1236(1966).
- [261] E. L. Moorehead, P. R. Robinson, T. M. Vickrey and G. N. Schrauzer, *J. Am.*

- Chem. Soc.*, 98 6555(1976).
- [262] L. A. Nikonova, N. I. Petchikova, M. V. Bodeiko, L. G. Olijnik, D. N. Sokolov and A. E. Shilov, *Dokl. Acad. Nauk. SSSR*, 216 1(1974).
- [263] E. E. van Tamelen, R. B. Fechter, S. W. Schneller, G. Boche, R. H. Greeley and B. Ackesmark, *J. Am. Chem. Soc.*, 91 1551(1969); 93 3526(1971).
- [264] M. E. Vol'pin and V. B. Shur, *Organomet. React.*, 1 55(1970).
- [265] E. E. van Tamelen, D. A. Seeley, *J. Am. Chem. Soc.*, 91 5194(1969).
- [266] J. M. Manriquez, R. D. Sauner, R. E. Marsh and J. E. Bercaw, *ibid.*, 98 3042, 8351(1976).
- [267] J. Chitt, A. J. Pearman and R. L. Richards, *Nature*, 259 204(1976); 235 39(1975). *J. Organomet. Chem.* 101 C45(1976); *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1977 1852.
- [268] K. Wade, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 18 1(1976).
- [269] W. L. Jolly, "Modern Inorganic Chemistry", McGraw-Hill Book Co., 1984, Chapter 16.
- [270] K. J. Karel, J. R. Norton, *J. Am. Chem. Soc.*, 96 6812(1974); G. F. Stuntz and J. R. Shapley, *ibid.*, 99 607(1977).
- [271] E. L. Muetterties, T. N. Rhodin, E. Bund, C. F. Brucker and W. R. Pretzer, *Chem. Rev.*, 79 91(1979).
- [272] M. Moskivits, *Accs. Chem. Res.*, 12 229(1979).
- [273] V. G. Albano, A. Ceriotti, P. Chini, G. Chini, S. Martinengo, M. Auker, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1975 859.
- [274] D. M. Washecheck, E. J. Wucherer, L. F. Dahl, A. Ceriotti, G. Lungoni, M. Manassero, M. Sansoni, P. Chini, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 6110(1979).
- [275] J. C. Buchholz, G. A. Somorjai, *Accs. Chem. Res.*, 9 333(1976).
- [276] L. L. Kesmodel, P. C. Stair, R. C. Batzold, G. A. Somorjai, *Phys. Rev. Lett.*, 36 1316(1976).
- [277] 出国参观考察报告: 美国化学研究情况, 内部编号(77)016, 科学技术文献出版社, 1978.
- [278] E. L. Muetterties, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 84 939(1975).
- [279] J. A. Connor, *J. Organomet. Chem.*, 94 195(1975).
- [280] J. Lewis, B. F. G. Johnson, *Pure Appl. Chem.*, 44 43(1975).
- [281] P. Chimi, G. Lungoni and V. G. Albano, *Adv. Organomet. Chem.*, 14 285 (1976).
- [282] 田中敏夫, 化学の領域, 28 2963(1974).
- [283] J. R. Shapley, S. I. Richter, M. R. Churchill, R. A. Lashewycz, *J. Am. Chem. Soc.*, 99 7384(1977).
- [284] E. L. Muetterties, *Sciences*, 196 839(1977).
- [285] R. Ugo, *Card. Rev.*, 11 225(1975).
- [286] M. A. Andrews and H. D. Kaesz, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 7238(1979).
- [287] M. Tachikawa and E. L. Muetterties, *ibid.*, 102 4541(1980).  
M. A. Beno, J. M. Williams, M. Tachikawa and E. L. Muetterties, *ibid.* 102 4522(1980).
- [288] J. S. Bradley, G. B. Ansell and E. W. Hill, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 7417

- (1979); 103 4968(1981).
- [289] R. B. Calvert and J. R. Shpley, *ibid*, 99 5225(1977).
- [290] A. K. Smith, J. M. Bassett, *J. Mol. Catal.*, 2 229(1977).
- [291] 石井義郎, 有机合成化学协会誌, 36 797(1978).
- [292] R. M. Laine, *J. Mol. Catal.*, 14 137—169(1982).
- [293] A. J. Deening, S. J. Hasso, *J. Organomet. Chem.*, 114 313(1976).
- [294] J. B. Keister, J. R. Shapley, *J. Am. Chem. Soc.*, 98 1056(1976).
- [295] R. Ugo, R. Psaro, *J. Mol. Catal.*, 10 53(1983).
- [296] M. C. Thomas, B. F. Boier, E. L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.*, 98 1296 (1976).
- [297] G. C. Demitras, E. L. Muetterties, *ibid*, 99 2796(1977).
- [298] C. Masters, *Adv. Organomet. Chem.*, 17 61(1979).
- [299] R. L. Pruett et al., *US Patents*: 3,833,634(1974); 3,878,214, 3,878,290, 3,878,292, 3,929,869(1975); 3,944,588, 3,957,857 3,989,799(1976); 4,001,289(1977).
- [300] N. V. Kutepov and H. Kindler, *Angew. Chem.*, 72 802(1960).
- [301] L. F. Dahl and J. P. Blount, *Inorg. Chem.*, 4 1373(1965).
- [302] Yu. I. Yermakov, B. N. Kuznetsov, V. A. Zakharnov, "Catalysis by Supported Complexes", Elsevier, Amsterdam 1981.
- [303] R. Pierantozzi, K. J. McQuade, B. C. Gate, M. Wolf, H. Knözinger and W. Ruhmann, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 5436(1979).
- [304] J. Lieto, J. Rafalko and B. C. Gate, *J. Catal.*, 62 149(1980).
- [305] Z. Oter-Schipper, J. Lieto, B. C. Gate, *J. Catal.*, 63 175(1980).
- [306] A. K. Smith, F. Hughes, A. Theelie, J. M. Bassett, R. Ugo, G. M. Zanderighi, J. L. Blehon, V. Eilhon-Bounol and W. F. Graydon, *Inorg. Chem.*, 18 3140 (1979).
- [307] E. Mantovani, N. Palladino and A. Zanobi, *J. Mol. Catal.*, 3 285(1978).
- [308] R. L. Anderson and D. E. Mainwaring, *J. Catal.*, 35 162(1974);  
M. Ichikawa, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1976 11—12.
- [309] B. C. Gates and J. Lieto, *Chemtech.*, 10(3) 195; (4) 248(1980).
- [310] R. S. Mulliken, *J. Phys. Chem.*, 56 295(1952).
- [311] H. H. Jaffe and G. O. Doak, *J. Chem. Phys.*, 21(2) 196(1953).
- [312] J. Furukawa, T. Tsuruta, T. Fueno and K. Ito, *Makromol. Chem.*, 30 109 (1959).
- [313] 鶴田稔二, "高分子合成反応", 日刊工業新聞社, 1965.
- [314] D. N. Bhattacharyya, C. I. Lee, J. Smid, M. Szwarc, *Polymer*, 5 54(1964);  
*J. Phys. Chem.*, 69 624(1965).
- [315] 吉川淳二, 鶴田稔二, 大西章, 三枝武夫, 笛野高之, 井上祥平, 川端成彬, *工化*, 61 713(1958);  
C. H. Bamford, *J. Polymer Sci.*, C-4 1571(1964).
- [316] K. Hamann, *Z. Elektrochim.*, 60 317(1956).
- [317] P. H. Plesch, "Cationic Polymerization and Related Complexes", Acad. Press, New York, 1954.
- [318] J. C. W. Chien, Ed., "Coordination Polymerization", Acad. Press, New York, 1975.

- [319] G. Wilke, *Angew. Chem.*, **75** 10(1963).
- [320] G. Wilke, *ibid.*, **78** 157(1966).
- [321] M. Szwarc "Carbanions, Living Polymerizations and Electron Transfer" Processes", Wiley, New York, 1969.
- [322] S. M. Atlas and H. F. Mark, *Catal. Rev-Sci. Eng.*, **13**(1) 1—41(1976).
- [323] P. Cossero, *J. Catal.*, **2** 80(1964).
- [324] G. Hentici-Olive' and S. Olive', *Angew. Chem. Intern. Edit.*, **9** 243(1970); **10** 105(1971).
- [325] D. G. H. Ballard, *Adv. Catal.*, **23** 263(1973).
- [326] Y. Doi, J. Kinoshita, A. Morinaga and T. Keki, *J. Polym. Sci.*, **A13** 2491 (1975).
- [327] K. J. Ivin, J. J. Rooney, C. D. Stewart, M. L. H. Green and R. Mahtab, *Chem. Commun.*, 1978 604.
- [328] W. Kaminsky, J. Kopf, H. Sinn, H. J. Voilmer, *Angew. Chem. Intern. Edit. Engl.*, **15** 629(1976).
- [329] W. Kaminsky, *Intern. Symp. on Recent Advances in Polyolefins*, Chicago, Sept. 1985.
- [330] W. Kaminsky, 189th ACS Meeting, Miami April, 1985.
- [331] J. A. Ewen, *J. Am. Chem. Soc.*, **106** 6355(1984).
- [332] K. Soga, *Shokubai*, **28**(1) 23(1986).
- [333] N. Calderon, E. A. Ofitcad and W. A. Judy, *Angew. Chem.*, **88** 433(1976).  
T. J. Katz, *Adv. Organomet. Chem.*, **16** 283(1977).
- [334] R. R. Schrock and G. W. Parshall, *Chem. Rev.*, **76** 243(1976).  
P. I. Davidson, M. F. Tappert and R. Pearce, *ibid.*, **76** 219(1976).
- [335] А. А. Коротков, Г. В. Ракова, *Высосомалек. соед.*, **3** 1482 (1961).
- [336] Л. С. Бреслев, Б. А. Долгоплоск, М. Ф. Колечкова, Е. Н. Крошчева, *ДАН СССР*, **151** 367(1963).
- [337] W. Gerbert, J. Hins and H. Sinn, *Makromol. Chem.*, **B144** 97(1971).
- [338] Ю. Л. Смирин, А. Р. Гайнмакер, С. С. Медведев, *ДАН*, **146** 368 (1962).
- [339] M. Throckmorton, *Kautschuk und Gummi, Kunststoff.* **B22** S293(1969);  
Z.-Q. Shen et al., *Sci. Sin.*, **13**(8), 1339(1964); **17** 656(1974) **23** 734(1980).  
**229** 1174(1976); **234** 1125(1977).
- [340] Г. Нэта, *Хим. и Тех.*, Полнмеров, 1960 7/8 С112. Б. А. Долгоплоск, Е. П. Крошчева и др. *ДАН СССР*, **135** 847 1960.
- [341] G. Longiave, R. Castelli, G. F. Gracco, *Chim. e Ind.*, **43** 625(1961).  
E. Suga, *J. Polym. Sci.*, C399(1964).
- [342] G. Natta, L. Porri, A. Mazzci, *Chim. e Ind.*, **41** 398(1959).  
И. И. Болдырева, Е. А. Долгоплоск, В. А. Кроль, *Химич. наука и пром-сть*, **2** 391(1957).
- [343] Б. А. Бабничий, Б. А. Долгоплоск, П. А. Кроль *Там же*, **2** 392 (1957).
- [344] G. Natta, L. Porri, L. Fiore and G. Zanini, *Chim. e Ind.*, **40** 262(1958); **40**

116(1958).

- [345] G. Natta, L. Porri, G. Zanini L. Fiore, *ibid.*, 41 526(1959).
- [346] J. Zachoval, B. Vencovic, *J. Polym. Sci.*, B4 965(1966).
- [347] 竹内安正,市川光男,森寛,第十五回高分子讨论会, P-423(1966).
- [348] 森寛,武富敬直,第十六回高分子讨论会,予稿集,1-461(1967).
- [349] K. Ziegler, H. Grimm and R. Willer, *Ann.*, 542 90(1939).
- [350] G. Wilke, *Angew. Chem.*, H68 306(1956);  
G. Natta, L. Porri, A. Carbonaro, *Makromol. Chem.*, 51 126(1962).
- [351] W. Marcovai, in "The Stereochemistry of Macromol". Vol. 1, N. Y. (1967).
- [352] C. E. H. Bawn, A. M. North, J. S. Walker, *Polymer*, 5 417(1964).
- [353] Z. Y. Zhang, H. J. Zhang, H. M. Ma and Y. Wu, *J. Mol. Catal.*, 17 65(1982);  
Z. Y. Zhang, S. Qu. and Y. Wu, *Sci. Sin.*, 29 Series B 364(1986).
- [354] Дж. Фурукава, *Хим. и Тех. Полимера*, 5 83 (1963).
- [355] Б. А. Долгопоск Е. И. Тинякова, *Усп. Хим.*, 53 40 (1984).
- [356] L. Porri, G. Natta and M. C. Gallazzi, *Chim. e Ind.*, 66 428(1964).
- [357] А. М. Лазукин, В. А. Васькович, С. С. Медведев, *ДАН СССР*, 175 859 (1967).
- [358] Т. В. Соболева, В. А. Яковлев, Е. И. Тинькова, В. А. Долгопоск, *ДАН СССР*, 212 893 (1973).
- [359] В. А. Яковлев, Е. И. Тинякова, В. А. Долгопоск, *Высокомолек. соед.*, 11А 1645 (1969).
- [360] В. А. Долгопоск, Е. И. Тинякова, *Изв. АН СССР Сер. хим.*, 1970 344.
- [361] Е. А. Мушина, Т. К. Выдрина, Е. В. Сахарова, Е. И. Тинякова, В. А. Долгопоск, *ДАН СССР*, 177 361 (1967).
- [362] А. Г. Азизов, О. К. Шараяев, Е. И. Тинякова, В. А. Долгопоск, *Высокомолек. соед.*, 11В 746 (1969).
- [363] И. Ф. Гавриленко, Н. Н. Стефановская, Е. И. Тинякова, В. А. Долгопоск, *ДАН СССР*, 228 351 (1976).
- [364] И. А. Орешкин, Е. И. Тинякова, В. А. Долгопоск, *Высокомолек. соед.*, 11А 1840 (1969).
- [365] Н. Н. Стефановская, В. Л. Шмокина, Е. И. Тинякова, В. А. Долгопоск, *ДАН СССР*, 211 862 (1973).
- [366] В. Л. Шмокина, Н. Н. Стефановская, Е. И. Тинякова, В. А. Долгопоск, *Европ. Розумел. J.*, 10 605(1974).
- [367] И. Ш. Гузман, С. К. Шараяев, Е. И. Тинякова, В. А. Долгопоск, *ДАН СССР*, 208 856 (1973).
- [368] И. Ш. Гузман, О. К. Шараяев, Е. И. Тинякова, В. А. Долгопоск, *ДАН СССР*, 202 1329 (1972).
- [369] Л. Л. Афиногенова, И. Ш. Гузман, Е. И. Тинякова, В. А. Долгопоск, *ДАН СССР*, 251 383 (1980).
- [370] Г. К. Выдрина, И. Ш. Гузман, В. А. Долгопоск, Е. И. Тинякова, *ДАН СССР*, 230 602 (1976).
- [371] И. А. Орешкин, И. Я. Островская, В. А. Яковлев, Е. И. Тинякова,

- Б. А. Долгоплоск, *ДАН СССР*, **173** 1349 (1967).
- [372] W. Oberkirch, *Diss. Laschen Techn.*, Hochschule, 1963.  
Р. И. Тер-Минасян, О. П. Паренего, В. М. Фролов, В. М. Долгоплоск, *ДАН СССР*, **214** 824 (1974).
- [374] Б. А. Долгоплоск, Е. И. Тивякова, *Высокомоле. соед.*, **19A** 2441 (1977).
- [375] S. A. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.*, **92** 6777(1970).
- [376] Б. А. Долгоплоск, Е. И. Тивякова, *Высокомоле. соед.*, **20A** 963 (1978).
- [377] Е. Л. Воллерштейн, С. И. Бейлин, Б. А. Долгоплоск, *ДАН*, **202** 1071 (1972).
- [378] И. Я. Островская, К. Л. Маковецкий, Г. И. Тивякова, Б. А. Долгоплоск, *ДАН СССР*, **181** 892(1968).
- [379] R. Granger, *J. Am. Chem. Soc.*, **89** 1633(1967).
- [380] V. I. Shaw, J. E. Lyden, J. K. Nicholson and M. R. Truter, *Proc. Chem. Soc.*, **421**(1964).
- [381] R. E. Rinchart, H. P. Smith and H. S. Witt, *J. Am. Chem. Soc.*, **83** 4846 (1961); **84** 4145(1962).
- [382] A. J. Canale, T. M. Shyne, E. A. Youngman and W. A. Hewett, *Chim. e Ind.*, **1962** 1054.
- [383] R. Baker, *Chem. Rev.*, **73**(5) 487—530(1973).
- [384] H. Breil, P. Heimbach, M. Kroner, H. Muller and G. Wilke, *Makromol. Chem.*, **69** 18(1963).
- [385] E. P. Teperitsya, N. K. Durogova and M. I. Farberov, *Neftekhimiya*, **2** 604 (1962).
- [386] E. W. Duck, D. K. Jenkins, J. M. Locke and S. R. Walls, *J. Chem. Soc.*, **1969** C227.
- [387] M. Hidai, K. Tamai, Y. Uchida and A. Misono, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **39** 1357(1966).
- [388] J. Feldman, O. Frampton, B. Saffer, M. Thomas, *Sym. on Zerovalent Metal Compounds and Complexes*, Am. Chem. Soc., Chicago Meeting Preprints **55** (1964).
- [389] G. Natta, P. Pino, O. Giannini and A. Cassata, *Chim. e Ind.*, **47** 324(1965).
- [390] P. Heimbach, P. W. Jelly and G. Wilke, *Adv. Organomet. Chem.*, **8** 29(1970).
- [391] J. D. McClure and K. W. Barnett, *J. Organomet. Chem.*, **80** 385(1974).
- [392] P. Heimbach, *Angew. Chem. Intern. Edit.*, **12** 975(1973).
- [393] R. J. Tedeschi, "Acetylene-Based Chemicals from Coal and Other Natural Resources", Marcel-Dekker, N. Y., 1982.
- [394] T. Matsuda and T. Higashimura, *Acc. Chem. Res.*, **17** 51(1984).
- [395] H. Boenemann, *Angew. Chem.*, **91** 264(1985).  
K. P. C. Vollhardt, *Angew. Chem. Intern. Edit. Engl.*, **23** 539(1984).
- [396] J. C. Mol, *J. Mol. Catal.*, **15** 35(1982).
- [397] K. R. Poerschke, Y. Tsay, C. Kurzer, *Angew. Chem.*, **97** 334(1985).
- [398] K. S. Wheelok, J. H. Nelson, J. D. Kelly, H. B. Jonassen and L. C. Susachs,

- J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1973 1457.
- [399] L. S. Meriwether, M. F. Leto, E. C. Colthup and G. W. Kennely, *J. Org. Chem.*, 27 3930(1962).
- [400] J. W. Huggins, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 4410(1979).
- [401] M. H. Chisholm and H. C. Clark, *Accs Chem. Res.*, 8 202(1973).
- [402] Y. Wakatsuki, O. Nomura, K. Morokume and H. Yamazaki, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 1907(1983).
- [403] J. C. Calabrese, D. C. Roe, D. L. Thom and T. H. Yulip, *Organometallics*, 3 1223(1984).
- [404] L. G. McCullough and R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 4067(1984).
- [405] J. Levrailles, F. Rose-Munch, J. Daran et al., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1981 153.
- [406] L. R. Beaman, Z. A. Rahman and J. B. Keister, *Organometallics*, 2 1062(1983).
- [407] M. H. Chisholm, K. Foltz, D. M. Hoffman and J. C. Hoffman, *J. Am. Chem. Soc.*, 106(1984).
- [408] P. Pino, G. Braca "Organosyntheses via Metal Carbonyls" Vol. 2, Wiley and Sons, N. Y. 1977, P-419.
- [409] T. Mise, P. Hong, H. Yamazaki, *J. Organic Chem.*, 48 238(1983).
- [410] T. Kobayashi, M. Tanaka, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1981 333.
- [411] Y. Tamaru, H. Ochiai and Z. Yoshida, *Tetrahedron Lett.*, 25 3861(1964).
- [412] H. Alper, J. Petrignani, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1982 1154.
- [413] T. Mise, P. Hong, H. Yamazaki, *Chem Lett.*, 1982 401.
- [414] M. Petit, A. Mortreux, F. Petit, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1982 1385.
- [415] J. H. Wengrovius, J. Sancho and R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 3932(1981).
- [416] D. Villeuin and D. Cadot, *Tetrahedron Lett.*, 23 5139(1982).
- [417] J. Leigh, M. F. Rahman and R. M. Walton, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1982 541.
- [418] R. R. Schrock, M. L. Listeman and L. G. Sturgoff, *ibid.*, 104 4291(1982).
- [419] G. F. Elliot, W. R. Roper and J. M. Waters, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1982 811.
- [420] 荻原信衛, 触媒, 22 323(1980).
- [421] A. Nakamura and S. Otsuka, *Adv. Organomet. Chem.*, 14 245(1976).
- [422] T. Mitsudo, K. Kokuryo, T. Shinsugi, Y. Nakagawa, Y. Watanabe, Y. Yakegami, *J. Org. Chem.*, 44 4492(1979).
- R. N. Warrenner, I. G. Pitt and D. N. Burdler, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1983 1340.
- [423] K. H. Doetz, "Transitionmetal Carbene Complexes", Verlag Weinheim, 1983 P209.
- [424] M. F. Semmelback, J. J. Bozell, T. Sato, W. Wolff, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 104 5859(1982);
- W. D. Wolff, P. Tang, *ibid.*, 106 434(1984); 106 1132(1984).
- [425] T. Mitsudo, T. Sasaki, Y. Watanabe and Y. Yakegami, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1978 252.



- [426] Y. Tohda, K. Sonogashira and N. Hagihata, *J. Organomet. Chem.*, 110 C53 (1976).
- [427] T. Mitsudo, Y. Nakagawa, K. Watanabe, Y. Hori, H. Mizawa, H. Watanabe and Y. Watanabe, *J. Org. Chem.*, 50 565(1985).
- [428] K. Itoh, K. Hirai, M. Sasaki, Y. Nakamura and H. Nishiyama, *Chem. Lett.*, 1081 865.
- [429] G. Natta, F. Pino, G. Mazzanti, *Ital.*, P. 530, 735(1955).
- [430] L. B. Luttinger, E. C. Colthup, *J. Org. Chem.*, 27 1591, 3752(1962).
- [431] S. Ikeda, A. Tamaki, *Polymer Lett.*, 4 605(1966).
- [432] 森寛, 池田弘次, 平柳滋敏, 第十九回日化年会予稿集, 111—339(1966).
- [433] H. Shirakawa et al., *Chem. Eng. News*, April 24(1978);  
C. K. Chiang, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 100 1013(1985).
- [434] T. J. Katz, S. M. Hacker, R. D. Kendrick and C. S. Yamponi, *ibid.*, 107 218 (1985).
- [435] F. L. Bowden and R. Giles, *Coord. Chem. Rev.*, 20 81(1976).
- [436] A. Nakamura and S. Otsuka, *J. Am. Chem. Soc.*, 94 1037(1972).
- [437] 大塚齐之助, 中村晃, 有机金属化合物讨论会, 要旨集(大阪), 1990(1967).

## 第六章 酶及其模拟

在生物细胞中发生的无数化学反应，和在非生物环境中发生的同样反应相比，最一般的特点是反应速度不知要快多少倍。一个最突出的例子是在运动状态下，要在短时间内提供大量能量的肌肉收缩过程，被认为就是在生物催化剂作用下，依靠增大反应速度来实现的。生物催化剂俗称酶(enzyme)，意思是酵母中的(in yeast)。确实，历史上有关酶的性质知识，都是源于对酵母和其他微生物的研究。酶和一般化学催化剂一样，本质上可以定义为能加速特殊反应的生物分子，现在知道，酶是生物体内的一类天然蛋白质，所有酶分子都是蛋白质，但并非所有蛋白质都是酶。

从人类有记载时起，就有关于在酒精以及奶酪生产中利用酶性质的记载，当然，这种利用完全是偶然和不好控制的。但是随着时间的推移，相信早期的人类已可能知道热和某些添加剂对这些发酵过程的影响，尽管如此，进展还是相当慢的；也许人类就是这样不知不觉地进入了生物化学的第一阶段。一直到18世纪末和19世纪初，才对发酵过程进行较为详细的研究。在这一段时间内，许多科学家作出了重要的贡献。例如，T. Schwann (1825) 认识到酵母是一种能使糖转化成酒精和二氧化碳的植物；后来 L. Pasteur (1822—1895) 研究了氧对这些过程的影响，并分析了多种发酵的最终产物等等。可惜进一步的发展却受到当时广泛流传的所谓活力学说(vitalism)的阻碍，根据这个理论，认为有机物的合成需要一种“活力(vital force)”，而这样的活力只存在于有机体之中。一直到 E. Buchner (1860—1917) 发现所有活酵母已被除尽的酵母抽提液也能使糖发酵之后，才为详细研究酶的化学和物理性质铺平了道路。20世纪初叶，发酵中的单体酶被分离了出

来,不仅如此,还发现了例如在由糖生产酒精时的中间化合物。近年来,已使人们看到,无论是有关代谢过程的知识,还是有关酶功能的知识都有很大进展。显然,这些进展是在当代科学技术突飞猛进和“活力学说”被摒弃的基础上获得的。现在,人们已经相信,所有在生物细胞中发生的过程,都能用已知的物理和化学科学进行概括。对酶的催化作用来说,尽管在以往的年代里,由于由蛋白质那样两性电解质组成的酶,出现活性的条件相当窄和严格的特点而建立起了一套自己特有的原理体系,以致和一般化学催化反应机理完全相同的反应也有不同的名称等等。现在看来,显然没有必要把酶反应和化学催化反应区别开来<sup>[1]</sup>。在以后的讨论中,本书将尽量列举事实,把酶反应归属于一般的化学催化范围之内,以弥合二者之间长期存在的间隙。

## 一、酶的组成、结构和功能

酶是一种具有生理功能的功能蛋白质或生理活性蛋白质,具有催化生物化学反应的功能,而酶的催化功能则存在于酶蛋白的高级结构中。酶作为一种蛋白质,因此,在了解其在催化过程中那种结构起何种作用时,就非了解酶蛋白质本身的结构不可。

酶在生物体内存在的状态因酶的种类而异,但大体上可分为游离型和结合型两大类。大部分酶包含于细胞之中,细胞内成游离状态的酶主要存在于细胞质、微粒体等之中,而结合酶则和细胞膜或细胞器等生物膜相连。除此之外,在血液、淋巴液、乳汁等液体中的酶大都是游离状的。酶的存在形态则有纯蛋白质的和与辅酶结合的复合蛋白质的之分,复合酶蛋白的结合形式和强度亦因酶的种类而不同。另外还有由单一分子组成的和由几个分子集合而成的酶。有些催化过程需有几个酶的参与才能完成。通常大部分酶均以活性形式存在于生物体内,而有些酶则以酶原或酶的前身等不活性的状态存在等等。

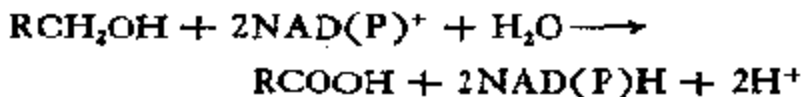
## 1. 酶的分类和命名<sup>[2]</sup>

以往,发明者发现一种新酶即自由给其命名,随着时间的推移,酶的数目增至千种以上,以致酶的分类与命名非常混乱而不统一:有些酶,例如黄色酶、中间酶之类不知能催化何种反应,不同酶用同一名称者有之,同一酶用不同名称者亦有之等等。1955年,国际生物化学协会(I. U. B.)决定成立酶分类和命名法国际委员会,并于1964年提出了审定报告,确定酶的名称应反映出底物和催化反应的本质,所有信息都要以所述反应的表观方程式为根据。为了便于命名,定义了六个范围较宽的反应类型,这样,很多酶都可归属于一种反应之中,这种体系,尽管带有一定的任意性,而且在某种情况下是不规则的,然而已证明有相当价值并已为大家所采用。

### (1) 酶的分类

根据国际酶分类和命名法委员会的决定,区分酶专一性的基本依据是它们催化的化学反应,据此确定的六种酶可按反应定义如下:

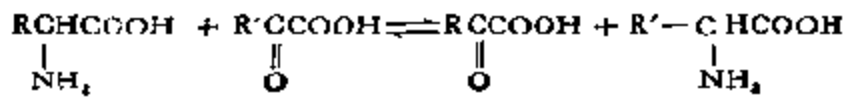
A. 氧化-还原酶。即可作为氧化-还原反应催化剂的酶,它们对氧化、加氧、脱氢、加氢等一般已知的反应均具有酶的作用,例如,含有烟酰胺的酶,可将醇类氧化成羧酸



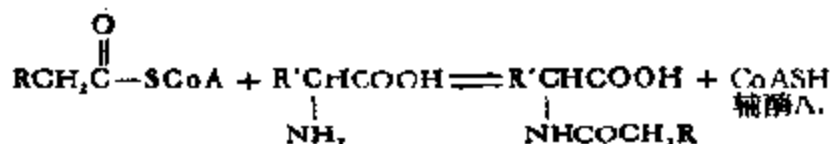
NAD = 烟酰胺腺嘌呤二核苷酸;辅酶 I.

NADP = 烟酰胺腺嘌呤二核苷酸磷酸;辅酶 II.

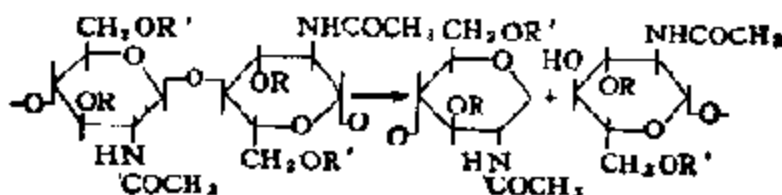
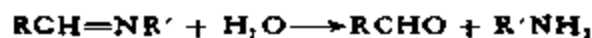
B. 转移酶。即可使官能团发生转移的酶。甲基、羧基、胺基、葡萄糖单元、磷酸基等都是组成生物体的重要官能团,它们在酶的作用下均可发生转移反应。例如,转氨酶有如下功能:



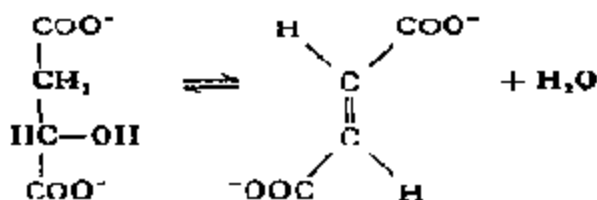
又如酮转移酶,有



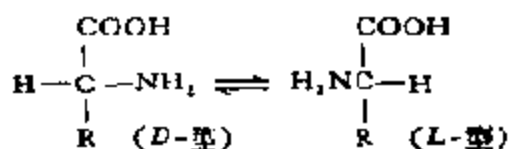
C. 水解酶。肽、核酸、多糖、脂肪等所有组成生物体的物质，几乎都含有可以水解的结构；另外，还有不少和消化、代谢等有关的水解酶，例如



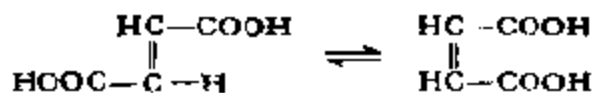
D. 裂解酶。催化消除反应并形成双键。例如，反丁烯二酸酶可以使羟基丁二酸除去水生成丁烯二酸的反应可逆地进行



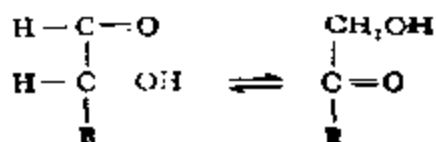
E. 异构酶。可作为各种异构化反应催化剂的酶。例如，消旋化反应中的消旋酶



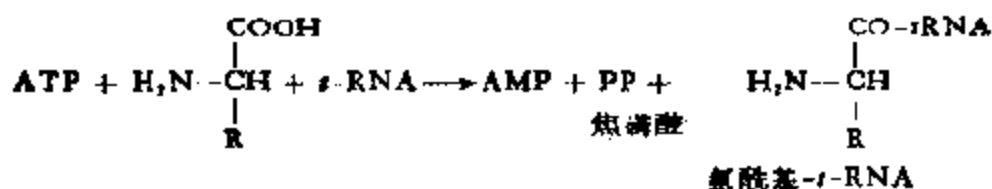
顺-反异构酶



以及分子内的氧化还原酶



F. 连接酶。催化二个分子之间的联结,并同时使 ATP 转变成 ADP 和无机磷酸盐或 AMP 和无机焦磷酸,这类酶都是合成性质的酶,并且都利用焦磷酸键水解所产生的能量。最典型的例子是合成蛋白质时氨基酸和 t-RNA 反应生成氨酰基 t-RNA 的反应



### t-RNA — 转移核糖核酸

根据国际酶分类和命名法委员会对大多数酶反应进行的分类,由本书上册表 2-1 可见,它们都有相对应的化学催化反应,这就把所有催化反应从分类学上统一了起来。

#### (2) 酶的命名法<sup>[2]</sup>

根据国际酶分类和命名法委员会的规定,酶的名称由“底物名”和“反应形式”加“ase”而成,这样,通过酶的名称就可以直观地知道,何种化合物承受何种反应。但是,正确的记述需要很长的学名,例如,像在氧化-还原酶中列举的将醇类分子中的氢转移到 NAD(P)<sup>+</sup> 的反应,底物为醇和 NAD(P)<sup>+</sup> 两者,由于反应是氧化-还原反应,所以学名应为醇: NAD(P)<sup>+</sup> 氧化还原酶,但很不方便,故通常采用简化了的名称,称为醇脱氢酶,这里没有说明接受醇分子中氢的物质,反应名也简化了。国际上公布的酶的名称表中都记载有学名、习惯名、酶的编号和反应,可作参考,现在,有些惯用名由于不合命名法的体系已有被废除的。

目前国际上对酶的编码采用四组数字。第一位数字表示酶反应的类别(分六大类),第二、三位数字表示该种酶属于何种亚群,第四位数字则为该亚群内的一系列编号。例如,氧化-还原反应的第一位数字为 1,根据底物中官能团或电子受体的种类可给以第二、三位数字进一步分类为:

#### 1.1 以 CH—OH 为电子供体的酶;

- 1.1.1 以  $\text{NAD}^+$  或 ( $\text{NADP}^+$ ) 为电子受体的酶;
- 1.1.2 以细胞色素为电子受体的酶;
- 1.1.3 以  $\text{O}_2$  为电子受体的酶;
- 1.1.99 以其他物质为电子受体的酶;
- 1.2 以羧基为电子供体的酶;

⋮

以此类推。

上面谈到的醇脱氢酶应属于 1.1.1 亚群。

## 2. 酶的催化功能的特点

酶的催化功能和化学催化剂的相比，主要有以下五个特点。

A. 活性大。表 6-1 列出了若干酶的转换数。它表示酶分子

表 6-1 某些酶的活性(以转换数表示)<sup>[11]</sup>

酶的名称	转换数 (min)
溶菌酶	$3 \times 10$
DNA-聚合酶 I	$9 \times 10^2$
胰凝乳蛋白酶	$6 \times 10^3$
$\beta$ -半乳糖苷酶	$1.25 \times 10^4$
己糖激酶	$2.0 \times 10^4$
乳酸脱氢酶	$6.0 \times 10^4$
青霉素酶	$1.2 \times 10^5$
乙酰胆碱酯酶	$1.5 \times 10^6$
过氧化氢酶(肝)	$5 \times 10^6$
碳酸酐酶	$3.6 \times 10^7$

表 6-2 酶和非酶催化反应速度的比较<sup>[11]</sup>

酶	非酶催化的同类型反应	酶催化 $V_m(\text{s}^{-1})$	非酶催化 $V_0(\text{s}^{-1})$	$V_m/V_0$
胰凝乳蛋白酶	氨基酸水解	$4 \times 10^{-2}$	$1 \times 10^{-3}$	$4 \times 10^1$
溶菌酶	缩醛水解	$5 \times 10^{-1}$	$3 \times 10^{-9}$	$2 \times 10^8$
$\beta$ -淀粉酶	缩醛水解	$1 \times 10^3$	$3 \times 10^{-9}$	$3 \times 10^{12}$
富马酸酶	烯烃加水	$5 \times 10^4$	$3 \times 10^{-9}$	$2 \times 10^{14}$
尿素酶	尿素水解	$3 \times 10^4$	$3 \times 10^{-10}$	$1 \times 10^4$

表 6-3 固体催化剂的活性中心数及活性<sup>11)</sup>

反应	催化剂	反应温度 (°C)	活性中心数 (cm <sup>-2</sup> )	转换数 N <sub>2</sub>	转换数 N <sub>25</sub>
异丙苯裂解	SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 共沉淀	420	9×10 <sup>7</sup>	5×10 <sup>5</sup>	3×10 <sup>-3</sup>
异丙苯裂解	SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 浸渍	420	4×10 <sup>8</sup>	2×10 <sup>6</sup>	3×10 <sup>-3</sup>
异丙苯裂解	脱阳离子沸石	325	~10 <sup>8</sup>	~10 <sup>6</sup>	~10 <sup>3</sup>
叔丁苯裂解	SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 共沉淀	160	1×10 <sup>6</sup>	9	6×10 <sup>-4</sup>
叔丁苯裂解	SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	160	3×10 <sup>5</sup>	9×10 <sup>4</sup>	16
环己烷脱氢	Pt-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	150	~10 <sup>11</sup>	0.3	7×10 <sup>-3</sup>
环己烷脱氢	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	350	3×10 <sup>8</sup>	1×10 <sup>2</sup>	7×10 <sup>-11</sup>
环己醇脱水	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	161	5×10 <sup>11</sup>	~1	9×10 <sup>-7</sup>
正丙醇脱水	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	183	9×10 <sup>7</sup>	9	2×10 <sup>-6</sup>
乙醇脱水	SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	180	1×10 <sup>11</sup>	3×10 <sup>-2</sup>	6×10 <sup>-10</sup>
蚁酸分解	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	150	4×10 <sup>7</sup>	6×10	8×10 <sup>-3</sup>
蚁酸脱氢	CuAu	327	6×10 <sup>10</sup>	6×10 <sup>4</sup>	1×10 <sup>-4</sup>
蚁酸脱水	TiO <sub>2</sub>	400	1×10 <sup>20</sup>	1×10 <sup>5</sup>	5×10 <sup>-6</sup>
正己烷异构	AlCl <sub>3</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	60	~10 <sup>15</sup>	1.5×10 <sup>-2</sup>	1×10 <sup>-2</sup>

中一个活性中心在一分钟内使底物转换的分子数，和其他类似的催化剂的相比，不知要大多少倍，有的甚至要大好几个数量级。表 6-2 列出的是可资比较的某些酶和与之类似的非酶催化剂的活性数据。要把以转换数表示的酶的活性和固体催化剂的这样的数据直接进行比较是不容易的，因为反应条件非常不同。但考虑到固体催化剂在反应条件下求得的活化能通常和室温下的相接近，根据这个数值求得的室温下的转换数 N<sub>25</sub> 列于表 6-3 中，和同类型的酶催化相比，也反映出类似的情况。

B. 选择性高。概括地说，每种酶都有二种选择性。一种称为底物专一性，即只能催化一种或一族特定底物的反应，这种专一性在某些情况下，可以把二个立体异构体区别开来，例如，D-及 L-乳酸那样的光学对映体。另一种专一性叫作用专一性，即只能催化某种特定的反应。

C. 反应条件温和，一般均在室温、常压下进行。

D. 可自动调节活性。这是目前对其机理尚不十分清楚的一



个问题。这对生理过程十分重要。例如，肌肉在运动和静止状态时需用不同量的能源——糖，这一般靠分解糖原(glycogen)来补给。由于生物体内分解糖原的串联酶组(enzyme cascade)可以因外界条件的改变自动调节其活性，因而可以很容易地满足上述要求，所以酶又称可调节的催化剂。

E. 同时具有均相和多相的特点：酶本身是成胶态分散溶解的，接近于均相；但反应却是从反应物在其表面上积聚开始的，所以又和多相反应相仿。

正是由于酶具有这些特点，它才能在复杂的生命过程中，担负起形形色色的化学反应的催化剂的角色

### 3. 酶的化学组成<sup>④</sup>

过去，酶的化学组成是一个引起争论的问题，现在，酶的蛋白质本质已被确认并已为大家所接受。早期的科学家认为，酶是负载在高分子量胶体上的化学组成无法知道的物质，且不具有蛋白质结构；而这些大分子的作用，也不过就是在它们之间交换载担(传递)酶分子而已。这种观点看起来得到了酶的活性可以在不显示蛋白质化学颜色的稀溶液中测得所支持；当时，“载体”理论的支持者就是对有颜色的情况，例如，在有缩二脲反应或黄色蛋白反应时，也相信蛋白质不是专一的，载体不过是一种杂质，决不是真正的酶。另外一些学者尽管相信酶本质上是蛋白质，然而却认为，这一观点不可能通过精制获得绝对的证明，因为大多数酶在提纯过程中并不稳定。这种局面直到1926年 J.B. Sumner 从洋刀豆粉中精制和结晶出脲酶并确认其结晶由蛋白质组成之后才被打破。当然，现代的生物化学家在回顾生物化学发展的历史时对这一发现已不再有所怀疑，然而，在20年代后期，这个概念并未为所有生物化学家所接受，直至以后许多别的酶以晶体形式分离出来和证明都是蛋白质时，这才成为无可辩驳的事实。这里，值得一提的是由 J. H. Northrop 及其同事们对消化蛋白酶所完成的研究，后来在把酶作为蛋白质进行表征时，许多基本信息几乎都来源于

这些早期的研究。

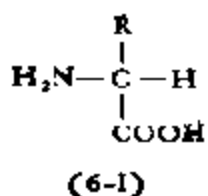
这些以及以后的一些经典研究指出，所有酶都是由碳（~55%）、氢（~7%）、氧（~20%）、氮（~18%）以及有时有少量硫（~2%）和金属离子所组成的大分子，它们都是胶质和不能透析的、在水和缓冲液中溶解度不同的两性电解质；定性地说，酶和别的蛋白质一样，在浓溶液中比在稀溶液中稳定，在或接近等电点时不易溶解，也可以用蛋白质沉淀剂，例如，三氯乙酸或硫酸铵等从溶液中沉淀出来，并具有变性的特点等等。

关于蛋白质化学结构，在许多年前就有大致上的了解，但单个蛋白质分子的详细结构和形状，只在近20年内，由于近代测试方法的发展才被确定下来，只有这些研究，才涉及到为什么特殊的蛋白质分子，包括酶能起专一的生理作用？为什么蛋白质的结构通过遗传突变就能从根本上影响其活性等等一系列问题。通过大量这方面的研究，现在知道，酶除了有单一蛋白质组成的简单酶外，还有蛋白质和各种辅酶、辅基组成的结合酶——全酶。辅因子和酶蛋白的结合型式和强度因酶而异。通常把藉共价键与蛋白质结合，在反应溶液内不易解离的辅因子称为辅基，而在反应溶液中易于从酶蛋白可逆解离而又保持平衡的辅因子称为辅酶；金属离子被认为是金属酶的一种辅酶、有时也称为活化剂。下面分别介绍酶蛋白和辅因子的化学组成。

### (1) 酶蛋白<sup>[6]</sup>

酶蛋白或简单酶的分子已被确认为蛋白质。如众所周知，蛋白质乃是由常见于动物蛋白中的20种氨基酸组成的大分子。从理论上讲，由这相对少的20种结构单元，可以组成无限个不同的蛋白质，但实际数目却要小得多；即使如此，每种氨基酸的性质以及它们在蛋白质大分子中的排列，对酶的结构及性质起决定作用是显而易见的。

每个氨基酸都在 $\alpha$ -C上有一个氨基和一个羧基（ $\alpha$ -氨基酸），所以，它们可以用下列通式表示

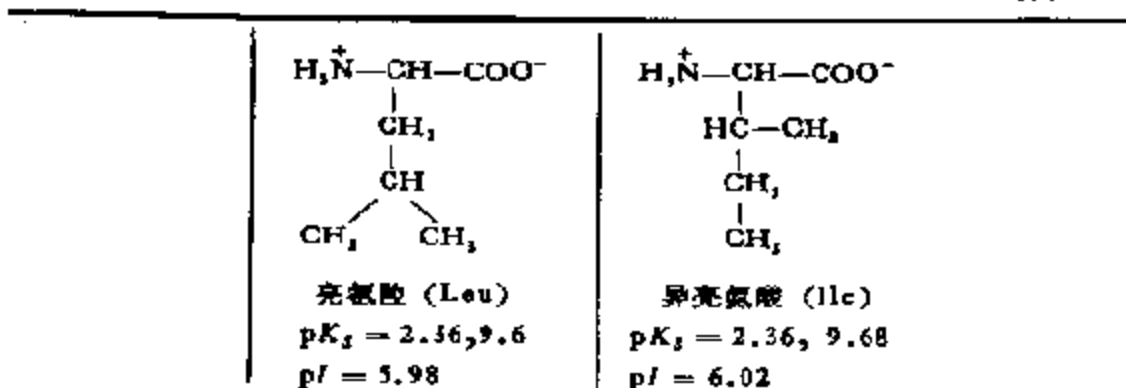


同时具有酸和碱性。这里R称为氨基酸残基，因氨基酸不同而不同。除去最简单的氨基酸，R为H的甘氨酸，所有其他氨基酸的中心碳原子都和四个不同的基团相结合，从而使分子具有不对称结构和绕偏光面旋转，即旋光的能力，虽然D型和L型氨基酸两者都在细胞中发现，但在蛋白质中却只利用了L型氨基酸。蛋白质本身也有光学活性，这除了导源于组分氨基酸外，还有因氨基酸相互结合成大分子时形成非对称结构的关系。这可能是酶对所催化的反应具有独特选择性和精确生成产物的部分原因。

下面将要看到，在由氨基酸聚合成蛋白质时将同时涉及到氨基和羧基，而蛋白质对催化作用的贡献主要取决于R的本质，同时由蛋白质(酶)催化的反应的多样性则和R的多样性有关。因此，通常把不同的氨基酸残基R分成如表6-4所示的七种类型。表中还给出了各种氨基酸相应的pK和pI值。从这些氨基酸残基的化

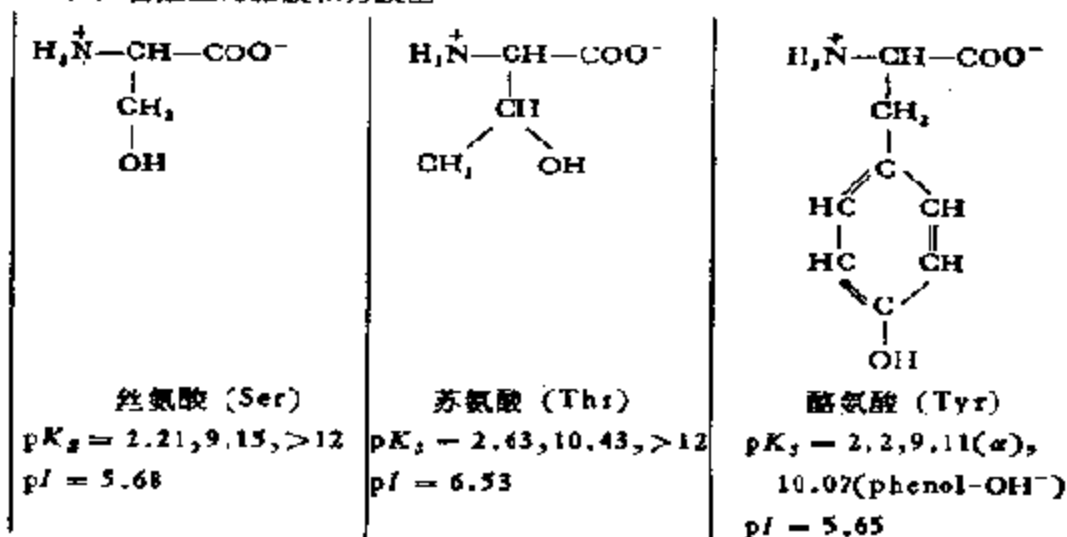
表 6-4 氨基酸按残基 R 本质的分类<sup>1)</sup>

(a) 非极性的脂族基		
$\text{H}_3\text{N}^+\text{---CH}_2\text{---COO}^-$	$\text{H}_3\text{N}^+\text{---CH---COO}^-$ $ $ $\text{CH}_3$	$\text{H}_3\text{N}^+\text{---CH---COO}^-$ $ $ $\text{CH}$ $/ \quad \backslash$ $\text{CH}_3 \quad \text{CH}_3$
甘氨酸 (Gly) $pK_s = 2.34, 9.6$ $pI = 5.97$	丙氨酸 (Ala) $pK_s = 2.35, 9.69$ $pI = 6.02$	缬氨酸 (Val) $pK_s = 2.32, 9.62$ $pI = 5.97$



惰性和疏水的。

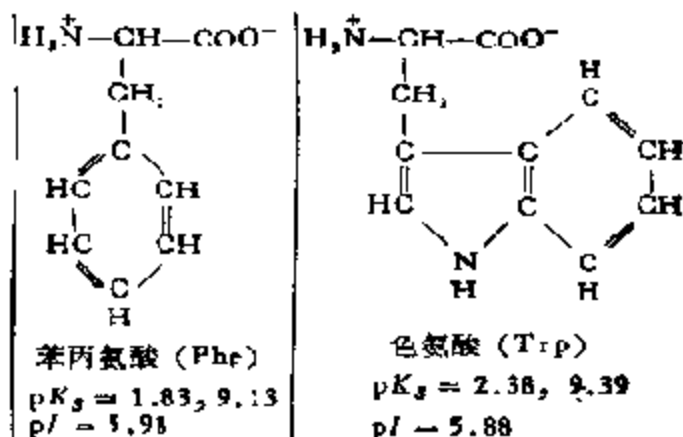
(b) 含羟基的脂族和芳族基



脂族基是中性的,但酪氨酸是弱酸。

疏水性比非极性脂族氨基酸的弱。

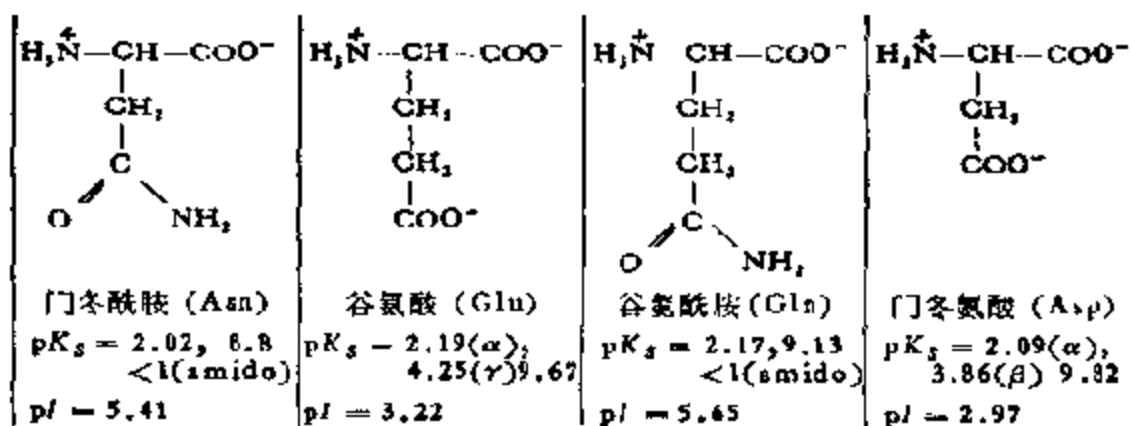
(c) 芳族基



酪氨酸也属于芳族基,但通常和其他含羟基的氨基酸属于一类[见(b)],

疏水的.

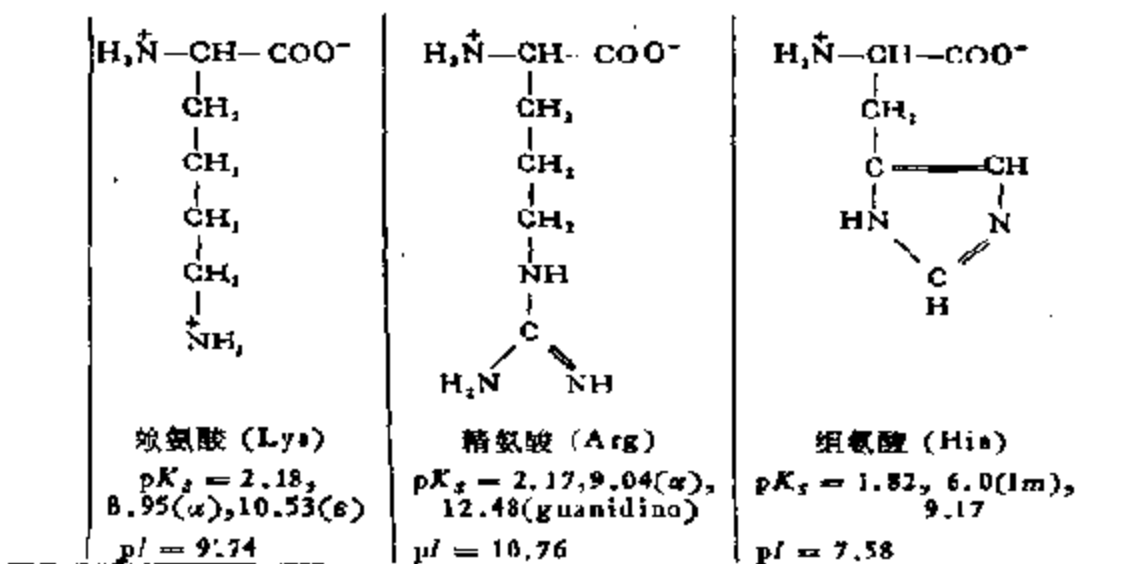
(d) 酸性的



门冬酰胺和谷氨酰胺是分别由门冬氨酸和谷氨酸衍生的酰胺.

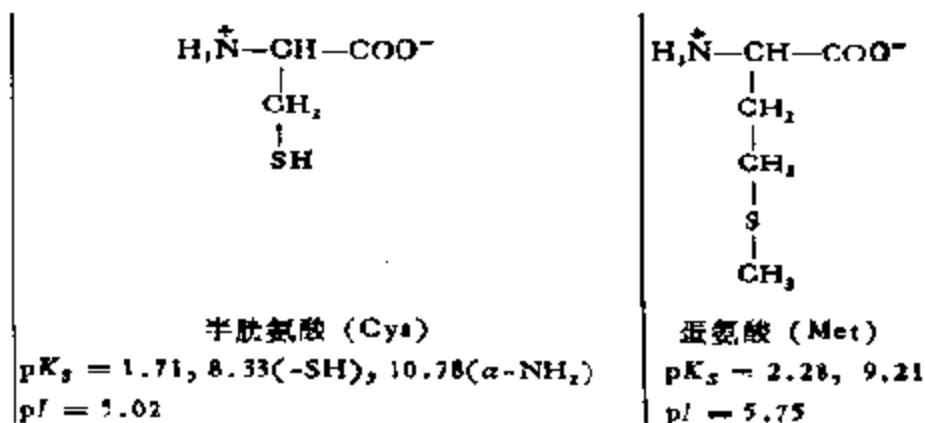
亲水的.

(e) 碱性的



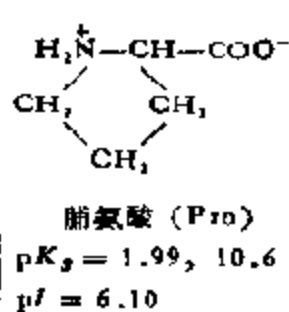
亲水的。

(f) 含硫的基



半胱氨酸是因亲水的，而蛋氨酸是疏水的，胱氨酸是由两个半胱氨酸残基通过 S—S 键联结而成

(g) 亚胺基



1) 这里给出了氨基酸的完全结构。

从本质来看，大体上可以分为三大类，即：

- (a) 非极性的侧链：如烷基和芳基；
- (b) 无电荷的极性侧链：如羟基、酰胺基、酚基以及巯基；
- (c) 带电荷的极性侧链：如羧基和氨基。其中有些基团，诸如

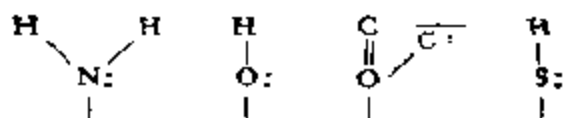


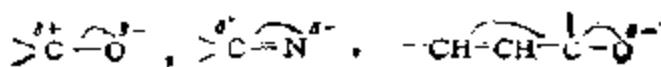
表 6-5 氨基酸中可离解的基团

基 团	平 衡	最适 pK 范围
α-羧基	$-\text{COOH} \rightleftharpoons \text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$	3.0—3.5
β-和 γ-羧基	$-\text{COOH} \rightleftharpoons \text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$	3.5—4.7
咪 唑	$\text{NH}_3^+ \rightleftharpoons \text{NH} + \text{H}_3\text{O}^+$	5.6—7.0
α-氨基	$\text{NH}_3^+ \rightleftharpoons \text{NH}_2 + \text{H}_3\text{O}^+$	7.6—8.4
巯 基	$\text{SH} \rightleftharpoons \text{S}^- + \text{H}_3\text{O}^+$	8.3—8.6
酚 基	$\text{OH} \rightleftharpoons \text{O}^- + \text{H}_3\text{O}^+$	9.8—10.4
ε-氨基	$\text{NH}_3^+ \rightleftharpoons \text{NH}_2 + \text{H}_3\text{O}^+$	9.4—10.6
胍 基	$\text{NH}_3^+ \rightleftharpoons \text{NH} + \text{H}_3\text{O}^+$	11.6—12.6

表 6-6 赖氨酸的离解方式

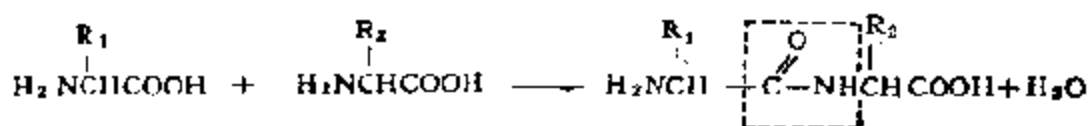
离解物种	$\begin{matrix} \text{NH}_3^+ \\   \\ (\text{CH}_2)_4 \\   \\ \text{H}_2\text{NCHCOOH} \end{matrix}$	$\begin{matrix} \text{NH}_3^+ \\   \\ (\text{CH}_2)_4 \\   \\ \text{H}_2\text{NCHCOO}^- \end{matrix}$	$\begin{matrix} \text{NH}_2 \\   \\ (\text{CH}_2)_4 \\   \\ \text{H}_2\text{N}-\text{CHCOO}^- \end{matrix}$	$\begin{matrix} \text{NH}_2 \\   \\ (\text{CH}_2)_4 \\   \\ \text{H}_2\text{NCHCOO}^- \end{matrix}$
电荷	+2	+1	0	-1
pH	<2.5	4.5—7	9.0	>10

在酸度合适的情况下能离解成各种带电的基团.表6-5总结出了不同氨基酸中重要基团的离解作用和各种带电基团存在的最适 pK 值.另外,同一种氨基酸,因介质的 pH 不同,还可以形成多种带电基团.表 6-6 给出的是赖氨酸在不同 pH 值时可能生成的基团.有些基团,由于中心原子带有孤对电子,例如  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{OH}$  等,而具有很强的供电子能力,有的则由于基团内部某些原子对电子的吸引力特强而形成很强的受电子基团,如



又可以分别作为亲核或亲电子试剂以和外来离子(例如金属离子)结合成共价键或配位,等等。除此之外,这些基团和水的相互作用特别重要,这基本上可分成两类:即亲水性的,如各种酸性和碱性基团,和疏水性的,如各种烃基。以后将要看到,正是由于酶,特别是简单酶中,含有众多的这些氨基酸残基,才使酶具有这样优异的催化性能,在简单酶中,这些氨基酸残基就是催化活性中心。

在一个氨基酸分子的羧基和另一个的氨基之间除去一分子水(缩合)时,将生成一个可在酰胺中找到的类似的键,通常称之为肽键



这样形成的分子称为二肽。由于氨基酸是双功能的,故这个反应尚可继续进行,并导致生成三肽、四肽、...,由许多氨基酸缩合生成的产物称为多肽,而由氨基酸组成的直线状链称为多肽链。多肽和蛋白质之间的精确区别并不清楚,大多数蛋白质由至少100个氨基酸(通常以氨基酸残基数表示)结合而成,并具有一定的高级结构,多肽只是指含有约20个氨基酸残基并缺乏高级结构的分子。所以,所有蛋白质都是多肽,但并非所有多肽都能恰如其分地被称为蛋白质。由上列反应可见,每个缩合后的大分子只含有一个游离 $\alpha$ -氨基和一个游离 $\alpha$ -羧基,所以,这两个基团不像上述R那样,在蛋白质分子的性质中只能起很小的作用。

蛋白质分子中氨基酸的结合次序称为蛋白质的初级序列,许多蛋白质中的氨基酸的序列已经确定,例如,由羊得到的促肾上腺皮质激素由39个氨基酸所组成,其序列为

Ser·Tyr·Ser·Met·Glu·His·Phe·Arg·Try·Gly·Lys·Pro·Val·Gly·Lys·  
Lys·Arg·Arg·Pro·Val·Lys·Val·Try·Pro·Ala·Gly·Glu·Asp·Asp·Glu·  
Ala·Ser·Glu·Ala·Phe·Pro·Leu·Glu·Phe

如果同样39个氨基酸按不同的次序排列,那么,将发生怎样的结局?一般地说,它将失去生物活性,所以,氨基酸的本质以及序



列对一种蛋白质来说总是专一的。在不同生物体内起同样作用的蛋白质,它们只能在氨基酸的种类和序列方面稍有改变。例如,比较猪、人、牛、羊的促肾上腺皮质激素的初级序列,可以看到,其中序号为 1—24 和 33—39 的氨基酸完全一样,只有序号为 25—32 的氨基酸稍有不同;划直线的部位表示与猪的激素不同之处。

序号	25	26	27	28	29	30	31	32	33
猪	Asp	Gly	Ala	Glu	Asp	Gln	Leu	Ala	Glu
人	Asp	Ala	<u>Gly</u>	Glu	Asp	Gln	Ser	Ala	Glu
牛	Asp	Gly	<u>Glu</u>	<u>Ala</u>	<u>Glu</u>	<u>Asp</u>	<u>Ser</u>	Ala	Glu
羊	Ala	Gly	<u>Glu</u>	<u>Asp</u>	<u>Asp</u>	<u>Glu</u>	<u>Ala</u>	<u>Ser</u>	Glu

另外,还应该看到,可以相互取代的氨基酸,它们之间的性质又往往是相似的,例如,丙氨酸(Ala)和甘氨酸(Gly)、谷氨酸(Glu)和门冬氨酸(Asp)等等。

## (2) 辅因子<sup>7)</sup>

覆盖很大反应范围的许多酶需要有非蛋白质小分子存在时才具有催化活性,这些小分子和酶既可以牢固地结合,也可以松弛地连结。早期的研究者为了对这样的小分子进行分类,常常把“辅基”这个名词应用于那些与酶能牢固结合的分子,而把“辅酶”用于那些松弛连结的分子。然而,这种区分纯粹是理论上的,现在,对这些分子和酶结合程度的范围已经研究清楚。从催化作用的角度看,有时可以离解的辅酶实际上并不起催化作用,因为它在反应时先和某一底物以化学计量结合成一种新的底物,后者在第二个酶的作用下才能重新转化成真正的“活性状态”。例如,ATP 在各种增磷反应中,均要先给底物一个磷酸残基和转化成 ADP 之后,再在第二个酶的作用下才能重新生成 ATP

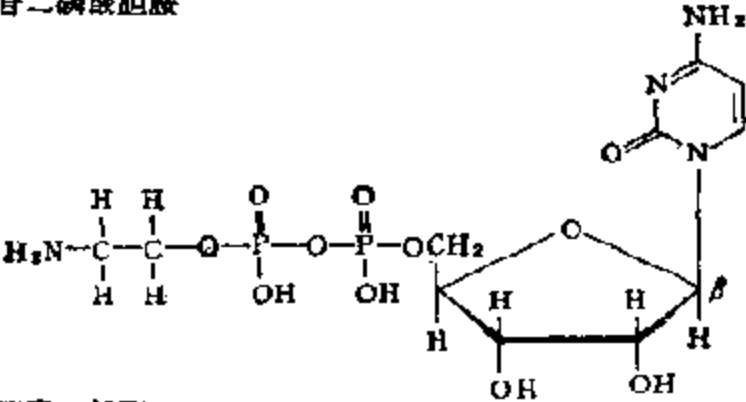
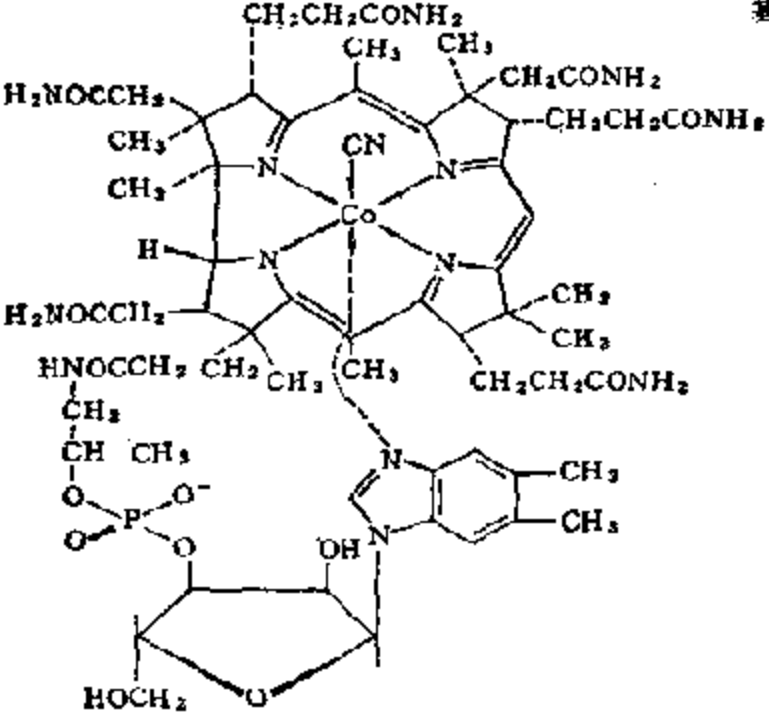
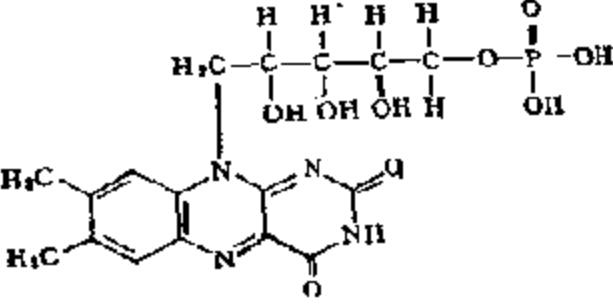


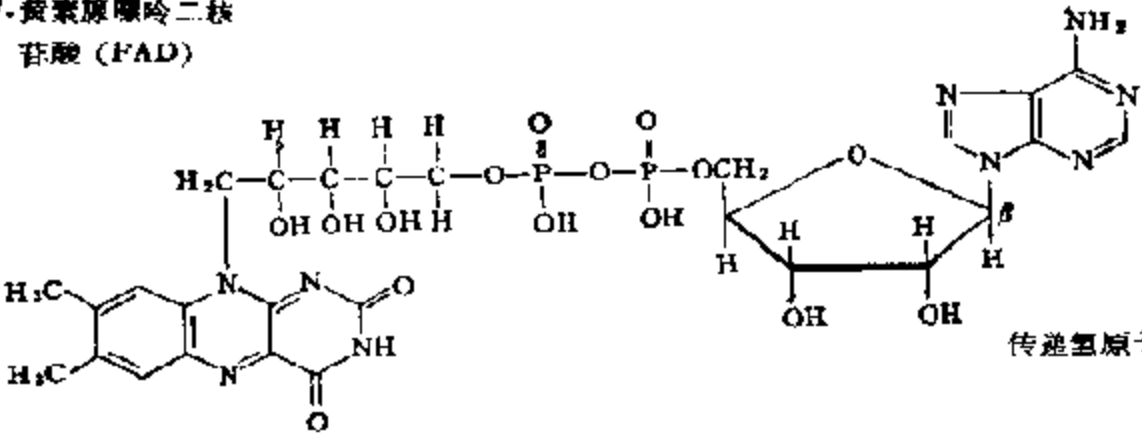
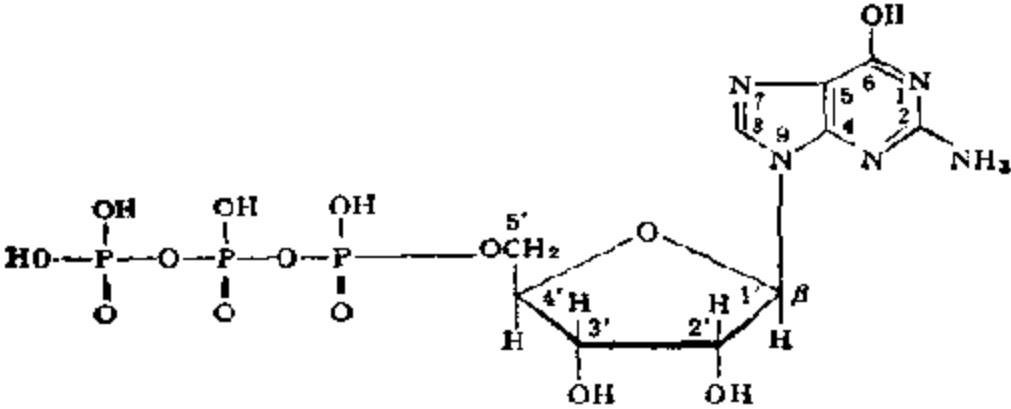
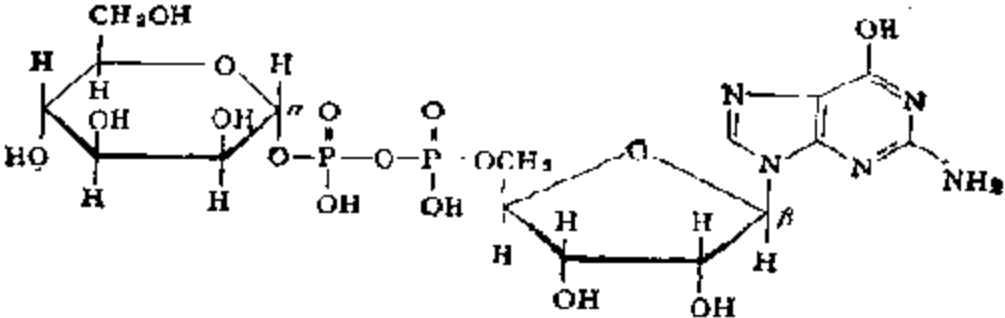
又如,在生物的氧化-还原中,  $\text{NAD}^+$  则先要从底物摄取一个氢原子形成  $\text{NADH}$  之后,再在另一个酶的作用下才能重新生成  $\text{NAD}^+$  以完成一个催化循环



表 6-7 一些辅酶和辅基的结构和功能

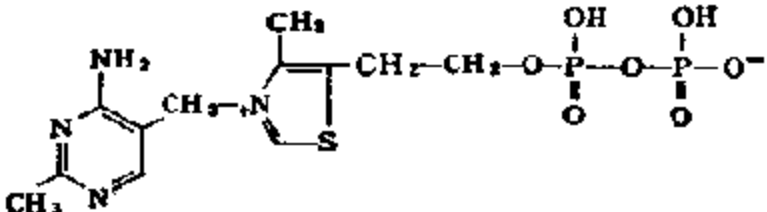
名称	结 构	功能
1. 腺苷三磷酸 (ATP)		传递磷酸、腺苷酸 5-腺苷-和焦磷酸
2. 生物素		传递 CO <sub>2</sub> (=羧化)
3. 辅酶 A (CoA)		传递酰基

名称	结构	功能
4. 胞苷二磷酸胆胺		传递磷酸乙酰， 磷脂转化
5. 钴胺素—辅酶 (维生素 B <sub>12</sub> )		羧基置换，甲 基重排和合成
6. 黄素单核苷酸 (FMN)		传递氢原子

名称	结构	功能
7. 黄素腺嘌呤二核苷酸 (FAD)		传递氢原子
8. 谷胱甘肽 (GSH)	$\begin{array}{ccccccc} & \text{CO}_2\text{H} & & \text{O} & \text{H} & \text{CH}_2\text{-SH} & \text{O} \\ &   & &    &   &   &    \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C} & -\text{CH}_2-\text{CH}_2- & \text{C} & -\text{N} & -\text{CH} & - & \text{C} \\ &   & & & & &   \\ & \text{H} & & & & & \text{H} \\ & & & & & & \text{N-CH}_2-\text{CO}_2\text{H} \end{array}$	传递氢离子, 还原, 异构化
9. 鸟苷三磷酸		传递磷酸
10. 鸟苷(或肌苷)二磷酸糖苷		碳水化合物重排

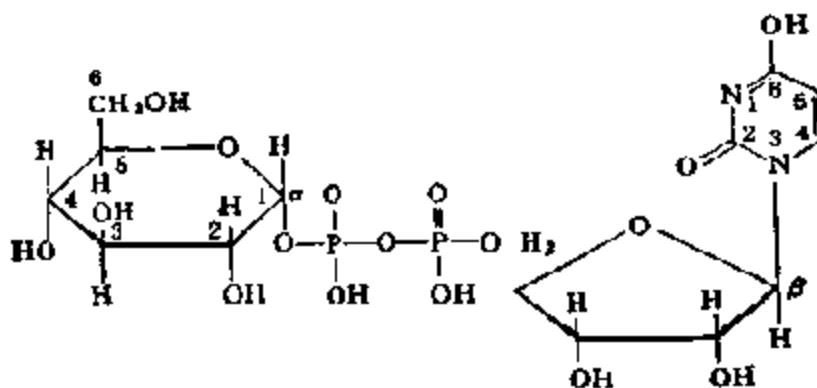
续表

名称	结构	功能
11. 胱氨酸		氧化传递酰基
12. 烟酰胺腺嘌呤二核苷酸(磷酸) 辅酶 I (NAD <sup>+</sup> ), 辅酶 II (NADP <sup>+</sup> )		传递氢
13. 吡哆醛(维生素 B <sub>6</sub> ); 磷酸吡哆醛		氨基酸的各种转化 (反位胺化, 脱羧, 脱水, α-, β-消除, 合成等)
14. 四氢叶酸, 辅酶 FH <sub>4</sub>		转移甲基, 亚甲基 甲酰基或亚胺甲基

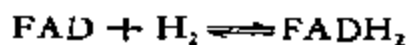
名称	结构	功能
15. 硫胺素焦磷酸(辅羧酶)		转移“活性羧”，例如甘油及乙醛，氧化和非氧化脱羧

16. 尿苷二磷酸糖苷

碳水化合物重排, 氧化异构化和合成



因此, 这些辅酶, 在这里实际上只起到了辅底物的作用。辅基则不同, 例如, 一个 FAD 分子在氧化反应中, 从底物取走两个氢原子变成  $\text{FADH}_2$  后, 当第二个底物在同一酶分子上反应时, 即能重新转化成 FAD



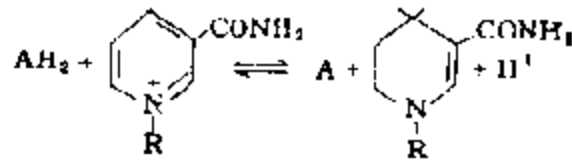
目前, 被普遍接受的概念是除酶蛋白之外, 凡是对催化作用有贡献的非蛋白质小分子, 不管它们和酶蛋白的结合程度如何, 以及它们是否在反应过程中发生过变化, 还是被接续过程所再生, 都被称为辅酶或者辅因子。辅因子可分为金属离子辅因子和有机辅因子两大类, 前者包括铁、铜、钾、镁、锌、钴、锰和钼离子, 有机辅因

子的分子类型多种多样，但大多与维生素有关，其总数也只有 30 个左右，其中最主要的如表 6-7 所示。

就辅酶在酶催化中的作用而言，大体上有以下几种：

A. 和传递氢(电子)有关的辅酶——氧化-还原型辅酶，其中最主要的有：

(a) 吡啶核苷酸 (pyridine nucleotid)。这类辅酶都由一个烟酰胺分子和一个磷酸核糖分子相联，形成典型的核苷酸后，再通过一个焦磷酸链与腺苷连结而成。有两种这样的辅酶，即辅酶 I 和 II，见表 6-7 中的(12)。它们均为脱氢酶的辅酶，在氧化-还原型反应中，均在烟酰胺分子中接受一个质子和两个电子而成还原型 NADH 和 NADPH



(R 表示烟酰胺以外的部分)

随此变化，由电子光谱可以在 340nm 处观测到一个吸收峰，如图 6-1 所示。

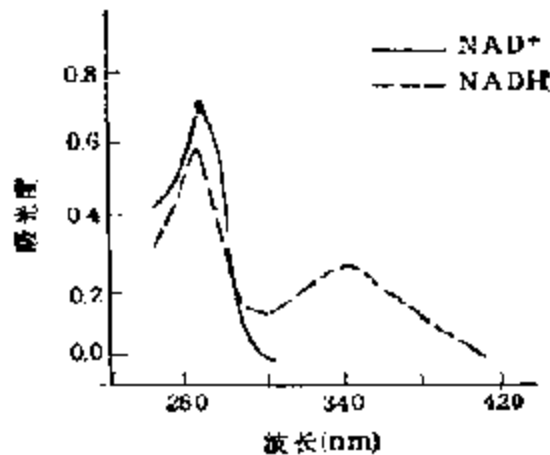
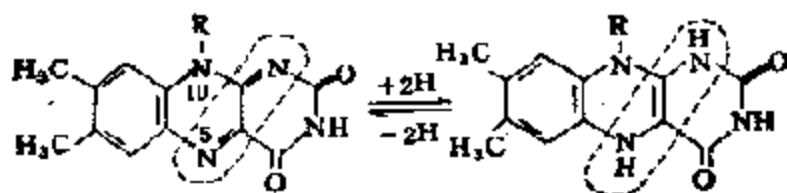


图 6-1 NAD<sup>+</sup> 及 NADH 的电子光谱

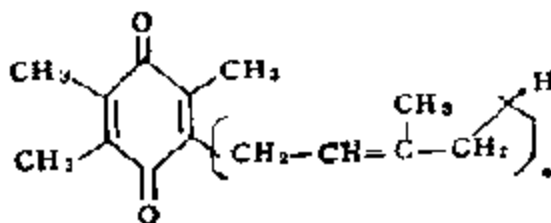
(b) 黄素核苷酸。这是含有核黄素(riboflavin 维生素 B<sub>2</sub>)的

辅酶。核黄素由核糖醇和异咯嗪环上的  $N_{10}$  连结而成。后者和简单磷酸结合而成的辅酶称为黄素单核苷酸 (FMN)，和腺苷二磷酸结合而成的则称为黄素腺嘌呤二核苷酸 (FAD) [参见表 6-7 中的 (6,7)]，它们可作为氧化酶、脱氢酶、加氧酶以及呼吸链酶系的辅酶。在反应中，异咯嗪环成为氢的受体，当在  $N_1$  及  $N_5$  上添加二个氢原子后，氧化型核黄素即转化成还原型无色核黄素  $FMNH_2$  和  $FADH_2$ 。



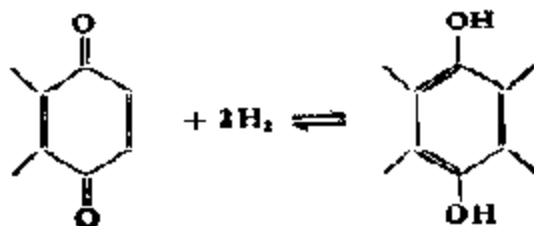
(R 为异咯嗪以外的部分)

(c) 辅酶 Q (ubiquinone)。辅酶 Q 为一种苯醌的衍生物



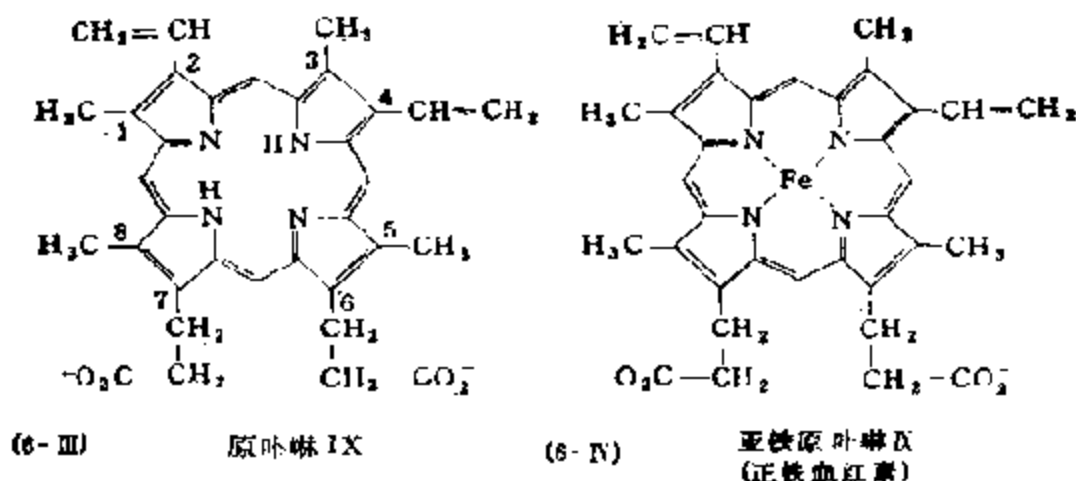
(6-11)

侧链异戊二烯残基的  $n$  值，在高等动物组织中为 10，而在微生物中为 6—9。这种辅酶为呼吸链酶系中的一种辅酶，能在黄素酶和细胞色素之间起传递电子的作用，即从  $FADH_2$  承受  $H_2$ ，成为氢醌，并将电子供给细胞色素，再氧化成醌。

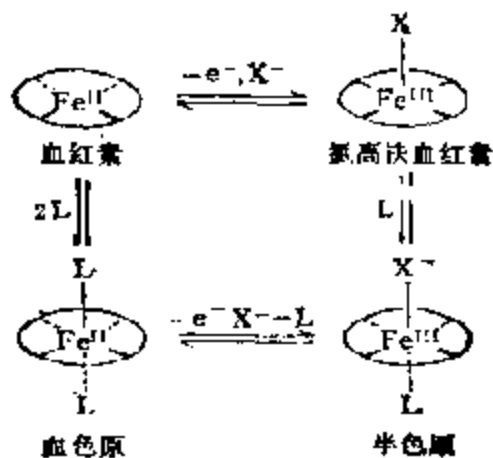




(d) 血红素 (heme). 血红素为一种铁-卟啉配合物, 在大多数情况下为亚铁原卟啉 IX (ferro protoporphyrin IX, 6-IV), 后者是过氧化氢酶、过氧化物酶、加氧酶以及细胞色素等的辅酶, 分别具有输送氧, 还原氧以及输送电子等的作用. 血红素能被  $O_2$  和其他氧化剂氧化成相应的三价铁衍生物, 其中一个剩余正电荷, 被

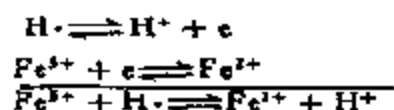


一个负离子, 通常为氯离子所中和, 所以这类高铁血红素又常称为氯高铁血红素 (hematin). 在血红素中, 铁和四个氮原子相配位, 在其轴向则能另外加入一个配体, 在这一过程中, 一旦和第五配体相结合, 第六个配体就更加容易加入, 这样形成的八面体铁(II)配合物被称为血色原 (hemochrome). 如果这种六配位的配合物由氯高铁血红素和另一个配体配位而成, 那么, 这样形成的配合物则称为半色原 (hemichrome)

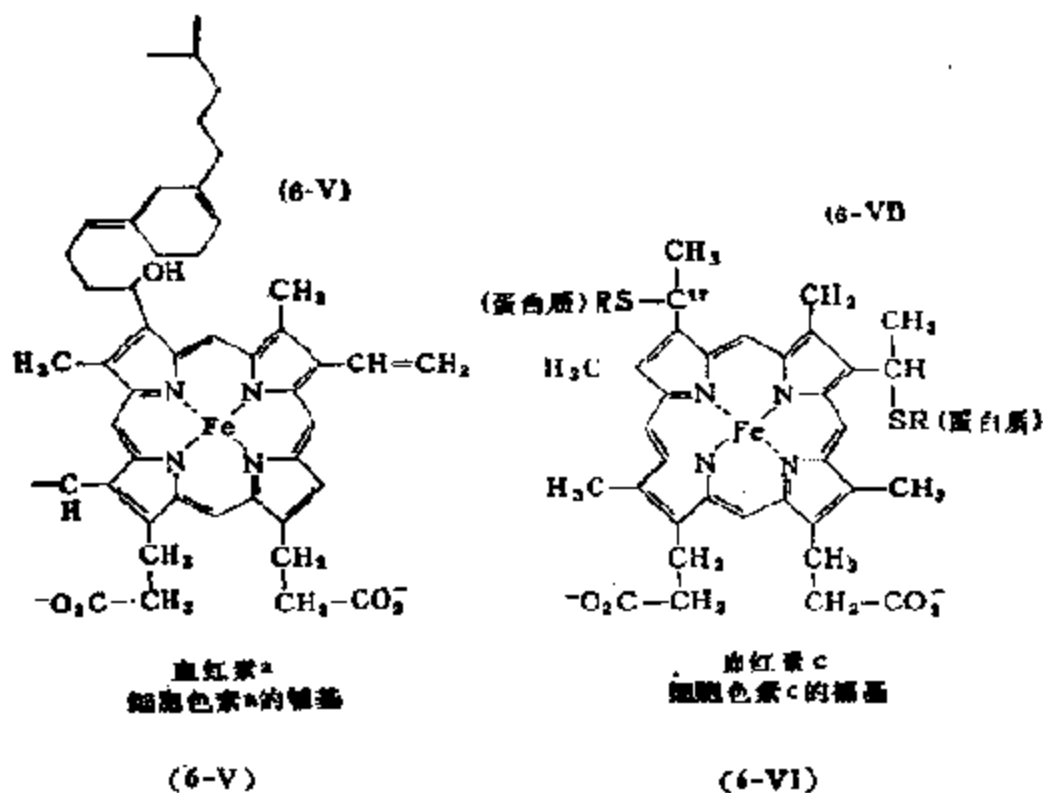


在生物体内, 血红素的第五、和第六配位部位, 既可以同时被氨基酸中的配位原子占据, 形成封闭结构, 也可以只有一个部位为配体的配位原子所占据, 形成所谓开放型结构。通常认为, 过氧化氢酶和过氧化物酶是开放式的, 尽管血红蛋白不是酶, 但其中所含血红素的第六配位部位极易和双氧配位。和氧配位后的氧合血红蛋白中的血红素结构与原来的不同, 铁和四个氮原子位于同一平面之内。

细胞色素也是一种血红蛋白, 其作用特点是通过铁的价态变化传递电子和/或氢。

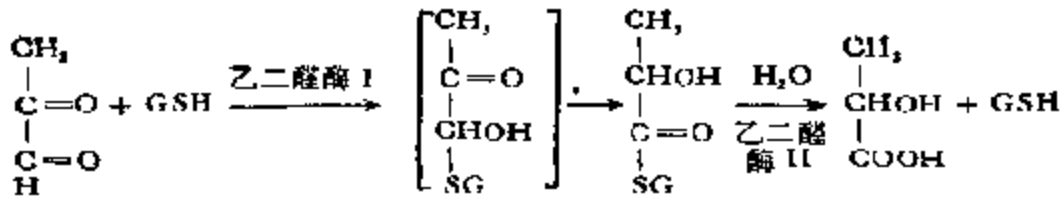


根据其结构可以区分为若干种。例如: 含原血红素的称为细胞色素 b, 而含下列结构血红素的则分别称为细胞色素 a 和 c 等等。



在高等动物的呼吸链中, 电子就是从低的向高的细胞色素转





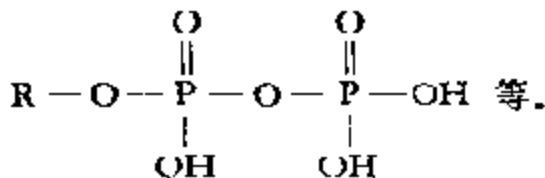
B. 传递其他基因的辅酶,最重要的有:

(a) 腺苷三磷酸(ATP). 这种辅酶[表 6-7(1)]具有多种功

能. 磷酸基向 R—O—的转移:  $\text{R}-\text{O}-\text{P}(\text{OH})_2$ , 腺苷酰基向

R—C(=O)—O—的转移:  $\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{OAMP}$ , 腺苷基(Ade)向蛋氨酸

的转移:  $\text{Met}-\overset{+}{\text{S}}(\text{CH}_3)-\text{Ade}$ ; 以及焦磷酸基向 R—O—的转移:

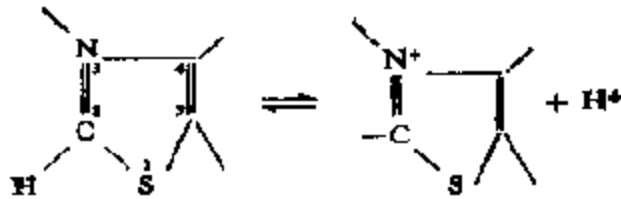


(b) 尿苷二磷酸糖苷(UDPG). 这是尿苷二磷酸葡糖-果糖葡糖基转移酶的辅酶[见表 6-7(16)], 能催化以果糖为受体的葡糖基的转移反应. 另外也是糖原、淀粉、纤维素等的葡聚糖生物合成酶的辅酶, 可以将这些葡聚糖中的葡糖基转移到非还原的末端葡糖残基上去, 达到葡糖链增长的目的.

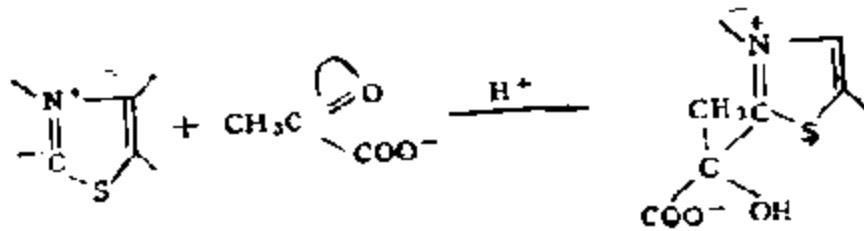
(c) 胞苷二磷酸胆碱(CDP-胆碱)[见表 6-7(4)]. 这是胆碱磷酸转移酶的辅酶, 参与卵磷脂的合成. 胞苷二磷酸胆碱则是胆胺磷酸转移酶的辅酶, 系生物合成磷脂酰胆胺的催化剂.

(d) 硫胺素焦磷酸(TPP、辅羧酶). 这是硫胺素, 亦即维生素 B<sub>1</sub> 的焦磷酸衍生物[见表 6-7(15)], 为催化 α-酮酸的非氧化脱磷酸、α-酮酸的氧化脱羧以及乙酰醇生成及转移等反应的各种酶的辅酶. 在这些反应中, 硫胺素中噻唑环 C<sub>2</sub> 上的氢先转化为质子

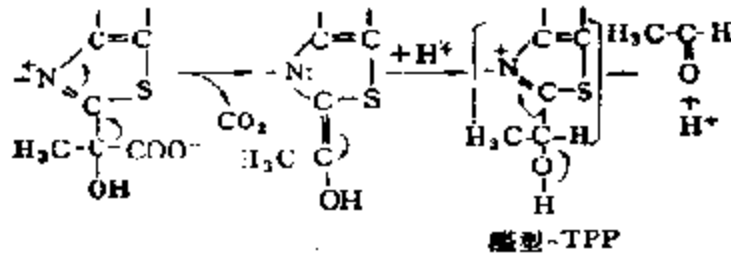
形成阴碳离子



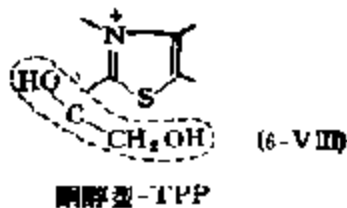
后者乃一亲核中心, 极易与酮酸, 例如丙酮酸形成加成物



并立刻脱羧, 通过生成一种活性的中间化合物醛型-TPP 复合物后即得产物

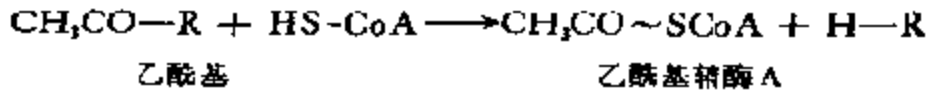


在转移酮醇酶的情况下则通过生成中间产物酮醇-TPP (6-VIII) 进行转化

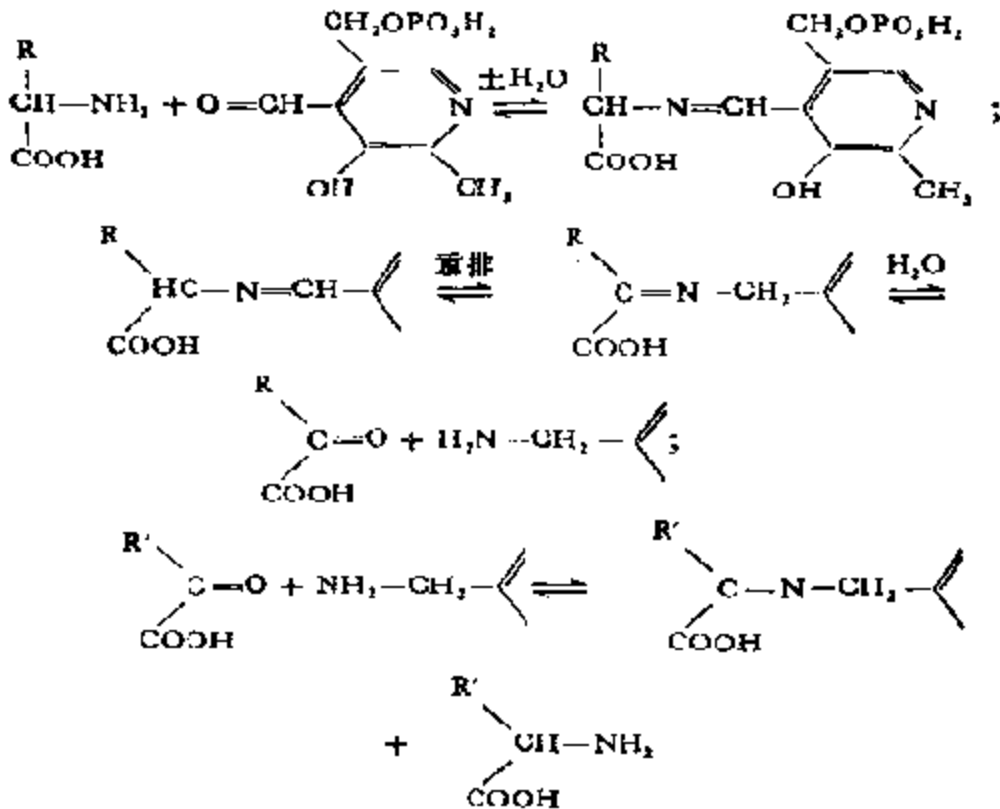


(e) 辅酶 A (CoA). 这种辅酶能催化酰基的转移, 与许多生

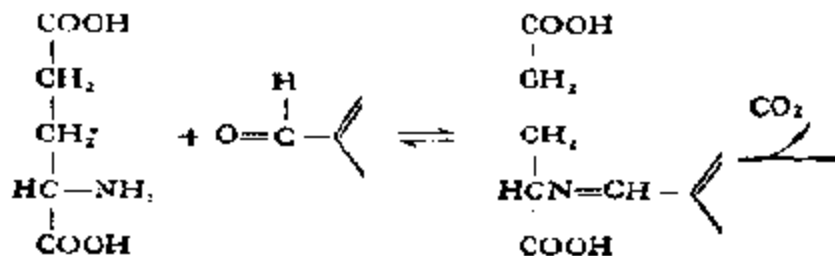
化反应有关,为一种含有泛酸的泛酰硫氢乙胺核苷酸[表6-7(3)]。反应时,底物中的酰基先转移到辅酶A的末端-SH上,通过形成硫酰键使底物活化。硫酰键具有较高的能量,从而可使酰基从酰基辅酶A转移至别的化合物

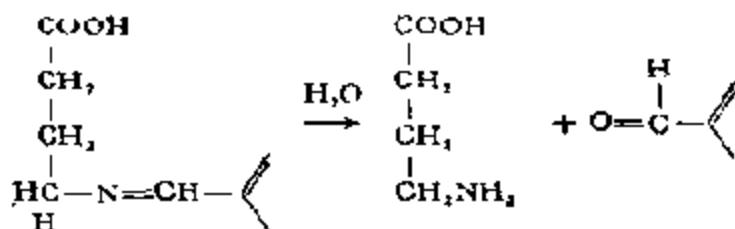


(f) 吡哆醛磷酸和吡哆胺磷酸。这是吡哆醇(维生素B<sub>6</sub>)的醛及胺的磷酸盐,为关联氨基酸代谢的辅酶[见表6-7(13)],主要催化氨基酸中氨基的转移



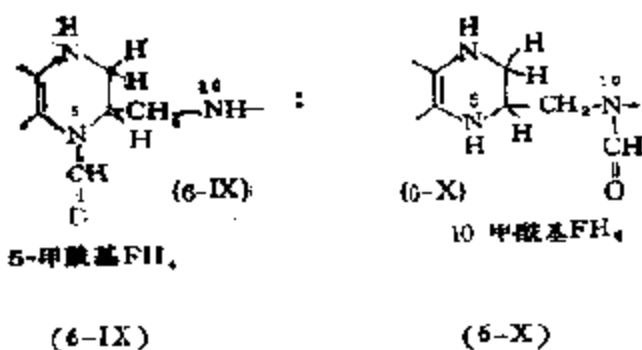
α-氨基酸的脱羧反应,例如





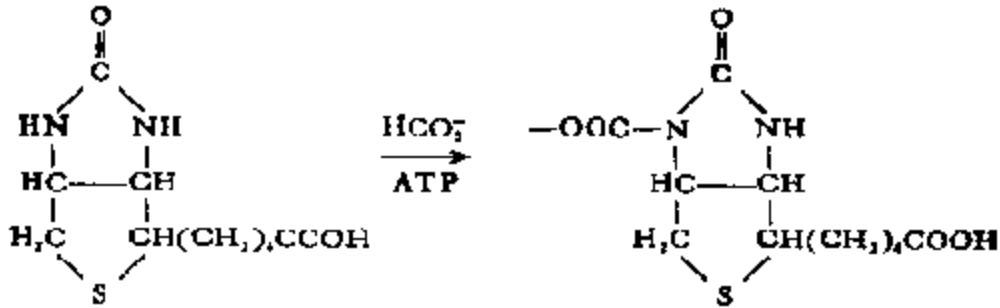
以及 *D*, *L*-氨基酸的转换(消旋化)反应等。

(g) 四氢叶酸(辅酶  $\text{FH}_4$ )。叶酸是由一组称为蝶呤的环状化合物和 *L*-谷氨酸, 通过对-氨基苯甲酸共价结合而成的维生素 B 类化合物。辅酶为在蝶啶环的 5, 6, 7, 8 四个位置上附加四个氢原子而成[见表 6-7(14)]。这类辅酶能将甲酰基、甲醛、羟甲基、甲基、氮甲基以及亚胺甲基 ( $-\text{CH}=\text{NH}$ ) 等一碳物种结合在其 5 和 10 位上, 然后转移给别的受体。例如, 在甲酰基的转移中, 形成 5(或 10) 甲酰基四氢叶酸, 这时的甲酰基活性很高, 成为所谓的活性甲酰而转移。



(h) 钴胺素辅酶(维生素  $\text{B}_{12}$ )。这种辅酶是由腺苷经核糖的 5'-C 连结在维生素  $\text{B}_{12}$  上而成[表 6-7(5)], 可以用作双羧酸异构酶类, 如甲基丙二酸单酰 CoA 异构酶或甲基天门冬酸异构酶等的辅酶, 也可用作丙二醇脱氢酶的辅酶。

(i) 生物素(维生素 H)。此辅酶侧链中的羧基和酶蛋白中一个赖氨酸残基的  $\epsilon$ -氨基成共价结合, 所以属辅基性质[表 6-7(2)], 能和  $\text{CO}_2$  结合使之活化进行羧化反应



C. 金属。无机元素的生理作用大体上可概括为：(i) 起金属离子的酸 (Lewis 酸) 的作用；(ii) 支撑蛋白质立体结构；(iii) 在酶中起辅因子作用；(iv) 直接参与催化作用等。如表 6-8 所示，钠和钾的无机化学行为十分相似，但它们的生理活性却很不同，在许多情况下甚至是对抗的。例如 K(I) 具有增大肌肉组织的呼吸和蛋白质合成速度的作用，而 Na(I) 对这两个过程却只有抑制作用。钙是脊椎动物骨骼和牡蛎及蛋壳的主要组分，骨骼中钙的化合物的化学本质，十分类似于羟基磷灰石  $\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ；而牡蛎和鸟蛋壳中的，则是成方解石或霏石的碳酸钙，Ca(II) 及 Mg(II) 主要与 ATP 或其他单一或多核苷酸中的磷酸配位，所以，它们参与包括 ATP 在内的含磷酸的化合物的一

表 6-8 无机元素的生理作用

元 素	作 用
<b>1. 非过渡金属</b>	
Na, K	传递电荷, Na/K-ATP 酶的活化剂
Mg	ATP 酶、激酶和别的酶的活化剂
Ca	骨骼和壳的组分, 激素作用的信使, 肌肉收缩的发动中心, 结构作用(在酶中)
<b>2. 过渡及过渡后金属</b>	
Fe, Cu	氧化-还原反应; 加氧和载氧蛋白质金属酶的活性部位
Mo	氧化-还原酶和 $\text{N}_2$ 的固定
Mn, Co, Zn <sup>1)</sup>	Lewis 酸
<b>3. 重金属</b>	
Hg, Pb, As, Cd	酶的抑制剂

1) Zn 尚有结构上的作用。



些酶催化反应，同时相信，它们对多核苷酸能起到稳定的作用。  
Ca(II) 还是肌肉收缩的发动中心和激素作用的信使。

过渡金属的特征之一是它们能形成不同的氧化态，所以，它们很容易参与氧化-还原反应。铜和铁是催化电子传递、氧化以及加氧反应的各种金属酶的活性中心，同时它们又是有机体中载氧蛋白活性部位的元素。除了碱金属以外，金属离子通常都有 Lewis 酸的作用，所以，许多过渡元素和过渡后跟元素，特别是锰、钴和锌，都是那些对多种化合物具有水解、加水及脱羧作用的酶的活性部位。

表 6-9 金属酶、金属活化酶的例子

铁(血红蛋白)	血红蛋白;过氧化物酶;过氧化氢酶;细胞色素 P450;色氨酸双加氧酶;细胞色素 C
铁(非血红蛋白)	邻苯二酚酶;铁氧还蛋白;蚯蚓血红蛋白;铁传递蛋白;鸟头酸酶
Cu	酪氨酸酶;胺氧化酶;漆酶;抗坏血酸氧化酶;超氧歧化酶;质体蓝素
Co 辅酶: 维生素 B <sub>12</sub>	谷氨酸变位酶;二醇脱水酶;甲硫氨酸合成酶
Cu(II)(非辅酶)	二肽酶
Zn(II)	碳酸酐酶;羧肽酶;醇脱氢酶
Mg(II)	活性磷酸转移酶,和磷酸水化酶
K(I)	活性丙酮酸(磷酸)激酶和对 K 专一化的 ATP 酶
Na(I)	对 Na 专一化的活性 ATP 酶

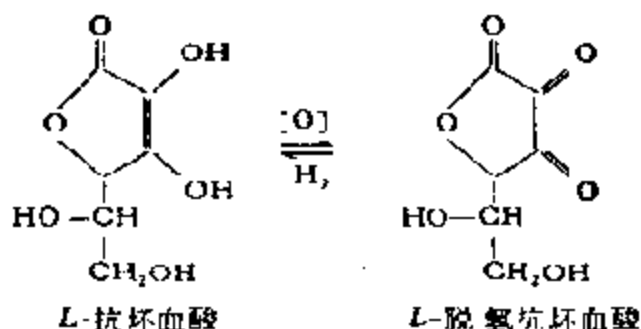
重金属在有机体中的主要作用还不知道，但它们对生理作用的危害却已尽人皆知的。

许多金属可以作为酶的活化剂。在已知酶中，大约有三分之一需要金属离子才能保持其活性，其中一类在结构中就有一个金属离子(或几个金属离子)，这类酶称为金属酶。这里，金属周围的配体可以是刚性的结构，如本节 A(d)中所述的血红蛋白；也可以是排列特殊的氨基酸残基，这可以举以 Zn(II) 为活性部位的羧肽酶 A 为例。另一类需要另加金属离子或金属配合物后才具有活性，这种酶称为金属活化酶，例如许多可催化包括 ATP 在内的含磷酸根的化合物转移磷酸根的激酶，它们都需要 Mg(II) 或 K(I) 才

具有酶的功能。在有些情况下，Mg(II)可用 Mn(II) 取代。表 6-9 列出了一些金属酶和金属活化酶的例子。

D. 其他辅因子。人们在实践中还发现一些物质，在生理过程或酶催化过程中起着辅助的作用，但其真实作用至今尚不清楚。下面举些例子。

(a) 抗坏血酸——维生素 C。1928 年发现维生素 C 有抗坏血的作用，四年之后，确定其结构为 L-抗坏血酸，它是一种强还原剂，很容易转化成 L-脱氢抗坏血酸，这种酸的两种型式都是内脂，



其酸性则来自还原型烯-双醇结构的离解。

尽管缺乏维生素 C 的效果已早为人知，但其生理作用至今不明。看起来这似乎和氧化-还原型可相互转化，在生理过程中能有效地转移氢有关。在有些植物中，含有一种可使抗坏血酸转化成脱氢型的抗坏血酸氧化酶，但在动物组织中并无这样的酶，所以，这种转化可能是由电子转移链引起的。在患坏血症时，碳水化合物、脂肪以及氨基酸的代谢都将发生紊乱，这显然和在这些过程中维生素的作用有关。另外，还有人发现，维生素 C 对芳基氨基酸酪氨酸的代谢作用影响特别明显。曾经有人认为，维生素 C 可能的一种作用是它的还原性，能由酶和辅酶中的双硫键使“活性的—SH”基团再生。但是，所有这些认识都不是维生素直接的作用，人们相信，抗坏血酸的直接生理作用最终将会被找到的。

(b) 其他。除抗坏血酸之外，人们还发现，N-乙酰谷氨酰胺为氨甲酰磷酸合成酶的辅因子，麦角硫堇 (ergothronin) 为脉孢菌 (neurospora) 的 NAD 核苷酶的辅因子，以及二氢生物蝶

呤 (dihydrobiopterin) 为苯基丙氨酸-4-羟化酶的辅因子等等, 它们的作用机理都不十分清楚。

#### 4. 酶的结构<sup>[9]</sup>

在用 X 射线晶构学解决蛋白质晶体结构之前, L. Pauling 和 R. B. Corey 就已把后来在蛋白质构造中发现的基本组装元件的单元结构提出来了<sup>[9]</sup>。他们首先在解决小肽晶体的结构找到了肽键的大小和形状, 然后在构造精确模型时找到了和纤维状蛋白 X 射线衍射花样相适合的结构; 纤维的衍射花样并非由点阵, 而是由一组和结构中重复要素间距相当的线所组成。

##### (1) 一级结构——肽键

酶蛋白的基本结构单位——一级结构, 是由许多  $\alpha$ -氨基酸的氨基和羧基脱水缩合、通过形成肽键  $(-CO-NH-)$  联结而成的一条长链——肽链或多肽链。对小肽晶体的 X 射线衍射研究得知, 肽键是平面和反位的, 如图 6-2 所示。蛋白质中所有肽键的结构都一样, 只有很少例外; 平面性是由于氮的孤对电子明显离域进入羰基氧的关系, 结果使 C—N 键缩短和具有双键的性质

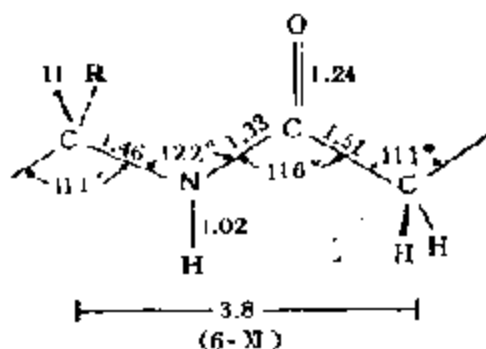
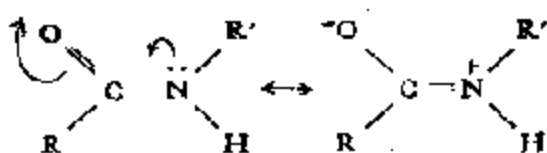


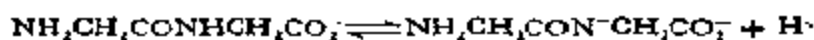
图 6-2 肽键, 距离以 Å 表示



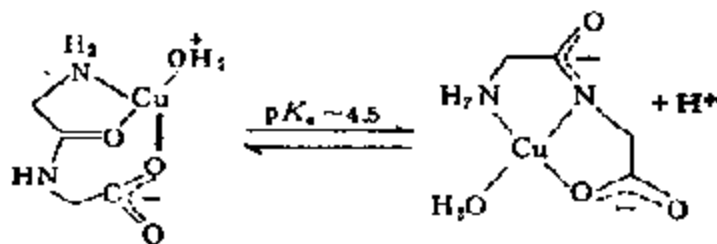
当键扭转时可使之断裂和失去 75 至 88 kJ/mol 的离域能。肽键的这两个特点对蛋白质结构起着决定性的作用<sup>[9,10]</sup>。

脯氨酸具有一个反常的氨基酸残基,其顺-反平衡仅稍有利于反式,含少量脯氨酸的肽在溶液中含约 20-30% 的顺式异构体,而一般的氨基酸仅有 0.1% 左右<sup>[11,12]</sup>。

肽键中的氧和氮原子能和金属离子反应。如果金属离子和氮原子结合,那么,肽键的共振能就将消失,如果肽键中的氢解离,那么,共振能(约 40kJ/mol) 就能保留



这样去质子的肽配合物已在多种金属离子( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pt}^{2+}$ ,  $\text{Pd}^{2+}$ ) 中发现。这种配位作用可用  $\text{Cu}(\text{II})$  和甘氨酸甘氨酸的反应来说明<sup>[13]</sup>。如果提高这两种物质组成为 1:1 的混合物的 pH 值,那么在可见光谱的 625nm [ $\epsilon = 84\text{dm}^3/(\text{mol} \cdot \text{cm})$ ] 处就会出现一个新峰(图 6-3), 表明体系中形成了一种新的配合物



## (2) 二级结构—— $\alpha$ -螺旋、 $\beta$ -褶片和氢键<sup>[19]</sup>

蛋白质二级结构这个名词,是用来描述柔韧性肽链,当骨架上的羰基氧和酰胺基氮之间形成氢键时发生的折叠的。这里要强调的是:这是一种专一的结构,仅指由骨架中的原子形成的氢键,而由氨基酸残基中的原子形成的氢键对二级结构并无贡献,但是将要看到,后者在决定蛋白质的三级结构中非常重要。

由于多肽骨架中不同部分之间的氢键作用不同,二级结构可分成两大类:  $\alpha$ -螺旋和  $\beta$ -褶片。前者首先是由 L. Pauling 和 R. B. Corey 通过理论考虑提出来的。他们认为最稳定的蛋白质分子折叠至少应该满足以下四个判据:

- (a) 在肽链骨架中,由 CO 和 NH 基团形成的氢键数应最多;
- (b) 肽键应是平面的;

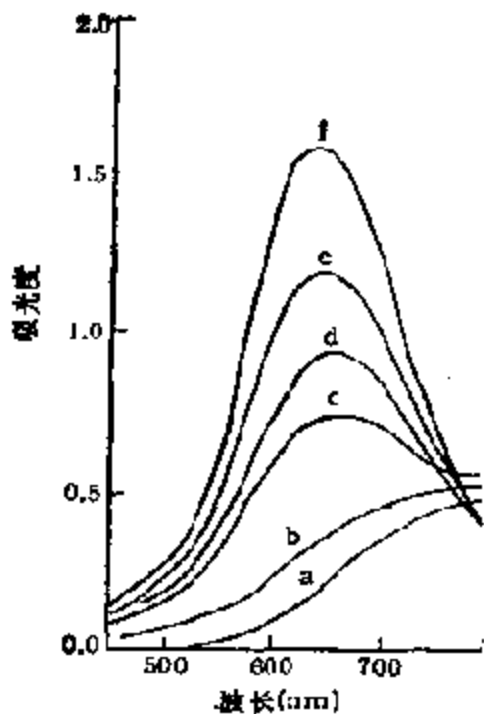


图 6-3 Cu(II)-甘氨酸甘氨酸在水溶液中的可见光谱

- (a) pH = 3.75; (b) pH = 4.07;  
 (c) pH = 4.52; (d) pH = 4.75;  
 (e) pH = 5.00; (f) pH = 7.76

(c) 氢键的 O, H 和 N 原子应位于一线上;

(d) 当沿结构移动时,应按一定的原子空间发展,也就是说, C, N 和 C 原子应在线性方向的一定区间内有规律地重复。

图 6-4 给出了可以完全满足这些判据的称为  $\alpha$ -螺旋的螺旋结构,它具有某些重要特征:每圈有 3.6 个残基,使每 5 圈形成一个重复花样,螺旋角为  $26^\circ$ ,螺距为 0.54nm。这一结构以后为蛋

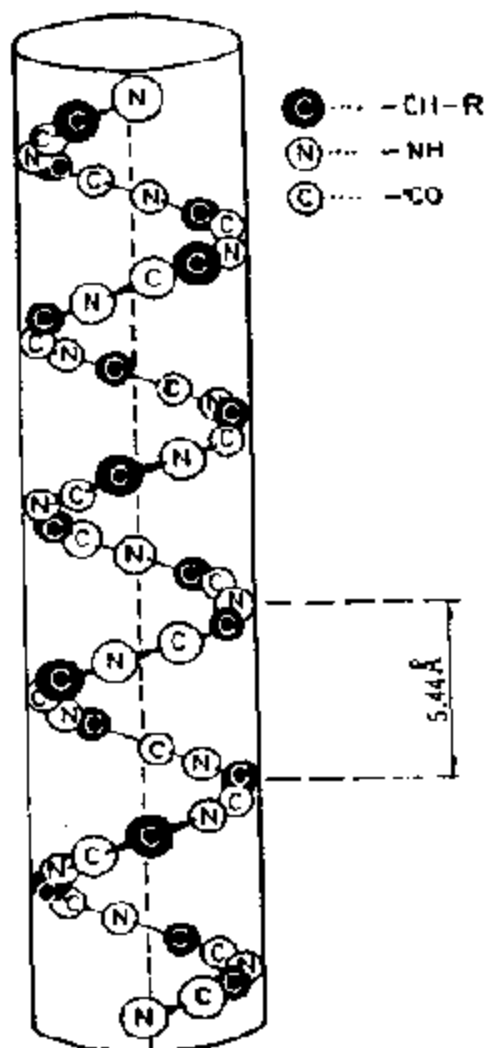


图 6-4 排列成  $\alpha$ -螺旋状的肽链的空间排布

白质晶体的 X 射线晶体分析所确认。脯氨酸和羟脯氨酸在  $\alpha$  螺旋结构中不能适应,因此,蛋白质链的这种有序结构在有亚氨基酸出现处将被立刻破坏。

图 6-5 指出了一种  $\beta$ -褶片中的氢键, 这种结构可能有两种形式: 多肽碎片在一起互相平行,并像  $\alpha$ -碳原子、羰基以及 NH 基团指出的那样有同一走向,这种结构称为平行的  $\beta$ -褶片。另外还有一种链,虽然平行但走向相反,称为反平行  $\beta$ -褶片。有时,褶片结构还可将邻近的不同多肽链连接在一起,这常见于一些纤维状结构中,如蚕丝中丝心蛋白以及毛发中的角蛋白等。图 6-6 强

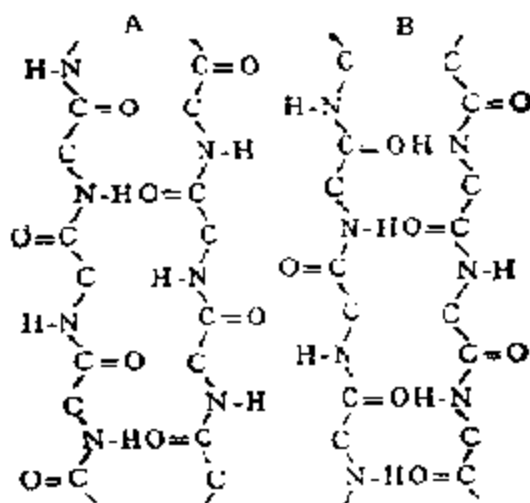


图 6-5 A. 平行  $\beta$ -褶片, B. 反平行  $\beta$ -褶片  
(为了清楚起见省去了  $\alpha$  C 上的取代基 R)

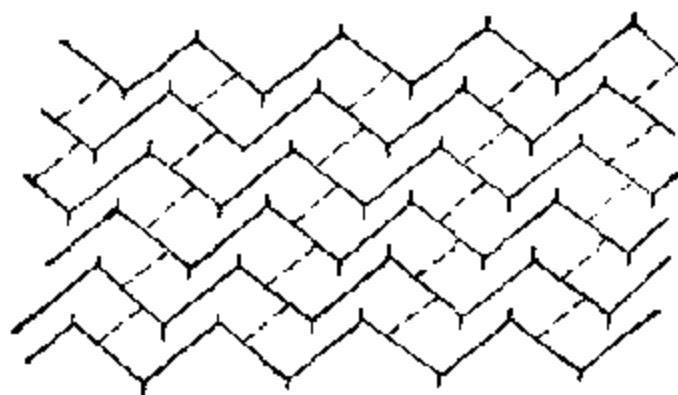


图 6-6  $\beta$  褶片的二维网状结构,显示出肽链的平面性

调了肽键的平面性，同时指出了褶片结构是怎样组成大的三维排列的。

尽管大部分蛋白质有一种或二种这样的结构，但这决不是所有肽骨架都成有序排列的，有时，蛋白质可含高达 80% 的有序结构。另外还可以常常见到，小部分螺旋圈被大量随意折叠的肽骨架隔开的情况。

二级结构对酶分子的催化作用具有重大意义。例如，在每盘旋一圈包含 3.6 个氨基酸残基的  $\alpha$ -螺旋，和每圈包含 4.4 个氨基酸残基的  $\pi$ -螺旋相互转化时，就能引起三级结构[构型 (configuration)] 的变化，从而对酶分子的催化功能产生一定的影响[构象 (conformation) 变化]。另外，由于肽链拥有不同的残基，每种酶的二级结构具有特有的外表特征，例如，在大残基的情况下，侧链将从二次结构向外耸起，而在小残基的情况下，在表面上就形成凹陷，结果可为底物提供一种特殊的作用表面等等。

### (3) 三级结构<sup>[14,15]</sup>

上述线状的、螺旋状的以及褶片状的一、二级结构，由于邻近残基的相互作用，还能进一步卷曲、折叠成三维空间结构，即所谓三级结构。每种酶可因其所含残基的性质和位置不同而形成特有的三级结构。但就其本质言，这种三级结构主要是由表 6-4 所列化学本质不同的残基，通过如图 6-7 所示的多种作用力相互作用而形成的。根据大量研究事实，大体上可以认为：那些带电荷的极性基团，由于能根据周围环境的 pH 值而带有电荷或不带电荷，可以通过静电吸引力或斥力的作用，使螺旋发生明显的折叠和扭转(图 6-7④)；一些不带电荷的极性基团，由于它们有形成共价键的能力，具有使分子形成稳定交联和一定空间结构的作用(图 6-7⑤)；非极性基团(疏水基团)，根据“球蛋白油滴模型”的假设，则有稳定空间结构的作用(图 6-7③)；除上述者外，一些含 OH 基团的残基还能和侧链上的羰基形成氢键，起稳定空间结构的作用等等。

酶的三级结构，是酶分子的结构单元，称为单体 (monomer)、亚基或原聚体 (protomer) 或酶的构型，对酶的催化作用来说起

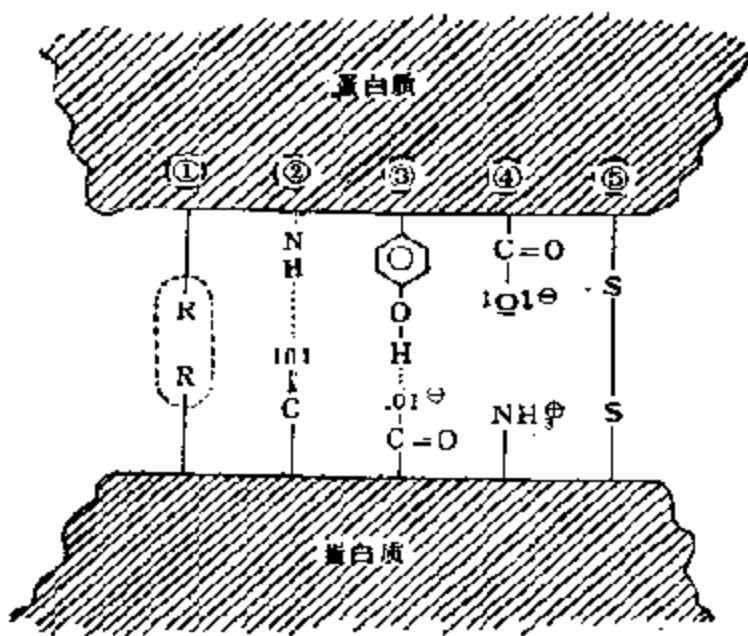


图 6-7 可以导致肽链内部形成交联的分子间力

着决定性的作用,因为,通过螺旋状或褶片状的肽链在节段上的进一步折叠,就能使许多在链上远离的基团相互接近,形成排列恰当又能适应底物不同基团的各种“作用部位”。可以说,酶的所以具有独特的专一性,就在于酶分子具有这种精确的构型。

#### (4) 四级结构<sup>[16]</sup>

酶分子是由几个到十数个相同或不同的单体堆积而成的齐聚体 (oligomer) 或生物大分子,这就是酶的四级结构,或者分子结构。当酶分子从四级结构解离成单体时,酶分子就会改变性质,例如,失去对反应的专一性,最佳工作条件发生变化等等,在极限情况下,甚至可以完全失去催化活性。但是一般地说,将单体重新组合并恢复原来的四级结构时,就有可能保持原来的活性。

由结构单元(三级结构)组成四级结构时,它们之间的相互作用和形成三级结构一样,包含着多种作用力,也是高度专一的(参见图 6-7)。尽管目前对这种相互作用力的研究,相对地说还刚开始,但对有些生物大分子的四级结构,现在已经比较清楚了,例如,对血红蛋白和肌红蛋白的,这将在下一节中作较详细的介绍,四



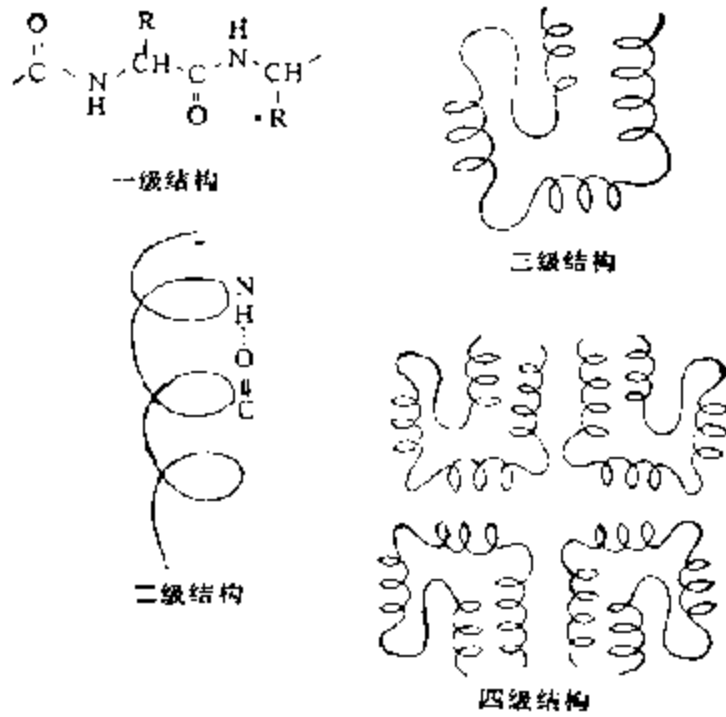


图 6-8 蛋白质一、二、三、四级结构示意图  
 (图中所示四级结构由相同亚基组成,但不少蛋白质的四级结构由不同的亚基组成)

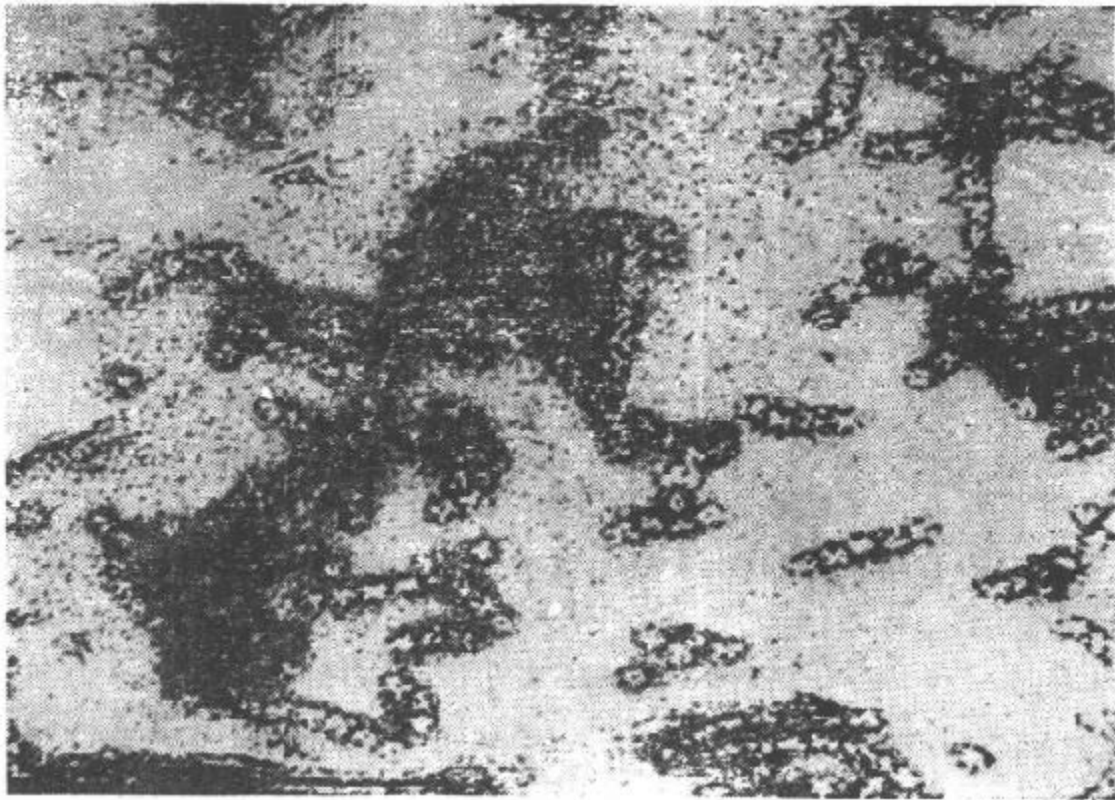


图 6-9 谷氨酸脱氢酶的超结构图

级结构对酶的催化作用来说也很重要,根据一致的意见,认为它是所以能调节酶催化活性的分子基础。

在生物体内,酶的四级结构还能进一步集聚成分子量高达数十至数百万的超结构高聚物。例如,由小牛肝制得的谷氨酸脱氢酶的四级结构(分子量 336 000)是由六个分子量大概为 56 000 的三级结构所组成,但它又进一步堆积成分子量达数百万的超结构,这种集聚体已可从电镜中观察出来。

酶蛋白的一、二、三、四级结构示于图 6-8 中,由谷氨酸脱氢酶的四级结构集聚成的超结构的电子显微镜图如图 6-9 所示。

## 二、酶反应——典型的配位催化作用

当今,对许多生物过程(包括生理现象),都企图在分子生物学的基础上作出合理的解释。根据无机化学一般原理,对酶的催化功能以及对一些无机金属离子在生物体内的作用所作研究,就是这方面最成功的一个例子,并已发展成为一门新兴学科——生物无机化学。酶的催化作用,从分子水平看,属于典型的配位催化过程(参见本书第五章)<sup>[17]</sup>,下面先以几个有代表性的已经研究得比较清楚的酶过程为例,说明这个观点。

### 1. 溶菌酶<sup>[18]</sup>

溶菌酶(Lysozym)是第一个通过X射线衍射被完全说明空间结构的酶。氨基酸顺序如图 6-10 所示。尽管溶菌酶的来源不同,但均由约 129 个氨基酸组成的单个多肽链。溶菌酶分子借四个半胱氨酸(Cys)在空间折叠成一条沟,多肽链上的—NH—和—C=O 则相互作用,形成许多使三级结构稳定的氢桥;氨基酸 41—49 和 50—54 的残基相互来回折叠在一起并被氢桥固定起来,最后与氨基酸 46—49 的残基形成一种发夹结构(图 6-12)。在赖氨酸(Lys)-1 和苏氨酸(Thr)-40 之间,则有一足以确保亲水基团向外,和疏水基团向内以形成所谓“油滴模型”的氢桥。主

链的这一折叠结构已由  $^1\text{H-NMR}$  的研究结果所证实, 如图 6-11 所示<sup>[17]</sup>。

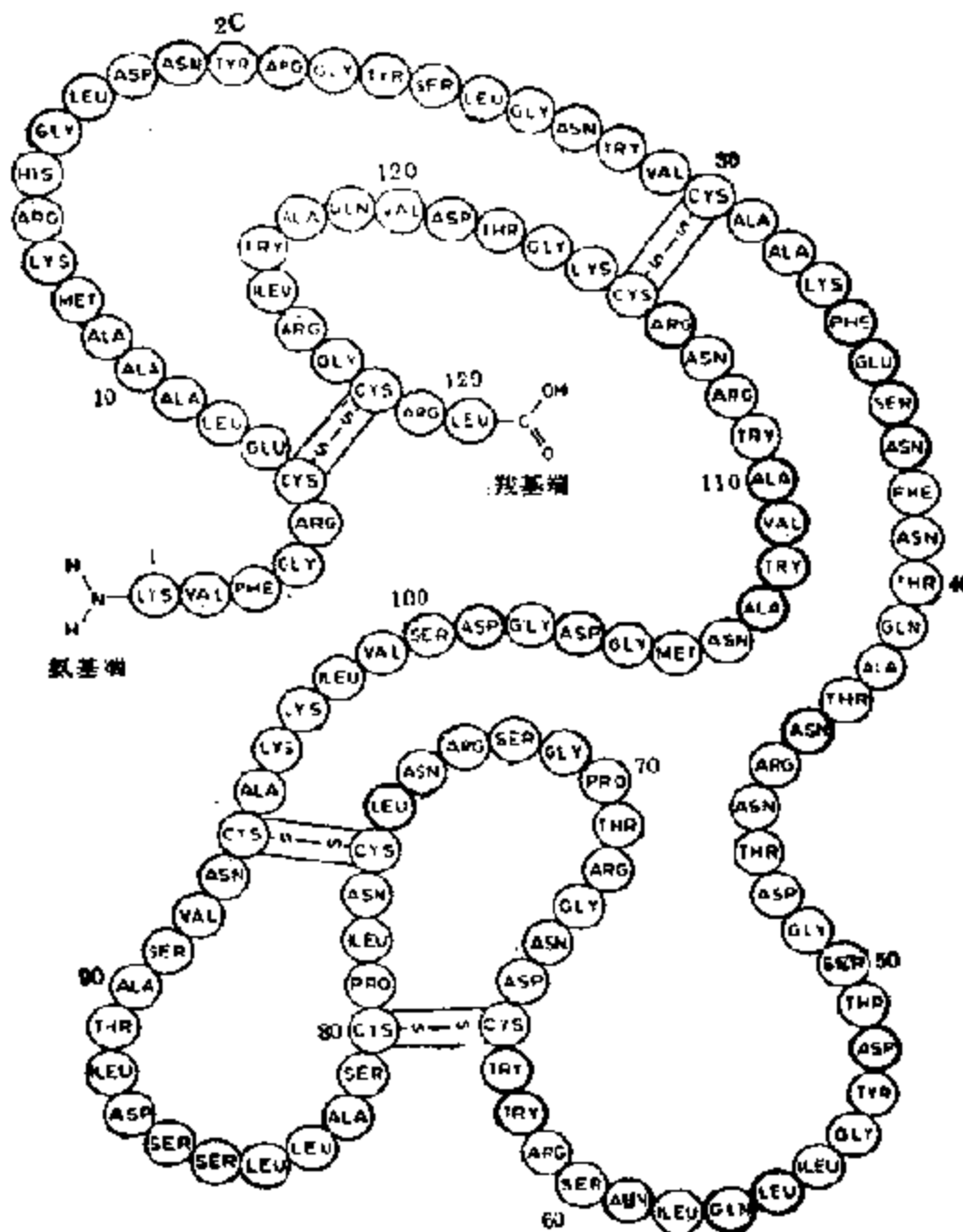


图 6-10 溶菌酶的氨基酸顺序

溶菌酶能使杂多糖组成的细菌细胞壁裂解, 杂多糖 (6-XII) 则是由  $N$ -乙酰胞壁酸 (NAM, B, D, F) 和  $N$ -乙酰氨基葡萄糖

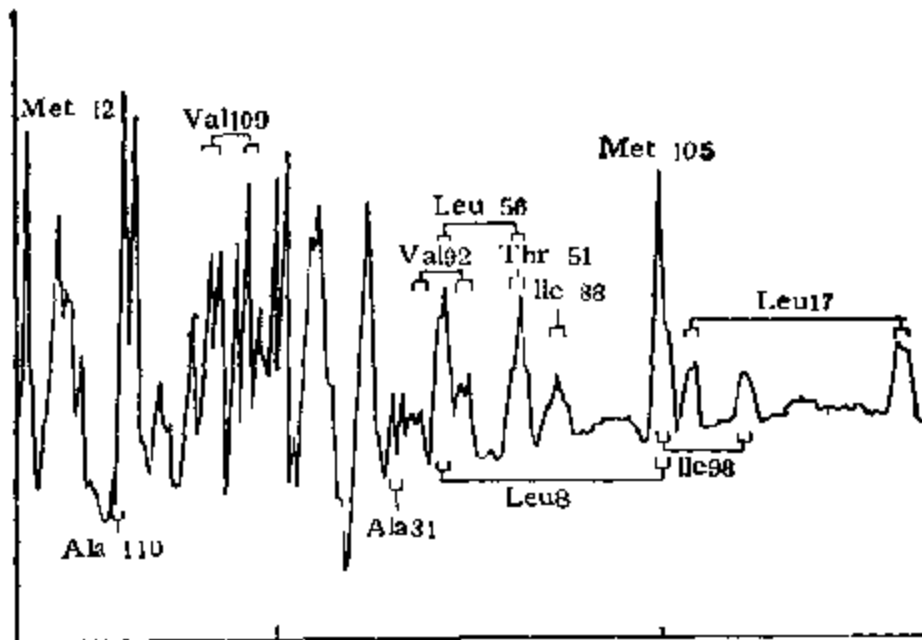
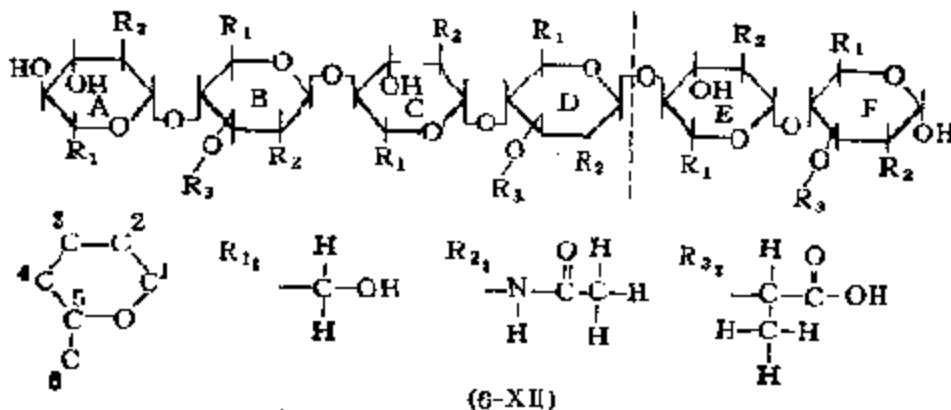


图 6-11 在一小部分溶菌酶的  $^1\text{H-NMR}$  谱中已指认的残基



(NAG A.C. E) 交替通过  $\beta$ -(1,4) 糖苷键联结成的糖链。溶菌酶可以同时把六个糖环取入活性中心，最后把这一底物在环 D 和 E 之间分解而不损害链中别的键。

溶菌酶作用时，首先通过和六个氨基糖作用被粘在细胞壁上，并将已糖嵌入自身的沟中。这时，不仅酶本身发生构象变化（原子运动约  $0.5 \text{ \AA}$ ）而且，环 D 也扭变成半椅式。由于异亮氨酸 (Ile) -58 空间结构的阻碍，环 C 就无法在它附近直接结合，从而使 NAG-NAM 交替共聚物准确地嵌入活性中心之中。图 6-12

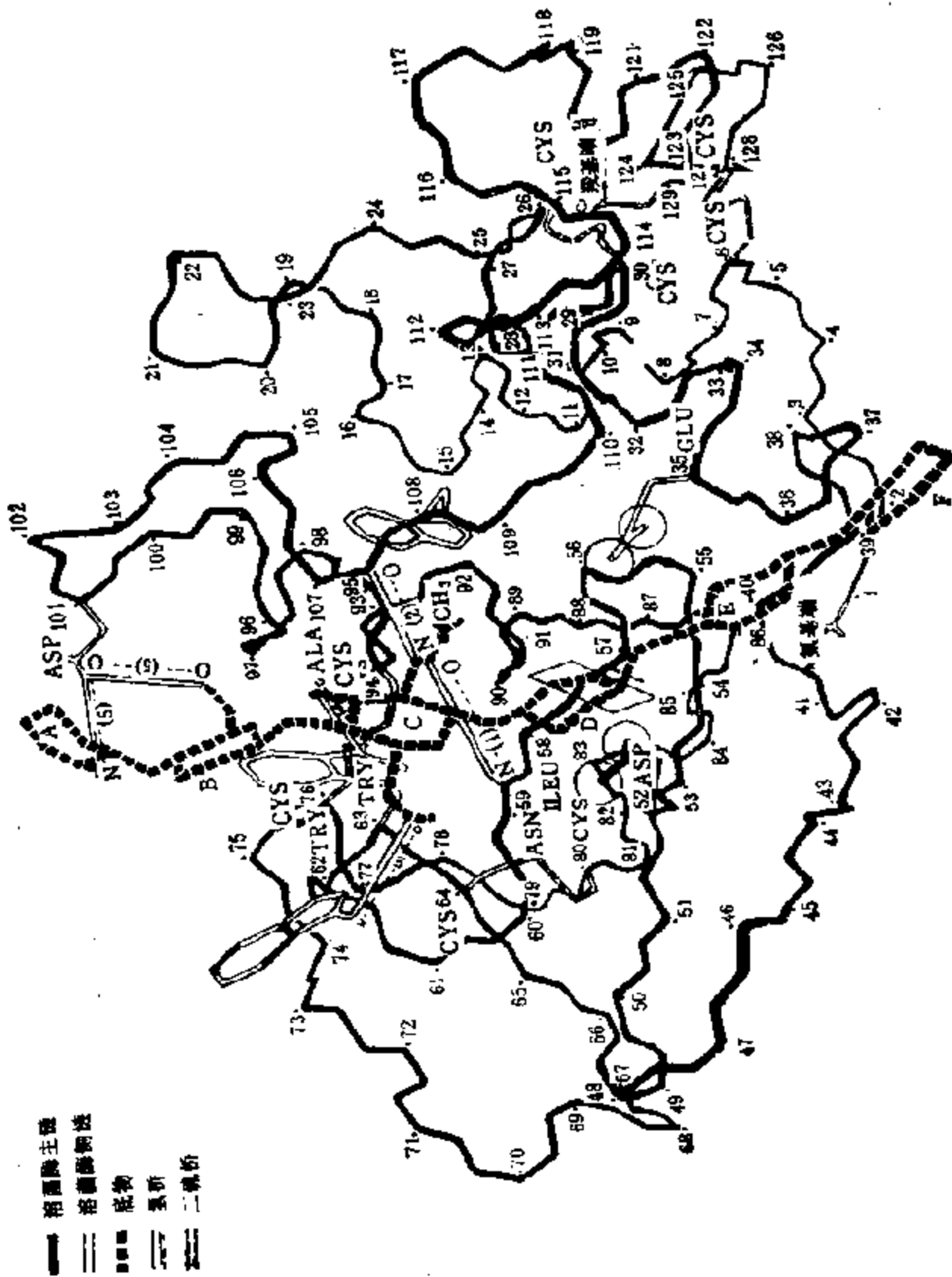


图 6-13 溶菌酶及其底物的作用图

表明了这种生物大分子催化剂和底物之间相互作用的复杂空间构象。

催化裂解时,谷氨酸(Glu)-35先把一个质子送至环D和E之间的苷氧上(图6-13a),形成一个由环A—D所组成的碳鎓离子和一个糖苷配基(环E—F)。在形成碳鎓离子时,D和E之间的键就开裂(图6-13b)。天门冬氨酸(Asp)-52上的以及谷氨酸-35脱质子后的负电荷,都有利于碳鎓离子的形成和稳定。来自四周溶剂水分子的 $\text{OH}^-$ 离子附加到碳鎓离子上,而同一水分子的质子 $\text{H}^+$ ,则附加在谷氨酸-35上,以重新抵销它的负电荷。这样,底物的二个组分(A—D)以及(E—F)即脱落下来,酶又重新进入下一个裂解过程(图6-13c)。

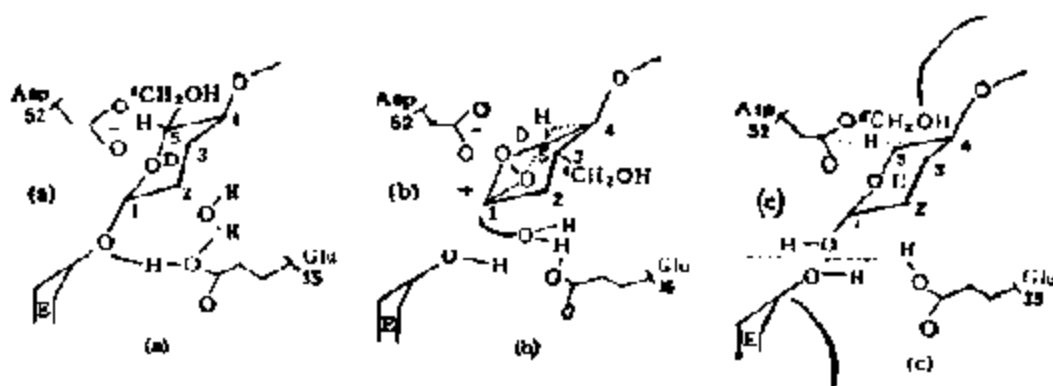


图 6-13 溶菌酶的催化作用机理

## 2. 羧肽酶 A<sup>[20]</sup>

羧肽酶A(carboxypeptidase A)分子也是由307个氨基酸组成的单一多肽链,但需有一个锌原子才有活性。X射线衍射图显示,锌原子位于蛋白质表面的一个宽阱之中,它在分子中呈四配位。其中三个和组氨酸(His)69和196咪唑基中的氮以及谷氨酸72的氧相配位,第四个则为底物多肽链中的羰基氧所占有(图6-14)。羧肽酶A的活性中心即由锌原子和精氨酸(Arg)145;酪氨酸(Tyr)248以及谷氨酸270的侧链所组成;和活性中心相匹配,还有一个由氨基酸非极性残基组成的阱,使酶形成特有的专一性。

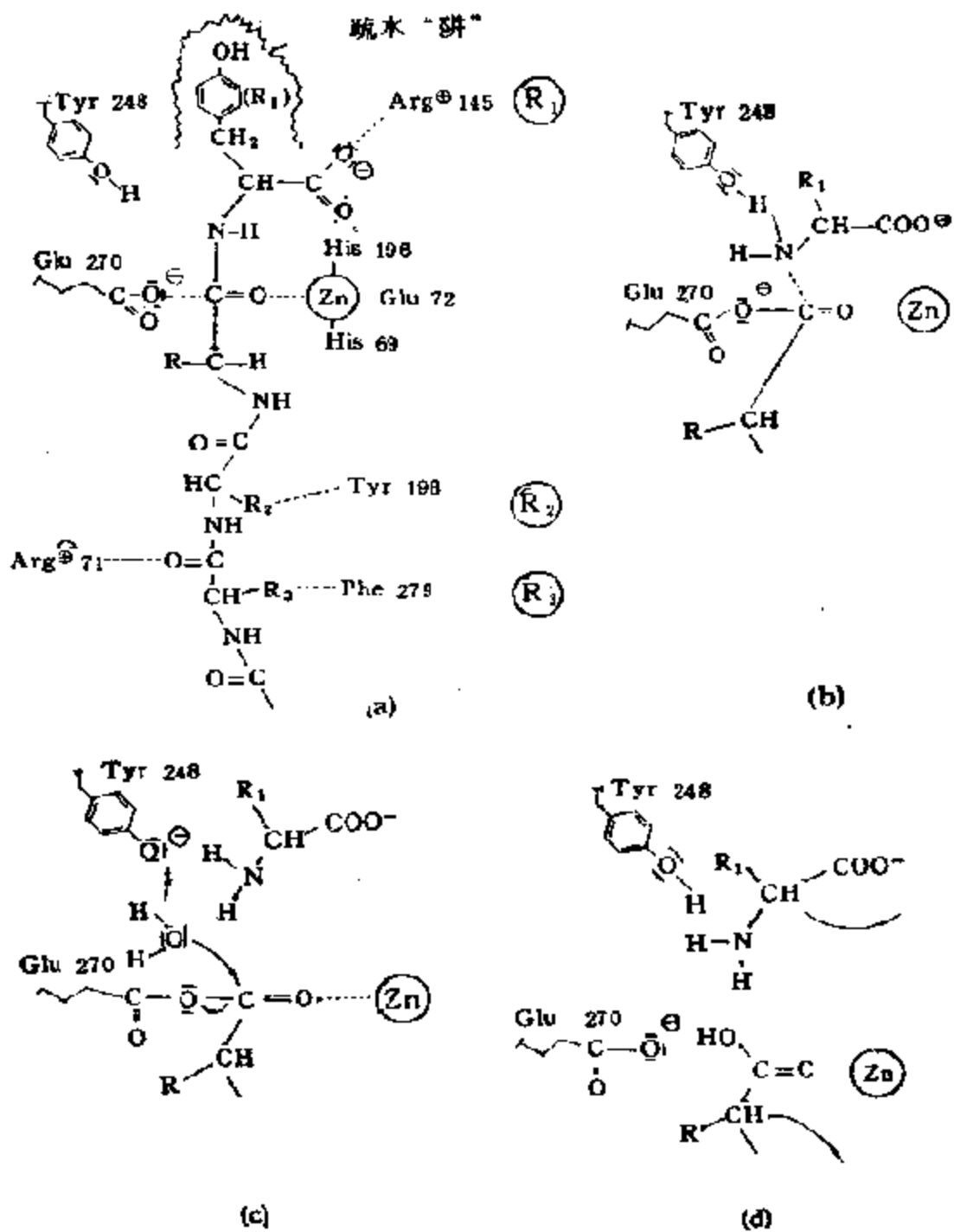
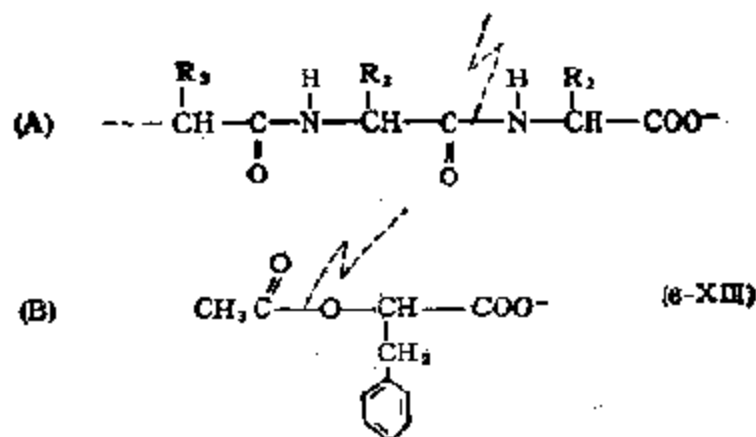


图 6-14 锌羧肽酶 A 的催化裂解图

羧肽酶 A 具有催化末端肽键和酯裂解的能力：当肽键末端的残基  $R_1$  为芳基或有支链的烃基时，作用特别显著，这显然和底物



残基  $\text{R}_1$  易于为羧肽酶 A 的疏水阱固定有关。

由 X 射线结构分析得知, 当底物的疏水残基  $\text{R}_1$  嵌入羧肽酶 A 的疏水阱时, 底物即通过活性中心和酶相结合, 带负电荷的羧基和带正电荷的精氨酸 145 的侧链相作用, 将要裂解的羧基在挤走一个水分子之后, 占据了锌原子的第四个配位位置。残基  $\text{R}_2$  和  $\text{R}_3$  则和酪氨酸 198 和苯丙氨酸 (Phe) 279 相作用。位于  $\text{R}_2$  和  $\text{R}_3$  之间的肽链上的羧基则和酪氨酸 71 相结合[图 6-14(a)]当酶和底物这样结合时, 酶分子即围绕活性中心发生所谓“诱导契合 (induced-fit)”的局部构象变化。这时, 精氨酸-145 的胍基以及谷氨酸 270 的羧基阴离子都要移动约  $2 \text{ \AA}$ , 酪氨酸 248 的酚羟基竟能移动  $12-14 \text{ \AA}$ 。这样, 水就从阱内排出, 并重新建立起一个疏水区。与此同时, 底物分子的疏水基  $\text{R}_1$  从阱外翻, 并和底物的羧基阴离子相作用, 以部分中和精氨酸-145 的正电荷。酪氨酸 248 的这种构象变化实际上不仅能将疏水阱封闭, 而且能使羟基和底物的酰胺紧密接触并专一地固定下来。接着, 锌配位界中的一个水分子为底物的一  $\text{C}=\text{O}$  基所置换, 并使之极化和形成无水物。以后, 就是如(图 6-14)所示, 将同时发生无水物的水解裂解, 酪氨酸-248 的重新质子化, 以及最后, 底物被推开和酶又重新进入催化循环。

### 3. 血红蛋白<sup>[21]</sup>

血红蛋白 (haemoglobin) 是大家所熟知的一种蛋白质。它



具有输氧和部分二氧化碳的功能,但并非真正的催化剂。然而,由于它和氧的可逆结合和高解过程,被认为是和一些氧化酶、加氧酶等催化的氧化-还原反应有密切关系的一个基元过程;同时,又是从分子水平上研究得最透彻的一种蛋白质。所以,一般都把它作为酶催化过程的例子介绍。

血红蛋白和上述蛋白质不同,每个分子由四条多肽链(亚基)所组成,二条  $\alpha$ -链(含 141 个氨基酸)和二条  $\beta$ -链(含 146 个氨基酸),每条多肽链又各含有一个辅基—血红素。两种亚基的氨基酸顺序虽然不同,但折叠形式相仿,都有 75% 的螺旋结构(图 6-15)。血红蛋白多肽链主要由含疏水侧链的氨基酸所组成;后者大都藏于多肽链的间隙中;而血红素则为折叠的多肽链所包围,这样可以有效地防止二价铁的氧化。血红蛋白的输氧功能是由血红素与酶蛋白结合成一个整体实现的,而和氧的反应则完全由血红素所承

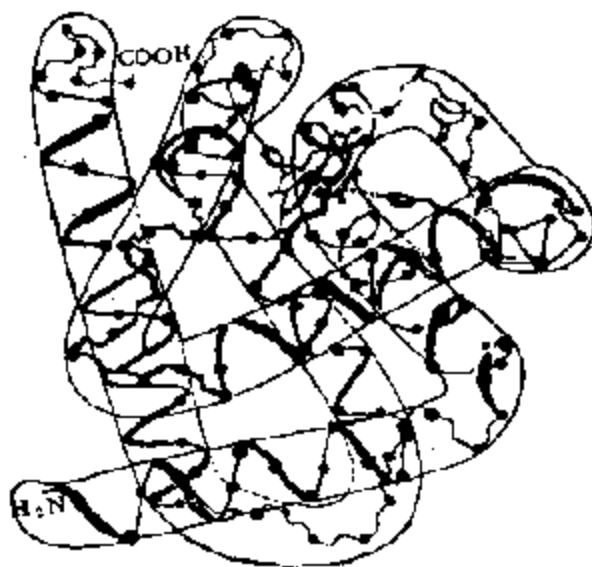


图 6-15 血红蛋白  $\beta$ -链的三级结构示意图

担。血红素是卟啉的铁的衍生物,其化学组成如图 6-16 所示。这里,铁离子和在无机配合物中一样,呈八面体,六个配位中的四个是卟啉中的四个氮原子,第五个是组氨酸残基咪唑中的氮,余下的一个可和氧进行可逆结合和高解。

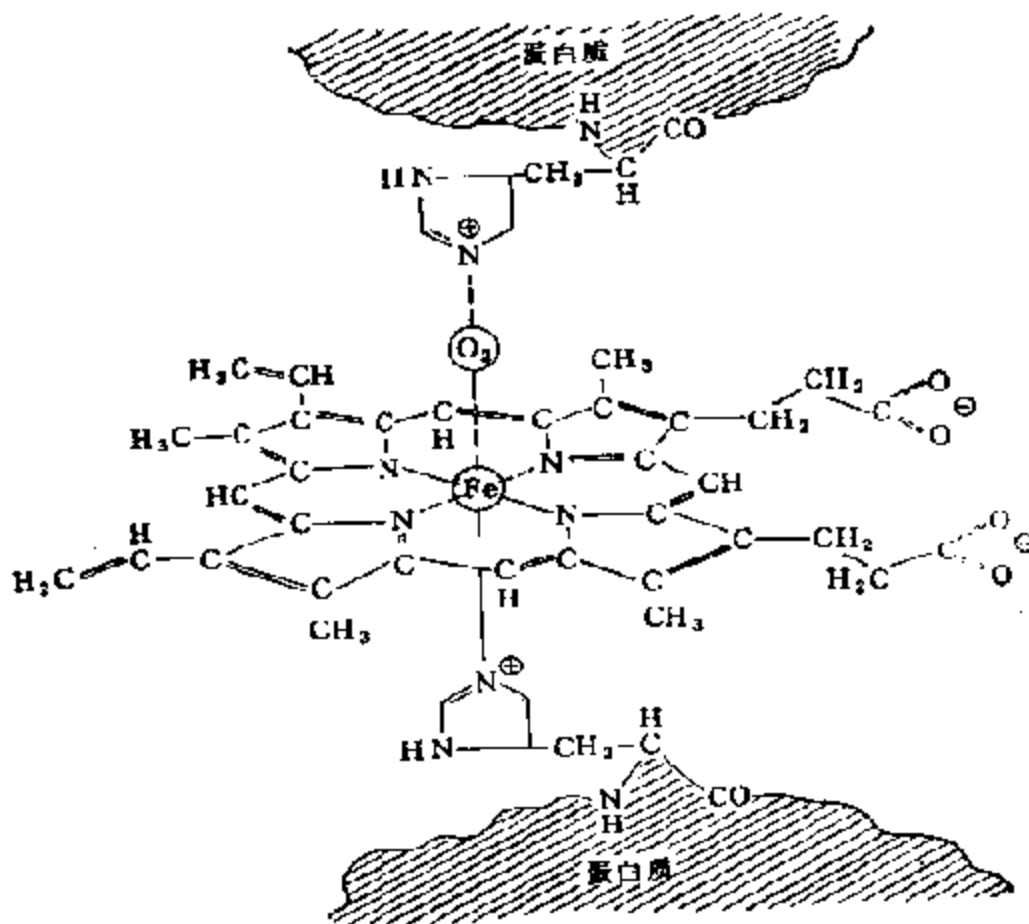
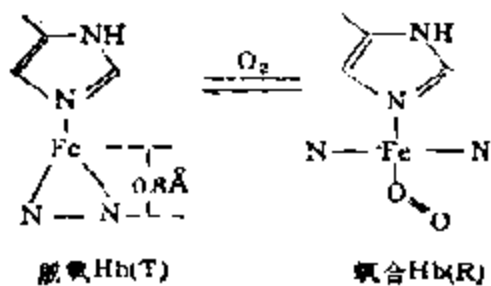


图 6-16 氧合血红蛋白中血红素的结构图

氧合和脱氧血红蛋白(分别表示为 R 和 T), 无论在单个链的构型上(三级蛋白质结构), 还是在链的相对定位上(构象上、四级蛋白质结构)都是不同的, 血红蛋白的键合效应就来源于这两种物种的可逆转移



这种“血红素-血红素相互作用”或者协合作用的现象,已能在分子水平上作出解释,即使两个铁原子相距约为 25 Å. M. F. Peruz 曾对此提出过一个所谓的“触发机理”<sup>[22]</sup>,认为脱氧 Hb 中的高自旋 Fe(II),约高出卟啉环的平均平面约为 0.8 Å,氧化时,铁原子立即变为低自旋的,并移入卟啉环的平面之中.这时,挨近的组氨酸也将移动约 0.8 Å 使蛋白质的构象发生变化( $\beta$ -链的间距要变小 $\sim 7$  Å),并使裂口打开.

#### 4. 铜蓝蛋白

含铜的蛋白质具有多种生物功能,包括传递电子、贮铜以及作为氧化酶<sup>[23]</sup>.如表 6-10 所示,铜蓝蛋白可以分成两大类:氧化酶和电子载体.蛋白质中的铜(II),根据光谱性质可分成三种.第一种(类型 I)是以 600nm 附近有较高消光系数的可见吸收光谱为特征的,这被认为是铜-半胱氨酸键中一种 L $\rightarrow$ M 荷移光谱.第二种(类型 II)铜蓝在正常浓度时色泽不强,但和简单的铜(II)

表 6-10 二类铜蓝蛋白质<sup>[10]</sup>

蛋白质	分子量	Cu 数	铜的类型	最大吸收 (nm)	消光系数 (Lmol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )	E <sub>1%</sub> <sup>1cm</sup> (mV)
氧化酶						
漆酶	60,000 141,000	4	I,II,III	{ 730 615 532	{ ~500 1400 ~300	450
抗坏血酸氧化酶	140,000	8	I,II,III	{ 606 412	{ 770 ~500	
血浆铜蓝蛋白	132,000	6	I,II,III	{ 605 370	1200 ~500	300
传输电子蛋白质						
质体蓝素	10,500	2	I			
Azurin		1	I	{ 806 621 521 467	~600 2800~3500 ~300 ~400	

配合物相比，却有相当高的消光系数。牛血红细胞超氧离子歧化酶 (Bovine superoxide dismutase, BSOD)，即为  $\lambda_{\text{最大}} \sim 680\text{nm}$  ( $\epsilon = 300\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) 的一种浅蓝色含铜蛋白 (表 6-11)。第三

表 6-11 牛血红细胞超氧离子歧化酶的性质

分子量 31,400	二个等同的单体
每个单体的氨基酸 151	等电点 (pI) ~ 4.95
每个单体的金属 1Cu; 1Zn	蓝绿色
吸收光谱 $\lambda_{\text{最大}}$ (nm)	$\epsilon_{\text{最大}}$
258	10,300
270, 282, 289	肩
680	300
ESR(77K) $g_m$ 2.080	$g_H 2.265$ $A_H = 0.015\text{cm}^{-1}$
氧化还原电位 $E^{\circ} = 3.42\text{V}$ (取决于 pH)	

种(类型 III) 是无 LSR 活性的，最近由磁化率测定值表明，它是一种反铁磁性的偶联二聚铜。半乳糖 (Galatose) 氧化酶可能是唯一只含一个铜的非蓝蛋白，这种酶可以催化以氧为氧化剂的半乳糖的氧化反应，分子量约 68,000，其中的 Cu(II)，能用二乙基氨基硝酸盐 (HSSCNEt<sub>2</sub>) 或 H<sub>2</sub>S 除去，脱辅基酶蛋白则相当稳定，加入 Cu(II) 后又可以完全恢复原来的活性。对表 6-10 中可以传输六个电子的蛋白质 Azurin 和质体蓝素的结构最近特别引人注意。质体蓝素存在于高等植物和藻类的绿叶体中，该酶在光合作用的电子传输链中，可把一个电子从和细胞膜联结的细胞色素 f 传输至 P<sub>700</sub> 叶绿素反应中心。Azurin 看来是一些细菌呼吸链中电子传输的组成部分。这两种蛋白质都很小，而且都只有一个类型 I 的铜原子。

在含铜的酶中，超氧离子歧化酶最为重要，如表 6-11 所示，BSOD 为一种由二个单体组成的酶。这个酶已有分辨率为 3 Å 的 X 射线衍射结构。两个金属共有一个组氨酸 61 侧链上的咪唑残基，如图 6-17 所示。绕铜离子的配位是畸变正方锥体。另外的供体是三个组氨酸 (44, 46, 118) 和一个水分子。Zn 的配位则是准

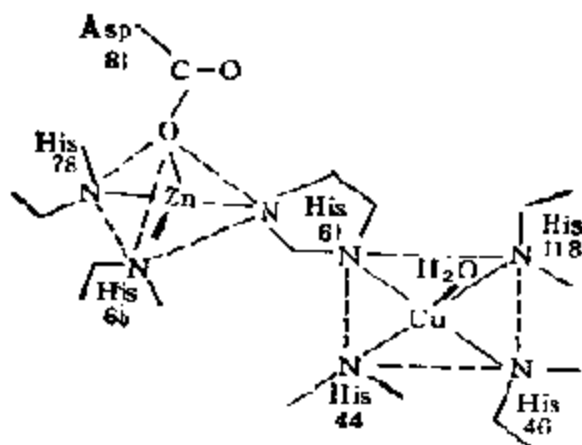


图 6-17 BSOD 活性部位的示意图

四面体,其他两个也是组氨酸(65,78),另一个则是天冬氨酸(81)的羧基。所以,可以把这个酶的活性部位看作是由双异核组成的一种配合物。

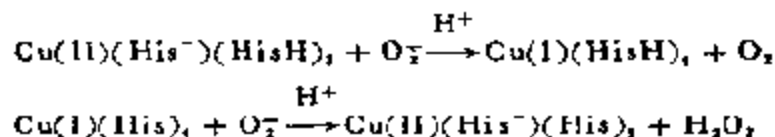
除去这两种离子后的脱辅基蛋白也相当稳定,而且可以再接受各种离子。所以有可能制成各种各样由别种金属取代的超氧离子歧化酶(表 6-12)。至目前为止,只制得了用 Ag(I) 和 Co(II) 以取代天然 Cu(II) 的产物,然而天然 Zn 离子却可以为多种金属所取代。表中  $\text{Cu}_2\text{E}_2\text{BSOD}$  即表示去 Zn 的酶。

表 6-12 金属取代的 BSOD 的相对活性

天然酶	100
脱辅基蛋白	0
$\text{Cu}_1\text{Co}_1\text{BSOD}$	90
$\text{Cu}_1\text{Cd}_1\text{BSOD}$	70
$\text{Cu}_2\text{Cu}_2\text{BSOD}$	100
$\text{E}_2\text{Cu}_2\text{BSOD}$	0
F $\text{Zn}_2\text{BSOD}$	0
$\text{Ag(I)}_2\text{Cu}_2\text{SOD}$	5

由表 6-12 数据可见,天然酶中的铜离子乃是活性中心,而锌离子只起辅助的结构上的作用。所以,任何衍生物,只要铜还保持原位,就几乎能保持原来的活性。当然,铜在结构上也是能起作用的,可以使酶保持稳定。

在已被完全氧化的酶中加入  $O_2^-$  时可使颜色完全消失,相反,如在已被完全还原的酶中加入  $O_2^-$ ,却可以部分地保持颜色,这一现象表明铜在催化循环中可以交替氧化和还原.所以,这个酶的作用机理最可能是



最近,对  $Cu_2Cd_2SOD$  用  $^{113}\text{Cd-NMR}$  研究确认,在催化循环中,His 在铜上质子化了.

以上虽然仅介绍了四种酶或酶类似物的结构和作用机理,但已足以概括地说明所有酶:脱辅基蛋白酶(溶菌酶)、金属活化酶,(羧肽酶 A)、全酶、包括金属酶(血红蛋白、歧化酶)、变构酶(血红蛋白)的催化(包括酸-碱和氧化-还原)本质.下面将结合酶的催化作用,探讨催化作用中一些带共同性的问题,为阐明催化的化学原理提供科学依据.

### 三、由酶的催化作用获得的启迪

催化作用中带普遍意义的问题有 4 个:1. 活性部位的组成和构型; 2. 催化作用力; 3. 催化反应机理; 4. 催化剂活性的调节. 酶的催化作用在一定程度上为解答上述问题提供了不少直接的信息.

#### 1. 活性部位的组成和构型

在催化反应中,催化剂无论是酶还是固体,通常总是假定只有很小一部分——活性中心直接和反应物(或底物)作用形成中间化合物.上述几种酶的结构和催化机理为这一问题提供了明确的证明.例如,溶菌酶虽由 129 个氨基酸所组成,但只有谷氨酸 35 和门冬氨酸 52 二种氨基酸作为活性中心直接参与反应<sup>[25]</sup>. 羧肽酶 A 有 307 个氨基酸,而活性中心仅由精氨酸 145、酪氨酸 248、谷氨

酸 270 和锌离子所组成<sup>[26]</sup>。血红蛋白的活性中心为辅基血红素，超氧歧化酶的只是金属铜离子等等。那么，作为催化剂的酶是大分子，除活性中心以外的部分在反应中有何作用？这是催化研究中为大家所关心的一个问题。

如图 6-8 所示，组成简单酶的氨基酸在形成多肽链（一级结构）后，通过部分盘旋成螺旋状或折叠成层状（二级结构），再进一步卷曲、折叠形成具有一定空间构型的称为单体，亚基或原巨体的三级结构，最后由几个单体齐聚成构象一定的酶分子（四级结构）。酶分子结构上的这种严格层次，对酶之所以具有催化功能起着十分重大的作用，首先这能使原来相互远离的氨基酸残基接近，形成由若干基团组成的“活性中心”，例如图 6-18 所示，由 124 个氨基酸组成的牛胰核糖核酸酶，活性中心就是由相距 107 个氨基酸的二个组氨酸 12 和 119，通过卷曲、折叠相互接近而成<sup>[27]</sup>。实验证明，如果用枯草杆菌蛋白酶将该分子从丙氨酸 20 和丝氨酸 21 处切成二个肽链，则二者均无活性。如果在  $\text{pH} = 7.00$  的情况下，将二者以 1:1 混合，酶活性即能重新恢复。此外，当底物和活性中心接近时，尚能使酶的四级结构—构象发生变化（诱导契合），使底物处于对反应来说最好的空间状态（取向效应，orientation effect）和尽可能地接近活性中心，缩短反应距离（接近效应，proximity effect）（图 6-19）。可见，酶分子中有些氨基酸，尽管不直接参与反应，却有使底物按一定构型固定在酶分子上的作用，酶分子中的

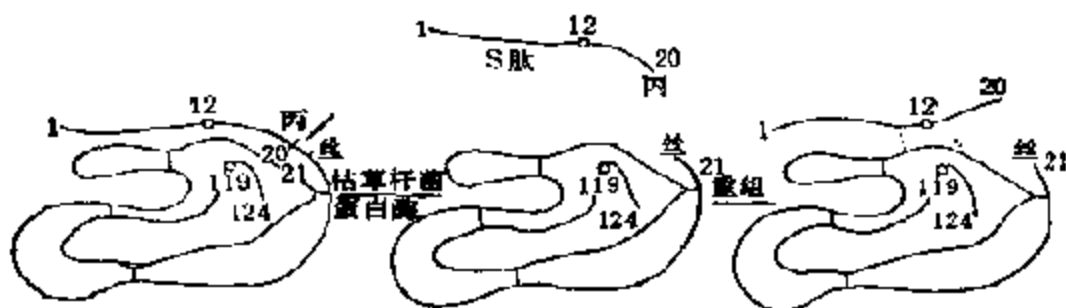


图 6-18 牛胰核糖核酸酶分子的切断和重组  
 ○活性中心，组氨酸的残基，——二硫键，---氢键或疏水键

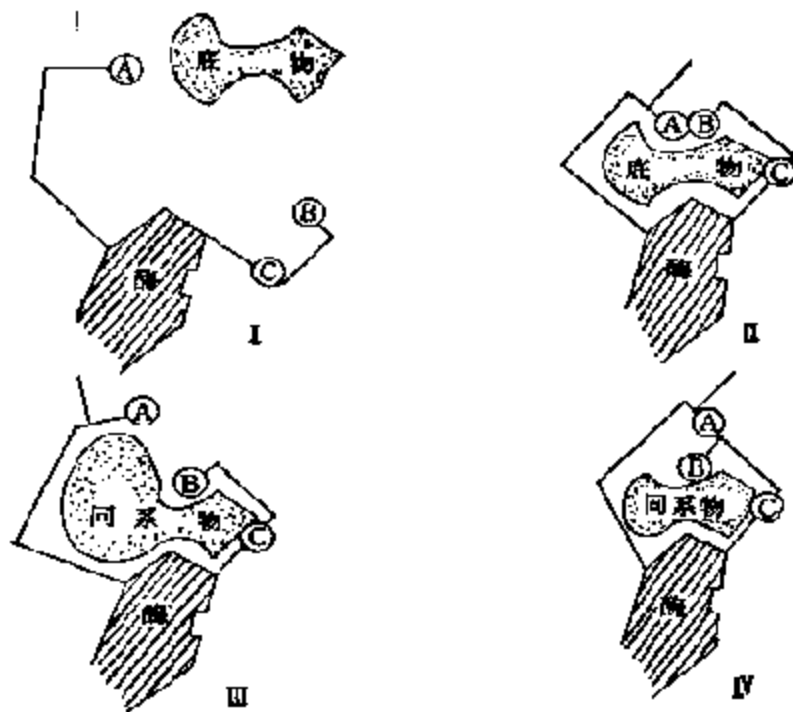


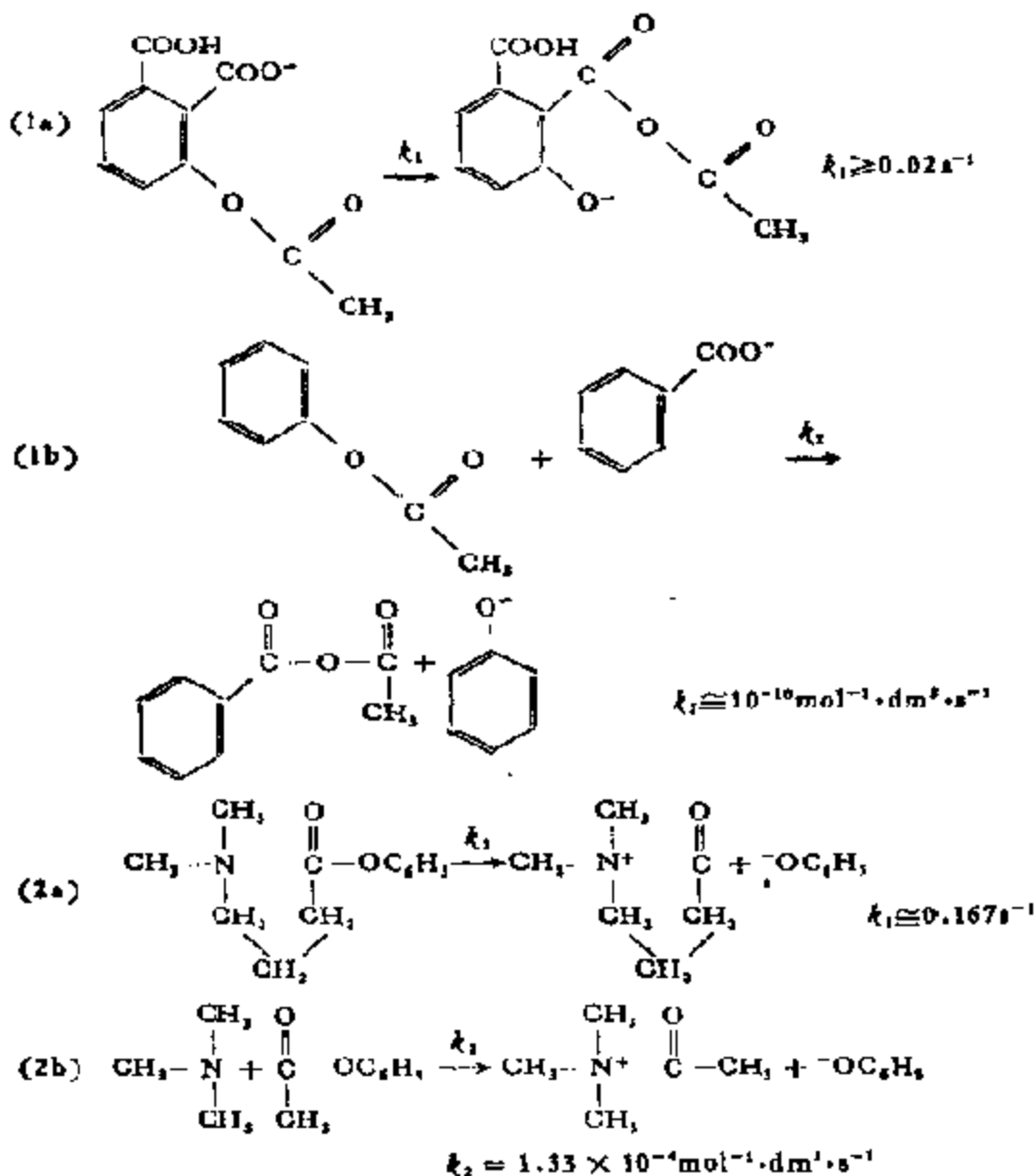
图 6-19 酶和底物的诱导契合模式图  
 I. 游离的酶和底物； II. 酶与适合的底物结合； III. 酶与大于底物分子的同系物结合； IV. 酶与小于底物分子的同系物结合；  
 ①②③分别代表结合基团或催化基团

各种氨基酸都是反应的积极参与者。根据上述例子，不难看出，这些氨基酸残基的催化功能，可以大体上分成三类：第一类能和底物中的特定部位直接作用的，称为催化中心；另一类虽不能起催化作用，但能把底物固定在一定的位置上，决定酶的专一性，称为结合中心；大多数氨基酸的残基则可使酶分子保持特有的空间构象。酶分子各种基团对底物的作用已表示如图 3-30。正是由于这些不同部位的协合作用，才使底物和酶能相互匹配、构成酶所独有的催化活性和专一性。

可以想象，在这样的反应环境下，在由酶和底物形成的复合物中，酶的活性中心对底物反应部位的进攻，将变得更加容易。这样一来，底物在酶催化下的反应，实质上就可看作一种特殊的分子内的反应，酶催化之所以具有较高反应速度，这被认为是其中一个



原因,分子内和分子间反应相比,具有更高反应速度的例子很多。  
例如

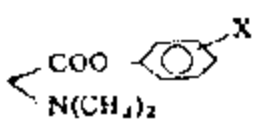
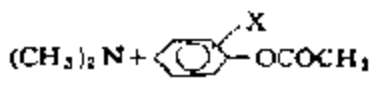


反应(1)给出的是乙酰水杨酸(阿斯匹林)衍生物中的乙酰基,分别按分子内和分子间反应转位时的反应速度值, $k_1$ 及 $k_2$ 为这两个反应的一级和二级反应速度常数,由该值可见,使用相同浓度的乙酰水杨酸衍生物,要使两者有相同的反应速度, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$ 的浓度

应为  $k_1/k_2 \geq 2 \times 10^7 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。对反应(2),  $k_1/k_2 = 1.3 \times 10^5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。由此可见, 要使分子间的反应达到可和分子内反应相比的速度, 其中一个反应物就非有很高的浓度不可。

反应(2)按分子内和分子间反应的热力学参数如表 6-13 所示。由表中数据可见, 分子内和分子间反应的  $\Delta H^*$  值相差不大, 而分子内反应的  $T\Delta S^*$  值则较大。也就是说, 熵值不同的两种反应的速度可以有明显差别。在分子间反应中, 随着形成中间过渡态, 平动及转动熵都有损失; 而在分子内反应中, 只失去内部的一部分转动熵。所以, 从这个意义上讲, 酶反应实质上乃是酶-底物复合物在酶的官能团作用下, 在熵上很有利的一种反应。

表 6-13 分子内和分子间反应的热力学参数 (kJ/mol)

分子内反应			分子间反应	
				
X	$\Delta H^*$	$T\Delta S^*$	$\Delta H^*$	$T\Delta S^*$
对-NO <sub>2</sub>	43.8	-7.9	51.5	-26.4
间-NO <sub>2</sub>	48.1	-18.0	50.6	-33.5
对-Cl	66.5	-9.2	42.3	-38.1
H	52.3	-23.8	34.0	-39.3
对-CH <sub>3</sub>	57.3	-21.3	-	-

对固体催化剂来说, 在表面上是否也有多种活性部位呢? 反应时, 表面到底有几个原子参与反应? 这些问题, 近年来才开始注意并寻求解决的途径<sup>[28]</sup>。根据近代多相催化理论, 认为固体催化剂的活性取决于表面原子的配位不饱和性, 表面原子的不饱和性愈大, 活性也就愈大; 而不是固体的集合性质<sup>[29]</sup>。在以后章节中将要看到, 对金属催化剂来说, 由于有不同的晶面、相交面的边, 阶梯, 转折, 点缺陷以及位错等的关系, 表面原子的配位数是很不同的。对所谓结构敏感的反应来说, 金属催化剂的粒度有明显影响, 这就表明表面存在着不同的活性基团<sup>[30]</sup>; 即使对结构钝感的反应, 尽管为

了说明活性与表面原子的不饱和度无关,提出了种种解释,但假定由活性相同的表面原子组成构型一定的多中心部位,在反应时和反应分子形成二位或三位吸附中间化合物也是可能的。这可从多中心过程,经常在金属上进行的结构钝感反应中出现得到证明<sup>[31]</sup>。氧化物催化剂更为复杂,由于相当的部位挨得不那么近,所以要在相同的表面离子或集团上进行多位过程的可能性并不大,因此,要比在金属上难于进行均裂反应。尽管如此,表面上却存在着配位数不同的阳离子,氧离子和羟离子,这些离子在表面上可以形成构型不同的、因而强度各异的酸、碱部位(酸-碱对)或氧化、还原部位(氧化-还原对)。

由上所述,可见无论是金属、还是氧化物,表面上都可能各种各样的单一或成多中心的部位,它们可以在化学本质上不同,也可以在化学上相同,而能量上不同。所有这些部位,可以称之为表面部位。其中能独特地和某一反应物作用的可称为吸附部位(相当于酶中的结合中心),在吸附部位中,有一些更具有活化吸附分子和形成中间化合物能力的,则可和酶中的催化中心相比,称为活性部位。目前对固体催化剂的表面结构,已提出许多类似于酶的活性部位的模型。例如,认为硅酸铝裂解催化剂表面,就是由多种酸性中心(图 6-20),像酶分子中氨基酸残基那样,组成的表面氧化物链(图 6-21)。其中某些酸中心对特定的反应物具有专一性<sup>[32]</sup>。另外,对一些杂多酸、复合氧化物固体催化剂也提出了类似的模型<sup>[33]</sup>。

固体催化剂和酶在活性中心方面最根本不同之处,在于(1)和活性中心最邻接的原子和离子,即酶中的第三种部位,对活性中心的构型和能量有着明显的影响,可以干涉反应的基本过程。但在固体催化剂中,这一相应的部位,即使在高温下,也不足以像酶那样引起构型的变化。(2)由图 3-30 可见,酶在反应时,几种活性部位必须协合作用,这就要求活性部位都具有一定的挠性。根据 X 射线结构分析,酶的活性基团,即氨基酸的侧链,确实像“锚”那样从主链外抛的,而且有一定的活动性。固体催化剂的活性中心

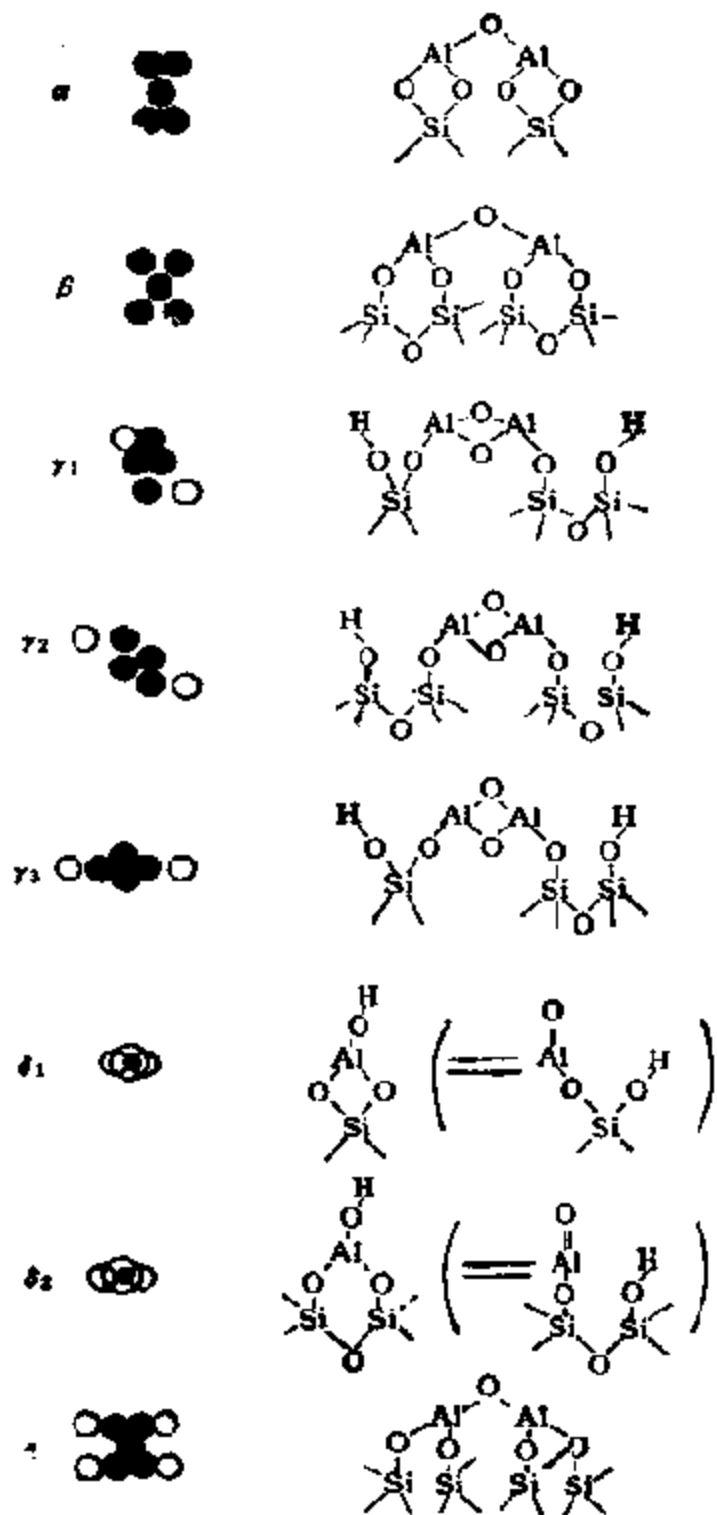


图 6-20 硫酸铝催化剂表面上可能的活性中心

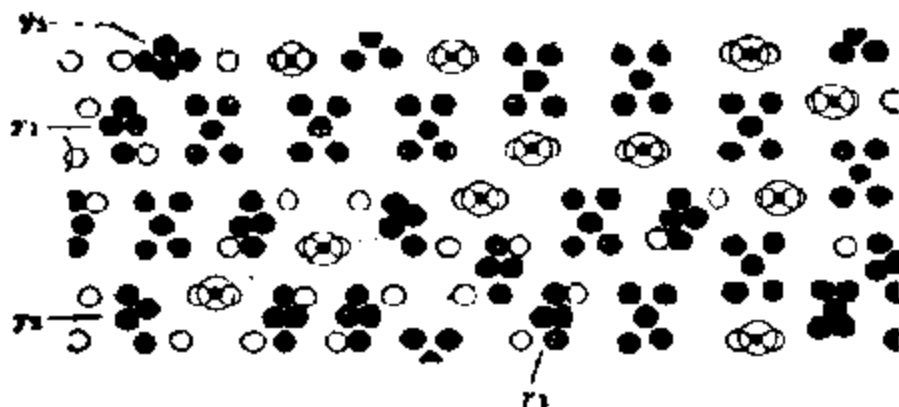


图 6-21 硅酸铝催化剂的表面模型

却不同,呈吸附型结构。不仅没有挠性,而且通过沉淀、焙烧或者还原等手段制得的催化剂,活性组分即使分散得很好(大小 $\sim 20 \text{ \AA}$ 的微粒约含 300—400 个原子),也都堆积在某一部,不能像酶的活性中心那样,每个活性中心都能单独发挥各自的作用;两者有着根本的区别(图 6-22)。目前国际上正大力开展均相催化剂固相化的研究,把单个催化剂分子嫁接到固体高分子(有机或无机高分子)上,可以说就是对酶的这一功能的模拟<sup>[37]</sup>。

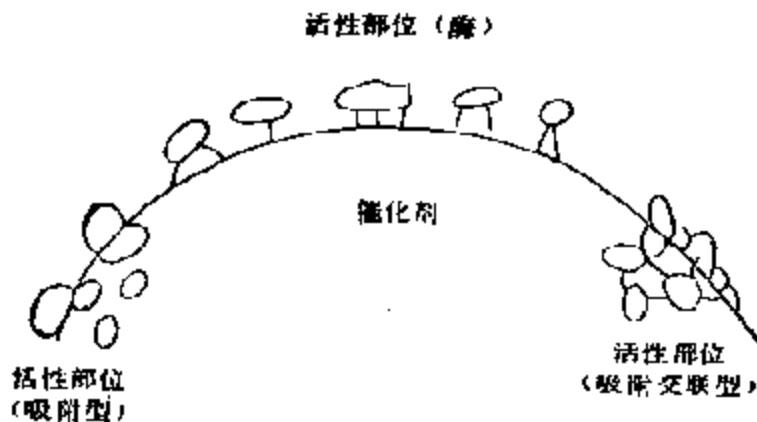


图 6-22 酶和固体催化剂的活性中心构型示意图

均相催化,包括酸、碱和配位催化中催化剂活性中心问题,由于催化剂酸、碱和配合物都是小分子,它们的活性中心,如本书第四、五章分析的那样,和酶的单一的活性基团相当,比较简单:例

如,酸、碱催化中的催化剂  $H^+$  和  $OH^-$  相当于氨基酸的一个残基;许多金属配合物催化剂则和金属酶或金属活化酶中的辅基或辅酶的作用相当等等。所以研究酶中活性中心的作用,或者相反,把金属配合物、酸、碱作为酶的模型化合物来研究,可以达到相得益彰的作用。

## 2. 催化作用力——互补原理<sup>[25]</sup>

催化的另一个重要问题是要明确回答,反应分子在催化剂作用下是怎样和为什么能改变其反应性能的,这就和催化的作用力有关。

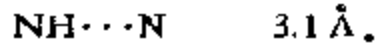
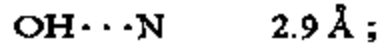
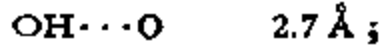
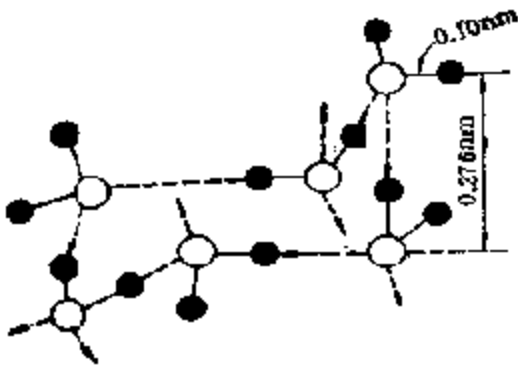
根据生物化学反应中互补原理 (principle of complementarity) 的要求,酶和底物接触处应该互补,这从上述几个例子可以看得十分清楚。例如在羧肽酶A中,底物中带负电荷的羧基和精氨酸-145带正电荷的侧链之间的离子结合;酪氨酸-248羟基中的质子和多肽链中具有孤对电子的氮之间的氢键;锌离子和肽链上羰基氧之间的共价配位(配位键);疏水残基  $R_1$  为疏水阱所束缚等等,充分反映了酶催化作用力的实质。前已述及,酶的活性中心导源于氨基酸的残基和辅酶(或辅基)。根据氨基酸残基的化学本质和辅酶等的性质,已如图6-7所示,酶催化的作用力可分为四种<sup>[26]</sup>: (1)氢键, (2)离子键, (3)疏水键和(4)共价键。

### (1) 氢键

氢键是因结合键中电子分布不均匀而产生的一种静电吸引力。例如,在水分子中,由于  $H-O$  键中的电子对氧和氢原子的吸引力不同,可以形成偶极:  $H^{\delta+} \rightarrow O^{\delta-} \leftarrow H^{\delta+}$ , 当偶极正端被另一能提供氢的偶极负端吸引时,即可形成氢键。广义地说,所有供电子基团(如  $O:$ ,  $N:$  等)均可作为氢的受体,形成氢键。氢键的强度和供氢体的酸度(供氢能力)以及受氢体的碱度(接受质子的能力)成正比。酶的催化作用总是在水溶液中进行,一个水分子的氧原子可以和两个别的水分子通过氢键相结合。除了水分子之外,其他如酰氨基 ( $-CO-NH_2$ ),  $-OH$  基、羧基、酚基、巯基等基团

也都能形成氢键, 所以是广泛存在于酶中的一种作用力。氢键键

能估计为 12—38 kJ/mol (3—9 kcal/mol)<sup>[50]</sup> 几种典型氢键的键距如下<sup>[51]</sup>:

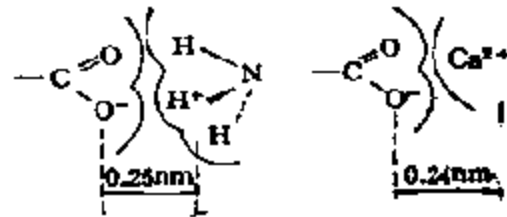


(2) 离子键(盐键)

正和负电荷的吸引力较强。例如, 羧酸离子和 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 或 Ca<sup>2+</sup> 接触时, 正负电荷中心之间的距离约为 0.25nm, 几乎相互接触。这种相互作用力亦可用库仑定律计算

$$F = 8.9875 \times 10^9 \frac{qq'}{r^2} N \quad (6-1)$$

式中  $q, q'$  为电荷,  $r$  为电荷中心间的距离,  $\epsilon$  为介电常数。介电常数在真空中为 1.0, 在烃



类中约等于 2, 而在水中则为 78.5。如果取  $\epsilon = 2, r = 0.30\text{nm}$ , 那末  $F = 7.7 \times 10^{14} \text{N/mol}$ 。(在  $\text{Ca}^{2+}-\text{COO}^-$  的情况下,  $F$  为此值的二倍)。这就是说, 要把电荷移开 0.01nm 需要一个相当大的能量 —7.7 kJ/mol。但是, 如果在水溶液中, 就可以减少 40 倍。这样, 静电力就不那么明显。可见, 这种力在疏水条件下以及在极性小的溶剂中作用比较重要。另外, 在水溶液中, 离子的水合作用也很重要, 它能影响静电作用力的许多方面, 如对酸、碱的强度, 金属离子和负电荷基团之间的键强等。

酶分子中广泛存在着像羧基、氨基等带电荷的极性侧链, 它们很容易电离成带电基团, 另外, 还有金属阳离子 ( $\text{M}^{n+}$ ) 都极易和底物分子中的互补基团相互作用形成盐键。所以离子键也是酶中

一种极为重要的作用力。但是计算酶中静电效应的问题，因为结构上的不均一性特别困难<sup>[39]</sup>，例如，在酶分子中，介电常数和微环境有关，不是到处都一样的。

### (3) 疏水键<sup>[40]</sup>

疏水键是一种常见的作用力。油脂、烃类以及带有非极性基团的物质之所以难溶于水，就是由于疏水键的作用。疏水键的形成原因至今尚不十分清楚，最为大家接受的是，认为由于疏水基团周围水分子的活动性受到限制，也就是说，水“结构”有所增加的关系。特别是在低温。这可以通过热力学函数的变化来说明。烃类溶解时， $\Delta H$  变化很小，水分子活动受到限制，意味着熵发生明显减小。根据  $\Delta F = \Delta H - T\Delta S$ ，这时，自由能变化总是正值，说明烃类溶解过程较难进行。相反，当烃分子在水溶液中集聚时，由于烃分子相互接近的关系，疏水基团周围活动的水分子数将相应增加，熵就有所增加。这样，过程的  $\Delta F$  就变为负值，过程即能自发进行。可见，疏水键严格来说，并非一般意义上的作用力，而是一种熵效应。

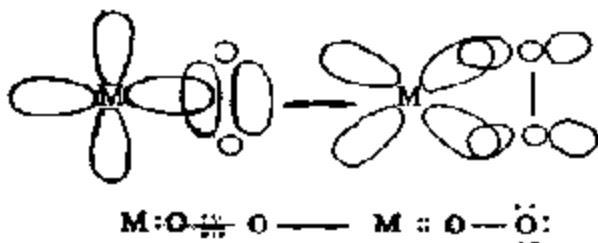
在酶分子的多肽链上存在着多种非极性侧链，如烷基、芳基。从以上例子可以看到，它们在酶催化中总是以疏水键的形式积极参与催化反应的。

### (4) 共价键

前已谈及，氨基酸残基中的一些中心原子带有孤对电子，因而具有很强的供电子性；有些残基，则由于内部某些原子对电子的吸引力特强，因而形成很强的吸电子基团，它们可以分别作为亲核或亲电子试剂，和底物通过共价键（配位键）相结合。例如，血红素和氧的结合，根据血红素吸氧后失去顺磁性认为，血红素中原来的亚铁离子，在未和氧结合时是“高自旋态”的，五个  $3d$  电子轨道中的四个，都有一个未成对电子；氧的结合导致其转化成“低自旋态”，使所有电子都配合成对，说明先由氧分子给予亚铁离子一对电子形成共价键。血红素-氧配合物的稳定性尚能进一步通过铁原子的  $3d$  轨道向氧的  $\pi^*$ -轨道传递电子，而形成反馈  $\pi$ -键而提高。完全



和过渡金属与烯烃形成  $\pi$ -配合物相类似<sup>[41]</sup>。



上述存在于酶催化中的几种催化作用力, 对研究催化来说, 具有普遍的意义。例如, 均相酸、碱中催化剂  $H^+$  或  $OH^-$  的离子性质、均相配位催化中

金属离子的配位作用的共价性质, 以及相转移催化中的疏水键的作用等, 都是尽人皆知的。至于发生在固体催化剂表面上的催化作用力, 根据众所周知的事实, 即为了达到活化反应分子的目的, 催化剂必须具备以下条件:

(a) 强至足以使气体分子离解的局部键, 如表面酸、碱中心, 共价的悬空键 (dangling 键), 或不饱和的配位中心 (表面分子模型), 或

(b) 可用于离子吸附的电子或空穴, 使固体体相和吸附物之间能发生电子传递 (刚体能带模型), 或

(c) 活性晶格原子

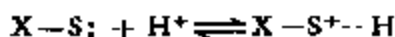
才能判断, 主要只有离子键和共价键<sup>[42]</sup>。

### 3. 催化作用机理

酶催化反应, 根据国际生物化学协会生物化学命名委员会 (CBN) 的建议, 可以分为六大类: 氧化-还原, 转移、水解、裂解, 异构和合成 (连接)<sup>[43]</sup>。但就其作用机理而言, 则类似于一般化学反应, 可分为酸、碱催化 (狭义的), 共价催化 (亲核和亲电子催化, 广义的酸-碱催化) 和氧化-还原。

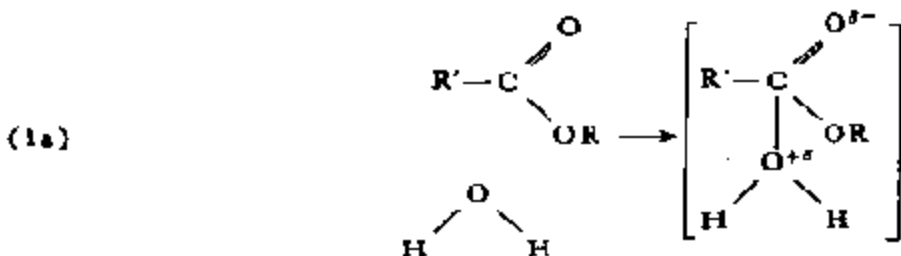
#### (1) 酸、碱催化

酶中的这类催化作用, 如本书第四章所述, 也是以反应物的质子化或去质子为其特征的

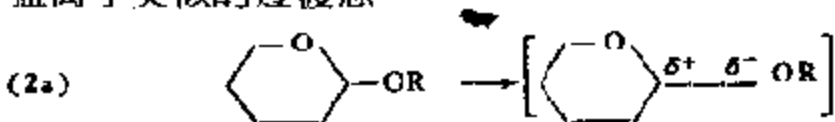


以最常见的水解反应为例, 在没有酸存在下酯类水解时, 生成的是

在水分子上有正电荷而在羰基氧上有负电荷的过渡态

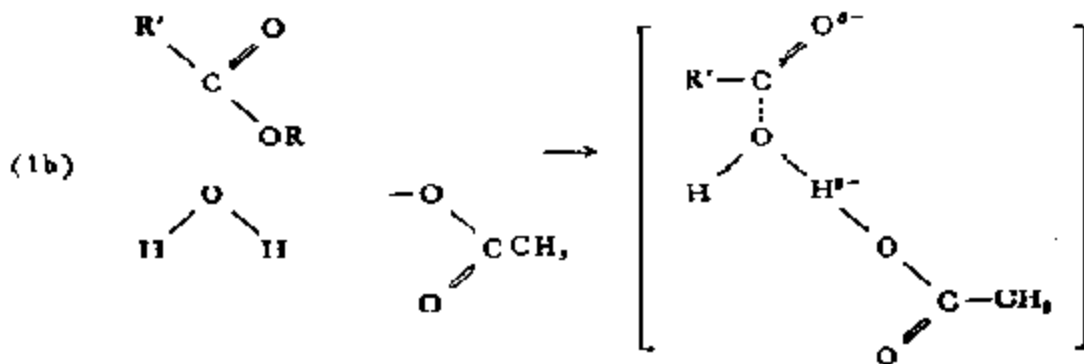


以及醇缩醇水解时，生成的是在结构上和一个阳碳离子和一个醇盐离子类似的过渡态

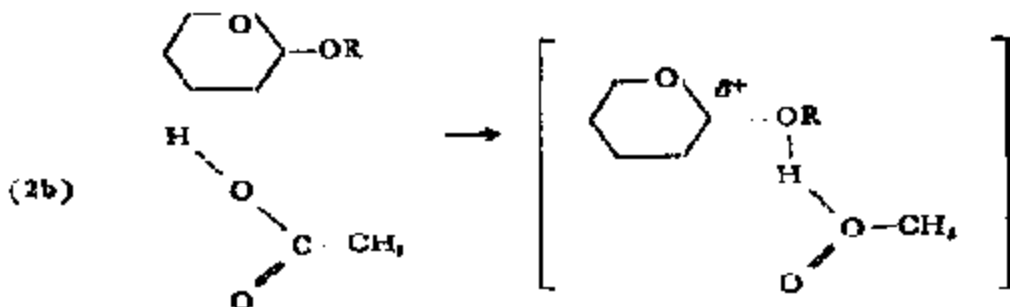


这些过渡态，由于正和负电荷都不稳定的关系，对反应都是无用的。但是，如果正、负电荷能够被稳定，那么，由于降低了过渡态能量的关系，反应也就变得有利了。

(1a) 中的正电荷可以通过把一个质子传递至碱



而 (2a) 中的负电荷，通过从酸向其传输一个质子



就可以获得稳定，反应 (1b) 即所谓的一般碱催化，而反应 (2b)

即为所谓的一般酸催化反应。

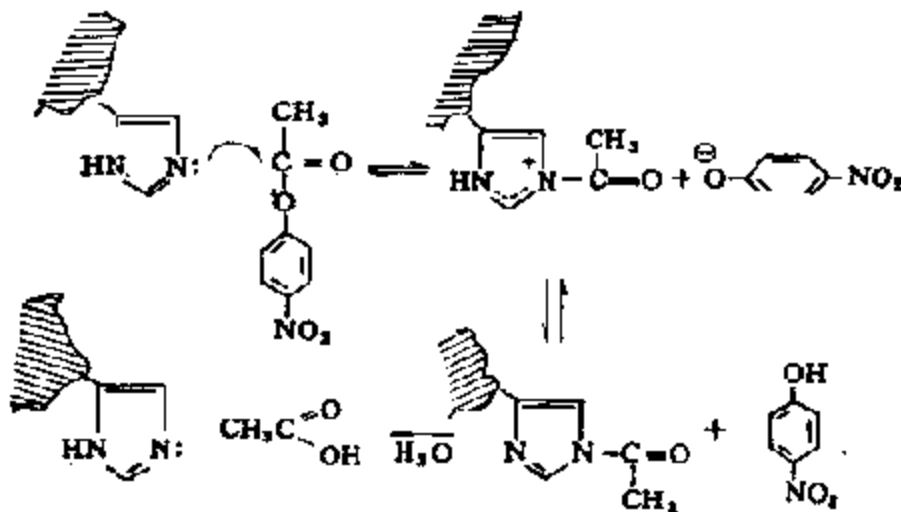
许多酶是极好的酸、碱催化剂。这是因为多肽链中的许多氨基酸，如精氨酸、门冬氨酸、谷氨酸、组氨酸、酪氨酸，它们的残基都具有明显的酸或碱的本质。实验证明，这些残基的催化性质和普通酸、碱的完全相同：实验观察到的反应速度常数，也可用常见的动力学公式来表示，它们和反应介质 pH 值的关系也都呈明显的钟形（图 3-23），同时还都符合 Brönsted 关系（图 3-24）。

酸、碱催化普遍存在于均相、多相和酶催化之中，这从以后要列举的固定化酶、离子交换树脂、分子筛等几种固体酸催化剂的作用机理，就足以看出它们之间的共同性了。所不同的只是酶的活性和选择性，比其他酸、碱催化剂的高。其主要原因，如上所述，除酶分子具有独特的结构，参与反应的基团都有严格的构型，可以使熵因素和溶剂化作用的影响减少到最小，和具有较多起催化作用的残基外，在酶介质中，质子还具有较大的转移速度（pH = 7 时为  $10^3/s$ ）。

## (2) 共价催化

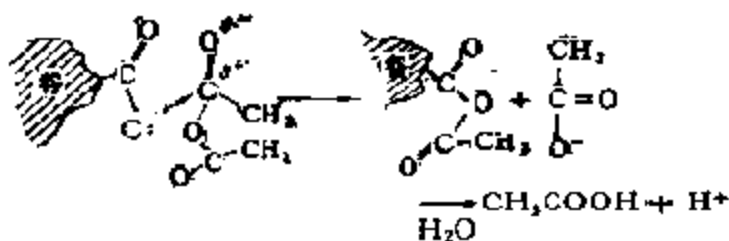
共价催化是以反应物和催化剂之间形成共价键为特征的。一般分为亲核催化和亲电子催化。

### A. 亲核催化



亲核催化是指反应中，催化剂将电子对给予底物是控制步骤的那些催化过程。一些酶的侧链，如半胱氨酸的巯基，组氨酸的咪唑基，丝氨酸的羟基阴离子以及谷氨酸的羧酸阴离子等，都有很强的亲核趋势，都是很好的亲核催化剂。例如，由组氨酸的残基咪唑基所催化的酰基转移反应，就是通过生成一个酰基咪唑中间状态而进行的。

除了氮原子外，氧阴离子也具有这种性质。例如，谷氨酸对酸酐的水解作用，就是按亲核机理进行的：



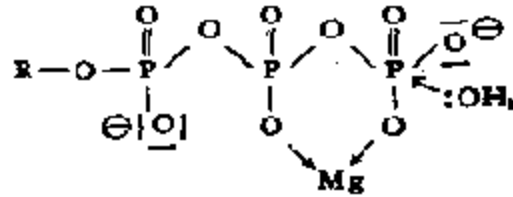
亲核催化剂的活性，一般与其碱强度有平行关系，但有时由于空间位阻和溶剂效应等影响，并非没有例外。

### B. 亲电子催化

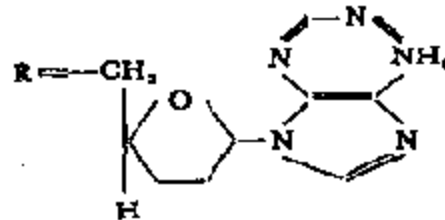
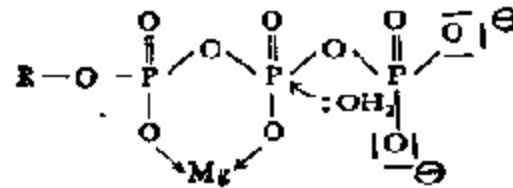
亲电子催化的控制步骤，是催化剂分子作为电子受体，从底物接受一对电子。酶中可以作为亲电子的基团，主要有金属离子<sup>[43]</sup>、辅酶或辅基<sup>[44]</sup>以及质子化的 Schiff 碱<sup>[44]</sup>。

酶中最重要的金属离子有  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  和  $\text{Na}^+$ 。在至今已知的酶中，大概有四分之一的酶含有一个砌入三级结构中的金属离子（金属酶），或者为了达到完全的催化活性，至少有一个金属离子存在（金属活化酶）。金属活化酶对金属离子只有不大的亲和力，但却和金属酶一样，能和底物形成 1:1:1 的酶(E)-金属(M)-底物(S)三元复合物。金属离子在酶中，不仅具有稳定三级和四级结构的作用，其最主要的功能还是它们明显的吸电子趋势（Lewis 酸），能和底物通过  $\sigma$ -键或反馈  $\pi$  键相结合，形成具有特定几何构型的 E-M-S 复合物，把底物固定在一个对反应来说特别合适的位置上，从而达到提高酶的选择性和活性的目的。近几年来，研究这些金属离子在生物过程中的

作用,特别是在酶中的催化作用,引起了广泛的重视。前面介绍过的血红蛋白中的铁离子和羧肽酶A中的锌离子以及超氧离子歧化酶中的铜和锌离子,就是这方面的典型例子。另外,像三磷酸酸盐在镁离子存在下的水解过程,认为也是由于  $Mg^{2+}$  离子,在 E-M-S 复合物中具有强烈的亲电子趋势,使水中氧的孤对电子,能向二个不同的磷源进攻,从而提高其水解活性的。



或



(6. XIV)

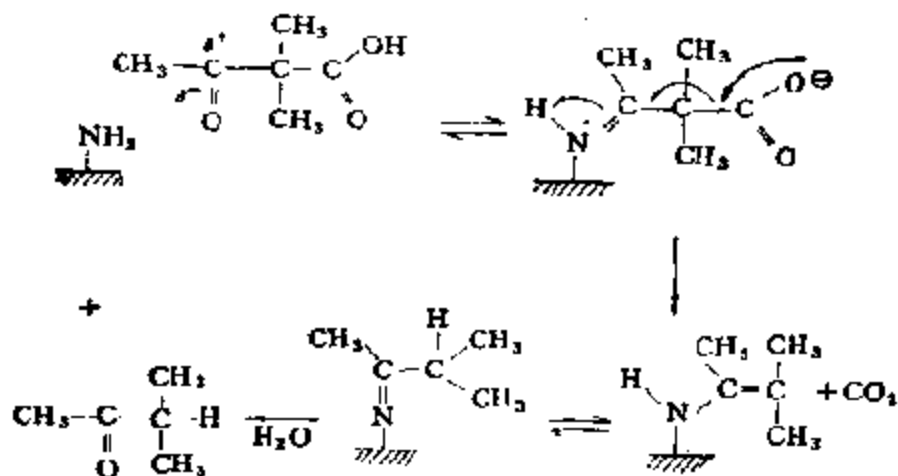
金属离子对酶的催化性能有明显影响,例如,前述羧肽酶A中的锌离子被其他金属离子取代时,羧肽酶A对裂解肽链和裂解酯的活性,可以发生明显变化(表6-14),变更超氧歧化酶中的离子也有相同的效果(表6-12)。关于不同金属离子对酶活性影响的原因至今尚不太清楚。人们假定,例如,对锰来说,可以有一个水分子成为金属的第五个配体,而在铜的情况下,只能证明有二个配体(His 69 和 His196)。锰和铜的活性之所以下降,显然是由于活性中心的几何学被破坏的缘故。

质子化的 Schiff 碱,具有很强的吸电子能力,甚至可以作为一种电子阱。例如,在乙酰基乙酸为乙酰乙酸脱羧酶脱羧反应中;

表 6-14 各种金属羧肽酶 A 的活性

金属名称	肽酶活性(%)	酯酶活性(%)
Zn	100	100
Co	160	95
Ni	106	87
Mn	8	35
Cu	0	0
Hg	0	116
Cd	0	150
Pb	0	52

反应物就是先和赖氨酸残基的  $\epsilon$ -胺基结合成质子化的 Schiff 碱, 由于质子化的氮具有强烈的亲电子性质, 通过内部电子转移, 即可离解出一个  $\text{CO}_2$ , 最后再通过电子重排, 又重新生成标准的 Schiff 碱, 并水解成酮和酶<sup>[45]</sup>。



共价催化也普遍存在于均相、多相和酶催化之中, 但其理论远不及酸、碱催化那样, 尚不能作出半定量的解释。最近几年来, 如在上一章所阐述的那样, 由于在这一领域内, 成功地利用配位键理论, 无论是价键理论、配位场理论、分子轨道理论, 还是半经验的硬软酸碱 (HSAB) 理论, 完美地解释了一些均相配位催化, 其中也包括酶中金属离子的催化作用。目前把这一成果推广用于多相催

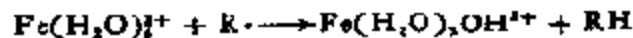
化:从配合物化学的角度来考察表面化学,把表面金属原子或离子、和多核配合物的原子簇相类比,等等,已引起了广泛的兴趣<sup>[46-49]</sup>,这将在本书的以后数章中作较详细的介绍。

### (3) 氧化-还原机理

氧化-还原通常是指反应物得或失电子的过程。但是从反应机理看,这并不完整;还要区分是电子传递还是原子传递的问题。因为在有些氧化-还原反应中,除了电子传递之外,尚有原子或基团的传递,例如,卤素和碱的反应



通常都认为是氧化还原反应(X的氧化态自零变至+1和-1)。然而从机理来看,既可以看作 $SN-2$ 亲核反应( $OH^-$ 对 $X_2$ ),也可以看作把 $X_2$ 当作Lewis酸的酸碱反应。特别是在水溶液中,宁可把它看作原子或基团的传递,而不是电子的传递。例如,Fe(II)离子作为还原剂,是因为氢原子自水合界向底物传递的关系

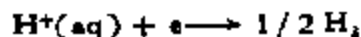


Fe(III)作为氧化剂,是由于羟基向底物传递的关系



等等。概言之,传递一个正电荷基团或原子,相当于传递一个电子,而传递一个负电荷基团或原子则相当于接受一个电子。

一般地说,生物体内氧化-还原体系的Redox电位介于氢电极和氧电极的Redox电位之间。根据定义,氢电极(NHE)的 $E^\circ = 0.0$ ,这个值是相对于 $pH = 0$ 时的。联系到反应



这个值对质子而言,必须调整到相对于 $pH = 7$ 时的。氢电极于 $25^\circ C$ 和 $37^\circ C$ , $pH = 7$ 时的电位 $E^{\circ'}$ 可由公式

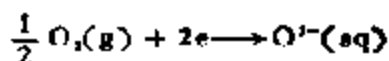
$$E^{\circ'} = E^\circ - 0.059 \times pH(25^\circ C) \quad (6-2)$$

和

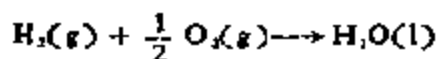
$$E^{\circ'} = E^\circ - 0.061 \times pH(37^\circ C) \quad (6-3)$$

分别计算出来。 $25^\circ C$ 时的 $E^{\circ'} = -0.42V$ 。对氧电极不可能直

接算出这样的值,因为反应



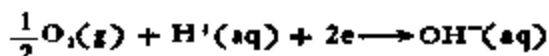
不总是可逆的。但从热力学数据可以算出一个氢-氧电池的 emf, 反应:



在 25°C 时的  $\Delta F^\circ = -236.6 \text{ kJ/mol}$ , 由于  $\Delta F^\circ = -nFE^\circ$ ,

$$E^\circ = -\frac{\Delta F^\circ}{nF} = \frac{236.6 \times 10^3}{2 \times 96,500} = +1.23 \text{ V}$$

值 +1.23V 也是对应于 pH = 0 的, 根据公式(6-2)调整至 pH=7 的值时, 得  $E^\circ = +0.82 \text{ V}$ 。这个值习惯上被认为和反应:



相当。

根据这样求得的  $E^\circ$  值, 即可确定生物体内不同氧化-还原体系的 Redox 电位序列, 如图 6-23 所示。由图可见, 还原细胞色素可被细胞色素氧化酶、还原 NADH 可为黄素蛋白、以及细胞色素氧化酶可为  $\text{O}_2$  所氧化等等。

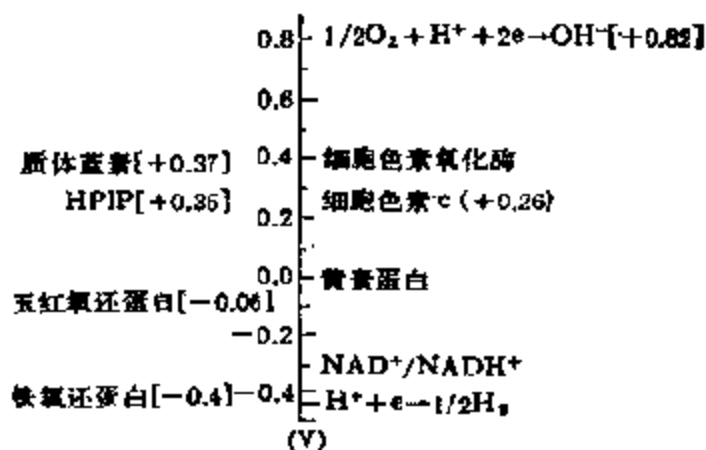


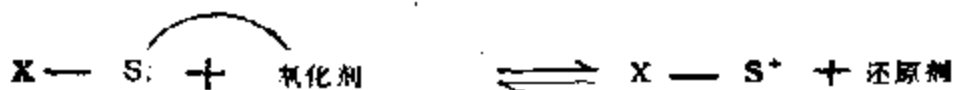
图 6-23 生物体内各种氧化还原体系在 pH = 7 和 25°C 时的 Redox 电位 (V)

通常, 在酶体系中, 每个氧化-还原体系只和 Redox 电位序列



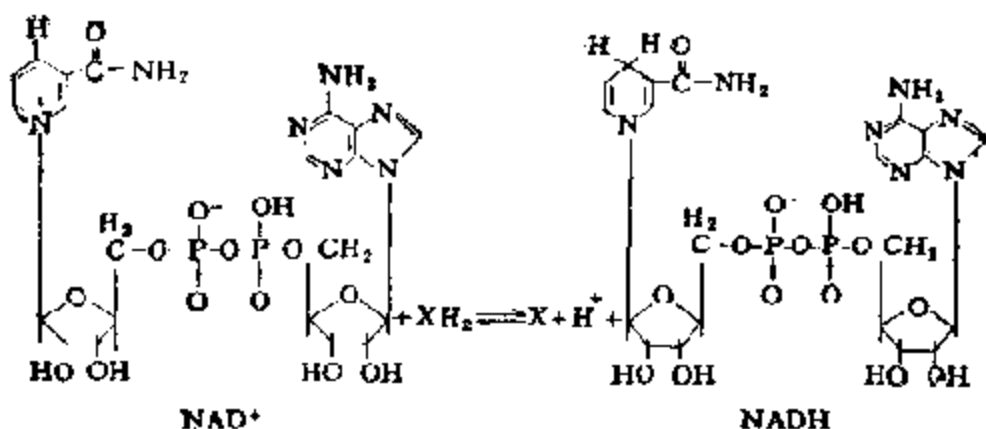
中最近邻的相反应。所以,当一个体系被另一个体系氧化时,为了保持反应的可逆性,反应自由能的变化并不是太大的。

在酶催化的氧化-还原反应中,可以把催化剂-酶看作一种氧化-还原体系。当反应分子与之作用时,也会发生如下的氧化-还原反应:



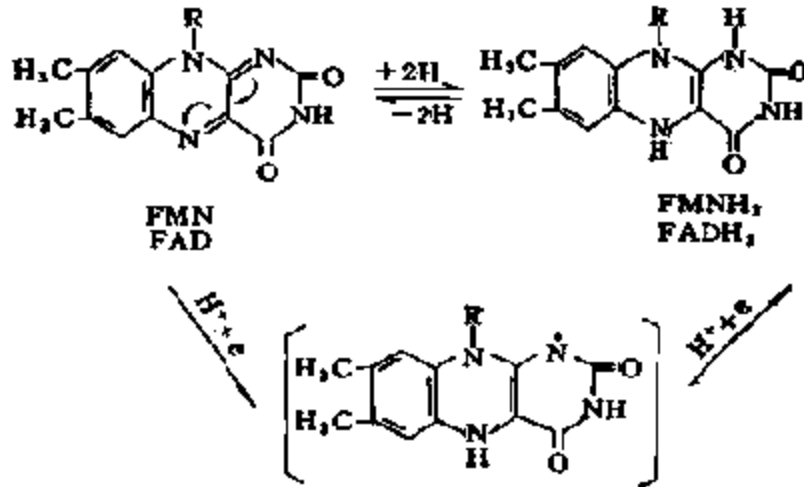
可以看出,这种可逆的氧化-还原作用,能在反应中心处使电子密度发生不太大的变化,无需消耗大量的能,显然,这是一种特别可取的机理。在酶反应中,有许多过程是通过这种低能通道进行的。例如,生物体内线粒体氧化体系中的呼吸链,如上册第三章中介绍的那样,就是由一系列包括  $NAD^+$ 、FMN、辅酶 Q、多种细胞色素在内的可以催化可逆氧化-还原反应的酶组成的<sup>[49]</sup>,其中:

(a)  $NAD^+$  (烟酰胺腺嘌呤二核苷酸,辅酶 I) 或  $NADP^+$  (磷酸烟酰胺腺嘌呤二核苷酸,辅酶 II) 是许多脱氢酶的辅酶,其特点是分子中都含有烟酰胺,可以进行可逆的加氢(还原)与脱氢(氧化)。因此,它们是递氢体。但反应时它们只接受一个氢原子和一个电子,而将另一个  $H^+$  留在介质中。

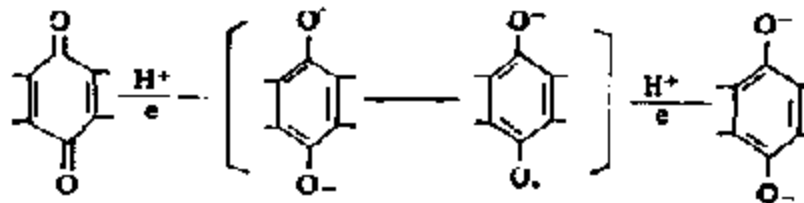


(b) FMN (黄素单核苷酸)或 FAD (黄素腺嘌呤二核苷酸)是  $NADH$  脱氢酶的辅酶,均含有维生素  $B_2$  (核黄素),它的异咯

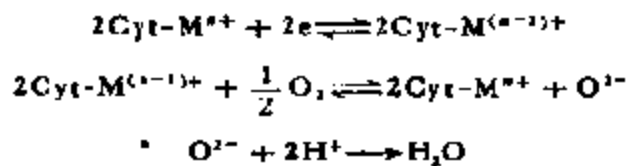
噻部分可以进行脱氢和加氢反应,所以也是递氢体。但和  $\text{NAD}^+$  及  $\text{NADP}^+$  不同,能传递两个氢原子。然而还原过程是按二步进行的,中间生成相当稳定的中间化合物半醌,因为后者有许多异噻嗪结构的共振式:



(c) 辅酶 Q(CoQ) 是一种脂溶性醌类化合物,属于递氢体。

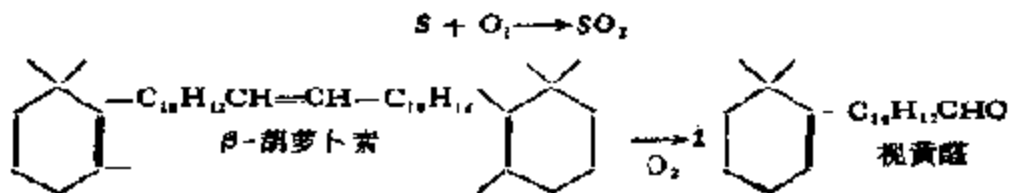


(d) 细胞色素都是以铁卟啉为辅基的蛋白质,和血红蛋白类似。细胞色素分子中的金属离子能进行可逆的氧化-还原反应,电子通过它们之间的相互传递(电子载体),最后传递给氧,生成氧离子并与氢离子生成水。每个细胞色素分子只能传递一个电子

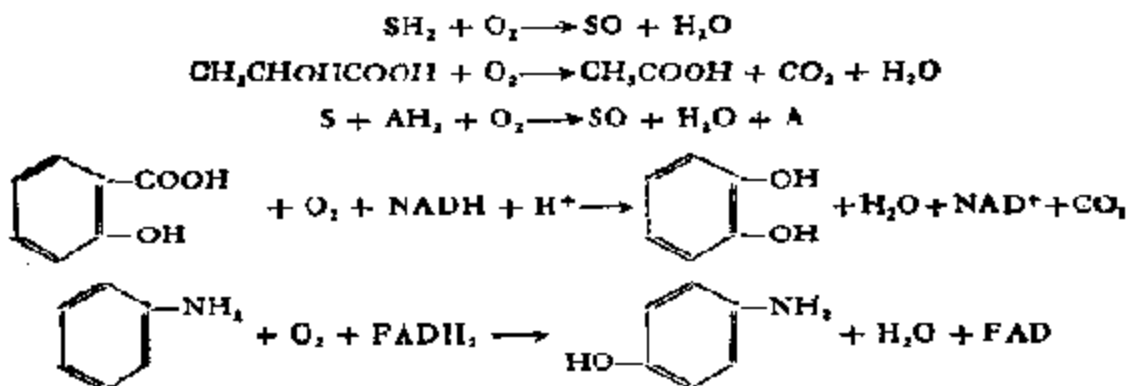


生物体内的氧化反应,除了线粒体氧化体系外,还有一种微粒体氧化体系。这是在微粒体中进行的氧原子直接加入反应底物的

氧化反应。与前者不同之处是不产生腺苷三磷酸(ATP);即在反应中不贮存能量。催化剂有双加氧酶<sup>[50]</sup>和单加氧酶或混合功能氧化酶<sup>[51]</sup>前者如



后者如



如众所周知,氧化反应是化学工业上制取一系列化工产品的重要手段之一。但和生物体内的氧化反应相比,大都是在较剧烈的条件下进行的,选择性很差。许多有重大实际意义的氧化反应,无论是多相的,还是均相的,前者如在一系列氧化物催化剂上进行的,如丁烯、乙苯的氧化脱氢、丙烯氨氧化、甲醇氧化等<sup>[52,53]</sup>,后者如由乙烯制乙醛等<sup>[54]</sup>,无一不是由一系列催化剂所催化的氧化-还原反应所组成,十分类似于生物体内的线粒体体系。而许多烃类的加氧反应,也无论是均相还是多相,诸如,烯烃的环氧化、烃类过氧化物的合成等,也都和微粒体内的氧化体系类似<sup>[55]</sup>。因此,开展模拟生物氧化体系的研究,显然有着重大的实际意义和理论意义。

#### 4. 催化剂活性的调节和控制——变构效应

酶具有自行调节和控制活性的特点,这对生命过程有着特别

重大的意义。怎样控制和调节催化剂，特别是固体催化剂的活性也是催化研究中一个带根本性的问题；尽管已有不少方案，例如，添加助催化剂，采用种种活化方法等<sup>[56]</sup>，但对其机理可以说还很不清楚。研究酶活性的调节机理，会在某种程度上有助于阐明催化剂的这一本质问题。

由酶促反应组成的有机体的代谢过程，在外界环境改变时，主要是通过改变酶分子合成或降解速度，即对酶的相对量（自适应酶 *adaptive enzyme*），或者，通过激活或抑制酶的活性（变构酶或组成酶）来进行调节和控制的。前者相当于在普通催化过程中增添催化剂的量，是一种较缓慢的调节作用；后者是一种快速调节作用，通常认为是通过酶分子结构的变化来实现的<sup>[57]</sup>。从催化角度看，这显然对研究一般催化问题有较大的参考价值。因为这和在固体催化剂中添加活化剂、毒物以及在配合物催化剂中改变配体对催化剂引起的所谓调变作用相类似<sup>[58]</sup>。

所谓酶的变构效应（*allosteric effect*），就是酶分子和变构剂（激活剂和抑制剂的总称）结合时，由于酶分子发生某种构型变化，使酶和底物结合部位的活性状态发生某种变化的一种作用。变构酶通常均由二个以上称为单体的亚基组成的齐聚物。某个亚基都具有能与相应配体（底物和变构剂）结合的部位，而且至少能以二种不同的构象存在，活性状态 *R* 和非活性状态 *T*（图 6-24）。在一种构象状态下，所有亚基对配体都具有相同的亲和力。为了说明这种变构调节作用，有人提出了所谓“协同（*concerted*）”、“全体

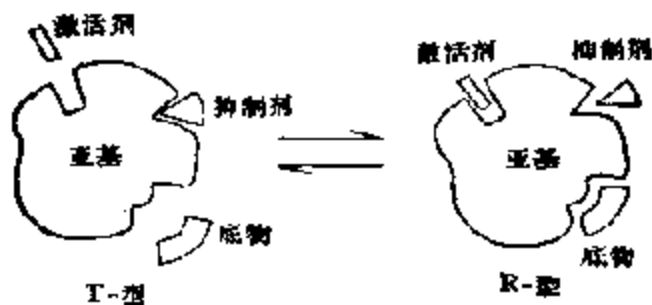


图 6-24 变构酶亚基的不同结合部位和构象

和全无” (all or none) 或“双态 (two state)” 模型<sup>[59]</sup>。即当酶分子中有一个亚基的构象变动时，所有其他亚基也都被迫进行同样的变化： $T \rightleftharpoons R$ 。使酶由“休息”状态立刻跃入“活性”状态，或者相反。还有人提出了另一个所谓“诱导契合”模型<sup>[60]</sup>，认为  $T \rightleftharpoons R$  是由一个配体诱导后依次发生的，即只要一个亚基和配体结合，其他亚基就更加容易地和配体依次结合了(图 6-25)。这二种模型实际上是二种极限状态，通常观察到的调节行为位于这二者之间<sup>[61]</sup>，因此还有把二者结合在一起的模型<sup>[62]</sup>，但结果较为复杂，无法实际应用。

一个最简单的变构过程如图 6-26 所示<sup>[63]</sup>。T-状态中的二个亚基，借非共价键通过 a-b 对相结合，改变成 R-状态时，c-d 对相结合更有利于底物和 R-状态相结合。可见，当酶从 R 和 T-状态往复发生构象变化时，实质上和非共价键的重排有关。例如，脱氧血红蛋白分子具有比较稳定的构型 (T-型)，它和氧的结合能力，较单一的  $\alpha$  或  $\beta$ -亚基为弱，这是由于脱氧血红蛋白分子中存在八个盐键，使分子的构型受到约束，不利于和氧的

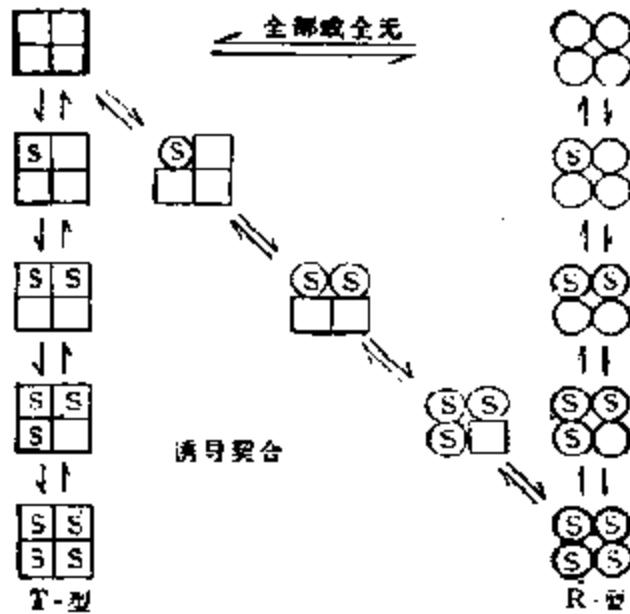


图 6-25 酶分子的变构模型

结合(参考图 6-27)。脱氧血红蛋白亚基中的血红素铁上有五个连接键,此时它的直径较大,不能全部嵌入卟啉环平面。当一个  $\alpha$ -亚基与氧结合后,血红素铁的直径缩小  $0.17 \text{ \AA}$ ,可落入卟啉环平面中,发生  $0.75 \text{ \AA}$  的位移。同时  $\alpha$ -亚基的三级结构发生相应变化,

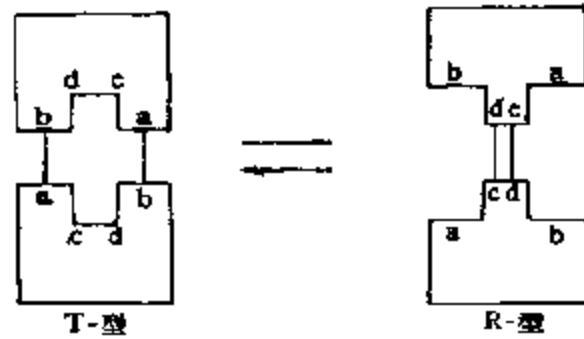


图 6-26 一个最简单的变构过程

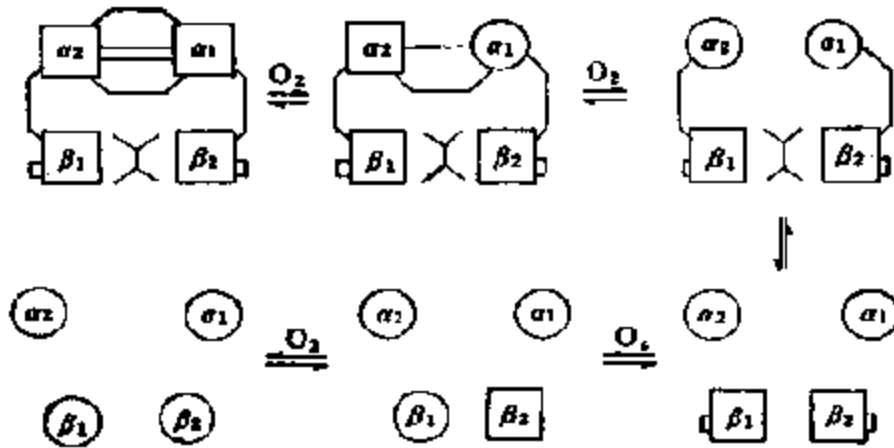


图 6-27 血红蛋白各亚基的逐步氧合过程,亚基框外的线条表示亚基间或  $\beta$ -亚基内的盐键,亚基框成为圆形表示已变构和氧合,两个  $\beta$ -亚基之间的“X”状线条表示 2, 3-二磷酸甘油酸 (2, 3-DPG)

使脱氧血红蛋白的约束力减弱,其余亚基对氧的亲合力增强,以致逐步与氧结合。氧合的亚基愈多,盐键愈少,其余亚基与氧结合的速度也愈快。如最后一个  $\beta$ -亚基与氧结合的速度可较第一个快数百倍。氧合反应最后使盐键全部断裂,整个血红蛋白分子变成氧合血红蛋白构型 (R-型)(图 6-27)。

酶的变构作用在动力学行为上有一个明显特点,即变构酶的反应速度 ( $v$ ) 随底物浓度的变化曲线,不呈普通的等轴双曲线形,不符合 Michaelis Menten 方程,而是呈 S-型变化(图 6-28),符

合二个以上的反应分子——底物或变构剂和酶相结合，以及在结合分子间发生某种相互作用而推导出来的动力学方程。血红蛋白的氧离解曲线随氧分压的变化，就是如曲线 b 所示，呈 S-型变化。这一 S-型曲线，适合于由 G. S. Adair 方程

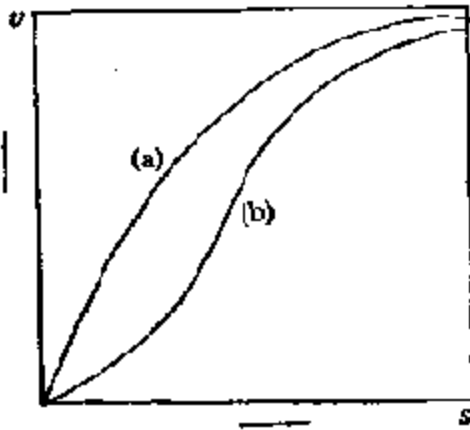
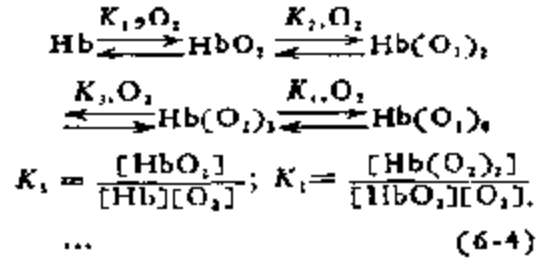


图 6-28 符合 Michaelis-Menten 动力学方程的酶 (a) 和符合 S-型动力学方程的变构酶 (b) 的  $S$  和  $v$  之间的关系

血红蛋白的氧离解曲线随氧分压的变化，就是如曲线 b 所示，呈 S-型变化。这一 S-型曲线，适合于由 G. S. Adair 方程



求得血红蛋白的四个连续键合常数<sup>[64]</sup>，如表 6-15 所示<sup>[65]</sup>。值得惊讶的是血红蛋白和第四个氧结合时的亲和力要比和第一个氧结合时的高百至千倍。这当然不能简单地用四个有不同亲和力的相互无作用的部位来说明。因为如果是这样，亲和力最大的应落在第一个结合部位上，而且，部分配位的分子的亲和力，应比完全脱氧的血红蛋白的小。显然，上述亲和力随饱和度的异常增大，是因部位之间的相互作用引起的，即，一个部位的结合，可以提高另一部位的亲和力。另外，这一 S-型曲线还在生理上表明，当血液流经肺部，氧分压较高时（例如  $133.32 \times 10^3 \text{ Pa}$ ），氧与血红蛋白能很好地结合；而当血液流经组织，氧分压较低（ $\sim 53.33 \times 10^3 \text{ Pa}$ ）时，氧合血红蛋白即可解离放出氧来，通过这样的过程，也就完成了运输

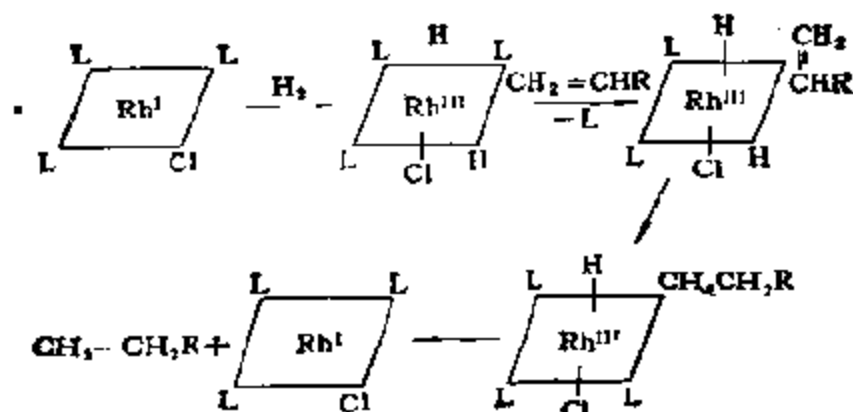
表 6-15 血红蛋白和氧结合的 Adair 常数 (Pa)<sup>[65]</sup>

2,3-二磷酸甘油酸酯	$K_1$	$K_2$	$K_3$	$K_4$
0	3.20	$\sim 9.73$	$\sim 11.47$	986.58
2	1.33	$\sim 3.07$	$\sim 1.07$	1 493.21

反应条件：温度：25℃；pH = 7.4；NaCl 浓度 0.1mol/L。

氧的功能。肌红蛋白和氧的结合力很强，故氧的解离曲线呈  $\alpha$  型，因此，它只有贮氧的功能。

从以上介绍可见，变构剂对酶活性的调节，是通过在结合底物以外的部位上和酶结合完成的。这完全满足了酶对专一性的要求。因为如果允许变构剂和底物在酶的同部位上结合，这就要求二者具有相似的结构；相反，如果不同分子有各自的结合部位，那么，即使它们结构不同，也可以很好满足专一性的要求。这和目前处理催化剂调变作用时常用的概念不同。这里往往假定活化剂和毒物，是直接影响那些和底物结合的部位<sup>[66]</sup>，而不是像酶那样，通过和催化剂的别的部位相结合，从而改变酶的结构，间接地影响酶和底物结合的那些部位的活性的。这就使人想到，酶的这种变构作用，十分类似于在均相配位催化中遇到的，由于改变配体而使配合物主体结构发生变化的例子。例如，在氧化加成反应中，反应物就是通过配合物主体构型的变化，才和催化剂配位和发生反应的。例如



#### 四、酶的模拟

过去，多相、均相和酶催化分属于三个不同研究领域，但现在情况有了很大改变；它们之间的相互渗透，已成为当今催化领域内主要研究动向之一。三个不同领域中的一些共同问题，引起了催



化工工作者的普遍注意<sup>[67-69]</sup>。根据以上在分子水平上对酶催化的了解,可以看到,尽管酶有其本身的特殊性,但其中许多问题,例如,酶的催化作用力,催化机理是很有共性的;就是酶催化的一些特殊性,例如,活性部位的组成,酶催化活性的调节等,其中有些概念,对探讨催化的共同问题也很有参考价值。酶的模拟和人工合成是人类憧憬的奋斗目标,从以上分析,似乎给解决这个问题带来了某些希望,但是,要真正解决这个问题还是十分困难的。现在看来:(1)由于酶和一般催化剂之间存在着广泛的共性,对酶的某些局部功能的模拟,例如,对作用力、作用机理、甚至构象的模拟,还是有相当根据的;如本书第三章四、所阐述的,许多酸、碱催化剂,金属配合物催化剂、相转移催化剂、模板催化剂等等,实质上就是对酶的某一活性基团、金属酶、酶的胶束作用以及酶的空间构型等的一种简单模拟,并且已取得了一定进展;甚至把上述某些具有酶等同功能的模型化合物,嫁接到有机或无机高分子上,从而制成多相(锚定、杂化)催化剂,也已取得了某些成效。但是,(2)要模拟完全的酶,那么,在解决酶的多功能协合作用方面,在合成有序的立体构象方面,以及在自动调节和控制酶的活性方面,显然尚要做大量的工作。尽管如此,酶的模拟和人工合成,近年来还是有进展的。随着仿生学的不断发展,酶的人工合成和其他天然蛋白质的合成一样,预计也将逐步得到解决。

### 1. 酶的局部结构、功能的模拟

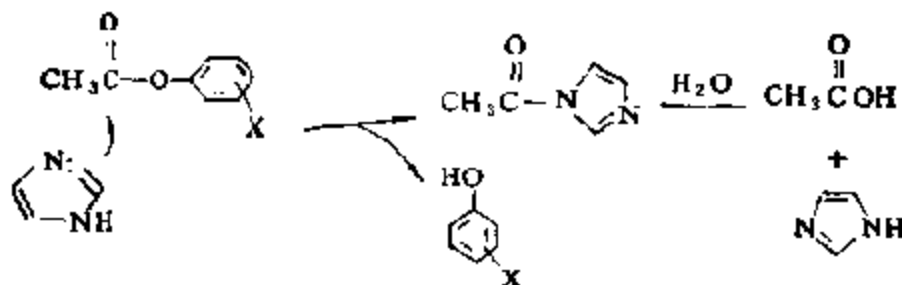
研究酶的模拟体系,通常有二层意义:(1)阐明酶的作用机理;(2)开发具有酶功能的催化剂,以期在有些场合下,使用远比酶单纯的催化剂。酶的模拟从总的来看,目前尚处在萌芽阶段,但是,由于近年来积极开展这方面的工作,已取得了可喜的结果。在第一个问题上,由于酶的功能,和其特异的分子结构有着密切的关系,如果直接以酶分子为研究对象,那就很难从化学角度阐明其催化机理了。相反,通过对酶模拟物的研究,反而可从另一个侧面获得有关酶作用的信息;许多酶的作用机理,就是这样被弄清的。第

二个问题的看来要建立在这些工作的基础之上。在第一个问题上，大致已在以下几个方面获得了明显结果。

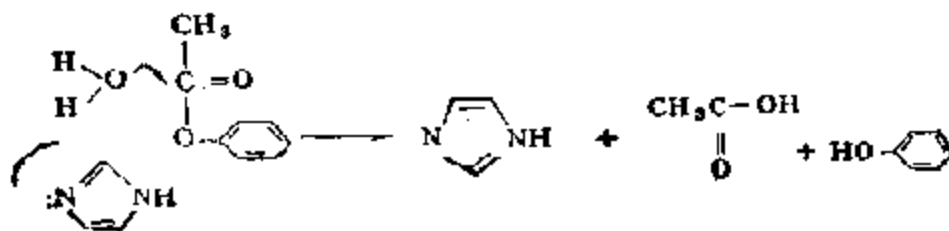
### (1) 酶的催化基团的模拟

最简单的酶的模拟，是模拟具有酶功能的催化基团。如前所述，和酶催化功能有直接关系的基团，有构成肽链的氨基酸残基（表 6-4）、辅酶及辅基（表 6-7）以及金属酶中的金属离子（表 6-8, 6-9）。这些基团在酶中的作用，除了根据一般的化学知识，以及根据酶本身的研究有所了解之外，其主要信息均来自对它们模拟的研究。这样的例子是很多的。这里仅以蛋白质分解酶中的咪唑基、辅酶吡哆醛磷酸盐（维生素 B<sub>6</sub>）以及血红素的作用机理为例，说明对酶的催化基团的模拟。

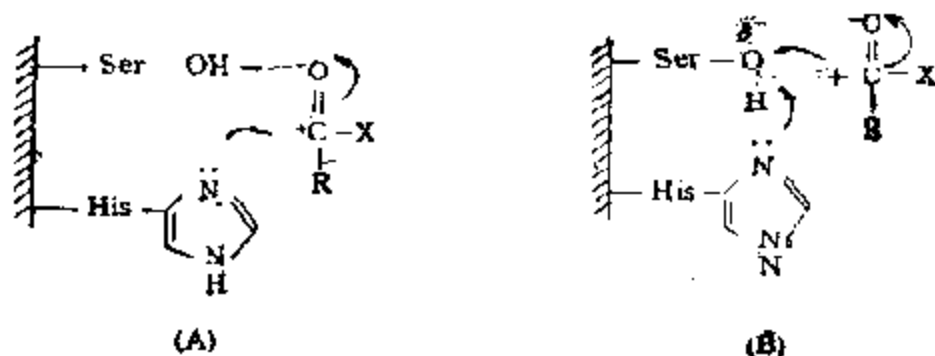
A. 咪唑基。1950 年左右，在研究胰凝乳蛋白酶对蛋白质的分解时，认为丝氨酸中的羟基和组氨酸中的咪唑基是重要的催化基团。但是实验证明，丝氨酸的残基——羟基，在通常条件下并无催化作用，只有咪唑基才对加水分解具有催化作用。T. C. Bruice 等人<sup>[70]</sup>和 M. L. Bender 等人<sup>[71]</sup>对此作了相应的研究后发现，咪唑确实具有这种亲核的催化作用。对苯酚酯的水解确定了如下的机理



然而，咪唑对别的酯以及乙酰基咪唑的水解还可以起一般碱催化剂的作用。



根据这些结果,对胰凝乳蛋白酶的催化作用,推定了有如下两种机理:当咪唑基作为亲核试剂时,即可按机理(A)进行酰基化和脱酰基,而当它作为碱催化剂时,则可按(B)对丝氨酸羟基进行酰基化和脱酰基<sup>[72]</sup>

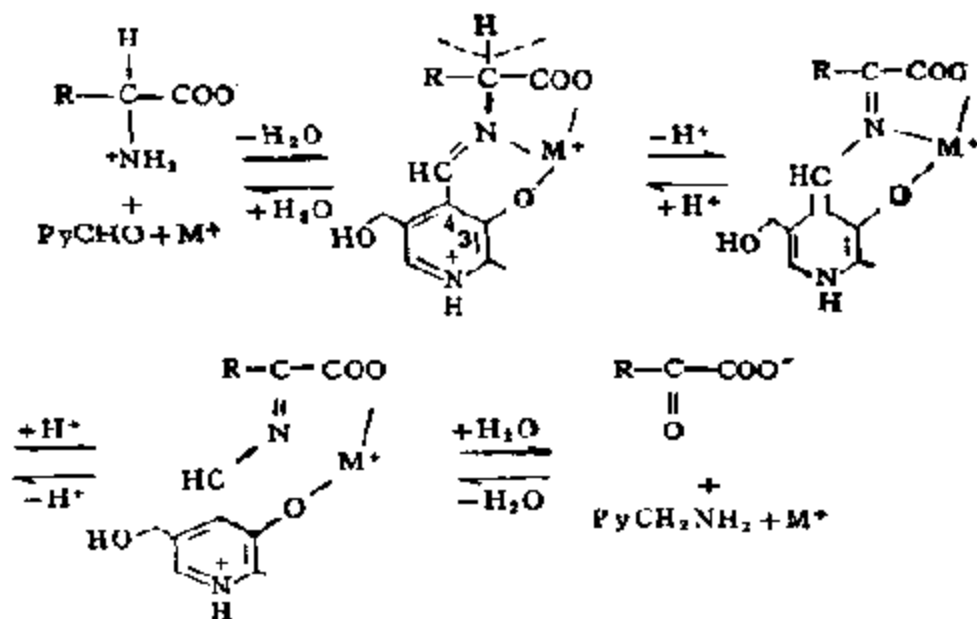


由此可见,对非酶体系的研究,对确定酶的催化机理有着十分重要的意义。

B. 吡哆醛 (PyCHO)。关于吡哆醛的作用, D. E. Metzler 和 E. E. Snell<sup>[73]</sup> 等人首先发现,通过吡哆醛和金属离子 ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ) 的作用,可以加速氨基酸和酮酸之间的氨基转移反应。吡哆醛的这种类似于酶(转氨酶)的作用,说明不含蛋白质的非酶体系,也能重演酶的功能。他们继而用吡哆醛的许多类似物进行了研究,得出了第四位上的甲酰基和第三位上的羟基和催化作用直接有关的结论,从而对非酶催化体系提出了如下页所示的机理。也就是说,吡哆醛、氨基酸和金属离子三者首先形成 Schiff 碱的金属螯合物,这时,氨基酸的  $\alpha\text{-C-H}$  键,通过吡啶环的电子吸引和生成螯合物而被活化,并使双键发生转移,然后通过加水分解而生成酮酸和吡哆胺 ( $\text{PyCH}_2\text{NH}_2$ ),从而完成氨基的转移。

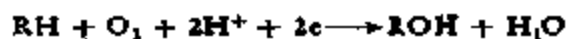
这一机理还可用来解释以吡哆醛为催化剂的氨基酸外消旋、脱羧等反应。在这个模拟体系中,酶中羟基的质子被金属离子所取代。通过模拟体系的研究,对吡哆醛酶作用机理的了解获得了飞跃进展。

C. 血红素。血红素在生物体内的输氧、贮氧、加氧和氧化等



一系列过程中起着重要的作用,就其血红素的化学结构而言,只是一种简单的金属卟啉配合物(图 6-16)。近几年来,对这类化合物的催化性质,进行了广泛的研究,其中也包括对含血红素的酶的模拟<sup>[74]</sup>。无疑,这些研究结果,对阐明酶的作用机理十分有益,这里,仅就其中对细胞色素 P-450 单加氧酶模拟,取得的进展作概要介绍<sup>[75]</sup>。

细胞色素 P-450 催化的反应为



即氧分子在反应中有一个原子进入了底物。根据最新的 X 射线结构分析<sup>[69]</sup>,这种酶的活性部位,系由和卟啉配位的铁及其轴向的半胱氨酸残基中的硫(第五配体)所组成;和血红蛋白不同,硫对面留下的空位供底物(氧)配位。由反应可见,在生物体内,尚需由 NADPH 提供电子才能完成反应:  $O_2 \longrightarrow O_2^- \longrightarrow O_2^{\cdot-}$ 。由于在轴向有供电子性质的半胱氨酸和铁配位,所以,  $O-O$  键较比容易减弱和断裂。如果用有机过氧化物或亚碘酰苯( $PhIO$ )等氧化剂取代氧,也能使烃类加氧。1979 年, J. T. Groves 等人对这一反应进行了模拟<sup>[76]</sup>,他们以合成的卟啉配合物为催化剂,以亚碘酰苯将烯烃环氧化和烷烃羟基化,并以此为契机,对这一模拟体系

进行了广泛的研究,通过这些研究,提出了如图 6-29 所示的反应机理。和这一催化循环中一系列中间体 3<sup>[77]</sup>, 4<sup>[78]</sup>, 6<sup>[79,80]</sup>相当的配合物都已分离并鉴定。尽管如此,这个机理的许多细节还是不清楚的<sup>[81]</sup>,而且,在实际的体系中,并未发现有像由 4 至 6 的中间化合物等等,所以要最后确定这个酶催化循环,还需要做大量的工作。但是,围绕血红蛋白开展的对这个酶的模拟研究,肯定会对它的作用机理,不断提供新的信息。

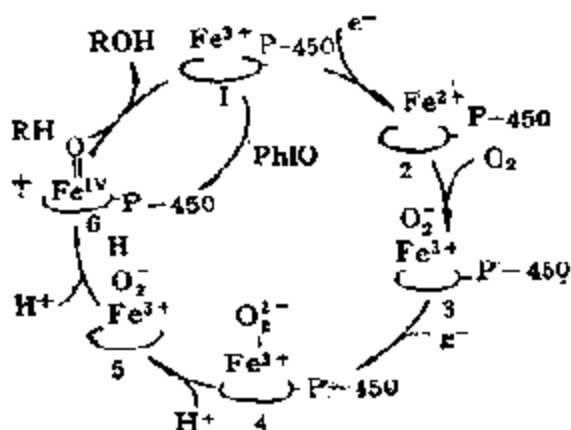


图 6-29 细胞色素 P-450 催化的加氧反应机理

## (2) 酶结构的模拟

单独使用酶的催化基团,可以模拟相应的催化反应,但是,酶的作用特点,和其骨架蛋白质的结构是不能分割的,因此,在模拟酶的研究中,适当引入酶分子的各级结构因素,显然是有意义的。

### A. 一、二级结构。酶

分子在结构上的基本特征,为多肽链经过曲折而形成的三级结构。目前,对酶的各级结构的模拟已作过相应的研究。对一级结构, J. C. Sheehan<sup>[82]</sup> 等人合成了含五个氨基酸的肽链 (L-Thr-L-Ala-L-Ser-L-His-L-Asp), 它在乙酸对硝基苯酯水解中所得结果表明,活性要比三肽链和咪唑的约大五倍,如表 6-16 所示。将三种催化基团的距离,通过松弛的链拉开,那么,活性可稍有变化。根据酶分子三级结构分析,构成活性部位的催化基团之间的距离应相对地挨近,当然,这在一级结构中并非重要因素。

由一级结构形成  $\alpha$ -螺旋或者  $\beta$ -褶片等二级结构,尽管对酶分子总体结构有很大影响,但对活性部位的形成并无直接关系。至今为止,尚未见有关模拟酶二级结构的报道,其原因可能和下述三级结构的模拟问题相同。看来,在酶的一、二级结构的模拟中,最重要的要解决好大分子链的柔软性问题。通常认为,多肽链和

表 6-16 乙酰对硝基苯酯在肽的齐聚体作用下的水解<sup>(13)</sup>  
(pH = 7.73, 25°C)

催 化 剂	速度常数 (L·mol <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup> )
$  \begin{array}{ccccccc}  \text{H}_2\text{N} \cdot \text{CH} - \text{CONHCH}_2\text{CONH}_2\text{CHCONHCHCONHCHCOOH} \\    \qquad \qquad \qquad   \qquad \qquad \qquad   \qquad \qquad \qquad   \qquad \qquad \qquad   \\  \text{CHOH} \qquad \qquad \text{CH}_2 \qquad \qquad \text{CH}_2 \qquad \qquad \text{CH}_2 \\    \qquad \qquad \qquad   \qquad \qquad \qquad   \qquad \qquad \qquad   \\  \text{CH}_3 \qquad \qquad \text{OH} \qquad \qquad \text{N} \quad \text{NH} \qquad \qquad \text{CH}_2 \\  \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad   \\  \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \text{COOH} \\  \text{(Thr)} \qquad \text{(Ala)} \qquad \text{(Ser)} \qquad \text{(His)} \qquad \text{(Asp)}  \end{array}  $	1.5
$  \begin{array}{cccc}  \text{H}_2\text{NCH}_2\text{CONHCHCONHCHCOOH} \\    \qquad \qquad \qquad   \qquad \qquad \qquad   \\  \text{CH}_2 \qquad \qquad \text{CH}_2 \\    \qquad \qquad \qquad   \\  \text{N} \quad \text{NH} \qquad \qquad \text{OH} \\  \text{(Ala)} \qquad \text{(His)} \qquad \text{(Ser)}  \end{array}  $	0.25
$  \begin{array}{cccc}  \text{H}_2\text{NCH}_2\text{CONH}(\text{CH}_2)_2\text{CONHCHCONH}(\text{CH}_2)_2\text{CONHCHCOOH} \\    \qquad \qquad \qquad   \qquad \qquad \qquad   \qquad \qquad \qquad   \\  \text{CH}_2 \qquad \qquad \text{CH}_2 \qquad \qquad \text{CH}_2 \\    \qquad \qquad \qquad   \qquad \qquad \qquad   \\  \text{OH} \qquad \qquad \text{N} \quad \text{NH} \qquad \qquad \text{COOH} \\  \text{(Ser)} \qquad \text{(His)} \qquad \text{(Asp)}  \end{array}  $	~0.7
$  \begin{array}{c}  \text{N} \quad \text{NH} \\    \quad   \\  \text{---} \quad \text{---} \\    \quad   \\  \text{N} \quad \text{NH}  \end{array}  $	0.5

例如乙烯基聚合物的碳链相比要“柔性”得多，后者形成二级结构时刚性就更大了。总之，大分子的柔软性对发挥其反应性有着重要的作用，所以在进行酶的模拟时，这是一个不得不考虑的问题。

B. 三级结构。要在几何构型上完全模拟酶的三级结构相当困难，一般只能模拟其功能。酶分子在形成三级结构后，在功能上的主要特点是形成活性部位，其中特别是疏水阱的形成。目前，在这方面，利用胶束以及相转移催化剂以模拟酶作用的微环境取得了较明显的进展<sup>[24, 25]</sup>。

(a) 胶束作用。一般认为，水溶性酶在水中的行为类似于胶

束的作用。多肽链在水中屈曲成球状的三级结构时，球内部聚集着所有氨基酸的疏水性残基，形成了如锌肽羧酶中的疏水阱（图 5-14），而球表面则主要由氨基酸的亲水性部分所组成；实质上这就是胶束，胶束球通常由 20—100 个表面活性剂分子汇合而成，半径约 1.2—3.0nm，如图 6-30(a) 所示。球内部是由疏水的烃链组成，汇集成液态。球外侧即为所谓的 Stern 层，它由表面活性剂的亲水性部分所组成，和对离子通过静电场紧密结合在一起。再外层就是厚达数十纳米的 Gouy-Chapman 层，这里浓集着电荷相反的离子，和纯水相不同。在这样的情况下，胶束就不能形成光滑的平面，水分子可以进入疏水的中心部分，同时，烃链的一部分则能突出地进入水相。在非极性介质中，表面活性剂的极性端（阳离子和阴离子）则互相缔合成倒转胶束（图 6-30b）。所以，胶束通过疏水和静电作用，可以控制各种有机化合物以及催化基团的取向；显然，这对极性反应是十分有利的。

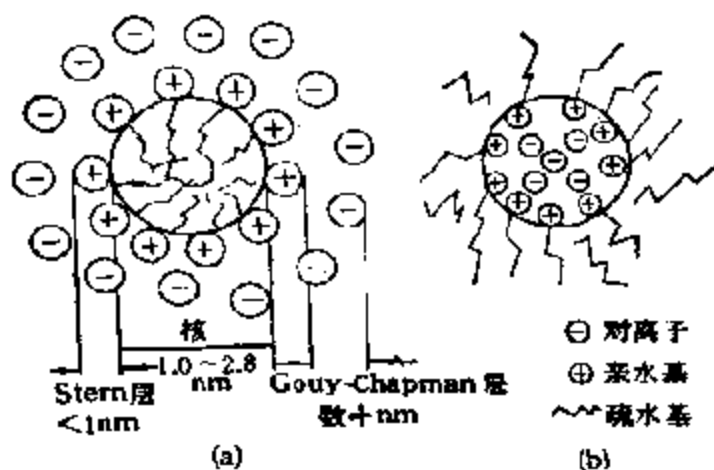
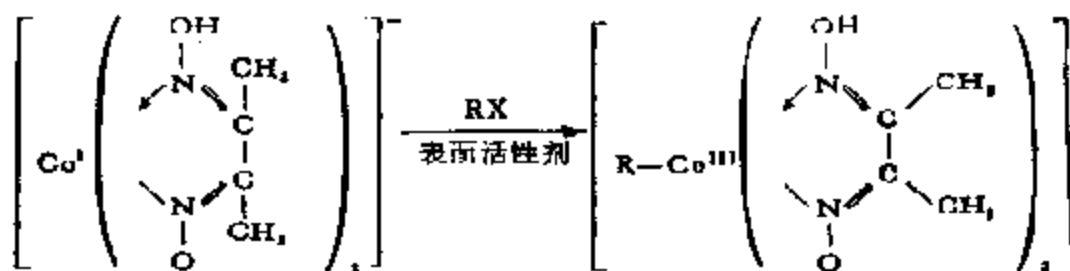


图 6-30 在水介质中的球形胶束 (a) 和在非极性介质中的倒转胶束 (b)

现在已经有很多这样的例子。例如，钴卟（cobaloxime）阴离子  $[\text{Co}^{\text{I}}(\text{dmg})_2]^-$ ，在用烷基卤（RX）烷基化时能为溴化十六烷基三甲基铵所加速，与无催化剂时相比，对 EtBr 可提高 220 倍，而对  $\text{ClCH}_2\text{COO}^-$ ，可提高 420 倍<sup>[66]</sup>；



又如,将以咪唑为极性基团的阳离子表面活性剂(图 6-31a),或由阳离子表面活性剂和长链硫醇的混合物(图 6-31b)作为胶束,如图 6-31 所示,由于底物对硝基苯酯在胶束界面上具有一定的取向,胶束中的催化基团可以很方便地进攻底物,从而可大大地提高底物的水解反应活性,和无胶束相比,可达  $10^4$  倍<sup>(a7)</sup>。

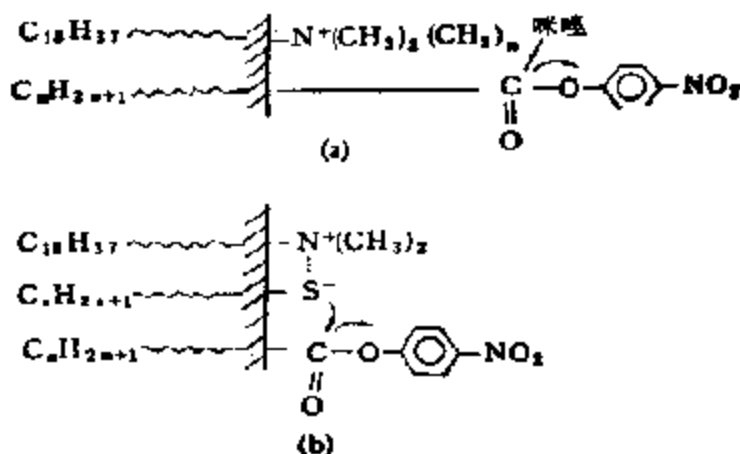
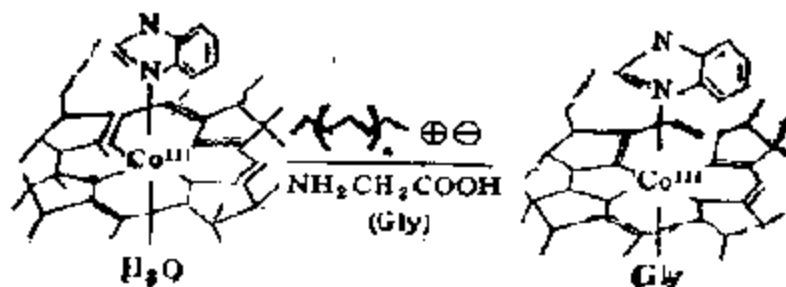


图 6-31 对硝基苯酯在胶束存在下的水解作用示意图

在苯溶液中形成的倒转胶束也能显著提高某些反应的速度,例如,维生素  $B_{12}$  [ $\text{B}_{12}\text{Co}(\text{H}_2\text{O})$ ] 的配体交换反应,在含丙酸十二烷基铵和二(2-乙基己基)磺基琥珀酸钠的苯溶液中反应时,速度可分别增高  $10^2$  和  $10^4$  倍





表面活性剂的浓度对这个反应的速度影响如图 6-32 所示<sup>[68]</sup>。

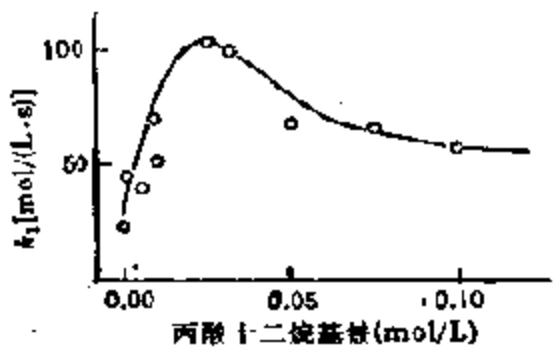
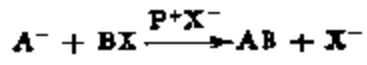


图 6-32 表面活性剂的浓度对反应速度的影响

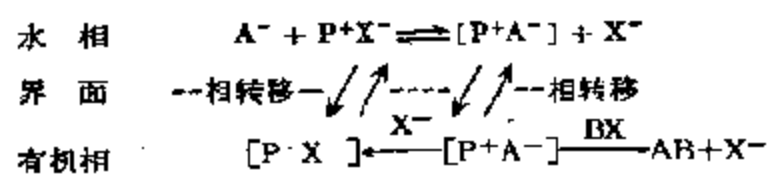
(b) 相转移催化。近年来，在促进离子和处于两种以上不溶混液体（例如水和有机溶剂）中的反应物的反应方面，开发出了一些新的均相催化剂，这些催化剂被称为相转移催化剂，因为它们能把一种或几种反应物从一个相转移到另一个相中，使反应更便于在均相中进行。

由于这类催化剂是因离子在二种液体间的分配作用引起的，所以又称为“离子对分配”（ion-pair partition）催化。这类催化剂，通常由能同时溶于水和有机溶剂两种液体中的季胺盐和季膦盐所组成；和胶束催化主要不同之处，在于相转移催化只能通过溶解度或调整离子对的分配来实现，不能形成胶束。

相转移催化反应



一般可表示为



即水溶性反应物（最多的是阴离子反应物，A<sup>-</sup>），借助于可部分溶于有机溶剂的季胺阳离子（P<sup>+</sup>），在有机溶剂中与只溶于非极性有机溶剂中的反应物（BX）反应。

在这样的催化体系中，最重要之点是离子在水和有机相中的平衡，以及离子集聚力 [P<sup>+</sup>A<sup>-</sup>] 在有机相中的溶解度；换言之，相转移催化剂的催化活性，取决于离子对 [P<sup>+</sup>A<sup>-</sup>] 在水和有机相中的高分配系数。由于这个原因，选择适当的溶剂也很重要，最常用的溶剂有 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>，CHCl<sub>3</sub> 和 o-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>；有时也可用极性、但和

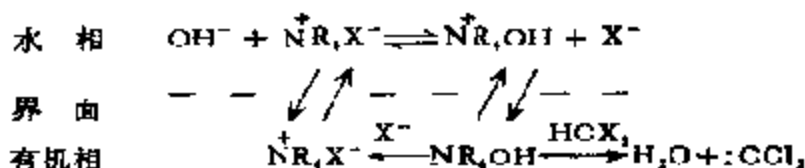
水不溶混的溶剂。在许多胺和磷的阳离子中，支链大并且对称性好的阳离子活性较好，如  $[\text{N}(\text{n-Bu})_4]^+$ ， $[\text{N}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)_3]^+$ ， $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3(\text{n-C}_{16}\text{H}_{33})]^+$  和  $[\text{P}(\text{n-Bu})_4]^+$ 。考虑到价格和稳定性，通常都用  $[\text{N}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)_3]^+\text{Cl}^-$  为催化剂。

阴离子亲核试剂的活性一般与其“硬度”（即  $\text{F}^- > \text{OH}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$ ）平行。使用  $\text{RX}$  在相转移催化剂作用下烷基化时，活性顺序为： $\text{RCl} > \text{RBr} > \text{RI}$ ，和通常在无相转移催化剂时获得的结果相反。

目前，相转移催化剂已被广泛用于各种反应中，如氧化、还原、取代、酯化等等<sup>[91]</sup>，并有可能在有机合成中成为一种典型的合成方法<sup>[92]</sup>。例如，利用阳离子表面活性剂为媒介，由氯仿用碱分解生成卡宾（碳烯）的反应



已获得了相当好的结果<sup>[93]</sup>

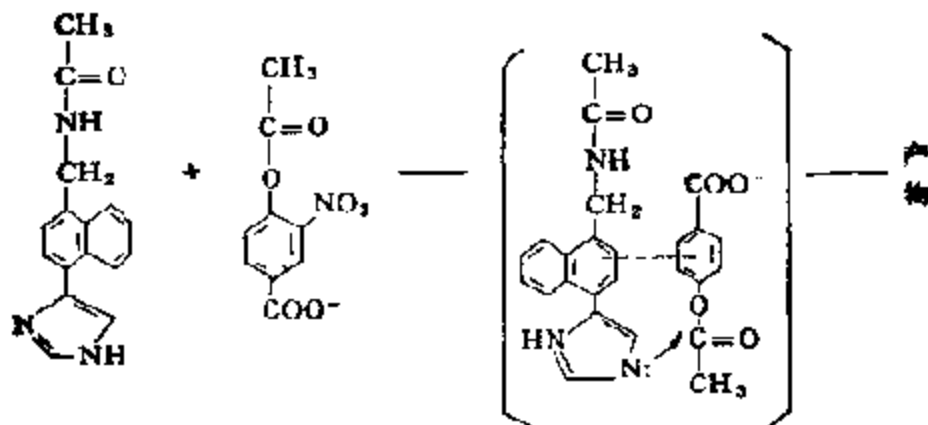


### (3) 酶功能的模拟

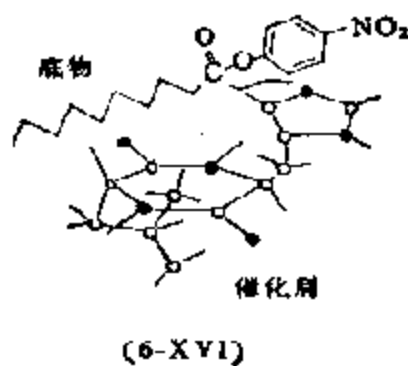
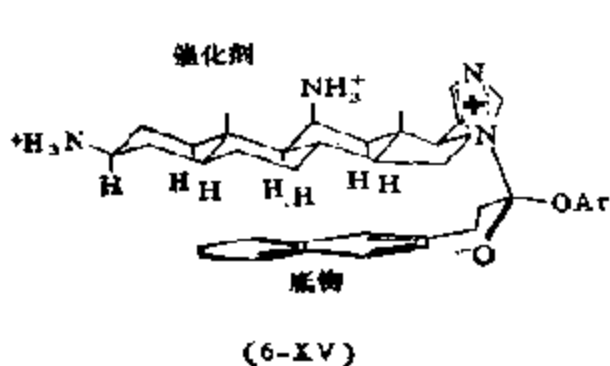
和上述对酶的催化基团以及酶的结构的模拟相比较，对酶功能的模拟要复杂得多。酶的功能如本章前数节所述，除活性部位的催化功能之外，还包括活性的调节——酶的变构功能以及复合酶——酶链体系中的高控制功能等，而酶的高活性以及高选择性则是这些功能的综合效果。但是，像酶的变构那样复杂的功能的模拟，至今还未见过报道。所以要把酶的各种功能模拟出来，并加以综合以和真正的酶的催化功能作比较，显然是很困难的。这里，阐述的只是酶活性部位催化功能的模拟，包括对接近效应、取向效应、催化基团的协合作用以及微环境等的模拟。

A. 接近效应。酶之所以具有高催化活性和选择性，乃是由于它由三级结构形成的活性部位特别密致。在多种作用力的作用之

下,使底物的反应部位,能与其催化基团紧密结合至可把反应看作分子内的程度. 这里, 疏水场的作用最具特点, 也最为人们所注意. 这是因为酶催化过程均在水溶液中进行的, 当底物具有疏水性时, 酶的疏水场就能成为攫取底物的重要因素. 近年来, 对这种作用力进行了大量的模拟工作, 取得了相应的成果. 一个最有意义的工作, 是对苯酯在含萘和苯环的咪唑催化剂上于 30°C 的水解反应. 当底物在含萘的催化剂上水解时, 反应服从 Michaelis-Menten 型动力学方程, 而在含苯催化剂上则为单纯的双分子反应. 由此可见, 在前一种情况下, 具有疏水场的萘环在反应中和底物形成了中间化合物<sup>[92]</sup>. 这样的结果, 还可在含甾族环的催化体



系中观察到. 例如, P. Guthrie 等人观察到如 (6-XV) 式所示的具有疏水场的催化剂能促进反应<sup>[93]</sup>, 而 Y. Imanishi 等人则发现, 如 (6-XVI) 式所示的环状二肽催化剂, 由于和底物的作用较弱, 催化活性明显不同<sup>[94]</sup>.

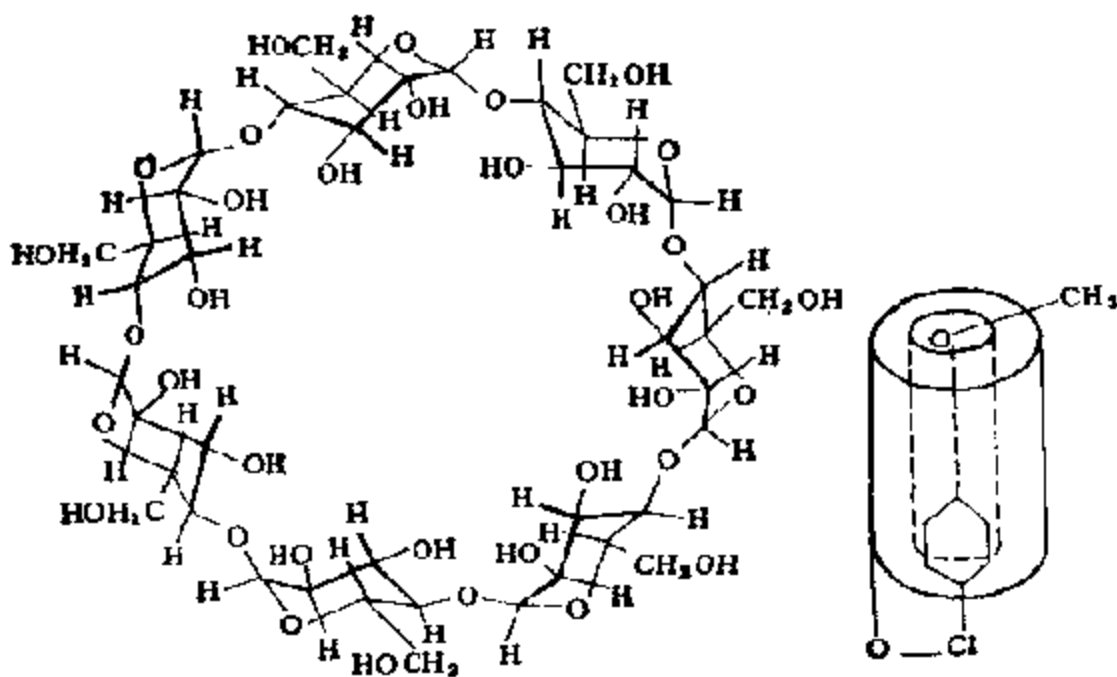


冠醚及其他环聚醚,如环链淀粉、环糊精等,由于它们具有大小适当的疏水孔(表 6-17),当反应物疏水部位的大小恰好和这些

表 6-17 若干典型环链淀粉的孔大小(Å)

例子	孔 长	孔 宽
环六聚淀粉	6.7	4.5
环七聚淀粉	~7	7.0
环八聚淀粉	~7	8.5

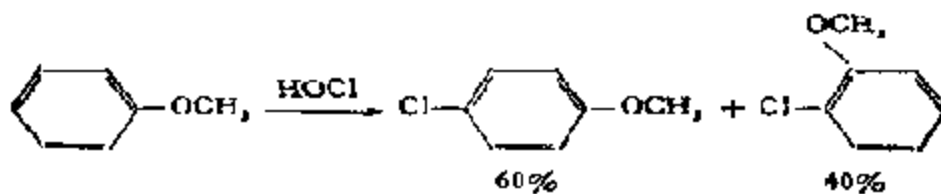
化合物的疏水孔相当时,借疏水力的作用,即能将反应物以一定的空间构型固定下来,起到和酶相类似的作用。例如,环糊精是由六一八个葡萄糖分子组成的葡聚糖,在它的结构中,醚的氧原子和氢原子向内,而羟基向外,因而构成了一个亲水性的外圈和一个亲脂性的内圈,如  $\beta$ -环糊精(环七聚淀粉)的结构所示(6-XVII),反应



(6-XVII)

图 6-33 环糊精结构对反应物的定向作用

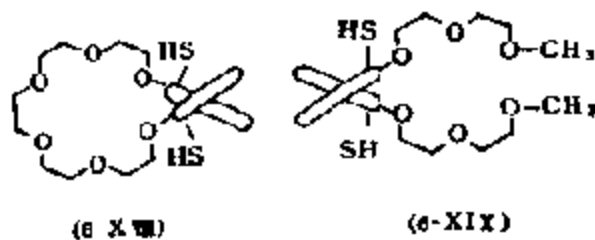
时,亲脂性的内圈可以和底物分子中的非极性部位相结合,发生有规则的排列,例如,苯甲醚用次氯酸氯化时,通常有 60% 的对位和 40% 的邻位异构体生成



如果加入  $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的环糊精,即可全部得到对位取代的产物。这被认为这时苯甲醚的邻位被包裹在环糊精的内圈之中,只有对位才暴露在外面的缘故(参见图 6-33)。相反,苯酯在环糊精存在下水解时,间位取代的反应速度可增加数百倍,而对位的最多只有数倍,这也被认为是由于环糊精结构上的原因,因为这里在间位的情况下,酯基更挨近环糊精外侧的羟基,容易水解<sup>[95]</sup>。

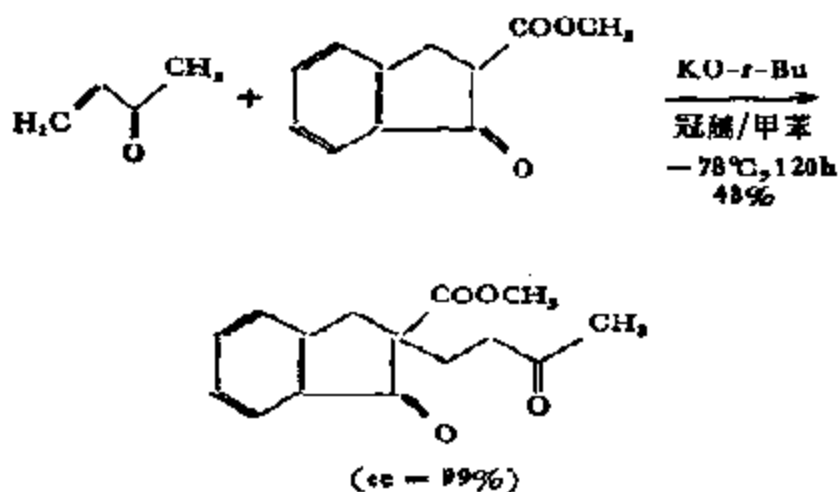
冠醚和环糊精相反,它们的内侧是亲水性的,而外侧则为亲脂性的。由于这种大环内侧具有亲水性,所以可和金属离子,主要是碱及碱土金属离子紧密结合,使阴离子分布在环外,将金属盐转变成了油溶性的。利用这种性质,例如,就可以把无机盐类,如高锰酸钾等溶于有机化合物中作为氧化剂,使有机物进行氧化,起到相转移的作用。这里,选择孔径不同的冠醚、改变其中杂原子(O, S)的种类和数目,就可以组成活性显著不同的催化体系;而且,生物体内金属离子也可能就是通过这种形式,透过生物膜而进入反应的<sup>[96]</sup>。

冠醚除了具有上述相转移的功能之外,在一般反应中,也可以起到前述环聚醚的作用。例如,在 L-氨基酸和对硝基苯酯的



反应中,环状催化剂(6-XVIII)和非环状催化剂(6-XIX)相比,活性要高10—100倍<sup>[77]</sup>。另外,如果催化剂中的不对称结构(R以及S)不同,速度还可以差至1—10倍。从分子模型考虑,这显然是由于酯的羰基与-SH,在几何学上有最佳匹配的关系。

某些手性冠醚还直接具有酶的功能,可以用作不对称合成的催化剂,以制取光学活性物质,例如,由下式所示的 Michel 加成反应



在一般情况下制得的产物,由于加成产物是对映体的外消旋混合物,所以并无光学活性。但是如果用手性冠醚(6-XX),那么,对映体过剩(ee)几乎可达100%。图6-34给出的是一种手性冠醚催化剂,催化对映选择 Michael 加成反应的机理。由图可见,如果从二种纯的冠醚对映体(SS)(6-XXI)和(RR)(6-XXII)出发,那么,每一种冠醚将按各自的途径反应(TS-I和TS-II)。这里,有固定结构的阴碳离子将和配位的钾离子结合,并从其平边进入冠醚的手性盒中,这样,每个烯烃只能从立体开口处和 Michael 底物的反应中心接触,结果形成的产物就有很高的对映选择性了<sup>[81]</sup>。

B. 取向效应,取向效应是指底物在酶的活性部位上有一定的空间排布,这对反应能否顺利进行,以及能否达到高选择性起着决定性的作用。显而易见,在酶的模拟中,只有解决好底物在催化剂上的取向问题,才能使反应在一定的空间范围内进行,提高反应的

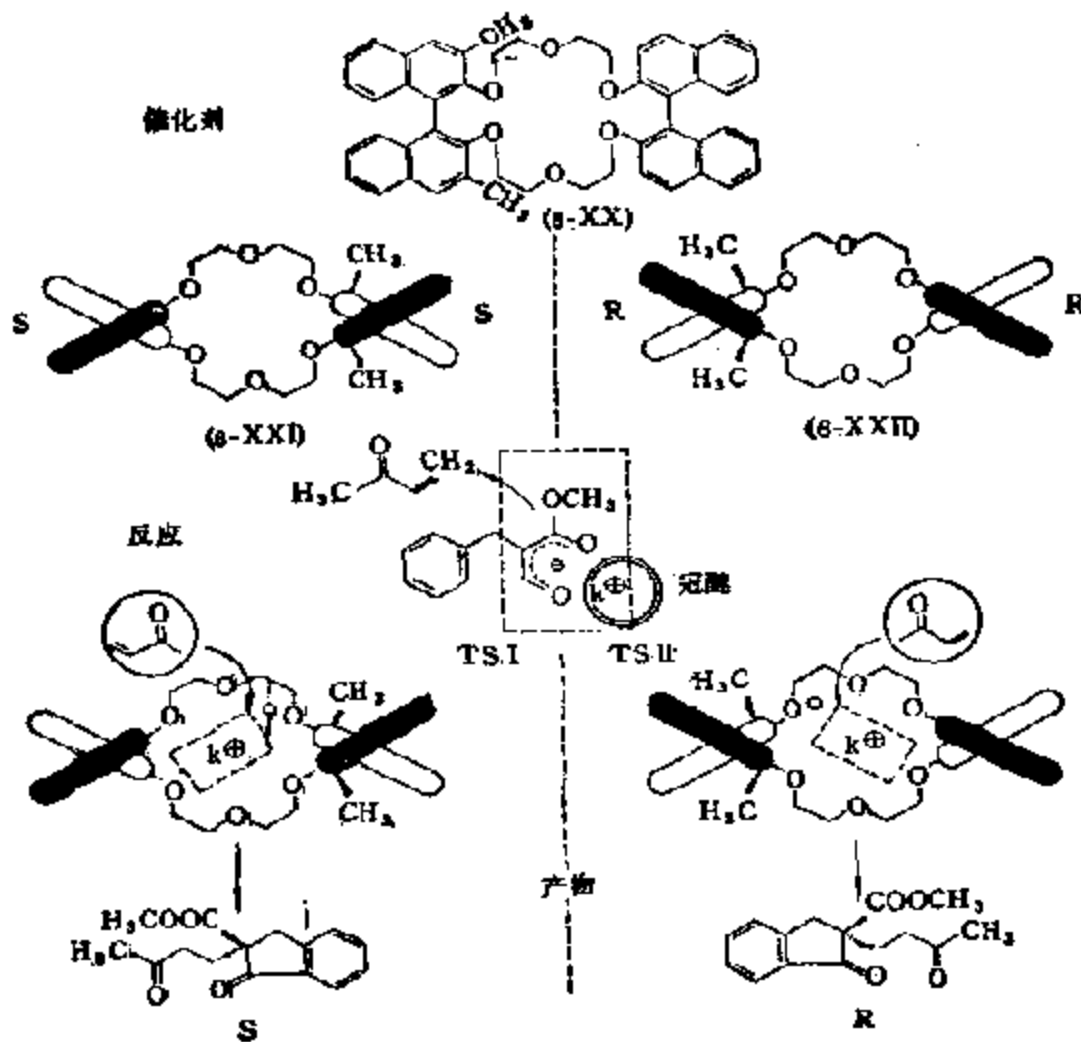
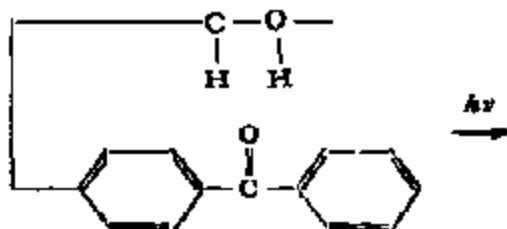
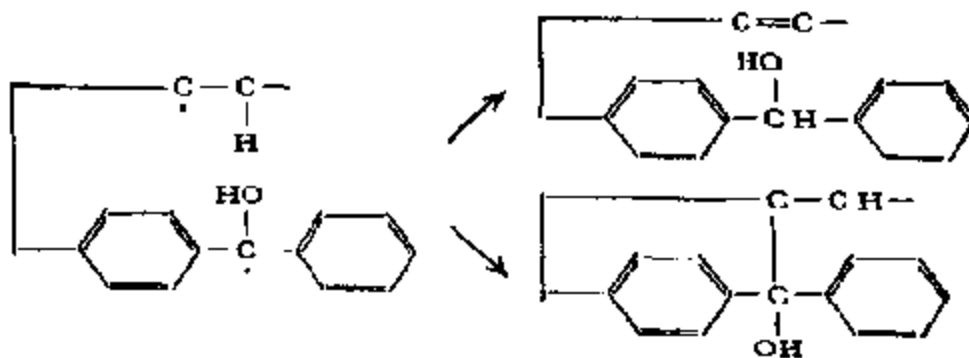


图 6 34 由一种手性冠醚催化的对映选择 Michael 加成反应的机理

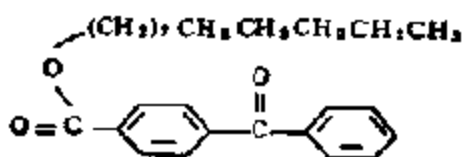
速度。

这可以通过在催化剂或底物上引入相应的基团来实现。例如，R. Breslow<sup>[98]</sup> 发现，当取代的二苯甲酮受光的照射时，羰基即被激发，激发的羰基能从附近的碳链上攫取氢使其成为自由基和最后转化为双键



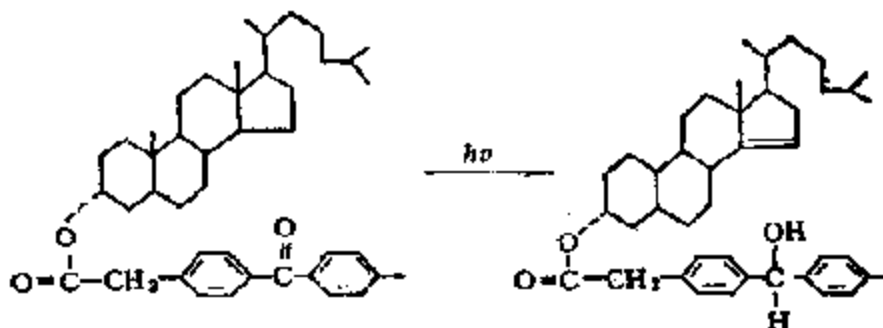


但是,如果反应物是



(6-XXIII)

由于反应物的脂肪链的柔韧性,在那一个位置上产生双键,即双键的区域选择性就不那么明显了,但是,在甾族等刚性分子上进行这样的反应时,则可有选择地得到  $C_{14}-C_{15}$  不饱和的化合物

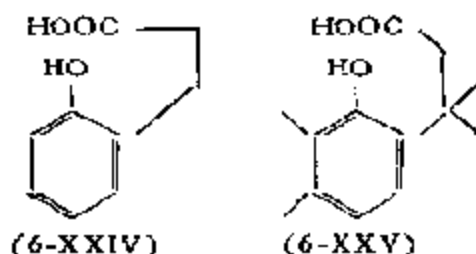


这样,利用不同侧链,有选择地在各种不同位置上得到不饱和的化合物,并在最后达到除去侧链的目的,是模拟酶功能中取向效应的一个成功的例子,

酶分子的取向效应,是把底物在酶作用下的转化看作分子内反应的的决定性因素,前已述及,分子内反应与其相应的分子间反应相比,速度要快得多(本章三、1),这种速度上的增大,并不能单



从平动熵之差来说明。例如,在酸性条件下,化合物(6-XXIV)及(6-XXV)的内酯化反应速度要差 $10^{11}$ 倍,其理由就是在化合物(6-XXIV)中,由于苯环及侧链中的甲基难于自由转动,形成了适合环化的构象(取向)的关系<sup>[99]</sup>



M. I. Page 通过对简单双分子缔合反应(环戊二烯的 Diels-Alder 二聚)的热力学研究,计算出由分子缔合成过渡状态时,平动熵和转动熵要损失  $35\text{eu}^{[100]}$ , 如果是分子内以及复合体内的反应,就没有这种损失。所以,双分子间反应与其相比,速度上要差至  $10^6\text{mol L}^{-1}$  倍,可以看到,构象固定的效果(熵效应)何等之大!

C. 催化基团的协合作用。 这是指催化基团在其他官能团相互作用之下,活性得到提高,以及底物分子在二种以上官能团作用之下,反应得到加速的情况。在以往列举的一些酶反应中,可以看到,酶的催化作用,大都是在几个官能团的共同作用下完成的,它们之间的相互影响十分明显。在如图 6-35 所示的乙酰胆碱酯水解反应中,在氮原子和官能团 A (静电作用)作用的同时,由于底物的另一端和催化剂 M (亲核作用)相互作用,整个底物分子被限定在特定的空间之内,这样,活性部位 B 就很容易进攻羰基,使反应能顺利进行

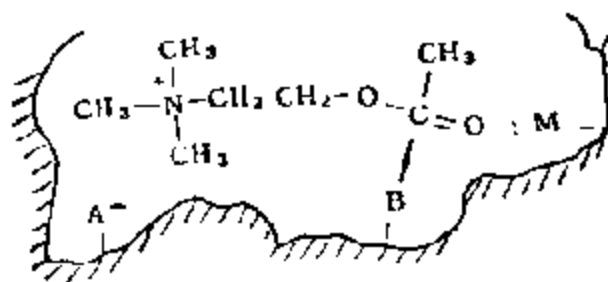
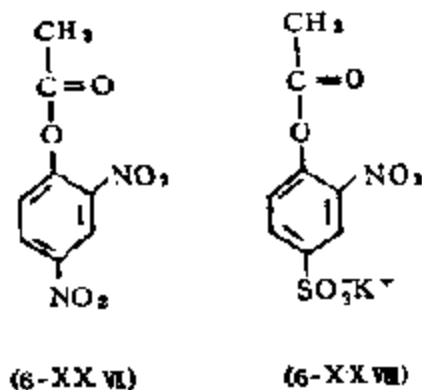


图 6-35 乙酰胆碱酯的水解作用<sup>[101]</sup>



就变得相当缓慢,甚至可以没有反应<sup>[103]</sup>。

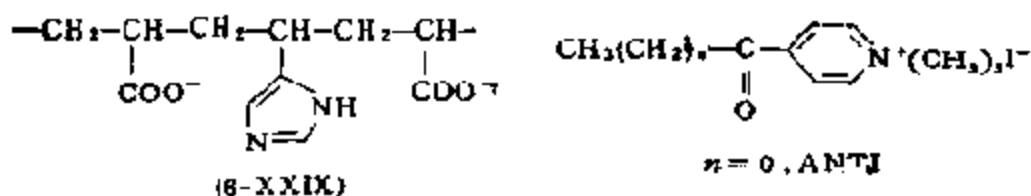
如将该催化剂用于苯酯水解,对无电荷的 2,4-二硝基苯乙酸酯(6-XXVII),活性还不如其模型化合物 4-甲基吡啶的高。但对 3-硝基 4-乙酰基苯磺酸钾(6-XXVIII)中的阴离子,那么,由于生成了约 30% 附加质子的氮,活性和 4-甲基吡啶的相比,要增大 9.3 倍,相当于无静电结合的聚乙烯吡啶的 80 倍<sup>[103]</sup>,这显然是由



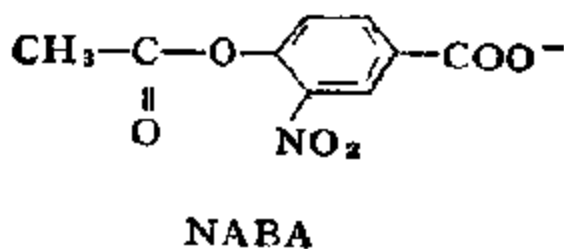
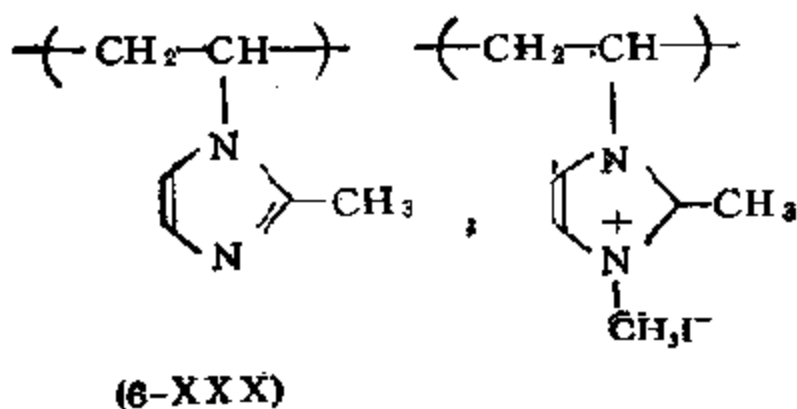
于有两种官能团同时作用于底物的结果。

D. 微环境。酶分子在形成活性部位等多肽链的构象时,就会出现微观上不均一的微环境。这和可通过热运动使微环境均一化的均匀溶液体系不同。在酶中的微环境,会使催化剂-底物之间的相互作用,以及由诸如,氢键、静电等相互作用而相继产生的效果得到加强或减弱,所以,这对影响催化基团的活性以及底物官能团的反应性,也是一种很重要的因素。例如,由于去溶剂化而使速度提高的现象,就属于这样的一种微环境效应。

在微环境的模拟方面,目前还只限于一些水解催化剂<sup>[104]</sup>,而且,主要是通过咪唑以及吡啶等亲核基团的修饰实现的。例如,C. G. Overberger 等人利用由乙烯基咪唑和丙烯酸的共聚物(6-XXIX)为催化剂,对具有阳离子性的苯酯(3-乙酰基-N-三甲基苯胺碘 ANTI)进行水解,认为其高选择性主要由于库仑力的作用<sup>[105]</sup>。以后,T. Shimazu 等人发现,该反应在水中不能进行,而在 28.5% 乙醇-水溶液中得到的结果也与 Overberger 的不同,



反应属于 Michaelis-Menten 型的<sup>[46]</sup>。如果改变共聚物的组成，那么，当其中乙烯基咪唑的含量达到 25—30% (mol) 时，攫取底物的量最大。这表明催化剂的疏水和静电相互作用力应有适当的平衡关系。另外，在该组成范围内，复合体的反应速度也最大，这个结果说明，总效果是随咪唑的含量而减小的，即由于咪唑基在分子内缔合而增大的疏水性，反而会降低催化剂的活性。S. Shin-kai 等人采用催化剂和底物的电荷与上例相反的样品进行试验，也得到了相同的结论<sup>[47]</sup>。他们以季胺化的聚-N-乙烯基咪唑 (6-XXX) 为催化剂，而以具有阴离子性的 3-硝基-4-乙酰基安息香酸 (NABA) 为底物，于 30℃，pH = 8 的水溶液中进行试验，证明反应也是 Michaelis-Menten 型的。改变季胺化率，攫取底



物的自由能变化  $\Delta F^\ddagger$  和复合体内反应的自由能变化 ( $\Delta F_s$ )，除少数例外外，有很好的直线关系(图 6-36)，表明催化剂攫取底物的能力愈大，复合体内的反应速度也愈大。通过以上两组试验可以看到，咪唑作为催化基团时的疏水性，并不是决定催化剂活性的唯一因素。疏水和库伦相互作用力应有适当的组合，即催化部位具有最佳微环境时，催化剂才有最好的活性。

疏水微环境对阴离子性亲核试剂的影响最为显著。Y. E. Kirsh 等人曾将聚乙烯基吡啶先用溴化乙酰苯部分季胺化，然后

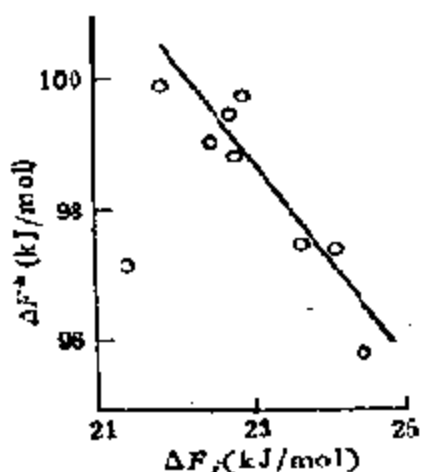
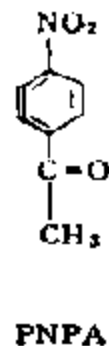
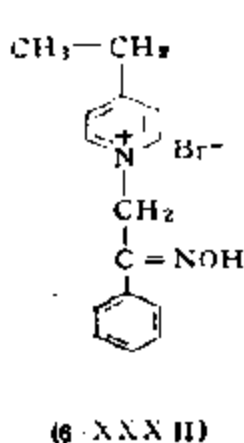
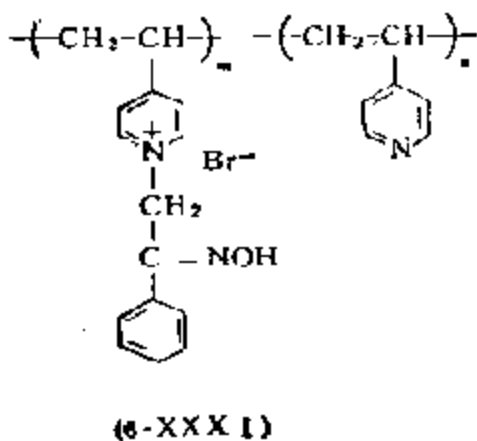
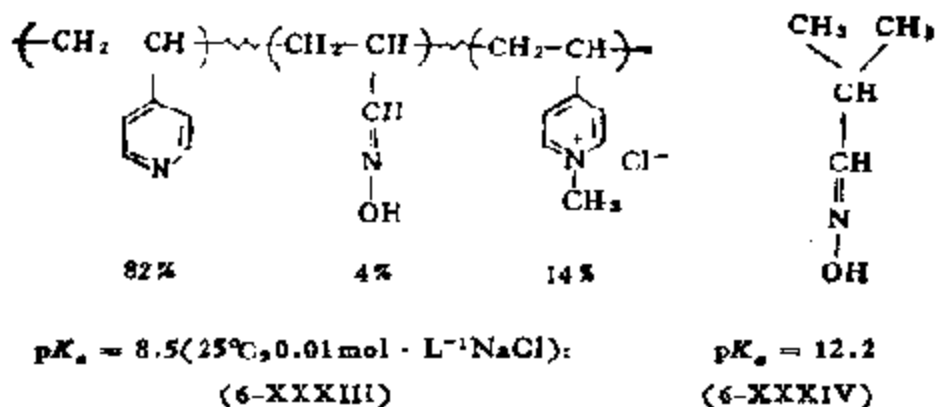


图 6-36 攫取底物以及复合体内反应的自由能变化的关系 (30°C, pH = 8)

再通过和  $\text{NH}_2\text{OH}$  反应，导入脞基制成催化剂 (6-XXXI)，并在水溶液中研究对硝基苯乙酸酯 (PNPA) 的水解作用。发现反应速度随 pH 而增大，这显然是由于脞基发生解离的关系<sup>[100]</sup>，通常，脞基具有很高的亲核性，由于  $\text{p}K_s$  值较高 (~12)，在中性附近没有作用，但在上述实验中，高分子中脞基的亲核性并不因季胺化率而变， $\text{p}K_s = 8.5$ ，这是一个相当小的值，比结构类似的低分子 (6-XXXII) 的



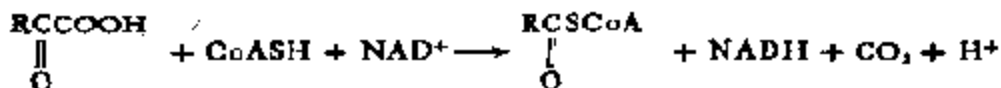
还小( $pK_a = 9.6$ )。脞基的反应性在  $pK_a$  一定时是不变的,但和季胺化率成反比,脞盐阴离子的真二级速度常数可达  $1000\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ 。由丙烯醛脞和乙烯基吡啶共聚获得的高分子催化剂,  $pK_a$  值也同样较小。季胺化后的高聚物(6-XXXIII)和结构类同的低分子脞(6-XXXIV)相比,亲核性约大 1000 倍<sup>[129]</sup>。这两个例子也同样



说明,活性随  $pK_a$  值降低而增大,可以同样用邻接位置上有正电荷的影响,以及疏水微环境改变来解释。

#### (4) 酶的复合功能的模拟

底物和酶结合后,酶的各种功能,总括表现为酶的催化活性,或者说,活性部位的功能。对复合酶体系以及酶的变构效应,它们的活性和效果则是多种活性部位功能的复合。这在酶学中属于酶的高级控制功能。以生物的代谢过程为例,其中特定的反应过程,就是在由数种酶组成的缔合体的催化之下完成的。很显然,由与功能有关的酶分子组成缔合体,无论对催化剂的活性、还是对反应的控制都很有利。例如,由  $\alpha$ -酮酸的脱氢酶缔合体所催化的反应为



同时具有脱羧和脱氢的功能<sup>[130]</sup>。这种缔合体是由中心酶蛋白,以及与其成非共价结合的酶分子所组成,其作用机理如图 6-37 所示。这里,中心酶蛋白二氧硫辛酸转乙酰酶 (dihydrolipoic acid transacetylase, LTA) 的硫辛酸部分,具有转移乙酰基的功能。

通过往复于 D, F 二种酶之间使辅酶乙酰基化。

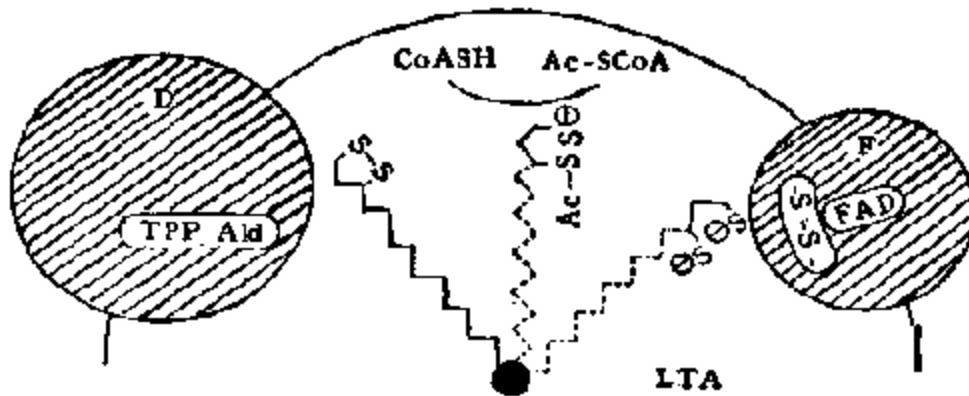
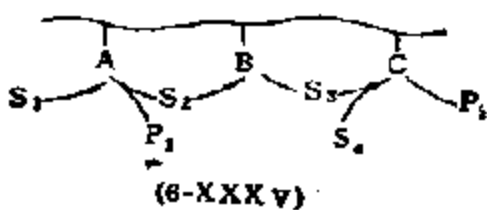


图 6-37 一种复合酶的作用机理

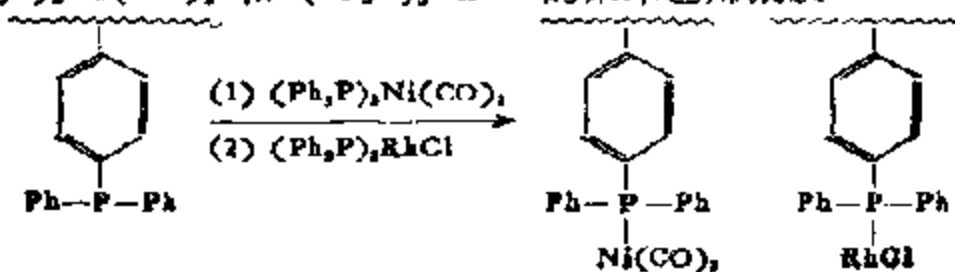
LTA: 二氢硫辛酸转乙酰酶; D: 丙酮酸脱氢酶(含硫胺素原磷酸酯); F: 黄素蛋白质

低分子体系是不可能实现这样的功能的。但是，利用高级构的高分子缔合体，则有可能模拟这种功能。例如，利用合成高分子能极其简单地进行模拟。例如，在一个链上 (6-XXXV) 或者在一颗胶粒中 (6-XXXVI) 引入若干个催化基团 (A, B, C, ...) 使底物 S 依次进行如下的变化:  $S_1 \rightarrow S_2 \rightarrow S_3 \rightarrow P$ 。

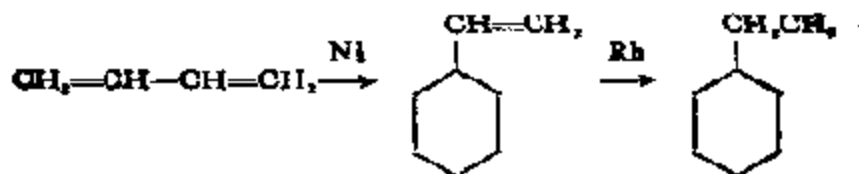


(6-XXXVI)

C. U. Pittman, Jr. 和 L. R. Smith 首次合成出了含  $(Ph_3P)_2Ni(CO)_2$  和  $(Ph_3P)_3RhCl$  的聚苯乙烯凝胶

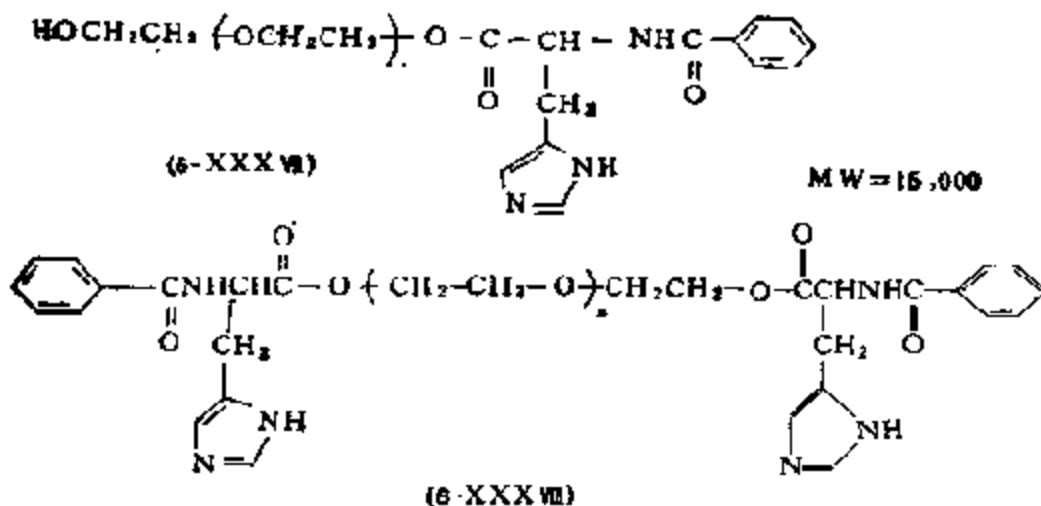


企图将它用作丁二烯齐聚并连续加氢的催化剂



但并未获得成功<sup>[111]</sup>。从复合酶体系的结果可见，各种催化基团在分子水平上的精密组合，才是最为关键的问题。关于这个问题，在本节中还将作进一步的阐述。

与调节代谢有关的酶，通常都由许多个亚基组成，当其中一个亚基和变构剂结合时，其他亚基的酶活性就会随之发生变化。如前所述，酶的变构效应是通过亚基的立体结构以及缔合性发生变化而传递的。I. N. Topchieva 等人以聚乙烯醇的组氨酸衍生物为催化剂，在水溶液中研究 PAPN 的水解时发现，催化活性可因高聚物的缔合性而有显著不同<sup>[112]</sup>。单取代的咪唑基 (6-XXXVII) 并无活性，与溴代乙酸亦无反应。而双分子取代的产物 (6-XXXVIII)，如果高聚物的浓度较高，由于分子间缔合的关系，那



么，也没有活性，相反，如浓度不高，倒反而有活性了。另外，如果减小底物以及产物的缔合性，也能提高催化剂的活性。由这些事实可见，由底物以及产物，通过改变高分子催化剂缔合体的结构使活性发生变化，也可算是一种变构效应。



## 2. 简单酶的模拟——非金属高分子催化剂

在前数节中已经多次强调过,作为生物催化剂的酶,所以具有优异的催化性能,乃是由于一方面,底物和酶的结合部位在立体构型上能互相匹配,以及另一方面,酶中构成催化基团的官能团,在反应中能发挥协合作用。所以,要在酶的模拟过程中,满足所述结构以及反应场的要求,就非应用由多原子组成的自由度受到约束的分子不可,而这样的分子,其极限状态就是合成高分子;另外,高分子还有一定的有序性,这更为酶的模拟提供了最基本的条件。近廿年来,人们通过高分子催化剂的研究以模拟酶做了大量工作,合成出了许多具有酶特征的高分子;有些高分子的催化活性,甚至还超过了天然酶的。从高分子角度看,简单酶不过是高分子链上有多种可在反应中起协合作用的官能团、在结构上有特殊立体构象的光学活性有机高分子而已。

简单酶的模拟,简言之,就是要把在上节中阐明的酶功能的模拟,和高分子的合成结合起来,即在高分子链中引入各种基团和充分发挥高分子有序结构的作用。不言而喻,非金属高分子催化剂和简单酶一样,除了具有催化功能的官能团之外,还必须为各种官能团提供可引发协合作用的立体机构,以及各种作用场,如静电场、疏水场等等。它们之间的关系,同样可用类似于图 3-30 的图 6-38 表示出来。首先,高分子催化剂应有能和底物相互结合的部位(A),而且在立体结构上要相互适应(B),视条件不同,这主要

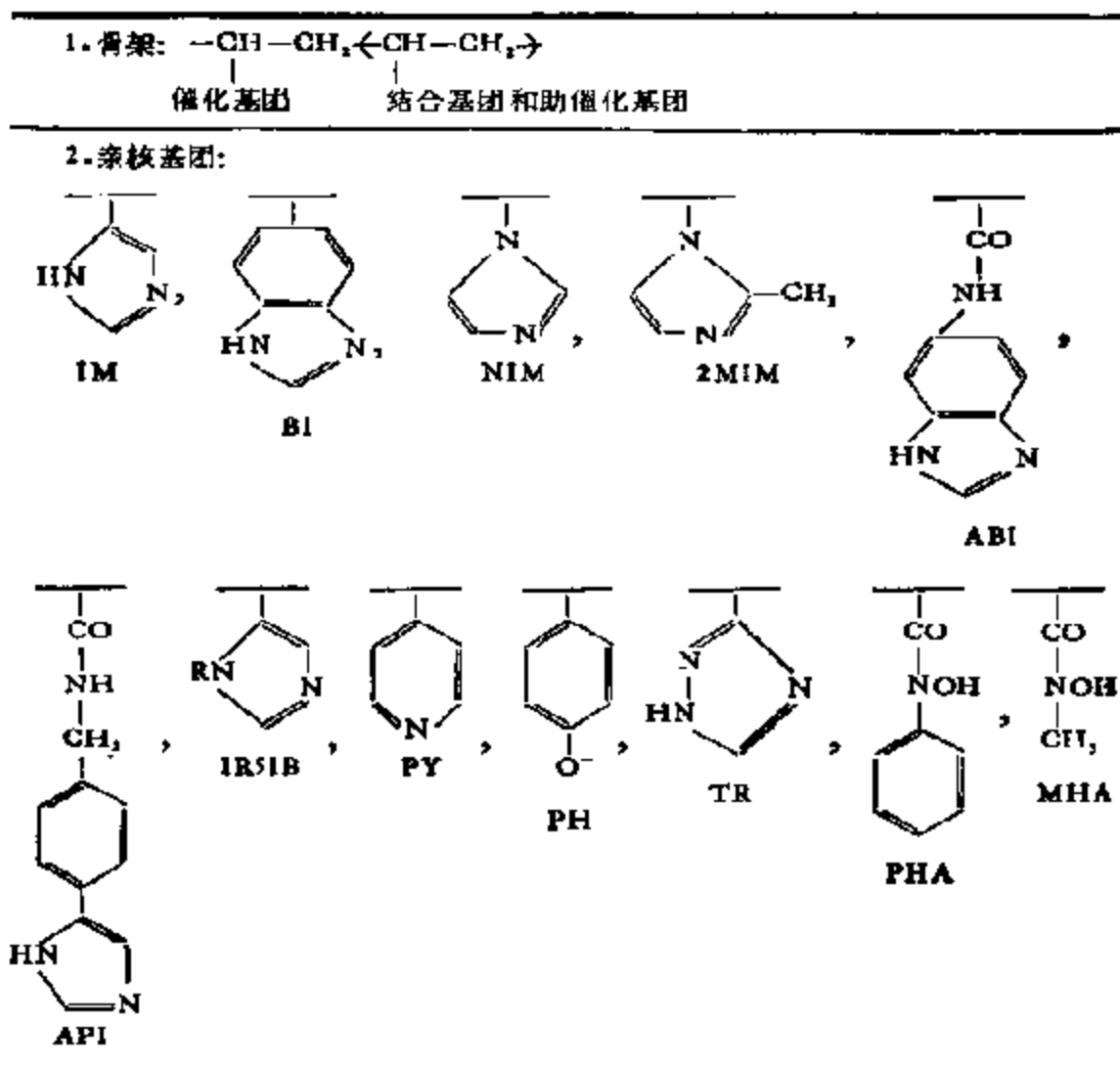


图 6-38 高分子催化剂的功能

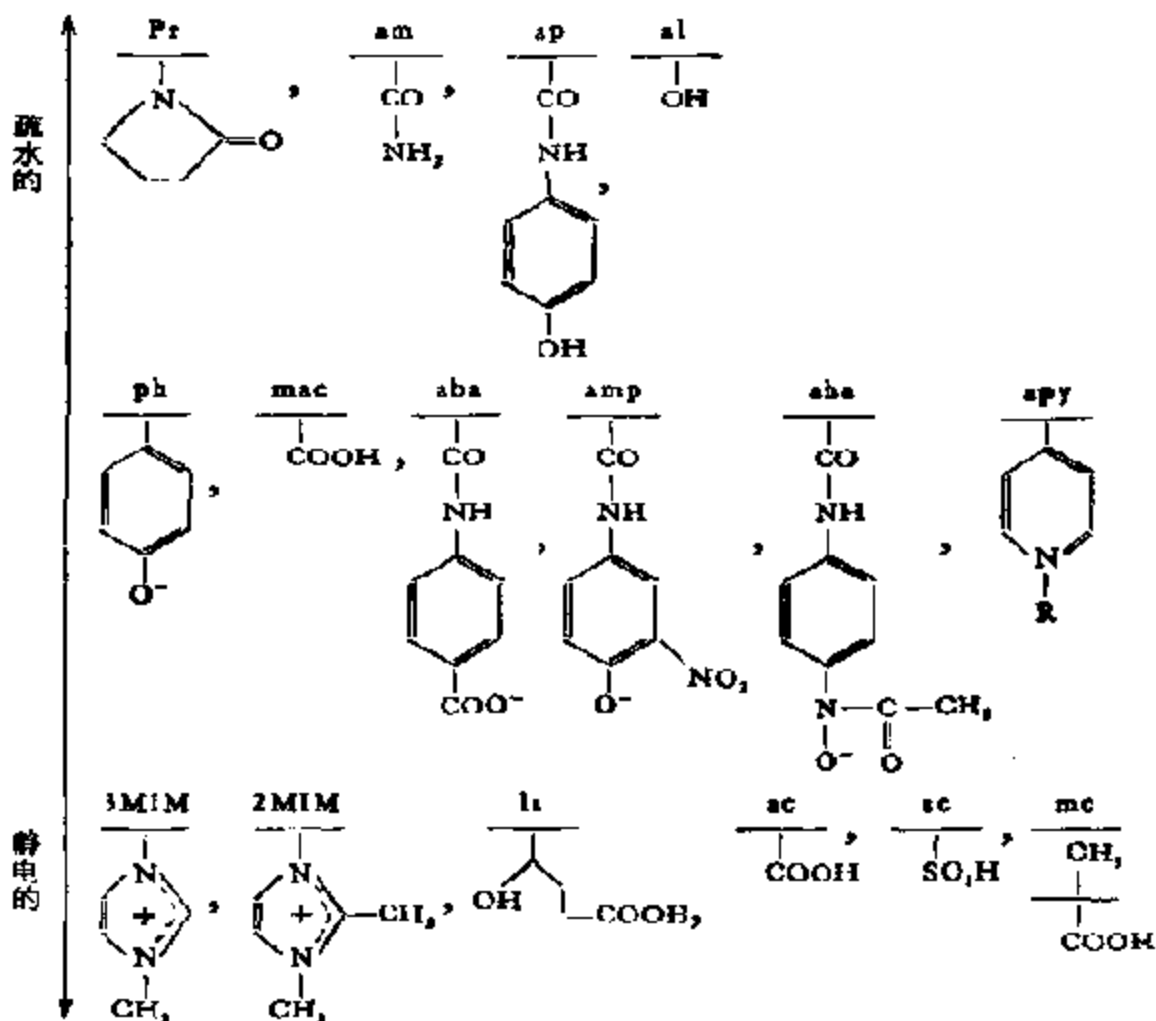
可通过静电、疏水、氢键以及电荷转移等不同作用力来实现。催化剂的活性部位应和底物的反应部位相适应(C),自然,催化剂的活性还与活性部位近旁官能团的协合效应,以及环境有着密切的关系(D)。另外,底物的反应性还和分子催化剂所具有的力场有关(E)等等。显然,只有这些作用的最佳综合,才能使高分子催化剂最后具有高效的催化作用。

高分子催化剂,如果仅就满足具有催化功能的官能团以及分子结构的要求而言,还可包括离子交换树脂,固定化酶等等,但从

表 6-18 以烃类为骨架的含亲核基团的高分子催化剂



## 3. 结合基团 (IM, BI, 2MIM, PY, PH, 在一定条件下也可用作结合基团):



## 4. 均聚物:

(a) 催化基团间有协同效果的:

IM, BI

(b) 催化基团间完全没有协同效果的:

NIM, 2MIM, PY, TR, IR5IM

## 5. 共聚物:

(c) 催化基团和结合基团之间有协同效果的:

IM-ph; IM-la, IM-ac, API-mac, API-ac, API-aba-pr; API-mc,  
3MIM-2mim

(d) 导入结合基团可以和底物有效结合的:

IM-sl; 2MIM-pr, 2MIM-am; 2MIM-ac; PH-3mim; ABI-pr; ABI-am, ABI-ap-am, API-pr; API-am; API-ap-am; API-anp-am; API-aba-am, Py-apx

(e) 导入基团不能和底物有效结合的:

IM-pr, IM-Sc, NIM-pr

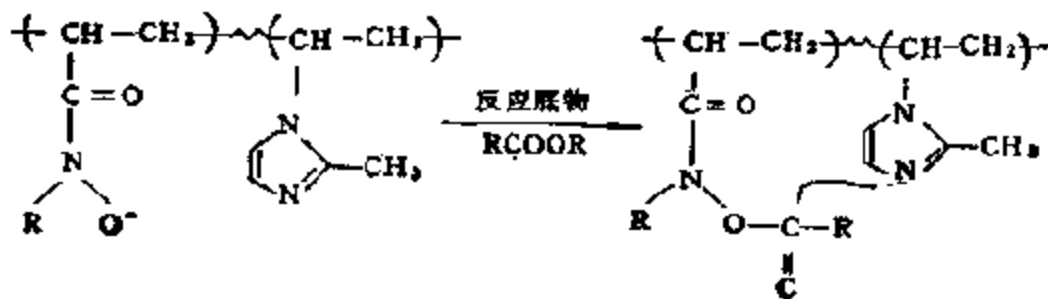
(f) 在复合催化剂体系中可起分子开关作用的:

PHA-IM-am; MHA-2MIM-am, PHA-2MIM-am

注: 表中大写字母表示催化基团, 小写字母表示结合基团.

酶的模拟出发, 那么, 只指一些具有酶功能的合成高分子. 下面介绍一种以聚乙烯为骨架的亲核高分子催化剂. 表 6-18 列出了迄今为止引入这一骨架中的各种不同基团及其在反应中的作用<sup>[113]</sup>. 关于这类催化剂的合成, 读者可参阅有关文献.

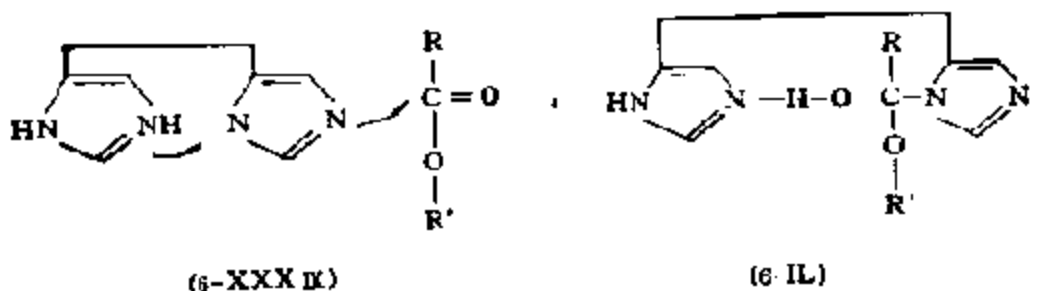
从这类高分子催化剂所得数据分析, 在底物和高分子催化剂的结合方面, 如果属于静电作用的, 那么, 几乎可以达到和酶相等的效果. 但是, 在高分子催化剂中, 由于导入的结合基团在位置上总不能适应催化基团的要求, 所以催化基团的催化作用很难充分发挥. 因此一般地说, 选择性较差. 除此之外, 在高分子催化剂的催化机理中, 至今还很少观察到酶中所见的电子开关机理, 因为后者往往在组成活性部位的官能团, 具有严密的立体结构时才出现; 但与此相对应, 如表 6-18 中 (f) 所示, 已有人合成出所谓的分子开关高分子催化剂<sup>[114]</sup>, 后者可在复合的催化基团之间, 通过巧妙的“开关”, 对多步骤反应起催化剂的作用, 例如



这显然是一种机理新型的高分子催化剂。

高分子催化剂的功能相当广泛,这里,仅能就影响这类催化剂功能的因素,如官能团之间的相互作用,静电场、疏水场等以及在高分子链上引入特殊官能团后对高分子催化剂的调变作用作概要的介绍。

A. 官能团之间的协合作用。高分子催化剂中官能团之间的协合作用和在酶中一样,是其基本性质之一。例如,由 C.G. Overberger 等人<sup>[10]</sup>最早发现的聚-4(5) 乙烯基咪唑(PIM, 6-XXXIX, 6-XL), 在对硝基苯乙酸酯 (PNPA) 水解中的活性所以大于咪



唑 (IM), 如表 6-19 所示, 认为就是由于高分子链上的咪唑基之间协合作用的结果。含苯咪唑基的高分子催化剂也有类似的性能。高分子催化剂和低分子类似物在活性上的差别, 主要受能量上熵因素的影响, 这可以从表 6-20 所示的数值获得解释。

表 6-19 对硝基苯乙酸酯在咪唑及聚-4(5) 乙烯基咪唑催化下的反应速度

pH	$k$ [dm <sup>3</sup> · (mol <sup>-1</sup> · min <sup>-1</sup> )]	
	PIM	IM
10% 甲醇	6.03	3.2
	6.70	14.1
	7.12	28.9
	7.48	41.8
28.5% 甲醇	7.20	9.1
	8.20	21.4
	9.06	44.2

表 6-20 聚 4(5) 乙烯基咪唑 (PIM)、聚 5(6) 乙烯基苯咪唑 (PBI) 及它们的低分子类似物在 PNPA 水解中的热力学参数

催化剂 (pH = 8.0~8.4)		$\Delta(\Delta H^*)$	$\Delta(\Delta S^*)$
聚合物	低分子	(kJ · mol <sup>-1</sup> )	(e.u)
P(IM)	IM	-14.6	-10
P(BI)	BI	-11.7	-6

有意义的是聚 5-乙烯基-1-甲基咪唑 (P-1M-5IM) (6-XLI) 和聚-4-乙烯基-1-甲基咪唑 (P-1M-4IM) (6-XLII), 它们在 PNPA 水解中有着截然不同的活性; 和各自的低分子类似物相

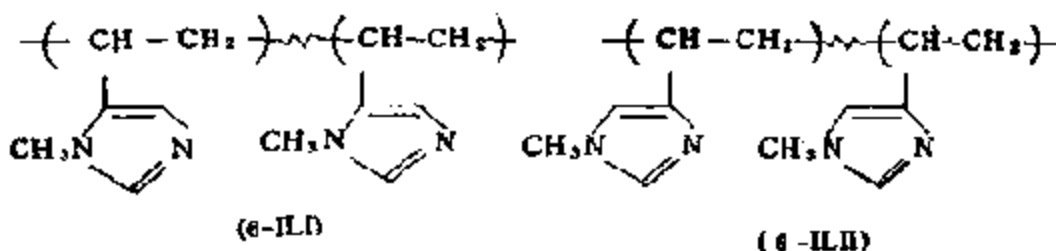


表 6-21 PNPA 在 P-1M-4IM 和 1,4-二甲基咪唑上以及在 P-1M-5IM 和 1,5-二甲基咪唑上水解的反应速度常数<sup>1)</sup> (k; L · mol<sup>-1</sup> · Min<sup>-1</sup>)

催化剂	pH						
	3.9	4.95	6.00	6.85	7.85	8.15	8.75
1,4-二甲基咪唑			0.05				0.56
P-1M-4IM	-0.008		0.028	0.00	0.00		0.00
1,5-二甲基咪唑			2.08	10.0	22.0		29.4
P-1M-5IM	0.16	1.15	3.26	4.00	4.20	5.48	5.86

1) 催化剂浓度:  $5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ; [PNPA] =  $5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ;  $\mu = 0.02$ , 26°C, 28.5% 乙醇水溶液.

比, 也出现很有意义的结果。如表 6-21 所示, P-1M-5IM 的活性要比 1,5-二甲基咪唑的低 5 倍, 表明以甲基取代亚胺中的氢后, 咪唑在高分子中的协合作用消失了, 这被认为是由于亲核基团与主

链接近,发生了位阻的关系。而 P-1M-4IM 和 1,4-二甲基咪唑相同,都完全没有活性。根据 NMR 研究结果,在 P-1M-5IM 中,由于甲基与高分子主链过于接近,咪唑基失去了协合作用,而在 P-1M-4IM 中,尽管甲基已远离主链,但 N 原子却比 P-1M-5IM 更接近于主链,使活性也消失殆尽<sup>[115]</sup>。

除上述咪唑之间的协合作用之外,对咪唑基-羟基<sup>[116]</sup>、咪唑基-羧基<sup>[117]</sup>、咪唑基-羧基-羟基<sup>[118]</sup>以及吡啶之间<sup>[119]</sup>的协合作用,也都已进行过研究,且都取得了肯定的结果。近来,人们对在烃类骨架上引入诸如环糊精以及冠醚等一类环状化合物,以提高催化剂的选择性寄予了极大的希望。例如,由图 6-39 所示的聚-β-环糊精 A,对诸如甲基红以及酸性 I 号橙那样具有两个芳核的化合物,可以形成 2:1 的加合物,比 β-环糊精攫取底物的能力要大 15 倍<sup>[120]</sup>,所以,如果把这种基团高分子化,在二个环糊精分子协合作用之下,就可以获得极高的选择性。冠醚也有类似的功能<sup>[121]</sup>。

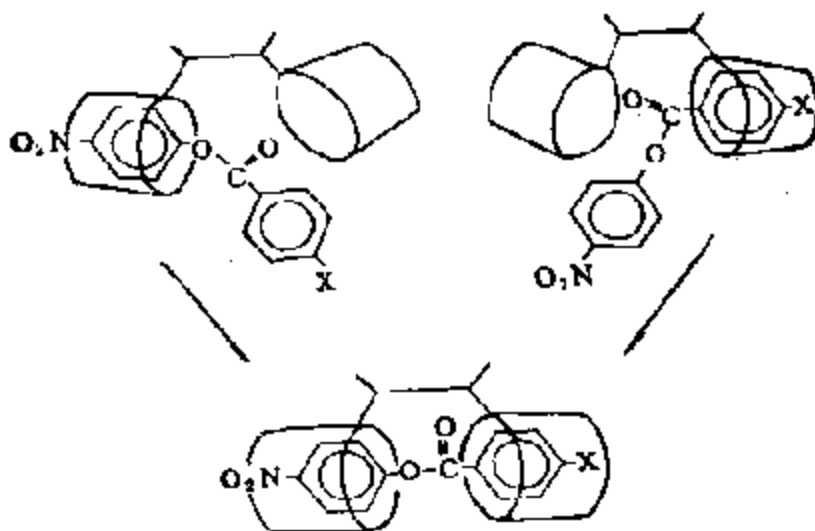


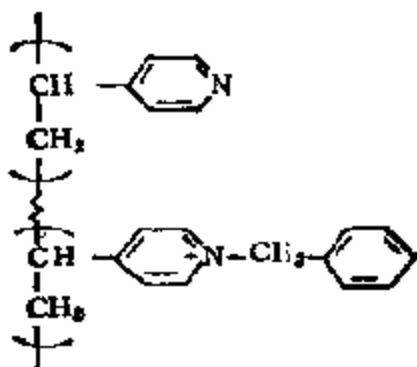
图 6-39 聚 β-CD-A 和对硝基苯取代安息香酸酐的结合状态

B. 高分子催化剂中的静电场。高分子中静电场对其催化作用的影响,主要有以下四方面。

(a) 高分子催化剂的形态。当高分子中的电荷量增大时,由于静电互斥的关系,高分子在形态上将变得更加宽大,结果必然影

响到底物的作用,使催化剂的活性发生量和质的变化。

譬如,苯基具有相当大的疏水性,如果用它将聚 4-乙烯基吡啶部分地 *N*-烷基化 (6-XLIII),当前者具有一定的季胺化率时,比粘度 ( $\eta_{sp}/c$ ) 就会急骤降低,同时,催化活性也有明显变化<sup>[12]</sup>。然而,这个问题并不能完全归结为静电效应,因为对催化活性来说,有时可以和未季胺化时的相同,而有时又低于未季胺化时的值。所以,包括比粘度为极限值在内,高分子的催化作用似应归因于静电场以及疏水场两种因素共同作用的结果。

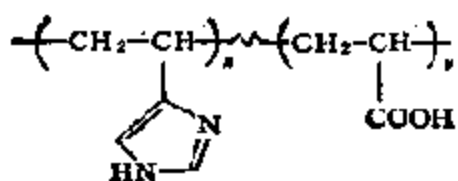


(6-XLIII)

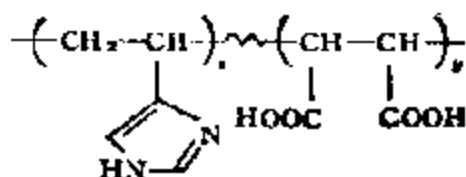
(b) 和底物的结合。具有静电场的高分子催化剂的催化活性,在很大程度上取决于高分子和底物的静电相互作用。从研究高分子电解质的催化作用,可以获得这方面的许多信息。现在知道,强加水分解酶——胰凝乳蛋白酶的活性部位系由二个组氨酸残基、一个丝氨酸残基以及一个门冬氨酸残基所组成<sup>[13]</sup>,在分子催化剂中,同时引入与此类似的基团:咪唑、羟基以及羧基对这种酶进行模拟时发现,咪唑、4(5)乙烯基咪唑和丙烯酸的共聚物 (6-XLIV)、4(5)乙烯基咪唑和顺丁烯二酸的共聚物 (6-XLV),以及  $\gamma$ -4(5) 酪酸咪唑 (6-XLVI) 等催化剂,对具有不同电荷的底物:对-硝基苯乙酸酯(无电荷)、3-硝基-4-乙酰基安息香酸(带负电荷)以及 3-乙酰基-*N*-三甲基碘(带正电荷)具有不同的催化活性,对带正电荷的酯,催化活性有如下序列



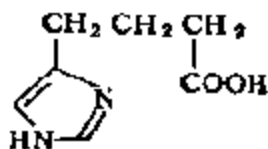




(6-XLIV)



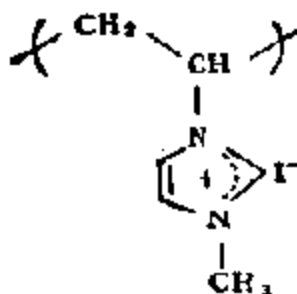
(6-XLV)



(6-XLVI)

对带负电荷的底物,活性恰好相反。总之,随羧基离解度的增加,催化剂活性在高 pH 范围内增大。对无电荷的底物,这四种催化剂的活性几乎相同<sup>[14]</sup>。对带负电荷的酯,具有高选择性的高分子催化剂有聚(1-乙烯基-3-甲基咪唑碘)(6-XLVII)<sup>[12]</sup>。这种催化剂的模型化合物碘化-1,3-二甲基咪唑对这个反应却没有活性。

由以上事实可见,高分子催化剂的电荷和底物电荷之间的相

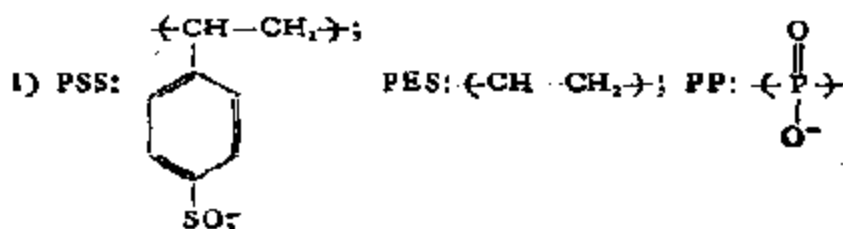


(6-XLVII)

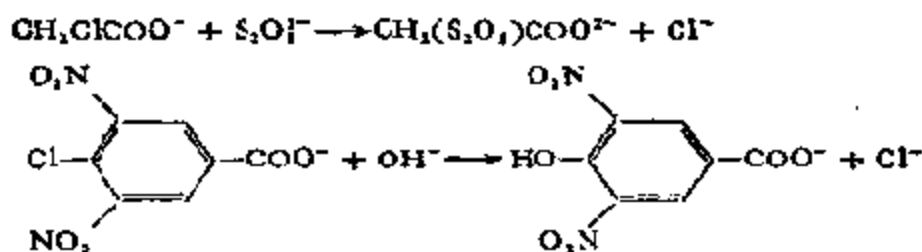
相互作用是十分明显的。现在已可一般地归纳为:聚阴离子可以加速阳离子-阳离子、聚阳离子则能加速阴离子-阴离子之间的反应,而阳离子-阴离子之间的反应,不管何种聚离子,都只有负的效果。表 6-22 列出的是可以通过聚阴离子加速的阳离子-阳离子反

表 6-22 由聚阴离子加速的电子转移反应<sup>[125]</sup>

反 应	聚阴离子 <sup>1)</sup>
1. $\text{Co}(\text{phen})_3^{2+} + \text{Co}(\text{phen})_3^{1+}$	PSS, PES, PP
2. $\text{RCo}(\text{NH}_3)_5^{2+} + \text{Cr}^{3+}$	PES
3. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ 或 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{N}_3)]^{2+} + \text{Fe}^{3+}$	PES
4. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]^{2+} + \text{Ag}^+$ 或 $\text{Hg}^{2+}, \text{TI}^{3+}$	PSS, PES, PP
5. $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+} + \text{Co}(\text{II})$	PES
6. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{N}_3]^{2+} + \text{V}^{2+}$	PES
7. $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+ + \text{Fe}^{2+}$	PES

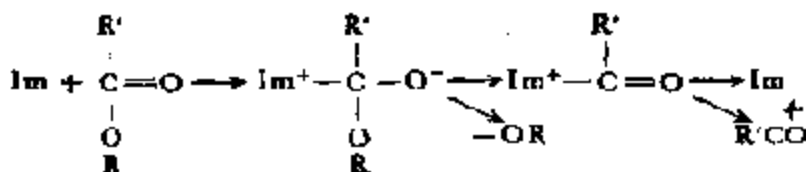


应<sup>[125]</sup>。用于阴离子-阴离子反应, 诸如:



的聚阳离子主要有二烯丙基胺的衍生物和二氧化硫的聚合物<sup>[126]</sup>。

(c) 反应中间体的稳定性。首先, 从反应中间体在静电场中极化的结构就可以看出, 静电场对它的影响是很大的。例如, 由聚丙烯酸中引入咪唑制成的4(5)乙烯基咪唑-丙烯酸共聚物(P-IM-ac, 6-XLIV) 及其一系列低分子模型化合物, 对各种取代苯的乙酸酯的水解



所得结果(图 6-40)可见<sup>[127]</sup>, 当反应在低于取代苯离解的  $pK_a$  值的情况下进行时, 亲核过程成为反应的控制步骤, 而高于该值时, 脱 OR 就成为控制步骤。另外, 各种催化剂的咪唑基的  $pK$  值也不同, 以其与反应速度的对数值作图, 不管反应的控制步骤如何, 高分子还是低分子, 都可以得到如图 6-41 所示的 Brønsted 直线关系。对高分子催化剂, Brønsted 直线的斜率为 4, 对低分子约为 1。高分子催化剂的反应速度要比低分子的高 100 倍以上(图 6-41)。与此相对应, 在阴离子场中, 反应中间体还同时具有稳定附加物和促进脱 OR 过程的二种影响。

(d) 催化基团的活性。一般地说, 静电场对亲核、亲电子以及一般酸、碱催化剂的活性都有重要的影响。如表 6-23 所示, 相同的氨基酸残基在不同的酶中, 由于静电场和疏水场综合作用的结果,

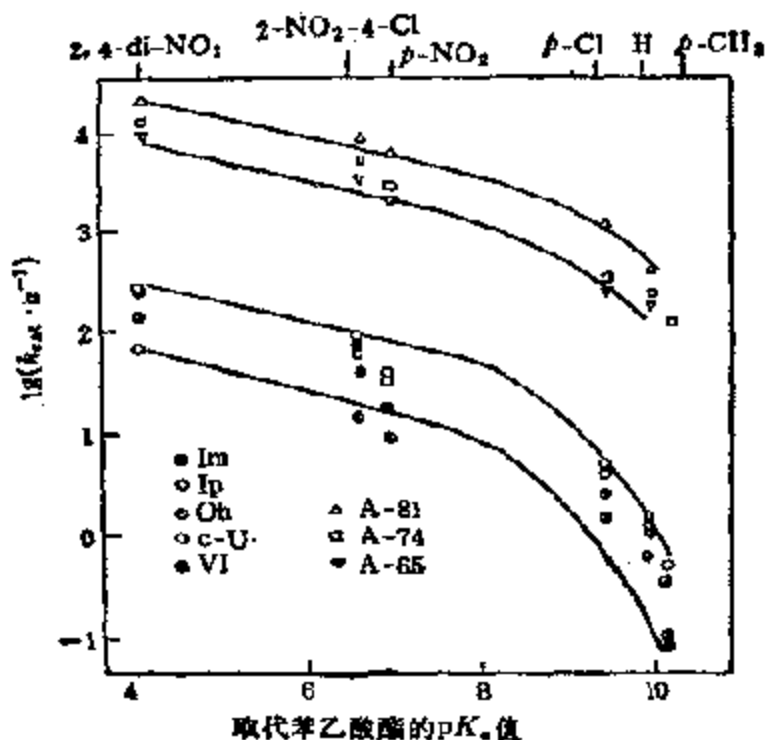


图 6-40 各种咪唑催化剂对取代苯乙酸酯水解的反应速度  
 $\alpha$ -中性咪唑的分率

催化剂浓度:  $4 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 酯浓度:  $2 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , A-m: P(1M-zc),

图中咪唑基:

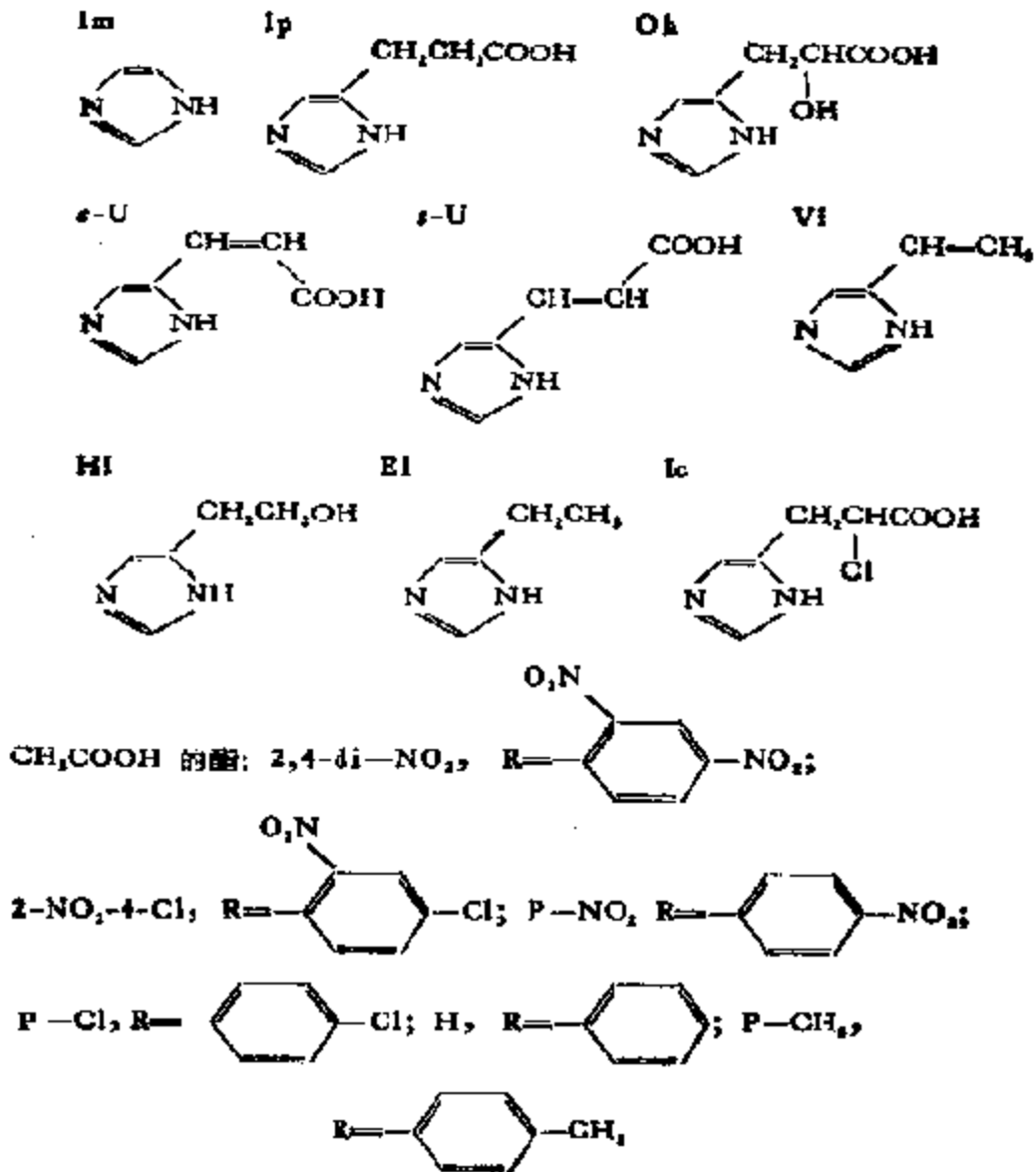


表 6-23 不同酶中相同氨基酸的 pK 值

溶菌酶	Asp - 52 = 3.5; Glu35 = 6.3
胰凝乳蛋白酶	His - 57 = 6.7
枯草杆菌蛋白酶	His - 64 = 7.2
羧肽酶 A	His - 196, His96 = 7.7, 9.1
	Glu270 = 7.2; Tyr248 = 7.9
核糖核酸酶	His - 12 = 6.2; His - 119 = 5.8

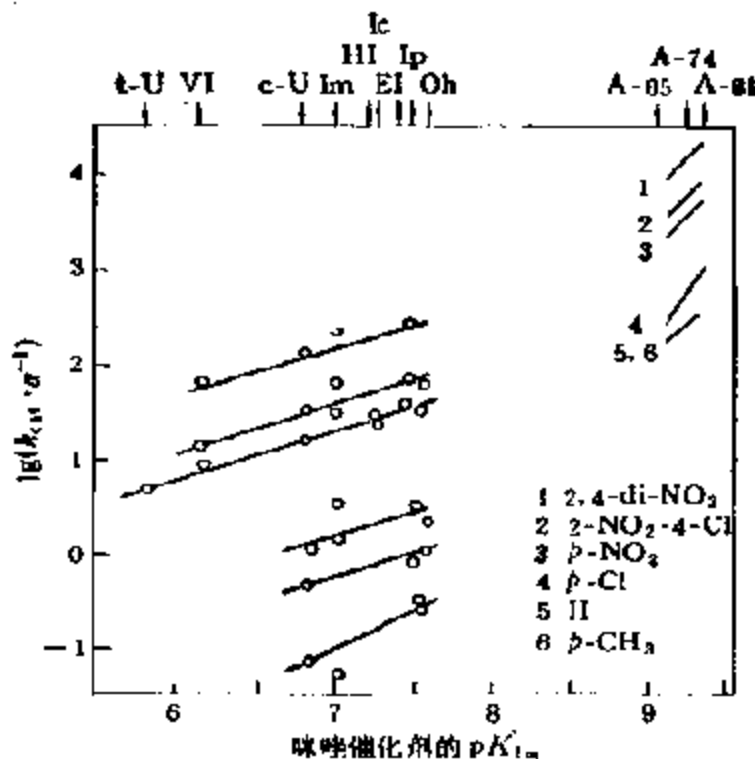


图 6-41 各种咪唑催化剂对取代苯乙酸酯水解的 Brønsted 关系图  
图中所有标号与图 6-40 相同

有着不同的  $pK$  值, 而  $pK$  值的变化, 又将在体系中形成不同的静电

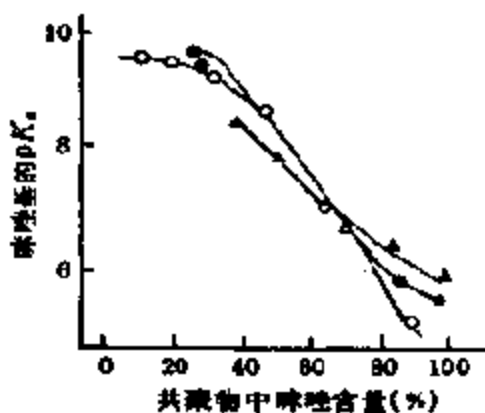


图 6-42 共聚物中咪唑含量与  $pK$  值的关系  
● P(IM-ac) 在乙醇中; ○ P(IM-ac) 在水中; △ 4(5) 乙烯基咪唑和乙烯基磷酸共聚物在醇中

场, 催化基团在不同的静电场作用之下产生的极化, 将改变对质子的亲和力和因此催化剂的活性。通常, 亲核试剂的  $pK$  值在阳离子场中是下降的, 而在阴离子场中则是上升的。

上述 P(IM-ac)(6-XLIV) 中咪唑基的  $pK$  值, 随高分子中羧基含量增加而增加 (参见图 6-42)<sup>[105, 106]</sup>。以磷酸取代羧酸有相同的效果<sup>[105]</sup>, 这可以了解为受羧基阴离子以及磷酸根阴离子产生

的静电场的影响。由于体系中离子浓度增大，静电场受到压制而使  $pK$  值减小的事实已获得实验证明<sup>[127]</sup>。例如，当指示剂中性红和聚阴离子共存时，其  $pK$  值是增加的；而溴百里酚蓝和聚阳离子共存时， $pK$  值则减小<sup>[128]</sup>。

从以上介绍可见，高分子中的静电场对催化剂各方面的性质都有很明显的影晌，但在实际情况下，人们无法对单个性能、只能对所有性能的综合行为进行研究，因为，所有性能之间都是相互联系着的。尽管如此，从已获得的信息而言，这中间以静电场对反应中间体稳定性的影响最为重要，因为它直接反映了高分子催化剂的高分子性对催化剂活性影响的本质问题。

C. 高分子催化剂中的疏水场。在前数节中已经反复强调过，疏水场和静电场二者在生物体内的反应中十分重要，被认为是酶反应的起源。在分子催化剂中，疏水场和静电场一样，对高分子的形态、和底物的结合、反应中间体的稳定性以及催化基团的活性等也都有影响，这里，主要将就疏水场对催化基团活性的影响，作一些补充的说明。

这方面最先发现的是因疏水场对溶剂极化，进而使催化基团电荷状态稳定的问题，即，催化基团  $pK$  值的变化和溶剂极化的大小有关。溶剂的极化将使催化基团的电子状态发生相对的变化， $pK$  值的变化则是在疏水场作用之下产生电离状态时的自由能变化，即  $\Delta F = \Delta F_{HT} - \Delta F_{OK}$ ，由下式所示酸以及碱的  $pK$  值

$$pK_{\text{酸}} = \Delta F / RT \quad (6-5)$$

$$pK_{\text{碱}} = 14 - \Delta F / RT \quad (6-6)$$

酸的  $pK$  值是增大的，而碱的则是减小的。这样，在中性附近，活性催化基团的分率将有所增大，反应速度也就加大了。由表 6-24 给出的几种高分子催化剂的咪唑基，以及与之类似的低分子咪唑衍生物的  $pK_1$  值可见，高分子化后的  $pK_1$  值都是相对减小的，这显然和高分子骨架或催化基团受疏水基团疏水性的影响有关。

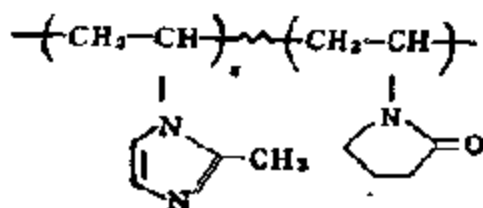
另外，疏水场还有促进底物以及催化基团脱溶剂的作用，这也可以直接影响到反应速度。因此，疏水场，特别对在水中进行的反

表 6-24 疏水性高分子催化剂以及低分子类似物中咪唑基的  $pK_1$  值

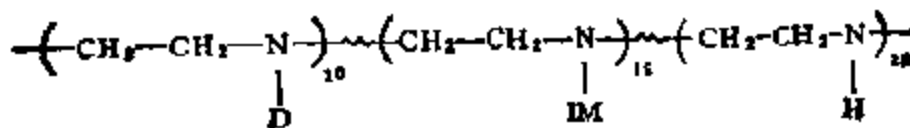
高 分 子	$pK_1$	低分子类似物	$pK_1$
P(IM)	6.2	3-甲基咪唑	7.45
P(NIM)	4.6	N-乙基咪唑	7.2
P(NIM-Pr)(1:25)	5.75		
P(NIM-Pr)(1:13)	5.63		
P(Py)	4.33	4-乙基吡啶	6.22

应,影响更大,能在很大程度上改变总的反应速度。

根据以上观点,已经合成出了不少带有疏水基团的高分子催化剂<sup>[129]</sup>。例如,由含疏水基团单体乙烯基吡咯烷酮和含催化基团单体 1-乙烯基-2-甲基咪唑合成的共聚物 (6-XLVIII)、在 3-硝基-4-乙酸基安息香酸水解反应中,反应速度与底物浓度的关系完全符合 Michaelis-Menten 动力学方程<sup>[130]</sup>,但当高分子中咪唑基单位超过 20% 时,单纯的 Michaelis-Menten 方程式就不再适用了,催化效率显著下降。这里,底物和催化基团的结合以疏水为基础是很显然的。使用苯醇,2,4-二硝基(苯)酚盐阴离子为抑制剂,效果非常显著。而且和这些抑制剂的疏水性大小有顺变的关系<sup>[131]</sup>。



(6-XLVIII)



D: 十二烷基      IM: 咪唑

(6-XLIX)

如(6-XLIX)所示的含疏水性烷基和咪唑基的聚乙烯基亚胺, 它的催化活性甚至比芳基硫酸酯酶 (Aryl Sulphatase) 的还高 (参见表 6-25)<sup>[132]</sup>。

D. 不对称场和高分子催化剂, 生物体内的反应, 包括酶反应在内的最大特征就是立体有择性, 其中因不对称场引起的是其中最具特点的一类立体有择反应。

表 6-25 聚乙烯基亚胺的咪唑衍生物在硫酸-5-硝基儿茶酚加水分解中的反应速度

$  \begin{array}{c}  E + S \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} ES \xrightarrow[\text{快}]{k_2} ES' + P_1 \\  \xrightarrow[\text{慢}]{k_3} E + P_2  \end{array}  $	聚乙烯基咪唑衍生物 (20°C)	咪 唑 (20°C)	芳基硫酸 酯酶
$k_2(s^{-1})$	$5.4 \times 10^{-2}$	—	$6.5 \times 10^{-6}$
$k_3(s^{-1})$	$1.1 \times 10^{-3}$	—	$2.3 \times 10^{-6}$
$k_2/K (\text{dm}^3/\text{mol} \cdot \text{s})$	18	$5 \times 10^{-12}$	0.24
$K(\text{mol}/\text{dm}^3)$	$3 \times 10^{-3}$	—	$2.7 \times 10^{-3}$

通常不对称化合物有两种不同的合成途径: 一是从不合不对称性的化合物出发, 合成对映体中的一种不对称化合物, 而另一种则是从外消旋化合物出发, 通过只和对映体之一反应制成。这就是说, 在不对称合成中, 过渡状态具有怎样的形状乃是起决定作用的重要条件。下面将着重阐明高分子要满足这样的条件时应具有何种功能的问题。

在苯甲醛以胺为催化剂和氰化氢反应合成苯甲醛合氰化氢时, 氰化氢从苯甲醛两侧与其反应, 如图 6-43 所示, 能生成两种化合物。这里, 由于苯甲醛醛官能团上碳原子的关系, 产物是不对称的。用作这一反应的胺催化剂乃是一类从聚 (S)-异丁基乙烯基亚胺出发合成的光学活性高分子碱, 产物也都有光学活性<sup>[133]</sup>。由一系列实验所得的结果列于表 6-26 中, 为了参考起见, 表中还列出了由结构类似的低分子胺所得的结果。在由高分子胺获得的产物中, 主要对映体的绝对配布与由低分子胺获得的有相反倾向。



表 6-26 由光学活性聚乙烯基亚胺衍生物合成  
苯甲醛合氰化氢的不对称合成<sup>1)</sup>

高 分 子				苯甲醛合氰化氢		
$\begin{array}{c} R_1 \qquad R_2 \\   \qquad   \\ \left( \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{N} \right)_n \\   \qquad   \\ R_1 \qquad R_2 \end{array}$	立体构型	$[\alpha]_D$ 苯	聚合度 ( $n$ )	收 率 (%)	$[\alpha]_D$ 苯	光学收率 (%)
$\text{C}_2\text{H}_5$ , H	R	-56.7 <sup>b</sup>	2	86.1	-0.57	1.3
$\text{C}_2\text{H}_5$ , H	R	-75.2 <sup>b</sup>	4	59.2	+0.35	0.8
$\text{C}_2\text{H}_5$ , H	R	-82.6 <sup>b</sup>	5	69.3	+0.52	1.3
$\text{C}_2\text{H}_5$ , H	S	+92.3	~20	86.1	-1.02	2.3
$\text{C}_2\text{H}_5$ , H	R	-112 <sup>b</sup>	~30	63.0	+1.91	4.4
$\text{C}_2\text{H}_5$ , H	R	-122	~40	42.0	+2.12	4.8
$\text{C}_2\text{H}_5$ , H	R	-127	~70	70.6	+2.51	5.7
$\text{C}_2\text{H}_5$ , PhCH <sub>3</sub>	R	+170	~15	72.5	+0.31	0.7
<i>i</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> , H	S	+123	~30	59.5	-2.36	5.4
<i>i</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> , H	S	+37.5 <sup>b</sup>	~10	50.0	-7.07	16.1
<i>i</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> , H	S	+66.7	~50	51.5	-8.57	19.6
<i>i</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> , CH <sub>3</sub>	S	-70.0	~12	87.8	(-)	0
<i>i</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	S	-207	~10	91.2	0	0
<i>i</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> , PhCH <sub>3</sub>	S	-219	~10	64.8	-0.59	1.3
PhCH <sub>3</sub> , H	S	+24.8	~7	32.8	-4.72	12.0
$\begin{array}{c} i\text{-C}_4\text{H}_9 \\   \\ \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	S	+4.20		6.9	0	0
$\begin{array}{c} i\text{-C}_4\text{H}_9 \\   \\ \text{MeNH}-\text{C}-\text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	S	+47.3		6.0	+1.18	2.7
$\begin{array}{c} i\text{-C}_4\text{H}_9 \\   \\ \text{Et-NH}-\text{CHCH}_2\text{OH} \end{array}$	R	+41.2		45.0	+1.27	2.9
$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\   \\ \text{Et-NH}-\text{CHCH}_2\text{OH} \end{array}$	R	-41.3		5.7	-1.55	3.4

1) 溶剂: HCN = 1:1 (0.1 mol · L<sup>-1</sup>); 催化剂: 1 mmol · L<sup>-1</sup>, 苯, 20℃, 20h.  
2) 乙腈中。

以仲胺高分子为催化剂的不对称选择性要比以叔胺高分子的大些, 高分子的聚合度则和侧链上 R<sub>1</sub> 的容积有关。从 (S) 高分子生

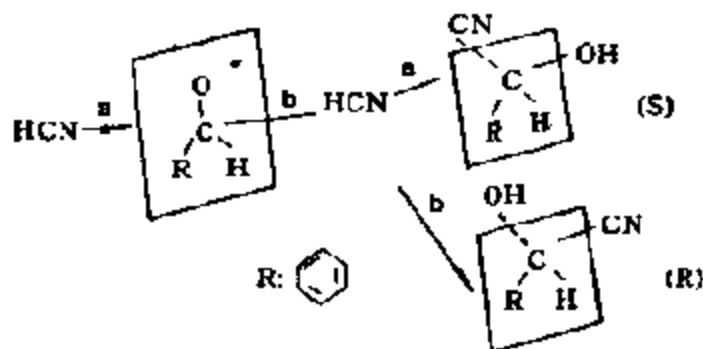


图 6-43 苯甲醛合氰化氢的合成

成(-)对映体,而从(R)高分子则生成(+)对映体。当然,没有高分子,有些化合物,如奎宁(kinine)以及烟碱(Nicotine)也能提供不对称场进行不对称合成。但是,在分子场合下,随着聚合度的增大,不仅不对称收率能有所增加,而且,从旋光色散(optical rotatory dispersion, ORD)的研究中<sup>[134]</sup>,还看到了有螺旋状结构的不对称场。从图 6-44 给出的不对称场中的过渡状态可见,它对立体选择性有更高的效果。和上述高分子催化剂的交联结构相比较,它具有不同的不对称选择性。这显然是由于催化中心的不对称性和催化剂的高层次结构互相结合的结果<sup>[135]</sup>。这个反应实际上就是由醇腈(醛化)酶(oxynitrilase)合成氰醇的模型反应。

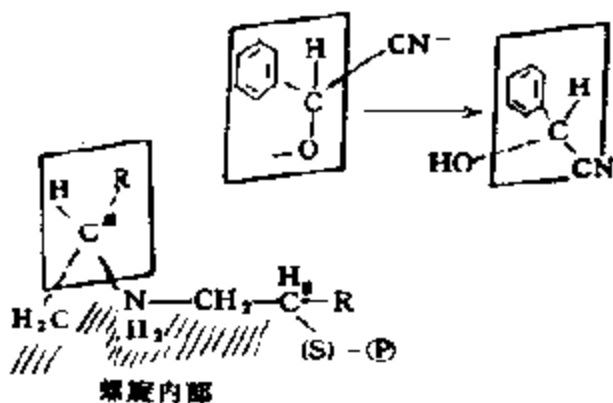
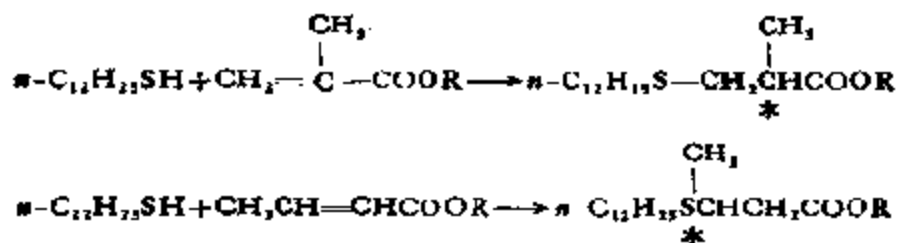


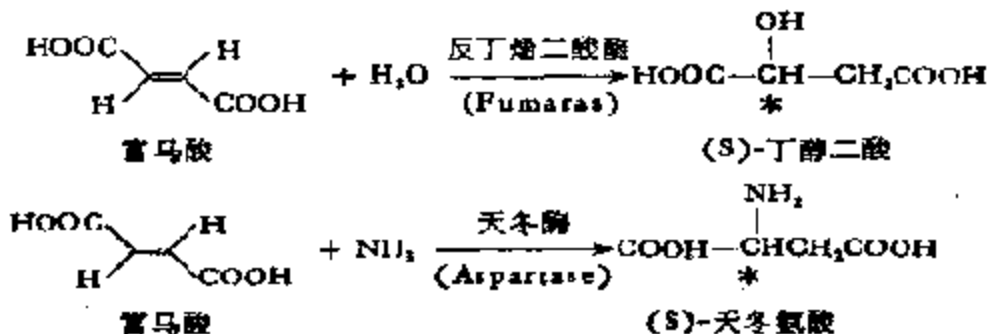
图 6-44 在聚-(S)-烷基乙烯基亚胺存在下苯甲醛合氰化氢的合成

这类光学活性的聚乙烯基亚胺的衍生物,目前已被用于 $\alpha$ , $\beta$  不饱和,包括内烯烃在内的羰基化合物的不对称加成反应

中<sup>[135-138]</sup>, 如



以及一些酶反应的模拟研究中



在这些研究中, 同样获得了高分子催化剂, 例如, 聚-(S)-异丁基乙烯基亚胺的不对称合成活性, 大于类似低分子的结果。

在对几何异构体富马酸二甲酯和马来酸二甲酯所作不对称加成反应的研究中观察到, 它们都能进行不对称加成, 但产物的旋光度却不同。对富马酸二甲酯为 +1.49, 而对马来酸二甲酯则为 -1.55。这个反应可以表示如图 6-45。由图可见, 加成产物的绝对配布, 取决于反应向双键的那个碳原子以及从那个方向进攻底物, 从所得结果分析, 对富马酸二甲酯, 生成物的绝对配布, 仅取决于试剂的进攻方向, 而马来酸二甲酯, 由于所有碳原子都能参与反应, 所以, 生成物的绝对配布刚好相反。对顺式异构体, 由于其过渡状态对不对称的限制性较强, 具有变成反式异构体的倾向, 这

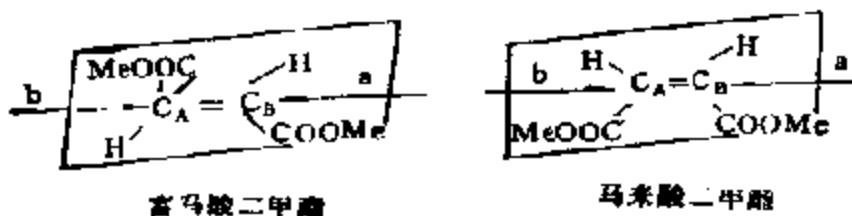
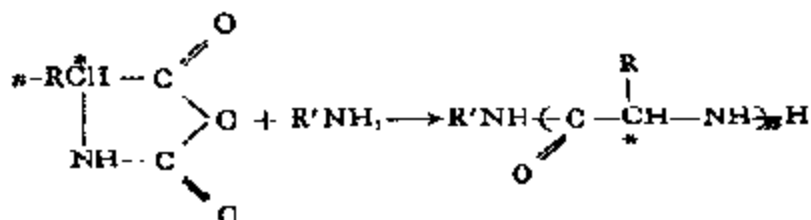


图 6-45 富马酸二甲酯和马来酸二甲酯的不对称加成

样,由马来酸二甲酯生成的产物,将具有较大的旋光度。这一事实反映出,使用高分子催化剂时,反应将同时受到进攻面以及进攻点的控制<sup>[138]</sup>。

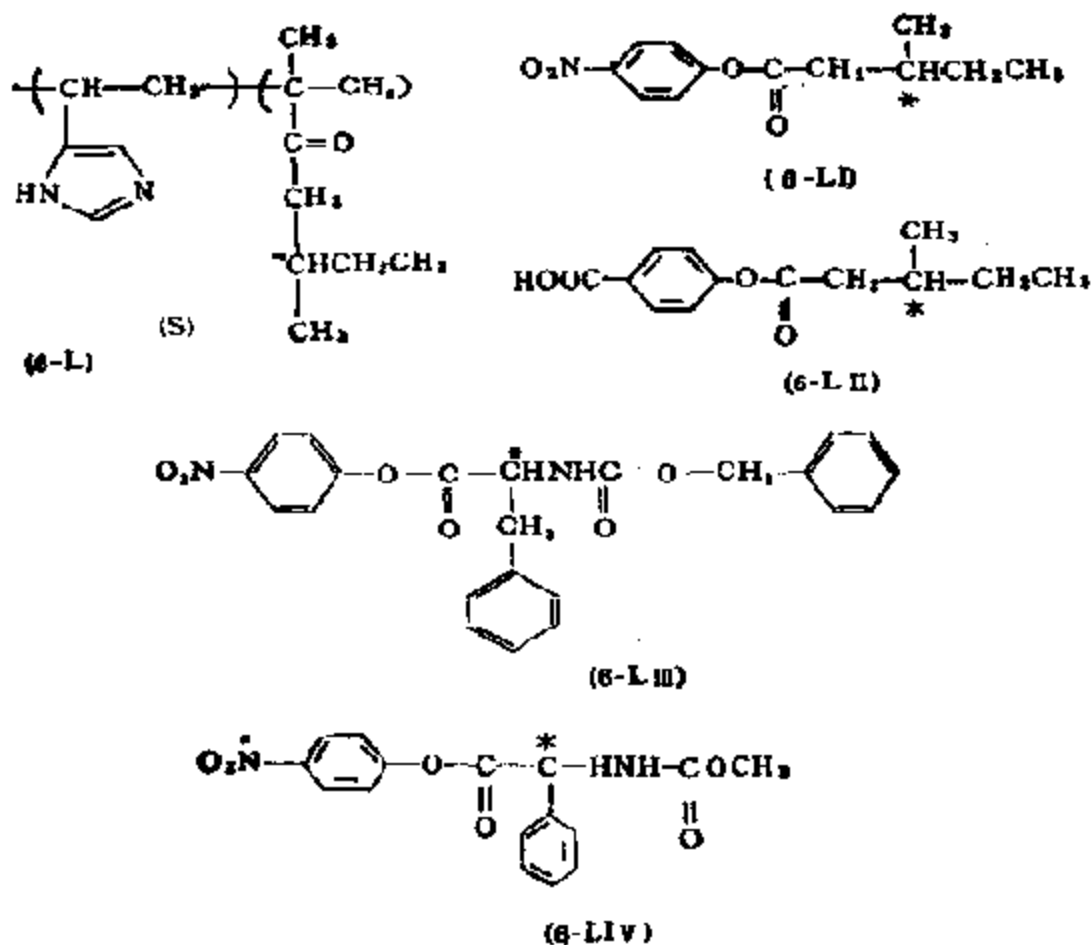
和上述光学活性聚胺相对应,具有特定结构的高分子末端的胺基,对不对称合成也具有很好的活性。例如,由 $\alpha$ -氨基酸-N-羧酐聚合制得的高分子,其末端胺基即具有特定的立体结构。



如果用它作为催化剂,那末,在十二烷基硫醇对异丙酮的加成反应中,它的催化作用和聚 $\gamma$ -苄基-L-谷氨酸的不同,在后一种情况中,加成物的旋光度随聚合度有很大变化,但在这一情况下,由于和末端胺基邻接的一次结构都相同的关系,旋光度的变化将同时取决于聚合度以及立体配布<sup>[139]</sup>。从这种聚合物在旋光色散的研究中的结果得知,聚合度为5的聚合物为任意型的,6-8时为混合 $\beta$ 型的,8以上时螺旋体含量迅速增大,也就是说,只有在螺旋体占优势时,不对称合成才能进行。但当聚合度高于该值时,螺旋体变得相当稳定,这时,由上述底物以及溶剂等形成的作用场,对不对称场的贡献将大大减小。这样一来,生成物的旋光度同样就有变小的倾向。聚-L-丙氨酸由于不溶于溶剂而成不均一体系,在它的聚合度等于3时,生成物的旋光度最大。

通过以上介绍可见,在不对称反应中,合成高分子的不对称场具有很微妙的结构,也就是说,催化剂的不对称性对反应的过渡状态起着决定性的作用,例如,如6-L所示具有不对称中心的高分子催化剂,能对(6-LI)-(6-LII)那样光学活性的酯进行加水分解,但是,并没有观察到水解速度有什么区别<sup>[140]</sup>。也就是说,这些底物和催化剂之间的结合不强。

与此相反,如以全部由L-型 $\alpha$ -氨基酸合成的多肽齐聚体(L-



Thr-L-Ala-L-Ser-L-His-L-Asp)为催化剂,对如(6-LIV)所示的光学活性酯进行水解,那末,L型酯的加水分解速度要比D型的大二倍<sup>[144]</sup>。由于五聚体作为高分子不会具有高层次结构,所以,可以认为,在活性中心组氨酸(His)残基咪唑基附近,应有对立体有择性有效的不对称环境。

### 3. 金属酶的模拟——金属高分子配合物;金属高分子催化剂

金属酶的模拟,或者金属高分子催化剂的开发具有双重意义。其一,在本章第二节中已经述及,无论在金属酶还是在金属结合酶中,金属离子都是以配合物的形态存在的,蛋白质被看作是一种高分子配体。所以,金属高分子,实质上也就是以高分子为配体的一种金属高分子配合物。研究它的合成和性质,不仅可起模拟酶的作用

用,而且也是配合物化学以及高分子化学的一个新兴领域,有着重要的学术意义。其二,在本书第五章介绍的配合物催化剂,除了有:(1)活性中心结构明确,活性和选择性较高;(2)可以通过改变配体调整中心金属的立体构型和电子环境等优点之外,但在实际使用中,存在着:(1)难于从反应体系中分离;(2)不稳定,易为空气、 $H_2O$ 等毒化而失活;(3)腐蚀反应设备等一系列缺点,如果把它固载在固体(有机的和无机的)上,那么,不仅可以克服上述缺点,把均相和多相催化剂的优点集合起来,而且还能在开发具有特殊功能,如不对称合成的催化剂方面以及节能方面作出贡献,具有重要的实际意义<sup>[12]</sup>。

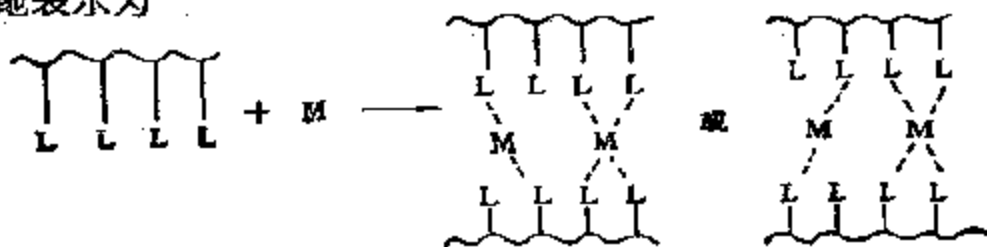
酶中的金属主要起氧化-还原和亲电子(Lewis酸)催化剂的作用,在金属高分子催化剂中,金属所能承担的角色,显然也将由金属的这些催化性质所决定。这里,高分子作为金属离子的配体,和配合物催化剂中的配体一样,也将在许多方面影响金属的亲电子和氧化-还原性质。例如,金属离子在配体物理约束之下产生的化学性质的变化,就会使金属的亲电子性在量上发生变化。譬如,和高分子配位的血色原中金属自旋状态的微妙变化,对氧分子可逆吸附、脱附的影响;在极限状态下,和高分子配位的金属的亲电子性,甚至可大到足以生成高分子自由基的程度,等等。除此之外,和高分子配位的金属还不同于上述非金属高分子催化剂中的催化基团,自由度较比小,这就为开发高立体有择催化剂提供了更大的可能性。不仅如此,由于反应中金属在立体构型上的变化,还有可能在这样的催化剂上发生新的不对称合成反应。总之,金属高分子催化剂,由于高分子配体在物理以及化学上的特点,必将在很大程度上影响到这类催化剂的催化功能。本书将仅对这类催化剂的特点,以及如何在高分子中引入金属的问题作概要的介绍,关于高分子合成和上节一样,读者可参阅有关专著和文献。

#### (1) 金属高分子催化剂的合成

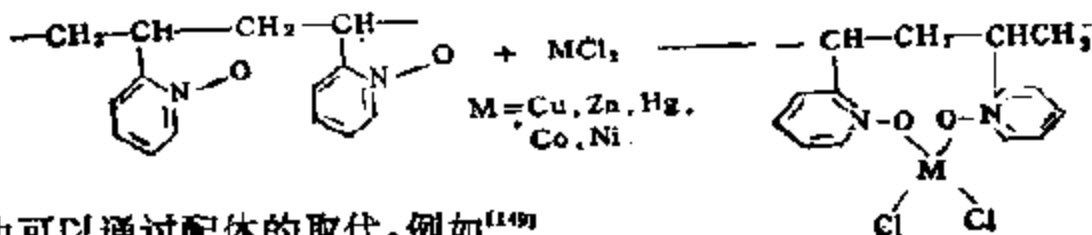
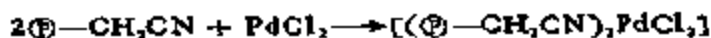
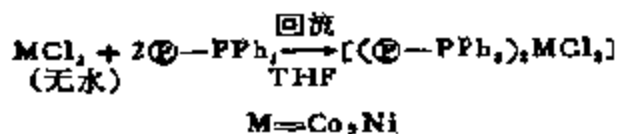
金属高分子催化剂的合成,是从1966年J. G. K. Acres等人,将三氯化铋溶于乙二醇溶液中作为气液色谱的固定液固载在

Silocel 上,观察到戊烯-1 于 68°C 异构成戊烯-2 开始的<sup>[143]</sup>。接着, P. R. Roney 等人又以固载在硅胶上的经邻苯二甲酸二丁基苄基酯处理过的  $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ , 作为丙烯氢甲酰化的催化剂等等<sup>[144]</sup>。但是, 在高分子上通过化学键制取金属催化剂, 则从 1969 年左右才开始, 首先是通过离子交换法, 把各种 VIII 族金属引入离子交换树脂上作为羧基化、氢甲酰化的催化剂<sup>[145]</sup>。迄今为止, 用于这类催化剂的高分子, 有机的以聚苯乙烯 (PS), 无机的以硅胶为最广泛。根据金属高分子配合物的特点, 金属高分子配合物一般有以下几种合成方法。

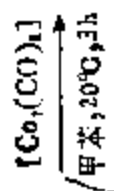
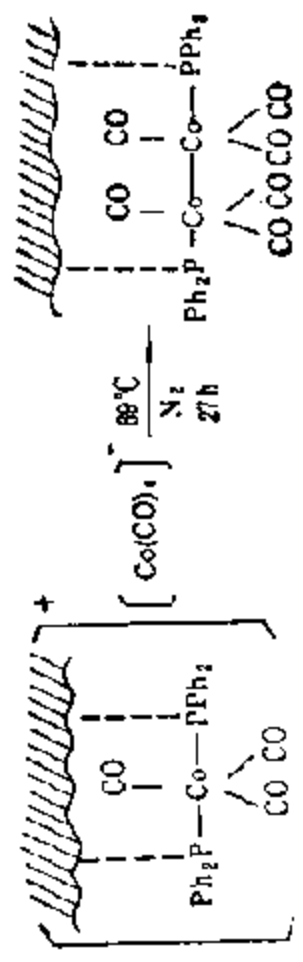
A. 高分子配体和金属盐或金属配合物直接反应。在合成高分子中, 含  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{C}=\text{O}$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{PPh}_3$ ,  $-\text{SH}$  等官能团的有机高分子、以及分子筛、金属氧化物等无机高分子; 在天然高分子中, 诸如, 多肽、蛋白质、多糖、脱氧核糖核酸等有机高分子, 以及沸石、 $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  等无机高分子, 都能作为配体 (L), 直接和金属盐或金属配合物反应制成金属高分子配合物。反应可简单地表示为



(2) 有机高分子配合物, 既可以通过直接反应, 例如<sup>[116-118]</sup>

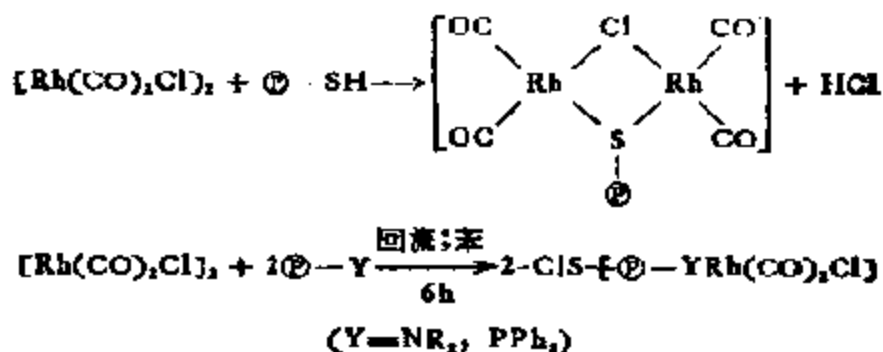


也可以通过配体的取代, 例如<sup>[149]</sup>



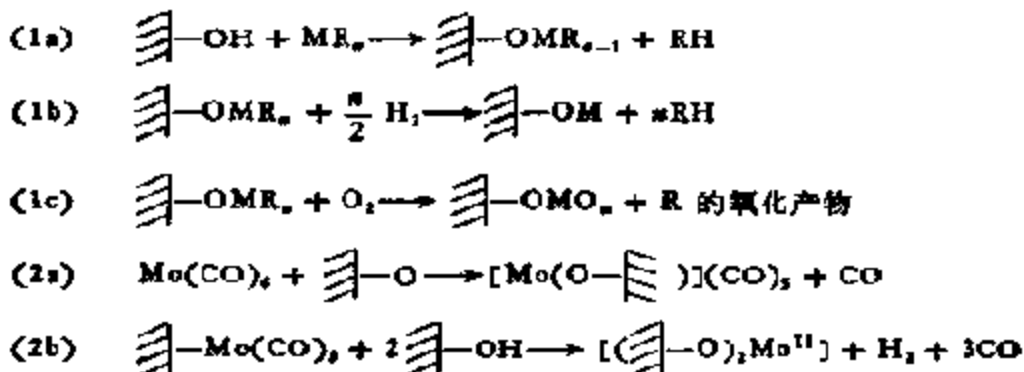


以及桥的裂解,例如<sup>[150]</sup>

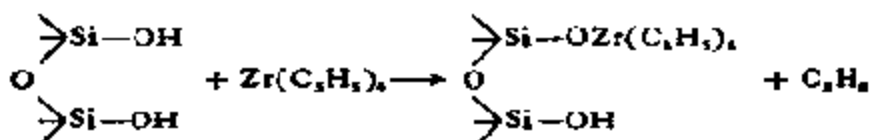


以制取金属高分子催化剂。

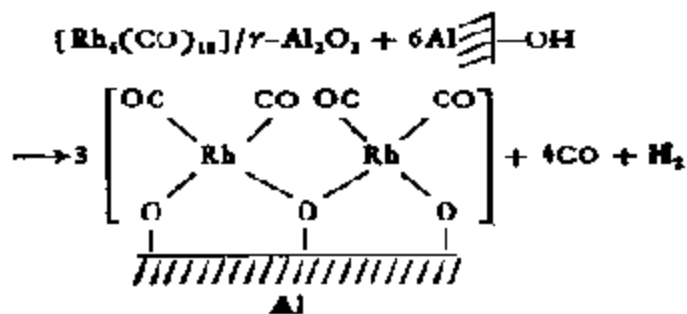
(b) 无机高分子配合物。这主要通过有机金属化合物<sup>[151]</sup>或羰基化合物<sup>[152]</sup>与无机氧化物,例如, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面上的一OH 基反应合成



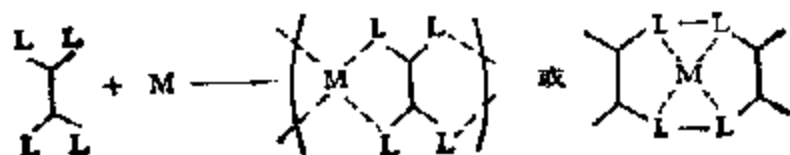
前者例如<sup>[153]</sup>



后者例如<sup>[150]</sup>

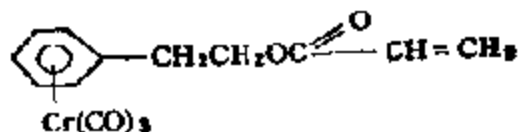
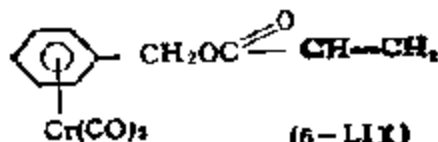
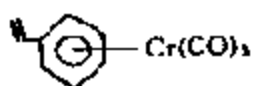
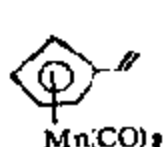
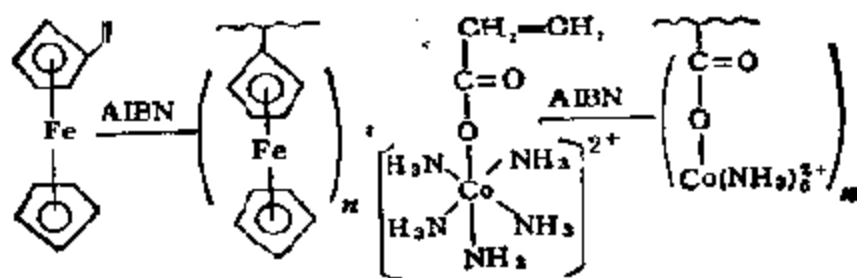


B. 由低分子配体和金属离子按下式反应合成金属高分子配合物

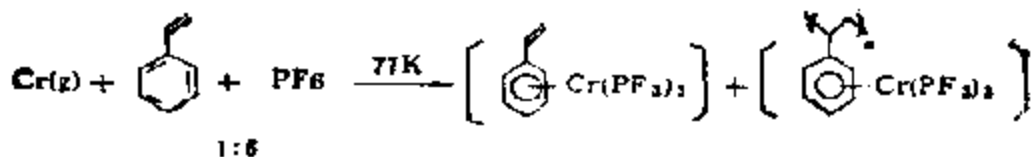


最典型的例子是聚酞菁的合成<sup>[155]</sup>。

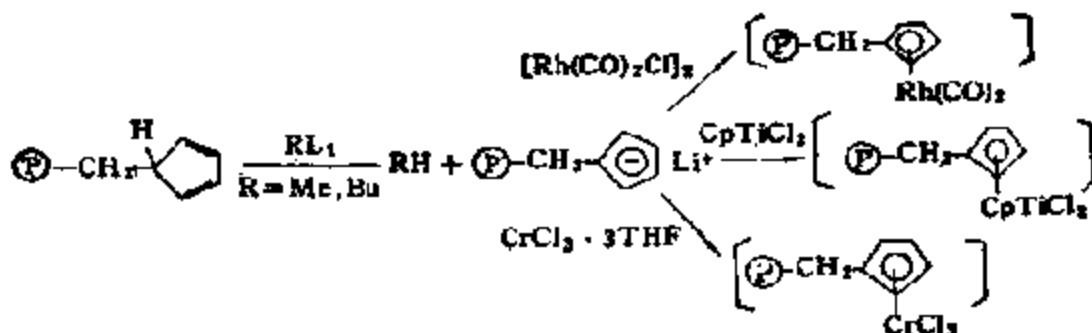
C. 由含官能团的单体直接聚合。下列一些过渡金属配合物，已证明可以均聚或共聚生成高分子金属配合物<sup>[156]</sup>



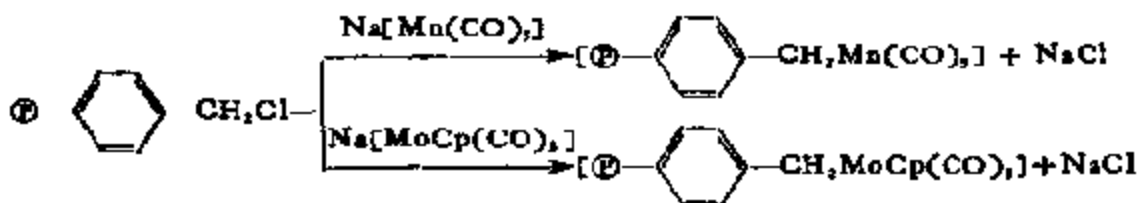
最近，还有利用金属蒸气直接合成金属高分子的报道，最早的例子为<sup>[157]</sup>



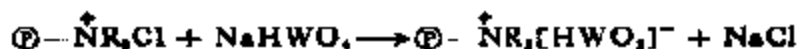
D. 金属配合物通过 M—C 键和高分子结合, 一些金属配合物通过 M—C 的  $\pi$  键已被固载在含环己二烯侧链的高分子上, 如<sup>[158]</sup>



和通过 M—C 的  $\sigma$  键被固载在高分子上<sup>[159]</sup>



E. 通过离子交换, 实际上, 金属高分子催化剂是从通过离子交换, 将  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  引入磺酸化交联聚苯乙烯开始的<sup>[160]</sup>, 以后, 又开发出了含季胺官能团的阴离子交换树脂, 用来固载  $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ ,  $[\text{PtCl}_4]^{2-}$  以及  $[\text{RhCl}_4]^{3-}$  等<sup>[161]</sup>。但这类催化剂由于交换度较小 (<5%), 没有实际的应用价值。一种通过离子交换, 在 Amberlite IRA 400 上制成的季胺钨酸盐, 被认为是对顺丁烯二酸用  $\text{H}_2\text{O}_2$  环氧化的活性催化剂<sup>[162]</sup>



最近, 还有人通过这个方法成功地将  $[\text{NH}_4\text{Et}_3]^+ [\text{Fe}_3\text{H}(\text{CO})_{11}]^-$

固载在用 $-\text{CH}_2\text{N}^+\text{Me}_3\text{Cl}^-$  官能团化的聚苯乙烯-二乙烯基苯上, 和用 $-(\text{CH}_2)_3\text{NEt}_3\text{Cl}^-$  官能团化的  $\text{SiO}_2$  上<sup>[64]</sup>。另据报道, 由大孔强酸性离子交换树脂, 经过官能团化的季磷处理之后, 能用来固载钴、铑、铂等的配合物<sup>[64]</sup>。

## (2) 金属高分子催化剂的结构

金属高分子配合物的结构相当复杂, 至今尚未对这类化合物的结构作过详细研究。从元素分析的结果, 除了知道属于何种化合物之外, 无法获得更多的信息。要想对固载在高分子上的金属的状态及环境, 特别是在反应起始时的变化等作出定量的分析, 看来相当困难。在羰基化合物方面有一些例子, 例如, 对含铑配合物的催化剂, 曾通过 IR 研究过 C—O 键拉伸频率的变化<sup>[65]</sup>; 对含 Co(II) 以及 Ni(II) 的配合物, 作过电子光谱的研究<sup>[65]</sup>等等。这方面, 读者可参阅本书第五章第七节第 4 部分。这里, 将进一步介绍有关这类化合物结构方面的问题。

J. P. Collman 等人在对铑和铱配合物的研究中, 解析了固载配合物中配体的存在状态, 在配合物  $\text{MCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$  ( $\text{M}=\text{Rh}; \text{Ir}$ ) 的情况下, 认为其中二个三苯膦基进行了交换, 生成物是由一个金属和 PS 上二个磷原子组成的螯合物;  $\text{MCl}(\text{CO})\text{L}_2$  ( $\text{L}$  为 PS 所有的  $\text{PPh}_3$ ), 如图 6-46 所示<sup>[66]</sup>。如果这个模型正确的话, 那么, 可以想象, 就不可能形成只交换一个三苯膦的配合物, 而要形成如图 6-46 所示的结构, 高分子中参与交换的基团, 就非迅速与之接近不可, 这就和高分子交联度密切相关了。

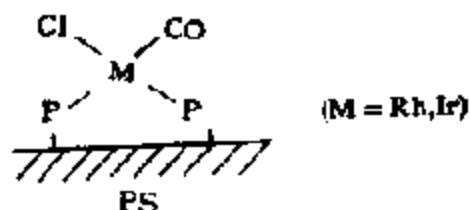


图 6-46 在 PS (交联度 2%) 表面上形成的表面配合物  $\text{MCl}(\text{CO})\text{L}_2$  的结构

除了上述的例子之外，J. P. Collman 等人对  $[\text{Rh}(\text{环辛二烯})\text{Cl}]_2$  和带有  $\text{PPh}_2$  基的 PS 反应的生成物，提出了如图 6-47(a) 那样的结构图<sup>[466]</sup>。这种结构，和由 R. H. Grubbs 等人提出的完全不同，他们认为，这时不仅氯键断裂，而且连环辛二烯也游离了。如果和 1 mol 配合物相当有 2 mol 环辛二烯游离，那么，就可以获得如图 6-47(b) 的结构，但这是在使用 2% 交联度的 PS 时获得的结果。如果使用 20% 交联的 PS，那么，和 1 mol 配合物相当，只有 1.4 mol 的环辛二烯游离。这样，一半的铑原子将形成如图 6-47(c) 所示的结构。这显然是由于 20% 交联的高分子骨架，活动性远不及 2% 交联的关系<sup>[467]</sup>。

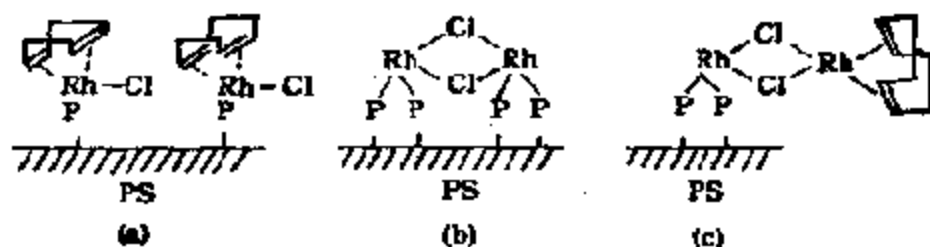
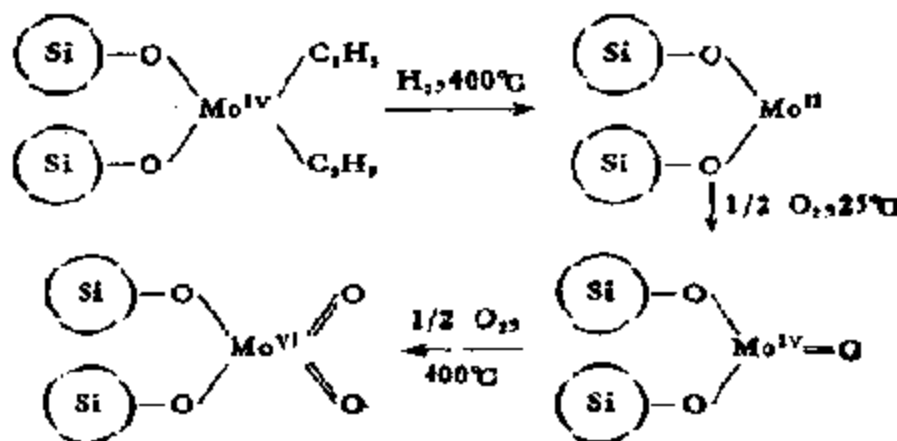


图 6-47  $[\text{Rh}(\text{环辛二烯})\text{Cl}]_2$  和带有  $\text{PPh}_2$  基的 PS 反应时生成物的结构图

关于固载在无机高分子上的金属配合物或有机金属化合物的结构，一个最有说服力的例子，是由钼和钨的表面配合物提供的<sup>[468]</sup>。由固载在氧化硅上的钼或钨的有机金属化合物，在不同的处理条件下，可以获得含不同金属氧化态的表面配合物



由图 6-48 给出的这一表面配合物的氧化和还原过程,可以看出上述机理的正确性<sup>[170]</sup>。不仅如此,对 Mo 的不同氧化态还得到了电子光谱:  $\text{Mo}^{\text{IV}}$ (30 000, 15 000  $\text{cm}^{-1}$ )<sup>[170]</sup>,  $\text{Mo}^{\text{VI}}$ (34 000  $\text{cm}^{-1}$ )<sup>[171]</sup>以及红外光谱:  $\text{Mo}^{\text{VI}}$ (916  $\text{cm}^{-1}$ )<sup>[171]</sup> 的证明。

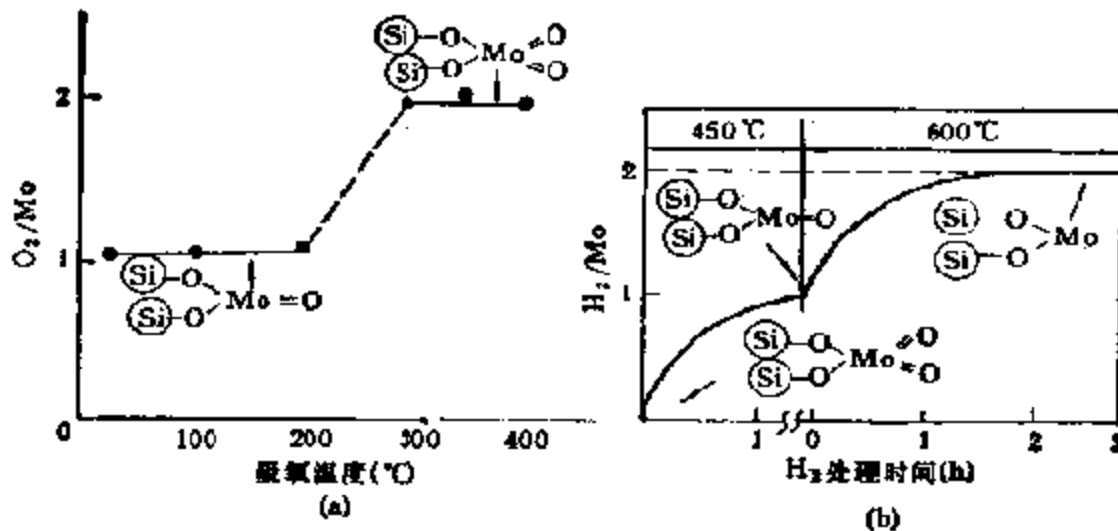
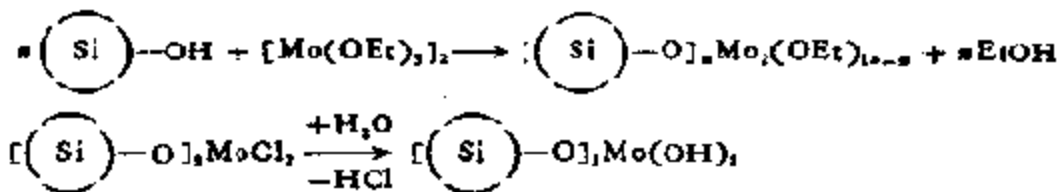


图 6-48 (a) 固载还原钼氧化时的吸氧曲线和  
(b) 固载氧化钼还原时的吸氢曲线

对由钼的无机化合物,例如醇盐<sup>[173]</sup>和氯化物<sup>[174]</sup>制得的表面配合物



如图 6-49 所示,在表面上也都存在着不同的氧化态。

一些有代表性的金属高分子催化剂列于表 6-27 中。

### (3) 金属高分子配合物的催化功能

金属配合物高分子化后带来的影响,概括地说,有物理的也有化学的。要把各种影响严格地区分出来并不容易<sup>[175]</sup>,但是,从酶的模拟角度出发,还是可以列出一些不同之点的。

A. 从物理性质方面,高分子对催化功能有以下一些影响。

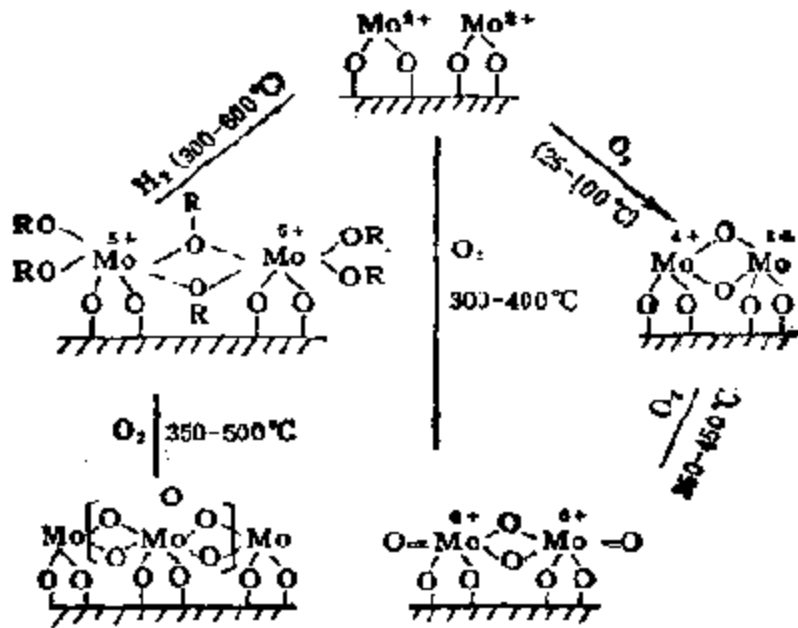
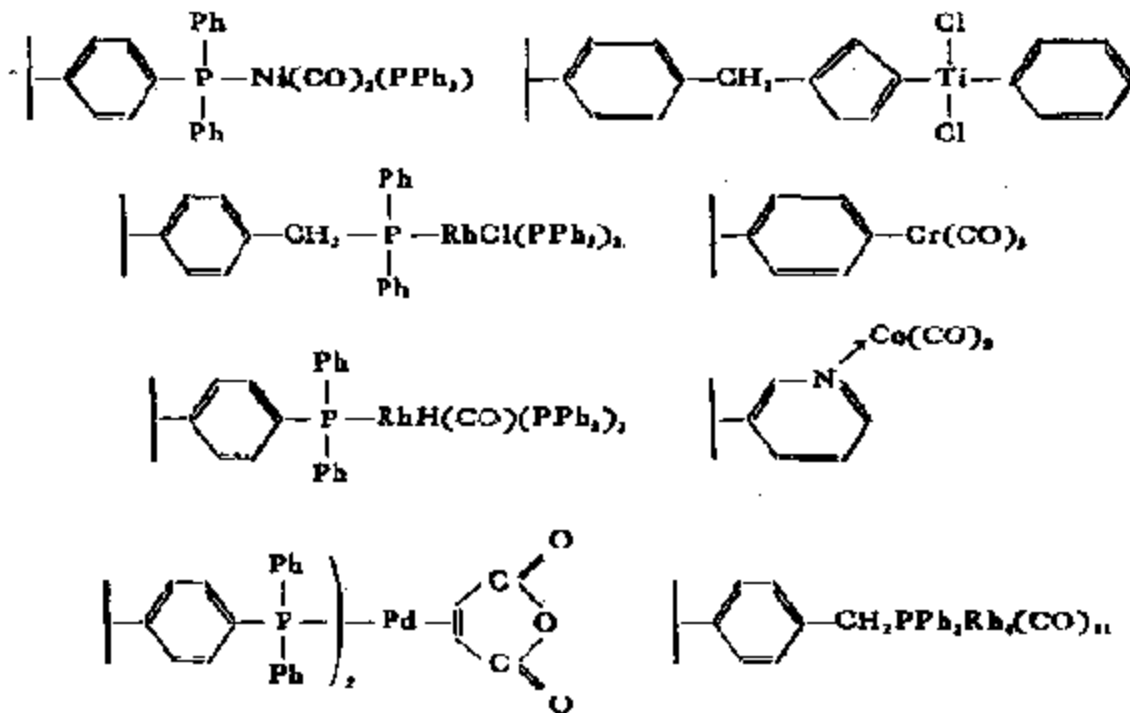
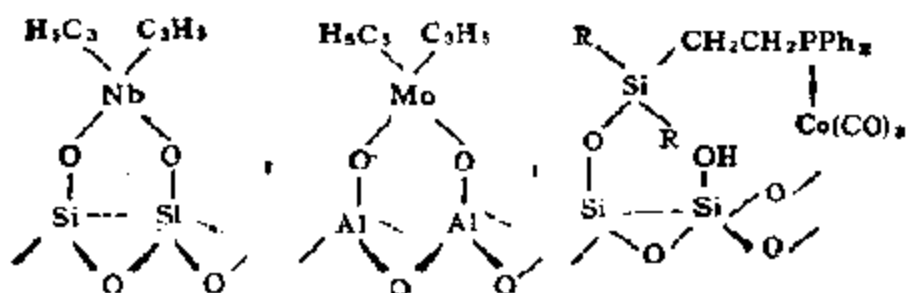


图 6-49 钼的表面乙醇盐在氧化-还原过程中钼氧化态的变化

表 6-27 高分子固载金属配合物(稳定、杂化)催化剂举例

1. 交联聚苯乙烯高分子



2.  $\text{SiO}_2$  或  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 

(a) 分散和载体作用。阐明催化性质和活性颗粒大小之间的关系,许多年来一直是多相金属催化剂研究和讨论的活跃课题;在本书第八章金属催化剂中,将详细论述这方面的问题。一般认为,当金属颗粒小于  $30 \text{ \AA}$  时,表面上就会出现配位数不同的原子(表面的“结构”变化,图 8-19,8-21);如果颗粒的大小继续减小,由于粒子中原子之间以及原子与载体之间的相互作用,那么,不仅“结构”,而且“电子”性质也会发生变化<sup>[76]</sup>,这时,“结构”和“电子”因素对活性的影响也就难于区别了。

由担载在固体上的金属有机化合物或配合物分解时,可以制得超分散的金属粒子( $10 \text{ \AA}$  以下)。可以想象,这样的催化剂将对不同的反应带来不同的

影响。例如,由此法制得的 Ni, Pd 以及 Pt 催化剂,它们在苯加氢以及乙烷氢解反应中,实际上是结构钝感的,而对结构敏感的反

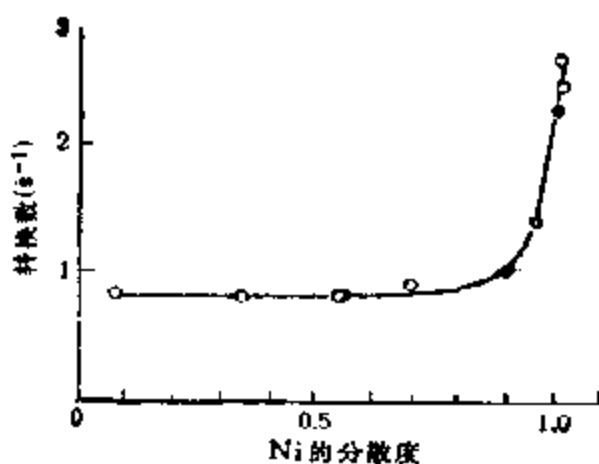


图 6-50 乙烷氢解中催化剂分散度与活性的关系  
○  $\text{Ni}/\text{SiO}_2$ ; ●  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 反应温度  $200^\circ\text{C}$ ;  
 $\text{C}_2\text{H}_6:\text{H}_2 = 1:1$



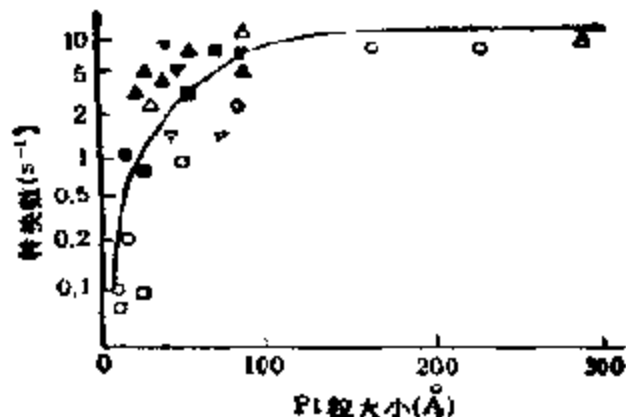


图 6-51 氢氧化中催化剂粒度与活性的关系

反应温度 30°C,  $\frac{H_2}{O_2} = \frac{7}{760}$

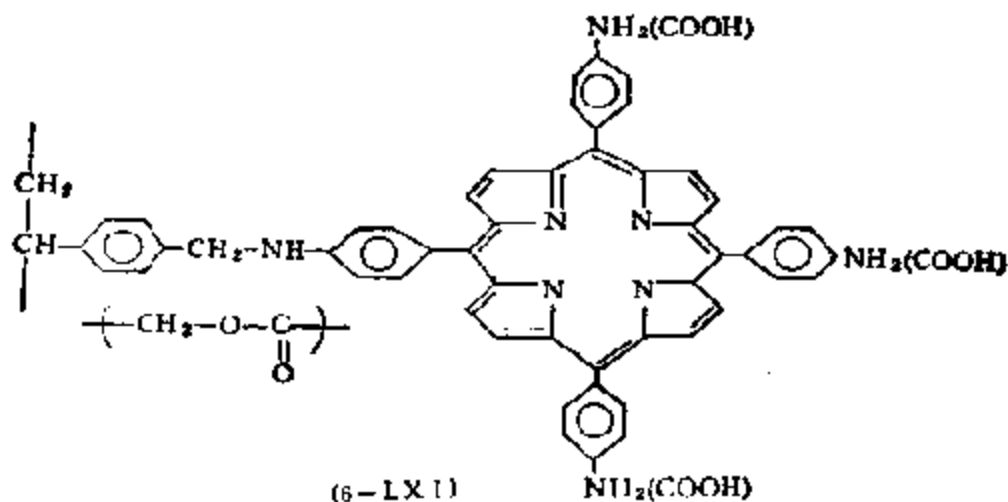
- |  |                    |
|--|--------------------|
| 2.3% Pt, $Pt(C_2H_5)_2/\theta-Al_2O_3$ | ● $H_2$ 处理, ○ 氧处理, |
| 4.3% Pt, $H_2PtCl_6/\theta-Al_2O_3$    | ▲ $H_2$ 处理, △ 氧处理, |
| 3.0% Pd, $Pd(C_2H_5)_2/\theta-Al_2O_3$ | ■ $H_2$ 处理, □ 氧处理, |
| 3.4% Pd, $PdCl_2/\theta-Al_2O_3$       | ▼ $H_2$ 处理, ▽ 氧处理  |

应,例如氢的氧化,活性则随粒子减小而降低等等<sup>[177,178]</sup>。如图 6-50 和 6-51 所示。

金属配合物固载在固体上之后,还容易从反应体系中分离,防止活性组分分解、中毒以及提高活性等。例如,聚丙烯酸铈(IV)以及交联聚丙烯酸铈(III)等配合物在极性溶剂中,于 30°C 常压下能将 C=C 键顺利地加氢还原。铈(III)催化剂固载在高分子上后,不仅活性稳定,而且容易分离<sup>[179]</sup>。又如,高原子价过渡金属配合物的氧加合物具有很高的反应性,一般难于制备,但是,如果将例如  $TiCl_3$  固载在交联的聚 4-乙烯基吡啶上,那么,就可以制得氧的加合物  $Ti(IV)-O_2$ , 而且相当稳定,并可由顺磁测定<sup>[180]</sup>。再如,如众所周知,  $AlCl_3$  在空气中放置时,由于水分的影响能迅速失活,但是,如果将其担载在含 1.8% 二乙烯基苯的聚苯乙烯胶上制成  $\text{P}-AlCl_3$ , 那么,即使在空气中放置一年也不致失去活性。有文献报道,利用这样的催化剂,在苯:甲醇:水 = 2:6:1 的混合溶液中使邻-氯苯甲醛乙缩醛 (*o*-chlorobenzal-dehydediethylacetal) 水解时,和单独的  $AlCl_3$  相比较,邻氯苯甲醛的收率可从 4%

提高到 61%<sup>[180]</sup>。这种和高分子载体以及分散性有关的例子还可以列举很多。

(b) 浓缩或稀释活性基团，通过高分子链的作用，既可以把配合物相互隔开以防止相互影响，也可以把它们集聚在一起以加强催化作用，达到调节活性中心的几何构型；有时，甚至改变反应途径的目的。在一系列聚苯乙烯高分子中添加不等量的二乙烯基苯交联剂，实际上就可以起到这种作用<sup>[182]</sup>。例如，将经二乙烯基苯或乙二醇甲基丙烯酸酯交联的多孔聚苯乙烯先行氯甲基化，然后再和四苯基卟啉中的胺或羧酸衍生物反应，制成侧链上有卟啉的聚苯乙烯<sup>[183]</sup>。这样的高聚物可以从金属盐的醋酸溶液中攫取金属离子。(6-LXI)即为含钴的这种高聚物。在聚苯乙烯上的钴卟啉



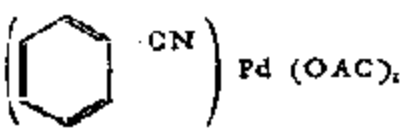

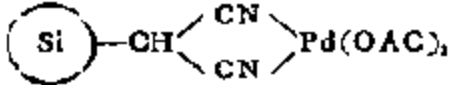
在刚性载体上是相互隔离的，几乎成分子状态分散，不能相互缔合。用它作为催化剂，例如在硫醇氧化成二硫化物的反应中，不仅由于在同一侧链上，同时存在有催化作用的碱性部位和有加速反应的钴离子，而且载体上的侧链又不会缔合，相互间没有反应，所以有相当高的活性。

又如，在不饱和化合物的加氢反应中，如众所周知，当作为催化剂的过渡金属配合物中存在空配位时，它们就可能缔合而失去活性。如果把它们制成高分子配合物，并通过还原除去一些配体，

这样,就能使非缔合不饱和配位中心的浓度增大,提高催化剂的稳定性和活性。例如,由交联聚苯乙烯和二茂钛制得的高分子催化剂,在己烯-1、苯乙烯、环己烯等的加氢中,其活性要比单独二茂钛的高至 25—120 倍<sup>[144]</sup>。这被认为就是由于和 高分子结合之后,有多量活性的非缔合不饱和配合物生成,提高了反应速度的关系。

(c) 疏水作用。生物酶的一个重要特性是疏水性。许多金属高分子配合物因组成中含有疏水基团,所以也具有这种功能。在这类催化剂中,疏水作用可以防止金属离子的集聚,这首先是在用于合成氨的聚萘醌-钾-FeCl<sub>2</sub> 配合物体系(电子供受体体系)<sup>[145]</sup>,以及用于加氢的聚丙烯酸-铈的催化体系中<sup>[146]</sup>发现的。锚定在二氧化硅上的钯配合物,在由乙烯氧化合成乙醛(Wacker 法)的反应中,其活性和可溶性钯配合物的相同(参见表 6-28),这也被认为是由于侧基的疏水性,将活性中心(钯)相互隔离的结果<sup>[146]</sup>。如果使用的是 [PdCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>,那么,由动力学研究获得的反应机理也和均相的类似<sup>[147]</sup>。根据这一考虑,配合物的催化性质还应和锚定配体链长无关,确实,当环己烯在锚定 Rh<sup>I</sup> 配合物上加氢时,改变配体,以  $\text{Si}-(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_2$  取代  $\text{Si}-(\text{CH}_2)_6\text{PPh}_2$  时,配合物的活性并

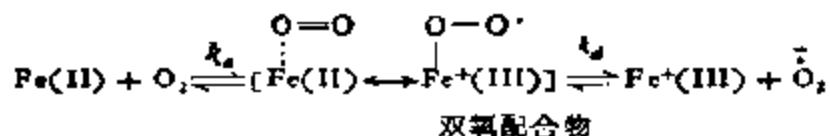
表 6-28 在乙烯氧化成乙醛中,可溶性及锚定钯配合物催化活性的比较

配 合 物		活 性 <sup>1)</sup>
可溶性		2.78
可溶性	$\text{CH}_2(\text{CN})_2\text{Pd}(\text{OAc})_2$	2.90
锚 定		2.93
锚 定		2.80

1) 溶剂: 二噁烷:水=1:1 (体积%); 温度 25°C; pH = 3; 再氧化剂: K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (0.2 mol/L); 活性: 乙醛 mol · g<sup>-1</sup> · Pd · min<sup>-1</sup>

无变化<sup>[118]</sup>。

疏水性的另一个功能是防止金属离子的溶剂化。例如，E·Tsuchida 等人发现，具有血色原结构的合成高分子对氧的可逆吸附能力，远远超过相应的低分子的<sup>[119]</sup>。而且，在室温下的中性水溶液中，还获得了有一定稳定性的双氧配合物



这里，使用的高分子为由部分季胺化的聚 4-乙烯基吡啶和血红素以及氯化血红素制成的配合物。他们在测定配位平衡常数和配位数时，研究了氧的吸附，以及生成双氧配合物时的不可逆氧化机理和动力学，发现这样的双氧配合物本来是极不稳定的，但当血红素一旦和亲油性的高分子结合，那么，它对水的分解，就变得相当稳定了<sup>[120]</sup>。

B. 从化学性质来说，高分子对其固载金属配合物催化性质的影响，主要来源于它作为配体的配位性质对催化剂活性的影响，以及它在结构上的特殊性，对催化剂选择性方面的影响。

长时期以来，金属高分子催化剂被认为和经典的多相催化剂一样，不可能明确在整个催化过程中，何种以及多少活性部位是有效的<sup>[121]</sup>。这是因为确有许多部位处于高分子中的不利位置上，无法参与反应的关系。为了处理由总括动力学研究所得的活性数据，已提出过诸如“收缩芯 (shrinking core)”“移动界面 (moving boundary)”等模型<sup>[122]</sup>。但对这样复杂的体系和经典的多相催化剂类似，同样还难于作出明确的结论。

近年来，通过对一些非交联的可溶性高分子催化剂，或者，称之为大分子催化作用的研究，对大分子链对锚定配合物催化性质的影响，却相应地获得了许多有意义的信息。在大分子催化剂团内，催化部位由一个简单的链相连，并参与链节的连续运动之中 (图 6-52)<sup>[123]</sup>。因此，催化部位的活性以及局部的反应条件均处于

大分子链的影响之下,而决定大分子链效应的因素则有链的结构、



图 6-52 锚定在无孔硅胶球上的大分子催化剂示意图

链长、链的挠性,以及取决于温度和溶剂的大分子团的收缩和膨胀,团内底物的浓缩、沿链的电荷、链上催化部位的取代率等等<sup>[194]</sup>。这里,从化学性质看,最重要的则有以下一些因素。

(a) 多齿效应。在带有

许多侧基的大分子中,金属配合物可以有高的局部配体浓度,配位基团在大分子团内的集聚,使金属原子无法从中逸出。这样,即使配体本身只有不强的配位能力,但当可与每个配合物配位的配位数很多时,多齿效应也是很强的;在任何情况下,配体和金属之间都力求达到计量比。

H. Nishikawa 等人首先在水溶液中测定了 Cu(II) 和聚-4-乙烯基吡啶的多齿效应。该化合物中每个铜离子含有 4 个吡啶,是酚氧化的很活性的催化剂<sup>[195]</sup>。这一配合物的总形成常数  $\beta_4 = \beta_1\beta_2\beta_3\beta_4$ , 要比吡啶单独的高  $10^2-10^4$  倍, 尽管第一步形成常数较小。总以及逐级形成常数的值列于表 6-29 中。逐级形成常数要

表 6-29 铜(II)-聚-4-乙烯基吡啶配合物的总和逐级形成常数<sup>[195]</sup>(L·mol<sup>-1</sup>)

DP	$\lg\beta_1$	$\lg\beta_2$	$\lg\beta_3$	$\lg\beta_4$	$\lg\beta_4$
108	1.1	1.6	2.7	4.4	9.7
19	1.1	2.2	2.7	4.6	10.5
1	2.5	1.9	1.3	0.8	6.5

比吡啶的增加快得多, 这就是因为金属离子和链上的一个基团接触时,局部的配体浓度已很高的关系。另外,在分子体系中, $\beta_1$ 之所以较小,则认为是由于铜离子和吡啶鎓离子或沿链的铜配合物之间有静电斥力所致。

催化部位在多齿团内的定域化,可以阻止催化配合物的集聚;

特别在活性配合物因二聚或多聚而丧失活性时，可以通过这一途径实行再生，形成和酶类似的单核高分子催化剂。J. H. Schutten 等人将碱性聚乙烯基胺 (PV-Am)，加入以水溶性 Co(II) 酞菁四磷酸钠为催化剂的硫醚自动氧化反应体系中时，获得了很好的效果。如众所周知，在这样的体系中，催化剂一旦转化成双核双氧加合物  $PcCo-O-O-CoPc$ ，活性立刻下降。如图 6-53 所示，反应速度确可随添加胺基的数目迅速恢复<sup>[196]</sup>。

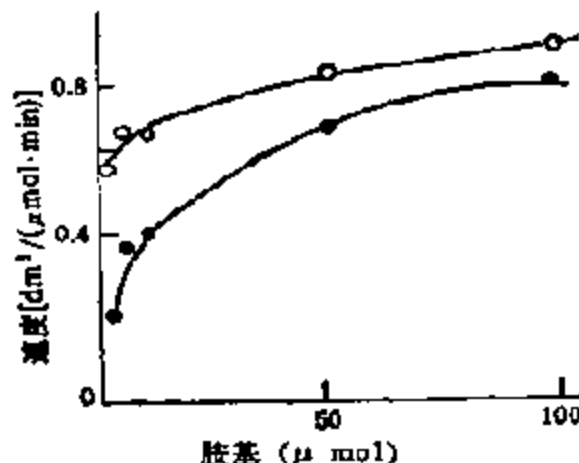
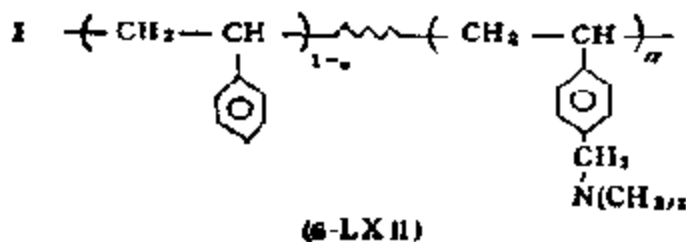
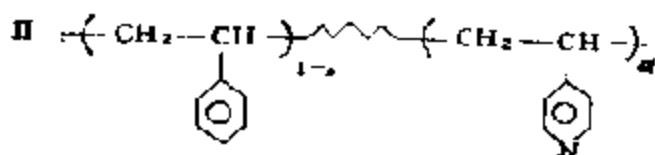


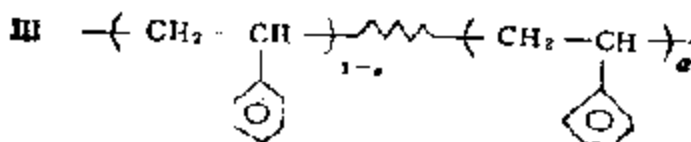
图 6-53  $CoPc(SO_4Na)_4$ -PV-Am 配合物的平均催化活性  
 ○ DP = 50; ● DP = 1680  
 $[CoPc] = 10^{-3} \mu mol$ ;  $[C_2H_5SH] = 14.25$  mmol; 反应温度  $23^\circ C$

(b) 链效应。前已述及，改变大分子的链长，可以防止催化基团的集聚，提高金属配合物的配位不饱和性，改变对选择性的立体效应以及使催化部位稳定等等<sup>[197]</sup>。不久前，G. Challa 等人在由可溶性双核聚胺铜配合物催化的 2,6 二取代酚氧化偶联的体系中，发现了高分子催化剂的活性要比低分子类似物的高得多<sup>[198]</sup>。图 6-54 给出的是，这一反应在五种由苯乙烯和含季胺基团的共聚物组成的共聚物上，反应速度随  $\alpha$  增加的变化曲线。五种高分子配体的结构如下式所示

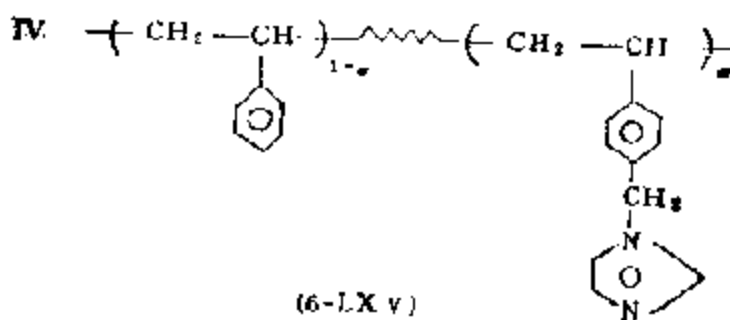




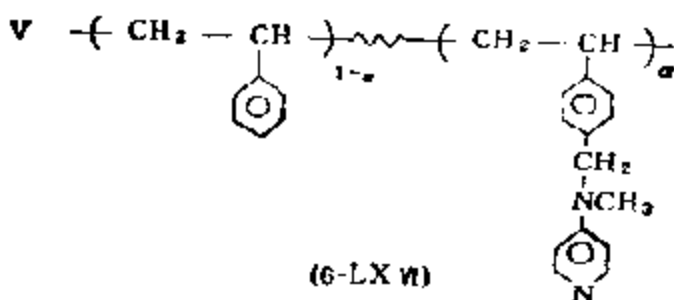
(6 LXIII)



(6-LXIV)



(6-LXV)



(6-LXVI)

由图可见,高分子配体(IV)和(V)是最有希望的,图6-55为在反应中可能形成的一种双核铜(II)-高分子配体 II-DMP 配合物的示意图。这个反应,在这些催化剂上能很好地服从酶动力学公式,由求得的动力学参数,他们把对活性提高的原因,归结为联结和一个铜配位的胺基的中间链节,它们的张力不同,或者,由于相邻配体间的距离缩短,也就是说,高分子链上铜配合物的荷载量增加的关系。

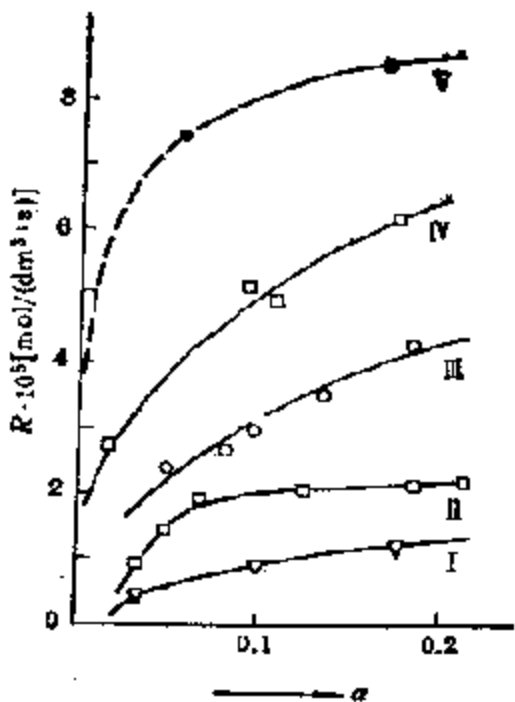


图 6-54 2,6-二甲酚 (DMP) 氧化偶联反应中反应速度与各种高分子配体取代率( $\alpha$ )的关系

反应温度: 25°C;  
 $[\text{CuCl}_2] = 3\text{mmol/L}$ ;  $[\text{DMP}]_0 = 0.06\text{mol/L}$ ; 溶剂: 1,2-二氯苯/甲醇 = 13/2 (体积); 配体/铜 = 2 (对 I 为 1);  
 $\text{OH}^-/\text{铜} = 1$  (对 I 为 0)

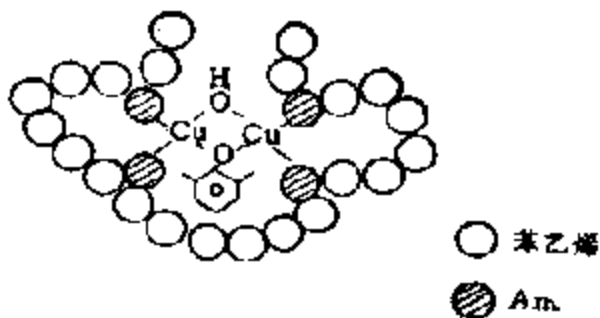


图 6-55 双核铜(II)/高分子配体 II/DMP 配合物示意图

$\alpha = 0.14$ ;  
 ○—苯乙烯单元;  
 ●——Am; 4-乙烯基吡啶

键效应还可以通过金属离子和表面配体之间的键强,对催化活性的影响反映出来<sup>[16]</sup>。例如,钯配合物在丙烯酸甲酯加氢反应中,如图 6-56 所示,随着表面配合物稳定常数的增大,活性相应地降低,这里,反映出氢活化时电子可能从  $\text{H}_2$  的成键轨道传向钯的空轨道。因为假定连结  $\text{Pd}^{II}$  离子的键强,主要由配体(L)的供电子能力所控制,那么,增加稳定常数,意味着 Pd 的原子轨道被充满,结果,从氢分子向钯传递电子密度将受到抑制。相反,对  $\text{Pd}^0$  的配合物,其活性则随它和表面配体之间的键强而增加<sup>[17]</sup>。看来,在这种情况下,氢的活化将包括一个相反的步骤,即电子密度由钯的充满原子轨道向氢的空轨道转移。所以,增加稳定常数,将



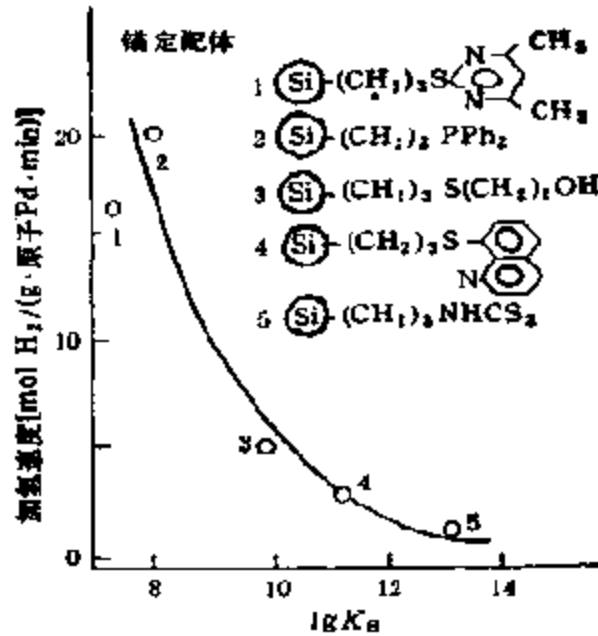
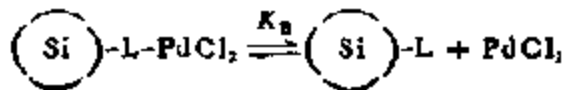


图 6-56 在甲基丙烯酸甲酯加氢时锚定 Pd<sup>II</sup> 配合物的活性和反应



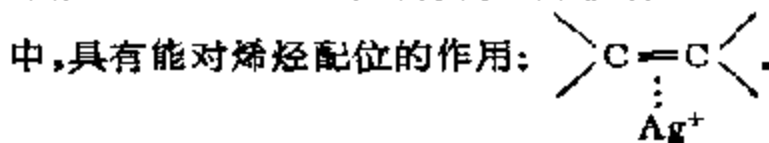
平衡常数  $K_B$  的关系

反应条件: 温度 60°C; 气压 1 atm; 溶剂: 二噁烷;

反应物浓度: 10% (体积)

有利于这一步骤。确实, 当 Pd<sup>0</sup> 配合物固载在图 6-56 所示的表面配体上时, 所得结果刚好和图 6-56 所示的相反。

(c) 双和多功能催化。如果高分子上的催化基团能很好组合, 那么, 就有可能进行多步骤的复杂反应。用于酯类水解的同时含 -SO<sub>3</sub>H 和 -SO<sub>3</sub>Ag 或 -SO<sub>3</sub>K 基团的交联聚苯乙烯, 就是一个最简单而严格的双功能催化剂<sup>[19]</sup>, 反应速度与 -SO<sub>3</sub>H 浓度的关系如图 6-57 所示。当 -SO<sub>3</sub>H 用 -SO<sub>3</sub>K 稀释时, 反应速度和 -SO<sub>3</sub>H 浓度成直线变化, 但当使用 -SO<sub>3</sub>Ag 时, 反应速度可因底物不同而不同, 对丙烯乙酸酯, 速度剧烈增加, 而对乙酸丙酯, 则速度几乎不变。显然, -SO<sub>3</sub>Ag 对一种底物只起稀释作用, 而对另一种则有明显的影响。这被认为它在后一种情况



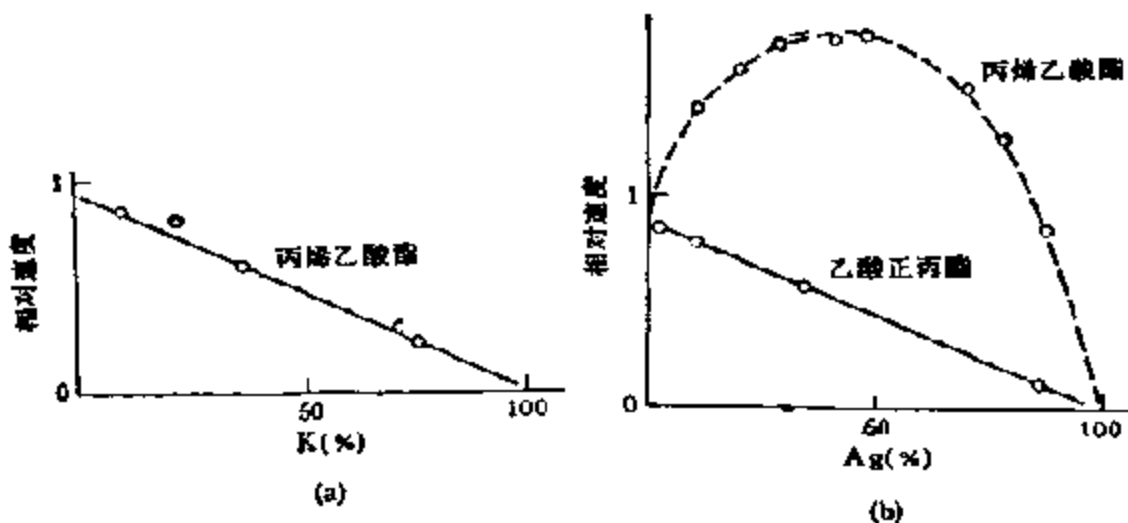
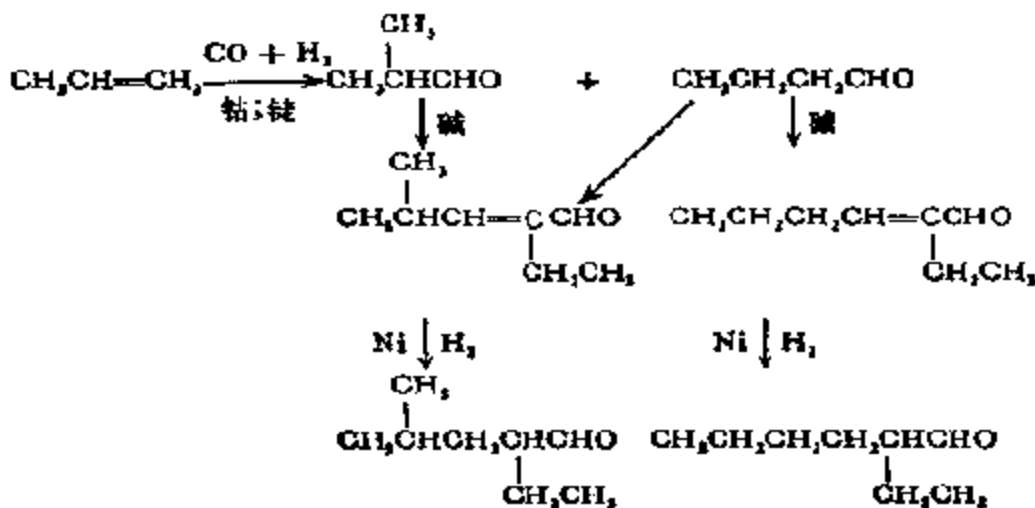


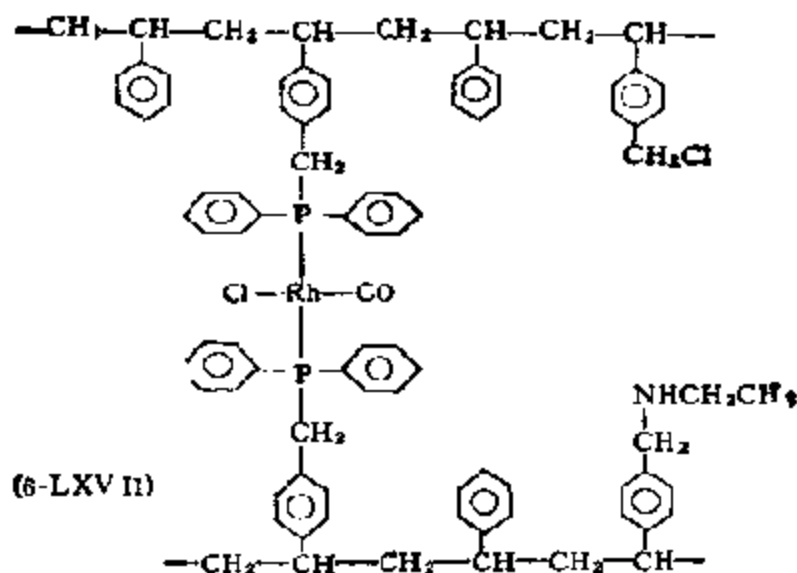
图 6-37 乙酸正丙酯和丙烯乙酸酯水解时的动力学  
 反应温度: 27.5°C; 催化剂: 磺酸化树脂;  
 (a)  $-\text{SO}_3\text{H}-\text{SO}_3\text{K}$  树脂 (b)  $-\text{SO}_3\text{H}-\text{SO}_3\text{Ag}$  树脂

另一个例子是工业上用作 Aldox 反应的催化剂。这个反应需要钴或铈催化剂催化丙烯的氢甲酰化，而后在碱作用下醇醛缩合，最后，再经镍催化加氢生成产物 2-乙基己醇。



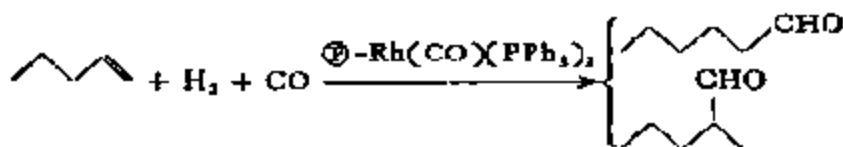
在分子中同时引入这些活性组分，那就有可能在一个体系中一次完成上述多步骤反应，一个已在均相中具有较高活性的催化剂

如下：

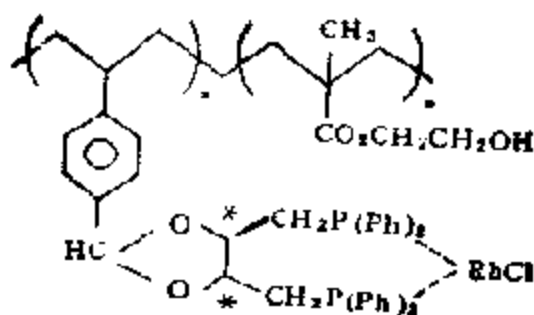


这里，引入了 Rh—和—NH<sub>2</sub>—(碱)，但没有加氢组分<sup>[202]</sup>。

(d) 立体效应。 利用高分子结构上的特点，以及通过将不对称配合物引入高分子等手段，可以达到提高一系列有机合成反应的选择性，和进行更有效的不对称合成的目的。例如，在上述由烯烃通过氢甲酰化合成醛的 Aldox 反应中，采用担载在交联聚苯乙烯上的 Wilkinson 催化剂 RhH(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>，那么，就可以明显提高氢甲酰化反应。

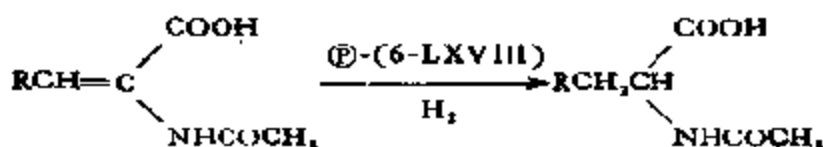


的区域选择性<sup>[201]</sup>。于 120℃ 时，正/异 = 16.1。已知在均相催化剂中，磷/Rh 比高时有利于直链醛的形成，这里，局部的磷/Rh 比显然比均相中的更高，说明磷可能是在挠曲的情况下和铑配位的，  
一种由连接在聚苯乙烯上的手性磷的铑配合物



(6-LXVIII)

制成的多相催化剂,是很好的合成对映体的加氢催化剂,在它的作用之下,反应



的光学收率,于  $\text{R} = \text{H}$  时可达 52-60%,  $\text{R} = \text{Ph}$  时,为 86%<sup>[202]</sup>。

有时,在不对称合成中,尽管固载化和简单催化剂有相同的化学活性及光学活性,但是,前者在防止催化剂因活性中心氧化以及缔合而失活等方面,还是有相当明显的优越性的。例如,由下式制得的高分子铑催化剂

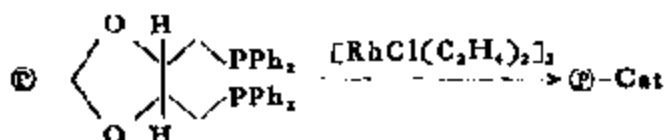


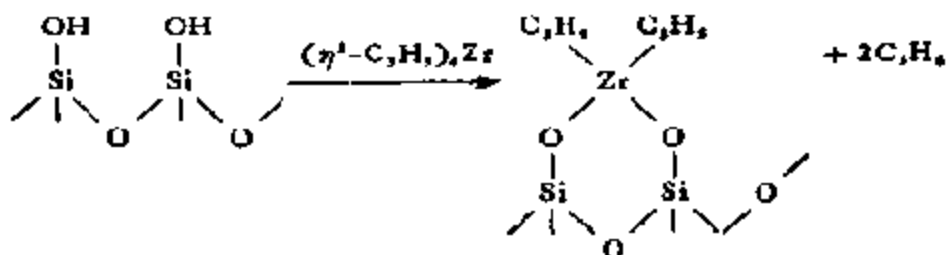
表 6 30 和固体不对称苯乙烯磷配位的铑催化剂,在苯乙酮氢硅化不对称还原中的光学收率<sup>(1)</sup>

氢硅化剂	反应时间 (h)	固载化 (Rh <sup>1</sup> %)	可溶性 (Rh%)
H <sub>2</sub> SiPhMe	42	17(71)	13
H <sub>2</sub> SiPh <sub>2</sub>	24	29(82)	28
H <sub>2</sub> SiPhNaPh	45	58.5(100)	58

- 1) 室温;溶剂: 苯。
- 2) 括号内的数值为化学收率。

在苯乙酮的氢硅化反应中，其光学收率和可溶性催化剂的几乎相等，如表 6-30 所示<sup>[203]</sup>。

某些催化活性的  $\pi$ -烯丙基配合物[例如， $(\eta^3-C_3H_5)_nM$ ，这里  $M = Ti, Zr, Cr$  或  $Mo$ ]，在和无机高分子，诸如， $SiO_2$  表面上的一OH 基，通过  $M-C$  键的水解反应相结合，例如



制得的催化剂，对乙烯聚合(50—160℃)和烯烃歧化(20—60℃)，都有很高的活性和选择性<sup>[204]</sup>。一种称为“氨基-气溶胶 (amino-aerosil)”



上的氨基，如和酸性季磷  $Ph_2PCOOH$  结合后再和  $Rh(I)$  配位制成催化剂，这种催化剂具有很高的活性和选择性，而且可以使用很长时间<sup>[205]</sup>。

### 选读参考书

- [1] G. G. Hammes, *Enzyme Catalysis and Regulation*, Acad. Press, New York, 1982.
- [2] A. Persht, *Enzyme, Structure and Mechanism*, 2nd ed., W. H. Freeman and Co., New York, 1984.
- [3] W. Ferdinand, *The Enzyme Molecule*, John Wiley & Sons, 1976.
- [4] C. H. Wyso, *The Structure and Function of Enzyme*, 2nd ed., Edward Arnold, 1979.
- [5] R. W. Hay, *Bio-Inorganic Chemistry*, John Wiley & Sons, New York, 1984.
- [6] Ei-ichiro Ochiai, *Bioinorganic Chemistry, An Introduction*, Allyn and Bacon, Inc., Boston, etc., 1977.
- [7] Yu. I. Ermakov, B. N. Kuznetsov, V. A. Zekharov, *Catalysis by Supported Complexes*, Elsevier, Amsterdam, 1981.
- [8] F. R. Hartley, *Supported Metal Complex, A New Generation of Catalysts*, D. Reidel Publ. Co., 1985.
- [9] 竹本喜一、國武豊吉、今西幸男、清山阿夫，*高分子触媒*，講談社，1976。

## 参 考 文 献

- [1] M. Dixon, *The History of Enzymes and of Biological Oxidations, The Chemistry of Life*, J. Needham (ed.), Cambridge Univ. Press, 1970.
- [2] Report of The Commission on Enzyme of The International Union of Biochemistry, 1961, Pergamon, 1961; *Enzyme Nomenclature Recommendations (1964) of the IUB on the Nomenclature and Classification of Enzymes*, Elsevier, 1965; *ibid.*, Elsevier, 1973; *ibid.*, Supplement 1: Correction and Additions, 1975.
- [3] H. Winkler, *Katalyse*, K. Hauffe (ed.), Springer-Verlag, p. 170—277, 1976.
- [4] R. W. Maatman, *Catal. Review*, H. Heinemann (ed.), Vol. 8, p. 1, Marcel Dekker, New York, 1974.
- [5] M. Dixon, E. C. Webb, *Enzymes*, 2nd. ed., Longman, 1964.
- [6] R. E. Dickerson, I. Geis, *The Structure and Action of Protein*, 1969.
- [7] A. F. Wagner, K. Folkers, *Vitamines and Co-Enzymes*, Wiley, 1964.
- [8] J. S. Richardson, *The Anatomy and Toponomy of Protein Structure*, *Adv. Protein Chem.*, **34**, 167(1981).
- [9] L. Pauling, *The Nature of Chemical Bond*, Connell Univ. Press, 1960.
- [10] A. R. Fersht, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 3504(1971).
- [11] J. F. Brandts, H. R. Halvorson, M. Brennan, *Biochemistry*, **14**, 4953(1975).
- [12] C. Grathwohl, K. Wurtrich, *Biopolymers*, **15**, 2025(1976).
- [13] K. D. Karlin, J. Zubieta (eds.), *Copper Coordination Chemistry, Biochemical and Inorganic Perspectives*, Adenine Press, Albany, New York, 1983.
- [14] I. D. Kuntz, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 4009(1972).
- [15] J. L. Crawford, W. N. Lipscomb, C. G. Schellman, *Proc. Natn. Acad. Sci. USA*, **70**, 538(1973).
- [16] M. Levitt, C. Chothia, *Nature*, London, **261**, 552(1976).
- [17] 吴越, *化学通报*, (8)38(1981).
- [18] P. Julles *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **8**, 227(1969);  
T. Imoto *et al.*, *The Enzymes*, P. D. Boyer (ed.), 3rd ed., **7**, Acad. Press, New York, p. 665, 1972.
- [19] G. K. Radda, R. J. P. Williams, *Chem. Brit.*, **12**, 124(1976).
- [20] E. T. Kaiser, B. Kaiser, *Acc. Chem. Res.*, **5**, 219(1972);  
W. N. Lipscombe, *Tetrahedron*, **30**, 1725(1974); *Proc. Natn. Acad. Sci. USA*, **70**, 3797(1973), **77**, 3875(1975); M. F. Schmid, J. R. Herriott, *J. Mol. Biol.*, **103**, 175(1976)
- [21] M. F. Perutz, *Angew. Chem.*, **75**(13), 589(1963), *Ann. Rev. Biochem.*, **48**, 527(1979);  
M. F. Perutz *et al.*, *Nature*, London, **296**, 535(1982).
- [22] M. F. Perutz, *Bris. Med. Bull.*, **32**, 193(1976).
- [23] E. L. Ulrich, J. L. Markley, *Coord. Chem. Rev.*, **27**, 109(1978);  
I. Fridovich, *Acc. Chem. Res.*, **5**, 321(1972), *Ann. Rev. Biochem.*, **44**, 147(1975);  
A. M. Michelsen, J. M. McCord, *Superoxide and Superoxide Dismutases*,

- Acad. Press, 1977.
- [74] R. Malkin, B. G. Malmström, *Adv. Enzymol.*, **33**, 177(1970).
- [25] D. C. Phillips, *Sci. Am.*, **215**(11), 78(1966).
- [26] J. A. Hartsack, W. N. Lipscomb, *The Enzymes*, F. D. Boyer (ed.) 3rd ed., 3 Acad. Press, New York, 1971.
- [27] D. G. Smyth, W. H. Stem, S. Moore, *J. Biol. Chem.*, **238**, 227(1963);  
P. Blackburn, S. Moore, *The Enzymes*, **15**, 317(1982).
- [28] H. F. Schaefer III, *Acc. Chem. Res.*, **10**, 287(1977);  
R. J. Maday, *ibid.*, **12**, 265(1979).
- [29] H. Knozinger, *Adv. Catal.*, **25**, 184(1976).
- [30] S. Roy Morrison, *Chemtech*, **7**(9), 570(1971).
- [31] J. W. E. Coenen et al., *Proc. 5th Intern. Cong. Catal.*, 1972, **1**, 671(1973).
- [32] J. B. Peri, *J. Catal.*, **41**, 227-239 (1976).
- [33] W. R. Moser, J. Happel (eds.) *Catalytic Chemistry of Solid-State Inorganics*, The New York Academy of Sciences, New York, 1976.
- [34] 户嶋直樹, 有機合成協会誌, **36**(11), 909(1978);  
R. H. Grubbs, *Chemtech*, **7**(8), 512(1977).
- [35] D. E. Metzler, *Biochemistry. The Chemical Reaction of Living Cell*, Acad. Press, New York, 1977.
- [36] W. P. Jencks, *Catalysis in Chemistry and Enzymology*, McGraw-Hill, 1969.
- [37] P. Dauber, A. T. Hagler, *Acc. Chem. Res.*, **13**, 105(1980); *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 5131(1979).
- [38] G. G. Hammes, *Enzyme Catalysis and Regulation*, Acad. Press, p. 3, 1982.
- [39] A. Warshel, *Acc. Chem. Res.*, **17**, 284(1981).
- [40] M. H. Abraham, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 5477(1979).
- [41] J. P. Collman, T. R. Halbert, K. S. Suslick, *Metal Ion Activation of Dioxygen*, T. G. Spiro (ed.), John Wiley & Sons, New York, 1980.
- [42] Z. G. Szabo et al. (eds.), *Contact Catalysis*, Vol. I, Part III, Elsevier, 1976.
- [43] R. J. P. Williams, *Pure and Appl. Chem.*, **54**, 1889(1982).
- [44] E. E. Snell, S. J. di Mari, *The Enzyme*, **2**, 335(1976).
- [45] S. G. Warren, B. Zerner, R. H. Westheimer, *Biochem.*, **5**, 817(1966).
- [46] J. W. Doehler, *Angew. Chem.*, **10**(6), 425(1978).
- [47] E. L. Muetterties, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **17**(8), 545(1978).
- [48] M. Che, O. Clause, L. Bonneviot, *Proc. 9th Intern. Cong. Catal. Canada*, July 1988.
- [49] 上海第一医院主编, 医用生物化学, 下册, 第 51 章, 生物氧化, 人民卫生出版社, 北京, 1979.
- [50] J. M. Wood; 同 [41].
- [51] M. J. Coon, R. E. White, 同 [41].
- [52] 中国科学院长春应用化学研究所, 中国科学, No. 4, 396 (1978).
- [53] R. K. Grasselli, J. D. Buntington, *Catalysis of Organic Reactions*, W. R. Moser (ed.), Marcel Dekker Inc., New York, 1981.
- [54] B. G. Linck, E. W. Stern, *Transition Metals in Homogeneous Catalysis*, G. N. Schrauzer (ed.), Marcel Dekker, 1971.
- [55] A. A. Ахрем, Д. И. Метелца, М. Б. Скурко, *Усп. Хим.*, **44**, 868

- (1975);
- J. T. Groves, *Adv. in Inorg. Biochem.*, 1, 119(1979).
- [56] G. Natta et al., *Handbuch der Katalyse*, Bd. V, G-M Schwab (Herausgeber), Springer-Verlag, Berlin, 1956;  
日本触媒学会, 活性点の構造上機能, 触媒, 28(3), (1984).
- [57] J. Monod, J-P Changeux, P. Jacob, *J. Mol. Biol.*, 6, 306(1963).
- [58] Н. М. Эмануэль, Неф. ХИМ, 18(4), 485(1978).
- [59] J. Monod, J. Wyman, J-P. Changeux, *J. Mol. Biol.*, 12, 88(1965).
- [60] D. E. Koshland, Jr., G. Nemethy, D. Filmer, *Biochem.*, 5, 365(1966).
- [61] M. Eigen, *Nobel Symp.*, 5, 333 (1967).
- [62] A. Levitzki, W. B. Stallcup, D. E. Koshland, Jr., *Biochem.*, 10, 3371(1971).
- [63] D. M. Moser, P. J. Butterworth, *Enzymology and Medicine*, Pitman Medical, Chapter 7, 1974.
- [64] G. S. Adair, *J. Biol. Chem.*, 85, 529(1925).
- [65] I. Tyuma, K. Imai, K. Shimizu, *Biochem.*, 12, 1491 (1973).
- [66] E. B. Maxted, *Adv. Catal.*, 8, 129 (1951).
- [67] 隋岡良彦, 常野睦直, 錯体触媒化学の進歩, 化学増刊, p. 145 (1986).
- [68] F. P. Guengerich, T. L. MacDonald, *Acc. Chem. Res.*, 17, 9 (1984).
- [69] T. L. Poulos et al., *J. Biol. Chem.*, 260 16122(1985); *Biochem.*, 25, 5214 (1986).
- [70] T. C. Bruice, G. L. Schmir, *J. Am. Chem. Soc.*, 79, 1663 (1957).
- [71] M. L. Oender, B. W. Turnquest, *ibid.*, 79, 1656 (1957).
- [72] T. C. Bruice, S. T. Benkovic, *Bioorganic Mechanisms*, Vol. 1 Benjamin, Chapter 2, 1966.
- [73] D. E. Metzler, E. E. Snell, *J. Am. Chem. Soc.*, 74, 979 (1952); 76, 648, 979 (1954).
- [74] 吴越, 叶兴凯, 张长安, 化学通报, No. 1, 1 (1988).
- [75] 吴越, 张岱山, 生物化学与生物物理进展, (4), 10(1983).
- [76] J. T. Groves, T. E. Nemo, R. S. Meyers, *J. Am. Chem. Soc.*, 101, 1032 (1979).
- [77] J. F. Collman, R. R. Gagne, C. A. Reed, W. T. Robinson, G. A. Rodley, *Proc. Natl. Acad. Sci., USA*, 71, 1326 (1981).
- [78] C. H. Wellburn, D. Dolphin, B. R. James, *J. Am. Chem. Soc.*, 103, 2869 (1981).
- [79] J. T. Groves, R. Quinn, T. J. McMeety, M. Nakamura, G. Lang, B. Boso, *J. Am. Chem. Soc.*, 107, 354 (1985).
- [80] J. T. Groves, Y. Watanabe, *J. Am. Chem. Soc.*, 108, 7834 (1986); *Inorg. Chem.*, 26, 785 (1987).
- [81] A. L. Balch, Y. W. Chen, M. M. Olmstead, M. W. Renner, *J. Am. Chem. Soc.*, 107, 2393, 6510 (1985).
- [82] J. T. Groves, Y. Watanabe, *J. Am. Chem. Soc.*, 108, 7836 (1986).
- [83] J. C. Sheehan et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 84, 3000(1962), 86, 2070 (1964).
- [84] J. H. Fendler, E. J. Fendler, *Catalysis in Micellar and Micromolecular Systems*, Acad. Press, New York, 1975.



- [85] W. P. Weber, G. W. Gokel, *Phase Transfer Catalysis in Organic Synthesis*, Springer-Verlag, Berlin, 1977.
- [86] R. J. Allen, C. A. Bunton, *Bioinorg. Chem.*, **5** 241 (1976).
- [87] 矢野由美彦、太垣和一郎, *化学の領域*, 増刊, **113**, 101 (1976); 田伏岩夫, *化学増刊*, **62** 33 (1974).
- [88] A. Nakamura, M. Tamai, *Principles and Applications of Homogeneous Catalysis*, John Wiley & Sons, New York, Chapter 6, 1980.
- [89] G. W. Gokel, H. D. Durst, *Synthesis*, **1076** 168.
- [90] S. Masumune (ed.), *Organic Synthesis*, Vol. 55, p. 91, 1976.
- [91] E. V. Delmlow, *Phase Transfer Catalysis*, VCH Verlag Gesellschaft, Weinheim, 1981 and 1983.
- [92] S. Shinkai, T. Shinkai, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **43** 2581 (1970); **44** 3086 (1971).
- [93] P. Guthrie, Y. Ueda, *Chem. Commun.*, 1973 898.
- [94] Y. Imanishi, T. Sugihara, M. Tambara, T. Higashimura, *Chem. Lett.*, 1975 261.
- [95] D. W. Griffiths, M. L. Bender, *Adv. Catal.*, **23** 209 (1973).
- [96] F. Vögtle, R. Weber (eds.), *Biomimetic and Bioinorganic Chemistry I—III Top. Curr. Chem.*, **128**, **132**, **136**, Springer-Verlag, Berlin, 1985.
- [97] Y. Chao, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.*, **98** 1015 (1976).
- [98] D. J. Cram, G. D. Y. Sogah, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1981 625.
- [99] S. Milstein, L. A. Cohen, *J. Am. Chem. Soc.*, **94** 9158 (1972).
- [100] M. I. Page, *Chem. Soc. Rev.*, **2** 295 (1973).
- [101] T. Kunitake, S. Shinkai, *Makromol. Chem.*, **151** 127 (1972).
- [102] C. G. Overberger, N. Vorchheimer, *J. Am. Chem. Soc.*, **85** 951 (1963); **87** 296 (1965); **88** 1184 (1966); **95** 6008, 6014 (1973).
- [103] R. L. Letsinger, T. J. Savereide, *J. Am. Chem. Soc.*, **84** 3122 (1962).
- [104] T. Kunitake, Y. Okahata, *Adv. Polym. Sci.*, **20** 159 (1976).
- [105] C. G. Overberger, H. Maki, *Macromolecules*, **3** 214, 220 (1970).
- [106] T. Shinmizu, A. Furuta, Y. Nakamoto, *ibid.*, **7** 160 (1974).
- [107] S. Shinkai, T. Tunitake, *Polym. J.*, **4** 253 (1973).
- [108] Y. E. Kirsh, A. A. Rahnanskaya, G. M. Lukovkin, V. A. Kabanob, *Eur. Polym. J.*, **10** 393 (1974).
- [109] Y. E. Kirsh, T. A. Lebedeva, V. A. Kabanob, *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.*, **13** 237 (1975).
- [110] L. J. Reed, *Acc. Chem. Res.*, **7** 40 (1974).
- [111] C. U. Pittman, Jr., L. R. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, **97** 1749 (1975).
- [112] I. N. Topchiev, A. B. Solovena, B. T. Kurganov, U. A. Kabanov, *Vysokomol. Soedin.*, **A16** 825 (1972).
- [113] 竹本喜一等, *高分子触媒*, 講談社, p. 152—153, 1976.
- [114] T. Kunitake, Y. Okahata, *Chem. Lett.*, 1974 1057; *Macromolecules*, **7** 140 (1974).
- [115] C. G. Overberger, T. W. Smith, *Macromolecules*, **8** 401, 407 (1975).
- [116] C. G. Overberger, J. C. Salamone, S. Yaloslavsky, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**

- 6231 (1967).
- [117] T. Shimidzu, A. Furuta, Y. Nakamoto, *Macromolecules*, **7** 160 (1974).
- [118] T. Shimidzu, A. Furuta, T. Watanabe, S. Kato, *Macromol. Chem.*, **175** 119 (1974).
- [119] R. L. Letsinger, T. J. Savatide, *J. Am. Chem. Soc.*, **84** 3121 (1962).
- [120] A. Harada, M. Furue, S. Nozokura, *Macromolecules*, **9** 705 (1976).
- [121] S. Kopelman, T. E. Hogen-Eachs, J. Smid, *Macromolecules*, **4** 359 (1971).
- [122] Yu. E. Kirsh, S. K. Pluzhnikov, T. S. Shomina, V. A. Kabanov, V. A. Kargin, *Vysokomol. Soedin.*, **A** **12** 186 (1970); **B** **14** 405 (1972).
- [123] B. W. Matthews, P. B. Sigler, R. Henderson, D. M. Blow, *Nature*, **214** 652 (1967).
- [124] C. G. Overberger, H. Maki, *Macromolecules*, **3** 214 (1970).
- [125] S. Brackner, V. Crescenti, F. Quadrifoglio, *J. Chem. Soc. A* **1970** 1168; N. Ise, Y. Matsuda, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1** **69** 99 (1973). S. Kunugi, N. Ise, *Z. Physik. Chem.*, **91** 174 (1974).
- [126] T. Ueda, S. Harada, *Polym. J.*, **6** 308, 313, 318 (1974).
- [127] T. Shimidzu, H. Chiba, K. Yamazaki, T. Minato, *Macromolecules*, **9** 641 (1976).
- [128] E. Baumgartner, R. Fernandez-Primi, D. Tucyn, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1**, **70** 1518 (1974).
- [129] T. Kanitake, S. Shinkai, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **43** 1109 (1970); *J. Am. Chem. Soc.*, **93** 4256 (1971).
- [130] T. Kanitake, F. Shimada, *C. Azo. Makromol. Chem.*, **126** 276 (1969).
- [131] G. P. Royer, I. M. Klotz, *J. Am. Chem. Soc.*, **91** 5885 (1969).
- [132] H. C. Kiefer, W. I. Condon, I. S. Scarpa, I. M. Klotz, *Proc. Natl. Acad. Sci., USA*, **69** 2155 (1972).
- [133] S. Tsuboyama, *Bull. Chem. Soc., Japan*, **35** 1004 (1962). **39** 698 (1966).
- [134] S. Tsuboyama, M. Yamagata, *J. Polym. Sci., C* **28** 775 (1968).
- [135] S. Tsuboyama, *Bull. Chem. Soc., Japan*, **38** 384 (1965).
- [136] S. Inone, S. Ohashi, A. Tabata, T. Tsuruta, *Macromol. Chem.*, **112** 66 (1968).
- [137] S. Ohashi, S. Inone, *ibid.*, **150** 105 (1971); *Polym. J.*, **3** 611 (1971).
- [138] S. Ohashi, S. Inone, *Macromol. Chem.*, **160** 69 (1972).
- [139] 井上祥平, 第三回高分子シヨウキョクハク講演要旨集, p. 27 (1975).
- [140] C. G. Overberger, I. Cho, *J. Polym. Sci., A-1*, **6** 2741 (1968).
- [141] J. C. Sheehan, G. B. Bennett, J. A. Schneider, *J. Am. Chem. Soc.*, **88** 3455 (1966).
- [142] F. R. Harten, *Supported Metal Complexes*. D. Dridel Publ. Co. Dordrecht, Chapter 1, 1985.
- [143] G. J. K. Acres, G. C. Bond, B. J. Cooper, J. A. Dawson, *J. Catal.*, **5** 139 (1966).
- [144] P. R. Rony, *J. Catal.*, **14** 142 (1969).
- [145] W. O. Haag, D. D. Whitehurst, *Belg. Pat.*, 721, 685 (1969).
- [146] K. G. Allun, R. D. Hancock, I. V. Howell, R. G. Pittkethly, P. J. Robinson, *J. Organometal. Chem.*, **87** 189 (1975).

- [147] M. Kraus, D. Tomandova, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **12** 1781 (1974).
- [148] K. Alshaiqi-Kadir, P. Holt, *Macromol. Chem.*, **177** 311 (1976).
- [149] G. O. Evans, C. U. Pittman, R. MacMillan, R. T. Beach, R. Jones, *J. Organometal. Chem.*, **67** 295 (1974); *Inorg. Chem.*, **18** 928 (1979);  
H. B. Gray, C. Frazier, US Patent, **4**, 228, 035 (1980);  
S. Warwel, P. Buschmeyer, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **17** 131 (1978).
- [150] A. T. Jurewicz, L. D. Rollman, D. D. Whitehaus, *Adv. Chem. Ser.*, **132** 240 (1974);  
G. Sbrans, *et al.*, *J. Mol. Catal.*, **3** 111 (1978);  
L. D. Rollman, *Inorg. Chim. Acta*, **6** 137 (1972).
- [151] V. A. Zakharov, Yu. I. Yermakov, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **19** 67 (1979).
- [152] A. Brenner, R. L. Burwell, *J. Catal.*, **52** 353 (1978).
- [153] D. G. H. Ballard, *Adv. Catal.*, **23** 263 (1973).
- [154] P. Gelin, Y. B. Fatt, C. Naccache, *J. Catal.*, **50** 357 (1979).
- [155] K. Kamigai, M. Tsutsui, *Coord. Chem. Rev.*, **32** 67-95 (1980).
- [156] C. U. Pittman, Organometallic Polymer, C. E. Carraher, J. E. Sheats, C. U. Freeman (eds.), Acad. Press, New York, p. 1, 1978.
- [157] C. G. Francis, G. A. Ozin, Advances in Organometallic and Inorganic Polymer Science, C. E. Carraher, J. E. Sheats, C. U. Pittman (eds.), Marcel Dekker, New York, p. 169, 1982.
- [158] B. H. Chang, R. H. Grubbs, C. H. Brubaker, *J. Organometal. Chem.*, **172** 81 (1979).
- [159] C. U. Pittman, R. F. Felis, *J. Organometal. Chem.*, **72** 389 (1974).
- [160] W. O. Haag, D. D. Whitcomb, Proc. 5th Intern. Cong. Catal., **465** (1972).
- [161] H. Dupin, J. Sadoc, D. Barthoméraf, J. E. Germain, *Bull. Soc. Chim. France*, **1**, **86** (1979).
- [162] G. G. Allou, A. N. Neogi, *J. Catal.*, **19** 256 (1970).
- [163] J. B. NG. Efa, J. Lieto, J. P. Aunc, *Inorg. Chem. Acta*, **65** 1105 (1982).
- [164] S. C. Tang, T. E. Paxson, L. Kim, *J. Mol. Catal.*, **9** 313 (1980).
- [165] K. G. Allum, R. D. Hancock, S. McKenzie, R. C. Pickett, Proc. 5th Intern. Cong. Catal., Palm Beach, p. 477-489, 1972.
- [166] J. P. Collman, L. S. Hegedus, M. P. Conke, J. R. Norton, G. Dolcetti, D. N. Marquardt, *J. Am. Chem. Soc.*, **90** 1789 (1972).
- [167] R. H. Grubbs, G. Gibbons, L. C. Kroll, W. D. Bonds, C. H. Brubaker, *J. Am. Chem. Soc.*, **95** 2373 (1973).
- [168] B. N. Kuznetsov, A. N. Startsev, Yu. I. Yermakov, *J. Mol. Catal.*, **8** 135 (1980).
- [169] Yu. I. Yermakov, B. N. Kuznetsov, Proc. 2nd Japan-Soviet. Catal. Seminar, Tokyo, Pr. 5 1973.
- [170] G. N. Asmolov, O. V. Krylov, *Kinet. and Catal.*, **13** 188 (1972).
- [171] G. N. Asmolov, O. V. Krylov, *ibid.*, **11** 1028 (1970).
- [172] J. Iwasawa, S. Ogasawara, Proc. 4th Japan-Soviet. Catal. Seminar, Tokyo, Pr. 13, 1977.
- [173] A. N. Startsev *et al.*, Catalysts Containing Supported Complexes, Yu. I. Yermakov

- makov (ed.), p. 59, 1977.
- [174] A. N. Kolkov, S. I. Koltsov, V. B. Alekrovskii, N. N. Kosbakoba, *Zh. Fiz. Khim.* 51 436 (1977).
- [175] J. Halpern, *Colloqu. Inst., CNRS* 281 27 (1977).
- [176] J. J. Burton, *Catal. Rev.*, 8 209 (1974).
- [177] Yu. I. Yermakov, B. N. Kuznetsov, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 7 105 (1977).
- [178] O. N. Kinkhisi, B. N. Kuznetsov *et al.*, *ibid.*, 8 393 (1977).
- [179] Y. Nakamura, H. Hirai, *Chem. Lett.*, 1974 645, 809; 1975 823.
- [180] Y. Chimura, *ibid.*, 1974 393.
- [181] E. C. Blosscy, L. M. Turner, D. C. Neckers, *J. Org. Chem.*, 40 959(1975)
- [182] A. Patchornik, M. A. Kraus, *J. Am. Chem. Soc.*, 92 7587 (1970), 93 7325 (1971); *J. Polym. Sci. Polym. Symp.*, No. 47 11 (1974).
- [183] L. D. Rollman, *J. Am. Chem. Soc.*, 97 2132 (1975).
- [184] W. D. Emds, Jr., C. H. Brubaker, Jr., E. S. Chandrasekaran, C. Gibbons, R. H. Grubbs, L. C. Kroll, *ibid.*, 97 2128 (1975).
- [185] K. Tamara, *Adv. in Catal.*, 20 327 (1969); *Catal. Rev.*, 4(2) 161 (1970).
- [186] Yu. I. Yermakov *et al.*, Deuxieme Seminaire Sovietique-Francaise Sur la Catalyse, Kiev, September, Prepr. 4, p. 17—25, 1974.
- [187] R. Linarte-Larocano, I. Valle-Machorro, D. H. Coatecontri Santerus, in "Catalysis, Heterogeneous and Homogeneous", B. Delmon, G. Jannes (eds.), Elsevier, Amsterdam, p. 83—106, 1975.
- [188] G. Jannes, 同[187].
- [189] E. Tsuchida, K. Honda, H. Sata, *Biopolymers*, 13, 2147 (1974).
- [190] E. Tsuchida, K. Honda, H. Sata, *Macromol. Chem.*, 176 2251 (1975).
- [191] G. Manecke, W. Störck, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 17 657 (1978).
- [192] A. Guyot M. Bartholin, *Progr. Polym. Sci.*, 8 277 (1982).
- [193] J. P. J. Verlaan, J. P. C. Bootman, G. Challa, *J. Mol. Catal.*, 14 211 (1982).
- [194] G. Challa, *J. Mol. Catal.*, 21 1 (1983).
- [195] H. Nishikawa, E. Tsuchida, *J. Phys. Chem.*, 79 2072 (1975).
- [196] J. H. Schotten, P. Piet, A. L. German, *Macromol. Chem.*, 180 2341 (1979)
- [197] F. Ciardelli, G. Braca, C. Carlini, G. Sibrana, G. Valentini, *J. Mol. Catal.*, 14 1 (1980).
- [198] G. Challa, *Makromol. Chem. Suppl.*, 5 70 (1981).
- [199] S. Affrossman, P. Murray, *J. Chem. Soc.*, B 1015 (1966).
- [200] R. F. Bauckholder, B. C. Gates, F. P. J. Kuipers, *Proc. 6th Intern. Cong. Catal.*, 1 499 (1977).
- [201] C. U. Pittman, Jr., R. M. Hanna, *J. Am. Chem. Soc.*, 88 5402 (1976).
- [202] N. Takaishi, H. Imai, C. A. Bertelo, J. K. Stille, *J. Am. Chem. Soc.*, 100 264 (1978).
- [203] W. Dumont, J. C. Foulon, T. P. Dang, H. R. Kagan, *ibid.* 85 8295 (1973).
- [204] J. P. Candin, H. Thomas, *Homogeneous Catalysis, II*, D. Forster, J. F. Roth (eds.), p. 212, 1974.
- [205] L. Hurner, F. Schumacher, *Ann.* 1976 633.

## 第七章 固体催化剂的固态化学基础

在前几章已经谈到的催化剂中，除高分子催化剂以及载担型原子簇催化剂外，所有催化剂都被用于均相，即催化剂和反应介质形成单一相的催化体系之中；这是区别用于气相、液相反应中的固体催化剂的多相催化体系的唯一特征。这二种催化体系，由于长时期地在相互无关的情况下发展着，所以，从表面上看，它们无论是外观、实验技术、理论基础，还是实际工业应用，都有明显的不同之处；对它们之间在行为上的类似点也都被忽略了。这显然是因为它们在很不同的条件下进行研究和应用造成的。近年来，多方面研究证明：发生在气相或液相中的均相反应和多相反应的催化机理，可以在一般的化学原理的基础上统一起来；它们的基本化学步骤是相同的，不管反应在可溶性金属配合物的配位界内进行，还是在含吸附过程的固体表面上进行。如果仔细研究一下这两类反应中基元步骤的化学本质，那么，就可以看出有不少类似之处：例如，在多相催化中通常称之为“化学吸附”的过程，现在可以通过均相催化中的“配位”概念来理解<sup>[1]</sup>。均相催化研究中发展起来的软、硬催化剂的定义，也已能等同地应用于多种多相催化剂。软表面可举过渡金属及其合金以及那些具有金属型导带的金属氧化物为代表，而硬表面的代表则有大多数过渡金属氧化物。在第一种情况下，化学吸附可以很好地与低价氧化态金属配合物的配位相对比，而高价氧化态金属配合物的配位作用则属于硬催化剂<sup>[1]</sup>。许多均相和多相催化剂都有相同的催化机理，例如，在氧化反应中，金属中心和烃类反应物、分子氧以及中间过氧化物之间的相互作用都有均裂和异裂之分，在均相和多相氧化反应中，都可以很好地用电子以及配体转移、配位活化、氧化加成等许多共同概念来说明各自的反应机理<sup>[1]</sup>。多相催化剂的活性和选择性常常

可以通过变更载体来改变，这是一种和在均相催化剂中变更配体有相似的效应<sup>[6]</sup>等等。目前，国际上就这一问题主要研究动向，是在多相催化研究中引入均相催化研究中已确立的一些概念，把固体催化剂表面上的活性部位当作局部的分子结构，而不是像以往那样，把催化作用和催化剂的宏观性质，例如一些物理状态表观地进行关联，也就是说，把固体催化剂表面的构成原子（以及离子），和通常的气体、液体反应分子一样看作是反应的积极参与者，力图把均相、多相二个不同催化体系的作用本质，在化学的基础上统一起来<sup>[7]</sup>。

近十年来，由于“均相催化剂的多相化”，出现了一系列新的所谓“均、多相催化剂”、“高分子负载型均相催化剂”或“高分子锚定催化剂”、“杂化催化剂”以及“匡载化酶”等等，这些新型催化剂，尽管都是固体和不溶的，但它们的活性中心和均相催化剂（天然酶）的完全相同，仅是通过不同途径和载体（高分子或无机物）表面结合在一起而已。另外，以往一直认为均相催化剂的催化活性部位总是均匀的，现在证明，表观上的均匀并不能保证活性部分都是均匀的，也就是说，并非均相催化剂中的所有离子都能参加反应。在实际条件下，只有有限部分才有活性，具有催化剂的功能。这些一系列新的发现和进展，正在使过去两种主要催化体系之间存在的隔阂逐渐消失，使多相催化理论开始引用一系列属于无机化学范畴的名称和概念来加以描述。

作者在本书一开始就强调指出：多相催化作用决非化学反应机理之外的问题，固体催化剂的活性应该首先能从化学的角度加以分析。从以上对均相、酶催化的讨论中，可以看到，这些催化剂的活性是由专门的催化剂物质决定的，而且，如果把该种物质以固体状态的形式使用时，又大都都可以保持其活性，这就自然会提出这样的问题，固体催化剂和均相催化剂，它们作为催化剂的共同条件显然是起主导作用的物质本身。下面是一些固体作为反应物参与反应的实例<sup>[6]</sup>。

(1) 某些固体催化剂能催化某些固体反应。例如，固体催化

剂  $\text{MnO}_2$  和  $\text{KClO}_3$  那样的固体反应物质之间,必定在它们的表面之间发生某些固体反应时才能释放出氧来。

(2) 外界反应物质和固体催化剂之间可以发生物质交换。同位素交换反应证明,例如,尖晶石型氧化物在和  $\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$  进行交换反应时,在含重氧的水蒸气和重氢与固体催化剂之间发生大量的重氧交换作用,同时,这和重氧和重氢的交换反应速度之间有很好的平行关系<sup>[7]</sup>。又如,在用放射性同位素  $^{19}\text{F}$  研究氟化碱金属与氟化烯烃之间的氟的交换反应时也发现,在常温至  $300^\circ\text{C}$  的条件下,交换反应可深入至氟化碱金属表面以下 10 至数百层<sup>[8]</sup>。再如,在研究  $\text{NaCl}^*$  和  $\text{Cl}_2$  以及  $\text{HCl}$  之间的交换反应时,发现在室温下,  $\text{HCl}$  可深入  $\text{NaCl}^*$  表面数层,而  $\text{Cl}_2$  在  $260\text{--}380^\circ\text{C}$  之间的交换反应速度服从抛物线规则,表明交换速度受晶体内部  $\text{Cl}^-$  离子的扩散所支配<sup>[9]</sup>;在  $\text{MnO}_2$  和  $\text{KClO}_3$  反应中以  $^{18}\text{O}_2$  为示踪原子时,还发现生成气体中含有相当量的由  $\text{MnO}_2$  提供的氧<sup>[10]</sup> 等等。

(3) 催化剂的表面结构随反应时间而变。J. B. Wagner<sup>[11]</sup> 等以及 R. F. Cunningham<sup>[12]</sup> 等在铜单晶上研究  $\text{H}_2 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$  反应时发现,在  $400^\circ\text{C}$  附近,在铜表面以下数十 Å 处有氧化层形成,同时出现  $0.01\text{mm}$  大小的铜粉末,铜粉末的量和气相中的氧含量和氧化层厚度成正比,他们认为,这种铜末是因铜表面氧化后立刻由  $\text{H}_2$  还原,而刚还原的铜又在别的核上生长而成的。又如, P. L. Walker<sup>[13]</sup> 等在铁催化剂上用  $\text{H}_2$  还原  $\text{CO}$  制成炭的反应中发现,在低温时可以得到很好的石墨,认为这和生成碳化铁的机理有密切关系。另外,众所周知,以  $\text{Al}_2\text{O}_3$  为助催化剂的合成氨催化剂,在使用过程中表面积是不断增大的,氨氧化反应中的铂网在使用中也逐渐变粗等等,这都可以解释为这些催化剂在反应中参与了反应,由于发生再结晶,表面再构等过程而产生上述现象的。

(4) 有活性表面层的存在。在固体催化剂的作用状态下,在表面上形成三维活性反应层的证据很多。例如,由  $\text{ZnO}$  和  $\text{Fe}_2\text{O}_3$

制成尖晶石时,在  $N_2$  气氛中要比在  $CO$  气氛中合成好得多,这可解释为  $ZnO$  和  $Fe_2O_3$  的一方或双方的表面,需要通过合适的气体反应进行活化。又如,经氧化处理后的铜末,在  $H_2$  气和在真空中烧结时,烧结物的抗张强度以及对  $HCOOH$  的分解能力,以前处理中氧化层厚度为  $400-500 \text{ \AA}$  的样品为最优,说明这种表层厚度和烧结以及催化这两种作用密切相关<sup>[14]</sup>。另外,像在铈、铁、钨等的表面上形成氮化物后,可以加速  $N_2 + N_2^* \rightarrow 2NN^*$  反应,以及在  $Fe_3O_4$ ,  $Cr_2O_3$  等催化剂上氢的存在,能加速  $H_2O + O_2^*$  的交换反应等等,都说明表面存在着活化层。

多相催化剂都是无机固态化合物,为了使在以后阐述有关固体催化剂的作用时,能达到通过和均相催化剂相类比,把均相、多相、酶催化的作用机理,在共同的化学观点上统一起来的目的,本书将在系统阐述各类固体催化剂的作用之前,首先对与固体催化剂有关的若干重要的无机化学作概要介绍,作为今后关联不同催化体系的共同的化学基础。

## 一、固体催化剂的晶体结构

### 1. 金属(合金)的晶体结构

在一百多种化学元素中,金属约占 80%,金属元素又可分为简单金属和过渡金属两类:凡是内电子壳层完全被填满或完全空着的那些元素均属简单金属,而内电子壳层未完全填满的元素则属过渡金属。例如,钾、钙的  $3d$  壳层完全空着,而  $Cu$  的  $3d$  壳层则完全是填满的,故它们都属于简单金属。钪、钛、钒、铬……,镍的  $3d$  壳层都未填满,故属过渡金属。简单金属元素形成晶体时,是以交出外层价电子方式而相互结合的,依它们交出电子的多寡又可分为一价金属(如  $Li, Cu$ )、二价金属(如  $Ca, Zn$ )、三价金属(如  $Al, Tl$ )、四价金属(如  $Sn, Pb$ )、五价金属(如  $As, Bi$ ) 等。在过渡元素中,除最外层的价电子以外,还有其他未填满的电子层,所以它们的结合比较复杂,原子价可以变化。



金属有许多共同的性质,不透明,有光泽、能导电、导热,富有延展性等等,金属的这些性质是金属晶体结构和电子结构的反映。

金属原子结合在一起的基本特点是价电子的“共有化”,也就是说,在金属原子结合成晶体时,原来属于各原子的价电子,由于金属元素的电负性较小,电离能也不高,很容易脱离原子的束缚,而在金属晶体中比较自由地运动,它们的波函数遍及于整个晶体,形成所谓的“自由电子”或“离域电子”。这样,在晶体内部,一部分是由共有化电子形成的负电子云,而另一部分则是浸在这个负电子云中的带正电荷的各原子实,这种情况可示意如图 7-1。

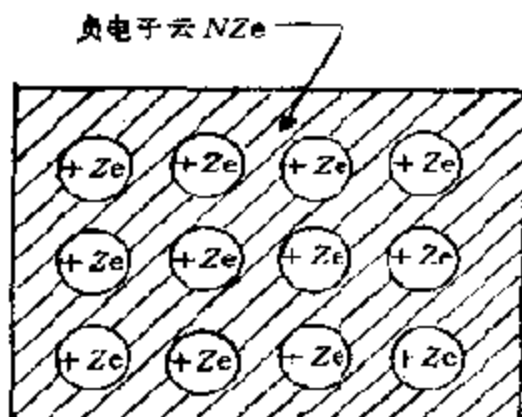


图 7-1 金属晶体的结合示意图

晶体的结合主要靠负电子云和正离子实之间的库仑相互作用,存在于金属晶体内的这种结合力称为金属键力,显然,它是一种特殊的共价键。金属键没有方向性,每个原子中电子的分布基本上是球形对称的,自由电子所起的“胶合作用”,使球形的金属原子作密堆积形成能量较低的稳定体系,故典型的金

属晶格有下列三种: 体心立方结构(图 7-2, *bcc*)、面心立方结构(*fcc* 或 *ccp* 图 7-3) 和六方密堆结构 [*hcp* (图 7-4)], 这三种

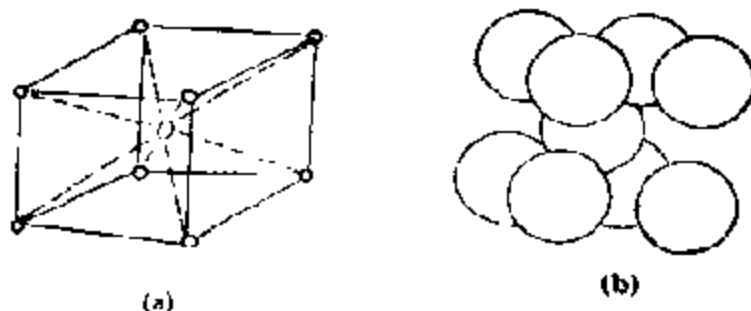


图 7-2 (a) 体心立方晶格的晶胞和 (b) 体心立方晶格中原子的堆积模型

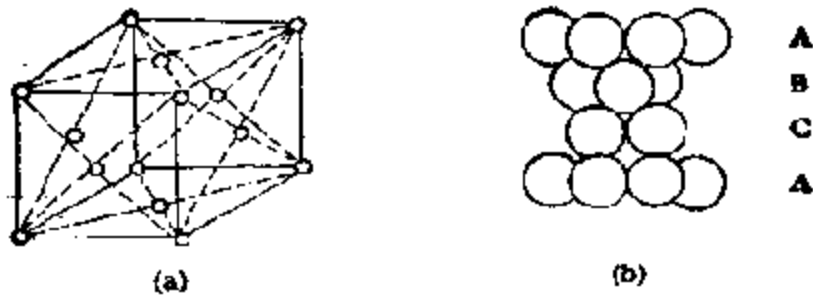


图 7-3 (a) 面心立方晶格的晶胞和 (b) 面心立方晶格中原子的堆积模型

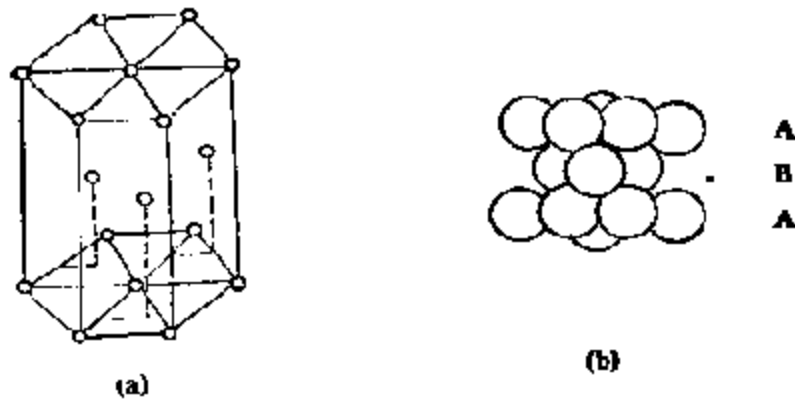


图 7-4 (a) 六方密堆晶格的晶胞和 (b) 其原子的堆积模型

结构的某些性质和参数列于表 7-1 中, 而具有这些结构的典型金属则示于表 7-2 中。有些金属的晶体结构可以有几种存在形式, 例如 Fe 有体心立方结构也有面心立方结构。有些金属, 如 Mn, La, Pr 等, 可以出现比上述三种典型结构更为复杂的结构。

表 7-1 *bcc*, *fcc*, *hcp* 晶格结构的参数

	<i>bcc</i>	<i>fcc</i>	<i>hcp</i>
最近邻数	8	12	12
次邻近数	6	6	6
次邻近距离 <sup>1)</sup>	$2d\sqrt{3}$	$d\sqrt{2}$	$d\sqrt{2}$
每个晶胞原子数	2	4	2
晶胞大小	立方体边长 $2d\sqrt{3}$	立方体边长 $d\sqrt{2}$	$c = 2d\sqrt{2}/\sqrt{3}$ $(a:b:c) = d$
堆积密度	68%	74%	74%

1) 其中  $d$  为最近邻距离。

表 7-2 金属晶体的结构

立方密堆积 (fcc)-(ccp)		六方密堆积 (hcp)		体心立方 (bcc)	
Ag	$\gamma$ -Fe	$\alpha$ -Be	Os	Ba	Mo
Al	Ni	$\gamma$ -Ca	$\alpha$ -Ru	$\alpha$ -Cr	Na
An	Pb	Cd	$\beta$ -Sc	Cs	Ta
$\alpha$ -Ca	Pt	$\alpha$ -Ce	$\alpha$ -Ti	$\alpha$ -Fe	$\beta$ -Ti
$\beta$ -Cu	Sr	$\alpha$ -Co	$\alpha$ -Tl	$\gamma$ -Fe	V
Cu	Th	$\beta$ -Cr	Zn	K	$\beta$ -W
		Mg	$\alpha$ -Zr	Li	$\beta$ -Zr

金属间能形成各种组成的合金,也是由金属键的性质决定的。从金属到合金的变化,一般不像其它化学反应那么显著,合金一般都具有一定的金属性能,但与所组成元素的原有性能有显著不同。按合金的相图和结构的特点,合金物相一般可分为固溶体和金属化合物(包括中间相)两大类。

A. 固溶体是固态的溶液,其中一种元素可以看作溶剂,而另一种元素可以被认为是溶质。组成合金的元素称为组元。固溶体可以分为代位式与填隙式两种类型。

当一种金属原子,例如 A,可以无规则地取代另一种金属,例如 B 晶格中的原子,这种固溶体就是代位式固溶体 [图 7-5(a)]。

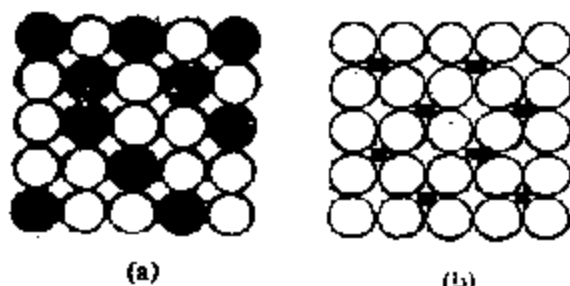


图 7-5 (a) 代位式和 (b) 填隙式固溶体示意图

代位式固溶体又可根据溶质元素的溶解度是有限还是无限,分成无限固溶体和有限固溶体两大类。当 A 原子无规则地溶解在金属晶体 B 的间隙位置中,则称为填隙式固溶体 [图 7-5(b)]。晶体的间隙位置一般只能容纳较

小的原子,所以只有一些半径较小的原子,如氢、硼、碳、氮、氧等,才能占据金属晶格的间隙位置而形成填隙式固溶体。

一般说来,合金体系中生成金属固溶体物相的倾向,决定于下

列二个因素。

(a) 两种金属元素在周期表中的位置及其化学性质和物理性质的接近程度；

(b) 两种金属元素在原子半径上的近似程度；

(c) 两种金属元素的晶体结构类型。

经验证明，要形成无限固溶体，两种组元必须具有相同的晶体结构，它们的原子半径之差要小于 15%，并且它们在周期表中处于相邻的位置，即它们的价数要相近。例如，在催化中具有重要意义的合金：Ag-Cu, Mo-W, Au-Cu, Co-Ir 是由同一族中相近元素形成的；Pt-Ir, Ag-Pd, Cu-Ni, Co-Ni 等是由同一周期中相近元素形成的，Au-Ni, Co-Pd, Pd-Au 是由位于邻近周期中的元素形成的等等。若不符合上述条件，则一般只能形成有限固溶体。通常，高价金属溶于低价金属要比后者溶于前者的量多，例如，锌在银中溶解度为 37.8 原子%，而银在锌中的溶解度只有 6.3 原子%。当二、三、四、五价的金属溶解于一价的铜或银中，而形成有限固溶体时，溶质的价愈高，最大溶解度就愈低。

代位式固溶体都可能存在有序化状态和无序化状态，视溶质原子占据溶剂晶格的格点是否规则而定。许多实验证明，当温度较低时，溶质原子的无序排列将过渡到有序排列，这种过程称为有序化，是一种突变过程。对特定的合金，存在着一个转变温度  $T_c$ ，常称为合金的“居里点”。在绝对零度时，合金处于完全有序状态。Cu<sub>3</sub>Au 合金在 395℃ 以上呈无序结构，为面心立方晶格，如图 7-6 (a) 所示。图中每个原子相当于统计原子 (Cu<sub>3/4</sub>, Au<sub>1/4</sub>)。缓慢冷却的低温有序结构为简单立方结构，如图 7-6 (b) 所示。

填隙式固溶体只有当非金属原子半径 ( $r_x$ ) 与金属原子半径 ( $r_m$ ) 的比小于 0.59 时，金属原子才能形成普通的简单晶格结构，在晶格的间隙中填入非金属原子。适合于这种比值的结构才成为间隙相。在比值  $r_x/r_m > 0.59$  的情况下，将形成不同于间隙相的复杂结构。间隙相与有限固溶体不同，所有间隙相的晶体结构都和形成它的母体金属的不同。钢铁就是以铁和碳为组元的填隙

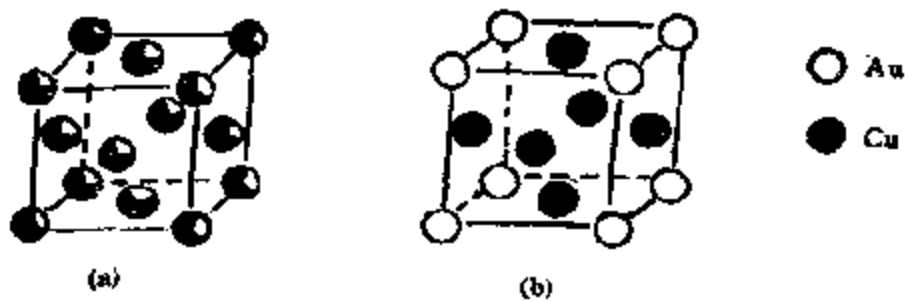


图 7-6 (a) Cu,Au 的无序结构和 (b) 有序结构

式固溶体的典型代表，其中主要有三种由铁和碳组成的填隙固溶体：由碳和  $\gamma$ -Fe 形成的奥氏体[图 7-7(a)]，和  $\alpha$ -Fe 形成的铁素体以及碳在  $\alpha$ -Fe 中成过饱和的马氏体[图 7-7(b)]。

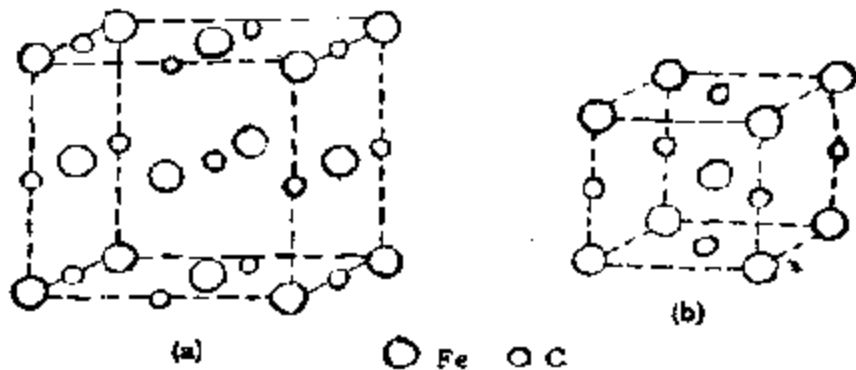


图 7-7 由铁和碳组成的几种填隙式固溶体

B. 金属化合物物相有两种主要型式，一种是组成确定的金属化合物物相，另一种是组成可变的化合物物相；前者一般称为金属化合物，后者则通称中间相。易于生成组成可变的金属化合物物相，是合金独有的化学性能。金属化合物物相的结构特征一般表现在两个方面：第一，金属化合物的结构型式一般不同于纯组分独立存在时的结构型式；第二，在金属 A 与 B 形成的金属化合物物相中，各种原子在结构上的位置已经有了分化，它们已分为两套不同的结构位置，而两种原子分别占据其中的一套。

当 A、B 两种原子的负电性差别较大时，比较容易形成成分确定的化合物，它们以共价键或离子键结合在一起，呈现出明显的非

金属性质。例如  $Mg_2Si$ ,  $Mg_2Ge$ , III—V 族化合物都是以共价结合为主,带有离子键的成分。化合物的晶格排列是完全规则的,像  $Mg_2Si$  具有  $CaF_2$  结构, III—V 族化合物具有闪锌矿结构。

上面所说的化合物,有一定的原子比,可用单一的化学式来表示,故又称为正常价化合物。但另外尚有很多金属化合物,仍属于金属键类型,成分往往可以在一个范围内变动,不能用单一的化学式来表示,这是一种不能包括在固溶体和正常化合物中的物相,称为中间相。其中最主要的为电子化合物。

电子化合物由一价金属或过渡金属与普通二至五价金属组合而成。这种化合物的特点是价电子数目与原子数目之间具有一定的比例,例如,  $3/2$ ,  $21/13$ ,  $7/4$  等,而每一比值又均对应于一定的晶格结构,不同的电子浓度和晶体结构被分别称为  $\beta$  相、 $\gamma$  相、 $\delta$  相等等(参见表 7-3)。可见,这类化合物的结构决定于电子浓度,故为电子化合物。尽管这类化合物中的组成很不相同,例如成分分别为  $CuZn$ ,  $Cu_3Al$  及  $Ag_3Al$  的合金相,但它们的价电子数与原子总数之比(称为电子浓度)却都一样,等于  $3/2$ , 晶体结构也相同,都是体心立方结构等等,这个规则常被称为 Hume-Rothery 定

表 7-3 电子化合物的结构与电子浓度

类 型	化合物	价电子数	化合物中的原子数	电子浓度
$\beta$ 相 (体心立方晶格)	$CuZn$	3	2	$3:2=1.5$
	$Cu_3Al$	6	4	
	$Cu_3Sn$	9	6	
	$Ag_3Al$	6	4	
$\gamma$ 相 (复杂立方晶格)	$Cu_7Zn_{13}$	21	13	$21:13=1.615$
	$Cu_7Cd_{13}$	21	13	
	$CuAl_3$	21	13	
	$Cu_{21}Sn_{13}$	63	39	
$\delta$ 相 (密堆立方晶格)	$CuZn_3$	7	4	$7:4=1.75$
	$Cu_3Sn$	7	4	
	$Au_3Al$	14	8	

律,是由 W. Hume-Rothery 于 1947 年发现的,以后在很长时间内成为研究合金催化剂的科学依据。

由表中数据可见,同一种合金系,随着成分的变化可以出现三个相 ( $\beta, \gamma, \epsilon$ )。例如,对铜锌合金,  $\text{CuZn}$  为  $\beta$  相,  $\text{Cu}_5\text{Zn}_8$  为  $\gamma$  相,  $\text{CuZn}_3$  为  $\epsilon$  相。这些化合物具有变动的成分:  $\beta$  相中的 Zn 可由 46% 变到 51%,  $\gamma$  相中的锌可由 58% 变到 67%,  $\epsilon$  相中的锌可由 78% 变到 86%。

合金的体相性质,还可以通过体系的热力学,特别是合金的形成热函,或者,更简单地从金属原子间成对键的强度出发来考虑。例如,对无限固溶体可以看作是一种温和放热的合金,如 Pd-Ag。这时,由元素形成合金的热函:  $\Delta H_f^\circ \leq 0$ , 同时,  $|\Delta H_f^\circ|$  是不大的。如以原子 A 和 B 的成对键能表示,则为  $(E_{AA} + E_{BB})/2 \approx E_{AB}$ 。表示在所有温度范围内,和在整个组成的平衡范围内,都以单相固溶体的状态存在;原子 A 和 B 是随机分散的,没有形成簇的趋向。然而,在几个原子厚的表面层中,富集着表面自由能较低的组分。另一种则为高放热或有序合金,其特征为  $\Delta H_f^\circ \ll 0$ , 但  $(E_{AA} + E_{BB})/2 \ll E_{AB}$ , 在这种体系中,也不发生分散成簇和析相作用,但由于在形成 A-B 键时自由能有较大的减小,常常可以出现有序化和生成金属间化合物。其中之一例是 Pt-Sn 合金中的  $\text{PtSn}$  和  $\text{Pt}_3\text{Sn}$ ; 吸热合金的特征是  $\Delta H_f^\circ > 0$ , 以及  $(E_{AA} + E_{BB})/2 > E_{AB}$ 。这有两种情况。在  $T > \Delta H_f^\circ/\Delta S_f^\circ$  时,在处于平衡状态的合金体相中,同时含有 A 原子簇和 B 原子簇,这是因为 A-A 和 B-B 键强于 A-B 键的关系。在  $T < \Delta H_f^\circ/\Delta S_f^\circ$  时,就可以观察到可混溶性区,并有组分不同的相处于平衡状态。吸热合金 Cu-Ni 的相图如图 7-8 所示。在 100°C 时,在 Cu 的原子百分率自 2 左右变化到 80 左右的混溶性包线下部的各点有两个不同的相,其组分可由包线和体系温度处所绘水平线的交点给出,而不同相的相对量可根据杠杆规则算得。对 Cu-Ni 体系来说,只出现一个相的临界温度大约为 320°C。由此,混溶性包线的确切位置和形状很值得怀疑,因为, Cu-Ni 体系的临界温度不高,那

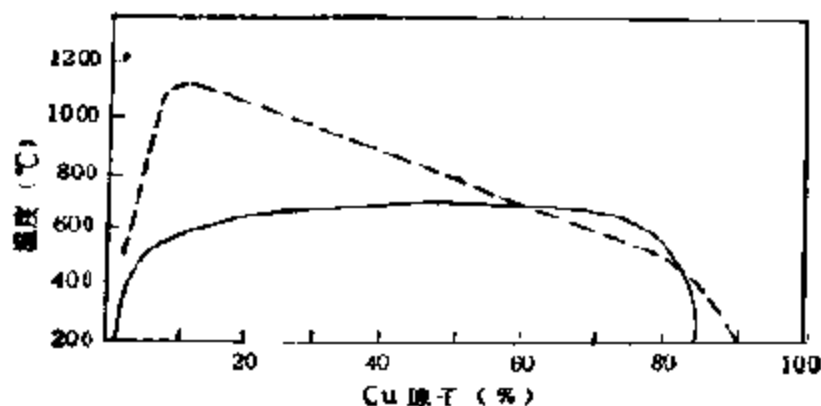


图 7-8 由热力学数据算得的 Cu-Ni 合金相图  
虚线：数据取自文献 [15]；实线：数据取自文献 [16]

就需要长时间和仔细退火，才能确实达到平衡条件。

在有两相的地方，含较多低表面自由能（或者，升华热较低的）的组分将包在作为芯的由另一相组成的微晶之外。但众所周知，在微晶中是可以发生析相作用的。但是，迄今为止还无法预测，由析相作用生成的是上述一种组分为芯、而另一种包在外面（樱桃模型）的微晶呢？还是生成两种组分不同的，可以区分的（大理石模型）微晶？由先蒸发 Cu 而后再蒸发 Ni 以及由相反工艺制得的厚度约 200 Å 的膜，在 200°C 成樱桃微晶析相，周围为富铜相 [Cu:Ni = 80:120 (原子%) ]，而芯则为富 Ni 相 [Cu:Ni = 2:98 (原子%) ]。富铜相的组成在很大的合金组成范围内是不变的。Ni-Au 和 Pt-Cu 合金也属于这一类型。

## 2. 氧化物的晶体结构

周期表中绝大多数元素能以多种形式和氧结合成氧化物晶体，不仅如此，还有多种元素同时和氧结合成复合氧化物的情况，所以，氧化物晶体的数目相当之大，就组成元素之间的结合键而言，也可以从强离子键至强共价键。另外还有过渡金属氧化物，由于金属 *d* 轨道在晶体场作用下分裂而形成的金属—金属键，以及可以借以凝聚分子晶体的 van der Waals 力等等。情况相当复



杂<sup>[17]</sup>。

由离子键构成的晶体(离子晶体)是由负电性较大的氧原子和负电性较小的金属组成的化合物。这里离子的大小乃是对结构起重要作用的因素之一。

由共价键构成的晶体(共价晶体),则是电负性比氧的不过分大的元素的氧化物,其中之一例如  $\text{SiO}_2$ 。共价晶体中氧和金属之间的键,通过原子轨道的杂化而成。这样形成的不同立体结构如表 7-4 所示<sup>[18]</sup>,有很强的方向性。由表可见,为了达到立体联结的目的,

表 7-4 杂化轨道的方向性

配位数	组成	使用轨道	立体结构
2	$sp$ 及 $dp$	$s, p_x; d_{z^2}, p_x$	直线
3	$sp^2$	$s, p_x, p_y$	三角形
4	$dsp^2$ 及 $sp^3$ 或 $sd^3$	$d_{x^2-y^2}, s, p_x, p_y$ $s, p_x, p_y, p_z; s, d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}$	正方形 正四面体
5	$dsp^3$	$d_{z^2}, s, p_x, p_y, p_z$	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

的,必须使用  $sp^3, dsp^3, d^2sp^3$  等立体轨道。例如,在  $\text{SiO}_2$  的情况下,立体结构就是由 Si 的  $sp^3$  杂化轨道和 O 的  $sp$  杂化轨道两个相互适应的轨道结合成共价键而后形成的。利用线性杂化轨道  $sp$  以及平面形杂化轨道  $sp^2$ ,就有可能形成链状或者层状的分子。另外,在像  $sp^3$  杂化轨道那样的立体构型的情况下,如果还保留孤对电子,那末,就要减少二个或三个键,这样也就不能形成立体晶格,而这样的链状和层状大分子,如果再通过 van der Waals 力凝聚在一起,那么,就将形成介于共价晶体和分子状晶体之间的结晶。

当然,不会有纯粹的离子或者共价晶体的,实际的氧化物大都介于两者之间,这种结构当然很复杂。根据单独氧化物结构上的特点,氧化物可分类如表 7-5 所示。尽管氧化物如此众多,而且复杂和多样,但大多数氧化物的晶体结构,却可像纯粹由阳离子和阴离子组成的碱金属卤化物晶体那样,用纯离子晶体模型来解释它

表 7-5 金属氧化物的晶体结构

结构类型	组成式	配位数		晶体结构	例子
		M	O		
立体结构	M <sub>2</sub> O	4	8	反萤石型	Li <sub>2</sub> O, Na <sub>2</sub> O, K <sub>2</sub> O, Rb <sub>2</sub> O
		2	4	Cu <sub>2</sub> O 型	Cu <sub>2</sub> O, Ag <sub>2</sub> O
	MO	6	6	岩盐型	MgO, CaO, SrO, BaO, TiO, VO MnO, FeO, CoO, NiO CdO EuO
		4	4	纤锌矿型	BeO, ZnO
		4	4	β-BaO 型	BaO (高温)
		4	4	NbO 型	NbO
		4	4	PbO 型	PbO, PtO, CuO, (AgO)
	M <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6	4	刚玉型	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , V <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Rb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
		7	4	A-M <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 型	4f, 5f 氧化物
		7 和 6	4	B-M <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 型	
		6	4	C-M <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 型	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Tl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
		4	2	复杂的 C-M <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 型	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (α, β, γ 相)
	4	2	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 型	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
	MO <sub>2</sub>	8	4	萤石型	ZrO <sub>2</sub> , HfO <sub>2</sub> , CeO <sub>2</sub> , ThO <sub>2</sub> , UO <sub>2</sub>
		6	3	金红石型	TiO <sub>2</sub> , VO <sub>2</sub> , CrO <sub>2</sub> , MoO <sub>2</sub> , WO <sub>2</sub> , MnO <sub>2</sub> , GeO <sub>2</sub> , SnO <sub>2</sub>
4		2	氧化砷型	SiO <sub>2</sub> , GeO <sub>2</sub>	
6		2	ReO <sub>2</sub>	ReO <sub>2</sub> , WO <sub>2</sub>	
层状晶格	M <sub>2</sub> O	3	6	反碘化铯型	Ca <sub>2</sub> O
	MO	4	4	PbO (红色) 型	PbO (红色), SnO
	M <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3	2	As <sub>2</sub> S <sub>3</sub> 型	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	M <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	5	1, 2, 3		V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
	MO <sub>5</sub>	5	1, 2, 3		MoO <sub>5</sub>
链状结构					HgO, SeO <sub>2</sub> , CrO, Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
分子结构					RuO <sub>4</sub> , OsO <sub>4</sub> , Tc <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , Sb <sub>2</sub> O <sub>4</sub>

们之间的成键状态。以至它们的立体化学。

纯离子晶体模型是根据以下假定提出来的。

(1) 离子被看作是带有电荷的不可压缩和不易极化的刚球；

(2) 离子在和周围异电荷离子配位的情况下形成多面体并得到稳定；

(3) 配位数尽可能地大；

(4) 配位离子之间的静电排斥能尽可能地小。

其中假定(2)对不同类型的配位多面体(图 7-9)而言,中心阳离子和配位阴离子的半径比( $\rho = r_c/r_a$ )起着制约的作用(Pauling 的配位多面体规则,或半径比规则)。对金属氧化物来说,在大多数情况下,阳离子总是比阴离子小,这样,和金属离子有关的配位数也就受  $\rho$  的制约。如表 7-6 所示。由表可见,随着阴

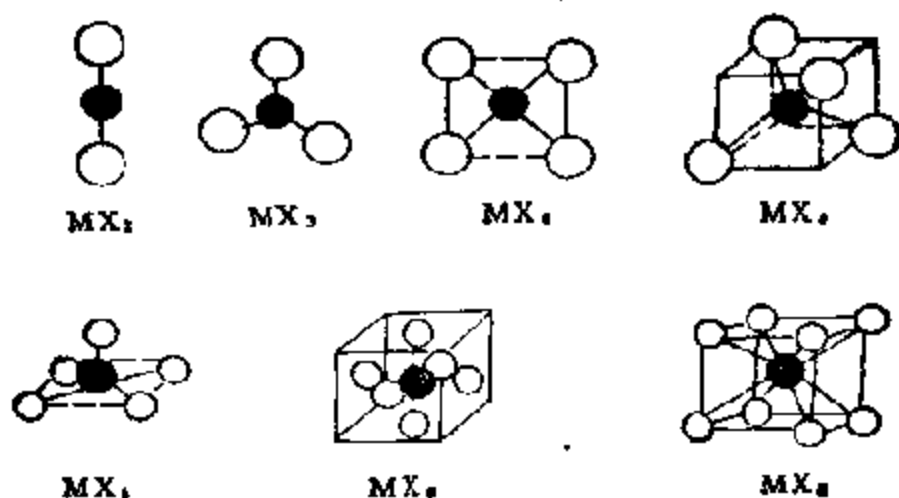


图 7-9 配位多面体的类型

表 7-6 半径比( $\rho$ )对配位数的影响

$\rho = r_c/r_a$	阳离子周围的阴离子的对称性	阳离子的配位数
1.000—0.732	立方体形	8
0.732—0.645	四方反棱柱形	8
0.645—0.414	正八面体形(四方平面形)	6(4)
0.414—0.225	正四面体形	4
0.225—0.155	平面三角形	3
0.155—0.00	直线形	2

离子半径(以及  $\rho$ ) 的增大,阳离子的配位数也相应增加;这就形成了多种多样的阳离子对阴离子的配位多面体。与此同时,阳离子

对阴离子的配位,则须服从 Pauling 的静电原子价规则;只有在各阴离子的原子价,等于或大致等于该阴离子从与之结合的阳离子处获得的静电结合的总和时,即

$$s = \sum_i s_i = \sum_i \frac{z_i}{n_i} \quad (7-1)$$

离子化合物的结构才能稳定,这里  $s_i = \frac{z_i}{n_i}$  ( $z_i$  和  $n_i$  为邻接阳离子的原子价和配位数) 乃是相互结合的一对阳离子和阴离子之间的“静电结合强度”, $i$  则指和阴离子结合的第  $i$  个阳离子。

根据半径比规则和静电原子价规则,以二氧化物  $MO_2$  为例,例如  $SiO_2$  ( $\rho = 0.29$ ), 为 4:2 配位,即 Si 和 4 个 O 配位,而每个氧则和 2 个 Si 结合,在稳定的  $SiO_2$  中, $O^{2-}$  的原子价(-2)正好等于从邻接阳离子提供的总静电结合能( $\frac{4}{4} + \frac{4}{4} = +2$ )。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),  $PbO_2$  ( $\rho = 0.60$ , 6:3 配位,金红石型),  $ThO_2$  ( $\rho = 0.73$ , 8:4 配位,萤石型)等也都是正确的。但是,在氧化物中,不服从这些规则的例子还不少,这大概和离子的极化以及形成共价键等原因有关。例如,某些过渡金属 M, 常能形成 M—M 键,如  $VO_2$ ,  $MoO_2$ ,  $ReO_3$  等,使配位多面体发生畸变,形成了畸变的金红石型结构。

纯离子晶体模型,除了要满足上述几何上的要求之外,还必须在能量上,即晶格能上得到满足,否则,晶体就不能稳定。众所周知,电荷为  $+z_1e$  的阳离子和电荷为  $-z_2e$  的阴离子相距  $r_0$  时,它们之间以离子间距离为无限大作为基准的位能可用下式表示

$$\psi = -\frac{z_1 z_2 e^2}{r_0} \left(1 - \frac{b}{r_0}\right) \quad (7-2)$$

这里  $b$  为常数。对大多数具有惰性气体电子构型的离子来说,该值近似地等于  $0.35 \text{ \AA}$ , 以第二项表示的排斥力,通常约占总能量的 10—20%。另外,就离子晶体而言,离子对多数能形成立体结构。晶格能系指在绝对零度下,1mol 离子晶体中的正、负离子被

拉开至无限远并转化成气态时所需的能量

$$U = \frac{N_0 A z_1 z_2 e^2}{r_0} \left(1 - \frac{b}{r_0}\right) \quad (7-3)$$

这里  $N_0$  为 Avogadro 常数,  $A$  称为 Madelung 常数, 取决于晶体的几何学。将以上二式比较, 可见和形成一对离子相比, 离子晶体将有  $A$  倍的稳定化能, 这就是分子和晶体之所以不同的重要原因。例如, 由 Mg 原子和 O 原子组成 MgO 分子 ( $r_0 = 1.75 \text{ \AA}$ ) 和 MgO 晶体 (岩盐型  $r_0 = 2.16 \text{ \AA}$ ) 都是由  $\text{Mg}^{2+}$  和  $\text{O}^{2-}$  组成, 但按公式(7-2)和(7-3)计算, 则分别为  $\phi = 2539.7 \text{ kJ/mol}$  和  $U = 3861.8 \text{ kJ/mol}$ , 因此, 由原子的生成能

$$\Delta H(\text{Mg}^{2+}\text{O}^{2-} \text{ 分子}) = I_M - E_X - \phi_0 = +368.2 \text{ kJ/mol}$$

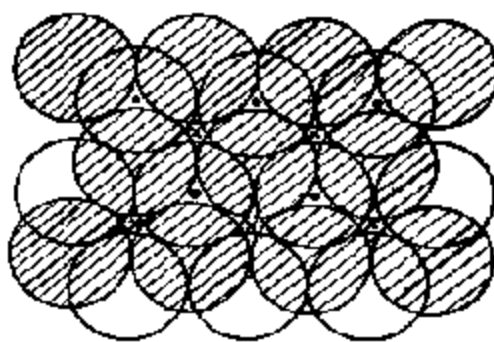
$$\Delta H(\text{Mg}^{2+}\text{O}^{2-} \text{ 晶体}) = I_M - E_X - U_L = -954.0 \text{ kJ/mol}$$

这里  $I_M$  为  $\text{Mg} \rightarrow \text{Mg}^{2+} + e$  的离子化能 ( $-2188.2 \text{ kJ/mol}$ ),  $E_X$  为  $\text{O} + 2e^- \rightarrow \text{O}^{2-}$  的电子亲和力 ( $-719.6 \text{ kJ/mol}$ )。由这些  $\Delta H$  值可见, 生成  $\text{Mg}^{2+}\text{O}^{2-}$  那样的气体分子在能量上是不可能的, 但是, 生成离子结构的固体晶体却是可能的。另外, 再看一下称之为  $\text{Mg}^+\text{O}^-$  的离子结构,  $\Delta H(\text{Mg}^+\text{O}^- \text{ 分子}) = -41.8 \text{ kJ/mol}$ , 可见生成这样的气相分子倒也是可能的。

通过这种方法求得的晶格能和用 Born-Haber 循环法求得的实验值相比, 对碱金属卤化物所得的结果相当一致; 碱土金属卤化物以及氧化物的稍有不同, 而  $\text{TiO}_2$  等高价离子晶体的很不一致。这种不一致的主要原因, 在于依旧把分子或所表示的形式电荷定域在阳离子和阴离子中心上的关系。根据 R. T. Sanderson 对大多数化合物中阳离子以及阴离子上部份电荷的估计, 得出的结论是部分电荷的值都要比形式电荷小得多, 例如,  $\text{ZnO}$  中 Zn 上的有效电荷估计只有 +0.6 而不是 +2.0。当然, R. T. Sanderson 所采用的理论根据并不太明确, 看起来给出的值只是一种有倾向性的结果<sup>[19]</sup>。

## 二、固体(态)和配位化学

对许多化学家来说，配位化学和固态化学看起来是两个毫不相干的学科：配位化学涉及的只是分子物种，而固态化学则大都和扩展的固体结构有关，且其中许多，诸如氧化物和硫族化合物，又是不可思议地可用密堆积排列来描述。确实，许多扩展的固体化合物是由阴离子层（ $A, B, C$ 等）有序堆积而成的，其中最典型的有重复  $ABCABC\cdots$ 堆积的（立方密堆积， $ccp, A_1$ ，图 7-3），和重复  $ABAB\cdots$ 堆积的（六方密堆积  $hcp, A_3$ ，图 7-4），阳离子则嵌入由邻接阴离子层组成的空隙之中。由图 7-10 可见，当阴离子这样堆垛成空隙时，中心阳离子的配位仅限于八面体和四面体，而在这些多面体中，因化合物的不同，则可以全部或部分填入阳离子。以固体  $SnBr_4$  的密堆积为例， $SnBr_4$  结晶成六方堆积排列，其中八分之一的四面体部位为  $Sn^{4+}$  所占有，当然  $SnBr_4$  成为气体时则是一个简单四面体分子。



✱ 八面体空隙

● 四面体空隙

图 7-10 最密堆积时的密置层及空隙

像  $SnBr_4$  那样的固体化合物，其配位多面体，如上所述是十分清楚的，这样的例子很多，这就很自然地在配位化学和固态化学之间架起了桥，把固态结构用多面体间的某些边，角或面的共有来描述。以前已用此法描述过结构，而且表明在许多方面相当有用<sup>[10]</sup>。前述 L. Pauling 提出的有关决定复杂离子晶体结构稳定性的规则也源于这一描述<sup>[20]</sup>，R. M. Hazan 和 I. W. Finger 还曾用固体中多面体的一些特性来表述体相的性质，如热膨胀、压缩性和稳定性等等<sup>[21]</sup>。因为对简单分子多面体的能级是很了解的，所以以类似的方法来表述固体，这

无疑对电子结构的表征也提供了一个有用的起点<sup>[22]</sup>。下面以和催化剂关系最密切的氧化物为例，来对比和对照某些切题的结构。

### 1. 简单氧化物的固态化学

如前所述，氧化物是由氧离子按最密堆积排列，金属离子填充在邻接氧离子空隙之中而成。在氧化物中，氧离子都取立方和六方最密堆积，前者密置层按  $ABCABC\cdots$  方式重复堆积，后者则按  $ABABAB\cdots$  堆积。如表 7-1 所示，这两种堆积是等径圆球的最密堆积，堆积密度均达 74.05%，球间形成的空隙数目和大小也都相等，每个球的配位数均为 12。根据立体化学，在由  $N$  个半径为  $R$  的球组成的这两种堆积中，平均均有  $2N$  个呈四面体的空隙和  $N$  个呈八面体的空隙，前者可容纳半径大至  $0.225R$  的小球，而后者则可容纳半径为  $0.414R$  的小球（参见表 7-6）。把氧化物中的金属离子看作小球，那末，大小不同的小球在空隙中的不同配布和占有程度，就可以成为不同氧化物的晶体结构的模型。

例如，当立方最密堆积中的八面体空隙全部为  $M^{2+}$  离子所占有，而所有四面体空隙又都空着时，体系按公式  $MO$  是电中性的，这就是  $MgO$  和许多其他二价金属氧化物的晶体结构模型。如果  $O^{2-}$  按六方最密堆积排列，其中  $2/3$  的八面体空隙为  $M^{2+}$  离子所占据，同时，所有四面体空隙也都空着，那么，虽然电荷是平衡的，但公式变成了  $M_{2/3}O$ ，即  $M_2O_3$ ，这就成了  $\alpha-Al_2O_3$ 、 $\alpha-Cr_2O_3$  和  $\alpha-Fe_2O_3$  等二价金属氧化物的晶体结构的模型，等等。许多卤化物及硫化物的晶体结构也可以用同样的模型来表示。表 7-7 列出了一些为催化所感兴趣的氧化物的晶体结构。表中  $X$  代表氧和硫。对这些结构来说，一个简单而又非常有用的表示法是在  $ABAB\cdots$  或  $ABCABC\cdots$  之间，插入被占空隙的类型和程度（ $o$  代表八面体空隙， $\cdot$  代表四面体空隙）。例如，对立方最密堆积

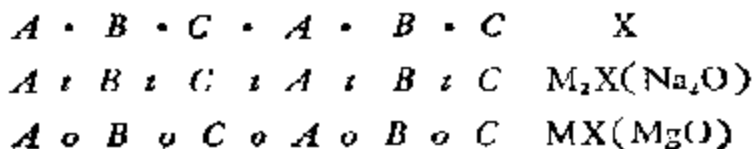
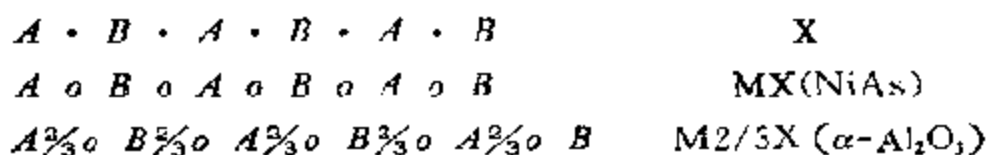


表 7-7 由立方和六方最密堆积衍生的氧化物的晶体结构

结构类型	金属离子的占有率		化学式	结构名称	例子
	八面体孔	四面体孔			
A1 (ccp)	-	1	$M_2X$	反氟石	$Na_2O$
	1	-	$MX$	岩盐	$MgO, NiO$
	-	1/2	$MX$	闪锌矿	$ZnS$
	1/2	-	$MX_2$	锐钛矿	$TiO_2$
	1/2	1/8	$M_3X_4$	尖晶石	$Fe_3O_4, ZnCr_2O_4$
A2 (hcp)	1	-	$MX$	砷化镍	$CoS, NiAs$
	-	1/2	$MX$	纤锌矿	$ZnS$
	1/2	-	$MX_2$	金红石	$TiO_2, \beta-MnO_2$
	2/3	-	$M_3X_4$	刚玉	$\alpha-Al_2O_3, Cr_2O_3$

对六方最密堆积



这里要着重指出的是在表 7-7 中列举的例子中，阴离子的排列和真实的球的最密堆积相比总是有点扩张的，最密堆积结构的各向同性展开，可使  $O^{2-}$  离子之间的静电排斥有所减弱，因此，大小比最密堆积形成的空隙还要大的阳离子，往往也可以进入八面体和四面体空隙。例如，在  $MgO$  中，阳离子  $Mg^{2+}$  的半径是  $0.72 \text{ \AA}$ ，要比由  $O^{2-}$  离子 ( $r = 1.40 \text{ \AA}$ ) 最密堆积时形成的八面体空隙的半径  $0.58 \text{ \AA}$  ( $= 1.40 \times 0.414$ ) 大得多；尤有甚者，在  $ZnO$  中，这种扩张作用，甚至可使阴离子的堆积密度从 75% 下降至 45%，在最密堆积形成的四面体空隙中 ( $r = 0.32 \text{ \AA}$ )，可以安置半径大至  $0.7 \text{ \AA}$  的锌离子。这样扩张了的结构之所以还能保持稳定，主要因为在四面体结构中有定向的，也就是  $sp^3$  杂化的键（共价键）的关系。尽管如上所述，许多氧化物在具有扩张结构的情况下乃能保持最密堆积的高对称性，但是，要找出其中的畸变也还是不难的。例如，在金红石和锐钛矿结构的  $TiO_2$  中，八面体空隙的对称性并不是规则的：绕钛的六个氧原子，有四个（相距  $1.944 \text{ \AA}$ ）比



其他两个(相距 1.988 Å)更接近钛原子,如图 7-11 所示。

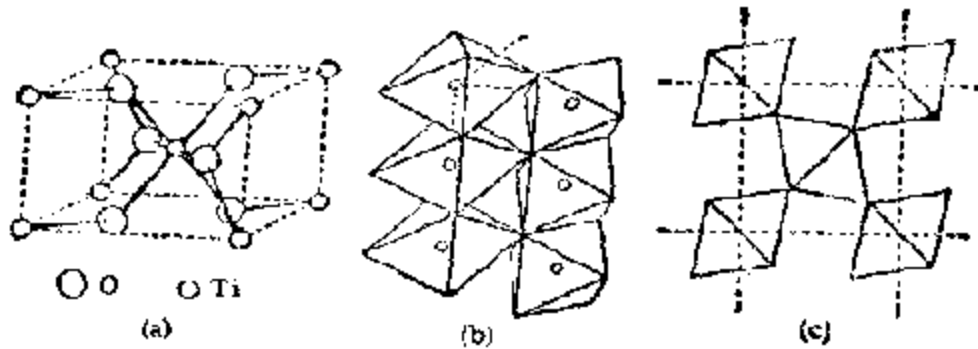


图 7-11 金红石的结构

(a) 晶胞中原子的分布; (b)  $[TiO_6]$  八面体的连接情况;  
(c)  $[TiO_6]$  八面体沿  $c$  轴投影情况

如果考虑到最密堆积占满的空间,正好和  $N$  个八面体以及  $2N$  个四面体堆积成垛所占空间完全一样时,那么,上述以最密堆积为基础的氧化物晶体结构,还可以抽象成由配位多面体联结而成的结构。也就是说,表 7-7 中列举的各种氧化物的晶体结构,都可以通过四面体、八面体的不同联结表示出来。但是这里要注意,立方和六方最密堆积中八面体之间和四面体之间的联结方式是不同的。如图 7-12 所示,在  $ccp$  中,无论是八面体还是四面体都没有共面连接的,而在  $hcp$  中,不仅在四面体之间,而且在八面体之间都存在着共面联结。这就排斥了在  $hcp$  情况中,在四面体空隙中放置阳离子的可能性,从而不会出现像反萤石结构  $A_2 B_2 C_2$   $A_1 B_1 C_1 \cdots$  那样的  $A_1 B_1 A_2 B_2 \cdots$  结构。这是因为在共面连接的情况下,相邻阳离子之间的排斥力太大的缘故。同样的理由,八面体结构的  $A_0 B_0 A_0 B_0 \cdots$  也只能在共价明显的固体(例如硫化物)中出现,而在强离子型固体(例如氧化物)中是不多见的。

这样一来,表 7-7 中根据最密堆积列出的氧化物结构,就可以在不考虑多面体(八面体和四面体)是否被  $M$  离子占领的情况下,很方便地通过多面体  $MX_4$  和  $MX_6$  的不同连接表示出来。例如,表中呈  $ccp$  的  $MgO$  的结构,就可以把它所拥有的  $MO_4$  四面体,通过如图 7-13 所示的共边连接来表示,这里,四面体的 12

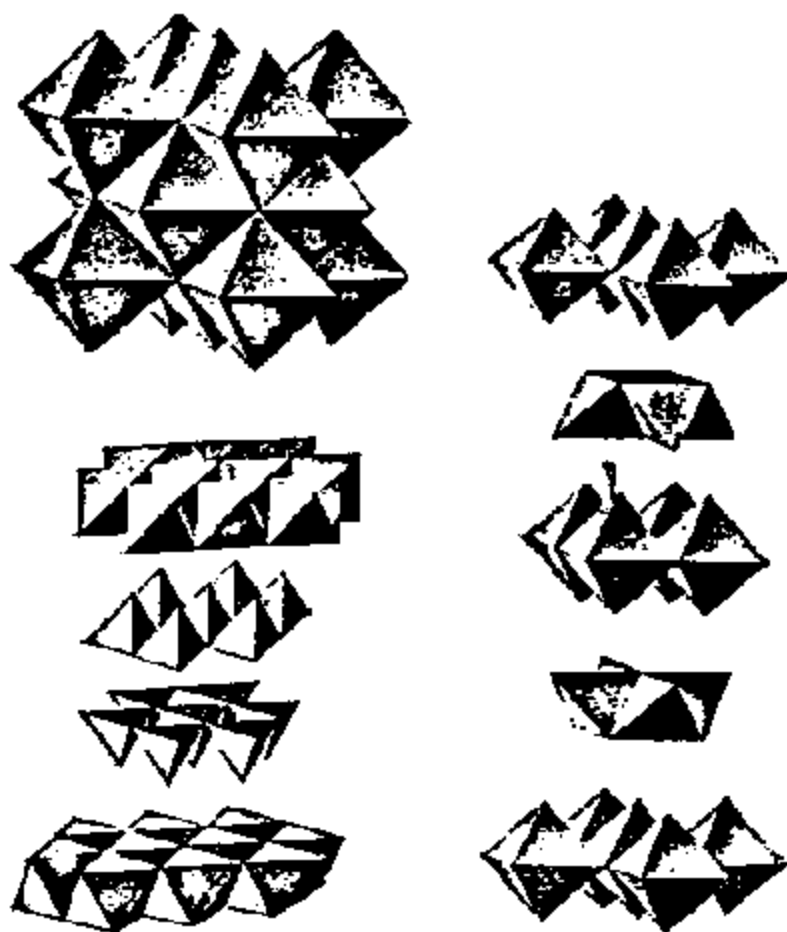


图 7-12 左上：四面体和八面体的立方最密堆积；右：立方最密堆积的解剖图；左下：六方最密堆积的解剖图

条边都和别的八面体共边，而每个氧将为六个八面体所共有，所以公式为  $MO_{6/6}$  即  $MO$ 。又如，反氟石型 (*ccp*) 结构中的四面体  $MO_4$  的六条边，都和其他  $MO_4$  四面体共享，这样，每个氧原子将为 8 个  $MO_4$  四面体所共有，所以，公式为  $MO_{8/4}$ ，即  $M_2O$ 。在  $\alpha-Al_2O_3$  和别的刚玉结构的氧化物中，六方最密堆积以及  $2/3$  的八面体空隙被占有，使每个  $MO_6$  八面体和另一个八面体通过共面 [图 7-13(b)] 和另外两个通过共棱，而和其余九个通过共顶点相连。

离子周围以氧为配体的配位多面体可以是正多面体，也可以是半规整或不规整的多面体，而由多面体连结起来的结构型式，又

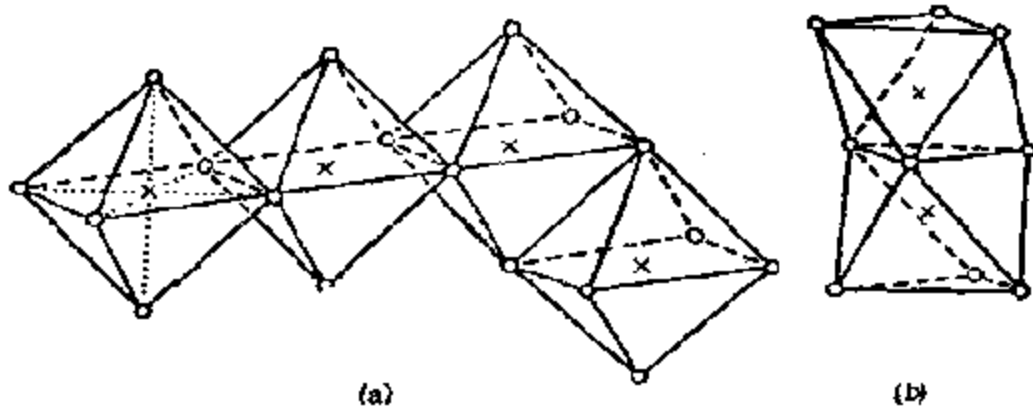


图 7-13 阳离子占有多面体的连接  
(a) 氧化镁; (b) 刚玉

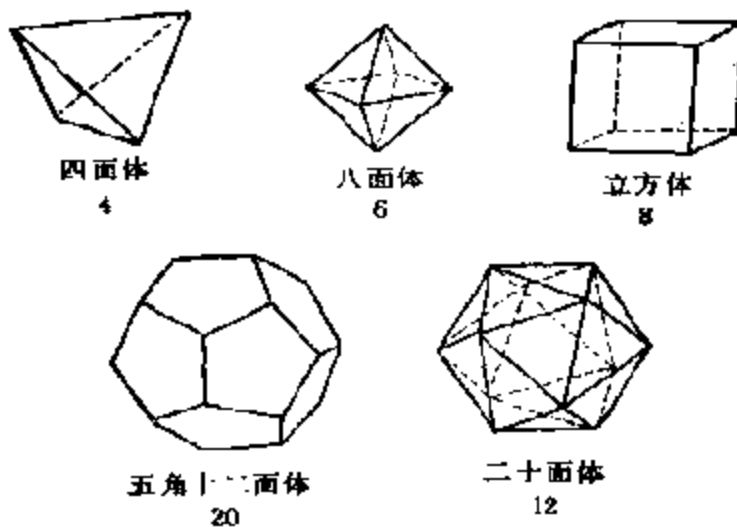


图 7-14(a) 多面体的形状  
(每个多面体下注明数字表示顶点数)

可以是链状的、层状的和三维骨架的;在堆垛过程中甚至还可以产生新的多面体,作为另一些离子的多面体,形成多面体空穴等等。正多面体是由正多边形的面组成,只有五种,如图 7-14(a) 所示它们在面数 ( $F$ )、顶点数 ( $V$ ) 和棱数 ( $E$ ) 之间有如下的关系

$$F + V - E + 2 \quad (7-4)$$

它们各自的性质总括列于表 7-8 中。在氧化物中,最重要的配位

表 7-8 几种正多面体的性质

参 数	四面体	八面体	立方体	正十二面体	正二十面体
面的边数	3	3	4	5	3
会聚顶点的棱数	3	4	3	3	5
面数	4	8	6	12	20
棱数	6	12	12	30	30
顶点数	4	6	8	20	12
双面角	70°32'	109°28'	90°	116°34'	138°12'
点群	$T_d$	$O_h$	$O_h$	$I_h$	$I_h$

正多面体,已如前述,是正八面体和正四面体,从原则上讲,这些多面体都能通过共顶点、共棱或共面相连接,它们的投影和连结图形如图 7-14(b) 所示.由图可见,共棱和共面会使处于多面体中心的离子相互间的距离缩短.当两个多面体连接时,配位多面体中心离子 M—M 间的距离如表 7-9 所示.可见,共面连接会大大缩短 M—M 间的距离,使同号离子间的排斥能增大,降低晶体结构的稳定性,所以,对典型的离子化合物来说,共面连接的方式很少见.

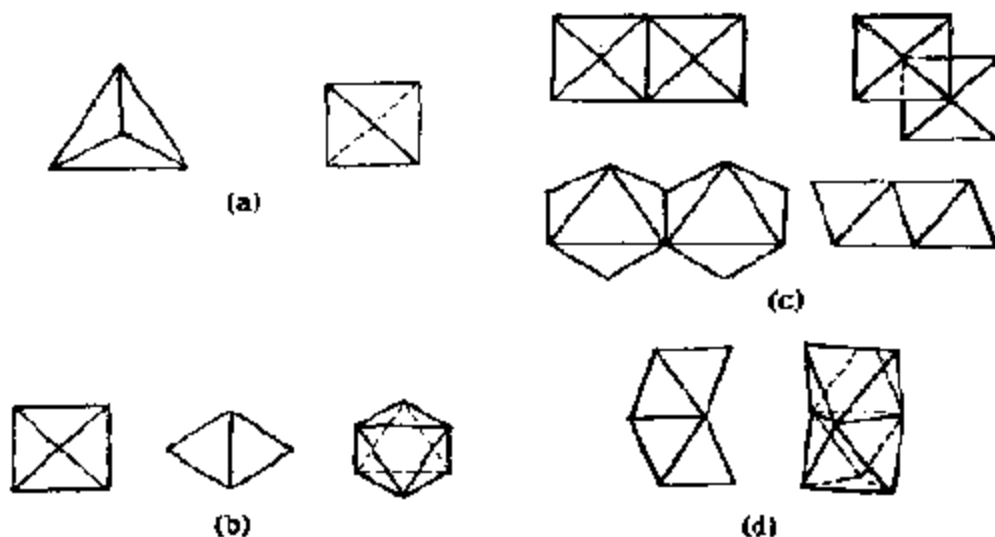


图 7-14(b) 四面体和八面体投影和连接的图形  
 (a) 四面体投影; (b) 八面体投影; (c) 八面体共棱连接;  
 (d) 八面体共面连接

表 7-9 正四面体和正八面体相互连接时 M—M 间的距离<sup>1)</sup>

	和 X—X 距离相比			和 M—X 距离相比		
	共顶	共棱	共面	共顶	共棱	共面
四面体 MX <sub>4</sub>	1.22	0.71	0.41	2.00	1.16	0.67
八四面体 MX <sub>8</sub>	1.41	1.00	0.82	2.00	1.41	1.16

1) 共顶和共棱指的是最大值。

早在 1928 年, L. Pauling 根据当时已测得的结果, 对多面体的连接就提出了一个配位多面体共顶点、棱和面的一般规则: 在一个配位结构中, 共顶点、棱, 特别是共面, 都会降低这个结构的稳定性, 就高电价和低配位数的阳离子来说, 这个效应特别明显。在含有一种以上阳离子的晶体结构中, 电价大、配位数低的那些阳离子之间, 倾向于不公用配位多面体的几何元素<sup>[2]</sup>。

这种用配位多面体来描述晶体结构的方法, 一方面可以把复杂的结构简化, 能直观地、简明地看出结构的基本特点和相互关系, 另一方面, 在多面体连结的基础上进行对比分类, 比较自然和客观, 而且不管原子间的结合力的性质是离子键还是共价键, 都可以用这种方法来描述。

作为第一个非最密堆积结构的例子, 可以举出通过共顶点连结起来的八面体。这里, 每个氧原子同等地属于二个相同的八面体, 所以, 公式应为  $MO_{6/2}$ , 即  $MO_3$ , 如果连结八面体的相应轴互相平行, 那么, 最后得到的就是  $ReO_3$ , 以及和它类似的  $MoO_3$ ,  $WO_3$  等的结构(见图 7-15), 这个结构和  $MgO$  的相比, 是一个很开放的结构, 而且, 由于存在着强方向性的键(共价的)而相当稳定。

在钨、钼和钽的配位离子中, 还有通过八面体连结而形成的大小一定的组合基团, 最典型的是一些同多阴离子, 它们是和呈岩盐结构的小块一样的密集单元(图 7-16)。有时, 八面体有些畸变, 这时 M—O 的距离取决于氧是在外层, 还是朝向多面体组合基团中心。除了共顶点连结之外,  $MO_6$  八面体的畸变有时是相当严

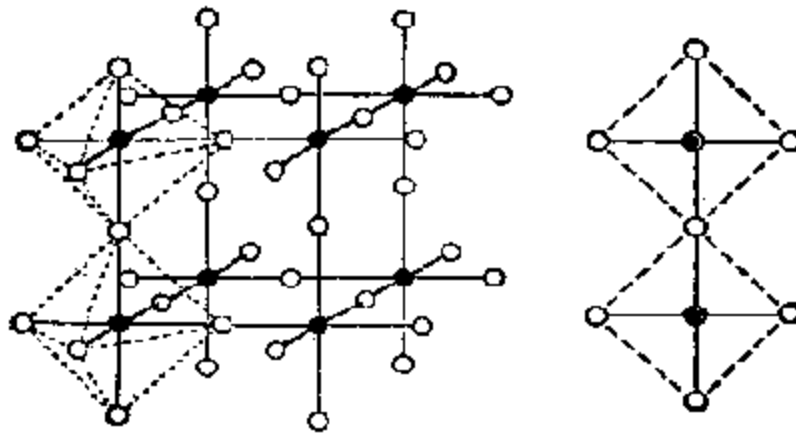


图 7-15  $\text{ReO}_3$  的结构

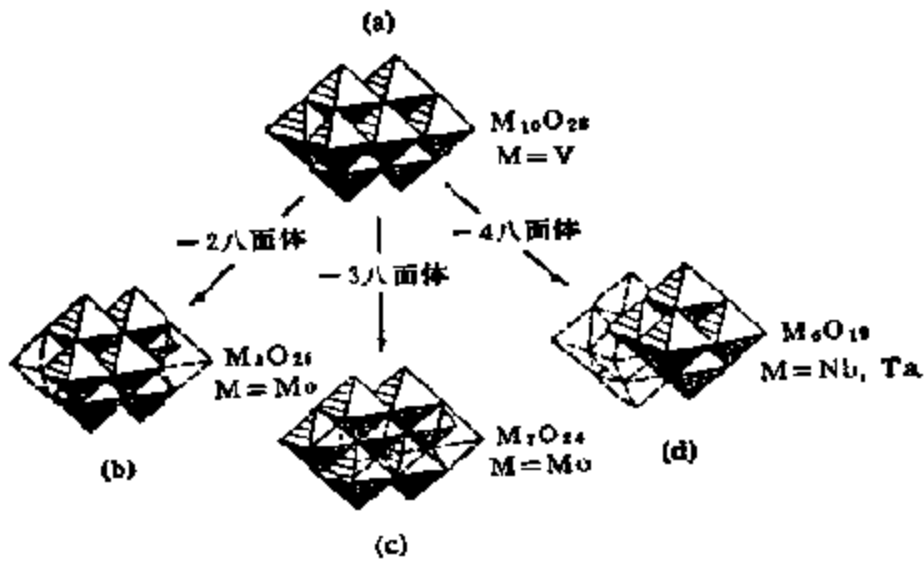


图 7-16 共边同多阴离子的结构

重的，甚至连氧和金属之间的配位也难以描述。一个典型的例子是  $\text{V}_2\text{O}_5$  的结构，文献中有人认为 V 和 O 是呈正方锥体配位的<sup>[23]</sup>，也有人认为呈三角锥体或畸变八面体配位的<sup>[24]</sup>等等。现在知道，V 由 5 个氧原子配位，呈不规则的四方锥体，V—O 距离有一个为 1.59 Å，一个为 1.78 Å，两个为 1.88 Å，一个为 2.02 Å。[VO<sub>5</sub>] 四方锥体共棱连结成层，如图 7-17 所示。层和层间则依靠较弱的 V—O 键结合，层间 V—O 距离最短的为 2.8 Å，这样，V 原子周围就有六个氧原子，呈畸变的八面体。

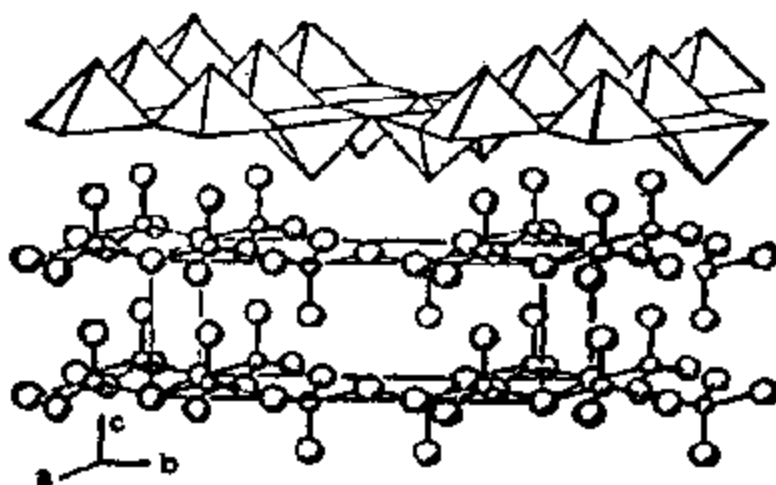


图 7-17  $V_2O_5$  的结构

最多也是最重要的四面体结构是那些含共顶点的结构。四面体  $MO_4$  的共面结构，由于M原子十分接近，如表 7-9 所示，使  $M-O$  和  $O-O$  分别缩短至原来的 0.67 和 0.41，和  $M-O-M$  夹角小至  $38^\circ 36'$ ，所以是不必考虑的。共棱连接的结构也不多见（例如，在反氟石结构中）。通过共顶点连结的结构化学计量应为  $MO_2$ ，最常见的例子是由  $SiO_2$  组成的各种氧化物，如石英、磷

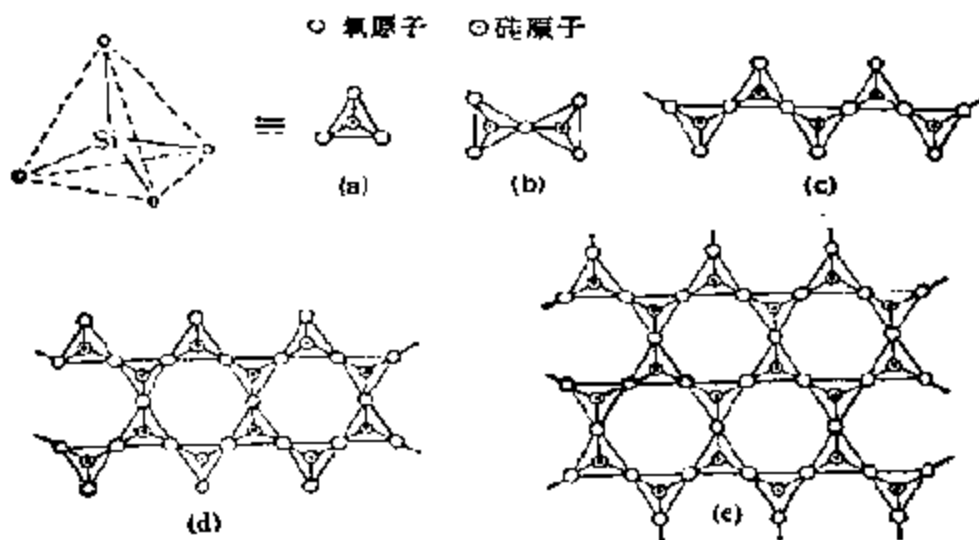


图 7-18. 各种硅酸盐的结构

(a)  $SiO_4$  四面体；(b) 二硅酸盐阴离子；(c)  $(SiO_2)_n^{2-}$  链；  
(d)  $(Si_2O_5)_n^{4-}$  双链；(e)  $(Si_2O_6)_n^{4-}$  层

石英等,各种硅酸盐的结构如图 7-18 所示。

由八面体基团和四面体基团一起组合而成的结构也相当多;其中许多是复合氧化物,这将在下节中作详细介绍,这里只介绍两个简单例子,在如图 7-19(a) 所示的简单链中,结构学上的重复单元由一个四面体和一个

八面体所组成,这是  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  中阴离子的结构形式。图 7-19(b) 是在  $\text{K}_7\text{Mo}_3\text{O}_{10}$  中发现的更为复杂的链。这里,它被认为含有 5 和 6 配位的 Mo。在  $\text{Mo}_3\text{O}_{11}^-$  的情况下,四面体  $\text{MoO}_4$  中的 Mo—O 仅在 1.71—1.79 Å 范围内变动,而在  $\text{Mo}_3\text{O}_{11}^-$  中,这些值

很不规则 (Mo—O, 1.64—1.95 Å, 而第五个 O 则在 2.08 Å 处),因此认为, Mo 不是 4 配位,而是 5 配位的。在两种情况中的  $\text{MoO}_6^-$  八面体中, Mo—O 都和别的多钼酸盐以及  $\text{MoO}_3$  中的相同,在 ~1.70 至 2.2—2.3 Å 范围内。

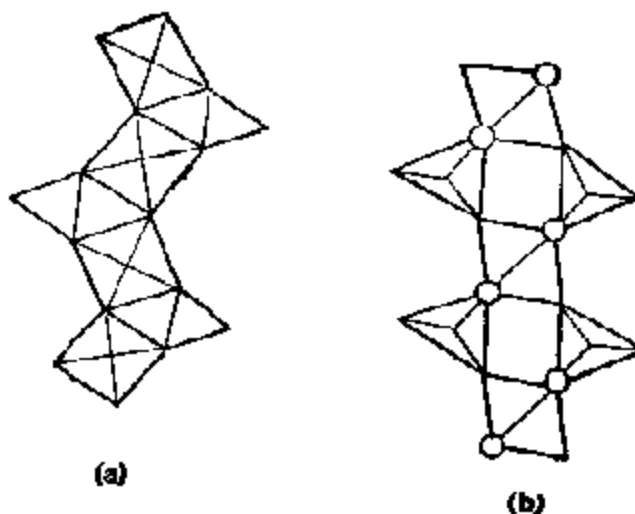


图 7-19 由共顶点四面体和八面体组成的链

## 2. 复合氧化物的固态化学

复合氧化物系指出两种或两种以上的简单氧化物,通过化学合成制得的一种新的有确定结构的多组份氧化物;这不同于由多种简单氧化物混合而成的混合氧化物,后者在结构上往往保留原来简单氧化物的晶体结构。例如,具有尖晶石结构的  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  和  $\text{ZnO} + \text{Al}_2\text{O}_3$  混合物,具有钙钛石结构的  $\text{CaTiO}_3$  和  $\text{CaO} + \text{TiO}_2$  等等。对双组分的复合氧化物可表示为  $\text{A}_x\text{B}_y\text{O}_z$ , 这类复合氧化物,根据 A 和 B 的电负性的大小,大体上可以分为两类:一类就是通常所谓的复合氧化物,它由电负性差别不太大的 A 和 B 所组成。



可以看作是两种金属离子和氧离子的集合物,如上述的尖晶石、钙钛石等。而另一类则由电负性较小的A和电负性较大的B组成的含氧酸盐,这里B原子系和氧离子强烈地配位形成含氧酸离子 $MO_4$ ,而A原子的阳离子则与之组成离子性晶体。可以形成含氧酸离子的元素很多,如B,C,Si,P,S,Cl,V,Cr,As,Br,Mo,W等,其中特别是Si,P,Mo,W等的含氧酸盐,如分子筛、杂多酸等等都是很重要的催化剂。

在上一节中已经谈及,配位多面体的类型和连接方式与化学组成有着密切的关系;化学组成不同,一般地说,配位多面体的连接方式就不同,组成相同的氧化物,连接方式也可以有所不同,当然,结构也就不同。复合氧化物的组成要比简单氧化物的复杂得多,所以,其配位多面体的类型和连接方式,也就是其结构类型比较多样。但不管怎样,复合氧化物的晶体结构,有的可以在简单氧化物的最密堆积结构的基础上来了解,即,原子的位置和简单氧化物中的一样,或者大体上一样。如众所周知,大部分简单氧化物中金属原子的氧化态是相同的,所以其中所有金属原子的环境也都相同或者大体上相同,具有这种结构的复合氧化物,就有可能出现二种情况,金属原子和简单氧化物一样成规则排列(超结构),或者,其中一种或多种金属原子按随机排列(统计结构)。在简单氧化物的金属离子含有两种氧化态的情况下,两种金属离子的环境可以明显不同,对复合氧化物来说,这样的结构不是不可能存在的,但是这样的结构往往是规则的,而不是统计的。表7-10列出了几种简单的复合氧化物的共有结构,除此之外,也可以通过和简单氧化物的结构相类比,把复合氧化物中的有些组成单元——配位原子团看作一个整体,或者,把复合氧化物直接看作简单氧化物的一种有序缺陷结构。在这些情况中,复合氧化物结构中不同金属离子的环境十分不同:例如,为了结构稳定起见,离子间大小的差别可以很大(例如在钙钛石及其同类结构中),或者,为了结构的电荷平衡,不可能从一种金属同时获得需要的二种(或者更多)氧化态(例如,白钨矿结构要求同等数目的8和4配位原子达到氧

表 7-10 简单和复合氧化物的共有结构

结构	简单氧化物	复合氧化物	
		统计的	超结构
NaCl 纤锌矿 $\beta$ -BeO 金红石 刚玉 C-M <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 钨铁矿 黑铜矿	MgO 等 ZnO $\beta$ -BeO TiO <sub>2</sub> 等 $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 等 ReO <sub>2</sub> (高) $\alpha$ -PbO <sub>2</sub>	LiTiO <sub>3</sub> , LiFeO <sub>3</sub>  CrTaO <sub>4</sub> , CrNbO <sub>4</sub>  CaVO <sub>3</sub>	LiNiO <sub>2</sub> , LiInO <sub>2</sub> LiGaO <sub>2</sub> LiAlO <sub>2</sub> ZnSb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> FeTiO <sub>3</sub> ; LiNbO <sub>3</sub>  FeNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> NiWO <sub>4</sub>
	同一金属有两种氧化态的氧化物	统计的	规则的结构
尖晶石  CaFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 铁板钛矿	$\alpha$ -Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> $\beta$ -Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 等 Pb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Tb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Nb <sub>12</sub> O <sub>19</sub>	反尖晶石       Ti <sub>2</sub> Nb <sub>10</sub> O <sub>19</sub>	SbNbO <sub>4</sub> , SbTaO <sub>4</sub> BiSbO <sub>4</sub> MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , LiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ZnSb <sub>2</sub> O <sub>4</sub> SrEu <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Fe <sub>2</sub> TiO <sub>7</sub> Ce <sub>2</sub> Mn <sub>3</sub> O <sub>7</sub> U <sup>IV</sup> M <sub>2</sub> <sup>VI</sup> O <sub>12</sub>

化态 B)。最后,当然还有一些以简单平面网为基础的链状和层状结构。下面介绍一些实例。

$M_2M'_2O_8$  型复合氧化物的结构,可以从  $MO_3$  的密置层的结构出发进行堆积。在适当的位置上填入阳离子  $M'$ , 即可表达出  $M_2M'_2O_8$  型复合氧化物的结构。若将  $M$  (用  $\bullet$  表示) 和  $O$  (用  $\circ$  表示) 混合堆积成  $MO_3$  密置层, 为使  $M$  原子不相接触, 在氧化物中  $MO_3$  的密置层结构只有一种, 如图 7-20(a) 所示。将这种  $MO_3$  密置层进行堆积, 并使  $M$  不相接触, 即能在层间形成八面体空隙, 如图 7-20(b) 所示。从理论上可以算出, 在这种密堆积结构中, 八面体空隙数目与  $M$  的数目相同。若这些位置被另一种金属原子  $M'$  所占据, 为了保持电中性, 有的全部被占据 ( $MM'O_4$ ), 有的



图 7-20 (a)  $MX_2$  密置层(有阴影的为 M, 其余为 X); (b) 两个  $MX_2$  密置层堆积时形成  $X_6$  八面体孔隙(用●表示)

部分被占据 ( $M_xM'_yO_z$ , 例如  $1/2, M_2M'O_6$ )。可见, 各种  $M_xM'_yO_z$  型复合氧化物的结构, 就可根据  $M'$  所占的分数和位置来描述。

图 7-21 表示  $MO_4$  层排列的相对位置, A, B, C 以及处在层 AB, BC, 和 CA 之间 M 原子的位置示意图, 在图中用●表示  $M'$  的位置, 围绕  $M'$  的六个配位均为氧原子。  $X_6$  八面体空隙全部被  $M'$  占据时的复合氧化物的结构举例如图 7-22 所示。

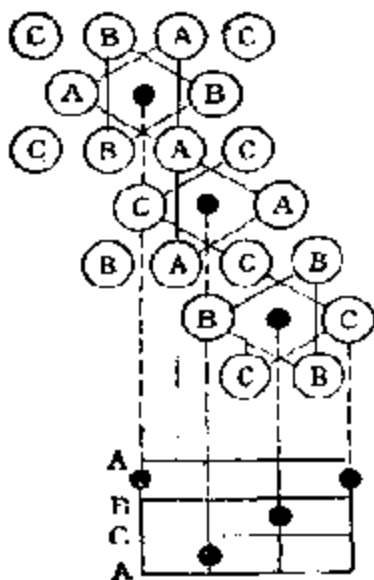


图 7-21  $M_2M'_2O_7$  型复合氧化物的结构分解图

白钨石结构如图 7-23 所示, 这类氧化物的一般公式为  $AMO_4$ , 取自白钨矿  $CaWO_4$ 。阳离子 M 和氧呈四面体配位, 因此, 这个结构可以看作由阳离子  $A^{2+}$  和阴离子  $(MO_4)^{2-}$  所组成。阳离子 A 和八个四面体的八个氧配位,  $AO_4$  和  $MO_4$  多面体呈共顶点连接。白钨石结构的对称性是体心四面体, 但结构则可看作准立方的, 所有阳离子 A 和 M 以及 O 都是等当量的。

$LiFeO_2, Na_2SnO_5, Li_3TaO_4$  等的高温晶型中, 阳离子无序地互相置换, 每一个阳离子位置分别相当于  $(Li_{1/2}, Fe_{1/2})$ , 或  $(Na_{2/3}, Sn_{1/3})$ , 或  $(Li_{3/4}, Ta_{1/4})$ , 整个结构依然保持 NaCl 型结构对称

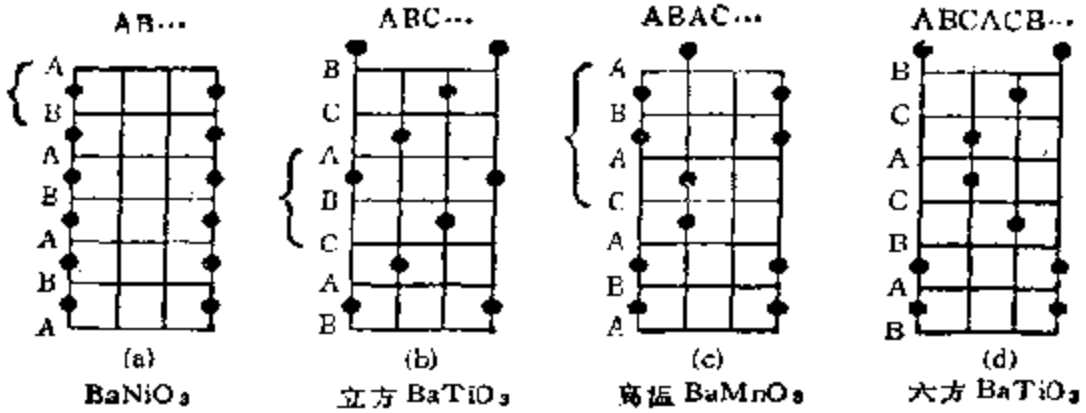


图 7-22  $\text{MM}'\text{O}_3$  型复合氧化物结构图

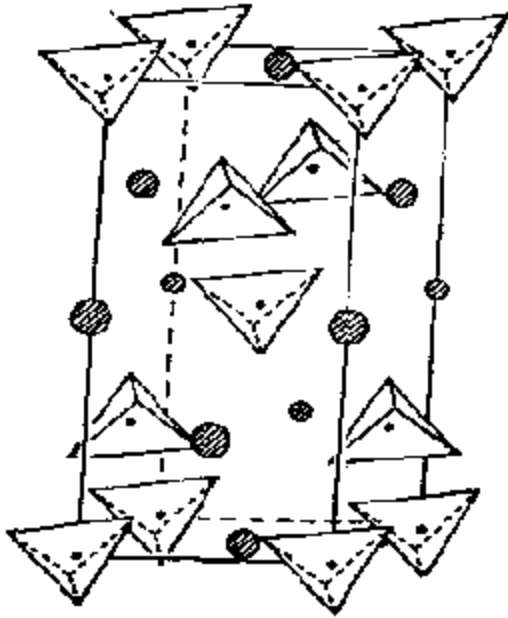


图 7-23 白钙石  $\text{AMO}_3$  的结构 (●A)

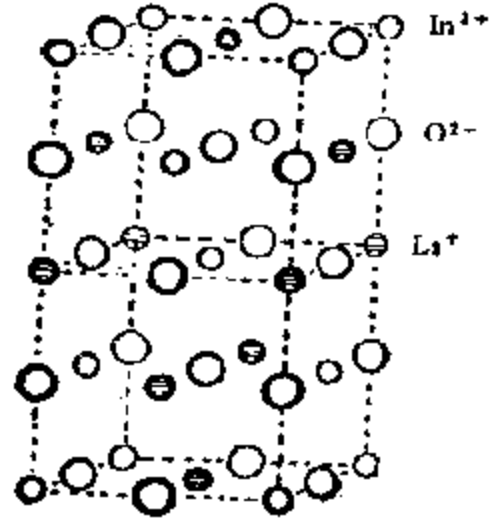


图 7-24  $\text{LiInO}_2$  的结构

性。 $\text{LiInO}_2$  等的有序结构，也可以从  $\text{NaCl}$  型结构出发来了解，图 7-24 即为  $\text{LiInO}_2$  的结构。

下面将着重讨论几种具有特殊催化作用的复合氧化物的结构。

#### (1) 尖晶石型复合氧化物

这类复合氧化物，包括结构按尖晶石  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  组成的一大类化合物，其结构通式为  $\text{AB}_2\text{O}_4$ 。尖晶石属立方晶系，在结构中，

$O^{2-}$  被 *ccp* 排列, 每个立方晶胞中有 32 个  $O^{2-}$ , 晶胞化学式应为  $A_8B_{16}O_{32}$ 。在  $O^{2-}$  最密堆积所形成的八面体和四面体空隙中, 阳离子按一定规律插入, 保持电中性。其插入的类型和程度为

$$A\left(\frac{3}{4}o\right)B\left(\frac{1}{4}o, \frac{1}{4}t\right)C\left(\frac{3}{4}o\right)A\left(\frac{1}{4}o, \frac{1}{4}t\right)B\left(\frac{3}{4}o\right) \\ \cdot C\left(\frac{1}{4}o, \frac{1}{4}t\right)$$

即  $M_{1/4}O$ , 或  $M_3O_4$ 。从上述占有情况, 考虑到四面体空隙数比八面体空隙数多一倍, 而占据四面体的阳离子数又恰好是占据八面体空隙的阳离子数的一半; 同时, 每种空隙内的阳离子又不需要具有相同的电荷。这样, 对常式尖晶石  $A^{2+}B^{3+}_2O_4$ ,  $A^{2+}$  离子将有序地占据堆积中的四面体空隙位置, 平均每八个四面体空隙位置有一个被  $A^{2+}$  离子所占据, 而  $B^{3+}$  离子则有序地占据堆积中的八面体空隙位置, 平均每两个八面体空隙位置上有一个放置  $B^{3+}$  离子。图 7-25 给出了常式尖晶石的晶胞组成<sup>[25]</sup>, 若标明配位情

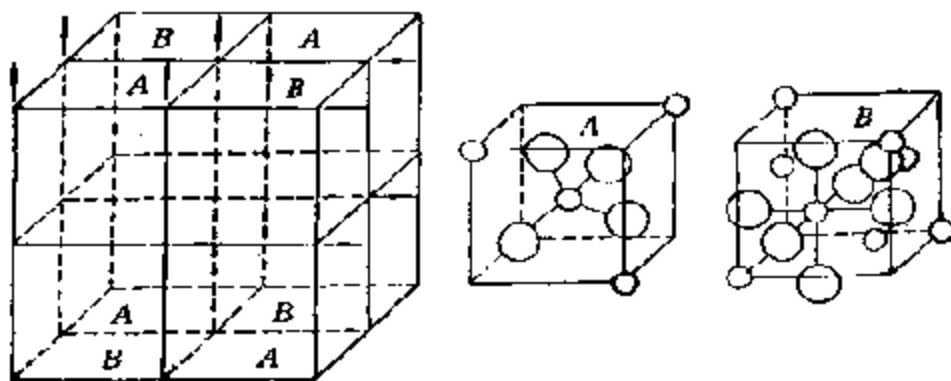


图 7-25 常式尖晶石结构的晶胞

况, 结构式可写作:  $[A^{2+}], [B^{3+}]_2O_4$ 。对反式尖晶石, 有一半的  $B^{3+}$  离子据有堆积中的四面体空隙位置, 而另一半  $B^{3+}$  离子则和  $A^{2+}$  离子分布在八面体空隙中, 结构式应记作  $[B^{3+}], [A^{2+}B^{3+}]_2O_4$ 。这属于一种缺陷结构。常式和反式尖晶石结构是两种极限情况, 其间尚有种种中间状态。从以上可见, 不管是何种尖晶石结构, 有

2/3 阳离子呈八面体配位，而 1/3 阳离子则呈四面体配位。在八面体相互之间和与四面体之间，则分别通过共边和共顶点连结，如图 7-26 所示。

这类复合氧化物可以由多种金属离子组成<sup>[26]</sup>。在  $AB_2O_4$  中，有八个负电荷，两种阳离子按下列结合 ( $A^{2+} + 2B^{3+}$ )，( $A^{3+} + 2B^{2+}$ )，以及 ( $A^{4+} + 2B^{2+}$ )，均能满足电中性要求，所以，只要它们各自的大小又能满足结构的要求，那就可以组成各种各样的尖晶石。例如，离子半径位



图 7-26 尖晶石结构中八面体和四面体相互之间的连结方式

于  $0.65-1.0 \text{ \AA}$  之间的两价碱土阳离子以及半径位于  $0.6-0.76 \text{ \AA}$  之间的三价阳离子，都有可能组成尖晶石。由不同阳离子形成尖晶石是由一系列因素决定的，离子的大小，电荷、畸变参数、Madelung 能以及晶体场稳定效应的影响等。一般地说，Madelung 能有利于 [2,3]-尖晶石形成常式结构，但对占据八面体空隙位置有利的二价阳离子来说 ( $d$  电子构型为  $d^1, d^2, d^8, d^9, d^7, d^9$  的离子为一般， $d^3, d^8$  则较强)，附加的八面体场稳定化能有时即可克服 Madelung 因素，从而产生反式结构。譬如， $Fe^{2+}(d^6)$ ， $Co^{2+}(d^7)$ ， $Ni^{2+}(d^8)$  以及  $Cu^{2+}(d^9)$  等二价离子，特别当它们和球形对称三价阳离子，如  $Fe^{3+}(d^5)$  和  $Ga^{3+}(d^{10})$  结合时更是如此。对 [4,2]-尖晶石，从 Madelung 常数考虑，生成反式结构特别明显。例如，在 [4,2]-尖晶石中，只知道  $GeFe_2O_4$ ，和  $GeCo_2O_4$  和  $GeNi_2O_4$  是常式的，因为这时，晶体场稳定化能，和  $Ge^{4+}$  的离子半径大小两者结合在一起，就把 Madelung 常数有利于生成反式结构的一面抵销了。

有时，Madelung 能和晶体场稳定化能两者的效果几乎是可抵销的，在这种情况下，极化(共价性)效应将起着控制的作用。譬如，对球形对称的  $d^5$  和  $d^{10}$  离子，由于不存在晶体场效应，有利于 [2,3]-尖晶石生成常式结构的 Madelung 能，可被诸如对占

据四面体部位有利的  $\text{Fe}^{3+}$  离子倒转过来, 例如,  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  和  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  都是反式的。

### (2) 钙钛石型复合氧化物及其同类物

钙钛石化合物包括结构与钙钛石  $\text{CaTiO}_3$  类似的一大类化合物。在这类化合物中, 以通式为  $\text{ABO}_3$  的复合氧化物为最多。图 7-27 表示阳离子 B 位于原点, A 位于中心的理想的钙钛石晶胞。

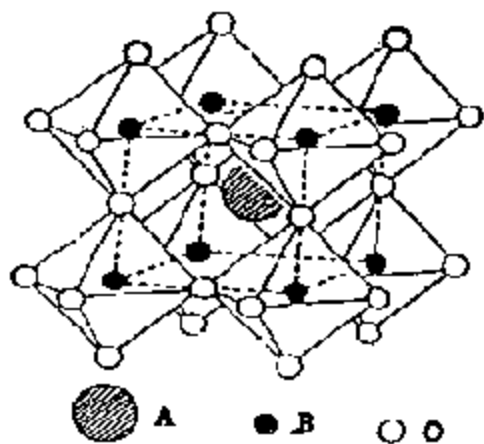


图 7-27 钙钛石的晶体结构

由图可见,  $\text{O}^{2-}$  和较大的阳离子 A 一起, 按立方最密堆积排列, 而较小的阳离子 B 则安置在这样堆积起来的八面体空隙之中。

$\text{ABO}_3$  型钙钛石结构的稳定性, 主要取决于阳离子 B 占据共顶点八面体时获得的静电能 (Madelung 能), 因此, 对阳离子 B 来说, 就必须有利于八面体配位, 因为阳离子 A 必须占据较大的由共顶点八面体形成的阳离子空间。当然, 另一个要求是阳离子 A 的大小要合适。在钙钛石结构中, 阳离子 A 和 12 个氧离子, 而阳离子 B 则和 6 个氧离子配位, 为了使 A, B 和氧离子之间能相互接触, 定义了一个容限因子<sup>[25]</sup>

$$t = \frac{R_A + R_O}{\sqrt{2}(R_B + R_O)} \quad (7-5)$$

这里,  $R_A$ ,  $R_B$  和  $R_O$  为相应离子的半径( $\text{\AA}$ ), 从几何学上来说, 理想的立方结构相当于  $t = 1$ 。实际上, 容限因子对一个稳定的钙钛石结构来说并非充分条件<sup>[26]</sup>。因为, 在氧化物中, 当阳离子 A 和 B 分别与 12 个和 6 个氧离子配位时, 就降低了对阳离子半径的约束, 只要  $r_A > 0.90 \text{\AA}$  和  $r_B > 0.51 \text{\AA}$  即可。所以, 在  $0.75 \leq t \leq 1.00$  的范围内, 都能生成钙钛石结构的复合氧化物。另外, 对这类复合氧化物来说, 阳离子的总电荷必须是 +6, 这就可能有多种组合:  $\text{A}^{+1}\text{B}^{+5}\text{O}_3$ ,  $\text{A}^{2+}\text{B}^{+4}\text{O}_3$  和  $\text{A}^{3+}\text{B}^{+3}\text{O}_3$  等等<sup>[26]</sup>。

烧绿石型化合物和具有钙钛石结构的复合氧化物在结构上有密切的相似之处。烧绿石晶体具有立方对称性,和一般式  $A_2B_2O_7$  相当,结构由  $BO_6$  八面体的三维骨架所组成,八面体顶点的氧离子同时属于两个八面体,所以,结构可用  $(B_2O_6)_n$  来表征。像钙钛石中那样位于八面体空隙中间的大阳离子 A 对结构的影响并非关键性的,有 1/7 的阴离子不属于八面体骨架,它们定位在类似于沸石的结构之中。

在表示烧绿石结构的图 7-28 中,没有画出和 B 离子重叠的 A 离子,以及分别定位在 A 离子上下的第七个氧离子。因此,在烧绿石和钙钛石晶格中,晶体结构虽然都由共顶点连结的  $BO_6$  八面体的骨架所组成,然而,在八面体的排列上差别却很大。在钙钛石中,  $O-B-O$  链位于和立方体轴平行的直线上,而在烧绿石中,  $O-B-O$  链则位于  $[110]$  方向上并形成“之”字形,如图所示<sup>[29]</sup>。

和钙钛石一样,烧绿石中 A, B 阳离子也可以在很大的范围内变动<sup>[30]</sup>。在形成烧绿石的混合氧化物的相平衡关系中,常常发现有这类化合物的邻近结构,诸如钙钛石、氟石或 C-型稀土等,从组分观点看,烧绿石  $(A_2X_7)$  正好处于氟石  $(A_2X_6)$  和 C-型稀土  $(A_2X_8)$  之间。

钨青铜  $A_2WO_6$ <sup>[31]</sup>, 组成为  $Na_2WO_6$  的结构示于图 7-29 中。这种结构与  $BaTiO_3$  的极相似。组成为  $Na_xWO_6$  的晶体,有  $1-x$

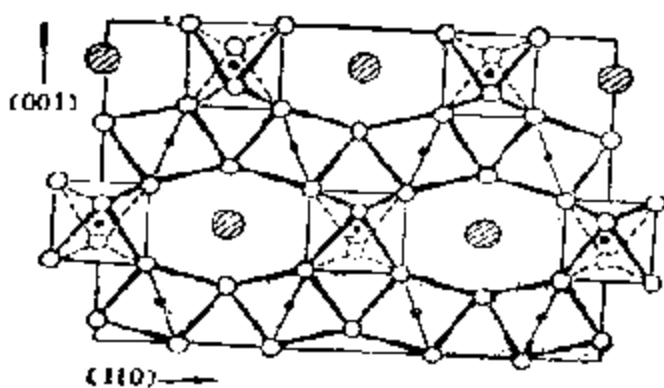


图 7-28  $Cd_2Nb_2O_7$ , 烧绿石结构

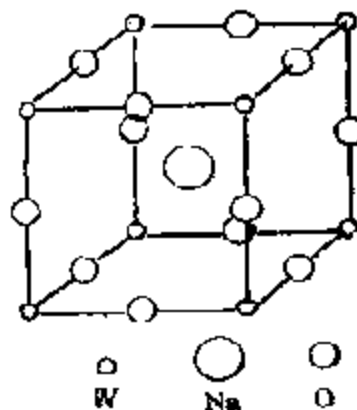


图 7-29  $Na_2WO_6$  的晶体结构



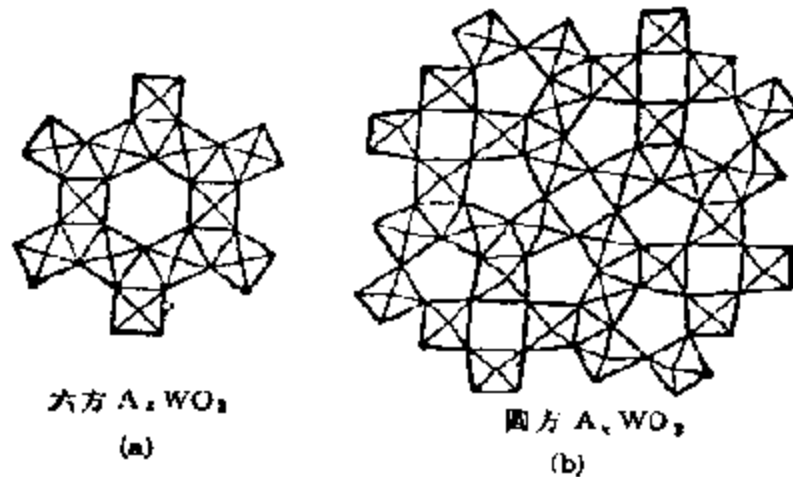


图 7-30  $A_2WO_6$  的结构  
(a) 六方; (b) 四方(I)型

个钠原子空位，而每缺一个钠原子，则相应地有一个  $W^V$  氧化成  $W^{VI}$ ，以保持电中性。结构式为  $Na_xW_x^VW_{2-x}^{VI}O_6$ 。随着  $x$  的改变，晶体的颜色和结构也相应地变化。对  $A$  离子半径较大的  $Rb^+$ ， $Cs^+$ ， $Tl^+$  等可形成六方晶系的结构， $A^+$  处在六角形孔道中，图 7-30 为六方  $A_2WO_6$  和四方 (I) 型  $A_2WO_6$  的结构示意图，图中只示出  $[WO_6]$  八面体的连接方式。

### (3) 硅酸盐和沸石分子筛<sup>[12,13]</sup>

硅酸盐是数量极大的一类无机物，如前所述，硅酸盐的基本结构单元是  $[SiO_4]$  四面体，通过共顶点连接成各种各样的结构。在硅酸盐化学中，铝具有特殊的作用，由于  $Al^{3+}$  的大小和  $Si^{4+}$  相似，所以可以有序或无序地置换  $Si^{4+}$ ，置换数量有多有少，这时， $Al^{3+}$  处在四面体配位中，和  $Si^{4+}$  一起组成硅-铝-氧骨架，形成硅铝酸盐。为了保持电中性，每当骨架中有  $Al^{3+}$  置换  $Si^{4+}$  时，必然伴随着引入其他阳离子以补偿其电荷。另外， $Al^{3+}$  的大小又适于处在配位数为 6 的八面体中，所以，又可作为硅氧骨架外的阳离子，起平衡电荷的作用。

硅(铝)酸盐的结构，简言之，有以下几个特点。

(a) 在一般情况下, Si 和氧均呈四面体配位  $[\text{SiO}_4]$ , Si—O 键长约为  $1.60\text{--}1.64\text{ \AA}$ , Si 可以被 Al 置换, Al—O 的键长约为  $1.72\text{--}1.77\text{ \AA}$ .

(b)  $[\text{SiO}_4]$  四面体每个顶点上的  $\text{O}^{2-}$ , 至多只能和另一个四面体共享.

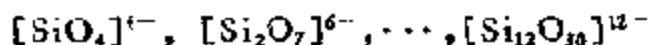
(c) 两个  $[\text{SiO}_4]$  四面体或和  $[\text{AlO}_4]$  四面体结合时, 不能共棱或共面; 一般说来, 两个  $[\text{AlO}_4]$ -四面体不能直接相接.

(d) 在硅铝酸盐中, 硅铝氧骨架外的阳离子容易被其他金属阳离子置换, 置换对骨架不会引起多大变化, 但对性能的影响很大.

由四面体共顶点连接而成的硅铝酸盐的一般表示式为



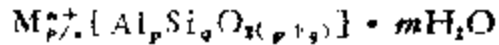
作为硅铝酸盐的母体, 硅酸盐结构中硅氧骨架的型式可分成立分型硅酸盐, 结构中含有分立的硅氧骨架, 如



等; 链型硅酸盐, 结构中含有往一方向无限延伸的硅氧骨架, 如  $[\text{SiO}_3]_n^{2n-}, \dots, [\text{Si}_3\text{O}_7]_n^{2n-}, [\text{Si}_2\text{O}_5]_n^{2n-}$  等; 层型硅酸盐, 结构中含有二维平面上无限延伸的硅氧骨架, 如  $[\text{Si}_2\text{O}_5]_n^{2n-}$ ; 骨架型硅酸盐, 结构中含有三维空间连接的硅氧骨架, 如  $[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]_n^{6n-}$  等. 图 7-18 列出了上述除骨架型硅酸盐以外的全部硅酸盐的结构, 可供参考, 以后将着重介绍骨架型硅酸盐的结构.

许多硅铝酸盐可以用作催化剂, 但最引人瞩目的, 当推骨架型硅酸盐中的沸石型硅铝酸盐. 这类天然的或合成的硅酸盐晶体, 具有很空旷的硅氧骨架, 在骨架中有许多孔径均匀的孔道和内表面很大的空穴, 其中含有水分子, 若将它加热把水赶走, 就能起吸附剂的作用, 同时, 孔道大小对吸附分子又可起筛选的作用, 所以又称分子筛. 由于能起分子筛的物质不限于沸石, 而沸石又并非都能起分子筛的作用, 所以, 这里讨论的将只包括那些可作分子筛的沸石和沸石类型的分子筛.

沸石分子筛的化学组成可用下式表示



式中M表示金属离子，在合成的分子筛中，一般为  $Na^+$ 。各种分子筛的区别首先是硅(铝)氧骨架的类型，结构决定性能，结构不同的分子筛，表现出不同的性能；其次是化学组成，不仅硅/铝比可以改变，而且，起平衡电荷作用的一价离子 ( $Na^+$ )，也可以被其他阳离子置换。这样，分子筛的耐酸、热稳定性都可以在相当范围内变动。

沸石结构是由一系列结构单元逐级堆砌而成。最基本的结构单元——一级结构单元是以 Si 或 Al 原子为中心的四面体。由多个四面体，通过共顶点连接而成的环状结构单元称为二级结构单元，不同的环，孔径大小不同。表 7-11 列出了排列成各种正多角形的环的最大自由孔径。成环状的二级结构单元，又可进一步通过氧桥组成分子筛的结构基体。其中大多数为中空笼状多面

表 7-11 分子筛中多员环的最大直径

环的员数	4	5	6	8	10	12
最大直径 (Å)	1.2	2.0	2.8	4.5	6.3	8.0

体；再由结构基体构成单元晶胞的骨架。这些不同级的结构单元如图 7-31, 32 所示。显然，结构基体之间的组合不同，即可得到不同孔道和不同空穴的形形色色的沸石分子筛。对催化来说，A 型沸石，八面沸石(包括 X 型和 Y 型分子筛)、丝光沸石和 ZSM-5 型

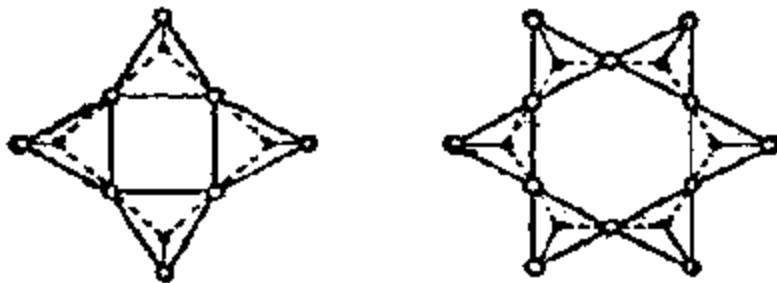


图 7-31a 二级结构：四员环及六员环的示意图

●表示 Si(Al) 原子；○表示氧原子

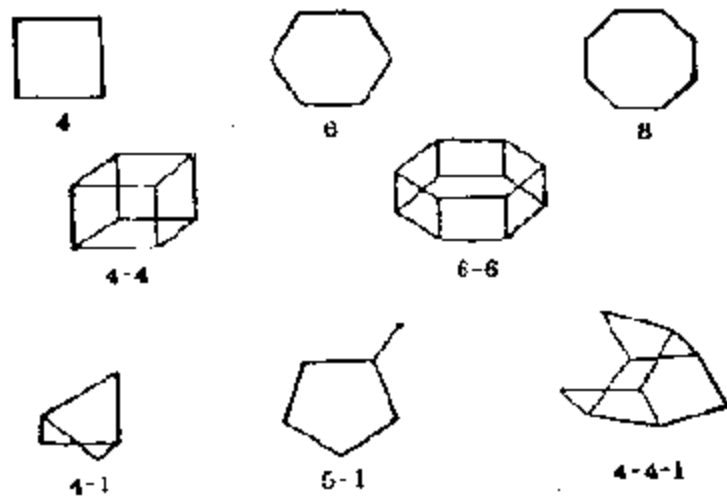


图 7-31b 沸石结构中的二级结构单元示意图

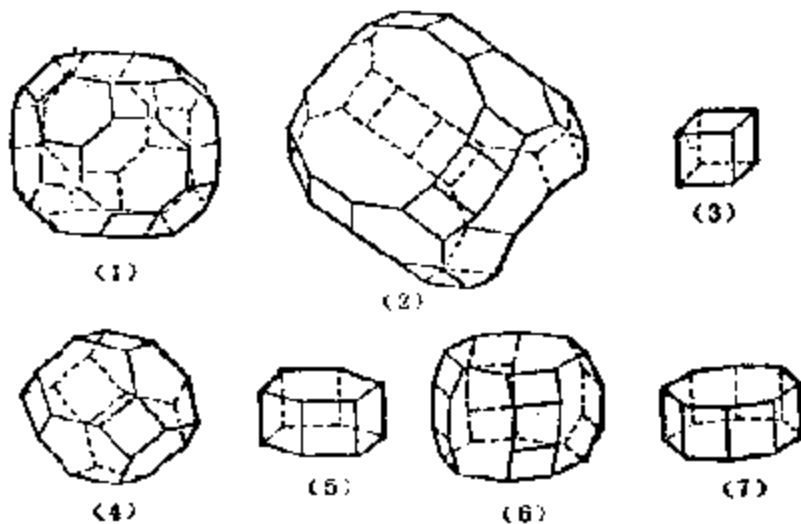


图 7-32 沸石分子筛的几种结构基体

沸石等最具有特点，下面将以这些沸石型分子筛为例，说明其结构上的特点。

A型沸石和八面沸石(X型和Y型分子筛)的结构基体，和组成方钠石的结构基体相同，即图7-32中的(4)——截角八面体(β笼)。尽管这种截角八面体本身是有空腔的，但如果被堆积成如方钠石那样的结构(图7-33)，那么，将是一个空间几乎充满的构型，

这对吸附、催化等都无兴趣。但是，如果截角八面体通过立方体笼[图 7-32(3)]或六角柱笼[图 7-32(5)]连结起来，那么，就可以得到一种具有空腔(超笼—— $\alpha$  笼)同时被相互连结起来的开口结构，这就是 A 型沸石和八面沸石的骨架(图 7-34)，这时，晶体的孔体积几乎占一半左右。

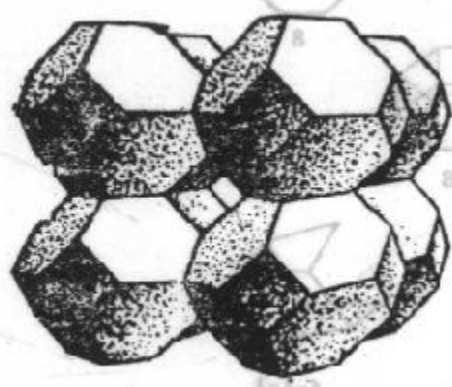


图 7-33 方钠石的单元晶胞的骨架

得到一种具有空腔(超笼—— $\alpha$  笼)同时被相互连结起来的开口结构，这就是 A 型沸石和八面沸石的骨架(图 7-34)，这时，晶体的孔体积几乎占一半左右。

A 型沸石的理想单胞组成为  $\text{Na}_{24}(\text{Al}_{12}\text{Si}_{12})\text{O}_{288} \cdot 216\text{H}_2\text{O}$ ，每个  $\beta$  笼平均含有  $\text{Na}_{12}[\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}] \cdot 27\text{H}_2\text{O}$ ， $\beta$  笼共有 24 个顶点，每个顶点各有一个 Si 或 Al 原子。在

12 个  $\text{Na}^+$  离子中，有八个分布在八个六员环上，其余四个分布在

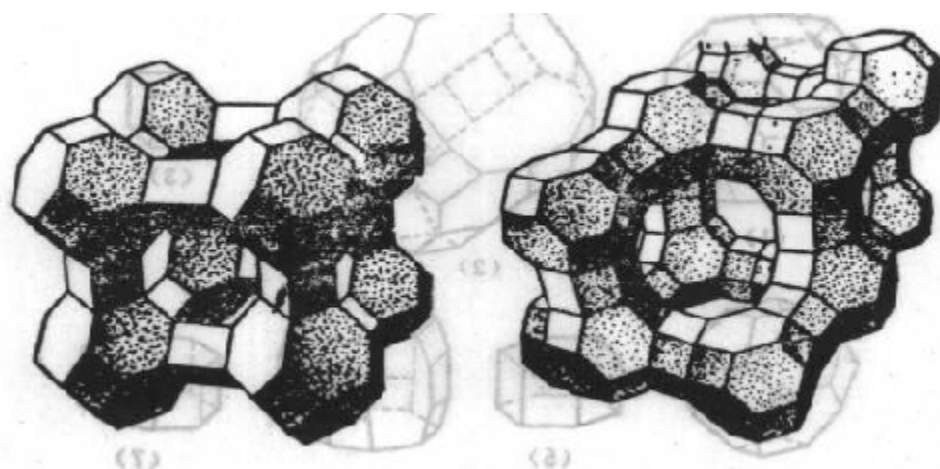


图 7-34 A 型分子筛(左)和八面沸石(右)的结构

八员环上，后者挡住了部分孔道，使孔径约为  $4 \text{ \AA}$  (图 7-35)。如以  $\text{Ca}^{2+}$  置换  $\text{Na}^+$ ，那么，八员环的孔径可增至  $5 \text{ \AA}$ 。

从八面沸石骨架模型可见，八面沸石的晶胞结构是由  $\beta$ -笼和六角柱笼围成的一个入口孔穴为 12 员环的大笼(超笼——八面沸石笼)，自由直径为  $12.5 \text{ \AA}$ 。X 和 Y 型沸石和八面沸石具有相同的骨架，但它们的 Si/Al 比是不同的。X 型沸石的  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  比在 2.2—3.0 之间，通常把高于 3 的称为 Y 型沸石。因此，对 Y 型沸

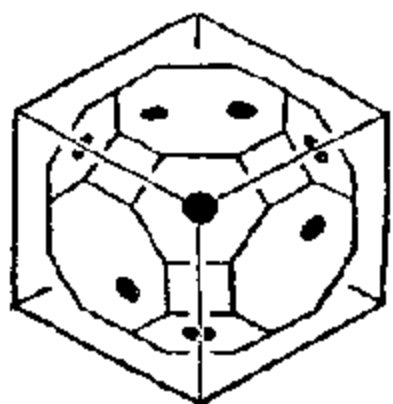


图 7-35 4A 分子筛中  $\text{Na}^+$  的分布  
(图中小点表示  $\text{Na}^+$ )

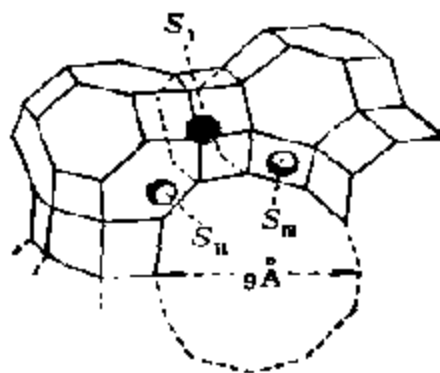


图 7-36 钠离子在 X, Y 型沸石结构中的分布

石来说, 由于 Al 含量低, 所以每个单元晶胞用来平衡电荷的阳离子数要比 X 型沸石的少。平衡电荷的阳离子的落位常常在六角棱柱中。对于 NaX, NaY,  $\text{Na}^+$  在单胞中分布在三个位置上, 如图 7-36 所示。由于这些阳离子和晶体骨架结合得很不牢固, 可以很容易地被交换下来, 这对催化来说, 也是一种重要的性质。

丝光沸石在四面体的通道上与上述分子筛完全不同, 但也是—种内在的可以搜集相当大的分子的孔性物质。由这种沸石的骨架(图 7-37)可见, 它可以提供平行的但互相不通的孔道, 孔口由十二员环组成, 其长轴为  $7 \text{ \AA}$ , 短轴约为  $5.8 \text{ \AA}$ 。典型丝光沸石的 Si/Al 比为 5:1, 高于 X 型和 Y 型的。由于是高硅的关系, 以及作为结构单元, 四面体连结成五员环而不是六员环和四员环, 张力不那么大, 所以, 热稳定性相当好。丝光沸石的缺点是孔道很容易被晶体成长时出现的晶体缺陷, 或者平衡电荷的大阳离子所堵塞, 而在 A 型及八面沸石结构中, 即使有一个孔道被堵塞, 尚有另外几个通道

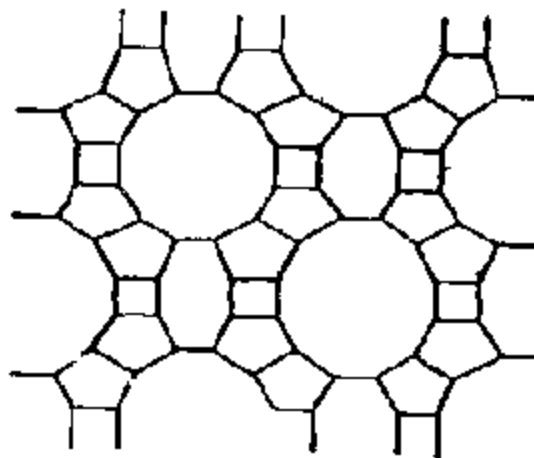


图 7-37 和通道垂直的丝光沸石的骨架

可供使用。

最近,由美国 Mobil 公司制成了一种新的沸石,称为 ZSM-5,结构如图 7-38 所示。其基本结构是一条长链 [图 7-38(b)], 它

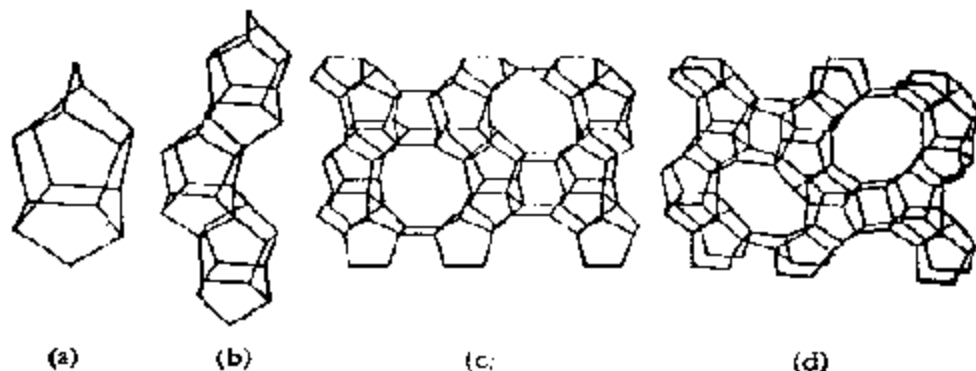


图 7-38 ZSM-5 型沸石

是由共顶点四面体围成的五员环 [图 7-38(a)] 熔合而成。这条向 Z 方向引伸的链,又同时向 X 方向(图 7-38c)和向 Y 方向 [图 7-38(d)] 交联,结果产生了如图 7-39 所示的“之”字形横向孔道和与之垂直的孔道。这种沸石由于有较高的 Si/Al 比(约 40:1),同时,

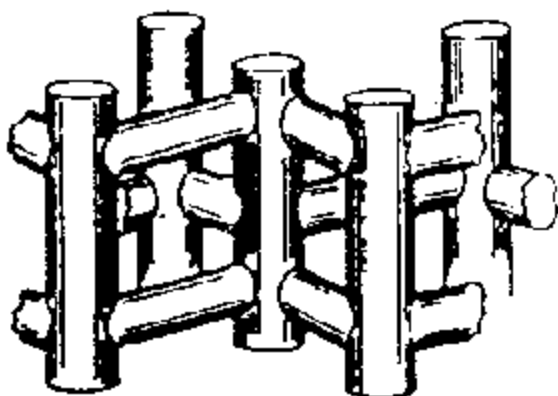


图 7-39 ZSM-5 分子筛和交通道结构的示意图

骨架又主要由五员环所组成,因而具有极高的耐热性。另外,由于孔道相互交叉,有利于防止堵塞,加上直径并不大,所以,对择形催化特别有利。总而言之,ZSM-5 型沸石几乎独具上述 A 型沸石、八面沸石、丝光沸石各自的优点。

#### (4) 杂多酸<sup>[34]</sup>

以上谈及的沸石分子筛等晶形复合氧化物的结构有以下特点: 主要由离子键组成,同时,不相连的配离子是不能区分的。像钨酸和钼酸那样更酸性的阴离子,也能形成类似于沸石中由 [SiO<sub>4</sub>] 基团产生的同多结构。在钼酸和钨酸盐中,除了和硅酸盐一样有四面体配位外,还可以有八

面体配位的，这些更为复杂的阴离子，可以通过氧原子的共顶点和共棱连接形成同多酸阴离子。同时，有时在这样形成的空腔中，还能放置由杂原子组成的配位多面体，形成所谓杂多酸阴离子。杂多酸具有与硅铝酸类似的性质，如需要有平衡电荷的离子，具有孔性结构等等；除此之外，由于其组成原子大都是过渡金属，所以还具有氧化-还原的特性，这对催化来说，意义就格外重要。

图 7-40 为两种通过共顶点连接起来的 12 钨酸同多阴离子的

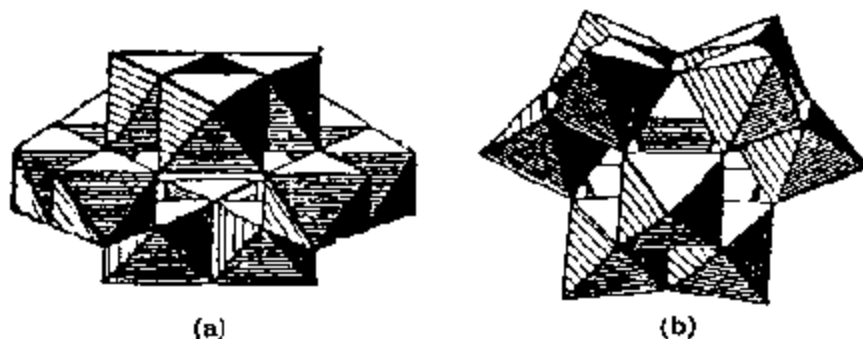


图 7-40 共顶点连接的 12 钨酸同多阴离子的结构

结构，(a) 称为“仲钨酸 Z 离子”  $W_{12}O_{42}^{12-}$ ，(b) 为“偏钨酸离子”  $H_2W_{12}O_{40}^{6-}$ ，它们相当于硅酸盐的二级结构，有时，也和硅酸盐的结构基体相当，由此即可组成各种钨酸盐。

一种最简单的杂多阴离子可由偏钨酸同多阴离子获得。由图 7-40(b) 可见，在偏钨酸离子中央，有一个空腔，其中可以安置一个含杂离子—— $P^V$ ， $As^V$ ， $Si^{IV}$ ， $Ge^{IV}$ ， $Ti^{IV}$  以及  $Zr^{IV}$  的四面体，如图 7-41 所示，结果得到了一个通式为  $[X^{n+}M_{12}O_{40}]^{(n-)*-}$  ( $M = W$  或  $Mo$ ) 的杂多阴离子，这个结构即为众所周知的 Keggin 结构，由 J. F. Keggin 于 1933 年对  $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$  进行研究后确定的。这个结构具有  $T_d$  对称性，这是以  $XO_4$  四面体为根据的，因为在它的四周，均匀分布着四组，每组有三个共边八面体 ( $M_3O_{13}$ ) 共 12 个  $MO_6$  八面体，而每组三个八面体连接的公共点正好是  $XO_4$  四面体顶点的氧原子。

在  $Mo$ ， $W$  的杂多酸中，杂离子除了成四面体外，还可以以八面体或二十面体的配位存在于杂多酸配离子之中。



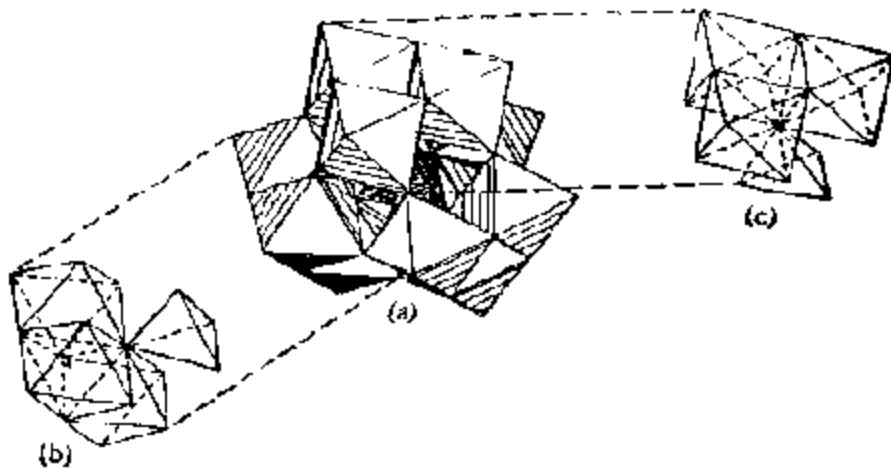


图 7-41 (a) 具有 Keggin 结构的 12 钨(钼)磷杂多阴离子的结构;(b) 和 (c) 表示三个  $MO_6$  八面体和杂离子四面体的一个顶点配位

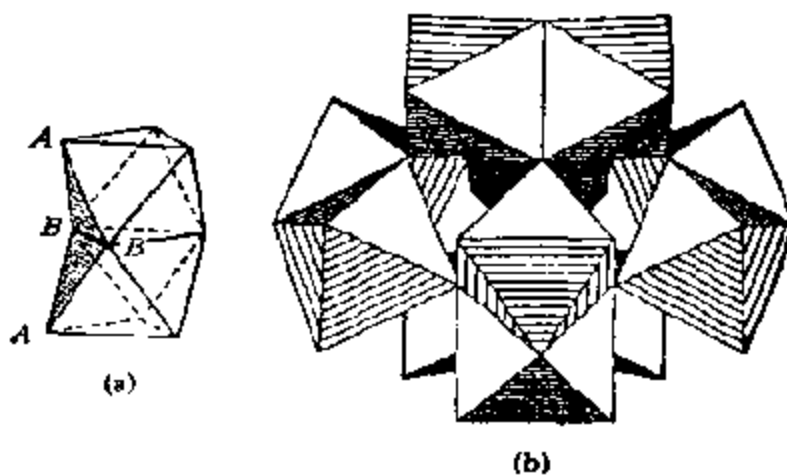


图 7-42  $[H_6CeMo_{11}O_{41}]^{3-}$  的结构

在 1:12 的钨(钼)杂多酸中,如果杂离子半径较大,如  $Ce^{IV}$  和  $Th^{IV}$ ,那么,  $MO_6$  八面体将是共面连接的,由六个这种共面连接的八面体[图 7-42(a)]再进一步共点连结起来,连接点正好可以形成一个配位数为 12 的二十面体。具体的例子有  $(NH_4)_6H_6Ce \cdot Mo_{11}O_{42}$ 。这个配离子的中心离子  $Ce^{4+}$  处在二十面配体之中,而二十个面则是除了两个共面八面体  $MO_6$ ,每个各提供一个面外,还有由这些八面体连接后形成的八个面。

在许多别的杂多酸中,  $6-Mo$  型颇为重要,它们可和  $Te^{VI}$ ,  $I^{VI}$

等杂原子和三价金属离子  $Rh^{III}$  形成各种杂多酸，因为所有这些杂原子很容易和六个  $MoO_4$  八面体形成的环进行八面体配位，如图 7-43 所示。

除此之外，还有一些更为复杂的杂多酸，包括双杂多酸，例如  $[P_2W_{18}O_{62}]^{-6}$ ，发现这类杂多酸的结构和 12-杂多酸的有关（参阅图 7-44）。

在杂多酸(盐)中，这些杂多阴离子成螺旋状排列，（参见图 7-45），留下的空间，和分子筛一样，可以容纳结晶水，而起平衡电荷作用的阳离子则落位于杂多阴离子的特定部位上，但是，它们和

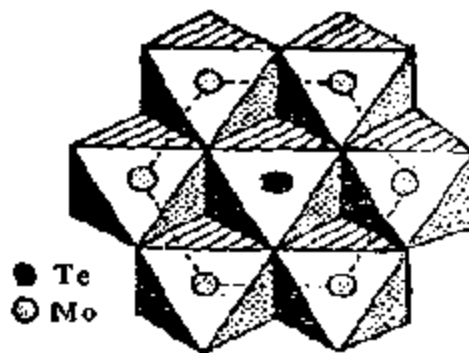


图 7-43 6-钼碲酸阴离子  $TeMo_6O_{41}^{-6}$  的结构

荷作用的阳离子则落位于杂多阴离子的特定部位上，但是，它们和

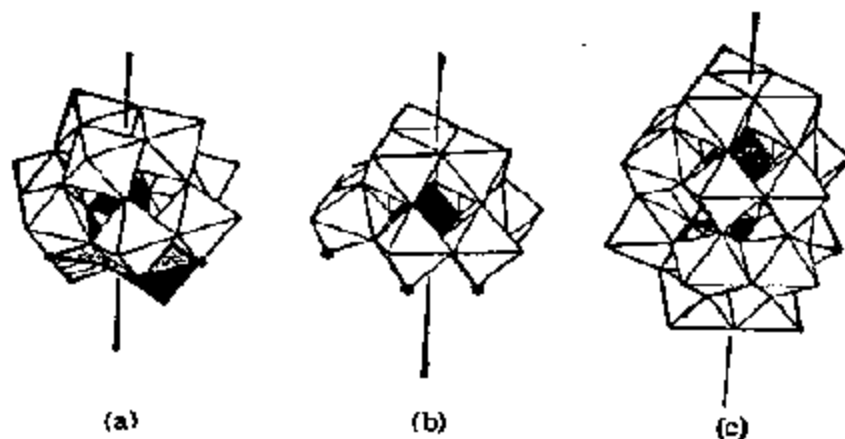


图 7-44 12 杂多酸和 9 杂多酸二聚体结构之间的关系 [(b) 由 (a) 除去阴影八面体而成，而 (c) 则由二个 (b) 叠合而成]

分子筛中的阳离子不同，一般不能简单地和别的阳离子进行交换。

#### (5) 层状结构的复合氧化物

表 7-7 列出的砷化镍结构，是按  $AOBOAOBOA$  排列的六方最密堆积中，八面体空隙被金属原子全部充满的例子。如果八面体空隙只被隔层地充满，那么，六方最密堆积排列就变成了  $AOB, AOB, AOB, \dots$  (或者，与此类似，记作  $A, BOA, BOA, B$ )，这

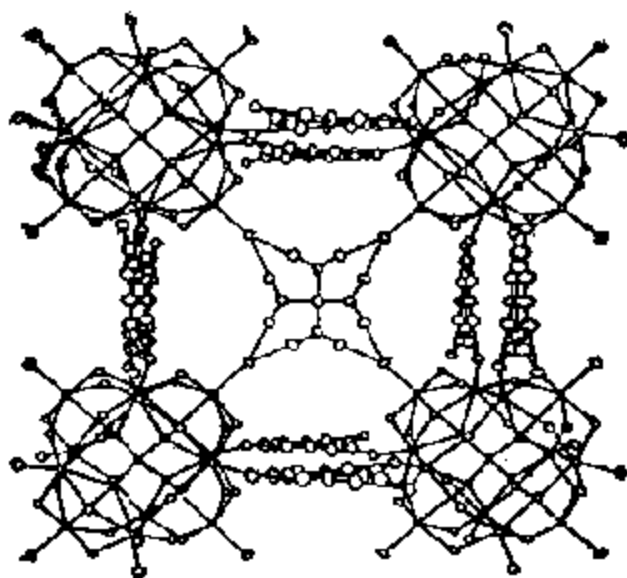


图 7-45 杂多酸的三级结构示意图

时，只有 50% 的空隙被占有，和  $\text{NiAs}$  结构不同，公式变成了  $\text{MX}_2$ 。如果被占层又只有  $2/3$  被占领，即  $A\left(\frac{2}{3}o\right)B, A\left(\frac{2}{3}o\right)B, A\left(\frac{2}{3}o\right)B, \dots$ ，公式就变成了  $\text{MX}_3$  等等。这些都是层结构的简单例子；乙烯聚合催化剂  $\alpha\text{-TiCl}_3$  就是上述  $\text{MX}_3$  结构的一个实例。另外还有与此类似的由立方最密堆积衍生的层结构，如  $AoB, CoA, BoC, \dots$ ，实例如  $\text{NiCl}_2$ 。

和最密堆积结构一样，层结构也有扩张效应，然而，由于在结构中每隔一层要缺少一层金属层，因此，“空”层之间的结合力是不强的，应属 van der Waals 力。同时，“空”层之间的距离也要比“实”层之间的大些。在这样的情况下，可以想像，如果结构中的 X 原子是易于极化的 S 原子，那么，绕 M 原子的六配位，将从八面体 (o) 转化成三方棱柱体 (p)；也就是说，原来的，例如，大方最密堆积的排列  $AoB, AoB, AoB, \dots$  (o 表示已发生扩张) 将被  $ApA, BpB, ApA, \dots$  所取代，这样的  $\text{MX}_2$  的变种如图 7-46 所示<sup>[21, 26]</sup>，这就是  $\text{MoS}_2$  和  $\text{WS}_2$  的结构，键的共价性相当强，这是为什么这里用“原子”而不用“离子”的原因。对催化来说，这种结构的一个吸引人的用途，是在八面体空隙未被占据的 A 和 B 层之间，嵌入外

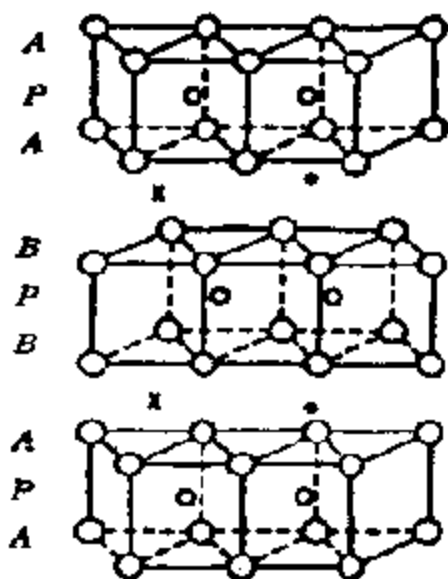


图 7-46  $\text{MoS}_2$  和  $\text{WS}_2$  的层状结构

O: S, X: Mo 或 W, X: 八面体孔, ●: 四面体孔

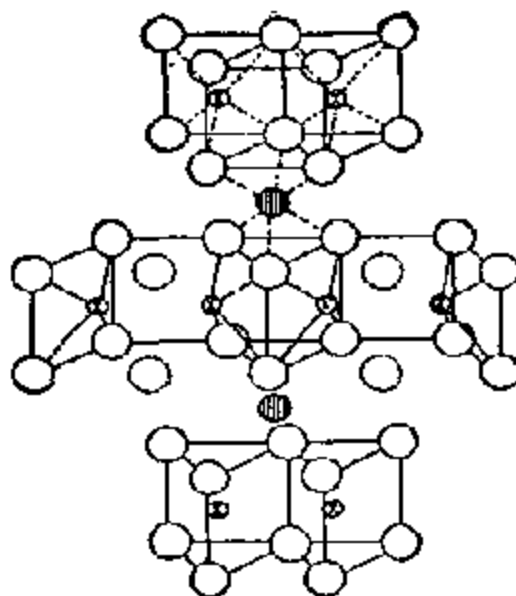


图 7-47 镍(钴)钨(钼)硫化物催化剂 ( $\text{Ni}_x\text{WS}_2$ ) 的结构模型

O:  $\text{S}^{2-}$ , X:  $\text{W}^{4+}$  或  $\text{W}^{6+}$  (或 Mo), ●:  $\text{Ni}^{2+}$  ( $\text{Co}^{2+}$ )

来原子。用于加氢脱硫的高分散的镍-钨硫化物催化剂 ( $\text{Ni}_x\text{WS}_2$ ) 就是以这种结构为根据开发出来的(参见图 7-47)。然而,这种模型并非公认的。在探讨硫化物的结构时,确实尚有一些含糊不清的问题。这是因为共价键、离子键以及 van der Waals 力很容易在不同结构之间转移。例如,在贫硫相 ( $\text{Co}_3\text{S}_2$ ) 中, S 原子是立方最密堆积的, Co 原子主要位于四面体孔中。但对化学计量为 1:1 的  $\text{CoS}$ , S 则是六方最密堆积的, Co 则位于八面体孔中。当化学计量的  $\text{Co}_3\text{S}_2$  中含有更多的 S 原子时, S 原子又重新恢复立方最密堆积(尖晶石结构),其中 1/3 的 Co 是四面体配位的。在  $\text{CoS}_2$  中,硫原子以 S—S 为单元共价成对,而所有 Co 则成八面体配位。对钴的氧化物来说,由于具有较强的离子性,而且只有两个化合物 ( $\text{CoO}$  和  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ), 它们中的  $\text{O}^{2-}$  离子都是立方最密堆积的。

层状结构还包括那些在一个结构的层中出现另一个结构的层,而且,相应层间的键又相当强的情况。例如,  $\text{Ti}_x\text{O}_{2x-2}$  的晶

体切变结构,就是在金红石结构层中嵌入刚玉层而成的(参阅本章三、6 氧化物中的缺陷结构)

当两种金属元素M和M'在各自的母体氧化物中的配位行为显著不同,由它们组成复合氧化物时,也能出现层状结构。这时,元素M和M'按各自的特点,通过配位多面体的共边和共点(或者两者)连接成化学计量分别为  $MO_n$  和  $M'O_m$  的薄层,而后再由氧原子桥联形成层状结构。钼铋石  $Bi_2MoO_6$  的结构就是如此(图7-48)<sup>[37,38]</sup>。

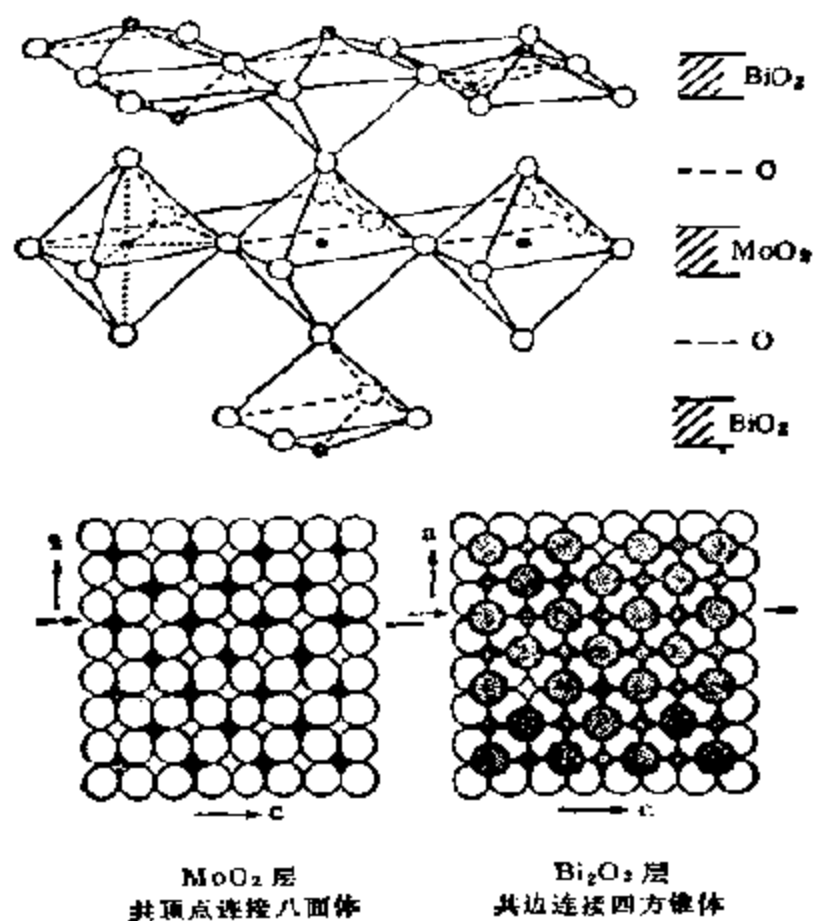
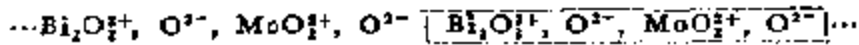


图7-48 钼铋石  $Bi_2MoO_6$  的层状结构

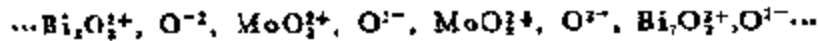
钼铋石的结构可以看作化学计量为  $Bi_2O_2$  的厚层,被化学计量为  $MoO_2$  的薄层分割,并通过氧桥联结而成的。由图可见,在  $Bi_2O_2$  层中,氧离子成四方形排列,  $Bi$  离子则交替地落在四方中

心的上下,  $\text{MoO}_2$  层中的氧离子也呈四方排列, 但四方中只有一半有  $\text{Mo}$  离子, 桥联  $\text{Bi}_2\text{O}_2$  和  $\text{MoO}_2$  的氧原子直接位于含有  $\text{Mo}$  离子的四方中心的上下, 因此, 层次为



总的化学计量, 如虚线框中所示, 则为  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ . 从  $\text{MoO}_2$  层的结构看, 那些含有  $\text{Mo}$  离子和上下都有氧离子的氧离子四方也完全可以看作  $\text{MoO}_6$  八面体. 这样一来,  $\text{MoO}_2$  的四方排列, 实际上相当于由  $\text{MoO}_6$  八面体通过共点连结而成的. 这就和一个  $\text{RO}_2$  结构层(图 7-15) 被氧化铋薄片分开一样. 当然, 不管层的厚薄, 总是多少有些畸变的, 但这并不妨碍对这种结构的了解.

对另外一些钼酸铋, 例如,  $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_9$  和  $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  的结构, 也完全有理由希望, 和前述相同, 将  $\text{Bi}_2\text{O}_2$  薄片嵌入较厚的  $\text{ReO}_3$  结构中而获得. 例如, 对  $\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ , 有



对  $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ , 与此相似, 不过由 3 个  $\text{MoO}_2^{2+}$  单元取代 2 个这样的单元而已. 但是, 这里应该指出, 情况并不尽是如此, 因为, 那些表征钼铋石  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  的氧化钼连续层, 在有些情况下会有所改变, 有可能变成  $\text{Mo}_4\text{O}_{16}$  单元(图 7-16), 而后再为铋离子所包围. 在  $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  中, 钼-氧单元还可能收缩成  $\text{Mo}_2\text{O}_8$  基团, 这时每个氧都将用于  $\text{Bi}$  和  $\text{Mo}$  之间的桥连.

### 三、非化学计量化合物和固体中的缺陷

正如 J. I. Frenkel<sup>[39,40]</sup>, W. Schottky 和 C. Wagner<sup>[41-43]</sup>, 所指出的那样, 热力学上平衡的晶体, 由于无序、非化学计量以及存在外来的和内在的异价 (aliovalent) 元素 (F. A. Kröger<sup>[44]</sup>) 时常含有缺陷. 例如, 在许多氧化物体系中, 在高温下, 都能找到非化学计量相, 特别是在那些阳离子有很多种氧化价态的氧化物, 诸如过渡金属、稀土和镧系元素氧化物, 甚至有时还观察到与化学计量偏离很大的情况, 因而也有明显的缺陷. 所以, 固体中普遍地

存在着缺陷,而完整的固体则反而是少见的。现在知道,固体的物理和化学性质,诸如,电学、磁学、光学以及在固体内和表面上发生的过程,前者如断裂、烧结、颗粒成长以及孔的迁移,后者如催化、氧化等无一不与固体中的缺陷有关。

当固体中的缺陷浓度不大时,通常总是随机地分布于固体之中,这种缺陷被称为点缺陷。因无序产生的缺陷浓度,随温度的增加而增加,通常只要  $T > 0K$ , 晶体中就有各种点缺陷;当晶体与其所含组分的气相相平衡时,晶体中与该组分相关的各种点缺陷浓度也会发生变化。由非化学计量或掺杂而产生的缺陷的浓度,则随非化学计量的程度以及外来元素的浓度增加而增加。当点缺陷浓度相当大时,在缺陷之间还会发生明显的相互作用,或者通过集结形成簇,并进一步通过长程有序化而形成超结构,或者通过晶体学上的切变机理而消除缺陷形成切变面。在理论上,过去一直根据晶体学观点研究点缺陷,以阐明晶体中缺陷存在的状态,和从热力学观点,按平衡理论阐述构成所生缺陷存在的依据。在近十年来,由于实验方法上的进步,主要是衍射和显微技术以及以计算机为基础的理论、技术的发展,孤立点缺陷的概念已逐渐被微畴和簇的模型所取代,至少在给定温度范围内和与计量学有很大偏离时是这样的。所以,只有对各类缺陷有所了解,才能真正了解这些非化学量化物体系的本质。

在这一节中,作者将从说明固体的非化学计量学开始,然后以氧化物,特别是一些有代表性的非化学计量过渡金属氧化物,如岩盐结构的化合物  $Fe_{1-x}O$ , 以及萤石结构的化合物  $CeO_{2-x}$  为例,对其中点缺陷的形成过程以及在点缺陷随机分布的情况下的热力学性质作扼要介绍。在此基础上,以  $TiO_{2-x}$  和  $WO_{3-x}$  为例,进一步介绍点缺陷在浓度相当高的情况下,如何通过聚集或消除等过程形成扩展缺陷结构的。本节的主要目的,在于使读者更加广泛和真实的了解固体的结构化学,为更深入的研究真实固体,特别是金属氧化物的本质,从另一角度提供更为重要的和真实固体密切结合的理论基础。

## 1. 固体中的缺陷类型及其表示方法

表 7-12 列出了固体中主要的缺陷类型。历史上为了阐明点缺陷之间的相互关系，提出了多种用来表示点缺陷的方法，如表

表 7-12 主要的缺陷类型

类 型	例 子
1. 原子(离子)缺陷 (点缺陷)	1. 空位 2. 间隙原子(离子) 3. 杂质 4. 取代原子(离子) 5. 络合中心
2. 电子缺陷	1. 电子 2. 空穴
3. 扩展缺陷 (复合)	1. 缺陷簇 2. 切变面 3. 超晶格结构
4. 线缺陷	1. 位错
5. 面缺陷	1. 晶体表面 2. 晶粒间界

表 7-13 缺陷的标志法

缺陷类型	Wagner 法	Haufler Schottky 法	Schottky 法	Kröger- Vink 法
阳离子缺陷	(K')	$K\Box'$	$ K '$	$V_M$
阴离子缺陷	(A')	$A\Box'$	$ A '$	$V_X$
间隙阳离子	$K_{(i)}$	$KO'$	$K'$	$M_i$
间隙阴离子	$K_{(i)}$	$KO'$	$A'$	$X_i$
二价阳离子位于 1 价阳离子格点上	$K_{1/2}$	$K_1'(K_2)$	$K_1 K_2 '$	$M_M$
一价阳离子位于二价阳离子格点上	$K_{2/1}$	$K_2'(K_1)$	$K_2 K_1 '$	$M'_M$
无电荷的缺陷部位(作为上标)	—	×	×	×
单一正电荷的缺陷部位(作为上标)	—	●	●	●
单一负电荷的缺陷部位(作为上标)	—	,	,	,
自由电子	$e^-(Z)$	⊖	$e'$	$e'$
正空穴	$e^-$	⊕	$ e '$	$h'$



7-13 所示。现在比较普遍的采用 Kröger 和 Vink 的标志法<sup>[10]</sup>。这种方法用各该原子的元素符号表示间隙原子  $M_i$ ,  $X_i$ , 取代原子  $M_M$ ,  $M_i$ , 用 V 来代表空位  $V_M$ ,  $V_X$ , 并规定:

- A. 晶体中的阴、阳离子格点数之比保持不变;
- B. 由于晶体中缺陷的产生或湮灭, 阴、阳离子的实际格点数是可变的;
- C. 缺陷变化前后, 物质的质量不变, 即参加反应的原子或离子的数量不变; 空位, 电子和空穴的质量等于零;
- D. 反应前后晶体都保持电中性。

这种标志法对晶体中各物种的电荷也有一定规定。某物种的有效电荷不同于实际电荷, 而有效电荷, 则相当于该物种及其周围的总电荷减去理想晶体中同一区域内的电荷, 通常采用右上角的点( $\cdot$ )、撇( $'$ )叉( $\times$ )为符号, 分别代表物种的有效电荷为正、负和中性, 以区别常用的符号 +、- 和 0。根据这些规定, 确定:

- A. 格点上原有离子的有效电荷为零,  $M_M^{\times}$ ,  $X_X^{\times}$ ;
- B. 如果格点都空, 格点上的电荷连同离子一起都不存在了, 这时, 阳离子空位的有效电荷为负  $V_M^{\cdot}$ , 阴离子空位的有效电荷为正  $V_X^{\cdot}$ , 由于它们和周围其他格点上的离子所带有效电荷不同, 所以, 它们分别起着负电中心和正电中心的作用, 可能分别松弛地束缚着两个正空穴和两个负电子以中和其电荷;
- C. 如果有外加不同价态的离子取代格点的离子, 则杂质缺陷的有效电荷为正还是为负, 取决于取代离子的价态比原来离子的小还是大; 如  $Al_{Ni}$ ,  $Li'_{Na}$ ;
- D. 如果原来格点上的离子改变了价态, 其有效电荷亦应随之变正或负, 如将  $Ni^{2+}$  写成  $Ni_{Ni}$ ;
- E. 处于间隙部位上的原子或离子, 其有效电荷相当于它们本身的实际电荷, 如锌原子和锌离子可分别表示为  $Zn_i^{\cdot}$ ,  $Zn_i^{\cdot\cdot}$  ( $Zn^{++}$ ), 氧原子和氧离子可表示为  $O_i^{\cdot}$ ,  $O_i^{\cdot\cdot}$  等等;
- F. 对于电子和空穴而言, 它们的有效电荷和它们的实际电荷相等, 即  $e'$  和  $h$ , 在有些情况下, 把电子缺陷用原有离子的变价表

示更为方便，譬如，在  $Fe^{2+}O^{2-}$  中，电子可以表示成  $Fe_{Fe}^{\bullet}$  或  $Fe_{Fe}'$ ，而空穴则可用  $Fe_{Fe}^{\bullet}$  或  $Fe_{Fe}'$  等等。

图 7-49 是用 Kröger-Vink 规定对氧化物 ( $MX$ ,  $X = O$ ) 中各类缺陷的示意图。根据和催化剂和催化作用的关系，本书将着重介绍点缺陷、电子缺陷和扩展缺陷。

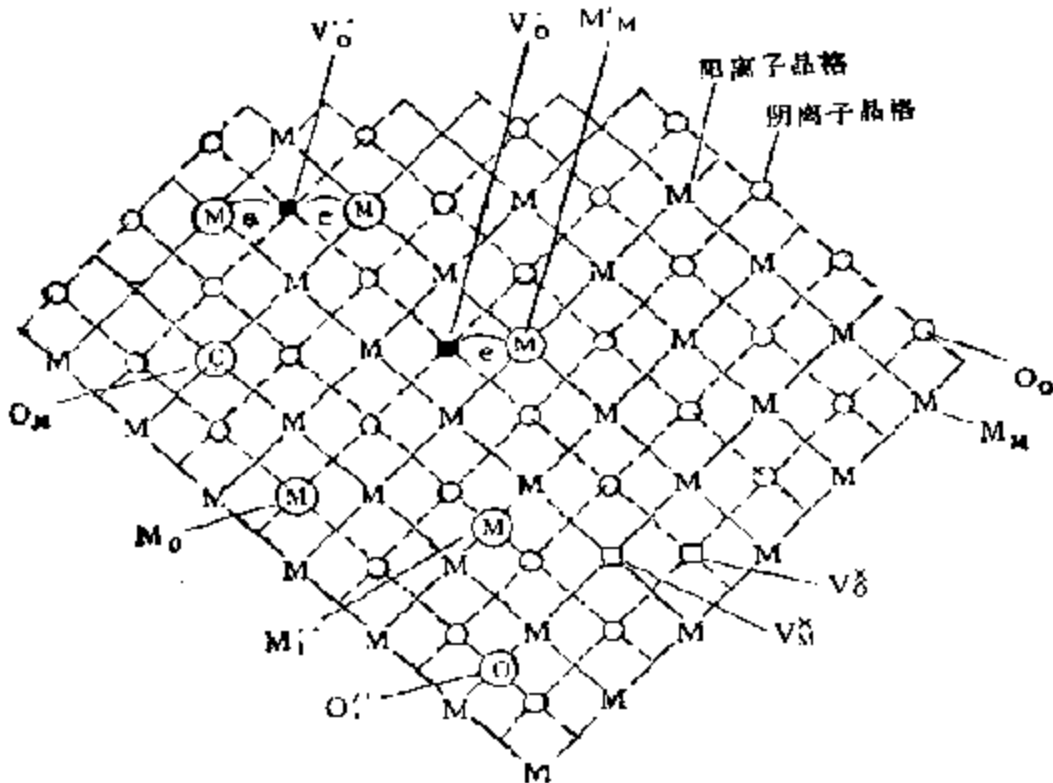


图 7-49 根据 Kröger-Vink 规定的缺陷表示法

## 2. 点缺陷<sup>[46,47]</sup>

### (1) 空位和间隙原子

在单组分晶体中，当  $T > 0K$  时，由于晶体中原子的热振动，能量大的原子会脱离格点到晶格的空隙内，从而生成间隙原子和空位两种点缺陷。体内的原子也可以跑到晶格表面上占据晶格正常格点的位置，结果只在体内留下空位缺陷。前一类称为 Frenkel 缺陷，而后一种则称为 Schottky 缺陷。这种由热运动产生的缺陷又称为热缺陷。（参见图 7-50），空位和间隙原子既可以相互作

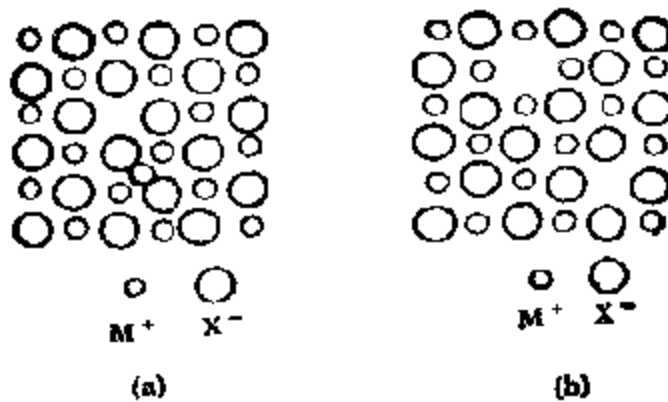


图 7-50 (a) Frenkel 缺陷和 (b) Schottky 缺陷示意图

用而湮灭,也可以和其他非平衡缺陷(如位错、晶格界面等)作用产生或湮灭。在一定温度下,缺陷的浓度有一平衡值

Frenkel 缺陷

$$N_F = (NN^*)^{\frac{1}{2}} \exp(-E_F/2kT) \quad (7-6)$$

Schottky 缺陷

$$N_v = N \exp(-E_v/kT) \quad (7-7)$$

$$N_i = N^* \exp(-E_i/kT) \quad (7-8)$$

式中  $N$ ——晶格中的原子数;

$N^*$ ——晶体间隙位置数;

$E_v$ ——一个原子由晶格迁移到表面所需的能量;

$E_i$ ——一个原子由晶格迁移到间隙所需的能量

$E_F$ ——生成空位和间隙原子对所需的能量;

$k$ ——Boltzmann 常数;

$T$ ——绝对温度。

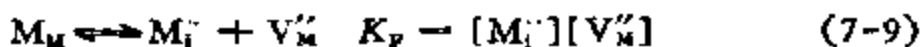
对于  $MX$  二元化合物的晶体,可以看成由  $M$ (金属原子或阳离子)和  $X$ (非金属原子或阴离子)二套子晶格构成。在  $T > 0K$  的情况下,可以和单元组分一样,分别生成金属原子(离子)的空位、间隙原子。(参见图 7-50),除此之外,还可以发生  $M$  占据  $X$  格点或相反,生成误置原子或反结构缺陷;在有外来原子(离子)时,还可以发生取代原子、杂质原子;在各种缺陷的电荷之间发生不平

衡时,和金属离子,主要是过渡金属离子具有氧化-还原性能时,还可以形成电子或者空穴的电子缺陷等等。

为了描述晶体中原子和点缺陷的相互作用,常将原子缺陷、电子、离子作为准化学反应物,写成缺陷化学反应方程,这时应遵守:

- A. 任何缺陷都可作为参与这种反应的化学反应物;
- B. 反应式两侧每一类原子的总数必须相等,电荷之和也必须一样;
- C. 不能违反晶格结构中晶格点间已确立的比例关系。

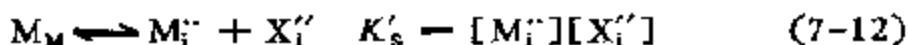
在化学计量化合物中,点缺陷浓度和晶体格点数相比是一个非常小的数目,这时,晶体可以看作是一个稀溶液,可以用质量作用定律以及化学平衡的观点来讨论缺陷的生成、电离、缔合等过程并获得平衡浓度。对于组成为  $M^{2+}X^{2-}$  的晶体来说,生成一对 Frenkel 缺陷的反应方程及相应的平衡常数方程可表示为



对产生相应的反 Frenkel 缺陷,可记作



当固体中生成 Schottky 缺陷和反 Schottky 缺陷时



方程(7-9—12)表示在热平衡的晶体中,在空位之间、间隙原子(离子)之间,空位-间隙原子(离子)之间,都有一个相互制约的因素,增大其中一种的浓度,就会引起与它对应的另一类的减小。

和一般化学反应一样,固体中各类缺陷生成反应的平衡常数,以及反应过程中热函和熵的变化关系,也都可以应用本书第二章第三节“催化反应的热力学”(上册, p.65—77)中的一系列热力学方程来描述。在生成缺陷的过程中,熵变应包括振动熵变和构型熵变

$$\Delta S = \Delta S_v + \Delta S_c \quad (7-13)$$

晶体中生成缺陷为一自发过程,即  $\Delta F < 0$ , 问题是要决定,

这些热力学项中那一项决定过程的  $\Delta F$  为负值。从格点上移去一个原子或离子, 或者在间隙部位上引入一个原子或离子, 总是需要外加一定能量的, 所以  $\Delta H > 0$ , 振动熵变  $\Delta S_v$  决定了缺陷形成前后, 其周围原子或离子的振动频率的差别

$$S_v = m k \ln \nu / \nu' \quad (7-14)$$

式中的  $\nu$  和  $\nu'$  分别是正常晶格中原子的振动频率和缺陷周围原子的振动频率,  $m$  为一个缺陷周围的原子数。当缺陷是空位时,  $\nu' < \nu$ , 而当缺陷是杂质间隙原子时,  $\nu' > \nu$ , 因此,  $\Delta S_v$  可能是正值, 也可能是负值; 当同时出现空位和间隙原子时 (Frenkel 缺陷),  $\Delta S_v$  也可能等于零。在一般情况下, 振动熵变不会超过 20—30 J/mol, 因此, 决定  $\Delta F$  符号正负的因素是  $\Delta S_c$  项, 即由构型熵所决定。这是因为构型熵代表体系趋向最大无序状态, 即最大热力学概率状态的趋势

$$S_c = k \ln W \quad (7-15)$$

式中的  $W$  为热力学概率,  $k$  为 Boltzmann 常数。可见, 体系的构型熵随着缺陷的生成总是正值, 即  $\Delta S_c > 0$ , 因此, 在晶体中生成缺陷的过程中, 体系的自由能改变, 随缺陷浓度而变化的大小和正、负值可以表示如图 7-51。由图可见,  $\Delta F$  的变化取决于两个

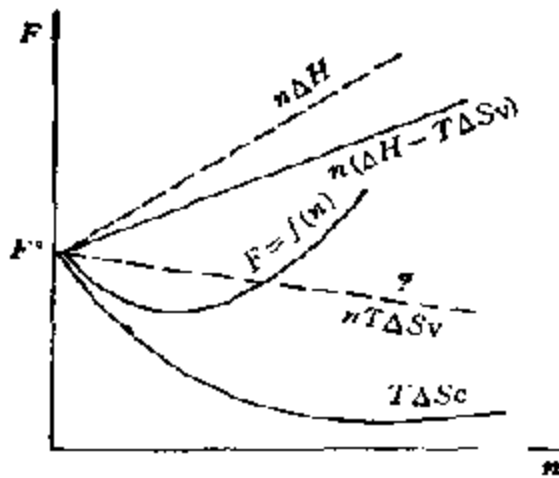


图 7-51 晶体的自由能与点缺陷浓度的关系

热力学量,  $\Delta H$  是线性增大的 ( $\Delta H > 0$ ), 而构型熵项  $-T\Delta S_c$  则是连续下降的; 体系的平衡状态则相应于体系自由能最低时的状态, 这时, 体系中的缺陷浓度称为本征缺陷浓度或热力学平衡浓度。

现在来计算平衡时的点缺陷浓度。公式(7-15)中热力学概率  $W$  的含义是将  $n$  个

缺陷分布在  $N + n$  个格点上去的可能方式数, 即

$$W = \frac{(N+n)!}{N!n!} \quad (7-16)$$

将此式代入式(7-15),得

$$\Delta S_c = k \ln \frac{(N+n)!}{N!n!} \quad (7-17)$$

因为  $N \gg n$ , 所以可应用 Stirling 公式简化

$$\Delta S_c = k \left[ N \ln \left( \frac{N}{N+n} \right) + n \ln \left( \frac{n}{N+n} \right) \right] \quad (7-18)$$

将上式代入得

$$\begin{aligned} \Delta F &= \Delta H - T \Delta S = \Delta H - T \Delta S_v - T \Delta S_c \\ &= \Delta H - T \Delta S_v + kT \left[ N \ln \left( \frac{N}{N+n} \right) + n \ln \frac{n}{N+n} \right] \end{aligned} \quad (7-19)$$

当体系达到平衡时,  $\Delta F$  为最小, 因此,

$$\frac{\partial \Delta F}{\partial n} = 0 \quad (7-20)$$

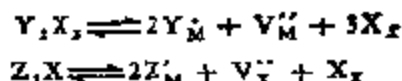
对式(7-19)微分,并作进一步变换,即可得到平衡时的缺陷浓度

$$N_s = \frac{n}{N+n} = \exp \left( \frac{\Delta S_v}{R} \right) \exp \left( - \frac{\Delta H}{RT} \right) \quad (7-21)$$

$n/(N+n)$  表示缺陷的摩尔分数。上式表示, 如果以摩尔分数表示缺陷的浓度, 那么, 焓项就只包含振动焓, 这对所有缺陷方程都是正确的。

## (2) 杂质效应<sup>[40]</sup>

如果晶体中含有少量杂原子或离子, 就会明显影响晶体中缺陷的平衡。例如, 在 MX 晶体中掺入少量高价阳离子化合物  $Y_2X_3$ , 或低价阳离子化合物  $Z_2X$  时, 它们将分别占据原来  $M^{2+}$  离子的格点, 在晶体中发生如下反应



这些新缺陷的形成, 必将显著改变晶体中原来各种缺陷的浓度。当晶体 MX 中存在着 Frenkel 缺陷时, 晶体中的电中性关系可分别表示为

$$[Y_M] + 2[M_i'] = 2[V_M''] \quad (7-22)$$

$$[Z_M] + 2[V_M''] = 2[M_i'] \quad (7-23)$$

将式(7-9)代入式(7-22)和式(7-23)得

$$[V_M''] = K_F / [V_M''] + \frac{1}{2} [Y_M] \quad (7-24)$$

$$[M_i'] = \frac{1}{2} [Z_M] + K_F / [M_i'] \quad (7-25)$$

在晶体中存在 Schottky 缺陷时, 晶体中的电中性关系则可分别表示为

$$[Y_M] + 2[V_X] = 2[V_M''] \quad (7-26)$$

$$[Z_M] + 2[V_M''] = 2[V_X] \quad (7-27)$$

将式(7-11)分别代入式(7-26)和式(7-27), 可得

$$[V_M''] = K_S / [V_M''] + \frac{1}{2} [Y_M] \quad (7-28)$$

$$[V_X] = K_S / [V_X] + \frac{1}{2} [Z_M] \quad (7-29)$$

方程组(7-24)和(7-25)以及(7-28)和(7-29)都可有两个极限的解: (a)当杂质浓度超过本征缺陷浓度时, 和(b)低于本征缺陷浓度时。以上方程组经整理后, 可得不同情况下掺入不同杂质时, 对缺陷浓度影响的一般表示式, 如表 7-14 所示。

表 7-14 掺杂对缺陷浓度的影响

缺陷类型 \ 掺杂离子	(a) 高浓度掺杂		(b) 低浓度掺杂	
	高价离子 (Y <sup>2+</sup> )	低价离子 (Z')	高价离子 (Y <sup>2+</sup> )	低价离子 (Z')
Frenkel	$[V_M''] = \frac{1}{2}[Y_M]$	$[M_i'] = \frac{1}{2}[Z_M]$	$[V_M''] = [M_i'] = K_F^{1/2}$	$[M_i'] = [V_M''] = K_F^{1/2}$
Schottky	$[V_M''] = \frac{1}{2}[Y_M]$	$[V_X] = \frac{1}{2}[Z_M]$	$[V_X] = [V_M''] = K_S^{1/2}$	$[V_X] = [V_M''] = K_S^{1/2}$

如果将这些关系用图表示出来, 例如, 取  $\lg$  [本征缺陷] 与  $\lg [Y^*]$  或  $\lg [Z']$  作图, 对 Frenkel 缺陷及 Schottky 缺陷

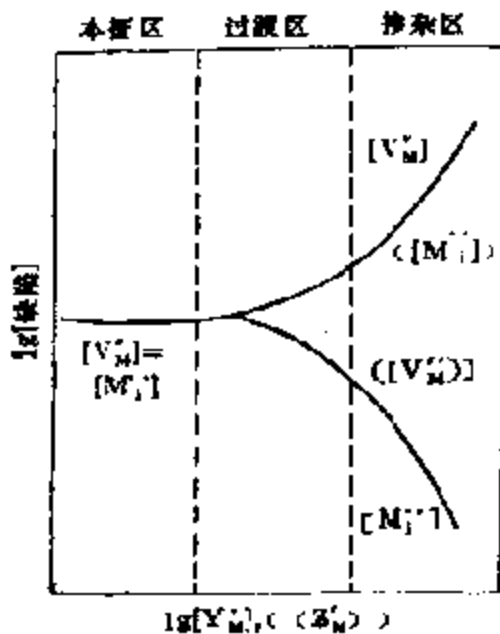


图 7-52 杂质对 Frenkel 缺陷的影响

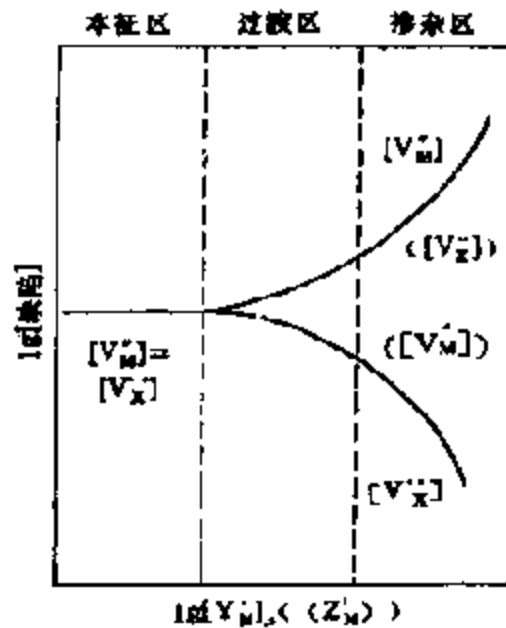


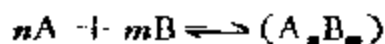
图 7-53 杂质对 Schottky 缺陷的影响

可分别得图 7-52 和图 7-53。由图可见，在两种不同浓度的范围内，杂质以及杂质种类对于晶体内本征缺陷的影响都是各不相同的。

### (3) 缔合中心<sup>[49]</sup>

在上面讨论点缺陷无序分布的模型时，假定缺陷之间是彼此无关并不相互作用的，事实上并非如此。在同类缺陷之间，由于存在着弹性应力和库仑斥力，使它们相互推开，但它们受量子力学交换作用的制约还存在着吸力，如吸力足够大，缺陷可以相互接近。对不同类型，特别是对带相反电荷的缺陷，它们可以通过库仑吸力而缔合形成缔合中心。虽然这个概念取自水溶液中的缔合作用，但从碱金属卤化物介电损失结果，证明在晶体中这种缔合作用确实是存在的。

用缺陷化学方程的平衡方法，缔合中心的生成可表示为



A 和 B 为任意缺陷，如  $(A_m B_n)$  是无序分布的，则其平衡组成有



$$\frac{[A_m B_n]}{[A]^m [B]^n} = K_{AB} \quad (7-30)$$

$K_{AB}$  是缺陷化学反应的平衡常数

$$K_{AB} = \exp(-\Delta F/kT) = \exp\left(\frac{\Delta S^\circ}{k}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H^\circ}{kT}\right) \quad (7-31)$$

对于最简单的缔合中心 AB, 有

$$K_{AB} = \frac{[AB]}{[A][B]} = Zf \exp\left(-\frac{\Delta H^\circ}{kT}\right) \quad (7-32)$$

这里,  $f = \exp\left(-\frac{\Delta S_v}{k}\right)$  为邻近缔合缺陷晶体振动光谱变化的特征参数;  $Z$  为 A 原子近邻的等价格点数。

当  $\Delta H/kT$  值很小时, 缺陷绝大多数是自由的, 可认为  $[A] \cong [B] \cong C$ ,  $C$  为缺陷总浓度, 由式 (7-32) 得

$$\ln [AB] = 2 \ln C + \ln Zf - \frac{\Delta H}{RT} \quad (7-33)$$

当  $\Delta H/kT$  较大时, 点缺陷的缔合程度高,  $[AB] \cong [C]$

$$\ln [A] = \frac{1}{2} \{ \ln C - \ln Zf + \Delta H/kT \} \quad (7-34)$$

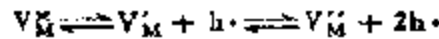
由这些公式分析可见, 缺陷浓度越高, 温度越低, 缔合中心控制区也越大。

缔合中心不仅可在空位、间隙离子等本征缺陷之间形成, 而且也可在杂质和本征缺陷之间、杂质彼此之间形成; 不仅如此, 缔合中心一旦形成, 就会在很大程度上影响扩散和离子的导电性质<sup>[50]</sup>。

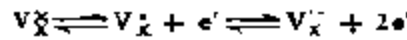
### 3. 电子缺陷<sup>[49]</sup>

在上面讨论形成阳离子空位  $V_M^\oplus$  和阴离子空位  $V_X^\ominus$  时看到, 它们分别相当于从  $M^{2+}$  金属格点中取走一个中性金属原子  $M$ , 和从  $X^{2-}$  格点中取走一个原子  $X$ 。根据电中性原理, 这时在  $V_M$  处和在  $V_X$  处分别留下了两个空穴和二个电子; 而且, 它们正好和各自邻近处异性离子的有效电荷分布之和相抵消。但是, 这样的空穴和电子并非填充在离子的壳层之上, 易于激发成为自由电

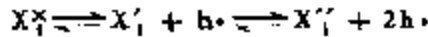
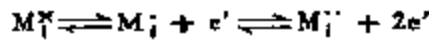
子和自由空穴,这里,  $V_M^x$  起受体作用



而  $V_X^x$  缺陷电离,则起供体作用

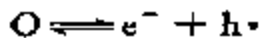


对于间隙原子,通常  $M_i$  原子外壳上的 1—2 个价电子易被激发到导带上起供体的作用,而  $X_i$  则易由价带获得电子起受体的作用

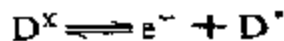


而反结构缺陷,一般  $X_M^x$  是供体,  $M_X^x$  是受体,这是因为 X 的价电子比 M 的多, X 占据 M 格点后,有把多余价电子激发到导带的趋向,反之,  $M_X^x$  则有接受电子的趋向。

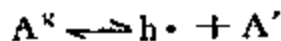
这样一来,原来的原子缺陷就变为半导体能带理论意义上的供体和受体了,如果把电子缺陷和原子缺陷以能带模型表示,则可得如图 7-54 所示的相互关系。按半导体能带理论,当 Fermi 分布可用 Boltzmann 分布近似地表示时,可得如下的关系式<sup>[51]</sup>



$$n \cdot p = K_i = K_i^0 \exp\{(E_V - E_c)/kT\} \quad (7-35)$$



$$[D^{\cdot}]_s/[D^x] = K_d = K_d^0 \exp\{(E_d - E_c)/kT\} \quad (7-36)$$



$$[A^{\cdot}]_s/[A^x] = K_a = K_a^0 \exp\{(E_V - E_a)/kT\} \quad (7-37)$$

式中  $n, p$  分别表示电子和空穴的浓度,  $D, A$  则分别表示供体和受体,  $E_c, E_V, E_d, E_a$  分别表示导带(c)底部、价带(v)顶部、受体(a)、供体(d)的能级。这些结果一方面说明了质量作用定律对这类体系的适应性,另一方面反映了电子缺陷乃是半导体电子理论

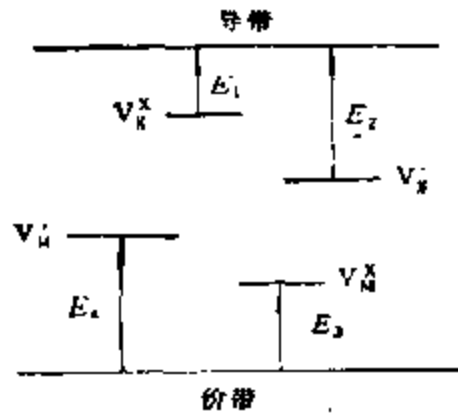


图 7-54 在离子晶体中的缺陷的能级图

$E_1$  为  $V_M^x$  的电离能;  $E_2$  为  $V_X^x$  的电离能;  $E_3$  为  $V_M^x$  的电离能;  $E_4$  为  $V_X^x$  的电离能

的化学基础。

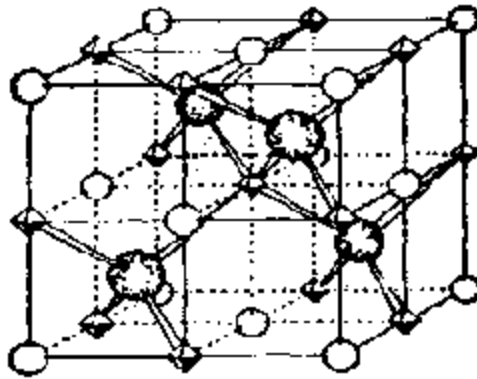
#### 4. 扩展缺陷

当晶体中缺陷的浓度很小时，可在忽略相互作用的情况下获得以上一系列表示式；虽然在上节讨论缔合中心时曾考虑过点缺陷的相互作用，但也是在忽略了其大小和结构的状态下才得到的。但是，现在知道，在某些过渡氧化物和硫化物中，本征缺陷的浓度可能高达百分之几，实验证明，在这样的晶体中存在着所谓的扩展缺陷。利用中子衍射、Mössbauer 谱和高分辨电镜等发现，这是由于缺陷浓度很高时，在点缺陷之间发生相互作用，根据晶体缺陷的浓度、温度以及晶格的不同，晶体中的缺陷由随机统计分布逐渐有序化而产生的。缺陷有序化的动力可分为长程的和短程的，可以是斥力也可以是吸力；因作用力的不同，可以生成缺陷缔合体、缺陷簇、微畴、缺陷超结构的中间相以及切变结中间相等不同类型的扩展缺陷。

从能量观点看，虽然生成各类扩展缺陷会使构型熵降低，但由于这时结晶的热焓变化降低得更多，其总结果反而使自由能有所下降，所以晶体中生成有序的缺陷结构要比生成随机分布的点缺陷有利得多。在缺陷研究的广泛领域中，目前最引人注意的也就是缺陷之间相互作用的问题；把处于高浓度状态的点缺陷的晶体学特征和它的存在状态，以能量理论为基础着手研究则是其中最重要的课题。

A. 缺陷簇。缺陷簇本质上和上述缔合中心一样；不过簇结构是以不改变原来晶格结构，以一种新的结构组元溶化于原来的晶格之中为特征的。因此，要求从晶体学的知识出发，弄清它在晶格中的具体排列。

现在，已在多种过渡金属氧化物体系中发现了多种缺陷簇，最为大家所熟知的一种称为 Koch 簇，它是先由 F. Koch 和 J. B. Cohen 对缺金属的岩盐型铁氧体  $Fe_{1-x}O$ ，通过 X 射线分析，研究组成为  $Fe_{0.9}O$  的淬火样品时观察到超晶格反射，而后又进一



- ◇ 阳离子空位
- 四面体铁原子
- 氧

图 7-55 在  $Fe_{1-x}O$  中的 Koch 簇

步证明是由四个成四面体的间隙  $Fe^{3+}$  离子, 和围绕它们的 13 个阴离子空位组成的一种缺陷簇<sup>[52]</sup>, 如图 7-55 所示<sup>[53]</sup>. 另外还有如萤石型  $UO_{2+x}$  中的簇结构, 如图 7-56 所示. 它是由 I—IV 立方

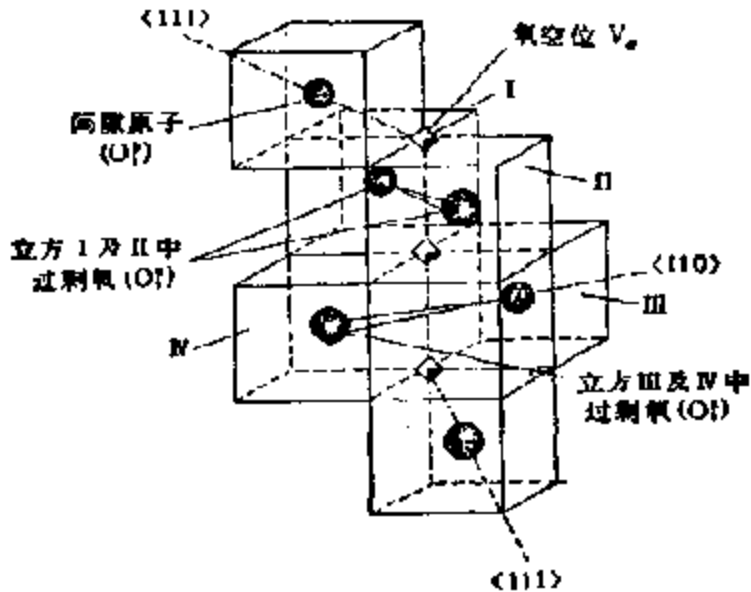


图 7-56  $UO_{2+x}$  中的 4:3:2 缺陷簇

中4个相邻的 $\langle 110 \rangle$ 间隙氧原子  $O^i$ ，和二个 $[111]$ 间隙氧原子  $O^i$  以及三个氧原子空位组成的 4:3:2 缺陷簇<sup>[54]</sup>。在萤石型缺氧的氧化物中，如  $CeO_{2-x}$ ， $PrO_{2-x}$  和  $TbO_{2-x}$  中，存在着由两个氧空位、六个氧离子和一个金属离子所构成的缺陷簇  $MV_2O_6$ ，如图 7-57 所示等等<sup>[44]</sup>。

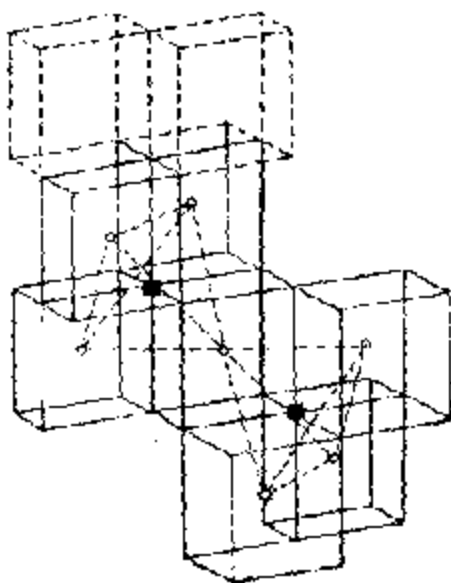


图 7-57  $MO_{2-x}$  晶体中的缺陷簇

晶体中生成缺陷簇会导致在固体中生成不均一的亚微畴相，例如在  $UO_{2-x}$  中存在有  $U_4O_{11}$ ，在  $PrO_{2-x}$  中有  $Pr_7O_{11}$  和在  $Fe_{1-x}O$  中有  $Fe_3O_4$  亚微畴相等。这类夹杂在主晶相中的亚微畴相是由相邻的点缺陷簇化而成的，它们处于动态平衡之中，可以不断地变化着它们的形状、位置和取向<sup>[55]</sup>。

晶体中生成缺陷簇会导致在固体中生成不均一的亚微畴相，例如在  $UO_{2-x}$  中存在有  $U_4O_{11}$ ，在  $PrO_{2-x}$  中有  $Pr_7O_{11}$  和在  $Fe_{1-x}O$  中有  $Fe_3O_4$  亚微畴相等。这类夹杂在主晶相中的亚微畴相是由相邻的点缺陷簇化而成的，它们处于动态平衡之中，可以不断地变化着它们的形状、位置和取向<sup>[55]</sup>。

不断地变化着它们的形状、位置和取向<sup>[55]</sup>。

B. 超晶格结构。E. F. Bertraut 搞清了  $Fe_7S_8$  中的  $V_{Fe}$  系采取规则排列，即在具有 NiAs 型结构的非化学计量化合物  $(M_{1-x}X)$  中，金属原子晶格的空位常呈现有序的分佈<sup>[55]</sup>。这里，(i) 每间隔一个金属原子面就存在着空位；(ii) 在含有空位的原子面内，空位是有序的。图 7-58 示出了具有 NiAs 结构的各种硫化铬中的有序空位。每一层空位的有序性根据空位含量的多少，可有多种不同形式的变化，如图 7-59 所示。如  $Cr_3S_4$ ，每三个 Cr 原子， $Cr_2S_4$ ，每二个 Cr 原子有一个空位，而  $Cr_1S_3$ ，每三个铬原子就有两个空位等等。由有序的二维晶胞得到下列参数：六方  $a = a_0 \sqrt{3}$  或  $a = 2a_0$ ；矩形  $a = a_0$ ， $b = a_0 \sqrt{3}$  或  $a = 2a_0$ ， $b = 2a_0 \sqrt{3}$  ( $a_0$  是六方 NiAs 结构的基本参数)，超晶格晶胞的  $c$  值一般为  $c_0$  的整数，如  $Cr_2S_3$ ， $Cr_2Se_3$  化合物，其  $c$  值分别为  $2c_0$  和  $3c_0$  等。

升高温度时，这种有序的空位结构会变成无序结构，例如

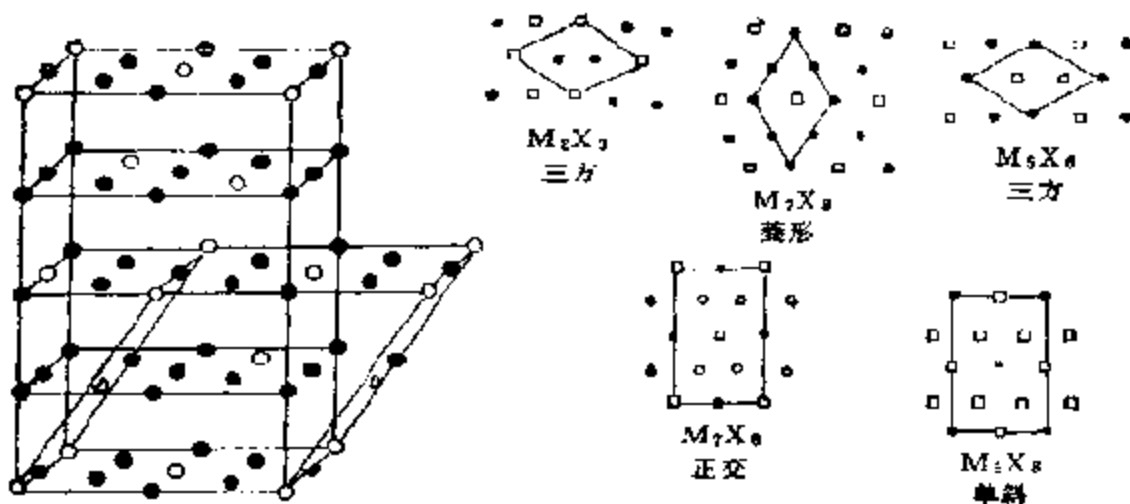


图 7-58  $Fe_3S_4$  中的超晶格结构, 空位用空圆表示, 晶胞用粗线表示

图 7-59 在缺阳离子的  $NiAs$  型化合物中, 空位有序排列的类型

$Cr_3S_4$  在温度升高到 600K 前, 空位仍保持有序结构, 到 600K 时, 尽管空位在完整-不完整层的分布不变, 但在不完整层内仍是无序分布的; 最后到 900K 以上时, 空位在所有金属原子面上才呈无序分布<sup>[49]</sup>。

C. 切变面(CS 面). 晶体中的另一种扩展缺陷称为切变面, 现在知道, 这是由于诸如  $TiO_{2-x}$  和  $WO_{3-x}$  等非化学计量化合物还原时, 组成这些晶体的基本结构,  $TiO_6$  和  $WO_6$  八面体发生了构型上的变化, 前者从共棱改变成为共面, 而后者则从共角转化为共棱而形成的。这一过程减少了平面缺陷中氧/金属 (O/M) 比, 这时, 金属晶格的过剩正电荷将为在还原过程中生成的切变面的过剩负电荷所抵销。这种扩展缺陷——切变面的形成过程可用图 7-60 来说明<sup>[50]</sup>。由图可以清楚地看出, 当氧子晶格平面中的缺陷结合时, 金属子晶格是如何变化的, 切变面和相应的点缺陷结构又是怎样关联的等等。

切变面的形成, 是一个相对来说不寻常的现象; 它和上述通过点缺陷的集聚作用生成缺陷簇完全不同, 而是通过消除点缺陷而形成的。这是因为对于像  $WO_3$  或  $TiO_2$  那样开放的松弛结构来

说,由于能量上的关系,最不利于生成氧空位了;当它们在发生局部

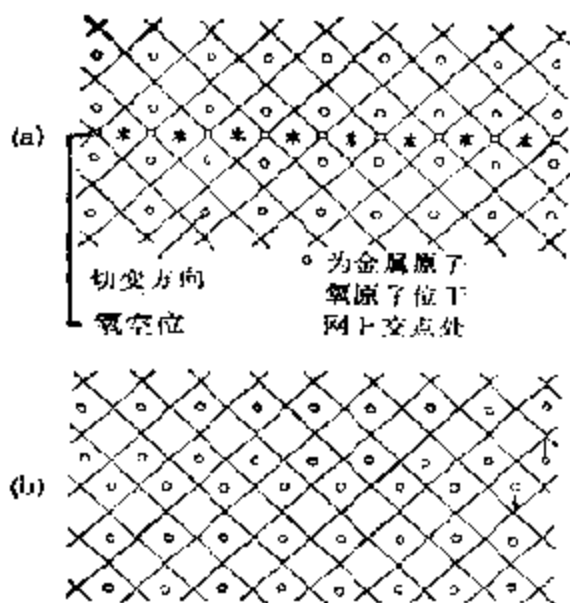


图 7-60 氧化物中切变面形成的图解

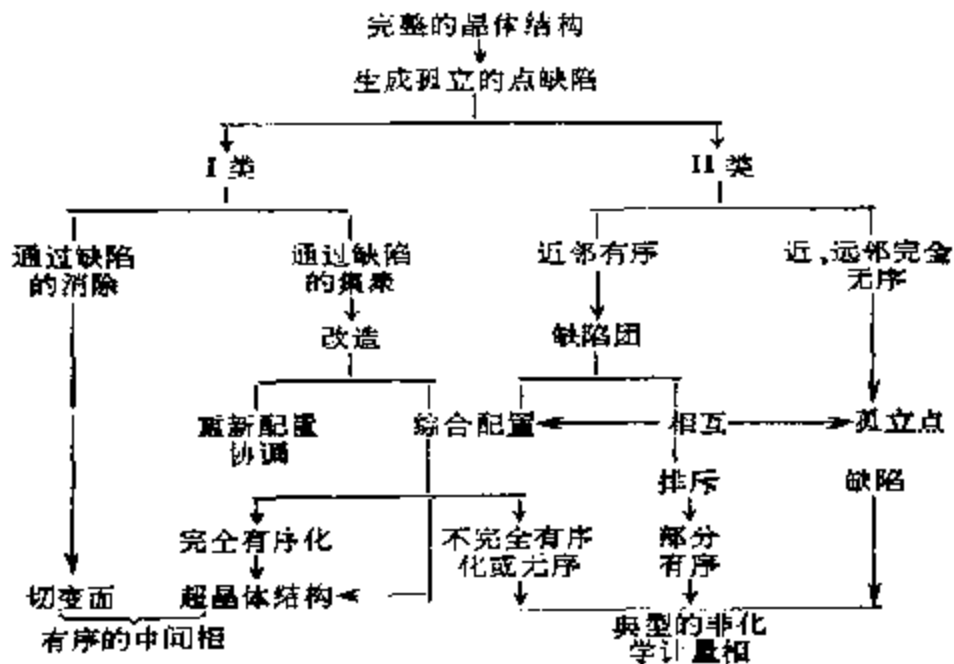
(a)  $WO_3$  结构中截面内空位的排列; (b) 晶体下部切变时把用星号标明的氧原子叠加在空位上并产生切变面

还原时,晶体中就会有氧空位生成,这时,如果通过生成切变面从晶体中消除掉整个一层氧离子,这在能量上是十分有利的,尽管这时金属-金属间的距离变小,阳离子-阳离子相斥作用有所加大。目前,这种缺陷还只在几种过渡金属氧化物(Ti, W, V, Nb, Mo)中观察到,而控制切变扩展和点缺陷结构的相对稳定问题,以及有关切变面的形成机理等都是固态化学中一个重要的中心问题。

另外,有意义的还有在两个相邻切变面之间的层厚相同时,就会产生一个新的具有一定化学计量的中间相的问题,这类物相叫做 Magneli 相<sup>[57]</sup>,其组成取决于切变面上消除掉的氧离子数,也决定于晶面层的厚度。例如在  $ReO_3$  结构中就存在着两种中间物相,它们的组成可分别表示为  $M_nO_{3n-1}$  和  $M_nO_{3n-2}$ 。所有这些在下一节介绍氧化物中的缺陷时都还将作较详细的阐述。

以上系统地叙述了点缺陷在强相互作用下形成缺陷簇、超晶格和切变面等三种扩展缺陷的过程,这些都是在近年由于研究晶体学的实验技术不断取得进步,有可能对晶体内部的晶格缺陷结构作深入研究的结果。事实上,在非化学计量的晶体中,可同时含有不同类型的缺陷及有序相。根据化合物的性质,非计量偏离程度以及外部条件,会使其中某一种缺陷处于占优势地位,那么,在非化学计量化合物中,各种缺陷相互之间又有什么内在联系呢?

1969年, J. S. Anderson 对此曾提出过一个概念, 认为非化学计量化合物中的缺陷大体上可分为两大类: 一类 (I 类) 是远程和近邻缺陷呈有序化的, 这时晶体内将有一系列组成相接近的有序相来代替非化学计量相, 这将在下一节讨论氧化物时作系统介绍。另一类 (II 类) 则是缺陷呈无序统计分布的, 而在两者之间, 则相当于生成一些缺陷缔合物, 或是有序相的物种, 或是部分的超结构缺陷。它们之间的关系可用图解表示<sup>[51, 59]</sup>。



## 5. 线缺陷、面缺陷

A. 线缺陷、位错。当晶体内沿某一条线的原子排列与完整晶格的不同步, 就会形成线缺陷。例如, 位错。晶体中最简单的位错有刃型与螺型两种。假如晶体内有一个原子平面在晶体内部中断, 其中断处的边沿就是一个刃型位错[如图 7-61(a) 所示]。这种位错的边沿称为位错线, 故这种缺陷是一种线缺陷。在螺型位错的情形下, 原子平面没有中断, 而是沿一条轴线盘旋上升。每绕轴线盘旋一周而上升一个晶面间距。在中央轴线处就是一个螺旋位错, 如图 7-6(b) 所示。由图可见, 在离位错线较远的地方, 原子



的排列接近于完整晶体,但在离位错线较近的地方,原子的排列有比较大的错乱。晶体中的位错及其分布状态可用实验来观察,特别是近十几年来利用电子显微镜来进行直接观察,得到了一系列结果,证明了晶体中确实存在着位错。

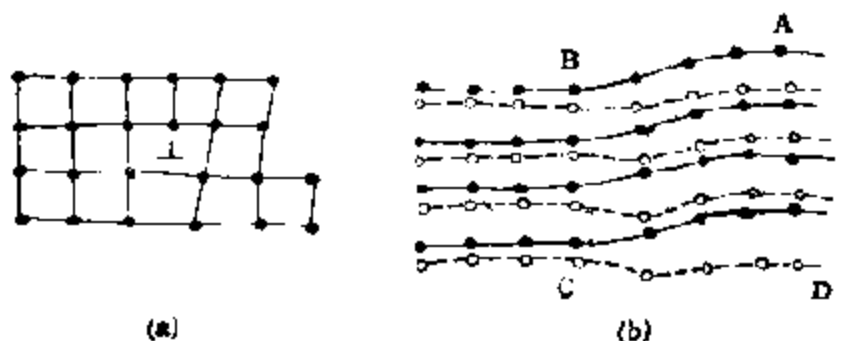


图 7 61 刃位错(a)以及螺位错(b)时金属原子的内部排列

**B. 面缺陷、晶界。** 实用的固体材料,包括催化剂,绝大部分是多晶体,而不是按单一的晶格排列的单晶体。这是由于通常在制备材料的过程中,晶体是环绕着许多不同核心,很自然地形成由许多晶粒组成的多晶体的。晶粒之间的交界处称为晶界,是一种晶体面缺陷。过去在相当长的时间内,认为晶界是具有相当厚度的无定形层,但是现在知道,晶界一般只有极少几层原子,排列是比较错乱的,而其两侧的若干层原子,系按照晶格排列,不过有较大的畸变而已(参见图 7 62)。

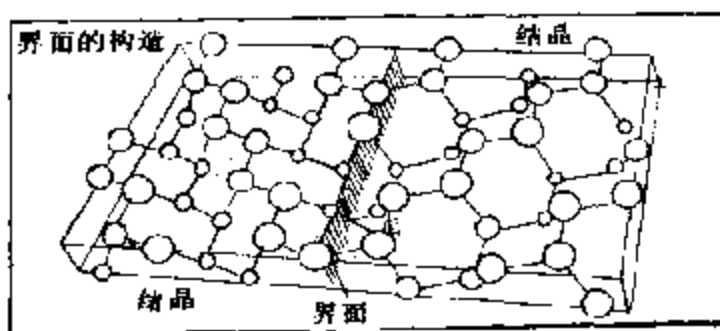


图 7-62 交界处结晶的原子排列不同的部位,产生界面

## 6. 氧化物中的缺陷结构

氧化物的缺陷结构，是固体缺陷结构研究中人们最感兴趣的一个领域，这是因为从氧化物可以观察到以上谈及的各种缺陷，可为理论上探讨这个问题提供广泛的物质基础；二是氧化物乃是种类繁多的材料的基础物质，仅从氧化物作为催化剂来说，就有其十分重要的意义，所以，又具有很重要的实际意义。在对氧化物催化剂作深入研究时，氧化物本身的缺陷结构，一直是探讨催化剂结构和催化性能之间关系的重要理论根据。在催化研究中，对照一般的缺陷结构，以下一些问题具有特别的意义。

扩散的基本过程能用两种方法处理：把扩散物质看作连续的（即不考虑原子结构），或者，把它看作在原子距离间跳跃的随机走动。后一种方法可在原子水平上给出有关扩散的信息，而前一种则在应用中更为方便。这可以追溯到 Fick 的工作，主要是解以 Fick 第二定律为根据的微分方程，后者在一维中为

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial X} \left( D \frac{\partial c}{\partial X} \right) \quad (7-38)$$

这里  $c$  是扩散原子的浓度， $X$  是扩散距离， $D$  则为扩散系数。有意义的是用随机走动也得到了同样的动力学方程。这里，跳跃是在所有方向上的，在熔点时，跳跃频率可高达  $10^8$  次/s。计算一个原子在给定时间内从其起始部位能移动多远的问题（以随机跳跃数表示），已由 Einstein 解决。在连续扩散系数  $D$  和单独跳跃的平均平方和之间得到了如下的关系式

$$\bar{X}^2 = 2Dt \quad (7-39)$$

这里  $(\bar{X}^2)^{\frac{1}{2}}$  称为平均平方位移。这个关系式给出了  $t$  时间内的平均扩散距离，是一个估算扩散距离的有用的经验规则。

在固体内的扩散是通过在原子水平上跳跃的点缺陷移动实现的，在实际上重要的机理有（参见图 7-63）下面几个。

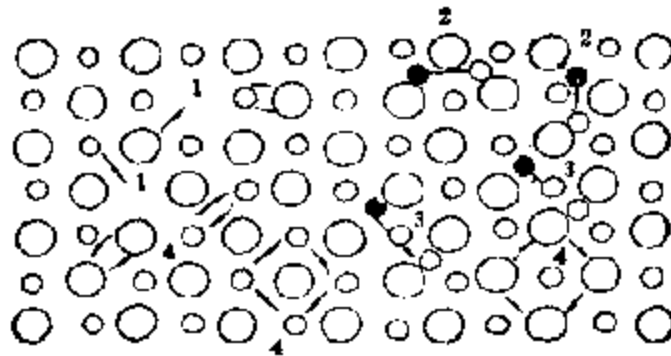


图 7-63 几种扩散机理示意图

(a) 空位机理。正常部位上的原子跳跃进入邻近的空位中因此原子以和空位移动相反的方向移动[图 7-63(1)]；

(b) 间隙机理。间隙部位上的原子通过几个可能的鞍点中的一个(常常是这样)，跳跃进入另一个间隙部位，因此，使晶格发生

相当大的畸变[图 7-63(2)];

(c) 亚间隙机理, 间隙部位上的原子推动邻近的晶格原子进入另一个间隙部位, 而它本身则跳跃进入由此产生的空位中; 总结果和(2)一样, 但避免了过分的晶格畸变[图 7-63(3)];

(d) 直接交换机理、环形机理。处于对等位置上的两个或两个以上的结点原子, 同时跳动进行位置交换, 由此而发生移动。这是实际上很少存在、而在理论上可考虑两种机理[图 7-63(4)]。

一些以 O/M 表示的非化学计量氧化物组分的扩散数据如表 7-15 所示。这些数据是下面将要讨论的非化学计量氧化物分类的依据。

表 7-15 非化学计量氧化物的均匀性范围和扩散系数

氧 化 物	稳 定 范 围			有效扩散系数	
	(O/M) <sub>最小</sub>	(O/M) <sub>最大</sub>	$\Delta(O/M)$	氧	金属
TiO	0.65	1.25	0.60	-	+
Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.501	1.512	0.011	-	-
TiO <sub>2</sub>	1.992	2.000	0.008	++	++
VO	0.80	1.30	0.50	-	-
MnO	1.00	1.18	0.15	-	+
FeO	1.045	1.200	0.155	-	++
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.336	1.381	0.045	-	++
CoO	1.000	1.012	0.012	+	++
NiO	1.000	1.001	0.001	+	++
ZrO <sub>2</sub>	1.67	2.004	0.33	+	+
CeO <sub>2</sub>	1.78	2.00	0.22	+	-
ThO <sub>2</sub>	1.90	2.00	0.1	++	++
UO <sub>2</sub>	1.65	2.25	-0.60	++	++
PuO <sub>2</sub>	1.61	2.00	0.39	(+)	++
(U <sub>0.8</sub> Pu <sub>0.2</sub> )O <sub>2</sub>	1.90	2.25	0.35	(+)	++
PrO <sub>2</sub>	1.75	2.00	0.25	-	-
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2.35	2.5	<0.15	-	-

++, 绝对数据; +可靠数据; (+)或-非定量数据。

关于固体物质中不同物种扩散作用的重要意义, 还将在本章无机固态反应一节中作进一步阐述。

A. 非化学计量氧化物的分类。现在对非化学计量氧化物有几种分类方法。最早的方法是从化学计量学的角度把氧化物分为：(i) 主要是化学计量的化合物；这类氧化物的组成范围相当窄；(ii) 组成范围有限度的非化学计量化合物和 (iii) 组成范围很宽的非化学计量显著的氧化物。这种分类方法没有明显的界限，实际上很难应用。

由于非化学计量的范围和类型主要取决于固体结构，所以也有根据固体结构来分类的。对过渡金属氧化物、稀土氧化物和铜系氧化物来说，已在以下几种结构中观察到非化学计量化合物。

(a) 岩盐结构。非化学计量的，例如， $\text{TiO}$ 、 $\text{VO}$ 、 $\text{MnO}$ 、 $\text{FeO}$  等；

(b) 萤石结构。有显著的非化学计量的，例如， $\text{CeO}_2$ 、 $\text{PrO}_2$ 、 $\text{TbO}_2$ 、 $\text{UO}_2$ 、 $\text{PuO}_2$  等；

(c) 金红石结构。主要是化学计量的，例如， $\text{TiO}_2$ 、 $\text{VO}_2$  等；

(d)  $\text{ReO}_3$  结构。主要是化学计量的，例如  $\text{CrO}_3$ 、 $\text{MoO}_3$ 、 $\text{WO}_3$  等；

(e)  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  结构。主要是化学计量的，例如， $\text{Nb}_2\text{O}_5$  和  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  等。

在金红石、 $\text{ReO}_3$  以及  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  等结构中，尽管缺陷的浓度并不大，但却存在一整系列的有序相，这是由高浓度缺陷通过晶体切变机理被消除而形成的。

然而，非化学计量体系的性质和行为，主要应取决于存在的缺陷类型，所以，最好是按照缺陷类型的本质来分类。

(a) 缺氧的氧化物：代表性的氧化物为  $\text{CeO}_{2-x}$ ；

(b) 缺金属的氧化物： $\text{Fe}_{1-y}\text{O}$  为其代表；

(c) 在化学计量组成的两侧，同时缺氧和缺金属的氧化物，例如  $\text{TiO}_{1\pm x}$ 、 $\text{VO}_{1\pm x}$ ；

(d) 氧过剩的氧化物，例如  $\text{UO}_{2+x}$ ；

(e) 在化学计量组成一侧缺氧，而在另一侧氧过剩的氧化物，例如， $(\text{U}_{1-y}\text{Pu}_y)\text{O}_{2+x}$ ；

(f) 易于生成切变面的金属氧化物，主要是具有金红石结构的  $\text{TiO}_2$  和  $\text{ReO}_3$  结构的  $\text{MoO}_3$  及  $\text{WO}_3$ 。

以后将按这一分类，分别对各类非化学计量氧化物的缺陷结构作概要介绍。

B. 氧的活性， $\mu_{\text{O}_2}$  和  $\Delta\bar{F}_{\text{O}_2}$ 。在研究化学计量氧化物时，一个共同的重要的热力学量是固体氧化物中氧的活性，或者，更确切地说，氧的化学位  $\mu_{\text{O}_2}$ ，后者可定义为

$$\mu_{\text{O}_2} = \mu_{\text{O}_2}^{\circ} + RT \ln P_{\text{O}_2} \quad (7-40)$$

这里  $\mu_{\text{O}_2}^{\circ}$  为标准状态下(气体, 1atm) 氧的化学位。  $P_{\text{O}_2}$  则为非化学计量氧化物所处环境中氧的平衡分压。

另一个可以表示氧活性的热力学量是氧的相对偏摩尔生成自由能  $\Delta\bar{F}_{\text{O}_2}$ ，后者极易由氧的平衡分压由下式求得

$$\Delta\bar{F}_{\text{O}_2} = \bar{F}_{\text{O}_2} - F_{\text{O}_2}^{\circ} = \mu_{\text{O}_2} - \mu_{\text{O}_2}^{\circ} = RT \ln P_{\text{O}_2} \quad (7-41)$$

由这些方程可以很清楚地看出， $\mu_{\text{O}_2}$  和  $\Delta\bar{F}_{\text{O}_2}$  取决于温度，但是，如以后将要看到的，它还和组分(X)有关。因此，一个非化学计量相显示出具有典型的双变数行为，即  $\mu_i = \mu_i(T, X)$ ；这和双相混合物所显示的单变数行为  $\mu_i = \mu_i(T)$  不同。对一个双组分体系来说，例如，双组分氧化物，Gibbs 相律对单相指出的是双变数行为，因此，非化学计量相在其组成范围内也可看作单相。这种行为可以用图 7-64(a) 来说明。该图表示的就是假设中的一个双组分体系的  $\mu, T, X$  关系。其中既具有化学计量的线性相  $A_2B_2$ 、 $A_2B$  和  $AB_2$  以及两个线性相的混合相和非化学计量相  $AB_x$ 。由这个图还可以清楚地看出，用来阐述体系中相关关系的  $\Delta\bar{F}_{\text{O}_2}$  对组分的作图，应该对存在于体系中的不同相显示出如下的特性曲线，

- (a) 在双相区应观察到一条水平线；
- (b) 对化学计量相(有序组分)应能观察到一条垂直线；
- (c) 对非化学计量的相，应该观察到具有斜率居间的曲线，以后将要说明，这样的曲线主要是呈指数变化的。

在有些氧化物体系中，借助于 X 射线衍射以及高分辨电镜，对

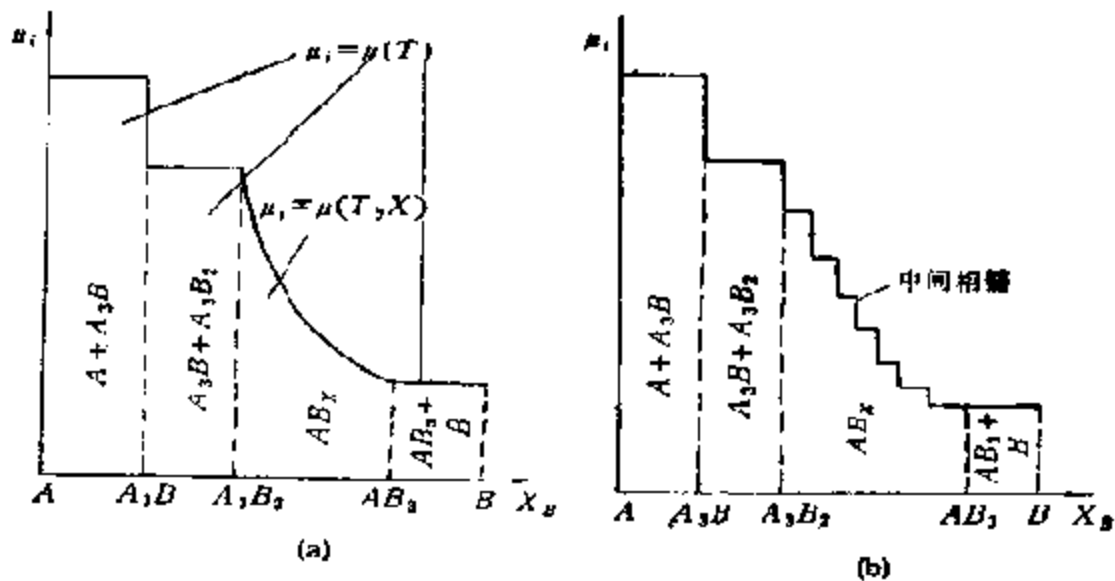
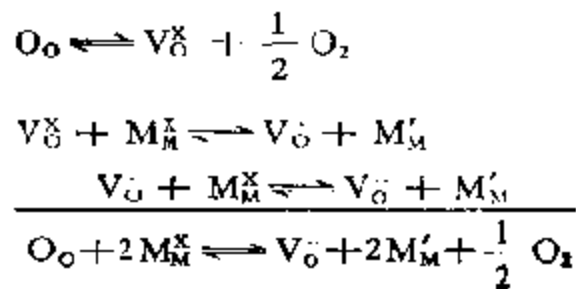


图 7-64 双组分体系在一定温度下假设的  $\mu, T, X$  图  
(a) 非化学计量相, (b) 中间相链

结构所作详细研究表明, 表观的非化学计量相事实上是由一系列线性相(Magnéli 相)组成的。如前所述, 例如, 在  $\text{TiO}_x$  中, 非化学计量相实际上由一般式为  $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$  的一系列有序相所组成, 在这种情况下,  $\Delta\bar{F}_{O_2}$ -组分图就将变成一种阶梯式的曲线, 如图 7-64 (b)所示。当然, 要真正区分是非化学计量相还是由一系列线性相所组成是十分困难的, 看来, 任何非化学计量组分的本质, 只有在热力学和结构研究相结合的情况下才能获得。

### C. 缺氧氧化物中缺陷的热力学和结构

(a) 热力学。缺氧氧化物中氧空位的形成以及相继的离子化可表示为



对这一平衡, 利用质量作用定律, 得

$$K_{V\ddot{O}} = [V\ddot{O}][M'_M]^2 \cdot P_{O_2}^{1/2}$$

引入电中性条件

$$[M'_M] = 2[V\ddot{O}]$$

和将  $[V\ddot{O}]$  表示成氧晶格中未占有部位  $MO_{2-x}$  中的  $x$  部分,

即  $[V\ddot{O}] = \frac{1}{2}x$ , 方程可转变为

$$KV\ddot{O} = 4[V\ddot{O}]^3 \cdot P_{O_2}^{1/2} = \frac{1}{2}x^3 \cdot P_{O_2}^{1/2} \quad (7-42)$$

对形成  $[V\ddot{O}]$  来说,氧化物的组成  $x$ , 因此,按下式

$$x \propto P_{O_2}^{-\frac{1}{6}} \quad (7-43)$$

取决于氧的分压。然而,如果体系中还有单或零电荷的缺陷  $[V\ddot{O}]$  和  $[V\ddot{O}]$  生成,那么,指数可变为  $-1/4$  或  $-1/2$ 。当然,在有别的缺陷或缺陷簇时,指数还可以有别的值,但是,一般说来,有关系式

$$x \propto P_{O_2}^{-1/n} \quad (7-43a)$$

这样,  $n$  就成为确定缺陷类型的特征值。

由式(7-41),  $\Delta\bar{F}_{O_2}$  亦将按下式取决于组成

$$\begin{aligned} \Delta\bar{F}_{O_2} &= RT \ln P_{O_2} \\ &\propto nRT \ln x \quad (7-44) \end{aligned}$$

对非化学计量的子晶格来说,这里主要只有一种缺陷形成,  $n$  是一个常数。在等温  $\Delta\bar{F}_{O_2} - \ln x$  图中应该是一条直线,所以,在分析非化学计量相中缺陷的类型时,这样的图是非常有用的,图 7-65 给出的即为  $CeO_{2-x}$  在  $1100^\circ\text{C}$  时  $\Delta\bar{F}_{O_2}$  以组成 ( $\lg x$ ) 为函数所得的直线。由求得

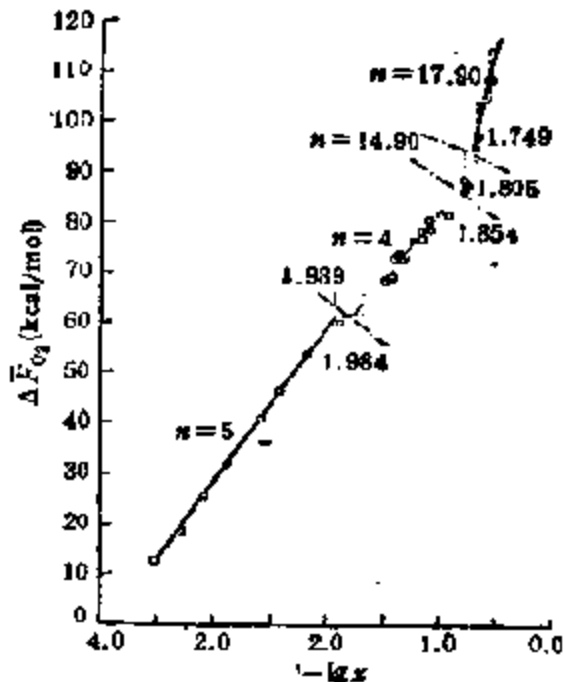


图 7-65  $CeO_{2-x}$  在  $1100^\circ\text{C}$  时以组成 ( $\lg x$ ) 为函数的相对偏摩尔自由能  $\Delta\bar{F}_{O_2}$  (1 cal = 4.184 J)



的  $\Delta\bar{F}_{O_2}$  可以很方便地从标准热力学方程推导出相对偏摩尔热函数  $\Delta\bar{H}_{O_2}$  和相对偏摩尔熵  $\Delta\bar{S}_{O_2}$ ,

$$\Delta\bar{S}_{O_2} = - \frac{\partial(\Delta\bar{F}_{O_2})}{\partial T} \quad (7-45)$$

$$\Delta\bar{H}_{O_2} = \Delta\bar{F}_{O_2} + T\Delta\bar{S}_{O_2}, \text{ 或 } \Delta\bar{H}_{O_2} = \frac{\partial(\Delta\bar{F}_{O_2}/T)}{\partial(1/T)} \quad (7-46)$$

热力学量  $\Delta\bar{H}_{O_2}$  是特别重要的, 这是因为它能直接从量热法测得。图 7-66 给出的值就是对  $CeO_{2-x}$  体系分别由量热法测得的和由计算所得的  $\Delta\bar{H}_{O_2}$  值, 可以进行比较。

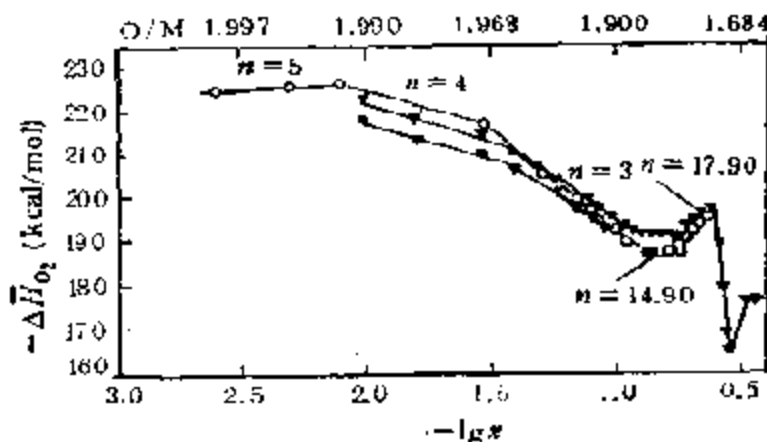


图 7-66 以组成 ( $\lg x$ ) 为函数的  $O_2$  的相对偏摩尔热函数  $\Delta\bar{H}_{O_2}$

在形成  $V_{O_2}^{\bullet}$  时,

$$\Delta F_{V_{O_2}^{\bullet}}^{\circ} = \Delta H_{V_{O_2}^{\bullet}}^{\circ} - T\Delta S_{V_{O_2}^{\bullet}}^{\circ} = -RT \ln K_{V_{O_2}^{\bullet}}$$

根据方程 (7-42),

$$K_{V_{O_2}^{\bullet}} = \frac{1}{2} \{x^{\frac{1}{2}} \cdot P_{O_2}^{\frac{1}{2}}\} = \exp\left(\frac{\Delta S_{V_{O_2}^{\bullet}}^{\circ}}{R}\right) \exp\left(\frac{-\Delta H_{V_{O_2}^{\bullet}}^{\circ}}{RT}\right)$$

后者在引入  $\Delta\bar{F}_{O_2} = RT \ln P_{O_2}$  后, 经重排得

$$\begin{aligned} \Delta\bar{F}_{O_2} &= \Delta\bar{H}_{O_2} - T\Delta\bar{S}_{O_2} \\ &= -2\Delta H_{V_{O_2}^{\bullet}}^{\circ} + T(2\Delta S_{V_{O_2}^{\bullet}}^{\circ} - 6R \ln x + 2R \ln 2) \end{aligned}$$

因此

$$\Delta\bar{S}_{O_2} = -2\Delta S_{V_{O_2}^{\bullet}}^{\circ} + 6R \ln x - 2R \ln 2 \quad (7-45a)$$

$$\Delta \bar{H}_{O_2} = -2\Delta H_{V_2}^{\circ} \quad (7-16a)$$

这适用于缺氧氧化物中  $V_2^{\circ}$  的形成,前提是如前所述,缺陷是自由分布和同时不相互作用的。

在这样的前提下,  $\Delta \bar{H}_{O_2}$  应和组分无关,并和  $V_2^{\circ}$  的生成热成正比。以后将要见到,实际上这只能在很窄的组成范围内才可以观察到,表明缺陷之间的相互作用远比这里假定的要显著得多。

假定振动熵和组成无关,根据(4-45a),  $\Delta \bar{S}_{O_2}$  和组成的关系能表示如下

$$\frac{\partial \Delta \bar{S}_{O_2}}{\partial \ln x} = 6R \quad (7-47)$$

R. J. Paulener 等人<sup>[60]</sup>推导出了一个相似的表示式,他们对在不同离子化状态下的钕间隙离子或双氧空位,提出了如下的一般表示式

$$\frac{\partial(\bar{S}_{O_2})}{\partial \ln x} = (m+1)R \quad (7-47a)$$

这里  $m$  表示缺陷的离子化状态,因此,  $\Delta \bar{S}_{O_2} - \ln x$  曲线的斜率也取决于缺陷的类型。同时,根据这些表示式,应该对各种非化学计量的子相,都能观察到和上面讨论过的  $\Delta \bar{F}_{O_2} - \ln x$  曲线相似的斜率不同的直线(例见图 7-67)。

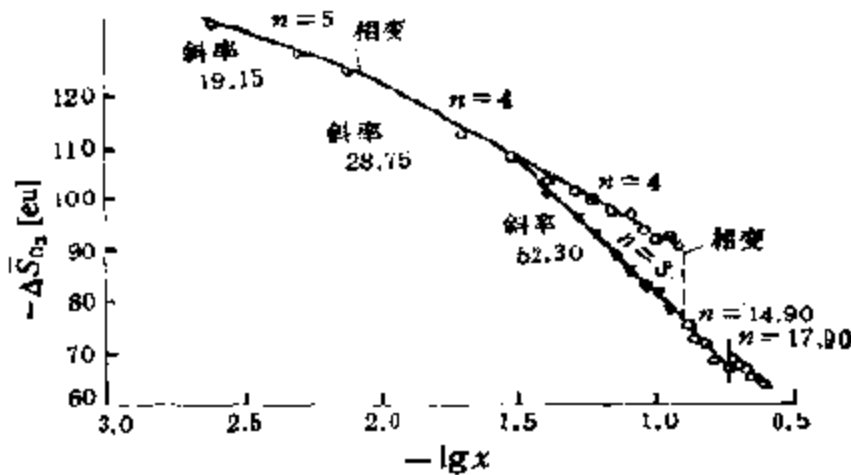


图 7-67  $CeO_{2-x}$  相以组成 ( $\lg x$ ) 为函数的氧的相对偏摩尔熵  $\Delta \bar{S}_{O_2}$

(b) 缺陷结构. 具有萤石结构的氧化物:  $\text{UO}_2$ ,  $\text{PuO}_2$ ,  $\text{PrO}_2$  和  $\text{CeO}_2$  还原时将生成缺阴离子的相, 其中  $\text{CeO}_{2-x}$  是已被广泛研究过的例子. 在这些以及另一些(例如  $\text{ThO}_2$  和  $\text{HfO}_2$ ) 氧化物中掺入三价或二价阳离子, 例如  $\text{Pr}^{3+}$  和  $\text{Ca}^{2+}$  时也将产生类似的相; 在这个体系中, 最有意义的最重要的例子是  $\text{ZrO}_2$ . 纯  $\text{ZrO}_2$  在低温时属单斜晶系, 在引入  $\text{Ca}^{2+}$  或  $\text{Y}^{3+}$  时则转化成稳定的立方萤石结构.

对缺阴离子的萤石, 其重要意义在于它们的传输和热力学性质. 具有这类缺陷的化合物, 其阴离子有很高的移动性, 在某些情况下足以把它列为超离子导体, 其导电性可以和熔盐的相比. 近年来, 它们已被引起极大注意<sup>[61]</sup>. 热力学研究则集中在  $\text{UO}_{2-x}$ ,  $\text{CeO}_{2-x}$  和混合氧化物上, 在后者中, 以  $(\text{U}, \text{Pu})\text{O}_{2-x}$  为最重要, 这是因为它可以用作反应堆燃料. 另外还有一些结构方面的研究.

(i) 结构数据. 在还原和掺杂的这二种萤石氧化物中, 阴离子空位已通过X射线和中子研究所确认<sup>[62]</sup>. 衍射研究还指出, 在一些  $\text{CeO}_{2-x}$  的相中, 还有一系列有序相存在, 为说明这些体系的复杂性提供了很好的例子. 所得相图如图 7-68 所示. 在  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  中也发现过类似的复杂性, 在这个体系中, 明显存在着一般组成为  $\text{Pr}_2\text{O}_{3-2x}$  的氧化物均匀系列. 对  $\text{UO}_{2-x}$  也有一些数据, 但只在高温下才稳定. 在掺杂的体系中也发现过有序性, 在本节后面将要讨论的掺杂的  $\text{ZrO}_2$  相就是一个例子.

尽管这些体系有很明显的吸引人的结构化学, 然而还有许多缺阴离子体系的有序结构问题没有解决. 主要有两个原因: 第一, 难于获得单晶, 以及第二, 相对于金属子晶格而言, 氧对X射线只有较弱的散射本领, 所以不易获得氧子晶格的详情. 这两个问题原则上可用中子衍射技术加以克服, 因为这时金属子晶格已不再成为统治散射的了; 同时, 如果使用断面优化技术, 还可由粉末获得详细的结构信息. 确实, 粉末中子研究的价值已在掺  $\text{Y}^{3+}$  的  $\text{ZrO}_2$  和  $\text{ZrO}_2$  的研究中表现了出来, 在这些工作中获得了空位周

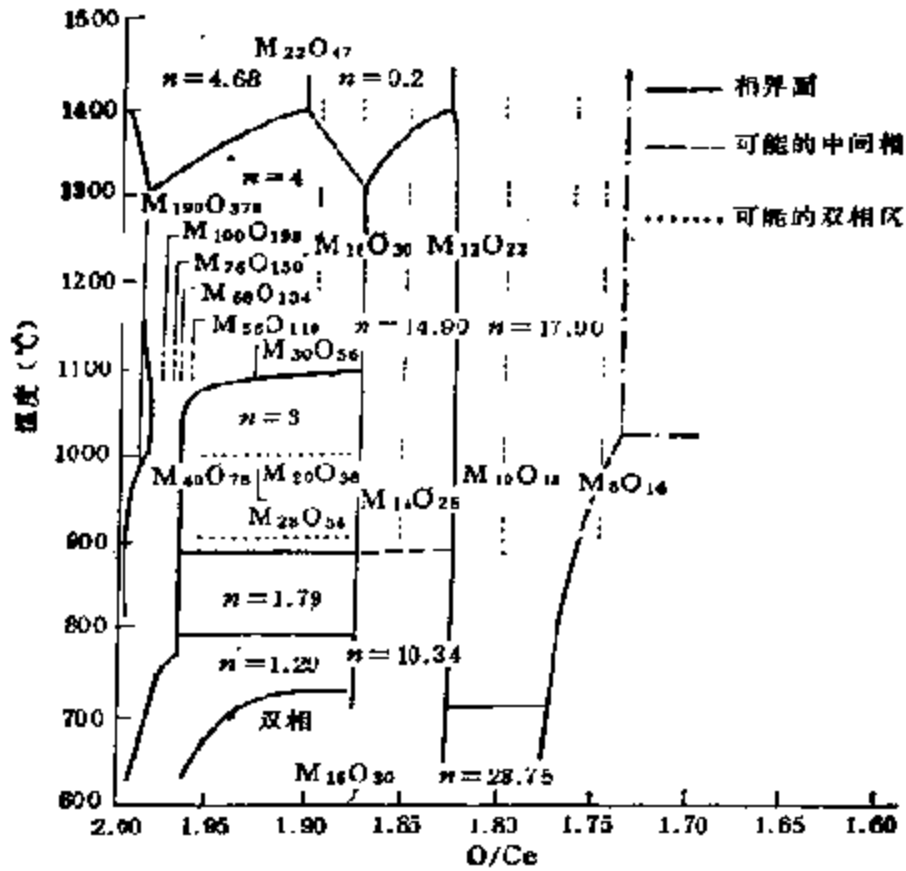


图 7-68 缺氧稀土氧化物  $\text{CeO}_{2-x}$  中可能的有序中间相的子相图<sup>[61,64]</sup>

围晶格松弛的信息<sup>[65]</sup>。

尽管现在还缺乏许多还原萤石氧化物的详细的结构数据，但是在多种情况下已经确认，缺陷结构中占统治地位的是白萤石结构中一个阳离子立方体对角线上的二个氧空位所组成的簇，如图 7-69 所示。它假定由邻近的三价阳离子所稳定。这种簇很可能不能孤立地存在，只能作为有序的缺陷超结构。显然，这种结构在不同空间内的有序排列，就是  $\text{PrO}_{2-x}$  还原-氧化物体系中产生均匀系列的原因。这种结构已通过衍射和电镜技术作过系

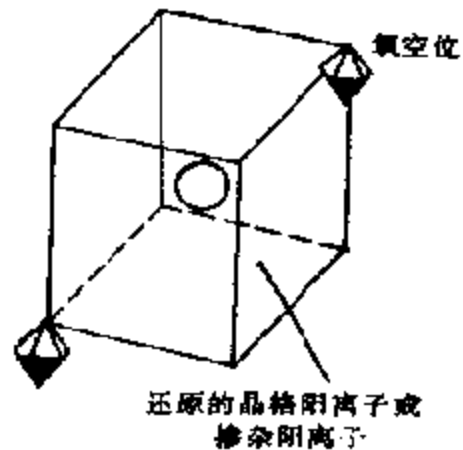


图 7-69 萤石氧化物中 [111] 空位二聚体

统研究,并已作出了总结<sup>[66]</sup>。

对掺杂材料中缺陷结构的了解,远不及对非化学计量萤石化合物中的。掺杂体系由于掺杂物种的移动性与原来晶体中的不同,所以更为复杂;只有在高温时,缺陷才能保证是动力学控制的。已经研究过掺二价和三价杂离子的氧化物。在有些情况下(例如Ca-ZrO<sub>2</sub>),有序相(例如Ca<sub>2</sub>Zr<sub>4</sub>O<sub>9</sub>)可以被检测出来,尽管对这些相的结构详细本质还有争议<sup>[67]</sup>。但对短程有序已有广泛证明,例如对ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[68]</sup>。然而,要再强调一下,即对有序性的详情,一般地说,还都没有详细了解,需要做许多工作。在下一节中将要见到,特别是掺杂氧化物中阳离子分布的本质相当重要。

迄今为止,对这些体系的结构研究还只有很少的理论工作。这里,它们的复杂性在一定程度上限制了使用计算机模拟技术,尽管当今这个领域的发展,已把这些体系引入了这个方法的应用范围之内。例如O. T. Sørensen已对这个体系提出过空位有序化的模型。那是以一个空位和二个还原或掺杂阳离子组成的简单簇占统治地位为根据的<sup>[69]</sup>。O. T. Sørensen的处理,是在假定当一个部位上有簇时,就能阻止别的簇占据晶格中的邻近部位——所谓的部位相斥原理的情况下,以基本簇的有序化为基础的。这个模型符合某些萤石型氧化物的实际结构,但是形成如图7-69那样的[111]空位二聚体,自然就不服从这一处理了。

缺陷离子的萤石结构的性质,显然是近年内无论实验还是理论研究的一个活跃领域。在下一节将要讨论的这个体系的传输性质,也存在着与上述类似的不明确性,尽管这里已有比结构研究更多的而且相当可信的实验结果。

(ii) 传输研究。在所有萤石结构的材料中,阴离子的移动性要比阳离子的大几个数量级;特别是在缺阴离子相中。已发现阴离子有很高的扩散系数——这无疑是和阴离子空位迁移活化能低有关的一种效应。对在萤石氧化物中,氧空位的活化能已经计算出来,而且很小(在0.3—0.5eV范围内)<sup>[70]</sup>。根据下面将要讨论的由实验数据分析所得的值也是很小的,尽管看起来要比计算所得

的能量值要大  $\sim 0.2\text{eV}$ 。

缺阴离子萤石的导电性已经经过广泛的研究，这是因为这种材料可以用作固体电解质。通常，电导总是以温度以及氧化物的组成为函数进行测定的，测得的导电性的变化，常常表示成 Arrhenius 图，即以  $\ln(\sigma)$  对  $T^{-1}$  作图，由其斜率可得对导电过程的 Arrhenius 能(以气体常数为单位)。一般地说，对掺入三价离子的萤石氧化物来说，高温(典型的  $800^\circ\text{C}$ )下的 Arrhenius 能为  $\sim 3.6\text{eV}$ ，而在低温下( $\sim 400^\circ\text{C}$ )，该值将增至  $\sim 0.8\text{eV}$ 。说明这种行为比较简单：在低温下产生了广阔的掺杂-空位簇化，这时，Arrhenius 能主要贡献于空位从簇解离所需的能量；而在高温下，空位至少是部分解离的，这时，Arrhenius 能接近于空位的活化能<sup>[71]</sup>。

必须强调缺陷簇化对萤石氧化物导电的影响，要想提高这些材料的导电性，就必须从考虑这个因素出发。因为根据计算<sup>[72]</sup>，自由空位的移动性并不强烈依赖于氧化物本质。尽管日前对这些氧化物中缺陷聚集作用的了解还不太清楚，但是考虑到空位-掺杂物种相互作用对传输的影响，还必须考虑以下两个重要且相关的因素。

一是还原和掺杂氧化物行为之间的差异。在这两种缺阴离子相中，阴离子的传输总有惊人的差别。B. C. H. Steele 和 J. M. Floyd<sup>[73]</sup> 对 Ce-O 和掺杂  $\text{Y}^{3+}$ - $\text{CeO}_2$  的工作，提供了很好的例子。结果列于表 7-16 中。一般地说，对前一种样品，组分对活化能变化的影响要比后一个体系的大。两种体系之间的这一差别，初看起来很不好理解，因为考虑到原子价，掺杂离子和还原阳离子类似，两个体系之间的核心差别主要来自下列矛盾：还原相中导带的电子有很高的移动性，而掺杂物种的移动性却很小。阳离子移动性小是萤石晶格的一般性质<sup>[74]</sup>，这对萤石型氧化物是要特别强调的，所以，不能希望在阳离子晶格上有平衡分布，除非温度很高。因此之故，在掺杂氧化物中，可能不能形成热力学上最稳定的簇。相反，在还原相中，簇化总是由热力学控制的，因为在这里，

表 7-16  $Y^{3+}$ -掺杂的  $CeO_2$  和还原  $CeO_2$  中阴离子传输的 Arrhenius 能<sup>1)</sup>

晶 体	Arrhenius 能 (eV)
5% $Y^{3+}$ -掺杂的 $CeO_2$	0.85
10% $Y^{3+}$ -掺杂的 $CeO_2$	0.9
20% $Y^{3+}$ -掺杂的 $CeO_2$	0.9
$CeO_{1.99}$	0.3
$CeO_{1.90}$	0.25

1) 所有实验在 600—1100°C 范围内进行。

只需要移动性很高的氧空位和电子的迁移。

两类体系中阳离子子晶格在热力学和动力学上稳定性的差别, 可能对它们的传输性质起着决定性的作用; 和掺杂体系相比, 对还原体系更应该强调簇结构随组分的变化, 因为在前一种情况中, 掺杂物种的移动性较低, 妨碍了形成在热力学上更有利的簇。所以, 由还原体系求得的活化能随组分改变的变化, 较之由掺杂体系求得的为大, 也可以说是因这些材料传输性质不同而引起的第

二个作用。

二是在还原材料中, 导电随掺杂浓度有不正常的变化。对于掺  $Y^{3+}$  的  $CeO_2$ ,  $\sigma$  随掺杂浓度的变化, 如图 7-70 所示, 可以看到, 在掺杂离子浓度 ~8mol% 处有一极大值。这样的行为, 对任何在热力学上平衡的缺陷体系来说, 都是无法预见的。这里, 移动着的离解的空位浓度必须随总的空位浓度 (高达 50%) 成单调增加, 不管簇化的本质如何, 除

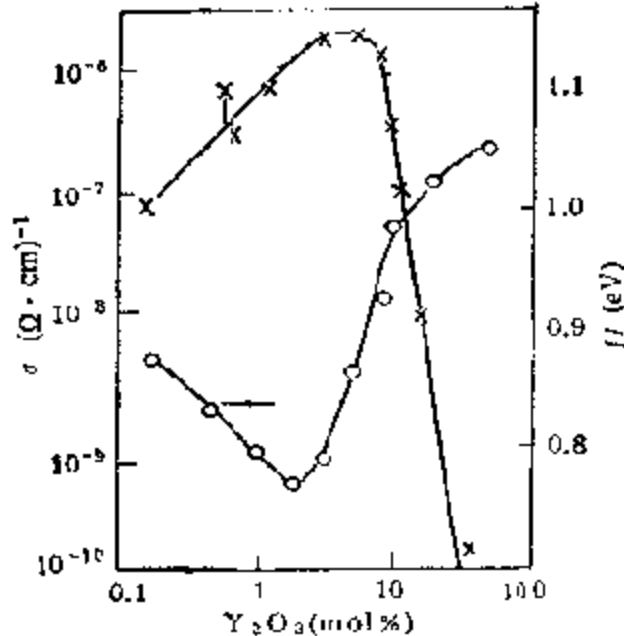


图 7-70 掺  $Y^{3+}$  的  $CeO_2$  的电导率和掺杂浓度的关系<sup>[22]</sup>

×电导率 ( $\sigma$ ); ○Arrhenius 能 ( $H$ )

非簇有一个平衡分布。所以看来，必须用氧化物缺陷结构部分地受动力学控制来说明图 7-70 的行为。

至今为止还没有对这种效果作过详细的理论研究。然而，从图 7-70 已能定性地看出，掺杂物种的移动性是怎样改变观测到的行为的。首先，可以假定，掺杂离子在阳离子晶格上成自由分布，在低浓度的情况下，这种分布可使大多数掺杂阳离子保持孤立（即绕大多数掺杂阳离子的最邻近部位，都被晶格阴离子所占据），在这种情况下，最大程度的空位-掺杂集聚作用将只生成简单的簇：孤立掺杂阳离子和与之结合的单一空位。但是当掺杂离子的浓度增大时，即使掺杂物种呈自由分布，由二、三或更多掺杂离子组成的簇的数目就会有所增加。这就有可能为空位提供更深的陷阱，使空位的移动性明显降低。因此之故，尽管增大掺杂物种的浓度会使空位的浓度有所提高，但空位的移动性却降低了。在足够高的浓度下，后一个因素开始起主要作用，这时，在图 7-70 中也就会出现移动性降低的结果。所以，在掺杂的萤石型氧化物中，阳离子分布有时也会成为这个体系中氧传输的动力学控制因素。

还有氧分压的平衡，前面已在一般意义上讨论了这个问题。这里，只是补充一下掺杂氧化物和氧分压的平衡关系。首先介绍 F. Schmitz 的工作<sup>[76]</sup>，他注意到混合氧化物  $(U_{1-x}, Pu_x)O_{2-x}$  的热力学数据，可用简单的关系式

$$P_{O_2}^{1/4} = Ky/(y - 2x) \quad (7-48)$$

表示出来。这里  $P_{O_2}$  是平衡氧分压， $K$  为常数。已经指出过<sup>[77]</sup>，这个方程可以通过简单的质量作用定律，在假定由一个掺杂离子和一个空位形成一个簇的情况下预先推导出来。这样的簇至少在低掺杂阳离子浓度区域内占统治地位。这一点也可以根据上一节的论据，从自由分布的掺杂阳离子模型预先推导出来。但是，有人认为，以 F. Schmitz 的研究作为对自由阳离子模型的支持是有问题的<sup>[78]</sup>，因为简单的质量作用定律并不适用于这个体系。同时，纯粹的统计理论，也可以从许多由热力学测定的  $Pu$  的浓度，推导出有明显的大簇浓度。这个领域显然是有争论的，还须根据自由

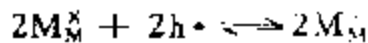
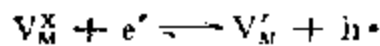


掺杂模型提出详细的理论<sup>[79]</sup>。

总起来说，对由还原和掺杂产生的缺阴离子萤石型氧化物来说，有关其缺陷聚集作用的知识还很不完全，为了阐明这些材料中缺陷簇化的本质，还需要进一步作理论和实验研究。

#### D. 缺金属氧化物中缺陷的热力学和结构

(a) 热力学、通论. 在缺金属的氧化物中形成金属空位时，可采用如下的方程



即，总反应： $1/2O_2 \rightleftharpoons V_M^{\bullet} + 2M_M^{\bullet} + O^{\times}$

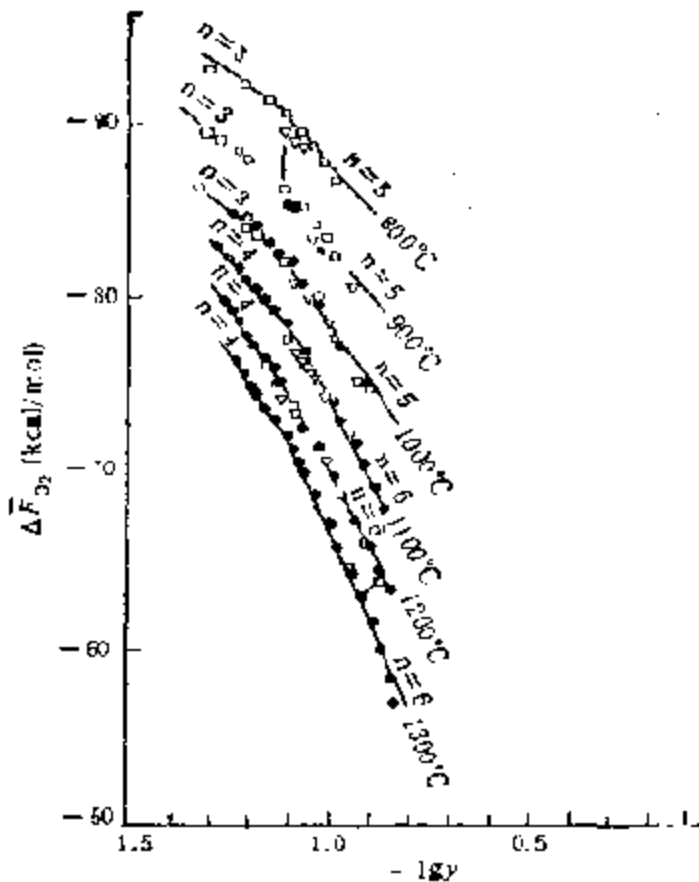


图 7-71 以组分 ( $\lg\gamma$ ) 表示的  $Fe_{1-y}O$  的氧的相对摩尔自由能  $\Delta\bar{F}_{O_2}$ <sup>(10)</sup>

对这一平衡，利用质量作用定律和引入电中性条件，得

$$[M_M^{\bullet}] = 2[V_M^{\bullet}]$$

并将  $[V_M^{\bullet}]$  表示成阳离子晶格中未占有部位—— $M_{L_y}O$  中的  $y$  部分，即  $[V_M^{\bullet}] = y$ ，这样，反应的平衡常数

$$K_{V_M^{\bullet}} = 4y^4 P_{O_2}^{-1/2} \quad (7-49)$$

对这样的氧化物来说， $\Delta\bar{F}_{O_2}$  和组成之间的关系一般可表示为

$$\Delta\bar{F}_{O_2} = RT \ln P_{O_2} \propto nRT \ln y \quad (7-50)$$

这里,  $n$  取决于生成缺陷的类型。在这样的情况下, 对生成  $V_M''$ ,  $n = 6$ , 和缺氧化合物一样。对这样的氧化物, 在等温的  $\Delta\bar{F}_{O_2} - \lg y$  图中, 也将得到直线 (图 7-71)。从这些直线的斜率, 就有可能获得有关生成缺陷类型的信息。如果将斜率改变处的组成作为温度的函数作图, 那么, 就可以得到如图 7-72 所示的面下相图 (diagram of subphase)。

对这类化合物的热力学处理可参阅缺氧氧化物的。根据对缺氧氧化物的处理, 可得

$$\begin{aligned} \Delta F_{V_M''}^{\circ} &= \Delta H_{V_M''}^{\circ} - T\Delta S_{V_M''}^{\circ} \\ &= -RT \ln K_{V_M''} \\ &= -RT(\ln 4 + 3 \ln y - 1/2 P_{O_2}) \end{aligned}$$

引入  $\Delta\bar{F}_{O_2} = RT \ln P_{O_2}$ , 给出

$$\begin{aligned} \Delta F_{O_2} &= \Delta\bar{H}_{O_2} - T\Delta\bar{S}_{O_2} \\ &= 2\Delta H_{V_M''}^{\circ} - T(2\Delta S_{V_M''}^{\circ} - 6R \ln y - 2R \ln 4) \end{aligned} \quad (7-51)$$

因此

$$\Delta\bar{H}_{O_2} = 2\Delta H_{V_M''}^{\circ} \quad (7-52)$$

$$\Delta\bar{S}_{O_2} = 2\Delta S_{V_M''}^{\circ} - 6R \ln y - 2R \ln 4 \quad (7-53)$$

对自由分布和无相互作用的缺陷来说,  $\Delta\bar{H}_{O_2}$  应和组成无关。另外,  $\Delta\bar{S}_{O_2} - \ln y$  图的斜率, 在形成  $V_M''$  时应为  $-6R$ , 如果形成别种缺陷或缺陷复合物, 那将观察到别的斜率, 如果  $\Delta S_{V_M''}^{\circ}$  随组分的变化可以忽略不计的话。由式 (7-51) 可以注意到,  $\Delta\bar{S}_{O_2}$  能由

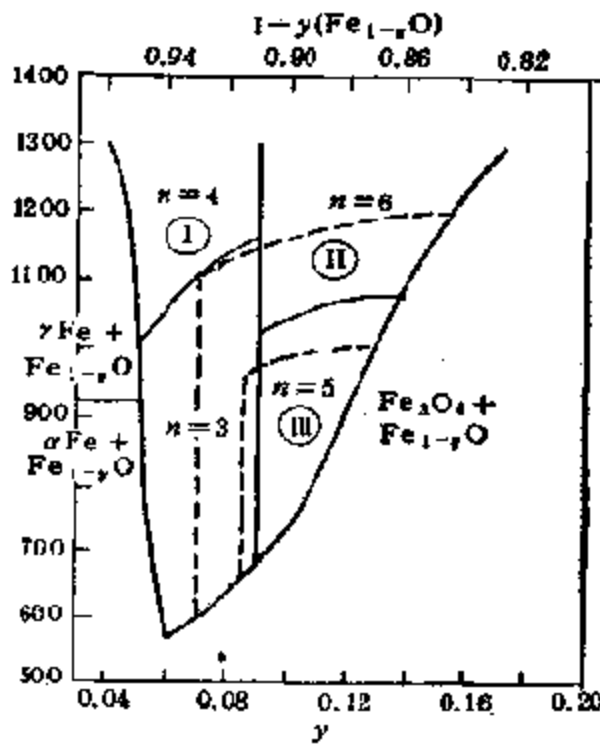
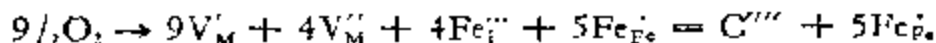


图 7-72 由图 7-71 数据获得的  $Fe_{1-y}O$  中的面下相图

I, II 和 III 是由 B. E. F. Fender 和 F. D. Riley 提出的相区<sup>[10]</sup>

$\Delta\bar{F}_{O_2}$  -  $T$  图的斜率来决定, 而由  $(\Delta\bar{F}_{O_2}/T) - (1/T)$  图的斜率, 则可直接获得  $\Delta\bar{H}_{O_2}$ .

更复杂的缺陷复合物的形成过程也可以用缺陷方程来表示. 对  $\Delta\bar{F}_{O_2}$ ,  $\Delta\bar{H}_{O_2}$  和  $\Delta\bar{S}_{O_2}$  都能推导出与上述类似的表示式. 例如, 对亚铁氧化物  $Fe_{1-x}O$ <sup>[23]</sup>, 由 X 射线晶体研究得到的 Koch-Cohen 簇, 如前所述, 是由四个位于四面体位置上的为 13 个阳离子空位: 9 个  $V_M'$  和 4 个  $V_M''$  所包围的间隙阳离子  $Fe_i''$  所构成 (图 7-55),  $FeO$  具有岩盐结构, 其形成过程可表示成



由此得

$$y \propto P_{O_2}^{3/2} \text{ 或 } y \propto P_{O_2}^{1.33} \quad (7-54)$$

由这些方程式可以看到, 复合物不是电中性的, 同时, 在晶格周围形成了  $Fe^{3+}$  离子的相消气氛. 在形成这样的复合物时,  $\Delta\bar{F}_{O_2}$  的表示式为

$$\Delta\bar{F}_{O_2} = \frac{2}{9} \Delta H_{\text{缺陷}}^{\circ} - T \left( \Delta S_{\text{缺陷}}^{\circ} - \frac{4}{3} R \ln y - \frac{2}{9} R \ln C_1 \right) \quad (7-55)$$

这里,  $C_1$  是常数. 如果形成复合物, 那么,  $\Delta\bar{S}_{O_2} - \ln y$  图的斜率应等于  $-4/3R$ . 这和斜率为  $-6R$  完全不同, 后者是形成  $V_M''$  时所希望的.

(b) 缺陷结构. 这类氧化物大都具有岩盐结构, 如  $MnO$ ,  $FeO$ ,  $CoO$  和  $NiO$ . 它们在氧化时都有明显的偏离化学计量的性质. 在  $Mn_{1-x}O$  和  $Fe_{1-x}O$  中, 这种偏离可以很大 (在  $Fe_{1-x}O$  中,  $x$  可达 0.15), 而在  $Ni_{1-x}O$  和  $Co_{1-x}O$  中, 岩盐结构相的组成宽度相当小 (在  $1000^{\circ}C$  的空气中,  $x$  为  $10^{-4} - 10^{-2}$ ), 尽管在  $Co-O$  体系中有一个确定的尖晶石相  $Co_3O_4$ . 对说明组分宽度所以有差别的研究, 乃是这一领域内最使人感兴趣的课题.

在  $MnO$  和  $FeO$  的情况下, 由于可以产生程度相当高的无序结构, 因此, 用衍射方法即可直接测定缺陷. 通过这样的研究, 已经确认了一种氧化态晶格阳离子的有效电荷, 为阳离子空位所

抵消的缺陷结构<sup>[59,61]</sup>。这可以从这类晶格中已知占统治地位的 Schottky 无序预测出来。衍射研究还涉及一个比上述简单模型更复杂的缺陷结构,这将在下面作详细介绍。对  $\text{Ni}_{1-x}\text{O}$  和  $\text{Co}_{1-x}\text{O}$  来说,要直接作结构研究是不可能的,然而,传输研究确认,对氧化相来说,缺陷结构也是以阳离子空位为基础的。

现在就来分析一下上面提到的复杂的缺陷结构。就  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$  而言,它对化学计量相的偏离最大,所以,和其它三种材料相比,对这个氧化物的簇结构了解得最为详细。对它已拥有许多衍射方面的研究结果,最早的是由 X 射线衍射技术和粉末样品获得的。但是,从一开始就遇到了一个直到最近才解决的问题<sup>[62]</sup>,即除了预料中的阳离子空位之外,还发现了间隙阳离子,其浓度要占空位浓度的一半。这样,只有应用包括金属间隙离子在内的缺陷模型,才能对所得衍射数据作出满意的解释。为了使这一结果合理化, W. L. Roth 指出,间隙离子是以簇的形式存在的,后来把它称之为 Roth 簇,如图 7-73 所示。

F. Koch 和 J. B. Cohen 以后还报道了从单晶获得的更为详细的衍射研究<sup>[63]</sup>,这一工作确认了 W. L. Roth 工作的定性特征:在  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$  中,空位和间隙离子明显共存。然而,这两种阳离子缺陷的更加正确的占有数后来才得到,经证明,空位-间隙离子的比值是 3,而不是 W. L. Roth 的 2。因此认为, Roth 簇是过于简化了的  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$  的缺陷结构模型。另外,他们还发现了超晶格反射以及岩盐结构的 Bragg 峰,表明缺陷以及缺陷簇都是有序的。对超晶格峰进行强度分析还得到了缺陷结构的详细信息:这样的复合物有高度对称的结构。因此,提出了这样的簇是一个高度对称的空位-间隙离子比( $R_{V1}$ )等于  $\sim 3$  的复合物,这就是所谓的 Cohen-

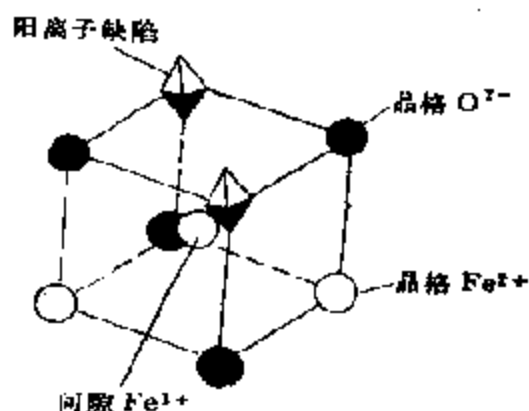


图 7-73 Roth 提出的  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$  中的  
间隙离子-空位簇<sup>[61]</sup>

3,而不是 W. L. Roth 的 2。因此认为, Roth 簇是过于简化了的  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$  的缺陷结构模型。另外,他们还发现了超晶格反射以及岩盐结构的 Bragg 峰,表明缺陷以及缺陷簇都是有序的。对超晶格峰进行强度分析还得到了缺陷结构的详细信息:这样的复合物有高度对称的结构。因此,提出了这样的簇是一个高度对称的空位-间隙离子比( $R_{V1}$ )等于  $\sim 3$  的复合物,这就是所谓的 Cohen-

Koch 簇(图 7-55)。

以比值  $R_{V_i}$  总括起来的空位和间隙离子的相对数目,显然是阐明簇结构的一个重要参数,所以,对如何测定缺陷占据的部位来说,精确度是很重要的。在 A. K. Cheetham 等人的中子衍射研究中<sup>[13]</sup>,他们改进了对  $R_{V_i}$  的测定,这个工作也可以用于高温(1400°C),这时,  $Fe_{1-x}O$  显然处于热力学平衡状态之下。用 X 射线衍射研究这个问题时,必须应用骤冷的样品,但这种方法常常被怀疑高温相能否在骤冷过程中被冷冻起来。A. K. Cheetham 等人的工作的结论则是,  $R_{V_i}$  随化学计量而变: 当  $Fe_{1-x}O$  中的  $x$  值不大时,例如  $x = 0.03$ , 测得的比值  $R_{V_i} \sim 4$ ; 而当  $x$  增大到  $\sim 0.1$  时,比值将下降到  $\sim 3$ 。这个值显然和相中明显缺陷离子区内的 Cohen-Koch 簇一致;然而,对邻近化学计量的氧化物来说,则有一个不同的簇结构。

由衍射研究获得的一个肯定的结果是,在这些氧化物中,缺陷的集聚可以有扩展和复合两种方式,问题在于:

(i) 缺陷集聚时,间隙离子是怎样被稳定的?

(ii) 通过  $R_{V_i}$  变化反映的簇结构是怎样随化学计量而变的?

以上两点涉及到在一个简单的晶相中,这样高度的无序性是怎样稳定的? 非化学计量相和有序的尖晶石结构相  $Fe_3O_4$  之间的关系如何? 这两个问题都已在 C. R. A. Cartow 和 B. E. F. Fender 对  $Fe_{1-x}O$  中的缺陷聚集作用的详细研究中作过考虑<sup>[14]</sup>。这里,他们利用了电子计算机技术;而间隙离子的稳定问题则是第一个被考虑的。他们假定,间隙离子主要籍和电荷与之相反的空位之间的库伦作用而稳定的。因此,在四面体  $Fe^{3+}$  间隙离子(其电荷关系在以后讨论)周围的晶格部位中被引入空位,而在八面体晶格部位周围,则分布着八面体晶格  $Fe^{3+}$  离子(即空穴),他们对这样形成的簇复合物(参见图 7-55),把孤立的空位和空穴看作是在无限稀释时由簇离解而成的缺陷,然后,从孤立的空位和空穴组分角度计算出它的结合能。

这样的计算结果指出,间隙离子周围的晶格部分是空的,而簇则是一种复合体。这种聚集体的结构已知为 4:1 的簇,如图 7-74 所示。这样,由衍射研究对  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$  提出的第一个问题解决了:间隙离子的稳定是通过和周围空位聚集体的库伦作用而实现的;相反,空位的聚集作用——电荷相同的缺陷的簇化,一个不常见的过程,则可能藉助于间隙离子的形成,这是因为能和间隙离子发生库伦作用的力可使空位集聚力稳定的关系。4:1 簇的结合能是高的(平均每个缺陷  $\sim 2\text{eV}$ ),由此认为,由计算确定的这样的簇乃是  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$  中缺陷结构的基元单位。

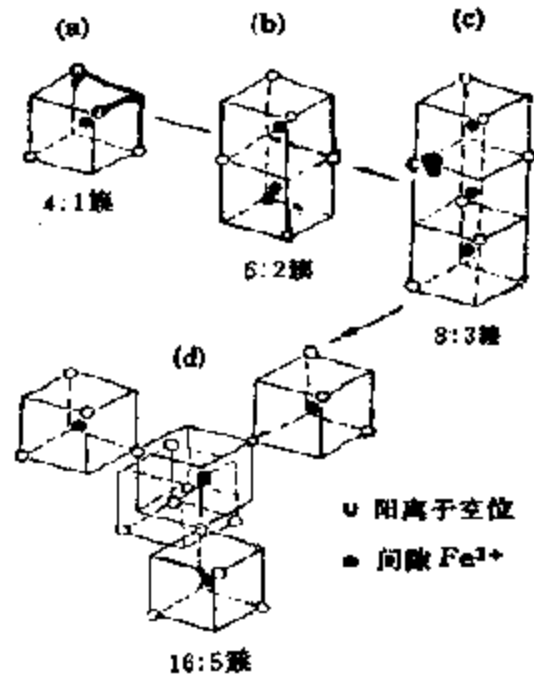


图 7-74  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$  中间隙离子-空位簇及其簇化图<sup>[11]</sup>

4:1 的簇能否再进一步集聚? 为了回答这个问题, 只要注意一下, 在有四个空位的环境中形成间隙离子, 在能量上是高度有利的就可以了。因此, 要解决的只是增大这种间隙离子数目的集聚方式, 也就是使空位对间隙离子的比值下降的问题而已。这显然可以通过 4:1 四面体单元之间的共角或共棱来实现(在岩盐结构中, 共面是不相容的)。计算机计算结果表明, 小的共角的簇没有表示出能明显提高稳定性, 然而, 形成小的共棱的集聚体却可以使空位的结合能有本质上的提高。这可以简单地通过两个 4:1 的簇共棱集聚来实现, 如图 7-74(b)所示, 形成了一个新的 6:2 的簇。另外, 计算还表明, 也能形成 8:3 的簇[图 7-74(c)], 结果可总结成表 7-17。看来, 通过共棱再进一步簇化是不可能了。如表 7-17 中所列数据所示, 在大的共棱簇中, 空位的结合能和 4:1 的簇的相比, 并不显得过大——这

表 7-17  $Fe_{1-x}O$  中簇的结合能<sup>1)</sup>

簇	每个空位的结合能 (eV)
4:1	1.98
6:2	2.42
8:3	2.52
Koch-Cohen	2.1
16:5	2.38

1) Catlow-Fender 的数据<sup>[33]</sup>.

种效应可归结为间隙  $Fe^{3+}$  离子之间相互排斥作用增大的关系。

看来, 4:1 簇在起始阶段的集聚作用, 主要是形成小的共棱集聚体: 6:2 和 8:3 的簇, 而进一步生长则要采取别的簇化过程。计算机模拟研究指出, 对大的集聚体, 共角变得更为有利。这里考虑了两种共角的簇, 一种是 Koch-Cohen 簇, 这时一个中央的空位和四个四面体的各一个空位共角。第二种是 16:5 的簇, 这时一个 4:1 的簇的每一个角, 和另一个 4:1 的簇共享[图 7-74(d)], 这两种簇在空位结合能上可以和那些共边集聚体的相比, 如表 7-17 所示那样。但是其中对 16:5 的簇来说, 这个值较大些, 因此, 认为它比 Koch-Cohen 簇更易形成。值得注意的是, 16:5 的簇正好是  $Fe_3O_4$  中采用的反尖晶石结构单元, 因而确实是一种有序结构的核。

根据以上介绍, 可见以共棱开始的集聚作用, 最后将被可能成为尖晶石核的大的共角簇所取代。这和从  $Fe_{1-x}O$  获得的实验数据基本相同, 并且可以解释由 A. K. Cheetham 等人<sup>[31]</sup>观察到的增大  $x$  时, 比值  $R_{Fe}$  由 4 减到 3 的事实, 符合偏离化学计量不大时先形成 4:1 的簇, 而后在空位浓度增大时, 又进一步集聚成 6:2 和 8:3 的簇; 而形成 16:5 的尖晶石核, 则显然和有序尖晶石相最后沉积出来相一致。最近, P. D. Buttie 和 A. K. Cheetham<sup>[34]</sup>称, 他们在和偏光中子散射研究关联中发现,  $Fe_{1-x}O$  的磁性结构和提出的簇结构是一致的, 这就为上述模型又提出了进一步的实验支持。

总括起来， $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$  中缺陷簇化的详细图解，已可从理论和实验考察结果的结合定性地描述出来。但是，这样的结构是否也能在别的这类非化学计量氧化物中形成？同时，如果这样，又怎样说明上述四种氧化物在相图上的区别？

决定上述簇在形态学上的主要因素是电荷相反的缺陷间的库伦作用力。因此，当这些氧化物有相似的晶格参数和离子化性时，就有希望在这四种氧化物中形成类似的簇结构。计算确认了这一预言。在所有这四种材料中，得到了相似的簇结合能。但是有另一个决定性的因素受金属离子本质的影响，那就是间隙离子的电荷，后者在上述计算机研究中假定等于 3。但是对由二价间隙离子组成的 4:1 簇进行计算时表明，它们才有相似的结合能。然而，在  $\text{FeO}$  的情况下，选择二价间隙离子还是有道理的，因为  $\text{Fe}^{2+}$  的高配位场能量有利于在八面体晶格部位上保持这样的离子。依据配位场理论类似论据，在  $\text{CoO}$  和  $\text{MnO}$  中，则二价离子更有利于间隙部位。但是计算指出<sup>[55]</sup>，含二价间隙离子的共棱簇并不比 4:1 簇本身结合得更强，可是对 16:5 集集体所作计算表明，结合却是增大的，这就意味着，当有二价间隙离子存在时，就有可能从 4:1 簇开始直接生成大的共角的簇，而大的共棱的簇反而难以形成；这可归结为  $\text{MnO}$  和  $\text{CoO}$  只有较小的非化学计量范围所致。这些氧化物和  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$  不同，扩展的无序结构不能在共棱簇中稳定，因此之故，当缺陷浓度高到足以在 4:1 的簇之外发生集聚作用时，16:5 的尖晶石核就将在尖晶石相沉淀同时形成。当在非化学计量相中，不足以使形态学上不同于有序相的簇积累起来时，那么，就只能观察到相对狭的组成范围。

应当注意的是，上述模型不同于处理这些氧化物的热力学以及传输过程时所假设的一般模型<sup>[66]</sup>，那里，只是考虑了简单空位和空穴之间的缔合，没有计及空位的集聚作用；这样的模型并不适用于主要是非化学计量的相。然而，C. R. A. Corlow<sup>[67]</sup> 等人已经指出，空位集聚作用的结合能远大于简单的空位-空位集聚。这种区别使人假设，简单的簇只有很有限的组成范围，即当空位浓度达



到一个足以使缺陷集聚的值时,就会直接产生 4:1 的簇,而不能生成有足够浓度的简单的空位-空位复合物。根据这一论据,已可利用计算所得的簇结合能值,对质量作用处理得到定量的说明<sup>[69]</sup>。这一结论显然对分析扩散数据和热力学性质都是十分重要的。

#### E. 金属性过渡金属氧化物中的缺陷

过渡金属氧化物  $Ti_2O_{3+x}$  和  $VO_{1+x}$  ( $NbO_{1+x}$ ) 是一类很有趣的非化学计量化合物,它们在较高的温度下,在化学计量组分  $MO_{1.0}$  的两侧都是非化学计量的;这些氧化物所覆盖的组成范围非常宽。同时,因为相对稳定性又几乎相等,所以,高和低的氧化物—— $Ti_2O_3$ ,  $V_2O_5$  和  $Ti_2O$ ,  $V_2O$  都能存在于这类氧化物的体系之中,而且,它们各自的组成范围对  $MO_{1.0}$  来说,也几乎是对称的<sup>[66]</sup>。这些氧化物的另一个有意义的特点是,即使在化学计量的情况下,在阳离子和阴离子的子晶格中都有不少缺陷,例如, M. D. Banus 和 T. B. Reed<sup>[67]</sup> 曾根据 X 射线和比重瓶测定密度研究,并假定缺陷在晶格部位之间自由分布的情况下计算过缺陷浓度,所得结果如下表所列。

化合物组成	$V_o(\%)$	$V_M(\%)$	总和(%)
$MO_{1.0}$	15	15	30
$MO_{1.16}$ 上限	0	23	23
$Ti_2O_{3.11}$ <sup>1)</sup>	24	8	32
$VO_{1.11}$ <sup>1)</sup>	30	10	40

1) 下限处在  $MO_{0.79}$  处。

由表中数据可见,在组成范围的上限处,氧子晶格是全部充满的,而金属空位,就是在下限处也仍旧存在。

在这类氧化物体系的结构中之所以有如此之多的缺陷,其理由是这些化合物具有特殊的电子结构<sup>[68]</sup>: 钛和钒离子都有宽而重叠的  $d$  轨道,在金属、氧离子之间可以形成金属键;在形成缺陷时,过剩的正或负电荷(电子或空穴)可完全离域而不被阳离子所俘获;生成的金属电子可以有效地屏蔽带电荷的阳离子和阴离子空

位,同时,缺陷之间的库伦作用力又相当弱等等。所有这些,都十分有利于形成自由分布的点缺陷。由于在这类氧化物中有高程度的金属键存在,所以它们常被视为金属性氧化物,尽管对  $\text{TiO}_{1\pm}$  来说,金属性要比  $\text{VO}_{1\pm}$  的明显得多( $\text{NbO}_{1\pm}$  的金属性最小)<sup>[87]</sup>。

在高温下 ( $> 1000^\circ\text{C}$ ),  $\text{MO}_{1\pm}$  相被认为是完全无序的,同时,衍射花样呈标准的岩盐结构<sup>[89]</sup>。然而,在低温时,通过X射线和电子衍射研究,还是观察到了几种有序的中间结构<sup>[90,91]</sup>。这里,简单介绍一下对这类氧化物所假设的缺陷有序化的模型。

对  $\text{TiO}_{1\pm}$  相, D. Watanabe 等人<sup>[90]</sup>曾经指出,在原来的岩盐晶格上,每隔二个[110]面才出现自由分布的空位,同时,可以用下面介绍的有序超晶格结构来说明电子衍射花样,这是他们在低温淬火的样品上观察到的。

$\text{TiO}_{1.5}$ : 在每隔二个[110]平面上,有氧空位的正交系超晶格晶胞;

$\text{TiO}_{1.25}$ : 在每隔二个[110]平面上,同时有钛和氧空位的单斜晶胞,而且,氧和钛原子部位刚好一半是空的;

$\text{TiO}_{1.16}$ : 在每隔二个[110]平面上,有钛空位的正交晶胞,同时,钛原子刚好丢失一半。

除此之外,他们还观察到了一个组成为  $\text{TiO}_{1.25}$  的有序的四方晶相,认为在这个相中,钛空位按照  $\text{Ni}_4\text{Mo}$  结构中 Mo 部位上有空位的方式有序排列,而氧子晶格则是完全填满的。

B. Andersson 和 J. Gjønnes<sup>[92]</sup>藉助于电镜,在  $\text{VO}_{1\pm}$  体系中于组成为  $\text{VO}_{1.20}(\text{V}_{22}\text{O}_{64})$  时,也发现了一个四方晶系的超结构。他们认为,这个超结构类似于上述  $\text{Fe}_{1-y}\text{O}$  体系,是由一个位于四面体位置上、周围有四个钒离子空位的钒离子有序缺陷簇(基本复合物)所组成。对  $\text{VO}_{1\pm}$  相,还发现过别的有序相,例如, M. A. Gurerich 和 B. F. Ormont<sup>[93]</sup> 通过X射线测定,发现在  $\text{VO}_{1.30}$  处有一个 *bcc* 相,而 P. S. Bell 和 M. H. Lewis<sup>[94]</sup> 则从组成  $\text{VO}_{1.35}(\text{V}_{24}\text{O}_{96})$  上,用电镜观察到一个四方晶系超结构。后一种超结构要比前一种大些,这被认为是由于别的钒空位有序化引起

的,其晶胞由 20 个间隙钒离子和 96 个钒空位组成。

最近,在 M. Marinaga 和 J. B. Cohen<sup>[9]</sup> 的最为详细的研究报告中提到,在这两种化合物中还发现了金属间隙离子,尽管其浓度比在  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$  中观察到的要低。另外,对  $\text{TiO}_{1+x}$  和  $\text{VO}_{1+x}$ , 还在电子衍射花样中观察到过扩展的扩散散射<sup>[10]</sup>, 这被认为起源于金属和氧空位的短程有序化,但也有认为是因长程有序化和形成微畴结构引起的<sup>[11]</sup>。尽管如此,对在这个体系中出现的复杂缺陷结构的详情,还不能说已经清楚了。

#### F. 氧过剩氧化物中缺陷的热力学和结构

这类材料和上述缺金属的氧化物不同,阳离子子晶格非常稳定,既不能形成阳离子空位,也不能形成间隙阳离子,例如,非化学计量氧化铀  $\text{UO}_{2+x}$ , 就是借引入过量氧生成间隙氧离子和使阳离子价态发生改变的情况下形成的。除掉  $\text{UO}_{2+x}$  之外,有些以铀为主要组分,通过掺入五价离子,例如  $\text{Nb}^{5+}$  而成的三元氧化物,也很容易形成氧过剩的化合物。 $\text{UO}_{2+x}$  是已经经过仔细研究过的体系,因此,这里将仅以它为例子,来探讨这类化合物的缺陷热力学和结构。

(a) 热力学,概论。间隙氧离子的形成可用下式表示



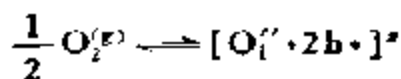
这里,间隙氧离子被认为是完全离子化的,它从附近二个阳离子获得二个电子,而在价带中形成二个正空穴。因此,阳离子被有效地氧化成高价氧化态 ( $\text{U}^{4+b\cdot}$ ) 或 ( $\text{U}^{5+}$ ), 对这个反应,电中性条件为

$$[\text{h}\cdot] = 2[\text{O}_i']$$

使用质量作用定律,  $\text{UO}_{2+x}$  中的  $x$  变为

$$x \propto P_{\text{O}_2}^{1/6} \text{ 或者 } n = 6 \quad (7-56)$$

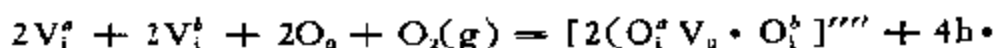
然而,如果被氧化的阳离子和间隙氧离子并不像上述那样离解,那么,就将按下式形成一个中性复合物



在这种情况下

$$x \propto P O_2^{1/2} \text{ 或 } n = 2 \quad (7-56a)$$

为了说明  $UO_{2+x}$  氧化物的热力学性质和结构,已提出过许多种复杂的缺陷复合物。例如, B. T. M. Wills<sup>[97]</sup> 提出了一个由四个间隙氧离子 ( $2O_i^+$  和  $2O_i^{\ddagger}$ ) 和二个由于形成  $O_i^+$  离子而产生的氧空位组成的 2:2:2 复合物 [参见图 7-75(b)], 这种复合物的形成过程可表示为



这里  $V_i^{\ddagger}$  和  $V_i^{\ddagger}$  是二种不同的间隙部位,  $O_o$  则为氧子晶格中位于正确氧部位上的氧原子,在这一情况下,电中性条件为

$$[h \cdot] = 4\{[2(O_i^+ V_o O_i^{\ddagger})]''''\}$$

同时应用质量作用定律,得

$$x \propto P O_2^{1/2} \text{ 或 } n = 5 \quad (7-56b)$$

被氧化的阳离子既能由上列反应中所假设的复合物离解生成,也可以以不同数目附加在复合物之上。而形成  $O_i^+$  所需电子,则大概可由氧空位离子化来提供。同时,对这样的复合物来说,只可能有如下的电荷和相应的  $n$  值

$$\left. \begin{array}{l} C' \quad x \propto P O_2^{1/2} \text{ 或 } n = 2 \\ C'' \quad x \propto P O_2^{1/3} \quad n = 3 \\ C''' \quad x \propto P O_2^{1/4} \quad n = 4 \\ C'''' \quad x \propto P O_2^{1/5} \quad n = 5 \end{array} \right\} \quad (7-56c)$$

这里  $C$  被定义为 Wills 的 2:2:2 复合物:  $2(O_i^+ V_o O_i^{\ddagger})$ 。

至于在上节中考虑的非化学计量化合物,对氧过剩化合物的  $\Delta \bar{F}_{O_2}$  也可用式 (7-44) 或 (7-50) 来表示,同时,对这些化合物,在等温  $\Delta \bar{F}_{O_2} - \lg x$  图中,同样也可以获得  $n$  为一常数的直线。

(b)  $UO_{2+x}$  的缺陷结构。B. T. M. Wills 首先报道了利用 Bragg 中子散射技术研究  $UO_{2+x}$  缺陷结构和相应有序相  $U_4O_{13}$  的结果<sup>[98]</sup>。他发现,间隙离子并非位于对称的立方中心位置上,而是

如图 7-75 所示,在从中心沿 $\langle 110 \rangle$ 轴和沿 $\langle 111 \rangle$ 轴向外位移的位置上有二个间隙离子,另外,还在阴离子晶格处检测到了空位,而空位和这二个间隙离子的浓度又大体上相符。

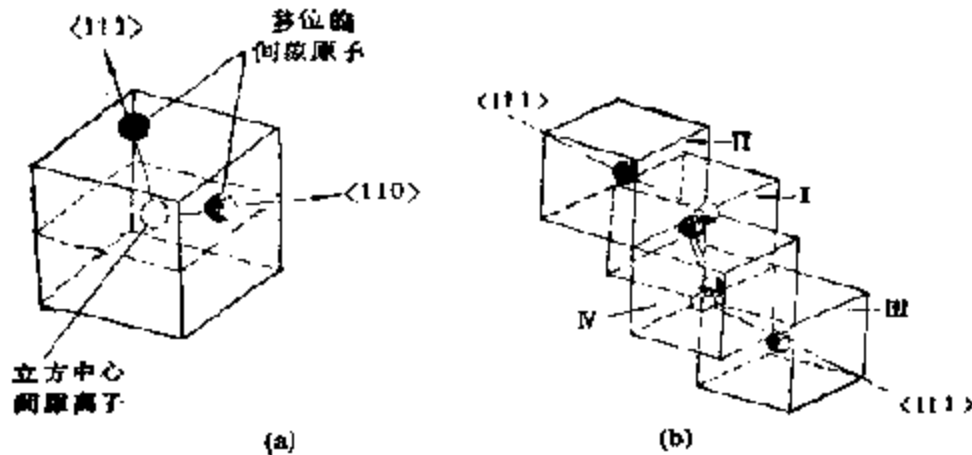


图 7-75 (a) 萤石晶格中沿  $\langle 110 \rangle$  和  $\langle 111 \rangle$  移位的间隙离子; (b)  $UO_{2+x}$  中的 2:2:2 簇:  $\langle 110 \rangle$  间隙离子在 I 和 IV 立方中;  $\langle 111 \rangle$  间隙离子在 II 和 III 立方中

对掺稀土的碱土氟化物 (其中, 掺杂物的有效正电荷被间隙  $F^-$  离子所抵销), 已用 ESR 和 ENDOR 等作过广泛研究, J. M. Baker 等人的研究最后指出<sup>[100]</sup>, 在间隙离子浓度不大时 (1mol% 或更小),  $F^-$  离子位于立方体的中心, 但对含 5mol% 或更高间隙离子浓度的掺杂晶体所作中子衍射研究表明<sup>[100]</sup>, 用稀土掺杂的萤石的缺陷结构和由 B. T. M. Willis 对  $UO_{2+x}$  所得的十分相似. 这一研究认为, 低对称缺陷结构是阴离子过剩类萤石的一般特点, 而且, 用它很好的解释这一非同寻常的结构本质. 看来, 畸变的间隙离子只在高缺陷浓度时才有, 所以, 可以用缺陷的有序化来解释这一现象. 据此, B. T. M. Willis 称之为 2:2:2 的簇, 如图 7-75b 所示, 就是间隙离子的一种集聚体. A. K. Cheerham 等人为了说明掺杂 5mol%  $Y^{3+}$  的  $CaF_2$  的中子衍射结果时提出了另一种类似的结构 (4:3:2 簇)<sup>[101]</sup>, 如图 7-56 所示. 关于这些簇的稳定性问题, 已通过计算机技术得到了说明. 确实, 理论研究对 2:2:2 和相应集聚体的形成过程已可给出一个简单的机理<sup>[101]</sup>.

2:2:2 簇主要是由间隙离子-晶格偶合松弛机理而稳定的间隙离子的二聚体。这一机理要求有效正电荷物种(掺杂离子或空穴)定域在和间隙离子簇最近的阳离子部位上,然后,两个相消的间隙离子,如图 7-75(b)所示,沿[110]轴内移。这一松弛的动力来自和掺杂离子的静电相互作用。这种沿〈110〉内移的间隙离子的松弛是和邻近晶格离子沿〈111〉向间隙离子部位的松弛相伴在一起的。计算指出,这样的松弛对簇的稳定是主要的,这正好像晶格离子在邻近间隙离子的作用下产生的应力,这时被解除一样。

对 4:3:2 簇也提出了类似的机理,即把它看作被上述相同的间隙离子-晶格偶合松弛机理所稳定的间隙离子的三聚体。

#### G. 以同时缺氧和氧过剩形式存在的氧化物中的缺陷结构

在上面讨论过的金属氧化物中,有些通过形成金属空位或氧空位,可以发生相对于化学计量组成的正或负的偏离。有些具有萤石结构的氧化物,则可以通过形成氧间隙离子或氧空位,生成缺氧或氧过剩的化合物,这是因为在后一类氧化物中,阳离子子晶格特别稳定的关系。要使氧化物同时具有过剩氧和氧空位,那只有阳离子同时存在比相应化学计量氧化态高和低的价态时才可能。例如,当可氧化的阳离子部分地被可还原的阳离子取代时,就有可能形成这种具有二种非化学计量的三元体系,一个典型的例子是  $(U_{1-x},Pu_x)O_{2+x}$ 。

对这一氧化物的结构来说,至今尚未作过详细研究,尽管已经获得了它的  $\Delta F O_2 - \lg$  图和相图<sup>[52]</sup>,但并不能用简单的缺陷复合物来描述。和  $PuO_{2-x}$  体系相比较,靠近化学计量组成的双相范围表观上并未形成混合氧化物,这就表明在这类氧化物中,缺陷的有序化是困难的。这两个体系的另一个区别是在  $PuO_{2-x}$  中,缺陷达到有序化表观上要好几步,而对混合氧化物,只观察到一种缺陷。混合氧化物的另一个特点是在化学计量组成附近,无论低(Hypo)还是超(Hyper)化学计量相, $n$ 值都很高,这表明这些子相都是高度有序的。

#### H. 易于生成切变面的金属氧化物

前面已经谈及,固体氧化物中的无序结构,不仅能通过点缺陷的集聚生成缺陷簇,而且也能通过点缺陷的消除形成扩展的切变面而稳定.对例如  $\text{TiO}_{2-x}$  和  $\text{WO}_3$ , 氢氧化物形成切变面的过程,已藉简单的图 7-60 进行过介绍,现在已可由电镜和衍射技术获得这类结构的详细信息<sup>[66]</sup>.在本节中,将集中讨论一些由考察切变结构而提出来的基本问题.首先是这类结构的稳定性以及它们和点缺陷模型的关系,这里,将着重注意那些已在理论研究中,说明了为什么切变面只能局限于有限的非化学计量化合物中形成的问题,然后再讨论那些控制扩展缺陷有序化的因素,最后简单的考虑一下对切变面成核而提出的各种机理.

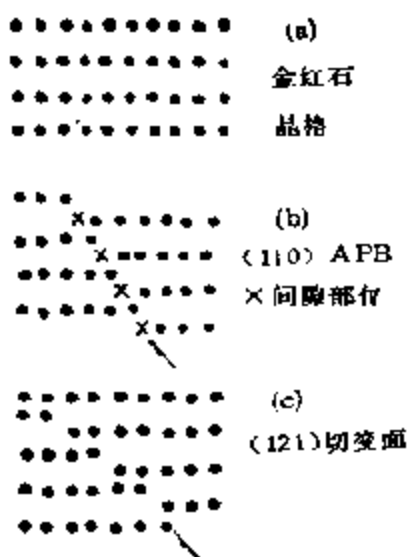


图 7-76 APB 结构和切变面的关系  
(图中只给出金红石  $\langle 100 \rangle$  投影面中的阳离子)

(a) 切变面的结构和能量. 图 7-60 给出了空位在晶体发生切变同时,被消除并形成切变面的过程.切变面和点缺陷有着密切的关系.例如,认为图 7-76(b)可用来解释一种所谓的守恒扩展缺陷——在形成时晶体的化学计量不变——通常被称为反相界面(Antiphase Boundary, APB)的形成过程.如果在靠近 APB 处的间隙部位上加入钛原子,如图 7-76(b) 指出的那样,那末,就能产生如图 7-76(c) 所示的切变相. APBS 可能能在化学计量的  $\text{TiO}_2$  中存在. 所以,在还原的  $\text{TiO}_{2-x}$ ,

中,切变面还可以通过潜在的 APBS 捕获金属原子来实现.

由以上介绍可见,无论是图 7-60,还是图 7-76,强调的都是切变面的形成相当于消除点缺陷;一句话,可以把切变面看作点缺陷集聚的一种特殊形式.既然如此,那么,为什么这种缺陷的集聚作用只能在有限的金属氧化物中实现呢?为什么它对许多金属氧化物来说是一个不利的过程呢?因为从能量上讲,生成空位要花

费能量(例如,在金红石以及萤石型氧化物中,空位的形成能通常为 15—20eV)<sup>[70]</sup>,而空位的消除在能量上则应该有利。这个论点并不完全正确,它忽略了切变面的主要结构特点。因为在这样的平面中,金属-金属间的距离和完整晶体中的相比较变短了(参考图 7-60);形成切变面,还要克服接续增大的阳离子-阳离子之间的排斥作用,同时,根据切变面通常不能在非化学计量化合物中形成,可见,和生成这些缺陷同时增大的阳离子-阳离子排斥作用,要比空位相消时释放的有用能量重要得多。

那么,有没有一种机理可使材料中阳离子-阳离子排斥作用减小的呢?有人曾经认为:远离平面的金属离子的松弛作用能明显减小无用的排斥能<sup>[103]</sup>。对  $Ti_2O_3$ ,一种含有切变面有序排列的化合物,所作详细衍射研究表明<sup>[104]</sup>,确实有一个  $\sim 0.3 \text{ \AA}$  大小的金属松弛作用,认为这是使扩展缺陷稳定所不可缺少的。

这个假设现在已从两个方面获得了佐证。首先来自对切变面能量的理论计算<sup>[105]</sup>。当然,这类计算较比适用于完整晶格,因为这时必须指定一个单元晶胞。在切变面的情况下,计算是从含有有序排列面缺陷的二个化合物—— $Ti_2O_3$  和  $Ti_3O_5$  开始的,由计算所得的晶格能获得切变面的生成能。计算表明,在实际和理想结构的能量之间有  $\sim 10\text{eV}$  大小的差别,所以离子的松弛作用足以稳定切变面;而且,把切变面的形成能和还原金红石中可能存在的点缺陷结构的能量相比较后还发现,后一种物种的能量只大  $\sim 2.0\text{eV}$ 。这就意味着,如果没有可以用来稳定的松弛能量,那么,切变面的形成和产生点缺陷相比将是吸热禁阻的。所以,松弛对扩展缺陷的稳定十分重要。

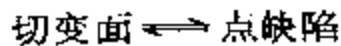
支持松弛模型的第二个根据是原来由 R. J. D. Tilley<sup>[106]</sup> 所作的经验考察。他注意到,切变面在那些静态介电常数  $\epsilon_0$  特别高的化合物中才能形成,例如对  $TiO_2$  和  $WO_3$ , 所述  $\epsilon_0$  分别为  $\sim 150$  和  $\sim 130$ 。相反,在金红石结构的  $SnO_2$  的情况下,还原并不能导致生成切变面结构,因为它的  $\epsilon_0$  值只有正常的  $\sim 15$ 。有高  $\epsilon_0$  值的化合物意味着它具有较高的阳离子取代可极化性 (cation



displacement polarizability), 也就是说, 这样的结构, 应该允许绕切变面有一个较大的使阳离子稳定的松弛作用, 所以, 静态介电常数并非切变面稳定的直接原因, 切变面的形成和高的  $\epsilon_0$  值二者都和同一因素有关, 那就是较高的阳离子取代可极化性, 两者有共同的原因: 金属-氧电位的软度 (softness of metal-oxygen potential)

(b) 点和切变面之间的平衡, 近几年来, 在这个有争议的领域内, 有两个问题引起了广泛的注意. 第一个涉及缺陷是否能在形成切变面的化合物中共存? 第二, 假定有点缺陷共存, 那么, 是否和其本质有关, 例如, 在  $\text{TiO}_{2-x}$  中为阴离子空位还是间隙阳离子?

有许多足以支持点缺陷和切变面以平衡状态共存的证明. 确实, 如果考虑切变面结构的统计热力学, 那么, 就不能避免这个结论. 正如已经讨论过的那样, 切变面可以看作特别稳定的点缺陷——空位或者间隙离子的集聚体, 所以能写成如下的平衡



在缺陷浓度足够低的情况下, 点结构的高的构型熵必须使切变面离解, 尽管点缺陷结构在能量上要比切变面的大得多. 在缺陷浓度高至可测定的情况下, 切变面就不会发生解离.

这个问题已从理论上作过考察<sup>[10]</sup>, 例如, 对  $\text{TiO}_{2-x}$ , 最后可把切变面-点缺陷平衡写成



这里,  $V_{\text{A}}$  为一个阴离子空位, 而  $e^{-}$  则为导带中的电子. 这个平衡说明, 在  $\text{TiO}_2$  还原时, 产生的电子被带正电荷的切变面所捕获, 而当这个扩展缺陷离解时, 它就能被释放出来. 作者曾在 1000 K 于  $x \sim 2 \times 10^{-3}$  处发现过切变面的离解作用, 也就是说, 化学计量的偏离超过这个值时, 阴离子空位就能集聚成切变面. 因此, 在点缺陷结构占统治地位时, 切变面的浓度有明显的范围. 这个理论的缺点是忽略了点缺陷构型熵之外的所有项, 例如, 和较大切变面结构单元关联起来的构型熵, 尽管可以略去不计, 但这是

显而易见的。

上述点缺陷和切变面共存的结论还为 J. F. Baumard 等人的导电研究所支持<sup>[107]</sup>。他们的结果可总结成如图 7-77 所示的

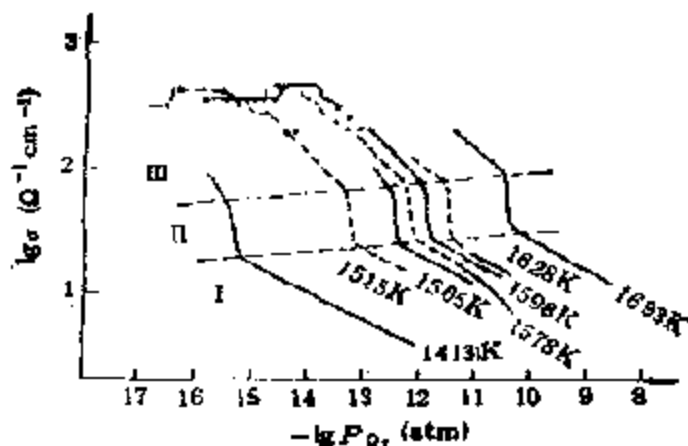


图 7-77  $\text{TiO}_{2-x}$  的电导率随氧分压的变化,假定在区域 II 内发生点缺陷簇化成切变面

$\lg(\sigma) - \lg P_{\text{O}_2}$  的曲线。这些数据是在不同温度下测得的,可以看到,斜率在随温度改变的组成变化上发生了尖锐的变化。这就为阴离子空位集聚成切变面提供了明显的证明。这个工作加上由计算提供的支持,可以确认存在着点缺陷-切变面的平衡。然而,对于这里假定生成的点缺陷的本质还是可以商榷的,因为 J. F. Baumard 等人的导电数据支持的是间隙阳离子模型,而计算则强烈地支持空位模型。显然,这是一个有待进一步研究的有争议的问题。

(c) 切变面的有序化。切变面有进一步形成有序结构的趋势。现在已经确认,例如,氧化物  $\text{Ti}_n\text{O}_{2n+1}$  就是一组按切变面有规律排列的均匀化合物。这个体系在排列时的空间距离随  $n$  而增加,当  $n$  值较大时( $\sim 15-18$ ),面间距可以大至  $\sim 200-300 \text{ \AA}$ 。高温时,在接近化学计量的  $\text{TiO}_2$  中就不再能观察到长程有序了,然而一组组等距离的平面在电镜中还是可以看到的<sup>[108]</sup>。

在  $\text{WO}_3$  中,也可以看到类似的行为,所以,这个现象在含

扩展缺陷的固体中几乎是普遍的。关于含有有序切变面化合物的详情已有数个总结<sup>[119]</sup>，这里只介绍一下目前对这一现象的最基础理解。在这些总结中，着重提到了扩展缺陷之间的相互作用。通常假定，这里占统治地位的一项是弹性相互作用，这对处理金属中空隙之间的相互作用是没有问题的，但是，对处理离子型氧化物中切变面之间的相互作用时就值得商榷了。A. M. Stoneham 和 P. Durham 针对  $\text{ReO}_3$  结构中假设的  $\langle 100 \rangle$  切变面，发展了一个弹性相互作用理论<sup>[120]</sup>（其扭变时的模型来自  $\text{WO}_3$ ）。实质上，他们只是应用连续弹性法，计算了由第一个平面作用于第二个平面的弹性应变场的缺陷力所产生的能量。这个理论的成功之处，就在于能在所观测的间隔内预见的平面之间，确实存在着明显的相互作用。另外，对无限排列的切变面，还给出了相互作用能的函数，如图 7-73 所示。对间隔  $\sim 80 \text{ \AA}$  算得的相互作用能有一最小值，

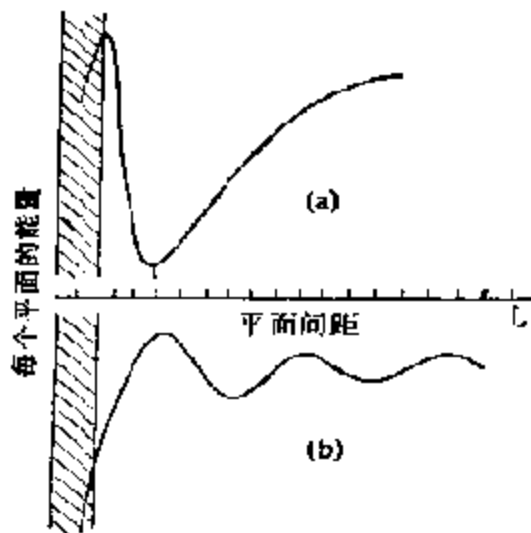


图 7-78 切变面相互作用能随间隔的变化

(a) 超晶格切变面；(b) 成对的切变面

这个值和从接近化学计量的  $\text{TiO}_{2-x}$  中观察到的切变面组的值十分接近。除此之外，这个理论还预见了一个更为复杂的摆动函数，这是从一对孤立的切变面之间的相互作用中观察到的。A. M. Stoneham 和 P. Durham 的方法后来还被 E. Iguichi 和 R. J. D. Tilley 等人进一步发展了<sup>[121]</sup>，他们考虑了  $\text{WO}_3$  中真实的切变面体系，能从电镜结果估算出缺陷力的大小。

#### (d) 切变面的形成机理

对这一还有激烈争议的领域只能作简单的说明。现在已有均相和多相两种成核机理，在多相成核机理中还包括切变面先在表面上成核，而后该面再向晶体内部迁移的特殊情况，这里介绍的将是

这一领域内近期发展起来的计算模型。

(i) 均相机理。这类机理的第一个简单例子是由 J. S. Anderson 和 B. G. Hyde 提出来的<sup>[114]</sup>，他们认为，当氧化物失去氧时，在晶体表面上会产生氧空位，产生的氧空位向体相内扩散先集聚成一个盘状空位团，而后再崩溃成为一个被离域的环境围绕的切变核(单元)，而面的生长则通过环捕获空位来完成，切变面间的应力又使它们呈有序化排列，这是类似于图 7-60 所示那样的切变面形成过程，其细节可参阅图 7-79。这种模型肯定是在假定占统

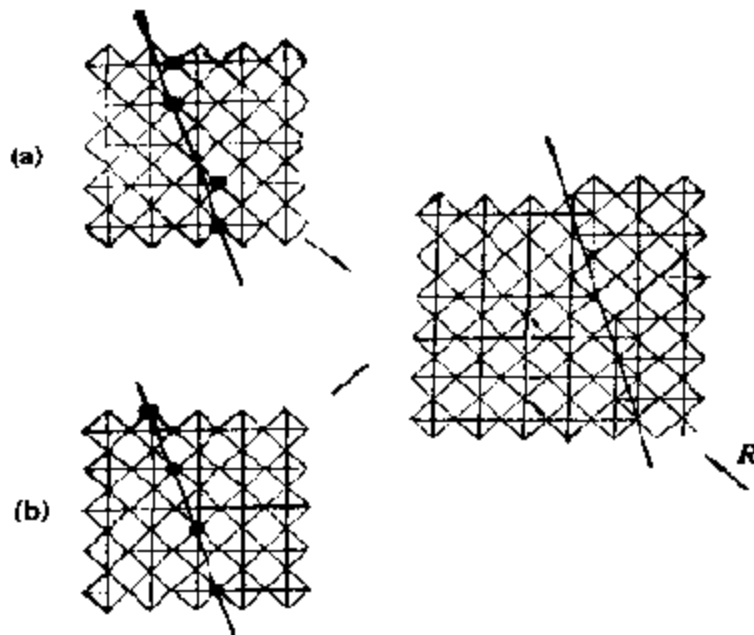


图 7-79 空位有序塌崩溃 (Gade) (a) 以及集聚面上空位有时引起崩溃时 (Anderson, Hyde) (b) 的模型

治地位的点缺陷是空位的基础上提出来的。但是，如前所述，这一点是有争议的，有许多学者认为，间隙阳离子才是主要的点缺陷物种，因此，也有以间隙阳离子的集聚作用为根据的均相成核机理<sup>[115]</sup>。然而，这要比空位机理复杂得多，因为间隙离子簇一旦形成，就要求阳离子晶格必须立刻重排，这是通常无法实现的。

这里要着重指出的只是这两种机理的共同特点：一开始就有点缺陷聚集体形成。用计算机模拟技术考察二种聚集体——空位和间隙离子的稳定性表明，没有一种情况可以获得明显的结合能

的。从  $\text{TiO}_2$  的高介电常数 ( $\epsilon_0 \sim 150$ ) 来看, 这一结果并不惊奇, 因为, 如前所述, 后者可以大大减小点缺陷和电子之间的库伦相互作用力, 而这则是提供结合能的主要项。

看来, 不能形成稳定的切变面前身, 是均相成核机理进一步发展的主要障碍。

(ii) 多相成核机理。在前一节中已经指出过, 切变面可以通过在 APBS 中(图 7-6)加入间隙离子产生。所以, 形成这种切变面的明显不过的机理, 就是通过预先存在的 APBS 捕获间隙离子。这就有可能假定, 间隙离子先由表面还原生成, 而后再在 APB 和表面相切的点上被捕获, 然后迅速移入 APB 中从而产生切变面(图 7-80)。计算结果已为这一机理提供了某些支持<sup>[113]</sup>。正如

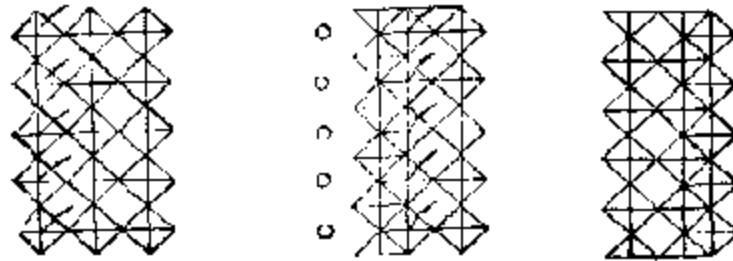


图 7-80 失去表面氧原子同时发生 MX 移动的模式  
(Anderson 和 Wadsley)

已在图 7-76 中看到的那样, 能量最低的 APB 是  $\langle 011 \rangle$  定向的, 后者在捕获一个间隙阳离子时可立即转入  $\langle 121 \rangle$  切变面, 这是已在  $\text{TiO}_2$  中观察到的切变面的一种定向。

确实, APB 机理被认为是迄今所有建议中最可信的, 反对多相机理的意见是, 切变面在表面上成核而后难于再移向体相<sup>[114]</sup>; 这显然是有赖于  $\text{TiO}_2$  的还原速度能否和预先存在的 APBS 的浓度相互匹配的问题。

## 四、固体的电子结构

### 1. 金属(合金)的电子结构

金属最具特点的化学和物理性质, 都与其元素的低电离势和

低电负性有关。金属原子中原子核对外层电子的吸引相对来说不大,因此,电子在金属晶体内可以自由穿越,而留下的原子实,即带正电荷的金属离子,则在晶体中占有固定的晶格位置,好像被自由移动的负电子云粘合在一起似的(图 7-1)。从理论上讲,将参与金属成键的电子的原子轨道的波函数相加,即可获得外延至整个晶体的分子轨道。但是,这样的原子轨道数目很大,同时,还须获得同样数目的分子轨道,所以,计算过程相当复杂,不可能求出它的严格解,所以只能采用近似的处理办法来研究晶体中的电子结构。

现在,对理想金属晶体的电子结构可以用几种模型来表示,

A. 自由电子模型<sup>[15]</sup>。这一模型认为,决定金属导电性的自由电子,运动于整个金属晶体体相之内,而离子的相应正电荷,则均匀地分布于整个晶体之中,并形成恒定的正电势场  $U$ ,在最简单的模型中,电位取零,自由电子的运动服从经典力学 (Drude-Lorenz),其平均动能与气体分子的能量一样,为

$$E_{\text{平均}} = \frac{3}{2} kT \quad (7-57)$$

这一以经典统计以及自由度上能量均分定律为理论基础的金属电子理论,在许多方面,例如,金属的热容量、辐射理论和实验结果相矛盾,这些与实验的矛盾,后来都被电子的量子统计理论解决了。

金属晶体的能量,可通过内能为  $U$  的势阱、脱出功为  $\varphi$  以及自由电子的最大动能  $E_{\text{最大}}$  来表示(图 7-81)。 $\varphi$  表示最高充满位至势阱边缘的距离,通常被定义为一个电子从 Fermi 能级转移至真空(即晶体以外无限远处)中所需的能量,  $E_{\text{最大}}$  表示势阱充满时的最高能量。

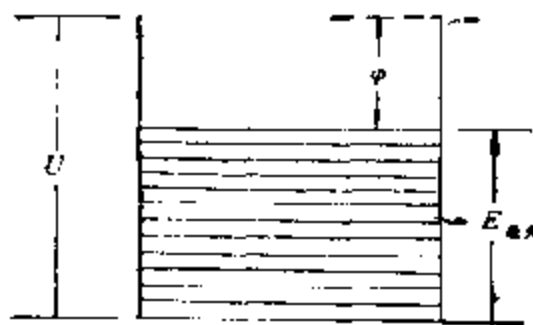


图 7-81 描述晶体晶格的势阱

由 A. Sommerfeld 提出来的自由电子的量子理论和经典理

论不同,它是以 Schrödinger 方程和 Pauli 原理为根据的。量子理论认为: (a) 不可能区分个别的电子; (b) 状态的改变取决于量子数的改变,至少有一个量子数要改变一个整数; (c) 在任何复杂的电子体系中,每一量子态中具有给定自旋方向的电子不得超过一个; (d) 只有具有自旋方向相反的两个电子才能处于同一量子态。从这些假设出发得出的金属中电子在能量上的分布定律,仍旧把这些电子看作是自由的。

按照 Pauli 原理,电子从最低能级开始依次占有高能级。在 0K 时,电子的总数决定着最高占有能级  $E_{\text{最大}}$ 。按照量子统计,占有能级的分布则取决于 Fermi 分布函数  $f$

$$f = \frac{1}{e^{\frac{\epsilon - \epsilon_{\text{最大}}}{kT}} + 1} \quad (7-58)$$

这里  $f$  决定给定能量  $E$  时量子态的充满概率,而  $E_{\text{最大}} = E_F$ ——Fermi 位。这一关系可用曲线表示如图 7-82。重要的是要知道

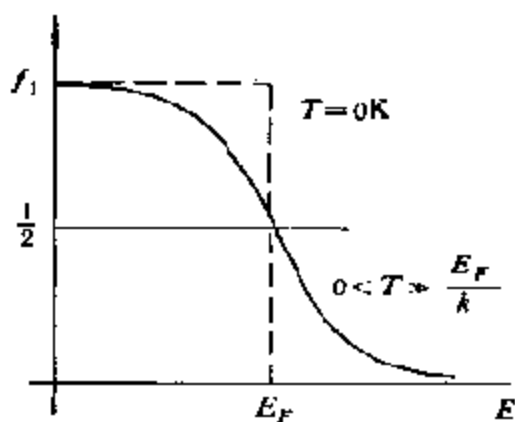


图 7-82 金属中电子的能级分布函数 (Fermi 分布函数)

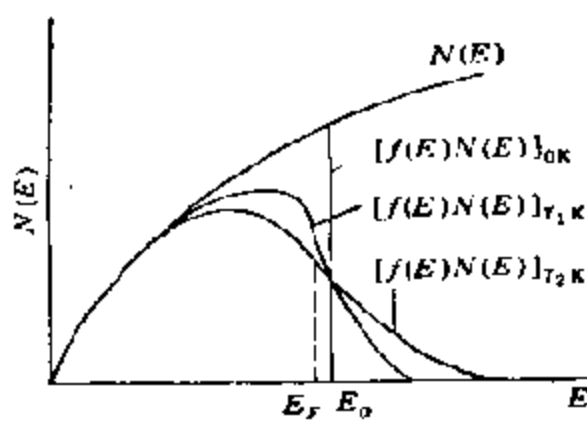


图 7-83 能态密度和电子按能量的分布 ( $T \rightarrow 0K, E_F = E_0$ )

能量  $E$  至  $E + dE$  范围内的状态数  $N(E)dE$ 。根据 Fermi 分布函数可以直接写出统计平均电子数为

$$f(E)N(E)dE \quad (7-59)$$

所以,  $f(E)$ 、 $N(E)$  具体概括了体系中电子按能量的统计分布,它一方面决定于体现 Fermi 统计分布的  $f(E)$ , 另一方面还决

定于晶体本身的能态密度函数  $N(E)$ , 如图 7-83 所示. 由图可见, Fermi 能  $E_F$  实质上就是基态金属中电子按 Pauli 原理占据最低可能状态时电子的最大动能.

B. 金属结构的能带理论<sup>[116]</sup>. 金属结构的能带理论是自由电子模型的逻辑发展 (F. Bloch); 特别是在电子和晶格的相互作用能与电子移动的动能相比很小时 (准自由电子近似法). 在上一节中, 金属中的共有化电子被认为是自由电子, 这是一种最简单的单电子近似法, 进一步的近似处理是把电子看作在一周期性的电场中运动, 势能不是一个常数. 实际上, 电子在晶体场中接近正离子时势能降低, 离开正离子时势能增大, 而正离子在晶体中是整齐地排列着的, 所以势能随晶体格子起周期性的变化. 根据 Bloch 定律, 电子在周期场中运动时, 其能量状态与自由电子的不同, 它们不再是连续的, 而是形成允许带和禁带的能带. 不仅如此, 在任何能带中, 能量状态的分布也略有不同. 图 7-84 中列举了一些例子. 对具有典型传热和传电金属性质的固体来说, 在 Fermi 位附

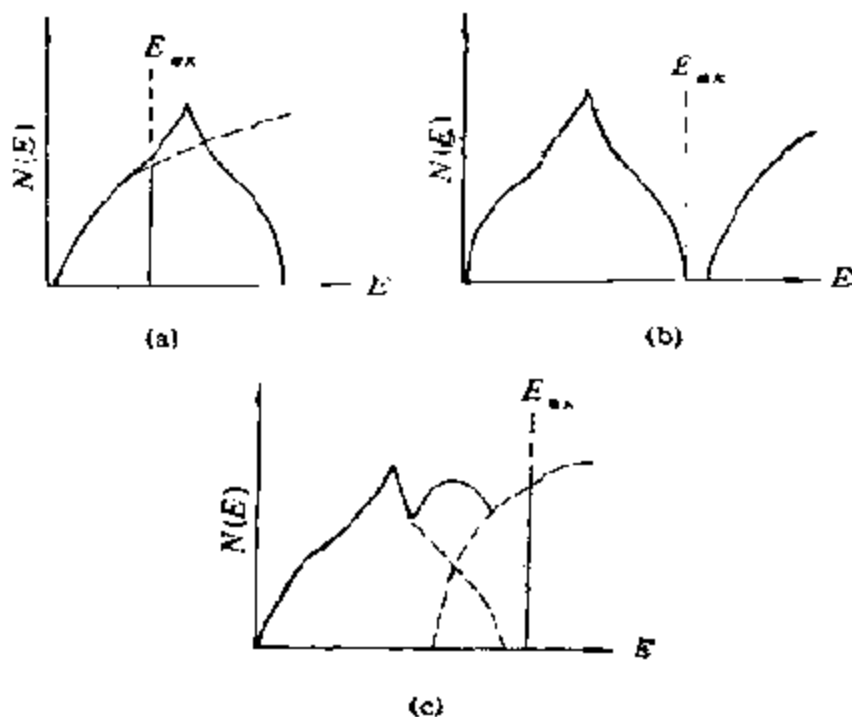


图 7-84 由能带模型得到的 3 种  $N(E)$  对  $E$  的图



近,必须要有可供使用的能级[7-84(a)]. 如果在满带和空带之间有一能量间隙,如图 7-84(b)所示,那么,该固体就是绝缘体或半导体,如果间隙不宽的话.除晶体结构为 IA 及 IIA 以外的金属,则有如图 7-84(c)所示的重叠的未完全充满的能带等等.

现在来研究一下具体的例子.在金属晶体中,每个核的位置表示电子的势阱,如果这些势阱相隔较远,那么,电子就将落在核的固定位置上.以金属钠为例,这时给出的是标准的孤立钠原子的构型:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ , 这种情况可表示如图 7-85(a).但在金属

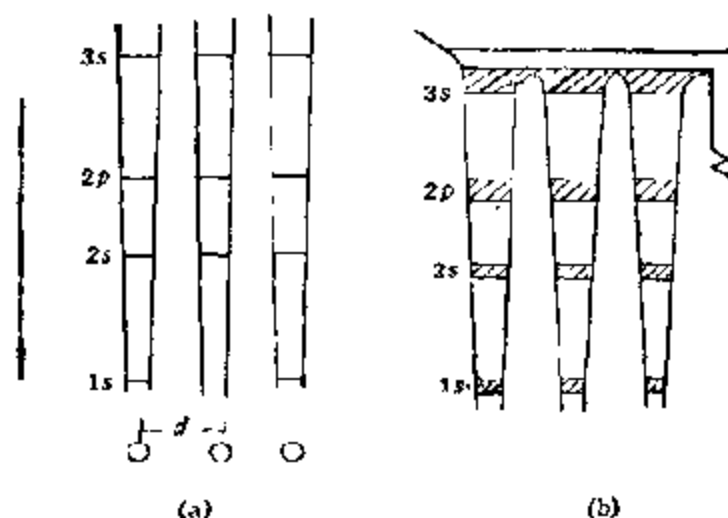


图 7-85 钠中的能级  
(a) 孤立原子; (b) 晶体的切面

晶体中,势阱相距并不那么远,同时也并不很深,真实的情况更象图 7-85(b)那样.电子可穿越能垒,一个核上的电子可通过滑行占有近邻核的位置.这样就不再是单个钠原子的能级,而是整个晶体的能级了.根据 Pauli 原理,只有两个电子能占据同一能级,所以,一旦电子有可能在结构中移动,那么,能级就不再那么明显,原来孤立钠原子中明显的 1s 能级,在晶体钠中就将扩大成为由能级紧密堆积而成的能带,别的能级也发生类似的情况,如图 7-85(b)所示.

根据能带理论,每个原子轨道对能带将贡献一个能级.在下

部的能带 ( $1s, 2s, 2p$ ) 中, 恰好有足够的能级接纳全部电子, 所以能带都是充满的。但在上层能带中情况就不同了, 例如  $3s$ , 只是半充满的。除此之外, 还要考虑附近上层的由  $3p$  能级产生的能带。在孤立的钠离子中, 三个  $3p$  能级仅略高于  $3s$  的, 这样, 由  $3p$  轨道产生的能带将成扇形散开, 并和  $3s$  能带相重叠(图 7-86)。在

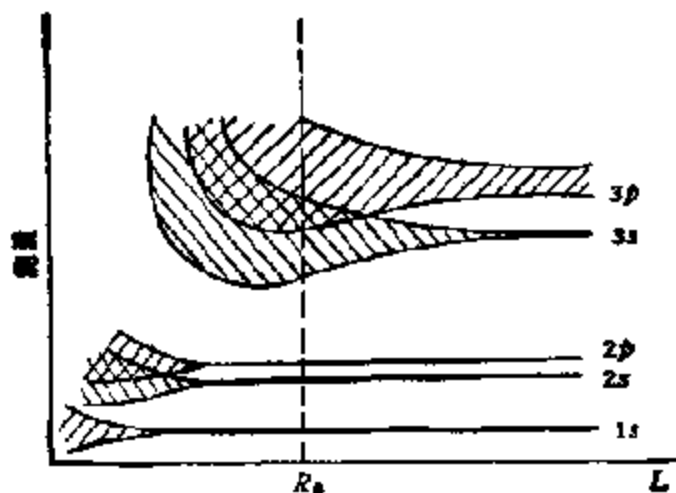


图 7-86 钠原子接近时能级的扩展

正常的平衡原子间距  $R_0$  处, 二个能带合并成了一个。由于每个原子可提供三个  $3p$  轨道和 1 个  $3s$  轨道, 由  $N$  个原子结合形成的能带将共有  $4N$  个能级, 并能容纳  $8N$  个电子, 所以, 对钠来说, 能带只有八分之一被充满。如果不发生这样的能带重叠, 那么, 镁的价电子能带是充满的(电子构型为  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$ ), 按理, 镁不应该导电, 但是由于  $3s$  和  $3p$  轨道相重叠, 形成的能带只有四分之一被充满, 镁还是金属导体。

贵金属 ( $Cu, Ag, Au$ ) 和过渡金属与上述碱金属及碱土金属的主要差别在于, 前两者具有充满和未充满的  $d$  壳层。它们的能带结构都可以通过上述同样的方法描述出来。贵金属的价电子和碱金属一样, 也都有一个  $s$  价电子, 但和后者不同, 内部有填满了的  $d$  壳层, 而碱金属的  $d$  壳层是完全空着的。贵金属原子中的  $s$  能级和  $d$  能级靠得比较近, 在金属中将变成重叠的  $s$  和  $d$  能带。图 7-87 给出了铜的能带结构。过渡金属的能带结构与此大致相

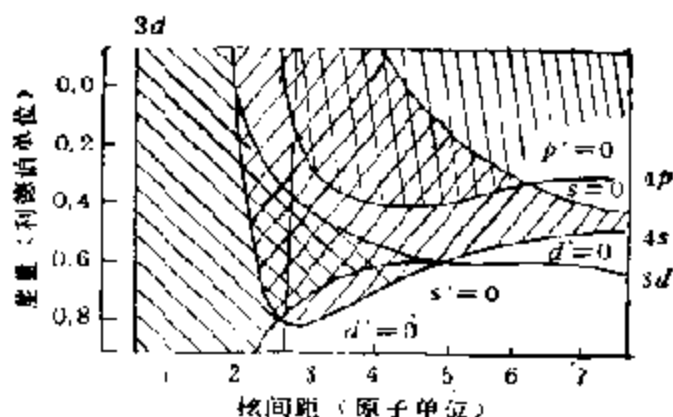


图 7-87 铜的能带结构

同,但由于具有未充满的  $d$  壳层,各自  $3d$  和  $4s$  能带中的能级密度却是不相同的。如众所周知, $d$  壳层的半径比外层  $s$  价电子的半径小很多,当金属原子相互接近成晶体时, $d$  壳层的电子云相互重叠得较少,而外面  $s$  价电子壳层的电子云则重叠得特别多。因此, $d$  带的特点是又低又狭,而可以容纳的电子数又多(可容纳  $10N$  个),故能级密度  $N(E)$  大; $s$  带的特点是很宽,上限很高,可以容纳的电子数又不多(可容纳  $2N$  个),故能级密度小。图 7-88 画出

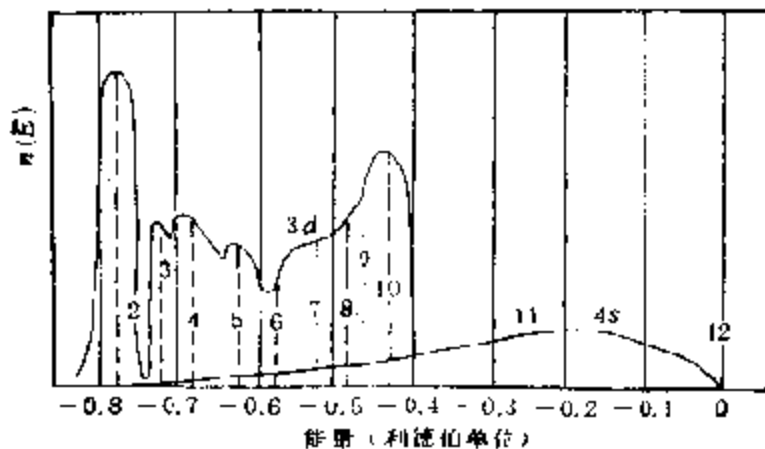


图 7-38  $3d$  和  $4s$  能带中的能级密度

了第一过渡系金属的能级密度  $N(E)$  与能量  $E$  的关系。图中虚线表示不同元素的能带被填充的情况,虚线上的数字表示每个原子填充的  $3d$  电子与  $4s$  电子的数目。

现在来讨论一下贵金属铜和过渡金属镍的情况<sup>[47]</sup>。镍共有 10 个 3d 和 4s 电子, 3d 带未充满, 每个镍原子的磁矩平均为 0.5。对于铜, 每个原子共有 11 个 3d 和 4s 电子, 在能带中除将 3d 带填满外, 还要在 4s 带中填满一半, 这要比 3d 带高很多, 因为 4s 带很宽, 能级密度很小, 每多填一个电子, 电子的能级就大为增加, 因此, 铜虽比镍多一个电子, 但其电子的 Fermi 能级却比镍的高, 而 Ni 的结合能要比 Cu 的大。根据计算, 铜的 3d 带的宽度约为 3.46 eV, 而处于 4s 带内的 Fermi 位, 是在 3d 带顶部以上 3.7eV 的地方; 而根据自由电子模型估算出来的 Fermi 位, 约在 4s 带底部以上 7.1eV 的地方。过渡金属的 d 带不满, 且能级低而密, 可容纳较多的电子, 能夺取较高的 s 带中的电子而使能量降低。金属镍之所以有磁矩, 就是由于部分 s 电子(镍的孤立原子有 2 个 s 电子)转移到 3d 能级上, 使晶体中每个镍原子平均有 9.4 个 d 电子和 0.6 个 s 电子时形成的。因此, 根据能带理论, 假定过渡金属的磁性决定于 d 电子, 而原子间键和导电性等则由 s 电子所决定。图 7-89 给出了铜和镍的电子结构示意图。

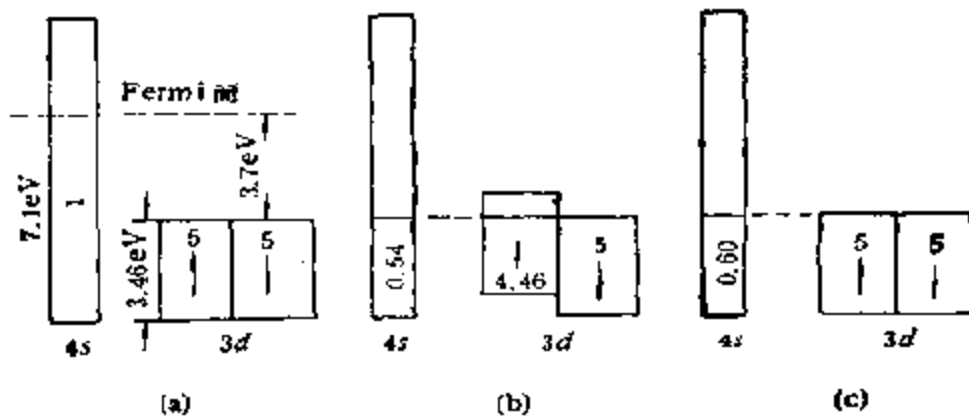


图 7-89 铜(a)和镍(b)以及铜(60%)—镍合金(c)的电子结构

根据能带理论, 可以对合金的能带分布描述如下: 例如, 对由二个相 I 和 II 组成的合金, 每个相的状态密度曲线如图 7-90 所示。如果在电子浓度较低的金属 (I 相, 例如单价金属), 因此, 也是最高占有状态的能量较低的金属中, 加入高价金属(集合电子数

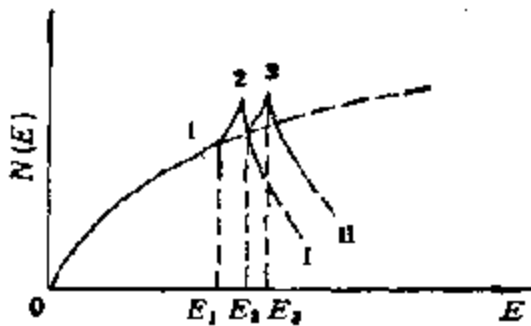


图 7-90 合金中  $N(E)$  和  $E$  的关系

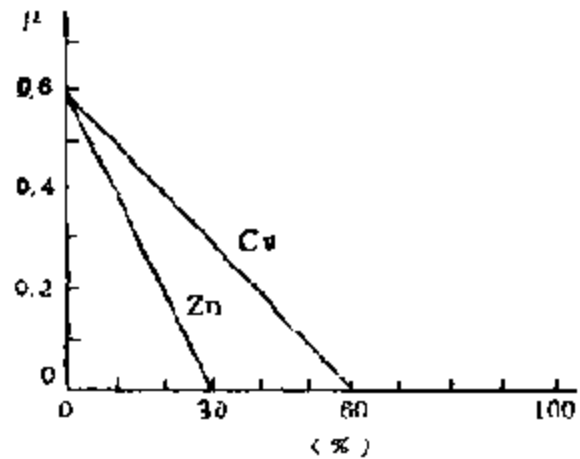


图 7-91 Ni-Cu, Ni-Zn 合金中磁化率的变化

较大的),那么,电子浓度将连续增大.在点 1 处 ( $E_{\text{最大}} = E_1$ ) 出现两个相的概率是一样的.从点 1 到点 2,相 I 的曲线在上面,为了使能带状态达到  $E_{\text{最大}} = E_2$ ,就需要更多的电子.在这一个区域内,相 I 比较稳定.在从点 2 到点 3 的区域内, Fermi 能级更有利于相 II.因此,能带理论可以定性地(有时也可以定量地)解释合金的组成和物理性质.

这里,最能说明问题的是镍-铜合金的磁矩变化数据.在图 7-91 中列出的是随着镍中铜含量的增加,原子磁矩降低的实验数据.由图可见,在合金中含铜量达 60% 时,磁矩几乎完全消失.这一结果极易藉能带理论解释.从图 7-89 中给出的金属铜和镍的能带图,当在镍中添加铜时,每个铜原子将引入一个附加的电子,如前所述,由于  $d$  带中的状态密度要比  $s$  带的大得多(例如 10:1),这样,90% 的外来电子将落入  $3d$  能带.显然,在铜的浓度为 60% 时,每个原子将使  $3d$  能带增加 0.54 个电子,  $4s$  能带增加 0.06 个电子,按照图 7-89(b),在该浓度下,  $3d$  能带可望全部充满,这样,含 60% 铜的铜-镍合金的能带图将如图 7-89(c) 所示.

对由原子中含二个  $s$  电子的锌和镍组成的合金,也可以用同样方法来解释如图 7-91 所示的相应的实验数据.为了使镍的原

子磁矩完全消失,所需锌量恰好是铜量的二分之一。

C. 价键理论<sup>[15]</sup>.由 L. Pauling 创立的价键理论在许多方面不同于能带理论,并且不及后者严谨。

这个理论假定,金属晶体是单个原子的价电子之间通过共价键结合的结果,而共价键则是由  $nd$ ,  $(n+1)s$ , 和  $(n+1)p$  等  $spd$  轨道形成的杂化轨道所组成。

元素由  $K \rightarrow V$ ,  $Rb \rightarrow Mo$  和  $Cs \rightarrow W$  的原子间距是连续减小的,这被认为是由于杂化键中电子数连续增加的结果;这时,最大成键  $spd$  轨道数为 5.78,参与杂化的  $d$  轨道叫做成键  $d$  轨道,其最大数等于 2.56,其余 2.44 的  $d$  轨道被称为原子  $d$  轨道,原子顺磁性和自旋不同的  $d$  电子数并不相等与这一事实相关。

上述  $d$  电子在成键和原子  $d$  轨道之间的分布 (2.56 和 2.44),是根据在  $0.22\beta$  (铬)到  $2.44\beta$  (铁-钴合金,含 26%Co) 范围内测得的饱和磁矩值求得的,因此,2.44 是可以放置不成对自旋电子的最大的原子轨道数。按照 Pauling 的理论,可以用来说明周期表中第一过渡系金属饱和磁矩的电子结构示于表 7-18 中。根据表上的数据,可以说明  $K \rightarrow Cu$  系列中晶格强度之所以逐渐

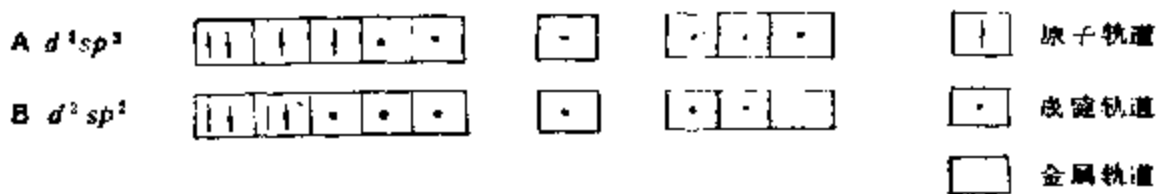
表 7-18 第四周期过渡元素的电子结构

元素	价电子总数	成键杂化轨道中的电子数	$d$ 轨道中剩余电子数			磁矩
			自旋+	自旋-	总数	
K	1	1	—	—	—	—
Ca	2	2	—	—	—	—
Sc	3	3	—	—	—	—
Ti	4	4	—	—	—	—
V	5	5	—	—	—	—
Cr	6	5.78	0.22	—	0.22	0.22
Mn	7	5.78	1.22	—	1.22	1.22
Fe	8	5.78	2.22	—	2.22	2.22
Co	9	5.78	2.44	0.78	3.22	1.66
Ni	10	5.78	2.44	1.78	4.22	0.66
Cu	11	5.78	2.44	2.44	4.88	—

增大，乃是由于参与杂化的  $d$  轨道电子数逐渐增加的关系。

为了说明金属的导电性，价键理论采用了电子分布不均匀性的概念，而由电子不均匀分布引起的共振，在能量上是有利的，可以导致附加的成键作用，其数量可估计如下： $spd$  杂化轨道的最大数应为  $1 + 3 + 2.56 = 6.56(1s + 3p + 2.56d)$  或  $90 - 2.44 - 2.56$ ，而在晶体中参与成键的  $d$  轨道数控制在 5.78，因此，轨道的差值： $6.56 - 5.78 = 0.78$ ，L. Pauling 称之为“金属轨道”，反映了在电子涨落的情况下，有可能增大的成键轨道数，也就是说，最大的成键状态可借助金属轨道来实现。

假定  $spd$  轨道杂化时需要的能量是由不同电子结构之间发生共振提供的。在描述金属性质时，可仅考虑多种共振结构中的最稳定  $spd$  轨道，例如，对镍，共振发生在  $d^2sp^3$  和  $d^3sp^2$  状态之间



显然，根据镍的原子状态，状态 A 是在 2 个  $d$  和 1 个  $s$  电子，而状态 B 则是在 1 个  $d$  和 1 个  $s$  电子被激发到  $4p$  轨道之后形成的。为了说明观察到的镍的饱和磁矩，必须对这两种共振状态采用一定的统计权重。由于镍的饱和磁矩等于  $0.6\beta$ ，这可由 A 和 B 状态的统计分布分别为 30% 和 70% 计算获得。

Pauling 的金属结构理论和过渡金属中金属键的  $d$  状态权重，或者简言之，和  $d\%$  的概念相联系。例如，镍的  $d\%$  可计算如下：对共振权重为 30% 的状态 A，成键电子占总数 6 个  $d$  电子中的 2 个，而共振权重为 70% 的状态 B，成键电子则占总数 7 个  $d$  电子的 3 个，因此， $d$  状态权重，或者  $d\%$  等于

$$30 \times \frac{2}{6} + 70 \times \frac{3}{7} = 40\%$$

表 7-19 过渡金属的  $d\%$

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
20	27	35	39	46.1	39.5	39.7	40	36
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag
19	31	39	43	46	50	50	46	36
La	Hf	Ta	W	Rh	Os	Ir	Pt	Au
19	29	59	43	46	49	49	44	—

表 7-19 列出了各过渡金属的  $d$  状态的权重值。根据过渡金属中金属键的  $d\%$  概念，得到了很多有关过渡金属和吸附及催化性质之间的关联。

Pauling 的理论在某些方面曾受到批评，例如，根据有些作者的意见，认为 Pauling 提出 VI—VIII 族元素有恒定的“价”是缺乏根据的；对键强的影响，不仅归因于“价”，还和不成对电子有关，等等。Pauling 在其近期的工作中，虽对价电子数作了某些改变，但这样一来，就和由实验测得的磁矩值相矛盾了。总的来说，这个理论为了能和表征金属晶体的某些物性的实验值相吻合，依据的数据大多是经验的；由另一些作者所作进一步的研究也并未触及其本质，只是引入了一些可和实验值更好关联的因素而已。但是，尽管这个理论具有一定的经验性，但在不同物理和化学，特别是催化领域中，还是起过重要作用和不失为一种原始的概念。

D. 晶体场理论<sup>[11]</sup>。解释吸附和催化过程中化学键特点的困难，在一定程度上和没有严格而又相当灵活的、可以概括固体中键的复杂性和多样性的固体结构理论有关。近期由 J. B. Goodenough 提出来的金属结构的晶体场理论，在其程度上依然有这方面的问题。简言之，这个理论，是建立在分子轨道基础之上的金属能带理论，它除了以用分子轨道法建立起来的能带模型作为理论基础外，还赋有上述价键和能带理论的要素，可以很好说明半导体以及金属的磁性和其他物理性质。



现在按照 J. B. Goodenough 提出的模型来考察某些 VIII 族金属的结构。在过渡金属中，外层的  $s$  及  $p$  电子处于部分充满的重叠的  $s$  和  $p$  能带中，这就是它们具有高运动性的原因。和这些金属的导电性相对应， $d$  电子的分布则按下述假定描述：在第一过渡系金属的晶格中，可以同时有集合的和定域的  $3d$  电子，而晶格中原子的  $d$  轨道保持了原来的空间方向。

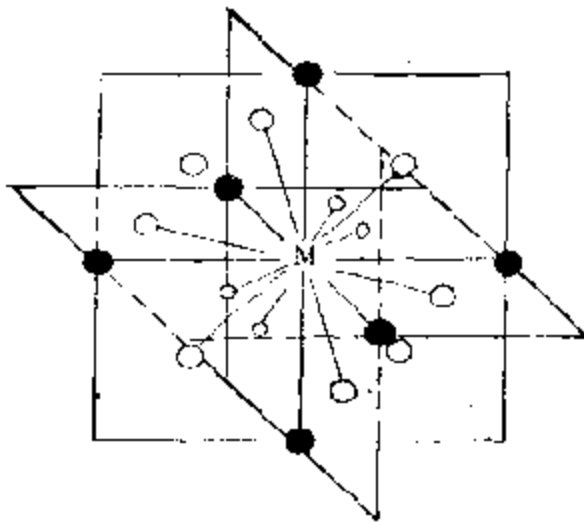


图 7-92 面心立方晶格中  $d$  轨道的空间方向  
 ○——指向中心金属原子的 12 个最近邻原子  
 ●——6 个次邻近原子

图 7-92 给出了  $d$  轨道在面心立方晶格  $A1$  中的方向，配位数 12 和  $t_{2g}$  轨道的 12 个波瓣(三个相互垂直的平面  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  和  $d_{yz}$  各有四个)重叠相当，其他的  $d$  电子则占据沿  $X$ ,  $Y$  和  $Z$  轴指向第二配位界中更远原子的  $e_g$  轨道， $t_{2g}$  轨道的重叠将形成能带并因此保证了金属键的导电性，一如整个金属分子一样。定域的  $e_g$  轨道是不能互相重叠的，根

据 Hund 规则分裂成为两个能级或两个很窄的能带。

金属轨道被电子充满的程度决定着金属的各样性质，特别是磁性。对最密堆积结构 ( $A1$  和  $A3$ ) 来说，铁磁性的判据乃是有无为定域电子部分充满的状态。J. B. Goodenough 引入了一个经验值，即  $d$  电子定域的临界半径  $R_{GM}$ ，对  $3d$  金属， $R_{GM} = 0.306$  nm，对  $4d$  金属为  $0.394$  nm，对  $5d$  金属则为  $0.442$  nm。在  $R_{GM}$  较大的情况下，即具有顺磁性(集合电子)。因此，第五和第六周期的过渡金属是顺磁体，而在第四周期中，只有周期开始时的金属才是顺磁体，这时， $t_{2g}$  能带是为电子充满的，而  $e_g$  能带则是空着的。随着定域  $e_g$  能带的充满，自旋也就开始变得有序了。

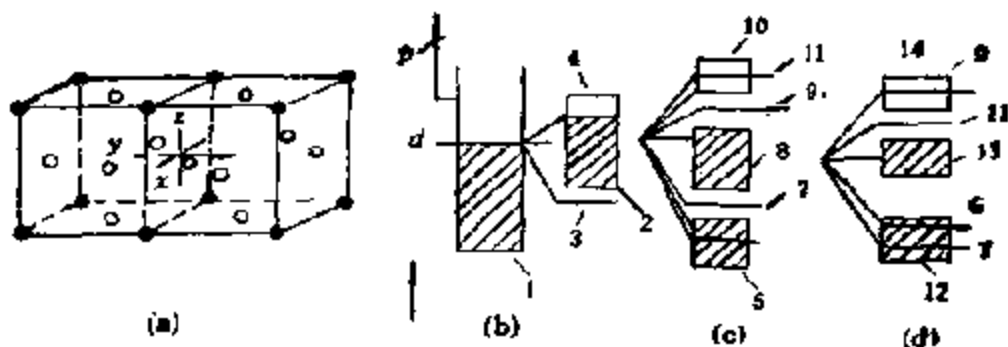


图 7-93 第四周期中面心立方晶格 (A1) 金属的能带结构

(a) 配位轴的分布; (b)  $n_{d, \sigma} > 3$  时的  $d$  能带结构; (c)  $4 < n_{d, \sigma} < 5 (c/a > 1)$  时的  $d$  能带; (d)  $3 < n_{d, \sigma} < 4 (c/a < 1)$  时的  $d$  能带;

1. 金属  $s$  能带 ( $2^*$ ); 2. 金属  $s_{1z}$  能带 (2); 3. 定域  $e_g \downarrow$  能级 (2); 4. 定域  $s_{1z} \uparrow$  能级 (2); 6, 9. 定域  $d_{3z^2}$  能级 (1); 7, 11. 定域  $d_{x^2-y^2}$  能级 (1); 5, 11, 13. 分别为成键 (1), 反键 (1) 和金属 (2)  $d_{xy}$  能带; 12, 14, 8. 分别为成键 (2), 反键 (2) 和金属 (4)  $d_{yz}, d_{zx}$  能带。

\*原子上的电子数

图 7-93 给出了面心立方晶格 (A1) 的晶胞、各种能带和能级的相对能量, 同时还指出了每一状态中原子上的电子数。在这样的晶格中,  $e_z$  电子是定域的, 同时, 由于内原子场的作用, 根据 Hund 规则分裂成两个能级。根据 Ni-Cr 合金磁化强度的数据, 上部的  $e_g$  能级比  $s_{1z}$  能带的上端低 (图 7-93b)。A1 结构中  $p$  能带的稳定和下述体心立方晶格中的不同是不可能的, 同时占据  $sp$  状态的电子数  $n_{sp} \sim 1$ , 而且随原子序数的增大而降低, 相应的实验结果指出, Ni 的  $n_{sp}$  约为 0.55, Co  $\sim$  0.75, Fe  $\sim$  0.95, Mn  $\sim$  1.15。

在  $4 < n_{d, \sigma} < 5$  (Co) 时, 在  $d_{xy}$  轨道上有一个空穴, 形成了成键  $d_{xy}$  能带, 而在  $3 < n_{d, \sigma} < 4$ , 则生成两个空穴和  $d_{yz}, d_{zx}$  能带。晶体发生畸变时, 在第一种情况下将导致  $c/a > 1$  的四面体对称, 在第二种情况下, 则成  $c/a < 1$  的四面体对称, 而在低温下将发生超晶体结构和反铁磁性。相应的能带结构表示在 7-93 (c) 和 7-93 (d) 中。在  $5 < n_{d, \sigma} < 6$  时, 过渡金属一直到最低温时也保持立方结构。

图 7-94 给出的是面心立方晶格金属的状态密度  $N(E)$  曲线

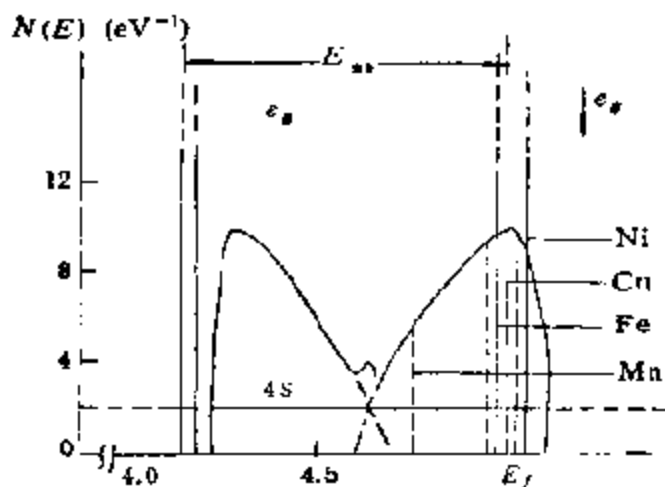


图 7-94 第四周期中面心立方晶格金属状态密度  $N(E)$  曲线

点线表示不同金属的 Fermi 位位置, 横坐标上的  $E$  值是由  $sp$  能带的底部算起的

[横坐标为能量 (eV)]. 镍有 10 个外层电子, 按照 W. Frost 的意见<sup>[120]</sup>, 在  $e_g$  能带中含有一个空穴, 而根据 J. B. Goodenough, 镍在  $d$  能带中的空穴数  $n_d = 0.55$ . 这一数目分布在  $t_{2g}$  能带 (0.41 空穴) 和  $e_g$  能级 (0.14 空穴) 中. 对 Co, 在  $d$  能带中的空穴数 ( $n_d$ ) 等于  $n_d + 1$ , 而 Fe 为  $n_d + 2$ , 对 Mn 则为  $n_d + 3$  等等.

在图 7-95 中给出

了体心立方晶格单元晶胞中配位轴的最合理分布.  $e_g$  能级中的

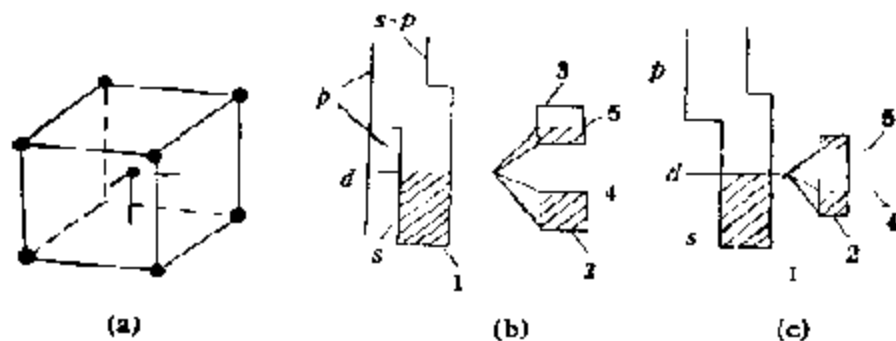


图 7-95 体心立方晶格过渡金属的能带结构

(a) 配位轴分布; (b)  $t_{2g}$  轨道充满度小于一半 ( $n_{t_{2g}} \leq 3.0$ );

(c)  $t_{2g}$  轨道的充满度大于一半 ( $n_{t_{2g}} > 3$ );

1.  $sp$  能带; 2.  $t_{2g}$  成键轨道; 3.  $t_{2g}$  反键轨道;

4. 定域  $e_g \downarrow$  能级; 5. 定域  $e_g \uparrow$  能级

电子是定域的, 同时由于内原子场的作用分裂成二个每个可容 2 个电子的亚能级;  $t_{2g}$  则形成能带, 尽管相当的窄, 窄的  $d$  能带和

能级可以通过宽的  $sp$  能带相重叠。如果在  $t_{2g}$  能级上的电子数  $n_{t_{2g}} \leq 3$ ，而在  $e_g$  能级上无电子 ( $n_{e_g} = 0$ )，那末，体心立方晶格的过渡金属是顺磁性的 (Sc, Ti, V)；如果  $n_{t_{2g}} \leq 3$ ，而  $n_{e_g} \neq 0$ ，那么，金属就是反铁磁性的；如果  $n_{t_{2g}} > 3$ ，过渡金属就是亚铁磁性的等等。在图 7-95 (b) 上，以图解形式给出了反铁磁体的相对能级，而在图 7-95 (c) 上——亚铁磁体的。在第一种情况中， $t_{2g}$  能带分裂成成键的和反键的能带，在第二种情况中，能带不可能分裂，但  $t_{2g}$  能带的成键和反键的部分应该分开，而  $e_g$  能级则和  $t_{2g}$  的成键能带相重叠。

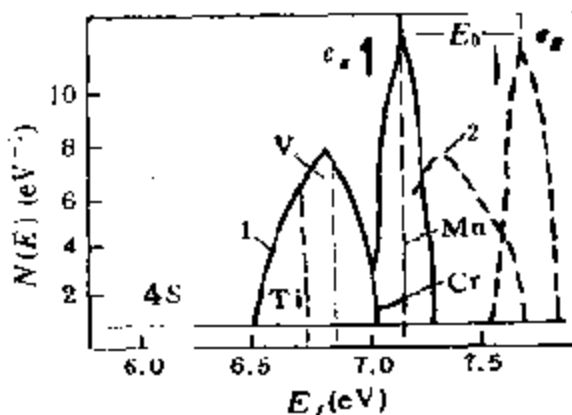


图 7-96 第四周期中体心立方晶格金属的状态密度  $N(E)$  曲线

点线表示不同金属的 Fermi 位位置，横坐标上的  $E$  值由  $sp$  能带的底部算起

在图 7-96 中，给出了反铁磁金属 Ti, V, Cr 及 Mn 等的简化了的状态密度曲线，指出了相对于能带结构相同的不同金属的能带的 Fermi 位的位置，以及  $t_{2g}$  能带分裂为成键和反键能带的情况。在亚铁磁性-Fe 的情况下， $t_{2g}$  的反键能带和  $e_g$  的下部能级（平行自旋的）形成了单一的亚能级，其中每个原子约含 3.5 个电子。根据不同数据，Fe 的  $3d$  电子数从 5 至 6，成键能带和反铁磁金属的分布相同，而上部带有反平行定向自旋的  $e_g^*$  能级，则部分地和位于下部的  $t_{2g} + e_g$  能带重叠。

通过上述类似的方法，还考察了许多别的晶格，其中也包括对重金属的，但是，在  $4d$  和  $5d$  金属的情况下， $e_g$  电子也形成了能带。

在 J. B. Goodenough 之后，还有不少关于过渡金属电子结构的计算工作，例如 O. K. Anderson 的工作<sup>[11]</sup>，其中特别是对由若干个金属原子组成的金属原子簇的量子化学计算获得了很大

成功<sup>[122]</sup>。

以上所述金属的电子结构已被广泛用来描述过渡金属和合金的催化和吸附性质。

## 2. 半导体、绝缘体的电子结构

### (1) 能带理论<sup>[123]</sup>

能带理论是区分导体、绝缘体以及半导体的理论基础。这些固体的能带图可分别示于图 7-97(a—d) 中。在导体(金属)的图

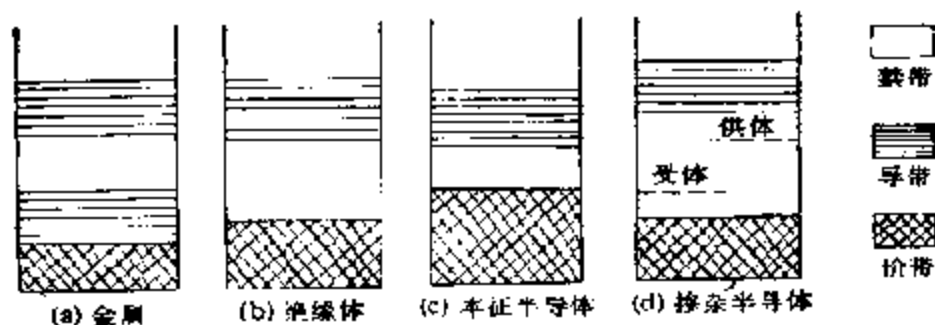


图 7-97 按照电子性质分类的固体的能带模型示意图

中(例如 Na), 价带(由  $3s$  轨道组成)和一个空的导带(由  $3p$  轨道组成)相重叠,而这两个能带被一个能量禁止区(禁带)与另一个空的上层导带相分隔。由于电子运动产生的导电作用,则发生在上层的导带中,这样就无需提供能量以克服禁带和使用上层的导带。但是绝缘体的图表明,全充满的价带被禁带和导带相隔离,电子运动以及因此导电作用,只有当电子的能量足以克服禁带的能量而进入导带时才可能发生,这在正常情况下是不能实现的,所以绝缘体的导电性极小。

本征半导体是一种具有低导电性的材料,其导电性介于绝缘体和导体之间,可以通过提高温度明显增大。对半导体来说,禁带是相当窄的,电子既可以通过热激发(本征半导体),也可以由于存在某种杂质,使能带填充情况有所改变(掺杂半导体),从价带跃迁至导带;同时,因电子从价带跃迁至导带或受体杂质上,在价带中留下的空穴,可使留在价带中的电子在电场影响下自由迁移,所

以,在半导体中,电子既可以在导带中也可以在价带中移动,

下面以氧化亚铜  $\text{Cu}_2\text{O}$  的能带结构为例,说明半导体的能带理论。

图 7-98 给出了同时考虑铜和氧原子晶格时的能带结构。在这种情况下,每个原子只有 4 个电子而不是 6 个电子占有最高的  $2p$  能带。在晶格中,铜原子的价电子从  $4s$  轨道转移至氧原子的  $2p$  轨道,形成如图中部给出的能带结构: 因为在  $\text{Cu(I)O}$  的晶格中有两个铜原子和一个氧原子相连,故氧化铜(I)能带中氧的  $2p$  能带是充满的,而铜的  $4s$  能带则是空的。

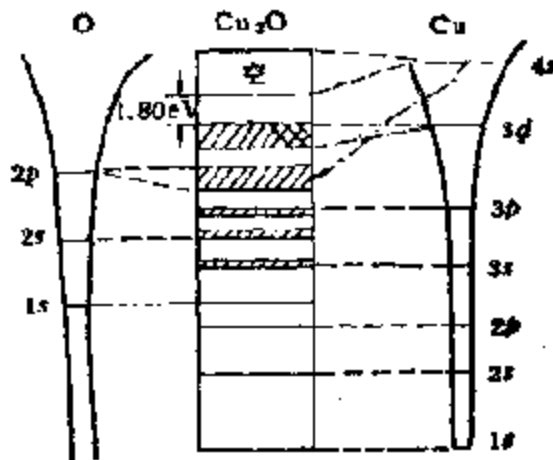


图 7-98 氧化亚铜的能带结构图

$\text{Cu(I)O}$  中铜的能带结构,和在上节中给出的金属铜的不同之处(参见图 7-87),在于  $3d$  和  $4s$  轨道,由于铜原子之间的距离而不再重叠,因为  $\text{Cu}_2\text{O}$  的能带没有重叠,所以在  $0\text{K}$  时,该体系就有一个全充满的价带和一个空的导带,形成了如图 7-97 所示的半导体能带。

A. 本征半导体(绝缘体)。图 7-99 左部给出了本征半导体的

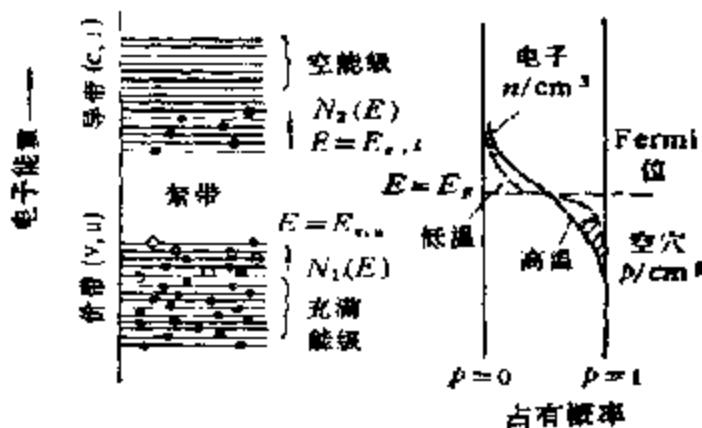


图 7-99 本征半导体的能带结构和 Fermi 概率函数

能带结构，右部则是 Fermi 分布函数的图。如以  $E_i$  表示价带上限和导带下限之间的能量差， $N_v(E)$  和  $N_c(E)$  分别表示价带和导带中以能量为函数的能级密度，从图 7-99 的垂直方向可以得到单位能量间隔的能级数目。由该图可以得出某些重要结论：在无受体和供体型缺陷部位时，电子只能从价带进入导带，形成正的空穴；在高于 0 K 的任何温度下，导带中已存在电子，而在价带中则有同等数目的空穴，提高温度，电子和空穴数都有增加，但其比例保持不变。

电子以及空穴浓度随温度的变化可用下列简化的方程计算出来。因为导带中的电子主要占据该能带中的最低能级，故导带的能级可以用适当数目的有效当量能级取代，这样一来，导带的能级，就可用能量为  $E_c + E_{c,v}$ ，而所有能级又都被二个电子占有的当量能级  $N_c$  来表示，这样的能级数目应为

$$N_c/2 = \left[ \frac{2\pi m_e^* kT}{h^2} \right]^{3/2} \text{cm}^{-3} \quad (7-60)$$

这里  $m_e^*$  为电子的有效质量。与此相类似，对填充空穴的价带的能级，可用能量为  $E_{v,c}$  的当量能级  $N_v$  来表示，这里

$$N_v/2 = \left[ \frac{2\pi m_h^* kT}{h^2} \right]^{3/2} \text{cm}^{-3} \quad (7-61)$$

其中  $m_h^*$  为空穴的有效质量，假定  $m_e^* = m_h^* = m_0$ ，

$$N_c = N_v = 2 \left[ \frac{2\pi m_0 kT}{h^2} \right]^{3/2} \text{cm}^{-3} \quad (7-62)$$

如果把与温度无关的项以  $M$  表示，则最后得

$$N_c = N_v = 2MT^{3/2} \text{cm}^{-3} \quad (7-63)$$

以此为依据，导带中的电子数可由  $N_c$  乘以单独能级的占有概率求得

$$n = N_c \{1 + \exp\{(E_{c,v} - E_c)/kT\}\}^{-1} \text{cm}^{-3} \quad (7-64)$$

为了获得价带中的空穴数，那么，要先决定该能带中可能有的电子数，而后再从该值减去实在的电子数

$$p = N_v (1 - \{1 + \exp[(E_{v,c} - E_v)/kT]\}^{-1}) \text{cm}^{-3} \quad (7-65)$$

因为这些涉及的是本征半导体,电子和空穴的浓度应该相等,故最后得

$$n = p = \frac{2MT^{3/2}}{1 + e^{E_g/2kT}} \text{ cm}^{-3} \quad (7-66)$$

为计算出本征半导体的导电率,还须将求得的  $n$  和  $p$  值代入下式

$$\sigma = (n\mu_n + p\mu_p)e \quad (7-67)$$

这里  $\mu_n$  和  $\mu_p$  分别为电子和空穴的移动性,  $e$  则为电子的电荷。

根据以上分析,参考图 7-97,可以明显看出,绝缘体仅是本征半导体的一个特例而已。

**B. p 型半导体.** p 型半导体的能带体系在三个方面有别于本征半导体的:导带实际上是空的;温度范围低于本征导电时,禁带中有一组受体能级;价带是接近充满的.如以  $E_a$  表示定域受体的能量,

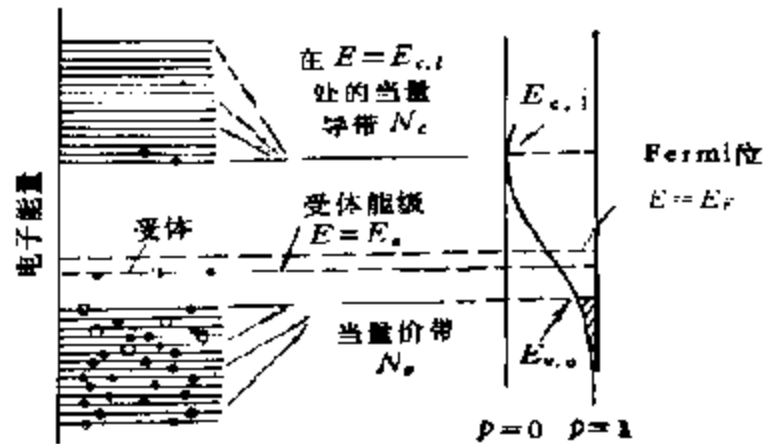


图 7-100 p 型半导体的能带结构和 Fermi 概率函数

量,  $N_a$  表示每  $\text{cm}^3$  半导体中受体的能级 (图 7-100), 如果杂质质量很小, 那么  $N_a \ll N_c$ . 在决定 Fermi 位的温度关系时, 必须考虑以下事实: 价带中的电子跃迁到受体能级上所需的能量, 要比跃迁到导带上的小得多, 因此, 这个过程在低温下即能进行. 所以, 即使在温度范围低于本征导电时, 价带中的空穴数也要比导带中的电子数多. 由此, Fermi 位将位于禁带的下方, 这一情况可在下列方程中反映出来

$$\begin{aligned} p &= N_a (1 - \{1 + \exp[(E_{v,i} - E_F)/kT]\}^{-1}) \\ &= N_a \{1 + \exp[(E_a - E_F)/kT]\}^{-1} \\ &\quad + N_c \{1 + \exp[(E_{c,i} - E_F)/kT]\}^{-1} \end{aligned} \quad (7-68)$$



这里已经考虑的是由于电中性的要求，价带中的空穴数应和导带以及受体能级中的电子数之和相等（定域的受体能级可以只被一个电子占据）。这个对  $E_F$  的方程式的解相当复杂，但如果分别在不同的温度范围内加以研究，则可以简化。

(a) 在温度远低于本征导电时，导带中的电子数和空穴数相比可以略去不计，这时，如果省去上式中的最后项，则

$$E_F = kT \ln \left\{ \frac{N_c}{N_v} - \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \left[ \left( 1 - \frac{N_c}{N_v} \right)^2 + \frac{4N_c}{N_v} e^{E_a/kT} \right]^{1/2} \right\} \quad (7-69)$$

当温度足够低时，指数项远大于其它项，这时，Fermi 位的表示式变为

$$E_F = \frac{kT}{2} \ln \frac{N_c}{N_v} + \frac{E_a}{2} = \frac{kT}{2} \ln \frac{2MT^{3/2}}{N_v} + \frac{E_a}{2} \quad (7-70)$$

由上式可见，在绝对零度附近，Fermi 位位于  $E_a/2$  处，即正好在受体能级和价带的中央。空穴的浓度则可由式(7-68)和式(7-70)求得

$$p = \sqrt{N_v} \cdot \sqrt{2MT^{3/2}} \cdot e^{-E_a/2kT} \text{ cm}^{-3} \quad (7-71)$$

在这样低的温度范围内，导电性只和杂质的浓度有关。

(b) 提高温度，Fermi 位亦随之升高，在某一温度  $T$  时，它和受体的能级相一致，在这种情况下， $p = N_c/2$ ，也就是有一半受体能级被电子所占据。

据此，以及  $E_F = E_a$ ，根据方程(7-68)，求得满足这些条件的温度如下

$$T = \frac{E_a}{k \ln \left[ \frac{4MT^{3/2}}{N_v} + 1 \right]} \text{ (K)} \quad (7-72)$$

(c) 进一步提高温度，被占据的受体能级变得更多，这时如果温度远不足以把电子从价带提升至导带，那么，Fermi 位为

$$E_F = kT \ln \frac{2MT^{3/2}}{N_v} \quad (7-73)$$

同时,空穴的浓度为

$$p = \frac{2MT^{3/2}N_a}{2MT^{3/2} + N_a \exp(E_a/kT)} \text{ cm}^{-3} \quad (7-74)$$

如果温度更高,受主能级被全部占据,在这一温度范围内,温度就只能影响空穴的移动性。

(d) 如果温度足以将 Fermi 位提高到禁带的中心附近,那么,电子就可能从价带传递到导带,这时,由方程(7-68),对 Fermi 位可得

$$E_F = kT \ln \frac{4MT^{3/2}}{N_a + (N_a^2 + 16M^2T^3 e^{-E_a/kT})^{1/2}} \quad (7-75)$$

当温度足够高时,空穴的浓度可采取和本征半导体相同的方法获得

$$p = N_a + n = 2MT^{3/2} e^{-E_g/2kT} \text{ cm}^{-3} \quad (E_F = E_g/2) \quad (7-76)$$

这就是说,在高温下,P型半导体变成了本征半导体,这时,从价带激发至导带的电子数,要比受体能级上的电子数大 $n$ 个量级。根据上述公式算得的 Fermi 位,以及空穴浓度随绝对温度倒数的变化见图 7-101,其中 Fermi 位与空穴浓度函数的相应部分用虚线相连。

C. n型半导体。这里,利用前节中所作的假设,即上部和下部能带分别用当量能级  $N_a$  和  $N_c$  取代,并分别以总能量  $E = E_{c,0}$  和

$E = E_{c,0}$  表示,和假定供体浓度远小于  $N_c$ ,显然可以给出导带中

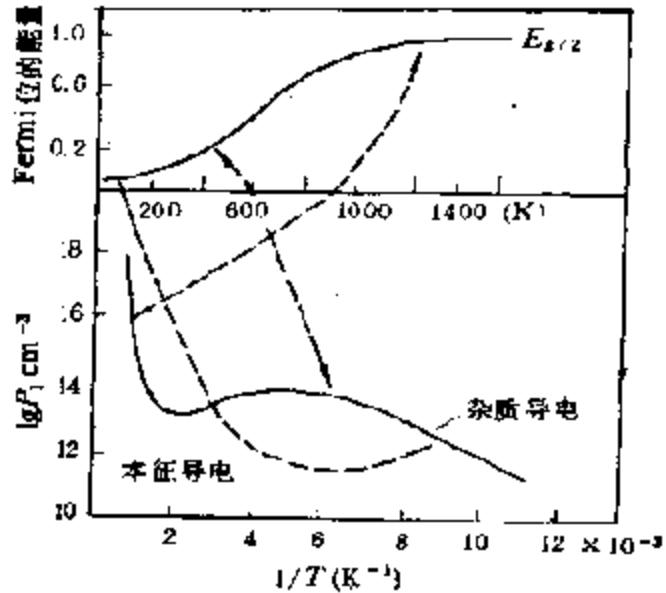


图 7-101 以温度为函数的空穴浓度以及 Fermi 位位置的变化图 ( $E_g = 2\text{eV}$ ,  $E_a = 0.2\text{eV}$ ,  $N_a = 10^{14}\text{cm}^{-3}$ )

的电子数, 等于离解的供体能级和价带中空穴数之和的表示式

$$\begin{aligned} n &= N_d \{1 + \exp[(E_{c,d} - E_F)/kT]\}^{-1} \\ &= N_d (1 - \{1 + \exp[(E_d - E_F)/kT]\}^{-1}) \\ &\quad + N_a (1 - \{1 + \exp[(E_{c,a} - E_F)/kT]\}^{-1}) \quad (7-77) \end{aligned}$$

这一分布可以用图 7-102 表示出来, 而温度对 Fermi 位位置的影响, 则可按常规分别在不同温度范围内进行研究。

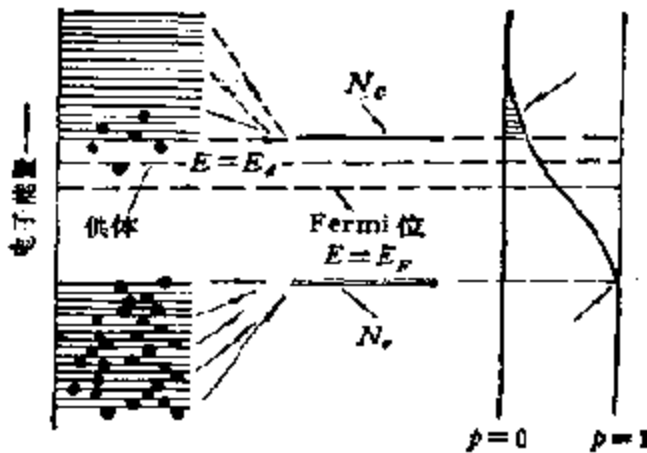


图 7-102 n 型半导体的能带结构和 Fermi 概率函数

影响, 则可按常规分别在不同温度范围内进行研究。

(a) 在绝对零度附近, Fermi 位位于价带和供体能级的中央, 对  $E_F$  和  $n$

$$\begin{aligned} E_F &= \frac{kT}{2} \ln \frac{2MT^{3/2}}{N_d} \\ &\quad + \frac{E_{c,d} + E_d}{2} \quad (7-78) \end{aligned}$$

$$n = \sqrt{N_d} \sqrt{2MT^{3/2}} \exp[-(E_{c,d} + E_d)/2kT] \text{ cm}^{-3} \quad (7-79)$$

(b) 提高温度, Fermi 位移向禁带中央, 达到供体能级的温度为

$$T = \frac{E_{c,d} - E_d}{k \ln \left[ \frac{4MT^{3/2}}{N_d} - 1 \right]} \text{ K} \quad (7-80)$$

电子数当然为  $N_d/2$ 。如果温度再高, 那么, 起导电作用的电子数实际上就不会再增加, 在此温度范围内, 对 Fermi 位, 得

$$E_F = E_{c,d} - kT \ln \frac{2MT^{3/2}}{N_d} \quad (7-81)$$

对电子浓度, 得

$$n = N_d \text{ cm}^{-3} \quad (7-82)$$

再提高温度, 价带电子的转移成为更主要的, 同时, 体系最终将达到本征导电的温度范围。

## (2) 配位场理论在过渡金属氧化物中的应用

过渡金属氧化物晶体是金属离子被静电离子或配体  $O^{2-}$  以一定对称性配位的典型例子。在本书第三章第三节中,已就  $d$  电子对过渡金属配合物的立体化学及结合性质的影响作过基础性的介绍。近年来,晶体场理论以及配位场理论已都被用来考察金属氧化物中金属离子的电子状态。由这两个理论对  $d$  轨道能级分裂等得到的大体上相同的结论,用来说明这里的问题也是适宜的。下面将在本书第三章第三节对这个理论所作一般性介绍的基础上,就在过渡金属氧化物范围内应用这些理论所得结论的特点作扼要介绍。

由于如本章第二节所述,金属氧化物主要是八面体型和四面体型晶体(平面四配位型的也能见到几个),所以在以下的讨论中也将以这类结构的金属氧化物为重点。

根据晶体场和配位场两个理论对配合物所得基本结论:晶体场的强度越大,分裂能  $(\Delta)10D_q$  的值也愈大;而  $10D_q$  的值则取决于配体和金属离子的种类。D.A. Dowden 和 D. Wells<sup>[24]</sup> 等人求得第四周期过渡金属离子的二价氢氧化物和氧化物的值位于 89—160kJ,而三价离子的则约为 167—251kJ。氧化物的具体数值如表 7-20 所示。第五、第六周期过渡金属离子的  $\Delta$  值则更大

表 7-20 氧化物中过渡金属离子的  $10D_q$  值<sup>[24]</sup>

$d$ 电子数	离子	$10D_q$ (kJ)	$d$ 电子数	离子	$10D_q$ (kJ)
0	$Ca^{2+}, Sc^{3+}$	0	5	$Mn^{2+}$	92.0
1	$Ti^{2+}$	209.2		$Fe^{2+}$	142.3
2	$Ti^{2+}$	—	6	$Fe^{2+}$	125.5
	$V^{2+}$	200.8		$Co^{2+}$	221.8
3	$V^{2+}$	146.4	7	$Co^{2+}$	117.2
	$Cr^{2+}$	192.5		$Ni^{2+}$	—
			8	$Ni^{2+}$	96.2
4	$Cr^{2+}$	163.2	9	$Cu^{2+}$	154.8
	$Mn^{2+}$	221.8	10	$Cu^+, Zn^{2+}$	0

表 7-21 过渡金属氧化物中的晶体场稳定化能<sup>[135]</sup> (kJ/mol) (晶场)

离子	正八面体 (a)	正四面体 (b)	正八面体的过剩稳定 化能 (a-b)
Mn <sup>2+</sup>	0	0	0
Fe <sup>2+</sup>	49.8	33.1	16.7
Co <sup>2+</sup>	92.9	61.9	31.0
Ni <sup>2+</sup>	122.2	36.0	86.2
Cu <sup>2+</sup>	90.4	26.8	63.6
Ti <sup>3+</sup>	87.4	58.6	28.9
V <sup>3+</sup>	160.2	106.7	53.6
Cr <sup>3+</sup>	224.7	67.0	157.7
Mn <sup>3+</sup>	135.6	40.2	95.4
Fe <sup>3+</sup>	0	0	0

些。由此算得的晶体场稳定化能(CFSE)如表 7-21 所示<sup>[135]</sup>。

金属氧化物晶体的 CFSE 对其结构与性质都有明显的影响。这里比较显著的可举尖晶石为例子。如本章二节所述,尖晶石 AB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 由八面体和四面体配位的两种金属离子所组成。作为两种极限情况:一种是三价 B 离子占据全部八面体部位的所谓常式尖晶石,另一种则是一半八面体部位为三价 B 离子,而另一半为二价 A 离子占有的所谓反式尖晶石。这里,CFSE 乃是决定这种占有的重要因素。表 7-21 给出了有关金属离子八面体以及四面体配位的 CFSE 值,从对应于两种晶体场能量算得的差值,即八面体晶体场的过剩稳定化能,在三价离子中, Cr<sup>3+</sup> 以及 Mn<sup>3+</sup> 的较大,而它们二价离子的则较小,甚至等于零。从表 7-22 给出的各种尖晶石中八面体部位为二价离子占有的分数可见,这充分反映了表 7-21 中的数值。例如,  $\delta = 0$  时为常式尖晶石,  $\delta = 1$  为反式尖晶石,而  $\delta = 0.76$  则是两种部位被随机占有的情况。和含有 Mn<sup>2+</sup>, Co<sup>3+</sup> 的化合物大都为常式尖晶石相比,不能形成稳定八面体的含 Fe<sup>3+</sup> 的铁氧体,则比较易于形成反式尖晶石结构,所有这些都明显地和 CFSE 有关。

以上对晶体场理论的处理,仅注意了 *d* 轨道能量的分裂,忽略了晶体中实际的键合状态,即没有考虑共价键的影响(参见图 3-18

表 7-22 各种尖晶石化合物中 2 价金属离子 (M) 占有八面体的分数( $\delta$ )<sup>[122]</sup>

尖晶石	M	Mg <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Cu <sup>1+</sup>	Zn <sup>2+</sup>
	MAI <sub>2</sub> O <sub>4</sub>		0	0	0	0	0.76	—
MCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>		0	0	0	0	0	0.1	0
MFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>		0.5	0.2	1	1	1	1	0
MMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>		0	0	?	?	1	0	0
MCn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>		—	—	—	0	—	—	0

和 19)。如果考虑这一因素,那么,对晶体来说,键合轨道的能级就不能用一条线,而是要用能带来表示。作为例子,对岩盐型过渡金属氧化物的能级可表示如图 7-103<sup>[126]</sup>。在  $d$  轨道中,有 2 个 ( $e_g$ )  $d$  轨道和 1 个  $t_{2g}$

及 3 个  $p$  轨道一起与氧相结合。但是,从金属原子向氧原子转移电子的能量  $E_I$ ,远小于静电晶格能  $E_M$ ,因此,充满的电子价带将主要由阴离子  $O^{2-}$  的轨道组成,而空的导带主要由阳离子组成,  $d$  轨道存在于电子价带和导带的能隙之间:图 7-103 为

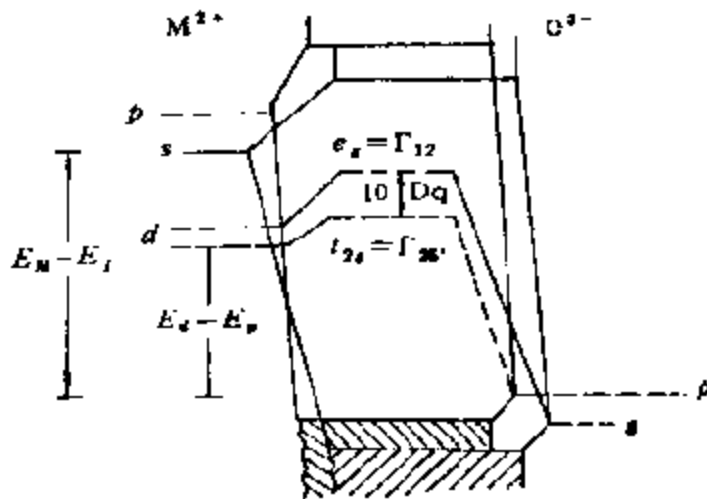


图 7-103 岩盐型过渡金属氧化物中  $d$  电子定域时的能级图

$d$  电子定域在金属离子上的情况,这里  $t_{2g}$  以及  $e_g$  轨道分别占有一个能级,它们与另外的金属离子的轨道相结合,从而形成了能带。

在以上一系列讨论中,不管八面体还是四面体配位,都是假定配体  $O^{2-}$  位于顶点的正多面体,然而,如同配位化合物一样(第三章),有种种理由相信,配位多面体很容易发生畸变。这种使对称

性下降的一个重要原因是所谓 Jahn-Teller 效应。根据 Jahn-Teller 定律，正八面体以及正四面体的畸变，源于具有非对称  $d$  电子层的离子，这在第二章中已经以  $\text{Cu}^{2+}$  离子为例作了说明。对金属氧化物，这里，将以几个具有典型结构的氧化物为例加以说明。

A. 岩盐型结构的氧化物<sup>[126]</sup>。组成为  $\text{MO}$  的岩盐型氧化物的  $[100]$  面的原子轨道模型如图 7-104 所示。这里给出了阳离子

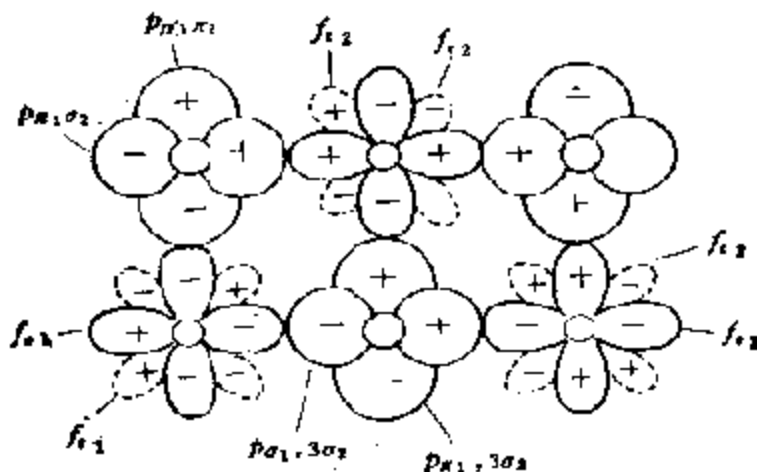


图 7-104 岩盐型过渡金属氧化物  $[100]$  面中阳离子及阴离子的轨道

$t_{2g}$  及  $e_g$  对称性分别为  $t_{2g}$  和  $e_g$  的  $d$  轨道；数字：表示阳离子的编号； $p$  的注脚：表示阴离子  $p$  轨道和阳离子轨道分别形成的  $\sigma$  或  $\pi$  对称键

$t_{2g}$  以及  $e_g$  轨道和阴离子的  $p$  轨道。由图可见，阳离子的  $e_g$  轨道和阴离子的  $p_0$  重叠，和  $p_x$  垂直，而  $t_{2g}$  轨道则和  $p_x$  重叠（对称性相同），和  $p_0$  垂直。然而，阳离子的  $d$  能级和阴离子的  $p$  能级之差  $E_d - E_p$  相当大，因此，形成的共价键在程度上不会太大。MnO, FeO, CoO, NiO 等阳离子的  $d$  电子是定域的，因而都是缺金属的  $p$  型半导体。这里，由图 7-104 可见，如果阳离子的半径不大，阳离子-阴离子之间的距离  $r$  又相当小，那么， $t_{2g}$  轨道就能同时结合起来形成能带，并有可能使  $d$  电子离域。确实，离子半径不大，而且具有  $t_{2g}$  电子的 TiO 和 VO 就是电子导体。因此，J. B. Goodenough<sup>[126]</sup> 把具有这种阳离子晶格的氧化物，由于本身就可

以使电子离域,称之为第 I 类氧化物;与此相对应,把那些需要通过  $-M-O-M-$  键才能使电子离域的称为第 II 类氧化物。至于  $d$  电子数比  $Ti^{2+}$  和  $V^{2+}$  还要多的  $MnO$  等,之所以具有半导体性质,乃是由于在  $Mn^{2+}$  以上的离子中具有  $e_g$  电子,引起了  $M-O$  键距的急剧伸长,从而使阳离子-阴离子之间的距离增大所致。

$TiO$  和  $VO$  还都能形成象  $TiO_x$  ( $0.6 < x \leq 1.28$ )、 $VO_x$  ( $0.8 \leq x \leq 1.30$ ) 那样的非化学计量组成很大的氧化物,同时具有高浓度的阳离子和阴离子空位,而  $FeO$  仅具有阳离子空位,通常用  $Fe_{1-y}O$  来表示。这类化合物的细节已在本章第三节有关氧化物的缺陷问题中作过详细讨论。

B.  $ReO_3$  以及钙钛石结构的氧化物<sup>[126]</sup>。钙钛石  $ABO_3$  中各离子的  $d$  轨道示于图 7-105 中。由这一结构可见,只要把阳离子

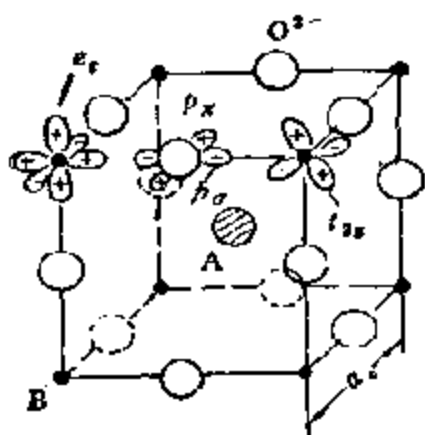


图 7-105 理想的钙钛石型结构

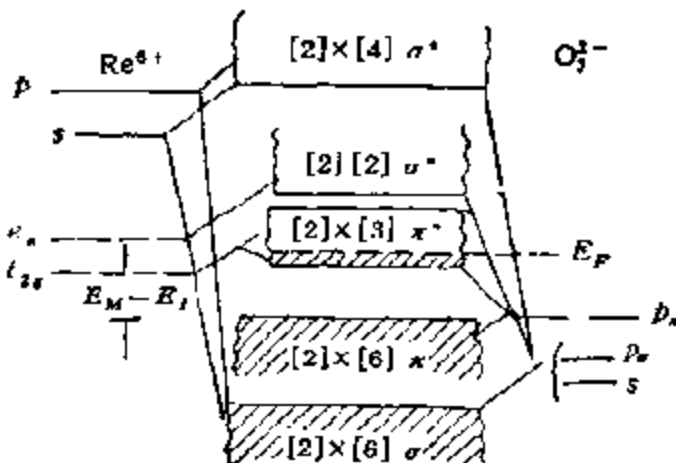


图 7-106  $ReO_3$  的能带结构图

A 除去即成  $ReO_3$  结构。A, B 两种阳离子相距约  $5.5 \text{ \AA}$ , 总的来看,阳离子晶格不能形成  $d$  能带,而且,这里  $d$  电子的离域也不能通过  $t_{2g}$  轨道和阴离子的  $p_x$  轨道结合来实现。图 7-106 给出的是  $ReO_3$  的能带结构图。就  $ReO_3$  而言,  $\pi^*$  能带是部分充满的,所以属于第 II 类氧化物。 $WO_3$  具有与此类似的能带结构,是  $\pi^*$  能带全空的半导体;然而对于钨青铜  $A_xWO_3$ , 由于 A 具有向  $\pi^*$



能带供给电子的能力，所以也属于第 II 类氧化物。在钙钛石  $ABO_3$  中，A 离子全是碱性的， $BO_3$  子晶格则具有供电子性质，加之由于形成 A—O 键的关系，在 B—O 中形成  $\pi$ -键又比较困难等等，这样一来，和 B 离子结合的将是具有  $p$  对称的氧离子的原子轨道，和 A 离子结合的则是相应的  $p_\sigma$  原子轨道，而妨碍在 B—O 中形成  $\pi$  键的则是 A 离子的酸度，A 的酸度愈大，这种影响也就愈显著。由于上述各种因素的相互作用，所以钙钛石的电子性质，可以从绝缘体 ( $LaFeO_3$ ) 至导体 ( $SrMoO_3$ ) 的广泛范围内变动。

C. 金红石结构的氧化物<sup>[126]</sup>。如本章第三节所述，金红石结构 ( $MO_2$ ) 系由阴离子密堆积时形成的配位八面体空位，其中一半填充阳离子而成；而每个配位八面体则借共棱连结在一起(参见图 7-11)，轴比  $c/a$  约等于  $\sqrt{3}$ ，属四方晶系。通过共棱隔开的阳离子沿  $c$  轴方向的排列，可使阳离子之间的静电斥力明显减小，从而使共棱的 O—O 键距变得比其它正常的短些。显然，由这种八面体配位引起的畸变取决于比值  $c/a$ 。这里没有给出这种结构的能带结构，但通常对由  $d$  轨道和阴离子原子轨道结合而成的  $\sigma^*$  能带假定是空的，而  $t_2$  轨道由于晶体场的畸变作用，可使  $t_2(a_{1g})$  和  $t_2(b_{2g}$  及  $b_{3g})$  在能量上发生分裂，同时，阴离子的  $p$  轨道也分裂成二个  $p_\pi$  轨道和 1 个  $p_\sigma$  轨道，这时， $t_2$  轨道就能和  $p_\sigma$  轨道发生较大的重叠并形成  $\pi^*$  能带。由于在这个能带上可以部分地填入电子，所以，这类氧化物是属于第一类的；然而，如果沿  $c$  轴方向的阳离子之间的距离很小，不同阳离子的  $t_2$  轨道也能同时重叠，这时，还能形成  $t_2$  能带，这样就变成了第 I 类氧化物。由于  $\pi^*$  能带和  $t_2$  能带的能量差和能带宽度相比要小得多，所以通常这两个能带总是重叠的。

## 五、固体的表面

固体是传统上的物质三态之一，固体的共同特点之一就是都

有表面;在固体与其周围环境相互作用时,在很大程度上是在固体的表面上进行的,只有在X射线以及核和宇宙辐射的情况下,才可能主要和固体本身有关,可以不过份地考虑表面。但是,固体表面的特性,无论在何种情况下,都能深刻地影响固体内部的物理和化学性能,同时,在固体和电磁辐射以及外部的气、液、固体相互作用时,它能成为决定性的因素。

固体表面通常被定义为固体最外三至五的原子层(5--15 Å),这些原子层和体相中的原子层相比,在几何和电子结构方面都有明显差别:对金属来说,进入体相15 Å处的电子性质绝大多数已和有无表面的无关,而对绝缘体和半导体,如果表面不是中性的,那么,表面的作用距离将深入得多。表面层既可以仅由组成固体的原子组成,也可以包括在最外层上粘着或吸附着的外来原子,或者,那些在被称为边缘表面内占据独特部位的原子(参见图7-107)。

表面科学的主要内容是研究这些表层原子对固体本身性能的影响,以及它们在与气体、液体和别的固体相互作用时所特有的效果。在过去20年间,表面科学的基础研究迅速增多,在这期间,人们已可在原子水平上了解大部分现在所熟悉的有关固体的表面<sup>[127]</sup>,今天之所以为了获得这种知识还不懈努力的原因,显然是在于表面现象的重要性。由于种种理由,它对许多依赖于固体的技术来说仍是最基本的,例如,固体微电子设备,只有通过控制表面上晶体的生长,使之形成具有特殊电子或光学性质的固体——固体结或界面之后才能制成。多相催化化学中广泛而重要的领域,就包含着气体和固体表面的相互作用,

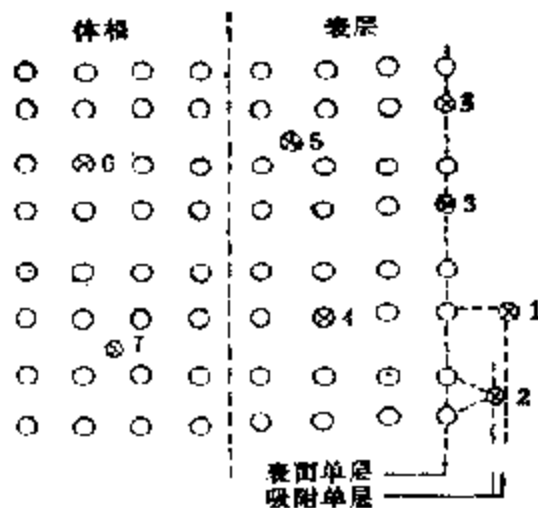


图7-107 包括表面(边缘)在内的晶体截面图(用数字标出的圆代表不同部位上的外来原子)

以及分子在表面上的化学转化等等；目前，对技术上重要的固体，要求在表面原子与非表面或体相原子之间有较大的比值，例如，电子设备的微型化，表明在一个设备中起作用的原子，大部分导源于表面或界面；与此相似，大表面积催化剂则可举以小原子簇为催化活性物种的载体催化剂为例，等等。其他如材料的腐蚀和脆裂，以及在诸如核能开发、矿物燃料转化以及太阳能利用等一些相当重要的技术中存在的一系列基本问题也都与表面有关。

表面科学的任何进展，都离不开研究表面的工具的进步。这里，如本书第一章已作扼要介绍的，起首要作用的是方便的、商品超高真空设备和技术的获得，以及多种光电子能谱仪的研制成功。现在，在实验室内，要建立  $10^{-3}\text{Pa}$  ( $\sim 10^{-10}\text{Torr}$ ) 的超高真空；从 1000 个表面原子中检测出一个杂原子 (AES)；测定表面原子间的距离准确至  $0.1\text{Å}$  (LEED) 以及区分表面或界面原子与体相原子的化学环境(同步辐射)等等，都已不再是件难事<sup>[128]</sup>。与此同时，对表面化学反应的研究，由于可以把来自气相的作用分子、反应过程中和表面结合处于过渡态的准分子，以及作用之后离开表面的分子，置于特种振动和转动状态之下的一些新方法，诸如，包括红外吸收以及原子束散射等在内的一些高分辨方法也得到了持续的发展<sup>[129]</sup>，大大提高了人们识别表面上分子构象的能力和诊断表面几何以及电子结构的能力，另外，表面科学的成长也还受到固体表面理论研究的鼓舞，后者已经证明，把表面科学作为一门基础科学建立起来是完全可能的<sup>[130]</sup>。

固体表面也属于凝聚态物理的研究范围，但由于种种理由，要比固体体相的研究困难得多，最明显不过的是许多具有不同结构、化学和电性质的表面，可以从同一块晶体材料获得；另外，实验时要提供一个原子纯的表面，并在一个相当长的时间内保持纯净所要求的真空度，常常要比实验室中通常可以达到的高几个数量级。因此，从历史上看，尽管对表面与对体相的研究几乎同时开始，但目前，在后一个领域内取得的成就却远远超过了前者。尽管如此，为了在原子水平上了解复杂和在技术上又十分重要的固体表面的

结构和性能，掌握简单表面和表面相互作用的基础知识仍是十分必要的，而且，这种前景也是很光明的。这是因为现在已经知道，表面上物种之间相互作用所服从的定律和体相中相应的并无本质上的区别，这包括诸如库仑定律、波动方程以及 Pauli 原理等，只是方程的边界条件以及原子的环境在表面上和体相中有所不同而已。这里，人们可以观察到许多新的现象，如表面结构的松弛和再构现象、表面上独特的缺陷如阶梯、扭折、杂原子在特殊键合部位上的吸附、表面原子与杂原子之间的成键过程以及二维相的转移等等。尽管目前对这些现象研究得到的结果大都还是经验式的，但是，毋庸置疑，这都是过去 20 年内在表面化学领域内硕果累累的一些方面，对了解包括催化作用在内的所有表面问题，都有极大的科学和技术价值。

根据表面上与体相中原子排列的异同，固体表面可分为理想表面、排代表面和再构表面三类：相同的为理想表面；稍有不同的是排代表面，完全不同的为再构表面；后两类表面目前还很难区分。通常，理想表面可由洁净金属表面除去外来金属制得；洁净的半导体和离子晶体表面极易形成排代表面，而当任何晶体为杂质污染时就很容易形成再构表面。

## 1. 洁净表面

固体表面通常总是被污染的。简单计算一下就知道，为什么只有在高真空条件下才有可能获得洁净的固体表面。设  $dN_z/dt$  为每秒钟碰撞  $1\text{cm}^2$  表面的气体分子数，由气体动力学

$$dN_z/dt = (N/V)(v_z) \quad (7-83a)$$

这里  $(N/V)$  为气相中每  $\text{cm}^3$  空间内所含气体的分子数， $(v_z)$  则为气体分子在  $z$  方向(与表面垂直的)的平均热速度，系从 0 至  $\infty$  的  $v_z$  值的平均值，可通过使用气体分子的 Maxwell-Boltzmann 速度分布算出。这样

$$\frac{dN_z}{dt} = \left(\frac{N}{V}\right) \left[\frac{k_B T}{2\pi M}\right]^{1/2} = 2.6 \times 10^{21} \frac{P}{(MT)^{1/2}} \text{ (cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}) \quad (7-83b)$$

这里  $P$  为以 Pa 表示的压力,  $M$  为分子量, 而  $T$  为绝对温度。如果取  $T = 300\text{K}$ ,  $M = 28$  (氮气), 并假定单层覆盖度为每  $\text{cm}^2 \times 10^{14}$  个分子, 这样, 方程式 (7-83b) 成为

$$dN_s/dt = 10^6 P \quad (\text{单层/s}) \quad (7-83c)$$

可见, 在一般高真空  $133.322 \times 10^{-6}\text{Pa}$  的条件下, 形成单层的时间只要 1 秒钟, 这时每个碰撞分子都被粘在表面上。对大多数表面和气体来说, 粘着系数  $S$ ——碰撞分子变成吸附物种的概率几乎接近等于 1, 所以需要远低于  $133.322 \times 10^{-6}\text{Pa}$  的压力。如果粘着系数为另一数值, 那么, 获得单层覆盖的时间  $\tau_s$  可写成:

$$\tau_s = \frac{1}{S(dN_s/dt)} = \frac{10^{-6}}{SP} \quad (7-83d)$$

如果要在 1 小时内完成实验, 而且  $S = 1$ , 压力就必须为  $P = 133.322 \times 10^{-10}\text{Pa}$ , 这一压力范围称为超高真空 (UHV), 这就是说, 在压力低于该值时, 表面就算得上是原子水平的洁净表面了。

目前还没有制取洁净表面的一般方法。两种最常用的方法是 (1) 劈开 (cleaving), 这显然仅能用于一些易于定向劈开的晶体, 和 (2) 晶体在 UHV 室外经定向切割和磨光后用惰性气体离子溅射和淬火。此法系用电子碰撞产生气体离子, 并用  $10^2 - 10^5\text{V}$  电压将其加速导向样品, 离子流的强度和处理时间取决于材料类型和除去层的厚度, 一般可除去表面杂质和几个表面原子层, 溅射之后的样品经仔细淬火后可使表面再结晶。溅射和再结晶过程既可以重复进行, 也可以和别的方法结合起来进行。

另一些制法列举如下: (3) 高温淬火——这能把杂质从表面蒸发, (4) 化学反应——用此法, 例如借助于氢和/或氧, 特别能将金属表面洁净。 (5) 电场脱附——此法仅限于尖形样品, 因为电场强度在这些地方最大。 (6) 薄膜蒸发——此法可供整个新表面在超高真空下生长。 (7) 一种化合物在另一种化合物上取向生成 (例如 Si 在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  上), 近几年这已用分子束制作, 称为分子束取向生长 (MBE), 利用此法可以制得稳定的和具有特殊性质的亚稳态化合

物。

显然，“洁净表面”是相对的，取决于检测方法的灵敏度。对表面晶构学研究来说，目前还不易检测出小于百分之一（1%）的单层，所以，按体相标准来说，“洁净”还是相当脏的。相反，在研究半导体的表面电性质时，这一程度的杂质却比较容易检测。通常，表面的杂质量以及晶体的质量都用 Auger 电子能谱（或者光电子能谱）和 LEED 二者结合的方法来测定。

## 2. 表面的几何结构

表面科学家无论对晶体还是对无定形固体表面中原子的相对位置都很感兴趣。通常，晶体的表面具有很好的二维周期性结构，而在和表面垂直方向上的原子则呈无序排列。无定形固体表面中的原子在任何方向上都不存在长程的有序排列，但围绕表面原子的定域结构却总是有意义和能够测定的。表面的几何结构对在原子水平上阐明任何表面电子和化学现象都是最基本的依据。

### (1) 表面松弛现象

图 7-108(a) 给出的是和晶体表面垂直的晶体的一个切面图，由图可见，体相原子因四周都有原子而被固定在一定的位置之上，表面原子则因仅在两侧和下方有邻接原子，上方又无提供排斥力之处，不得不如图所示，从体相有规律地改变位置。表 7-23 所列数据，乃是早期由面心立方（fcc）结构的金属铜对位移计算所得的结果<sup>[13]</sup>。这是在 1968 年获得的有意义的结果，但是，此后的工作表明，大多数（虽然不是全部）金属表面是收缩而不是膨胀的。图 7-108(b) 给出的图表明 Mo 的 {001} 表面上的原子向体相收缩了达 11%。表 7-24 乃是由一些金属的不同表面获得的结果<sup>[13]</sup>。从表中的数据可见，只有 Al 和 Pt 的 {111} 表面有很小的膨胀，其他都是收缩（可高至 15%）的。对这种收缩，可以定性地解释为电子的一些电荷效应十分重要，好象它们可以把表面的粗糙度消除似的；也就是说，电荷起了具有表面张力的电子气的作用。细致而精密的 LEED 分析还指出，有些表面层之间的距离是由连

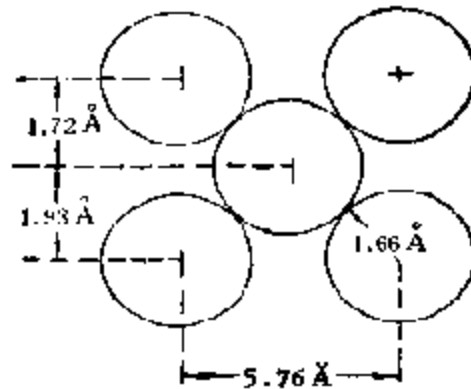
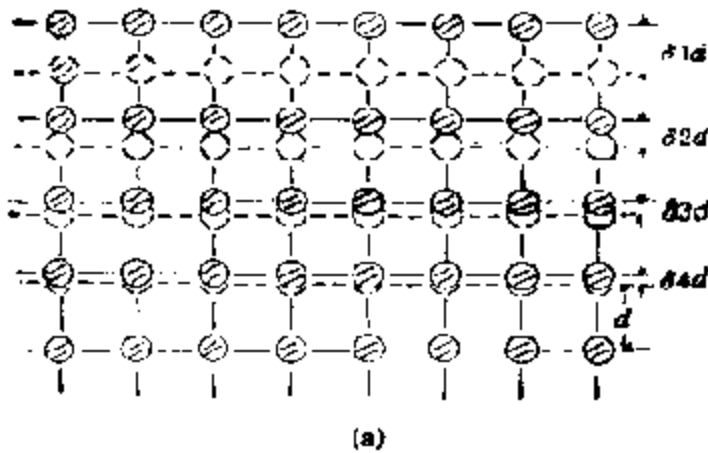


图 7-108 (a) 晶体表面附近原子的位移 (点线表示原来位置); (b) 体心立方 (*bcc*) 结构金属 Mo 中 {110} 晶面的, {001} 表面的侧视图, 表明表面原子对体相原子有 11% 的收缩

表 7-23 对金属铜表面中几种晶面由计算所得的一些原子层的正常位移值

表面	$\delta_1/d$	$\delta_2/d$	$\delta_3/d$	$\delta_4/d$
{100}	0.129	0.033	0.08	0.001
{110}	0.156	0.047	0.019	0.003
{111}	0.055	0.009	0.001	

续的膨胀和收缩组成的, 例如, 经过仔细研究过的 Si[111]表面, 已证明符合于表面第一层有 25% 收缩, 接着的几层各有 3%, 5% 和 1% 膨胀的模型。有关这方面的问题读者可参阅文献 [132]。

对于离子性强的晶体, 通常认为表面的稳定性取决于离子的

表 7-24 几种立方金属表面层间距的松弛  
( $a$  - 立方单元晶胞的边,  $d$  - 内层之间的距离)

晶体表面	$d/a$	填充密度 ( $\rho$ )	金属	$a(\text{\AA})$	$\Delta d(\text{\AA})$	$(\Delta d/d)\%$
fcc{111}	0.5774	0.9068	Al	4.04	0.05	2.1
			Pt	3.92	0.02	1.0
			Ir	3.83	-0.06	-2.5
			Cu	3.59	-0.10	-4.6
bcc{110}	0.7071	0.8330	Fe	2.86	0.00	0.00
bcc{001}	0.500	0.7854	Cu	3.59	-0.01	-0.3
bcc{001}	0.500	0.5870	Fe	2.86	-0.02	-1.4
fcc{110}	0.3534	0.5554	W	3.16	-0.09	-5.5
			Mo	3.86	-0.21	-11.0
			Ni	3.52	-0.06	-5.10
fcc{110}	0.3534	0.5554	Ag	4.09	-0.10	-6.6
			Ir	3.83	-0.13	-9.9
			Cu	3.59	-0.13	-10.0
bcc{111}	0.2887	0.3401	Fe	2.86	-0.12	-15.0

静电能,例如,岩盐型结构的[100]面,由于有等量的正、负离子,且离子密度又较大,所以是最稳定的平面。相反,[110]平面尽管也有同等数目的正、负离子,但离子密度较小;[111]平面则仅含有一种离子,所以,它们从静电能和[100]相比较都是不稳定的。确实,岩盐型晶体可以从[100]面劈开,同时,在晶体中,[100]面也比较容易成长,这些情况说明,在这类结构中比较容易形成[100]平面。同时,表面部位离子的排列也与体相中的不同,这就是说,要使由离子形成的晶体场在表面处消失,计算表明,与表面垂直方向上的正、负两种离子也应和金属、半导体中的原子一样,必须发生如图7-109所示那样的微小位移,才能使晶体在静电上满足稳定的要求<sup>[134]</sup>。这已有一些间接的证明<sup>[134,135]</sup>。根据理论计算,离子的位移可以达到第五表面层。从LEED所得结果表明,NaCl的表面均由[100]面所组成,在表面的二维结构和体相中的相同的情况下,与上述计算结果是一致的。



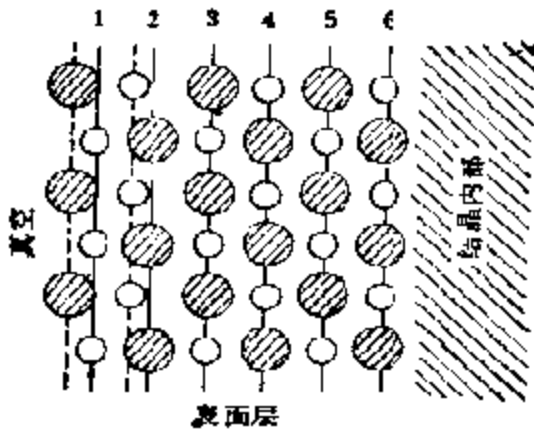


图 7-109 金属氧化物(100)面表面附近的结构图

实线：体相结构延长时的表面位置  
虚线：各原子层的重心位置

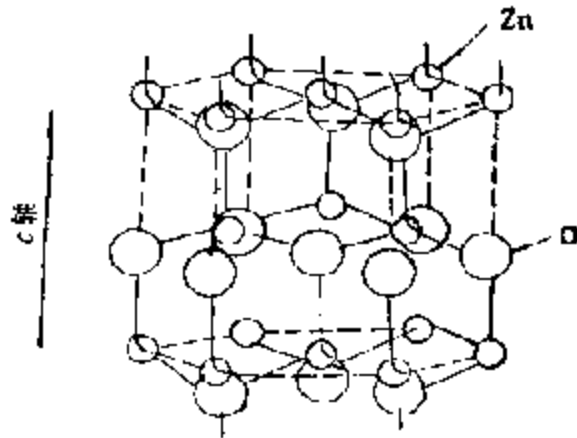


图 7-110 ZnO 的晶体结构  
(纤锌矿型结构)

ZnO 属于纤锌矿型结构(图 7-110),从键合的性质可说,介于离子和共价晶体之间。 $c$  轴方向是有极性的,如从  $c$  轴的垂直方向上切开;那么,不仅 Zn(称为 Zn 面),而且 O(O 面)都可以在表面上暴露出来。G. Helland<sup>[136]</sup> 和 B. Hoffman<sup>[137]</sup> 等人分别对 Zn 面和 O 面研究过它们在吸氧和吸氢情况下的导电率和反射率,发现氢和氧对这两种离子面的作用是不同的,但 LEED 研究却认为,ZnO 并不能形成特殊的表面结构,ZnO 的极性表面不过是一种超晶格结构而已<sup>[138]</sup>,当然,这里通过研磨—溅射—淬火等一系列手段制备各样品时,引入杂质是十分可能的。特别是 S 对氧面比锌面有更强的污染作用<sup>[139]</sup>。

## (2) 表面结构的表示法

如果晶体简单地在一个平面上终止,同时所有原子又都保持在它们原来的位置上(即暂不考虑向内的收缩或向外的膨胀),那么,许多表面的对称性就会比所期望的低。这种伴随降低表面层平移对称性的重新排列称为表面的再构作用。现在对表面结构已有一种表示方法——Wood 表示法<sup>[140]</sup>,可以用来描述再构和非再构的表面。

表面结构是被指定相对于体相晶胞(有时叫作底物结构)而言的。如果没有表面再构作用,那么,表面结构就被表示为  $1 \times 1$ 。许多金属表面是没有再构的,例如,钨的  $\{110\}$  和  $\{211\}$  表面就是没有再构的,这样,就可以把W元素的  $\{110\}$  表面结构记作  $W\{110\}1 \times 1$ 。

然而,在有些金属和大多数半导体的表面上常常会发生再构作用。因此,就必须有一种可以确定再构表面结构的表示方法。如众所周知,在晶构学中,  $a_B$  和  $b_B$  乃是体相晶格的矢量;与此相似,表面晶胞的晶格矢量可记作  $a_S$  和  $b_S$ , 同样理由,表面晶胞的速记表示法可写成:  $m_1 \times m_2$ 。

由吸附气体引起的特殊的再构作用也可以用相同的方法表示。例如,当氢吸附在钨的  $\{211\}$  面上时,表面晶胞各维的大小都比底物的大一倍,这就可写作  $W\{211\}2 \times 2 - H$ 。如果表面晶胞和底物相比,它在一个方向上的长度大一倍,而另一个方向上的相同,那么,它就可以记作  $2 \times 1$  等等。在氢在  $Si\{111\}$  表面上的情况下,这时没有再构作用,应记作  $Si\{111\}1 \times 1 - H$ 。

为了能顺利地阅读表面科学的文献,还必须注意:(1)在讨论表面而不是晶格的情况下,常常用表面网或者基元筛目这些词来替代晶胞这个词。(2)如果要强调表示单胞的原始特性,那么,它可记作(例如)  $W\{211\}P(2 \times 2) - H$ 。最后,  $a_S$  和  $b_S$  无须与  $a_B$  和  $b_B$  相平行,这样,一般地可用下列矩阵记号表示

$$\begin{aligned} a_S &= m_{11}a_B + m_{12}b_B \\ b_S &= m_{21}a_B + m_{22}b_B \end{aligned} \quad (7-84a)$$

则

$$\begin{pmatrix} a_S \\ b_S \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} m_{11} & m_{12} \\ m_{21} & m_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_B \\ b_B \end{pmatrix} \quad (7-84b)$$

例如,在一个面心立方晶体的(100)面上,  $(1 \times 1)$  和  $(2 \times 2)$  表面结构的单胞可分别记作

$$\begin{aligned} a_S &= 1 \cdot a_B + 0 \cdot b_B \\ b_S &= 0 \cdot a_B + 1 \cdot b_B \end{aligned}$$

和

$$a_3 = 2a_B + 0 \cdot b_B$$

$$b_3 = 0a_B + 2b_B$$

写成矩阵为

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \text{ 和 } \begin{pmatrix} 2 & 0 \\ 0 & 2 \end{pmatrix}$$

下面来谈一下含无零  $m_{12}$  和  $m_{21}$  的单元,但是除了指出表面单元相对于体相转动之外,不准备作详细的介绍。

在给出足以展示有些表面上不同平移对称性的图之前,先看一下如图 7-111 所示的 *fcc* 和 *bcc* 结构中六种普通平面的非畸变几何学。这些图是在假定原子都是刚性圆球并相互接触、晶体体积尽可能被堆满的情况下给出来的。据此,设接触原子之间的距离为  $2r_s$  (原子半径的一倍),习惯上,Bravais 单元的大小为  $a$ ,平面之间的空间为  $d_s$ ,表面填充密度为  $\rho$ ,以及每个原子的平均面积和体积分别为  $A_s$  和  $V_s$ ,这样,图中各个部分即可用大小相同的原子(相同的  $r_s$ )按比例绘制出来。这样一来,就可以从算术和图解上同时看出填充密度是怎样改变的,由图可见,*fcc*{111}面有最密堆积的结构,而 *bcc*{111}面的结构则是最开放的。最后,图中还对每个面给出了习惯上的表面原始单元。

图 7-112(a)~(c)给出的是 *fcc* 结构的 {111} 表面平面,但这里每个原子已缩小成点,用圆表示的表面原子则覆盖其上,并给出了不同的晶胞。图 7-112(d)是 *fcc* 结构中有  $(1 \times 2)$  再构的 {110} 表面,图 7-112(e) 则为有中心  $2 \times 2$ , 即  $c(2 \times 2)$  结构的同一种表面。

迄今为止,大多数 LEED 研究,都是针对单原子(图 7-111)和双原子固体的高密度、低指数晶体表面的。通常,对这些表面,晶胞都是和底物晶胞用相同的方法表示的。对简单转动的表面结构,依然可用上述方法表示。例如,图 7-112(c)所表示的乃是绕底物转动  $30^\circ$  的晶胞,所以是  $-R30^\circ$ 。这里,由于篇幅的关系,对二维表面结构的表征,不再作更多介绍,读者可参阅有关专著<sup>[(14), (15)]</sup>。

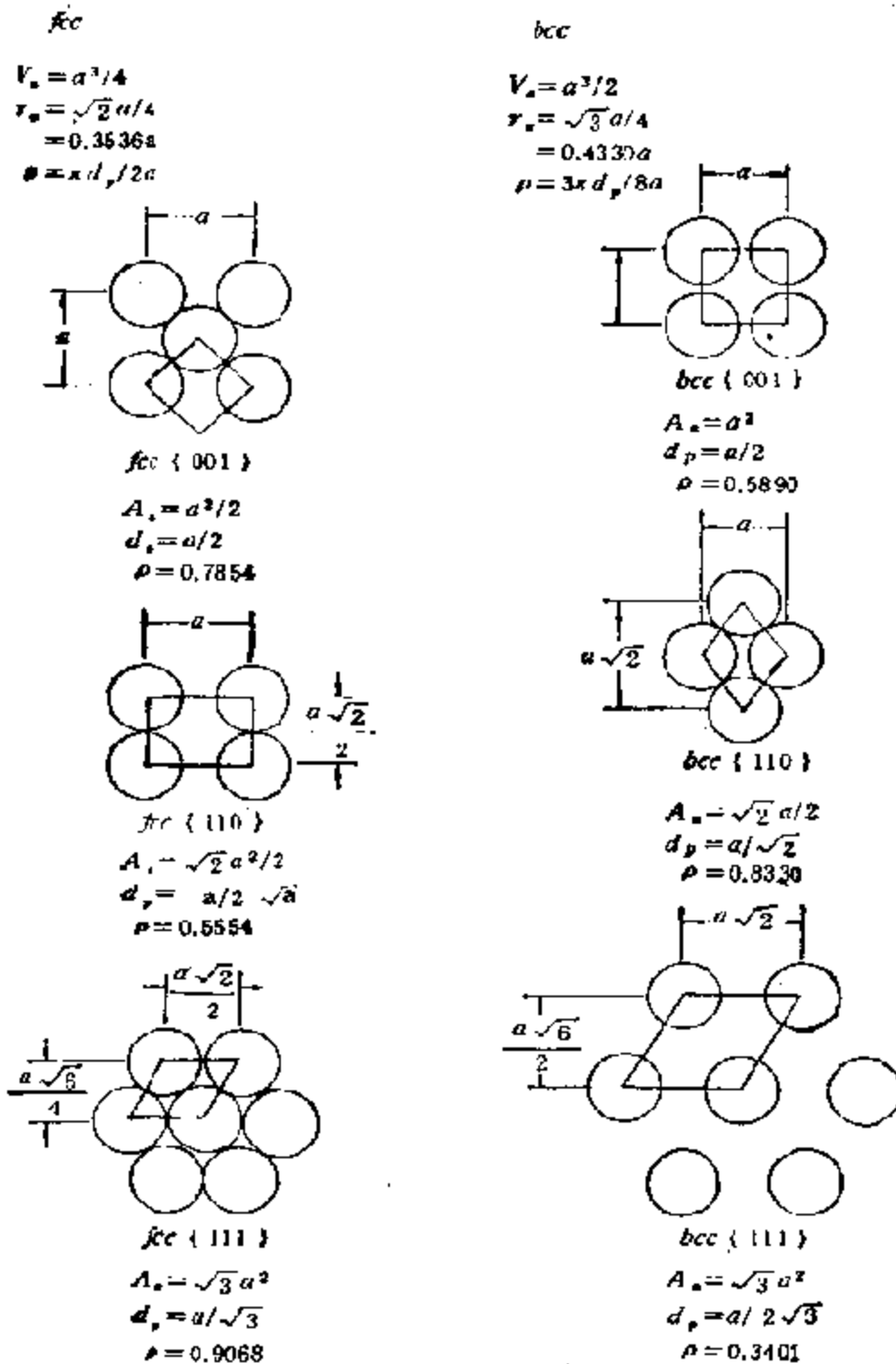


图 7-111 按比例绘出的 *fcc* 和 *bcc* 结构中六种普通平面的几何学。假定刚球有最大填充。  $a$  = 立方晶胞的边；  $r_a$  = 原子半径；  $d_p$  = 晶格平面之间的距离；  $\rho$  = 晶格平面中原子的表面填充密度；  $A_s$  = 晶格平面中原子的面积

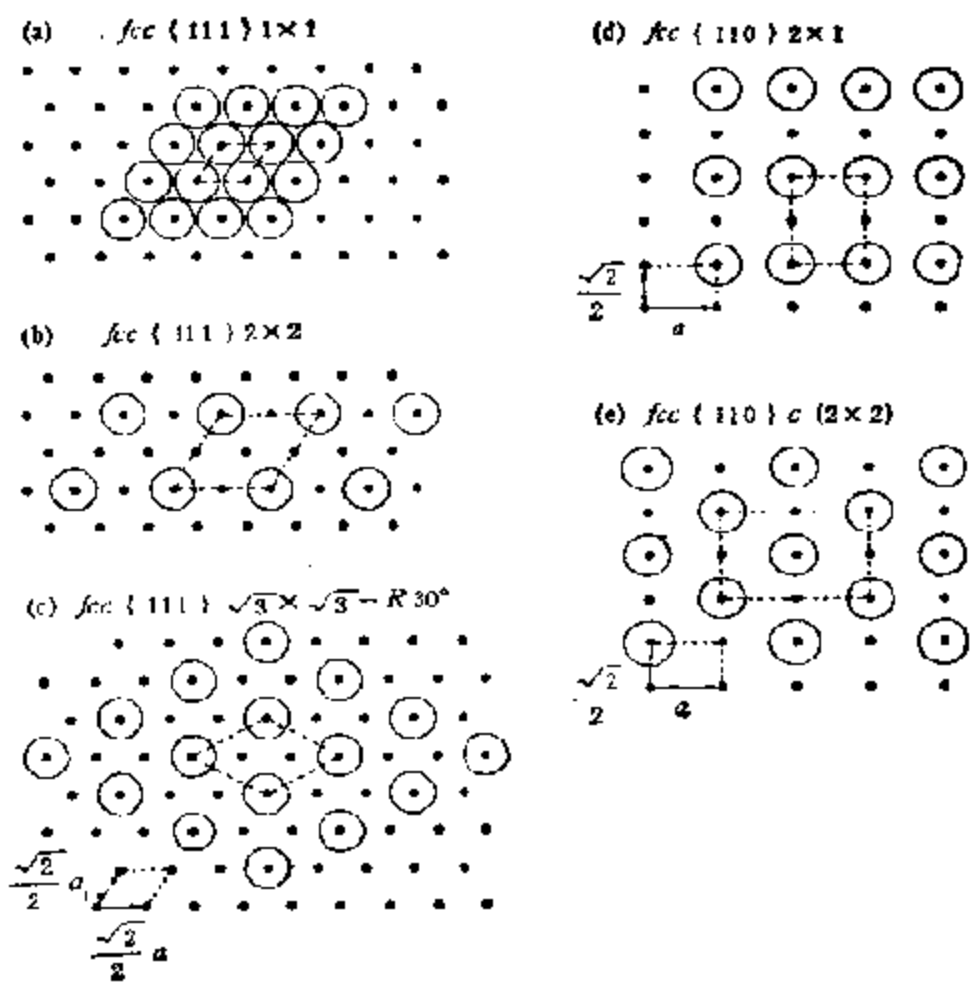


图 7-112 面心立方晶体的几种表面,表明有不同的表面结构  
以立方晶胞的边为  $a$ , 图 (a) 至图 (c) 是  $\{111\}$  面, 图 (d) 和 (e) 则为  $\{110\}$  面

### (3) 表面再构的例子

大多数通过共价键(而不是金属键)结合的材料能发生再构作用。图 7-113(a) 给出的是硅的“理想”的  $\{111\}$  表面。如果把把这个材料在室温下适当地劈开,那么,就会观察到一种平移周期性为  $2 \times 1$  结构的再构结构。这种再构结构的简化了的模型如图 7-113(b)所示。在再构之前,表面上每个 Si 原子的四个杂化轨道中有一个从表面向外,同时是没有键合的。这样的轨道称为悬空轨道或悬空键。众所周知,当近邻原子的电子互相部分重叠和在成

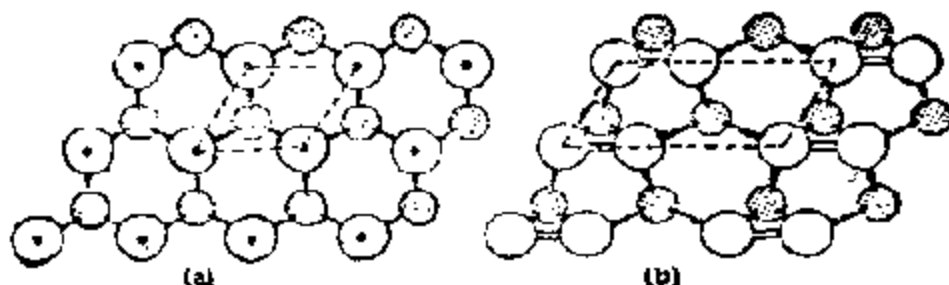


图 7-113 (a) 没有发生再构的 Si{111} 表面, 黑点表示垂直于表面的未成对的, 即悬空键; 阴影圆为第二层原子. (b) 同一表面, 但给出了一种相当于 (2×1) 结构和消除悬空键的可能的再构作用

键轨道中时, 体系的能量将有所降低, 如果在成键时获得的能量为  $\epsilon_s$ , 那么, 对再构{111}表面将有一个等于  $\sqrt{3} \epsilon_s / 4d^2$  的表面能量, 对硅来说, 约为  $7.6 \times 10^{-4} \text{J/cm}^2$ , 这个值要比观察到的大 10 倍. 仅从这个事实, 可以希望有多种再构作用. 图 7-113(b) 中示出的位移明显地表明, 近邻表面原子的悬空键是怎样相互结合在一起, 又怎样重新给出大部分成键时失去的能量的. 当然, 这种移动还可以使表面和底物原子之间的键所形成的角, 不同于四面体配位结构中正常的键角. 显然, 表面原子的平衡位置就是由悬空键的键能和键角、应变能之间的这种相互作用决定的<sup>[143]</sup>. 对 Si{111} 2×1 结构, K. Pandey 还提出了一种与图 7-113(b) 十分不同的假设<sup>[143]</sup>.

根据上述, 可见为了解表面原子的存在状态, 对悬空键性质的研究特别重要, 这里, ESR 技术被认为是一种最有效的工具. 例如, G. Hochstrasse<sup>[144]</sup> 等人曾用此法研究过氧化硅或石英粉碎后表面的悬空键, 对在真空下粉碎的石英获得了如图 7-114 所示的 ESR 信号. 经过气体脱、吸附等的研究, 认为

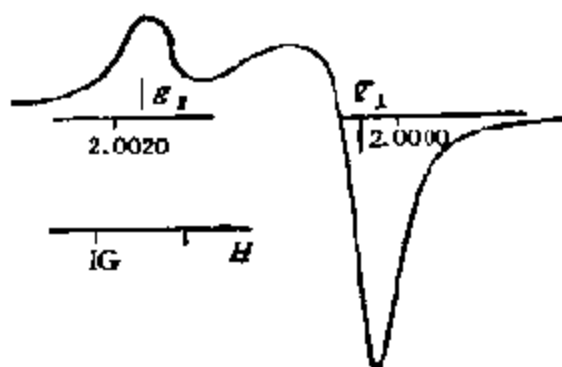


图 7-114 从粉碎了的石英观测到的 ESR 信号

顺磁中心乃是粉碎时生成的悬空键，系氧化硅粉碎时因键的断裂而在表面上暴露的带有不成对电子的硅原子  $\rightarrow \text{Si} \cdot$ 。

半导体，主要是硅和锗的表面在现代技术上起着至关重要的作用。因此，已有大量关于硅和锗表面的研究工作不足为怪的，大量引人入胜的表面结构也都是通过实验在 Si 和 Ge 的 {111} 表面上获得的。就 Si 而言，它于室温下开裂时生成  $(2 \times 1)$  结构，热至  $400^\circ\text{C}$  以上时可转化成  $(7 \times 7)$  结构，后者至少可以稳定至  $870^\circ\text{C}$ ，样品即使冷却至室温也还是稳定的。另外， $(1 \times 1)$  结构在室温下能为少量吸附的氯所稳定，它还可以由激光淬火以及从高温骤冷至室温时获得等等。当然，对像由 49 个原子组成的  $(7 \times 7)$  那样大的复杂晶胞，要确切地决定其结构模型是相当困难的。对 Ge{111} 表面的研究并不那么完全，主要结果是： $4.2\text{K}$  时开裂生成  $1 \times 1$  结构， $77\text{K}$  时开裂生成  $(2 \times 1)$  结构，晶体加热至室温时生成  $c(2 \times 8)$  结构等等，这些结果已经可以说明，在这些有意义的材料中发现的已经相当丰富了。了解这些相是一个活跃的领域。

如上所述，许多金属表面是不再构的，但是也有例外的情况，例如，图 7-115(a) 给出的企图用来说明  $\text{Au}\{100\}(5 \times 1)$  结构的

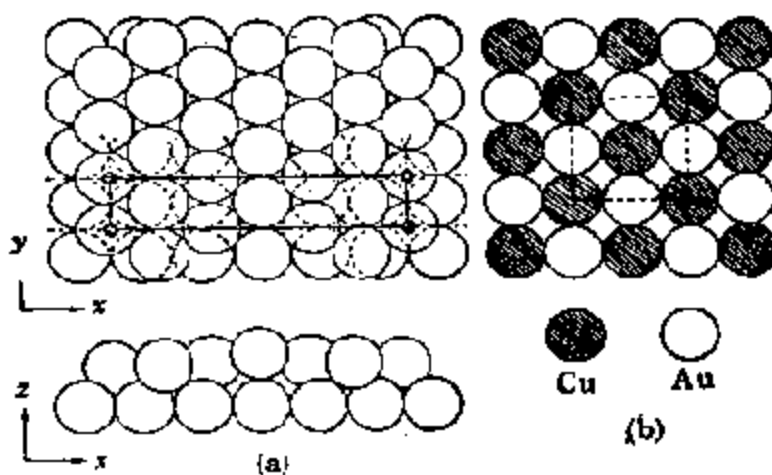


图 7-115 (a)  $\text{Au}\{100\}$  上的表面再构模型<sup>[146]</sup>; (b)  $\text{Cu-Au}$  的  $c(2 \times 2)$  表面的模型<sup>[146]</sup>

模型表明,再构表面系由在  $x$  方向上稍有压缩的六方层排列所组成,同时,从侧视图看还有一些起皱<sup>[145]</sup>。最近的测定指出,表面确实是一种 $(5 \times 20)$ 的结构,说明在表面结构中复杂程度增大了。

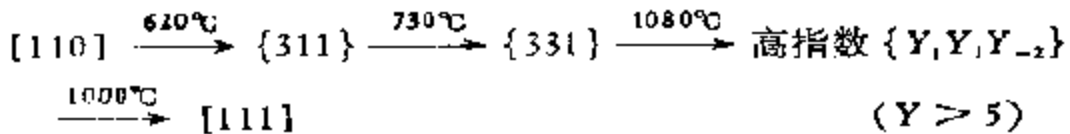
图 7-115(b)给出的是  $\text{Cu}\{100\}$  表面上一种  $\text{Cu-Au}$  合金的模型<sup>[146]</sup>。结构为 $\{100\}c(2 \times 2)$ ,也就是说, $\{100\}$ 表面上的一个有中心的 $(2 \times 2)$ 晶胞。 $c(2 \times 2)$ 花样是在室温下将  $\text{Au}$  沉积在  $\text{Cu}\{100\}$  平面上制得的。该模型表明, $\text{Au-Cu}$  合金在所示排列上是有序的,只有在  $\text{Cu-Au}$  体系中观察到过有序的二维合金。对在  $\text{Cu}\{100\}$  上的  $\text{Pd-Ag}$ ,  $\text{Pd-Au}$ ,  $\text{Au-Ag}$ , 以及  $\text{Cu-Ag}$ , LEED 花样都未显示出有序排列。

以上简单介绍了固体表面由于表面松弛而引起的再构作用,除了这个原因之外,表面还可以由于其他原因,如相变、组成变化等而发生再构的。以铂的单晶为例<sup>[147-149]</sup>,根据 LEED 的数据, $[111]$ 面不但和体相具有相同的结构 $(1 \times 1)$ ,而且,这种最密堆积的结构一直到铂熔融之前都是稳定的。 $[100]$ 面则不同,根据体相结构的数据,该晶面在一个方向上的尺寸应为晶胞大小的平方值, $0.277\text{nm}$ (参见图 7-111),但是,G. A. Somorjai 等人的研究表明并非如此<sup>[150]</sup>:出现了一种新的周期,一个主轴方向上基元晶胞的尺寸要比体相中的大五倍,而另一个主轴方向上的则和体相中的相等,即形成了 $(5 \times 1)$ 的表面结构。这样的结构被认为是在原来的 $(100)$ 四方底物上堆垛了六方密堆积层,这时,表面上一个主轴方向上的  $\text{Pt}$  原子之间的距离,正好等于体相中  $\text{Pt}$  原子距离的  $5/6$ (而另一个轴上的则相同),即 6 列表面层的原子正好放置在 5 列表面层原子之上,因此能够观察到 5 重表面周期性[参见图 7-115(a)],这就是说,表面发生了相变,从四方变成了六方密堆积。实验证明,经过这种再构形成的表面结构也是很稳定的,也可以保持至熔点。有趣的是,这里如以碳作为杂质吸附在  $\text{Pt}(100)$  表面上,由于碳具有 4 个未成对  $s$  和  $p$  电子,那么,将得到稳定的  $\text{Pt}(100)$  面的 $(1 \times 1)$ 结构。如果以氧吸附,那么,得到的则是稳定的  $5 \times 1$  表面结构,这是因为氧是电子受体,它的吸附将减少表



面未成对的  $s$  和  $p$  电子数目, 使表面结构从面心立方变为六方密堆积。可见, 表面结构究竟采取何种形式与未成对的价电子数目有着密切的关系, 而且主要取决于未成对的  $s$  和  $p$  价电子的数目<sup>[13]</sup>。Pt(100) 面则是具有稳定的(1×2)结构, 它的化学性质类似于 Pt(100) 面的, 即(5×1)的结构。

同样的再构作用还可以在  $UO_2$  的表面结构中找到。对由  $UO_2$  单晶经切割、研磨制得的具有特殊指数的表面所作研究表明<sup>[14]</sup>, [110]面在温度低于 600℃ 时, 可在 LEED 图上见到多种因杂质而产生的超晶格斑点, 温度升高时, 表面上出现了刻面 (Facetting), 认为经历了以下一系列的相变过程



将  $UO_2(111)$  面在 800℃ 以上加热, 第一次获得了完全与洁净表面相对应的花样, 后者在室温下在氧气 [ $133.322(10^{-6}-10^{-7})\text{Pa}$ ] 中暴露时, 发现在指数为整数的斑点周围有环形物形成, 加热至 200℃ 以上时, 可以看到各种超晶格结构, 认为这和因氧化生成各种高氧化态化合物有关; 当温度继续升高到 800℃ 以上时, 如上所述, 获得了洁净的表面, 这认为是由于这些化合物向体相渗透的结果。在  $UO_{2-x}(111)$  面上也见到了类似的现象, 这时, 在表面上生成了无序分布的  $U_xO_y$  化合物。

#### (4) 不均一表面的几何结构

以上扼要介绍了表面上原子排列的情况, 从表面地貌学的观点来看, 通常认为极为光滑和完整的表面, 实际上是凹凸不平很不均一的, 存在着多种配位数不同的位置, 如平台、阶梯、扭折、凸棱等位置, 如图 7-116 所示<sup>[15]</sup>。一般说来, 前面介绍过的表面结构, 不管是洁净的或是再构的, 大多数属于低密勒指数的晶面: (100), (111) 和 (110), 因为它们具有最低的表面自由能, 所以都是比较稳定和便于研究的, 但是在实际中遇到的大都则是高密勒指数的晶面, 它们可从上述简单晶面通过小角度(5—15°) 切割而获得;

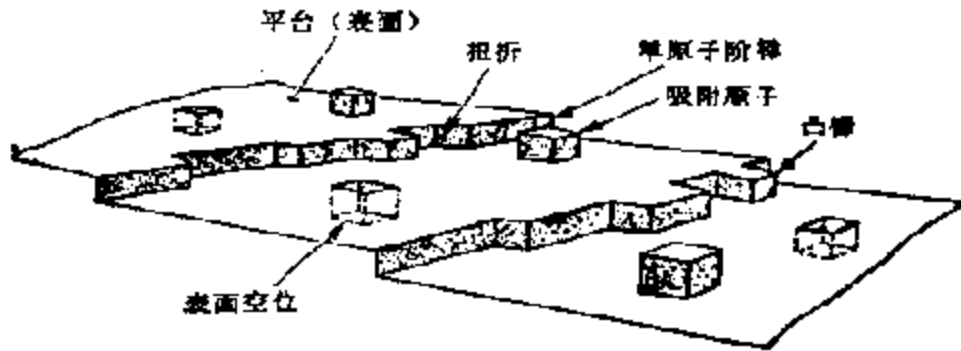


图 7-116 不均一表面的示意图

然而,它们很容易发生再构作用,形成一些由低指数晶面组成的高度几乎只有单个原子的阶梯式表面。图 7-117(a) 列出了由宽为 6 个原子的 [111] 晶面和单原子厚的 (100) 晶面组成的阶梯表面。根据 G. A. Somorjai 等人提出的命名方法<sup>[154]</sup>,这种  $6[111] \times [100]$  的表面结构,和密勒指数为 [557] 的晶面相当<sup>[155]</sup>。如果按别的角度对两个低指数晶面切割铂单晶,那么,还可以获得更复杂的阶梯式结构,如图 7-117(b) 所示,乃是  $7[111] \times [310]$  结构的 Pt[679] 表面,这里还得到了称为扭折的二级阶梯<sup>[156]</sup>。

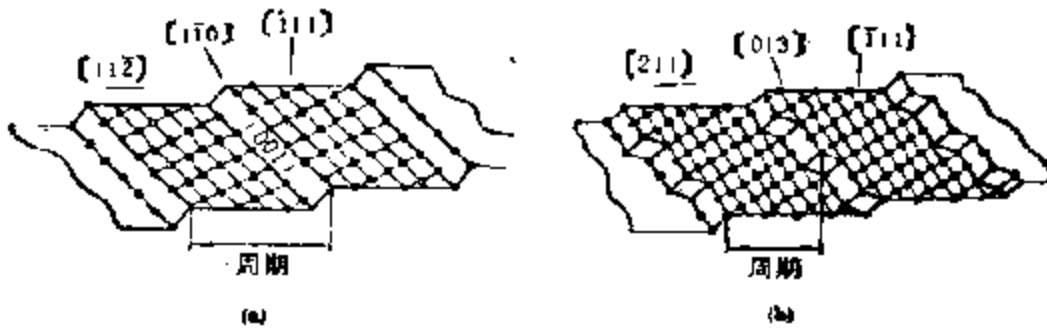


图 7-117 (a) Pt[557]; (b) Pt[679] 有序原子阶梯表面示意图

阶梯表面是热稳定的, Pt 和 Cu 这样的表面的稳定性,在真空条件下可以保持到接近熔点温度,其中有些甚至在有杂质时也是稳定的。在 Pt 的情况下,相应于密勒指数为 (112), (113), (122) 和 (012) 晶面的阶梯表面,在所有实验条件下,诸如加热以及吸附不同气体时都是很稳定的。阶梯更宽的晶面(例如图 7-117),在有各种杂质时也较稳定。D. W. Blakely 和 G. A. Somorjai

等人认为,和低指数晶面, $(111)$ 、 $(110)$ 以及 $(100)$ 等有关的这样的晶面对催化来说特别重要<sup>[148]</sup>。

另一个还可举  $\text{UO}_2$  的表面为例<sup>[157]</sup>。从  $\text{UO}_2$   $(111)$ 面起始倾斜的连接面,也可以通过如图 7-118 所示的平台—凸缘—扭折 (TLK) 模型来理解。从 $(111)$ 起始仅在一个晶轴方向上倾斜形成的 $[553]$ 面,像图 7-118(a)所示,系由最小单位高度的等间隔的阶梯,在 $(110)$ 方向上平行排列而成。而在两个晶轴方向上倾斜的表面,像图 7-118(b)所示那样,通过样品面倾斜产生的凸缘,导入了相应数目的扭折。根据 LEED 的测定结果,在  $600^\circ\text{C}$  以下加热时,各凸缘的方向是平行的,而且间隔是相等的,而扭折的排列则

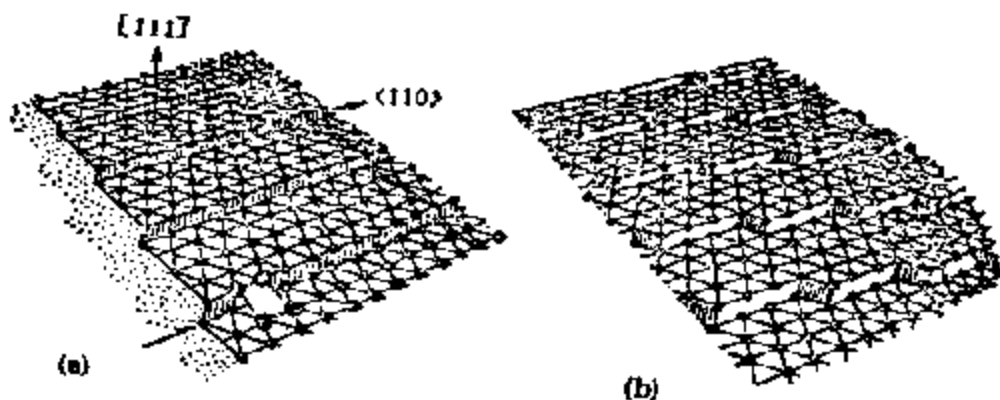


图 7-118 (a) 有序的  $fcc(553)$  表面的结构,表示由最小单位高度的等间隔阶梯所组成; (b) 高指数的  $fcc(\sim 111)$  连接面,在阶梯中存在着扭折

是随机的。但是,这样的表面并不稳定,在  $700-900^\circ\text{C}$  范围内, $(553)$ 以及 $\{311\}$ 二组刻面(大小  $300 \text{ \AA}$  以下)可以发生不可逆变化,温度更高时最后变成为 $\{111\}$ 刻面。这样理解的 TLK 表面,已知和从白金  $(111)$  及 $(100)$ 面起始倾斜的连接面一样,对催化作用具有重要的影响<sup>[158]</sup>。

目前,在固体表面作用的领域内被普遍接受的概念是:由于固体表面的原子或离子都残留有未饱和的键(悬空键),或者是配位不饱和的,它们在化学吸附和表面反应中起着重要的作用;从配位化学角度看,表面原子或离子就是带有空配位部位的配位中心,

化学吸附则是被吸附物在空配位部位上的配位，而表面反应就是配体之间以及配体与气相(或者液相)中反应分子之间的反应。从以上不均一表面的几何结构可以明显地看出，它可为反应提供多种饱和度不同的配位中心。S. Coluccia 和 A.J. Tench 根据这一

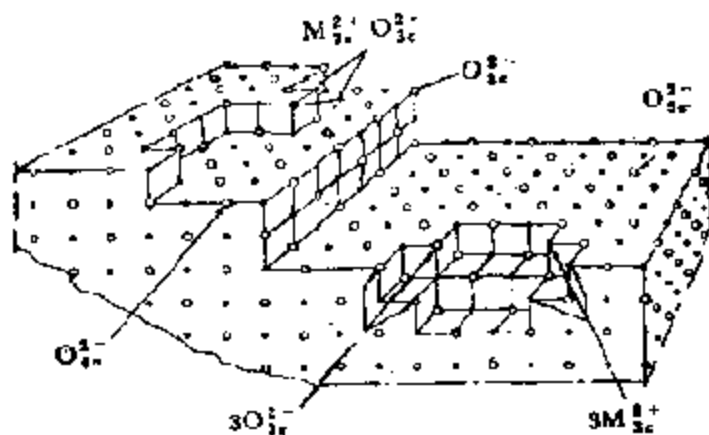


图 7-119 氧化镁表面上低配位的离子

概念对MgO(图 7-119)提供的表面模型<sup>[159]</sup>,可以很好解释 MgO在一系列反应中的催化活性<sup>[160]</sup>。实验结果表明,氧化镁粉经高温处理后,在表面上可以生成数种低配位的  $O_{1c}^{2-}$  和  $Mg_{1c}^{2+}$  [LC(lower coordinated)——低配位,详见本节 4 之 3(B)],表面离子的吸附强度和配位数减少成正比,所以需要高温处理才能获得更多的低配位离子,对  $Mg_{1c}^{2+} O_{1c}^{2-}$  来说,配位不饱和性最为广泛,  $H_2$  的异裂可能就是在  $O_{1c}^{2-}$  离子上进行,(100)平面的边可能是  $Mg_{1c}^{2+} O_{1c}^{2-}$  的候补者等等。这些结果充分说明了不均一表面在表面反应中何等重要,而更要在这里强调的和在本书以后数章中将要看到的,则是从配位化学角度对表面不均一性以及表面反应的解释。

### 3. 气体和表面的相互作用

气体和表面的相互作用是一个很广泛的领域。它一方面涉及原子和洁净并已很好表征过的表面之间的相互作用,另一方面则以催化过程为内容进行研究。在这样两个极端的研究领域内,既可以研究气体的静态吸附行为,也可以研究导向表面或者从表面

散射的原子或分子束之间的相互作用。在这一节中，只打算就第一个方面的研究结果，即在原子水平上，就气体与表面相互作用时，气体分子与表面原子之间的作用本质作扼要的介绍。因为，与催化有关的一般问题已在本书第一章中作过说明，而和各类催化反应有关的特殊的吸附问题，则准备在以后各章中结合催化反应作详细阐述。

A. 物理吸附、化学吸附和共吸附。吸附通常根据气体分子和固体表面之间成键的强度分成物理的和化学的二类。如果键是 van der Waals 型的，那么，因为它比较弱，所以称为物理吸附。如果键是化学键（离子的或共价的），那么，就称为化学吸附，这时，键能将有很大的增长。通常，物理吸附的吸附热低于  $40\text{kJ/mol}$ ，而化学吸附的则大于  $40\text{kJ/mol}$ ；对氧在某些金属表面上的吸附，该值可高达  $800\text{kJ/mol}$ 。

吸附热  $\Delta H_{\text{a}}$  被定义为气体和表面之间每个分子的平均键能。显然， $\Delta H_{\text{a}}$  是由相互作用产生的势能阱的深度决定的。根据定义，例如，He 气和金属表面相互作用的  $\Delta H_{\text{a}}$  小于氢原子的是很容易理解的，因为前一种相互作用是通过 van der Waals 力实现的，而后一种确实形成了真正的化学键。

当气体在表面上吸附后，阱深和热能的比值  $\Delta H_{\text{a}}/RT$  决定着气体在表面上的滞留时间  $\tau$ ，后者常用如下的活化过程表示出来

$$\tau = \tau_0 \exp(\Delta H_{\text{a}}/RT) \quad (7-85)$$

这里  $\tau_0$  为势能阱中一次摆动时间的级数， $\tau_0 \approx 10^{-12}\text{s}$ 。对气体和表面间的弱相互作用（物理吸附）， $\tau \approx \tau_0$ ，而对化学吸附则  $\tau \gg \tau_0$ 。

(a) 物理吸附<sup>[162]</sup>。物理吸附通常被定义为  $\Delta H_{\text{a}} < 40\text{kJ/mol}$ ，设  $\Delta H_{\text{a}} = 8\text{kJ/mol}$  和  $\tau_0 = 10^{-12}\text{s}$ ，这样，在  $300\text{K}$  时  $\tau = 10^{-11}\text{s}$ ，但在  $100\text{K}$  时， $\tau = 10^{-7}\text{s}$ 。可见，在低温和高温下操作时，即使是弱结合，气体中依然有很大浓度的原子，可在表面上停留相当长的时间。由于表面浓度  $\sigma$  取决于单位时间和单位表面上分子碰撞表面的数目和分子在表面上的滞留时间，在有许多吸

附部位和覆盖度不大时,  $\sigma$  可由下式算出

$$\sigma = \tau \frac{dN_s}{dt} \approx 2.6 \times 10^{20} \frac{P \tau_0}{(MT)^{1/2}} e^{\Delta H_a/RT} \quad (7-86)$$

这里,利用了方程式 [7-83(b)], 这样就可以把覆盖率估算出来,同时,和期望的一样,它和气体的压力成正比。

用 LEED 研究物理吸附的困难之一是由于结合能较小, LEED 电子束对被吸附物有影响,因此,对物理吸附的研究远不及化学吸附的,迄今只有一些关于惰性气体在洁净金属和石墨表面上的研究。例如,发现 Xe 在 Pd{100} 上的吸附,在高覆盖之前一直是保持无序的,尽管证明存在着短程有序,在高覆盖的情况下,和希望的一样成六方密堆积。这时, Xe—Xe 的键距为 4.48 Å ( $\sigma = 5.8 \times 10^{19} \text{cm}^{-2}$ ), 仅比从 Xe 体相中测得的值 4.37 Å 略大一点,同时, Xe 原子和表面原子并不对应。然而,如果底物选择得适当,表面原子的大小合适,那么,原子就能形成与之相对应的结构。例如, Kr 在石墨底面上形成的六方密堆积和底物结构完全一致,另外, Ar 和 Xe 在同一平面上虽然形成了相同的结构,但和碳原子并不对应。由此可以得出结论,对惰性气体原子的物理吸附来说,吸附分子之间的构型和距离,主要取决于它们相互作用的势能和底物的微弱影响。六方密堆积层中原子之间的距离和在固态惰性气体中测得的十分接近。所有这些和期望于原子与底物成弱结合的应有结论完全一致。

(b) 化学吸附<sup>[62]</sup>。已有许多关于小分子 ( $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{D}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$  等)在各种金属表面上化学吸附的研究。表 7-25 列出了一些  $\Delta H_a$  的实验值,对有些情况(例如 CO 在 Pd 上),还有关于这个量在不同晶面上怎样变化的研究,差值一般不超过 15%。因此,表 7-25 中的数据常常可用来一般地表征金属。

一般地说,大的吸附热是和高的粘着系数相联系的,因而可以获得如方程式 (7-86) 所示的大表面覆盖度,这样的覆盖度可以在比室温高的温度下保持,这就使研究高温过程成为可能。因为表面化学反应常常和吸附分子(经常离解为原子)有关,所以,探讨分子

表 7-25 O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> 和 CO 在几种金属表面上的化学吸附热

气体	材料	$\Delta H_{\text{ad}}$ (kJ/mol)	气体	材料	$\Delta H_{\text{ad}}$ (kJ/mol)
H <sub>2</sub>	Ta	188.3	O <sub>2</sub>	W	811.7
	W	188.3		Mo	719.6
	Cr	188.3		Rh	493.7
	Mn	167.4		Pd	280.3
	Ni	125.5		Pt	292.9
	Fe	133.9	CO	Ti	640.2
	Rh	117.2		W	343.1
	Pd	66.9		Ni	175.7
	Mn	71.1		Fe	192.5
N <sub>2</sub>	W	397.5			
	Ta	585.8			
	Fe	292.9			

在化学吸附状态下的性质对了解催化反应至关重要。典型的研究涉及吸附层在结构上的热力学和它的电学性质。在 G. A. Somorjai 所著的一书中已概括出了小分子在金属和半导体表面上化学吸附的数百个例子，可资读者参阅<sup>[155,163]</sup>，这里只列举其中有代表性的几个。

(i) Cl 在铜上。图 7-120 给出了 Cl 在具有 *fcc* 结构的铜的

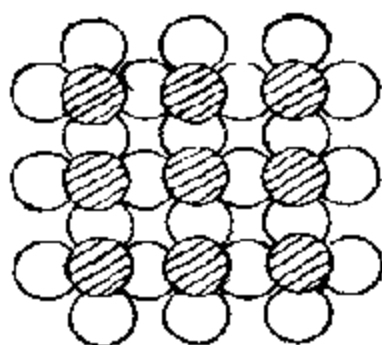


图 7-120 Cu{001}c(2 × 2)-Cl 的结构。阴影原子是氯原子<sup>[144]</sup>

{001}面上的 LEED 结果(Cl 在 Ag 上有相同的结果)。Cl 原子位于四重对称的部位上，经仔细的结构分析后看出，它们位于表面原子的凹陷处(如图所示)，而不是直接在表面原子之上(表面原子也是四重对称的)，如图表示的那样，结构成 Cu{001}c(2 × 2)-Cl。

(ii) CO 在 Ni 上。通常，当 CO 分子在金属表面上吸附时，键在碳原子和金属之间形成，仍旧可以见到 C—O 的稍有位移的拉伸

振动，有时甚至能看到整个 CO 分子对金属的振动。已经证实，CO 分子垂直于和碳端紧挨着的表面的四重位上。

Ni 的晶体结构为 *fcc*，图 7-111 给出了它的 {100} 面。对 CO，已在这个面上观察到数种有序和无序的结构。在表面覆盖度  $\theta = \frac{1}{2}$  时，发现有一个  $c(2 \times 2)$  结构，这时，CO 分子被定位在四重对称的部位上。如上所述，四重对称既可由 CO 直接位于 Ni 原子之上，也可以和上述 Cl 在 Cu {001} 上一样，在位于 Ni 原子之间的凹陷之中形成。在这种情况下，实验指出，CO 直接位于 Ni 原子之上。当更多的 CO 吸附在这一面上时，发现在  $\theta = 0.61$  和 0.69 之间有一六方结构。 $\theta = 0.69$  是吸附分子观察到的最大密度，相当于表面密度  $1.1 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$ 。

(iii) H 在 Ir 上。H<sub>2</sub> 在许多金属表面上要离解，原子 H 则占有专一的部位。由于氢原子的电子密度不大，用 LEED 技术很难观察到氢原子本身，对许多共价结合的固体，吸附氢能阻止再构作用，因为它有使悬空键饱和的趋向，但是，对有些金属，氢却又能诱发再构作用。

Ir 具有 *fcc* 的晶体结构，原子级洁净的 Ir {110} 面则为 (1 × 2) 的再构表面。图 7-121(a) 为一种再构结构的模型。这是一个很有意义的结构，因为如侧视图所见，最后形成的槽是由密堆积的 {111} 面相互倾斜所组成，而这样的结构，则是靠别的每一列上于 {001} 方向上丢失表面原子后才实现的。因此，第二和第三层的 Ir 原子就都暴露了出来。这一模型常被称为“缺列模型” (missing row model)。在再构的晶胞中，有用 A 和 B 标出的二种类似的对称位置，前者位于 Ir 原子各列的顶层，而后者则位于第三列 Ir 原子的类似部位上。此外，还有二种以 C 和 D 标出三重部位，许多仔细研究过的结果指出，氢最先以较大的  $\Delta H_{\text{a}}$  在 A 和 B 部位上吸附 ( $\beta_2$  部位)，当这些部位被吸满时，H 原子再在 C 和 D 部位上 ( $\beta_1$  部位) 吸附，从图 7-121(a) 所示模型可以期望， $\beta_1$  态的氢原子数应比  $\beta_2$  态的多一倍，这是能用脱附实验加以验证的。



Ir {110} × 2 上氢的可能位置

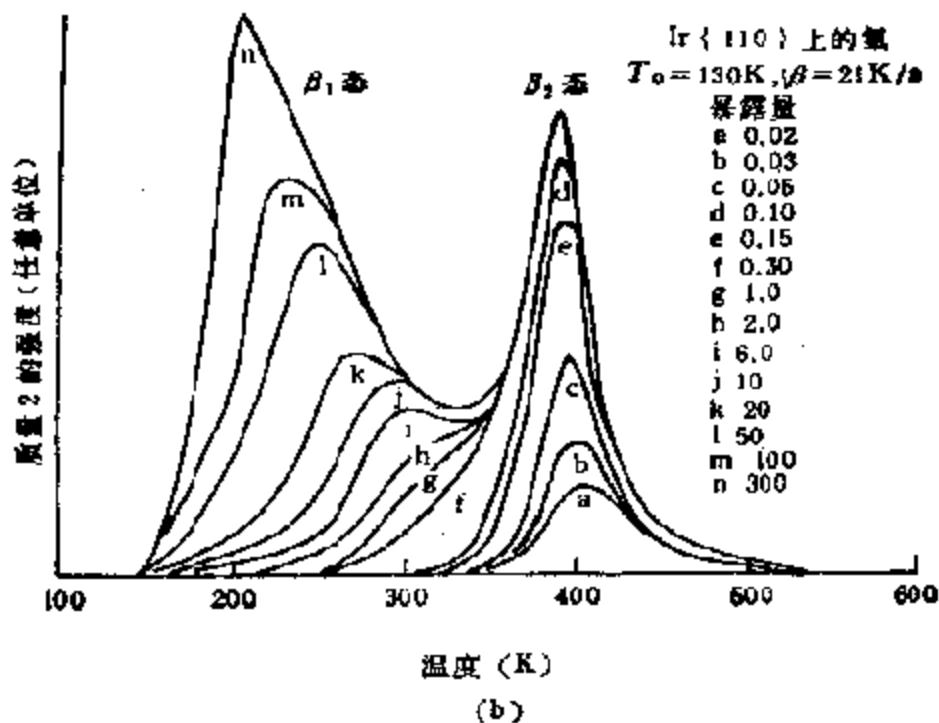
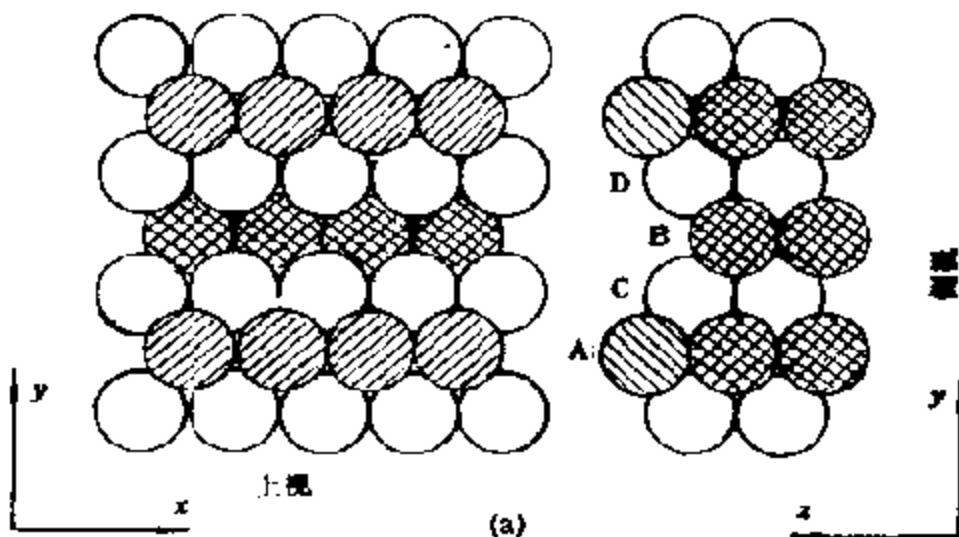


图 7-121 (a) Ir{110} 的再构模型。字母表示吸附氢的可能部位, (b) 在气体暴露量不同的情况下, 氢从 Ir{110} 面的热脱附谱<sup>[44]</sup>

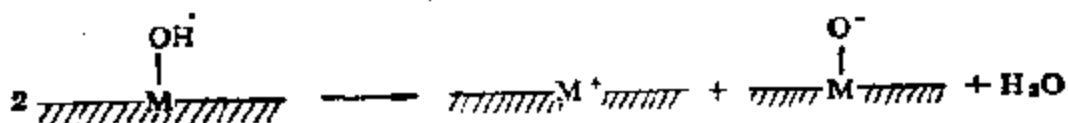
图 7-121(b) 给出了气体暴露量不同的热脱附谱。气体暴露量是用 Langmuir(L) 为单位的。如果表面在  $133.322 \times 10^{-4}$

Pa 的压力下暴露 1 秒钟, 那么暴露量就是 1 Langmuir ( $1L \equiv 133.322 \cdot 10^{-4} \text{Pa} \cdot \text{s}$ ). 在粘着系数为 1 时, 暴露量 1L 可导致形成一个吸附单层. 保持在 130K 的洁净 Ir{110} 表面暴露在不同量的  $\text{H}_2$  中时, 最小的暴露量是 0.02L, 这样, 用一台质量放置在 2(即  $\text{H}_2$ ) 的质谱仪, 以固定的速度(这里是 21K/s)加热, 即可测定脱附的气体量. 由图可见, 在低  $\text{H}_2$  气暴露量的情况下(即低覆盖度), 氢在  $\beta_2$  部位上; 而在高氢气暴露量时, 氢则进入  $\beta_1$  部位. 由上述实验对  $\beta_2$  和  $\beta_1$  求得的  $\Delta H_{\text{解}}$  值分别为 92.0kJ/mol 和 46.0kJ/mol. 从低温下脱附数据( $\beta_1$ )的面积对高温下面积之比发现,  $\beta_1$  部位上氢原子的数目约为  $\beta_2$  部位上的一倍. 这正好和 C + D 部位为 A + B 部位的一倍相当. 通常脱附速度  $dN_s/dt$  可表示为

$$dN_s/dt = V_s \theta^p \exp(-\Delta H_{\text{解}}/RT) \quad (7-87)$$

这里  $p$  是从基元脱附反应获得的整数,  $p = 2$  时相当于  $\text{H} + \text{H} \rightarrow \text{H}_2$ ,  $p = 1$  则相当于  $\text{Ar}$  从表面上脱附,  $V_s$  为指数前因子. 从方程(7-87)的应用角度看, 例如, 通过改变加热速度, 那么, 随  $\theta$  改变的  $\Delta H_{\text{解}}$  和  $V_s$  都可由实验求得.

(iv) 金属氧化物表面上的吸附部位. 金属氧化物的表面, 通常由于水的离解吸附, 总是以表面羟基的形式存在的; 样品处理时, 表面上的  $\text{OH}^-$  和  $\text{H}^+$ , 将按如下的逆反应消失并在表面上留下一些配位不饱和的金属离子和氧离子



这样形成的配位不饱和部位, 显然对吸附和表面反应有着十分重要的意义. 当然, 金属氧化物表面上的配位不饱和部位也可以通过吸附氧和  $\text{CO}_2$  等的脱附形成.

R. L. Burwell Jr. 等人首先以  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$  为例, 对上述吸附部位进行了研究和阐述<sup>[166]</sup>.  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$  (刚玉结构) 晶体体相内部的  $\text{Cr}^{3+}$  是六配位的,  $\text{O}^{2-}$  则是四配位的. 现在来研究一下 (001) 断

裂面。这个面几乎为羟基所覆盖,在表面的最上层,存在着与下层二个  $\text{Cr}^{3+}$  离子分别配位的羟基,而表面的第二层则有和三个表面羟基和三个晶格氧(下一层的)配位的  $\text{Cr}^{3+}$  离子。在这样的情况下,无论是  $\text{Cr}^{3+}$  还是  $\text{O}^{2-}$  都是配位饱和的。然而,如图 7-122 所示,当一部分表面羟基以水的形式除去时,表面就会形成含一个(5配位)或者二个(4配位)空配位部位的  $\text{Cr}^{3+}$  离子,除此之外,在表面第一层内形成的  $\text{O}^{2-}$ ,其配位饱和度也与体相氧  $\text{O}^{2-}$  的不同。另外,在脱水过程中形成三配位  $\text{Cr}^{3+}$  的可能性并不大,这是因为这时不仅表面上电荷的分离较为显著,而且,由晶体场产生的稳定化能也比较小的关系。根据以上分析,在  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  表面上,  $\text{Cr}^{3+}$  可能有如下几种配位不饱和的部位。

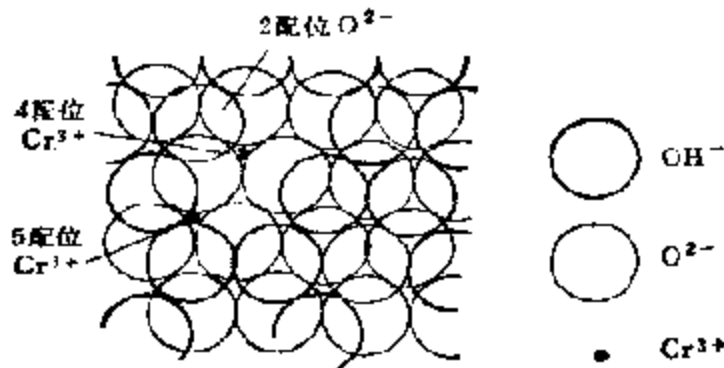
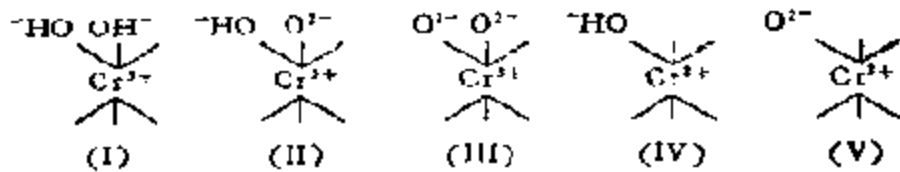


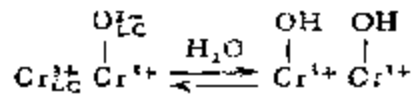
图 7-122  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$  的(001)面部分脱水 ( $2\text{OH}^- \rightarrow \text{O}^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ ) 后生成的配位不饱和  $\text{Cr}^{3+}$  和  $\text{O}^{2-}$



式中虚线表示配位不饱和部位, (I) — (III) 为五配位的  $\text{Cr}^{3+}$ ; (IV) (V) 则为四配位的  $\text{Cr}^{3+}$ 。

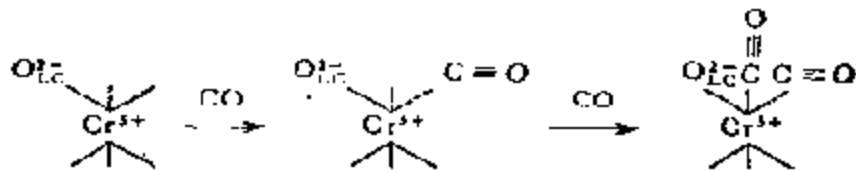
关于  $\text{M}^{3+}$  和  $\text{O}^{2-}$  等吸附部位的作用, A. Zecchina 等人曾以  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$  的(001)晶面为主,用 IR 技术追踪过  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$ , 吡啶等在其上的吸附过程。主要结果<sup>[167-170]</sup>如下。

H<sub>2</sub>O. 水解离吸附时, 其吸附种 OH<sup>-</sup> 和 H<sup>+</sup> 的吸附部位有金属离子和氧离子



从酸-碱角度看, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 是 Lewis 酸, 而 O<sup>2-</sup> 则有碱的作用, 因此, 水的解离吸附是在成对的酸-碱部位上进行的。由 α-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面除去羟基的温度须在 200℃ 以上, 此外, A. Zecchina 等人的结果还表明存在着和 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 直接配位的水分子(可在 200℃ 以下通过排气脱附), 类似于在 TiO<sub>2</sub> 上研究的配位水分子<sup>[171]</sup>。

CO. CO 的吸附部位是 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CO 不能在羟基化的表面上吸附, 但在与表面羟基脱附温度相对应的温度范围 200℃ 时 CO 开始吸附, 在该温度以上排气时吸附则迅速增大。在 CO 吸附时, 随着覆盖度的增大, IR 谱图中 C≡O 拉伸振动峰的位置发生红移, 这种现象可以用存在二个空配位部位加以说明

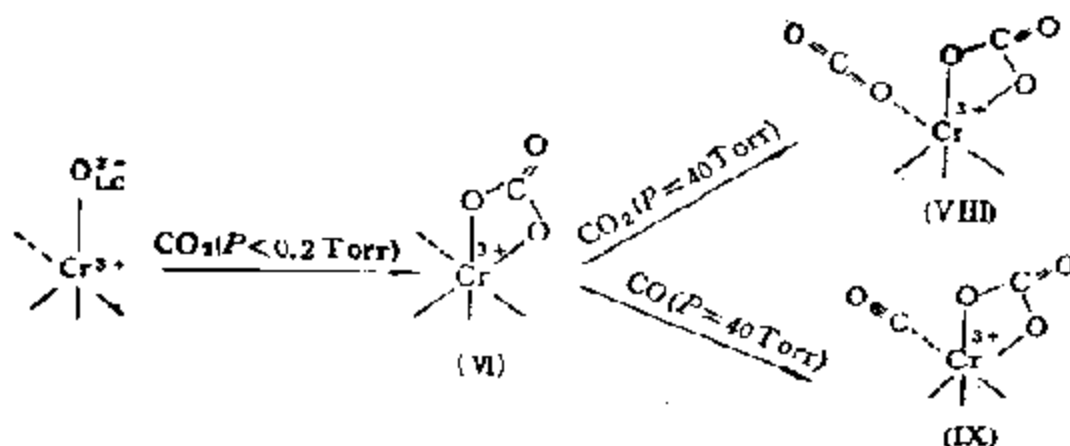


吡啶和 CO 一样也能在 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上吸附, 利用吡啶的这种配位吸附, 可以确定是否存在 Lewis 酸的问题<sup>[172]</sup>。

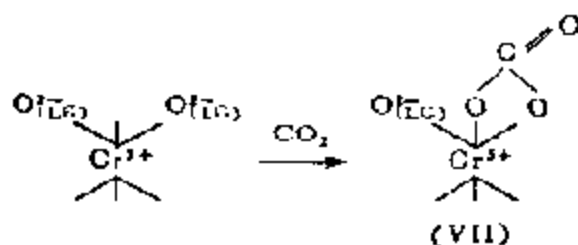
O<sub>2</sub>. 根据 A. Zecchina 等人的结果, 氧可在室温下在 α-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上进行离解吸附, 吸附部位是 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。这时, 氧的吸附是在有一定程度脱水的表面上进行的。Cr<sup>3+</sup> 和氧的伸缩振动, 除在 1024—980cm<sup>-1</sup> 范围内保持原有的吸收外, 在 1024—1016cm<sup>-1</sup> 处有 2 个, 在 996—980cm<sup>-1</sup> 处有 3 个特征吸收, 认为这是和氧分别在上述 (IV) 和 (V) 以及 (I), (II), (III) 上吸附相对应的吸收峰。

CO<sub>2</sub>. 表面残留的羟基可于室温—200℃ 范围内与 CO<sub>2</sub> 主要形成 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 型吸附物种<sup>[173]</sup>。温度高于 200℃ 时, CO<sub>2</sub> 则大都和 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 及 O<sup>2-</sup> 形成两配位的 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 型吸附物种。在后一种情况下, 认为 CO<sub>2</sub> 既可以吸附在有两个空配位部位的 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上, 形成

如(VI)的结构



也可以吸附在有一个空配位部位的  $\text{Cr}^{3+}$  上形成如 (VII) 的结构



由于 (VI) 尚有空着的配位部位, 在  $\text{CO}_2$  (或者  $\text{CO}$ ) 分压较高的情况下还能形成如 (VIII) (或者 (IX)) 的结构。

以上以  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$  为例, 对氧化物上配位不饱和的  $\text{M(L)}_3$  和  $\text{O(L)}$  的吸附, 以及反应活性部位的作用进行了介绍, 这里提出的一些概念对金属氧化物来说, 应该认为大体上都是适用的。在以后的有关章节中, 将要看到, 这些概念对解释  $\text{M(L)}_3$  以及  $\text{O(L)}$  的吸附, 以及催化剂的活性和选择性的作用都是十分有用的。

(c) 共吸附。如果两种分子 A 和 B 在同一表面上吸附, 那么, 就会出现一些新的现象。其中的一种称之为协合吸附, 这时, 表面上出现的是有规则的混合相。例如,  $\text{CO}$  分子在  $\text{Pd}$  金属上吸附时可以得到  $\text{Pd}\{110\}c(2 \times 2)\text{-CO}$  结构, 如果部分覆盖  $\text{CO}$  的  $\text{Pd}\{110\}$  表面再在  $\text{H}_2$  气氛中暴露, 那么, 将得到一种全新的  $(1 \times 3)$  结构, 认为这是由混合吸附物的复合物造成的。

另一种极端情况可称之为竞争吸附，两种分子在表面上完全不能互溶。在这种情况下，当 A 和 B 在表面上共吸附时，它们具有在不同微区内集聚的趋向，即在一个微区内只有 A 而在另一个微区内则只有 B，两种分子竞争相同的自由吸附部位。例如， $H_2$  和 CO 在 Ir{110} 上共吸附时，由 LEED 未见 Ir{110}(1×2) 表面的再构结构，或者，在吸附层中的有序排列有任何变化，另外，如图 7-121(b) 所示的热脱附曲线也指出，共吸附使氢只占有  $\beta_1$  的状态，在 CO 压力较高的情况下，氢可以被完全取代（如果它先被吸附的话），或者，不再被粘住（如果它在 CO 吸附之后引入的话），也就是说，Ir{110} 表面对氢吸附是被毒化了的。这些结果说明，在低覆盖的情况下，由于简单部位被堵塞的关系，使 CO 可以将吸附氢的  $\beta_1$  部位中毒，而在高覆盖时，由于 CO- $H_2$  的相斥力，使 CO 又可拒绝 H 从  $\beta_1$  部位进入。

如所希望的那样，现在已有许多有关共吸附的研究，读者可参阅有关文献。

#### B. 化学吸附层的结构

(a) 吸附对洁净表面结构的影响。当洁净表面为气体分子吸附时，原来的表面结构将因气体分子、固体的种类、吸附条件等等发生不同程度上的和构型上的变化。根据已有的实验数据分析，这种影响大体上可归结为通过三种不同的方式实现，但是不管哪种方式，洁净表面吸附气体后，由于表面自由能的降低，原来洁净表面的结构将变得更加有序化。这三种方式如下。

(i) 消除松弛。如图 7-108(a), 7-109, 7-110 所示，洁净表面上无被吸附物时，在原来垂直于表面的  $z$  方向上的第一、二层之间常有收缩和膨胀现象发生，但当表面吸附其他气体分子或原子后，第一、二层之间的收缩或膨胀即可消失，恢复到正常状态，使表面原子层之间的距离，十分接近于体相中的距离；而且，更值得指出的是，表面只要有一半被被吸附物吸附，就可以满足这一要求。这已为许多 LEED 和离子散射的实验结果所证实。例如，Fe{100} 和 Ni{110} 表面的一、二层之间原来都是呈收缩的，但在

分别吸附氧和硫后形成的  $\text{Fe}(100)-(1 \times 1)-\text{O}$  和  $\text{Ni}(110)-\text{C}(2 \times 2)-\text{S}$  结构中, 及附层下面的金属键长反而超过了 Fe 和 Ni 体相中的键长。又如,  $\text{Ti}\{001\}-(1 \times 1)-\text{N}$  表面的最上三层形成了类似于 TiN 化合物的板, 同时, 最顶层原来呈收缩的 Ti-Ti 层也出现了稍微膨胀。

(ii) 破坏再构。前已述及, 洁净表面由于悬空键的作用常常会发生再构作用, 图 7-113 以  $\text{Si}\{111\}$  面为例对此给出了圆满的解释。但在许多实验中发现, 当洁净表面上有气体吸附时, 这种再构表面即遭破坏, 并倾向于恢复原来再构前的表面结构, 而且, 表面也只要有部分被覆盖就足够了。可以想象, 在这种情况下, 被吸附物种正好起到了可使表面原子配位达到饱和的作用。下面举几个例子:  $\text{Ir}(110)$  面的再构结构为  $\text{Ir}\{110\}-(2 \times 1)$ , 但当该结构的  $1/4$  被氧吸附时, 即立刻恢复到再构前的结构  $\text{Ir}\{110\}-(1 \times 1)$ , 而且, 一、二原子层间已收缩的键距也恢复到了再构前洁净  $\text{Ir}(110)$  面与第二层之间的值。又如  $\text{Si}\{100\}(2 \times 1)$  再构表面, 当表面为氧高覆盖时, 再构的表面结构即行消失并恢复到与体相相同的结构, 明显的吸氧使原来已在表面上配对成键的 Si-Si 悬空键重新断裂, 并代之以 Si 悬空键与氧之间的成键。

(iii) 诱发再构。有些气体分子, 例如氢在一定条件下可以进行离解吸附。所以, 这些气体于低覆盖度吸附时, 吸附氢原子作为一个特例, 可以诱导表面的再构作用; 提高覆盖度时, 氢的行为又和其他被吸附物的相同。例如, 未再构的  $\text{W}\{100\}$  面, 于室温下通过氢的化学吸附即可使其变为  $\text{W}\{100\}\text{C}(2 \times 2)$  再构表面, 如无氢的吸附, 则必须经过冷却才能形成。

(b) 化学吸附气体的排列规则。近 20 年来, 人们利用 LEED 广泛研究了金属低密勒指数晶面上一系列小分子, 诸如  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{Xe}$ ,  $\text{Kr}$  等的化学吸附层的结构。这些工作的主要特点是, 所用分子的大小多小于或类似于底物晶面的最大行间距离<sup>[15]</sup>, 最近, 也有人研究了较大分子, 如较长直链烷烃、烯烃和芳烃等在金属和薄膜低密勒指数晶面上的吸附层结构。G. A.

Somorjai 从大量的实验结果中总结归纳出了几条一般的规则,当然不排除有例外。

(i) 密堆积规则。从几乎所有已知的吸附层结构都为:  $(1 \times 1)$ ,  $(2 \times 2)$ ,  $C(2 \times 2)$ ,  $(2 \times 1)$ ,  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})-30^\circ$  等等,表明没有较大的单胞生成,即使吸附分子的大小比底物品面中最大行间距还大,也都形成尽可能小的单胞,例如,丙烯、丁烯-2、异丁烯和丁二烯在 Pt(111) 面上形成的是  $(2 \times 1)$  和  $(2 \times 2)$  结构,都是与分子大小相适合的最小单胞。另外,从烯烃诸如丙烯、丁烯、丁二烯在 Pt(100) 面上吸附时形成不规则状态<sup>[74]</sup>,但根据功函数测量,知其表面浓度与 Pt(111) 面上的相同,也表明吸附层因转动受空间位阻难以保持密堆积成有序排列时,宁取无序的密堆积排列,而不取成大单胞的有序结构排列。可见,吸附分子在任何情况下,均乐意于成密堆积排列,而吸附层则尽可能地形成所能允许的最小单胞结构。

(ii) 转动对称性相同规则。截止目前为止,大多数吸附研究所用底物晶面的转动对称性有三种:二重、四重和六重转动对称性。表 7-26 列出了不同气体分子在转动对称性不同的晶面上吸附时形成的吸附层的结构数据。从这些数据可见,对于各种金属和

表 7-26 底物晶面和吸附层的结构

转动对称性	底物晶面结构		吸附层结构	被吸附分子
	晶面	例		
二重	fcc(110)	Pt(110)	$(n \times m); n \neq m$	$O_2$
	bcc(100)	Ni(100)	$(1 \times 2); (2 \times 1)$	
	bcc(211)	W(211)	$(3 \times 1); (4 \times 3)$	
四重	fcc(100)	Pt(100)	$(2 \times 2)$	$O_2, N_2, H_2$ $CO_2, C_2H_4$
	bcc(100)	Cu(100)	$c(2 \times 2)$	
		W(100)		
六重	fcc(111)	Pt(111)	$(2 \times 2)$	$O_2, CO, C_2H_2$ $C_2H_4$
	bcc(111)	Ni(111)	$(\sqrt{3} \times \sqrt{3})-30^\circ$	
	金刚石(111)	Re(0001)	$(1 \times 1)$	
	六方(0001)	Ti(0001)		

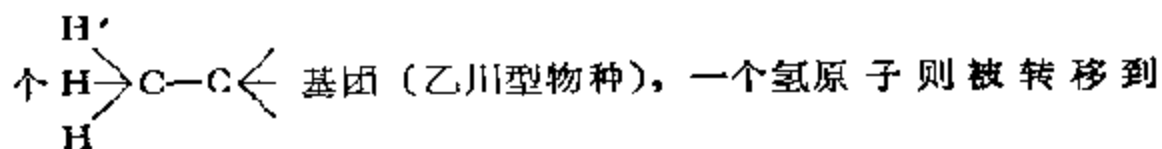


不同被吸附物，由被吸附物形成的吸附层结构的转动对称性和底物晶面的转动对称性相同。

(iii) 单胞矢量类似规则。从大量实验数据分析，化学吸附层的结构，不是底物单胞的某一整倍数，就是由底物单胞转动某一角度，这好像被吸附分子在底物晶面上首先形成与底物晶面相同的结构，即与底物晶面有相同的周期性，随着吸附层的生长，再逐渐采取纯凝聚固体的表面结构的，这可以从沉积在第一层顶上的凝聚物原子层，观察到逐渐的畸变和位错得到证明。化学吸附层结构的单胞矢量和底物的单胞矢量密切相关，换言之，化学吸附层结构与底物晶面结构的类似性，远远超过与其自身大块晶体结构的类似性。

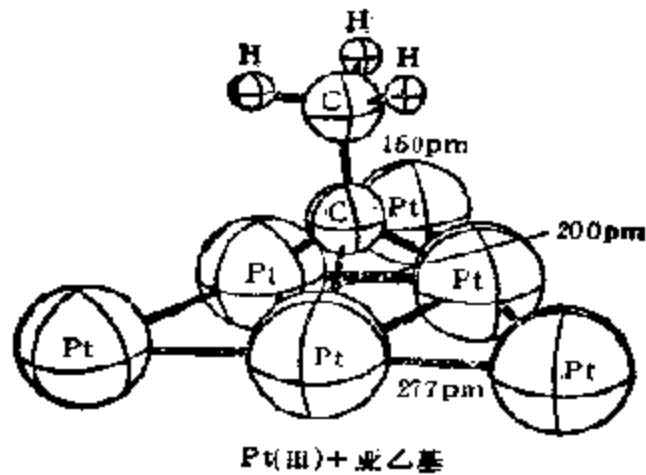
(c) 化学吸附层的结构。根据吸附层中吸附分子(原子)之间以及与底物原子之间相互作用的性质，已经可以将化学吸附层的结构区分为：

(i) 二维结构。当被吸附物及其分解产物单纯停留在底物顶上，而不扩散到体相参与体相化学反应时，在底物表面上形成的化学吸附层呈二维结构，这时参与转化的原子或分子是那些被吸附的气体，不在任何程度上包括底物的原子。例如乙烯在 Pt(111) 面上的吸附<sup>[133]</sup> [参见图 7-123(a)]，化学吸附层的结构为 Pt(111)(2 × 2)-乙烯，这时，乙烯在 Pt(111) 面的顶上形成了一个

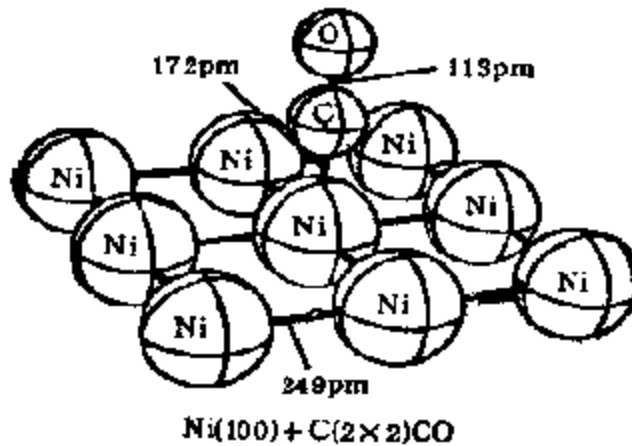


Pt(111)面上。又如 CO 在 Ni(100) 面上形成了一个 C(2 × 2) 结构<sup>[134]</sup>，CO 分子的碳端和一个镍原子键联，垂直于 Ni(100) 表面 [参见图 7-123(b)]。

(ii) 共吸附结构。这是在两种气体同时吸附时形成的结构。这种结构的出现，表明在吸附层内不相同分子之间有强相互吸引作用(协合吸附)，使二种分子都进入表面单胞，形成了一个混合结构。这种混合结构，似乎是钨表面上气体吸附层的一个普遍性质。



(a)



(b)

图 7-123 二维结构的化学吸附层

(a) Pt(111)(2x2)C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>; (b) Ni(100)C(2x2)CO.

现在已经发现了 N<sub>2</sub> 和 CO 在 W(100) 面上形成的 W(100)(4 × 1)(CO + N<sub>2</sub>) 结构; CO 和 O<sub>2</sub> 在 W(110) 上形成的 W(110)(11 × 5)(CO + O<sub>2</sub>) 结构以及在 W(211) 上形成的 W(211)(1 × 1)(CO + O<sub>2</sub>) 和 W(211)C(1 × 2)(CO + O<sub>2</sub>) 结构等。

(iii) 再构结构。实验发现,氧在镍或其他金属上的化学吸附属于一种强的放热表面反应,可以使底物原子从原来的平衡位置上移出,底物表面发生再构,由金属和化学吸附原子,即 Ni 和 O 共同形成新的周期排列。这样的表面再构作用,可以看作是氧

化反应或其他将在体相中进行的化学反应的前兆，而这种结构在高温下，又要比单由吸附气体组成的二维结构稳定得多，至于结构的类型，则依赖于底物的结构和表面上吸附原子的密度。例如，氧在 Ni(110) 面上化学吸附时，最初先形成  $(2 \times 1)$  和  $(3 \times 1)$  的表面结构，将其在真空中加热，这些结构即行消失，同时发生氧从表面向体相的扩散，如果将其在高温下暴露在氧气气氛中，这些结构又会重新恢复。这一现象说明，它们好像是氧溶解到镍体相晶格中的表面中间物，经由氧的表面结构，使氧在金属晶格中的溶解达到了极限之后，金属氧化物又重新沉积出来成为金属表面上的第二相<sup>[17]</sup>。

(iv) 无定型结构。在有些实验中，人们发现化学吸附层的结构是无序的。例如，氧在铝表面上、CO 在钼(100)面上和 H<sub>2</sub> 在镍(100)面上的化学吸附都是如此。对氧在金属铝表面上的化学吸附仔细研究后发现，当铝表面上的无序氧层加热时，氧从铝表面向体相扩散，表面则恢复吸氧前洁净的有序金属态，进一步高温加氧，氧在体相中的浓度不断增加，而表面仍保持洁净的金属结构，一旦晶体内部为氧所饱和，表面则最后失去有序的金属结构，变为无序的氧化物，后者即使用热处理也就不能再恢复有序结构了<sup>[17a]</sup>。

另外，还有这样的情况，就是无序层经加热又会部分或全部地变为有序。例如，室温下 CO 在 W(110) 面上的吸附，吸附层原是无规则的，但加热后却变成了一系列有序结构，如 W(110)C(9 × 5)CO, W(110)(1 × 1)CO, W(110)C(2 × 2)CO 等。这些情况表明，有序结构需要经过一个扩散过程才能形成，而加热则有利于扩散过程的进行。

(v) 三维结构。在 (iii) 中已经谈及，有些气体在适当金属表面上的吸附，属于放热表面反应，能够诱使表面发生再构作用，如果伴随再构发生的化学反应，例如氧化，可以扩展到体相内部，那么，这种表面作用就不再是二维的了，在氧化的最后阶段，即在第二相开始沉积时，表面结构不是变成了金属氧化物晶体的表面结构，就

是变成了金属和氧化物表面的混合结构。这里以甲烷在钨表面上的吸附为例加以说明，甲烷在钨表面上属离解吸附，表面上有一层碳生成，生成的碳可以向钨的体相中渗透和扩散，在此过程中，表面为一有序结构，其单胞为底物钨单胞的某一整倍数，这就是说，在碳的扩散过程中，体心立方钨结构仍保持不变，只是表面结构从某一有序结构变为另一有序结构而已；但是最后，表面出现一个表明有  $W_2C$  沉积和形成的结构，而这  $W_2C$  结构是三维的<sup>[17]</sup>。

#### 4. 表面的化学组成

所有在固体表面上发生的过程，如催化、腐蚀、半导体等等，除了与表面的结构有关之外，表面的化学组成也是直接影响这些过程的重要因素。现代谱学研究的广泛应用证明，洁净表面只在特定的条件下存在，表面通常总是被污染的；在通常条件下，金属常为一层钝性氧化层，而氧化物总为一个束缚水的表面层所覆盖，这类覆盖层往往含有与体相不同的价态或化学计量，特别是氧化物表面上的束缚水层，常常还能形成表面碳酸盐甚至成为未知的稳定相；另外，合金表面的组成与体相中的不同，也是众所周知的事实，等等，说明在探讨有关表面过程的问题时，表面的化学组成是一个不得不考虑的问题。

##### (1) 偏析作用

近 20 年来，由于在表面研究领域内广泛应用现代谱学研究手段的结果，人们对表面的结构和化学组成都有了与前人大不相同的了解，一个经反复处理的金属表面，不管怎样严格，最后表面上还总有极微量的一些杂质，如 C, S,  $O_2$ , Si, P 等，而这些杂质又显然不是外来的。早在使用 Auger 能谱以研究表面化学组成的初期，人们就已经发现，从纯度为 99.9% 的铂也无法获得洁净的表面，铂在真空度高达  $8 \times 10^{-8} Pa$  的条件下灼烧后，Mg, Ca, Ba 等杂质，依然能主要富集在表面之上<sup>[18]</sup>；在杂质总量低于  $10^{-4}$  的铁和镍的表面上，也还可以发现有硫和磷；铁在 1000°C 通过交替氧化和还原，也不能得到“Auger”纯的表面。现在这样的例子已

是不胜枚举<sup>[141]</sup>。通过这些研究，一个普遍为人们接受的概念是：固体中某些组分在表面上富集，乃是固体的一个最一般的特性，不少人已为这一过程，特别是合金的，从表面热力学角度，作过理论上的研究，获得了许多有意义的结果<sup>[127,128]</sup>，现在人们已把这种固体(晶体或固溶体)中的一个组分或杂质，在界面上的富集过程称之为偏析作用，并已为表面研究工作者所广泛接受。

以后将看到，固体的偏析作用在许多固体表面作用中有着重要的理论和实际意义，同时也是一个十分复杂的过程。这里可举碳在金属表面上的富集为例。由于石墨的(0001)面与许多过渡金属的立方面心晶格之间，存在着晶体化学上的相关性，所以，就能利用 LEED 及 Auger 能谱等方法，研究石墨在例如镍 [111] 面上的富集过程<sup>[142]</sup>，所得结果表明，镍表面上的碳有三种平衡状态：(1)在温度低于 790℃ 时，生成的是在 [111] 晶面上成长的、取向与底物晶面相同的多原子层石墨；(2)在 790℃ 和 905℃ 之间，为单原子层石墨或二维相，取向亦与镍表面的相同；(3)高于 905℃，为浓度很低的碳原子层。可见，在 905℃ 发生了由凝聚相转向二维气体为二维相转移。

石墨膜也很容易在铂上形成。碳能在 1000℃ 或甚至更低的温度下，从体相扩散到洁净的铂表面上，同时，可用 Auger 能谱根据 276eV 处的特征峰确定<sup>[143]</sup>。一般地说，含杂质的晶面，可以变得比洁净状态下已比较稳定的晶面更加稳定。例如，如果铂(100)面上含有硫，它就会变得比洁净状态下密度更高，能量更低的 [111] 面还要稳定；少量的硫可以引起主要由 (100) 面组成的铂结构表面层的再结晶。LEED 法不止一次地发现，当金属表面氧化和还原时，结构能发生完全的可逆变化，等等。所有这些都与偏析作用有关的实验结果，显然，对制取结构上稳定的表面来说，都是很有参考价值的。

## (2) 合金的表面组成

现在知道，合金表面的组成和体相中的不同，就是由于合金中一个组分发生偏析的结果。但是，最早和过去常被用来说明合金

表面性质的理论，是由 D. A. Dowden 等人根据  $d$ -能带中空穴被充满的概念(参见本章第四节)提出来的<sup>[100]</sup>，以后虽有很多涉及合金催化剂和合金表面性质的讨论，但大都集中在合金的定域和集合性质的相对意义上，即下面两个问题那一个更为重要：合金的  $d$  能带中是否有空穴？表面上是否存在有一定  $d$  轨道对称性的过渡金属原子？研究表明，合金在结构上的特点是很有意义的。大量实验证明，合金的相组成，以及因此其性质取决于制法；甚至对几乎纯粹是体相性质的磁性，也可以得到完全不同的结果。一个最有说服力的例子是 Cu-Ni 合金，根据不同作者的磁性数据，尽管 Cu 的含量不同，证明  $d$  能带都是充满的。与此同时，对合金组分偏析作用的研究，从理论和实验上为合金表面上存在着过渡金属原子，提供了足够的科学依据。

首先是在理论上，从表面热力学的角度对二组分体系的偏析作用进行的分析。对理想的固溶体 A + B，混溶热  $\Delta H$  等于零，混溶熵可根据二组分原子的统计分布假设计算出来，这时表面组成可由方程式<sup>[105]</sup>

$$\frac{X_S^A}{X_S^B} = \frac{X_V^A}{X_V^B} \exp \left\{ \frac{(\sigma_B - \sigma_A)S}{RT} \right\} \quad (7-88)$$

决定。这里， $X_S^A$  和  $X_S^B$  为表面上(S)组分 A 和 B 的原子百分数； $X_V^A$  和  $X_V^B$  为体相(V)中二组分的原子百分数； $\sigma_A$  和  $\sigma_B$  为组分 A 和 B 的表面自由能(表面张力)； $S$  为组成晶面的原子的平均“表面”积； $T$  为绝对温度； $R$  为气体常数。

由公式可见，低表面张力的金属将在合金的表面上富集，表面和体相组成的不同程度强烈地依赖于温度，随温度的升高，表面组成将逐渐接近于体相的。

当组分 A 和 B 之间有相互作用时，混溶热将取决于  $E_{AA}$  和  $E_{BB}$ ——分别为近邻原子 A 和 A、B 和 B 之间的相互作用能，取决于金属 A 和金属 B 的升华热；以及  $E_{AB}$ ——近邻原子 A 和 B 之间的相互作用能，取决于化合物 AB 的生成热。 $\Delta H$  值可近似地用公式

$$\Delta H = NZ \left[ E_{AB} - \frac{1}{2} (E_{AA} + E_{BB}) \right] X_0^A (1 - X_0^A) \quad (7-89)$$

算出, 这里,  $N$  为原子总数,  $Z$  为最邻近的原子数。由公式 (7-88) 和 (7-89) 可以得到表面单层的组成<sup>[195, 196]</sup>

$$\frac{X_S^A}{X_S^B} = \frac{X_V^A}{X_V^B} \exp \left[ \frac{(\sigma_B - \sigma_A) S}{RT} \right] \exp \left\{ \frac{\Omega(l+m)}{RT} [(X_V^A)^2 - (X_V^B)^2] + \frac{\Omega l}{RT} [(X_S^A)^2 - (X_S^B)^2] \right\} \quad (7-90)$$

式中,  $l$  为同一平面内 (上层的) 近邻原子的百分数;  $m$  为近邻 (下一层的) 平面内近邻原子的百分数;

$$\Omega = NZ [E_{AB} - 1/2(E_{AA} + E_{BB})].$$

对 [111] 晶面来说, 原子的配位数为 12, 三个在上, 三个在下, 六个在同一平面内, 这时  $l = \frac{6}{12}$ ; 而  $m = 3/12$ , 在此近似中, 表面组成变成了溶解热 ( $\Delta H$ ),  $\Omega$ , 表面张力的差和温度等的函数。

在考虑最上四层原子的组成不同的情况下, 曾对理想溶液的理论作过进一步的完善, 最后证明, 比第四层更深的层的原子组成即和体相中的相同<sup>[195, 196]</sup>。这一计算结果适用于在所有浓度范围内都能形成固溶体的 Au-Ag 合金。结果表明, 升华热小的金属 Ag 富集在表面上。式(7-90)指出, 银在表面上的富集是随温度升高而降低的, 晶面(100)较之(111)更能富集银, 因为形成(100)晶面需要断开的键数比(111)晶面的多; 对 Pt-Sn (3:1) 合金, 则是升华热小的锡在表面上富集。

在以上工作的基础上, D. A. Dowden<sup>[197]</sup> 引入了有关合金表面电子结构的新概念, 作为他原来概念的一个发展。根据他的说法, 合金 AB 可以表示成由若干个 (4—9) A 和 B 原子组合而成的“集团”, 而每个集团的形成, 和纯金属的轨道叠加相类似, 也取决于轨道的特征叠加 (参见本章第四节 1)。在轨道的总分布相同的情况下, 轨道为电子充满的程度取决于“集团” A<sub>m</sub>B<sub>n</sub> 中金属 A 的原子数  $m$ , 而  $m$  个金属 A 原子落入“集团”的几率, 则由统计

分布假设计算出来；各种表面性质（脱出功、化学吸附以及催化性质等等）的变化，应该正好和表面上各类集团数的连续变化相对应。现在，用各种现代方法，研究合金表面组成获得的符合公式（7-88, 7-90）预测的、足以证实表面总是富集一种组分的实验事实，已可谓层出不穷<sup>[188]</sup>。即使所得结果偏离这些公式预测的值，也可获得一些理论上的解释。通常认为，偏离公式（7-88）或（7-90），表明组分间有强烈的化学相互作用。在许多情况下，相互作用可以导致生成无序的表面结构，表现出表面性质不服从 Dowden 的集团统计分布规律。

W. M. H. Sachtler 等人的研究指出，铜-镍合金的性质，特别是它们的表面组成，在很多情况下取决于有无二个不同的相：合金 I（80% Cu 及 20% Ni）和合金 II（2% Cu 和 98% Ni）<sup>[189, 190]</sup>。在高温下熔融（ $>322^{\circ}\text{C}$ ），在所有组分的范围内都能获得均匀的固溶体（参见图 7-8），但是在  $200^{\circ}\text{C}$ ，要在体相中达到平衡相当缓慢，而且，时间一长得到的是亚稳态的固溶体。然而，在超真空条件下制得的 Ni-Cu 膜，于  $200^{\circ}\text{C}$  时经若干小时后，用 X 射线结构分析证明分解成了二个相。可见，能否分解成二个相取决于制法。由蒸气凝聚而制得的 Cu-Ni 膜，由于铜有较高的扩散速度，降低了和镍相比的表面能，所以，铜将在表面上富集，最后制成的膜，系由合金 II 的晶核外包合金 I 的晶体所组成。Cu-Ni 合金的电子脱出功的数据<sup>[190]</sup>，可以很好说明这一观点：在很广的浓度范围内，Cu-Ni 膜的电子脱出功为常数，约  $4.75\text{--}4.80\text{eV}$ ，而对纯铜为  $4.6\text{eV}$ ，纯镍则为  $5.04\text{eV}$ 。

通常，用别的方法，例如，混合盐分解后的混合氧化物还原制得的 Cu-Ni 合金，也可以得到类似的结果，甚至加热到  $300^{\circ}\text{C}$  以上得到的 Ni-Cu 合金单晶，表面也是富铜的<sup>[191]</sup>。另外，Cu-Ni 合金中铜在表面上的偏析作用也已为 Auger 光电子能谱<sup>[192]</sup>和紫外光电子能谱<sup>[193]</sup>的研究所证明。

在第五周期过渡元素的合金中，类似于 Cu-Ni 合金的有银和铯组成的合金。对这一体系，既由  $400^{\circ}\text{C}$  制得的膜经灼烧而得



到了均匀的合金，也得到了分成两个相的合金。对能在所有浓度范围内形成固溶体的 Ag-Pd 膜，曾作过电子脱出功的研究<sup>[134]</sup>，所有合金的脱出功  $\phi$  几乎都和纯银的  $\phi$  值接近（约 4.4eV），这就证明了银富集在表面之上。当合金中钯含量大于 90% 时， $\phi$  迅速增大，并接近于纯钯的值（约 5.2eV）。Ag-Pd 合金中银在表面上的富集作用同样得到了 Auger 光电子能谱的证实<sup>[135]</sup>。

以上列举的结果表明，合金中一个组分在表面上的富集，不仅可以通过一个相中的晶粒把合金包裹起来实现，而且，也可以通过减少表面能的办法，在不含杂质的均匀体系中，使合金的一种元素富集在表面上。

Au-Pt 合金的性质也与 Ni-Cu 合金的类似<sup>[134]</sup>。这个体系于低温下也同样生成二个相，随之分层且 Au 在合金表面上富集。这里，偏析占优势的也是流动性大以及表面张力小的金属。在 Cu-Au(3:1) 的合金表面，根据 LEED 的数据<sup>[146]</sup>，生成晶格周期不同于体相周期的超晶格结构。对通过熔融而后在  $\sim 1000^\circ\text{C}$  灼烧制得的十分洁净的、组分又不同的 Ni-Au 膜，用 Auger 光电子能谱研究时发现：所有合金，甚至含 99.5%（原子）金的合金，表面上 Au 的原子百分数都比体相中的高<sup>[136]</sup>。由 Pd-Au 合金获得的结果相当有意义<sup>[132, 133, 135]</sup>：在淬过火的合金表面上，用 Auger 光电子能谱证明有金富集并和理论预测的值相当<sup>[137]</sup>，有趣的是，该表面经强烈离子束溅射之后，表面上反倒有 Pd 富集。当 Pd-Au 合金在氧中加热时，也发现有类似的现象发生。用 X 射线衍射研究通过在真空中凝聚和在  $\approx 600^\circ\text{C}$  加热制得的 Pt-Ru 膜时发现，有两个相：富 Ru 合金和富 Pt 合金存在。在含 30—50% Pt 的范围内，两个相能同时存在，但脱出功却从 5.11eV（纯 Ru 的值）连续变化至 5.71eV（纯 Pt 的值），这一结果指出，表面上的一个相并未为另一个相所覆盖，即 Ru 相只有不大的优势。因此，在这种情况下，表面上存在着两个相的晶粒<sup>[138]</sup>。

以上列举的一些结果都是由合金单晶或膜获得的，对于多晶状态的合金，显然还必须考虑由于颗粒之间的扩散而引起的相当

显著的物质传递作用。众所周知，粒子沿颗粒界面的扩散速度要比在体相中的大几个数量级。不久前，曾有人以大量合金为依据，对不同金属界面上的扩散过程以及这些过程的动力学作过仔细的分析<sup>[197,198]</sup>。另外，含有杂质的合金的表面组成也和纯净样品表面的显著不同，已经发现，在经过最详细研究过的由 VIII 族(Ni, Pd, Pt) 和 IB 族 (Cu, Ag, Au) 组成的合金中，杂质 S, O 和 C 可以提高 VIII 族金属在表面上的浓度。

### (3) 金属氧化物的表面组成

金属氧化物，由于其化学本质的原因，不仅其表面组成要比金属(合金)的复杂；而且，直到今天，也还没有像金属(合金)那样，从 LEED, XPS, Auger 能谱等，获得过结构上和化学组成上可靠的信息；尽管谁都不会怀疑，在氧化物体系中也会发生诸如再构，偏析等一类在固体表面上经常发生的过程。人们已经非常熟悉，有些氧化物催化剂表面，往往同时存在着酸-碱和氧化-还原活性中心，这些活性部位和氧化物表面的化学组成有着密切的关系：酸-碱中心取决于是否存在表面羟基，而氧化-还原中心则和表面金属离子的氧化态和氧离子相关。另外，氧化物表面结构的变化，也和表面化学组分发生变化有关。例如，金红石结构的  $\text{TiO}_2$  的(100)面加热时，可因表面丢失氧而形成一系列  $(1 \times 3)$ 、 $(1 \times 5)$  和  $(1 \times 2)$  的再构结构，而  $(1 \times 7)$  结构又可将表面在氧中加热恢复到  $(1 \times 3)$  结构。反映出表面结构的变化与表面层丢失氧和形成有序氧空位密切相关。又如有人曾研究过  $\text{BaTiO}_3$  和  $\text{SrTiO}_3$  的晶面，在化学计量的  $\text{SrTiO}_3$  晶面上含有很高浓度的  $\text{Ti}^{3+}$  离子，加热以后，表面  $\text{Ti}^{3+}$  的浓度明显改变，而再冷却，又可恢复到原来的值，表明有些表面金属离子的价态是可变的<sup>[199,200]</sup>。所有这些都充分说明氧化物表面的化学组成十分复杂，但是，尽管如此，对催化来说和在表面上形成酸-碱以及氧化-还原活性部位有关的表面化学组成问题，还是比较清楚明了的。

A. 表面羟基。放置在大气中的金属氧化物，在常温下，表面一般均能吸附水，并几乎均离解成表面的羟基<sup>[201-203]</sup>。这一事实，

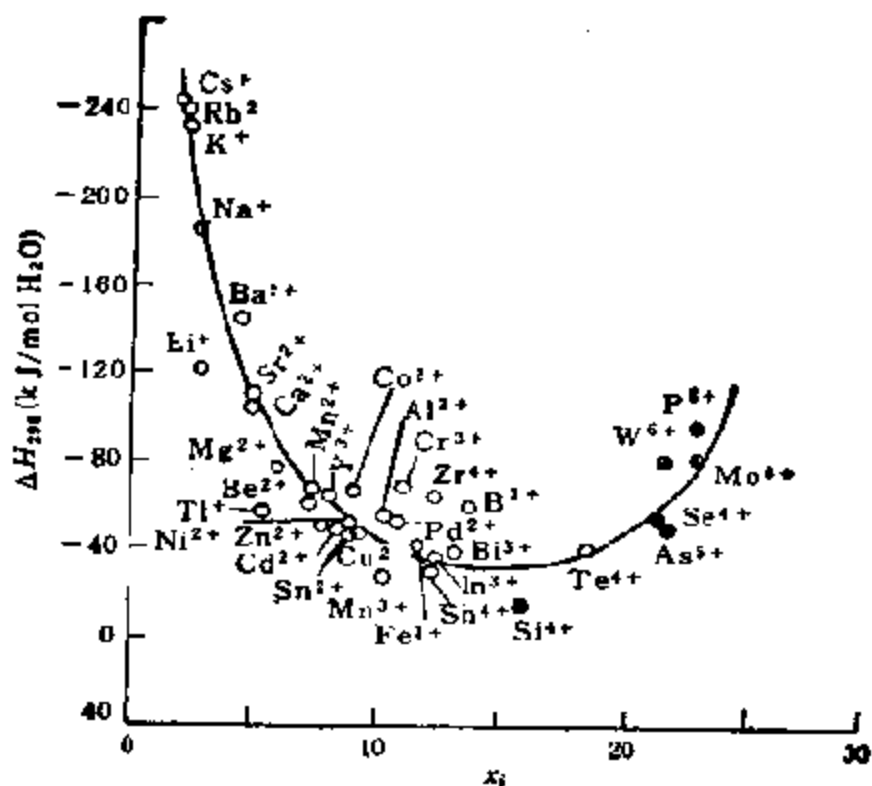


图 7-124 由氧化物生成氢氧化物或含氧酸反应的  $\Delta H_{hyd}^{\circ}$  (1 mol  $H_2O$  的平均值)

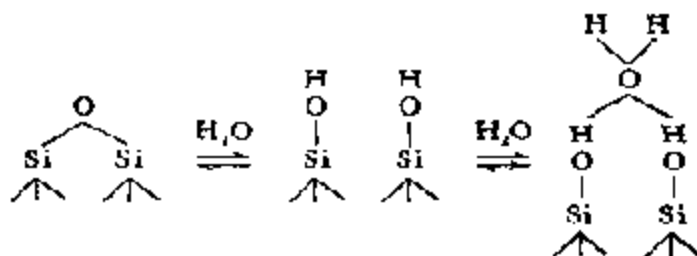
○ 生成氢氧化物, ● 生成含氧酸

表 7-27 表面羟基的生成热 (kJ/mol  $H_2O$ )

氧化物	表面羟基的生成热
$SiO_2$	67.4
$\alpha-Al_2O_3$	66.5
$\gamma-Al_2O_3$	40.2
$TiO_2$ (金红石)	77.8
$TiO_2$ (锐钛石)	110.5
$\alpha-Fe_2O_3$	49.4
ZnO	98.3

可宏观地从图 7-124 所示的、由氧化物生成氢氧化物或含氧酸的反应热 ( $\Delta H^{\circ}$ ) 均为负值得到满意的解释。表 7-27 给出的是由水中浸渍热求得的表面羟基的生成热<sup>[20]</sup>, 同一种物质的值可因晶型而不同。一般说来, 表面羟基是一种亲水部位, 所以, 还能通过氢

键对水作物理吸附。下面是以二氧化硅 ( $\text{SiO}_2$ ) 为例, 对这些过程写出来的反应模式<sup>[202, 206]</sup>



表面羟基以及物理吸附水在样品加热和排气的条件下即可除去<sup>[204]</sup>, 通常, 在室温下抽真空即可排除大部分物理吸附水, 而要除尽表面羟基, 则大多需在  $800-1000^\circ\text{C}$  的高温下抽气才能实现。如果以每个表面金属离子结合一个羟基计算, 那么, 对  $\text{TiO}_2$  (金红石) 二种晶面 (110) 和 (100) 计算所得的平均值约为  $8\text{OH}^-/100\text{Å}^2$ ,  $\text{ZnO}$  (纤锌矿) 二种晶面 (0001) 和 (10 $\bar{1}0$ ) 的平均值为  $8.5\text{OH}^-/100\text{Å}^2$ ,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (赤铁矿) (001) 晶面的值为  $9\text{OH}^-/100\text{Å}^2$ 。这些值和由实验测得的这些样品在室温时的表面含水量相当一致 (图 7-125), 可见, 在此温度下, 表面金属离子已几乎完全被羟基化了。

表面羟基还可以因氧化物的种类、制法和处理条件的不同而形成“氢键键合羟基”和“孤立羟基”, 图 7-126 所示  $\text{ZnO}$  表面上羟基的红外光谱图可为这种情况作出满意的说明<sup>[205]</sup>。已知表面羟基及水分子 OH 基的拉伸振动可在  $3800-3300\text{cm}^{-1}$ , 水分子的面内变角振动可在  $1650-1600\text{cm}^{-1}$  出现吸收, 由图 7-126 可见, 于  $450^\circ\text{C}$  排气的  $\text{ZnO}$  (a) 在  $3640$  和  $3575\text{cm}^{-1}$  处有二个吸收峰, 该样品重新吸附水 (b) 和再在  $30^\circ\text{C}$  排气 (c) 时, 在  $3530\text{cm}^{-1}$  和  $3440\text{cm}^{-1}$  处出现二个新吸收峰, 考虑到  $30^\circ\text{C}$  排气时  $1650\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰消失 (图中未给出) 这个情况, 可以认为, 这四个乃是羟基的吸收峰, 而  $30^\circ\text{C}$  排气时消失的  $1650\text{cm}^{-1}$  吸收则是通过氢键和表面羟基结合的水分子, 在上述四个吸收中, 有二个低波数吸收, 即  $3530\text{cm}^{-1}$  和  $3440\text{cm}^{-1}$ , 随着排气温度的升高逐渐减

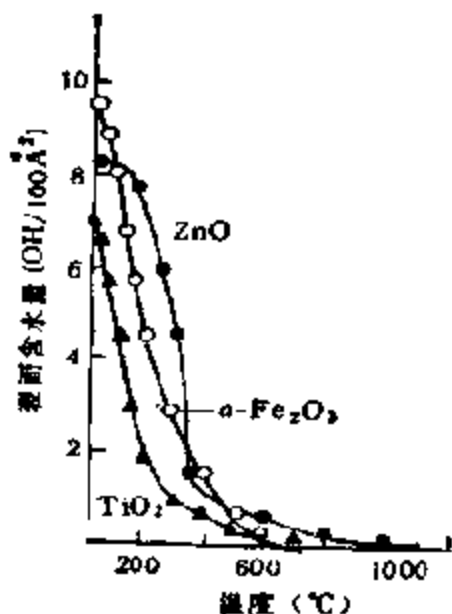


图 7-125 几种氧化物样品的表面含水量<sup>[266]</sup>

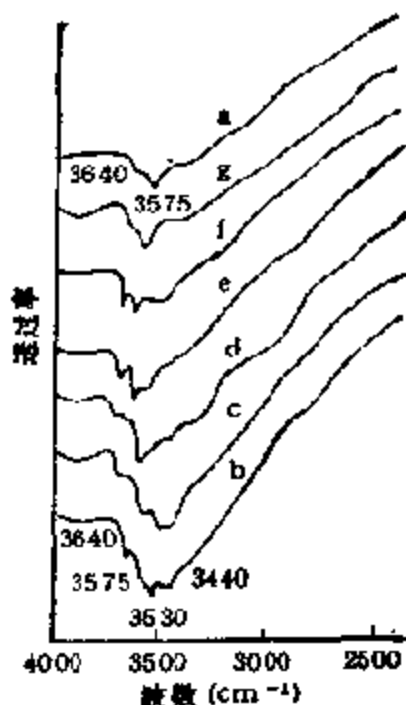


图 7-126 ZnO 表面上羟基的红外光谱图

- a. 450℃ 排气后的本底； b. 室温，吸附 H<sub>2</sub>O (20 托) 12 小时后； c. 30℃； d. 100℃； e. 200℃； f. 300℃； g. 400℃ 排气

弱 (d, e, f)，最后在 400℃ 时完全消失 (g)。这二个吸收可归属于“氢键键合羟基”的，自始至终未见消失的，即 3640 $\text{cm}^{-1}$  和 3575 $\text{cm}^{-1}$  二个吸收，则可归属于“孤立羟基”的。通过这样变更排气条件，把表面上所含不同物种一一区分开了。对氧化硅、氧化铝、氧化钛也都分别得到了与此类似的变化途径。

从图 7-126 可见，孤立羟基具有不同的吸收位置，表明存在着不同状态的羟基。根据 A. L. Dent<sup>[266]</sup> 以及 K. Arherton<sup>[267]</sup> 等人的研究，不仅同一种氧化物因制法和处理条件不同，表面羟基的状态不同；氧化物种类不同，表面羟基的状态就更加不同。例如，对氧化硅，在 3750—3730 $\text{cm}^{-1}$  处归属于孤立羟基的吸收峰相当尖锐，而在低波数 3650 $\text{cm}^{-1}$  附近归属于“氢键键合羟基”的吸收却相当宽阔。氧化铝上的表面羟基的红外光谱吸收波数列于表 7-28

中<sup>[299-311]</sup>。从  $\text{TiO}_2$ <sup>[211]</sup>,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ <sup>[467]</sup> 等的红外光谱图分析,在这些氧化物上,除了有表面羟基之外,还存在与表面金属离子直接配位的水分子。

表 7-28 氧化铝表面羟基的红外吸收波数( $\text{cm}^{-1}$ )

羟基	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ <sup>[102]</sup>	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ <sup>[109]</sup>	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ <sup>[110]</sup>	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ <sup>[112]</sup>
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

B. 表面氧种。如果说氧化物表面的羟基直接联系到氧化物表面的酸-碱性质的话,那么,另一物种——表面氧就和氧化物表面的氧化-还原性能直接相关。近几年来,对氧化物表面的氧种进行了广泛的研究,这包括对吸附在氧化物表面的氧种及其反应性,对氧化物本身的晶格氧、特别是表面晶格氧的研究等等,很显然,这些氧种的氧化-还原性能都将影响到邻近金属原子的价态和配位状态,从而使氧化物表面的化学组成也发生相应的变化。

(a) 吸附氧种。在氧化物表面上,因操作条件的不同可能形成多种表面吸附氧种:  $\text{O}_2$ ,  $\text{O}_2^-$ ,  $\text{O}^-$  以及  $\text{O}^{2-}$ 。一般地说,氧是以电子受体的形式被吸附在氧化物表面上的,温度愈高,愈易依次形成后继的氧种。

根据 ESR 和 IR 的研究结果,在氧化物表面上,分子状态的吸附氧种  $\text{O}_2^-$  有端接 (end-on) 和侧接 (side-on) 型二类,由于这种氧种的  $\pi^*$  轨道上只有一个电子,所以对 ESR 具有活性,可以给出具有三个  $g$  值的各向异性谱。对主要氧化物获得的结果列于表 7-29 中,这些数据可以用来表征不同氧化物上的吸附氧种  $\text{O}_2^-$ <sup>[121]</sup>, 其中:  $\text{MgO}$ <sup>[141]</sup>,  $\text{ZnO}$ <sup>[15]</sup>,  $\text{TiO}_2$ <sup>[16]</sup>,  $\text{SnO}$ <sup>[17]</sup>, 以及  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ <sup>[18]</sup>

表 7-29 主要金属氧化物上的  $O_2^-$  的  $g$  值

氧化物	$g_1$	$g_2$	$g_3$
$Na_2O_2$	2.175	2.000	2.000
$MgO$	2.077	2.007	2.001
$Al_2O_3$	2.038	2.006	2.006
$SiO_2$	2.025	2.002	2.002
$TiO_2$	2.009	2.009	2.003
$ZnO$	2.042—2.052	2.008	2.002
$ZrO$	2.027	2.008	2.003
$SnO_2$	2.025	2.009	2.004
$CeO_2$	2.014	2.012	2.010
$SiO_2/Al_2O_3$	2.024	2.007	2.002
$Mo/Al_2O_3$	2.017	2.010	2.004
$CdO/Al_2O_3$	2.039	2.009	2.002
$CeO/Al_2O_3$	2.030	2.014	2.011
$Ti/SiO_2$	2.020	2.009	2.003
$V/SiO_2$	2.023	2.011	2.004
$Mo/SiO_2$	2.017	2.010	2.004
$Ce/SiO_2$	2.027	2.018	2.011
Na-Y 分子筛	2.068	2.002	2.002
Ca-Y 分子筛	2.046	2.011	2.002
Sc-Y 分子筛	2.030	2.009	2.002
Ba-Y 分子筛	2.057	2.009	2.005
La-Y 分子筛	2.044	2.009	2.007
GaAs	2.035	2.007	2.007
AlSb	2.041	2.005	2.002
KCl	2.436	1.951	1.955

上的  $O_2^-$  认为是呈侧接型的。

同样,目前也已拥有不少关于  $O^-$  的 ESR 研究结果,主要氧化物的数据列于表 7-30 中,除此之外,还有关于由  $O_2^-$  和  $O^-$  与分子氧再结合而成的  $O_4^-$  和  $O_3^-$  等自由基的 ESR 研究报告<sup>[219]</sup>。

金属氧化物上氧的吸附类型、吸附量显然因氧化物种类<sup>[220]</sup>以及制备方法<sup>[221]</sup>而不同。用程序升温脱附 (TPD) 和 ESR 研究相结合的方法,可以在一定程度上获得有关这些问题的信息。例如,

表 7 20 主要氧化物上的  $O^-$  的  $g$  值

氧化物	$g_1$	$g_2$	$g_3$
B <sub>2</sub> O (单晶)	2.0026	2.0155	2.0155
MgO (单晶)	2.0032	2.0385	2.0385
CaO (单晶)	2.0021	2.0657	2.0697
SrO (单晶)	2.0013	2.0705	2.0705
ZnO (单晶)	2.0024	2.0093	2.0093
ZnO (粉)	2.003	2.021	2.021
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (粉)	1.988	2.033	2.033
MgO (粉)	2.0013	2.042	2.042
SiO <sub>2</sub> (粉)	2.003	2.007	2.029
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub> (粉)	2.0055	2.0055	2.0055
MoO <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub> (粉)	2.006	2.020	2.020
WO <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub> (粉)	2.012	2.026	2.026
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /SiO <sub>2</sub> (粉)	?	2.026	2.026
Cr/SiO <sub>2</sub> (粉)	2.024	2.030	2.030
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub> (粉)	2.003	2.012	?
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /SiO <sub>2</sub> (粉)	2.0076	2.013	2.019
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub> (粉)	2.002	2.012	2.038
MnO <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (粉)	2.008	2.024	2.024

清山哲郎等人<sup>[220]</sup>对不同氧化物所作的研究表明,在不同氧化物上氧的脱附峰是多种多样的,如果把这些氧的脱附峰和 ESR 研究结果相对照,就有可能把表面上的吸附氧种区分出来。以氧化锌为例,由室温下吸附氧获得的  $O_2^-$  ESR 信号(图 7 127)于 200°C 排气后即行消失,而与此同时,以  $Zn^+$  为归宿的  $g=1.959$  的信号却明显增加,和测

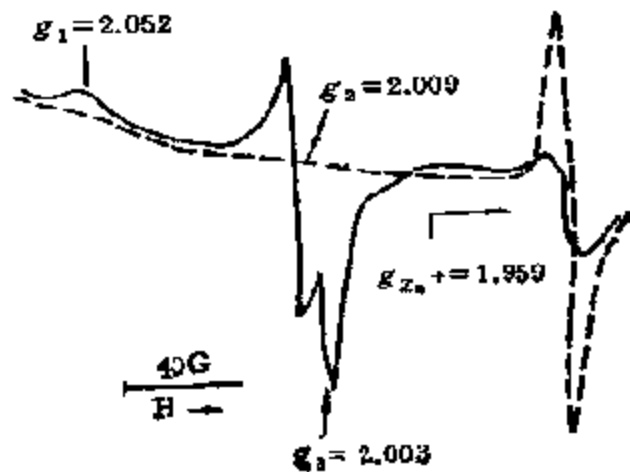


图 7-127 ZnO 于室温下吸附氧时的 ESR 谱,虚线为排气后的谱



得的  $O_2$  的 TPD 图相对照,那就不难看出,最高峰温  $T_M=190^\circ\text{C}$  的脱附峰和  $O_2^-$  相当,而且  $O_2^-$  的形成和解离与  $Zn^{2+}$  (F 中心)<sup>[212]</sup> 有着密切的关系。

由于 ESR 并非对所有氧化物都是适用的,所以还可以采用一些测定表面过剩氧的化学方法<sup>[223]</sup>、ESCA 等分光光谱法或者同位素交换法等与 TPD 相结合以获得表面氧种的信息。例如,利用这些方法,相当成功的确定了氧化镍的  $O_2$ -TPD 谱上  $T_M$  为 35, 335 以及  $425^\circ\text{C}$  的脱附峰分别和  $O_2$ ,  $O_2^-$  和  $O^-$  的相当<sup>[214]</sup>。

金属氧化物上吸附氧种的类型以及氧化物吸附氧的能力,看来和氧化物,特别是金属离子的性质有着本质上的联系<sup>[225]</sup>。如果把各氧化物的相应于同一吸附氧种脱附峰的最高温度 ( $T_M$ ) 与金属离子的软度 ( $Y$ ) 作图,那么,如图 7-128 所示,两者可因氧化物

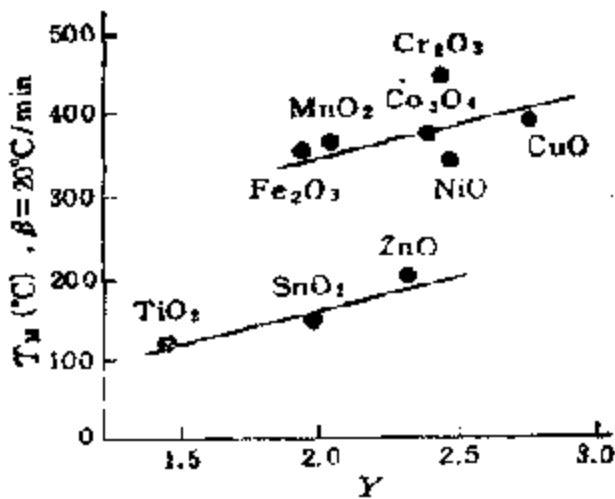


图 7-128 金属离子的软度参数 ( $Y$ ) 与  $O_2^-$  脱附温度 ( $T_M$ ) 的关系

本质上的不同(参见下节)形成两条直线,表明这时  $O_2^-$  有作为软配体与金属离子相结合的关系。图 7-129 给出的则是由 TPD 测得的一系列氧化物,在温度升高至  $560^\circ\text{C}$  时,每单位表面脱附的氧量 ( $V_{560}$ ) 与各种氧化物生成热 ( $-\Delta H_f^\circ$ ) 之间的关系,表明氧化物的生成热越小,氧的吸附量越大,也就

是说,愈易还原的氧化物,如本章第三节所述,氧空位等表面缺陷,氧的吸附部位愈易于形成。

(b) 表面晶格氧。在讨论氧化物表面上的氧种类型时,  $O^{2-}$  离子常被忽略。事实上,在氧化物表面上有许多这样的氧离子;另外,在某些吸附过程的最后阶段,也证明有这样的氧种形成<sup>[226]</sup>。正是表面上的这些氧离子,有时在决定材料的表面性质中起着上

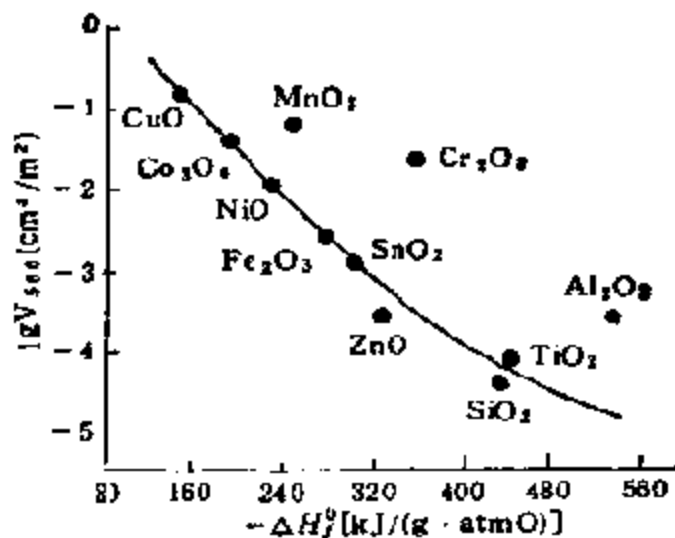


图 7-129 金属氧化物的标准生成热 ( $-\Delta H_f^0$ ) 与氧脱附量 ( $V_{500}$ ) 的关系

要的作用。这个问题被忽略的原因看来很简单：表面氧离子很难研究，因为它们很不容易和别的晶格氧相区别。首先，通过同位素交换以及催化<sup>[227]</sup>测得的这类氧种的活性，都反映出它们并不是均一的，例如，配位数的变化，但是至今还只有不多的证据，可以用来表征这类氧种，除此之外，在某些情况下，它们和体相氧离子可以发生迅速的交换作用<sup>[228]</sup>。

研究一下氧化物表面的本质即可得出结论：表面和体相晶格氧应该有很不同的性质。例如，具有岩盐结构的立方氧化物 MO，这里每个离子是六配位的，如果沿 [100] 晶面劈开，那么，这一晶面内离子的配位将从六降低至五，这样的新表面是非理想的，当高指数晶面在表面上暴露时还可以出现更低的配位。

P. W. Tasker<sup>[229]</sup> 的理论工作确证，这类表面不仅带有电荷，同时具有和表面垂直的偶极矩，而且，只有在明显再构的情况下才能稳定。总的来说，简单立方氧化物中的低配位氧离子，和表面上低指数晶面中的缺陷有关的假设看来最为可信。

为了讨论明确起见，这里，更精确定义一下什么是低配位离子是很必要的。体相晶格中离子的正常配位数，被定义为和电荷相反的最邻近离子数相等。例如，对八面体配位的碱土氧化物来说

是六,这样,配位低于这个数目的离子都是低配位离子,通常用注脚 LC 来表示,例如,对 MgO[100] 晶面的表面氧离子可记作  $O_{6c}^{\cdot-}$ ,对五配位的可记作  $O_{5c}^{\cdot-}$ ,L 可以有 5,4,3 等等,如图 7-119 所示,C是为了简单起见取自 CUS(coordinatively unsaturated).

近几年来,在化学方面已有不少关于低配位离子具有反常的供电子性质的证明;并且也已为光谱所确证,其中最多的是来自碱土氧化物,因为它们大都是离子性的,是较好的模型体系;而且不像过渡金属离子那样,没有可变的复杂效应,同时,也不像会受到杂质引起的麻烦。

首先, A. J. Tench 等人<sup>[210]</sup>曾用硝基苯 (NB) 研究过离子型氧化物,例如, MgO 的供电子性质,他们从 MgO 粉在真空中吸附 NB 的 ESR 研究中得到了  $g_{\perp} = 2.006$  的  $NB^{\cdot-}$  的信号,显示出有质子的 Hfs (4G) 以及氮的各向异性劈裂 (2.5, 2.5 和 2.8G); 在自旋浓度的测定中指出,  $NB^{\cdot-}$  有相当高的浓度,约相当于 0.5% 的表面氧离子,因此认为  $O_{6c}^{\cdot-}$  离子似乎是电子源,因为这时过渡金属离子杂质的影响小至可以忽略不计。以后这一工作内容,又为 M. Che 等人利用含氮化合物和四腈基乙烯 (TCNE) 以研究 MgO 的供电子性质和活化温度的关系所扩展<sup>[211]</sup>, 他们发现,

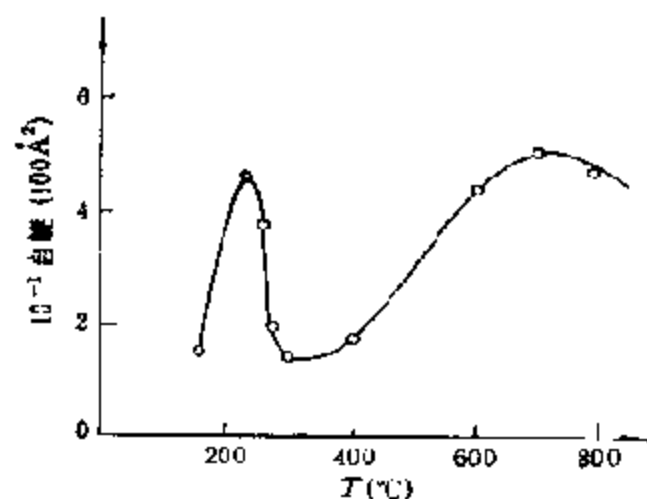


图 7-130 以活化温度为函数的 MgO 和 TCNE 形成自由基的能力

发现,在约 220°C 和 700°C 处有两个极大值,第一个归结为 OH 基,而后一个则归结为  $O_{6c}^{\cdot-}$  (参见图 7-130)。这一概念以后又为许多学者所采用<sup>[212]</sup>。

综上所述,可见在以往的所有这一类研究中,都包含着一个从低配位表面氧离子  $O_{6c}^{\cdot-}$  供给电子的反应,而且其浓度竟高达

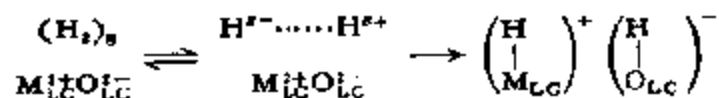
表面离子的 0.2--2%, 但是其中没有一工作提到过表面因而产

生空穴以及  $O^-$  中心的 ESR 信号的,这当然可能是由于电子在越过数个离子离域时给出的信号太宽所致,但这个问题至今并不能说是已经解决了的。

尽管除了碱土金属氧化物之外,还有几种氧化物在吸附电子受体时可以形成阴离子自由基,但也都没有给出这些电子确切来源的证明。在一个有关  $Al_2O_3$  的研究中,曾有人建议  $AlO^-$  物种在高温活化后是一个电子供体<sup>[231]</sup>,但一般认为,对  $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $SiO_2$  以及  $ZrO_2$  来说,如上节所述,表面上的羟基才是供电子源。

众所周知,在真空中将氧送入经热活化的  $MgO$  上时,可以观察到很弱的 ESR 信号,这通常被认为是形成了  $O_2^-$ <sup>[234]</sup>。如果  $MgO$  预先吸附氢,那就可以获得相当强的信号,这时可以见到几个  $g_{22}$  分量,并能清楚地鉴定为不同环境中的  $O_2^-$ ; 对  $CaO$ , 甚至无须预先吸附氢也能获得类似的信号,然而从  $Al_2O_3$  则得不到信号<sup>[235]</sup>。在没有氢的情况下,这个反应可以用存在极易起电子供体作用的  $O_{LC}^-$  来解释。D. Cordischi 等人认为,预吸附氢之所以能增大  $O_2^-$  的产率,是由于氢在成对的  $O_{LC}^-$  上吸附后于真空中热活化时,产生了  $O_{LC}^- - H^+$  物种的关系。后者当加入氧时即可提供电子使氧在与阳离子邻近处形成吸附的  $O_2$  和  $O_{LC}^- - H^+$ , 可是从理论上讲,后一物种应和  $OH_{LC}$  自由基相当,可由 ESR 测得,但迄今为止亦未见报道<sup>[235]</sup>。

关于氢在  $MgO$  表面上的吸附, S. Coluccia 和 A. J. Tench 等人已作过仔细研究<sup>[236]</sup>,在低温下,氢主要以分子形式吸附,并由光致发光光谱证明存在着  $O_{LC}^-$  和  $O_{LC}^-$  离子。红外研究指出,氢在室温下系按异裂离解吸附,认为这和  $O_{LC}^-$  离子有关:



在无光的情况下,这一反应看来涉及到低配位的离子对,例如,  $M \ddot{O}_{LC}^-$ , 然而在 UV 辐射中,则又可能和别的离子对,如  $M \ddot{O}_{LC}^-$  有关,等等。在模型表面上这样的离子对已示于图 7-119 中。这

些作者认为，氧离子的配位对氢是分子还是离解吸附起着决定性的作用，吸附氢后之所以能提高  $O_2$  的产率，最可能是由  $M_2O-H^+$  物种提供电子引起的，其中的氢，则或者形成更多的表面羟基或者成为气体外逸。

以上从化学角度对低配位表面氧离子的存在及其电子供体的作用作了扼要的说明。对这些课题，另外也还有一些光谱的研究结果。例如，对高分散的碱土氧化物，得到了一些在纯单晶中没有的吸收光谱。这是值得惊讶的，因为从例如  $MgO$  体相激发电子的能量要相当于真空紫外中的频率；但是计算表明，不同配位状态和在不同能量下的表面激发有关：已经知道，晶格结构中的缺陷，由于 Madelung 位降低的关系，和能量降低的吸收带有着密切的联系。例如，碱土卤化物中的阴离子缺陷带<sup>[23]</sup>就是这样形成的。低配位离子也属于 Madelung 位降低的一种物种，而且，这一过程所需能量还随阳离子原子序数增加而减少，如表 7-31 所示。当然，从原

表 7-31 粉状碱土氧化物的吸收、激发和发射光谱

氧化物	吸收 <sup>[212]</sup> (eV)	激发 <sup>[237]</sup> (eV)	发射 <sup>[237]</sup> (eV)
MgO	5.70; 4.58	>5.40; 4.52	3.18
CaO	5.52; 4.40	>5.40; 4.40	3.06
SrO	4.64; 3.96	4.43; 3.94	2.64
BaO	3.60; 3.22	3.70	2.67

则上说，在这一范围内的光学吸收，也可能和表面上俘获或未俘获电子的点缺陷相关。但是，这样俘获的电子能在远比样品制备温度低的温度下加热淬灭，而且还可以通过 ESR 和光谱进行表征，可是在这些样品中并未发现。至于未俘获电子的点缺陷的贡献，那就不能轻易排除，因为这样的表面空位或双空位，与和四配位离子有关的低指数表面上的定域状态无法区别。

如果离子以不同的配位数存在于表面之上，那么，每一种配位状态的离子的相对数目，应该与颗粒的地貌学有密切关系，当晶体的完整性发生变化时，相对数目就应随之改变。有人曾以几乎成

完整立方 (500—1000 Å) 的 MgO 粉尘作过试验, 根据光致发光光谱的研究结果, 由图 7-131(a) 中 274nm 处只有较小的吸收峰, 证明这种材料的  $O_{\frac{1}{2}c}$  浓度可望比正常的小得多, 电子显微镜图指出, 这种材料在经水蒸气侵蚀后, 晶粒的角及棱都发生了变化, 同时在表面上还出现很多小坑, 而从这个样品的光致发光光谱, 就可以看到 274nm 处的吸收峰有明显增大 [图 7-131(b)], 这被归因于  $O_{\frac{1}{2}c}$  的形成, 从而为上述预见提供了可信的证据<sup>[240]</sup>。

总之, 对碱土金属氧化物来说, 现在已有不少可以证明在它们的表面上存在着低配位氧离子, 例如  $O_{\frac{1}{2}c}$  和  $O_{\frac{1}{2}e}$ , 的证据; 它们的化学和光谱性质已经可以表征; 同时, 它们能起正常表面氧离子 (对碱土金属氧化物来说为  $O_{\frac{1}{2}c}$ ) 不能起的转移电子的作用。普遍认为, 这些都是氧化物催化剂的十分重要的因素。

对过渡金属氧化物来说, 可以影响表面性质的还有另一个特性, 那就是过渡金属离子的几种氧化态, 由此之故, 许多过渡金属氧化物的化学组成都不是化学计量的, 不是有过剩氧离子就是存在着氧离子空位, 有时甚至发生相变并形成新的化合物。这如本章有关固体缺陷一节中所述, 都和体相以及表面晶格氧直接有关。但是要决定其中表面晶格氧的作用却并非易事。有些作者曾企图通过研究分散度对各种易测性质的影响绕过这一困难。例如, 与上述碱土金属氧化物那样, 通过确定粉状氧化物的分散度和光谱之间的关系, 以掌握过渡金属离子从高配位数向低配位数环境转化的趋势, 以及与此相应的能级 (晶体场稳定化能) 变

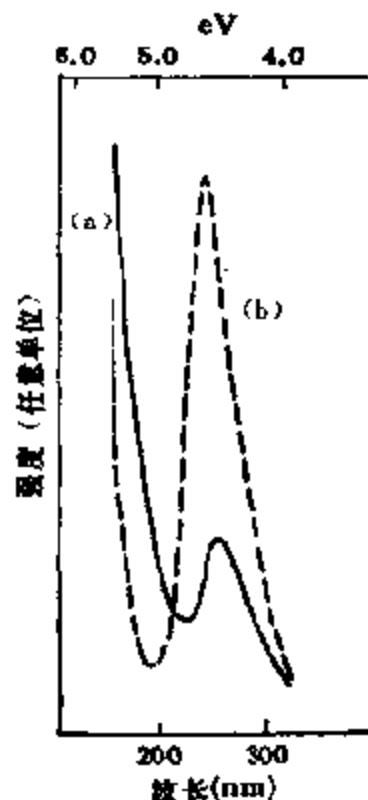
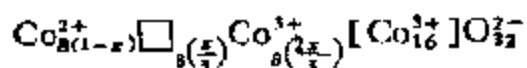


图 7-131 MgO 粉尘在真空中用 410nm 发光获得的激发光谱  
(a) 1200K 脱气的样品;  
(b) 和水蒸气接触并在 1200K 脱气后的样品

化;考察粉状过渡金属氧化物研磨时的变色,以及众所周知的,由 P. W. Selwood<sup>[241]</sup> 发现的分散度与磁性之间的关系的原因等等,但都没有得到满意的结果。

用一般的电子仪器(例如高能电子衍射)研究表面层的结构时,可以在许多情况下区分表面层和体相的结构。例如,在对  $\text{Co}_3\text{O}_4$  薄片的电子衍射研究中,在电子谱图上发现了“多余”的衍射线,而在块状样品的 X 射线衍射研究中,却没有表明有超结构形成。作者认为,超结构乃是由于在表面层中生成了以  $\text{O}^{2-}$  形式存在的过剩氧,以补偿在四面体次晶格中形成的  $\text{Co}^{2+}$  阳离子缺位,并使其他阳离子的电荷增加到三价状态的关系<sup>[242]</sup>



在这方面,一个可以很好解释表面和体相晶格氧作用不同的例子是对  $\text{MoO}_3$  的研究。仔细分析一下  $\text{MoO}_3$  的晶体结构就可以看出,Mo 原子和周围六个氧原子成明显的畸变八面体,八面体 ( $\text{MoO}_6$ ) 之间则通过二条棱和二角顶角相联并形成层状结构(参见图 7-15)。通过晶体结构的研究可知,八面体中的 Mo—O 键长是不同的,可以从长度分别为 0.167 和 0.173nm 的短键 Mo—O<sub>(1)</sub> 和 Mo—O<sub>(2)</sub>, 到长度分别为 0.223 及 0.225nm 的长键 Mo—O<sub>(3)</sub> 和 Mo—O<sub>(4)</sub> [图 7-132(a)], 可以认为,钼氧化物中的六个氧原子,其中两个系通过接近于双键,另两个通过接近于单键,而再两个通过更弱的键与钼原子结合[图 7-132(b)]。换言之,结构基本上是藉最弱键与其他单元相连结的钼氧四面体—O—[MoO<sub>2</sub>]-O—。在  $\text{MoO}_3$  的 IR 光谱中,最短键(双键 Mo—O) 的振动频率位于  $980\text{cm}^{-1}$  处, Mo—O 键的在 815 和 870nm 处,而更长键 Mo···O 的则在  $600\text{cm}^{-1}$  处呈一宽带<sup>[243]</sup>。这样的结构很容易在表面上生成配位不饱和中心。例如,从畸变八面体失去双键 Mo=O 反位上的 O<sub>(3)</sub> 或 O<sub>(4)</sub>, 即可形成畸变四方锥体,如果 O<sub>(3)</sub> 和 O<sub>(4)</sub> 同时失去,即可形成四面体,等等。有意义的是与此类似的这种因金属—氧的键长不同而形成的反常非对称配位,也

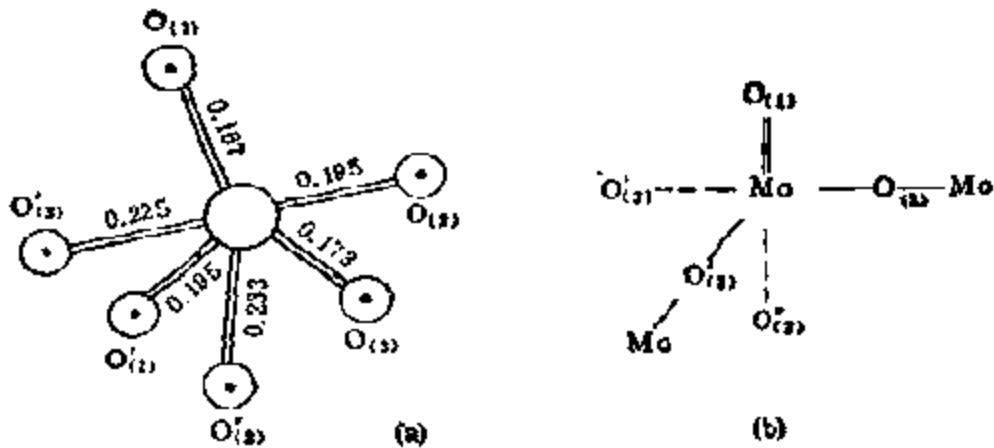


图 7-132 氧化钼八面体晶格  $[\text{MoO}_6]$  中的键长(以 nm 计) (a) 和结构示意图 (b)

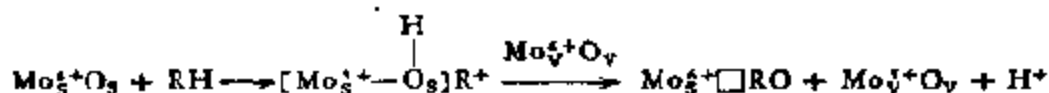
广泛地存在于其他如 W, Cr, V, Nb 及 Ta 等的氧化物之中, 这样的立体化学以及配位状态的相互转化, 除了与这些氧化物的还原性质有关外, 很可能还和其独特的吸附以及催化性质有关。

$\text{MoO}_3$  的还原过程也是经过仔细研究过的,  $\text{MoO}_3$  还原时可以生成组成为  $\text{Mo}_x\text{O}_{3x-2}$  的化学计量氧化物, 现在已经发现有  $\text{Mo}_2\text{O}_{11}$ ,  $\text{Mo}_3\text{O}_{23}$ ,  $\text{Mo}_4\text{O}_{34}$ ,  $\text{Mo}_{10}\text{O}_{29}$ ,  $\text{Mo}_{11}\text{O}_{31}$ ,  $\text{Mo}_{13}\text{O}_{38}$ ,  $\text{Mo}_{14}\text{O}_{41}$  和  $\text{Mo}_{20}\text{O}_{59}$  等等<sup>[579]</sup>, 如本章第三节 6 所述, 这是由氧空位形成的“切变面”簇化而成的。在这样的情况下, Mo—Mo 的键长从  $\text{MoO}_3$  中的 0.32nm 下降至  $\text{Mo}_{10}\text{O}_{29}$  中邻接原子间的 0.2613nm。与此相对应, 表面上 Mo 离子的价态和配位数也将有所变化, 在弱还原的  $\text{MoO}_3$  中,  $\text{Mo}^{3+}$  离子(构型  $d^3$ ) 很容易由 ESR 测得, 例如, 由部分还原的  $\text{MoO}_3$  可获得  $g = 1.875$  和 1.933 轴对称的谱<sup>[240]</sup>, 该信号并不随温度变化, 甚至可高达 400°C。

在研究用烯烃 RH 还原  $\text{MoO}_3$  表面时还发现, 氧空位可从表面迅速向体相扩散。当丙烯于 300—500°C, 通过  $\text{MoO}_3$  时, 在 ESR 谱上立刻出现  $g_1 = 1.966$ ,  $g_2 = 1.957$  以及  $g_3 = 1.894$  的  $\text{Mo}^{3+}$  离子信号, 而且这个信号在水和氧存在时也不变宽, 显示出  $\text{Mo}^{3+}$  离子已进入体相或表面层内, 作者认为<sup>[243]</sup>, 这是通过  $\text{Mo}^{6+}$  还原成  $\text{Mo}^{3+}$  时, 在表面上生成的电子向体相中迅速移动, 并为



邻近空位口处的  $\text{Mo}^{5+}$  离子所攫取而实现的



此后这个信号逐渐变宽，同时， $g_{\text{A.}} = 1.930$  的体相信号也因空位从表面被拉向该缺陷而同样变宽



可见，空位的当量移动是通过体相和表面晶格氧的相互扩散实现的，因此，可以想象，这类氧化物在反应中，表面层的组成以及通过双键和单键与 Mo 结合的氧原子的位置总是在不断改变的。显然，这种不断交换的过程，可以从研究不同表面性质和  $\text{Mo}=\text{O}$  及  $\text{Mo}-\text{O}$  振动范围内的 IR 光谱之间的关系获得相应的信息<sup>[241]</sup>。

在深度还原时， $\text{MoO}_3$  可直接转化成晶格全部再构的  $\text{MoO}_2$ ，这很可能是通过钼离子之间的迅速歧化： $2\text{Mo}^{5+} \rightarrow \text{Mo}^{6+} + \text{Mo}^{4+}$  而实现的。用 XPS 研究  $\text{MoO}_3$  的还原时只发现六价和四价的钼，只有在很强的还原条件下，才能还原成金属钼<sup>[242]</sup>。

$\text{V}_2\text{O}_5$  和  $\text{WO}_3$  还原时一般地说也遵循与  $\text{MoO}_3$  类似的过程，在还原度不高时，可以得到  $d^1$  构型的离子： $\text{V}^{4+}$  (或  $\text{VO}^{3+}$ )， $\text{W}^{5+}$  在文献中还有不少关于其他低对称性晶格的氧化物的资料，在这些氧化物表面上存在着低配位数的过渡金属离子。例如，F. S. Stone 就是利用  $\text{Cu}_2\text{O}$  本身的非对称结构，来说明它的高催化和吸附活性的<sup>[246]</sup>。

## 5. 表面的电子结构

以上讨论了有关固体表面在结构上的特点、和外来物种的相互作用以及化学组分等问题，也就是说，讨论了表面的原子结构，但没有涉及表面的能量，或者说表面的电子结构问题。广而言之，那就是晶块断裂时是怎样影响电子密度分布的？被吸附物原子又是怎样和表面结合的？

### (1) 表面态

由固体的表面电子结构决定的表面态或者表面能级，在一般

情况下,具有与固体体相中能级或能带不同的能量,产生这种不同的原因之一乃是由于晶格断裂,表面上的三维周期性遭到破坏,使无限晶体变成了有限晶体。I. Tamm 是第一个指出有可能形成表面态的<sup>[247]</sup>。他在计算中利用了一维模型,势能函数如图 7-133

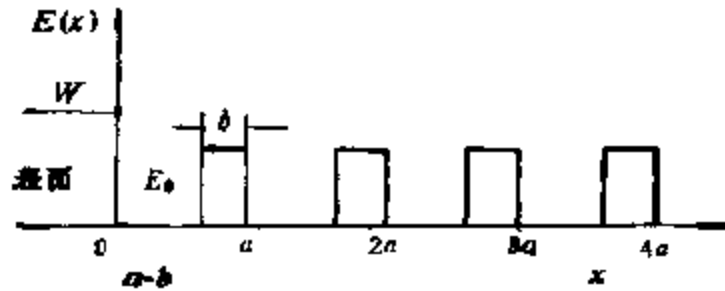


图 7-133 I. Tamm 采用的势能函数  
 $a$  为晶格常数,  $b$  和  $E_0$  分别为能垒的宽和高

所示。计算结果表明,晶体内的势能函数可近似地用这个函数给出,而在  $x = 0$  的表面处则有一排斥势能  $W$ , 这时,对无限晶体,可能的能态将组成能带,而对半无限晶体,如果电子的能量  $E$  低于  $W$ , 那么,在每两个相邻能带之中就有一个新的能级——表面能级(图 7-134)。这些表面态的波函数的值,在表面两侧,将随与

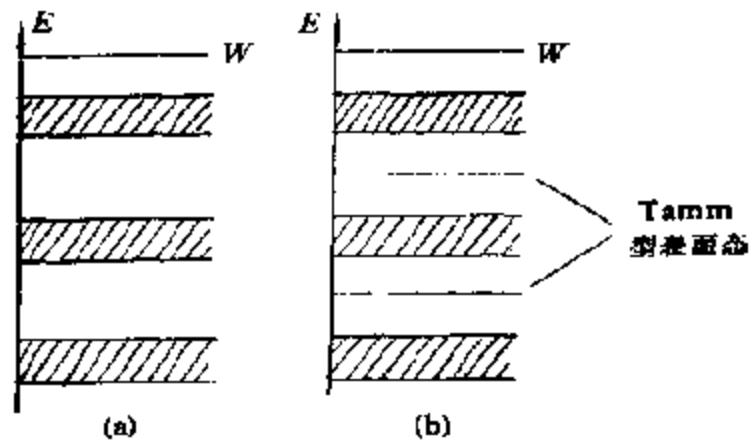


图 7-134 Tamm 型表面态  
 a. 无限晶体; b. 有限晶体

表面的距离按级数增加,换言之,占据表面能级的电子实际上是定

域在表面上的;如果  $E > W$ , 那么,  $E$  值可以是任意的, 这时, 晶格外的表面态将是周期性的, 而晶格内的则随与表面的距离成指数下降, 由这些波函数, 可以得到电子冲击表面并从表面反射的几率。

以后, W. Shockley<sup>[64]</sup> 按同一模型进行了精确计算, 发现在有限晶体中可以有两种产生表面态的情况: 或者由于晶体表面上和内侧的势能形式不同(即 Tamm 型表面态的情况), 或者由于不同原子能级重叠产生了体内能带(称为 Shockley 表面态)。当然, 在后一种情况中, 只有在组成晶格的原子相互十分接近, 能带很宽时才能发生(参见图 7-135), 因此, 这种表面态也是晶格几何

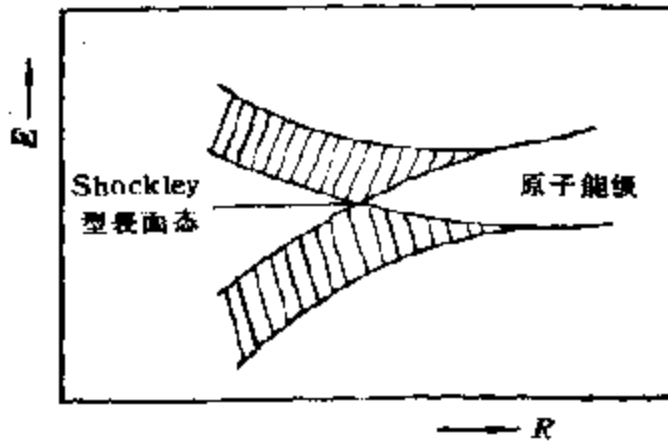


图 7-135 Shockley 型表面态的形成图

状态的函数, 所以, 一般只在金属而不在绝缘体中出现。另外, 根据 Shockley 的计算, 由于叠合能带的关系, 表面态又是双简并的, 其中之一来自下部而另外之一则来自上部体内能带的干扰。

上述单维情况下的结果, 可以很容易地应用于三维的情况。根据计算的结果, 每个禁带中表面态的数目等于晶体表面上的原子数。如果表面积相当大, 这些能级相互间可挨得很近, 也可出现能带(表面能带)。由于真实晶体中表面原子数要比形成晶体的总原子数小一百万倍, 故形成的表面能带, 实际上对体内能带的形状和能级密度分布都无影响。位于体内最高满带(在每个能级上含有两个自旋方向相反的电子)和最低空带之间的表面能带的能级

一般是半充满的，因为从体内能带进入表面能带的电子数和体内满能带的能级数相当(图 7-136)。在最理想的情况下，这将导致表面导电，但是由于即使是理想晶体的表面也不是完全光滑的，常含有吸附杂质，所以实际上并不能产生这样的表面导电性。

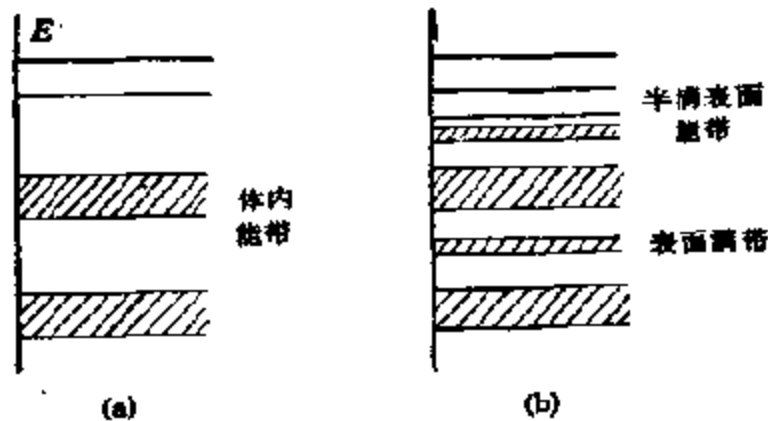


图 7-136 表面能带  
a. 无限晶体; b. 有限晶体

表面各能级(能带)上的电子数,在平衡时仍服从于 Fermi 分布规则。在 Tamm 型表面态的情况下,  $N_s$  个能级都具有同一能量  $E_s$ , 那么,所含的电子总数等于

$$n_s = \frac{2N_s}{e^{(E_s - E_F)/kT} + 1} \quad (7-91)$$

对 Shockley 型表面态,这时,表面能级形成了连续分布的  $N_s(E) \cdot dE_s$  (表面能带),那么,在  $E$  和  $E + dE$  之间的表面电子数为

$$dn_s = \frac{2N_s(E)dE}{e^{(E - E_F)/kT} + 1} \quad (7-92)$$

电子总数则为

$$n_s = \int \frac{2N_s(E)dE}{e^{(E - E_F)/kT} + 1} \quad (7-93)$$

因为 Fermi 能级正等于电子的化学势,平衡时,表面和体内的 Fermi 能级  $E_F$  一定相等。Fermi 能级一经确定,表面能级(能带)上的电子数也就可以计算出来了。

## (2) 表面电荷密度

表面的一个最简单的宏观性质就是形成双电荷层。把表面表示成  $xy$  平面, 方向  $z$  垂直于表面, 这样就会产生双层, 因为这时负电荷(电子)和正电荷(核)的重心有不同的  $z$  值。当然, 真实的表面更为复杂, 例如, 吸附部位的专一性是很强的, 键能在上层位置之间变化很大, 对吸附原子还有各种的桥和中空的位置等等。这些都意味着  $xy$  平面中的电荷并非均一, 而是剧烈变动着的。

在本节中, 只能简单地讨论两种用以求得表面电荷密度(以及表面电势)的处理方法。一种是要考虑表面原子本质的, 而另一种则是简化了的、把离子核看作均匀连续分布的正电荷的所谓铯(Jellium)模型。前者可以氧分子吸附在金属表面为例, 每个氧分子带有负电荷, 而与其相对应的各个表面金属原子则带有相等和相反的正电荷[参见图 7-137(a)]。后者则可以氧在掺杂半导

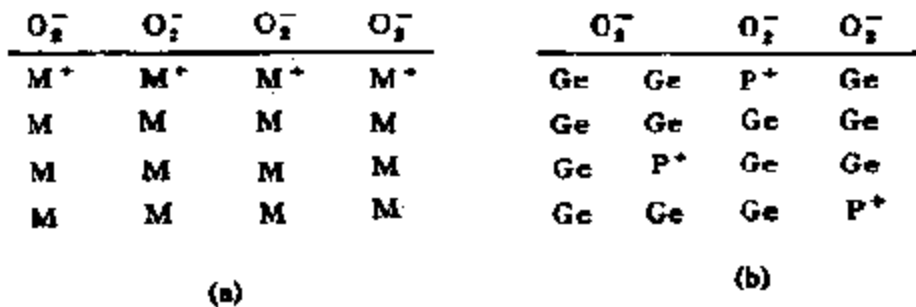


图 7-137 两种不同的表面电荷

体上的吸附为例, 这时氧分子, 例如从锗夺取电子, 从而带有负电荷, 而邻近表面的另一侧, 由于半导体内杂质有一分布, 锗晶体边缘的能级密度很低, 要从晶体深处才能向氧提供足够的电子, 这样, 已电离的带有正电荷的杂质中心, 就构成了一空间电荷区[参见图 7-137(b)]。显然, 对铯模型就不存在和  $xy$  平面的关系了, 但是可以很容易地计算总的趋势, 而在前一种处理中, 却能得到部位的专一性。当然, 在任何一种处理中, 电子密度的自治计算是很重要的。

A. 考虑表面原子的计算。图 7-138(a) 给出了 Na[001] 面以  $x$  为函数的电荷密度及电势（为了简化，在  $xy$  平面上求平均值），计算时将半无限固体分为二个区域，第一个区域由真空以及电子密度与体相不同的开始时的几个 Na 平面所组成，第二个区域则为体相性质已知，或可单独计算的半无限固体的其余部分。对第一区域的自治解指出，第二个原子平面的电势几乎和体相中的相等，图 7-138(a) 中的电势结果表明，相当于局部明显失去 Na 原子平面的最小值在  $x = 8a_0$  附近（这里，Bohr 半径  $a_0 = 0.529$

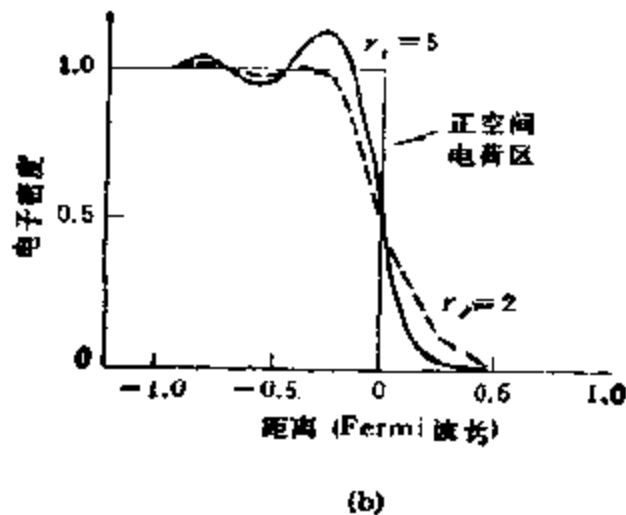
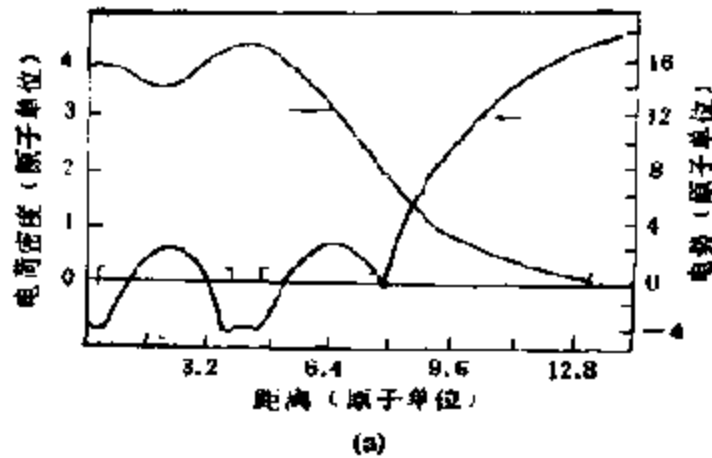


图 7-138 (a) 以  $x$  为函数的电荷密度及电势，最后两个原子层的离子核用方括号指出<sup>[249]</sup>；(b) 由势模型求得的表面附近的电子密度，结果是从两个  $r_s$  值求得的<sup>[250]</sup>

Å)。z 值较大时，电势逐渐地达到真空能级。以上的讨论是对 x-y 平面中的平均电势而言的，然而，就这一原子模型而言，也能对完整的空间进行研究，计算结果指出，靠近表面的值强烈依赖于是否在一个钠原子的上方还是在钠原子之间。例如，在距离最后 Na 原子表面 2 Å 的平面中，电势在平面中可以有 0.4eV 的变化，这主要考虑到 Na 是 Fermi 面几乎成球形的最接近于自由电子的金属之一。

B. 按铯模型计算，将这个模型应用于表面计算时，由正离子组成的半无限金属结构被视作半无限的空间电荷区，后者在表面上[如图 7-138(b)] 被表示成一显明的间断，离表面相当远处的电子密度也是常数，并等于空间电荷区的密度。但是靠近表面处的电子密度将按计算的几种形式减小。这一模型中的唯一参数，乃是空间电荷区的价电子密度  $N/V$ ，这个量常常用一个自由或导电电子体积的当量半径  $r_s$  来表示： $V/N = \left(\frac{4\pi}{3}\right) r_s^3$ ，大多数金属元素的  $r_s$  值从  $2a_0$  变化至  $6a_0$ ，铝和钾的分别约等于  $2a_0$  和  $5a_0$ 。图 7-138(b) 中所示的值就是针对这两个  $r_s$  值算得的靠近表面的电子密度。密度在真空中按指数变小，在体相中出现 Friedel 摆动，这些摆动的特征波长，刚好为 Fermi 波长的一半 [ $\lambda_F = 2\pi/K_F$ ,  $K_F = (3\pi^2 N/V)^{1/3}$ ]，摆动的振幅则随与表面的距离的平方成反比下降。

表面偶极矩(双层)是这样的：合负电荷处于表面之外(即在正的 z 值处)，因此，偶极矩指向金属，使金属中电子的势能变得低于真空中的。这是使电子保持在金属中的重要因素之一(即如图 7-81 产生了  $\phi$ )。然而，还有体相对  $\phi$  的贡献，而且，这常常比这里双层的贡献还大，平均而言，一个电子在体相中要比在真空中更接近正核。另外，交换以及相关效应对脱出功  $\phi$  值也是有贡献的。

C. 化学吸附对电荷密度的影响。这里只能简单讨论一下原子的吸附作用对金属表面电子结构的影响。主要讨论两种影响：为别种原子覆盖时金属的脱出功的变化，以及吸附原子的电荷分

布的变化和它与原子类型的关系。这两种影响都可采用铯模型来解释,因为它允许在不考虑表面电子分布详情的情况下,在广泛的范围内进行计算。

首先讨论  $\phi$  和覆盖度的关系。已经对吸附碱金属的表面作过脱出功变化的测定,结果指出, $\phi$  随碱金属的覆盖度增加而下降,但达到最低值后又上升到和碱金属体相的值一样,犹如吸附原子已经完全覆盖了第一层似的。对这个效应的定性解释是,碱原子授予金属一个电子而自己转变成了正离子,这种电荷转移可以产生一个从金属向外的偶极(双层),刚好和没有覆盖的金属相对立(如上所述),从而使电子更容易离开金属(即降低了脱出功)。在较高覆盖的情况下,由于偶极-偶极的相互作用,可以使可极化偶极之间的偶极矩下降,反而降低了可使  $\phi$  减少的作用。

下面是用铯模型计算这一实验结果的处理方法。对均匀的空间,正电荷如图 7-138(b) 所示取阶函数,吸附原子在半无限基片末端上也可用阶函数厚片 (step function slab) 来表示。如厚片的宽度为碱金属体相中密堆积平面的间距,高度(表面离子电荷密度)随碱金属覆盖度而变,为了获得总的电荷分布,要对每个厚片密度作自洽计算,所得结果一般地说和图 7-138(b) 所示的相类似,细节则取决于覆盖量。

这样,每个  $\phi$  值就像在表面未被覆盖的情况下算出来的<sup>[251]</sup>。结果如图 7-139 所示。这个计算是针对铝基片的,而给出的  $\phi$  值则是厚度分别相当于 Na 与 Cs 的厚片的。在这两种情况下, $\phi$  值随覆盖度的增加都发生一个骤减,同时发现,这个最小  $\phi$  值确实和实验值一致。而且,对所选基片相当敏感。这个模型是过分简化了的,不应期望由它

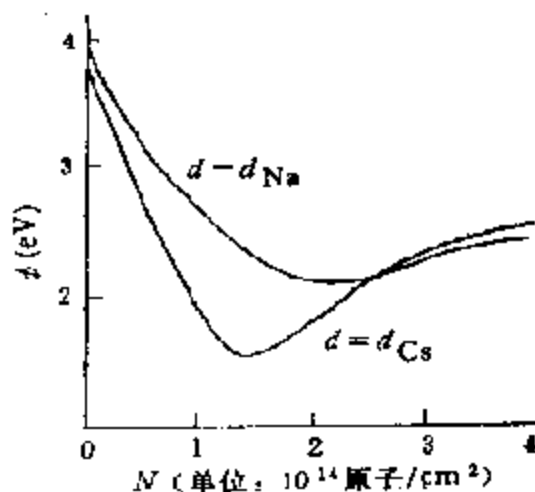


图 7-139 对 Na 和 Cs 覆盖在  $r_s = 2a_0$  (接近 T-铝) 的铯模型金属上时算得的  $\phi$  值<sup>[251]</sup>



获得精确的值。首先， $\phi$ 对厚片的厚度相当敏感(参见图 7-139)，第二，模型是把碱金属原子均匀涂布在基片表面上的，即使只有很少几个原子。

现在再来讨论单个原子的效果。当单个原子在金属表面上化学吸附时，若吸附原子只有单一的(价电子)能级  $\epsilon_a$ ，后者在能量上(接近于真空)比金属的  $\epsilon_F$  高，那么，来自原子的电子就能进入金属，而原子本身则转变成正离子。如果  $\epsilon_a$  比  $\epsilon_F$  低，那么，原子就能从金属获得电子而变成负离子。如果  $\epsilon_a \approx \epsilon_F$ ，那么，就和成了共价键一样。但是当尖锐的原子能级和金属中的连续态相互作用时，原子的能级就会宽化，这样，就不再涉及键的类型问题了。

将上述说明应用于化学吸附原子，那么，只有在原子和基片之间的相互作用大到足以影响原子的本征值时才是这种情况，而对物理吸附，它们之间的相互作用很弱，所以，吸附原子的微扰是相当小的。

处理单一原子化学吸附的一个方法是尽可能地把原子作为真实的，而对金属基片则用赫模型来处理。下面来讨论这些结果。图 7-140<sup>[232]</sup>给出的是裸露和带有化学吸附原子的金属的电子本征态密度之间的差别。对 Li, Si 和 Cl 的结果，可以阐明上述化学吸附键的三种基本类型：正离子型(Li)、共价型(Si)以及负离子型(Cl)。

对 Li,  $2s$  原子能级比金属的  $\epsilon_F$  约高 1.5eV，可使 Li 向金属提供一个价电子而变成  $\text{Li}^+$ 。记住图 7-140 中的结果并非电子态，电子仅填满电子态至  $\epsilon_F$ 。所以还必须检查电荷密度，后者表明  $\text{Li}^+$  是正确的。对 Cl, 空的  $3p$  能级要比  $\epsilon_F$  低约 3.5eV，所以，它可从金属接受电子变成  $\text{Cl}^-$ 。对 Si, 结果并不十分清楚，下部宽峰相当于  $3s$  能级，而  $\epsilon_F$  处则是  $3p$  能级。但从 Si - 金属的电荷密度可以清楚地看出，Si 是借共价键和金属结合的。

### (3) 过渡金属及其氧化物的表面电子轨道

G. C. Bond<sup>[233]</sup> 曾利用 J. B. Goodenough 的概念(参见本

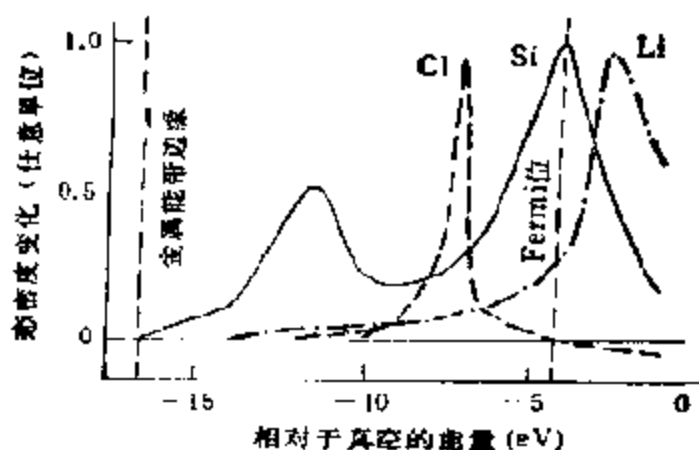


图 7-140 由于化学吸附一个单个原子，一种  $r_s = 2a_0$  的铁模型金属的电子本征密度的变化，每条曲线相当于使总能量降至最小的金属-吸附原子的距离<sup>(44)</sup>

章第四节)，在假定表面由晶格简单断裂而成的条件下，对从过渡金属表面向外延伸的分子轨道作了概念上的描述。立方面心晶格金属表面原子的  $d$  轨道的轴方向如图 7-141 所示。在立方晶面 [100] 上，从每个原子，有一个  $e_g$  轨道的轴以垂直方向和  $t_{2g}$  轨道的四个轴以  $45^\circ$  角指向上方。相反，在斜方十二面体 [110] 晶面上， $t_{2g}$  轨道以垂直方向，而  $e_g$  轨道以  $45^\circ$  角指向表面。对八面体晶面 [111]，其特点是没有一个轨道垂直指向表面的，在这一情况下，无论是  $t_{2g}$  还是  $e_g$  轨道，都有三个形成三角对称的电子密度最大的方向，其中  $t_{2g}$  轨道以  $54^\circ 44'$  角，而  $e_g$  轨道则以  $35^\circ 16'$  角指向 [111] 晶面。

从表面向外的轨道的对称性，决定着表面原子与吸附原子或分子以及表面层原子之间的键的类型。在后一种情况下，还可以引起表面层中原子的再构作用以形成最稳定的构型，出现表面导电性(所谓肤集效应)等等。

为了形成键，在外向的轨道上就必须要有电子，而电子在  $s$ 、 $p$  及  $d$  轨道之间的分布则决定着表面的化学性质。W. H. Weinberg 提出，电子在外层  $s$ 、 $p$  和  $d$  轨道之间分布的概率是等同的<sup>(254)</sup>。在本章第四节中，对第四周期过渡金属体相中电子在  $s$  及

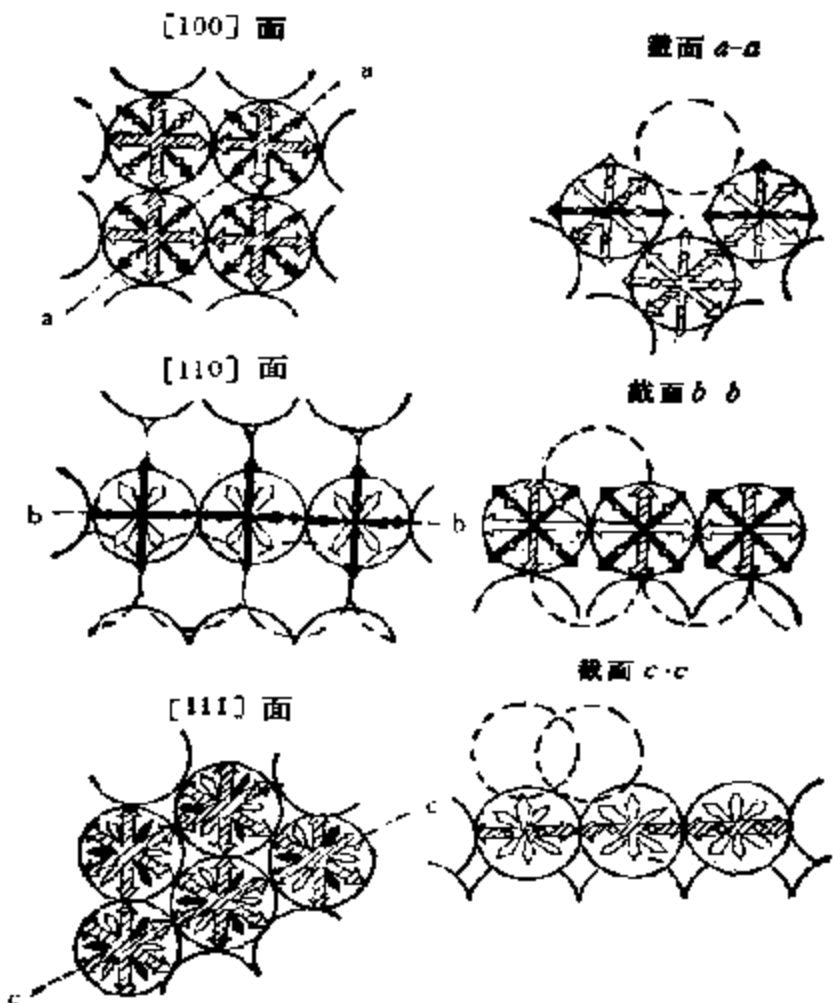


图 7-14! 立方面心晶格金属表面中不同晶面[100],[110]以及[111]上  $d$  轨道轴的方向图<sup>[255]</sup>

黑箭头为[100]和[110]晶面在纸平面中的以及[110]和[111]晶面成角度指向纸平面的  $d_{xy}$  轨道; 阴面线箭头为纸平面中的  $d_{yz}$  轨道; 空白箭头为成角度指向纸平面的  $d_{zx}$  轨道。

$d$  能带之间的可能分布已经作过讨论, 根据 C. F. Melius 的意见<sup>[255]</sup>, 如果过渡金属原子的基态结构为  $s^1d^n$  (即对 Fe  $n=6$ , 对 Ni  $n=8$ ), 那么, 对参与成键的表面金属原子来说, 其电子构型应为  $s^1d^{n+1}$  (对 Fe 为  $s^1d^7$ , 对 Ni 为  $s^1d^9$ ), 而周期表开始时的元素 (Sc, Ti, V) 的最佳表面原子构型则为  $s^2d^n$ 。

O. Johnson 根据他自己为了描述过渡金属中的化学键而提出来的填隙电子模型, 对此作了分类<sup>[256]</sup>。按照面心或六方密堆积

金属[111]晶面上以及体心晶格金属[110]晶面上  $d$  轨道的定向和充满程度,将过渡金属分成了四类:

(a) 具有垂直于表面的空  $d$  轨道的 Mo 和 W;

(b) 具有和表面成  $36-45^\circ$  角的空  $d$  轨道的 Rh, Ir, Ru, Os, Re, Tc, Cr 等;

(c) 具有和表面成  $30-36^\circ$  角的部分充满的  $d$  轨道的 Fe, Co, Ni, Pt, Pd 等;

(d) 具有非对称充满轨道的 Zn, Ga, In, Ge, Sn, Pb 等。

根据 O. Johnson 的意见,金属 Cu, Ag 和 Au 应属于 C 类,尽管  $d$  轨道是充满的。因为这里  $d$  轨道可因大量杂质而形成空穴,使 IB 金属类似于 VIII 族金属。一般地说,这种分类和按照金属的吸附和催化性质而进行的分类并无明显区别。

过渡金属及其氧化物在表面轨道结构上的基本不同点,在于金属中邻近金属原子的  $d$  轨道排布成列,它们互相叠合( $\delta$  相互作用),决定着过渡金属表面的特性。氧化物除了  $d$  轨道的对称性之外,  $d$  轨道的能量是决定  $d$  电子参与吸附和催化化学键的重要因素。在这种情况下,由于过渡金属离子在表面上对称性降低的关系,  $d$  能级的简并度也随之降低,同时,它们的能量也比氧化物体相中简并  $d$  电子( $t_{2g}$  或  $e_g$ )的低。

为了很近似地获得过渡金属氧化物能量结构中  $d$  电子能级的位置, F. Morin 等人<sup>[57]</sup>曾在自由电子(例如 NiO 中的  $Ni^{2+}$  及  $O^{2-}$ )的光谱数据支持下,利用简单的晶体化学循环,而后再引入对 Madelung 势,晶格介电穿透性以及晶体场稳定化能的修正数的办法对此进行过估算。至于表面态的能量, P. Mark<sup>[58]</sup>曾对二元半导体提出过定性的估算。根据他的估算,例如,可提供单电子的表面能级应在导带以下相距  $\Delta E_s$  (相当于价态上方的受体能级)处,  $\Delta E_s$  可由下式

$$\Delta E_s = (1 - \beta)E_g/2 \quad (7-94)$$

算出。这里  $E_g$  为禁带宽度;  $\beta = (G - \mu)/(1 - \mu)$ ;  $G = M_s/M_v$ , 为表面及体相的 Madelung 常数比;  $\mu = (1 - A)/2z M_v e$ ,

$I$  为金属的电离势,  $A$  为对非金属的电子亲和力,  $z$  为原子价,  $e$  为电子的电荷。在实际计算时常可以略去  $\mu$  以及采用  $\beta = M_1/M_2$ 。

对过渡金属氧化物, 还要附带地引入因低对称场而引起的晶体场改变的修正数。对稀薄的氧化物体系, 例如  $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$ , 可以更简单地作类似的估算, 因为这里过渡金属之间的相互作用可以忽略不计。然而, 即使在这样的情况下, 利用自由离子光谱特性所得结果也和实验值相差很远。在真空的体系中, 表面能级并非简单地取决于晶格断裂, 而是如本章第三节中指出的那样, 在固体中先形成缺陷, 而后通过和周围原子相混, 特别是通过深刻的表面原子再构以及形成新的表面化合物。同时还要注意到在这样的计算中, 由自由离子的光谱数据出发, 定域  $d$  能级的能量系由很大数值之间的差值算出的, 这有时会导致不确切的估计, 甚至连相互作用的符号也会弄错。

曾有人企图借助于量子化学以计算定域能级的能量。例如, 对诸如理想钙钛石型晶格( $\text{SiTiO}_3$ ) 以及  $\text{ReO}_3$ ,  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  等所作表面能量结构的计算指出, 在单晶的  $[100]$ ,  $[111]$  以及  $[110]$  晶面上能形成定域的表面能级, 其特征为:  $t_{1g}$  轨道对称, 密度约  $10^{13}\text{cm}^{-3}$ , 能量比体相的  $t_{2g}$  能带的约高  $1.5\text{eV}$ 。在钙钛石立方晶格的  $[100]$  晶面上, 这些能级相互重叠形成表面  $d$  带 ( $d_{xz}$  和  $d_{yz}$ )<sup>[260]</sup>。这里, 自洽场  $X_\alpha$  散射波法看来是一种计算氧化物表面能量结构的较有前途的方法<sup>[260]</sup>。

长时期以来, 关于过渡金属的表面电子性质以及过渡金属氧化物的定域能级及其能量的信息大都是从电学性质, 包括导电、脱出功等的测定获得的。近 20 年来, 这些信息已都可从相当完善的各种光谱研究方法, 如光电子能谱、分光漫反射等直接获得。读者可参阅有关专著(详见本书第一章)。这里准备对由导电测定获得的信息作概要评论, 以澄清这一领域中一些不确切的概念。

50—60 年代期间, 半导体获得了广泛应用, 与此同时, 也发展了半导体电子能带理论(参阅本章第四节)。根据这一理论, 从半

导体单晶导电率  $\sigma$  值随温度成指数增加的关系式

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_n/kT) \quad (7-95)$$

求得  $\lg \sigma - \frac{1}{T}$  的直线斜率, 可以算出电子从一个能级到另一个能级迁移的能量。在低温下, 直线的斜率不大, 相应于能量为  $E_n = 2E_n \approx 0.01 - 0.1 \text{ eV}$  的杂质能级; 在高温下,  $\lg \sigma - \frac{1}{T}$  有较大的斜率, 和电子通过禁带迁移相当, 在金属氧化物中,  $E_n = 2E_n \approx 2 - 10 \text{ eV}$ <sup>[261]</sup>。在这期间, 许多催化研究工作者曾广泛应用了这些结论以解释吸附及催化机理<sup>[262]</sup>。然而像本书第一章引论中就指出的那样, 这些结果并未能为氧化物催化剂在能量上提供确切的信息, 这是因为一方面并非所有过渡金属氧化物的能量结构都能用能带理论描述的, 另一方面, 化学和物理过程有着本质上的差别, 需要考虑电子的定域作用。

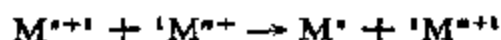
早在 50 年前, E. J. W. Verwey 和 J. H. De Boer<sup>[263]</sup> 就注意到过渡金属氧化物并不总能形成  $d$  带, 因为阳离子被阴离子分隔后, 其波函数不能重叠。在这样的氧化物中, 例如,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{NiO}$  等,  $3d$  电子只据有定域在阳离子上的能级, 因此, 在室温下, 化学计量的这样的化合物乃是绝缘体, 换言之, 过渡金属氧化物中的  $d$  电子应采用 Heitler-London 的定域电子模型来描述<sup>[264]</sup>。

F. Morin<sup>[267]</sup> 也曾指出, 第四长周期起始时的过渡元素的氧化物, 由于阳离子-阴离子的强相互作用存在着  $3d$  能带, 这些氧化物, 例如  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CrO}_3$  (而在较重的氧化物中有  $\text{NbO}_2$ ,  $\text{RuO}_2$ ,  $\text{ReO}_3$  等), 具有金属导电性, 在室温下的电阻约为  $10^{-1} - 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ , 并随温度成直线增加。以后的氧化物, 例如  $\text{NiO}$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 它们的  $3d$  轨道就不再重叠, 具有典型的半导体性质, 即导电率随温度按 (7-95) 式成指数增加, 在室温下, 它们的电阻相当高, 在组成为化学计量时为  $10^3 - 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ , 而禁带宽度约为  $3 - 4 \text{ eV}$ 。属于宽能带半导体。最后是  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{VO}_5$ ,  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NbO}_2$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$

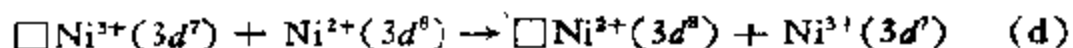
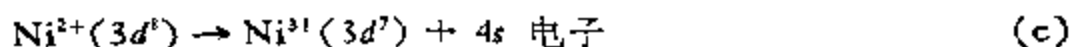
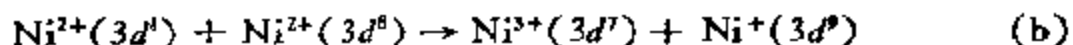
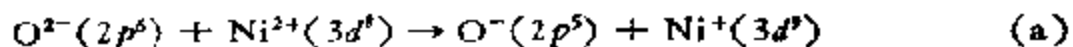
等氧化物,随着温度的升高,它们从金属转变为非金属,导电率的变化可达6—9个数量级,这样的转变被称为 Mott 转变<sup>[26]</sup>。

$d$  轨道的重叠程度是随阳、阴离子半径比  $r_+/r_-$  的增大而增大,随阳离子电荷的增大而减小的。过渡金属阳离子处于八面体环境中的氧化物,通过重叠形成  $d$  能带是可能的,但阳离子上的  $d$  电子数  $n$  应  $\leq 3$ ,而阳离子在四面体环境中的氧化物,在  $n \leq 2$  时才有可能重叠。在过渡金属的氧化物中,绝缘体和半导体位于周期表(扩展型)的右上方,而金属,即导电率与温度关系不大的物质则位于左下方。

由于有些过渡金属离子存在着几种氧化态,所以也可以用不同于电荷的带-带转移(例如,从  $O^{2-}$  的  $2p$  能带向金属的  $d$  能级)方式,而是用下列类型的电子转移方式



来说明某些过渡金属氧化物的高导电率。但是,这样的转移,按照电性中和原理只有在引入杂质时才可能。例如,在 NiO 中引入  $Li^+$  以取代  $Ni^{2+}$ ,这时,为了保持电中性,其中就会形成一些  $Ni^{3+}$  离子。根据 F. Morin<sup>[27]</sup> 的意见,在纯的和掺  $Li_2O$  的 NiO 中,载流子是通过以下反应形成的



在纯氧化物中,导电性来自反应 (a)  $\rightarrow$  (c) 的结果。反应 (a) 在氧的  $2p$  带中形成空穴和在  $3d$  能级中生成定域电子;反应 (b) 在  $3d$  能级上生成电子-空穴对; (c)  $4s$  带的电子激发和在  $3d$  能级上生成空位。在含阳离子空位  $\square$  的 NiO 中,电子被空位所俘获并在  $3d$  能级 ( $Ni^{2+}$ ) 上形成定域空穴[反应 (d)]。在带有杂质  $Li^+$  的 NiO 中,电子被俘获在受体  $Li^+$  的结点上,同时在  $3d$  能级上形成空穴[反应 (e)]。在 NiO 中(以及  $MnO$ ,  $FeO$ ,  $CoO$

等), 导电性基本上源于  $2p$  空穴, 因为它具有较大的迁移率。在  $\text{NiO}(\text{Li})$  中, Fermi 能级恰好位于  $\text{Ni}^{2+}$  的  $3d$  能级和受体  $\text{Li}^+\text{Ni}^{2+}$  的能级附近, 约相距  $0.2\text{eV}$ , 远小于与  $3p$  以及  $4s$  能带的距离。图 7-142 给出了和式(a)~(e)相当的能级的能量关系<sup>[265,266]</sup>。

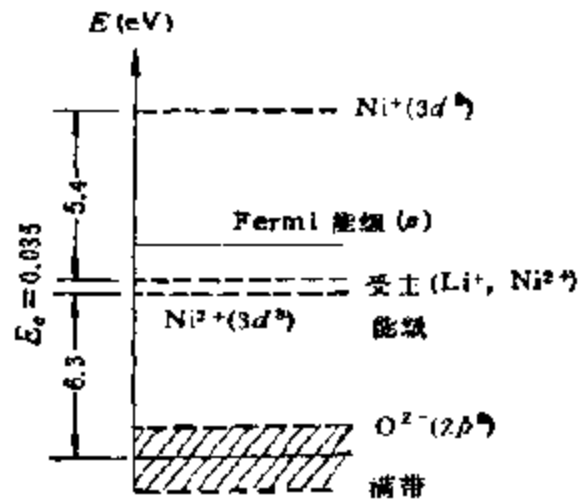


图 7-142  $\text{NiO}$  的能级能量图

按照 R. R. Heikes 等人的意见<sup>[267]</sup>,  $\text{NiO}$  型氧化物的导电活化能  $E_o$ , 并不取决于供体与导带(或者价带和受体)能级之间的能量差, 而是和定域电子或空穴因周围环境影响

发生极化时的破坏能量有关。载流子的位移只是定域电子从低价阳离子向高价阳离子跃迁的活化过程, 例如, 在含杂质  $\text{Li}$  的  $\text{NiO}$  中从  $\text{Ni}^{2+}$  向  $\text{Ni}^{3+}$  跃迁。这时电子的迁移率可由公式

$$\mu = \frac{e}{kT} r^2 \nu_0 \exp(-2\alpha r - W/kT) \quad (7-96)$$

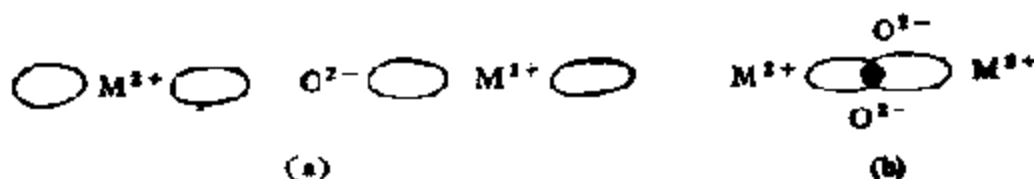
算出。这里  $r$  为跃迁中阳离子间的最小距离,  $\nu_0$  为由跃迁引发的声子光谱的频率 ( $10^{12} - 10^{13} \text{cm}^{-1}$ );  $\alpha$  为取决于波函数重叠的系数, 在较大重叠的情况下,  $\alpha = 0$  及  $\exp(-2\alpha r) = 1$ ;  $W$  为跃迁的平均活化能, 取决于杂质浓度。

当氧化物组成接近化学计量时,  $E_o$  (在此情况下为迁移活化能) 等于  $0.1 - 0.5\text{eV}$ , 但这个值可随杂质浓度增大而迅速下降至常数。在低温下, 乘数  $\exp(-2\alpha r)$  可以保证电子仅跃迁至最近的中心。

有人发现<sup>[19,268]</sup>, 电子从阳离子通过阴离子跃迁至阳离子时,  $\mu = 10^{-2} - 10^{-3} \text{cm}^2/\text{B} \cdot \text{S}$ , 而直接从阳离子跃迁至阳离子时  $\mu = 0.1 - 10 \text{cm}^2/\text{B} \cdot \text{S}$ , 在第一种情况中, 电子的传递是在八面体位置中的阳离子经由  $e_g$  电子和阴离子实现的(a), 而第二种情况则是



通过八面体中  $t_{2g}$  电子的转移直接在阳离子之间完成的 (b)



利用导电测量以确定杂质表面能级方面的工作, 可举 S. R. Morrison<sup>[264]</sup> 对粉状  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  的研究为例。他根据导电率随温度的变化确定了供体能级, 认为后者是  $\text{Cr}^{3+}$  离子的  $d$  能带, 其能量要比价带的高  $0.3\text{eV}$ , 当  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  和氧相互作用时, 这一供体能级即行消失, 因而把它归结为表面上配位不饱和的  $\text{Cr}^{3+}$  离子。

从上述导电测量的结果和用以确定表面能级能量的讨论, 可以看到, 所有这些只对半导体单晶的情况才正确, 对通常用于催化和吸附的高分散体系, 一般只能获得固体粒子之间有关能垒的信息, 而这种能垒的内涵是相当复杂的, 取决于测定的温度<sup>[264]</sup>。因此, 由粉状半导体的导电测定, 只可以对多晶结构中电荷的迁移作出定性的判断, 显然, 这也适用于上述 S. R. Morrison 的研究, 所以用导电测定来决定表面能级的能量未必正确。

对于复杂的氧化物半导体, 例如, 过渡金属的钼酸盐, 能带图中的能级数很多, 而导电率又常常与杂质含量无关, 因此, 对这样的体系应该采用无序体系的理论来处理<sup>[265]</sup>。对经强烈调变的半导体——催化和吸附中的大多数复合氧化物属于这个体系——杂质的能级, 由于浓度大和能量起伏的关系就不再存在了, 而能级的能量则和物质的聚集状态, 即晶体还是无定形(或者甚至是液体)无明显关系。

对过渡金属来说, 如果在半导体中表面导电率  $\sigma$  基本上取决于晶体表面层中载流子浓度的话, 那么, 这里, 该区域内的浓度很高,  $\sigma$  值则完全取决于电子的迁移率。很久以前, 就有人注意到金属薄片的导电率要比同类金属块状样品的小<sup>[266]</sup>。J. J. Thomson 首先用薄片上电子的弥散来解释这一效果, 当薄片厚度接近于电子自由程时, 这一效果更加明显, 对简单的  $sp$  金属, 已可用考虑

过边界弥散的理论来描述薄片的导电性。但是,应该看到,根据薄片导电数据的解释并非单值的。理论应以十分完整的单晶片的数据为依据,因为实际的薄片具有镶嵌结构,其中带有晶界,位错以及外来原子夹杂物等等。这些都会增大薄片中载流子的弥散作用,从而使体相的弥散效果也显著提高。

有关过渡金属表面的电子结构在理论上的工作,已包含在 T. B. Grimley 等人的专著中<sup>[270]</sup>。对表面  $d$  轨道,无论是理论计算还是定性考察都指出,和半导体的情况一样,在一般情况下,电子的表面能级和能带和上面谈到的体相中的不同。抱歉的是实际上还从未有过对具体结构中单个晶面  $\varphi$  值的定量计算,表面态的理论计算仅限于对吸附和催化不甚感兴趣的金刚石和石墨晶格<sup>[271,272]</sup>。近来出现了一些有关过渡金属小簇分子轨道的量子化学计算,在极限情况下,这些簇可以作为表面的模型<sup>[273]</sup>。

## 六、无机固态反应

固体催化剂不仅本身是固态无机化合物——金属(合金)、氧化物(硫化物)、盐类,而且,大都又是从固态无机化合物,通过各种方法,如分解、化合、固溶、溶离等制得。在使用过程中,还会发生像相变、烧结等过程,所有这些都和无机固态反应有密切的联系。固相反应有其特殊之点,与气相、液相反应最不同的是要把它作为多相体系,只有在特殊情况下,才能近似地作为均匀体系来处理。与均相体系相比,还必须明确地意识到,认识不均匀体系中的现象是依场所而异的,为此,不均匀现象与均匀现象比较,如果不从三维(立体)角度来了解,即如果忽略坐标参数作用的话,那就不可能对其中发生的任何现象作出合理的解释。

图 7-143 用模型描述了固态物质 A, B 进行反应生成固态物质 C 的一种反应过程,为了认识这种反应过程,就有必要对物质的传输过程、晶体结构、晶体的化学组成及其分布、晶体的取向、晶体的生长过程、晶体的形态、大小、总体的结构等其他许多项目的特

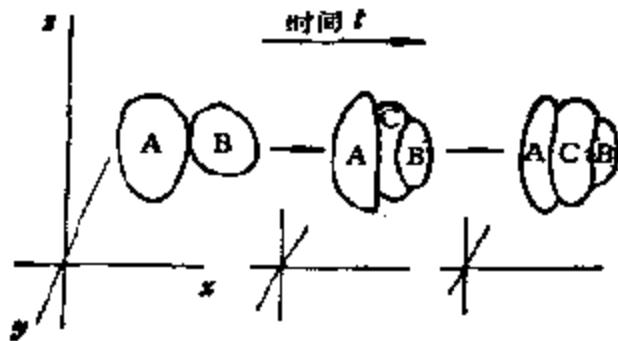


图 7-143 表示不均匀体系反应过程的模型

性及其变化过程都有所认识。这和了解均匀体系反应所要求的完全不同,后者从反应总体上讲,只要凭借对能作统计处理的浓度等简单特性有所认识即可进行解释。

### 1. 固态反应和相图

任何反应过程可以认为是物质处于非平衡状态的特性,向着平衡下的特性靠近的变迁过程。根据确定的平衡关系与原体系的特性进行比较,就会知道反应方向;这就像在气相或液相均相体系中,反应方向可由热力学平衡关系式预测那样(参见本书第一章),但对不均匀体系,例如,对固态体系的平衡,就得用相图来表示,因为这在研究反应的进程方面,相图比在均相中常用的化学式或平衡式,能够更多地提供必要的有关固态物质的各种特性的情报。

图 7-144 表示由二种固态物质(二元)组成的相图,图 7-145 则为三元相图。从这些相图可以看出,根据反应物全部的平均组成或局部的平均组成与温度的对应关系,就可以明显地看出哪些相才有平衡的关系,而且,把相图和实际的特性相比,就会知道反应物之间正在进行什么样的反应。总之,通常为使合成反应进行起见,就必须按相图理论找出所需相的稳定区域,并按反应速度理论提供有限的反应条件,这样才能达到合成的目的。许多固体化合物,包括催化剂在内的合成,只有按这种办法进行,才能取得满意的结果。

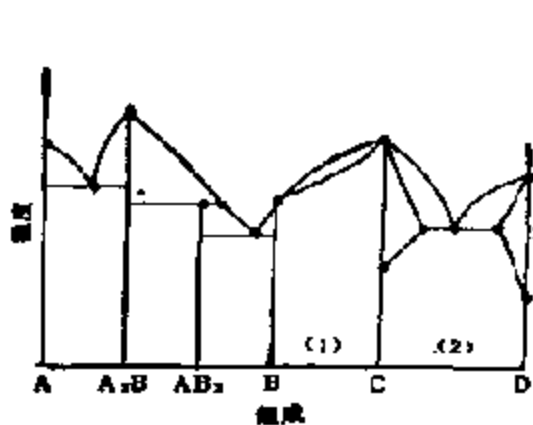


图 7-144 二元相图

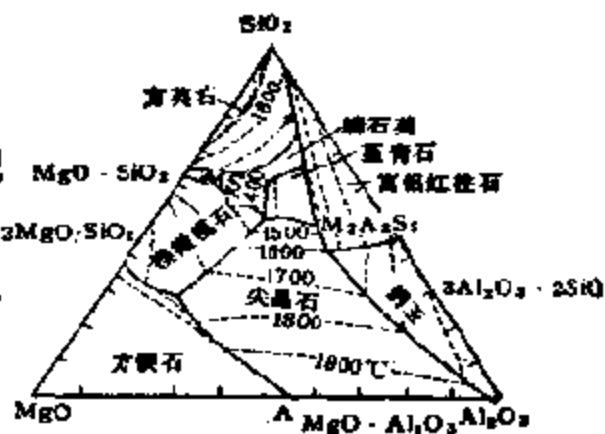


图 7-145 三元相图  
(MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>, 重量%)

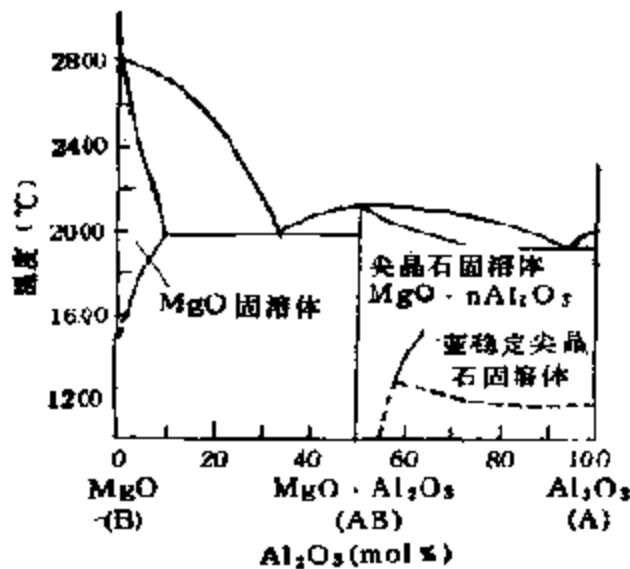


图 7-146 MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 体系相图

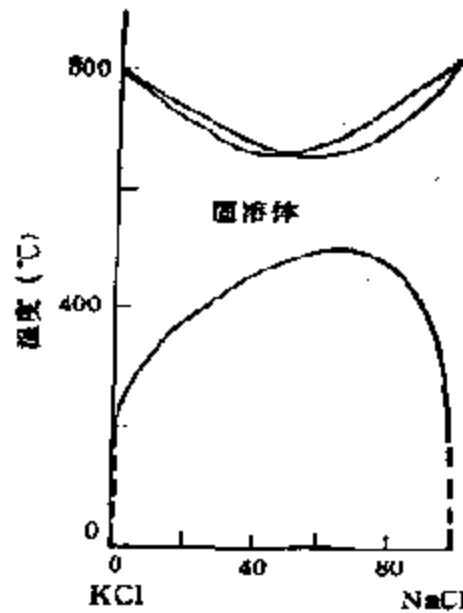


图 7-147 NaCl-KCl 体系相图

这里要进一步指出的是，在相图中列出的相有多种形态：化合物相，分解相、固溶相及其组成等，即使从总体上说涉及固相反应，但是这些相的生成反应也是值得研究的对象。例如，如图 7-146 所示的相图，尽管作为整体，它表示了 MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 二种物质之间完全的平衡关系，但在实际的合成和反应过程中，还往往出现亚稳定相的情况，图中 AB 结合相的 A 侧在高温下有宽的固溶区

域，而在低温下也有保持局部规整反应的宽的固溶相：当  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的摩尔比为 70% 的组成时，处于 1200—1600℃ 的中间温度的任何固溶体相都是不稳定的，可以发生分解反应<sup>[276]</sup>。

## 2. 固体催化剂制备和使用过程中发生在固体间的固态反应

### (1) 固溶反应

如图 7-146 的  $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$  体系和图 7-147 的  $\text{NaCl}-\text{KCl}$  体系所示的那样，固溶反应是将  $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  或者  $\text{NaCl}$  和  $\text{KCl}$ ，在指定的高温下进行接触而发生的。在前一种体系中， $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  固溶  $\text{Al}_2\text{O}_3$  直到平衡值，生成  $\text{MgO} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$  为止，而在后一体系中，各组分固溶另一组分达平衡值。

固溶反应的形式是各种各样的<sup>[277]</sup>。通常认为：置换固溶反应会产生浓度梯度和空位浓度梯度，而间隙固溶反应时则产生间隙原子浓度梯度。从特性变迁上来看，相互间的同形置换固溶反应是最容易进行的，特别是氧化物间的反应，因为，这时反应实际上只依赖于阳离子的相互扩散。以二元固体间的反应为例，图 7-148(2)是全区域固溶的例子，而图 7-148(3)则是有限区域固溶的

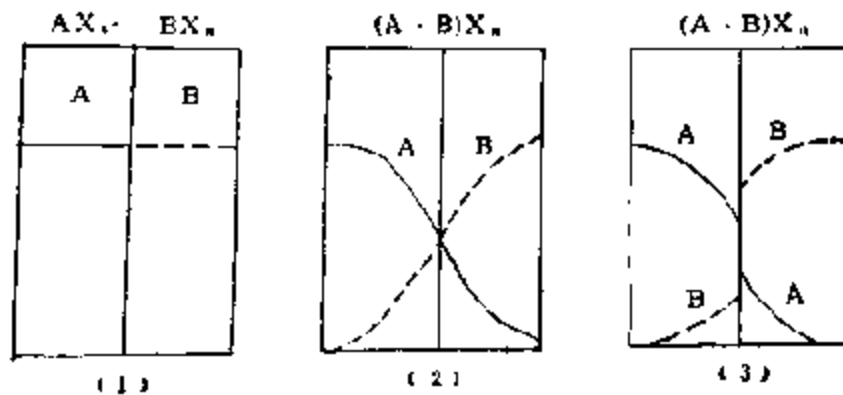


图 7-148 由 A-B 体系固溶反应产生的浓度分布变化

(1) 反应前 (2) 全域固溶; (3) 有限域固溶

例子。当两种固体发生反应时，在以接合面为界的两侧，其组成浓度分布随时间的变化是，前者成图 7-148(2)、而后者成图 7-148

(3). 属于前者的例子有  $\text{MgO}-\text{CoO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>[27a]</sup> 等体系, 而属于后者的例子则有  $\text{MgO}-\text{CaO}$ ,  $\text{NaCl}-\text{KCl}$  等体系。

此外, 还有以复杂形式进行的固溶反应, 虽然已发现和研究过一些这样的固溶事实, 但从固溶反应角度来研究的例子却不多。

### (2) 溶离反应

溶离反应是指固溶体在低于其生成温度的条件下, 从中析出富有成分而形成该温度下平衡组成的过程; 以上述固溶体  $\text{MgO} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$  为例, 溶离反应就是  $\text{Al}_2\text{O}_3$  在降低温度的条件下, 从中析出直至平衡, 使  $n$  值变小的过程。不言而喻, 这种由在低温下放热而分解生成如  $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  的体系, 显然是一种低温的稳定体系。这样生成的稳定相, 与下面要谈到的由相变生成的稳定性十分相似, 但与后者相比, 原子的移动和重排程度要大得多, 由于这一反应属于精细机理型的, 其特性变迁过程很难认识, 所以要进行严格的机理分析相当困难, 目前还只能从高压电镜、扫描电镜等现代手段获得一些表观信息。这是陶瓷工业中采用控制冷却速度、制取特种陶瓷, 以及用骤冷方法制取高活性催化剂的科学依据<sup>[27c]</sup>。

### (3) 成层固相反应

在 0.5mm 左右的烧结的纯  $\text{Al}_2\text{O}_3$  小粒上涂满  $\text{NiO}$  微粉, 并在  $1300^\circ\text{C}$  下处理约 10 h, 除去  $\text{NiO}$  后浸泡于亚甲基碘中, 用显微镜进行观察, 就会看到如图 7-149 所示的氧化铝边缘变为绿色。这是由于在氧化铝小粒的表面上, 生成了  $\text{NiO}-\text{Al}_2\text{O}_3$  体系的尖晶石层; 使  $\text{Al}_2\text{O}_3$  外层在表观上呈现出深绿色的缘故。对  $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$  体系也曾发现过同样情况, 如图 7-150 所示, 当  $\text{MgO}$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  接触反应时, 在它们的边界两侧得到了厚度大致相等的反应层。这可以根据 W. Jander 所设想的机理来解释<sup>[28a]</sup>。W. Jander 设想过, 如图 7-151 所示的在  $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{AB}$  那样的粉末状固体反应中, B 呈球形, A 把 B 均匀地包围起来, 反应层 AB 则从 B 的外围成层状产生, 当通过反应产物层的扩散而进行物质传输时, 在薄的地方的输送量必然会增多, 最后变为等厚, 而生成层



图 7-149 在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒子外边生成的  $\text{NiO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$

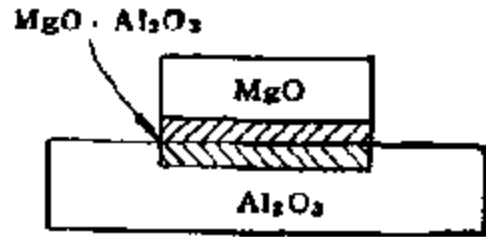


图 7-150  $\text{MgO}\text{-Al}_2\text{O}_3$  体系的偶合反应模型

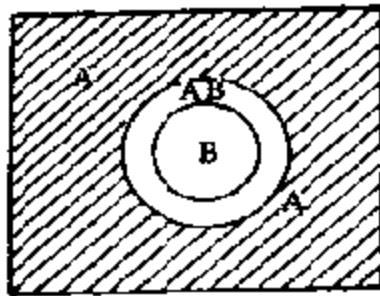


图 7-151 A-B 粉末反应的 Jander 模型

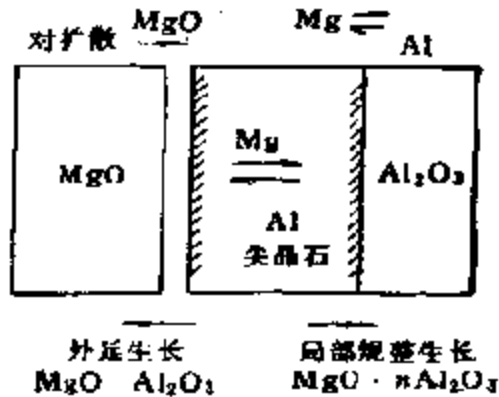


图 7-152  $\text{MgO}\text{-Al}_2\text{O}_3$  体系偶合反应时粒子扩散生长固体的模型图

的厚度的增长,则假定服从抛物线法则,可以用

$$\{1 - (1 - \alpha)^{1/3}\}^2 = kt \quad (7-97)$$

来表示反应率  $\alpha$  和时间的关系。

得到层状反应产物的这种反应称为成层固相反应。虽然根据 Jander 机理会发生产层固相反应,然而能呈现成层的固相反应并不都按 Jander 机理进行。例如,即使像上述的  $\text{MgO}\text{-Al}_2\text{O}_3$  体系,现在研究表明,  $\text{MgO}$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  穿越反应层向对方传输的机理是完全不同的。如图 7-152 所示,  $\text{MgO}$  由对扩散通过狭缝提供,在这一侧,尖晶石大体上以  $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  组成进行外延生长<sup>[32]</sup>,而在和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  接触的一侧,尖晶石的生长则以组成  $\text{MgO}\cdot$

$n\text{Al}_2\text{O}_3$  按局部规整化 $\text{L}_2\text{O}$ 的形式进行。在尖晶石层上,则发生  $3\text{Mg} \rightleftharpoons 2\text{Al}$  的互扩散过程,后者显然是反应速度的控制步骤。按这种机理进行的固态反应,可能还存在相图上大致相同的  $\text{NiO}-\text{Al}_2\text{O}_3$  体系、 $\text{CoO}-\text{Al}_2\text{O}_3$  体系的尖晶石生成反应<sup>[201]</sup>。

#### (4) 非成层固相反应

在  $\text{TiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>[202]</sup> 体系的反应中,如图 7-153 那样也会看到成层的固相反应,但与上述例子不同的是,在界面之外也同时发现有生成物  $\text{TiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  的晶体,显然,生成后者的反应与成层固相反应不同,产物不是由通过产物层的物质传输而产生的,相反,是在晶体保持自己的形态条件下成长而成的,这种反应称为非成层固相反应。

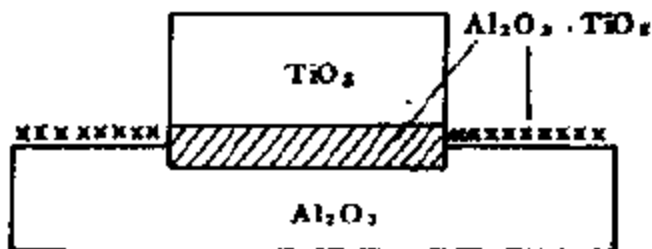


图 7-153 在  $\text{TiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$  体系偶合反应中的成层反应和非成层反应

这个体系在  $1540^\circ\text{C}$  通过 500 小时反应,用电子探针测得成层状生成的  $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$  层的厚度为  $50\mu\text{m}$ , 由此算得的速度常数  $k \sim 1.7 \times 10^{-11} (\text{cm}^2/\text{s})$ , 与上述  $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$  体系同样条件下的

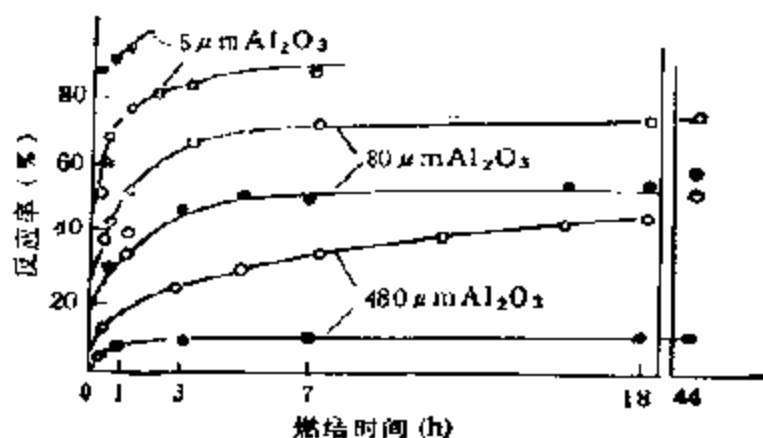


图 7-154  $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$  体系、 $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$  体系的反应  
●  $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$  体系; ○  $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$  体系; 反应温度  $1540^\circ\text{C}$



$k$  值相比( $6.7 \times 10^{-3} \text{cm}^2/\text{s}$ ), 约为其 1/400。可见,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  体系的成层固相反应速度是极慢的。把平均粒度为  $3\mu\text{m}$  的  $\text{MgO}$  和  $\text{TiO}_2$  与各种粒度的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  以摩尔比为 1:1 进行配合, 于  $1540^\circ\text{C}$  在不同时间下进行反应, 根据 X 射线分析, 把测得的反应率示于图 7-154, 这一结果示出,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  为细粉时 ( $5\mu\text{m}$ ), 与  $\text{TiO}_2$  的反应快于与  $\text{MgO}$  的, 而  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的粒度粗时 ( $80\mu\text{m}$  和  $480\mu\text{m}$ ) 则与  $\text{TiO}_2$  的反应变得很慢。可见, 这样的问题相当复杂, 仅根据单一的实验数据要作深入分析是困难的。

### 3. 固体催化剂制备和使用过程中发生在固体内的固态反应

#### (1) 固体的热分解反应

许多催化剂的制备都要通过热分解, 如由氢氧化物脱水, 碳酸盐、草酸盐分解等等。氢氧化物, 碳酸盐的分解和结晶水的脱离等均均为吸热反应, 通常认为, 生成的气体直接逸出体系外时的表观活化能大致与反应热  $\Delta H$  相等<sup>[283]</sup>。但是当生成物由于气氛而发生氧化、还原或歧化反应时, 热效应就很复杂。譬如, 从  $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  的 DTA 曲线可见, 除脱水、分解等吸热反应外, 在空气中还有  $\text{FeO}$  的氧化, 在真空或  $\text{N}_2$  中则又有歧化等反应 ( $\rightarrow \text{Fe} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ ) 所引起的放热, 特别是放热峰的位置, 可因试样量和空气流速显著移动<sup>[284]</sup>等等, 情况十分复杂。在这种情况下, 反应过程究竟是放热还是吸热就比较难于确认了。

在很多情况下, 热分解反应由晶体中的某一位置开始, 当发生小的固体生成物时, 它便以向外延伸的形式继续生长。这种最初生成物的小区域称为分解晶核(或简称晶核)。它可能发生在晶格的点缺陷、位错、杂质等结构不规整的位置上。在 W. E. Garner 的著作中介绍过许多这样的例子<sup>[285]</sup>。同时, 在催化领域中众所周知的 H. S. Taylor 的活性中心理论, 也是以这个观点为根据的<sup>[286]</sup>。但是, H. Schäfer 曾经指出, 组成离子的迁移率亦是热分解的重要因素, 例如, 由  $\text{FeOCl}(s)$  分解为  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(s)$  和  $\text{FeCl}_2(s)$  时,  $\text{Cl}^-$  的扩散十分重要<sup>[286]</sup>。关于晶体内位错对分解

有重要作用的问题,早年也有过报道<sup>[207]</sup>,例如,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{CaCO}_3$  等的热分解已知都是沿特定的晶面崩潰进行的。表 7-32 列出的是方解石分解时位错和分解晶核的对应关系。

表 7-32 腐蚀坑和分解晶核的排列一致性(在{100}面上观察)<sup>[187]</sup>

排列方向 ({100}面上)	腐蚀坑	分解晶核	对反应有利的位错的 滑移面
$\langle 100 \rangle$	○	○	{100}
$\langle 100 \rangle$	○	△	{11 $\bar{1}$ }
$\langle 110 \rangle$ (a)	○	○	{110}(孪晶)
$\langle 110 \rangle$ (b)	○	△	{11 $\bar{1}$ }
$\langle 120 \rangle$	○	○	{21 $\bar{1}$ }, {131}亦有可能
$\langle 3\bar{1}0 \rangle$	×	△	{131}, [21 $\bar{1}$ ]亦有可能
$\langle 150 \rangle$	○	×	[100]

○表示可以见到与其方向并列, ×表示见不到, △表示有时能见到。

热分解过程从动力学上看,大多按所谓自催化反应进行。这是因为与生成物接触的部分,由于原子(或离子)排列的不连续性或有与此相关的变化,要比在其他新的地方更容易发生反应,也就是说,反应更容易从生成物的界面上开始;晶体中任意分子之所以难于单个独立地反应,其原因之一认为是发生的气体分子在晶格中的扩散速度非常低的缘故。根据 G. Gafner<sup>[208]</sup> 的模型计算,假设分解在半径约  $10\mu\text{m}$  的球型试样内部发生,如分解速度(气体发生速度)达可测程度时,气体扩散系数  $D$  必须大于  $10^{-9}\text{cm}^2/\text{s}$ ,将此结果与文献中  $\text{CaCO}_3$  分解时测得的  $\text{CO}_2$  的扩散系数  $10^{-17}\text{cm}^2/\text{s}$  相比较,可见来自晶格内任意位置的分解作用是非常小的。当然,也有认为自催化作用不单纯只是基于界面晶格发生紊乱而引起的,例如  $\text{KMnO}_4$  的分解, E. G. Prout 等人<sup>[209]</sup> 发现,预先加入生成物之一的  $\text{MnO}_2$  反应性也可有所提高。

热分解反应的另一个重要性质是生成物的结晶方向,往往表现出对原始物质有特定的取向性,这也属于局部规整反应之列<sup>[324]</sup>。例如由  $\text{Co}(\text{OH})_2$  或  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ <sup>[209]</sup> 脱水变为  $\text{MgO}$  或  $\text{CoO}$  时,原始物  $C$  面内的阳离子或  $O$  的移动,程度上只要有百分之几的

收缩就可以。如图 7-155 所示，只要在 C 轴方向上二个金属离子层之间，从两层 OH 中脱出 H<sub>2</sub>O 并保留 -O 离子层即可获得生成物，这时在 C 轴方向上发生的收缩约 20%，在原始物和生成物之间，保持了一定的取向。

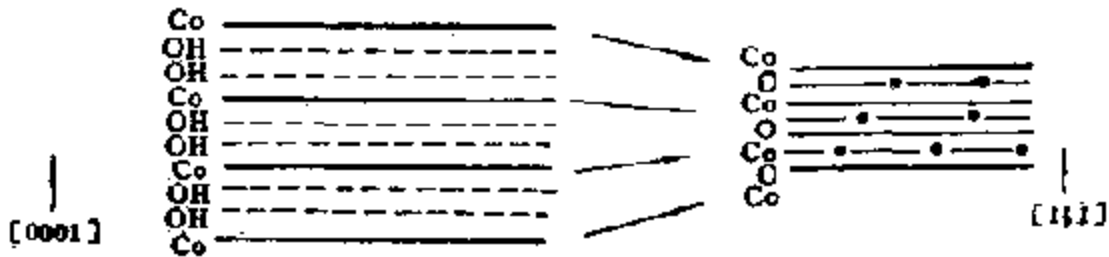


图 7-155 由  $\text{Co}(\text{OH})_2$  变为  $\text{CoO}$  的脱水过程

由热分解制得的固体生成物，其物性、反应性等，即使用同一起始物质，亦受加热时的气氛、温度、添加物的影响而异，化学组成相同的生成物，其性质受原始物的影响，差异更大。对催化剂制备来说，一个重要的性质是改变加热时间或温度时，固体的比表面积随着分解的程度而增加，经过某一最大值后又再次减小。由 D. Dollimore 等人<sup>[291]</sup>对一系列金属草酸盐在空气中分解的数据可见，在多数情况下，比表面积最大值出现在比分解率 100% 稍低的温度处，该值  $T_p$ (K) 与生成氧化物的熔点  $T_m$ (K) 之间有  $T_p/T_m = 0.25-0.28$  的关系。这正好和氧化物发生表面扩散的所谓 Tamman 温度  $T_p = 0.3 \times T_m$ <sup>[292]</sup> 相当，在固体的热分解过程中，分解气氛中有无杂质，对生成物的生长速度及烧结，有时甚至对反应本身都有明显影响。这样的例子是很多的。例如，碱性碳酸锌在 200—1000°C 范围内加热时，在没有任何杂质存在时，所得 ZnO 晶粒大小随温度升高而增大；但在 CO<sub>2</sub> 或水蒸气中加热时，晶粒先是随温度升高而减小，以后又反而增大<sup>[293]</sup>。改变用于热分解的原料时，在多数情况下，生成物的性质亦改变，例如，由焙烧各种镁盐所得的 MgO 的晶格畸变，根据 Z. Librant 等人<sup>[294]</sup>的结果，其顺序为：草酸盐 < 碱性碳酸盐 < 碳酸盐 < 氢氧化物。

## (2) 烧结

固体粒子在低于其熔点温度下进行结合的现象叫烧结。烧结时不必要伴随着化学反应。烧结现象在人类物质文明发展历史进程中是最早被很好利用的科学技术之一(例如,陶瓷制品的生产),但关于其机理,直至晚近还未搞清楚,关于烧结理论,则依旧立足于 Frenkel 和 Schottky 所提出的固体点缺陷<sup>[29]</sup>理论及由 G. C. Kuczyski 于 40 年代末提出的烧结理论之上<sup>[30]</sup>。如众所周知,这是催化剂,特别是金属(合金)催化剂使用中失活的重要原因之一。

根据 G. C. Kuczyski 的理论,烧结乃是“相互接触的两个固体颗粒,由于表面能量并不小,处于热力学非平衡状态之下;如果这样的体系在熔点以下的温度加热,便有向表面能量减少,即表面积减少的方向发生物质移动,颗粒间发生结合的过程”,而且完全是一种非化学反应过程。由此定义可知,烧结的推动力为表面能量,而伴随着由这种能量减少所引起的物质传输则是体系的致密化——表面积的减小。因此,烧结在热力学上为向一个方向直至自由能达到最小(两个球时,化为完全一体的一个球)的不可逆过程。当然,在实际的烧结过程中,最小的极限状态是难以达到的,所以烧结体实际上在热力学上只是亚稳定状态的。它是由大量颗粒和气孔组成的集合体,存在着许多颗粒间界,而且这种颗粒间界的物理学性质与晶内的不同,因此,烧结体的物性,一般与无颗粒间界的单晶的物性不同,此即烧结品所以具有特殊地位的原因。因此之故,阐明烧结体的物性,对弄清其结构和伴随的颗粒间界的性质之间的关系具有十分重要的意义。

如上所述,烧结乃是固体表面自由能减少的过程。但一般地说,固体表面能的大小因晶面而异,为了讨论方便起见,下面以如图 7-156 所示的四个各向同性的球为例,来说明烧结过程中表面自由能的变化。假定烧结由 (a) 状态向表面自由能最小的 (d) 状态进行,烧结程度为 100%,此过程的  $\Delta F$  为

$$\Delta F_{a \rightarrow d} = -8\pi\gamma(2 - 2^{1/3})R^2. \quad (7-98)$$

在此,设球的半径  $R = 1\mu\text{m}$ , 表面张力  $\gamma = 10^{-3}\text{J}/\text{cm}^2$ , 则

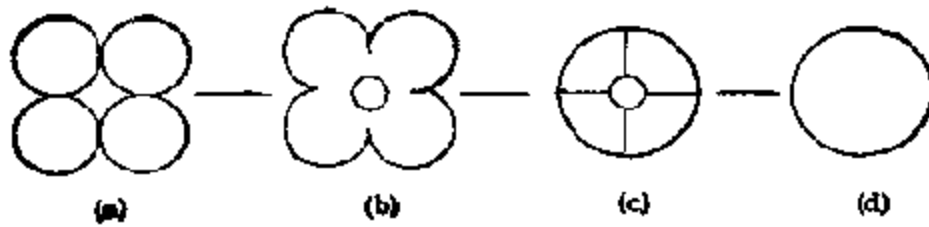


图 7-156 四个大小相等的球的烧结模型

$\Delta F \approx -2 \times 10^{-11} \text{J}$ . 在由 (c) 至 (d) 状态的变化中,  $\Delta F_{c \rightarrow d}$  由表面积减少 ( $\Delta F_{sv}$ ) 及颗粒间界的消灭 ( $\Delta F_{gb}$ ) 二项所组成, 假设  $\gamma_{gb} = \gamma/2$  及状态 (c) 的气孔率为 10% 时, 两者分别为  $-0.9 \times 10^{-11} \text{J}$  和  $-3.2 \times 10^{-11} \text{J}$ . 由于颗粒间界的消灭, 可知  $\Delta F_{gb}$  比  $\Delta F_{sv}$  大. 这样,  $R = 1 \mu\text{m}$  大小的  $1 \text{mol } \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  粒子转变成完整的一个球时,  $\Delta F \approx -80 \text{J/mol}$ . 可见, 在此物理过程中自由能的变化与化学变化的  $\Delta F$ ,  $\Delta H$  相比, 其数值之小使人感到吃惊.

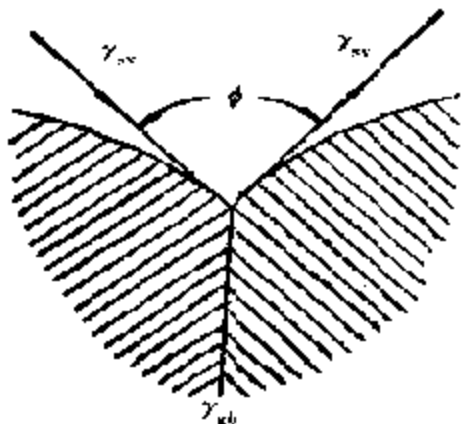


图 7-157 表面张力和界面能的关系

另外, 在烧结体中还存在各种形状的气孔, 这种气孔的稳定性对烧结体的性质也有较大影响. 图 7-157 给出了由颗粒包围而成的气孔内的表面能  $\gamma_{sv}$  和颗粒间界面能  $\gamma_{gb}$  的平衡关系, 由图可见;

$$\gamma_{gb} = 2\gamma_{sv} \cos(\phi/2). \quad (7-99)$$

当平衡角  $\phi = 90^\circ$  时, 如图 7-158 (a) 所示, 气孔在由四个颗粒包围时是稳定的; 为三个颗粒包围时如图 7-158 (b) 所示将是不稳定的, 因为这时, 颗粒在箭头方向有应力, 可使气孔收缩. 相反, 当气孔为五个以上的颗粒包围时, 例如图 7-158 (c), 这时在气孔内形成凸型曲率, 颗粒在箭头方向上具有可使气孔扩展的应力. 当平衡角分别为  $60^\circ$  及  $150^\circ$  时, 如图 7-158 (d) 和 (e) 所示, 气孔是稳定的. 由此可见, 平衡角越大, 由多

数颗粒包围而成的气孔越稳定,为了尽可能地消灭气孔,增多气孔周围的颗粒数是重要的。

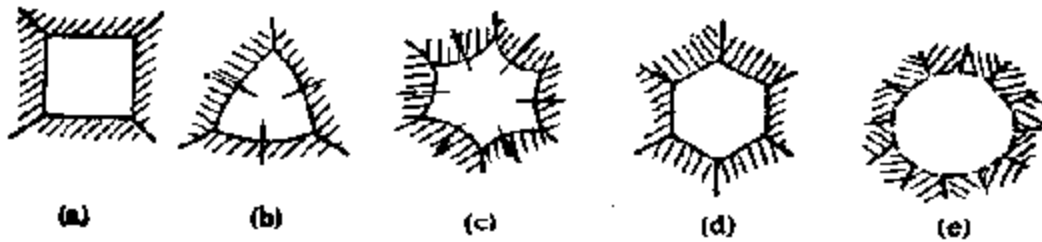


图 7-158 稳定和不稳定气孔的形成

实际的物质,如表 7-33 所示,一般  $\gamma_{gb}$  比  $\gamma_v$  小,  $\phi$  比  $150^\circ$  大,因此,从理论上讲,简单立方、面心立方及体心立方填充是可以消灭气孔的<sup>[29]</sup>。然而,实际上,由于晶粒间界移动而形成单独气孔<sup>[29]</sup>,残留在单独气孔中的气体溶于固体<sup>[29]</sup>,颗粒填充的不均匀和因杂质气体而引起的  $\gamma_{gb}/\gamma_v$  的变化等多种原因,通过烧结达到完全致密是困难的。

表 7-33 一些代表性物质的表面能和界面能

物质类别	$\gamma_v(10^{-3}\text{J}/\text{cm}^2)$	$\gamma_{gb}(10^{-3}\text{J}/\text{cm}^2)$
共价键物质 ( $\text{SiC}$ , $\text{Si}_3\text{N}_4$ )	~2500	$>1/2\gamma_v$
金属	1000—2000	$\sim 1/2\gamma_v$
离子键物质 ( $\text{MgO}$ , $\text{Cr}_2\text{O}_3$ )	250—1500	$\sim 1/2\gamma_v$
Van der Waals 结合物质(高分子化合物、聚四氟乙烯、PMA)	$<100$	$<1/2\gamma_v$

一般将烧结过程分为三个阶段。如以若干个大小相等的球形颗粒的烧结为例,如图 7-156 所示,(a)为颗粒间生成微小颈部的阶段,(b)为颈部继续生长的阶段,(c)为颈部生长完结,在结合面端部的圆柱形气孔,互相连结而存在的阶段,(d)为圆柱形气孔消除,在颗粒相交之点,残留有球形单独气孔的阶段。由(a)到(b)的阶段称为初期烧结阶段,这时形成的颈部的半径约为颗粒半

径的 1/3, 收缩率只有 4—5%。(c) 为烧结中期, 一般可见有明显的颗粒生长, 这时, 密度变化约在理论密度的 60—95% 范围内变动, 收缩率变化区域约为 5—20%, (d) 为烧结的末期, 为残留单独气孔最后失去通气性的阶段, 若此单孔气孔消失时, 便成 100% 的烧结体。

根据 G. C. Kuczyski<sup>[296]</sup> 的烧结理论, 按内部扩散机理进行的烧结速度公式可用下式表示:

$$\frac{x^3}{r^3} = \frac{F\sigma a^3}{kT} Dt \quad (7-100)$$

这里, 如图 7-159 所示,  $x$  是颗粒间形成的颈部半径,  $r$  是颗粒的半径,  $F$  为几何学常数,  $\sigma$  是固体的表面能,  $a$  是离子半径,  $k$  是 Boltzmann 常数,  $D$  是自扩散系数, 此时的烧结速度可用  $x$  随时间的变化来表示。用 7-100 式由烧结速度的测定值就可以算出一个粒子的  $D$  值, 除特殊情况外, 算得的  $D$  值基本上为正、负离子中较慢离子的自扩散系数, 即这时自扩散系数小的离子的扩散是烧结速度的控制步骤<sup>[300]</sup>。

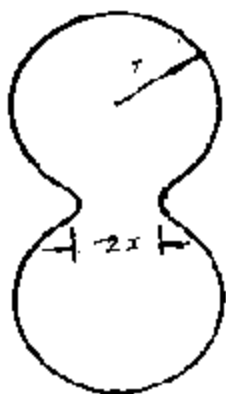


图 7-159 烧结的模型图

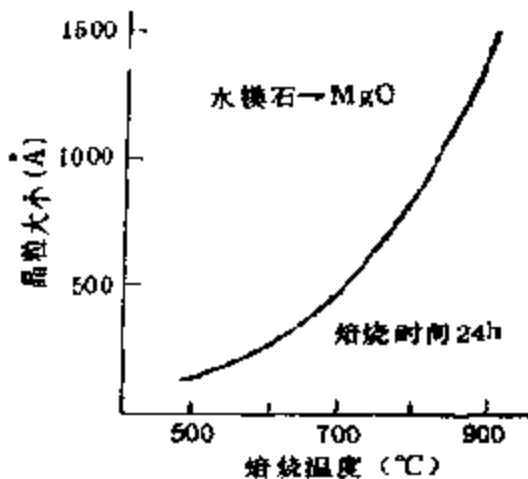


图 7-160 焙烧温度和晶粒大小的关系

烧结时都将伴随颗粒的生长, 因此, 弄清楚烧结以至烧结过程中颗粒的生长机理, 对理解烧结的整个过程也是非常重要的。根据现代的了解, 当用焙烧法制取粉末状产品时, 从 X 射线衍射求得

的晶粒大小得知，焙烧时的颗粒成长与温度的关系如图 7-160 所示，系按指数函数增加<sup>[201]</sup>，而粒度  $G$  和焙烧时间  $t$  之间有如下的关系

$$G^n \propto t \cdot \exp(-E/kT) \quad (7-101)$$

焙烧时， $n$  大约为 6—7，活化能比较小<sup>[201]</sup>。虽然可以根据这些数据来推测表面的扩散作用，但直至目前对  $n$  尚无定量的说明；另外，特别是在温度较低时，也不能完全排除附着所引起的生长<sup>[202]</sup>。I. M. Stephenson 等人<sup>[203]</sup>曾从两个球形颗粒相互附着时的每一颗粒的总界面能的变化求出附着力，结果指出， $r_{12}/r_{11}$  越小，或双面夹角越大，附着力越增加，但绝对值相当小。在烧结过程中，粒度通常要增大数十倍乃至数百倍。由于伴随着烧结现象，此时的生长就不能简单地用金属重结晶时的颗粒生长机理来处理<sup>[204]</sup>。这就是说，这时的平方法则，即

$$G^2 \propto t \exp(-E/kT) \quad (7-102)$$

并不适用于烧结过程。目前有许多提案<sup>[205]</sup>，包括气泡模型<sup>[207]</sup>，但都尚未得出肯定的结论，然而，不管怎样，不论那一种速度公式，却都符合立方法则，即  $n = 3$ 。在焙烧以及烧结过程中这种  $n$  值到底与过程有何关系，正是需要进一步弄清的问题。

### (3) 相变

相变是指某组成的晶体有多种变态时，当环境发生变化时它们之间可相互转变的过程。最简单的例子

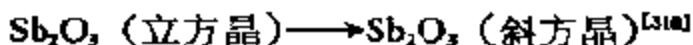
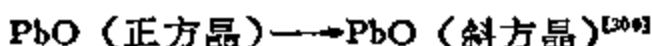
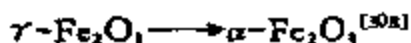


图 7-161 给出了  $\text{CaO-SiO}_2$  体系中组成较复杂的  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  的相变反应。该晶体有从高温稳定形态而来的  $\alpha$ ，以及  $\alpha'$ （为严密起见，还可分别为  $\alpha'H$  和  $\alpha'L$ ） $\beta$  和  $\gamma$  等变态。其稳定度可表示如图 7-162。这里，A, B, C 三点均为相变点，但在 A 和 B 点上都会发生在升温时吸热，降温时放热的急速相变反应；而在同样的相变点 C 上，却见不到急速的相变反应发生，见到的则是仅与反应稍有



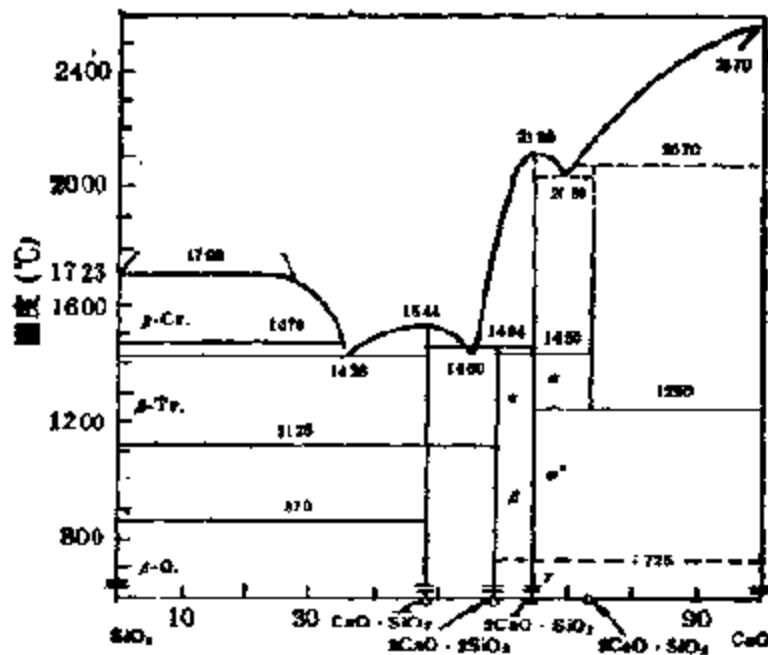


图 7-161 CaO-SiO<sub>2</sub> 体系相图

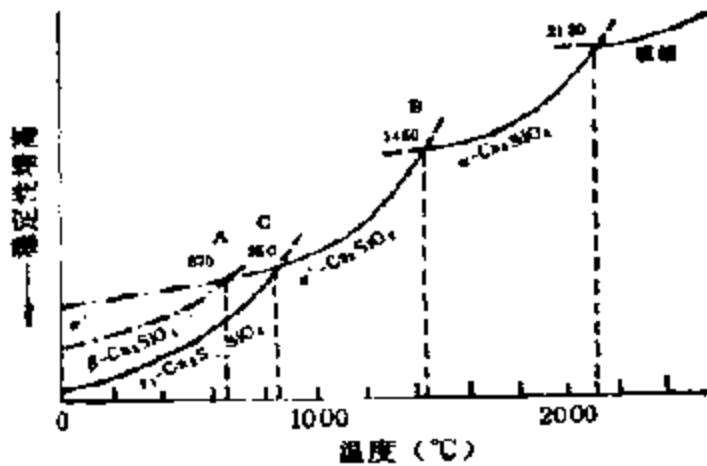


图 7-162 2CaO-SiO<sub>2</sub> 的变态和稳定度。α: 六方晶系 α-K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 型; α': 斜方晶系 β-K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 型; γ: 斜方晶系橄榄石型; β: 单斜晶系橄榄石型

偏移的  $\alpha' \rightleftharpoons \gamma$  反应。

图 7-163 表示, 在常压下 SiO<sub>2</sub> 各种变态的稳定度, ○代表急速的相变反应点, 而●则代表慢速的相变反应点。这里要指出的是, 即使在常温, 也可使在高温下稳定的形态成亚稳定状态而存

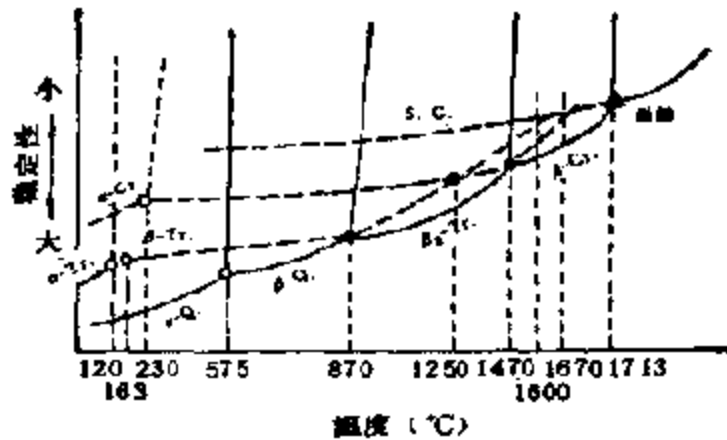


图7 163 SiO<sub>2</sub> 的变态和稳定性  
○急速转变； ●慢速转变； ▲熔点

在，例如，在尖晶石型 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 间的稳定关系上，前者就是常以亚稳定形态而存在的不稳定形态，而后者则是由水合物保持了局部规整的情况下生长起来的，所以，通常在 1000°C 以上才发生向 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的放热转变反应，不能发生逆反应。

#### 4. 固态反应的推动力和支配反应速度的过程

为了要解释复杂的固态反应（包括固体间和固体内的反应），首先必须详细而确切的认识其随时间变迁的复杂的特性，然后，把它们分成哪些是并列的和串联的现象，以弄清它们之间的相互关系，最后再进一步对各个现象的推动力和支配反应速度的过程加以观察，这样才能最终确定全部现象中支配反应速度的过程。

通常把与固态反应有关的特性变化分为三类：条件传递、物质传输和结构形成，它们之间互为因果，从而使固态反应发生和发展。所谓条件传递，是指受温度和压力等外界条件控制的固态反应的一些特性变化，诸如粒子的运动和密度。所谓物质传输，是指处于某种结构上的粒子，围绕粒子所处位置进行无序行走运动。这里，粒子能否移动，则由该粒子所具有的动能以及邻近是否有空位所决定；而且，作为统计现象的物质移动流，在其特性上则受到

粒子的自扩散、及其位能、粒子以及空位的浓度梯度等所支配。如果以热力学表示,即受由热函以及熵的梯度所构成的自由能(化学势)梯度的支配。但像离子那样带电粒子的移动,则还要受到局部和总电场支配因素的影响。在像热分解那样的固态反应中,还应包括气相的物质传输。结构形成则包括晶体生长和晶体相变两部分内容。

### (1) 固态反应的推动力

什么是固态反应的推动力?从根本上讲是结构粒子的扩散。

如已在本章第三节中明确指出过的那样,反应物质的传输是以扩散的形式进行的,尽管扩散机理有多种多样,但均和固态中是否存在缺陷有关,缺陷在晶格结点间的移动就是原子的“扩散”,并且是晶体中发生物质传输的基础。固体内最简单的物质传输是由同一种离子进行交换的扩散,即自扩散引起的;这是成分原子以热运动为推动力而进行无规行走所产生的扩散过程,也就是说,自扩散是没有浓度梯度(严格地说,是化学势梯度)场的一种扩散。在这样的自扩散过程中,相当于 Fick 定律(参见式 7-38)中扩散系数  $D$  的自扩散系数的物理意义为

$$D = fr^2/6 \quad (7-103)$$

这里  $r$  是缺陷与邻近结点间的距离,亦即邻近晶格结点间的距离,结点原子跃迁到缺陷(空位或间隙)处的频率  $f$  与原子的振动数  $\nu$

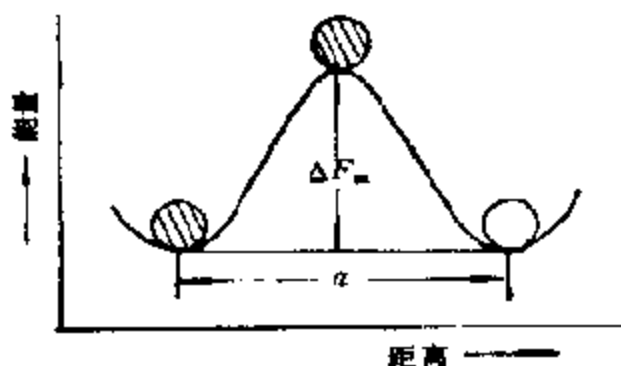


图 7-164 在扩散径路中原子的自由能变化

成正比。但在实际上,原子在振动中只有获得了大于一定能量  $\Delta F_m$  的能量时才能跃迁。跃迁概率与 Boltzmann 因子成正比,  $\Delta F_m$  则等于原子从一结点跳到下一结点时能量势垒的高度,如图 7-164 所示。当然,即使原子能够

获得  $\Delta F_m$  能量,如果邻近结点上无空位时也就不能跃迁。跃迁

几率与邻近的缺陷几率，也就是与体系内的缺陷浓度  $N_D$  成正比。因而

$$f = AvN_D \exp\left(-\frac{\Delta F_m}{RT}\right) \quad (7-104)$$

这里， $A$  是比例常数，决定于晶体的结构，把它代入 (7-103) 式，得

$$\begin{aligned} D &= \frac{1}{6} Ar^2vN_D \exp\left(-\frac{\Delta F_m}{RT}\right) \\ &= \frac{1}{6} Ar^2vN_D \exp\left(\frac{\Delta S_m}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_m}{RT}\right) \\ &= D_0 \exp(-Q/RT) \end{aligned}$$

式中  $\Delta H_m$  叫做原子移动所需的活化能， $D_0$  是由实验求得的自扩散的频率因子，而  $Q$  则为自扩散的表观活化能。

固体中物质的传输过程除以上述自扩散形式进行之外，在多元体系体系中，尚有以异种阳离子或阴离子在保持电荷平衡的情况下进行交换扩散的互扩散过程，以及阴、阳离子成对且保持电荷平衡向同一方向扩散的对扩散过程等。这样的扩散过程和溶液中溶质和溶剂之间的互扩散过程相同，都服从于以浓度梯度为前提的 Fick 定律。L. Darken<sup>[311]</sup> 为了描述这种二元体系的互扩散过程，把 Fick 第一定律作了如下的修改

$$J_1 = -\tilde{D}(dc_1/dx) \quad (7-105)$$

$$J_2 = -\tilde{D}(dc_2/dx) \quad (7-106)$$

$$\tilde{D} = N_2D_1 + N_1D_2 \quad (7-107)$$

这里， $D_1$  和  $D_2$  为第一和第二成分的自扩散系数， $\tilde{D}$  则是互扩散系数， $N_1, N_2$  是两个扩散物种的摩尔分数。由公式 (7-107) 可见， $\tilde{D}$  值的大小处于  $D_1$  和  $D_2$  之间，为组成的函数。在热力学上，(7-107) 式是对理想的二元体系而言的，对于非理想体系则可写成

$$\tilde{D} = (N_2D_1 + N_1D_2) \left(1 + \frac{d \ln r_1}{d \ln N_1}\right) \quad (7-108)$$

$r_1$  是成分 1 的活度系数。L. Darken 的这个修正后的互扩散方程适用于大多数二元体系的合金<sup>[312]</sup>和有机溶剂<sup>[313]</sup>。在把这个公式

用于离子化合物的固溶体时,由于对阴、阳两种离子来说,只要有一种因素不同,两者的自扩散系数就不会相等。例如,杂质对两种离子的缺陷浓度的效应通常是不同的,即使两种离子的价态相同,而离子半径不等,两种离子传输所需的活化能也就不同,等等。如果是氧化物,那么,两种离子的自扩散系数还要依赖于周围气氛的氧分压。以  $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$  尖晶石体系为例:关于  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  晶体,已测定了  $\text{Mg}^{2+}$  的自扩散系数<sup>[314]</sup>,而没有测定  $\text{Al}^{3+}$  的扩散系数,下式表示单晶中  $\text{O}^{2-}$  的测定值

$$D_0 = 0.89 \exp(-105,000/RT) \text{cm}^2/\text{s} \quad (7-109)$$

如图 7-165 所示,将此与  $\text{Mg}^{2+}$  的自扩散系数相比较,后者要比前者

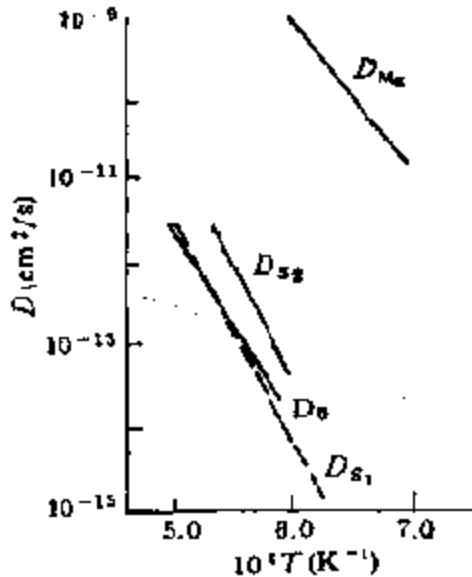


图 7-165  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  单晶中成分离子的自扩散系数<sup>[314,315]</sup>

者大  $10^4-10^6$  倍。图中的  $D_i^{[314]}$  和  $D_i^{[315]}$  是由烧结速度求出的扩散系数(参见式 7-100)。此值与  $D_0$  近似,这个结果意味着尖晶石的烧结是慢速离子过程。正像在  $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$  体系的相图(图 7-146)上所看到的那样,在该体系中,即使将过剩的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  溶于  $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  中,在广泛的组成范围内,尖晶石的结构依然保持稳定。如前所述,在  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  尖晶石结构中,由立方密堆积的  $\text{O}^{2-}$  所形成的间隙 A 部位上有  $\text{Mg}^{2+}$ , B 部位上有  $\text{Al}^{3+}$  存在,如果在这种结构中溶进过剩的

$\text{Al}_2\text{O}_3$ , 那么在氧离子的排列保持原样的情况下,为了保持体系的电中性,每当 A 位置上的 3 个  $\text{Mg}^{2+}$  用 3 个  $\text{Al}^{3+}$  置换时,就会有 B 位置上的 1 个  $\text{Al}^{3+}$  跳出,于是生成了阳离子空位,结果是,只有阳离子的扩散系数增加。这种情况下的阳离子空位浓度由  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的溶解度,即由组成所决定,而与温度和氧的分压无关。

另外,在讨论以上的扩散机理时,假定各原子的跃迁是完全自

由的,而且是独立进行的无规行走,这就是说,在第  $n$  次跃迁和以后的  $n+1$  次跃迁之间并无任何关联。然而,这样的理想状态并不存在,因为,根据晶体结构的不同,这种情况使扩散系数总要比理想的小些,即由方程式(7-103)定义的扩散系数必须加以修正

$$D = F(fr^2/6) \quad (7-110)$$

表示这个效应的值  $F$  称为相关因子,这个因子是由晶体结构和扩散相组合决定的,为小于 1 的常数。在各种晶体结构中,凡是传输按空位机理进行的,其相关因子值如表 7-34 所示<sup>[31]</sup>。

表 7-34 传输按空穴机理进行的相关因子

晶体结构	相关因子
金刚石型	0.500
简单立方	0.653
体心立方	0.727
密堆六方	0.781
面心立方	0.781

除此之外,扩散还可因扩散的部位不同而分为空间扩散,表面扩散和体相扩散。

下面以发生在反应  $AX_n + BX_m \rightarrow A_pB_qX_r$  中的成层或非成层固相反应为例,来考虑以上涉及的扩散作用。

图 7-166 是成层固相反应的模型图:(1)表示生成相和反应物相之间没有间隙的情况,各部分的物质传输都是以体相扩散的对扩散或互扩散进行的;(2)表示生成相和反应物相之间有间隙的情况,在这种情况下,也是对扩散或互扩散,但间隙那部分的扩散,

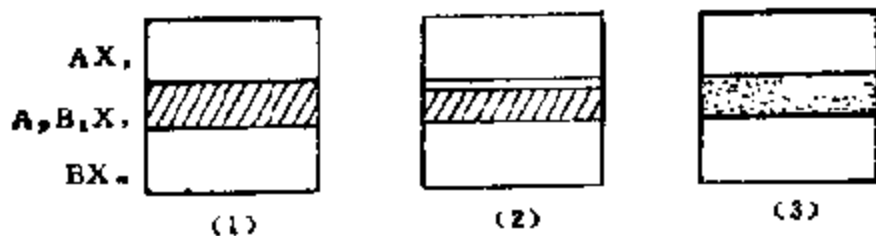


图 7-166 成层固相反应的组成模型图

还最可能属于空间扩散；(3)表示生成相的物质传输是通过界面扩散的情况，内容也是对扩散或互扩散。实际上，即使生成相为多粒界面，也不一定仅限于受界面扩散的支配，也有体相扩散的情况。在以上任何情况中，生成相中的扩散是支配全反应速度的过程，只有具有这种过程的固相反应，才能成为成层的固相反应。

图 7-167 是非成层固相反应的模型图，可以认为，这种情况下的物质传输大都是通过空间扩散、表面扩散、界面扩散而进行的。

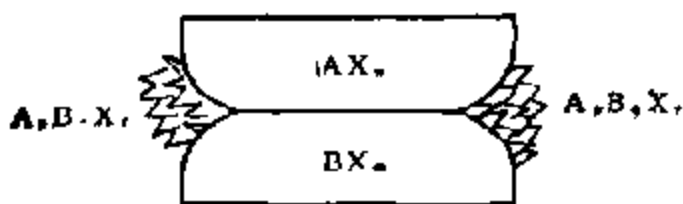


图 7-167 非成层固相反应的组成模型图

体相扩散的扩散机理，一般认为是通过空位的无序行走完成的，在特殊情况下才按间隙扩散机理进行。表面扩散和界面扩散认为按空位极多的地方的空位机理进行，而空间扩散则认为是气相的扩散，这里，能成为扩散通道的空位有晶体中原有的空位，也有依赖杂质而存在的空位，由前者产生的扩散称为由内因引起的空位扩散，而由后者产生的则为由外因引起的空位扩散。

综上所述，可见推进固相反应的物质传输，就是通过这些扩散过程进行的。那么决定扩散方向和扩散速度的因素又是些什么呢？显然就是体系特性的梯度，具体地说，它包括浓度梯度，空位浓度梯度，势能的深度梯度；在热力学上则表现为化学势梯度。

### (2) 固态反应的速度

上面已经谈到，一个固态反应由多个步骤组合而成，那么什么是支配总反应速度的过程呢？每个过程，包括条件传递、物质传输或者结构形成中的任何一个，有时都可以成为支配总反应速度的过程。这一点只要对体系的特性随时间的变化作慎重考察之后就可以确定，例如：

A. 条件传递。条件传递作为支配总反应速度的过程，可以举如图 7-168 所示  $\alpha$ -石英的相转移过程为例。将装有  $\alpha$ -石英微粉的坩埚放入保持 600℃ 的炉子里时， $\alpha$ -石英即从外侧依次达到相变点而进行向  $\beta$ -石英的转化，显然，这个反应的速度受反应的吸热量和热传导的支配。另外，也有许多固态间的反应，往往也有条件传递是支配总反应速度的，因此，在考察固态反应时需要充分地关注。

B. 物质传输。在前一节中已经指出，扩散过程在大多数固态反应中起着决定性的作用。因此，从广义上讲，物质传输速度，也

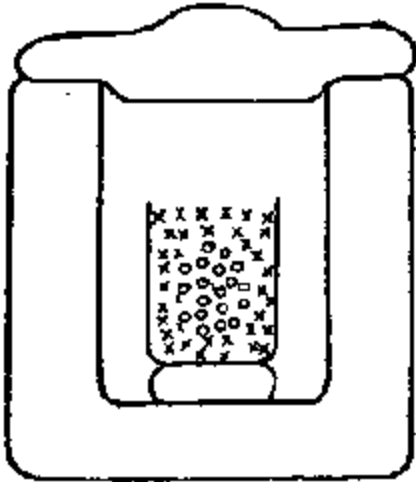


图 7-168 条件传递型固态反应的例子

○ 为未转变的  $\alpha$ -石英；  
× 为转变了的  $\beta$ -石英

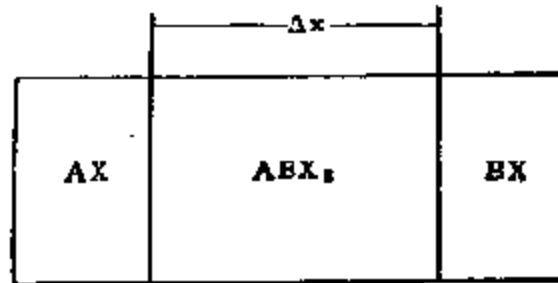
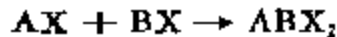


图 7-169 固相反应的模型图

就是扩散速度，在大多数情况下是支配固态反应总反应速度的过程。这样的例子是众多的。前述最简单的固相反应



可用图表示如图 7-169，如果反应生成物的传递极小的话，这个反应的反应速度就为通过生成物  $ABX_2$  层的成分离子的扩散所控制，而且已知服从于如下式所示的抛物线法则

$$\Delta X^2 = 2kVt \quad (7-111)$$

这里， $\Delta X$  是生成层的厚度， $k$  是理论上的反应速度常数， $V$  是由

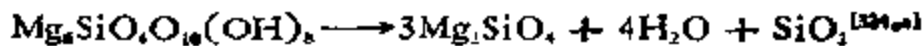
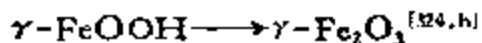
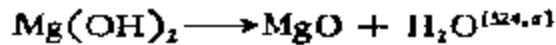


离子移动造成的生成物层的体积增量。这种情况的反应速度应该是,生成物层内的、向右移动的A离子的扩散和向左移动的B离子的扩散之和。如果共同阴离子的自扩散系数比阳离子的大,而且有  $D_B \gg D_A \gg D_C$  的关系,则上式中的  $k$  值可由下式给出<sup>[210]</sup>

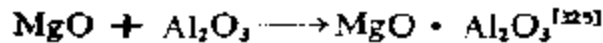
$$k = C_A \cdot D_A \cdot \Delta F^\circ / RT \quad (7-112)$$

这里  $\Delta F^\circ$  是自由能的变化,在给定的条件下,由较快的阳离子的自扩散系数来确定  $k$  值。反过来,也就是可以固相反应速度的实测值把扩散系数计算出来。其他如金属的氧化<sup>[220]</sup>、烧结<sup>[270]</sup>以及离子电导等也都存在同样的关系。

C. 结构形成。 固态反应中新结构的形成开始于产物新相的晶核生成,由核的生长而发展了新相,最后结束于反应物旧相的消灭。所以,结构形成过程包含新结构晶体的生长和通过相变形成新结构两个过程。在前一种情况中,结构生长的物质的传输是结构形成的重要内容,这时,构成粒子移动的原因是结构上不连续的台阶差,这种通过粒子移动而引起结构重排的现象,在热力学上表现为化学势的台阶差。相变则是这种台阶差值恰好等于零,而且,温度又在相变点以上或以下,台阶差的变化向相反的过程。从热力学上说,这时的热焓变化和熵变化正好相互抵消,自由能的变化为零。这类例子也是很多的,特别是固相的相变过程。在原子移动所需的活化能不能充分满足的条件下,不稳定相就如同稳定相(亚稳定相)一样地出现,如在室温及大气压下的金刚石或红磷就是这样的例子。应该说,结构形成这一步骤在整个固态反应中最为复杂,如上所述,它实质上包括晶核的生成<sup>[221]</sup>、晶核的生长<sup>[222]</sup>等许多步骤,而且在生长过程中,还会受到外延<sup>[223]</sup>、局部规整<sup>[210]</sup>等现象的影响。所以,要从总的固态反应中把它分离出来进行单独的研究相当困难。但是在固态反应中,结构形成起决定作用的例子也还是有的,特别是固相的相变过程,在原子移动所需的活化能不能充分满足的条件下,不稳定相就如同稳定相一样,成为亚稳定相出现,而其转变成稳定相的过程就成为总固态反应的决定步骤。又如,在许多固体的热分解反应<sup>[224]</sup>



和固相间<sup>[22]</sup>的反应



中,局部规整反应起着决定性的作用等等。

以往在对固态反应进行研究时,通常都是单纯地追求总反应量和时间的关系,而在探讨反应机理时,在大多数情况下,又都是在没有充分掌握经过验证的反应体系特性变化的情况下,就把反应量和时间的关系综合成实验式,然后求出反应速度式的。当然,另外也有先假定反应机理建立起反应式,并和各种极端条件和实验结果进行对比而确定速度式的。显然,通过这些途径确定的动力学参数——活化能和频率因子以及反应机理并不能充分反映反应的真实过程,这是因为,如上所述,固态反应包含着多个过程,用这种方法求得的表示反应结果的反应式,往往只能符合于反应过程中的某一时间范围。固态反应总反应过程的不规则性,充分反映出这样的间接研究方法,并非研究固态反应的正确途径。为了达到深入了解固态反应总过程的目的,正确的道路,只有有效地利用现代表征手段,对这种复杂体系中的特性变化进行直接追踪。另外,已经建立起来的固态反应理论大都是以热力学的观点为根据的。但是现在,当提出反应总体应和何种特性变化相关联?支配总反应速度的又是哪一种特性变化?与每个特性相对应的能量状态又如何?等一系列问题时,应该建立什么样的热力学理论式,这也是固态反应研究中应解决的另一个问题。今后,在固态反应所有体系上,将期待着从特性变化的追踪和热力学的处理两方面完全融合起来的理论进展。

固体催化剂,如前所述,具有固态无机物的一系列特点,作为催化剂,其共同点则是可借表面的独特性使化学反应加速。固体催化剂通常以其最明显特性作为分类的依据,主要为导热及导电性。从实用的角度看,这并不无道理。表 7-35 列出了这种分类,

表 7-35 固体催化剂按主要作用的分类

类别	金属(合金)	金属氧化物及硫化物		盐及固体酸
导电类型	导体	半导体	绝缘体	(离子导电)
催化作用	加氢 脱氢 裂解 (氧化) (还原)	氧化 还原 脱氢 环化 (加氢)	脱水 异构化 (加氢)	聚合 异构化 裂解 烷基化 逆氢

次要的作用则置于括号之内。

由表可见，金属的主要催化作用是加氢和脱氢，而金属之所以能催化这些过程，就在于它能以适当的方式吸附反应物和产物：例如在乙醇分解中，铜催化剂能影响乙醇而不是乙烯的生成，这是由于它能吸附氢而不是水的关系。由金属催化的加氢-脱氢过程，一般均在低或相当温和的温度下发生；而由反应物除去或加入氧原子的过程则需要高温，因为氧在较低温度下一般不能以必要的形式(例如原子状态)在金属上发生吸附；除很贵的像铂和银之外，很少几种金属能在高温下耐生成氧化物的氧化作用的。

上述一般原理也同样适用于金属氧化物的主要催化作用，对主要是离子性的氧化物来说，从晶格除去氧离子或有时把氧离子加入晶格都是相当容易的，所以，它们常常偏离化学计量和呈半导体性质，因此，很容易影响那些由于利用晶格氧而发生氧原子转移的反应。尽管这类氧化物还能广泛用于高温脱氢和脱氢环化反应，但通常只能在必要的低温下，而且还要在极端的压力条件下才能影响加氢反应。

对主要是共价性的金属氧化物来说，由于难于失去或获得氧的关系，所以总是化学计量和电绝缘的，这样的氧化物，其中当推氧化铝和氧化硅为最重要，很容易吸附水，所以都是较好的脱水剂。乙醇脱水就是利用这一性质。

固体酸和盐的主要催化作用是通过生成阳碳离子中间化合物影响异构、聚合和类似的过程。

在以后的几章中,将按表 7-35 的分类,对不同类型的固体催化剂的特点、作用机理等进行较系统的阐述。

### 选读参考书

- [ 1 ] G. Burns, *Solid State Physics*, Acad. Press Inc., New York, 1985.
- [ 2 ] C. N. R. Rao, J. Gopalakrishnan, *New Direction in Solid State Chemistry*, Cambridge University Press, London, 1986.
- [ 3 ] A. T. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 5th edn., Clarendon Press-Oxford, 1984.
- [ 4 ] 日本化学会編,固体の関与する無機反応,東京大学出版会,1975.
- [ 5 ] O. T. Sørensen (ed.), *Nonstoichiometric Oxides*, Acad. Press, New York, 1981.
- [ 6 ] K. Hauffe, *Reaktionen in und an Festen Stoffen*, 2nd edn. Springer-Verlag, Berlin, 1966.
- [ 7 ] V. V. Boldyrev, M. Bulent, B. Delmon, *The Control of The Reactivity of Solids*, Elsevier Sci. Pub. Co., Amsterdam, 1979.
- [ 8 ] G. A. Somorjai, *Chemistry in Two Dimensions Surfaces*, Cornell University Press, Ithaca, 1981.
- [ 9 ] D. B. Brown (ed.), *Mixed Valence Compound*, Reidel, Dordret-Holland, 1980.
- [ 10 ] Z. G. Szabo (ed.), *Contact Catalysis*, Vol. 1, Elsevier, Amsterdam, 1976.
- [ 11 ] O. V. Krylov, *Catalysis by Non-Metals*, Acad. Press, New York, 1970.

### 参 考 文 献

- [ 1 ] E. I. Muettterties, *Angew. Chem., Intern. Ed. Engl.*, 17(8) 545 (1978).
- [ 2 ] R. L. Burwells Jr., NBS Special Publication 455, *Proceedings of Workshop held at NBS Gaithersburg Md., Dec. 9—12, 1975* (Issued Nov. 1976).
- [ 3 ] D. A. Dowden, *Catal. Rev.*, 5(1) 1—32 (1971).
- [ 4 ] J. Manassen, *Catalysis, Heterogeneous and Homogeneous*, B. Delmon, G. Jannes (eds.), Elsevier, Amsterdam, P. 293, 1975.
- [ 5 ] G. Jannes, *ibid*, p. 83—106 1975.
- [ 6 ] 牧島象二,米田幸夫,芥藤泰和,触媒,2(2)168(1960).
- [ 7 ] Y. Tameda, S. Makishima, *J. Phys. Chem.*, 63(12) 1987 (1959).
- [ 8 ] J. A. Wethington Jr., T. A. Getns, W. H. Christie, A. R. Brost, 第二回原子能和平利用论文集, 151, 1932 (1956).
- [ 9 ] L. G. Harrison, J. A. Morrison, G. S. Rose, *J. Phys. Chem.*, 6 1314 (1957).
- [ 10 ] S. Fukushima, Y. Horibe, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 25 245 (1952).
- [ 11 ] I. B. Wagner, A. T. G. Gwathmey, *J. Am. Chem. Soc.*, 76 390 (1954).
- [ 12 ] R. F. Cumingham, F. W. Young, *J. Phys. Chem.*, 61 769 (1957).
- [ 13 ] P. L. Walker Jr., J. F. Rakaszawski, G. R. Imperial, *J. Phys. Chem.*, 63 133 (1959).

- [14] Von M. Cleasing, *Z. Phys. Chem.*, **200** 41 (1958).
- [15] A. A. Vecher, J. I. Gezasimov, *Zhur. Fiz. Khim.*, **37** 254 (1963).
- [16] R. A. Rapp, R. Mask, *Acta Metall.*, **10** 62 (1962).
- [17] A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 5th edn., Clarendon Press, Oxford, Chapters 12—13, 1984.
- [18] C. F. Bell, K. A. Lott, *Inorganic Chemistry*, 3rd. edn, Butterworth, 1972.
- [19] R. T. Sanderson, *Chemical Bonds and Bond Energy*, 2nd edn., Acad. Press, Chapter 8, 1976.
- [20] L. Pauling, *The Nature of The Chemical Bond*, 3rd. edn., Cornell University Press, Ithaca, p. 543—562, 1960.
- [21] R. M. Hazen, I. W. Finger, *Comparative Crystal Chemistry*, Wiley, New York, 1982.
- [22] J. K. Burdett, *Structure and Bonding in Crystals*, M. O'keeffe, A. Navrotsky (ed.), Acad. Press, New York, Vol. 1, p. 255, 1981.
- [23] A. Bystrom, K. A. Wilhelmi, O. Burzen, *Acta Chem. Scand.*, **4** 1119 (1950); H. G. Bachmann, F. R. Ahmed, W. H. Barnes, *Z. Krist.*, **115** 110 (1961).
- [24] M. N. Colpaert, P. Clauws, L. Fiermans, J. Vennik, *Surf. Sci.*, **36** 515 (1975).
- [25] E. W. Gorter, *Philips Research Reports*, **9** 295 (1954).
- [26] N. N. Greenwood, *Ionic Crystals, Lattice Defects and Nonstoichiometry*, New York, Chem. Pub. Co., 1970.
- [27] V. M. Goldschmidt, *Skrifter Norske Videnskaps-Akad. Oslo, I. Mat-Naturv.*, **K1**, No. 8, 1926.
- [28] J. D. Goodenough, J. M. Longo, *Landolt-Bornstein, Neue Serie, Gruppe III, Band 4, Part A Section 3*, New York, Springer-Verlag, 1970.
- [29] F. Jona, G. Shirane, R. Pepinsky, *Phys. Rev.*, **98**(4) 903 (1955).
- [30] E. Alechin, R. Roy, *J. Am. Ceram. Soc.*, **45** 18(1962).
- [31] E. Danks, A. Wold, *Preparative Inorganic Reaction Vol. 4*, W. L. Jolly (ed.), New York, Wiley-Interscience, 1968.
- [32] D. W. Breck, *Zeolite Molecular Sieve Structure Chemistry and Use*, New York, Wiley-Interscience, 1974.
- [33] 徐树人、庞文琴、屠昆岗, 沸石分子筛的结构与合成, 吉林大学出版社, 第一章, 1987.
- [34] M. T. Pope, *Heteropoly and Isopoly-Oxometalates*, New York, Springer-Verlag, 1983.
- [35] E. J. II. Voorhoever, *J. Catal.*, **23** 236 (1971).
- [36] E. J. II. Voorhoever, J. C. M. Stuijver, *ibid.*, **23** 228, 243 (1971).
- [37] J. Zemanin, *Heidelberger Beitr. Petrogr.*, **5** 139 (1956).
- [38] A. F. Van den Elzen, G. D. Rieck, *Acta Crystallogr.*, **B** **20** 2436 (1973)
- [39] J. I. Frenkel, *Z. Phys.*, **35** 652—669 (1926).
- [40] J. I. Frenkel, *Kinetic Theory of Liquid*, Oxford Univ. Press, New York, 1946.
- [41] W. Schottky, C. Wagner, *Z. Phys. Chem.*, **B** **11** 163—210 (1931).
- [42] C. Wagner, *Z. Phys. Chem., Bodenstern Festband*, 177—186 (1931); *ibid.*,

- B 22 181 194 (1933).
- [43] W. Schoutky, *Z. Phys. Chem.*, B 28 335—355 (1935)
- [44] F. A. Kröger, *The Chemistry of Imperfect Crystals*, North-Holland, Amsterdam, 1964.
- [45] F. A. Kröger; H. J. Vink, *Solid State Physics*, Vol. 3, Ed. by F. Seitz and D. Turnbull, pp. 307—435, Acad. Press, New York, 1956.
- [46] C. P. Flynn, *Point Defects and Diffusion*, Clarendon Press, Oxford, 1972.
- [47] B. Henderson, *Defect in Crystalline Solids*, Edward Arnold, London, 1972.
- [48] 苏勉曾, 固体缺陷化学, 1987年暑期固体化学讨论班讲义, 北京, 1987年。
- [49] 吉林大学讲义, 非化学计量化合物的基本性质, 1982年。
- [50] R. J. Friauf, *Physics of Electrolyte*, Vol. 1, I. J. Hladik (ed.), Acad. Press, London, p. 153, 1972; P. Benier, *ibid.*, p. 203.
- [51] 植村太忠, 固体物理学, 久保亮五编, 岩波书店, p. 323, 1966.
- [52] R. A. Giddings, R. S. Gordon, *J. Am. Ceram. Soc.* 56 111 (1973).
- [53] F. Koch, J. B. Cohen, *Acta Crystallogr.* B 25 275 (1969).
- [54] B. T. M. Willis, *The Chemistry of Extended Defects in Non-Metallic Solid*, L. Eyring, M. O'Keefe (eds.), North-Holland Pub. Co., Amsterdam, p. 272, 1970.
- [55] E. F. Bertaut, *Acta Crystallogr.*, 6 557 (1953).
- [56] C. R. A. Catlow, R. Jones, W. C. Mackrodt, R. F. Stewart, *Phys. Rev.*, B 25 1066 (1982).
- [57] A. Magnelli, *Acta Crystallogr.*, 6 495 (1953).
- [58] J. S. Anderson, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1969 2203.
- [59] J. S. Anderson, *Problems in Nonstoichiometry*, A. Rabenau (ed.), North-Holland Pub. Co., Amsterdam, 1970.
- [60] O. T. Sørensen, *J. Solid State Chem.*, 18 217—223 (1976); R. J. Panlener, R. H. Blumenthal, J. E. Garnier, *J. Phys. Chem. Solid.* 36, 1213 (1975).
- [61] G. D. Maion, W. L. Roth, *Superionic Conductor*, Plenum, New York, 1976.
- [62] J. Jr. Faber, M. A. Seitz, M. H. Mueller, *J. Phys. Chem. Solids*, 37 903—915 (1976).
- [63] H. Blenk, *A Comparison of Pu-O system with the rare earth systems Ce-O, Pr-O, and Tb-O*, European Atomic Energy Community, Brussels, 1967.
- [64] B. G. Hyde, D. Jr. M. Bevan, L. Eyring, *Philos Trans. & Soc.*, London, Ser. A. 259, 584—614 (1966).
- [65] D. Steele, B. E. F. Fender, *J. Phys.*, C 7 1—11 (1974).
- [66] L. Eyring, *Nonstoichiometric Oxides*, O. Sorenson (ed.), Acad. Press, 1981.
- [67] M. Morinaga, J. B. Cohen, *Acta Cryst.*, A 36 520 (1980).
- [68] J. Derpont-Ghys, M. Faucher, H. Dexpert, P. Coco, *J. Phys. (Paris) C 7* 95—106 (1977).
- [69] O. T. Sørensen, 同 [66].
- [70] C. R. A. Catlow, *Proc. Roy. Soc.*, London, Ser. A, 353 533 (1977).
- [71] J. A. Kilner, B. C. H. Steele, 同 [66].
- [72] C. R. A. Catlow, V. Butler, B. E. F. Fender, *Solid State Ionics*, 5 539—542 (1981).

- [73] B. C. H. Steele, B. E. F. Fender, *J. Phys.*, P 1 778—784 (1971).
- [74] A. B. Lidiard, *Crystals with the Fluorite Structure: Electronic Vibrational and Defect Properties*, W. Haggis (ed.), pp. 101—134, Oxford Uni. Press, London, 1974.
- [75] A. S. Nowick, D. Y. Wang, D. S. Park, J. Griffith, *Fast Ion Transport in Solid*, P. Vashishta *et al.* (eds.), Elsevier/North Holland Publ., Amsterdam, pp. 673—678, 1979.
- [76] F. Schmitz, *J. Nucl. Mater.*, 58 337—360 (1975).
- [77] C. R. A. Catlow, *ibid.*, 67 236—238 (1977).
- [78] H. Matzke, I. Manes, *ibid.*, 74 167—171 (1978).
- [79] C. R. A. Catlow, *ibid.*, 74 172—173 (1978).
- [80] C. Picard, M. Dode, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 7 2480—2487 (1970).
- [81] A. K. Cheetham, B. E. F. Fender, R. I. Taylor, *J. Phys.*, C 4 2160 (1971).
- [82] W. L. Roth, *Acta Crystallogr.*, 13 40 (1960).
- [83] C. R. A. Catlow, B. E. F. Fender, *J. Phys.*, C 8 3267 (1975).
- [84] F. D. Battle, A. K. Cheetham, *J. Phys.*, C 12 337 (1974).
- [85] C. R. A. Catlow, B. E. F. Fender, D. G. Muxworthy, *J. Phys. (Paris)*, C 7 67 (1977).
- [86] F. Kofstad, *Non-stoichiometry, Diffusion and Electrical Conductivity in Binary Metal Oxides*, Wiley (Interscience), N Y, 1972.
- [87] M. U. Banua, T. B. Reed, 同 [54].
- [88] J. S. Anderson, *Natl. Bur. Stand. (U. S.) Spec. Publ.*, No. 364 295—316 (1972).
- [89] S. Andersson, B. Colten, U. Kuylenstierna, M. Magnelli, *Acta Chem. Scand.*, 11 1641 (1957)
- [90] D. Watanabe, O. Terasaki, A. Jansson, J. R. Castles, 同 [54].
- [91] P. S. Bell, M. H. Lewis, *Phys. States Solid.* 7 431 (1971).
- [92] B. Andersson, J. Gjonnes, *Acta Chem. Scand.*, 24 2250 (1970).
- [93] M. A. Gurevich, B. F. Ostroum, *J. Inorg. Chem.*, USSR, 2 (11) 151—165 (1957).
- [94] M. Marinaga, J. B. Cohen, *Acta Cryst.*, A 32 387 (1976).
- [95] J. W. Cowley, 同 [54].
- [96] J. R. Castles, J. M. Cowley, A. E. C. Spargo, *Acta Crystallogr. Sect. A*, 27 576 (1971).
- [97] R. T. M. Willis, *J. Phys. (Paris)*, 25 431 (1964); *Proc. Br. Ceram. Soc.*, 1 9—19 (1963).
- [98] B. T. M. Willis, *Acta Crystallogr., Sect. A* 34 88 (1978).
- [99] J. M. Baker, E. R. Davis, J. F. Hurrell, *Proc. Roy. Soc., London, Ser. A*, 308 403—412 (1968).
- [100] A. K. Cheetham, M. J. Cooper, B. E. F. Fender, *J. Phys.*, C 4 3107 (1971).
- [101] C. R. A. Catlow, *J. Phys.*, C 6 L64—70 (1973).
- [102] G. R. Chilton, J. Edwards, *Thermodynamics of Nuclear Materials 1979*, Vol. 1, pp. 357—368, IAEA, Vienna, 1980.
- [103] C. R. A. Catlow, R. James, *Chem. Phys. Solids, Theor. Surf.*, B 138 (1980).

- [104] M. Marzio, P. D. Dernier, D. B. Mowhan, J. P. Reimika, *J. Solid State Chem.*, **6** 213—221 (1973).
- [105] C. R. A. Catlow, M. J. Norgett, U. K. At. Energy Res. Establ. Memo, AERE-M, 2763 (1978).
- [106] R. J. D. Tiley, *Nature* (London), **269** 229—230 (1977).
- [107] J. F. Baumard, D. Paris, A. M. Anthony, *J. Solid State Chem.*, **20** 43—51 (1977).
- [108] L. A. Bursill, B. G. Hyde, D. B. Philp, *Philos. Mag.*, **23** 1503—1513 (1971).
- [109] J. S. Anderson, *J. C. S., Dalton Trans.*, 1078 1107—1115.
- [110] A. M. Stoneham, P. Durham, *J. Phys. Chem. Solids*, **34** 2127—2135 (1973).
- [111] E. Iguchi, R. J. D. Tiley, *Philos. Trans., Roy. Soc., London*, **286** 55—85 (1977).
- [112] J. S. Anderson, B. G. Hyde, *J. Phys. Chem. Solids*, **32** 923—926 (1971).
- [113] R. James, Ph. D. Thesis, Univ. of London, London, 1979.
- [114] I. A. Bursill, B. G. Hyde, *Prog. Solid State Chem.*, **7** 177 (1972).
- [115] Д. Щоков, А. Андреев. Химическая Связь При Адсорбции и Катализе, и Металли. Серия Изд., Болгарской Акад. Наука, 1975.
- [116] N. F. Mott, H. Jones, *Theory of the Properties of Metals and alloys*, Oxford, Oxford Univ. Press, 1936.
- [117] R. E. Norberg, *Phys. Rev.*, **86** 745 (1952).
- [118] L. Pauling, *Proc. Roy. Soc., A* **196** 342 (1949).
- [119] J. B. Goodenough, *Magnetism and the Chemical Bond*, New York, Interscience Publ., 1963.
- [120] W. Frost, *Canad. J. Chem.*, **37** 460 (1959).
- [121] G. K. Anderson, *Phys. Rev., B* **2** 883 (1970).
- [122] R. C. Baetzold, *J. Catal.*, **29** 129 (1973).
- [123] F. Soymosi, *Contact Catalysis*, Vol. 1, E. G. Szabo, *et al.* (eds.), pp. 49—62 Elsevier, Amsterdam, 1976.
- [124] D. A. Dowden, D. Wells, *Proc. 2nd Intern. Cong. Catal.*, Paris, p. 1499, 1960.
- [125] J. D. Dunitz, L. E. Orgel, *Advan. Inorg. Chem. Radiochem.*, H. J. Emeléus, A. G. Sharpe (eds.), **2** 1 (1960).
- [126] J. B. Goodenough, *Progress in Solid State Chemistry*, H. Reiss (ed), **8** 145; 216; 224—231; Pergamon Press, 1971.
- [127] G. A. Somorjai, *Chemistry in two Dimension Surfaces*, Ithaca, Cornell Univ. Press, 1981.
- [128] K. Tamara (ed.), *Dynamic Process in Solid Surfaces*, Science University of Tokyo, Tokyo, 1985.
- [129] K. Tamara, *Dynamic Heterogeneous Catalysis*, Acad. Press Inc., London, 1978.
- [130] J. Ladik, *Contact Catalysis*, Z. G. Szabo, *et al.* (eds.), Chapter 5, Vol 1, Elsevier, New York, 1976.



- [131] P. Wynblatt, N. A. Gjostein, *Surf. Sci.*, **12** 109 (1968).
- [132] P. M. Marcus, F. Jona, *Appl. of Surf. Sci.*, **11** 20 (1982).
- [133] G. C. Bensen, T. A. Claxton, *J. Chem. Phys.*, **48** 1356 (1968).
- [134] 高石哲南, 日本物理学会志, **26** 476 (1971).
- [135] T. Takaiishi, Y. Sensui, *Surf. Sci.*, **19** 339 (1970).
- [136] G. Holland, P. Kusnemen, *ibid.*, **13** 72 (1969).
- [137] B. Hoffmen, *Z. Physik*, **206** 290 (1967).
- [138] M. F. Chang, H. E. Farnsworth, *Surf. Sci.*, **22** 93 (1970);  
Shin-Chia Chang, P. Mary, *ibid.*, **48** 293 (1974).
- [139] L. Ficrman, E. Arijs, J. Veraiik, W. M. DerVorst, *ibid.*, **39** 357 (1973).
- [140] E. A. Wood, *J. Appl. Physics*, **35** 1306 (1963).
- [141] M. Van Hove, C. M. Chan, W. H. Weinberg, *Low Energy Electron Diffraction*, Acad. Press, 1985.
- [142] D. Haneman, E. L. Heron, *The Structure and Chemistry of Solid Surfaces*, G. A. Somorjai (ed.), John Wiley & Sons, Inc., New York, 1969.
- [143] K. Pandey *Phys. Rev. Letters*, **47** 1913 (1982).
- [144] G. Hochstrasse, J. F. Antonini, *Surf. Sci.*, **32** 644 (1972).
- [145] P. W. Palmberg, T. N. Rhodin, *Phys. Rev.*, **161** 585 (1967).
- [146] L. L. Kesmodel, G. A. Somorjai, *Accoun. of Chem. Res.*, **9** 392 (1978).
- [147] G. A. Somorjai, *Catal. Rev.*, **8** 87 (1972).
- [148] D. W. Blakely, G. A. Somorjai, *Surf. Sci.*, **65** 419 (1977).
- [149] T. N. Rhodin, G. Bruden, *ibid.*, **60** 466 (1976).
- [150] H. B. Lyon, G. A. Somorjai, *J. Chem. Phys.*, **46** 2539 (1967).
- [151] L. Brewer, *Science* **161** 115 (1968).
- [152] W. P. Ellis, *J. Chem. Phys.*, **48** 5695 (1968).
- [153] G. A. Somorjai, *Surf. Sci.*, **89** (1-3) 508 (1979).
- [154] G. A. Somorjai et al., *Surf. Sci.*, **30** 440, 454 (1972); **92** 489 (1980).
- [155] G. A. Somorjai, *Principles of Surface Chemistry*, New Jersey, Prentice-Hall, 1972.
- [156] G. A. Somorjai, *Treatise Solid State Chem.*, **V 6A** p. 1 1976.
- [157] W. P. Ellis, *Surf. Sci.*, **45** 569 (1974).
- [158] R. W. Joyner, B. Lang, G. A. Somorjai, *J. Catal.*, **27** 405 (1972).
- [159] S. Coluccia, A. J. Tench, *Proc. 7th Intern. Cong. Catal.*, Tokyo, p. 1160, 1980.
- [160] H. Hattori, *Adsorption and Catalysis on Oxide Surfaces*, M. Che, G. C. Bond (eds.), Elsevier, p. 319, 1985.
- [161] J. H. de Boer, *The Dynamical Character of Adsorption*, Clarendon Press, 1953.
- [162] W. E. Garner (ed.), *Chemisorption*, Butterworth Sci. Publ., London, 1957.
- [163] G. Ertl, J. Kupperts, *Low Energy Electrons and Surface Chemistry*, Verlag Chemie, 1974.
- [164] F. Jona, D. Westphal, A. Goldmann, P. M. Marcus, *J. Phys. Chem.*, **87** 3001 (1983).
- [165] D. E. Ibbotson, T. S. Wittig, W. H. Weinberg, *J. Chem. Phys.*, **72** 4685 (1980).

- [166] R. L. Burwell Jr., G. I. Haller, K. C. Taylor, J. F. Reed, *Adv. Catal.*, **20** 1 (1969).
- [167] A. Zecchina, S. Coluccia, E. Guglielminotti, G. Ghiotti, *J. Phys. Chem.*, **75** 2774 (1971).
- [168] A. Zecchina, S. Coluccia, L. Cerruti, E. Borello, *J. Phys. Chem.*, **75** 2783 (1971).
- [169] A. Zecchina, S. Coluccia, E. Guglielminotti, G. Ghiotti, *ibid.*, **75** 2790 (1971).
- [170] A. Zecchina, E. Guglielminotti, L. Cerruti, S. Coluccia, *ibid.*, **76** 571 (1972).
- [171] P. Jorns, J. A. Hockey, *Trans. Faraday Soc.*, **67** 2669 (1971); M. Primmet, P. Pickett, M. V. Mathieu, *J. Phys. Chem.*, **75**, 1216 (1971).
- [172] E. P. Parry, *J. Catal.*, **2** 371 (1963).
- [173] N. D. Parkyn, *J. Chem. Soc.*, **1967** 410.
- [174] A. E. Morgan, G. A. Somorjai, *J. Chem. Phys.*, **51** 3309 (1969).
- [175] L. L. Ketmodel, L. H. Dubois, G. A. Somorjai, *Chem. Phys. Lett.*, **66** 267 (1978).
- [176] S. Anderson, J. D. Pendry, *Surf. Sci.*, **71** 75 (1978).
- [177] J. W. May, L. H. Germer, *ibid.*, **11** 443 (1968); R. L. Park, H. B. Parnsworth, *J. Chem. Phys.*, **40**, 2354 (1964).
- [178] F. Jona, *J. Phys. Chem. Solids*, **23** 2155 (1967).
- [179] M. Brudack, D. F. Ollis, *The Structure and Chemistry of Solid Surfaces*, G. A. Somorjai (ed.), John Wiley & Sons, New York, 1969.
- [180] В. И. Савченко, *Кин. и Кат.*, **13** 1583 (1972).
- [181] D. Briggs, *Handbook of X-Ray and Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy*, Heyden and Son Ltd., 1977.
- [182] J. J. Burton, R. L. Garten, *Advanced Materials in Catalysis*, J. J. Burton, R. L. Garten (eds.), Acad. Press, New York, 1977.
- [183] J. C. Shelton, H. R. Patel, T. M. Blakely, *Surf. Sci.*, **43** 493 (1974).
- [184] D. A. Dowden, P. W. Reynolds, *Disc. Faraday Soc.*, **1950** (8) 184.
- [185] G. A. Somorjai, S. H. Overburg, *ibid.*, **1975** (50) 279.
- [186] R. A. van Santen, W. M. H. Sachtler, *J. Catal.*, **33** 202 (1974); **34** 13 (1974).
- [187] D. A. Dowden, *Proc. 5th Intern. Cong. Catal.*, p. 621, 1972.
- [188] J. R. Anderson, *Structure of Metallic Catalysts*, Acad. Press, New York, Chapter 3, 1974.
- [189] W. M. H. Sachtler, P. vander Plank, *Surf. Sci.*, **12** 33 (1968); **18** 62 (1969).
- [190] W. M. H. Sachtler, G. J. H. Dorgelo, *J. Catal.*, **4** 654 (1965).
- [191] А. А. Сливкин, Структура и Каталитические Свойства Гетеро-ката-ра, М. Винити, серия, Итоги Науки и Техники, 1971.
- [192] A. Jablonski, S. H. Overburg, G. A. Somorjai, *Surf. Sci.*, **65** 578 (1977).
- [193] G. Maire, L. Hilaire, P. Legare, *J. Catal.*, **44** 293 (1976).
- [194] R. Bouwmann, W. M. H. Sachtler, *J. Catal.*, **19** 127; **26** 63 (1972).
- [195] B. J. Wood, H. Wise, *Surf. Sci.*, **52** 151 (1975).

- [196] F. I. Williams, M. Boudart, *J. Catal.*, **30** 439 (1973).
- [197] D. Gupta, D. R. Campbell, P. S. Ho, *Thin Films Interdiffusion and Reactions*; J. M. Post *et al* (eds.), p. 161, Wiley, New York, 1978.
- [198] J. E. K. Baglin, I. M. Post, *ibid.*, p. 305.
- [199] A. Aberdam *et al.*, *Surf. Sci.*, **27** 571, 559 (1971).
- [200] W. J. Lo, G. A. Somorjai, *Phys. Rev.*, B **17** 4042 (1978).
- [201] 森本哲雄, 触媒 **18** 107 (1976); 化学 **31**, 61 (1976).
- [202] L. H. Little, *Infrared Spectra of Adsorbed Species*, Acad. Press, 1966.
- [203] A. V. Kiselev, V. J. Lygin, *Infrared Spectra of Surface Compound*, Halsted Press, 1975.
- [204] T. Morimoto, M. Nagao, F. Tokuda, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **41** 1534 (1968).
- [205] T. Morimoto, H. Yanai, M. Nagao, *J. Phys. Chem.*, **80** 472 (1976).
- [206] A. L. Dent, R. J. Kokes, *J. Phys. Chem.*, **73** 3772, 3781 (1969).
- [207] K. Atherton, G. Newbold, J. A. Hockey, *Disc. Faraday Soc.*, No. 52, 33 (1971).
- [208] J. B. Peri, R. B. Herman, *J. Phys. Chem.*, **64** 1526 (1960).
- [209] J. B. Peri, *J. Phys. Chem.*, **69** 211 (1965).
- [210] J. L. Carter, P. J. Lacchesi, P. Corneil, D. J. C. Yates, J. H. Sinfeld, *ibid.*, **69** 3070 (1965).
- [211] H. Dunker, P. Fink, *Z. Chem.*, **8** 194 (1966).
- [212] P. Jones, J. A. Hockey, *Trans. Faraday Soc.*, **67** 2669 (1971);  
M. Primet, P. Pickett, M. V. Mathieu, *J. Phys. Chem.*, **75** 1216 (1971).
- [213] M. Che, A. J. Tench, *Adv. Catal.*, **32** 1—148 (1983);  
J. H. Lunsford, *Catal. Rev.*, **8** 135 (1973).
- [214] A. J. Tench, P. J. Holrog, *Chem. Commun.*, 1968 471.
- [215] A. J. Tench, T. Lawson, *Chem. Phys. Lett.*, **8** 177 (1971).
- [216] C. Naccache, P. Meriaudeau, M. Che, A. J. Tench, *Trans. Faraday Soc.*, **67** 507 (1971).
- [217] P. Meriaudeau, C. Naccache, A. J. Tench, *J. Catal.*, **21** 208 (1971).
- [218] M. Che, J. F. J. Kibblewhite, A. J. Tench, M. Du Faux, C. Naccache, *Trans. Faraday Soc.*, **69** 857 (1973).
- [219] M. Che, A. J. Tenche, *Adv. Catal.*, **31** 97—133 (1982).
- [220] 岩本正和、与田幸広、江頭誠、清山哲郎, 触媒 **17** 144 (1975).
- [221] 笠岡成光、笹岡英世, 触媒, **30** 44 (1988).
- [222] M. Cudell, H. Gisser, *J. Phys. Chem.*, **72** 2460 (1968).
- [223] 范淑蓉、吴越, 石油化工, (9) 595 (1988).
- [224] M. Iwamoto, Y. Yoda, M. Egashira, T. Sciyanma, *J. Phys. Chem.*, **80** 1989 (1976).
- [225] 清山哲郎, 金属酸化物とその触媒作用, 講談社, p. 170, 1978.
- [226] A. Birlanski, J. Haber, *J. Catal. Rev.*, **19** 1 (1979).
- [227] A. Ozaki, *Isotopic Studies of Heterogeneous Catalysis*, A. Ozaki (ed.), Acad. Press, New York, p. 27, 1977.

- [228] E. V. Heefz, J. R. Monnier, G. W. Keulea, *J. Catal.*, **57** 331 (1979).
- [229] P. W. Tasker, *J. Phys. C* **12** 4977 (1979).
- [230] A. J. Tench, R. L. Nelson, *Trans. Faraday Soc.*, **63** 2254 (1967).
- [231] M. Cho, C. Naccache, B. Imelik, *J. Catal.*, **24** 328 (1972).
- [232] D. Cordischi *et al.*, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1**, **70** 2189, **77** 2263 (1981).
- [233] C. Naccache, Y. Kodratoff, R. C. Pink, B. Imelik, *J. Chem. Phys.*, **61** 341 (1966).
- [234] D. Cordischi, V. Indrovina, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1**, **72** 2341 (1976).
- [235] D. Cordischi, V. Indrovina, M. Occhiami, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1**, **74** 456, 883 (1978).
- [236] S. Coluccia, A. J. Tench, Proc. 7th Intern. Cong. Catal., 1980 B4154 (1981); S. Coluccia, F. Bocuzzi, G. Ghiotti, C. Mirra, *Z. Phys. Chem., New Folge*, **121** 141(1980); S. Coluccia, *et al.*, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1**, **77**, 2181(1981), **78**, 2111 (1982).
- [237] J. H. Shulman, W. D. Compton, *Colour Center in Solids*, Pergman, Oxford, p. 104, 1963.
- [238] A. Zecchina *et al.*, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1**, **71** 1476 (1975), **72** 2364 (1976).
- [239] S. Coluccia, A. M. Deamr, A. J. Tench, *ibid.*, **74** 2913 (1978).
- [240] S. Coluccia, A. J. Tench, R. L. Segall, *ibid.*, **75** 1762 (1979).
- [241] P. W. Selwood, *Chemisorption and Magnetisation*, Acad. Press, New York, 1975.
- [242] Л. П. Давыдова, В. В. Поповский, Г. К. Боресков и др., *Сообщения По Кин. и Кат.*, Том 1, С. 175, 1974.
- [243] О. В. Крылов, *Проблемы Кин. и Кат.* Т. 16, М. Наука, С. 129, 1975.
- [244] 中国科学院长春应化所甲醛组, *中国科学*, (4), 396 (1978).
- [245] J. Haber, W. Marczewski, J. Stoch, *Ber. Bunsengesel.*, **79** 970 (1975); A. Cimino, B. A. De Angelis, *J. Catal.*, **38** 11 (1975).
- [246] F. S. Stone, *Adv. Catal.*, **13** 1 (1962).
- [247] I. Tamm, *Physik. Z. Sowj.*, **1** 733 (1932).
- [248] W. Shokly, *Phys. Rev.*, **56** 317 (1939).
- [249] J. A. Appelbaum, D. R. Hamann, *Phys. Rev.*, **B 6** 2166 (1972).
- [250] N. D. Lang, W. Kohn, *ibid.*, **B 1** 4555 (1970).
- [251] N. D. Lang, *ibid.*, **B 4** 4234 (1971).
- [252] N. D. Lang, A. R. Williams, *Phys. Rev.*, **B 18** 616 (1978).
- [253] G. C. Bond, *Disc. Faraday Soc.*, No. 41, 200 (1966).
- [254] W. H. Weinberg, *J. Vac. Sci. Technol.*, **10** 89 (1973).
- [255] C. P. Melius, *Chem. Phys. Lett.*, **39** 287 (1976).
- [256] O. Johnson, *J. Res. Inst. Catal., Hokkaido Univ.*, **20** 95, 109, 183 (1972), **21** 1 (1973); *J. Catal.*, **28** 503 (1973).
- [257] F. Morin, *Bell. Syst. Techn. J.*, **37** 1047 (1958).

- [158] P. Mark, *Catal. Rev.*, **1** 166 (1965).
- [159] T. Wolfram, E. J. Morin, *Appl. Phys.*, **3** 125 (1972).
- [160] J. C. Slater, *Adv. in Quantum Chem.*, **5** 1 (1972); K. J. Johnson, *ibid.*, **7** 143 (1973).
- [161] О. В. Крылов, Катализ Неметл. Закономерности Подбора Катализаторов, Л. Хим., 1967.
- [162] Ф. Ф. Волькевичтеин, Электронная Теория Катализа на Полупроводниках, Физ. Матгиз, 1960.
- [163] E. J. W. Verwey, J. H. De Boer, *Rec. Trav. Chim., Pays-Bas*, **55** 531 (1936).
- [164] S. R. Morrison, *J. Catal.*, **41** 69 (1977).
- [165] N. F. Mott, E. A. Davis, *Electronic Process in Non-Crystalline Material*, 2nd Ed., Oxford, Clarendon, 1979.
- [166] G. H. Jonker, S. van Houten, *Halbleiterprobleme*, Bd. VI, F. Sauer (ed.) Braunschweig, S. 118, 1961.
- [167] R. R. Heikes, W. D. Johnston, *J. Chem. Phys.*, **26** 582 (1957).
- [168] В. Ф. Киселесов и др., Электронные Явления в Адсорб. и Кат. на Полупроводниках и Диэлектриках, М. Наука, 1979.
- [169] Р. Ф. Гринь, Поверхностные Свойства Твердых Тел, Пер. С англ. М. Мир С. 104, 1972.
- [170] T. B. Grimley, *J. Physique*, **31** C 1-85, C 3-934 (1970); A. Van der Avoird, *Surf. Sci.*, **18**, 159 (1969); J. R. Schrieffer, R. Gomez, *ibid.*, **25**, 315 (1971); *J. Vac. Sci. Technol.*, **9**, 561 (1972).
- [171] J. Koutecky, M. Tomasek, *Phys. Rev.*, **120** 1212 (1960).
- [172] J. Koutecky, *Czech. J. Phys.*, **B12** 184 (1962).
- [173] J. C. Slater, K. H. Johnson, *Phys. Today*, **27** 34 (1974).
- [174] K. Shirashuka, G. Yamaguchi, *Yogyo-Kyokai-Shi*, **82** 659 (1974).
- [175] D. Vichniicki, P. Schmid, J. W. McCauley, *J. Am. Ceram. Soc.*, **57** 47 (1974).
- [176] 白須根公平、山口悟郎、高雄-好、窯協誌, **82** 393 (1974).
- [177] 山口悟郎、窯協誌, **61** 594 (1953).
- [178] G. Yamaguchi, M. Nakano, M. Tozaki, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **42** 2801 (1969).
- [179] C. N. R. Rao, J. Gopalakrishnan, *New Direction in Solid State Chemistry*, Cambridge Univ. Press, London, 1986, Chapter 3.
- [180] W. Jander, *Z. anorg. allg. Chem.*, **163** 1 (1927).
- [181] F. S. Pettit, E. H. Randklev, E. J. Feltes, *J. Am. Ceram. Soc.*, **49** 199 (1966).
- [182] 山口悟郎等、窯協誌, **85** (3), 111—114 (1977).
- [183] W. E. Garner (ed.), *Chemistry of Solid States*, Butterworths, London, P. 221, 1955.
- [184] 石川雄等、第20回日本化学会年会講演、東京、1963.
- [185] H. S. Taylor, *触媒*, **13** 222 (1971).

- [286] H. Schafer, *Angew. Chem.*, **85** 35 (1971).
- [287] R. A. W. Hill, R. T. Richardson, B. W. Rodger, *Proc. Roy Soc., A* **291** 208 (1966); J. M. Thomas, G. D. Renshaw, *Trans. Faraday Soc.*, **61** 791 (1965); *Nature*, **209** 1196 (1966); *J. Chem. Soc., A* **1957** 2058.
- [288] G. Gahner, *Trans. Faraday Soc.*, **55** 981 (1959).
- [289] E. G. Prout, F. C. Tompkins, *Trans. Faraday Soc.*, **40** 569 (1944).
- [290] T. Takada, E. Iwase, T. Hayashi, Powder Metallurgy, Intersci. Publ., New York, p. 173, 1961, T. Takada, M. Kiyama, S. Shimizu, *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.*, **42** 505 (1964).
- [291] D. Dollimon, D. Nicholson, *J. Chem. Soc.*, 1961 960.
- [292] G. Tammann, The State of Aggregation, English Translation by B. F. Mehl Van Norstrand, New York, 1925.
- [293] P. T. Anderson, P. L. Morgan, *Trans. Faraday Soc.*, **60** 930 (1964).
- [294] Z. Librany, R. Pampuch, *J. Am. Ceramic Soc.*, **51** 105 (1968).
- [295] J. Frenkel, *J. Phys. (USSR)*, **9** 385 (1945).
- [296] G. C. Kuczynski, *Trans. AIME*, **185** 169 (1949).
- [297] C. E. Hoge, J. A. Pask, *Phys. Status*, **5** 109 (1973).
- [298] W. D. Kingery, B. Franonis, *J. Am. Ceramic Soc.*, **48** 546 (1965).
- [299] R. L. Coble, *ibid.*, **45** 123 (1962).
- [300] A. E. Paladino, R. L. Coble, *ibid.*, **46** 133 (1963).
- [301] Y. Kotera, T. Saito, M. Terada, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **36** 195 (1963).
- [302] A. S. Rao, A. C. D. Chaklader, *J. Am. Ceram. Soc.*, **55** 596 (1972).
- [303] P. Huttig, *Kolloid Z.*, **98** 263 (1942); **90** 262 (1942).
- [304] I. M. Stephenson, J. White, *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, **66** 443 (1967).
- [305] J. E. Burke, Ceramic Microstructures, John Wiley & Sons, New York, p. 681, 1968.
- [306] R. A. Langman, R. B. Runk, *J. Am. Ceram. Soc.*, **56** 486 (1973).
- [307] F. N. Rhines, K. R. Graig, *Met. Trans.*, **5** 413 (1974).
- [308] S. Kasbi, K. Moriyama, S. Shimizu, *J. Phys. Soc. Japan*, **18** 106 (1963).
- [309] R. Soderquist, B. Dickens, *J. Phys. Chem. Solids*, **28** 823 (1967).
- [310] H. Manabar, Solid State Chemistry, C. N. R. Rao (ed.), Marcel Dekker, New York (1974).
- [311] L. Datsken, *Trans. AIME*, **174** 184 (1948).
- [312] J. E. Reynolds, E. L. Averback, M. Cohen, *Acta Metallurg.*, **5** 29 (1957).
- [313] Y. Oishi, Y. Kamei, H. Suzie, *J. Chem. Phys.*, **61** 2227 (1974).
- [314] R. Lindner, A. Akizutsumi, *J. Phys. Chem., N. F.*, **18** 303 (1958).
- [315] K. Audo, Y. Oishi, *J. Chem. Phys.*, **61** 625 (1974).
- [316] R. J. Bratton, *J. Am. Ceram. Soc.*, **52** 417 (1969).
- [317] R. J. Bratton, *ibid.*, **54** 141 (1971).
- [318] C. Herring, *J. Appl. Phys.*, **21** 437 (1950).
- [319] H. Schmalzried, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2** 251 (1963).
- [320] C. Wagner, *Z. Physik. Chem., Abt. B*, **21** 25 (1933).
- [321] A. C. Zettlemoyer (ed.), Nucleation, Marcel Dekker, New York, 1969.
- [322] R. L. Parker, Solid State Physics, Vol. 25, H. Ehrenreich, F. Sitz, D.

- Turnbull (eds.), Acad. Press, New York, 1970.
- [323] P. Hartman (ed.), *Crystal Growth, An Introduction*, North-Holland Publ. Co., Amsterdam, 1973.
- [324] J. F. Goodman, *Proc. Roy. Soc. A* 247 346 (1958); T. Takada, K. Nagasawa, M. Kiyama, S. Shimizu, Y. Bando, *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.*, 47 600 (1969); G. W. Brindley, J. Zusman, *Am. Mineral.*, 42 461 (1957).
- [325] R. C. Rossi, R. M. Fulrath, *J. Am. Ceram. Soc.*, 50 9 (1967).

## 第八章 金属催化剂

金属催化剂是固体催化剂中研究得最早、最深入,同时也是获得最广泛应用的一类催化剂,例如,氨的合成 (Fe) 和氧化 (Pt), 有机化合物的加氢 (Ni, Pd, Pt, ...)、氢解 (Os, Ru, Ni, ...) 和异构 (Ir, Pt, ...)、乙烯的氧化 (Ag), CO 的加氢 (Fe, Co, Ni, Ru, ...) 以及汽车尾气的净化 (Pt, Pd, ...) 等等。其主要特点是具有很高的催化活性和可以使多种键发生开裂。目前已有许多专著阐述这类催化剂的基本特性和由这类催化剂所催化的反应,尽管如此,这类催化剂依然有一系列待研究的问题,总括起来有以下一些。

(1) 自从上世纪 P. Sabatier 发现金属镍可催化苯加氢生成环己烷以来,迄今除金属催化剂以外,尚未发现过能催化这一反应的其它类型催化剂。又如,乙烷氢解对金属催化剂来说并非难事,然而除金属催化剂之外,也未发现可使乙烷加氢分解的别种催化剂,另外,如众所周知, F-T 合成也只有金属催化剂上才能进行等等。那么,金属催化剂之所以具有这种高的活性,其内在因素是什么?

(2) 所有金属催化剂几乎都是过渡金属,而且,金属催化剂的功能又都和  $d$  轨道有关,这是为什么?

(3) 当过渡金属催化剂按其活性排列时,对每个反应都有自己独特的序列,即使对每类反应,至今也未发现它们有相同的序列,什么是决定这种序列的内在因素?

(4) 对一个反应来说,为什么同一金属又常常有明显不同的选择性?

(5) 对某些反应来说,单位面积的催化活性决定于金属的晶面、金属晶粒的大小(如果金属是载担着的),载体以及制法,为



什么对活性有这种差别？又怎样和反应相联系？

(6) 由两种金属制成的合金催化剂，其催化功能随组分有很大变化，而且又明显地取决于所研究的反应，产生这些效果的原因是什么？

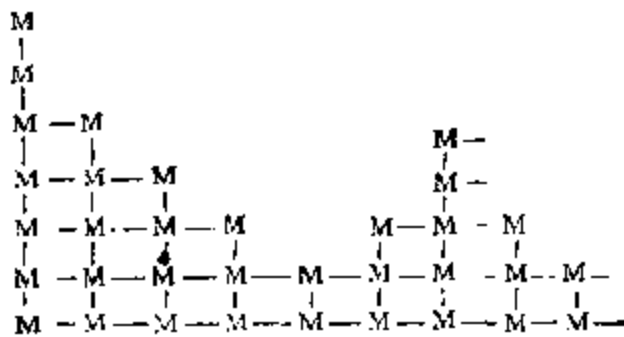
显然，要正确阐明以上这些问题，仅以金属的物理学是很难达到的。按照本书撰写的宗旨，这里将根据本书第五章阐述金属配合物催化剂作用的观点，也就是说，从催化化学的角度来探讨金属催化剂的作用特点和机理，通过类比，达到对上述问题作出相应说明的目的。

## 一、金属催化剂的特征

金属催化剂和均相金属配合物催化剂相对比，有下面最具特征的事实。

(一) 有裸露着的表面，这一事实包含着以下三种含义。

1. 前已述及，配合物中心金属的配位部位可以为包括溶剂在内的配体所全部饱和，而对具有界面的固体金属原子来说，至少有一个配位部位是空着的(图 8-1)。



金属内部

图 8-1 金属表面的模型

2. 金属配合物在溶液中总是移动着的，而且可互相碰撞，以至在配体之间发生交换并保持一种微观的动态上的平衡。但是，固体表面的金属原子则是相对固定的，不能相互碰撞，因此，从能量上来说，处于各种各样的亚稳状态。

3. 配体的性质不同，在固体金属中，金属原子四周的邻接原子——配体都是相同的金属原子本身，因此，与此相关的热力学

上的稳定性也就不同。

(二) 金属原子之间有凝聚作用。和上述 3. 有关, 在金属中, 金属原子之间有相互凝聚的作用。这是金属之所以具有较大导热性、导电性、展延性以及机械强度等的原因, 同时, 也反映了金属原子之间化学键的非定域性质。金属的这种非定域性质使其获得了额外的共轭稳定化能, 从而在热力学上具有较高的稳定性。所以金属是很难在原子水平上进行分散的。下面是一些实验事实。

1. 金属原子尽管在适当配体作用之下, 可以避免进一步凝聚而形成所谓的原子簇化合物, 金属原子簇化合物如本书第五章所述, 从其结构化学以及化学键理论来看, 可以看作金属催化剂的模型, 但是, 从含底物的催化体系的热力学稳定性的观点加以分析, 那么, 它和真正的金属催化剂有着明显的区别。

2. 金属原子通过金属键凝聚达到稳定的原动力, 就在于金属原子之间有很强的集合在一起的倾向, 这从金属的原子化热远大于相似配合物的键能得到证明。例如, Cu, Ag, Au 的原子化热各为 304.6, 253.9 和 310.5 kJ/mol; Fe, Co, Ni 的为 354.0, 382.8 和 380.7 kJ/mol; Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt 的更大, 分别为 648.5, 556.5, 351.5, 677.8, 669.4, 564.8 kJ/mol; Cr, Mo, W 的为 344.8, 544.1, 799.1 kJ/mol 等等<sup>[1]</sup>, 而配合物中金属与配体之间的键能, 以最稳定的二环己二烯铁和镍为例, 仅分别为 322.2 和 221.8 kJ/mol<sup>[2]</sup>。

3. 在由浸渍法制取金属载体催化剂时, 可以清楚地看到, 原来的金属离子, 是在分散状态下被还原成金属原子的; 在还原过程中, 生成的金属粒子确实具有甩开载体而相互吸引的凝聚力。例如, 载担在  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上的氧化铜, 由 ESR 研究得知, 铜离子之间的相互作用力并不小, 分散在正立方对称的配位场之中, 但当用氢或 CO 于 400℃ 还原处理后, 它变成了反磁性的金属铜。如果将这样形成的金属铜再氧化, 那么, 在 100℃ 左右低温下处理的样品, 发现由铜离子因彼此交换所引起的 ESR 谱线的线宽相当狭窄, 表明铜原子在再氧化过程中并未有多大位移。但是如果将样

晶在 600°C 下、空气中焙烧一昼夜，那么，ESR 谱就变得和原来的一致了<sup>[6]</sup>。这个实验说明，在还原过程中，金属铜原子确实聚集在一起的。

4. 以“相”的形式参与反应。当固体金属显示出有催化活性时，金属原子总是以相当大的集团，而不是像配合物催化剂那样以分子形式与底物作用，也就是说，金属是以相当于热力学上的一个“相”的形式出现的。这是金属催化剂在热力学上的又一特征。作为这一特征的例子，可用 H<sub>2</sub> 在蒸发铜膜上的氧化来说明<sup>[7]</sup>。通过真空蒸发制得的铜的 [100] 晶面，当 H<sub>2</sub> 和 O<sub>2</sub> 于 325°C 在其上反应时，200—400 Å 的铜膜在反应中都可以成有序排列。而 [110] 晶面不同，通过成长变成了别种晶面，而且，测得的生成 H<sub>2</sub>O 的活性速率常数和铜的蒸发量成正比。说明参与反应的原子集团——“相”因晶面而不同。

据此，牧岛象二曾经提出<sup>[8]</sup>，可以把金属的这一性质，作为预测金属催化剂对某一反应适应性的判据。例如，他曾预言，适用于由氢和氮合成氨的催化剂，应是那些易于和氢与氮形成氢化物和

表 B-1 合成氨反应中不同金属氢化 (Q<sub>1</sub>)、氮化 (Q<sub>2</sub>) 以及再生过程 (Q<sub>3</sub>) 的反应热 (放热为正)

催化剂	Q <sub>1</sub>	Q <sub>2</sub>	Q <sub>3</sub>	适应性 <sup>1)</sup>	NH <sub>3</sub> 收率(%)
Al	502.0	-79.5	-79.5	+	-
Ca	439.3	192.5	-456.1	-	-
Ti	669.4	83.7	-405.8	-	-
Cr	234.3	-159.0	171.5	-	-
Mn	209.4	8.4	-87.9	+	0.8
Fe	29.3	-54.4	121.3	++	2.0
Ni	-167.4	-25.1	175.7	-	0.0—0.1
Cu	-146.4	-125.5	301.2	-	-

1) 适应性的判据以不含人的吸热过程为准，Q<sub>1</sub>、Q<sub>2</sub>、Q<sub>3</sub> (kJ/mol) 分别为  

$$\text{N}_2 + 2\text{K} \rightleftharpoons 2\text{KN} + \text{Q}_1$$

$$3\text{H}_2 + 6\text{K} \rightleftharpoons 6\text{KH} + \text{Q}_2$$

$$2\text{KN} + 6\text{KH} \rightleftharpoons 2\text{NH}_3 + 8\text{K} + \text{Q}_3$$

氮化物、而在热力学上又不那么稳定的金属。根据金属氮化物以及氢化物生成热数据，算出的对合成氨适用和不适用的金属催化剂列于表 8-1 中。由表可见，被认为合成氨催化剂中最适用的金属正好是实际中使用的铁催化剂。

在催化反应中，由于金属具有上述的非定域化作用，所以，诸凡金属的颗粒大小，金属晶面的取向，晶相的种类以及关系到这些性质的制备方法，都对催化剂的性质有明显的影响。

通过以上对固体金属催化剂和金属配合物催化剂的对比，金属催化剂的特征可概括为：

- |                               |             |  |
|-------------------------------|-------------|--|
| 固体<br>金属<br>催化<br>剂<br>特<br>征 | (一)<br>具有界面 | (1) 一个配位部位是空的——有较大的活化反应分子的能力；                |
|                               |             | (2) 从能量上看，允许存在亚稳状态——活化反应分子的能力大，但选择性差；        |
|                               |             | (3) 配位是金属原子本身——限制了适应反应的本质；                   |
|                               | (二)<br>是聚集体 | (4) 由于是聚集体，化学键是非定域的，比较稳定——要求有严格的反应条件，结构敏感性大。 |
|                               |             | (5) 具有“相”的行为——催化剂的适应性可以预测                    |

根据以上金属催化剂的特点，显而易见，它们的催化作用，将因金属和反应类别而大不相同，所以，本章中所列举的金属催化剂将只限于过渡金属，而且主要是指 VIII 族过渡金属和铜而言，而反应也将主要选择烃类的转化和与 H 有关的一些反应；这是因为由这些金属和反应组成的催化体系，不仅研究的历史最长，已经积累了大量资料，而且对与它们同类的配位催化体系的研究也很成功，通过对比，可以更好的了解金属固体催化剂的作用本质。另外，由于本书主要目的在于揭示催化剂之所以能催化物质变化的化学本质，因此之故，对这个因素之外的因素，诸如、固、气相界面之间的传质，金属粒度与其它物性和催化作用的关系，以及金属催化剂制法对活性、选择性的影响等等，都不准备在这里详细阐述，在以后对氧化物催化剂和固体酸催化剂的讨论也将采用这样的办法处理。

## 二、过渡金属表面上的表面“配合物”

过渡金属及其氧化物与过渡金属配合物催化性质之间的相似性已被引起广泛的注意。它们都能催化有氢和烯烃参与的反应，例如  $H_2-D_2$  交换、烯烃、二烯烃和炔烃的加氢，某些聚合和氧化反应。配合物中不同配体与中心金属之间的键强序列，和配体在相同金属上化学吸附的强度序列基本上是一致的。例如，在羰基配合物中，CO 与金属之间的键强和 CO 在相应金属上吸附的键强相当接近，烯烃在金属上的化学吸附和烯烃的金属配合物之间也有与此类似的关系。对金属催化剂的催化毒物——含有授电子原子 O, S, N, As, P 及其它带孤对电子原子的化合物，也都是类似配合物催化剂的毒物等等。

从上述这些类似性已可以得出以下结论：过渡金属及其化合物的吸附和催化活性应有同一原因，显然，催化活性是由化学吸附分子和过渡金属表面上的单个原子借助于  $d$  轨道形成表面“配合物”而产生的。在下一章也将看到，过渡金属氧化物的情况也与此类似。至于说到金属的高导电性，那么，这个性质当然在某些情况下可以保证“使吸附分子带有应有的电荷，并使氧化-还原过程易于进行”，然而它并非过渡金属催化剂作用的根本原因。

### 1. 过渡金属表面上的表面“配合物”——金属催化作用的几何因素

在多相氧化、加氢、脱氢反应中，催化活性最高的是 VIII 族过渡金属 Pt, Pd, Os, Rh, Co 等，这些反应在溶液中进行时，最活性的催化剂也是含这些金属的配合物。

图 8-2 中列出了氢在一系列过渡金属上的起始吸附热的数据<sup>[6]</sup>，可见，吸附热是随周期而减少的。乙烯的化学吸附热变化也与此类似，尽管它们有较大的绝对值（200—400kJ/mol），在图 8-3 中列出了过渡金属在乙烯加氢中催化活性的变化数据，比较一下这两个图就可以看到，在最具活性的催化剂上，氢和烯烃的化学

吸附相对地弱。

在图 8-2 和 3 中无 Mn 的数据。有这样的概念，即在第四周期金属中，电子构型为  $d^5s^2$  的 Mn 被认为是活性最低的催化剂<sup>[7]</sup>

在烯烃加氢、 $H_2-D_2$  交换等反应中，许多对合金催化剂（例如 Ni-Cu, Pd-Ag）活性的研究表明， $d$  壳层为电子充满时，催化剂活性会迅速降低。根据这些研究，首先提出了关于金属中  $d$  电子在吸

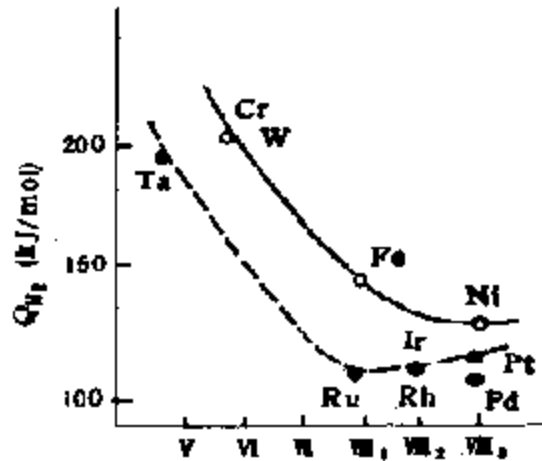


图 8-2 氧在过渡金属上的起始吸附热

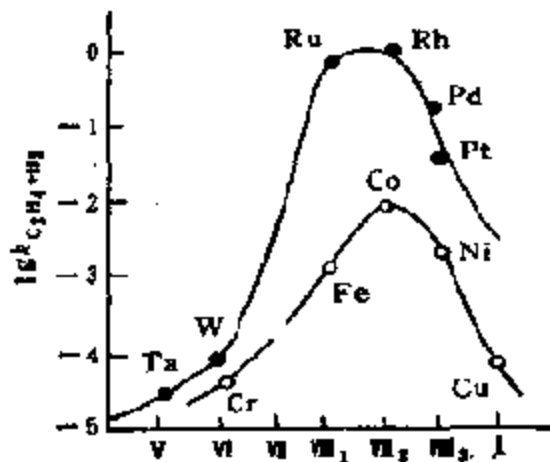


图 8-3 过渡金属在乙烯加氢反应中的催化活性

附和催化中作用的概念。在以往的这一领域内的工作可以列举众所周知的 C. Z. Рогинский<sup>[8]</sup>, O. Beeck<sup>[9]</sup>, D. A. Dowden<sup>[10]</sup> 以及 J. J. Rooney<sup>[11]</sup> 等人的研究。例如，O. Beeck<sup>[9]</sup> 将化学吸附热和金属键的  $d\%$  相联系等等，这些观点已在本书第七章中作过一般的阐述，读者还可参阅有关过渡金属上催化和化学吸附与原子电子结构关系的近代论著，例如 [12, 13]。

以接近于近代化学概念、并用分子轨道来描述过渡金属上化学吸附的研究，是在 G. C. Bond 的论文中提出来的<sup>[6]</sup>。G. C. Bond 根据近代固体理论，在他的论文中，对在过渡金属上参与化学吸附的分子轨道给予了概念上的描述。在本书第七章第三节中已对过渡金属表面原子“悬挂”轨道模型作过介绍。自过渡金属表面向外

的轨道模型可表示如图 7-141,

在周期表后部的过渡金属中,  $e_g$  轨道相当自由, 可以参与  $\sigma$  键合, 而  $t_{2g}$  轨道由于已有相当程度的填充, 使之只能参与  $\pi$  成键。化学吸附物种的键强取决于轨道构型的不同, 例如, 在 [100] 面上, 氢应有二种较强的化学吸附: a) 通过氢的  $1s$  轨道和垂直于金属表面的  $e_g$  或  $d_{z^2}$  轨道相重叠; b) 在八面体间隙中(其四周都有金属原子围绕), 氢的  $1s$  轨道和  $e_g$  轨道的五个叶瓣相互作用, 其中四个来自上层的金属原子, 而另一个则来自第二层的金属原子(参见图 7-141)。

图 8-4 给出了乙烯在 Ni[100] 晶面上的吸附图<sup>[4]</sup>。这和均相配位催化给出的  $\pi$  配合物相类似。在 [110] 晶面上,  $C_2H_4$  应和表面成  $45^\circ$  角吸附, [111] 晶面显然不利于乙烯的化学吸附, 这就可以预料, 在 [100] 晶面上, 乙烯系利用垂直的  $e_g$  轨道, 或者在 [110] 晶面上利用垂直的  $t_{2g}$  轨道和成  $45^\circ$  角的  $e_g$  轨道成双位吸附。

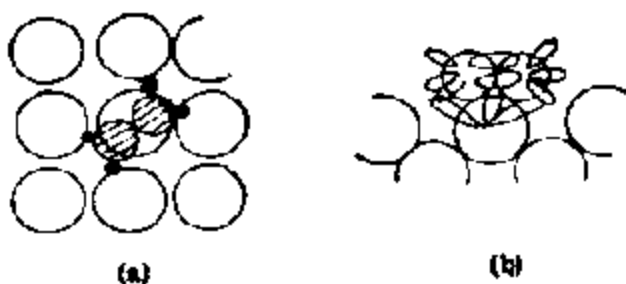
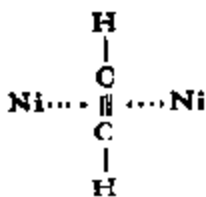


图 8-4 乙烯在 Ni 的立方晶面上的吸附图  
(a) [100] 晶面;  
(b) 沿乙烯 C—C 键的截面

双烯吸附需要二个空的配位部位, 因此最有利的是 [110] 晶面, 因为这里有两个  $e_g$  轨道从表面向外, 同时还有四个  $t_{2g}$  轨道。当然也可能吸附在两个相邻的原子上。炔烃在晶面 [110] 上吸附也较为

有利, 因为这里二个  $\pi$  键可以和两个邻接原子的表面轨道相互作用。



在 [100] 晶面中, 在该方向上没有挨近的  $e_g$  轨道, 尽管对一

个  $\pi$  键也可能发生简单的吸附。可以想象,在晶体的棱、角以及晶面的阶梯和其它不完全部位上,不同  $d$  轨道参与吸附的可能性将更大。

在本书第七章讨论晶体的表面结构时,不只一次地指出,在表面的某些部位上存在着低配位的表面原子 ( $M_{LC}$ ) (图 7-116-119), 这里以非完整 [110] 晶面上的  $B_1$  中心(参见下节图 8-22) 为例来说明发生在这类低配位原子上的吸附作用。根据 G. C. Bond 的意见<sup>[55]</sup>, 这是吸附氢的活性中心, 当  $\pi$  配合物和  $\pi$  烯丙基配合物在这样的中心上吸附时最易转化成烯丙基自由基。图 8-5 给出了位于  $B_1$  中心上层原子上的氢原子, 和通过二个  $\sigma$  键吸附在下层晶面中二个相邻原子上的乙烯分子的相对位置。在 A 部位处, 通过和表面垂直的  $e_g$  轨道和原子 H 相连, 这时与最近的碳原子相距约为 0.29nm, 然而, 中间部位 B 处, 则由和表面成  $45^\circ$  角的  $e_{2g}$  轨道和 H 原子相连, 后者和最近碳原子的距离只有 0.17nm, 所以很容易进入反应而生成乙烯自由基。

所述结构可以使人很容易地就想起均相配位催化中有关烯烃反应中间化合物的结构。由图 8-4 和 8-5 可见, 金属催化剂作用的特点可以通过纯粹的几何因素来描述, 即反应分子和二个过渡金属原子之间成键的可能性增加了; 因此之故, 吸附分子 CO 和  $C_2H_4$  在  $B_1$  中心上吸附时出现桥式结构是不可避免的。这样, 金属催化剂作用中的几何因素概念, 和最早由 A. A. Баландин 提出的概念相比较<sup>[46]</sup>, 那就不局限于对六位的催化反 (例如, 苯的加氢), 对由金属催化的二位反应也可以得到圆满的解释。由 A. A. Баландин 提出的多位理论其内容也因此为现代的化学概念所充实。

物理研究方法的迅速发展, 现在已经可以为过去通过与均相

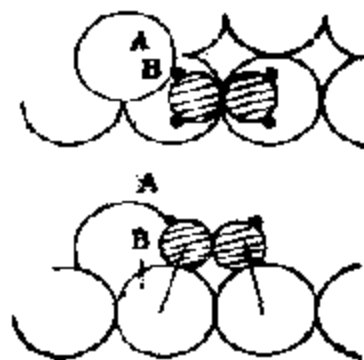


图 8-5 氢原子和借  $\sigma$ -键  
双位吸附在  $B_1$  中心上的乙  
烯分子的结合图



配合物相类比,对金属表面上的表面“配合物”作出的抽象解释(多相催化中的中间化合物理论<sup>[17]</sup>)提供确切的证明。

低能电子衍射 (LEED) 这个方法是在 C. J. Davisson 和 L. P. Germer<sup>[18]</sup> 发明 50 年之后才被用来研究金属上的吸附作用的。严格说来, LEED, XPS 以及 Auger 等光电子能谱并不是对表面层一点也不会破坏的方法,例如,曾有人指出,在入射至表面的能量,即使比这些方法中所采用的几乎小十倍时,也会发生明显的脱附作用<sup>[19,20]</sup>。在许多情况下甚至可以使吸附分子解离。在研究 Auger 光谱时,还发现在有些情况下有附加的吸附作用<sup>[21]</sup>。要详细了解这些效果,读者可参阅例如 Y. Margoniski 等人的工作<sup>[22]</sup>。

在 70 年代期间,由于 LEED 技术的日臻完善,获得了许多意外的发现<sup>[13,24]</sup>。看来,在许多情况下,气体在金属上的吸附并非是统计的,而是生成有序的二维相。图 8-6 给出的是  $O_2$  在 Ni(100) 晶面上于室温下吸附的 LEED 电子谱<sup>[24]</sup>。随着氧在表面上的集结,表面依次再构成  $(3 \times 1)$ ,  $(2 \times 1)$  以及  $(1 \times 3)$  结构,即形成不同的二维氧化物相。仔细研究之后发现,晶格周期有几十纳米的超结构。例如,氧在同一个 Ni(100) 晶面上于  $300^\circ\text{C}$  吸附时,在很窄的覆盖范围内 (0.555 至 0.625 单层),观察到了四种不同的结构,它们的晶格周期覆盖了几十个表面原子,而从一个结构到另一个的转移则不是连续的。

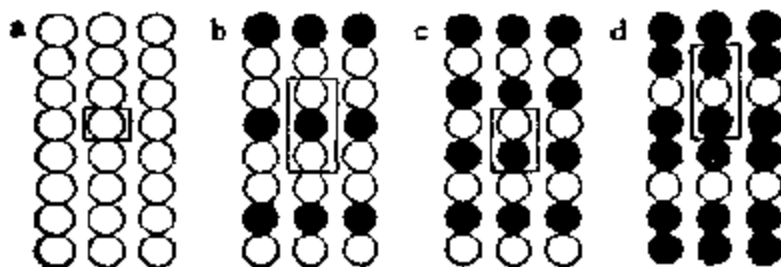


图 8-6 室温下  $O_2$  在 Ni(110) 晶面上吸附时结构的变化  
(a) 洁净表面; (b) 氧原子覆盖  $1/3$  单层; (c) 覆盖  $1/2$  单层;  
(d) 覆盖  $2/3$  单层;黑圈为氧原子;空圈为镍原子

详细的研究结果表明,在许多情况下,应该从根本上排除传统的、根据 Langmuir 吸附得到的统计解释。在这样的情况下,应该把吸附,因此以及催化作用看作是随表面因获得能量而再构时发生的跳跃式转化链。在每一个这样的再构过程中,一方面表面上活性中心的构型有了改变,从而使催化活性也发生变化;另一方面,在再构瞬间,表面原子可以具有更高的参与催化作用的活性<sup>[20]</sup>。

吸附物种在金属高指数晶面上结合得不及在低指数晶面上那么牢固,不只一次地发现,密堆积的 [100] 和 [110] 晶面上的键能最大。

实验及计算表明,在考察金属吸附的大多数情况下,往往只考虑金属原子-吸附中心和近邻原子之间的相互作用,而忽略了和次近邻原子的作用。在这样的考虑中,甚至在起始时活性中心完全等价的情况下,也会出现和分立的、不均一性相类似的特征<sup>[26,27]</sup>,过渡金属邻近原子之间电子的相互作用将使吸附在其上的物种互相疏远。

根据计算, [100] 晶面的吸附热在单层覆盖达一半之后就迅速下降。在这时的平衡条件下,形成的是 (2 × 2) 结构,在这样的结构中,与吸附中心邻接的原子没有一个是被占据的,所以在以后中心被吸附分子占据时,由于邻接物种的排斥作用,吸附热就相当的小了。这个概念得到了 CO 从单晶钨 [100] 晶面上热脱附研究的实验支持<sup>[27]</sup>。在热脱附时,在 CO 的脱附谱上发现有三个最大值  $\alpha$ ,  $\beta_1$  和  $\beta_2$ 。对 CO 所作 XPS 谱研究指出,  $\alpha$  态与  $\beta_1$ ,  $\beta_2$  态不同,而  $\beta_1$  和  $\beta_2$  态则无任何区别,尽管  $E_{\text{ads}}$  ( $\approx Q_{\text{ads}}$ ) 不同,峰面积之比  $\beta_1/\beta_2 = 1$ , 因此,从化学观点看,它们是同一种状态。

当然,在别种对称的金属晶面上,横向的排斥作用将使吸附热和覆盖度之间产生另一种分立关系。虽然在表面全部覆盖时吸附层内的所有物种的性质完全等同,但根据吸附热和脱附活化能还是发现了分立的不均一性(显然在催化中也同样)。要注意的是在真实表面上,由于存在着杂质和许多在晶构学上并不等同的表面

原子,因此,按照吸附热和活化能的分布,还经常观察到大范围的不均匀性<sup>[24]</sup>。

不久以前,出现了可以直接测定化学吸附配合物中化学键方向的实验方法:电子受激脱附(ESD)法<sup>[25]</sup>。在这一方法中,当低能电子(10—100eV)轰击表面时引起了中性分子以及分子碎片(自由基)、离子以及亚稳物种的脱附,如图8-7所示,最方便的是直接用质谱仪检测离子化的物种,脱附物种的总收率和轰击表面的电子流的密度成正比。然而,

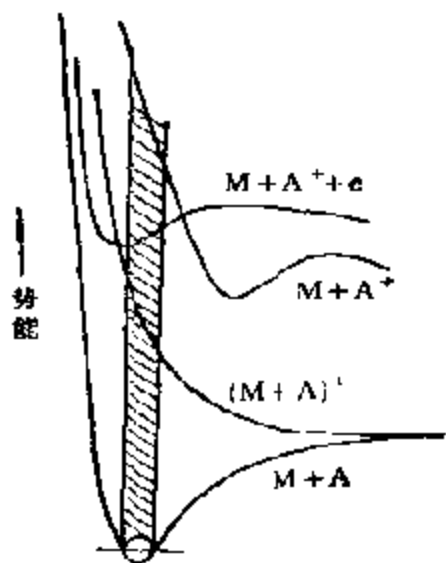


图8-7 低能电子受激脱附原理图  
(low energy stimulated desorption)

各种脱附产物的相对收率则由电子和化学吸附物种相互作用的截面所决定,但是这并不直接反映它们在表面上的浓度。

由此法改进的一种更有实际意义的方法称为离子角分布电子受激脱附(IAEDSD)法<sup>[26,27]</sup>。当用聚焦电子束轰击吸附氧的W[100]晶面时,在屏幕上观察到了清晰的成五个一组的聚焦 $O^+$ -离子束(图8-3这里只给出二组)。离子束的方向可以用来表征吸附物种和表面之间的化学键键角<sup>[22]</sup>。用类似方法还

测定了Ru[100]晶面吸附水后的 $H^+$ -离子束的发射角,结果表明,水在化学吸附时,由于氧原子的孤对电子的关系呈非离解形,所得配合物中的 $H-O-H$ 角等于 $116 \pm 10^\circ$ (在自由水分子中为 $104.5^\circ$ ,而在自由离子 $H_2O^+$ 中为 $110.6^\circ$ ),有趣的是在用NMR法研究水在含过渡元素的分子筛上的吸附时,也观察到了变形大小相同,或者说,质子之间距离增大相同的水分子(图8-9)。

吸附中心的对称性以及反应物种和表面之间的单个化学键的几何学还可用光电子角度分布紫外光电子能谱(UPS)法来研究<sup>[23,28]</sup>。用这种方法曾经获得过CO在Ru(100)晶面上呈垂直

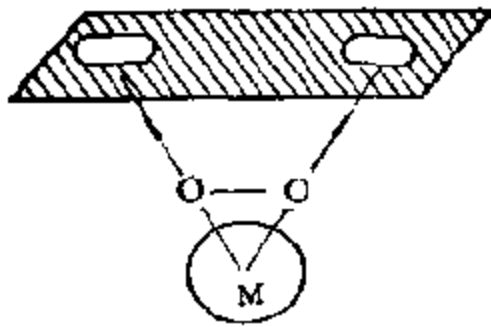


图 8-8 电子受激脱附法揭示键合部位对称性的示意图

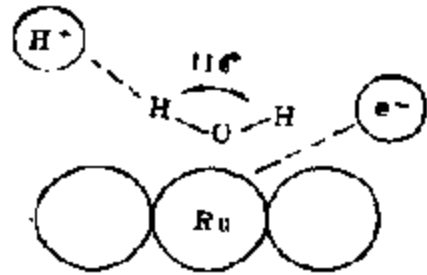


图 8-9 Ru(100) 晶面上水的吸附图(根据 IADESD 数据)

### 吸附的结论<sup>[37]</sup>。

在许多工作中(特别是在 50—60 年代),为了研究吸附分子的状态,曾经使用过测定热电子脱出功  $\varphi_T$  的方法。金属的热电子脱出功在吸附过程中,由于表面双电荷层被破坏的关系确实会发生变化。吸附前后  $\varphi_T$  值的差可用来表征因吸附物种偶极矩的作用而增高的双电荷层,即所谓的脱出功的偶极组分  $\varphi_D$ 。在形成单层覆盖前的  $\varphi_D$  值为

$$\varphi_D = 4\pi\mu_{\perp}n_0 \quad (8-1)$$

这里  $\mu_{\perp}$  为偶极矩在表面垂直方向上的投影;  $n_0$  为吸附分子的浓度。在一般情况下,  $\mu_{\perp}$  并不和分子的特征偶极矩一致,许多非极性分子,例如  $H_2$ ,  $O_2$  可使  $\varphi_D$  有很大的变化。式(8-1)中的  $\mu_{\perp}$  可理解为由化学吸附生成的表面化合物的有效偶极矩<sup>[38-39]</sup>。在电子发射中测定的是物种在金属尖端上吸附时,单个晶面随改变尖端在屏幕上图形的亮度(参见图 8-10),或者直接随改变电流时的脱出功变化  $\Delta\varphi_D$ 。在放入气体时,除了一般地改变晶面的亮度之外,常常还可以观察到描述单个分子的亮点<sup>[39]</sup>。

某些简单气体在金属上化学吸附时的具体结构,以及用物理方法获得的可靠研究将在以后介绍。通常认为,关于在吸附和催化中形成“配合物”的概念以及有关金属表面  $d$  轨道的作用首先是在文献[6]中提出来的,另外,还有一些别的模型,例如,按照 O. Johnson 提出的金属间隙电子理论<sup>[40]</sup>,由于非定域间隙电子和被吸附分子间的相互作用,那么,生成的化学吸附键的能量将有希望

是连续变化的。W.H. Weinberg 和 R. P. Merrill<sup>[41-42]</sup> 曾经企图把晶体场方法和由经验求得的金属-金属以及金属-气体的键能数据结合起来，以计算表面上的化

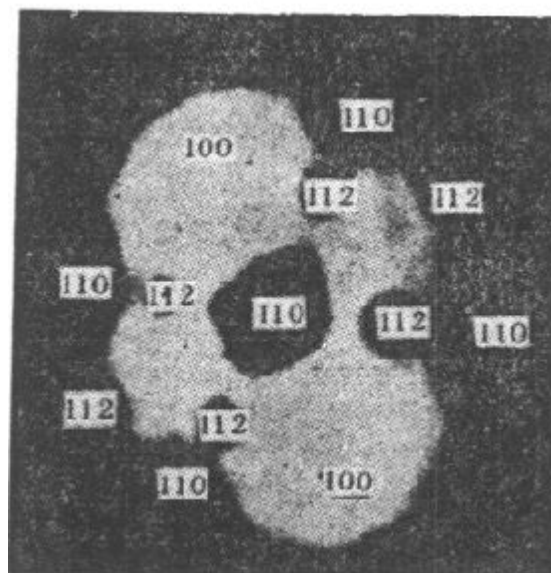
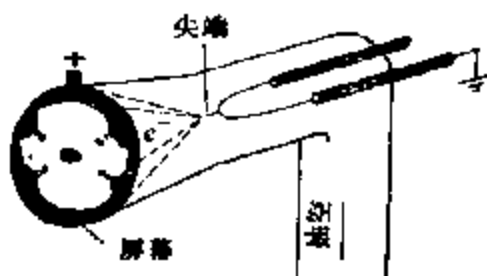


图 8-10 电子发射中钨尖的图形<sup>[41]</sup>(图中数字为单晶晶面的指数)

学吸附能。他们的这个所谓晶体场表面轨道-键能-键级 (CFSO-BEBO) 法曾被用来计算过  $H_2$ ,  $CO$ ,  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2O$ ,  $NO$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_4$  以及  $C_3H_4$  在  $Ni$ ,  $Pt$  及  $W$  等不同晶面上的吸附能,发现在所有情况下,和由实验求得的化学吸附热和活化能在量上都是一致的。然而, Z. Knor 对这个方法提出了批评,指出其中有一些参数带有任意性<sup>[43]</sup>。

C. F. Molius 对  $d$  电子在化学吸附和催化中的作用提出了一种新的模型<sup>[43]</sup>。他认为联结金属表面上二个邻近原子的重叠  $d$  轨道,在化学吸附时可以变更它们的空间定向,逐渐变成垂直于表面,化学吸附活化能的降低则是由于和含有  $d$  电子的表面  $d$  轨道形成了中间双自由基的关系。

## 2. 金属表面上吸附物种的能级——金属催化作用的能量因素

尽管已有大量探讨吸附物种与金属之间相互作用的理论工作,但是对许多问题的解释仍有争论。有关金属上吸附键的量子化学理论可参阅文献 [12] 及其中所列文献。这里只能对其中最重要的结果作概要的介绍。

图 8-11 给出了由金属和吸附原子组成的“配合物”的能量

图<sup>[11,12]</sup>。如果原子远离金属表面(图右部分),那么,原子和金属各有自己的量子力学体系,这时,原子的能级是分立的。图中  $I$  为原子的离子化位;  $A$  为它的电子亲和力,  $\varphi$  为金属的脱出功。如果  $I < \varphi$ , 价电子将自原子转移给固体并形成正离子;如果  $A > \varphi$ , 那么将形成负离子,如果  $I > \varphi$ , 而  $A < \varphi$ , 吸附原子将稳定在中性状态。对氢原子来说,  $I = 13.6\text{eV}$ , 而  $A = 0.7\text{eV}$ ; 因为对大多数金属  $\varphi = 4 \sim 6\text{eV}$ , 因此,氢有可能成中性原子的形式吸附。对碱金属原子,  $I$  从 Li 的  $5.39\text{eV}$  变化到 Cs 的  $3.89\text{eV}$ , 所以对许多金属来说,由于  $I < \varphi$ , 所以,碱金属原子吸附时最可能形成带正电荷的离子。实际上,金属上的吸附总是  $A < \varphi$  的,因此,在金属表面上形成正离子的可能性不大<sup>[12]</sup>。

在原子吸附时,电子可以在吸附物种和金属之间穿越,这和能级展宽相当,如图 8-11 左侧所示。这时,价电子的能级(波函数最

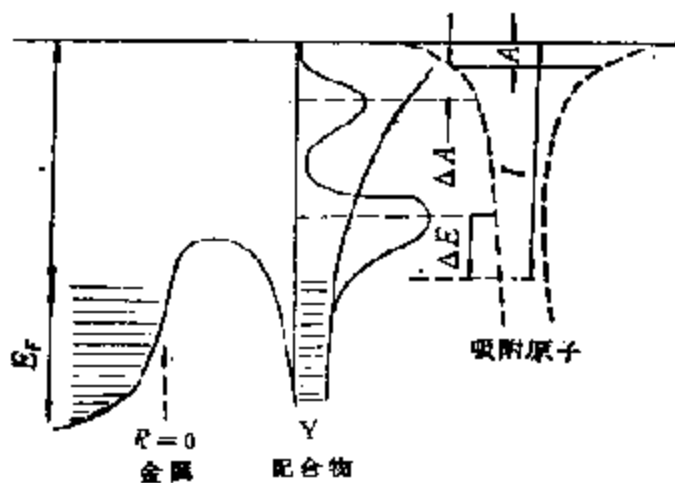


图 8-1: 金属及吸附原子的电子能级

大)提高了  $\Delta E$ , 而增补(激发)电子的能级则降低了  $\Delta A$ , 结果是在第一种情况中相当大的波函数密度将高出 Fermi 能级  $E_F$ , 同时,物种只有部分地离子化——带有电荷  $S+$ 。在第二种情况下,波函数的末端处于  $E_F$  之下,物种则带有负电荷。因此,吸附原子的总状态密度乃是这两个展宽能级状态的和——其中一个最大值位于  $(-I + \Delta E)$  处, 而另一个则位于  $(-A - \Delta A)$  处。

图 8-11 的例子属于最优的离子键：波函数的最大值位于  $E_F$  之上，如果吸附原子波函数的最大值位于  $E_F$  之下，那么就形成共价键(参见图 7-140)。

在早先有关表面化学键的一个工作中，D. A. Dowden 根据能带理论，推导出了一个关联吸附时离子化物种浓度和按金属 Fermi 能级确定的吸附物能级的简单方程式<sup>[6]</sup>。按照这个方程式，除了大  $\varphi$  和小  $I$  之外，Fermi 能级上大而正的状态密度值  $d \ln N(E)/dE$  也能促进表面上正离子的生成。这里  $N(E)$  为金属中按能量  $E$  确定的状态密度分布函数，对负离子的生成则相反，除了小  $\varphi$  和大  $I$  之外，还可为 Fermi 能级上大而负的  $d \ln N(E)/dE$  值所促进。至于共价键，那么，除了高  $\varphi$  值之外，Fermi 能级上大而正的  $d \ln N(E)/dE$  值，和自由原子轨道的存在都能促进其生成。这些概念现在都已为 D. A. Dowden 和 P. W. Reynolds 等人的下述实验所证实<sup>[6]</sup>。在苯加氢的反应中，组成为 60% Cu 和 40% Ni 的 Cu-Ni 合金，也就是说，在  $d$  带填入电子时，随着  $d \ln N(E)/dE$  值的降低；活性亦随之下降。

当今有关金属上吸附物种电子能级的大多数工作，都是以已在本书第七章第四节中介绍过的 J. B. Goodenough 的过渡金属模型以及该章第五节中介绍的  $d$  轨道在金属表面上的空间分布为根据的。

图 8-12 用图给出了 Ni 和 Co[100] 晶面上的电子能级以及它们与氢原子的相互作用(由 Dowden 根据 Goodenough 的概念提出<sup>[7]</sup>)。与比相对应的氢原子的分布几何学如图 8-13 所示。这个几何学和  $d$  轨道一定的对称性相适应，氢原子既能位于和定域  $d_{z^2}$  轨道相互作用的直线上，也可以在和  $d_{xz}$ 、 $d_{yz}$  轨道相互作用的桥式位置上吸附，形成  $t_{2g}$  能带(参见图 8-12)。当氢原子 ( $I = 13.5\text{eV}$ ) 沿  $z$  轴接近金属时，定域的成键轨道将低于  $13.5\text{eV}$ ，而反键轨道则位于较高的能级上并可能高于  $E_F$  (Ni 及 Co 的脱出功为  $4-5\text{eV}$ )。为了能生成双电子键 H—Ni，就必须从氢的  $1s$  轨道移去 0.86 个电子，并将其置于 Fermi 能级上，使 Ni 的  $3d$  轨

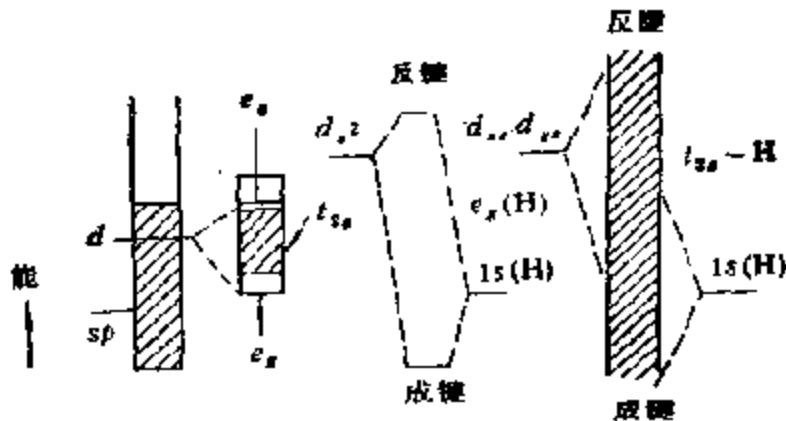


图 8-12 Ni 或 Co[100] 晶面的电子能级及其与氢原子的相互作用图<sup>[47]</sup>

道中的空位得到填充。在桥式吸附位置上吸附时，(参见图 8-13)，氢原子的  $1s$  轨道与  $d_{xz}, d_{yz}$  轨道的四个叶瓣相叠合，并达到与上述相同的结果，即 0.86 个电子被转移到 Fermi 能级。但是，在这样的情况下，分子轨道就被组合在由可以相互重叠的成键和反键状态组成的能带之中了 (参见图 8-12 右侧)。

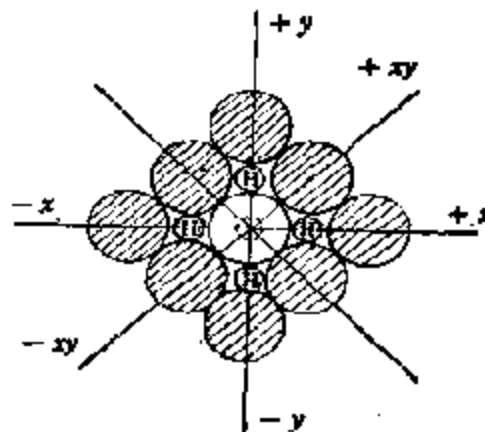


图 8-13 Ni 或 Co[100] 晶面上吸附氢原子的分布几何学

利用由 M. Wolfsberg 和 L. Helmholz 等人提出的 LCAO 分子轨道 (MO) 法<sup>[47]</sup>，对氢原子的  $1s$  轨道和表面镍原子的定域  $d_{z^2}$  和  $d_{x^2-y^2}$  轨道之间的相互作用所作量子化学研究，已在文献 [48] 中作过介绍。其基本模型仍是上面提到过的 Goodenough-Dowden 图，通过计算获得了吸附氢原子的定域能级值。但是在计算时并未考虑和金属的集合电子的相互作用。然而，按照 D. J. M. Fessert 等人的计算，吸附时原子和吸附中心所有的键都要发生再构作用，这就和 Dowden 的图不相适应了<sup>[49]</sup>。

有关氢和金属相互作用的概念，可通过氢吸附时 Ni 和 Co 的磁化率进行验证<sup>[50]</sup>。在镍上吸附一个氢原子时，饱和磁化率将



减小 0.56 波尔磁子,而在钴上  $\sim 0.54$  波尔磁子。这远小于电子填入 Ni 和 Co 的  $d$  轨道所必须的值(分别为 0.86 和 1.78)。这一事实可用生成如图 8-11 所示那样的,只有部分位于 Fermi 位以下的表面能级,即只有部分电子参与成键,而其余部分填入了  $3d$  和  $4s$  能带的空穴中,从而降低了磁化率来解释。这个方法还被用来计算过氧和镍表面相互作用的能级。

吸附物种中电子之间的库仑相互作用,在吸附的能量图上也起着重要的作用,在变更各能级上的填充时,它们会使能级发生更大的移位。R. W. Anderson<sup>[51]</sup> 在用 Hartree-Fock 自洽场(SCF)法描述稀土合金中的磁效应时曾考虑过库仑力,以后,许多学者成功地利用由 R. W. Anderson 提出的模型描述了金属上的化学吸附<sup>[52]</sup>。

Anderson 模型是建立在单电子近似的基础之上的。金属是通过体相中 Bloch 状态的波函数  $\phi(r)$  和延伸入真空中的轨道的指数波函数描述,而被吸附物是用参与化学成键的波函数  $\varphi$  描述,体系的波函数  $\psi$  则是  $\phi$  和  $\varphi$  的线性组合。在该模型中,假定自洽位仅取决于吸附物轨道的充满度,而和状态  $\phi$  的充满度无关,也就是说,吸附时可不考虑金属的变化。对氢原子来说,由于库仑相互作用的结果,离子  $H^-$  的能级位于氢原子能级之上,相距  $I - A = 12.4\text{eV}$  处(参见图 8-11),金属能级的充满程度由于金属的屏蔽作用,以及部分地在许多体系中由于金属原子较大,所以并不重要。

在 T. B. Grimly 的工作中,他借助于 Anderson 的模型,还计算了 H 在 W(100) 晶面上的化学吸附<sup>[53]</sup>。计算指出,只有和氢原子接近的 W 的  $d$  轨道才能参与相互作用,例如,  $d_{x^2-y^2}$  轨道和氢的  $1s$  轨道成线形配合物  $W-H-W$ , 或者成平面或锥形的  $W_3H$ , 这犹如由吸附物种和少数表面原子在金属的定域  $d$  轨道参与下生成了“表面原子”一样。和正常分子不同之处在于,在表面上形成的一个在定域  $d$  电子和离域  $s$  电子之间有弱相互作用的裸露体系。重要的是表面能级的充满度,不取决于体相中的电子

数目，而取决于这些能级的能量和对称性以及它们和金属晶格的相互作用。

碱金属原子在金属表面上吸附时形成的离子键，也已在 J. W. Gadzuk 等人利用微扰理论进行的量子化学研究中作了考察<sup>[54,55]</sup>。研究表明，在这种情况下，并不形成定域的表面能级。

正如 В. Б. Бонг-Бруевич 和 В. Б. Гласко 所强调的<sup>[56]</sup>，吸附物种和金属的相互作用乃是多电子问题，必须用特殊方法解决，例如，借助于格林函数。理论上有两种解决的途径，在第一种途径中，吸附原子的影响只能使电子密度产生不大的变化，电子在吸附原子附近无定域作用，同时化学吸附只以弱结合离子的形式出现。在第二种情况下，吸附离子附近的波函数有最大值，也就是说，在 Fermi 能级下面形成了定域能级。有趣的是即使在充满度很高的情况下，由于屏蔽的关系，该能级和单吸附原子的能级并无很大区别。在纯金属中完全不存在边界层效应。同样，如果考虑到金属中 Fermi 能级是固定的，那么，金属应和半导体不同，按照 [56]，很像典型的 Langmuir 型吸附剂。当然，这里并未考虑到在金属吸附时不可避免地会发生原子的再构作用。

为了研究金属中吸附原子的能级，还利用过 SCF-X<sub>α</sub> 法对吸附在 Pd 四面体簇中心的氢原子的能级进行过研究。结果表明，氢的能级位于 Pd 的 *d* 能带的底部附近<sup>[57]</sup>。

根据以上讨论，可见过渡金属上吸附的量子化学模型已有多种不同的发展方向，但是，现在尚未能像可以用分子轨道法来说明单个配合物，或者在单个过渡金属原子上的吸附那样，有可以很好说明实验数据的一致模型。由所述模型得到的普遍结论不过是：利用金属的定域 *d* 电子形成吸附键是可能的，金属的集合电子的影响并不大。在方法中，简化了的 LCAO 分子轨道法在和实验数据作对比时，常常比较方便，而用 SCF-X<sub>α</sub> 法计算所得的能级和由实验求得的吸附原子和分子的能级，两者的一致性也比较差强人意。

直接观察表面的吸附能级（以及已在本书第七章第五节中阐

述过的洁净表面的能级)是在紫外光电子能谱(UPS)出现之后才成为可能的。这方面的第一个工作由 D. E. Eastman 和 I. K. Cashim 于 1971 年发表<sup>[50]</sup>。在该工作中,作者介绍了洁净和吸附 O<sub>2</sub> 及 CO 的 Ni(100) 晶面的 UPS 光谱。在这第一个工作之后,发表了一系列吸附分子的 UPS 光谱(例如文献 [33, 34, 44, 59, 60, 61]。

最典型的吸附分子的 UPS 光谱(CO 在 Pd 上的吸附)如图 8-14 所示<sup>[62]</sup>。为了研究吸附作用,通常都是利用差光谱,即把

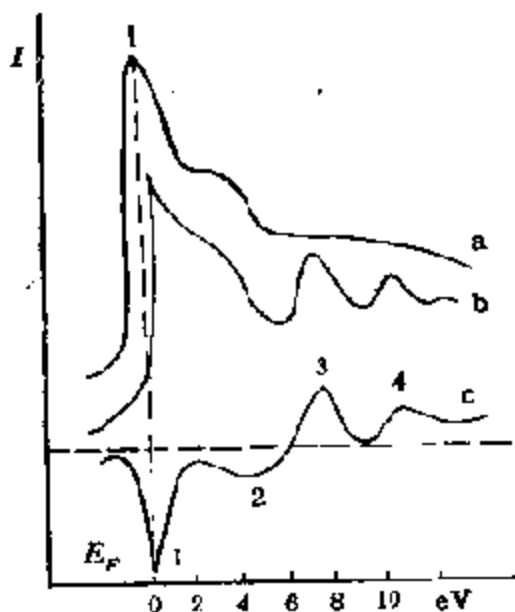


图 8-14 吸附在 Pd[110] 晶面上的 CO 的 UPS 光谱图 a. 洁净 [110] 晶面 b. 吸附 CO 后 c. 为 a 和 b 的光谱差 ( $h\nu = 40.8\text{eV}$ )

吸附分子和相应的气相中的分子光谱进行比较。一般地说,最大值的位置要相差几十 eV 或几个 eV。最大值(气相和吸附相的键能  $E$ ) 之间的差等于

$$\Delta E = \varphi_p + \Delta E_R + \Delta E_B \quad (8-2)$$

式中  $\varphi_p$  为脱出功;  $\Delta E_R$  为弛豫能的变化(这常包括电子热发射后原子环境的弛豫);  $\Delta E_B$  为化学键能级的变化。

最低值 1 和 2 表征因吸附而产生的发射减少。这可以因吸附时光电子发射深度的减少、电子在固体界面上发射分散的变化以及在形成表面化学键时

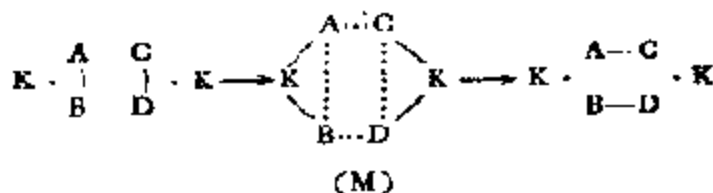
电子在表面上的重新分布,也就是说,在吸附剂消失固有的表面态等情况下发生。在过渡金属上的化学吸附中,后一种原因是基本的,直接与位于 Fermi 能级下的最低值  $I$  和  $d$  电子的能级相当,同时,这在过渡金属上几乎总是可以观察到的,这就证明了在化学吸附键中包含着  $d$  轨道。

在金属上的化学吸附中,充满的价态能级可以用 XPS 法、电

子发射谱法、离子中和谱法来研究。而常常参与化学吸附的空位的能级，则可用近紫外区的内反射谱以及电子能量特征损失谱法来研究。有关简单气体化学吸附时表面能级的某些研究结果将在下面介绍。

表面能级的光谱研究尽管开始不久，但已经获得了很重要的结果，支持了关于  $d$  能级在吸附中有重要作用的假定。可以期望，这一领域内的实验方法将迅速发展；有关化学吸附以及在某些情况下催化作用的详细机理将被说明。

关于表面化学吸附键的能量问题，早在 40 年代，苏联科学院院士 A. A. Биландин 在他著名的多位理论中，根据化合物生成的一般能量原理，在对假设中的表面中间化合物(或称多位吸附配合物)形成的描述中，最早引入了正确的“能量”概念，和他以前的几何适应原理相对应，提出了所谓的能量适应原理<sup>[63]</sup>。根据这一原理，例如，对反应



催化剂只存在由反应原子 A、B、C、D 和催化剂 K 之间的键强 ( $Q$ ) 组成的吸附位 ( $q$ )

$$q = Q_{AK} + Q_{BK} + Q_{CK} + Q_{DK} \quad (8-3)$$

有最适值时，才能有较好的活性。按照一般热力学原理，这时，由反应物 A-B, C-D 和催化剂 K 生成表面中间化合物 (M) 的能量应为

$$E' = -Q_{AB} - Q_{CD} + (Q_{AK} + Q_{BK} + Q_{CK} + Q_{DK}) \quad (8-4)$$

而多位配合物 (M) 分解成产物的能量为

$$E'' = Q_{AD} + Q_{BC} - (Q_{AK} + Q_{BK} + Q_{CK} + Q_{DK}) \quad (8-5)$$

令反应热

$$-H = Q_{AB} + Q_{CD} - Q_{AD} - Q_{BC} \quad (8-6)$$

反应键的总能量

$$s = Q_{AB} + Q_{CD} + Q_{AD} + Q_{BC} \quad (8-7)$$

这样,由方程式(8-4)和(8-5)所表示的能量可在以 $(q, E)$ 为坐标的图上用以下两条斜率各为 $45^\circ$ 和 $-45^\circ$ 的直线表示出来

$$E' = q - s/2 + u/2 \quad (8-8)$$

$$E'' = -q + s/2 + u/2$$

而其交点 $Z$ 的坐标则为 $q_0 - s/2$ 和 $E_0 - u/2$ 。对吸热(I)和放热(II)反应,这些值可分别表示成如图8-15的火山型曲线。由图可见,火山型曲线在 $(q, E)$ 坐标平面上的位置只取决于反应本身 $(s/2; u/2)$ ,和催化剂本质无关,而吸附位 $q$ ,即割线(G—F—H)的位置才取决于催化剂(以及反应分子)的本质。现在看

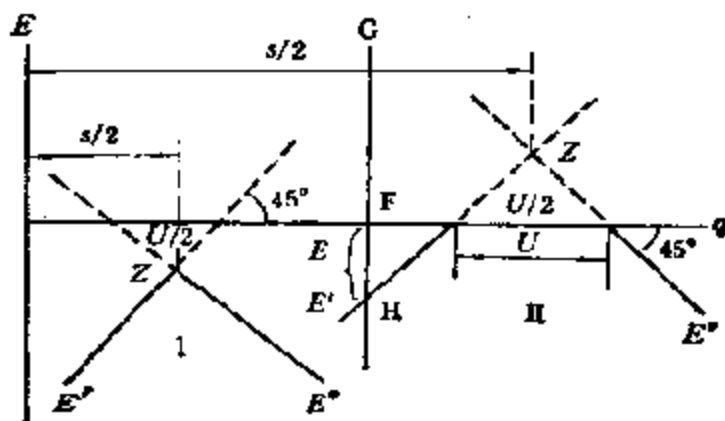


图 8-15 根据多位论的能量适应原理得到的火山型曲线  
I——吸热反应 II——放热反应

来,这个原理在概念上有正确朴素的一面,但在很多方面存在着值得深入讨论的问题。例如,和反应原子作用的催化剂部位(K)的本质并不清楚;有很多可以影响吸附位的因素:如催化剂的制法,添加助催化剂和载体等,因此,在不同体系中有不同的 $q$ 值和 $Q_{AK}$ ,  $Q_{BK}$ , ... 值。看来,在这些问题没有圆满解决之前,要在表面化学键的能量上作出定量的计算,还是不容易的。

### 三、载担金属催化剂<sup>[64]</sup>

把催化活性的金属担载在诸如:氧化铝、活性碳、二氧化硅等

载体上有很多优点：金属多半能以微晶的形式，高度分散在载体的整个表面上，结果，对所用金属的重量来说，就能产生较大的活性表面，如果金属不回收的话，这对贵金属来说优点尤为显著；金属载体催化剂被制成适当的球状或粒状时还有利于气流通过反应器，以及因此使反应物易于通过孔向活性物质扩散；载体还能改善反应热的发散，阻止金属微晶的烧结与由此产生的活性表面的降低；除此之外，还能增加抗毒性能因此延长催化剂的使用寿命。由于以上种种原因，这类催化剂已广泛使用于化学和石油加工工业中。但必须看到，有时，“载体”本身也可以起催化作用，例如，在石油重整催化剂中，只有低浓度的铂担载在氧化铝上，金属和载体这时都能提供活性中心，这种具有“双功能”的催化剂，不仅已经成为工业上最重要的催化剂之一，而且也是很多研究工作的主题。

应用这类金属催化剂以研究金属的吸附和催化性质已有悠久的历史，用组合不同的金属/载体单独研究动力学和机理，以至用红外光谱技术研究吸附等都已有所报道，而最近几年来，对这类催化剂的一些特殊问题，诸如微晶大小效应及载体效应则尤为催化界所瞩目。

## 1. 晶粒大小及其分布

担载在载体——硅胶、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、活性碳上的金属，在许多情况下是呈高分散状态的。高分散金属的研究是在电镜、X射线小角度散射及磁学等方法得到发展之后才成为可能。看来，通过把金属盐担载在上述高分散载体上而后再进行还原的方法，可以制得晶粒大小达到硅胶孔（1.5—3nm）那样的金属微粒。图 8-16 给出了一种含 2.5（重量）% 铂的硅胶催化剂，在 480K 经氢还原后制得的电镜照片（a）和粒度大小分布（b）图<sup>[65a]</sup>。文献上已有可在硅胶中制得大小为 0.55nm 的 Ni 微晶的报道<sup>[66]</sup>。另外，还有通过金属蒸气凝聚以制金属薄膜的方法，由此法在玻璃或云母上制得的超薄铂膜，其晶粒也可小至小于 1.5nm，图 8-17 为在超高真空条件下沉析在空气中解理的云母上的超薄铂膜的电镜（a）和

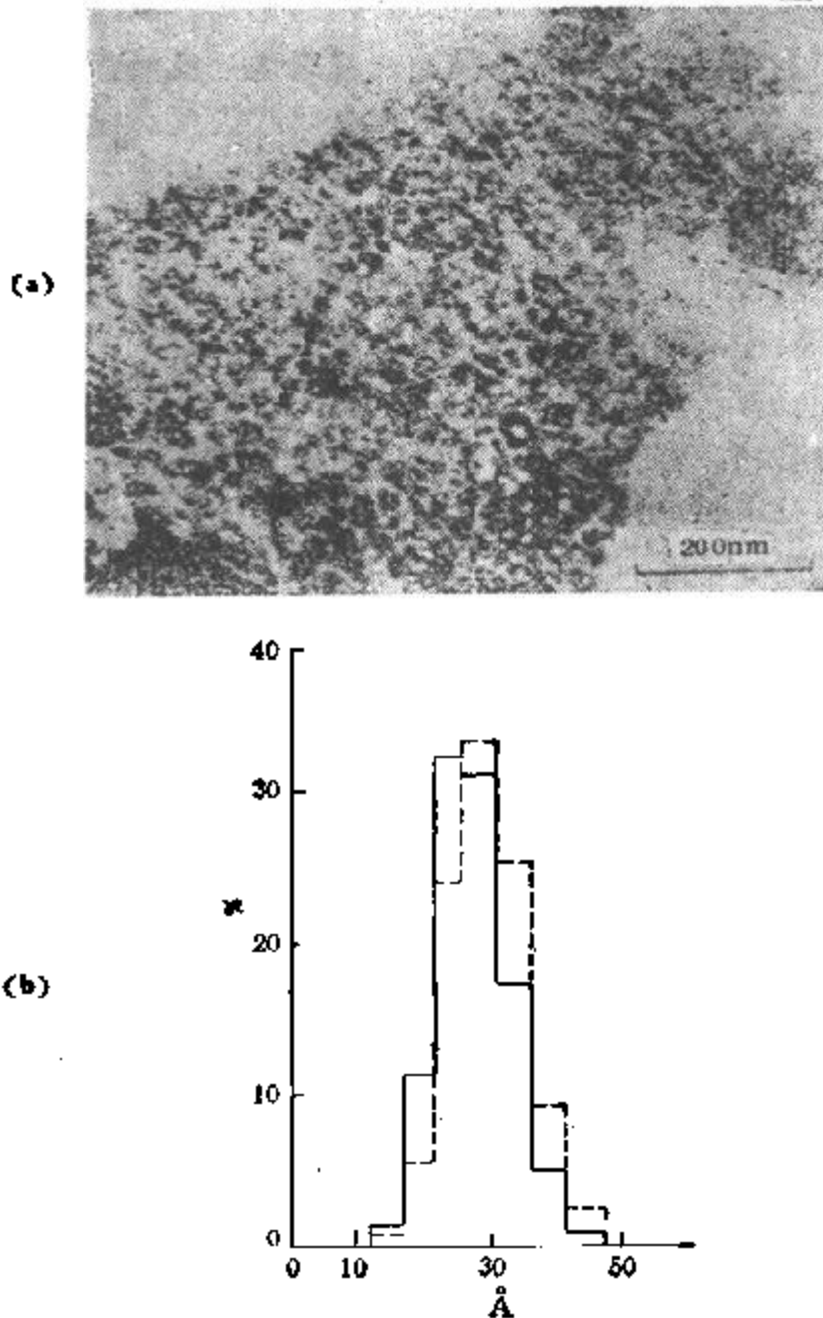


图 8-16 2.5(重量)%铂/硅胶催化剂的电镜照片(a)和粒度分布(b)  
实线为晶粒数分布,虚线为表面积分布

晶粒分布(b)图<sup>[65b]</sup>。

这就有这样的问题: 晶粒成何种形状才是平衡的。R. Van Hardeveld 以及 F. Hartog<sup>[67]</sup> 等人利用表面上自由价最小这一概念作为这个问题的判据, 得出了在微粒的情况下, 成球形结构的

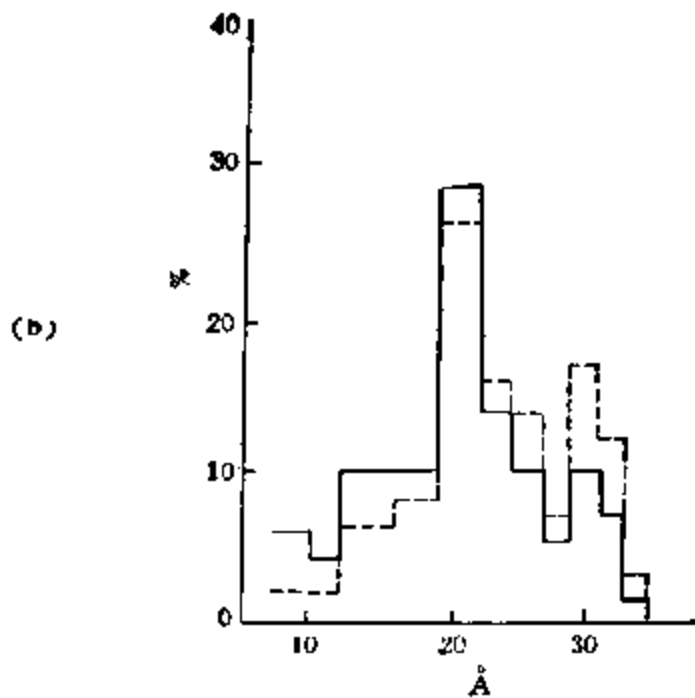
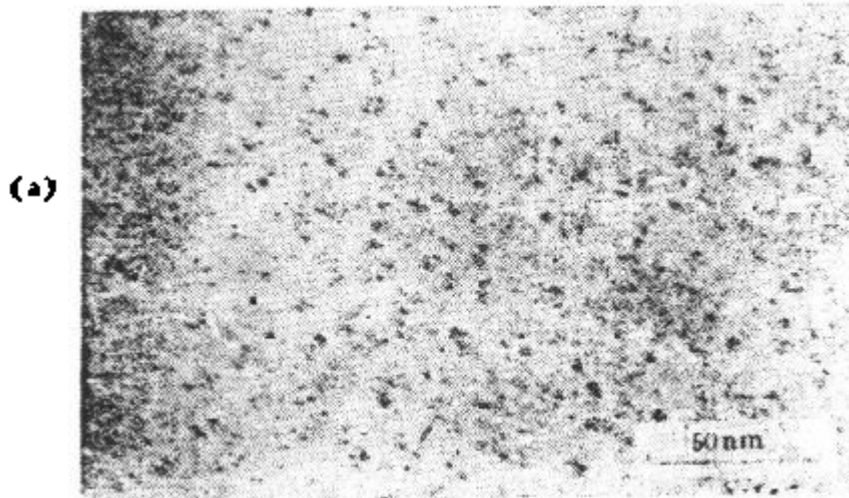


图 8-17 (a) 超薄铂膜的电镜照片和 (b) 晶粒分布图  
实线为晶粒数分布,虚线为表面积分布

微粒是最稳定的这一结论。他们认为,对含 600—700 个原子的微粒,球面上的自由价足以使其成为最稳定的状态存在。确实,电镜像表明,直径为 1.5—2.5nm 的金属(Pt, Pd 及其它)微粒接近球形。晶体的取向表面能变化决定着平衡微晶的形状,随着表面能各向异性程度的改变,预期的平衡形状就从球形变到多面体,并



且,可以用 Walff 结构定律<sup>[68]</sup>对指定的各向异性程度计算晶形.对理论计算指出的各向异性程度,可以预知平衡形状将处于上述极限之间,即预期形状具有一种有明显磨圆角的多面体形式<sup>[69]</sup>.图 8-18 给出了由 B. E. Sundquist 得到的这种典型晶型的模型

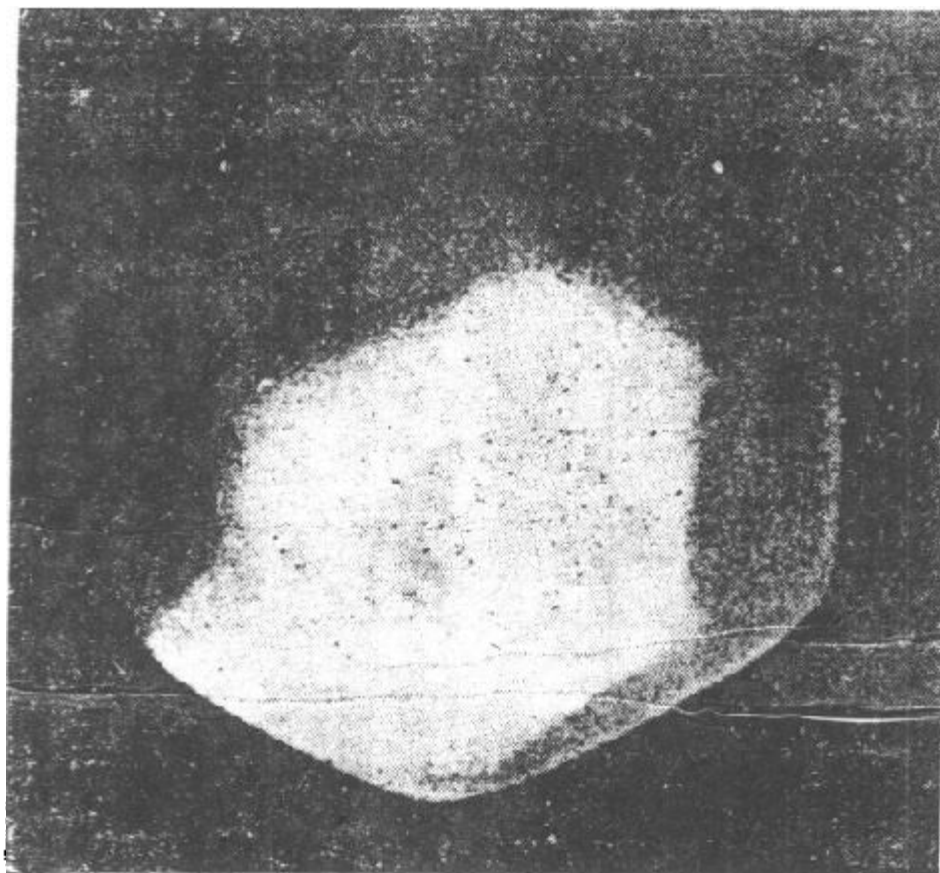


图 8-18 由各向异性表面能决定的微晶的平衡形状模型<sup>[70]</sup>

图<sup>[70]</sup>. W. Romanowski<sup>[71]</sup> 仅考虑最近邻原子的相互作用计算了非常小的金属微晶的表面能,具有最小表面能的形式有:面心立方、立方八面体、体心立方、正交十二面体、六方密堆积的平截六角双锥体.所以,由金属盐于低温下还原以及在低温下由蒸气凝聚薄膜获得的微粒是非平衡的,可以有任何形状.但在高温条件下,由于表面的再构作用以及载体表面原子迅速向高配位中心扩散的关系,以离域状态存在的小部分金属微粒则有可能成平衡状态且非常稳定.

对面心立方晶格的金属来说,成八面体和立方八面体形状的

微晶是稳定的<sup>[11,2,70]</sup>。根据 O. M. Полтораk 等人的数据<sup>[72]</sup>，大小为 2.0—2.5nm 的微粒，八面体是比较稳定的形状，而对大于 3.0nm 的，则是立方八面体。同时还有这样的实验数据，即在金属和载体之间有强相互作用时 [Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni/SiO<sub>2</sub>]，可以形成半球形或者半立方八面体的金属微粒，通过赤道平面团聚在载体之上<sup>[73]</sup>(参见下节)。

O. M. Полтораk<sup>[72]</sup> 提出用“线面体法 (Mito-hedral Method)” 这个名词把由实验求得的分散金属的性质与晶体表面和体相原子数的相对值关联起来。这样一来，晶体的性质就只和那些分布在晶体棱、面和顶端的原子，也就是说，只和原子的配位数或者近邻原子数有关，而和其分散度无关了。实验指出，从微粒的大小等于 2.0nm 开始，金属体相的许多物理性质(除磁性之外)就和分散度无关，也就是说：这时，金属的晶格已形成较大的晶粒。

低配位原子的数目是随粒子的大小变小，也就是说，随原子的总数目的减少而增加的。图 8-19 是由每边 9 个和总数 489 个纯原子组成的面心立方晶格型 Pt 和 Ni 金属微粒的八面体模型。由图可以看出，有三种配位数不同的表面原子：在八面体 [111] 平面上的中心 C<sub>1</sub>，棱上的中心 C<sub>2</sub> 和八面体顶端的中心 C<sub>3</sub>。这里 C 下的注脚表示配位数，即最邻近的原子数目。

表 8-2 列出的是按照 O. M. Полтораk 等人<sup>[72]</sup>就大小不同的有限正八面体 Pt 晶粒计算所得的结构性质。由表中数据可见，配位数不同的原子，在数目上变化的最大范围相当狭窄 (0.8—4.0nm)，也就是在 Полтораk 称之为“线面体的区域”内。

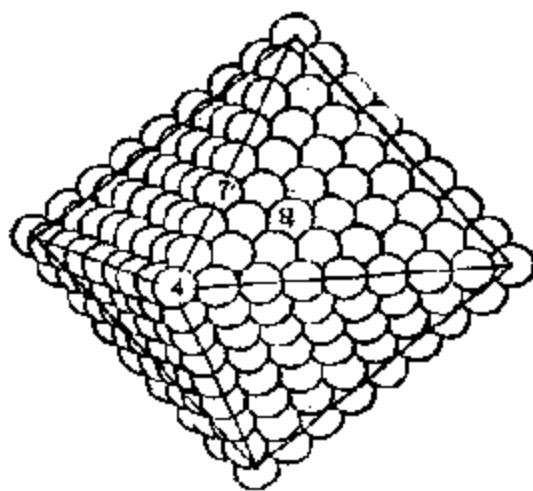


图 8-19 含 489 个原子的八面体微粒模型，图中数目为配位数

表 8-2 铂八面体晶粒的分散度及表面性质<sup>[1]</sup>

晶粒的核边长度		表面上的原子百分率	晶体中的原子数	配位数不同的原子数 <sup>1)</sup>			表面上原子的平均配位数	晶体中一个原子的平均键数
原子数	大小 (nm)			棱 C <sub>1</sub>	面 C <sub>2</sub>	体相		
2	0.55	1.0	6	6	0	0	4.00	2
3	0.895	0.95	19	12	0	1	6.00	3.16
4	1.160	0.87	44	24	0	6	6.94	3.81
5	1.375	0.78	85	36	24	19	7.46	4.23
6	1.650	0.70	146	48	48	44	7.76	4.51
7	1.925	0.63	231	60	80	85	7.97	4.72
8	2.200	0.575	344	72	120	146	8.12	4.89
9	2.475	0.53	489	84	168	231	8.23	5.00
10	2.750	0.49	670	96	224	344	8.31	5.10
11	3.025	0.45	891	108	288	489	8.38	5.18
12	3.300	0.42	1156	120	360	670	8.44	5.25
13	3.375	0.39	1469	132	440	891	8.47	5.31
14	3.850	0.37	1834	144	528	1156	8.53	5.35
15	4.125	0.35	2255	156	624	1469	8.56	5.40
16	4.400	0.33	2736	168	728	1834	8.59	5.44
17	4.675	0.31	3281	180	840	2255	8.62	5.48
18	4.950	0.30	3894	192	960	2736	8.64	5.50

1) C<sub>1</sub> 原子的数目(八面体顶端)对所有晶粒都等于 6。

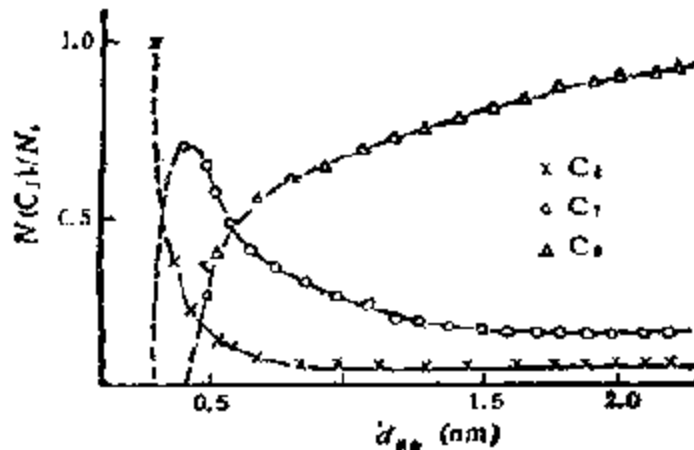


图 8-20 Pt 八面体微粒中顶端 (C<sub>1</sub>)、棱 (C<sub>2</sub>) 以及表面上 (C<sub>3</sub>) 表面原子百分率与微粒大小的关系

图 8-20 给出的是配位数—— $C_4$ 、 $C_7$  和  $C_9$  的表面原子随八面体颗粒折合大小  $d_{\text{折}} = 0.1105\sqrt{N}$  绘出的曲线, 这里  $N$  = 颗粒中的原子数<sup>[67]</sup>。八面体中  $C_4$  的原子数总是等于 6, 其百分率随颗粒大小的增加而迅速下降。  $C_7$  的原子数取决于颗粒的大小, 而  $C_9$  的数目则和颗粒的大小平方有关。在晶粒大于 2.0nm 的晶体中, 表面大都是  $C_9$  的原子, 而大小在 0.8 和 1.5nm 之间的粒子, 则大都是  $C_7$  原子, 而小于 0.5nm 的  $C_4$  原子。对大小大于 10—20nm 的晶粒, 顶端、棱以及表面上的原子百分率很小, 这时, 因配位数不同而影响晶体表面的效应实际上已不再存在, 如果要观察到这种影响, 棱以及晶面上的表面原子的比性质就必须相差三个

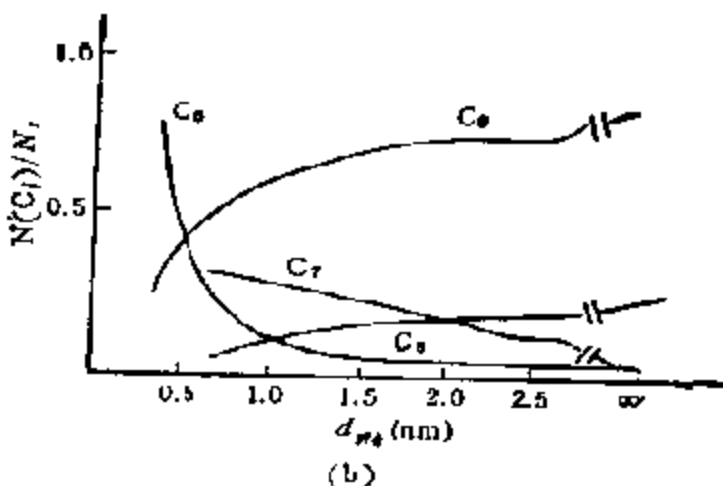
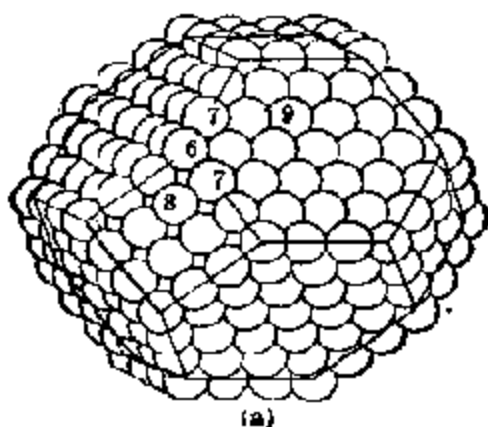


图 8-21 含 405 个原子的正立方八面体的类型 (a) 及配位数不同的各种表面原子的统计量 (b)

数量级以上。

在 R. Van Hardeveld 等人的工作中,<sup>[67,15]</sup>还对相同的面心立方晶格,用类似的方法考察了立方八面体。立方八面体可以含 38, 113, 201, 405 等个原子,图 8-21(a) 给出的是含 405 个原子的立方八面体模型。这是一个由六角面围成的对称晶体,在立方八面体表面上有五种配位数不同的表面原子:(1)在 [111] 平面上的  $C_6$  原子;(2)在 [100] 平面上的  $C_4$  原子;(3)在 [111] 平面交界上的原子  $C_5$ ;(4)在平面 [111] 和 [100] 交界上的原子  $C_5'$  以及 (5) 顶端的原子  $C_6$ 。第 (3) 和 (4) 种原子  $C_5$  和  $C_5'$  只在它们近邻的分布几何学上有所不同。立方八面体的顶、棱以及晶面上的原子百分率的变化如图 8-21(b) 所示,一般地说,与八面体颗粒的情况几乎一样,差别之所以相对地小,就在于 [111] 平面上的  $C_6$  中心,甚至在粒度最小的立方八面体 ( $N = 38, d_{\text{晶}} = 3.86$  原子)中也依然存在。

上述八面体和立方八面体的模型乃是完整的晶体,然而,在原子数目处于中间数的情况下,微粒中就有可能存在着非完整的晶体。正方八面体的成长就是通过 [100] 或 [111] 平面上生成晶核面后再在特殊的称之为  $B_s$  的中心旁成长起来的<sup>[76,75]</sup>。晶面

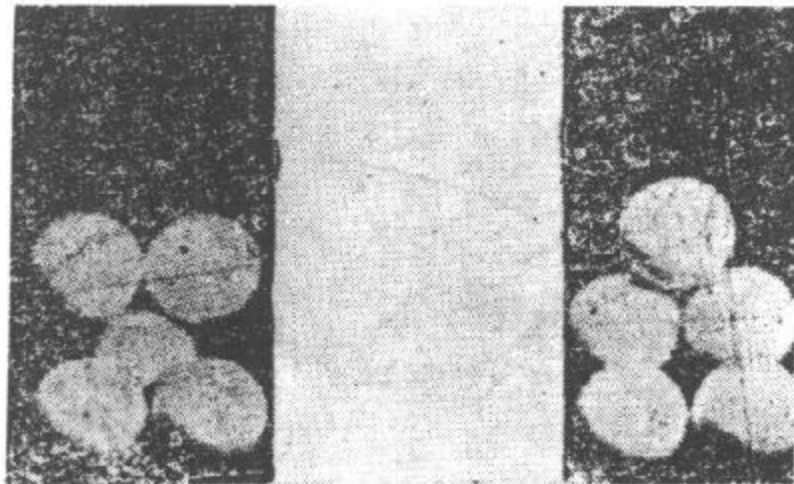


图 8-22 在面心立方 [111] 和 [100] 的阶梯边缘上形成的两种  $B_s$  吸附位的几何位置 (a)  $B_s[110]$  和 (b)  $B_s[113]$

[100] 上的阶梯中心  $B_1$  [113] 如图 8-22(b) 所示。在晶面 [111] 上也能生成阶梯中心  $B_1$  [图 8-22(a)]。从中心  $B_1$  开始的新晶面的成长, 在平面未被最大覆盖之前可以一直进行, 而后再沿顶和棱填充形成新的立方八面体。在平面交界上的中心  $C_1$  和  $C_1'$  处也能形成与中心  $B_1$  相近的结构, G. C. Bond 把这两种  $B_1$  分别称之为  $B_1[110]$  和  $B_1[113]$ 。

有许多研究工作者把独特的催化和吸附性质与  $B_1$  中心相关联。它们的性质在一定程度上类似于在本书第七章中讨论过的单晶阶梯上的原子(图 7-117)。表面原子  $B_1$  的百分率在晶粒大小处于 2.0—2.5nm 范围内时, 也就是说, 在“线面体区”中心处有最大值。

Э. Г. Шлоссер<sup>[74]</sup> 还研究过通过削去立方八面体角和棱制得的球形微粒模型, 发现在这种情况下, 表面上的原子数对总原子数的百分率要比立方八面体的小。有意义的结论是  $B_1$  中心的数目和立方八面体的情况不同, 随微粒的增大而增加, 而且当微粒大于 2.0nm 时,  $B_1$  中心数对表面原子总数的比保持不变等于 0.5。看来, 只有通过对比由模型和实验求得的  $B_1$  中心数的值, 才能获得可信的结论。

关于缺陷对金属微粒性质可能产生的影响也很重要。正如 O. M. Полторак<sup>[72]</sup> 对例如铂那样的金属所指出的, 在温度低于 500°C 时, 金属表面上缺陷的相对百分率低于  $10^{-4}$ , 这个数值仅在微晶 (<2.0nm) 中才增加, 但是在这种情况下, 晶体的所有性质已处于“线面体区”之内, 这时, 配位数不同的表面原子的百分数已相当大, 因此, 特别考虑缺陷的影响就没有意义了。当然, 这个结论只对平衡晶体才正确。

实际上, 金属粒子按大小分布很少是单一的, 通常因金属性质、载体性质及其表面积、孔径大小、样品温度, 以及杂质等有着很宽分布曲线(图 8-16, 17)。H. M. Забман<sup>[76]</sup> 曾对载体催化剂上的金属的分散度数据作过分析, 指出: 对大多数担载在  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  等上的 Pt, Pd, Ni 和 Fe 催化剂来说, 颗粒表面上以活

性组分原子的百分率  $\nu$  表示的分散度的倒数，和活性组分的表面浓度  $c_{\text{表面}}$  之间有很好的直线关系

$$\nu^{-1} = a + bc_{\text{表面}} \quad (8-9)$$

这里  $a$  和  $b$  均为任意常数。另外，还在以表面金属原子数对金属粒子总原子数之比表示的分散度  $D$  与粒子直径之间发现过存在着反比的关系<sup>[77]</sup>。

担载金属的分散度可以用现代的 XPS 方法来研究。XPS 谱图中金属峰的强度取决于电子逸出的深度，也就是取决于晶体的大小，而载体峰的强度则和载体表面为金属覆盖的程度有关。曾有人指出，对 Pt/SiO<sub>2</sub> 和 Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂，通过测定 Pt 和载体 (Si, Al) 峰强度的比值求得的 Pt 分散度和通常由 H<sub>2</sub> 及 O<sub>2</sub> 吸附测得的值相当一致<sup>[78,79]</sup>。

铁磁体和反铁磁体微粒的磁性和块状样品的显著不同。小于 10nm 的微粒和单个微畴一样，在磁场中一如有很大磁矩的顺磁性原子，这种现象被称为超顺磁性(集聚顺磁性、准铁磁性)，并已为许多作者作过实验研究<sup>[80-83]</sup>。

在有些工作中曾经指出过，铁磁金属的居里温度是随分散度增加而下降的，例如，对块状镍，该温度为 365℃；而对含 6.8% (重量) Ni 的 Ni/SiO<sub>2</sub> 样品 (镍的颗粒大小为 1.2nm) 则等于 274℃<sup>[84]</sup>。

一般地说，小颗粒是不存在居里点的。例如，由 Ni-Zn 混合草酸盐于 230—250℃ 还原制得的顺磁性载体催化剂 Ni/ZnO，其晶粒大小小于 2.0nm，烧结后才获得居里点很小的铁磁性催化剂，这可以用这类样品的高分散性来解释。磁学方法对决定很小的镍晶粒相当方便，由这种测定还可以获得 Ni 粒按大小的分布<sup>[84]</sup>。对 Ni/SiO<sub>2</sub> 来说，典型的超顺磁区域和晶粒大小自 0.8 至 4.0nm 相当，对担载的 Co 催化剂，发现出现自磁化(铁磁性)现象处的最小颗粒，其大小约为 1.2nm<sup>[83]</sup>。

在提高分散度和改变温度的情况下，还可以用 Mössbauer 谱来研究磁有序结构向超顺磁微晶转移的过程<sup>[86,85,86]</sup>。文献 [80] 中

指出,金属微粒绝不是磁各向同性的,当粒子被磁化时,应该克服各种能垒,而在除去磁场时,在某一最后的弛豫时间

$$\tau = \tau_0 \exp(-E_A/kT) \quad (8-10)$$

内,磁化就会有所减小.这里  $\tau_0 = 10^{-9}$ s,  $k$  — Boltzmann 常数;  $T$  — 绝对温度;  $E_A$  — 平均能垒;  $E_A \approx KV$ ,  $K$  — 磁各向异性常数,  $V$  — 颗粒的体积 ( $\text{cm}^3$ ).

对微粒铁的测定得  $K \approx 10^{-2} \text{J}/\text{cm}^3$ ; 根据磁化率实验测定的弛豫时间可达约  $10^3$ s; 而用 Mössbauer 谱则可测到  $10^{-8}$ s.

J. A. Dumesik<sup>[85]</sup> 等人用 Mössbauer 效应研究了负载 Fe/MgO 催化剂的磁各向异性.利用公式(8-10)中  $E_A$  值求得的微粒分散度的结果,和根据由电镜照片及 X 射线扩宽数据求得的相当一致.在含 1 和 3% Fe 的样品中,铁的粒度为 1.5—4nm.对这样的顺磁粒子获得了较小的  $\tau$  值 ( $< 10^{-8}$ s) 和  $E_A$  值.然而 Mössbauer 谱给出的则是一个单峰.随着 Fe 浓度增至 16—40%, 粒度增大到了 10—40nm, 这样的铁磁体粒子具有磁各向异性的特征,有较大的  $\tau$  和  $E_A$  值,在 Mössbauer 谱中出现六条峰线.根据作者的意见<sup>[86]</sup>,把由理论算得的各向异性数据和别的数据相对照,不难看出,在铁的微粒(1.5—5nm)表面上存在着较大浓度的 C<sub>1</sub> 中心,但是,并未发现颗粒 Fe 和载体 MgO 之间有任何电子相互作用.Ю. Ф. Крупянскии 等人也对铁微粒中的超顺磁性和磁的相转移作过类似的研究<sup>[87]</sup>.

В. Б. Евдокимск<sup>[88]</sup> 在研究了载体 Ni 催化剂的磁性之后提出,为了说明微粒的超顺磁性,不仅应该考虑单个微晶的磁性,还应该考虑它们通过载体相互之间的交换作用.

根据最近的总结,担载金属以金属粒子中表面暴露原子对总原子数表示的分散度 ( $D$ ) 和以转换频率 (TOF) 表示的每个表面原子单位时间内的活性之间,在一系列反应中有着各种各样的关系.概言之,有 (1) TOF 与  $D$  无关的; (2) TOF 随  $D$  增加的; (3) TOF 随  $D$  减小的和 (4) TOF 对  $D$  有最大值的这四类.各类典型的反应如表 8-3 所示<sup>[90]</sup>.



表 8-3 按 TOF 和  $D$  关系的反应分类<sup>[101]</sup>

类别	典型反应	催化剂
(1) TOF 与 $D$ 无关	$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$ 乙烯、苯加氢 环丙烷、甲基环丙烷氢解 环己烷脱氢	Pt/SiO <sub>2</sub> Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Pt/SiO <sub>2</sub> ; Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
(2) $D$ 小, TOF 大	乙烷、丙烷加氢分解 正庚烷加氢分解  环己烷加氢分解 2,2-二甲基丙烷加氢分解 正庚烷加氢分解 丙烯加氢	Ni/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; Pt/碳黑 Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
(3) $D$ 小, TOF 也大	丙烷氧化 丙烯氧化 $CO + 1/2O_2 \rightarrow CO_2$ 环丙烷加氢开环 $CO + H_2 \rightarrow CH_4$ $CO + H_2 \rightarrow C_2H_6$ $CO + H_2 \rightarrow C_2H_4OH$ $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$	Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Pt/SiO <sub>2</sub> Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Ni/SiO <sub>2</sub> Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Rh/SiO <sub>2</sub> Fe/MgO
(4) TOF 有最大值	$H_2 + D_2 \rightleftharpoons 2HD$ 苯加氢 苯加氢	Pd/C; Pd/SiO <sub>2</sub> Ni/SiO <sub>2</sub> Rh/SiO <sub>2</sub>

根据表列数据,就可以很好地把分散度 ( $D$ ) 与钝感反应 (1) 和敏感反应 [(2)–(4)] 关联起来,显然,这是具有明显的实际意义的。这类催化剂的缺点是,由于金属微粒的粒度太小,表面的反应性较大,在反应过程中,反应热又不容易导出,所以在金属粒子间常易发生熔合、烧结等过程以及与载体发生反应而失活。

## 2. 金属和载体之间的相互作用

G. M. Schwab<sup>[92a]</sup> 以及 Z. G. Szabo 等人<sup>[101]</sup>曾试图根据固体-载体中的 Fermi 位对和它接触的金属中电子性质的影响,

来探讨金属和载体之间的相互作用。作者们企图通过在载体中添加别种价态的氧化物 ( $\text{NiO}$ ,  $\text{BeO}$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{TeO}_2$  等) 以调整载体 (例如  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 的 Fermi 位, 来达到影响金属镍中电子浓度的目的, 所作测定说明存在着电子从载体向金属, 或者相反的过程。

然而, 应该注意到, 电荷从载体转移并不能明显改变金属中的电子浓度和 Fermi 位。在金属-载体接触现象中起一定作用的并非半导体中电子和空穴的浓度, 而是金属和半导体脱出功的相对比值。而且所有被研究的金属-氧化物体系又都是粉状物的压片, 如众所周知, 其导电测定是相当困难的。至于说到担载在绝缘体上的金属, 那么, 人们不只一次地强调过, 这类载体, 如  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  等, 从性质上讲, 接近于无定形无序宽禁带半导体。由于在这样的材料中, 状态有较高的紧密性, Fermi 能级总是稳定的, 决不能明显地改变载体的 Fermi 一能级的位置。

但是, 还注意到相反的现象, 即金属添加物对载体 (绝缘体和半导体) 中电子性质的影响却可以产生相当大的效果。例如, B. A. Ронтер 等人发现<sup>[9]</sup>, 添加微量 Pt 对氧化物的电子以及催化性质有着明显的影响, 这显然是因为氧化物表面的整个能量图被破坏了的关系。

电子从铂转移至载体是在研究 Pt 担载在硅酸铝上时发现的<sup>[9]</sup>。硅酸盐表面上的供电子中心数系根据芘 (perylene) 吸附后, 用 ESR 测定由它转化成的阴离子自由基信号来决定, 与此类似, 受电子中心数则通过四氯乙烯吸附, 检测阳离子自由基。在 Pt 存在下, (四氯乙烯)<sup>+</sup>的信号强度明显增大, 而(芘)<sup>-</sup>的信号却降低, 这就说明, 电子从 Pt 转移到了硅酸盐上, 在铂和载体之间形成了荷移“配合物”, 电子的转移在一定程度上降低了担载铂的金属特性。

C. B. Марковин 等人<sup>[9]</sup>在  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂中也发现了金属和载体之间的相互作用, 他们用  $\gamma$  射线辐照这个催化剂时, 观察到在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  中被稳定的顺磁性缺陷数远远大于纯  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  辐照时的。

A. B. Склярюк 等人为了研究担载 Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂中金属和载体之间的相互作用,利用了 Auger 光电子能谱<sup>[64]</sup>。对纯 γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Auger 谱中铝峰 Al<sub>LMM</sub> 和氧峰 O<sub>KLL</sub> 位置之间的差  $\Delta E = E_{Al} - E_O$  约等于 444.4eV, 而对在 H<sub>2</sub> 气中还原后的担载催化剂 Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\Delta E = 441.3eV$ 。众所周知, Auger 谱中氧峰的位置是比较稳定的<sup>[65]</sup>,那么,比较一下上列两个  $\Delta E$  值,就可以得出 Al 原子可能因为电荷和配位数改变而发生了化学位移的结论,因为这一效果是由于引入了铂才引起的,因此可以假设,在这一情况下,接触到了铂和铝之间的相互作用,可能形成了直接或籍氧联结的 Al<sup>δ-</sup> ··· Pt<sup>δ+</sup> 对,而电荷则可以按无定形绝缘体中高电子浓度下的涨落状态体系来实现传递。

近十年来,载体和金属之间的强相互作用 (SMSI) 成为这一领域内最活跃的研究课题<sup>[66]</sup>。这是因 1978 年美国 Exxon R & D 公司的 S. T. Tauster 等人发现,担载在 TiO<sub>2</sub> 上的多种高活性吸 H<sub>2</sub>、吸 CO 的贵金属,在高温下经 H<sub>2</sub> 处理后会完全失去吸氢、吸 CO 活性,而自身在结构上 (XRD, TEM) 又不发生变化,且可经低温处理恢复原来的活性的实验事实而引起的<sup>[67]</sup>。后来发现,这种效果并不局限于 TiO<sub>2</sub>, 在研究用不同氧化物担载 Ir 的催化剂时,诸如 TiO<sub>2</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, MnO 也都显著的有这种效果。当时曾把这类氧化物与不具有这种效果的氧化物;诸如 SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, ZrO<sub>2</sub>, HfO<sub>2</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等分成两大类,而把易还原的氧化物置于这类氧化物之间,当然,在 SMSI 的详细机理未被确定之前,这种分类并非绝对的<sup>[68]</sup>。

最早企图对这一现象作出解释的是同一公司的 R. T. K. Baker 等人,他们将 Pt 蒸发至厚度为 350 Å 的 TiO<sub>2</sub> 膜上作为催化剂的模型试样,然后用电镜进行研究<sup>[69]</sup>,发现模型催化剂经高温 (600—800℃) H<sub>2</sub> 处理后 TiO<sub>2</sub> 被还原成了 Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, 而 Pt 的电镜像的对比度变低了,再经 O<sub>2</sub> 处理时,对比度变高并恢复成原来的粒状。据此,他们提出,处于 SMSI 下的状态乃是部分 TiO<sub>2</sub> 被还原成 Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub> 并与 Pt 直接结合的 Pt-Ti, 如图 8-23(a) 所

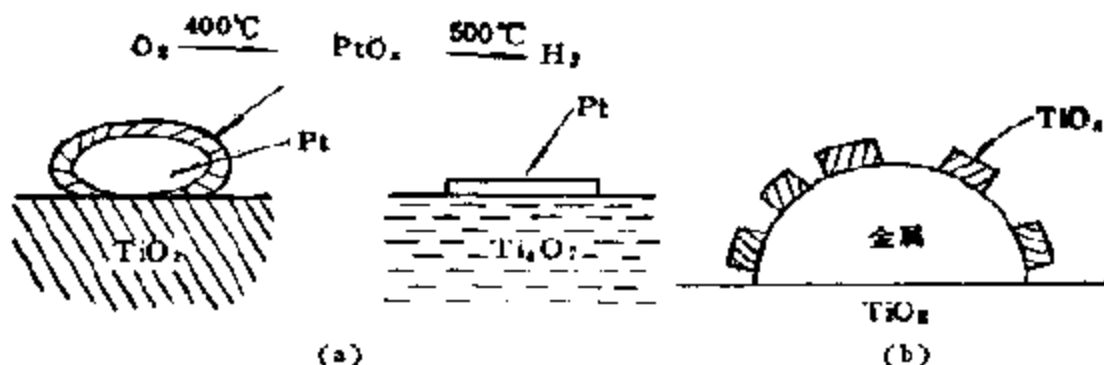


图 8-23 Pt/TiO<sub>2</sub> (a) 经高温氧及氢处理后的结构变化(丸盒模型)<sup>[100]</sup>  
(b) 涂铺模型

示, 这时 Pt 以薄层状的二维丸盒 (pill-box) 结构存在于载体表面之上。以后, J. A. Horsley 从理论上进行了计算, 也得出了有 Pt-Ti<sup>3+</sup> 键形成以及电子从 Ti<sup>3+</sup> 向 Pt 传输 (0.6 电子/Pt 原子) 的结论<sup>[102]</sup>。根据 XPS 的研究, 还提出了因载体向金属传输电子, 使金属的电子状态发生变化的假设<sup>[102, 105]</sup>等等。尽管如此, 这种丸盒模型以后还是受到了形形色色模型的挑战, 如半导体模型, 认为 TiO<sub>2</sub> 被还原后, 由于脱出功降低, 电荷可自载体 TiO<sub>2</sub> 向金属移动<sup>[104]</sup>。氢强吸附模型, 认为 SMSI 乃导源于 Pt 在高温下对氢的强吸附作用<sup>[105]</sup>。氢反溢流模型, 认为高温氢处理中溢流至载体上的氢又重新反溢流至金属<sup>[106]</sup>等等。最近, 由于提出了所谓的涂铺模型 (spreading decoration migration), 原来的丸盒模型更不被重视了。

如图 8-23b 所示, 涂铺模型认为 SMSI 是由于经 500°C H<sub>2</sub> 还原生成的 TiO<sub>x</sub> (1 ≤ x < 2) 向金属微粒表面迁

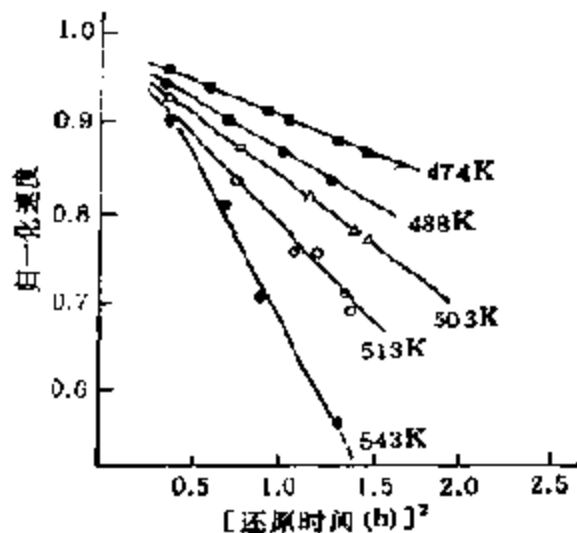


图 8-24 Rh/TiO<sub>2</sub> 上乙烷解活性和 H<sub>2</sub> 处理时间的关系

移并涂铺(有岛型和分子状涂铺之分)而引起的<sup>[107]</sup>。主要根据首先有 D. E. Resasco 和 G. L. Haller<sup>[108]</sup> 等人在研究乙烷在 Rh/TiO<sub>2</sub> 上加氢分解反应时,发现催化剂活性和氢处理时间之间,有如图 8-24 所示的直线关系,以及催化剂用氢原子(微波放电, 267Pa)在室温下处理后可以减少氢的吸附量等等。这表明, SMSI 必须有热扩散过程存在,因此,提出了“迁移”这个概念<sup>[109]</sup>。其次,他们在把由 VIII 族和 Ib 族元素组成的双金属催化剂的活性和金属组成之间的关系和 SMSI 作对比时,还发现了对同一反应有如图 8-25 所示的对应关系<sup>[108,109]</sup>。由图可见,对结构敏感的乙烷加氢分解,活性随还原温度显著下降,而且活化能大体上是一定的,相反,对结构钝感的环己烷脱氢反应来说,活性并不随还原温度而降低[图 8-25(B)]。这和 Ni 中添加铜有着明显的相同效果[图 8-25(A)]。这是涂铺模型的又一根据,也就是说,由于 TiO<sub>2</sub> 的涂铺作用,氢分解的活性点(或者集团)被破坏了。

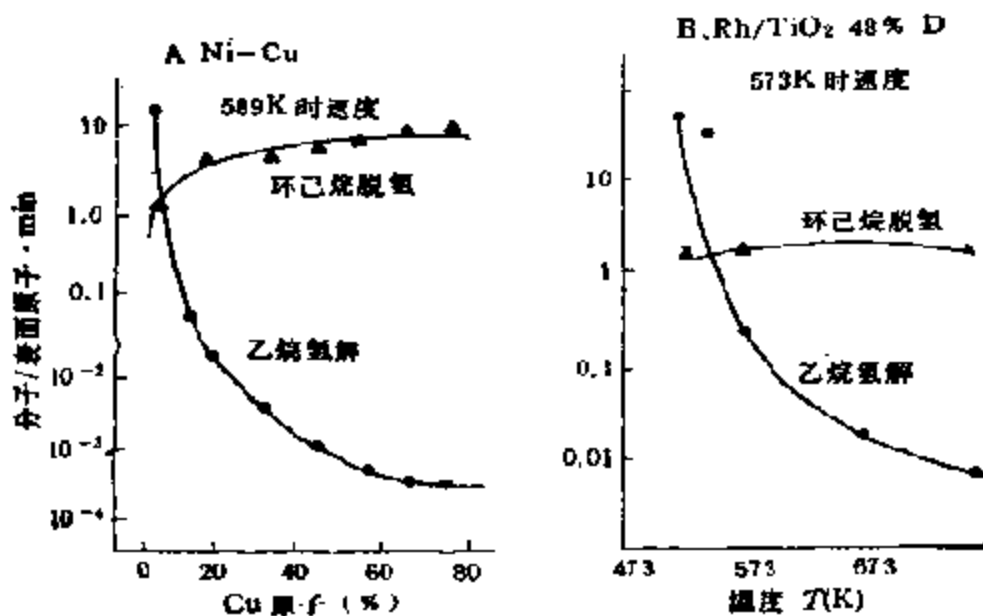


图 8-25 乙烷加氢分解及环己烷脱氢反应的活性<sup>[107]</sup>  
 A. Ni-Cu 催化剂, Cu 浓度的关系;  
 B. Rh/TiO<sub>2</sub> 催化剂, 还原温度的关系

在 J. A. Dumesik 等人的研究中也发现, 经高温还原处理后

的 Fe/TiO<sub>2</sub> 催化剂,对氨合成的活性有所下降,但活化能及反应级数不变,同时,由 Mössbauer 谱证明,Fe 的金属状态并未发生变化. 这些结果也表明了 TiO<sub>2</sub> 有向金属 Fe 上迁移的作用<sup>[110]</sup>.

显然,上述有关涂铺模型,都是从催化剂的几何效应出发考虑的,但电子效应也不可忽视,必须一并加以考虑.

近来,为了直接验证涂铺模型,从表面科学研究中获得了一系列实验结果. 例如, H. R. Sadeghi 等人以蒸发在 Ti[110] 晶面上的 Rh 为模型催化剂,从还原前的 Auger 溅射剖面图确证,沉积在表面上的 Rh 具有正常的结构,而经高温还原后获得的剖面图则有显著的变化,也就是说,最外层表面的 Rh 的强度有所削弱, Ti 和 O 的强度增强了,而这种状态在 CO 吸附时并不存在. 接着,如再进行 5 min 溅射, Rh 的 Auger 峰强度又有所增大, Ti 和 O 的峰强度则减小,在 Rh 强度达到最大时, CO 出现了和高温处理前相同的吸收能<sup>[111]</sup>. 这些事实直接支持了有某种程度还原的 TiO<sub>2</sub> 涂铺在 Rh 表面上的模型.

S. Takatani 等人<sup>[112]</sup>以 Ni/TiO<sub>2</sub> 为模型催化剂,应用 AES 和 HREELS 等方法研究了高温氢处理的效果. 由 AES 发现,开始时无 Ti 和 O 的信号,但随着处理时间的增长,它们的峰高和  $\sqrt{t}$  成比例地增加,同时, Ti 和 O 的比总保持在 1 左右,说明它们可能以 TiO 的形式从下层向 Ni 表面扩散(参见图 8-26). 另外,从吸附 CO 的 ELS 振动波还发现,端接 CO 对桥联 CO 的比是随 TiO 覆盖率的增大而明显减小的,这也支持了涂铺模型. 他们根据 Ni 的厚度 ( $l = 120 \text{ \AA}$ ) 和扩散时间 ( $t = 1000 \text{ s}$ ), 利用公式  $F = 2Dt$  算出了  $D = 7.2 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$

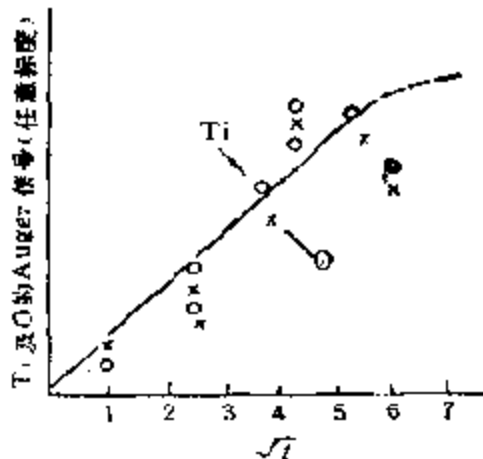


图 8-26 Ni/TiO<sub>2</sub> 在高温下 (500°C) 于 H<sub>2</sub> 处理过程中 Ti 以及 O 的 Auger 信号的变化

(700K) 和活化能约为 96.2kJ/mol. 此值和颗粒界面处的扩散值相当。

除以上列举的一些实验事实外, 还有很多利用表面科学研究这一现象的结果, 读者可参阅 S. T. Tausta 最近发表的总结性文章<sup>[66]</sup>。

用一系列现代物理方法, 诸如 TPD, TPR, IR, NMR,<sup>[113]</sup> ESR<sup>[114]</sup> 等对实际的高表面载体金属催化剂所作表征研究, 也对 SMSI 现象获得了一系列有意义的结果, 尽管这类研究与上述表面科学研究有着明显的不同. 这里, 最为直接的结果则来自 TEM, XPS 和 EXAFS 的研究。

TEM 方面的研究, 除了最初 B. T. K. Baker 等人的工作外<sup>[67]</sup>, 还有 M. J. Kelley<sup>[115]</sup> 等人对 Pt/TiO<sub>2</sub> 和 A. T. Bell<sup>[116]</sup> 等人对 Rh/TiO<sub>2</sub> 的工作. 所有这些工作的结果, 都进一步支持了涂铺模型, 就连提出丸盒模型的 Exxon R&D 公司的工作人员, 通过 TEM 的研究, 现在也发表文章赞同涂铺模型了<sup>[117]</sup>。

如前所述, 为了验证电子转移过程, 已有多篇利用 XPS 测定

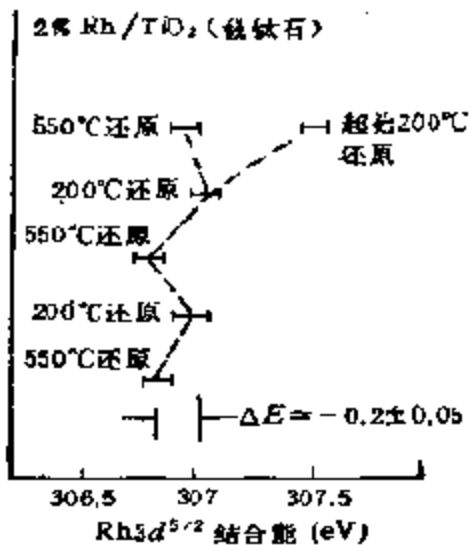


图 8-27 Rh/TiO<sub>2</sub> 在还原、氧化处理中 XPS 的化学位移<sup>[117]</sup>

Pt/TiO<sub>2</sub> 和 Rh/TiO<sub>2</sub> 中化学位移<sup>[102,118]</sup>的报告. 图 8-27 给出的是 B. A. Sexton 等人的结果. 样品在高温还原后, 结合能向低方向移动了 0.6eV. 此后反复处理, 该位移值就只有 0.2eV. 通常, 结合能测得值的位移  $\Delta E_p$  可表示如下

$$\Delta E_p = \Delta E_c - \Delta R \quad (8-11)$$

这里,  $\Delta E_c$  为“真”化学位移, 而  $\Delta R$  为弛豫位移<sup>[119]</sup>. 图 8-27 中最初的位移 (0.6eV) 被认为是由于粒子生长所致, 实际上, 分散金属

都向高结合能方向位移, 即  $\Delta R < 0$ <sup>[120]</sup>, B. A. Sexton 等人把

0.2eV 作为“真”化学位移的“最小值”，那么，从 B. T. K. Baker 等人的丸盒模型出发， $\Delta E_c < -0.5\text{eV}$  也是可能的<sup>[110]</sup>。

EXAFS 方法对研究催化剂的局部结构最为有效，已有不少用它研究 SMSI 现象的工作。例如，G. I. Haller 等人对 Rh-Ag/TiO<sub>2</sub> 和 Rh-Ag/SiO<sub>2</sub> 的比较研究<sup>[109]</sup>，D. R. Short 等人对 Pt/TiO<sub>2</sub> 的研究<sup>[121]</sup>以及 H. F. J. Von't Blik 等人对 Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的研究<sup>[122]</sup>等。但有一些结果是相互矛盾的，例如，D. R. Short 在高温处理后并未发现 Pt—Ti 和 Pt—O 键，因此，对 TiO<sub>2</sub> 在 Pt 粒子上涂铺持否定态度。

总之，对实际催化剂的 SMSI 的表征，还不能说是充分的，同时，作为涂铺模型也还有一系列问题须待解决，如 TiO<sub>2</sub> 怎样向金属上转移的，TiO<sub>2</sub> 的几何及电子效果怎样？O<sub>2</sub> 处理时 SMSI 又怎样被解除的？等等，今后尚须进行大量的工作。尽管如此，在过去几年内，对 SMSI，在催化研究中可说是足够重视的，这是因为金属载体催化剂乃是烃类转化中最最主要的一类催化剂，而其中许多反应，如表 8-3 所示，是结构敏感的，搞清楚 SMSI 问题，就可以达到提高催化剂选择性的目的。另外，SMSI 中的氧化物作为载体本身也是有催化作用的，例如在 CO 的加氢反应中，TiO<sub>2</sub>，Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 等作为载体，如众所周知，都会显著地影响到催化剂的活性和选择性<sup>[123]</sup>。当然，这些事实“并不意味着 SMSI 状态可以促进活性”。但最近有这样的报道<sup>[124]</sup>，由于金属的吸附能受到抑制（即 SMSI 效应），降低了 CO 的加氢活性，然而通过在反应中生成 H<sub>2</sub>O 等途径，解开 SMSI 状态之后，即可使催化剂恢复原来的状态和活性，说明 SMSI 对反应确实是有影响的<sup>[125]</sup>。

另外，由于研究 SMSI 现象的关系，还大大扩展了对载体的研究，除了 TiO<sub>2</sub> 之外，常用的还有 Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，Ni/SiO<sub>2</sub> 等，而用于 SMSI 研究的则更多，如 Rh/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>，Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，Pd/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-AlPO<sub>4</sub> 等等，而且还在不断扩大之中。此外，添加氧化物对 SMSI 的影响，目前也已成为重要的研究课题。总之，以 SMSI 研究为契机，对载体以及氧化物的助催化效果的研究，不仅现在，而



且将来，都会不断由此获得有益的信息，促进催化研究的深入发展。

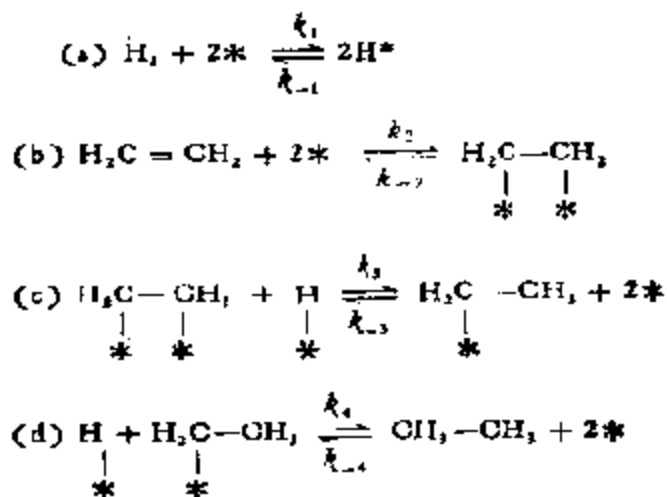
## 四、金属表面上的化学键的本质

在本章第一节中，通过和金属配合物催化剂的类比，已对金属表面的特点作了本质上的分析，并着重指出，作为催化剂，金属表面上配位不饱和的部位在催化作用中起着“活性中心”的作用。本节将以具体的对象为例子，根据积累的资料，探讨这种部位如何和反应物反应的，和反应物形成的键又具有何种性质？与配位催化反应中的又有哪些类似之处等等问题。

### 1. 金属—碳 (M—C) 键

前已述及，金属催化剂乃是烃类转化中最重要的催化剂，研究反应过程中金属—碳键的形成及其本质，无疑对掌握烃类转化的规律有着十分重要的意义，而在这类反应中，不饱和烃的加氢又是被研究得最详尽的过程，所以先从这里开始。

1934年，J. Horiuti 和 M. Polanyi<sup>[126]</sup> 对乙烯在金属镍表面上的加氢反应，提出了如下列方程所示的反应机理



以后对乙炔的加氢也提出了类似的反应机理



首先,从红外光谱研究,由吸附分子中不同 C—H 键的振动频率:

	C—H 键的 拉伸振动		C—H 键的弯曲振动			
振动方式						
频率 $\text{cm}^{-1}$	2925	2850	1460	~1300	~1300	~720

在和某些金属有机化合物的类似信息作对比之后,即可对吸附在表面上的烃类中间化合物的表面键作出判断。例如 R. P. Eischen, 等人<sup>[128]</sup>在金属载体催化剂 Ni/SiO<sub>2</sub> 上对 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 吸附进行的红外光谱测定时发现,乙烯具有如反应 (b) 所示的由双键开裂的吸附键生成(饱和 C—H 键的拉伸振动,频率 2890 $\text{cm}^{-1}$ , —CH<sub>2</sub> 中 C—H 键的弯曲振动频率, 1450 $\text{cm}^{-1}$ )。后者在加氢时立刻转变为如反应 (c) 所示的半氢化状态 (—CH<sub>3</sub> 中 C—H 键的拉伸振动,频率 2940 $\text{cm}^{-1}$ , 和 —CH<sub>2</sub> 中 C—H 键对称弯曲振动,频率 1380 $\text{cm}^{-1}$ )。可见,表面吸附态还和乙烯分压以及有无氢气有关。

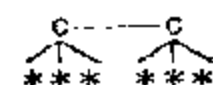
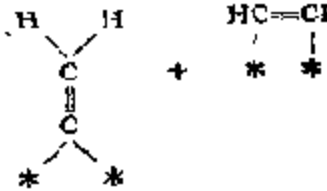
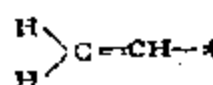
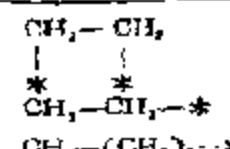
表 8-4 为 L. H. Little 根据红外吸收光谱数据推定的吸附乙烯的结构<sup>[129]</sup>。由表可见,双点吸附时的烯烃—金属键是由二个  $\sigma$ -键所组成。当然,也有认为成  $\pi$ -配合物型吸附的,例如, N. Sheppard 等人在以氢吸附饱和了的 Pt 和 Pd 的 SiO<sub>2</sub> 载体催化剂上,用高灵敏的干涉红外分光法研究了乙烯的吸附状态,确认 1, 2-双  $\sigma$  键和  $\pi$  键二种类型的键是同时存在的<sup>[130]</sup>, 而且这两种吸附态都很容易加氢,  $\pi$  配合物型的反应性还大些。最近,通过 LEED 和 XPS 的研究,甚至还发现,例如,吸附在 Pt[111]晶面上的乙烯可以转化成  $\rightarrow\text{C}-\text{CH}_3$  物种(次乙基 ethylidyne)<sup>[131]</sup>。从金属来说,烷基在 Ni 表面上一般要比在 Pt 上稳定些。例如,从

表 8-4 担載在 SiO<sub>2</sub> 上的各种金属上吸附乙烯的结构

金属表面状态	吸附 C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> 后	吸收带 (cm <sup>-1</sup> )	归 宿	结 构
Ni 为 H <sub>2</sub> 所覆盖	—	3030 2940(肩) 2880 1448	=CH 拉伸 饱和 C—H 拉伸 —CH <sub>2</sub> 弯曲	无相应结构 $\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\   \quad   \\ * \quad * \\ \text{HC} \cdots \text{CH} \\ / \quad \backslash \quad / \quad \backslash \\ * \quad * \quad * \quad * \end{array}$
Ni 同上	加 H <sub>2</sub>	2965 2920 1458 1378	CH <sub>2</sub> 非对称拉伸 CH <sub>2</sub> 非对称拉伸 CH <sub>2</sub> 非对称弯曲 CH <sub>2</sub> 对称弯曲	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ * \end{array}$
Ni 裸露	—	3070 2970 2910 2860	烯烃型 CH 拉伸 饱和 C—H 拉伸	无相应结构 $\begin{array}{c} \text{解离吸附} \\ \text{HC} - \text{CH} \\ / \quad \backslash \quad / \quad \backslash \\ * \quad * \quad * \quad * \\ \text{C} - \text{C} \\ / \quad \backslash \quad / \quad \backslash \\ * \quad * \quad * \quad * \end{array}$
Ni 同上	加 H <sub>2</sub>	2955 2920 2860	CH <sub>2</sub> 非对称拉伸 CH <sub>2</sub> 非对称拉伸 CH <sub>2</sub> , CH <sub>2</sub> 对称拉伸	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\   \\ * \end{array}$
Pd 同上	—	3030 2970 2870	—CH 拉伸 CH <sub>2</sub> 非对称拉伸 CH <sub>2</sub> 对称拉伸	$\begin{array}{c} \text{HC} = \text{CH} \\   \quad   \\ * \quad * \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - * \\   \quad   \quad   \quad   \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \quad \text{CH} = \text{CH} \\   \quad   \quad   \quad   \\ \text{CH} \quad \text{CH} \quad * \quad * \\    \quad / \quad \backslash \\ * \quad * \quad * \end{array}$
Pd 同上	加 H <sub>2</sub>	2950 2920 2850	CH <sub>2</sub> 反对称拉伸 CH <sub>2</sub> 反对称拉伸 CH <sub>2</sub> , CH <sub>2</sub> 对称拉伸	等量的 $\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \\   \quad   \quad   \quad   \\ * \quad * \quad \text{和} \quad   \\ \quad \quad \quad \quad \quad \text{CH}_2 \\   \\ * \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - * \end{array}$

红外光谱研究中,当在这两种金属上引入丁烯-1时,都能发现有

表 8-5 金属/SiO<sub>2</sub> 催化剂上吸附乙炔的结构

金属表面状态	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> 吸附后的处理	吸收带 (cm <sup>-1</sup> )	日 志	结 构
Ni 为 H <sub>2</sub> 覆盖及裸露的	--	2960 2920 2860	CH <sub>1</sub> 非对称拉伸 CH <sub>2</sub> 非对称拉伸 CH <sub>1</sub> , CH <sub>2</sub> 对称拉伸	CH <sub>1</sub> -CH <sub>2</sub> -* 
Ni, 同上	加 H <sub>2</sub>	2960 2920 2860	同上	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -*
Pd, 裸露	-	3090 3030	=CH <sub>2</sub> 非对称拉伸 ≡CH 拉伸	 (CH=CH <sub>2</sub> )-* (CH≡CH) <sub>2</sub> -* 
Pd, 局上	加 H <sub>2</sub>	2960 (弱肩) 2910 2850	CH <sub>1</sub> 非对称拉伸 CH <sub>2</sub> 非对称拉伸 CH <sub>1</sub> 对称拉伸	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>  CH <sub>2</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -*
Cu		2955	CH <sub>2</sub> 非对称拉伸	
Ni		2959	CH <sub>2</sub> 非对称拉伸	
Pd		2925	CH <sub>2</sub> 对称拉伸	
		2860		

CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>-CH-CH<sub>2</sub> 生成, 但当引入氢气时, 只有在 Ni 上才能检测出正丁基:

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2 \\ | \quad | \\ * \quad * \end{array}$$

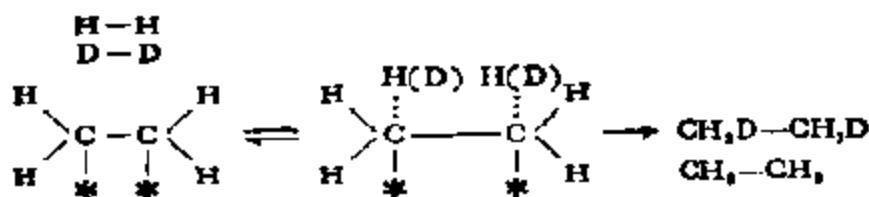
另外, 在 Ni 表面上, 烯烃离解吸附的程度也要比在 Pt 上明显些<sup>[120]</sup>。

表 8-5 给出的是化学吸附乙炔的结构, 这也是由 L. H. Little

根据红外吸收光谱作出的推论<sup>[129]</sup>。除此之外，J. E. Demuth 等人用 UPS 研究了乙炔于低温下 (<180K) 在 Pd[111], Pt[111] 和 Ni[111] 上的吸附状态。得到了如下的信息：在 180K 以下低温时生成的是  $\pi$  键配合物，而在室温附近，发现有新的物种生成，在 Pd[111] 和 Pt[111] 面上，吸附种的结构和乙烯中所见到的相同，为双  $\sigma$  键吸附乙烯型，但是在 Ni[111] 面上，则为乙炔的离解吸附产物，有 C—C, C—H, —CH<sub>2</sub> 以及 —C<sub>2</sub>H 自由基<sup>[132]</sup>。而 L. L. Kesmodel 等人在 300—350K 于 Pt[111] 面上吸附乙炔时，根据 LEED 和 EIS 研究的结果，认为形成的是次乙基  $\text{>C—CH}_2$ <sup>[133]</sup>。

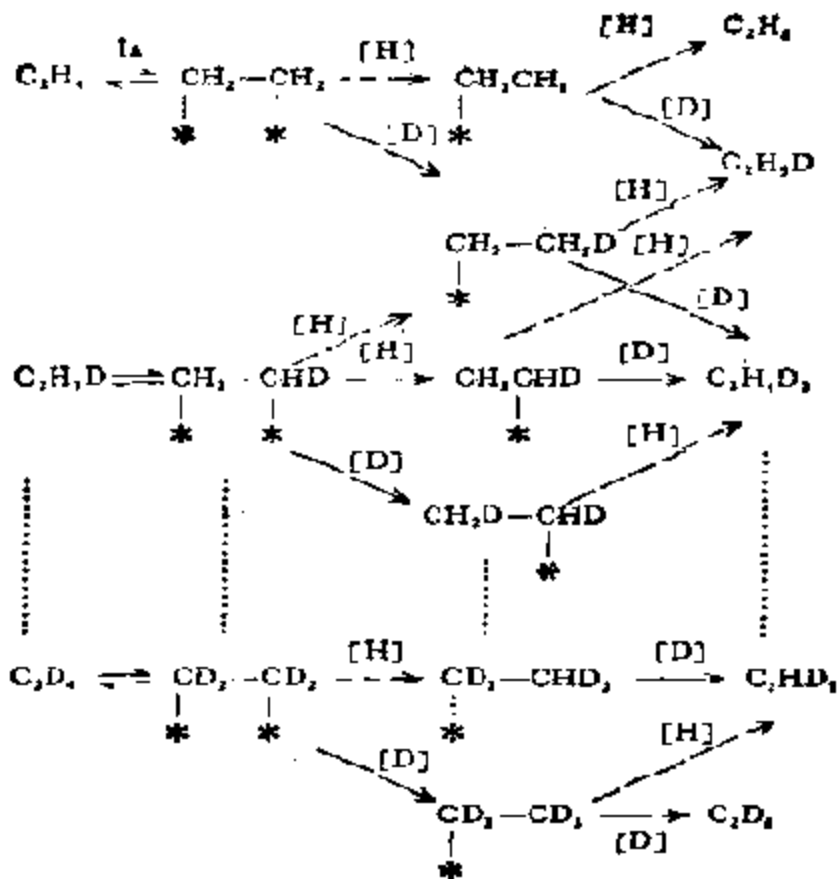
为了了解吸附在金属催化剂上的烃类的结构和反应的化学机理，除了上述从红外光谱获得的信息之外，通过同位素重氢交换也可以获得许多这方面的信息<sup>[134]</sup>。

乙烯和氘在金属催化剂上反应时，除了乙烯加氘之外，还将和氘进行交换。所以，如果反应按照前述机理进行的话，那么在反应中就会有作为生成乙烷和氘化乙烷中间化合物的各种氘化乙烯生成。在气相中就有各种氘化乙烯和氘化乙烷。如果，反应按照别的，例如，Eley-Rideal 机理进行的话，那么，由于吸附乙烯直接和氢或氘反应，产物中就只含有乙烷和二氘化乙烷



由此可见，通过乙烯和乙烷中氘的分布，就可以对乙烯的氘化机理，也就是说，对吸附乙烯以及吸附后的行为得到很多的信息。

乙烯按上述半氢化机理加氢时，可以期望得到如下的氘化产物<sup>[135]</sup>



早期, J. F. Turkevich<sup>[186]</sup> 和 C. Kemball<sup>[187]</sup> 等人利用这种方法对乙烯加氢机理进行了系统研究, 所得结果表明, 上述 Horiuti-Polanyi 机理是完全正确的。

J. F. Turkevich 以镍线为催化剂研究这个反应时发现, 初期生成的乙烷主要是  $C_2H_6$  和  $C_2H_5D$ , 而氘化乙烯主要是  $C_2H_3D$ , 以后他又在物理状态不同的, 有、无载体以至载体不同的金属催化剂上, 于气相及液相等不同条件下进行了广泛的研究。在这些实验中, 初期生成物中, 不仅镍催化剂都是一样, 就是 Fe, W, Pd, Rh, Ru 等其它催化剂也都相同。由  $Pd/Al_2O_3$  所得结果如图 8-28 所示。另外, 催化剂表面上氢的吸附远远大于乙烯的。象后面所说的那样, 要获得如图 8-28 所示的氘化产物分布, 那么就要通过由半氢化状态 ( $\alpha$  吸附) 转化成邻接二点的吸附 ( $\beta$  吸附) 返回至乙烯, 并迅速脱离表面的机理 (这就是所谓的  $\alpha\beta$  转化) 来说

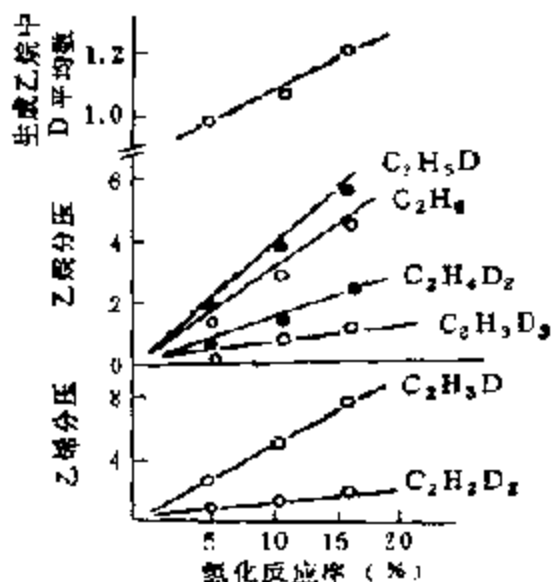
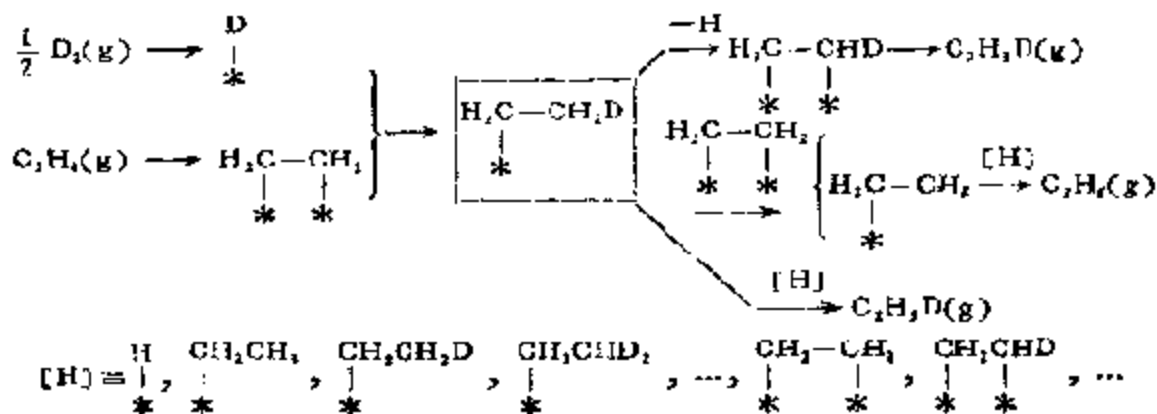


图 8-28 在 Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂上, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 和 D<sub>2</sub> 反应时氘化产物分布图 (反应温度 -18°C)

明。实际上,在这些催化剂的情况下,从反应一开始就在气相中见到氘化乙烯了,而且,在反应进行的同时,乙烷以及乙烯的氘化率是逐渐增大的,这不仅说明烯烃的重氢交换速度很快,同时,氘化产物在反应中是经过多次往复交换后才解离的。在这些催化剂上,乙烯和氘的反应机理主要可表示为



但在 Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂上得到的是另一种结果,如图 8-29 所示。这里,氘化烯烃的量很小,乙烷的初期生成物为 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>D<sub>1</sub> 和



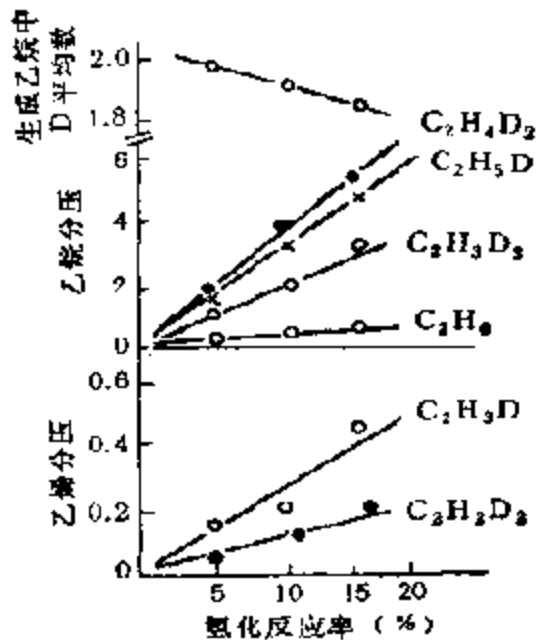
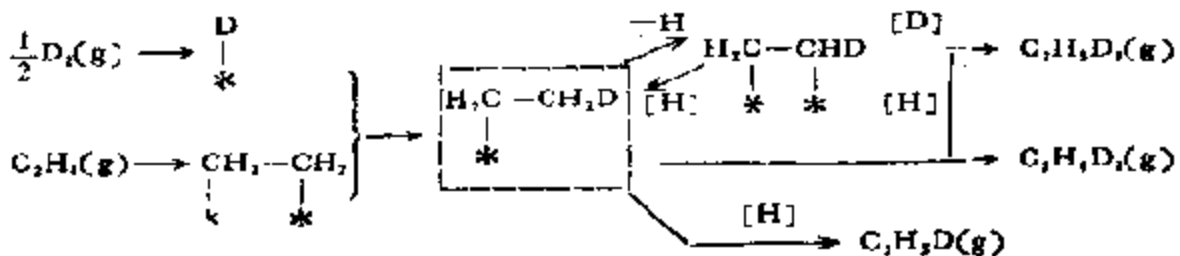


图 8-29  $C_2H_4$  和  $D_2$  在  $Pt/Al_2O_3$  上反应时氢化产物的分布图(反应温度  $-18^\circ C$ )

$C_2H_3D$ , 而不是和上例那样是  $C_2H_6$  和  $C_2H_5D$ , 同时, 乙烷的氘化率又逐渐减小, 这种情况不仅对  $Pt$ , 而且对  $Ir$  也是这样的。说明乙烯的氘交换速率较慢。乙烯在催化剂表面上一次吸附后, 再作为乙烯脱附要比进一步形成半氢化状态困难。乙烷的氘化率随反应逐渐减小, 说明在反应过程中, 氢 ( $D$ ) 经由主要途径的重新分配机率变小了。这可用如下的图解说明



这里,  $[H]$  的意义和上述  $Pd$  情况中的相同。

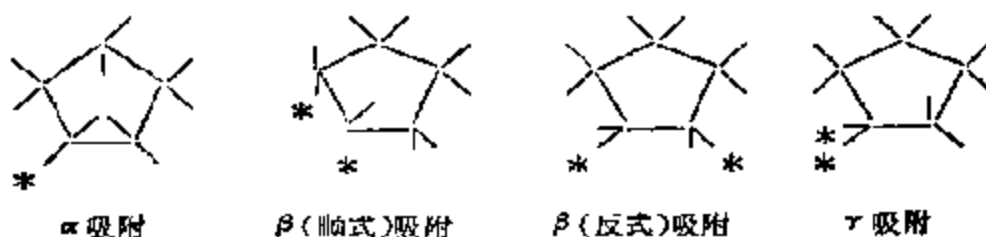
显然, 不同催化剂上氘化产物的分配取决于各基元步骤的相对速度。从 G. C. Bond 对这一反应中某些加氢和  $H-D$  交换反应测得的相对速度值分析(表 8-6), 可以看出, 不仅不同金属有

表 8-6 50℃ 时乙烯加氢和 H-D 交换一级反应速度常数的比值<sup>[116]</sup>

相对反应速度	金属					
	Ru	Os	Rh	Pd	Pt	Ir
$k_1/k_{-1}$	0.22	0.7	1.2	2.5	49	45
$k_{-1}/k_2$	2.1	1.8	5.7	9	19	11.5

明显的差别,而且 Pt, Ir 与 Pd, Ru, Rh, 等相比确有不同的关系<sup>[116]</sup>。但是,要从这些值还很难得出某些定量的关系。

另外,环戊烷在 Pd 催化剂上进行重氢交换时,得到了如图 8-30 所示的结果<sup>[117]</sup>。即氘化环戊烷中氘的分布,在  $d_5$  和  $d_6$  之间出现一个低谷,同时在  $d_1, d_3$  以及  $d_{10}$  处有三个高峰。环戊烷在表面上可能有以下四种吸附。对  $\beta$  吸附,五元环分子面上下的氢



可以通过顺、反的关系从立体上区分出来。从环戊烷的 H-D 交换

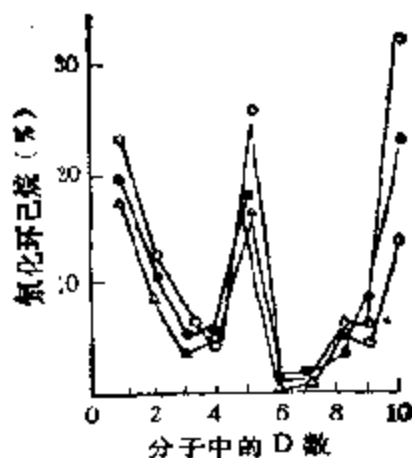
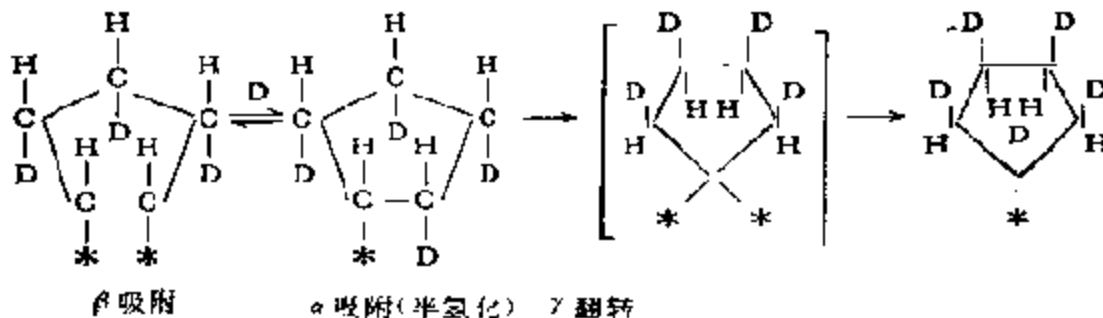
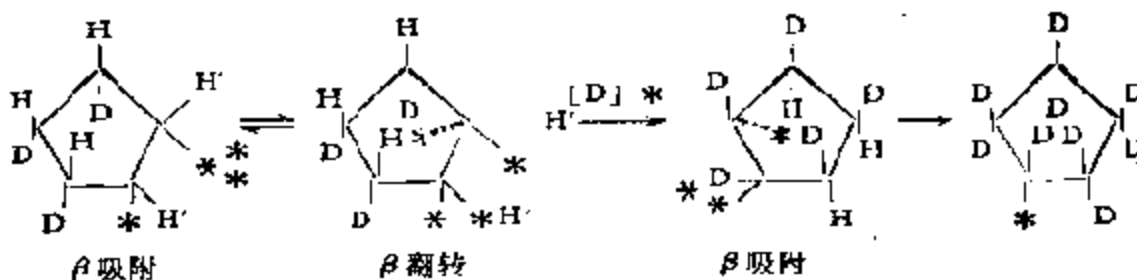


图 8 30 环戊烷在 Pd 催化剂上进行 H-D 交换时初期生成物中氘的分布  
 ○——薄膜 Pd 催化剂, 0℃; ▲——薄膜 Pd 催化剂, 25℃;  
 ●——Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂, 50℃

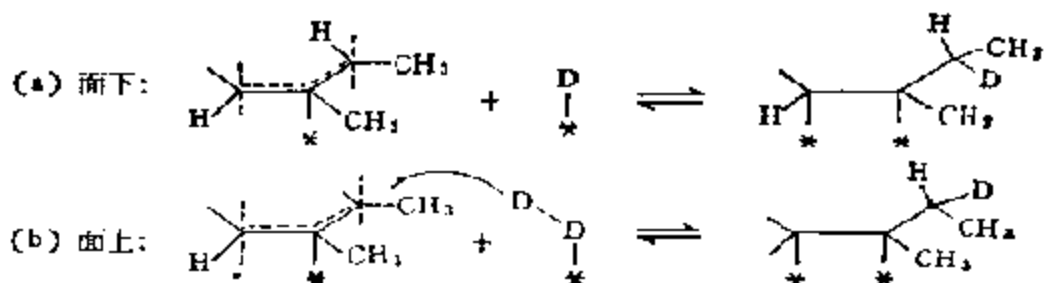
反应的产物分布来看,顺式 $\beta$ 吸附要比其它类型的吸附容易得多。因此,如果把环戊烷的H-D交换反应假定按 $\beta$ 吸附和 $\gamma$ 翻转机理进行的话,那么就可以很好解释 $d_3$ 和 $d_6$ 之间出现的不连续性以及在 $d_{10}$ 处出现峰值的结果



如果环戊烷按 $\beta$ 吸附和 $\beta$ 翻转机理进行,虽可解释 $d_3-d_6$ 之间的不连续性,却难以说明在 $d_{10}$ 处为何出现峰值,同时, $\beta$ 翻转也较为困难。



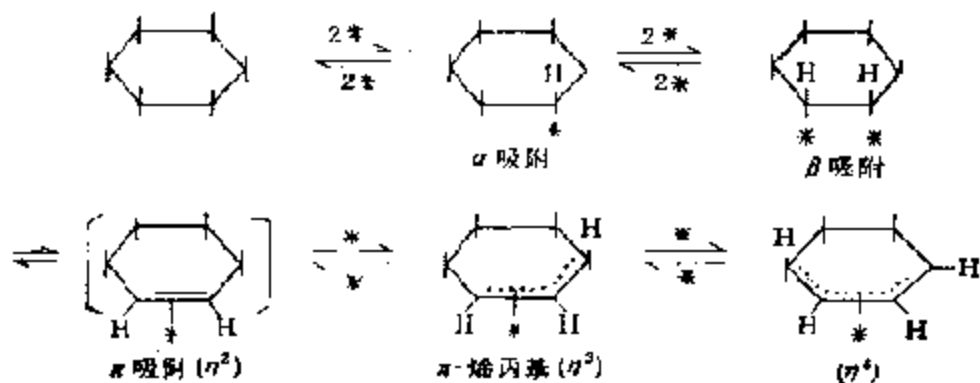
饱和烃和烯烃在催化剂表面上吸附成 $\sigma$ 配位还是 $\pi$ 配位是不能简单搞清楚的。仅根据重氢交换,并不能对吸附烃和催化剂上二个邻接吸附点通过二个 $\sigma$ 键还是通过一个 $\pi$ 键相结合作出结论,因为在重氢交换反应中,通过上述所谓的 $\alpha$ 、 $\beta$ 转化并非唯一的途径。例如一个由三个以上碳原子组成的链,其中又没有一个是季碳的,这时,就可能形成和一个吸附点成 $\pi$ 键合的烯丙基种,同样,成 $\pi$ 键合的物种也可能和氢分子反应,并在远离表面的一侧将一个氢原子加入成平面的“配合物”中(下页式中虚线表示碳原子的 $p$ 轨道)。这里,处在 $\pi$ 键合物种最外端的碳原子,在 $sp^2$

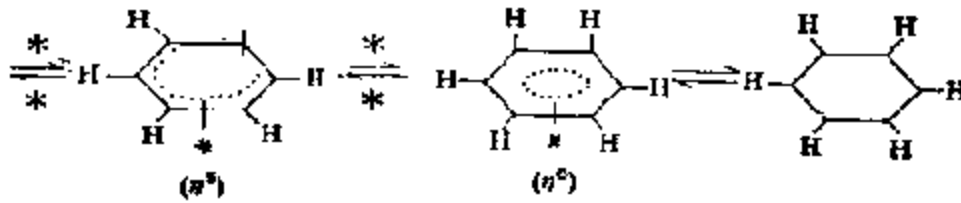


和  $sp^3$  杂化状态下进行了交换。同时，上式所示两种消除和加入一个氢原子的可能途径，允许这个碳原子进行倒转。芳烃和共轭双烯吸附时直接呈  $\pi$  键合的“配合物”和氢原子之间的反应，可能就是按这种方式进行。

对上述环烷烃的重氢交换反应，也有人主张成烯丙基型  $\pi$  配位吸附的。例如，J. J. Rooney 等人在研究 1, 1, 3, 3-四甲基环己烷在 Pd 上的重氢交换中，发现初期生成物中的氘化产物主要是  $d_2$  以下的， $d_6$  以上的很少。因此认为，这是由于六元环中的 4, 5, 6 位形成了  $\pi$ -烯丙基，仅能在相邻的二点上 (4, 6) 进行往复交换，而 5 位上的氢无法交换的关系<sup>[140]</sup>。

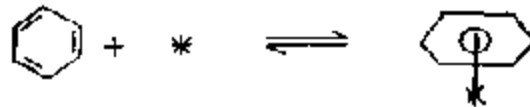
现在知道，环烷烃在金属膜上，特别是在钯上进行重氢交换时，这两种过程能同时发生，但在第一种，即  $\alpha\beta$  交换过程中，交换只允许在环的一侧开始，而在第二种过程中，则允许在环的两侧同时进行。当然，从  $\sigma$  结合的双点吸附物种转化成  $\pi$ -烯丙基中间物也是可能的，但这要经过一个  $\pi$  键合的烯烃中间体阶段。环己烯脱氢反应就是按这种复合机理进行的<sup>[141]</sup>



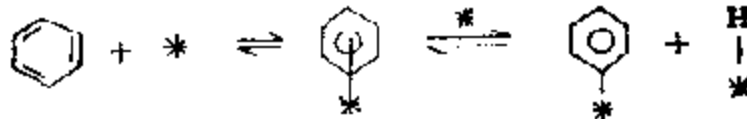


现在检测到的苯在金属上的三种吸附态<sup>[142]</sup>：

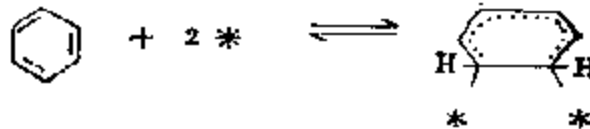
(a) 缔合 ( $\pi$ ) 型



(b) 通过缔合的离解型



(c) 缔合  $\beta$  型



可作为上述机理的佐证。

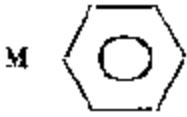
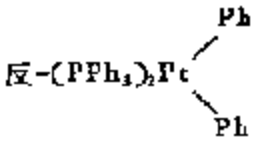
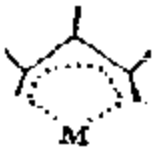
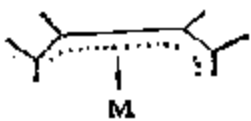
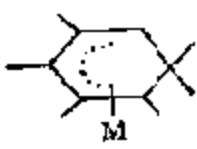
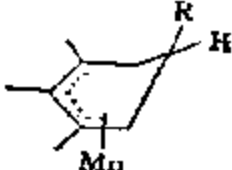

截至目前为止，已经检测出的烃类表面化合物的键型以及与之相对应的金属配合物和有机金属化合物的例子列于表 8-7 中<sup>[143]</sup>。

## 2. 金属—氢 (M—H) 键

用各种方法研究氢吸附的工作大多数是在 VIII 族金属上进行的，这是因为这些金属在加氢和氢解反应中都有最高的活性(参见图 8-3)，同时，在这些金属上的化学吸附热  $Q_H$  最小。图 8-2

表 8-7 最适当的垂直于表面的表面中间化合物以及与之相对应的有机金属化合物<sup>〔14〕</sup>

活性表面中间化合物中的键型	相对应的有机金属化合物
$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{M}-\text{C} \\ \diagdown \end{array}$	$\text{W}(\text{CH}_3)_6; \text{Zr}(\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5)_4;$ $[\text{Pt}(\text{CH}_3)_2]_4$
$\begin{array}{c} \text{M} \\   \\ \text{M} \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \end{array}$	$[\text{Al}(\text{CH}_3)_2]_3$
$\text{M}=\text{C} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array}$	$\left[ \begin{array}{c} \text{Ph} \quad \text{Ph} \quad \text{Ph} \quad \text{Ph} \\ \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \quad \text{CO} \quad \text{C} \quad \text{Cl} \\ \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{Rh} \quad \text{CO} \quad \text{Rh} \quad \text{Cl} \\ \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \\ \text{Cl} \quad \text{Cl} \end{array} \right]_n$
$\text{M} \equiv -\text{C}$	$(\text{CO})_5\text{Cr} \equiv \text{C}-\text{Ph}$
$\text{M}-\text{C}=\text{C}-$	$\text{反}-(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}-\text{C}=\text{CR}_2$
$\begin{array}{c} \text{M} \\   \\ \text{M} \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{Ph} \quad \text{Ph} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ (\pi\text{-C}_6\text{H}_5) \text{--- Rh} \text{--- Rh} \text{---} (\pi\text{C}_6\text{H}_5) \\   \quad   \\ \text{Ph} \text{--- C} \quad \text{C} \text{--- Ph} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Ph} \quad (\pi\text{-C}_6\text{H}_5) \quad \text{Ph} \end{array}$
$\begin{array}{c} \text{M} \\   \\ \text{C} \text{---} \text{M} \\   \\ \text{M} \end{array}$	$[\text{Co}(\text{CO})_4]_3\text{CX} \quad (\text{X}=\text{H}, \text{CH}_3, \text{Ph}, \text{Cl}, \text{F})$ $(\pi\text{-C}_6\text{H}_5\text{---Ni})_3\text{C-Ph}$
$\begin{array}{c} \text{--- C} \\   \\ \text{M} \end{array} = \text{C} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\   \\ (\text{PPh}_3)_2\text{--- Pt} \\   \\ \text{C}=\text{C} \\   \quad   \\ \text{Cl} \quad \text{Cl} \end{array}$
$\begin{array}{c} \text{M} \text{---} \text{M} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\    \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CO} \\   \\ (\pi\text{-C}_6\text{H}_5)\text{CO--- Fe} \text{---} \text{FeCO}(\pi\text{-C}_6\text{H}_5) \\   \\ \text{C} \\    \\ \text{NC} \quad \text{C} \quad \text{CN} \end{array}$

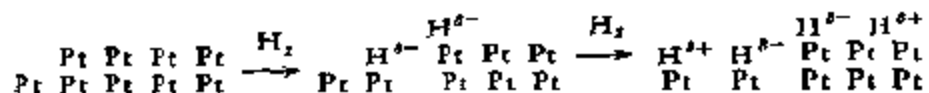
活性表面中间化合物中的键型	相对应的有机金属化合物
	
	$M(\pi-C_5H_5)_2 (M=Ni, Pd, Pt)$ $M(\pi-C_5H_5)_2 (M=Rh, Ir, Co, Cr)$
	$Fe(CO)(\pi-C_2H_4)_2$
	 $K=Me, Ph$
	$(\pi-C_6H_5)_2Cr; (\pi-C_6H_5)-Rh-Cl_2$

( $Q_H$  约为 100—120kJ/mol) 给出的数据取自多晶金属, 这些金属低指数晶面上的  $Q_H$  则更小 (50—100kJ/mol)。

用 LEED 法在这些金属上研究氢吸附机理比较困难, 这是因为氢吸附层本身实际上不能给出衍射图。例如, 当氢在 Ni[111] 和 [100] 晶面上吸附时, 在衍射图上不仅没有出现新的衍射点, 连强度也没有明显的改变<sup>[14]</sup>。如果在 LEED 研究中观察到了变化, 那么, 合乎逻辑的解释就是在吸附氢的影响之下, 表面发生了再构作用。根据 LEED 的数据, 发现了例如, 在 W[110] 和 [112], Ta[110] 和 [112] 以及 Mo[100] 和铜 [110] 晶面上吸附氢时都形成了 (1 × 1) 结构<sup>[14, 15]</sup>。在催化和化学吸附方面具有代表性的

金属铂的各种单晶晶面上，已对氢的吸附特点作过大量而系统的工作，证明在不同晶面 and 不同条件下，可以生成多种再构表面并具有不同的化学吸附特点，读者可参阅有关文献，例如 [145]。

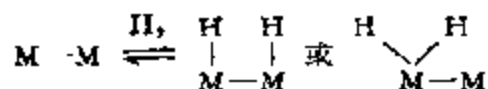
关于M—H键的化学本质，显然，需要借助于多种方法才能确定<sup>[145-150]</sup>。例如，对在 Pt[111] 晶面上的氢吸附，通过热脱附、UPS, LEED, 场发射以及脱出功等方法的研究，得到了脱出功  $\phi$  开始时增大(负电荷)，而后又减少(正电荷)的结论，这个结果和白多晶 Pt 上测得的经典结果相一致<sup>[151]</sup>，这里负电荷是用原子吸附 Pt—H<sup>δ-</sup>、而正电荷则是用分子吸附 Pt—H<sub>2</sub><sup>δ+</sup> 解释的。但是在平滑的 Pt[111] 晶面上所得热脱附的结果表明，所有吸附氢都是带正电荷的，而在 Pt 的阶梯晶面 9(111) × (111) 上则都是带负电荷的<sup>[137,148]</sup>。因而认为氢先在阶梯表面的棱附近吸附并带有负电荷，而后再在平面上吸附生成带弱正电荷的原子型氢。



也就是说，这样的阶梯平面在加氢和 H<sub>2</sub>-D<sub>2</sub> 交换反应中是活性的<sup>[152]</sup>。活性中心可能是强化学吸附 H<sub>2</sub> 的中心，即位于这些阶梯棱上的 Pt 原子。

除此之外，根据接触电位差测得的脱出功  $\Delta\phi$  的变化，还发现对大多数过渡金属有相同的规律<sup>[153]</sup>：氢的吸附，至少在覆盖小于 0.5 单层时，能使电子脱出功  $\phi$  增大。 $\Delta\phi$  值对 W 可达 0.48eV, Fe 为 0.45eV, Ni 为 0.35eV, Pt 为 0.14eV。这充分说明有表面结合的原子型氢层生成，同时，电子部分地转向氢原子，形成 M<sup>δ+</sup>...H<sup>δ-</sup>。

根据经典的化学吸附以及动力学和同位素交换研究，通常对 H<sub>2</sub> 在金属上的吸附均假定为均裂型的



即，M—H键具有氢化物的特征。长时期以来，这种表面金属氢化物被认为是与氢有关的催化反应的活性中心。但是，直至 1955 年，



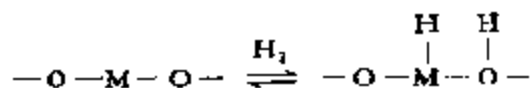
关于这种金属-氢化物的形成和稳定性还很少化学上的证明，特别是在过渡金属领域内，尽管早就知道，最活性的加氢催化剂就是 VIII 族过渡金属。

自从 1955 年以来，发现了一系列借各种  $\pi$ -受电子配体稳定的过渡金属氢化物，这就为形成具有氢化物特征的表面金属-氢键提供了支持和证明，而金属表面和金属配合物中 M-H 键之间的直接关系，则是在氢分子可在许多低价过渡金属配合物中进行可逆加成，即所谓氧化加成反应被发现之后才获得确证的，因为这个反应相当于从金属向氢分子转移两个电子[参见本书上册第五章第三节(3)]，这一电子转移过程正好可以说明上述在金属表面上生成  $M^{\delta+} \cdots H^{-\delta}$  的实验事实<sup>[152]</sup>。

与此同时，还发现分子氢和配合物之间尚有同时和两个金属中心的相互作用<sup>[153]</sup>，这也证明了有电子自金属向原子氢的转移。

事实上，氢分子和金属配合物之间的上述两种反应，就是和化学吸附过程中氢分子的均裂过程一样。这就不难理解，在金属表面上氢吸附时发生的这一过程中必然有电荷从金属向吸附氢转移，并产生负的表面电荷，如上所述，这也是已被许多实验证明了的。

在均相配合物催化的加氢反应中，还发现过氢分子的异裂过程，但常常需要在特殊的介质中进行<sup>[153]</sup>。因此，这类表面化合物  $M^{\delta-}H^{\delta+}$  在金属表面上还很少发现；相反，在氧化物表面上倒是一种常见的表面物种



近来，从金属表面上和配合物中氢化物物理化学性质的研究中发现，它们的金属-氢键有着极好的相似之处。例如，比较一下它们的生成能，发现不仅有类似的值，而且还和金属表面及配合物本身有关(参见表 8-8)<sup>[154]</sup>。在金属表面上形成的金属-氢键，由于对 IR 只有弱吸收；对 Ir, Pt, Pd 位于  $2100\text{cm}^{-1}$ <sup>[155]</sup>，对在  $2050\text{cm}^{-1}$  处的谱还未能最后确定。许多  $\text{H}_2\text{IrX}(\text{CO})\text{L}_2$ ,  $\text{HPtXL}_2$

表 8-8 金属表面上和配合物中 M—H 键的生成能

金属	$E_{M-H}$ (kJ/mol)	配合物	$E_{M-H}$ (kJ/mol)
Ir, Rh, Ru	~270.3	$Ir(PPh_3)_3(CO)_2$	267.8
Pt, Pd	~274.5	$IrI_2(CO)Cl$	~263.6
Co	266.1	$(\pi-C_4H_8)Mo$	~242.7
Fe	288.6	$Co(CN)_5^-$	238.5
Ni	280.3		

和  $HPdXL_2$  ( $L = PR_3$ ;  $X = Cl, Br, I$  等) 等结构衍生物中的 M—H 键, 其红外光谱也位于上述同一范围内<sup>[152,153]</sup>。另外, 也还有位于低频率区的报道 ( $1700-1900\text{ cm}^{-1}$ ), 但这是由配位界中某些配体的强反位效应引起的, 而这种因素在金属表面上并不存在。甚至有报道在频率低至  $1200\text{ cm}^{-1}$  处也见到过 IR 吸收的, 这是在研究过渡金属多原子配合物中的多核—氢原子键时发现的<sup>[15]</sup>。这种类型的键也曾曾在金属表面上发现过, 如图 8-31 所示。但是没有 IR 光谱的证明<sup>[156]</sup>。

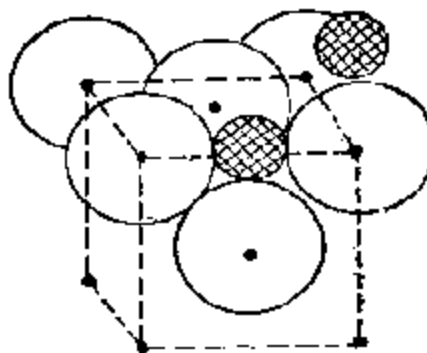


图 8-31 面心金属 [100] 表面上原子氢的不同键型

### 3. M—CO 键

一氧化碳在过渡金属上吸附的机理都是借 IR-光谱研究所得结果证明的。一氧化碳吸附时的 C—O 振动频率位于  $1800-2000\text{ cm}^{-1}$  范围之内。按照 R.P. Eischen<sup>[128]</sup> 等人的意见, 频率高于  $2000\text{ cm}^{-1}$  的吸收带属于线型羰基  $M \equiv C \equiv O$ , 而低于  $2000\text{ cm}^{-1}$  为桥型  $\begin{matrix} M \\ \diagdown \\ C=O \\ \diagup \\ M \end{matrix}$ 。例如, 对 Fe 为  $1960\text{ cm}^{-1}$ , 对 Pd 为  $1920\text{ cm}^{-1}$ , 而对 Ru 为  $1990\text{ cm}^{-1}$  等等。在这些金属上, 在  $2100\text{ cm}^{-1}$  附近

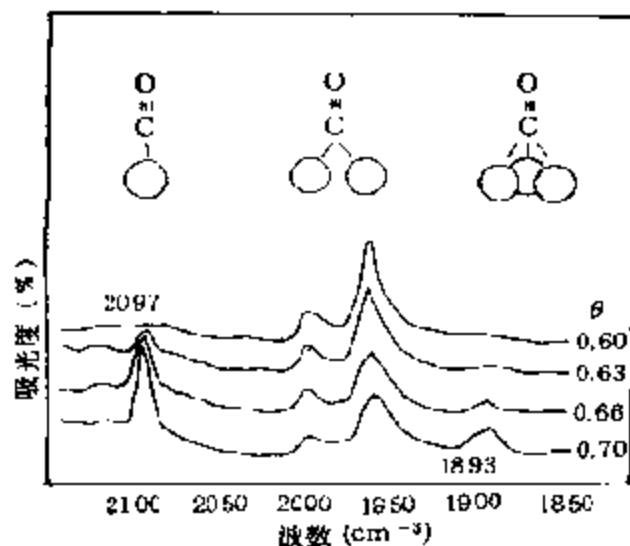


图 8-32 在 Pd[111] 晶面上吸附的 CO 的红外光谱图

还观察到更弱的吸收带。而对 IB 族金属通常只有  $2100\text{cm}^{-1}$  区的吸收带，例如，在铜上有  $2120\text{cm}^{-1}$ ，在 Ag 上有  $2170\text{cm}^{-1}$  等等。在测定经超高真空净化的 Au 膜上的 CO 红外光谱时，开始时其值为  $2120\text{cm}^{-1}$ ，在  $\theta = 0.6$  单层时为  $2115\text{cm}^{-1}$ <sup>[157]</sup>。对 Pt 只观察到一个频率相当高的吸收带  $2075\text{cm}^{-1}$ 。图 8-32 给出的是一个典型的在 Pd[111] 晶面上吸附 CO 的红外光谱图。测定表面羰基化合物中 M—C 振动频率的数据并不多。在吸附在 Ni 上的 CO 红外光谱中发现为  $435\text{cm}^{-1}$ ，可归结为 M—C 键的价振动<sup>[158]</sup>。图 8-33 给出了 CO 在 Ni[100] 和 [110] 晶面上的吸附图<sup>[6]</sup>。在镍 [100] 晶面上，CO 化学吸附得很牢固，可以形成桥型结构 [8-33(a)]，CO 分子数和表面 Ni 原子数的比等于 1/2。在镍 [110] 晶面上，吸附较弱，成线型结构 [图 8-33(b)]，而比值 CO/Ni = 1。

由 IR 光谱获得的结果和由别种方法，特别是表面电位测得的结果相当一致<sup>[159]</sup>。在大多数情况下，发现 CO 吸附时，电子的脱出功也随之增大： $\Delta\phi$  的最大值在 Fe 上为  $+1.33\text{eV}$ ；在 Ni 上

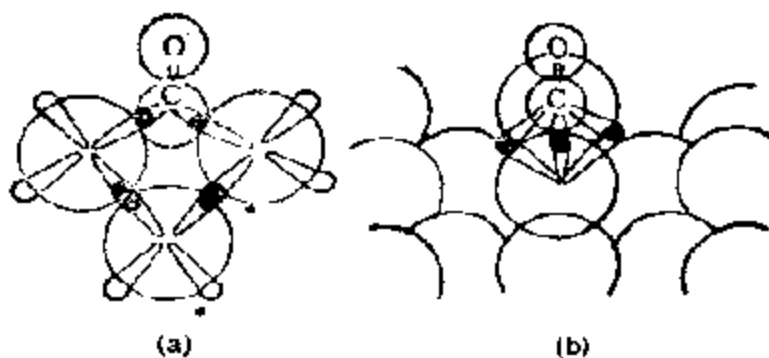


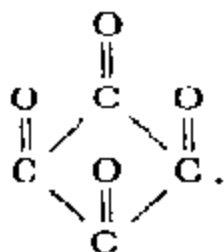
图 8-33 一氧化碳在 Ni 上的吸附图  
 (a) 在 [110] 晶面上(和面垂直);  
 (b) 在 [100] 晶面上(成 45° 角), CO 分子在面中

为 +1.35eV, 在 W 上为 +0.82eV 和在 Ta 上为 +0.67eV. 而对 1B 族金属,  $\Delta\phi$  值则相反, 即 CO 在 Cu, Ag, Au 上吸附时, 脱出功反而减小, 分别为 -0.28, -0.31 和 -0.92eV. 在 Pt 上, 脱出功则减小得很少. 在 W 上, 随着 CO 覆盖的增加, 在覆盖达 0.5 单层时, 脱出功增大到 0.82eV, 而后再逐渐减小<sup>[160]</sup>. 在铜上, 脱出功随覆盖增加而减小, 但在  $\theta = 0.1-0.5$  单层时, 发现  $\phi$  几乎是常数<sup>[161]</sup>.

利用高分辨电子能量损失谱 (HREELS 或 EELS) 研究 CO 在单晶晶面上的吸附时, 确实测到了 C—O 键和 M—C 键的振动频率<sup>[162]</sup>. 在低覆盖的 Pt[111] 晶面上, 在 58meV (474cm<sup>-1</sup>) 和 258meV (2075cm<sup>-1</sup>) 两处观察到了最大值, 在覆盖度  $\theta > 0.2$  时, 还出现 45meV (367cm<sup>-1</sup>) 和 232meV (1870cm<sup>-1</sup>) 的谱带. 将 2075cm<sup>-1</sup> 的振动归属于线型羰基, 而 1870cm<sup>-1</sup> 的归属于桥型羰基, 那么, 其它的将是对 Pt—C 键价振动的支持. 在对 C 只和一个 Pt 原子结合的低配位中心处,  $\nu_{C-O}$  应有较大的值.

利用 LEED 也曾对 CO 在过渡金属上的吸附作过广泛研究, 所得结论是 CO 在金属上吸附时形成桥型结构最为可能<sup>[123, 144, 161, 163]</sup>. 但是, 值得指出的是, LEED 的许多数据严格说来仅属于 CO 吸附层的结构, 并不能单值地表征下层金属的结构<sup>[164]</sup>. 例如, 把由

LEED 和别的方法对吸附在 [111] 晶面上的 CO 得到的数据进行对比, 就可以发现随着覆盖度增大到  $\theta = 1/3$  时, 脱出功是直线增加的 ( $\Delta\varphi = 1.1\text{eV}$ ), 吸附热从 125 下降到  $110\text{kJ/mol}$ , 而在 LEED 图中, 相应于所谓  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R30^\circ$  结构的反射强度也是增加的. 这个结构通常可用吸附 CO 分子相互拉伸并导致形成小岛——簇来解释. 例如, 由四个 CO 分子形成菱形:



它们对下层的相对位置无法确认, 但假定每个 CO 分子是两个镍原子之间的桥. 进一步增大覆盖度到  $\theta = 0.53$ , 脱出功略有增大 ( $\Delta\varphi = +1.31\text{eV}$ ), 由于相互排斥的关系, 吸附热减小到  $85\text{kJ/mol}$ , 而粘着系数几乎从 1 减小到 0. 随着堆积密度的增大, 根据 LEED 的结果, 结构  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R30^\circ$  将转化成由定向不同的  $C(4 \times 2)$  微畴组成的结构. 在低温 ( $-70^\circ\text{C}$ ) 及  $\theta > 0.57$  时, 还可以观察到一种六方密堆积结构, 其中, CO 分子不完全成桥型而且还有成线型的, CO 分子之间的距离 ( $0.33\text{nm}$ ) 甚至小于气体状 CO 的直径.

根据在 Mo, Ta 以及 W 上吸附 CO 的 LEED 数据, 还发现有相当量的 CO 离解<sup>[163, 165-166]</sup>. 例如, 对吸附在 W(100) 晶面上的 CO, 发现有三种状态<sup>[167]</sup>. 吸附热为  $100\text{kJ/mol}$  的  $\alpha$ -态, 吸附热为  $220\text{kJ/mol}$  的  $\beta_1$  态和吸附热为  $430\text{kJ/mol}$  的  $\beta_2$  态. 其中第一种显然属于简单的桥式吸附, 与此相应的脱出功变化  $\Delta\varphi = +0.29\text{eV}$ , 在加热至  $700^\circ\text{C}$  时,  $\Delta\varphi$  减小到  $-0.17\text{eV}$ , 同时又发生再构, 形成了  $C(1 \times 1)$  的结构.  $\beta$  状态可能和吸附 CO 的离解状态相当, 其中  $\beta_1$  为未再构表面, 而  $\beta_2$  为深度再构表面. LEED 的数据得到了用 EELS 法研究吸附分子的振动光谱

的支持。在 W(100) 晶面上, 在 CO 开始吸附时出现的 68 以及 78meV 的低能峰, 可以用分别和 W 表面连结的吸附原子 C 及 O 的振动加以说明<sup>[168]</sup>。

自从 1974 年以来, 出现许多用 UPS 研究金属表面能级因 CO 吸附而变化的报道。现在, 这一体系已成为用这种方法研究得最详细的体系, 如何由被吸附物加金属以及纯金属二者光谱之差获得吸附物种的 UPS 光谱已在图 8-14 中给出。图 8-34 则是 CO 在过渡金属上吸附的典型光谱图。CO 在不同金属上的吸附光谱相当类似, 只在个别光谱带的强度以及用不同能源激发发射时的相对强度方面略有不同。其主要特点乃是有两个峰: 一个在比 Fermi 能级  $E_F$  低  $8 \pm 0.5\text{eV}$  处 ( $\alpha$  峰), 而第二个在  $11 \pm 0.5\text{eV}$  处 ( $\beta$  峰)。峰值变化不大和被研究金属的脱出功  $\Delta\phi$  的变化相对应。和金属的本质关系不大则可能和电子直接由吸附 CO 的能级发射有关。

现在已有三种 CO 的吸附模型用来描述这一光谱特点。按照 D. E. Eastman 和 J. K. Cashion<sup>[169]</sup> 的模型,  $\alpha$  峰属于和 CO 气体  $5\sigma$  分子轨道相当的化学吸附位。而  $\beta$  峰——CO 的  $1\pi$  分子轨道。根据 J. P. Batra 等人的意见<sup>[170]</sup>, 轨道的次序刚好相反:  $\alpha$  峰为  $1\pi$  轨道; 而  $\beta$  峰为  $5\sigma$  轨道。最后, 按照第三个模型<sup>[171]</sup>, 这是以 G. Doyen 和 G. Ertl 的量化计算为根据的<sup>[172]</sup>, 那么,  $\alpha$  峰和 CO 的  $(5\sigma + 1\pi)$  二个能级相当, 而  $\beta$  峰为  $4\sigma$  轨道。现在, 最后一个模型已为大家所接受。确实, 在高分辨 UPS 光谱中,  $\alpha$  峰可分裂成二个峰。例如, 在 Ir[100] 晶面上吸附的 CO 的光谱中,  $\alpha$  峰在 8.5 及 7.2eV 处有两个最大值<sup>[173]</sup>。其中第一个峰被

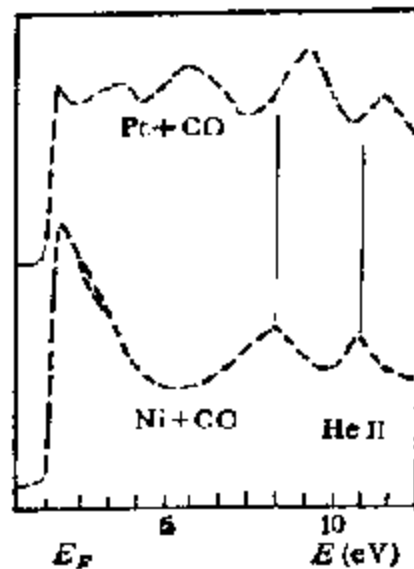


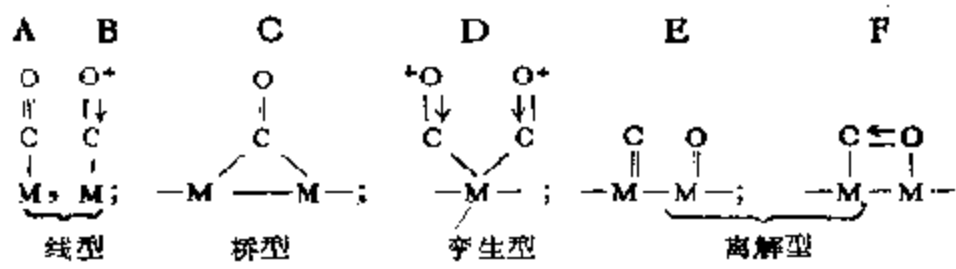
图 8-34 CO 在过渡金属上吸附时 UPS 光谱中的最大值

表 8-9(1) 在金属-载体催化剂上化学吸附 CO 的结构

金属	载体	吸收带 ( $\text{cm}^{-1}$ )	强度	结构的归宿
Fe	$\text{SiO}_2$	1960	强	$\text{Fe}-\text{C}\equiv\text{O}$
Cu	$\text{SiO}_2$	2120	强	$\text{Cu}-\text{C}\equiv\text{O}$
		~1830	弱	$\begin{matrix} \text{Cu} \\ \text{Cu} \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} \text{C} \\ \text{C} \end{matrix} = \text{O} \right.$
Pt	$\text{SiO}_2$	2070	强	$\text{PtC}\equiv\text{O}$
Ni	$\text{SiO}_2$	2030	弱	$\text{Ni}-\text{C}\equiv\text{O}$
		1905	强	$\begin{matrix} \text{Ni} \\ \text{Ni} \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} \text{C} \\ \text{C} \end{matrix} = \text{O} \right.$
Pd	$\text{SiO}_2$	2050	弱	$\text{Pd}-\text{C}\equiv\text{O}$
		1920	强	$\text{Pd} > \text{C} = \text{O}$
		1827	弱	
Rh	$\text{Al}_2\text{O}_3$	2110	强	$\begin{matrix} \text{Rh} \\ \text{Rh} \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} \text{C} \\ \text{C} \end{matrix} \equiv \text{O} \right.$
		2040		
		2045	强	$\text{Rh}-\text{C}\equiv\text{O}$
		1925	中	$\begin{matrix} \text{Rh} \\ \text{Rh} \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} \text{C} \\ \text{C} \end{matrix} = \text{O} \right.$
Rh	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	2100	强	$\begin{matrix} \text{Rh} \\ \text{Rh} \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} \text{C} \\ \text{C} \end{matrix} \equiv \text{O} \right.$
		2030		
		2000	强	$\text{Rh}-\text{C}\equiv\text{O}$
Rh	沸石	1850-1900	中	$\begin{matrix} \text{Rh} \\ \text{Rh} \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} \text{C} \\ \text{C} \end{matrix} = \text{O} \right.$
		2116	强	$\begin{matrix} \text{Rh} \\ \text{Rh} \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} \text{C} \\ \text{C} \end{matrix} \equiv \text{O} \right.$
		2044		
		2103	强	$\begin{matrix} \text{Rh} \\ \text{Rh} \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} \text{C} \\ \text{C} \end{matrix} \equiv \text{O} \right.$
2106				

确定为  $1\pi$  轨道的,而第二个为  $5\sigma$  轨道。根据以上实验,轨道按能量排列的次序为  $5\sigma, 1\pi, 4\sigma$ 。

到目前为止,对吸附 CO 的结构已提出了如下几种方案:



吸附在金属催化剂，包括金属载体催化剂、单晶及原子簇上的CO，根据红外光谱推定的结构归纳成表 8-9(1-2)。可见，CO 吸附的型式因金属而异。在金属载体催化剂上 Pt 仅有线型吸附，

表 8-9(2) 在金属单晶表面上化学吸附 CO 及原子簇中 CO 的结构

金属及晶面	吸收带 (cm <sup>-1</sup> )	结构的归宿	金属及晶面	吸收带 (cm <sup>-1</sup> )	结构的归宿
中性原子簇	~2150—1950	M—CO	中性原子簇	1880—1740	M } CO
Ni(100)	2070	M—CO	Ni(111)	1815—1910	M } CO
Pt(111)	2065—2101	M—CO	Ni(100)	1900—1935	M } CO
Ru(0001)	1980—2080	M—CO	Ni(110)	1880—1935	M } CO
Cu(111)	2076	M—CO	Pt(111)	1870, 1872	M } CO
Cu(100)	2100, 2090	M—CO	Pd(100)	1895—1949	M } CO
Cu(110)	2093	M—CO	Pd(210)	1818—1950	M } CO
Fe(110)	1890—1895	M—CO	中性原子簇	1840—1600	M } CO
			Ni(110)	1817—1910	M } CO
			Pd(111)	1823—1936	M } CO



Pd 和 Ni 则有线型和桥型, Rb 则有线型、桥型和孪生型等三种<sup>[129]</sup>。

R. W. Joyner 等人根据 UPS 以及 XPS 的研究结果<sup>[170]</sup>, 也认为吸附的 CO 只有三种结构(分子状态及离解状态), 由于金属的类型及温度不同, 吸附的类型也不同。在 W, Mo, Ti 以及高温下的 Fe, Ni 催化剂上, 根据 XPS 的结果, 表示 CO 归属的  $O_{1s}$  的峰和吸附氧的接近, 在 530eV 处, 而  $C_{1s}$  的则和金属碳化物的相接近, 结合能为 283eV。这个事实说明, CO 呈解离吸附。另外, 在室温下, 在 Pt, Ni, Cu, Fe, Rb 等催化剂上, CO 呈分子状态吸附。随着吸附热的增大, 吸附 CO 的  $O_{1s}$  结合能就减小, 逐渐接近于吸附氧的值, 即  $M-CO$  的愈强, CO 就愈容易解离。

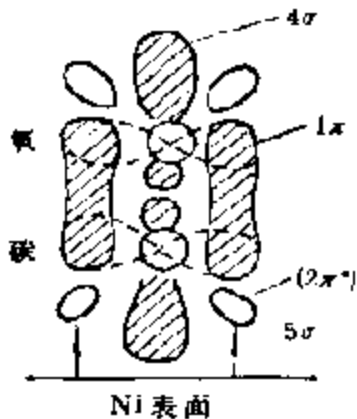


图 8-35 在垂直取向中, 金属表面上 CO 分子轨道的示意图(主要的  $3\sigma$ , 即空  $2s$  的键合轨道没有画出来)

这是因为 CO 分子中有两对非共有电子, 其中一对属于氧原子, 在一定的  $s$  性的大轨道上, 所以相对地说比较稳定。另一对则在碳原子上, 有较高的  $p$  性, 而这个轨道又恰好位于 C—O 轴氧原子的对面, 且有较高的能量, 不能对电子束缚得过牢。吸附时这一轨道除了能向金属表面的空轨道 ( $s, p, d$  轨道) 提供自身的电子形成  $\sigma$  键 ( $M \leftarrow C$ ) 外, 金属的  $d$  轨道在一定的条件下也能向碳原子的反键轨道 ( $\pi^*$  轨道) 反馈电子, 形成 ( $M \leftarrow C$ )  $\pi$  键, 使 CO 键减弱。这个过程可表示

如图 8-35。由 UPS 对气体和吸附 CO 求得的以 Fermi 能级为标准的各种轨道的能级 (eV) 如下:

	5σ	1π	4σ
CO 气体	9.15	12.06	14.87
吸附 CO	8.7	7.1	11.7

这些结果揭示: 不仅吸附时能级的次序发生了变化 ( $5\sigma-1\pi$ ), 而且  $1\pi$  与  $4\sigma$  的相对值 ( $\sim 4eV$ ) 也发生了变化。表 8-10 列

表 8.10 吸附 CO 的  $1\pi$  和  $4\sigma$  轨道的能级差

催化剂	测定温度	$\Delta(1\pi-4\sigma)$ (eV)	催化剂	测定温度	$\Delta(1\pi-4\sigma)$ (eV)
Ir(100)	常温	2.7	Ni(110)	常温	3.0
Ir(100)	常温	2.8	Ni(110)	常温	3.0
Pt(100)	常温	2.6	Ru(111)	常温	3.2
Pt(多晶)	常温	2.6	Ru(001)	常温	3.1
Pd(多晶)	常温	2.9	Fe(100)	$T < 230K$	3.5
Pd(100)	常温	2.9	Mo(多晶)	77K	3.5
Ni(111)	常温	3.1	W(110)	常温	3.2
Ni(100)	常温	3.2	W(100)	$85 < T < 115K$	3.3—3.8
Ni 多晶	常温	3.0	W(110)	$\alpha$ 状态	3.0
Ni(111)	常温	3.0	CO(气体)		2.75

出了由 UPX 求得的一系列金属表面上吸附 CO 的  $1\pi$  与  $4\sigma$  的相对值  $\Delta(1\pi-4\sigma)$ , 这个值可以作为吸附 CO 离解难易的判据. 确实  $\Delta$  值较大的 Ni, Fe, Mo, W 等, 吸附 CO 较易发生解离. 除此之外, 吸附 CO 在 295K 可以发生解离的还有 Mn, Ta, Nb 等.

通过上述分析, 看来, 一氧化碳和金属表面之间的成键和简单的金属羰基化合物或金属羰基簇有关. 文献中报道的配位和金属有机化学中稳定的过渡金属—一氧化碳配合物<sup>[174]</sup>以及表面 CO

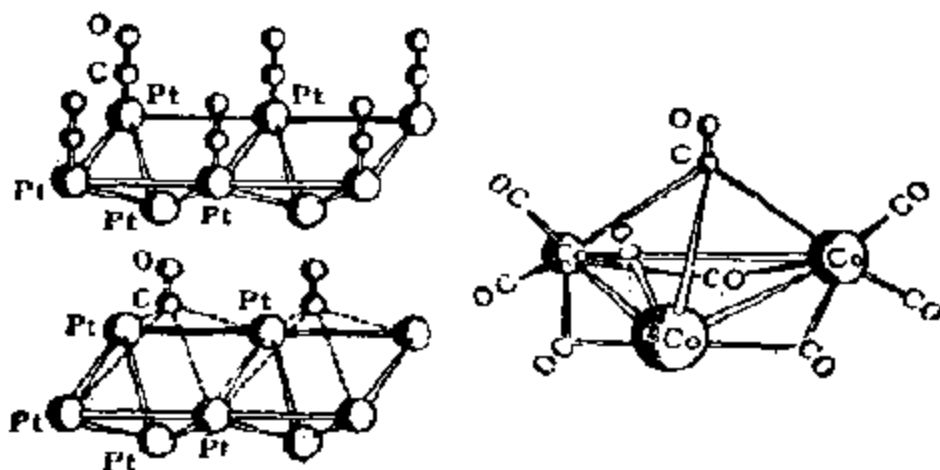


图 8-36 化学吸附在 Pt(100) 晶面上的 CO 的几何学和原子簇  $[Co_3(CO)_{10}]$  的结构图

“配合物”红外光谱之间的类似性(表 8-9)表明,在这两种配合物中成键的本质应该相似。本书已在第五章有关过渡金属羰基配合物一节中指出,过渡金属羰基配合物中键的本质是共价性的,其稳定性则归因于  $\pi$  反馈“或金属的满  $d$  轨道和一氧化碳反键轨道之间的相互作用。这种成键机理如上所述,同样可以用来解释 CO 在金属表面上的吸附过程。这两类配合物的类似之处还可以从它们的几何结构得到进一步的证明。例如,根据 LEED 对化学吸附在铂 [100] 晶面上的 CO 结构的研究<sup>[176]</sup>,如图 8-36 所示,其最终结构和某些原子簇的结构十分相似<sup>[177]</sup>。许多类似的结构中有着相接近的键距值(表 8-11)。

总起来说,金属表面上一氧化碳“配合物”的本质看来已经比较清楚了,尽管文献中有报道,一氧化碳在某些过渡金属膜上的积

表 8-11 某些表面羰基化合物和羰基簇化物中的 M—CO 键距 (Å)

表面羰基化合物	键距	羰基簇化物	键距
Ni(100)—CO	1.75	Ni—CO (端)	1.75—1.89
Pd(100)—CO	1.93	Pd <sub>10</sub> (CO) <sub>12</sub> ( <i>p</i> - $\pi$ -Bu) <sub>6</sub>	2.05(平均)
Rh(111)—CO	1.95	Rh—CO (端)	1.70—1.96
Cu(100)—CO	1.90	Cu[(Dien)Co] <sup>+</sup>	1.78

表 8-12 一氧化碳在金属上的吸附热和金属羰基化合物中金属—CO 的键能

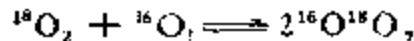
金属	$E_M$ (kJ/mol)	金属羰基 化合物	$E_M$ -CO (kJ/mol)
Co	192.5	Co <sub>2</sub> (CO) <sub>8</sub>	136.0—138.1
Ni	167.4	Ni(CO) <sub>4</sub>	146.4—146.9
Pt	184.1	Ni(CO) <sub>4</sub>	146.4
Rh	184.1	Rh <sub>4</sub> (CO) <sub>12</sub>	164.8
Pd	167.4	Rh <sub>4</sub> (CO) <sub>12</sub>	160.0
Mn	318.0	Mn <sub>5</sub> (CO) <sub>10</sub>	99.2—100.0
Fe	146.4	Fe(CO) <sub>5</sub>	117.6—121.3
Mo	251.0	Mo(CO) <sub>6</sub>	150.6
W	334.7	W(CO) <sub>6</sub>	175.7

分吸附热 (25℃) 较之相关金属羰基化合物中金属—一氧化碳之间键的生成热要大些(参见表 8-12)。当然, 在个别情况下, 例如在 Mo 和 W 上, 这种差别也有十分明显的<sup>[141]</sup>。

#### 4. 氧的吸附态

在洁净金属上研究氧的吸附不仅由于其与催化中的作用有关, 而且还因为它是金属氧化的起始步骤。

吸附氧的可能形式大大超过氢的: 有不带电荷的原子型和分子型、带电荷的  $O_2^-$ ,  $O_2^{2-}$ ,  $O^-$  和  $O^{2-}$ 。根据同位素交换反应:



在中等温度下稳定物种为  $O^{2-}$ 。此外, 形成这些吸附种时还多少总有化学吸附热产生: 从低于 80kJ/mol 的钨到几乎高达 800 kJ/mol 的钨。氧既可以是非活化吸附, 也可以是活化能很高的 (达 250—300kJ/mol) 活化吸附, 在后一种情况下, 又往往和氧向体相扩散有关。

在没有超高真空研究——LEED 和 Auger 光电子能谱之前, 关于氧在金属上吸附态的基本信息大都来自接触电位差的研究<sup>[151,159]</sup>。显然, 在预先经超高真空净化的样品上重复这些研究, 既可以对以往的结论作出重新判断, 又可以把电子脱出功的变化  $\Delta\phi$  和用 LEED 法测得的表面层的结构变化相关联。

氧在接近室温下于洁净贵金属表面上吸附时, 第一步总是和电子脱出功的显著增加相联系的。例如, 在 Ni 膜上, 于  $\theta < 0.5$  单层时, 脱出功可一直上升到  $\Delta\phi = +1.0 - 1.2\text{eV}$ <sup>[178]</sup>。在铂上,  $\Delta\phi$  亦随覆盖度增加而增加, 于  $\theta = 0.4$  单层时达到了  $+1.0\text{eV}$ <sup>[179]</sup>。这种吸附的活化能接近于 80kJ/mol<sup>[180]</sup>, 有些数据则相当小, 例如, 在 Fe 上, 开始时的  $\Delta\phi$  值只有  $+0.2\text{eV}$ , 活化能接近于零<sup>[181]</sup>。对 Mo,  $\Delta\phi$  在室温下可达到  $+1.0\text{eV}$ , 稍热时  $\Delta\phi$  甚至可达  $+1.74\text{eV}$ <sup>[182]</sup>。

应用场发射和 XPS 在超高真空下研究单晶洁净表面上的氧吸附时, 可以获得各个晶面上的  $\Delta\phi$  值。例如, 氧在 Ni[100]和

[110]晶面上吸附时,当 $\theta=0.35$ 时,脱出功可增加 $0.3-0.5\text{eV}^{[117]}$ 。对铜,在[111]晶面上,变化为 $0.125\text{eV}$ , [100]为 $0.39\text{eV}$ 和[110]为 $0.075\text{eV}^{[118]}$ ,在这些低指数晶面上的粘着系数低于在多晶晶面上的。

$\varphi$ 在 $\theta < 0.5$ 时显著上升、活化能小以及粘着系数大等现象,最初认为和氧的分子型吸附有关。譬如,根据热脱附法,发现在铂上的脱附峰中有两种氧的吸附,其中之一的吸附热为 $25-60\text{kJ/mol}$ ,作者认为是分子型吸附<sup>[119,120,121]</sup>。关于 $\text{O}_2$ 的分子型吸附,除此之外,还有依据场发射<sup>[126]</sup>和电化学<sup>[127]</sup>研究结果提出来的。

尽管有许多假设,但是,并没有在贵金属表面上有分子型氧稳定存在的直接证明。XPS研究指出,氧谱带(2p, 2s, 1p)的键能特征是部分离子化的原子型氧<sup>[122,123]</sup>。只有在低于 $-100^\circ\text{C}$ 的情况下,才在铂族贵金属上发现过相当量的分子氧<sup>[124]</sup>。

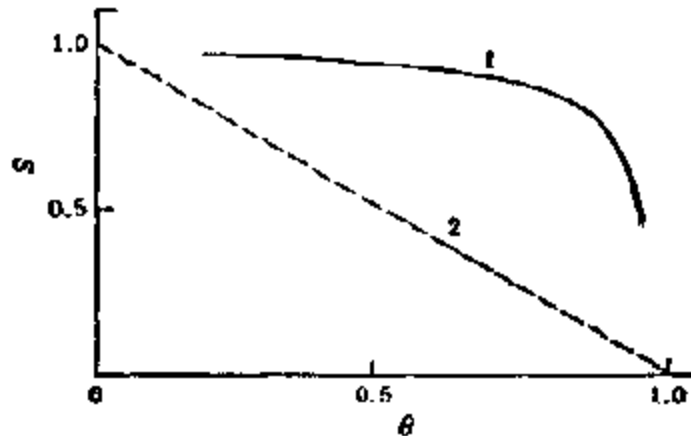


图 8-37 简单分子的粘着系数  $S$  和覆盖度  $\theta$  的关系  
1 为实验值; 2 为按 Langmuir 理论推得的理论值

分子型氧可能是物理吸附的,寿命不长,系原子型吸附氧的前身。



这可以从测定粘着系数  $S$  与表面覆盖度  $\theta$  之间的关系中获得部分证明,当氧和其它双原子分子在金属上吸附时,  $S$  往往在很广的范围内与  $\theta$  无关(图 8-37 曲线 1)。如果按 Langmuir 定律进行

化学吸附,那么,就应该观察到  $S$  随  $\theta$  直线减少(曲线 2)。  $S$  与  $\theta$  无关表明在化学吸附层之上,存在着运动的预吸附物种,其活动时间可以一直延长到转化成非运动态。

粘着系数在多晶及阶梯表面上特别大。 J. Gland 等人<sup>[150]</sup>曾对平滑 Pt[111] 晶面和阶梯 Pt[12(111) × (111)] 晶面的吸附性质作过比较。对阶梯表面,室温时的粘着系数  $S$  等于 0.4,随着覆盖度的增加,  $S$  可降低至 0.01,相当于平滑表面  $\theta = 0.5$  时的值。如果考虑到起始时的  $S$  并未涉及整个表面,而只和阶梯棱上的原子有关(参见图 7-117),那么,其值甚至可以大至 1。显然,几乎所有和光滑晶面 [111] 碰撞的  $O_2$  分子都将进一步转移至棱上,而后在那里进行离解的化学吸附。

根据 LEED 和 Auger 能谱的数据,  $O_2$  在 Pt, Au, W 等的阶梯表面上吸附时,开始先在棱上形成二维结构。例如,在 Pt [12(111) × (111)] 阶梯表面的棱上,每个氧原子和每二个棱上的原子相结合<sup>[109-111]</sup>。用角分布电子受激脱附法(图 8-7)在阶梯表面上的有序结构中还证明存在着  $O^+$  离子<sup>[101]</sup>。

在大多数情况下,甚至在低温和低覆盖时,也可以观察到 LEED 的衍射图,这就只能归因于原子型吸附。对立方晶面上吸附层的结构已进行过详细研究。在低覆盖时,最多的是结构 (a) ( $2 \times 2$ ),而在覆盖适中时,则为结构 (b)  $C(2 \times 2)$

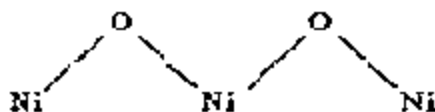


按照计算当量, LEED 衍射图上和结构  $2 \times 2$  相当的最大强度应于覆盖度  $\theta = 0.25$  时出现,而  $C(2 \times 2)$  结构,则在  $\theta = 0.5$  时。在  $(2 \times 2)$  的结构中,氧原子直接分布在金属原子之中,这可以用来说明为什么  $O_2$  吸附一开始  $\varphi$  有很大的增加。在  $C(2 \times 2)$  结构中,氧原子则位于由四个金属原子组成的正方形的中心。这

当然也能导致  $\varphi$  的增大,但要比  $(2 \times 2)$  结构的小些。上述两种结构已在  $O_2$  在  $Ni^{[192]}$ ,  $Pt^{[193]}$ ,  $Cu^{[194]}$  以及  $Fe^{[194]}$  的立方晶面上观察到。

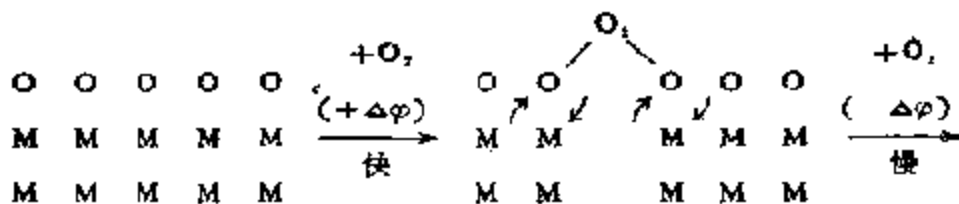
在覆盖度较大的情况下,将形成  $1 \times 1$  结构,即在每个金属原子上有一个氧原子。在  $Pt[100]$  晶面上还观察到  $(2 \times 1)$  和  $(4 \times 1)^{[195]}$ , 在  $Mo[100]$  晶面上为  $C(2 \times 2)$ 、 $(1 \times 1)$  以及  $(6 \times 2)$  的结构<sup>[196]</sup>。

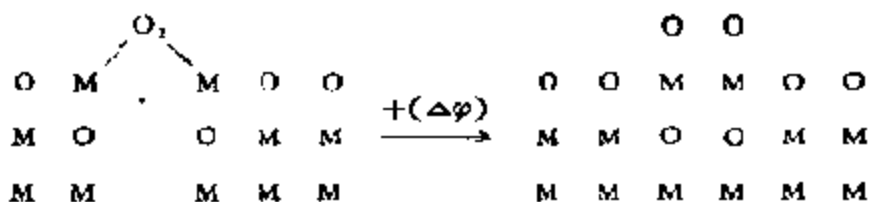
当氧在二个金属原子之间形成桥型结构时,将稍微溢出表面,如在  $[110]$  晶面的  $(2 \times 1)$  结构上,形成



这时,键长为  $0.192\text{nm}$ , 同时,在立方晶面的  $(2 \times 2)$  结构上为  $0.197\text{nm}$ 。由实验求得的金属上化学吸附氧的  $M-O$  键长与  $M$  及  $O$  的共价半径之和十分接近,这个结果表明化学吸附键主要是共价性的<sup>[197]</sup>。

还常常观察到起始时  $\varphi$  值迅速增大,之后又下降,最后再恢复到起始时  $\varphi$  值的情况。例如氧在铁、<sup>[198]</sup>钨<sup>[199]</sup>、铌<sup>[199]</sup>、镍<sup>[200]</sup>上吸附时就都发现过这种现象,稍微加热时, $\varphi$  降低的过程格外显著,有时甚至超过起始时增大的值。在  $Mo$ ,  $Co$  及  $Mn^{[201,202]}$  情况下,在  $O_2$  吸附起始时就已经可以观察到  $\varphi$  的降低而不是增大的现象。P. X. Бурштени 等人对这一事实曾作过如下的解释:氧挤进了金属原子的外层,这时,在表面上形成了正电荷向外的偶极层,脱出功因而降低<sup>[198,203]</sup>。这个解释没有对机理的细节在原子水平上具体化。以后, M. A. H. Lanyon 等人对此作了类似的解释,但考虑到了表面层的再构作用





根据 G. K. Hall<sup>[100]</sup> 等人的意见, 在铁上的吸附可能服从这个机理, 而对吸附氧时立刻观察到  $\phi$  降低的 Co 和 Mn, 那么, 最合理的是简单的挤进表面层的机理。Fe 和 Co、Mn 在这一性质上的差别可用这些金属晶体结构上的特点来解释。锰在表面层中有宽 0.45nm 和深 0.17nm 的“空穴”, 可以俘获氧原子(直径 0.12 nm), 在钴中, 其宽为 0.41nm, 深为 0.03nm, 即也能让某些具有活化能的氧原子(但不是  $O^{2-}$ , 其直径较大)挤入, 而铁的晶格则堆积得更加紧密, 相应空穴的直径为 0.16nm, 深 0.02nm, 也就是说, 晶格没有再构, 氧就不可能深入。

前面已经谈及, 借助于 LEED 可以观察到二维相转化型式的再构作用, 由  $(2 \times 2)$  结构转化成  $C(2 \times 2)$  结构的再构表明, 氧原子由金属表面上的状态转化成了“淹没”在晶格中的状态, 这时, 氧和金属原子形成了  $M \cdots O \cdots M$  桥型键, 并位于同一平面之内。镍 (110) 晶面的再构作用如图 8-6 所示。它们也是通过二维相的转化机理实现的。开始先形成二维“晶种”, 而后再在二维相的界面上进行转化。在图 8-6 所示有序结构中的相隔部分存在着不太有序的结构, 这可以用两种结构的无序混乱来解释。例如, 同时存在着  $(2 \times 1)$  和  $(3 \times 1)$  的相, 也就是说, 二维相的转化过程可能随时在进行。

在高温下还可以观察到另一些结构, 图 8-38 给出了 Ni(110) 晶面于 300°C 吸附  $O_2$  时的变化<sup>[20]</sup>, 很明显, 在从 0.555 至 0.625 很窄的单层覆盖范围内, 形成了四种相互之间可以进行互相转化的超结构, 这些结构为:  $(9 \times 1)$ ,  $(7 \times 1)$ ,  $(5 \times 1)$  和  $(8 \times 1)$ , 覆盖了几个 nm, 大大超出了晶格的体相参数。  $O_2$  在 Cu, Pd 和 Fe[110] 面上吸附时也发现有类似的变化<sup>[202]</sup>。 J. W. May<sup>[20]</sup> 认为, 应用表面再构概念可以对在许多情况中观察到的, 在相当的覆



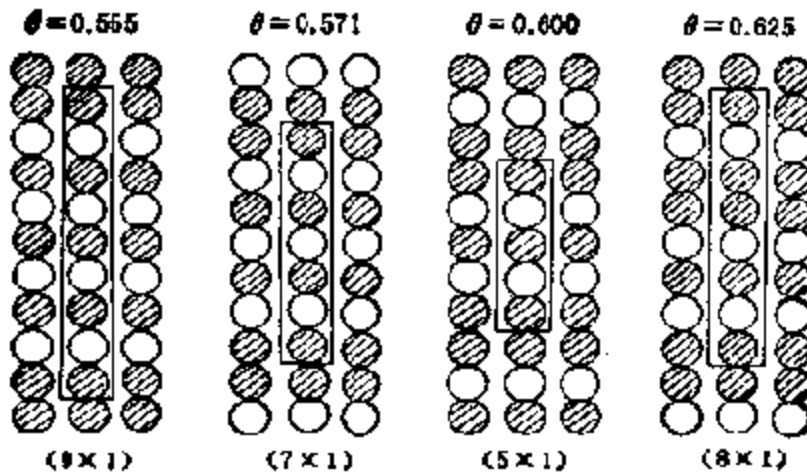


图 8-38 根据 LEED 数据, Ni(110) 晶面于 300°C 吸附 O<sub>2</sub> 时结构的变化

盖范围内, O<sub>2</sub> 的吸附热与覆盖度之间的无关性作出解释, 只有再构作用才能保证每个渗入氧原子在晶构环境上的一致性。

由于氧的渗入, 金属表面以及品格的再构而引起的脱出功降低, 往往可以在表面上生成新的氧原子层时重新恢复。这个过程通过 LEED 研究发现, 本质上乃是形成氧化物膜的起始步骤, 同时, 通常都是经由原子再构体的小裂口处发生的。作为例子可以举如图 8-39 所示的, O<sub>2</sub> 于 760°C 在钨膜上的吸附<sup>[192]</sup>, 可见变化具有间断的特性。这里, 根据 LEED 的数据, 曲线上的每一个曲折相当于形成一个新的结构。在研究 O<sub>2</sub> 在 Ru 上的吸附时, 也发现过  $\phi$  先增加而后降低, 以后又增大的现象<sup>[193]</sup>。根据 LEED 的数据, 在所有相中, 衍射图都和同一种结构(2×1)相当, 然而, LEED 反射强度和  $\Delta\phi$  的变化却是同步的, 即增大、减少、重新增加。

在金属表面氧化和生成氧化物膜时,  $\Delta\phi$  可以达到 1~2eV。生成的氧化物膜的厚度达几个原子层, 而在有些情况下, 例如, 当氧在 Pd 上于 250°C 以上的温度下吸附时, 可达数百个原子层<sup>[200]</sup>。生成氧化物膜还为 XPS, UPS 以及 Auger 能谱的谱带所证实, 从中获得了氧(O<sup>-</sup> 或 O<sub>i</sub><sup>-</sup>) 以及金属(M<sup>+</sup>) 离子化物种的信息。开始时见到的则是未被氧化的, 即金属状态的(零价的)谱线。在

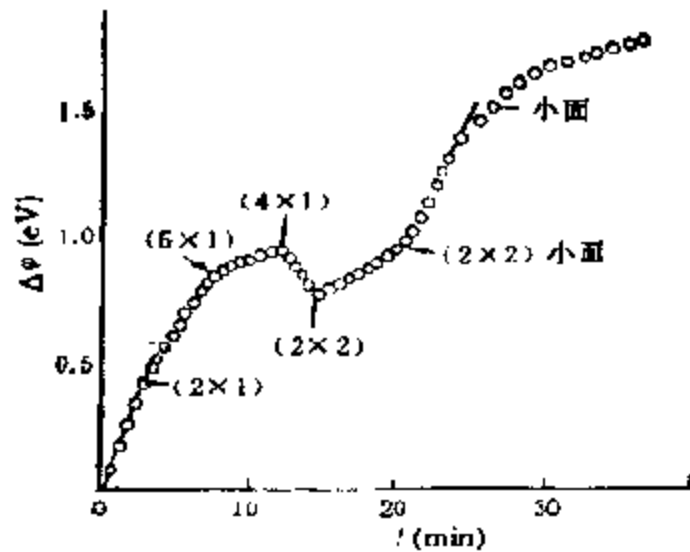


图 8-39  $O_2$  在钨上于  $760^\circ C$  吸附时, 脱出功变化  $\Delta\phi$  随时间的改变(箭头指出的是由 LEED 测得的相应的表面结构)

LEED 谱图上也观察到了表征氧化物相的结构。

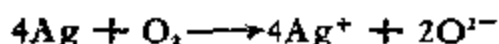
用 UPS 研究  $Ni^{[200]}$ ,  $Cu^{[205]}$ ,  $Fe^{[194]}$ ,  $Cu^{[205]}$ ,  $Mo^{[179]}$ ,  $W^{[206]}$ ,  $Ir^{[207]}$ , 以及  $Pt^{[207]}$  表面上吸附氧的表面能级时所得的结果, 进一步支持了上述氧吸附以及过渡金属氧化的机理。吸附开始时, 在低于 Fermi 能级  $0-2eV$  的区域内观察到了  $d$  能级的峰强度略有下降, 同时还发现了和吸附氧  $2p$  能级相应的强度约  $5.6-5.9 eV$  的强峰, 在表面层发生再构和氧化时, 就有相应于金属原子被氧化的新峰出现。

银对氧的吸附具有独特的行为。它可能是能使氧在高温下成分子状态吸附的唯一的金属。和成分子氧吸附有关的银的特殊性也在催化性质方面反映出了它的独特性: 只有银才能使乙烯和氧反应生成环氧乙烷。

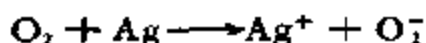
在室温下,  $O_2$  在 Ag 上吸附时的吸附热不大, 只有  $60-120 kJ/mol$ , 但脱出功却增加得相当明显。根据场发射的数据<sup>[208]</sup>, 单晶银晶面为氧覆盖的次序如下: 开始时为  $[111]$ ,  $[100]$ ,  $[211]$  及  $[533]$ , 而后是  $[110]$ , 最后是  $[210]$ ,  $[310]$ ,  $[320]$ 。氧成分

子型吸附的基本证明来自 IR 光谱<sup>[209]</sup>, 氧在 Ag 上吸附后的谱带  $870\text{cm}^{-1}$  可归属于  $\nu_{\text{O-O}}$  振动, 这已为分子  $^{16}\text{O}_2$  和  $^{18}\text{O}^{16}\text{O}$  之间的同位素交换所证明。

根据 W. M. H. Sachtler 等人的意见<sup>[209]</sup>, 开始时的快速吸附乃是离解型的, 可以用分子  $\text{O}_2$  和四个邻接 Ag 原子之间的相互作用来描述



氧在 Ag 上成原子型吸附的信息是用 LEED、XPS 以及 UPS 方法在经超高真空净化的银上获得的<sup>[210]</sup>。当氧在 Ag[110] 晶面上吸附时, 观察到了  $(2 \times 1)$ ,  $(3 \times 1)$  以及  $(4 \times 1)$  的结构, 在 UPS 光谱中则发现发射降低了, 要比 Fermi 能级降低 5—7eV, 按照能量, 这相当于 Ag 的 4d 能带, 同时, 在这个能带和 Fermi 能级之间还有三个峰。这样的结构可以用  $\text{Ag}_2\text{O}$  原子簇化物中氧的 2p 轨道和 Ag 的 5s 及 4d 轨道相互作用来解释<sup>[211]</sup>。这个解释还是值得争论的。如果表面大部分已为氧离子所覆盖, 即  $\theta$  接近于 1, 那么, 就很难找到四个成列的自由银原子。所以, 最可能还是非离解吸附, 例如, 如方程式



所示那样。在研究  $\text{O}_2$  在载担在多孔玻璃上的银上的吸附时, 确实, 发现了  $g_r = 2.012$  和  $g_r = 2.004$  的 ESR 信号<sup>[212]</sup>。根据参数, 它应归属于吸附在氧化物上的氧自由基  $\text{O}_2^-$  的。因此假定,  $\text{O}_2^-$  并非被 Ag, 而是被氧化态  $\text{Ag}^+$  所稳定。在覆盖度达 0.44 单层时, 氧处于  $\text{O}_2^-$  状态的氧分率并不大, 比值  $[\text{O}_2^-]/[\text{O}_2]$  约为 0.02%。联系到这点, 当 Ag 的覆盖度接近单层时, 表面上的氧将成氧化物状态  $\text{Ag}_2\text{O}$  存在, 后者则可改写为  $\text{Ag}_2\text{O} + \text{O}_2$ <sup>[213]</sup>。

在本书第五章第五节中曾对氧的配位活化作过细致分析。氧分子在过渡金属离子晶体场作用下, 其内部电子将发生重排, 有可能与金属离子形成端接和边接的两种配位状态。当金属离子和氧成边接配位时, 氧的  $\pi$  电子既可以成定域的  $\pi$  键, 也可以成非定域的由二个  $\sigma$  键形成三角形配位结构:



在后一种情况中，O—O键的强度常数  $k$  将因形成  $\sigma$  键而削弱，其削弱程度应远比  $\pi$  型配位的明显。表 8-13 列出的是对一些有代表性的氧的过渡金属配合物和表面“配合物”，根据红外吸收光谱结果算得的强度常数 ( $k$ )，强度常数从分子氧的  $11.8 \text{ mdyne}/\text{\AA}$  明显地下降到  $3-4 \text{ mdyne}/\text{\AA}$ ，这表明在表中所列化合物中，氧主要是成  $\sigma$  型键配位或吸附的。这种使 O—O 键削弱并使原子间距离伸长的过程，显然将在催化反应中起到活化氧分子的作用<sup>[214]</sup>。

表 8-13 配位(或吸附)氧的 O—O 键的强度常数

催化剂	O—O 拉伸 ( $\text{cm}^{-1}$ )	M-拉伸 ( $\text{cm}^{-1}$ )	$k_{(\text{O}-\text{O})}$ ( $\text{mdyne}/\text{\AA}$ )
Ni(O <sub>2</sub> )	966.2	504	3.4
Pd(O <sub>2</sub> )	1024.0	427	4.15
Pt(O <sub>2</sub> )	913.6	—	3.28—3.24
Pt(O <sub>2</sub> )(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	828	472	3.0
Ni(O <sub>2</sub> )( <i>t</i> -BuNC) <sub>2</sub>	898	552	3.5
Pd(O <sub>2</sub> )( <i>t</i> -BuNC) <sub>2</sub>	893	484	3.5
Rh(O <sub>2</sub> )Cl(PPh <sub>3</sub> )( <i>t</i> -BuNC)	892	576	3.3
Ir(O <sub>2</sub> )Cl(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	852	563	—
Ag/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (O <sub>2</sub> )	870	—	—
(O <sub>2</sub> )Pd(O <sub>2</sub> )	1110.8	504	5.5
O <sub>2</sub>	—	—	11.79

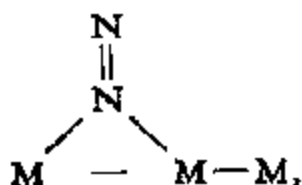
## 5. 氮分子的吸附

分子氮在金属上，特别是在某些过渡金属上的化学吸附是一个比较复杂的过程，例如，在 Fe 上，发现在低温下是一个容易进行的弱可逆化学吸附，而在室温或较高温度下，则是一个相当难于进行的、在热力学上的强化学吸附过程<sup>[215]</sup>。另一些过渡金属，诸如，Ti, Zr, Ta 和 W 有和 Fe 相同的行为，但 VIII 族过渡金属 (Ni, Pt, Pd, Rh) 则只显示出很弱的化学吸附。强化学吸附和分子氮

的离解以及形成表面氮化物有关，而弱化学吸附大概仍是以分子氮的形式出现，尽管在较精确的研究中曾经发现过有若干种不同的强和弱的化学吸附态<sup>[216]</sup>。

每个氮分子被认为和两个表面金属原子相结合的弱化学吸附的本质，已由表面 IR 光谱作过详细研究<sup>[215]</sup>。在镍上，在  $2202\text{cm}^{-1}$  处观察到一个强吸收带，这相对位于分子氮非活性振动的低频方向并有相当大的位移 ( $\Delta\nu = 129\text{cm}^{-1}$ )。这一谱带的强度以及频率被归结为氮分子和表面的化学相互作用，但分子氮并未离解，只是略带正电荷而已。因为，离子  $\text{N}_2^+$  的频率即位于  $2207\text{cm}^{-1}$  处<sup>[217]</sup>。在 Pt 以及 Pd 上的研究指出，这里分别在  $2230$  和  $2260\text{cm}^{-1}$  处也有类似的谱带<sup>[218]</sup>。如本书第五章第六节所述，在 70 年代，人们合成出了大量的双氮配合物，通过对这些分子氮配合物的拉伸频率  $\nu_{\text{N}\equiv\text{N}}$  的比较，已可对氮的各种表面物种本质，获得清晰的认识<sup>[219]</sup>。

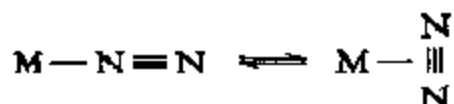
在已考察过的大量氮配合物中，氮分子是和金属成垂直结合的，起着  $\sigma$  双电子供体的作用。在  $\pi$  反馈不很强的情况下，拉伸频率  $\nu_{\text{N}\equiv\text{N}}$  约位于  $2100\text{--}2200\text{cm}^{-1}$  处。只有在有强反位配体和有利于  $\pi$  反馈的情况下，拉伸频率  $\nu_{\text{N}\equiv\text{N}}$  才能低至  $1750\text{--}1800\text{cm}^{-1}$ 。由 ESCA(XPS) 对这些双氮配合物研究所得结果指出<sup>[220]</sup>，配合物中有如下的电荷分布： $\text{M}-\text{N}^{\delta+}\equiv\text{N}^{\delta-}$ 。另外，也曾指出过有形成桥型双氮配合物<sup>[219]</sup>的可能性。在这种情况下，因二个金属离子及其配位界本质的不同，发现拉伸频率  $\nu_{\text{N}\equiv\text{N}}$  位于  $2000$  至  $1600\text{cm}^{-1}$  范围之内<sup>[221]</sup>。桥型结构为： $\text{M}-\text{N}\equiv\text{N}-\text{M}$ 。据此，如果在上述区域内没有吸收带，那么就不能说，在氮分子的弱化学吸附时分子氮已占据了两个金属表面部位。即使是表面结构：



拉伸频率也必须下降到  $2000\text{cm}^{-1}$  以下；当然，这样的结构在金属

配合物中至今还尚未发现。所以,由金属有机化学获得的结论是,氮分子的弱化学吸附必定以一对一的形式和表面金属原子相互作用,而氮分子只起一个 $\sigma$ 供电子配位的作用。

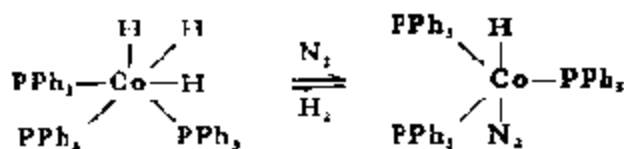
但是也有人提出存在着如下的平衡<sup>[222]</sup>:



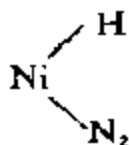
这是对 $(\pi-\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiN}_2$ 双氮配合物提出的假设。另外,在一个较为复杂的Ni配合物中,曾用X射线晶构学表征过一个借 $\pi$ 结合的氮分子结构<sup>[223]</sup>。这种键可能和形成金属氮化物时的起始步骤相当,是一种强的化学吸附原子氮<sup>[225]</sup>。

金属表面和金属配合物之间另一个有意义的类比,还可举双氮配合物对氢没有任何活性为例,这是因为,分子氮的弱化学吸附并不能使氮活化后加氢。

确实,当把氢加至为氮所覆盖的镍时,仅能观察到 $2202\text{cm}^{-1}$ 处的谱带降低<sup>[217]</sup>。这种用来度量氢加成的 $2202\text{cm}^{-1}$ 谱带,在强度上的减小说明氮和氢之间有1:1的相互关系,据此,认为在它们之间只发生交换作用,这一过程已在金属配合物反应中观察到<sup>[219]</sup>:

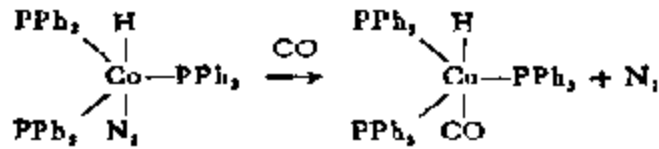


加入过量的氢(或者氨或烃类),可以使 $2202\text{cm}^{-1}$ 谱带先是位移到 $2231\text{cm}^{-1}$ ,而后再位移到 $2254\text{cm}^{-1}$ (低强度的),这可能形成了表面“配合物”:



氧、一氧化碳以及氧化亚氮可使这个谱带完全消失,并且事先没有发生过位移,这些结果表明,弱吸附的氮被这些分子完全挤走了,因为它们能更强地和金属表面相结合。这个过程是不可逆的。在

双氮配合物中也有类似的反应,例如<sup>[219]</sup>



通过以上的分析,可见化学吸附在金属表面上的氮物种中的金属-氮键和金属双氮配合物中的有完全类似的本质。表 8-14 列出了几种有代表性的这两类配合物中的键的性质可资比较。根据五种 VIII 族过渡金属表面吸附  $\text{N}_2$  和双氮配合物的 IR 光谱,可以求得各自  $\text{N} \equiv \text{N}$  键相对于自由分子  $\text{N} \equiv \text{N}$  键的位移  $\Delta\nu_s$  和  $\Delta\nu_m$ , 两者有如图 8-40 所示的直线关系。可见,无论是配位  $\text{N}_2$ ,

表 8-14 金属表面氮化物和双氮金属配合物中金属-氮键的性质

金属表面氮化物	$\nu_{\text{N} \equiv \text{N}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	双氮金属配合物	$\nu_{\text{N} \equiv \text{N}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
Fe	2080	$\text{IrCl}(\text{N}_2)(\text{PPh}_3)_3$	2105
Ni	2202	$\text{FeH}_2\text{N}_2(\text{PPh}_3)_3$	2074
Pt	2230	$\text{CoH}(\text{N}_2)(\text{PPh}_3)_3$	2083
Pd	2260	$\text{ReCl}(\text{N}_2)((\text{Ph})_3\text{P}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{Ph})_2)_2$	1975
Ru/ $\text{Al}_2\text{O}_3$	2020	$\text{ReCl}(\text{N}_2)(\text{P}(\text{CH}_3)_3)_4$	1924
Ru- $\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$	1956-1998		
Ru- $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$	2026-2030		
Rh- $\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$	2040		
Re- $\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$	2024	$\text{N} \equiv \text{N}$	2331

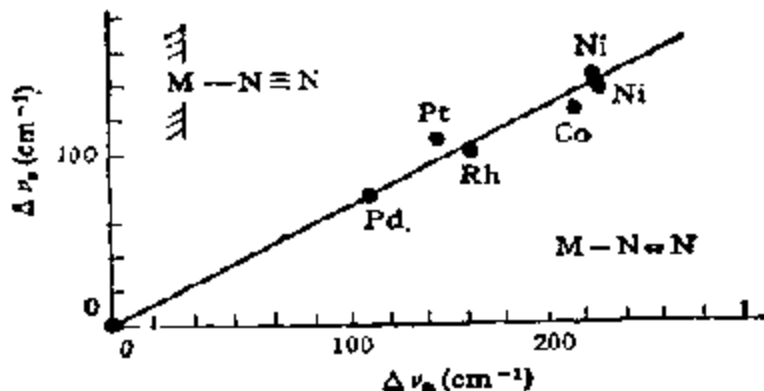


图 8-40 载担金属上吸附  $\text{N}_2$  分子和自由分子 ( $2331\text{cm}^{-1}$ ) 的  $\nu_{\text{N} \equiv \text{N}}$  差 ( $\Delta\nu_s$ ) 和双氮配合物分子  $\text{M}-\text{N}_2$  与自由分子的  $\nu_{\text{N} \equiv \text{N}}$  差 ( $\Delta\nu_m$ ) 的关系

还是吸附  $N_2$ ，它们和金属的键合，都可按  $N_2$  的孤对电子是金属的  $\sigma$  供体，和金属的  $d$  电子向氮的  $\pi^*$  空轨道反馈的模型来解释<sup>[224]</sup>。

## 五、金属催化剂上的反应

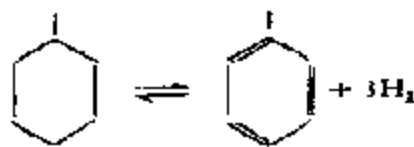
金属催化剂是应用最为广泛的催化剂之一，由它催化的反应不知有几百甚至上千种，这里不可能对所有反应作一一介绍和分析，仅打算对一些既具有理论研究意义、又有应用价值的反应，根据已经掌握的比较确切的资料，就其在金属催化剂上的反应机理作扼要的分析，并在此基础上，尽可能地同类型均相配位催化体系中的反应机理进行对比，深化对由金属催化的反应本质的理解。被选定的反应有以下几种类型：

1. 和氢转移有关的烃类转化反应；
2. 氨的合成反应；
3. 氧化反应；
4.  $CO + H_2$  转化 (F-T 合成)。

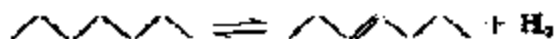
### 1. 和氢转移有关的烃类转化反应

石油加工工业中一个最主要的工艺——重整，包含着一系列可以提高汽油辛烷值的反应

(1) 环烷烃脱氢：

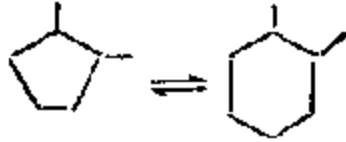


(2) 链状烷烃脱氢：

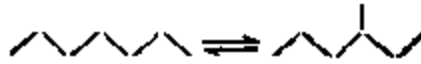


(3) 环烷烃异构化：

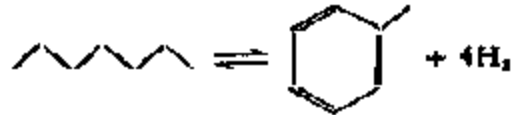




(4) 链状烷烃异构化:

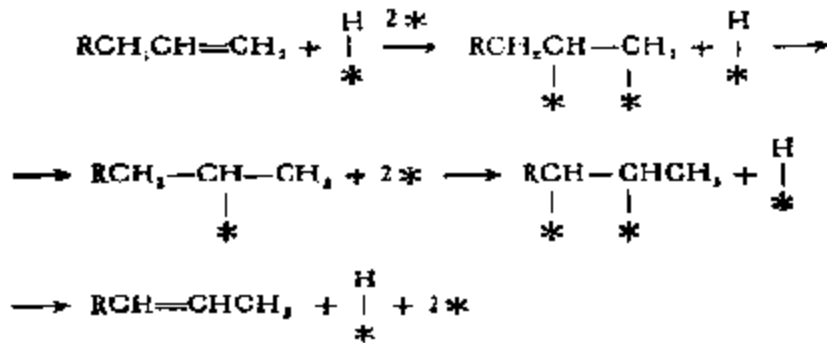


(5) 链状烷烃芳构化:

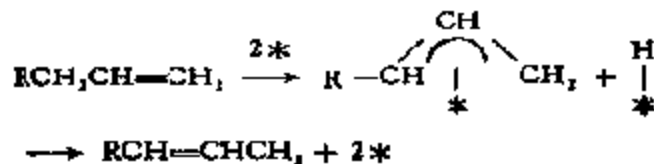


等等。这些反应大都和氢的转移有关。研究这些反应在金属催化剂上的作用机理,可以为改进催化剂、提高活性、提高生产能力提供可靠的科学依据。在前一节中,已经对M—C键和M—H键的本质作过详细讨论,下面将以此为依据,对在烃类转化过程中最常见的一些基元反应的机理作概要的介绍。

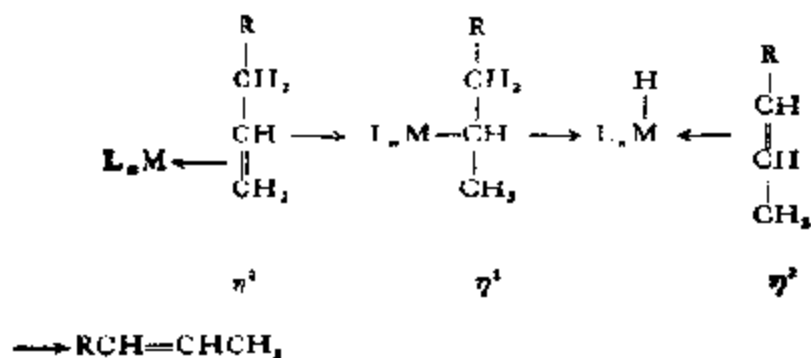
(\*) 异构化反应。在金属表面上,烯烃是最容易进行这类反应的。除乙烯、丙烯两种简单烯烃之外,从丁烯开始,无论在有、无氢的条件下都能进行异构。一般说来,在有氢存在的情况下,烯烃异构化既可以借助于生成半氢化状态的 $\alpha$ 、 $\beta$ 转化来说明



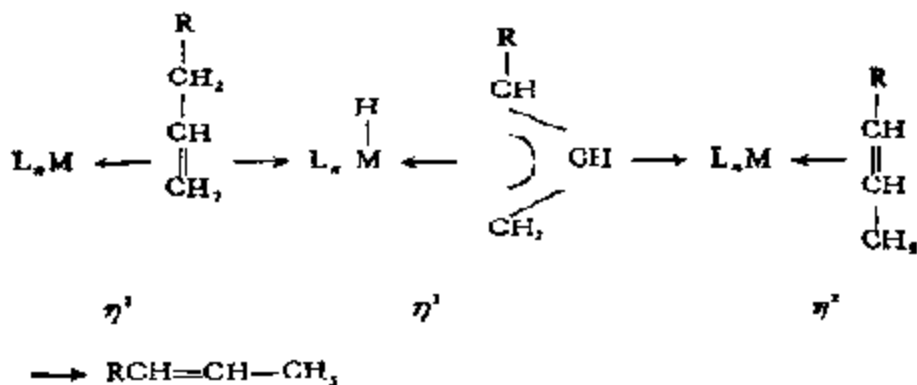
也可以借生成烯丙基中间体的机理来说明



显然，如果没有氢，那么按  $\alpha, \beta$  转化机理就不能说明这个反应了。上述两种烯烃异构化的机理，和本书第五章第六节中烯烃在配合物催化剂作用下的异构化机理完全相同。在氢存在下有

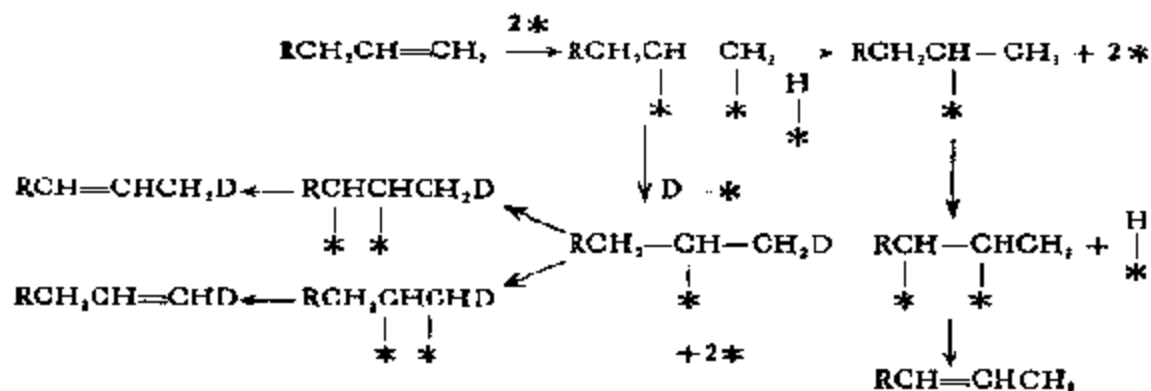


即按  $\sigma-\pi$  机理，在无氢时



即按  $\pi$ -烯丙基机理进行。

对烯烃异构化研究得最多的当推丁烯。最典型的例子，如丁烯在担载在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  上的金属催化剂上于  $100^\circ\text{C}$  有氢存在的情况下异构时，由丁烯-[1]异构成丁烯-[2]的金属活性序列为  $\text{Co} > \text{Fe} \sim \text{Ni} \sim \text{Rh} > \text{Pd} > \text{Ru} > \text{Os} > \text{Pt} > \text{Ir} \sim \text{Cu}$ ，即在第八族元素间有  $3d$  金属  $> 4d$  金属  $> 5d$  金属的关系<sup>[25]</sup>。对戊烯-1来说，金属的异构化活性有  $4d$  金属  $> 5d$  金属的关系，这一序列和烯烃与重氢交换反应



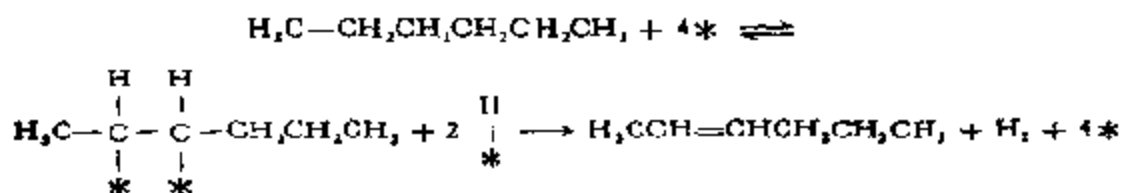
的活性序列平行,说明反应活性高的金属,吸附着的烯烃从金属表面脱附也比较容易<sup>[226]</sup>。

在丁烯 [1] 异构成丁烯 [2] 时,生成物中的顺/反比,在上列金属上为 0.5—1.0<sup>[225]</sup>,在 Pd 和 Rh 上,顺式丁烯 [2] 的含量较大<sup>[227]</sup>。另外,在担载在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上的 Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt 金属上,即使在无氢的条件下,丁烯也还是可以进行异构的<sup>[228]</sup>。在这种情况下,发现 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含水的程度不仅能影响活性,而且还能影响顺/反比,对 Ir 催化剂,当含水量大时,顺/反比可达 2.5<sup>[229]</sup>。在配合物催化剂中,顺/反比有时可达 18.0<sup>[230]</sup>。顺式体含量大并不只是由于 π 配位稳定的关系,顺/反比的问题可简单地根据吸附种在热力学上的稳定性来解释。

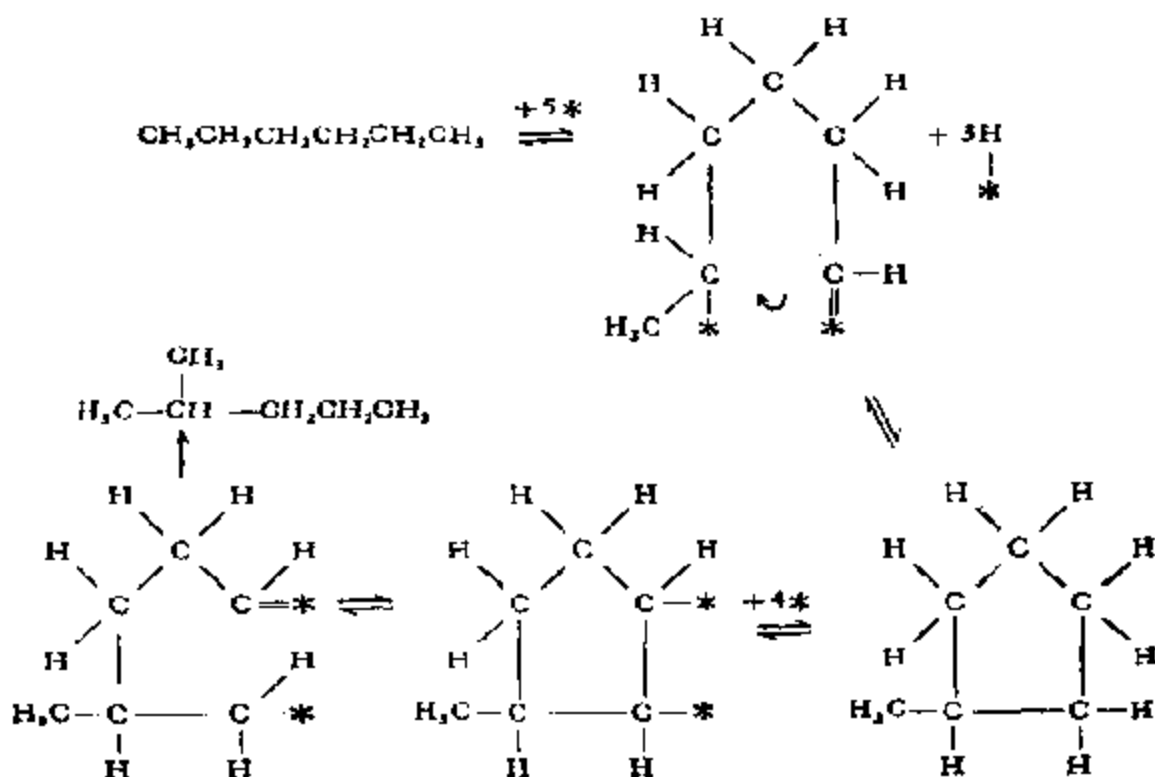
如果反应物从半氢化中间状态进一步加氢的速度较慢,而烯烃又比较容易脱附,那么,就可以在产物中得到异构体;相反,如果进一步加氢比较容易,那么,就将获得加氢产物。S. Siegle 等人将 2-甲基亚甲环己烷在 Pd 催化剂上加氢时,在气相中测得了大量的异构化产物: 2, 3-二甲基环己烯、1, 2-二甲基环己烯。同时,首先是 2-甲基亚甲环己烷,而后是 2, 3-二甲基环己烯,以后又是 1, 2-二甲基环己烯消失,最后才获得最终产物——二甲基环己烷<sup>[231]</sup>。这里,二甲基环己烷的顺/反比开始时为平衡组成的值,因此认为,反应在达到半氢化状态之前,就已处于预平衡状态。另外,1, 2-二甲基环己烯在 Pd 上加氢可以生成较多的顺式二甲基环己烷,而且,氢压愈大,顺/反比也愈大。这显然是由于增大氢

压,缩短了半氢化状态的寿命,从而使包含烯烃脱附在内的生成反式体的途径受到抑制所致<sup>[231]</sup>。

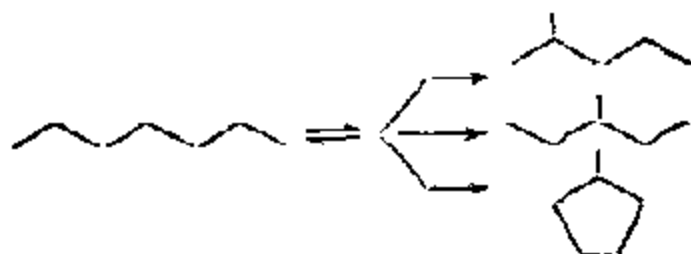
当烷烃在金属表面上吸附包含着两个近邻碳原子时,它能分裂出两个氢原子并以烯烃的形式进行吸附,这样的吸附物种脱附时就不再能和氢原子重新结合,而是生成烯烃逸入气相之中,例如



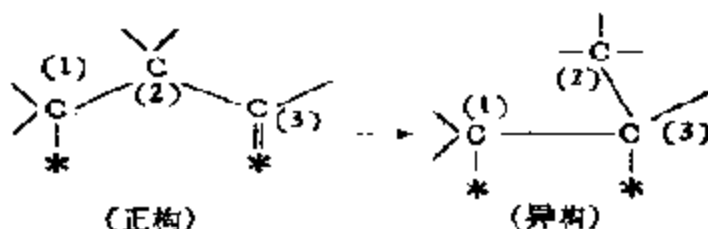
但是,如果烷烃通过二个非邻接碳原子吸附,那么,脱附就将以另一种途径进行,生成一个C—C新键和一个五元或六元环物种。这一反应要求:和表面结合的碳原子之间要相隔四或五个碳原子,而且要邻接的金属原子相结合,这样生成的环状中间体可能就是烷烃在金属上进行骨架异构的途径<sup>[232]</sup>



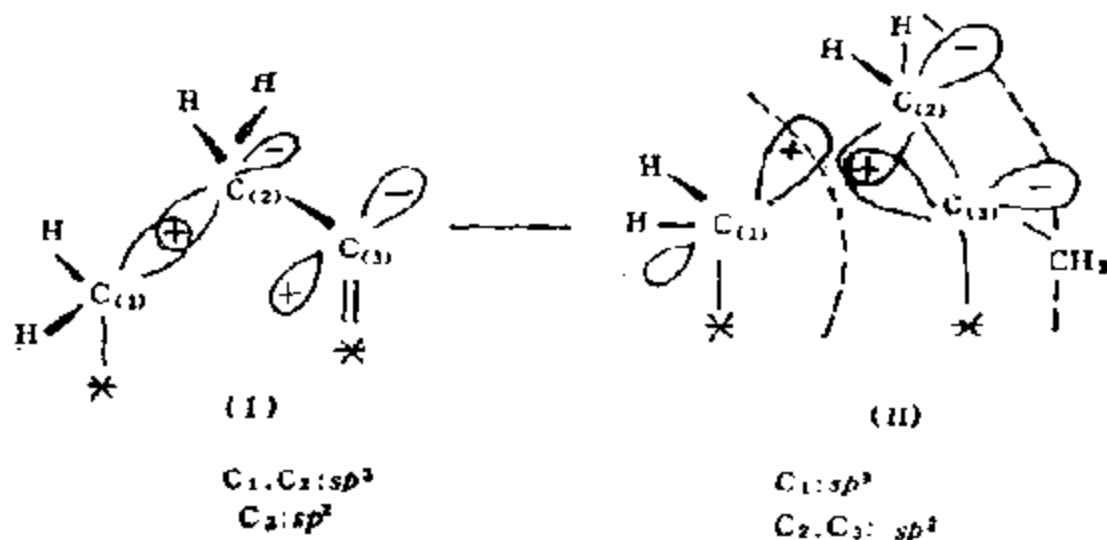
一个六碳烷烃在金属表面上可望生成的异构体有



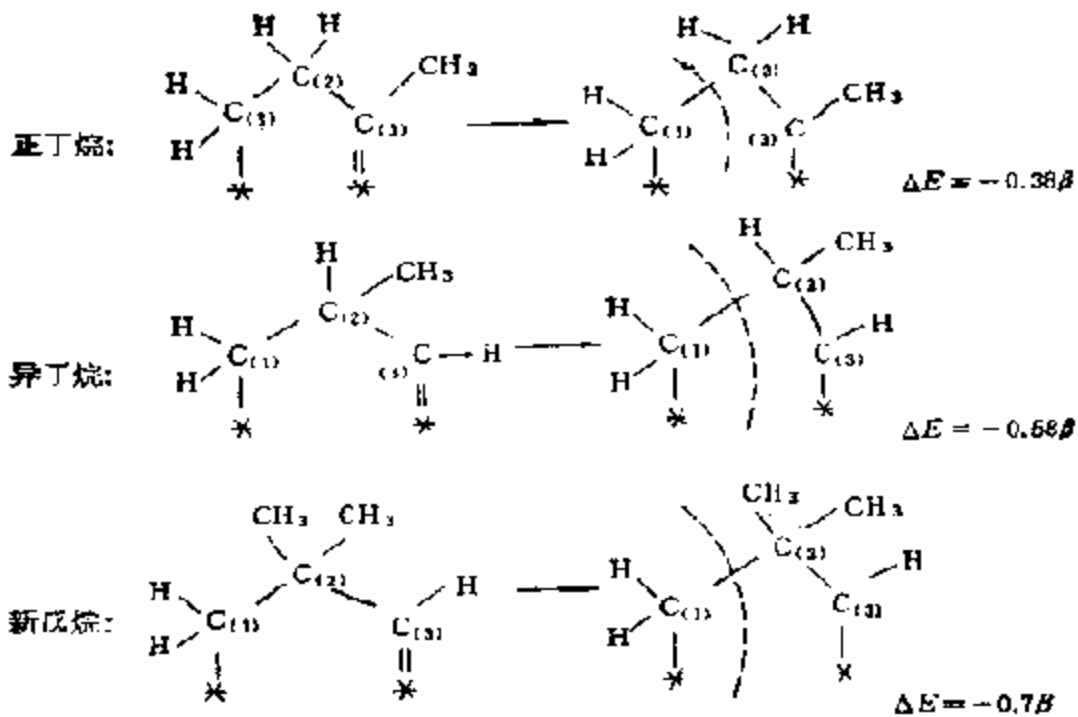
烷烃异构的另一种机理是键位移机理。这可归因于在两个邻接金属原子上形成  $\alpha, \gamma(\alpha, \alpha)$  三点吸附中间体<sup>[233]</sup>所致



J. R. Anderson 等人曾从微观上对这种键位移机理中的过渡态作过解释, 如下图所示<sup>[233]</sup>。



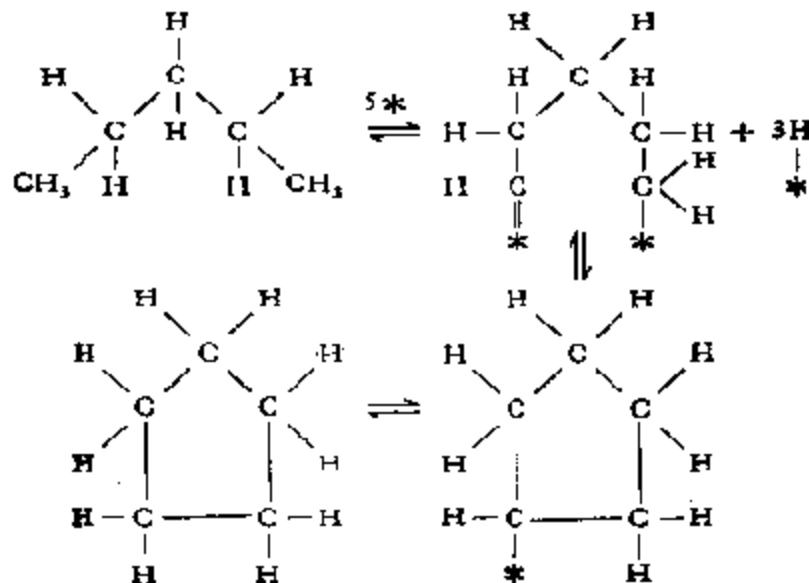
图中 (I) 为  $\alpha, \gamma(\alpha, \alpha)$  型吸附, C(3) 为  $sp^2$  杂化, C(2) 也趋向于取  $sp^2$  杂化, 于是 C(2)—C(3) 构成  $\pi$  键, 与位移的 C(1)  $sp^3$  杂化轨道构成如图中 (II) 所示的过渡态。他们曾用 Hückel 分子轨道法计算了  $C_4$  和  $C_5$  烷烃异构化时中间化合物 (I) 和 (II) 的能量差



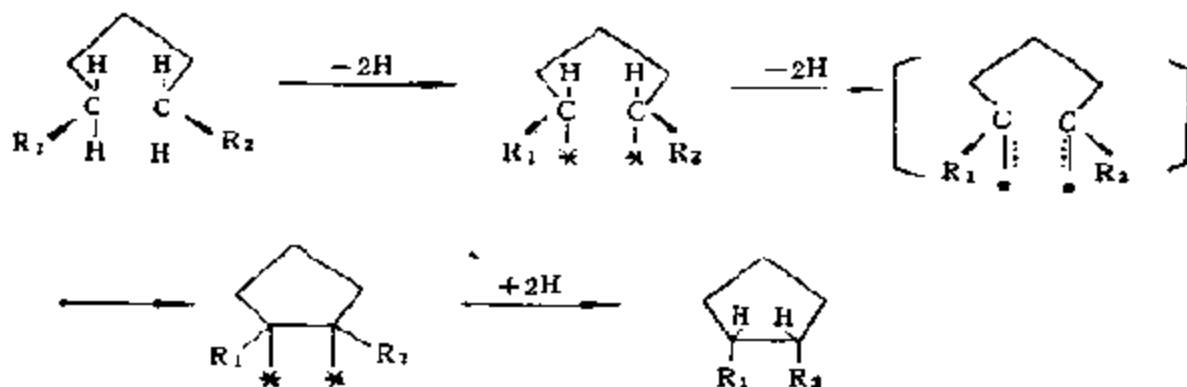
由计算求得值  $\Delta E$ ，与实验测得的活性序列相一致，即

新戊烷 > 异丁烷 > 正丁烷

(b) 脱氢环化。脱氢环化和异构化相类似，所以，在金属上脱氢环化最可能的机理和以上考虑金属上的异构化时所讨论的相同。例如<sup>[274]</sup>

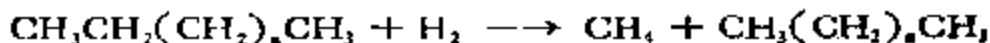


还有一种机理则和下面将要讨论的氢解模型相一致<sup>[359]</sup>,即



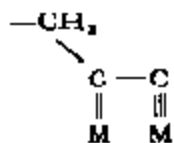
另外,还有只在一个金属原子上进行反应和吸附的机理<sup>[360]</sup>,但是根据对稀释 Pt-Al<sub>11</sub> 合金研究的结果,这个机理显然存在严重问题(参见下节)<sup>[361]</sup>.

(c) 加氢分解(氢解)。这是一个简单 C—C 键被切断并同时生成 CH<sub>4</sub> 及少量 C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 的过程。在金属表面上,最简单的氢解过程可表示为



但是也有生成 C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 的时候,由 Ni 一般只能生成 C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>;而 Pt 则常使挨近分子中央的 C—C 键断裂。

氢解机理看来应包含反应分子中邻接碳原子在邻接金属部位上吸附并使 C—H 键断裂的过程;为了使 C—C 键发生断裂,碳原子还必须继续脱氢以形成碳-金属的多重键,在某些情况下,碳原子上的氢甚至须完全脱除<sup>[362]</sup>



看来,金属-碳的键强对 C—C 键断裂速度起着决定性的作用,C—C 键一旦断裂,不同碎片就会分别重新加氢生成 CH<sub>4</sub> 或者别的烃类。

氢解需要高温和反应物对催化剂有强的结合力,所以一般难

于完全实现。和比较容易进行的加氢反应相比较，这个反应至少需要一对(可能更复杂的集团)金属原子。尽管担载金属的晶粒大小对加氢反应比速度的影响不大，但对氢解速度却有强烈的影响<sup>[230]</sup>。这些结果显然是和下列要求和事实一致的，即要有强的碳—金属键才能使 C—C 断裂，而这只有和低配位金属原子，诸如位于角、棱以及高指数晶面上的金属原子相结合时，才能形成较强的键，因为，如众所周知，只有在小的晶粒上才富有这样的金属原子<sup>[231]</sup>。

合金化的实验结果为催化各种反应需要大小不等的金属原子集团提供了直接的信息。例如，当 Ni 和 Cu<sup>[232]</sup> 成合金时(或者 Pt 和 Au<sup>[236]</sup>)，氢解的活性就会受到很大影响，而对异构及脱氢环化活性的影响并不明显。这种效果被认为就是由于这时，小活性集团、甚至单个活性 Ni 或 Pt 原子分散于不活性的 Cu 或 Au 之中所致。因此得出结论，氢解和异构不同，需有更加复杂的活性金属部位。

乙烷氢解是经过详细研究过的反应，根据 J.H. Sinfelt 等人对反应级数的分析，认为乙烷氢解也是先由乙烷分子断裂 C—H 键，而后再在吸附种上加氢生成甲烷的<sup>[240]</sup>。在以 VIII 族金属为催化剂、乙烷分压为 0.030atm、氢压为 0.20atm、反应温度为

表 8-15 在 VIII 族金属催化剂上乙烷氢解速度的比较

M/SiO <sub>2</sub>	Fe	Cu	Ni	Ru	Rh <sup>1)</sup>	Pd	Os	Ir	Pt
lg( $v/v_{Rh}$ )	-1.28	-0.76	0.46	1.14	0.00	-5.52	2.26	-0.32	-5.52
d(%)	39.5	39.7	40	50	50	46	49	49	44

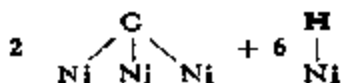
1) 速度以 Rh 的为标准;  $v_{Rh} = 2.3 \times 10^{-4}$ , 乙烷转化率以 mol/(h·m<sup>2</sup>) 计。

205℃ 的条件下测得的乙烷氢解速度如表 8-15 所示。由表中数据可见，在 5d, 4d 金属中，乙烷氢解活性 Os > Ir > Pt; Ru > Rh > Pd 是十分明显的，表明按周期表横向排列优于按纵向排列，因此，反映出和金属的 d(%) 有密切的关系。对 3d 金属，尽管活性和周期表的顺序相反 Fe < Co < Ni，但从 d(%) 的大小来



看,还是一致的。

最近, J. A. Dalmon 等人从  $C_2H_6$  在  $Ni/SiO_2$  上吸附时的磁性研究提出, 作为  $C_2H_6$  氢解的中间化合物应是完全脱氢和碳化的物种



这需要 12 个镍原子。在动力学研究中, 他们发现, 预吸附的氢会抑制这样的物种形成(像 Cu 在 Cu-Ni 合金中那样)。而  $Ni-Cu/SiO_2$  催化剂活性的降低又和由  $12 \pm 2$  个邻近 Ni 原子形成活性部位的机率减小有关。对  $C_2H_6$  的加氢分解, 也可以用类似的模型作出解释<sup>[241]</sup>。他们的工作还是支持了上述由不可逆脱氢的烃物种和氢在表面上进行竞争吸附的模型<sup>[237, 238]</sup>。

(d). 加氢。烃类的加氢反应不仅是研究得最多和最深入, 而且也是用途最广泛的反应之一。自从 1902 年 P. Sabatier 首先指出金属催化剂能在气相、常压下活化双键、叁键, 以及 V. N. Ipatieff 在液相加压下实现加氢之后, 对这个反应已经做了很多的工作。现在, 既有有关这方面基础研究的报道<sup>[242]</sup>, 也有不少工业应用的报道<sup>[243]</sup>, 读者可分别参阅有关文献。


由于在这方面已经积累了大量资料, 无论对这个反应的机理, 还是对催化剂的特点, 正在进行初步的概括。关于这类反应的机理, 在本章第四部分有关 M—C 键的讨论中, 已经作过介绍。这里将着重结合催化剂本质对反应的特点作概要的说明。

首先, 一个加氢活性的催化剂必须同时对不饱和烃和氢具有吸附能力。这可以从表 8-16 所概括的数据看出, 所有过渡金属都具有这种性质。表 8-16 的分类是按照 B. M. W. Trapnell 提出的原则, 并由 G. C. Bond 报道的<sup>[242]</sup>。但是, 重要的是要把活性作为函数, 将金属分类。可惜直到今天, 尽管已经拥有人量的活性数据, 但大都还是定性的, 很少有用每个原子的活性(转换数)来表示的数据, 表 8-17 概括了这方面的资料。列出这些信息, 主要在于说明要达到上述分类的目的还需要一些定量的值。从乙烯在金

表 B-16 各种金属对不饱和烃及氢的吸附性质

类别	金属	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>
A	Ca, Sr, Ba, Ti, Zr, Hf, V	+	+	+
	Ta, Cr, Mo, W	+	+	+
	Fe, Co, Ni	+	+	+
	Rh, Pd, Pt, Ir	+	+	+
B	Al, Mn, Cu, Au	+	+	-
C	Mg, Ag, Zr, Cd,	-	-	-
	Lu, Si, Ge, Sn	-	-	-
	Pb, As, Bi, Sb	-	-	-

表 8-17 VIII 族金属在各种加氢反应中的活性序列

反 应	活 性 分 类
CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub> + H <sub>2</sub>	Rh > Pd > Pt > Ni > Fe > W > Cr > Ta
CH≡CH + H <sub>2</sub>	Pd > Pt > Ni = Rh > Fe, Cu, Co, Ir > Ru, Os
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} + \text{H}_2$	Pd > Ni > Co
α-烯烃 → 内烯烃	Co > Fe = Ni = Rh > Pd > Ru > Os > Pt ≥ Ir = Cu
 + H <sub>2</sub>	Pt, Rh, Ru > Ni > Pd

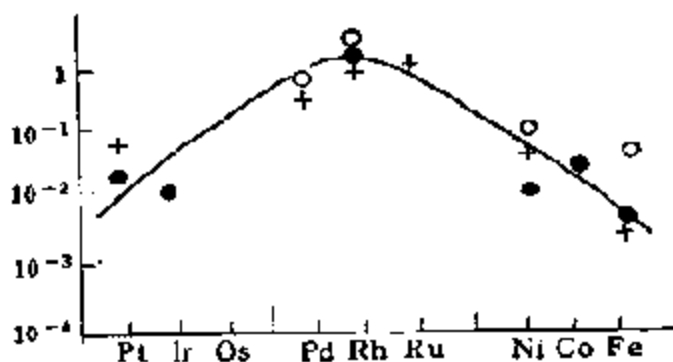


图 8-41 乙烯加氢的活性 (相对于 Rh 的)  
 +: 文献 [9]; ○: 文献 [137]; ●: 文献 [244]

属膜上<sup>[9,137]</sup>以及在担载在 SiO<sub>2</sub> 上的金属<sup>[244]</sup>上的加氢和重氢交换

反应研究中获得了这样的结果。图 8-41 给出了由 VIII 族金属获得的活性数据。金属的活性： $4d > 5d > 3d$ ，以  $4d$  金属的活性为最高。

O. Beeck 还在金属活性与乙烯在不同金属膜上的起始吸附热之间发现了如图 8-42 所示的关系(参见图 8-2,3)<sup>[9]</sup>，吸附热愈小，活性愈大。这个结果和 P. Sabatier 早就提出的原则一致，即由

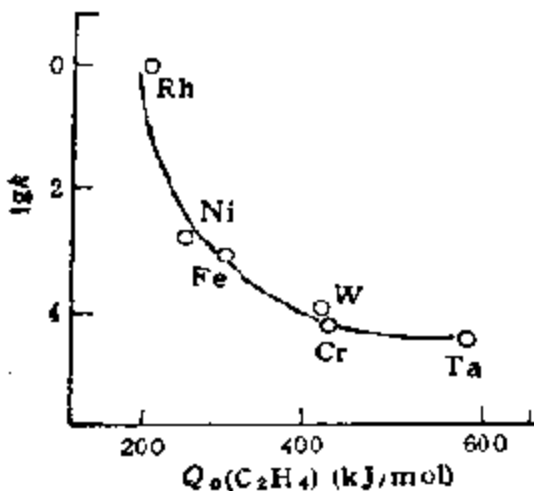
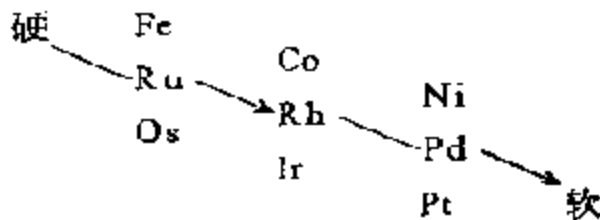


图 8-42 乙烯加氢( $k$  为速度常数,  $Q_0$  为起始吸附热)

催化剂及反应物之间形成的中间化合物必须足够地稳定，但又不能太过分。换言之，为了获得活性催化剂，吸附强度，或者吸附系数(吸附平衡常数)既不能太强，也不能太弱，这样的原则可以用众所周知的表示活性对吸附系数关系的火山型曲线表示出来。图 8-3, 41 中的曲线都具有这样的特性。

有些作者还建议，用 R. G. Pearson 的分类 (HSAB) 办法<sup>[215]</sup>，即把金属作为 Lewis 酸

时所固有的“软度”与其氢解以及加氢的活性关联起来<sup>[216]</sup>



根据这个关系，和烯烃能形成强键的应是像 Fe 那样的硬酸，而弱键只能和像 Pt 那样的软酸形成。有意义的是这样的分类竟然和双键位移的实验结果相一致，即最活泼的确是像 Fe, Co, Ni 那样最硬的金属。

对乙炔以及双烯烃，也粗略地得到了与乙烯同样的关系。而

且在這些情況下，鈀的選擇性總是最高的。在乙炔加氫的情況下，這是由於乙烯和乙炔的吸附能相差較大，乙炔在 Pd 表面上比乙烯更易于吸附。當氣相中乙炔濃度很高時，吸附著的乙烯就會被乙炔擠走，催化劑表面上幾乎就不再存有乙烯<sup>[25]</sup>。

由於已經擁有大體均相和多相加氫反應的實驗數據，長時期以來，人們一直企圖通過對比以深化對這一反應的理解<sup>[143,247]</sup>。

首先，VIII 族金屬在二種催化體系中都是活性的，但是在均相催化中，活性的過渡金屬更多些，例如，鈦的 Ziegler 型配合物也是烯烴加氫最活性的催化劑之一<sup>[248]</sup>。Fe 的 Ziegler 型配合物也較活性<sup>[247]</sup>。這種差別起因於多相催化劑通常難於用氫還原，而在 Ziegler 型催化劑中，二烷基鋁卻是一種強還原劑。另外，要對這兩類催化劑在活性尺度上進行比較是不可能的，因為在均相反應中，通過改變配體可以有多种可能來修飾催化劑的活性部位。

在本書第五章第六節中已經指出，在均相催化中，雙烯烴和炔烴與有機金屬化合物的結合要比烯烴的牢固些，由於有此強配位作用，炔烴的加氫速度就要慢些。這和多相催化中的加氫作用是一樣的。而且，炔烴中例如乙烯基乙炔和鈀載體催化劑的強配位作用實際上已被生產所採用。確實，在通過乙烯基乙炔選擇加氫以精製丁二烯的工藝中，發現有金屬鈀連續流失，其量恰好和氣流中乙烯基乙炔的含量相當。

表 8-18 列出了均相催化中配体效应的一些例子。可以看到，在催化体系中引入含供电子原子，例如氮的配体时，可使活性有明显提高，鈀載體催化劑也有類似的效果，儘管不那么明顯。這種對活性的正效果，可以用由於引入供電子配體，使金屬-反應物之間的相互作用降低來解釋，特別對那些能和金屬牢固結合的反應物，如雙烯烴和炔烴更是如此。除此之外，有時還能達到提高選擇性的目的。G. Martine 曾對均相和多相催化中這些影響催化劑活性以及選擇性的因素作過系統的對比<sup>[247]</sup>。

通常，多相催化劑的活性部位由載體、活性組分和助催化劑所組成。轉入均相催化時，載體常為可使金屬保持在溶液中的配體

表 8-18 不饱和烃加氢中的配体效应

催化剂	反应物	T/°C	压力 (kPa)	转换数( $s^{-1}$ )
RhCl(PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	三烯-1	30	100	0.35
RhCl[PPb(NEt <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	三烯-1	30	100	17
(Ph <sub>2</sub> PCH <sub>2</sub> PPh <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> PdCl <sub>2</sub>	丁二烯	20	700	<0.001
PdCl <sub>2</sub> ·+一胺基胺	丁二烯	22	62	1.59
Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	丁炔-1	20	2000	9.1
Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 吡啶	丁炔-1	20	2000	13.4

以及溶剂所取代,而活性组分虽均为金属,但存在状态已各异,均相中为金属原子、离子或簇,而在多相中则为微晶表面的原子。影响活性组分电子密度的助催化剂在均相催化中为配体,而在多相中除载体之外,还有邻近金属原子(相同或不不同的)以及其它添加物。

在多相催化中,由别的元素或载体诱导产生的电子效应至今并未得到很好验证。由于对活性还常有负效果的事实,因此,对此作出的解释往往是任意的。不是归因于电子效应,就是归因于几何效应或者稀释效应。最近有一些实验结果为电子效应提供了新的信息。例如,当环己烯在添加惰性 Au 的 Pt<sup>[249]</sup> 上和将载体  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 改变成 ZnO 的 Pd<sup>[252]</sup> 上加氢时,得到的都是正效果,加氢转换频率有明显提高。这里观察到的正的电子相互作用和均相催化剂中的配体效应十分类似。然而,在多相催化剂上观察到的效应,即使在分散度极高的情况下,和均相催化剂的相比也总是减小了的,这是因为在这种情况下,在活性组分的周围存在着多个本质相同的原子,使电子转移分散了的关系。

关于烃类在金属上的转化,最近几年内许多作者还在不同单晶晶面上开展了一系列更加基础的工作,发现不仅晶面,晶体的表面结构,如阶梯、扭折等都对不同转化反应活性有明显的影响。

G. A. Scmorjai 等人对在只有平台结构的 Pt[111] 晶面和有不同浓度阶梯和扭折结构的 Pt(557) 及 Pt(679) (图 7-17) 晶面上进行的环己烯脱氢以及乙烷脱氢和氢解等反应作比较时发

现，由环己烯脱氢生成苯的反应，速度随阶梯浓度增加而有显著增加，但与扭折的浓度无关。但在环己烷的情况下，如图 8-43 所示，与扭折浓度有相当的关系：环己烷和氢的混合气体 (1:20) 在 150°C、反应物浓度  $5.33 \times 10^{-6}$  Pa 时，加氢分解和扭折的浓度成正比，表明 C—C 键的断裂和扭折相关，而脱氢反应则和上述环己烯的情况不同，和阶梯以及扭折的浓度都无关。与此同时，在平台上的反应速度都很小，说明阶梯对 C—H 键的断裂还是很重要的<sup>(21)</sup>。

根据活性部位结构与性能有关的观点，正庚烷在不同 Pt 晶面上脱氢环化的结果也是很有意义的。如图 8-44(a) 所示，具有

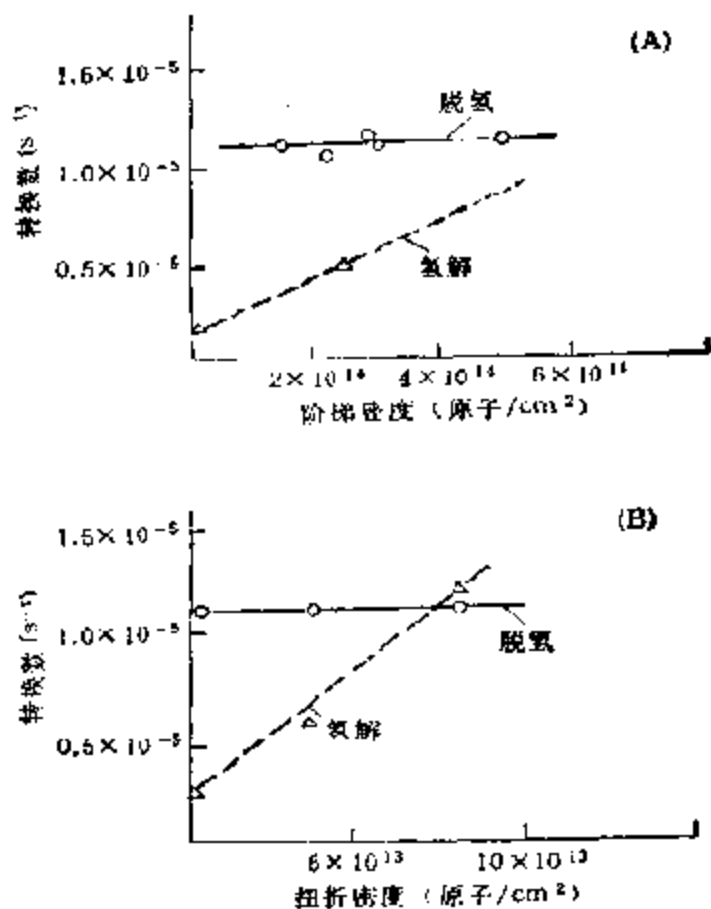


图 8-43 环己烷脱氢生成苯以及氢解生成正己烯的反应  
(A) 与阶梯浓度的关系 (B) 与扭折浓度的关系(阶梯浓度一定,  $2 \times 10^{14}/\text{cm}^2$ )

$C_6$  表面结构的 Pt[111] 晶面的活性要比具有  $C_6$  对称性的 Pt[100] 的大 5 倍。同时，将仅含平台结构的 Pt[111] 晶面和具有阶梯结构的 [557], [10 8 7], [25 10 7] 等晶面的活性相比, 如图 8-44(b) 所示, 可见由 5 个平台原子和一层阶梯组成的晶面活性最高, 幅度比这种阶梯大和小的结构活性都将下降, 这说明反应物的结构和表面活性部位的结构之间在几何学上应有最适应的关系<sup>[232]</sup>。

类似于上述不同晶面和表面结构对烃类转化具有不同催化活性的实验事实已有人量报道, 例如对 Ni 也得到了同样的结果<sup>[233]</sup>。另外还有一些经过修饰, 例如用氧处理后的晶面对烃类转化活性影响的报道<sup>[234]</sup>。所有这些研究结果, 对深入了解金属表面的催化本质无疑都是十分有益的。

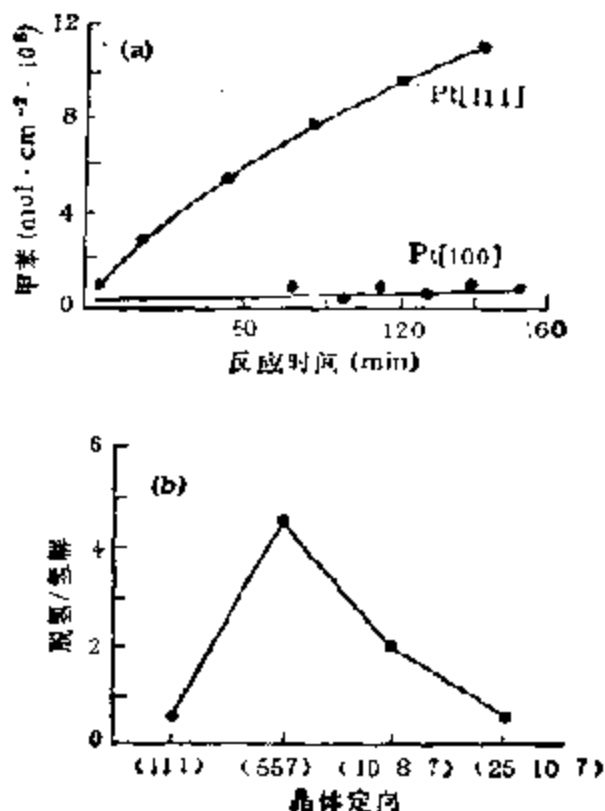


图 8-44 (a) 正庚烷在 Pt[111] 和 Pt[100] 面上的脱氢环化反应;  
(b) 不同晶面上的选择性 (573K, 正庚烷 =  $2 \times 10^5 \text{ Pa}$ ,  $\text{H}_2 = 6.4 \times 10^5 \text{ Pa}$ )

## 2. 氮的合成

自从 20 世纪初叶，德国的 Fritz Haber 及其同事们借助于铁催化剂由氮和氢合成氨成功以来，80 年间，这个反应和所使用的催化剂一直是催化领域内最吸引人的研究课题，这主要是因为氨是制备和国计民生有着密切关系的化学肥料的重要原料，80 年后的今天，人们对它依然抱有极大的兴趣，还因为在这个合成中依旧蕴藏着相当可观的潜力，通过催化剂的改进和工艺上的完善，有可能为人类创造出更多的财富。

大家知道，作为这个反应的原材料，除了可由空气获得的氮和随时可从水找到和获得的氢之外，就只需要能量。根据热力学计算，每一吨  $\text{NH}_3$  需要的能量为  $2 \times 10^7 \text{kJ}$ ，然而，现在按照 Haber-Bosch 的催化工艺生产一吨  $\text{NH}_3$ ，实际上却需要  $3.6 \times 10^7 \text{kJ}$ ，如果没有催化剂，那就需要  $11.7 \times 10^7 \text{kJ}$ ，也就是说，几乎要比热力学上需要的多六倍，这是因为这个反应在设有催化剂的情况下，只能在相当高的温度（400—500℃）和压力（150—400atm）下才进行。由以上数据可见，利用催化剂可以在何种程度上节省能量！而且，这里，还存在着多大的潜力！

为了达到能实用的目的，当初，F. Haber 曾经验地试验过约 5000 个催化剂<sup>[23]</sup>，最后从中才找出适合于生产的 Fe 催化剂，今天为了进一步完善这个工艺和降低能耗，依然只有寄希望于催化剂的进一步改进上。

关于这一反应精细反应机理中的问题，早在早期的工作中就已经有所讨论，其中特别重要的是查明总反应中的速度控制步骤，因为只有这样，才能通过催化剂的修饰，达到加速反应中最慢步骤的目的。为此，首先就要在表面上检测出反应的中间生成物和测定出各个步骤的反应速度。根据能量上的考虑，表观上可以把反应按氮的吸附状态分为经由原子吸附的和分子吸附的两类。较新的研究指出，反应在可以进行表面物理测定的低压下是经由氮的原子吸附进行的。在这些研究中，XPS 对检测中间化合物具有



特殊的意义。利用此法，不仅把分子吸附氮和部分氢化的氮原子 ( $\text{NH}$ ,  $\text{NH}_2$ ) 区分了出来，而且，对过去用场发射观察到的一种尽可能“开放”的铁表面，当时被认为是立方体心单晶的  $[111]$  晶面，对生成氮具有最大活性的看法又重新获得了证实。

在图 8-45 中，对氮在这种  $\text{Fe}[111]$  晶面上如何合成以及在合成过程中生成何种吸附中间化合物给出了明确的描述。反应的第一步 ( $a \rightarrow b$ ) 是氮分子 ( $\text{N}_{2, \text{gas}}$ ) 成弱分子结合状态吸附

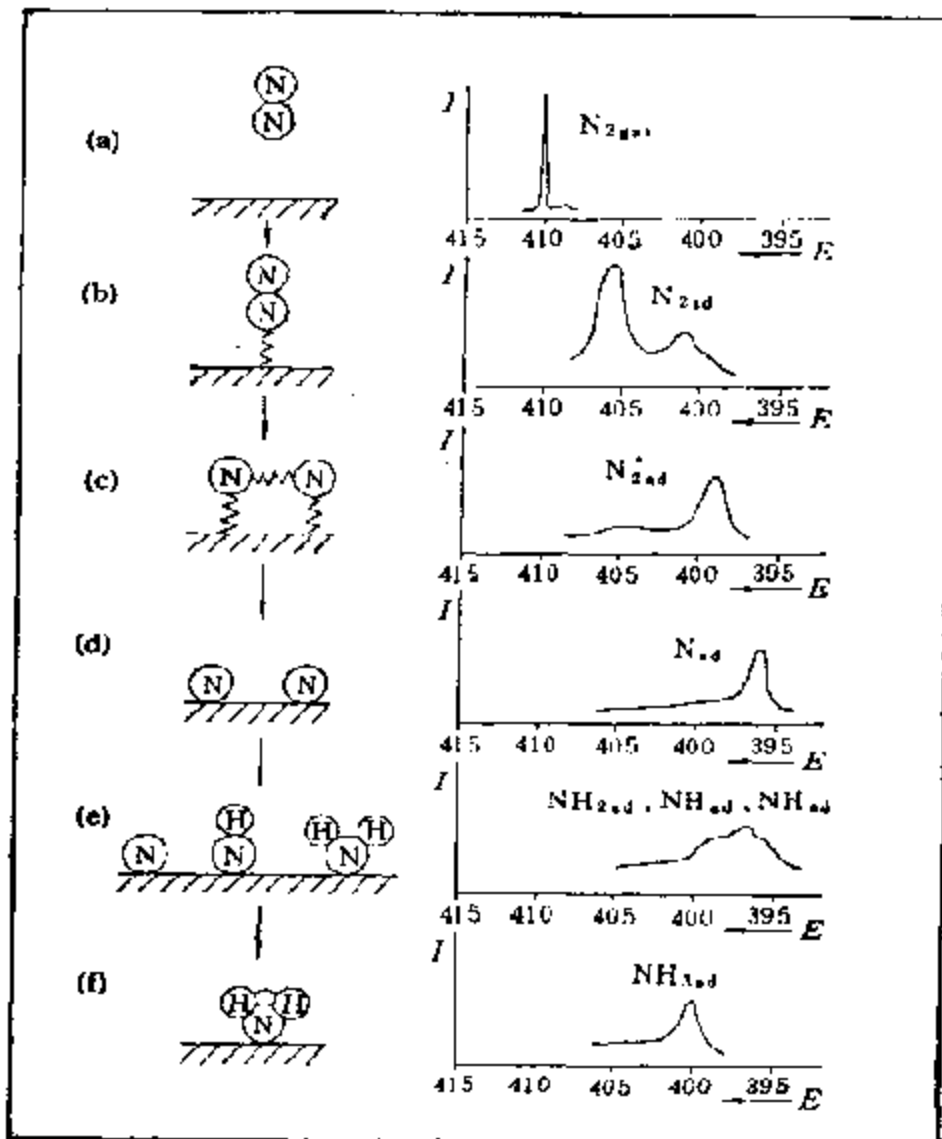
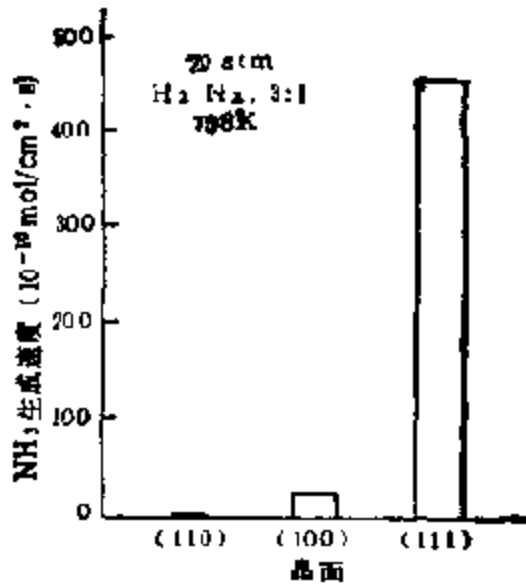


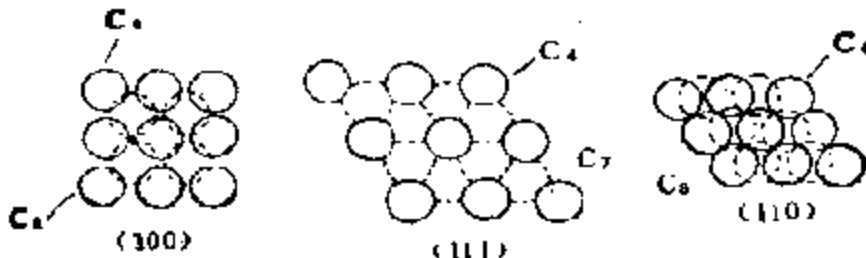
图 8-45 氮在  $\text{Fe}(111)$  晶面上合成时氮的反应步骤，分子氮的离解 ( $c \rightarrow d$ ) 是速度控制步骤

( $N_{2,c}$ )。然而这种弱结合分子可以转化成一种强分子结合态  $N_{2,d}$  ( $b \rightarrow c$ )，这时，分子可能已躺在表面上，为 N—N 键断裂并在两个氮原子和铁表面之间形成化学键创造了必要的条件。然后，步骤  $c \rightarrow d$  是  $N_{2,d}$  分子离解成原子 ( $N_{2,e}$ )，后者在以后的  $d \rightarrow e$  和  $e \rightarrow f$  步骤中经逐个加氢成  $NH-$ ，和  $NH_2-$  物种后，最后加氢成  $NH_3$ 。详细测定各中间步骤的反应几率指出氮分子离解乃是反应中决定氨生成速度的最慢步骤。表面上一个  $N_2$  分子的分解几率约为  $10^{-8}$ ，所以要想改进  $NH_3$  的合成工艺，就必须提高这一步的速度。

关于上述氨合成的机理目前已拥有大量实验资料。例如，早在 70 年代，R. Brill<sup>[256]</sup> 和 M. Boudart<sup>[257]</sup> 就预言，存在于三重对称部位中的  $C_7$  原子结构是活性最高的，最近，G. A. Somorjai 等人在铁的 [111]，[100]，[110] 的单晶表面上，在 798K 和 20 atm 条件下研究  $N_2-H_2$  (1:3) 反应时得到了如图 8-46(a) 的结果，各种晶面的原子排列如图 8-46(b) 所示。[111] 面含有 7 配位 ( $C_7$ ) 和 4 配位 ( $C_4$ ) 的原子，而 [100] 和 [110] 面只含有  $C_6$  和  $C_4$  原子。含有  $C_7$  结构的 Fe[111] 晶面活性最大<sup>[258]</sup>。和上述 R. Brill 等人的主张不谋而合。G. Ertl 等人在探讨这一反应的速度控制步骤时，曾对  $N_2$  在 Fe[111] 和 Fe[100] 晶面上的解离过程作过比较<sup>[259]</sup>。 $N_2$  在 Fe[111] 晶面上于 120K 时的起始吸附几率为  $10^{-2}$ ，吸附活化能  $E_{Ad} = 31.4 \text{ kJ/mol}$ ，系分子吸附，这样吸附的氮大部分可在 160K 脱附，在室温以上时，即可观察到它的解离吸附，430K 时解离氮的起始吸附几率为  $5 \times 10^{-6}$ ，解离活化能为  $-3.3 \text{ kJ/mol}$ ，系负值。在 Fe[100] 晶面上于低温下亦为分子吸附，吸附能比铁 [111] 的略小，400K 时解离吸附氮的起始吸附几率约为  $10^{-7}$ ，活化能约  $12.6 \text{ kJ/mol}$ ，但是正值。可以认为，解离速度要比 Fe[111] 上的小得多。这和上述由 G. A. Somorjai 等人测得的合成反应的活性是一致的，也就是说，表面活性部位的结构对氮分子解离的难易起着决定性的作用，可见，氨的合成也是一种结构敏感反应。



(a)



(b)

图 8-46 (a) 铁单晶上氮合成反应与晶面的关系; (b) Fe[100] (虚线代表 C<sub>1</sub>), Fe[111] 虚线代表 C<sub>4</sub> 及 Fe[110] (虚线代表 C<sub>3</sub>) 晶面的表面结构

为了提高反应中最慢步骤的速度，通常都通过在催化剂中添加助催化剂来实现。工业铁催化剂大多含有如  $K_2O$  一类的助催化剂，这种催化剂的活性和纯铁的相比不知要高多少倍，通过表面物理方法证明，这就是由于提高了氮分子解离机率的关系。G. Ertl 等人曾对  $N_2$  在蒸附着 K 原子的 Fe[111] 和 Fe[100] 晶面上的解离作过系统研究<sup>[260]</sup>。他们在添加 K 原子的 Fe[111] 晶面上观察到的分子吸附氮与在洁净表面上观察到的不同，在较高温度下 (210K) 有一种新的吸附分子，其量和 K 的添加量成正比，吸附能为  $43.9\text{kJ/mol}$ ，比洁净表面上的强，而且，于高温下

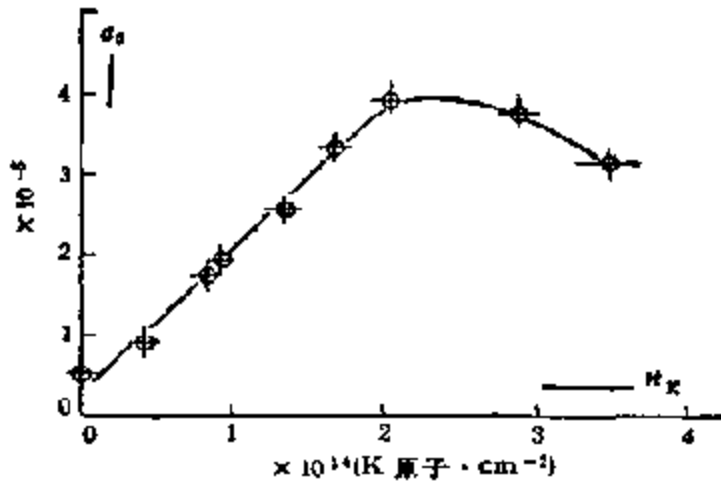


图 8-47 在 430K 的 Fe[111] 晶面上解离吸附氮的起始吸附速率和 K 浓度的关系

解离吸附氮原子的起始吸附概率,如图 8-47 所示也和 K 的量成正比,解离活化能比洁净表面上  $-3.3\text{kJ/mol}$  的负值还要大,为  $-12.1\text{kJ/mol}$ ,这些结果表明, K 的添加可使  $\text{N}_2$  分子更易进行离解吸附。

最近几年来,在均相体系中于温和条件下,由  $\text{N}_2$  和  $\text{H}_2$  合成氨的研究也十分活跃,但至今尚未发现有明显效果的催化体系可资对比,本书已在第五章第六节中作过详细论述,可供读者参阅。

### 3. 氧化反应

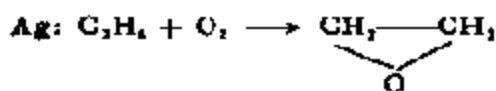
由于大多数金属在氧存在下都将转化成氧化物,所以这里考虑的只是那些能保持零价状态以及仅表面可被氧化的金属。如果以此为判据,那么就只有 Ag, Au, Pt, Pd 和 Rh 可以算作金属。由于只有有限几个金属可以在催化条件下作为氧化催化剂,所以,这个领域相对来说并不太大,但是尽管如此,它们却在几个重要的工业中获得了应用。例如,生产氧化乙烯用的银催化剂、氨氧化制硝酸的 Pt-Rh 催化剂以及最近开发的用于汽车尾气处理的贵金属 (Pt 或 Pd) 催化剂。因为贵金属价格较高,所以,开发

氧化物催化剂以取代这些金属已成为目前的一般发展趋势。早先用于由  $\text{SO}_2$  工业生产  $\text{SO}_3$  的 Pt 催化剂已经成功地用以氧化钒为基础的催化剂所取代,在甲醇氧化制甲醛中使用的 Ag 催化剂也已部分地改用了 Fe-Mo-O 混合氧化物催化剂<sup>[261]</sup>,现在还正在大力开展以氧化物取代氨氧化制硝酸以及汽车尾气处理中使用的铂催化剂的研究<sup>[262]</sup>。

氧化反应是不可逆的,并可最终达到完全氧化的程度。最稳定的氧化产物是  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ ,生成这些化合物时要放出大量的热,所以,控制反应中放出的热量是个严重的问题。在本章第四节中,已对氧和金属之间的反应作过详细讨论,这里,将以此为依据,结合烯烃氧化和氨氧化的反应,探讨金属表面上的氧化反应机理。

### (1) 烯烃氧化

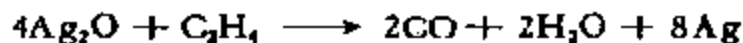
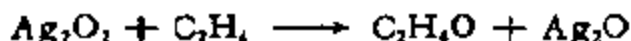
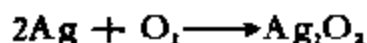
烯烃在选择适当的金属时,可以按多种不同的反应被氧化



另外,还有丙烯在 Ir 上被氧化成乙酸和  $\text{CO}_2$  以及在 Ag-Cu 上选择氧化至丙烯醛的报道<sup>[263]</sup>。

在这些反应中,乙烯在 Ag 上环氧化成环氧乙烷已成为工业过程,最为重要,并且已经经过深入的研究<sup>[264]</sup>。所以,这里将着重讨论这个反应。

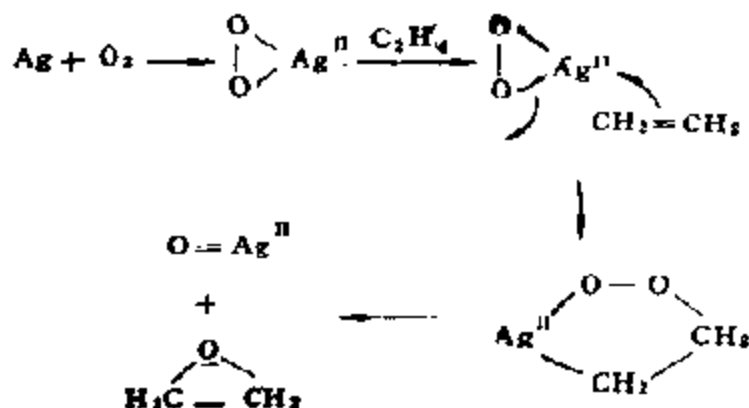
为一般所接受的这个反应的机理可表示如下



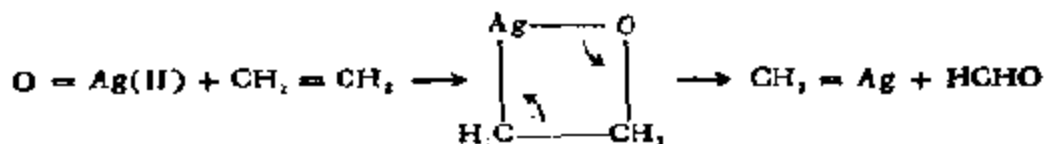
这个机理符合于大量实验数据,并已预测到最大选择性不能高于 80%。

但是后来有人报道,在用碱修饰的银上,当乙烯转化率为 6.2% 时,  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$  的选择性可达 100%<sup>[265]</sup>,在一个 ICI 的专利中

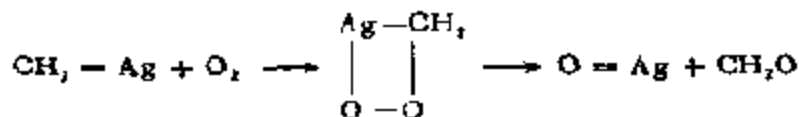
也有用 Na 和 Cl 修饰的银,在转化率为 5% 时  $C_2H_4O$  的选择性可达 90% 的报道<sup>[266]</sup>,而且,这些结果最近又在经 NaCl 修饰的银上得到了验证<sup>[267]</sup>。这样一来,对这一反应的理想选择性,因此,反应机理又将重新开展争论。最近, H. Mimoun 根据均相配合物催化剂在氧插入反应中的作用机理的研究结果,对这个反应提出了一个包含生成银过氧环在内的机理<sup>[268]</sup>



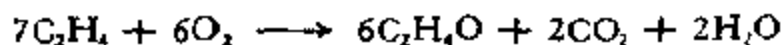
认为乙烯对强亲电子  $\text{Ag}^{\text{II}}$  的配位将使双键更易受配位过氧化物的亲核进攻。氧化银 (II) 被另一个乙烯分子还原后产生甲醛和一个碳烯银 (II) “配合物”



后者在和氧反应时再生成另一个甲醛分子



由于甲醛及其氧化物甲酸,都是强还原剂,具有将氧化银重新还原成金属银催化剂的能力。按照这个机理,反应可化学计量地写成



根据这一反应预测的环氧乙烷的最大选择性为 85%。

以下一些结果支持烯烃环氧化是结构敏感的反应。

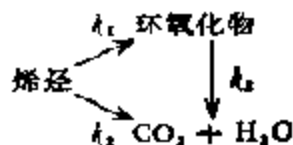
(a) 对氧吸附所建议的机理(参见上节);

(b) 颗粒大小对反应选择性的影响。选择性随粒度减小至 400-500 Å 范围内,可增至 60-70%,这种效应在大粒度时无法简单地从棱对表面原子的比得到解释<sup>[269]</sup>。G. C. Kuczyuski 等人发现在工业催化剂的表面上常有杂质 Ca 富集<sup>[270]</sup>。他们推测在一定的粒度条件下,这种杂质才能发生偏折。关于表面富集现象在高纯度单晶上已是众所周知的<sup>[270]</sup>,而且确实有人观察到过 Ag 在一般温度下加热后有被碱离子覆盖的现象<sup>[271]</sup>,如上所述,碱性离子像氯一样,作为表面稀释剂对这个反应是有利的。

(c) Ag 用 Au 合金化时的影响。实验结果看来是矛盾的,因为根据 W. H. Frank 等人的报道,合金化能够提高 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O 的选择性<sup>[272]</sup>,而 P. V. Geenen 等人<sup>[26b]</sup>却发现添加 Au 后选择性反而减小,D. Cormack 等人在用 Pd 稀释 Ag 时发现对环氧化物的选择性也是减小的<sup>[273]</sup>。R. L. Moss 在分析了 Ag-Au 合金的表面组成之后认为,这一矛盾主要由于合金的制法不同,表面组成也不同而引起的<sup>[274]</sup>。

看来,碱性添加剂显示出的特殊作用,也就是能使 Ag 在表面上富集形成很稳定的表面层,所以,可被想象为表面稀释剂。过渡金属也能起到相同的作用,但是有几种缺点:在氧化气氛中会引起燃烧,同时,合金的稳定性也是问题。

长时期以来,曾企图将这个催化体系用于丙烯的环氧化。文献中报道的最好结果是在添加 Na 的 Ag 上获得的,转化率 4.8% 时选择性可高达 61%<sup>[266]</sup>。最近有人在金属 Ag 和 Ag-Au 合金上详细研究了乙烯和丙烯的环氧化反应动力学,认为反应按下列图式进行:



对乙烯求得的  $k_1 = 3.4 \times 10^{-3}/s$ ;  $k_2 = 7.9 \times 10^{-3}/s$ ; 对丙烯  $k_1 = 0.2 \times 10^{-3}/s$ ;  $k_2 = 5.0 \times 10^{-2}/s$ 。由这些动力学参数可见,丙烯的环氧化物是由吸附氧和气相中的丙烯反应生成的。丙烯环

氧化速度看来不及乙烯环氧化的,相反,转化成  $\text{CO}_2$  的速度则较快。Ag 用 Au 稀释可以促进这一结果,因为主反应向生成丙烯醛的方向转移了。M. Akimoto 等人报道<sup>[275]</sup>,  $\text{C}_2\text{H}_4$  和  $\text{C}_3\text{H}_6$  在无载体 Ag 上的转化速度是相同的,但是动力学级数却不同。在一系列包括  $\text{C}_3\text{H}_6$  在内的烯烃环氧化反应的研究中,发现烯烃的反应性,无论在 Ag 还是在  $\text{MoBiO}$  催化剂上,均取决于烯丙基氢的数目。这个结果表明,对烯丙基氢的进攻乃是生成  $\text{CO}_2$  的根源。这就排除了由 W. K. Hall 等人提出来的丙烯经由过氧化中间物完全氧化生成  $\text{CO}_2$  的可能性<sup>[276]</sup>。乙烯之所以易于环氧化是因为它不含有烯丙基氢。

文献和专利中有关由丙烯合成环氧丙烷选择性好坏的矛盾,看来主要是由助催化剂的作用不同而引起的。如果燃烧和环氧化是平行反应,那么,助催化剂应该起到抑制完全氧化部位的作用,这时,  $\text{C}_2\text{H}_4$  和  $\text{C}_3\text{H}_6$  的环氧化选择性都应当增加,这确实是如此<sup>[266]</sup>。但是,这样的结果在丙烯环氧化方面并不多见,还有待于进一步研究。

烯烃在悬浮于水中的 Pd 黑或担载的钯催化剂上在 50—60℃ 还可以进行选择氧化<sup>[277]</sup>。一个典型的例子是:90 分钟之后,丙烯到丙烯酸的选择率为 83%,至丙烯醛的为 15% 和至  $\text{CO}_2$  的为 2%;丁烯至巴豆酸的选择率为 35%、巴豆醛的 11%,甲基乙烯基酮的 52% 和  $\text{CO}_2$  的 2%。

这类反应的机理有些类似于 Wacker 法的,包含着加水和氧化的双功能催化作用。但在 Pt 的情况下,则都完全氧化成了  $\text{CO}_2$ 。

W. K. Hall 等人<sup>[278]</sup>曾对一系列贵金属在烯烃选择氧化中的催化性能作过比较。以  $\text{C}_2\text{H}_4$  为反应物时,由 Pd 于 87℃ 时对乙酸的选择性可达 20%,但 Pt 和 Rh 的选择性很小。在  $\text{C}_3\text{H}_6$  的情况下,对选择氧化产物没有选择性,只在 Ir 上,对酸有 30% 左右的选择性。

在原料中加入水蒸气可以提高钯的选择性,其中对酮的选择



性最好<sup>[279]</sup>。在 Ir 载体催化剂上曾对这些反应作过进一步的考察<sup>[280]</sup>，从 C<sub>3</sub>—C<sub>5</sub> 烯烃，乙酸的选择性可达 11—32%，用同位素烯烃证明反应是通过烯烃双键开裂进行的。

乙烯于 130℃ 和丙烯于 150℃ 在 Rh, Ru, Ir, Pd 和 Pt 上氧化成 CO<sub>2</sub> 亦已有报道<sup>[278]</sup>。活性序列为 Pt ≈ Pd > Ir > Ru > Rh。总转化率和金属的  $d$ (%) 或原子半径有关。确实这两个物理量是有联系的，同时，这个结果还表明  $d$  电子介入了反应。

## (2) 氨的氧化

这也是一个“古老”的反应。由 NH<sub>3</sub> 选择氧化成硝酸是一个十分重要的工业过程，同时，氨被氧化氮氧化成 N<sub>2</sub>，虽然是这个反应的副反应，但却是从汽车尾气中消除 NO 的重要步骤。由于这个反应在生产上的重要性，所以几十年来(自 1903 年计算起)也一直是催化领域内最引人瞩目的研究课题。并且已有专著<sup>[279]</sup>，可供读者参阅。

近来，有人在 Pt[111]和阶梯 Pt[(111) × 12(111)] 晶面上于低压( $1.33 \times 10^{-7}$  Pa)和较广的温度范围(至 600℃)内考察了氨的氧化反应<sup>[280]</sup>。反应在 150℃ 以上时进行得很快并生成 NO、N<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O。低温时(150—400℃)主要生成 N<sub>2</sub>；NO 须在 400℃ 以上。利用 LEED、AES 和热脱附等仔细研究表面组成后得出结论，N<sub>2</sub> 是由吸附氨和气相中或弱吸附的 O<sub>2</sub> 反应生成的，而 NO 则来自吸附在阶梯棱上的原子氧和分子氨的反应。而且，Pt[111] 和阶梯表面相比，对 NH<sub>3</sub> 氧化来说是很不活性的，因为后者，如前所述，具有许多低配位部位。NH<sub>3</sub> 被 NO 氧化时有与此相同的趋势，但在阶梯晶面上反应进行得还要快些。所有这些反应的动力学都可用单个活性部位的 Langmuir-Hinshelwood 机理进行描述<sup>[281]</sup>。

在工业上，这个反应是用 Pt-Rh 网催化的。在反应过程中，网的表面上有 Rh 富集，其部分原因是由于生成了挥发性的铂氧化物<sup>[282]</sup>。在这样的条件下，当铂也转化成了 Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，那么活性就会下降<sup>[283]</sup>。但是，合金表面的再构作用也有好处，因为这时形成

的缺陷有利于催化剂的活化。

J. A. Busby 和 D. L. Trimm 曾对网的起始活化过程作过研究<sup>[284]</sup>。为了从表面上除去钙和残碳,洗涤是必要的。接着在  $O_2$  或  $H_2$  焰中进行的活化可使表面发生重排和在表面上富集 Rh, 而富集的 Rh 在氮氧化的起始阶段又会重新返回体相。所以,一个活性催化剂既可通过上述活化步骤获得,也能就地恢复,只要起始活性还足以点燃反应的话。

#### 4. $CO + H_2$ 转化 (F-T 合成)

70 年代,由于需要改变燃料和化工原料的来源以取代石油和天然气,对由煤生产的一氧化碳和氢(合成气)以合成烃类及含氧化合物又重新引起了广泛兴趣。

由  $CO + H_2$  反应合成有价值的产物可以追溯到 P. Sabatier 和 J. B. Senderens 的工作,早在 1902 年,他们就报道了当  $CO + H_2$  在大气压和  $200-300^\circ C$  条件下经由分散的镍或钴通过时可以生成甲烷<sup>[285]</sup>。但是,这方面系统的工作应从 1910 德国科学家的工作算起,他们首先提出了  $CO$  在  $100-200 atm$  和  $300-400^\circ C$  的条件下加氢制醇、醛、酮、酸以及烃类的专利<sup>[286]</sup>。在以后的年代里,他们进行了大量志在压缩产物范围以及控制其比例的研究,在此基础上才使工业生产甲醇成为可能,并在 1923 和 1927 年分别在德国和美国建成了工厂<sup>[286]</sup>,现在,甲醇的同系物以至乙二醇都已成为这一过程的主要产品生产了出来<sup>[287,288]</sup>。

除了早期那些以获得甲烷为主要产品的工作外, F. Fischer 和 H. Tropsch 在德国 Mulheim/Ruhr 的 Kaiser Wilhelm 煤炭研究所的工作堪称由  $CO + H_2$  合成烃类之母。在制取所谓 Synthol 的实验中,他们获得了含氧化合物和烃类的混合物,并且观察到当压力和温度降低时可以增大烷烃的得量<sup>[286]</sup>。通过系统研究,确实获得了不含氧产物的烃类产品。1925 年,在铁和钴等催化剂上,于 1 至 7 大气压和  $250-300^\circ C$  条件下由  $CO$  和氢低压合成烃类的 Fischer-Tropsch 工业诞生了<sup>[289]</sup>。1936 年,他们又

公布了在 5—30atm 操作的合成新工艺<sup>[286]</sup>。

随着低和中压工艺的开发,从 1935 至 1939 年间,在德国先后建成了年总产量达 70 万吨在钴系催化剂上合成烃类的九个工厂,这个量占当时德国合成燃料总产量的 20% (其余由煤的直接加氢制得<sup>[288]</sup>)。由 Fischer-Tropsch 合成制得的烃类开始时主要用作发动机燃料,但是从 1944 年起,产量的 40% 被用来作为化工原料,而原来的钴基催化剂则渐渐被铁基催化剂所取代<sup>[285]</sup>。与此同时,钨被发现可在 1000—2000atm 下催化聚亚甲基的生成,这是分子数超过二万、熔点大于 130℃ 的烷烃混合物,另一个新的成就是在氧化物催化剂作用下高压合成支链烃 (iso-合成)。在这期间, H. Kölbel 及其同事还提出了一个改进的新工艺;把 CO 和 H<sub>2</sub>O 蒸气通过悬浮在液体介质中的催化剂,使一部分 CO 被水氧化成 CO<sub>2</sub> (水煤气转化),而生成的 H<sub>2</sub> 再和 CO 反应<sup>[290]</sup>。所有这些由 CO + H<sub>2</sub> 在金属催化剂上生产烃类的过程通称为 Fischer-Tropsch (F-T) 合成,尽管这两位作者只和低压合成的部分有关。

第二次世界大战之后,能源和化学工业开始转向以石油为原料,F-T 合成失去了它的经济活力。德国最后一个工厂于 1962 年关闭,这种变化只有南非共和国例外,SASOL (South African Synthetic Oil Ltd) 建于 1955 年的第一个厂生产能力为 24 万吨。1975 年该公司建立的第二个厂开始运转,其计划产量为每年 150 万吨,1979 年 SASOL 又建成了第三个工厂<sup>[291]</sup>。

1973 年以来,由于石油危机以及从长远看,石油和天然气贮量的限制,许多工业国家都在寻找别的能源和化工原料,因此,煤的利用又重新引起了极大注意。近十多年来在这方面开展了许多新的研究,特别是和 F-T 工艺有关的问题。传统的 F-T 合成中的主要问题是选择性差,当今的研究已经指出,F-T 催化剂通过以下的改进,选择性是有提高的<sup>[292]</sup>:

(a) 化学修饰;

(b) 将金属催化剂淀积在分子筛或氧化铝等多孔载体的孔

中；

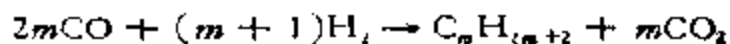
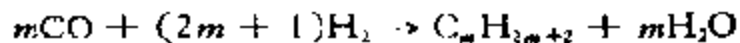
(c) 和适当的分子筛共同组成具有双或多功能的新谓复合催化剂。

催化剂、反应器设计以及工艺体系的改进已经大大提高了 F-T 合成的选择性,和以往的工艺相比,已使人看到通过这一工艺有可能合成出许多新产品。自 70 年代开始,CO + H<sub>2</sub> 在均相配合物催化体系中的合成异军崛起,和 F-T 合成相汇合,已使 CO + H<sub>2</sub> 合成发展成为目前化学领域内最广泛的所谓 C<sub>1</sub> 化学的研究领域<sup>[293]</sup>,建立起了许多新的工艺。概括起来,可列成表 8-19(a)~(c)<sup>[294]</sup>。从应用观点看,CO + H<sub>2</sub> 合成已变得更有活力,更有前途。

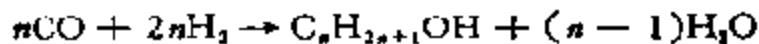
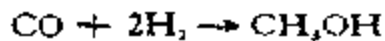
在这一时期内,与改进 F-T 合成和甲烷化工艺的同时,对 CO + H<sub>2</sub> 相互作用的机理也进行了认真、深入的研究,这里,有些观点和以往的相比也有了带根本性的变化和发展。

在一系列金属催化剂上可能同时发生的 CO + H<sub>2</sub> 合成反应有:

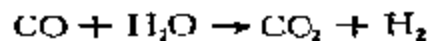
(a) 烃类(烷烃和烯烃)的合成



(b) 含氧化合物(甲醇及高级醇类)的合成



(c) 副反应



热力学分析表明,所有这些反应都是可能的<sup>[295]</sup>。反应中哪一种产物占统治地位,主要取决于催化剂、反应物的配比、温度和压力以

及其它一些实验条件。

从热力学上讲,最稳定的烃类产物是  $\text{CH}_4$ , 所以,当反应接近平衡时,它总是主要的产物,确实,生成甲烷的选择性总是很高的,而别的产物只能在多少复杂的产物中获得。然而研究表明:改变催化剂的电子以及几何结构和工艺因素,都能从根本上影响这一合成的选择性。这涉及:(a) 碳链的长度,(b) 加氢的程度以及(c) 异构化程度等等。文献中已有多种用图解表示的机理来解释  $\text{CO} + \text{H}_2$  的合成反应,都企图对反应中的三个步骤作出解释。

(a) 链的引发: 说明反应开始时中间化合物是怎样形成的;

(b) 链的增长: 说明碳链是怎样增长的;

表 8-19(a)  $\text{CO}$  在多相金属催化剂上加氢

催化剂	产 物	条 件
1. Fe 共沉淀 $\text{Fe}/\text{Cu}/\text{SiO}_2/\text{K}^+$ 熔融 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{K}^+$	$\text{CH}_4, \text{C}_n\text{H}_{2n+2}, \text{C}_2\text{H}_2,$ $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH};$ 酮、酸、酯	1—15bar; 250—300°C
2. Co Co/ $\text{ThO}_2/\text{MgO}/$ 硅藻土/ $\text{K}^+$	$\text{CH}_4; \text{C}_n\text{H}_{2n+2}; \text{C}_n\text{H}_{2n},$ $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH};$ 酮、酸、酯	1—15bar; 250—300°C
3. Ni Ni/ $\text{SiO}_2(\text{MgO})$ Ni/ $\text{ThO}_2$	$\text{CH}_4,$ $\text{CH}_4; \text{C}_n\text{H}_{2n+2} (n = 2-5)$	1—10bar; 250—300°C 1bar; 150°C
4. Ru Ru( $\text{RuO}_2$ ) Ru( $\text{RuO}_2$ )	$\text{CH}_4,$ $\text{CH}_4;$ 聚亚甲基 含氧产物(100—120°C)	1bar; 250—500°C 1000—2000bar; 120—200°C
5. Rh Rh/ $\text{ZrO}_2$  Rh/ $\text{SiO}_2$	$\text{CH}_4; \text{C}_n\text{H}_{2n+2}; \text{CH}_3\text{OH}$ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}; \text{CH}_3\text{COOR}$ $\text{CH}_4; \text{C}_n\text{H}_{2n+2}; \text{CH}_3\text{OH}$ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}; \text{CH}_3\text{CHO}; \text{CH}_3\text{COOH}$	1bar; 200°C  90bar; 300°C
6. Pd $\text{Na}_2\text{PdCl}_6/\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$	$\text{CH}_4$ 及同系物; $\text{CH}_3\text{OH}$ $(\text{CH}_3)_2\text{O}$	1bar; 180°C

表 8-19(b) CO 在均相配合物催化剂上加氢

催化剂	产物	条件
1. Fe: $Fe(CO)_5$	$CH_3OH$ , $CH_3COOCH_3$ , $HCOOCH_3$ , $C_2H_5OH$	2000bar; 230°C
2. Co: $Co_2(CO)_8$	$CH_3OH$ , $HCOOCH_3$ , $CH_3COOCH_3$ , 乙二醇, 多元醇	2000bar; 230°C
3. Ni: $Ni(acac)_2$	$CH_3OH$ , $HCOOCH_3$ , $CH_3COOCH_3$ , $C_2H_5OH$	2000bar; 230°C
4. Ru: $Ru_3(CO)_{12}$	$CH_3OH$ , $HCOOCH_3$ , $CH_3COOCH_3$ , $C_2H_5OH$ , 乙二醇, 多元醇	200—2000bar; 200—300°C
5. Rh: $Rh(CO)_2(acac)$	$CH_3OH$ , $HCOOCH_3$ , $CH_3COOCH_3$ , $C_2H_5OH$ , 乙二醇, 多元醇	200—2000bar; 200—300°C
6. Pd: $Pd(acac)_2$	$CH_3OH$ , $HCOOCH_3$ , $C_2H_5COOCH_3$ , $C_2H_5OH$	2000bar; 230°C

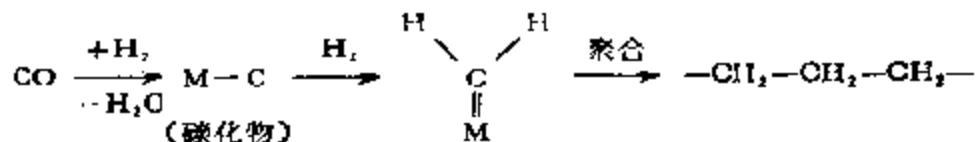
表 8-19(c) CO 在氧化物催化剂上加氢

催化剂	产物	条件
1. $ZnO/Cr_2O_3$	$CH_3OH$ ; $(CH_3)_2O$	300—400bar/ 350—350°C
2. $ZnO/Cr_2O_3$ /碱(1%)	$CH_3OH$ (40—60%) 丙醇(2—5%)异丁醇(15—20%)	325bar/425°C (异丁醇法)
3. $CuO/ZnO/Al_2O_3$ 原料 $CO/CO_2/H_2$	$CH_3OH$ (>99%)	50—100bar; 230—270°C
4. $TbO_3/Al_2O_3$ /碱(1%)	$CH_4$ (19%), $C_2-C_4$ , 异丁烷	300—600bar; 375—470°C
5. $ZnO/Al_2O_3$	$C_2$ ; $(CH_3)_2O$	
6. $P_2Mo_{12}O_{41}$ 磷钼酸	聚亚甲基	加压釜/二甲苯 50—170bar/ 100—250°C
7. $Cu/Co$ /碱, 加 一或二种其他金属 (Cr, Al, Mn, Fe)	$CH_3OH$ , $C_nH_{2n+2}OH$ ( $n = 2-6$ )	60bar/320°C (IFP 法)

(c) 链的终止: 说明在什么情况下链停止增长并生成最终产物的。

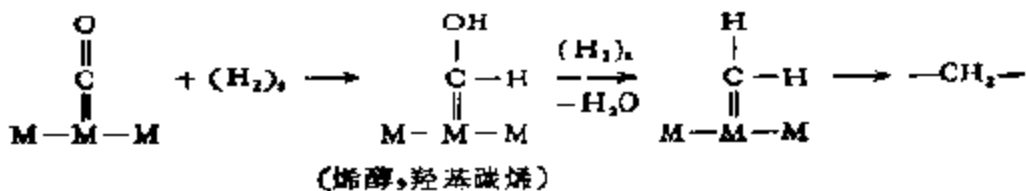
关于  $\text{CO} + \text{H}_2$  合成反应的机理可算得上是催化领域内讨论时间最长和最热烈的一个问题。每一种机理的可接受性往往和当时由物理、物理化学研究所得信息的准确程度有关，问题的症结就在于对活性物种的产生和本质，特别是对它们在形成  $\text{C}-\text{C}$  和  $\text{C}-\text{H}$  键时的反应活性，能否获得确切的信息。这一困难在最近十几年内，由于金属有机化学以及表面化学和物理的发展，通过对模型化合物及模型反应的研究，已在一定程度上获得了进一步的认识。下面将分别对机理中三个步骤获得的基本认识作扼要阐述。

(a) 链的引发。关于 F-T 合成反应的机理是由 F. Fischer 和 H. Tropsch 首先提出来的<sup>[264]</sup>，称为碳化物机理。他们根据 Fe, Ni, Co 等金属单独和 CO 反应时都可生成各自的碳化物，而后者加氢又能转化为烃类的事实认为，当 CO 和  $\text{H}_2$  同时与催化剂接触时，CO 在催化剂表面上最先离解并生成金属的碳化物，后者和氢反应生成亚甲基后再进一步聚合生成烯烃、烷烃。



与此同时，他们还指出了表面碳化物和正常的体相碳化物不同，如  $(\text{C}/\text{M})_{\text{表面}} \gg (\text{C}/\text{M})_{\text{体相}}$  等。当然，那时提出的碳化物理论并不能说明一切现象，如由 CO 生成表面碳化物的速度明显低于液态烃的生成速度就是一个例子。

以后，苏联科学家 Я. Т. Эндус 和 Н. Д. Зелинский (1942) 由金属羰基化合物出发，在前人工作的基础上，提出了  $\text{CO} + \text{H}_2$  首先生成含氧的中间化合物——表面烯醇  $(\text{HCOH})_n$ ，然后经由脱水生成亚甲基后再聚合成烃类的，CO 无须预先离解，这样在能量上更为有利<sup>[265]</sup>



在漫长的历史长河中， $\text{CO} + \text{H}_2$  反应机理中关于链的引发问题，一直围绕  $\text{CO}$  的吸附问题：离解还是非离解争论不休，而且各自都有实验根据。总的来说，碳化物理论认为在金属表面上生成碳化物是可能的，并且可以有多种途径。

(i) 直接的，一氧化碳在金属表面上直接离解生成  $\text{C}_s$  和  $\text{O}_s$ ，后者既可经由  $\text{CO}_2$ （和  $\text{CO}$  反应）也可经由  $\text{H}_2\text{O}$ （和  $\text{H}_2$  反应）从表面脱离<sup>[297]</sup>。

(ii) 间接的，通过  $(\text{CO})_n$  物种和  $\text{CO}$ （歧化）<sup>[298]</sup> 或者和  $\text{H}_2$  反应<sup>[299]</sup>，和  $(\text{CO})_n$  物种反应的分子原则上既可来自气相，也可以来自邻近的吸附部位。这样的考虑，显然包含着  $\text{CO}$  的离解是有条件的，即生成的  $\text{C}_s$  不应有强的表面键。

含氧中间化合物理论则认为，在反应起始阶段将有  $(\text{COH}_x)_s$ ， $x = 1, 2$  表面“配合物”生成，这就是说， $\text{CO}$  在未离解之前就已经被加氧了。但是迄今为止，尚未能从实验中检测出这类化合物，包括按照这个机理（参见链的增长）生成的一些含氧中间化合物<sup>[300]</sup>。尽管如此，并不能完全排除这一可能性，特别是  $\text{CO}$  在均相配位催化剂体系中实现了加氧以及氢甲酰化等反应之后（参见本书第五章六节）。因为大量实验已经证明，在这类反应中  $\text{CO}$  是无需离解的<sup>[301]</sup>。

看来，这样的争论还会继续下去，因为，最近的研究指出， $\text{CO} + \text{H}_2$  在以不同金属为基础的催化剂上反应时，如图 8-48 所示，催化剂除了可能和氧结合生成不同多种物种之外，和碳也可能生成一系列高反应性的物种，其中含氢物种，诸如  $\text{HCOH}$ ， $\text{CH}_2$  等都已检测出来<sup>[302, 303]</sup>，某些由非离解  $\text{CO}$  派生的表面物种也都用化学俘获技术检定过<sup>[303]</sup>，而且所有这些在金属有机化合物中又都有相应的物种<sup>[304]</sup>。

(b) 链的增长。根据链引发步骤中生成的活性物种已提出了三种链增长机理：按照  $\text{CO}$  不离解的链引发机理，提出了通过含氧中间化合物（烯醇  $=\text{CHOH}$ ，或  $-\text{CH}_2\text{OH}$ ）或者  $\text{CO}$  插入等二种链增长机理。显然， $\text{CO}$  在  $\text{M}-\text{H}$  键中插入的机理乃是在均相



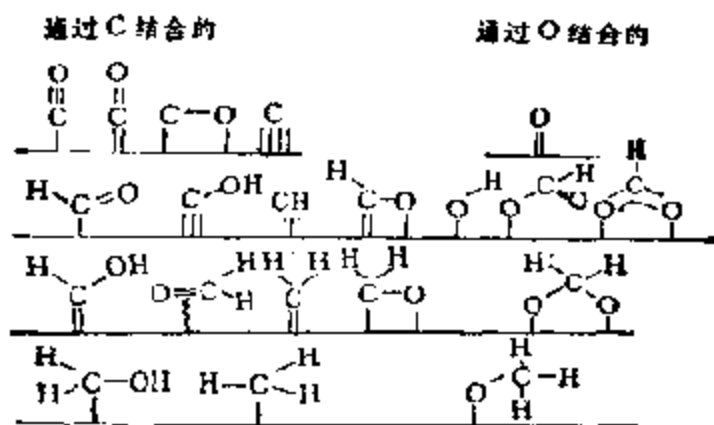
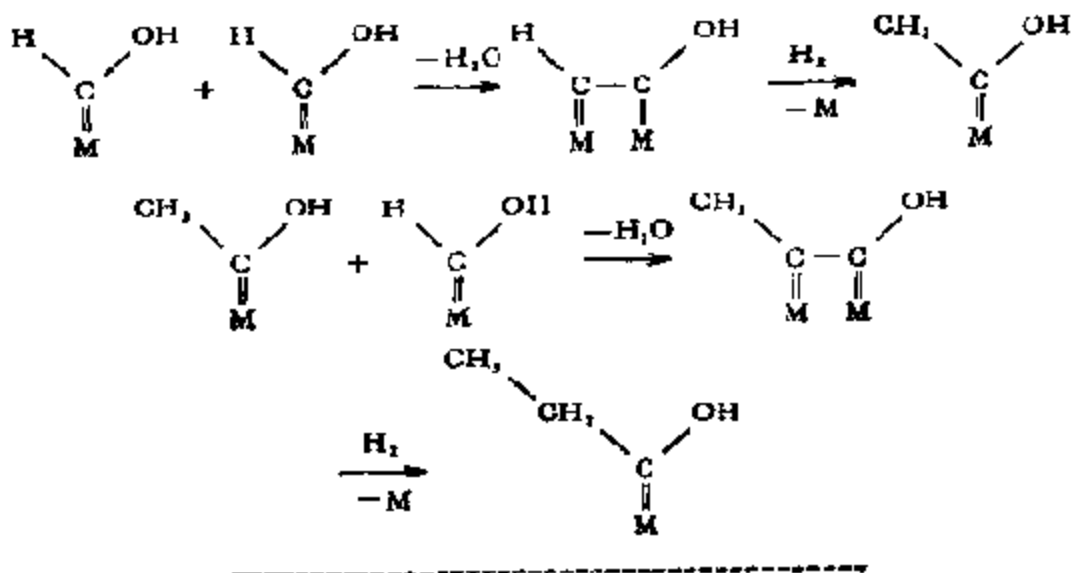
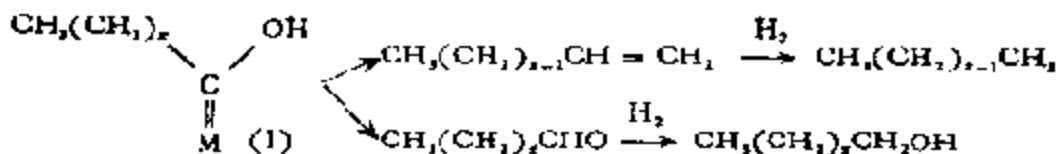


图 8-48 由 CO 派生的表面物种

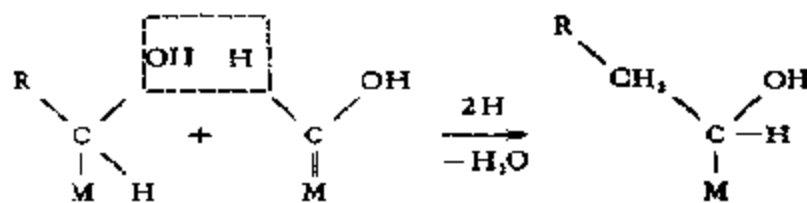
配位催化剂作用的影响下对烯醇插入机理的一个发展。按照 CO 离解的链引发机理,则有通过碳烯物种插入使链增长的机理,现分述如下。

(i) 烯醇物种的脱水缩合机理。1951年, H. H. Storch 和 R. B. Anderson 等人对烯醇中间体理论中的链增长机理提出了新的观点,认为:链的增长是通过 CO 氢化后的羟基碳烯缩合,而链的终止则由烷基化的羟基碳烯 (I) 开裂生成醛或脱去羟基碳烯生成烯烃,而后再分别加氢生成醇及烷烃而完成的<sup>[285]</sup>。

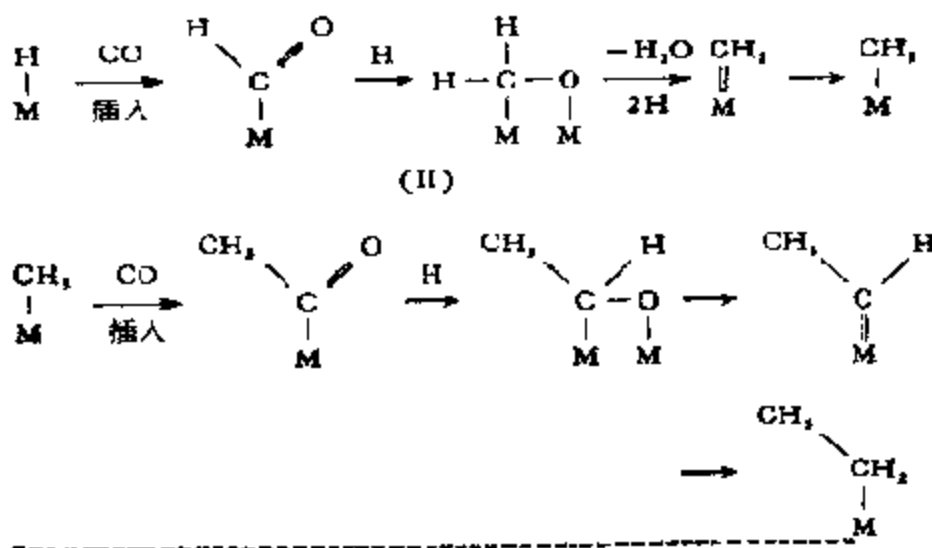




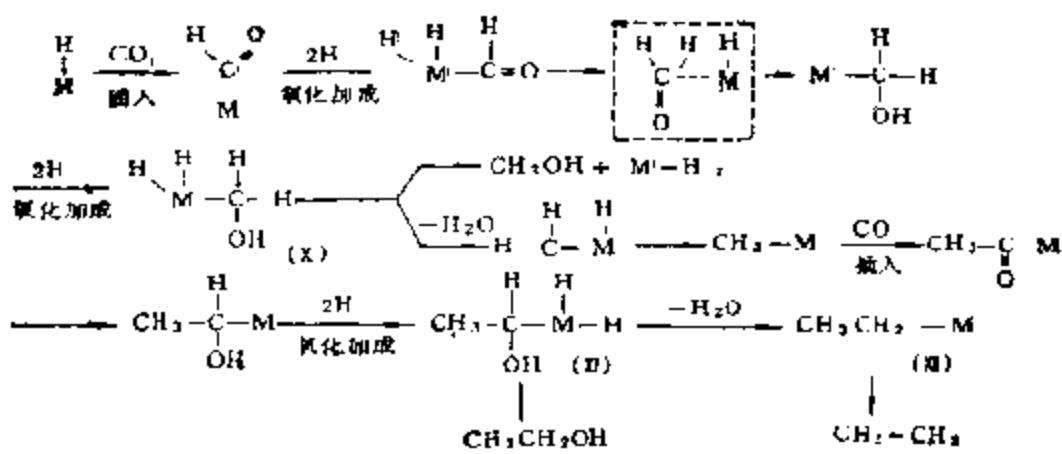
这个机理已在铁催化剂上导入  $\text{CO} + \text{H}_2$  时由红外吸收光谱测得的  $\text{M}-\text{CHOH}$  所证实<sup>[306]</sup>。在以后的年代里，L. Wender 等人<sup>[307]</sup>以及 K. W. Hall 等人<sup>[308]</sup>分别对这个机理作了一些补充和修正，主要指出  $\text{CO}$  有可能先在  $\text{M}-\text{H}$  中插入形成甲酰基，在后者加氢生成醇型吸附物种  $\text{M}-\text{CH}_2\text{OH}$  后再缩合使链增长的



(ii)  $\text{CO}$  插入机理。H. Pichler 和 H. Schulz 受均相有机金属催化剂作用机理的影响，于 1970 年提出了 F-T 合成也可能从  $\text{CO}$  在  $\text{M}-\text{H}$  中插入开始的主张。这个机理的重要特点是假定在形成甲酰基后，能进一步加氢生成如 (II) 所示的桥式氧化亚甲基物种，后者则可进一步加氢生成碳烯和甲基，经过  $\text{CO}$  在  $\text{M}-\text{H}$ ， $\text{M}-\text{R}$  中反复的插入和加氢完成了链的增长<sup>[309]</sup>







把这个机理完全纳入了均相配位催化的基元反应之中。这个机理存在和上述 Pichler 机理相同的缺点，而且反应中水的还原脱离也颇难解释。

(iii) 碳烯插入机理。1978 年以前，以金属有机化合物均相催化反应机理为依据的 CO 非离解吸附和插入的理论，在探讨 F-T 合成反应机理时占有统治地位。但自 R. W. Joyner 由 XPS 测得对 F-T 合成具有高催化活性的金属，如 Fe, Co, Ni, Ru 等都具有使 CO 离解，而活性不高的 Pd, Pt, Rh 等又难于使 CO 离解的信息之后，碳化物理论又重新活跃了起来<sup>[113]</sup>。以后在这方面获得了一系列有说服力的数据。例如，可以把如图 8-49 所示的

铁的原于簇结构，看作 CO 在金属表面上离解的中间物种或者碳化物模型<sup>[114]</sup>。又如，当温度高于 200℃ 时，CO 在 Fe, Co, Ni, Ru 等催化剂上很容易进行歧化反应，在表面上沉积的碳在 300℃ 时，可直接和 H<sub>2</sub> 反应生成 CH<sub>4</sub>，

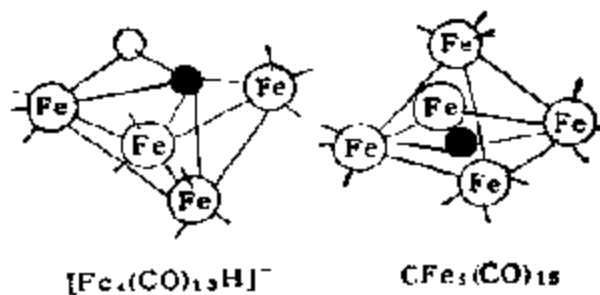


图 8-49 吸附 CO 和解离碳物种的关系，以二种铁原子簇配合物为例

在较低温度下则生成 C<sub>1</sub>-C<sub>n</sub> 的烷烃，但在室温下，CO 既不能离

解也不能和氢反应<sup>[155]</sup>,等等。再如, J. G. McCarty 等人发现,当在 Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上通过 CO 时可以因温度不同生成四种不同的碳种: 化学吸附碳 ( $\alpha$ ), 体相的 Ni<sub>3</sub>C, 非结晶碳 ( $\beta$ ) 和结晶碳。在 227°C 时生成的完全是  $\alpha$  碳, 加热至 327°C 时  $\alpha$  碳可完全转化成为  $\beta$  碳,  $\alpha$  碳和体相表面 2—3 层内的 Ni<sub>3</sub>C 的反应性远比  $\beta$  碳和结晶碳的好。C 的沉积量愈大, 反应性就愈差, 温度到 395°C 以上时, 只要 6—7min,  $\alpha$  碳即能转化成  $\beta$  碳, 而大部分  $\beta$  碳则变成了结晶碳, 也就是说, 在 CO 和金属的反应中, 沉积碳量随时间、温度而增大, 而其反应性则随沉积量而减小<sup>[156]</sup>。还可以举出许多 CO 离解生成碳的例子<sup>[158]</sup>。

现代的碳化物理论认为, 反应中链的增长是由 CO 在催化剂表面上解离生成的碳, 经加氢变成 CH<sub>2</sub>, 而后再变成烃类的。但如果加氢的速度较慢, 反应温度又较高, 那么, 碳就会转化为碳化物甚至石墨, 积聚在表面上, 石墨析出的温度因金属而异, 取决于金属碳化物的分解温度。在一个通过 CO 歧化反应沉积有一定量碳的 Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂上, 用脉冲送入 H<sub>2</sub> 以考察表面各种碳种的加氢活性时发现, 230°C 时的碳种最易和 H<sub>2</sub> 反应, 但在反应温度大于 250°C 时, 就会失去活性, 在 430°C 时生成的碳加氢比较困难。这就是说, 于 230°C 生成的碳化钴, 在温度超过 250°C 时即行分解并转化成石墨和失去活性<sup>[157]</sup>。

看来, CO 在某些金属上离解并生成多种碳种已毋庸置疑, 问题是碳种在加氢过程中生成何种氢化物参与反应。首先, J. Happel 等人利用 <sup>13</sup>C 同位素, 通过过渡应答法, 研究了 CO 在 Ni 催化剂上的加氢作用, 所得结果表明, CO 在 Ni 上的吸附速度很快, 但表面碳种和气相 CO 的交换速度却很慢, 反应主要是由 CO 离解生成 C 和活性的表面碳种, 逐次加氢 C → CH → CH<sub>2</sub> → CH<sub>3</sub>, 最后生成 CH<sub>4</sub> 的。反应中碳的主要氢化物为 CH—, —CH<sub>2</sub> 以及 —CH<sub>3</sub> 的浓度小于 CH— 的 40%, 活性的表面碳种种类很多, 约为 —CH 的 10% 左右<sup>[159]</sup>。P. Biloen 等人也曾在 Ni, Co, Ru 等催化剂上对 CO 的加氢反应, 用同位素交换进行过过渡应

答法的研究<sup>[219]</sup>，但是由这两个组得到的研究结果表明，似乎只有极小一部分表面吸附物种和 F-T 合成有关。要确定反应中间体中是否存在着含氧化合物确实是件相当困难的事。在以后的不少工作中，例如，J. Galuszka 等人用 IR 在 Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂上研究 CO 加氢的工作<sup>[220]</sup>，他们也只发现，CH<sub>4</sub> 的生成速度取决于表面上碳的氢化物浓度，以及扩展的红外谱带只和吸附的 CO 有关。在 W. M. H. Sachtler 等人用 <sup>13</sup>C 同位素的研究中，也只发现表面的 <sup>13</sup>C 浓度和 CH<sub>4</sub> 的生成存在着很好的相关性<sup>[221]</sup>，认为 CO 的离解乃是反应的控制步骤，都没有观察到有含氧化物生成的迹象。

以上结果反映出 CO 在某些金属表面上加氢生成烃类时，未必经由含氧化合物的中间阶段，而可由离解的碳直接氢化完成，那么，碳的氢化物又以何种形式和方式参与链的增长的呢？近年来有机金属化合物，特别是金属簇化物的结构给人以启迪。如图 8-50 所示，碳的氢化物一旦和金属形成某种结构的配合物之后，进一步加氢的活化能就可大大减小。在 M<sub>l</sub>-C, M<sub>m</sub>-CH, M<sub>n</sub>-CH<sub>2</sub> 中，l, m, n 的值愈小(金属-碳的不饱和度愈高)，反应性就愈高。部分氢化的中间体 (M<sub>3</sub>-CH, M<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, M-CH<sub>3</sub>) 很容易达到平衡值，由这些中间体生成 C-C 键的可能性也最高<sup>[222]</sup>。

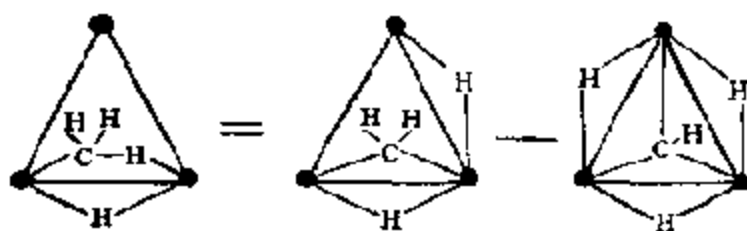


图 8-50 借亚甲基桥联的三簇原子簇的反应

A. T. Bell 等人用活性清扫法确认，在稳定的 CO + H<sub>2</sub> 反应体系中确有一CH<sub>2</sub>-存在，他们在 Ru/SiO<sub>2</sub> 催化剂上导入少量乙烯可以增大丙烯的生成量，导入环己烯则可获得烷基衍生物，和在环己烯双键上有由亚甲基形成的三元环附加物。可见，-CH<sub>2</sub>-

乃是烃类合成反应中的重要中间体<sup>[23]</sup>。

R. Pettit 等人为了验证所述一种链增长机理,曾进行了下述以偶氮甲烷 ( $\text{CH}_2\text{N}_2$ ) 为添加剂的试验。(a) 在  $\text{CO} + \text{H}_2$  的原料气体中添加和不添加偶氮甲烷, 研究产物分布的变化; (b) 用同位素标志的  $^{13}\text{CO}$ , 研究不同配比的  $^{13}\text{CO}:\text{H}_2:^{14}\text{CH}_2\text{N}_2$  混合气体经反应后产物中  $^{12}\text{C}$  和  $^{13}\text{C}$  的分布。根据不同机理, 对某一反应产物, 例如丙烯可预测其中  $^{12}\text{C}$  和  $^{13}\text{C}$  的分布, 结果如表 8-20 所示<sup>[24]</sup>。实验值和按  $\text{CH}_2$ -插入推出的结果一致, 即产物向高碳数一侧移动, 丙烯中的  $^{12}\text{C}$  和  $^{13}\text{C}$  成混合组成。另外, 他们还在 Co-硅藻土催化剂上于 1atm, 210°C 时由  $\text{CH}_2\text{N}_2$  反应, 这时得到的 C<sub>3</sub> 产物的分布和由一氧化碳加氢得到的几乎是一样的。

表 8-20 按各种机理丙烯生成物和同位素分布

链增长机理	产物分布	丙烯中的同位素分布
1. $\text{CH}_2$ -插入	向高碳数方向转移	$^{12}\text{C}$ 和 $^{13}\text{C}$ 的混合物
2. 羧化碳烯脱水缩合	二种分布	$^{12}\text{C}-^{12}\text{C}-^{13}\text{C}; ^{12}\text{C}-^{13}\text{C}-^{12}\text{C}$
3. CO 插入	无变化	$^{13}\text{C}-^{13}\text{C}-^{13}\text{C}; ^{13}\text{C}-^{12}\text{C}-^{13}\text{C}$

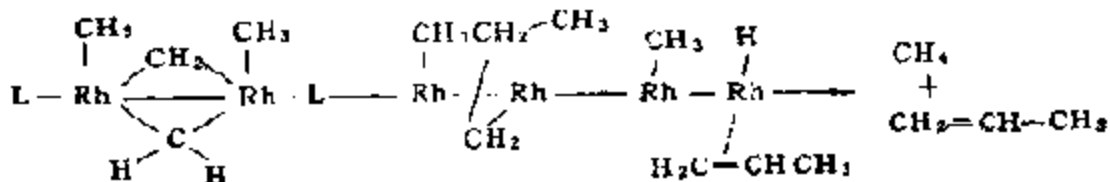
之后, 他们还在 Ni, Pd, Fe, Co, Ru, Cu 等催化剂上由 ( $\text{CH}_2\text{N}_2$ ) 合成乙烯, 如图 8-51 所示那样, 产物在有氧时发生了明显的变化: 在 Ni, Pd, Fe, Co, Ru 等催化剂上, ( $\text{CH}_2\text{N}_2$  和  $\text{H}_2$ ) 反应生成了  $\alpha$ -烯烃和正构烷烃, 这一产物分布和 F-T 合成时的一样, 和温度、以及氢压有关, 氢的分压越高, 烯烃就越少, 链也越短。在铜催化剂上只有  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$  生成, 这显然是由于铜不能使  $\text{H}_2$  活化, 没有在起始步骤中生成  $\text{CH}_3$  之故<sup>[24]</sup>。

把 R. Pettit 的这一研究结果应用于  $\text{CO} + \text{H}_2$  反应, 那么, F-T 合成的反应机理就可以描述为: CO 在某些金属表面上先离解成表面碳和表面氧, 表面氧因催化剂、合成气组成、反应条件的不同生成  $\text{H}_2\text{O}$  以及  $\text{CO}_2$ , 而表面碳则加氢依次生成碳的各种氢化物。链的增长则通过甲基和表面的碳烯反应开始, 而后再通过碳烯的插入来完成





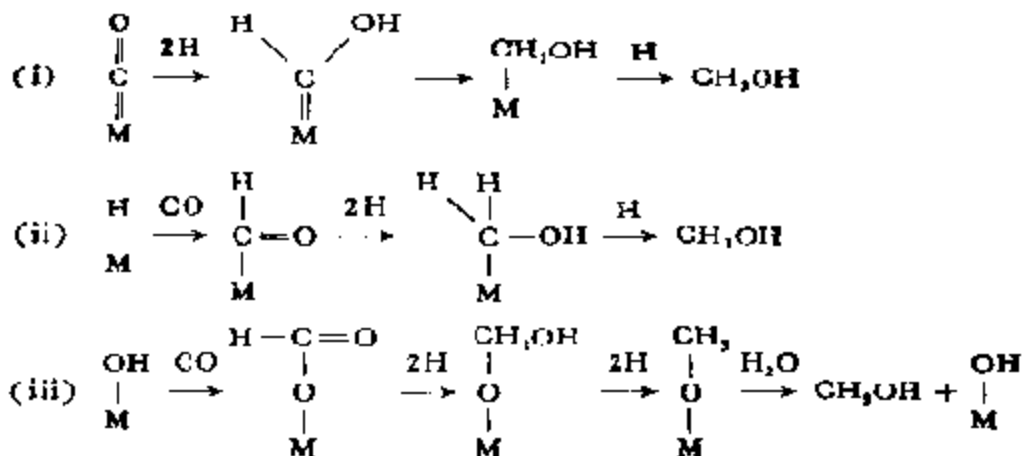
后者如由下述 Rh 羧基簇通过  $\beta$  消除即可由烷基获得烯烃产物<sup>[26]</sup>



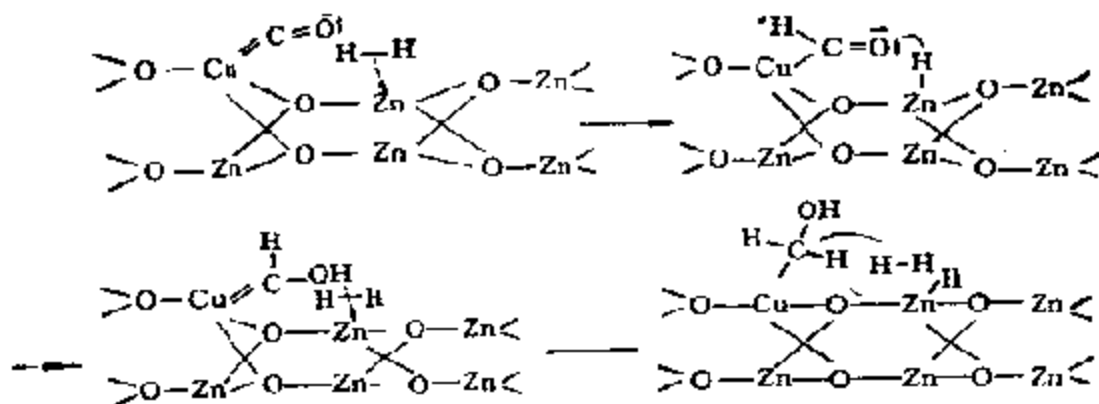
如众所周知, 碳烯 ( $=CH_2$ ) 作为六电子体在 C—H 键中插入的反应, 则在有机反应中是屡见不鲜的(碳烯化学). 至于要用  $-CH_3$  插入来说明 F-T 合成中含氧化合物的生成看来是不容易的. 但是, 如果把 CO 的插入作为链终止的步骤, 那么, 对这一矛盾也许就能自圆其说.

(c) 链的终止. 在上面讨论各种链增长的机理时已分别论及了有关链终止的过程. 总的来说, 链的终止不外通过表面烷基(或醛)的进一步加氢转化成产物烷烃(或者醇), 和通过  $\beta$ -消除转化成烯烃脱离表面二种途径. 根据新的实验事实, 特别是金属有机反应的实验结果, 链的终止最可能的是取放出  $\alpha$ -烯烃的途径, 烷烃则是由烯烃重新吸附后加氢获得的.

(d) 甲醇合成的反应机理. 前已述及,  $CO + H_2$  在 Fe, Co, Ni, Ru 等金属表面上反应时, 迄今尚未发现有含氧化合物生成. 活性的合成甲醇催化剂由铜和锌的氧化物组成, 氧化铬(铝)具有某种助催化作用. 这个反应系在加压下进行, 所以, 详细的反应机理应在加压下研究才有可能说明. J. R. Katzer 等人曾用配比为 1:1 的  $^{13}C$   $^{16}O$  和  $^{12}C$   $^{18}O$  混合气体为原料, 在 Rh/TiO<sub>2</sub> 上加氢获得了甲醇, 产物中的同位素分布表明产物主要为  $^{13}CH_3^{16}OH$  和  $^{12}CH_3^{18}OH$ , 这里没有 C 和 O 离解后生成的甲醇, 可见, 反应和烃类合成的完全不同, 可能是按 CO 非离解吸附进行的<sup>[27]</sup>. 据此有人提出了以下三种可能的机理<sup>[28]</sup>



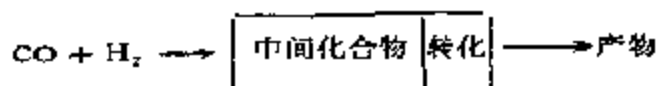
反应机理 (i) 和 (ii) 和上节中已作过介绍的羟基碳烯和 CO 插入的机理相一致, 机理 (iii) 则假设 CO 先在表面 O—H 键中插入生成甲酸盐, 而后再加氢脱水生成甲醇<sup>[228]</sup>。在这三种机理中, 机理 (i) 最易为人所接受<sup>[229]</sup>。在甲醇合成中 ZnO 是主催化剂, 而铜可以助长对 CO 的吸附和促进加氢。K. Klier 等人对 CO+H<sub>2</sub> 在 Cu-ZnO 催化剂上生成 CH<sub>3</sub>OH 提出了如下的反应机理 CO



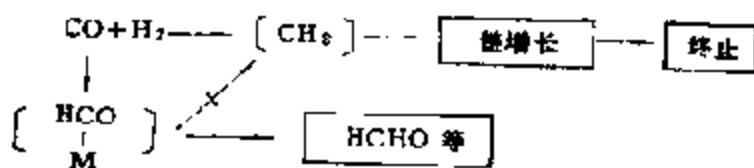
先在 Cu(I) 上进行非解离吸附并活化, H<sub>2</sub> 则在 ZnO 表面上活化, 当 Cu(I) 变成 Cu(O) 时即失去活性, 而后再通过 O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> 等的活化重新返回 Cu(I)<sup>[229]</sup>。当然, CO 在 M—C 和 M—O 中插入也并不是不可能, 而且, M—O 和 M—C 常见于有机金属配合物中, 已经发现, Zr 配合物中的 CO 配体就是通过甲氧基转化成甲醇的<sup>[30]</sup>。

现在,  $\text{CO} + \text{H}_2$  合成即使不考虑均相配位催化中氢甲酰化一类反应, 在多相催化中也已远远超出了原先合成汽油 (F-T 合成)、合成甲醇的范围。当前,  $\text{CO}$  加氢的领域已扩展到对低级烯烃、低碳醇和  $\text{C}_2-\text{C}_3$  含氧化合物, 例如乙二醇、乙酸等的选择合成。在这一领域内研究的直接目的就是想开发出新的、性能更好的催化剂。在这方面, 如众所周知, 由于由经典 F-T 催化剂获得的产物的分布, 常常受反应机理 ( $-\text{CH}_2$  物种的增长) Schulz-Flory 分布<sup>[329]</sup>的限制。为了改变对产物的选择性, 目前主要采用对催化剂修饰, 在催化剂中添加第二种合适的金属的办法, 以及寄希望于在链的终止过程中, 有非离解吸附  $\text{CO}$  参与以促进低碳醇的形成。

在第一个方面, 目前已有许多专利和文献涉及到“修饰的 F-T 催化剂”, 特别是含  $\text{Co}$  和  $\text{Fe}$  二种金属的催化剂<sup>[291, 330]</sup>。所得结果表明, 提高低碳烷烃和烯烃的选择性常常会降低产率<sup>[329]</sup>。最鼓舞人心的结果则得自在低碳醇合成中用铜修饰的  $\text{Fe}$  和  $\text{Co}$  的催化剂[参见表 3-19(c)]。一个可以完全改变 F-T 合成产物分布的方法是在 F-T 催化剂中加入另一种催化剂, 例如分子筛, 使原来的产物就地转化(例如裂解)。这方面已经获得了许多有意义的结果, 例如, 从一个由合成甲醇催化剂和分子筛结合起来的双功能复合催化剂, 可以对轻质烃馏份获得很好的选择性<sup>[330]</sup>。这种将原来的产物或中间产物就地转化成产物的新工艺(一体化)



无疑是近年来多相催化工艺中的一大成就。在第二个方面, 根据以上对  $\text{CO} + \text{H}_2$  合成机理的讨论可见, 如能促进非离解  $\text{CO}$  参与中间化合物的生成, 避免或者减少  $-\text{CH}_2$  的插入反应 (F-T 系统), 那么,  $\text{CO}/\text{H}_2$  合成就有可能向提高含氧化合物选择性的方向转移



这样的转化当然可以归属于在均相催化体系中合成  $\text{C}_2\text{—C}_3$  含氧化合物的反应之中[参见表 3-19(b)]。

### 选读参考书

- [1] G. C. Bond, *Catalysis by Metals*, Acad. Press, London, 1962.
- [2] J. R. Anderson, *The Structure of Metallic Catalysts*, Acad. Press, London, 1975.
- [3] D. Imelik *et al.* (eds), *Metal-Support and Metal Additive Effect in Catalysis*, Elsevier, 1982.
- [4] D. Imelik *et al.* (eds), *Catalyse par les Metaux*, Edition du CNRS, 1984.
- [5] Д. Шолов, А. Андреев, *Химическая Связь при Адсорбции и Катализе*, Том I, Металлы, Изд. БАН, София, 1975.

### 参 考 文 献

- [1] 日本化学会編, *化学便覧, 基礎篇 I*, 丸善, 1966.
- [2] H. S. Hull, A. F. Reid, A. G. Turnbull, *Inorg. Chem.*, **6** 805 (1967)
- [3] P. A. Berger, J. E. Roth, *J. Phys. Chem.*, **71** 4307 (1967).
- [4] N. A. Nielsen, K. B. Keating, W. R. Miller, *Surf. Sci.*, **8** 307 (1967).
- [5] 牧島敏二, *触媒*, **2**, 168 (1960)
- [6] G. C. Bond, *Disc. Faraday Soc.*, No. 41 200 (1966).
- [7] D. A. Dowden, *Anales Real. Soc. Espanol. Fis. Y. Quim.*, **B** 61 177 (1965).
- [8] С. З. Рогинский, *Жур. Физ. Хим.*, **6** 334 (1935).
- [9] O. Beck, *Disc. Faraday Soc.*, No. 8 118 (1950).
- [10] D. A. Dowden, P. W. Reynolds, *ibid.*, No. 8 184 (1950).
- [11] J. J. Rooney, *J. Catal.*, **3** 486 (1964).
- [12] Д. Шолов, А. Андреев, *Химическая Связь при Адсорбции и Катализе*, Том I, Металлы, Изд. БАН, София, 1975.
- [13] Th. N. Rhodin, G. Ertl, *The Nature of The Surface Chemical Bond*, North Holland, Amsterdam, 1979.
- [14] G. C. Bond, *Surf. Sci.*, **18** 11 (1969).
- [15] Дж. К. Бонд, *Труды 4 Международного Конгресса по Гетерог. Катализу*, М., 1968, Том II, М. Наука, С. 250, 1970.
- [16] А. А. Баландян, *Мультициклическая Теория Катализа*, Том I, Изд-во

МГУ, 1963.

- [17] G. K. Borekov, *J. of Indian Chem. Soc.*, **56**(3) 273 (1979).
- [18] C. J. Davison, L. P. Germer, *Phys. Rev.*, **20** 705 (1927).
- [19] C. W. Tucker, *Surf. Sci.*, **2** 516 (1964).
- [20] C. J. Davison, P. J. Estrup, *ibid.*, **9** 463 (1968).
- [21] J. P. Coad, H. E. Bishop, J. C. Riviere, *ibid.*, **21** 253 (1970).
- [22] Y. Margoniski *et al.*, *ibid.*, **53** 488 (1975); *J. Appl. Phys.*, **47** 3868 (1976).
- [23] G. A. Somorjai, *Principles of Surface Chemistry*, New Jersey, Prentice Hall, 1972.
- [24] J. W. May, *Adv. in Catal.*, **21** 151 (1970).
- [25] В. Ф. Киселев и др., *Адсорб. Процессы на Поверхности по Полупроводников и Диэлектриков*, М. Наука, 1978.
- [26] T. Toyu, *J. Vac. Sci. Technol.*, **9** 890 (1972).
- [27] D. A. King, *Surf. Sci.*, **47** 384 (1975).
- [28] С. З. Рогинский, *Адсорбция и Катализ на Неоднородных Поверхностях*, Изд-во АН СССР, М-Л., 1948.
- [29] D. Menzel, *Surf. Sci.*, **47** 370 (1975).
- [30] T. E. Madey, J. T. Yates Jr., *ibid.*, **63** 203 (1977).
- [31] J. J. Czyzewski, *Acta Univ. Wratislavi.*, **28** 7 (1977).
- [32] J. J. Czyzewski, T. E. Madey, J. T. Yates Jr., *Phys. Rev. Lett.*, **32** 777 (1974).
- [33] J. W. Gadzuk, *Phys. Rev.*, **B12** 5608 (1975).
- [34] М. В. Гомоюнова, *ЖТФ.*, **47** 673 (1977).
- [35] J. C. Fuggle *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **51** 163 (1975); *Chem. Phys.*, **11**, 307 (1975).
- [36] R. Suhrmann, Y. Mizushima, A. Hermann *et al.*, *Z. Phys. Chem. (BRD)*, **Bd 20** (5) 332 (1959).
- [37] J. C. P. Mignolet, *Chemisorption*, London, Butterworth, 1957.
- [38] И. Мюллер, *Изв. АН СССР, Сер. Физ.*, **35** 345 (1974).
- [39] И. И. Третьяков, в *Кн. Проб. Ким. и Кат.*, Том 10, Изд-во АН, 1960.
- [40] W. H. Weinberg, R. P. Merrill, *Surf. Sci.*, **33** 493 (1972).
- [41] W. H. Weinberg, *J. Vac. Sci. Technol.*, **10** 89 (1973).
- [42] Z. Knor, *J. Catal.*, **47** 140 (1977).
- [43] C. F. Melius, *Chem. Phys. Lett.*, **39** 287 (1976).
- [44] R. Gomer, *Solid State Phys. Adv. Res. Appl.*, **30** 93 (1975).
- [45] K. F. Wojcchowski, *Le Vide*, **167** 197 (1974).
- [46] D. A. Dowden, *J. Chem. Soc.*, 1950 242.
- [47] M. Wolfberg, L. Helmholz, *J. Chem. Phys.*, **20** 837 (1952).
- [48] D. Shopov, A. Andreev, D. Petkov, *J. Catal.*, **13** 123 (1969).
- [49] D. J. M. Fassett, H. Veerbeek, A. Van der Avoird, *Surf. Sci.*, **29** 501 (1971).
- [50] C. R. Abeledo, P. W. Selwood, *J. Catal.*, **8** 375 (1967).

- [51] B. W. Anderson, *Phys. Rev.*, 124 41 (1961).
- [52] E. Ande, N. Majlis, D. Grempel, *J. Phys. C, Solid State Phys.*, 10 2965 (1977).
- [53] T. B. Grimly, *J. Am. Chem. Soc.*, 90, 3016 (1968).
- [54] J. W. Gadzuk, *Phys. Rev.*, B1 2110 (1970).
- [55] D. R. Penn, E. W. Plummer, *ibid.*, B3 1216 (1974).
- [56] В. Л. Бонг-Бруевич и др., Проб. Кин. и Ката., Т. 10, М. Изд-во СССР, 1960, С141.
- [57] J. C. Slater, K. H. Johnson, *Physics Today*, 27 1034 (1975).
- [58] D. E. Eastman, I. K. Cashion, *Phys. Rev. Lett.*, 27 1520(1971).
- [59] H. D. Hugstrum, J. E. Kowe, J. C. Tracy, *Experimental Methods in Catalysis Research*, Vol. 3, Ed. R. B. Anderson, New York, Acad. Press, p. 42, 1976.
- [60] E. W. Plummer, *Interaction on Metal Surfaces*, Top. Appl. Phys., Berlin, Vol. 4, p. 143, 1975.
- [61] R. W. Joyner, *Surf. Sci.*, 48 677 (1974).
- [62] J. Küppers, H. Conrad, G. Ertl *et al.*, *Japan J Appl. Phys.*, Suppl 2, Part 2, p. 225, 1974.
- [63] А. А. Валандин, Мультиплетная Теория Катализа, Т. II, Изд-во МГУ, 1963.
- [64] R. I. Moss, *Experimental Methods in Catalytic Research*, Eds. R. B. Anderson, P. T. Dawson, Vol. 2, Acad. Press, 1976.
- [65] a. C. R. Adams, H. A. Bensei, R. M. Curtis, R. G. Meisenheimer, *J. Catal.*, 7 336 (1962);  
b. J. B. Anderson, J. Shimoyama, *Proc. 5th Intern. Cong. on Catal.*, Miami-Beach, 1971, Vol. 1, North-Holl. Publ. p. 695, 1973.
- [66] J. W. E. Coenen, R. Z. C. Van Meerten, H. T. Rijnren, *ibid.*, p. 671.
- [67] R. Van Hardeveld, F. Hartog, *Surf. Sci.*, 15 189 (1969), *Adv. in Catal.*, 22, 75 (1972).
- [68] C. Heising, *Phys. Rev.*, 82 87 (1951).
- [69] J. F. Nicholas, *Austral. J. Phys.*, 21 21 (1968).
- [70] B. E. Sundquist, *Acta Met.*, 12 67, 585 (1964).
- [71] W. Kompanowski, *Surf. Sci.*, 18 373 (1968).
- [72] О. М. Полторац, В. С. Бородин, *Жур. Физ. Хим.*, 40 1436 (1966).
- [73] Дж. В. Ф. Койнен, *同* (15) С. 292.
- [74] О. Г. Шлоссер, *同*(15) С. 290.
- [75] G. C. Bond, *Platinum Metal Rev.*, 19, 126 (1975).
- [76] Н. М. Зайдман *Кин. и Кат.*, 13 1012 (1972).
- [77] 正井満夫, 西山覚, *触媒講座 5, 工学篇, 触媒設計*, 触媒学会編, 141(1985).
- [78] J. Escard *et al.*, *Bull. Soc. Chim France.* (3-4) p. 319, 1976.
- [79] D. Briggs, *J. Electron Spectr.*, 9 487 (1976).
- [80] P. W. Selwood, *Chemisorption and Magnetization*, New York, Acad. Press, 1975.

- [81] А. А. Слинкин, Э. А. Федороская, *Усп. Хим.*, **40** 1057 (1971).
- [82] T. E. Whyte, *Catal. Revs.*, **8** 117 (1973).
- [83] H. Spindler, *Z. Chemie*, **13** 1 (1973).
- [84] J. L. Carter, J. H. Sinfelt, *J. Catal.*, **10** 134 (1968).
- [85] M. C. Hobson, *Surf. Membrane Sci.*, **8** 1 (1972).
- [86] J. A. Dumesik, H. Topsøe, M. Boudart, *J. Catal.*, **37** 513 (1975).
- [87] Ю. Ф. Крупнянская, И. П. Суздальев, *ЖЭТФ*, **65** 1715 (1974), **67** 736 (1974).
- [88] В. Л. Евдокимов, *ЖФХ.*, **41** 2505 (1967).
- [89] 奥原敏夫, 超分子-科学と応用, 日本化学会編, 化学雑誌, **48**, 198 (1985).
- [90] a. G. M. Schwab, J. Block, G. Schultze, *Angew. Chem.*, **71** 101 (1959);  
b. Z. G. Szabo, F. Sulymski, *Actes 2-me Congress Intern. de Catalyse. Paris*, 1960, Vol. 2, Paris Technip, p. 1627, 1961.
- [91] Н. И. Ильченко, В. А. Юза, П. А. Ройгер, *ДАН СССР*, **172** 133 (1967).
- [92] L. Figueras, B. Meunier, L. Demourgues, *J. Catal.*, **19** 315 (1970).
- [93] С. В. Маркевич, Л. С. Кравчук, Л. А. Купча, *ДАН БССР*, **21** 833 (1977).
- [94] А. В. Клярюв, О. В. Крылов, Дж. Келкс, *Кин. и Кат.*, **18** 1487 (1977).
- [95] J. L. Ogilvie, A. Wolberg, *J. Appl. Spectrosc.*, **26** 401 (1972).
- [96] S. T. Tauster, *Acc. Chem. Res.*, **20**, 389 (1987).
- [97] S. T. Tauster, S. C. Fung, R. L. Garten, *J. Am. Chem. Soc.*, **100** 170 (1978).
- [98] S. T. Tauster, S. C. Fung, R. T. K. Baker, J. A. Hordley, *Science*, **211** 1121 (1981).
- [99] R. T. K. Baker, E. B. Prestridge, R. L. Garten, *J. Catal.*, **59** 293 (1979).
- [100] R. T. K. Baker, *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier, **11** 57 (1982).
- [101] J. A. Horsley, *J. Am. Chem. Soc.*, **101** 2870 (1979).
- [102] S. C. Fung, *J. Catal.*, **78** 225 (1982).
- [103] C. C. Kao, S-C Tsai, Y-W. Chung, *J. Catal.*, **73** 136 (1982).
- [104] J. M. Herrman, *J. Catal.*, **89** 404 (1984).
- [105] P. G. Menon, G. F. Froment, *Appl. Catal.*, **1** 31 (1981).
- [106] J. C. Coressa *et al.*, *Proc. of 8th Intern. Congr. on Catal.*, Vol. 5, 217 (1984).
- [107] F. Meriaudeau *et al.*, *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier, **11** 95 (1982).
- [108] D. E. Resasco, G. L. Haller, *J. Catal.*, **82** 279 (1983).
- [109] G. L. Haller *et al.*, *Proc. of 8th Intern. Congr. on Catal.*, Vol. 5, 135 (1984).
- [110] J. Santos, J. Phillips, J. A. Dumesic, *J. Catal.*, **81** 147 (1983).
- [111] H. K. Sauleghi, V. E. Henrich, *J. Catal.*, **87** 279 (1984).
- [112] S. Takatani, Y. W. Chung, *J. Catal.*, **90** 75 (1984).
- [113] J. Sauz *et al.*, *J. Phys. Chem.*, **89** 5427 (1985).

- [114] T. Huizinga, R. Prias, *J. Phys Chem.*, **87** 173 (1983).
- [115] M. J. Kelley *et al.*, *J. Mol. Catal.*, **20** 235 (1983).
- [116] A. K. Singh, N. K. Pande, A. T. Bell, *J. Catal.*, **94** 422 (1985).
- [117] A. J. Simoes *et al.*, *J. Catal.*, **86** 359 (1984).
- [118] B. A. Seaton *et al.*, *ibid.*, **77** 85 (1982).
- [119] 岡本康昭, *触媒*, **27** 205 (1985)
- [120] T. Huizinga *et al.*, *Surf. Sci.*, **135** 580 (1983).
- [121] D. R. Short *et al.*, *J. Catal.*, **82** 299 (1983).
- [122] H.F. J. Van't Blik *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **107** 3139 (1985).
- [123] 荒川裕則、岡森公夫、内島俊雄, *Petrotech.*, **6** 859 (1983).
- [124] J. B. F. Anderson *et al.*, *Appl. Catal.*, **21** 179 (1986).  
H. Orita, S. Naito, K. Tamura, *J. Phys. Chem.*, **89** 3066 (1985).
- [125] 内島俊雄、岡森公夫, *表面科学*, **5** 332 (1984).
- [126] J. Horvath, M. Polanyi, *Trans. Faraday Soc.*, **30** 1164 (1934).
- [127] F. Hartog, P. Zwitering, *J. Catal.*, **2** 79 (1963).
- [128] R. P. Eischen, W. A. Pliskin, *Adv. Catal.*, **10** 1 (1956).
- [129] L. H. Little, *Infrared Spectra of Adsorbed Species*, Acad. Press, New York, 1966.
- [130] J. D. Prentice, A. Lequinis, N. Sheppard, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 1976 76.
- [131] L. I. Kesmodel, L. H. Dubois, G. A. Somorjai, *J. Chem. Phys.*, **70**, 2180 (1979).
- [132] J. E. Dempth, *Chem. Phys. Lett.*, **45** 12 (1977).
- [133] L. L. Kesmodel, P. C. Stair, R. C. Buczold, G. A. Somorjai, *Phys. Rev. Lett.*, **36** 1316 (1976), **40** 1044 (1978).
- [134] A. Ozaki, *Isotopic Studies of Heterogeneous Catalysis*, Kodansha, 1977.
- [135] T. Keii, *J. Res. Catal.*, Hokkaido Univ., **3** 35 (1953); *J. Chem. Phys.*, **22** 144 (1954); *煤触*, **14** 47 (1956).
- [136] J. Turkevick, F. Bonner, D. O. Schissler, A. P. Irsa, *Disc. Faraday Soc.*, No. 8, 325 (1950).
- [137] C. Kemball, *Adv. Catal.*, **8** 223 (1959).
- [138] G. C. Bond, C. R. Sum, *Stud. Catal.*, (*Extr. Mem. Soc. R. Sci. Lieger*), 6e Ser., tome 1, fasc 4, p.5 (1971).
- [139] R. L. Burwell Jr., B. K. C. Shim, C. Rowlinson, *J. Am. Chem. Soc.*, **79** 5142 (1957); J. R. Anderson, C. Kemball, *Proc. Roy. Soc.*, **A226**, 472 (1954); R. L. Burwell Jr., *Acc. Chem. Res.*, **2**, 289 (1969).
- [140] J. J. Rooney, *Chem. Brit.*, **2** 242 (1966).
- [141] J. E. Guzman, *Catalytic Conversion of Hydrocarbons*, Acad. Press, New York, 1969.
- [142] A. J. Renouprez, *Catalyse par les Metaux*, ed. B. Imelik *et al.*, CNRS, Paris, p. 113, 1984; G. C. Bond, *Catalysis by Metals*, Acad. Press, New York, p. 312, 1962.
- [143] R. Ugo, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **11**(2) 225—297 (1975).



- [144] J. W. May, *Adv. in Catal.*, **21** 151(1970).
- [145] K. E. Lu, R. R. Fye, *Surf. Sci.*, **48** 677(1974).
- [146] C. R. Helms, H. P. Bonzel, S. Kelemen, *J. Chem. Phys.*, **65** 1773(1976).
- [147] B. E. Niewenhans, *Surf. Sci.*, **59** 430(1976).
- [148] K. Christman, G. Ertl, T. Pignet, *ibid.*, **54** 365, **60** 365(1976).
- [149] K. Y. Yu, W. E. Spicer, J. Lindan, *ibid.*, **57** 157(1976).
- [150] J. E. Demuth, *ibid.*, **65** 369(1977).
- [151] J. C. P. Mignolet, *Chemisorption*, London, Butterworth, 1957.
- [152] E. D. Muetterties, *Transition Metal Hydrides*, Dekker, New York, 1973.
- [153] B. R. James, *Homogeneous Hydrogenation*, Wiley, New York, 1973.
- [154] M. Primet, J. M. Basset, M. V. Mathieu, M. Prettre, *J. Catal.*, **28** 368 (1973).
- [155] H. D. Kresz, R. B. Saillant, *Chem. Rev.*, **72** 231(1972).
- [156] G. C. Bond, *Platinum Met. Rev.*, **10** 87(1966).
- [157] M. I. Kottke, R. G. Greenler, H. G. Tompkins, *Surf. Sci.*, **32** 231(1972).
- [158] G. Blyholder, *J. Phys. Chem.*, **68** 2772(1964).
- [159] P. M. Goudry, F. C. Tompkins, *Quart. Rev.*, **14** 257(1960).  
R. V. Colver, F. C. Tompkins, *Adv. in Catal.*, **11** 67(1959).
- [160] P. L. Young, R. Gomer, *J. Chem. Phys.*, **61** 4955(1975).
- [161] K. Horn, I. Pritchard, *Surf. Sci.*, **55** 701(1976); **63** 244(1977).
- [162] S. Amletson, *Solid State Comm.*, **21** 75(1977).
- [163] C. Steinbrugel, R. Gomer, *Surf. Sci.*, **67** 21(1977).
- [164] H. Conrad, G. Ertl, I. Kuppers *et al.*, *Surf. Sci.*, **57** 475 (1976); *Solid State Comm.*, **17** 613(1975).
- [165] C. M. Comrie, W. H. Weinberg, *J. Chem. Phys.*, **64** 750(1976).
- [166] T. E. Feltner, P. J. Estrup, *Surf. Sci.*, **54** 179(1976).
- [167] C. G. Goymour, D. A. King, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I.*, **69** 736 (1973).
- [168] H. Froitzheim, H. Ibach, S. Ichwald, *Surf. Sci.*, **63** 56(1977); *Appl. Phys.*, **13** 147(1977).
- [169] D. E. Eastman, J. K. Cashion, *Phys. Rev. Lett.*, **27** 1520(1971).
- [170] J. P. Batta, O. Robaux, *J. Vac. Sci. Technol.*, **12** 248(1975).
- [171] 同[62].
- [172] G. Doyen, G. Ertl, *Surf. Sci.*, **43** 197(1974).
- [173] G. Broden, T. N. Rhodin, *Solid State Comm.*, **18** 105(1976).
- [174] R. W. Joyner, *Surf. Sci.*, **63** 291(1977).
- [175] M. L. Hair, *Infrared Spectroscopy in Surface Chemistry*, Dekker, New York, 1967.
- [176] T. A. Clarke, R. Mason, M. Tesanti, *Proc. Roy. Soc., London*, **A331** 321 (1972).
- [177] E. W. Abel, F. G. A. Stone, *Quart. Rev.*, **33** 325(1969).
- [178] J. E. Demuth, D. E. Eastman, *J. Vac. Sci. Technol.*, **13** 283(1976).  
T. A. Delchar, F. C. Tompkins, *Proc. Roy. Soc.*, **A300** 141(1967).
- [179] P. R. Norton, *Surf. Sci.*, **47** 98(1974).

- [180] J. J. Ehrhardt, L. Vincent *et al.*, *ibid.*, 26 49 (1971).
- [181] G. K. Hall, C. H. B. Mee, *ibid.*, 28 598(1971).
- [182] Д. А. Городецкий, Ю. Л. Мельник, *Изв. АН СССР Сер. Физ.*, 35 1064 (1971).
- [183] G. D. W. Smith, J. S. Anderson, *Disc. Farad. Soc.*, No. 60 1231 (1975); N. G. Krishnan, W. N. Delgass, W. D. Robertson, *Surf. Sci.*, 57 1(1976).
- [184] T. A. Delchar, *ibid.*, 27 11(1971).
- [185] J. Volter, M. Procop, H. Betndt, *Surf. Sci.*, 39 453(1973).
- [186] W. J. Rootsert, L. L. Van Reijen, W. M. H. Sachtler, *J. Catal.*, 1 416 (1962).
- [187] R. F. Scarr, *J. Electrochem. Soc.*, 116 1528(1969).
- [188] M. J. Brathwaite, R. W. Yuyner, M. W. Roberts, *Disc. Faraday Soc.*, No. 60 89(1975).
- [189] M. Wilf, R. T. Dawson, *Surf. Sci.*, 65 399(1977).
- [190] J. L. Gland, V. N. Korchak, *ibid.*, 76 733 (1978).
- [191] M. A. Chesters, G. A. Somorjai, *Surf. Sci.*, 52 21(1975).
- [192] G. Dalmai-Inaclik, J. C. Bertolini, J. Rousseau, *Surf. Sci.*, 63 67(1977).
- [193] B. J. Hopkins, G. D. Watts, A. R. Jones, *ibid.*, 62 715(1975).
- [194] C. F. Brucker, T. N. Rhodin, *ibid.*, 57 523(1976).
- [195] G. A. Somorjai, F. J. Szalkowski, *J. Chem. Phys.*, 54 389(1971).
- [196] R. Riwan, C. Guillor, J. Paigue, *Surf. Sci.*, 47 183(1975).
- [197] J. C. Buchholz, G. A. Somorjai, *Acc. Chem. Res.*, 1976 333.
- [198] R. Kh. Burstein, N. A. Shurmovskaya, *Surf. Sci.*, 7 261(1967).
- [199] T. E. Madey, H. Engelhardt, D. Menzel, *ibid.*, 48 304(1975).
- [200] В. М. Эмков, Д. С. Иконников и др., *ФТТ*, 17 274 (1975).
- [201] Р. Х. Бурштейн, Г. В. Калиш, *ЦАН СССР*, 81 1093 (1951).
- [202] G. Ertl, *Surf. Sci.*, 7 309 (1957).
- [203] C. T. Campbell, D. C. Foyt, J. M. White, *J. Phys. Chem.*, 81 491(1977).
- [204] S. Evans, D. E. Parry, J. M. Thomas, *Disc. Faraday Soc.*, No. 60 102(1975).
- [205] S. Evans, J. Pielaszek, J. M. Thomas, *Surf. Sci.*, 58 644(1976).
- [206] A. M. Bradshaw, D. Menzel, M. Steinkilberg, *Japan J. Appl. Phys., Suppl.* 2 841(1974).
- [207] G. Boden, T. N. Rhodin, *Disc. Faraday Soc.*, No. 60 112 (1975).
- [208] J. H. Block, *Japan J. Appl. Phys., Suppl.* 2 505(1974).
- [209] P. A. Kilty, N. C. Ruh, W. M. H. Sachtler, Proc. 5th Intern Cong. Catal., Miami-Beach, 1972, Vol. 2, Amsterdam, North-Holl. Publ., p. 929, 1973.
- [210] G. Rovida, F. Pratesi, *Surf. Sci.*, 52 542 (1975); *J. Phys. Chem.*, 80 150 (1976).
- [211] N. Rosch, D. Menzel, *Chem. Phys.*, 13 243(1976).
- [212] R. B. Clarkson, A. C. Cirillo, *J. Catal.*, 13 243(1976).
- [213] С. П. Каюмов, Н. В. Кулькова, М. И. Теикин, *Кин. и Кат.*, 15 157 (1974).
- [214] 田中庚一, *触媒*, 17 141(1975).

- [215] D. D. Heyward, B. M. W. Trapnell, *Chemisorption*, 2nd ed., Butterworths, London, pp. 245—247, 1964.
- [216] V. Ponec, Z. Knor, *J. Catal.*, **10** 73(1966).
- [217] R. P. Eiskens, J. Jacknow, Proc. 3rd Intern. Cong. Catal., North-Holland, Amsterdam, p. 627, 1965; N. Kinoshita, K. Domen, K. Aika, T. Onishi, *Appl. Surf. Sci.*, **18** 342 (1984).
- [218] R. Van Hardeveld, A. Van Montfort, *Surf. Sci.*, **4** 396(1966).
- [219] A. D. Allen, R. O. Harris, B. R. Lasher, J. H. Stevens, R. B. Whiteley, *Chem. Rev.*, **73** 11(1973).
- [220] B. Folksson, *Acta Chem. Scand.*, **27** 276, 287, 1141(1973).
- [221] R. Robson, *Inorg. Cheta.*, **13** 475(1974).
- [222] J. N. Armor, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.*, **92** 2060(1970); J. R. Bercaw, E. Rosenberg, J. Roberts, *ib id.*, **96** 612(1974).
- [223] C. Kruger, Y. H. Tray, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **12** 998(1973); K. Innas, *ibid.*, **12** 997(1973).
- [224] 秋野研一, 触媒, **26** (6), 427(1964).
- [225] G. C. Bond, P. B. Wells, *Adv. in Catal.*, **15** 92(1964).
- [226] G. C. Bond, J. S. Rank, Proc. 3rd Intern. Cong. Catal., Amsterdam, Vol. 2, North-Holland, 1965, p. 1225.
- [227] S. Casra, V. Ragaini, *J. Catal.*, **10** 230(1968).  
J. I. Macnab, G. Webb, *ibid.*, **10** 19(1968).
- [228] P. B. Wells, G. R. Wilson, *J. Catal.*, **9** 70(1967); *Disc. Faraday Soc.*, No. 41 237 (1966).
- [229] S. D. Mellor, P. B. Wells, *Trans. Faraday Soc.*, **65** 1873(1969).
- [230] B. Hudson, P. C. Taylor, D. E. Webster, P. B. Wells, *Disc. Faraday Soc.*, No. 46 37(1968).
- [231] S. Siegel, G. V. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, **82** 6082, 6087(1960).
- [232] J. R. Anderson, *Adv. Catal.*, **23** 1(1973).  
J. M. Dattigues, A. Chambellan, F. G. Gault, *J. Am. Chem. Soc.*, **98** 356(1976).
- [233] J. R. Anderson (ed.), *Chemisorption and Reactions on Metallic Films*, Vol. 2, Acad. Press, New York, 1971.  
J. R. Anderson, N. R. Avery, *J. Catal.*, **7** 315(1967).
- [234] J. R. Anderson, R. J. MacDonald, Y. Shimoyama, *J. Catal.*, **20** 147(1971).
- [235] J. E. Germain, *Catalytic Conversion of Hydrocarbons*, Acad. Press, New York, 1969.
- [236] J. R. H. Schaik, Van R. P. Dassing, V. Ponec, *J. Catal.*, **58** 273(1975).
- [237] J. H. Sinfelt, *Adv. in Catal.*, **23** 91(1973).
- [238] M. Boudart, *ibid.*, **23** 153(1969).  
Y. Lam, J. H. Sinfelt, *J. Catal.*, **42** 319(1976).
- [239] J. M. Fasaert, H. Verbeck, A. Van der Avoird, *Surf. Sci.*, **29** 501(1972).
- [240] J. H. Sinfelt, D. J. O. Yates, *J. Catal.*, **8** 82(1967).
- [241] J. A. Dalmon *et al.* *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **88** 559(1979); *J. Catal.*, **60**

- 325(1979), 62 235(1980), 66 214(1980).
- [242] G. Webb, *Comprehensive Chemical Kinetics*, Elsevier ed., Vol. 20, Chapter 1, pp. 1—121, 1978.
- [243] J. Cosyns, G. Marting, *Hydrogenation des Hydrocarbures*, Techniques de l'Ingénieur, 1986.
- [244] G. C. A. Schuit, L. L. Van Reuen, *Adv. in Catal.*, 10 242(1958).
- [245] R. G. Pearson, *Hard and Soft Acids and Bases*, ed. Dowden, Hutchinson and Ross, 1973.
- [246] H. Matsumoto, Y. Saito, Y. Yoneda, *J. Catal.*, 10 101-112(1970).
- [247] G. Marting, in *Catalysis Homogeneous and Heterogeneous*, Eds. B. Delmon and G. Jannes, Elsevier, p. 439—464, 1975.
- [248] J. Cosyns, *Catalyse par les Métaux*, Eds. B. Imelik *et al.*, CNRS, Paris, p. 16, 1984.
- [249] T. Mallat, J. Petro, *J. Appl. Catal.*, 4 257(1982).
- [250] H. Y. Lee, Y. Inoue, I. Yasumoto, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 54 3711(1981).
- [251] D. R. Kahn, E. E. Peterson, G. A. Somorjai, *J. Catal.*, 34 294(1974).
- [252] W. D. Gillespie, R. K. Herz, E. E. Peterson, G. A. Somorjai, *J. Catal.*, 70 147(1981).
- [253] D. W. Goodman, *Surf. Sci.*, 123 1679(1982).
- [254] C. E. Smith, J. P. Risch, G. A. Somorjai, *J. Catal.*, 57 426(1979).
- [255] F. Haber, G. Van Oordt, *Z. Anorg. Chem.*, 43 111(1904), 44 341(1905).
- [256] R. Brill, *Angew. Chem.*, 6 882(1967).
- [257] M. Boudart, *Catal. Rev.*, 23 1(1981).
- [258] N. D. Spencer, R. C. Schoonmaker, G. A. Somorjai, *Nature*, 247 643(1981).
- [259] G. Ertl, S. B. Lee, M. Weiss, *Surf. Sci.*, 114 515(1982).
- [260] G. Ertl, M. Weiss, S. B. Lee, *Surf. Sci.*, 114 527(1982); *Chem. Phys. Lett.*, 60 391(1979).
- [261] 中国科学院吉林应用化学研究所甲醛组, *中国科学*, (4)396(1978).
- [262] 吴越等, *中国科学*, B辑, (3)239(1984).
- [263] N. W. Cant, W. K. Hall, *J. Catal.*, 27 70(1972).  
P. V. Geenen, H. J. Boss, G. T. Pott, *ibid.*, 77 499(1982).
- [264] W. M. H. Sachtler, *Catal. Rev.*, 4 27(1970).
- [265] H. Shingu, T. Tsui, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 8 245(1978).
- [266] French Patent, 2, 253, 747 to ICI 1974.
- [267] A. Ayame, T. Kimura, M. Yamaguchi, H. Miura, N. Takino, H. Kanoo, I. Toyoshima, *J. Catal.*, 70 233(1983).
- [268] H. Mimoun, *Rev. Inst. Fr. Pet.*, 33 259(1978).
- [269] J. C. Wu, P. J. Harriott, *J. Catal.*, 39 395(1975).  
M. Jarjoui, P. C. Gravelle, S. J. Teichner, *J. Chim. Phys.*, 75 1069(1978).
- [270] G. C. Kurzinski, J. J. Carberry, E. Martinez, *J. Catal.*, 28 39(1973).
- [271] J. J. McCarroll, *Surf. Sci.*, 53 297(1975).
- [272] W. H. Fink, H. C. Brachell, *J. Catal.*, 8 316(1967).
- [273] D. Carmack, D. H. Thomas, R. L. Mott, *ibid.*, 32 492(1977).

- [274] K. L. Moss, *Catalysis*, Vol. 1, The Chemistry Society, London, p. 37, 1977.
- [275] M. Akimoto, K. Ichikawa, E. Echigoya, *J. Catal.*, **76** 339(1982).
- [276] N. W. Cant, W. K. Hall, *J. Catal.*, **52** 81(1978)
- [277] T. Seiyama *et al.*, Proc. 5th Intern. Cong. Catal., Palm Beach, 1972, North Holland, Amsterdam, p. 997, 1973
- [278] N. W. Cant, W. K. Hall, *J. Catal.*, **16** 220(1970).
- [279] T. H. Chilton, *The Manufacture of Nitric Acid by the Oxidation of Ammonia*, Amer. Inst. Chem. Engineers, New York, 1960.
- [280] I. L. Gland, V. N. Korzhak, *J. Catal.*, **52** 9, **55** 324(1978), **61** 541(1980).
- [281] V. L. Kuchayev, L. M. Nikitushina, Proc. 7th Intern. Cong. Catal. Tokyo, 1980, Kodasha, Vol. I, p. 698, 1981.
- [282] J. P. Coutour, G. Mourrier, M. Hoogewys, C. Leclere, *J. Catal.*, **48** 217 (1977).
- [283] M. Pazonicka, *J. Catal.*, **55** 472(1979).
- [284] J. A. Busby, D. L. Trimm, *J. Catal.*, **60** 430(1979).
- [285] P. Sabatier, J. B. Senderens, *Compt. Rend.*, **135** 87, 88(1902).
- [286] H. Pichler, *Adv. Catal.*, **4** 271(1952).
- [287] C. D. Frohning, *Reactivity and Structure*, eds. K. Hafner *et al.*, Vol. 11, *New Syntheses with Carbon Monoxide*, ed. J. Falbe, Chapter 4, Berlin, Springer, 1980.
- [288] J. Falbe, *Chemierohstoffe aus Kohle*, ed. J. Falbe, Stuttgart, Thieme Verlag, 1977.
- [289] P. Fisher, H. Tropsch, *Ber. Deutsch. Chem. Ges.*, **58** 830, 832; (1926); *Brennstoff-Chem.*, **7** 97(1926).
- [290] H. Köhbel, M. Halck, *Catal. Rev. Sci-Eng.*, **21** 225(1980); *Chem-Ing-Techn.*, **28** 506(1957).
- [291] M. E. Dry, *Catalysis: Science and Technology*, eds. J. R. Anderson, M. Boudart, Vol. 1, Chapter 4, Berlin, Springer Verlag, 1981.
- [292] D. L. King, A. A. Cusumano, R. L. Garten, *Catal. Rev-Sci. Eng.*, **23** 133 (1981).
- [293] W. Keim, (ed), *Catalysis in Cr- Chemistry*, D. Reidel Pub. Co., Dordrecht, 1983.
- [294] R. P. A. Sneeden, V. Perrichon, B. Denise, *Catalyse par les Metaux*, eds. B. Imelik, CNRS, Paris, p. 19, 1984.
- [295] P. H. Emmett (ed.), *Catalysis*, Vol. 4, New York, Reinhold, 1956.
- [296] Я. Т. Эдус, Н. Д. Зелинский, *Изв. АН СССР Отд. Хим.*, **1942** 190
- [297] S. J. Greggs, H. F. Leach, *J. Catal.*, **6** 308(1966); A. Jones, B. D. McNicol, *ibid.*, **47** 384 (1977).
- [298] S. R. Craxford, E. K. Rideal, *J. Chem. Soc.*, **1939** 1604.  
P. R. Wentrock, B. J. Wood, H. Wish, *J. Catal.*, **43** 363(1976).
- [299] S. V. Hu, P. Harriott, *ibid.*, **64** 272(1980)  
S. Y. Wang, S. H. Moon, M. A. Vannice, *ibid.*, **71** 167(1981).
- [300] M. Smutek, S. Černý, *Intern. Rev. in Physical Chemistry*, **8** 263(1983).

- [301] R. Eisenberg, D. E. Hendriksen, *Adv. Catal.*, **28** 79(1979); C. Masters, *Adv. Organometal Chem.*, **17** 61(1979).
- [302] R. P. A. Sneed, *Comprehensive Organometallic Chemistry*, eds. Wilkinson, Stone and Abel, Pergamon Press, Oxford, Section 50, 2, pps 40, 62, 1982.
- [303] A. Deluzarche, R. Kieffer, A. Muth, *Tetrahedron Lett.*, **1977** 3357.
- [304] E. L. Muenerties, J. Stein, *J. Chem. Rev.*, **78** 479(1979).
- [305] H. H. Storch, N. Golumbic, R. B. Anderson, *The Fisher-Tropsch and Related Synthesis*, Wiley, New York, 1951.
- [306] G. Blyholder, L. D. Neff, *J. Catal.*, **2** 138(1963).
- [307] I. Wender, S. Friedman, W. A. Steiner, R. B. Anderson, *Chem. Ind. (London)*, **1958** 1694.
- [308] W. H. Hall, R. J. Kokes, P. H. Emmett, *J. Am. Chem. Soc.*, **82** 1027(1960).
- [309] H. Pichler, H. Schulz, *Chem. Ing. Techn.*, **42** 1162(1970).
- [310] J. R. Sweet, W. A. G. Graham, *J. Am. Chem. Soc.*, **104** 2811(1982).
- [311] W. A. Herrmann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **21** 117(1982).
- [312] G. Herrici-Olive, S. Olive, *ibid.*, **15** 136(1975); *J. Mol. Catal.* **3** 443 (1977/1978).
- [313] R. W. Yoner, *J. Catal.*, **50** 176(1978).
- [314] N. V. Richardson, A. M. Bradshaw, *Surf. Sci.*, **88** 255(1979).
- [315] J. A. Rabo, A. P. Risch, M. L. Poutsma, *J. Catal.*, **58** 295(1978).
- [316] J. G. McCarty, H. J. Wise, *J. Catal.*, **57** 406(1979).
- [317] 山中慶一, 表面, **23** 31(1985).
- [318] J. Happel *et al.*, *J. Catal.*, **65** 59(1980), **75** 314(1982).
- [319] P. Biloen, J. N. Helle, W. M. H. Sachtler, *ibid.*, **81** 450(1983).
- [320] J. Galuzka, J. R. Chang, Y. Amenomiya, Proc. 7th Intern. Cong. Catal. 1980, (T. Seiyama and K. Tanabe eds.) Part A P, 529 Elsevier, Amsterdam 1981.
- [321] P. Biloen, J. N. Helle, W. M. H. Sachtler, *J. Catal.*, **58** 95(1979).
- [322] A. T. Bell, *Catal. Rev. Sci-Eng.* **23** 203(1981).
- [323] J. G. Ekerdt, A. T. Bell, *J. Catal.*, **62** 39(1980)
- [324] R. C. Brady III, R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.* **102** 6181(1980); **103** 1287(1981).
- [325] E. M. Molt, K. H. Whitmore, D. F. Shriver, *J. Organometal. Chem.*, **213** 125(1981); M. Tachikawa, E. I. Munterties, *J. Am. Chem. Soc.*, **102** 4541(1980).
- [326] K. Isobe, D. G. Andrews, B. E. Mann, P. M. Maitlis, *J. Chem. Soc., Commun.* **1981** 809.
- [327] A. Takenchi, J. C. Lavalley, *J. Phys. Chem.*, **85** 937(1981).
- [328] A. Deluzarche, J. P. Hinderman, R. Roger, *J. Chem. Res.*, (s) **72**(1981).
- [329] A. Takenchi, J. R. Katzer, *J. Phys. Chem.*, **85** 937(1981); R. G. Herman, K. Klier, G. M. Simmons, B. P. Finn, J. B. Bulku, T. P. Kobylinski, *J. Catal.*, **56** 407(1979).
- [330] M. T. Gillies (ed.), *C<sub>1</sub>-Based Chemicals from Hydrogen and Carbon Monoxide*, Noyes Data Corp., New York, p. 101, 1982.

## 第九章 金属氧化物催化剂

### (一)酸-碱型

金属氧化物和金属相比,应该说是一种应用更加广泛的催化剂,这是因为它既可以和金属一样应用于许多氧化-还原型反应之中,例如,氧化( $V_2O_5$ ,  $CoO$ ,  $NiO$ , ...)、加氢( $Ln_2O_3$ , ...)、脱氢( $Cr_2O_3$ ,  $MgO$ , ...)等,而且,还可以在一般不为金属所催化的酸-碱型反应中使用,如裂解( $Al_2O_3-SiO_2$ , ...)、脱水( $Al_2O_3$ ,  $ThO_2$ , ...)等。不仅如此,由金属氧化物还可以组合成多种多样的多组分氧化物,这类氧化物不仅种类之多无法估算,而且在不同的反应中又都有独特的催化功能,例如,由丙烯氨氧化制丙烯腈的一种催化剂,竟是白 P, Mo, Bi, Fe, Co, Ni, K 等七种氧化物组成的多组分氧化物。尽管氧化物催化剂,如上所述,在实际应用上如此广泛而重要,但目前人们对这类催化剂作用本质的了解,还远远赶不上对金属催化剂的,当然,更不用说和配合物催化剂的相比了。如果说,如本书在以上数章中所阐述过的那样,目前,对均相催化剂(酸-碱及配位化合物)、酶以至金属催化剂的催化作用,已可在某种程度上从“分子”水平加以解释,进入了称之为“分子催化”阶段的话,那么,对氧化物催化剂来说,甚至还是处在讳莫如深的状态。造成这种状态,除了这类催化剂在化学组成以及结构,特别是表面结构上的复杂性这一根本原因之外,还不无其他原因,例如,近年来虽然在对固体表面结构和表面反应等的研究中广泛应用了各种现代化研究工具,把多相催化的研究带进了分子水平的阶段,但所有这些方法大都是针对金属催化剂的,对氧化物催化剂,由于在高真空条件下很不稳定等原因,还不能获得可靠和满意的结果。另外,一些已在金属催化剂研究中解决了的问题,如表面上活性中心的测定,在氧化物催化剂,特别是氧化-还原型

氧化物催化剂的研究中也还未能圆满解决等等,这就是说,今天,连研究氧化物催化剂的实验方法还存在不少有待解决的问题,此其一 除此之外,又如在理论上对金属氧化物这类固体的处理也比对金属的困难,这方面的积累远不及金属的丰富和深入,需要做不少理论方面的工作等等。显而易见,对氧化物催化剂,无论在实验方面还是在理论方面都还需要做大量的研究,这样,它才有可能进入“分子催化”的水平。看来,文献中许多在氧化物的晶体结构、电子结构以及各种物理化学和催化化学之间所作的关联,还不能说已是最本质的;同时,今天对如此复杂而多样的氧化物催化剂的作用本质,企图从其晶体的结合状态,或者如本书撰写宗旨那样,从其配位状态作出统一的论述也还是不可能的。

为了能对氧化物催化剂作用本质的阐述尽可能地贯彻撰写本书的宗旨,本书将一方面根据本书对催化反应的分类(第二章表2-1),将氧化物催化剂按酸-碱型、氧化-还原型两类分两章撰写,以和均相催化中的酸-碱催化剂(第四章)以及配位化合物催化剂(第五章)相对应,另一方面还将按照多组分氧化物的组合特点,将氧化物催化剂分为简单氧化物、混合氧化物和复合氧化物三大类。简单氧化物不言而喻是指结构单一的氧化物催化剂,混合氧化物是指几种氧化物混合后依然保留各自结构、至多只在界面上形成新相的氧化物催化剂,复合氧化物则指几种氧化物混合后形成在结构上与原氧化物不同的氧化物催化剂。两种分类的关系和例子如表9-1所示,在以后的阐述中将以阐明简单氧化物的催化作用机理为主,在此基础上,只对混合氧化物及复合氧化物催化剂指出其结构上以及催化作用中的特点。当然,在实际的氧化物催化剂中,除了表9-1所列典型的类型之外,还有在反应和结构上更为复杂的氧化物催化剂,例如,杂多酸,尽管它在结构上可归属于复合氧化物,但却同时具有酸-碱和氧化-还原的催化性能,又如,上述由七种氧化物组成的丙烯氨氧化制丙烯腈的催化剂,不仅同时具有两类催化性质,而且在结构上还同时含有简单、混合、复合氧化物的结构。关于这些催化剂的结构以及作用机理,本书将只在适当



表 9-1 氧化物催化剂的分类及举例

催化剂类型	简单氧化物	混合氧化物	复合氧化物
酸-碱型催化剂	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ZnO, TiO <sub>2</sub> , CeO <sub>2</sub> , As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , SiO <sub>2</sub> , Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MoO <sub>3</sub>	BaO-SiO <sub>2</sub> , MgO-SiO <sub>2</sub> , CaO-SiO <sub>2</sub> , SrO-SiO <sub>2</sub> , Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ZrO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> , TiO <sub>2</sub> -ZnO, 杂多酸, 分子筛
	BaO, MgO, CsO, SrO, BaO, SiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ZnO, Li <sub>2</sub> O, Ln <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub> -MgO, SiO <sub>2</sub> -CaO, SiO <sub>2</sub> -SrO, SiO <sub>2</sub> -BaO	SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MgO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 碱性分子筛
氧化-还原型催化剂	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , CuO, NiO, MnO, CeO <sub>2</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -TiO <sub>2</sub> , V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -SiO <sub>2</sub> , FeO-TiO <sub>2</sub> , V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -SrO	LaCoO <sub>3</sub> , LaMnO <sub>3</sub> , Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , BiMoO <sub>4</sub> , 杂多酸

的地方加以介绍。本章讨论的内容为酸-碱型氧化物催化剂。

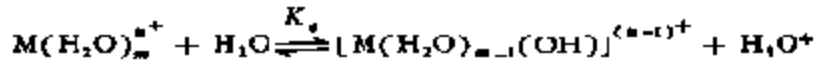
## 一、固体酸和固体碱

大多数金属氧化物以及由它们组成的混合和复合氧化物，都具有酸性或者碱性，有的甚至同时具有这两种性质。所谓的固体酸和固体碱催化剂大部分就是这些氧化物。和均相酸-碱催化剂一样，固体酸也包括可以给出质子的（Brönsted 酸，B-酸）或者可从反应物接受电子对的（Lewis 酸，L-酸）两类固体，固体碱则刚好与此相反，系指能向反应物给出电子对的固体，各种氧化物固体酸和固体碱催化剂的例子已如表 9-1 所示。

### 1. 简单固体酸和固体碱

#### (1) 简单氧化物中形成酸、碱的一般机理

一般地说,固体氧化物的酸性主要来自其中的金属离子,已知金属离子在水溶液中的酸强度可通过下式所示反应的离解平衡常数  $pK_a$  表示出来,



而  $pK_a$  值,如图 9-1 所示,和金属的电负性 ( $\chi_i$ ) 有直线的关系<sup>[1]</sup>,因此,金属离子的酸性也就可以  $\chi_i$  作为判据,而  $\chi_i$  则可由下式算出

$$\chi_i = (1 + 2z)\chi_0^{(1)} \quad (9-1)$$

或 
$$\chi_i = \chi_0 + \left( \sum I_i \right)^{1/2(z)} \quad (9-2)$$

式中  $\chi_0$  为金属的电负性,  $z$  为电荷,  $I_i$  为  $M^{i-1} \rightarrow M^i$  的电离势。

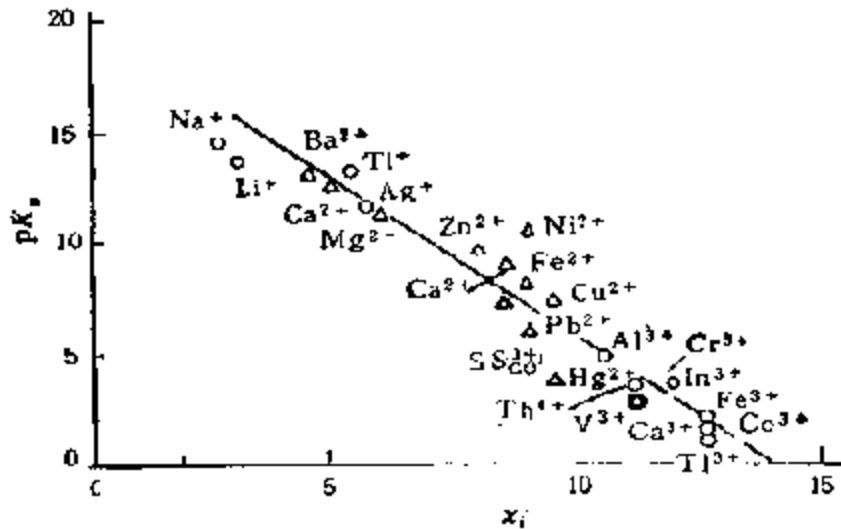
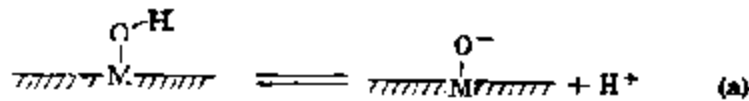
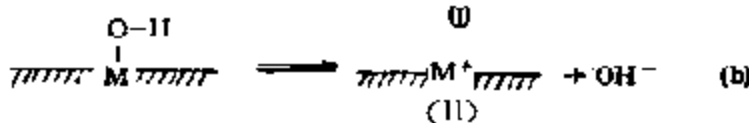


图 9-1 水合金属离子的酸解离常数  $pK_a$  和金属离子的电负性  $\chi_i$  的关系

关于金属氧化物的碱性,可从组成金属离子的  $\chi_i$  粗略地估算出来。当表面上有 OH 基时,那么,就要视其按



还是按



离解而定，既可以起酸也可以起碱的作用。这里M为表面的金属离子，如果M的电负性相当大，对氧离子的电子对有较强的吸引力，那么，就能使O—H键减弱，有利于反应按(a)式离解；相反，如果M的电负性小，那么，就将按反应(b)生成碱中心。显然反应按(a)还是按(b)进行，主要取决于作为H<sup>+</sup>或者OH<sup>-</sup>受体的反应物，也就是说，M—O—H和两性化合物相似，当有碱性物质存在时，反应将按(a)式，而当酸性物质存在时，则按(b)式进行。从反应(a)，(b)逆反应的(I)和(II)可见，(II)作为酸中心，其强度仅和金属离子的电负性 $\chi_i$ 有直接的关系，而(I)中O离子作为碱中心的强度则和氧上的负电荷密度有关，负电荷密度愈大，强度也愈大。关于这点，R. T. Sanderson<sup>[1]</sup>曾按照电负性均一化原理，对各种氧化物中的氧离子计算过它的相对的局部电荷，由计算所得的局部电荷对各种金属的电负性 $\chi_i$ 作图，可得如图9-2所示的关系<sup>[4]</sup>。可见氧离子上的负电荷密度与 $\chi_i$ 有着密切的关系， $\chi_i$ 愈小，负电荷密度就越大。这样一来，金属氧化物的酸性以及碱性就都和金属离子的电负性联系起来， $\chi_i$ 值大的氧化物主要是酸性的，而 $\chi_i$ 值小的则是碱性的。田中虔一由此曾得出结论，作为共轭碱(I)的碱强度越小，也就是说

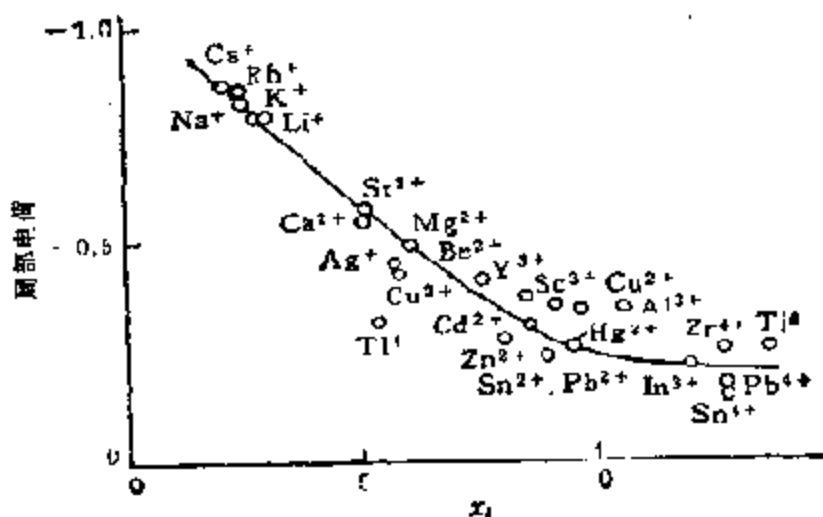


图9-2 氧化物中氧离子上的局部电荷和金属离子电负性 $\chi_i$ 的关系<sup>[4]</sup>

(1) 中氧离子上的负电荷越小,  $B^-$  酸的酸强度就越大。

以上根据金属离子的电负性  $\chi_i$ , 从物质的内在因素之一对氧化物的酸-碱性质作了分析, 除此之外, 还可以从其他如电离势、氧化物的局部电荷等物质的内在因素作为参数进行同样的分析。

氧化物所固有的这种内在的酸-碱性质, 在催化反应中可以充分地反映出来。如众所周知, 在醇类的脱水 and 脱氢反应中, 不同氧化物对这两个反应具有不同的选择性, 其原因就是由于它们具有不同的酸、碱性质的关系。图 9-3 所示乙醇脱氢选择性与金属离子电负性  $\chi_i$  之间的关系表明, 在  $\chi_i$  大的氧化物上, 由于酸性占主导地位, 所以脱水反应的选择性较大, 相反, 在  $\chi_i$  小的氧化物上, 由于主要是碱性, 所以以脱氢反应为主。

以上从一般意义上讨论了氧化物催化剂的酸、碱性的本质, 但实际上有许多例外的情况, 譬如, 有许多氧化物仅具有酸性或碱性, 有些氧化物又同时存在着 Brønsted 和 Lewis 酸。下面将以  $Al_2O_3$  和  $CaO(MgO)$  为例说明这种情况。

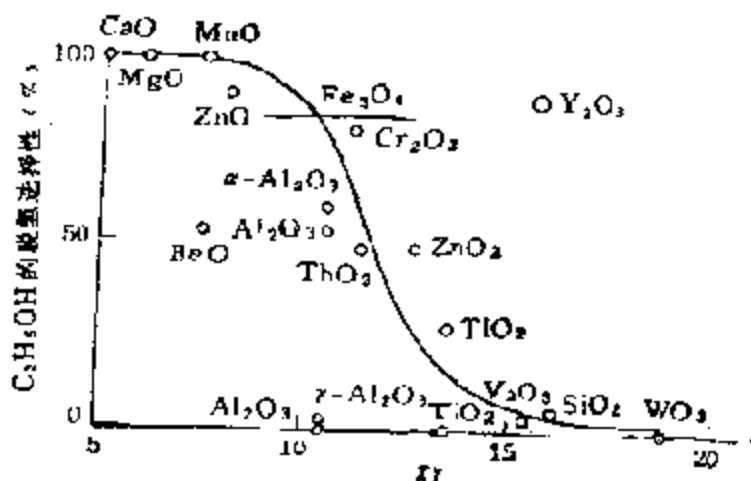


图 9-3 乙醇脱氢选择性与金属离子电负性  $\chi_i$  的关系<sup>[1]</sup>

## (2) 氧化铝表面上的酸中心

氧化铝是烯烃异构化以及醇类脱水的优异催化剂, 也是工业上在金属载体催化剂中大量使用的一种载体, 以及作为多功能催化剂中一个组成部分的重要助催化剂。

氧化铝通常系由三氢氧化铝 (bayerite, gibbsite) 以及羟基氧化铝 (boehmite) 等经过加热脱水处理而成。氧化铝有多种晶型, 可因制备时的原料、加热脱水处理条件不同而不同, 制备流程及晶型可简单表示如图 9-4。通常用作催化剂的氧化铝有  $\eta$ -和  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 比表面小的  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 一般用于制备不活性的载体。

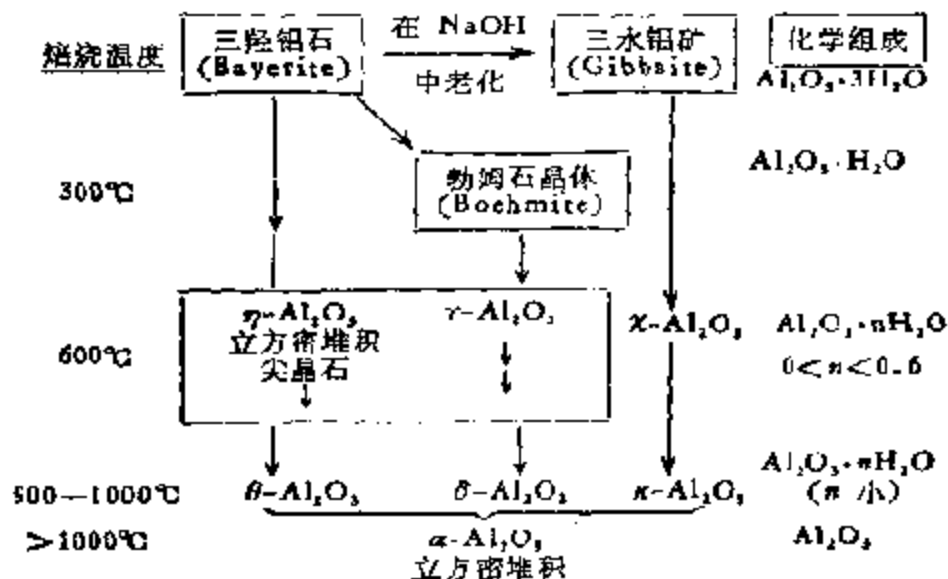
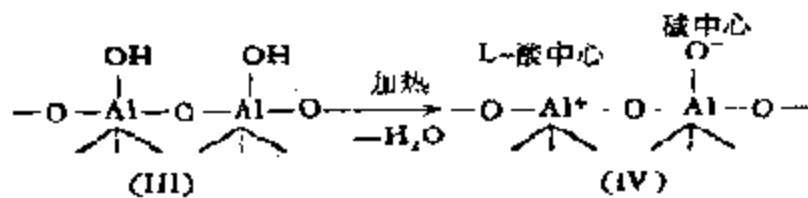


图 9-4 各种氧化铝含水物的形成图

决定氧化铝表面酸、碱性的最重要因素是表面上的羟基及其数目, 以及表面羟基在加热脱水处理后表面上的  $\text{Al}^{3+}$  和  $\text{O}^{2-}$



J. B. Peri 等人<sup>[6]</sup>对氧化铝表面上羟基的脱水过程提出了如图 9-5 所示的模型。图 9-5(a) 表示表面全部为羟基覆盖的状态, 脱水的最初阶段系在邻接的  $\text{OH}^-$  间开始的, 最后形成了如图 9-5(b) 所示那样的表面。一般认为, 67% 的羟基是按上述形式脱水的, 剩余的羟基脱水时将如图 9-5(c) 那样形成有缺陷结构的表面, 这时表面残留的羟基量仅为原先的 9.6%。J.B. Peri 认为,

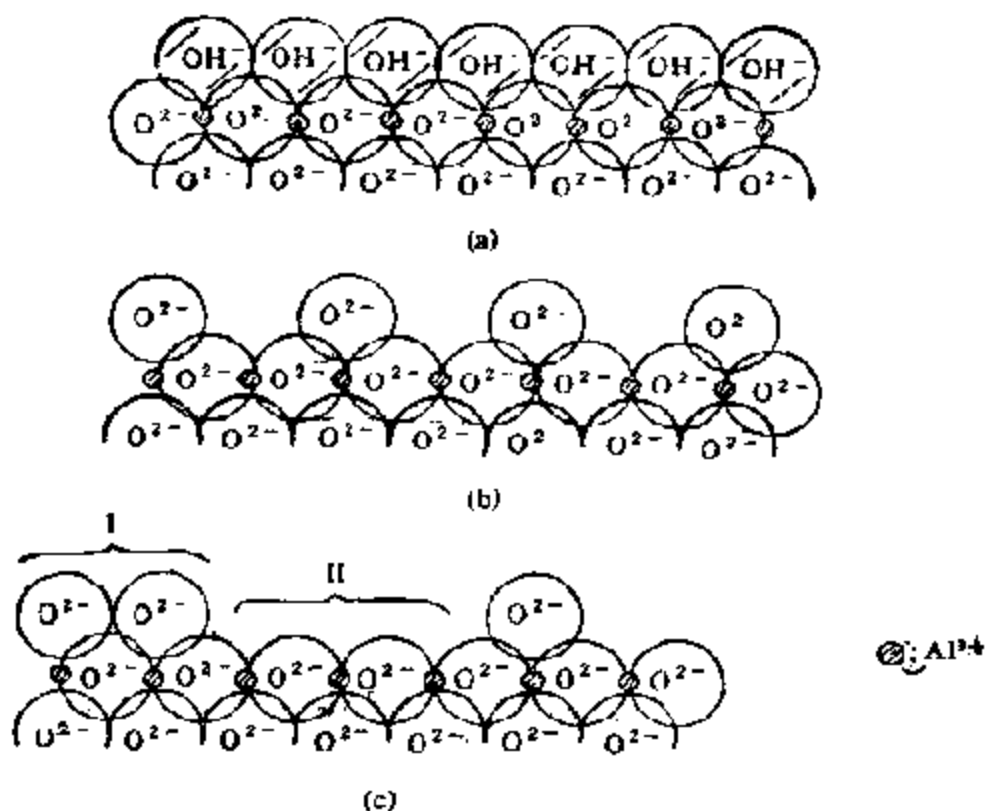


图 9-5  $\text{Al}_2\text{O}_3$  表面的脱水过程

(a) 羟基覆盖的表面；(b) 脱水后的表面；(c) 有缺陷存在时的脱水表面

在结构 II 中的  $\text{Al}^{3+}$  具有 L-酸的性质，而结构 I 中的氧离子则能起碱的作用。于  $450^\circ\text{C}$  经 3 小时排气处理的氧化铝，仅含有 L-酸，而不存在 B-酸，这是通过吡啶吸附的红外光谱研究证明了的<sup>[7]</sup>，尽管这时在氧化铝的表面上还存在着多种配位状态不同的羟基，如图 9-6 所示，经红外光谱研究，这些配位状态不同的羟基可归宿如表 9-2 所示<sup>[6]</sup>，至于碱中

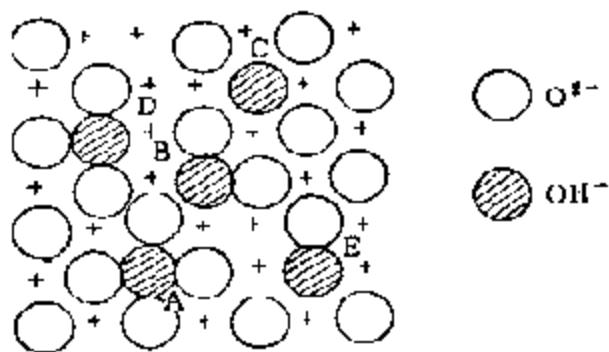


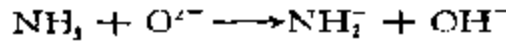
图 9-6 氧化铝表面上配位不同的羟基

心则也是有实验根据的，例如，通过红外光谱研究，已经证明吸附

表 9-2  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  表面羟基的归属

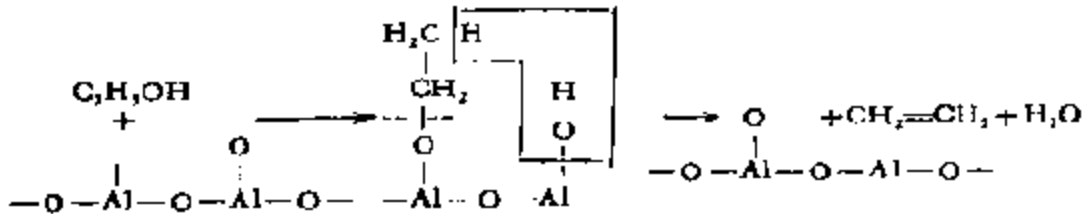
表面羟基	最近邻近原子数	波数( $\text{cm}^{-1}$ )
A	4	3600
B	2	3744
C	0	3700
D	3	3780
E	1	5733

在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  上的  $\text{NH}_3$ ，可按下列形式



进行解离吸附<sup>[9]</sup>。

氧化铝是乙醇脱水最有效的催化剂，反应就是通过表面 L-酸中心和碱中心协合作用完成的<sup>[10]</sup>



另外，烯烃的异构、烯烃和氘之间的 H-D 交换反应，经研究也是由 L-酸中心和碱中心二者相互作用的结果<sup>[9-11]</sup>。另外，烷烃和  $\text{D}_2$  之间的交换反应也有人提出是按生成阴碳离子中间体的机理进行的<sup>[11]</sup>。

$\text{Al}_2\text{O}_3$  表面羟基的酸性是很弱的，通常并不具备 B-酸的功能，但是，当  $\text{Al}_2\text{O}_3$  经 HCl 或 HF 处理，一部分 -OH 基为  $\text{Cl}^-$  或  $\text{F}^-$  置换后，由于卤离子的诱导作用，就可以使其他 -OH 基的酸性有所增大，犹如三氯乙酸之对乙酸，也能成为烯烃异构反应的有效催化剂，工业上经常采用这种方法来改进  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的催化性能。

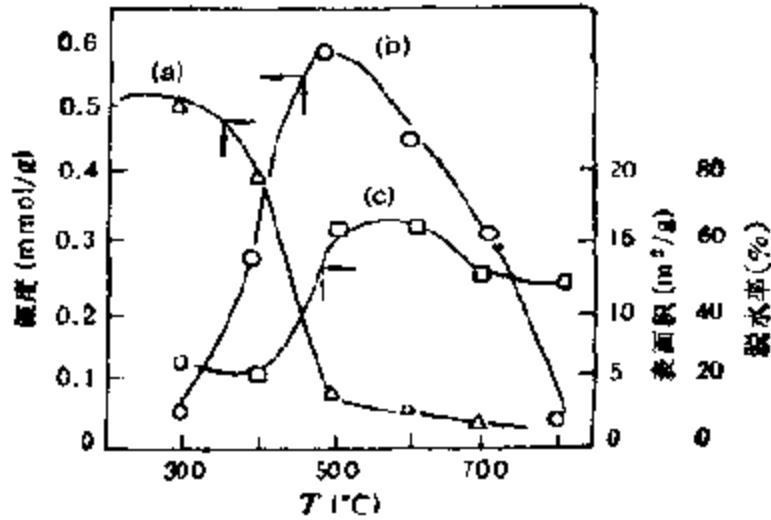


图 9-7 在不同温度下焙烧的  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  的 (a) 脱水率、(b) 碱度和 (c) 表面积

### (3) 氧化钙(氧化镁)表面上的碱中心

$\text{CaO}$  以及  $\text{MgO}$  等碱土金属氧化物均为典型的固体碱。但对其碱性以及碱中心的形成机理不久前才开始深入研究<sup>[33]</sup>。田部浩三等人研究了在不同温度下由  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  加热脱水制得的  $\text{CaO}$  的碱性<sup>[4]</sup>，他们指出，碱中心大部分为氧化物表面上的  $\text{O}^{2-}$ ，具有较强的碱性，表面上的其他部分则为孤立的羟基，它们和  $\text{O}^{2-}$  相比，碱性很弱。图 9-7 给出的是  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  在不同温度下焙烧时的脱水量、表面积以及以溴百里酚兰 ( $\text{p}K_a = 7.1$ ) 为指示剂由安息香酸滴定求得的碱量。由曲线可见， $\text{Ca}(\text{OH})_2$  于  $350^\circ\text{C}$  左右开

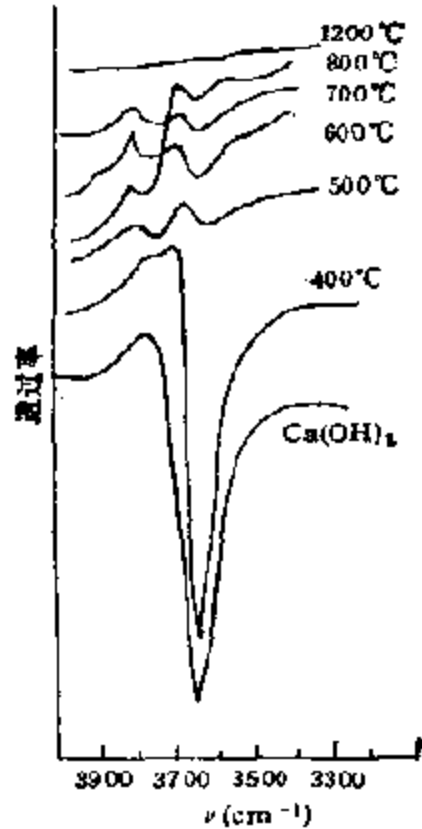
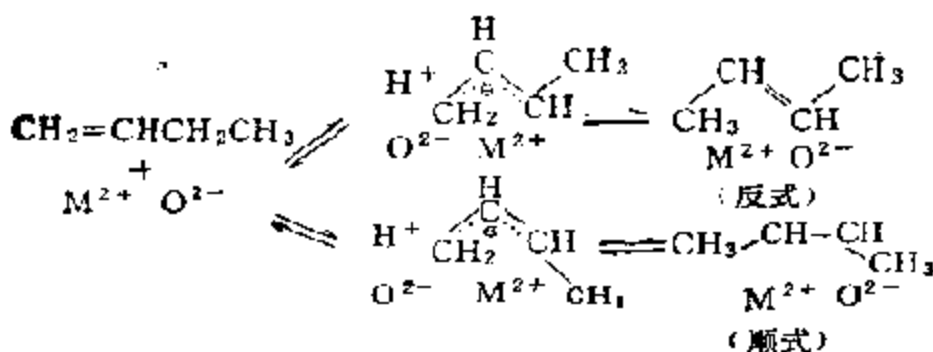


图 9-8 在空气中于不同温度下焙烧 3 小时的  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  的 IR 谱



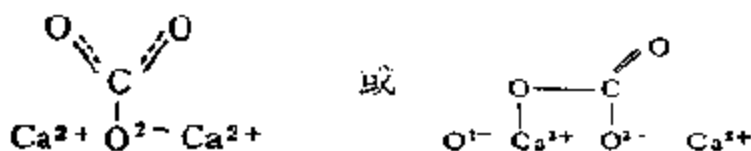
始脱水至 700℃ 止几乎全部变成了 CaO。Ca(OH)<sub>2</sub> 几乎没有碱度,但随着温度和脱水量的增加,碱度逐渐增大,至 500℃ 左右达到了最大值,而后又随温度升高而减小。这里,碱度的变化不能仅用表面积的变化来说明。对各焙烧温度下由 IR 在羟基拉伸振动频率范围内测得的值如图 9-8 所示。500℃ 的样品其 3650 cm<sup>-1</sup> 处的吸收急剧减小,在 3750—3770 cm<sup>-1</sup> 处出现了新的孤立羟基的吸收,但是,这种吸收直到 800℃ 焙烧的样品都没有变化,而且几乎没有碱度,另外,在经 500℃ 真空排气的样品上研究苯甲醛、异丙醇、氯仿以及甲苯的吸附时发现,在低波数(3640—3670 cm<sup>-1</sup>) 处出现了吸收,他们认为,这样的羟基系由 CaO 表面上的晶格氧和从吸附质上拉下的 H<sup>+</sup> 结合而成。CaO 的碱中心大部分是 O<sup>2-</sup>; 在同样的实验中,他们还观察到,在苯甲醛和异丙醇吸附时由于有氢键形成,孤立羟基的吸收有向低波数 3765—3770 cm<sup>-1</sup> 位移的趋势,而在氯仿和甲苯等弱酸性吸附质吸附时就观察不到这种位移,因而认为 O<sup>2-</sup> 和孤立羟基相比有很强的碱性。但是,图 9-7 表明,在温度高于 500℃ 时,这种强碱量却急剧消失,但其强度却可高至 H<sub>a</sub> > 26 的超强碱的程度。说明由 Ca(OH)<sub>2</sub> 脱水生成的表面结构并不稳定。因此,可以想象碱中心的形成和氧化物的制备和处理过程有着密切的关系。在本书第七章第五节(固体的表面)中曾对表面晶格氧作过较一般的讨论,并且指出,在例如 MgO 的表面上可能存在着多种低配位的氧离子,如 O<sub>4c</sub><sup>2-</sup> 和 O<sub>3c</sub><sup>2-</sup> 等(参见图 7-119),它们可以具有不同的活性<sup>[15]</sup>。

K. Tanabe 等人将经过真空中排气处理的 CaO, MgO 作为正丁烯-1 异构化催化剂时发现,其活性比 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 的要大 100 倍,而且在生成的丁烯-2 中顺/反比 MgO 为 11, CaO 为 8 具有较高的顺位选择性<sup>[16a]</sup>。认为丁烯在 MgO 和 CaO 上的异构作用,是通过生成 π-烯丙基阴离子中间体进行的,而生成这样的中间化合物则是需要金属离子和氧离子共同参与下才能实现。这时表面氧原子从反应分子除去一个 H<sup>+</sup>,而金属离子则起稳定阴碳离子的作用,对丁烯异构化的反应机理可表示为<sup>[16b]</sup>



另外，CaO 还是苯甲醛向苯甲酸苯酯转换反应<sup>[17]</sup>以及双丙酮醇分解<sup>[17]</sup>反应的催化剂。在前一个反应中，催化剂活性和碱量之间有很好的对应关系。当后一个反应在 IIa 族金属氧化物上进行时，其活性序列（BaO > SrO > CaO > MgO）和碱强度序列也是一致的。双丙酮醇分解<sup>[18]</sup>以及丁烯异构都能因吸附 CO<sub>2</sub><sup>[16]</sup>而有所影响。

K. Tanabe<sup>[19]</sup>等人将在 500℃ 真空下处理的 CaO 在室温下吸附丙醇-2、苯甲醛以及氯仿后一边排气，一边升温，发现有新的 -OH 基生成，认为碱中心主要是表面的 O<sup>2-</sup> 离子，CO<sub>2</sub> 在表面上呈以下的吸附状态，阻碍了反应的进行<sup>[20]</sup>

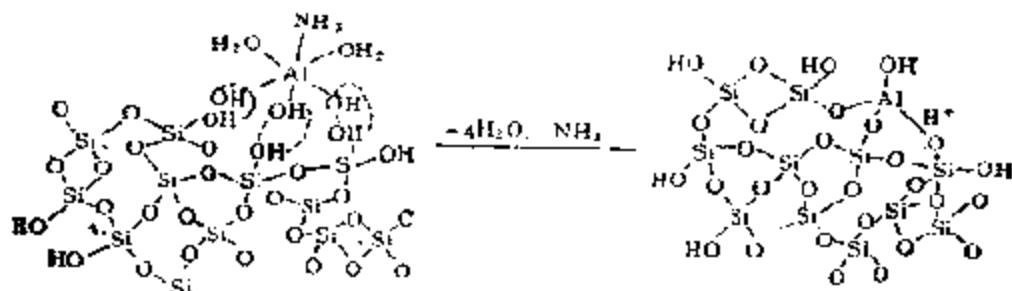


此外，还发现 MgO<sup>[21]</sup> 是酚邻位烷基化以及 SrO<sup>[22]</sup> 是 α-蒎烷异构成 β-蒎烷的高活性催化剂。

## 2. 混合氧化物固体酸和固体碱

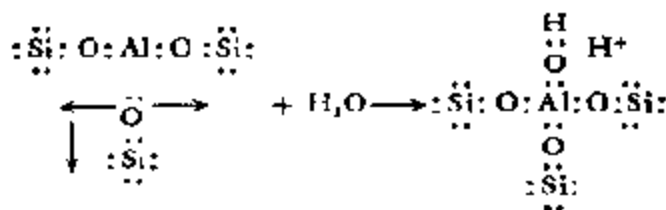
众所周知，无论是氧化铝还是氧化硅，或者这二种干燥氧化物的机械混合物，都不是活性的裂解催化剂。但是它们的胶体混合物，即使主要是氧化硅却都相当活性，这就是说，当氧化铝被引入氧化硅时，即使浓度很小就能形成对裂解反应有催化作用的表面。

或者说，已在表面上形成了 B-酸或者 L-酸。这是由于在铝的三水合物和氧化硅的表面羟基之间发生了消除水的缩合反应产生的。在活性氧化硅过剩和低 pH 的情况下，Al—O—Si 键比 Al—O—Al 更容易形成。一个代表性的反应可用图表示如下



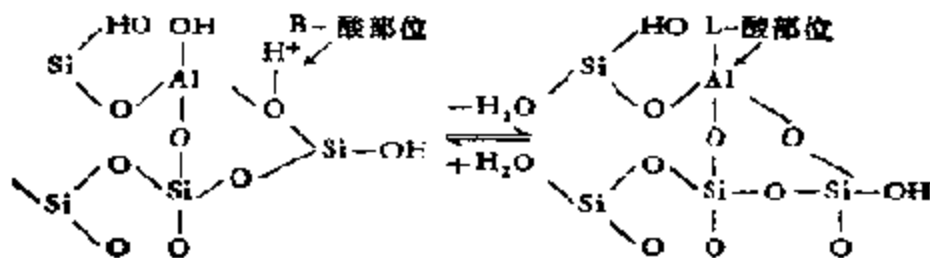
结果是铝离子被引入了硅粒的表面之中。

从这个反应式可以明显的看出，原始氧化铝以及氧化硅末端的羟基从弱酸性变化至醇性，这是没有催化活性的。但是当三价的铝离子一旦进入氧化硅的表面，那么，就会产生具有强 B-酸性质的表面羟基，并成为活性的裂解催化剂。这种具有质子性质的酸，显然是由水在铝离子上离解吸附所产生。如下式所示，而且是和朝着与硅阳离子结合的氧转移的质子联系在一起



这个反应起因于铝离子的强亲电子性：由于铝原子的 *p* 轨道力图使自己充满电子，铝原子本身已具有相当强的吸电子性，加之 SiO<sub>2</sub> 结构中的硅（4 价）有较大的电负性，可按箭头方向自铝原子周围吸引电子，这就进一步增大了铝的吸电子性，使铝原子有可能通过水裂解放出一个质子而获得羟基。

当氧化硅-氧化铝表面通过高温加热脱水，水分子将从 B-部位离开，这时裸露在外的铝离子将具有接受电子对的性质，也就是说如下式所示，形成了 L-酸部位



根据处理条件的不同，脱水表面可以是 B-酸，也可以是 L-酸，或者是两种酸都有。

图 9-9 给出了用吡啶测定一种  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  混合氧化物表面酸性所得的结果。由图可见，在  $1540\text{ cm}^{-1}$  附近出现的吡啶镡离子峰，以及于  $1455\text{--}1459\text{ cm}^{-1}$  处的强配位吡啶峰分别和 B-酸和 L-酸相当，同时，因处理条件的不同，二种酸的相对量亦随之改变<sup>[23a]</sup>。图 9-10 给出的则是因  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  中

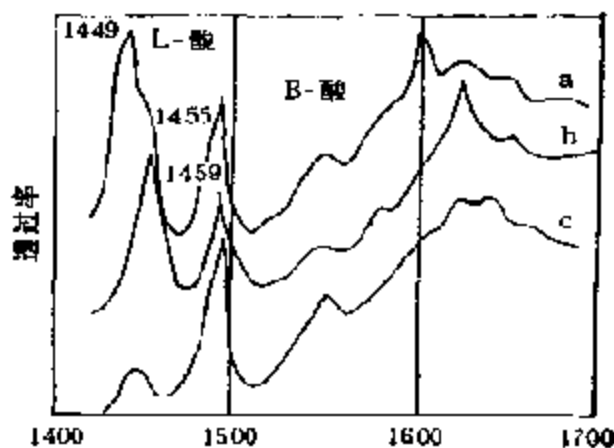


图 9-9  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  上吸附吡啶的 IR 光谱图  
(a) 室温排气后吸附；(b)  $300^\circ\text{C}$  排气后吸附；(c) 引入  $0.05\text{ mmol H}_2\text{O}$  后吸附

$\text{SiO}_2$  的含量不同，不同酸的变化曲线<sup>[23h]</sup>。其中，(a) 为由胺滴定法测得的总酸量 ( $H_0 \leq 1.5$ )，(b) 为按照改进的 Lettin-Hall 法<sup>[23c]</sup>测得的 L-酸量，(c) 为出 (a - b) 求得的 B-酸量，(d) 则为根据 Holm 离子交换法求得的 B-酸量<sup>[23d]</sup>，代表可和醋酸铵溶液中铵离子交换的  $\text{H}^+$  量。由图可见，L-酸在纯  $\text{Al}_2\text{O}_3$  上最大，随着氧化硅量的增加而逐渐减小，B-酸则在氧化硅含量 70% 处达最大值。由 c 和 d 测得的 B-酸不同，可能是由两种方法测定的酸强度范围不同引起的。

工业上用的  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂有两种：含 13—15%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的称为低铝，含  $\text{Al}_2\text{O}_3$  达 25% 的称为高铝催化剂。它们都具有相当

高的活性,而且在许多反应中,都很好地反映出活性与表面不同酸性之间有着密切的关系。例如,如图 9-11 所示,在异丁烷裂解反应中,

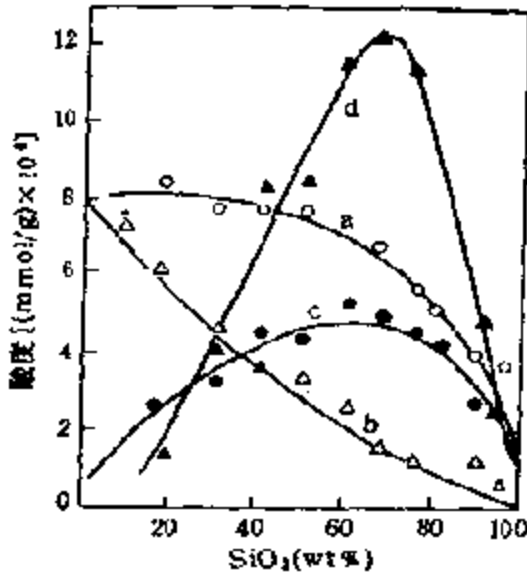


图 9-10  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  组成和各种酸量的关系  
(a)  $H_0 \leq 1.5$  的总酸量; (b) L-酸量;  
(c) B-酸量 ( $c = a - b$ ); (d) 由离子交换法; 求得的酸量

$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂表面上的 L-酸浓度和活性之间有很好的直线关系<sup>[20]</sup>。这个关系表明, L-酸中心对从异丁烷分子上拉下一个负氢离子以引发裂解反应是十分必要的。关于  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂中 B-酸的作用, 可以举邻二甲苯异构反应为例<sup>[21]</sup>。图 9-12 给出了在邻二甲苯异构化反应中催化剂活性与表面 B-酸浓度之间的关系。这个结果肯定

定了邻二甲苯异构是通过芳环质子化, 生成碳镻离子 (或阳碳离子) 进行的。

关于在混合氧化物表面上不同酸性怎样形成的机理,除了上述从铝原子亲电子性出发所作一般讨论之外, 文献中尚有多种假说。最先由 C. L. Thomas<sup>[22]</sup> 提出的模型是以形成二种不同固溶体为依据的。一种固溶体是因主成分金属离子被低价异金属离子同形置换而形成, 如上述的  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , 当一个四价

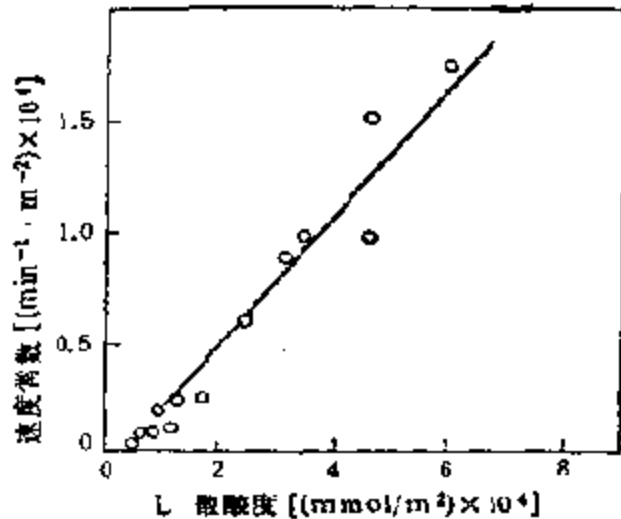


图 9-11  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂在异丁烷裂解中的活性和 L-酸浓度的关系

硅离子为一个三价铝离子取代时，每个与铝配位的氧离子将表观地带有一  $\frac{1}{4}$  的过剩负电荷  $(-2 + \frac{4}{4} + \frac{3}{4} = -\frac{1}{4})$ ，如图 9-13

(a) 所示，这样的过剩负电场、由于具有吸引质子的能力而将具有 B-酸的性质。另一种固溶体，从表观上看，则由主成分金属离子和配位数较之大 1 倍的金属离子所组成。如图 9-13(b) 所示，在  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  的情况下，先按各单独氧化物中金属离子的配位数算出氧离子上的过剩负电荷，例如 Si 和 Zr 的配位数分别为 4 和 8，而氧的配位数为 2，根据图 9-13(b) 所示，总计将有一 4 的负电荷，这样在  $\text{Zr}^{4+}$  近旁将吸引 4 个  $\text{H}^+$ ，形成了 B-酸。

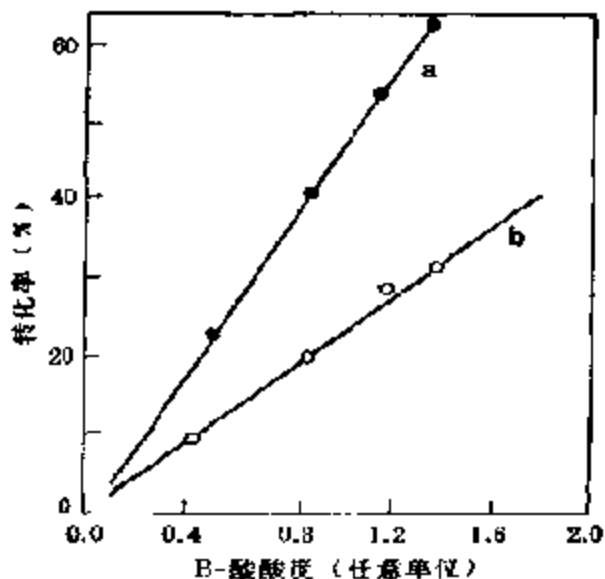


图 9-12  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂在邻-二甲苯异构反应中的活性和 B-酸浓度的关系。反应温度：a.  $500^\circ\text{C}$ ； b.  $425^\circ\text{C}$

K. T. Tanabe 等人通过对各种金属阳离子间的组合对

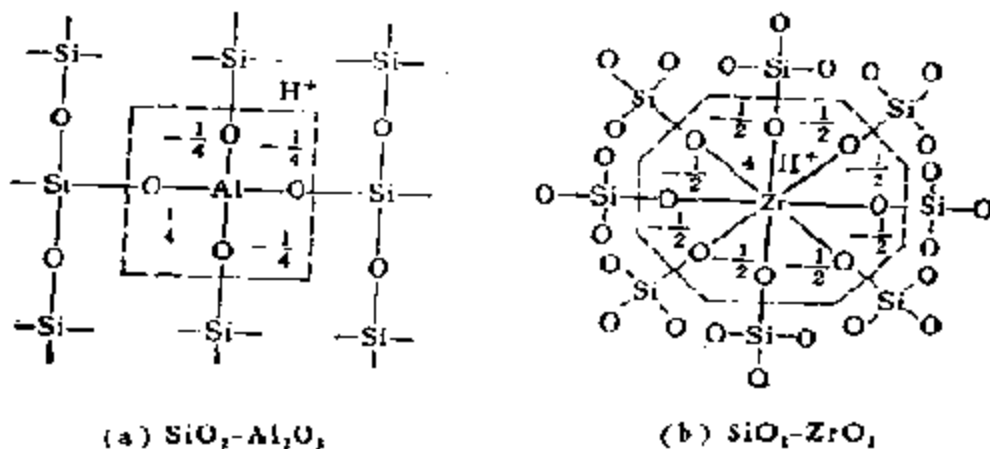


图 9-13 形成混合氧化物表面上酸中心的 Thomas 模型<sup>(11)</sup>

Thomas 模型作了进一步的说明,他们首先假定<sup>[250]</sup>:

A. 混合氧化物中金属离子的配位数和单独氧化物中的一样,这一点和 Thomas 模型相同;

B. 混合氧化物中氧原子的配位数仅和主成分氧化物中的相同。

图 9-14 即为根据这两个假定对  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  提出的结构图。这里,金属离子的配位数 Si 为 4, Ti 为 6,当 Ti 为主成分时,氧的配位数为 3 [图 9-14(a)],当  $\text{SiO}_2$  为主成分时,氧的配位数则为 2 [图 9-14(b)]。在 Ti 为主成分时,每个 Si 键的平均电荷为 1,而每个 O 键的平均电荷为  $-2/3$ ,因此,每个 Si—O 键平均有  $1/3(1-2/3)$ ,4 个键共有  $4/3$  的过剩正电荷,正电荷过剩表示具有接受电子的能力,亦即可起到 L-酸的作用。在图 9-14(b)的情况下,根据类似的计算,得到的结果刚好相反,即每个 Ti—O 键有  $-2$  的过剩负电荷,为了达到电中性的目的,就必须吸引质子,形成 B-酸。按 Tanabe 模型对 31 种二元氧化物所作理论预测和实验相符的有 28 例,达 90%,而 Thomas 模型则只有 15%,占 48%<sup>[251]</sup>。

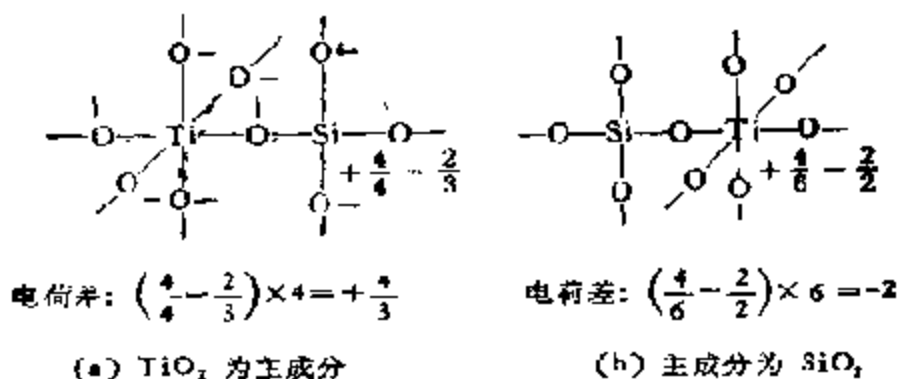


图 9-14 混合氧化物表面上形成酸中心的 Tanabe 模型<sup>[25]</sup>

上述 Thomas 和 Tanabe 等人的模型是以形成固溶体为前提的,实际上,往往有许多在二种氧化物的接触界面上,仅由两种氧化物相互接触的情况,清山哲郎等人对此用类似的方法作了处理<sup>[26]</sup>,图 9-15 给出了  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$  二种混合氧化物

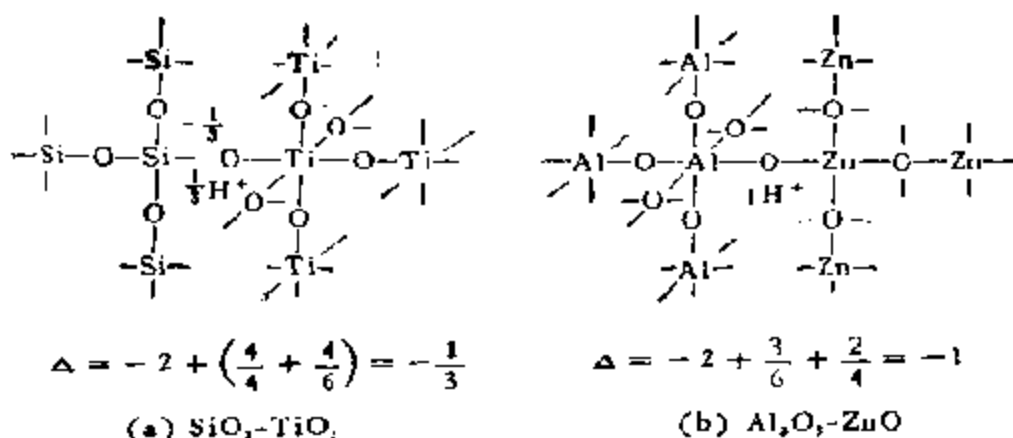


图 9-15 两种氧化物直接接触形成酸的模型图 (Seiyama 模型<sup>[24]</sup>)

的模型图,由图可见,界面上的氧离子为不同的两个相所共有,这样的氧离子能产生过剩负电荷( $\Delta$ ),吸引质子形成 B-酸。根据以上讨论,可见在这种情况下,混合氧化物表面上的酸强度主要受共轭碱,也就是说受共享氧离子上实际的过剩负电荷所支配,后者实

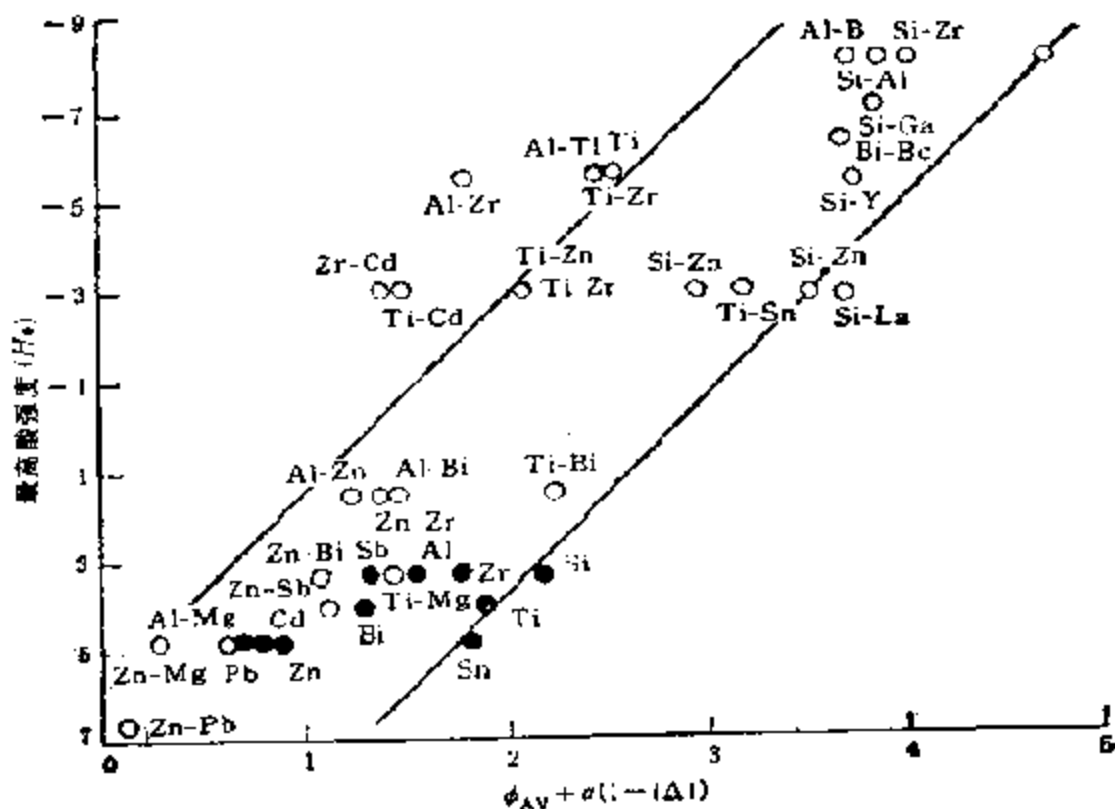


图 9-16 单独氧化物及二元氧化物的酸强度



实际上由两个因素所决定：表观过剩负电荷 ( $\Delta$ ) 和金属离子对过剩负电荷密度的影响。如果把这一因素用金属离子的当量电离势  $\phi = z/(r_{M^+} + r_{O^{2-}})$  ( $z$  为金属离子的电荷,  $r_{M^+}$ ,  $r_{O^{2-}}$  为金属和氧离子的半径) 来表示<sup>[16]</sup>, 那末, 对酸强度  $H_0$  即可得到如下的表示式

$$H_0 = \phi_{AV} + \alpha(1 - |\Delta|) \quad (9-3)$$

这里  $\phi_{AV}$  为两种金属氧化物的  $\phi$  的数学平均值, 从一系列双金属氧化物体系测得的结果获得了如图 9-16 所示的直线, 由直线求得了  $\alpha = 4$ . 图中黑点则为对单独氧化物求得的结果. 计算时横轴上的值仅按  $\phi$  项计算. 对按 K. Tanabe 模型不能很好预测的体系, 如  $Al_2O_3-ZrO_2$ ,  $TiO_2-ZrO_2$ ,  $ZnO-ZrO_2$ , 这里也给出了满意的结果. K. Shibata 等人<sup>[17]</sup> 则更加简单地在最高酸强度  $H_0$  和二种金属的平均电负性之间得到了如图 9-17 的直线关系.

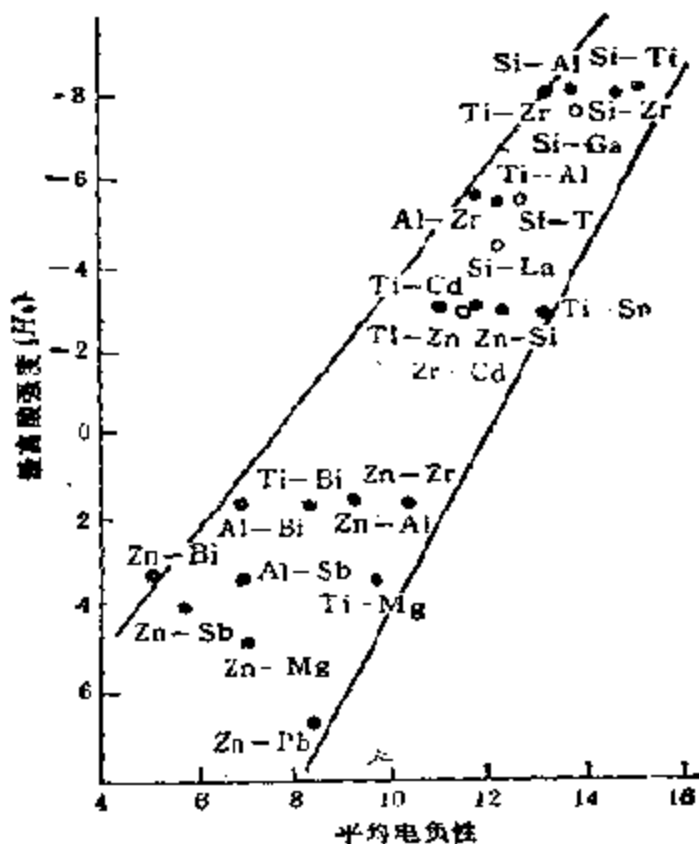


图 9-17 二元氧化物的最高酸强度和平均电负性之间的关系

混合氧化物是一个较复杂的体系，一个由一种酸性氧化物和一种碱性氧化物组成的简单二元体系，除了形成酸中心之外，还会出现碱中心，而且，酸中心也未必按上述机理形成。例如，Y. Okamoto 等人发现由  $\text{SiO}_2$  和  $\text{MgO}$  组成的体系在它们的配比和酸量之间有如图 9 18 的关系<sup>[49]</sup>。酸量在  $\text{Si}:\text{Mg} = 1:1$  时达到了最大值，但据研究，这时的酸中心来源于镁橄榄石 (Forsterite,  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ )，这是一种结构一定的复合氧化物 (参见下节)；不仅如此，由于有残留的  $\text{MgO}$  存在，还出现了碱中心，如果焙烧温度较高，还可以转化为别的化合物，H. Bremer 等人在同样的体系中，除了发现镁橄榄石之外，还发现有顽辉石 (Anstatite,  $\text{MgSiO}_3$ ) 存在<sup>[49]</sup>。在这样的复合氧化物中，酸中心是怎样形成的问题尚待研究<sup>[50]</sup>。

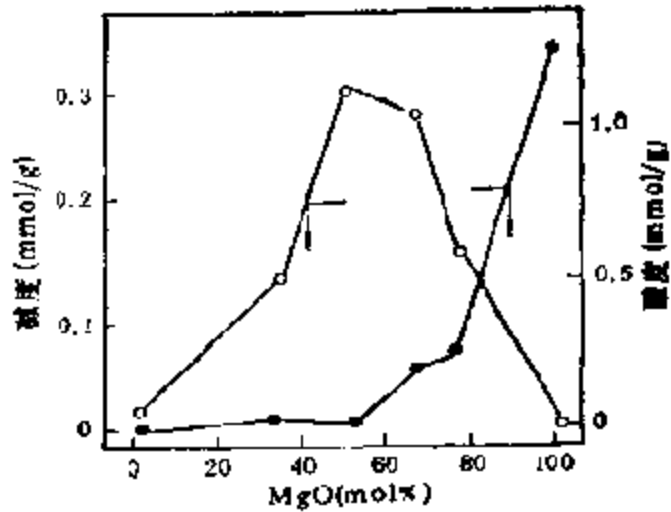
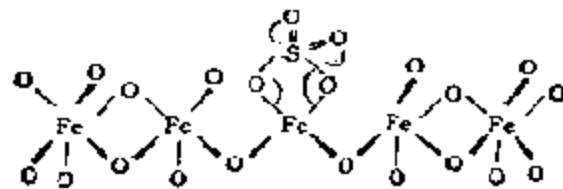


图 9 18  $\text{SiO}_2$ - $\text{MgO}$  (催化剂的组成和酸量以及碱量的关系 a 为酸量; b 为碱量)

最近引人注目的一种由硫酸根和氧化物组成的超强酸 ( $-14.52 \geq H_0 > -16.04$ )<sup>[51]</sup>, 如  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ ,  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  等, 经 IR 研究, 它们的表面酸结构被认为也是如上所述的混合氧化物型的。以超强酸  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$  为例, 其酸中心可表示为



这里,一个  $S=O$  的吸收峰的频率( $1540\text{cm}^{-1}$ ),要比  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  中  $S=O$  的 ( $1460\text{cm}^{-1}$ ) 约高  $100\text{cm}^{-1}$ , 和有机硫化物中的  $S=O$  相当,这种高频率的  $S=O$  有较强的双键性质,在它的诱导之下,可以使  $\text{Fe}^{3+}$  具有更强的 L-酸性<sup>[32]</sup>。而由普通无机酸,如硫酸、磷酸等或担在如  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  等载体上制得的催化剂,一般不具备这样的性质,依旧属于简单氧化物催化剂之列,尽管它们也由两种氧化物所组成。另外,还有由二种各具催化特性的氧化物混合后在界面上并不发生任何反应,但却又能发挥各自固有的催化功能的例子。例如,就是上述  $\text{SiO}_2\text{-MgO}$  混合氧化物,在由酒精合成丁二烯的反应中是一个有相当活性的催化剂,而其中的脱水和脱氢二个反应,则是由  $\text{SiO}_2$  和  $\text{MgO}$  分别承担催化的<sup>[33]</sup>,成了一种真正的混合型催化剂。

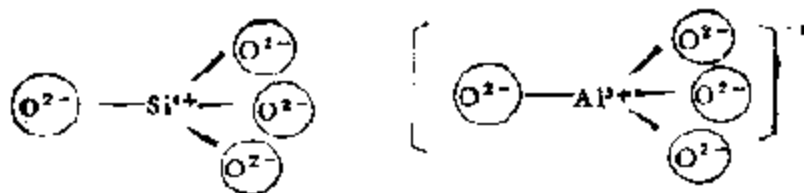
### 3. 复合氧化物固体酸和固体碱

复合氧化物可以理解为由多种氧化物组成的“单一”氧化物。因为它们有明确的 (well defined) 和不同于母体氧化物的晶体结构,可以通过像 X 射线衍射等研究被充分了解。同时,它们的性质,诸如酸-碱以及氧化-还原等等,和简单氧化物一样,直接由它们的结构所决定。因此,近年来在氧化物催化剂的研究中,它们已被认为和金属催化剂研究中的单晶一样,受到了普遍的注意。其中,各种分子筛和杂多酸则被看作是复合氧化物固体酸和固体碱中的典型代表,研究得最为广泛和深入。

#### (1) 酸性分子筛

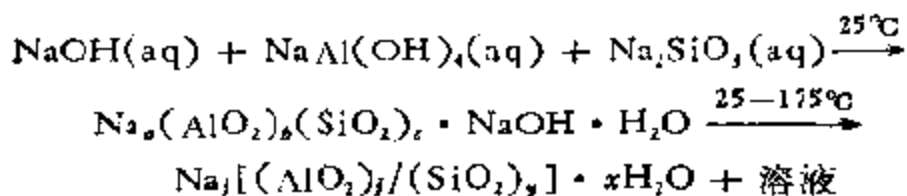
过去常用的固体酸催化剂  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , 现在在许多反应中已被分子筛所取代。分子筛有天然和合成之分,天然沸石分子筛约 35 种;自然界中没有的,现在已经合成出了约 100 种之多<sup>[34]</sup>。但是这么众多的分子筛只有几种在工业上应用,它们大都是合成分子筛和天然沸石的合成类似物。

所有分子筛的结构单元都是由四个氧离子围绕一个较小的硅或铝离子成的四面体,如下页所示。



这些四面体按每个氧离子均与别的硅或铝四面体共享的规则展开排列,最后形成已在本书第七章第二节中阐述的各种分子筛晶体。由以上的结构单元可见,每个硅四面体单元是电中性的,而铝四面体则带有一1的剩余负电荷,为了保持电中性,每个铝四面体需从结构中别的阳离子获得一个正电荷。这样的阳离子在制备分子筛时往往采用钠离子,以后,通过离子交换,它们可以为各种阳离子甚至质子所取代以达到改变其性质的目的,这里需要预先和特别强调的一点是,在复合氧化物中这些抗衡离子在结构中有其固有的位置,在吸附和催化过程中起着不可忽视的作用(参见图7-35, 7-36)。

分子筛通常都在温和条件下用水热法合成制得,分子筛的本质取决于合成条件,诸如反应物浓度、pH、时间、温度和所加模板剂的本质和浓度等等。反应过程和制备条件可简要地表示为



#### 分子筛

经适当时间,目的产物分子筛必须从母液中分离出来并从孔中彻底洗去硅酸钠。表9-3列出了几种重要分子筛的典型合成条件。

现在已被用于吸附和催化的代表性分子筛列于表9-4中。关于这些分子筛在结构上的特点,读者可参阅本书第七章第二节配位化学和固体中有关分子筛的结构部分。

A. 酸中心的形成机理。分子筛固体酸中心的形成机理与上述混合氧化物的不同,完全由分子筛所固有的结构所决定。现在为

表 9-3 分子筛的典型合成条件<sup>143)</sup>

分子筛类型	反应物组成 (mol/mol Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sup>143)</sup>			反应温度 (°C)	时间 (h)	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	Na <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O			
A	2	2	35	103	2-4	2
X	3.6	3	144	100	7	2.5 (2-3.0)
Y	8	20	320	100	7	5 (3.0-6.0)
丝光沸石	6.3	27	61	100	168	9-13

1) 用于调整 pH 的 NaOH 未给出。

表 9-4 可用作催化剂的分子筛

类型	组成	有效孔径(Å)	耐酸限度 (pH)	最大吸附分子
A	Na <sub>42</sub> (AlO <sub>2</sub> ) <sub>12</sub> (SiO <sub>2</sub> ) <sub>12</sub> · nH <sub>2</sub> O	4.2	5	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>
L	K <sub>2</sub> (AlO <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> (SiO <sub>2</sub> ) <sub>17</sub> · nH <sub>2</sub> O	7.1	可在 0.1 mol/LHCl 中	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> N
丝光沸石	Na <sub>48</sub> (AlO <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> (SiO <sub>2</sub> ) <sub>46</sub> · nH <sub>2</sub> O	6.7 × 7.0	11	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> <sup>1)</sup>
X	Na <sub>216</sub> (AlO <sub>2</sub> ) <sub>72</sub> (SiO <sub>2</sub> ) <sub>108</sub> · nH <sub>2</sub> O	7.4	5	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> N
Y	Na <sub>216</sub> (AlO <sub>2</sub> ) <sub>72</sub> (SiO <sub>2</sub> ) <sub>150</sub> · nH <sub>2</sub> O	7.4	2.5-3.0	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> N
ZSM-5	0.9 + 0.3NaO · Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 20-90SiO <sub>2</sub> · nH <sub>2</sub> O	A < ZSM-5 < Y	可在 0.1 mol/LHCl 中	

1) 在对位上有一个小于苯核的取代基时也能吸附。

大家普遍接受的理论,根据分子筛处理方法的不同认为有两种.一是认为由分子筛中的抗衡钠离子直接为质子取代而形成的.如众所周知,分子筛作为催化剂在使用之前都要先经离子交换和一系列的处理之后才具有催化活性.例如 NaY 型分子筛须要先用 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 进行离子交换使之转化成 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>Y,然后再在 250—300°C 加热使 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 分解生成 HY 型分子筛,这时在分子筛表面上形成的 H<sup>+</sup> 即为分子筛中的 B-酸中心, HY 如进一步加热到 500°C 时即可脱水,使其中部分的 Al<sup>3+</sup> 转变为配位不饱和状态,形成 L-酸,带有过剩负电荷的另一部分则可能起碱中心的作用.上述转化过程可用图解表示如下

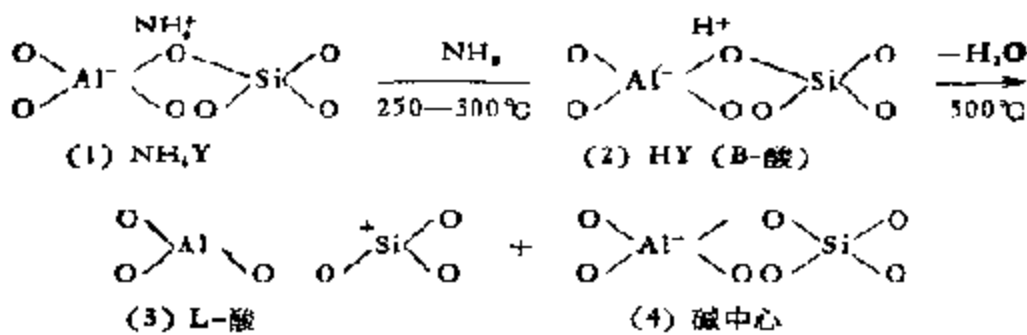


图 9-19 给出的是用红外光谱通过吡啶吸附获得的各种酸中心随  $\text{NH}_4\text{Y}$  处理温度的变化曲线<sup>[35]</sup>。

处理温度对分子筛表面上酸种和浓度的改变对各种分子筛都是一样的，而且，和催化剂活性之间也存在着共同的关系。图 9-20 表示经不同温度处理的  $\text{NaHY}$  (56%) 交换分子筛表面 B-酸浓度，和作为催化剂在异丙苯于  $325^\circ\text{C}$  裂解时的活性的变化。可以看出，两者有几乎相同的走向<sup>[37]</sup>。

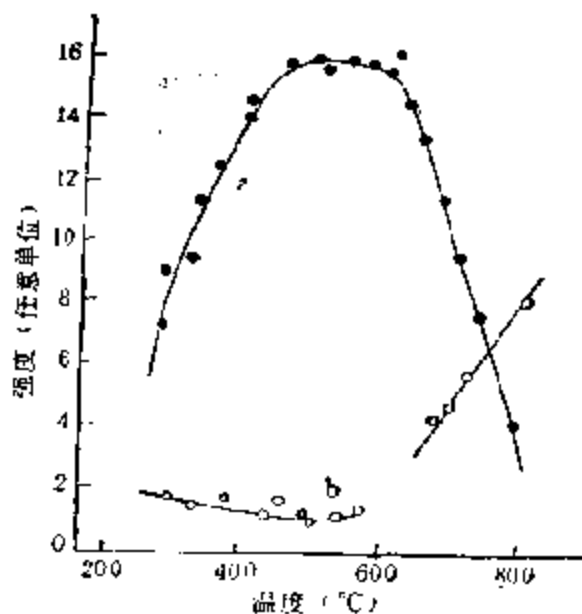
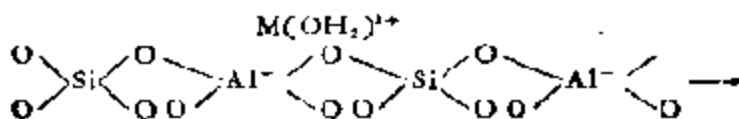
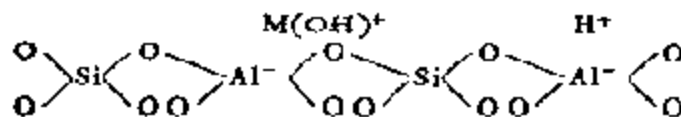


图 9-19 通过吡啶吸附吡啶的吸收强度来获得的 B 酸 (a) 和 L-酸 (b) 量与  $\text{NH}_4\text{Y}$  处理温度的关系<sup>[35]</sup>

另一个形成酸中心的机理，是在研究用各种高价金属阳离子  $\text{M}^{n+}$  取代分子筛中的抗衡  $\text{Na}^+$  离子的基础上提出来的<sup>[38]</sup>。譬如，在用碱土离子或稀土离子取代  $\text{Na}^+$  离子时，由于水合金属离子的离解作用，可以发生如下的反应





这是因高价金属离子和分子筛结构之间存在着强的电场，在其作用下，使吸附水发生极化，从而使水离解，和使分子筛获得更加稳定的电荷分布的结果。图 9-21 为 Y 型分子筛中不同碱土金属阳离子的静电场大小和 B 酸之间的关系。可见，碱土金属离子的静电场愈大，B-酸的量也就愈大<sup>[39]</sup>。经稀土离子交换的分子筛表面上的酸强度分布比 HY 的更广<sup>[40]</sup>。交换度越大，酸中心的强度也越大(图 9-22)，甚至可以出现  $H_0 \leq -12.8$  的强酸。酸强度的广泛分布表明和 -OH 作用的不同中心的阳离子含的氧不同。稀土离子之所以能提高 OH 的酸强度，就在于能吸引 OH 键的电子<sup>[41]</sup>：

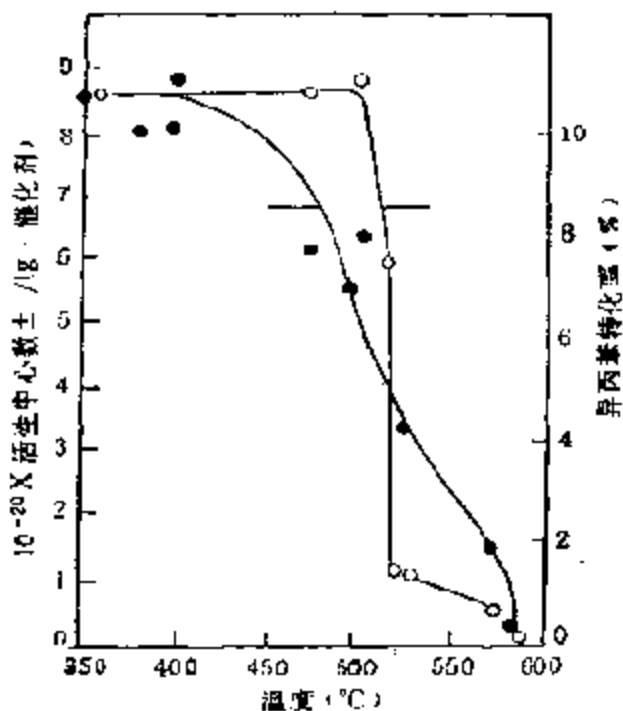
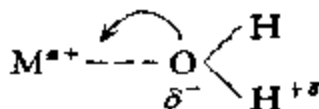


图 9-20 NaHY 分子筛处理温度对表面 B-酸浓度和异丙苯裂解活性的影响

见图 9-21 为 Y 型分子筛中不同碱土金属阳离子的静电场大小和 B 酸之间的关系。可见，碱土金属离子的静电场愈大，B-酸的量也就愈大<sup>[39]</sup>。经稀土离子交换的分子筛表面上的酸强度分布比 HY 的更广<sup>[40]</sup>。交换度越大，酸中心的强度也越大(图 9-22)，甚至可以出现  $H_0 \leq -12.8$  的强酸。酸强度的广泛分布表明和 -OH 作用的不同中心的阳离子含的氧不同。稀土离子之所以能提高 OH 的酸强度，就在于能吸引 OH 键的电子<sup>[41]</sup>：



B. 抗衡金属离子(酸中心)在分子筛中的部位。沸石的结构，从化学上讲，可以看作一个由氧阴离子组成的大基体。这是因为氧阴离子成四面体环绕的硅或铝离子，可以有效地被屏蔽，不和结构中任何物种相作用。在这样的结构中，每个单胞所带的有效电荷和其中铝四面体的个数相当；在整个结构上电荷被认为是部分地离域的，尽管其离域程度并不知道，但被结构中原来的钠离子

所中和却是肯定的。例如，含钠离子的Y型分子筛(NaY)，因Si/Al比的不同，每个单胞约有56个钠阳离子，这些阳离子可以很容易地被别的电荷为+1，+2或+3的金属离子所取代。

和骨架结构可以确切决定一样(参见本书第七章第二节)，结构中阳离子的落位也是可以精确决定的。有些阳离子部位可以在不同程度上为存在的阳离子所填充，这主要取决于它们和氧能否最好的配位<sup>[42,43]</sup>。

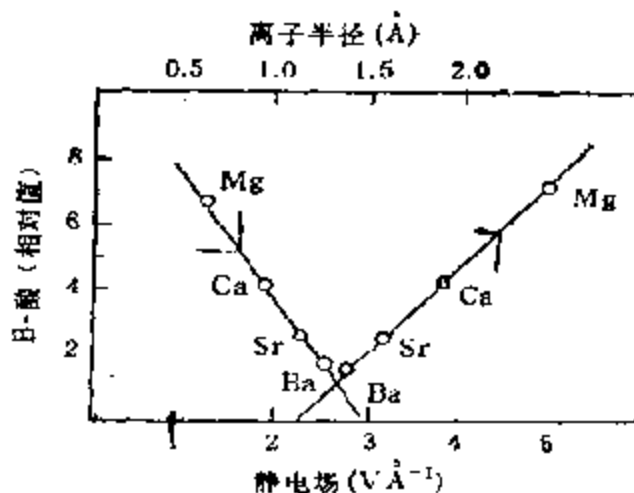


图9-21 B-酸量和阳离子半径以及静电场的关系<sup>[42]</sup>

就是脱水后的沸石中，阳离子也常常裸露在表面上而不被屏蔽，同时，在沸石的孔中，还可因电荷、电子结构以及环境的不同而有各自的微化学。

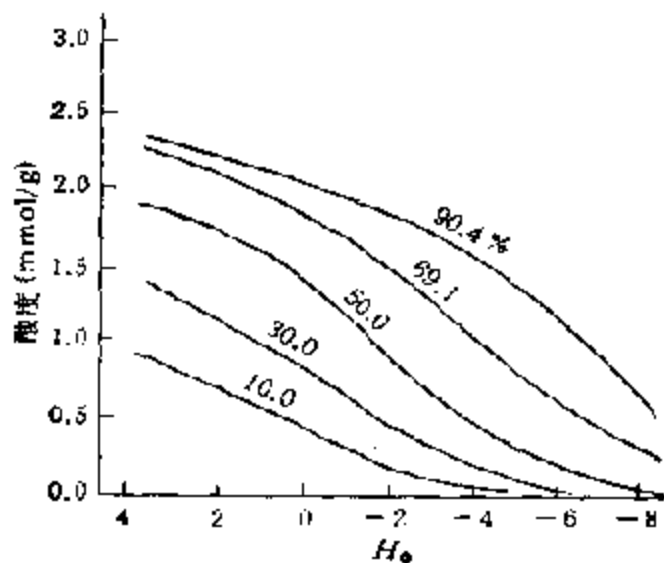


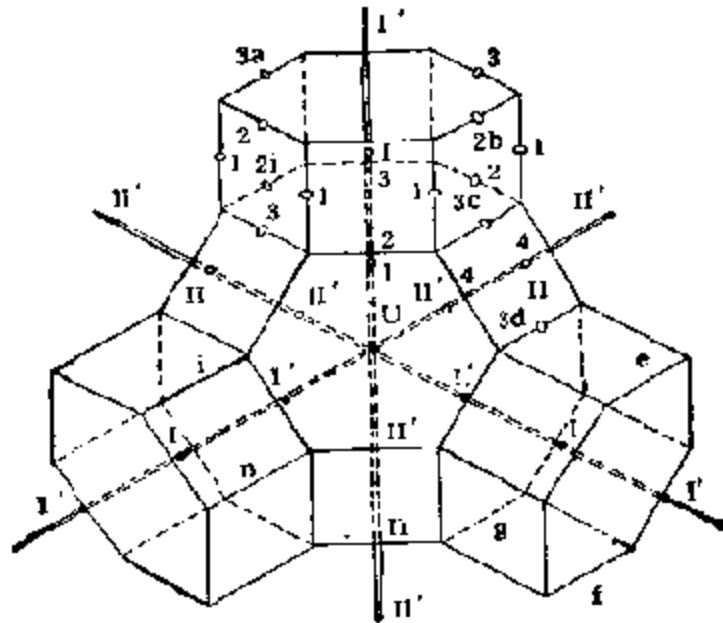
图9-22 NaLaX分子筛中酸强度分布随交换度的变化(Na为La取代)<sup>[40]</sup>

阳离子的类型及其落位都对催化性能有很大影响。如前所述，阳离子在沸石结构中的位置是研究沸石性能一个不可忽视的重要因素。本书在

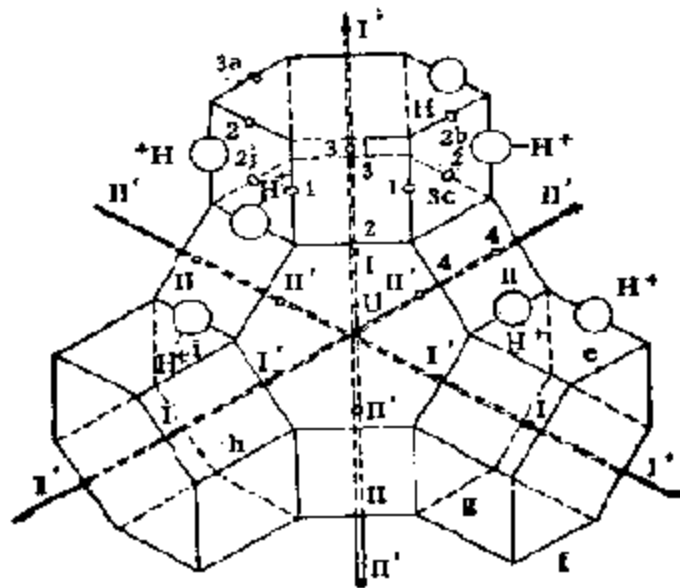
第七章第二节中已经指出，对于NaX，NaY型分子筛，Na<sup>+</sup>在单胞中分布在如图7-36所示的三种不同的位置上：S<sub>I</sub>，S<sub>II</sub>和S<sub>III</sub>，Na<sup>+</sup>在这些位置上的分布数目，已测定为



	$S_I$	$S_{II}$	$S_{III}$	总计
NaX	16	32	38	86
NaY	16	32	32	80



(a)



(b)

图 9-23 八面沸石结构中阳离子 (a) 和质子 (b) 部位示意图<sup>[42]</sup>

钠型 X, Y 分子筛经过其他阳离子(例如稀土)交换后, 其阳离子落位规律也随之而变, 有人研究过 CeX 沸石, 发现阳离子有更多的分布部位, 这些部位分布在晶体的三次轴上, 如图 9-23a 所示<sup>[42]</sup>, 即:

- S<sub>1</sub> (有时称 I): 在由六个桥氧组成的六方柱笼的中心, 单胞中有 16 个位;
- S<sub>2</sub> (有时称 I'): 在  $\beta$  笼中, 距六方柱笼的六员环中心约 1 Å 处, 单胞中有 32 个位;
- S<sub>3</sub> (有时称 II'): 在  $\beta$  笼中, 距八面沸石笼的六员环中心约 1 Å, 单胞中有 32 个位;
- S<sub>4</sub> (有时称 II): 在八面沸石笼中, 距所指的六员环中心约 1 Å, 单胞中有 32 个位;
- S<sub>5</sub> 在十二员环中心, 单胞中有 16 个位;
- U 在  $\beta$  笼的中心, 单胞中有 8 个位。

在结构脱水时, 阳离子的位置会发生移动, 同时, 分子筛的结构参数也略有变化。例如, Y 型分子筛在 350°C 脱水时, 发现每个单胞的 16 个 I 类部位中有 7.5 个钠离子, 这和所谓的布居参数 (population parameter) 7.5/16 或 0.484 相当。II 类部位的布居参数为 0.947, I' 类为 0.612。所以在脱水式分子筛中, 几乎从方钠石笼 ( $\beta$  笼) 的每个非桥联六员环, 都有一个钠阳离子突入主要的吸收空腔<sup>[43]</sup>。

阳离子的布居参数还和阳离子的类型有关。对脱水的钙型八面沸石, 发现钙阳离子落位在 I 和 II 部位上, 布居参数分别为 1 和 0.5<sup>[43]</sup>。经稀土交换的有催化活性的八面沸石和 X, Y 分子筛脱水时, 所有阳离子都移入了方钠石笼和六员环中, 并落位在 I, I' 和 II' 上<sup>[44]</sup>, 同时这种构型可因有水分子、—OH 基或氧原子而稳定, 因为它们能把阳离子的电荷相互屏蔽。所以, 对稀土八面型沸石来说, 在主孔结构中并无金属钠离子和客分子相互作用。

对氢离子, 曾有人仔细研究过它在分子筛内的位置。脱水的含氢八面沸石证明, 每个六员环有一个氢阳离子 (—OH 基团) 指

向方钠石腔，同时，每个四员环约有一个氢指向吸收腔，另外还发现，脱阳离子后结构并无明显改变。图 9-23b 可以用来说明这一结构<sup>[46]</sup>。

由图 9-23 可见，八面沸石结构中有四个结晶学上不同的氧，指向超笼的氢常常落在四员环中的 O-1 氧上；而指向方钠石笼的氢原子则和结构中的另一个氧原子，常常是 O-3 原子有关。在结构中，氢分布在所有氧上是很可能的，而 O-1 和 O-3 则是与氢结合的主要两种。

丝光沸石的结构已为 W. M. Meier 所测定<sup>[47]</sup>。其单胞结构系由大量成对的五员环(双五员环)通过氧桥联结而成，其 C 轴方向的投影已在图 7-37 中给出。成椭圆形的主孔道 ( $7.0 \times 6.7 \text{ \AA}$ ) 系由十二员氧环所组成，成直筒形通道，主孔道之间有八员环孔道相沟通。在脱水后的沸石中，水分子可以在二度空间内扩散，而大分子则只能在一度空间内扩散，且由于八员环排列很不规则，孔径较小 ( $\sim 2.8 \text{ \AA}$ )，所以，吸附分子主要是在主孔道出入；与此相反，正是由于这种沸石的孔较窄，和别的催化剂相比，其表面对吸附分子具有较强的作用力，这种特性使氢丝光沸石在某些反应中又具有独特的催化功能。丝光沸石的  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \leq 5:1$ ，属高硅型沸石，加上结构上的原因(五员环)，它有相对高的热稳定性和耐酸性能。据研究，丝光沸石中八个钠离子中有四个分布于主孔道周围的八员环孔道中，另外四个  $\text{Na}^+$  的位置并不固定。

C. 分子筛在催化中的作用特点。分子筛作为催化剂，是以能在石油加工中取代使用中的  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ，才被人们关注的，这显然由于它具有比  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  更为优异的酸性；后来大量的研究还证明，分子筛之所以具有如此优异的催化功能，还因为它有良好的孔隙结构，可以在反应中起到筛选反应分子的作用。现在知道分子筛的酸性也好，孔隙结构也好，都由它所固有的化学组成以及晶体结构所决定。这是因为分子筛种类如此之多，但并不多能被用作催化剂，只有那些在化学组成和晶体结构上能满足催化要求的分子筛才能成为最佳的催化剂。

首先,分子筛中的铝含量起着重要的作用。通常,在一定范围内,分子筛催化剂显示出其中的 Si/Al 比愈高,催化活性也愈高的倾向。许多用作催化剂的分子筛在它们的 Si/Al 比之间有如下的关系

	X	Y	HL	H-丝光沸石
Si/Al 比	1.23	2.43	3.00	6.25

一般地说,不管在任何反应中,Y型分子筛的催化活性总比X型的高。在二甲苯异构的反应中,H-丝光沸石的活性要比HY的大16倍之多<sup>[48]</sup>。HL对异丙苯裂解的活性为HY的三倍<sup>[49]</sup>,这样的例子还可以举出很多。另外,无论是Y型、L型分子筛,还是丝光沸石,如果将其结构中的 Al<sup>3+</sup> 用 EDTA 或盐酸等处理除去其中的一部分,那么,特别是部分脱铝的Y型分子筛,热稳定性就能显著提高,这样的分子筛已被称为超稳定的分子筛<sup>[50]</sup>。尽管在这种脱去了一部分铝, Si/Al 比已有所增大的分子筛中,酸性中心的数目(即 AlO<sub>4</sub> 基团)已经减小,但是,许多研究却表明,分子筛的活性反而比原来的高<sup>[50,51]</sup>,另据报道,低 Al 的 ZSM-5 分子筛在己烯裂解中的活性也比Y型和丝光沸石的都高<sup>[52]</sup>。同样,虽然这里 ZSM-5 分子筛的酸中心数较少,但活性却也比丝光沸石的高。这些结果,由反映这些分子筛中 B-酸特性的-OH 基团在 IR 光谱上的振动频率数据<sup>[53]</sup>:

HZSM-5	H-丝光沸石	YH
3600cm <sup>-1</sup>	3610cm <sup>-1</sup>	3650cm <sup>-1</sup>

可以找到答案,即,随着 Si/Al 比的变大,酸性羟基的振动频率有变小的趋势。说明这是由于 ZSM-5 分子筛的 B-酸强度变大的关系<sup>[54]</sup>。

分子筛在催化中另一个广泛引人注意的性质是它的孔隙结构,加上上述酸性,使分子筛在最近一二十年,在石油加工和石油化工工业中受到了特殊的青睐,它的发现,被人们称之为催化史上的第二次革命。这里,孔的大小以及孔的分布是否均匀是最重要的两个问题。十年前由美国 Mobil 公司开发的 ZSM-5 被认

表 9-5 各种分子筛在二甲醚转化时的积炭及活性变化

催化剂	残留活性 (%)	积炭 (重量%)	10 <sup>3</sup> 炭/烃类
H-ZSM-5	90	2.5	0.3
H-Y	8	9.3	40
H-E	0.15	8.6	90
H-M	0.15	6.8	200

为是在这两方面具有最佳性质的一种分子筛<sup>[55]</sup> (参见图 7-38, 39)。从该公司公布的有关分子筛在甲醇转化成汽油 (MTG 法)

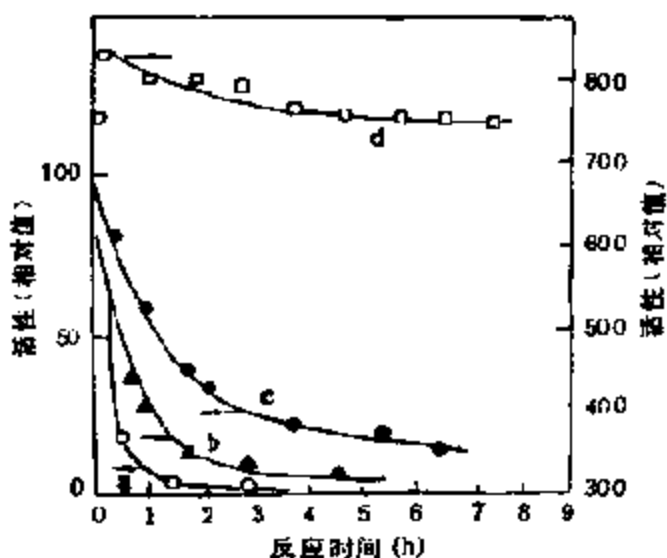


图 9-24 各种分子筛在二甲醚转化中活性随时间的变化 (350°C)

a. H-M; b. H-E; c. H-Y; d. H-ZSM-5

反应中，使分子筛活性遭到破坏的析炭作用的研究可以看出，在这种分子筛上积炭最少。在一些其他的反应中也得到了与此类似的结果。例如，F. X. Cormerais 等人以各种 H 型分子筛为催化剂，在 350°C 研究二甲醚转化成烃类的反应时得到了如表 9-5 和图 9-24 的结果<sup>[56]</sup>。这些结果再

次证明 ZSM-5 是最佳催化剂，由反映反应产物分布和分子筛孔径关系的图 9-25，更可以看到，分子筛的孔大小在反应中起着何等重要的作用。

## (2) 碱金属分子筛

固体碱催化剂的研究历史不长，最近十年来才开始广泛注意。而且涉及的大都只是简单氧化物。尚无典型的复合氧化物固体碱的例子可举。最近，有人开始在某些反应中利用碱金属分子筛为

固体碱催化剂,获得了一些有意义的结果。

碱金属分子筛最一般的形式就是含钠离子的分子筛,其制备方法及结构已在上--节中作过介绍。这里所指的碱金属分子筛系除了钠分子筛之外,由它经过碱金属离子交换而制得的一系列碱金属分子筛,如 KY, RbY, CsY 等。

T. Yashima 等人在用甲醇将甲苯烷基化时发现,酸性催化剂,诸如, HY, CeY 等能使甲醇在苯核上进行烷基化生成二甲苯,但使用一些碱性催化剂,如 KY, RbY, CsY 等时,得到的却是乙苯和

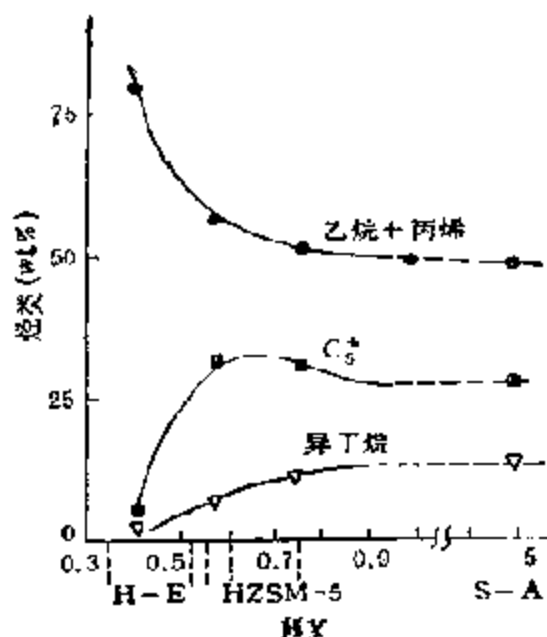
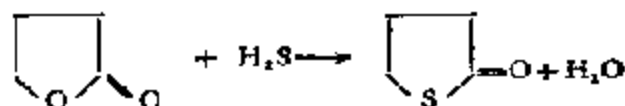


图 9-25 主要烃类产物分布和分子筛孔径的关系

苯乙烯等,将烷基苯的侧链烷基化了,这显然和催化剂的碱中心有关<sup>[7]</sup>。确实,如在反应体系中添加苯胺等碱性物质时,对反应有较好的影响,相反,如果添加酸性物质,反应就会被抑制。

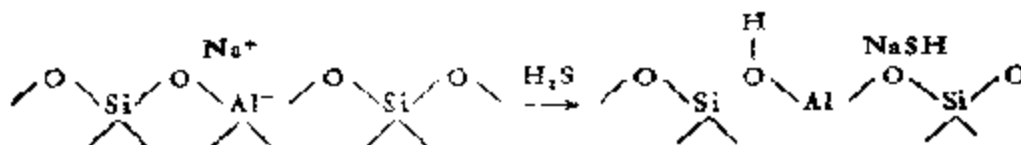
通常认为,醇类在酸催化剂上脱水而在碱催化剂上脱氢。T. Yashima 等人发现,在碱金属分子筛上,丙醇-2 能同时脱水和脱氢,但如果在反应体系中添加吡啶就能明显抑制脱水反应,而添加酚等,则脱氢反应就能被完全抑制<sup>[54]</sup>。

在  $\gamma$ -丁内酯和硫化氢反应生成硫代丁内酯的反应中



碱金属分子筛有相当高的活性,而 HY 和 MgY 等分子筛则几乎毫无活性<sup>[59,60]</sup>。Y 型分子筛的活性序列为  $\text{LiY} < \text{NaY} < \text{KY} <$

RbY < CsY, 而且, 在 CsY 上, 于 350°C 时反应几乎按定量进行<sup>[60]</sup>, NaX 的活性比 NaY 高, 由红外光谱研究证明, H<sub>2</sub>S 在反应中, 在 NaX 和 NaY 上是离解吸附的<sup>[61]</sup>, 碱中心乃是 (AlO<sub>4</sub>)<sup>-</sup> 中的氧离子, 认为离解吸附按下式进行<sup>[60]</sup>



对这个反应来说, 氯化氢起完全抑制的作用, 相反, 吡啶则有促进的效果。

在四氢化呋喃转化成四氢化噻吩<sup>[57]</sup>, 硝基化合物用硫化氢还原<sup>[58]</sup>以及酯酐转化成醋酸及硫代乙酸<sup>[59]</sup>等一系列与硫化氢有关的反应中, 碱金属分子筛都有很高的活性, 表明这些反应都和碱中心有关。

另外, K. M. Миняев 等人还在正丁醛于 200°C 进行的醇醛缩合反应中, 利用过碱金属分子筛作为催化剂, 证明也都具有活性<sup>[62]</sup>。如众所周知, 醇醛缩合一般是在碱催化剂作用下才进行的反应, 这里它们的活性序列有: KY > NaY > HY 所以, 可以肯定反应也是在分子筛的碱中心作用下进行的。

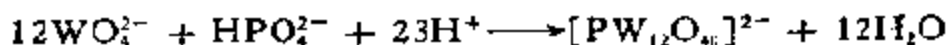
### (3) 杂多酸的酸催化作用

近年来, 杂多酸及其盐类在催化领域内越来越引人关注, 这一方面是由于有些杂多酸(盐)已有可能成为有实用价值的工业催化剂, 另一方面, 则是由于杂多酸有许多基础理论问题引人入胜。从催化角度看, 杂多酸是很有特点的。化学计量的杂多酸, 组成简单, 结构确定, 既兼有配合物和金属氧化物的结构特征, 又兼有酸性和氧化-还原性能。许多杂多酸(盐)在水和含氧有机溶剂中溶解度甚大, 而且相当稳定, 固态杂多酸(盐)的热稳定性也很好, 因而既可以作为均相或多相, 又可以作为氧化-还原或酸催化剂, 甚至两者兼而有之的多功能催化剂, 杂多酸(盐)在催化性能上的这种兼容并蓄的功能, 显然是其它同样由金属氧化物组成的催化剂

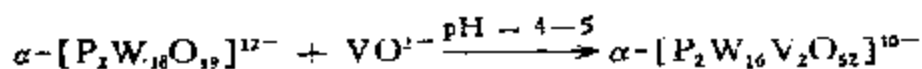
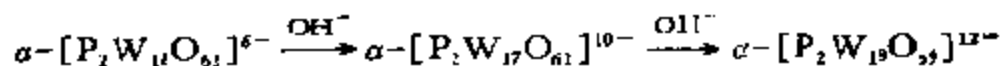
——分子筛、氧化-还原型复合氧化物所没有的。这里，将只介绍其酸催化功能，关于它的氧化-还原性能，将在下一章(第十章)作详细介绍<sup>[64]</sup>。

根据杂多酸化学，杂多酸的酸根是由中心原子(或杂原子，通常以X表示)与氧离子组成的四面体(XO<sub>4</sub>)或八面体(XO<sub>6</sub>)和多个共面、共棱或共顶点的、由配位原子(或多原子，以M表示)与氧离子组成的八面体(MO<sub>6</sub>)配位而成(见图7-40—44)。当杂多酸中的H<sup>+</sup>离子被金属离子取代时，和普通盐一样即形成杂多酸盐，而当酸根中含有2种以上的配位原子时，则形成混配杂多酸。

杂多酸既可以在水溶液也可以在非水溶液中制备，由原料直接在水溶液中制备，如



由其他多氧阴离子转化，例如



在非水溶液中则大都用来合成同多酸，例如

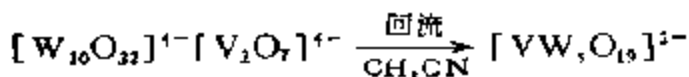
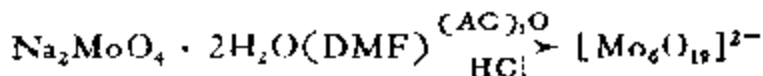
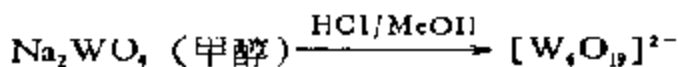
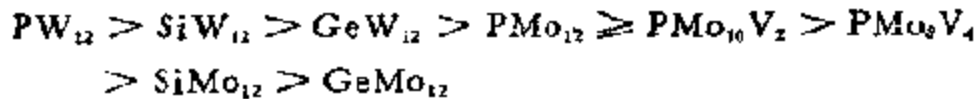


表9-6给出了一些有代表性的杂多钨酸离子的分子式，如果其中的Mo全部或部分用W、V等取代，那么，即可获得杂多钨酸、钒酸或它们的混配杂多酸离子，杂多酸在结晶学上有多种结构(参见本书第七章第二节)，目前在催化反应中最引人注意的是具有Keggin结构的钼和钨的杂多酸(盐)(图7-41)，它们在一定的温度范围内相当稳定，由表9-7给出的有代表性的这类杂多酸的热差-热重数据可见，它们的热稳定性按下列次序降低<sup>[66]</sup>



表 9-6 杂多钼酸离子

杂原子X 与 Mo 之比	主要的杂 原子	杂多酸(离子) 的化学式	杂原子的 氧配位数
1:12	(A) P <sup>3+</sup> , As <sup>3+</sup> , Si <sup>4+</sup> , Ge <sup>4+</sup> , Ti <sup>4+</sup> , Zr <sup>4+</sup>	[X <sup>n+</sup> Mo <sub>12</sub> O <sub>48</sub> ] <sup>-(12-n)</sup>	4
	(B) Co <sup>3+</sup> , Th <sup>4+</sup>	[X <sup>n+</sup> Mo <sub>12</sub> O <sub>42</sub> ] <sup>-(12-n)</sup>	12
4:12	As <sup>3+</sup>	[H <sub>4</sub> As <sub>4</sub> Mo <sub>12</sub> O <sub>32</sub> ] <sup>4-</sup>	4
1:11	P <sup>3+</sup> , As <sup>3+</sup> , Ge <sup>4+</sup>	[X <sup>n+</sup> Mo <sub>11</sub> O <sub>36</sub> ] <sup>-(11-n)</sup>	4(?)
2:5	P <sup>3+</sup>	[P <sub>2</sub> Mo <sub>5</sub> O <sub>15</sub> ] <sup>6-</sup>	4
1:10	P <sup>3+</sup> , As <sup>3+</sup>	[X <sup>n+</sup> Mo <sub>10</sub> O <sub>30</sub> ] <sup>-(10-n)</sup>	?
1:9	Mn <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup>	[X <sup>n+</sup> Mo <sub>9</sub> O <sub>27</sub> ] <sup>-(9-n)</sup>	6
1:6	(A) Te <sup>4+</sup> , I <sup>7+</sup>	[X <sup>n+</sup> Mo <sub>6</sub> O <sub>18</sub> ] <sup>-(6-n)</sup>	6
	(B) Co <sup>3+</sup> , Al <sup>3+</sup> , Cr <sup>3+</sup> , Fe <sup>3+</sup> , Rh <sup>3+</sup> , Ga <sup>3+</sup> , Ni <sup>2+</sup>	[X <sup>n+</sup> Mo <sub>6</sub> O <sub>18</sub> H <sub>6</sub> ] <sup>-(6-n)</sup>	6
2:18	P <sup>3+</sup> , As <sup>3+</sup>	[X <sub>2</sub> <sup>n+</sup> Mo <sub>18</sub> O <sub>54</sub> ] <sup>-(18-2n)</sup>	4
2:17	P <sup>3+</sup> , As <sup>3+</sup>	[X <sub>2</sub> <sup>n+</sup> Mo <sub>17</sub> O <sub>51</sub> ] <sup>-(17-2n)</sup>	4
1m:6m	Co <sup>3+</sup> , Mn <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Se <sup>4+</sup> , As <sup>3+</sup> , P <sup>3+</sup> , F <sup>3+</sup>	[X <sup>n+</sup> Mo <sub>6</sub> O <sub>18</sub> ] <sub>m</sub> <sup>-(2m-18-n)</sup>	6(?)



杂多钨酸比杂多钼酸稳定。

杂多酸(盐)的催化性能主要取决于它们的化学性质,由表 9-7 列出的数据可见,杂多酸首先应具有质子酸的性质,因杂多酸种类的不同,质子至少有两种不同的存在的状态,有人建议为:(a) 非定域的水合质子和 (b) 定域在阴离子端氧原子上的非水合质子<sup>[67]</sup>

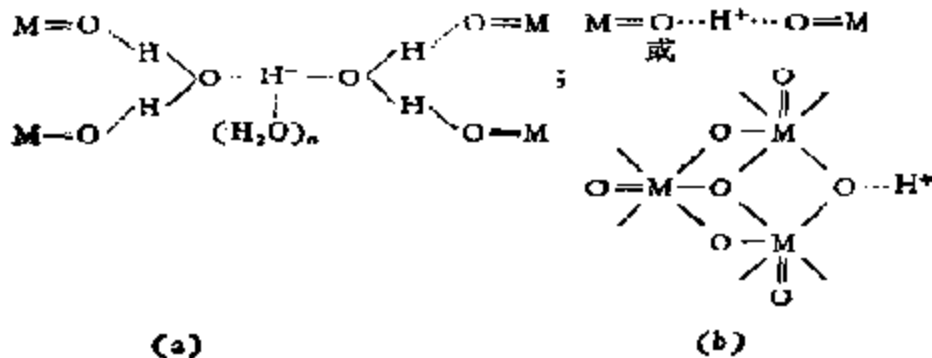
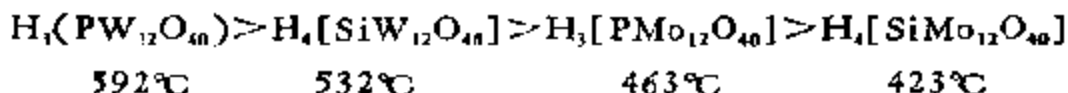


表 9-7 一些杂多酸的热重分析数据

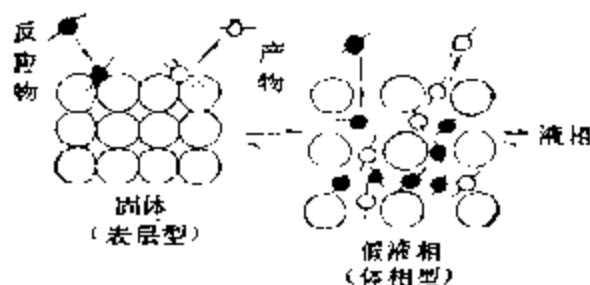
杂多酸	失水量 (mol H <sub>2</sub> O/mol 杂多酸) 及失水温度范围 (°C)						杂多酸分子式	Keggin 结构中 M—O—M 键破坏的最低温度 (°C)	放热峰的位置 (°C)
	第一阶段		第二阶段		第三阶段				
	温度	失水量	温度 (°C)	失水量	温度 (°C)	失水量			
PMo <sub>11</sub>	200	12			200—440	1.5	H <sub>3</sub> [PMo <sub>11</sub> O <sub>41</sub> ]12H <sub>2</sub> O	420	406—428
PMo <sub>10</sub> V <sub>1</sub>	200	12.5			200—412	2.5	H <sub>3</sub> [PMo <sub>10</sub> V <sub>1</sub> O <sub>40</sub> ]12.5H <sub>2</sub> O	420	406—414
PMo <sub>9</sub> V <sub>2</sub>	182	12.5			182—416	3.5	H <sub>3</sub> [PMo <sub>9</sub> V <sub>2</sub> O <sub>39</sub> ]12.5H <sub>2</sub> O	420	403—418
SiMo <sub>12</sub>	192	12			192—373	2.0	H <sub>4</sub> [SiMo <sub>12</sub> O <sub>42</sub> ]12H <sub>2</sub> O	400	332—365
GeMo <sub>12</sub>	198	12			198—364	2.0	H <sub>4</sub> [GeMo <sub>12</sub> O <sub>48</sub> ]12H <sub>2</sub> O	360	328—356
PW <sub>12</sub>	116	4	116—316	6	316—588	1.5	(H <sub>3</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>3</sub> [PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ]4H <sub>2</sub> O	450	568—588
SiW <sub>12</sub>	122	7	122—262	6	262—528	2.0	(H <sub>3</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>3</sub> [HSiW <sub>12</sub> O <sub>41</sub> ]7H <sub>2</sub> O	450	473—512
GeW <sub>12</sub>	108	8	108—244	6	244—472	2.0	(H <sub>3</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>3</sub> [HGeW <sub>12</sub> O <sub>49</sub> ]18H <sub>2</sub> O	450	416—467

因此，水在杂多酸晶体中形成质子结构十分重要。根据顺磁和吡啶以及氨热脱附的数据<sup>[60]</sup>测得的酸强度，几种杂多酸有如下的关系



化学式下方的数值系氨的脱附温度。可见磷酸的酸强度比硅酸的强，而钨酸的则比钼酸的强。而且，由于杂多阴离子的体积较大，对称性较高，电荷密度相对低的缘故，分子中的质子较易离解，可以产生比相应中心原子或配位原子组成的无机酸，如  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ， $\text{H}_4\text{SiO}_4$  等更强的酸性<sup>[60]</sup>，例如，12-钼磷杂多酸固体由指示剂测得的  $\text{p}K_a < -8.2$ ，属于强酸性之列<sup>[70]</sup>。表明杂多酸内在地具有酸催化剂的本质<sup>[71]</sup>。除此之外，杂多酸在结构上还有其特点，即由杂多酸分子及所含结晶水构成的二级结构（图 7-45）具有使水或许多含氧有机物（有时作为反应物）在室温下自由进入或脱离杂多酸体相的功能，这种杂多酸所特有的，而在结构上又不同于分子筛结构的、能形成所谓“假液相”的功能，对其催化性能有重要的影响<sup>[72]</sup>。

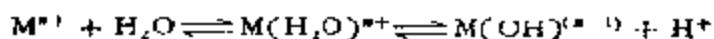
杂多酸作为液相催化剂已在许多酸催化反应，诸如烯烃水合制醇、炔烃加水制酮、过氧化物分解等反应中，显示出比无机酸如  $\text{HNO}_3$ ， $\text{H}_2\text{SO}_4$  等有较高的活性<sup>[67]</sup>。作为固体酸催化剂也已在异丁烯的顺/反异构化、醇类脱水、羧酸分解、烯烃加水，甲醇转化，炔类歧化、裂解和烷基化等一系列反应中进行过研究<sup>[71]</sup>。固体杂多酸，或者固载化（ $\text{SiO}_2$ ，活性碳）的杂多酸的酸催化作用本质已经确定，是 B-酸而不是 L-酸。如上所述，由固态杂多酸阴离子与溶剂化的水合质子形成的二级结构，根据反应物对这一结构的亲和性，反应可分为表层的和体相的<sup>[72]</sup>。一些含氧有机物，由于具有溶解杂多酸的性质，能在杂多酸二级结构的晶格中出入，在以这些物质为反应物的反应中（如醇类脱水生成烯烃的反应），发现与均相反应具有相似的催化活性，反映出杂多酸体相参与了反应的特点，形成了所谓的“假液相”，其简单模型可表示如下



这里○代表杂多酸阴离子，●代表水，醇等反应物，○代表产物。醇脱水、羧酸分解、叔丁基醚的合成及甲醇转化等反应都属于这种“假液相”过程。相反，如以烃类为反应物的反应，如丁烯的异构，甲苯的烷基化等则属于表层反应<sup>[73]</sup>。值得指出的是，杂多酸的这种对反应物的选择性和杂多酸本身结构的可变性之间的关系，还多少具有一点酶催化的特点。

最近，有人发现，许多杂多酸的中性盐也能催化在 B-酸中心上进行的反应<sup>[74]</sup>，而且，某些金属盐的活性甚至比母体酸的还高，尽管中性盐本身并不具有明显的酸性<sup>[75]</sup>。现在证明，这些盐的强 B-酸性以及高催化活性，主要来自它们和反应介质的相互作用，因金属阳离子本质的不同，有两种产生酸中心的机理：水解<sup>[76]</sup>或者氧化-还原<sup>[77]</sup>。

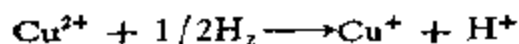
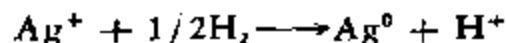
在讨论分子筛中酸中心形成的机理时，已经指出过水解机理，这是一些具有高电负性金属阳离子（ $Al^{3+}$ ， $La^{3+}$ ， $Zn^{2+}$  等）的特性，按照这一机理，B-酸中心是由金属离子配位界内的水分子按下式分解而成



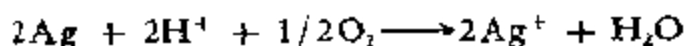
这里，催化活性和金属阳离子电负性之间的相关性可以作为水解机理的判据，因为水合物的酸离解常数和电负性之间存在着很好的相关性<sup>[77]</sup>。这样的相关性已在异丙醇在  $PMo_{12}$  盐上脱水的反应中发现<sup>[76]</sup>。

氧化还原机理则在具有较高氧化电位的金属阳离子（ $Ag^+$ ， $Cu^{2+}$ ， $Pd^{2+}$ ， $Pr^{4+}$  等）的情况下才发生<sup>[75]</sup>。这时，酸中心是由金属阳离子被反应介质的一个组分还原时形成的。典型的例子有甲醇在

PW<sub>12</sub> 的银和铜盐存在下转化成烃类的反应<sup>174</sup>, 在反应产物中确实发现了微量的氢, 质子中心是按下述反应形成的



甲醇在 PW<sub>12</sub> 的盐存在下须要有很长的诱导期才能转化, 表明酸中心系在诱导期间形成。如果在反应体系中引入 H<sub>2</sub>, 那么, 诱导期即行消失, 而且, 盐的活性经 H<sub>2</sub> 于 300°C 处理后可以明显高于母体酸的, 相反, 如果引入微量氧, 那么盐的催化活性就会有所降低, 这可能是由于发生了如下的反应



这里要指出的是按水解机理形成酸中心时, 盐的催化活性和体系中有无 H<sub>2</sub> 无关。现在还不清楚的是用氢还原盐时活性为什么比母体酸的还高? 可能的解释是阳离子或者金属微粒具有活化反应物的作用。

## 二、固体酸(碱)的酸型、酸(碱)强度和酸(碱)度

在固体酸(碱)催化剂的表现特性中, 和反应有直接关系的有酸型 (B-酸和 L-酸)、酸(碱)强度和酸(碱)度。这些物理量和均相酸、碱催化剂的含意完全一样 (参见本书第四章); 不过在固体酸(碱)的情况下, 表面酸(碱)系由一系列强度不同的酸(碱)中心所组成。换句话说, 表面的酸和均相酸催化剂不同, 并非单一的, 而且, 每一强

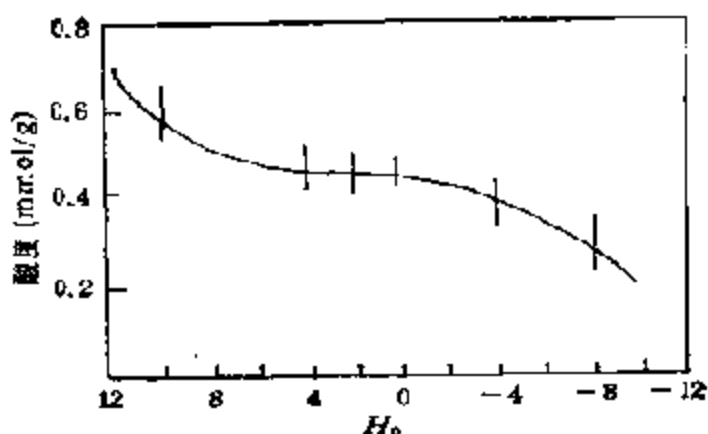


图 9-26 按酸强度 (H<sub>0</sub>) 的酸度分布曲线

相酸、碱催化剂的含意完全一样 (参见本书第四章); 不过在固体酸(碱)的情况下, 表面酸(碱)系由一系列强度不同的酸(碱)中心所组成。换句话说, 表面的酸和均相酸催化剂不同, 并非单一的, 而且, 每一强

度的酸的量即酸度也各不相同,这样一来,表面酸的总酸量或者总酸度将是强度不同的酸的函数. 如果以  $H_0$  表示酸的强度, 那么固体表面上以酸强度为函数的酸度分布可用图 9-26 的曲线表示出来.

### 1. 酸型及其测定法

酸型反映酸中心和反应物之间相互作用的本质. 和均相酸(碱)催化剂一样, 酸(碱)型有两种: B-酸(碱)和 L-酸. 现在, 通过各种测试方法, 如红外、紫外, ESR 等已能确定固体表面上的酸型, 因此, 对发生在固体表面酸(碱)中心上的酸(碱)催化反应的机理也已能从本质上有所了解.

目前, 确定固体酸酸型最常用的方法是红外光谱法, 它主要着眼于特定键的振动. 借助于小分子在固体表面上的吸附, 从特定键的各种振动频率的变化以确定不同性质的酸. 这方面 R. P. Eischen<sup>[78]</sup>、F. P. Parry<sup>[23a]</sup> 以及 M. R. Basila<sup>[79]</sup> 等人做了大量工作, 获得了很好的结果. 例如, R. P. Eischen<sup>[78]</sup> 在研究  $NH_3$  在  $SiO_2-Al_2O_3$  上的吸附时, 得到

了如图 9-27 所示的红外光谱图. 在 IR 吸收曲线上显示出了  $NH_3$  以及  $NH_4^+$  的特征吸收. 前者表示  $NH_3$  中 N 原子上的孤对电子和固体表面 L-酸有配位作用发生



而后者则表示  $NH_3$  已和 B-酸相结合

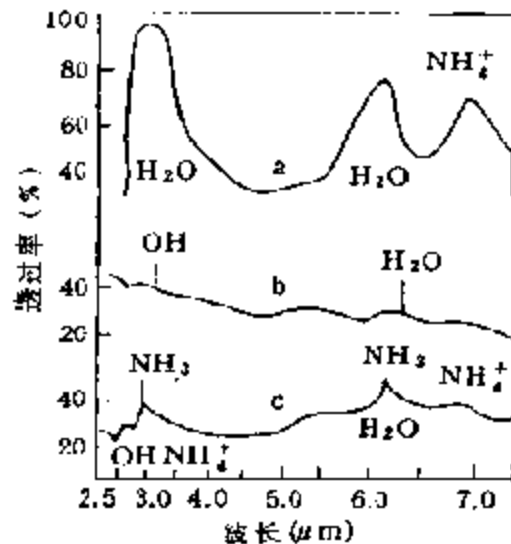
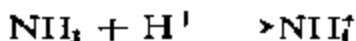


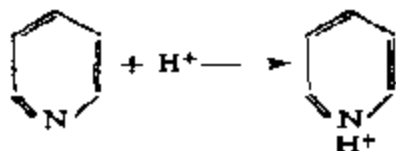
图 9-27 吸附在  $SiO_2-Al_2O_3$  上的  $NH_3$  的 IR 光谱图

a. 催化剂排气焙烧前吸附  $NH_3$  时的 IR 光谱; b.  $500^\circ C$  排气焙烧后的催化剂的 IR 光谱; c. (B) 吸附  $NH_3$  后的 IR 光谱

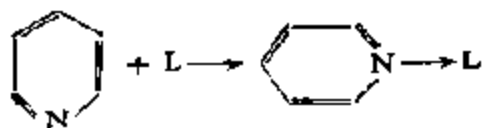


通过在体系中添加  $\text{H}_2\text{O}$ ，还可以观察到这两个峰强度的变化，反映了 B-酸和 L-酸之间的转变过程。

另外，利用吡啶作吸附剂<sup>[22]</sup>也可以得到类似的结果。当吡啶和 B-酸结合时将形成吡啶基离子



这在红外光谱  $\sim 1550 \text{ cm}^{-1}$  处有一特征峰。相反，如和 L-酸配位，将得到一种配位化合物



这在  $\sim 1450 \text{ cm}^{-1}$  处有一特征峰(图 9-9)。因此，根据吸收峰的位置和强度即可判别和定量表面上的 B-酸和 L-酸。利用吡啶吸附法，还得到了  $\text{Al}_2\text{O}_3$  表面只含 L-酸以及  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  于  $500^\circ\text{C}$  焙烧后 L-酸/B-酸的比值为 1.25 的结论<sup>[23]</sup>。

除了用红外光谱之外，还可以用紫外-可见光谱以及 ESR 等方法来测定固体表面酸的酸型。紫外-可见光谱主要是测定分子内电子从基态到激发态的跃迁。为了使吸收波数能在测定范围之内，常常采用尽可能大的和带共轭体系的吸着分子，如葱、芘、三苯甲烷等。在 ESR 法中，要求测定的自由基有一定的稳定性，采用上述诸体系也大致能满足这一要求。这里将要介绍的是以三苯甲烷  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CH}]$ ，或  $\text{Ph}_3\text{CH}$  为吸附剂的情况<sup>[24]</sup>。 $\text{Ph}_3\text{CH}$  吸附时可以生成三种不同的吸附态，即中性的  $\text{Ph}_3\text{CH}$ 、阳碳离子  $\text{Ph}_3\text{C}^+$  和自由基  $\text{Ph}_3\text{C}\cdot$ 。经过在不同溶液中的研究结果(表 9-8)，这三种物种在紫外-可见光谱上的位置分别为：波长 265 nm, ( $\text{Ph}_3\text{CH}$ )；408-435 nm, ( $\text{Ph}_3\text{C}^+$ )；和 340 nm, ( $\text{Ph}_3\text{C}\cdot$ )。利用紫外和 ESR 法对五种固体催化剂测定的结果确定了三苯基甲烷在

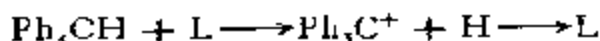
表 9-8 固体催化剂上及溶剂中三苯基甲烷的电子光谱

体 系		吸收波长 (nm) <sup>1)</sup>			ESR 信号	催化活性(异丙苯裂解)
		265	340	408 · 435		
溶剂	(1) 环己烯	SS			未测定	
	(2) H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (98%)	—	SS	S	未测定	
	(3) HClO <sub>4</sub> (70%)	S	-	S	未测定	
	(4) BF <sub>3</sub> 的环己烯溶液	SS	S		未测定	
固体催化剂	(5) SiO <sub>2</sub>	S	—	—	—	—
	(6) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	S	S	—	S	—
	(7) SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	S	S	m	S	S
	(8) SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Na <sup>+</sup> 毒化)	S	m	W	m	W
	(9) Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub>	S	S	S	S	S

1) SS, 很强; S, 强; m, 中强; W, 弱.

SiO<sub>2</sub> 上主要是物理吸附 (Ph<sub>3</sub>CH), 这种催化剂对异丙苯裂解全无活性, 对 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 证明系 L-酸吸附, 同时还由 ESR 检测出了自由基信号, 但也没有活性, 相反, 对三种 SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂, 三种吸收和 ESR 信号同时存在, 证明表面有二种酸, 而催化活性主要和 B-酸有关.

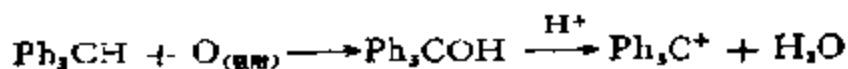
H. P. Leftin 和 W. K. Hall 曾企图用此法对 L-酸和 B-酸作定量测定<sup>[50]</sup>. 他们根据反应



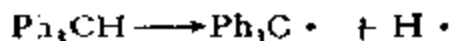
拟由生成的三苯基阳碳离子的量测定出 L-酸量. 在由润载在 SiO<sub>2</sub> 上的三氟化硼(一种典型的 L-酸)吸附三苯基甲烷时, 于波长为 420 nm 处获得了相应于三苯基阳碳离子的最大的吸收峰. 另外, 由三苯基甲烷和 B-酸反应并未发现有氢放出, 证明并不能由 B-酸形成阳碳离子



为在同一表面上定量测定这两种酸量提供了科学依据. 但是后来发现, 在这样的体系中, 还可能发生如下的反应







认为由  $\text{Ph}_3\text{C}^+$  并不能得出 L-酸量的可靠结果。

## 2. 酸(碱)强度

固体酸有一个强度分布的问题现在已为大家公认, M. Misano 等人曾将  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂装入微型反应器中, 用脉冲法, 于反应温度  $200^\circ\text{C}$  研究如表 9-9 所列反应在酸中心为碱(吡啶) 毒化后催化剂失活的情况<sup>[61]</sup>。假定吡啶在酸中心上按强度降低的顺序吸附, 表中所列数据表明, 在新鲜催化剂, 即吡啶的吸附量为零时, 各个反应均能完全进行(100%), 当吸附  $0.053\text{mmol/g}$  吡啶时, 催化剂活性立即发生明显变化, 反应(5)几乎不再进行, 反应(4)也只有 1% 转化, 以后不断注入吡啶, 越右侧的反应越难进行, 这个结果说明, 越是右侧的反应越需要强酸中心, 这个反应顺序和通常实验中获得的是一致的, 而且可以看出, 由最初  $0.053\text{mmol/g}$  吡啶所毒化的强酸中心的量并不太大。

另外, 将同一种催化剂 ( $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) 用不同量  $\text{NaOH}$  毒化

表 9-9  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  吸附吡啶后各种反应  
转化率的变化<sup>[61]</sup>(反应温度  $200^\circ\text{C}$ )

吡啶吸附量 (mmol/g)	反 应				
	(1) 脱水 s-丁醇 → C <sub>4</sub> 等	(2) 裂解(A) 二异丁烯 → C <sub>4</sub> 等	(3) 双键转移及 顺/反异构 正丁烯 → 异构体	(4) 裂解(B) 1-丁基苯 → 苯 + C <sub>4</sub>	(5) 骨架异构 异丁烯 → 正丁烯
0	全部, 100%转化				
0.053	100%	100%	100%	1	痕量
0.106	100%	100%	100%	痕量	0
0.149	100%	22%	1—10%	痕量	0
0.289	100%	痕量	痕量	0	0
0.415	100%	痕量	痕量	0	0
0.531	12%	0	0	0	0

后所得催化剂失活情况如图 9-28 所示<sup>[82]</sup>。这里,纵坐标为速度常数的对数值,由图可见,极少量的  $\text{Na}^+$  ( $0.048\text{meqNa}^+/\text{g}$ ) 就足以使活性明显降低。综上所述,由实验事实可以看出,固体酸催化剂上存在着酸的强度分布,同时,为了使反应进行,就必须具备与之相适应的酸强度中心。

### 3. 酸(碱)度和酸(碱)强度的测定

在本与第四章酸-碱催化剂的第六节中曾对水溶液中 B-酸的强度,即含质子的酸的离解常数,可由指示剂或 pH 计直接测定氢离子的浓度求得,而酸的量,即酸度则可通过适当碱溶液的滴定求得中和点的方法计算出来。固体酸表面上

B-酸的强度和量原理上和水溶液中的测定一样,可通过测定表面上

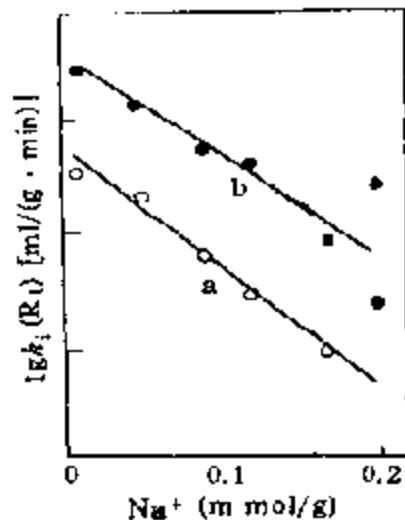


图 9-28 用 NaOH 水溶液毒化的  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂的失活情况  
a. 异丙苯脱烷基 b. 叔丁基苯脱烷基

上  $\text{H}^+$  的活度和中和所需要的碱量获得。

这里,首先介绍如何测定固体表面酸量即酸度的问题。目前,一般都采用在液相滴定、在气相吸附的方法进行<sup>[83]</sup>。

在溶液中滴定时,既可以将固体催化剂悬浮于水或有机溶剂中,直接用适当的碱液进行滴定,也可以先将固体表面的 B-

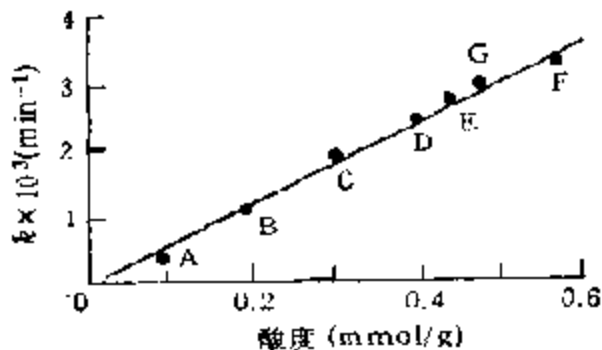


图 9-29 丙烯聚合中硅铝催化剂酸性与活性的关系

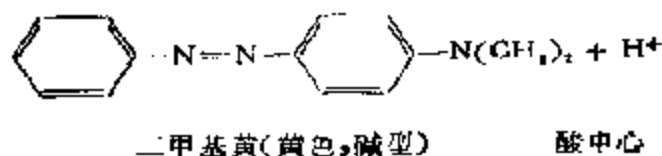
催化剂	A	B	C	D	E	F	G
$\text{Al}_2\text{O}_3$ 含量 (重量%)	0.12	0.30	1.04	2.05	3.56	10.3	25.1

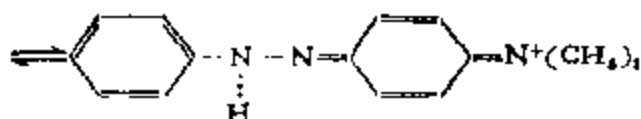
酸通过中性盐如乙酸盐的离子交换,然后再用碱液中和滴定游离

的  $H^+$  离子。由于对固体酸来说，水是一种强碱，在水溶液中一般不能正确测定固体酸的真正酸量，因此，通常都在苯、环己烷、十氢萘等非极性溶剂中以正丁胺作碱进行滴定。O. Johnson 根据这一原理，以二甲黄 ( $pK_{BH^+} = +3.3$ ) 为指示剂，在苯溶液中测定了各种  $SiO_2-Al_2O_3$  催化剂的表面酸量，并在酸量和丙烯叠合活性之间得到了很好的直线关系 (参见图 9-29)<sup>[64]</sup>。另外，M. W. Tamele 用相同的方法，对异丙苯的裂解也获得了类似的关系<sup>[65]</sup>，在以后的几十年间，这方面的类似信息已积累得很多。读者可参阅有关专著。

然而，如本节一开始就指出的，固体表面的酸中心是按强度分布的(图 9-26)，利用一种指示剂测得的只是该指示剂所代表的强度范围内的酸量，并不是所有强度的总酸度。因此之故，为了全面了解固体表面酸的本质，必须同时测定酸强度和该强度的酸量<sup>[66]</sup>。本书在第四章酸-碱催化剂第六节讨论溶液中的酸时，曾根据酸溶液向其共轭碱 (B) 提供  $H^+$  的能力，用所谓的酸函数  $H_0$  在一般意义上重新定义过酸强度(4-26)<sup>[67]</sup>。当共轭碱(指示剂)的离解常数为  $pK_s$  时， $H_0 = pK_s$ ，所以由指示剂的  $pK_s$  值即可定量地求出以  $H_0$  表征的酸强度。 $H_0$  愈小，酸的强度愈高。测定酸强度常用的指示剂列于表 4-2 中，一般称为 Hammett 指示剂。

根据 Hammett 指示剂测定酸强度的基本原理，从酸方面来看是强酸具有强的给质子能力，可以使所有指示剂的颜色从碱型的变为酸型的，而弱酸则仅能使与之相应的及  $pK_s$  值比它还大的指示剂变色。从指示剂角度看，那么只有酸强度等于和小于  $H_0$  的酸才能使  $pK_s$  值和  $H_0$  相应的指示剂变色。例如，指示剂二甲基黄的  $pK_s$  值为 +3.3，与酸反应时，从黄色变为红色





吸附在酸中心上的二甲苯黄(红色,酸型)

利用这种指示剂测得的酸度代表酸强度  $H_0 \geq 3.3$  的全部酸量,能使  $\beta$  苯甲酰苯 ( $pK_a = -6.04$ ) 变色而不能使蒽醌 ( $pK_a = -8.27$ ) 变色的固体酸,其强度  $H_0$  位于  $-6.04$  至  $-8.27$  之间,如果一个固体酸的强度  $H_0 \leq -12.78$ ,那么,它就能使表 4-2 中所有的指示剂从碱型变为酸型,反之,如果固体酸不能使表 4-2 中的所有指示剂变色,那么,其酸强度  $H_0$  就等于  $+2.77$  或者更弱一些,  $H_0 > +2.77$ 。

利用这套 Hammett 指示剂、通过正丁胺滴定,即可测定表面固体酸的强度分布。H. A. Benesi 曾利用此法测定了一系列裂解催化剂的表面酸的强度分布,得到了如图 9-30 所示的结果<sup>[86,88]</sup>。根据  $\text{SiO}_2\text{-MgO}$  催化剂对汽油的收率较高,但汽油的辛烷值则较低,而由  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  所得的结果又刚好相反,与图 9-30 上的曲线相对照,可以得出结论:在  $\text{SiO}_2\text{-MgO}$  催化剂上,弱酸中心较多,而在  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

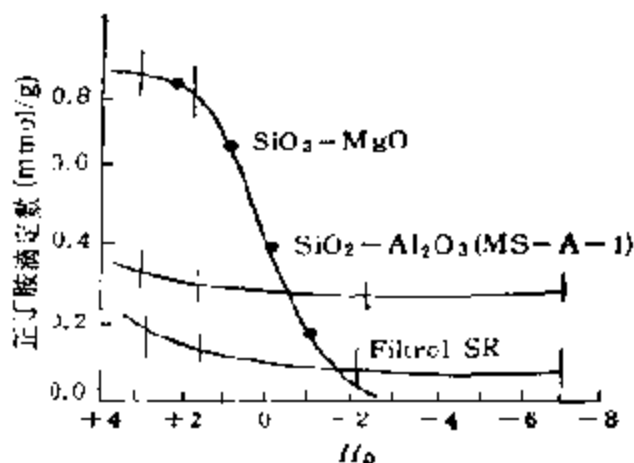


图 9-30 各种裂解催化剂的酸强度分布

上则强酸中心较多,因而通过异构等作用生成了较多的低级烃。用滴定法测定表面酸强度分布的例子还很多,例如文献[89]。

由上述指示剂法测得的酸度和酸强度包括 B-酸和 L-酸的总量,而酸强度相同的 B 酸和 L-酸的催化作用不尽相同,所以这甲获得的信息并不是十分明确的;另外,由上述方法测得的值大都在室温下获得,不能反映出反应条件下的真实情况,加之在溶液中测

定时要求吸附迅速达到平衡也不那么容易, 所以用指示剂滴定测定酸度和酸强度, 在方法上还存在一些值得进一步研究的问题, 但是 30 年来这方面的进展并不明显, 与此相反, 在众多的实验室中, 近年来, 都已采用气体吸附法, 以  $\text{NH}_3$ 、吡啶以及正丁胺为碱性吸附剂, 在一定条件下进行吸附, 通过吸附量算出酸度和通过不同的吸附(或脱附)温度区别酸强度<sup>[90]</sup>, 高温吸附量大表明酸的强度大。气体吸附法通常也不能区分 B-酸和 L-酸, 须要如前所述利用红外光谱才能区别, 但还

未能很好解决定量问题。

固体催化剂上碱度和碱强度的测定原理和方法与测定固体酸催化剂上酸中心的相同, 但所用吸附分子、指示剂等需满足测定碱中心的要求。这里, 在非水溶液中滴定时, 和测定

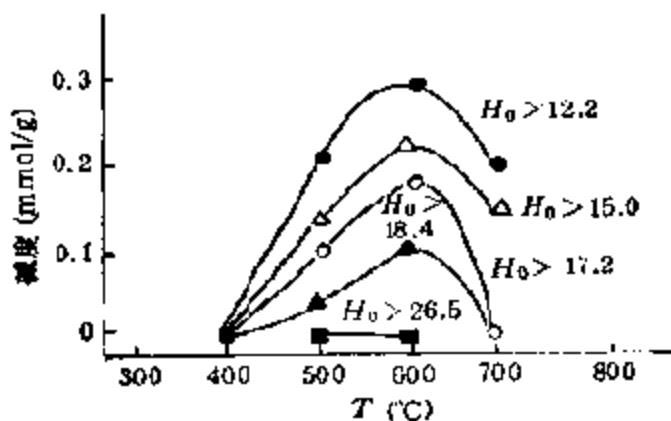


图 9-31 经不同温度焙烧的  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  的碱度和碱强度

酸一样要用  $\text{p}K_a$  值更大的指示剂, 如表 9-10 所示。测定时一般将催化剂悬浮于环己烷等的非水溶液中, 使其吸附适当量的安息香酸等酸性分子。这时, 酸性分子系按碱中心强度依次吸附, 和酸强度的测定一样, 由指示剂颜色的变化即可测得碱强度低于和  $\text{p}K_a$  值相应的碱强度的全部碱量, 显然这也包括所有表面上的碱中心。一个典型的测定例子如图 9-31 所示<sup>[91]</sup>。除了滴定法之外, 碱度和碱强度还可以用酸性气体, 如酚、二氧化碳等的吸附进行测定。

以上的事实表明, 固体表面的碱性也能用测定酸的 Hammett 指示剂法进行测定<sup>[92]</sup>。这就是说, 酸函数  $H_0$  已成为测定表面酸强度和碱强度的统一尺度。这样一来, 对每一个固体催化剂, 就可以获得由酸函数  $H_0$  为横坐标和表面酸度以及碱度为纵坐标的

表 9-10 用于测定碱中心的指示剂

指 示 剂	$pK_b$	酸型色	碱型色
2,4,6-三硝基苯胺	12.2	黄	赤橙
2,4-二硝基苯胺	15.0	黄	紫
4-氯-2-硝基苯胺	17.2	黄	橙
4-硝基苯胺	18.4	黄	橙
4-氯苯胺	26.5	无	桃红

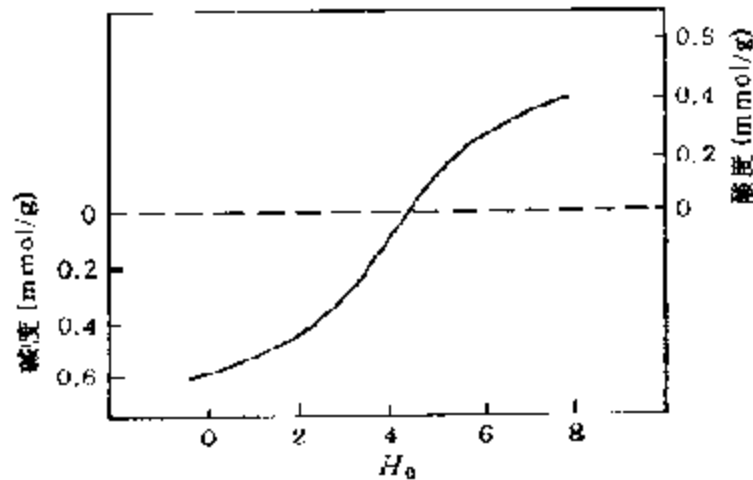
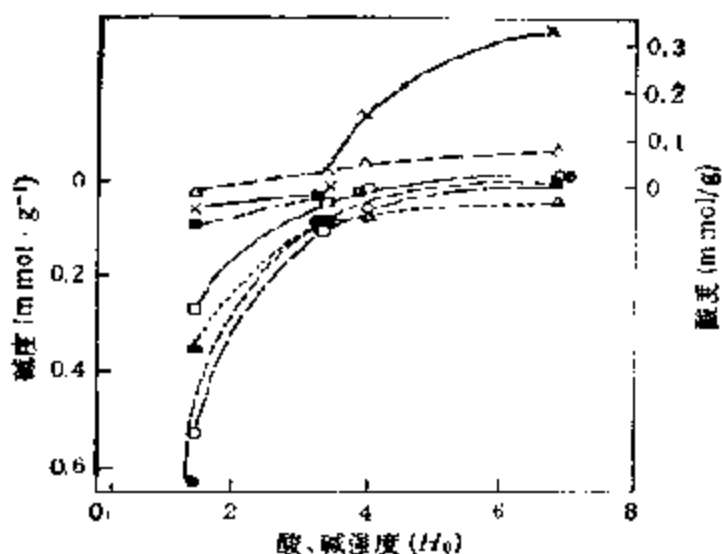


图 9-32 以  $H_0$  为统一尺度的固体表面的酸度和碱度(图上曲线和虚线的交点为最强中心  $H_{0,max}$ , 图中给出的  $H_{0,max} = 4$ )

酸-碱强度分布曲线。如图 9-32 所示, 用三氯醋酸为滴定液和适当  $pK_b$  值的指示剂, 对一系列碱性氧化物测得的酸、碱度和酸、碱强度的关系如图 9-33 所示<sup>[92]</sup>。在研究各种固体酸(碱)的这种分布曲线时, 假定酸中心最强的  $H_0$  值大体上和碱中心最强的  $H_0$  值相同<sup>[93]</sup>, 而在这样的值相等时, 酸度和碱度都等于零。如果把这时酸中心以及碱中心的最强  $H_0$  定义为“最强中心 ( $H_{0,max}$ )”<sup>[94]</sup>, 那么, 凡是  $H_{0,max}$  大的固体, 表面上将同时存在着强的碱中心和弱的酸中心, 而总体上则碱性较为显著。相反, 凡是  $H_{0,max}$  小或者负值大的固体则酸性较为显著。这样一来,  $H_{0,max}$  就成了一种可以判别各种固体表面酸、碱性质的尺度。由实验求得的  $H_{0,max}$  和由计算求得的氧化物中氧离子的局部负电荷 ( $\gamma$ ) 之间有如图 9-34 所示的关系<sup>[94]</sup>。尽管这个关系有相当大的误差, 但却和图中



●: ZnO, ○: TiO<sub>2</sub>, ▲: BaO, □: B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  
■: ZrO<sub>2</sub>, △: MoO<sub>3</sub>, ×: MgSO<sub>4</sub>

图 9-33 一些固体的酸强度和碱强度分布

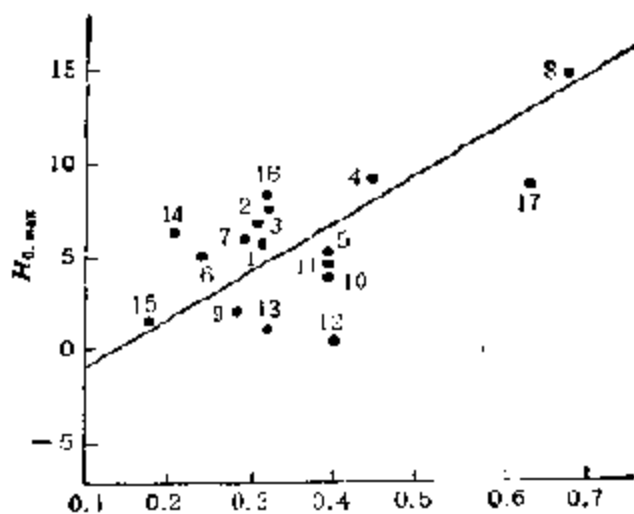


图 9-34  $H_{0,max}$  和结合氧局部负电荷 ( $\gamma$ ) 的关系

1. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 2. 活性 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 3.  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 4. ZrO<sub>2</sub>; 5. TiO<sub>2</sub>;  
6. B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 7. ZnO; 8. BaO; 9. MoO<sub>3</sub>; 10. TiO<sub>2</sub> (300°C 焙烧);  
11. TiO<sub>2</sub> (500°C 焙烧); 12. Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; 13. WO<sub>3</sub>; 14. Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;  
15. Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 16. V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; 17. SrO

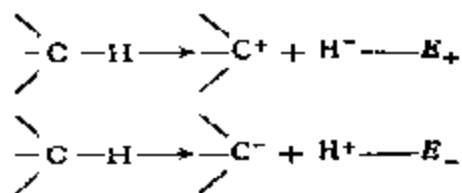
的直线相接近。也就是说，粗看起来， $H_{0,max}$  有随  $\gamma$  值的增加而增大的趋势，因此， $\gamma$  值越大的化合物，表面就越偏向于碱性。

### 三、均相、多相酸-碱催化反应的同—性

固体酸、碱催化剂如硅铝胶、分子筛、 $MgO \cdot SiO_2$  等在烃类转化,包括裂解、异构、叠合、烷基化以及炭化等反应中都有极好的活性,反应产物的分布大都和烃类在无机酸如  $H_2SO_4$  作用下转化时生成的相类似,根据这些事实,普遍认为这些反应都是在 B-酸催化下,同时,和均相酸催化反应一样,按阳碳离子机理进行的,与此相对应,烃类在固体碱催化剂作用下,反应系按阴碳离子机理进行。在本书第四章中,对均相酸、碱催化反应的机理已作过详细讨论,所谓的阳碳和阴碳机理,简言之,即在这些反应中,通过反应分子的质子化(生成阳碳离子)或者从反应分子除去一个质子,(生成阴碳离子)使反应分子得以活化的过程,被认为是反应的控制步骤。另外,在第四章中,还对已在均相酸、碱催化反应中获得的一些规律,如 Brönsted 规则等作过系统的讨论。这里,将获得的这些结果,和多相酸、碱催化中获得的相对比进行讨论,肯定对酸、碱催化剂以及酸、碱催化反应的本质会有进一步的了解。

#### 1. 酸、碱催化的反应机理

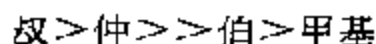
在溶液中,按阳碳离子机理进行的酸催化反应和按阴碳离子机理进行的碱催化反应已经经过详细的研究,这类物种的结构和反应性可以说也已相当清楚。阳碳离子和阴碳离子被认为是由烃类的 C—H 键经过不相同的异裂反应而后生成的



这两个反应中的能量  $E_+$  和  $E_-$  包含着和 C—H 键离解能在一起的氢以及烃基的电离能和电子亲和能。生成阳碳离子所需的能



量随脱去氧负离子的碳原子上的氢原子数增加而增加，其值如表 9-11 所示<sup>[96]</sup>。由表中的数据可见，不同阳碳离子的稳定性和  $E_s$  值成反比，其次序为：



在阳碳离子中，叔阳碳离子的  $\Delta H_{C^+}$  要比仲阳碳离子的小约 15 kcal/mol ( $\sim 60$  kJ/mol)，后者则比伯阳碳离子又小约 7.5 kcal/mol ( $\sim 30$  kJ/mol)<sup>[96]</sup>。所以当形成伯阳碳离子后将会立即转化成仲阳碳离子和叔阳碳离子

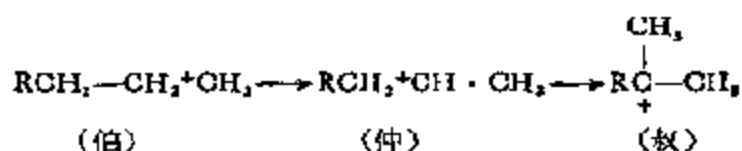


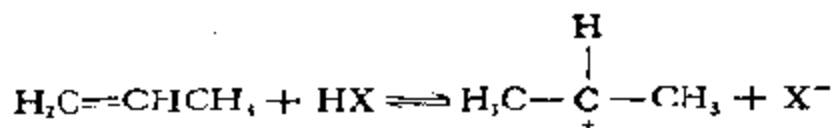
表 9-11 由烷烃除去  $\text{H}^-$  时的热函数值  $\Delta H_{C^+}$

生成的阳碳离子	$\text{CH}_3^+$	$\text{C}_2\text{H}_5^+$	正- $\text{C}_3\text{H}_7^+$	异- $\text{C}_3\text{H}_7^+$	正- $\text{C}_4\text{H}_9^+$	仲- $\text{C}_4\text{H}_9^+$	叔- $\text{C}_4\text{H}_9^+$
$\Delta H_{C^+}$	1318.0 <sup>1)</sup>	1167.3	1154.8	1046.0	1138.0	1129.3	974.9
(kJ/mol)	1322.1 <sup>2)</sup>	1175.7	1112.9	1046.0	1121.3	1012.5	974.9

1) 取自[96]； 2) 取自[97]。

这一结论对溶液中以及表面上的阳碳离子都是正确的，而且和根据许多反应的产物分布所作推断也完全一致。

在实际的反应中，阳碳离子可通过下列多种不同的途径生成。最广泛见到的是通过酸和作为弱碱的不饱和烯烃的相互作用



在这样的反应中，生成的是仲而不是伯阳碳离子，因为前者比较稳定。

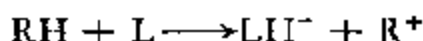
同样，芳烃也可作为质子的受体



但由烷烃生成阳碳离子时需要除去一个氢负离子



或



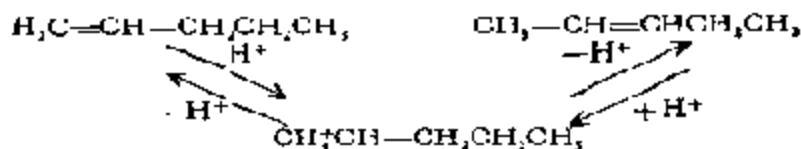
(L-酸)

在阳碳离子和烷烃作用时,也能发生类似的氢负离子转移,形成一个新的阳碳离子

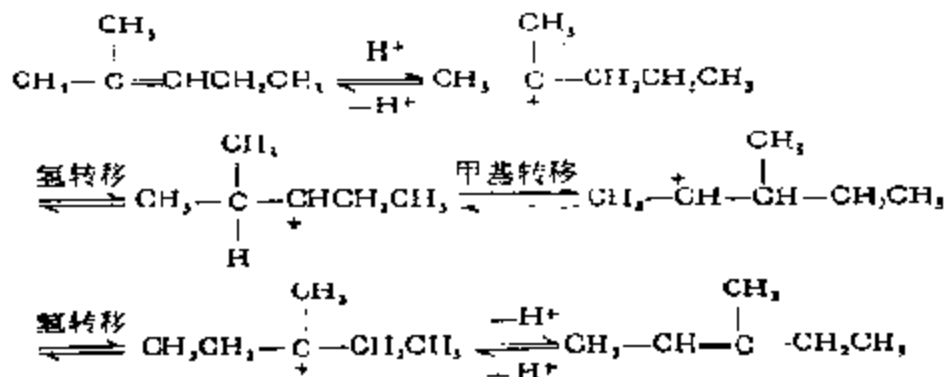


和阳碳离子有关的重要反应如下:

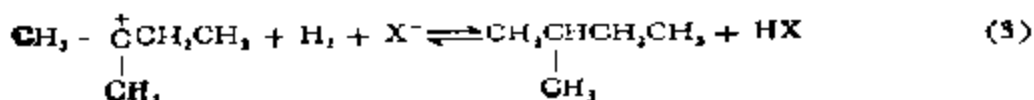
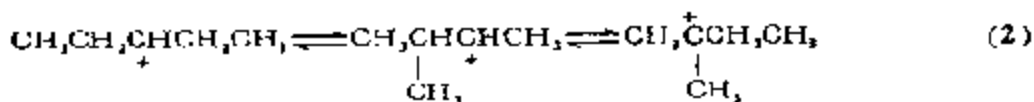
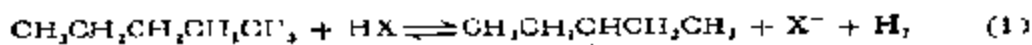
(1) 异构化。这是以阳碳离子分子中氢原子的重排和碳原子的转移为依据的。前者可导致烯烃中一个双键的异构化



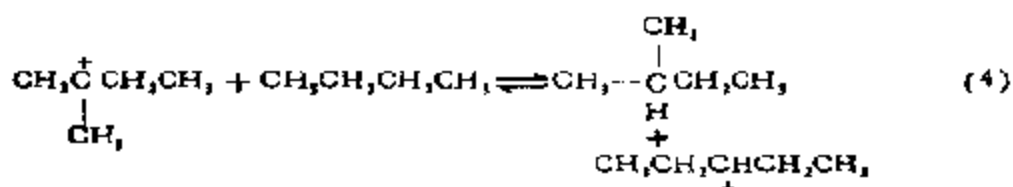
而碳原子的转移则包含着一个甲基的转移



烷烃的异构也是经由这种阳碳离子中间化合物进行的,但作为第一步需要先除去一个氢负离子,如下面正戊烷异构化所示<sup>191)</sup>

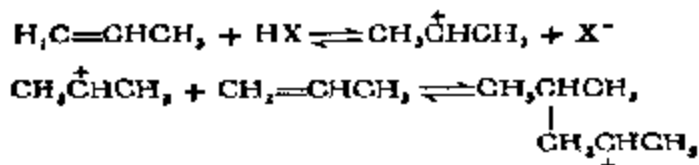


当然,最后一个反应也可以为另一个反应,即和另一个烷烃发生氢负离子转移所取代



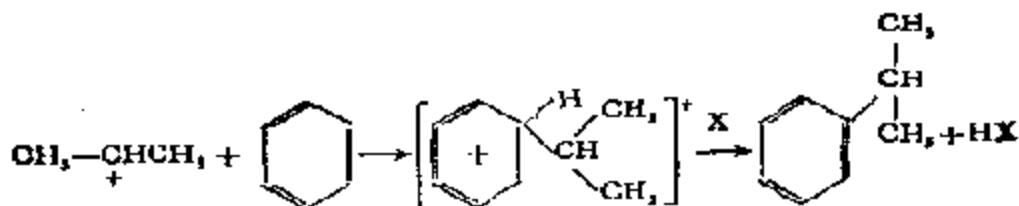
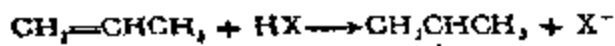
由反应(1)~(4)可见,增大氢的分压,对反应(1)是不利的,但却有利于反应(3),这和直链烷烃在强酸溶液中异构的实验结果完全一致。同理,有强烈提供氧负离子倾向的饱和烃,例如甲基环戊烷或异戊烷则能抑制异构反应。

(2) C—C 成键——叠合和烷基化。阳碳离子还是 C—C 成键反应的中间化合物,例如,烯烃在酸催化下的叠合反应可记作

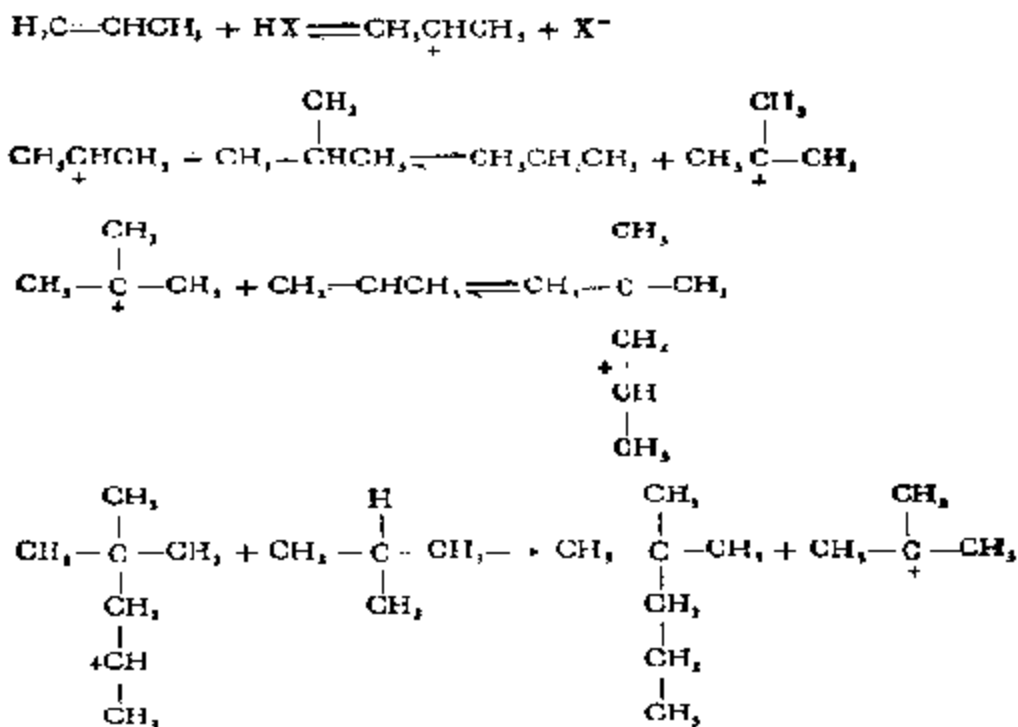


依此类推。这里,仲阳碳离子超过较不稳定的伯阳碳离子占统治地位,使反应主要生成高支链产物。

生成 C—C 键不仅可通过叠合,还可通过烷基化反应实现。芳烃的烷基化包含着阳碳离子在芳核上的亲电子进攻,例如苯的丙烯化就是通过担载在硅藻土孔中的  $\text{H}_3\text{PO}_4$  催化的

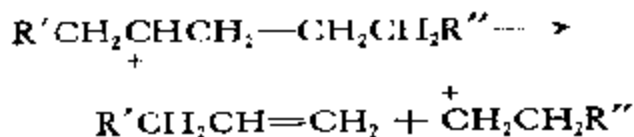


异构烷烃和烯烃烷基化时需要较强的酸,例如浓  $\text{H}_2\text{SO}_4$  或  $\text{HF}$ , 这个反应包含着氢负离子的转移和一个链反应

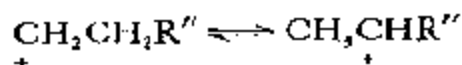


· 这里,叔丁基阳碳离子起着链载体的作用,这一过程能对支链庚烷可给出很高的收率,如果采用高异丁烷/烯烃比把叠合反应消除的话。由于主要产物是2,4-二甲基戊烷,表明在最后一个反应之前主要是异构化反应。

(3) C—C 断键—裂解。裂解反应本质上是上述生成 C—C 键的逆反应。一般均发生在正电荷碳的 β-碳位置上(β-断键)。通常,直链的仲阳碳离子裂解将生成伯阳碳离子

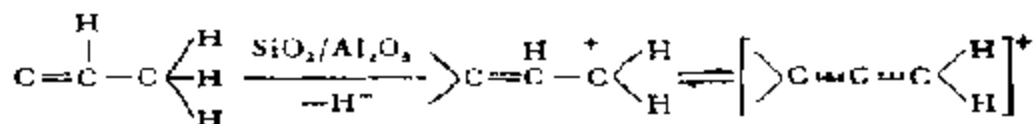


而伯阳碳离子则迅速进行氢转移,给出更为稳定的仲阳碳离子



直链烃通过连续的 β-断键过程将生成大量的丙烯,却没有乙烯生成,乙烯收率高说明反应系按另一机理——自由基热裂解进行。关于裂解,在下一节中还要作较详细的介绍。

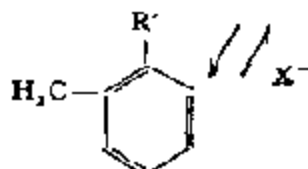
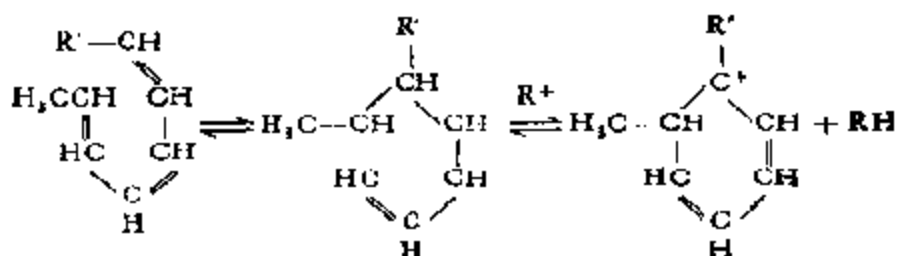
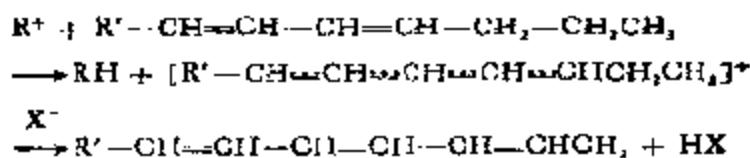
(4) 环化和成焦。烃类于酸催化剂作用下转化时生成焦炭和焦油的过程，也和阳碳离子的作用有关。现在知道，焦炭是由单烯烃通过阳碳离子进行脱氢和环化而成的。这首先是由于双键中 $\alpha$ -碳原子上的氢特别容易为催化剂拉下，形成共振稳定的烯丙基阳碳离子<sup>(100)</sup>



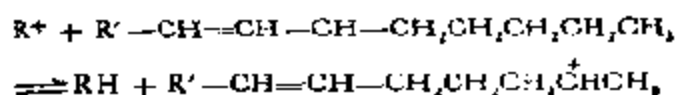
使烃类进一步不饱和化



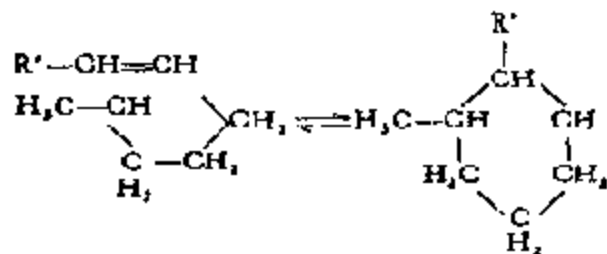
因为双烯中双键 $\alpha$ 碳位置上的氢更易被拉下，使产物的不饱和变得更高，而形成的三烯又很容易环化形成芳化物：通过这样不断的脱氢和芳构化，最后在表面上形成了焦炭



除去氢负离子的过程也可以在远离双键几个碳原子的位置上发生。这时将生成烯烃的阳碳离子

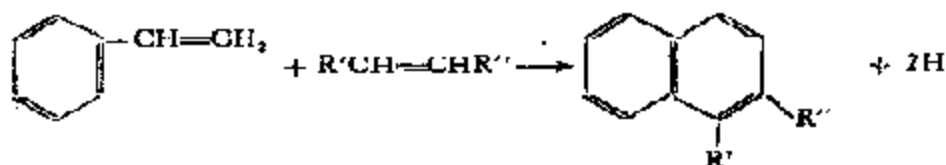


这种阳碳离子可在双键上作分子内的进攻



这些反应为环化和生成芳烃提供了另一个途径。

芳烃一旦生成就能进一步生成高分子量的烃类和焦炭，这是通过例如缩合反应

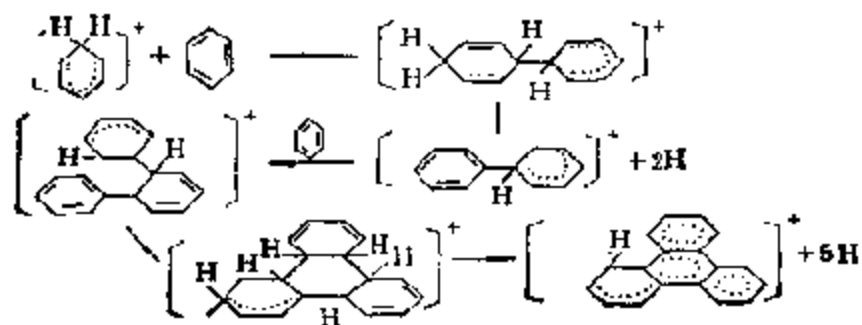


以及芳烃和芳烃、甚至芳烃和焦炭之间相互结合而成的。由苯生成焦炭的反应途径可说明如下：

第一步：引发。

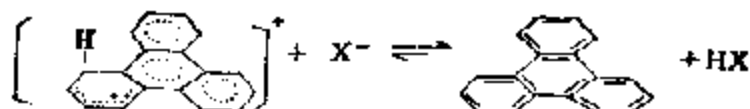


第二步：扩展。



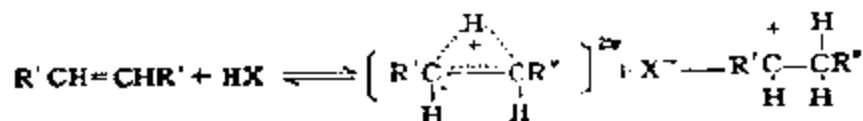
依此类推。

第三步：终止



由于多核芳烃阳碳离子的高稳定性，在反应未出现因质子反馈而终止之前，在一个相当长的时间内，它能继续不断地在表面上生长。

通过以上对一些具体反应的介绍可以看到，形成阳碳离子的共同特点是当烯烃或者苯接受质子时，总是在C和H之间生成一个新σ键，同时在原双键的第二个碳原子上留下一个正电荷。这种C—H新σ键的形成和烃类π键中的电子对、质子的空s轨道以及碳的sp<sup>2</sup>满轨道有关，它们的相互作用可表示为



按上列反应生成的阳碳离子常被称为经典的阳碳离子，因为根据G. A. Olah 的命名体系，它应称为阳碳烯离子(carbenium ion)<sup>[101]</sup>，

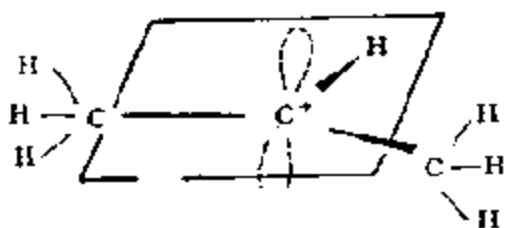
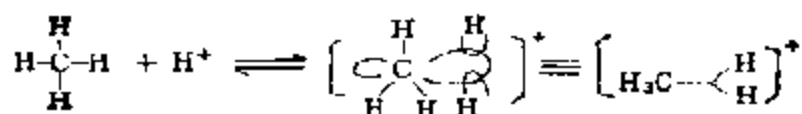


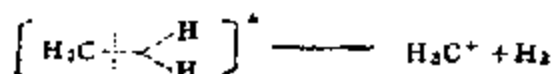
图9-35 “经典”仲丙基阳碳离子的结构

和带有正电荷的三价碳原子相当，系一个sp<sup>2</sup>杂化并缺电子的中心碳原子。它在没有骨架刚性或位阻约束的情况下，具有和sp<sup>2</sup>键平面相垂直的带有空p轨道的平面构型，对仲丙基阳碳离子可表示如图9-35。

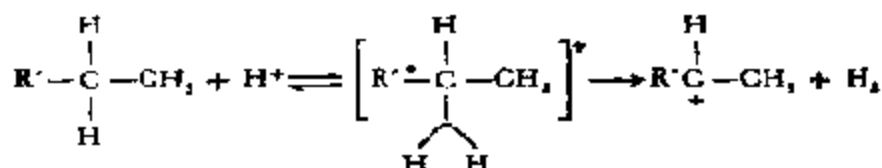
饱和烃质子化时需有一个给质子强度很高的酸，如FSO<sub>3</sub>H+SbF<sub>5</sub>。烷烃质子化被认为包含着一个五配位的碳原子，按照G. A. Olah 的命名体系，这才是真正的阳碳离子<sup>[101]</sup>。由甲烷生成的这样的非经典阳碳离子可记作



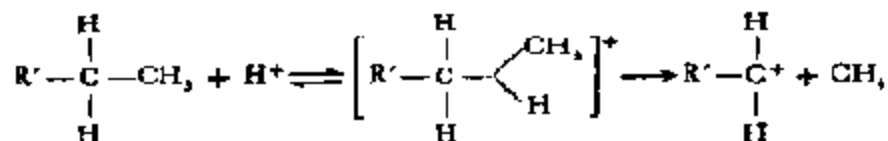
这样的离子有三个双电子的共价键，而第四个键则是双电子的三中心键<sup>(102)</sup>。后者进一步开裂形成稳定的甲基阳碳离子  $\text{H}_3\text{C}^+$  和  $\text{H}_2$



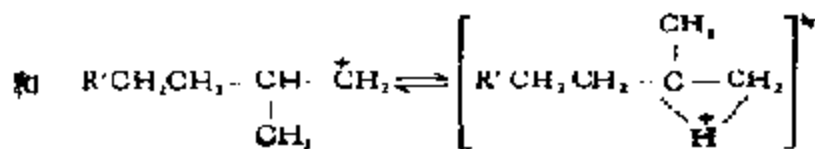
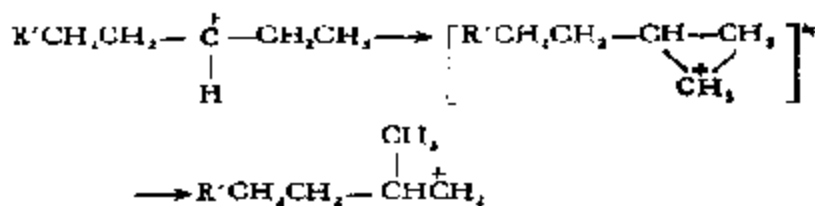
含有一个以上碳原子的质子化烷烃，也将经历  $\text{C}-\text{H}$  键的开裂形成阳碳离子，如



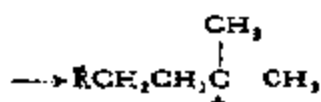
当然，质子化的烷烃也可以经由  $\text{C}-\text{C}$  键的开裂生成阳碳离子



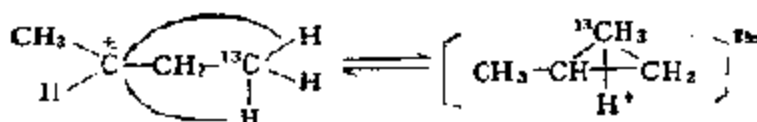
在烷基或氢转移时，阳碳离子的过渡态结构认为也是通过生成三角形物种进行的



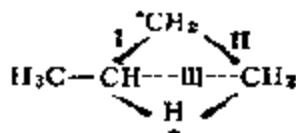




对异构化反应，D. M. Brouwer 通过在超强酸  $\text{HF} + \text{SbF}_5$  溶液中研究正丁烷-1- $^{13}\text{C}$  和正戊烷的异构化后发现，正戊烷能很快的异构成异戊烷，但正丁烷异构成异丁烷的速度却很慢，而同位素交换则能以相同于正戊烷异构的速度从  $^{13}\text{C}-1$  转化成  $^{13}\text{C}-2$ 。据此，提出了一个可由经典阳碳离子生成的质子化环丙烷中间化合物的机理<sup>[9]</sup>



但是对质子在环丙烷环上的位置并未确定，尽管根据量子化学的计算，环边的质子化可以给出最稳定的中间体。由下式可见，这三个机会相等的位置，I，II，和 III



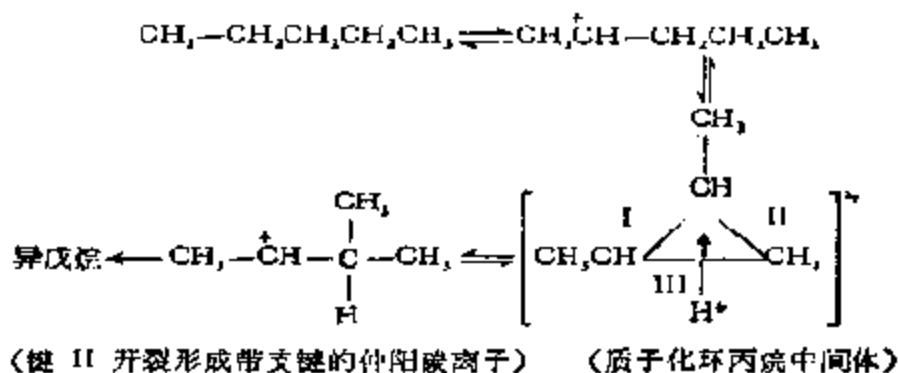
因键断裂的位置不同可以获得三种不同的产物：键 I 裂开恢复原

来的阳碳离子  $\left( \begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \text{H} \end{array} \right) \text{C}^+ \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \overset{\cdot}{\text{C}}\text{H}_3$ ；键 II 得到骨架异构产

物——异丁烷  $\left( \begin{array}{c} \overset{\cdot}{\text{C}}\text{H}_3 \\ \text{H}_3\text{C} \end{array} \right) \text{CH} \text{---} \overset{\cdot}{\text{C}}\text{H}_2$ ，这实际上不易发生，因为将生成不稳定的伯阳碳离子；键 III 给出实验中观察到的异构产物

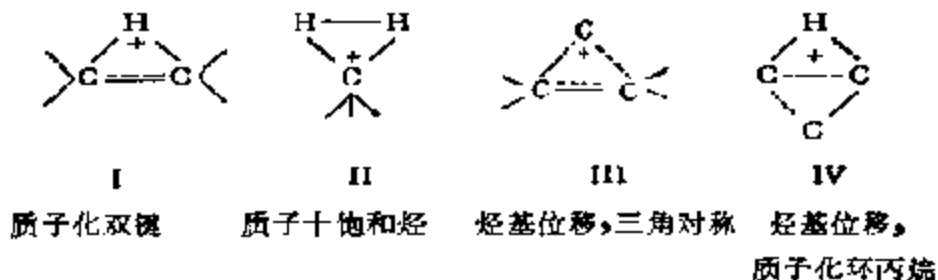
$\left( \begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \text{H} \end{array} \right) \text{C}^+ \text{---} \overset{\cdot}{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_3$ 。事实上正丁烷异构成异丁烷的条件要比

上面 D. M. Brouwer 所用的还要苛刻，因此，有人认为异丁烷的生成甚至要通过 C—C 键的断裂，先生成甲基阳碳离子后再和 C<sub>3</sub> 物种重新结合而成<sup>[102]</sup>。但是，上面介绍的机理却可以用来很好说明正戊烷异构成异戊烷的过程



这里通过一个 —CHCH<sub>3</sub> 基团的摆动形成了质子化的环丙烷中间体，而键 II 的开裂导致生成仲阳碳离子和最后实现骨架异构作用。

在讨论阳碳离子的反应机理中，已提出过以下四种中间过渡态结构，尽管这些结构表观上并不相同，但确实十分类似，因为无论哪个结构都包含一个由三个中心和二个电子组成的离域的缺电子成键体系，因此，就可以用一个简单的结构概念定性地去概括阳碳离子化学的全部反应，那就是令每个结构有  $2n$  个电子分布在  $2n + 1$  个成键原子轨道上，这里  $n = 1, 2, 3, \dots$  一个质子和一个 C—H 键(结构 II)相互作用时包含着三个轨道(碳的一个、氢的



一个和质子的一个)和二个来自 C—H 的电子，因此  $n = 1$ ；对质子化的环丙烷环，那么，有七个轨道(每个碳原子的两个和质子的

一个)以及六个电子(每个碳原子的两个),即  $n = 3$ , 总括起来

$$n = \begin{cases} 1: & \text{质子} + \text{C-H键 (II)} \\ 2: & \text{质子} + \text{C=C键 (I)} \\ 3: & \text{阳碳离子} + \text{C=C键 (III)} \\ 4: & \text{质子} + \text{环丙烷环 (IV)} \end{cases}$$

表面上的阳碳离子的本质远不像溶液中的那样清楚, 尽管从固体表面酸所催化的反应的产物分布来看, 在表面上和在溶液中被酸催化的反应都是按阳碳离子机理进行已无怀疑可言, 但是这里要指出的, 阳碳离子作为体系中离子对的一个组成部分, 在溶液中因为负电荷很容易移动, 和其抗衡离子之间只有很小的电荷分离, 可是在固体酸的情况下, 如上所述, 阳碳离子的正电荷将沿碳链转移, 这时, 如果负电荷不能随正电荷而转移, 那么在两者之间就会形成一个较大的势能, 如众所周知, 在固体的情况下, 阴离子常常占据晶格的固定位置, 很难随阳离子而迁移。在这样的情况下, 固体酸显然就不可能和溶液中的酸有一个相似的微环境; 除非反应允许正电荷从一个阴离子中心处跃迁到另一个相距一定间隔的阴离子中心处, 或者, 表面上烃链的构型只需要不大的能量就足以使正电荷从一个碳中心传递至另一个碳中心。分子筛的孔结构有可能满足这些条件, 如果电荷在氧阴离子上分散, 使分子大小的孔能起到类似于环绕阳碳离子的溶剂的作用的话。

对在固体表面上进行的酸催化反应, 考虑到表面的复杂性, 已提出过一些别的机理, 例如, 所谓的协合或同步机理, 这里, 包含着在二种不同的催化剂作用之下同时断键和成键的过程, 为了研究这样的反应机理, 常常采用有一定复杂结构的分子作为反应物, 这样, 通过反应产物本质的分析, 就可推测出反应的立体化学。作为例子, 可以举 H. Pines<sup>[103]</sup> 等人提出的协合机理, 他们通过 *cis*-萘烷醇-1 在氧化铝催化剂上脱水的研究, 认为在反应过程中生成的中间化合物, 可能是联结在氧化铝细孔两壁上的非离子型化合物, 如图 9-36 所示, 这里, 主要产物是八氢化萘[1,9], 由于反位消除的关系, 有一定的定向性, 而不是来自阳碳离子。这个例子

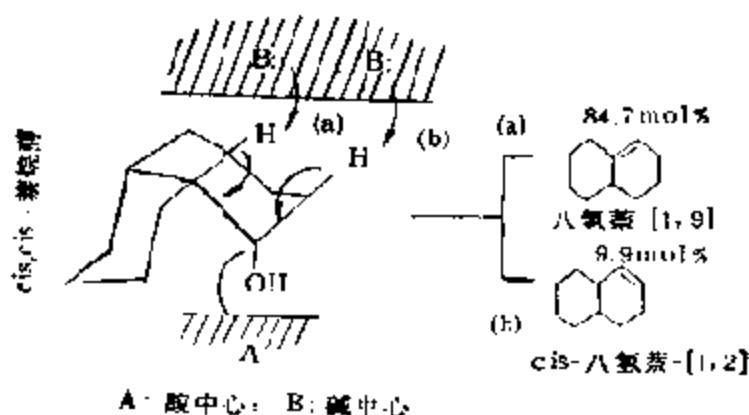


图 9-36 *cis, cis*-环己烷-1 在氧化铝上脱水的机理

看来很有意义,因为分子筛裂解催化剂的孔也很窄,这就为证明这种机理提供了一个极好的机会。这可能对孔特别窄的分子筛——丝光沸石更为突出,因为这样的孔可以为分子提供类似于溶剂的环境,作为裂解催化剂将具有超强酸和超活性的特点。

根据本章第一节对固体表面酸类型的分析,在像分子筛一类固体酸催化剂的表面上存在着 L-酸和 B-酸中心。因此,假定,像裂解这样的反应是在这些酸中心和表面氧阴离子的多功能催化作用下按协同机理进行的并不是完全没有依据的。但是,尽管如此,现在还没有足够的信息足以证明,把像裂解那样的反应简单地描述成阳碳离子反应是过于简单的问题。

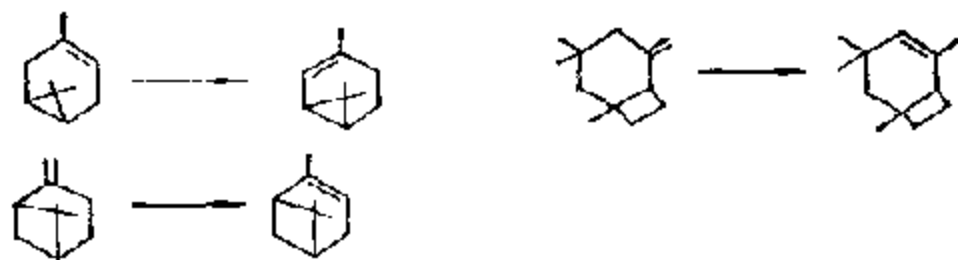
由固体碱催化的反应有异构(氢转移)、加氢、重氢交换、加成、烷基化等。如前所述,凡是由碱,无论是均相的还是多相的,催化的反应,都是由碱中心从反应物上拉去一个质子  $H^+$ ,或者向反应物加入一个负氢离子  $H^-$  形成阴碳离子开始的。由固体碱催化的反应不及由固体酸催化的研究得那么深入,只在最近几年内才开始引起较大的注意。下面仅就几个固体碱催化的主要反应的机理作扼要介绍。

(1) 异构反应。丁烯异构是烯烃异构中研究得最详细的,另外关于活性中心的性质也已有不少报道。一般地说,固体碱催化剂的活性和选择性同催化剂的预处理条件有密切的关系,丁

烯-1 在固体碱催化剂上异构的特点是生成的丁烯-1 中顺/反比都很高, 除前述的 MgO 为 16, CaO 为 8 之外, 还有 ZnO 为 10<sup>[104]</sup>, Rb<sub>2</sub>O 为 7.1<sup>[105]</sup>, ZrO<sub>2</sub> 为 6.5<sup>[106]</sup>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为 6.0<sup>[107]</sup> 等的报道。根据热力学计算, 平衡值只有 0.2 认为这是由于生成烯丙基阴碳离子中间化合物的关系 (参见本章第一节)。从烯丙基阴碳离子的构型可见, 顺式的要比反式的稳定得多, 所以顺式 > 反式<sup>[104]</sup>。

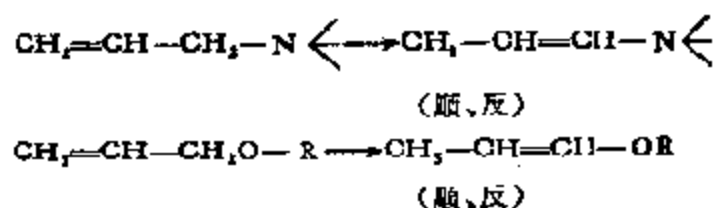
和阳碳离子一样, 在烃类发生异构时分子内还会发生氢的转移。例如, 在 CaO 上, CH<sub>2</sub>=CH-CH(D)-CH<sub>3</sub> 异构时得到的是 CH<sub>3</sub>D-CH=CH-CH<sub>3</sub><sup>[108]</sup>。在 C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> 和 C<sub>4</sub>D<sub>8</sub> 等摩尔混合物一起异构时, 产物中只有 d<sub>1</sub>- 和 d<sub>2</sub>- 物种<sup>[109]</sup>, 这些实验说明, 在固体碱催化剂上只发生分子内的氢转移过程。

丁烯以外的烯烃也都经由阴碳离子中间体进行异构化。固体碱催化剂, 例如 MgO, CaO, Na/NaOH/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 对分子内含三元和四元环的烯烃的异构作用选择性特别好, 例如



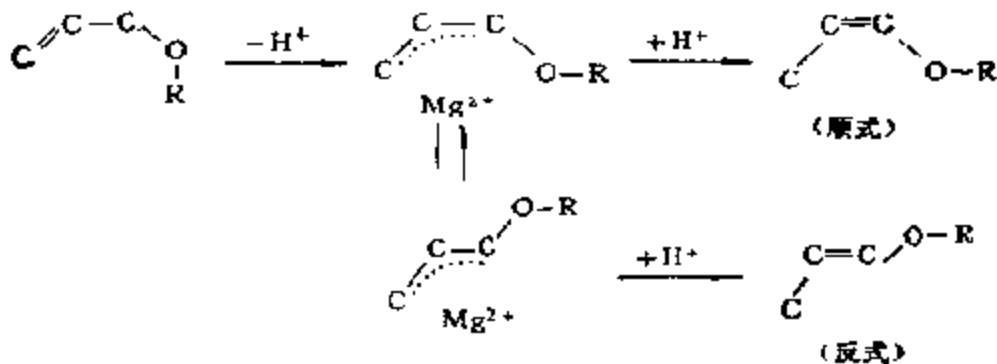
和酸催化剂相比, 这里没有开环的作用<sup>[110]</sup>。

对分子内含杂原子的烯丙基胺<sup>[111]</sup> 以及烯丙基醚<sup>[112]</sup> 的双键异构作用, 固体碱催化剂具有很好的活性



这样的反应在酸催化剂作用下反应时, 由于 N 和 O 对羰中心有较

强的吸附作用,可以使活性中心中毒,而在固体碱作用下则和烯烃一样,可以进行异构化。例如,在  $MgO$  上有如下的机理



(2) 加氢反应。  $Mg(OH)_2$  经高温排气处理 ( $\sim 1000^\circ\text{C}$ ) 后具有很好的使双键加氢的性能<sup>[113]</sup>。活性因排气条件而异,和异构化反应相比较,如图 9-37 所示,加氢尚需有较高的脱气温度。其他碱土金属氧化物也都有这一倾向,但  $La_2O_3$ <sup>[114]</sup>,  $ThO_2$ <sup>[115]</sup>,  $ZrO_2$ <sup>[116]</sup> 等氧化物则无需这样高的脱气温度。

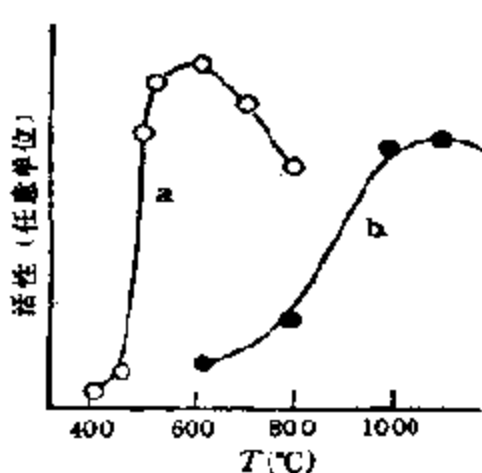


图 9-37  $MgO$  催化剂在丁烯-1 异构 (a) 和丁二烯-[1,3]加氢 (b) 反应中活性和脱气处理温度的关系

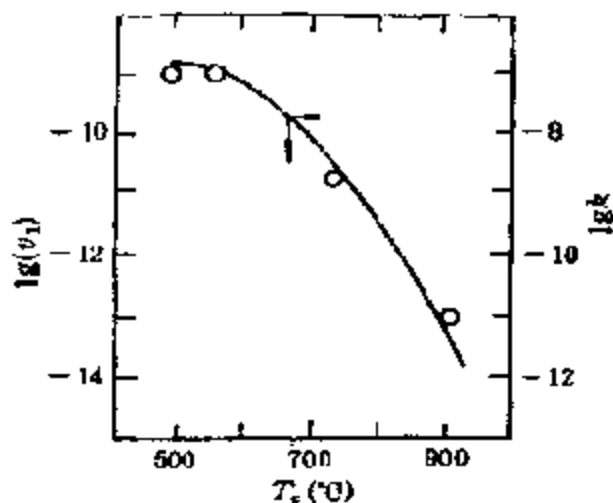
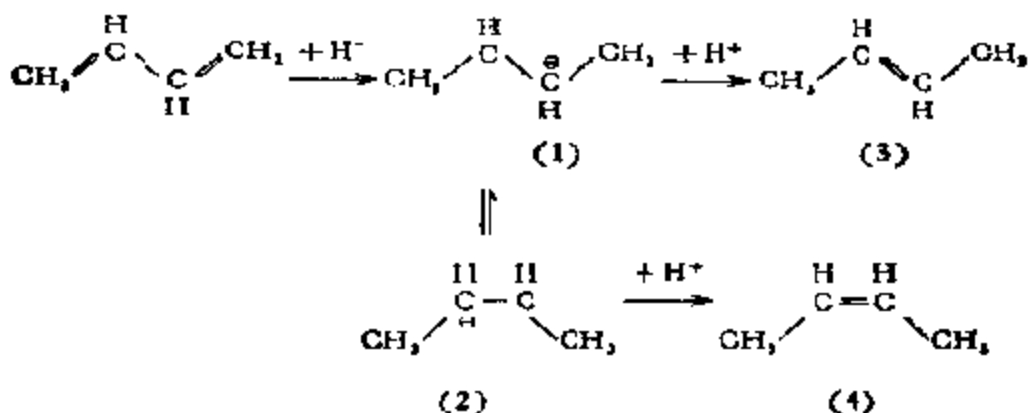


图 9-38 因改变  $MgO$  的排气温度,  $H_2 + D_2 \rightleftharpoons 2HD$  反应的  $k$  ( $\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ) 值 (78K) 和  $V_1$ -中心的浓度 (自旋数/ $\text{cm}^2$ ) 变化

通常单烯烃在固体碱催化剂加氢时温度不能低于  $200^\circ\text{C}$ , 但丁二烯-[1,3]却在  $0^\circ\text{C}$  时即有较高的活性,这里  $MgO$  和其他碱性

氧化物相比,无论是活性还是选择性都是最好的,如表 9-12 所示。这个反应的机理如下



氢先进行异裂,生成的负氢离子  $\text{H}^-$  进攻反应物并生成烯丙基阴碳离子[(1)和(2)],另一个氢物种  $\text{H}^+$  再在烯丙基阴碳离子上加入生成产物[(3)和(4)]。在固体碱催化剂上和在不同的催化剂上加氢不同之处是:(1)共轭双键远比单烯烃容易加氢;(2)二个氢加在共轭双烯烃的二个端碳上,即取 1,4 加成<sup>[17]</sup>。

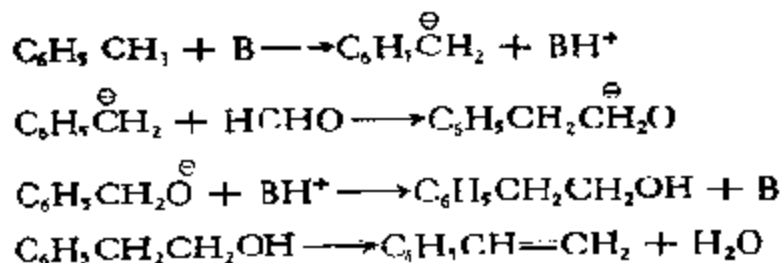
表 9-12 丁二烯-[1,3]加氢的选择性

催化剂	处理温度 (°C)	生成丁烯的组成(%)		
		丁烯-1	顺丁烯-2	反丁烯-2
MgO	1100	7	77	16
$\text{La}_2\text{O}_3$	550	0	25	75
$\text{Tl}_2\text{O}_3$	500	9	7	84
$\text{ZrO}_2$	400 700	11	5	84

(3)  $\text{H}_2$ - $\text{D}_2$  交换反应。  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  经 400°C 以上的排气处理后对  $\text{H}_2 + \text{D}_2 \rightleftharpoons 2\text{HD}$  反应有很高的活性,反应甚至在液氮温度下(-196°C)即能进行。但当 MgO 在 1000°C 左右排气处理后活性却立刻消失<sup>[18]</sup>。M. Boudart 等人认为,反应的活性部位系由  $\text{MgO}(111)$  晶面上 3 个  $\text{O}^-$  组成的  $\text{V}_1$ -中心和表面羟基组成的。78K 时的活性和  $\text{V}_1$ -中心随排气温度的变化如图 9-38 所示( $\text{O}:\text{V}_1$  中心浓度,实线;  $k$  值)。两者之间有很好的 consistency,另

外,前已述及,根据 S. Coluccia 等人的意见<sup>[120]</sup>,在 MgO 表面上存在着多种可使 H<sub>2</sub> 异裂成 H<sup>-</sup> 和 H<sup>+</sup> 的配位不饱和中心 Mg<sup>2+</sup>-O<sup>2-</sup>, 并已由 H<sub>2</sub> 吸附的 TPD 研究所证实<sup>[120]</sup>, 这在研究加氢和重氮交换反应的机理时是必须考虑的一个因素。

(4) 烷基化反应。当甲苯用甲醇进行烷基化时, 如果用酸作催化剂, 那么烷基化就在核上, 如果用碱就在侧链上进行。作为碱催化剂, 无论是经碱金属离子交换的分子筛<sup>[121]</sup>、还是 MgO<sup>[122]</sup>, 对这个反应均有活性。前者在 425°C 时由甲苯和甲醇反应可得乙苯和苯乙烯, 如果改用甲醛代替甲醇, 转化率还能增加, 这显然是因为使用甲醇作烷基化剂时先要脱氢生成甲醛, 然后才能和甲苯烷基化。反应系按阴碳离子机理进行的



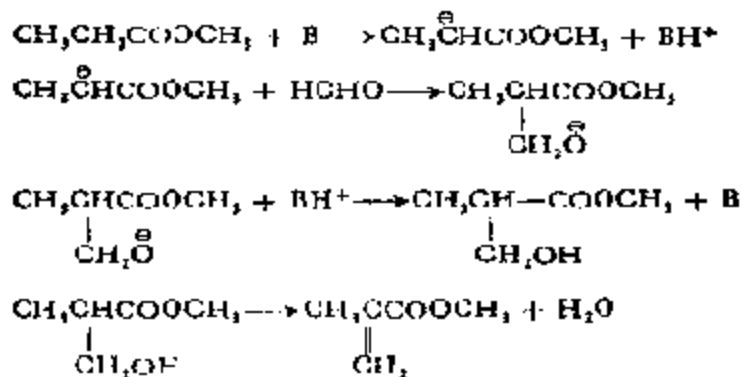
即由碱中心 (B) 先从甲苯的甲基上拉下一个 H<sup>+</sup> 开始。这个机理已获得了能量计算的有力支持<sup>[123]</sup>。要对苯乙烯获得更好的收率, 可在 Cs-Y 分子筛中添加少量磷或氟化物<sup>[124]</sup>。据报道, 甲醇和甲苯于 430°C 在担载在活性炭上的 C<sub>3</sub>O 催化剂上反应时仅能生成乙苯<sup>[125]</sup>。

MgO 在 400°C 时对酚和甲醇的反应也有很高的催化活性和选择性<sup>[126]</sup>, 可以选择地获得邻甲酚和 2,6-二甲酚, 也就是说, 甲基可有选择地进入邻位。一些酸催化剂, 例如 SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 也能催化这个反应, 但无选择性, 甲基能进入苯的每一个位置, 生成邻、间、对-甲酚。据 IR 研究证明, 这是因为酚在 MgO 上苯核以垂直方向, 而在酸上以平行方向吸附的关系, 这可归因于苯核和酸有较强的相互作用, 而和 MgO 的相互作用较弱所致。

(5) 丙烯酸、丙烯酸甲酯的合成。固体碱对甲醛和丙酸以及丙酸甲酯反应生成丙烯酸以及丙烯酸甲酯的反应也有催化作用。



CsOH/SiO<sub>2</sub><sup>[127]</sup>, KOH/SiO<sub>2</sub><sup>[128]</sup> 等于 370—440℃ 都有较高的活性。在 CsOH/SiO<sub>2</sub> 中添加少量磷或氟化物可以获得更好的结果。反应也是按阴碳离子机理先从反应物中拉下一个 H<sup>+</sup> 开始的,如生成丙烯酸甲酯的反应可记作

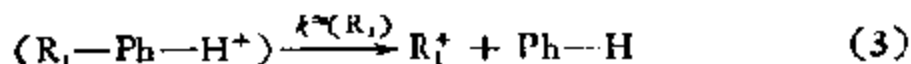
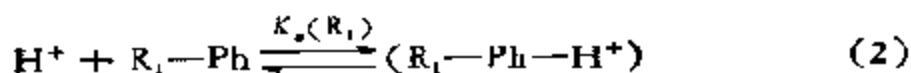


除以上列举的一些之外,还可以列出不少由固体碱催化的反应,如醇类的脱水、脱氢<sup>[129]</sup>、胺类的脱氢、脱氨<sup>[130]</sup>、卤化物脱卤<sup>[131]</sup>等,这些反应也都是按阴碳离子机理进行的。目前对固体碱催化剂的研究还只能说刚开始,是一个待开发的领域。

## 2. 固体酸、碱催化反应中的 LFER 规则

在 SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等固体酸催化剂上进行的反应,如上节所述<sup>4</sup>一般均按阳碳离子机理进行。在大多数情况下,生成阳碳离子又是反应的控制步骤,因此,可望在这类反应中,在反应速度常数的对数值和阳碳离子的生成热之间存在着线性关系(参见上册第二章第六节)。

按照上述固体酸的作用机理,烷基苯脱烷基的过程应由下列基元反应所组成





式中  $R_1$  为烷基， $R_1^+$  则为和  $R_1$  相当的烯烃，如果假设烷基苯在酸中心上的吸附较弱，那么，生成阳碳离子  $R_1^+$  的基元反应(3)将是反应的控制步骤。这样，反应速度常数  $k(R_1)$  可表示为

$$k(R_1) = k^*(R_1)K_A K_s(R_1)S \quad (9-4)$$

这里  $S$  和  $K_A$  为催化剂的总酸和酸的离解平衡常数[反应(1)的平衡常数]，而  $k^*(R_1)$  以及  $K_s(R_1)$  则为基元反应(3)的速度常数和基元反应(2)的平衡常数。基元反应(3)和生成阳碳离子的反应



十分相似，基元反应(3)的反应热  $\Delta H^*(R_1)$  可表示成

$$\Delta H^*(R_1) \approx \Delta H_{c^+}(R_1) - \epsilon'_{\Delta H_{c^+}(R_1)} + \text{常数} \quad (9-5)$$

这里，如果在催化剂上反应的烷基苯的吸附热，或者基元反应(2)的平衡常数仅和烷基的种类有关，那么就可以得到

$$\ln k = -r(\Delta H)_{c^+}(R_1) + \text{常数} \quad (9-6)$$

这就从理论上推导出了这种关系。M. Michida 等人在两种不同的  $SiO_2-Al_2O_3$  催化剂上，于  $400^\circ C$  测定了 10 种烷基苯的脱烷基速度常数。在速度常数的对数值和各阳碳离子的生成热之间确实发现了两者有很好的直线关系<sup>[132]</sup>。如图 9-39 所示。这个事实也为上述机理的正确性提供了一个证明。双基取代与直线偏离的情况和均相反应中相同（参见第四章之七）。

在第二章第五节中还谈到，

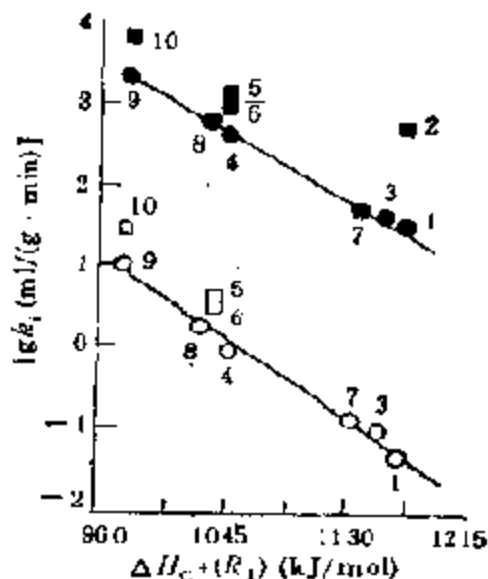


图 9-39 烷基苯脱烷基的速度常数和  $\Delta H_{c^+}(R_1)$  的关系

○, ●——单烷基苯；□, ■——二烷基苯， $R_1$ : 1——乙基；2——二乙基；3——正丙基；4——异丙基；5——异丙基-甲基；6——二异丙基；7——正丁基；8——仲丁基；9——叔丁基；10——叔丁基-甲基

当芳化物有不同的取代基时，取代基对反应速度的影响和取代基的某一物化性质，例如 Hammett  $\sigma$  值之间存在着所谓的 Hammett 经验规则(2-47)。在多相酸、碱催化反应中，也已发现有这样的规则，例如，异丙苯的衍生物在  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  催化剂上脱烷基时，在活化能和转化率与  $\sigma$  之间就存在这种关系<sup>[133]</sup>，如图 9-40 所示。

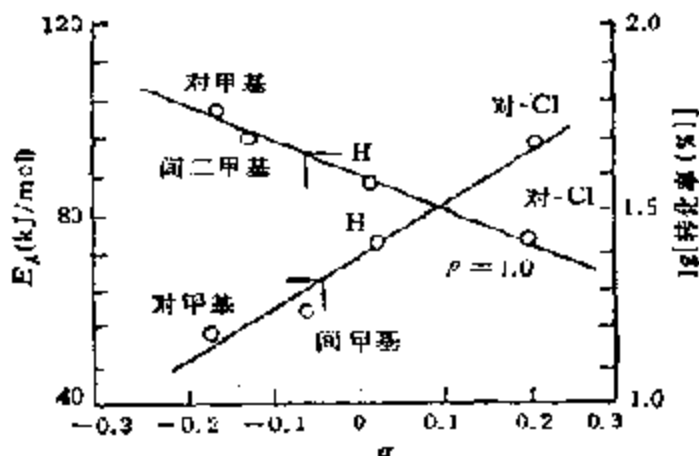


图 9-40 在  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  上异丙苯的衍生物脱烷基时的 Hammett 法则<sup>[133]</sup>

关于 Brønsted 规则，在多相酸、碱催化反应中也屡有发现，例

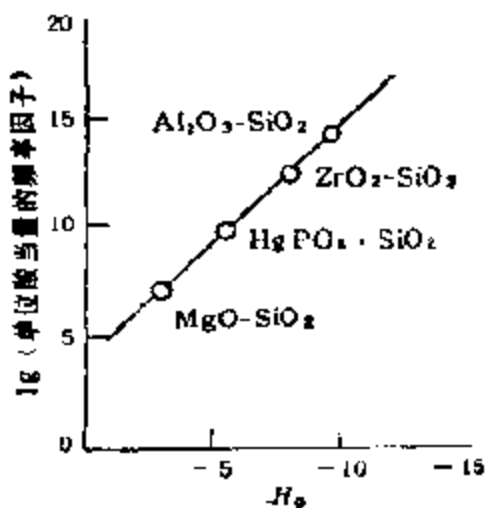


图 9-41 固体酸催化剂的 Brønsted 规则

如图 9-41 所示的各种固体酸催化剂，在它们的反应速度常数的频率因子(以单位酸量计)和酸强度之间有很好的线性关系<sup>[134]</sup>。

通过以上对酸、碱催化反应的机理以及一些规律性的论述，可以清楚地看到，均相、酶和多相的酸、碱催化反应，无论是催化剂本质，还是反应机理并无本质上的差别，正如已在

本书第三章中指出过的那样，酸、碱催化作为催化作用的一个主要

方面,其化学问题可以说已基本解决,留下的是如何在多相酸、碱催化作用中和在模拟酶的过程中,能像均相催化剂一样,自由地合成出有一定酸、碱强度的催化剂的问题。

## 四、有重要实际意义的固体酸、碱催化反应

固体酸、碱催化剂,主要是固体酸催化剂,是石油加工和石油化工工业中使用量最大,也是使用最广泛的一种催化剂。如众所周知,石油加工工业中使用酸、诸如 B-酸中的  $H_2SO_4$ ,  $H_3PO_4$ , L-酸中的  $AlCl_3$ ,  $BF_3$  等作为烃类转化的催化剂已有悠久的历史。但自 1936 年以天然粘土(如酸处理的白土——膨润土、高岭土等)为催化剂取代硫酸开始,以后又采用一系列非晶态硅酸盐为催化剂。近 20 年来,更由于一系列新型分子筛的被合成出来,使石油加工工艺日新月异,处在不断的发展之中。目前,大部分烃类转化工艺,如裂解、烷基化、叠合等等大都改用了固体酸为催化剂,近年来,在石油化工工业中,采用固体酸催化剂的新工艺也与日俱增。今天,固体酸、碱催化剂确实已称得上是催化工业中的一个重要支柱。

使用固体酸最重要和最有前景的催化工艺普遍认为有

1. 石油裂解;
2. 择形催化;
3. 由甲醇制烃 (MTG)。

下面对这三个工艺作扼要介绍

### 1. 石油裂解<sup>[14]</sup>

石油裂解是和烃类中 C—C 键断裂相联系的反应,是工业上由石油原料制取低级烃类的重要催化工艺。裂解有使用催化剂的催化裂解和不用催化剂的热裂解之分。催化裂解所用催化剂是各种固体酸,反应则按阳碳离子机理进行,除了分解之外还有一系列副反应如异构、环化、脱氢、氢转移、烷基化、叠合等同时发生<sup>[15]</sup>。

热裂解按自由基机理进行，和分解反应同时发生的副反应比催化裂解中的少<sup>[136]</sup>。目前工业上典型的催化裂解过程主要是使用分子筛、 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  为催化剂由轻油制取汽油，产物含有较多的异构烃，辛烷值较高。典型的热裂解则是由石脑油分解以制取以乙烯为主的产物，可以用来作石油化工的原料。烷烃催化裂解的详细过程可用图解表示如下

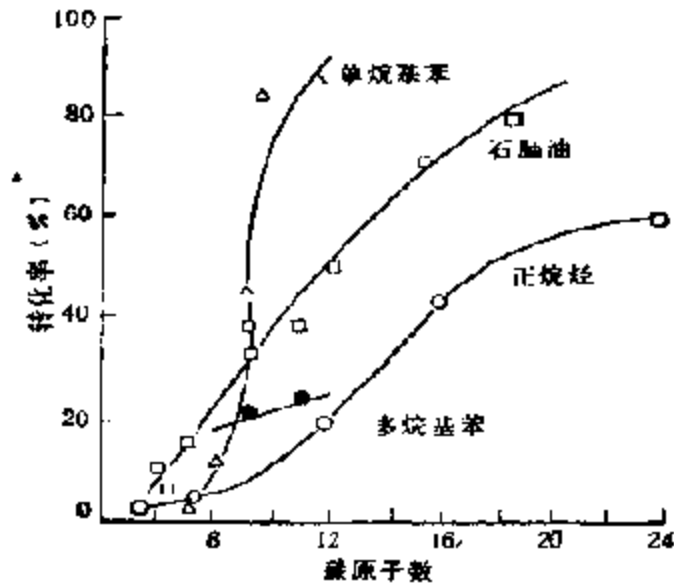
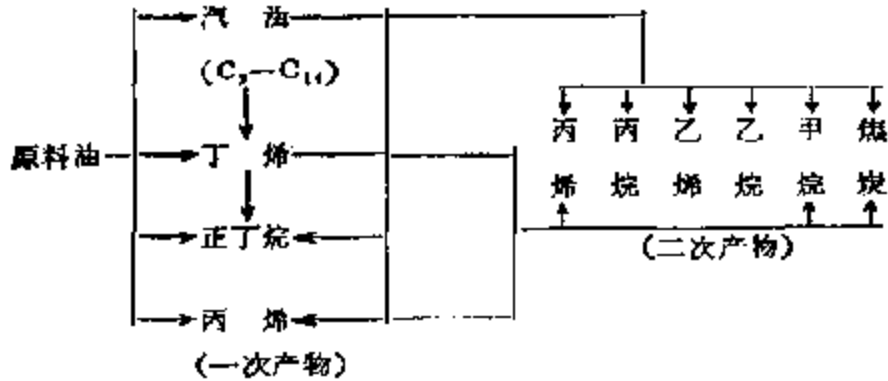


图 9-42 不同烃类在相同条件下催化裂解时的转化率和产物分布比较

在相同的实验条件下，催化剂的裂解活性以及产物分布取决于烃中的碳原子数和结构。图 9-42 给出的是不同烃类在  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂上于  $500^\circ\text{C}$ , 空速  $13.7\text{mol}/(\text{h}\cdot\text{L 催化剂})$  时裂

解的转化率和产物的分布曲线。表 9-13 则为含不同碳原子数的烃类的催化裂解数据。由表及图可见，具有叔碳原子的烃类反应物，由于很容易去氢直接形成稳定的叔阳碳离子，所以很容易裂解。当侧链上有三个以上的碳原子时，芳环能相对地促进裂解；B.S. Greensfeld 曾经估算过，叔碳的活性要比仲碳的高 10 倍，比伯碳的高 20 倍。同时，支链烃，例如 2,7-二甲基辛烷比正烷烃，例如正十二烷烃裂解得快，环烷烃例如十氢萘比直链烷烃裂解快，而 2,7-二甲基辛烷和十氢萘的裂解速度大致相同，因为它们都含有叔碳，这样的规则在分子筛催化剂上也大致相同。根据这些研究结果，他们得出了如下的概括意见<sup>[135]</sup>。

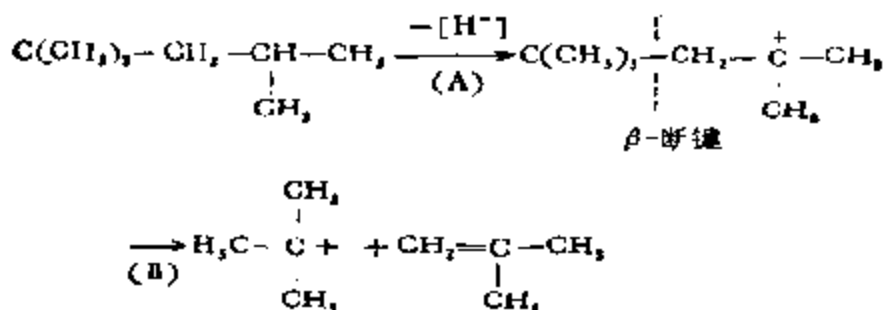
表 9-13 各种烃类的裂解<sup>[135]</sup>

烃 类	碳原子数	转化率 <sup>1)</sup> (%)
正庚烷	7	3
正十二烷	12	18
正十六烷	16	42
2,7-二甲基辛烷	10	46
十氢萘	10	44
1,3,5-三甲苯	9	20
异内本	9	84
环己烷	6	62
正十六烯	10	90*

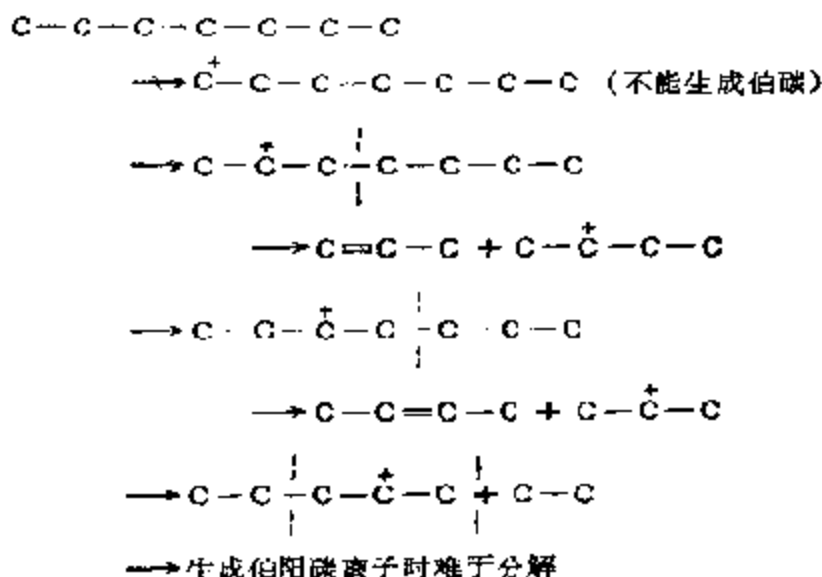
1) 由 450°C 所得数据的估算值。

- (a) 按反应性大小分，烯烃最易裂解，次序为：  
烯烃  $\approx$  烷基化芳烃  $>$  环烷烃  $\approx$  异构烷烃  $>$  正构烷烃；
  - (b) 气体产物中  $C_3$ ,  $C_4$  烃较多， $C_1$  和  $C_2$  较少；几乎没有  $C_5$  以上的正构  $\alpha$ -烯烃；
  - (c) 生成物中一般以异构烷烃为多；
  - (d) 结构中具有叔碳的烃类反应性较大；
  - (e) 烷基化芳烃脱烷基时，烷基从末端脱落。
- 烯烃和烷基化芳烃最易裂解。烷烃则需先由例如 L-酸除去一个氢负离子 ( $H^-$ )，或者，由气相中已有的烯烃先生成阳碳离

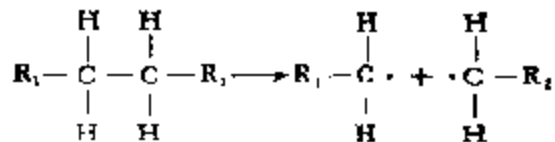
子后才能进入裂解反应,例如



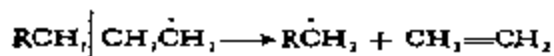
反应在 (A) 阶段中,原料烷烃根据阳碳离子稳定性的要求,先从适当的 C 原子上除去一个氢原子,而后再按照  $\beta$ -断键的原则,生成新的阳碳离子并依次继续去氢、断键、完成裂解过程。在上述反应中,根据阳碳离子稳定性的要求,如反应式所示应从仲碳上去氢,对正庚烷的裂解可描述如下



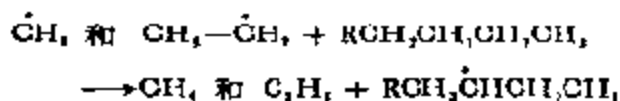
当烃类分解至  $\text{C}-\text{C}-\overset{+}{\text{C}}-\text{C}$  时,进一步裂解就比较困难了,因此,按上述机理进行裂解如上式所示,主要生成  $\text{C}_3$  和  $\text{C}_4$  的产物,不能生成乙烯。相反,如果反应按自由基机理进行热裂解,那么就能一直分解至  $\text{C}_1$  和  $\text{C}_2$ 。因为根据自由基机理裂解,反应将自键能最小的 C-C 键处切断,例如



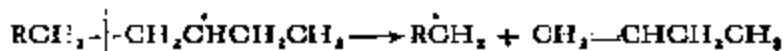
生成的自由基再从  $\beta$  处切断时即能生成乙烯和低级的烃自由基



依此类推,最后生成甲基和乙基自由基,它们再从别的烃分子中夺取氢原子生成甲烷和乙烷



从烃分子那一个位置上夺取氢,一般取决于C—H键的键能大小,仲碳上C—H键的键能比伯碳上C—H键的小4—9 kJ (~2.5 kcal),叔碳上的又比仲碳上的小16—21 kJ (~5kcal),故由正烷烃生成的是仲碳自由基,而由异构烷烃则生成叔碳自由基。而生成的自由基又能再进一步在  $\beta$  位置上断键生成烯烃



故热裂解能生成大量乙烯、少量乙烷、甲烷和  $\alpha$ -烯烃。

图 9-43 给出了正十六烷烃  $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$  在  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{ZrO}_2$  催化剂上催化裂化时的产物分布实验值(实线),和按阳碳离子机理所得的理论计算值(虚线)。两个结果相当一致,说明阳碳离子机理从表观上说明酸催化作用还是很成功的<sup>[435]</sup>。

现在用于催化裂解的固体酸催化剂,只有无定形  $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$  和各式各样的分子筛。大多数分子筛都比无定形  $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$  具有更高的活性和优异的选择性。D. M. Nace 曾报道过  $\text{ReHX}$  在正十六烷裂解中的活性要比  $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$  的高17倍<sup>[437]</sup>,  $\text{ReX}$  在汽油裂解中的活性要比无定形  $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$  的高10倍<sup>[437]</sup>,在需要 B-酸的二甲苯异构反应中<sup>[437]</sup>,  $\text{ReHY}$  和  $\text{HY}$  等分子筛与无定形  $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$  相比,速度分别要快40倍和10倍<sup>[44]</sup>。根据对



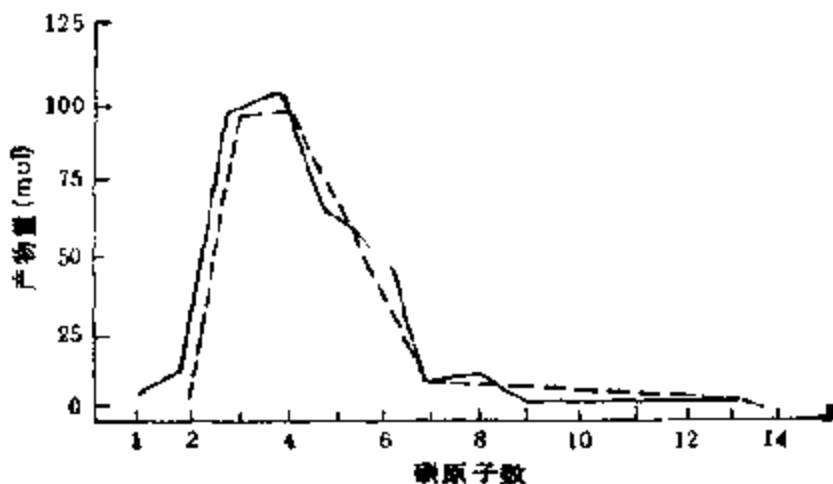


图 9-43 十六烷烃 ( $C_{16}H_{34}$ ) 催化裂解的产物分布  
(以原料裂解 100mol 计) 曲线 (500℃; 转化率 24%)

一系列分子筛和无定形  $SiO_2-Al_2O_3$  催化剂在正己烷裂解中活性的比较如表 9-14 所示。分子筛的活性竟比  $SiO_2-Al_2O_3$  的超过 10,000 倍<sup>[138]</sup>，通过测定这些催化剂表面酸中心的密度得知，例如 HY 分子筛和无定形  $SiO_2-Al_2O_3$  表面上酸密度的比约为 10—100，可见分子筛之所以比无定形  $SiO_2-Al_2O_3$  具有更高的活性，这可能是原因之一，但这并不足以说明分子筛在正己烷裂解中的高活性。对这一问题现在还没有正确而完全的解释，不过下面几种因素是比较重要的。

(a) 分子筛中活性中心的浓度较高，譬如说大 50 倍；

(b) 由于分子筛中精密微孔结构的强吸附作用，活性中心邻近处烃类有较高的有效浓度。例如，于 200℃ 时，NaX 孔中每毫升孔体积中正己烷的浓度达 0.4 g；比该温度下的气体密度大 250 倍<sup>[139]</sup>。在较高的裂解温度下，分子筛孔中的浓度大概要比  $SiO_2-Al_2O_3$  大孔中的大 50 倍；

(c) 分子筛孔中的电场可以增大经由 C—H 键极化的阳碳离子的生成和反应。

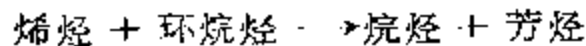
上述因素(1)和(2)相结合就可约略地使分子筛比  $SiO_2-Al_2O_3$  的反应速度增大 2500 倍，只要孔扩散对反应无阻碍作用。

表 9 14 在正己烷裂解中各种分子筛和无定形 SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的活性比较

催 化 剂	交换入分子筛中的主要阳离子	分子筛的分析(重量%)					活性	
		SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na	Ca	Re	T(°C) <sup>1)</sup>	α <sup>2)</sup>
无定形 SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (标准催化剂)							540	1.0
八面沸石	Ca <sup>2+</sup>	47.8	31.5	7.7	12.3	—	530	1.1
	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	75.7	23.1	0.4	—	—	350	6400
	La <sup>3+</sup>	—	—	0.4	—	29.0	270	7000
	Re	—	—	0.39	—	28.8	<270	>10000
	Re, NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	40.0	33.0	0.22	—	26.5	<270	>10000
	Re, NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	—	—	—	—	—	420	20
分子筛 A	Ca <sup>2+</sup>	42.5	51.4	7.85	13.0	—	560	0.6
分子筛 ZK-5	—	—	—	—	—	—	400	38
	H <sup>+</sup>	76.8	23.1	0.47	—	—	340	450
丝光沸石	Ca <sup>2+</sup>	(~77)	—	1.01	—	—	520	1.8
	Ca <sup>2+</sup> , H <sup>+</sup>	82.0	14.0	0.4	—	—	360~400	40—200
	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	—	—	—	—	—	<270	>10000
	H <sup>+</sup>	80.1	13.4	0.3	1.54	—	300	2500
	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	—	—	0.1	—	—	<270	>10000

- 1) 正己烷转化率达到 5-20% 的温度。  
2) 外推到 540°C 分子筛和 SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 活性的比值。

分子筛相对于 SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的最明显的改进还不是活性而是选择性。一个由 SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 ReHX 以及 ReHY 分子筛所催化的裂解反应的产物分布的例子, 可用图 9-44 粗略地来描述。通过比较可以看到, 由分子筛可获得更多的汽油馏份和较少的焦炭和轻质产物 (<C<sub>4</sub>)。焦炭收率低的原因是由于裂解产物分子之间有较大的氢转移速度, 而不是由于来自焦炭前身的氢转移<sup>[140]</sup>。这被推断为下列反应



依据 H 的转移, 这一由烯烃至烷烃, 环烷烃至芳烃的转化几乎是化

学计量的。

看来，分子筛表面酸强度的分布对裂解反应的选择性非常敏

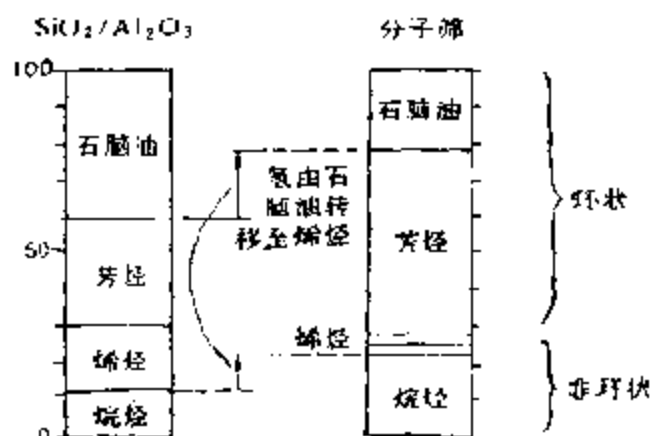


图 9-44 由  $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$  和 Y 分子筛催化的汽油裂解产物的分布

感。图 9-45 给出了裂解中汽油以及焦炭的选择性和由指示剂法测得的酸强度之间的关系<sup>[24]</sup>。由图可以清楚地看出，强酸对裂解并非必须，它能导致生成焦炭和产生低级气体。当然，分子筛的选择性比  $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$  的好，还可能和孔内烃类的浓度

增大以及在分子筛中存在有较弱的酸有关。但这方面至今还没有可靠的数据。

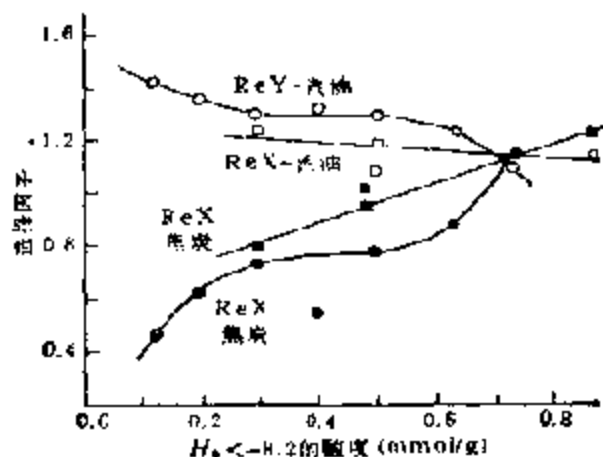


图 9-45 裂解的选择性和酸强度的关系(图中选择因子是相对于  $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$  而言的)

## 2. 择形催化

在开发分子筛催化剂的研究过程中，许多作者发现，分子筛在

某些反应中的催化活性和选择性，不仅如前所述取决于它的表面酸性，而且还和它的孔结构有密切关系，1960年 P. B. Weisz 等人首先针对分子筛的这一独特催化功能提出了择形催化的概念<sup>[142]</sup>。把择形催化根据因反应分子本身的大小以及分子在孔内的扩散速度等不同原因，分成了受反应物控制的和受产物控制的两大类。前者显然主要取决于反应分子的大小，因为只有那些能进入孔的分子才能进行反应，当然扩散也有一定影响；后者从本质上讲当然和分子的大小有关，但主要取决于产物向孔外的扩散速度，大而扩散慢的产物分子，将在孔内就地进行异构或分解等二次反应转化成小分子，成为副产物再扩散排出孔外<sup>[143]</sup>。上述择形催化的例子是很多的。受反应物控制的择形催化反应可举异丁醇和丁醇在 CaA 分子筛上只有丁醇-1 能够脱水<sup>[142]</sup>，异丁烯以及丁烯-1 在 Pt/CaA 催化剂上只有丁烯-1 被加氢<sup>[142]</sup>。CaA、H 型毛沸石等在直链烷烃裂解中很好的选择性<sup>[144]</sup>，以及 Ba-丝光沸石、HZSM-5 等在有季碳烷烃存在下可使直链和甲基取代烷烃选择裂解<sup>[145]</sup> 等等作为例子。受产物控制的择形催化的例子则有：在 ZSM-5 催化剂上，通过邻、间-二甲苯的异构以及甲苯的歧化以制取对二甲苯<sup>[146]</sup>，十氢萘在 CaA 催化剂上裂解以制取直链烷烃和烯烃的选择合成<sup>[147]</sup>，以及由甲苯和甲醇在 ZSM-5 分子筛上选择合成对二甲苯等<sup>[146]</sup>。

1971年，M. S. Csicsery 在 H 型丝光沸石上研究 1-甲基-2-乙基苯的歧化反应时选择性地获得了 1,2,4-三甲基苯，认为这是由于生成 1,3,5 异构体的中间化合物 1,1-二苯基烷烃的大小要比生成 1,2,4 目的产物的大，使 1,3,5 异构体难于在丝光沸石的细孔内生成所致<sup>[147]</sup>。根据这一实验结果，他提出了另一种择形催化作用，称为受过渡状态控制的。是这样的一种择形催化作用，即当反应在分子筛的窄孔内进行时，如果需要经由容积大的过渡状态，反应就会受到立体上的阻碍。相反，如果形成过渡状态的反应只需要不大的容积，那么，即可有选择地生成目的产物。看起来，这种择形作用和上面介绍的两种有着一定的区别，前两种可属于物

理的，而后一种则可属于化学的。然而，S. Namba 等人在用金属阳离子部分修饰过的H型丝光沸石为催化剂，研究间-二甲苯歧化时，也选择性地获得了1,2,4-三甲苯<sup>[149]</sup>，因此认为，在这一反应中的择形催化作用，与其说是受过渡状态控制的还不如说是受产物控制的更为确切。

受过渡状态控制的和受其他两种因素，特别是受产物控制的择形催化之间有区别的例子还是不少的。例如，细孔较大的丝光沸石和Y型分子筛不同，用HZSM-5作为二甲苯异构的催化剂时，几乎无歧化的副反应产物生成<sup>[149]</sup>，因为在这个反应中，反应物和产物在HZSM-5细孔中扩散非常方便。而歧化反应则需先由两分子反应物生成中间化合物1,1-二苯基甲烷，需要有较大的容积；这在ZSM-5那样的细孔中是无法进行的。另外，当HZSM-5分子筛用于有机物的高温反应时，生成的焦炭也比在丝光沸石和Y型分子筛上的少，这显然也是因为在细孔中难于生成焦炭前身的多核芳环的关系<sup>[150]</sup>。

现在工业上最重要的择形催化工艺都以HZSM-5分子筛及其修饰体作为催化剂，主要用于烷烃的择形裂解以及用甲醇使甲苯烷基化的反应。

(a) 烷烃的择形裂解。烃类的选择裂解已成为目前石油加工工业中一个十分重要的反应。各种己烷和各种庚烷在HZSM-5上的相对活性如图9-46所示。由图可见，随己烷和庚烷中侧甲基数的增加反应性逐渐下降，有如下的序列

直链 > 2-甲基 > 3-甲基 > 二甲基

根据这个序列，原来认为这是受反应物控制的择形催化作用，但是W. O. Haag等人则认为，单甲基取代烷烃的反应性低于直链烷烃的乃是由于受过渡状态控制的关系，而二甲基取代烷烃的反应性这样小才是受反应物控制的<sup>[151]</sup>。这是他们根据在Si/Al比相同、晶粒大小不同的二种HZSM-5分子筛上，研究各种己烷和己烯裂解反应时获得了如表9-15的结果而得出的结论。由表中的数据可见，己烷以及2-甲基戊烷的反应速度并不随晶粒大小而

己烷类					
CCCCC	CCCCC   C	CCCCC   C	CCCC   CC		C   CCCC
0.71	0.38	0.22	0.09		0.09
庚烷类					
CCCCCCC	CCCCCCC   C	CCCCCCC   C	CCCCC   CC	CCCCC   C C	C   CCCCC
1.0	0.52	0.38	0.09	0.05	0.17

图 9-46 在 HZSM-5 催化剂上烷烃异构体的反应性  
(反应温度 613K, 图中数字为一次反应的速度常数)

变, 说明 2-甲基戊烷的反应性比己烷的小, 并非由于扩散速度不同(反应物控制的)而引起的。相反, 2,2-二甲基丁烷的反应速度受扩散的影响十分明显, 在大晶粒上反应速度常数很小。己烯的反应性要比己烷的大数百倍, 同时, 晶粒大小对各种己烯的速度常数都有影响, 而且, 甲基取代得越多, 这种影响也越明显。因此认定, 在己烯的情况下, 反应性的序列是由反应物所控制。根据以上 W. O. Haag 等人的结果可以得出结论: 在烷烃裂解中, 直链分子不受任何控制, 而二甲基取代物则受反应物所控制。烷烃裂解和烯烃不同, 由于包含着催化剂酸中心上阳碳离子和烷烃中的氢转移态, 所以单甲基取代烷烃的过渡状态大于直链状态的, 使反应受到了过渡状态的限制。

表 9-15 在 HZSM-5 催化剂上己烷和己烯的择形裂解 (811K)

晶粒大小 ( $\mu\text{m}$ )	一次反应速度常数 ( $s^{-1}$ )					
	正己烷	2-甲基 戊烷	2,2-二甲 基丁烷	己烯-1	3-甲基 戊烯-2	3,3-三甲 基丁烯-1
0.025	29	19	12	7530	7420	4350
1.35	28	20	3.6	6460	3610	141

以上介绍的都是单个烃的裂解结果。当烃类在固体酸催化剂

上于高温下裂解时,可以想象,它在一次反应中在催化剂表面酸中心上的覆盖度通常是不大的。因此,在竞争裂解中,如果没有扩散的影响,裂解速度就应和单独时的相同;当在细孔内扩散速度大的反应物,和不能进入孔内的大分子反应物进行竞争裂解时,各反应物的裂解速度应和单独时的一样;当扩散速度快的反应物,和可以进入细孔但扩散速度慢的反应物进行竞争裂解时,扩散速度快的反应物的裂解速度应比单独时的慢,这就是说,在像 ZSM-5 那样窄细孔中,原来扩散快的反应物这时就不能超过原来扩散速度慢的反应物进行扩散,即扩散速度变慢了。

表 9-16 列出了由 S. Namba 等人在 HZSM-5 分子筛上研究辛烷单独和竞争裂解时所得的数据<sup>[37]</sup>。辛烷单独裂解有如下的反应序列



具有择形催化的特征。辛烷单独裂解时的反应速度,和有别种烃类存在时的竞争裂解速度相比有所变化。其中,3-甲基庚烷,2,2,4-三甲基戊烷以及甲苯的影响不大,也就是说,这三种烃类对辛烷的反应无阻碍作用。从这三种烃类分子的大小看,2,2,4-三甲基戊烷是不能进入 HZSM-5 的细孔内的,而 3-甲基庚烷以及甲苯对辛烷反应的阻碍作用,则可从它们对辛烷的扩散无延缓来理解。3-甲基庚烷在细孔径较大的催化剂上的反应性应远远高于辛烷的,而在 HZSM-5 上反应性却比辛烷的低,这显然不是受反应物控

表 9-16 辛烷在 HZSM-5 上的竞争裂解 (673K)

一次反应 速度常数 的相对值	共存烃类							
	—	辛烷	3-甲基庚烷	2,2,4-三甲基戊烷	2,2-二甲基丁烷	环己烷	甲苯	间二甲苯
辛烷	1	—	0.98	1.00	0.93	0.84	0.99	0.84
3-甲基庚烷	0.36	0.34	—					
2,2,4-三甲基戊烷	0.03							

制的,而是像 W. O. Haag 所得的结论那样,系受过渡状态所控制。除此之外,在 2,2-二甲基丁烷、环己烷以及对二甲苯等的竞争裂解中,辛烷的反应速度常数均小于单独裂解时的,说明这些烃类进入细孔之后降低了辛烷的扩散速度。

由以上讨论可见,通过对单独和竞争裂解反应速度的比较,可以获得共存烃类对扩散影响的信息。

(b) 甲苯用甲醇烷基化制对二甲苯,对二甲苯是合成纤维的一种重要原料,以往都是从几种异构体和从甲苯歧化后分离出来,很难满足生产需要。利用 HZSM-5 等分子筛由甲苯通过甲醇烷基化合成二甲苯时,由于分子大小和孔径匹配程度的不同(参见图 9-47),籍分子内甲基的转移,可在一定程度上抑制在热力学上有利的

间二甲苯的生成,获得较高收率的对二甲苯。在选择适当的反应条件下,产物中对二甲苯含量可高达 90%,这一反应从 70 年代起就在国际上引起了普遍的重视,80 年代成了石油化工中开发的一项意义重大的新工艺<sup>[153,154]</sup>。

通常,由单独的 HZSM-5 分子筛,从甲苯用甲醇烷基化选择地合成对二甲苯并非易事。但是,如果 HZSM-5 用 Mg, P, B 等修饰<sup>[147,154~156]</sup>,或者经过高温水蒸气处理<sup>[154]</sup>,就可得到相当好的结果。例如,用 MgO 修饰 HZSM-5 时,产物中对二甲苯的含量随 MgO 含量而增加,在 MgO 含量超过 18% 时可超过 90%<sup>[154]</sup>。很多作者认为,经修饰的 HZSM-5,对二甲苯之所以具有较高的选

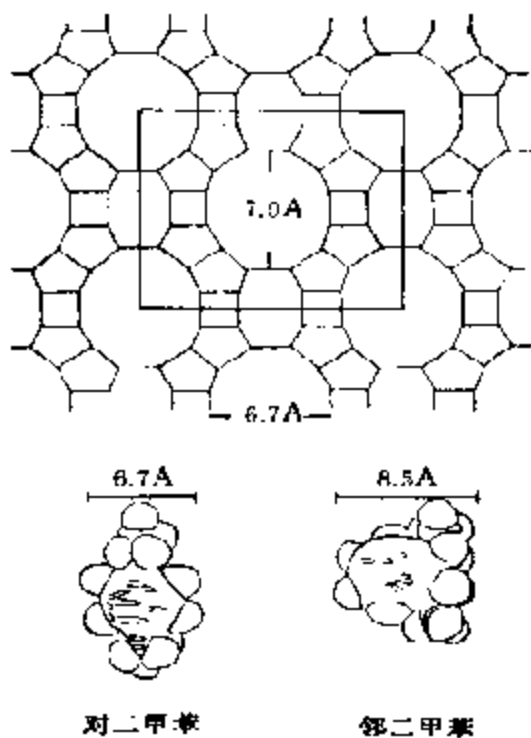


图 9-47 丝光沸石中不同孔道和各种二甲苯分子间的适应关系



择性，乃是由于分子筛中有效孔的孔径变窄了，可以起到控制产物的作用<sup>[157]</sup>。有效细孔孔径经过修饰变窄的事实，已为 393K 时邻二甲苯的吸附速度数据所证实<sup>[158]</sup>；而关于对二甲苯选择性的问题，由二甲苯异构体在细孔中的异构速度，它们的扩散速度，以及由于细孔变长而使 Thiele 准数有较大增加等实验事实，也都得到了确认<sup>[159, 160]</sup>。

尽管如此，目前对这样的结论还是有争论的。例如，S. Namba 等人在经修饰的 HZSM-5 上研究甲苯的甲醇烷基化时，对生成对二甲苯的选择性的原因，提出了不同于上述受产物控制的机理。在图 9-48 中，列出了他们在细孔较大的 HY 和未经修饰的 HZSM-5 分子筛上，将甲苯用甲醇烷基化时得到的结果<sup>[161]</sup>。由图可见，HZSM-5 与 HY 的情况不同，首先二者生成邻和对二甲苯的走向相反，起始时在 HZSM-5 上又仅有对二甲苯生成。按照热力学原理，在大的  $W/F$  时，生成的二甲苯应达到热力学平衡，也就是说，单独改变  $W/F$  (Thiele 准数不变) 就可以使对二甲苯的选择性发生明显变化，而且，由于邻和间二甲苯在细孔内扩散又较比迅速，所以二甲苯的异构化是较比容易达到平衡的。然而，在 HZSM-5 上烷基化时，对二甲苯的生成似乎是受过渡状态控制的。因为起始时生成物中的对二甲苯应由别的异构体通过二次反应异构转化而成。在苯<sup>[161]</sup>以及甲苯<sup>[162]</sup>的乙基化反应中也获

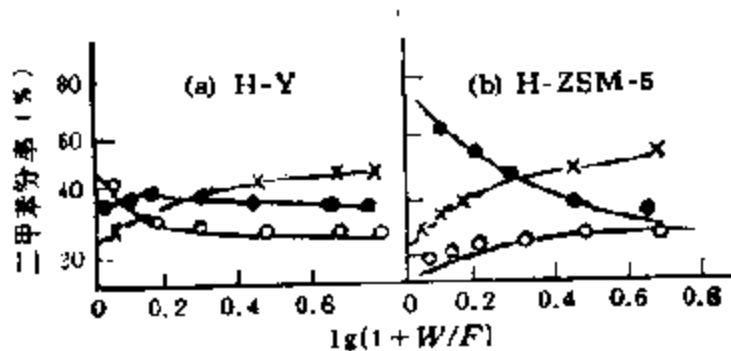


图 9-48 在 HY 及 HZSM-5 催化剂上甲苯用甲醇烷基化时二甲苯异构体的组成 (反应温度 673K)

○——邻位； ●——对位； ×——间位

得了同样的实验结果。在这样的乙基化反应中，通过二次反应异构时也没有邻位的异构体生成，看来，异构时也受到了过渡状态的控制。

如上所述，甲苯在 HZSM-5 催化剂上用甲醇烷基化时的起始产物为对二甲苯，被认为和对二甲苯的异构性质有关，确实，对对二甲苯选择性高的经修饰的 HZSM-5，对二甲苯的异构化活性要比未修饰的 HZSM-5 的差得多<sup>[146,154]</sup>。图 9-49 给出了 HZSM-5 以及经 Mg, P, 和 B 等氧化物修饰过的

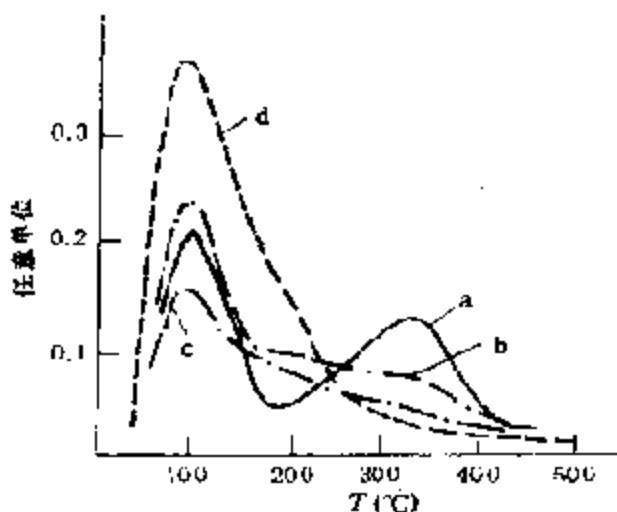


图 9-49 HZSM-5 (a) 以及用 Mg (b), P (c) 和 B (d) 等修饰后的 HZSM-5 的 NH<sub>3</sub>-TPD 谱 (这些催化剂的选择性为: a << b < c < d)

的 HZSM-5 的 NH<sub>3</sub>-TPD 图。从修饰 HZSM-5 高温一侧峰的消失可见；在 HZSM-5 分子筛上存在着较强的酸中心。烷基化以及异构化均为酸催化的反应，一般认为，烷基化既能在弱酸中心上也能在强酸中心上进行，而异构化则只能在强酸中心上进行，这就可以说明，经修饰的 HZSM-5 为什么可以提高对二甲苯的选择性了<sup>[154], [161]</sup>。

根据上述，可见通过氧化物的修饰<sup>[150, 163]</sup>，以及高温水蒸气处理，都可以使 HZSM-5 分子筛中有效细孔的孔径变窄，进而使经过修饰的催化剂，大幅度地降低其异构化活性和明显的提高其对对二甲苯的选择性。究其原因，显然是由于一方面没有了强酸中心，另一方面，在较窄的细孔内，生成较大的分子邻和间二甲苯受到了一定的限制(受过渡状态控制的)的关系。当然，也可能是由于在细孔内，通过异构生成的邻和间二甲苯不能从细孔中扩散出来而受产物控制的，这实际上就和没有进行异构一样。总之，甲苯在修饰 HZSM-5 上用甲醇烷基化时能选择地生成对二甲苯，乃是

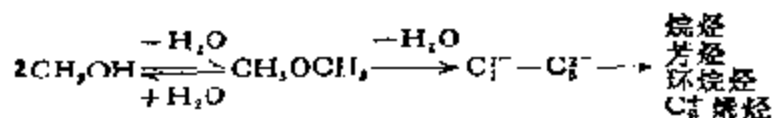
由于(1)受过渡状态的控制,烷基化起始时的生成物只有对二甲苯。(2)催化剂对对二甲苯的异构化活性很小的关系。

### 3. 由甲醇制烃 (MTG)<sup>[164]</sup>

在化工原料从石油转向煤的过程中,能否从煤以及煤的一次加工产物(合成气)成功的直接制取低级烯烃,乃是这种转向成败的关键。看来,从煤直接制取烯烃(通过发生炉煤气)很难成功,而从合成气(F-T合成),在技术上也相当困难。近年来,从煤的二次加工产物——甲醇制取低级烯烃却迅速获得了发展。并已在新西兰建成了第一个工业装置。尽管目前这个工艺和从石油直接获得低级烯烃的工艺相比,在价格上还难以竞争,但是,如果由水煤气合成甲醇的工艺,能获得更进一步的改善,成本能在现有基础上得到大幅度下降,那么,这个工艺不是没有应用前景的。

由甲醇向碳氢化物的转化是一个不平常的反应,在反应机理中,包含着由在某种酸催化剂存在下产生的  $C_1$  物种形成 C—C 键的过程,关于这种活性  $C_1$  物种的本质,至今并不十分清楚,依然是这个领域内有争议的课题。

C. D. Chang 等人认为,在 ZSM-5 分子筛上,这个反应可一般地表示成<sup>[165]</sup>



这一表示式是根据改变接触时间时产物分布的变化确定下来的。由图 9-50 所示的产物分布随接触时间的变化,明显的展示出二甲醚是这一反应的中间产物。这一结论,还得到直接以二甲醚为原料和以甲醇为原料有完全相同的产物分布图(参见图 9-51)的进一步证明。这样的反应途径还为许多别的研究者所确认<sup>[166]</sup>。当然,除此之外,也有提出别的途径的,例如, S. E. Voltz 等人<sup>[167]</sup>根据流动床的动力学研究曾提出过可由甲醇直接生成烯烃的途径

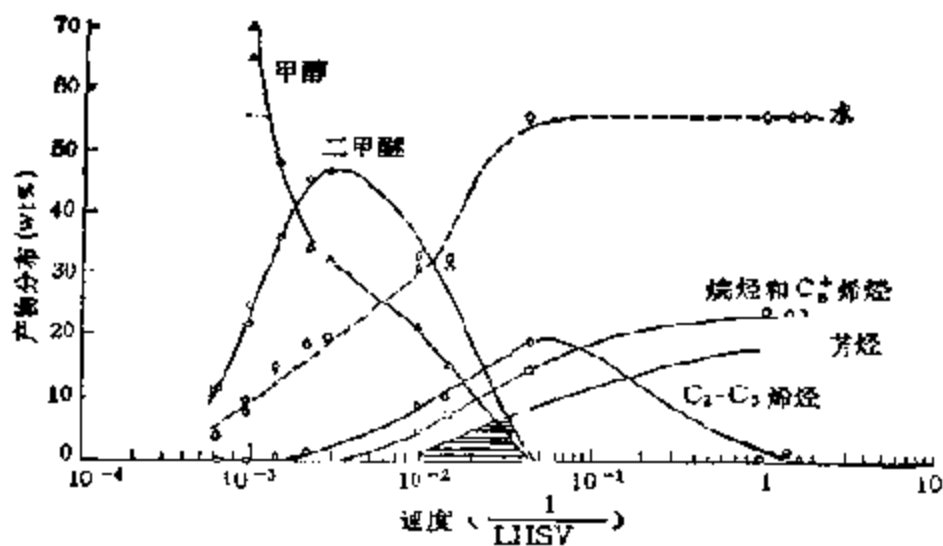


图 9-50 在 HZSM-5 上(371°C)甲醇转化成烃类的反应产物分布

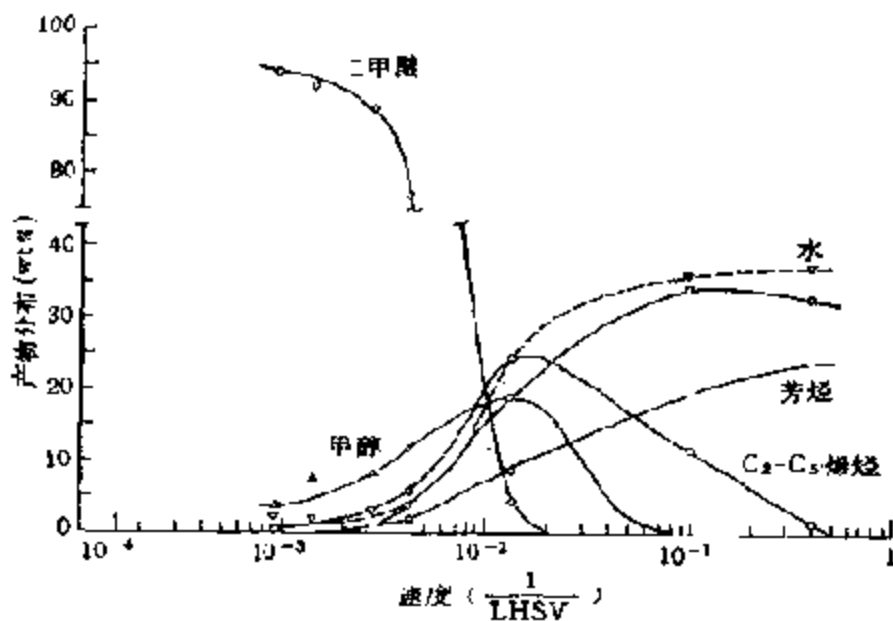
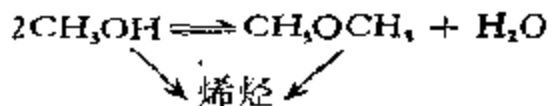


图 9-51 二甲醚在 HZSM-5 (371°C)上转化为烃类时的反应产物分布  
(□——烷烃和 C<sub>2</sub>+ 烯烃)



而且,这样的途径也得到了他人的承认<sup>[168]</sup>。

表 9-17 列出了一些有代表性的分子筛在这一反应中对各种

表 9-17 甲醇在各种分子筛上转化成各种烃类的选择性  
(370°C, 1atm, 1LHSV)

烃 类	烃类的分布(重量%)				
	毛沸石	ZSM-5	ZSM-11	ZSM 4	丝光沸石
C <sub>1</sub>	5.5	1.0	0.1	8.5	4.5
C <sub>2</sub>	0.4	0.6	0.1	1.8	0.3
C <sub>2</sub> <sup>+</sup>	36.3	0.5	0.4	11.1	11.0
C <sub>3</sub>	1.8	16.2	6.0	19.1	5.9
C <sub>3</sub> <sup>+</sup>	39.1	1.0	2.4	8.7	15.7
C <sub>4</sub>	5.7	24.2	25.0	8.8	13.8
C <sub>4</sub> <sup>+</sup>	9.0	1.3	5.0	3.2	9.8
C <sub>5</sub> <sup>+</sup> 脂族	2.2	14.0	32.7	4.6	18.6
A <sub>6</sub>	—	1.7	0.8	0.1	0.4
A <sub>7</sub>	—	10.5	5.3	0.5	0.9
A <sub>8</sub>	—	18.0	12.4	1.3	1.0
A <sub>9</sub>	—	7.5	8.4	2.2	1.0
A <sub>10</sub>	—	3.3	1.5	3.2	2.0
A <sub>11</sub>	—	0.2	—	26.6	15.1

产物的选择性的数据。从表中的数据可见，ZSM-5 和 ZSM-11 有类似的催化功能，按分子量计涉及的烃类范围不宽，最高的为 C<sub>10</sub>。在这样的反应过程中，烯烃中间化合物几乎全部转化，主要产物为异构烷烃和芳烃，而大部分芳烃则是甲基取代的，从取代芳烃中异构物的分布可以看到，ZSM-5 在这个反应中也具有择形催化的作用<sup>[169]</sup>，如图 9-52 所示。由小孔毛沸石 (4.3 Å) 获得的产物主要是低分子量的烃，由于它不能吸附苯，所以不能生成芳烃。而大孔径的分子筛 ZSM 4 和丝光沸石 (<8 Å)，则能集聚像六甲苯那样的大分子，所以除此之外，还有别的芳烃生成。

通过以上扼要的介绍，可以看到，由甲醇通过酸催化生成烃类的反应途径由三步组成：生成二甲醚、形成 C—C 键和通过 H 转移生成芳烃。在这三个步骤中，在酸催化剂作用下由甲醇脱水生成二甲醚的过程可用类似于醇类在氧化铝上脱水的机理加以说明

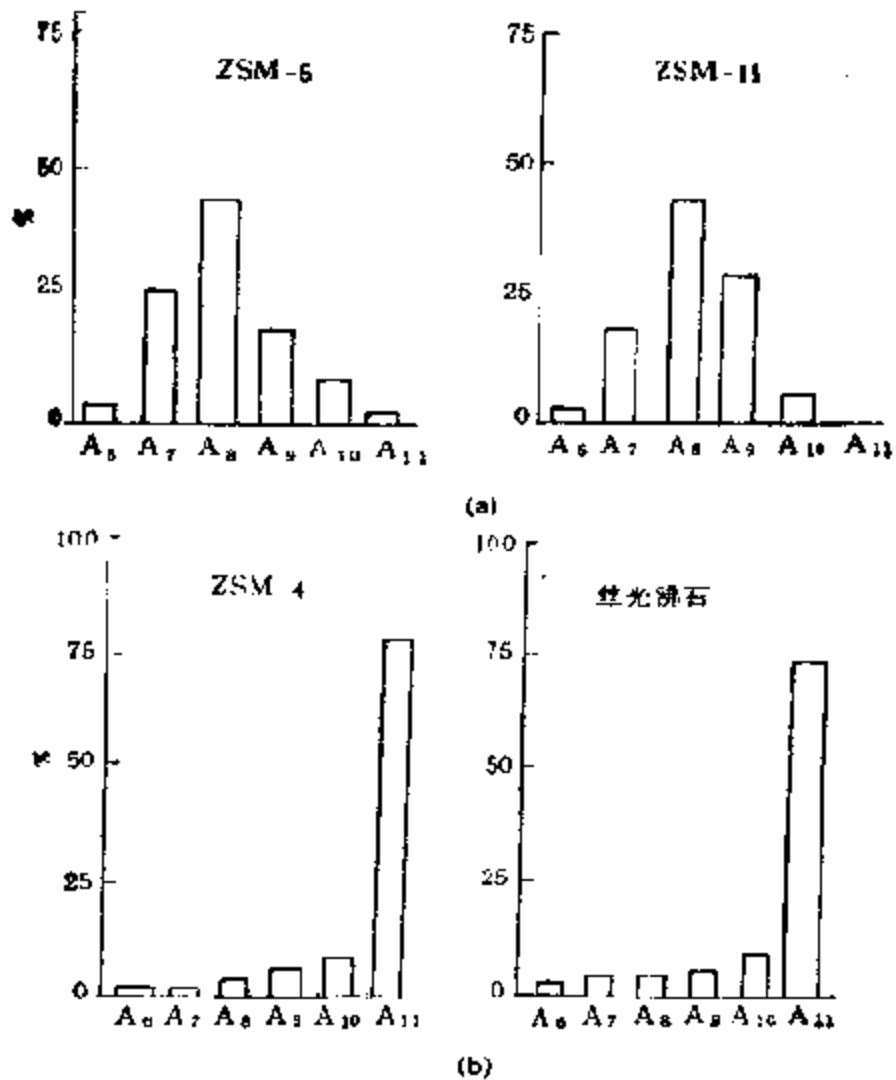
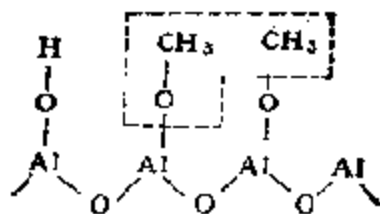
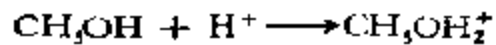


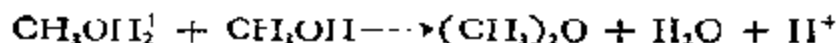
图 9-52 甲醇在各种分子筛上转化时芳烃的分布

(见 542 页)<sup>[170]</sup>



在 B 酸上反应机理可简单地表示为



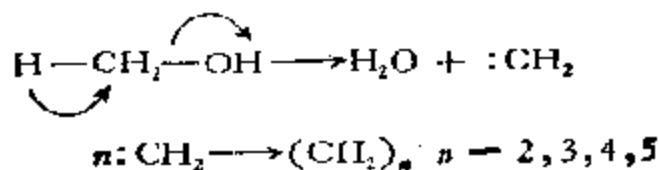


而通过烯烃缩合、环化和氢转移等生成芳烃的过程,已在本章讨论阳碳离子作用机理时作过详细讨论(第三节之1)。因此,这里将主要讨论在酸催化剂上  $\text{C}_1$  物种如何相互结合形成  $\text{C}-\text{C}$  键的问题。在本书第八章讨论  $\text{F-T}$  反应中的链增长时已经指出,这是个有待解决和感兴趣的问题。

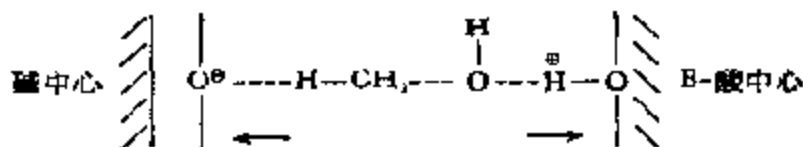
如前所述,由甲醇生成起始的  $\text{C}-\text{C}$  键的机理,乃是现在尚未解决的一个问题。文献中有多种假设的机理,包含从碳烯到自由基的。现在某些假设的机理已有少量实验上的支持。这里将对讨论中的各种机理作扼要的说明。

首先是所谓的表面烷氧机理。这是根据甲醇蒸气在  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$  以及  $\text{Al}_2\text{O}_3$  上的吸附作用,由 K. B. Topcheva 等人首先提出来的<sup>[171]</sup>。他们发现,一部分甲醇在  $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  上的吸附是不可逆的。在加热和抽气至  $400^\circ\text{C}$  时有  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{CO}$  和  $\text{CO}_2$  放出,据此,表面甲氧基被认为是起始步骤,而碳氢化合物则是通过甲氧基的缩合、然后脱水和  $\text{H}$  转移等过程而后生成的。同时, E. I. Heiba 等人<sup>[172]</sup> 又确实证明了,烷氧基铝热解产物和由氧化铝催化的醇和醚的分解产物完全相同,根据  $\text{Al}(\text{OCH}_2\text{Ph})_3$  的分解远比  $\text{Al}(\text{OCH}_3)_3$  的迅速,还得出了  $\text{C}-\text{O}$  键的断裂是异裂的,即有电子向  $\text{Al}$  转移,使活性中间化合物含碳物种带有正电荷的结论。另外由求到的活化焓是负值,还假定过渡态是环状的。

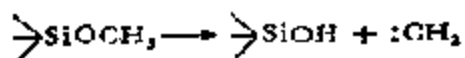
文献中广泛讨论的另一个机理是碳烯机理。P. B. Venuto 和 P. S. Landis<sup>[173]</sup> 假定,当甲醇在  $\text{NaX}$  上于  $260^\circ\text{C}$  脱水生成二甲醚时,烯烃的生成可用  $\alpha$ -氢消除机理来解释。根据这个机理,在分子筛表面上吸附的甲醇将在失去水后形成一个碳烯物种,后者再继续叠合即能生成烯烃



F. A. Swabb 等人通过研究甲醇在 H-丝光沸石上于 155--240℃ 时的脱水作用,提出在分子筛晶格中酸和碱中心的协合作用之下, C-H 键更容易断裂,也就是说,更易按  $\alpha$ -H 消除机理生成烯烃<sup>[174]</sup>

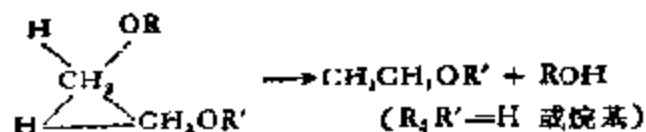


P. Salvador 等人在其用 IR, GLC, 吸附等温线,以及 TGA 等方法于 20—350℃, 研究甲醇在 HY 和 NaY 上的表面反应时发现,在室温下,在两种分子筛上都有物理吸附发生. 对 HY, 表面羟基的甲氧基化始于 20℃,在~130℃时达到最大;于 120℃时开始生成二甲醚,在 210℃时达到最大,大概在 250℃左右发生二次裂解反应,主要生成丁烷和丙烯,同时,在催化剂上生成焦炭.这个反应随温度升高而增加,他们也用  $\alpha$ -H 消除机理来说明烯烃的生成,但并未采用上述酸、碱协合作用的概念,认为碳烯物种是通过甲氧基化的表面分解而成<sup>[175]</sup>



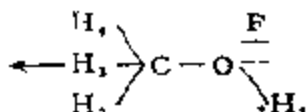
由碳烯的缩合再给出烯烃,而烷烃则假定由 H-转移反应而成.

在 ZSM-5 上的甲醇反应,也能用上述生成碳烯中间化合物的  $\alpha$ -H 消除机理说明<sup>[176]</sup>. 然而,并不认为烯烃是由双自由基中间化合物叠合而成的,因为,碳烯有很高的反应性,像在烯酮光解中显示出的那样<sup>[176]</sup>,所以,这样的可能性并不大,同理,也不存在自由的碳烯,最可能的是在亚甲基之间发生协合反应,即作为反应的起始步骤,系在消除  $\alpha$ -H 的同时在甲醇或二甲醚中进行  $\text{sp}^3$  插入





许多人认为,由于在分子筛内部有较强的静电场,可以诱发或者使键更容易断裂<sup>[27]</sup>。这里分子筛起着强有力的“离子化”溶剂的作用。S. Beran 和 P. Jiru 曾对这种静电场强度,对甲醇在分子筛腔内的反应性的影响作过理论上的计算<sup>[28]</sup>。由于甲醇分子并不太大,允许把分子筛中的场强对它看作是均匀的。计算中使用了 INDO 法。甲醇分子对外场的定向被表示为



在场强从 0 增加到  $8\text{V}/\text{\AA}$  时,  $\text{O}-\text{H}_1$  的键长从 1.01 增加到 1.31  $\text{\AA}$ , 而  $\text{C}-\text{O}$  键则从 1.33 伸长到 1.38—1.40  $\text{\AA}$ , 键强也减弱了。这时, 有一个氢原子移向 O (即  $\text{O}-\text{H}_3$  从 2.04 缩短到 1.79  $\text{\AA}$ )。除此之外, 随着键强的增加,  $\text{H}_1$  上的电荷变得更负, 而甲基氢则变得更正。据此, 他们认为, 在场强为 2—4  $\text{V}/\text{\AA}$  时, 生成二甲醚是可能的, 而在 4—8  $\text{V}/\text{\AA}$  的情况下则有可能存在  $\text{CH}_2\text{O}$  和  $\text{CH}_2$  等物种。据估计, 在距表面阳离子 2.5—3.0  $\text{\AA}$  处的静电场强度梯度为 1—3  $\text{V}/\text{\AA}$ , 在分子筛诸如 ZSM-5 的内部, 由于结构上的影响, 场强梯度还要大些, 例如, P. E. Pickert 等人曾计算过 CaA ( $\text{Si}/\text{Al} = 2$ ) 中距阳离子占据部位  $\text{S}_{11}$  约 2.0  $\text{\AA}$  处的场强, 所得的值为 6.3  $\text{V}/\text{\AA}$ 。

许多作者, 无论在甲醇直接反应<sup>[26]</sup>还是在二甲醚分解<sup>[29]</sup>的反应产物中, 都发现有少量的甲基乙基醚  $\text{MeOEt}$  生成。这一产物既可以看作是键反应的中间产物, 也可以简单的看作是甲醇至烯烃的副产物。从动力学研究结果看, 这个产物并非由  $\text{Me}_2\text{O}$  和乙烯相互反应生成。另外, 由  $\text{MeOEt}$  生成丙烯的速度要比由  $\text{Me}_2\text{O}$  快 10 倍。考虑到乙烯本身在反应性上的惰性, 可以肯定, 丙烯是经  $\text{CH}_2$  二次插入  $\text{Me}_2\text{O}$  中生成  $\text{MeOPr}$  之后才由后者分解而成的。同样, 在另一组实验中, 对  $\text{C}_4$  一烃也获得了类似的结果。在此基础上, F. X. Cormeral 等人提出了如图 9-53 所示的“耙式”机理, 认为反应是通过碳烯插入表面烷氧基中, 而后再通过

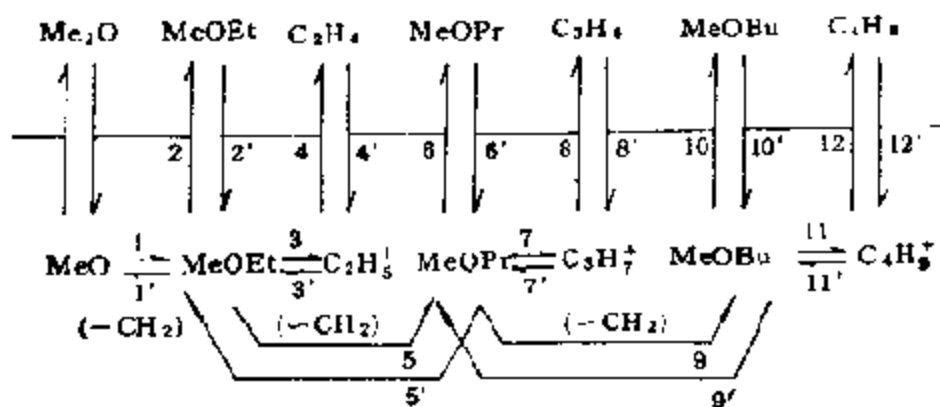
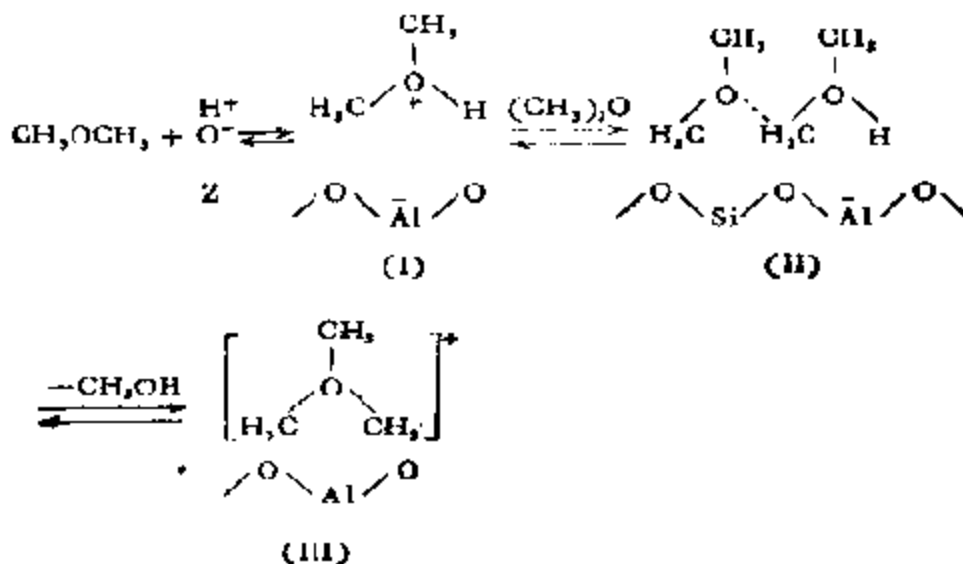


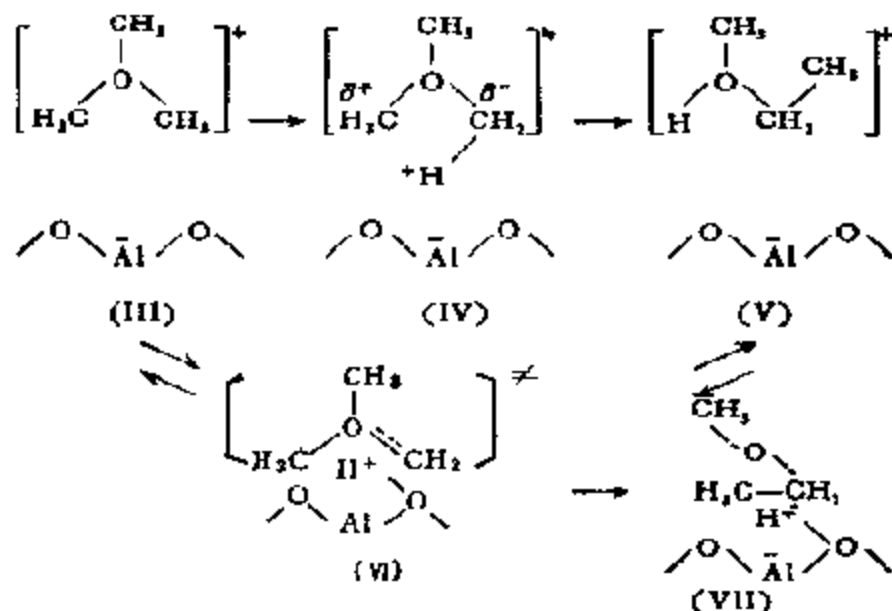
图 5-53 二甲醚转化成烃类的“型式”机理

阳碳离子转变成烯烃的<sup>[160]</sup>。如众所周知，这样的碳烯插入反应在液相中不仅屡见不鲜，而且在反应物的所有 C—H 中的插入几率差不多是相等的<sup>[161]</sup>。

在讨论上述有关由甲醇转化生成烃类的碳烯反应机理时，曾经有人提出过处于过渡状态的碳烯中间化合物的稳定性问题。这个问题直至不久前才由 J. P. van den Berg 等人提出的机理所解决<sup>[162]</sup>。根据他们的观点，由甲醇脱水生成的二甲醚和 B-酸中心反应生成二甲基氧鎓离子 (I)、然后再和另一个二甲醚分子反应，通过 II 和消去甲醇，形成三甲基氧鎓离子

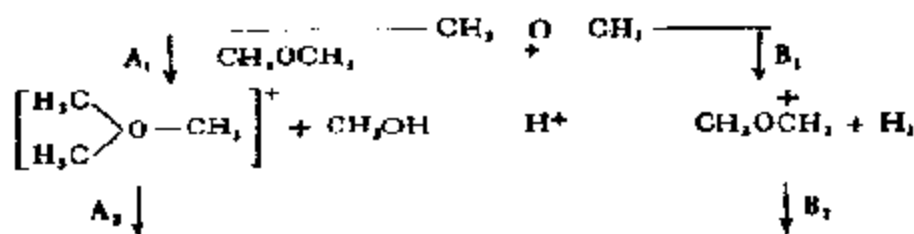


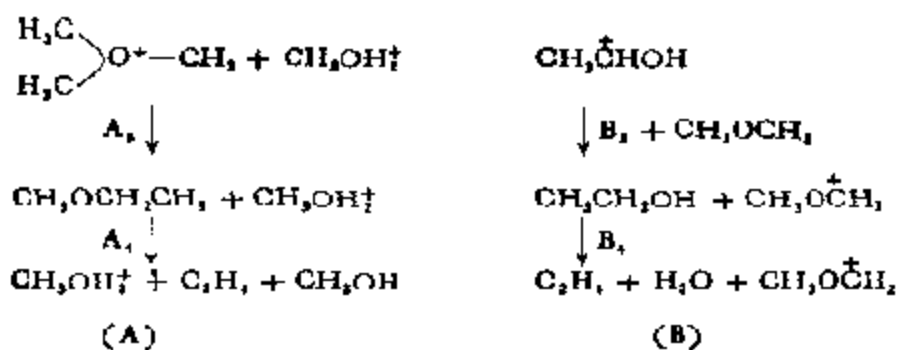
这一机理中的关键步骤是三甲基氧鎓离子 III 经由 Stevens 型分子内重排生成甲乙基氧鎓离子 V:



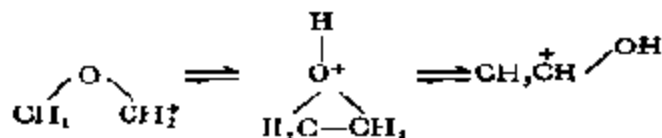
看来,在和氧内鎓盐  $(CH_3)_2O^+CH_2$  相当的结构 VI 中,即含有稳定的  $C_1$  物种碳烯,而这个碳烯物种顺位插入相邻的 C—O 键中时就能形成 C—C 键。氧内鎓盐的形成,是以 ZSM-5 分子筛中与之成共轭的碱中心,是否具有足以诱导甲基中一个 C—H 键极化的强度为依据的。如前面所述,这已为 S. Beran 等人用从头算起法对场强作计算所肯定<sup>[176]</sup>。

J. P. van den Berg 还提出过另一个包含碳氧鎓离子的阳离子机理。在这个机理中,碳氧鎓离子是通过除去负氢离子产生的。他把烷基氧鎓离子 (A) 和碳氧鎓离子 (B) 机理中的不同步骤作了如下的比较



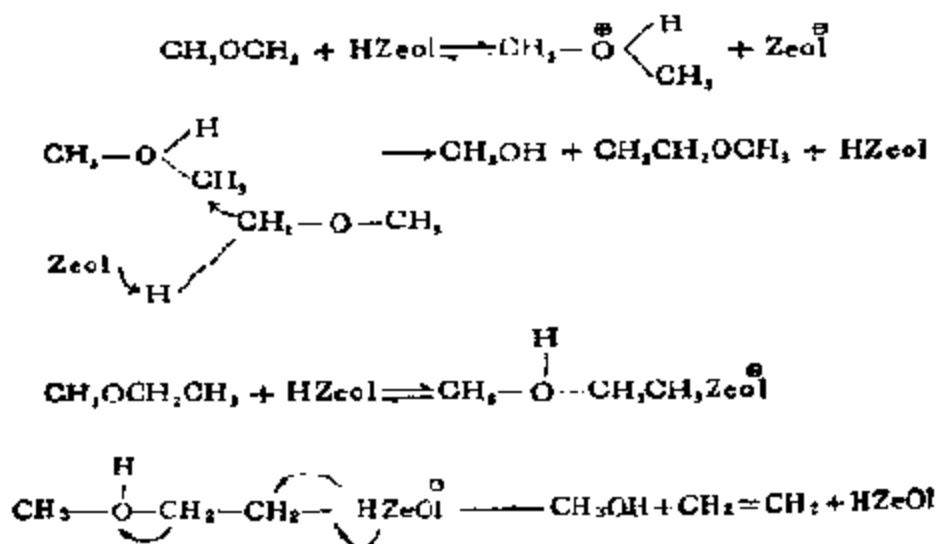


两种机理中主要不同之处在 A<sub>2</sub> 和 B<sub>2</sub> 之间。根据理论计算<sup>[189a]</sup>，尽管 1-羟基乙基阳离子要比甲氧基甲基阳离子稳定得多，把它们分开的能量约为 260 kJ/mol，如果重排是经由 O-质子化的环氧乙烷进行的话



这和期望于步骤 A<sub>2</sub> 的能量是可资比较的。步骤 A<sub>1</sub> 是高放热的，可望只要不大的活化能。通过能量的对比，可以看到经由三甲氧鎓离子的途径 A 更为有利。

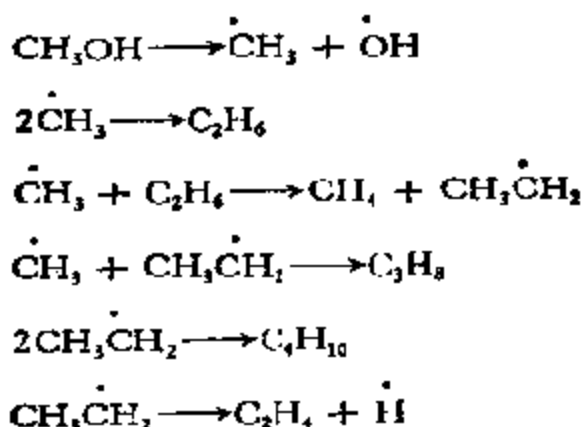
W. W. Kaeding 和 S. A. Butter 在解释用磷修饰的 ZSM-5 分子筛转化甲醇的机理时，也应用了生成氧鎓中间化合物为根据的假设



这一机理中的关键步骤是借助于分子筛的阴离子使 C—H 键活化，然后由生成的亲核物种再进攻由质子化甲醚(或甲醇)生成的“原先的甲基阳碳离子”<sup>[133]</sup>。

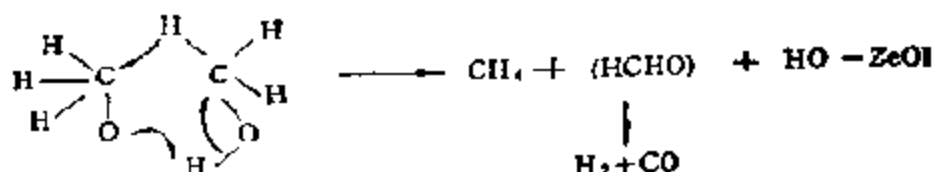
最近，G. Perot 等人用标志的二甲醚在 SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 HZSM-5 上研究了 this 反应<sup>[134]</sup>，他们用 (<sup>12</sup>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O 和 (<sup>13</sup>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O 的混合物在 350°C 反应，产物烯烃中的同位素分布(60% 转化率)是随机的。这意味着烯烃的形成是分子间的。这和 J. P. van den Berg 等人提出的机理相吻合<sup>[135]</sup>，即这个机理包含着由二甲醚和甲醇或者和另一个二甲醚分子通过双分子反应生成的三甲基氧鎓离子的重排反应。

除了以上三种机理之外，还提出过一些别的机理。例如，W. Zatorski 和 S. Krzyzanowski 在研究甲醇于天然丝光沸石上转化成 C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> 烃后，提出了一个自由基机理

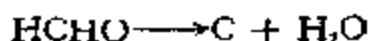


但并没有可资证明的支持<sup>[136]</sup>。又如，F. N. Lin 等人在担载在分子筛 A、丝光沸石等载体上的氧化钨上研究了甲醇的转化反应之后，提出了一个包括生成“H<sub>2</sub>C—O”物种并把它假设为速度控制步骤的机理。他们假定，这个物种可以插入比 C<sup>+</sup> 和 O<sup>-</sup> 之间的内部键还要强的活性中心和氧之间的外部键之中，这样即能形成二价物种 CH<sub>2</sub> 并聚合产生烯烃，这里，氧化钨看来具有脱氢的作用<sup>[136]</sup>。这些机理由于没有坚实的实验证据，在这一领域内并未引起广泛的注意。

关于在这反应中甲烷如何形成的问题也有过不少争论。根据 E. L. Wu 等人的意见,由分子筛表面上的甲氧基物种,通过可以产生中间化合物甲醛的“甲基歧化”反应即可生成  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$ , 以及  $\text{H}_2$  等: 这里,一个分子内的负氢离子的转移是可以预见的<sup>[187]</sup>



由这个反应也可以导致焦炭的生成:



另外,也有人认为甲烷是通过自由基的途径生成的<sup>[179]</sup>。最后,被活性  $\text{C}_1$  物种除去负氢离子的过程,至少作为生成少量甲烷的原因也是不能不考虑的。正如 Y. Ono 等人指出过的那样,自催化作用可以减少这个反应,但是,除去负氢离子的过程,在这样的自催化作用的诱导期内还是很显明的,因此,能够解释低转化时甲烷的生成<sup>[188]</sup>。

在甲醇转化成烃的反应中,除了使用上述分子筛一类的硅酸盐催化剂之外,还有不少使用别的氧化物催化剂的。据报道,一个沉积在粘土粒上的由 39.1—43%  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ , 0.83—0.93%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 0.15—0.3%  $\text{MgO}$  和微量  $\text{CuO}$  组成并经 700—750°C 焙烧的催化剂,在 100—150°C, 1—1.5 大气压力下,于空速  $\sim 0.03 \text{ h}^{-1}$  WHSV 时,可使甲醇转化率达 85%, 气体产物中只有烯烃, 催化剂使用 15—20 h 后需用空气再生<sup>[189]</sup>。此外,大都涉及强酸性的催化剂,如磷酸、硫酸等<sup>[190]</sup>。其中研究得较深入的有磷钨、硅钨杂多酸,及其盐类<sup>[191]</sup>。最典型的结果列于表 9-18 中。由表可见, 烃类大部分是  $\text{C}_2$ — $\text{C}_4$  馏分, 芳烃很少。对在这类强酸性催化剂上的反应,许多作者采用了与上述完全不同的机理。根据 G. A. Olah 等人提出来的阳碳离子机理<sup>[192]</sup>(参见本章第三节之 1), Y. Ono 等人认为,甲醇在诸如杂多酸、 $\text{NaFion-H}$  (一种过氟磺酸化

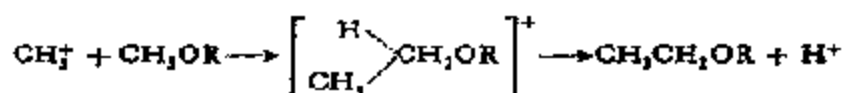
表 9-18 甲醇在不同杂多酸(盐)上转化成烃类的产物分布 (300°C)

产物分布 (%)	催 化 剂					
	HPW	CuPW	AgPW	HSiW	CuSiW	AgSiW
MeOH	1.3	2.1	0	3.9	4.7	0
MeOMe	38.6	37.3	2.0	57.5	35.5	20.1
烃类	60.1	61.5	98.0	38.6	50.8	79.9
烃类分布 (%)						
CH <sub>4</sub>	3.7	5.2	9.0	1.6	7.3	3.2
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	11.3	9.5	9.0	10.3	11.2	10.3
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0.9	0.8	5.2	0.5	0.5	1.2
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	8.3	8.5	3.8	8.3	8.7	8.3
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	16.1	13.4	34.0	9.8	14.5	21.9
C <sub>6</sub>	39.3	39.2	26.1	41.8	35.1	36.4
C <sub>7</sub>	12.5	13.7	7.2	15.8	15.1	13.3
C <sub>8</sub>	7.2	9.7	5.7	11.9	7.6	5.4

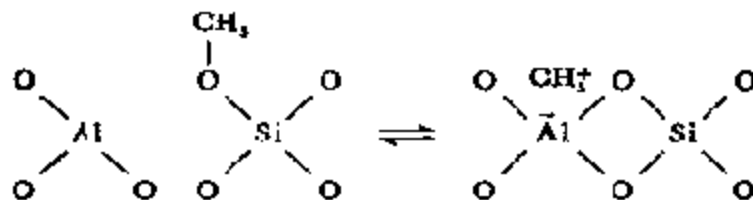
树脂)等强 B-酸中心上转化成烃时, 首先涉及到的是甲基阳离子



这样生成的甲基阳离子再在饱和碳上作亲电子进攻, 在甲醇(二甲醚)的情况下



这是很容易发生的。他们认为, 在 SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂上通过表面甲氧基的极化生成甲基阳离子也并不难<sup>[133]</sup>



这里, 他们还引入了甲醇和烯烃缩合的自催化作用<sup>[134]</sup>, 以说明通过除去负氢离子为什么能产生少量甲烷的问题。

Y. Ono 等人不赞成上述碳烯机理的理由是, 他们发现 HCl

并不能使发生在 HZSM-5 上的甲醇反应中毒, 因为他们相信, HCl 能毒化被碱催化的反应, 这就是说, 碱并未参与反应。尽管还有一些工作支持这个机理<sup>[195]</sup>, 但是迄今尚未直接观察到  $\text{CH}_3^+$  和  $\text{C}_2\text{H}_5^+$ <sup>[196]</sup>, 即使在超强酸的溶液中。

### 选读参考书

- [1] 清山哲郎, 金属酸化物とその触媒作用, 無機化学的アプローチ, 講談社, サイエンスライク, 1977.
- [2] K. Tanabe, *Solid Acids and Bases*, Kodansha, 1970.
- [3] 田部浩三, 清山哲郎, 笛木和雄, 金属酸化物と複合酸化物, 講談社, サイエンスライク, 1978.
- [4] O. B. Крылов, Катализ Неметаллами, Закономерности Подбора Катализаторов, Л. Химия, 1967.
- [5] M. T. Pope, *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*, Springer-Verlag, Berlin, 1983.

### 参 考 文 献

- [1] K. Tanaka, A. Ozahki, *J. Catal.*, **8** 1(1967).
- [2] M. Mizoue, E. Oohira, Y. Saito, Y. Yoneda, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **29** 1685(1967)
- [3] R. T. Sanderson, *Chemical Bonds and Bond Energy*, Acad. Press, New York, 1976.
- [4] 田中康一, 元素別触媒使覽, 触媒学会編, p. 787—789, 地人書館, 1967.
- [5] S. G. Hindin, S. W. Weller, *J. Phys. Chem.*, **60** 1501(1956).
- [6] J. B. Peri, *J. Phys. Chem.* **69** 221, 231(1965).
- [7] J. B. Peri, *J. Catal.* **2** 371 (1962).
- [8] H. Arai, J. Kake, Y. Saito, Y. Yoneda, *J. Catal.*, **9** 146(1967), **10** 128(1968).
- [9] A. Corado, A. Kiss, H. Knozinger, H. D. Muller, *J. Catal.*, **37** 68(1975).
- [10] J. Medema, *J. Catal.*, **37** 91(1975).
- [11] M. P. Rosynek, F. L. Strey, *J. Catal.*, **41** 312(1976).
- [12] P. J. Robertson, M. S. Scurrell, C. Keimball, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1**, **71** 903(1975).
- [13] 服部英, 触媒, **26**(4)250(1984).
- [14] T. Iizuka, H. Hattori, Y. Ohno, J. Sohma, K. Tanabe, *J. Catal.*, **22** 130 (1971).
- [15] 川上博史, 吉田郷弘, 米沢貞次郎, 触媒, **25** 160(1983).
- [16] H. Hamori, N. Yoshii, K. Knabe, *Proc. 5th Intern. Cong. Catal.*, 1972, p. 819, 1972.
- [17] K. Tanabe, K. Saito, *J. Catal.*, **35** 247(1974).



- [18] K. Tanabe, Y. Fukuda, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **1** 21(1974).
- [19] T. Lizuka, K. Tanabe, *J. Catal.*, **22** 139(1971).
- [20] Y. Fukuda, K. Tanabe, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **46** 1616(1973).
- [21] US Patent, 3, 446, 856 (1964).
- [22] R. Ohnishi, K. Tanabe, *Chem. Lett.*, 1974 107.
- [23] a. E. P. Parry, *J. Catal.*, **2** 371(1963);  
 b. 波斯志夫,佐藤正雄,服部英,吉田和昭,触媒, **6** 80(1964);  
 c. H. P. Leftin, W. K. Hall, *Actes 2nd Congr. Int. Catal. No.63* (1961);  
 d. V. C. P. Holm, G. C. Bailey, A. Clark, *J. Phys. Chem.*, **63** 129(1959).
- [24] M. Sato, T. Aonuma, T. Shiba, *Proc. 3rd Intern. Cong. Catal.*, p. 396, North-Holland, Amsterdam 1965
- [25] 田部浩三,触媒, **17** (3)72(1975).
- [26] 麻生功,山添昇,清山哲郎,第39回触媒討論会A預稿集, p. 10(1976).
- [27] K. Shibata, T. Kiyoura, I. Kitagawa, T. Sumitomo, K. Tanabe, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **46** 2965(1973).
- [28] Y. Okamoto, T. Imanaka, S. Teranishi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **46** 4(1973).
- [29] H. Bremer, K. H. Steinberg, *Proc. 4th Intern. Cong. Catal.*, Moscow, II, p. 371, 1968.
- [30] V. A. Dzisko, *Proc. 3rd Intern. Cong. Catal.*, Amsterdam, p. 422(1964).
- [31] 荒出一志,田野誠,表面, **19** 75(1981).
- [32] A. Kayo, T. Yamaguchi, K. Tanabe, *J. Catal.*, **83** 99(1983).
- [33] G. S. Whiteby (ed.), *Synthetic Rubber*, John Wiley & Sons Inc, New York, Chapt 4, 1954.
- [34] R. M. Barrer, *Chem. Ind. (London)*, 1968 1203.
- [35] J. W. Ward, *J. Catal.*, **9** 275, 396(1967), **11** 252(1968).
- [36] J. B. Peri, *J. Phys. Chem.*, **69** 231(1965).
- [37] J. Turkewich, Y. Ono, *Adv. Catal.*, **20** 135(1969).
- [38] J. W. Ward, *J. Catal.*, **10** 34(1968).
- [39] A. Corado, A. Kiss, H. Knozinger, H. O. Muller *J. Catal.*, **37** 68(1975).
- [40] H. Y. Otonari, Y. Arai, H. Ukihashi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **42** 2449(1969).
- [41] J. T. Richardson, *J. Catal.*, **9** 182(1967)
- [42] J. V. Smith, *Adv. Chem. Ser.*, **101** 171(1971).
- [43] T. L. Barry, L. A. Lay, *Nature*, **208** 312(1965).
- [44] G. R. Bulenbeger, G. P. Shoemaker, J. G. Keil, *J. Phys. Chem.*, **71**, 1812 (1967).
- [45] F. E. Pickert, J. A. Rabo, E. Dempsey, V. Schomaker, *Proc. 3rd Intern Cong. Catal.*, p. 714, North-Holland, Amsterdam, 1965.
- [46] D. H. Olson, E. Dempsey, *J. Catal.*, **13** 221(1969).
- [47] W. M. Meier, *Kristallogr.*, **113** 439 (1961).
- [48] R. C. Hausfold, J. W. Ward, *J. Catal.*, **13** 316(1969).
- [49] Y. Ono, M. Kaneko, K. Kogo, H. Takayanagi, T. Keil, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **72** 2150(1976).
- [50] G. T. Kerr, *Adv. Chem. Ser.*, **121** 219 (1973).

- [51] Y. Ono, A. Halgeri, M. Kaneko, K. Hatada, *ACS Symp. Ser.*, **40** 596(1977).
- [52] I. Wang, T. J. Chen, K. J. Chao, T. C. Tsai, *J. Catal.*, **89** 140(1975).
- [53] K. Hatada, Y. Ono, Y. Ushiki, *Z. Phys. Chem., Neue Folge*, **117** 37(1979).
- [54] D. Barthomeuf *Acta Phys. Chem.*, **24** 71(1978).
- [55] C. D. Chang, I. C. W. Kao, W. H. Lang, S. M. Jacob, J. J. Wise, A. J. Silvestri, *J. E. C. Proc. Dev. Res.*, **17** 255, 340 (1978).
- [56] P. X. Cormerais, G. Perot, M. Guisner, *Zcolites*, **1** 141 (1981).
- [57] T. Yashima, K. Sato, T. Hayasaka, N. Hara, *J. Catal.*, **26** 303(1972).
- [58] T. Yashima, H. Suzuki, N. Hara, *ibid.*, **32** 486(1974).
- [59] D. B. Venuto, P. S. Landis, *Adv. Catal.*, **18** 331(1968).
- [60] K. Hatada, Y. Takeyama, Y. Ono, *Bull Chem. Soc. Japan*, **51** 448(1978).
- [61] H. G. Karge, J. Rasko, *J. Colloid Interface Sci.*, **64** 522(1978).
- [62] Y. Ono, T. Mori, K. Hatada, *Acta Phys. Chem.*, **24** 233 (1978).
- [63] Я. Исаков, X. M. Миначаев, Н. Я. Усачев, *Изв. АН СССР, Отд. Хим. Наук*, **1972** 1124.
- [64] 齐勃, 吴越, 化学通报, (4) 34 (1985).
- [65] 佐佐木行美, 日本结晶学会誌, **17** 127(1975).
- [66] 曲淑华, 周桂林, 齐勃, 吴越, 科学通报 (16) 1228 (1985).
- [67] И. В. Кожевников, *Усп. Хим.*, **56** 1417 (1987).
- [68] M. Misono et al., Proc. 7th Intern. Cong. Catal., Tokyo, (B27), 1047(1980).
- [69] C. J. Hallada, G. A. Tsigidinos, B. S. Hudson, *J. Phys. Chem.*, **72** 4304 (1968).
- [70] 大竹正之, 小野田武, 触媒, **17** 13(1975).
- [71] K. Urabe et al., Proc. 7th Intern. Cong. Catal., Tokyo, (C14), 1418(1980).
- [72] M. Misono, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **29** (2&3) 269—321(1987).
- [73] 具右亮, 大竹正之, 化学総説(34) 116 (1982).
- [74] Y. Ono, T. Baba, *Catalysis by Acids and Bases*, B. Imelik (ed.), Amsterdam, Elsevier, 1985, p. 167; Proc. 8th Intern. Cong. Catal., Berlin, Verlag Chemie, 1984, Vol. 5 p. 405.
- [75] T. Baba, H. Watanabe, Y. Ono, *J. Phys. Chem.*, **87** 2406(1983).
- [76] H. Nuyama, Y. Saito, E. Echigoya, 7th Intern. Cong. Catal., Preprints Tokyo, 1980, C13
- [77] K. I. Tanaka, A. Ozaki, *J. Catal.*, **8** 1(1987).
- [78] J. E. Mapes, R. P. Eischens, *J. Phys Chem.*, **58** 1059(1954).
- [79] M. R. Basila, T. K. Kantner, K. H. Rhee, *ibid.*, **68** 3197(1964).
- [80] H. Arai, Y. Saito, Y. Yoneda, *Bull Chem. Soc. Japan*, **40** 311(1967).
- [81] M. Misono, Y. Saito, Y. Yoneda, Proc. 3rd Intern. Cong. Catal., p. 408, North-Holland, 1964.
- [82] I. Mochida, Y. Yoneda, *J. Catal.*, **7** 386(1967)
- [83] 吴越, 范淑馨, 化学通报(2) 1(1985).
- [84] O. Johnson, *J. Phys. Chem.*, **59** 827(1985).
- [85] M. W. Tamele, *Disc. Faraday Soc.* No. B 270 (1950).
- [86] H. A. Benesi, *J. Phys. Chem.*, **81** 970(1957).

- [87] I. P. Hammett, A. J. Deyrup, *J. Am. Chem. Soc.*, **54** 2721(1932).
- [88] H. A. Benesi, *J. Am. Chem. Soc.*, **78** 5490(1956).
- [89] W. Klodwig, *J. Phys. Chem.*, **80** 262 (1976).
- [90] 内田照、天間正子, 触媒, **4** 353 (1962).
- [91] H. Hattori, N. Yoshii, K. Tanabe, Proc. 5th Intern. Cong. Catal., 1972, Miami Beach, 10-23<sup>3</sup> (1973).
- [92] T. Yamanaka, K. Tanabe, *J. Phys. Chem.*, **79** 2049(1975).
- [93] M. Itoh, H. Hattori, K. Tanabe, *J. Catal.*, **35** 225(1974).
- [94] T. Yamanaka, K. Tanabe, *J. Phys. Chem.*, **80** 1723(1976).
- [95] I. Mochida, Y. Yoneda, *J. Catal.*, **7** 386(1967).
- [96] G. A. Olah, *J. Am. Chem. Soc.*, **86** 1360(1964).
- [97] B. S. Greensfelder, *Chemistry of Hydrocarbons*, Vol. 3, p. 137, Reinhold 1955.
- [98] J. L. Franklin, *J. Chem. Phys.*, **21** 550, 2029(1953)
- [99] D. M. Brouwer, H. Hogeveen, *Prog. Phys. Org. Chem.*, **9** 179(1971).
- [100] K. Tamaru, S. Teranishi, S. Yoshida, N. Tamaru, Proc. 3rd Intern. Cong. Catal., p. 282, North-Holland, Amsterdam, 1965.
- [101] G. A. Olah, *Angew. Chem. Intern. Ed. Engl.*, **12** 173(1973).
- [102] P. Fejes, P. H. Emmett, *J. Catal.*, **5** 193(1966).
- [103] H. Pines, J. Manasco, *Adv. Catal.*, **16** 49 (1966).
- [104] C. C. Chang, W. O. Conner, R. J. Kokes, *J. Phys. Chem.*, **77** 1957 (1973).
- [105] S. Tsuchiya, S. Takase, H. Imamura, *Chem. Lett.*, 1984 661.
- [106] Y. Nakano, T. Iizuka, H. Hattori, K. Tanabe, *J. Catal.*, **57** 1(1979).
- [107] J. Goldwasser, W. K. Hall, *J. Catal.*, **63** 520(1980).
- [108] N. Tani, M. Misono, Y. Yoneda, *Chem. Lett.*, 1973 591.
- [109] H. Hattori, M. Itoh, K. Tanabe, *J. Catal.*, **41** 46(1976).
- [110] K. Shimazu, K. Tanabe, H. Hattori, *J. Catal.*, **45** 302(1977).
- [111] A. Hattori, H. Hattori, K. Tanabe, *J. Catal.*, **65** 245 (1980).
- [112] H. Matsubashi, H. Hattori, *ibid.*, **65** 457(1984).
- [113] Y. Tanaka, H. Hattori, K. Tanabe, *Chem. Lett.*, 1976 37.
- [114] Y. Imizu, K. Sato, H. Hattori, *J. Catal.*, **76** 65(1982).
- [115] Y. Imizu, K. Hattori, K. Tanabe, *ibid.*, **67** 35(1979).
- [116] Y. Nakano, T. Yamaguchi, K. Tanabe, *ibid.*, **80** 307 (1983).
- [117] Y. Tanaka, Y. Imizu, H. Hattori, K. Tanabe, Proc. 5th Intern. Cong. Catal., 1980, Tokyo, p. 1254 (1981).
- [118] M. Boudart, A. Delbaille, E. G. Derouane, V. Indovina, A. B. Walters, *J. Am. Chem. Soc.*, **94** 6622(1972).
- [119] S. Colluccia, A. J. Tench, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **75** 1769(1979).
- [120] 伊藤明哉、吉岡登、徳田種樹, 触媒, **25** 163(1983).
- [121] T. Yashima, K. Sato, T. Hayasaka, N. Hara, *J. Catal.*, **28** 303(1977).
- [122] K. Tanbe, O. Takahashi, H. Hattori, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **7** 347(1977).
- [123] H. Itoh, A. Miyamoto, Y. Murakami, *J. Catal.*, **64** 284(1980).
- [124] M. L. Umland, G. E. Barker, US Patent, No. 4, 140, 726 (1979).
- [125] 森、横井, 公開特昭, 51-133, 932; 清水, 公開特昭, 52-136, 551.

- [126] K. Tanabe, T. Nishizaki, Proc. 6th Intern. Cong. Catal., London, p. 836, 1976.
- [127] F. W. Schlaefler, US Patent, No. 3 933 888 (1976).
- [128] A. J. Pearson, US Patent, No. 3 840 538 (1984).
- [129] B. Zielzaski, J. Kijenski, R. Zadrozony, S. Malinowski, *Przem. Chem.*, **57** 576 (1978).
- [130] A. Satoh, H. Hattori, K. Tanabe, *Chem. Lett.*, **1983** 497.
- [131] M. Misono, Y. Yoneda, *J. Catal.*, **33** 474 (1974).
- [132] M. Mochida, Y. Yoneda, *J. Catal.*, **7** 386, **8** 223(1967).
- [133] M. Kraus, *Adv. Catal.*, **17** 75 (1967).
- [134] P. H. Emmett (ed.), *Catalysis* Vol. 6, Chapman and Hall LTD., London, Chapter 5, 1958; V. A. Dzisz, G. K. Borekov *et al.*, Proc. 3rd Intern Cong. Catal., p. 163, North-Holland, 1964.
- [135] B. S. Greenfelder, H. H. Voeg, G. M. Good, *Ind Eng. Chem.*, **37** 514, 983, 1038(1945), **41** 2573(1949); R. S. Hamford, *ibid.*, **39** 349(1947); C. L. Thomas, *ibid.*, **41** 2564(1949).
- [136] A. Kossiakoff, F. O. Rice, *J. Am. Chem. Soc.*, **65** 590(1943).
- [137] D. M. Nace, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **8** 24, 31(1969).
- [138] J. C. Misale, N. Y. Chen, P. B. Weisz, *J. Catal.*, **8** 278(1966).
- [139] W. Breck, *Molecular Sieves*, Wiley, New York, 1974.
- [140] P. B. Weisz, *Chemtech. Aug.*, 1973 498.
- [141] L. Mosconi, R. Monc, *J. Catal.*, **30** 417(1973).
- [142] P. B. Weisz, V. J. Frilette, *J. Phys. Chem.*, **64** 382(1960).
- [143] P. B. Weisz, V. J. Frilette, R. W. Maatman, E. B. Mower, *J. Catal.*, **1** 307 (1962).
- [144] N. Y. Chen, Proc. 5th Intern. Cong. Catal. J. W. Hightower (ed.), Elsevier, p. 1343, 1973.
- [145] T. Yashima, A. Yamamura, S. Namba, Proc. 5th Intern. Conf. Zeolites, L. V. Rees (ed.), Heyden, p. 705, 1980.
- [146] L. B. Yong, S. A. Butter, W. W. Kaeding, *J. Catal.*, **78** 418(1982).
- [147] S. M. Caissary, *J. Catal.*, **23** 124 (1971).
- [148] S. Namba, O. Iwase, N. Takahashi, T. Yashima, N. Hara, *J. Catal.*, **56** 445(1979).
- [149] A. Cortes, A. Corma, *J. Catal.*, **51** 338(1978).
- [150] L. D. Rollman, D. E. Walsh, Proc. Catalyst Deactivation, J. L. Figueiredo (ed.), Martinus, Nijhoff Publ. Hague, p. 81, 1982.
- [151] W. O. Haag, R. M. Lago, P. B. Weisz, *Faraday Disc.*, No. 72 317(1981).
- [152] S. Namba, T. Yashima, *触媒*, **27**(8) 542(1985).
- [153] T. Yashima, H. Ahmad, K. Yamazaki, M. Katsuta, N. Hara, *J. Catal.*, **18** 273(1970).
- [154] T. Yashima, Y. Sakaguchi, S. Namba, Proc. 7th Intern. Cong. Catal. T. Seiyama, K. Tanabe (eds.), Kodansha, p. 739, 1981.
- [155] N. Y. Chen, W. W. Kaeding, F. G. Dwyer, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**

- 6783 (1979).
- [156] W. W. Kaeding, C. Chu, S. B. Young, S. A. Butter, *J. Catal.*, **69** 393(1981).
- [157] J. Deyor, *Chemistry and Industry*, **2** April, 258 (1984).
- [158] D. H. Olson, W. O. Haag, *Catalytic Materials: Relationship between Structure and Reactivity*, T. E. Whyte Jr. *et al.* (eds.), ACS Symp. Ser. 248, p. 275, 1984.
- [159] J. Wei, *J. Catal.*, **76** 433 (1982).
- [160] D. Theodron, J. Wei, *ibid.*, **83** 205(1983).
- [161] 金鍾禧、巽波征太郎、八崎建明, 昭和59年度触媒研究発表会講演預稿集, C 48.
- [162] K. H. Chandavar, S. G. Hegde, S. B. Kulkarni, P. Rameshram, G. Chitlangia, A. Singh, A. V. Des, Proc. 6th Intern. Zeolite Conf., D. Olson, A. Bisio (eds.), Butterworths, p. 325, 1984
- [163] S. Namba, Y. Kanai, H. Shoji, T. Yashiro, *Zeolites*, **4** 77(1984).
- [164] C. D. Chang, *Hydrocarbon from Methanol*, Marcel Dekker, Inc., New York, 1983.
- [165] C. D. Chang, A. J. Suvanti, *J. Catal.*, **47** 249(1977).
- [166] E. G. Derouane *et al.*, *J. Catal.*, **53** 40(1978);  
J. R. Anderson *et al.*, *ibid.*, **58** 114(1979).
- [167] S. E. Voltz *et al.*, Final Report, November 1976, Contract No. E (49—16)—1773, US-Energy Research and Development Administration.
- [168] S. Crickwitz, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1**, **77** 269(1981).
- [169] C. D. Chang, W. H. Lang, W. K. Bell, *Catalysis of Organic Reactions*, W. R. Moser (ed.), Dekker, New York, p. 73, 1981.
- [170] J. M. Paretz, N. S. Figoli, *J. Catal.*, **14** 303(1969).
- [171] К. В. Топчиев, А. В. Баллод. *ДАН СССР*, **75** 247 1950.
- [172] E. I. Heiba, P. S. Landis, *J. Catal.*, **3** 471(1964)
- [173] P. B. Venuto, P. S. Landis, *Adv. Catal.*, **18** 259(1968).
- [174] F. A. Swabb, B. C. Gates, *Ind. Eng. Chem. Foundam.*, **11** 540(1972).
- [175] P. Salvador, W. Klandig, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1**, **79**, 1153 (1977).
- [176] G. B. Kistiakowski, K. Saet, *J. Am. Chem. Soc.*, **78** 5699(1956); **80** 1066 (1958).
- [177] H. Noller, W. Klandig, *Catal. Rev.*, **13** 150(1976).
- [178] S. Beran, P. Jiru, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **9** 401(1978).
- [179] P. E. Pickett, J. A. Rabo, E. Dempsey, V. Shumaker, Proc. 3rd Intern. Cong. Catal. Amsterdam, 1964.
- [180] F. X. Cormerais, G. Perot, P. Chevalier, M. Guisanel, *J. Chem. Res. (S)*, **362**(1980).
- [181] W. Kilmse, *Carbene Chemistry*, 2nd ed., Acad. Press, New York, 1971.
- [182] J. P. Van den Berg, J. P. Wolchulzen, J. H. C. Van Hooff, Proc. 5th Zeolites Conf., Naples, Italy, p. 649, 1980.
- [183] (a) R. H. Nobes, W. R. Rudwell, W. J. Bouma, L. Radom, *J. Am. Chem. Soc.*, **103** 1913 (1981); (b) W. W. Kaeding, S. A. Butter, *J. Catal.*, **61**

155 (1980).

- [184] G. Perot, F. X. Colmeris, M. Guisnet, *J. Chem. Res. (S)*, 58 (1982).
- [185] W. Zatorski, S. Krzyzanowski, *Acta Phys. Chem.*, 29 347(1978).
- [186] F. N. Lin, J. C. Chao, R. G. Anthony, *Coal Process Technol.*, 4 72(1978).
- [187] E. L. Wu, G. H. Kuhl, T. E. Whyte Jr., P. B. Venno, *Adv. Chem. Ser.*, 101 490(1971).
- [188] Y. Ono, T. Mori, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, 77 2209(1981).
- [189] Б. В. Матыменский, Г. Н. Флидлин, *Ж. ВОХ*, 12 710 (1967).
- [190] В. Н. Dolgov, *Die Katalyse in der organischen Chemie*, DVW, Berlin, p. 439, 1963. D. E. Reardon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 397(1974).
- [191] Y. Ono, T. Mori, T. Keil, *Prepr. 7th Intern. Cong. Catal.*, Tokyo, 1980, Paper C12, *J. Chem Soc. Chem. Commun.*, 400(1981).
- [192] G. A. Olah *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 80 2726 (1968), 91 3261 (1969), 95 4939(1973).
- [193] Y. Ono, E. Inai, T. Mori, *Z. Phys. Chem., N. F.*, 115 99(1979).
- [194] N. Y. Chen, W. J. Reagen, *J. Catal.*, 59 123(1979).
- [195] D. Kagi, *J. Catal.*, 69 242(1981).
- [196] H. Herlem, *Pure Appl. Chem.*, 49 107(1977).

## 第十章 金属氧化物催化剂

### (二) 氧化-还原型

氧化-还原型氧化物催化剂在工业催化剂中应该说是应用最广泛的一种，因为由两种以上的氧化物可以组合成无数个具有催化性能和有应用价值的催化剂。自 50 年代末，美国 Sohio 公司成功地采用 Mo-Bi 系催化剂，由丙烯氨氧化合成丙烯腈之后，30 年期间，使用这类氧化物为催化剂并已工业化的重要催化过程，除上述由丙烯氨氧化成丙烯腈(六电子氧化)外，就有由丁烯氧化脱氢制丁二烯(双电子氧化)、丙烯氧化制丙烯醛(四电子氧化)及进一步氧化成丙烯酸(双电子氧化)等多种催化新工艺问世。最近由正丁烷经十四电子氧化成顺丁烯二酸酐也已经研究成功，不久即可工业生产。这类氧化物目前已成为除分子筛以外的另一类重要的氧化物催化剂；同时，由于这类催化剂在活性部位的形成以及作用机理上都比酸-碱型氧化物催化剂复杂，所以，这 30 年内，在了解这类选择性氧化反应的机理以及控制这类催化剂的活性和选择性的因素方面，也都做了不少基础性的工作并获得了显著的进步。现在知道，用于这类反应的高效催化剂，从结构上来说，都是一些复合金属氧化物，其中最有效的是一些钼酸盐、铁酸盐、杂多酸盐等。同时，它们具有某些共同的性质。本章将对这类催化剂的结构及其作用机理作较详细地阐述。

#### 一、氧化-还原型氧化物催化剂的特点

1954 年，P. Mars 和 D. W. Van Krevelen 在氧化钒催化

剂上研究芳烃(苯、萘、甲苯)氧化的反应速度后指出, 这些反应系按图 10-1 所示的反应机理进行的<sup>[1]</sup>。也就是说, 反应产物中的氧并非直接来自气相, 而是来自金属氧化物催化剂, 气相中的氧只是用来补充催化剂在反应中消耗掉的氧。

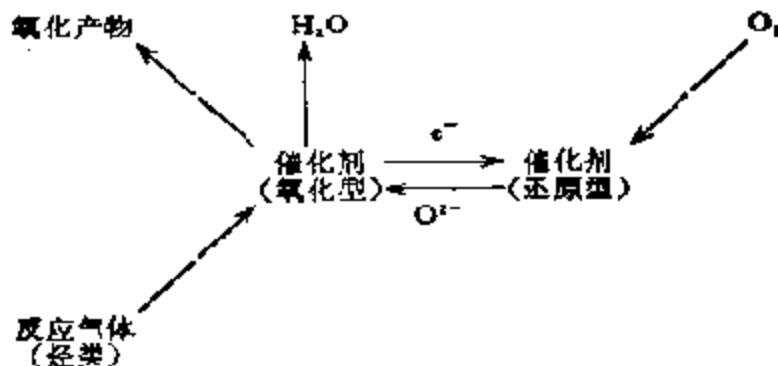


图 10-1 氧化-还原机理

这个机理被称为 Mars-Van Krevelen 氧化-还原机理。与此同时, A. Byström 等人根据  $V_2O_5$  的晶体结构(参见图 7-17), 提出了芳烃系和垂直于  $V_2O_5(010)$  面的具有双键性质的端氧( $V=O$ )反应的, 如图 10-2 所示<sup>[2]</sup>。后来, 这种单纯以  $V^{5+}-O$  为烃类氧化的活性中心的观点得到了不少学者的支持<sup>[3]</sup>, 使这一机理在很长时间内被用来解释在氧化-还原型氧化物催化剂上发生的氧化反应。

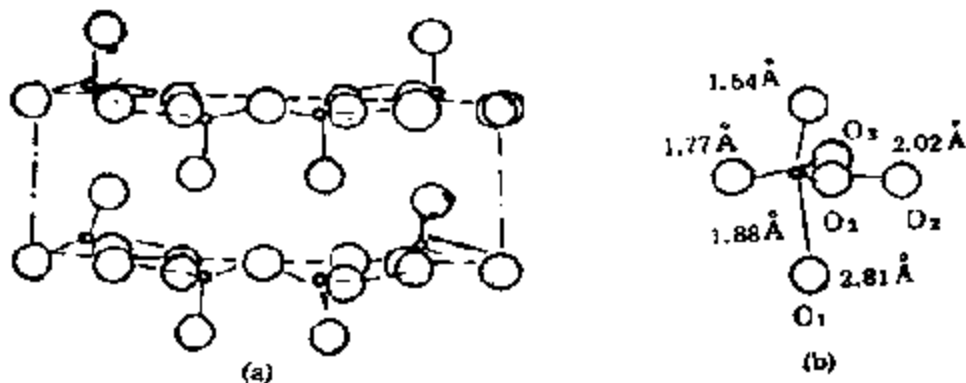


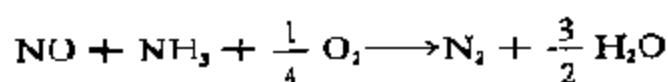
图 10-2  $V_2O_5$  晶体结构示意图 (a) 以及  $V^{5+}$  离子与氧离子配位的关系 (b)

•  $V^{5+}$ , ○  $O^{2-}$



然而,如果苯是被  $V^{5+} = O$  中的氧氧化的,而活性中心又只有  $V^{5+} = O$ ,那么,就会产生苯不必被催化剂吸附,只要从气相和表面  $V^{5+} = O$  相碰撞就能反应的问题。这显然和一般的催化原理不符;如果要求苯在  $V_2O_5$  上吸附;那么,  $V_2O_5$  上就得有由多种官能团组成的活性部位,同时,也会产生它在表面上形成何种官能团或者离子的问题。最近,在五氧化二钒催化剂上研究  $NO + NH_3$  反应时,对以上提出的一些问题得到了很有意义的结果。

如下式所示的  $NH_3 + NO$  的反应是目前工业上脱  $NO$  工艺过程中的一个重要的基元反应



五氧化二钒对这个反应在低温时就有很高的活性,而且有很强的抗毒 ( $S$ ) 性能,是实用上最重要的催化剂。A. Miyamoto 等人发现,当标记的  $^{15}NO$  和  $^{15}NH_3$  的混合气体通过  $V_2O_5$  时,在产物  $N_2$  中只有  $^{15}N^{15}N$  和  $^{14}N^{15}N$  生成。表明反应是按上式以 1 分子  $NO$  和 1 分子  $NH_3$  作用生成 1 分子  $N_2$  进行的<sup>[1]</sup>。图 10-3 (a) 为在  $V_2O_5$  催化剂上  $NO-NH_3$  的反应速度 ( $r$ ) 和氧浓度的关系<sup>[2]</sup>,在没有氧的情况下,  $r$  的值很小;在  $C_{O_2}$  小于 1% 时,  $r$  随  $C_{O_2}$  成比例增加,超过该值时  $r$  几乎为一定值。如果以  $V^{5+} = O$  的特征拉仲频率  $1020cm^{-1}$  的强度作为其含量的度量,那么,它和  $C_{O_2}$  之间有如图 10-3(b) 所示的关系,可见,改变  $C_{O_2}$  对反应速度 ( $r$ ) 和  $V^{5+} = O$  量有相等的影响,因此可以认为  $V^{5+} = O$  乃是这一反应的活性中心。图 10-3 (c) 系由 ESR 测得的催化剂中的  $V^{4+}$  量随  $C_{O_2}$  的变化曲线,通过这个结果与图 10-3(b) 的相对照,可以确定反应中存在着  $V^{5+} \rightleftharpoons V^{4+}$  的氧化-还原过程。

另外,他们还发现,  $NO$  在  $V_2O_5$  不能吸附,而  $NH_3$  的吸附则较强,在  $1410cm^{-1}$  处有一  $NH_3^+$  (吸) 的强吸收峰 (图 10-4),后者与  $NO$  相接触即立刻消失生成产物  $N_2$ 。根据这一结果,可以设想,在  $V^{5+} = O$  的邻近处应有一 B-酸中心 ( $V_2-OH$ ) 存在。这样才能和吸附的  $NH_3$  生成  $NH_3^+$  (吸)。在高浓度氧的情

况下 ( $C_{O_2} > 1\%$ ), 反应速度 ( $r$ ) 可用下式表示

$$r = 2.38 \exp(-11600/RT) C_{NO}^1 C_{NH_3}^0$$

(分子/cm<sup>2</sup>·s)

这个表达式也反映出反应是在强吸附的 NH<sub>3</sub> 和气相中的 NO

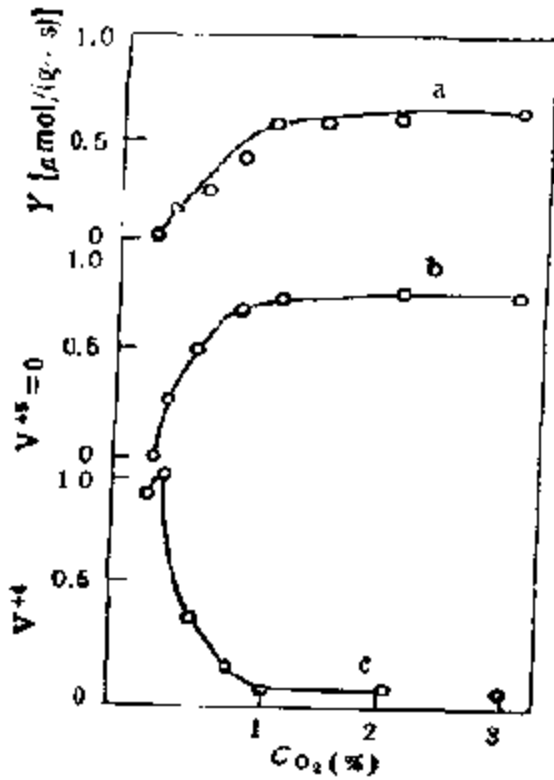


图10-3 O<sub>2</sub> 浓度 ( $C_{O_2}$ ) 对 NO-NH<sub>3</sub> 反应速度 ( $r$ )(a), 1020cm<sup>-1</sup> 处的透过率(b)以及 V<sup>4+</sup> 量的影响 (c)  
 $C_{NO} = C_{NH_3} = 1000\text{ppm}$ ;  $T = 250^\circ\text{C}$

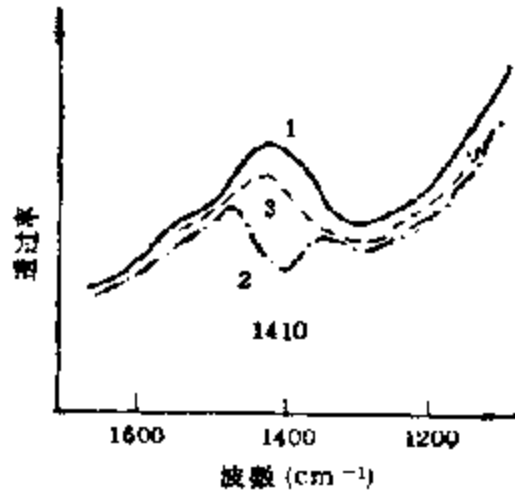
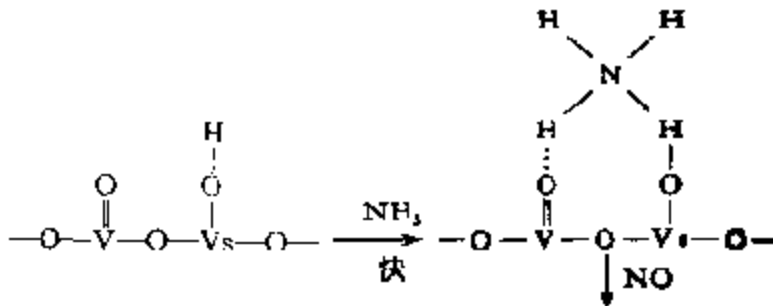
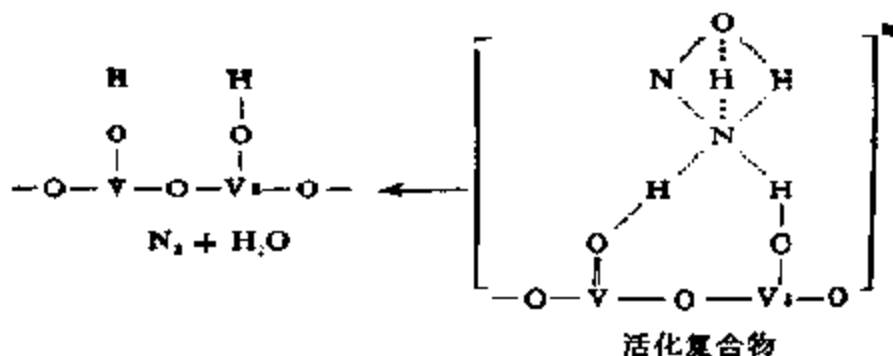


图10-4 吸附 NH<sub>3</sub> 的 IR 谱图  
 (1) 本底; (2) 吸附 NH<sub>3</sub>,  $8 \times 10^3\text{Pa}$ , 室温脱气后; (3) NO( $6 \times 10^3\text{Pa}$ )100°C 反应后

之间进行的。在此基础上，他们还对这个表示式用过渡状态理论进行了解析，并以  $\text{VO}(\text{OH})_2$ ,  $(\text{HO})_2\text{VO}(\text{O})\text{VO}(\text{OH})_2$  等簇化合物为模型，对  $\text{V}_2\text{O}_5$  进行了量子化学计算，通过这些工作对这个反应提出了如下的机理<sup>[6]</sup>





即  $\text{NH}_3$  先被  $\text{V}^{5+}=\text{O}$  邻近的 B-酸中心 ( $\text{V}_s-\text{OH}$ ) 所吸附形成  $\text{NH}_3^+$  (吸), 后者被气相中的  $\text{NO}$  进攻后生成  $\text{N}_2, \text{H}_2\text{O}$  和  $\text{V}^{4+}-\text{OH}$ 。最后  $\text{V}^{4+}-\text{OH}$  再被气相中的  $\text{O}_2$  氧化使  $\text{V}^{5+}=\text{O}$  再生。这一机理不仅指出了与  $\text{V}^{5+}=\text{O}$  邻近的 B-酸中心为这一反应所必需, 而且强调了反应需要在由酸中心和活性氧所组成的复合活性中心作用下才能进行。不仅如此, 这种复合活性中心的 B-酸中心和活性氧种还分别担负着以下的角色: B-酸中心必须能将  $\text{NH}_3$  浓缩至  $\text{V}^{5+}=\text{O}$  近傍并使其活化生成  $\text{NH}_3^+$  (吸); 而  $\text{V}^{5+}=\text{O}$  则需具有能从  $\text{NH}_3$  的三个氢原子中拉走一个氢原子并生成  $\text{V}^{4+}-\text{OH}$  的能力,  $\text{V}^{4+}-\text{OH}$  能和  $\text{O}_2$  反应使  $\text{V}^{5+}=\text{O}$  再生, 在氧化钒表面上容易进行  $\text{V}^{5+} \rightleftharpoons \text{V}^{4+}$  的氧化还原循环。五氧化二钒催化剂在  $\text{NO}-\text{NH}_3$  反应中之所以在低温下就有较强的活性其原因就在于此。

将  $\text{V}_2\text{O}_5$  担载在  $\text{TiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3$  以及  $\text{ZrO}_2$  等载体上时, 可以明显提高催化剂单位重量的活性。但是, 反应速度随表面  $\text{V}=\text{O}$  数而增加的规律, 如图 10-5 所示, 与催化剂种类无关, 仅取决于不同载体形成复合活性中心的能力<sup>[7,8]</sup>。

如上所述,  $\text{NO}-\text{NH}_3$  的活性部位系由酸中心和活性氧种所构成的复合部位, 其中各组分用类似的活性中心取代时可以得到相同的效果。例如, 在由  $\text{V}_2\text{O}_5$  和  $\text{P}_2\text{O}_5$  组成的  $\text{V}_2\text{O}_5-\text{P}_2\text{O}_5$  复合氧化物催化剂中, P 大概就是通过 (a) 所示的形式发挥其催化作用的<sup>[9]</sup>。这里 P 上的 B-酸中心 ( $\text{P}-\text{OH}$ ) 具有比  $\text{V}_s-\text{OH}$  更强的酸性, 能和  $\text{NH}_3$  形成如 (b) 所示的配合物, 使  $\text{NH}_3$  活化, 而每个

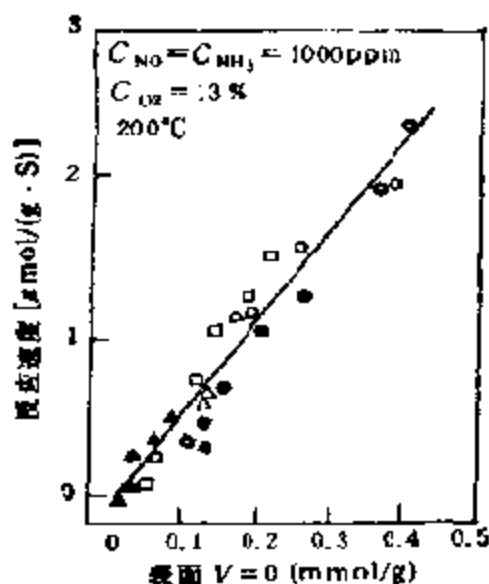
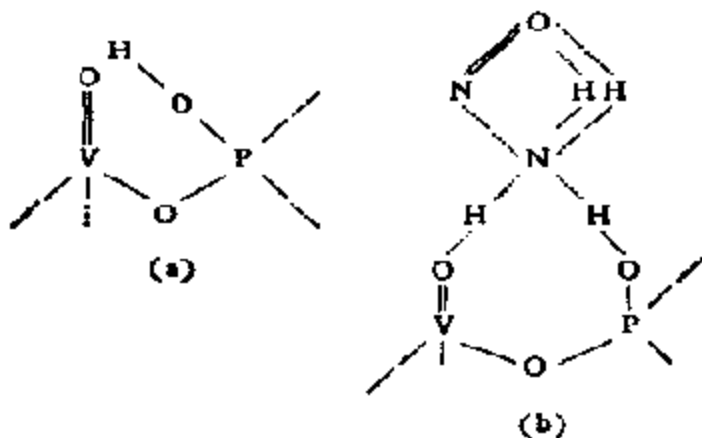


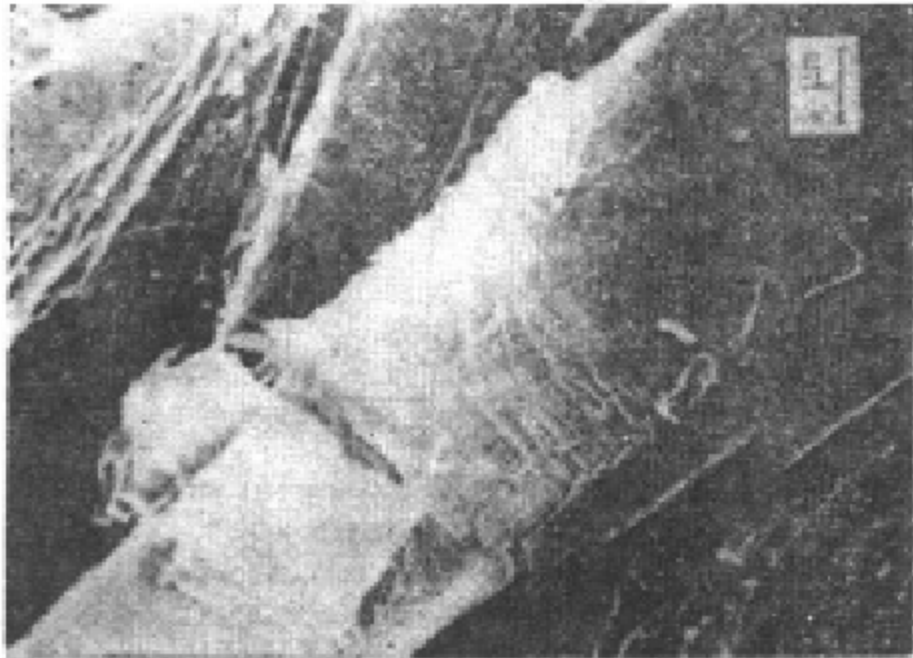
图 10-5 各种担载型  $V_2O_5$  催化剂在  $NO-NH_3$  反应中的活性和表面  $V=O$  数的关系

$\Delta$   $V_2O_5/TiO_2$  (锐钛矿);  $\square$   $V_2O_5/TiO_2$  (锐钛矿-金红石);  $\diamond$   $V_2O_5/TiO_2$  (金红石);  $\circ$   $V_2O_5/Al_2O_3$ ;  $\bullet$   $V_2O_5/ZrO_2$ ;  $\blacktriangle$   $V_2O_5/SiO_2$ ;  $\blacksquare$   $V_2O_5/MgO$ ;  $\blacklozenge$   $V_2O_5$

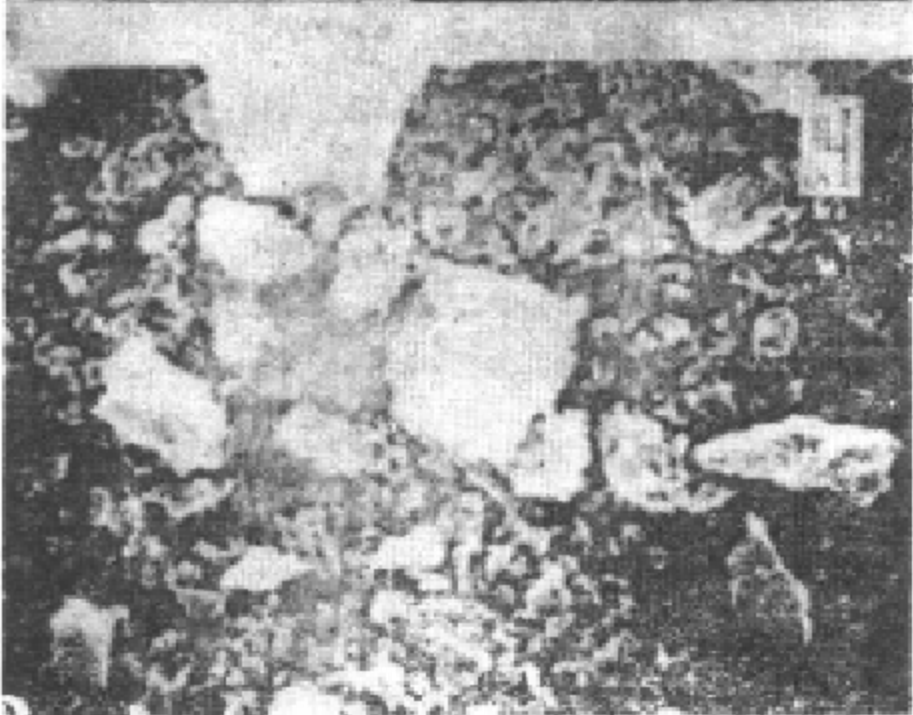
当量酸中心的活性(以转化频率表示)则远远超过单独的  $V_2O_5$  的。



在实际应用中被广泛注意的  $V_2O_5-WO_3$  催化剂,可能也按同样的机理发挥其催化作用,单独的  $WO_3$  是没有活性的,但是和  $V$  混合后即能形成  $-W^{6+}=O$  的复合部位,后者在  $NO-NH_3$  反应中能 和  $V_2O_5$  上的复合部位一样,显示出相同的高活性<sup>[20]</sup>。  $V_2O_5-$



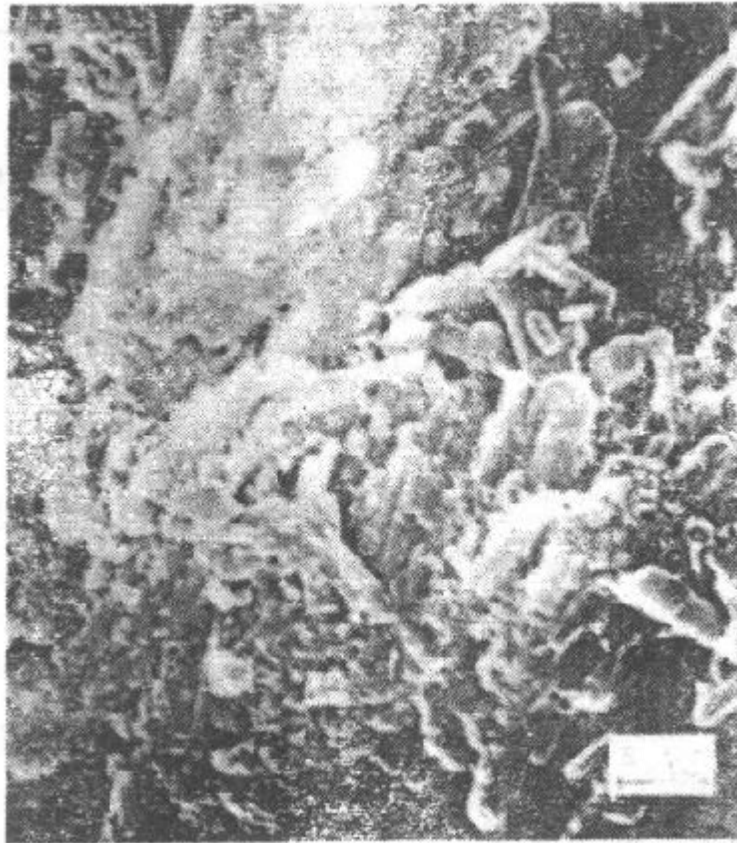
$V_2O_5-F$



$V_2O_5-U$

WO<sub>3</sub> 系催化剂和 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 催化剂相比,它不能使 SO<sub>2</sub> 氧化成 SO<sub>3</sub>, 这就是由于这时复合部位中的酸中心 -W<sup>6+</sup> - O 对 SO<sub>2</sub> 的氧化能力不及酸中心 -V<sup>5+</sup> - O 的那么大。

图 10-6 给出了三种 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 催化剂的电子显微镜图<sup>[11]</sup>。V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-U 为由 NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub> 在 500℃ 的 O<sub>2</sub> 气流中热分解制成的, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-F 为上述催化剂在 800℃ 熔融后徐徐冷却到室温的样品, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-RO



V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-RO

图 10-6 几种 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 催化剂的电镜图

则为经氧化还原处理的 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-F。由图可见,相同的催化剂的表面结构, 可因处理条件的不同而发生显著的变化。如果把反应速度

用每个  $V=O$  的转换频率 (TF) 来表示, 那么通过考察因表面  $V=O$  数的改变而引起的反应速度的变化, 就可以探讨表面结构的变化对反应速度的影响。表 10-1 列出了  $H_2$ , 乙烯以及苯等在这三种催化剂上的氧化时的 TF 值<sup>[12-15]</sup>。由表中的数据可见这个值几乎没有改变, 但是在  $CO$ 、正丁烷以及丁二烯[1,3]等的氧化反应中, 催化剂的表面结构对 TF 值有着很明显的影晌, 属于结构敏感型反应。

表 10-1 在三种  $V_2O_5$  催化剂上各种氧化反应的转换频率 (TF) 值及产物的选择性 (S)

反应 催化剂	$H_2$ (445°C)	$C_2H_4$ (500°C)	苯 (389°C)		$CO$ (400°C)	正丁烷 (465°C)	丁二烯 <sup>[1,3]</sup> (349°C)	
	TF ( $ks^{-1}$ )	TF ( $ks^{-1}$ )	TF ( $ks^{-1}$ )	S <sup>1)</sup> (%)	TF ( $ks^{-1}$ )	TF ( $ks^{-1}$ )	TF ( $ks^{-1}$ )	S <sup>2)</sup> (%)
$V_2O_5-U$	99	32	57	50	439	270	555	60
$V_2O_5-F$	103	36	48	50	15	14	68	65
$V_2O_5-RO$	98	34	--	--	27	60	128	64

1) 顺丁烯二酸酐。

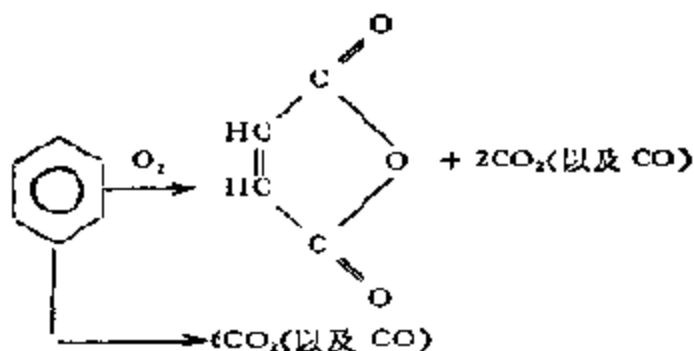
2) 顺丁烯二酸酐, 咪唑。

那么, 什么原因造成这种差别的呢? 由图 10-2 可见, 在理想的  $V_2O_5$  晶体中, 表面  $V=O$  在光滑的(010)晶面上是相当均匀的, 然而在实际的催化剂表面上存在着诸如阶梯、扭折、空位等缺陷, 而这些缺陷的数目, 如众所周知, 系随催化剂处理、制备条件的不同而不同。一般地说, 经熔融处理的固体, 其表面缺陷的数目要少些, 而缺陷少的表面, 经过严格的氧化—还原反复处理之后缺陷数则会有所增加。换句话说, 在实际的  $V_2O_5$  表面上存在着两种活性部位: 平滑(010)面上的和表面缺陷附近的。对后一种部位不能起活性中心作用的反应来说, TF 将随表面结构发生较大的变化, 这时反应是结构敏感的; 相反, 如果这两种部位不能区别, 都是反应的活性中心, 那么, TF 就不会随表面结构而变, 反应就属于结构钝感的, 为了要对反应作上述结构敏感性的讨论, 那么, 就

非对活性部位、特别是它在几何学上的结构有所了解不可。

如上所述，所谓结构敏感反应乃是催化剂中一部分活性部位不起作用的反应。这可在氧化反应中用  $^{18}\text{O}_2$  取代  $^{16}\text{O}_2$  时得到证明<sup>[6]</sup>。在结构钝感的  $\text{H}_2$ 、 $\text{C}_2\text{H}_4$  等氧化反应中使用  $^{18}\text{O}_2$  时，得到的主要是含  $\text{V}_2\text{O}_5$  催化剂中的氧 ( $^{16}\text{O}$ ) 的产物  $\text{H}_2^{16}\text{O}$ 、 $\text{C}^{16}\text{O}_2$ ；相反，在结构敏感的  $\text{CO}$  氧化反应中使用  $^{18}\text{O}_2$  时，则大部分产物中含有  $^{18}\text{O}$  ( $\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ )。在  $\text{V}_2\text{O}_5$  催化剂上这类反应系按氧化-还原机理进行(图 10-1)，若使用  $^{18}\text{O}_2$  时，它将首先和催化剂表面上的活性氧和(开始时为  $^{16}\text{O}$ ) 进行反应。如果这时  $^{18}\text{O}_2$  未能进行置换，那么，自然就不能获得含  $^{18}\text{O}$  的产物。因此实验表明，对以两种不能区别的部位都作为活性中心的钝感反应来说，在反应中将从催化剂内部提供大量的  $^{16}\text{O}$  以生成主要含  $^{16}\text{O}$  的产物。相反，对表面只有一部分活性部位作为活性中心的结构敏感反应，这时，具有和  $^{18}\text{O}_2$  交换能力的这部分活性部分就能不断地从气相通过交换给产物提供  $^{18}\text{O}$ 。

如图 7-17 所示， $\text{V}_2\text{O}_5$  系层状晶体结构。因此，担载在载体上的  $\text{V}_2\text{O}_5$  催化剂，可因选用的载体、担载率以及制法的不同制成层数不同的  $\text{V}_2\text{O}_5$ <sup>[15,16]</sup>。苯在这样制得的各种氧化钒载体催化剂上氧化时，可以通过选择氧化制得顺丁烯二酸酐(MA)和完全氧化生成  $\text{CO}$  以至  $\text{CO}_2$ <sup>[17]</sup>：



苯酐的收率很小，可以略去不计。图 10 7 给出的为  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$  (O) 以及  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\Delta$ ) 催化剂上  $\text{V}_2\text{O}_5$  层数与苯氧化时 MA



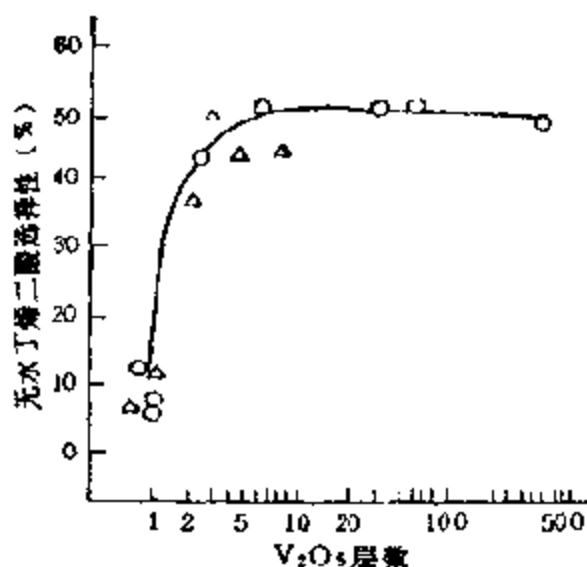


图 10-7 苯氧化反应中顺丁烯二酸酐选择性和载体上  $V_2O_5$  层数的关系

苯浓度: 1.43mol%;  $O_2$  浓度: 20mol%;  
反应温度: 189°C

( $N = 1$ ) 的催化剂上,  $S_{MA}$  的值很小, 主要是完全氧化反应, 随着  $V_2O_5$  层数的增加,  $S_{MA}$  值明显增大, 当  $V_2O_5$  的层数超过 3—5 时, 就主要发生生成 MA 的选择氧化反应了。这些结果表明, 没有内层  $V_2O_5$  时只有完全氧化反应, 而选择氧化必须存在内层  $V_2O_5$  时才能发生。

其次, 在  $V_2O_5$  催化剂上, 存在着如  $NO-NH_2$  反应机理所示的没有考虑  $V_2O_5$  层数的 B-酸中心和  $V^{5+} - O$  复合部位。和  $NO-NH_2$  的反应一样, 苯分子也必须和 B 酸中心相互作用而活化, 这时反应将自  $V^{5+} - O^{2-}$  中氧的亲核进攻开始。但是, 为了使分子苯氧化至顺丁烯二酸酐, 就必须为 6—8 个氧原子连续提供活性部位。显然只有在有内层  $V_2O_5$  时 ( $N \geq 2$ ), 才能通过固体的内部扩散为反应提供这么多的原子氧。相反, 在单分子层  $V_2O_5$  的情况下, 从表面氧的扩散以及从气相  $O_2$  的直接进攻都不可能完成这样的补充的, 因此, 这时的  $S_{MA}$  就不会太大。

除了  $V_2O_5$  之外, 常见的对烃类选择氧化具有高选择性的催

选择性 ( $S_{MA}$ ) 的关系。由于实验是在微分反应条件下进行的, 故由 MA 生成的  $CO_2$  (以及  $CO$ ) 已被略去不计。  $S_{MA}$  随载体的种类、担载率等有特别明显的变化。但如果把它和载体上  $V_2O_5$  的层数 ( $N$ ) 相关联, 那么就可以获得如图 10-7 所示的比较单一的关系。  $V_2O_5/TiO_2$  和  $V_2O_5/Al_2O_3$  的结构相当不同, 但  $S_{MA}$  和  $N$  的关系对两个催化剂来说都是一致的。在  $V_2O_5$  成单分子层

化剂中的氧离子,都很容易发生内部扩散作用<sup>[19]</sup>。也就是说,在金属氧化物催化剂的情况下,和反应分子直接接触的表面最外层活性部位的结构以及电子状态,与固体的内部结构和性质是密切联系着的。

上面以氧化钼为例,详细分析了在氧化-还原反应中可能形成的各种活性部位和它们之间的相互关系。但是,活性和选择性可以控制的这类催化剂的机理还远不止此。例如,还有由金属离子(酸中心)-活性氧种组成的复合部位在某些反应中更为重要。例如, J. C. Volta 等人以  $\text{MoCl}_5$ -层状石墨为原料制成了如图 10-8 所示的具有定向性的  $\text{MoO}_3$  晶体<sup>[20]</sup>, 这种晶体的晶型可因制备条件而有相当大的变化,通过制备可以控制它的裸露晶面, J. Ziolkowski 等人<sup>[21]</sup>在这种  $\text{MoO}_3$  晶体上,深入研究了丙烯氧化反应的活性、选择性与各种晶面上金属离子、氧离子的排布、金属离子配位的不饱和数以及表面氧离子的结合状态等的关系。他们发现,例如,在处于氧化态的  $\text{MoO}_3$  的(010)面中,  $\text{Mo}^{6+}$  离子完全为  $\text{O}^{2-}$  所包围,不存在配位不饱和的  $\text{Mo}^{6+}$  (图 10-9),而且,表面氧离子与  $\text{Mo}^{6+}$  之间结合得很牢固,因此这个面就没有活性,或者说,这是由于在(010)面上不能形成可使丙烯氧化的金属离子和活性氧种的复合部位的关系。相反,在图 10-10 所示的(101)面

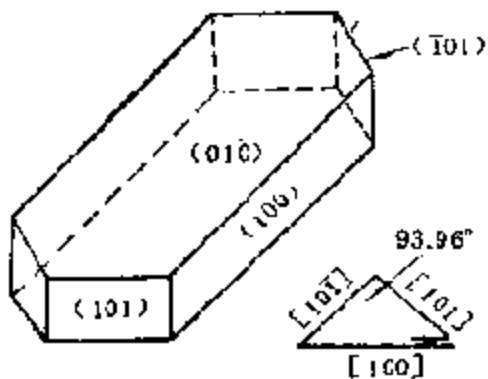


图 10-8 定向性  $\text{MoO}_3$  晶体的外形

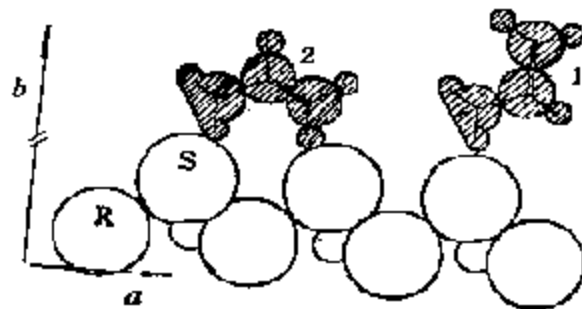


图 10-9  $\text{MoO}_3(010)$  晶面上丙烯的吸附模型  
小圆圈代表  $\text{Mo}^{6+}$ ; 大圆圈代表不活性氧

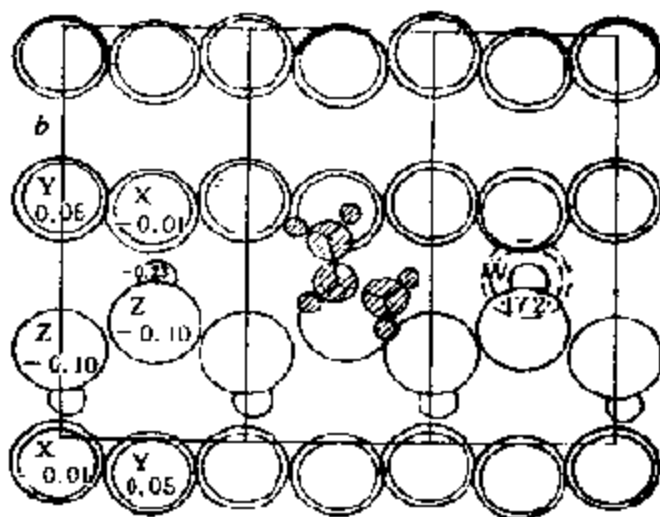


图 10-10  $\text{MoO}_3(101)$  面上由丙烯吸附形成的烯丙基种  
 $\circ$   $\text{Mo}^{6+}$ ;  $\bigcirc$  不活性氧; 双圆圈为活性氧

上,裸露着配位不饱和的  $\text{Mo}^{6+}$  离子,这就有可能形成  $\pi$ -烯丙基种。另外,在和  $\pi$ -烯丙基邻近的表面上,还存在着结合比较弱的表面氧,这样就有可能形成对丙烯醛具有选择性的  $\text{Mo}^{6+}$ -活性氧种复合部位。其次,(100)面虽然也存在配位不饱和的  $\text{Mo}^{6+}$  离子,但在  $\pi$ -烯丙基周围却又存在着大量的活性氧种,所以,不能选择地氧化成丙烯醛,相反,却有利于完全氧化。除此之外, J. Ziolkowski 等人还对内烯、邻-二甲苯等在  $\text{Mn}_{1-x}\phi_x\text{V}_{1-2x}\text{Mo}_{1-x}\text{O}_3$  型复合氧化物催化剂上的氧化反应机理作过同样的分析<sup>[21,22]</sup>。

综上所述,可见氧化-还原型氧化物催化剂,无论是单一的,还是混合或复合的,它们在氧化-还原反应中,一般不是在一种、而是在由多种活性中心形成复合部位的情况下参与反应的。如上所述,在  $\text{V}_2\text{O}_5$  的情况下为酸中心和活性氧种,而在  $\text{MoO}_3$  的情况下则为金属离子和活性氧种等等。因此可以说,氧化-还原型氧化物催化剂最为重要的特点就是多种功能的活性中心协合作用。现在知道,在金属氧化物催化剂表面上存在着多种多样的活性官能团,包括在上一章中所述的酸、碱中心,可概括如表 10-2。可见,由这些官能团可以组成各种复合部位,而在它们的协合作用下,可以在

催化剂表面上产生千千万万个反应，这就是这类催化剂复杂之所在。

表 10-2 金属氧化物催化剂的表面官能团及其功能

表面官能团	功 能
$\text{O}-\text{H}^+$ , $\text{M}^{2+}$	B-酸中心; L-酸中心
$\text{O}^{2-}$ , $\text{OH}^-$	碱中心
$\text{O}^{2-}$ , $\text{O}^-$ , $\text{O}_2^-$ , $\text{O}_3^-$ 等	除去负氧离子; 加氧
$\text{M}^{2+}$	配位活化
$\text{M}^{2+}-\text{H}^+$ , $\text{O}-\text{H}^+$	加氢

## 二、氧化-还原型氧化物催化剂的热力学性质

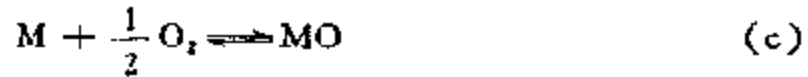
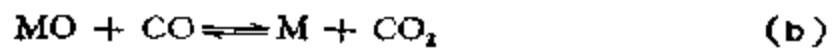
金属氧化物作为氧化-还原型催化剂，其催化作用——氧化-还原循环的本质，可以通过金属氧化物的热力学性质从宏观上有所了解。通常，对氧化-还原型催化反应可用反应式表示（参考图 10-1）。



即通过催化剂还原[反应(1)]和氧化[反应(2)]组成的循环完成了反应物 R 的催化氧化[反应(3)]。在这样的反应中，作为催化剂在热力学上应该具备哪些条件才能满足如上的要求呢？这可以把氧化物本身和反应的热力学结合在一起进行考虑就可以获得合理的解答。下面以 CO 和 SO<sub>2</sub> 的氧化反应为例说明这种关系<sup>[29]</sup>。

### 1. 简单氧化反应与简单氧化物热力学性质之间的关系

(1) 热力学估算和实际一致的情况——CO 的氧化  
按氧化-还原机理，对 CO 和 SO<sub>2</sub> 的氧化可记作



对  $\text{SO}_2$ , 只要将上式中的  $\text{CO}$  换成  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CO}_2$  换成  $\text{SO}_3$ . 式中  $\text{MO}$  为高氧化态的催化剂, 而  $\text{M}$  则为低氧化态的.

$\text{CO}$  氧化时在气相中有三个组分:  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  和  $\text{O}_2$ , 为了在热力学上讨论方便起见, 往往在反应物之外还外加一种可以影响反应平衡的惰性气体, 在氧化反应中, 一般是氮气(考虑空气). 如果以  $P_1, P_2, P_3$  和  $P_4$  分别表示这个反应体系中  $\text{CO}, \text{CO}_2, \text{O}_2$  以及  $\text{N}_2$  的分压, 在总压为 1atm 的情况下, 将  $\text{CO}_2$  和  $\text{N}_2$  的分压之和用  $x$  表示, 不含碳原子的  $\text{O}_2$  和  $\text{N}_2$  的分压之和用  $y$  表示, 这个反应是体积减小的, 但在  $(P_1 + P_2)$  与  $P_4$  之间有如下的关系

$$P_1 / (P_1 + P_2) = \text{常数} = m \quad (10-1)$$

$m$  为取决于空气和  $\text{CO}$  配比的物理量, 可在  $0-\infty$  范围内变动. 这样, 这个反应的热力学体系就可以很方便地把  $x, y$  和  $m$  三个变量作为正交的三个轴, 用类似于三角锥体的立体表示出来. 这样一来, 这个立体内的每一个点就和 1:1 的气体组成相当, 而在这个体系内发生上述反应时气体组成的变化也能从这个图得到.

图 10-11 为  $m = 0$ , 即体系中无  $\text{N}_2$  的立体图.  $\triangle ABC$  各顶点表示  $\text{O}_2, \text{CO}_2$  和  $\text{CO}$  各为 100% 的点. 现在考虑组成为  $S$  的点通过反应 (a) 向组成为  $F$  的点进行, 只有反应 (b) 时,  $S$  点将沿和底边平行的方向移向  $M$ , 只有反应 (c) 时,  $S$  则移向  $M'$ , 如果同时发生反应 (b) 和 (c),  $S$  点即移向  $F$ , 这就和单独的反应 (a) 相当.

$\text{CO}$  氧化(反应 a)的热力学平衡式为

$$K_1 = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{O}_2}^{1/2}} \quad (10-2)$$

改写后得

$$K_1 = \frac{x - m(1 - y)}{[(1 - y)(1 + m) - x][y(1 + m) - m]^{\frac{1}{2}}} \quad (10-3)$$

于  $m = 0$  时, 得

$$K_1 = \frac{x}{(1 - x - y)y^{\frac{1}{2}}} \quad (10-3a)$$

相当于图 10-11 中的曲线 ATC。由该曲线可见, 在  $x$  值小的领域内, 将发生 (a) 反应的正向反应, 同样, 对反应 (b), 热力学平衡关系式可记作

$$K_2 = \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}}$$

(10-4) 图 10-11 CO 催化氧化反应的热力学平衡图

即通过顶点 A 的直线 AD, 在 AD 线的左侧为发生 (b) 的正反应的区域。对反应 (c), 同样可得平衡关系

$$K_3 = \frac{1}{P_{O_2}^{1/2}} \quad (10-5)$$

乃是与  $x$  轴平行的直线 EG。由直线可见, 在  $y$  值较大的领域内, 将发生反应 (c) 的正反应。以上三条平衡线在 T 点相交, 所以 T

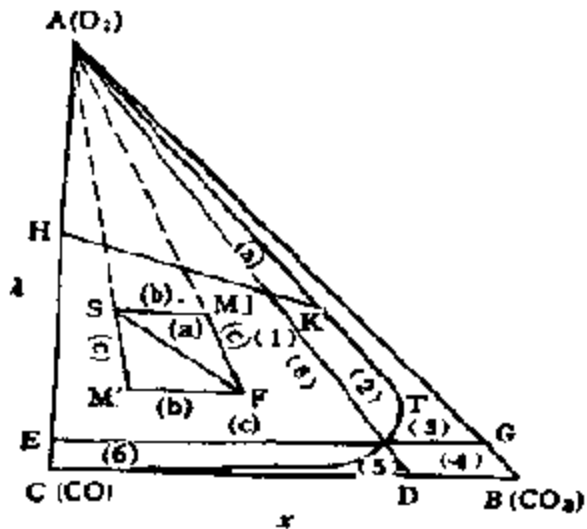


表 10-3 CO 氧化反应中各热力学平衡区的性质

区域	反应方向			稳定的固体相
	(a)	(b)	(c)	
1	+	+	+	M 或 MO
2	+	-	+	MO
3	-	-	+	MO
4	-	-	-	M 或 MO
5	-	+	-	M
6	+	+	-	M

是三个反应同时达到平衡时体系的组成。通过以上分析，把这个反应体系分成了六个区域，每个区域的特点如表 10-3 所示。表中“+”代表发生正反应的可能性，“-”代表发生逆反应的可能性。在区域(1)和(4)内，由于稳定存在的固相既可以是 MO 也可以是 M，所以反应 (b) 和 (c) 的速度大小也就无法预料了。但催化剂的氧化和还原，也就是反应 (b) 以及 (c) 的正反应则最可能在区域(1)内发生。譬如，由图 10-11 可见，当氧化反应由 H 点出发，气体组成沿直线 HJK 向 K 移动，当气体组成达到 J 和 K 之间时，催化剂就不再能进行氧化-还原(参见表 10-3)，这时，氧化反应也就停止了。

CO 和 SO<sub>2</sub> 的催化氧化反应除了上述的区别之外可以看作是完全相同的。二者的平衡常数列于表 10-4 及图 10-12 至图 10-14 之中。用这些数据，即可将 CO 及 SO<sub>2</sub> 的催化氧化的平衡图描述出来，但是，这时由于反应 (a) 的平衡常数太大；所以，在 298—900K 之间的平衡曲线几乎是和  $\triangle ABC$  的二边 AB 和 BC 一致的[参见图 10-11 (CO/CO<sub>2</sub>) 和图 10-15 (SO<sub>2</sub>/SO<sub>3</sub>)]。由图可见，可能发生反应(a)的领域几乎占据了三角形的大部分地方。其次，反应 (b) 的平衡线，于  $m \rightarrow 0$  时可表现为

表 10-4 反应 (a) 和 (a') 的平衡常数

反应体系	温度 (K)			
	298	500	700	900
(a) CO-CO <sub>2</sub> : $K = \frac{P_{CO_2}}{P_{CO} \cdot P_{O_2}^{1/2}}$	10 <sup>45</sup>	10 <sup>13</sup>	10 <sup>16</sup>	10 <sup>12</sup>
(a') SO <sub>2</sub> -SO <sub>3</sub> : $K = \frac{P_{SO_3}}{P_{SO_2} \cdot P_{O_2}^{1/2}}$	10 <sup>12</sup>	10 <sup>5</sup>	2 × 10 <sup>2</sup>	6.61

$$x = \frac{K_2(1-y)}{1+K_2} \quad (10-6)$$

于  $K_2 > 10^2$  时，它大体上和边 AB 相一致，它的正反应在整个领

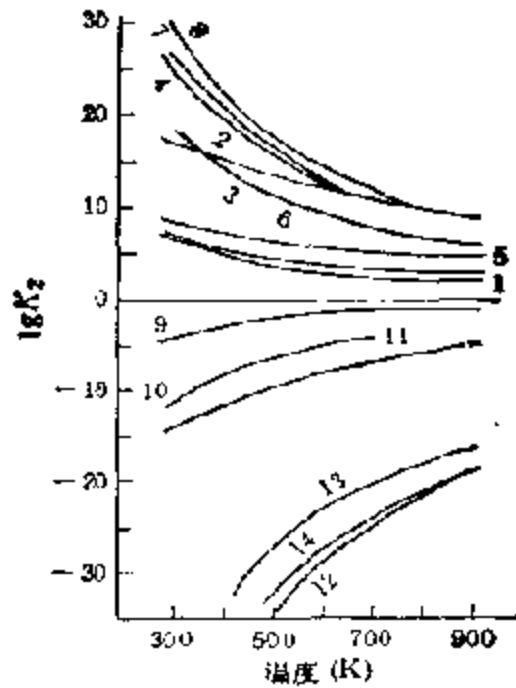


图 10.12  $MU + CO \rightleftharpoons M + CO_2$  的平衡常数

$$K_2 = \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}}$$

序号	MO - M	序号	MO - M
1	CoO - Co	8	$Mn_2O_3 - Mn_2O_4$
2	$Co_3O_4 - CoO$	9	$TiO_2 - Ti_2O_3$
3	$Cu_2O - Cu$	10	ZnO - Zn
4	$CuO - Cu_2O$	11	$Cr_2O_3 - Cr$
5	NiO - Ni	12	$ThO_2 - Th$
6	$Fe_3O_4 - Fe_2O_3$	13	$Al_2O_3 - Al$
7	$V_2O_5 - V_2O_4$	14	MgO - Mg

域内几乎都有可能发生,在  $K_2 < 10^{-2}$  时,反应 (b) 的平衡曲线几乎和边 AC 一致,这时,已不再有发生 (b) 的正反应的区域。反应 (c) 的平衡线在  $m = 0$  时为  $y = 1/K_3$ , 于  $K_3 > 10$  时,几乎和边 CB 一致,当  $K_3$  变小时,平衡线逐渐上升,到  $K_3 = 1$  时达到了 A 点,这时发生 (c) 正反应的可能区域也就消失。这里,由于所有氧化物在 295—900K 范围内  $K_3 \geq 10^2$ , 所以,在整个领域内发生 (c) 的正反应几乎都是可能的。通过以上分析,可见从



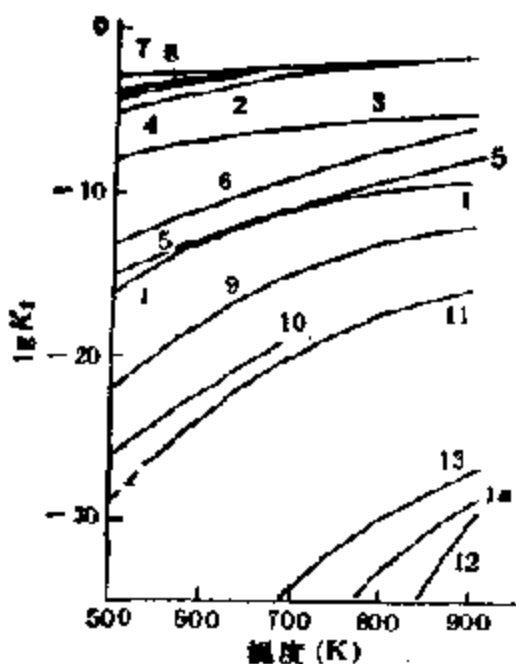


图 10-13  $MO + SO_2 \rightleftharpoons M + SO_2$  的

$$\text{平衡常数 } K_1 = \frac{P_{SO_2}}{P_{SO_2}}$$

(曲线号同图 10-12)

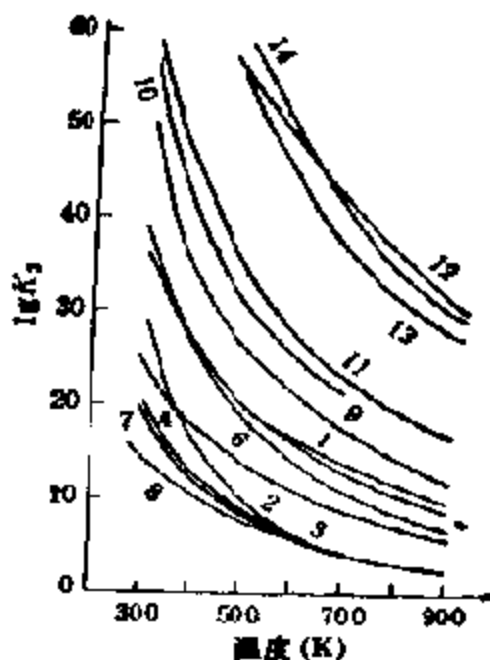


图 10-14  $M + \frac{1}{2} O_2 \rightleftharpoons MO$  的平衡常

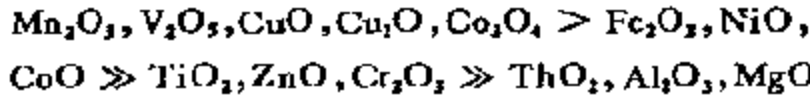
$$\text{数 } K_2 = \frac{1}{P_{O_2}^{1/2}} \text{ (曲线号同图 10-12)}$$

实际值获得的平衡图对哪一个催化剂的要求都偏于极端，所以并不能确切地描述，从这样的模型图，只能对反应获得概要的了解。

如果 CO 的氧化反应是经由催化剂的氧化-还原而实现的话，那么，能反复发生这种氧化-还原的范围越广，对反应也就越有利。为了达到这个目的，催化剂所应具备的条件，显然就是  $K_2$ 、 $K_3$  必须持有较大的值。

关于这个问题，从动力学研究概括获得的 LFER 规则可以作某种预测，即一般地说， $K_2$ 、 $K_3$  越大，反应就越容易进行，也就是说，催化剂在能满足这样的条件下活性也就越大。在这些反应中，如上所述，对以上列举的大多数氧化物来说， $K_3$  都是很大的，所以只要  $K_2$  较大就可以了，但是由于  $K_1 = K_2 K_3$ ，其中  $K_3$  为和催化剂无关的常数，所以对反应 (a) 来说 ( $K_1$ )，为了使  $K_2$  也有较大的值， $K_1$  值就不应过分的大。换句话说，只有那些低氧化态

容易氧化和高氧化态又很容易还原的氧化物才是最有效的催化剂。据此,图 10-12 和图 10-14 中列出的氧化物的  $K_2$  都相当大,所以,它们在这些氧化反应中的有效活性可由  $K_2$  的大小来判断。在图 10-12 中,氧化物 1—8 的  $K_2$  值较大,这些氧化物在全部气体组成时几乎都有氧化-还原功能;相反,氧化物 10—14 的  $K_2$  值较小,所以,它们的催化性能与 1—8 相比明显的差。在 CO 氧化的反应中,从  $K_2$  值大小,上述氧化物 1—14 的活性有如下的序列



有趣的是这个序列和由牧岛象二<sup>[24]</sup>由实验求得的有相同的变化倾向。不言而喻,尽管  $K_2$  是与平衡有关的量,而催化剂活性则属于动力学范围,这里反映出两者有一定的相关性,进一步说明了关联热力学函数和动力学参数的 LFER 规则有可靠的理论和实验依据。

### (2) 热力学估算和实际不一致的情况—— $\text{SO}_2$ 的氧化

对  $\text{SO}_2$  氧化的反应,这里用  $a'$ ,  $b'$  和  $c'$  分别表示与 CO 氧化中反应  $a$ ,  $b$  和  $c$  相对应的反应。在 298—500K 的温度范围内,  $K_1$  相当大,和 CO 的氧化反应一样,所以  $\text{SO}_2$  也大体上能达到 100% 的转化。反应  $b'$ , 由图 10-13 所示各氧化物的数值可见,由于  $K_2$  比较地小,所以,平衡线 AD 与边 AC 相当接近(图 10-15),几乎不存在发生正反应的区域。这是和 CO 催化氧化完全不同的

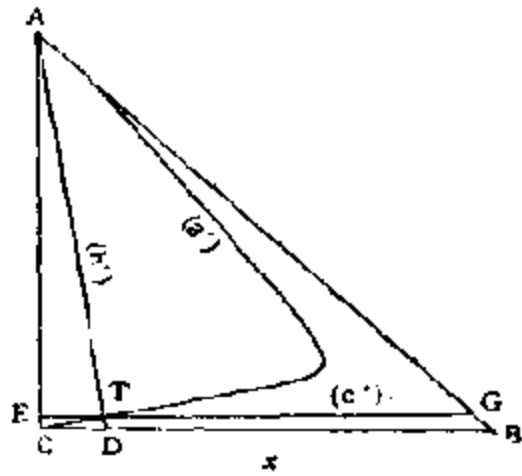


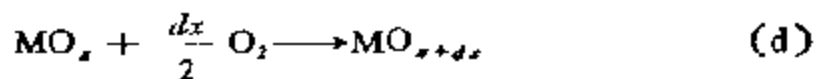
图 10-15  $\text{SO}_2$  催化氧化的反应平衡图

的。至于反应  $c'$ , 则和 CO 氧化的情况完全相同。根据以上的事实,对于  $\text{SO}_2$  的氧化可以绘出如图 10-15 所示的平衡图。由图可见,反应  $(a')$  和  $(c')$  大体上在整个区域内都可能发生,而可

能发生(b')的区域则非常小。所以,上列氧化物发生反复氧化还原的区域也就很小。具体地说,  $\text{Co}_3\text{O}_4, \text{CuO}, \text{V}_2\text{O}_5$  等对反应(b')的正反应都只有非常小的区域,而其它氧化物连这样小的区域也没有。就是实际上具有活性的  $\text{V}_2\text{O}_5, \text{Fe}_2\text{O}_3$ , 由图 10-13 可见,  $K_2$  值也不大, 它们的反复氧化-还原能力也不会很大。所以从总体上看, 虽然许多氧化物不具备催化剂功能和实际情况一致, 但实际上具备活性的氧化物这里却并不具备活性, 显然, 这仅从上述宏观热力学的分析是无法理解的。需从下面微氧化-还原循环获得解释。对水煤气转化反应也得到了同样的结果<sup>[25]</sup>。

按化学反应以及氧化物本身的热力学考察氧化-还原循环, 与实际的反应体系最根本的不同之处在于, 由反应(c)或(c')计算所得的反应自由能变化(图 10-12 和图 10-13)与  $\text{MO}$  和  $\text{M}$  的值有关, 而在实际的催化氧化反应中涉及的只是催化剂表面部份的反复氧化-还原过程。在这种情况下, 一方面表面部份的能量要比内部体相的高, 即处于活化状态之下(参见第七章第五节), 另一方面, 按反应 b(b'), c(c') 进行的氧化-还原已是一种极限状态, 氧化物作为催化剂实际上不会被完全还原到金属状态, 通常都处于部分还原的状态, 即形成非化学计量的氧化物, 例如, 由  $\text{MO}$  形成  $\text{MO}_{1-x}$ , 或者由  $\text{MO}_{1+x}$ , 形成  $\text{MO}$  等等。所以, 应当从氧化物表面的微氧化-还原循环, 来研究它们在氧化反应中的催化作用。

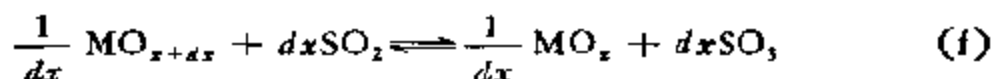
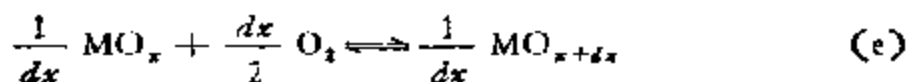
一般认为, 当这样的催化剂表面被部分还原时, 其  $K_2$  的值要比图 10-12 和图 10-13 给出的大的多。正如已在本书第七章第三节(6)关于氧化物的缺陷结构中所阐述的那样, 大多数过渡元素都有几种稳定的价态, 因为有多种多样的氧化物存在, 从化学计量的到非化学计量的, 而在各种化合物的形成过程中, 则按微氧化-还原循环进行氧化和还原



这个反应的自由能变化等于

$$\Delta F_{(d)} = \Delta F_{\text{MO}_{x+dx}} - \Delta F_{\text{MO}_x} = d\Delta F_{\text{MO}_x} \quad (10-7)$$

换算成 1 摩尔氧原子时为  $d\Delta F_{\text{MO}_x}/dx$ , 即  $\Delta F_{\text{MO}_x-x}$  曲线的斜率。这也就是在该组分下氧的偏摩尔自由能变化  $\Delta\mu_{\text{O}}$  [详细推导参见本书第七章第三节(6), 公式(7-42)]。因此, 要了解 MO 的平衡氧压, 必须从反应 (d) 所示的微氧化反应的  $\Delta F$  求得, 而不能如前所述由任意组成下的氧压来测定。为此, 须要先求得  $\Delta F_{\text{MO}_x-x}$  的曲线 (例如, 图 7-65, 7-71), 而后再从给定的组成处求得曲线的斜率, 最后才能求出  $\Delta F$  的值。据此, 例如对  $\text{SO}_2$  的氧化反应, 应有



这样, 原来的  $\text{SO}_2$  氧化反应 (a') 就可以从 (e) 和 (f) 的微氧化和微还原反应来了解。这时, 反应 (e) 的  $\Delta F$  应由  $\Delta F_{\text{MO}_x-x}$  曲线的斜率求得, 再从已知的反应 (a') 的  $\Delta F$  值即可算出反应 (f) 的  $\Delta F$  值。后者等于  $\Delta F_{(a')} - \Delta F_{(e)}$ 。因此, 只要对这样发生的微氧化-还原循环作热力学上的计算, 即可对实际发生的氧化反应作出正确的判断。

据此, 牧岛象二就  $\text{V}_2\text{O}_5$  在  $\text{SO}_2$  氧化反应中的活性作了解释<sup>[6]</sup>。他指出,  $\text{V}_2\text{O}_5$  在反应中可能经两种不同的循环, 即经由  $\text{V}_2\text{O}_4$  的和经由  $\text{VO}\text{SO}_4$  的。从生成热来看, 这两种循环均难以发生, 但是如果两者在循环中有中间状态形成, 那么, 作为催化剂还是有效的。确实, 根据前述那样的热力学处理, 经由  $\text{V}_2\text{O}_4$  的循环是不可能的。现在来研究一下经由象  $\text{VO}\text{SO}_4$  那样的硫酸盐的循环。在研究这种钒的氧化物的氧化还原时, 由图 10-16 所示, 钒的低价氧化物的  $\Delta F^\circ$  值几乎均为直线, 从这样的斜率不可能形成循环, 而生成高价氧化物时, 曲线的斜率有变小的趋势, 但是对  $\text{V}_2\text{O}_5 \rightleftharpoons \text{V}_2\text{O}_4$  那样的循环, 不能仅从热力学上的生成条件来研究。然而对于  $\text{V}_2\text{O}_5$  和  $\text{V}_2\text{O}_{5-x}$  ( $x$  为小于 1 接近 0 的值) 之间的微小变化进行研究却是可以的。关于这点, 可由 H. Clark 等人就邻

二甲苯在  $V_2O_5$  催化剂上氧化时,改变  $V_2O_5/V_2O_4$  组成对活性影响所得结果获得支持<sup>[27]</sup>。近年来,有不少这方面的实验结果。如

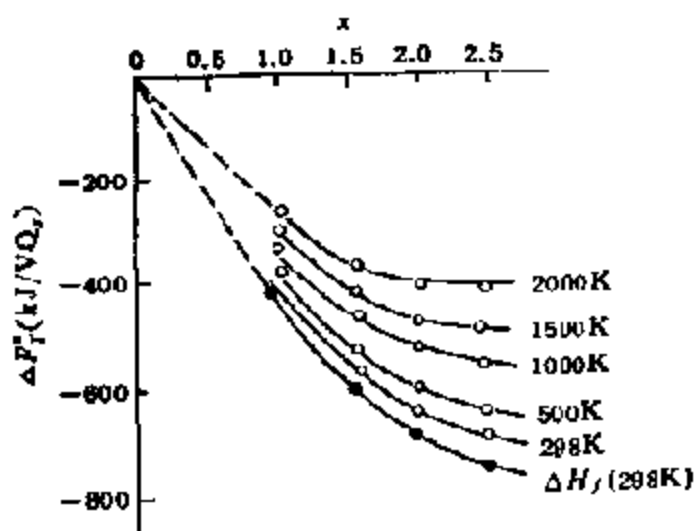


图 10-16  $VO_2$  的  $x$  和  $\Delta F^\circ$  的关系

在氧化反应中的催化活性。

表 10-5 所示。由这一结果可见,经由  $V_2O_{5-x}$  的反应(e)及(f)的  $\Delta F^\circ$  值都变成了负值,  $SO_2$  的氧化过程就有可能顺利进行。可见,将这种以非化学计量以及缺陷结构为依据的氧化物组成的微小变化和催化作用相关联,可以很好地说明  $V_2O_5$

表 10-5  $SO_2$  催化氧化反应的  $\Delta F^\circ$  值 (kJ)

反 应	500K		700K	
	经由 $V_2O_5$	经由 $V_2O_{5-x}$	经由 $V_2O_5$	经由 $V_2O_{5-x}$
(e)	-87.2	41.8	-68.1	-14.6
(f)	37.3	79.0	36.1	-17.2
(e')	-49.9	-49.8	-32.0	-31.8

## 2. 氧化-还原反应中的 LFER<sup>[28]</sup>

通常认为,反应速度和反应平衡无关。但是,无论在包括催化反应在内的均相反应,还是在前述的固体酸、碱催化反应中,在反应动力学和热力学参数之间存在着多种经验规则,如酸、碱催化中的 Brönsted 法则,反应热和活化能之间的 Семенов 关系,等等,在此基础上建立起了所谓的线性自由能关系(LFER)。关于这个

问题，本书已在第二章第五节中从理论上作过阐述，可资读者参阅。在氧化-还原型反应中，这样的关系也是普遍存在的。

前面已在热力学基础上对这类反应作过分析，这里将以同样的氧化和还原反应(1)和(2)为依据，从动力学角度再来研究一下这类反应。

参考反应(1)~(3)，并令  $k_1$  和  $k_2$  为反应(1)和(2)的反应速度常数， $\theta$  为反应(2)中氧在催化剂(M)表面上的覆盖度，总反应(3)的速度为  $v$ ，首先，由反应式(1)和(2)可得

$$\frac{d[\theta]}{dt} = k_2(1 - \theta)P_{O_2}^{1/2} - k_1[\theta]P_R$$

在稳态条件下，得

$$\theta = k_2 \sqrt{P_{O_2}} / (k_2 \sqrt{P_{O_2}} + k_1 P_R) \quad (10-13)$$

$$v = k_1 \theta P_R$$

$$= k_1 k_2 P_R \sqrt{P_{O_2}} / (k_2 \sqrt{P_{O_2}} + k_1 P_R) \quad (10-14)$$

这里，各反应速度常数  $k_1$  和  $k_2$  和氧的吸附能，即 MO 的生成热 ( $-\Delta H$ ) 之间应存在 Polanyi-堀内-Evans 关系，即

$$\begin{cases} \text{I: } \lg k_1 = \alpha_1 + \beta_1 \Delta H \\ \text{II: } \lg k_2 = \alpha_2 - \beta_2 \Delta H \end{cases} \quad (10-15)$$

其中  $1 > \beta_1, \beta_2 > 0$ 。将公式(10-15)代入公式(10-13)和(10-14)，并将  $\theta$  及  $v$  以  $(-\Delta H)$  为参数整理出来，即可获得反应速度对  $(-\Delta H)$  来说成火山型的关系，即在特定的  $(-\Delta H)$  处有一极大值。如图 10-17 所示。从火山型曲线可以明显看出，在  $(-\Delta H)$  较大的范围内，即在 MO 相对稳定的情况下，反应(1)成为控制步骤，这时的  $\theta \approx 1$ ；相反，在  $(-\Delta H)$

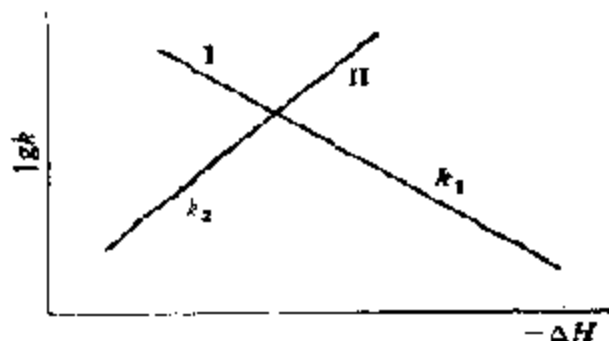
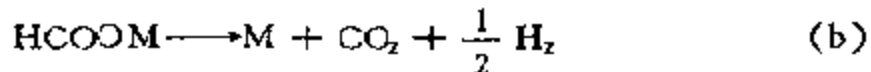


图 10-17 反应速度和  $(-\Delta H)$  之间的火山型曲线

较小时,反应(2)成为控制步骤,这时  $\theta \approx 0$ , 反应速度最大的区域应位于这两个范围之间,当中间化合物 MO 的生成和分解速度相互匹配,反应速度最大。可见在这类反应中,氧和催化剂表面的结合能(即 MO 的生成热)乃是决定催化剂活性的重要因素。

然而,要在实际的反应条件下正确测定氧和催化剂间的结合能现在还不可能。只能用近似于反应条件下的一些热力学参数,以及与热力学参数相关的一些数据近似地表征这个量,并与由实验求得的一些动力学参数相关联来考察 LFER 在这个领域内的适应情况。

这方面已经积累了大量数据<sup>[20]</sup>。其中应用得最广泛的为各种氧化物的生成热。在中间化合物的生成热和反应速度之间形成火山型曲线的最典型例子是蚁酸在金属催化剂上的分解反应<sup>[21]</sup>。通常认为蚁酸在金属催化剂上先生成蚁酸的各种金属盐,而后再分解为产物



根据 Polanyi 法则,在金属蚁酸盐的生成热和反应 (a),(b) 的活化能之间存在着 LFER。这样,如前所述,在各种金属蚁酸盐的生成热和反应速度之间应有火山型曲线关系;实验结果表明,这确实是存在的。如图 10-18 所示。

在氧化物催化剂催化的氧化反应中,也不乏这方面的例子,例如,乙烯在各种氧化物上的完全氧化(图 10-19)<sup>[20]</sup>、丙烯在不同氧化物上的完全氧化(图 10-20a) 和生成烯丙基的氧化[图 10-20(b)]<sup>[21,22]</sup> 等都存在着这样的火山型曲线的关系。

从以上乙烯和丙烯氧化反应中氧化物催化剂的催化作用可见,一般地说,  $-\Delta H_f$  小的氧化物,完全氧化的活性较大,而  $-\Delta H_f$  较大的,则选择氧化的选择性就较好。看来,这和氧化物中 M—O 键的强弱有密切关系,键强小的,氧离子活性高,容易进攻被氧化物。但是,引人注目的是一些实际应用中较好的氧化物催化剂如

V, Mo, Bi, Sb 并不位于直线之上。这被认为这些氧化物中 M—O

的断裂并不受过程的影响。这样一些氧化物催化剂,例如, Bi—Sn 乃是丙烯脱氢二聚反应的催化剂,由丙烯的烯丙基位置上除去氢的能量和速度常数之间有很好的相关性,说明这对反应速度的控制步骤是去氢过程,而不是 MO 断裂过程。

从以上这么多氧化物在丙烯氧化反应中的行为可以看到,其中有一部分,例如 CuO, NiO, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, ZnO, TiO<sub>2</sub> 等,是和  $-\Delta H_f$  有关的,而另一部分,例如 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MoO<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等则可以说和  $-\Delta H_f$  无关。从金属氧化物对丙烯氧化的活性和选择性来看,可以把

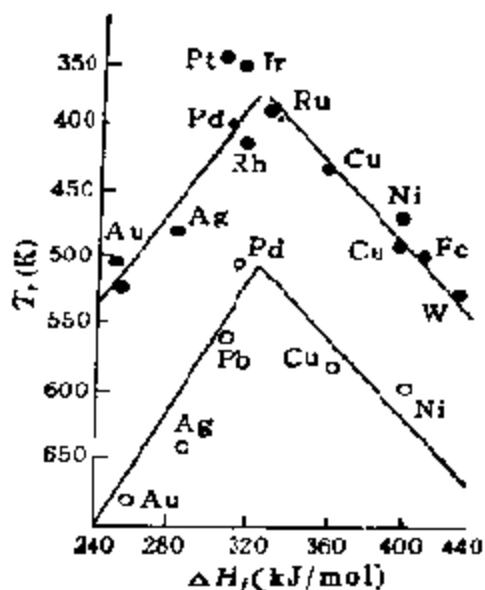


图 10-18 在蚁酸分解中金属的催化活性和金属蚁酸盐生成热之间的关系  $T_r$ : 同一反应速度时的温度; ●  $lgr = -0.8$ ; ○  $lgr = 1.0$  氧化物分成四类。

(1) 对烯丙基型氧化有活性,可以生成丙烯醛的  $MoO_3 > Sb_2O_4 > V_2O_5 > TiO_2 \approx Fe_2O_3 > SiO_2 > WO_3, Al_2O_3$

(2) 对烯丙基型氧化有活性,可以进行二聚环化的  $ZnO > Bi_2O_3 > In_2O_3 > SnO_2 > Ga_2O_3 > CdO$

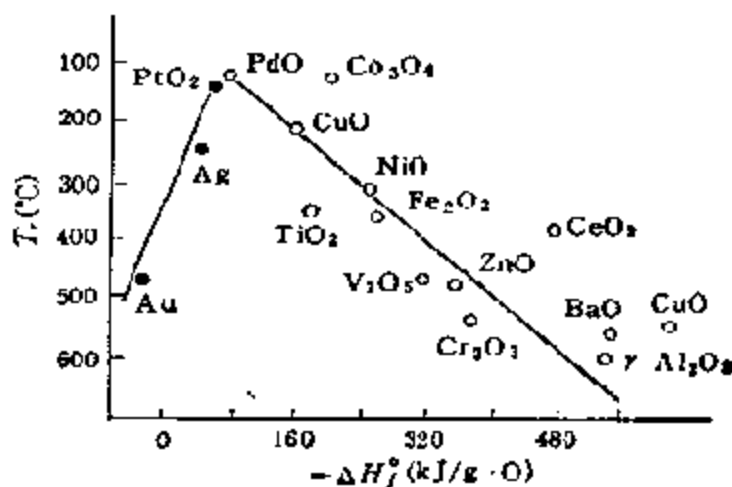


图 10-19 乙烯完全氧化的活性和氧化物生成热的关系<sup>[10]</sup>  $T_r$ :  $r = 1.8\%$  时的温度 ( $r$  为转化率)



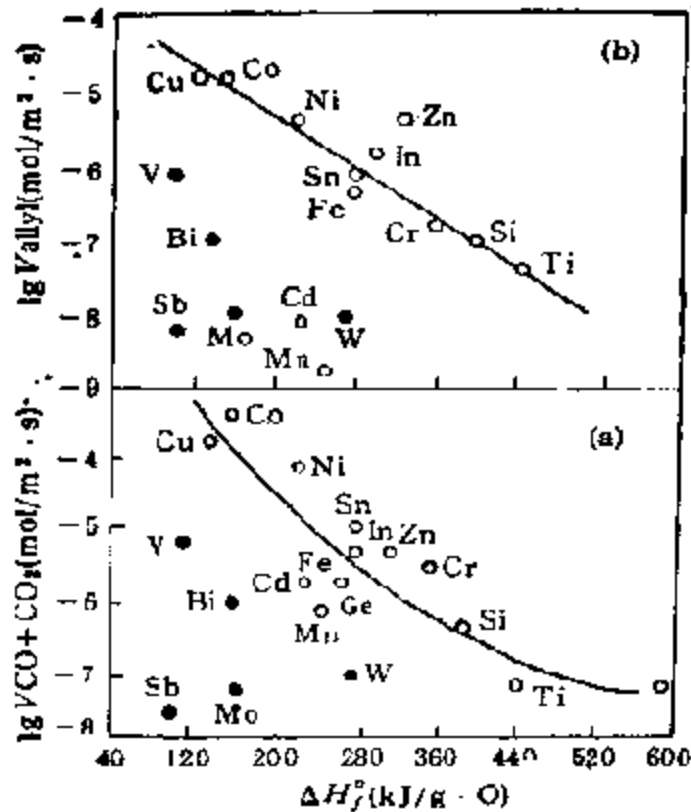
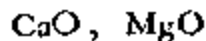


图 10-20 氧化物的生成热和丙烯氧化活性的关系<sup>[11,12]</sup>  
 (a) 完全氧化的活性; (b) 烯丙基型氧化的活性

(3) 对完全氧化有高活性的



(4) 对氧化无活性的



除生成热之外,文献中还有人量把反应的动力学参数——反应速度常数 ( $k$ )、频率因子 ( $A$  或  $k_0$ ) 和活化能 ( $E$ ) 与许多涉及催化剂本身的物化性质,诸如电负性、升华热、吸附热、可还原性、同位素交换等等相关联的报道。催化反应往往是由许多基元反应组成的,显然通过这些关联只能对反应和催化剂的作用机理有一些宏观上的了解。尽管关于催化剂参与反应的形式,除了上述单纯的氧化-还原机理之外,还没有可为大家接受的别的机理;在解释诸如乙烯氧化中  $\text{Ag}$  催化剂的作用,以及即将谈到的复

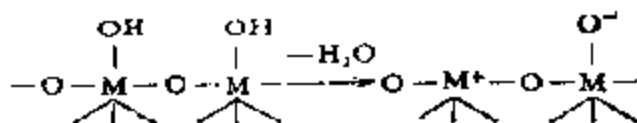
含氧化物在催化氧化反应中的作用也可以利用这个机理作一些说明，但要真正弄清催化氧化反应和氧化物催化剂的作用本质，还必须对反应的一些基元过程以及反应的控制步骤作深入的了解不可。

### 三、氧化-还原型金属氧化物催化作用 中的配位化学

配位化学的概念是通过研究溶液中的过渡金属配合物确立起来的。在本书的第三、五章中，已对配位化学的基本概念及其在均相催化中的作用作过详细介绍和阐述。长时期以来，不少催化工作者曾企图将这些概念应用于过渡金属氧化物<sup>[33]</sup>，但由于对氧化物中过渡金属离子的催化作用缺乏了解，一直未能就这个问题得出过一般性的结论。随着对过渡金属氧化物催化作用的深入了解，近几年来，对在这个领域内引入配位化学的概念，又成了催化研究中的一个热门话题<sup>[34]</sup>。在本节中，将根据近年来文献中的资料，对这个问题作系统的阐述，希望能对氧化-还原型氧化物的催化作用在一般的化学意义上有进一步的了解。

#### 1. 问题的提出——均相、多相氧化-还原反应在机理上的同一性

在前一章讨论固体酸、碱催化剂时已经指出，大多数氧化物催化剂都是由金属的氢氧化物脱水制成的



因此，一般说来，在金属氧化物表面上都同时存在着  $\text{OH}^-$  基，氧离子和金属离子。这三种独立的表面物种可以相互组合，如表 10-2 所示，形成多种复合部位。氧化-还原型氧化物和酸、碱型氧化物不同之处就在于这时的金属离子是过渡金属离子，除了一般

地具有 L-酸的性质之外, 主要还具有氧化-还原的性质。而在氧化-还原型催化反应中, 位于氧化物表面的配位不饱和的过渡金属离子无疑将起着重要的作用。可以想象, 这样的金属离子的吸附以及催化性能将因其本身的配位状态、包括邻近离子的配位数、配位不饱和度、配位场的对称性及  $d$  电子数等而有所不同, 这样的金属离子就象金属配合物的中心离子那样, 定域在金属表面之上。

最早, D. A. Dowden 等人在各种氧化物上研究  $H_2-D_2$  交换反应时发现, 各种氧化物在 90K 时的活性和各金属离子的  $d$  电子数之间有如图 10-21 所示的关系, 在第四周期过渡元素从  $TiO_2$  至  $CuO$  之间有两个活性峰<sup>[36]</sup>。其中之一为  $Cr_2O_3$ , 另一个则为  $Co_3O_4-NiO$ 。与此同时,  $MnO$  以及  $Fe_2O_3$  的活性很小。以后在一系列反应中都获得了同样的结果, 在图 10-22 中列出了一些

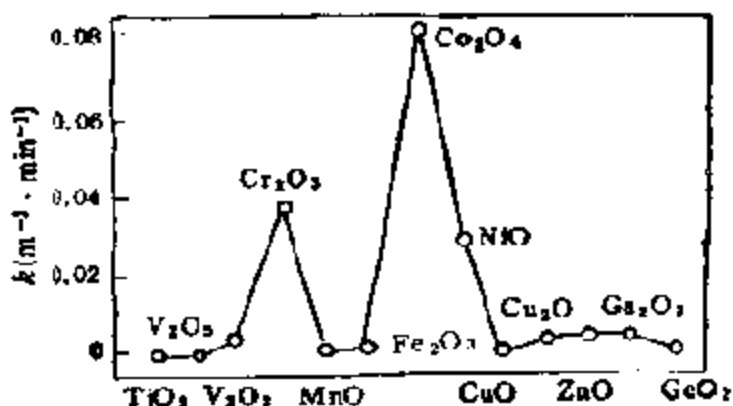


图 10-21 金属氧化物上的  $H_2-D_2$  交换反应的速度常数

具有代表性的反应的结果<sup>[36]</sup>。从这些结果可以得到以下一些结论。

(1) 第一个峰几乎总是在电子构型为  $d^3$  ( $Cr_2O_3$ ,  $MnO_2$ ) 处出现;  $Cr_2O_3$  在某些反应中活性不大, 可能是由于在氧的过剩气氛中被氧化成  $CrO_3$  的关系。

(2) 第二个峰常常出现在  $d^6-d^7$  ( $Co_3O_4$ ) 处, 但有时也有在  $d^8$  ( $NiO$ ) 甚至  $d^9$  ( $CuO$ ) 处的。

(3)  $d^3$  构型的氧化物 ( $Fe_2O_3$ ,  $MnO$ ) 几乎在所有反应中活

性总是最小的,但一般不比  $H_2-D_2$  交换中的小, 在所有情况下,  $d^1$  的活性要比  $d^0$  和  $d^{10}$  的高些。

(4) 周期终了时的具有  $d^{10}$  构型的氧化物( $CuO, ZnO$ ), 活性一般要比构型为  $d^0$  的氧化物 ( $CaO, Sc_2O_3, TiO_2$ ) 的高些。

在第四周期过渡金属配合物的各种物理、化学性质中出现双峰是一个十分普遍的现象(参见图 3-16, 3-17)。关于这个问题读者可参阅本书第三章中有关章节或 F. Basolo 和 R. G. Pearson 的专著<sup>[37]</sup>。D. A. Dowden 和 D. Wells 等人对在多相氧化反应中由第四周期过渡金属氧化物获得的结果, 根据晶体场理论作了理论上的处理, 对双峰现象作出了满意的解释。为在这个体系中引入配位化学的概念提供了重要的实验依据。

长时期以来, 不少催化工作者企图在均相和多相催化反应中起催化作用的金属离子之间, 找出它们的共同的特点以缩小两种体系之间的鸿沟<sup>[38, 39]</sup>。这样的例子已发现不少。例如, 在芳烃的  $H_2-D_2$  交换反应中, 由铂黑(多相)以及  $NaPtCl_4$  配合物(均相)可以得到类似的

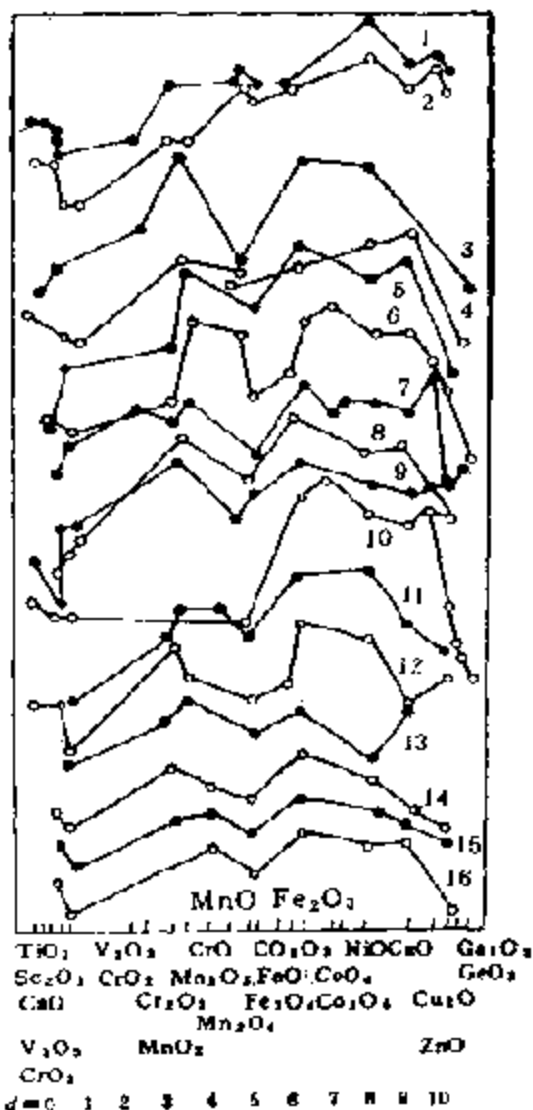


图 10-12 第四周期金属氧化物在不同反应中以对数单位表示的相对催化活性

1. 异丙醇脱氢; 2. 乙醇脱氢; 3. 环己烷脱氢; 4.  $O + O$  再结合; 5.  $H_2$  氧化; 6.  $CO$  氧化; 7.  $NH_3$  氧化; 8.  $O_2^{16} + O_2^{18}$  交换; 9.  $H_2O_2$  分解; 10.  $N_2O$  分解; 11.  $KMnO_4$  分解; 12. 硝基烷烃分解; 13. 丙烯氧化; 14.  $C_2$  氧化; 15.  $C_2$  炔氧化; 16. 苯氧化

产物,说明都是经由  $\pi$ -配合物中间体生成的,尽管它们之间的活性有所差异。又如, E.S. Gould 和 M. Rado 等人分别以各种金属的氧化物和乙酰丙酮盐为催化剂,研究了不同金属离子对环己烯氧化选择性的影响,发现生成物:过氧化氢物、醇、酮、环氧化物中的过氧化氢物以及醇类的含量,随金属离子的变化是相同的,与加入催化剂的状态无关<sup>[10]</sup> (见图 10-23)。吴越等人在探讨金属离子在烃类氧化反应中的作用时发现,

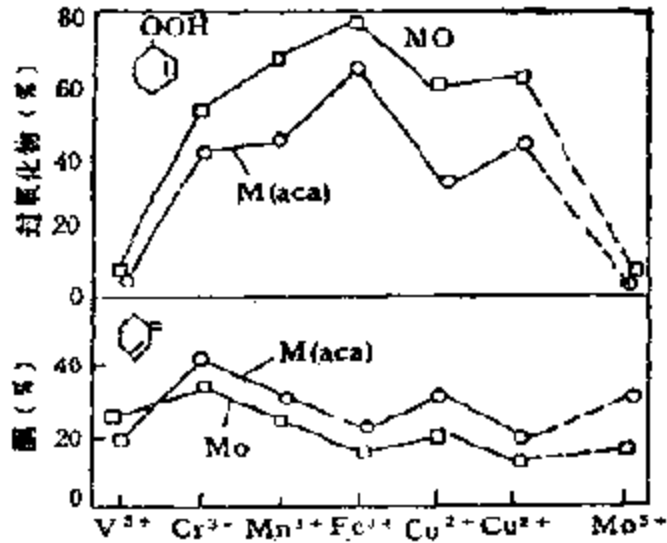


图 10-23 过渡金属氧化物与乙酰丙酮盐在环己烯氧化物中的活性比较 (70°C)

乙苯、异丙苯以及丙烯在不同形态的催化剂作用下氧化时,金属离子的活性都有类似的变化规律,如图 10-24 所示<sup>[11]</sup>.这些结果都说明,在类似的金属离子作用下,反应有相同的作用机理,与催化剂存在的状态无关。

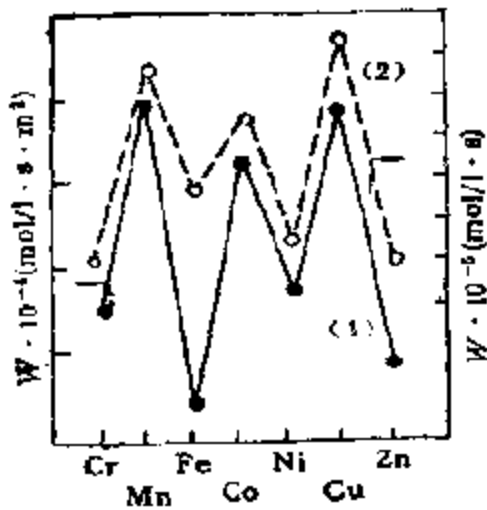


图 10-24 过渡金属的原子序数与其催化活性的关系

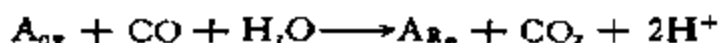
- (1) 异丙苯液相多相氧化;
- (2) 乙苯液相氧化

的变换反应时发现<sup>[12]</sup>,在反应

当然,在均相和多相中进行的同一种反应并不是只要活性中心——金属离子相同,反应机理都会相同的。相反,当金属离子周围的配体以及活性部位周围的环境改变时,反应机理也就可能发生变化。例如 V.A. Golodov 等人在研究 CO



或者加入螯配 (A) 作为配体的反应



中,  $\text{Pd}^{2+}$  是均相反应中最活泼的催化剂, 而相反, 在多相中的金属钯则是最不活泼的, 其理由认为是在后一种情况下, 难于形成反应活性的线型吸附 CO 的关系。另外, 在两种体系中, 还有机理完全不同的同一反应, 例如丙烯在均相中由 Pd 配合物催化氧化生成丙酮 (Hoecht-Wacker 法), 也能在多相中为铂黑催化氧化生成丙烯醛和丙烯酸等等<sup>[12]</sup>。尽管如此, 在多相催化氧化反应中, 还是存在着按均相配位催化机理进行的反应。

## 2. 理论基础及模型

在均相中, 已知在配体对配合物的亲核取代反应中, 随着配位数改变所引起的晶体场稳定化能 (CFSE) 的变化能明显影响到反应的速度<sup>[37]</sup>。如果反应按 SN-1 机理进行取代, 那么, 作为过渡状态就会有一个配体脱离配合物形成配位数少一个的中间化合物, 而如果按 SN-2 机理取代, 那么, 被取代的配体与配合物相结合形成配位数多一个的中间化合物。据此, 在六配位的八面体的情况下, 按 SN-1 将形成五配位, 而按 SN-2 将形成七配位的中间配合物。在配合物从原来的构型变成过渡状态的构型时, 所产生的 CFSE 差值就会影响到反应的活化能或者反应的速度。表 10-6 列出了由 F. Basolo 和 R.G. Pearson 提供的这样的值。电子构型为  $d^3$ ,  $d^6$  的配合物是反应不活性的, 这与通常  $\text{Cr}^{3+}(d^3)$  以及  $\text{Co}^{3+}(d^6)$  配合物在配体取代反应中速度较慢的事实完全一致。

D.A.Dowden 等人利用同样的原理来解释表面金属离子的吸附过程, 把被吸附物看作一种配体, 当表面裸露的金属离子吸附一个反应分子时, 就会增加一个配位数同时引起 CFSE 的变化<sup>[35,41]</sup>。例如, 在岩盐型结构氧化物(100)表面, 金属离子的配位构型通过吸附会从正方锥体(五配位)变成八面体(六配位), 这时如果假定吸附分子和金属离子周围的  $\text{O}^{2-}$  离子相同, 那么 CFSE 的变化

将相当于表 10-6 中正八面体  $\rightarrow$  正方锥体 (SN-1) 的  $\Delta E$  值。由表 10-6 中列出的数值可见, 吸附作用对弱场中电子构型为  $d^1$  和  $d^8$  的离子及对强场中构型为  $d^3, d^6, d^8$  的离子的 CFSE 是有利的。相反, 对反应物脱附来说, 则对弱场中的  $d^4$  和  $d^7$  离子和对强场中的  $d^2, d^7$  和  $d^9$  离子有利。

D.A. Dowden 等人利用这样的研究结果, 很好地解释了在第四周期过渡金属氧化物上研究  $H_2-D_2$  交换反应获得的双峰规则 (图 10-21)。含  $d^1(Cr^{3+}), d^6(Co^{2+}), d^8(Ni)$  金属离子的氧化物所以有较快的反应速度, 就是由于金属离子在吸附时 CFSE 有较大变化的关系。脱附过程虽然与上述电子构型并不适应, 但与其共存的还原状态的离子 ( $Cr^{2+}, Co^{3+}, Ni^+$  等) 却还是适应和可以起相应作用的。另外, 前已述及, 在均相中,  $d^1, d^6$  电子构型的配合物, 仍是配体取代反应速度慢的不活性配合物。而由 D. A. Dowden 等人在多相反应中所得的结果, 却正好与此相反, 这显然还是有待讨论的问题。

表 10-6 晶体场活化能( $\Delta E$ )

$d$ 电子数	SN-1 机理		SN-2 机理	
	正八面体 $\rightarrow$ 正方锥体		正八面体 $\rightarrow$ 五角双锥体	
	$\Delta E$ (弱场) ( $D_4$ )	$\Delta E$ (强场) ( $D_4$ )	$\Delta E$ (弱场) ( $D_4$ )	$\Delta E$ (强场) ( $D_4$ )
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	-3.14	1.43	1.07	2.96
5	0	0.86	0	1.70
6	-0.57	4.00	-1.28	8.52
7	-1.14	-1.14	-2.56	5.34
8	2.00	2.00	4.26	4.26
9	-3.14	-3.14	1.07	1.07
10	0	0	0	0

在本书第七章第二节配位化学与固态中已经指出，氧化物体相中的金属离子大都可被认为位于八面体(六配位)中央。在金属氧化物表面上的金属离子处于配位不饱和的状态之下，配位数减少了。例如，在上述岩盐型晶体(100)晶面上的金属离子，周围有五个  $O^{2-}$  离子，且部分地嵌入表面之中，如图 10-25(a)所示，呈正方锥体。而[110]晶面上的金属离子周围少二个阴离子，同时，对称性从正八面体变成了正四面体 [图 10-25(b)]。在[111]晶面上的则在晶体边缘和缺陷上要差三个阴离子，变成了平面三角形，即配位发生了进一步的破坏 [图 10-25(c)]。吸附时配位数以及对称性都要发生变化。当在[100]晶面上吸附时，原来的正方锥体就变成了正八面体，在[110]晶面上吸附时，正四面体先变成正方锥体，继而又变成正八面体；在[111]晶面上吸附则会发生由平面三角形→正方锥体→正八面体的变化等等。

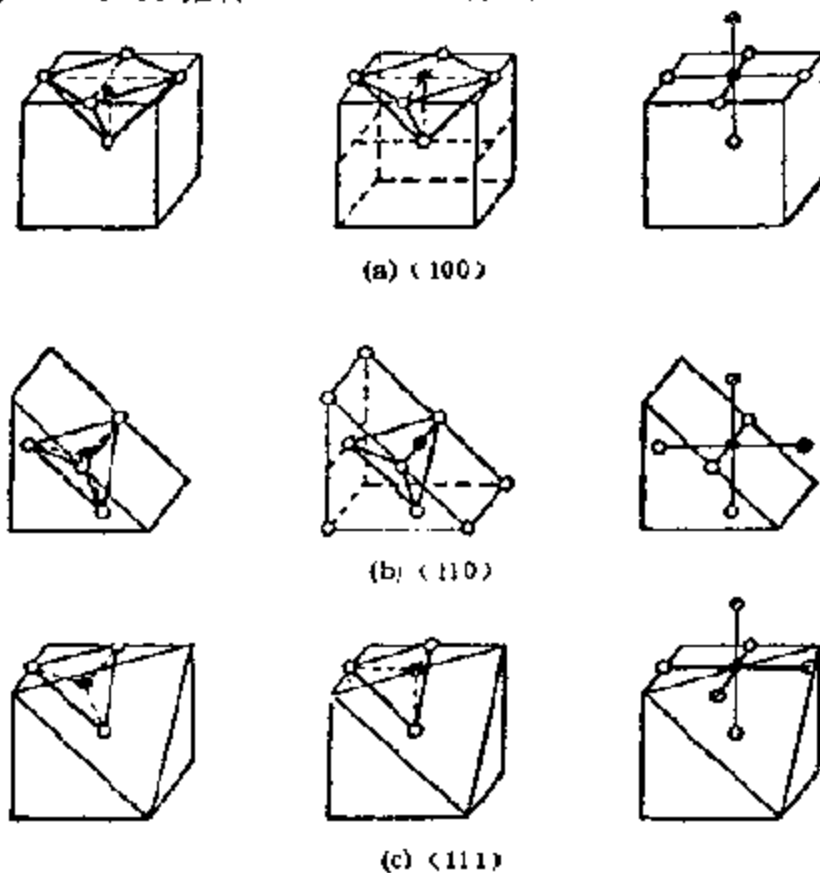


图 10-25 因化学吸附氧，Ni 表面配位数的变化 (●  $Ni^{2+}$ ; ○晶格氧及吸附氧)



J. Haber 以及 F.S. Stone 利用上述模型对氧在  $Ni^{2+}$  ( $d^8$ ) 的不同晶面上的吸附作用进行了研究<sup>[45]</sup>。吸附前后的 CFSE 列于表 10-7 中, 从换算成每单位氧原子的 CFSE 变化, 可以判断哪个表面对吸附最为有利。计算结果表明,  $[110]$  平面的 CFSE 值最大, 也就是说, 在覆盖率不大时, 氧将在  $[110]$  面上优先吸附。他们对吸附在  $NiO$  上的氧的光脱附作用, 还用相应的  $Ni^{2+}$  的配位状态作了解释: 吸附二个氧原子的  $[110]$  面上的  $Ni^{2+}$ , 在 650nm 以上的光照下即能激发, 变得比四配位状态更不稳定。认为这是由于二个氧原子被解离之后向四配位状态转移所致, 并且提出, 根据这点即可从不同晶面的表面金属离子的配位状态, 评价与化学吸附有关的一些问题。然而, 这个模型没有考虑吸附氧脱附时的电子转移有使  $Ni^{2+}$  的电荷发生变化的问题, 另外, 从晶面的稳定性来考虑, 过于不稳定的  $[110]$  面也很难成为吸附的主体。总之, 由 D.A. Dowden 等人根据 CFSE 提出的配位模型, 有过分把吸附简单化的缺点, 所以, 在以后一个很长的时期内, 未能获得进一步的发展。

表 10-7  $NiO$  上吸附氧后 CFSE 的变化<sup>1)</sup>

晶面	氧吸附前的配位状态	CFSE <sup>1)</sup> ( $D_q$ )	吸附原子数	氧吸附前的配位状态	CFSE ( $D_q$ )	净得 CFSE ( $D_q$ )	每个吸附氧原子的净得 CFSE( $D_q$ )
$[100]$	四方锥体	-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

1)  $D_q = 910\text{cm}^{-1} = 10.0\text{kJ/mol}$ .

直到最近, M. Che 等人才就催化体系中氧化物表面在过渡金属配位化学中的作用, 根据过渡金属配合物与氧化物表面之间的相互作用进行了广泛的讨论, 提出了如图 10-26 所示的各种模型<sup>[46]</sup>。他们从过渡金属配合物的基本模型 I 出发, 探讨了包括: (1) 配合物在表面液膜中(主要在孔中)的溶解(模型 II); (2) 表面作为阴离子时的配合物的固载化(交换模型 III); (3) 作为配体时

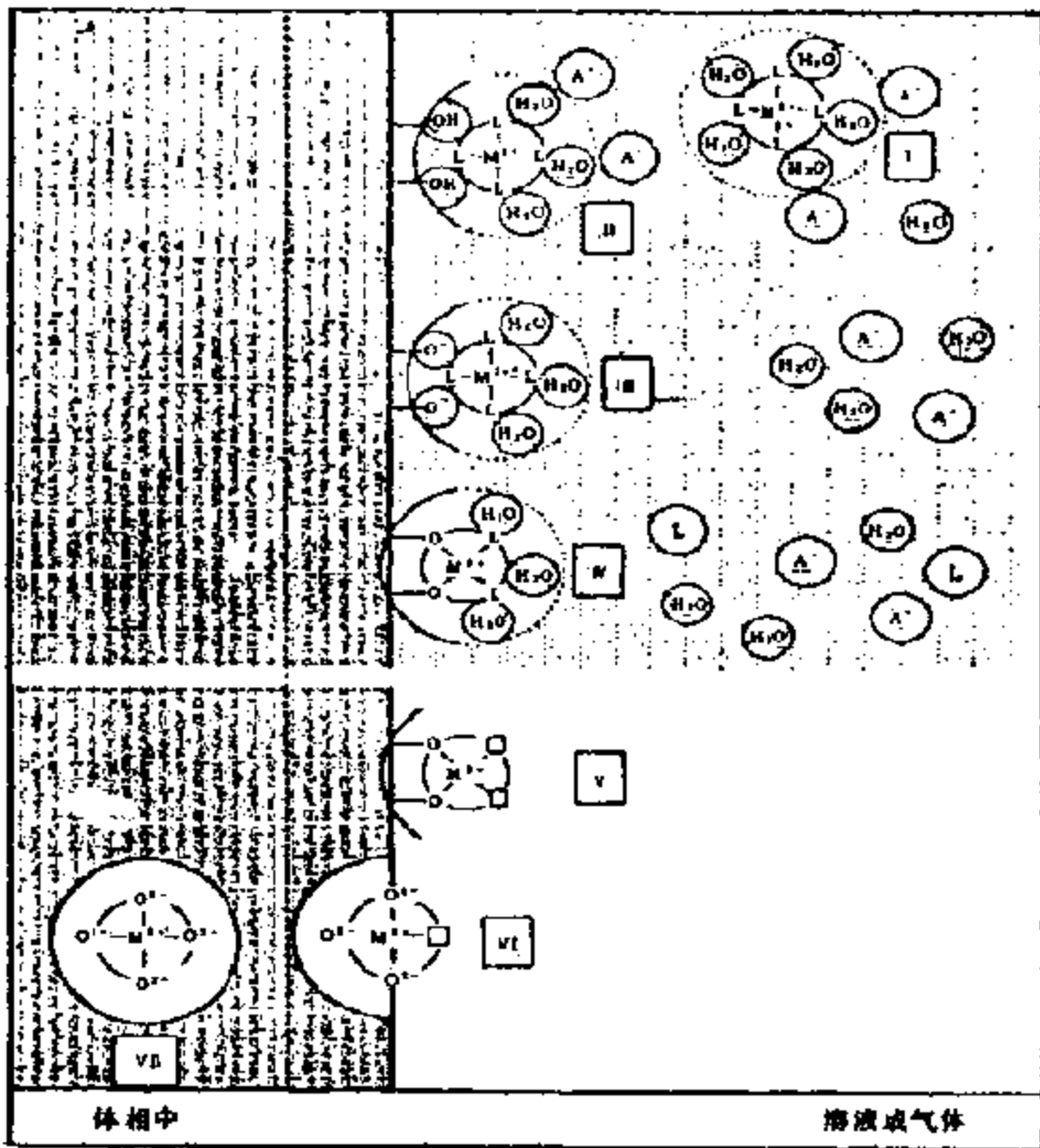


图 10-26 过渡金属配合物在氧化物表面上的各种配位模型

的同载化（接枝模型 IV, V）(4) 表面作为容需配体 (sterical demanding ligand)(VI) 和(5)、固态配合化学(模型 VII)在内的各个方面的问题。看来,模型 (II) 所表示的状态只在制备催化剂的起始阶段才存在,模型 III—V 属于均相催化剂固载化的范畴,只有 VI 和 VII 才与本章讨论的问题有关。

对模型 VI,最近确实有人用 UV-Vis-NIR 光谱在 [100] 晶

面上观察到  $\text{Co}^{2+}$  和  $\text{Ni}^{2+}$  位于  $C_4$  对称的正方锥体之中<sup>[47]</sup>，而且，它们和仅在 77K 才吸附的 CO 之间有微弱的相互作用。对  $\text{Co}-\text{CO}$  体系来说，还在高覆盖的情况下观察到 CO 的拉伸频率从  $2118\text{cm}^{-1}$  向低能方向位移到  $2090\text{cm}^{-1}$ ，这个位移，正好和预期的以拉伸频率十分接近为表征的振子之间的偶极-偶极相互作用的方向相反。除此之外，还有人观察到落位在 {100} 面上的  $\text{Co}^{2+}$  离子具有多相载氧体的作用，通过 IR 和 ESR 研究证明，在 77K 吸附在  $\text{Co}^{2+}$  离子上的氧可以因电子转移形成稳定在  $\text{Co}^{II}$  上的超氧离子  $\text{O}_2^-$ <sup>[48]</sup>，和溶液中 Co 配合物的双氧加成物完全一样<sup>[49]</sup>。M. Che 等人还发现一些定位在棱和角上的配位数为 4 和 3 的低配位部位，它们和晶面上以及体相中的相比很不稳定<sup>[50]</sup>。例如，位于角和棱上的  $\text{Ni}^{2+}$ ，在 673K 即能被氢所还原，而晶面上的需在 673—973K 范围内，体相中的则需在 973K 以上才能发生还原<sup>[51]</sup>。同时，这些部位在室温下即能吸附 CO，它们有很高的反应性，甚至可以被还原到零价，形成位于骨架之外的单核和多核物种。

对催化而言，只有在混合和复合氧化物中存在的模型 VII 的状态才有意义，因为，这时通过生成固溶体或新的化合物进入主晶格中的客体金属离子，才会因价态和配位环境发生变化而影响到催化性质，所有这些因复合而发生的问题都将在下一节中加以讨论。

### 3. 氧化物催化剂上的配位催化机理

在本书第五章中曾对均相配位催化的基元反应作过系统的介绍，并利用这些基元反应很好的阐明了一系列均相配位催化反应的机理。在本节中将以此为依据，对发生在氧化物催化剂表面上的反应作类似的阐述。

S. Siegel 首先根据 Rh 配合物的催化作用的一些基本规律，用配位不饱和度的观点，解释了发生在  $\text{Co}_3\text{O}_4$  上的  $\text{H}_2-\text{D}_2$  交换以及丙烯加氢等反应的活性中心的性质。S. Siegel 所得实验结果如下<sup>[52]</sup>：

(1) 经 400—500℃ 高真空抽气的  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ，对  $\text{H}_2-\text{D}_2$  交换，

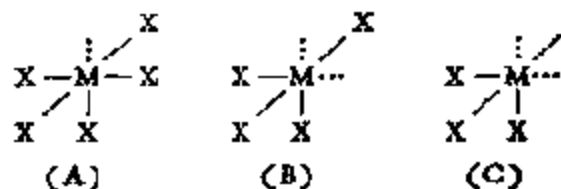
烯烃加氢,以及  $C_2H_4-C_2D_4$  交换等反应都有活性,但能为  $H_2O$  及  $CO$  所毒化。

(2) 在预先吸附  $H_2$  (稳定化)的  $Co_3O_4$  上,  $H_2-D_2$  交换反应的活性很高,但烯烃加氢的活性则明显低于经高温处理的。

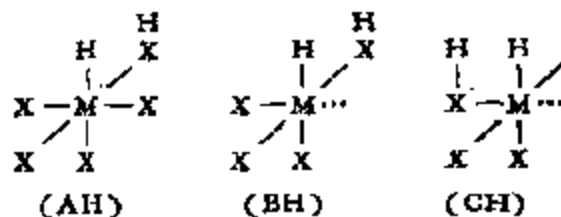
(3) 在烯烃共存的情况下,  $H_2-D_2$  交换反应的活性将受到抑制。

(4) 烯烃用  $H_2 + D_2$  加氢时,生成的产物中以含  $d_0$  和  $d_2$  的为主。没有同时含 H 和 D 的烷烃,也就是说,加氢时氢分子保持了分子个性 (molecular identity)。

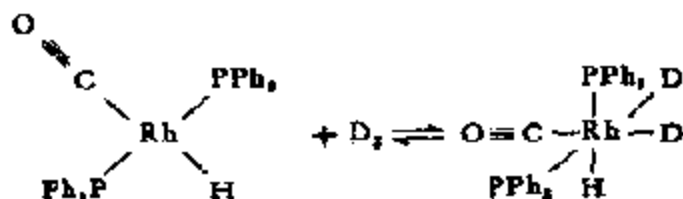
实验结果 (1) 表明了在高温排气时表面存在着配位不饱和的  $Co$  离子,这样的  $Co$  离子要达到配位数 6 时,可以生成如下式所示的配位不饱和度分别为 1(A), 2(B), 3(C) 的物种

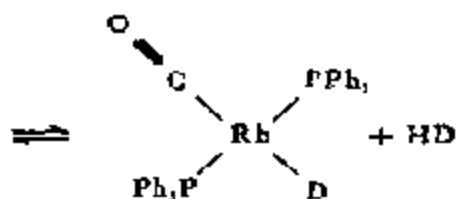


式中 M 为金属离子,而 X 为晶格氧,虚线则表示空配位部位。在引入  $H_2$  的情况下,由于氢的异裂将形成以下三种新的表面物种,即

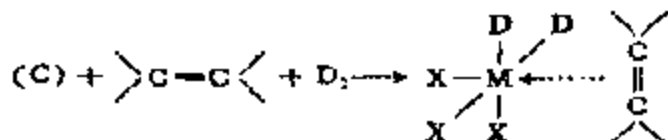


这些活性中心的模型,在均相 Rh 配合物的催化作用中是已经证明了的。例如,和 [CH] 吸附物种相当的 Rh 配合物为  $RhH(CO)(PPh_3)_3$ ,它在  $H_2-D_2$  交换反应中,反应机理可被描述为<sup>[54]</sup>





对于烯烃加氢,也可以借助于与 Rh(II) 配合物相同的机理,说明实验结果(3)如下



同样,预先吸附  $\text{H}_2$  时将发生  $(\text{C}) \rightarrow (\text{CH})$ , 在  $(\text{CH})$  上由于已有烯烃吸附,氢的吸附就较困难,加氢活性就受到了抑制 [实验结果(2)]. 但在  $(\text{CH})$  上,  $\text{C}_2\text{H}_4-\text{C}_2\text{D}_4$  的交换以及丁烯的异构等还是可以进行的。表 10-8 列出了不同配位部位及其和反应的关系。

表 10-8 活性中心的结构和在不同反应中的活性

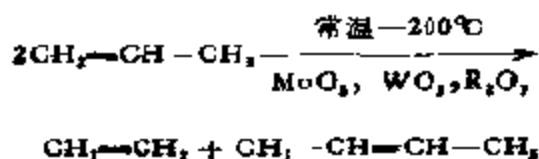
	(A)	(B)	(BH)	(C)	(CH)
1. $\text{CO}$ 及 $\text{C}_2\text{H}_4$ 的吸附	+	+	+	+	+
2. $\text{H}_2$ 的吸附	-	+	-	+	+
3. $\text{H}_2-\text{D}_2$ 交换	-	-	-	-	+
4. 烯烃加氢	-	-	-	+	+
5. $\text{C}_2\text{H}_4-\text{D}_2$ 交换	-	-	-	+	+
6. $\text{C}_2\text{H}_4-\text{C}_2\text{D}_4$ 交换 以及丁烯异构	-	-	+	-	+

S. Siegel 的这种以均相配位催化机理为依据的模型,仅适用于温度比较低的反应。相反 D.A. Dowden 的模型则对高活性的  $\text{Co}_3\text{O}_4$  和  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  比较适用。但如前所述,却存在着没有考虑金属离子氧化态等的缺点。而 Siegel 模型则从配位不饱和度的观点出发,通过金属氧化物上活性中心的概念可以对过程作具体的讨论。例如,烯烃在由 S 修饰的 Ni 上的加氢和异构就可以很好利

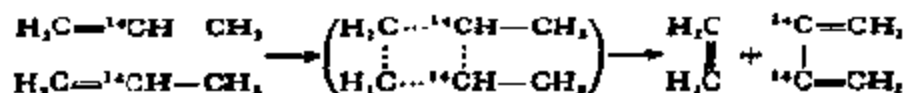
用 Siegel 模型解释<sup>[54]</sup>。

这里要着重指出的是,在以上的讨论中,只是考虑了配位的不饱和度和配位数。事实上,金属离子与反应物之间的键合状态,包括形式和强度则更是应该加以考虑的问题。例如,在烯烃和 O<sub>2</sub> 分子的情况下,当  $\pi$  键有重要作用时,形成  $\pi$  键是否容易就成了重要的问题。譬如,它们在岩盐型结构(100)晶面上的金属离子上吸附时,吸附分子将向金属离子提供电子(形成  $\sigma$  键),为此,金属离子的  $d_{z^2}$  轨道必须是空的,同样,从金属离子向吸附分子反馈电子(形成  $\pi$  键)时,  $d_{xy}$  轨道是否充满电子就相当重要等等。和强场作用相近似,具有  $d^2$ ,  $d^3$ ,  $d^4$  电子构型的过渡金属离子最适合形成  $\pi$  配合物,这就是在 Ziegler-Natta-Philip 型烯烃聚合催化剂中,为什么 Ti<sup>2+</sup>, V<sup>2+</sup>, V<sup>3+</sup> 和 Cr<sup>3+</sup> 等活性最好的原因。

关于金属离子和吸附种之间必须有相应的键合关系,最具有说服力的例子是烯烃的歧化反应 (metathesis)



这个反应不限于过渡金属氧化物催化剂, Mo 以及 W 的配合物催化剂也有催化作用。反应被认为是经由环丁烷进行的<sup>[55]</sup>



但是,按照形成新分子时的 Woodward-Hoffmann 轨道对称守恒原理,由二个这种烯烃分子形成环丁烷的环乃是光允许和热禁阻的,其原因可由图 10-27 说明。也就是说,两个烯烃分子平行排列时轨道的对称性对 P<sub>1</sub> 和 P<sub>2</sub> 面成 SS, AS, SA, AA 顺序时的能量高,而环丁烷则成 SS, SA, AS, AA 的顺序。把对称性相同的轨道互相关联起来,就可以得到如图 10-27 所示的能量相关图。

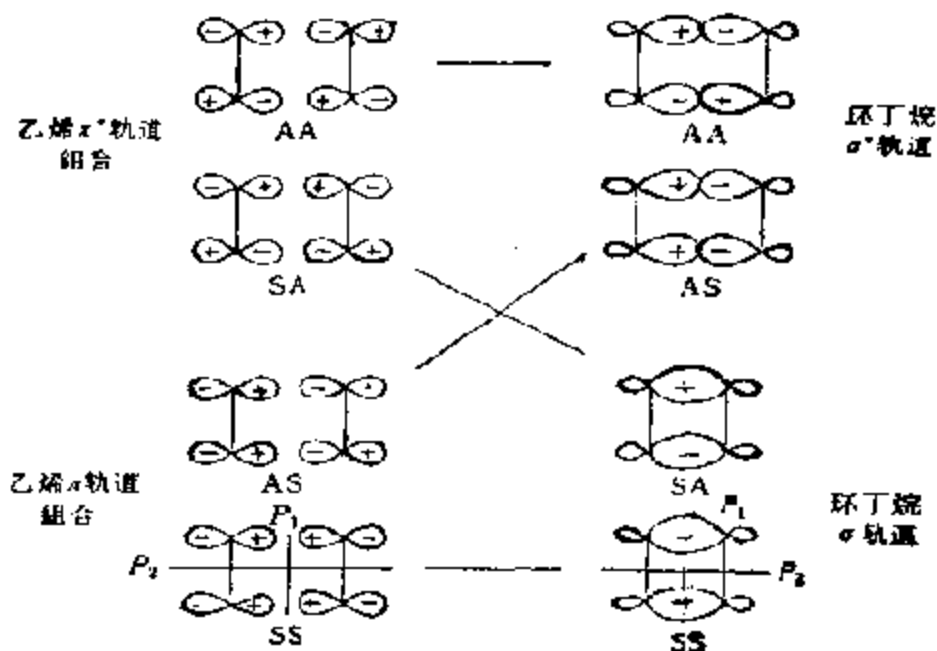


图 10-27 两个烯烃  $\pi$  键环丁烷化的相关图<sup>[56]</sup>

由图可见,为了使反应能够进行,由两个烯烃分子组成的 AS 轨道的电子,必须经由 SA 才能移入环丁烷的 SA 轨道,而从烯烃电子的 AS 轨道向 SA 轨道转移则不是通过热可以激发的,也就是说热禁阻的<sup>[56]</sup>。

然而,当催化剂的金属  $d$  轨道能和烯烃的  $\pi$  轨道作如下的相互作用时,那么,这种禁阻就能立刻消除,也就是说,两个烯烃分子能如图 10-28 那样和金属配位,即烯烃的 AS 和 SA 轨道能分别和对称性相同的金属的  $d_{xz}$  以及  $d_{yz}$  相互作用。这时,当烯烃的 AS 轨道向  $d_{xz}$  提供电子时,烯烃的 AS 空轨道就成了环丁烷的 AS 空轨道,而与此同时,如果  $d_{yz}$  又能向烯烃反馈电子,烯烃的 SA 轨道也就会反过来将电子送入环丁烷的 SA 轨道中<sup>[56]</sup>。

为了能在歧化反应中使氧化物催化剂持有活性,常常需要除去表面上的羟基和使部分的表面还原才有效。看来,这就是为了使金属离子在表面上裸露出来,为形成上述烯烃的  $\pi$ -配位 提供必要的条件。

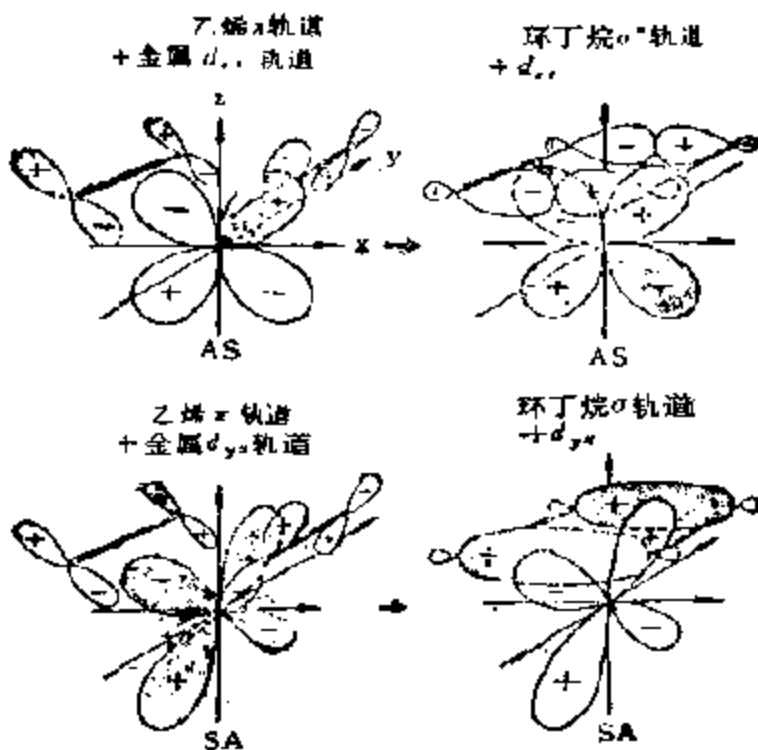


图 10-28 在二分子烯烃生成环丁烷中金属轨道的作用

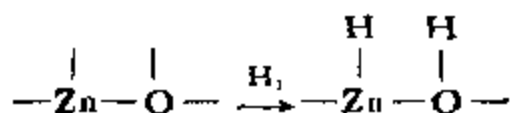
#### 4 反应分子的配位和反应性

下面是吸附在金属氧化物上的一些反应分子的配位状态及反应性的例子。

A.  $H_2$  的吸附和反应性。  $H_2$  在金属氧化物上，通常在液氮温度下即能观察到有吸附发生，几乎不需要活化能，吸附速度很快。在室温以上时就发生活化吸附。前者如  $H_2$  在  $Cr_2O_3$  上于  $-183^\circ C$  吸附时吸附热为  $21.3 kJ/mol^{[5]}$ ，由于比氢的蒸发热  $0.75 kJ/mol$  要大得多，因此认为这已是化学吸附；另外，由于在这样的温度下，还发现除  $Cr_2O_3$  之外， $Co_3O_4$  以及  $NiO$  等对  $H_2-D_2$  交换反应也都有活性，因而甚至认为，在这样的温度下， $H_2$  在这些氧化物上吸附时已完全解离了。氢在室温以上在氧化物上吸附时，同时存在着比较快的和稍慢的二种吸附，但都是解离吸附，而吸附状态，根据 R.P. Eischen 等人由 IR 在  $ZnO$  上获得  $Zn -$

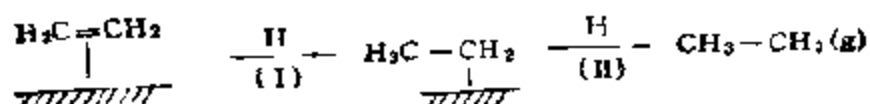


H 以及 O—H 的信息认为属于异裂解离吸附<sup>[60]</sup>。这时 Zn—H 为氢化物，而 O—H 则以质子的形式存在<sup>[60]</sup>



关于这个问题，和在金属上的异裂解离吸附不同，根据 A. L. Dent 等人<sup>[60]</sup>的意见，由 IR 检测到的这种 Zn—H 和 O—H 和上述的相比较，对应于快速吸附。

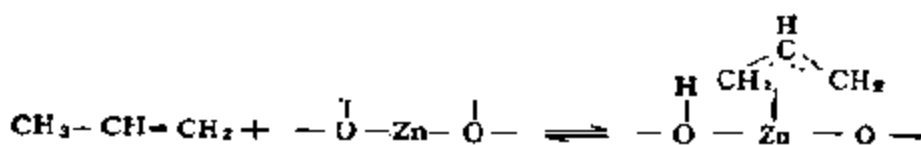
与 H<sub>2</sub> 的解离吸附有关的最基本的反应是 H<sub>2</sub>-D<sub>2</sub> 的交换。在过渡金属氧化物上，H<sub>2</sub>-D<sub>2</sub> 交换反应的活性序列，D. A. Dowden 已根据 CFSE 作过说明（参见表 10-6）。关于这个反应的机理，K. Tamaru 等人曾在 ZnO 上以原位 IR 追踪过 Zn—H 和 OH 物种的变化，认为在室温附近，交换乃是在解离吸附种和气相中的 D<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub> 之间进行的（即按 Eley-Rideal 机理）<sup>[61]</sup>。在氧化物上，H<sub>2</sub>-D<sub>2</sub> 交换反应中的活性中心之间的距离，以及吸附分子在表面上的迁移等，和下面介绍的烯烃加氢反应中的一样。烯烃和分子氢之间的反应是轨道对称禁阻的，加氢时 H<sub>2</sub> 需要预先解离。例如乙烯在 ZnO 上加氢时，就是由氢的解离吸附种（ZnH 和 OH 的氢）和成 π 配位吸附的烯烃相互作用完成的<sup>[60]</sup>



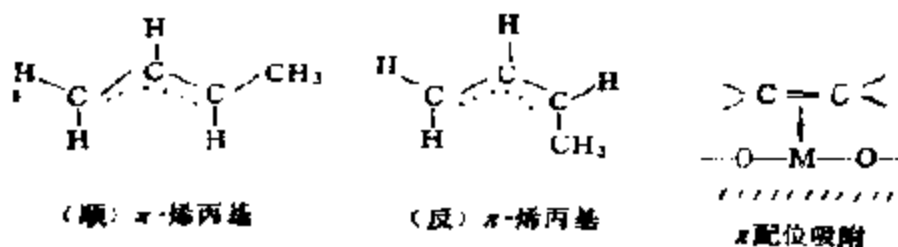
从乙烯对 H<sub>2</sub>-D<sub>2</sub> 交换反应有抑制作用的事实表明，这两个反应的活性中心相同。从(1)，用 D<sub>2</sub> 加氢时，1 和 2 位置上都能加入一个 D，所以可以选择性地生成 d<sub>2</sub>-乙烷(DH<sub>2</sub>C—CH<sub>2</sub>D)，以及(2)，由 H<sub>2</sub> + D<sub>2</sub> 加氢获得的是 d<sub>0</sub> 和 d<sub>2</sub>-乙烷，几乎无 d<sub>1</sub> 物种生成，表明氢分子保持了分子个性等这些事实，可以看出和烯烃在金属上加氢有如下的不同点。即，上述实验事实(1)表明反应(I)以及(II)的逆反应难以实现，而(2)则表明吸附氢之间不能混合，也就是说，活性中心之间的距离相当大，而吸附氢的可迁移性又很

小, 从  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  [63],  $\text{Co}_3\text{O}_4$  [63] 以及  $\text{MgO}$  [63] 也得到了同样的实验结果。对  $\text{H}_2$ - $\text{D}_2$  交换反应, 如上所述, K. Tamaru 认为系按 Eley-Rideal 机理进行的, 这显然和吸附氢不能混合的事实相关。这样一来, 在这种情况下不能按 Langmuir-Hinshwood 机理进行氢交换反应就是理所当然的了。但是, 以上所述的都是室温以下进行的反应, 在高温下按别的机理进行反应当然也不是不可能的。

B. 烯烃的吸附和反应性。在金属氧化物上由丙烯制丙烯醛和己二烯 [1.5], 以及由丁烯制丁二烯等的反应, 众所周知, 均为烯丙基型的氧化反应。这些反应通过在  $\text{Cu}_2\text{O}$  以及  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MoO}_3$  等催化剂上示踪原子法的研究, 确认系经烯丙基吸附种实现的 [64]。R. L. Burwell, Jr 等人在  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  以及  $\text{Al}_2\text{O}_3$  上研究烯烃的异构反应时, 也提出过经由烯丙基吸附种进行反应的机理 [65], 而直接检测到这种吸附烯丙基的实验证据则是由 R. J. Kokes 等人提供的 [67]。他们首先在  $\text{ZnO}$  上通过对吸附丙烯的 IR 光谱研究, 确认存在着  $\pi$ -烯丙基; 这是由氧化物中的氧从丙烯的甲基中除去氢, 而  $\pi$ -烯丙基和裸露的金属离子相互配位而实现的



对丁烯-1, 由 IR 确认则有顺式和反式多种  $\pi$ -烯丙基吸附种。除此之外, 烯烃在金属氧化物上的吸附态还有非解离的  $\pi$  配位吸附。



烯烃在氧化物上吸附时被看作电子供体,吸附后带有正电荷.

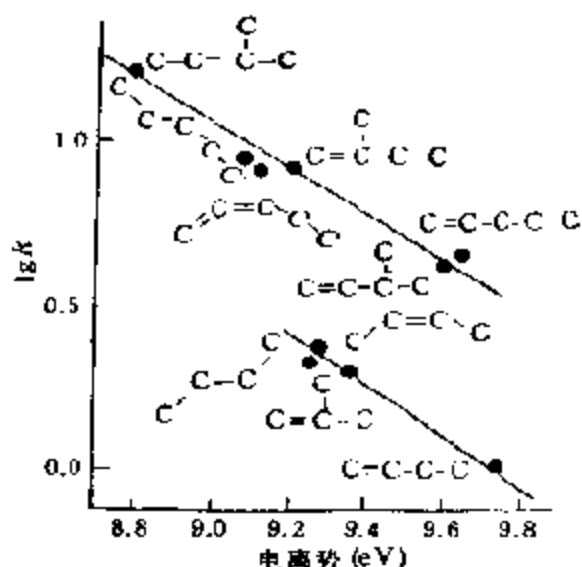
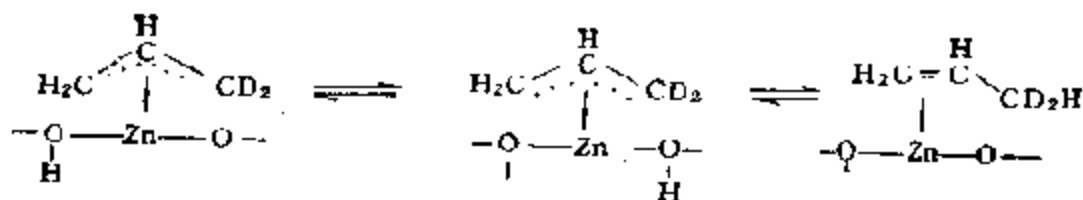


图 10-29  $\text{Co}_3\text{O}_4$  上烯烃的相对吸附平衡常数和电离势的关系(吸附为非离解型)

利用这一性质,可以通过测定吸附时表面电势以及导电率的变化对吸附态作出某种判断。另外, Y. Moru-oka 等人<sup>[66]</sup>在  $\text{NiO}$  和  $\text{Co}_3\text{O}_4$  上,通过竞争吸附法测定了各种烯烃的吸附平衡常数与烯烃电离势之间的关系,如图 10-29 所示,这一结果表明:易于给出电子的烯烃吸附较强,这是对成为电子供体的  $\pi$  配位吸附的一种支持。

烯烃在  $\text{Co}_3\text{O}_4$  上的非离解型  $\pi$  吸附不同于在具有强烈反馈  $d$  电子能力的  $\text{Pd}$ ,  $\text{Pt}$  等金属上的吸附,表明只有向金属氧化物一侧提供电子。从这种非离解型  $\pi$  配位吸附出发,那么,生成上述烯丙基型吸附也就是自然的了。

利用  $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CD}_2$  可以观察到氢的迁移(双键位移),这是通过如下的  $\pi$ -烯丙基配位实现的



丙烯中的氢和  $\text{D}_2$  在  $\text{ZnO}$  上的交换<sup>[69]</sup>、丁烯在  $\text{ZnO}$ <sup>[67]</sup> 和  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ <sup>[64]</sup> 上的异构也都是经由  $\pi$ -烯丙基吸附种中间化合物反应的。这样的  $\pi$ -烯丙基吸附种在氧化物表面上怎样和氧进行反应,乃是烯丙基型选择和完全氧化反应机理中共同感兴趣的问题,不久前,

窪川裕<sup>[63]</sup>等人以及 E.L. Kugler 等人<sup>[70]</sup>对吸附在 ZnO 上的  $\pi$ -烯丙基吸附种和氧的反应进行了追踪。窪川裕等观察到<sup>[63]</sup>,  $\pi$ -烯丙基的氧化是经由与一分子吸附氧  $O_2$  反应生成的中间体进行的, 系同时生成蚁酸离子和乙酸离子的过程。由向气相排出的产物有  $CO_2$  和  $H_2O$  可见, 这是完全氧化的途径。E.L. Kugler 等人从

反应中还检测到了缩水甘油醛  $H_2C \overset{O}{\diagup} - CHCHO$ , 但这是否是生成丙烯醛的中间体尚未确定。

在丙烯以及丁烯等的脱氢二聚反应中,  $\pi$ -烯丙基在氧化物金属离子上的配位状态也至关重要<sup>[73]</sup>, 但这些反应大都需在有多种活性中心的复合氧化物上才能完成, 作用细节将在下一节中详细讨论<sup>[71]</sup>。

C. CO 的吸附及反应性。关于以金属离子作为 CO 吸附中心的问题, 已在金属氧化物表面一节中[第七章第五节(3)]作过概要的介绍。这里着重说明金属氧化物表面和吸附 CO 之间的键的性质, 其主要之点可概括为:

(1) CO 必定在碳原子一侧吸附。

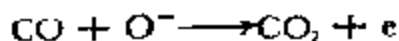
(2) 在氧化物上, 由吸附 CO 的碳原子和金属离子形成键时, 几乎都是由 CO 向金属离子提供电子 ( $\sigma$  键) 的, 没有由金属离子向 CO 反键  $\pi$  轨道 ( $\pi^*$ ) 反馈电子 ( $\pi$  键) 的。

(3) 和 (2) 相关联, CO 乃是作为电子供体吸附在金属氧化物上的, 因此之故, 当 CO 在 n 型半导体上吸附时, 导电率将有所增大, 而在 p 型半导体上吸附时则相反, 导电率减小。

上述(1)由 CO 的分子轨道即可理解。这里, 由于 CO 的最高已占分子轨道 (HOMO) 系由碳原子的  $2s$  和  $2p$  原子轨道所组成, 而这个轨道则被碳原子上原来的孤对电子所占有。关于(2), 已知在金属上吸附的 CO 以及金属羰基配合物, 它们除了和电子供体形成  $\sigma$  键之外, 还外加反馈的  $\pi$  键, 所以, 金属—碳键的强度较大, 这里, 与之相对照, 可从 CO 碳—氧键拉伸频率在 IR 谱图上的峰位置的变化加以分析。在有反馈的情况下, 就涉及到 CO

的反馈  $\pi^*$  轨道,故 CO 的拉伸频率应向低波数一侧移动。吸附在氧化物上的 CO,其拉伸频率通常都出现在  $2200\text{cm}^{-1}$  附近的高波数处<sup>[73]</sup>,而金属上吸附的 CO 以及金属羰基化合物中 CO 的拉伸频率,则位于  $2100\text{--}1900\text{cm}^{-1}$  范围之内;低于气相 CO 的拉伸频率  $2143\text{cm}^{-1}$ 。由  $2200\text{cm}^{-1}$  附近的波数高于气相 CO 的  $2143\text{cm}^{-1}$  以及文献中关于只有  $\sigma$  键的配合物羰基硼 ( $\text{H}_2\text{BCO}$ ) 中 CO 的拉伸频率为  $2160\text{cm}^{-1}$  和  $\text{CO}^+$  的为  $2184\text{cm}^{-1}$  判断,包括上述(2),(3)在内的仅形成一种  $\sigma$  键的结论,应该说还是有依据的。不过,虽然  $\text{CO}^+$  已在氧化钪上由 ESR 检测了出来<sup>[74]</sup>,而直接和  $2200\text{cm}^{-1}$  这样高的波数相关的模型至今还没有提出来。与此相对应,在金属 Pt 上,由 Auger 以及 XPS 研究却确实证明了有电子自金属表面向 CO 的转移<sup>[74]</sup>。据此,CO 在金属和金属氧化物上的吸附确实不同,这很可能和氧化物中的金属离子,根据 R. G. Pearson 的分类,大都属于硬酸,和作为软碱的 CO 相互作用时,通过反馈生成  $\pi$ -键的能力一般来说不大有关。

关于 CO 的反应可举 CO 的氧化反应为例。由于已有很多总结性文献<sup>[75]</sup>,读者可参阅有关资料,这里只着重指出,在为氧化物催化剂催化的 CO 的氧化反应中,以 CO 和表面吸附氧种的  $\text{O}^-$  反应时反应性最高<sup>[76]</sup>,这时



这个反应已在利用由  $\text{N}_2\text{O}$  分解生成的  $\text{O}^-$  氧化时得到确证。当 CO 用  $\text{N}_2\text{O}$  氧化时,反应也有不按生成  $\text{O}^-$  的机理进行的。根据 A. Kazusaka 等人在还原状态的  $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$  上用  $\text{N}_2\text{O}$  氧化 CO 时发现,在  $0\text{--}120^\circ\text{C}$  即有反应的实验事实<sup>[77]</sup>,认为在这样低的温度下就有氧化活性是由于由  $\text{N}_2\text{O}$  生成的  $\text{O}^-$  与 CO 反应比经由吸附的 CO 和吸附的  $\text{N}_2\text{O}$  直接反应生成  $\text{CO}_2$  更占优势。

D. 分子氧的吸附和反应性。以金属氧化物为催化剂时,氧化反应的活性一般均受各种氧种的活性所支配,而选择性则取决于被氧化分子以及活性氧种之间反应性。在氧化物上,可以进攻被氧化物质的氧种有各种吸附氧种和晶格氧  $\text{O}^{2-}$ ,作为吸附氧种

有  $O_2$ ,  $O_2^-$ ,  $O^-$ ,  $O^{2-}$  等, 关于上述各种吸附氧种的形成过程以及在氧化物表面上的配位状态已在本书第七章第五节(3)氧化物表面的叙述中作过说明。在本节中将着重说明这些氧种的反应性。直到目前为止, 在吸附氧种和催化剂活性之间还没有建立起一般的相互关系, 氧化物催化剂的活性可因吸附氧种的不可相差甚远。

最近, 对吸附氧种的反应性用 ESR 等方法开展了广泛的研究。一般来说,  $O^-$  在低温下对 CO、烯烃的反应性要比  $O_2$  等的高得多。 $O_2^-$  在室温下除了在 Ag 上对 CO 是没有反应的。对烯烃的反应性也比较稳定。在部分还原的  $V_2O_5/SiO_2$  上生成的  $O_2^-$  和  $O^-$  与丙烯反应时<sup>[78]</sup>,  $O^-$  在  $-80^\circ\text{C}$  即能迅速反应, 但没有检测出丙烯的中间氧化物。在室温下,  $O_2^-$  与之反应时除了生成  $CO_2$ , CO 之外, 还有乙醛、丙醛、氧化丙烯、丙酮等生成。由于只生成很少量的丙烯醛, 认为反应是通过生成氢过氧化物型中间体进行的。在 ZnO 上,  $\pi$ -烯丙基和吸附氧反应时的生成物中有  $CO_2$  和  $H_2O$ , 认为反应有可能是通过生成别的中间体进行的<sup>[79]</sup>。

吸附氧种的反应性除了因结构不同外, 因反应条件的不同, 也会有所不同。例如在 Ag 上,  $O_2^-$  对乙烯氧化成环氧乙烷的反应是活性的, 而  $O^-$  则对完全氧化具有活性。在氧化物催化剂上, 一般地说没有  $O_2^-$  等的反应, 但在反应温度不高时却要充分考虑。烯烃在  $V_2O_5-MoO_3$  催化剂上在温度低于  $250^\circ\text{C}$  时于水蒸气存在下的氧化水合裂解反应就是一个例子<sup>[80]</sup>。这个反应分二步进行, 在酮类的氧化裂解反应中, 通过由 ESR 检测出的  $O_2^-$ , 以及反应性和氧压有一次方的速度关系等等, 认为这可能和吸附在还原的  $V^{4+}$  上的  $O_2$  有关, 因此推断在这个反应中也生成了和液相均相自动氧化相类似的氢过氧化物中间体<sup>[81]</sup>。

通常, 烯丙基型氧化反应的反应温度较高, 所以不必考虑  $O_2$ ,  $O_2^-$  的作用。但是, 像  $O^-$  等解离吸附种的作用就非考虑不可。在这些场合, 反应速度和氧分压的关系在氧压不太高时约为  $1/2$  次方。H. Wise<sup>[82]</sup> 等人用  $^{18}O_2$  研究由丙烯氧化到丙烯醛的

反应中发现,尽管参与反应的大部分氧种是晶格氧,吸附氧种也是参与了反应的。

不同吸附氧种具有不同反应性的例子很多。这里还可以举和氢的反应为例<sup>[83]</sup>。在  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  上吸附氧后,于  $125^\circ\text{C}$  以脉冲送入氢并升温。随脉冲氢量的增加,  $T_M = 350^\circ\text{C}$  的峰 ( $\beta$ ) 相应减小,相反,  $T_M = 480^\circ\text{C}$  的峰 ( $\gamma$ ) 则增加(图 10-30),当氢的脉冲量超过  $0.5\text{ml}$  时,  $\gamma$  峰几乎就不再变化,这就是说,  $\gamma$  氧在  $125^\circ\text{C}$  时几乎没有将氢氧化的能力。这里,在图中给出的  $\beta$  峰的减少量 ( $A_{\text{H}_2}$ ) 和  $\gamma$  峰的增加量 ( $A_{\text{H}_2}$ ) 之比大概等于 0.5,表明  $\beta$  峰为以分子形式吸附的氧种,而  $\gamma$  峰则为以原子状态存在的吸附氧种,也就是说,反应系按下式进行的

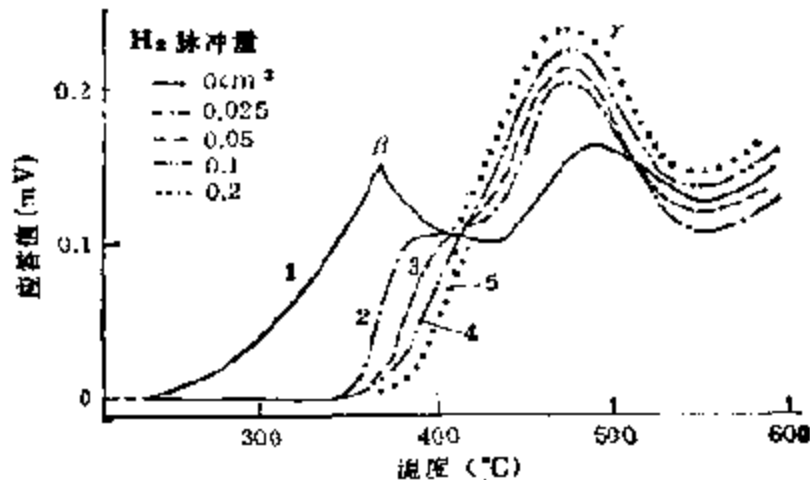
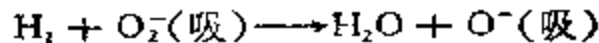


图 10-30  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  上不同吸附氧种和氢的反应

$$\frac{A_{\text{H}_2}^{\text{H}}}{A_{\text{H}_2}} = \begin{matrix} 1 & 2 & 3 & 4 & 5 \\ - & 0.46 & 0.54 & 0.46 & 0.61 \end{matrix}$$

E. NO 的吸附和反应性。最近,由于消除 NO 的污染问题,引起了催化工作者对 NO 的吸附、催化转化等的广泛兴趣。迄今为止,已有大量从金属、金属氧化物、经金属离子交换的分子筛等多方面作过研究的报道<sup>[84]</sup>。

NO 比 CO 多一个价电子,存在于反键轨道  $\pi^*$  之上。因此,

它和金属离子的配位(或者吸附)要比 CO 复杂,可以因  $\pi^*$  电子的转移,或者加入以至取走电子而形成  $\text{NO}^+$  (三重键)、 $\text{NO}$  (2.5重键)以及  $\text{NO}^-$  (二重键)等多种电子状态。另外,在  $\text{NO}$  中的氮原子一侧还存在着高轨道能的孤对电子,这样的电子对可以作为电子的供体,与金属离子配位也相当容易。众所周知,亚硝基( $\text{NO}$ )作为配体,就可以和金属离子形成诸如:  $\text{M}^{(n-1)+} \leftarrow \text{NO}^+$ ,  $\text{M}^{n+} \leftarrow \text{NO}$ , 以及  $\text{M}^{(n+1)+} \leftarrow \text{NO}^-$  等多种多样的配位化合物。这里,从金属向  $\text{NO}$  反馈电子,实际上对键强也有很大的影响。以  $\text{NO}$  作为配体时,  $\text{NO}^+$  型的以及  $\text{NO}^-$  型的配位已经 IR 以及 X 线结构分析作过很好的研究。表 10-9 列出了这方面的主要结果<sup>[10]</sup>。由表中的数据可见,  $\text{NO}^+$  型配位为线型的  $\text{M}-\text{N}-\text{O}$ , 而  $\text{NO}^-$  型配位则为弯曲的  $\text{M}-\text{N}-\text{O}$ , 键角为  $120^\circ$ 。从  $\text{NO}$  的拉伸频率分析,后一种情况中的键距较弱,因此,  $\text{N}-\text{O}$  键可望在  $\text{NO}^-$  型吸附中发生断裂。

表 10-9 亚硝基配合物以及  $\text{NO}$  的物理化学性质<sup>[10]</sup>

金属配合物	$\text{NO}^+$	$\text{NO}^-$
结 构	直线型	弯曲型
$\text{M}-\text{N}-\text{O}$ 角	$180^\circ$	$120^\circ$
电子状态	$sp$ ; $\text{M} \leftarrow \text{NO}^+$ NO 的 $\pi^*$ 轨道电子向金属的 $d$ 轨道迁移,由 N 的孤对电子配位	$sp^3$ ; $\text{M} \leftarrow \text{NO}^-$ 金属的 $d$ 电子向 NO 的 $\pi^*$ 轨道迁移,由 N 的孤对电子配位
$\text{N}-\text{O}$ 键	强化	弱化
$\text{M}-\text{N}$ 键	强	弱
键距, $\text{N}-\text{O}$ ( $\text{\AA}$ )	1.10—1.20	1.15—1.25
$\text{M}-\text{N}$ ( $\text{\AA}$ )	1.57—1.78	1.86—1.96
$\text{N}-\text{O}$ 的拉伸频率( $\text{cm}^{-1}$ )	1900—1700	1720—1520

$\text{NO}$  在不同氧化物上的吸附等温线( $25^\circ\text{C}$ )如图 10-31 所示。



根据 H.C. Yao 等人的意见<sup>[66]</sup>, 如在  $\text{CuO}$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  等金属氧化物上, 室温时每个表面金属离子可吸附 1 个  $\text{NO}$  分子, 而且吸附比  $\text{CO}$  强。另外, 在大多数情况下, 还原状态下的吸附更为强而迅速。例如,  $\text{Cr}^{3+} > \text{Cr}^{6+}$ ,  $\text{Fe}^{2+} > \text{Fe}^{3+}$ 。这在吸附热中也表现出来。例如:  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  为  $69.0\text{kJ/mol}$ ;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  为  $20.5\text{kJ/mol}$ 。但是, 对  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  来说, 表面由于  $\text{NO}$  分解而很容易氧化。从图 10-31 可见, 吸附量可因尖晶石型的氧化物种类而有大幅度的变化, 其中四配位的金属离子, 由于没有裸露在表面上, 所

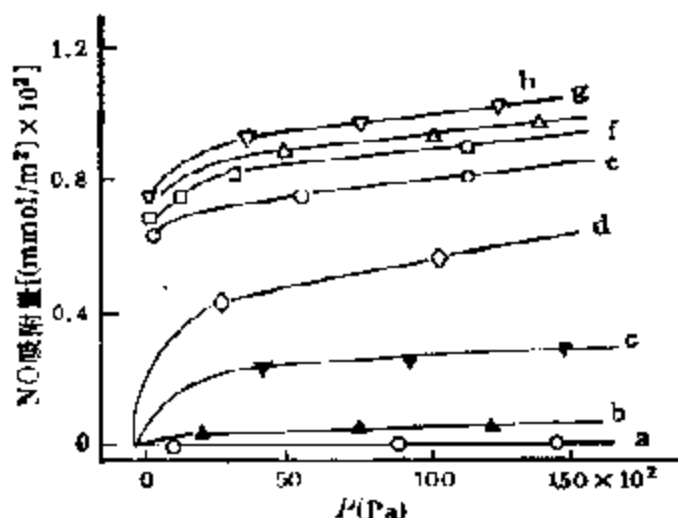


图 10-31  $\text{NO}$  的吸附等温线 ( $25^\circ\text{C}$ )<sup>[66]</sup>

(a)  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; (b)  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ ; (c)  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ ; (d)  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ ;  
(e)  $\text{CuO}$ ; (f)  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$ ; (g)  $\text{NiO}$ ; (h)  $\text{Co}_3\text{O}_4$ 。

以也就没有吸附能力, 例如  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ , 其中  $\text{Co}$  是四配位的, 几乎不能吸附  $\text{NO}$ 。

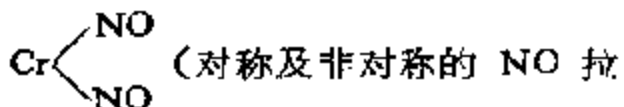
关于  $\text{NO}$  在氧化物上的吸附状态也已有不少报道。例如, J. W. London 等人认为在  $\text{CuO}/\text{SiO}_2$  上吸附的  $\text{NO}$  是  $\text{M}-\text{NO}^+$  ( $1890\text{cm}^{-1}$ ), 另外还有  $\text{M}-\text{O}-\text{NO}_2$  和  $\text{M}-\text{O}-\text{N}-\text{O}$

( $1650\text{cm}^{-1}$ ),  $\text{M}^+ \left\langle \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array} \right\rangle \text{NO}_2^-$  ( $1575\text{cm}^{-1}$ ) 以及  $\text{M}^+-\text{O}-\text{NO}_2$

( $1510\text{cm}^{-1}$ ) 等。在  $\text{NO}$  与  $\text{CO}$  之间则存在着竞争吸附<sup>[67]</sup>。

H. Niiyama 等人在 Co-氧化物-SiO<sub>2</sub> 上吸附 NO 时,发现在  $\nu_{NO}$  为 1850cm<sup>-1</sup> 和 1790cm<sup>-1</sup> 处有两种吸附种。后者为较强的吸附种, 是还原表面和 NO 反应的中间体<sup>[88]</sup>。该频率在 NO 和碱性物质(例如, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>, CO 等)共吸附时向低波数一侧, 而和酸性物质(例如 HCl 等)共吸附时则向高波数一侧位移, 这被认为是由于 Co 向 NO 反馈电子而引起的。

A. Zecchina 等人曾对 NO 在 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(-SiO<sub>2</sub>) 上的吸附作过详细研究<sup>[89]</sup>。在 1865, 1810 以及 1747 cm<sup>-1</sup> 处观察到了 IR 吸附(图 10-32), 其中 1865 以及 1747cm<sup>-1</sup> 处的吸收, 无论改变吸附量还是样品处理条件都表现出有完全相同的行为, 因此被认为是同一种吸附种。另外, 由于 NO 在 Cr 离子上的吸附量刚好是 2 mol, 因此可归宿为



1810cm<sup>-1</sup> 乃是一个配位部位空着的没有吸附 NO 的 Cr 离子的吸收, 可记作 Cr-NO, 前者比较稳定, 在 200℃ 排气时依然有相当的量残存在表面上, 而后者在排气过程中即能完全脱附, 由图可见, 经室温下用 O<sub>2</sub> 处理过的样品, 就不能再生成前一种吸附种, 这显然是由于 Cr 的空配位部位在处理时被堵塞了的原故。另外, 在实验中还发现经高温排气处理的样品, 由于表面状态的变化, 对前一种吸附种的吸附部位减少了, 而对后一种的则有所增加, J. B. Peri 对吸附在 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Cr 的担载量为 0.3—5%) 上的 NO 也进行了同样的研究, 可是, 所得结果和上述 A. Zecchine 的归宿不同<sup>[90]</sup>。

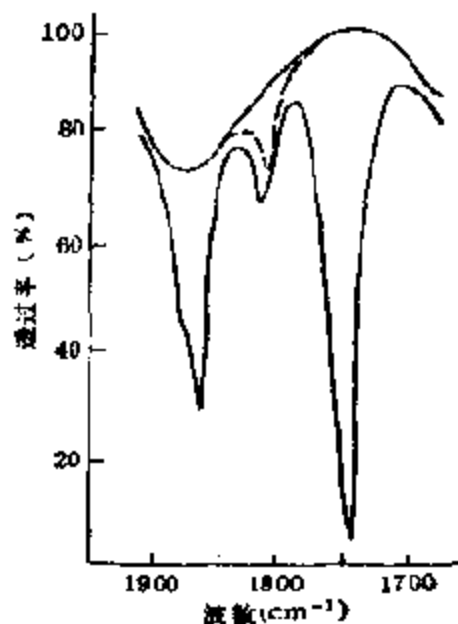
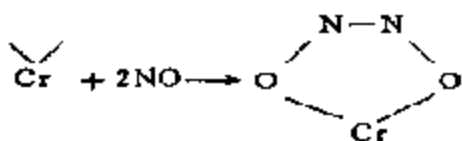
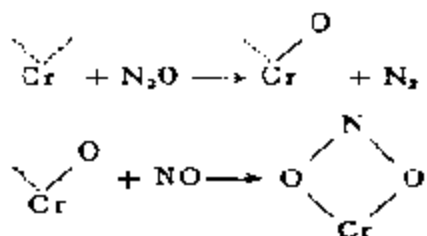


图 10-32 吸附 NO 的 IR 光谱图<sup>[89]</sup>  
 —: NO 在 0.5% 还原样品上的吸附 (9.3Pa); ---: NO 在吸附前经氧处理 (室温,  $5.3 \times 10^3$  Pa) 过的样品上的吸附 (9.3Pa)

E. L. Kugler 等人和 A. Zecchina 等人一样, 在  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  上吸附  $\text{NO}$  后也观察到同样的三个吸收峰, 即  $1875$ ,  $1800$  和  $1745\text{cm}^{-1}$ 。不仅对  $1800\text{cm}^{-1}$  吸收的归宿与 A. Zecchina 的相同, 而且对二聚体 ( $\text{NO}$ )<sub>2</sub> 还提出了吸附形式<sup>[11]</sup>



对这种假设, 他们还从同位素  $^{14}\text{NO}$  和  $^{15}\text{NO}$  在波数上产生的位移得到了实验上的支持。除此之外, 他们还在低波数  $1285$  以及  $1180\text{cm}^{-1}$  处观察到二个吸收。这是在经过  $\text{N}_2\text{O}$  处理后的样品上发现的, 因此把它们归为如下的螯合型  $\text{N}_2\text{O}$  吸附种



概言之,  $\text{NO}$  在  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  上的主要吸附和  $\sim 1750$ ,  $\sim 1870\text{cm}^{-1}$  两个强吸收相对应。其中 2 个  $\text{NO}$  分子强吸附在 1 个表面  $\text{Cr}$  离子上这一点大体上已经一致, 但吸附种的形态如何尚不能确定。

最后, 关于  $\text{NO}$  的反应性, 已知它在分解、氧化、还原等所有反应中都有活性。其中, 从净化  $\text{NO}_x$  的观点看, 最理想的当推从  $\text{NO}$  分解成  $\text{N}_2$  和  $\text{O}_2$ ; 这在热力学上是可能的。但是, 通过很多催化剂的试验, 迄今尚未发现在温和条件下对这个反应有实用价值的催化剂。在还原的催化剂表面上,  $\text{NO}$  发生分解生成  $\text{N}_2$  和  $\text{N}_2\text{O}$ , 而氧残留在催化剂上则使表面氧化而失活。由于  $\text{NO}$  在还原表面上的分解反应, 通常在  $100^\circ\text{C}$  左右的低温下即能发生(例如,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Ru}$  等金属), 所以, 为了在正常状态下, 例如在氧化物催化剂上, 也能使  $\text{NO}$  发生分解, 就必须将残留在表面上的氧除尽。然而, 这又非要在相当高的温度下进行不可, 因此在实际中采用和  $\text{H}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}$  等还原剂共存, 使催化剂表面保持还原状态的条件

下将 NO 分解的工艺不可,显然,这不是没有道理的。尽管这时的反应机理已经不同<sup>[2]</sup>。

#### 四、氧化-还原型氧化物的复合效果

催化剂的协合效应 (synergistic effect) 是催化研究中一个普遍感兴趣的问题,因为几乎在所有的催化体系中,包括均相、酶、多相中都可以观察到这种现象。例如,在金属催化剂中的氢溢流、强相互作用 (SMSI)、在金属酸-碱催化剂中酸的形成过程等无一不与这个问题有关。如本章第一节所述,这在氧化-还原型氧化物中则更为复杂和重要。许多由两种以上、有时甚至七种氧化物组成的有重要实用意义的工业催化剂,之所以具有极好的催化功能,看来,就是由于它们充分发挥了相互之间的协合作用的结果。

如众所周知,当在金属氧化物中加入第二组分时,金属氧化物的形态和结构将因其性质、加入量以及制备条件而有显著不同,例如,即使是机械混合,也可以制成由微晶组成的混合物、组成不固定的复合氧化物、固溶体、无定形物质或者膜状物等等。当然,这些物质都可以作为催化剂,根据大量的研究结果,一般说来,物理

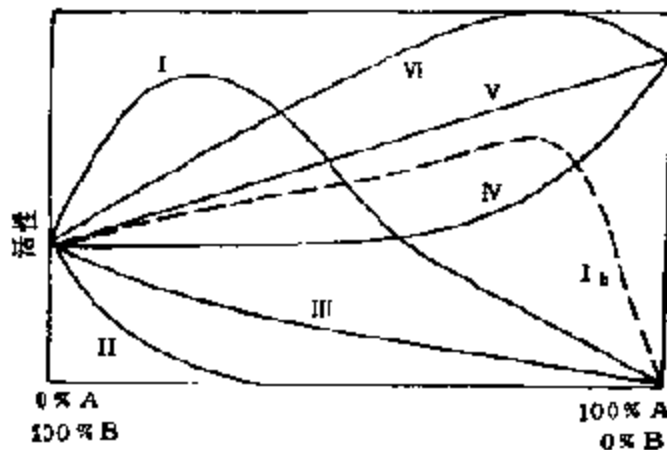


图 10-33 二元氧化物活性和组成的关系

I—III: 由一个活性和一个不活性氧化物组成的体系; IV—VI: 两种都有活性的氧化物体系

混合物以及微晶混合物的活性往往只是组成氧化物的活性加和，(参见图 10-33 直线 V)，但一旦形成复合氧化物或者固溶体，那么，情况就要复杂得多，第二组分可以通过各种各样的作用，影响催化剂的活性，图 10-33 中不同曲线反映了这种复杂的情况<sup>[63]</sup>。在最近一个时期内，对覆盖在催化剂表面上的活性膜状物的催化性质引起了很大兴趣。它们可以是简单的活性氧化物<sup>[64]</sup>，或者是固溶体及复合氧化物等等<sup>[65]</sup>，特别是后者，在氧化-还原型催化剂中具有极为重要的意义。前者一般为担载在具有某种催化功能载体(如  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ) 上的  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MoO}_3$  等，它们具有很好的氧化丙烯成酮的功能。后者例如由丙烯氨氧化制丙烯腈的  $\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}\text{BiMo}_{12}\text{O}_x$  型催化剂，据 X 射线衍射分析及 XPS 研究结果，这种催化剂颗粒的内部为  $\text{M}_x^{\text{II}}\text{MoO}_4$ ，而其上为钼酸铁，表面活性层则为钼酸铋，如图 10-34 所示。氧化-还原型氧化物相互之间的协合作用是多种多样的，作为第二或第三组分的作用可归纳如下：

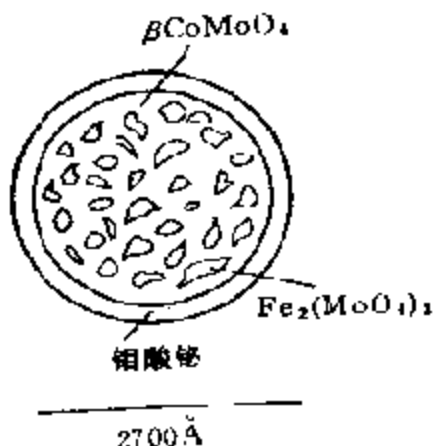


图 10-34  $\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}\text{BiMo}_{12}\text{O}_x$  催化剂的组成示意图

为钼酸铋，如图 10-34 所示。氧化-还原型氧化物相互之间的协合作用是多种多样的，作为第二或第三组分的作用可归纳如下：

- (1) 稳定催化剂的结构和活性部位，起载体的效果；
- (2) 改变催化剂的电子结构和形成不同的缺陷结构，提高氧化-还原性；
- (3) 改变表面金属离子的配位(吸附)状态，提高反应性；

- (4) 在一个反应中参与基元步骤，起多种活性中心的作用；
- (5) 在多功能催化剂中担负某一催化功能。

这样的分类当然是任意的，然而，上述这些效果却是相互关联着的，所以，尽管这方面有大量研究，但对这些效果发生的缘由已有明确科学依据作出解释的并不多，而不清楚的地方却不少。在本章中将以一些典型的简单二元氧化物体系为例，从固态化学反应以及固体结构的角度出发，探讨在它们复合之后，产生上述不同

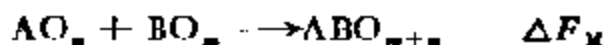
作用的内在因素,在此基础上,再在本章最后一节中,结合复杂氧化物催化剂在一些有重要意义的反应中的作用机理,作进一步的综合说明。

根据本书对氧化物催化剂的分类,氧化-还原型催化剂同样也可分为简单、混合和复合氧化物三类,在以上1—3节中,已对简单氧化物在氧化-还原中的作用机理和本质作了较为详细的介绍,而氧化-还原型混合和复合氧化物活性部位的形成和酸碱型混合( $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ )以及复合(分子筛)氧化物一样,也将主要通过固溶体和复合氧化物来实现。这些由两个简单氧化物组成的固溶体或者复合氧化物既可以存在于整个体系之内,也可以作为活性组分担载在一个作为载体的金属氧化物之上。下面将首先探讨一下由两种氧化物组成的固溶体以及复合氧化物的热力学。

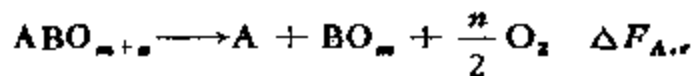
### 1. 二元氧化物的热力学性质

众所周知,在一种氧化物中添入另一种氧化物时,即可明显改变其氧化-还原性能,这显然会和它们的热力学性质改变有关。

对由氧化物  $\text{AO}_n$  和  $\text{BO}_m$  形成的复合氧化物

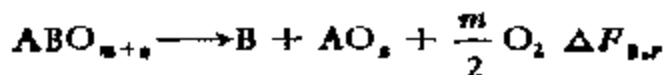


还原时,首先要研究A和B哪一个被还原。在只有A被还原的情况下



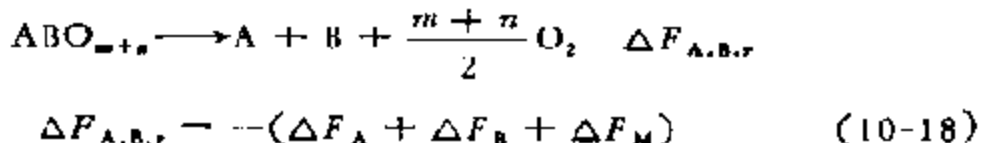
$$\begin{aligned} \Delta F_{A,r} &= \Delta F_B - \Delta F_{\text{ABO}_{m+n}} \\ &= \Delta F_B - (\Delta F_A + \Delta F_B + \Delta F_M) \\ &= -(\Delta F_A + \Delta F_M) \end{aligned} \quad (10-16)$$

这里,  $\Delta F_A, \Delta F_B$  以及  $\Delta F_{\text{ABO}_{m+n}}$  分别为  $\text{AO}_n, \text{BO}_m$  及  $\text{ABO}_{m+n}$  的生成自由能。同样,只有B被还原时



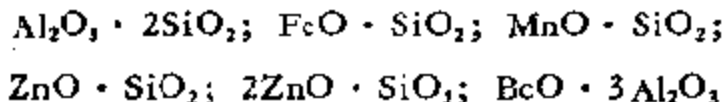
$$\Delta F_{B,r} = -(\Delta F_B + \Delta F_M) \quad (10-17)$$

如果 A 和 B 都被还原



那么，A 和 B 哪一个被还原呢？看起来将是单独时容易还原的氧化物。因为不管哪一个氧化物被还原都要加一个等量  $\Delta F_M$ ，也就是说，当氧化物  $AO_n$  转化成  $ABO_{m+n}$  的形态时，一般地说， $\Delta F_A < 0$ ，而  $\Delta F_M$ ，如下所述，在大多数情况下也都是  $\Delta F_M < 0$ 。如上式所示，复合氧化物还原所必需的自由能还需加上  $\Delta F_M$ ，因此，大部分复合金属氧化物都是难于被还原的，关键问题只是  $\Delta F_M$  值的大小而已。

通过热力学数据了解的 100 多种复合氧化物的  $\Delta F_M^\circ$  (298K 时的值)，几乎均是负的<sup>[6]</sup>。  $\Delta F_M$  为正值的若干个复合氧化物如下



主要是一些硅酸盐，都属于低温不稳定、高温稳定型的复合氧化物。除此之外，其它复合氧化物的  $\Delta F_M$  值都是负的，特别是含  $Li_2O$ 、 $Na_2O$  等碱金属氧化物以及含  $CaO \cdot BaO$  等的碱土金属氧化物的复合氧化物，负值更大(绝对值大于 125.5kJ/mol)。与此相对应，尖晶石  $MgO \cdot Al_2O_3$  的为 -36.2kJ/mol，萤石  $NiO \cdot Fe_2O_3$  的为 -18.2kJ/mol， $FeO \cdot TiO_2$  的为 -39.7kJ/mol 等等。另一部分的结果示于图 10-35 中。该图以单独氧化物的  $\Delta F_A^\circ$  为横轴， $\Delta F_{A,r}^\circ$  为纵轴绘成。可见大多数均位于 45° 直线之下，位于 45° 直线上的各点表明由该氧化物组成的复合氧化物的还原性和单独的一样，而直线下方的则表示较难于还原。为了参考起见，图中还给出了烯烃以及氢氧化物的  $\Delta F^\circ$  值，由此可以判断反应是否按氧化还原机理进行。

关于金属氧化物催化剂氧化-还原性质的变化,虽然只是定性的,但已有这方面的实验数据。例如,担载在  $\gamma$ -氧化铝上的氧化钨,由于氧化铝和氧化钨之间的相互作用的关系,变得很难为氢所还原<sup>[97]</sup>。又如,氧化钨  $WO_3$ , 以及分散担载在  $\gamma-Al_2O_3$  上的氧化钨,同样在高温下用氢还原,  $WO_3$  可以很容易地转化成金属钨,而分散在氧化铝上的则保持氧化状态,并有  $Al_2(WO_4)_3$  生成。然而,如果担载在  $SiO_2$  上,那就很容易还原成金属了<sup>[98]</sup> (参见图 10-36)。

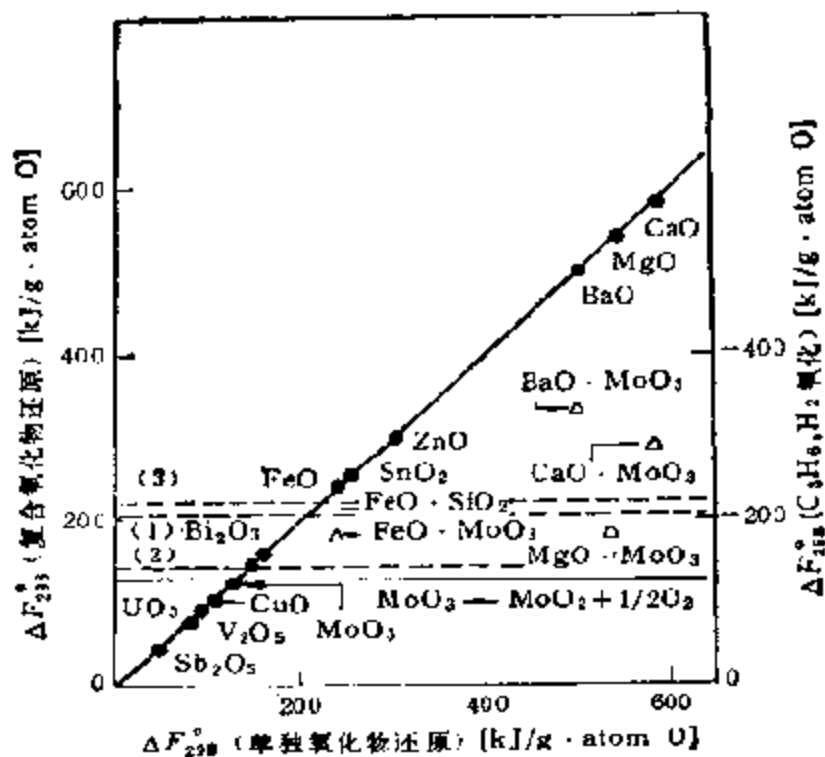
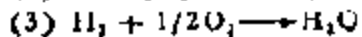
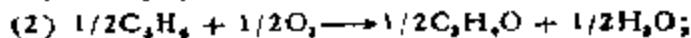
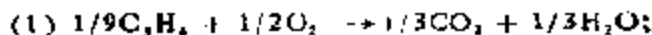
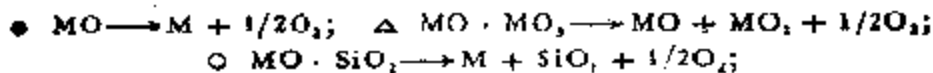
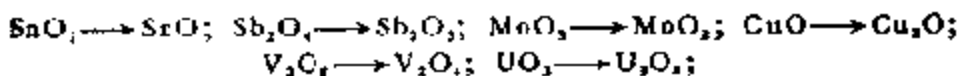
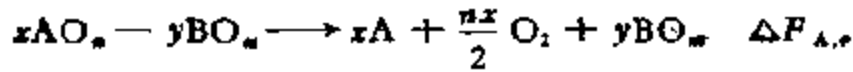
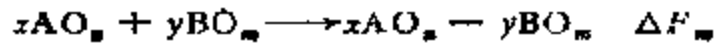


图 10-35 复合氧化物还原的  $\Delta F^\circ$  值





对于由  $AO_n$  和  $BO_n$  二种氧化物形成的固溶体



上式表示，固溶体 ( $xAO_n - yBO_n$ ) 中的 A 被还原时，固溶体本身也分解的情况。这和上述复合氧化物的情况一样，令固溶体的生成自由能为  $\Delta F_{SS}$ ，则

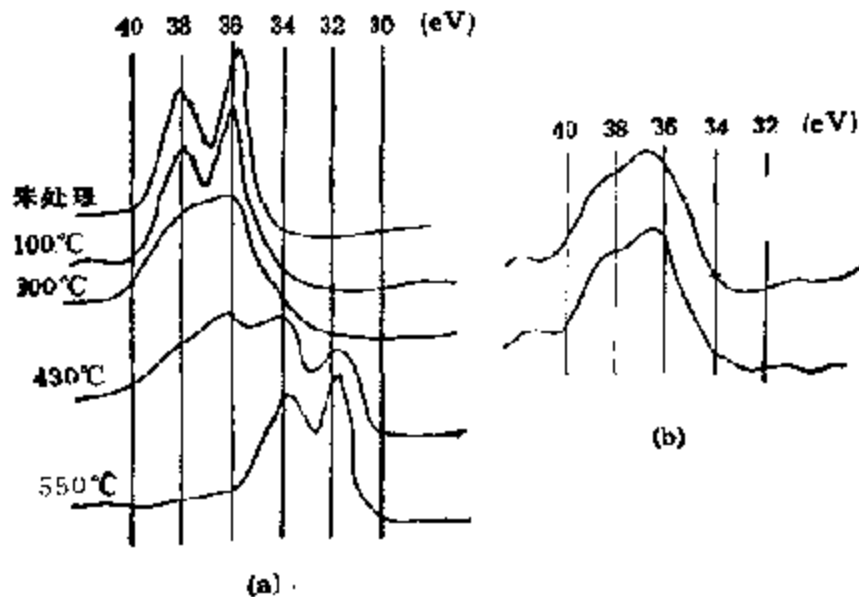


图 10-36 氧化钨的 XPS 谱<sup>[24]</sup>

(a)  $WO_3$ ,  $H_2$  还原 2h; (b)  $WO_3/\gamma-Al_2O_3$ ,  
500°C 空气焙烧 2h (上) 550°C 氢还原 2h (下)

$$\begin{aligned} \Delta F_{A,r} &= y\Delta F_B - \Delta F_{SS} - y\Delta F_B - (x\Delta F_A + y\Delta F_B + \Delta F_M) \\ &= -(x\Delta F_A + \Delta F_M) \end{aligned} \quad (10-19a)$$

这里， $\Delta F_A$  和  $\Delta F_M$  为  $xmol AO_n$  时的值，换算成  $1mol AO_n$  时为

$$\Delta F_{A,r}^1 = -(\Delta F_A + \Delta F_M^1) \quad (10-19b)$$

如果固溶体中的 A 仅有少量被还原，这时和  $1mol AO_n$  相应的自由能变化

$$\begin{aligned} \Delta F_{A,r} &= (\Delta F_{SS(x-dx)} - \Delta F_{SS(x)})/dx \\ &= -\left(\frac{\partial \Delta F_{SS}}{\partial x}\right) = -\left(\frac{\partial \Delta F_M}{\partial x}\right) - \Delta F_A \\ &= -\Delta \mu_{AO_n} - \Delta F_A \end{aligned} \quad (10-20)$$

在大多数情况下， $\Delta F_M$  随组成的变化如图 10-37 所示，因此，可以希望，在  $AO_n$  的浓度大的情况下  $\Delta \mu_{AO_n}$  接近于零，而在浓度小时， $|\Delta \mu_{AO_n}|$  值变大。这是固溶体中的 A 很难还原的情况。另外，由  $\Delta F_M$  的曲线形状，还必须注意到出现容易还原的情况。

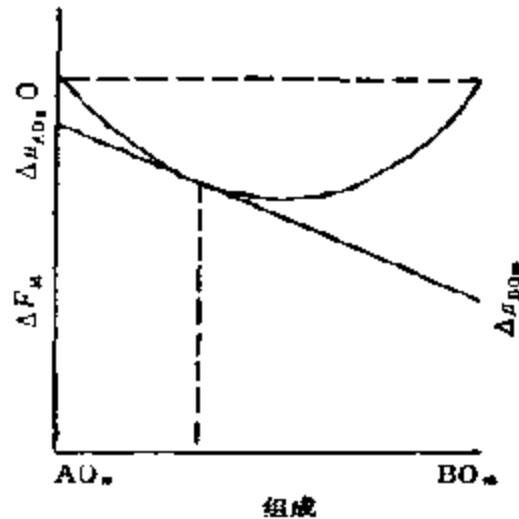


图 10-37  $AO_n-BO_n$  系固溶体的混合自由能变化

通过以上对复合氧化物以及固溶体的还原自由能的推导，由式(10-16)——(10-19)可见，多元氧化物的还原自由能( $\Delta F_{A,r}$ )可由单独氧化物的生成自由能( $\Delta F_A$ )加上多元氧化物的生成自由能( $\Delta F_M$ )求得。大多数多元氧化物的生成自由能均为负值。因此，在大多数情况下，几种氧化物的复合将使  $\Delta F_{A,r}$  增大，也就是说使氧化物更加难于还原，高原子价和晶格氧在热力学上更加稳定。

通过这种复合而使高原子价稳定的作用，对单独氧化物中原来已稳定的高原子价来说，在作为氧化催化剂时可能是不利的，只有高原子价不稳定的氧化物才非常有用。Sb 的氧化物是一个典型的例子。对丙烯具有烯丙基型氧化活性的  $SnO_2-Sb_2O_3$ ， $UO_2-Sb_2O_3$ ， $Fe_2O_3-Sb_2O_3$  等二元氧化物的活性中心为  $Sb^{3+}$ ，仅含  $Sb^{3+}$  的氧化物很容易使氧离解，反应中生成的低价氧化物就不能再为气相中的氧所氧化<sup>[99]</sup>。 $SnO_2-Sb_2O_3$  为固溶体<sup>[100]</sup>， $UO_2-Sb_2O_3$  以及  $Fe_2O_3-Sb_2O_3$  中都含有比  $Sb^{3+}$  更稳定的  $USb_3O_{11}$ <sup>[101]</sup> 和  $FeSbO_4$ <sup>[102]</sup> 相。这样，与之共存的其它金属离子被丙烯还原后生成

的 Sb 低价离子就很容易被再氧化了<sup>[99]</sup>。

当然,也有利用通过复合使高原子价稳定的催化剂的例子,例如  $\text{Ni} \longrightarrow \text{LaNiO}_3$  (钙钛石),  $\text{Co}_3\text{O}_4 \longrightarrow \text{LaCoO}_3$  (钙钛石),  $\text{CuO} \longrightarrow \text{CuCr}_2\text{O}_4$  (尖晶石)等等。这种催化作用则将在第3小节中阐述。

此外,还有通过添加第二组分使金属更易还原的例子。例如,添加酸性组分  $\text{P}_2\text{O}_5$  后的  $\text{V}_2\text{O}_5$ , 在熔融状态时其网络很易开裂从而使还原也很容易进行;相反,如添加像  $\text{K}_2\text{O}$  那样的碱性组分,那么,就很难还原<sup>[103]</sup>。然而,在固体状态的钒青铜 ( $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_4 \cdot 8\text{V}_2\text{O}_5$ ) 中却很容易生成  $\text{V}^{4+}$ 。当  $\text{K}_2\text{O}$  含量在 15 - 30mol% 范围内时,还原率相当大。除此之外,在形成固溶体的情况下,还经常能观察到使不同原子价稳定的体系。例如在  $\text{V}_2\text{O}_5$  中添加少量  $\text{MoO}_3$  或  $\text{WO}_3$  的固溶体中可以观察到有  $\text{V}^{4+}$  生成等等<sup>[104]</sup>。

当然,在氧化反应中,氧化-还原循环之所以能顺利实现,更是依靠不同组分复合后更好地发挥了各自作用的结果。这样的体系在以后讨论混合和复合氧化物催化剂的催化作用时还要作详细论述。

以上扼要介绍了二元氧化物体系的热力学性质和可能产生的催化效果。现在由于还缺乏二(多)元氧化物体系的热力学数据,所以还不可能仅从热力学就能对二(多)元氧化物催化剂的催化作用作出确如其份的分析的,还需要依靠实验提供的信息,例如,第二组分对主组分还原性能的影响,氧化物催化剂中氧的反应性等。这方面几十年来已建立起许多方法,得到了大量信息,在本章的第五节中将作专门的介绍。

## 2. 固溶体及其催化作用

金属氧化物的复合效果除上述氧化-还原性的变化之外,金属离子以及氧离子的配位状态、电子状态以至键合状态也都可以某种程度上发生变化,甚至可以引入各种缺陷,包括结构的和电子的例子也不少。探讨这些复合效果的形成过程和它们对催化作用

的影响乃是这个领域中最为活跃的课题，而这里最感兴趣的氧化物体体系则是以非过渡金属氧化物为母体的过渡金属氧化物的稀固体溶液<sup>[105]</sup>，因为由这种体系获得的信息可以从以下几个方面解释和吸附以及催化过程机理有关的一些基本问题。

(1) 把过渡金属离子稀释在相同的母体中之后，通过比较单个金属离子的催化和吸附活性，就能很容易地研究在催化和吸附过程中起主要作用的是定域还是集体作用。

(2) 采用阳离子中心对称性不同的惰性母体（例如  $T_1$  和  $O_4$ ），通过比较同一过渡金属离子的活性，就可以知道晶体场的作用；

(3) 在相同的母体中，通过比较同一浓度下不同过渡金属离子（ $d^n$  及  $d^m$ ）的活性就可以知道  $d$  电子数的作用；

(4) 通过在母体中引入价态不同于主晶格阳离子价态的别的情性离子，就可以研究过渡金属氧化度的作用。

经稀释的氧化物体系根据氧化物互溶的情况可以分为以下三类。

A. 真固溶体，这里，过渡金属离子和母体的金属离子有相同的价态以及相同的或近似的大小，例如， $Ni^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  在母体  $MgO$  中， $Cr^{3+}$  和  $Fe^{3+}$  在母体  $Al_2O_3$  中。

B. 过渡金属的价态、大小或者轨道对称性不同于母体金属离子的体系，例如， $Cr^{3+}$  或  $Cu^{2+}$  在  $MgO$  中； $V^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Mo^{6+}$  在  $SiO_2$  和  $Al_2O_3$  中等等。在这种情况下，引入离子可以通过以下各种途径进入固溶体：(a) 籍别的离子使电荷平衡。例如在  $MgO$  中的  $Cr^{3+}$ ，可以用  $Li^+$  平衡；(b) 转变成别的氧化态；(c) 仅稳定在表面上；以及 (d) 生成化合物。

C. 过渡金属离子和母体离子化学本质相同，但氧化态不同的体系，例如  $Ti^{3+}$  在  $TiO_2$  中。

下面扼要介绍各个体系的主要结果。

A. 真固溶体体系中有代表性的例子有  $NiO-MgO$ ;  $CaO-MgO$ ;  $Cr_2O_3-Al_2O_3$  等。

(a)  $\text{NiO-MgO}^{[106, 107]}$ , 离子半径接近,  $\text{Mg}^{2+}$  为  $0.074\text{nm}$ , 而  $\text{Ni}^{2+}$  则为  $0.072\text{nm}$ ; 晶格参数, 对  $\text{MgO}$ ,  $a = 0.421\text{nm}$ , 对  $\text{NiO}$ ,  $a = 0.419\text{nm}$ . 两种氧化物均属面心立方晶体( $\text{NaCl}$ 型), 因此可以形成连续的固溶体. 于焙烧时(温度超过  $950^\circ\text{C}$ )可以生成固溶体  $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$ , 其中阳离子最接近于均匀和按统计分布. 孤立离子在这种分布时的分率可以从下式得出

$$x_0 = x(1-x)^m \quad (10-21)$$

这里,  $x$  为镍离子的总摩尔分率;  $m$  为与给定中心邻接的阳离子中心数;  $x_0 = n_0/N$ ;  $n_0$  为孤立的镍离子,  $N$  为样品中阳离子中心的总数. 结合成  $\text{Ni-O-Ni}$  离子对的分率则可由公式算出

$$x_1 = mx^2(1-x)^{m-1} \quad (10-22)$$

这种经高温焙烧的  $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$  样品, 在可见光谱区内, 有和八面体构型中  $\text{Ni}^{2+}$  离子  $d-d$  跃迁相当的谱带<sup>[108]</sup>. 在 ESR 谱图中, 于  $x < 0.01$  时还观察到  $g = 2.26$  的信号线, 这也和氧化物体相中孤立的  $\text{Ni}^{2+}$  离子相当<sup>[107]</sup>. 用光谱方法研究表面离子比较困难, 因为经强烈焙烧的样品只有不大的表面. 然而也有关于表面上的  $\text{Ni}^{2+}$  浓度, 经高温焙烧后变成和体相中的一样的报道. 这是根据  $\text{NO}$  在  $\text{Ni}^{2+}$  上选择吸附时  $\text{NO}:\text{Ni} = 1:1$  而得出的结论<sup>[109]</sup>.

对吸附和催化更感兴趣的是经较低温度( $400-600^\circ\text{C}$ )焙烧制得的  $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$  样品. 在这样的温度下, 氧化物有较大的表面, 达  $100\text{m}^2/\text{g}$ , 并有相当部分的  $\text{Ni}$  位于表面之上. 这时,  $\text{Ni}^{2+}$  在母体  $\text{MgO}$  中的分布不是无序的, 在  $x = 0.005$  时已经形成了  $\text{Ni}^{2+}$  离子对或簇<sup>[105]</sup>. 根据磁化率以及 X 射线漫散射与  $\text{Ni}^{2+}$  浓度关系的数据, 也得出过  $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$  固溶体中  $\text{Ni}^{2+}$  离子发生偏析的结论. 随着  $x$  的增加, ESR 的信号强度减小, 从  $x \approx 0.4$  开始, 就会产生反铁磁的相互作用: 出现 Neel 温度  $T_N$  ( $0^\circ\text{C}$  左右), 并随之增大至接近于纯  $\text{NiO}$  的  $T_N$  值.

用光学方法很容易在低温下焙烧的样品  $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$  的表面上观察到镍. 它的电子构型以及配位状态和体相中的不同: 在体

相中和通常一样,观察到了八面体中的  $\text{Ni}^{2+}$  离子,根据漫反射光谱,发现表面上的一部分  $\text{Ni}^{2+}$  离子处于四面体配位之中,而另一部分则为  $\text{Ni}^{2+}$  离子,属于自旋成对的强场构型,在表面上能形成这样的离子,乃是由于羟基  $\text{OH}^-$  使之稳定的关系<sup>[108]</sup>。在 ESR 谱图中,宽信号属于  $\text{Ni}^{2+}$  离子簇的,它们由于接近表面的关系很少交换;同时,和体相中的离子相比对称性也较低,所以对最终光谱的贡献较大<sup>[109]</sup>。

(b)  $\text{CoO-MgO}$  体系<sup>[110]</sup>,  $\text{Co}^{2+}$  的离子半径等于  $0.078\text{nm}$ ,  $\text{CoO}$  的晶格参数  $a = 0.426\text{nm}$ ; 这些值很接近  $\text{MgO}$  的,所以  $\text{CoO}$  和  $\text{MgO}$  也能形成在晶格参数和组成之间成直线关系的代位式固溶体,对这个体系来说,甚至在  $\text{Co}$  和  $\text{Mg}$  的氢氧化物尚未全部脱水成氧化物的低温下焙烧( $400-500^\circ\text{C}$ )时,也能获得这样的直线。

为了说明固溶体  $\text{Co}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$  中磁性与浓度  $x$  的关系,许多作者曾详细计算过  $\text{Co}^{2+}$  离子分布无序时,借氧原子联结并能进行交换的钴离子簇的数目。确实,特别在低温焙烧时,  $\text{Co}^{2+}$  离子在  $\text{Co}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$  晶格中的分布是不均匀的,甚至在低  $x$  浓度时,也能发生偏析。曾有人指出,随着  $\text{MgO}$  中  $\text{CoO}$  浓度的增加,Debye 图中高、低指数强度的比也随之增加<sup>[110]</sup>,这可以用  $\text{Co}^{2+}$  离子在晶格中的分布不均匀以及发生  $\text{Co}^{2+}$  的集聚——生成簇来解释。从磁化率的测定也可以得到相同的结论:甚至在低浓度  $\text{CoO}$  的情况下,  $x$  值也比对应于  $\text{Co}^{2+}$  离子无序分布时的值小。对  $\text{Co}^{2+}$  离子磁矩  $\mu$  算得的值,可以从低浓度时的  $5.3$  Bohr 磁子,变化至  $\text{CoO}$  浓度大于  $8\%$  时的  $4.4$  Bohr 磁子。较高值是八面体中的  $\text{Co}^{2+}$  的表征,而较低值则是四面体或四方锥体中  $\text{Co}^{2+}$  的表征。

磁性数据和漫反射光谱是一致的。在所有于高、低温度下烧成的  $\text{Co}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$  样品的光谱中,都在  $520\text{nm}$  处观察到和八面体配位  $\text{Co}^{2+}$  相对应的吸收带<sup>[111,112]</sup>。不过这个谱带的强度和焙烧温度不超过  $600^\circ\text{C}$  的样品相比并不大,这显然是由于被别的吸收带覆盖了的的关系。其中有因畸变八面体或四方锥体对称场中发生

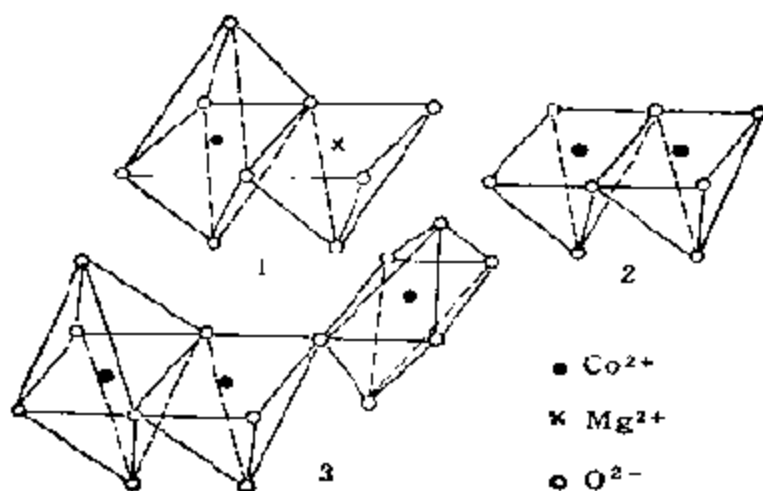


图 10-38 在  $\text{Co}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$  表面上  $\text{Co}^{2+}$  的各种配位类型

$d-d$  跃迁而产生的 550, 600 以及 755nm 处的谱带。可以假定, 这样的低配位中心也同样可在  $\text{Co}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$  的表面上形成。根据光谱数据曾经指出过, 在吸附氨时, 755nm 处的谱带实际上即行消失, 表明应该把它归属于表面中心。

比较一下固溶体的磁、光以及吸附性质(参见1211页D)就可以看出, 表面上的  $\text{Co}^{2+}$  有若干种配位状态(参见图10-38): 孤立的(I类)以及在  $\text{Co}^{2+}$  离子之间有间接交换作用的(2类和3类)。把各种数据综合起来可以得出如下的结论<sup>[110-112]</sup>:  $\text{Co}^{2+}$  离子在表面上可结合成由几十个原子组成的簇, 在这样的簇中, 则有  $\text{Co}^{2+}-\text{O}-\text{Co}^{2+}$  的超交换相互作用; 在高温下, 簇的大小要比低温下的小些, 温度很高时, 表面的金属离子将力求按统计进行分布: 成孤立离子而不是成簇。

(c)  $\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ 。这是一个已被详细研究过的体系, 因为它是脱氢、脱氢环化以及烯烃聚合的重要催化剂。

$\text{Al}^{3+}$  (0.057nm) 和  $\text{Cr}^{3+}$  (0.064nm) 的离子半径非常接近, 它们的氧化物能够形成固溶体。问题复杂在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  有各种各样的同质异形体: 其中最典型的有  $\alpha-\text{Al}_2\text{O}_3$  菱形刚玉晶格 ( $a = 0.513\text{nm}$ ,  $\alpha = 55.16^\circ$ ) 和尖晶石结构——立方  $\gamma-\text{Al}_2\text{O}_3$ 。氧化铬  $\alpha-\text{Cr}_2\text{O}_3$  (刚玉晶格,  $a = 0.535\text{nm}$ ,  $\alpha = 55.1^\circ$ ) 仅和其中第一

同形,所以能和它在所有浓度范围内形成固溶体。然而,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  只有在高温 (1000—1200°C) 焙烧后才能获得。因此,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  混合物,包括担载在  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  上的铬盐,在不太高的温度下焙烧时,将形成  $\gamma$  调变产物,这时  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (浓度不高时) 主要浓缩在表面上。

现在先来考虑一下体系  $\text{Cr}_x\text{Al}_{2-x}\text{O}_3$  的体相性质。ESR 研究表明,在 Cr-Al 氧化物体系中有多种顺磁性物种,按照 Д.О'рейли 的意见<sup>[14]</sup>,在这个体系中,可以区别出  $\delta, \beta, \gamma$  及  $\alpha$  相,  $g$  因子约为 4 和宽  $\Delta H \approx 1600\text{Oe}$ <sup>1)</sup> 的 ESR 信号属于孤立离子  $\text{Cr}^{3+}$  的,这显然来源于没有很好地形成薄结构的一个组分,它在  $\text{Cr} < 1\%$  时是主要的,属于  $\delta$  相。随着  $\text{Cr}^{3+}$  的浓度增加,出现了更宽的线 ( $\Delta H \approx 3400\text{Oe}$ ), 其  $g$  因子约为 2, 该线被假设为于 Neel 点以上时在纯氧化铬谱线中观察到的  $\text{Cr}^{3+}$  线。因此,它是属于磁浓

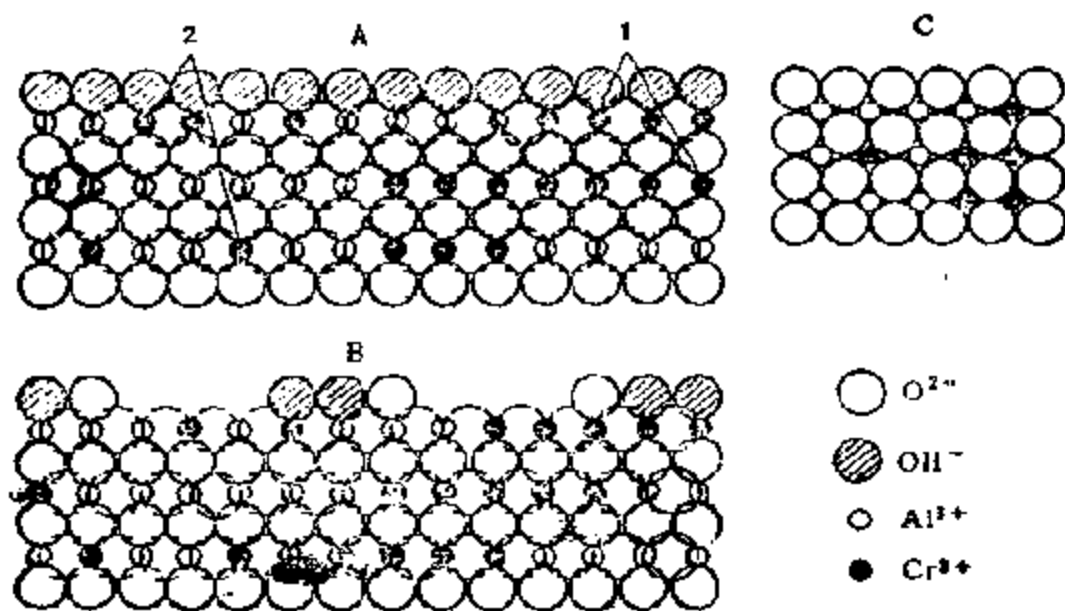


图 10-39 载体型铬-铝催化剂的结构图<sup>[14]</sup>

1.  $\beta$  相; 2.  $\delta$  相; (A) 吸附水的  $(\text{Cr}_x\text{Al}_{2-x}\text{O}_3)$  氧化物(垂直于表面的截面); (B) 同上,脱水后的; (C) 表面的上视图,显示出 A 及 B 的第二层氧原子,更下层的氧原子以点表示

1)  $1\text{Oe} \triangleq (1000/4\pi)\text{A/m}$ .

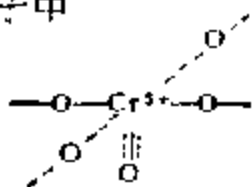


缩体系的 ( $\beta$  相), 由于偶极-偶极的相互作用的关系, 所以谱线相当地宽。同时, 它和  $\alpha$ - $\text{Cr}_2\text{O}_3$  的谱线也不同, 因为第一,  $\text{Cr}_x\text{Al}_{2-x}\text{O}_3$  的线宽要比  $\alpha$ - $\text{Cr}_2\text{O}_3$  的大数百个奥斯特; 第二, 在固溶体中没有 Neel 点<sup>[113]</sup>, 且在漫反射光谱中,  $\delta$  和  $\beta$  体系的也几乎没有区别, 却和  $\alpha$ - $\text{Cr}_2\text{O}_3$  的不同。

图 10-39 给出了固溶体  $\text{Cr}_x\text{Al}_{2-x}\text{O}_3$  表面层的结构<sup>[114]</sup>。图中明确指出了磁浓缩 ( $\beta$  相) 和磁稀释 ( $\delta$  相) 体系的区别。磁测量指出<sup>[113]</sup>, Neel 点  $T_N$  以及低于  $T_N$  时 ( $\alpha$  相) 真正的反铁磁相互作用出现于  $x > 0.3$ ,  $T_N$  随  $x$  而增加, 至纯  $\alpha$ - $\text{Cr}_2\text{O}_3$  时可达  $33^\circ\text{C}$ 。

在氧化的  $\text{Cr}_x\text{Al}_{2-x}\text{O}_3$  样品上, 尚有所谓的  $\gamma$  相, 但只在母体  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  上生成 (ESR 线宽  $\Delta H \approx 50-100$  Oe,  $g$  因子约为 2)<sup>[115]</sup>, 信号强度随氧化铝的分散度而增大,  $\gamma$  相 ESR 信号的最大值出现在约 2%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  处。P. Cosse 等人假设, 和  $\gamma$  相 ESR 信号相对应的是在八面体中通过生成铬酰离子  $\text{Cr}^{3+}$  而稳定的  $\text{Cr}^{2+}$  离子<sup>[116]</sup>。

表面上配位不饱和的离子, 是通过降低对称性被稳定在晶体场中的。在氧化样品的表面上, 铬离子  $\text{Cr}^{3+}$  存在于带有三键的缩短正方锥体的铬酰离子中



另外,  $\text{Cr}_x\text{Al}_{2-x}\text{O}_3$  型混合氧化物表面的酸性也远远高于单独氧化物的。F. S. Stone 曾用过渡金属离子的晶体场稳定化能 (CFSE) 解释了这种差别<sup>[117]</sup>, 显然, 和体相结构相比, CFSE 总是表面结构再构作用的推动力。如果把  $\text{M}^{(1)}\text{M}^{(2)}\text{O}$  氧化物的表面切开用图解表示出来, 根据电中性原理, 表面上就应该有等同数目的为  $\text{O}^{2-}$  离子覆盖和不覆盖的阳离子  $\text{M}^{(1)}$  及  $\text{M}^{(2)}$ 。如果现在假定,  $\text{M}^{(1)}$  为过渡金属离子 (例如  $\text{Cr}^{3+}$ ),  $\text{M}^{(2)}$  为非过渡金属离子 (例如  $\text{Al}^{3+}$ ), 当起始时表面上统计平衡分布的氧离子  $\text{O}^{2-}$  (图 10-40A) 进行重

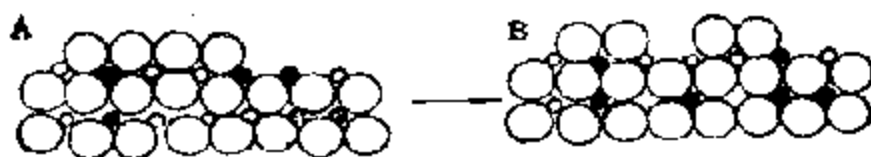


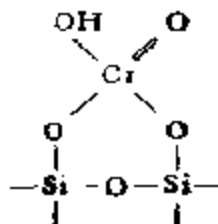
图 10-40 说明  $M^{(II)}O$  氧化物体系表面上有过渡金属  $M^{(II)}$  时 L-酸酸度增大的图

●  $M^{(II)}$ ; ○  $M^{(II)}$ ; ○  $O^{2-}$

排,那么,  $M^{(II)}$  离子将由于 CFSE 的关系,更多地为氧离子所屏蔽(图 10-40B),而为氧离子屏蔽的非过渡金属离子  $M^{(II)}$  数则有所减少,也就是说,离子  $M^{(II)}$  的配位数减小了,这样一来,如果非过渡金属离子的电荷对半径的比  $e/r$  较大,那末,它就具有和供体分子配位的能力,换言之, L-酸的酸度就能增加。

B. 过渡金属离子与母体离子不同的稀释氧化物体系。许多有实际意义的这类过渡金属氧化物的载体催化剂,大都是 Cr, Mo, V, W 等的高氧化态氧化物,而载体则大都为  $MgO$ ,  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$  和硅酸铝等。由于过渡金属和母体阳离子的氧化态不同,所以,这些离子一般不形成体相固溶体,而只形成表面化合物。

(a)  $CrO_3/SiO_2$  体系。上节已经讨论了  $Al_2O_3$  上的  $Cr^{3+}$  的状态。对在硅胶表面上的  $Cr^{3+}$  离子,由 ESR 获得了  $g_{\parallel} = 1.91$  和  $g_{\perp} = 1.98$  的谱图。从光谱中还获得了一个和  $t_{2g} \rightarrow d_{e_g}$  跃迁相应的谱带,强度  $\Delta E = 13\ 000\text{cm}^{-1}$ 。有人利用这个值和水溶液中  $Cr^{3+}$  盐的  $\lambda$  值 ( $\Delta E = 160\text{cm}^{-1}$ ) 算出的  $g_{\parallel}$  和  $g_{\perp}$  与实验求得的相当一致<sup>[110]</sup>,据此假定  $Cr^{3+}$  离子取代表面 OH 基中的质子形成了



与此相对应，硅胶或硅酸铝上  $\text{Cr}^{6+}$  离子的状态可记作  $(\text{CrO}_4)^{2-}$  或  $(\text{Cr}_2\text{O}_7)^{2-}$ 。

用 XPS 法研究  $\text{CrO}_3/\text{SiO}_2$  时发现，随着担载样品 [1-9% Cr(重量)]焙烧温度的升高， $\text{Cr}^{6+}/\text{Cr}^{3+}$  的比值下降。在 400℃焙烧的样品，这个比值变化最大<sup>[119]</sup>。显然， $\text{SiO}_2$  表面上的  $\text{Cr}^{3+}$  呈  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  微晶。这一结果和漫反射光谱数据完全一致。没有发现有中间氧化态  $\text{Cr}^{4+}$  和  $\text{Cr}^{5+}$  生成，显然这是由于它们含量太小的关系。

(b)  $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{MoO}_3/\text{MgO}$  体系。担载在  $\text{MgO}$ 、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  以及  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  等表面上的  $\text{Mo}^{6+}$  的状态，已用漫反射光谱作过详细研究<sup>[120]</sup>。当处于四面体配位  $T_d$  中的  $\text{Mo}^{6+}$  转变为八面体  $O_h$  中的  $\text{Mo}^{6+}$  时，可以观察到一个吸收很强的特征位移，这和电荷从  $\text{O}^{2-}$  离子的  $\pi$  轨道向  $\text{Mo}$  离子  $3d$  轨道转移相当。 $O_h$  配位中的吸收位于波长较长的范围内，在低浓度时 [ $< 6\%$  (mol)],  $\text{Mo}^{6+}$  在  $\text{MgO}$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  表面上成四面体配位。换言之，在表面的单层中呈钼酸离子  $(\text{MoO}_4)^{2-}$ 。很高浓度， $\text{Mo}$  开始先在表面上形成  $O_h$  配位，而后（在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  上  $\text{MoO}_3$  的浓度高于 15%）成  $\text{MoO}_3$  相，在  $\text{MgO}$  上则生成体相的钼酸盐  $\text{MgMoO}_4$ ，只有在完全生成化学计量的  $\text{MgMoO}_4$  之后才在表面上出现  $\text{MoO}_4$ 。

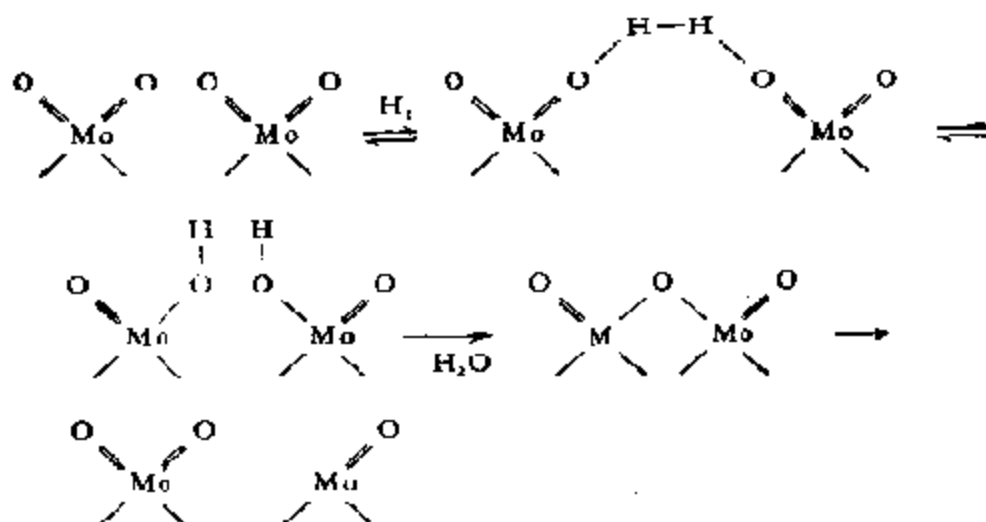
$\text{Mo}^{6+}/\text{Al}_2\text{O}_3$  还原后可以观察到二个 ESR 信号<sup>[121]</sup>，这被分别归属于四面体 ( $T_d$ ) 和四方锥体 ( $C_{4v}$ ) 中的  $\text{Mo}^{5+}$  离子。其中较强的  $g_{\parallel} = 1.90$  及  $g_{\perp} = 1.94$  的信号相应于  $C_{4v}$  配位。在氧化镁上还原后观察到的  $\text{Mo}^{5+}$  信号的  $g_{\parallel} = 1.920$  和  $g_{\perp} = 1.295$ ，看来，担载离子有一个使样品在还原时出现低价钼信号的最低浓度。这个最低浓度，等于每  $1\text{cm}^2$   $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{MgO}$  表面上 0.01% (mol)  $\text{MoO}_3$  或者  $10^{13}$  个  $\text{Mo}^{6+}$  离子。出现这种浓度极限表明， $\text{Mo}^{6+}$  离子于 500℃ 时的还原以及还原离子的稳定都必须生成双或多核中心的簇。

加热还原的起始温度（对  $\text{Mo}/\text{MgO}$  为 400℃，对  $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  为 300℃），与  $\text{Mg}$  和  $\text{Al}$  的氢氧化物分解温度以及表面进一步脱

水有关。这很可能是还原产物体相中活动的缺陷在起作用，特别是那些能抵销介于钼酸 ( $\text{Mo}^{6+}$ ) 和钼华 ( $\text{Mo}^{3+}$ ) 之间的中间离子电荷的空位缺陷。因为这样的缺陷形成于体相氢氧化物分解之时。在缺陷不多的  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  上， $\text{Mo}^{5+}$  离子在还原中则是不稳定的。

根据 ESR 和漫反射光谱确定了  $\text{Al}_2\text{O}_3$  上  $\text{Mo}^{6+}$  离子还原的起始步骤<sup>[122]</sup>。在低浓度时 [ $<4\% \text{MoO}_3$  (mol)]，氧化钼和载体的强碱中心相互作用生成了氧阴离子  $(\text{MoO}_4)^{-}$ ，随着  $\text{MoO}_3$  浓度增至 4—10% 时，表面的酸性上升。酸性 OH 基团和 Mo 的氧化物相互作用则生成酸式氧阴离子  $[\text{HMoO}_4]^{2-}$ ， $[\text{Mo}_2\text{O}_7]^{4-}$  以及氧钼阳离子  $[\text{MoO}(\text{OH})]^{2+}$  和  $[\text{Mo}_2\text{O}_7]^{4+}$ 。在钼富集的区域，无论是表面还是体相，则将生成含  $\text{Mo}^{6+}$  和  $\text{Mo}^{3+}$  的同多氧阴离子，以及氧阳离子  $\text{MoO}^{2+}$ 。

根据文献[123, 124]中有关  $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  体系的还原数据，F. E. Massoth 对表面的还原过程提出了如下的图解<sup>[125]</sup>



考虑了生成双核中心。可见，由两个  $\text{Mo}^{3+}$  组成的双核中心进一步解离成了  $\text{Mo}^{5+}$  和  $\text{Mo}^{4+}$ 。

确实，在许多有关  $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  载体催化剂还原时生成的  $\text{Mo}^{3+}$  离子的 ESR 信号中，发现过最大值<sup>[126]</sup>，然而  $\text{Mo}^{4+}$  在测定的温

度范围内是没有 ESR 信号的, 而光谱却可为氧化态低于五价的

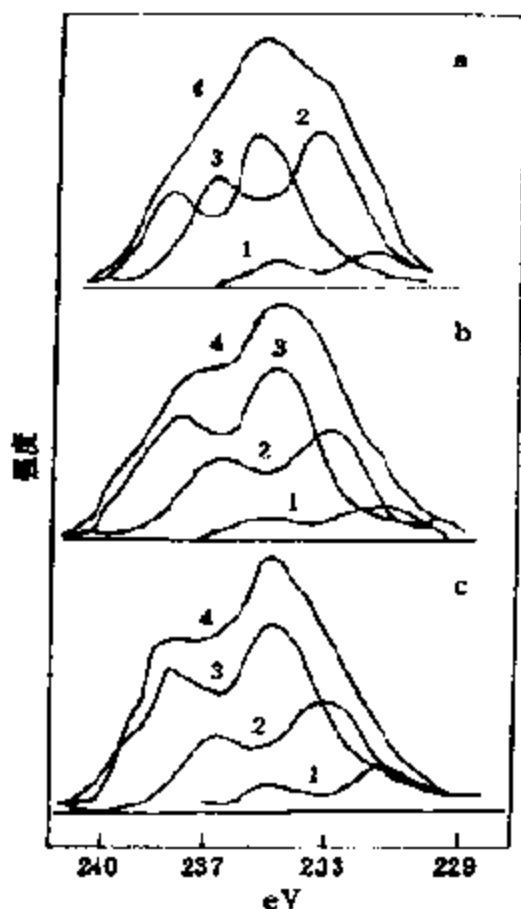


图10-41 3.5%MoO<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂样品在还原和部分氧化时的 Mo[3d<sub>5/2</sub>-3d<sub>3/2</sub>] XPS 谱<sup>[127]</sup>

(a) 在 460°C 的 H<sub>2</sub> 中 2 小时; (b) 在空气中放置 5 分钟; (c) 放置 20 分钟;

(1) Mo<sup>6+</sup>; (2) Mo<sup>5+</sup>; (3) Mo<sup>4+</sup>; (4) 总光谱

的能量就愈小<sup>[128]</sup>。

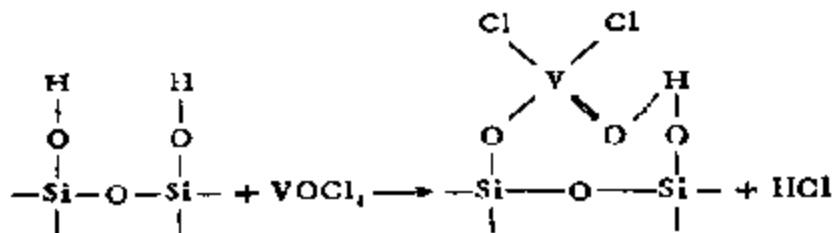
在载体钒催化剂中也发现有成对或“簇”的中心。在 V/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的情况下, 样品还原后, V<sup>4+</sup> 离子的 ESR 仅在浓度达  $5 \times 10^{17}$  离子/cm<sup>3</sup> 时才开始出现, 但这时对邻近钒离子之间的相互作用却有附加的证明<sup>[129]</sup>。除了 V<sup>4+</sup> 核的超精细结构 (超精细结构常数  $A_{\perp} = 51$  Oe;  $A_{\parallel} = 189$  Oe,  $g_{\perp} = 1.984$ ,  $g_{\parallel} = 1.920$ ) 之

Mo 提供信息, 但并非单值。MoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 还原时生成 Mo<sup>4+</sup> 的直接说明是由 XPS 获得的<sup>[127]</sup>。图 10-41 为部分还原的催化剂的光谱, Mo<sup>6+</sup> 的 3d<sub>5/2</sub> 能级的键能等于 233.05eV, 而 Mo<sup>4+</sup> 的为 230.2eV, 中间状态则属于 Mo<sup>5+</sup> 的, 该研究还表明, Mo<sup>5+</sup> 和 Mo<sup>6+</sup> 在还原及氧化时极易相互转化, 这显然可用上示意图加以说明, 相反, Mo<sup>4+</sup> 对氧化却很稳定, 显然形成了单独的相。

(c) VO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, VO<sub>x</sub>/MgO, VO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> 体系。载体钒催化剂的性质和载体钼催化剂的性质十分相似。它们也已用 ESR 及漫反射光谱进行过详细研究。R. Bienert 等人曾经指出过, 处于 T<sub>2g</sub>, G<sub>4g</sub> 以及 O<sub>h</sub> 配位中的表面 V<sup>3+</sup> 离子, 可以通过电荷转移光谱加以区别。配位数愈大, 出现强吸收

外，在 ESR 谱中还观察到因  $\text{VO}^{2+}$  的非成对电子和邻近  $\text{V}^{3+}$  核相互作用而引起  $A_1$  线的附加劈裂，等于  $16 \text{ Oe}^{(123)}$ 。如果对  $\text{V}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ，这样的劈裂可用  $\text{VO}^{2+}$  和 Al 核相互作用说明的话，那么，对也能观察到类似图象的  $\text{V}/\text{MgO}$  来说，唯一的解释就只有生成  $\text{VO}^{2+} \cdots \text{V}^{3+}$  对中心了。根据对一系列这类催化剂测定氧吸附的结果可以得出结论， $\text{V}/\text{MgO}$ ， $\text{V}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ， $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  及  $\text{Mo}/\text{MgO}$  中的簇粒大小大致相同，约含 50—100 个金属离子<sup>(124)</sup>。

在载体氧化物催化剂中，一种称之为分子层的催化剂很引人注目。这是通过表面羟基和过渡金属卤化物或类似挥发性化合物相互作用制成的，是一种在载体上担载层数或分子层分率严格控制的体系<sup>(130)</sup>，特别可通过此法制得载体钒催化剂。在  $\text{VCl}_4$  和硅胶（以及  $\text{MgO}$ ）相互作用时可生成单层的钒配合物



后者还原后可形成单层的  $\text{>V=O}$  基团，其中氧结合得很牢，键能约  $400 \text{ kJ/mol}$ ，发现这样的体系还原时要经过一系列二维相的转移，担载  $\text{V}/\text{SiO}_2$  催化剂的二维相——小岛或簇的大小约为  $3 \text{ nm}$ ，在溶液中也有类似的结构，那就是杂多酸，其阴离子就是由两种氧化物组成的一种配合物<sup>(128)</sup>。

根据  $\text{V}^{4+}$  和  $\text{Mo}^{5+}$  离子的 ESR 谱，可以看到，载体的本质对这些离子的配位并无重要影响。在  $\text{C}_1$  配位中的  $\text{VO}_2^{+}$  以及  $\text{Mo}^{5+}$  离子的光谱参数，实际上并没有因  $\text{V}_2\text{O}_5$  和  $\text{MoO}_3$  担载在各种载体，诸如  $\text{MgO}$ ， $\text{Al}_2\text{O}_3$ ， $\text{SiO}_2$ ， $\text{BeO}$  上以及还原后而有所改变<sup>(129)</sup>。对所有体系（除了孤立的离子之外），都得到了生成有关双和簇中心的数据。

C. 过渡金属离子和母体离子相同的体系。 这样的体系可举

Ti<sup>3+</sup>-TiO<sub>2</sub> 为例。

在对经真空或氢气还原的金红石单晶进行研究时,发现了和体相超非化学计量离子 Ti<sup>3+</sup> 有关的 ESR 信号<sup>[131]</sup>。但这一信号在液氮温度下才出现,在 -195°C 时就消失了,这可以用缺陷的离子化 (Ti<sup>3+</sup> 的能级总是比导带底低约 0.05—0.005eV) 来解释。从金红石体相顺磁性缺陷 ESR 的 *g* 因子分析,有充分的理由相信,这和电子构型为 3*d*<sup>1</sup> 的 Ti<sup>3+</sup> 离子有关,自旋-晶格弛豫时间约为 10<sup>-9</sup>s。甚至考虑到 John-Teller 效应时也只能在很低的温度下才能观察到信号。在激烈的条件下,将金红石晶体在氢气中还原时,通常都能出现新相 Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的晶核,这里,于 -195°C 时观察到的 ESR 信号被认为是体相的 F 中心<sup>[132]</sup>。

无论是金红石还是锐钛石,表面上可能存在的顺磁中心有: Ti<sup>3+</sup><sup>[133,134]</sup>、俘获电子的氧空位<sup>[135]</sup> 以及间隙 Ti<sup>3+</sup> 离子<sup>[136]</sup>。通过测定金红石表面电子的非弹性损失光谱表明,吸收峰和 *d* 电子跃迁相关,也就是说,涉及到了还原表面上的 Ti<sup>3+</sup> 离子。由 TiO<sub>2</sub> 多晶样品于较高温下测得的 ESR 信号要比由单晶测得的大,说明表面和体相顺磁中心体系的参数确实不同。这很可能是由于 Madelung 常数变小之后,表面 Ti<sup>3+</sup> 离子的供体能级,反而比相应体相 Ti<sup>3+</sup> 离子的能级变得更深了。对二氧化锡也发现有类似的情况<sup>[136]</sup>。

从分析 *g* 因子的各向异性指出,在部分还原的锐钛石表面上, Ti<sup>3+</sup> 最可能的配位是四面体<sup>[136]</sup>,而在金红石的表面上则为正方锥体 (C<sub>4v</sub>)<sup>[136]</sup>。利用实验数据 *g*<sub>∥</sub> = 1.945 和 *g*<sub>⊥</sub> = 1.956 以及由漫散射光谱决定的光谱劈裂 Δ = 17 500cm<sup>-1</sup>, 可以算出自旋-轨道相互作用常数 λ = 120cm<sup>-1</sup>, 这个值低于硅胶上孤立 Ti<sup>3+</sup> 离子的 (λ = 154cm<sup>-1</sup>)。说明存在着部分离域的电子,即对共价成分有重要贡献。

表面顺磁离子 Ti<sup>3+</sup> 可以和提高温度时活动性氧空位同时形成。不久以前,文献[137]中报道了有关不同焙烧温度 *T*<sub>c</sub> 下,金红石表面上随机生成的顺磁中心的研究结果,作者利用众所周知

的根据电导动力学测定评价缺陷自扩散系数的方法，对在真空中还原 ( $\approx 500^\circ\text{C}$ ) 的金红石分散性样品，得到了值  $D = 10^{-6} \sim 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ 。这比单晶的相应值要高 2 个数量级。在  $T_r = 500^\circ\text{C}$ ，缺陷的扩散距离  $l_0 = \sqrt{2Dt}$ ，在样品还原时间  $t$  内，也要比金红石单晶的大 4 ~ 5 个数量级，这就可以认为，在表面的任何区域内等几率地产生了空位。在这样的温度范围内，空位的配位之间的相互关系，由于以下原因将相应地减弱：首先是缺陷的高热能，其次是自由电子的强屏蔽作用，因为电子浓度于  $500^\circ\text{C}$  时可达  $10^{19}/\text{cm}^3$ 。在这种情况下，表面上顺磁中心的分布就可以很好地用 Poisson 函数描述出来。根据 Poisson 统计，在平台上生成由  $m$  个元素组成的大小为  $\delta$  的集团的几率可记作

$$\omega_m = (N_r \delta)^m / (m!) \exp(-N_r \delta) \quad (10-23)$$

这里  $N_r$  为中心的平均浓度。

在较低的温度下，相应缺陷之间的还原就不可避免了，和上述顺磁中心缔合成簇一样，空位缔合在热力学上也更加平衡（详细参见本书第七章第三节 4），其浓度  $N_{As} = N_r / (N_r \delta)$ ，同样可由质量作用定律计算出来。问题是容易按中心数或按大小找出簇的分布。尽管根据相关函数，已对体相缺陷的这种统计理论作过一些计算机处理，但由实验方法提供的信息，还不足以应用这些理论方法求出氧化物表面上顺磁中心的分配函数<sup>[138]</sup>。除此之外，正如上面已经指出过的，表面上活性中心的分布往往与统计的不同，而是生成了有序的双维相。

D. 稀释氧化物体系上的吸附和催化作用。  $\text{N}_2\text{O}$  在稀释固溶体  $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$ ，  $\text{Co}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$  以及  $\alpha\text{-Cr}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_3$  上的分解是许多催化工作者共同感兴趣的反应<sup>[139,140]</sup>。一些母体—— $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ，  $\text{MgO}$  对这个反应原来就具有一定的催化活性，然而，引入过渡金属离子后，催化活性急骤提高。这时，换算成稀释样品（每 100—1000 个母体阳离子有 1 个过渡金属离子），每平方米表面的比活性只比浓缩样品的稍小一点。如果把活性换算成过渡金属离子浓度的，那么，发现该值和稀释度无关，甚至稀释时的活性还有所增大。除此



以外,还有这样的情况,即稀释样品的活化能  $E$  较小,例如,对含 Co 0.05% (原子)的  $\text{Co}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$ ,  $E = 70\text{kJ/mol}$ , 而对含 50% 以及纯 CoO 的则达  $125\text{kJ/mol}$ <sup>[140]</sup>。在  $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$  体系中,活化能从含 1% Ni 的样品的  $75\text{kJ/mol}$  到纯镍的  $145\text{kJ/mol}$ , 而换算成每个镍原子的反应常数则要增加 2—3 个数量级<sup>[139]</sup>。在稀释的  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  体系中,每个 Cr 原子的活性也是增大的。然而,这里活性的变化范围并不太大。

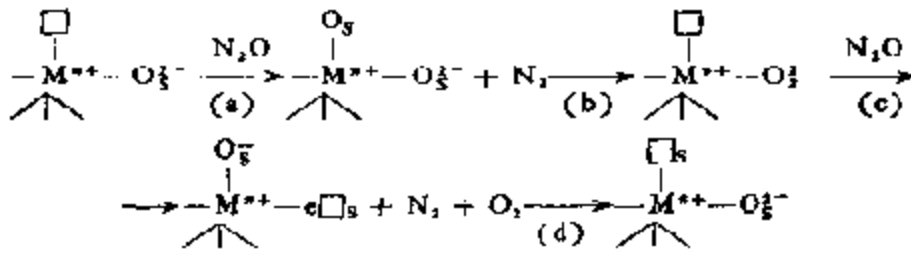
在稀释固溶体上氧吸附的研究结果是矛盾的。在纯的氧化物 CoO, NiO 和  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  上,观察到了最强的化学吸附和最小的吸附活化能,而和氧的结合则随稀释而降低。

母体以及阳离子环境对称性的作用,曾通过  $\text{N}_2\text{O}$  在固溶体  $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$  和  $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ <sup>[140]</sup> 上的分解为例进行过研究。这两种母体 (MgO 和 ZnO) 的催化活性不高、同时几乎相等。在相同的浓度下 (1% Ni),反应活化能在  $\text{Ni}^{2+}$  处于四面体环境 (ZnO) 中时要比处于八面体环境中 (MgO) 时大两倍,在  $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$  上相应的反应速度也大得多。引入母体  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  中的 Ni 的活性介于上述两者之间。对 MgO 和 ZnO 中的 CoO 也得到了类似的结果。对氧的结合强度也再次获得了反向关系,即阳离子位于四面体环境中时强度较大。活性低的原因乃是由于四面体中的 Ni—O 键较短,因而共价性较大的关系<sup>[141]</sup>。

离子电荷的状态对活性的影响,曾通过在晶格 MgO 和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  中引入  $\text{Li}_2\text{O}$  作过详细研究<sup>[140,141]</sup>。按照价态可控原理,相应于引入 Li 离子量的部分  $\text{Ni}^{2+}$  离子当量地转化成了  $\text{Ni}^{3+}$ ;  $\text{Co}^{2+}$  离子转化成了  $\text{Co}^{3+}$ ;  $\text{Mn}^{2+}$  转化成了  $\text{Mn}^{3+}$  等等。总的结果是,换算成一个过渡金属离子的催化活性随掺杂 Li 阳离子数而下降,  $\text{N}_2\text{O}$  的分解活化能增大,而氧的结合强度以及表面为氧的覆盖度则增大。换言之,高价过渡金属离子  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$  在  $\text{N}_2\text{O}$  分解反应中的活性不及低价离子  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  的大。

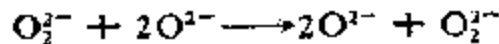
对不同过渡金属离子的催化活性进行比较时也得到了如图 10-42 所示的双峰图<sup>[140]</sup>。

以上的研究结果表明，催化过程中的电荷转移是在没有电子以及空穴参与下实现的。N<sub>2</sub>O的分解可用图式表示为

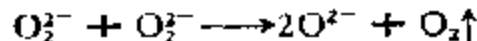


这里□表示氧空位；e为电子；n为阳离子的价态；S表示表面。

由以上图解可见，所有过程都是以阳离子电荷状态 M<sup>n+</sup> 不变为前提来描述的，尽管在反应的第一步——N—O 键的断裂有来自过渡金属阳离子的电子参与。在纯 MgO 或 ZnO 中，过程几乎不能进行。在步骤 (a) 中生成的配合物，可以写成 M<sup>(n+1)+</sup>—O<sub>2</sub><sup>-</sup>。确实，在步骤 (a) 中转移的电子不超过一个，同时，形成的氧键也不强。在步骤 (b) 中，该弱结合氧与晶格氧生成过氧离子 O<sub>2</sub><sup>-</sup>，这时并没有电子迁移。以后，过氧离子可以在晶格中移动

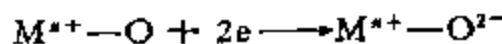


或者在步骤 (c) 中与 N<sub>2</sub>O 反应或歧化放出氧气体



所有这些过程都无需从氧化物体相转移电子。

当过渡金属离子之间有相互作用并生成可向弱结合氧转移电子的能带时，那么，后者就会转化成强结合的



这样一来，负担进一步催化反应的活性中心也就被堵塞了。

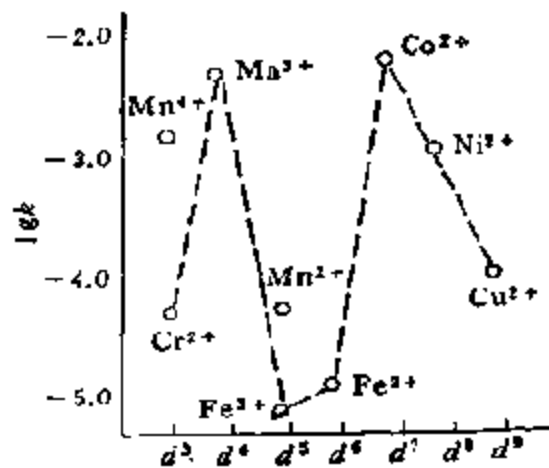


图 10-42 在母体 MgO 中引入 1% (原子) 不同过渡金属离子后在 N<sub>2</sub>O 分解中的催化活性<sup>[140]</sup>

在乙烯加氢<sup>[142]</sup>以及 H<sub>2</sub>-D<sub>2</sub> 交换<sup>[143]</sup>反应中, 研究稀释作用的影响时也获得了类似的结果。在这些情况中, 计算成单个过渡金属离子的催化活性并不改变, 甚至随稀释而有所增加。

如果催化作用需同时从催化剂获得几个电子, 那么在稀释时, 换算成一个过渡金属离子的催化活性就应下降。例如, 当 CO 和烃类在稀释催化剂上氧化时, 催化活性就是随稀释反而下降的, 虽然这时并不一定要形成能带结构, 而只要能够形成成对的或者成簇的中心就够了, 因为这样, 就很容易把几个电子同时传递至活性中心或吸附点上去<sup>[124]</sup>。

G. K. Boreckov 在 H<sub>2</sub> 氧化和 CO 水蒸气转化反应中, 研究了母体 MgO 中 Ca<sup>2+</sup> 和 Co<sup>2+</sup> 离子的稀释对催化活性的影响<sup>[144]</sup>。在 H<sub>2</sub> 氧化中, 转换成单个 Cu 原子的 Cu<sub>x</sub>Mg<sub>1-x</sub>O 的催化活性随 x 迅速增加, 而活化能则从 1% 样品的 95kJ/mol 下降到 20% 样品的 66kJ/mol。这种活性随 x 迅速提高的结果, 也同样在 CO 的水蒸气转化反应中观察到的 (图 10-43, 曲线 1 及 2), 如果催化活性不是换算成孤立 Cu 离子的, 而是换算成对固溶体中总铜浓度而言, 有别的 Cu 离子与之并列的离子的, 那么, 活性将近似地不变 (图 10-43, 曲线 3), 可见, 在 CO 转化的活性中心中

至少有两个相互作用着的过渡金属离子。

对 Co<sub>x</sub>Mg<sub>1-x</sub>O 体系, 由氢氧化反应算得的单个 Co 原子的催化活性亦随 x 增加而增加<sup>[144]</sup>。而氢氧化化的活化能, 对八面体配位中的 Co<sup>3+</sup> 等于 125kJ/mol, 而对四面体中的 Co<sup>3+</sup> 则为 64kJ/mol。每个这种中心的催化活性则和 x 无关, 但总的活性

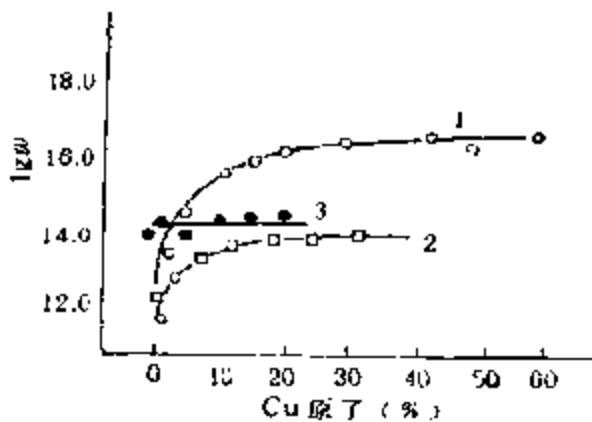


图 10-43 在 Cu<sub>x</sub>Mg<sub>1-x</sub>O 催化剂上 CO 的水蒸气转化<sup>[144]</sup> 催化活性和样品中 Cu 含量的关系 1. 算成单位表面的; 2. 算成单个表面铜离子的; 3. 算成有邻近的铜离子的

性由于 Co<sup>2+</sup> 浓度的增加都是增加的。

В. А. Матышак 以及 А. А. Кадушин 等人在 CO 和烃类的氧化反应中, 研究了于相对不高的温度下焙烧的固溶体的

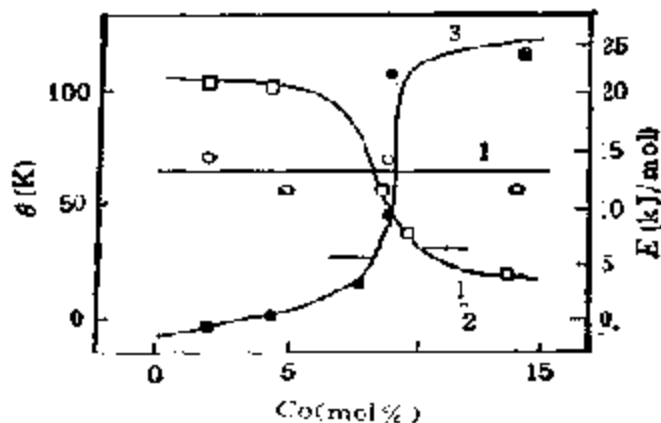


图 10-44 吸附在  $\text{Co}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$  表面上的 CO 的氧化活化能 ( $E$ ) 和浓度 ( $x$ ) 的关系<sup>[105]</sup>

1. 对  $1,875\text{cm}^{-1}$  吸收带的; 2. 对  $1,965\text{cm}^{-1}$  吸收带的;
3. Weis 常数  $\theta$  和  $\text{Co}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$  中浓度  $x$  的关系

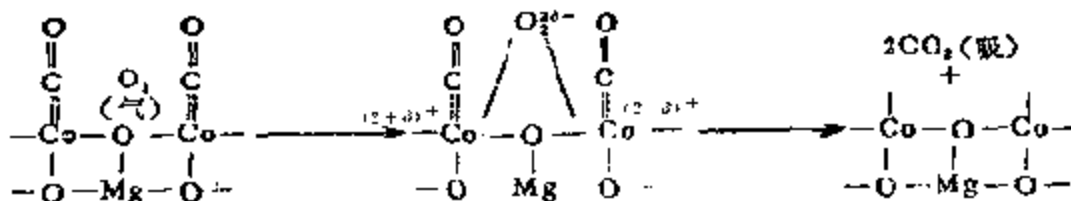
$\text{Co}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$  的催化活性<sup>[107]</sup>。这个体系于高、低  $x$  时的活性中心结构, 已在上节中作过讨论(图 10-38), 根据 CO 和气相氧相互作用时, CO 在 IR 谱带中光密度的变化动力学, 他们在  $-10$  至  $150^\circ\text{C}$  的温度范围内研究了吸附 CO 的氧化反应。为了比较起见, 采用了 CO 的两个最强的谱带—— $1,875\text{cm}^{-1}$  和  $1,965\text{cm}^{-1}$ 。由图 10-44 可见, 第一种 CO 的氧化活化能 ( $E$ ) 与 MgO 中  $\text{Co}^{2+}$  的浓度无关(曲线 1), 这和以该吸收带表征的吸附在孤立  $\text{Co}^{2+}$  离子上的 CO 的假定完全一致。吸附在相互作用着的  $\text{Co}^{2+}$  离子上的第二种 CO 的氧化活化能, 则随  $\text{Co}^{2+}$  含量的增加, 从 25 下降至  $5\text{kJ/mol}$ (曲线 2), 而且表明还和表征离子间相互作用的 Weis 常数  $\theta$  有关(曲线 3), 即第二种谱带的  $E$  值在参数  $\theta$  急骤增大的区域内变化最大。

作为一次近似, 可以把簇中的  $\text{Co}^{2+}$  离子分成两组: 边上的和内部的。如果假定 CO 在边上  $\text{Co}^{2+}$  离子上氧化的能量大于在内部  $\text{Co}^{2+}$  上的, 那么, 就可以定性地解释  $E(x)$  的关系(图

10-44 曲线 2) 了。即, 在  $x$  值不大时, 大部分  $\text{Co}^{2+}$  离子不是成孤立状态, 就是位于小簇的边缘上, 所以  $E$  就很大。随着  $x$  的增加, 簇的平均尺寸增大了, 这时, 边上和内部离子数目的比也在改变,  $E$  也就随之减小。

根据  $E$  随  $x$  增加的变化可以近似地估算出簇的大小<sup>[140]</sup>。假定在内部离子上的  $E$  近似地等于零, 那么, 可得  $d_2/d_1 \approx E_1/E_2$ , 这里  $d$  即为簇的线性尺寸。根据实验数据, 从大小  $\text{Co}^{2+}$  浓度时的活化能值算得的比值为 3—6。如果  $d_1$  相应于 2—3 个原子, 那么, 大多数  $\text{Co}^{2+}$  簇的线性尺寸约为 10—15 个原子, 或者 4.5—7nm, 相当于 100—200 个原子的面积。这是可信的, 因为它小于  $\text{MgO}$  微晶的尺寸 ( $\approx 20\text{nm}$ )。

一般地说, 吸附在簇内的  $\text{CO}$  的键型不会随  $\text{Co}^{2+}$  浓度的增加而改变, 因此, 可以假定, 活化能随簇的增大而下降, 是由于氧在簇内更易活化的关系。曾经假定过吸附  $\text{CO}$  在低温下和氧按如下的机理相互作用<sup>[141]</sup>



如果假定氧的吸附和活化也必需  $\text{Co}^{2+}$  离子, 也就是说, 需要三点吸附的话, 这个机理还可以作进一步的修饰。在簇内, 所需的活性中心数(三个  $\text{Co}$  原子)可以在原来的催化剂中就存在, 而在簇边上, 则只有结构发生再构之后才能形成, 当然, 这是需要活化能的。在孤立的  $\text{Co}^{2+}$  离子上,  $\text{CO}$  氧化按另一种机理, 可能经由  $\text{CO}^+$  离子进行。

氧化-还原催化反应, 在由若干个过渡金属原子组成的簇上, 要比在孤立原子上容易进行。因为(1)多点吸附有助于氧化-还原过程;(2)对氧化-还原反应来说, 通常都要在基元步骤中转移若干

个电子, 这样才易于实现和若干个原子价可变金属离子之间的相互作用;(3)在簇中, 和孤立原子相比, 可以形成许多相互间距离不很大的电子能级, 因此, 找出实现催化作用所必须的能级有更大的几率。

### 3. 复合氧化物及其催化作用

复合氧化物严格地说应该包括二类, 其中之一即上述的固溶体。从结构上说, 它是由一种氧化物混入别的氧化物后, 在单一氧化物  $M_xO_y$  结构中,  $M$  为二种以上的金属离子不规则地占据而成。如上所述, 这既可由晶型相同的两种氧化物组成, 如由  $CeO_2$  (萤石结构) 和  $UO_2$  组成的  $Ce_{1-x}U_xO_2$ , 这里  $x$  可从 0 至 1。也可以由晶型不同的两种氧化物组成, 如由  $CaO$  (岩盐结构) 和  $UO_2$  形成  $CaUO_3$  ( $c$  型,  $M_2O_3$ ) 等。另一类习惯上称之为复合氧化物, 与上述成固溶体的复合氧化物不同之处, 仅在于二种以上差别不很大的离子有规则地占据了  $M_xO_y$  中  $M$  的位置, 形成了超结构 (superstructure) 而已。显然, 具有超结构和成固溶体的氧化物催化剂, 它们在催化性质上会有不同的特点。具有实用意义并已在催化领域内引起广泛兴趣的这类复合氧化物有尖晶石 ( $AB_2O_4$ )、钙钛石 ( $ABO_3$ )、白钨石 ( $ABO_4$ ) 和杂多酸等, 关于它们在结构上的特点, 读者可参阅本书第七章第二节, 这些复合氧化物在催化中的共同特点, 乃是由于它们除杂多酸外, 大都为非化学计量化合物, 在结构中存在几乎所有如图 7-49 所示的缺陷结构, 在氧化-还原反应中具有优异的传递氧和电子的功能。所以近年来, 在石油化工工业中, 诸如尖晶石类、白钨石类复合氧化物在烯烃选择氧化, 钙钛石类复合氧化物在烃类完全氧化中受到格外重视, 不是没有道理的。本小节将对这类复合氧化物在这些催化反应中的特点作概要的介绍。

#### (1) 尖晶石 ( $AB_2O_4$ ) 型

作为过渡, 先介绍在载体表面上形成的尖晶石的催化性质。如果引入母体中的过渡金属离子的电荷与母体晶格离子的电荷不

同,那么,就很难形成没有缺陷的固溶体.例如,当  $\text{Cr}^{3+}$  引入  $\text{MgO}$  中就会生成新相——亚铬酸镁  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$ ,而  $\text{Fe}^{3+}$  引入  $\text{MgO}$  则形成  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ .在稀薄的氧化物体系中,当母体——非过渡金属氧化物为立方晶格的  $\text{MgO}$  或  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  时常常能生成尖晶石(图 7-25).为了说明尖晶石中过渡金属阳离子的分布,可以利用晶体场理论. A. Navrotsky 等人把和氧离子处于相同配位状态下的两种离子 A 和 B 的热焓差定义为“择优能”<sup>[147]</sup>.并取位于四面体配位中的非过渡金属离子  $\text{Al}^{3+}$  的热焓为零.由图 10-45 可见,该离子迁移入八面体中时将获得约  $40\text{kJ/mol}$  的能量.位于该离子右侧的离子  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  具有较大的八面体“择优能”,而左侧的  $\text{Zn}^{2+}$  离子,很可能还有  $\text{Cd}^{2+}$  和  $\text{In}^{3+}$  离子,则力图占据四面体.图中点是由实验求得的数据,其他则是根据晶体场理论(高自旋配合物)由计算方法获得的值<sup>[148]</sup>.由图可见,这些值正确地反映了一般关系.

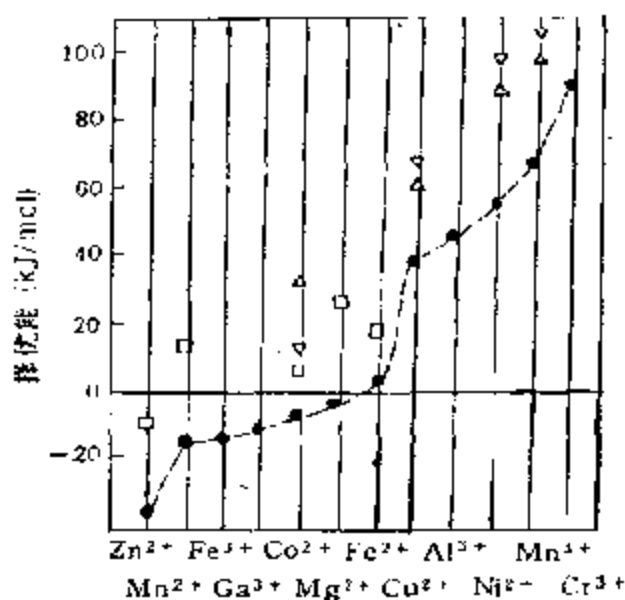


图 10-45 尖晶石结构中不同阳离子在相应位置的“择优能”  
 1. ● 各种尖晶石的实验点<sup>[147]</sup>; 2. □ 计算点,取自文献[148]; 3. △ 计算点,取自文献[149]; 4. ▽ 计算点,取自文献 [150]

利用图 10-45 的值可以说明漫反射光谱和  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  以及  $\text{Co}/\text{MgO}$  催化剂的结构.例如,在  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂中,由光谱发现  $\text{Co}^{2+}$  系位于四面体配位中<sup>[151]</sup>.由图 10-45 可见,  $\text{Co}^{2+}$  确实偏向四面体一方.而  $\text{Al}^{3+}$  则在八面体中,它们的“择优能”差别很大.因此,  $\text{Co}[\text{Al}_2\text{O}_4]$  是带式尖晶石,而且  $\text{Co}$  具有二价离子的稳定性(在空气中加热至  $800^\circ\text{C}$  时,光谱不变化).根据 XPS 的研究结果<sup>[152]</sup>,表面上成

单层的尖晶石的组成为  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ ，如进一步为钴的氧化物覆盖时则转变成组成为  $\text{Co}_3\text{O}_4$  的尖晶石。

对  $\text{Co}/\text{MgO}$  体系，由图 10-45 可见， $\text{Co}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$  分布于八面体和四面体中的位置十分接近，它们的“择优能”很近似。这就可以用来说明  $\text{CoO}$  和  $\text{MgO}$  为什么能在较大的浓度范围内形成固溶体（八面体配位）的问题。然而，对  $\text{Co}/\text{MgO}$  还有另一个可能性，即  $\text{Co}^{3+}$  被稳定在八面体之中，但按照文献[148]，高自旋状态的  $\text{Co}^{3+}$  的“八面体择优能”要比  $\text{Mg}^{2+}$  的大得多。至于低自旋状态的  $\text{Co}^{2+}$ ，它应位于图 10-45 的最右侧，因此，如果在体系中存在电子受体，那么， $\text{Co}^{2+}$  离子就会给出电子并以  $\text{Co}^{3+}$  的形式生成  $\text{Mg}[\text{Co}_2\text{O}_4]$ ，稳定在八面体配位之中。确实，在  $\text{Co}/\text{MgO}$  的光谱中，在八面体构型中同时观察到了  $\text{Co}^{2+}$  和  $\text{Co}^{3+}$  离子<sup>[151]</sup>。

用作催化剂的尖晶石结构的复合氧化物大都是非化学计量的化合物。首先，反式尖晶石尽管化学式和常式的一样，也可写作  $\text{AB}_2\text{O}_4$ ，但结构式却为  $[\text{B}^{3+}]_4[\text{A}^{2+}\text{B}^{3+}]_4\text{O}_4$ ，如第七章第二节所述，这被认为是一种缺陷结构。常式尖晶石的晶胞单元可写成  $\text{Mg}_8\text{Al}_{16}\text{O}_{32}$ ，如果把其中 8 个  $\text{Mg}^{2+}$  离子，用 4 个  $\text{Li}^+$  离子和 4 个  $\text{Al}^{3+}$  离子取代形成  $\text{Li}_4\text{Al}_{20}\text{O}_{32}$  即  $\text{LiAl}_5\text{O}_4$ ，这时 2/5 的  $\text{Al}^{3+}$  占据了四面体的位置，而其余 3/5 的  $\text{Al}^{3+}$  和所有  $\text{Li}^+$  离子则处在八面体之中，这也成了一种具有缺陷的晶体结构  $[\text{Al}^{3+}]_4[\text{Li}^+\text{Al}^{3+}]_4\text{O}_4$ 。在催化剂中最常见的大多是尖晶石型铁酸盐，如用于水煤气转化的  $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3$ <sup>[152]</sup>，丁烯氧化的  $\text{ZnO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ <sup>[153]</sup> 等等，包括许多铁的氧化物，本身也都是非化学计量的化合物。例如， $\gamma\text{-Fe}_3\text{O}_4$ ，其结构可以看作具有空位的尖晶石型结构： $[\text{Fe}_{16}^{2+}\square_{1,9}]_4\cdot[\text{Fe}_{16}^{3+}\square_{2,8}]_4\text{O}_4$ ，式中  $\square$  表示空位，根据这一结构式，在结构的四面体空位与八面体空位中均为  $\text{Fe}^{3+}$ ，但每一个原子的位置上，平均相当于只有 8/9 个原子。 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  也可看作结构为  $[\text{Fe}^{3+}]_4[\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}]_4\text{O}_4$  的反式尖晶石。这是一种价态无序的尖晶石。

尖晶石催化剂的研究和应用，一般都在包括烃类氧化脱氢在内的氧化领域内，这通常可以把它区分成导致生成二氧化碳和水



的深度氧化，以及可以制得各种氧化中间产物或不饱和烃的选择氧化两大类。

在深度氧化方面，早期以在添加锂、铜和钛等氧化物的Co-Mn尖晶石催化剂上，研究丙烯深度氧化的工作为最多<sup>[155]</sup>。添加物的浓度一般在0.2至5%（原子）。氧化锂可以引起尖晶石晶格的重排并生成新的化合物。在常式尖晶石  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$  中的三价锰离子，可以从八面体中被取代出来和生成锂锰尖晶石，后者在和母体作用后可形成一种新的固溶体。另外，引入反式尖晶石中的氧化锂可以取代八面体位置上的二价锰离子而形成组成可变的相： $(\text{Co}^{3+})_x[\text{Mn}^{2+}_x\text{Li}_x\text{Co}^{3+}]_y\text{O}_4$ ，氧化钛在常式和反式尖晶石结构中都能加入，可以生成类似于铁钛石（ $\text{FeTiO}_3$ ）的相。氧化铜和常式尖晶石能生成一种代位式固溶体，但却不能进入反式尖晶石，最终将出现二相体系。

添加钛和锂，都能减小氧在常式尖晶石  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$  上的吸附速度，和在表面上的覆盖度，以及增大化学吸附的活化能，因此，使氧和表面的结合变得更强，从而可减小丙烯的总氧化速度。相反，在反式尖晶石  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  上，氧化钛却可以使氧化速度增大，表10-10列出了丙烯在这系列催化剂上的氧化动力学参数，由表中数据可见，在反式尖晶石中添加钛后，反应速度增大是由于频率因子增大的关系，因为活化能并未改变。看来这是和加钛后氧的吸附中心增加有关，而后者则显然由尖晶石中的缺陷结构所决定。

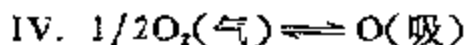
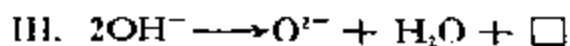
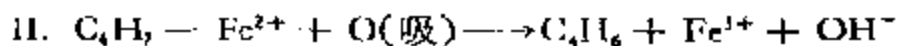
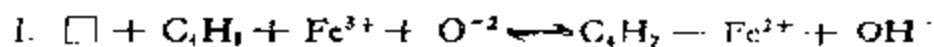
近年来，一些尖晶石结构的复合氧化物，特别是一系列铁酸盐，如铁酸碱土盐、铁酸锌（镉）、铁酸镍（钴、锰）等在丁烯氧化脱氢制丁二烯的反应中引起了广泛的注意，这方面的工作开始先在美国 Petro-Tex 化学公司，后来又在 Goodrich-Gulf 化学厂中进行。这里最好的催化剂有含有部分反式尖晶石结构的铁酸镁（ $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ ）<sup>[156]</sup> 和含镁或锌的铁酸铬（ $\text{MgCrFeO}_4$ ， $\text{ZnCrFeO}_4$ ）<sup>[157]</sup>。据认为，这是由于在反式尖晶石中，有相当数目的镁离子占据了八面体部位，而相应数目的铁离子则被挤入四面体部位的关系。但是，关于这样的说明还有争议，因为在  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  中已有部分的反

表 10-10 丙烯完全氧化的动力学参数

添加剂	添加量 (原子%)	常式尖晶石 $\text{CoMn}_2\text{O}_4$			反式尖晶石 $\text{MnCo}_2\text{O}_4$		
		比速度 常数 $k$ ( $\text{m}^{-2}\text{s}^{-1}$ )	活化能 $E$ ( $\text{kJ/mol}$ )	频率 因子 $\lg k_0$	比速度 常数 $k$ ( $\text{m}^{-2}\text{s}^{-1}$ )	活化能 $E$ ( $\text{kJ/mol}$ )	频率因 子 $\lg k_0$
O	0	0.70	83.7	17	0.205	71.2	14.5
$\text{Li}_2\text{O}$	5.4	0.15	41.8	6	0.057	37.7	6.4
$\text{Li}_2\text{O}$	11.0	0.08	37.7	5.5	0.040	33.5	6.0
$\text{TiO}_2$	5.5	0.20	37.7	7	1.45	71.2	15.4
$\text{TiO}_2$	11.0	0.05	17.5	3	1.20	71.2	15.6
$\text{CuO}$	5.0	0.10	46.1	9	—	—	—

式尖晶石<sup>[158]</sup>，而亚铬酸镁则是很稳定的常式尖晶石，而且， $\text{Cr}^{3+}$  ( $d^3$ )对八面体部位又有很强的择选性，所以，很难期望在铁酸镁中加铬后能增大倒置程度。由于这些催化剂是在还原条件下工作的，可以想象， $\text{Fe}^{2+}$  ( $d^6$ )才是活性组分。在反应中，它将力图占有八面体部位，而加铬则有利于  $\text{Fe}^{2+}$  的生成。与上述解释相反，这将使更多的  $\text{Mg}^{2+}$  进入常式尖晶石的四面体部位，而不是把  $\text{Fe}^{2+}$  ( $d^6$ )挤入四面体部位中去<sup>[159]</sup>。在锌的情况下，由于铁酸锌和铁酸铬都是常式尖晶石， $\text{Cr}^{3+}$  ( $d^3$ ) 在八面体内的高稳定化能就足以阻止  $\text{Zn}^{2+}$  ( $d^{10}$ ) 在还原时进入八面体部位中，但这个催化剂的活性并没有含镁的高。

在上述工作的基础上，R. J. Rennard 以及 W. L. Kehl<sup>[150]</sup> 还对这类催化剂作了大量的表征和探讨了可能的反应机理。通过 X 射线衍射分析，确定了  $\text{MgCr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$  ( $x = 0 \sim 2$ ) 体系中  $\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$  离子在四面体部位中的分配。当  $x = 0.5$  时，活性最大，这和  $\text{Fe}^{3+}$  占领了 60% 的四面体部位相当。而在  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  中则有 80% 为  $\text{Fe}^{3+}$  所占领。当然，这并不能作为解释活性变化的理由。在大量工作的基础上，他们立足于 Mars-Van-Krevelen 机理<sup>[1]</sup>，并参照由 G. C. A. Schuit 等人就丁烯-1 在钼酸铋上氧化脱氢提出的机理<sup>[160]</sup>，对丁烯-1 在铁酸盐上氧化脱氢的反应机理建议为



式中,  $C_4H_7 - Fe^{2+}$  为  $Fe^{2+}$  的配合物, 一种烷基阴碳离子;  $O(\text{吸})$  为无电荷的吸附氧种; 而  $\square$  则为  $Fe^{3+}$  邻近的阴离子空位。由产物丁二烯解吸再生的阴离子空位被在第二步中生成的  $OH^-$  所占有, 这就使在最先二步中生成的  $OH^-$  成为等当量的。这里, II 被认为是速度控制步骤。在这样的机理中, 烯烃在  $Fe^{3+}$  上的吸附是可以接受的, 但是, 对氧吸附形成  $O(\text{吸})$  的机理并不清楚。

上述机理包含四个要点, 即

(a) 无需将铁还原至低于  $Fe^{2+}$  的氧化态;

(b) 在无气相氧的情况下, 不能由丁烯和晶格氧反应生成丁二烯;

(c) 在正常反应条件下, 即 I 是速度控制步骤时, 丁二烯的生成对氧是零级的;

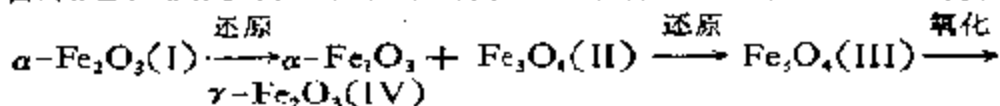
(d) 丁二烯的生成动力学应符合双点吸附模型。

J. S. Sterrett 等人在  $ZnCrFeO_4$  催化剂上研究丁烯-2 氧化脱氢至丁二烯的动力学所得结果, 支持了上述机理中(3)和(4)的结论<sup>[161]</sup>。

K. E. Massoth 和 D. A. Scarpiello 通过对单独及按不同配比混合的氧化物的催化性能的研究, 对  $ZnCrFeO_4$  的催化性质作了全面的考察<sup>[162]</sup>, 他们得出结论, 认为在氧化脱氢中, 包含着一个氧化-还原循环: 阳离子先和烯烃反应被还原成低价, 而后再被氧重新氧化。能改进催化剂选择性的添加成分, 可以通过生成新的晶格结构, 或者借助于更易起交换作用的晶胞尺寸促进氧化-还原循环。在铁酸盐催化剂中, 氧化-还原循环应发生于  $Fe^{3+}$  和  $Fe^{2+}$  之间, 而一些添加剂, 如 Zn, Cr 之类则有防止铁被深度还原的作用。如果催化剂被过分地还原, 那么, 复合氧化物的结构就会遭到破坏, 而生成的由简单氧化物组成的混合物就会立刻失去应有的

活性。

从  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  出发,通过氧化态的变化研究 Fe 氧化物中晶格氧与丁烯-1 之间的作用时,得到了如图 10-46 所示的结果<sup>[16]</sup>。图中的曲线表明,反应性随还原有一极大值 (I  $\rightarrow$  II  $\rightarrow$  III),而在再氧化时又急骤增大 (IV)。反应性随氧化态不同而变,乃是氧化物催化剂中最常见的现象。铁的氧化物有如图 10-46 那样明显的变化,看来是和铁的氧化物体相有如下的结构和氧化态变化有关



由再氧化生成的  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  以及  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_{3-x}(\text{IV})$ ,对生成丁二烯之所以具有高活性,乃是由其结构的特点决定的。也就是说,一方面从动力学角度看,在发生  $\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+}$  转变和 Fe 离子发生体相  $\rightleftharpoons$  表面的扩散时,晶格氧的吸、脱并不会使尖晶石的结构发生任何变化;另一方面从热力学角度看,由于有低配位(由阳离子缺陷所引起)的关系,还有能量高的晶格氧存在。后者在氧气气氛下仍可作为有反应活性的氧种,因此,所述在  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  上的氧化脱氢反应,乃是按和离子扩散同时发生的氧化-还原机理进行的,这可能是选择氧化的另一种原型(prototype)。和在  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$  上借氧离子扩散机理不同。

综上所述,对烯烃氧化脱氢为二烯烃的铁酸盐催化剂,看来是铁以三价状态存在于尖晶石结构中为最好,因为这可为烃类提供吸附部位。同时,空位或者低价的铁离子,作为氧的吸附部位也是

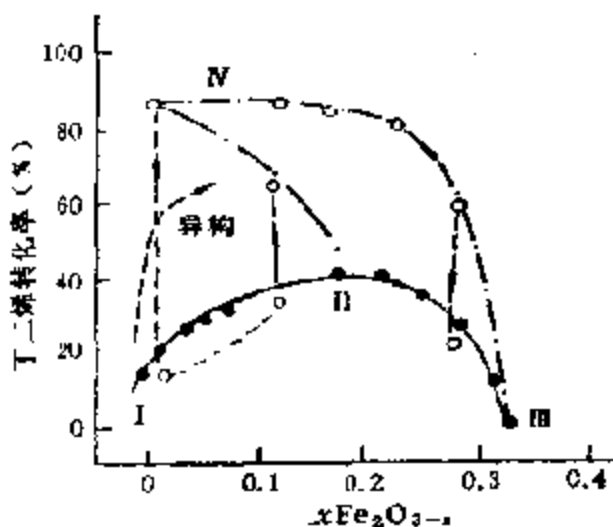


图 10-46 Fe 氧化物上丁烯-1 的反应随还原、再氧化的变化 (300°C)

I  $\rightarrow$  II  $\rightarrow$  III: 由 CO 脉冲还原;  
III  $\rightarrow$  IV: 由  $\text{N}_2\text{O}$  脉冲再氧化

必要的。所以进一步探讨如何改变铁尖晶石中  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  的比例以及这些离子和空位的绝对浓度的途径有着重要的意义。

这类催化剂除了可用于由有机化合物,包括腈、胺、烷基卤化物、醚、酯、醛、酮、醇、酸、芳烃、环烷烃、烷烃、烯烃等脱氢制备不饱和衍生物之外,还可以用于和脱氢同时的加卤和加氧反应以及氨氧化、水煤气转化、加氢等反应之中,所以有着广阔的应用前景。

## (2) 钙钛石 ( $\text{ABO}_3$ ) 型

在催化领域内,钙钛石结构的化合物原先并不像尖晶石那样广泛引人瞩目。但是,近几年来,发现汽车尾气处理、燃料电池、烃类完全氧化、氨氧化等一系列使用贵金属 Pt, Pd 等为催化剂的过程,有可能利用含稀土的钙钛石型催化剂取代这些贵金属催化剂,因而对这类催化剂引起了极大的注意。

钙钛石复合氧化物和尖晶石一样,也都是非化学计量的,在晶体结构中存在着多种缺陷。除了有和尖晶石相同的阳离子缺陷外,缺陷主要是氧离子空位。这些缺陷在不同反应中都是催化剂的活性部位。

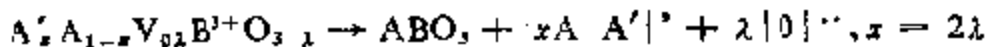
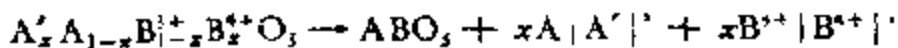
(a) 阳离子缺陷。在钙钛石结构中,由于  $\text{BO}_6$  正八面体的作用(参见图 7-27),很少有 B 离子空位,主要是 A 离子空位<sup>[160]</sup>。如  $\text{LaTiO}_3$  在还原气氛 ( $\text{CO} + \text{H}_2$ ) 中于  $1350^\circ\text{C}$  焙烧时可得  $\text{La}_{2\lambda}\text{TiO}_3$ , 其中还夹杂有  $\text{La}_{2\lambda}\text{TiO}_{3-\lambda}$  ( $0.007 \leq \lambda \leq 0.079$ ) 的非化学计量化合物,这里 A 空位几乎占 1/3。

$\text{LaMnO}_{3+\lambda}$  是被研究得最多的一个体系,其中非化学计量氧 ( $\lambda$ ) 可以通过 A 空位进行调节, B. C. Tofield 和 W. R. Scott 通过中子衍射研究确认在  $\text{LaMnO}_{3.12}$  的样品中, A(La) 空位可达 6%。在高度氧化的  $\text{LaMnO}_{3+\lambda}$  样品中, La 的空位可更高<sup>[161]</sup>。

(b) 阴离子空位。如前所述,氧空位是这类复合氧化物中最主要的缺陷。例如,在铁酸盐  $\text{SrFeO}_{3-\lambda}$  ( $0 < \lambda < 0.12$ ) 中,  $\text{Fe}^{3+}$  可以同时存在于和氧成四配位的四面体以及成六配位的八面体之中,表明有大量的氧空位存在<sup>[165]</sup>。用 X 射线衍射和导电也证明,例如,在  $\text{LaVO}_{3-\lambda}$  ( $0 < \lambda < 0.10$ ) 和  $\text{LaNiO}_{3-\lambda}$  ( $\lambda \leq 0.25$ ) 中存

在着氧空位。T. C. Gibb 最近用电镜研究具有氧空位的钙钛石  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-x}$  的结构时还发现，由氧空位甚至能形成一种新的扩展缺陷——簇<sup>[46]</sup>。

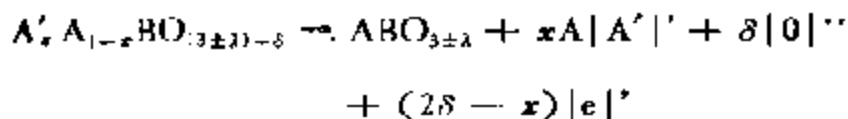
对催化有重要意义的是—些经过掺杂的钙钛石结构，例如  $\text{A}_{1-x}\text{A}'_x\text{BO}_3$  或  $\text{AB}_{1-x}\text{B}'_x\text{O}_3$  以至  $\text{A}_{1-x}\text{A}'_x\text{B}_{1-x}\text{B}'_x\text{O}_3$ ，这里  $\text{A}'$  和  $\text{B}'$  都是掺杂质。通过类似离子取代部分 A 或 B 形成的钙钛石，根据电中性原理，不仅可以改变原来 A 或 B 的氧化态和配位状态，而且还能使结构中的缺陷，特别是氧空位的浓度等发生显著变化。可以想象，这必定能在很大程度上改变这些复合氧化物的物理和包括催化性质在内的化学性质。果然，例如，通过同晶取代就可以把半导体性质引入钙钛石相中<sup>[47]</sup>。在  $\text{BaTiO}_3$  中，如果有些 Ba 离子 ( $\text{Ba}^{2+}$ , 1.35 Å) 被 La 离子 ( $\text{La}^{3+}$ , 1.15 Å) 取代，为了保持电荷平衡，就会有相同数目的  $\text{Ti}^{4+}$  离子被还原成  $\text{Ti}^{3+}$ ，形成  $\text{La}_x^{3+}\text{Ba}_{1-x}^{2+}\text{Ti}_{(1-x)}^{4+}\text{Ti}_x^{3+}\text{O}_3$ ，该化合物由于  $\text{Ti}^{3+}$  部位上有  $\text{Ti}^{4+}$  离子，所以就变成 n 型半导体。混合价态的钙钛石还可以导致铁磁交换，例如， $\text{La}_x^{3+}\text{Sr}_{1-x}^{2+}[\text{Mn}_x^{3+}\text{Mn}_{(1-x)}^{2+}]\text{O}_3$ ，当  $0 < x < 1$  时，这样的化合物具有很高的导电性，在  $0.6 < x < 0.8$  的范围内，导电是金属性的，同时又是铁磁性的，其磁矩和所有锰的自旋完全定位相接近。如本书第七章第三节所述，当在这类复合氧化物中引入外来原子时，不仅可以改变阳离子的价态，其配位状态也可以随之变更，即在其周围形成氧空位。复合氧化物的这种固态反应如用表 7-13 的缺陷符号可写成



根据大量的实验数据，事实上，就是  $\text{ABO}_3$  本身也并非化学计量的，一般都以  $\text{ABO}_{3\pm\lambda}$  的形式存在，即



如在其中引入低价阳离子，在不考虑价态变化仅考虑生成氧空位的情况下，可写成



大量实验证明,在许多氧化-还原型催化反应中,这类复合氧化物的催化活性不是和阳离子的价态就是和氧空位浓度有关,而后者对催化剂吸附氧的能力又起着决定性的作用。

一组由过渡金属氧化物和稀土以及碱土金属氧化物组成的  $A'_x A_{1-x} BO_{3\pm\lambda}$  ( $A' = Ca, Sr, A = La; B = Mn, Fe, Co, Ni$ ) 钙钛石型复合氧化物催化剂在氨氧化制硝酸的反应中,尽管它们的活性主要取决于过渡金属离子,有如下的活性序列(见图 10-47):



但在每一体系中,其活性则取决于  $x$ , 而后者又对体系中过渡金属的价态

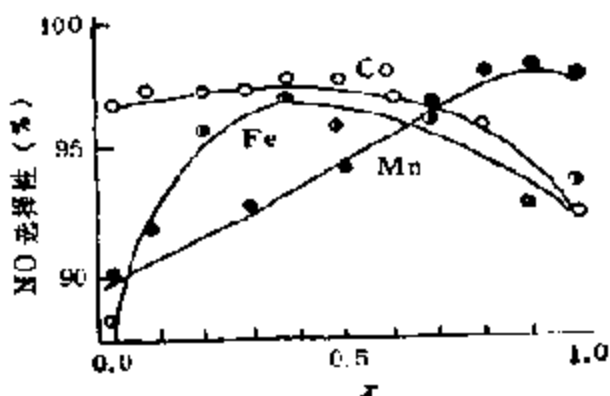


图 10-47 在  $(Ca, Sr)_x La_{1-x} MO_{3\pm\lambda}$  ( $M = Mn, Fe, Co$ ) 系列催化剂上 NO 选择性与组成的关系

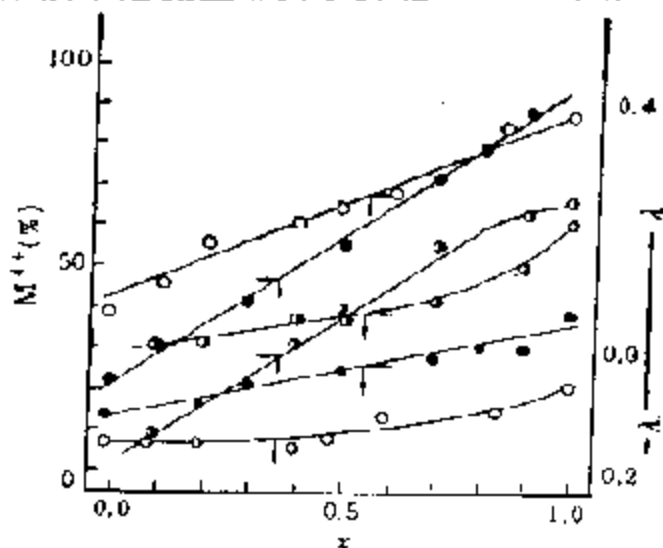
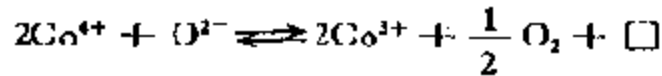


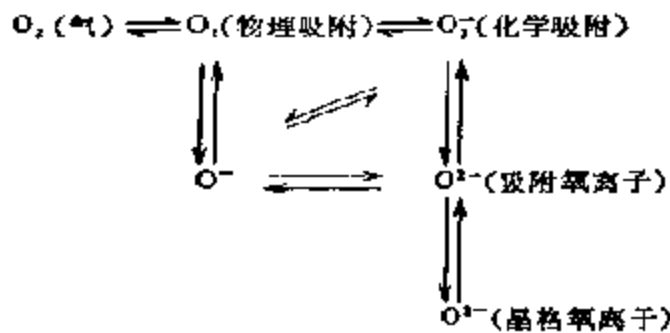
图 10-48  $La_{1-x}(Ca, Sr)_x MO_{3\pm\lambda}$  ( $M = Mn, Fe, Co$ ) 系列催化剂  $M^{4+}$  中  $x, \lambda$  和浓度的关系  
(○  $La_{1-x} Sr_x CoO_{3-\lambda}$ ) (●  $La_{1-x} Sr_x FeO_{3-\lambda}$ )  
(●  $La_{1-x} Ca_x MnO_{3-\lambda}$ )

( $Mn^{4+}/Mn^{3+}$ ) 和空位浓度 ( $\lambda$ ) 起决定作用,当然变化规律则有所不同(见图 10-48)。在  $Ca_x La_{1-x} MnO_{3\pm\lambda}$  中,  $Ca^{2+}$  的掺入体系几乎按比例生成了稳定的  $Mn^{4+}$  离子<sup>[67]</sup>,而在  $Sr_x La_{1-x} CoO_{3-\lambda}$  中,随  $Sr^{2+}$  的掺入,体系只生成少量的高价钴离子<sup>[68]</sup>,认为这是由于生成的高价钴离子易于为氧从晶格中放出时

所还原



Fe 系则位于两者之间<sup>[69]</sup>，反映了这些高价离子在体系中的稳定性，这和它们在空气中的稳定性  $\text{Mn}^{4+} > \text{Fe}^{4+} > \text{Co}^{4+}$  是一致的。不仅如此，对任何一个体系，由容量法、TPD 等测得的氧吸附量和氧空位浓度之间有着直接的关系，并通过 XPS 研究获得了证明。为了参考，图 10-49, 50 给出了  $\text{Ca}_x\text{La}_{1-x}\text{MnO}_{3\pm x}$  体系的这些结果。可以认为氧在这反应中的循环为



反应是通过缺陷-氧空位的吸附( $\alpha$  氧)实现的。另外，在  $\text{Sr}_x\text{La}_{1-x}\text{FeO}_{3-x}$  体系中，通过高分辨电镜的研究，还在高浓度氧空位时观

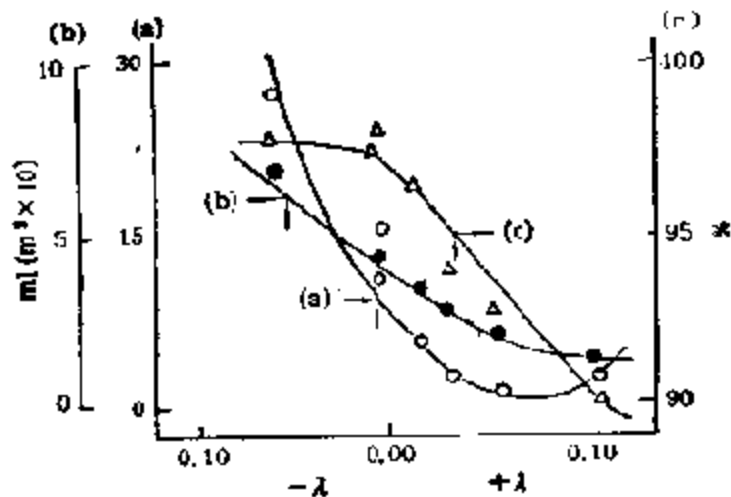


图 10-49  $\text{Ca}_x\text{La}_{1-x}\text{MnO}_{3\pm x}$  催化剂上不可逆吸氧量(a)表面过剩氧量(b)以及 NO 选择性(c)与非化学计量参数( $\lambda$ )的关系



察到氧空位的簇化。结构从钙钛石再构成了有序的 Brownmillerite 结构  $ABO_{1.75-2.50}$ ，同时，完全失去了催化活性<sup>[170]</sup>，这反映出完全有序和稳定的结构，在能量上对催化是不利的，在这类氧化物中是常见的现象<sup>[171]</sup>。

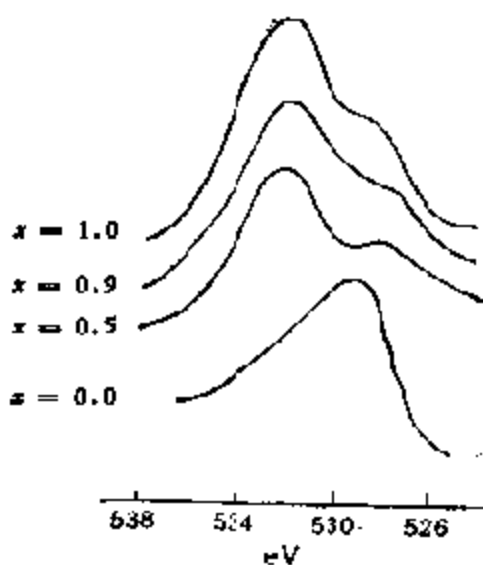
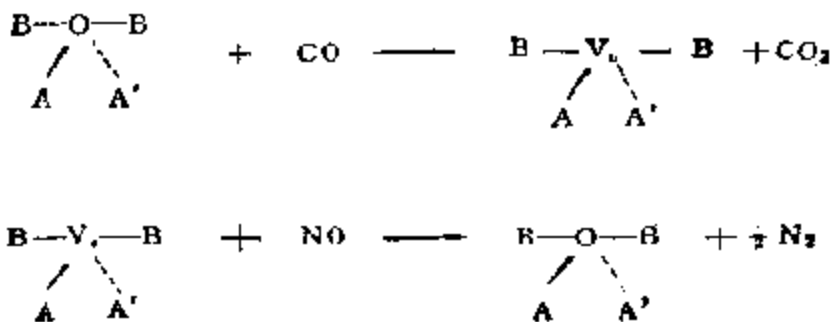


图 10-50  $Ca_{1-x}La_xMnO_{3+2x}$  催化剂的  $O_{1s}$  XPS 谱  
 吸附氧 ( $\alpha$ ):  $531.5 \pm 0.5 eV$ ;  
 晶格氧 ( $\beta$ ):  $529.0 \pm 0.5 eV$

在这类催化剂上，过去 R. J. H. Voorhoeve 等人曾详细研究过 CO 的氧化<sup>[172]</sup>，T. Seiyama 等人研究过丙烯的完全氧化<sup>[173]</sup>以及 M. Misono 等人研究过烃类的氧化<sup>[174-175]</sup>等等，都得到了与上述类似的结果，这被普遍地认为，这类催化剂在这些反应中只起了“捕获”活性氧种的“模板”作用，如贵金属 Pt 在氧化反应中的作用一样，晶格氧并不参与反应；当然，这里并不排除在吸附氧离子和晶格氧离子之间存在着迅速达成平衡的快速步骤。因此，这样的作用被称为面上的 (suprafacial) 催化作用，区别于按

Mars-Van Krevelen 机理进行的称之为面内的 (intrafacial) 催化作用。当然，对催化剂催化作用的这种分类并不是绝对的，可因反应和反应条件而异。例如，在 NO 在这类催化剂上用 CO 等还原时就被认为是按氧化还原机理(面内的)进行的



而这种作用,认为和其中过渡金属离子中  $d$  电子的能级有关(参见第七章第四节 2)。钙钛石的催化活性主要取决于  $t_{2g}$  和  $e_g$  轨道的充满程度。在面上的催化作用中,反应只和 Fermi 能级附近的最低未占能级和最高已占能级的对称性和能量有关。而在面内的催化作用中,氧化物的稳定性最为重要,这首先反映在成键和反键轨道的能量和它们的占有情况上,换句话说,和晶格中氧的键能有关。表 10-11 所列一系列钙钛石晶格中氧的键能值  $\Delta(A-O) + \Delta(A'-O)$  和活性序列之间的顺变关系,反映了这一推论的正确性。

钙钛石结构的复合氧化物也可用于上述的烯烃氧化脱氢反应<sup>[159,157]</sup>,除此之外,在应用于由  $SO_2$  还原制元素 S 的反应中也受到了应有的注意,这是因为在这类化合物的表面上很不容易生成硫化物,特别是含 Ti 的化合物,如  $LaTiO_3$ <sup>[176]</sup>。另外,还有用作光解水制氢催化剂的报道<sup>[177]</sup>。

表 10-11 表面氧的键能和  $N_2 + N_2O$  收率之间的关系

按收率下降的 活性序列	$\Delta(A-O)$ <sup>1)</sup> (kJ/mol)	$\Delta(A'-O)$ (kJ/mol)	$\Delta(A-O) + \Delta(A'-O)$ (kJ/mol)
Bi, K	-72.0	-32.7	-104.7
La, □	-141.1	0	-141.1
La, Rb	-141.1	-31.0	-172.1
La, K	-141.1	-32.7	-173.8
La, Na	-141.1	-36.4	-177.5
La, Pb	-141.1	-54.8	-195.9
La, Sr	-141.1	-83.3	-224.8

1)  $\Delta(A-O) = \frac{1}{12} \left( \Delta H_f - m \Delta H_c - \frac{1}{n} D_o \right)$ , 式中  $\Delta H_f$ ,  $\Delta H_c$  以及  $D_o$  分别为  
一摩尔  $A_mO_n$  的生成热, A 的升华热和  $O_2$  的离解能。

一般地说,钙钛石在数量上由于结构上的限制,不及上述尖晶石那么多。它们的催化活性看来主要取决于成八面体配位的过渡金属,和尖晶石不同,不存在四面体部位。至今尚未见过  $ABO_3$  结构中 B 位为非过渡金属元素的材料可以作为催化剂的报道,例如

$\text{LaAlO}_3$  很少在反应中见过有活性的。钙钛石结构应该说相当稳定, 因此, 即使在苛刻的还原条件下也是抗分解的。

### (3) 白钨石 ( $\text{ABO}_4$ ) 型

白钨石的结构如图 7-23 所示。 目前已知大约有一百个左右的化合物具有这种结构。 在白钨石结构中可以有許多可能的氧化态, A 阳离子的氧化态可以从 1 到 4 ( $\text{K}^+, \text{Zr}^{4+}$ ), 而 B 阳离子甚至可从 1 到 8 ( $\text{Zn}^{2+}, \text{Os}^{8+}$ ), 阴离子除氧之外, 一部分还可以是氮和氟 ( $\text{KO}_3\text{O}_2\text{N}$ ), 属于混合阴离子的白钨石。 占据白钨石结构 A 位或 B 位的阳离子可以不止一种, 它们既可以是不同氧化态的同一物种, 也可以是别的离子, 例如  $\text{KEu}(\text{MoO}_4)_2, \text{Bi}_3(\text{FeO}_4)(\text{MoO}_4)_2$ 。 一般说来, 在 A 位或 B 位上的不同阳离子之间不会产生长程有序排列, 例如, 在许多  $\text{A}^{1+}\text{A}^{3+}(\text{BO}_4)_2$  白钨石中, 在 A 阳离子之间从未见过长程有序, 这里  $\text{A}^{1+}$  为 Li, Na 或 Ag;  $\text{A}^{3+}$  为 Bi 或稀土, 而 B 则为 Mo 和 W。 另外, 在  $\text{A}_2^{3+}(\text{B}^{4+}\text{O}_4)(\text{B}^{6+}\text{O}_4)$  型化合物中的 B 阳离子之间也是如此, 这里  $\text{B}^{4+}$  是 Ti 或 Ge,  $\text{B}^{6+}$  则为 Mo 或 W。 但在这些情况下却有可能存在着短程有序。 例如,  $\text{Bi}_3(\text{FeO}_4)(\text{MoO}_4)_2$  中的  $\text{FeO}_4$  和  $\text{MoO}_4$  四面体以及  $\text{KEu}(\text{MoO}_4)_2$  中的 K 及 Eu 还都是有序排列的<sup>[176, 177]</sup>。 由于在这种结构中离子的取代有很大的自由度, 这和上述尖晶石以及钙钛石一样, 又为研究催化剂结构和其催化性质之间的关系提供了很多机会。

在白钨石结构中 A 阳离子空位是浓度较高的唯一一种缺陷。 这种缺陷相可表示成  $\text{A}_{1-x}\phi_x\text{BO}_4$ , 这里  $\phi$  表示 A 阳离子空位,  $x$  值最大可达 0.33。 这是在  $\text{La}_{0.67}\phi_{0.33}\text{MoO}_4$  中观察到的。 但在这样的情况下, 空位是有序的, 所以已不再成为缺陷。 现在已在  $\text{La}_{0.67}\phi_{0.33}\text{MoO}_4$  化合物中发现了三种这样的有序空位, 如图 10-51 所示<sup>[180-182]</sup>。 图中  $\circ$  表示 A 阳离子, 四面体是  $\text{BO}_4$ , 图系沿理想白钨石结构 C 轴的投影。 和理想白钨石相比较, 这些有阳离子空位的四面体略有畸变。

另外, 在白钨石结构中, 氧阴离子的移动性是相当显著的, 所以, 也不排除还有氧空位或间隙阳离子。 但是, 这些缺陷的浓度不

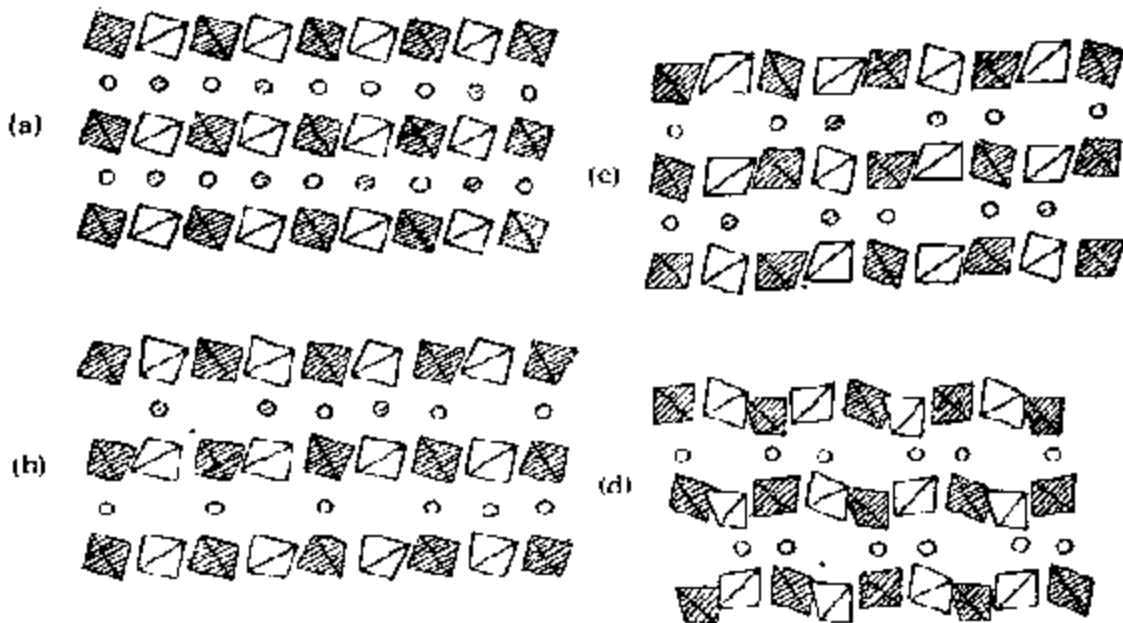


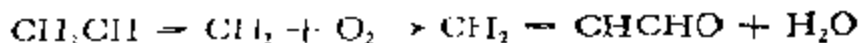
图 10-51 理想  $ABO_3$  结构与含有 A 离子空位的  $A_{2/3}\phi_{1/3}(BO_4)_3$  结构的比较

(a) 理想的  $ABO_3$ ; (b)  $La_2(MoO_4)_3$ ;  
(c)  $Eu_2(WO_4)_3$ ; (d)  $Bi_2(MoO_4)_3$

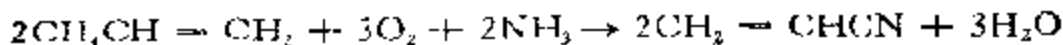
会太大;关于它们现在还知道得很少,除此之外,在白钨石中进行掺杂时,掺杂离子(例如,  $Co^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  等)通常都进入晶隙,而不是取代 A 或 B 位的阳离子<sup>[23]</sup>。显然所有上述这些缺陷,对催化来说,也都是不可忽视的。

白钨石型复合氧化物作为催化剂,最引人注目的,当推用于下列烯烃选择氧化、氨氧化以及氧化脱氢反应之中的钼酸铋类复合氧化物  $Bi_2O_3 \cdot nMoO_3$ 。

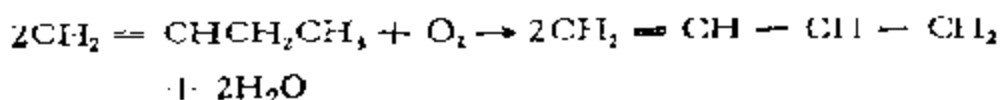
(a) 丙烯选择氧化生成丙烯醛



(b) 丙烯氨氧化生成丙烯腈



(c) 丁烯-1 氧化脱氢生成丁二烯



这个催化体系被认为是晶格氧直接参与并按 Mars-Van-Krevelen (图 10-1) 机理进行的典型例子。所有能够催化这些反应的催化剂, 不仅能在生成产物时被还原, 而且, 还能接着被重新氧化和使气相中的氧转化成晶格氧以填补还原时形成的空位<sup>[14]</sup>。G. W. Keulks<sup>[14]</sup> 以及 J. A. Hockey<sup>[15]</sup> 等人在丙烯用  $^{18}\text{O}_2$  作为气相氧化剂氧化时, 确证了晶格氧的这一行为。根据他们的结果, 在没有反应的情况下,  $^{18}\text{O}_2$  和  $\text{Bi}_2\text{Mo}_3^{16}\text{O}_8$  或  $\text{Bi}_2\text{Mo}_3^{16}\text{O}_{12}$  体相中的  $^{16}\text{O}$  不能进行交换, 但却能在催化剂存在下与丙烯相作用,  $^{18}\text{O}$  逐渐地进入产物, 如图 10-52 所示。这一结果表明, 一俟催化剂被还原,  $^{18}\text{O}_2$  即能进入晶格并和反应物相作用。这里, 值得注意的是不仅丙烯醛, 就连副产物  $\text{CO}_2$ ,  $^{18}\text{O}$  也是逐渐进入  $\text{CO}_2$  分子的。

从反应机理的角度看, 催化剂的再氧化应包含二个密切相关的过程: 氧的吸附和活化以及接着掺入固体的空位中。这一由  $\text{O}_2$  向  $\text{O}^{2-}$  的转化需要从固体转移电子, 才能使氧在进入氧空位之前就被活化和离解。对钼酸铋系催化剂再氧化速度的研究指出, 总的

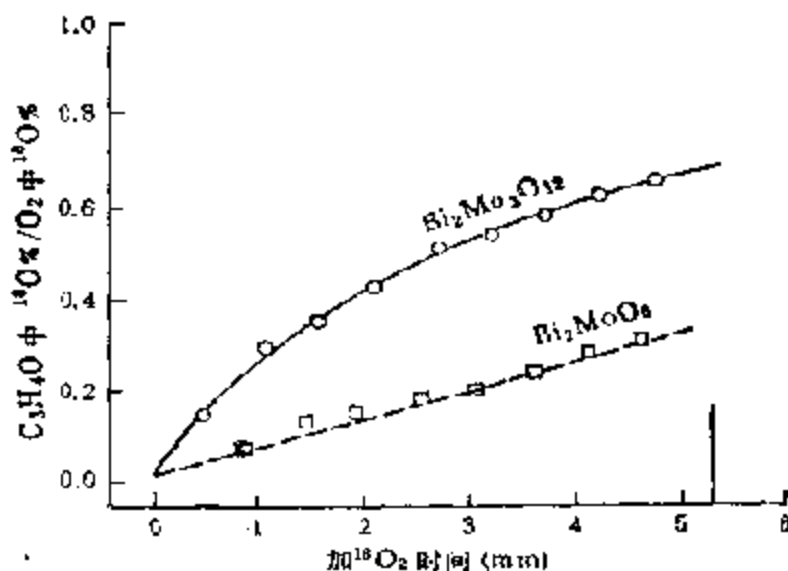


图 10-52 在不同钼酸铋催化剂上  $^{18}\text{O}_2$  和丙烯反应时进入产物中的  $^{18}\text{O}$  (439°C); 箭头表示停止进入  $^{18}\text{O}$  的时间

再氧化速度与催化剂中氧空位的浓度成1次方, 和气相中的氧成1/2次方<sup>[166]</sup>。这一速度表示式, 和活化氧掺入空位是速度的控制步骤, 而氧分子的吸附和离解, 则发生在速度控制步骤之前的再氧化机理是完全一致的。当然, 催化剂的再氧化要比总反应的速度控制步骤, 从烯丙基中除去氢快得多。

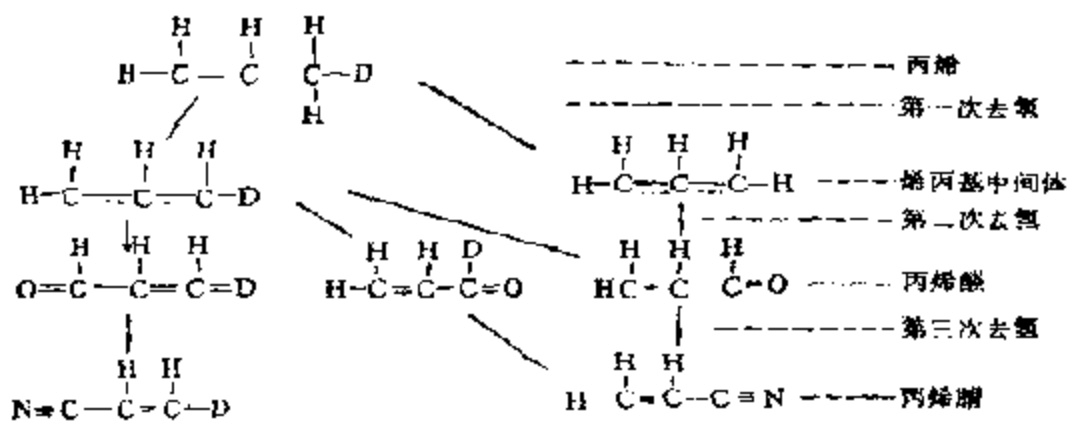
当催化剂中的氧空位, 主要位于近表面区时, 空位很容易再氧化, 这时的活化能对钼酸铋的 $\alpha$ 相 ( $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{MoO}_3$ ) 和 $\beta$ 相 ( $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{MoO}_3$ ) 而言, 只有5—10kJ/mol, 表面以下的空位的再氧化则相当慢, 取决于催化剂将氧从表面化学吸附部位传输至这些表面下空位的能力。显然, 如果催化剂具有有利于这种扩散的结构, 那么, 再氧化也自然会进行得很快。

例如, 在成层状的 $\gamma$ -钼酸铋中 ( $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{MoO}_3$ ) (图7-48)<sup>[167]</sup>, 氧阴离子(以及氧空位)就能经由低能通道进行扩散。在这一情况下, 再氧化的活化能只有30—40kJ/mol。但在堆积更密的结构中, 例如在 $\alpha$ -钼酸铋中<sup>[167]</sup>, 扩散就不能那么迅速, 这时, 总的再氧化速度成为扩散控制的, 活化能高达105—110kJ/mol。然而, 催化体系中的氧化-还原循环, 由于可以促进表面和体相之间电子以及氧的传输作用, 就可为扩散提供一个低能通道。这样, 在 $\alpha$ -钼酸铋的白钨石结构中掺入铁(形成 $\text{Bi}_3\text{FeMo}_2\text{O}_{12}$ 单相), 就可以将再氧化的活化能降低到30—35kJ/mol<sup>[168]</sup>。这时还原型催化剂中的 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 氧化还原对, 起了促进表面以及体相中氧迅速交换的作用。

目前, 为大家所接受的这类反应的机理, 其主要特点是在速度控制步骤中从丙烯除去一个 $\alpha$ -氢生成烯丙基中间体<sup>[169]</sup>

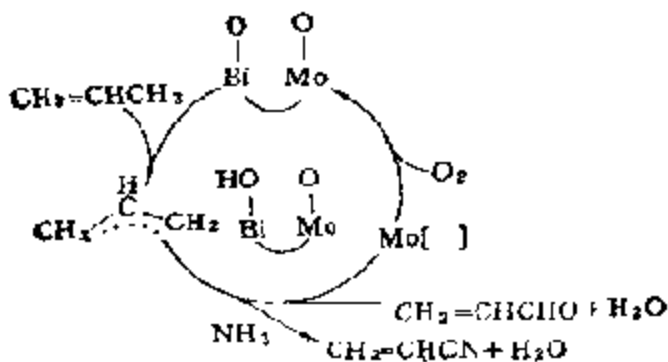


最早, 根据示踪氧的研究, 曾建议该中间产物接着还将除去一个氢, 而后再插入氧(氧化)或者N(氮氧化)<sup>[169]</sup>, 生成丙烯醛和丙烯腈



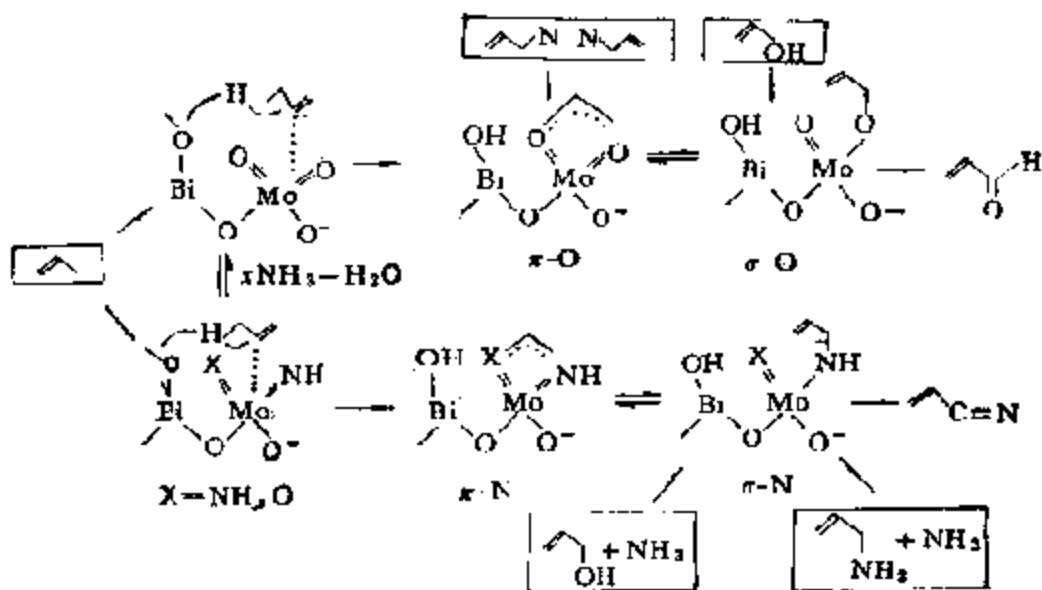
之后, J. Haber 假设<sup>[190]</sup>, 烯丙基自由基是在铋上生成的, 因为丙烯能在  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  上二聚成己二烯-[1,5]和苯, 而钼多面体则是氧的插入部位, 因为丙烯醛能由烯丙基碘生成的“烯丙基自由基”和  $\text{MoO}_3$  反应生成<sup>[191]</sup>.

根据这些结果, 对这一反应曾提出过如下的反应机理



但是, 对这一机理中烯丙基中间体的本质, 它是阳离子、自由基, 还是阴离子以及在除去  $\alpha$ -氢的速度控制步骤之后的步骤, 包括分别通过氧或氮的插入生成丙烯醛和丙烯腈的步骤还都不十分清楚。

为了进一步弄清这些问题, R. K. Grasselli 等人曾通过在反应的不同阶段, 引入一些合适的化合物作为分子探针的办法, 获得了一系列有关这个反应的机理的信息。首先, 通过比较丙烯、偶氮丙烯( $\pi$  前身)、烯丙基醇和烯丙基胺( $\sigma$  前身)的氧化和氨氧化反应

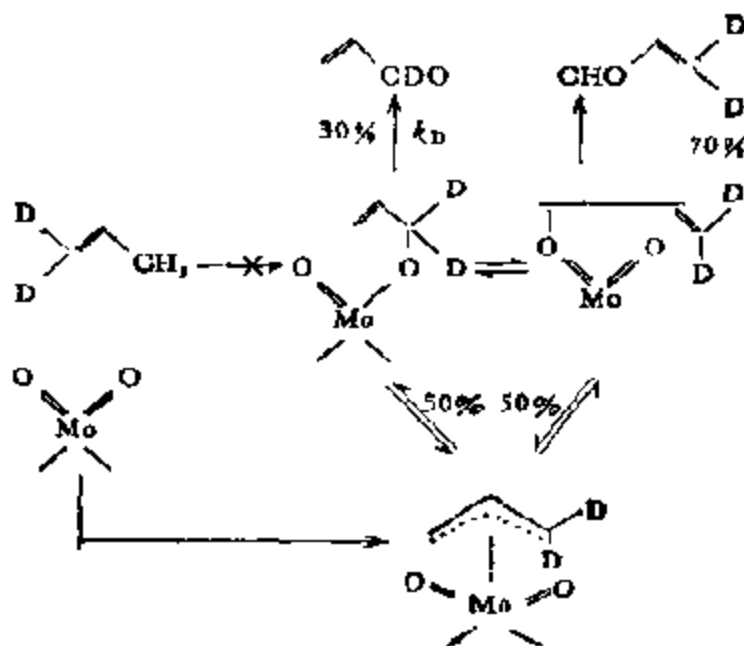


获得了有关表面中间体的关键信息。从光谱和化学证明了白钨酸铋自丙烯除去  $\alpha$ -氢后的中间体，乃是类似丁烯丙基自由基的物种<sup>[19]</sup>。烯丙基自由基是由丙烯在  $Bi_2O_3$  上生成己二烯-[1,5] 的前身，烯丙基碘或偶氮丙烯在  $MoO_3$  生成丙烯醛，也是经由烯丙基自由基的。由偶氮丙烯就地产生的烯丙基自由基，能进一步和  $Mo$  配位生成类似于  $\pi$ -烯丙基自由基的物种，但并非是自由的烯丙基自由基。除此之外，这些研究还对  $Bi-O$  和  $Mo-O$  在除去烯丙基氢中的作用、 $Mo=O$  和  $Mo=NH$  在引发丙烯化学吸附中的作用，以及  $O$  或  $N$  在钨酸铋上有选择地插入烯丙基，也都获得了相应的信息。

氧在烯丙基自由基中插入的本质，可从以烯丙基醇为探针的试验中获得。烯丙基醇是一种可在钨酸盐催化剂上就地提供  $\sigma$ -烯丙基中间体的试剂，从用各种氧化烯丙基醇所作试验后得到的结论是，在丙烯氧化反应中，不可能从丙烯直接获得  $\sigma$ -烯丙基。在速度控制步骤中除去  $H$  之后生成的是  $\pi$ -烯丙基中间体，而后者则接着等量地转化成二种  $\sigma-O$  烯丙基，然后再发生 1,4 氢转移和生成一个还原态的  $Mo$  物种，后者则在下一步中通过晶格氧被再



## 氧化



这一在机理上的结论，并已为  $^{18}\text{O}$ -烯丙基醇的实验得到了进一步的确认。

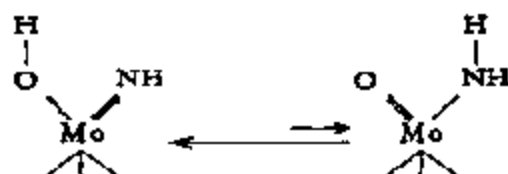
铋有利于除去丙烯上的第一和第二个氢。然而，最优的丙烯选择氧化，应在化学吸附和氧的插入 (Mo) 以及除去氢 (Bi) 三者之间有一个平衡。对丙烯氧化的活性是按  $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}(\alpha) \sim \text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9(\beta) > \text{Bi}_2\text{MoO}_6(\gamma)$  次序下降的，当表面上的 Bi:Mo 比为 1 时最佳。而且，如众所周知，对多组分体系 ( $\text{Ma}^{2+} + \text{Mb}^{3+} + \text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ )，催化活性通过 Bi-Mo 部位以及氧化-还原对的最优组合，还能进一步改善。

氨氧化至丙烯腈在机理上要比选择氧化更加复杂些，因为它还包含有氨的活化，N 在烯丙基中的插入，以及生成一分子选择产物时要传输 6 个电子，不同于在选择氧化中传输 4 个电子等等，尽管两个反应的总活化能很类似，为 80—90 kJ/mol，速度控制步骤也相同。氨氧化的反应温度 ( $> 400^\circ\text{C}$ ) 高于选择氧化的 ( $> 320^\circ\text{C}$ )，

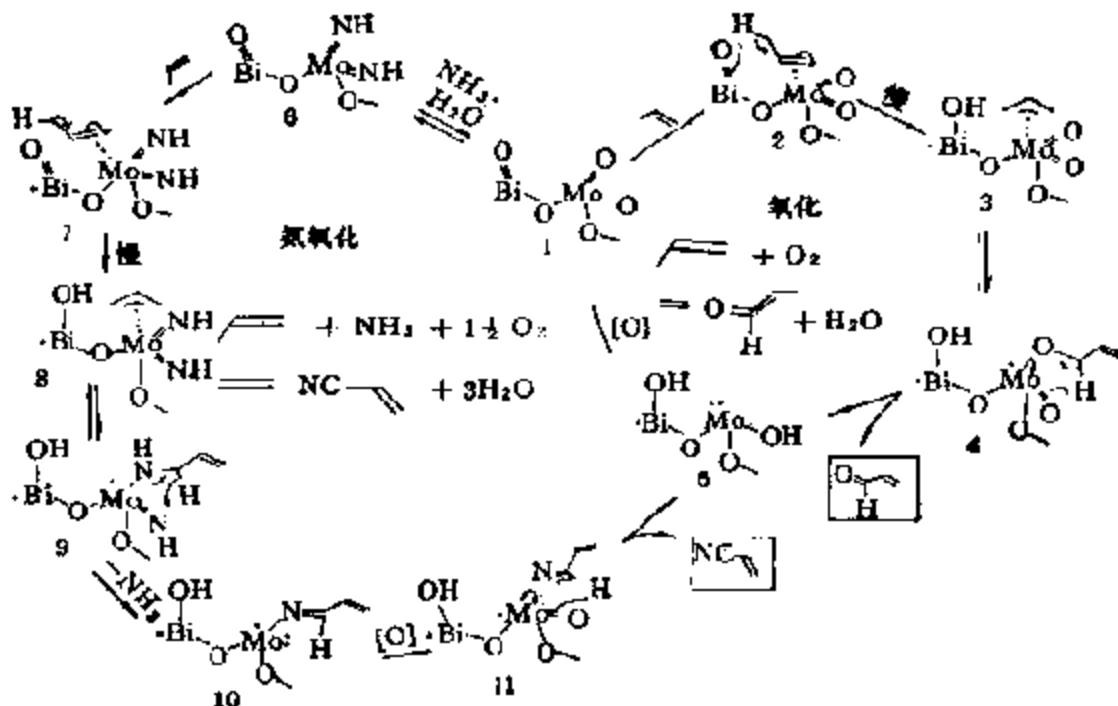
因为在较低温度下,氨能通过生成配位饱和的  $\text{Mo}-\text{NH}_2$  毒化催化剂,而在高温下却可使之转化成配位不饱和的  $\text{Mo}=\text{NH}$ , 后者对丙烯吸附和除去  $\alpha$ -氢则是有利的。由一些氧化丙烯氨氧化实验得到的结果表明,烯丙基还易于从 O 转移到 N



即  $\sigma$ -N 烯丙基更为稳定。同时, H 却易于从 N 转移至 O



根据以上所有结果,对这个反应提出了如下的详细机理<sup>[192]</sup>



这里,包含丙烯在配位不饱和  $\text{Mo}$  中心上的化学吸附和活化(2),由和氧结合的氧原子除去  $\alpha$ -氢以形成  $\pi$ -烯丙基  $\text{Mo}$ -配合物(3)并进

一步通过生成 C—O 键形成  $\sigma$ -O-钼酸(丙烯醛的前身)(4),以及通过1,4-氢转移(除去第二个氢)生成丙烯醛的一个还原部位。

当有  $\text{NH}_3$  存在时,活性部位中的  $\text{Mo}=\text{O}$  先要迅速转化成  $\text{Mo}=\text{NH}$ (6),后者在转化成  $\pi$ -烯丙基  $\text{Mo}$  物种后,又立即转化成和氧化中  $\sigma$ -O 物种类似的  $\sigma$ -N 物种(9),而后通过相应的1,4-氢转移再生成亚氨基丙烯的  $\text{Mo}$  配合物(10),这里,它被假定并不脱附,而是在  $\text{Mo}$  再氧化之后或同时进行另一次1,4-氢转移(11),否则的话, $\text{Mo}$  在由丙烯转化成丙烯腈时就需要有5电子的还原作用。形成丙烯腈之后,通过气相氧在再氧化部位上的化学吸附,以补充在其还原循环中失去的晶格氧,这样,催化循环也就完成了。

一些钼酸铋催化剂体系用丙烯还原时的相对速度,按多组分体系  $> \text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9(\beta) > \text{Bi}_2\text{Mo}_4\text{O}_{12}(\alpha) > \text{Bi}_1\text{FeMo}_2\text{O}_{12} \approx \text{Bi}_2\text{MoO}_6(\gamma) > \text{MoO}_3 \sim \text{Bi}_2\text{O}_3$  的序列下降<sup>[155,121]</sup>。这是完全符合上述图解中对速度控制步骤,丙烯需由  $\text{Mo}$  中心化学吸附和  $\text{Bi}$  中心去氢而活化的要求的。 $\gamma$ 相和  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  只有很少的化学吸附部位,而  $\text{MoO}_3$  则没有去氢的部位,因此,这些催化剂极不活性。相反,在  $\alpha$ 和  $\beta$ 相中,这两种能影响速度控制步骤的活性部位有较好的配比,而在多组分体系中,则不仅含有大量有特定结构和组成的表面活性部位,而且,这种固体结构还能用体相晶格氧将这些表面部位迅速再造(参见本章六)。

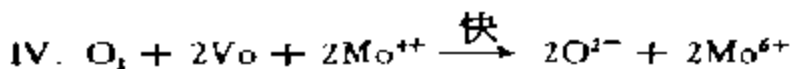
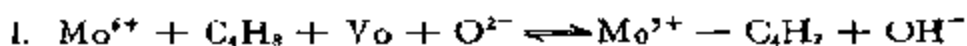
关于这个催化体系的作用机理,现在并不是已经没有争论了,相反,对每种活性部位,包括各种金属离子和缺陷在反应中的贡献还存在很不同的看法,为了简单起见,表10-12列出了这方面的一些主要问题。可见,这里显示出的差异还是不小的。

正丁烯在钼酸铋催化剂上的氧化脱氢,也被认为是按氧化-还原机理进行的。吸附丁烯先和催化剂晶格中的表面氧反应。在气相中没有氧的情况下,消耗的是从催化剂体相向表面迁移的氧。B. Grzybowska 等人<sup>[124]</sup>在三种钼酸铋上研究丙烯和丁烯的氧化时发现,丁烯和丙烯一样,以  $\beta$ 相为最活性。Ph. A. Batist 等人

表 10-12 选择氧化机理的比较

反应步骤	Matsuzura <sup>[193]</sup>	Haber <sup>[192, 194]</sup>	Sleight <sup>[197]</sup>	Grasselli <sup>[198]</sup>
1. 烯烃化学吸附	Mo(B 位)	Bi	Mo	Mo
2. NH <sub>2</sub> 化学吸附, 生成 NH	Mo(B 位)	Mo	Mo	Mo
3. 除去第一个烯丙基H	Mo(B 位)	Bi	Mo	Bi
4. 除去第二个(第三个)H	Mo(B 位)	Mo	Mo	Mo
5. O(NH) 插入	Bi(A 位)	Mo	Mo	Mo
6. 电子传输	e <sup>-</sup> → Bi → Mo → O <sub>2</sub>	e <sup>-</sup> → Mo → Bi → O <sub>2</sub>	e <sup>-</sup> → Mo → Bi → O <sub>2</sub>	e <sup>-</sup> → Mo → Bi → O <sub>2</sub>
附 注	B 位密度 = 2 × A 位密 度 A: 高吸附 ΔH B: 低吸附 ΔH	如无 Mo, 由烯丙 基生成 C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	Bi 5P/Mo 4d 覆盖 后成为 e <sup>-</sup> 阱	由于 s <sup>-</sup> 阱 效应, Bi 有 利于除去 第二个和 第三个氢

在载体 Mo-B-型催化剂上也得到了同样的结论。根据他们的意见, 丁烯氧化脱氢的反应机理为



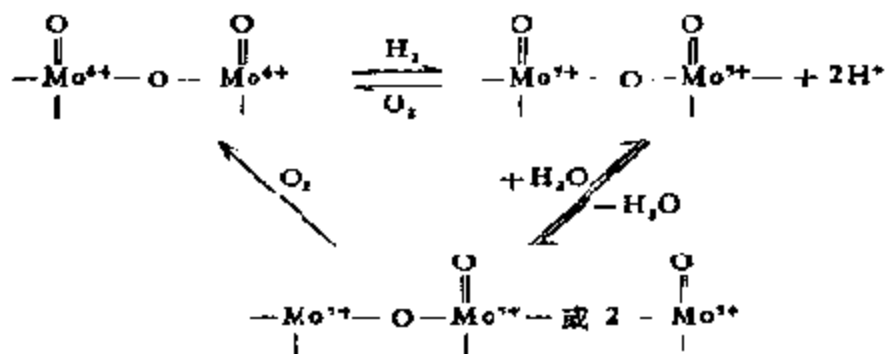
和在尖晶石上假设的机理略有区别, 这里没有 O<sub>2</sub> 的参与。J. Haber<sup>[194]</sup> 根据所有钼酸铋都具有活性的实验结果, 认为 Mo 中心并无特种构型, Bi 则具有使反应物通过化学吸附迅速形成烯丙基的功能。这显然和上述在 Mo 上形成烯丙基的机理不同(参见表 10-12)。D. J. Hucknall 曾就通过生成烯丙基中间体的氧化反应作过比较全面的总结, 读者可参阅他编写的专著<sup>[197]</sup>。

#### (4) 杂多酸

目前, 在催化领域内最感兴趣的是一些具有 Keggin 结构(图 7-41)的磷钼(PMo<sub>12</sub>)及磷钨(PW<sub>12</sub>)杂多酸(盐), 及它们与别的过渡金属, 特别是和钒组成的混合型(PW<sub>12-n</sub>V<sub>n</sub>)杂多酸(盐)。

因为它们在结构上正好介于硅钼酸(由四面体组成)和上述钙钛石型复合氧化物(由八面体组成)之间,在四面体中央的四周,围绕着由八面体堆积而成的多面体。因此,它既具有与硅钼酸类似的酸性,又具有类似于钙钛石的氧化-还原性。关于这类化合物的酸催化作用已在第九章第一节(3)中作过阐述,这里主要介绍它们的氧化-还原的催化特性<sup>[158]</sup>。

关于对这类复合氧化物的氧化-还原催化性能的研究,远不及上述几种的广泛和深入。从它们组成中的杂多阴离子含有多个易于传递电子的过渡金属离子,可以作为电子阱,在反应中能同时接受或传输若干个电子以进行氧化-还原,例如



另外,还存在着不同的氧键:  $\text{P}-\text{O}_p$  ( $\sim 1065\text{cm}^{-1}$ )  $\text{M}=\text{O}_t$  ( $\sim 960\text{cm}^{-1}$ ),  $\text{M}-\text{O}_b$   $-\text{M}$  ( $\sim 800\text{cm}^{-1}$  和  $870\text{cm}^{-1}$ ), 它们的化学位移<sup>[159]</sup>、与溶液中氧的交换速率以及对质子的亲和性方面都有所不同<sup>[200]</sup>,并在红外光谱中反映了出来(见图 10-53)等等,反映出所有这些杂多酸(盐)都有可能成为具有独特氧化-还原性质的催化剂,另外,通过引入别种过渡金属制成混合型杂多酸以进行修饰,还可在很广的范围内调变其催化性质。

首先,由IR研究杂多阴离子还原过程所得数据表明,其中三种不同氧键被还原的速度是不同的,包括混合杂多阴离子在内<sup>[201]</sup>。由图 10-53 的数据可见,  $\text{O}_t$  和  $\text{O}_p$  的峰强度迅速下降,最后逐渐消失,而  $\text{O}_b$  的则是逐渐减弱的,有相当的稳定性。这些结果反映出杂多阴离子中不同部位的氧的反应性并不相同。

表 10-13 还原态杂多化合物的 ESR 参数

化合物	处理条件	$g_{\parallel}$	$g_{\perp}$	$g_{AV}$	$\frac{A_{\parallel}}{10^{-4}} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$\frac{A_{\perp}}{10^{-4}} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	配位对称性
$\text{PMo}_3\text{O}_{10}$	100°C抽真空	1.934	1.965	1.954			$\text{Mo}^{5+}$ 配位畸变的八面体 $\text{Mo}^{6+}$ 配位畸变的八面体和四方锥体 四方锥体占优势和畸变的八面体
	250°C $\text{H}_2$ 气	$A_{\parallel}$ 1.912	1.971	1.949			
	还原 30min	$B_{\parallel}$ 1.861	1.965	1.933			
	250°C $\text{H}_2$ 气	$A$ 1.915	1.972	1.956			
	还原 2h	$B$ 1.860	1.963	1.928			
$\text{PMo}_5\text{V}_3\text{O}_{40}$	还原前		1.982			71.23	含氧缺陷 $\text{VO}^{3+}$ $\text{VO}^{3+}$ 或者 $\text{V(IV)(OH)}$ 两种配位状态畸变的八面体 畸变的四面体 畸变的四面体
	100°C抽真空	1.932	1.983	1.966	172.87	69.80	
	250°C $\text{H}_2$ 气(还原 30min)	1.932		1.930	145.53		
	250°C $\text{H}_2$ 还原 2h	1.930		1.930			
$\text{PMo}_5\text{V}_3\text{O}_{40}$	还原前		1.964			69.86	氧缺陷 $\text{VO}^{3+}$ 或者 $\text{V(IV)(OH)}$ 两种配位状态畸变的八面体 畸变的四面体 畸变的四面体
	100°C抽真空	1.931	1.983	1.967	176.78	69.94	
	250°C $\text{H}_2$ 还原 30min	1.932		1.932	147.60		
	250°C $\text{H}_2$ 还原 2h	1.932		1.932			

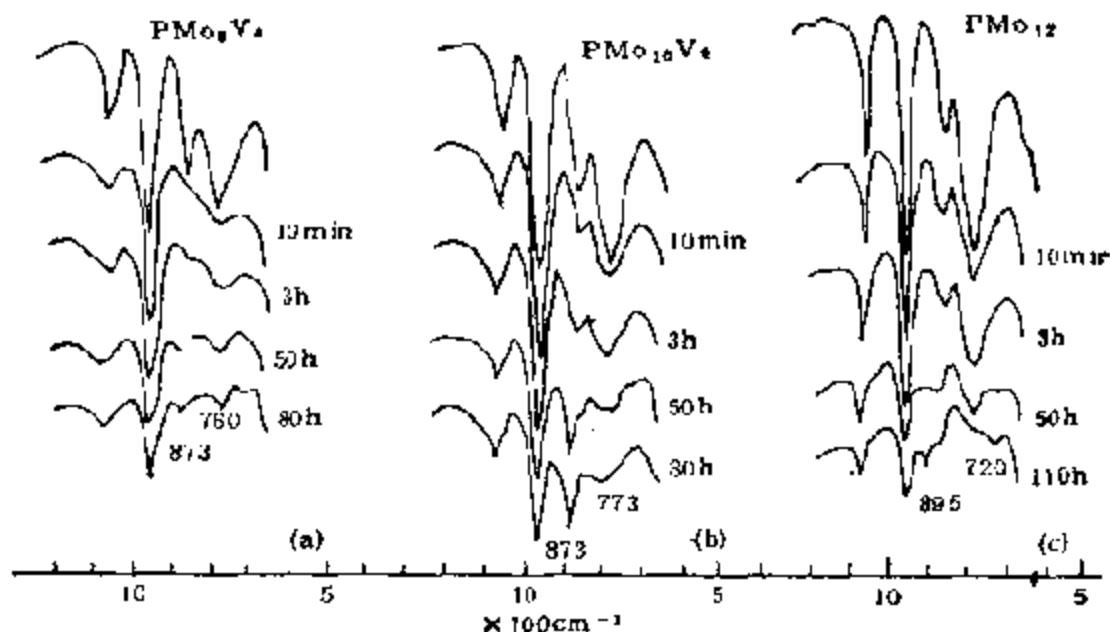


图 10-53 几种典型杂多阴离子及其在还原过程中变化的红外光谱图

表 10-13 列出了几种杂多阴离子的 ESR 研究结果<sup>[20]</sup>。氧化态的  $\text{PMo}_{12}$  是没有 ESR 信号的, 经不同还原条件处理后的还原态, 都显示出有  $\text{Mo}^{3+}$  的 ESR 谱, 而且随还原度的增加, 谱图的对称性变低,  $g$  因子的各向异性却变得明显, 反映出体系中有两种

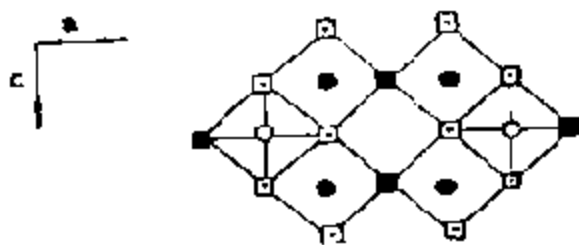


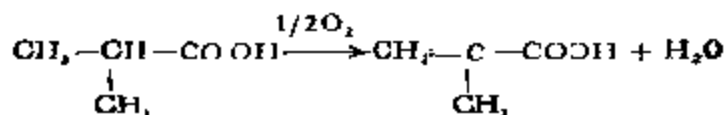
图 10-54 含钒杂多酸还原成理想的正方锥形的图形 ( $ac$  平面)

(●—V, ○—O, □—O<sub>2</sub>, ■—O<sub>2</sub>) 还原过程中, 还原样品开始只显示出  $\text{V}^{4+}$  离子的精细结构信号, 没有  $\text{Mo}^{3+}$  离子的信号, 而且  $\text{V}^{4+}$  离子也有两种不同的配位状态。一种与  $\text{VO}^{2+}$  离子的相当, 而另一种则可能是由杂多酸中的  $\text{H}^+$  和  $\text{V}^{5+}$  键合而成的低钒离子  $\text{V}^{4+}(\text{OH})$ 。样品深度还原后则只有畸变四面体的  $\text{V}^{4+}$  离子的信

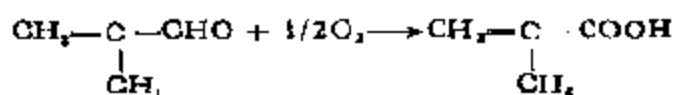
配位状态不同的  $\text{Mo}^{3+}$  离子。由 Mo 和 V 组成的混合杂多酸与单独含 Mo 的不同, 未经还原处理的样品, 即展现出—个 ESR 强信号, 这认为是属于四价氧钒离子  $\text{VO}^{2+}$  的。在

号。含钒杂多酸还原后的理想结构可表示成图 10-54。

杂多酸主要用于烃类的氧化脱氢和氧化，其中最为大家关注的是异丁烯酸(甲基丙烯酸)的合成



或



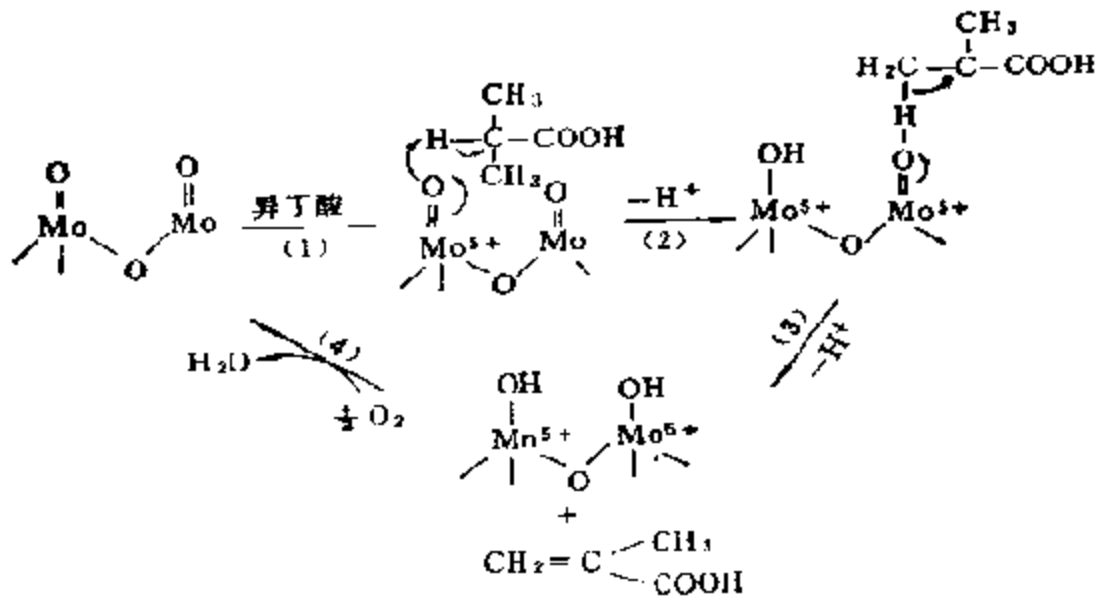
在这两个反应中,前一个反应是具有特点的,反应和羰基碳上的官能团无关,仅取决于 $\alpha$ 碳是伯碳还是仲碳的问题,表现出对底物结构具有专一性的作用<sup>[202]</sup>。杂多酸在这个反应中的另一个特点是,反应温度要比前述 Mo-Bi 复合氧化物的低 50—100℃, 尽管选择性(60%)不及 Mo-Bi 的(~75%)<sup>[203]</sup>。因此认为,这个反应在这两类催化剂上的机理可能不同。

在固体杂多酸(盐)催化剂上,氧可能有三种不同的形式参与反应<sup>[204]</sup>:

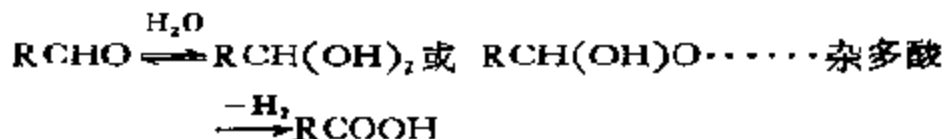
- (a) 反应和吸附氧直接有关(吸附部位现在仍不清楚);
- (b) 像复合氧化物中的晶格氧那样,氧从杂多酸阴离子骨架中脱离出来生成氧化产物;
- (c) 杂多酸阴离子只和摘除 H 有关,而气相分子只是用来再氧化还原态的杂多阴离子。

在含氧化合物的氧化脱氢一类反应中,由于不涉及氧原子的插入(加氧)问题,而且反应温度又相对地低,所以,氧以第三种形式参与反应最为可能<sup>[205]</sup>。这样,羰基 $\alpha$ 碳的脱氢反应机理即可表示为





第二个反应,一般认为是按水合脱氢机理进行的<sup>[266]</sup>,即



所以,也属于氧的第三种作用形式。杂多酸也有被用作较高温催化剂的(400—450℃),这时,氧当然有可能按(1),(2)二种形式进行反应,但在这样的温度下,杂多酸就有可能分解了<sup>[266]</sup>。

关于杂多酸表面氧的类型,得到的初步推断是:  $\text{O}^-$  的浓度很低,或者有可能完全不存在<sup>[263]</sup>。这是因为杂多酸在高达 450℃ 温度下也不能和 CO 反应,而如众所周知,后者只有和  $\text{O}^-$  反应时才有较高的反应性。

## 五、氧化-还原型氧化物氧化-还原性能的表现法

如上所述,氧化物催化剂的氧化-还原性能既与其表面上的吸附氧直接有关,也和氧化物的晶格氧有关。岩本正和指出,氧化物催化剂在氧化气氛下可在表面上生成多种吸附氧种<sup>[267]</sup>,而且可以互相转化(图 10-55)。测定和鉴别这些氧种最直接的方法有

ESR, IR, Raman, EELS 及 XPS, UPS 等, 但这些方法需用比较昂贵的设备, 而且要对这些氧种进行定量相当困难。经典的吸附法可以获得表面吸附氧量(物理吸附和化学吸附), 而得不到表面上各种氧种的分布, 而且测定装置和手续也都较复杂。用程序升温脱附(TPD)法可将表面上吸附强度不同的各种吸附氧种, 较直接地区分出来(参见第七章第五节之 3), 也可获得总氧量的数据, 但如果分离不好就不易获得各种氧种的含量。另外, 关于晶格氧的反应性, 对简单氧化物来说, 前已述及, 例如通过和氧化物生成热相关联(图 10-19, 20), 可以定性地获得一些这方面的信息, 但对于多组分氧化物, 无论是混合的或复合的, 迄今为止既没有相应的热力学数据, 也不能象复合氧化物酸、碱催化剂那样, 可由金属离子特性获得其酸、碱性的变化规律(图 9-16, 17), 因此还不得不对一些实际的体系, 用实验方法求得一些足以反映晶格氧反应性的化学性质, 诸如, 氧化物的还原性, 和同位素的交换能力, 平衡氧压等等, 以与其催化性能相关联, 来了解这类催化剂的氧化-还原性能。下面是一些目前常用而有效的方法。

### 1. 表面过剩氧<sup>[216]</sup>

T. Uchijima 等人<sup>[216]</sup>根据测定固体酸表面酸度和酸强度的基本原理, 提出了用化学方法测定催化剂表面过剩氧量及其强度分布的方法。和固体表面酸性一样, 表面过剩氧就其在表面上的吸附强度而言并不是均匀的, 不同氧种与表面有不同的结合强度, 即有不同的氧化能力, 后者可用不同氧种的氧化-还原电位表示。而具有某一氧化-还原电位的氧量则可用每克催化剂表面上氧的毫克当量表示(或每平方米催化剂表面上氧的毫摩尔)。和固体酸催化剂的酸度与酸强度相对照(图 9-26), 它们之间的关系, 可用如图 10-56 所示的曲线表示。图上的曲线表明, 当表面氧与特定的还原剂(氧化-还原电位为  $E_r$ ) 反应达到平衡时, 强度或氧化力高于  $E_r$  的(图中阴影部分)表面过剩氧即被还原。如果采用多种氧化-还原电位不同的还原剂, 即可得到强度不同的表面过剩氧

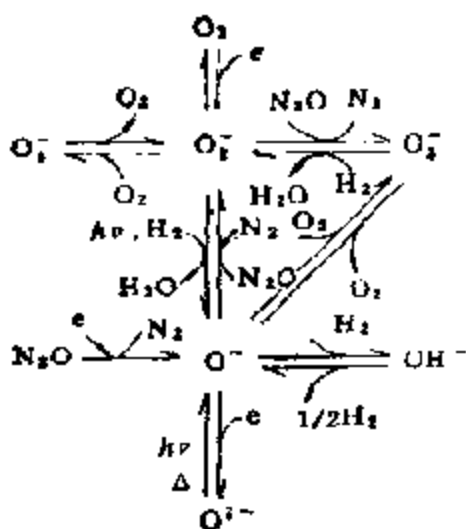


图 10-55 金属氧化物表面上各种氧种及其相互转化<sup>[107]</sup>

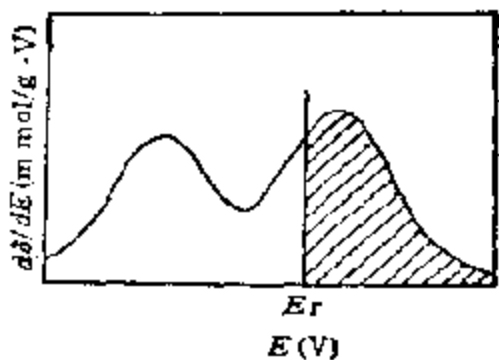


图 10-56 表面过剩氧的强度分布示意图  
 $E_r$ : 某一强度过剩氧的氧化-还原电位;  
 $\delta$ : 低于某一强度的表面过剩氧

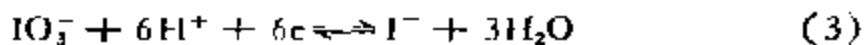
量。文献中常用不同 pH 的碘化钾溶液和肼溶液作为还原剂。这里将溶液及作为参数的空气中氧的氧化-还原电位的  $E_r$  及  $E_0$  以 pH 为函数作图, 可得图 10-57 所示的一组直线 1, 2, 3, 4, 分别相应于反应(1), (2), (3), (4), 各自的氧化-还原电位可表示为方程式 (1a), (2a), (3a), (4a)



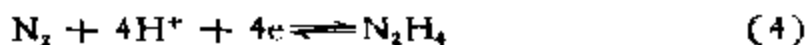
$$E_{O_2} = E_{O_2}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{(P_{O_2})^{1/2} (a_{H^+})^2}{(a_{H_2O})} \quad (1a)$$



$$E_2 = E_2^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{(a_{I_3^-})}{(a_{I^-})^3} \quad (2a)$$



$$E_3 = E_3^0 + \frac{RT}{6F} \ln \frac{(a_{IO_3^-}) (a_{H^+})^6}{(a_{I^-}) (a_{H_2O})^3} \quad (3a)$$



$$E_s = E_s^\circ + \frac{RT}{4F} \ln \frac{P_{N_2} (a_{H^+})^4}{(a_{N_2H_4})} \quad (4a)$$

式中  $E_{O_2}^\circ = 1.226V$ ;  $E_I^\circ = 0.536V$   
 $E_{IO_3^-}^\circ = 1.09V$ ;  $E_{N_2}^\circ = -0.332V$

图 10-57 各线都是在除  $a_{H^+}$  之外, 假定活度均等于 1 的简化情况下获得的。

按照方程(1a), 表面过剩氧的氧化-还原电位与 pH 值呈线性函数减小, 而  $I_2/I^-$  体系的电位与 pH 值无关, 因此, 若用不同 pH 值的碘化钾溶液作为还原剂, 即可对氧获得一系列相对还原力的数据。这种方法在文献中称为  $KI(pH_x)$  法, 其中  $x$  表示 pH 值。从曲线 2 或 4 延伸到曲线 1 的箭头长度, 相当于用  $KI(pH_x)$  法或肼法测得的还原力的近似值。在以 pH 不同的碘化钾溶液作还原剂时, 表面过剩氧的强度即为  $KI$  溶液的 pH 值, pH 值越大, 表面过剩氧的强度越强。这和酸催化中测定酸强度时以指示剂的  $pK_a$  值作为酸强度的尺度一样, 表明表面过剩氧和酸中心一样, 可以作为氧化物催化剂在氧化反应中的活性中心。

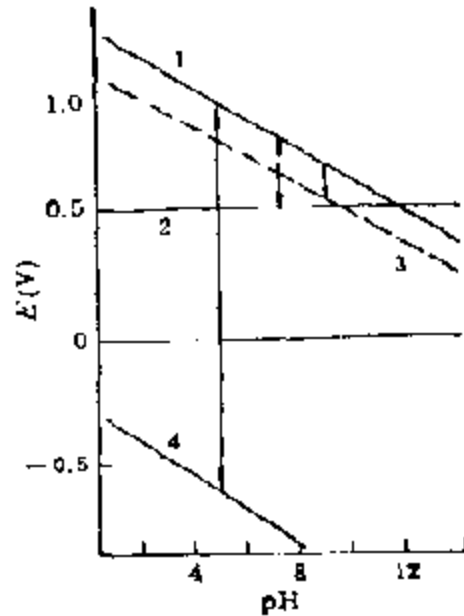


图 10-57 氧化-还原电位随 pH 值变化的曲线

1.  $O_2/OH^-$  体系; 2.  $I_2/I^-$  体系;  
 3.  $IO_3^-/I^-$  体系; 4.  $N_2/N_2H_4$  体系

关于表面过剩氧量和强度的测定可参阅文献 [208]。由表面过剩氧的这些参数可以很好地解释许多反应中的催化剂活性<sup>[210,211]</sup>(图 10-49)、反应状态的变化<sup>[212]</sup>以及反应机理<sup>[167,213]</sup>。

## 2. 还原性

以往在讨论表面氧种的类型时, 表面晶格氧离子  $O^{2-}$  经常是被忽略的。这是因为表面氧离子很难研究, 通常极难与晶格中的

表 10-14 金属氧化物用丙烯还原时的产物分布

氧化物 (表面积, m <sup>2</sup> /g)	还原 温度 (°C)	氧化物 的还原	丙烯产物	还原起始时的选择氧化产物 (选择性, %)
TiO <sub>2</sub> (8.8)	525	表面1层以内	CO <sub>2</sub> , CO, HD, ACE, BEN	HD(20), ACE(14), BEN(1)
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (3.5)	530	表面5—6层	CO <sub>2</sub> , CO, BEN, HD	CO + CO <sub>2</sub> (~100)
ZnO (1.1)	500	表面1—2层	CO <sub>2</sub> , CO, ACE, BEN, HD	BEN(32), ACE(16)
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (6.2)	450	表面1层以内	BEN, CHD, HD	BEN(49), CHD(36), HD(22)
SrO <sub>2</sub> (28.7)	500	同上	CO <sub>2</sub> , CO, BEN, HD, CHD	BEN(19), HD(4), CHD(2)

$WO_3(4.2)$	500	同上	$CO_2, CO, ACE,$ HD	$ACE(9), HD(3)$
$V_2O_5(2.8)$	400	$\rightarrow V_2O_5$	$CO_2, CO, ACE,$ BEN, HD	$CO_2 + CO(100)$
$MnO_2(12.0)$	453	$\rightarrow \gamma-Mn_2O_3 \rightarrow$ $\rightarrow Mn_2O_3 \rightarrow MnO$	$CO_2, CO, BEN,$ HD	$CO_2 + CO(100)$
$Fe_2O_3(2.9)$	400	$\rightarrow Fe_2O_3$	$CO_2, CO, ACE, BEN$	$ACE(3), BEN(1)$
$Co_3O_4(5.2)$	400	$\rightarrow CoO \rightarrow Co$	$CO_2, CO, HD, BEN$	$CO_2 + CO(100)$
$NiO(23.5)$	500	$\rightarrow Ni$	$CO_2, CO$	$CO_2 + CO(100)$
$Bi_2O_3(0.4)$	525	$\rightarrow Bi$	$HD, CHD, BEN$	$HD(99)$

还原条件: 丙烷分压  $P_{丙烷}$ : 0.082-0.1 atm; 接触时间  $W/F = 1.0-2.0 \text{ g} \cdot \text{s}/\text{cm}^3$ ;  
 HD: 己二烯-[1,5]; CHD: 环己二烯 [1,3]; BEN: 苯; ACE: 丙酮.

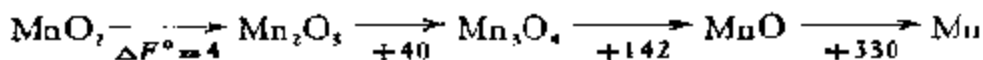
其它氧离子相区分。事实上，在金属氧化物表面上存在着很多这样的离子，而且，由于配位不同又各具有不同的反应性能。现在知道，正是这些表面离子，在决定材料的表面性质时起着很重要的作用。

在催化反应中，晶格氧离子参与反应的事实是由 G. W. Keulks<sup>[184]</sup> 和 J. A. Hocker<sup>[185]</sup> 等人在研究丙烯氧化反应时最早发现的(图 10-52)。如在上节 3 介绍白钨石催化功能时指出的那样，反应物丙烯的氧化是按 Redox 机理进行，即先和催化剂中的晶格氧反应，而后催化剂再被气相中的氧所氧化。后来，T. Oztuka 等人在以层状结构的  $\text{Mo}^{18}\text{O}_3\text{-Bi}_2^{18}\text{O}_4$  为催化剂的研究中，更进一步观察到氧是在  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  层中消耗的，而后通过  $\text{MoO}_3$  层进行补充，而被还原的  $\text{MoO}_2$  层中缺少的氧则由气相中的氧补充<sup>[210]</sup>。这些结果反映出，晶格氧不仅参与反应，而且其反应性也因其所在部位而不同，这在杂多酸的(上节 4)例子中也观察到了这些情况。

研究氧化物的还原性，可为了解氧化-还原机理中各种晶格氧的反应性以及它们与催化活性之间的关系提供直接的信息。许多实验事实表明，在氧化-还原型反应中，晶格氧和表面吸附氧相比作用更为重要。例如，许多作者在从金属氧化物用烯烃还原的实验中发现，变更还原状态，可以明显改变烯烃的被氧化活性和选择性<sup>[215]</sup>，这个事实表明，在还原状态变更的同时，表面晶格氧的浓度和反应性也都在变化，与此伴随着，被氧化物的吸附性质也将受到影响。表 10-14 给出了没有气相氧的情况下，多种氧化物和丙烯反应(还原)时的反应产物分布情况，尽管这一结果由于金属氧化物以及还原度不同等因素十分复杂，但从还原进程可以把这些氧化物分为：(1) 仅表层可被还原的和(2) 体相也可被还原的两大类。前者如  $\text{TiO}_2, \text{Cr}_2\text{O}_3, \text{ZnO}, \text{In}_2\text{O}_3, \text{SnO}, \text{WO}_3$ ；后者则有  $\text{V}_2\text{O}_5, \text{MnO}_2, \text{Fe}_2\text{O}_3, \text{Co}_3\text{O}_4, \text{NiO}, \text{Bi}_2\text{O}_3$ 。

这正好和金属氧化物在热力学上的稳定性相反。即，对第一类金属氧化物，晶格氧脱出时所需标准自由能的变化( $\Delta F^\circ$ )要比由丙烯氧化所能补偿的大得多，也就是说，体相的还原在热力学上

相当困难。因此,在还原反应中能被脱出的氧,只是表面上残存的部分吸附氧种,以及和形成各种缺陷时伴生的少量活性氧种。与此相反,从热力学上说,第二类金属氧化物对还原反应是有利的,当体相中的晶格氧消耗时就会发生向低氧化态相变的过程。以  $MnO_2$  的还原为例,从反应温度  $453^\circ C$  时的  $\Delta F^\circ$  ( $kJ/(g \cdot \text{氧原子})$ ) 开始分析,将发生如下的反应



而与此相对应,由丙烯氧化成  $CO_2$ , BEN, 及 HD 时的  $\Delta F^\circ$  则分别为  $-213.4$ ,  $-225.9$  和  $-200.8 [kJ/(g \cdot \text{氧原子})]$ , 因此,在还原到  $MnO$  之后反应就不能再进行了。

氧化反应按氧化-还原机理进行时,发生在反应分子和晶格氧之间的反应,和上述切断了气相氧使催化剂还原的过程一样。从图 10-58 给出的各种氧化物的晶格氧的反应活性 [以还原起始时 ( $t=0$ ) 单位表面上氧的消耗速度计算] 和各氧化物的生成热  $-\Delta H_f$  (以每个氧原子计算) 之间的关系可以看出,  $-\Delta H_f$  越小的

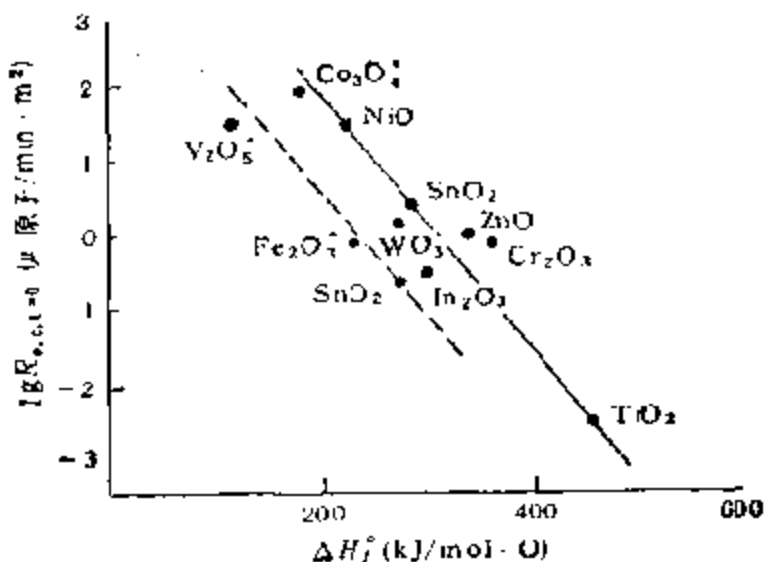


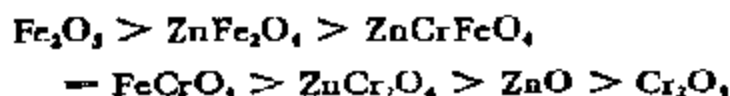
图 10-58 氧的起始消耗速度 ( $R_{O_2, t=0}$ ) 和相当于一个氧原子的氧化物生成热 ( $-\Delta H_f$ ) 的关系 (---400°C 还原; - -500°C 还原)

\*为  $MO_{x-1} + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow MO_x$  的反应热



氧化物,氧的消耗速度也越大,反映了金属-氧之间的结合力对还原速度的影响。

F. E. Massoth 等人在一系列尖晶石型催化剂上研究丁烯氧化脱氢制丁二烯时发现,催化剂与其可还原性之间有很好的对应关系<sup>[216]</sup>



另外, W. M. H. Sachtler 等人在研究多组分 Bi-Mo 氧化物体系的还原性和催化活性之间的关系时,也发现它们之间有很好的顺变关系<sup>[217]</sup>。图 10-59 给出了以每克催化剂消耗 7.4mmol H<sub>2</sub> 的温度  $T$ , 表示的还原反应速度  $\nu$  与丙烯氧化活性和选择性之间的关系,由这些结果可见,越易还原即氧的结合能越小的催化剂,活性越高,而选择性则越低。

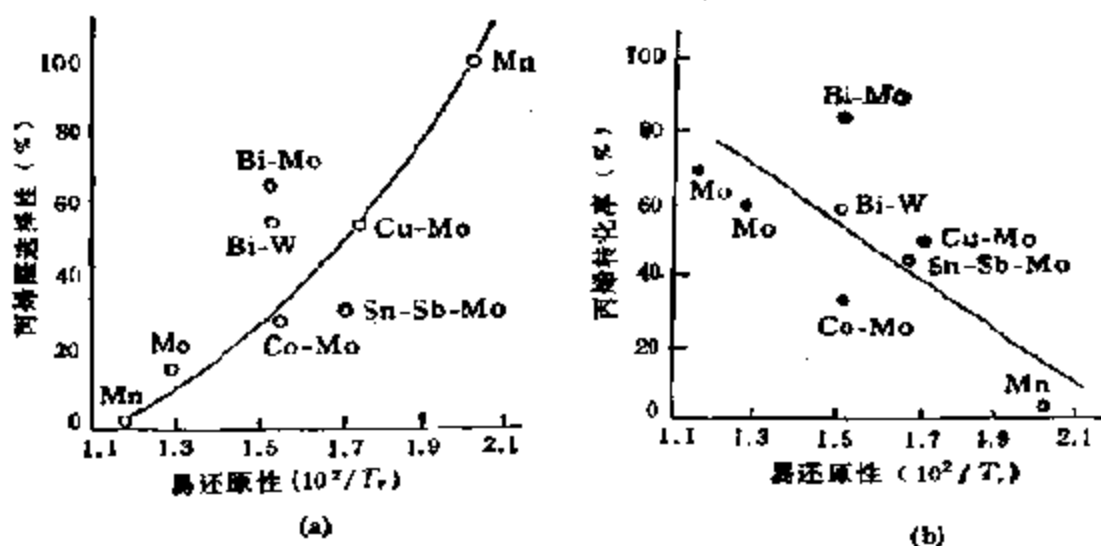


图 10-59 氧化物催化剂在丙烯氧化中的活性 (a) 和选择性 (b) 与易还原性之间的关系 (反应温度  $T = 520^\circ\text{C}$ )

关于氧化物还原度的测定方法读者可参阅文献[218]。

### 3. 平衡氧压

最早, G. Rienäcker 等人, 曾测定过  $\text{Ag}_2\text{O}-\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuO}-\text{Cr}_2\text{O}_3$ 。

$CeO_2-Cr_2O_3, Fe_2O_3-Cr_2O_3$  等一系列多组分氧化物的平衡氧压, 并和一氧化碳的氧化活性相关联, 如图 10-60 所示, 得到了预想的火山型曲线, 说明只有氧和催化剂的结合适度时才有最佳的催化活性<sup>[219]</sup>。

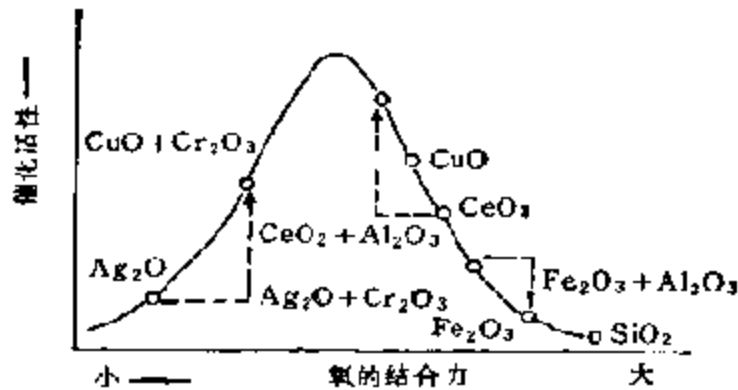


图 10-60 氧结合力的变化对催化作用的影响<sup>[219]</sup>。

这方面的结果是相当多的。又如, G. K. Boreckov 等人用回旋质谱仪 (omegatron), 在高真空条件下, 测定了一系列氧化物在不发生任何相变时的平衡氧压和氧压随温度的变化。从温度上升和下降时测得的值完全一致, 表明实验是在满足平衡的条件

表 10-15 氧的吸附活化能(kJ/mol)和覆盖度的关系

催化剂	脱附氧量			
	标准状态	1%	3%	5%
$Co_3O_4$	66.9	100.4	150.6	171.5
$CuO$	75.3	89.9	113.0	142.3
$NiO$	79.5	100.4	125.5	142.3
$MnO_2$	93.7	125.5	—	—
$Cr_2O_3$	108.8	108.8	108.8	154.8
$Fe_2O_3$	142.3	146.4	150.6	—
$V_2O_5$	179.9	217.6	—	—
$ZnO$	225.9	251.0(0.5%)	—	—
$TiO_2$	246.9	—	—	—

下进行的<sup>[120]</sup>。由氧覆盖度不同时测得的数据算出的活化能可以代表结合能的分布,结果列于表 10-15 中。

由表中数据可见,  $\text{Co}_3\text{O}_4, \text{CuO}, \text{NiO}, \text{MnO}_2$  的起始吸附热比较的小,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的相当均匀,而别的氧化物的则是不均一的。这里,如果把起始吸附热作为衡量氧结合能的尺度,那么,它和氧同位素平衡、甲烷氧化以及氢氧化等反应的活化能之间,如图 10-61 所示,

就有很好的直线关系

$$E = E_0 + \alpha q_0 \quad (10-23)$$

这里  $E$  为各反应的活化能,  $q_0$  为氧的起始吸附热,  $\alpha$  对氧的同位素平衡反应为 0.9, 甲烷的氧化为 0.5, 氢的氧化为 0.3。  $\alpha$  正值表示氧和催化剂之间的键断裂是反应的速度控制步骤。另外,  $\alpha$  值愈接近 1, 说明键在反应中几乎要完全断裂, 这对上述三个反应求得的  $\alpha$  值是很合理的。

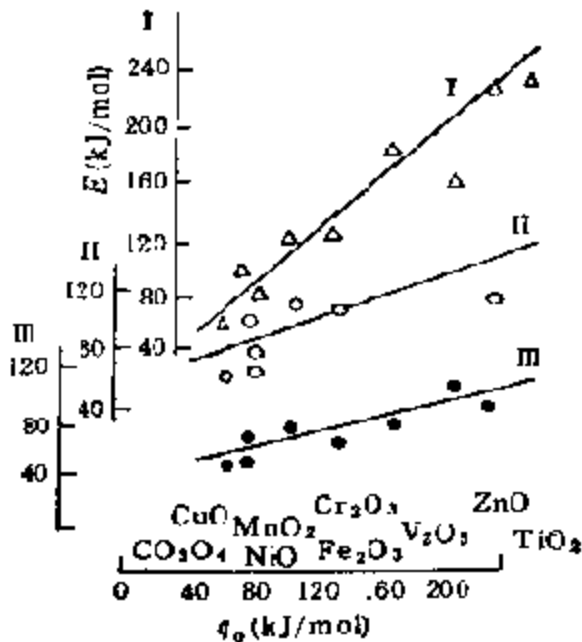
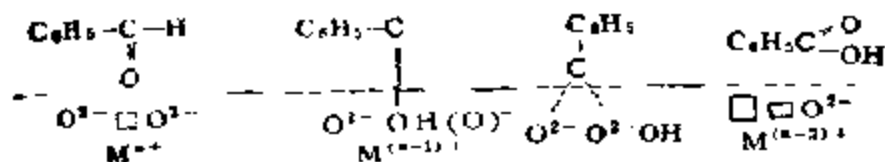


图 10-61 氧同位素平衡 (I)、甲烷氧化 (II) 和氢氧化 (III) 反应活化能  $E$  和氧起始吸附热  $q_0$  的关系

最后, W.M.H.Sachtler

等人还测定了许多氧化物的离解平衡压力, 算出了离解自由能  $-\Delta F$  以及和还原度  $x$  相对应的离解热函  $-\Delta H$  的变化率  $\frac{\partial \Delta H}{\partial x}$ 。

将这些值和苯甲醛氧化反应的活性及选择性相关联, 得到了表 10-16 的结果。由表中数据可见,  $\Delta F$  值大的, 即氧结合得较强的催化剂活性较小, 而  $\frac{\partial \Delta H}{\partial x}$  大的则选择性较好。这里的选择性, 是指由吸附有机自由基和表面氧原子反应生成中间氧化物后, 脱附的和与邻近表面氧进一步反应生成目的产物的二者的比值



据此，上述结果被解释为：由苯甲醛氧化成苯甲酸时需有易于从表面解离的氧种，但更易解离的氧种( $\partial\Delta H/\partial x$  小)反而会促进苯

表 10-16  $\Delta F$  和  $\partial\Delta H/\partial x$  和活性及选择性的关系

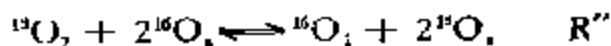
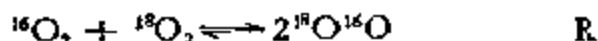
催化 剂	活性参数		选择性参数	
	$\Delta F(x=0.02)$ [kJ/(mol · O <sub>2</sub> )]	催化剂活性 (相对值)	$\partial\Delta H/\partial x$ ( $x=0-0.05$ )	选择性% (345°C)
MnO <sub>2</sub>	41.8	>>10	3	0
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -SnO <sub>2</sub>	100.4	5	200	90-100
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	146.5	1	80	70-80

甲酸的进一步完全氧化，相反，难解离的( $\partial\Delta H/\partial x$  大)则有利于选择氧化产物从表面上解离<sup>[22]</sup>。

#### 4. 同位素交换

气相氧分子和固体氧化物表面接触时，为固体所保留的氧(吸附氧和晶格氧，以 O<sub>s</sub> 表示)将和气相的氧分子进行交换。这时，在表面上产生的氧的吸附和脱附过程，可以通过氧的同位素交换进行研究。决定这一交换过程的因素有氧的吸附中心，O<sub>s</sub> 的键强及其移动性以及氧在固体内部的移动性等等。这方面尽管已有大量报道，但依然有不少问题<sup>[22]</sup>。

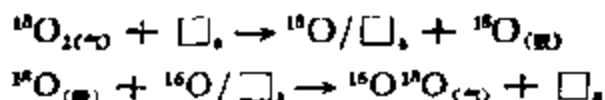
氧的同位素交换有三种类型



R 被称为均相平衡反应，表观上该反应系在气相中进行，催化剂表面仅具有促进作用。通常这类反应须在无催化剂氧参与交换的低温下进行研究。在大多数氧化物上，这需先经高温真空处理后

才能在低温下进行。这里，前提是吸附氧从一开始就不能和晶格氧混合，表面仅提供吸附中心而已。如果温度较高，催化剂氧就有可能参与反应。R' 和 R'' 为气相和催化剂氧相互交换的多相交换反应。R' 为 1 个氧原子而 R'' 则为二个氧原子同时进行交换。大多数氧化物属于 R' 类，而 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, WO<sub>3</sub>, MoO<sub>3</sub> 等为 R' 和 R'' 等同，CuO, AgO, PbO 等则主要为 R'' 类。

关于 R' 的机理可记作



这里 ( $\square_s$ ) 为催化剂表面的氧空位。它的生成及消灭显然也是影响交换速度的一个因素。G. K. Boreskov 曾发现，这一交换速度和氧化物生成热之间有一定关系<sup>[223]</sup>，反映了这一交换中氧空位的作用。

R'' 类反应表示一个气相分子  $^{18}\text{O}_2$  与两个催化剂氧原子交换。这时，将有两个以上的邻接的氧空位生成。这当然也可能成为氧的吸附中心<sup>[224]</sup>。

根据氧交换反应的类型，不同氧化物的交换度有所不同。对一般氧化物，交换通常只在表面上进行，而 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, WO<sub>3</sub>, MoO<sub>3</sub> 可逐渐延伸至体相，表明氧在这些氧化物中的扩散速度较大。如本书第七章第二节所述，这是由于这些氧化物具有独特的层状结构的关系。

关于氧的同位素平衡反应、交换反应和催化反应的关系，G. K. Boreckov<sup>[225, 226]</sup> 等人已在丙烯、氢、甲烷等的完全氧化中作过多方面的研究。在这两个反应与催化反应的一些动力学、热力学参数之间存在着很好的对应关系 (LFER)。也就是说，在这类反应中，金属和氧之间的键能对反应起着决定性的作用(参见图 10-61, 62)。除此之外，A. I. Gelbstein 等人在丁烯-1 完全氧化和同位素交换两个反应的活化能之间也发现了类似的关系。尽管有许多氧化物 (MoO<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 并不位于同一直线上<sup>[227]</sup>。另外，在不同氧化物上研究丙烯的选择氧化时还观察到，在烯丙基

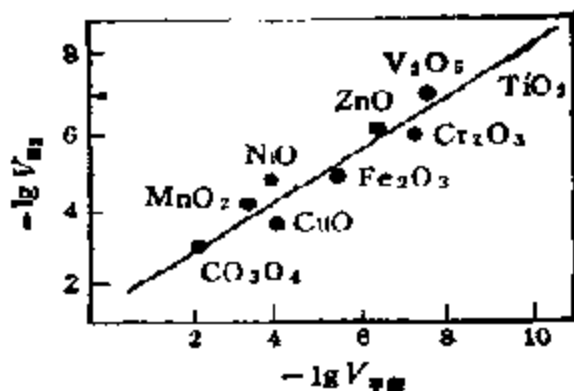


图 10-62 氢的氧化反应速度 ( $V_{H_2}$ ) 和氧的同位素平衡反应速度 ( $V_{^{18}O}$ ) 的关系

型氧化的选择性与交换反应活化能之间存在着直线关系，说明烯丙基中间体的生成和表面(或者晶格)氧离子的反应性有着密切的关系<sup>[230]</sup>。

## 六、重要氧化-还原型工业催化剂举例 ——多种活性组分的协合作用

主要由过渡金属氧化物组合而成的氧化-还原型催化剂的基本特点，乃是在表面上存在着如表 10-1 所示的多种活性部位，但所有这些部位，不管怎样复杂，就其本质而言，都可概括入酸-碱或者氧化-还原中心之中。作为第一个层次，即有关酸-碱以及氧化-还原中心各自的形成过程及其调整，已在第九章和本章前数节中作了阐述。但对一个高效的氧化-还原型催化剂来说，还必须在第二个层次上，即对酸-碱和氧化-还原中心之间的协合作用，作出合理的解释。这是非常重要的。譬如，对单一的氧化还原型反应来说，酸-碱中心的出现，就会因反应物、中间产物以及目的产物的聚合、缩合并进一步碳化而降低目的产物的收率和催化剂的使用寿命等等；相反，对一个需要在多种功能的活性中心共存下才能完成的氧化还原型反应，则又必须同时存在这两类中心，并且要求它们

无论在数量上和强度上都能相互匹配等等。这样的例子是很多的。前者如烯烃及芳烃等碱性物质选择氧化时的选择性，可因产物为酸性还是碱性而不同，如果产物为无水顺-丁烯二酸等酸性物质，那么，酸性氧化物催化剂就有较高的选择性。这是因为，酸性催化剂一般对碱性原料氧化的活性都较高，这时就不再有对酸性产物进一步氧化的活性。从碱性原料氧化生成碱性产物，只有具有适当酸-碱性的催化剂才有较高的选择性，如图 10-63 所示，催化剂的酸性过强，原料和产物都比较容易反应，所以选择性就很差；如果碱性过强，碱性原料就必须在相当苛刻的反应条件下才能

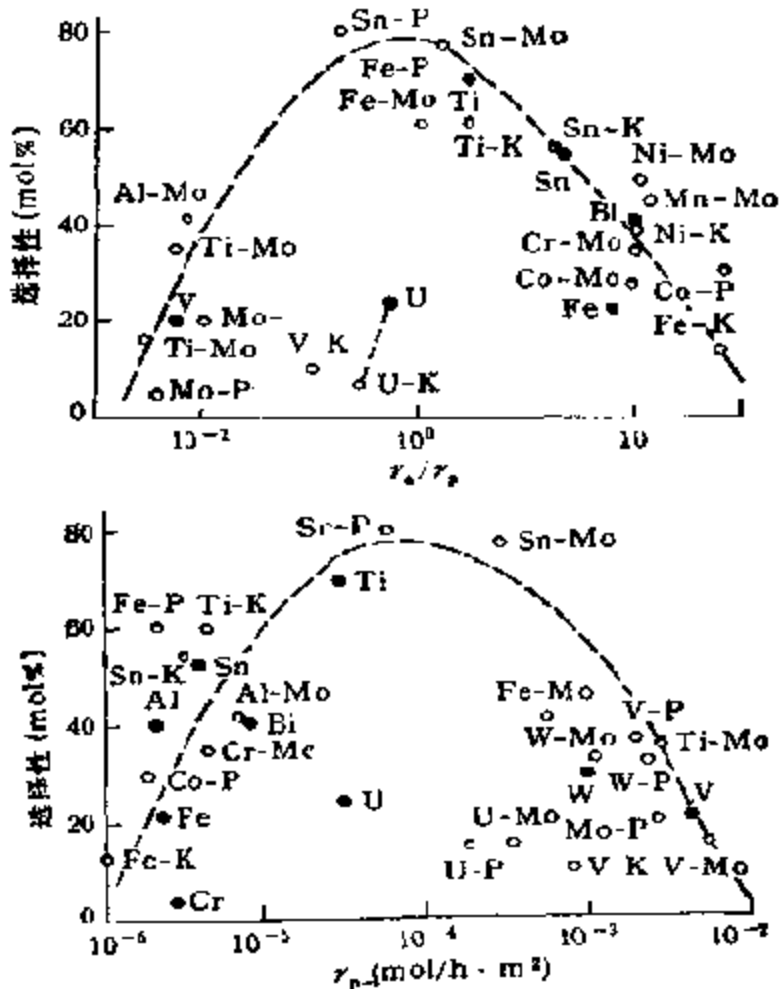


图 10-63 由丁烯-1制丁二烯的选择性和催化剂酸量 ( $r_a$ )、碱量 ( $r_b$ ) 的关系<sup>[127]</sup>

● 简单氧化物；○ 复合氧化物(原子比2:1)

活化。另外,由于碱性增大,氧就较比容易活化,反应也就变成非选择性的了。后一种可举丙烯的烯丙基型氧化和由丙烯氧化水合脱氢成丙酮的反应为例。在烯烃的烯丙基型氧化反应中,由丙烯氧化至丙烯醛以及氧化脱氢二聚(加上芳构化)乃是两个竞争反应,催化剂的酸-碱性对这两个反应的选择性起着重要的作用。图10-64给出了这一反应以简单氧化物为催化剂时得到的结果<sup>[228],230]</sup>,由图上的数据可见,金属离子的电负性愈大(酸性氧化物),

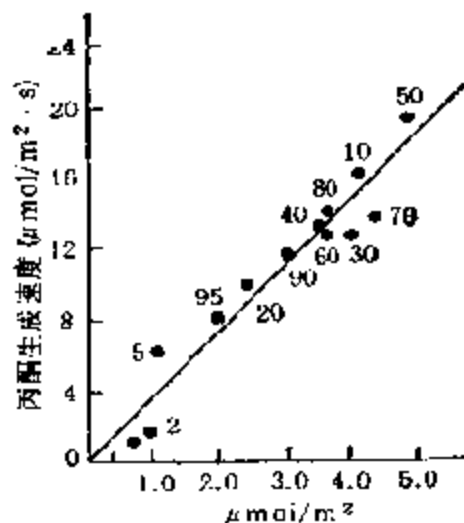
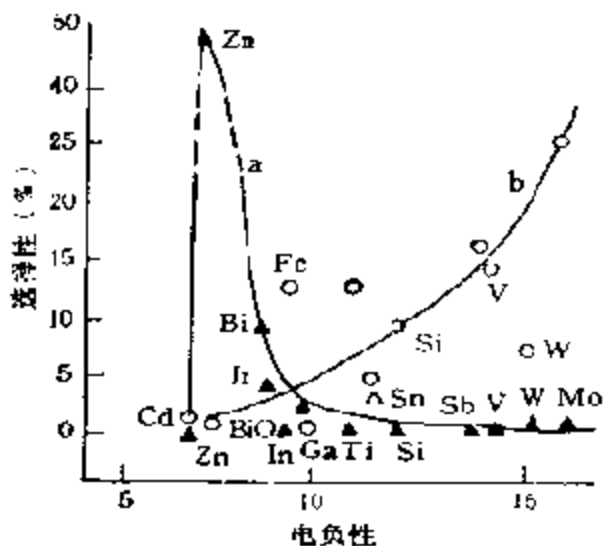


图 10-64 烯丙基型氧化反应的选择性 图 10-65  $\text{SnO}_2\text{-MoO}_3$  系催化剂的酸性和氧化物中金属离子电负性的关系<sup>[230]</sup>

(a)  $\text{C}_3\text{H}_6 + \text{C}_3\text{H}_6$  二聚反应的选择性; 图中数字表示 Mo 的含量 (mol%), 反应温度  $140^\circ\text{C}$ , 酸性  $H_0 < +3.3$   
(b) 丙烯醛  $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}$  的选择性

丙烯醛的选择性就愈高,而电负性较小的氧化物(弱酸性或弱碱性氧化物)二聚和芳构化的选择性就高。这一规律在二元氧化物中也同样存在<sup>[231]</sup>。在丙烯氧化水合脱氢合成丙酮的反应中,同样可以看到催化剂的酸碱性质对反应选择性的重要性。例如,对这一反应中具有高活性的  $\text{SnO}_2\text{-MoO}_3$  系催化剂,在催化剂酸性与生成丙酮的活性之间有如图 10-65 的关系。图上的直线表明,催化剂的酸浓度愈大,活性也愈高<sup>[232]</sup>。

目前,在这类催化剂中,对氧化物的复合效果和不同活性部位之间的协合作用作过综合和系统研究的,莫过于以低级烯烃为原



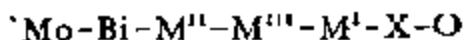
表 10-17 以复合氧化物为催化剂的丙烯氧化过程

氧化过程	反应条件	催化剂组成					其它
		M <sup>VI</sup> ; M <sup>V</sup>	M <sup>III</sup>	M <sup>II</sup>	M <sup>I</sup>		
丙烯腈的合成 $C_3H_6 + NH_3 + 3/2O_2 \rightarrow CH_2 = CHCN + 3H_2O$	温度 400—470°C; 原料浓度 6—10%; 接触时间 3—6s; 单收 80—85%	Mo <sub>2</sub> , Sb, W, Ta	Bi, Te, V, As	Fe, Cr	Co, Ni, Cu, Mn, Mg, Pb	K, Na	P, B, Ge, Zr, Sn, Co, In
丙烯醛的合成 $C_3H_6 + O_2 \rightarrow CH_2 = CHCHO + H_2O$	温度 290—350°C; 原料浓度 2—8%; 接触时间 1—7s; 单收 90—94%	Mo <sub>2</sub> , W, Ta	Bi, V, As	Fe, Cr, Al	Co, Ni, Mg, Mn, Zn	K, Na	P, B, La, Tl, Sn, Ce
甲基丙烯醛合成 $i-C_4H_8 + O_2 \rightarrow CH_2 = C(CH_3) - CHO + H_2O$	温度 370—420°C; 原料浓度 3—6%; 接触时间 1—5s; 单收 80—85%	Mo <sub>2</sub> , Sb, V, Nb	Bi, Te, Ta	Fe, Al, Cr	Co, Ni, Cu, Zn, Mg, Pb	Ca, K, Rb	P, B, La, Tl, Nd, Sn, Zr, Cd, Th

料的氧化反应及其催化剂,下面将以此为例如,对以上问题作系统的阐述.

### 1. 烯烃氧化的催化过程及工业催化剂

以低级烯烃为原料可以合成一系列不饱和羧酸和腈类,其中,丙烯腈(AN)、丙烯醛(AL)、甲基丙烯醛(MAL)以及由不饱和醛进一步氧化成丙烯酸(AA)、甲基丙烯酸(MAA)等都已经工业化. AN,AL,MAL的合成属同一种反应,即烯丙基型氧化反应.表10-17列出了这一催化过程的概要和所用催化剂的组成.如表所示,构成催化剂的元素很多,但主要是由6—10种元素的氧化物和一些复合氧化物组成的多相颗粒.其中主催化剂可大别为Mo-Bi系和Sb系(主要用于AN生产),各种催化工艺虽只有微小差别,工业上所用催化剂的基本结构也十分相似,然而不能互换的.其中最有代表性的Mo-Bi系多元催化剂的组成可表示为



$\text{M}^{\text{II}} = \text{Ni}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Pb}^{2+}$  中的1—3种;

$\text{M}^{\text{III}} = \text{Fe}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Al}^{3+}$ , 特别是  $\text{Fe}^{3+}$ ;

$\text{M}^{\text{I}} = \text{K}^+, \text{Na}^+, \text{Cs}^+, \text{Tl}^+, \dots$ ;

$\text{X} = \text{P}, \text{B}, \dots$ .

Mo作为催化剂的主要成分含量较大,催化剂中的金属成分约占50%,Bi以下的成分几乎都和Mo以复合氧化物的形式存在.催化剂中的Mo,其中一部分可用Sb,V,W,Te等取代,Bi为不可少的组分,添加量较少,一般小于5%,多了反有损活性.其他大部分为 $\text{M}^{\text{II}}$ 及 $\text{M}^{\text{III}}$ ,而 $\text{M}^{\text{I}}, \text{P}, \text{B}$ 等均为微量成分.在AN和AL工艺开发初期使用的催化剂,主成分以外的组成较比简单,后来,由于通过复合提高了活性和降低了反应温度,使选择性以及催化剂寿命都有明显改善.制备AA以及MAA的催化剂和烯丙基型氧化催化剂不同,这是以Mo-V(用于AA合成)和Mo-V-P(用于MAA生产)等杂多酸为主体的催化剂体系,已于上节杂多酸催化剂中作过说明,这里主要介绍用于烯丙基型氧化反应的

催化剂。

## 2. 催化剂的作用机理

在烯烃选择氧化中有效的催化剂都是复合氧化物，它们具有某些基本的性质，可概括如表 10-18，其中最有效的大多是钼酸盐、铈酸盐和碲酸盐。通过过去 30 年间广泛深入的动力学、结构以及光谱研究，对这类反应的机理获得了如下的观点：即选择氧化催化剂必须同时具备至少四种催化功能：(1) 化学吸附烯烃；(2) 除去  $\alpha$  位置上的氢；(3) 插入氧原子或者 NH 以及(4) 有和氧分子离解有关的氧化-还原循环。除此之外，还要尽可能地减少因烯烃水合生成醇式中间体而发生使碳链断裂的氧化水解反应<sup>[232]</sup>，以及完全氧化和结炭以提高目的产物的选择性。

表 10-18 几种催化活性元素的电子结构

除去 $\alpha$ 氢	烯烃吸附 O(NH)插入	氧化 还原对	例子
$\text{Bi}^{3+} 5d^{10}6s^26p^0$	$\text{Mo}^{6+} 4d^05s^0$	$\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}, \text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$	$\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot n\text{MoO}_3$ $\text{M}_x^{1+}\text{Mo}_y^{1+}\text{Bi}_z\text{Mo}_w\text{O}_x$
$\text{Te}^{6+} 4d^{10}5s^25p^0$	$\text{Mo}^{6+} 4d^05s^0$	$\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$	$\text{Te}_2\text{MoO}_{13}$ $\text{Te}_2\text{Ce}_2\text{Mo}_2\text{O}_8$
$\text{Sb}^{3+} 4d^{10}5s^25p^0$	$\text{Sb}^{5+} 5s^25p^0$	$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$	$\text{Fe}_2\text{Sb}_2\text{O}_8$
$\text{U}^{3+} 5f^6d^07s^0$	$\text{Sb}^{5+} 5s^25p^0$	$\text{U}^{3+}/\text{U}^{6+}$	$\text{USb}_3\text{O}_{16}$
$\text{Se}^{4+} 3d^{10}4s^24p^0$	$\text{Te}^{6+} 5s^25p^0$	$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$	$\text{Fe}_2\text{Se}_4^{4+}\text{Te}_2^{6+}\text{O}_8$

通常认为，烯烃的化学吸附和氧或 NH 的插入是在同一个部位上进行的，而烯烃的化学吸附都发生在和元素最高氧化态 ( $\text{Mo}^{6+}, \text{W}^{6+}, \text{Sb}^{5+}, \text{Te}^{6+}$ ) 有关的配位不饱和部位上，除去  $\alpha$  氢的部位则和带有自由电子对的非金属 ( $\text{Bi}^{3+}, \text{Sb}^{3+}, \text{Te}^{4+}, \text{Se}^{4+}$ ) 或带有若干自由电子密度的元素 ( $\text{U}^{3+}$ ) 有关。它们可以将局部的自由基特性转入和这些元素结合的氧上，使从化学吸附的烯烃上以自由基形式除去一个  $\alpha$  氢变得更加容易。这是形成  $\pi$ -烯丙基的决定步骤。氧化态最高的金属离子 ( $\text{Mo}^{6+}, \text{Sb}^{5+}, \text{Te}^{6+}$ ) 特别适合于氧或 NH 在  $\pi$ -烯丙基中的插入。后者在 O 或 NH 插入之后将立刻

转化成  $\sigma$ -烯丙基表面中间化合物, 在这一过程中, 金属将被还原并随之发生选择氧化产物的脱附, 这时, 还原电位大于 O 或 NH 在元素中插入的氧化-还原对的存在十分重要, 这有利于把这些元素再氧化至原来的氧化态, 并使表面部位处于活性状态。当然, 这一氧化-还原对同时还能使氧分子还原, 这就和在模型化合物  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{MoO}_3$  上观察到的一样, 完成了一个完整的催化循环<sup>[23]</sup>。

### 3. 不同组分的功能

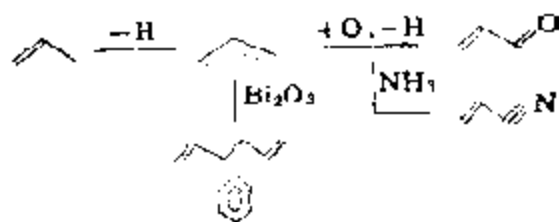
#### (1) 主催化剂 Mo-Bi(Sb) 的作用

目前工业上用于这一反应的催化剂的主成分为 Mo-Bi 和 Sb。早期曾使用过 Te 及 Se, 但由于它们易于蒸失, 迅速使催化剂性能下降而被舍弃。

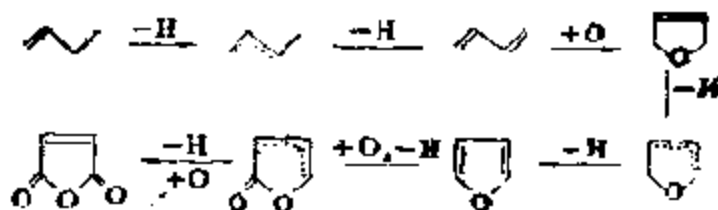
以 Mo-Bi 为主成分的催化剂, 其活性组分是钨酸盐, 其中 Bi 和 Mo 的原子比 Bi/Mo 可从 2/3 变化至 2, 即包含所有稳定的钨酸盐:  $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  ( $\alpha$  相, 白钨石结构),  $\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  ( $\beta$  相, 亚稳态斜方层状结构),  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  ( $\gamma$  相, 钨铋石结构)。这些相对这类反应都具有活性, 但目前还很难对这些相的活性作出正确的比较。最近有人认为活性催化剂的表面组成接近于  $\beta$  相的, 即  $\text{Bi}/\text{Mo} = 1$ <sup>[24]</sup>。以 Sb 为主成分的催化剂主要以铋酸盐的形式存在, 所以都是一些复合氧化物, 问题是为什么 Mo-Bi 和 Sb 能成为这类反应的主催化剂? 这显然是由它们的化学本质所决定的。

一般地说, 为了提高烃类氧化反应的选择性, 催化剂应对脱氢和加氧两个反应保持平衡至关重要。这从下面两个反应的路径就可以明白。

#### (a) 丙烯氧化 (Mo-Bi, Sb 复合氧化物)



(b) 丁烯氧化 (V 的复合氧化物)



即在烯丙基型氧化反应中,如果催化剂的加氧能力较弱,那么,烯丙基中间体就会二聚成己二烯和苯,但是,如果脱氢能力过强,那么,燃烧反应就会占优势。另外,还要看到,在催化剂中促进脱氢和在不饱和烃上加氧的氧种,从本质上讲是不同的,前者应为带有较大负电荷的强碱性活性氧种,而后者则为接近于中性的对强亲电子性有利的物种<sup>[230]</sup>。表 10-19 列出了这些典型氧种在烯烃氧化中的特性,这一概念也同样适用于多相氧化反应中气相氧的活化,后者可用图解表示如图 10-66<sup>[230]</sup>。尽管如此,但是,关于氧化

表 10-19 不同活性氧种的特性和反应

氧种的特性	活性氧种的例子	和烯烃的反应
亲核性	$O_2^-, O^-, O^{2-}, Pd O_2, (ppt_2)_2$ 第 VIII 族元素的络合物	脱氢反应

表 10-20 根据电负性均一化原理算得的金属氧化物中氧的电负性  
(Pauling 单位)

氧化物	电负性	氧化物	电负性	氧化物	电负性	氧化物	电负性
O	3.50	SnO <sub>2</sub>	2.80	ZnO	2.58	Hg <sub>2</sub> O	2.33
RuO <sub>4</sub>	3.19	PtO	2.77	Tb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.52	Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.28
OsO <sub>4</sub>	3.19	PdO	2.77	NiO	2.51	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.20
MoO <sub>3</sub>	3.13	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.74	FeO	2.51	KO <sub>2</sub> (O <sub>2</sub> <sup>-</sup> )	2.14
ZrO <sub>2</sub>	3.09	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2.74	CoO	2.51	MgO	2.05
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.98	V <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	2.70	MnO	2.51	CaO	1.87
MoO <sub>4</sub>	2.96	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.68	SnO	2.51	SrO	1.87
TeO <sub>2</sub>	2.95	Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.68	PbO	2.51	BaO	1.77
WO <sub>3</sub>	2.92	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.68	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.49	Na <sub>2</sub> O	1.42
U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	2.87	Pb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.68	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.49	O <sup>-</sup>	1.31
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.86	Tl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.64	CdO	2.44	K <sub>2</sub> O	1.31
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2.80	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	2.63	ZnO	2.37	Rb <sub>2</sub> O	1.31
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2.80	CuO	2.56	Cu <sub>2</sub> O	2.33	Ce <sub>2</sub> O	1.29
As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2.80	HgO	2.56	Ag <sub>2</sub> O	2.33		

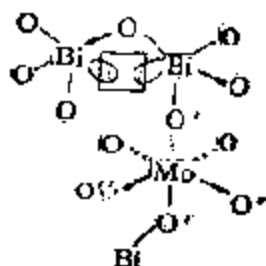
物中活性氧种的有效电荷目前尚无正确的测定手段。不过可根据 R. T. Sanderson 的电负性均一化原理求得的价值作一些推测<sup>[216]</sup>。该原理对简单化合物可直接从其组成原子的电负性进行均一化，而求得的价值即为组成原子电负性的几何平均值。表 10-20 列出的即为各种金属氧化物中氧离子的电负性。由表中的值可见，钒以及 VI 族元素氧化物中，氧离子的电负性总的说来都较大。这可能就是容易加入不饱和烃中的原因，因为这里，氧和金属之间有较强的共价结合，不可能绝对地离子化，这也是这些元素的含氧酸所以能起氧化剂作用的原因。

从上述两个反应所经的途径看，在选择催化氧化的催化剂时，不仅要考虑加氧过程，还必须考虑到对脱氢有效的氧种，相对地说，后者更容易在广泛的金属氧化物中获得。确实，仅有脱氢反应的由丁烯氧化制丁二烯的有效催化剂，要比适用于仅含加氧过程的氧化反应（例如，乙烯环氧化）的范围广得多。除此之外，已有不少实验可以证明，加氧用和脱氢用氧种的特性确实不同。例如，Y. Moro-oka 等人利用  $^{18}\text{O}_2$  示踪法在 Mo-Bi 催化剂上不仅把这两种氧种区分了出来，而且还对它们作了相应的表征<sup>[217]</sup>。作为结论，那就是钒以及 VI 族金属氧化物单独用作催化氧化的主催化剂时，与这些金属结合的氧所具有的脱氢能力并不太强，所以能加入到不饱和烃中，而其中 Mo-Bi 和 Sb 在烯丙基型氧化中为什么又使用得较多呢？看来只仅是因为两者的毒性较小，并且容易防止挥发而已。

## (2) 晶格氧的作用

除了上述 Y. Moro-oka 等人通过  $^{18}\text{O}_2$  示踪法证明催化剂中存在着两种氧种之外，R. K. Grasselli 等人最近通过原位 Raman 光谱的研究，进一步证明了在除去  $\alpha$  氢以及加氧步骤中起作用的晶格氧有明显的区别，而且定位在不同的晶格部位上。他们在以  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  为模型催化剂，以丁烯-1、丙烯、甲醇以及氨为反应物，和  $^{18}\text{O}_2$  为再氧化剂的试验中，所得结果证明，当以丙烯、甲醇或  $\text{NH}_3$  为反应物，而后再用  $^{18}\text{O}_2$  再氧化时，Mo-O 的拉伸频率（848，

803, 725 $\text{cm}^{-1}$ )约向低频移动 14 至 18 $\text{cm}^{-1}$ 。但是,当用丁烯-1 为反应物时,就没有观察到这样的位移,这就再一次证明了除去  $\alpha\text{-H}$  和  $\text{Bi-O}$ 、而氧和  $\text{NH-}$  的插入则和  $\text{Mo-O}$  或  $\text{Mo-NH}$  有关<sup>[230]</sup>。另一个结论是从气相化学吸附氧和使之离解的部位与  $\text{Bi-O-Bi}$  物种中的两对弧对电子联系在一起,符合于这些发现的催化剂反应可用图表示为



○'——用于除去  $\alpha\text{-H}$  的氧; ○''——和 Mo 结合的氧,用于在烯丙基中间体中加氧; □——用于  $\text{O}_2$  还原和解离化学吸附的部位

在 Redox 机理中,向活性部位提供活性氧种,认为是通过晶格氧离子在体相内扩散完成的,与反应有关的晶格氧可以深入到内层<sup>[231]</sup>, Y. Moro-oka 等人通过  $^{18}\text{O}_2$  示踪法测得的结果如图 10-67 所示<sup>[232]</sup>,一般地说,工业催化剂的特征是,和反应有关的晶格氧层要更深些。

### (3) 一些次要成分的作用

如表 10-17 所示,适用于这类反应的催化剂,除主成分  $\text{Mo-Bi (Sb)}$  之外,还要添加多种别的金属氧化物。现在知道,所有这些次要成分,大都也是以钼酸盐(铋酸盐)的形式存在。 $\text{M}^{\text{III}}$  以最常用的  $\text{Fe}^{\text{III}}$  为最好,其中一部分认为形成了催化剂的活性组分:  $\text{BiFeMoO}_6$ ,  $\text{Bi}_2\text{FeMo}_2\text{O}_{11}$  等复合氧化物<sup>[233]</sup>。然而,还有完全不含铁的、活性稍差但又具有选择氧化活性的催化剂体系,所以,活性催化剂表面上是否非有  $\text{Mo-Bi-Fe}$  的复合氧化物不可仍有问题。尽管如此,认为  $\text{Mo-Bi-O}$  是催化剂的活性成分还是确当的。添加  $\text{M}^{\text{II}}$  以下的成分其效果主要是:



层数	催化剂
0-1	$\text{Cu}_2\text{O}$
10	$\text{FeSbO}_4, \text{CoMoO}_4, \text{CaMoO}_4, \text{ZnSb}_2\text{O}_7$
30	$\text{Sb}_2\text{O}_3-\text{MoO}_3 (\text{Sb}/\text{Mo} = 1/1)$ $\text{Sb}_2\text{O}_3-\text{TaO}_5 (\text{Sb}/\text{Ta} = 1/1)$
100	$\text{TeO}_2-\text{MoO}_3 (\text{Te}/\text{Mo} = 1/1)$ $\text{M}_1\text{Bi}_1\text{Mo}_{12}\text{O}_4 (\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}, \text{Mg})$ $\text{CoTeMoO}_4, \text{MnTeMoO}_4$ $\text{Bi}_2(\text{MnO}_4)_3$
500	$\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{TeO}_2-\text{MoO}_3$ $\text{CuO}-\text{TeO}_2-\text{MoO}_3$ $\text{Bi}_2\text{MoO}_7$
	$\text{M}_1\text{Bi}_1\text{Mo}_{12}\text{O}_4 (\text{M} = \text{Pb}, \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})$ $\text{Bi}_{1-x}\text{V}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_4$

图 10-67 丙烯氧化反应中参与 Redox 循环的各种催化剂表面层的深度  
( $^{18}\text{O}_2$  示踪法,  $450^\circ\text{C}$ )<sup>[240]</sup>

- (a) 增大比表面积 ( $\text{M}^{\text{II}}, \text{M}^{\text{III}}$ );
- (b) 增大单位表面的活性 ( $\text{M}^{\text{II}}$  及  $\text{M}^{\text{III}}$  的共同效果);
- (c) 提高反应的选择性以及催化剂的选择性 ( $\text{M}^{\text{II}}, \text{M}^{\text{III}}, \text{M}', \text{P}$  或 B 等)

其中 (a) 和 (b) 的效果容易理解, 而 (c) 则是多种效果的综合结果。  $\text{M}^{\text{II}}, \text{M}^{\text{III}}$  以外的组分主要用来调节催化剂表面的酸性, 从而达到控制反应物以及产物的吸附的目的<sup>[243]</sup>。 而  $\text{M}^{\text{II}}$  和  $\text{M}^{\text{III}}$  则有通过影响电子的供、受性质以改变活性组分电子状态的作用, 并因此可以达到提高催化剂的选择性, 以及使催化剂稳定并防止失活的目的; 当然, 如果这些组分添加过多就会有损于活性。 由图 10-68 给出的结果, 可对几种 Mo-Bi 系多元和单纯催化剂在丙烯氧化中组成与活性的关系进行比较<sup>[244]</sup>。 工业上用得最多的催化剂的组成为  $\text{Mo}-\text{Bi}-\text{Fe}^{\text{III}}-\text{Co}^{\text{II}}-\text{O}$ , 其单位重量的活性要比纯  $\text{Mo}-\text{Bi}-\text{O}$  的高达 10 倍至数十倍, 其山比表面积约增大数倍, 所以这里的活性增大包含着比表面积和比活性增加的乘积。 另外, 在四元

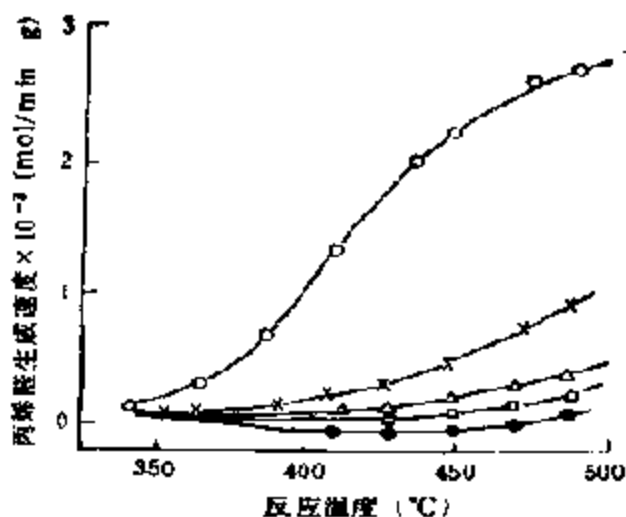


图 10-68 Mo-Bi 系三元及四元催化剂在丙烯氧化中的活性<sup>[244]</sup>

○  $\text{Co}_2\text{Fe}_2\text{Bi}_1\text{Mo}_{11}\text{O}_8$ ; ×  $\text{Co}_2\text{Al}_2\text{Bi}_1\text{Mo}_{11}\text{O}_8$ ;  
 ●  $\text{Co}_2\text{Ni}_2\text{Bi}_1\text{Mo}_{11}\text{O}_8$ ; □  $\text{Co}_{11}\text{Bi}_1\text{Mo}_{11}\text{O}_8$ ;  
 △  $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$

催化剂  $\text{Mo-Bi-Co}^{\text{II}}\text{-Ni}^{\text{II}}\text{-O}$  中, 只添加了两种  $\text{M}^{\text{II}}$ , 效果并不显著, 可见多元催化剂活性的提高乃是  $\text{M}^{\text{II}}$  和  $\text{M}^{\text{III}}$  协合作用的结果。

#### 4. 单相还是多相

从以上对高效催化剂中各组分作用的分析可以看到, 一个催化剂往往要负担起一系列起关键作用的催化步骤, 这显然不是一个简单的晶相, 例如,  $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ ,  $\text{Bi}_2\text{FeMo}_2\text{O}_{12}$ ,  $\text{USb}_3\text{O}_{10}$  等单独所能承担的, 许多在工业上实际中使用的催化剂, 大都是由许多复合氧化物和游离氧化物所组成的多相颗粒。例如, 上述的 Mo-Bi 系多元催化剂, 经 X 线衍射分析证明, 至少是由三种以上复合氧化物组成的多相混合物, 除微量成分之外, 已发现有如下的主要成分<sup>[245]</sup>:

- (1) 以  $\alpha$  相为主体的  $\text{Mo-Bi-O}(\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12})$ ;
- (2)  $\text{M}^{\text{II}}\text{MoO}_4$ ;  $\alpha\text{-CoMoO}_4$  型 [ $\text{M}^{\text{II}}(\text{Ni}, \text{Co}$  等): 6 配位,  $\text{Mo}^{6+}$ : 6 配位];  $\alpha\text{-MnMoO}_4$  型 [ $\text{M}^{\text{II}}(\text{Mg}, \text{Co}, \text{Fe}, \text{Mn}$  等): 6 配位];

位;  $\text{Mo}^{5+}$ ; 4 配位]; 重石型  $[\text{M}^I (\text{Cd}, \text{Ca}, \text{Pb} \text{等})$ ; 8 配位;  $\text{Mo}^{6+}$ ; 4 配位];

(3)  $\text{M}_2^{\text{III}}(\text{MoO}_4)_3$ ;

(4)  $\text{BiFeMoO}_4$ ;  $\text{B}_2\text{FeMoO}_4$  等三种以上金属的复合氧化物;

(5) 游离的  $\text{MoO}_3$ ;

既然这类催化剂依旧是多相的, 那么这些组成不同的相又如何协合作用的呢? 不言而喻, 这里, 催化剂粒子表面的化学组成仍是最最重要的因素。以往, M. W. J. Wolfs 和 Ph. A. Batist<sup>[95]</sup> 曾对 Mo-Bi 系多元催化剂的粒子提出过如图 10-34 所示的模型, 即  $\text{M}^{\text{II}}\text{MoO}_4$  以及  $\text{M}_2^{\text{III}}(\text{MoO}_4)_3$  为粒子的核, 而在其表面上则覆盖有一层壳状的 Mo-Bi-O。然而, 由 XPS 分析, 表面上除了 Mo, Bi 之外, 尚有  $\text{M}^{\text{II}}$  及  $\text{M}^{\text{III}}$ <sup>[46]</sup>, 所以 I. Matsuura 等人提出, 表面除 Mo-Bi-O 相之外, 还有由游离  $\text{MoO}_3$  和  $\text{M}^{\text{II}}$ ,  $\text{M}^{\text{III}}$  形成的钼酸盐, 如图 10-69 所示<sup>[95]</sup>。图 10-70 则为由 XPS 所得表面分析的结果<sup>[46]</sup>。XPS 通常能从表面透射至约 20 层处, 当然, 从这个结果

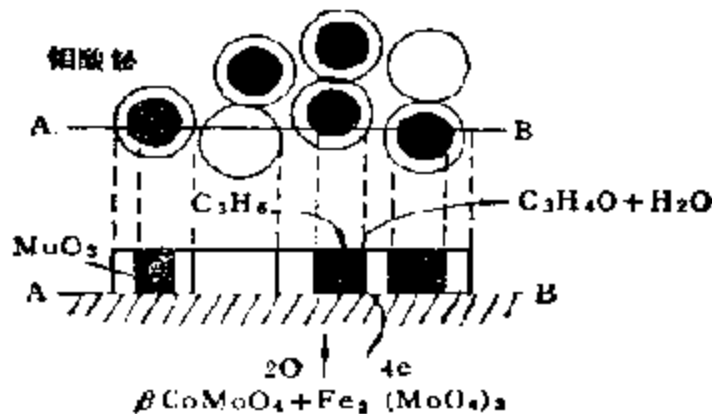


图 10-69 Mo-Bi 系多元催化剂颗粒的模型<sup>[95]</sup>

未必能对表面的组成作出结论, 但是表面上 Mo 和 Bi 的浓度比体相中的高, 同时, 也存在着微量的  $\text{M}^{\text{II}}$  和  $\text{M}^{\text{III}}$  都是可以肯定的。另外, 一般地说, 越是挥发性的组分, 越易偏析到表面上去。根据图 10-70 的结果, 不管上述模型正确与否, Mo-Bi-O 是表面上相当主要的成分也是没有问题的。由此可见, 多元催化剂颗粒

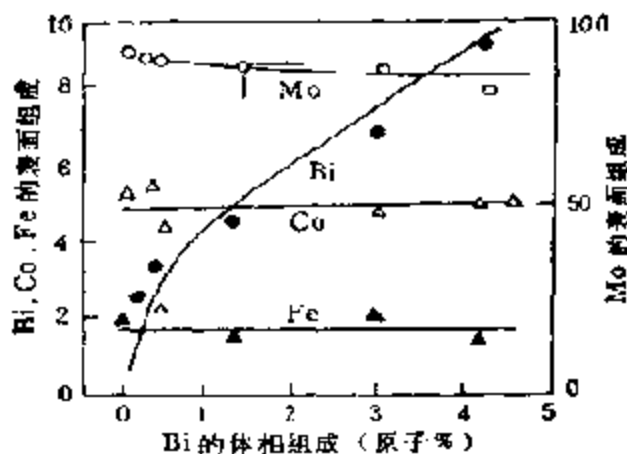


图 10-70 四元 Mo-Bi 催化剂  $\text{Mo}_{0.12}\text{Bi}_x\text{Fe}_1\text{Co}_1\text{O}_{21.54-1.5x}$  的表面组成(由 XPS 测定)

确实是不均一的体系,表面和体相中的组分不同,而且以生成复合氧化物微结构的形式存在于表面和体相之中<sup>[246]</sup>。

#### (1) 体相微结构的形成过程及其作用

这里先以  $\text{Bi}_{1-x}\text{Ce}_x(\text{MoO}_4)_3$  为例, 这个体系系由富铋和富铈的两个简单固溶体相,以及位于它们之间的双相这三者所组成。有趣的是这个体系在丙烯氨氧化中,在这三个相中各有一个最佳活性/选择性之处,如图 10-71 所示,在两个简单相中,最佳处正好在其中一个组分在相应相中的溶解度最大处(即  $x = 0.2$  和  $1.125$  处),而在双相区内,最佳位置位于  $x = 0.375$  处,这又正好和 Ce 在钼酸铋相中和 Bi 在钼酸铈相中有相同溶解度相当,对上述两种饱和固溶体相作晶体结构研究后认为,在这两个固溶体界面上相干共生的几率最大。而结晶学上的最佳匹配则位于这两种铋-铈钼酸盐固溶体的(010)晶面之间,这时,倾斜角只有  $1.3^\circ$ ,所以位错密度最小。

现在再来研究另一个体系<sup>[249]</sup>,  $\text{Bi}_3\text{FeMo}_2\text{O}_{12}$  作为  $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  白钨石结构的衍生物,有理由相信是一个很好的丙烯氨氧化的单相催化剂。这个单相催化剂,通过反应或还原处理发生再构之后,其活性和选择性都有明显的变化(表 10-21),通过 X 射线衍射、

原位 Raman 光谱以及 XPS 等研究表明, 这时催化剂变成了由原来的  $\text{Bi}_2\text{FeMo}_2\text{O}_{12}$  和一些新相:  $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ ,  $\beta\text{-FeMoO}_4$  及少量  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  组成的多相体系了. 通过比较动力学及光谱数据可以看

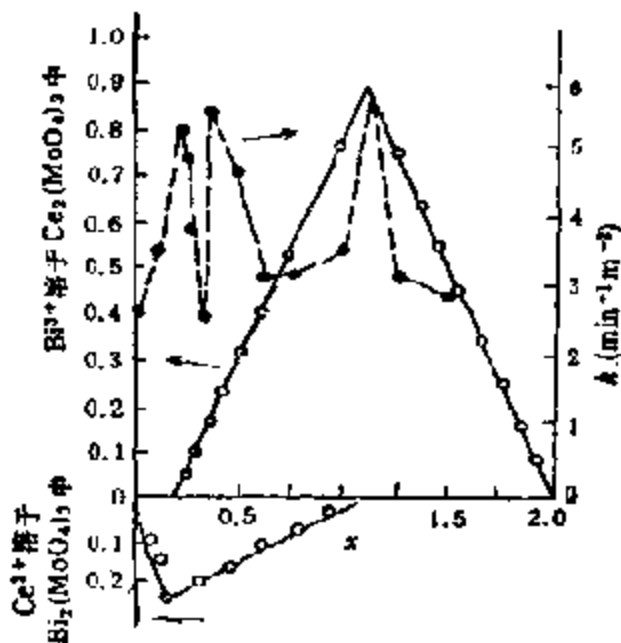


图 10-71  $\text{Bi}_{2-x}\text{Ce}_x(\text{MoO}_4)_3$  中阳离子的溶解度和催化活性的关系

表 10-21 铋-铁钼酸盐上丙烯氨氧化的活性<sup>1)</sup>

催化剂	丙烯腈收率(%)	丙烯腈选择性(%)
$\text{Bi}_2\text{FeMo}_2\text{O}_{12}$	50.9	78.4
再构后 <sup>2)</sup>	73.0	83.3

1) 反应温度 430; 原料配比  $\text{C}_3\text{H}_6/\text{NH}_3/\text{O}_2/\text{N}_2 = 1/1.2/1.9/12.3$ .

2) 反应气引发处理.

出, 对丙烯氨氧化具有催化活性的主要是含铋的相, 即  $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ , 同时, 催化剂活性可为生成的  $\beta\text{-FeMoO}_4$  所促进, 而后者又可因有  $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  而变得更加稳定. 这也被认为是由于在这两种钼酸盐相的(010)晶面之间, 在结构上匹配得较好, 可以作为这种亚铁钼酸盐相成核和成长的模板(图 10-72) 所致. 因此, 铁和  $\beta\text{-FeMoO}_4$  相的氧化-还原, 就可以起到使气相氧解离吸附, 以及将氧离子经由相干相界面向催化活性相钼酸铋传递的作用. 关于由

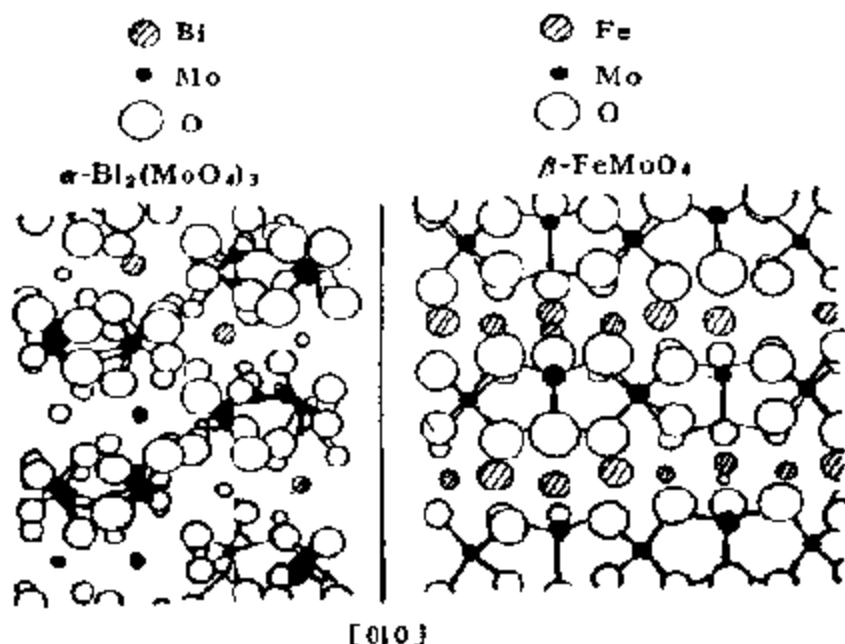


图 10-72  $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{11}$  和  $\beta\text{-FeMoO}_4$  (010) 晶面处的外延模板

相干相界面引起的催化作用的协合效应最近已有人作了总结<sup>[256]</sup>。据此，我们再来研究工业催化剂  $\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}_2\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{11}$  中的微结构相。由图 10-73 的数据可见，在钼酸铋中添加  $\text{M}^{\text{II}}(\text{M}^{\text{III}})$  可以显著的提高其催化活性，X 射线衍射分析证明，在其中引入  $\text{M}^{\text{II}}(\text{M}^{\text{III}})$  将生成两个新相，这里和上述情况一样，除了主催化相  $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{11}$  之外，还出现了外延模板相  $\beta\text{-FeMoO}_4$ 。后者也可以通过还原再构作用形成，如果  $\text{M}^{\text{II}}$  只有 Fe 的话。当  $\text{M}^{\text{II}}$  为别的金属时，那么也能形成等结构的相，例如， $\text{CoMoO}_4$  等<sup>[257]</sup>。

催化相协合作用的另一个例子是在  $\text{FeSbO}_4\text{-}\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_3$  体系中观察到的<sup>[258]</sup>。结构研究表明， $\text{FeSbO}_4$  的 [110] 面和  $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_3$  的 (001) 面可相互匹配，因为它们在距离上只相差 2.2—3.6%，所以，可以想像，在这两个晶面之间能够形成相干相界面。由催化数据已知，Fe 和 Sb 两者在丙烯氨氧化中都是必需的，而且，Sb 还要过量，即比简单化合物  $\text{FeSbO}_4$  的化学计量要多些。因此，催化剂中两相的协合作用可用如图 10-74 所示的模型表示出来。而反应中的催化循环则可用以下三个步骤表示，即

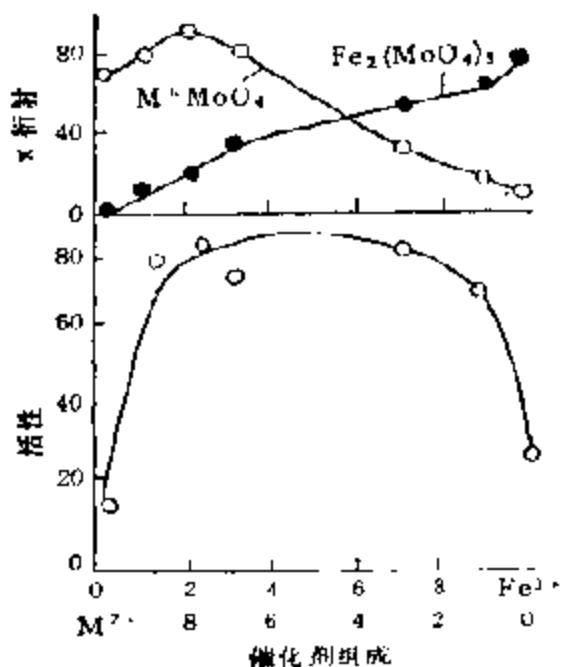
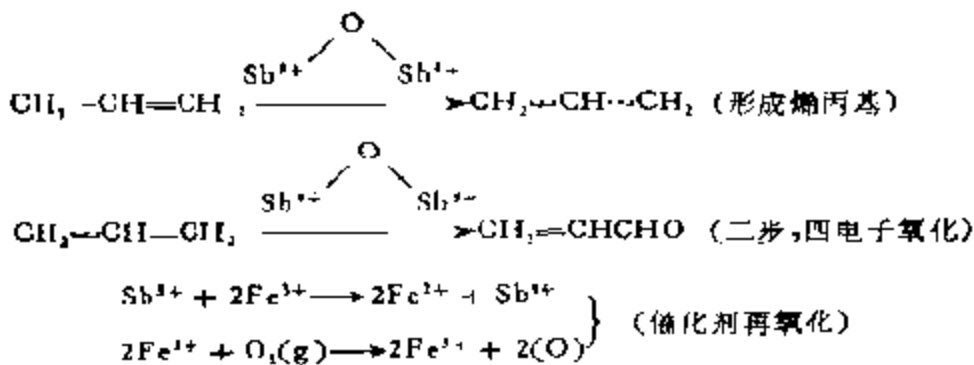


图 10-73  $M^{II}M^{III}_{1-x}Bi_2Mo_3O_{10}/SiO_2$  的活性 (丙烯氨氧化, 400°C) 和相组成的相互关系

现在, 如上所述的例子已经不少, 在催化文献中不乏当催化剂含有两种或两种以上氧化物(相)时, 常常出现最大活性或选择性的报

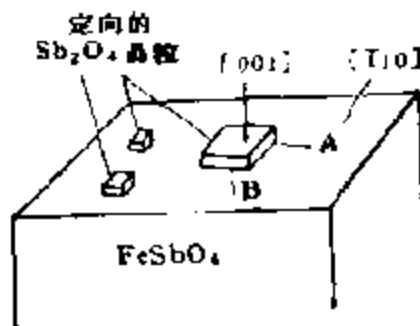


图 10-74  $FeSbO_4-Sb_2O_3$  中两相的协合作用

道<sup>[253]</sup>。看来, 在金属氧化物相互作用时, 在体相中(及表面上)形成微结构已是一个普遍的现象<sup>[244]</sup>。但是, 在氧化反应中共存于同一体系中的不同相之间的相互作用, 至今还没有作过深入的研究。一般地说, 例如, 由 A 和 B 两种物质组成的体系, A 对 B (或者 B 对 A) 可以(如图 10-33 所示)起到载体、防止烧结、毒化或者共催化剂等的作用, 但这些作用都是宏观和静态的。最近, B. Delmon<sup>[214]</sup>对氧化反应中的多相催化剂的作用提出了一个称为“遥控”的机

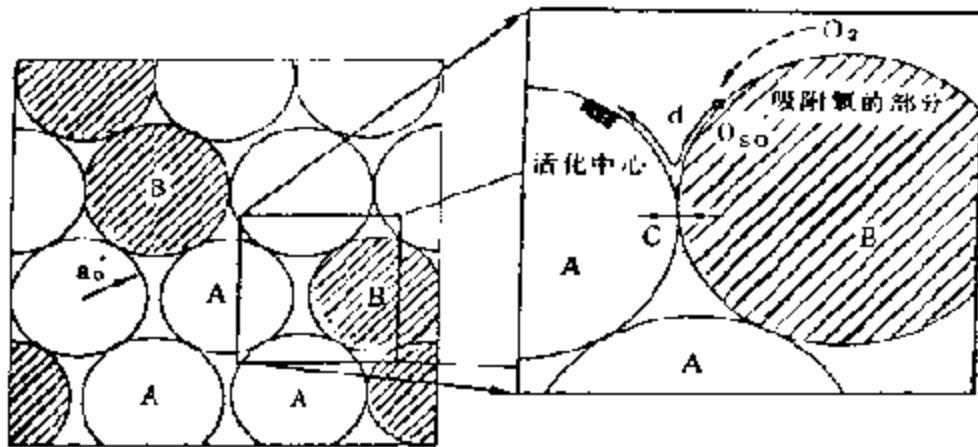


图 10 75 在多相催化剂中溢流氧的路径

理。根据这一机理，催化剂中的一个相（例如 B），通过溢流氧有使另一个相（A）上的活性部位连续活化的作用。如图 10-75 所示，在一个相上（B）离解的氧（ $O_{so}$ ）经一定距离  $d$  从 B 溢流至 A，并在 A 的活性部位上参与反应。这里，反应物在表面上的扩散从能量上讲可能是最方便的途径。

### (2) 催化剂表层的作用

通常认为，在烯丙基型氧化催化剂中，晶格氧最先进入反应产物，也就是说反应是按氧化-还原机理进行的。但是，至今并未获得过只有晶格氧离子才对选择氧化有效，而吸附氧只参与分解生成  $CO_2$  和  $CO$  的证据；这意味着在这类反应中非有晶格氧参与不可。但是，在含多元 Mo-Bi 催化剂的许多催化剂体系中，不断地向活性部位（活性氧的消耗部位）提供氧却是至关重要。前已述及，根据由  $^{18}O_2$  示踪法研究的结果，晶格氧可从几十层多至千层与表面活性氧在完全均一的状态下参与反应；这种层数在和工业催化剂相接近的体系中可以更深。这样的催化剂表层除烯丙基型氧化催化剂之外，还在钙钛石<sup>[255]</sup>以及氧化镨<sup>[256]</sup>上进行的氧化反应中观察到；在  $LaNi_5$  一类贮氢合金上加氢的催化反应中也有类似的现象<sup>[257]</sup>。G W. Keulks 等人曾用  $^{18}O_2$  示踪法测定过催化剂表面内部晶格氧的扩散速度<sup>[258]</sup>，但这些都是纯 Mo-Bi-O 的单相



( $\alpha$  和  $\gamma$  相)上进行的,这对多相的多元体系来说就没有直接意义了。对多元催化剂体系, Y. Morooka 等人曾在  $^{18}\text{O}_2$  存在下,通过追踪反应起始至完了时轻、重氧的物料平衡,从计算出的催化剂中各相中的晶格氧量,判明了多相中那部分晶格氧和表面活性氧的活性有关,并在此基础上讨论了多元 Mo-Bi 催化剂体系中的氧化-还原机理<sup>[259]</sup>。他们的主要实验结果如下:

(a) 不管 Mo-Bi-O 的相怎样,体相中晶格氧离子的扩散要比催化反应快得多;与此相反,单纯  $\text{M}^{\text{II}}\text{MoO}_4$  以及  $\text{M}_2^{\text{III}}(\text{MoO}_4)_3$  中的扩散则较慢。

(b) 对 Mo-Bi- $\text{M}^{\text{II}}$ -O 三元体系,结果因  $\text{M}^{\text{II}}$  不同而异。当  $\text{M}^{\text{II}}$  的离子半径不大时 ( $\text{Co}^{\text{II}}$ ,  $\text{Ni}^{\text{II}}$  等),即  $\text{M}^{\text{II}}\text{MoO}_4$  为  $\alpha$ - $\text{CoMoO}_4$  及  $\alpha$ - $\text{MnMoO}_4$  时,催化剂分成 Mo-Bi-O 和  $\text{M}^{\text{II}}\text{MoO}_4$  两相,只有前者的晶格氧参与 Redox,后者只起载体作用,催化剂活性纯属 Mo-Bi-O 的。当  $\text{M}^{\text{II}}$  的离子半径较大时 ( $\text{Pb}^{2+}$  等), $\text{M}^{\text{II}}\text{MoO}_4$  为白钨石结构,这时将形成含有  $\text{Bi}^{3+}$  晶格缺陷的  $\text{M}^{\text{II}}\text{MoO}_4$  固溶体,氧离子的扩散很快,在这样的催化剂体系中,整个晶格氧都将参与 Redox,比活性相当高。

(c) Mo-Bi- $\text{M}^{\text{II}}$ -O 系 ( $\text{M}^{\text{II}}\text{MoO}_4$  为非白钨石结构)中一部分  $\text{M}^{\text{II}}$  为  $\text{M}^{\text{III}}$  ( $\text{Fe}^{3+}$  等)所取代,由于离子半径类似,在  $\text{M}^{\text{II}}\text{MoO}_4$  中有  $\text{M}^{\text{III}}$ ,而在  $\text{M}_2^{\text{III}}(\text{MoO}_4)_3$  中有  $\text{M}^{\text{II}}$  溶入,形成了缺陷结构,晶格氧离子扩散也相当容易,在这样的体系中, $\text{M}^{\text{II}}\text{MoO}_4$  和  $\text{M}_2^{\text{III}}(\text{MoO}_4)_3$  中的晶格氧都参与了 Redox,催化剂活性明显提高。

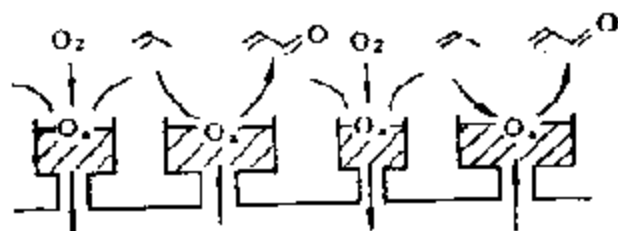
(d) 上述 Mo-Bi- $\text{M}^{\text{II}}$ -O 系中的一部分  $\text{M}^{\text{II}}$ ,用另一种  $\text{M}^{\text{I}}$  取代时, $\text{M}^{\text{II}}\text{MoO}_4$  相的晶格氧与 Redox 无关,活性也不增加<sup>[260]</sup>。

(e) 将 Bi 从 Mo-Bi- $\text{M}^{\text{II}}$ - $\text{M}^{\text{III}}$ -O 中除去,那么,与 Redox 有关的晶格氧和 Bi 存在时的相同,反应的选择性将明显降低<sup>[261]</sup>。

根据以上的实验结果,可以得出下列结论:决定催化剂选择性的乃是催化剂颗粒表面上的 Mo-Bi-O;由于活性较高,含  $\text{M}^{\text{II}}$  以及  $\text{M}^{\text{III}}$  的钼酸盐确实起了载体的作用;晶格氧离子在体相内的扩散很快,向活性部位提供氧的过程看来是存在的;扩散时如有晶

格缺陷参与,那么,具有缺陷的白钨石结构以及  $M_1^{IV} M_2^{III} V_6 MoO_4$ ,  $M_1^{III} M_2^{IV} V_6 (MoO_4)_4$ , 等,将起重要的作用。另外,在活性氧种供、受同时发生的 Redox 中还有电子的转移过程,这对形成晶格缺陷极为有利。关于在白钨石型复合氧化物上进行氧化反应时,缺陷结构和催化剂活性之间的关系, A. W. Sleight 等人已作过多次详细的报道,读者可参阅有关文献[195]。

Y. Moro-oka 等人为了了解有 Redox 参与下的催化剂表层的作用,提出了如图 10-76 所示的水槽模型<sup>[262]</sup>。表层内不同部位活性氧种的活性和水槽中的水位相当。由图可见,催化剂表层和联结水槽的连通管的作用一样,可以使各部位氧种的活性均一化;而在这样的均一化过程中,体相内的氧离子在传递电子以及压力的同时,于短时期内无需到处移动,只要保持相当的势能就可以了。活性的均一化在催化剂组成以及结构均一的情况下,即各部位具有相同的性质时是不会显得特别重要的;但是,对多元 Mo-Bi 系催化剂,由于是由多种不同元素组成的多相体系,所以情况就不同了。如本书(2)所述,在这类反应中,催化剂包含着一系列不同的活性部位,如吸附、除氢、加氧、氧化-还原等等,要使这些功能各异的活性部位发挥最佳协合作用,显然活性氧种的活性迅速均一化,乃是一个十分重要的步骤。另外,表层在催化剂被部分还原,分解产物由于缺乏过剩活性氧种而无法生成时,对提高催化剂的稳定性以及选择性也能发挥重要的作用,总之,催化剂的表层就象河流上的蓄水池一样,可以起到调整提供活性氧量的作用。



催化剂体相

图 10-76 表示催化剂表层活性氧种活性的水槽模型<sup>[262]</sup>

水槽模型已在某种程度上对实际催化剂的作用,可以作出合

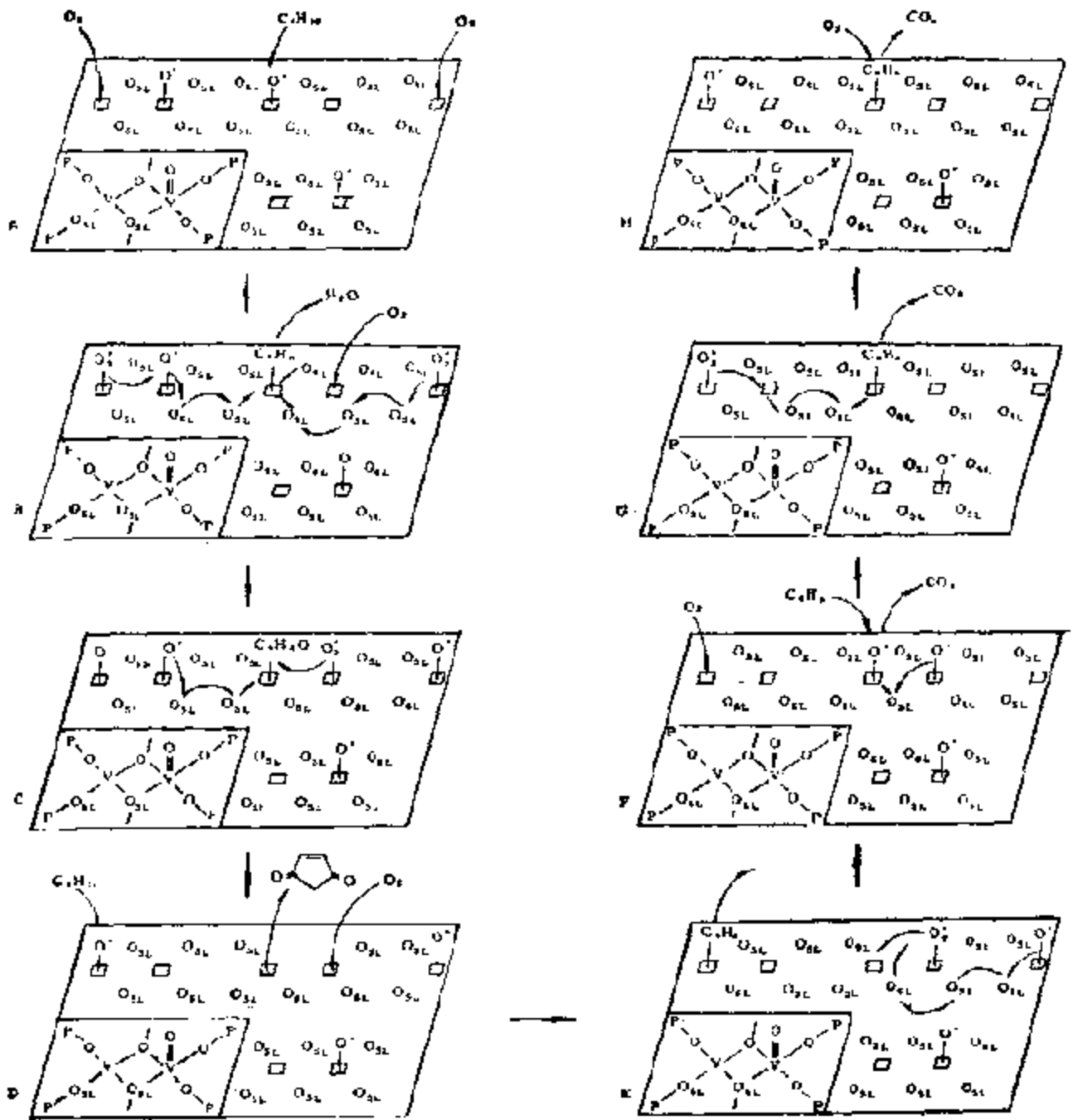
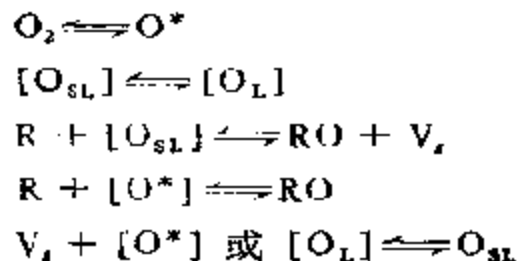


图 10-77 氧在  $(VO)_2P_2O_7$  上的不同活化途径<sup>[247]</sup>

理的解释。例如， $Fe-Sb-O$  催化剂是一种新开发的丙烯氨氧化催化剂，其主催化剂以  $FeSbO_4$  复合氧化物的形式存在，但这个相含有大量的铁，氧化的活化能相当大，组成中晶格缺陷的浓度较低，

所以,表层相当薄,只有数层(见图 10-67)。为了工业应用和增大缺陷浓度,在其中添加  $\text{MoO}_3$  与之复合,这样,不仅  $\text{FeSbO}_4$  相中的缺陷有所增加,表层变深,作为催化剂,分解产物也相应地减小<sup>[263]</sup>。对含碲的催化剂,表层的作用更为重要。前已述及,碲作为选择氧化催化剂具有优异的性质,可惜由于易于蒸失无法用作主催化剂。但碲在许多氧化催化剂中,不失为一种有效的添加剂,为了防止蒸失,如果添加诸如  $\text{MoO}_3$  以及  $\text{M}^{\text{II}}, \text{M}^{\text{III}}$  等与之复合,那么就可以使表层加深,使其保持氧化状态和减小蒸失<sup>[260]</sup>。

看来,这个模型还可以很好解释了烷在  $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$  催化剂上氧化成顺丁烯二酸酐的反应<sup>[269]</sup>。这个反应可因获得的氧在单位(图 10-77A—D)或多位上完成。如果氧不能迅速反应,比可在另一部位上反应的中间产物解吸还慢(图 10-77D—F),那么,就要降低反应的选择性。在这个反应中,起作用的氧至少有两种,也许有三种。通过  $\text{V}^{4+}$  氧化至表面  $\text{V}^{5+}$ ,使化学吸附的氧离解生成的活性氧  $[\text{O}^*]$ ,可以使丁烷和呋喃的 C—H 键氧化(图 10-77A),而表面晶格氧( $\text{O}_{\text{SL}}$ )则有使丁烷烯丙基化和插入环中的作用(图 10-77B, E),由产物浓度和氧在表面停留时间的关系可以看到,  $[\text{O}^*]$ , 或者部分还原的氧分子(图 10-77C)的寿命相当短促,可以增大从呋喃生成口的产物的产率,而非选择氧化将导致生成部分氧化的表面烃物种,后者进一步和活性氧,特别是和经由表面晶格产生的相作用,将生成碳的氧化物(图 10-77F, H),因为在后一个过程中,有一部分活性氧种从活性部位被疏导走了,所以,选择性也受到了损伤。从图 10-77 可以清楚的看出,整个过程是在氧层中完成的



## 选读参考书

- [1] 清山哲郎:金属酸化物とその触媒作用,講談社,1977.
- [2] 田部浩石、清山哲郎、笹本和雄,金属酸化物と複合酸化物,講談社,1978.
- [3] O. B. Крылов, Катализ, Неметаллами Закономерности, Подбора Катализаторов, Л. Хим. 1967.
- [4] G. Natta, R. Rigamonti, Die Mischkontakte, Handbuch der Katalyse, funfter Band, Heterogeneous Katalyse II, Herausgeben von G.-M. Schwab, Wien, Springer-Verlag, 1957.
- [5] J. Happel, M. Hnatow, L. Bajars, Base-Metal Oxide Catalysis, Marcel Dekker Inc., New York, 1977.

## 参考文献

- [1] P. Mars, D. W. Van Krevelen, *Chem. Eng. Sci.*, Suppl. 3 41(1954).
- [2] A. Byström, K. A. Wilhelmi, U. Brotzen, *Acta Chem. Scand.*, 4 119(1950).
- [3] K. Tamura, S. Teranishi, S. Yoshida, N. Tamura, *Proc. 3rd. Intern. Cong. Catal.*, p. 282 1965.
- [4] A. Miyamoto, K. Kobayashi, M. Inomura, Y. Murakami, *J. Phys. Chem.*, 88 2945(1982).
- [5] M. Inomura, A. Miyamoto, Y. Murakami, *J. Catal.*, 62 140(1980).
- [6] A. Miyamoto, M. Inomata, A. Hattori, T. Ui, Y. Murakami, *J. Mol. Catal.*, 16 315(1982).
- [7] Y. Murakami, M. Inomura, A. Miyamoto, K. Mori, *Proc. 7th Intern. Cong. Catal.*, p.1344 1981.
- [8] M. Inomata, A. Miyamoto, T. Ui, K. Kobayashi, Y. Murakami, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 21 424(1982).
- [9] 宮本明、服部敦、薩摩篤、岡田文男、村上雄一,第53回触媒討論預稿集, B3, (1984).
- [10] 服部敦、宮本明、村上雄一,第50回触媒討論会,(A)3021(1982).
- [11] K. Mori, A. Miyamoto, Y. Murakami, *Z. Phys. Chem.*, 131 251(1982).
- [12] K. Mori, A. Miyamoto, Y. Ui, Y. Murakami, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 1982 260.
- [13] K. Mori, A. Miyamoto, Y. Murakami, *Appl. Catal.*, 6 209 (1983).
- [14] 三浦守道、森憲二、宮本明、村上雄一,第52回触媒討論会,(A)3E 21 (1983).
- [15] M. Inomata, K. Mori, A. Miyamoto, T. Ui, Y. Murakami, *J. Phys. Chem.*, 87 754, 761(1983).
- [16] Y. Murakami, M. Inomura, K. Mori, T. Ui, K. Suzuki, A. Miyamoto, T. Hattori, *Preparation Catalysis III*, p. 553: 1983.
- [17] K. Mori, M. Inomata, A. Miyamoto, Y. Murakami, *J. Phys. Chem.*, 87 4560(1983).

- [18] G. W. Keulks, L. D. Kreuzke, *Proc. 6th Intern. Cong. Catal.*, p. 806(1977).
- [19] Y. Morinaka, W. Ueda, S. Tanaka, T. Ikawa, *Proc. 7th Intern. Cong. Catal.*, p. 1086(1981).
- [20] J. C. Volta, M. Foissier, F. Theobald, T. P. Pham, *Disc. Faraday Soc.* No. 72, p. 225 1982.
- [21] J. Ziołkowski, *J. Catal.*, **80** 263, **81** 311(1983).
- [22] J. Ziołkowski, M. Gasior, *J. Catal.*, **84** 74(1983).
- [23] 清山哲郎、米永昭夫、坂井渡、日化, **82** 292(1961).
- [24] 牧島象二, 触媒化学(化学増刊2), 化学同人, **65**(1957).
- [25] 清山哲郎、米永昭夫、坂井渡, 日化, **81** 543(1960).
- [26] 牧島象二, 工化, **60** 1230 (1957).
- [27] H. Clark, D. L. Betets, *Adv. Catal.*, **9** 204(1957).
- [28] 清山哲郎、持田勤, 有機化学工業における触媒, 化学总説, No.3, 日本化学会編, 東京大学出版会, p. 132, 1973.
- [29] W. M. H. Sachder, J. Fahrenfort, *Actes Deuxieme Congress Catalyse*, (1960), Editions Technip, Paris, p.331 1961.
- [30] 鹿川修一、梶原良史、徳永栄之、清山哲郎, 触媒 **8** 306(1966).
- [31] Y. Morinaka, A. Ozaki, *J. Catal.*, **5** 116(1966).
- [32] T. Seiyama, N. Yamazoe, M. Egashira, *Proc. 5th Intern. Cong. Catal.*, Florida (1972), North-Holland, p. 997, 1972.
- [33] D. A. Dowden, D. Wells, *Actes 2me Congrès International de Catalyse*, Paris, 1960, Technip, Vol. 2, p.1499, 1961.
- [34] О. В. Крылов, В. Ф. Киселев, *Адсорбция и Катализ на Переходных Металлах и их Оксидах*, Химия, Москва, 1981.
- [35] D. A. Dowden, N. McKenzie, B. M. W. Trapnell, *Proc. Roy. Soc. London*, **A237** 247(1956).
- [36] 同 [34].
- [37] F. Basolo, R. G. Pearson, *Mechanism of Inorganic Chemistry*, 2nd. ed., John Wiley & Sons, 1967.
- [38] R. A. Sheldon, J. A. Kochi, *Adv. Catal.*, **25** 274(1976).
- [39] J. Manasseh, in *Catalysis Heterogeneous & Homogeneous*, B. Delmon, G. James (eds.), Elsevier, Amsterdam, pp. 293—306, 1975.
- [40] E. S. Gould, M. Rado, *J. Catal.*, **13** 243(1968).
- [41] 叶兴凯、陈勤、吴越, 催化学报, **5**(4)303(1984).
- [42] V. A. Goldov, A. B. Fasmen, D. V. Sokolsky, *Proc. 5th Intern. Cong. Catal.*, Florida, p. 453 1972.
- [43] T. Seiyama, N. Yamazoe, J. Hujn, *J. Catal.*, **24** 173(1972).
- [44] D. A. Dowden, *Catal. Rev.*, **5** 1(1971).
- [45] J. Haber, F. S. Stone, *Trans. Faraday Soc.*, **59** 192(1963).
- [46] M. Che, L. Bonneviot, *Pure and Appl. Chem.*, **60** 1369(1988).
- [47] A. Zechina, G. Spoto, S. Coluccia, E. Guglielminuti, *J. Phys. Chem.*, **88** 1575(1984); *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1**, **80** 1875(1984).

- [46] M. Che, K. Dyrek, E. Giannelo, Z. Sojka, *Zeit. Phys. Chem., N. F.*, **159** 139(1987); E. Giannelo, Z. Sojka, M. Che, A. Zechina, *J. Phys. Chem.*, **90** 6034 (1986).
- [49] 吴越, 应用化学, **1** 1(1983).
- [50] M. Che, A. J. Trench, *Adv. Catal.*, **31** 77(1982).
- [51] A. Zecchina, G. Sporn, S. Coluccia, E. Guglielminuti, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **80** 1891(1984).
- [52] S. Siegel, *J. Catal.*, **30** 139(1973).
- [53] J. A. Osborn, F. H. Jordine, J. F. Young, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, **1966** 1711; **1967** A 1574.
- [54] A. Takenchi, K. Tanaka, I. Toyoshima, K. Miyahara, *J. Catal.*, **40** 94, 101(1975).
- [55] J. C. Mol, J. A. Montijn, O. Roelower, *J. Catal.*, **11** 87(1965); D. L. Crain, *ibid.*, **13** 110(1969).
- [56] F. D. Mango, *Adv. Catal.*, **20** 291(1969).
- [57] K. A. Beebe, D. A. Dowden, *J. Am. Chem. Soc.*, **60** 2912(1938).
- [58] R. P. Eischen, W. A. Pliskin, M. J. D. Low, *J. Catal.*, **1** 80(1962).
- [59] R. Ugo, *Catal. Rev.*, **11** 225(1975).
- [60] A. L. Dent, R. J. Kokes, *J. Phys. Chem.*, **73** 3772, 3791(1969).
- [61] Y. Nino, K. Fukuda, T. Oishi, K. Tamatu, *Trans. Faraday Soc.*, **63** 2300, 3071, 3081(1967).
- [62] W. C. Corner, R. J. Kokes, *J. Phys. Chem.*, **92** 6709, 6718 (1970) *Adv. Catal.*, **22** 1(1972).
- [63] K. Tanaka, H. Nihira, A. Ozaki, *J. Phys. Chem.*, **74** 4519(1970).
- [64] 服部英, 触媒, **18** 136(1976).
- [65] 诸岡良彦, 石油学会誌, **16** 600, 709, 785(1973).
- [66] R. L. Burwell, G. L. Haller, K. C. Taylor, J. F. Reed, *Adv. Catal.*, **20** 1(1969).
- [67] A. L. Dent, R. J. Kokes, *J. Am. Chem. Soc.*, **92** 6709, 6718(1970); *Adv. Catal.*, **22** 1(1972).
- [68] Y. Morooka, M. Osuda, A. Ozaki, *Trans. Faraday Soc.*, **67** 877(1971).
- [69] 宮田寿, 桑和男, 川崎昭治, 窪川裕, 触媒, **18** 36(1976).
- [70] E. L. Kugler, J. W. Gryder, *J. Catal.*, **44** 126(1976).
- [71] T. Sakamoto, M. Egushira, T. Seiyama, *J. Catal.*, **16** 107(1970), **24** 76(1972).
- [72] T. Seiyama, T. Uda, I. Mochida, M. Egushira, *J. Catal.*, **34** 29(1974).
- [73] P. Mercandeau, M. Breccyse, B. Claudel, *J. Catal.*, **35** 184(1974).
- [74] T. A. Clarke, R. Masson, M. Tescari, *Proc. Roy. Soc. London*, **A331** 321 (1972).
- [75] G. I. Golodets, *Heterogeneous Catalytic Reactions Involving Molecular Oxygen*, Elsevier, Amsterdam, Chapter X, 1983.
- [76] K. Tanaka, G. Blyholder, *J. Phys. Chem.*, **76** 1807(1972); 山中慶一, 表面, **14** 427(1976).
- [77] A. Kazisaka, J. H. Lunsford, *J. Catal.*, **45** 251(1976).

- [78] 吉田邦弘, 触媒, 17 149(1975).
- [79] K. Hata, S. Kawasaki, Y. Kubokawa, H. Miyata, Proc. 6th Intern. Cong. Catal., 1976, p. 1102, The Chem. Soc., (1977).
- [80] W. Hetsug, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 74 216(1970); 鹿川修一、河野健一、二田穂積、清山哲郎, 工化, 74 819(1971).
- [81] 叶兴凯, 韩富安, 张素版, 吴越, 燃料化学学报, 9 130, 216(1981).
- [82] K. M. Sancier, P. R. Wentrock, H. Wise, J. Catal., 39 141(1975).
- [83] 与田幸広, 岩本正和, 山添昇, 清山哲郎, 第 37 会触媒討論会 A 預稿集, p.124 (1975).
- [84] 持田勲, 藤上博, 触媒, 26(6) 443(1984).
- [85] 荒川通弘, 表面, 14 427(1976).
- [86] H. G. Yao, M. Sheld, The Catalytic Chemistry of Nitrogen Oxides, R. L. Klinish, J. G. Larson (eds.), Plenum Press, p. 45, 1975.
- [87] J. W. London, A. T. Bell, J. Catal., 31 96(1973).
- [88] H. Niiyama, E. Edigoya, J. Catal., 38 238(1975).
- [89] A. Zecchina, E. Garrone, C. Morterra, S. Coluccia, J. Phys. Chem., 79 978(1975).
- [90] J. B. Petti, J. Phys. Chem., 78 588(1974).
- [91] E. L. Kugler et al., J. Catal., 36 142, 152(1975); 41 72(1976).
- [92] 清山哲郎, 化学, 29 670(1974).
- [93] A. Mittasch, Z. Electrochem. angew. Physik Chem., 36 569(1930).
- [94] J. Buiten, J. Catal., 10 188(1968); A. Ozaki et al., ibid., 27 177, 185 (1971).
- [95] M. W. J. Wolfs, Ph. A. Ballew, J. Catal., 32 25(1974); L. Matura, M. W. J. Wolfs, ibid., 37 174 (1975); L. Matura, Proc. 7th Intern. Cong. Catal., 2 p. 1099, Kodansha-Elsevier, 1981.
- [96] I. Barin, O. Knocke, Thermochemical Properties of Inorganic Substances, Springer-Verlag, 1973; 日本化学会編, 化学便覧, 基礎篇, 丸善, 1975.
- [97] 野野敏雄、三村正義、野政平典, 工化, 68 1838(1965).
- [98] P. Biloen, G. T. Pott, J. Catal., 30 169(1973).
- [99] F. Sola, F. Trifiro, J. Catal., 34 329(1974); 41 1(1976).
- [100] G. W. Gordin, C. C. McCain, E. A. Porter, Proc. 4th Intern. Cong. Catal., (1968), p. 271, Akad. Kaido, 1971.
- [101] R. K. Grasselli, D. D. Suresh, J. Catal., 25 273(1972).
- [102] Г. К. Боресков и др., Кин. и Кат., 10 1350 (1969).
- [103] 永野正光、加藤昭夫、持田勲、清山哲郎, 薬業協会誌, 78 401 (1970).
- [104] И. И. Икфре, В. В. Казанский, Кин. и Кат., 5 861 (1964).
- [105] P. W. Selwood, Chemisorption and Magnetization, Acad. Press, New York, 1975; A. Cimino, B. A. De Angelis, A. Luchetti, J. Catal., 45 316(1976); Г. Ф. Герасимова, Н. И. Кейр и др., Кин. и Кат., 17 1009 (1976); О. В. Крылов и др., Кин. и Кат., 19 1231, 1238 (1978).
- [106] D. Shpov, A. Andreev, P. Pampalov, J. Catal., 19 398(1970).
- [107] F. Gesmundo, P. F. Rossy, Solid State Chem., 8 287(1973).



- [108] В. Н. Воробьев, Т. Э. Нурникова и др., *ЖТФ* **50** 1465 (1976).
- [109] С. М. Ария, Н. Л. Лукниных, *ФТТ*, **8** 260 (1966).
- [110] В. А. Матышак и др., *Кин. и Кат.*, **17** 525 (1976).
- [111] Г. А. Асмолов, О. В. Крылов, *Кин. и Кат.*, **11** 1028 (1970), **13** 186 (1972).
- [112] Г. Н. Асмолов, В. А. Магышак и др., *Кин. и Кат.*, **18** 1506 (1976).
- [113] Д. О'релли, Катализ, Новые Физ. Методы Исследования, Пер. с англ., М. Мир, 1964, С. 9.
- [114] В. А. Швец, В. Б. Казанский, Проблемы Кинетики и Катализа, Т. 13, М. Наука, 1968, С. 217.
- [115] J. Masson, B. Delmon, Proc. 5th Intern. Cong. Catal., Miami Beach, 1972, Vol. 1, Amsterdam, North-Holland, p. 183, 1973.
- [116] P. Cosse *et al.*, *J. Catal.*, **3** 80(1964); *Disc. Faraday Soc.* No. 4 277(1966).
- [117] F. S. Stone, *Chimia*, **23** 490(1969).
- [118] Ю. И. Печерская, В. Б. Казанский, [114], с. 236.
- [119] К. Тарама, С. Иосидо, Я. Доэ, Основы Предвидения Каталитического Действия, Труды 4 Международного Конгресса по Катализу, М., 1968, Т. 1, Наука, 1970, С.176.
- [120] J. H. Ashley, P. C. H. Mitchell, *J. Chem. Soc.*, A 2730(1969); J. M. Lipsch, G. C. A. Schuit, *J. Catal.*, **15** 174(1969).
- [121] K. S. Seshadri, L. Petrakis, *J. Catal.*, **30** 195(1973); К. Н. Спиридонов, Г. Б. Парийский, О. В. Крылов, *Изв. АН СССР, сер. Хим.* (8) 2161 (1971).
- [122] N. Giordano, J. G. I. Varg, A. Caselato *et al.*, *J. Catal.*, **36** 81: 87 204; **38** 11(1975).
- [123] К. Н. Спиридонов, О. В. Крылов и др., *Кин. и Кат.*, **12** 1448 (1971).
- [124] К. Н. Спиридонов и др., в Кв. "Проб. Кин. и Кат. Т. 16", М., 1975.
- [125] P. P. Massoth, *J. Catal.*, **30** 204(1973).
- [126] J. Mason, J. Nechtschein, *Bull. Soc. Chim. France* (10) 3933(1968).
- [127] E. L. Artekar, M. G. Chudinov, A. M. Aleksey *et al.*, *J. React. Kinet. Catal. Lett.*, **1** 493(1974).
- [128] R. Bienert, W. Hauke, U. Illgen *et al.*, Труды Все Конф. Мех.Гетеро-ка Реакций, М. 1974, Препринт №78.
- [129] В. А. Хилиф и др., *Кин. и Кат.*, **19** 1231 (1978).
- [130] С. И. Кольцов, В. М. Смирнов и др., *там же*, **11** 1013 (1970).
- [131] P. F. Chester, *J. Appl. Phys. Suppl.*, **32** 866, 2233(1961).
- [132] В. Н. Богомзлов, Д. С. Сочана, *ФТТ*, **9** 3355 (1967).
- [133] R. D. Lyengar, M. Codell, S. Y. Carter *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **88** 5055 (1966).
- [134] P. Merliadeau, M. Clac, P. Giavelle *et al.*, *Bull. Soc. Chim. France.* (1)

- 13(1971).
- [135] Ду Тун-Син, В. Д. Рапопорт. *Вест. ЛГУ сер. Физ-Хим.*, 10 45 (1966).
- [136] Y. Mizokawa, S. Nakamura, *Japan J. Appl. Phys.*, 14 779(1975).
- [137] А. И. Маменко, В. Б. Кязанский, Г. Б. Шарийский, *Кин и Кат.*, 8 853 (1967).
- [138] Л. И. Бурбулявниус и др. *Там же* 14 1526 (1973).
- [139] F. S. Stone *et al.*, *J. Solid State Chem.*, 12 271(1975); *J. Catal.*, 33 299, 307(1974).
- [140] A. Cimino *et al.*, *J. Catal.*, 17 54(1970); *Chimica Industria*, 56 27(1974).
- [141] M. Schiavello, A. Cimino, J. M. Criado, *Gazz. Chim. Ital.*, 101 47(1971).
- [142] E. G. Derouane, J. P. Fiard, G. A. L'Houme *et al.*, *Heterogeneous and Homogeneous*, B. Delmon (ed.), Amsterdam, Elsevier, p. 276, 1975.
- [143] F. S. Stone, J. C. Vickman, *Proc. Roy. Soc.*, A354 331(1977).
- [144] G. K. Borekov, *Proc. 6th Intern. Cong. Catal.*, London, 1976, Preprint A13.
- [145] П. А. Матышик, А. А. Халиф и др., *Кин. и Кат.*, 18 715 (1977).
- [146] А. Л. Кадушни и др., *Труды Всесоюзной Конф. по Мех. Ка-Ких Реакций*, М., 1979 Т. 2, М. Наука, 1978, с 117.
- [147] A. Naryotsky, O. J. Kleppa, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 29 2701(1967).
- [148] D. S. McClure, *J. Phys. Chem. Solid.*, 3 311(1957).
- [149] J. W. Allen, *Phys. Rev. Lett.*, 36 1249(1976).
- [150] W. Wintruff, N. Endeu, *Z. Wiss. Friedrich-Schiller Univ. Jena*, 22 749 (1974).
- [151] V. N. J. De Boer, M. J. M. Van der Aalst, G. C. L. Schuit *et al.*, *J. Catal.*, 49 78(1976).
- [152] J. Gimblot, J. P. Bonnelle, J. P. Beaufile, *J. Electron Spectroscopy*, 8 437; 9 449(1976).
- [153] 王赞富, 刘忠范, 何吉先, 吴越, *应用化学*, 2 7 (1985).
- [154] 周望岳等, *催化学报*, 1 157 (1980); 4 167 (1983).
- [155] L. Ya. Margolis, *Cat. Rev.*, 8 241(1973).
- [156] L. Bajars, L. J. Croce *et al.*, (to Petro-Tex Chem. Corp), US Patent, 3 284 536; 3 303 236(1966); 3 342 890(1967); 3 526 675(1970); 3 649 560 (1972); 3 743 683(1973).
- [157] W. L. Kehl, R. J. Rennard (to Goodrich-Gulf Chemicals), US Patent, 3 450 787; 3 450 788; 3 450 789(1969).
- [158] N. N. Greenwood, *Ionic Crystals, Lattice Defects and Nonstoichiometry*, New York, Chem. Pub. Co., 1970.
- [159] R. J. Rennard, W. L. Kehl, *J. Catal.*, 21 282(1971).
- [160] G. C. A. Schuit, T. Balast, Ph. A. Kalleign, B. C. Lippen, *J. Catal.*, 17 33(1967).
- [161] J. S. Sterrett, H. G. Mellyried, *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Develop.*, 13 54(1974).
- [162] F. E. Massoth, D. A. Scarpello, *J. Catal.*, 21 294(1971).

- [163] M. Misono, Y. Nozama, Y. Yoneda, Proc. 6th Intern. Cong. Catal., London, 1976.
- [164] B. C. Toffield, W. R. Scott, *J. Solid State Chem.*, **10** 183(1974).
- [165] J. B. Macchiesey, R. C. Sherwood, J. F. Potter, *J. Chem. Phys.* **41** 1907 (1955).
- [166] M. Valler-Regi, J. Gonzalez-Calbet, M. A. Alario-Franco *et al.*, *J. Solid State Chem.*, **58** 251(1984).
- [167] 王承亮、吴越等, 中国科学, B辑, (3)209(1984).
- [168] 窦伯升、吴越等, 催化学报, 6(4)299(1985).
- [169] 于涛、吴越等, 中国科学, B辑, (4)351(1988).
- [170] 于涛、吴越, 催化学报, **10**(3) 256, 262; (4) 434(1989).
- [171] S. Shin *et al.*, *Mat. Res. Bull.*, **14** 133(1979).
- [172] R. J. H. Voorhoeve, Advanced Materials in Catalysis, J. J. Burton, R. L. Garten (eds.), Acad. Press, London, Chapter 5, 1977.
- [173] T. Suiyama, N. Yamamoto, K. Eguchi, *IEEC. Prod. Res. & Devel.*, **24** 19(1985).
- [174] M. Misono, T. Nitadori, Adsorption and Catalysis on Oxide Surface, M. Che, G. C. Bond (eds.), Elsevier, p. 469, 1985.
- [175] G. Kremenec, J. M. L. Nicot, J. M. D. Tescou, L. G. Tejuca, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **81** 933(1985).
- [176] J. Happel, M. A. Hnatow, L. Bajars, M. Kundath, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **14** 155(1975).
- [177] R. D. Nashy, R. K. Quinn, *Mat. Res. Bull.*, **11** 985(1976);  
J. H. Kennedy, K. W. Fres Jr., *J. Electrochem. Soc.*, **123** 1683(1976).
- [178] A. W. Sleight, W. Teitschenko, *Mat. Res. Bull.*, **9** 951(1974).
- [179] R. F. L. Klevisova, L. P. Kozceva, P. V. Klevisov, *Soc. Phys. Crystollogr.*, **19** 50(1974).
- [180] D. H. Templeton, A. Zalkin, *Acta Crystollogr.*, **16** 762(1963).
- [181] M. G. Cesari, A. Pirego, G. Zazzetta, G. Manara, E. Norari, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **33** 3595(1971).
- [182] W. Teitschenko, *Acta Crystollogr.*, **B28** 2074(1973).
- [183] G. H. Azarbayejani, *J. Appl. Phys.*, **43** 3880(1972).
- [184] J. L. Callahan, R. K. Grasselli, E. C. Maberger, H. A. Screcker, *I. & E. C., Prod. Res. & Dev.*, **9** 134(1970);  
G. W. Keilka, *J. Catal.*, **10** 232(1970).
- [185] J. M. Peacock, A. J. Parker, P. G. Ashmore, J. A. Höcker, *J. Catal.*, **15** 398(1969); **22** 49(1971).
- [186] J. F. Brazdil, D. D. Suresa, R. K. Grasselli, *J. Catal.*, **66** 34(1980).
- [187] A. F. Van den Eigen, G. D. Rieck, *Acta Cryst.*, **B29** 2433, 2436(1973).
- [188] W. Jeitschko, A. W. Sleight, W. R. McClellan, J. F. Weiber, *Acta Crystollogr.*, **B32** 1163(1976).
- [189] C. R. Adams, T. J. Jennings, *J. Catal.*, **2** 63(1963), **8** 549(1964).
- [190] B. Grzybowska, J. Haber, J. Janat, *J. Catal.*, **49** 150(1977).
- [191] J. D. Burrington, R. K. Grasselli, *J. Catal.*, **59** 79(1977).
- [192] J. D. Burrington, J. D. Kartsek, R. K. Grasselli, *ibid.*, **63** 235(1980).

- [193] I. Matsura, *J. Catal.*, **35** 452(1974); **33** 420(1974); I. Matsura, G. C. A. Schuit, *ibid.*, **20** 19(1971); **25** 314(1972).
- [194] J. Haber, B. Graybawska, *ibid.*, **28** 489(1973).
- [195] A. W. Sleight, *Advanced Materials in Catalysis*, J. J. Burton R. L. Garten (eds.), Acad. Press, New York, p. 181, 1977.
- [196] Ph. A. Barist, J. F. H. Bowers, I. Matsura, *J. Catal.*, **15** 267(1969); **25** 1(1972); **28** 496(1973); **32** 262(1974).
- [197] D. J. Hucknall, *Selective Oxidation of Hydrocarbons*, Acad. Press, New York, 1974.
- [198] 胥勃, 吴越, 化学通报, (4)34(1985).
- [199] M. Filowitz *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **98** 2345(1979); *Inorg. Chem.* **18** 93(1979).
- [200] М. А. Федоров и др., *ДАН СССР*, **240** 128 (1978).
- [201] 范淑蓉, 詹瑞云, 吴越, 中国科学, B 辑, (3)252(1988).
- [202] 太竹正之, 有機合成化学, **39** (5)385(1981).
- [203] 太竹正之, 小野田武, 触媒, **18** (6)169(1976).
- [204] 御園生誠, 化学の領域, **35**(7)515(1981).
- [205] M. Otake *et al.*, Proc. 7th Intern. Cong. Catal., Tokyo, 1980, (B-3) 780.
- [206] M. Misumi *et al.*, *ibid.*, (B-27) 1047.
- [207] 岩本正和, 触媒 **26** (1)30(1984).
- [208] 范淑蓉, 吴越, 石油化工, (9)595(1988).
- [209] T. Uchijima *et al.*, *J. Catal.*, **9**(4) 403(1967); *Bull. Chem. Soc. Japan*, **40**(12) 2767(1967).
- [210] 范淑蓉等, 催化学报, **6** (1)83(1985); 化肥与催化(3)31(1982).
- [211] M. Kobayashi *et al.*, *J. Catal.*, **21**(1) 48(1971).
- [212] 内島俊雄, 米田幸夫, 触媒, **10** 88(1968).
- [213] 小林正義, 触媒, **18** (1)23(1976).
- [214] T. Otsuka, H. Miura, Y. Morikawa, T. Shirasaki, *J. Catal.*, **36** 240(1973).
- [215] V. Fattore, Z. A. Fulman, G. Manara, B. Notari, *J. Catal.*, **37** 215, (1975); M. Misono, Y. Nozawa, Y. Yoneda, Proc. 6th Intern. Cong. Catal., London, Preprint No. A79(1976).
- [216] F. E. Massoth, D. A. Scarpiello, *J. Catal.*, **21** 294(1971).
- [217] W. M. H. Sachler, N. H. DeBoer, Proc. 3rd Intern. Cong. Catal., Amsterdam, p. 252 1964.
- [218] 范淑蓉, 吴越, 分析化学 **9** (1) 91(1981).
- [219] G. Riensch, G. Schneeberg, *Z. anorg. allgem. Chem.*, **282** 722(1958).
- [220] G. K. Boreckov, Proc. Intern. Cong. Catal., 4th, Moscow, 1968.
- [221] W. M. H. Sachler, G. J. H. Durgela, J. Fahrenfort, R. J. H. Voorhoeve, *ibid.*, p. 454, 1968.
- [222] E. R. S. Winter, *J. Chem. Soc.*, A1968 2689; A1968 1832.
- [223] G. K. Boreckov, *Adv. Catal.*, **15** 285(1964).
- [224] J. Nova'kova, *Catal. Rev.*, **4** 77(1970).

- [225] G. K. Boreckov, V. V. Popovskii, V. A. Sezanov, *Proc. 4th Intern. Cong. Catal.*, Moscow, p. 439 (1968).
- [226] G. K. Boreckov, *Diss. Faraday Soc.*, No. 41, 263(1966).
- [227] A. I. Gelbstein *et al.*, *Proc. 4th Intern. Cong. Catal.*, Moscow, p. 297, 1968.
- [228] T. Seiyama, M. Egashira, M. Iwanmoto, *Some Theoretical Problems of Catalysis*, T. Kwan *et al.* (eds.), p. 35, University of Tokyo, 1973.
- [229] 相衡, 触媒 1817(1976).
- [230] T. Seiyama, N. Yamazoe, M. Egashira, *Proc. 5th Intern. Cong. Catal.*, Florida, p. 99 (1972).
- [231] T. Seiyama, M. Egashira, T. Sakamoto, I. Aso, *J. Catal.*, 24 26(1972).
- [232] Y. Takita, A. Ozaki, Y. Moro-oka, *J. Catal.*, 27 185(1972)
- [233] R. K. Grasselli, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 35(1-2) 327(1987).
- [234] 诸岡良彦, 鈴木寛治, 有机会化学协会誌, 41 316(1983).
- [235] J. Haber, *Proc. 8th Intern. Cong. Catal.*, Berlin, 1-85(1984).
- [236] R. T. Sanderson, *Chemical Bonds and Bond Energy*, 2nd ed., Acad. Press, New York, Chapter 5, 1976.
- [237] W. Ueda, Y. Moro-oka, T. Ikawa, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1, 78 495(1982).
- [238] L. C. Glaeser, J. F. Brazdil, M. A. S. Hazle, M. Mehicic, R. K. Grasselli, *ibid.* 81 2903(1985).
- [239] L. D. Kreuzer, G. W. Keulks, *J. Catal.*, 61 316(1980).
- [240] Y. Moro-oka, W. Ueda, S. Tanaka, T. Ikawa, *Proc. 7th Intern. Cong. Catal.*, Vol. 2, p. 1086, 1981 Kodansha-Elsevier.
- [241] I. Matsuura, R. Schut, K. Hirakawa, *J. Catal.*, 69 152(1980).
- [242] W. J. Lim, A. W. Sleight, *ibid.*, 41 134(1976).
- [243] 王益富, 赵新萍, 吴越, 化工学报, (3)189(1984).
- [244] W. Ueda, Y. Moro-oka, T. Ikawa, I. Matsuura, *Chem. Lett.*, 1365(1982).
- [245] 松浦郁也, 触媒, 21 409(1979).
- [246] J. S. K. P. Rao, P. G. Menn, *J. Catal.*, 51 64(1978).
- [247] W. Ueda, Y. Moro-oka, T. Ikawa, K. Maruya, K. Ohnishi, *J. Catal.*, 88(1) 214(1984).
- [248] А. И. Ленов, Ю. П. Костиков, В. С. Стрыканов, *Усп. Хим.* 57 1233-1252 (1988).
- [249] J. F. Brazdil, M. Mehicic, L. C. Glaeser, M. A. S. Hazle, R. K. Grasselli, *ACS Symp.*, Series No. 288 3 26(1985).
- [250] P. Courtine, *ACS Symp.*, Series No. 279, 3 37(1985).
- [251] R. K. Grasselli, *Appl. Catal.*, 15 177(1985).
- [252] R. G. Teller, J. F. Brazdil, R. K. Grasselli, M. Yelon, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1, 81 1693-(1985)
- [253] P. Kaiz, B. Zhou, M. Remy, T. Machej, F. Aoun, B. Doumain, B. Delmon, *Catal. Today*, 1(1/2, 3) 1987.
- [254] B. Delmon, P. Ruiz, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 35(1-2) 303(1987).

- [255] Y. Wu et al., *J. Catal.*, **120** 88(1989).
- [256] Y. Takatsu, M. Matsui, Y. Matsuda, *Chem. Lett.*, 605(1981).
- [257] 汪景春、蔡水正、远松月、吴越, 催化学报, **2** (1)1(1981), 4(1)18(1983).
- [258] L. D. Kreuzke, G. W. Keulks, *J. Catal.*, **61** 316(1980).
- [259] W. Ueda, Y. Moro-oka, T. Ikawa, *J. Catal.*, **70** 409(1981).
- [260] W. Ueda, Y. Moro-oka, T. Ikawa, I. Matsuura, 4th Intern. Conf. of the Chem. and Uses of Molybdenum, p. 428(1982).
- [261] 上田涉、诸岡良彦、伊香翰恒南, 第50回催媒討論会, (A) 4G.12(1982).
- [262] 诸岡良彦, 表面, **19** 421(1981).
- [263] 例如, 公開特許公報, 56-126, 448(日産化学).
- [264] W. Ueda, Y. Moro-oka, T. Ikawa, *Chem. Lett.*, 483(1982).
- [265] J. R. Ebaer, J. T. Gleaves, Oxygen Complexes and Oxygen Activation by Transition Metal, B. Martel, R. T. Sawyer (eds.) Plenum Press, 1987.

## 第十一章 电催化和光(电)催化

在本书前十章中,对在物质转化(化学反应)过程中催化剂的作用作了系统的阐述。但是,要指出的是,这里除了谈及热能——唯一的反应驱动力对催化剂的作用之外,没有涉及与物质转化过程有关的其他能量的问题,包括在催化反应中可以使用的别种形式的能量,如电能、光能等等,以及催化剂在不同形式的能量相互转化中的作用。

众所周知,“化学”这门学科不仅仅是研究物质本身转化及其规律的科学,而且还要探讨与物质转化有关的能量的转化问题。人类生活中最早利用的能量是一些自然能,如太阳能、风能、水能……,开始时甚至是一些属于运动以至由于位置改变而产生的重力等力学上的能量。1~2 万年前,由于“火的发现”,人类才直接从物质获得了“热能”;200 年以前发明了电池,开创了“电能”的利用,以后又进入了“核能”时代。以上所有由火产生的热能,电池产生的电能以及由核裂变和将来的核聚变产生的核能都是从物质本身特有的化学能转换而来的。想将物质所特有的化学能转化成别种形式的能并加以利用,非有化学反应不可。所以说,“化学反应”除了是“物质本身或者和其他物质相互作用向新物质转变的现象”之外,在物质转化的过程中,还隐藏着形形色色能量之间的变化。由燃料的化学能通过燃烧转变为热能是最古老和最简单的一种形式。在现代的生产实践中,别种形式的能量转化,如由化学能转化为电能,电能、光能转化成化学能等都格外引人注目。前者如燃料电池、而后者则如水的电解和光解。

“催化剂”既然在物质的转化过程中能起到加速的作用,那么,它在伴随物质转化中的能量转化,以及各种形式的能量相互转化时是否也能起到催化的作用呢?这显然也是“催化化学”应该涉及

的问题。从这个意义上说,本书前十章只是单纯阐明了物质转化中催化剂的作用,没有涉及能量的变化,因此,只有“化学催化”的含义,未能反映“催化化学”这个名词的全部意义。本章中将要讨论的就是要对催化剂在不同能量转化中的作用加以补充,完整地介绍“催化化学”这一学科的全貌。这里,值得进一步强调的是现在研究能量转化中的催化作用问题,对新能源的开发和节能还具有重要的实际意义。如众所周知,在能源危机时起时伏的今天,世界主要工业国家都在大力开发可取代的能源。例如太阳能的利用,目前还存在不少问题,要想大规模地使用太阳能,就必须研究有效转化、输送和贮存的办法等等。这方面近 20 年来有了迅速发展,其中取得明显进展的都是一些和催化有关的使能量有效转化的方法,例如利用半导体将太阳能转化成电能和化学能的湿式太阳能电池或光电化学电池(photoelectro chemical cell, PEC)。在本章中将从原理上阐述电催化和光(电)催化中的催化化学问题。而它们的实际应用,将作为催化的新应用领域在下一章中作较详细的介绍。

## 一、电 催 化

### 1. 电催化剂和电催化反应

电化学反应大都是在电解质中进行的。当在水溶液等电解质溶液中插入二个称之为电极的导体(金属或半导体),再在这样组成的电极之间加入电压时就会发生相应的电化学反应,也就是电极反应。从广义上说,能引起电极反应的电极都能称之为电催化剂(electro catalyst)。但是,众所周知,在许多情况下,变更电极的种类,不仅电化学反应的速度会发生很大变化,而且反应的选择性也同时随之变化。实际上只是这种由于变更电极种类使反应速度和选择性发生变化的电极才能称为电催化剂,这样的反应称为电催化反应(electro catalysis)。因此,一般倾向于不把那些变更电极种类而反应速度并不改变的电极称为电催化剂。最有代表性的电催化反应可举在阴极上由氢电极反应生成氢的反应为例。在这个电



极反应中,以 Pt 或 Pd 为催化剂时,从按 Nerst 公式(参考电极电位项)算出的平衡电位附近开始,就可以观察到反应电流,如以 Hg 或 Pb 为电极,那么,在外加电压未达 1V 时就观察不到反应电流了。可见 Pt 和 Hg 电极对这个反应的速度影响是不同的,二者之比可高达  $10^{11}$  倍。因此,电解水时为了获得氢就非用 Pt 或 Pd 电极不可,而使用 Hg 或 Pb 电极,对氢的生成只有抑制作用。现在干电池中加入 Hg,就是为了当阳极从 Zn 变为  $Zn^{2+}$  时防止不理想的放氢作用。在电化学反应中,经常还遇到一些多电子转移的氧化还原反应。在这类反应中,常常需要经过中间状态。经典的例子有如吸附氢原子作为中间化合物的放氢反应。由于这些中间化合物在电极表面上的强吸附作用,为了能将这样的反应“催化”至足够的程度,还需要在作为催化剂的电极之外,特别是用半导体作为电极时,加入某种别的电催化剂或者助催化剂,甚至对半导体表面加以化学修饰。

进行电化学反应的场所与催化反应的不同,通常都是以电池的形式出现的。如上所述,在所有电池中都有两个电极,一个称为阳极,另一个称为阴极,通常把将电子引向外部电路并发生氧化反应的作为阳极,而将可接受外线路送来的电子并进行还原反应的作为阴极。但其内涵还会因条件、工作不同而不同。例如,对电池来说,放电时由于在外线路上电流是从阴极流向阳极,故记作 $\oplus$ 极的阴极又称为正极,而记作 $\ominus$ 极的阳极却称为负极。当电池充电而转化为电解池时,由于整个化学反应逆向进行,各电极上的反应也随之逆转,原来的阳极转化为电解池的阴极,阴极则转化为阳极,这时电解池的阴极与外电源的负极相连,称为负极,电解池的阳极与外电源的正极相连,称为正极,故阴、阳极的正、负称呼与电池放电时的情况恰好相反[参见图 11-1(a)]。例如,硫酸铅蓄电池的正极材料为  $PbO_2$ ,负极材料为 Pb。在电分解的情况下,阳极就称为阳极,而阴极就称为阴极[见图 11-1(b)]。阳极、阴极的称呼就统一起来了。

电化学反应与催化反应另一个不同之处是当电极(导体)和电

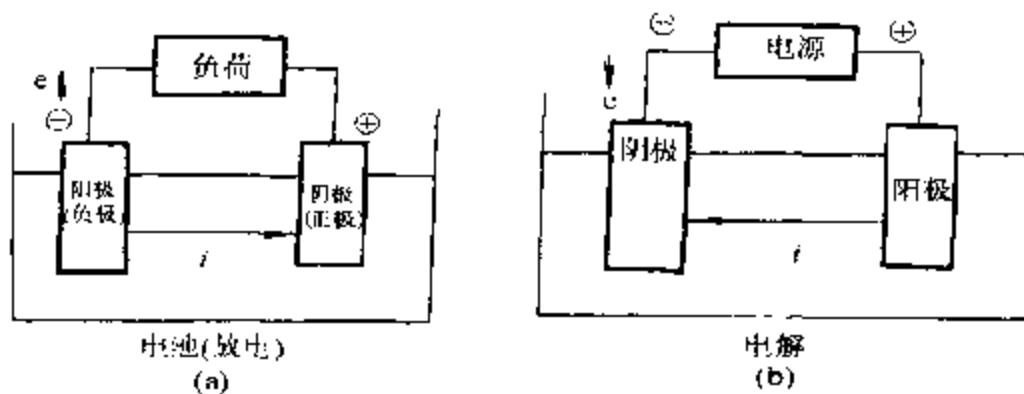


图 11-1 电池放电分解时的电极

电解质溶液相互接触,在它们的界面之间出现静电电位的梯度时,就会形成所谓的双电荷层(electrical double layer)。1947年 D. C. Graham 已对这样形成的双电荷层作过较为详细的总结<sup>[1]</sup>,认为这种静电电位,即双电荷层的电位不同于决定电极反应的电极电位。曾对发生电极反应时不能观察到这种电位,而在没有电极反应的情况下却又能在很广的电位范围内出现理想极化状态的 Hg-电极-水溶液体系的双电荷层结构作过详细的观察和讨论,从 Hg 是液体,它的表面张力很容易观测和求得与双电荷层电位的关系。因此,它的结构已比较清楚,如图 11-2 所示。双电荷层的结构乃是由 Helmholtz 层和扩散双层所组成。在这两层之间的面称为 Helmholtz 面,在这个层的外侧为扩散双层。最原始的 Helmholtz 双电荷层模型(1879)相当于简单的平板电容器,假定  $\lambda$  为分隔相反电荷板的距离, $\epsilon$  为介质的介电常数,界面单位面积的电容即为:  $\epsilon\epsilon_0/\lambda$ 。如果  $Q/A$  为表面电荷密度,那么,双电荷层的电位差  $\Delta\varphi$  应为:

$$\Delta\varphi = \frac{\lambda Q}{\epsilon\epsilon_0 A} \quad (11-1)$$

但是,这个 Helmholtz 模型并不是完整无缺的,因为液体分子的热运动不允许存在这样的刚性结构模型。假定这个领域适用与静电有关的 Poisson 公式,而离子分布又服从 Boltzman 分布,那么,利

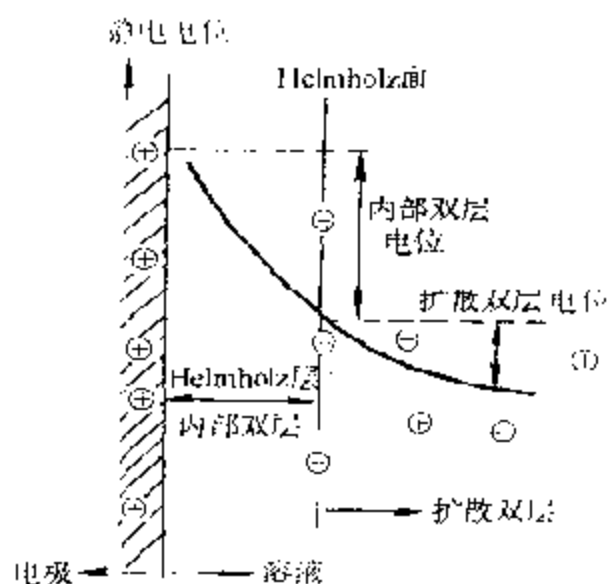


图 11-2 双电荷层模型的概念图

用 Poisson-Boltzmann 公式：

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = -\frac{1}{\epsilon\epsilon_0} \sum_i Z_i n_i^0 \exp\left(-\frac{Z_i e\varphi}{KT}\right) \quad (11-2)$$

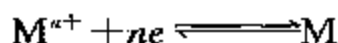
只要电位函数  $\varphi(x)$  已知,即可算出溶液一侧的电荷密度:

$$\frac{Q}{A} = -\int_0^\infty \rho dx = -\epsilon\epsilon_0 \frac{d^2\varphi}{dx^2} \Big|_{x=0} = -\epsilon\epsilon_0 \left(\frac{d\varphi}{dx}\right)_{x=0} \quad (11-3)$$

即表面电荷密度可由电位函数的起始斜率求得<sup>[2]</sup>。式中  $x$  为与电极表面的距离,  $n_i^0$  为离子物种  $i$  在溶液中的浓度。推导时有当  $x \rightarrow \infty$  时  $\varphi \rightarrow 0$ 。根据这样推导出的关系,可以定量地讨论双扩散层的结构。当发生电子迁移的反应时,就会出现 Helmholtz 面,而对反应有用的电位就是在观察扩散层电位下降程度时获得的电位差值。另外还必须考虑研究溶液浓度不高和双电层的电位效应相当大时的实验结果<sup>[3]</sup>。

在电化学研究中,电极电位是一个很重要的电极活性指标,测定电极的电位也就是测定在两个电极之间的流动电子。这时在一个电极上发生氧化反应,而在另一个电极上则发生还原反应。在热

力学上,对在一个电极上发生的电极反应:



它的电极电位  $E$  可由 Nerst 公式

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a[M^{n+}]}{a[M]} \quad (11-4)$$

算出。式中  $a(x)$  表示  $(x)$  的活度。从公式(11-4)可以看出,当氧化态浓度越大时,说明还原反应的倾向越强烈,而相应的电极电位  $E$  值就越大。因此  $E$  值大小可作为衡量电极上还原反应倾向的程度。从这种规定得出来的电极电位有时也称为还原势电位。

要从(11-4)得出电极电位  $E$  值,还缺少一系列标准电极电位  $E^\circ$  的数据。到目前为止,还没有切实可行的方法可以测定单个电极的电极电位的绝对值,因为,任何一个实际电位的测量总是必须具有两个电极,测得的数值也必然是两个电极电位的总结果,所以单个的绝对  $E^\circ$  值是无法测得的。幸而在实际研究电池的热力学性质时,只是应用到整个电池的电动势数值,并不涉及电极电位的绝对值,因此可以任选一个半电池作为标准(也称为标准电极),指定它在一定状态下的电位为零。当其他半电池与之构成电池时,测出来的电动势就可作为该半电池的电位相对值,这种电极电位值,由于相对于一个共同的标准电极,当任何两个半电池构成电池时,它们的相对性就互相抵消掉了,对确定的电动势值并无影响。

国际上一致采用的标准电极是标准氢电极,电极反应为:



当它处在一定温度(通常为  $25^\circ\text{C}$ )下,  $P_{H_2}$  应指为逸度  $f_{H_2}$  等于 1 大气压,  $a_{H^+}$  为 1 的状态时,这个氢半电极就称为标准氢电极,其电极电位规定为零,即  $E_{0H^+/H_2} = 0$ 。

有了标准电极的规定,就可以进一步求得各种半电池的标准电极电位  $E^\circ$  了。现在,许多电极的标准电极电位  $E^\circ$  已可查阅一些教科书中列出的标准电极电位表来获得。

电极反应与催化反应最本质的区别在于反应时在它们各自反

应界面上电子的传递过程根本不同。在通常的催化反应中,反应物和催化剂之间的电子传递是定域的,因此,在反应过程中,既不能从外电路中送入电子,也不能从反应体系导出电子或获得电流。而且,在催化反应中,电子的转移过程也无法从外部加以控制。而在电极反应中电子的传递过程与之不同,有净电子的转移,电极作为一种非均相催化剂它既是反应场所,而且又是电子的供-受场所。也就是说,电催化同时具有化学反应和使电子迁移的双重性质。

## 2. 电催化的特征<sup>[4]</sup>

将电催化与一般的固/气相和非电化学的固/液相非均一系催化反应作对比,从以下各个方面就可以看出催化有怎样的特点:

(1) 电极电位是重要的观察参数。特别是对组成一定的体系,超越平衡电位的电极电位(超电压)是使反应进行的驱动力(自由能降低大,  $-\Delta F$ ),也称为亲和力(affinity)。这在研究反应动力学的特性时具有重要意义。

(2) 可以利用外部回路(例如,恒电位)控制超电压,使反应条件、反应速度比较容易控制,而且可实现剧烈的电解和氧化还原条件。

(3) 电流可以作为测定反应速度的量。因此,测定的灵敏度和精确度都比较高( $\sim \mu\text{A}$ , 精确度高3个数量级)。另外,像过渡状态那样的快速步骤( $\sim \mu\text{s}$ )也能比较容易地观测出来。

(4) 反应的  $-\Delta F$  值变化幅度相当大(这一点似乎还没有被充分地意识到)。对一般的化学反应体系进行实验时,压力、浓度的变化幅度可有几个数量级,而能量大小有几个  $RT$ -单位的变化范围。因此,在大多数场合下,由反应的种类和反应条件就可以对反应进行的方向预先估计出来。与此相对应,对电极反应,通过改变电位,这样的变化可以达到  $10\sim 20$  个  $RT$ -单位,因此,甚至可以控制反应的方向(氧化反应和还原反应)。同时,由于变化幅度这样大,还能引起反应机理的改变。

(5) 从能量观点出发,化学反应主要以反应的热函变化为对

象,而电催化则是以自由能变化为对象的化学反应。如众所周知,自由能变化直接和电极电位变化相对应,对这样大小的值则是可以直接测量的。

(6) 在有些电催化反应中(例如,燃料电池),和化学反应伴生的一部分能量可以作为电能引向外部直接加以利用。另外,利用逆反应,电能又可以转变为化学能加以贮存(二次电池和电解合成等)。

(7) 反应主要在电解质溶液中进行,因此,电极仅限于金属、半导体等电性材料。

(8) 反应的种类,由于仅和以离子形式出现的场合有关,所以仅限于电解质溶液体系(也包括高温时的熔融盐和固体电解质体系)。

以往,绝大多数电化学反应都是以金属作为电极的,人们对发生在金属表面上的电化学过程可以说已经十分熟悉,不仅在一般物理化学书籍中有详细介绍,而且已有不少专著。近代电催化反应主要涉及半导体电极过程。因此,在以下讨论中将着重结合发生在半导体电极上的一些电化学反应的催化作用,分析上述电催化的特点。

### 3. n-型半导体上的电催化过程

半导体和金属不同,在正常条件下,由于其电催化活性不高,不能单独用于需要“催化”的电化学反应。这是因为在很多电化学反应中,需要连续转移两个以上的电荷,而在这样的过程中,往往需要经过中间状态,在电极表面上生成一些中间化合物。经典的例子除了上述放氧过程中有吸附氢原子之外,还有白水氧化成分子氧的反应等等。在电催化中,中间化合物在电极表面上的吸附作用对电催化来说是最本质的。半导体的电催化活性不高有两个主要原因:一是它的导带或价带中的电子所处能级在能量上和电解质中反应物种的不相适应,这不仅对半导体,有时,就是对在金属电极上无须催化的氧化-还原反应(单电子转移反应)也是如此。另一

个原因是半导体表面上的悬空键数目由于和电解质组分之间的相互作用已显著减少,甚至已不复存在,以致和别种吸附反应物间的作用也变得很弱。当然在表面缺陷,诸如晶面阶梯、位错交点及其他结构缺陷上的情况会有所不同,它们能在禁带间形成可与中间化合物强烈作用的电子表面态。根据半导体理论,同理,如果半导体表面通过淀积小量金属原子或金属簇加以修饰,也可以把半导体表面上的电极反应过程大大提高<sup>[5]</sup>。

如果一个半导体电极和一个电解质相互接触,也将在界面上形成双电荷层(图 11-2)。但和金属不同,双电荷层并不限定在界面上(Helmholz 双电荷层),而是将多少延伸入半导体体相之内<sup>[6]</sup>。在阳极偏压(anodic bias)足够大的情况下,在 n-型材料上就会形成一个损耗层(depletion layer),同时,电位降将主要发生在空间电荷层中,而产生电子集聚层(accumulation layer)的阴极电位上,Helmholz 双电荷层中电位的变化越来越大。这样,在负偏压很高的情况下,电荷分布近似于金属的<sup>[7]</sup>。

当只在表面态上有过剩电荷而整个固体无过剩电荷时,就会出现上述两种情况之间的过渡状态。这就是所谓的“平板电位(flat band potential)”。后者在吸附溶液中的离子或者在禁带中形成表面态时就将发生变化<sup>[6]</sup>。关于电子传递,那么,它既可以在速度控制步骤的能垒主要位于 Helmholtz 双电荷层中时发生,也可以在空间电荷层的能垒中时发生。图 11-3 给出了理想的,但可能是相互冲突的不同情况,该图表明,在 3 种不同的偏压情况下,半导体中的电子能级与电解质中 3 种不同电子受体的最低未占电子能级之间的关系。在固体中的能带弯曲表示由于体相和表面之间静电位差引起的能垒高度。图 11-3(a)表示的是一种阳极偏压的情况,这时,电子向表面传递时有一个高能垒,即用  $\Delta E_{sn}$  表示的所谓 Schottky 能垒。对能量位置远高于导带边缘的受体 1,可以看到当电荷经由 Helmholtz 双电荷层转移时有一个附加能垒  $\Delta E_{CT}$ 。对能垒位置正好在导带边缘之内的受体 2,能垒  $\Delta E_{CT}$  要小得多;而对能量位置远低于导带边缘的受体 3,那么,该能垒即将消失。在图 11-3(b)中给出的是平板

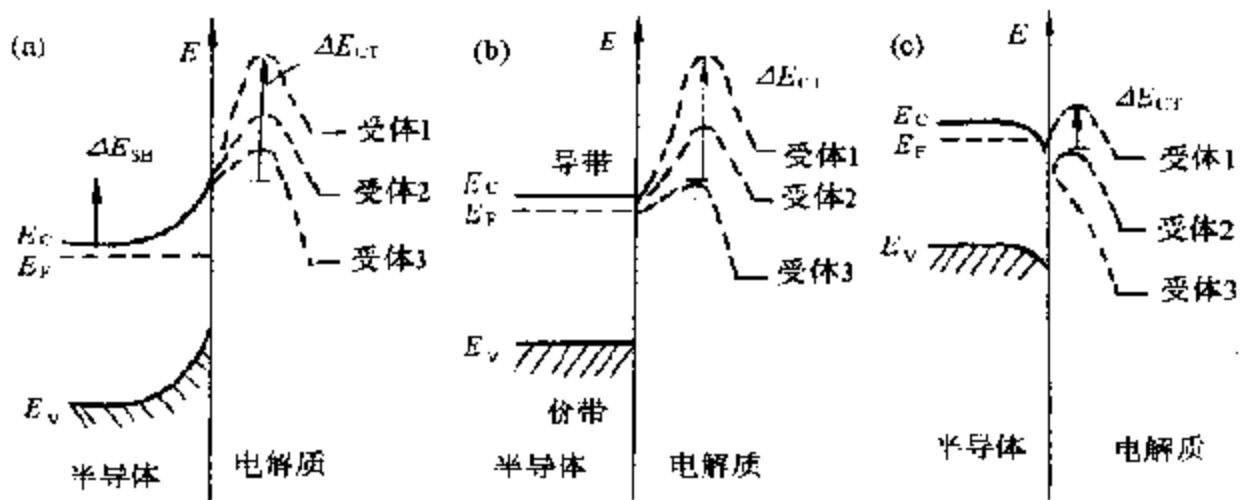


图 11-3 一种 n-型半导体电极和溶液中三种不同受体接触时的电子能量关系  
(a) 阳极偏压 (b) 平板电位 (c) 阴极偏压

电位的情况,这时半导体内已无能垒。在图 11-3(c)中可以看到,在半导体上有一个集聚层,使 Helmholtz 双电层的电位有一个剧烈变化,从而使能带边缘明显上移,同时,受体 1 的电荷转移能垒也随之显著减低,而对受体 2 和 3 甚至消失殆尽。

图 11-3(c)还指出了电子的另一种转移过程。在 Helmholtz 双电荷层中的电位降可使价带边缘移至受体 3 能带以上的位置,这就为电子从价带转移入受体提供了可能性,这意味着注入空穴。

正如已在引论中述及的,在下述多步转移电子的反应中,即在阴极方向的第一步有一个远比总反应的氧化-还原电位负得多的值时,特别需要电催化。为了抵销这样的步骤,第二步就必须等量而且更加正一点。结果是第一步必须予以克服,而第二步则要很快跟上。如图 11-4 所示,对能量位置远在导带边缘之上,且在化学吸附物种之间又无相互作用的受体来说,由于这一中间化合物的化学吸附作用,第一步的能垒就能明显降低。

在这个图中,假定附加的电子态位于表面上,这既可以导源于半导体本身的表面态也可以由表面经适当的化学修饰后产生。如果溶剂中受体物种和表面之间的相互作用其强度确如该图中所假



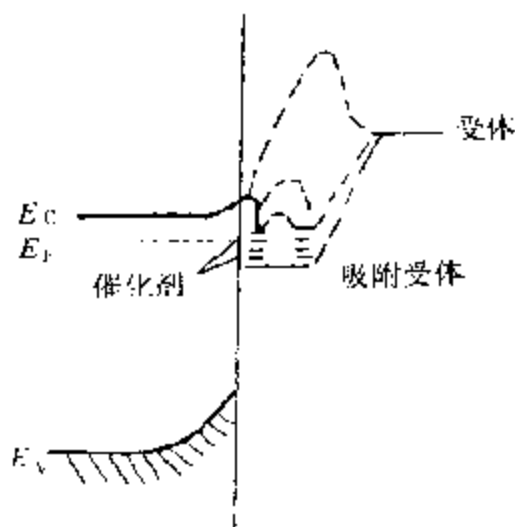


图 11-4 在经催化修饰的表面上,化学吸附对电子向电子受体转移时能垒的变化

定的那样,那么,受体的能级就将移至导带边缘之下,同时变得很容易从半导体接受电子。如果在这种情况下依然还有活化能垒,那么,这将被半导体中的 Schottky 能垒高度完全控制。

作为例子,图 11-5 给出了几种半导体通过沉积(单层)铂以进行表面修饰前和后在放氢反应中的电流-电压曲线。这里并不意味着铂已在半导体表面上真正形成了完全的单层,更可能的是在表面有利于成核的部位上形成了不大的铂簇。图上所示曲线和由图 11-3 和图 11-4 简要介绍的预测要求是很一致的。对放氢来说,未经修饰的半导体表面需有较高的超电位,后者对 GaAs 和 GaP 看来主要取决于 Schottky 能垒的高度,而在  $\text{MoSe}_2$  上,则完全由电荷转移能垒所控制, $\text{TiO}_2$  则是一种中间情况。在这样的实验中,未经修饰的半导体的超电位大小明显依赖于表面的制法。对修饰过的表面,那么就可以接近于活性铂极的行为。这里, Schottky 能垒在有关偏压的情况下是相当小的(参见  $\text{TiO}_2$  和  $\text{MoSe}_2$ )。对 GaAs 和 GaP,超电位则仍为 Schottky 能垒高度所控制。然而在这些材料上,通过 Pt 沉积对表面的修饰,由于表面偶极矩的改变具有使

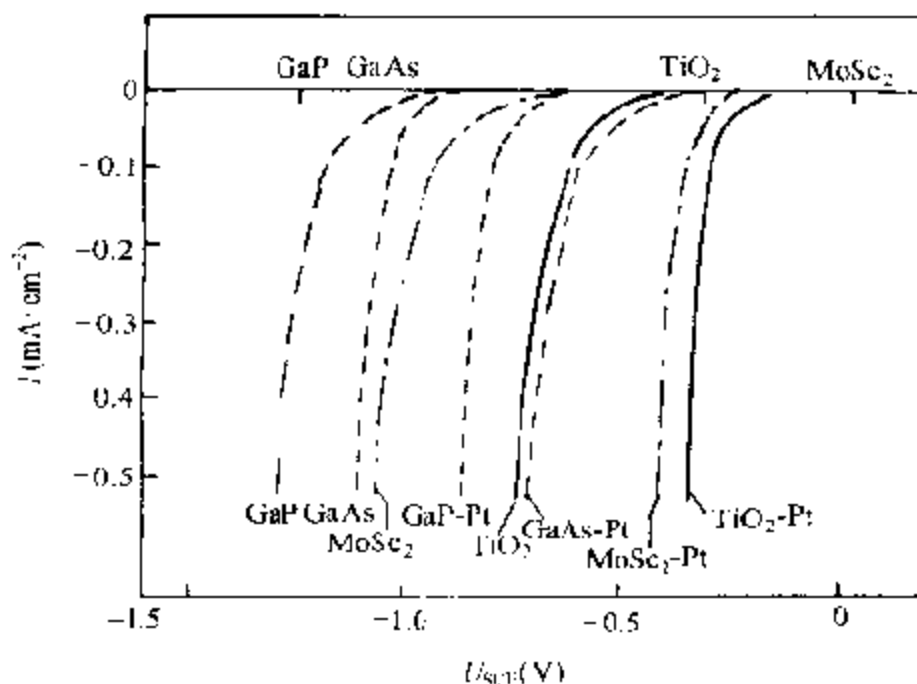


图 11-5 几种覆盖和未覆盖单层 Pt 的半导体在 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中放氢时的阴极电流-电压曲线未修饰半导体的平板电位的位置如图列于横坐标上方

平板电位向阳极方向移动的效果,这就将图 11-5 中的那些材料的能垒高度降低了。

当注入空穴时[见图 11-1(c)],那么,注入的空穴将和来自导带的电子重新结合,这一过程可由发射的光获得证明<sup>[10]</sup>。

#### 4. 电极表面结构和吸附、催化性能的关系

电催化和化学催化两个研究领域有着密切的关系,而且源远流长,几乎是同时发展起来的。例如,对反应动力学的处理除了使用电极电位这个不同的参数外,其他参数大体上都是相同的,近 30 年来,由于化学催化中最重要的多相催化反应只涉及到气-固二相,较之电催化反应除了研究液-固二相反应之外,有时还需同时考虑气-液-固三相的反应简单得多,开发出了一系列可以研究固体催化剂表面和反应的现代研究工具和测试手段。如 XPS,

AES, IR, ESR, NMR, EXAFS, STM 等等。最近 10 多年来,电化学工作者也开始广泛使用这些方法来研究电(催化)化学过程。尽管这个体系要比化学催化研究要复杂得多,包括反应体系的组成和操作,解析方法甚至术语等各个方面,但还是取得了很大进展。

如本书第六章所述,过去的表面科学都是在超高真空研究体系中发展起来的。例如,所谓的结构确定的表面就包括着洁净单晶的制备,在超高真空中研究表面的结构和性质,以及追踪表面反应的精细过程等等。有关电极表面原子排布状态和电催化作用的关系,始于 F. C. Will 对铂单晶电极的研究<sup>[9]</sup>。在电催化研究领域内不仅不能在高真空下进行研究,就连洁净的单晶也无法制得。因为制得的单晶表面在引入溶液中之后,表面结构特性以及洁净程度都会由于和电解质溶液接触而发生变化;甚至对使用水的纯度也存在疑问。这个问题一直到 1980 年 J. Clavilier 等人<sup>[10]</sup>将贵金属铂线的一端用气体火焰(gastorch)熔融成直径为 1~3nm 的小球,并将其制成单晶,而后将暴露部分研磨,再次在白热状态下纯化,最后放入纯水中进行骤冷,制成了高纯表面的单晶电极之后才算解决,初期对这样制得的单晶表面仍有疑虑,在以后的工作中,由于很容易制成并有很好的重现性才得到了确认。

下面介绍的是用此法制得的多种贵金属单晶表面上测得的电化学行为和电催化氧化反应的结果。

A. 低指数晶面(111), (110), (100)的循环伏安图<sup>[11]</sup>。图 11-6 为白金和铱单晶电极低指数晶面的循环伏安图。结果表明,各种(111), (110)以及(100)晶面的脱氢波和吸氧波都显著不同。例如由图 11-6 所示的 Pt(111)面在硫酸水溶液中的循环伏安图可见,它在 0~0.5V 范围内出现了异常的氢吸收波而在大约 1.4V 处表面变成了氧化物,反向扫描时,在 0.7V 的还原电流下出现了 Pt 原子被重新还原的峰,这样进行的一次氧化-还原,氢的吸附波形发生了很大的变化,图示的其他峰形都有类似的结果。可见,这是由于表面原子的排布不同而显示出的固有特性。

用 STM(scanning tunneling microscopy)研究经 5 次来回打

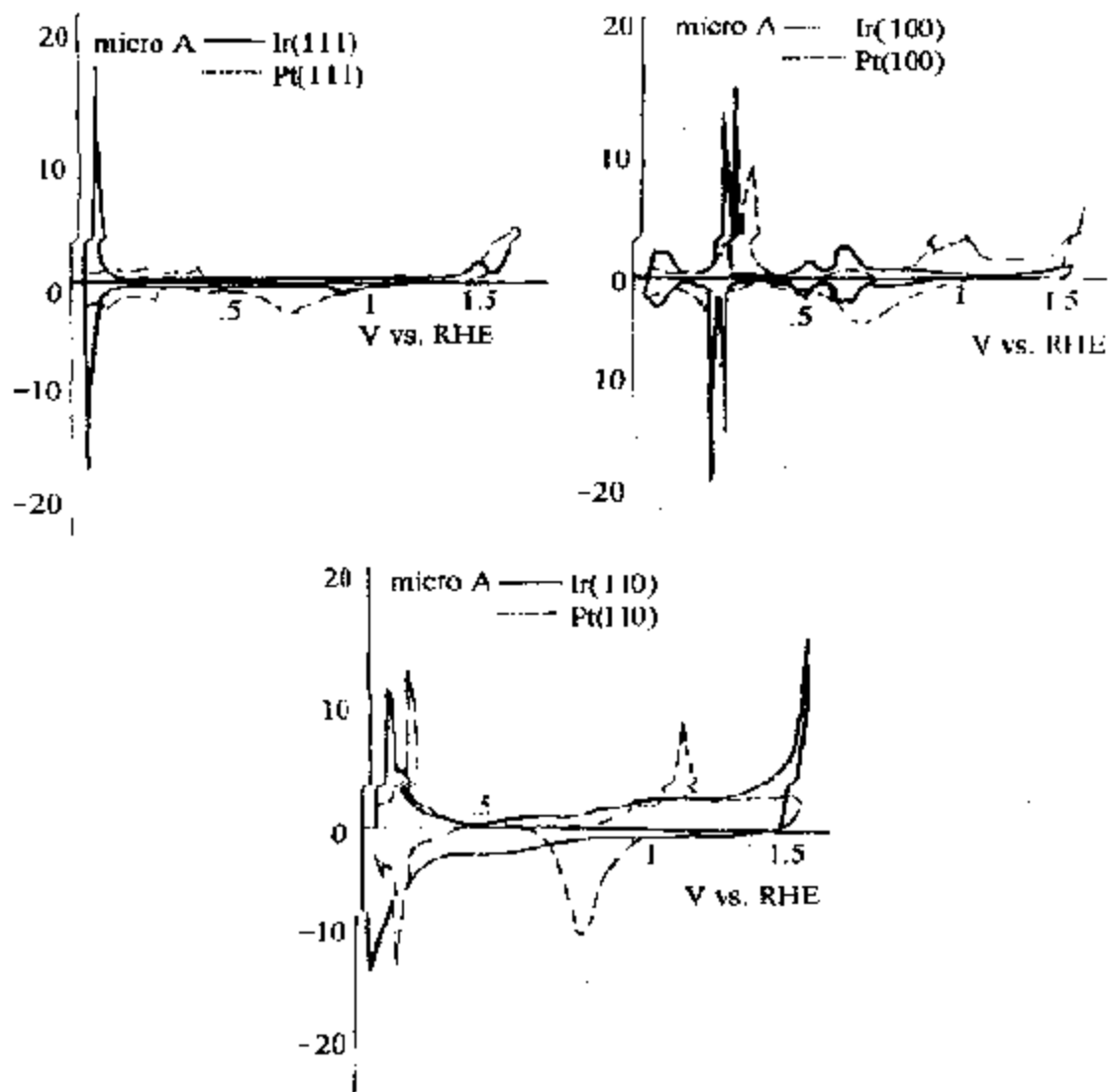


图 11-6 白金以及铱单晶基本低指数晶面(111),(100),(110)的循环伏安图(0.5mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 25°C, 50mV/s)

描过的 Pt(111)面得到的 STM 像如图 11-7 所示;可见范围为 100nm×100nm。图中见到的线是原来存在的单原子的阶梯线 (stepline)。认为大多数是在平台上形成的起伏的单原子高度的阶梯。由于起伏是单原子的,故上下高度应相当于二个原子,因而,见到了直径约 3nm 的半球。表面上因氧化-还原生成的铂原子则认为作为吸附原子(ad-atom)的原子集结在平滑的平台(trace)上。

B. 贵金属单晶高指数晶面的循环伏安图<sup>[13]</sup>。图 11-8 是白金

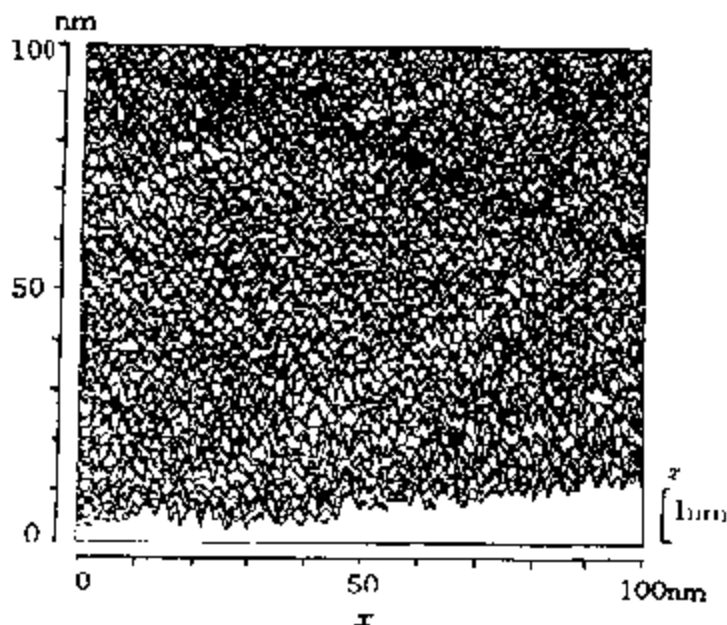


图 11-7 经在 1.5V 和 0.05V(相对于 RHE)之间 5 次  
 电位循环后的 Pt(111)的  $^{121}\text{Sb}$  STM 像(100nm×100nm)

单晶表面各类指数的晶面的循环伏安图。在(100), (110), (110)等基本低指数晶面之间有阶梯、平台等高指数晶面的循环伏安图。由图可见, 氢波是随晶面的指数有规则地向正方向移动的, 这里值得注意的是在基本低指数晶面(111)和(100), 以及(100)和(110)之间的(311)和(210)晶面有最大的新峰生成。如果高指数晶面的结构起源于基本低指数晶面(100), (111)面, 那么这样的峰变化就无法加以说明。从这样的结果, 这里观测到的高指数晶面可以理解为来自平台和单原子层的阶梯。另外, 具有扭结的晶面并不能因扭结的增加而观测到新峰。但和这样的面相对应的峰将会有所变化。这样一来也就可以得出结论, 连扭结也是一种目的晶面了<sup>[14]</sup>。

图 11-9 为依单晶晶面的循环伏安图。和白金相同, 氢波和氧波都是随晶面指数向正方向规则地变化。和白金一样, 也可以清楚地看到目的晶面。

### C. 电极表面上的吸附作用

#### (i) 金属离子的吸附作用

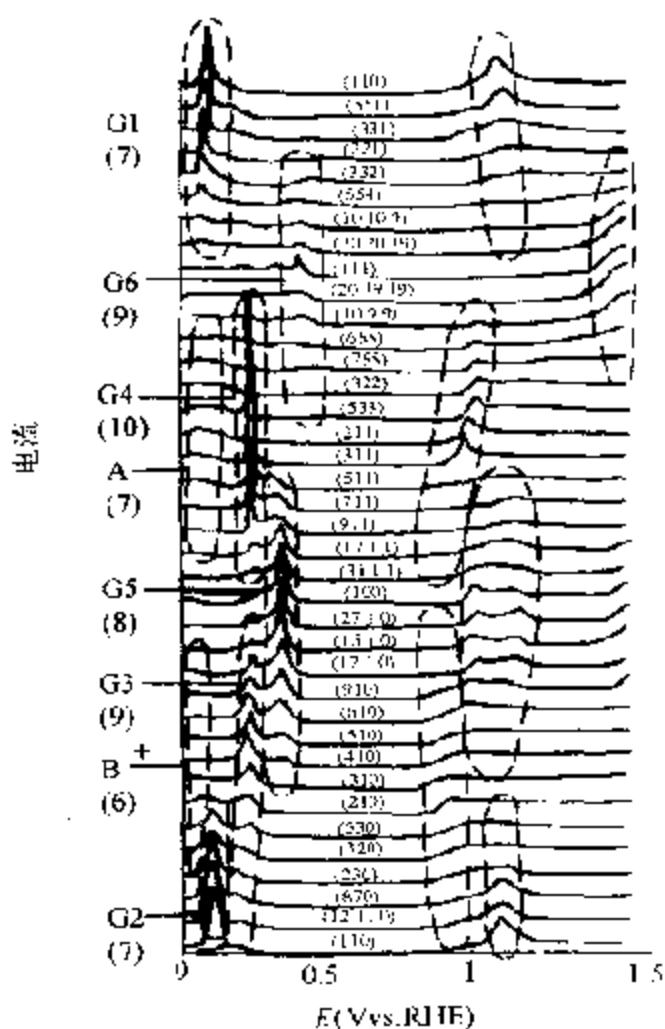


图 1-8 白金单晶的阶梯、平台等高指数晶面的循环伏安图  
 (0.5 mol/L  $H_2SO_4$ , 25 C, 50 mV/s)  
 G1--G6 的峰表示氢吸附峰, 其他的峰  
 可能是由阴离子和氧吸附引起的

在电极反应中, 一个最令人感兴趣的电极表面上的吸附作用是所谓的低于电位的沉析作用 (under potential deposition, UPD)。这是金属离子在电位比它和还原态金属之间的 Redox 反应的热力学平衡电位更正的情况下, 也就是说在更为氧化的条件下, 即可在别的金属表面上或单原子层析出的现象。例如  $Tl^+/Ag(111)$ ,  $Pb^{2+}/Ag(111)$  等, 如图 11-10 所示<sup>[15]</sup>。这时的超电位 (UPD

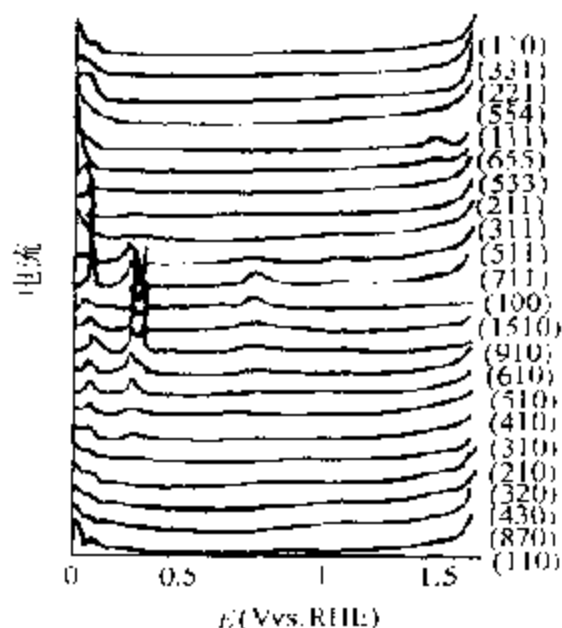


图 11.9 由铂单晶的阶梯、平台等高指数晶面获得的循环伏安图  
(0.5mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 25°C, 50mV/s)

位移,  $\Delta E_{\text{UPD}}$ ) 可从 100mV 变化至有时达 1V 以上。

这种现象可以理解为因不同金属之间的吸附作用引起的。对这种现象所作研究表明, 在  $\Delta E_{\text{UPD}}$  和两种金属的脱出功之差  $\Delta\phi$  之间有下述关系<sup>[57]</sup>,

$$\Delta E_{\text{UPD}} = (1/2)\Delta\phi/F \quad (11-5)$$

( $F$  为 Faraday 常数), 并可绘成如图 11.11 所示的图。但是这一关系的理论根据并不充分, 另外, 这两个参数的测定误差也较大, 因此, 并不能最后确认这个关系。

和 UPD 有关的金属以外的物质中以氢为最重要。在 Pt 的情况下, 从图 11.8 可见, 氢吸附的起始电位位于低电位一侧, 约与 RHE (可逆氢电位) 的标准电位相距 1400mV, 换算成氢压约为  $10^{-10}$  气压。所以, 例如从 Pt 单晶表面观察到的氢的 UPD 图形, 就可以看到有关各晶面上氢吸附的性质能在极广的氢压范围内观察到。不仅如此, 从这种现象还可以看出, 金属和氢以及和别的金属之间的吸附强度。这是很重要的信息。同时, 测定的范围也很广泛,

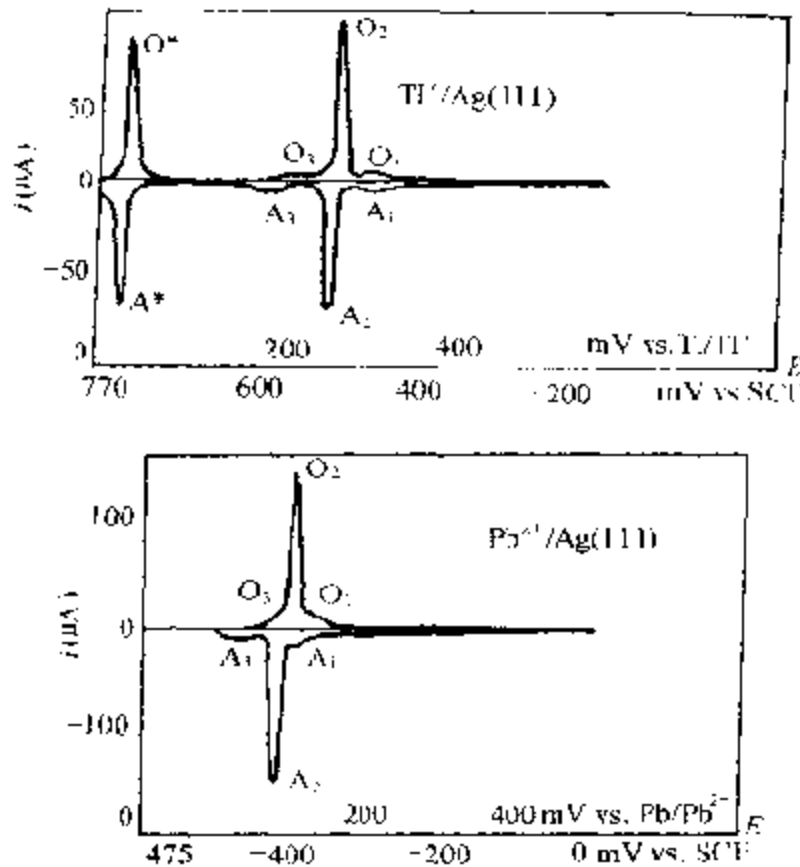


图 1.10 UPD 的典型例子 Tl 和 Pb 在 Ag(111) 晶面上。在  $0.5\text{mol/L NaClO}_4$  和  $1.5 \times 10^{-3}\text{mol/L Tl}^+$  或  $1.43 \times 10^{-3}\text{mol/L Pb}^{2+}$  溶液中扫描速度  $10\text{mV/s}$

甚至可以和气相中测得的相互补充。另外，由单晶表面求得的 UPD 值还可以推测表面的结构等等。A. T. Hubbard 等人曾对此作过详细的研究<sup>[17]</sup>。

金属离子在电极上吸附、还原析出时，当它尚未进入金属晶格之前，它将失去全部电荷而变为中性物种，为了了解这时残留在物种上的电荷量 (electrosorption valency)，就需要使用极小量的溶液进行实验，也就是说，要使用薄层 (溶液)-层电池 (thin solution-layer cell)。在这样的实验中，溶液中吸附物种浓度的减少量需要





用光学方法检测,然后才能求出吸附量。另外还有跟踪吸附测定电量方法<sup>[18]</sup>。

有人报告,  $\text{Bi}^{3+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Tl}^{+}$ 、 $\text{K}^{+}$ 等在电学上大致上是中性的<sup>[19]</sup>,但是也有报告指出<sup>[18]</sup>,由于这些物种的吸附率有很大变化等原因,吸附行为较为复杂。所得结果表明,这和某些物质在气相中真空吸附时形成表面双层的电性质以及同时产生的脱出功变化有关。这都是很有意义的问题。但对这些问题至今还没有作过详细的研究。

### (ii) 阴离子的吸附作用

在金属电极表面上除了上述有关溶液中一些金属离子的吸附问题外,还有阴离子的吸附、溶剂分子以及其他反应分子的吸附作用。近几年来,利用原位红外光谱技术(in situ infrared spectroscopy)、表面增强拉曼(surface enhanced Raman spectroscopy, SERS)已在这研究中获得了大量新的信息,为在深层次上了解电极反应的本质提供了科学依据。

原位红外光谱技术适用于研究  $\text{CN}^{-}$ <sup>[20]</sup>,  $\text{SCN}^{-}$ <sup>[21]</sup>,  $\text{N}\equiv\text{N}\equiv\text{N}^{-}$ <sup>[22]</sup>,  $\text{HSO}_4^{-}$ <sup>[23]</sup>,  $\text{SO}_4^{2-}$ <sup>[24]</sup>等多种阴离子的吸附状态。这里特别感兴趣的是在硫酸溶液中( $\text{SO}_4^{2-}$ )和  $\text{HSO}_4^{-}$ 阴离子在铂电极上的吸附作用的研究。因为这涉及到吸附氢原子的电化学吸附和脱附行为,如图 11-6 所示,和酸性溶液中铂电极上氢原子的电化学吸附、脱附反应:  $\text{H}^{+} + \text{e}^{-} \rightarrow \text{H} \cdots$  (吸)相对应,电位与电流(氢波)明显取决于晶面,不仅如此还和溶液中的阴离子有密切关系<sup>[19]</sup>(见图 11-12)。

吸附在多晶铂电极上的  $\text{HSO}_4^{-}$ 离子的 S—O 非对称伸缩振动谱带在双电荷层范围内大概有  $100 \text{ cm}^{-1}/\text{V}$  大小的位移<sup>[24]</sup>,但是在氧范围内则相反,由于向低波一侧位移,所以吸收波数在 0.8V 附近出现了极大值。特征是这种波数和电位的关系,有如图 11-13 所示的和表面电荷密度随电位的变化之间存在着密切的相对应的关系。发生波数位移的原因从数据强烈反映出,这是因为双电荷层中的电场产生了 Stark 效应<sup>[25]</sup>。另外,  $\text{SO}_4^{2-}$ 离子的非对称 S—O

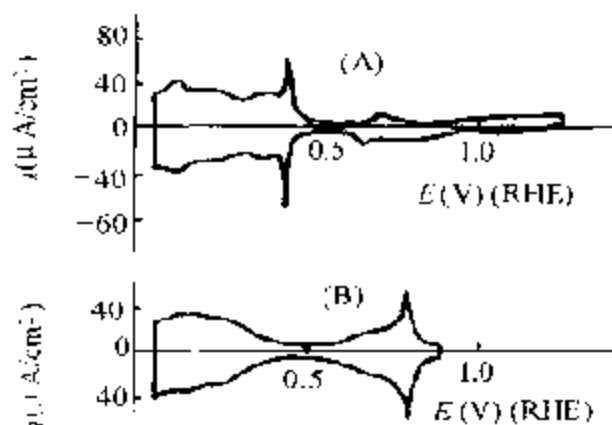


图 11-12 Pt(111) 晶面上氢波的阴离子效果  
(A) 0.5mol/L  $H_2SO_4$ ; (B) 0.1mol/L  $HClO_4$  50mV/s

伸缩振动的谱带位移和  $HSO_4^-$  的相比要小得多,这是由于  $SO_4^{2-}$  离子具有对称结构的关系。

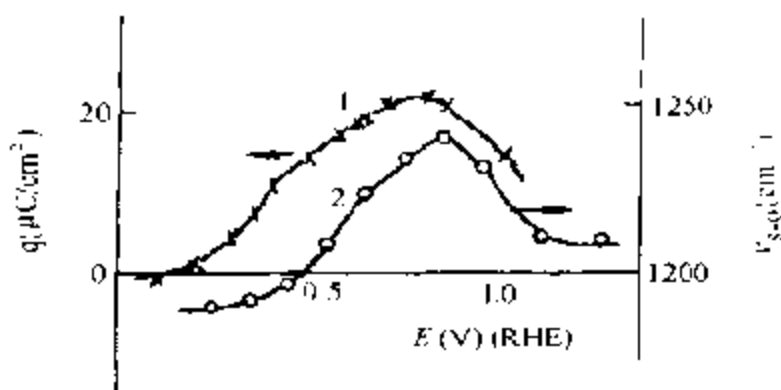


图 11-13 吸附  $HSO_4^-$  离子的非对称 S—O 伸缩振动的波数和表面电荷密度的关系<sup>[24]</sup>

### (iii) 分子的吸附作用

已用原位红外吸收光谱研究过在电极表面上吸附状态的分子有  $H_2O$ <sup>[26]</sup>,  $CO$ ,  $CH_3OH$ ,  $HCOOH$ ,  $HCHO$  和  $H_2$  等。最早获得的是对甲醇用电位调变法得到的光谱,图 11-14 给出了所得结果<sup>[27]</sup>。甲醇在白金电极上呈解离吸附,生成  $CO$ 。由图可见,在  $2000 \sim 2100 \text{ cm}^{-1}$  范围内的谱带呈双极 bi-polar 型,表明  $CO$  呈线型吸

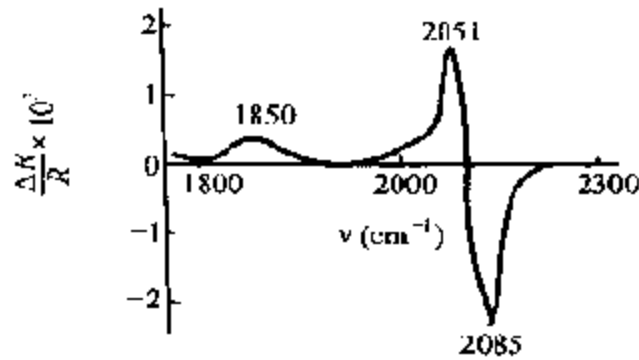


图 11-14 白金电极上甲醇吸附种的电位调变红外吸收光谱图<sup>[27]</sup>  
 电位调变范围 0.05~0.45V (RHE) 8.5Hz  
 Pt/0.5 mol/L CH<sub>3</sub>OH, 1mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

附,而在 1800~2000 cm<sup>-1</sup> 范围内,谱带为正常型,表明 CO 呈桥式吸附。同样,蚁酸<sup>[28]</sup>以及甲醛等分子<sup>[29]</sup>在白金电极上吸附时,通过红外光谱研究也已确认有吸附 CO 生成,可见,通过红外光谱确认了 C<sub>1</sub> 化合物在表面上分解时均能生成大量作为毒物的吸附 CO,这对这些化合物的阳极氧化反应具有严重的阻碍作用。为了比较起见,图 11-15 给出了 CO、甲醇、蚁酸等吸附物种于全吸收率为 0.86 时的红外吸收光谱。结果表明,三种吸附物种都有相同的(CO)吸收光谱。

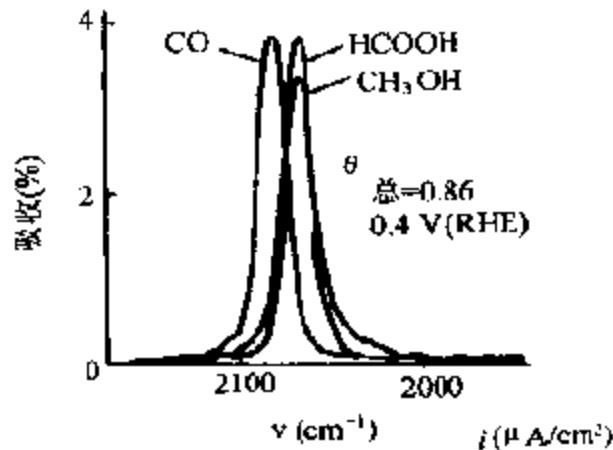


图 11-15 在白金电极上用 CO、甲醇和蚁酸生成的表面吸附物种的红外光谱图  
 测定时,在 1mol/L CH<sub>3</sub>OH 及 0.1mol/L HCOOH 的 0.5mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  
 溶液中用 CO 饱和。吸附电位为 0.4V (RHE)<sup>[30]</sup>

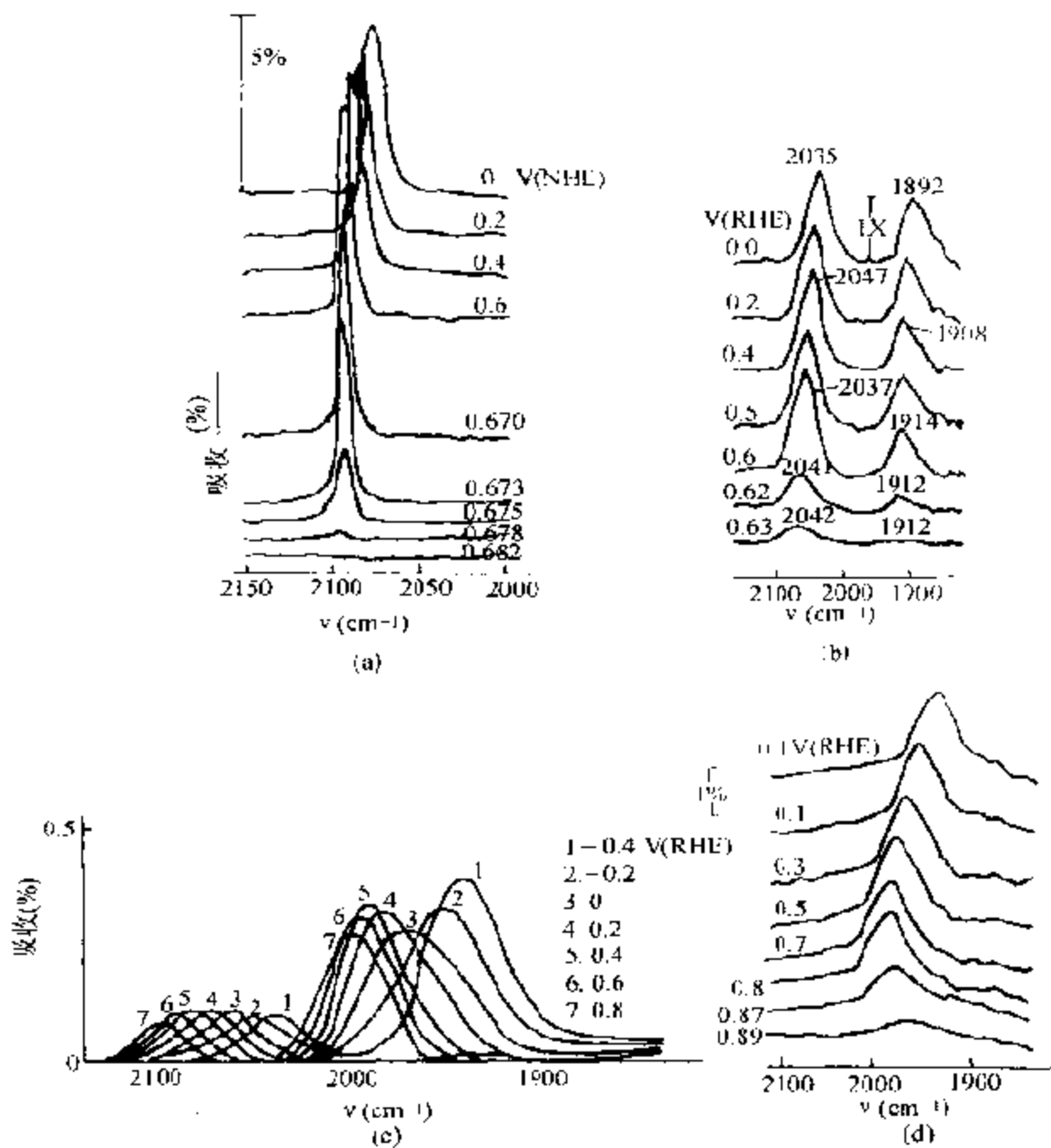


图 11-16 (a)Pt, (b)Rh, (c)Pd 以及 (d)Au 电极表面上吸附 CO 分子的伸缩振动光谱和电位的关系  
 溶液均以 CO 饱和, (a), (b) 为 1 mol/L HClO<sub>4</sub>,  
 (c) 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, (d) 0.2 mol/L NaOH

近数年来,联系到  $\text{CO} + \text{H}_2$  催化转化(见本书第八章第五节)燃料电池、电催化以及超高真空中表面化学的研究,对  $\text{CO}$  在各种电极,诸如  $\text{Pt}^{[31]}$ ,  $\text{Pd}^{[32]}$ ,  $\text{Rh}^{[33]}$ ,  $\text{Au}^{[34]}$  上的吸附作用以及电催化氧化反应用原位红外反射分光光谱进行了详细的研究,和在各种金属上于气相和超高真空条件下所得的红外、EELS 等研究结果相对比,对各种电极上  $\text{CO}$  的吸附状态可以找出许多很好的相对应的结果。其中最主要之点是水的存在对  $\text{CO}$  的吸附状态几乎无本质上的影响。由红外光谱获得的  $\text{C}-\text{O}$  伸缩振动的波数  $\nu_{\text{C}-\text{O}}$  只有  $10 \sim 20 \text{cm}^{-1}$  的红移。图 11-16(a), (b), (c) 和 (d) 为  $\text{Pt}$ ,  $\text{Rh}$ ,  $\text{Pd}$ ,  $\text{Au}$  上吸附  $\text{CO}$  的红外吸收光谱。从这些结果可以了解到,  $\text{CO}$  在电极上的吸附作用有其特点,那就是,  $\nu_{\text{C}-\text{O}}$  以及  $\text{CO}$  吸附位的性质对电极电位是有影响的。从酸性水溶液中,在白金电极上不管是多晶<sup>[35]</sup>还是单晶<sup>[36]</sup>吸附的  $\text{CO}$ , 有  $(d\nu_{\text{C}-\text{O}}/dE) = 30 \text{ cm}^{-1}/\text{V}$  的关系 ( $E$  为电极电位)。这个值因电极种类和  $\text{CO}$  吸附种(线型和桥型)而异。 $\nu_{\text{C}-\text{O}}$  因电位而产生位移的现象,最初是在甲醇在白金电极上分解时研究生成的电位变化光谱时吸附  $\text{CO}$  发现的。并从电位变化时获得的  $\text{CO}$  吸附带的变化获得解释(之后认为是由于  $d-\pi^*$  反馈程度的变化)<sup>[37]</sup>。D. K. Lambert 在高真空中研究在  $\text{Ni}(100)$  上吸附的  $\text{CO}$  时也发现在高电场作用情况下也能引起同样的位移<sup>[38]</sup>。从这些事实可见,在电化学体系中发现的  $\nu_{\text{C}-\text{O}}$  位移可以通过电极/水溶液界面的双电层电场引起的 Stark 效应加以说明<sup>[25]</sup>。

另外,还发现电极电位可以引起所谓的  $\text{CO}$  的一位(线型)  $\rightarrow$  二位(桥型)  $\rightarrow$  三位吸附部位之间相互可逆转换的现象。一位  $\leftrightarrow$  二位之间的可逆转换已在多晶白金电极的水溶液中可能实现的电位范围内出现<sup>[39]</sup>。在  $\text{Pt}(100)$  上则可在酸性溶液中发现<sup>[40]</sup>。这种由电极电位引起的吸附位之间的可逆转换已可根据  $d-\pi^*$  反馈作用加以说明<sup>[39,40]</sup>。然而  $\nu_{\text{C}-\text{O}}$  的位移以吸附位之间的转移问题,看来无论从理论上还是实验上还有进一步探讨的余地。

大多数电极反应是在水溶液中进行的,因此,水分子在电极上的吸附是这个领域内一个普遍感兴趣的问题。

电极/水溶液界面双电层的电性质,特别是界面微分容量和电极表面水分子的吸附状态有着密切的关系。已经提出了水分子吸附状态的多种模型<sup>[41]</sup>。其核心是表面吸附的水分子呈单分子、双分子,还是和氢结合程度不同的簇?为了确认这些水分子的状态,已通过红外吸收光谱以及最初开发原位红外反射光谱法时进行过研究<sup>[42]</sup>。看来电位调变法乃是由实验区分水溶液体相水和表面水分子最有效的方法。用这种方法即可在 1 mol/L 过氯酸中清楚地观察到金电极上吸附水分子的红外吸收光谱。图 11-17 给出的是一个例子<sup>[26]</sup>。这个结果表明,吸附水分子 O—H 伸缩振动的

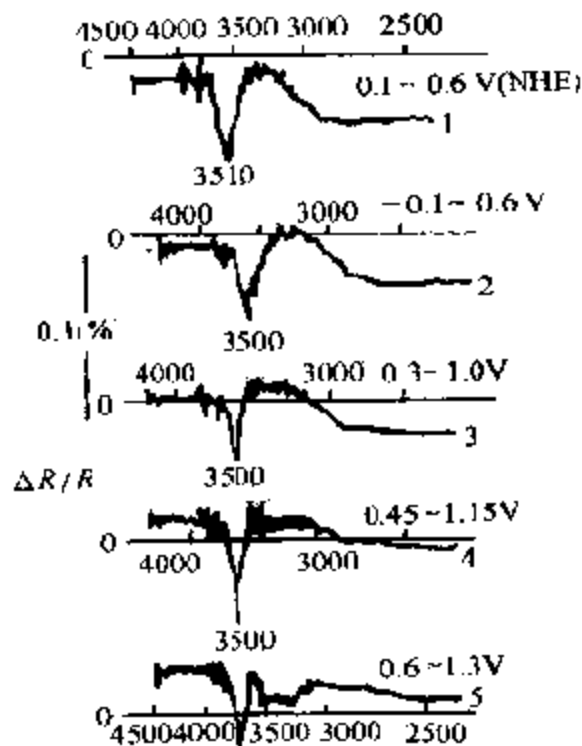


图 11-17 金电极上吸附水分子在电位调变时的红外吸收光谱<sup>[26]</sup>  
调变周波数 11Hz, 1 mol/L. HClO<sub>4</sub>, P 偏光

因电位引起的位移常常在  $3600\text{ cm}^{-1}$  处向下出现尖锐的谱带。随电位的变化方向有所改变,在  $3250\text{ cm}^{-1}$  附近出现了两个宽谱带。不同的谱带对应于和氢结合程度不同的水分子状态。另外,吸收强

度及波数也表现出和电位有特征性的密切关系。按图 11-17 测定电位变化的方法系统进行而获得的两个谱带的强度和电位的关系如图 11-18 所示。这样测得的吸收强度随电位的变化涉及到电极表面上水分子簇的表面密度随电位的变化,以及簇在表面上的定位随电位的变化等两个问题。因此还希望在单晶表面上进行测定。由多晶金电极获得的图 11-17 和图 11-18 的结果表明,表面的水分子是以簇的状态存在的,同时其密度和定向则随电位而变,这和双电荷层模型是定性地一致的。今后还必须在这方面进行进一步的系统研究。

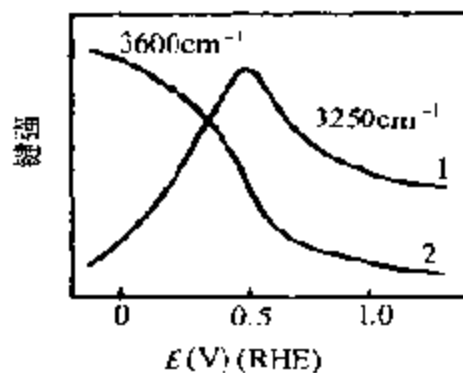


图 11-18 金电极上吸附水分子的 O—H 伸缩振动光谱的强度和电位的关系  
溶液 1 mol/L HClO<sub>4</sub><sup>[43]</sup>

此外,最近还在汞电极上用 FT-IR 反射分光法研究了异喹啉(isoquinoline)的吸附作用,发现吸附分子的定向可随电极电位由平面型转变为直立型吸附状态。由于汞电极被认为是理想的极化电极,已被长期用于用微分容量法研究分子的吸附并已积累了大量实验数据,今后如有可能利用红外反射分光法来研究水银电极就更有意义了。

对像芳烃那样较大有机分子在金属表面上吸附时是怎样定向的,也是电化学研究中一个引人注意的问题。这已从电极体系直接获得了相当多的实验结果。实验也是在薄层电池中进行的,通过测定溶液中吸附物种的减少获得吸附量,再从预先由适当浓度的溶



液求得单位面积饱和吸附量,并和分子形状的大小值进行对比,即可推算出分子的定向。利用这种方法已对大多数醌类和酚类化合物在表面上的定向作过测定<sup>[45]</sup>,例如,对二元酚,在“饱和”吸附量在测定的浓度范围内分为二部分。在低吸附量时,分子成平卧型和平面相平行,而在高吸附量时则几乎是成垂直方向立着吸附的。近期利用表面增强拉曼光谱发现 Ag 等金属电极的粗表面上有很强的拉曼信号<sup>[46]</sup>,这不仅在电极体系内,在高真空体系内也曾观测到过,而且已有许多实验结果。因此,尽管其原理现在还不十分清楚,但是可以期望对物质的吸附状态获得更详细的情报。但目前这方面的研究还只限于一些如 Au, Ag, Cu 等所谓的“货币金属”,应用上有一定的局限性。

#### D. 白金单晶表面上的催化作用

以表面结构确定的单品作为电极催化剂的研究,迄今尚很少见。比较系统的工作有在不同结构白金单晶表面上的甲醇<sup>[47]</sup>、蚁酸<sup>[48]</sup>、CO<sup>[49]</sup>的氧化和氢的发生<sup>[50]</sup>等。但大多数使用的是低指数晶面,同时,测定方法也只限于电位扫描。获得的是变化电流时的循环伏安信息。虽然这样的测定方法比较简易,但是要掌握不同反应条件下的动态变化状态却不很容易。因此,通常还需要在一定电位下测定电流随时间的变化。下面将就在各种平台、阶梯以及扭结存在下的白金单晶表面上甲醇、甲醛以及蚁酸等的氧化反应的催化作用对电极表面结构和电极反应活性之间的关系作详细系统的介绍。

##### (i) 甲醇氧化<sup>[51]</sup>

在测定电位固定为 0.6V 的情况下,对甲醇在各种单晶表面上氧化的活性进行了测定。起始电流  $I_0$  的变化如图 11-19 所示。这是将测定点附近的电流值用二维和三维图表示出来的。由图可见,  $I_0$  值以 (221) 晶面的为最大, (100) 晶面的为最小。而  $I_2$  的值依然是 (221) 晶面最大,为  $0.74 \text{ mA/cm}^2$ 。这个晶面是由 4 个 (111) 平台原子和 (111) 阶梯形成的 4(111)-(111) 结构。从该点出发,活性在 (111), (110), (100) 晶面方向都是减少的。(111) 晶面为

46.5  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ , (110)晶面为 96.8  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ , 在活性最小的(100)晶面上为 0.47  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。处于这些晶面中间的部分属于扭结结构, 和周围的晶面相比较, 没有出现特别高和低的活性点。

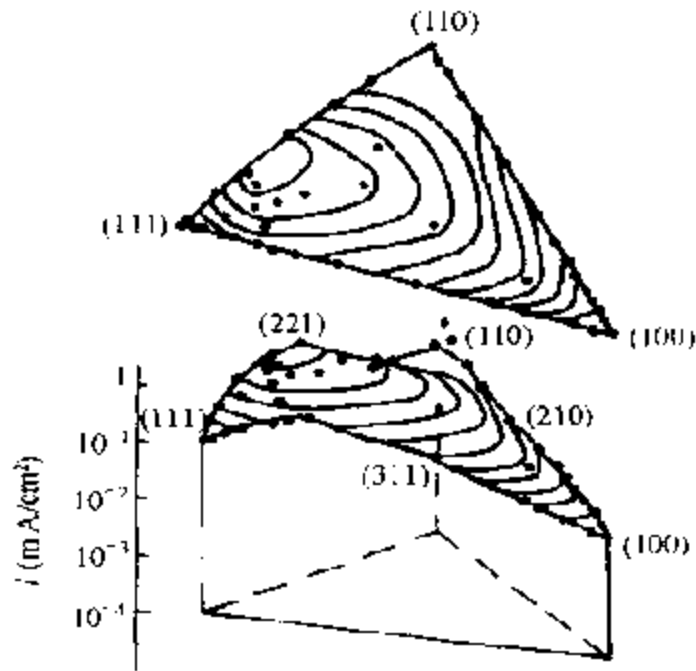


图 11-19 在各种单晶晶面上甲醛的氧化活性  
( $I_0$  浸入后的电流值, 测定电位 0.6V, 40°C, 0.5mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 1 mol/L  $\text{CH}_3\text{OH}$ )

残留的未中毒的空部位  $\theta_v$ , 如图 11-20 所示。(111)晶面约有 80%, (100)晶面则有 15%。可见晶面之间有很大的差别。

每个残留部位的平均活性  $I_2/\theta_v$  如图 11-21 所示。和图 11-19 有相同的关系, 具有扭结结构的(321)晶面活性最高, 虽然(321)晶面已有 80% 被毒化, 但由于其残留部位的活性很大, 所以仍显示出有这样高的活性,  $I_2/\theta_v$  的值为 3.2  $\text{mA}/\text{cm}^2$ 。

### (ii) 甲醛的氧化

在测定电位固定在 0.6V 的情况下研究了甲醛的氧化反应。结果表明以(332)晶面的活性为最高, 其值为 4.65  $\text{mA}/\text{cm}^2$ 。从(332)晶面向(100)、(110)和(111)晶面方向的活性都有所下降, 各个值分别为 0.0459  $\text{mA}/\text{cm}^2$ , 0.0962  $\text{mA}/\text{cm}^2$  和 0.939  $\text{mA}/\text{cm}^2$ 。活

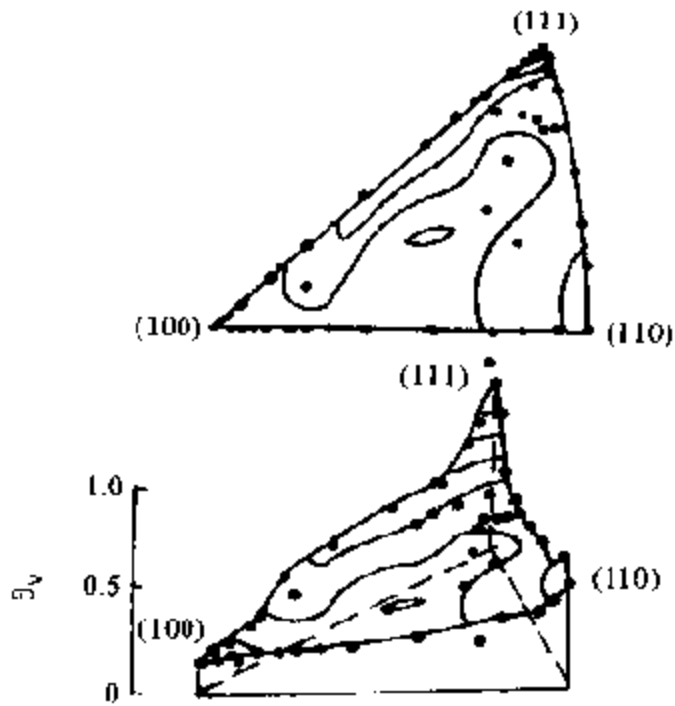


图 11-20 甲醇氧化 2min 后未被毒化的残留表面原子的配比

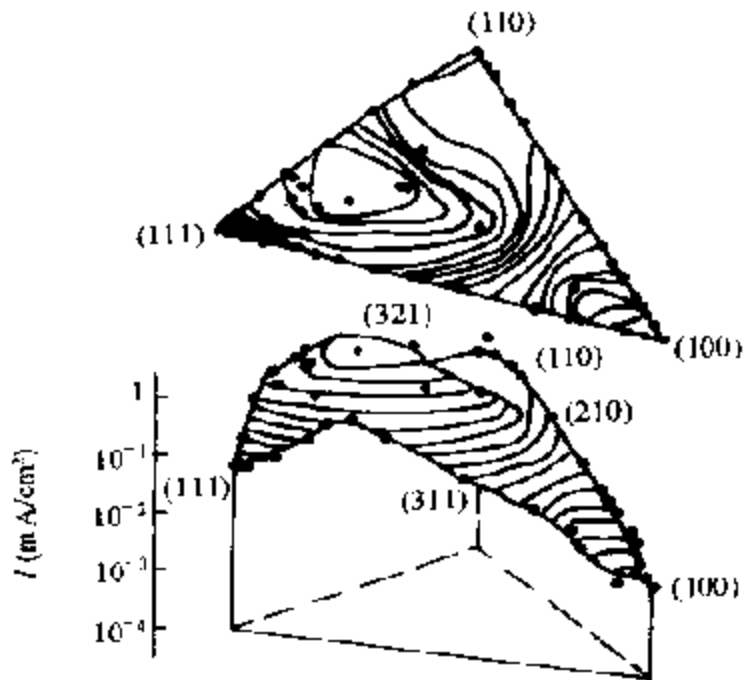


图 11 21 未被毒化的残留部位的活性(甲醇氧化)

性最低的是(911)晶面,其值为  $0.0104\text{mA}/\text{cm}^2$ ,与活性最大的(332)晶面相比相差达450倍之大。 $I_2$ 与 $I_0$ 有相同的倾向,最大活性发生在(221)晶面上,其值为  $1.76\text{mA}/\text{cm}^2$ ,活性最小的同样是(911)晶面,其值约为  $0.00151\text{mA}/\text{cm}^2$ ,和最大活性相差达1200倍。空部位 $\theta_v$ 的值和其他反应物的相比都是小的,特别是(110)晶面附近的更小,约有97%被毒化。相对地说未被毒化的(1711)晶面附近也有15%被毒化,所以,在白金表面上几乎没有留下洁净表面。对每个空部位的平均活性 $I_2/\theta_v$ , $I_0$ 和 $I_2$ 具有相同的倾向。活性最大的是(221)晶面,为  $52.4\text{mA}/\text{cm}^2$ ,活性最小的是(1711)晶面,为  $0.00121\text{mA}/\text{cm}^2$ ,相差约4300倍。

### (iii) 蚁酸的氧化<sup>[14]</sup>

在测定电位固定在0.6V的情况下测定了蚁酸的氧化反应。具有扭结结构的(12,9,8)晶面的活性最大, $I_2$ 的值为  $389\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ,以这个面作为顶点,在其(100)、(110)晶面方向上的活性都是下降的。它们各自的 $I_2$ 值为  $0.61\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 和  $0.86\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。最高和最低活性相差达638倍。

毒化后的残留部位不同于甲醇的情况, $\theta_v$ 值对(111)、(100)为19%,而对(110)晶面则为2%。

每个残留部位平均的活性 $I_2/\theta_v$ 依然以(12,9,8)晶面的为最大,其值为  $2.49\text{mA}/\text{cm}^2$ 。(100)和(110)晶面的活性也依然是小的。由于(110)和(100)晶面相比易于被毒化,所以,它们的活性差别要比在 $I_2$ 时的更大。(110)面的 $I_2/\theta_v$ 值为  $36.3\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 对活性最小的(100)晶面其值为  $3.2\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ,与最大活性相差达775倍。

根据以上实验结果,甲醇、甲醛和蚁酸在不同白金晶面上氧化时活性最大和最小的晶面结构可概括如图11-22所示。可见,凡是由(111)晶面平台构成的扭结结构都有最大的活性。而具有(100)晶面平台的则活性最小。看来,为了能使这类氧化反应顺利进行,最适宜的表面结构就必须具有由(111)晶面平台构成的阶梯结构。另外,从以上结果还可以看到,通过毒物的吸附作用还能建立起良好的反应环境<sup>[52]</sup>。这里,例如在有机化合物的氧化反应中,在白金

的表面原子中必须有三位集团,反应不能在二位和一位的集团上进行。如果表面被作为毒物的CO所吸附,那么,催化剂的活性就取决于残留部位形成何种集团。显然,希望吸附了CO之后,最适宜的反应环境能由三位集团所组成。这就是由晶面平台和粗糙组成的阶梯结构。当(100)晶面被CO分散吸附时,就会形成明显无活性的孤立的部位。

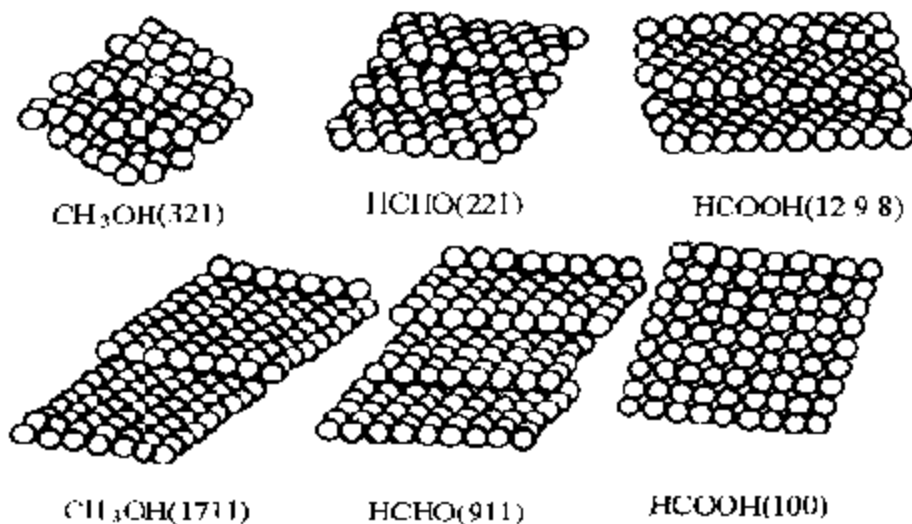


图 1-22 甲醇、甲醛、蚁酸反应中活性最大(上部)和最小(下部)的晶面结构图

## 5. 与催化化学密切相关的一些电催化过程

在本节中,在分别讨论与催化化学有密切关系的一些电催化过程时,将只根据在前几章讨论金属、半导体的催化化学时提出的观点,指出各电催化过程中的催化化学问题。而这些电催化过程在实际使用中遇到的问题将在第十二章中作较详细的阐述。

本节准备介绍的与催化化学有关的电催化问题有:

- (1) 燃料电池
- (2) 由电解/燃料电池组成的氧化-还原反应体系
- (3) 化学传感器
- (4)  $\text{CO}_2$ 的固定-电解还原
- (5) 有机电化学反应

### (1) 燃料电池

30 多年来,燃料电池已在大量基础性研究的基础上,作了许多富有成效的开发工作,取得了明显的进展。与催化有关的基础性问题已变得不那么突出。以最典型的由氢-氧-磷酸电解液组成的燃料电池为例,由于这种燃料电池的操作温度较高( $\sim 200^{\circ}\text{C}$ ),电极(Pt/C)的催化活性相当好,从作为这类燃料电池的催化剂来说,已不存在很大问题。但从燃料电池的整体来说,大体上还有以下一些与催化化学有关的共同性问题:第一,氧电极的催化活性一般来说都比较低,因此如何提高氧电极的催化活性就成为普遍感兴趣的问题。考虑到在催化反应中,各种金属氧化物、复合金属氧化物以至生物氧化体系对氧都有相对高的催化活性,近几年来,对直接利用氧化物电极,以及用金属卟啉、金属酞菁等对电极进行修饰等都进行了广泛的试验。但迄今为止,并未获得明显进展。其次,开发除以氢作为燃料的其他的燃料电池,特别感兴趣的是直接利用液体甲醇的燃料电池。但现在对用甲醇作为燃料的前景如何还难以预料<sup>[53]</sup>。看来,这主要取决于甲醇阳极氧化用的电极,能否在使用中始终保持较高的催化活性。这是因为在甲醇部分氧化中常常会生成一定量的 CO 以及甲醛,而这些物质能强烈吸附在电极表面上,而且很难通过电解氧化的办法除去<sup>[54]</sup>。因此,寻找可以不生成 CO 的新催化剂材料以及易使 CO 从吸附状态下脱附或催化氧化的电极助催化剂成为这个领域内最感兴趣的问题。关于这点已有人注意到,例如,负载在金属氧化物(例如  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  等)载体上的超细金粒在气相中对 CO 氧化具有极高的催化活性<sup>[55]</sup>。在用白金电极的情况下将甲醇氧化在碱性溶液中进行,即可大大提高电极的催化活性。而今后要想在酸性溶液中进一步开发出更稳定的电催化体系似乎还看不出来(参见本书第十二章之二、1)。

### (2) 由电解/燃料电池组成的氧化-还原反应

最近有人利用电化学体系同时产生电能和制取新的化学品引起了普遍的兴趣<sup>[56]</sup>。例如,由苯部分氧化可合成苯醌和酚,在这样的体系中,反应自身的自由能变化是负的,无须从外部引入电能。

如果将回路加以短路,就能发生作用,甚至还可把电能引出来。这就是所谓的物质和能量的同产工艺(cogeneration)。

这被认为是利用固体电解质以开发第三代高温(800~1000℃)燃料电池为目的研究。例如,研究中的烃类的部分氧化以及甲烷的氧化偶联等即是这一类工艺<sup>[57]</sup>。目前,在这类研究中,有利用氧离子导体并同时通入燃料和氧的形式的,也有从氢离子导电由形成燃料的分子将氢解离的等等。看来,如果能发现好的电解质,进展将有希望(详见本书第十二章之二、2)。

### (3) 化学传感器

在多种多样的传感器家族中,以化学物质为对象的所谓的化学传感器大都是测定和传达信号上比较方便的(固体电解质)电化学体系,详细可参阅本书第十二章之三。利用固体电解质的化学传感器还可参阅一些综述材料<sup>[58]</sup>。

### (4) CO<sub>2</sub>的固定——电解还原

目前,向地球环境中排放的大量CO<sub>2</sub>被认为是产生温室效应的根源。自然界中的CO<sub>2</sub>通常是通过光合反应而固定的,这是在温和条件下进行的一个化学过程。自古以来就有人企图利用人工方法来取代这个方法,具体地说,有电解还原,有通过半导体的光电极反应,有光催化反应<sup>[59]</sup>的等等。最近还有用各种金属配合物(Ru-联吡啶<sup>[60]</sup>,大环聚胺<sup>[31]</sup>)作为催化剂进行可能性研究的等等。

电解还原是一个十分感兴趣的基元反应,但实际上由于这个工艺能耗高,CO<sub>2</sub>本身的量又过大以及还原后的产物只能作为燃料而无其他用途等原因,所以从解决环境污染问题来说,利用这个方法意义不大。但是从别的角度,例如,从蓄能、密闭系统中CO<sub>2</sub>的处理等来看,这种基础性研究还是有意义的。从这一点出发,如何减少能量变换中的损失至关重要。

水溶液中的CO<sub>2</sub>电解还原时,由水电解生成氢是一个优先过程,为了避免发生这种情况,要使用氢过电压较高的电极材料,例如Pb,In,Su等,但这时的主要生成物(有别于H<sub>2</sub>)为HCOOH。此后还研究了各种各样的贵金属。从Ag以及Au主要可以获得

CO。所用电极不同,生成的产物也不同<sup>[62]</sup>。其中最有意义的是铜电极。在铜电极上可以获得甲烷、乙烷和乙烯等烃类,对这个体系已经进行了大量工作<sup>[63]</sup>。为什么只有铜才有这样的特殊性质,这可能和CO在铜表面上有适度的吸附强度有关,但详细的原因还有待研究。另外,铜的这种性质和一般催化反应体系中铜催化剂的催化性质也有所不同,把两者联系起来显然是很有意义的一个问题。

在气相催化反应中,CO<sub>2</sub>的固定纯属氢还原的反应体系。而在电解还原中,在电极上CO<sub>2</sub>既可以由氢还原,也可以由电子还原。因此,对CO<sub>2</sub>电解还原的反应机理至今尚未充分了解。目前,一般可被接受的想法是认为反应在初始阶段属于电子还原是有根据的。

利用半导体光电极以及光催化剂将CO<sub>2</sub>还原,也就是通过半导体的光激发利用其能量的方法和电解还原有着密切的联系。这里,令人感兴趣的例子有在Everitt盐K<sub>2</sub>Fe[Fe(CN)<sub>5</sub>],普鲁士兰存在下,利用n-TiO<sub>2</sub>光电极将CO<sub>2</sub>还原成甲醇的反应,这已经作过详细的研究<sup>[64]</sup>。

#### (E) 有机电化学反应

通常的电极反应大都属于无机化学体系,而将通过电解产生的强氧化-还原能用于更有控制性的有机合成反应,则称之为有机电化学。另一个很大的研究领域是,利用电子的直接供-受使底物发生氧化或还原,通过生成的活性物种组成各种各样的有机化学反应。除了直接方法之外,也还有间接的方法,即利用适当的介质(所谓的中介)在氧化-还原过程中与底物再反应的方法。这可在较温和的条件下完成那些需在强烈反应条件下才能完成的反应。另外有机电化学和通常的有机化学反应不同,使均相反应场变成了在电极表面上进行的反应。这样一来,由于界面的关系,可以产生独特的立体选择性,同时,由于反应是特殊条件下进行的,使有机合成反应的方法也会有所扩大。具体的反应例子可以举出氧化、还原、羰基化合物的加成、Carboxyl化、偶联、碳和杂原子的结合等



等,应用范围相当广泛。

已经工业化的有丙烯腈还原二聚合成己二腈,以及麦芽醇的合成等。另外还有可能用于环氧化类、醛类、酮类、醌类、羧酸等的合成等等。

关于使用间接电极反应的有机合成<sup>[65]</sup>,利用各种修饰电极的合成以及非对称合成。关于利用反应性金属为阳极<sup>[65]</sup>、利用电解酸和碱的合成<sup>[65]</sup>以及合成生理活性物质等等的详细情况可参阅引用的文献。

#### (6) 表面的化学修饰

电极表面以其他物质修饰之后,它的电极性质将会有很大改变。这个现象和在催化反应中助催化剂以及催化毒物的效果极为相似。通过这样的研究,对了解助催化剂的作用、稳定的高效催化剂的形成等等都有相当的参考价值。在这类研究中,例如,如本章第四节 D 所介绍的用一般方法将单一金属离子吸附在电极表面上的 UPD 研究,如前所述已经进行了大量工作。

作为表面修饰的方法,除 UPD 研究之外,近来最为引人注目的还有电极表面经化学处理后再在表面上引入适当反应基团的方法。显然,这时,修饰物质是和电极表面上的某种基团化学结合在一起。这在不希望修饰物质在电极表面上有太强吸附的情况下是很有效的,例如,当石墨电极用金属配合物修饰时,就是将先经氧化处理的石墨再经硅烷化处理之后植入吡啶和 CoTPP 等使表面形成由石墨-Si-吡啶-CoTPP 那样结构的化合物的。这样制得的电极要比单独吸附制得的稳定得多,例如,前述在 CO<sub>2</sub> 的电解还原固定反应中,电极的催化活性和稳定性都有显著的提高<sup>[66]</sup>。

## 二、光 催 化

1972 年,A. Fujishima(藤岛 昭)和 K. Honda(本多健一)在 n-型半导体 TiO<sub>2</sub> 电极上发现了水的光催化分解作用,以此为契机,开始了多相光催化研究的新纪元<sup>[67]</sup>。为了了解这个过程机理,

理,和提高  $TiO_2$  的光催化效应,20 多年来,在物理、化学以及化工等领域内进行了大量研究工作。前期工作大都只涉及新能源的开发(太阳能电池)<sup>[68]</sup>和贮能(水的光解)<sup>[69]</sup>。最近以来,多相光催化在环保领域内,在净化气相和水中的有机污染物方面获得了广泛的应用,已成为多相光催化另一个重要的应用领域<sup>[70]</sup>。另外,光催化作为一种自然现象,已早在电化学、光化学、催化化学、生物化学等学科领域内进行过广泛的研究,与此相联系,不仅光催化研究的对象已经多样化,而且定义也随时代而变。最初的光催化反应是指光照射引发的催化反应,这里的光催化剂(photocatalyst)实际上是光化学增感剂(photosensitizer);而现代的光催化剂,并非仅是和光化学中所谓的光增感剂相当的物质了。除了对水光解普遍感兴趣的半导体催化剂之外,还有许多可用于水光解的别种催化剂,特别是某些均相金属配合物在光催化反应中可以直接作为均相催化剂,这是和电催化明显不同之处。总之,光催化反应和光催化剂无论是研究对象,还是应用范围都已获得明显扩展,作为一种新的学科,可以预料今后在广泛吸收有关学科的新成就的基础上将获得进一步的进展。

迄今为止,已有大量文献涉及光催化反应中电子转移以及能量转移过程,并已有许多评论和专著可资参考<sup>[71-72]</sup>。这里将着重探讨催化过程中无论是以固体为催化剂的多相体系还是以配合物为催化剂的均相体系,在光的作用下有哪些不同于一般催化过程的特点,并在此基础上对光催化作用机理作较为详细深入的阐述。

## 1. 光催化反应和光催化剂

光和物质之间的相互作用是多种多样的。光催化反应只是其中之一。

光催化反应在光化学和催化反应之间有着紧密的联系。在说明光催化反应之前,有必要对前两者之间的关系加以说明。

催化反应和光化学反应可用反应式(1)和(2)简单描述



关于催化反应(1)的特点已在本书第二章中作过详细描述,读者可以参阅。在那里,催化剂(K)被定义为在一定温度下可以增大反应速度,而不能改变反应平衡的物质,即从热力学角度看,反应(1)在催化剂K作用下在温度、压力一定时,反应起始和终了时(平衡)的自由能变化可表示成(参见图 2-4)。

$$\begin{aligned} \Delta F &= -RT \ln \frac{[B]_e}{[A]_e} \\ &= -RT \ln K_e \end{aligned}$$

这里要强调指出的是在催化反应中,反应的驱动力只是热能,而且只限于热力学上可能进行的一些反应。对于光化学反应(2),光能( $h\nu$ )被直接用于实现化学反应的基元作用。克服反应势垒所需的能量,或是在反应粒子(分子、离子)的激发过程中提供的,或是采用作为反应体系一部分的整个物相(例如半导体)的电子激发的形式提供的。光化学反应通常是“量子”或“阈”反应。这意味着光能是被单独的量子吸收的,在这种情况下,量子能量应超过表征反应势垒的某一特征值(阈值)。根据光化学中已确定的二个规则,即:

第一规则:(Grotthus Draper 规则,1818),只有被物质吸收的光才能有效地引发物质的光化学变化;

第二规则:量子活化规则(Stark, 1908; Einstein, 1912),在光化学反应初期过程中活化一个分子吸收的光,称为 1 光量子,因此,这时的量子收率总和必须等于 1。

光反应(2)的自由能变化,参考图 2-4 可用图 11-23 来表示。如果吸收的光能全部被用于反应,那么, $\Delta F$  即将增加。在光反应中  $\Delta F$  增加的例子,可举氧在紫外线照射时变成臭氧的反应为例。光化学反应完了时  $\Delta F$  增大的例子相当多,但是,如果反应体系吸收的光能转变成热能后放出,那么,反应(2)的  $\Delta F$  就将是减少的,

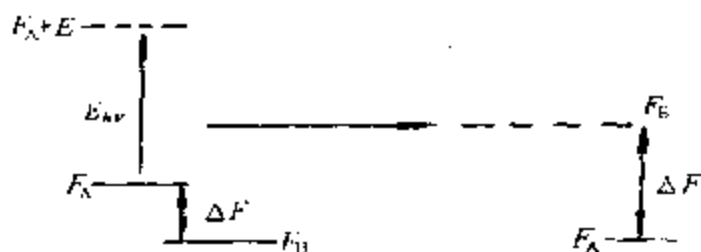
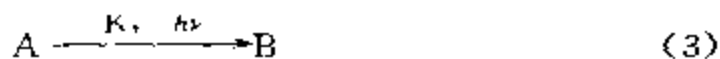


图 11-23 光化学反应的自由能变化

这样的例子也不少见。这里，在反应完了之前依然还有  $\Delta F=0$  的情况(当然，光化学反应体系的热力学处理也并非简单<sup>[73]</sup>)。

现在来分析一下光催化反应的特点。显而易见，它应该是反应(1)和(2)的融合，即

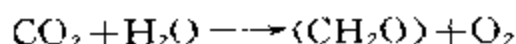


换言之，反应(3)乃是仅有光( $h\nu$ )以及仅用具有催化功能的物质 K 都不能使之进行，而只有在光和催化剂同时存在时才能进行的反应。在这种反应中使用的催化剂 K，同样也要满足对催化剂定义的要求，即也不能出现在计量反应之中，不言而喻，根据反应(2)，反应(3)似应包括那些  $\Delta F$  增大的反应，从这个意义上说，有些在热力学上不允许在温和条件下进行的反应也可以进行了。显然，这是和催化剂定义相矛盾的。这里，所谓的催化作用实质上还是含糊不清的。这虽然是微不足道的谬论，但提一下还是必要的，尽管如此，人们还是把光催化反应写成如反应(3)所示。

为了了解光催化剂的特点，可以光解水的催化剂为例加以说明<sup>[74]</sup>。水在光化学分解中「反应(2)」，水必须吸收波长小于 165nm 的所谓真空紫外光后才能使其电子状态激发到可以断键的程度。现在用作光解水的 n-型半导体催化剂  $\text{TiO}_2$  粉末，需要吸收波长为 400nm 以下的光才能使其形成电子和空穴对，这样生成的电子才能将水还原成氢，而空穴则可将水氧化成氧。所以，在  $\text{TiO}_2$  的情况下，水就必须在波长较长的光的作用下分解成氢和氧。由于 165nm 约相当于 7.5eV，而 400nm 只相当于 3eV，这就是说， $\text{TiO}_2$

对光解水反应而言,需在较小的光能下进行。同样,目前配合物三(2,2-二吡啶)钌也是一种被广泛研究的光解水催化剂。当它的水溶液被光照时,对波长 450nm 有最大吸收的  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  激发态能将  $\text{H}^+$  还原成  $\text{H}_2$  具有很强的还原能力,而氧化生成的配合物  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ ,则将  $\text{OH}^-$  氧化成  $\text{O}_2$ ,波长为 450nm 的光约和水电解的能量 2.12eV 相当,所以,与水电解的 2.12eV 相当的光照,在原理上也是可能使水分解的。根据上述,通常都把半导体  $\text{TiO}_2$  和配合物  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  称为光催化剂,习惯上常把包括金属配合物在内的均相光催化体系视为广义的,而把仅以半导体作为光催化剂的多相体系视为狭义的。

除此之外,光催化反应通常都是由若干个基元反应组合而成的,最为人所熟知的有自然界的光合作用<sup>[75]</sup>:



绿色植物通过叶吸收阳光,由  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$  光合成碳水化合物及其他化合物并同时向大气中放出  $\text{O}_2$ ,这是一个相当复杂的光催化过程。首先由天线叶绿素(antenna chlorophyll)分子吸收光能,后者在不同的叶绿素分子之间传递后最后到达反应中心,在这里使反应物进行反应(光化学反应)。这是由光和与之有关的多种酶反应组合而成的光合成反应。由于这个过程能在有光和无光的情况下进行,因此,可以将其分成光反应和暗反应。前者是形成“活化”物种的过程,而后者则是由活物种将  $\text{CO}_2$  还原的过程。与这个反应相比较,前述由  $\text{TiO}_2$  粉末催化的光分解反应看起来要单纯得多了。尽管如此,它也是可以分解成若干个基元反应的。例如, $\text{H}^+$  被还原成  $\text{H}_2$  的反应,可以在胶体 Pt 存在下进行,同样  $\text{OH}^-$  氧化成  $\text{O}_2$  的反应,则可以在例如  $\text{RuO}_2$  存在下进行等等。这样一来,由于明显降低了产生  $\text{H}_2$  和  $\text{O}_2$  的超电压,反应速度就能显著提高<sup>[26]</sup>,参见图 11-24。这时,Pt 和  $\text{RuO}_2$  就分别成了  $\text{H}^+$  还原和  $\text{OH}^-$  氧化的催化剂了。从这个意义上说,光照下的  $\text{TiO}_2$  在反应体系中只起到了光增感的作用,而  $\text{TiO}_2 + \text{胶体 Pt}$  以及  $\text{TiO}_2 + \text{RuO}_2$  才是严格

意义上的光催化剂。这样的催化体系和光化学反应相比,显然对同样的反应就可以在光能量较低的情况下进行了。

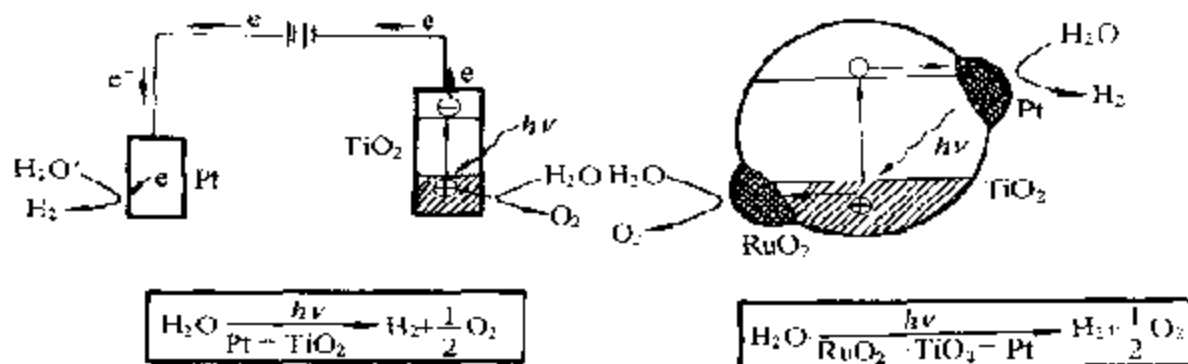


图 11 24 在水光解时 n-型半导体  $\text{TiO}_2$  的组合催化体系

通过以上介绍不难看出,无论是自然界中的  $\text{CO}_2$  还原反应还是人工的水还原(产  $\text{H}_2$ )和氧化(产  $\text{O}_2$ )反应,都是通过多电子途径发生的。这样就提出了一些问题:光敏剂和催化剂之间的氧化-还原电位应当匹配;需要找出能够进行全部有关多电子反应的中间物和过程;需要建立起能克服逆反应的正反应的催化体系。这就涉及到寻找在合适的比位条件下能进行光氧化还原过程的光敏剂(PS),能够调节电子传递(ET)过程的电子中继物(R)和能够促进产生  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$  的均相或多相催化剂。当然一个光催化体系所需组分的数目取决于某些成分是否能兼有几种独立的功能。

就催化而言,例如水的光解过程就要涉及各种不同类型的催化剂:

光催化剂——能经历光致 ET 并在某些情况下参与反应循环;

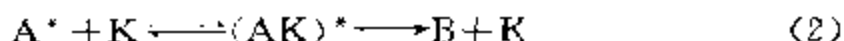
电子传递催化剂——能促使电子从 PS 到反应中心(光化学 ET 转化为热 ET)或在其他组分之间转移;

反应催化剂——直接参与多相或均相反应,并生成目的产物(例如  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$  等)。

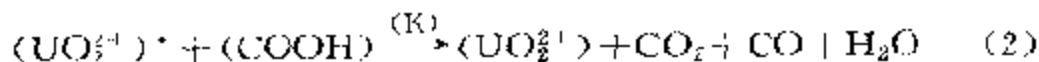
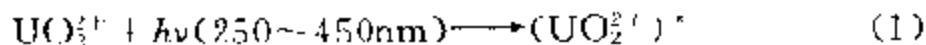
## 2. 光催化反应的类型

在光催化反应中,原来由催化剂和反应物形成的活化能垒(图2-4),由于吸收光子能量的关系,变得容易克服,从而使反应速度也获得了进一步的提高。迄今为止,已发现的光催化反应大致上可以分成以下几类:

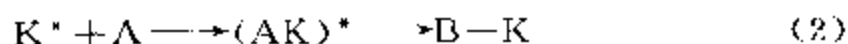
(1) 反应物被光激发后,在催化剂作用下引起的催化反应。这类反应可表示成:



这实际上就是一般的光化学反应。经激发的反应物分子和具有过剩能的基态分子不同,有其自己的结构、物理和包括催化性质在内的化学性质。例如,激发态的酸-碱强度就差别极大,基态( $S_0$ )2-萘胺的  $pK_s$  值为 4.1,而最低激发单重态( $S_1$ )的  $pK_s$  值为  $-1.52 \sim 2.0$  最低激发三重态( $T_1$ )的  $pK_s$  值则为  $3.1 \sim 3.3$ 。除此之外,激发态还有特殊的氧化还原性质:成键轨道上产生的空位,在一个电子的影响之下就更容易自外界再接受电子;同样,由于吸收光子的关系,上升到反键轨道上的电子看来也更容易在电子转移过程中丢失。不仅如此,电子密度的重排也将影响到分子中发生反应的位置等等<sup>[77]</sup>,这样一来,由光激发的分子在催化剂作用下的反应就可以完全不同于一般的催化反应。在这类反应中,自然也包括那些利用光敏剂将反应物激发的反应,例如:

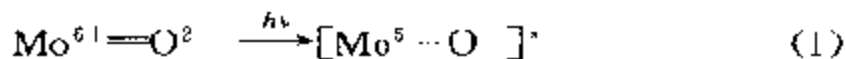


(2) 由激发的催化剂  $K^*$  所引起的催化反应这类反应可记作:



目前许多利用半导体,例如  $TiO_2$  为催化剂的光催化反应都属于这

一类型,如前所述,这类催化剂在光激发下(见图 11-24)产生的电子和空穴,可以分别将反应物还原和氧化。在有些情况下,这种激发状态下的催化剂也可被看作光敏剂。一个典型的例子是负载在多孔高硼硅酸耐热玻璃(vycorglass)上的  $\text{MoO}_3$  催化剂,在丙烯的光催化歧化反应中,发现生成了如下式所示的激发物种:



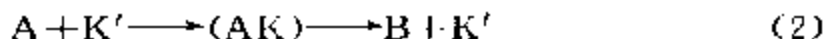
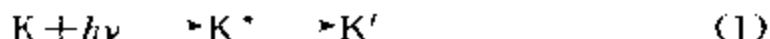
后者在和丙烯反应时,按生成金属碳烯的歧化反应机理生成目的产物<sup>[76]</sup>。

(3) 催化剂和反应物有很强的相互作用,例如生成配合物,后者再经激发进行的催化反应。这类反应可记作:



许多用有机金属配合物为催化剂的光催化反应属于这一类型。例如,使用  $\text{W}(\text{CO})_6$  或  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  为催化剂的 1,2-二苯乙烯的几何异构反应以及使用  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  为催化剂的戊烯的异构化反应等<sup>[77,80]</sup>均属这类反应。

(4) 在经多次激发后的催化剂  $\text{K}'$  作用下引发的催化反应。这类反应可记作:



在由 Rh-Sn 配合物催化的异丁醇脱氢反应中,发现反应系按如下机理进行:



其中 ML 即为配合物  $\text{MLL}'$  经光激发后生成的活性催化剂<sup>[81]</sup>。又如,使用  $\text{H}_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}$  簇合物为乙烯加氢的催化剂时,发现催化剂吸收光后将放出 CO,而后变成活性物种<sup>[82]</sup>等等。作为这类反应的一个特例<sup>[83]</sup>,还有负载在多孔 vycor 玻璃上的氧化铈和氧化钡在乙烯二聚反应中都需经光照活化后才有活性。这也可能是由于活

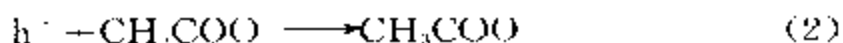
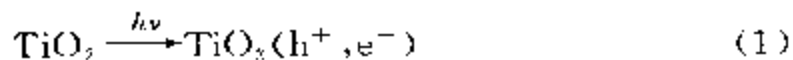


性物种需经光照后才能稳定。不管是何种原因,这在光催化反应中已被称作催化剂的光调节作用。

(5) 光催化氧化-还原反应。这类反应可记作:



从表观上看,这是催化剂和反应物都已经过活化的催化体系。和第二类反应相对照,最典型的是以  $\text{TiO}_2$  为催化剂时的光催化氧化-还原反应中的一个特例。例如,以  $\text{TiO}_2$  上的白金催化剂作为光分解甲酸时,发现就是按这样的机理进行的<sup>[84]</sup>:



在光催化反应中,尽管按催化剂和反应物的激发状态将光催化反应分成了上述五种类型,但是在实际的反应中从反应开始到終了之间,还有许多细节问题不十分清楚,其中最最主要的有两个问题:

(1) 反应中首先由光活化的物质是什么? 通过何种机理使之活化的?

(2) 活化的物质又是通过何种机理顺利地完成全反应的?

看来,第一个问题还是要通过光化学的研究以及理论来解决,而第二个问题则有求于催化化学的研究和理论。由此可见,对光催化反应的研究也必须使用多学科的研究方法和理论才能获得相应的进展。

### 3. 光催化中的光诱发电子

在上一节中尽管介绍了各种各样的光催化过程,但光催化反应的实质,归根到底,只是已激发的反应分子在催化剂作用下发生转化或反应而已。根据起始激发过程的不同,光催化实质上可仅分

为两大类,即反应分子首先被光激发,而后再在基态催化剂作用下进一步反应的称为催化光反应(catalyzed photoreaction)。相反,催化剂首先被光激发,激发后的催化剂再向基态分子转移一个电子或能量的称为敏化光反应(sensitized photoreaction)。不管是反应分子还是催化剂,反应体系被激发后接着就会发生电子转移和(或)能量转移以及最后导致化学反应或脱激等过程。

### (1) 光吸收

按照光化学反应第一规则,光吸收是光化学反应的起始步骤。对光化学反应有效的光,其波长一般均小于可见光的,表 11-1 列出的是各种光的波长和光量子能量之间的对应关系。化学反应乃是分子中化学键重新改组的过程,所谓波长要小于可见光的这一必要条件,就是说,从能量的关系  $E=h\nu$ ,通过光的频率  $\nu(\text{s}^{-1})$  以及波数  $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1}, \nu/c)$  对光的能量,规定要有一定波长的光。

表 11-1 光的波长、频率、波数和能量的对应值

	波长 $\lambda$ (nm)	频率 $\nu$ ( $\text{s}^{-1}$ )	波数 $\tilde{\nu}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	能量 $\text{kJmol}^{-1}$	$E$ (eV)	
紫外	200	$1.50 \times 10^{15}$	50000	597.9	(6.2)	↑ 化学键 ↓
	300	$1.00 \times 10^{15}$	33333	398.7	(4.1)	
可见	420	$7.14 \times 10^{14}$	23810	284.9	(3.0)	
	470	$6.38 \times 10^{14}$	21277	254.4	(2.6)	
	530	$5.66 \times 10^{14}$	18668	225.5	(2.3)	
	580	$5.17 \times 10^{14}$	17241	206.3	(2.1)	
	620	$4.84 \times 10^{14}$	16129	192.9	(2.0)	
	700	$4.28 \times 10^{14}$	14286	170.9	(1.8)	
红外	1000	$3.00 \times 10^{13}$	10000	115.7	(1.2)	
	10000	$3.00 \times 10^{13}$	1000	12.0	(0.1)	

其次,光的吸收可通过 Beer-Lambert 法则表达出来。

$$I_1/I_0 = 10^{-\epsilon c l} \quad (11-6)$$

$I_0$  及  $I_t$  分别为光透过厚度为  $l$  (cm), 吸光物质浓度为  $c$  ( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 的液层时入射和透过光的强度 (量子  $\cdot \text{s}^{-1}$  或  $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$ )。这个公式只适于使用单色光,  $\epsilon$  为吸光系数 ( $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ), 因光的波长而异。这样, 使用波长不同的光就可以调整  $I_0$  对  $I_t$  的值, 从而可获得吸收物质的光吸收光谱。在多种吸光物质存在下, 得

$$I_t/I_0 = 10^{-\sum_i \epsilon_i c_i l} \quad (11-7)$$

将(11-6)式两侧取对数

$$\lg I_t/I_0 = \epsilon c l \quad (11-8)$$

这里  $\lg(I_0/I_t)$  称为吸光度 (absorbance), 由(11-6), 吸收的光强度  $I_a$

$$I_a = I_0 - I_t = (1 - 10^{-\epsilon c l}) \quad (11-9)$$

当吸光度极小时, 可得下式:

$$I_a \sim 2.303 \epsilon c l \quad (11-10)$$

(11-10)式作为(11-9)式的近似, 约有 10% 的误差, 故吸光度的限度为 0.09 (~19% 吸收)。

根据(11-7)式,  $j$  组分吸收的光强度为  $I_{aj}$ ,

$$I_{aj} = \frac{A_j}{\sum A_i} I_a \quad (11-11)$$

其中  $A_i$  为组分  $i$  单独时在浓度和厚度都相同的情况下测得的吸光度。

光的吸收在光学和量子力学众多的专著中已有论述<sup>[35]</sup>, 这里不作详细介绍, 仅作些概念上的说明<sup>[80]</sup>。根据分子轨道法, 光吸收乃是电子从最高被占轨道向最低空轨道迁移的过程, 这可用图 11-25(a)表示出来。通常可分为分子自旋不变和反转两种情况, 前者称为激发单重态  $S_1$  ( $S_1^0, S_1^0$ ), 而后者则称为激发三重态  $T_1$  ( $T_1^0$ ) 而  $T_1$  的能级低于  $S_1$  的。从基态 ( $S_0$ ) 向激发态转移时, 非保持全自旋不可。为了保持相当严格的选择律, 发现  $S_0 \rightarrow T_1$  的转移相当的弱, 主要是  $S_0 \rightarrow S_1$  激发。

和吸光相伴的状态变化还有如图 11-25(b)所示的生成荷移

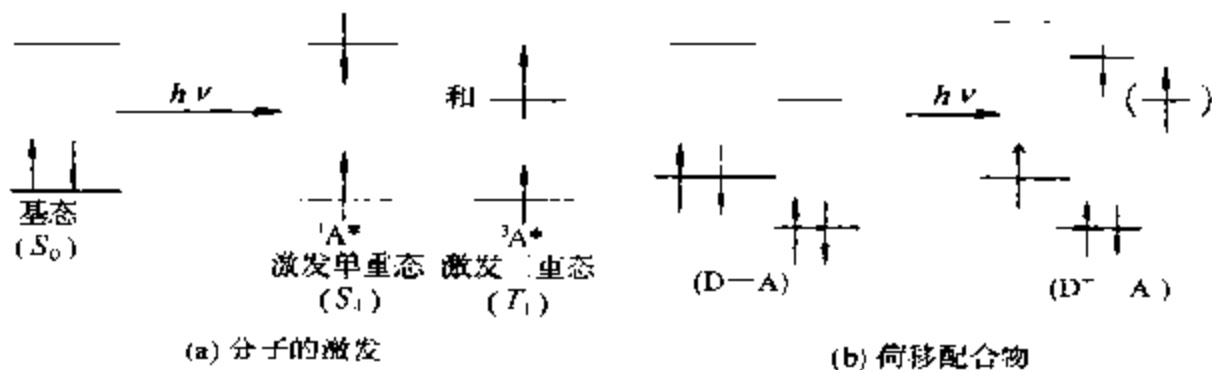


图 11-26 物质的吸光激发

型配合物的过程。例如在基态之间只有相互作用很弱的二个分子  $(D, A)$ , 随着光的吸收将发生电子供受  $(D^+ \cdots A^-)$  的荷移过程, 通过这种光吸收发生的分子之间的组合是屡见不鲜的。上述第二种类型的光催化反应可作为例子。在光激发反应中的这种电子转移过程, 本书已在第三章第二节中对一般的化学反应作过类似的阐述, 读者可以参阅。

### (2) 反应分子的激发和脱激

图 11-26 详细给出了一个分子  $(AB)$  允许的激发和脱激过程。应该指出的是, 没有一个单个分子能够参与图中所示所有反应的, 但这个图表明, 对光化学家来说, 必须考虑全部的可能性<sup>[87]</sup>。

首先假定分子  $(AB)$  处于室温和溶液中的基态单重态  $(S_0)$ 。吸收量子  $h\nu$  后 (I), 将产生一个激发单重态  $S_1$ , 后者在沿许多可能途径之一的一次振动中就可以分解  $(I(A) - I(C))$ , 与此相当  $(S_1 \leftarrow S_0)$  的光谱是漫散的。相反, 和  $S_1' \leftarrow S_0$  相当的吸收 (II, 和分子吸收辐射后激发到  $S_1$  相比需用波长较短的光) 将产生另一种振动激发的, 但是比  $S_1$  稳定的单重态  $S_1'$ , 其光谱则呈带状结构。另一个禁阻的, 但在某些情况下仍属从明显单重态至三重态的吸收 (III,  $T_1 \leftarrow S_0$ ) 将使分子产生一个激发三重态  $T_1$ 。分子的激发三重态在能量上低于分子的激发单重态, 另外还有不少和电子能级相结合的振动, 为了简单起见, 在图中没有给出。在讨论半导

体通过颜料分子激发增敏时,分子激发态的各个能级非常重要。对一个电子的激发过程来说,选择规则对从基态单重态直接光激发到激发三重态是自旋禁阻的( $\xi_f/\xi_i=0$ )。吸收辐射的一个光子十分迅速,大概为  $10^{-15}$ s,而脱激却十分缓慢。如图 11-26 所示,在起始吸收步骤之后,就会发生各种各样的脱激过程,包括内部转移、光子的重新发射以及化学反应等等。

激发分子的脱激一般按有利于降低激发态寿命的途径进行。但按发出辐射,例如荧光(4, 18)磷光(16)还是按无辐射衰减则取决于不同衰减渠道之间的竞争。激发态的寿命对荧光发射来说约为  $10^{-9}$  至  $10^{-8}$ s。

当分子从基态激发到较高的非离解激发态后,在发出任何一种辐射过程之前,常常会发生向较低激发态转移的无辐射内转化过程(1)。这种转化过程常在上部电子能级相互接近和振动能级重叠时观察到。从  $S_n^m$  向  $S_0^m$  的转移过程(1)就是通过振动能级之间相互覆盖时完成的,所以是等能量的。这种转移一旦发生,分子就会以相当的速度经历一个至  $S_0^m$  电子激发态的基态振动态的振动弛豫过程。所以,图 11-26 示出的由  $S_n^m$  向  $S_0^m$  的转移表示出这种内转化过程有一个能量损失,而其时间尺度约为  $10^{-14}$  至  $10^{-13}$ s。从最低的激发态  $S_1^m$  和  $T_1^m$  至基态  $S_0$  的内、外转化是能够发生的。外转化是由于能量转移至溶剂或溶质分子的结果(11, 13),同时,这常常只发生在最低激发态的情况下。如果振动能级相互重叠,那么,通过内转化至基态的减活将比包括发出荧光在内的过程发生得更快。

为了说明各种可能的电子转移,图 11-26 还给出了上部束缚电子态的激发,而别上部电子态则被包含在化学变化之中,例如离解。

体系内的穿越(intersystem crossing)是一种这样的过程(2, 7, 5),激发电子的自旋是反转的,同时变成了非成对的,这一过程在图 11-26 中是通过激发态  $S_1^m$  和  $T_1^m$  加以说明的,而且也是由于振动态重叠的结果,这个过程所需时间在  $10^{-12}$ s 的范围内。从激发

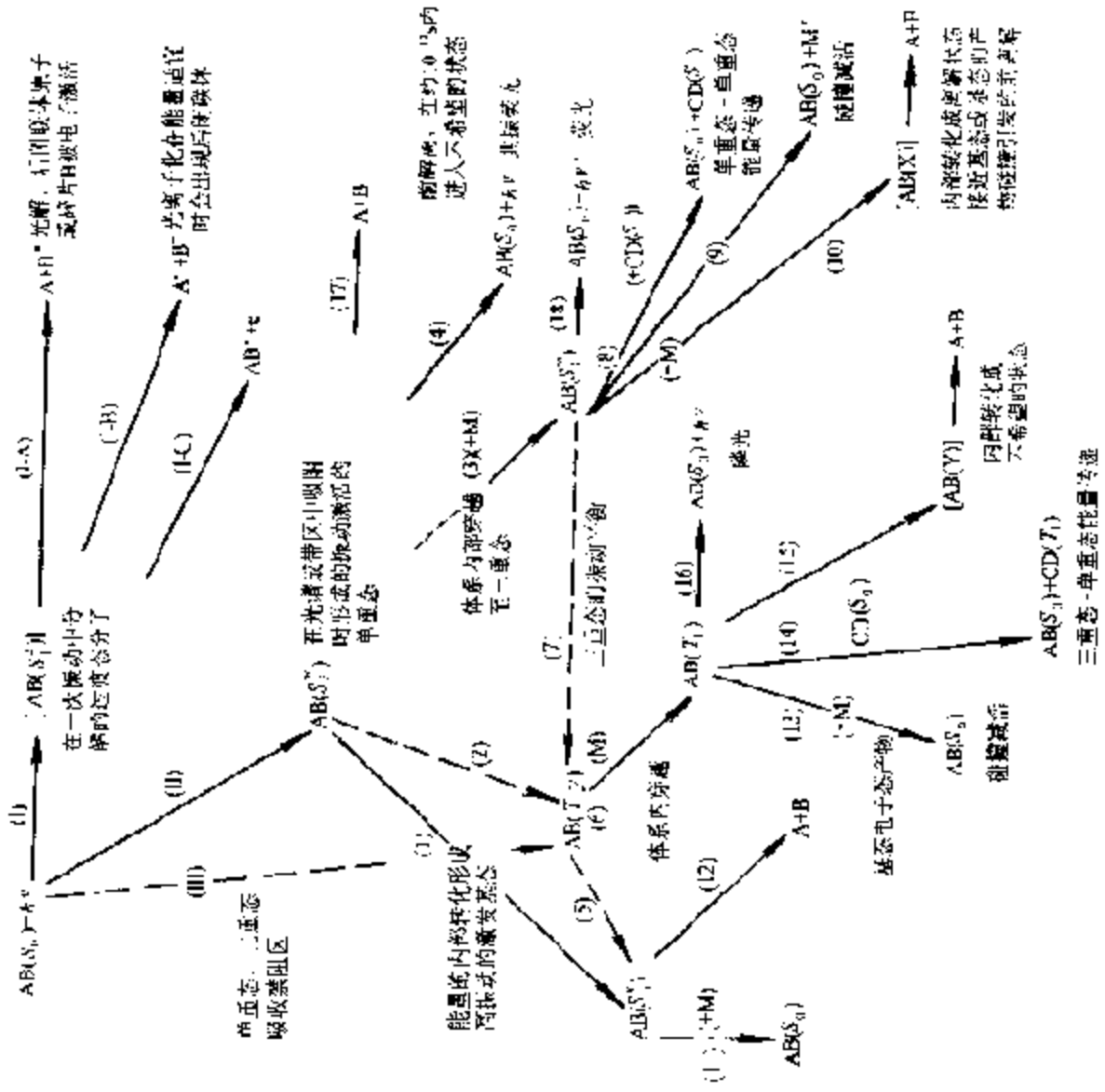


图 1-26 电子激发的简单分子的允许反应途径

单重态到激发三重态的体系内穿越(2)一旦发生,分子就将通过发出磷光经历一个减活过程,这样的磷光辐射过程时间尺度大概为 $10^{-5}\sim 10^{-3}$ s。

激发单重态和三重态的弛豫过程也能在激发物种分解生成新的化学物种时发生。这样的反应包含着光诱导、碎裂、分子间转移以及分子和界面间的电子或能量转移等等。光化学反应发生的时间尺度,一般约为 $10^{-12}\sim 10^{-9}$ s。

### (3) 固体催化剂的光激发

多相光催化反应可以在绝缘体、半导体和金属表面上发生,由于不同固体的表面电子态在能量上的差异,在不同固体表面上发生的光催化作用,包括起始的光激发过程和以后的电子转移过程等都有各自的特点。例如,在绝缘体表面上,电子和能量的转移只发生在吸附分子之间,催化剂在光激发或化学反应过程中只是为分子间的相互作用提供有序的环境以收到较高的效率而已。由光子引发的化学吸附以及随后的弛豫过程只取决于吸附分子的结构本质,与催化剂的本质几乎无关。而在活性的半导体催化剂上则不同,催化剂不仅可提供合适的能级作为吸附分子之间传递电子的中介,而且还可起到提供电子(供体,在导带中产生光生电子)和接受电子(受体,在价态中产生光生空穴)的作用。在金属中,由于电子气强烈的相互作用,电子激发能可即刻耗散掉,变为热能。这就极大地限制了在金属上产生光电效应的可能性,只有那些在与金属表面垂直方向上具有非零动量的受激电子才能脱离金属,并转移(呈离域状态)到毗邻相产生光电流,在光催化反应中,催化剂的能带结构起着十分重要的作用,表面和体内电子结构的任何变化,对被光激发之后的反应分子或催化剂的化学行为均将有明显影响。总之,多相光催化作用和固体催化剂本身的电子结构,不管是体内的还是表面的都有着密切的联系,在本节中,将着重阐述固体催化剂,主要是半导体催化剂中的载流子(包括电子和空穴)在光的作用下是怎样产生和被激发的,激发之后又是在何种条件下和怎样与吸附分子相互作用的等等,关于这些固体体内和表面的电

子状态,由于已在本书第七章、第四、五节中作过较为详细的阐述,这里就不再重复。

半导体和具有连续电子态的金属不同,具有一个“空能量”区域,这里,没有可供固体因光激发产生的电子和空穴再结合的能级,这个从充满的价态上边扩展至空着的导带底边的“空能量”区域称为禁带(参见图 7-97)。一旦发生激发,对产生的电子-空穴对来说,就会有纳秒(ns)那样大小的足够寿命,经由禁带向来自溶液或气相的吸附在半导体表面上的物种转移电荷。如果半导体保持完整,且向吸附物种转移电荷是连续和放热的,那么,这样的过程就称为多相光催化。

以半导体为光催化剂时,有机和无机化合物的多相光催化的起始步骤是在半导体颗粒中产生电子-空穴时。图 11-27 给出的是半导体在吸收能量等于或大于其禁带能量的辐射时电子由价态至导带的激发过程,由图可见激发后分离的电子和空穴各有几个可进一步反应的途径,(A,B,C,D)包括它们脱激的(A,B)途径。

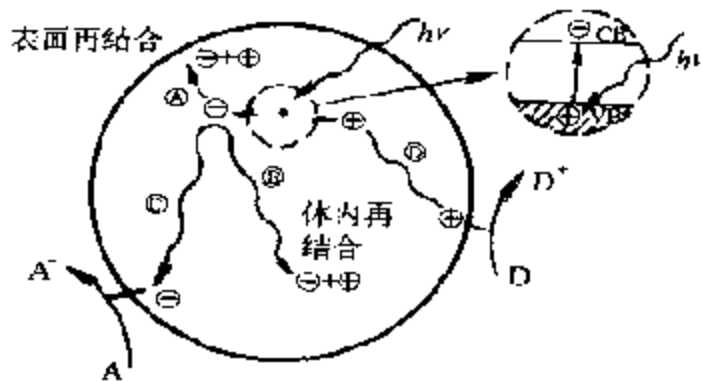


图 11-27 固体中的光激发和脱激过程

光诱发电子向吸附有机或无机物种或溶剂的转移是因为电子和空穴向半导体表面迁移的结果。如果物种已预先吸附在表面上,那么,电子转移过程将更加有效<sup>[88]</sup>。通常在表面上,半导体能够提供电子以还原一个电子受体(在含空气的溶液中常常是氧)(途径 C),而空穴则能迁移到表面和从供电了物种给出的电子相结合,



从而使该物种氧化(途径D)。对电子和空穴来说,电荷迁移过程的概率和速度取决于各个导带和价带边的位置以及吸附物种的氧化还原电位。前者从热力学上讲,受主物种的相关位能需要低于(更正一点)半导体导带的位能,而可向空穴提供电子的供主的位能则要高于(更负一点)半导体价带的位置。如图 11-28 所示,图中为了和右侧标准氢电极(NHE)相比,左侧给出了各种半导体的内能值,这是在和  $\text{pH}=1$  的水溶液电解质接触时由平板能带位能获得。电解质的  $\text{pH}$  值也能影响到各种半导体可和吸附物种氧化-还原电位相比较的能带边的位置的。

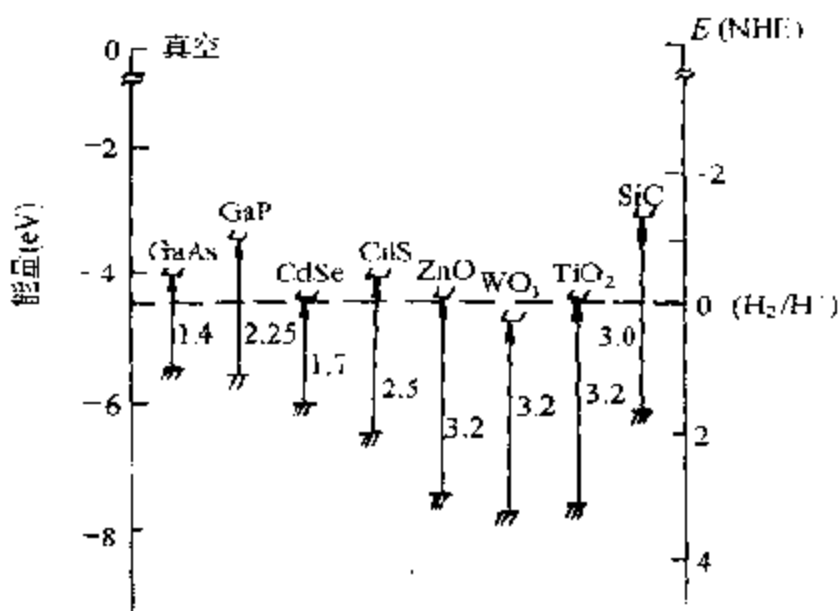


图 11-28 各种半导体在  $\text{pH}=1$  的电解质水溶液中的能量

和电荷向吸附物种转移进行竞争的是电子和空穴的再结合过程。这个过程一般发生在半导体颗粒体内(途径B),或者表面(途径A),并且是放热的。另外,当电荷从吸附物种向半导体表面转移后,还会出现图中未给出的反馈过程。

光催化过程的效率是以量子产额来度量的。它被定义为每个被吸收的光子能发生的动作次数。在多相体系中测定吸收光的实

际能力,由于半导体的表面的光散射作用是相当困难的,因此,常常需要假定,所有的光都已被吸收了,并把效率说成是表观量子产额。如果由光催化反应生成多种产物,那么,效率有时就以其一种产物的产率来度量。

为了确定效率和量子产额,必须考虑把电子以及空穴所有路径的概率组合起来。对一个理想的体系,由下列简单关系给出的量子产额

$$\varphi = \frac{k_{CT}}{k_{CT} + k_R} \quad (11-12)$$

和电荷转移过程的速度  $k_{CT}$  成正比,而和电荷转移速度 ( $k_{CT}$ ) 以及电子与空穴再结合(体内和表面的)速度 ( $k_R$ ) 的和成反比(参见式 11-16),这是在假定产物向溶液扩散得很快,而且与供体再结合的电子以及与受体再结合的空穴之间无逆反应的前提下获得的。对光催化过程来说,没有再结合即可把量子产率作为理想值取作 1。在这种情况下,电荷的转移速度将取决于载流子在没有过剩表面电荷时向表面的扩散作用。但是,这是太理想化的。因为在一个实际的体系中,不仅总是会出现再结合。而且表面上的电子 ( $n_s$ ) 和空穴 ( $n_p$ ) 浓度也总是不相等的<sup>[89]</sup>。例如,常常可以利用载流子阱俘获表面上的电子和空穴以提高电荷转移过程的效率。在  $TiO_2$  的光氧化过程中,  $n_s > n_p$ , 这是因为电子在向俘获在缺陷部位上的分子氧转移时相对地慢的关系<sup>[89]</sup>。

显然,电子和空穴的再结合对半导体光催化剂的效率是十分不利的,为了在光催化剂表面上有效地转移电荷,必须减缓或者消除光激发电子-空穴对的再结合。现在已有多种方法可以明显地压制再结合和将已分开的电子和空穴寿命提高到纳秒级以上的程度。这些方法有通过半导体中的缺陷结构俘获载流子、减小半导体粒度、在半导体中添加金属、掺杂或和别的半导体组合等等,下面将对这些方法作扼要的介绍<sup>[90]</sup>。

(A) 增加表面缺陷结构 通过俘获载流子可以明显压制光诱发电子和空穴的再结合。在制备胶体和多晶光催化剂时,和制备

化学催化剂一样,一般很难制得理想的半导体晶格。在制备过程中,无论是半导体表面还是体内都会出现一些不规则结构,这种不规则性和表面电子态密切相关,可使后者在能量上不同于半导体主体能带上的。这样的电子态就会起到俘获载流子的阱的作用,从而有助于压制电子和空穴的再结合。

表面缺陷部位的本质(参见第七章有关部分)取决于化学制法。作为一个起到表面阱作用的特例,可以举出由  $H_2S$  和镉盐溶液制得的胶体  $CdS$ 。它的表面缺陷就可以促进载流子的无辐射再结合,而后者在这个半导体体系中是起控制作用的。实验发现,这种悬浮胶体的荧光光谱只在低于吸收阈值光子能量为  $0.4eV$  处出现很弱的红色荧光。能量的降低就是由于在表面上载流子被俘获在能量低于导带底边的表面上的关系。如果表面通过加入过量的  $Cd^{2+}$  离子,并向溶液的碱性一侧调整  $pH$  值加以修饰,那么,最大荧光就将在吸收阈值处( $2.48eV$ )出现。这是因为通过表面修饰堵塞了的缺陷阱部位也是可以促进载流子的无辐射再结合的。修饰过的  $CdS$  的高荧光量子产额(50%)乃是电子-空穴对通过体内禁带再结合的结果<sup>[91]</sup>。

图 11.29 是对半导体中的光生电子在体内和表面上被俘获时

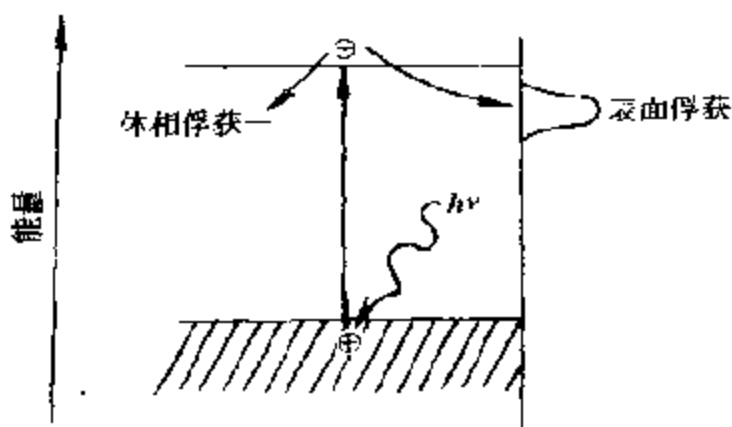


图 11.29 俘获在表面和体内的电子载流子

的状态给出的简要说明,在这个说明中给出的体内和表面上的阱

的能级都在半导体的禁带之中,而这样的表面和体内的电子态又都是定域的。因此,被这样的电子态俘获的载流子也将被定域在表面或体内的特殊部位上。而俘获在体内和表面上的载流子的分配则取决于阱和导带底边之间的能量差以及在俘获电子过程中熵的减少。在实验上,已在用皮秒激光分解胶体  $\text{TiO}_2$  中观察到俘获的光生导带电子,俘获电子的时间分辨瞬态吸收表明其寿命为纳秒级<sup>[92]</sup>。俘获价带空穴需要的时间平均为 250ns,光照  $\text{TiO}_2$  胶体于 4.2K 所作顺磁实验结果表明在半导体体内有俘获的光生电子(形成  $\text{Ti}^{2+}$  缺陷)。在  $\text{TiO}_2$  表面上吸附的氧可以消除俘获的电子和阻止形成  $\text{Ti}^{3+}$ <sup>[93]</sup>。同时,也观察到被俘获的空穴,但并未确定和俘获空穴相结合的确切物种,尽管在各种情况中都假定有  $\text{O}^-$ ,  $\text{O}_3^-$  以及  $\text{OH}^-$  等物种存在。

(B) 减小颗粒大小 — 量子尺寸效应(quantum size effect, QSE) 金属和半导体的量子尺寸效应是近来颇感兴趣的研究课题,已有多篇评述性文章发表<sup>[64,96]</sup>。对半导体颗粒(Q-粒子)来说,量子尺寸效应(QSE),将发生在颗粒大小为 10~100 Å 的量级范围内。当半导体颗粒可与半导体中载流子的 Broglie 波长相比时才会发生这种反常现象,所以,对用于试验 QSE 的颗粒,其大小范围取决于 Q-粒子半导体的有效质量。在 Q-粒子中产生的电子和空穴将被限制在几何尺寸不大的位能阱中,这样的电子和空穴不会经历在具有一个导带和一个价带的半导体体内出现的电子离域现象的。相反,这种限制将使分裂的电子态量子化和增大半导体的有效禁带。这样的效应还能使材料的颜色发生变化(由于别的最大的光吸收)以及光催化性质。

近来,在超细材料的合成方面获得了重大进展,已允许就和尺寸有关的反常现象与体内性质之间进行对比作些研究<sup>[91,96,97]</sup>。 $\text{CdS}$ <sup>[91]</sup>,  $\text{ZnO}$ <sup>[98]</sup> 和  $\text{PbS}$ <sup>[99]</sup> 等是实验和理论两方面都研究得最详细的 Q-粒子,图 11-30 给出了当  $\text{CdS}$  颗粒从明显的半导体体内的尺寸  $< 100 \text{ \AA}$  减小到有明显量子尺寸效应的  $d \sim 26 \text{ \AA}$  时增大的有效禁带。这样的量子化和有效禁带的增大是在观察  $\text{CdS}$  的吸收和发

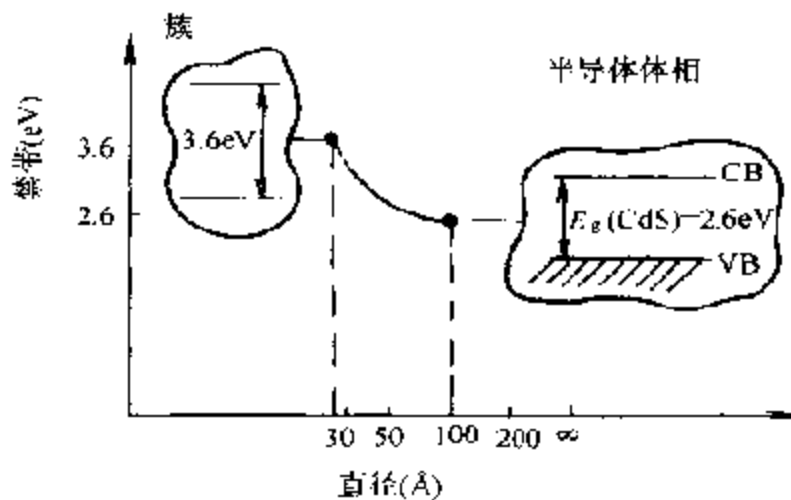


图 11-30 量子尺寸对半导体禁带的影响

射光谱的蓝移实验中发现的。在禁带中能量的位移(作为颗粒大小的函数) $\Delta E$ 可由以有效质量近似为根据的三维有限模型进行预测<sup>[106]</sup>;

$$\Delta E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2R^2} \left[ \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right] - \frac{1.786e^2}{\epsilon R} - 0.248E_{Ry} \quad (11-13)$$

这里,  $R$  为颗粒的半径,  $m_e^*$  和  $m_h^*$  为电子和空穴的有效质量,  $\epsilon$  为介电常数, 而  $E_{Ry}$  则为有效 Rydberg 能, 由  $e^4/2\epsilon^2\hbar^2(1/m_e^* + 1/m_h^*)$  给出, 方程式是以表示定域能的第一项、表示库仑力的第二项以及表示相关效应的第三项<sup>[101]</sup>为特征的。 $\Delta E$  给出的是颗粒禁带中的蓝移:

$$E_{if} = \Delta E + E_g^{\text{体相}} \quad (11-14)$$

并可决定颗粒的转移能(有效禁带) $E_{TE}$ 。

有效禁带的增大和与之相应的吸收阈值的蓝移对禁带很窄的半导体主体来说是很奇特的。PbS 的禁带( $E_g^{\text{体相}} = 0.4\text{eV}$ ), 当颗粒大小从  $150\text{\AA}$  减小到  $13\text{\AA}$  时, 确实可以增加 6 倍。当 Q-粒子的大小小于  $13\text{\AA}$  时就可以在 PbS 的吸收光谱中观察到分裂的吸收带。对 PbS 的理论处理指出, 用有效质量近似的简单的有限模型并不能重复出实验结果, 为了能对直径  $< 15\text{\AA}$  的小颗粒获得的计算值

和实验值相符,还提出了另一个理论处理<sup>[59]</sup>。到目前为止,光催化剂颗粒尚未达到 Q-粒子的尺寸,希望它在不久的将来能成为一种新材料问世。

(C) 金属修饰半导体 在半导体中添加金属,以改变半导体的表面性质时,其光催化过程也会随之变化,这是首先在  $\text{TiO}_2$  中添加 Pt 以光解水时发现的(图 11-24(b))<sup>[102]</sup>。

电中性的并相互分开的金属和例如 n 型半导体具有不同的 Fermi 能级,经常遇到的是金属的功函数( $\phi_m$ )高于半导体的功函数( $\phi_s$ )的情况,当两种材料联结在一起时,电子就会不断地从半导体向金属迁移,一直到二者的 Fermi 能级相等时为止。在两者电接触之后形成的空间电荷层中,金属表面将获得多余的负电荷,而在半导体表面上则有多余的正电荷。这样,半导体的能带就将向上弯向表面生成损耗层,这种在金属-半导体界面上形成的能垒称为 Schottky 能垒,也是光催化中可以阻止电子-空穴再结合的一种有效能俘获的电子的阱。如图 11-31 所示。

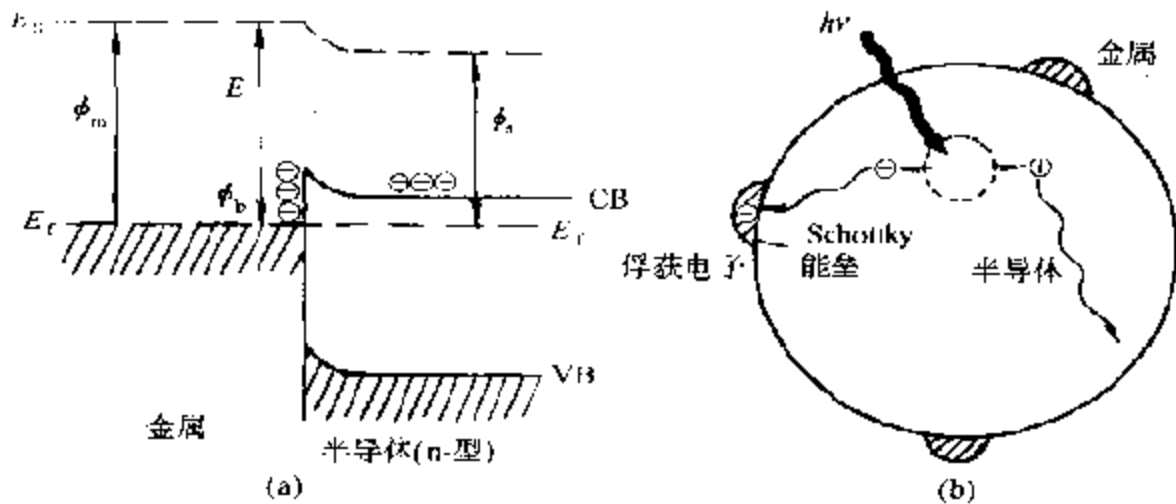


图 11-31 由金属-半导体产生的 Schottky 能垒的原理(a)和作用(b)图

能垒高  $\phi_b$ , 则由下式给出:

$$\phi_b = \phi_m - E_x \quad (11-15)$$

这里  $E_x$  是电子的亲和势,用半导体的导带底边至半导体的真空能级来度量。

图 11-31(b)不仅可以用来说明在 Schottky 能垒处俘获的电子性质,而且还说明了金属在半导体表面上确实只占据很少的面积,透射电镜的研究发现,当加入的是 Pt 时,Pt 即在表面上成为簇<sup>[103]</sup>。如果加入 10 重量%的 Pt,那么,也只有 6%的半导体表面被 Pt 所占有,而半导体的大部分表面还是裸露着的。

电子激发后向金属迁移时即被 Schottky 能垒所俘获,从而使电子-空穴对的再结合受到了抑制。电子向金属的迁移也已被下述实验所证实,即和  $\text{TiO}_2$  相比,Pt/ $\text{TiO}_2$  在电导过程中发生了还原作用<sup>[104]</sup>,这样,空穴就能自由地扩散到半导体表面将有机物种氧化。

添加的金属也是很重要的,因为它们本身就有催化活性。通过沉积金属对半导体表面进行修饰,也可以利用许多别的贵金属,例如将 Ag 加入  $\text{TiO}_2$  也会提高从醇放氢的产量,尽管放出量赶不上 Pt/ $\text{TiO}_2$  的,但显然也是由于电子被金属部位俘获所致。

由 TEM 已经确定,Pt 在  $\text{TiO}_2$  表面上的含量由 0.5~10 重量%的范围内变化时,Pt 的粒度并不改变,平均约为 2nm<sup>[105]</sup>。Pt 的最佳负荷为 1.0 重量%,这时由醇获得的  $\text{H}_2$  量最大。这一结果说明催化剂的形貌或几何因素并不影响混合体系的光催化性质。但是,最适金属含量却能影响到电子在体系中的分布。超过最适含量,光催化过程的效率就会降低,必须注意的是,在以一定量金属研究金属修饰的半导体时,要在可以给出最适光催化效率的金属量时工作为妥。

(D) 过渡金属离子掺杂 实验发现溶解的过渡金属离子杂质对 n-型半导体  $\text{TiO}_2$  的光催化性质有显著影响。这也是一个对半导体修饰有兴趣的领域。掺杂的过渡金属离子在辐照中可以大大改进对电子的俘获,以阻碍电子-空穴对的再结合。 $\text{Fe}^{3+}$  掺杂的  $\text{TiO}_2$ ,在光照后由于俘获电子的关系,已通过 ESR 研究发现,可以

增大  $Ti^{3+}$  的强度。只有某些过渡金属离子,例如  $Fe^{3+}$ <sup>[105]</sup> 和  $Cu^{2+}$ <sup>[105,106]</sup>, 确实能阻碍电子-空穴的再结合,过渡金属离子的有效掺杂浓度是不大的,浓度过大反而有害。另一些过渡金属离子掺杂物,例如  $Cr^{3+}$ <sup>[107]</sup> 反而会形成可使电子-空穴再结合的部位,这是因为这些过渡金属离子本身即可形成可使电子-空穴再结合的受体和供体中心。和另一些表面修饰的方法相比较,在不同有机物种的光反应研究中利用这一方法的工作并不算太多。

(E) 复合半导体 将两种半导体偶合制成光催化剂,由于可使体系增大电荷分离效果和扩大光激发能量范围,也是提高光催化效率的一个感兴趣的途径。图 11-32 从几何学和能量学上说明了由半导体-半导体复合的 CdS-TiO<sub>2</sub> 光催化剂的光激发过程。复合半导体发射电子的显微图表明,众多的 CdS 颗粒可以和 TiO<sub>2</sub> 颗粒表面有直接的几何接触<sup>[108]</sup>,由于两种半导体的价带能级和相对位置是以真空能级为准的(图 11-28),由图可见,激发光的能量对直接激发光催化剂的 TiO<sub>2</sub> 部分显得太小了一点( $E_g = 3.2eV$ ),而将电子从 CdS 的价带经过禁带激发至导带却是足够大的( $E_g = 2.5eV$ )。按图 11-32 所示的能量模型可见,在激发过程中在 CdS 价带中产生的空穴将留在 CdS 颗粒中,而电子则从 CdS 转入 TiO<sub>2</sub> 中。这就将明显增大电荷的分离和光催化过程的效率,分离的电子和空穴就能自由地在表面上向不同的吸附物种转移和进行

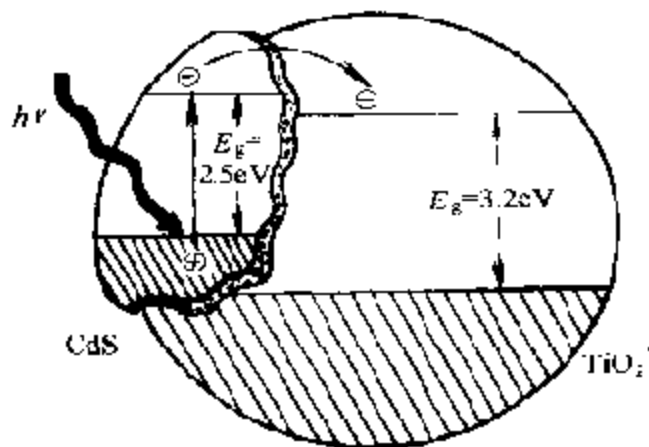


图 11-32 在复合半导体光催化剂中的光激发



氧化或还原反应。当 CdS-TiO<sub>2</sub> 体系中随 TiO<sub>2</sub> 含量增加时, 甲基紫还原的量子产额可明显增加, 最后可达理论值 1<sup>[109]</sup>。

复合 CdS-TiO<sub>2</sub> 光催化剂的瞬间吸收光谱表明, 电子是在 TiO<sub>2</sub> 表面上 Ti<sup>4+</sup> 部位上被俘获的。CdS-TiO<sub>2</sub> 体系在接收 355nm (3.5eV) 皮秒的激光脉冲后在 550~750nm 范围内有一个很宽的吸收带, 该谱带被认为是和俘获在 TiO<sub>2</sub> 表面上的电子有关的化学变化。将同样的脉冲施加于单独的 TiO<sub>2</sub> 颗粒上, 在 550~750nm 范围内就没有这样的吸收活性。只在复合光催化剂的 CdS 部分上在可见区有一个吸收带。瞬间吸收光谱表明, 在洁净的 TiO<sub>2</sub> 上没有吸收, 实验结果指出, 能级相当的半导体的复合, 通过较好的电荷分离就可以产生一种更有效的光催化剂。

(F) 表面增敏 宽禁带的半导体(例如 TiO<sub>2</sub>), 通过化学或物理吸附一些有机颜料使表面增敏也可以达到提高激发过程效率的目的。通过增敏剂和继之向半导体转移电荷的光增敏作用还能扩大光催化剂激发的波长范围。用作增敏剂的几种普通颜料有: 赤鲜红 B(erythrosin B)<sup>[110]</sup>、硫因(thionine)<sup>[111]</sup>和 Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup> 的类似物<sup>[112]</sup>。图 11-33 可以用来说明激发和注入电荷的步骤, 包括颜料

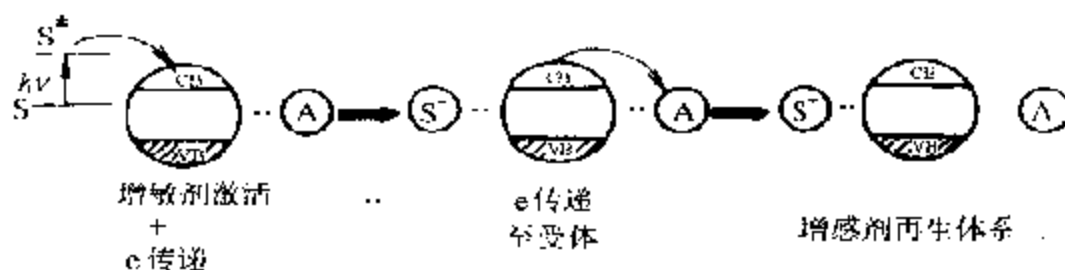


图 11-33 使用颜料增敏剂时的激发步骤

增敏剂再生的表面过程。颜料分子中电子的激发可以导致生成分子的激发单重态和三重态(图 11-26)。如果颜料分子激发态的氧化能级相对于半导体的导带能级来说有利(即更负), 那么, 颜料分子就能向半导体的导带转移电子。这时表面从激发的颜料分子接受一个电子起到了骤冷器(quencher)的作用。并可将其转移给吸

附在表面上的有机受体。已进行的一个研究表明,增敏的  $\text{TiO}_2$  体系可将  $N,N,N',N'$ -四乙基 oxonine 还原。增敏剂蒽-9 甲酸可将  $\text{TiO}_2$  应答扩展至  $\lambda = 450\text{nm}$  的可见区。在这个体系中,氧化-还原对被用来使颜料增敏剂再生。没有氧化-还原对时,颜料增敏的半导体体系在电荷转移之后也能用于颜料增敏分子本身的氧化降解,这是非常有用的,因为在纺织工业排放的污水中有大量的颜料。

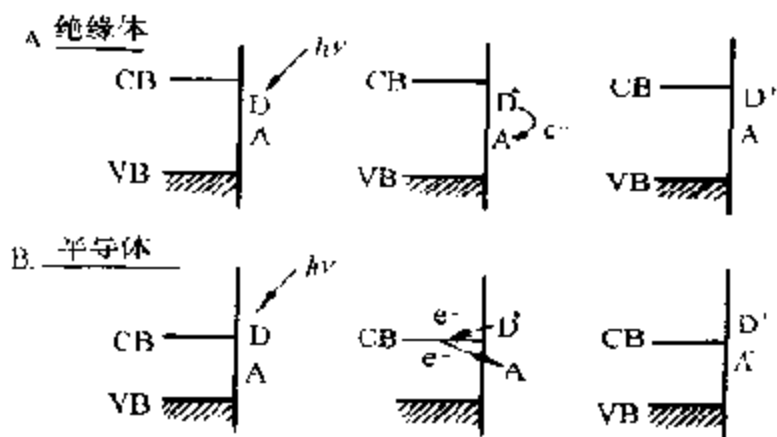
#### (4) 光诱发电子在催化剂表面上的转移过程

电子激发状态下的分子和半导体颗粒都是非常活性的。无论在表面上的分子间还是在一个表面部位和一个吸附分子间都会发生电子的转移过程。像上述对光催化的分类那样,电子转移过程可如图 11-34 所示,广义地区分为 I 和 II 两大类。分类是以吸附物为光子直接激发还是固体为光子激发后吸附物才激发为依据的。

一个对被吸附物没有可接受能级的催化剂,例如  $\text{SiO}_2$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,就只能为反应分子提供一个二维环境,催化剂本身对光激发的电子转移过程是不参与的<sup>[113]</sup>。如图 11-34 I A 所示。电子直接从吸附的供体分子向受体分子转移。当催化剂中有一个可接受的能级时,那么,在催化剂和被吸附物之间就会有强烈的电子相互作用,电子就能以催化剂作为中介进行转移。这时,如图 11-34 II 所示电子先从供体转移入催化剂能级中,而后再进入受体轨道。这样的图解也适用于半导体颗粒被颜料光敏化的过程。如前所述(本节(3)之(F)),这时,电子先从激发态的颜料分子进入半导体颗粒中而后再将另一个吸附分子还原<sup>[114]</sup>。

在图 11-34 I C 中,催化剂首先被激发,对半导体来说,电子先被激发到半导体的导带上,再从这里转移入受体的空轨道中。而带正电的空穴则被留在价带的带边上,与此同时,还将从供体的充满轨道提供另一个和价带带边上的空位再结合的电子。这种情况在发生在宽禁带氧化物半导体上的大多数光催化过程中经常可见到。图 11-34 I D 给出的是最简的吸附在金属上的物种的激发过程。当金属被辐照时,就会在 Fermi 边以上的能级处产生热电子,

I. 被吸附物引发激活的光反应



II. 固体引发激活的光反应

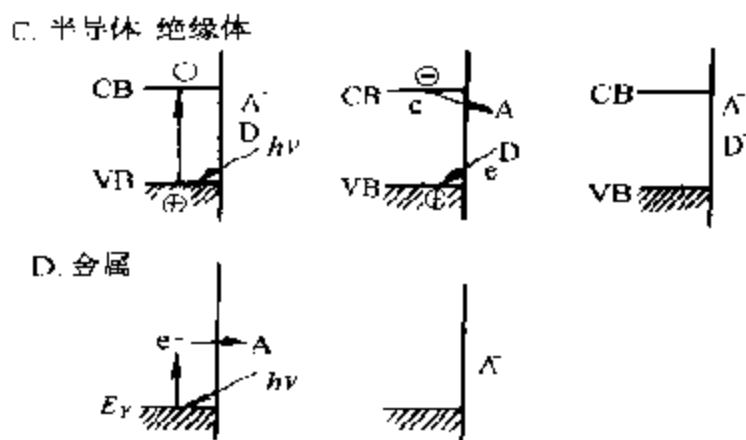


图 11-34 吸附物光激发的催化光反应(I)  
和固体先激发的催化光反应(II)

这样产生的电子则具有潜入吸附分子空能级的能力<sup>[115]</sup>。对界面之间的电子转移过程也已作过广泛的研究,同时,对这一过程的动态学还继续有着极大的吸引力<sup>[116]</sup>。界面间电子转移的速度常数发现大于  $5 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ 。多相电子转移的驱动力则是由半导体导带的能量和受主氧化还原对  $A/A^-$  还原电位的能量之差所决定,即  $\Delta E = E_{\text{导带}} - E_{A/A^-}$  <sup>[117]</sup>。

和气-固界面相比,液-固界面之间电子转移的动力学研究,由

于需要考虑众多的参数；如固体的表面组成、表面结构、制法、光催化剂浓度、溶液 pH 值、反应物浓度和在溶液中的扩散速度等所以复杂得多。在前一节有关电催化反应及电催化剂的讨论中已对处于电解质溶液中的电极，例如 n 半导体表面的存在状态(图 11-12)和能量(图 11-3)作过系统的分析。如前所述当载流子在半导体和介质之间转移，或者当载流子被界面上的表面态俘获时就会形成空间电荷层。根据界面上是否形成空间电荷层，以及形成空间电荷层后正负电荷的分布情况，半导体表面的能量分布有明显的不同。如果没有形成空间电荷层，表明半导体的电荷分布是均匀的(平板电位)。如果在界面上存在着正电荷，那么在半导体表面的电荷层中，就会有很高的电子浓度(集聚层)。如果负电荷积聚在界面上，电荷层中的电子浓度就要比半导体中的小(损耗层)。如果大部分电荷载流子的损耗远远扩展至半导体内，那么，Fermi 能级就会下降到固有能级(导带底边和价带上边的中间)以下，这样，半导体的表面区域就变成了 p-型，而体相则依然起着 n-型的功能。这

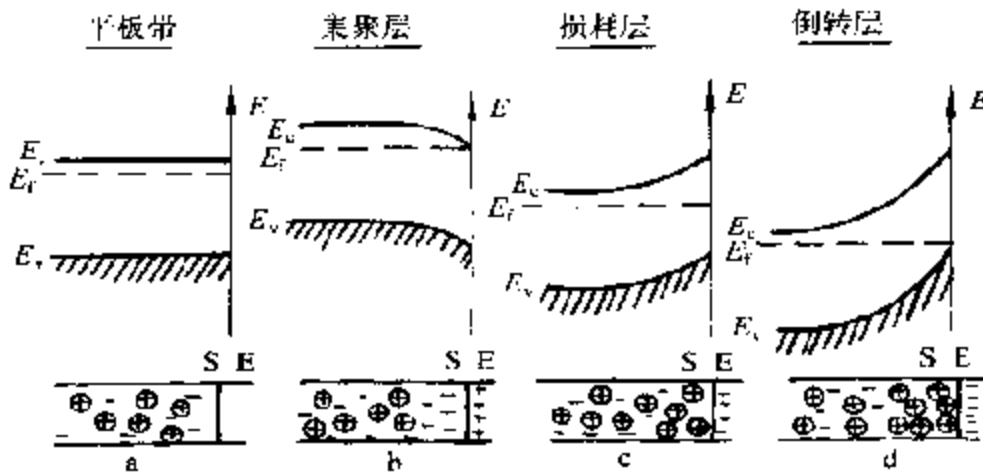


图 11.35 n-型半导体-溶液界面

样的空间电荷层就叫作倒转层等<sup>[118]</sup>，参见图 11-35。这样不同的空间电荷层无论对半导体的电催化还是对光催化过程都会产生重要的影响。但是这里要强调的是这种以电极形式出现的光催化剂

和电催化剂相比,在光催化反应中还是不太多见的。作为一个最常见的例子,只有在下一节中将要谈到光(电)催化,即利用半导体作电极将太阳能转化成电能和化学能的湿式太阳能电池,或者光电化学电池中才使用这种光催化体系。在多相光催化中最常见的是—些在(水)溶液中呈悬浮状态的半导体光催化剂。尽管如此,在这种情况下,在半导体颗粒和电解质水溶液之间的界面上也会形成同样的空间电荷层。这在下一章讨论水在粉末状半导体光催化剂作用下的光解过程中将作详细说明。半导体无论以电极还是以粉状形式出现,它们在和水溶液接触于光照下产生电子和空穴以及转移的物理过程都是相同的。即半导体被光辐照时将有一个电子从价带激发到导带的同时,在价带中产生一个空穴,这样产生的电子具有还原能力而空穴则具有氧化能力(图 11-27)。尽管上述作为光催化过程起始步骤的物理过程已被接受,但迄今为止,在液-固表面上进一步发生的化学过程还是一个不很清楚的问题。有人假定俘获的空穴可以直接将吸附的分子氧化<sup>[119]</sup>,而也有人主张它将先和表面羟基反应生成氧化能力更强的羟基自由基  $\text{OH}^\cdot$ 。后者才进一步将吸附分子氧化的<sup>[120]</sup>。对俘获的电子则被认为是先和表面上的吸附氧反应生成各种不同的活性氧物种:  $\text{O}_2^\cdot$  及  $\text{O}_2^{\cdot-}$ ,但是,这些活性氧物种的确实命运尚未被确定,它们既可以直接将有机物种氧化,先质子化产生过氧化物自由基和羟基自由基,或者进一步和更多的被俘获电子反应最后生成水。最新的研究表明,氧在 4-氯苯在浆状  $\text{TiO}_2$  上光氧化降解中起着特殊的作用,氧的作用不只是清除俘获的电子,因为在 4-氯苯降解中当有别的和氧一样容易扫除俘获电子的电子受体时,它的降解度很小,只有 20%;而在类似的时间内当有氧时就可以达到完全光催化作用的<sup>[121]</sup>。

曾有人在水溶液中用皮秒(ps)和纳秒(ns)激光辐照大小约 60 Å 的  $\text{TiO}_2$  胶粒,研究了俘获载流子和载流子再结合的动力学<sup>[92]</sup>。俘获导带的电子是很快的过程,在 30ps 范围内就能实现。相反,俘获价带的空穴则是相当慢的过程,平均需用约 250ns。由俘获电子和自由或俘获空穴再结合须在  $10^{-11}$  至  $10^{-5}$ s 的时间内

才能完成。当载流子的浓度不高时,在半导体颗粒内,单个电子-空穴对的平均寿命是 $\sim 30\text{ns}$ ,俘获空穴可和再结合过程同时完成。在俘获状态下,空穴对电子来说相对地不具活性<sup>[92]</sup>。当电子-空穴对浓度较高时,载流子可在 ns 时间之内再结合。所以,俘获界面的载流子须很快,这样才能完成光化学转化。这就要求将为电子或空穴俘获的物种能预先吸附在催化剂表面上。有人在水溶液中研究有机分子在  $\text{TiO}_2$  颗粒上的光氧化动力学时发现,光氧化速率和在溶液中溶解氧的还原速度相等并且受到它的限制,这已从理论上<sup>[122]</sup>预测和实验上<sup>[133]</sup>证实。

现在,由悬浮在水溶液中的 n 型半导体,例如,  $\text{TiO}_2$  的光催化作用获得的共识是:在价带中的空穴具有足够的氧化能力,能使有机物种转化成  $\text{CO}_2$ 、水和矿物酸(例如  $\text{HCl}$ ),而在半导体颗粒内的光生空穴、俘获空穴的自由基物种以及活性氧种(为电子俘获的)对有机化合物来说也都是强氧化剂。体系的这种非选择以及完全光氧化性,通过有机物的光矿化作用完全可以用来净化水质<sup>[11,72-118]</sup>。

#### 4. 光催化研究的新动向

##### (1) 新的光催化剂

(A) 氧化钛以及与钛酸有关的化合物 最常见的半导体光催化剂是氧化钛。这个领域内的研究一直相当活跃,从 1980 年以来经久不衰。 $\text{TiO}_2$  的唯一弱点是不能用于可见光,因之需要加以修饰。虽已合成出多种材料并对它们的光催化作用作了研究,但迄今为止,依然处于研究和开发阶段。比较多的工作集中于制备条件、表面处理对光催化活性的影响以及和其他物化性质相关联方面。最近才试图合成具有新结构的  $\text{TiO}_2$  和将钛酸作为光催化剂方面的研究工作。

天然的  $\text{TiO}_2$  晶体有锐钛矿(anatase)金红石(rutile)和板钛矿(brookite)等 3 种。对这 3 种天然化合物的光催化活性研究证明,光催化活性除了晶体结构之外,还受多种其他因素支配,难以从晶

体的结晶好坏加以判断。另外作为人工合成的  $\text{TiO}_2$ , 有人报道过已合成出具有隧道结构的  $\text{TiO}_2(\text{B})$ <sup>[125]</sup>, 它和  $\text{TiO}_2$  一样其悬浮溶液也具有光催化活性<sup>[125]</sup>。通常的  $\text{TiO}_2$  一级颗粒均为球状物且没有分子大小的孔, 而对具有隧道结构的  $\text{TiO}_2(\text{B})$  则希望能对形状较大的反应物(例如脂族醇)具有选择性。

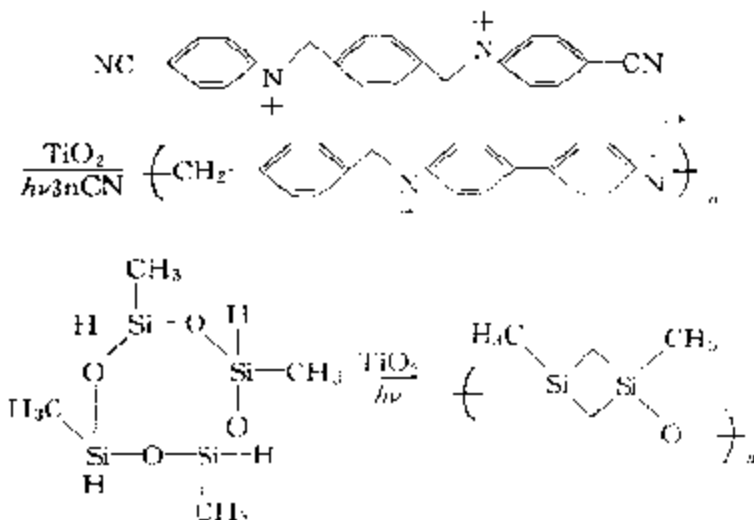
此外, 具有孔结构的光催化剂材料还有层状金属氧化物。例如, 对已经合成出的一些含铋的层状化合物已进行过光催化性能的研究<sup>[126]</sup>。在液相光催化反应中可使水完全分解。作为含钛离子的隧道或层状化合物, 有各种钛酸<sup>[127]</sup>、钛酸碱金属盐<sup>[128]</sup>以及钛酸钡<sup>[129]</sup>等, 它们都已被用于水分解以及醇脱氢等的光催化反应中。今后希望能开发出具有特殊细孔结构的活性反应体系。

(B) 复合光催化剂 如前所述, 钛酸等催化剂同时具有基体和光催化剂两种功能。目前颇多关于由基体和光催化剂分别提供这两种功能的研究工作。这除了具有可自由组合的优点之外, 还可以在使用非常小的半导体纳米材料时防止其凝集起到稳定的作用。在最近的报道中, 已有在分子筛中<sup>[130]</sup>和  $\text{SiO}_2$ <sup>[131]</sup>上固定  $\text{TiO}_2$  以及在铋酸、钛酸和蒙脱土等层状化合物中固定  $\text{CdS}$  等光催化剂问世<sup>[132]</sup>。在这些例子中, 观察到由于半导体超微粒子具有使禁带宽度因而能明显提高其光催化活性的作用。关于超微粒子的光催化活性已在上节中从理论上作过详细阐述。复合光催化剂中的基体, 对反应分子的尺寸以及形状的选择性是十分明显的。复合光催化剂这样的基体效果可举能在内部吸附底物的分子筛和  $\text{TiO}_2$  简单混合后悬浮在有机溶剂中进行光照作例<sup>[133]</sup>。在取代苯的侧链氧化时, 当有分子筛时即可使光催化活性有所提高, 乙酰苯类的选择性则显著增大。因此, 今后对催化反应与催化剂的设计看来应该相互匹配。

(C) 负载助催化剂和添加剂 众所周知, 氧化钛等光催化剂的活性可以通过负载白金、氧化镍等而有明显提高。但像银离子那样强电子受体的反应体系, 负载金属的种类就几乎毫无影响。这样的负载效应是因为半导体的光激发电子将吸附在表面上的质子

(或者水分子)还原成氢原子时活化能下降所致。在负载白金族金属时可以使用光析出法、浸渍-氢还原法或者混炼法等<sup>[134]</sup>。最近,关于这些制法以及对负载金属微粒的状态都进行了研究<sup>[135,136]</sup>。

以白金类作为负载助催化剂的有氧化铈<sup>[137]</sup>和无负载的仅从钛以及铈的氢氧化物经焙烧制成的光催化剂相比,由甲醇水溶液产生氢的活性有明显提高。另外,和白金的情况相同,从银离子存在下对氧的发生没有影响的结果来看,显然光激发电子促进了还原反应。和CdS系列催化剂不同,TiO<sub>2</sub>系列催化剂在没有负载助催化剂的情况下就不会发生和产生氢(或者经过氢原子的还原反应)有关的光催化反应。这显然和以后将要讨论的控制有机合成中还原反应的选择性有关。因此,开发新的负载助催化剂将很有意义。除此之外,和这种负载金属微粒的方法不同,例如还可以采用把TiO<sub>2</sub>表面用有机化合物加以修饰的方法。由二腈基氧化-还原色素衍生物(dicyanoviologen derivatives)以及环状硅氧烷(siloxane)的光催化反应得知,已有关于各种各样的聚氧化还原色素<sup>[138]</sup>以及聚环状硅氧烷<sup>[139]</sup>附着在表面上的报道。



当变更有机化合物的取代基时,就可以对其性质进行微妙的控制。因此,也可能通过这样的方法来控制光催化反应的选择性。

另外,已经知道光催化反应对pH值也有明显的依赖性,光



催化反应体系中的添加物对速度以及选择性等也都有很大影响。不言而喻,由于催化剂以及底物等的条件,这样的影响是不一样的。作为最明显的例子,可举在液相体系中,特别是在悬浮状态下对水完全分解成氢和氧的反应体系,添加碳酸钠后其活性明显提高<sup>[140]</sup>。这样的效果已在氧化钛和氧化锆组成的体系中得到确认。尽管如此,对这种效果的本质迄今还不清楚,有待进一步研究。

(D) 硫化镉 CdS 和 TiO<sub>2</sub> 同样是使用得较好的光催化剂,有商品和实验室合成的粉末,也有在使用时配制成的胶体状 CdS。从 CdS 和 ZnS 等金属硫化物所获得的光催化反应的研究结果看,和 TiO<sub>2</sub> 等氧化物光催化剂不同,各自的特征十分明显。例如,这些金属硫化物的表面不仅具有羟基和氧化物等杂质,甚至还有较多的硫酸根离子。商品 CdS 通过热处理等不仅晶体结构发生变化,而且表面结构也明显改变。其中,晶体结构对光催化活性和生成物的选择性起着决定性的作用。Z. Jin 等人由光电子能谱(XPS)法观察到表面被羟基化合物 Cd(OH)<sub>2</sub> 和氧化物(CdO)所覆盖;热处理时其量可发生很大的变化,同时由光析出法负载的白金还将经由硫化物 PtS 而析出<sup>[141]</sup>。图 11-36 给出的即其中一例。

不仅如此,这种反映表面敏感的结果,还可以从发光<sup>[142]</sup>以及电子共振<sup>[143]</sup>等手段获得。由无定形 CdS 在碱金属卤化物存在下焙烧时获得的种种 CdS,对光催化的活性,除了发现有很明显的表面积效应外(表面积越小,活性越高),估计还有别的可以影响光催化活性的因素。在下一节中,将要看到,CdS 的表面状态对光催化活性以及生成物的选择性有较大影响,企图对它作较详细的讨论,显然还必须大力开展对表面改性的研究。

从相同的观点出发,也可以利用 CdS 表面和有机官能团的反应。文献中已经有过利用有机分子修饰的报道。对一种和上述用于 TiO<sub>2</sub> 的称之为加盖(capping)的表面修饰方法以提高光催化反应的选择性寄予了极大希望。据称,这是利用可以促进底物和电子、空穴分离而修饰剂自身并不分解而设计的方法<sup>[144]</sup>。

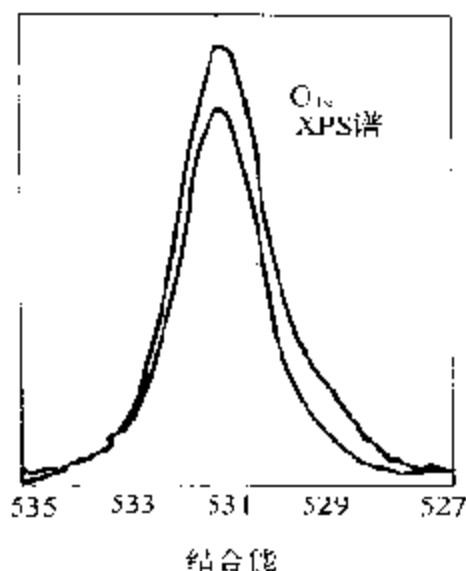


图 11.36 商品 CAS 热处理前(下)后(上)的部分 XPS 谱峰  
被确认为表面羟基,箭头处的肩峰被认为是表面氧化物

## (2) 新的光催化反应

在 80 年代,从光能-化学能的转化观点出发,由光催化反应分解水制取氢是主要目标。但是现在,光催化反应已扩展到在环境保护中的污染物分解和固定以及光有机合成反应等多种多样的反应体系。关系到环保问题中的光催化反应,特别是光催化氧化反应,将有害有机化合物无机化、无害化,需有专门的章节加以介绍(见第十二章第一节),这里不准备重复。本节将着重介绍有机化合物转化中的光催化新反应,下面将按反应对近年来的新进展作扼要介绍<sup>[71]</sup>。

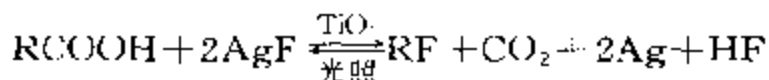
(A) 还原-氢转移反应 半导体光催化反应的基本点就是光激发电子的还原作用和正空穴的氧化作用,所以反应体系中同时存在着氧化生成物和还原生成物(不像(D)所述复合型反应那样可以进行分离)。由于利用了光激发电子的还原性,同时需要有消耗生成空穴的物质,也就是说必须加入还原剂(供电子体)。醇类被认为是较好的还原剂,它在悬浮光催化剂光照下使用时,可以将硝基苯类还原成胺<sup>[45]</sup>,桉那醇(linalool,  $C_{10}H_{18}O$ )等的萜烯

(terpene)双键还原<sup>[146]</sup>以及酮类和醛类还原成醇<sup>[147]</sup>等。由于在这类体系中的生成物易于分离,所以有可能成为一种有利的合成方法。反应从表观上看,是一种氢转移反应。如果以三乙胺( $(C_2H_5)_3N$ )为还原剂,那么同样也可将和生物有关的物质,例如,烟酰胺(nicotinamide)的衍生物还原<sup>[148]</sup>。在以往的有机合成反应中,最为典型的氢转移反应有众所周知的将2-丙醇作为氢源,以烧醇铝作为催化剂的 Meerwein-ponndorf-verley 还原。而最近已有以  $SiO_2$  或金属配合物为催化剂的改良法的报道。用光催化反应体系进行还原,除了催化剂分离和再生比较方便之外,还能利用像乙醇以及2-丙醇等廉价的还原剂。这样,氢转移反应的应用前景也就更加大了。

(B) 还原羧化反应 前几年,由二氧化碳( $CO_2$ )通过光催化以及光电催化还原制取甲醇和甲烷已有相当多的报道。这样的还原过程并不涉及这里将要谈的问题。有机化合物和  $CO_2$  相结合,是羧化的一个很有意义的增碳反应,近年来也已有所触及。

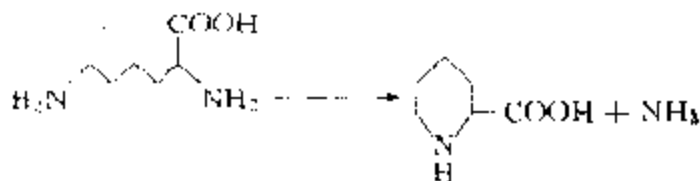
通过半导体光催化反应将有机物羧化已为实际所确认。那是一个添加羧化酶的体系。其原理是以有机底物(大都是酮酸等)和  $CO_2$  为原料,通过酶的还原作用生成羧酸。而为了维持酶的活性,就需要利用半导体光催化剂的还原性,利用与还原反应同时发生的氧化反应,生产酮酸,显示出构成不生产副产物的体系是可能的<sup>[149]</sup>。这从下节将要讨论的复合型反应也同样可以见到。另外,对不使用酶的光催化反应,那么,就要消耗试剂(还原剂,三乙胺),这已有由硫化镉的超细微粒<sup>[150]</sup>以及有机半导体<sup>[151]</sup>将二苯甲酮(benzophenone)还原羧化生成苯基酸的报道。今后,期望会发现和酶一起的别的有机物的羧化反应。

(C) 氧化反应 近来已有不少与环保问题有关的将有机化合物通过氧化进行转化的光催化氧化的报道。例如,有如本节(1)(B)所述的由苯的衍生物选择氧化生成乙酰苯<sup>[152]</sup>。有以添加氟化银的  $TiO_2$  为光催化剂,通过光照将烷烃以及羧酸进行氟化的反应<sup>[152]</sup>以及烷烃类的气相选择氧化<sup>[153]</sup>等,其中以下式表示的



化学计量氟化反应。这种脱羧氟化而 Ag 又在 TiO<sub>2</sub> 上析出的例子迄今为止尚未见到,这里,阴碳离子(R<sup>-</sup>)被推定为中间化合物。另外,关于烷烃的选择氧化反应,将含烷烃的气体在光照下通过热至 200~300℃ 的 ZnO 等粉末层时,由乙烷和丙烷可以获得迄今为止未见文献报道的对产物醛类有最高选择性的结果。

(D) 复合氧化还原反应 光催化反应和同时通过氧化和还原进行的电解反应一样,都可以如前所述分解成一个“氧化反应”和一个“还原反应”,但对光催化反应来说有必要另立一类,即“复合氧化还原反应”。典型的例子如图 11-37 所示<sup>[154]</sup>。在所需的一种氨基酸-L-赖氨酸的水溶液中悬浮 TiO<sub>2</sub> 或 CdS,在无氧的情况下进行光照就会使赖氨酸分子中的一个氨基酸脱落并生成一种环状物 2-甲基哌啶(pipercoline)(PCA)。L-PCA 乃是具有种种生理活性物质的前体。由于它是一种非蛋白质的氨基酸,它的光学活性体是一种相当难合成的化合物。而这个反应却是化学计量的,可以表示如下:



初看起来,既无氧化也无还原反应。但实际上如图 11-37 所示,首先是赖氨酸的氨基通过空穴氧化生成的醛(侧链氨基氧化)以及酮(α-氨基氧化)和其余部分中的一个氨基缩合形成了 Schiff-碱,后者再在光激发电子的还原作用下进行环化。由于在反应中要消耗相同数目的(二个)空穴和光激发电子,因此,看起来好像既没有氧化也没有还原就得到了产物。

以 CdS 为催化剂时,无论是负载白金都只能生成外消旋的 PCA,而以 TiO<sub>2</sub> 等为催化剂,那么就可以优先获得 L-异构体。如果将 L-赖氨酸侧链的氨基甲酰化,那么就可以获得光学纯的 L-PCA,而且收率也很高。

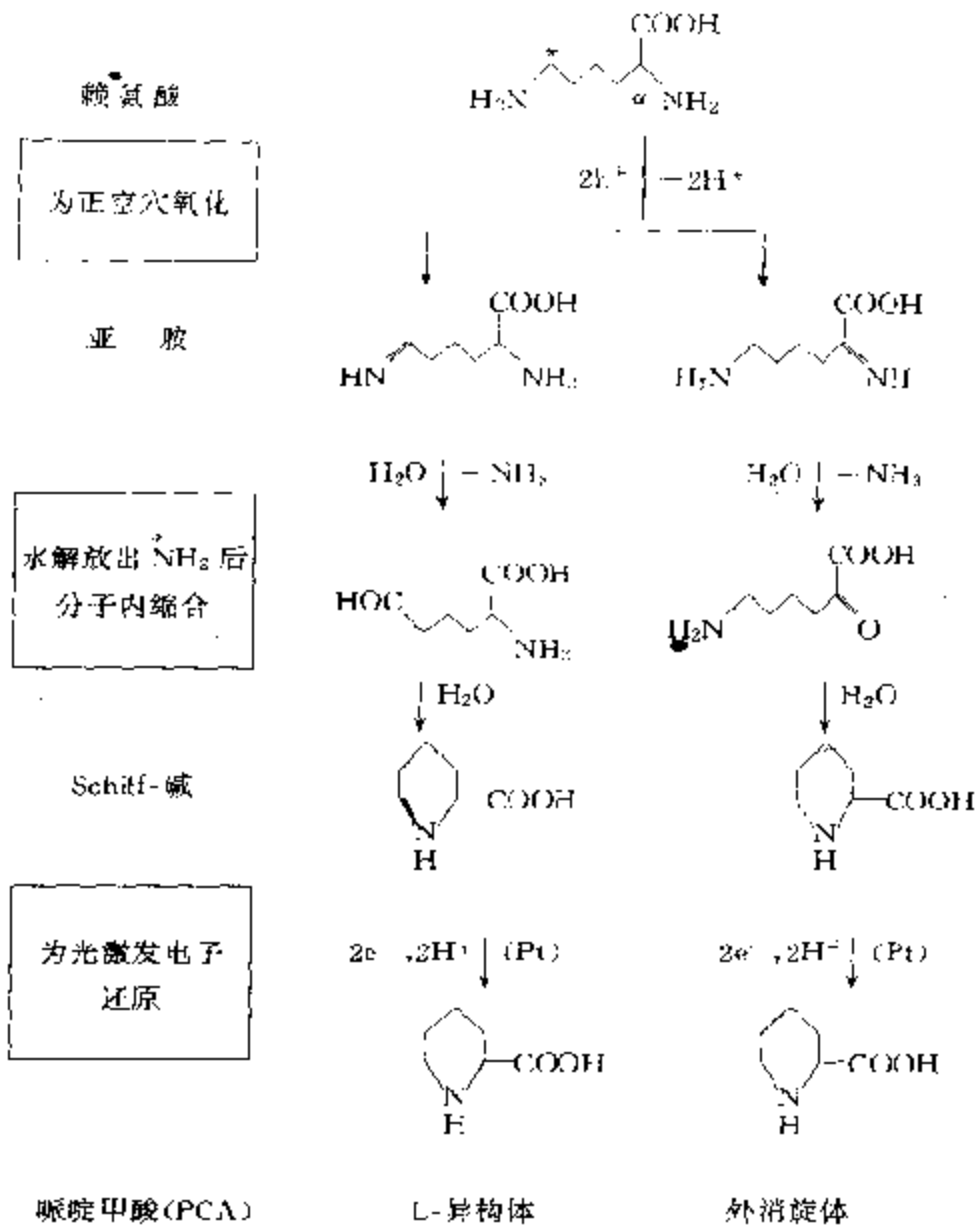


图 11-37 由 L-赖氨酸在悬浮半导体颗粒上通过氧化-还原机理光催化合成哌啶甲酸

由赖氨酸再含一个羧基的 2,6-二氨基庚二酸 (2,6-diaminopimelic acid, DAP), 通过光催化反应, 也可以获得环状的哌啶-2,6-二羧酸 (piperidine-2,6-dicarboxylic acid, PDC)。这时, 如果以 L, D 以及 Meso 的 1 : 1 : 2 的混合物为原料, 那么, 获得的将

是 PDC 的顺式和反式体的混合物,其比例随光催化剂而有很大的变化(图 11-38)。例如,如果使用负载白金  $\text{TiO}_2$  以及  $\text{CdS}$ ,几乎可以选泽性地获得顺式产品。但如果使用单独的  $\text{CdS}$ ,那么,用其他方法不易合成的反式体就可以优先生成。这里,可以明显地看出最后还原阶段的立体选择性是由光催化剂的表面状态控制的。

看来,今后需要通过负载金属以及精密控制表面部位的办法来发展选择性以及利用上述还原酶等来开发这类反应中的还原部分的活性。

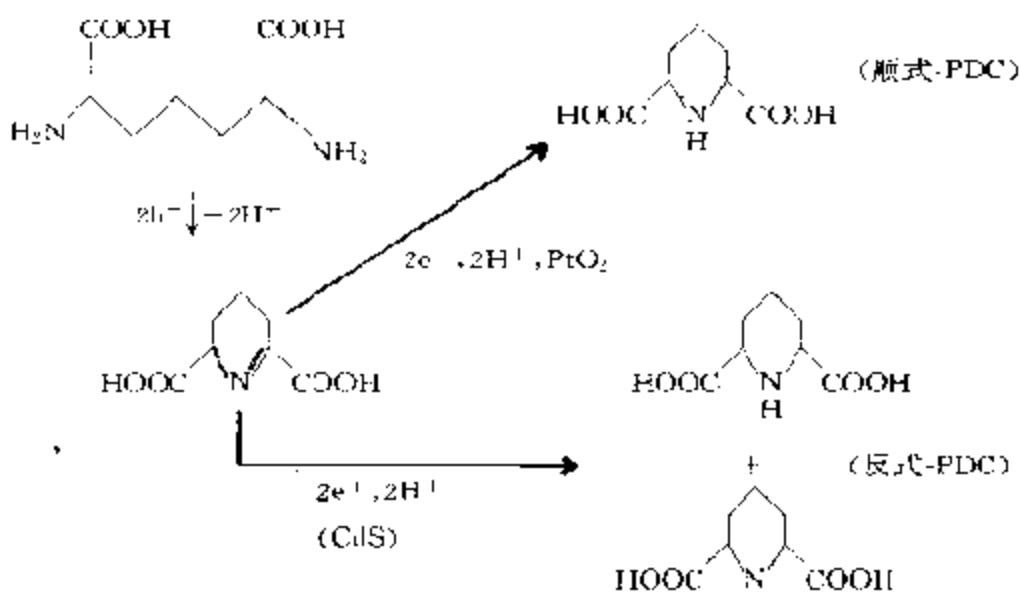


图 11 38 在不同催化剂作用下 2,6-二氨基庚二酸光催化转化成顺、反哌啶 2,6-二羧酸的机理

以上谈及的复合氧化还原型反应反映出在半导体光催化反应中,空穴以及光激发电子的氧化和还原反应可以在一个个微粒子上完成的特征。而在其他的反应体系中,当然也可能通过尚未发现的特殊的化学反应诱发产生。下面是一些最近报道的复合氧化还原反应的例子。

B. Y. Lee 等人研究了乳酸-氨体系的光催化反应,通过探讨  $\text{CdS}$  热处理和负载白金等对丙氨酸生成的影响,发现这同样是按乳酸先氧化成丙酮酸,而后再和氨缩合生成亚胺,最后再还原的复

合型反应<sup>[155]</sup>。同样,使用 CdS 的光催化反应探讨氨基酸的光催化外消旋化时发现<sup>[156]</sup>,在前述 L-赖氨酸水溶液体系的光催化反应中,由于 CdS 催化剂种类的不同,在获得少量 PCA 的同时,还获得了外消旋的赖氨酸。这也是按一旦被氧化的赖氨酸,在环化生成 Schiff-碱之前被重新还原的所谓的复合型反应机理进行的。这里使用的溶剂是重水而不是水,所以外消旋化时, $\alpha$ -位置上的氢已被重氢所取代。与此相关的还有由 J. Michalak 等人获得的当邻甲基乙酰苯以及甲基苯酰苯类在用氘(<sup>2</sup>H)标志的醇中进行半导体光催化反应时其中甲基氢被氘置换的结果<sup>[157]</sup>。据此推定的反应机理是通过空穴和乙酰苯类反应生成的阳离子自由基先被标志而后再为光激发电子还原的。这样的例子也是一种经由氧化-再还原(或者还原-再氧化)的过程。表观上并没有发生化学变化,而实际上由于已经诱发了异构、重氢的置换等反应,化学键发生了重新组合。

除此之外,与外消旋化那样的光学异构不同,由光催化反应还有几何异构化的例子<sup>[158]</sup>。例如,由商品 CdS 粉末可以使烯烃发生顺-反异构化,这里顺式烯烃被光激发电子还原生成的阴离子自由基(或者,再通过加入质子形成中性自由基),经过和体系中添加的三乙胺被空穴氧化生成的阳离子自由基进行反应即可转化成反式烯烃。这种经由氧化物和还原物相互结合而进行的反应,还有由有机导电高分子聚硫醇催化的将 CO<sub>2</sub> 插入苯酚以制水杨酸的反应<sup>[159]</sup>,其反应机理被推定为,苯酚的氧化体(自由基)和 CO<sub>2</sub> 的还原体(阴离子自由基)相互结合并进行反应。

由于可把光催化反应当作一种具有吸引力的有机合成的手段,而且具有其他合成方法所没有的特点,上面提出的主张看来还是重要的。把由氧化和还原组成的基元反应,两者组合在一起就可以使特殊的反应在一锅中(one pot)完成。这就是从研究可以明显看出的光催化反应的魔力所在。

### (3) 关于光催化反应的机理

在光催化反应中,半导体在吸光后产生的光激发电子和空穴是反应的起始活性物种。像以前所述的那样,这些活性物种可分别

诱发还原和氧化反应直至最后生成反应产物。但是,对这一过程中的基元反应细节并不十分明了。关于电子在表面上迁移等的动力学虽已有多种解释,然而在对催化剂的活性进行比较时,当论及作为助催化剂负载的金属的作用等等时,还需从精细机理对宏观机理作一些假定等等。总之对光催化反应的机理尚有待进一步明确,近年来有不少新的报道涉及这方面的研究,这里将根据近期报道,着重对在液相体系中表示光催化反应的总速度式(11-16)作一些新的解释。

(A) 关于空间电荷层 这一领域的研究大都是针对半导体电极分别在电催化和光电催化(参考下节)两个领域内进行的。在这种情况下,由于与溶剂接触的半导体表面附近生成的空间电荷层或者损耗层的电位梯度会使空穴-电子对发生分离(电荷分离),从而使光电化学反应有较高的效率。而且,由半导体杂质所决定的空间电荷层厚度可根据微粒粒度大小推测出来,对光催化来说,也常常把半导体微粒看作一种半导体电极或微电池。但是,上述情况,这里并不完全适用。

(B) 由速度公式推定的反应机理 在上述单独以  $\text{TiO}_2$  为催化剂、银离子被还原析出的光催化反应中发现,在不同的 pH 等条件下共底物 2-丙醇的氧化反应速度与银离子以及 2-丙醇的吸附浓度分别成 0 次和 1 次的关系。由于光催化反应是在半导体粒子的表面上进行的,当然会与底物的吸附浓度成比例<sup>[160]</sup>。而由空穴引起的氧化反应以及由光激发电子引起的还原反应又必然将以等摩尔数进行,这样一来,宏观的反应速度并不能用被氧化物和被还原物的吸附浓度(分别为  $p$  和  $n$ )简单的乘积表示出来。这里,假定有如图 11-39 表示的基元反应。作为讨论的前题有:(i) 成对的光激发电子和空穴,除了和反应底物相互作用消耗外,还能因再结合而消失;(ii) 自反应生成的不再相互作用的空穴和光激发电子和成对的相比,具有更高的反应活性,只能通过反应而失活;(iii) 空间电荷层不能将电子-空穴对加以分离,或者说,对反应速度并无影响。除此之外,如果假定的电子-空穴对和激(发)子(exciton)的



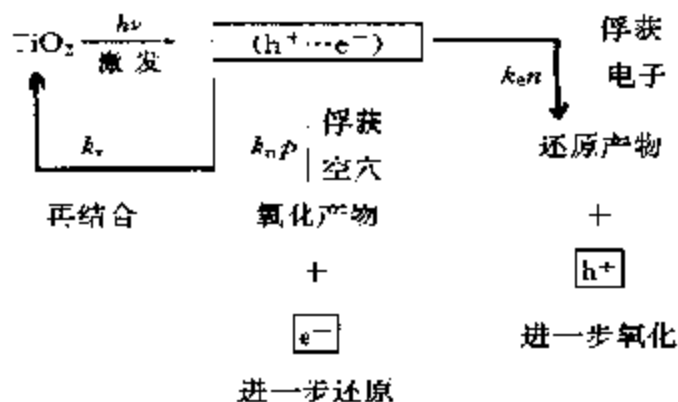


图 11-39 在  $\text{TiO}_2$  上的光催化反应机理

概念十分近似的话,那么,就无别的物理根据了,这就是为了表达光催化反应实测速度的全部假设。这些假设对在正常状态下的空穴-电子对是适用的,由此获得的总速度方程为:

$$\text{速度} = I\phi \frac{k_{hp}p + k_{cn}n}{k_r + k_{hp}p + k_{cn}n} \quad (11-16)$$

式中  $I$  和  $\phi$  分别为光强度和吸收效率。因此,空穴-电子对把那种吸附底物氧化(空穴反应)或者还原(电子反应)才是决定总反应速度的关键。实际上光催化反应的量子收率只有几个百分数,是相当低的。空穴-电子对的重新结合( $k_r$ )较之俘获底物( $k_{hp}$  和  $k_{cn}$ )的速度要快得多。这样一来,速度公式分母中有关俘获底物的项即可忽略不计。考虑到这些就和实验值相当一致了(即和底物的吸附浓度成一次关系)。

以此为依据,在对各种催化剂的活性进行比较时,上述公式也适用。未长成晶体的表面积较大的  $\text{TiO}_2$ ,通过热处理将成长为晶体并使表面积减小,但光催化活性(银的析出反应)却有所提高。这可以解释为:当表面积减小时,底物的吸附浓度( $n$ )和表面的再结合中心减少了,从而使电子-空穴的再结合( $k_r$ )也减少的关系。但这并不能预测活性的增减。这时,如果将实际的吸附浓度与  $k_{hp}/k_r$  关联,那么就可以获得随表面积减小,后者有明显增大的关系。假定因催化剂结构改变并不能引起  $k_r$  的变化,但由于晶化的关系底

物的吸附浓度( $n$ )是要减小的,这样的影响能抑制电子-空穴的再结合,结果就将使光催化活性有所提高。因此,为了获得高活性的光催化剂就要在不减少 $n$ 的情况下使 $k$ 减小,也就是说,制成表面积大而再结合中心小的结晶表面的催化剂至关重要。除此之外,由醇类脱氢和L-赖氨酸的环化可见,白金微粒的负载量的影响也可以用同样的机理加以解释。

通过以上讨论,不难看出,这样的机理相对地说较比简单,同时推导出这个速度表示式时也还含有不少近似,并不能真正反映微观的反应机理,尽管如此,利用这一实际速度公式的重现性对催化剂活性进行比较还是实用的。

### 三、半导体的光电极(催化)反应

光电催化反应可以看作是光催化和电催化反应的特例,同时具有光、电催化的特点。它是在光照下在具有不同类型(电子和离子)电导的两个导电体的界面上进行的一种催化过程。说它具有光催化的特点是由于它在光照下能产生新的可移动的载流子,而且,这样的载流子和在无光照下的电催化条件下产生的大多数载流子相比较具有更高的氧化或还原能力。这些少数的光激载流子的过剩能,可被用来克服电催化反应的大能垒,甚至可以生成可贮有部分由这些少数光激载流子产生的过剩电子能的产物。说它具有电催化的特点是它和通常的电催化反应一样,也伴随着电流的流动。

光电催化在过去15年间,主要是在企图开发一种可以利用太阳能以获得清洁能源氢的所谓光电化学电池的鼓舞下而迅速发展起来的。光电化学效应实际上早在1839年已为E. Becquerel所发现<sup>[10]</sup>。1955年,W. H. Brattain和C. G. B. Garratt根据锗电极得到的实验结果指出,Becquerel效应是由于生成半导体-电解液结的关系,从而产生了利用照射置于电解槽中的半导体电极生产化学品或电能的概念<sup>[11]</sup>,以后直至1972年,A. Fujishima和K. Honda利用n-型半导体TiO<sub>2</sub>将水在比H<sub>2</sub>O/O<sub>2</sub>对的标准氧化还

原电位负得多的情况下生产氧获得成功之后<sup>[67]</sup>才引起人们的广泛注意。这种利用半导体电极的光电化学电池被认为是将光能转变为电能和化学能的一种最有希望的发现。在以后的年代里,为了对半导体在构成这种光电化学电池中的作用有更清楚的了解,进行了大量的理论和实验工作<sup>[163]</sup>。

光电化学通常研究的是在电化学体系中涉及光能和电能以及化学能相互转化的各种过程。其中最常见的是通过光电化学反应把光能转换为电能或化学能,而其逆过程即由电能或化学能转换为光能(电致化学发光)则是不常见的。光电化学过程和光化学过程一样,如上节所述同样可以根据光激发起始步骤不同而分为由电极(相当于催化剂)的光激发而引起的和因电解液(反应物)的光激发而引起的两类过程。在前一种情况下,通常用作光电化学电池电极的不是半导体就是金属。在光电化学反应中,金属由于其结构上的特点(见本书第五章)在光照时激发能会迅速转耗为热能,大大限制了在金属电极上产生光电效应的可能性。当然,更谈不上将光能转化成化学能了。只有半导体电极,为光激发而产生的载流子电子和空穴的浓度不高,因此外加电场可以深入到电极体相,并在近表面区形成一个空间电荷层,而且有可能参与电极/电解液界面上的电化学反应,将光解转化成电能或者转化成化学能。这就是半导体光电化学太阳能电池的作用基础,也是过去数十年间对半导体电极上光电化学反应之所以特别感兴趣的原因。在后一种通过电解液激发的光电化学的情况下,由于溶液中受激离子或分子的寿命一般地说都相对地短,因此,只有在近电极层中的物质,尤其是在表面上吸附的物质才能参与所讨论的光电化学电极过程。例如作为敏化剂加入溶液的能强烈吸附在电极表面上的一些染料<sup>[164,165]</sup>以及半导体电极中具有敏化作用的杂质等等<sup>[166]</sup>。

光电化学除了研究以上两种情况之外,还包括在吸光溶液中,研究那些同光照引发的均相光化学反应产生的稳定的长寿命最终产物的电极反应。这类反应是光化学电池(photochemical cell)的理论基础。在这种电池中,因光照引起的溶液光解将在溶液中产生

氧化和还原的混合产物,利用两个仅分别对还原产物和氧化产物敏感的选择性电极,在电池中即可进行与光解反应相反的电极反应,从而在电池的外电路上就有电流通过和获得有用功<sup>[167]</sup>。尽管如此,由于在溶液和电极上不能完全消除副反应,这样的电池光能转换效率还是相当低的<sup>[168]</sup>。

通过以上介绍不难看出,当电池全部由具有电子导电的半导体或金属等电子导体构成时,在阳极上的氧化只是阴极上的简单的逆反应,在电解中不会发生净的化学变化。外电路中处于一定电位下的电子成为电池输出端的长寿命产物。在这样的情况下,不言而喻,光能仅能转换为电能(光生伏打电池)。而当电池既含有电子导体(金属、半导体)又含有离子导体(电解液、固体电解质)时,电流的流动必将在电导类型不同的两相界面上引起物质的价态发生变化,即引起相应的电化学反应,在电介质中发生了净的化学变化,在这样的情况下,光能有可能转化成化学能(光电解电池)。本书将只限于探讨后一种情况中以半导体为电极的光电化学电池,特别是用于太阳能转换的半导体光电化学电池。

## 1. 半导体电极的光(催化)化学

半导体光电化学是包括太阳能在内的光能转换为电能或化学能的理论基础,它既可以被看作光照半导体(催化剂)的电化学问题,也可以理解为半导体电极的光催化问题。可见这涉及许多学科:半导体物理、电化学、光化学和催化化学<sup>[169]</sup>,是一个综合性极强的科学。由于本书已在第五章第四节中对半导体的电子结构,在本章第一节中对半导体/电解液界面的结构和半导体电极上的电化学反应以及在第二节中对半导体的光催化作用作了系统的阐述,这里将只探讨在能量转化过程中,半导体电极特别是半导体表面和界面的催化作用。

### (1) 半导体电极/电化学活性电解液界面的能量

在本章第一节讨论电催化时,曾对电极/溶液界面的状态作过定性的描述并给出过一个模型(图 11-2),但并未涉及界面上有关

能量分布的问题。而在光照下的电极与上述在暗中的情况不同,主要讨论的将是有关能量的问题。尽管如此,在讨论电极/电解液界面上的能量问题时还得先从暗中的情况谈起。

针对半导体电极的光反应,这里先讨论半导体电极插入含氧化-还原对(例如  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ )电解液中的情况。当氧化物种( $\text{Fe}^{3+}$ )和还原物种( $\text{Fe}^{2+}$ )在溶液中和溶剂结合(溶剂化)时,各自的能级就会发生变化(下降),但不能形成单一的电子能级  $E^\circ_{\text{氧化}}$  或  $E^\circ_{\text{还原}}$ ,而是如图 11-40 所示,扩展成钟形分布的能带。因此在氧化物种的能带和还原物种的能带之间发生重叠,这里还原物种呈被电子充满的状态,而氧化物种则呈缺电子状态。而它们之间的氧化-还原电位予以定义如图 11-40 所示的  $E_{\text{redox}}$ 。已如金属的 Fermi 能级那样,被定义为“溶液的 Fermi 能级”。实际上它并不表示溶液中电子的化学位,而是电化学位,因为溶液并没有 Fermi 分布,也没有准自由电子,而仅在氧化-还原体系的还原物种中含有束缚态电子和在氧化物种中含有空能级而已<sup>[10]</sup>。

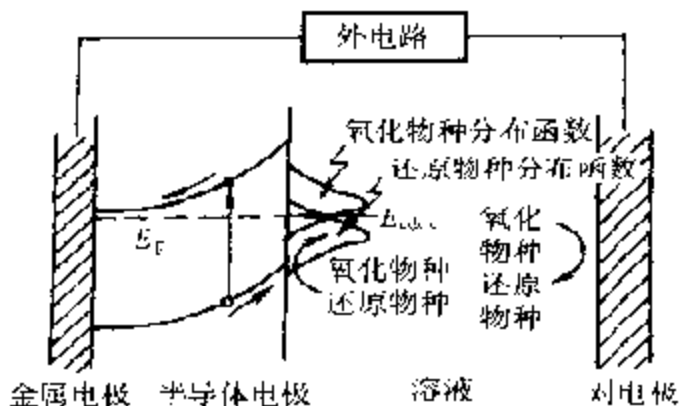


图 11-40 半导体-电解液体系中的能级分布

当半导体电极浸入含氧化-还原体系的溶液中时,在半导体溶液之间就会发生电子移动。在平衡状态下(无偏压状态),半导体的 Fermi 能级  $E_F$  和溶液的氧化-还原电位  $E_{\text{redox}}$  是一致的。例如,如果将 n-型半导体浸入氧化-还原电位很大(正电位)的溶液中,那么,

电子就会从半导体向溶液移动,这时的空间电荷层将如图 11-41 (a)所示,也就是说,由于半导体中自由电子的密度因之变小的关系,为了能使两种 Fermi 能级保持一致,半导体中的电子就会从相对深处向溶液转移。从电荷密度分布的一次和二次积分还可以得到电场强度和电位的变化[图 11-41(b)、(c)]。归根结底,把半导体浸入含氧化-还原体系的溶液中时,在半导体电极界面上就能形成像图 11-40 所示那样弯曲电场,而由光生成的空穴将从耗尽层中的电场向半导体表面迁移(图 11-40)。这样一来,溶液中的还原物种就将接受空穴变为氧化物种,而另外由光生成的电子则将向半导体内部通过外部回路流向对电极,使溶液中的氧化物种接受而变为还原物种,也就是说,不仅溶液的组成会发生变化,而且,还有一个恒定的光电流通过。

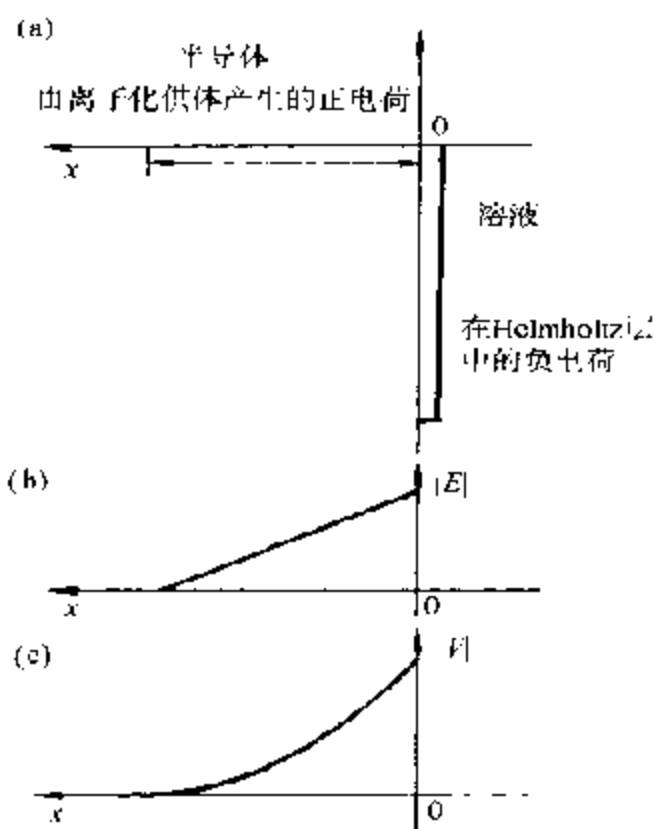


图 11-41 半导体/电解液界面的电荷分布(a)、电场强度(b)和电位(c)

(2) 半导体/电化学活性电解液界面光照下的电流-电压(I-V)特性

首先还是考虑没有光照的“在暗中”的情况。当半导体电极和对电极之间并无偏压、半导体的 Fermi 能级  $E_F$  和溶液的氧化还原电位  $E_{redox}$  一样时[图 11-42(a)],从半导体一侧越过能垒中的电子流  $J_{S \rightarrow M}$  和从金属一侧向半导体流动的电子流  $J_{M \rightarrow S}$  是相等的,总括起来,这时没有电流流动,即

$$J_0 = J_{S \rightarrow M} = J_{M \rightarrow S} \quad (11-17)$$

如果在半导体一侧附加一负的偏压( $-V$ ),那么半导体的 Fermi 能级,特别是在光照半导体中,由于所产生的自由载流子(电子和

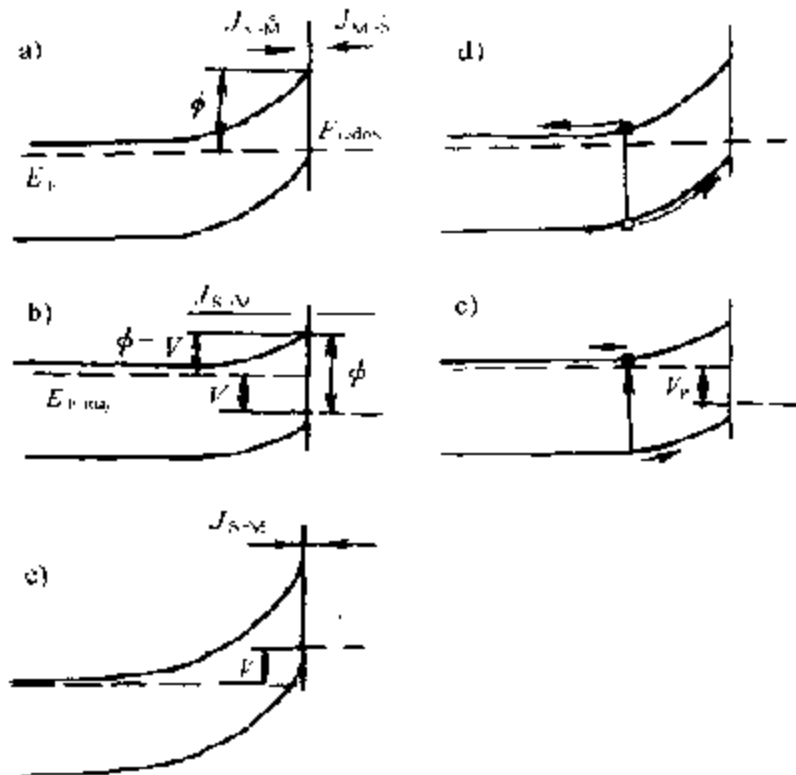


图 11-42 半导体/电解液界面处半导体的能带图(a) 在暗中、无偏压时; (b) 在暗中,正偏压; (c) 在暗中,负偏压; (d) 光照下,无偏压; (e) 光照下,正偏压

空穴)相互之间不再处于平衡,因此,这时从整体上来说就不能给

半导体电极确定一个电化学位(Fermi 能级)了。这时就要对电子和空穴分别加以考虑,把电子系统和空穴系统当作处于平衡状态之下,也就是说把半导体看作处于一种准平衡的状态,对每一种载流子分别引入一个单独的所谓准 Fermi 能级,如图 11-43 所示,利用准 Fermi 能级对系统性质进行描述。这样一来,半导体多数载流子(电子、或称为多子)的准 Fermi 能级  $E_{F,n}$  就将从溶液的氧化还原电位和偏压分离,而半导体中的能垒高度则将减少成  $(\phi - V)$  [图 11-42(b)]。结果是从半导体一侧向金属一侧流动的电子流  $J_{S \rightarrow M}$ :

$$J_{S \rightarrow M} = J_0 \exp(eV/kT) \quad (11-18)$$

将有所增加。另外,由溶液一侧向半导体一侧流动的电子流,由于从溶液向半导体一侧的能垒与偏压无关,所以是恒定的。这样一来,总电流  $J_{\text{暗}}$  变成了:

$$J_{\text{暗}} = J_0 \exp(eV/kT) - J_0 = J_0 [\exp(eV/kT) - 1] \quad (11-19)$$

由于,在  $V \gg kT/e \approx 25\text{mV}$  的范围内,电流是按指数增加的(图 11-43 中的范围 A),但是,在  $V$  很大的情况下,公式(11-19)并不

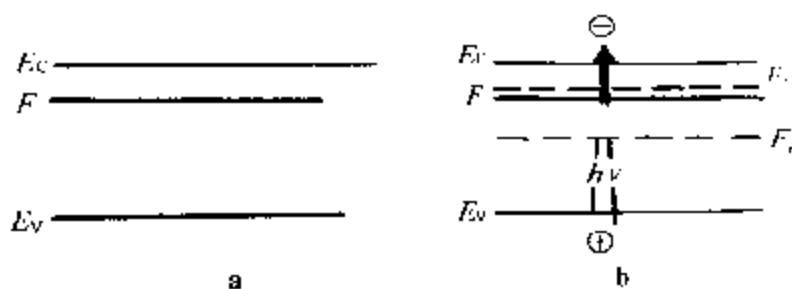


图 11-43 半导体的 Fermi 能级分裂成电子和空穴的准 Fermi 能级  
(a) 在暗中的半导体 (b) 光照下的半导体

成立,  $J$  与  $V$  的关系不大(范围 B)。这就是由于有大电流流过时,半导体-溶液之间的电荷移动速度,以及溶液体相-半导体表面之间的氧化-还原对的扩散速度必须十分迅速。简言之,就是由于这些过程是速度控制步骤的关系<sup>[17]</sup>。

当半导体一侧加入正电压(反偏压)时[图 11-42(c)]能带的挠曲度增大,这时,从半导体一侧向溶液一侧流入的电子流  $J_{S \rightarrow M}$  就



将减小,如果加入的反偏压很大,那么  $J_{S-M}$  就可以忽略不计。这时,总电流

$$J_{\text{暗}} = J_{M \rightarrow S} - J_0 \quad (11-20)$$

这时的  $J_0$  称为暗电流密度(参见图 11-44 中的扩大图)多数载流子(多子)越过能垒成为热电子,放出的暗电流为:

$$J_0 = PA^* T^2 \exp(-e\phi/kT) \quad (11-21)$$

通常  $J_0$  为一个不大的值。这里,  $P$  为电子从半导体表面向溶液一侧移动的概率。而  $A^*$  则为有效 Richardson 常数,因此,在暗中的  $I-V$  的变化特性,就像图 11-44 所示那样,具有整流性质。

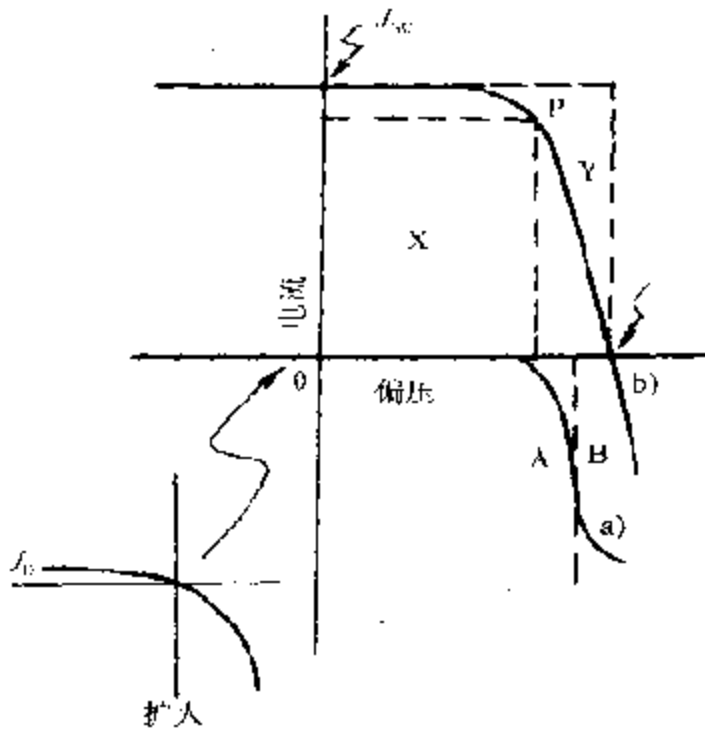


图 11-44  $I-V$  曲线(a)在暗中(b)光照下

在光照的情况下,半导体在价带中将生成空穴(少数载流子,少子),而在导带中则将生成电子。在没有产生光电势的情况下,也就是说在短路的状态下,能带的弯曲较大[图 11-42(a)],电子-空穴的分离效率较好,这时,光电流密度也就较大(图 11-44 中的  $J_{sc}$ )。当有光电势发生时,能带的弯曲较缓[图 11-42(e)],电子-空

穴的分离概率减小,光电流也随之减小,换言之,用光电流密度  $J_{光}$  和暗电流密度  $J_{暗}$  之和表示的总电流密度  $J$  将随  $J_{暗}$  增加而减少:

$$J = J_{光} + J_{暗} = J_{光} + J_0 [\exp(eV/kT) - 1] \quad (11-22)$$

因此,如图 11-43(b)所示的光照下的  $I-V$  曲线将随光电势增加的同时而减小。图中  $P$  为输出功率最大处,能量变换效率  $\eta$  将由公式

$$\eta = \frac{J_{sc} \cdot V_{oc} \cdot FF}{I_0} \quad (11-23)$$

给出。这里  $I_0$  为入射光的强度,而所谓的填充因子(Fillfactor, FF)则由图中点线组成的四边形  $x$  和  $y$  的比所决定。

当  $J_{光}$  和  $J_{暗}$  相等没有电流流过时,就相当于开路状态,因此,由式(11-22)即可得开路光电位  $V_{oc}$ 。

$$V_{oc} = kT/e \cdot \ln(J_{光}/J_0 + 1) \quad (11-24)$$

为了获得大的光电位,  $J_0$  必须较小,而能垒高度  $\phi$  必须高(见式(11-21))。

以上讨论只涉及到由多数载流子(电子)放出热电子时产生的暗电流是主要暗电流的情况,在这种情况下,由于能垒的高度较高,暗电流密度较小,别种暗电流就变得相当重要了。例如,在少数载流子(空穴)的扩散电流变得重要时,  $J_0$  将用下式表示,而和上述一样的讨论却还是成立的。

$$J_0 = eD_p n_i^2 / L_p N_D \quad (11-25)$$

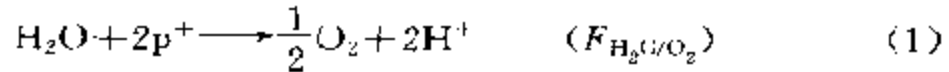
这里,  $D_p$  为空穴的扩散常数,  $n_i$  为本征载流子的密度,  $L_p$  为空穴的扩散距离,  $N_D$  则为供体的密度。当表面再结合等其他暗电流不能忽略不计时,则(11-22)式不能成立。  $J$  就只能由下列实验式给出:

$$J = J_{光} + J_0 [\exp(eV/nkT) - 1] \quad (11-26)$$

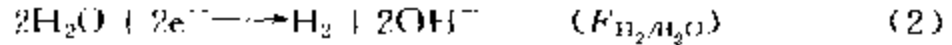
式中  $n$  称为理想因子或者  $n$  值。

### (3) 半导体/非电化学活性电解液界面的能量

以上讨论了一种阴极反应与光阳极反应互相可逆的(即含氧化-还原体系)情形。以下将讨论溶液中的氧化-还原体系在半导体电极上的可逆性都不好时的情况。例如水在阳极上氧化:



放氧,以及在阴极上还原:



放氢的电极过程,就是可逆性都不好的电化学过程。这时重要的条件是,半导体在稳定电位下应出现分离光生载流子所必须的耗尽层。图 11-45 表示由上述半导体光阳极、金属阴极和电解液的水溶液组成的光电化学电池的能级图。图中示出了水的氧化和还原反应的电化学位。和前述不同的是这时在暗中半导体阳极与金属阴极短路后的 Fermi 能级处于一个任意的位置,半导体光照时产生

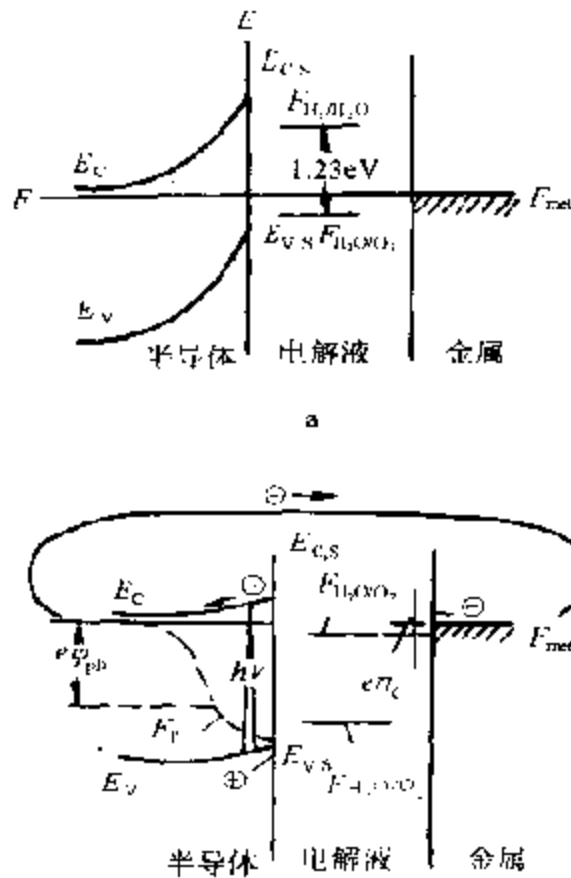
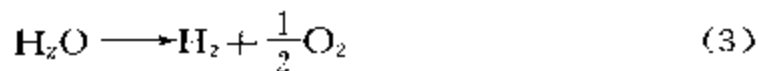


图 11-45 由 n-型半导体光阳极、金属阴极和不含可逆氧化-还原体系的溶液构成的光电化学电池的能级图

图中标出水氧化和还原反应的电化学位(a)在暗中,开路(b)光照下、短路

的电子和空穴,如前所述,电子和空穴也在耗尽层电场中发生分离但能带弯曲[图 11-42(d)],Fermi 能级上移,同时电子的准 Fermi 能级  $F_n$  也发生上移,相反,空穴的准 Fermi 能级  $F_p$  却下降,空穴的光生速率越高,其准 Fermi 能级下降越低。

在一定的光照强度下,在半导体表面上,空穴的准 Fermi 能级  $F_p$  可以达到水氧化反应的电化学位  $F_{H_2O/O_2}$ ,而电子的准 Fermi 能级  $F_n$  以及半导体的 Fermi 能级  $F$  则可达到水还原的电化学位  $F_{H_2/H_2O}$ ,当外电路形成闭合回路时,后一个反应就会转移到金属阴极上,这时在电池中,这两个反应就能开始同时进行。这样,光照时在半导体中产生的非平衡空穴和电子就能同时用来激发与之相应的反应(1)和(2),这两个反应一起构成了水分解为氢和氧的过程



这就是光能转化成化学能的光电解水电池的基本原理。

如图 11-45 所示,由于导带底  $E_{C,S}$  位于  $F_{H_2/H_2O}$  能级之上,而导带(或金属阴极)中电子的能量足以将水还原。因此,该反应在光照下能自发进行。更精确地说,对于 n-型半导体,当半导体导带电位  $\phi_{sc} < \phi_{H_2/H_2O}$  时,该反应可自发进行,对于 p-型半导体,当  $\phi_{sp} > \phi_{H_2O/O_2}$  时,则该反应可自发进行。如果这些条件得不到满足,那么,电子的能量就不足以使相应的部分反应发生,除光照光电极外,只有从外电源给电池施加一个电压后才能发生水的光解(在这种情况下,半导体中所有能级将相对于溶液发生位移)。

以上讨论了可以作为光能转换为电能和化学能的两种光电化学电池的理论基础。它们之间的共同特点可概括为:(1)用以分离光生电荷-电子和空穴的是半导体中的耗尽层电场;(2)电子参与的电化学反应在金属对电极上进行,这不仅保证了光电解产物能在空间上进行分离,而且,因超电压产生的能量损耗也能在一定程度上有所减少,因为在电催化活性上,金属电极的一般都优于半导体电极的,即便仅对于其中一部分反应。

#### (4) 半导体电极的光腐蚀

以半导体为电极的光电化学电池的严重缺点是半导体电极在和电解质接触时为电解质所腐蚀,这个问题在光照下更为严重。许多半导体在阳极和阴极极化过程中甚至可被分解。通常,阴极分解反应是在导带电子,而阳极分解反应则是在价带空穴的参与下实现的。例如,在水溶液中某些电极(例如 ZnO, CdS)在强阴极极化过程中,电极分解并伴随有在电极表面上金属的沉积过程,而在阳极极化过程中,在电极材料分解的同时还会在其表面上(例如在 Si 上)形成不导电的氧化物膜或金属离子向溶液的迁移(例如,对于 GaAs 或 CdS 等),这些问题大大地限制了光电化学电池的使用寿命。

下面列举一些简单的并为大家所熟知的例子来说明这一现象及其用作电极时对电池的危害性。

(A) Ge 和 Si 半导体电化学创始于 1955 年 W. H. Brattain 和 C. G. B. Garrett<sup>[162]</sup>对 Ge 单晶电极功能的研究。如图 11-46 示出的是 n 型 Ge 电极在暗中和在光照下的电流-电位曲线。如图所

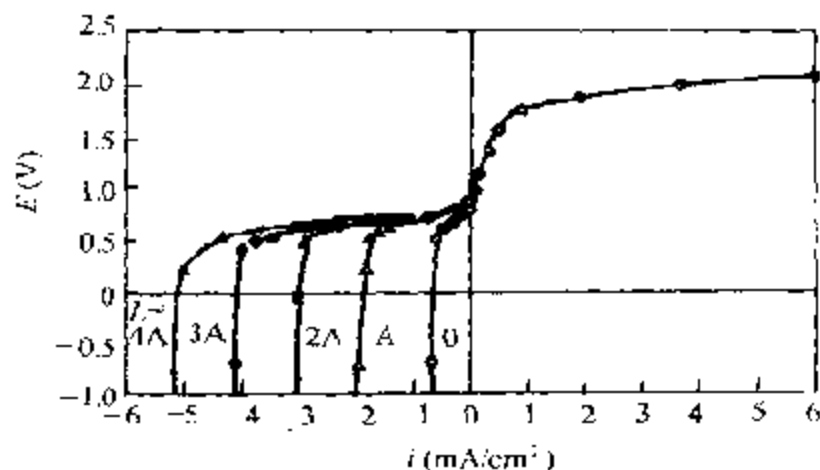
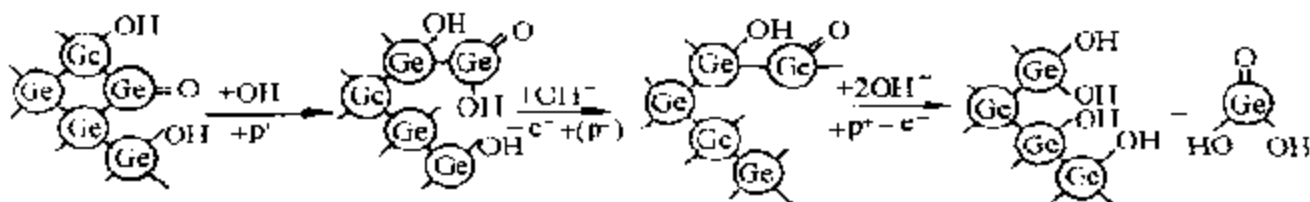


图 11-46 n-型 Ge 电极的电流-电位曲线 0.1 mol/L KOH 中,  
L: 光强度,这里还原电位、还原电流以正号表示<sup>[162]</sup>

示,氧化电流在暗中小,通过光照可有所增加;另外,还给出了饱和电流。对 p-型,则在暗中就大量的氧化电流流过。根据以上实验结果,提出了氧化反应乃是与空穴有关的一种溶解反应,H. Gerischer 通过下列反应解释了这个反应的机理<sup>[172]</sup>:



在还原反应中有氢发生,这和导带中的电子参与有关。显然在光照下就会出现 p-型电极。

Si-电极也已详细研究过<sup>[133]</sup>。图 11-47 给出的是光照对 n-型 Si 电极阳极溶解反应的影响。

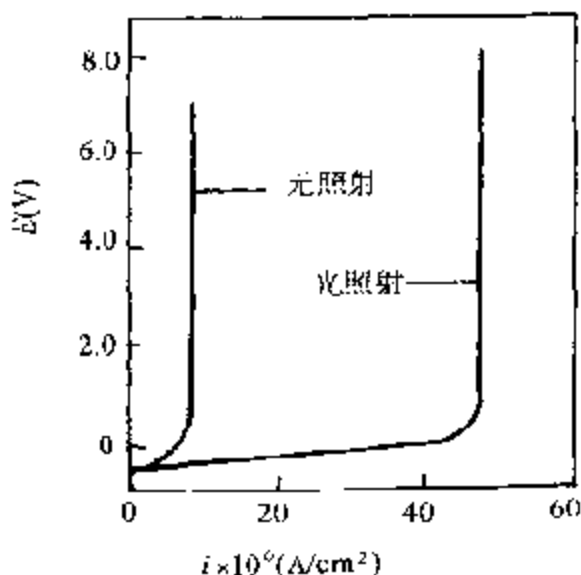


图 11-47 n-型 Si 电极的电流-电位曲线<sup>[133]</sup>

(B) ZnO 和 CdS ZnO 是禁带宽为 3.2eV 的 Wurtz 型晶体结构的 n-型半导体,作为电极的电化学也已详细研究过。在暗中的电流-电位曲线具有和宽禁带 n-型半导体共同的特点,即一方面具有相当超电压的发生氢的还原反应,可以满足 Tafel 公式,另一方面,即使加入相当正的电压也没有氧化电流。然而当用能量高于禁带宽(3.2eV)的光,例如 385nm 的短波光照射时,阳极电流会有所增大,图 11-48 表明氧化电流是与光强度成比例增大的。图 11-49 则为氧化电流与照射光波长的关系。

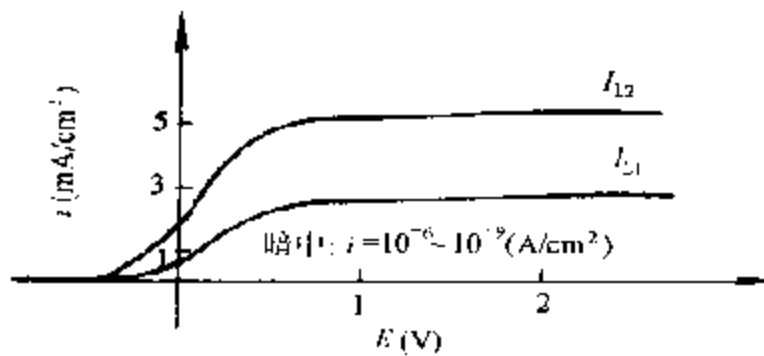


图 11.48 ZnO 单晶电极的电流-电位曲线  $\text{H}_2\text{SO}_4$  水溶液 ( $\text{pH}=3$ )<sup>[174]</sup>,  $I_{12} \sim 2I_{21}$

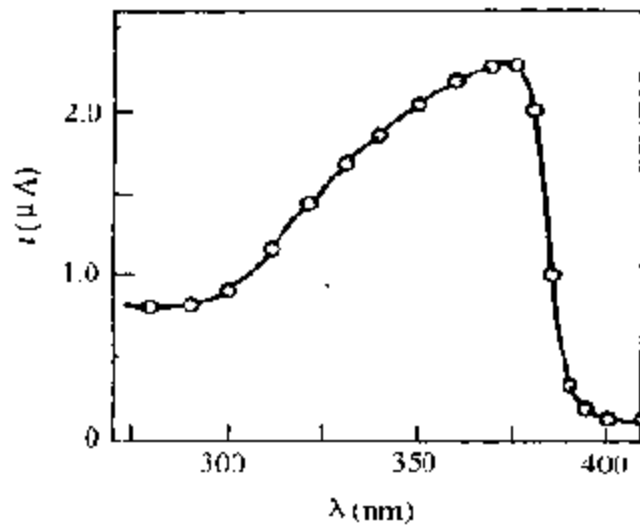
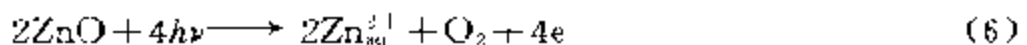
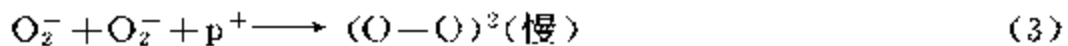
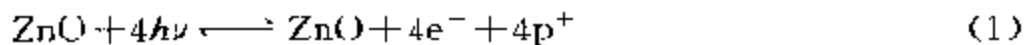


图 11.49 ZnO 电极的氧化电流和照射光波长的关系  
狭缝宽: 10mm<sup>[175]</sup>

氧化反应是因光激发在价带上生成的空穴引起 ZnO 溶解的反应。这个反应的机理已详细研究, H. Gerischer 认为是按以下次序进行的<sup>[174]</sup>:



ZnO 电极的还原反应与电子有关并受光照的影响。S. R. Morrison<sup>[176]</sup>等人曾对 ZnO 单晶上的铁氰阴离子的还原反应作过详细研究,认为速度控制步骤是导带向吸附铁氰阴离子转移电子的不可逆性,并从表面电子数、电容-电位的关系求得了还原速度。

CdS 是禁带宽为 2.4eV 的 n-型半导体,CdS 单晶电极在光照下能产生光电位,这时即发生溶解反应。认为这一溶解过程和价带在光激发下产生的空穴有关<sup>[177]</sup>:



也就是说和 ZnO 的光电极反应类似。

但是在详细测定 CdS 电解液界面的微分容量时发现,在阴极极化的情况下 CdS 还可以被还原分解,在表面上生成金属镉。从图 11-50 所示的循环伏安图可见,光照下分解反应系按下式进行:

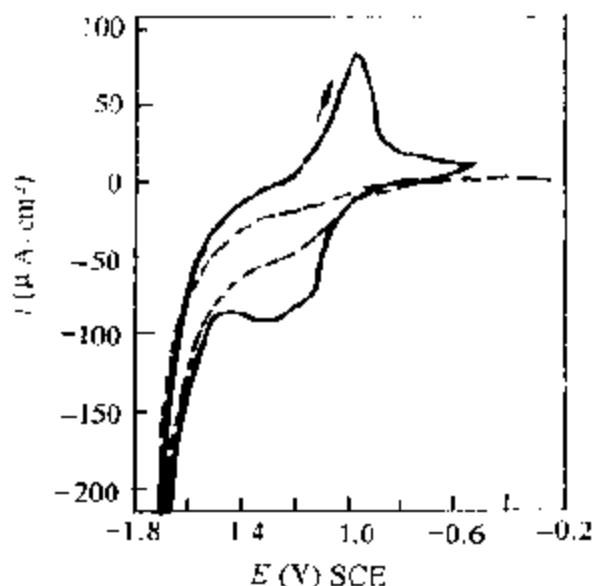


图 11-50 在 1mol/L KCl 溶液中 CdS 单晶电极的循环伏安曲线<sup>[178]</sup>  
扫描速度 10mV/s 在暗中,-----在  $h\nu > E_g$  光照下

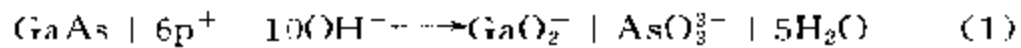
(C) GaAs 和 GaP 周期表中的 III 族(Ga, In, Al 等)和 V 族(As, P, Sb 等)的化学当量化合物;GaAs, InAs, GaP, InSb 等,即所谓的 III—V 族半导体与 Ge 和 Si 的性质不同。

GaAs 的禁带宽为 1.35eV,很容易制成单晶,其电化学性质



也详细研究过。在电解液中具有氧化-还原功能和有光电效应。n型 GaAs 电极光电流和光电位的产生也是由表面光照后产生的电子和空穴引起的。n-型和 p-型 GaAs 的阳极溶解反应明显不同。如图 11-51 所示, n 型的溶解反应受到一定限制, 受入射光强度的影响<sup>[179,180]</sup>, 可见是与空穴有关的反应。认为需有 6 个空穴才能进行。

在碱性溶液中可表示为:



在酸性溶液中:

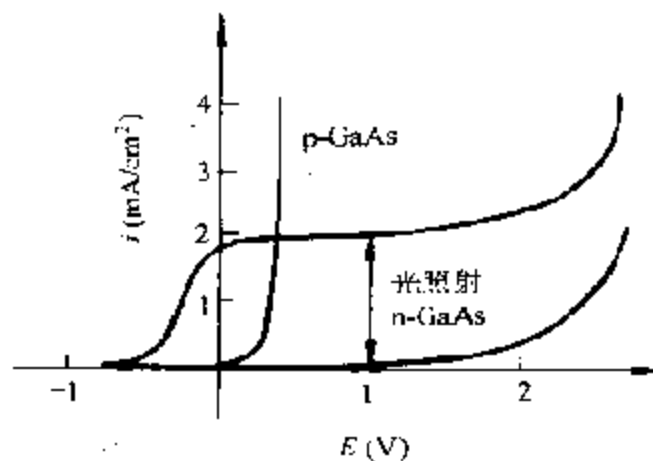
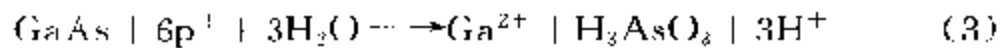
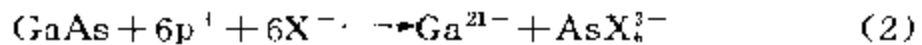


图 11-51 n-型和 p-型 GaAs 单晶电极在阳极极化时的电流-电位曲线<sup>[179]</sup>在  $2\text{NH}_4\text{SO}_4$  中

对产生  $\text{H}_2$  和氧化-还原反应所作研究表明, 如图 11-52 所示, 刚好和图 11-51 相反, 这时 p 型的有极限电流, 受光强度的影响。

GaP 是具有  $2\text{eV}$  以上禁带宽的一类半导体。由于添加不同的杂质可以生成各种各样的 n-型和 p-型半导体。其中之一即为禁带宽为  $2.35\text{eV}$  的 GaP。图 11-53 示出的是 n-型和 p-型的电流-电位曲线。在阳极反应中可使 GaP 溶解。通过电解液的分析提出了如下的反应过程<sup>[181]</sup>:

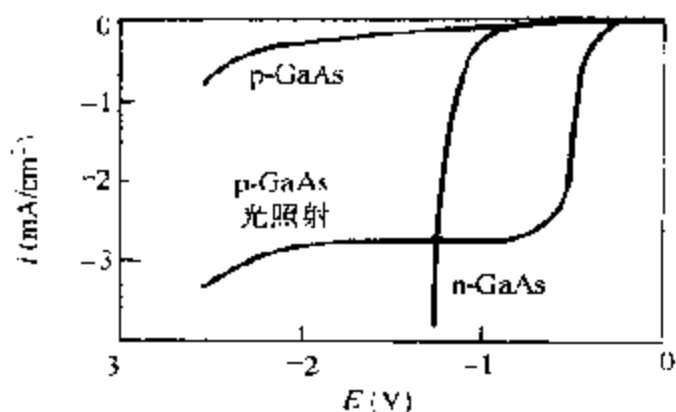


图 11.52 n 型和 p 型 GaAs 电极在阴极极化时的电流-电位曲线<sup>[180]</sup>  
在 3mol/L NaOH 中

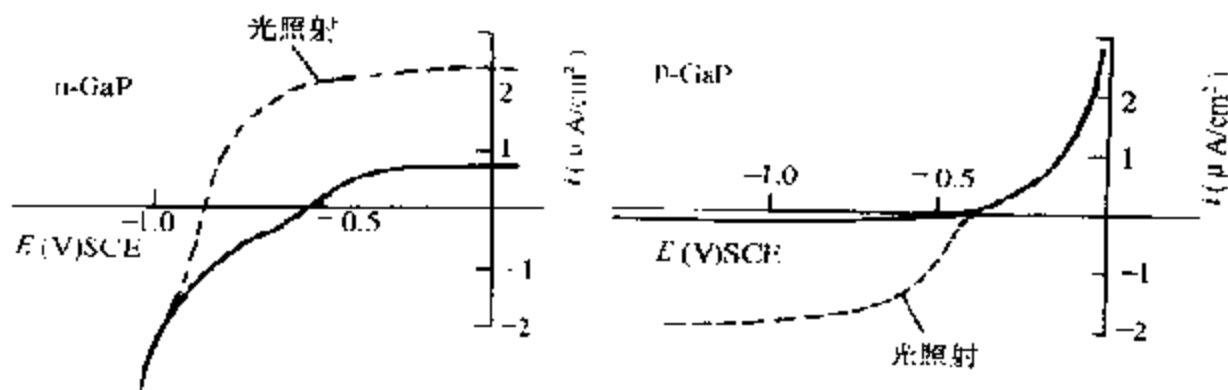
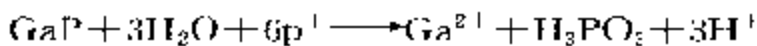


图 11.53 n 型(左)和 p 型(右)GaP 电极的电流-电位曲线<sup>[181]</sup>

在酸性溶液中



在碱性溶液中



由图可见, p-型电极在光照下将在比标准的氢生成电位更正的情况下产生氢。这表明在光电化学电池中可以利用 p-型 GaP 电极作为正电极。

(D)  $\text{TiO}_2$ , 钙钛石型复合氧化物及其他氧化物由太阳能制氢的光电化学电池中使用的半导体光阳极, 迄今为止, 主要是一些氧化物, 尤其是  $\text{TiO}_2$  曾被用作研究光电解水的标准电极。这种材料

的主要优点是由于通常为高价氧化物,即使在高阳极电位下也不发生降解。

大多数氧化物的缺点是禁带宽度很大,对于  $\text{TiO}_2$ , 约 3 eV;  $\text{SrTiO}_3$ , 3.2 eV;  $\text{BaTiO}_3$ , 3.3 eV;  $\text{KTaO}_3$ , 3.5 eV。因此,这些材料仅对紫外光敏感,而在太阳光谱中,尤其在地球表面附近,几乎没有紫外光。所以,这些材料大都不适用于太阳能的转换。

为从具有窄禁带因而对可见光敏感的半导体氧化物中选择光阳极材料,尽管人们作了不懈的努力,然而都很难克服下述困难,即在水溶液中,由氧化物半导体中氧的  $2p$  轨道形成的价带顶  $E_{v,s}$ ,可能由于晶格氧和水中氧的相互作用,在能量上不可避免地会受到一定的牵制,使  $E_{v,s}$  远低于  $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$  体系的电学位,从而导致在能量转化过程中要耗损不必要的能量。因此,当使用禁带较窄的氧化物 ( $\text{WO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  等) 时,  $E_{v,s}$  的位置几乎保持不变而导带底  $E_{c,s}$  将有所降低。同时,所有氧化物由下式算出的平带电位都向较正值位移(图 11-54): 并且很快就变得比氢电极的可逆电位更正。因此,导带电子的能量就不足以从水中析出氢。这样一来,由于  $E_g$  值减小而对可见光灵敏度的增加就被分接外电压引起的损耗补偿了<sup>[182]</sup>。

$$\varphi_p(\text{NHE}) = 2.94 - E_g(\text{V}) \quad (11-27)$$

$\text{TiO}_2$  有三种晶格变体:金红石、锐钛矿和板钛矿。此外,还有非晶形材料。其中,金红石 ( $E_g$ : 3eV) 表现出有最好的光敏性。但其平带电位稍正于可逆氢电极电位(见图 11-54),所以在含有由金红石组成的电池中不会自发发生水的光电解,只有当施加外电压时 ( $\sim 0.5\text{V}$ ) 才有光电解发生。锐钛矿的禁带宽度稍大些 ( $\sim 3.2\text{eV}$ ), 其平带电位比可逆氢电极电位负 0.1V。这一点十分重要,特别是把它作为悬浮体进行水的光解时,因为在这种情况下无法施加外电压(见第十二章第二节之 3。粉末半导体对水的完全光解)。 $\text{TiO}_2$  电极的弱点是禁带较宽,此外,由带间电子跃迁所导致的光吸收系数随光量子能量的增长非常平缓。在光波长约为 340nm 时达到了最大值<sup>[183]</sup>。在  $\text{TiO}_2$  中深度约为空间电荷层厚度

(约  $10^{-6}\text{cm}$ ) 之处仅能吸收短波光波, 在更深的地方才能吸收长波光波, 而这里产生的空穴不能达到电极表面, 只能重新结合, 因而对光电流没有贡献。单晶样品表现出最好的光电化学特性, 光电流最大量子产率 ( $\lambda = 330\text{nm}$ ) 可接近于 1。

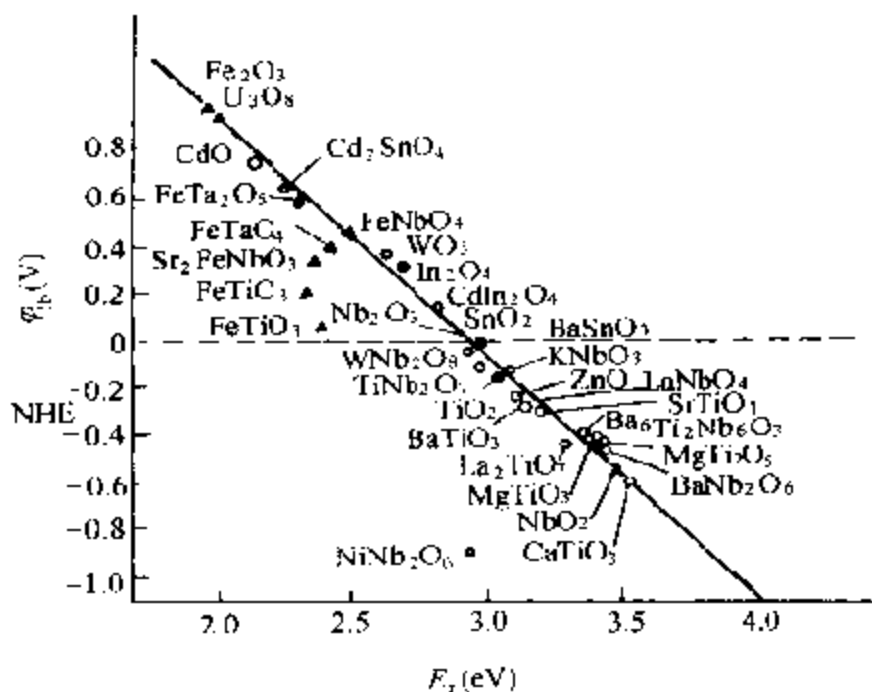


图 11.4 在电解质水溶液中氧化物半导体的平带电位对禁带宽度的依赖关系  
 $\Delta$ : 具有部分填充  $d$ -能级的氧化物,  
 电位相对于饱和甘汞电极, NHE 代表标准氢电极

钙钛石型复合氧化物, 如  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{BaTiO}_3$  和  $\text{KTaO}_3$  等的禁带都较宽, 但导带底却位于水还原产生氢的电化学位  $F_{\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}}$  之上, 因此在不加外压的情况下就能使水发生分解, 其中以单晶  $\text{SrTiO}_3$  的活性为最大。对于单色光(光量子能量为  $3.8\text{eV}$ )效率能达 20%, 对于太阳能, 则效率很小。

$\text{WO}_3$ ,  $\text{FeO}_3$  和  $\text{In}_2\text{O}_3$  等的禁带较窄, 分别为 2.7, 2.2 和  $2.8\text{eV}$ 。对可见光很敏感, 但是, 由于前面提到的原因, 只能在光助电解条件下用于水的分解, 在太阳光照下, 其效率一般不超过

1%。对于  $\text{In}_2\text{O}_3$  电极, 光电流量子产率达 0.9 (光波长为 310nm)<sup>[184]</sup>, 对于  $\text{WO}_3$  电极, 达 0.6 (350nm),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  和  $\text{WO}_3$  的稳定性比  $\text{TiO}_2$  或  $\text{SrTiO}_3$  稍差。

由以上简单的介绍可见, 半导体电极除了可在阳极极化的情况下溶解之外, 还可以通过电解还原反应溶解。对许多已经在使用中的半导体, 总的说来, 如上所述, 其溶解反应的机理以及生成物均已作过详细研究。其在溶解反应中生成的产物及一些有关参数按半导体类别见表 11-2。

表 11-2 各种半导体的分解<sup>[185]</sup>

半导体	$\Delta E$ (eV)	氧化分解 产物	空穴参与率 (%)	还原反应 生成物
Ge	0.66	$\text{Ge}^{4+}$	50~70	$\text{GeH}_4$ (0.3%)
Si	1.09	$\text{Si}^{2-}, (\text{Si}^{4+})$	Ca 100	?
GaAs	1.35	$\text{Ga}^{3+}, \text{As}^{3-}$	Ca 95.8	$\text{AsH}_3$ (<0.1%)
CdTe	1.59	$\text{Cd}^{2+}, \text{Te}^{4+}$ (?)	(?)	$\text{Cd}, \text{H}_2\text{Te} \xrightarrow{1/2\text{O}_2} \text{H}_2\text{O}, \text{Te}$
CdSe	1.74	$\text{Cd}^{2+}, \text{Se}^{2-}$	Ca 90	$\text{Cd}, \text{H}_2\text{Se}$ (?)
CuO	1.95	$\text{Cu}^{2+}, \frac{1}{2}\text{O}_2$	?	$\text{Cu}, \text{H}_2\text{O}$
CdO	2.2	$\text{Cd}^{2+}, \frac{1}{2}\text{O}_2$	?	$\text{Cd}, \text{H}_2\text{O}$
GaP	2.35	$\text{Ga}^{3+}, \text{P}$ 或 $\text{P}^{3-}$	Ca 100	?
CdS	2.40	$\text{Cd}^{2+}, \text{S}$	Ca 100	$\text{Cd}, \text{H}_2\text{S}$
ZnO	3.30	$\text{Zn}^{2+}, \frac{1}{2}\text{O}_2$	Ca 100	$\text{Zn}, \text{H}_2\text{O}$

半导体电极的稳定性, 即寿命, 从根本上说, 有赖于电池中的有用反应是否比光腐蚀反应进行得快这个基础。例如, 如果电解液中的氧化还原体系是高度可逆的, 还原组分的氧化反应就能够成功地与电极材料的阳极光分解反应竞争光生空穴, 从而即可达到抑制光腐蚀的目的。下面就从准热力学角度来对这一可控制光腐

蚀的可能性作一些理论上的分析<sup>[186]</sup>。如果将腐蚀看作一个实际的氧化-还原反应,那么利用热力学有关参数就可以方便地获得腐蚀倾向性的判据。众所周知,在一个含有氧化-还原体系的可逆电池中,可逆电极电位为:

$$\varphi = \varphi_0 + \frac{kT}{n\epsilon} \ln \frac{C_{\text{氧化}}}{C_{\text{还原}}} \quad (11-28)$$

式中  $\varphi_0$  为标准电极电位。 $\varphi$  与氧化-还原的电化学位  $F_{\text{redox}}$  之间有如下关系:

$$F_{\text{redox}} = -e\varphi + \text{常数} \quad (11-29)$$

前已述及,在平衡条件下,氧化-还原体系的电化学位  $F_{\text{redox}}$  将和半导体的 Fermi 能级  $E_F$  相等(即)

$$F = F_{\text{redox}} \text{ 或 } \varphi = \varphi^p \quad (11-30)$$

而发生阳极反应的条件可表示为:

$$F < F_{\text{redox}} \text{ 或 } \varphi > \varphi^p \quad (11-31a)$$

发生阴极反应则须:

$$F > F_{\text{redox}} \text{ 或 } \varphi < \varphi^p \quad (11-31b)$$

如果可以满足式(30)中的任一条件,那么,相应的反应在热力学上就成为可能的。同理,分别由电子和空穴参与而引起的阴极和阳极反应的电化学位  $F_{\text{dec},n}$  和  $F_{\text{dec},p}$  就可用来判断光腐蚀的倾向,可能发生腐蚀反应的热力学条件可表示为:

$$\text{对于阳极分解: } F < F_{\text{dec},p} \text{ 或 } \varphi > \varphi_{\text{dec},p}^p \quad (11-32a)$$

$$\text{对于阴极分解: } F > F_{\text{dec},n} \text{ 或 } \varphi < \varphi_{\text{dec},n}^p \quad (11-32b)$$

已有一些根据热力学数据计算出的几种重要半导体电极材料的这些值<sup>[187]</sup>如图 11-55 所示。简言之,如果在半导体电极的极化过程中,电极的 Fermi 能级达到电化学位  $F_{\text{dec},n}$  或  $F_{\text{dec},p}$ ,那么就有可能发生电极的腐蚀性破坏。当然,实际上由于动力学的限制因素,反应有可能被抑制,在大多数情况下,电极反应的动力学而非热力学特性才是对半导体电极的腐蚀和光腐蚀起决定作用的因素。

通常, Fermi 能级  $F$  可能的变化范围以及因而所能达到的电极电位的范围受半导体禁带的限制,因此,如果在能级图中的

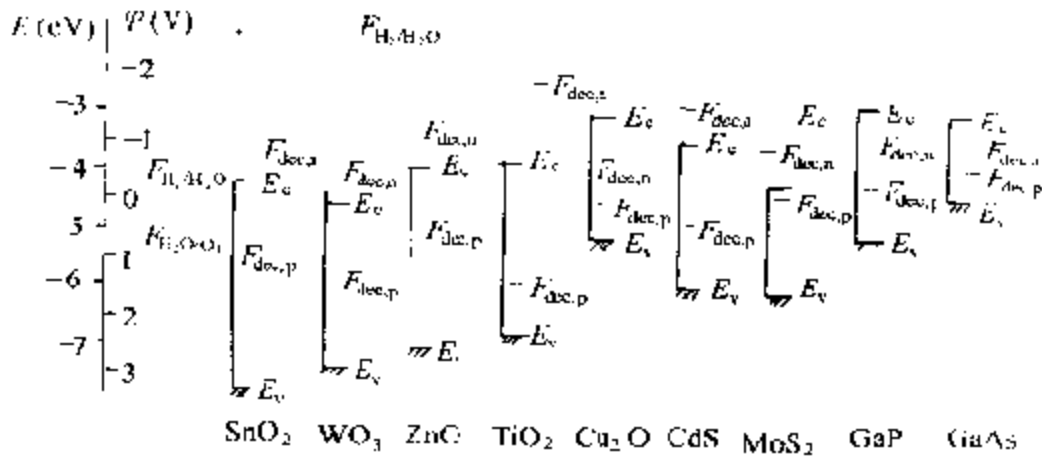


图 11-55 一些重要半导体的阳极和阴极分解反应的电化学位与导带底能级和价带顶能级以及水氧化-还原反应的电化学位<sup>[187]</sup>.

$F_{dec,n}$  或  $F_{dec,p}$  位于导带或价带之中, 那么就不可能达到这个能级, 这样一来, 半导体在热力学上就能免于腐蚀。因而, 当两个分解反应的电化学位均位于禁带之外时, 半导体就绝对不会被腐蚀。从图 11-55 可以看出, 更常见的情况是半导体不是抗阴极分解 (例如  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  和  $\text{MoS}_2$ ) 就是抗阳极分解。如果  $F_{dec,n}$  和  $F_{dec,p}$  均位于禁带之中 (例如,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{GaP}$  和  $\text{GaAs}$ ), 那么, 在阳极和阴极极化过程中, 半导体原则上就有可能分解。

在光照下的腐蚀问题也可以用相同的方法处理。根据准热力学方法, 光照半导体中电子和空穴的准 Fermi 能级 ( $F_n$ ) 和 ( $F_p$ ) 发生的位移, 会使分解反应加速。因此, 式 (11-32) 应加以修改。为使空穴参与的半导体阳极光分解反应发生必须满足条件:

$$F_p < F_{dec,p} \quad (11-33a)$$

同样, 为使导带电子参与的半导体阴极分解反应发生, 应满足条件:

$$F_n > F_{dec,n} \quad (11-33b)$$

以上从理论上分析了通过控制半导体自身的电化学位以避免光腐蚀的可能性, 但是, 当光照强度增加时, 半导体的准 Fermi 能

级  $E_n$  或  $E_p$  都会继续发生位移的,因此,单独依靠半导体自身电化学位的变化,实际上很难达到调节的目的。众所周知,当  $E_n$  和  $E_p$  随光照强度而发生位移时,在所有可能发生的阴极反应中,平衡电位较正的反应可能首先发生;而在所有可能发生的阳极反应中,平衡电位最负的反应可能首先发生。所以,通过在溶液中加入适当的氧化剂或还原剂,例如,使用比半导体电极更易氧化的还原剂,即其氧化电位比阳极分解电位更负时,  $\varphi^\circ < \varphi_{\text{dec},p}$  或  $F_{\text{redox}} > F_{\text{dec},p}$ , 就可以避免阳极光腐蚀;相反,使用比半导体电极更易还原的氧化剂,  $\varphi^\circ > \varphi_{\text{dec},n}$  或  $F_{\text{redox}} < F_{\text{dec},n}$  就可以阻止阴极的分解等等。这种通过牺牲体系保护剂以控制半导体的光腐蚀作用,已在光能转化为电能的光电化学电池中获得了应用,如在  $\text{Se}^{2-}$  溶液中使用 n-GaAs 阳电极的电池。

除了上述利用在电解液中添加高度可逆的氧化-还原体系,使还原组分的氧化反应能够成功地与电极材料的阳极光分解反应竞争光生空穴,或者,氧化组分的还原反应能够与阴极光分解反应竞争光生电子以控制光腐蚀。此外,近年来利用半导体材料在有机溶剂中不易腐蚀的性质以控制光腐蚀的方法也得到了广泛应用。另外,还有利用在半导体电极上直接涂覆金属膜和高分子层的办法,这将在以下章节中结合太阳能转换为电能——再生式光电化学电池以及太阳能转换为化学能的介绍中作较详细的说明。

## 2. 太阳能转换为电能.再生式光电化学电池

再生式光电化学电池又称液结式太阳能电池,这是相对于由半导体/金属接触界面(所谓的 Schottky 二极管)组成的固体太阳能电池(另一种固体太阳能电池,由半导体的 p-n 结组成)而言的<sup>[107]</sup>,其基本原理已在本节 1 之(2)中作了阐述。参考图 11-41 可见,只要把这种电化学电池中中间的电解液部分除去,使半导体相和金属相直接接触就可以制成固态 Schottky 的二极管——固态太阳能电池。在两种电池中,半导体中载流子的产生和传输是相似的,所不同的只是在固体太阳能电池中光生空穴从半导体直接向



金属中传递,而在光电化学电池中,电荷从半导体向金属的传递,还包括在电池电极上发生的作为中间步骤的两个电化学反应(正向的和逆向的)。

由一个三相的半导体-电解液-金属体系取代由半导体-金属直接接触的体系时,首先,不会发生需要通过金属层照射半导体的问题,从而可以避免因金属吸收部分光能而损耗能量,不管金属层有多薄。这里,光通过电解液投射在半导体上,至少在原则上提供了一种消除这种干扰的方法。其次,这两种电池的界面是完全不同的,在固体太阳能电池的情况下,在两个固相的接触界面上,例如,由于品格的不匹配就会产生机械应力等一类可以引起电损耗的不希望的缺点,相反,与液相接触的半导体表面却可在一定意义上保持“完好”,有希望获得较高的光电化学能量转换效率。当然,利用液-固接触也有缺点,例如,电解液对半导体、金属的腐蚀、离子交换等等,另外电极-溶液界面的电荷传递速率也并不总是足够高的等等。

截止目前为止,已研制成功多种再生式光电化学电池,其中最具有代表性的列于表 11-3,制造液结式太阳能电池的主要障碍,如前所述,是半导体电极的光腐蚀,它极大地限制了这类电池的使用寿命。这里,被广泛引起注意的防止腐蚀的方法是利用非水溶液的办法<sup>[136]</sup>,因为利用这种保护半导体的方法,允许使用具有最佳禁带宽度的材料,如 GaAs, InP, CdTe, MoSe<sub>2</sub> 和 Si 等作为光阳极,而且所得太阳能转换效率已达到可和固态太阳能电池相匹敌的程度。除了电极材料及其防腐方法之外,所用电解液也需满足一定的要求,例如,(1) 溶液中的氧化还原体系的可逆电位  $\varphi$  应满足  $\varphi > \varphi_{\text{F}}$  和  $\varphi < \varphi_{\text{dec,n}}$  (对 n-型半导体电极) 或  $\varphi < \varphi_{\text{F}}$  和  $\varphi > \varphi_{\text{dec,p}}$  (对 p-型半导体电极),差值  $(\varphi - \varphi_{\text{F}})$  应尽可能的大。(2) 在电池电极上发生的电化学反应应高度可逆,换言之,超电压应尽可能地小。(3) 比电阻应小。(4) 在可见光谱区的透光度应相当大等。

#### (1) 硅电极再生式光电化学电池

现在,利用硅及砷化镓已能制出高效率的固态及液结式太阳

能电池。在光电化学电池中, n-型半导体硅为最常用的光阳极, 利用单晶电极已达最大效率, 对非晶材料制成的电极也进行过试验。像水溶液中的碘离子或溴离子, 或非水(甲醇)溶液中的二茂铁衍生物之类的还原剂被用作保护硅以免发生光分解。下面将以浸入非水溶液中的未经修饰的硅电极制成的液结太阳能电池为例, 说明这类电池的基本结构和相应的功能。

表 11-3 再生式光电化学电池及效率

光电化学电池	效率 <sup>a)</sup> (%)	参考文献
n-GaAs(单晶) K <sub>2</sub> Se-K <sub>2</sub> Se <sub>2</sub> -KOH C	12	[188]
n-GaAs(多晶) K <sub>2</sub> Se-K <sub>2</sub> Se <sub>2</sub> -KOH C	7.8	[188]
n-GaAs(单晶) K <sub>2</sub> Se-K <sub>2</sub> Se <sub>2</sub> -KOH C	15	[189]
n-GaAs <sub>1-x</sub> P <sub>x</sub> (外延生长晶体)  二茂铁-二茂铁正离子  (乙醇溶液)   Pt	13.2	[190]
n-CdSe(单晶)-Na <sub>2</sub> S-Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> -NaOH C	7.5	[191]
n-CdSe(多晶)-Na <sub>2</sub> S-Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> -NaOH C	5.1	[191]
p- <i>IrP</i> (单晶) VCl <sub>3</sub> -VCl <sub>2</sub> -HCl C	11.5	[188]
p- <i>IrP</i> (多晶) VCl <sub>3</sub> -VCl <sub>2</sub> -HCl C	7	[192]
n-Si(单晶) HBr-Br <sub>2</sub>  Pt	11.4	[193]
n-Si(单晶) 二茂铁-二茂铁正离子  (甲醇溶液)   Pt	10.1	[194]
n-Si(非晶) 二茂铁-二茂铁正离子  (甲醇溶液)   Pt	3	[195]
n-WSe <sub>2</sub> (单晶) KI <sub>3</sub> -KI Pt	10.2	[196]
n-CuInSe <sub>2</sub> (单晶) KI <sub>3</sub> -KI-HI Pt	12	[197]
n-CuInSe <sub>2</sub> (多晶) KI <sub>3</sub> -KI-CuI-In <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> -HI Pt	12	[198]

a) 太阳光(自然日光或模拟日光)。

将未经修饰的硅电极浸入非水溶液中形成的最简单的液结湿

式太阳能电池模型<sup>[71,190]</sup>,如图 11-56 所示。由透明导电膜制成的 ITO(indium tin oxide)电极除了作为光窗外,还同时起对电极的作用。该对电极和硅电极之间相隔约 10  $\mu\text{m}$ ,其空间则装入氧化-还原溶液,在这样的结构中,由于对电极和硅电极之间距离较短,在没有搅拌的情况下氧化-还原对之间的扩散也很流畅。

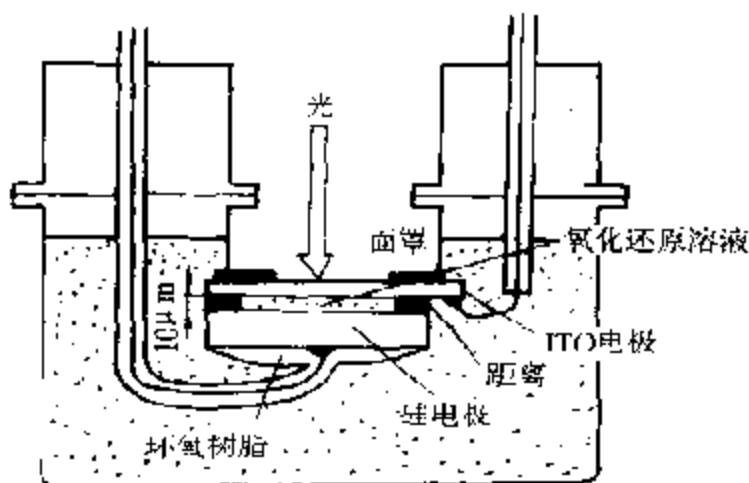


图 11-56 湿式太阳能电池的模型图(光学窗和对电极结合型)

图 11-57 示出的是这种湿式太阳能电池的电流-光电压 ( $I$ - $V$ ) 曲线。氧化-还原对是 50 mmol/L 二甲基二茂铁(dimethylferrocene) - 5 mmol/L 二甲基二茂铁正离子(dimethylferrociumion)。电解质中含有 1 mol/L 的过氯酸锂,而溶剂则为甲醇。开路光电压  $V_{oc}$  高达 620 mV,而短路光电流  $J_{sc}$  在 AM1 的 100  $\text{mW}/\text{cm}^2$  光照下很小,仅 25  $\text{mA}/\text{cm}^2$  (图 11-57 中曲线 a)。另外,当使用丙酮为溶剂时,  $J_{sc}$  可增至 29  $\text{mA}/\text{cm}^2$ ,而  $V_o$  则有所减小(曲线 b)。如果使用含 10 体积% 甲醇的丙酮为溶剂,  $V_{oc}$  和  $J_{sc}$  都会变大(曲线 c),而且  $V_{oc}$  会随时间而增大,2 min 后可达 630 mV(曲线 d)。使用丙酮为溶剂时,由于粘度较小,氧化-还原对之间的扩散十分流畅,电极与溶液之间的电荷转移也很容易,可以获得更大的光电流<sup>[191]</sup>。如果在丙酮中加入少量甲醇,溶液体相的性质完全由丙酮所决定,因此,光电流依然很大。另外,光电压则取决于能垒的高

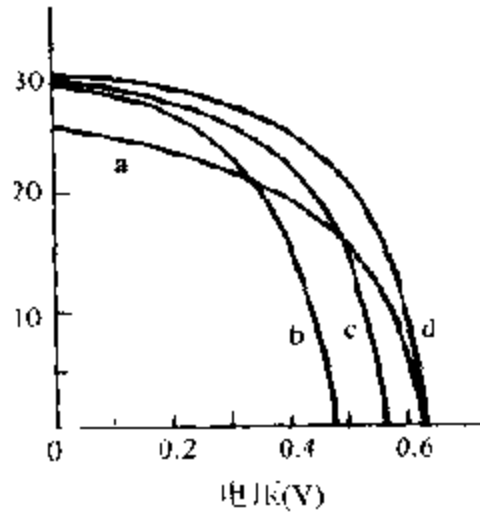


图 11-57 由未修饰硅电极浸入非水溶液中组成的液结式太阳能电池的电流-电压曲线  
光照后, a 在甲醇溶液中, b 在丙酮溶液中, c 在含 10% 甲醇的丙酮溶液中, 光照 2min 后, d 含 10% 甲醇的丙酮溶液

度。如果将表面能级略去不计, 那么, 能垒的高度就等于溶液的氧化-还原电位和导带边能量之差。因此, 产生大的光电位的原因有: (1) 硅的能带边 (band edge) 移向负电位一侧; (2) 氧化-还原电位移向正电位一侧。而氧化-还原电位与丙酮中甲醇的浓度无关<sup>[199]</sup>。另外, 硅的功函数则如图 11-58 所示随甲醇浓度而下降, 这是因为

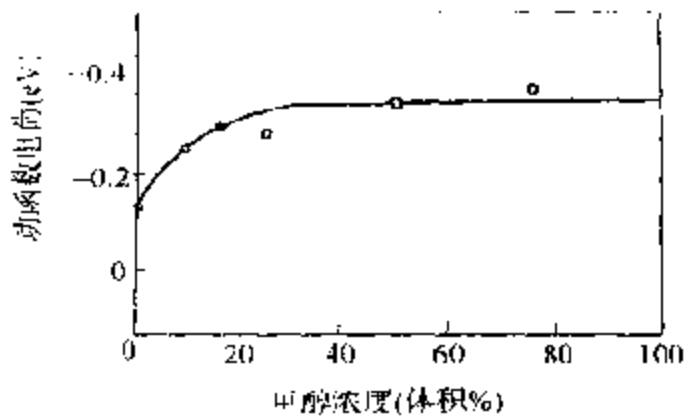


图 11-58 硅浸入甲醇-丙酮溶液中后在空气中测定的硅的脱出功变化

由甲醇部分解离生成的甲氧基( $\text{OCH}_3$ )所形成的偶极子具有指向表面外侧的力矩的关系。含1%甲醇时,功函数将减少达130 mV,其减少量相当于使用100%甲醇溶液时的1/3,反映出了甲醇在硅表面上的选择吸附作用。也就是说,甲醇在硅表面上的解离吸附可使硅的功函数减少和硅的能带边移向负电位一侧,这样一来,和氧化-还原电位之间的差就增大了,从而形成了较高的能垒和获得了较大的光电位。

图 11-59 给出了  $V_{oc}$  随时间的变化。在 100% 丙酮溶剂中,  $V_{oc}$

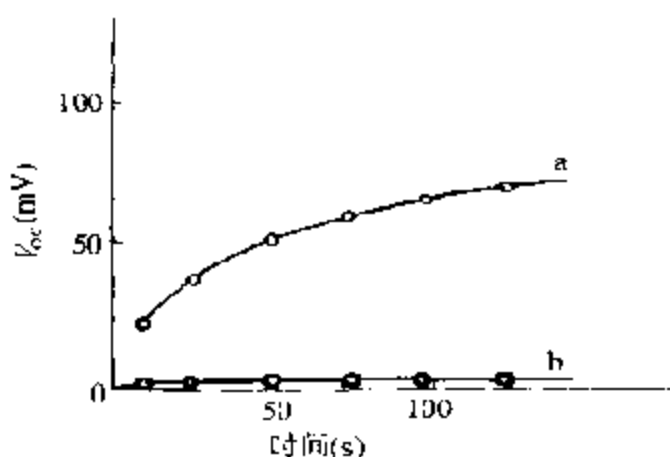


图 11-59 湿式太阳能电池的开路电位随光照时间的变化  
a. 在含1%甲醇的丙酮溶液中; b. 在丙酮溶液中

几乎没有变化,如果在丙酮中添加1%甲醇,则  $V_{oc}$  随时间而增加。在100%的甲醇溶液中,也可观察到  $V_{oc}$  有相同的增加。如果在溶液中含有少量水分,由于与硅可相互反应形成薄的氧化硅膜,从而可产生使表面电荷密度降低的效果<sup>[206]</sup>。由于在含少量水分的丙酮溶液中可观察到  $V_{oc}$  随时间的变化,从而否定了有氧化膜形成的效果。甲醇部分解离吸附时需要活化能,从光接受这样的能量时就能促进这种吸附作用。这样可以得出  $V_{oc}$  随时间而增加的结论。

以上介绍的是通过利用非水溶液体系以达到防止半导体硅光腐蚀目的的结果。这样组成的光电化学电池,如表 11-3 所示,其效率可达10%,开路光电压为0.53V,而短路电流为  $20\text{mA}/\text{cm}^2$ <sup>[194]</sup>。

除了这种方法之外,为了防止形成硅的氧化物膜最近还研制成功了一种在硅表面上预先涂覆别的氧化膜的方法<sup>[201]</sup>,例如,经过化学腐蚀后的硅半导体立即被放入一个真空涂膜箱中以涂覆一层约1 nm厚的MgO-LiO膜后,样品在300~600℃下退火3~6min以清除结构中的缺陷,然后再用同样方法在氧化物层上沉积一层1 nm厚的铂以保证电极的催化活性。由于这种预先涂覆的氧化物薄膜并不能阻止电荷从硅向溶液的迁移,而在MgO-Li<sub>2</sub>O中键的离子性却比在SiO<sub>2</sub>中的更为显著,当在氧化物中嵌入负电荷时,就可以使硅中的正空间电荷增大,亦即使能带的弯曲增大。这样,电极的光电压就可从原来Si/SiO<sub>2</sub>的0.4V增加到Si/MgO-Li<sub>2</sub>O的0.54~0.57V。在含有多溴化物或多碘化物电解液的光电化学电池中,太阳能转换效率可高达13%(短路光电流为32mA/cm<sup>2</sup>,填充因子为0.69~0.74)<sup>[202]</sup>。电池能经受通过高达2000C/cm<sup>2</sup>的电荷。

对非晶硅电极也已作过研究,它的禁带宽度(1.80 eV)大于晶体硅的(1.10 eV)。因此,在含有氢化非晶硅( $\alpha$ -Si:H)电极的电池中,光电压较高,在含Eu<sup>3+</sup>-Eu<sup>2+</sup>氧化-还原体系的水溶液中为0.80 V,在含二茂铁-二茂铁正离子体系的甲醇溶液中为0.75~0.85V<sup>[195,203]</sup>,但是这些电池的效率都很低,只有3%。其原因是电极材料的电阻率太高以及空穴和电子重新结合的速度增大等。

## (2) 其他类型的再生式光电化学电池

如表11-3所示,除了由硅电极组成的这类电池外,还有由镉的硫属化合物电极、三元II-III-VI<sub>2</sub>化合物构成的电极、过渡金属二硫属化合物电极以及III-V族化合物制成的电极等组成的多种这类电池,也都已获得了相当满意的进展。下面对这些电池作扼要介绍。

### (A) 镉的硫属化合物电极

再生式光电化学电池的另一个主要类型是在含硫属化合物/多硫属化合物氧化-还原体系的溶液中利用n-型镉的硫属化合物光阳极制成的<sup>[201]</sup>,即CdX|X<sup>2-</sup>-X<sub>2</sub><sup>2-</sup>,这里x=S,Se,Te,通常n≥2。

这些半导体材料的优点是可用简单价廉的方法制得比较有效的光电极。原则上这些方法适用于制出具有标准性质的大面积电极。关于这类电池的研究已有不少文献作过报道<sup>[224]</sup>，这里不再作详细讨论，读者可参阅有关文献，这里将着重介绍一些这类光电化学电池的技术发展水平。

硫化镉由于禁带太宽( $E_g=2.4\text{ eV}$ )并不适用于太阳能的转换，但其他如硒化镉( $1.74\text{ eV}$ )，碲化镉( $1.50\text{ eV}$ )的禁带宽度则较接近于最佳禁带宽度。 $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ 类的固溶体情况更好。当 $x=0.5$ 时， $E_g$ 值经过最小值为 $1.4\text{ eV}$ 。在该组成范围内，当在多硫化物电解液中应用时， $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ 电极的稳定性也有所提高。

制备这类电极时，常用钛、铬以及石墨为基板。但在制备时需要注意控制沉积半导体层的孔结构，因为如果发生裂缝或明孔，电解液就可以达到基板的表面部分形成氧化物，堵塞孔道从而阻碍电流畅通。另一个重要步骤是半导体的光电化学腐蚀。通常经过如此加工的半导体样品即可除去表面上和近表面层中的缺陷、不规则杂质和表面态等，从而可以增大光电极的光敏性和稳定性；此外，它们的光电化学、光致发光和其他特性也可得到改善。在许多情况下，吸附在表面上的杂离子也能额外增大电极的光敏性，例如，用铜盐溶液处理的 $\text{CdS}$ 和 $\text{Cd}(\text{Se}, \text{Te})$ 的表面<sup>[205]</sup>以及用锌盐溶液处理的 $\text{CdSe}$ 的表面<sup>[206]</sup>对太阳能的转换效率都能有所提高。

已经尝试过使用除 $\text{Cd}$ 以外的其他金属的硫属化物，如 $\text{ZnS}$ 、 $\text{Bi}_2\text{S}_3$ 以及 $\text{CdInSc}_4$ 等，但都未获明显进展。

在这类电池中通常使用的硫属化物-多硫属化物的氧化还原特性可以很好地保护镉的硫属化合物免受光腐蚀。这种保护作用随电解液浓度的增大而增大。例如，利用几乎等浓度( $1\text{ mol/L}$ 或更高)的 $\text{X}^{2-}$ 、 $\text{X}_2^{2-}$ 和 $\text{OH}^-$ 离子的碱性溶液即可获得很好的效果(稳定性和效率)。增大光照强度，因而增大光电流将使硫属化合物电极在硫属离子电解质中的稳定性下降，为了补偿这种高光强度效应，通常可通过增大溶液中硫属离子的浓度。多硫属化物电解液允许在半导体中有相当大的起始能带弯曲(由于 $|\varphi^p - \varphi_M|$ 差值

大),因而可获得较大的光电位。 $S^{2-}$  阴离子的吸附可使  $\varphi_F$  变得更负,结果差值( $\varphi - \varphi_F$ )和光电位( $\varphi_{ph}$ )可增加得更大。

通常,硫属化合物-多硫属化物离子体系在硫属化物光电极上具有相当高的可逆性。因此,电池中的电化学反应本身的反应速率对电池特性并无任何限制。至于对电极,已专门研制出一种以聚四氟乙烯作粘合剂并以钴和镍作催化剂的催化活性碳阴极以及硫化铜和硫化钴阴极<sup>[207]</sup>。在这种电极上,当电流密度为  $10 \text{ mA/cm}^2$  时,多硫属化物离子阴极还原的超电压不超过  $25 \text{ mV}$ 。

这类电池除上述优点外,多硫属化物电解液也有缺点:多硒和多碲化物具有毒性而且容易被氧化。所有多硫属化物离子溶液都吸收可见光<sup>[208]</sup>(多硫化物  $\lambda > 500 \text{ nm}$ ;多碲化物  $450 \text{ nm} < \lambda < 650 \text{ nm}$ );在电极近表面层中发生离子交换并导致阳极性能发生退化等等。

从表 11.4 可以看到,含有多晶电极的液结式太阳能电池具有相当高的太阳能转化率。在大部分论文中,这些电池的使用寿命尚未确定。但从一组由 64 个独立的含 CdSe 电极组成的太阳能电池进行的测试结果表明,预测寿命可达数年之久。

#### (B) 由三元 I - II - VI<sub>2</sub> 化合物构成的光阳极

在迄今研究过的可以用作光阳极的新材料中,这种三元化合物,例如  $\text{CuInSe}_2$  被认为是很有应用前景的<sup>[209]</sup>。这是一个禁带宽度仅为  $1.0 \text{ eV}$  的 n-型半导体,由于直接跃迁的关系,表现出有良好的光吸收能力(吸光系数超过  $10^5 \text{ cm}^{-1}$ )。在多硫化物( $S^{2-} - S_8^{2-}$ )和多碘化物( $I^- - I_3^-$ )电解液中被用作光阳极时,未经处理的电极太阳能的转化效率可达  $3.5\%$ 。 $\text{CuInSe}_2$  本身在电解中不太稳定,所以使用时需预先经过光电化学腐蚀。例如通过光电化学腐蚀制得的固态结构  $\text{CuInSe}_2$ -氧化铟就具有 Schottky 二极管的特性<sup>[197]</sup>,而制得的表面含有单质 Se 的  $\text{CuInSe}_2$  层则具有 p-型半导体的特性<sup>[198]</sup>,利用它们作为电极制成光电化学电池,当辐照功率密度为  $100 \text{ mW/cm}^2$  时,效率均可达到  $12\%$ ,开路电压为  $0.49 \text{ V}$ ,短路光电流达  $39 \text{ mA/cm}^2$ 。填充因子为  $0.62$ ,经过 3 个月的使用,光电



流仅下降 5%<sup>[217]</sup>。其他已研究过的同类三元化合物还有  $\text{CuInS}_2$ 、 $\text{HgIn}_2\text{Te}_3$  和  $\text{CdIn}_2\text{Te}_4$  等,但效率都不高于 2%~3%<sup>[218]</sup>。

表 11.4 在太阳光照射下,在多硫化物电解液中含有镉的硫属化物多晶电极的液结式光电化学电池的性能

电极材料	电极制备方法	电极预处理	效率 <sup>a)</sup> (%)	参考文献
CdSe	从 $\text{Na}_2\text{SeSO}_3$ 和 $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + \text{NH}_4\text{OH}$ 溶液中化学沉积		6.8	[209]
CdSe	将盐溶液喷涂到加热的 Ti 基底上;在空气中退火(在 450°C 下 30 min)	在 1 mol/L $\text{NaCl}$ (pH 2.5) 中光电化学腐蚀;	6.4	[210]
CdSe	从 $\text{SeSO}_3$ 溶液中电沉积;在 600°C 下退火	在 $\text{ZnCl}_2$ 溶液中浸渍	7.3	[211]
CdSe	从含 $\text{CdCl}_2$ 和 $\text{Na}_2\text{SeO}_3$ 混合物的 $\text{LiCl-KCl}$ 熔化物中电沉积		6.1	[212]
CdSe	在 $\text{SnO}_2$ 基底上电沉积	在王水中腐蚀;在 1 mol/L $\text{ZnCl}_2$ 溶液中浸渍	5.2	[206]
$\text{CdSe}_{0.4}\text{Te}_{0.6}$	在加热的 (350~450°C) Ti 基底上真空蒸发		7.4	[213]
$\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ (0.5 ≤ x ≤ 0.8)	将 $\text{CdSe}$ 、 $\text{CdTe}$ 和 $\text{CdCl}_2$ 的悬浮体喷涂到 Ti 基底上;在 600—650°C 下烘烤 15—30 min		4.5—5.5	[214]
$\text{CdSe}_{0.65}\text{Te}_{0.35}$	糊状电极		4.1	[215]

a) 自然太阳光或模拟太阳光。

### (C) 过渡金属二硫属化物光电极

具有  $d \rightarrow d$  跃迁的过渡金属二硫属化物半导体在水溶液中极易发生光分解,需用特殊的防腐保护措施才能用作光电极。在再生式光电化学电池中,最有效的防腐办法是在溶液中采用  $\text{I}^- - \text{I}_3^-$ 、 $\text{Br}^- - \text{Br}_3^-$  和  $\text{Fe}^{2+} - \text{Fe}^{3+}$  氧化-还原体系。这样,过渡金属二硫属化物,如  $\text{MoS}_2$ 、 $\text{MoSe}_2$ 、 $\text{WS}_2$  和 n-型  $\text{WSe}_2$  用作光阳极以及 p-型  $\text{WSe}_2$  用

作光阴极都很稳定,它们的禁带宽度(1~1.7 eV)最适合于太阳能转换。

尽管对这类化合物的电极性能尚未作过系统深入的研究,但从已得的实验数据可以得出如下结论<sup>[219]</sup>,硒化物的性能优于硫化物的;单个化合物的优于混合物的等;在多碘化物电解液中使用  $\text{WSe}_2$  为光阴极的电池,对太阳能的转换效率最高可达 12%,某些电池的使用寿命已经超过二年。

由于过渡金属二硫属化物的晶体结构具有层状特性(本书第七章 p. 701~705)。这时与密堆积层平行的表面(所谓的 Van der Waals 表面)的特点是缺陷密度最小,具有理想的电化学反应。相反,与密堆积层倾斜的表面则只有大量可供电子-空穴重新结合的中心(台阶),因而只具有中等程度的电化学反应特性。除此之外,还会增强离子在这些台阶上的吸附作用,这就意味着 Helmholtz 层的电位降增加,使表面 Fermi 能级受到牵制从而使光电势降低。因此,在制取这类化合物的电极时,必须尽量制得“理想的”表面。所以也必须进行光化学处理以消除各种缺陷(台阶)的有害影响。

#### (D) 由 III-V 族化合物制成的电极

70 年代末,由 A. Heller 等人(美国 Bell 实验室)研制的 n-GaAs | 0.8 mol/L  $\text{K}_2\text{Se}$ -0.1 mol/L  $\text{K}_2\text{Se}_7$ -1 mol/L KOH | C 液结式太阳能电池乃是至今效率最高的光电化学电池。砷化镓是最适合于太阳能转换的材料之一,但是它在水溶液中很容易腐蚀。但是利用约 1 mol/L 的  $\text{K}_2\text{Se}$  溶液就几乎可以全部消除 GaAs 阳极的光腐蚀,当辐照功率密度为 100 mW/cm<sup>2</sup> 时,经过 1 年时间的使用,电极厚度也仅减少几微米<sup>[188]</sup>。

由 GaAs 阳极和硒化物-多硒化物离子体系组成的电池之所以有如此高的效率,除了该溶液体系有良好的电化学反应可逆性之外,另一个原因是电子和空穴在表面上重新结合的速度降低的关系。因此,用某种金属离子的溶液对 GaAs 表面进行处理即可收到这种效果。这里,发现  $\text{Ru}^{2+}$  (尤其是和  $\text{Pb}^{2+}$  相结合)<sup>[188]</sup>,  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6 \cdot (\text{H}_2\text{O})$ <sup>[220]</sup> 和  $\text{Os}^{3+}$  最有效<sup>[189]</sup>, 例如,电极用最后一种溶液处理

(0.01 mol/L)后,太阳能转换效率竟高达 15%。当光辐照功率密度为 100 mW/cm<sup>2</sup> 时,电池具有如下特性:开路光电压 0.78~0.81V,短路光电流 24~26mA/cm<sup>2</sup>,填充因子 0.65~0.75,当电池通过 3000 C/cm<sup>2</sup> 的电量时光电量仅下降 5%。

用固体溶液 GaAs<sub>1-x</sub>P<sub>x</sub> 电极取代 GaAs 电极,光电压稍有增加,达到 1.01V(x=0.25)。含有二茂铁-二茂铁正离子体系的乙腈溶液的电池,其效率等于 13%<sup>[221]</sup>。

其他用作光电极的 II~V 族化合物还有 p-InP,它是最有效的光阴电极,效率可达 11.5%<sup>[222]</sup>,因为电池可在相当负的电压下工作,所以并不发生腐蚀。

由一个 p-型 InP 光阴极和一个 n 型 CdSe 光阳极组成的一个有两个光电极的标准液结式太阳能电池:n-CdSe | 2 mol/L Na<sub>2</sub>S - 1 mol/L S | 1 mol/L NaOH | p-InP。由于可将两个电极的光电压相加起来,电池的光电压可高达 1.15V。电池的其他特性为:短路光电流为 24 mA/cm<sup>2</sup>(在 100 mW/cm<sup>2</sup> 下)填充因子为 0.4,效率为 5.5%<sup>[223]</sup>。

### (3) 光电化学储能电池

液结式太阳能电池所产生的电能,可通过直接转换为有用功或热能,或者借助于传统的二次电池或电解池将其转换为化学能后储存起来加以利用。后一种情况即所谓的“太阳能电池+电解池”。当然,这种方法也适用于液结式太阳能电池。已有一种在硫化物-多硫化物电解液中装入薄膜 CdSe<sub>0.65</sub>Te<sub>0.35</sub> 光阳极的液结式太阳能电池(效率为 1.5%)和一个含有固态聚合物电解质的电解池构成的装置。优化后的装置可保证太阳能电池产生的电能以 85% 的效率转换为化学能,太阳能转换为氢的效率为 1.3%。

除了这种传统方法之外,已研制出许多可用于太阳能转换并储存的体系。其中也有由再生式光电化学电池与储存装置组成一个整体的装置,即,光电化学储能电池。

从原理上讲,当再生式光电化学电池中的阳极和阴极能被一个允许电流通过但不允许氧化-还原体系中的组分透过的隔膜隔

开时,这样的电池就变成了一个光化学储能电池了<sup>[222]</sup>。其结构可示意如图 11-60 所示。为了提高输出电压和更加有效地利用光生载流子的能量,即完全利用半导体的禁带宽度,在电池的阳极室和阴极室中必须采用两种不同的氧化-还原体系溶液,而且它们的化学势  $F_{redox(1)}$  和  $F_{redox(2)}$  也必须是不重合的。

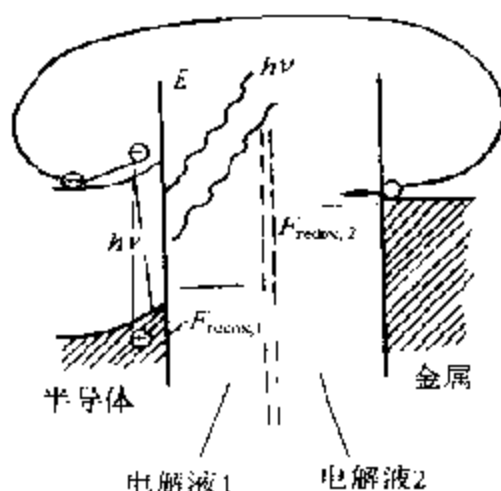


图 11-60 光照时光电化学储能电池在充电过程中的能级图 D:隔膜

光照时,由于发生反应  $Red_1 + p^+ \rightarrow OX_1$  和反应  $OX_2 + e^- \rightarrow Red_2$ ,这时光电池被充电。因此,  $F_{redox(1)}$  能级和  $F_{redox(2)}$  能级相互移开得更远。在暗中且电路开路时,由于隔膜的关系,两种反应产物不能混合,在一段有限的时间里,能量就可以被储存起来。而当通过外负载将电路闭合时,上述反应就会朝相反的方向进行。这时,电池就能以电能的形式释放出已被储存起来的能量。在放电过程中,通常是利用放在电池阳极室和阴极室中的两个辅助金属电极(在图 11-60 中未给出)。这种电池的一个例子就是  $n-GaP | K_3Fe(CN)_6 - K_4Fe(CN)_6 | NiSO_4 | Pt$ <sup>[223]</sup>, 充电时镍电沉积在铂上,当在暗中放电时,过程则朝相反的方向进行。

这类电池实际应用时,由于单位体积的氧化-还原体系溶液的电荷量小,所以必须使用一种溶液总体积不受电极空间限制的流动型电池。工作时溶液被储存在一个特制的罐中,仅在充电的半周

期中溶液才流过光照下的光电化学电池,而生成产物的溶液则被送回贮存罐中,然后产物再从罐中返回电池中放电。

### 3. 太阳能转换为化学能 —— 用于光电解水的电池

#### (1) 存在的问题

通过消耗半导体中光生电子-空穴对的能量,从两个共轭电化学反应同时获得富能产物是光能转换成化学能的电池的工作基础。这单最重要的当推由水光解同时制氧和氢的过程。这个过程的基本原理已在本节1之(3)作过讨论。但在直接利用太阳能以分解水时,常常很难满足半导体电极 Fermi 能级和水同时还原放氢以及氧化放氧这两个反应电化学位之间相匹配的问题。对于水的自发光电解,显然要满足以下一些必要的条件:

(a) 光量子的能量应大于半导体电极的禁带宽度,即  $h\nu > E_g$ 。

(b) 禁带宽度应大于电池反应自由能  $\Delta F$  的变化,即  $E_g > \Delta F$ , 在水的情况下  $\Delta F = F_{H_2/H_2O}, F_{H_2O/O_2} = +0.41 + 0.82 = +1.23V$ 。

(c) n-型半导体(作为光阳极)的平带电位应比氢电极反应的可逆电位负即  $\varphi_{f,n} < \varphi_{H_2/H_2O}$ , 当利用 p-型半导体(光阴极)时,其平带电位应比氧电极反应的可逆电位正,即  $\varphi_{f,p} > \varphi_{H_2O/O_2}$ , 否则,电子的能量将不足以使部分反应在电池的金属电极上进行。

(d) n-型光阳极表面的价带边必须低于水氧化反应的电化学位,  $E_{v,s} < F_{H_2O/O_2}$  (对于 p-型光阴极,则  $E_{v,s} > F_{H_2/H_2O}$ )。这样,空穴的准 Fermi 能级(总是位于禁带内的)才能达到光电极上发生相应反应的电化学位。

(e) 如果  $\varphi_{H_2O/O_2} < \varphi_{oc,p}$  (对于光阴极  $\varphi_{H_2/H_2O} < \varphi_{oc,n}$ ), 这样,就可以避免半导体光阳极的光腐蚀(见本节1之(4))。

由于在电荷分离和跨越相界传递的过程中总要消耗一部分能量,所以生成的电子-空穴对的能量( $\approx E_g$ )是不可能全部被利用的。图 11-61 给出了由一个 n-型光阳极和一个金属阴极构成的电池的能级图(参考图 11-44)。其中光阳极的特性专门进行了优化

以减少这些能量损耗,(实际上尚未发现过有这样的光阳极),由图可见,自由能的变化仅等于禁带宽的一部分(参见图 11-61)。

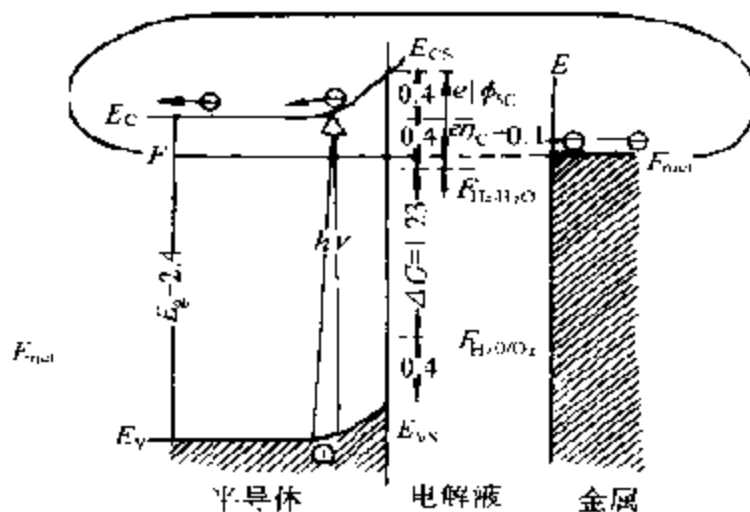


图 11-61 在“优化了的”n-型半导体光阳极和金属阴极构成的光电解水电池的能级图<sup>[225]</sup>

(图中表示的是光照时的短路状态,能级差(以 eV 为单位)标在图中)

现在来分析一下能量的耗损:

(a) 即使在光照下,为了有效地分离电荷,在耗损层中总要保持一个有限的电位降  $|\varphi_{sc}| > 0$ ,  $|\varphi_{sc}| = 0.2 \sim 0.4 \text{ V}$ 。

(b) 电子带边与半导体 Fermi 能级之间的差,  $E_c - F$ , 取决于电子的浓度,这一差值不能太大,一般位于  $0.2 \sim 0.4 \text{ eV}$  范围内。

(c) 在金属阴极上反应的超电压取决于阴极的电催化活性,通常可将该值降至约  $0.1 \text{ V}$ 。

(d) 半导体阳极反应超电压 ( $F_{\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2} - E_{v,s}$ ), 由于半导体本身的电催化活性不高,很难使之小于  $0.3 \sim 0.4 \text{ V}$ 。这个值还和  $F_{\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2}$  和  $E_{v,s}$  的相互位置有关。这是由半导体本身和溶剂之间相互作用的化学性质决定的。

从以上分析,可见能量耗损一般达  $1 \text{ eV}$ , 因此禁带宽度应比  $\Delta F$  高出这个数值,即要求禁带宽度应为  $2.3 \text{ eV}$  左右。那么,最适宜的禁带宽度应该是多少呢?原则上说,当太阳能转换为电能时在任何电位下都可变为有用功,但是在光电解的情况下,只有当光量

子能量大于某一阈值时才能发生。而这一阈值应等于有用反应中的自由能变化( $\Delta F$ )和上述不可避免的各种能耗的和。这就是为什么这类电池要求半导体电极有严格的禁带宽度( $E_g$ )的原因。有人曾对光分解水的理论效率上限对符合半导体禁带宽度的阈值波长 $\lambda_g$ (nm) —  $1240/E_g$ (eV)的依赖关系进行过计算,如图 11-62 所

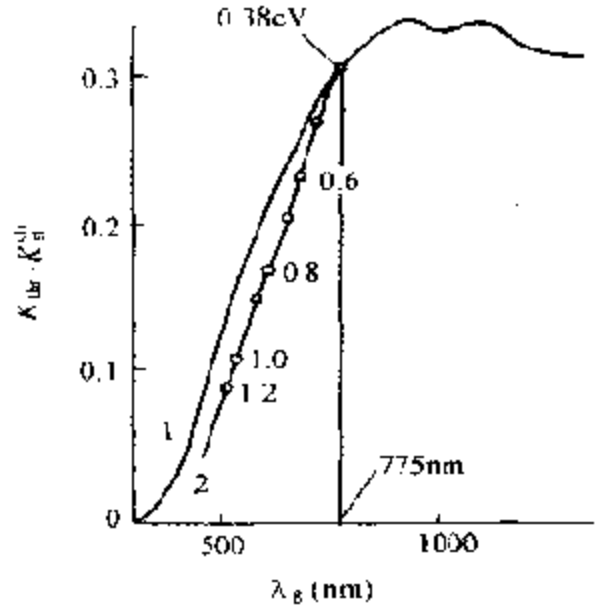


图 11-62 计算所得的光分解水的效率上限值<sup>[226]</sup>:

1. 总能量损耗为 0.38eV 时对阈值光波长的关系
2. 不同能量消耗时 (标在曲线 1 eV) 对阈值光波长的关系

示<sup>[226]</sup>在能耗“最小”的(0.38eV)的情况下,效率为 30.7% 与此相当的阈波长约为 775nm。随着能耗的增加,效率(及阈波长)迅速下降,对上述最实际的能耗(1 eV),效率约为 12.7%。文献中已得到过与此相近似的值<sup>[227]</sup>。事实上在组合成一个电池时除了因上述 4 种能耗之外还有一些因未知电阻电压降所引起的光电效率下降,在这种情况下,光电效率可降至 5%<sup>[228]</sup>。由此可见,在太阳光照射下发生的水的自发光电解,即使是最优化的半导体光电极上,也不会有很高的效率。从理论上讲,在实现太阳能光电解水时面临的最基本的困难可归因于,大部分太阳光量子的能量不足以进行

这个自由能较高的反应。第二个困难是,相对于电极上所发生的反应的电学位要求将光电极的 Fermi 能级保持在一定的位置上,或者,相对于反应的可逆电位要求将半导体的平板电位保持在一定的位置上,实际上这一条件也是无法满足的,例如,最常用的光阳极材料——二氧化钛(金红石)的平带电位要比可逆氢电极的正。因此,在金红石上水的光电解不会自发发生。由于以上种种原因,直接从太阳能光电解水同时制氢和氧的电池迄今尚未研究成功。为了克服上述种种困难,在研制这类电池中还必须借助于其他辅助手段来达到利用太阳能转换成化学能的目的。迄今采用的辅助手段概括起来有以下几种:

(a) 通过弥补低能量光子所“缺少的”能量,即通过外加给电池以电压来实现(光助电解)。

(b) 通过利用水光解同时生成氢和氧的反应时,传递每一个电子不是吸收一个而是两个或更多光量子的电化电池和过程(双量子光电解)。

(c) 通过两个步骤实现这一过程:先将太阳能转换为电能,然后在传统的电解池中电解水。

当然,要从根本上克服上述困难,只有放弃光电解水的途径,而用另一种自由能较小的过程;例如有机化合物,硫化物等的脱氢,取代以实现光能转化为化学能。所有以上实践中的各种途径都将在以后作扼要的介绍。

从热力学上讲,由水的光致还原制氢或光致氧化制氧要比光致离解同时制氢和氧容易得多。这是将光能转化成化学能的最简便的方法。下面将首先介绍利用半导体电极光致产氢的过程。

## (2) 由负载白金的 InP 电极产生氢

当浸入水溶液中的 p-型半导体受到光照时,光生电子即能移向半导体表面,这时,水溶液中的氢离子接受这个电子就会有氢生成。也就是光能转换成了化学能<sup>[229,230]</sup>。

使用负载金属的 InP 电极就可以按上述原理产生氢<sup>[231,232]</sup>。当在半导体上形成连续金属膜时,即可在半导体和金属之间形成



能垒(Schottky 能垒)。Si 和 InP 等为具有强共价性的半导体,在  
高密度表面能级上生成的能垒高度一般并不高,因此,用作太阳能  
电池时只能获得不大的光电动势。然而当以金属微粒修饰半导体  
表面时,由于下述理由就可能得到较高的能垒<sup>[233]</sup>。图 11-63 中的  
A 表示金属与半导体接触处,能垒较低,而 B 则是半导体与溶液  
接触处,能垒较高。这里,金属和半导体接触宽度为  $W$ ,和耗尽层  
的宽度  $d$  相比非常之小。低能垒部分将向半导体内部急剧衰减,  
因此,和  $W$  相比较,从存在于表面至半导体内层的电子所能见到  
的能垒高  $\phi$ ,将由半导体-溶液接触部分的高能垒的高  $\phi_B$ (总接触  
面积:  $S_B$ )和半导体-金属接触部分的低能垒的高  $\phi_A$ (总接触面积  
 $S_A$ )的平均值给出:

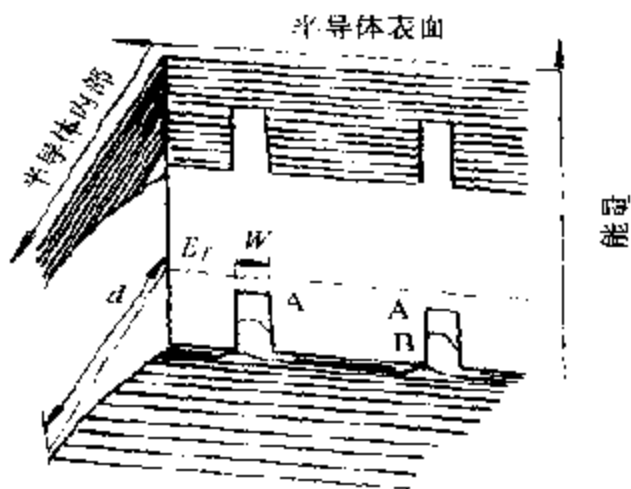


图 11-63 经微粒金属修饰的半导体电极的二维能带图

$$\phi = (S_A \phi_A + S_B \phi_B) / (S_A + S_B) \quad (11-34)$$

因此,当  $S_A$  很小时,半导体-溶液间形成的高能垒  $\phi_B$  就会成为有  
效的能垒高,在含有金属微粒的半导体电极情况下,光生电子(以  
及空穴)将通过金属微粒以稳定的光电流流向溶液一侧。

这样的金属微粒是将氯铂酸的乙醇溶液涂覆在半导体表面上  
之后用在氢气流中热还原这样简单的方法制得的<sup>[234]</sup>。

图 11-64 是将经白金微粒修饰的 InP(100)电极浸入 1 mol/L

高氯酸水溶液中,在光照下发生氢气时观察到的  $I-V$  曲线。其中  $V_{in}$  为白金电极在发生氢的过程中冒出电流时的瞬时电位。从  $V_{in}$  向正电位一侧的变动就是对应的电动势。负载白金后的电极(曲线 A)从  $V_{in}$  的变动不大可理解为能垒的高度低的关系,大概相对于 SCE,只在 0.1~0.3V 的电压范围内。在 10min 内追踪电位后可见,电极特性几乎没有变化(曲线 B),这时发生的氢量也只有  $3 \times 10^{17} \text{cm}^{-2}$ 。因此否定了由 A. Heller<sup>[231,232]</sup> 等人提出的下列假设:氢在金属表面上的吸附将会使金属的功函数下降,从而和 InP 形成较高的能垒,这样一来,电极的特性将随光照时间而上升。然而,当电极电位被一次追踪至相对于 SCE 为 0.5V 时,电动势就已有所增加(曲线 C)。如果在相对于 SCE 为 -0.2~0.5V 的电位范围内往返追踪电位时,就可以大大提高  $I-V$  曲线,最终就能观察到如图 11-64 中所示的曲线 D。

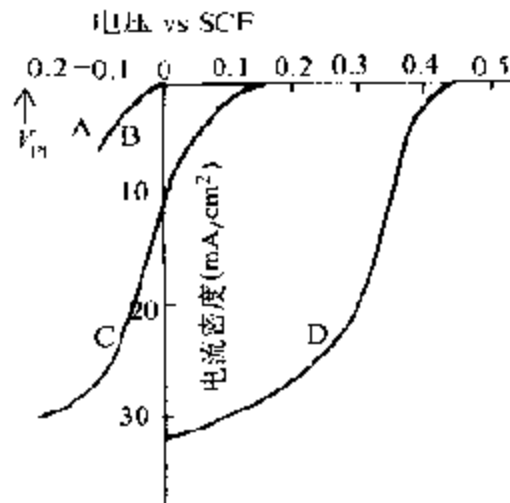


图 11-64 使用经白金微粒修饰的 InP(100) 电极发生光电氢时观察到的  $I-V$  曲线

- A: 刚制成的电极
- B: 在相对于 SCE 为 -0.1~0.2V 的电位范围内经 10min 追踪之后
- C: 在相对于 SCE 达 0.5V 的一次追踪
- D: 在相对于 SCE 为 -0.2~0.5V 的电位范围内经 10min 追踪之后

图 11-65 给出的是电导-电位曲线。电极的电导率和半导体耗

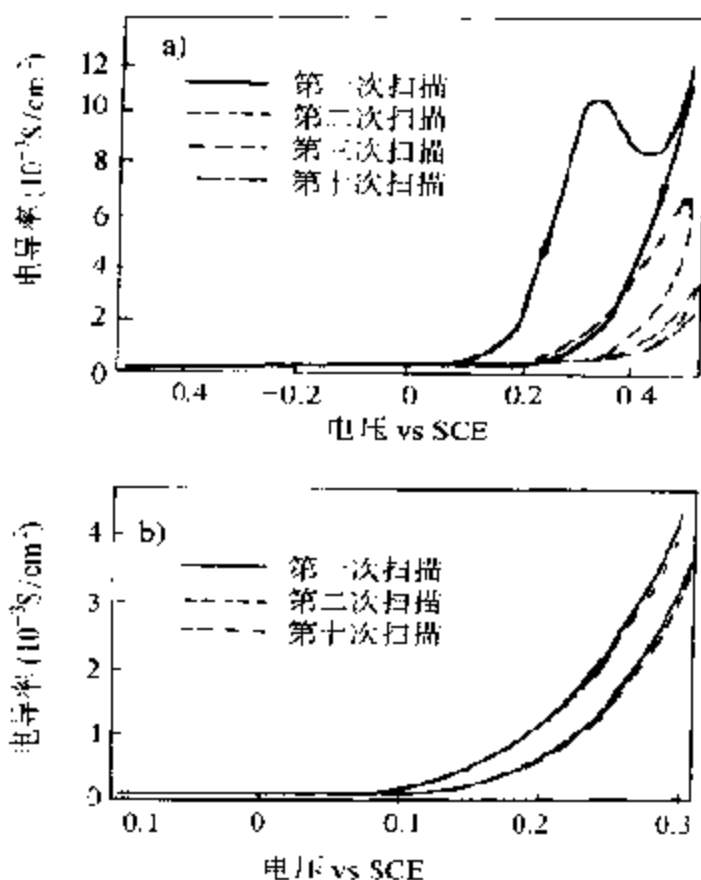


图 11-65 经白金微粒修饰的 InP(100) 电极的电导率-电位特性

(a) 电位跟踪范围: 相对于 SCE 为  $-0.5 \sim 0.5 \text{ V}$ ,

(b) 电位跟踪范围: 相对于 SCE 为  $-0.1 \sim 0.3 \text{ V}$

损层的状态无关, 而和缺陷的能级密度密切相关。当跟踪电极溶解时的电位范围时可以发现[图 11-65(a)]电导是随扫描次数逐渐下降的, 表明缺陷能级密度也随之减少。在电极不溶的电位范围内[图 11-65(b)]电导几乎不变, 表明缺陷能级密度也不曾发生变化, 也就是说, 缺陷是随电极溶解同时除去的。

图 11-64 示出的  $I-V$  曲线的位移是在暗中先将电极电位保持相对于 SCE 为  $0.5 \text{ V}$ , 然后再进行光照并测定其  $I-V$  曲线时观察到的。图 11-66 则是保持相对于 SCE 为  $0.5 \text{ V}$  时, 流过阳极的电流量相对于  $I-V$  曲线位移量  $\Delta(I-V)$  的关系图。阳极电流量和 InP 电极的溶解量示于图的上部, 这一图示表明缺陷是分布在 InP 的表

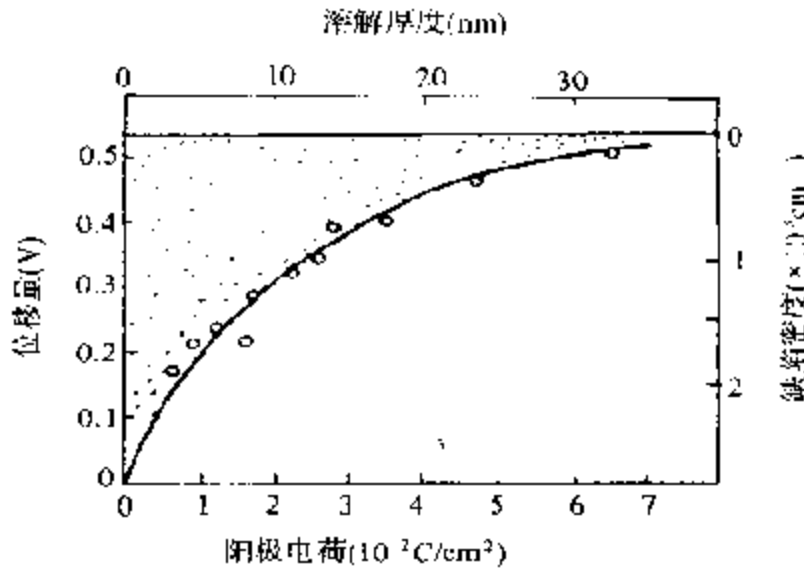


图 11-65 电极电位保持相对于 SCE 为 0.5V 时流过阳极的电流量和  $I-V$  曲线位移的关系

面附近的。这也就可以用来说明当某一深度的电极表面发生溶解时其中所含缺陷也就随之消除,从而使  $I-V$  曲线也发生了相应的位移。由于缺陷是在 InP 表面上生成的,这样一来,具有正电荷的耗尽层的电场就会向 InP 的内部移动。当 InP 中具有缺陷时,其能带图可示于图 11-67, 这里,  $Q_{DS}$  是由耗尽层中离子化的受体产生的负电荷,而  $Q_{DS}$  则为由缺陷产生的正电荷,  $Q_1$  则为存在于溶液一侧的抗衡电荷。在有缺陷时,由于耗尽层中能带的变曲度变小,所以能垒也低[图 11-67(a)]。因此,当电极除去由于溶液而产生的缺陷时,能垒的高度就会有所增大[图 11-67(b)]并因此增加光电动势。

为了能计算出由于除去缺陷而使能垒增高的增大量,假设缺陷密度  $N_d$  从表面按指数减少:

$$N_d = N_d^0 \exp[a(x-d)] \quad (11-35)$$

这里  $N_d^0$  为最外层表面的缺陷浓度,  $d$  为耗尽层的宽度,其一端为  $x=0$ , 因此可得 Poisson 方程:

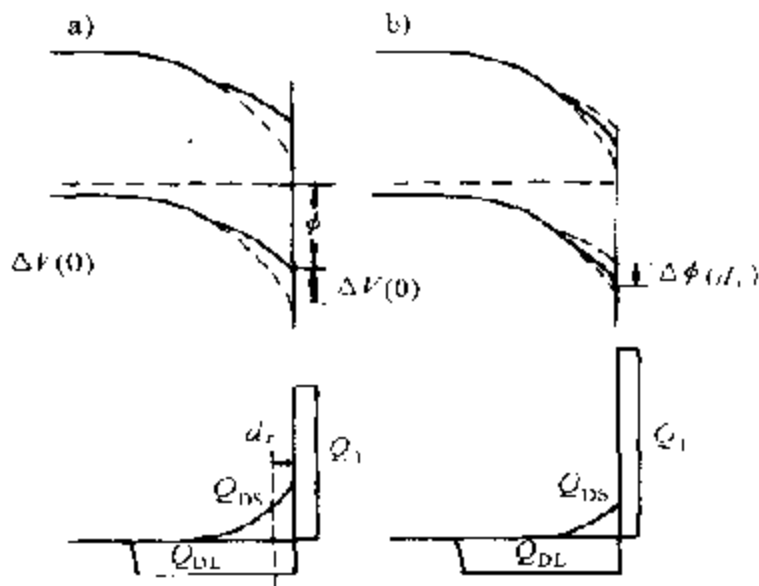


图 11-67 InP 电极的能带图和电荷分布  
(a) 电极溶解前; (b) 厚度为  $d_r$  的部分溶解之后

$$\frac{d^2V}{dx^2} = - \{N_A - N^0_d \exp[a(x - \varphi)]\} / \epsilon_s \quad (11-36)$$

这里  $N_A$  为受体的密度,  $\epsilon_s$  为 InP 的绝对电导率, 解方程(11-36), 从表面除去  $d_r$  部分(溶解)时, 能垒高度的增量  $\Delta\phi$  可由下式给出:

$$\Delta\phi(d_r) = N^0_d / a^2 \epsilon_s [1 - (ad + 1) \exp(-ad)] \times [1 - \exp(-ad_r)] \quad (11-37)$$

这一公式可绘成如图 11-66 所示的实线, 可见和实验结果十分一致。这就是说, 缺陷密度从表面或指数关系下降的假设是正确的。图 11-66 中的点则表示缺陷的密度, 最外层表面的密度约为  $3 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 。

由除去 InP 中缺陷所得  $I-V$  曲线求得的光能-化学能转换效率为 12%。这个值和直接转化成化学能的效率相比是非常高的。

### (3) 水的光助电解

在本节 1 中已经指出, 直接利用太阳能以分解水时, 很难满足半导体电极的 Fermi 能级和水同时还原放氢以及氧化放氧两个反应电学位之间相匹配的问题。为了满足这个要求, 最简单的办法

是给电池施加外电压  $\varphi_{ext}$ , 使 Fermi 能级发生位移, 在光助电解的条件下使水光解同时制氢和氧。

这可以举以 n-型  $\text{RuS}_2$  为光阳极, 金属阴极的电池为例(图 11-68)。  $\text{RuS}_2$  半导体对阳极光腐蚀相当稳定, 其禁带宽约为  $1.3\text{eV}$ , 这一带宽虽然与太阳光匹配良好, 但是太窄, 若不加外电压还不能引起水的分解。实际上由图 11-68 可见,  $\text{RuS}_2$  的 Fermi 能级  $F$  比  $F_{\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}}$  低得多, 因此当电池短路时, Fermi 能级  $F_{met}$  与  $F_{\text{RuS}_2}$  相重合时的金属电极中的电子, 其能量还不足以使水析出氢。施加外电压可使金属电极的 Fermi 能级升高并超过  $F_{\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}}$ 。这时当光照光阳极时, 空穴(通过图中所示  $\text{RuS}_2$  表面上的中间能级)向溶液传递, 结果, 氧在  $\text{RuS}_2$  表面析出, 而电子则通过外电路向金属阴极传递, 然后进入溶液并析出氢。

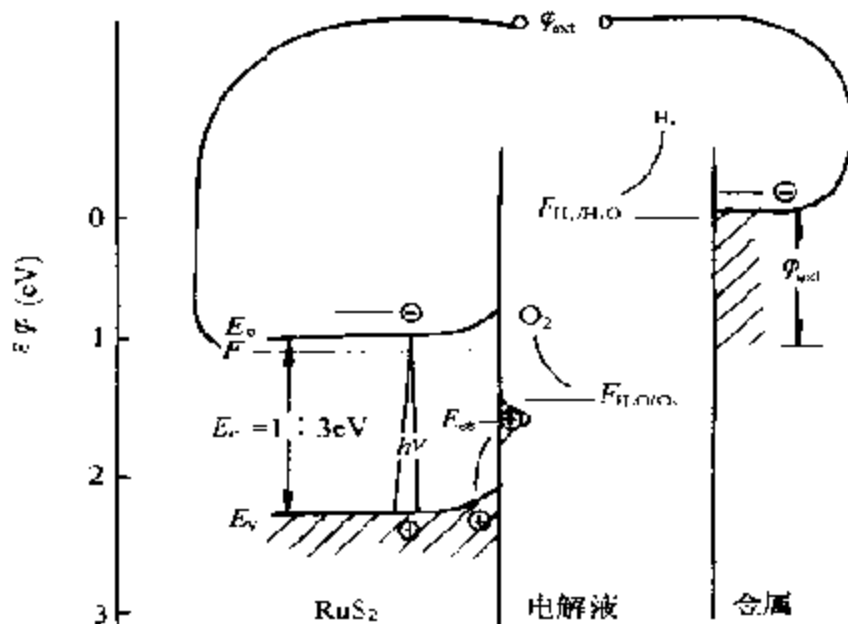


图 11-68 由 n-型  $\text{RuS}_2$  光阳极和金属阴极构成的  
电池在光助电解水条件下工作时的能级图<sup>[250]</sup>

$E_{00}$ : 表面能级, 在  $\text{RuS}_2$  中阴影部分为由  $d$ -轨道组成的价态

光助电解效率需要用外电压源能量消耗来估算, 一般采用下列公式计算:

$$\eta = \frac{(\Delta F/e - \varphi_{\text{ext}})i_{\text{ph}}}{P_i} \times 100\% \quad (11-38a)$$

式中  $P_i$  为光电极上入射光的功率密度,  $\varphi_{\text{ext}}$  为光电流  $i_{\text{ph}}$  通过电池时光电极与对电极之间的真实电位差。由式(11-38a)可见, 当  $\varphi_{\text{ext}} > \Delta F/e$  时算得的  $\eta$  值为负值, 这意味着在光电解过程中无光能储存, 而是和光催化相似, 用于克服反应的动力学阻力。

除了上述估算光电化学电池的效率  $\eta$  之外, 有时还使用单个光电极的效率。这是在一定条件下通过某一光电流  $i_{\text{ph}}$  下的光电极电位 ( $\varphi$ ) 和一个任选的“比较电位”, 例如在光电极上发生反应的可逆电位  $\varphi^\circ$  进行对比而获得的:

$$\eta' = \frac{(\varphi_i - \varphi^\circ)i_{\text{ph}}}{P_i} \times 100\% \quad (11-38b)$$

或者是和  $i = i_{\text{ph}}$  时在暗中的一个良好金属电极(例如 Pt)的电位 ( $\varphi_{\text{met}}$ ) 进行对比而获得的:

$$\eta'' = \frac{(\varphi_i - \varphi_{\text{met}})i_{\text{ph}}}{P_i} \times 100\% \quad (11-38c)$$

因为  $\eta'$  和  $\eta''$  都没有考虑对电极上的能量损耗所以只表示在一个光电极上, 而不是在整个光电化学过程中的能量增益。

利用光阳极组成的光解水电池, 阳极的光腐蚀相当严重, 因此常常(1)利用对阳极分解较为稳定的高价氧化物( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{WO}_3$  等)作为光阳极(2)利用(p-型)光阴极代替(n-型)光阳极以及(3)使用不同种类的保护涂层等办法来缓解这个问题。其中, 如上一节已介绍的那样, 以利用 p 型光阴极取代 n-型光阳极放氢的办法最见成效。

A. Heller 等人<sup>[233]</sup>最早舍弃了原始寄希望于光阳极(n-型半导体)的想法改为利用光阴极(p 型半导体)。他们在这方面的的工作获得了很大成功。首先, 由于光阴极是在还原性环境下工作, 对光腐蚀的敏感性要差得多, 这就为利用具有最佳光电特性的半导体材料, 例如  $\text{InP}$  ( $E_g = 1.28\text{eV}$ ) 和  $\text{Si}$  ( $E_g = 1.11\text{eV}$ ) 等提供了最大的可能性。其次, 为了能使半导体光电极有效地工作, 可以利用将其

表面作特殊处理以提高对氢生成反应的电催化活性的办法,例如,在一些 p-型半导体上沉积铂系金属及 Re 的簇状物。上节中谈到的负载铂的 InP 半导体放氢电极就是这类光阴极中最成功的一种。光阴极经这样处理后,就能大大增大光电流(可增大若干数量级),并使起始电位朝更正的数值位移。如图 11-63, 11-64, 11-65 所示,将光照下的负载铂的 InP 电极的极化曲线与具有电催化活性的金属,譬如铂阴极在暗中所给的极化曲线相比较,不难看出,这时氢的光析出是在相当大的(高达 0.6V)“欠电位”下就开始了。这是利用光能进行电解的结果。

因使用的电解液组成(HCl, HClO<sub>4</sub> 或 NaOH)不同,在由上述光阴极组成的电池中,在为此特制的 Pt-Rh 或 IrO<sub>2</sub>-Ir(TaO<sub>3</sub>)-Ti 阳极上将会析出氯或氧。通常尽管氯电极的可逆电位(1.36V)比氧电极的(1.23V)正,但由于析氯的超电压小于析氧的超电压,所以当使用盐酸溶液进行光电解时,在阳极生成的产物主要是氯而不是氧。

负载贵金属(Ru, Rh, Pt)的 InP 光阴极工作时相当稳定(参见上节)。在 80 h 的连续光电解中,电极通过的电量为 7500 C/cm<sup>2</sup> 时,电极效率仅下降 30%。这一下降证明主要和 InP 电极表面上生成氧化物有关。所以如果电池工作每过 5 min 中断 5~10 s,就可能避免效率下降。因为在开路条件下,生成的氧化物层能自动还原。

对表面沉积有金属簇的硅光阴极也进行过研究<sup>[236]</sup>,发现它们的效率较小,因此,在以 P-Si(Pt)作光阴极的电池中,单色光(波长为 632 nm)的能量转换效率仅为 5%~6%。这种电极也相当稳定,在电池连续使用 500 h 中,光电流几乎不受影响。

在其他 p-型半导体材料(GaP, GaAs 等)上沉积的金属簇也能增加阴极光电流<sup>[237]</sup>,但是同 n-型光阳极的应用一样,它们在光助电解中的应用还研究得不多。

关于金属催化剂是怎样影响半导体光阴极性能的,在上一节 3 之(3)中曾对半导体以金属修饰时(Schottky 结)半导体的光催



化性质将产生何种影响作过阐述。读者可以参阅。半导体作为光阳极时,通常都把沉积有金属簇的半导体电极表面(图 11-62)看作由半导体-电解液和半导体金属(Schottky 结)-电解液两种结并联而成,每一个结都直接参与光电化学过程。第一种结的作用机理已在本节 1 之(3)中作过讨论。不过这里,光生少子(在 p-型半导体中一导带电子)被电场传递到半导体表面并进入溶液,还原氢离子或水分子,这一过程通常将引起显著的超电压,多子则被传递至电极本体,然后经外电路到达电池的对电极。后一种结的作用机理也与此类似,不过这时还将考虑由金属-半导体形成的 Schottky 结的作用。例如,如果 p-型半导体的功函数大于金属的,那么与该金属接触的半导体带负电,当功函数差值足够大时,在半导体中也将形成一耗尽层,即形成一个新的 Schottky 结,这时由半导体-金属-电解液结和半导体-电解液结上的能带弯曲是不同的。加上金属层具有良好的透光性,光照时金属下面的半导体也能产生光生自由载流子,这样,与上述半导体-电解液结不同,无论是载流子浓度还是传递速度都会有显著增加,氢的发生也就变得更加容易了。

尽管在光助电解水的情况下,由光阴极组成的电池已有相当高的效率,但它们还没有进入实用阶段。这主要是因为电池使用中还不够稳定,附加的电源电能消耗还很大。故目前对这种光助电解技术尚须作进一步的研究。除此之外,还不得不对其他光电解水的途径,如双量子光电解和三步法以及微多相半导体等进行研究。

#### (4) 水的双量子光电解

研究中的双量子光电解水的光电化学电池都有两个光敏界面所组成,有以下 3 种类型:

##### (A) 在同一个电池中具有两个光电极——阳极和阴极

这种电池由一个 n-型半导体光阳极和一个 p-型半导体光阴极所组成。从理论上讲,在组成这种电池时,对两个光电极的面积有严格要求。应使两个电极在光照下的光电流的绝对值相等。不仅如此,p-型半导体的导带还必须高于水还原反应的电化学位,而 n-型半导体的价带低于水氧化反应的电化学位。只有在这些能级

差在数值上达到最优化的条件下才能避免不必要的能量耗损。显而易见,所有这一切对两种半导体材料的平带电位和禁带宽度提出了非常严格的要求,这在实际上是很难满足的。因此,在很长一段时间里制作这种电池的尝试均未成功也就不难理解了。下面是两个获得初步结果的例子。由 n 型  $\text{TiO}_2$  或  $\text{SrTiO}_3$  光阳极和 p-型 GaP 或 CdTe 光阴极组成的电池能够引起水的自发光分解,但它们的工作效率并不很高;由  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  掺杂 2% Si 制成的光阳极 n 型半导体和掺杂 5% Mg 制得的光阴极(p-型半导体)所组成的电池有良好的光电池稳定性,然而水的光解效率不超过 0.1%<sup>[238]</sup>。可见这两个电池的效率远远小于仅包含一个光电极的性能较好的电池的效率。

(B) 在两个隔离的电池室中装有两个光电极

这种电池的工作原理是把整个水的分解过程分为两步。每一步在一个单独的光电化学池中完成,而两个电池则通过某种氧化还原体系相联系,这时,作为载流子的就是氧化还原体系中的氧化组分和还原组分。在净过程中这些组分是不消耗的,只在两个电池中所产生的化学位之间起串联作用<sup>[239]</sup>。其简单原理如图 11-69 所示。这种电池实质上是对绿色植物中著名的 Z 型光合作用方案中的两个光系统组合的模拟。

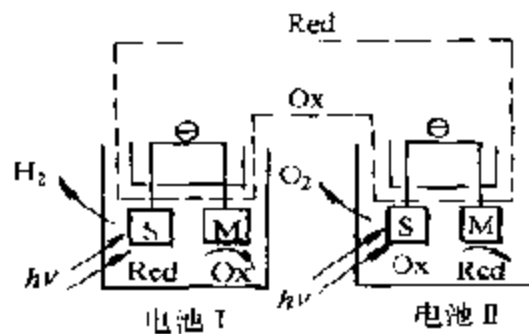


图 11-69 用于水的双量子光分解的双室电池示意图  
S: 半导体光电极 M: 金属电极

解决这类电池工作的困难之处在于能否找出合适的氧化-还原体系,其可逆电位可使水按两个连续步骤分解成氢和氧,而每一

步骤的自由能变化又小于  $1.23\text{eV}$ 。这样,才能在电池 I 中使水在光阴极上被还原为  $\text{H}_2$ ,而在金属阳极上,还原组分(Red)被氧化为  $\text{Ox}$ ,后者又进一步进入电池 II。在电池 II 中,在光阳极上水氧化成  $\text{O}_2$ ,在金属阴极上  $\text{Ox}$  被还原成 Red,后者返回电池 I 中。通过载流子为化学物质(Red 和  $\text{Ox}$ )的传输把反应的二步相互联接了起来,可以看到,这一过程是通过吸收两个光量子进行的。遗憾的是直到目前为止,还没有能找到适合于水分解的载流子。总的来说,对这种光电解的研究还不充分。

### (C) p-n 结光电极和异质结光电极

如果一个半导体光电极由多种同型或(和)异型半导体所组成,而且形成的相界又都是光敏的,这样,在光照下,除电极-电解液界面外,所有相界都将受到光照的影响。这样一来,在各相界上出现的光电势和(或)光电流就能累加在一起,在电极表面上发生的光电化学反应就能有所加强,使这个反应变为一个双(或多)量子反应。

这种组合起来的光电极起作用的必要条件是具有光电活性的光必须能够穿透到电极内部。这时,波长较长的光就能不衰减地通过外层到达可被吸收的另一层半导体,而短波光则被外层半导体有效地吸收。这样在外层生成的非平衡载流子就能直接参与在电极表面上的光电化学反应。由此可见,由不同材料构成的双(或多)层半导体结构(通常称为异质结)可使整个太阳光谱得到充分的利用。

最简单而且是最早提出的这种光电极之一是一个常规的 n-p<sup>+</sup> 结硅太阳能电池。(图 11-70)在其外(p<sup>+</sup>)表面沉积的一厚度约 500 nm 的多晶  $\text{TiO}_2$ 。在紫外光的作用下,在  $\text{TiO}_2$  ( $E_g = 3\text{eV}$ ) 中产生空穴,后者能将水氧化为氧。在  $\text{TiO}_2$  中未被吸收的红外光到达 Si ( $E_g = 1.1\text{eV}$ ),在 n-p<sup>+</sup> 结上产生的光电压使  $\text{TiO}_2$  的阳极极化曲线向更负的电位移动,当光照一个由上述光阳极和一个铂阴极组成的电池时,水就能自发分解为氢和氧。这里,相对于氧化钛光阳极,硅 p<sup>+</sup>-n<sup>-</sup> 结相当于一个外电压源。因此,其总结果和前述的光助电解条件相似。如果考虑  $\text{TiO}_2$  (金红石)的平带电位比可逆氢

电位正,从理论上讲,在仅由金红石阳极组成的普通电池中,水是不能自发发生光解的。

这种光电极实质上是由将光能转换为电能的固态光伏电池与将光能转换为化学能的光电化学电池串联组合而成。其中光伏电池可由同质半导体(同质结,如  $p^+, n^-, Si$ ), 或者异质半导体(同型结,如  $n\text{-GaAs}/n\text{-CdS}$ , 异型结,如  $p\text{-Si}/n\text{-TiO}_2$ ) 所组成。由这样的电极组成的电池与前两

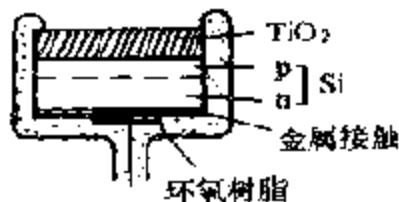


图 11-70  $n^+, p^+ \text{-Si}/\text{TiO}_2$  电极的示意图<sup>[240]</sup>

种电池(a)和(b)相比,由于太阳能可获得更好的利用,从理论上讲,光电解效率应该较高。但是由于制造技术复杂,难以优化,它们的光电化学性能与理论预测值往往相差较大。

#### (5) 太阳能的二步转化

从以上介绍可见,在上述各种光电解水电池中,一个比较难于解决的问题是如何在半导体材料中将良好的光伏电池和催化特性相结合。但是当能用一个固态太阳能电池和一个电解池相结合以取代单独的光电解电池时,原来结合在一个光电解电池中的电能的产生和水的电化分解就可以在两个相互独立的专用设备中解决。这样一来,上述问题也就迎刃而解了。而且还可以通过将几个太阳能电池串联起来以满足电解水所需的电压,和为了满足光电和电催化特性的要求在选择所用材料时也有很大的回旋余地。总括起来,使用这种二步制氢方法有以下两个优点:

(a) 在装置的光电和电化部分可以采用最佳材料,以提高转换效率。

(b) 可以在很大程度上减少因使用半导体电极而发生的光腐蚀。

这种方法也有如下缺点:

(a) 在联接装置两部分的导线上传输电流时,必须要消耗一定量的能量(尽管不大)。

(b) 不能利用“热”载流子进行光电化学反应。

显而易见,当固态太阳能电池和电解池的工艺均有很高程度的发展时,光电化学与之相比,这种能量的二步转换方法将会受到一定程度的重视,当然,并不能把这种方法看作可以取代光电化学太阳能转换的一种方法。在更远的将来还应瞩目于光电化学太阳能直接转换方法的开发。

如上所述,由太阳能二步制氢的装置实际上是由一个太阳能电池和一个电解池组合而成的,因此将商品单晶硅太阳能电池及商品电解池,两者相互联结(或者通过匹配设备,例如传感器),也可以达到同样的目的。装置的效率, $(\eta_{s-H})$ 即所谓的“太阳能转换为氢”的效率也就相当于太阳能电池的效率 $(\eta_e)$ 两者的乘积。在过去的十几年里,一些国家已研制出了许多大小规格不同的从实验室规模(容量为几千瓦)到演示装置(容量达几万瓦)的这类太阳能二步制氢设备,其中一些设备的参数列于表 11-5 中。除非另作说明,所有这些设备均用单晶硅太阳能电池而电解池则有两种:一种是碱性电解池(通常为压滤器型)和利用固体电解质的比较复杂的电解池。后者可在较低电压(1.55~1.60V)下工作而且通常需要加热。所设计的设备<sup>[241]</sup>包括太阳能转换的整个循环,即首先将太阳能转换为电能,然后又转换为氢的化学能,经储存后通过燃料电池氢的化学能又转换为电能。对所有上述各步骤总能耗的估算表明,当 $\eta_e=15\%$ ,输出电能的效率为 4.5%。

近年来,在光催化、光电极反应和光生物学之间发生了广泛的概念交流,对微多相体系——悬浮体、胶体溶液、胶束和泡囊的光化学行为产生了极大的兴趣。利用微多相体系能够使一些光化学过程定向进行。而且有时较之均相体系可以获得更好的效果。利用微多相半导体体系在光照下将水同时分解为产物氢和氧就是其中之一例。

在微多相体系中,尽管电化学电池的重要优点,即将电解产物进行空间分离不再可能,但却能将半导体固有的光敏性与其通过修饰而获得的大表面的催化活性充分发挥出来。增大半导体的表面相当于减少光电流密度,这意味着:由于电化学反应的超电压而

表 11-5 太阳能电池加“电解池”设备的特性

制造年份	输出功率 $P_{max}$ (kW)	效率 (%)			说 明	参考 文献
		$\eta_p$	$\eta_e$	$\eta_{SM}^{(a)}$		
1982	1	14	50	7	利用了一个定日镜(用于跟踪太阳)和一个太阳聚光器(Fresnel 透镜),电解池为压滤器型,电子匹配设备	[242]
1982	0.004 0.1 <sup>b)</sup>	6—7	70	4—5	利用固体聚合物电解质的电解池	[243]
1982	8				装置的设计注重储氢,输出为 7000kW h/a。直接联接或通过基于运算放大器的匹配设备联接	[241]
1985	0.006	9	80	7	利用固体聚合物电解质的电解池	[244]
1986	0.1	—	—	—	压滤器型电解池,利用电池消除由于光照强度变化在电解池中产生的电流波动	[245]
1986	1				隔膜型电解池、储氢	[246]
1986	1	6.1	65	3.7—4	压滤器型电解池	[247]
1986	10	—	—	—	装在拖车底盘上的移动式装置。可折叠太阳能电池阵列,利用固体聚合物电解质的电解池,有若干储水罐和一个净化水(消电离作用)设备	[248]
于1986 年设计	100; 2; 10	—	—	—	这些装置是根据 HYSOL-AR 计划设计的,分别运行于利雅得和吉达(沙特阿拉伯)以及斯图加特(德国)。利用了三种不同类型的匹配设备	[249]

a) 相对于氢的热值  $\Delta H = 285 \text{kJ/mol}$ 。

b) 太阳能电池为多晶硅制成。

导致的电损耗以及光腐蚀的相对率都会有所减少。这样一来,微多相半导体可望有更高的化学稳定性。另外,如果体系由超微粒组成,如本章上一节所述,当粒度小于光波长度时,这些粒子就不会散射光,从而还能提高光过程的量子产率。已有人量文献专门研究微多相半导体体系的水的光解反应<sup>[350]</sup>。与本节讨论的内容不同,对这一领域正在进行非常深入的研究,还有许多问题有待解决,对于过程的机理也未得出明确的结论。因此,本书将在下一章第二节之中对此作较详细的介绍。

### 选读参考书

- [1] A. Gilbert, J. Baggott, *Essentials of Molecular Photochemistry*, CRC Press, Boca Raton, 1991.
- [2] J. G. Calvert, J. N. Pitts, *Photochemistry*, John Wiley & Sons Inc., 1966.
- [3] M. A. Fox, M. Chanon, (Eds.), *Photo Induced Electron Transfer Part A. Conceptual Basis*, Elsevier, Amsterdam, 1988.
- [4] M. Gratzel, *Heterogeneous Photochemical Electron Transfer*, CRC Press, Boca Raton, 1989.
- [5] E. Pelizzetti, M. Schiavello (Eds.), *Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy*, Dordrecht, 1991.
- [6] O. M. Bockris, R. E. White, B. E. Conway (Eds.), *Modern Aspects of Electrochemistry*, Plenum Publ. Corp., 1989.
- [7] Yu. Ya. Gurevich, Yu. V. Pleskov, Z. A. Rutenberg, *Photoelectrochemistry Consultants Bureau New York, London*, 1980.
- [8] Ю. В. Плесков, *Фотоэлектрохимическое Преобразование Солнечной Энергии*, Химия, Москва, 1990.
- [9] N. Serpone, E. Pelizzetti (Eds.), *Photocatalysis: Fundamentals and Applications*, Wiley Interscience, New York, 1989.
- [10] D. F. Ollis, H. Alekri (Eds.), *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*, Elsevier, Amsterdam, 1993.
- [11] M. Gratzel (Ed.), *Energy Resources Through Photochemistry and Catalysis*, Academic Press, New York, London, 1983.
- [12] H. O. Einklea (Ed.), *Semiconductor Electrodes*, Elsevier, Amsterdam, Oxford, 1988.

## 参 考 文 献

- [1] D. C. Graham, *Chem. Revs.* **41**, 441 (1947).
- [2] W. J. Moore, *Physical Chemistry*, Longman Group Limited, London, 1972, Chapter 10, 11.
- [3] P. Delahay, *Double Layer and Electrode Kinetics*, John Wiley, New York, 1965.
- [4] 延与三知夫, *触媒* **36**(1) 2, (1994).
- [5] H. Gerisher, in *Electro Catalysis on Non-metallic Surfaces*, P. 1 NBS Special Publication, 455, Washington, 1976.
- [6] R. Memming, in *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*, Vol. 7, p. 529, (Eds. B. E. Conway, et al.), Plenum Press, New York, 1983.
- [7] H. Gerisher, R. Memming, *J. Chem. Phys.*, **83**, 1363 (1985).
- [8] R. McIntyre, B. Smandek, H. Gerisher, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **89**, 78 (1985).
- [9] F. G. Will, *J. Electrochem. Soc.*, **112**, 451 (1965).
- [10] J. Clavilier, R. Faure, G. Guinet, R. Durand, *J. Electroanal. Chem.*, **107**, 205, 211 (1980).
- [11] S. Motoo, N. Furuya, *J. Electroanal. Chem.*, **172**, 339 (1984).
- [12] K. Itaya, K. Sashikata, S. Sugawara, N. Furuya, *J. Vac. Sci. Technol.* (1) (1990).
- [13] S. Motoo, N. Furuya, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **91**, 457 (1987).
- [14] N. Furuya, S. Koide, *Surf. Sci.*, **220**, 18 (1989).
- [15] E. Schmidt, H. Siegenthaler, *J. Electroanal. Chem.*, **150**, 59 (1983).
- [16] D. M. Kolb, in *Adv. in Electrochem. and Electrochem. Engineering* ed by H. Gerischer and C. W. Tobias, Vol. 11, Wiley, New York (1978), p. 125.
- [17] A. T. Hubbard, et al., *J. Electroanal. Chem.*, **168**, 43 (1984).
- [18] K. J. Vetter, J. W. Schultze, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **76**, 920, 927 (1972).  
*J. Electroanal. Chem.*, **44**, 63 (1973).
- [19] E. Schmidt, B. Beutler, W. J. Lorenz, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **75**, 71 (1971).
- [20] K. Kunimatsu, H. Seki, W. G. Golden, M. R. Palpott, J. G. Gordon, *J. Langmuir*, **4**, 337 (1988).
- [21] A. Hatta, Y. Chiba, W. Suetsugu, *Appl. Surf. Sci.*, **25**, 327 (1986).
- [22] D. S. Corrigan, E. S. Brandt, M. J. Weaver, *J. Electroanal. Chem.*, **235**, 327 (1987).
- [23] K. Kunimatsu, M. Samant, H. Seki, *J. Electroanal. Chem.*, **243**, 203 (1988).



- [24] K. Kunimatsu, M. Saitant, H. Seki, *ibid.*, **258**, 163 (1989).
- [25] D. K. Lambert, *Solid State Commun.*, **51**, 297 (1984).
- [26] K. Kunimatsu, A. Bewick, *Indian J. Tech.*, **24**, 467 (1986).
- [27] B. Beden, C. Lamy, A. Bewick, K. Kunimatsu, *J. Electroanal. Chem.*, **121**, 343 (1981).
- [28] S. G. Sun, J. Clavilier, A. Bewick, *J. Electroanal. Chem.*, **240**, 147 (1988).
- [29] K. Nishimura, R. Ohnishi, K. Kunimatsu, M. Enyo, *J. Electroanal. Chem.*, **258**, 219 (1989).
- [30] K. Kunimatsu, *J. Electroanal. Chem.*, **213**, 149 (1986).
- [31] A. Bewick, M. Razaq, J. W. Russel, *J. Electroanal. Chem.*, **256**, 165 (1988).
- [32] Y. Ikezawa, H. Saito, M. Yamazaki, G. Tida, *J. Electroanal. Chem.*, **245**, 245 (1988).
- [33] K. Kunimatsu, R. Olezna, N. Enyo, *J. Electroanal.*, **258**, 115 (1989).
- [34] K. Kunimatsu, H. Nakayama, A. Arakata, H. Kita, *J. Electroanal. Chem.*, **207**, 293 (1986).
- [35] K. Kunimatsu, H. Seki, W. G. Golden, J. G. Gorde, **1**, M. R. Philpott, *Surf. Sci.*, **158**, 596 (1985).
- [36] Lam-Lying, H. Leung, A. Wiczkovsky, M. J. Weaver, *J. Phys. Chem.*, **92**, 6985 (1988).
- [37] S. Holleway, J. K. Norskov, *J. Electroanal. Chem.*, **161**, 193 (1984).
- [38] D. R. Lambert, *Phys. Rev. Lett.*, **50**, 2106 (1983).
- [39] W. Tornquist, F. Guillaume, G. J. Griffin, *Langmuir*, **3**, 477 (1987).
- [40] F. Kitamura, M. Takahashi, M. Itoh, *J. Phys. Chem.*, **92**, 3320 (1988).
- [41] W. R. Fawcett, S. Lavine, R. M. De Nobrega, A. C. McDonald, *J. Electroanal. Chem.*, **111**, 163 (1980).
- [42] A. Bewick, K. Kunimatsu, *Surf. Sci.*, **101**, 131 (1980).
- [43] D. S. Corrigan, Lam-Wing, H. Leung, M. J. Weaver, *Anal. Chem.*, **59**, 2352 (1987).
- [44] D. J. Backwood, S. Pons, *J. Electroanal. Chem.*, **247**, 277 (1988).
- [45] M. P. Soriaga, A. T. Hubbard, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 2735, 2742, 2937 (1982).
- [46] M. Fleishmann, I. R. Hill, *J. Electroanal. Chem.*, **146**, 353 (1983).
- [47] B. Bitris-Cataneo, E. Santos, W. Vielstich, V. Linke, *Electrochim. Acta*, **33**, 1409 (1988).
- [48] S. G. Sun, J. Clavilier, *J. Electroanal. Chem.*, **240**, 147 (1988).
- [49] c. Lamy, J. M. Leger, *J. Electroanal. Chem.*, **150**, 71 (1983).

- [50] K. Setsu, A. Lannelli, B. Lova, J. Lipsowski, *J. Electroanal. Chem.* - **226**, 351 (1987).
- [51] S. Motoo, N. Furuya, *J. Electroanal. Chem.* - **197**, 209 (1986).
- [52] S. Motoo, N. Furuya, *J. Electroanal. Chem.* - **184**, 303 (1986).
- [53] 延与三知夫, 表面, **28**, 343 (1990).
- [54] K. Kunitatsu, *Ber. Bunsenges, Phys. Chem.*, **94**, 1025 (1990).
- [55] M. Haruta, N. Yamada, T. Kobayashi, S. Iijima, *J. Catal.*, **115**, 301 (1989).
- [56] K. Otsuka, M. Kunieda, H. Yamagata, *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 2381 (1992).
- [57] H. Iwahara, H. Uchida, K. Morimatsu, *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 462 (1990).
- [58] 清山哲郎, 化学センサ, 共立出版株式会社, 东京, 1985.
- [59] I. Taniguchi, *Modern Aspects of Electrochemistry*, No. 20, Ed by J. O. M. Bockris, R. E. White, J. E. Conway, Plenum Publ. Corp., (1989) p. 327.
- [60] H. Ishida, R. Tanaka, M. Morimoto, T. Tanaka, *Organometallics*, **5**, 724 (1986).
- [61] J. P. Sauvage, M. Beley, J. P. Collin, R. Kuppert, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 746 (1986).
- [62] 伊藤要, 化学, **46**, 74 (1991).
- [63] Y. Hori, K. Kikuchi, S. Suzuki, *Chem. Lett.*, **1695** (1985).
- [64] K. Ogura, I. Yoshida, *Electrochim. Acta*, **32**, 1191 (1987).
- [65] 松林功启, 电极反応を用いる有機合成特集, 化学と工業, **43**, 1971, 1980, 1984, 1987. (1990).
- [66] T. Atoguchi, A. Aramata, A. Kazusaka, M. Euyo, *J. Electroanal. Chem.*, **318**, 309 (1991).
- [67] A. Fujishima, K. Honda, *Nature*, **37**, 238 (1972).
- [68] V. N. Parmon, K. I. Zamaraev, in *Photo Catalysis Fundamentals and Applications*, N. Serpone, E. Pelizzetti, Eds., Wiley Interscience, New York, 1989, p. 565.
- [69] E. Pelizzetti, M. Schiavello, Eds. *Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1991.
- [70] D. F. Ollis, H. AlEkabi, Eds. *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*, Elsevier, Amsterdam, 1993.
- [71] M. A. Fox, M. T. Dulay, *Chem. Rev.*, **93**, 341 (1993).
- [72] P. V. Kamat, *Chem. Rev.*, **93**, 267 (1993).
- [73] J. R. Bolton, A. F. Hughr, R. T. Ross, *Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy*, Ed. J. S. Connolly, Academic Press, 1981, p. 297.
- [74] J. M. Lehn, Plannarg Lecture of the 8th. International Congress in Catalysis, Part 1.

- [75] W. J. Moore, *Physical Chemistry*, Langman, London, 1976, p. 363.
- [76] K. Kalyanasundaram, M. Gratzel, E. Pelizzetti, *Coord. Chem. Rev.*, **69**, 57 (1986).
- [77] M. A. Fox, M. T. Dulay, *Chem. Rev.*, **93**, 341 (1993); P. V. Kamet, *ibid.*, **93**, 267 (1993).
- [78] M. Anpo, I. Tanahashi, Y. Kubokawa, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **78**, 2121 (1982).
- [79] A. W. Adamson, P. D. Fleischhauer, *Concepts of Inorganic Photochemistry*, Wiley-Intersci. Publ., (1975).
- [80] G. L. Geoffroy, M. S. Wrighton, *Organometallic Photochemistry*, Acad. Press. (1979).
- [81] H. Moriyama, T. Aoki, S. Shinoda, Y. Saito, *J. Chem. Soc., Perkin 1*, 369 (1982).
- [82] Y. Doi, S. Tamura, K. Koshizuka, *Inorg. Chim. Acta*, **65**, 63 (1982).
- [83] 西山伊佐, 森川阳, 大塚浩, 和田雄二, 第 50 回触媒讨论会(A) 讲演预稿集, 294 页 (1982).
- [84] 佐藤真理, *触媒*, **24**, 321 (1982).
- [85] H. Okabe, *Photochemistry of Small Molecules*, Wiley-Intersci. Publ., New York, 1978.
- [86] A. Gilbert J. Baggott, *Essentials of Molecular Photochemistry*, CRC Press, Boca Raton, 1991.
- [87] J. G. Calvert, J. N. Pitts, *Photochemistry*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1966, p. 196.
- [88] R. W. Matthews, *J. Catal.*, **113**, 549 (1988).
- [89] H. Gerischer, 同 70.
- [90] A. L. Linschigler, G. Lu, J. T. Yates, Jr., *Chem. Rev.*, **95**, 735 (1995).
- [91] L. Späthel, M. Hasse, H. Weller, A. Henglein, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 5649 (1987).
- [92] G. Rothenberger et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 8054 (1985).
- [93] R. F. Howe, M. Gratzel, *J. Phys. Chem.*, **91**, 3906 (1987).
- [94] Y. Wang, 同 69, p. 295.
- [95] A. Nozik, 同 70, p. 39.
- [96] A. Henglein, *Top. Curr. Chem.*, **143**, 113 (1988).
- [97] M. L. Steigerwald, L. E. Brus, *Annu. Rev. Natur. Sci.*, **19**, 471 (1989).
- [98] U. Koch, A. Poitik, H. Weller, A. Henglein, *Chem. Phys. Lett.*, **122**, 507 (1985).

- [99] Y. Wang, A. Suna, W. Wahler, R. Kasawshi, *J. Chem. Phys.*, **87**, 7315 (1987).
- [100] L. E. Brus, *J. Chem. Phys.*, **79**, 5566 (1983); **80**, 4403 (1984).
- [101] Y. Kayanma, *Phys. Rev.*, **B83**, 9797 (1988).
- [102] S. Sato, J. M. White, *Chem. Phys. Lett.*, **72**, 83 (1980).
- [103] P. Pichat, et al. *Nouv. J. Chim.*, **11**, 559 (1982).
- [104] J. Disdier, J. M. Herrmann, P. Pichat, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **79**, 65 (1983).
- [105] E. C. Butler, A. P. Davis, *J. Photochem. Photobiol., A Chem.*, **70**, 379 (1993).
- [106] M. Fujihira, Y. Satoh, T. Osa, *Bull. Chem. Soc. JPN.*, **55**, 666 (1982).
- [107] J. M. Herrmann, J. Disdier, P. Pichat, *Chem. Phys. Lett.*, **108**, 618 (1984).
- [108] A. Schafani, M. N. Mozzanaga, P. Pichat, *J. Photochem., Photobiol., A Chem.*, **59**, 181 (1991).
- [109] K. R. Gopidas, M. Bohorquez, P. V. Kamat, *J. Phys. Chem.*, **94**, 6435 (1990).
- [110] P. V. Kamat, M. A. Fox, *Chem. Phys. Lett.*, **102**, 379 (1983).
- [111] B. Patrick, P. V. Kamat, *J. Phys. Chem.*, **96**, 1423 (1992).
- [112] N. Vlachopoulos, P. Liska, J. Augustyuski, M. Gratzel, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 1216 (1988).
- [113] V. Ramanathy, *Photochemistry in Organic and Constrained Media, VCH*, New York (1991).
- [114] D. Gust, T. A. Moore, *Science*, **244**, 35 (1989).
- [115] X. L. Zhou, X. Y. Zhu, J. M. White, *Surf. Sci. Rep.*, **13**, 73 (1991).
- [116] W. E. Ford, A. J. Rodgers, *J. Phys. Chem.*, **98**, 3822 (1994).
- [117] N. S. Lewis, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **42**, 543 (1991).
- [118] M. Gratzel, *Heterogeneous Photochemical Electron Transfer*, CRC Press, Boca Raton, 1989.
- [119] R. B. Draper, M. A. Fox, *Langmuir*, **6**, 1396 (1990).
- [120] C. S. Turchi, D. F. Ollis, *J. Catal.*, **119**, 483 (1989); **122**, 178 (1990).
- [121] H. Gerischer, A. Heller, *J. Phys. Chem.*, **95**, 5261 (1991).
- [122] H. Gerischer, *Electrochim. Acta*, **38**, 3 (1993).
- [123] G. M. Wang, A. Heller, H. Gerischer, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 5230 (1992).
- [124] R. Marchand, L. Brohan, M. Tournoix, *Mat. Res. Bull.*, **15**, 1129 (1980).
- [125] 无能浩次郎, 大谷文章, 西水清一, 乾智行, 日本化学会第 45 春季年会, 1P. 34, 东京 (1993).
- [126] J. Yoshimura, et al. *J. Phys. Chem.*, **97**, 1970 (1993).
- [127] M. Shibata, et al. *Chem. Lett.*, 1017 (1987).
- [128] Y. Inoue, T. Kubokawa, K. Sato, *J. Phys. Chem.*, **95**, 4059 (1991).

- [129] Y. Inoue, Y. Asai, K. Sato, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **90**, 797(1994).
- [130] X. Lu, K. K. Lu, I. K. Thomas, *Chem. Phys. Lett.*, **195**, 163(1992).
- [131] H. Inoue et al., *Chem. Lett.*, 653(1994).
- [132] O. P. Tkachenko, et al, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **89**, 3987(1993).
- [133] O. Beaune et al., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1649(1992).
- [134] B. Ohtani, et al., *J. Photochem. Photobiol. A. Chem.*, **70**, 265(1993).
- [135] K. E. Karakitsou, X. E. Verykios, *J. Catal.*, **134**, 629(1992).
- [136] G. R. Bauwenda, et al., *J. Photochem. Photobiol. A. Chem.*, **77**, 59(1994).
- [137] Y. Sakata, et al, *Chem. Lett.*, 391(1992).
- [138] T. Saika, T. Shimidzu, *Chem. Lett.*, 2025(1993).
- [139] H. Tada, M. Hyodo, H. Kawahara, *J. Phys. Chem.*, **95**, 10185(1991).
- [140] K. Sayama, H. Arakawa, *J. Photochem. Photobiol. A. Chem.*, **77**, 243(1994).
- [141] Z. Jin, et al, *J. Photochem. Photobiol. A. Chem.*, **71**, 85(1993).
- [142] T. Ujihira, T. Nakamura, A. Kinjo, *J. Photochem. Photobiol. A. Chem.*, **66**, 379(1992).
- [143] 中岡泰裕, 野坂芳雄, 藤井信行, 日本化学会第 67 春季年会 2B/15 东京, (1994).
- [144] P. V. Karat, et al. *Isr. J. Chem.*, **33**, 47(1993).
- [145] F. Mahdavi, T. C. Brutoon, Y. Li., *J. Org. Chem.*, **58**, 744(1993).
- [146] A. A. Wideto, T. Kato, Y. Bartsugan, *Chem. Express.*, **8**, 241, 701(1993).
- [147] C. Joyce-Pruden, J. K. Prost, Y. Li, *J. Org. Chem.*, **57**, 5807(1992).
- [148] T. Shiragami, S. Fukami, C. Pat, S. Yaungula, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **89**, 1857(1993).
- [149] H. Inoue, M. Yamashita, H. Yoneyama, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **88**, 2215(1992).
- [150] M. Kanemoto, et al., *Chem. Lett.*, 2113(1992).
- [151] T. Ogata, et al., *Chem. Lett.*, 933(1993).
- [152] C. L. Yeong, I. Kim, C. Mou, T. E. Mallouk, *J. Org. Chem.*, **58**, 1393(1993).
- [153] K. Wada, et al., *Appl. Catal. A. General*, **99**, 21(1993).
- [154] B. Ohtani, *J. Org. Chem.*, **55**, 5551(1990).
- [155] B. Y. Lee, B-G. Kim, C-R. Cho, T. Sakata, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **14**, 700 (1993).
- [156] B. Ohtani et al., *J. Chem. Soc., Faraday Trans in Contribution.*
- [157] J. Michalak, J. Gebicki, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, **2**, 2429(1993).
- [158] T. Shiragami, et al., *Bull. Chem. Soc., Jpn.* **66**, 2461(1993).
- [159] T. Kawai, T. Kuwabata, K. Yoshino, *Synth. Metals.*, **55**, 3694(1993).

- [160] B. Jenny, P. Pichat, *Langmuir*, **7**, 947 (1991).
- [161] E. Bacquelrel, *C. R. Acad. Sci.*, **6**, 661 (1839).
- [162] W. H. Brattain, C. G. Garratt, *Bull. Syst. Tech. J.*, **34**, 129 (1955).
- [163] Ю. Т. Плесков, Фотовольтахимическое Преобразование Солнечной Энергии Химия, Москва, 1990.
- [164] R. Memming, *Progr. in Surf. Sci.*, **17**, 7 (1984).
- [165] M. Nakao, K. Itoh, T. Watanabe, K. Honda, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **89**, 134 (1985).
- [166] G. S. Popkirov, Yu. V. Pleskov, *Elektrokhimiya*, **16**, 238 (1980).
- [167] S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, Wiley New York, 1981.
- [168] W. J. Albery, *Acc. Chem. Res.*, **15**, 142 (1982).
- [169] H. O. Finklea (ed.), *Semiconductor Electrodes*, Elsevier, Amsterdam, Oxford, New York, 1988.
- [170] H. Gerischer, W. Eckardt, *Appl. Phys. Lett.*, **43**, 393 (1983).
- [171] H. Kobayashi, H. Tsubomura, *J. Electroanal. Chem.*, **272**, 37 (1989).
- [172] A. H. Eyring (Ed.), *Semiconductor Electrochemistry, Physical Chemistry, An Advanced Treatise*, Vol. K, Acad. Press, New York (1970).
- [173] J. B. Flynn, *J. Electrochem. Soc.*, **105**, 715 (1958).
- [174] H. Gerischer, *J. Electrochem. Soc.*, **113**, 1174 (1966).
- [175] A. Fujishima, K. Honda, *J. Electrochem. Soc.*, Japan, **40**, 33 (1972).
- [176] T. Freund, S. R. Morrison, *Sur. Sci.*, **9**, 119 (1968).
- [177] R. Williams, *J. Chem. Phys.*, **32**, 1505 (1960).
- [178] D. M. Kolb, H. Gerischer, *Electrochim Acta*, **18**, 987 (1973).
- [179] H. Gerischer, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **69**, 578 (1965).
- [180] H. Gerischer, J. Mattes, *Z. Phys. Chem. (N. F.)*, **49**, 112 (1966).
- [181] R. Memming, G. Schwandt, *Electrochim Acta*, **16**, 2017 (1971).
- [182] D. E. Scaife, *Solar Energy*, **26**, 41 (1980).
- [183] R. J. Hartig, et al. in *Hydrogen Energy Progr.*, W, Vol. 2, Pergamon Press, New York, p. 546 (1986).
- [184] L. C. Schumacher, S. Menicke-Alava, M. J. Dignam, *J. Electrochem.*, **80C**, 133, 716 (1986).
- [185] H. Gerischer, W. Mindt, *Electrochim. Acta*, **13**, 1329 (1968).
- [186] Yu. V. Pleskov, Yu. Ya. Gurevich, *Semiconductor Photoelectrochemistry*, Consultants Bureau, New York, 1986, Chapter 7.
- [187] H. Gerischer in F. Canden, W. P. Gomes, W. Dekeyser (Eds.), *Photovoltaic and Photoelectrochemical Solar Energy Conversion*, Plenum Press, New

York, London, p. 199(1981).

- [188] A. Heller, *Acc. Chem. Rev.*, **14**, 154(1981).
- [189] B. J. Tufts, I. L. Abrahams, P. G. Santangelo, *Nature*, **326**, 861(1987).
- [190] C. M. Gronet, N. S. Lewis, *Nature*, **300**, 733(1982~1983).
- [191] R. Miller, et al., *J. Electrochem. Soc.*, **124**, 1019(1977).
- [192] A. Heller, et al., *J. Phys. Chem.*, **87**, 3239(1983).
- [193] H. Tsubomura, T. Nakato, *New. J. Chem.*, **12**, 167(1987).
- [194] C. M. Gronet, et al., *Proc. Nat. Acad. Sci. USA, Phys. Sci.*, **80**, 1152(1983).
- [195] C. M. Gronet, et al., *J. Electrochem. Soc.*, **131**, 2875(1984).
- [196] G. Kline et al., *Solar Energy Mater.*, **4**, 301(1981).
- [197] D. Cahen, et al., *Solar Cells*, **16**, 529(1986).
- [198] G. Razzini et al., *J. Electrochem. Soc.*, **133**, 351(1986).
- [199] H. Kobayashi, et al., *J. Electroanal. Chem.*, **287**, 239(1990), **312**, 57(1991).
- [200] M. L. Rosenbluth, N. S. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 4689(1986).
- [201] A. T. Howe, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1407(1983).
- [202] A. T. Howe, T. H. Fleisch, *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 72(1987).
- [203] D. Y. Harrison, et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **105**, 4212(1983).
- [204] G. Hodes et al., in *Adv. Electrochem. and Electrochem. and Electrochem. Engng.*, Vol. 13, Wiley, New York, p. 113(1984).
- [205] H. Fleischer, R. Tennr, C. Hodes, *J. Phys., D. Appl. Phys.*, **17**, 1055(1984).
- [206] S. K. Kovach, et al., *Elektrokhimiya*, **22**, 803(1986).
- [207] G. Hodes, J. Mannassen, D. Cahen, *J. Electrochem. Soc.*, **127**, 544(1980).
- [208] A. B. Ellis, et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **99**, 2839(1977).
- [209] R. A. Bouczen, R. D. Kaub, *J. Electrochem. Soc.*, **130**, 513(1983).
- [210] C. J. Liu, J. H. Wang, *J. Electrochem. Soc.*, **129**, 719(1982).
- [211] J. P. Szabo, M. Corivera, *J. Electrochem. Soc.*, **133**, 1247(1986).
- [212] H. Minoura, et al., *Solar Energy Mater*, **12**, 385(1985).
- [213] M. A. Russak, C. Creter, *J. Electrochem. Soc.*, **131**, 556(1984).
- [214] G. Ya. Koibasov, et al., *Geliotechnika*, No. 2, 3(1986).
- [215] S. Licht, et al., *J. Electrochem. Soc.*, **133**, 52(1986).
- [216] W. M. Shen, M. Tomkiewicz, D. Cahen, *J. Electrochem. Soc.*, **133**, 112(1986).
- [217] K. J. Bachman, et al., *Sur Sci.*, **138**, 475(1984).
- [218] R. S. Becker, G. D. Zhou, J. Elton, *J. Phys. Chem.*, **90**, 5863(1986).
- [219] G. Kline et al., *Solar Energy Mater*, **6**, 337(1982).
- [220] I. L. Abraham, et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **109**, 3472(1987).
- [221] C. M. Gronet, N. S. Lewis, *J. Phys. Chem.*, **88**, 1310(1984).

- [222] P. G. P. Ang, A. F. Semuels, *J. Electrochem. Soc.*, **130**, 1794 (1983).
- [223] G. W. Murphy, *Solar Energy*, **21**, 403 (1978).
- [224] Y. Yonezawa, M. Okai, M. Ishino, H. Honda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **56**, 2873 (1983).
- [225] G. Bin Daar, et al., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, Ser. I, **79**, 1199 (1983).
- [226] J. R. Bolton, S. J. Strickler, J. S. Connolly, *Nature*, **136**, 495 (1985).
- [227] H. Gerischer, in B. O. Seraphin (ed), *Solar Energy Conversion*, Springer, Berlin, Heidelberg, p. 115 (1979).
- [228] W. F. Weber, M. J. Dignam, *J. Electrochem. Soc.*, **131**, 1258 (1984).
- [229] H. Kobayashi, et al., *J. Phys. Chem.*, **95**, 819 (1991).
- [230] J. O' M. Bockris, R. C. Kainthlis, *J. Phys. Chem.*, **89**, 2963 (1985).
- [231] D. E. Aspnes, A. Heller, *J. Phys. Chem.*, **87**, 4919 (1983).
- [232] A. Heller, *J. Phys. Chem.*, **89**, 2962 (1985).
- [233] Y. Nakato, H. Tsubomura, *Elektrochim. Acta*, **37**, 897 (1992).
- [234] K. Ueda, Y. Hakato, N. Suzuki, H. Tsubomura, *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 2280 (1989).
- [235] A. Heller, R. G. Vadinsky, *Phys. Rev. Lett.*, **46**, 1153 (1981).
- [236] M. Szklarczyk, J. O'M. Bockris, *J. Phys. Chem.*, **88**, 1808 (1984).
- [237] J. O' M. Bockris et al., *Int. J. Hydrogen Energy*, **9**, 741 (1984).
- [238] J. E. Turner, et al., *J. Electrochem. Soc.*, **131**, 1777 (1984).
- [239] A. J. Bard, *J. Phys. Chem.*, **86**, 172 (1982).
- [240] H. Morisaki, T. Watanabe, M. Iwase, K. Yazawa, *Appl. Phys. Lett.*, **29**, 338 (1976).
- [241] A. Koukouvinos, V. Ligerous, N. Koumoutsos, *Int. J. Hydrogen Energy*, **7**, 645 (1982).
- [242] D. Esteve, et al., *Int. J. Hydrogen Energy*, **7**, 711 (1982).
- [243] C. Carpets et al., in *Hydrogen Energy Progr.*, N, Vol. 4, Pergamon Press, Oxford, p. 1495 (1982).
- [244] Yu. V. Pleskev, et al., *Geliotekhnika*, No. 4, 61 (1986).
- [245] O. M. Salamoov, et al., *ibid.* No. 4, 13 (1986).
- [246] S. K. Bychkovskii, et al., *ibid.* No. 4, 29 (1986).
- [247] O. G. Harkock, *Int. J. Hydrogen Energy*, **11**, 153 (1986).
- [248] Y. Morimoto, et al., in *Hydrogen Energy Progr.* VI, Vol. 1, Pergamon Press, New York, p. 326 (1986).
- [249] H. Stoeb, H. R. Weise, B. H. Khoshaim, *ibid.*, p. 406.
- [250] R. Memming, *Topics in Curr. Chem.*, **143**, 81 (1988).



## 十二章 催化剂的新应用领域

以往,催化剂的应用领域集中于石油炼制和化学工业,最近20多年,催化剂的应用范围不断扩展,有了很大变化。从70年代开始,以石油危机为契机,提出了诸如节约石油、开辟新能源等问题,实质上是要寻求化学原料转化的新途径和开发可以取代“化石燃料”的新能源,这就为更加积极地开发和应用新的催化剂提供了广阔的活动范围。不仅如此,由于人类生产实践的不断扩大,在地球范围内,出现了一系列与保护环境有关的新问题,例如,有害气体如 $\text{NO}_x$ 、 $\text{SO}_x$ 的消除、汽车尾气的处理等等,更为开发适用于这些具有特殊要求的催化剂,提供了新的领域。最近以来,甚至在家庭使用的电气等生活用品中,也正在广泛地使用催化剂。所以说,与其把催化技术当作一种已经达到成熟阶段的技术,倒不如说,从今以后,它仍是一种正在不断发展中的和许多领域有着密切联系的尖端技术。在本章中准备介绍的是已在许多新的行业中使用催化剂的情况,以及已掌握的一些催化技术应用于新技术的情况。不包括已在工厂反应炉中使用的催化剂。下面将对几个新领域中使用催化剂的情况作扼要介绍。它们是:

- 一、环保催化;
- 二、能源催化;
- 三、化学传感器;
- 四、家庭用催化剂。

在这些领域内使用的催化剂类型以及作用机理,其基础部分大体上和本书前几章中阐述过的类同,但在这些领域内使用催化剂时都有其各自的特点,例如,在环保催化中遇到的反应物往往含

量极少,属 ppm 级或 ppb 级;反应温度不是太高,就是太低;反应物和催化剂的接触时间特别短促等等。因此,在阐述这些领域内使用催化剂时将把重点放在这些特点之上。

## 一、环保催化

回顾历史,催化剂在本世纪内对发展工业和农业、提高人民生活,甚至决定战争胜负都起过巨大作用。人们预料,在本世纪即将结束、新的一个世纪即将来临之际,催化剂在解决当前国际上普遍关心的地球环境问题中也将起到同等重要的作用。日本的催化工作者表示,在这段时间内,催化研究将从美国自 1940 年开始的以获取有用物质为目的的“石油化工催化”,进入日本自 70 年代初就已开始的以消灭有害物质为目的的新的“环保催化”时期。这是很有道理的<sup>[1]</sup>。

### 1. 地球环境问题

早在产业革命期间,人们就已经注意到人类的生产实践会给地球环境带来污染和破坏。进入 70 年代,由于世界人口的迅速增长和人民生活水平的不断提高,大大扩大了人类的生产实践,而对地球环境的污染和破坏也发展到了足以威胁人类生存的程度;产生这个问题的原因无疑和人类在生产实践过程中向地球排放的各种污染物有关。20 多年来,全球的环境科学工作者,对各种污染物的产生,在地球环境介质(大气、水和土壤)中的存在状态、分布、转化和归宿以及生态效应等已经做了大量工作,而且在全球范围内得出了一些共识<sup>[2]</sup>。

(a) 排入大气、江湖中的各种污染物,必然会随着气流、水流送到辽阔的地域,自然环境的污染是没有疆界的,全球性的。

(b) 排入大气的二氧化硫、氮的氧化物不仅毒化空气,还能

---

\* ppm = 百万分之一 ( $10^{-6}$ ), ppb = 十亿分之一 ( $10^{-9}$ )

导致酸雨,引起森林枯萎、鱼类死亡、作物减产、土地沙漠化等等。自然环境中的某一环节的破坏,都会导致与之相关的环节,甚至整个生存系统的崩溃。

(c) 污染物质在环境介质中存在的时间不仅因其化学本质而不同,而且深受存在条件的影响,如光解速度、对流和扩散等等,全球规模的大气污染,由于污染物质存在的寿命可达数十年至数百年,因此,这些污染物质对地球环境的影响有的从排放之日起可持续百年以上。

在以上共识的基础上,大家认为,目前最令人担忧的全球环境问题有和大气污染有关的(1)酸雨问题,(2)温室效应问题和(3)同温层以及对流层中的臭氧问题,以及与水体有关的(4)水质污染问题。

### (1) 酸雨和氧化剂<sup>[3]</sup>

产生酸雨的污染物主要是亚硫酸( $\text{SO}_2$ )和氮的氧化物( $\text{NO}_x$ )。国际上对 $\text{SO}_2$ 的排放已早有限制,而且取得了相当的成效。例如,日本20年前, $\text{SO}_2$ 的每年排放量为500万吨(0.059ppm)。由于采取措施,最近已下降到100万吨(0.01ppm)。这些污染物的年排放量和当时的社会经济情况有着密切的联系。例如,在能源危机期间(1973年),由于节省了能源,污染物的排放量也有所减少,1985年以后,由于经济发展,又呈增长趋势。

这些大气污染物在空中流动时可进行反应生成各种新的污染物,其中有由挥发性有机物(VOC)和 $\text{NO}_x$ 在紫外光作用下生成的光化学臭氧、硝酸过氧化乙酰(PAN, peroxyacetyl nitrate),过氧化氢等强氧化性气体(氧化剂),最后形成部分粒子化的硫酸盐、硝酸盐空气溶胶等,即所谓的烟雾,此后其中一部分向地表下降形成云粒、雨滴和雾水等等,再进一步变成液相就成了酸雨、酸雾下降到地球表面(图12-1)<sup>[4]</sup>。洁净的水为大气中 $\text{CO}_2$ 饱和时其pH值大约为5.6,现在一般对pH<5.6的雨水称为酸雨。自然界的少量 $\text{SO}_2$ 和 $\text{NO}_x$ 也可使雨的pH值达到5以下,因此,原来的所谓酸雨是指pH<5.0的雨水。目前,国际上以北美和北欧的酸雨为最严

重, 20 年来 pH 值逐年下降, 平均已达 4.1~4.3。日本平均值为 4.4~5.1, 这是由于防范得力的缘故。

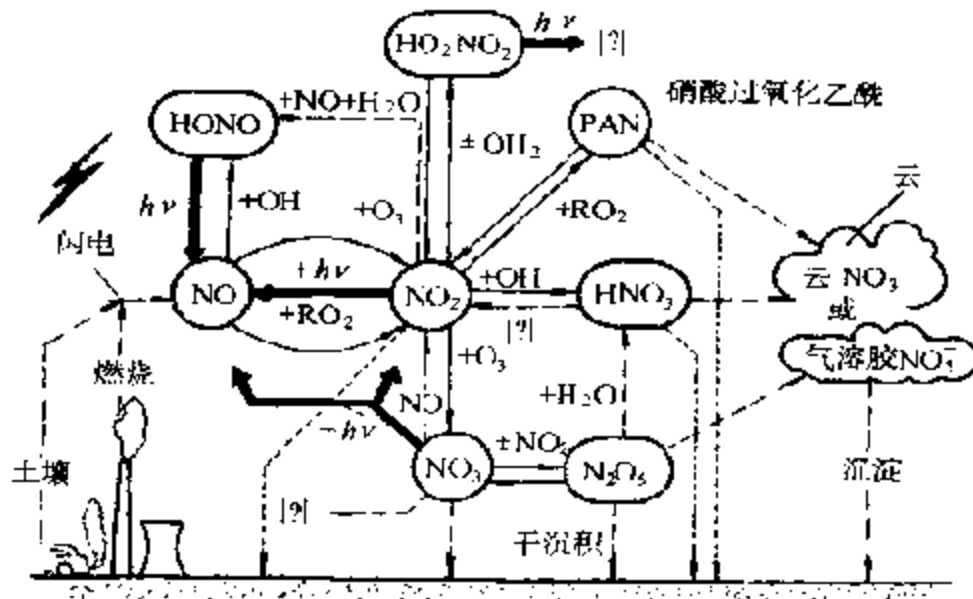


图 12-1 氮氧化物的高空化学

酸雨对土壤、湖泊、农作物、森林、建筑物、雕像等等都有严重的破坏作用。湖泊中的水当  $\text{pH} < 4.5$  时可使湖底的铝溶解, 作用于鱼类的生殖器官从而使繁殖停止; 进一步酸化还可以影响鱼的钙的代谢作用以及引起鱼饵有机物的化学变化。北欧和加拿大许多湖泊中的鱼类以及浮游生物已经死灭。当酸雨对土壤的酸化急骤超过某一临界值时, 土壤中的营养盐类就会流失, 由于细菌的死亡, 将使有机物的分解和对大气中氮的固定作用降低, 从而使土壤的生产能力骤减, 特别是流出的 Al 和 Mn, 由根部吸收后在植物体内析出, 能阻碍对营养物的吸收。这类受害已在斯堪的那维亚半岛、加拿大东部发现, 日本也已开始调查。土壤的 pH 值在 4.3~6 之间时不会受酸化的影响。1980 年, 欧洲和北美的森林受害非浅, 荷兰、西德以及瑞士也有关于全国森林受害面积达 50% 的报道。作为林木枯死的原因, 既可以因土壤酸化时 Ca、Mg 等营养盐流出, 营养的吸收受到了阻碍, 也可以因 Al 为水所溶出, 以及臭氧

等的氧化,使叶的光合机能受到了障碍。日本的酸雨影响不同,由于硫酸盐离子的浓度小于硝酸盐的,降雨量又比欧、美的大数倍,所以受害较小;另外,日本的雨大都是硝酸性的,降至土壤和湖泊中还可作为植物以及浮游生物等的营养,加之土壤中有机物又较多具有很强的中和能力。但有些地区也发现杉木受害的情况,但受害的氧化剂指数较高,这可能不是由酸雨直接造成的。一般地说,酸雨在pH年均值大于3.5时植物不致于直接受害。森林以及农作物之所以受害乃是由于由酸雨生成的臭氧(氧化剂中的主要成分)作用的关系。氧化性物质的影响被称为“光化学氧化剂受害”,对人体也有影响,如对眼、咽喉的刺激、支气管闭塞引起的气喘、呼吸困难和麻木、痒痒等。

酸雨对建筑物以及雕像的腐蚀作用,看来在10年内就有明显的影响。在欧洲,由大理石以及花岗岩等建成的神庙、石像、古城堡的损伤已极深刻。另外,由水泥制的建筑物由于龟裂处渗入酸雨,强度大大减弱。例如,在世界各地的大都市中心墙壁脱落的现象也时有发生。

## (2) 温室效应<sup>[5]</sup>

温室效应主要是因大气中的污染气体,特别是CO<sub>2</sub>浓度增加而引起的。当大气中的气体吸收由地面放出的红外光时就会产生温室效应。随着化石燃料消耗的急增,大气中的CO<sub>2</sub>亦随之增加。其他气体如氯氟烃(CFCs)以及甲烷等的增加,也会影响到地球的气温。每种污染物分子对温室效应的贡献是不同的(表12-1):CO<sub>2</sub> << 甲烷 << N<sub>2</sub>O << 氯氟烃 11(12)。氯氟烃和CO<sub>2</sub>相比,它的温室效应达2万倍,但是它在大气中的浓度只有CO<sub>2</sub>的57万分之一,因此之故,温室效应还是以CO<sub>2</sub>的为最大。

碳在地表以及大气中的存在量、每年的转移量可概要地表示如图12-2。大气中的碳约有7000亿吨,每年通过植物(主要是森林)的同化作用约可吸收350亿吨,地表上堆积有机物的一部分通过氧化以及动植物呼吸等大概可放出相同的量。最近由化石燃料排放的CO<sub>2</sub>量达50~55亿吨(200亿吨(CO)<sub>2</sub>)加上木炭等的约为

70 亿吨(250 亿吨 CO<sub>2</sub>),占大气中总碳量的 1%。另外,在海水中还含有以碳酸盐为主的碳约 40 兆吨,每年大概放出和吸收等量的碳约 1000 亿吨,吸收量稍微多一点,每年为海水吸收而减少的碳大概有 30 亿吨,也就是说人为放出的大概有一半为海洋所吸收,残留的则作为大气中增加的 CO<sub>2</sub>。

表 12-1 大气中温室效应气体的寿命及浓度

温室效应气体	大气中的寿命(年)	产业革命前的浓度	1985 年的浓度(浓度增加率%)	2050 年的浓度
CO <sub>2</sub>	80~200	275ppm	345ppm(0.4)	400~600ppm
CH <sub>4</sub>	5~10	0.7ppm	1.7ppm(0.9)	2.1~4.0ppm
O <sub>3</sub>	0.1~0.3	0~25%减	10~100ppb(≈1.0)	15~50%增
N <sub>2</sub> O	120	285ppb	304ppb(0.25)	350~450ppb
CFC 12	110	0.0ppb	0.38ppb(5.0)	0.7~4.8ppb
CFC 11	65	0.0ppb	0.22ppb(5.0)	2.0~4.8ppb

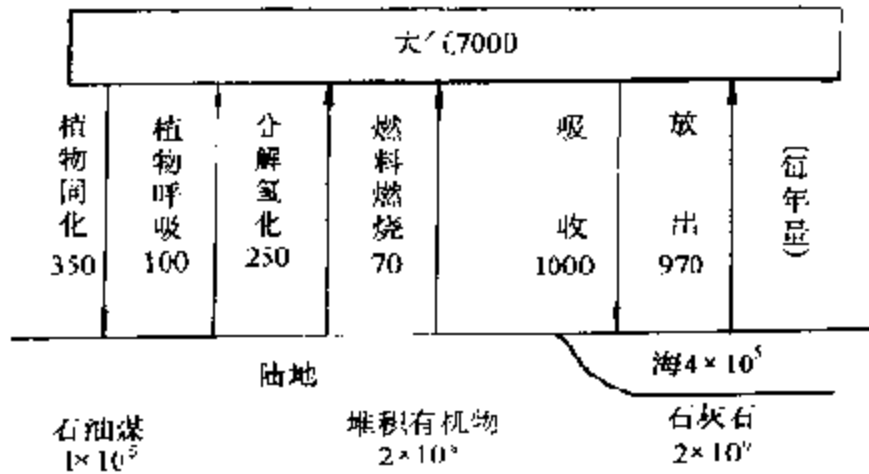


图 12-2 地球上存在的碳及其循环(单位:10<sup>14</sup>吨)

根据美国全美科学院预测,如果按照这样任意地排放 CO<sub>2</sub>,那么,到 2030 年大气中的 CO<sub>2</sub> 浓度可达 560ppm,和产业革命前的 280ppm 相比将增加 1 倍。也就是说,地球的平均温度将上升 3 上 1.5℃。气温上升对低纬度区影响较小,而对高纬度区,秋、冬季影响很大,这样将导致水的大量蒸发,亚热带区干燥化,高纬度区降

水量增大,海水地域减小,雪融化得早,日射的反射率减小,土壤的水分也会有所变化。一般地说,热带气候的地域将增大,集中降雨将会增多。另外,由于极地水融关系,海平面将上升(预计至 2030 年可上升 10~32cm),并引起城市淹没等等。

### (3) 臭氧问题<sup>[6]</sup>

这包含对流层中臭氧的积累和同温层中臭氧层的破坏两个问题。

在对流层中,在紫外光的作用下,臭氧和 NO 反应生成 NO<sub>2</sub>, 洁净空气和 NO<sub>2</sub> 在太阳光照射下处于平衡状态时,臭氧浓度不会增加。但当烃类存在下,臭氧浓度可以达到 300ppb 以上。这时由臭氧和烃类的光氧化作用将生成氧化能力大于 HO<sub>2</sub> 和 OH· 自由基的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 以及多种酸性物质,最后形成氧化剂和酸雨(参考(1)节)。

为大家所关心的是同温层中造成的臭氧空洞。

未被污染的地球环境经历了一个漫长的演变过程。最早生活在海洋中的植物、浮游生物以及藻类,通过 CO<sub>2</sub> 的光合作用生成大量的氧气,大大增大了大气中氧气的浓度,后者在同温层中通过光化学反应产生臭气,出现了臭氧层。这样形成的臭氧层可以吸收 200~290nm 的紫外线,防止了后者对具有生命之源的遗传因子 DNA 螺旋状结构的破坏,对人类生存起到了保护作用。

同温层内的臭氧层在正常情况下也可因 NO 以某种方式进入同温层而诱发的重要链反应而遭到破坏。但是这种作用相当微弱。现在同温层中形成的臭氧空洞,根据 1974 年 M. J. Molina 和 F. S. Rowland 两人指出的<sup>[7]</sup>和以后大量观察的结果,是由于进入同温层的氯氟烃类在紫外线照射下引起分解而生成的氯原子和臭氧发生连续的催化反应造成的,其机理和 NO 破坏臭氧层的完全一样(图 12-3)<sup>[8]</sup>。一个氯原子可以分解数万个臭氧分子。但这个反应,当氯离子和 HO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> 等反应时即可中止<sup>[9]</sup>。

CFCS 在对流层内,太阳光(296nm 以上)并不能使其分解,而目前对流层中 CFCS 的年增长率已从几个百分点增至最高达

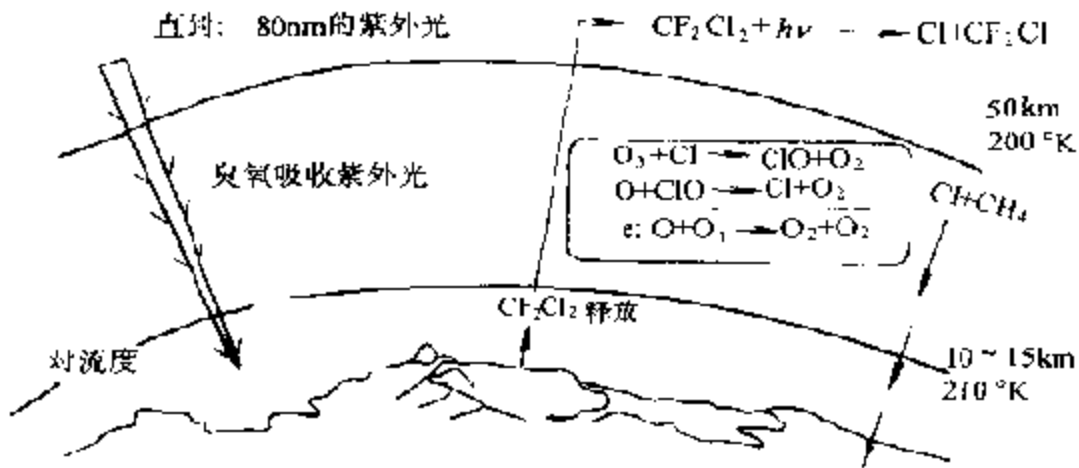


图 12.3 臭氧空洞的形成机理

20%。这样大量的 CFCs 进入同温层时正好与 185~210nm 波长的  $O_3$  和  $O_3$  的光吸收带相遇,这时 CFCs 的光解作用就会变得十分剧烈。过去 10 年间,北半球的同温层中臭氧浓度减少了 1~2%,冬季高纬度地区减少率可达 6%。从 1980 年开始,发现南极地区的臭氧减少尤为显著,特别是春天(9~10 月),大陆上空的臭氧量急剧减少,形成了所谓的臭氧空洞。1987 年观察臭氧量约减少 60%,特别是在高 15~20km 处出现了几乎没有臭氧的状态。这种特异的自然现象可以通过南极冬季的特殊气候条件形成 -80~90℃ 的孤立气团,以及由气团中微水粒形成的云表面上的不均一反应( $ClONO_2$  和  $HCl, H_2O$  的反应)生成  $Cl_2$  和  $HOCl$  加以说明。春天时, $Cl_2$  和  $HOCl$  由于光分解反应生成了大量的氯原子和  $ClO-Cl, O_3-ClO-Cl$  的反应循环,使  $O_3$  大量分解。确实,在臭氧空洞的内外, $O_3$  和  $ClO$  的浓度之间有很好的逆依存关系<sup>[10]</sup>。

#### (4) 水体污染

水是人类生存不可或缺的生活资料。目前,无论是地表水还是地下水资源都已在一定程度上被污染。尽管天然水体的水质污染问题和各种废水的水质净化问题不同于大气污染问题,它带有明显的局部性,属地方性问题,不致于危及全球,但其性质却是全球



各地共有的,因此也是地球环境共同关心的问题。

表 12-2 水中主要污染物和分析装置

分 析	化合物类型	化合物数	检测器	
			GC	GC/MS
挥发性有机物	卤代烃	23	ECD, HD	MS, HD
	芳 烃	4	FID	FID
	丙烯醛/丙烯腈	2	NPD	
碱性/中性	多环芳烃	13	HPLC/FLUOR	
	氯代烃	20	ECD	
	亚硝胺	3	NPD	
	烃 类	14	FID	
酸性可萃取物	酚 类	2	FID	
	氯酚、硝基苯酚	9	ECD	
杀虫剂/多氯联苯	多氯联苯(PCBs)	7		
	杀 虫 剂	17		
		总数 114	4+HPLC/FLUOR	
			IGC/MS-IGC	

FID:火焰离子化检测器;ECD:电子捕获检测器;NPD:氮磷检测器;  
HD:霍尔检测器;HPLC/FLUOR:装有荧光检测器的高压液相色谱仪

水中存在的污染物,主要来自工厂污水和农药。根据美国环保局(EPA)制定的水中主要污染物共有 129 种,其中绝大多数(114 种)是有机污染物;这些有机污染物大都可以用适当的溶剂抽提出来,根据抽提介质的酸、碱性,它们可分成 11 种不同的“化合物”类型,如(表 12-2)所示。从这些化合物的组成来看,主要是烃类和它们的含卤、含氮、含氧化合物。除此之外,还有多种重金属,如 As, Sb, Be, Cd, Cr, Cu, Pb, Hg, Ni, Se, Ag, Tl 和 Zn 等等。

污染物对水质的污染明显地受污水排放量的影响和随季节变化。冬季由于水温低,水中有机物的生物降解及挥发速度减慢,同时,冬季水枯时期,水流量也小,加重了水质的污染程度。

水体污染物对工农业生产和人类的危害是显而易见的。特别是对渔业资源的破坏最为严重,加上鱼类又对毒物有生物积累作用,通过食物链可以对人类健康构成严重威胁。

## 2. 环保催化<sup>[12]</sup>

目前,人们对自己生活的地球环境已经大体上弄清楚了空气、水和土壤中存在哪些可以招致污染的物质以及这些物质来自何处的问题。留下的是利用何种办法来消除、减轻或者根绝这些物质。显然,化学在解决这样的问题中起着核心的作用。从战略上说,解决这样的问题基本上有 3 种途径,即:

(1) 将排放出的污染物转化成无害物质,或者回收加以重新利用。

(2) 在生产过程中尽可能地减少污染物的排放量,及至无污染排放。

(3) 用新的化学制品取代对环境有害的物质,从根本上排除污染问题。

原则讲,对不同污染物可以采用不同的途径,以及由于污染发展史不同,在不同的发展阶段采用不同的方法等等。尽管目前地球环境问题已发展到相当严重的地步,但对各种污染物的处理还大都采用第一种路线,即二次防范的办法。在这一路线中可选择的方法也是多种多样的,以去除  $\text{NO}_x$  为例,如图 12-4 所示<sup>[13]</sup>,就有 10 多种方法。这里,工艺上相对来说比较简单和容易实现的是利用以精制过程为基础的化工工艺,如吸附和吸收的方法,但是这里首先要解决的是选择容量大又选择性足够高的吸附剂和吸收剂,而且使用之后还要能周期地净化或再生。另外,如热解法还会第二次产生污染物如  $\text{NO}_x$ ,同时需要很高的温度和使用外来材料等等。与此相对应,催化方法则能提供一种有效的解决办法,特别是近几年来在净化水和空气的过程中,利用光催化剂净化的研究,有可能成为一种实用性技术而受到了极大关注。例如,在以  $\text{TiO}_2$  为催化剂的光催化反应中,由于产生的氧化力很强,可使有害物质完全氧化成最终氧化状态,达到无害的目的。同时这样的反应又是在固体表面上进行的光反应,所以在反应过程中生成的一些对人体有害的中间物如氢氧自由基等只留在固体表面上不存在体相之中,比较

安全等等<sup>[19]</sup>。因此,被认为在控制人类环境污染中将起到重要作用。环保催化就是指利用催化剂控制环境不能接受的化合物排放的化学过程,它也包括那些应用催化剂生产可取代或者少污染的产物及能减少废物和不副产污染物的新的化学过程。

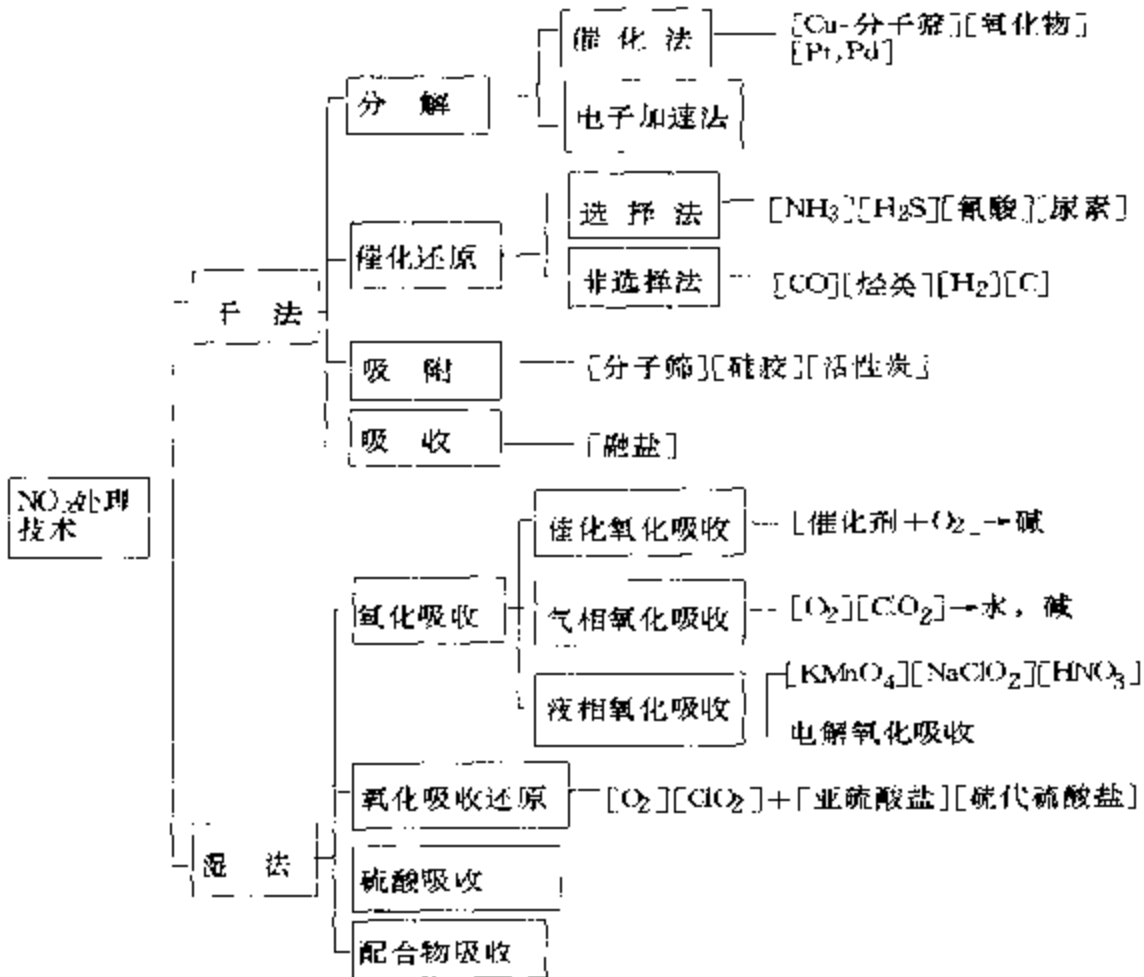


图 12.4 NO<sub>2</sub> 的处理技术

下面列举处理一些重要污染物的环保催化剂。

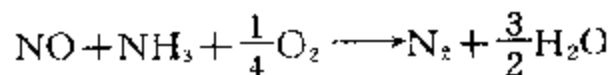
### (1) SO<sub>2</sub> 和 NO<sub>x</sub> 的消除

(a) 脱 SO<sub>2</sub> SO<sub>2</sub> 几乎全部由煤和石油燃烧时产生。利用催化剂可在重油使用前先回收 30%~90% 的硫。由燃烧排出的硫目前国际上大都采用石灰石泥浆吸收法以及其他一些修正方法将硫转

化成石膏。用这种方法估计脱去 1 吨  $\text{SO}_2$  需用 1000 美元,全世界每年  $\text{SO}_2$  的排放量 1000 万吨,需 100 亿美元。这是一般经济实力不强的国家负担不起的<sup>[16]</sup>。因此,亟待开发廉价的催化脱硫方法。已提出了两种催化方法,一种是将  $\text{SO}_2$  以  $\text{V}_2\text{O}_5$  为催化剂氧化制成硫酸(cat- $\text{O}_x$  法)<sup>[10]</sup>,另一种是用  $\text{CeO}_2/n\text{MgO} \cdot \text{MgAl}_2\text{O}_4$  为催化剂,先将  $\text{SO}_2$  氧化成  $\text{SO}_3$ ,再和固相  $\text{MgO}$  反应生成  $\text{MgSO}_4$  以控制  $\text{SO}_x$  的排放量,最后再将其还原回收  $\text{H}_2\text{S}$ (De $\text{SO}_x$  法<sup>[17]</sup>)。

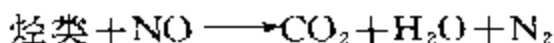
(b) 脱  $\text{NO}_x$  这是环保中防止形成酸雨的最重要的问题,也是环保催化研究中最活跃的课题。目前工业上广泛使用的(参见图 12-4)是催化还原法,即在固体催化剂存在下利用各种还原性气体( $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ , 烃类,  $\text{NH}_3$ )以至碳和  $\text{NO}_x$  反应使之转化成  $\text{N}_2$  的方法。因所用还原性气体不同又可分为:

(i) 选择催化还原(SCR)<sup>[18]</sup> 这主要用于工业排放尾气的脱  $\text{NO}_x$ 。由于工业排放气体中氧的浓度较高,一些还原性气体如  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$  和烃类将首先和氧反应,无法达到去  $\text{NO}_x$  的目的。因此,改用还原性气体  $\text{NH}_3$ ,在催化剂存在下于  $300 \sim 400^\circ\text{C}$  使  $\text{NO}_x$  有选择地定量转化成无害气体  $\text{N}_2$  和水。



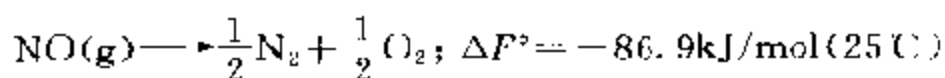
这一通过氨使  $\text{NO}_x$  选择催化还原的反应可以除去约 80%  $\text{NO}_x$ 。工业使用的催化剂有  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$ ,这种催化剂用于煤燃料时的尾气,空速为 2500/h,寿命可达 5~6 年,用于重油燃料时,尾气空速为 5000/h,寿命可达 7~10 年。详细机理可参阅第十章。美国和西德最近开发了一种价廉的分子筛催化剂,但只能用于已脱  $\text{SO}_2$  的排放气体<sup>[19]</sup>。这种方法的主要缺点是  $\text{NH}_3$  价格相当高,而且在未完全反应的情况下作为危险品要严格控制。为了取代  $\text{NH}_3$ ,最近开展了在相对大量的氧存在下利用烃类为还原剂将  $\text{NO}_x$  选择还原的研究。例如,已有用 Cu-离子交换的分子筛为催化剂,在有 2% 氧存在下一些低碳烃如丙烯、丙烷、甲烷也能将  $\text{NO}_x$  选择还原的报道。

(ii) 非选择催化还原 在以 CO, H<sub>2</sub> 以及烃类为还原剂, 氧浓度又不高的情况下 (0.2~0.5%), NO<sub>x</sub> 可以非选择地还原成 N<sub>2</sub> 和各种无害气体例如:



这和净化汽车尾气中的一部分反应相当<sup>[20]</sup>。参见本节(2)。

除了上述催化还原法外, NO<sub>x</sub> 还可以通过催化剂直接分解成 N<sub>2</sub> + O<sub>2</sub>:<sup>[21]</sup>



这被认为是最简单而且最彻底的排除 NO<sub>x</sub> 的方法。由于不需用还原剂和氧化剂, 因此也是最经济的。尽管这个反应在温度低于 1000 C 并有氧存在时热力学上有利于它的分解, 尽管 N-O 键很强, NO 在动力学上却是稳定的。因此, 最早在 50 年前就有人利用固体催化剂研究过这个反应, 但迄今尚未找出实用的催化剂。其原因是无论是分解生成的还是排放气体中的氧都能使催化剂中毒, 阻碍 NO 的进一步吸附。至今最有成效的催化剂和结果列于表 12-3 中。贵金属 Pt 等以及钙钛石型复合氧化物在高温下有较高

表 12-3 分解 NO 的活性催化剂

催 化 剂	分 解 率 (%)			
	反 应 温 度 (C)			
	500	600	700	800
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (3g)	6.2	26	53	
Ag-Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (1g)	30	41		
BaFeO <sub>3-λ</sub> (3g)		0.6	5	18
La <sub>1.5</sub> Sr <sub>0.2</sub> CuO <sub>4</sub> (1g)	≤ 0.8			40
La <sub>0.8</sub> Sr <sub>0.2</sub> CoO <sub>3</sub> (1g)			45 <sup>a</sup>	72 <sup>a</sup>
YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7</sub> / MgO (0.5g)	5 <sup>b</sup>	7 <sup>b</sup>	18 <sup>b</sup>	40 <sup>b</sup>
Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (2.4g)	12	33	56	
Cu-ZSM-5 (1g)	39 <sup>c</sup>			

NO: 3.13%      a) NO: 1.0%      b) NO: 3%      c) NO: 2400ppm  
 流速: 30cm<sup>3</sup>/min      流速: 15cm<sup>3</sup>/min      流速: 20cm<sup>3</sup>/min

的活性,但受氧中毒的影响很大。有应用前景的是经铜离子交换的分子筛(Cu-ZSM-5),该催化剂在300~500℃的较低温度下即有较高的活性,但依然有氧中毒的问题,因为在较低温度下,氧也不容易从活性中心 $\text{Cu}^{2+}$ 上脱附。

至于 $\text{NO}_x$ 都是从燃烧过程中排放出来的,有热 $\text{NO}_x$ 、燃料 $\text{NO}_x$ 和瞬间 $\text{NO}_x$ 之分。热 $\text{NO}_x$ 是氧在高温下热解时生成的自由基和空气中的氮反应时生成的,氧自由基的生成速度强烈依赖于燃烧温度,洁净燃料燃烧温度高于1500℃时,热 $\text{NO}_x$ 随温度成指数增加,就是说,如果能降低燃烧温度,就能抑制热 $\text{NO}_x$ 的生成。燃料 $\text{NO}_x$ 来自燃料中的氮,在空/燃比高时很容易生成,但生成速度与温度无明显关系,也就是说,在燃料过剩的还原气氛中,燃料 $\text{NO}_x$ 即可得到抑制。在不含氮的燃料燃烧时,由于烃类自由基对氮的作用,和生成热 $\text{NO}_x$ 的机理一样,还能生成瞬间 $\text{NO}_x$ 。通过以上分析不难看出,通过燃料的预处理以及改进燃烧的方式和燃烧炉的设计等,就可以在在一定程度上达到在燃烧炉内降低 $\text{NO}_x$ 生成的目的。国际上已在这方面做了大量工作并取得了很大进展<sup>[22]</sup>。在这些改进中,其核心问题是降低燃烧温度。为了解决这个问题,最近提出了一个新的工艺,即所谓催化燃烧法。这个方法系将具有催化氧化功能的催化剂装入燃烧炉内,当预热的预混燃料/空气混合物通过催化剂时,即在催化剂表面上发生反应使表面温度升高,待到一定程度时,即可在低于1500℃的温度下诱发气相燃烧,形成催化热稳定燃烧状态(catalytically stabilized thermal combustion),这时将燃烧由原来的火焰燃烧转化成为催化燃烧,参见图12-5。在这种情况下,热 $\text{NO}_x$ 就会被明显地抑制<sup>[23]</sup>。

最近有人使用 $\text{TiO}_2$ 将大气中的 $\text{NO}_x$ 进行光催化氧化分解,但由于 $\text{TiO}_2$ 本身对 $\text{NO}_x$ 吸附力较弱,吸附的 $\text{NO}_x$ 依然以 $\text{NO}_2$ 的形式进入大气。使用活性炭和光催化剂混合,则可将 $\text{NO}_2$ 进一步氧化成硝酸加以回收<sup>[24]</sup>。

(c) 同时脱 $\text{NO}_x/\text{SO}_2$  对同时除去排放气流中的 $\text{SO}_2/\text{NO}_x$ 已有一些工艺,但基本上是把除 $\text{SO}_2$ 和除 $\text{NO}_x$ 的工艺结合起来。

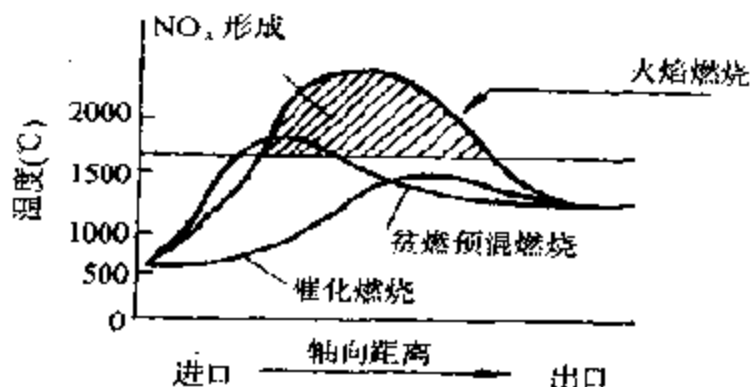
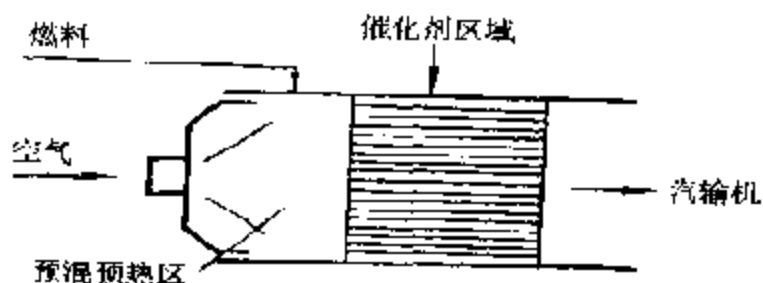


图 12-5 催化燃烧示意图

已在工业上使用的有由脱  $\text{NO}_x$  的 SCR 法分别和脱  $\text{SO}_2$  的石灰石法以及  $\text{DeSO}_2$  法相结合的方法。近来提出了几个一步脱  $\text{SO}_2/\text{NO}_x$  的工艺,如活性炭法<sup>[25]</sup>,这时活性炭被同时用作反应物和催化剂。作为反应物,它在  $20^\circ\text{C}$  吸附  $\text{SO}_2$  并在有水的情况下氧化成  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NO}_2$  则在吸附后被还原成  $\text{NO} + \text{CO}_2$ , 吸附饱和后的活性炭再在惰性气氛下于  $550^\circ\text{C}$  加热再生,这时放出的  $\text{SO}_3$  再用炭还原成浓缩的  $\text{SO}_2$ , 后者在另一个设备中再被进一步用  $\text{NH}_3$  还原成  $\text{N}_2$ 。这时,活性炭起了催化剂的作用,这个方法的缺点是生产能力很低。另一个方法称为  $\text{NO}_x/\text{SO}_2$  法<sup>[26]</sup>, 这时用浸渍  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  的  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  为催化剂,于  $90\sim 150^\circ\text{C}$  将  $\text{NO}_x$  和  $\text{SO}_2$  同时转化为  $\text{NO}_2^-$  和  $\text{SO}_4^{2-}$ 。当催化剂用  $\text{H}_2$  或  $\text{CH}_4$  再生时, ( $610^\circ\text{C}$ ) 即可除去  $\text{SO}_2$ ,

H<sub>2</sub>S 和 S。通过 Clause 反应( $\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{S} \longrightarrow 3\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$ )又可从后两者回收 S。NO<sub>x</sub> 则返回燃烧炉内,此法设计相当复杂。温度变化范围又很大(170℃),且操作很不方便。第 3 种方法是将浸渍 6.5 wt% CuO 的  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  同时用作 SO<sub>2</sub> 的吸附剂和氧化催化剂以及 NH<sub>3</sub> 还原 NO<sub>x</sub> 的催化剂,生成的 CuSO<sub>4</sub> 再用 CH<sub>4</sub> 再生和再氧化成 CuO。

## (2) 机动车尾气净化催化剂

60 年代后半期,由于机动车(主要是汽车用汽油机)排放的气体已成为大气污染物质的主要来源之一,因此提出了开发净化它的技术。通过对净化汽车尾气催化剂的大量研究,至 1975 年就达到了实际应用的目的。目前,美国和日本生产的汽车都已采用了这种新技术。欧洲各国也都开始应用,它已作为一种环保催化剂进入了市场。

现在减少汽车排放尾气中有害气体的有效方法都是采用将烃类(HC),CO 和 NO<sub>x</sub> 同时进行氧化和还原的所谓三效催化剂。催化剂是在粒状或蜂窝状载体上涂覆载有活性组分的氧化铝而成(图 12-6),活性组分则大都由 Pt, Pd 和 Rh 组合并添加作为贮氧组分的氧化铈所组成。早期的净化汽车尾气的催化剂已有大量报道,读者可参阅有关参考书和文献[27~29]。

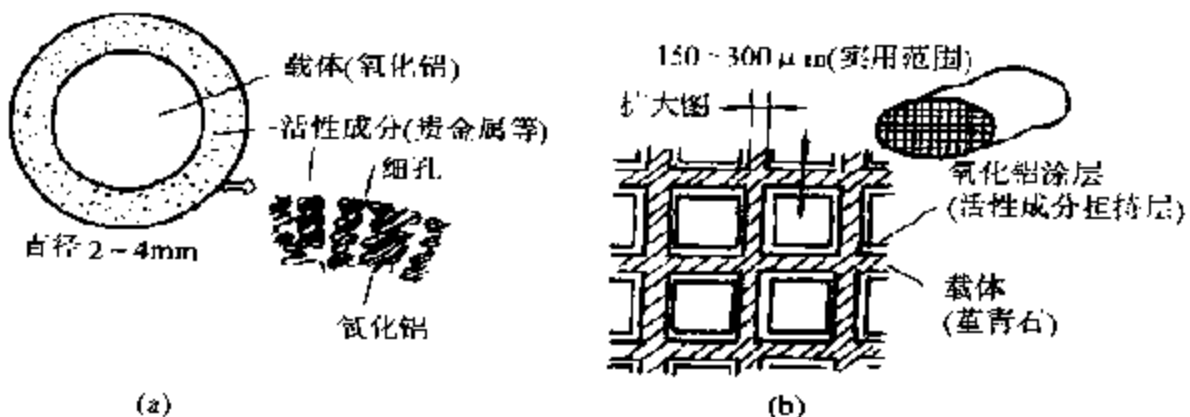


图 12-6 净化汽车尾气的催化剂<sup>[27]</sup>

(a) 粒状 (b) 蜂窝状



90年代以来,由于地球规模的环境污染问题,对由机动车排放的尾气,提出了一系列新的净化要求。这样,用于净化的催化剂也有了明显的革新,在这方面最引人瞩目的主要有用于汽车尾气净化的Pd-三效催化剂和柴油机氧化催化剂的开发<sup>[30]</sup>。

(a) 三效Pd-催化剂 在贵金属Pt, Pd和Rh中,Rh对NO<sub>x</sub>的还原性能最高,而Pt和Pd则对HC的氧化活性好<sup>[31]</sup>,(图12-7)在三效催化剂中一般均采用Pt/Rh或Pd/Rh组合,和单组分贵金属相比较,对NO<sub>x</sub>净化活性,Pd和Rh的性质比较接近,因

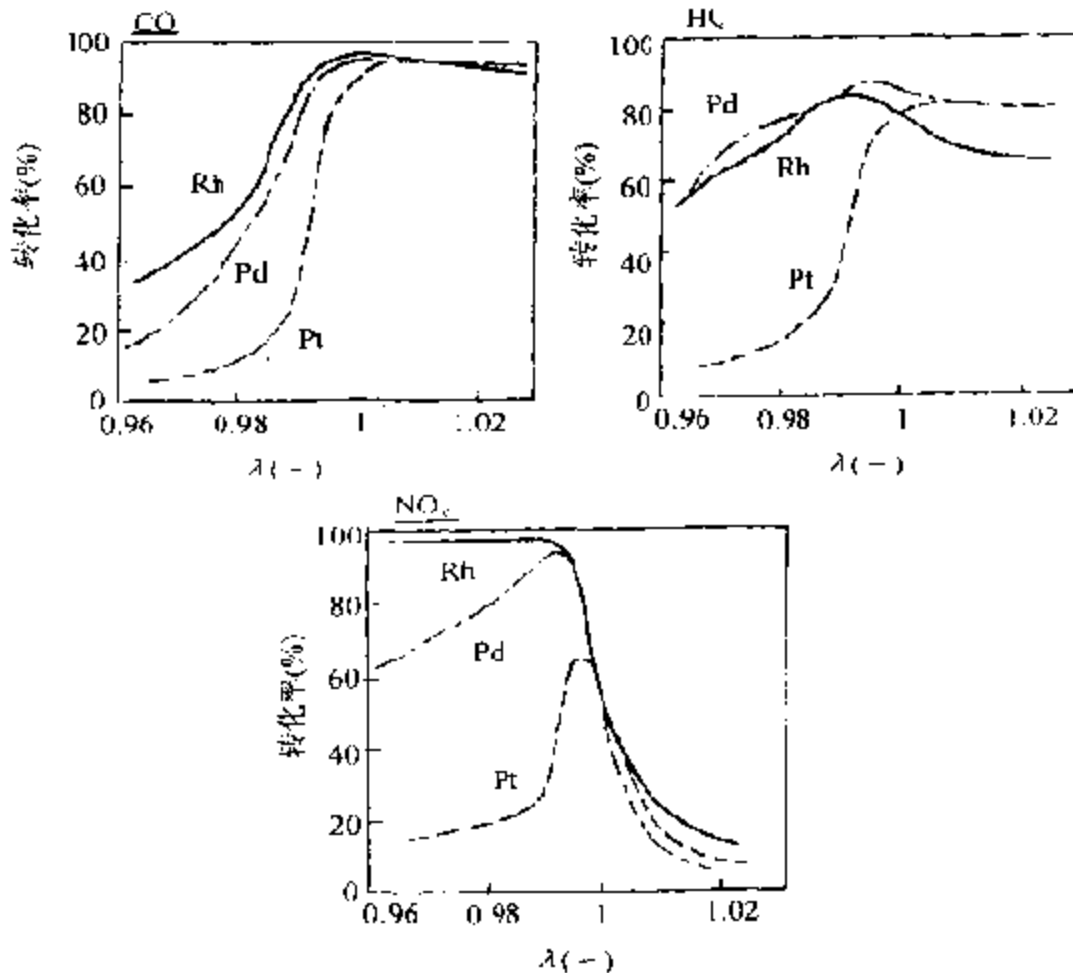


图 12-7 三效催化剂中各种贵金属的催化活性

Pt, Pd: 1.0g/L. Rh: 0.2g/L.

400°C, SV=122 000/h.

此有可能开发出单独使用 Pd 的二效催化剂。

然而, Pd 和 Pt/Rh 相比较, 存在着对还原气氛中  $\text{NO}_x$  的净化效率低、在高温下耐久性差的问题。所以开发 Pd 三效催化剂需要作很大的改进。这主要有提高对  $\text{NO}_x$  的净化活性和耐热性的方法。

在与 HC 共有的还原气氛下, Pd-催化剂对净化  $\text{NO}_x$  的活性不及 Pt/Rh 催化剂好, 比较多的工作集中在 Pd-催化剂中添加助催化剂, 添加一些碱土和稀土金属氧化物特别是 Ba 和 La, 可以明显提高催化剂的净化活性。如图 12-8 所示, 在还原气氛下在有无助催化剂 Ba 时  $\text{C}_3\text{H}_6-\text{O}_2$  的反应活性明显不同, 在无 Ba 的情况下, Pd 催化剂的活性随  $\text{C}_3\text{H}_6$  浓度的增加而下降, 而添加 Ba 的 Pd-催化剂, 反应速度则和  $\text{C}_3\text{H}_6$  浓度变化无关, 保持一定值。通常 Pd-催化剂在还原气氛下活性常常下降的主要原因是由于 IIC 中毒的关系, 添加 Ba 和 La 后中毒就可以得到抑制。另外, 添加 Ba 或 La 的 Pd 催化剂, 对  $\text{NO}_x$  的吸附量也明显增加, 在氧化性气体 ( $\text{NO}, \text{O}_2$ ) 中,  $\text{NO}$  反应的选择性显著增大, 可明显改进净化  $\text{NO}_x$  的活性。

有关提高 Pd-催化剂的耐热性问题, 主要要抑制贵金属晶粒因受热而增大的作用。曾对载体 Pd 的载体氧化铝和助催化剂氧化铈的耐热性作过系统研究。结果表明在氧化铝中添加 La 和在氧化铈中添加 Zr 都有很好的效果。

经过上述方法改良后的三效催化剂, 在使用中的耐久性如图

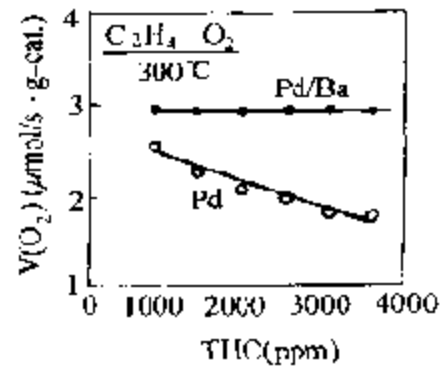


图 12-8 还原气氛中  $\text{C}_3\text{H}_6$  浓度对  $\text{C}_3\text{H}_6-\text{O}_2$  反应活性的影响

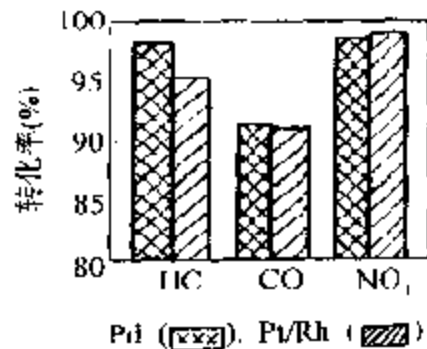


图 12-9 改良 Pd-催化剂的耐久性能<sup>[35]</sup>  
耐久条件: 引擎台架  
800°C / 200h

12-9 所示。在相当苛刻的加热条件下和 Pt/Rh 催化剂相比可见已成功制得了具有净化  $\text{NO}_x$  活性的催化剂。

(b) 柴油发动机尾气净化的氧化催化剂 柴油机是一种耐用、燃料便宜、能量利用效率高的内燃机。但是从环保来看需要解决降低  $\text{NO}_x$  和煤烟排放量的问题。因为许多国家对这都有相当限制，目前为了实用的目的期待解决的主要是净化煤烟成分中可溶性有机成分(soluble organic fraction SOF)的氧化催化剂问题。

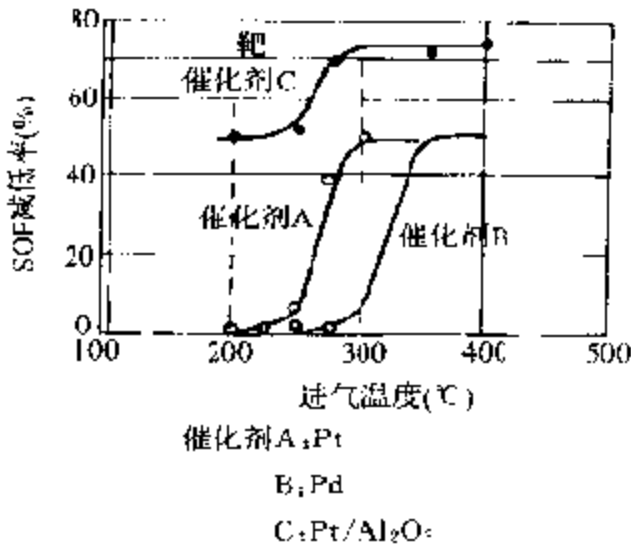


图 12-10 排气温度和 SOF 减少的关系

生成亚硫酸的活性来看(图 12-11)也是 Pt 的较高。由此可见,使用时就非根据使用条件充分发挥贵金属本身的特性不可。

由于柴油机的排放气体的温度较低,因此还要注意气体吸附的影响。从图 12-10 可见经涂覆  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的催化剂(c)由于有助于吸附作用,从低温开始的全部范围内

柴油机排放的气体不同于汽车尾气,特点是排放气体的温度低和  $\text{SO}_2$  的含量高,因此具有实用意义的催化剂必须在低温就能将 SOF 氧化同时又可抑制  $\text{SO}_2$  氧化生成亚硫酸(硫酸盐)的反应。如图 12-10 所示,无涂层的 Pt(A)和 Pd(B)相比,低温时 Pt 的氧化活性较高,但是,从

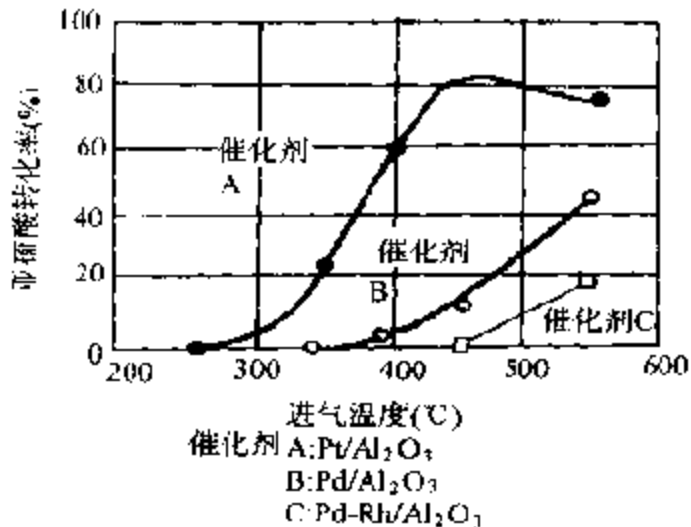


图 12-11 生成亚硫酸的特点

SOF 量之所以都能减少就不言而喻了。然而,涂层材料对  $\text{SO}_2$  的吸附量也是上升的,而且又很容易转化成亚硫酸,所以,在设计时材料的特性同样要考虑。

已在使用中的柴油机尾气净化催化剂,如图 12-12 所示的二段型——易和 SOF 接触的催化剂,是对 SOF 具有低温活性和吸附量大的  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,其余部分则由生成亚硫酸少的 Pd-Rh 和对  $\text{SO}_2$  吸附小又对 SOF 具有吸附能力的柴油机专用的  $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 。

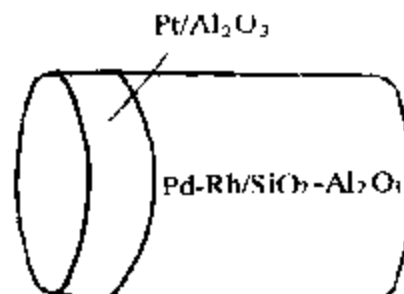


图 12-12 净化柴油机尾气的催化剂

这样设计的二段催化剂可以满足在低温净化 SOF 和在高温抑制生成亚硫酸的要求,新使用的催化剂可以除去 30% 的煤烟,在煤烟中所含 SOF 一般为 40%。由已开发的催化剂可以使 SOF 减少约 75%。

### (3) $\text{CO}_2$ 的处理

$\text{CO}_2$  气体的处理问题,不同于消除  $\text{SO}_x$ ,  $\text{NO}_x$  和 CFCs 等,这是因为它的排放量太大,从燃烧尾气中除去  $\text{CO}_2$  意味着数十亿吨的量,相当于  $\text{SO}_2$  的数百倍,实际上是根本无法实现的。所以,提倡节能和开发新的非化石燃料,如核能、太阳能等远比回收、利用、固定、 $\text{CO}_2$  等二次防范措施重要得多。一些国家已在这方面取得了很好的效果。

$\text{CO}_2$  的回收、固定和再利用的途径主要是通过生物和化学反应两种途径。而化学固定  $\text{CO}_2$  又有多种方法:纯化学的、光化学和电化学的等,但不管利用何种方法,都要借助于催化剂。目前最有应用前景的是,将分离出的  $\text{CO}_2$  通过催化加氢合成出各种各样的化工产品,如图 12-13 所示。其中以  $\text{CH}_4$  和  $\text{CH}_3\text{OH}$  最引人注目,但如何获得廉价的氢、氢源,依然是个有待解决的问题;另外,通过有机金属配合物催化剂的作用,还可由  $\text{CO}_2$  合成尿素、芳烃羧酸;和各种单体,如环氧乙烷、链状或环状醚类、胺、乙烯基醚以及烯烃等合成高分子等等<sup>[34]</sup>。

$\text{CO}_2$  的光催化固定是最吸引人的课题,这是对自然界绿色植

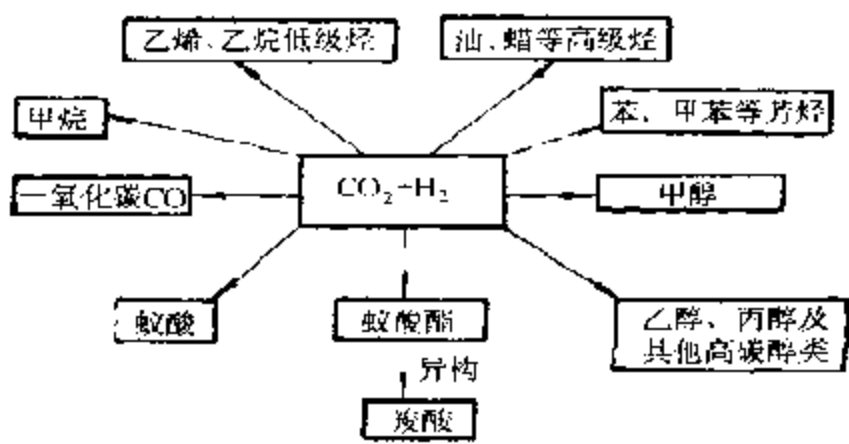


图 12-13  $\text{CO}_2 + \text{H}_2$  的催化反应

物光合作用的人工模拟过程,其基本结构由三部分组成,即(1)高效率吸光体系,(2)电子转移和电荷分离中心以及(3)多电子迁移反应的催化剂部位(参见图 12-14)。使用的催化剂有半导体、配合物、光电催化剂等,但目前固定效率还很差,催化剂和可见光能量之间不易匹配,量子收率低,另外稳定性也不理想,都需要作进一步研究<sup>[35]</sup>。

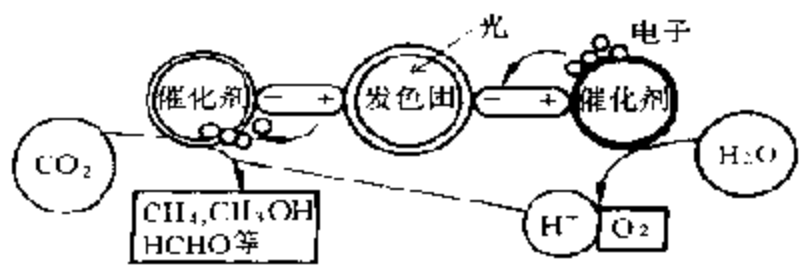


图 12-14 人工光合成示意图

1. 光发生色团, 2. 电子传递和电荷分离中心,
3. 小分子  $\text{H}_2\text{O}, \text{CO}_2$  转化催化剂部位(多电子反应)

最近发现,利用金属电极将  $\text{CO}_2$  气体还原有很高的电流效率,例如利用  $\text{Hg}$  作电极,由  $\text{CO}_2$  还原制蚁酸的电极效率可高达 100%,在  $\text{Cu}$ -电极上也能以很高的电流效率将  $\text{CO}_2$  还原成甲烷、乙烯、乙醇、丙醇等<sup>[35]</sup>。

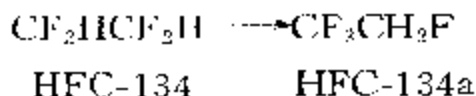
#### (4) 关于氯氟烃类(CFCs)化合物的问题

表 12-4 氯氟烃类取代物

用途	CFCs	HFCs, HCFCs
冷冻剂	CFC-12, CCl <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	HFC-134a; CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> F HCFC-22/124/152a; 掺合物
	CFC-115, CF <sub>3</sub> CClF <sub>2</sub>	HFC-125; CF <sub>3</sub> CHF <sub>2</sub> HFC-32/(HFC-125); 共沸物
发泡剂	CFC-11; CCl <sub>3</sub> F	HCFC-123; CF <sub>3</sub> CHCl <sub>2</sub> HCFC-141b; CH <sub>2</sub> CCl <sub>2</sub> F
	CFC-12; CCl <sub>2</sub> F <sub>2</sub> CFC-114; CClF <sub>2</sub> CClF <sub>2</sub>	HCFC-142b; CH <sub>2</sub> CClF <sub>2</sub> HCFC-124; CF <sub>3</sub> CHClF
清洁剂	CFC-113; CCl <sub>2</sub> FCClF <sub>2</sub>	HCFC-225ca; CF <sub>3</sub> CF <sub>2</sub> CHCl <sub>2</sub> HCFC-225cb; CClF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> CHClF HCFC-141b; CH <sub>2</sub> CCl <sub>2</sub> F

氯氟烃类化合物被认为是破坏高空臭氧层以及牵涉到温室效应的主要污染物。因此,除了减少排放、分解、回收和再利用之外,最彻底的办法是开发新的可以取代它们的化合物。根据全球环境保获公约 Montreal 草案要求,至 1998 年 CFCs 的生产量要降低 50%。因此,世界各生产这类化合物的主要公司都在进行这方面的工作<sup>[36]</sup>。如表 12-4 所示,目前已经找到了几种可以取代 CFCs 的化合物,如 HCF-123 (CF<sub>3</sub>CHCl<sub>2</sub>) 可以取代 CFC-11 (CFCl<sub>3</sub> 发泡剂),HFC-134a (CF<sub>3</sub>CFH<sub>2</sub>) 可取代 (CFC-12 (CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 冷冻剂) 等等。大都是它们的氢化物。制备这些化合物大都通过催化的途径,因此,制备 CFCs 的取代物已被认为是催化研究中非常吸引人的一个新领域。

HFC-134a 可由三氯乙烯、四氯乙烯通过合成方法经数步制得。(参见图 12-15)<sup>[37,38]</sup>。最近提出了一些催化方法,使用了多种催化剂,包括金属卤化物,氧化铬以及 AlF<sub>3</sub>,在高温下和 HF 进行氟化反应。利用 AlF<sub>3</sub> 或氧化铬能有效地促进异构反应:



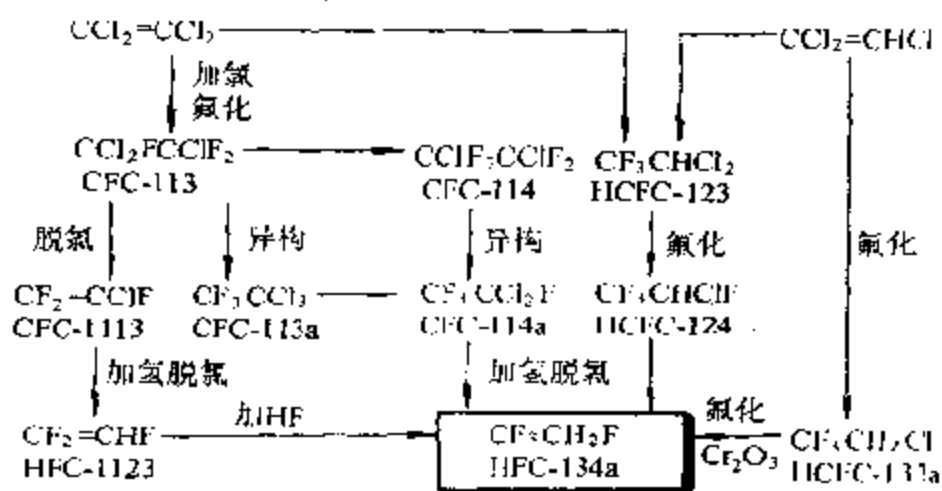
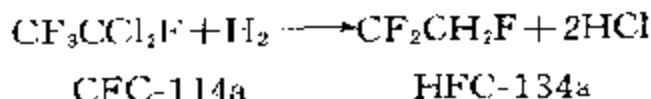
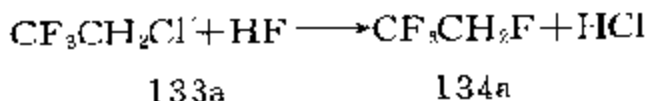


图 12-15 制取 HFC-134a 的可能途径

在多步法中包含生成许多中间体,例如 CFC 114a,在 Pd/C 催化剂作用下,可以有效地进行氢解制成 HFC-134a:

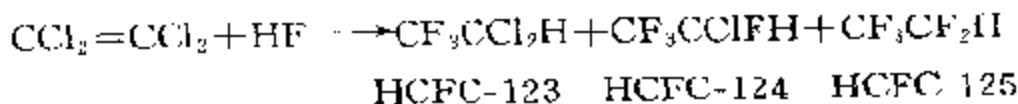


如果用氧化铝为催化剂还可通过 HCFC-133a 和 HF 反应制得 HFC-134a:



等等。

HCFC-123 的合成有许多直接的方法(图 12-16)。下面是利用氧化铬、卤化钼或者 2%Co/AlF<sub>3</sub> 为催化剂的一个例子<sup>[37,38]</sup>。



困难在于如何使反应中止,不再生成高氟化物(HCFC-124 和 HCFC-125)。

这是一项十分艰难的工作,有些公司,例如,美国的杜邦公司宣称这需要耗费 10 亿美元以上投资,10 年以上时间才能将这些 CFC-s 取代物商品化的工作。

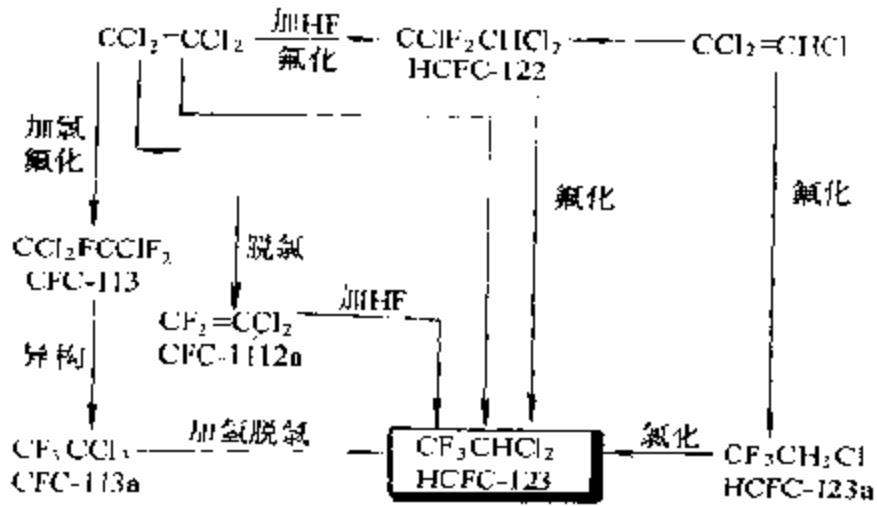


图 12.16 制取 HCFC 123 的可能途径

#### (5) 水质净化

天然水体一般通过以下 4 种途径进行水质转化,达到污染物自然净化的目的:

(a) 大部分挥发性有机污染物能自动地从环境水系向大气挥发而消失;

(b) 通过自然界微生物的分解变成挥发性和无害物质;

(c) 为水中悬浊体或堆积物所吸附;

(d) 通过光化学或水解进行化学分解。但是,当积聚的污染物量超过水体自净能力时就必须进行人工的水质处理。事实上现在采用的水处理方法中使用的各种单元过程,从最古老的沉淀、过滤到以后的添加絮凝剂絮凝和近代的离子交换膜分离至生物氧化也不外乎是对上述 4 种过程的模拟。

现在最广泛使用的先进的净化水质的工艺是利用化学的氧化剂或还原剂以及光化学反应,将水中有机或无机污染物进行氧化或还原以达到无害化的目的。在这些过程中,如果添加包括生物微生物或酶在内的催化剂就可以大大强化净化的效果。例如,在对难降解的或高浓度的有机废水的湿式氧化处理以及生物氧化的前处理工艺中,添加高效的催化剂或者酶,就可以在低温常压、甚至常



温常压下达到水质净化的目的,显示出催化剂在水质净化中的作用。目前,利用这些方法,对消除水中一些含氯溶剂如氯仿、二氯乙烯、三氯乙烯以及作为防腐剂和杀虫剂的含氯有机化合物如一氯联苯或三氯乙烯以及它们的副产品二氯联苯、五氯苯酚、氯代邻苯二酚等以及多氯联苯(PCB)等都取得了很好的效果<sup>[39,45]</sup>。

## 二、能源催化

### 1. 能源问题和解决的途径

能源是人类从事各种经济活动的原动力,是生产力发展的重要标志。18世纪末,煤的大量应用推动了第一次工业革命,20世纪中,石油、天然气的利用促进了世界经济的迅速发展;核能的发现距今只有50年,它的工业应用也不过10年,但在工业发达国家的能源构成中已占有重要地位。目前,人类的能源主要是依赖石油、天然气、煤和铀等四种所谓“地壳能源”。随着人类经济活动的日益扩大,这些能源,特别是石油和天然气,不仅目前已感到供不应求,而且从发展看,总会有枯竭的一天。再加上这些能源在地理上分布不均,世界各国之间的经济发展又不平衡,在70年代初,已开始出现世界性的能源危机。1979年,能源危机又一次席卷西方,可以预料,今后“能源问题”也将成为困扰人类的又一项难题。

表 12-5 世界能源结构变化(%)

年份	石油	天然气	煤	核能	其他 水利+太阳能
1977	44	18	30	2	6
1979	43	20	28	2	7
2000	29	23	28	10	10
2020	11	13	26	31	19

为了应付严峻的能源挑战,许多国家都在设法开辟新的能源,特别是可更新的能源,包括太阳能、风力、水力、洋流等,预计进入

21 世纪,世界能源结构将发生深刻变化(表 12-5),那时,作为今天主要能源的石油、天然气将退居次要地位,而煤、核能和太阳能将成为“能源”的三大支柱。

能源问题因各国资源条件和工业化程度而不同,解决能源的途径也会因国而异。在工业高度发达的国家中,日本、德国由于自然资源匮乏,将大力发展核能和太阳能。美国、俄罗斯虽有丰富的自然资源,将来也要发展核能和太阳能,但目前还是集中在煤的开发和利用上。70 年代初,在对如何利用煤以解决能源问题的技术路线上,美国曾有过将煤转化为油和将煤转化为甲醇的争论,但是由于美国已有高度发展的炼油工业和消耗大量汽油的汽车工业,发展煤—甲醇路线,必将影响这两大工业的利益,争论结果还是以发展“煤—油”路线而告终。最近以甲醇直接作为燃料的问题又重新提出,看来,这将成为如何以煤作为能源争论的焦点。

不管怎样,煤作为能源也将告竭。所以世界各国还正在大力开展核能和太阳能利用的研究。众所周知,核反应释放的能量比化学反应的要大几百万倍,煤的燃烧热约 7 000kcal/kg,石油的约 10 000kcal/kg,而铀的裂变能可达 64 亿 kcal/kg,氘、氚混合物的聚变能竟达 810 亿 kcal/kg,所以它是一种能流密度大、利用率高的能源。太阳能是取之不尽,用之不竭的天然能源,而且是一种无害的干净“源”。主要可以以热、电、化学能的形式提供。太阳能的光-热转化最为简便和直接,但由于能源密度低,汇集时需用很大面积。例如,1kW 的能量就需用 10m<sup>2</sup> 以上的收集面积,经济上极为不利,而且随天气和时间而变,因此有一定的局限性。目前,国际上比较注意光-电(光生伏打电流)和光-化学能转化,特别是由太阳能自水制氢的光-化学能转化的研究,开发利用太阳能、核能以制氢的方法,又成为当前技术先进国家通过“氢能”以解决能源问题所向往的途径。

综上所述,当今国际上解决能源的途径还是以化学途径,即通过煤的加工和开发氢“源”为主,辅之以直接利用核能和其他天然能源,如水力、地热等。根据预测,当“地壳能源”用尽之时,水中的

氢则有可能成为常规能源。可以预料,现代和未来解决能源的途径将会发生深刻的变化(参见图 12-17)。

由图 12-17 可见,不管现在和将来,化学途径,即煤的加工和氢“源”的开发,乃是解决能源问题的主要手段;这里,催化剂无疑将成为打开新能源之门的钥匙。自 70 年代初期能源危机以来,国际上大力开展了以煤为原料开发新能源的工作,其中包括从煤气化制得的合成气出发合成烃类和醇类以及煤的直接液化等许多新工艺。可以说没有不使用催化剂就可以实现的,关于在这些过程中使用的催化剂,已在本书有关 C1 和烃类转化的章节中作过详细阐述,不再包括在催化剂的新应用范围之内,这里所指的是应用催化剂开发除煤以外的新能源,例如氢,在提高能量转化效率以及在节能过程中,借助于催化方法以达到这些目的一些催化剂。下面将通过 3 个已有应用前景的例子,(1) 燃料电池(能量转化),(2) 化学品-能量同产工艺(节能),(3) 水的完全光解(新能源)来说明催化剂新应用领域的情况。

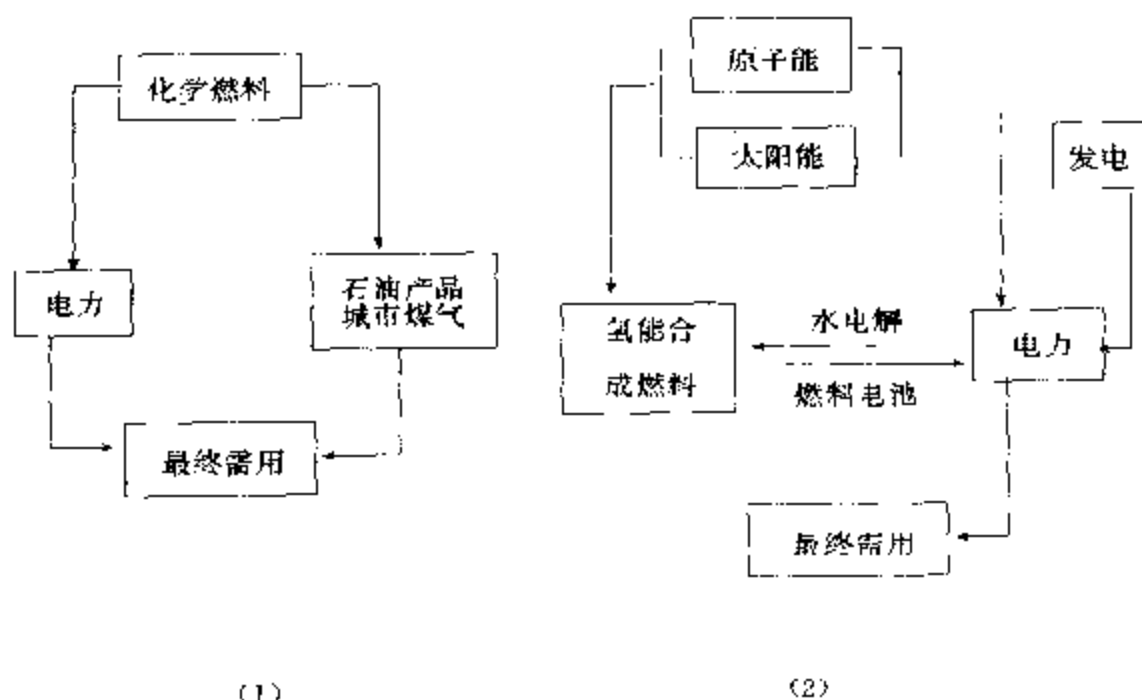


图 12-17 现在(1)和未来(2)解决能源的途径

## 2. 燃料电池

燃料电池是由燃料连续提供的化学能,通过电化学反应直接转换为电能的一种发电装置。其原理早在150年前就由W. R. Grove (Philos Mag., 14, 127 (1839))所证实,但直到1960年以后,在载人宇宙飞船双子座 Gemini 三号和阿波罗(Apollo)号被用作电源以及在空间联络站中被用作特殊用途时才广为人知<sup>[41]</sup>。现在从节约能源(转换效率高)和环保(生成NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>少)等角度看,作为工业用发电装置,也已进行实验装置的研究和试验,而且在许多方面已取得了长足的进展<sup>[42]</sup>。

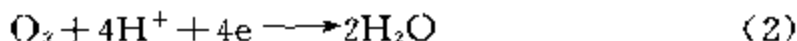
本书将就燃料电池发电系统中的重要组成部分——电极及催化剂的开发状况和问题作扼要介绍。

### (1) 燃料电池的发电原理

日常使用的干电池和铅蓄电池是一般的化学电源,反应物被贮存在电池容器之中,燃料电池与此不同,所用燃料及氧化剂是从外部不断供应,因此被看作是理想的半永久性的供电装置。作为典型,可举如图 12-18 所示的燃料为氢、氧化剂为氧、电解质为固体高分子为例<sup>[43]</sup>。电池的基本组成部分有与反应有关的含离子物种 [H<sup>+</sup>]的电解质(A),燃料(H<sub>2</sub>)进行电学氧化



(1) 的阴极(B)和氧化剂(O<sub>2</sub>)进行电学还原



(2) 的阳极(C)。电池工作时,由阴极产生的电子(e)经由外电路到达阳极的过程中在负荷回路中作功。在理想状态下,所作的功相当于氢燃烧反应



(3)时的自由能变化, ( $\Delta F$ ), 也就是说,电池的电动势  $E$  可表示为:

$$E = -\Delta F/nF \quad (12-1)$$

式中  $F$  为 Faraday 常数(386 000 Coulombs/mol),  $n$  为与反应有

关的电子数。

燃烧反应的热函变化为 $-\Delta H$ ,所以理论上能量的转换效率:

$$n = \frac{-\Delta F}{-\Delta H} \times 100\% \quad (12-2)$$

对反应式(3)而言,如果生成物水为液体,那么计算所得值为83.0%(298K),有的燃料的转换效率更高,可大于90%。一些燃料完全和部分氧化时的 $\Delta F^\circ_{298}$ 和 $E^\circ$ 值归纳示于表12-6中。这类电池由于不受Carnot循环的限制,能量转换效率理论上要比一般热机的发电效率(38%~40%)高得多。但是,实际的电池电压要比由式12-1算得的值(1.23V,298K)小,这是因为把电流导出时,由于电极反应的不可逆性,体系将偏离平衡状态(活化极化和浓差极化),同时为了克服电池内电解质的欧姆电阻,也有一定的能量损失。所以要想提高燃料电池的性能,降低这类损耗是很重要的。为了达到这一目的,要求使用含高活性催化剂的阳、阴电极以及改善电极结构以减少物质传递的阻力。

表 12-6 燃料电池反应的 $\Delta F^\circ_{298}$ 和 $E^\circ$ 值

反 应	$-\Delta F^\circ_{298}$ (kJ/mol)	$n$	$E^\circ$ (V)
$\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	273.3	2	1.229
$\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	196.6	2	0.547
$\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	818.3	8	1.066
$\text{CH}_4 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$	112.5	2	0.583
$\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{HCHO} + \text{H}_2\text{O}$	250.9	4	0.728
$\text{CH}_4 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \frac{1}{2}\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$	144.1	2	0.747
$\text{CH}_3\text{OH} + \frac{3}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	763.4	6	1.215
$\text{CH}_3\text{OH} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \frac{1}{2}\text{HOOCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	217.1	2	1.128
$\text{CH}_3\text{OH} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{HCHO} + \text{H}_2\text{O}$	168.4	2	0.872
$\text{C}_2\text{H}_6 + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	1314.1	12	1.135
$\text{C}_2\text{H}_6 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$	209.9	3	1.011

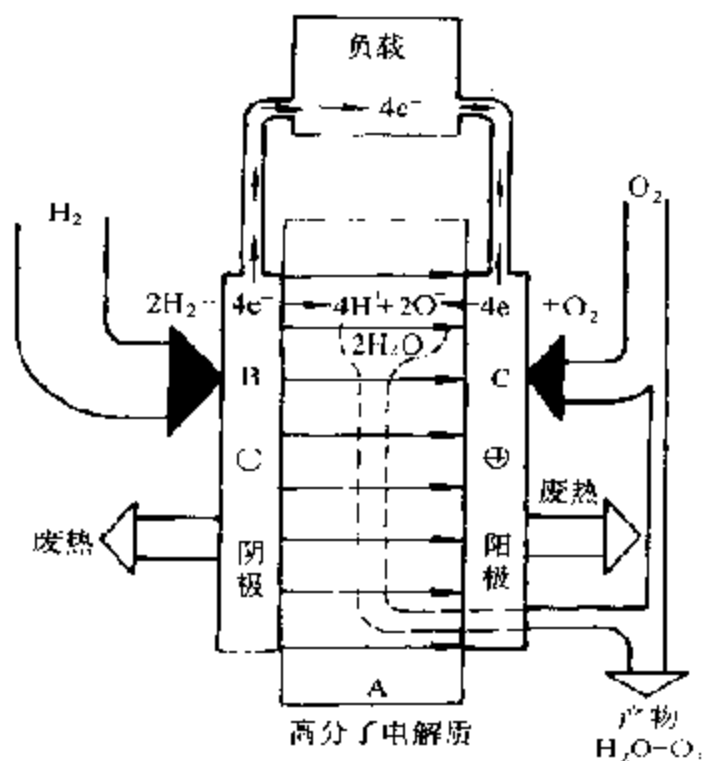


图 12-18 固体高分子电解质氢-氧燃料电池的原理图

由图 12-18 所示燃料电池的基本组成还可以看到,在电极表面上发生的反应由于有电解质的关系,和气固相催化反应不同,涉及到气( $\text{H}_2, \text{O}_2$ )、液(电解质)和固(催化剂)三相。反应是在三相界面上发生的,如图 12-19 所示。为了能建立起理想的反应场不仅要求反应的表面要大,同时还能让气、液迅速、顺利地扩散到催化剂表面。这就要求能设计并制成理想的所谓扩散电极。而且在这种情况下催化剂还必须是疏水的,否则在催化剂表面上形成的液膜就会抑制氢和氧在催化剂表面上吸附和继续反应。

## (2) 有代表性的燃料电池

开发中的燃料电池,根据所用电解质的不同,可分为固体高分子型(polymer electrolyte fuel cell, PEFC, 或 proton exchange membrane fuel cell, PEMFC),碱型(alkaline fuel cell, AFC),磷酸型(phosphoric acid fuel cell, PAFC),熔融碳酸盐型(molten

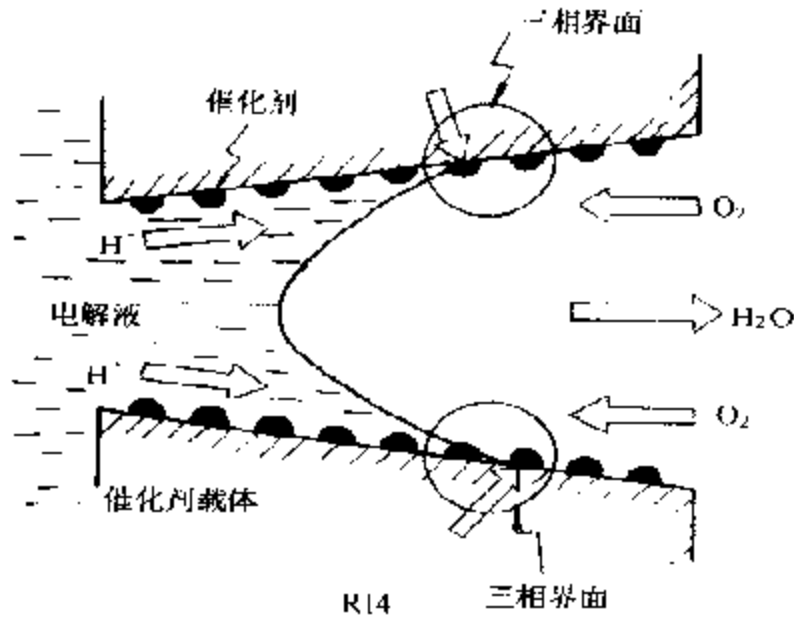


图 12-19 气、液、固三相界面的概念图

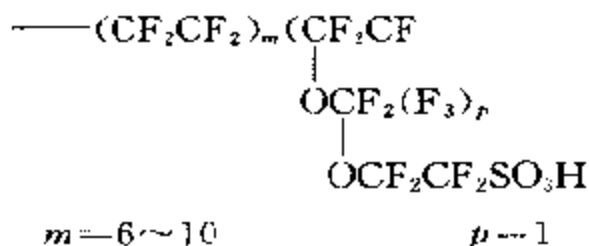
carbonate fuel cell, MCFC)和固体电解质型(solid oxide fuel cell, SOFC)等,各种燃料电池的构成和工作条件如表 12-7 所示。

表 12-7 各种燃料电池的基本组成和工作条件

燃料电池	PEFC	AFC	PAFC	MCFC	SOFC
电池形式	压滤式	压滤式	压滤式	压滤式	管式,平板式
阴 极	铂黑 Pt/C	Pt-Pd, Ni	Pt/C	Ni-Cr	Ni-ZrO <sub>2</sub> 金属陶瓷
阳 极	Pt 黑, Pt/C	Au-Pt, Ag, NiO	Pt/C	NiO	Sr <sub>1-x</sub> La <sub>x</sub> MnO <sub>3</sub>
电解质	离子交换膜	35%~45% KOH	80%~100% H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	65-Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 35-K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 稳定的 ZrO <sub>2</sub>
迁移离子	H <sup>+</sup>	OH <sup>-</sup>	H <sup>+</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	O <sup>2-</sup>
压力(大气压)	1~5	4~5	4	1~10	1~10
温 度	80~85	60~80	180~210	650	1000
燃 料	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> (高纯)	H <sub>2</sub> 烃类 改性气体	H <sub>2</sub> , CO 煤改 性气体	H <sub>2</sub> , CO

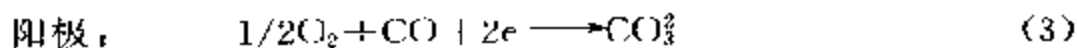
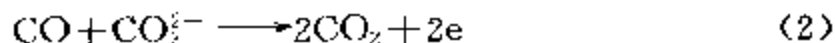
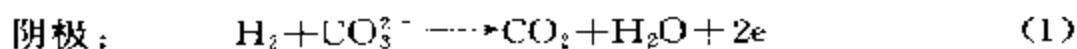
由表 12-7 可见,PEFC<sup>[43]</sup>,AFC<sup>[44]</sup>和 PAFC<sup>[45]</sup>三类燃料电池都以氢为原料,而且前二种的操作温度较低(<100℃),具有可以

满足军事和宇宙开发需求的特点,已成功地在宇宙飞行中实际应用。其中 AFC 由于使用的是碱性电解质,还可使用 Ni 催化剂,同时由于氧极反应很容易进行,所以电池的功能很好,缺点是为了勿使 CO<sub>2</sub> 污染电解质,需用高纯的原料为燃料。PEPC 型最早使用的是含氟离子交换膜(nafion):



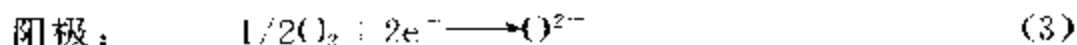
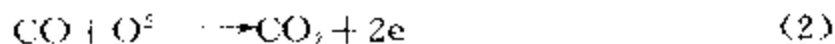
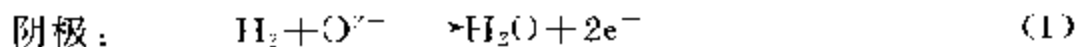
两侧加涂催化剂压制而成的电极。PAFC 是近年来发展最为迅速的一种燃料电池,在美国已组装成 45MW 的电力用燃料电池进行实证试验,电解质为 80%~100%的磷酸水溶液,使用 Pt 等高活性的催化剂,操作温度比前两种的高,一般为 190~220℃,由于还能使用烃类或煤的改性气体 H<sub>2</sub>+CO,所以有可能最早成为民用的一种燃料电池。

MCFC<sup>[46]</sup>和 SOFC<sup>[47]</sup>被称为第 II 和第 III 代燃料电池,主要是针对民用电力而开发的。日本已将这两种燃料电池和 PAFC 列入日本的月光开发计划之中。MCFC 是将 650~700℃高温熔融的碳酸盐作为电解质。电极反应为:



这类电池一般不用昂贵的白金催化剂,而用 Ni 催化剂。这类一种电池的组形式如图 12.20 所示。

SOFC 使用稳定的 ZrO<sub>2</sub> 等为电解质,于 1000℃高温下操作,电极反应为:





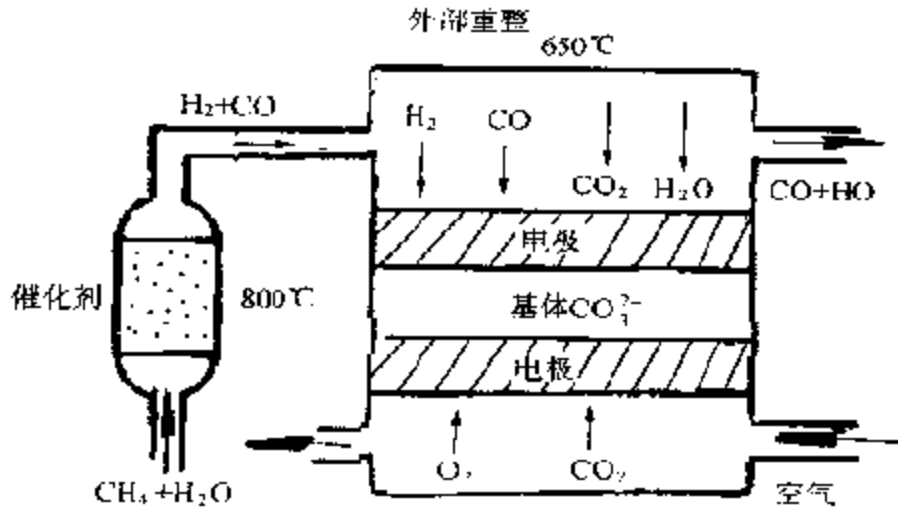


图 12-20 MCFC 工艺示意图

阴极用的是铂尖晶石一类的复合氧化物。这类电池的组合形式见图 12-21。在这两类燃料电池中,电解质分别为  $\text{CO}_3^{2-}$  和  $\text{O}^{2-}$  等离子导体。在熔融盐的电池中,还必须将由氢电极放出的  $\text{CO}_2$  循环送入氧电极。尽管这两种燃料电池可以使用廉价的燃料,如烃类和煤的改性气体( $\text{CO} + \text{H}_2$ ),但由于它们的工作温度都较高,工艺和工程上特别是用作民用时预计将会遇到一定的困难。

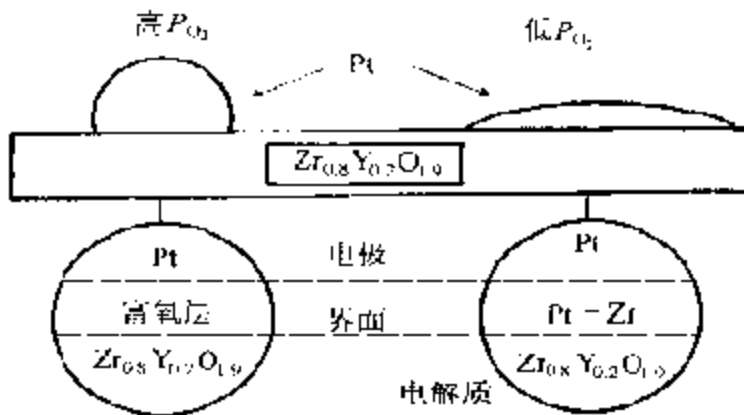
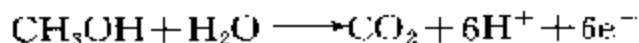


图 12-21 SOFC 工艺的示意图

以上介绍的都是以气体为燃料的电池,为了开发民用燃料电池,对利用液体,特别是甲醇和肼作为燃料,曾引起过极大兴趣。这是因为利用这些液体为燃料时具有能量密度高,产生  $\text{NO}_x$  少,工

作温度低和易于输送等优点,开发中的一种直接用甲醇为燃料的电池(direct methanol fuel cell,DMFC),由于有可能取代高温燃料电池一度引起极大注意。因为甲醇作为一级燃料,其电极过程:



的标准电极电位为 0.029V,十分接近于氢在酸溶液中的值。但直接使用甲醇为燃料时,在燃料电池的结构和工艺上存在较多问题,如必须使用酸电解质,这样就会使空气阳极上氧的还原速度降低;使用相同材料的阳、阴电极时还会在两个电极上产生混合电位、降低氧的还原效率;另外,对使用的隔膜也有特殊要求以及使用的白金催化剂量太高等等。现在甚至有人提出宁可将其重整使用其产物  $\text{H}_2$  作为燃料<sup>[48]</sup>,故其发展并不及 PACF 那么快。腓则由于价格高,难以实际应用于民用。

### (3) 燃料电池的结构和特点

燃料电池整机通常采用压滤式,是将多个由一对阳、阴电极组成的单电池组合而成。单电池的基本结构见图 12-22。通常各个单

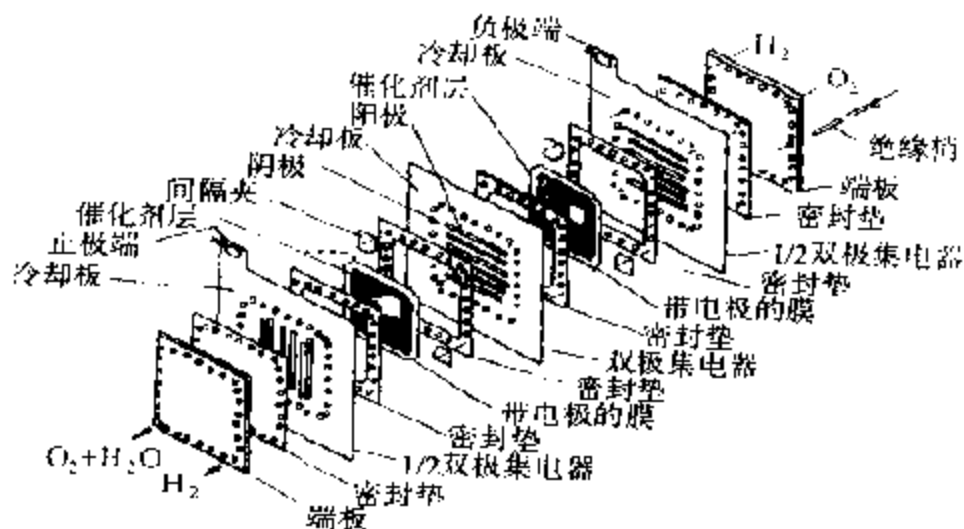


图 12-22 单电池的结构(PAFC型)<sup>[45]</sup>

电池借分隔板的面相互隔离,分隔板的一面用作一个电池的燃料通道,而另一面则被用作邻接电池的空气通道;另外,分隔板还被用作集电体,这样的结构具有(1)易施工、易保护,发电规模可以

任意调整,(2)效率不随规模及间歇运转而变,(3)无废气排放、噪音小,(4)无送电损失和废热可被利用等多种优点。

#### (4) 燃料电池使用的催化剂

从催化剂角度看,MCFC 和 SOFC 等高温型燃料电池,由于电极反应速度相当快,目前对催化剂对反应速度的影响并不清楚,除了使用电极外,还没有添加催化剂的要求。相反,对 PEFC, AFC 和 PAFC 等,由于工作温度相对低,即使是 PAFC( $\sim 200^{\circ}\text{C}$ )都非有催化剂不可。在这些电池中使用的催化剂,其种类、形态因电池种类而异。电极催化剂是燃料电池的核心部分,其催化性能对燃料电池的功能有重大影响。为了使其具有电催化功能,催化剂本身要具有电导性,否则,就必须将其分散负载在具有电导性的载体上。在这种情况下,由于催化剂载体涉及到气体扩散电极的结构,而后者对催化剂活性的发挥以及气体、液体的相互扩散又都有较大影响。可见,要解决好这类燃料电池的电极催化剂,除了选用好催化剂本身以外,还必须很好地设计并制备出满意的气体扩散电极,两者密切结合才能制得满意的燃料电池用的电极催化剂,可见有相当的独立性,不同于一般使用的固体催化剂。在上述三种燃料电池中,除了 AFC 电池由于使用碱性电解质,可以使用非贵金属催化剂有其特点外,PEFC 和 PAFC 使用的都是碳负载的白金催化剂(Pt/C),而且 AFC 使用的碱性电解质(KOH)和 PAFC 所用的酸性电解质( $\text{H}_3\text{FO}_4$ )都被负载在固体高分子上,和 PEAC 使用的高分子固体电解质有很多类似之处。不仅如此,由这些组分组合起来的燃料电池,还可直接用作液体燃料甲醇的燃料电池(DMFC)。因此,近 10 年来,在开发这些燃料电池的过程中,都把注意力集中在 Pt/C 电极催化剂和包括高分子固体电解质在内的高分子隔膜上。

在以下的讨论中将着重介绍上述电极催化剂的主要成就。

#### (a) PEFC, PAFC 和 DMFC 的电极催化剂

(i) 催化剂 以离子交换膜为电介质是最古老的一种燃料电池,美国首先将其用于双子座三号载人宇宙飞船中作为电源,可以说是最早实用化的燃料电池<sup>[41]</sup>。其工作原理已如图 12-18 所示。

电解质为含有交换基团磺酸的全氟离子交换膜(Nafion 117, E. I. Dupont de Nemours 公司生产),阳极和阴极均为碳负载的白金,为了提高其疏水性,需与聚四氟乙烯(PTFE)粉末一起分散在多孔性的碳质纸上制成扩散电极,最后再与离子交换膜通过热压结合在一起。早期的这种燃料电池的缺点是:(1)由于离子交换膜易于干燥工作温度不宜太高;在工作中对水的控制十分重要,需要加湿气体加以防止,(2)电流密度不高(图 12 25),(3)使用的白金量较高( $35\text{-mg}/\text{cm}^2$ )等等。由于其总包性能赶不上 AFC 的,在以后的 Apollo 飞船和空间联络站中未被采用作为电源<sup>[41,42]</sup>。

性能优异的全氟磺酸阳离子交换膜具有呈水合状态的强酸性,EW(当量重量,离子交换容量的倒数)值为 1 100-1 350 的 Nafion 膜的酸性约和 10%硫酸的相当<sup>[42]</sup>,在这样强的酸性条件下,当燃料电池在温度高至  $100^\circ\text{C}$  以上工作时,活性比较高又稳定的催化剂,至今还只有白金,所以,在这些燃料电池中无论是阳极还是阴极都只能使用白金为催化剂。在初期组装的 PEFC 中,使用的白金量较大,虽已从  $35\text{mg}/\text{cm}^2$  减至约  $4.0\text{mg}/\text{cm}^2$  [图 12 23(a)],显然还无法扩大用于民用。根据估算,只有白金用量阴极能降低至  $0.25\text{mg}/\text{cm}^2$ 、阳极降低至  $0.5\text{mg}/\text{cm}^2$  以下时才有可能。因此,在研究这类燃料电池的电极催化剂中首先期待解决的是白金用量问题<sup>[50~58]</sup>。

从催化角度看,要降低催化剂用量就必须增大催化剂的表面积,提高催化剂的利用率和在反应过程中增大三相界面。已提出过多种方案,如藤田等人提出将催化剂、离子交换膜材料和电极材料一次压制成三元化电极即可大大提高电极的性能<sup>[59]</sup>。I. D. Raschrick 将负载粒径为  $2\text{nm}$  白金的碳黑(Pt/C)和 PTFE 粉末一起,分散在碳质纸上先制成气体扩散电极,然后把由 Nafion 溶解在例如酒精中的溶液涂布其上,待溶液蒸发并干燥后制成同时负载有高分子电解质和催化剂的混合型碳电极催化剂<sup>[50]</sup>。如果将这样制得的电极任意取代 PAFC 中使用的气体扩散电极 Pt/C,这时,气体扩散电极的催化剂层厚度约  $100\mu\text{m}$ 。由于 PAFC 中使用的电解

质是液体(磷酸);电解质就能浸透入气体扩散电极的细孔之中形成充分的三相界面。同时,在PEFC情况下,浸透的Nafion层的深度大概为 $10\mu\text{m}$ <sup>[55]</sup>,这样负载的白金催化剂又可以获得充分利用。S. Srinivasan 等人根据这些观点,先制成白金负载量比以往在PAFC中作用负载白金碳(约10%重量)还要高的负载白金碳(例如20%重量),然后制成厚度仅为 $50\mu\text{m}$ 的薄气体扩散的电极催化剂层,这样使 $0.45\text{mg}/\text{cm}^2$ 的白金层(厚度约 $50\text{nm}$ )被溅涂局部分散在电极/电解质接合面上[图12-23(b)],达到了性能飞跃提高的目的<sup>[56]</sup>。由他们获得的结果如图12-24所示。这样一来,在发生反应的三相界面处,由于白金分散的关系,使白金的使用量从原来的 $4\text{mg}/\text{cm}^2$ 下降到 $0.45\text{mg}/\text{cm}^2$ 成为可能。为了使接合面附近负载的白金更好地分散开来,还可以采用涂布氯化白金溶液的方法<sup>[60]</sup>以及通过电沉积制成仅对电化学反应活性的白金粒(粒径 $2\sim 3\text{nm}$ )等<sup>[58]</sup>。通过这些方法,甚至可以制得少至 $0.05\text{mg}/\text{cm}^2$ 的白金催化剂[图12-23(c)]。

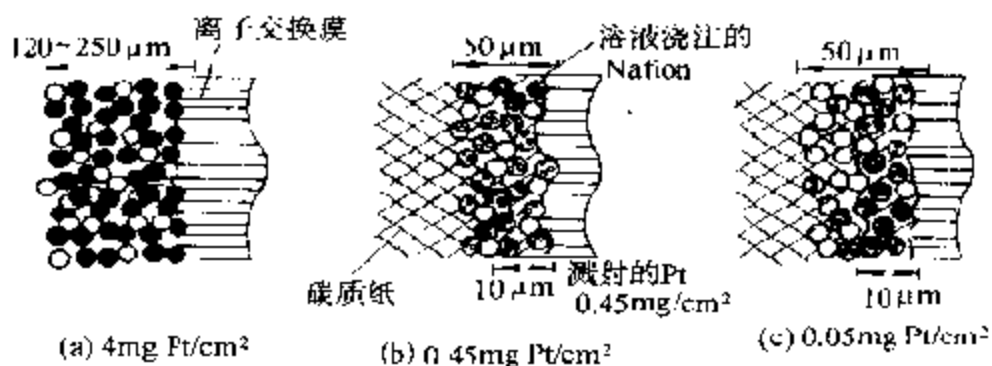
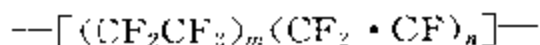


图 12-23 负载不同白金量的气体扩散电极的离子交换膜/电极界面的截面图

1987年加拿大Ballard公司采用DOW公司开发出的另一种全氟磺酸离子交换膜(称为DOW膜)交换膜的化学组成和结构与Nafion的类似:



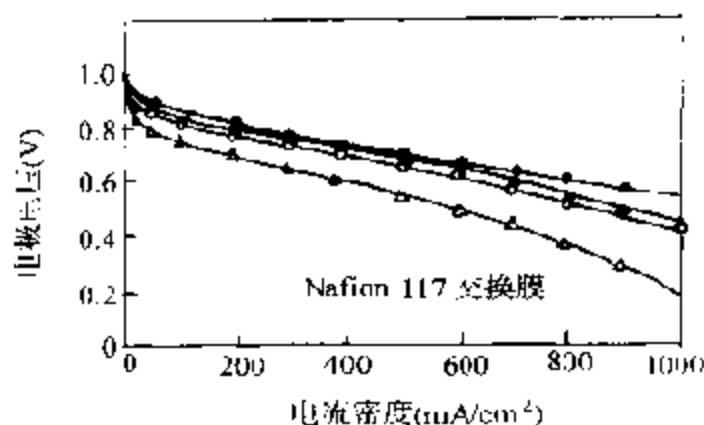


图 12-24 在  $H_2/O_2$  单电池中 Pt 的局部分散对  
氧电极性能的影响 80°C 和 3/5atm

- 40 重量%Pt/C+5nm 溅涂 Pt 膜(0.45mg·Pt/cm<sup>2</sup>)
- 20 重量%Pt/C+溅涂 Pt 膜(0.45mg Pt/cm<sup>2</sup>)
- 20 重量%Pt/C(0.40mg·Pt/cm<sup>2</sup>)
- △ 10 重量%Pt/C(0.40mg·Pt/cm<sup>2</sup>)

仅侧链较短。和 Nafion 膜相比,其交换容量( $1.05 \sim 1.67 \times 10^{-3}$  meq/g)和含水率都较高,膜电阻则较小,微观结构也不同。使用这种 DOW 一膜时可以大大降低欧姆损失。有较高的电流密度 ( $>2W/cm^2$ )如图 12-25 所示,可见具有更大的应用前景<sup>[21]</sup>。

尽管这种类型的电极催化剂,在降低白金的使用量和提高电流密度等方面已达到了实用化的目的,但它的稳定性如何?特别是阴极抗 CO 的中毒问题,似乎尚有待作进一步的研究解决。

围绕这类燃料电池开发具有实用意义的电极催化剂时,除了上述大力降低白金使用量以及改进三相界面的研究工作之外,为了提高白金的抗 CO 中毒能力,除了提高工作温度之外,还研究过在白金中添加其他贵金属,如 Rh, Ru, Pd, Ir, Au 等与白金组成合金以及添加具有抗 CO 能力的氧化物和复合氢化物如  $WO_3$ ,  $MnO_3$ ,  $V_3O_5$ ,  $CoMoO_4$  等等<sup>[62,63]</sup>。为了提高白金电极的稳定性,还系统研究过除炭类如活性炭、炭黑、石墨以外的各种载体,如 TiC, SiC 等的适用性等等。为了达到取代贵金属的目的,还研究过诸如

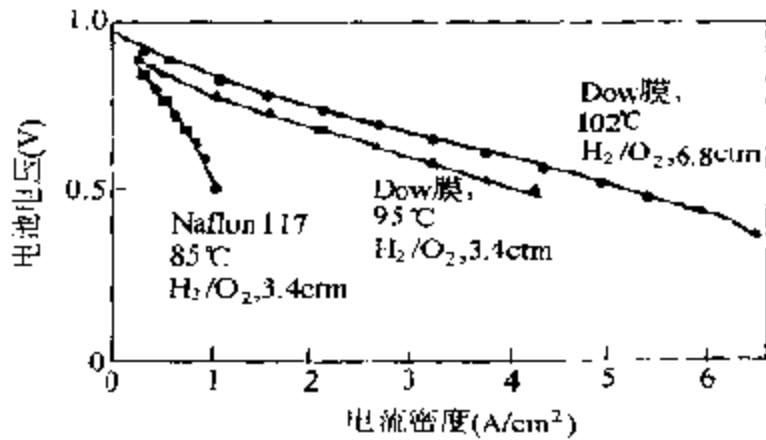


图 12-25 由 Nafion 117 和 DOW 离子交换膜组成的 PEMFC 的性能

反应气体:  $H_2$  (3.4 或 6.8 大气压);  
 $O_2$  (3.4 或 6.8 大气压)。

WC,  $CoP_3$  等催化剂的活性和寿命问题<sup>[64]</sup>。虽然都取得了一些结果,但都赶不上上述白金的催化性能,远未能达到实用的目的。

特别值得提出的是用于 DMFC 阴极的电极催化剂,就连最活性的白金也很容易为  $CO_2$ ,  $HCOOH$ ,  $HCHO$  等所毒化而失活,而且超电压很高,达 0.5~0.6V。所以一直企图通过对白金的修饰开发出更高活性的电极催化剂。据报道已试验过由 30 余种元素组成的二元催化剂。其中如 Sn-, Ru-, Re-Pt 等可以将活性提高达 20 倍,而且由于增加的活性因添加元素不同而异,还提出了多种机理,如表面还原机理、双功能机理、吸附机理、堵塞机理等等。看来,为了充分发挥二元催化剂的功能,第二组分的均一和高分散是最重要的,而分散状态,催化剂活性则和第二组分的原料来源、浓度、析出方法覆盖率,以及白金电极的前处理形态等多种因素密切相关<sup>[65]</sup>。

(ii) 气体扩散电极 这类燃料电池使用的是气体扩散电极。在这种电极上进行的反应,关系到在电解质中移动的离子和在电子导体上运动的电子以及气体,是在就地形成的所谓三相界面的反应场中进行的(图 12-18)。上面已经谈到改变白金催化剂的负

载方法即可对燃料电池性能产生重大影响,其原因之一就是由于电极结构发生了变化的关系。扩散电极的微结构在燃料电池中能否充分发挥催化剂的催化功能起着决定性的作用,除此之外,例如气体的扩散,排除生成的水也都受电极结构的影响。因为反应气体是通过电极微孔扩散到三相界面后才能参与反应的,因此,电极微孔对三相界面反应场的形成有着至关重要的影响。要增大三相界面,如前所述,例如可以通过改变 Nafion 溶液涂布的方法。PEFC 使用的全氟磺酸膜对氧和氢的溶解度很大<sup>[60]</sup>,所以,改变 Nafion 溶液的涂布,不仅可以改变三相界面的反应场,而且还能促进或抑制气体的传输效果,达到有选择地传输气体的目的。

另外,PEFC 使用的气体扩散电极有一个重要特点:以空气作氧化剂时,电池的性能明显降低,主要是电流密度明显下降。尽管使用空气时和使用  $O_2$  相比在经济上十分有利,如图 12-26 所示,图 12-26 (b)和(c)使用的氧分压是相同的,但使用空气时由于扩散电极微孔积聚了大量  $N_2$ ,阻碍了氧在微孔中的扩散作用随电压下降,电流密度显著偏离直线。这就是所谓的氮垒效应(nitrogen barrier layer effect)<sup>[12]</sup>。排除反应中生成的水也很重要,在 PEFC 中,反应时水在阳极上生成,另外,一个质子带有约 4 个水合水,当它通过电渗透从阴极移向阳极时,阳极上就会积聚大量的水,并在其表面上形成足以妨碍气体扩散的水膜。因此,必须设法将水迅速排除,为此,气体扩散电极还常常要使用分散的四氟乙烯微粒使其处于疏水状态。并采用有效方法将水与排放气体同时排出电池等等。

气体扩散电极的设计和制备对能否制成良好的燃料电池有着十分重要的意义。几十年来对这种电极在工艺和工程上的作用机理进行了大量的研究工作,一直在为建立一个正确的作用模型而努力<sup>[44,67]</sup>。其中根据平板电极部分浸入电解质时形成液面上反应物迁移过程和电极反应速度之间的关系建立起来的弯液面(Meniscus)模型<sup>[68]</sup>,在探讨 PAFC 和 DMFC 中的气体扩散电极时通过疏水化和涂布 Nafion 溶液以控制弯液面的形状,起到了明显的指导作用<sup>[69,70]</sup>。



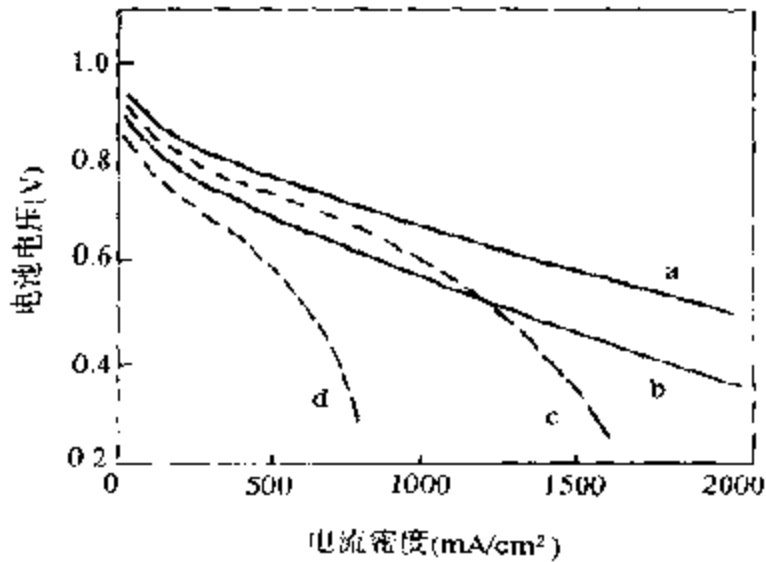


图 12-26 反应气体压力和组成对 PEFC 性能的影响

电极上白金负载担量  $0.45\text{mg}/\text{cm}^2$  DOW 膜  $40^\circ\text{C}$

(a)  $\text{O}_2$  5atm (b)  $\text{O}_2$  1atm (c) 空气 5atm (d) 空气 1atm

#### (5) AFC 中的电极催化剂<sup>[44]</sup>

AFC 和 PEFC 一样,都属低温氢氧型也是古老和最早用于空间技术的一种燃料电池。这种燃料电池使用中的最大问题是必须应用高纯度燃料氢,否则如有  $\text{CO}_2$  就会因生成固体碳酸盐,使电池的性能降低。因此,这种电池目前还只能在特殊用途中使用,据称只有将来进入氢能时代才有可能将这种电池用作民用。

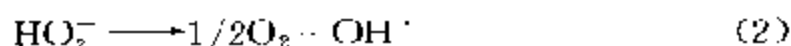
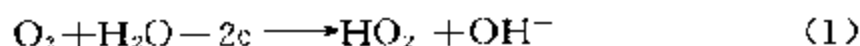
这种电池和前述燃料电池最根本不同之处是使用的电解质为碱性的,工作温度又不高,因此不一定使用白金催化剂,可以使用镍、银等较廉价的金属,甚至可以用这些金属直接制成电极。例如一种性能优异的称之为双骨架催化剂(doppelskelled-katalysator, DSK)的电极。催化剂和电极就是由同一种金属例如 Ni 或 Cu 制成的,不过用作催化剂和电极的金属状态互不相同而已<sup>[71]</sup>。例如 Ni-DSK 电极就是先将粉状羰基镍和 Raney 镍按一定比例混合后加压并烧结,再用热碱除去 Raney 镍中 Al 制得的含活性 Ni 的镍烧结电极<sup>[72]</sup>。当然,在这类电池中也可以应用上述 PAFC,PEFC 中使用的气体扩散电极。目前则希望能开发出价格便宜同时活性

又高的电极催化剂。

在这类电池中使用的阴极催化剂,主要是由 Raney 镍制得的耐碱性极好的镍。为了提高 Raney 镍(例如 50%Ni-50%Al)的活性,有在 Raney 镍中添加少量 Ti 或 Pt 和为了提高耐酸性,添加 1%~2%Zr 和 5%Fe 或者单独添加约 2%Zr 等等的报道。另外还有在 NiB, LaNi<sub>5</sub>, 镍烧结体中加入 Pt, NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 等尖晶石化合物,用粗孔 Ni 层的 Ni<sub>3</sub>B 和活性 Ni 层相粘合的报道等<sup>[34]</sup>。

作为阴极的催化剂,则有 Raney 银、Ag/C, 同时,Ag 的烧结体具有良好的特性,其他还有 Raney-铜、Cu-, Ag-DSK, 50%~90%Ag 50%~10%Ni, Ti<sub>3</sub>Au, Rh, Ir, Pt, Pt-Rh, Pt+(Pd 和 Ru3%)Co-Al, Ag-Fe Cu V 等。为了提高导电性,还有添加 Li 和 Ni(Li)O 的。此外还研究过 LaNiO<sub>3</sub> La<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>CoO<sub>3</sub> 等钙钛石, Co<sub>3</sub>NiO<sub>4</sub> 等尖晶石氧化物以及 MnO<sub>2</sub>/C 等<sup>[64]</sup>。

根据 W. G. Berl 的研究<sup>[73]</sup>,在碱性溶液中,氧的还原反应:



式(2)是反应的控制步骤,因此在研究阳极催化剂时常常需要检测对过氧化氢离子 HO<sub>2</sub><sup>-</sup> 的分解活性。在筛选上述各种催化剂的过程中都考虑了这个因素。

使用 KOH 的这类燃料电池,常常还会发生催化剂和载体溶解催化剂发生损耗的问题。为此,还长期开展了制取寿命长、价格便宜的催化剂体系的研究。图 12-27 给出的是碱性燃料电池阳、阴极催化剂的极化曲线图。这是在改变电流强度的情况下测得的电极电位。由这样的电极组成电池时,例如,当以 0.2A/cm<sup>2</sup> 的电流放电时,可望获得 0.84V 的电压,然而在电极催化剂的活性下降,同时电极中气体、液体的扩散又受阻的情况下,实际上只能达到例如 a<sub>2</sub>, C<sub>2</sub> 的结果,即只能获得较低的电压值,0.42V。

(c) MCFC 中的催化剂<sup>[46]</sup>

这类燃料电池的优点是可以利用由烃类或煤经重整的改性气体作燃料,美国已进行过较大型设备的(MW 级)工业性试验,准

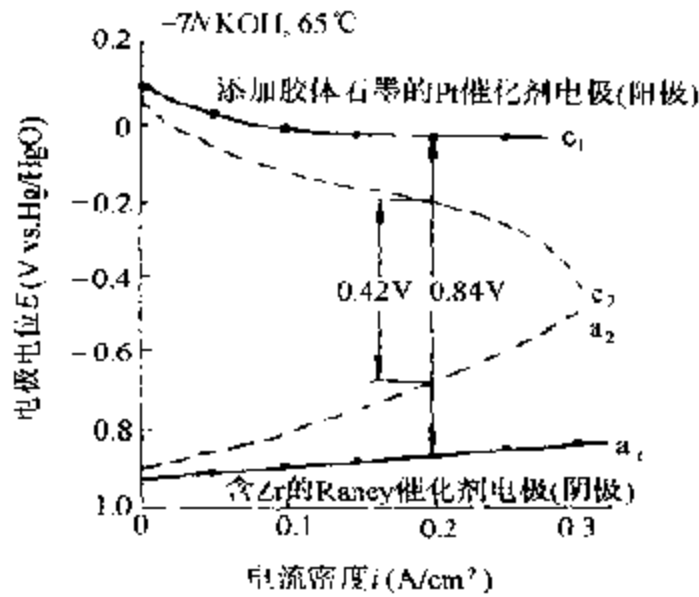


图 12-27 氧电极及氢电极的特性

$a_1$  及  $c_1$ : 根据文献[74]的数据<sup>[73]</sup>,

$a_2$  及  $c_2$ : 催化剂活性下降和气、液扩散受阻时电极的极化曲线

备开发民用的燃料电池。电池阴极为添加 Cr 和 Co 的烧结 Ni, 阳极则用 Ag 和 Ni(Li)O 等, 在开发这样的电池过程中, 解决好包括结构材料在内的防腐蚀问题最为重要。

#### (d) SOFC 中的催化剂<sup>[47]</sup>

SOFC 作为民用, 还期望能对包括制备方法在内的电解质, 内联结电极材料等方面进行更深入的基础研究, 并获得重大进展。目前, 电解质主要有稳定化的氧化锆(由添加 CaO,  $Y_2O_3$  或  $Yb_2O_3$  等制得的固溶体)。作为阴极, 则研究过由 Co 或 Ni 与稳定化氧化锆制成的金属陶瓷(超耐热的高硬度合金)等。阳极则有  $LaCoO_3$  (Ca, Sr 取代部分 La 的);  $PrCoO_3$  (Ca, Sr 取代部分 La 的);  $In_2O_3$  (Sm) 等。

### 3. 化学品-能量同产(chemical cogeneration, CCG)工艺

从前一节中, 详细介绍的有关燃料电池的各方面情况, 可以看出, 从燃料——煤、油、气的转化角度看, 燃料电池和将燃料燃烧成

最终产物水和二氧化碳的“锅炉”相当,不过把化学能或者热能直接转化成电能而已。如果把燃料电池设计成可以进行化学反应的“反应器”,特别是对许多重要的部分氧化反应,那就有可能在获得电能的同时合成一些有用的化学产品。用燃料电池合成有用的化学品是由燃料电池的发明者 W. R. Grove 第一个提出来的<sup>[75]</sup>。1842 年,他从由氢和氧组成的燃料电池在获得电力的同时,制得了氯化氢,之后,这一工艺又为许多电化学工作者在用多种燃料组成燃料电池的过程中获得了进一步的证实。但是,在开发燃料电池的初期阶段,关于这类论文发表得并不多<sup>[76,77]</sup>,直到最近,当燃料电池已反映出有明显的 application 前景时,这一工艺才为世人所瞩目<sup>[78,79]</sup>。

### (1) 基本情况

由上节表 12-6 示出的  $\Delta F^{\circ}_{298}$  和  $E^{\circ}$  值可见,为了获得大的电池电压或出力,燃烧反应必须要有较好的燃烧效率。对 CCG 工艺而言,例如以甲烷为燃料,如要获取乙烯、甲醇和甲醛等有用化学品,从  $E^{\circ}$  比较可见,就非牺牲一部分电力不可。但是,和通常的固体催化反应相比较,使用 CCG 工艺,就有将部分氧化反应的反应热直接转化成为电能的优点,这对在 200℃ 以下反应的反应热的利用价值是不大的,而对发热反应来说,恰是十分有利的。已经和正在研究的 CCG 工艺,如表 12-8 所示。

由表 12-8 中所列反应可见,大都属于氧化反应,然而 CCG 工艺并不限于这类反应,还能适用于其他如苯及 NO 的加氢<sup>[86,97]</sup> 烯烃的卤化等。

C. G. Vayenas 和 J. Prichard 等人在开发燃料电池特别是在 SOFC 的过程中还发现,在与燃料电池工作相反的条件下,即给这类燃料电池施加相当大的电流或电压,金属电极催化剂表面由于通过固体电解质输入或输出离子的作用,可以显著提高催化剂表面的反应速率,增大的程度可远远超过离子的流过速率(Faraday 电流)<sup>[80,81]</sup>。例如,1981 年 M. Stoukides 等人发现,当从暴露于乙烯和氧气气氛中的银膜催化剂表面供给或除去  $O^{2-}$  离子时,乙烯

的氧化速率显著增加,可达供给或除去  $O^{2-}$  离子速率( $1/2F$ )的 500 倍<sup>[82]</sup>。以往之所以未能发现这一现象,是由于多数被研究的催化反应在施加电流后,增加的催化反应速率只和施加的电流相等。他们把这一现象称之为催化活性的非法拉第电化学修饰(non-Faraday electrochemical modification of catalysis activity)或电化学增强催化(electrochemical promotion in catalysis, EMC)现已确认,这一现象只有在施加的电流或电压足以使催化剂极化至一定程度后才能发生。并且对这一现象得到了如下的一些特性:

表 12-8 已经和正在研究的 CCG 工艺

电池	产物	$E^0(V)$	电解质	催化剂	文献
$NH_3/O_2$	NO	0.59	稳定化的 $ZrO_2$	Pt	4.9
$H_2S/O_2$	$SO_2$	0.72	同上	Pt	10
$CH_3OH/O_2$	HCHO	1.06	同上	Ag	11
$CH_3NH_2/O_2$	HCN	0.99	同上	P.(Rh)	12
$CH_4/O_2$	$C_2H_6 \cdot C_2H_4$	0.7-0.8	同上	$BaCO_3$	13
$C_2H_4/O_2$	$CH_3CHO$	1.04	$H_3PO_4$	Pd	14
$C_3H_6/O_2$	丙酮、丙烯醛		$H_3PO_4$	Pd	15, 16
甲苯/ $O_2$	苯甲醛	0.85	$H_3PO_4$	Pd(NaCl)	17
$C_6H_2O_2/H_2$	$C_6H_{11}OH$ $C_6H_{10}O$	1.23	$H_3PO_4$	$Sm^{3+}$ /石墨	18
$C_6H_6O_2/H_2$	$C_6H_5OH$	1.23	$H_3PO_4$	$PdFe^{3+}/C$	19
$CH_3OH/O_2$	HCHO	1.06	$H_3PO_4$	Pt	20
$H_2/O_2$	$H_2O_2$	0.55	Nafion-H	Ag 石墨	21
$C_6H_6/H_2$	$C_6H_{12}$	0.17	$HClO_4$	Pt, Pd, Ru	22
$NO/H_2$	$N_2O$	1.59	$HClO_4$	Pt, Ru	23
$NO/H_2$	$NH_2OH, NH_3$	0.38~0.73	$H_2SO_4$	Pt, Ru	24
$SO_2/O_2$	$SO_3$	0.65	$H_2SO_4$	Pt	25

(a) 增大的催化反应速率  $r$  与催化剂的无欧姆电阻降电位  $V$  或催化剂功函数  $e^{\phi}$  有如下的半对数关系:

$$\ln(r/r_0) = \alpha K^{(V-V_0)/KT} = \alpha e^{(\phi - \phi_0)/KT} \quad (12-3)$$

式中  $K$  为 Boltzman 常数,  $\alpha, V$  和  $\phi$  为催化体系的特征常数,  $r$  为催化反应速率, 下注 0 为未加电流时的值。

(b) 定义增强因子  $A$  为反应速率变化 ( $\Delta r$ , 以克原子氧量表示) 对氧离子在固体电解质中的扩散速率的比, 那么, 有:

$$|A| = \Delta r / I / 2F \approx 2Fr_0 / I_0 \quad (12-4)$$

$$\text{增强系数: } \delta = r / r_0 \quad (12-5)$$

式中  $I_0$  为催化剂/电解质界面上的交换电流, 催化剂电极相对于对电极为正时, 电流  $I$  取正值, 表示阴离子输入催化剂或阳离子脱离催化剂, 当  $|A| > 1$  时表示这一催化反应具有 NEMCA 效应,  $A > 1$  时称为正或疏电的 NEMCA 效应,  $A < -1$  则称为负或亲电的 NEMCA 效应。(12-4) 式表明, 要获得明显的 NEMCA 效应, 必须组合易极化的, 即低  $I_0$  值的界面。

(c) NEMCA 效应并非局限于三相界面, 而是与整个催化剂表面有关的催化效应。

一些研究过的有代表性的催化反应和参数列于表 12-9。

表 12-9 只有 NEMCA 效应的催化反应

电池	产物	电解质	催化剂	T(°C)	A	$\delta$	文献
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> /O <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	ZrO <sub>2</sub> -Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ag	320~470	0, 300	<3	100
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> /O <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	ZrO <sub>2</sub> -Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ag	320~420	0, 300	<2	100
CH <sub>3</sub> OH/O <sub>2</sub>	HCHO	ZrO <sub>2</sub> -Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pt	300~500	0, 10 <sup>3</sup>	<4	101
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> /O <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	$\beta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ag	350~410	0, 3×10 <sup>3</sup>	<4	80
CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub> , CO	ZrO <sub>2</sub> -Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Rh	390~450	0, 20	<5	80
CH <sub>4</sub> /O <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	ZrO <sub>2</sub> -Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ag	650~750	0, 5	<30	102
CH <sub>3</sub> OH/O <sub>2</sub>	HCHO	ZrO <sub>2</sub> -Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pt	300~550	0, -10 <sup>4</sup>	<15	103
CH <sub>3</sub> OH	HCHO CO, CH <sub>4</sub>	ZrO <sub>2</sub> -Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ag	550~750	0, -25	<6	104
CH <sub>3</sub> OH	HCHO CO, CH <sub>4</sub>	ZrO <sub>2</sub> -Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pt	400~500	0, -10	<3	103

## (2) CCG 工艺举例

通过以上介绍不难看出, 燃料电池作为一种化学反应器在某

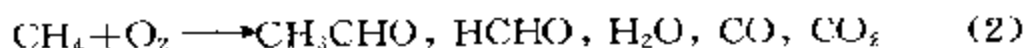
些反应例中,如氧化既可以将反应热转化为电能,有效地利用化学能(燃料电池式);又可以通过外加电流(电解式)增大反应速率或者提高对目的产物的选择性。在实际中究竟使用哪一种形式,须视反应的特性、技术的开发状态而定。例如,对目的产物的选择性不高,大部分反应原料转化成了  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ ,生成物的单价又高于反应物的单价,那么,这时采用电解式就较为有利。下面将举若干个最有代表性的例子说明怎样有效利用燃料电池作为反应器的情况。

#### (a) 甲烷部分氧化

近 20 年来,如何合理利用天然气已成为石油化工、催化研究领域内的最热门话题之一,其中最感兴趣的是其主要成分甲烷的部分氧化:包括自甲烷氧化偶联合成  $\text{C}_2$  烃类<sup>[165]</sup>。



和由甲烷部分氧化合成含氧化合物、甲醛和甲醇<sup>[166]</sup>



由大塚潔等人组装的如图 12-28 所示的固体电解质  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  燃料电池,在以甲烷为燃料时阳极产生的  $\text{O}^{2-}$  离子将透过固体电解质迁移至阴极与燃料进行甲烷氧化偶联反应<sup>[76,87]</sup>。他们发现在所有研究的催化剂中以  $\text{BaCO}_3$  为最有效。

图 12-29 示出的是以  $\text{BaCO}_3$  为阴极催化时的一个典型的结果。可见按 CCG 方式透过氧化锆的氧几乎可将甲烷全部转化 (~100%)。在阴极室中未发现有氧,却可使  $\text{C}_2$  烃类 ( $\text{C}_2\text{H}_6 + \text{C}_2\text{H}_4$ ) 保持相当高的选择性 (>70%)。但是如果从外部加入电压以加大氧的透过速度,那么,不仅  $\text{C}_2$  的生成速度增大而且还有氧残留在阴极室中。这样  $\text{C}_2$  的选择性也就急剧降低了。可见在这种场合下,在获得  $\text{C}_2$  的同时可以有效地获得电能。也就是说,在这个反应中利用 CCG 工艺是合适的。

对甲烷的部分氧化反应(2),尽管由于  $\Delta F$  值较大,作为 CCG 工艺还是很具吸引力的,但是,直到今天,尚无对该反应稍有应用

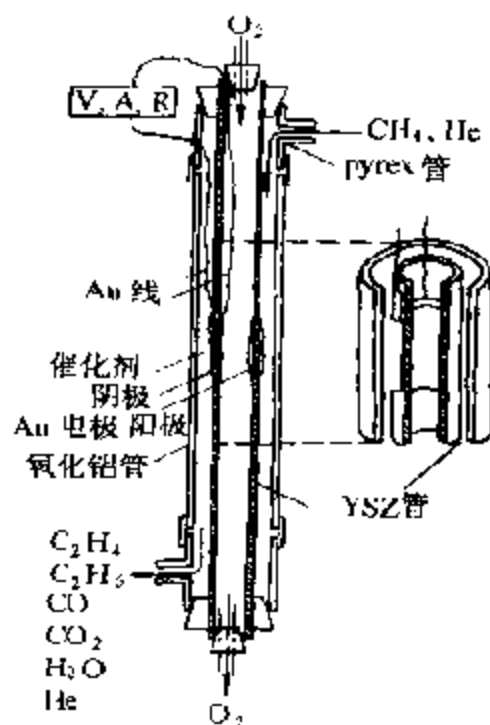
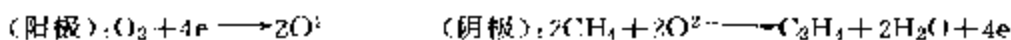


图 12-28 用于甲烷氧化偶联的 SOFC 固体电解质: 稳定化  $ZrO_2$



V——电压表, A——电流表, R——负荷

前景的催化剂出现。从已有的报道分析,在这一反应中,只要转化率略高,对部分氧化的选择性就急剧下降,发生的主要是完全氧化反应。这时,反应器中的甲烷将发生燃烧并放出大量的热。如何利用这样的热能已有多种形式的工艺<sup>[101]</sup>,显然,燃料电池作为将这样产生的热直接转化为电能的反应器是最理想的。因此,组成与反应式(2)相关的 CCG 工艺,以获得电能为中心,并副产甲醇和甲醛看来也是合适的。

### (b) 烯烃氧化

SOFC 系在高温下工作的电池,和 PAFC 相比,具有更高的能量转换效率,且具有可直接使用甲烷为燃料的优点。然而,温度在  $600^\circ\text{C}$  以上工作的固体电解质,对一些反应性强的化合物,如烯烃和芳族化合物具有热分解作用,因此在高温下工作也有其不足之



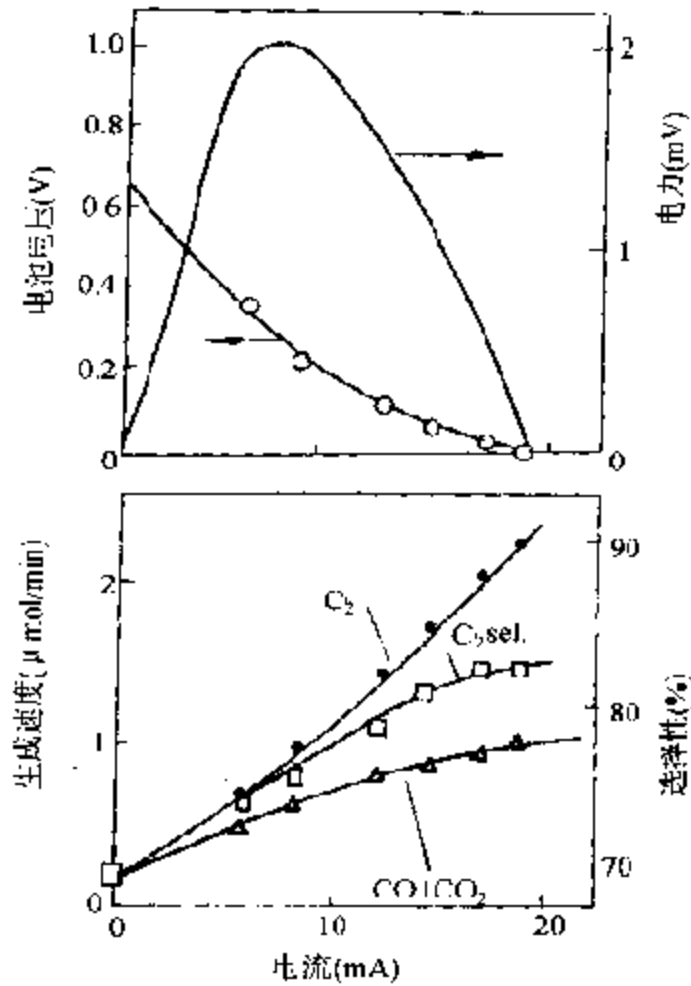


图 12-29 月 CCG 工艺 CH<sub>4</sub> 在 BaCO<sub>3</sub>/Au 阳极上的氧化偶联反应  
 $T=80^{\circ}\text{C}$ ,  $P(\text{CH}_4)=20\text{kPa}$ ,  $P(\text{O}_2)=10\text{kPa}$ , 阳极面积:  $7\text{cm}^2$

处。与此相反,由可传导质子  $\text{H}^+$  的高分子电解质以及磷酸电解质所组成的电池工作温度较低 ( $<200^{\circ}\text{C}$ ), 则有可能用于烯烃和芳烃的部分氧化。

有人利用如图 12-30 所示的燃料电池, 将烯烃和水蒸气混合后通入左室, 右室则通入氧气, 阴极用钨黑作为催化剂, 这样就能将烯烃有选择地部分氧化 ( $80\% \sim 96\%$ )<sup>[88,89]</sup>。

例如丙烯氧化时将按以下计量反应, 生成丙烯醛、丙烯酸、丙酮和  $\text{CO}_2$  等

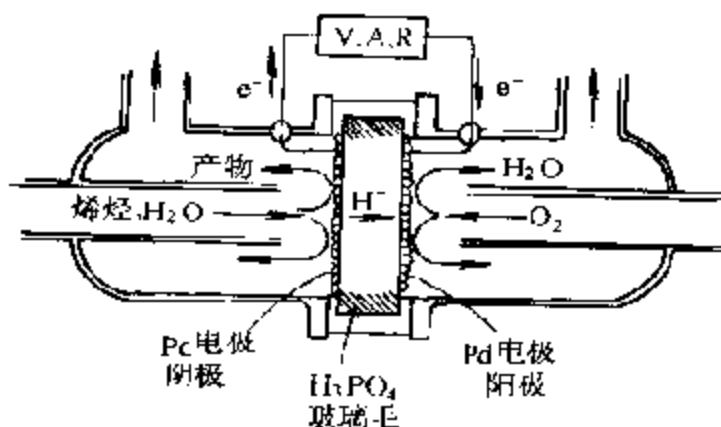
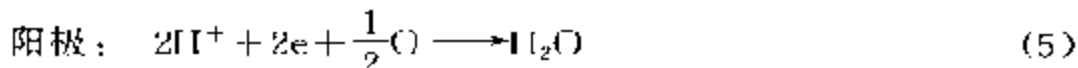
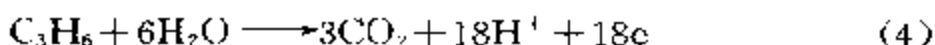


图 12-30 用于烯烃部分氧化的燃料电池  
V 电压表, A 电流表, R 负载



丙烯氧化反应很有意义。使用不同方式,CCG 工艺和电解工艺对产物的选择性明显不同。如图 12-30 所示,当从外部施加电能即使用电解工艺时,丙酮生成速率随输入电压增大而急剧增大,而丙烯醛的却相应下降。相反,如果采用 CCG 工艺,那么,丙酮及  $\text{CO}_2$  的生成速率则随外加电压增大而下降,而丙烯醛的却由低而缓缓上升。因此,如要选择地合成丙烯醛和丙烯酸,就需采用 CCG 工艺,这时还可副产电能。图 12-31 中未给出丙烯酸的量,这是由丙烯醛进一步氧化的产物。如果使用如图 12-30 所示的反应器,那么,无论是生产丙烯酸和丙烯醛( $\pi$ -烯丙基氧化产物),还是丙酮(Wacker 法反应产物),只要改变一下电源和负荷的操作条件是很容易实现的。

(c)  $\text{H}_2/\text{O}_2$  燃料电池反应中的 CCG 工艺用于烯烃氧化的如图 12-29 所示,不能用于烷烃的氧化。需要借助于  $\text{H}_2/\text{O}_2$  燃料电池

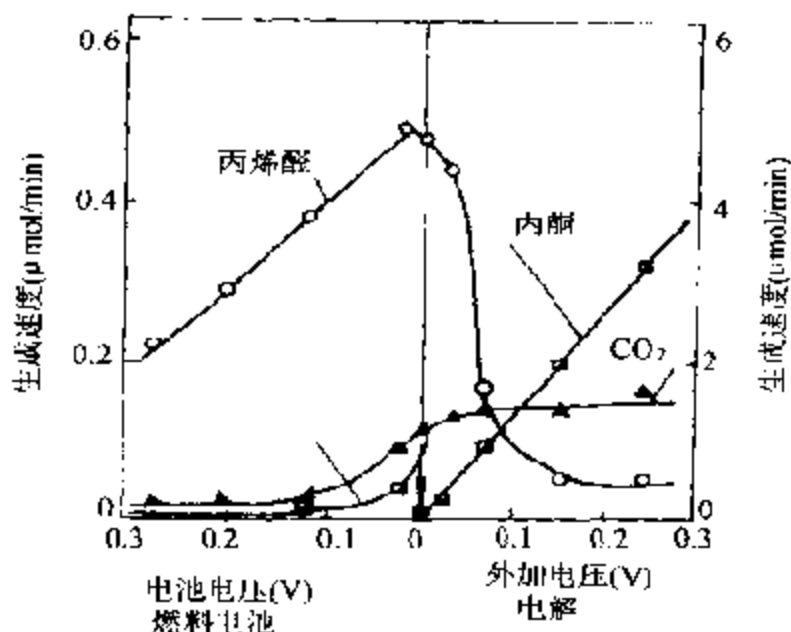


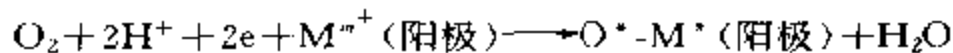
图 12-31 丙烯氧化

$T = 93\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $P_{\text{C}_3\text{H}_6} = 40\text{kPa}$ ;  $P_{\text{O}_2} = 10\text{kPa}$ ;  $F = 20\text{ml/min}$ ;

阴极面积 =  $3.1\text{cm}^2$

反应,开发新的 CCG 工艺。

如前所述,  $\text{H}_2$  和  $\text{O}_2$  在 PAFC 中反应时,在阳极上  $\text{O}_2$  将被还原成  $\text{H}_2\text{O}$ ,如果在阳极上有 Fe、Cu 以及稀土等金属离子时,就有可能按下式生成活性氧种  $\text{O}^*$  :



这样生成的活性氧种可使烷烃或芳烃活化并加氧(羟基化)从而合成有用的含氧化合物。根据这一原理而设计的 CCG 工艺如图 12-32 所示。

利用这一设计的反应器,已对烷烃中的正己烷、环己烷以及金刚烷的氧化反应作过研究。并成功地有选择地获得了醇类和醛类<sup>[92,93,108]</sup>。对芳烃如苯、甲苯、萘等的氧化也发现可以有选择地获得环状羟基化产物<sup>[93]</sup>。在这些反应中,如果在阳极中加入 Sm, Nd, Fe, Cu 等阳离子或者  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  和 Pd 黑的混合物,效果更好<sup>[92,93]</sup>。

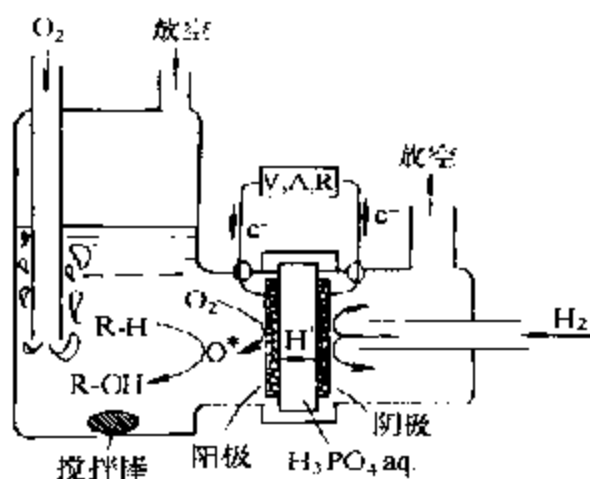


图 12-32 烷烃在  $H_2/O_2$  燃料电池反应中的部分氧化

例如,苯的部分氧化结果,如图 12-33 所示。 $H_2/O_2$  反应的阳极是由钨黑、 $Fe_2O_3$  以及碳晶须等(carbon whisker, CW)组成的电极,而阴极则为铂黑电极。可有选择地获得产物酚和氢醌。如果阳极单独使用钨黑等活性催化剂,那么,电流值将明显增大,而全无部分氧化产物生成。可见这一工艺和选择的阳极至关重要。如图 12-33 所示:在输入电压为  $0 \sim 0.1V$  附近(电解工艺)时苯酚与氢醌的生成速度最大。这时的氧化效率( $100\% \times \text{产物}/\text{流过的电量}$ )则相当的低。这个例子说明,增加输入电流量和短路相比,并不能提高苯酚以及氢醌的产率,相反,使用 CCG 工艺(燃料电池工艺),氧化效率在  $0.2V$  附近达到了最高值,同时这里苯酚以及氢醌的生成速度并未从最大值明显下降,而且,用 CCG 工艺在  $0.2V$  附近还可以获得与最大值接近的电能。以上结果表明在 CCG 工艺中利用  $H_2/O_2$  反应,于  $0.2V$  附近可望获得电能和化学产品均佳的效果。这里,作为化学产品的原料(苯)并无作为燃料的意义。可以肯定地说,这一例子作为一种 CCG 工艺也是不会有问题的。

另外还有一个例子,那就是用  $CuSO_4$  和  $Cu$  的混合电极作为阳极,如图 12-34 所示,这时,如果增加输入电流(电解工艺),苯酚和氢醌的生成速度并不增加,相反,如果采用 CCG 工艺,那么,与

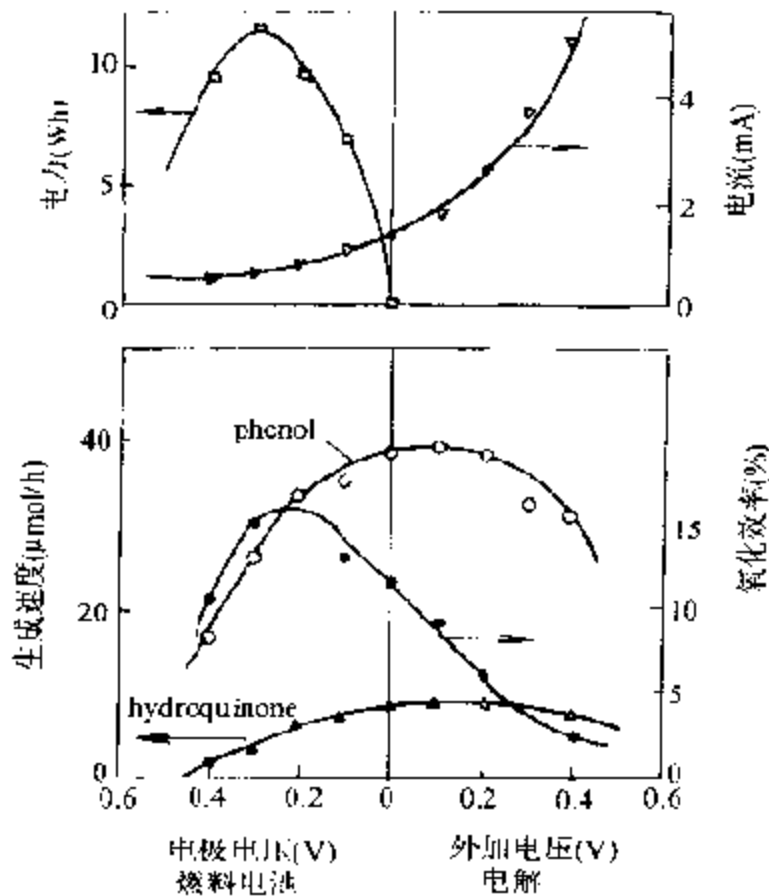


图 12-33 苯在(Pd, FeO<sub>3</sub>)/CW 阳极上的氧化

$T = 30\text{C}$  ,  $P_{\text{O}_2} = 10\text{kPa}$  ;  $P_{\text{H}_2} = 49\text{kPa}$  ;

电极面积 =  $3.8\text{cm}^2$  , 苯 =  $50\text{ml}$

电池电压增大的同时, 电流值以及苯酚的生成速度都有所增加, 在  $0.3\text{V}$  时, 获得的电力和苯酚的生成速度都达到了最大, 而且, 这时的氧化效率可高达  $20\%$ 。也就是说, 如果电池的电压设定在  $0.3\text{V}$ , 就可以同时获得最大的电能以及化学品, 这是很理想的。为什么在电压  $0.3\text{V}$  附近电流和苯酚的生成速度能有最大值呢, 这主要和  $\text{Cu}$  离子的氧化还原 ( $\text{Cu}^{2+} \rightleftharpoons \text{Cu}^+$ ) 有关, 涉及到活性氧种的问题, 详细可参见文献<sup>[93, 110]</sup>。

通过以上列举的 CCG 工艺, 不仅说明了这一工艺的原理, 而且对其应用前景也作了扼要的分析。从列举的例子中可以看到, 对

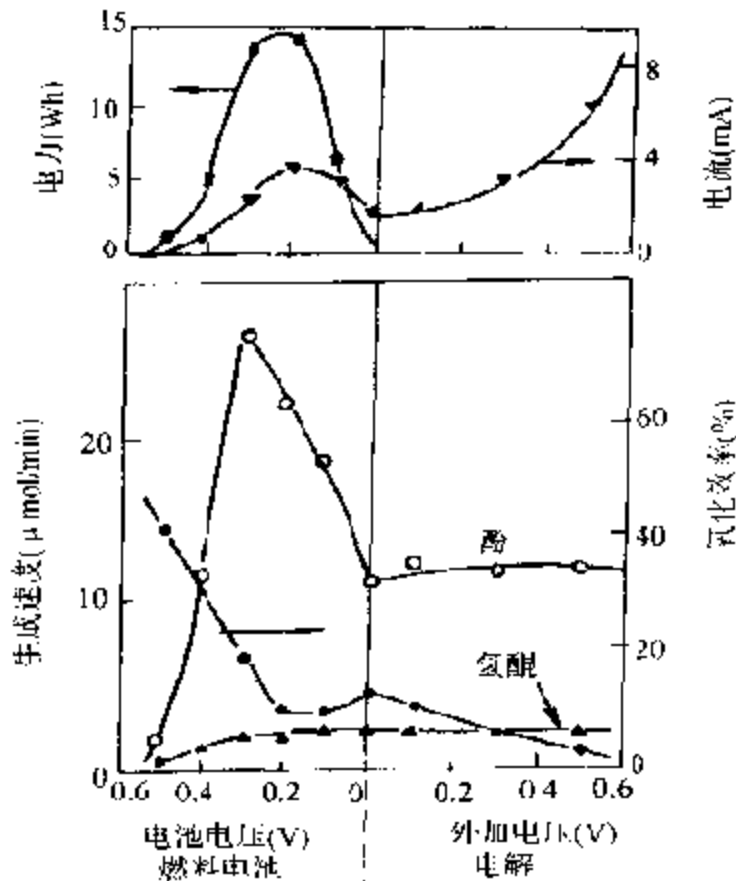


图 12-34 苯在  $(\text{CuSO}_4)/\text{Cu}$  阳极上的氧化反应条件(同图 12-33)

目的产物选择性的要求大都是可以满足的。但是原料的转化率和电流密度还都远远没有达到满意的水平。电力密度仅为数  $\text{mW}/\text{cm}^2$ ，和对现在开发中的燃料电池要求达到的目标  $150\sim 200\text{mW}/\text{cm}^2$  相比相差甚远。CCG 工艺能否实际应用的最大课题对部分氧化来说，是要在不降低选择性的前提下，解决如何提高电流密度的问题。而对完全氧化而言，只要  $\Delta F$  和电池电压达到最高值，也就可以获得最大电流密度了。根据一般常识推断：部分氧化的选择性和电流密度常常是相互制约的。为了使二者都有较高的值，还必须在强化对目标反应的选择电极催化剂的化学修饰、反应池工艺的改进，以及电解质的选择等各个方面工作的基础上再探索最好的反应条件，才能达到这个目的。

#### 4. 粉末半导体对水的完全分解

水的完全光解成氢和氧具有明显的学术和社会意义：

(1) 可作为燃料的分解产物  $H_2$ ，不同于碳质燃料，由于燃烧时不生成  $CO_2$  气体，可以解决现在和将来地球环保中的温室效应问题；

(2) 自然界中光合成的初期过程是水在光的作用下产生氢并继之将二氧化碳还原固定，因此，了解水的光解过程是实现人工光合成关键的第一步。

(3) 有无限的资源，可以从根本上解决能源问题

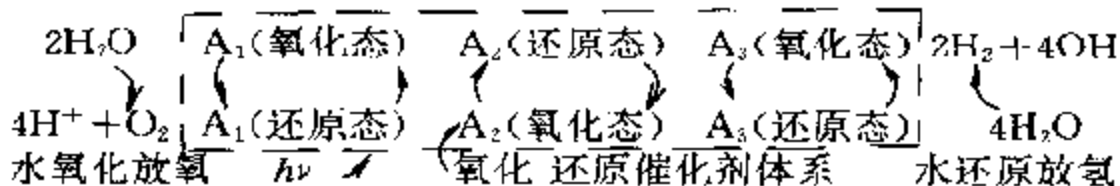
水的分解反应：



是氢燃烧的逆反应，属吸热反应，每 1 摩尔水分解时需吸热  $\sim 240\text{kJ}$ 。在无催化剂的情况下，反应需在温度达  $2000^\circ\text{C}$  时才能进行。水分子在光激发下直接进行光解需有波长小于  $185\text{nm}$  的高能量光 ( $\sim 7\text{eV}$ ，真空紫外光)。阳光在无第二物质存在时，是不能直接分解水的。因为水直接分解时如按反应

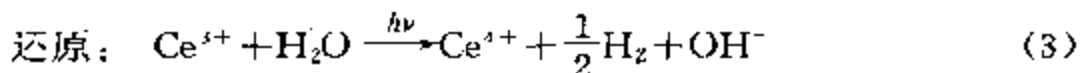
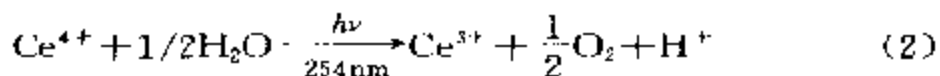
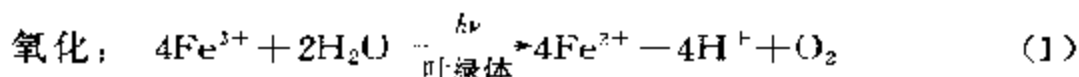


进行，这时  $O-H$  键断裂需要能量  $5.08\text{eV}$ ，相当于要吸收波长为  $244\text{nm}$  的光，而水是不能吸收这种光的，水能直接吸收的光的波长为  $185\sim 190\text{nm}$ ，而到达地面的阳光并不含有这种波长的紫外光。如果水不是按生成自由基而是通过双分子反应[式(1)]分解，那么，能量应为  $2.44\text{eV}$  相当于波长为  $507\text{nm}$  的可见光，但要使这个反应进行需要有适当的光催化剂，使两分子水结合成一个中间化合物才可能，这是相当困难的。众所周知，水电解的电压为  $1.25\text{V}$ ，改用与此能量相当的光分解水时，大约需要波长为  $1000\text{nm}$  的光，所以用阳光并借助于催化剂使水分解还是有可能的，然而直接使用这种方法效率太低，只有  $1\%\sim 2\%$ 。因此，还常常需用某种光敏剂以提高其效率，在催化剂存在下，水的光解反应可示意如下：

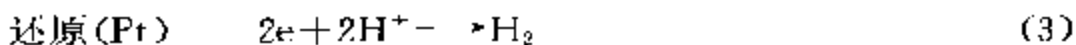
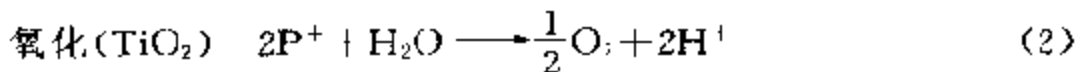
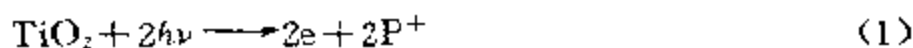


可见,实现这个过程关键是要选择好氧化-还原催化体系。已经研究过多种这样的催化体系<sup>[11]</sup>,如

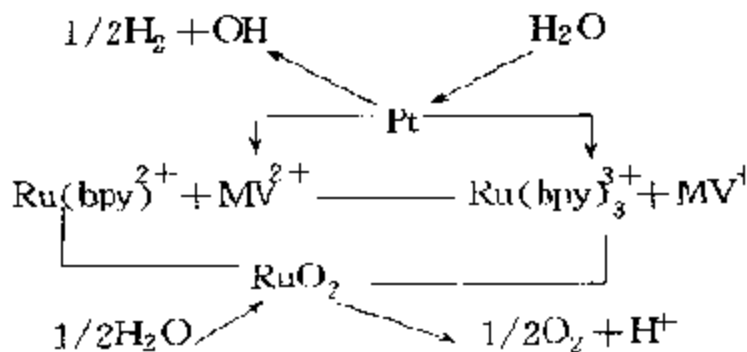
(1) 金属盐类体系 这是以模拟生物界中众所周知的 Hill 效应为依据的:



(2) 半导体体系 例如 n-型半导体  $\text{TiO}_2$  的禁带宽为 3.00eV 相当于波长为 415nm 的光,当  $\text{TiO}_2$  吸光时即可使价电子激发,生成自由电子和空穴。并发生如下反应:



(3) 金属配合物体系 这是近年来才提出的一种水光解制氢的新方案。最为人们感兴趣的是由一些贵金属配合物组成的氧化-还原体系,例如:



式中 MV 为甲基紫晶      bpy 为联吡啶



其中以半导体体系研究得最深入而且被认为最有应用前景,如前所述,水的光解是自然界植物光合作用中将太阳能转化为化学能最重要的一步。目前人类对光合成的机理尚未完全搞清,但水的光解却已利用无机物体系早一步实现了,那就是水在半导体光电极上的光电解。本多和藤岛的这一发现有效地解决了光-化学能的转化问题<sup>[112]</sup>。20多年来世界各国都对这个发现进行了广泛和深入的研究(参见本书十一章)。另外,早就知道在称之为半导体光催化剂的半导体粉末上可以发生形形色色的光氧化反应。自从发现水可以通过半导体光电极光解之后,利用粉状半导体将水光解的可能性也时有发现。粉状半导体光催化剂一般地说制造较比简单、价格便宜,而且容易使用,效率也不低,比半导体光电极更有优越性。如果粉状半导体也能具有和光电极相同的性能,那在实用上就极简便了。为了对这方面进行比较,这里将对水通过半导体粉末光解,就现在达到的水平和存在的问题作一介绍,而有关水由半导体光电极的光解则已在本书第十一章中作了详细阐述,读者可以参阅。

#### (1) 粉末半导体光解水的原理

n型半导体浸入溶液中后将引起电子从导带输入溶液,这时半导体内的载流子密度虽不甚高,却从表面至大于数百nm的范围内产生了传播正电荷的层(空间电荷层,space charged layer),由此,使导带和价带都保持了梯度(图12-35)。在这种状态下的半导体上投射能量超过禁带宽的光时,从价带流向导带的光诱发电子将受到向内转移力的作用,而在价带内产生的空穴则受到向表面移动力的作用。这样就会对电荷的分离产生极好的效果。于半导体光电极的情况下,生成的电子通过导线被输送至作为对电极的金属电极上使之发生还原反应。这样的电荷分离是半导体电极表面的最优良功能。由于使用色素以及配合物的均相体系并没有这样的分离电荷的功能,要想设计并建立起这样好的分离电荷的体系就相当复杂和困难了。另外,为了要使水发生光电解,半导体的禁带宽度不仅要比水的电解电压(理论值 $1.23\text{V}$ )大,而且,导带

还要比由水产生氢的电位更负和价带要比产生氧的电位更正。能满足这样条件的半导体,还只有  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiTiO}_3$ ,  $\text{Cds}$  和  $\text{SiC}$  等数种。诸如在水溶液中发生光溶、无活性等等的物质都受到限制而不能使用。

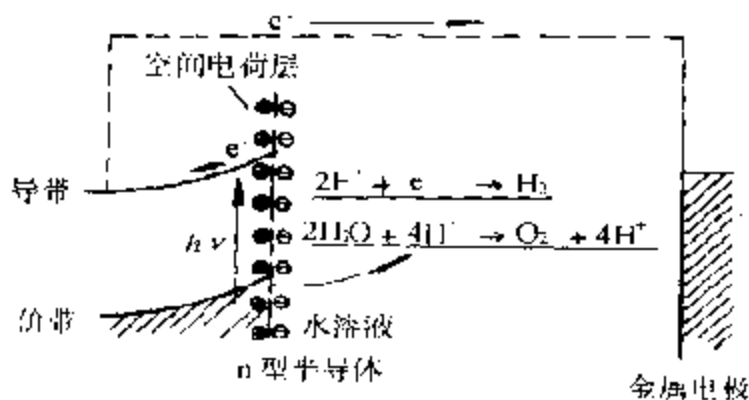


图 12-35 n 型半导体中光生电子和空穴电荷分离以及水分解的原理图<sup>[113]</sup>

从图 12-35 的原理可以了解到水的光解是怎样发生的,而使用于水光解的电化学池则有在半导体电极的一面涂上 Pt 等金属,和将 p 型和 n-型半导体粘合起来的两种<sup>[113~115]</sup>。这被称为光化学二极管(photochemical diode),前一种方式属于 Schottky 型,而后一种则属于 p-n 型<sup>[11]</sup>。从这点考虑并进一步分析,可以得出负载金属的半导体粉末也具有与此相同功能的结论。这就是所谓的半导体光催化剂。在开始研究水的光解时,发现可发生各种各样的光电化学反应<sup>[116]</sup>。从上述原理理解,这是由于负载金属的半导体具有上述阳极的功能,水在半导体光催化剂上光解的反应的机理可表示如图 12-36<sup>[117]</sup>。在半导体上负载金属不同于半导体的掺杂,另外,经还原的氧化物半导体,对水的分解和氢的产生在大多数情况下光催化剂的活性都是提高的<sup>[118]</sup>,这是因为 n-型半导体中的载流子浓度有所提高和半导体性增加的关系。正如粉状氧化物半导体还原后将具有某种程度的导电性,而晶体氧化物半导体需还原处理(掺杂)是不可少的一样。

一般地说,光催化剂对包括水的光解在内,它比光电极的光能<sup>[119]</sup>

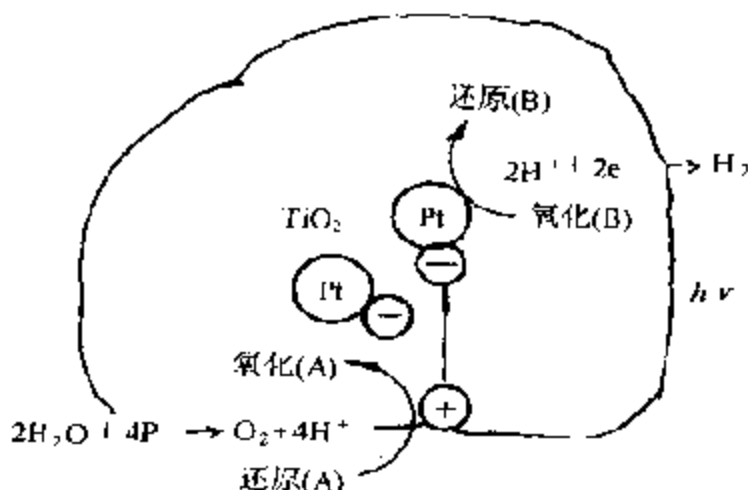


图 12-36 半导体粉末催化剂上水的光解<sup>[117]</sup>  
 $(\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{O}_2)$

变换效率高,但是由于粉末比较容易引起电荷的再结合,所以,实际上在光化学后期过程中容易使还原物种的反应方向变得和氧化-还原循环十分接近,从而影响到收率。另外,光催化剂还能引起气相、气固相反应以及其他光电极不能引起的反应<sup>[119]</sup>。

## (2) 粉末半导体对水的光解

用半导体粉末使水完全光解的第一个报告是 1976 年在硫酸水溶液中的 Pt/TiO<sub>2</sub> 上发现的<sup>[20]</sup>。这是一篇极短的文章,由于没有续报,因此真伪难辨。之后陆续报道了纯水在 Pt/TiO<sub>2</sub> 上的光解<sup>[21]</sup>、水蒸气在 RuO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> 上的光解<sup>[22]</sup>等等,并通过同位素实验获得了确认。须说明一下,水光解时生成的氢和氧的比应该是化学计量的(即 2 对 1),不能满足化学计量的结果,其中甚至没有氧的结果也常常报告为水的光催化剂分解,因此,只有化学计量的分解,才是本文标题所指明的,可以称得上“完全分解”。

这里为了比较光催化剂的活性,采用了量子收率(每吸收 2 个光子产生的氢分子数)作为判据。因为仅仅根据反应速度由于光源波长范围以及光强度不同无法进行比较。

### (a) 负载金属的功能和种类

如前所述,负载在半导体上的金属起着水电解时的阳极作用,

也就是说,可以作为产生氢的催化剂。一般地说,对氢电极反应活性的金属经负载后效果可能更好<sup>[123]</sup>。可是,由观测到的分解水的活性是水按光电化学机理分解的速度比产生的氧和氢按逆反应重新生成水的速度的差,可见,产生氢的活性金属同样也对逆反应具有促进作用。因之并未增大对水的分解。举例说,Ni/TiO<sub>2</sub>中的Ni是处于还原状态的对水分解并无活性,但稍微氧化后即被活化,这里,如果涂上Pt就可以获得很好的结果,说明它有很理想的性质<sup>[124]</sup>。这可能是由于NiO<sub>2</sub>对逆反应不活性的关系。另外,通过对NiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>对水光解的详细研究,发现反应初期只产生氧,稍后有氢产生,最后才按化学计量比产生氧和氢<sup>[125]</sup>。因此,NiO<sub>2</sub>要多少还原时以及在怎样的状态下这种光催化剂才具有活性是很有意义的问题。有报道,用XPS作表面分析后发现在使用过的NiO<sub>2</sub>的表面上覆盖有一层羟基<sup>[126]</sup>。RuO<sub>2</sub>也曾被作为助催化剂在各种场合下使用,最初,认为RuO<sub>2</sub>作为产生氧的催化剂并无活性,但是现在确信它具有这种功能。而且还同时确认,它也可以用作产生氢的催化剂<sup>[127]</sup>。同样正是由于RuO<sub>2</sub>对逆反应的活性不高,因此才对水的光解有极高的效果。助催化剂的最佳负载量应根据光的屏蔽效果以及和逆反的关系来确定。

在制备Pt/TiO<sub>2</sub>时,常常使用的是光电沉积法,这时通过改变条件,可以达到很好控制Pt分散度的目的<sup>[128]</sup>。

#### (b) 用于水光解的半导体种类和特性

迄今报告过的由半导体光催化剂使水光解的例子列于表12-10。研究过的绝大多数是不同晶型的TiO<sub>2</sub>,金红石(rutile)和锐钛石(anatase)。对水的光解活性一般地说,锐钛石的较高,这种差别因制法不同也可高至数倍<sup>[123,124]</sup>。另外,在牺牲还原剂(供电子体)的情况下,对由水光解产生氢的反应,还原能力较弱的锐钛石和金红石相比更具活性<sup>[130]</sup>。金红石的禁带宽约为3.0eV,而锐钛石的约为3.2eV,所以,锐钛石的导带位置更负,因而也就更容易产生氢<sup>[131]</sup>。TiO<sub>2</sub>的导带位置和由水光解产生氢的电位十分接近,所以,导带位置稍微变动就会明显影响到产生氢的活性。

表 12-10 在粉末半导体上水光解的实验结果  
(无氧放出的结果除外)

半导体	共催化剂	反应条件	光源	最大速度 ( $\mu\text{mol}/\text{h}$ )	量子产率	文献
$\text{TiO}_2(\text{a})$	Pt	硫酸溶液	-	12	3	120
$\text{TiO}_2(\text{a})$	Pt	水(l) <sup>1)</sup>	200W Hg	0.4	$>0.1$	121
$\text{TiO}_2(\text{r})$	$\text{RuO}_2$	水(g)	200W Hg	0.6	-	122
$\text{TiO}_2(\text{a})$	Pt/ $\text{RuO}_2$	HCl 溶液	450W Xe	118	$30 \pm 10$	132
$\text{TiO}_2(\text{a})$	Pt	涂 $\text{NaOH}$ <sup>2)</sup> 和水(g)	500W Hg	284	17	123
$\text{TiO}_2(\text{a})$	Rh		500W Hg	449	29	144
$\text{SrTiO}_3$	$\text{NiO}_x$	水(g)	450W Hg	0.2	-	121
$\text{SrTiO}_3$	$\text{RhO}_x$	NaOH 溶液	1KW Xe-Hg	55	-	-
$\text{SrTiO}_3$	Rh	涂 $\text{NaOH}$ <sup>2)</sup> 和水(g)	500W Hg	18	112	133
$\text{CaS}$	Pt/ $\text{RuO}_2$	水(l)	450W Xe	0.6	-	134
$\text{K}_1\text{Nb}_5\text{O}_{17}$	$\text{NiO}_x$	水(l)	450W Hg <sup>3)</sup>	124	5.3	136
$\text{Kb}_5\text{Nb}_5\text{O}_{17}$	$\text{NiO}_x$	水(l)	450W Hg <sup>3)</sup>	228	10	139
$\text{K}_2\text{Rb}_2\text{Nb}_6\text{O}_{17}$	$\text{NiO}_x$	水(l)	450W Hg <sup>4)</sup>	78	3.3	139
$\text{Pb}_{1-x}\text{K}_x\text{Nb}_2\text{O}_6$	$\text{RuO}_x$	水(l)	400W Xe	2.7	-	140
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	无	水(l)	150W Hg	1.2	-	141
$\text{Nb}_2\text{Ti}_8\text{O}_{13}$	$\text{RuO}_x$	水(l)	400W Xe	5	-	142

(a) 表示锐钛石, (r) 金红石, (l) 液相, (g) 气相。  
1) 纯水, 2) 涂 NaOH 的催化剂, 3) 内辐射型。

半导体光催化剂的活性可因杂质而有明显的变化。例如商品  $\text{TiO}_2$  一般因含硫酸根而活性不高。同样, 制法不同活性也不一样。另外  $\text{TiO}_2$  的光催化活性还因其粒度而变, 在水光解中, 粒度越小 (表面积  $> 50\text{m}^2/\text{g}$ ) 活性则有降低的倾向<sup>[125]</sup>。这是由于吸附在微粒上的氢容易发生溢流 (spillover) 使产生氧的活性变小的关系<sup>[126]</sup>。在由  $\text{Ti}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_4$  加水分解制得的  $\text{TiO}_2$  胶上负载 Pt 或  $\text{RuO}_2$  的催化剂, 对水的光解具有很高的活性, 但产生的氧量却异常的少。而这样的结果以后并没有重复获得<sup>[127]</sup>。

$\text{SrTiO}_3$  的禁带宽亦为 3.2eV 故其导带位置和锐钛石的相同。

单晶的活性比锐钛石的高,而粉末的活性则相当的低<sup>[124,133]</sup>。这可能和杂质、结晶不完全以及 Sr 的溶出有关。Pt/SrTiO<sub>3</sub> 对水的光解活性以在纯水中为最高。在电解质溶液中则有所下降,这显然是由于 Sr 被溶出的关系<sup>[133]</sup>。

CdS 的禁带宽只有 2.4V,比较小,因此可以充分利用太阳能。作为光电极已作过详细研究,但由于在水溶液中能发生光溶作用故至今尚未获应用。将 Pt 或 RuO<sub>2</sub> 负载在 CdS 粉末上用作光催化剂时,RuO<sub>2</sub> 具有产生氧的催化剂的功能,而且 CdS 无光溶作用,可以使水发生光解<sup>[134]</sup>。可是此后这个结果也没有重现。但曾有报道,那样的电子开关则可以提高对水的光解收率<sup>[135]</sup>。

近年来发现一种新的光催化剂材料 K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>,对水可能有光解的作用<sup>[136]</sup>。这种半导体具有层状结构,禁带宽约 3.3eV,导带的位置和锐钛石型 TiO<sub>2</sub> 的相同,负载金属之后具有将水光解的特征。并以负载 NiO 时的活性为最大。在电解质溶液中的活性要比在纯水中的高<sup>[137]</sup>,从 EXAFS 的测定确认 Ni 位于层内。这种催化剂的另一特征是不能催化逆反应,这是由于 Ni 位于层内,使氢和氧无法重新吸附并进行反应。如果把这种半导体中的 K<sup>+</sup>用各种各样的金属离子(包括 H<sup>+</sup>)取代,那么,大部分都有光催化剂的功能<sup>[138]</sup>。它们之中,对水的分解活性也有比 K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>高的。最近,有人报道,NiO<sub>x</sub>/Rb<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>对水光解的量子收率可达 19%<sup>[139]</sup>,Pb<sub>1-x</sub>K<sub>2x</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>也具有对水光解的活性<sup>[140]</sup>,但产生的氧量要比化学计量的少。

α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉对水也有光解作用,在有氮存在时甚至还可以生成氨<sup>[141]</sup>。Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的禁带宽大概为 2.3eV,且无光溶作用,从太阳能利用来说,要比 CdS 好得多,但至今尚未发现有对水的光解作用。

最近有人报道负载 RuO<sub>2</sub> 的 Na<sub>3</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>15</sub>对水具有光解作用<sup>[142]</sup>。以 TiO<sub>2</sub> 为基底的半导体光电极已经研究过各种形式的氧化物半导体,但是至今还没有作为光催化剂的报道,它们的禁带宽也还没有研究。

### (c) 水的光解收率和再结合反应

悬浮在纯水中的 Pt/TiO<sub>2</sub> 在光照下充其量也只能产生少量的氢,未见水被光解。大概,很多人通过这样的实验都已确信 Pt/TiO<sub>2</sub> 并无对水的光解活性。然而,当水量少至仅将催化剂浸润时却可以获得化学计量的氢和氧<sup>[121]</sup>。而且,当催化剂用易潮解的电解质诸如 KOH 和 NaOH 等覆盖后,导入水蒸气使催化剂上覆盖一层薄的液膜,这时就可以获得很高的收率。Pt/TiO<sub>2</sub> 在 NaOH 水溶液中光解水时当逐渐减少溶液量时收率也同样急剧上升<sup>[120]</sup>。所有这些结果都表明,催化剂上溶液的厚度对水的光解收率有很大影响<sup>[145]</sup>。也可以说,产生的氢和氧在催化剂上重新结合的程度依赖于溶液层的厚度<sup>[130]</sup>。

水在半导体光催化剂上光解时,产生的氢和氧重新结合的途径有多种形式(图 12-37)。首先,第一种形式是在 Pt 等金属催化剂上产生的氢原子表面上迁移(溢流)和半导体表面上的氧原子反应。对这种形式虽然很难确认,但由于氢的溢流作用是早已众所周知的现象<sup>[146]</sup>,看来,这种形式是很可能的。其次,第二种形式是已经形成分子的氧和氢,以气泡形式被留在催化剂上,当它们脱离时,气泡相互结合形成氢-氧混合物。最后,第三种形式是已进入气相的氢和氧在催化剂上再吸附并反应。



图 12-37 在金属化的半导体光催化剂上, H<sub>2</sub> 和 O<sub>2</sub> 重新反应的可能机理

按第一种形式如果重新结合的反应相当显著,那么就不能见到水的光解。这就像改变 Pt/TiO<sub>2</sub> 的制法完全测不到水的光解活性的情况。这也许就是由于发生了这种形式的逆反应的缘故吧。第二种再结合的形式。通常理所当然地会对水的光解收率产生较大

影响,如果催化剂上溶液层变厚,生成的氢和氧就不能形成气泡,如果变薄,这种形式的再结合就会受到抑制,可见这种形式和溶液量(厚度)有关。然而,这时在气相中将产物积蓄。第三种再结合的形式相当显著, $\text{NiO}_x$ 就是由于这种再结合反应而引起活性下降的。这只要将 $\text{NiO}_x$ 负载在 $\text{TiO}_2$ 上后悬浮于水溶液中,在光照下研究水的光解时就可以观察到的<sup>[125]</sup>。

半导体光催化剂对水光解的收率和电解质的种类有密切关系。在 $\text{TiO}_2$ 的情况下,在浓 $\text{KOH}$ 水溶液中,最初可以获得和在 $\text{NaOH}$ 溶液中相同的收率,以后逐渐下降。在 $\text{LiOH}$ 水溶液中则完全不起反应。另外在硫酸水溶液中仅稍有反应但立刻就失活了<sup>[145]</sup>。水在硫酸水溶液中可发生光解随时有报道,但看来并未对此作过详细研究。在半导体光电极分解水的情况下,对电解质的种类并不敏感,可能性之一就是不会发生第一种形式的再结合反应。

半导体光催化剂对水的光解功能以及对氢-氧反应(再结合)的功能本来是相互无关的两种功能,这里仅仅根据总括结果来评价光分解活性的倾向,这样的结果,纵然有较高的光解水的功能和有较高的再结合功能,也可以得出对水无光解活性的评价。所以分开评价这两种功能看来是探索研究光催化剂过程中应加注意的问题。

与不产生氧但只产生氢的问题相关联, $M. Graetzel$ <sup>[147]</sup>等和 $G. Munuera$ <sup>[148]</sup>等曾提出过负载 $\text{Pt}$ 或 $\text{Rh}$ 的 $\text{TiO}_2$ 光催化剂,在水的光解中能生成 $\text{TiO}_3$ 的过氧化物。但是不少文献对此提出了质疑,而且也一直未见重复的结果。据推测,作者所用 $\text{TiO}_2$ 中含有无机油那样的杂质,这是以光催化剂及光化学二极管(diod)分解水时只有氢产生而且收率极低的大量实验结果为依据的<sup>[149-150]</sup>。在反应初期之所以有少量的氢产生,乃是由于半导体中的杂质以及在制备时被还原的半导体和水进行光反应<sup>[156]</sup>以及由于氧的光吸附的关系。另外,也有生成过氧化氢的说法,但后者易于被光分解<sup>[152]</sup>。因此,即使生成也是很少量的。

(d) 利用太阳能的可能性



如果用太阳能可将水光解,那是极有意义的事。但是无论半导体光电极还是光催化剂要达到这一目的看来都十分困难。由于最大的太阳光强度在 500nm 附近。这样的光强度如果有效地利用,理论上仅相当于半导体禁带宽  $1.3+0.3\text{eV}$ 。水按光电化学机理光解时,由于多少需要一些超电压,所以最适合的禁带宽度应约为  $1.8\text{eV}^{[153]}$ 。同时,如前所述,导带和价带的位置又夹着水的氧化、还原电位的位置。通过半导体光电极对多种半导体所作水的光解特性研究表明,凡是能满足上述要求的半导体几乎都在水溶液中发生光溶作用。金属氧化物半导体比较稳定,且禁带宽度比较小,而导带的位置又大约是正的,因此认为水是不能进行还原的<sup>[154]</sup>。用杂质掺杂可以使吸收波长一端移向长波一侧,但效率将有所下降,也没有实际意义。总之,在光催化剂领域内,需要开发新的半导体光催化剂。由于禁带宽度都比  $\text{TiO}_2$  的大,看来利用太阳能还很遥远,期望能找出突破口。

### 三、化学传感器

传感器分为物理的,化学的和生物的。化学传感器是通过电(电化学)、光的信号检知被测气体、离子、液体分子的成分浓度和组成的一种选择性好、灵敏度高的检测仪器,这类仪器同时具有识别功能和发生信号功能,前者主要控制仪器的选择性,后者则主要控制仪器的灵敏度。因此,它具有与生物嗅觉、味觉相当的功能,它在通常的社会和生产活动中对化学物质进行监测或仪器的控制具有独特的功能<sup>[155]</sup>。就其应用领域而言,则可大致分为气体、湿度和氧三大类。

最早的化学传感器是用于检测气体的半导体传感器,始于1952年日本清山哲郎对半导体  $\text{ZnO}$  薄膜的研究<sup>[156]</sup>。1968年,田口崇义第一个公布了有关半导体烧结体传感器的专利<sup>[157]</sup>,以后,又有关于在  $\text{WO}_3$  薄膜上负载诸如贵金属 Pt 的传感元件的催化效果的研究<sup>[158]</sup>。这和当时日本经常发生 LP 气体泄露事故有关。为了解决家庭用煤气

报警传感器,日本开始进行以半导体式气体传感器为中心的研究。初期可使用的传感器的可信度不太高,常常发生因酒精、香烟等误报的事件,而且使用的寿命也短,针对这种情况又进行了大量的研究工作,这是现代日本半导体传感器达到国际最高水平的基础。目前已有包括不同材料、不同检测方式的多种传感器问世,不仅可以用来检测 LP 气体、城市煤气,而且还可以对空气净化器、电子波段等家电设备进行监控,甚至还可以在生产中直接使用,如在化学工厂、半导体生产厂中检测有毒排放气体等。它已成为当代一门新兴的高科技行业。

目前,从应用上看,化学传感器大致可分为计量用的和控制用的两类。根据使用目的不同,它们可单独或组合起来,细分为环保用、生产用、医疗用、家庭用等,表 12-11 反映了目前对传感器需求的全貌<sup>[159]</sup>。由此可见,同在家用高频炉或电子洗涤器安装传感器一样,目前,无论是社会、家庭、工厂和医院都将广泛使用装有传感器的仪器。由于生物传感器的快速性、简便性,可以预料将更广泛用于医院的诊断和检查;在农业上,为了控制例如温室中的 CO<sub>2</sub> 浓度和湿度,也正在采用气体传感器和湿度传感器,可以预料,传感器在社会各个方面的实际应用中将会不断地活跃起来。

### 1. 化学传感器中的催化化学

如前所述,化学传感器应同时具有识别和发生信号两种功能。迄今为止,已开发出同时具有这两种功能的多种传感器。其中仅固体气体传感器就如表 12-12 所示。由于这类传感器和催化化学有着不可分割的关系,本书将主要介绍这类传感器,其他类型的传感器,读者可参阅有关参考书籍<sup>[160]</sup>。

表 12-11 各生产领域对传感器的需求<sup>[159]</sup>

生产领域	必需的传感器	使用目的
生活仪器	温度、湿度、结露、光、磁、气体、液面、流量、重量、压力、振动、污染、缺氧、紫外线	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 方便、舒适</li> <li>• 功能提高</li> <li>• 安全</li> <li>• 节能</li> </ul>

续表 12-11

生产领域	必需的传感器	使用目的
汽车	温度、压力、位移、转数、流量、液面、转矩、振动、气体、湿度、结露、车速、方位、日照	<ul style="list-style-type: none"> <li>方便、舒适</li> <li>提高功能</li> <li>限制排气</li> <li>安全</li> <li>节能(燃料费用)</li> </ul>
工业计量	温度、湿度、压力、流量、液面、油度、pH、成分、气体、重量、放射线、形状、位移、转数、振动、超声波、磁、光	<ul style="list-style-type: none"> <li>自动化、省力化</li> <li>生产工艺合理化</li> <li>安全管理</li> <li>公害防止</li> <li>节能</li> </ul>
防灾、防盗	气体、火焰、烟、温度、地震、漏水、渗入、红外线、振动、超声波	<ul style="list-style-type: none"> <li>安全性</li> <li>防火</li> <li>防盗</li> </ul>
健康、医疗	温度、超声波、光、放射线、磁、红外线、血压、血流、血液检查、心电图、身长、体重	<ul style="list-style-type: none"> <li>ME化</li> <li>身体障碍、高龄化对策</li> <li>远距离诊断、监测</li> <li>人工脏器的运转控制</li> </ul>
农林、水产	温度、湿度、气体、霜、日照射、照度、pH、成分、形状、重量、超声波、红外线	<ul style="list-style-type: none"> <li>设施、园艺</li> <li>鱼群探测</li> <li>生鲜保存</li> </ul>
海洋、气象	温度、湿度、风向、风力、气压、雨量、盐分、潮位、浪高、日照、浊度	<ul style="list-style-type: none"> <li>无人观测</li> <li>遥测</li> </ul>
资源、能源	磁、光、红外线、重力、超声波、地震波、放射线	<ul style="list-style-type: none"> <li>矿物资源探测</li> <li>局部能源利用</li> </ul>

表 12-12 固体气体传感器

种类	信号测定方式	代表性元件	测定对象
半导体传感器	电阻式	$\text{SnO}_2$ (烧结体)	可燃性气体, $\text{O}_2$
	二极管式	$\text{Pd-TiO}_2$	$\text{H}_2$
	晶体管式	$\text{Pd MISFET}$	$\text{H}_2, \text{C}_2\text{H}_4$
绝缘体半导体	电阻式	$\text{MgCr}_2\text{O}_4, \text{TiO}_2$ (烧结体)	湿度
	电容式	$\text{Al}_2\text{O}_3$ (阳极氧化膜)	湿度
	催化燃烧式	埋入铂线的催化剂片	可燃烧气体

续表 12 12

种类	信号测定方式	代表性元件	测定对象
固体电解质传感器	浓度极化式	Pt B-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  Pt	SO <sub>2</sub> +SO <sub>3</sub>
	混合电位式	Pt Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·nH <sub>2</sub> O Pt	H <sub>2</sub> ,CO
	有限电流式	Pt YSZ Pt;扩散层	O <sub>2</sub>
压电体传感器	共振周波数式	水晶振子+吸附媒体	水蒸气,NH <sub>3</sub>
	表面弹性波式	ZnO+吸附媒体	H <sub>2</sub> S,苯乙烯
光导纤维	光吸收式	光导波-气体感应膜	H <sub>2</sub>
	荧光发光(消光)式	光导纤维+气体感应膜	O <sub>2</sub> ,CO <sub>2</sub>

固体气体传感器的识别功能通常就是利用固体传感元件表面对被检气体的吸附作用面的反应,而信号发生功能则是利用固体吸附气体或和气体反应后的物理或化学性质的变化。例如,半导体气体传感器就是通过半导体表面或半导体-金属界面对被检气体的吸附或反应而识别的,这是因为半导体吸附气体后,以电信号显示的半导体的电阻、功函数、极化作用等一系列参数也都会发生相应的变化。其他如催化燃烧型传感器是利用可燃性气体燃烧时温度的变化,压电体传感器以及光导纤维传感器是利用气体在感应膜上吸附时质量或光学物性的变化,固体电解质传感器是利用因电极反应电池产生的电动势的变化等等。至于气体传感器以外的传感器,例如,离子传感器则是利用离子感应膜在吸附离子作用下的膜电位(离子选择性电极)和界面电位离子感应电界效应晶体管(ISFET)以测定不同的离子的。另外,还有生物传感器,则是通过酶或抗原抗体反应以识别微生物的活性等等。当然在这些识别功能之外,还要加入适当的信号发生功能。

从以上介绍不难看出,化学传感器实质上只是利用物质的吸附作用和表面化学反应来识别不同的化学物质的。而其中绝大多数的吸附过程和表面化学反应和催化化学有着密切的联系,这就意味着化学传感器本来就是催化剂应用的一大领域,而且诸如活

性、选择性、稳定性和寿命等一系列在催化领域内早为人熟知的因素在化学传感器领域内也都同样重要。因此,化学传感器特性的改善和开发在一定程度上有赖于催化研究已取得的成就是不言而喻的。另外,传感元件的微细结构不仅对识别成分,而且对信号发生功能也有重要影响。对它的控制,也是催化剂制备化学的一个重要应用领域。因此,可以说化学传感器和催化剂以及催化化学有不可分割的关系。

除此之外,还应强调指出的是催化剂在许多场合中还可作为传感器的一种辅助手段使用。例如,汽车尾气中同时存在着可燃性气体和氧,为了使尾气反应完全和达到平衡化,就必须通过测定空/燃比来控制。所谓的半导体空/燃比传感器就是用来测定达到这种平衡需要添加的氧量的。这时,通过使用一种氧化催化剂(贵金属)就可以提高传感器的应答速度。另外,为了有选择地消除有害气体,将对传感器不活性的成分转化为活性成分,例如在  $\text{SO}_2$  传感器中将  $\text{SO}_2$  氧化成  $\text{SO}_3$ ,也要应用催化剂。

到目前为止,传感器的研究还停留在经验阶段,主要以开发和应用为重点。相当于催化化学的最初研究阶段。“技艺”性很强,缺乏基础性的了解。看来,其中许多问题都期待利用催化化学的研究成就予以解决。例如:

(1) 阐明传感器的工作原理。目前对固体传感器的工作原理有许多方面是推测的。需要说明化学成分怎样与固体相互作用,又怎样转变为信号的。这对传感器的理解及改进无疑是不可缺少的基础。未阐明的问题有,例如在半导体传感器中氧及被检气体的吸附反应点,表面的氧化-还原以及酸-碱性的影响,添加贵金属的存在状态以及增感机理。另外,对固体电解质传感器,则电极催化剂的作用、新型传感器(例如使用  $\text{LaF}_3$  的氧传感器)的电动势的产生机理等。

(2) 开发高选择性原件。在固体传感器中,对气体的选择性还不十分理解。例如,至今尚未开发出只对  $\text{CO}$  有选择应答,而不受  $\text{H}_2$  干扰的气敏元件。如果能开发出只对  $\text{CO}$  选择氧化的催化剂或

电极催化剂,那就可望解决这个问题。无论对传感器还是对催化反应,在很多感兴趣的材料以及研究对象中,化学成分相互组合的例子虽然很多,然而对化学传感器来说还极少有立竿见影的有用的催化化学数据。例如压电体传感器所用的吸附媒体还都是现成的,希望能研究和开发出对底物有高吸附选择性的吸附媒体,如果选择性有所提高,那么就可以采用选择透过膜和温度追踪法了。所以,今后的课题之一就是开发与高感度传感器有关的制备有高选择性媒体的方法,这是至为重要的。

(3) 开发能控制精细结构的制备方法。半导体传感器以及陶瓷湿度传感器使用的多孔烧结元件,表面的精细结构、粒径分布、添加剂的分散度等对传感器的灵敏度和应答速度都有明显影响。因此,尽早从基础上确立可以说明和控制的方法十分必要,至于薄膜元件,精细结构的影响及其控制也是重要的研究课题。

(4) 开发元件的高稳定化的方法。化学传感器有时需在极苛刻的条件下使用,因此需要不断改进它对热、湿度、毒物等的抵抗能力。因此,有必要通过材料的选择,改进元件的结构、制备方法以及添加稳定剂等多方面进行研究。例如,对 ISFET,将离子溅入离子感应膜中时往往会引起漂流大幅度降低的问题。

(5) 探索新的传感器材料。在传感器的改良和开发中,寻求新的传感器材料将是一个长远的研究课题。化学传感器至今还是一个新的领域,因而发现优良的材料看来有很大的可能性,特别是对新的待测物质探索新的传感材料更有必要。

现在,化学传感器已进入开发第二代的阶段。目前对可以检测到 ppb 级的、1 秒应答的限制电流式氧传感器、数秒应答的生物传感器、离子型传感器以及可以在室温下工作的固体传感器等正在大力开发并已获得迅速进展。围绕这些传感器的开发,除了追求传感器所必需具备的高灵敏度、高选择性、高稳定性和高应答速度等性能之外,对传感器的微型化、集成化、效率化以及智能化等也都提出了新的要求。为了达到这些目的,对气体传感器还正在大力开发厚膜以至薄膜的膜型元件,和解决气体感应材料、增感剂、

粘结剂、基板选择和成膜方法以至稳定化方法和集成等多方面的问题。最近以来,还在多个领域内注意到了光导纤维技术,在化学传感器中,也设想过这种具有很人优点的工艺,寄希望于光导纤维化学传感器的研究。在这些新的开发和研究工作中,催化剂以及催化化学的作用就更加重要了。

## 2. 固体传感器的特点

如上所述,传感器的种类繁多,用途又如此广泛,本书不可能详细论及所有传感器的各个方面,这里将着重介绍与催化化学有关的一些固体传感器,并从催化的角度阐述其特点。为了全面了解这类现代检测仪器的结构和功能,本书将对半导体型传感器的各个方面作较详细的介绍,有关其他各类传感器,读者可参阅有关传感器的专著,例如文献<sup>[152]</sup>。

### (1) 半导体式传感器

半导体式传感器所用材料一般为 n-型半导体氧化物,其中 SnO<sub>2</sub> 是最有代表性的,另外还有 ZnO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等。这类传感器通常都在 200~400°C 加热状态下使用,检测气体如表 12-12 所示。最早的是可燃性气体和各种还原性气体,也有可能用于某些氧化性气体如 NO<sub>x</sub> 的检测。

(a) 传感器的结构<sup>[163]</sup> 现在使用中的传感元件结构有直热式、旁热式二种(图 12-38)。直热式元件系将由 Ir-Pd 合金制成的兼有电极和加热作用的线圈埋入 SnO<sub>2</sub> 氧化物中后经烧结而成[图 12-38(a)]。旁热式则改用绝缘管,在其表面装上电极和气体敏感元件,加热线圈则插入绝缘管内。图 12-38(b)中示出的是气体敏感元件半导体氧化物与催化剂结合在一起的设计。另外还有与此不同的,即将半导体氧化物和催化剂相互分开成层状的双层式设计[图 12-38(c)]。这时电极导线和加热线圈通过导线孔熔接在一起并用双层不锈钢网保护和组装起来,这样的双层网还具有防爆的作用。

### (b) 气体传感机理

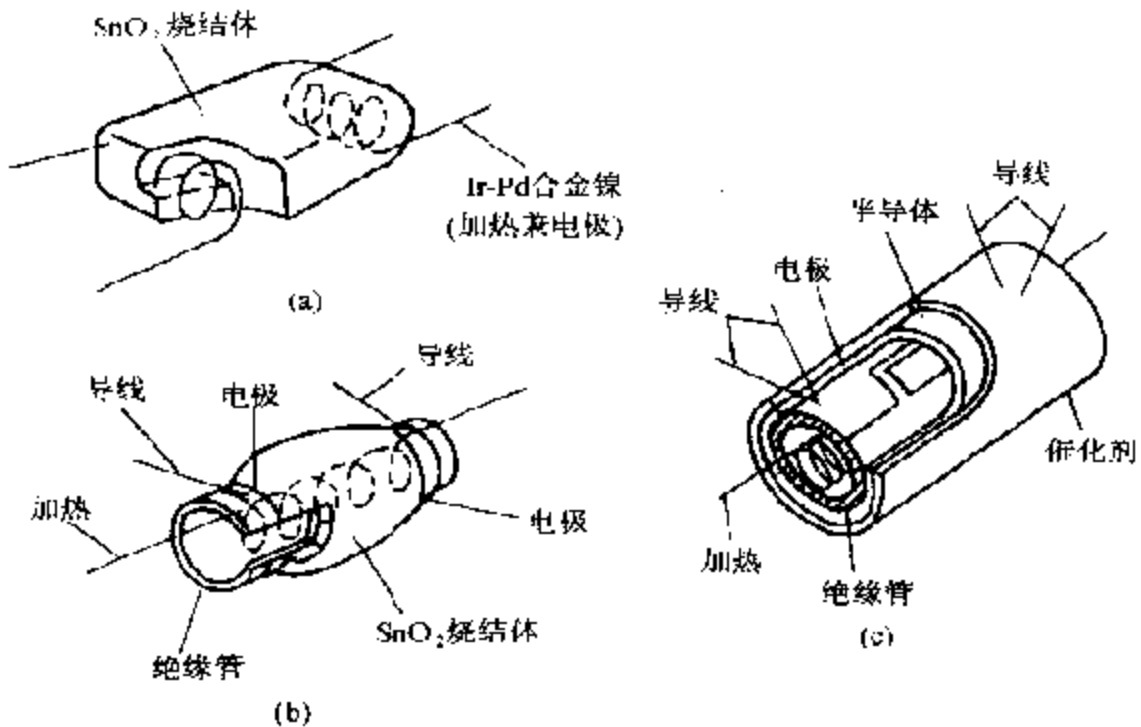


图 12-38 传感器元件的结构图<sup>[160]</sup>  
 (a) 直热式, (b) 旁热式, (c) 双层式

半导体传感器是通过测定氧化物半导体吸附气体时导电率(或电阻)的变化而工作的。在大气中,当被测气体在半导体氧化物上吸附时,如果其吸引电子的能力大于半导体的脱出功,那么,被测气体将成为负离子吸附(电子由半导体向吸附物种转移),相反,如果小于半导体的脱出功,那么,将成为正离子吸附(电子由吸附分子向半导体转移)。这样的电子转移过程可持续到固体表面和体相的 Fermi 能级相同时为止,这时在半导体表面就会产生空间电荷层( $10^3 \sim 10^5 \text{ \AA}$ )。半导体的导电率的变化主要是由空间电荷层内电子载流子(或者空穴)的浓度发生变化而引起的。在大气中的氧从半导体粒子表面的供电子位获得电子成为负离子吸附同时,粒子表面就会形成电子-空穴层,这样,在颗粒之间就会产生一个能垒,导电率也就因此下降<sup>[161]</sup>,如图 12-39 所示<sup>[162]</sup>。

如果这时大气中有还原性气体,它就会和吸附在颗粒表面成



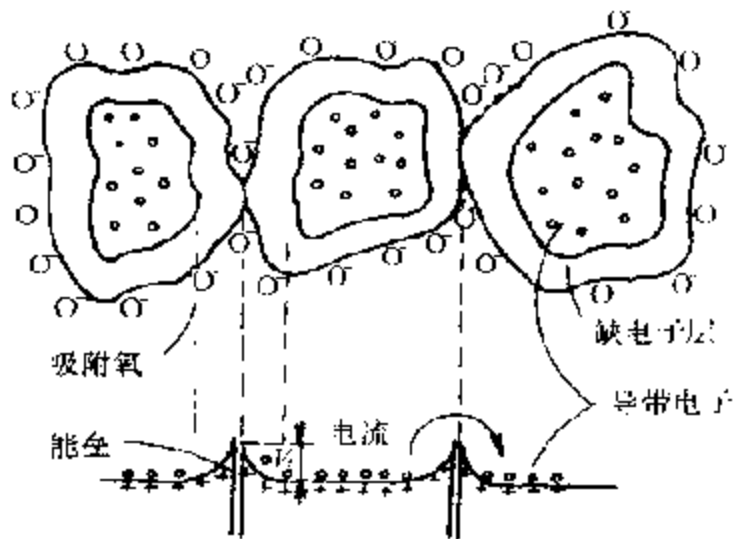


图 12-39 颗粒界面的物理模型和能带模型

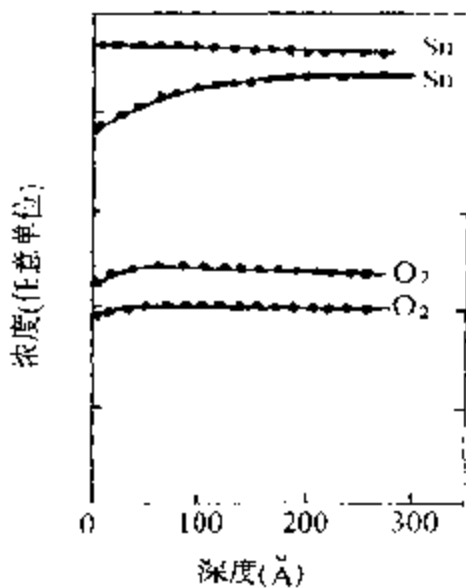


图 12-40  $\text{SnO}_2$  溅射膜的 Sn 和  $\text{O}_2$  的纵深剖面

负离子吸附的氧发生氧化反应,结果使被氧俘获的电子向半导体转移并使其导电率增大。

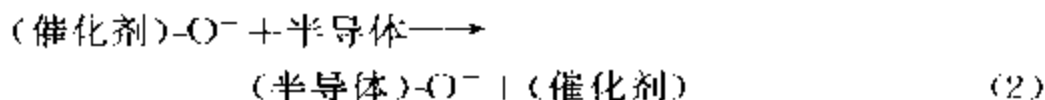
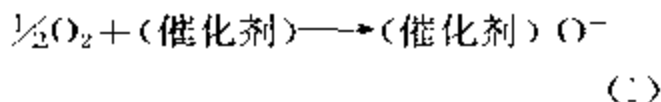
至于氧化物半导体体相的状态,对用(溅射)法制成的膜状  $\text{SnO}_2$  已有过报道<sup>[163]</sup>,  $\text{SnO}_2$  膜的电阻和溅射时的氧浓度有关,氧的浓度愈大,样品膜的电阻就愈低,这显然和氧浓度低时产生的晶格缺陷浓度高及电流通路不均一所致。关于膜的质量,可由 Anger 分光光度法所作纵深剖面研究结果表明(图 12-40)。在低浓度时制成的膜表面附近的  $\text{SnO}_2$  浓度较

低,而在纯氧中制成的,则  $\text{SnO}_2$  的浓度是恒定的。

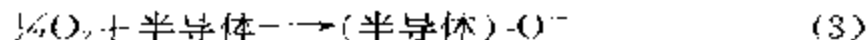
### (c) 催化作用

为了实用的目的,通常都要使用催化剂以提高对气体的灵敏度和选择性。在催化剂存在下会发生溢流现象<sup>[162]</sup>。也就是说,如图 12-41 所示,吸附在粒子近旁催化剂上的氧,通过溢流可在表面上

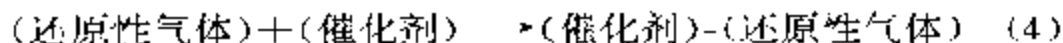
形成负离子吸附,换言之,催化剂具有加速氧成为负离子吸附的功能。和半导体传感器本身的电阻相比,就会显示出更高的电阻,这样的氧的吸附反应是可逆的,当吸附的氧种为  $O^-$  时,就会发生如下的反应



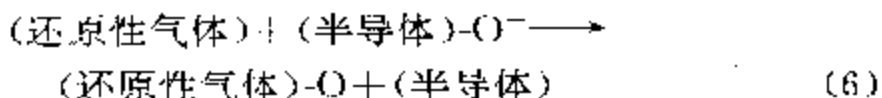
将反应(1)和(2)相结合,即得



当大气中有还原性气体时,它也可以吸附在催化剂表面上并经溢流和粒子表面成负离子吸附的氧相互反应,可表示如下式:



式(4)和(5)相结合,即得



这表示在催化剂存在下发生的氧化反应,在这种情况下,由于为氧俘获的电子向半导体迁移,使传感器的电阻降低了。因催化剂与气体反应的活性不同,由式(3)和(6)可见,反应速度常数亦有所不同,因此,传感器的灵敏也就会发生明显的变化。

#### (d) 吸附氧种

关于吸附在  $SrO_2$  烧结体上的各种氧种的信息,可以通过程序升温脱附(TPD)的研究获得。TPD曲线如图12-42所示<sup>[16]</sup>。这是样品经  $700^\circ\text{C}$  排气处理后在室温(1)和  $400^\circ\text{C}$  (2)吸附氧(虚线)以及经  $800^\circ\text{C}$  排气处理后于室温及  $400^\circ\text{C}$  吸附氧(3,4实线)所得的结果。脱出峰  $\alpha_1(O_2)$ ,  $\alpha_2(O_2^-)$ ,  $\beta(O^- \text{ 或 } O^{\circ-})$  和  $\gamma$ (晶格氧)表示不

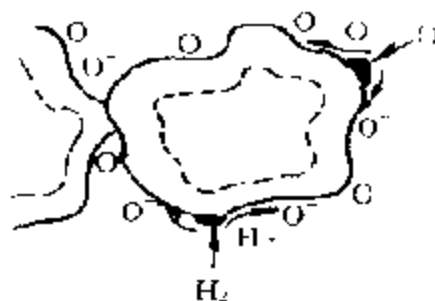


图12-41 颗粒表面的溢流现象

同的氧种,可见吸附氧种随吸附条件而不同,室温下吸附时只有  $\alpha_1$  和  $\alpha_2$ ,而在高温吸附时则出现  $\beta$  和  $\gamma$ 。排气的前处理温度不同时,升高排气温度将有利于氧吸附点(表面缺陷)浓度的增加。同时, $\beta$ -峰的峰温也随之变化。这是由于升高温度影响了氧的吸附强度。

含钯催化剂(0.2wt%)的  $\text{SnO}_2$  的氧-TPD 曲线如图 12-

43 所示。曲线中 400~550°C 处的肩峰 600~670°C 处的峰以及 700~800°C 处的峰分别为  $\text{O}^-$  和  $\text{O}^{2-}$  对应于由 PdO 解离的氧以及来自  $\text{SnO}_2$  的晶格氧<sup>[165]</sup>。

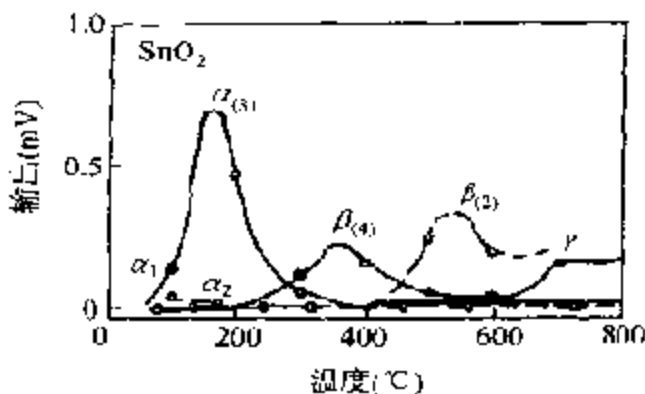


图 12-42 700°C(虚线)和 800°C(实线)排气处理后  $\text{SnO}_2$  的氧-TPD 曲线

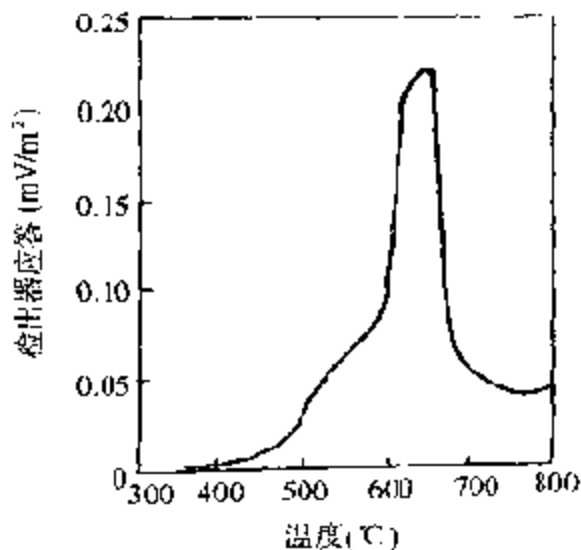


图 12-43 Pd(0.2wt%)- $\text{SnO}_2$  的氧-TPD 图  
(氧吸附条件:在 10% 氧中从 550°C 冷却至室温)

脱附氧量和电阻的关系如图 12-44 所示。在氧的吸附状态下向某一温度升温,从低温脱附氧时,对应于 400~550°C 的氧脱附,从起始所示值(黑圈)开始,只要稍微减少一点吸附氧,电阻即急剧

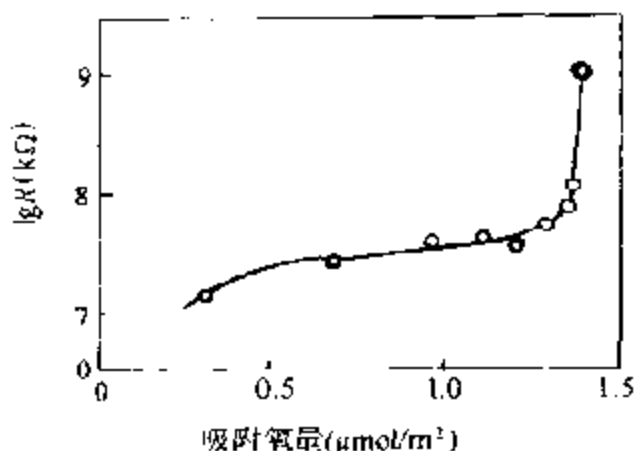


图 12-14 Pd(0.2wt%)-SnO<sub>2</sub> 元件电阻和吸附氧量的关系(测定温度 200°C)

下降,进一步减少吸附量,电阻值下降的倾向就不十分明显了,由此可见,支配电阻变化的乃是 400~550°C 从 SnO<sub>2</sub> 上脱附的吸附氧种 O<sup>-</sup> 以及 O<sup>2-</sup>。

### (e) 贵金属催化剂对氧的活性

通常用于传感器的催化剂均为 Pt 或 Pd。这些贵金属催化剂已在如图 12-38 所示的由氧化物和催化剂组成的双层型结构的传感器中作过研究。所

用氧化物半导体为 SrO<sub>2</sub>-Nb 体系,各种贵金属的量为 1.0wt%。传感器则由负载在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上的催化剂涂覆在半导体上制成。在大气中对电阻变化进行研究得到的结果见表 12-13。

表 12-13 电阻增长率( $\Delta R/R_0$ )

分类	催化剂 载体: Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	工作温度(°C)					
		150	200	250	300	350	400
(1)	Pt	34	190	50	27	23	13
	Rh	37	190	95	180	130	43
(2)	Pd	43	25	17	6.0	15	14
(3)	Ru	11	74	110	75	24	10
	Ir	12	74	110	140	90	40
(4)	Au	4.4	8.4	7.5	4.2	3.2	2.0
	Ag	1.0	5.6	4.8	4.6	3.8	4.2

表 12-13 中数据表示,传感器的电阻( $R$ )和半导体的电阻( $R_0$ )之差( $\Delta R = R - R_0$ )对  $R_0$  之比( $\Delta R/R_0$ )即电阻增长率和工作温度的关系,所得结果可分成四类,即:

- (1) Pt, Rh 在整个温度范围内都有很好的活性;
- (2) Pd 低温活性高;

(3) Ru, Ir 和 Pt, Rh 相类似, 但低温活性较低;

(4) Au, Ag 在整个范围内活性都小。

从这些贵金属元素最外层的  $d$ -轨道电子数分析, Pt, Rh: 8, Pd: 10 ( $s$  轨道电子数为 0), Ru, Ir: 7 以及 Au, Ag: 10 ( $s$  轨道电子数为 1) 可见和表 12-3 活性分类结果相对应, 由此可见, 在传感器中, 贵金属催化剂的催化活性同样和  $d$  轨道的电子数有关。

贵金属在传感器中的作用是多方面的, 以  $\text{SnO}_2$  半导体中添加贵金属为例, 其作用如表 12-14 所示。

表 12 14  $\text{SnO}_2$  传感器中贵金属的作用

	化学作用	电子作用
作用模型		
作用	被检气体活化和表面迁移	供受电子
气体检测机理	$\text{SnO}_2$ 氧化态变化引起电阻变化	金属氧化态变化引起电阻变化
例子	Pt, Pd	Ag

#### (f) 灵敏度

传感器应对被测气体有很快的应答速度。例如, 在一定体积的试验槽中, 装上传感器后, 当短时间内向槽内送入一定量的还原性气体时, 传感器的电阻应迅速下降并在 1~2min 中达到稳定值。但是, 传感器常常会发生工作温度下降或者气体浓度向高浓度一侧延迟的倾向。对气体的灵敏度一般以在大气中的电阻值 ( $R_a$ ) 和在气体中的电阻值 ( $R_g$ ) 的比值 ( $R_a/R_g$ ) 来表示。气体浓度对传感器电阻的变化两者的对数值应成线性关系, 也就是说可用下列实验式表示<sup>[166]</sup>:

$$R \propto C^n \quad (12.6)$$

这里,  $C$  为气体浓度,  $n$  为常数, 取决于气体的种类, 式(12-5)对应于多相催化反应中的 Freundlich 吸附等温线

$$V = aP^{\frac{1}{n}} \quad (12-7)$$

这里当  $t$  一定时,  $a, n$  为常数,  $V$  为吸附平衡时的气体吸附量,  $P$  为气相的平衡压力(或者浓度), 只要把  $P$  用式(12-6)中的  $C$  取代, 并假定  $V = b/R$  ( $b$  为常数)和  $K \propto b/a$ , 即可得:  $R = K(C)^{-\frac{1}{n}}$ , 取对数

$$\ln R = \ln K - \frac{1}{n} \ln C \quad (12-8)$$

该式表示, 电阻( $R$ )和气体浓度( $C$ )呈直线关系。

### (g) 选择性

对某一气体来说, 从误动作少、信赖性高的传感器才能获得高选择的灵敏度。对使用催化剂的传感器, 影响选择性的主要原因有催化剂材料和工作温度。一般地说, 仅使用半导体的传感器灵敏度是不高的, 更谈不上有很好的选择性。如前所述, 由于气体的传感机理就是在半导体表面上的氧化反应, 因此预计, 容易被氧化的气体, 甚至在低温时也会有很高的灵敏度。表 12-15 给出了使用单独的半导体( $\text{SnO}_2$ -Nb 体系薄膜)以及使用分别负载 Pt, Rh, Pd 等氧化铝催化剂(1wt%)时, 对不同气体测得的起始灵敏度和工作温度对灵敏度影响的结果<sup>[160]</sup>。

表 12-15 起始灵敏度的特点

温度	110°C				350°C				430°C			
	CO	异丁烷	CH <sub>4</sub>	乙醇	CO	异丁烷	CH <sub>4</sub>	乙醇	CO	异丁烷	CH <sub>4</sub>	乙醇
	1.0	1.0	1.0	1.2	1.5	1.8	1.0	13.0	1.9	3.3	1.1	15.0
Pd-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	26.5	1.0	1.0	17.0	2.2	15.0	3.7	23.0	1.1	11.0	7.5	2.6
Rh-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	160	1.0	1.0	230	1.1	46.0	2.0	150	1.0	1.5	1.6	1.3
Pt-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	230	1.0	1.0	78.0	1.1	32.0	2.0	110	1.1	14.0	3.2	1.3

CO、异丁烷、CH<sub>4</sub>: 200ppm; 乙醇: 100ppm。

由所得结果可见, 总体来说, 半导体对气体的灵敏度是随工作温度上升而增加的, 对乙醇的灵敏度在 430°C 达到最高值, 从使用

催化剂时的灵敏度特性来看,110℃时CO和乙醇,350℃时异丁烷的灵敏度最高。相反,乙醇在430℃的灵敏度却显著下降,Pd和Pt催化剂对CH<sub>4</sub>的灵敏度则有所提高。

#### (h) 稳定性

对目前使用的烧结式SnO<sub>2</sub>传感器,其在长期使用中的特性变化已有研究报告发表<sup>[167]</sup>。传感元件如图12-38(a)所示,在烧结SnO<sub>2</sub>上涂有催化剂Pd,为了增加机械强度还加入了少量的SiO<sub>2</sub>。从这种传感器对气体、特别是对H<sub>2</sub>的灵敏度的感度可以看到特性变劣的倾向。从各种分析结果可以获得,这是由于:①SnO<sub>2</sub>粒子的烧结;②Pd粒子的集聚以及③表面吸附羟基量的减少等所致。另外,对贵金属催化剂灵敏度之所以降低也可能是被特殊气体(例如硫化物)毒化引起的。

气体报警器(现在的保证使用期一般已达5年)在长期使用时需要经常在200~400℃加热,看来,如何抑制半导体以及催化剂的烧结是至关重要的课题。

以上详细介绍了半导体式传感器的总体情况,包括结构和各种性能。目前,这类传感器已在实际中大量使用,其中有烧结式SnO<sub>2</sub>传感器<sup>[168]</sup>、SnO<sub>2</sub>薄膜传感器<sup>[169]</sup>、ZnO系传感器<sup>[170]</sup>和Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系传感器<sup>[171]</sup>等,这里不再一一介绍了,读者可从有关文献中了解这些传感器的详细数据和实际使用情况。

#### (2) 催化燃烧式传感器

催化燃烧式传感器是检测可燃性气体在传感器表面上燃烧时由催化氧化反应产生的燃烧热的一种传感器。传感元件是在白金线圈上涂覆负载有高分散Pt、Pd等催化剂的氧化铝后经烧结而成[图12-45(a)]<sup>[172]</sup>。当气体在传感元件上燃烧而温度上升时,白金线的电阻即相应增大,由于电阻的增大值和气体的浓度成正比,所以可以用来测定气体的浓度。这种传感器的输出灵敏度不很大,因此需要将白金丝仅涂布载体氧化铝后烧结制成补偿元件,与传感元件一起按图12-45(b)所示线路组成电桥并使 $R_c \cdot R = R_c \cdot R_2$ 。这样,就可以选择一些固定电阻( $R_1, R_2$ )以提高A-B间的输出

灵敏度。所示线路可将表示浓度为零的输出随浓度变化进行调整，当周围有被检气体存在时， $R_1$  即行增大，变为  $R_1 + \Delta R$ ，将  $\Delta R$  按流过的电流分割，使  $\Delta R$  和气体浓度成比例，这样从输出端电流计的变化即可直接获得浓度的指示值。

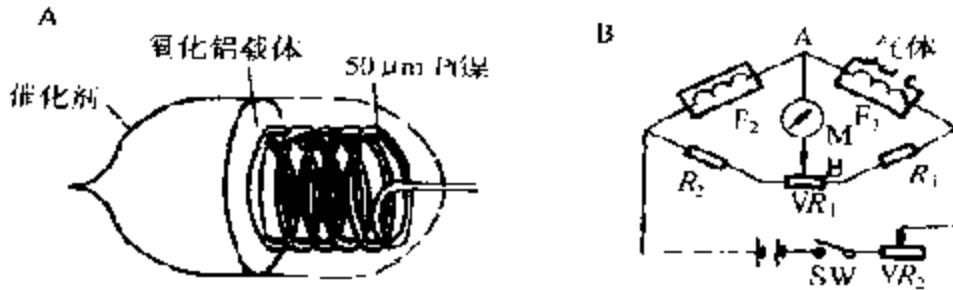


图 12-45 催化燃烧式传感器的结构(A)和检测线路(B)

(M: 检流计,  $F_2$  补偿元件;  $R_1, R_2$  固定电阻;  $VR_1, VR_2$  可变电阻  $F_1$  传感器)

催化燃烧式传感器和半导体式传感器相比，它对气体的灵敏度和应答速度都较差，但它具有如下优点：(a) 输出在气体的爆炸极限以下时和浓度成比例；(b) 精确度较高，再现性也较好；(c) 周围环境的温度、湿度的影响较小。

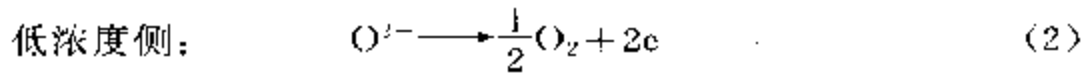
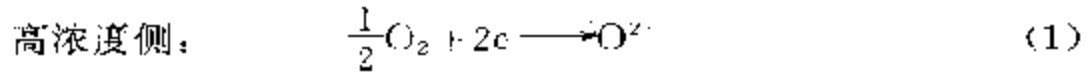
### (3) 热线半导体传感器

这是当氧化物半导体表面吸附气体、热导率和电导率发生变化时，通过测定白金线圈电阻变化的一种传感器。传感器的结构和催化燃烧式相类似，不过在白金线上涂覆  $\text{SnO}_2$  等氧化物半导体而后烧结而已。当可燃性气体吸附在氧化物半导体上后，由于半导体的电子浓度增加，热导率亦随之增大，结果是放热好的氧化物半导体的温度有所下降，白金丝的电阻也随之下降。这样，传感器的电阻将和白金丝线圈的电阻和半导体的电阻构成并联线路。这时如果在半导体中掺杂就可以获得不同的选择性<sup>[173]</sup>。检测线路和催化燃烧式传感器所用电桥完全相同。这种传感器具有如下特点：(a) 对气体的选择性并不十分满意；(b) 低浓度时输出变化较大；(c) 起始时稳定时间较短；(d) 使用寿命较长；(e) 小型化和节电。

### (4) 固体电解质式传感器



利用以稳定化氧化锆为代表的固体电解质的离子传导率开发的氧传感器可用在汽车上以控制燃料的燃烧过程。这种传感器系利用当稳定化氧化锆的两侧装有白金电极后在氧分压差的情况下,于数百摄氏度的高温下,就能在两极间产生电动势的性质(浓差电池)。电极反应可表示如下:



另外,电动势可用 Nerst 公式表示:

$$E = (RT/4F) \times \ln(P_{\text{O}_2c}/P_{\text{O}_2a}) \quad (3)$$

$P_{\text{O}_2c}$ ,  $P_{\text{O}_2a}$  分别表示高浓度侧和低浓度侧的氧分压。

如果将直流电输入固体电介质的两侧的电极上,那么,氧离子就会从阳极向阴极迁移(泵氧作用)<sup>[174]</sup>。这时,在阳极上发生的气体泄漏就会将多孔膜覆盖,这样一来,就有一个为通过多孔膜的氧的扩散速度所决定的有限电流值。显然,这样的值是由细孔的大小

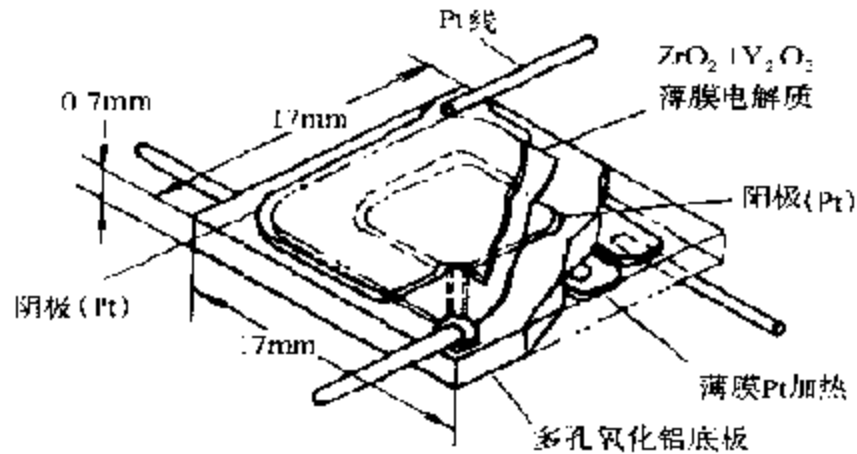


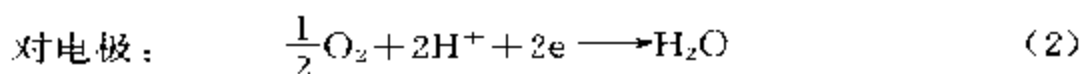
图 12 46 薄膜极限电流型氧传感器<sup>[20]</sup>

和周围环境中氧的浓度决定的。图 12 46 为试验中的一种极限电流型氧传感器,在电极上覆盖有微孔直径比氧分子平均自由程还小的多孔质氧化铝,当氧分子扩散时,由于分子和孔壁的相互作用而受 Knudsen 扩散所支配,因此,这样的传感器,在 600℃的工作

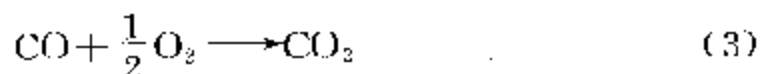
温度下,外加电压为 0.7V 左右时,可以在 0%~70%O<sub>2</sub> 的浓度范围内,极限电流值和氧浓度之间有非常好的直线关系。

#### (5) 定电位电解式传感器

这是在电极和电解质界面上保持特定的电位下测定气体电解时产生的电解电流的一种传感器。这种传感器是将氧化(或还原)作为工作电极,而将还原(或者氧化)作为对电极。这样一来,传感器就由使工作电极电位保持一定的参考电极和电解液所组成。同时,隔膜则为多孔的四氟乙烯。气体电解时,工作电极和对电极之间的反应可以下例说明<sup>[175]</sup>:



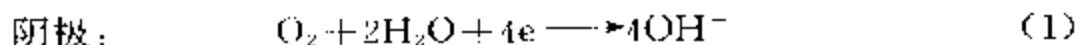
二式相加,得



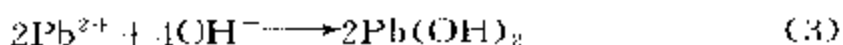
即 CO 和 O<sub>2</sub> 进行了氧化反应,这时工作电极和对电极之间流过的电流和气体的浓度成正比。

#### (6) 隔膜 Galvano 电池式传感器<sup>[176]</sup>

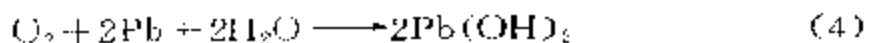
这种传感器和定电位电解质传感器一样,通过电解,由产生的电流检测气体。传感器在起电池作用时无需从外界加入电压,其结构由阴极(Pt 等贵金属)和阳极(Pb 等单质)以及膜和电解液所组成。通常用来检测氧,当氧从隔膜透过时,隔膜和阴极之间的电解液溶解,由于传感器的输出侧和负载成回路封闭的,所以在阴极上就会发生氧的还原作用:



而在阳极上则有反应:



总括反应则为:



当电流流过负荷的回路时,阳极的铅变成了氢氧化铅,这时消耗的铅与氧的浓度成正比,而电解电流则可从负荷抵抗两端的电压变化表示出来。

#### 四、家(电)用催化剂

近几年来,人类赖以生存的社会环境正在发生着深刻的变化。譬如,由于地球环境的日趋恶化和自然资源的逐渐枯竭,不仅已严重影响到人类的生产实践和社会经济的发展,而且也日益危及人类本身的生存。尽管如此,生活在现代文明社会中的个人和家庭,还是在不断追求着文明、安逸、舒适、健康的生活。为了达到这个目的,每个个人和家庭都负有消除环境污染、节约能源以及净化周围生活环境的职责。在这样的前提下,为每个家庭提供的现代生活设备,不仅要在形式上,从原来的重、厚、长、大转变成为轻、薄、短、小,追求尺寸小、种类多、讲究高空间效率和美观,以及在经济上追求寿命长、耐用、能重复使用和经济实惠。而且更重要的要注意到公害、环保、节能的要求,反映出高附加值的发展。为了满足上述家庭对环保、节能、净化的要求。近期的实践证明,看来应用家(电)用催化剂是一个特别行之有效的途径。表 12-16 列出国外现在已在家电界应用的催化剂类别,应用催化剂的机器和有关文献<sup>[177-190]</sup>。

表 12-17 则为和生活特别有关的机器所用催化剂的种类、组成、用途和使用范围等。图 12-47 则为一些家用催化剂外形的照片。表 12-17 中催化剂(A)~(C),由于使用了铅酸石灰为低温烧剂<sup>[179]</sup>,不仅扩大了催化剂的表面积,降低了成本和使产品标准化,而且还大大提高了催化剂的性能,使之具有消除家用燃烧炉排放气中 SO<sub>2</sub> 的功能。催化剂(D)系用六钛酸钾作为低温烧剂剂和催化燃烧用载体,因此可在比以往常用的堇青石类载体约低 300℃ 的低温下烧结。这在实用上可耐 1000℃,是一种可用于较高温的催化剂<sup>[181]</sup>。这样的家(电)用催化剂,如表 12-16 所示,已在人们生活中广泛使用<sup>[177,178]</sup>。

表 12-16 催化剂类型、应用领域和工业产品

催化剂应用领域		催化剂类型,组成		参考文献	
家用 催化 剂	烹调用 自净化 催化剂	搪瓷型 (低熔点玻璃)	借低熔点Li <sub>2</sub> 玻璃粘合的 $\gamma$ -MnO <sub>2</sub> , 分子筛和铁氧体	177,178	
		水玻璃型	借水玻璃粘合的Co, Mn, Fe 氧化物		
		涂料型(有机)	由有机粘合剂粘合的金属氧化物		
	环保催化剂	Panapure	A, B	由Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -水泥粘合的Fe, Mn, Zn 氧化物	179
			C	由Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -水泥粘合的TiO <sub>2</sub> , SiO <sub>2</sub> Pt, Pd的载体	
		堇青石型 Fermed 金属型	洗后用 $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Pt, Pd-载体)涂覆 洗后用 $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Pt, Pd-载体)涂覆		
	家庭用催化 燃烧器	250~500 C	氧化硅交联团	180	
		600~1000 C	Panapure D型(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub> , K <sub>2</sub> O, TiO <sub>2</sub> )或堇青石	181, 182	
		闪光加热器	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 载体, 负载在Ni-Cr 线表面上的Pt 催化剂	183	
		移动式暖炉	在玻璃纤维上负载的Pt 族催化剂		
催化蒸发器	氧化硅布, 负载Pt 族催化剂的陶瓷	184			
净 水 剂	家用净化剂	粉状活性炭	185		
	除Fe <sup>2+</sup> 、Mn <sup>2+</sup>	活性MnO <sub>2</sub> ( $\gamma$ -MnO <sub>2</sub> )锰盐	186		
	除腐植酸	活性MnO <sub>2</sub> ( $\gamma$ -MnO <sub>2</sub> )锰盐	187		
蓄 电 池 用	燃料电池	活性木炭, 电导性石墨, Pt-催化剂, 四氟乙烯	188		
	空气-Zn 蓄 电池	活性木炭, 电导性石墨, 活性MnO <sub>2</sub> ( $\gamma$ -MnO <sub>2</sub> )	188		
	维护自由型	载担Pt 族催化剂的陶瓷或炭	189		
工 业 用	CO <sub>2</sub> 气体激 光催化剂	Panapure C型(CO <sub>2</sub> →CO)节省CO <sub>2</sub> /He 气体	179		
	激光刀	Panapure C型, 激光刀催化剂, 针灸	179		
	氧化硅布 催化剂	氧化硅布上的Pt-催化剂	190		
	其他(溶剂 净化云NO <sub>x</sub> )	Panapure, A, B, C, D 净化电子材料, 电子部件以 及生产线上的废气	179		

表 12-17 家用催化剂的类型、组成、功能和应用

催化剂组成	Parapure(A)	Parapure(B)	Parapure(C)	Parapure(D)
	类型(1)	类型(2)	类型(3)	类型(4)
氧化锰	○	○	—	—
Zn-Fe-铁氧体	○	○	—	—
金属氧化物	○	○	—	—
铝酸·石灰	○	○	○	—
钨酸钾	—	—	—	○
熔融 SiO <sub>2</sub>	○	○	○	○
TiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	○TiO <sub>2</sub>	○Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
铂族催化剂	—	○	○	○
使用温度(°C)	200~500	200~700	200~850	200~1000
排放气体	焦炭、油雾、气味、石油雾、CO、HC、NO <sub>2</sub> 、O <sub>3</sub> 、净水	CO、HC、气味、油/气、燃烧烹调废气	CO、HC、NO <sub>2</sub> 、气味、油/气、燃烧废气	CO、HC、NO <sub>2</sub> 、气味、油/气燃烧废气
使用机器	烤炉、溶剂特别装置净水器	燃烧炉、烹调烤炉、木柴炉	汽车尾气催化剂、工业用催化剂、燃烧器	汽车尾气催化剂、工业用催化燃烧器

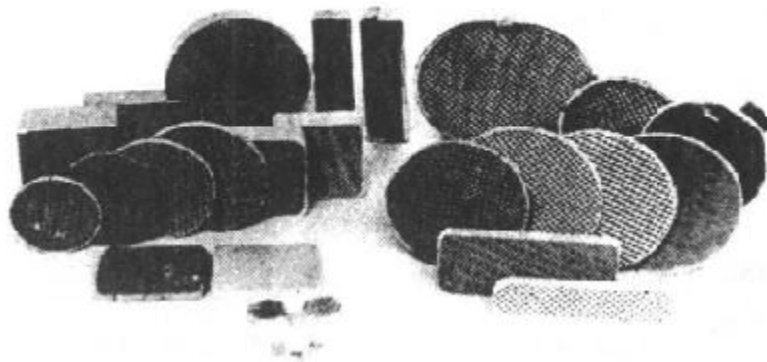


图 12-47 消费者已使用的催化剂产品

下面将首先介绍与生活特别有关的具有代表性的四类催化剂，即：

- (1) 用于家庭环保的催化剂；
- (2) 自身净化型催化剂；
- (3) 同时具有远红外线和催化功能的多功能发热体；
- (4) 催化燃烧器。

文中将对它们在开发过程中所研讨的课题、问题以及解决办法等作扼要的阐述。

## 1. 家(电)用环保催化剂<sup>[179]</sup>

家用环保催化剂的组成,制法等表 12-16 列出的文献中均有详细介绍,读者可以参阅。这里为了强调催化剂的这一新的应用领域将主要介绍催化剂的应用。

图 12-48(a)为在石油炉燃烧部分上部装有圆筒型催化剂的剖面图和在不折的密闭室中石油炉连续燃烧时的燃烧特性[图 12-48(b)]。

最近利用远红外线的各种机器受到了普遍青睐<sup>[191,192]</sup>。远红外线是眼睛见不到的波长为  $3\sim 25\mu\text{m}$  的一种红外线,这种红外线被特别称为远红外线。和通常的对流传热和传导传热相比较有可能大大改善热效率和提高热的附加价值(表现在加热物体的颜色、触觉、香味、臭味等味觉方面)。因此,像家(电)用催化剂就可以设计成同时兼有催化燃烧功能和远红外放射功能的材料。下面就介绍一下催化和远红外线功能之间的关系及其应用。

一般地说,人体以及人类生活周围物体的主要成分都很容易吸收远红外能量的。这就是说,人体、食品、衣料的组成能与这些物质吸收光谱相对应的远红外线发射发生共振吸收,这样一来,被加热物体就可能有很好的加热效果,已设计出的家(电)用催化剂其远红外发射能力要比金属的高数倍。下面介绍这样设计的材料及其应用。

图 12-49 为同时具有催化净化和远红外净化功能的烤炉的剖面。这种机器中用的催化剂是表 12-17 中的(c)类催化剂,它同时具有催化净化和热浸透性远红外发射功能,可以达到改善烹调速度和菜肴的味道等。以往用的烤(格栅)炉都是利用本生灯的青色火焰将不锈钢制

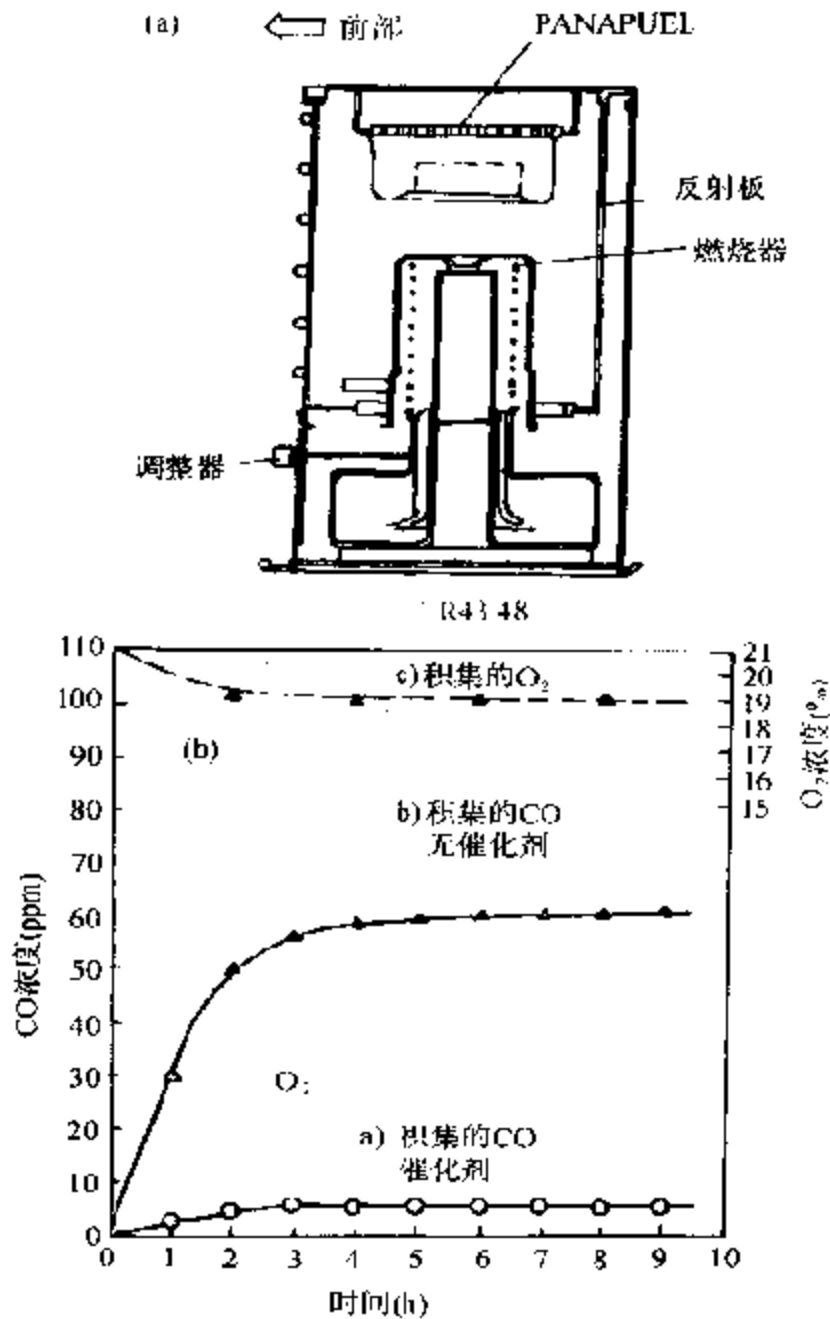


图 12-48 装有圆筒型催化剂的典型煤油炉的结构(a)和在 0.8 cycle/h 通风条件下, 在 28.9m<sup>3</sup> 房间内有无催化剂时 CO 的累积浓度(b)

成的赤热网加热, 来改变红外线波长的。由于所用不锈钢不能很好地

调节红外线的发射功率,因此,由盐分产生的氧化破坏作用十分严重。1985 年以来许多烤炉采用了如图 12-49 所示的催化剂,这样一来,除了具有净化排气的特点之外,还能同时达到通过红外线改善烹调特性和提高能量利用率的目的。

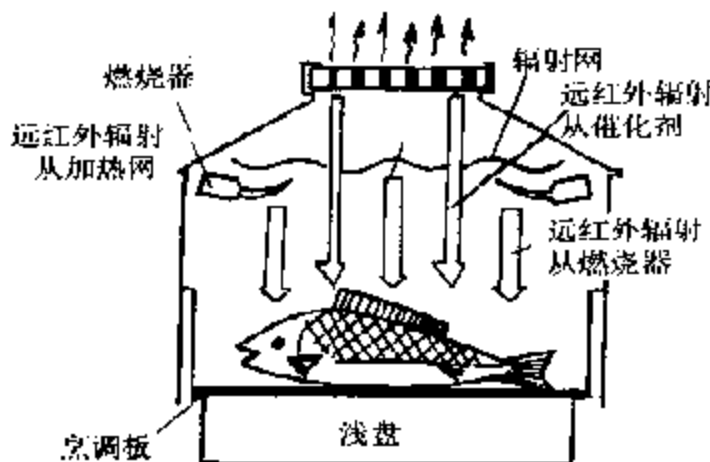


图 12 49 带有催化剂的烤炉结构

## 2. 烹调器用自净化催化剂<sup>[177,178]</sup>

自净化催化剂(self-cleaning catalyst, SC-催化剂)基本上由催化剂耐热性粘结剂和泥浆(多孔性)所组成,烧粘在开口式燃具内壁上后,这样的催化剂,例如在烹调鱼肉时即能将飞溅的油脂,在烹调过程中于烹调温度下通过催化氧化燃烧转化成水蒸气和二氧化碳,从而消除污染和臭味。如果 SC-催化剂由陶瓷质构成,那么,还能发射出如前所述的红外线,即有可能节省能量和改善菜肴味道。

正在开发中的一种 SC-催化剂,其组成如表 12 18 所示,这种催化剂是在考虑食品安全性的要求下使用了无铅的 Li-Si 系低软化点玻璃。图 12 50 还给出了用新法制成的覆盖有这种催化剂的燃具的剖面图。由于这种新制品的开发成功,有可能同时达到降低成本、提高功效和节能的目的。



表 12-18 用于铝酸化不锈钢上的搪瓷玻璃配方

原料	重量比	底料组成	重量%
SiO <sub>2</sub>	45.0	SiO <sub>2</sub>	45.0
Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> · 10H <sub>2</sub> O	38.3	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14.0
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	21.8	Na <sub>2</sub> O	19.0
KNO <sub>3</sub>	9.9	K <sub>2</sub> O	5.0
LiCO <sub>3</sub>	10.7	Li <sub>2</sub> O	4.0
CaCO <sub>3</sub>	5.4	CaO	3.0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10.0	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10.0

热膨胀系数:  $120-130 \times 10^{-7} \text{ C}^{-1}$  (30~380 °C)

转化温度(°C)  $T_g = 420 \pm 10$ ; 变形温度(°C)  $T_d = 450 \pm 10$

软化温度(°C)  $T_s = 535 \pm 5$ ; 密度( $\text{g}/\text{cm}^3$ )  $D = 2.30 \pm 0.05$

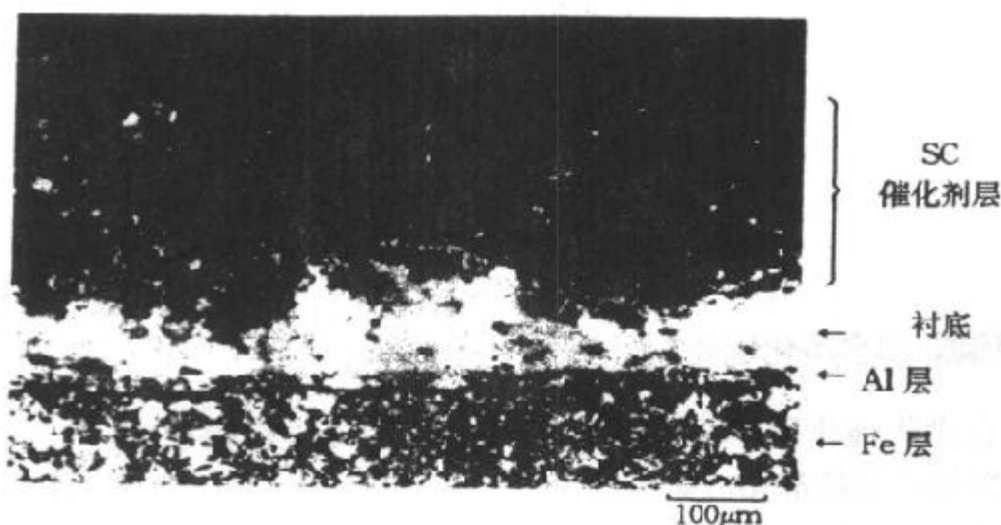


图 12-50 铝酸化不锈钢上涂覆搪瓷和 SC 催化剂后的剖面图

### 3. 多功能发热体(远红外线—净化恶臭)<sup>[193,194]</sup>

图 12-51 为 1990 年开发出的一种多功能发热体的外观照片和原理构成图。由于在石英管表面上形成了陶瓷性多孔质的关系,使近红外线的能量向远红外一侧转移,这样使之同时具有脱臭功能和远红外功能。这种多功能发热体对由人体发出的氨、异缬草酸以及醋酸等恶臭成分,如图 12-52 所示,即能通过催化燃烧有效地被净化。这种多功能发热体从 1991 年开始已在日本一家生产红外线暖炉的全部商品中所采用,而且获得了好评。

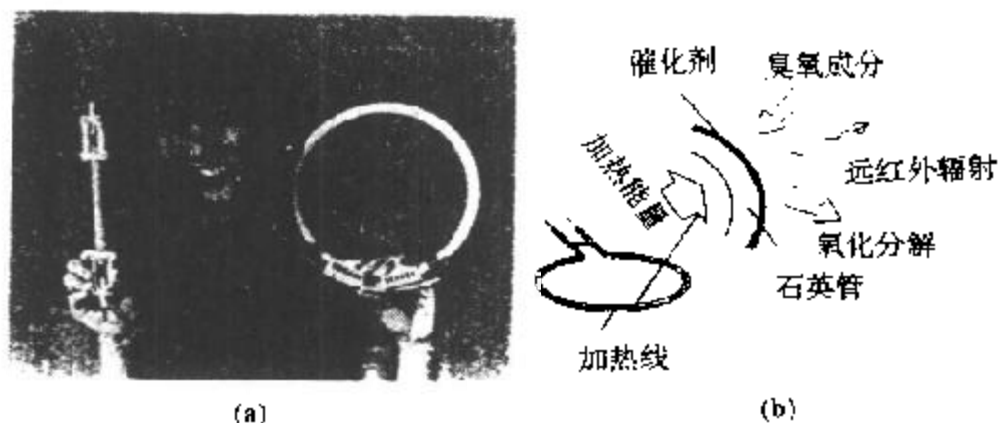


图 12-51 多功能电热器“katusu”的外观(a)和工作原理(b)

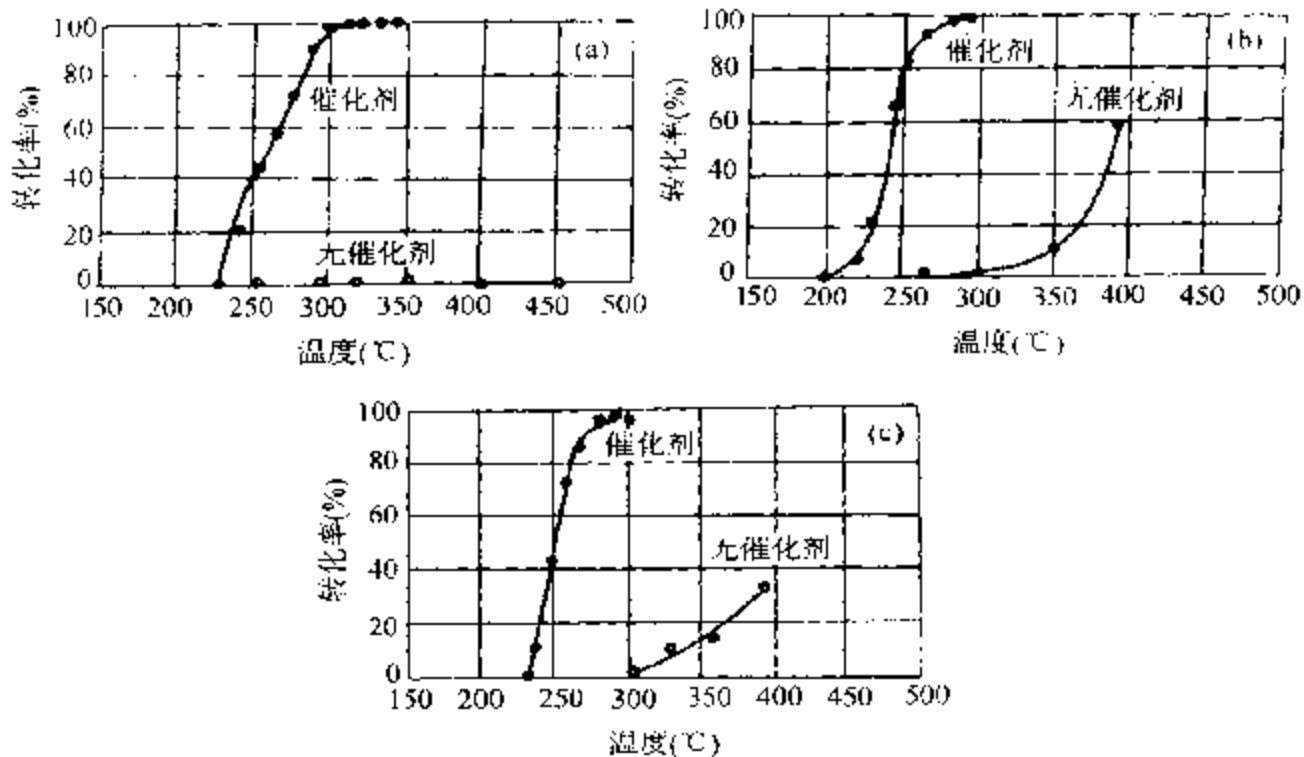


图 12-52 多功能加热器的催化除臭功能

(a) NH<sub>3</sub>, (b) 异徽草酸, (c) 乙酸

图 12-53 为家庭冰箱中用的多功能发热体的外观照片<sup>[194]</sup>。以往冰箱中使用的除霜装置都是在加热器表面涂覆一层以 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO 或分子筛为主成分的多孔性物质, 在这些多孔性物质上还负载有白金系催化剂。图示的多功能发热体的特点是对冰箱中发生的恶臭同时具有

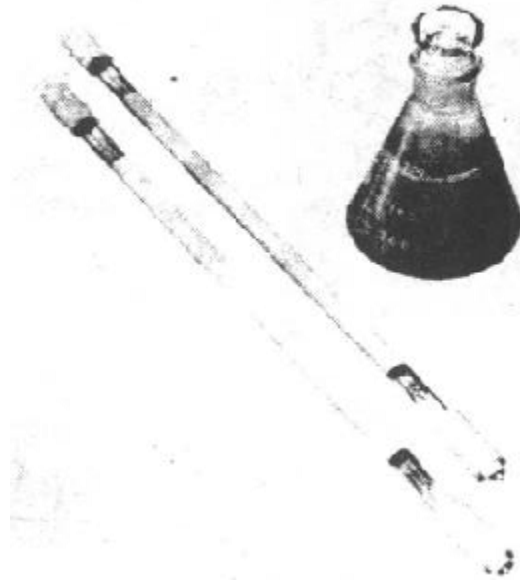


图 12-53 冰箱用多功能加热器的外形

吸附和氧化的功能。其组成主要也是具有具有吸附功能的  $Al_2O_3$  或分子筛, 和具有氧化功能的白金系催化剂。图 12 54 给出了这种发热体对混合臭气的吸附性能和氧化特性。由图可见, 吸附的臭气成分脱附时

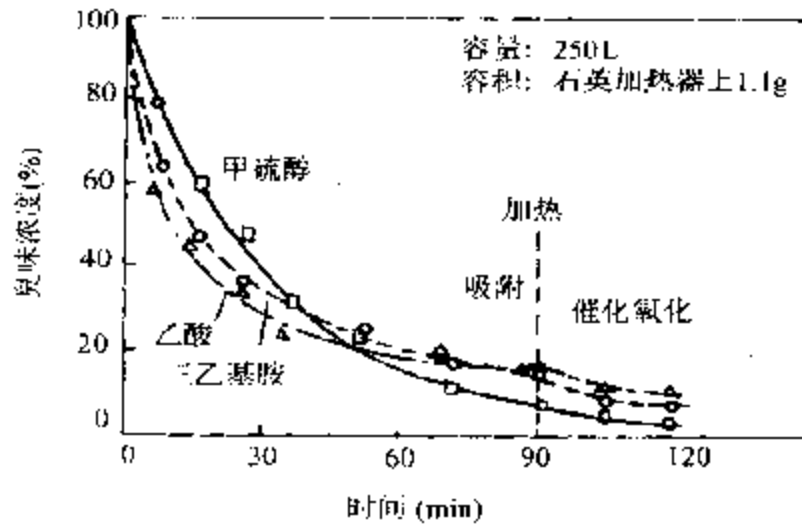


图 12 54 冰箱用多功能加热器的催化脱臭功能  
臭味浓度: 甲硫醇(1pp), 三乙基胺(6ppm), 乙酸(35ppm)

即被氧化净化,由于这一特点,所以在一般情况下总是先通过吸附除臭,然后再在除霜加热器工作时将脱附的臭气成分通过催化氧化除去并使之再生。过去是在冰箱中使用活性炭脱臭需要进行交换和再生的。

这种在“暖炉”和“冰箱”中使用的多功能发热体乃是在原有石英加热器外表面上涂覆上催化剂载体和催化剂而成,可以达到很好的效果。这里用的催化剂是通过制浆,再通过成型、干燥等简单工艺制成。为了最后确定成型用浆料的制备以及成品的价格和使用寿命,估计还需要数年时间。

#### 4. 催化燃烧炉<sup>[181, 182]</sup>

经过第二次能源危机之后,世界各国为了达到节能的目的都在千方百计地改进可以节能的家用石油燃烧炉。从室内环保角度出发,特别要改善 $\text{NO}_x$ 的排放量。作为解决的办法,就是要把在本章第一节之2中介绍过的催化燃烧扩大应用于家用燃烧炉中。

图12-55为一种已在使用中的家用燃烧炉的模型装置。首先介绍这种改良型家用燃烧炉的催化燃烧特性。催化剂表面的温度取决于燃烧速度,空燃比对此也有一定的影响。催化燃烧和通常的火焰燃烧相比较,燃烧排出的气体中 $\text{NO}_x$ 的含量几乎可接近于0,当空燃比为1:5远红外辐射率也有可能获得改善,可以提高2~3倍。如果燃烧能在催化剂表面温度 $800\sim 900^\circ\text{C}$ 进行,那么,还可以使 $\text{NO}_x$ 进一步降低和大大延长燃烧炉的使用寿命,这样,就有希望为将来家庭取暖提供一种小型的清洁能源。

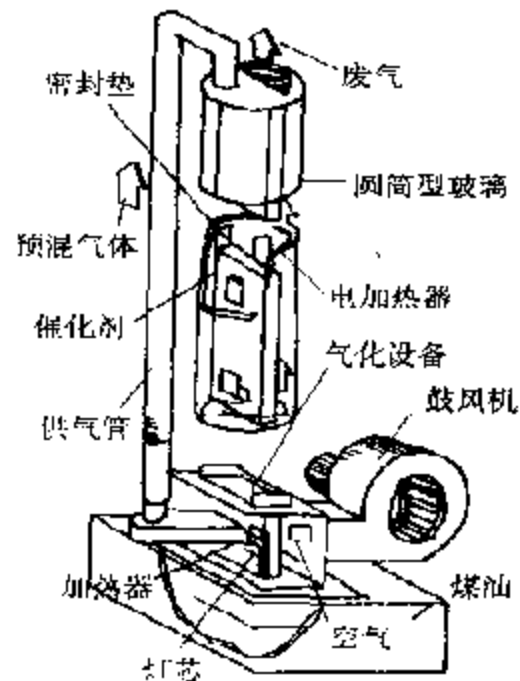


图12-55 家用催化燃烧炉的构型

看来,为了确认这种催化燃烧炉的实用、耐久和具有可使用长达15 000~20 000 h长寿命等特点还需要几年时间。另外,由于这种催化燃烧还有很好的远红外射线和清洁燃烧等特点,在用作野外无电源热机和在蔬菜保鲜装置中用作热源也是很有希望的。

### 选读参考书

- [1] J. O'M. Bockris, S. Sinivasan, *Fuel Cells, Their Electrochemistry*, McGraw Hill, New York, St. Louis, 1969.
- [2] M. Grätzel (Ed.), *Energy Resources Through Photochemistry and Catalysis* Acad. Press, New York, London, 1983.
- [3] D. Schuetzle, R. Hammerle (Eds.), *Fundamentals and Applications of Chemical Sensor*, ACS Symposium series 309, Am. Chem. Soc., Washington D. C.
- [4] 清田智郎著,化学センサ,共立出版株式会社,东京,1986.  
E. R. Becker, *Catalytic Emission Controls*, Environex Inc., 1991.
- [5] D. E. Ollis, H. Al-Ekali, *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*, Elsevier, Amsterdam, 1993.

### 参 考 文 献

- [1] 荒井弘通,触媒,31(7),505(1989).
- [2] 化学工工业,43(11),(1990).
- [3] 安藤洋平,触媒,31(8),548(1989).
- [4] R. A. Cox, S. A. Penkett, in S. Ibbike and A. J. Elshout (Eds.), *Acid Deposition*, Reidel, Dordrecht, 1983, p. 56.
- [5] 荒川裕则,触媒,31(8),558(1989).
- [6] 触媒,34(7),(1992).
- [7] M. J. Moline, F. S. Rowland, *Nature*, 249,810(1974).
- [8] 化学中的机会(Opportunities in Chemistry),中译本,p. 151(1986).
- [9] R. Zander, C. P. Rinsland, C. B. Fauner, R. H. Norton, *J. Geophys. Res.*, 92 D8,9836(1987).
- [10] M. McFarland, フロン問題対策技術,シーエムシー(1988),p. 7.
- [11] 水中有機汚染物分析译文集,第二松花江中有機汚染物探査协作组译,1982,p. 21.
- [12] J. N. Armstrong, *Appl. Catal.*, 1 221(1992).
- [13] 岩本正和,水野哲孝,触媒,32(7),462(1990).
- [14] 桥本和仁,藤嶋 昭,触媒,36(7),524(1994).

- [15] SRI Report, No. 63B, (March 1980), No63C, (Dec. 1989).
- [16] O. R. Berdizen, P. Schonybye, Presented at Sulfur'88 Conference, Vienna, Austria, 1988.
- [17] J. S. Yoo et al., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **31**, 1252(1992).
- [18] a. H. Bosch, F. Janssen, *Catal. Today*, **2**, 369(1988).  
b. 中岛史登, 触媒, **32**(4), 236(1990).
- [19] J. W. Byrne, J. M. Chen, and B. K. Soperouello, *Catal. Today*, **13**, 33 (1992).
- [20] 船曳正起, 山田贞二, 触媒, **31**(8), 566(1989).
- [21] 尾形敦, 化学と工業, **43**(4), 682(1990).
- [22] M. F. M. Zwinkels, S. G. Jans, P. G. Menon, T. A. Griffin, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **35**(3), 319(1993).
- [23] H. Arai, M. Machida, *Catal. Today*, **10**, 81(1991).
- [24] T. Ibusuki, K. Takeuchi, *J. Mol. Catal.*, **88**, 93(1994).
- [25] E. Richter *Catal. Today*, **7**, 93(1990).
- [26] W. T. Ma, J. L. Haslbeck, L. G. Neal, *Separation Technol.*, **1**, 195(1991).
- [27] 大桥正昭, 触媒, **29**(7), 598(1987).
- [28] K. C. Taylor, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **35**(4), 457(1993).
- [29] A. Cybulski, J. A. Moulin, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **36**(2), 179(1994).
- [30] 笠原光 , 平田敏之, 触媒, **36**(8), 501(1994).
- [31] 船曳正起, 山田贞二, 触媒, **31**(8), 566(1989).
- [32] 新庄, 松浦, 平山, 触媒, **36**, 133(1994).
- [33] S. Matsuda, A. Hirai, K. Arimura, H. Singo, *TOCAT*, **2**, T40(1994).
- [34] 津田敏雄, 触媒, **35**(8), 499(1993).
- [35] 指宿亮嗣, 触媒, **35**(8), 506(1993).
- [36] L. E. Marzer, *Catal. Today*, **13**, 13(1992).
- [37] 森川真介, 触媒, **34**(7), 458(1992).
- [38] 滝田祐作, 触媒, **34**(7), 475(1992).
- [39] D. E. Ollis, H. Al-Ekabi (Eds.), *Photocatalytic Purification and Treaties of Water and air*, Elsevier, Amsterdam, (1993).
- [40] 汤鸿管, 环境化学, **12**(5), 325(1993).
- [41] A. J. Appleby, F. R. Foulkes, *Fuel Cell Hand book*, Van Nostrand Reinhold, New York, (1989), p. 12, p. 284.
- [42] K. Kimshita, *Electrochemical Oxygen Technology*, John Wiley & Sons, New York, 1992, p. 158.
- [43] K. Strassper, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **94**, 1000(1990).

- [44] E. W. Justi, A. W. Winsel, *Kalte Verbrennung (Fuel Cell)*, Front, Stein  
er Verlag, GmbH, Wiesbaden, 1962. Chapter 2.
- [45] P. Stonehart, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **94**, 913 (1990).
- [46] K. Kishida, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **94**, 941 (1990).
- [47] W. Gupel, H. D. Wümbhofer, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **94**, 981 (1990).
- [48] A. Hamnett, S. A. Weeks, B. J. Kennedy et al., *Ber. Bunsenges. Phys.  
Chem.*, **94**, 1014 (1990).
- [49] 小沢止夫, 野崎健, 燃料電池とその応用, オム社, (1981).
- [50] I. D. Rastrick, U. S. Patent, 4 876 115 (1989).
- [51] S. Srinivasan, E. A. Ticianelli, C. R. Derouin, A. Redondo, *J. Power  
Sources*, **22**, 359 (1988).
- [52] S. Srinivasan, G. A. Velte, A. Parthasarathy, D. J. Manko, A. J. Appleby,  
*J. Power Sources*, **36**, 299 (1991).
- [53] E. A. Ticianelli, C. R. Derouin, S. Srinivasan, *J. Electroanal. Chem.*, **251**,  
275 (1988).
- [54] E. A. Ticianelli, C. R. Derouin, A. Redondo, S. Srinivasan, *J. Electrochem.  
Soc.*, **135**, 2209 (1988).
- [55] E. A. Ticianelli, J. G. Berry, S. Srinivasan, *J. Appl. Electrochem.*, **21**, 597  
(1991).
- [56] S. Mukerjee, S. Srinivasan, A. J. Appleby, *Electro. Chim. Acta*, **38**, 1561  
(1993).
- [57] M. S. Wilson, S. Gottesfeld, *J. Appl. Electrochem.*, **22**, 1 (1992).
- [58] E. J. Taylor, E. B. Anderson, N. R. K. Vliani, *J. Electrochem. Soc.*,  
**139**, 145 (1992).
- [59] 藤田唯耕, 谷川都夫, 電気化学, **53**, 812 (1985).
- [60] S. Srinivasan, D. J. Manko, H. Koch, M. A. Ensyetullah, A. J. Appleby,  
*J. Power Sources*, **29**, 367 (1990).
- [61] K. Prater, *J. Power Sources*, **29**, 239 (1990).
- [62] R. A. Lemons, *J. Power Sources*, **29**, 252 (1990).
- [63] V. Jalan, Extended Abstracts of the 161st Spring Meeting of the Electrochemi-  
cal Society, No. 354, p. 581 (1982).
- [64] 高須芳雄, 森田昌行, 松田好晴, 触媒, **26**(1), 7 (1984).
- [65] 吉多英明, 魚崎浩云, 嶋津克明, 触媒, **29**(7), 574 (1987).
- [66] M. Inaba, T. Kuroc, Z. Ogumi, et al., *Electrochim. Acta*, **38**, 1727 (1993).
- [67] W. Vielstich, *Brennstoffelemente*, Verlag Chemie, GmbH, Weinheim/Bergstr.,  
1965.

- [68] D. N. Bennion, C. W. Tobias, *J. Electrochem. Soc.*, **113**, 589, 593(1966).
- [69] 香山志郎, 向工大, 电气化学, **35**, 310(1967).
- [70] M. Matsumura, J. R. Selman, *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 1255(1992).
- [71] E. W. Justi, W. Scheibe, A. Winsel, DBP, 1 019 361(1954).
- [72] E. W. Justi, *J. Electrochem. Soc.*, **108**, 1073(1961).
- [73] W. G. Berl, *Trans. Faraday Soc.*, **39**, 253(1943).
- [74] 小林乔, 小関和雄, 富士时报, **55**, 595(1982).
- [75] W. R. Grove, *Phil. Mag. J. Sci.*, **21**, 417(1842).
- [76] S. H. Langer, H. P. Landi, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 3043(1963).
- [77] S. H. Langer, G. P. Sakellatopoulos, *Ind. Eng. Chem. Process. Res. Dev.*, **18**, 567(1979).
- [78] C. G. Vayenas, *R. D. Far. Sciences*, **208**, 593(1980).
- [79] C. G. Vayenas, S. I. Lebelis, C. C. Kyriazis, *Chemtech.*, July, 422(1991).
- [80] C. G. Vayenas, et al., *Catalysis Today*, **11**, 303(1992).
- [81] J. Pritchard, *Nature*, **343**, 592(1990).
- [82] M. Stoukides, *J. Catal.*, **70**, 137(1981).
- [83] C. G. Vayenas, D. Orman, U. S. Patent, 4 272 336(1981).
- [84] I. V. Yentakis, C. G. Vayenas, *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 996(1989).
- [85] S. Neophytides, C. G. Vayenas, *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 1925(1987).
- [86] N. Kiratais, M. Stoukides, *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 1925(1987).
- [87] K. Otsuka, K. Suga, I. Yamanaka, *Catal. Today*, **6**, 587(1990).
- [88] K. Otsuka, Y. Shimizu, I. Yamanaka, *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 2076(1990).
- [89] K. Otsuka, et al., *Catal. Lett.*, **3**, 365(1989).
- [90] C. R. Stafford, *Electrochim. Acta*, **32**, 1137(1987).
- [91] K. Otsuka, et al., *Electrochem. Soc.*, **138**, 3176(1991).
- [92] I. Yamanaka, K. Otsuka, *J. S. C. Faraday Trans.*, **89**, 1791(1993).
- [93] K. Otsuka, et al., *Nature*, **345**, 667(1990), *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 2381(1992).
- [94] I. Yamanaka, K. Otsuka, *Chem. Lett.*, 753(1988).
- [95] K. Otsuka, I. Yamanaka, *Electrochem. Acta*, **35**, 319(1990).
- [96] S. H. Langer, S. Yurekac, *J. Electrochem. Soc.*, **116**, 1228(1969).
- [97] S. H. Langer, K. T. Pate, *Nature*, **284**, 434(1980).
- [98] S. H. Langer, K. T. Pate, *Ind. Eng. Chem. Process. Res. Dev.*, **22**, 264(1983).
- [99] J. Lee, S. H. Langer, *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 3499(1992).



- [100] M. Stoukides, et al., *J. Electrochem. Soc.*, **131**, 839(1984).
- [101] C. G. Veyenas, et al., *J. Catal.*, **127**, 645(1991).
- [102] C. G. Veyenas, et al., *Nature*, **343**, 625(1990).
- [103] C. G. Veyenas, et al., *Appl. Phys.*, **A49**, 35(1989).
- [104] S. Neophytides, et al., *J. Catal.*, **118**, 147(1989).
- [105] O. B. Khrush, *Kim. i Kat.*, **34**(1), 18(1993).
- [106] M. J. Brown, N. D. Parkyns, *Catal. Today.*, **8**, 305(1991).
- [107] K. Otsuka, *Petrotech.*, **15**, 305(1992).
- [108] K. Otsuka, K. Futaya, *Electrochim. Acta*, **37**, 1135(1992).
- [109] K. Otsuka, K. Ishizuka, I. Yamataka, *Electrochim. Acta*, **37**, 2549(1992).
- [110] 大塚浩等, 触媒, **35**, 422(1993).
- [111] I. M. Lehn, 8th Intern. Congr. on Catal., Berlin(West)2-6, July, Vol. 1 (1984).
- [112] A. Fujishima, K. Honda, *Nature*, **238**, 37(1972).
- [113] A. J. Nozik, *Appl. Phys. Lett.*, **30**, 567(1977).
- [114] M. S. Wrighton, P. T. Wolczanski, A. B. Ellis, *J. Solid State Chem.*, **22**, 17(1977).
- [115] F. T. Wagner, G. A. Somorjai, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 5459(1980).
- [116] A. J. Bard, *J. Photochem.*, **10**, 59(1979); *Science*, **207**, 139(1980).
- [117] T. Kawai, T. Sakata, 7th Intern. Congr. on Catal. (1982).
- [118] S. M. Fang, B. H. Chen, J. M. White, *J. Phys. Chem.*, **86**, 3126(1982).
- [119] 佐藤真理, 电气化学, **53**, 9(1985).
- [120] A. B. Bulatov, M. I. Khicekel, *Izv. Akad. Nauk. SSSR. Ser. Khim.*, 1902(1976).
- [121] S. Sato, J. M. White, *Chem. Phys. Lett.*, **72**, 83(1980).
- [122] T. Kawai, T. Sakata, *Chem. Phys. Lett.*, **72**, 87(1980).
- [123] 山内经一, 佐藤真理, 日本化学志, 258(1981).
- [124] K. Domen, A. Kudo, T. Onishi, *J. Catal.*, **102**, 92(1986).
- [125] 佐藤真理, 日本化学会志, 1182(1983).
- [126] K. Domen, A. Kudo, T. Onishi, N. Kosagi, H. Kuroda, *J. Phys. Chem.*, **90**, 292(1986).
- [127] T. Sakata, S. Hashimoto, T. Kawai, *J. Phys. Chem.*, **88**, 5211(1984).
- [128] S. Sato, *J. Catal.*, **92**, 11(1985).
- [129] K. Yamaguchi, S. Sato, Proc. 7th Intern. Congr. on Catalysis, **E** 477(1984).
- [130] 佐藤真理, 表面, **28**, 427(1990).
- [131] B. Krentla, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 5985(1978).

- [132] E. Borgarello, J. Kiwi, E. Pelizzetti, M. Visca, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 6324(1981).
- [133] K. Yamaguti, S. Sato, *Nouv. J. Chem.*, **10**, 217(1986).
- [134] K. Kalyanasundaram, E. Borgarello, M. Grätzel, *Helv. Chim. Acta*, **64**, 362 (1981).
- [135] M. M. Taqui Khan, R. C. Bhardwaj, C. M. Jadhav, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1690(1985).
- [136] K. Sayama, A. Tanaka, K. Domen, K. Maruya, T. Onishi, *Catal. Lett.*, **4**, 217(1990).
- [137] A. Kudo, K. Sayama, A. Tanaka, K. Asakura, K. Domen, K. Maruya, T. Onishi, *J. Catal.*, **120**, 337(1989).
- [138] K. Domen, J. Yoshimura, T. Sekine, A. Tanaka, T. Onishi, *Catal. Lett.*, **4**, 539(1990).
- [139] K. Sayama, A. Tanaka, K. Domen, K. Maruya, T. Onishi, *J. Catal.*, **124**, 541(1990).
- [140] Y. Inoue, O. Hayashi, K. Sato, *J. Chem. Soc. Faraday Trans I*, **86**, 2277 (1990).
- [141] M. M. Khader, N. N. Lichtin, C. H. Vucous, M. Sulmeron, G. A. Somerjai, *Langmuir*, **3**, 503(1987).
- [142] Y. Inoue, T. Kubokawa, K. Sato, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1238 (1990).
- [143] S. Sato, J. M. White, *J. Catal.*, **69**, 128(1980).
- [144] K. Yamaguti, S. Sato, *J. Chem. Soc. Faraday Trans I*, **81**, 1237(1985).
- [145] S. Sato, *New J. Chem.*, **12**, 859(1988).
- [146] G. M. Pajonk, S. J. Teichner, J. E. Germain, Eds., *Spillover of Adsorbed Species*, Elsevier, Amsterdam(1983).
- [147] J. Kiwi, M. Grätzel, *J. Mol. Catal.*, **39**, 65(1987).
- [148] G. Munuera et al., *Espinos Proc. Canadian Symp. Catal.*, 9th, 335(1984).
- [149] 佐藤真坦, *化学工業*, **39**, 206(1988).
- [150] K. Watanabe, K. Ichimura, N. Inoue, I. Matsuura, *J. Phys. Chem.*, **90**, 866(1986).
- [151] S. Sato, J. M. White, *J. Phys. Chem.*, **85**, 592(1981).
- [152] M. V. Rao, K. Rajeshwar, V. R. Pal Verneker, J. Dubow, *J. Phys. Chem.*, **84**, 1987(1980).
- [153] P. Maruska, A. K. Ghosh, *Solar Energy*, **20**, 443(1978).
- [154] D. E. Scaife, *Solar Energy*, **25**, 41(1980).

- [155] 清山哲郎, 化学センサ, 共立出版株式会社, 东京, (1985).
- [156] T. Sakiyama, A. Kato, M. Nagai, *Anal. Chem.*, **34**, 1502(1962).
- [157] 田川尚义, 特开昭, 45-38200.
- [158] P. J. Shever, *Appl. Phys. Lett.*, **11** (8), 955(1967).
- [159] 洪谷达明, センサ技術, **2**(13), 65(1982); **3**(2), 57(1983); **3**(3), 55(1993).
- [160] 白鸟昌之, 表面科学, **10**(11), 925(1989).
- [161] 清山哲郎, 触媒, **20**(2), 80(1978).
- [162] S. R. Morrison, *Sens. Actuators*, **12**, 425(1987).
- [163] G. N. Advani, A. G. Jordan, *Mater. Sci. Eng.*, **41**, 99(1979).
- [164] 和田彦治, 山添昇, 清山哲郎, 日本化学会志, **10**, 1597(1980).
- [165] 江頭誠, 工業材料, **32**(11), 39(1984).
- [166] Y. Nakatani, M. Matsuoka, Proceeding of the 1st. Sensor Symposium, 108 (1983).
- [167] Y. Nakamura, K. Takanata, K. Ihokura, Proceeding of the 2nd. Intern. Meeting on Chem. Sensors, 197(1986).
- [168] 五百蔵弘典, セラシツ, クセンサ技術, 17(1982).
- [169] M. Shiratori, T. Sakai, M. Katsura, 同[13], 155(1986).
- [170] M. Shiratori, M. Katsura, 同[13], 119(1986).
- [171] 松岡道雄, 中谷吉彦, 大井戸彦文, *National Technical Report*, **24**, 261(1978), **25**(5), Oct. 1033(1979).
- [172] 自動車技術編集部編, やをしセンサ技術, (工業調査会).
- [173] 福井 清, センサ技術, **7**(13), 47(1987).
- [174] T. Takenuchi, I. Igarashi, *Chemical Sensor Technology*, 79(1988).
- [175] 片岡昭榮, 柴田幸南, 高橋清, 山崎弘郎, センサハニト, フツケ(培風館).
- [176] 関貞雄, センサ技術, **8**(8), 69(1988).
- [177] a. 西野 敦, 触媒, **26**, 7(1984); 電気化学, **57**, 13(1989); 表面科学, **11**, 53(1990).  
b. A. Nishino, *Catal. Today*, **10**, 107(1991).
- [178] A. Nishino, M. Ikeda, *Am. Ceram. Soc.*, **62**, 683, 685(1983).
- [179] A. Nishino, *New Materials of New Process Electrochemical Tech.* **1**, 114 (1981); Manganese Dioxide Symposium, No. 23, 2 Tokyo, (1980), p. 335.
- [180] 貞森博巳, 伊藤誠, 岡田治, 燃烧协会志, **67**, 834, 1052(1988).
- [181] 西野 敦, 第三回实用触媒セミナー-京大会館, 1989, p. 21.
- [182] 内田鉄卫, 実开昭 47-18670; 実願, 46-24600.
- [183] 大桥 一夫, 实用新案公报昭, 53-10781, 実开昭, 52-152392.
- [184] M. B. ベイピツカ 特开昭, 56-132906, G. Pat 1557290.

- [185] 西野敦他, 实新公, 55-51587.
- [186] A. Nishino, Y. Iura, et al., B. Pat. 133/827.
- [187] 中西 弘, 工业化学杂志, 70, 497(1967).
- [188] 柳原伸行 他, *Nat. Tech. Rep.*, 24, 370(1978).
- [189] 佐佐木, 力他, *Nat. Tech. Rep.*, 24(1978).
- [190] 若宫正行, 中村治时, 触媒, 21, 98(1979).
- [191] 西野 敦, *M. & E.*, 16, 126(1989).
- [192] 西野 敦, 工ネルギー, 资源, 10, 393(1989).
- [193] 西野 敦, *M. & E.*, 18, 78(1991).
- [194] 胁田, 小野沼本, 日化丽稿集, No. 2, 3E423592(1990).

# 英文缩写词汇

## 一、化合物、配体、自由基等

ac	乙酰(基) $\text{CH}_2\text{CO}$
acac <sup>-</sup>	乙酰丙酮阴离子
acacH	乙酰丙酮
acacen	1,2-双(1-戊氧基-2-亚氨基)乙烷
ADP	腺苷二磷酸
AIBN	偶氮双异丁腈
AMP	腺苷-磷酸
ANTI	3-乙酰基- <i>N</i> -二甲基苯胺磺
Ar	芳基
ATP	腺苷三磷酸
B(A <sup>-</sup> )	碱
B	金属卟啉类配合物中的轴向碱
bipy	2,2'-联吡啶
BPO	过氧化苯甲酰
Bu	丁基
Bz	苄基
CFCS	氯氟烃类
CHP	异丙苯基过氧化氢; 枯基过氧化氢
CoQ	辅酶 Q
COD 或 Cod	环辛二烯 1,5
COT 或 Cot	环辛四烯
Cyt	细胞色素
D	在酶氧化中共底物的氧化态
DH <sub>2</sub>	在酶氧化中共底物的还原态
dien	二烯基三胺
Diphos	1,2-双(二苯膦)乙烷
DMAC	<i>N,N</i> -二甲基乙酰胺
DMF	<i>N,N</i> -二甲基甲酰胺

DMK	丙酮(二甲酮)
DMSO	二甲基亚砜
E <sup>+</sup>	亲电子试剂
EBHP	乙基化过氧化氢
en	乙二胺
Et	乙基
FAD	黄素腺嘌呤二核苷酸,辅酶
FADH	FAD 的还原态
Fd	铁氧还蛋白
FMN	黄素单核苷酸,辅酶
FMNH	FMN 的还原态
H <sup>+</sup> , H <sub>2</sub> A, BH <sup>+</sup>	质子酸
Hb	血红蛋白
HEHP	高能铁硫蛋白
HMPA	六甲基磷(酸)酰胺
HRP	辣根过氧酶
HY	酸型 Y 分子筛
IM	咪唑
L	中性配体(常指磷) Lewis 酸
LTA	二氢硫酸转乙酰胺
M	金属
Mb	肌红蛋白
MCPBA	间氯过苯甲酸
Me	甲基
MEK	甲乙酮
NABA	5-硝基-4-乙酰基安息酸
NAD	烟酰胺腺嘌呤二核苷酸,辅酶 I
NADH	NAD 的还原态
NADP	烟酰胺腺嘌呤二核苷酸磷酸,辅酶 II
NADPH	NADP 的还原态
NAG	N-乙酰氨基葡萄糖
NAM	N-乙酰胞壁酸
NB	硝基苯
OAc	醋酸盐

OEP	八乙基卟啉基
OxyHb	氧化血红蛋白
Ⓟ	聚合物基团
P	卟啉基
PBA	过苯甲酸
PBI	聚 5(6)乙苯基咪唑
ph	苯基
PIM	聚 4(5)7,7-烯基咪唑
PNPA	对硝基苯乙酸酯
Pr	丙基
PVC	聚氯乙烯
Py	吡啶
Pyo	吡啶-N-氧化物
R	烷基
RcX	稀土 X 型分子筛
ReHX	稀土酸型 X 分子筛
RS	羟烷基
S	底物或溶剂
SH <sub>2</sub>	底物的还原态
SO/SO <sub>2</sub>	底物的氧化态
Salen	N,N-双(水杨撑)乙二胺
Saloph	N,N-双(水杨撑)-o-苯二胺
Salp-	双(3-水杨撑亚胺基丙基)胺
TCNE	四腈基乙烯
TAHP	特戊基化过氧氢
TBHP	特丁基化过氧氢
TPP	中-四苯基卟啉基
X	阴离子配体(常常指卤化物)

## 二、研究方法

AES	俄歇电子能谱
APS	外观电位能谱
CFSOBEO	晶体场-表面轨道-键能-键级法
EELS	电子能量损失能谱

EIS	电子撞击能谱
EPM	电子探针分析
EPR(esr)	电子顺磁共振(电子自旋共振)
ESD	电子激发解吸
EXAFS	外延 X 射线吸收精细结构
FEM	场发射显微镜
FIM	场离子显微镜
GC	色谱
FTIR	傅里叶变换红外
HREEL	高分辨电子能损能谱
IMMA	离子探针质谱分析
IADESD	离子角分布电子受激脱附
IR	红外
ISS	离子散射光谱
LEED	低能电子衍射
MS	质谱
NMR (nmr)	核磁共振
ORD	旋光色散
RHEED	反射高能电子衍射
SAM	扫描俄歇显微镜
SEM	扫描电子显微镜
SIMS	二次离子质谱
TD	热解吸
TEM	透射电子显微镜
TPD	程序升温脱附
TPR	程序升温还原(反应)
UPS	紫外光电子能谱
UV-Vis	紫外-可见光谱
XPS	X 射线光电子能谱(ESCA)
XRD	X 射线衍射

### 三、物理量和单位

A	电子亲和力
$H_{a,max}$	最大酸度



$I$	离子化位, 电离势
$k$	Boltzmann 常数
$S$	粘着系数
$\phi$	当量电离势
$\chi_i$	电负性
$\theta$	覆盖度
$\varphi$	脱出功
$K$	磁各向异性
$R_{临界}$	临界半径

#### 四、其 他

asym	非对称
bcc	体心立方
ccp	立方密堆积
CFSE	晶体场稳定化能
CFT	晶体场理论
CT	荷移
CUS	配位不饱和的
D-A	供-受
E	多面体棱数
EAN	有效原子序数
CNDO	全略微分重叠
F	多面体面数
ENDOR	电子核磁双共振
ee	对映体过量
ET	电子传递
EPA	电子对受体
EPD	电子对供体
$\Delta F$	自由能变化
FHM	Feuskt-Hall 法
$h$	Planck 常数
$H_B, H_O, H_R$	酸系数
hcp	六方密堆积
Hf	超精细结构

HOMO	最高已占分子轨道
Hyper	超
Hypo	低
K	Boltzmann 常数
$K^*$	透过系数
KCL	动力学链长
LCAO	原子轨道的线性组合
LFER	线性自由能关系
LFSE	配位场稳定化能
LHSF	液时空速
LUMO	最低未占分子轨道
MO	分子轨道
MOSE	分子轨道稳定化能
NVE	价电子数
PTC	相转移催化
$\Delta S$	熵变化
SCE	汞和甘汞电极
SCF	自洽场
SMSI	载体金属强相互作用
SOMO	(自由基)单独占有分子轨道
sym	对称
SW	散射波
TOF(TF)	转换频率
TS	过渡态
Y	多面体顶点数
$\Delta\phi$	功函数的变化

# 事物索引

- 二 画
- 二阶催化剂 325
- 三 画
- 马氏体 664
- 四 画
- 反应
- Diels-Alder ~ 119
- Doetz ~ 476
- Fischer-Tropsch ~ 199, 410
- Friedel-Crafts ~ 193
- Reppe ~ 379
- Catterman Koch ~ 194
- $\sigma$ - $\pi$  重排 ~ 306
- 区域选择插入 ~ 300
- 加氢 羟甲基化 ~ 416
- 加氧合成 ~ 378
- 电荷控制 ~ 119
- 齐聚 ~ 464, 475
- 氢化金属取代 ~ 300
- 氢甲酰化 ~ 378
- 羧基化 ~ 379
- 前线轨道控制 ~ 116
- 配体的配位和解离 ~ 291
- 配位配体的 ~ 312
- 氧化还原 ~ 256
- 氧化加成和还原消除 ~ 295
- 插入和挤出 ~ 300
- 酸-碱 ~ 137, 162
- 一般酸-碱 ~ 164
- 特殊酸-碱 ~ 168
- 碳化金属取代 ~ 300
- 碳烯插入 ~ 301
- 羰基化 ~ 379
- 季位消除 ~ 298
- 分子内-分子间 ~ 555
- 内酯环化 ~ 596
- 水煤气转化 ~ 1096
- 加氧 ~ 965, 988
- 非成层(成层)固(态)相 ~ 865
- 异构化 ~ 980
- 同位素交换 ~ 905
- 局部规整 ~ 867, 869, 885
- 尾气净化 ~ 1224
- 歧化 ~ 1111, 1177
- 芳构化 ~ 1088
- 环化 ~ 985, 1088
- 重整 ~ 979
- 氢解 ~ 986
- 氢甲酰化 ~ 1009
- 氮氧化和合成 ~ 1031
- 氧化 ~ 999
- 氧化脱氢齐聚 ~ 1163, 1183, 1259
- 氧化水合脱氢 ~ 1185, 1244
- 脱氧(环化) ~ 985
- 脱水 ~ 1024, 1054
- 裂解 ~ 1022, 1087
- 分离 ~ 862, 865
- 置换 间隙固溶 ~ 864
- 缩合 ~ 1046, 1089
- 电极

- 暗~ 1325  
 催化光~ 1333  
 敏化光~ 1333  
 氢转移~ 1357  
 羧化~ 1358  
 脱羧氟化~ 1358  
 氧基甲酰化~ 1360  
 外消旋化-- 1362  
 光学异构化-- 1362  
 几何异构化~ 1362  
 反式影响 241  
 反式效应 243  
 公司-方法  
   Monti Carline-- 24  
   Wacker-- 18,34,49  
   Phillip~ 24  
   Dow~ 345  
 方程式(关系式)  
   Arrhenius~ 71,90  
   Dennett~ 185  
   Brønsted~ 188  
   Brønsted-Debye~ 175  
   Debye-Hückel~ 176  
   Edwards~ 106  
   Hammett-- 102  
   Kirkwood~ 102  
   Langmuir~ 84  
   Magic~ 421  
   Maxwell~ 39  
   Michaelis-Menten~ 81  
   Newton~ 39  
   Polanyi-Comenon~ 103  
   Taft~ 102  
   Van't Hoff~ 69  
   Winstein-Grunwald~ 102  
 总反应速度-- 79  
 线性自由能~ 96  
 支撑中心 155  
 方法  
   Auger-光电子能谱~ 27,31  
   AES-自由离子能谱-- 28  
   EIS,电子碰撞能谱~ 28,31  
   ELS,能损能谱~ 28  
   EXAFS~ 32  
   FIREELS-- 33  
   LEED~ 31,404  
   Mössbauer谱-- 25  
   PES光电子能谱~ 27  
   PIES~ 27  
   Raman光谱~ 25  
   SIMS~ 33  
   TPD-- 25  
   UPS~ 31  
   UV-Vis~ 26  
   XPS(ESCA)~ 31  
   X光结构分析~ 25  
 电性测定~ 25  
 电子显微镜~ 25  
 电子探针显微分析-- 25  
 场发射~ 31  
 红外光谱~ 26  
 吸附~ 25  
 顺磁共振~ 25  
 核磁共振-- 25  
 酸性测定-- 25,181  
 热差热重分析~ 25  
 磁性测定~ 25  
 双电(荷)层 848,911  
 分子筛 684,693,1055  
 分子束 792  
 分子束取向生长(MBF) 792  
 分散度 921

中间双自团基 912  
不对称合成 619  
手性盒 593,595  
手性膜 646  
手性树脂 593  
反相界面(APB) 754  
双量子光电解 1403,1412  
火山型曲线 920  
切变面 705,721  
切变核 754  
切变结中间相 718  
六钛酸钾 1510  
双极 1310  
双子座 1455  
比较电位 1235  
化石燃料 1454  
月光开发计划 1459  
欠电位 1411  
天线叶绿素 1328  
无辐射内转化 1337  
分子轨道法 121,1334  
化学品-能量回产工艺 1470  
开路光电压 1390

## 五 画

功函数 20,141  
母体配合物 253  
半导体 20,776  
    n-型~ 20  
    p-型~ 20  
    本征 776  
    电子能带理论 777,856  
    宽能带 357  
    掺杂 726  
对离子 586  
对映体 593

对映体过剩(en) 593  
石(矿)  
    八面沸石 695  
    二水铝矿(Gibbsite) 1040  
    二羟铝石(Bayerite) 1040  
    毛沸石 1120  
    反氟石 675  
    方钠石 695  
    白沸石 686  
    石英(鳞石英) 682  
    闪锌矿 665,675  
    尖晶石(常式,反式) 675,683  
    刚玉 669,675  
    纤锌矿 675,796  
    丝光沸石 694  
    岩盐 669,675  
    金红石 669,675,1353  
    勃姆石(Boehmite) 1040  
    钙钛石 683,690  
    钨铋石 701  
    萤石 669,706  
    锐钛矿 675,1210,1353  
    (镁)橄榄石 1053  
    烧绿石 691  
    萤青石 1443  
    板钛石 1353  
布居参数 1061  
外延模板 1272  
甲基紫晶 1347,1434  
电子阱 239,334,338,531,568  
电子受激脱附(ESD) 920  
电子化合物 865  
电池  
    氢式太阳能 1390  
    光电化学 1387  
    半 1295

- 太阳能 1387  
 光化学 1366  
 光生伏打 1367,1415  
 光电解 1415  
 再生式光电化学 1387  
 液结式太阳能 1387  
 光电化学 1415  
 燃料 1455  
 光电化学储能 1398  
 薄层-(溶液)层 1307
- 电极**  
 标准 1295  
 偏压 1296  
 电位 1295  
 阳 1292  
 阴 1292  
 选择性 1316  
 扩散 1457
- 电子系统 1371  
 电子开关 1489  
 电子传递(ET) 119,1329  
 电子表面态 1298  
 电子集聚层 1298  
 电位调变法 1314  
 电荷密度 1293  
 平板电位 1298
- 六 画
- 共价催化 140  
 共价键 140  
 迁移现象 40  
 过渡态 63  
**机理**  
 Berry~ 275  
 Haber-Weiss~ 341  
 Langmuir-Hinshelwood~ 84
- Mars-Van-Krevelen~ 152  
 内层~ 262  
 外层-- 259  
 结构互变作用(异构)~ 274  
 流变(分子)~ 274  
 协同-- 298  
 同步消除~ 298  
 相加~ 317  
 切变 706,758  
 半氢化 945  
 全体或全无 975  
 同步 1094  
 协合 1094,1191,1223  
 协调 575  
 偶合松弛(间隙离子-晶格) 753  
 氧化-还原 570  
 “耙式” 1124  
 通控 1273  
 触发 575  
 碳化物 1010  
 键位移 984  
 表面还原 1486  
 双功能 1466  
 吸附 1466  
 堵塞 1466
- 传热**  
 传导 1513  
 对流 1513
- 因子**  
 填充 1373  
 理想 1373
- 扩散**  
 互 867,879  
 对 866,879  
 亚间隙 727  
 自 874,878

空间 881  
 空位 726,782,878  
 间隙 726,882  
 体相 881  
 表(界)面 881  
 散射 750  
 弛豫能 913,1338  
 亚基 558  
 阳碳离子 866,1048  
 阳离子取代可极性比 755  
 阴碳离子 1042,1044  
 阴多离子 699,1066,1240  
 再构作用 658,811  
 同多酸 680,699,1067  
 协合(同)作用 1191  
 多位理论 919  
 杂多酸(混合) 684,698,1067  
 合金化 665  
 当量酸中心 1077  
 自旋-品格弛豫 1210  
 自磁化分子 930  
 过剩负电荷 1052  
 过剩氧 1245  
 血红素 524  
     氯高铁 524  
 血红蛋白 517  
     氧合 549  
     脱氧 549  
 传感器  
     化学 1492  
     物理 1492  
     生物 1492  
     气体 1493  
     湿度 1493  
     氧 1493  
     空/燃比 1496  
     半导体 1495,1498  
     隔膜 Galvano 电池式 1509  
     定电位电解式 1508  
     催化燃烧式 1495,1506  
     固体 1496,1498  
     固体电解质式 1495,1507  
     热线半导体 1507  
 动态过程 46  
 自由高能级 27,28  
 自活化催化剂 328  
 光致电离 28  
 成对能 126  
 后继配合物 263  
 再生催化 321  
 光化学...极管 1485  
 光吸收 1335  
 光调节作用 1332  
 光敏剂 1325,1482  
 光化学增敏剂 1348  
 光矿化作用 1353  
 光电流密度 1411  
 光激载流子 1333,1339  
 光透发电子 1339  
 光电沉积法 1487  
 光溶作用 1485  
 光助电解 1403,1408  
 光致还原 1403  
 光致氧化 1403  
 光致离解 1403  
 光化学氧化剂 1432  
 地壳能源 1452  
 后串联体 1337  
 共振荧光 1337  
 导带 1412  
 价带 1412  
 还原势电位 1295

多功能发热体 1516

### 七 画

补偿效应 94

选择因子 58

局部科学 40

里德堡能级 28,29

轨道数能级 28

声子 40

冻结轨道能 236

形式氧化态 300

系数、值、常数

    Keltzmann 常数 72,97

    Michaelis 常数 83

    Planck 常数 72

    W 值 187

催化系数 188

逐级形成常数 226

总形成常数 226

传递系数 72

吸附

    化学 1006

    共 808,816

    协同 816,820

    物理 808

    竞争 817

吸附位 919

吸附热 990

吸附几率 792

折扣 804

抑制剂 575

场发射 911,967

铜(晶)隙电子 816

    原子 709

    离子 733,744,751

局部电荷 1261

串联酶组 53

位错 723,869

    刃型 723

    螺型 723

阿波罗 1455

赤鲜红 B 1348

空间电荷层 1484

空能级区域 1339

空穴系统 1371

吸光度 1334

吸光系数 1334

吸收禁阻区 1337

体系内穿越 1337

抗衡电荷 1407

### 八 画

极性共价键 114

极化子 40

供-受键 117,136

单齿配体 205

始态作用 236

终态作用 236

环离心机 278

细胞色素

    p-150~ 248

    h<sub>em</sub>~ 152,153

法则(定则)

    等动力学~ 96

    硬软酸碱~ 108,163,234

    光学选择~ 28

    独立电子近似~ 28

    Bronsted~ 188

    有效电子序数(EAN)~ 284

    15-16 电子~ 284

    反 Markownikoff ~ 372

    半(文)方 875



半径比 570  
 杠杆 666  
 转动对称性相同 819  
 单胞矢量类似 820  
 配位多面体 670  
 密堆积 660,819  
 静电原子价 671  
 量子活化 1326  
 表面 790  
   再构 791,796  
   洁净 791  
   排代 791  
   理想 791  
   能级 844,1336  
   增强拉曼光谱(SERS) 1309  
 表面电势 848,1182  
 表面偶极矩 850,911  
 表面电荷密度 848  
 表面导电性 847,853  
 表面 $\sigma$ 烷基 941  
 表面 $\pi$ -配合物 941  
 表面烯丙基 941  
 表面羟基 813,829  
 表面碳烯 1015  
 表面烯醇 1012  
 表面态 844  
   Tamm型 845  
   Shockley型 846  
 非弹性损失光谱 1210  
 金属间化合物 666  
 金属性氧化物 749  
 金属氧电位软度 756  
 金属卟啉(酞菁) 524,637  
 状态密度分布函数 774  
 线粒体氧化体系 573  
 线性自由能关系(LFER) 1100,1155,

1160  
 线面体法 925  
 固溶体 662  
   无限 662  
   代位式 662  
   互稳态 827  
   有限 662  
   真 1199  
   填隙式 1162  
 转换效率(TOP,TF) 561  
 变构剂 575

## 九 画

前线轨道 116  
 结合中心 155  
 活性中心 94,155  
 活性高分子 433  
 活化复合物 63  
 排斥力 41  
 亲电子试剂 114  
 促进能 237,299  
 退化形变 408  
 费密位 20  
 结  
   异质 1414  
   同质 1415  
   同型 1415  
   半导体-电解液 1365  
 前解离 1337  
 选择规则 1334,1336  
 泵氧作用 1508  
 弯液面 1293  
 绝对诱导率 1408  
 保护剂 1387  
 转移能 1344  
 面下相图 741

相干共生 1271  
相干相界面 1272  
复合效果 1191  
复合氧化物 1142  
复合活性部位 1150  
氨基酸残基 510  
活化剂 575  
活性清扫法 1017  
胺基气溶胶 548  
结合部位 553  
结构敏感 903,932,936,1145  
结构钝感 932,936,1147  
结构因素 835,919  
选择性  
    区域 645  
    对映 593  
    立体 645  
总形成常数 640  
逐级形成常数 640

十 画

配分函数 91  
配价键 136,201  
铁氧还蛋白  
    植物型~ 387  
    菌型~ 387  
离解吸附 141  
笼形结构 397  
效应  
    共协~ 317,319,321  
    补偿~ 96  
    定向~ 156  
    接近~ 156  
    诱导契合-- 155  
    盐~ 175  
    螯合~ 244

大环~ 247  
模板~ 251,428  
空间~ 252  
离子感应电界(ISFET) 1495  
量子尺寸(QSF) 1343  
相关 1344  
基体 1354  
负载 1355  
光电化学 1485  
氦气 1467  
屏蔽 1487  
立体 646  
边界层 771  
电子 635  
多齿 640  
取向 554  
肤集 853  
变构 575  
换近 554  
诱导契合 547,555  
稀释 637  
NEMCA 1473

原理

Woodward-Hoffmann 对称守恒~  
    108,302  
互补~ 65,143,271  
反应性的选择性~ 56  
Hund~ 126,405  
最大多重性~ 126  
Pauling 电中性-- 214,362  
Irving-Williams 稳定性序列~  
    229,334  
Franck-Condon-- 259  
互补 561  
半导体电子能带 777  
价键 769

间(填)隙电子 911  
均一化 1038,1266,1277  
配位场 747  
能量适应 920  
部位相斥 736  
弹性相斥作用 758  
晶体场 771  
烧结 870  
原聚体(protoner) 538  
载体 508,921,932  
配合物  
    金属高分子 624  
    荷移 933,1335  
配位不饱和性 807,813,1175  
配位部位 1174  
容需配林 1173  
容限因子 590  
氧化 939  
    2 电子 1138  
    4 电子 1138,1235  
    6 电子 1138,1236  
    14 电子 1138  
    CO 1151  
    SO<sub>2</sub> 1157  
    乙烯 1000  
氧化-还原 1139  
臭氧空洞 1434  
消除 NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub> 1441  
缺陷  
    本征 712  
    扩展 718  
    点 706,709  
    线 723  
    面 724  
    Frenkel 710  
    Schottky 710

缺陷化学方程 711  
缺陷能 718,806  
离子角分布受激脱附  
    (LADESD) 910  
能量相关图 1176  
胶束(倒转胶束) 586  
铂酸盐 704,1138,1262  
铁酸盐 1138,1219  
铁素体 664  
载流子 1371  
倒转层 1351  
离域状态 1338  
离子感应膜 1495

## 十一、西

阈现象 28  
旋子 40  
虚光子场 29  
巢形结构 397  
理论  
    半导体电子~ 14  
    能带~ 20  
    表面分子~ 21  
    绝对反应速度~ 72  
    分子轨道~ 118  
    干扰~ 98,107  
    催化力~ 13,79  
    运动传递~ 79  
    John-Teller~ 129  
    八隅体~ 283  
    晶体场~ 121  
    Marcus~ 262  
偏折 823  
脱出功 827,850  
脱激 1235  
粘着系数(\*) 792,809

强度常数( $k_{O_2}$ ) 975

假液相 1170

辅因子 516

有机 522

金属离子 531

辅酶

I 522

II 522

A 528

FH<sub>4</sub> 530

透光度 1388

能量变换效率 1456

偏压 1299

疏电的 1473

## 十二画

量子亏损 28

蛛网型结构 397

等动力学温度 96

疏水阱 546

疏水基团 563

晶体场分裂参数 124

晶面

低指数 804, 818, 909

高指数 804, 909

晶面取向 903

晶粒间界 707

晶体场-表面轨道-键能-键级法 912

超催化剂 325

超精细结构 684

超交换相互作用 1224

超顺磁性 930

超离子导体 734

超晶格结构 684, 720, 773

超电压 1411

缔合中心 715

缔合体 711

缔合吸附 141

奥氏体 364

葡聚糖 591

短路光电流 1390

循环伏安 1302

悬空键 564, 800, 1298

损耗层 1298

## 十三画

频率因子 95

催化剂

Ziegler Natta ~ 18, 19, 54, 435, 440, 442, 444, 456, 464, 478

Wilkinson ~ 18, 54

Sobco Co<sub>2</sub>, Co<sub>3</sub> ~ 23

重整 Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ~ 52

Cu-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)合成甲醇 ~ 24

钙钛矿型 ~ 18

尖晶石型 ~ 18

重石型 -- 13

超强酸 ~ 352

Nieuland ~ 477

化学 501

生物 501

杂化 580

锚定 530

自净化 1511, 1515

双骨架 1468

家(庭)片 1428, 1512

三攻 1443

半导体光 1484

催化

一般酸-碱 565

分子 1034

共价(亲电子、亲核) 566  
自 869,1129,1130  
择形 698,1110,1120  
相转移(离子对分配) 588  
配位 656,1185  
酸 碱 1034  
环保 1428,1437  
能源 1428,1452  
电 1291  
光(电) 1365  
光 1324  
电化学增强 1472  
催化基团 555  
催化燃烧 1441  
键  
共价键 563  
金属键 660,748  
悬空键 564,600  
疏水键 563  
盐键(离子键) 562  
微多相体系 1416  
微粒体 573  
微粒体氧化体系 573  
微畴 706,720,959  
锚定配体 641  
溢流 1489  
暗电流密度 1372  
烟灰 1446  
禁带 1489  
碰撞减活 1337  
零动能 1338

十四画

聚集体 54  
酸函数 181  
酸强度 181

酸  
一般~ 164,177  
特殊~ 168,177  
Lewis~ 163,193,202

碱  
一般-- 164,177  
特殊-- 168,177  
Hammett~ 182  
Lewis~ 163,205  
Schiff~ 249

磁子 54  
模式过程 40

模型  
Chart~ 148  
Dewar~ 216  
Hardy~ 390  
Van-Tamelen~ 392  
Volpin-Shur~ 391  
Volpin-Tamelen~ 392  
Illison~ 390  
表面分子~ 21  
丸盒 935  
气泡 875  
(反)溶流 935  
油滴(球蛋白) 541  
缺列 811  
离子晶体 669  
涂铺 935  
填满电子 854  
铈 848  
樱桃 667

稳定化能 1169  
磁各向异性 951  
磁化率 951  
碳烯 589,1001,1010,1122  
碳鎓离子 1048

碳氧键离子 1126

碳晶须 1479

酸-碱部位 1150

硝酸盐 1261

酶

双、单加氧酶 574

牛胰核糖核酸酶 554

牛血红细胞超氧离子歧化酶

(BSOD) 551

自适应酶 575

芳基硫酸酯酶 619

变构酶 675

细胞色素 P 450 单加氧酶 584

金属(结合)酶 531

质体蓝素酶 550

结合型酶 601

枯草杆菌酶 554

消化蛋白酶 508

胰凝乳蛋白酶 581

黄色酶 508

游离型酶 502

混合功能氧化酶 574

脲酶 508

铜蓝蛋白酶 550

简单酶 509

溶菌酶 541

羧肽酶 A 545

醇脂(醛化)酶 621

酶的专一性 502

酶的固载化 580

增强因子 1473

增强系数 1473

铅酸石灰 1510

十五 画

憎电子试剂 114

镉离子 1047

十六 画

螯合剂 207

螯合环 207

瞬时单位 1405

瞬时吸收光谱 1347

燃料电池

固体高分子型 1457

质子交换膜型 1457

碱型 1457

磷酸型 1457

熔融碳酸盐型 1453

固体电解质型 1458

十七 画以上

簇 960

激活剂 575

覆盖度 809

骤冷器 1348

激发了 1365

激发单重态 1334

激发三重态 1334

激发(脱激) 1334

其他

atactic 无规立体结构的 427

Aldox 反应 645

Arrhenius 图 737

Avogadro 常数 672

Bloch 状态(定律) 763,916

Bohr 磁子,半径 916,1201

Boltzmann 常数,分布 710,1473

Bohr-Ellner 循环 672

Bravais 单胞 798

Brönsted 法(规则) 616  
 Brownmillerite 结构 1228  
 Ballard 公司 1461  
 Bell 实验室 1397  
 Beer-Lamber 法则 1333  
 Broglie 波长 1343  
  
 Carbanion 阴碳离子 425  
 Carbene 碳烯 303,451  
 Carbonium ion 阳碳离子, 碳鎓离子 425  
 C<sub>1</sub> 化学 1007  
 CO<sub>2</sub> 处理 1447  
 Catex-法 1439  
 Clause 反应 1443  
  
 L Dopa 255  
*d*% 770  
*d* 电子 769,905  
 Debye 图 1201  
 Diels-Alder 二聚反应 596  
 Drude-Lorenz 经典力学 761  
 DOW-膜 1464  
 DeSO<sub>2</sub> 法 1439  
 Eley-Rideal 机理 945,1280  
 Exxon R&D 公司 934,938  
 Everitt-盐 1323  
  
 F 中心 838,1210  
 Fermi 分布,(函数)位,能( $E_F$ ) 717, 761,762,847  
 Fick 定律 726,878,879  
 Fridel 摆动 850  
 F T 合成 899,1005  
 Faraday 电流 1471  
  
 Fermi 位 1499  
 Goodrich-Gulf 公司 1220  
 Gouy Chapman 层 586  
 Grotthus-Dropper 规则 1326  
  
 H<sub>2</sub>-D<sub>2</sub> 交换 905,1098  
 Haber-Bosch 法 995  
 Hammett 规则指示剂 182,1078  
 Hartree Fork 自洽场 916  
 Hauffe-Schottky 法 707  
 Heitler-London 定域电子模型 857  
 Holm 离子交换法 1047  
 HSAB 法则 990  
 Hückel 分子轨道法 984  
 Hume Rothery 定律 566  
 Hill-效应 1483  
 Helmholtz 层(面) 1293  
  
 ICI 公司 1006  
 INDO 法 1009  
 ISO 合成 1006  
 ITO (Indium tin oxide) 1389  
 I. U. B (国际生物化学协会) 503  
 Immonium ion 425  
 Irving-Williams 序列 229,236  
  
 Jahn Teller 效应 786,1210  
 Jander 模型 865  
  
 Keggin 结构 699  
 KI(PH<sub>2</sub>) 法 1247  
 Koch 族 718  
 Koch-Cohen 族 742,746  
 Kröger-Vink 法 708

Langmuir(L) 单位 812  
 Langmuir 吸附 917  
 Langmuir-Hinselwood 机理 1004,  
 1181  
 Leftin-Hall 滴定法 1047  
 LFER 规则 1100,1156,1160,1256  
  
 Madelung 常数, 值 672  
 Magnesi 相 722,730  
 Mars-Van-Krevelen 机理 1139,1221  
 Maxwell-Boltzmann 速度分布 791  
 Michael 加成反应 593  
 Michael-Menten 方程 577,599,618  
 Mobil 公司 1063  
 Mott 转变 858  
 MTG 法 1064,1178  
 M C, M H, M CO, M O<sub>2</sub>, M-N<sub>2</sub> 940—  
 979  
 Meerwein-Powdow-Verley 还原 1356  
 Montreal 草案 1449  
  
 Neel 温度 1200,1203  
 Nerst 公式 1292  
 Nafion-膜 1459  
 NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>-法 1442  
  
 Oxenoid 氧原子 358  
 Oxentum ion 氧鎓离子 425  
 Omegatron 回旋质谱仪 1253  
  
 pH 影响 171  
 Pauli 原理 762  
 Petro-Tex 公司 1220  
 Poisson 函数 1211  
 Polyanyi 帕内-Evans 关系 1161  
 p-n-型 1414,1485  
  
 Poisson 公式(方程) 1293,1407  
 Poisson-Boltzmann-公式 1294  
 Prussian 蓝 1323  
  
 Rachardson 常数 1372  
 Roth 簇 743  
 Rubredoxin 387  
 Rydberg 能 1344  
  
 SASOL 公司 1006  
 Schiff 碱 568,582  
 Schottky 法, 缺陷 709  
 Schrödinger 方程 762  
 Schulz-Flory 分布 1022  
 Cernson 方程 1160  
 Seiyama 模型 1051  
 Sohio 公司 1137  
 Stern 层 586  
 Steven 型分子内重排 1126  
 Stirling 公式 713  
 Synthol (合成油) 1005  
 Sulphonium ion 硫代离子 425  
 Schottky 能垒 1298,1345,1387  
 Schiff 碱 1359  
 Stark-效应 1309,1312  
 Stark-Einstein 规则 1326  
  
 Tafel 公式 1377  
 Tammann 温度 870  
 Tanabe 模型 1050  
 Thiele 准数 1116  
 Thomas 模型 1018  
 TLK 模型 806  
  
 Vaska 配合物 351  
 Van der Waals 表面 1357



Vycor 玻璃 1331

Wilkinson 配合物 364

Wacker 法 638,1004,1169

Wagner 法 707

Weis 常数 ( $\theta$ ) 1215

Wilkinson 催化剂 645

Wood 表示法 796

Woodward-Hoffman 规则 1177

Wulff 结构定律 524

Wurtz-型 1375

X 分子筛 655

X 射线小角度散射 921

X 射线扩宽 931

Y 分子筛 695

ZSM 5 分子筛 691,693,1063

Zeise 盐 216

Z-型光合作用 1413

$\pi$ -键合配位 202

$\pi$ -酸配位 202

$\alpha\beta$  转化 946,980

$\beta$  吸附 941

$\beta$  笼 695

$\beta$  断键 1087,1106

$\beta$  褶片 537

$\beta\gamma$  翻转 950

$\gamma$  吸附 949

$\pi$  烯丙基(配合物) 907,980

$\pi$  螺旋 538

$\sigma$  键 907

$\delta$  相互作用 855

## 人 名 索 引

- Acres, T. G. K. 625  
 Adair, G. S. 578  
 Ahrlund, S. 230  
 Akimoto, M. 1003  
 Anderson, J. R. 984  
 Anderson, J. S. 723, 759  
 Anderson, O. K. 775  
 Anderson, R. B. 1012  
 Anderson, R. W. 916  
 Andersson, B. 749  
 Arherton, K. 832  
 Arrhenius, S. 71, 163  
  
 Baequerel, E. 1365  
 Baile, M. R. 1073  
 Baker, J. M. 752  
 Baker, H. T. K. 534, 938  
 Bains, M. D. 747  
 Баладин, A. A. 907, 919  
 Basolo, F. 1116, 1169  
 Batist, Ph. A. 1238  
 Betra, J. P. 961  
 Baumard, J. F. 757  
 Beeck, O. 905, 990  
 Bell, A. T. 928, 1017  
 Bell, P. S. 749  
 Berl, W. G. 1489  
 Bender, M. L. 195, 581  
 Bennett, J. F. 187  
 Benesi, H. A. 1079  
 Beran, S. 1124, 1126  
 Bertrand, E. F. 720  
 Berry, R. S. 275  
 Bertrand, J. A. 239  
 Berzelius, J. J. 11, 79  
 Bethe, H. A. 124  
 Biloen, P. 1016  
 Bient, R. 1208  
 Blakely, D. W. 805  
 Bloch, F. 763  
 Boer, J. H. De 857  
 Bond, G. C. 852, 905, 929, 948  
 Бору-Бруевич, B. J. 917  
 Boreckov, G. K. 1214, 1253, 1256  
 Boudart, M. 997, 1098  
 Brattain, W. H. 1365, 1376  
 Bremer, H. 1053  
 Breslow, R. 594  
 Breslow, D. S. 378  
 Briggs, G. E. 85  
 Brill, R. 997  
 Brönsted, J. N. 163  
 Brossat, C. 209  
 Brouwer, D. M. 1092  
 Bruice, T. C. 581  
 Бруштейн, P. X. 970  
 Buchner, E. 501  
 Burwell, Jr. R. L. 813, 1181  
 Busby, J. A. 1005  
 Buttle, P. D. 746  
 Butter, S. A. 1127  
 Byström, A. 1139

- Cashion, I. K. 918, 961  
 Catlow, C. R. A. 744, 747  
 Chance, B. 81  
 Chang, C. D. 1118  
 Challa, G. 641  
 Clatt, J. 230  
 Che, M. 838, 1172  
 Cheetham, A. K. 744, 746, 752  
 Clark, H. 1159  
 Clovifer, J. 1302  
 Cohen, J. B. 718, 743, 750  
 Сокольников, Р. В. 101, 318  
 Collman, J. P. 1031  
 Coluccia, S. 837, 839, 1098  
 Cordischi, D. 839  
 Corey, R. B. 534  
 Cormack, D. 1002  
 Cormerais, F. X. 1064  
 Cormeral F. X. 1124  
 Cosse, P. 1204  
 Cramer, R. 376  
 Cossat, P. 442  
 Csicsery, M. S. 1111  
 Cumingham, R. F. 658  
  
 Dalmon, J. A. 988  
 Darken, L. 879  
 Davisson, C. T. 908  
 Davies, N. R. 230  
 Delmon, B. 1274  
 Demuth, J. E. 945  
 Dent, A. L. 832, 1180  
 Dewar, M. I. S. 216  
 Deyrup, A. J. 182  
 Дитерсенкии, А. С. 104  
  
 Dellimore, D. 1070  
 Deyen, G. 961  
 Dewden, D. A. 783, 825, 826, 905,  
 914, 1166  
 Drago, R. S. 236  
 Dürr, H. 107  
 Dumesic, J. A. 931, 936  
 Durham, P. 758  
  
 EASTMAN, D. E. 918, 861  
 ЕРДОКНИМОР, В. Б. 931  
 Edwards, J. O. 106  
 Eisher, R. P. 942, 957, 1073, 1179  
 Ertl, G. 961, 997, 998  
 Эрдус, Я. Т. 1010  
 Evan, J. A. 446  
 Eyring, H. 72  
  
 Fassett, D. J. M. 916  
 Fender, B. E. F. 741, 744  
 Fick 726, 876  
 Finger, I. W. 673  
 Fischer, F. 1006, 1019  
 Fischer, E. 65  
 Floyd, J. M. 737  
 Frank, W. H. 902  
 Frenkel, J. I. 705, 709  
 ФРОНТ, Ф. М. 317  
 Fujishima, A. 1324, 1365  
  
 Gado, P. 759  
 Gadzak, J. W. 917  
 Gainer, G. 863  
 Galuzyka, J. 1017  
 Garner, W. E. 868  
 Garrott, C. G. B. 1365, 1376

Geenen, P. V. 1002  
 Gelbstein, A. I. 1255  
 Gemmer, L. P. 908  
 Gerisher, H. 1376, 1378  
 Gibb, T. C. 1225  
 Gibbs, G. W. 68  
 Gijonnes, J. 719  
 Gland, J. 969  
 Golodov, V. A. 1168  
 Goodcrough, J. B. 771, 786, 852, 914  
 Goodman, D. W. 43  
 Gould, E. S. 1168  
 Graham, D. C. 1293  
 Graetzel, M. 1491  
 Graess, B. B. 917  
 Grasselli, R. K. 1234, 1239, 1266  
 Greensfeld, B. S. 1195  
 Grimley, T. B. 861, 916  
 Grove, W. R. 1455, 1471  
 Groves, J. T. 583  
 Grubb, R. H. 632  
 Grunwald, E. 102  
 Grzybowska, B. 1238  
 Guericke, M. A. 749  
 Gutrie, P. 590  
  
 Haag, W. O. 1112, 1113, 1115  
 Haber, J. 1172, 1234  
 Haber, F. 150, 341, 995, 1239  
 Hazan, R. M. 673  
 Haldane, J. B. S. 85  
 Hall, C. K. 971  
 Hall, W. K. 1095, 1013, 1075  
 Haller, G. L. 936, 939  
 Hammett, L. P. 182  
 Hammond, G. S. 103  
  
 Happel, J. 1016  
 Happern, J. 363  
 Hardeveld, R. Van 923, 927  
 Hardy, R. W. F. 330  
 Hartog, F. 923  
 Hay, A. S. 346  
 Heck, R. F. 378  
 Heiba, E. I. 1122  
 Heises, R. R. 859  
 Hein, F. 306  
 Heland, G. 796  
 Heller, A. 1397, 1405, 1410  
 Helmbolz, L. 915  
 Henrici-Olive G. 1014  
 Henri, V. 81  
 Hockey, J. A. 1232, 1250  
 Hochstrasse, G. 801  
 Hoffman, B. 796  
 Hofman, K. 108  
 Horinti, J. 940  
 Horseley, J. A. 935  
 Hucknell, J. 1239  
 Hume-Rutherby, W. 665  
 Hyde, B. G. 769  
 Honda, K. 1324, 1365  
 Hubbard, A. T. 1307  
  
 Ichikawa, M. 33  
 Iguichi, E. 758  
 Imanishi, Y. 590  
 Ipatief, V. N. 988  
  
 Jaffe, H. H. 422  
 Jander, W. 865  
 Jin, Z. 1356  
 Jiru, P. 1124

Johnson, O. 754, 911, 1078  
 Johnson, K. J. 136  
 Jørgensen, S. M. 200  
 Joyner, R. W. 964, 1015  
  
 Kaminsky, W. 446  
 Katzer, J. R. 1920  
 Калущин, А. А. 1215  
 Kazusaka, A. 1184  
 Keggins, J. F. 699  
 Kehl, W. L. 1220  
 Kelley, M. J. 938  
 Kembal, C. 946  
 Kesmodel, L. L. 945  
 Keulks, G. W. 1232, 1250, 1274  
 Kirkwood, J. D. 102  
 Kirsh, Y. E. 600  
 Klier, K. 1021  
 Klopman, G. 107  
 Klotz, I. M. 340  
 Knowles, W. S. 255  
 Köch, F. 718, 743  
 Kölbel, H. 1006  
 Kaeding, W. W. 1127  
 Клар, З. 912  
 Kokes, R. J. 1180  
 Krevelen, D. W. Van 1138  
 Kuzyszowski, S. 1128  
 Kroger, F. A. 705  
 Крупинский, Ю. Ф. 931  
 Kuczyuski, G. C. 871, 1002  
 Kuger, E. L. 1183, 1190  
 Kwiatek, J. 370  
  
 Lambert, D. K. 1312  
 Landis, P. S. 1122  
  
 Lanyon, M. A. H. 970  
 Lee, B. Y. 1361  
 Leftin, H. P. 1075  
 Lewis, G. N. 163, 201, 283  
 Lewis, M. H. 749  
 Libavius, A. 13  
 Libiant, Z. 870  
 Liebig, J. F. 79  
 Lin, F. N. 1128  
 Little, L. H. 942, 944  
 Londer, J. W. 1188  
 Lowry, T. M. 330  
  
 Marcus, R. A. 262  
 Margoniski, Y. 908  
 Marinaga, M. 750  
 Mark, P. 855  
 Маркович, С. В. 933  
 Mars, P. 1138  
 Martine, G. 991  
 Massoth, F. E. 1207, 1227, 1252  
 Maturra, I. 1239, 1270  
 Матвеев, В. А. 1215  
 May, J. W. 971  
 McCarry, J. G. 1016  
 Meier, W. M. 1062  
 Melius, C. F. 854, 912  
 Menon, M. L. 82  
 Merrill, R. P. 912  
 Metzler, D. E. 582  
 Michaelius, L. 82  
 Michalak, J. 1362  
 Michida, M. 1101  
 Mimoun, H. 237, 1001  
 Misono, M. 1076, 1228  
 Mitscherlich, E. 79

Miyamoto, A. 1140  
 Melius, C. F. 854  
 Molina M. J. 1434  
 Morin, F. 855, 857, 858  
 Morrison, S. R. 860, 1379  
 Moro-Oka, Y. 1182, 1266, 1276  
 Moss, R. L. 1002  
 Миначев, К. М. 1066  
 Muetterties, E. L. 415  
 Mulliken, R. S. 163, 421  
 Muster, C. 415  
 Munclera, G. 1491  
  
 Nacc, D. M. 1107  
 Namba, S. 1112, 1114, 1116  
 Natta, G. 18  
 Navrotsky, A. 1218  
 Nieuland, F. J. A. 477  
 Nijama, H. 1189  
 Nishikawa, H. 640  
 Northrop, J. H. 508  
  
 Okamoto, Y. 1053  
 Olah, G. A. 1029, 1090  
 Olive, S. 1014  
 Ото, Y. 1129, 1130  
 O'Ferrall, A. A. 104  
 Оуэлли, Д. 1203  
 Ormont, B. F. 749  
 Ozaka, T. 1250  
 Overberg, C. G. 598, 608  
 Ostwald, W. 13, 57  
  
 Page, M. I. 536  
 Pandey, K. 801  
 Parry, E. P. 1073  
  
 Pasteur, L. 501  
 Paulener, R. J. 733  
 Pauling, L. 121, 143, 351, 534, 671,  
 673, 680, 769  
 Pearson, R. G. 109, 163, 231, 990,  
 1167, 1183  
 Pederson, K. 247  
 Peri, J. E. 1040, 1189  
 Perot, G. 1128  
 Peruz, M. F. 550  
 Pettit, R. 1018  
 Pichler, H. 1013  
 Pickett, P. E. 1124  
 Pimental, G. C. 1, 42  
 Pines, H. 1094  
 Pittman, C. U. 602  
 Polanyi, M. 940  
 Полтораки, О. М. 925, 929  
 Prichard, J. 1471  
 Prout, E. G. 869  
  
 Rado, M. 1168  
 Rostrick, I. D. 1463  
 Reed, T. H. 748  
 Rennard, R. J. 1221  
 Reppe, J. W. 251, 313, 379, 416  
 Resasco, D. E. 936  
 Reynolds, P. W. 914  
 Rienäcker, G. 1252  
 Riley, F. D. 741  
 Robinson, W. T. 209  
 Roelen, O. 378  
 Рогинский, С. З. 905  
 Ролтер, В. А. 933  
 Rogers, F. S. 1434  
 Romanowski, W. 924

Roney, B. R.	626	Sinfelt, J. H.	987
Rooney, J. J.	905, 951	СКИМОВ, А. В.	934
Roth, W. L.	743	Slater, J. C.	136
		Sleight, A. W.	1238
Sabatier, P.	79, 899, 988, 990, 1005	Smith, L. R.	692
Sachtler, W. M. H.	827, 974, 1017, 1252	Snell, E. E.	582
Sadeghi, H. R.	937	Sommerfeld, A.	761
Salvader, P.	1123	Somorjai, G. A.	33, 48, 803, 819, 992, 997
Sanderson, R. T.	143, 672, 1038, 1266	Sørensen, O. T.	736
Scarpello, D. A.	1221	Srinivasan, S.	1464
Schäfer, H.	868	ШЛОССЕР, Е. П.	929
Schmitz, F.	739	Steele, B. C. E.	737
Schrauzer, G. N.	251	Stephenson, I. M.	875
Shur, V. B.	391	Stewart, J. S.	1223
Schuit, G. C. A.	1221	Stone, F. S.	844, 1172, 1204
Schulz, H.	1013	Stoneham, A. M.	758
Schutzen, J. H.	641	Storch, H. H.	1012
Schuttky, W.	705, 709	Stoukides, M.	1471
Schwab, G. M.	932	Summer, J. B.	508
Schwann, T.	501	Sundquist, B. E.	924
Scott, W. R.	1224	Swabb, F. A.	1123
Seiyama, T.	501	Sweet, J. R.	1014
Selwood, P. W.	1224	Szabo, Z. G.	932
Sendereus, J. B.	1228		
Sexton, B. A.	938	Taft, R. W.	102
Sheeham, J. C.	584	Takatani, S.	937
Sheppard, N.	542	Tamaru, K.	48, 1130
Shimizu, T.	598	Tamele, M. W.	1078
Shibata, K.	1052	Tamm, I.	845
Shinkai, S.	995	Tansbe, K.	264, 1044, 1045, 1049, 1052
Shockley, W.	846	Tasker, P. W.	837
Short, D. R.	929	Tanster, S. T.	934
Sidgwick, W. V.	201, 283	Taylor, H. S.	20, 858
Siegel, S.	982, 1174, 1277	Темкин, О. Н.	317

Tench, A. J. 807, 838, 839  
 Thomas, C. L. 1048  
 Thomas, T. M. 32  
 Thomson, J. J. 860  
 Thornton, E. R. 104  
 Tulley, R. J. D. 755, 758  
 Tofield, B. C. 1224  
 Tolman, C. A. 252, 289, 461  
 Топчагов, К. В. 1122  
 Topcheva, I. N. 603  
 Trapnell, B. M. W. 988  
 Trimm, D. L. 1005  
 Tropsch, H. 1005, 1010  
 Frost, W. 774  
 Tsududa, E. 633  
 Turkevich, J. F. 945  
  
 Uchijima, T. 1244  
 Ugo, R. 240  
  
 Van der Berg, J. M. 1125, 1128  
 Van Vleet, J. A. 132  
 Vaska, L. 351  
 Vayenas, C. G. 1471  
 Venazi, L. M. 241  
 Venuto, P. B. 1122  
 Verwey, F. J. W. 857  
 Volpin, M. E. 391  
 Volta, J. C. 1149  
 Volz, S. E. 1118  
  
 Wade, K. 396  
 Wadsley, A. V. 760  
 Wagner, C. 705  
 Wagner, T. B. 658  
 Walke, P. L. 658  
  
 Watambe, D. 749  
 Wayland, B. B. 236  
 Weinberg, W. H. 853, 912  
 Weise, J. 159, 341  
 Weisz, P. B. 1111  
 Wells, D. 783, 1167  
 Wender, I. 1013  
 Werner, A. 200  
 Wheel, A. 58  
 Wilke, G. 254, 467  
 Wilkinson, G. 18, 364  
 Will, F. G. 1302  
 Wills, B. T. M. 751, 752  
 Winstein, S. 102  
 Wise, H. 1185  
 Wolls, M. W. J. 1270  
 Wolfsberg, M. 915  
 Woodward, R. B. 108  
 Уитман, А. В. 390  
 Wu, E. L. 1129  
  
 Yamanolo, Y. A. 299  
 Yao, H. C. 1188  
 Yashima, T. 1065  
  
 Зандман, Н. М. 929  
 Zatorski, W. 1128  
 Zecchina, A. 814, 1189  
 Землекина, Н. Д. 1010  
 Zielkowskii, J. 1148  
 Ziegler, K. 18, 435, 441  
  
 佐藤 175  
 石川 480  
 田中虔 1038  
 田部哲一 1043



# 英文缩写词汇

## 一、化合物、配体、自由基等

ac	乙酰(基) $\text{CH}_3\text{CO}-$
acac	乙酰丙酮阴离子
acacH	乙酰丙酮
acacacn	1,2-双(4-戊氧基-2-亚氨基)乙烷
ADP	腺苷二磷酸
AIBN	偶氮双异丁腈
AMP	腺苷-磷酸
ANTI	3-乙酰基-N-三甲基苯胺碘
Ar	芳基
ATP	腺苷三磷酸
$\text{B}(\text{A}^-)$	碱
B	金属卟啉类配合物中的轴向碱
bipy	2,2'-联吡啶
BPO	过氧化苯甲酰
Bu	丁基
Bz	苯基
C <sub>2</sub> CS	氯氟烃类
CUP	异丙苯基过氧化氢, 枯基过氧化氢
CoQ	辅酶 Q
COD 或 Cod	环辛二烯-1,5
COT 或 Cot	环辛四烯
Cyt	细胞色素
D	在酶氧化中共底物的氧化态
DH <sub>2</sub>	在酶氧化中共底物的还原态
dien	二乙烯基三胺
D:phcs	1,2-双(二苯磷)乙烷
DMAC	N,N-二甲基乙酰胺
DMF	N,N-二甲基甲酰胺

DMK	丙酮(二甲酮)
DMSO	二甲基亚砷
E <sup>+</sup>	亲电子试剂
EBHP	乙基化过氧氢
en	乙二胺
Et	乙基
FAD	黄素腺嘌呤二核苷酸, 辅酶
FADH	FAD 的还原态
Fd	铁氧还蛋白
FMN	黄素单核苷酸, 辅酶
FMNH	FMN 的还原态
H <sup>+</sup> , HA, BH <sup>+</sup>	质子酸
Hb	血红蛋白
HiHiP	高能铁硫蛋白
HMPA	六甲基磷(酸)酰胺
IIRP	辣根过氧酶
HY	酸型 Y 分子筛
IM	咪唑
L	中性配体(常指磷)
	Lewis 酸
LTA	二氢硫酸转乙酰酶
M	金属
Me	肌红蛋白
MCPBA	间氯过苯甲酸
Me	甲基
MEK	甲乙酮
NABA	3-硝基-4-乙酰基安息酸
NAD	烟酰胺腺嘌呤二核苷酸, 辅酶 I
NADH	NAD 的还原态
NADP	烟酰胺腺嘌呤二核苷酸磷酸, 辅酶 II
NADPH	NADP 的还原态
NAG	N-乙酰氨基葡萄糖
NAM	N-乙酰胞壁酸
NB	硝基苯
OAc	醋酸盐

OEP	八乙基卟啉基
OxyHb	氧化血红蛋白
Ⓟ	聚合物基团
P	卟啉基
PBA	过苯甲酸
PBI	聚 5(6)乙苯基咪唑
pb	苯基
PIM	聚 4(5)乙烯基咪唑
PNPA	对硝基苯乙酸酯
Pr	丙基
PVC	聚氯乙烯
Py	吡啶
Pyo	吡啶-N-氧化物
R	烷基
ReX	稀土 X 型分子筛
ReHX	稀土酸型 X 分子筛
RS	炔烷基
S	底物或溶剂
SH <sub>2</sub>	底物的还原态
SO/SO <sub>2</sub>	底物的氧化态
Salen	N,N-双(水杨撑)乙二胺
Saloph	N,N-双(水杨撑)-o-苯二胺
Salpr	双(3-水杨撑亚胺基丙基)胺
TCNE	四腈基乙烯
TAHP	特戊基化过氧化氢
TBHP	特丁基化过氧化氢
TPP	中-四苯基卟啉基
X	阴离子配体(常常指卤化物)

## 二、研究方法

AES	俄歇电子能谱
APS	外观电位能谱
CFSOBEO	晶体场-表面轨道-键能-键级法
EELS	电子能量损失能谱

EIS	电子撞击能谱
EPM	电子探针分析
EPR(csr)	电子顺磁共振(电子自旋共振)
ESD	电子激发解吸
EXAFS	外延 X 射线吸收精细结构
FEM	场发射显微镜
FIM	场离子显微镜
GC	色谱
FTIR	傅里叶变换红外
HREEL	高分辨电子能损能谱
IMMA	离子探针质量分析
IADESD	离子角分布电子受激脱附
IR	红外
ISS	离子散射光谱
LEED	低能电子衍射
MS	质谱
NMR(nmr)	核磁共振
ORD	旋光色散
RHEED	反射高能电子衍射
SAM	扫描俄歇显微镜
SEM	扫描电子显微镜
SIMS	二次离子质谱
TD	热解吸
TEM	传递电子显微镜
TPD	程序升温脱附
TPR	程序升温还原(反应)
UPS	紫外光电子能谱
UV-Vis	紫外-可见光谱
XPS	X 射线光电子能谱(ESCA)
XRD	X 射线衍射

### 三、物理量和单位

A	电子亲和力
$H_{a,max}$	最大酸度

$I$	离子化位, 电离势
$k$	Boltzmann 常数
$S$	粘着系数
$\phi$	当量电离势
$\chi_i$	电负性
$\theta$	覆盖度
$\varphi$	脱出功
$K$	磁各向异性
$R_{\text{临界}}$	临界半径

#### 四、其 他

asym	非对称
bcc	体心立方
ccp	立方密堆积
CFSE	晶体场稳定化能
CFT	晶体场理论
CT	荷移
CUS	配位不饱和的
D-A	供-受
E	多面体接数
EAN	有效原子序数
CNDO	全略微分重叠
F	多面体面数
ENDOR	电子核磁双共振
ee	对映体过量
ET	电子传递
EPA	电子对受体
EPD	电子对供体
$\Delta F$	自由能变化
FHM	Feuski-Hall 法
$h$	Planck 常数
$H_B, H_O, H_R$	酸函数
hcp	六方密堆积
Hf	超精细结构

HOMO	最高已占分子轨道
Hyper	超
Hypo	低
K	Boltzmann 常数
K*	透过系数
KCL	动力学链长
LCAO	原子轨道的线性组合
LFER	线性自由能关系
LFSE	配位场稳定化能
LHSF	液时空速
LUMO	最低未占分子轨道
MO	分子轨道
MOSE	分子轨道稳定化能
NVE	价电子数
PTC	相转移催化
AS	焓变化
SCE	饱和甘汞电极
SCF	自洽场
SMSI	载体金属强相互作用
SOMO	(自由基)单独占有分子轨道
sym	对称
SW	散射波
TOF(TF)	转换频率
TS	过渡态
Y	多面体顶点数
$\Delta\phi$	功函数的变化

# 事物索引

二 画  
二阶催化剂 325

二 画  
马氏体 664

四 画  
反应

Diels-Adler ~ 119  
Doetz ~ 476  
Fischer-Tropsch ~ 199,410  
Friedel-Crafts -- 193  
Reppe ~ 379  
Gatterman Koch ~ 194  
 $\sigma$ - $\pi$ 重排 ~ 306  
区域选择插入 ~ 300  
加氢-羟甲基化 ~ 416  
加氧合成 ~ 378  
电荷控制 ~ 119  
齐聚 ~ 464,475  
氢化金属取代 ~ 300  
氢甲酰化 ~ 378  
氢羧基化 ~ 379  
前线轨道控制 ~ 115  
配体的配位和解离 ~ 291  
配位配体的 ~ 312  
氧化还原 ~ 255  
氧化加成和还原消除 ~ 295  
插入和挤出 ~ 300  
酸-碱 ~ 137,162  
    一般酸-碱 ~ 164

    特殊酸-碱 ~ 168  
碳化金属取代 ~ 300  
碳烯插入 ~ 304  
羰基化 ~ 379  
季位消除 ~ 298  
分子内-分子间 ~ 555  
内酯环化 ~ 596  
水煤气转化 ~ 1006  
加氢 ~ 905,938  
非成层(成层)固(态)相 ~ 865  
异构化 ~ 980  
同位素交换 ~ 905  
局部规整 ~ 867,869,885  
尾气净化 ~ 1224  
歧化 ~ 1111,1177  
芳构化 ~ 1088  
环化 ~ 985,1088  
重整 ~ 979  
氢解 ~ 986  
氢甲酰化 ~ 1009  
氮氧化和合成 ~ 1034  
氧化 ~ 959  
氧化脱氧二聚 ~ 1163,1183,1259  
氧化水合脱氢 ~ 1185,1244  
脱氧(环化) ~ 985  
脱水 ~ 1034,1054  
裂解 ~ 1022,1087  
溶离 ~ 862,865  
置换-间隙固溶 ~ 864  
缩合 ~ 1046,1089  
电桥

暗~ 1325  
 催化光~ 1333  
 敏化光~ 1333  
 氢转移~ 1357  
 羧化~ 1358  
 脱羧氟化~ 1358  
 氨基甲酰化~ 1360  
 外消旋化~ 1362  
 光学异构化~ 1362  
 几何异构化~ 1362  
 反式影响 241  
 反式效应 243  
 公司-方法  
   Monti Cartine~ 24  
   Wacker~ 18,34,49  
   Philip~ 24  
   Dow~ 345  
 方程式(关系式)  
   Arrhenius~ 71,90  
   Bennett~ 185  
   Brønsted~ 188  
   Brønsted-Debye~ 175  
   Debye-Huckel~ 176  
   Edwards~ 100  
   Hammett~ 102  
   Kirkwood~ 102  
   Langmuir~ 84  
   Magic~ 421  
   Maxwell~ 39  
   Michaelis-Menten~ 81  
   Newton~ 39  
   Polanyi-Cemenos~ 103  
   Taft~ 102  
   Van't Hoff~ 89  
   Winstein-Grunwald~ 102  
 总反应速度~ 79

线性自由能~ 96  
 支撑中心 155  
 方法  
   Auger-光电子能谱~ 27,31  
   AIES-自由离电子能谱~ 23  
   EIS:电子碰撞能谱~ 28,31  
   ELS:能损能谱~ 28  
   EXAFS~ 32  
   HREELS~ 33  
   LEED~ 31,404  
   Mössbauer 谱~ 25  
   PES 光电子能谱~ 27  
   PIES~ 27  
   Raman 光谱~ 25  
   SIMS~ 33  
   TPD~ 25  
   UPS~ 31  
   UV-Vis~ 26  
   XPS(FSCA)~ 31  
   X 光结构分析~ 25  
   电性测定~ 25  
   电子显微镜~ 25  
   电子探针显微分析~ 25  
   场发射~ 31  
   红外光谱~ 26  
   吸附~ 25  
   顺磁共振~ 25  
   核磁共振~ 25  
   酸性测定~ 25,181  
   热差-热重分析~ 25  
   磁性测定~ 25  
 双电(荷)层 848,911  
 分子筛 684,603,1055  
 分子束 792  
 分子束取向生长(MBE) 792  
 分散度 921



中间双自由基 912  
 不对称合成 619  
 手性羧 593,595  
 手性膦 645  
 手性冠醚 593  
 反相界面(APB) 754  
 双量子光电解 1403,1412  
 火山型曲线 920  
 切变面 705,721  
 切变核 754  
 切变结中间相 718  
 六钛酸钾 1510  
 双极 1310  
 双子座 1455  
 比较电位 1295  
 化石燃料 1454  
 月光开发计划 1459  
 欠电位 1411  
 天线叶绿素 1328  
 无辐射内转化 1337  
 分子轨道法 121,1334  
 化学品-能量同产工艺 1470  
 开路光电压 1390

## 五 函

功函数 20,141  
 母体配合物 263  
 半导体 20,775  
   n-型~ 20  
   p-型~ 20  
   本征 776  
   电子能带理论 777,856  
   宽能带 857  
   掺杂 726  
 对离子 586  
 对映体 593

对映体过剩(ee) 593  
 石(矿)  
   八面沸石 595  
   三水铝矿(Gibbsite) 1040  
   二羟铝石(Bayerite) 1040  
   毛沸石 1120  
   反氟石 675  
   方钠石 695  
   白钨石 686  
   石英(鳞石英) 682  
   闪锌矿 665,675  
   尖晶石(常式,反式) 675,683  
   刚玉 669,675  
   纤锌矿 675,796  
   丝光沸石 694  
   岩盐 669,675  
   金红石 669,675,1353  
   勃姆石(Boehmite) 1040  
   钙钛石 683,690  
   铜铋石 704  
   萤石 669,706  
   锐钛矿 675,1210,1353  
   (镁)橄榄石 1053  
   烧绿石 691  
   蓝青石 1443  
   板钛石 1353  
 布居参数 1061  
 外延模板 1272  
 甲基紫晶 1347,1484  
 电子阱 239,334,338,531,558  
 电子受激脱附(ESD) 920  
 电子化合物 865  
 电池  
   湿式太阳能 1300  
   光电化学 1387  
   半 1295

- 太阳能 1387
  - 光化学 1366
  - 光生伏打 1367,1415
  - 光电解 1415
  - 再生式光电化学 1387
  - 液结式太阳能 1387
  - 光电化学 1415
  - 燃料 1455
  - 光电化学储能 1398
  - 薄层-(溶液)层 1307
  - 电极
    - 标准 1295
    - 偏压 1296
    - 电位 1295
    - 阳 1292
    - 阴 1292
    - 选择性 1316
    - 扩散 1457
  - 电子系统 1371
  - 电子开关 1489
  - 电子传递(ET) 119,1329
  - 电子表面态 1298
  - 电子集聚法 1298
  - 电位调变法 1314
  - 电荷密度 1293
  - 平板电位 1298
- 六 画
- 共价催化 140
  - 共价键 140
  - 迁移现象 40
  - 过渡态 63
  - 机理
    - Berry~ 275
    - Haber-Weiss~ 341
    - Langmuir-Hinshelwood~ 84
  - Mars-Van-Krevelen~ 152
  - 内层-- 262
  - 外层~ 259
  - 结构互变作用(异构)~ 274
  - 流变(分子)~ 274
  - 协同~ 298
  - 同步消除~ 298
  - 相加~ 317
  - 切变 706,758
  - 半氢化 945
  - 全体或全无 975
  - 同步 1094
  - 协合 1094,1191,1223
  - 协调 575
  - 耦合松弛(间隙离子-晶格) 753
  - 氧化-还原 570
  - "耙式" 1124
  - 遥控 1273
  - 触发 575
  - 碳化物 1010
  - 键位移 984
  - 表面还原 1486
  - 双功能 1466
  - 吸附 1466
  - 堵塞 1466
  - 传热
    - 传导 1513
    - 对流 1513
  - 因子
    - 填充 1373
    - 理想 1373
  - 扩散
    - 互 867,879
    - 对 866,870
    - 亚间隙 727
    - 自 874,878

空间 881  
 空位 726,782,878  
 间隙 726,882  
 体相 881  
 表(界)面 881  
 散射 750  
 弛豫能 918,1338  
 亚基 558  
 阳碳离子 866,1048  
 阳离子取代可极化 755  
 阴碳离子 1042,1044  
 阴多离子 699,1066,1240  
 再构作用 658,811  
 同多酸 680,699,1067  
 协合(同)作用 1191  
 多位理论 919  
 杂多酸(混合) 684,698,1067  
 合金化 685  
 当量酸中心 1077  
 自旋-晶格弛豫 1210  
 自磁化分子 930  
 过剩负电荷 1052  
 过剩氧 1245  
 血红素 524  
     氮高铁 524  
 血红蛋白 547  
     氧合 549  
     脱氧 549  
 传感器  
     化学 1492  
     物理 1492  
     生物 1492  
     气体 1493  
     湿度 1493  
     氧 1493  
     空/燃比 1496  
     半导体 1495,1498  
     隔膜 Galvano 电池式 1509  
     定电位电解式 1508  
     催化燃烧式 1495,1506  
     固体 1496,1498  
     固体电解质式 1495,1507  
     热线半导体 1507  
 动态过程 46  
 自由高能级 27,28  
 自活化催化剂 328  
 光致电离 28  
 成对能 126  
 后继配合物 263  
 再生催化 321  
 光化学二极管 1485  
 光吸收 1335  
 光调节作用 1332  
 光敏剂 1325,1482  
 光化学增敏剂 1348  
 光矿化作用 1353  
 光电流密度 1411  
 光激载流子 1333,1339  
 光诱发电子 1339  
 光电沉积法 1487  
 光溶作用 1485  
 光助电解 1403,1408  
 光致还原 1403  
 光致氧化 1403  
 光致离解 1403  
 光化学氧化剂 1432  
 地壳能源 1452  
 后带 1337  
 共振荧光 1337  
 导带 1412  
 价带 1412  
 还原势电位 1295

多功能发热体 1516

### 七 画

补偿效应 94

选择因子 58

局部科学 40

里德堡能级 28,29

轨道数能量 28

声子 40

冻结轨道能 236

形式氧化态 300

系数、值、常数

Boltzmann 常数 72,97

Michaelis 常数 83

Planck 常数 72

W 值 187

催化系数 188

逐级形成常数 226

总形成常数 226

传递系数 72

吸附

化学 1008

共 808,816

协同 816,820

物理 808

竞争 817

吸附位 919

吸附热 990

吸附几率 792

扭折 804

抑制剂 575

场发射 911,967

间(晶)隙电子 316

原子 709

离子 733,744,751

局部电荷 1265

串联酶组 58

位错 723,869

刃型 723

螺型 723

阿波罗 1455

赤鲜红 B 1348

空间电荷层 1484

空能量区域 1339

空穴系统 1371

吸光度 1334

吸光系数 1334

吸收禁阻区 1337

体系内穿越 1337

抗衡电荷 1407

### 八 画

极性共价键 114

极化子 40

供-受键 117,136

单齿配体 205

始态作用 236

终态作用 236

坏离心机 278

细胞色素

p-450~ 248

b,c-- 152,153

法则(定则)

等动力学~ 96

硬软酸碱~ 108,163,234

光学选择~ 28

独立电子近似~ 28

Brønsted~ 188

有效电子序数(EAN)~ 284

16 18 电子~ 284

反 Markownikoff~ 372

平(立)方 875

半径比 670  
 杠杆 666  
 转动对称性相同 819  
 单胞矢量类似 820  
 配位多面体 670  
 密堆积 660,819  
 静电原子价 671  
 量子活化 1326  
 表面 790  
   再构 791,796  
   洗净 791  
   排代 791  
   理想 791  
   能级 844,1338  
   增强拉曼光谱(SERS) 1309  
 表面电势 848,1182  
 表面偶极矩 850,911  
 表面电荷密度 848  
 表面导电性 847,853  
 表面 $\sigma$ -烷基 941  
 表面 $\pi$ -配合物 941  
 表面烯丙基 941  
 表面羟基 813,829  
 表面碳烯 1015  
 表面烯醇 1012  
 表面态 844  
   Tamm型 34b  
   Shockley型 846  
 非弹性损失光谱 1210  
 金属间化合物 666  
 金属性氧化物 749  
 金属氧电位软度 756  
 金属卟啉(酞菁) 524,637  
 状态密度分布函数 774  
 线粒体氧化体系 573  
 线性自由能关系(LFER) 1100,1156,

1150  
 线面体法 925  
 固溶体 662  
   无限 662  
   代位式 662  
   亚稳态 827  
   有限 652  
   真 1199  
   填隙式 1152  
 转换频率(TOF,TF) 561  
 变构剂 575

## 九 画

前线轨道 115  
 结合中心 155  
 活性中心 94,155  
 活性高分子 433  
 活化复合物 63  
 建序力 41  
 亲电子试剂 114  
 促进能 297,299  
 退化形变 408  
 费密位 20  
 结  
   异质 1414  
   同质 1415  
   同型 1415  
   半导体-电解液 1365  
 前解离 1337  
 选择规则 1334,1336  
 泵氧作用 1508  
 弯液面 1293  
 绝对诱导率 1408  
 保护剂 1387  
 转移能 1344  
 面下相图 741

相于共生 1271  
 相于相界面 1272  
 复合效果 1191  
 复合氧化物 1142  
 复合活性部位 1150  
 氨基酸残基 510  
 活化剂 575  
 活性清扫法 1017  
 胺基气溶胶 648  
 结合部位 553  
 结构敏感 903,932,936,1145  
 结构钝感 932,936,1147  
 结构因素 635,819  
 选择性  
     区域 646  
     对映 598  
     立体 646  
 总形成常数 640  
 逐级形成常数 640

## 十 画

配分函数 91  
 配价键 136,201  
 铁氧还蛋白  
     植物型~ 387  
     菌型~ 387  
 离解吸附 141  
 笼形结构 397  
 效应  
     共协-- 317,319,321  
     补偿~ 96  
     定向~ 156  
     接近~ 156  
     诱导契合~ 155  
     盐~ 175  
     螯合~ 244

大环-- 247  
 模板~ 251,428  
 空间~ 252  
 离子感应电界(ISFET) 1495  
 量子尺寸(QSE) 1343  
 相关 1344  
 基体 1354  
 负载 1355  
 光电化学 1485  
 氦气 1467  
 屏蔽 1487  
 立体 646  
 边界层 771  
 电子 635  
 多齿 640  
 取向 551  
 肽集 853  
 变构 575  
 接近 554  
 诱导契合 547,555  
 稀释 637  
 NEMCA 1473

## 原理

Woodward-Hoffmann 对称守恒~  
     108,302  
 互补~ 65,143,271  
 反应性的选择性-- 56  
 Hund~ 126,405  
 最大多重性~ 126  
 Pauling 电中性~ 214,362  
 Irving-Williams 稳定性序列~  
     229,334  
 Franck-Condon~ 259  
 互补 561  
 半导体电子能带 777  
 价键 769

间(填)隙电子 911  
均一化 1038,1266,1277  
配位场 747  
能量适应 920  
部位相斥 736  
非弹性相互作用 758  
晶体场 771  
烧结 870  
原聚体(protoimer) 538  
载体 508,921,932  
配合物  
    金属高分子 624  
    荷移 933,1335  
配位不饱和性 807,813,1175  
配位部位 1174  
容需配体 1173  
容限因子 690  
氧化 999  
    2 电子 1138  
    4 电子 1133,1235  
    6 电子 1138,1236  
    14 电子 1138  
    CO 1151  
    SO<sub>2</sub> 1157  
    乙烯 1000  
氧化-还原 1139  
臭氧空洞 1434  
消除 NO<sub>x</sub>,SO<sub>x</sub> 1441  
缺陷  
    本征 712  
    扩展 718  
    点 706,709  
    线 723  
    面 724  
    Frenkel 710  
    Schottky 710

缺陷化学方程 711  
缺陷族 718,806  
离子角分布受激脱附  
    (IADESD) 910  
能量相关图 1176  
胶束(倒转胶束) 586  
钨酸盐 704,1138,1262  
铁酸盐 1138,1219  
铁素体 664  
载流子 1371  
倒转层 1351  
离域状态 1338  
离子感应膜 1495

## 十一 画

阈现象 28  
旋子 20  
虚光子场 29  
巢形结构 397  
理论  
    半导体电子-- 14  
    能带-- 20  
    表面分子-- 21  
    绝对反应速度-- 72  
    分子轨道-- 118  
    微扰-- 98,107  
    催化刀-- 13,79  
    运动传递-- 79  
    Jahn-Teller-- 129  
    八隅体-- 283  
    晶体场-- 121  
    Marcus-- 262  
偏折 823  
脱出功 827,850  
脱激 1235  
粘着系数(\*) 792,809

强度常数( $k-\alpha_2$ ) 975

假液相 1170

辅因子 516

有机 522

金属离子 531

辅酶

I 522

I 522

A 528

FH<sub>4</sub> 530

透光度 1388

能量变换效率 1456

偏压 1299

疏电的 1473

## 十二 画

量子亏损 29

蛛网型结构 397

等动力学温度 96

疏水阱 546

疏水基团 563

晶体场分裂参数 124

晶面

低指数 804,818,909

高指数 804,909

晶面取向 903

晶粒间界 707

晶体场 表面轨道-键能-键级法 912

超催化剂 325

超精细结构 684

超交换相互作用 1224

超顺磁性 930

超离子导体 734

超晶格结构 684,720,773

超电压 1411

缔合中心 715

缔合体 711

缔合吸附 141

奥氏体 664

葡聚糖 591

短路光电流 1390

循环伏安 1302

悬空键 564,800,1298

损耗层 1298

## 十三 画

频率因子 95

催化剂

Ziegler-Natta ~ 18, 19, 54, 435,

440, 442, 444, 456, 464, 478

Wilkinson ~ 18, 54

Sohio C<sub>41</sub>, C<sub>49</sub> ~ 23

重整 Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ~ 52

Cu-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)合成甲醇--

24

钙钛矿型 ~ 18

尖晶石型 -- 18

重石型 -- 18

超强酸 ~ 362

Niculand -- 477

化学 501

生物 501

杂化 580

锚定 580

自净化 1511, 1515

双骨架 1468

家(庭)用 1428, 1512

三效 443

半导体光 1484

催化

一般酸-碱 565

分子 1034



共价(亲电子、亲核) 566  
自 869,1120,1130  
择形 698,1110,1120  
相转移(离子对分配) 588  
配位 856,1165  
酸-碱 1034  
环保 1428,1437  
能源 1428,1452  
电 1291  
光(电) 1365  
光 1324  
电化学增强 1472

催化基团 555

催化燃烧 1441

键

共价键 563  
金属键 660,748  
悬空键 564,800  
疏水键 563  
盐键(离子键) 562

微多相体系 1416

微粒体 573

微粒体氧化体系 573

微畴 706,720,959

锚定配体 641

溢流 1489

暗电流密度 1372

烟灰 1446

禁带 1489

碰撞减活 1337

零动能 1338

#### 十四画

聚集体 54

酸函数 181

酸强度 181

酸

一般~ 164,177

特殊~ 168,177

Lewis~ 163,193,202

碱

一般~ 164,177

特殊~ 168,177

Hammett~ 182

Lewis~ 163,205

Schiff~ 249

磁子 54

模式过程 40

模型

Chatt~ 148

Dewar~ 216

Hardy~ 390

Van-Tamelen~ 392

Volpin-Shur~ 391

Volpin Tamelen~ 392

Illius~ 390

表面分子~ 21

孔道 935

气泡 875

(反)溢流 935

油滴(球蛋白) 541

缺列 811

离子晶体 669

涂蜡 935

填隙电子 854

柱 848

婴儿 667

稳定化能 1169

磁各向异性 951

磁化率 951

磁烯 589,1001,1010,1122

碳烯离子 1048

碳氧键离子 1126

碳晶须 1479

酸-碱部位 1150

硝酸盐 1261

酶

双、单加氧酶 574

牛胰核糖核酸酶 564

牛血红细胞超氧离子歧化酶

(BSOD) 551

自适应酶 575

芳基硫酸酯酶 619

变构酶 675

细胞色素 P-450 单加氧酶 584

金属(结合)酶 531

质体蓝素酶 550

结合型酶 601

枯草杆菌酶 554

消化蛋白酶 508

胰凝乳蛋白酶 581

黄色酶 508

游离型酶 502

混合功能氧化酶 574

脲酶 508

铜蓝蛋白酶 550

简单酶 509

溶菌酶 541

羧肽酶 A 545

醇脱(醛化)酶 621

酶的专一性 502

酶的固定化 580

增强因子 1473

增强系数 1473

铝酸石灰 1510

### 十五 画

憎电子试剂 114

络离子 1047

### 十六 画

整合剂 207

整合环 207

瞬时电位 1405

瞬时吸收光谱 1347

燃料电池

固体高分子型 1457

质子交换膜型 1457

碱型 1457

磷酸型 1457

熔融碳酸盐型 1458

固体电解质型 1458

### 十七 画以上

簇 960

激活剂 575

覆盖度 809

骤冷器 1348

激发子 1363

激发单重态 1334

激发三重态 1334

激发(脱激) 1334

### 其他

atactic 无规立体结构的 427

Aldox 反应 645

Arrhenius 图 737

Avogadro 常数 672

Bloch 状态(定律) 763,916

Bohr 磁子,半径 916,1201

Boltzmann 常数,分布 710,1473

Born-Haber 循环 572

Bravais 单胞 798

Brönsted 法(规则) 616  
 Brownmillerite 结构 1228  
 Ballard 公司 1464  
 Bell 实验室 1397  
 Beer-Lambert 法则 1333  
 Bragg 波长 1343  
  
 Carbanion 阴碳离子 425  
 Carbene 碳烯 303, 451  
 Carbonium ion 阳碳离子, 碳烯离子  
 425  
 C<sub>1</sub> 化学 1607  
 CO<sub>2</sub>-处理 1447  
 Calox-法 1439  
 Clause-反应 1443  
  
 L-Dopa 255  
 d% 770  
 d 电子 769, 905  
 Debye 图 1201  
 Diels-Alder 二聚反应 596  
 Drude-Lorentz 经典力学 761  
 DOW 膜 1464  
 DeSO<sub>4</sub>-法 1439  
 Eley-Rideal 机理 945, 1280  
 Exxon R&D 公司 934, 938  
 Everitt-盐 1323  
  
 F 中心 836, 1210  
 Fermi 分布, (函数) 位, 能 ( $E_F$ ) 717,  
 761, 762, 847  
 Fick 定律 726, 878, 879  
 Fricke 摆动 350  
 F T 合成 899, 1005  
 Faraday 电流 1471  
  
 Fermi 位 1499  
  
 Goodrich-Gulf 公司 1220  
 Gouy-Chapman 层 586  
 Grotthus-Dropper-规则 1326  
  
 H<sub>2</sub>-D<sub>2</sub> 交换 905, 1098  
 Haber-Bosch 法 995  
 Hammett 规则指示剂 182, 1078  
 Hartree-Fock 自洽场 915  
 Hauffe-Schottky 法 707  
 Heitler-London 定域电子模型 857  
 Holm 离子交换法 1047  
 HSAB 法则 950  
 Hückel 分子轨道法 984  
 Hume-Rothery 定律 656  
 Hill-效应 1483  
 Helmholtz 层(面) 1293  
  
 ICI 公司 1000  
 INDO 法 1009  
 ISO 合成 1006  
 ITO (indium tin oxide) 1389  
 I U B (国际生物化学协会) 503  
 Immonium ion 425  
 Irving-Williams 序列 229, 236  
  
 Jahn Teller 效应 786, 1210  
 Jander 模型 865  
  
 Keggin 结构 699  
 KI(PH<sub>2</sub>) 法 1247  
 Koch 簇 718  
 Koch-Cohen 簇 742, 746  
 Kröger-Vink 法 708

Langmuir(L) 单位 812  
Langmuir 吸附 917  
Langmuir Hinselwood 机理 1064,  
1181  
Lefin-Hall 滴定法 1047  
LFER 规则 1100,1156,1160,1256  
  
Madelung 常数,位 672  
Magneli 相 722,730  
Mars-Van-Krevelen 机理 1139,1221  
Maxwell-Boltzmann 速度分布 791  
Michael 加成反应 593  
Michael-Menten 方程 577,589,618  
Mobil 公司 1063  
Mott 转变 858  
MTG 法 1064,1118  
M-C, M H, M-CO, M-O<sub>2</sub>, M-N<sub>2</sub> 940-  
979  
Meerwein-Powdrow-Verley 还原 1358  
Montreal 草案 1449  
  
Neel 温度 1200,1203  
Nerst 公式 1292  
Nafion-膜 1459  
NO<sub>x</sub>、SO<sub>x</sub>-法 1442  
  
Oxenoid 氧原子 358  
Oxonium ion 氧鎓离子 425  
Omegatron 同位素谱仪 1253  
  
pH 影响 171  
Pauli 原理 762  
Petro Tex 公司 1220  
Poisson 函数 1211  
Polyanyi-堀内-Evans 关系 1161  
p n 型 1414,1485

Poisson 公式(方程) 1293,1407  
Poisson-Boltzmann-公式 1294  
Prussian 蓝 1323  
  
Richardson 常数 1372  
Roth 筛 743  
Rubredoxin 387  
Rydberg 能 1344  
  
SASOL 公司 1006  
Schiff 碱 568,582  
Schottky 法,缺陷 709  
Schrödinger 方程 762  
Shulz-Flory 分布 1022  
Cameron 方程 1160  
Sciama 模型 1351  
Sohio 公司 1137  
Stern 层 536  
Steven 型分子内重排 1126  
Stirring 公式 713  
Synthol (合成油) 1005  
Sulphonium ion 硫代离子 425  
Schottky 能垒 1298,1345,1387  
Schiff 碱 1359  
Stark 效应 1300,1312  
Stark-Einstein 规则 1326  
  
Tafel 公式 1377  
Tammann 温度 870  
Tanabe 模型 1050  
Thiele 准数 1116  
Thomas 模型 1048  
TLK 模型 806  
  
Vasha 配合物 351  
Van der Waals 表面 1397

Vycor 玻璃 1331  
 Wilkinson 配合物 364  
 Wacker 法 638,1004,1169  
 Wagner 法 707  
 Weis 常数 ( $\theta$ ) 1215  
 Wilkinson 催化剂 646  
 Wood 表示法 796  
 Woodward Hoffman 规则 1177  
 Wulff 结构定律 924  
 Wurtz-型 1376  
  
 X 分子筛 695  
 X 射线小角度散射 921  
 X 射线扩宽 931  
 Y 分子筛 695  
 ZSM-5 分子筛 694,698,1063  
  
 Zeise 盐 216  
 Z-型光合作用 1413  
  
 $\pi$ -键合配位 202  
 $\pi$ -酸配位 202  
 $\alpha\beta$  转化 946,980  
 $\beta$  吸附 941  
 $\beta$  笼 695  
 $\beta$  断键 1087,1106  
 $\beta$  摺片 537  
 $\beta\gamma$  翻转 950  
 $\gamma$  吸附 949  
 $\pi$  烯丙基(配合物) 907,980  
 $\pi$  螺旋 538  
 $\sigma$  键 907  
 $\delta$  相互作用 855

## 人 名 索 引

- |                          |                                  |
|--------------------------|----------------------------------|
| Acres, T. G. K. 625      | Bertrand, E. F. 720              |
| Adair, G. S. 578         | Berry, R. S. 275                 |
| Ahrland, S. 230          | Bertrand, J. A. 209              |
| Akimoto, M. 1003         | Berzelius, J. J. 11, 79          |
| Anderson, J. R. 984      | Bethe, H. A. 124                 |
| Anderson, J. S. 723, 759 | Biloen, P. 1016                  |
| Anderson, O. K. 775      | Bienent, R. 1208                 |
| Anderson, R. B. 1012     | Blakely, D. W. 805               |
| Anderson, R. W. 916      | Bloch, F. 763                    |
| Andersson, B. 749        | Boer, J. H. De 857               |
| Arberton, K. 832         | Bond, G. C. 652, 905, 929, 948   |
| Arrhenius, S. 71, 163    | Бонн-Бруенна, В. Л. 917          |
| <br>                     | Борсчков, С. К. 1214, 1253, 1256 |
| Bacquetal, E. 1365       | Boudart, M. 997, 1098            |
| Baila, M. R. 1073        | Brattain, W. H. 1365, 1376       |
| Baker, J. M. 752         | Bremer, H. 1053                  |
| Baker, R. T. K. 934, 938 | Breslow, R. 594                  |
| Banus, M. D. 747         | Breslow, D. S. 378               |
| Баландин, А. А. 907, 919 | Briggs, G. E. 85                 |
| Bassoio, F. 1, 16, 1169  | Brill, R. 997                    |
| Batist, Ph. A. 1238      | Brönsted, J. N. 163              |
| Batra, J. P. 961         | Brosset, C. 209                  |
| Baumard, J. F. 757       | Brouwer, D. M. 1092              |
| Beck, O. 905, 990        | Bruice, T. C. 581                |
| Bell, A. T. 936, 1017    | Бруштин, Р. С. 970               |
| Dell, P. S. 749          | Buchner, E. 501                  |
| Berl, W. G. 1489         | Burwell, Jr. R. L. 813, 1181     |
| Bender, M. L. 195, 581   | Busby, J. A. 1008                |
| Bennett, J. F. 187       | Buttle, P. D. 746                |
| Benesi, H. A. 1079       | Butter, S. A. 1127               |
| Bcran, S. 1124, 1126     | Byström, A. 1139                 |

Cashion, I. K. 918,961  
 Callow, C. R. A. 744,747  
 Chance, B. 81  
 Chang, C. D. 1118  
 Challa, G. 541  
 Chitt, J. 230  
 Cho, M. 838,1172  
 Cheetham, A. K. 744,746,752  
 Clark, H. 1159  
 Clowiller, J. 1302  
 Cohen, J. B. 718,743,750  
 Соколовский, Г. В. 101,318  
 Collings, J. P. 1031  
 Coluccia, S. 807,839,1098  
 Cordischi, D. 839  
 Corey, R. B. 534  
 Cormack, D. 1002  
 Cormerais, F. X. 1064  
 Cormeral F. X. 1124  
 Cosse, P. 1204  
 Cramer, R. 376  
 Cossee, P. 442  
 Csicsery, M. S. 1111  
 Cumingham, R. F. 658  
  
 Daimon, J. A. 988  
 Darken, L. 870  
 Davison, C. T. 908  
 Davies, N. R. 230  
 Delmon, B. 1274  
 Demuth, J. E. 945  
 Dent, A. L. 832,1180  
 Dewar, M. I. S. 216  
 Deyrup, A. J. 182  
 Днепровский, А. С. 104  
  
 Dollimore, D. 1070  
 Doyen, G. 961  
 Dowden, D. A. 783,825,826,905,  
 914,1166  
 Drago, R. S. 236  
 Dürr, H. 107  
 Dumesic, J. A. 931,936  
 Durham, P. 758  
  
 Eastman, D. E. 918,861  
 Енджицкий, В. Б. 931  
 Edwards, J. O. 106  
 Eischen, R. P. 942,957,1073,1179  
 Ertl, G. 961,997,998  
 Эддис, Я. Т. 1010  
 Evans, J. A. 446  
 Eyring, H. 72  
  
 Fassett, D. J. M. 916  
 Fender, B. E. F. 741,744  
 Fick 726,876  
 Finger, I. W. 673  
 Fischer, F. 1005,1010  
 Fischer, E. 65  
 Floyd, J. M. 737  
 Frank, W. H. 902  
 Frenkel, J. I. 705,709  
 Флинт, Ф. М. 317  
 Fujishima, A. 1324,1365  
  
 Gado, P. 759  
 Gadsak, J. W. 917  
 Gainer, G. 369  
 Galuzyka, J. 1017  
 Garner, W. E. 868  
 Garrott, C. G. B. 1365,1378

Geenen, P. V. 1002  
 Gelbstein, A. I. 1255  
 Germer, L. F. 908  
 Gerisher, H. 1376, 1378  
 Gibb, T. C. 1225  
 Gibbs, G. W. 68  
 Gijonnes, J. 749  
 Gland, J. 969  
 Golodov, V. A. 1168  
 Goodenough, J. B. 771, 786, 852, 914  
 Goodman, D. W. 48  
 Gould, E. S. 1168  
 Graham, D. C. 1293  
 Graetzel, M. 1491  
 Gracke, B. B. 917  
 Grasselli, R. K. 1234, 1239, 1266  
 Greensfeld, B. S. 1105  
 Grimley, T. B. 861, 916  
 Grove, W. R. 1455, 1471  
 Groves, J. T. 583  
 Grubb, R. H. 632  
 Grunwald, E. 102  
 Grzybowski, R. 1238  
 Gurerich, M. A. 749  
 Guthrie, P. 590  
  
 Haag, W. O. 1112, 1113, 1115  
 Haber, J. 1172, 1234  
 Haber, F. 150, 341, 995, 1239  
 Hazan, R. M. 673  
 Haldane, J. D. S. 85  
 Hall, G. K. 971  
 Hall, W. K. 1005, 1013, 1075  
 Haller, G. I. 936, 939  
 Hammett, L. P. 182  
 Hammond, G. S. 103  
  
 Happel, J. 1016  
 Happeru, J. 363  
 Hardeveld, R. Van 923, 927  
 Hardy, R. W. F. 390  
 Hartog, F. 923  
 Hay, A. S. 346  
 Heck, R. F. 373  
 Heiba, E. I. 1122  
 Heikes, R. R. 859  
 Hein, F. 306  
 Helland, G. 796  
 Heller, A. 1397, 1405, 1410  
 Helmholtz, L. 915  
 Henrici-Olive G. 1014  
 Henri, V. 81  
 Hockey, J. A. 1232, 1250  
 Hochstrasse, G. 801  
 Hoffman, B. 796  
 Hoffman, R. 108  
 Horiuti, J. 940  
 Horseley, J. A. 936  
 Hucknell, J. 1239  
 Hume-Rothery, W. 665  
 Hyde, B. G. 759  
 Honda, K. 1324, 1365  
 Hubbard, A. T. 1307  
  
 Ichikawa, M. 33  
 Iguichi, E. 753  
 Imanishi, Y. 590  
 Ipatief, V. N. 988  
  
 Jaffe, H. H. 422  
 Jander, W. 855  
 Jia, Z. 1356  
 Jiro, P. 1124



Johnson, O. 754,911,1078  
 Johnson, K. J. 136  
 Jørgensen, S. M. 200  
 Joyner, R. W. 964,1015  
  
 Kaminsky, W. 446  
 Kutzcr, J. R. 1020  
 Kaayman, A. A. 1215  
 Kazusaka, A. 1184  
 Keggins, J. F. 699  
 Kehl, W. L. 1220  
 Kelley, M. J. 938  
 Kemball, C. 946  
 Kesmodel, L. L. 945  
 Keulka, G. W. 1232,1250,1274  
 Kirkwood, J. D. 102  
 Kirsh, Y. E. 600  
 Klier, K. 1021  
 Klopman, G. 107  
 Klotz, I. M. 340  
 Knowles, W. S. 255  
 Koch, F. 718,743  
 Kölbl, H. 1006  
 Kaeding, W. W. 1127  
 Knor, Z. 912  
 Koček, R. J. 1180  
 Krevelen, D. W. Van 1133  
 Krzyzanowski, S. 1128  
 Kröger, F. A. 705  
 Крупанович, Ю. Ф. 931  
 Kuczyuski, G. C. 871,1002  
 Kugler, E. L. 1183,1190  
 Kwiatek, J. 370  
  
 Lambert, D. K. 1312  
 Landis, P. S. 1122  
  
 Lanyon, M. A. H. 970  
 Lee, B. Y. 1361  
 Leftin, H. P. 1075  
 Lewis, G. N. 163,201,283  
 Lewis, M. H. 749  
 Libavius, A. 13  
 Librant, Z. 870  
 Liebig, J. F. 79  
 Lin, F. N. 1128  
 Little, L. H. 942,944  
 Londor, J. W. 1188  
 Lowry, T. M. 330  
  
 Martos, R. A. 262  
 Margoniski, Y. 908  
 Marinaga, M. 750  
 Mark, P. 855  
 Маркович, С. В. 933  
 Mars, P. 1138  
 Martire, G. 991  
 Massoth, F. E. 1207,1227,1252  
 Matsura, I. 1239,1270  
 Матвишак, В. А. 1215  
 May, J. W. 971  
 McCarry, J. G. 1016  
 Meier, W. M. 1062  
 Melius, C. F. 854,912  
 Menten, M. L. 82  
 Merrill, R. P. 912  
 Metzler, D. E. 682  
 Michaelius, L. 82  
 Michalak, J. 1352  
 Michida, M. 1101  
 Mimoun, H. 237,1001  
 Misono, M. 1076,1228  
 Mitscherlich, E. 79

Miyamoto, A. 1140  
 Melus, C. F. 854  
 Molina M. J. 1434  
 Morin, F. 855, 857, 858  
 Morrison, S. R. 860, 1379  
 Moro-Oka, Y. 1182, 1266, 1276  
 Moss, R. L. 1002  
 Минчаев, К. М. 1066  
 Muetterties, E. L. 415  
 Mulliken, R. S. 163, 421  
 Muster, C. 415  
 Muneleta, G. 1491  
  
 Nace, D. M. 1107  
 Namba, S. 1112, 1114, 1116  
 Natta, G. 18  
 Navrotsky, A. 1218  
 Nieland, F. J. A. 477  
 Nijama, H. 1189  
 Nishikawa, H. 640  
 Northrop, J. H. 508  
  
 Okamoto, Y. 1053  
 Olah, G. A. 1929, 1990  
 Olive, S. 1014  
 Ono, Y. 1129, 1130  
 O'Ferrall, A. A. 104  
 Орелит, Д. 1203  
 Ormont, B. F. 749  
 Ozaka, T. 1250  
 Overberg, C. G. 598, 608  
 Ostwald, W. 3, 57  
  
 Page, M. I. 596  
 Pandey, K. 801  
 Parry, E. P. 1073  
  
 Pasteur, L. 501  
 Paulmer, R. J. 733  
 Pauling, L. 121, 143, 351, 534, 671, 673, 680, 769  
 Pearson, R. G. 109, 163, 231, 990, 1167, 1183  
 Pederson, K. 247  
 Peri, J. B. 1040, 1189  
 Perot, G. 1128  
 Peruz, M. F. 550  
 Pettit, R. 1018  
 Pichler, H. 1013  
 Pickert, P. E. 1124  
 Pimental, G. C. 1, 42  
 Pines, H. 1094  
 Pittman, C. U. 602  
 Polanyi, M. 940  
 Полторац, О. М. 925, 929  
 Prichard, J. 1471  
 Prout, E. G. 869  
  
 Rado, M. 1168  
 Rastrick, I. D. 1463  
 Reed, T. B. 748  
 Rennard, R. J. 1221  
 Reppe, J. W. 251, 313, 379, 416  
 Resasco, D. E. 936  
 Reynolds, P. W. 914  
 Rinnäcker, G. 1252  
 Riley, F. D. 741  
 Robinson, W. T. 209  
 Roelen, O. 378  
 Рогинский, С. З. 905  
 Ронтер, В. А. 933  
 Ro163, 231wland, F. S. 1434  
 Romanowski, W. 924

Roney, B. R.	626	Sinfelt, J. H.	987
Rooney, J. J.	905, 951	Скларов, А. В.	924
Roth, W. L.	743	Slater, J. C.	135
		Sleight, A. W.	1238
Sabatier, P.	79, 899, 988, 990, 1005	Smith, L. R.	602
Sachtler, W. M. H.	827, 974, 1017, 1252	Snell, E. E.	582
Sadeghi, H. R.	937	Sommerfeld, A.	761
Salvaderi, P.	1123	Somorjai, G. A.	33, 48, 803, 819, 992, 997
Sanderson, R. T.	143, 372, 1038, 1266	Sprenser, O. T.	736
Scarpicello, D. A.	1221	Srinivasan, S.	1464
Schäfer, H.	868	Шиндлер, Э. Г.	929
Schmitz, F.	739	Sreele, B. C. H.	737
Schrauzer, G. N.	251	Stephenson, I. M.	875
Shur, V. B.	391	Stierrett, J. S.	1222
Schuit, G. C. A.	1221	Stone, F. S.	844, 1172, 1204
Schulz, H.	1013	Stoneham, A. M.	758
Schutten, J. H.	641	Storch, H. H.	1012
Schurky, W.	705, 709	Stoukides, M.	1471
Schwab, G. M.	932	Summer, J. B.	508
Schwann, T.	501	Sundquist, B. E.	924
Scott, W. R.	1224	Swabb, F. A.	1123
Seiyama, T.	501	Sweet, J. R.	1014
Selwood, P. W.	1224	Szabo, Z. G.	932
Scnderens, J. B.	1225		
Sexton, B. A.	938	Taft, R. W.	102
Sheeham, J. C.	584	Takatani, S.	937
Sheppard, N.	942	Tamaru, K.	43, 1180
Shimazu, T.	598	Tamele, M. W.	1078
Shibata, K.	1052	Tamm, I.	845
Shinkai, S.	999	Tanabe, K.	264, 1044, 1045, 1049, 1052
Shockley, W.	846	Tasker, P. W.	837
Short, D. R.	939	Tauster, S. T.	934
Silgwick, W. V.	201, 283	Taylor, H. S.	20, 868
Siegel, S.	982, 1174, 1277	Темкин, О. Н.	317

Tench, A. J. 807,838,839  
 Thomas, C. L. 1048  
 Thomas, T. M. 32  
 Thomson, J. J. 860  
 Thornton, E. R. 104  
 Tilley, R. J. D. 755,758  
 Tofield, B. C. 1224  
 Tolman, C. A. 252,289,461  
 Толманы, К. В. 1122  
 Topcheva, I. N. 603  
 Trapnell, B. M. W. 988  
 Trimm, D. L. 1005  
 Tropsch, H. 1005,1010  
 Trost, W. 774  
 Tsududa, E. 639  
 Turkevich, J. F. 946  
  
 Uchijima, T. 1244  
 Ugo, R. 240  
  
 Van der Berg, J. M. 1125,1128  
 Van Vleck, J. A. 132  
 Vaska, L. 351  
 Vayenas, C. G. 1471  
 Venazi, L. M. 241  
 Venuto, P. B. 1122  
 Verwey, E. J. W. 857  
 Volpin, M. E. 391  
 Volta, J. C. 1149  
 Volz, S. E. 1118  
  
 Wade, K. 396  
 Wadsley, A. V. 760  
 Wagner, C. 705  
 Wagner, T. B. 658  
 Walke, P. L. 658  
  
 Watanabe, D. 749  
 Wayland, B. B. 236  
 Weinberg, W. H. 853,912  
 Weise, J. 150,341  
 Weisz, P. B. 1111  
 Wells, D. 783,1167  
 Wender, I. 1013  
 Werner, A. 200  
 Wheel, A. 58  
 Wilke, C. 254,467  
 Wilkinson, G. 18,364  
 Will, F. G. 1302  
 Wills, B. T. M. 751,752  
 Winstein, S. 102  
 Wise, H. 1185  
 Wolfs, M. W. J. 1270  
 Wolfsberg, M. 915  
 Woodward, R. B. 108  
 Шюлов, А. Е. 390  
 Wu, E. L. 1129  
  
 Yamamoto, Y. A. 299  
 Yao, H. C. 1188  
 Yashima, T. 1065  
  
 Зандман, Н. М. 929  
 Zatorski, W. 1128  
 Zecchina, A. 814,1189  
 Зелинский, Н. Д. 1010  
 Ziolkowski, J. 1148  
 Ziegler, K. 18,435,441  
  
 佐藤 175  
 石川 480  
 田中慶一 1038  
 田部浩三 1043

吴越 1168

牧岛象二 902,1157,1158

岩本正和 1244

清山哲郎 835,1050,1493

窪川 裕 1183

本多健 1324,1484

田口尚义 1493

藤岛 昭 1324,1484

藤田雄耕 1463

大塚繁 1474

## 《催化化学》撰写要旨——代结束语

催化是一个十分拓宽的领域,包括基础理论和实际应用两部分。催化化学基本上只涉及其基础理论部分。从目前情况看,要对催化化学涉及的问题作出深入和恰如其份的结论,还是很困难的,但是通过这一领域内已取得的成就,对它总结和概括出一些规律和概念,并不是不可能的。尽管作者在本书前言部分中已对撰写本书的宗旨作过扼要说明,但是书成之后,似乎还应该向读者提供些什么,为此,作为本书的结束语,作者将撰写本书的要旨重新整理出来贡献给读者,希望读者在阅读本书之后,能在以下一些方面获得总括的概念。

一、本书系在广泛收集文献中可在均相、多相和酶三个不同催化体系中同时发生的典型催化反应的机理以及催化剂结构与反应性能关系的大量资料的基础上,对催化反应机理以及催化剂的共性和特殊性进行了审慎、剖析和概括得出以下结论:

1. 发生在三个不同体系中的催化反应都可按照国际生物化学协会(IUB)对酶反应的分类归属于氧化-还原、转移、水解、裂解、异构和连接6种反应之中或者概要地分为酸-碱和氧化-还原两类反应。而反应机理从参与反应的电子数可分为双电子的(酸-碱反应;亲核、亲电子反应)和单电子的(氧化-还原反应和自由基反应)。催化剂是反应的积极参与者,催化反应也是一般意义上的化学反应。

2. 不同体系中的催化剂,在同类反应中,起催化作用的活性位是相同的(共性),不同的只是催化剂的结构(特殊性)。对类同反应,酶之所以具有高活性和高选择性就是因为酶除了有相同的催化活性位之外,在结构上还赋有结合位和支撑位。前者可使底物和酶分子紧密结合(挨近效应,proximity),使双分子(酶和底物)反应在一定程度上变为分子内反应,大大提高了反应速度(活性);后者则有使底物在酶上定向的作用(定位效应,orientation),可以

收到提高选择性的效果。配合物催化剂赋有低级水平的这样的功能,而绝大多数固体催化剂,无论是金属还是氧化物,一般都不具备这些功能。书中还特别对酶的另一个结构上的特点——变构效应(allosteric effect)作了介绍,将会在研究别种催化剂的催化功能时有所启迪。在此基础上还对酶的模拟以及研究前景作了扼要的分析。

二、本书在深入分析不同体系中的酸催化剂的活性位及结构、反应机理之后,可以得出结论:已能对在不同体系中的酸催化反应和酸催化剂得出一些共同点和规律:活性中心是相同的(B-酸、B-碱和 L-酸、L-碱),反应机理也是一样的,B-酸、B-碱按底物先质子化还是先去质子形成阳碳或阴碳离子,L-酸和 L-碱则各按亲电子、亲核机理进行。动力学方程和介质 pH 的影响规律相同,并都存在线性自由能关系(LFER)。

三、根据配位化学原理,对文献中有关配合物催化剂的结构和性能以及配位催化反应机理作了概括和总结,并借助于配位化学在解释酶的催化功能中取得的成就(生物无机化学),尝试以配位化学理论说明发生在固体表面上的催化作用,企图对发生在不同体系中的氧化-还原类催化反应,像(二)中对酸催化所作的分析和概括那样,用统一的配位催化原理加以说明。

1. 对金属催化剂,通过对过渡金属和过渡金属配合物结构和反应性能类比,指出了金属表面(包括高指数晶面)上的金属原子的不饱和性有可能在反应中形成表面配合物,并从理论作了论述和利用配位催化机理解释了发生在金属表面上的一些有代表性的反应的机理。

2. 对金属氧化物催化剂,从配位多面体和固体缺陷角度详细介绍了氧化物催化剂的固态化学,指出氧化物中的低配位金属离子和氧离子在反应过程中有可能与底物反应形成表面配合物;收集了文献中有关这一问题的有关理论和实验资料,对一些典型的氧化-还原反应用表面配位催化机理作了相应的处理。

四、根据配位多面体固态化学理论,对一系列具有确定结

构(well-definde)的复合氧化物,如分子筛、杂多酸、尖晶石、钙钛石、白钨石等催化剂中酸碱活性位和氧化-还原活性的形成过程和结构作了详细阐述;对一些具有实用意义的复杂氧化物催化剂的催化性能进行了讨论,指出其复杂性主要在于同时存在酸-碱和氧化-还原活性位的关系,通过调整这些活性位的强度和数量,可以制成催化性能满意的催化剂。

五、本书重印时,增加了有关“光、电催化”和“应用催化剂的新领域”等新材料,读者从中既可以了解催化剂不仅在物质转化,而且在能量转化中的作用;又可以通过应用催化剂新领域的介绍,扩大对催化这一学科视野。尽管前面谈及的有关催化的一些基本原理,依然适用于处理这些新领域中的某些问题,但要特别指出的,这里包括光、电催化在内的有关催化问题,已涉及特殊反应场中的催化化学了,这对催化工作来说显然都是一些新的前沿课题。

六、读者还可从本书获得有关催化化学发展历史、现状、当代催化剂的表征技术以及一些重要催化反应的催化剂和反应机理诸方面的系统知识。

吴 越 谨识

1998年2月