

$\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 催化剂表面钒氧物种的分散状态 和催化性能*

许波连 范以宁** 刘 浏 林 明 陈 懿

(南京大学化学系, 介观材料科学实验室, 南京 210093)

摘要 用 X 射线衍射(XRD)、激光拉曼光谱(LRS)、程序升温还原(TPR)和微反评价等手段研究了 V_2O_5 在 TiO_2 (锐钛)表面的分散状态和负载型 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ (锐钛)催化剂的邻二甲苯选择氧化催化性能. 结果表明在 TiO_2 (锐钛)表面 V_2O_5 分散容量的实测值($1.14 \text{ mmol V}/100 \text{ m}^2 \text{ TiO}_2$)与 TiO_2 (锐钛) 优先暴露晶面(001)上的空位密度($1.16 \text{ mmol}/100 \text{ m}^2 \text{ TiO}_2$)接近, 这表明分散的钒离子可能键合在 TiO_2 (锐钛)表面的空位上, 与嵌入模型估算结果相符. 当 V_2O_5 的负载量远低于其分散容量时, 表面上的钒氧物种主要为孤立的 VO_x 通过 V-O-Ti 键与载体结合. 随 V_2O_5 负载量的增加, 孤立的 VO_x 与其最近邻的钒氧物种(可为孤立或聚合)通过 V-O-V 键结合, 导致 V-O-Ti 键的比例降低和聚合钒氧物种的比例增多、表面氧物种的反应活性降低. 虽然 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 催化剂的邻二甲苯选择氧化的活性随负载量增加而增加, 到钒氧物种成单层时达极大, 但按每个钒离子估算的 TON(转化数)却随负载量的增加而线性下降. 当 V_2O_5 的负载量高于其分散容量时, 增加的 V_2O_5 以晶相形式存在, 此时除钒离子的利用率降低外, 还由于晶相 V_2O_5 中只有 V-O-V 存在, 与之相结合的氧离子的活性较与 V-O-Ti 键合的弱, 邻二甲苯选择氧化的活性随负载量的增加有所下降, 而其 TON 则更为迅速地线性降低.

关键词 五氧化二钒 二氧化钛 分散容量 邻二甲苯 选择氧化

负载型氧化物催化剂表面分散状态及其分散物种与载体之间相互作用的研究对于催化剂制备或设计以及阐明有关催化剂作用机理均有重要意义. 负载型 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 催化剂对邻二甲苯选择氧化制邻苯二甲酸酐和氮氧化物的催化选择性还原等重要反应均有优良的催化性能^[1,2]. 人们对该催化体系已进行了大量研究, 注意到 V_2O_5 会在 TiO_2 (锐钛)表面发生分散形成孤立或聚合的钒氧物种 VO_x , 它们和载体之间存在较强的相互作用, 当负载量高时还会有结晶的 V_2O_5 出现. 近年来对于在锐钛上负载的钒氧物种的结构和反应性能的表征进行了大量的研究, 但是对载体表面结构和负载的钒氧物种的存在状态及其催化性能之间关联的深入探讨报道较少. Vejux 等^[3]认为 V_2O_5 在 TiO_2 表面先外延生长, 随 V_2O_5 负载量增加, 逐渐形成晶相 V_2O_5 . Bond 等^[4]认为负载在 TiO_2 表面的 V_2O_5 依负载量的不同可以形成各种结构如单层的 VO_x 配合物, 2~4 个单层无序结构的 VO_x 物种和准晶结构的 V_2O_5 . 其中, 单层分散的钒物种是选择氧化

2001-11-02 收稿, 2002-02-28 收修改稿

* 国家自然科学基金重大项目(批准号: 29792070)、国家重点基础研究发展规划项目(批准号: G1999022400)和南京大学分析测试基金项目

** 联系人, E-mail: chem612@nju.edu.cn

的主要活性物种^[5]. Wachs 等^[6]指出低负载量时 V 主要以孤立的 VO_x 的形式存在, 随负载量增加, 出现多聚 VO_x , 在达到一个单层以后形成晶相 V_2O_5 , 而且负载钒氧物种的碳氢化合物的选择氧化活性主要与 V-O-载体间的桥键相关, 而钒氧双键和 V-O-V 键则无明显作用. 本工作采用 X 射线衍射(XRD)相定量分析方法并结合激光拉曼光谱(LRS)、程序升温还原(TPR)和微反评价等手段研究了 V_2O_5 在锐钛矿型 TiO_2 (以下均简称为 TiO_2)表面的分散状态和 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 催化剂的邻二甲苯选择氧化催化性能, 并应用描述氧化物-氧化物表面相互作用的“嵌入模型”^[7,8]结合锐钛矿优先暴露晶面的结构对 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 催化剂组分间的相互作用、表面钒氧物种的结构及其与邻二甲苯选择氧化催化性能之间的关系进行了探讨.

1 实验方法

1.1 催化剂样品制备

先称取一定量的 $\text{Ti}(n\text{-C}_4\text{H}_9\text{O})_4$ (CP, 上海试剂三厂产)溶于正丁醇(AR, 南京化学试剂厂产), 按一定比例加入冰醋酸(AR, 中国杭州化学试剂厂产), 搅拌至完全溶解. 于上述溶液中加入一定量的去离子水, 剧烈搅拌, 直到形成不具流动性的淡黄色凝胶, 静置过夜. 然后于 100°C 空气干燥 24 h, 500°C 空气焙烧 4 h, 制得锐钛矿型 TiO_2 载体. 称取所需量的 NH_4VO_3 (AR, 上海试剂三厂产), 滴加 14 mol/L 浓硝酸溶液至完全溶解, 将按上述方法制备的 TiO_2 载体浸入该混合溶液中, 置 80°C 水浴中搅拌均匀, 蒸干后再经 100°C 空气干燥 12 h, 500°C 空气焙烧 4 h, 制得不同负载量 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 催化剂(BET 比表面积约 $44.0\text{ m}^2/\text{g}$).

1.2 催化剂表征

(i) 比表面积测试 BET 法, N_2 吸附. 所用仪器为 Micromeritics ASAP 2000 型比表面积/孔径测定仪. 样品预先在 300°C 和 $3.0\text{ }\mu\text{mHg}$ 的条件下脱气处理.

(ii) X 射线粉末衍射法(XRD) 所用仪器为 D/Max-RA 型 X 射线衍射仪, $\text{CuK}\alpha$ 射线, Ni 滤波片, 管压 40 kV, 管流 150 mA. 以晶相 CeO_2 为内标求不同负载量 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 样品中 V_2O_5 (001)面和 CeO_2 (111)面 X 射线衍射峰的相对强度 $I_{\text{V}_2\text{O}_5(001)}/I_{\text{CeO}_2(111)}$, 用外推法求 V_2O_5 在 TiO_2 上的分散容量^[9].

(iii) Fourier 变换激光拉曼光谱(FT-LRS) 所用仪器为德国 Bruker 公司产 RFS-100 型 Fourier 变换红外激光 Raman 光谱仪. Nd-YAG 激光器, 激光波长 $1.06\text{ }\mu\text{m}$.

(iv) 程序升温还原(TPR) 样品用量 10 ~ 100 mg. 用($\text{H}_2 + \text{Ar}$)混合气(含 H_2 7.5% vol)流经催化剂, 气体流速约 30 mL/min, 升温速率 $10^\circ\text{C}/\text{min}$, 从热导池响应耗氢信号得 TPR 谱. 采用 CuO 为标准物核定样品的耗氢量.

1.3 邻二甲苯选择氧化反应性能评价

在自行组装的微型催化反应装置上评价邻二甲苯催化氧化性能. 将催化剂粉末研磨、压片、破碎, 过筛后取一定量样品与等体积的石英砂均匀混合(均为 20 ~ 40 目), 置于长 10 cm、内径 3 mm 的直管不锈钢反应器中, 反应前催化剂经 340°C 空气流中预处理 1 h, 然后使空气流先通过邻二甲苯饱和器(用冰-水浴恒温), 再连续流经催化剂床层. 测定 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 催化剂时所用反应条件为: 反应温度 300°C , 混合气压力 0.1 MPa, $o\text{-xylene}/\text{O}_2/\text{N}_2 = 0.166/21.2/78.6$ (摩尔比), 空速 $1.6 \times 10^4\text{ h}^{-1}$, 催化剂用量 0.2 g. 单纯用 V_2O_5 和 TiO_2 作为催化剂时的反应条件为: 反应温度 340°C , 催化剂用量 0.1 g, 其余条件与 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 催化剂同. 用 Shimadzu GC-14A 气相

色谱在线检测, 反应产物经 $0.27\text{ mm} \times 17\text{ m}$ 的交联 OV-1701 石英毛细管色谱柱分离, FID 检测器测定.

2 结果与讨论

为考察 V_2O_5 在 TiO_2 载体表面的分散状态, 图 1 列出不同负载量的 V_2O_5/TiO_2 催化剂 X 射线衍射测定结果. 从中可见, 当 V_2O_5 负载量不超过 $1.4\text{ mmolV}/100\text{ m}^2TiO_2$ 时, V_2O_5/TiO_2 催化剂的 XRD 谱图上仅出现载体 TiO_2 的特征衍射峰, 无晶相 V_2O_5 存在(图 1b ~ e), 而相应含量的 V_2O_5 和 TiO_2 机械混合样品的谱图上晶相 $V_2O_5(001)$ 的衍射峰则清晰可见(图 1 d', e'), 这说明当 V_2O_5 负载量低于 $1.4\text{ mmolV}/100\text{ m}^2TiO_2$ 时样品中钒氧组分以高分散状态存在; 负载量超过此值样品的 XRD 谱图上均有晶相 V_2O_5 衍射峰, 且其强度随负载量的增加而明显增强(图 1e ~ i). 为准确测定 V_2O_5 在 TiO_2 表面的分散容量, 以晶相 CeO_2 为内标, 测定了一系列 V_2O_5/TiO_2 与 CeO_2 机械混合样品中 $V_2O_5(001)$ 面和 $CeO_2(111)$ 面的 X 射线衍射峰的相对强度 $I_{V_2O_5(001)}/I_{CeO_2(111)}$ 与 V_2O_5 负载量的关系, 结果如图 2 所示. 从外推求得 V_2O_5 在 TiO_2 表面的分散容量为 $1.14\text{ mmolV}/100\text{ m}^2TiO_2$.

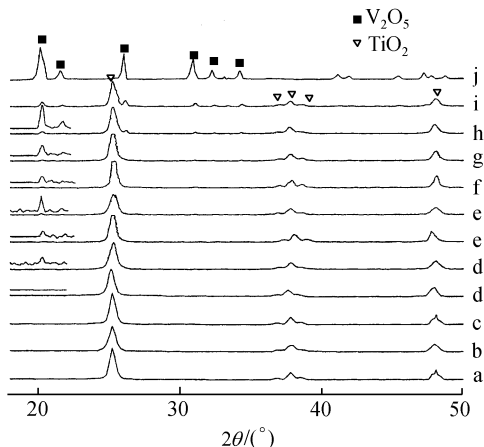


图 1 不同负载量($\text{mmol V}/100\text{ m}^2 TiO_2$)

V_2O_5/TiO_2 催化剂的 XRD 谱

a 示 TiO_2 ; j 示 V_2O_5 ; 负载样: b 示 0.37; c 示 0.72; d 示 1.07;

e 示 1.41; f 示 1.56; g 示 1.72; h 示 2.65; i 示 4.78; 机械混

合样: d' 示 1.07; e' 示 1.41. 左边小图放大 10 倍

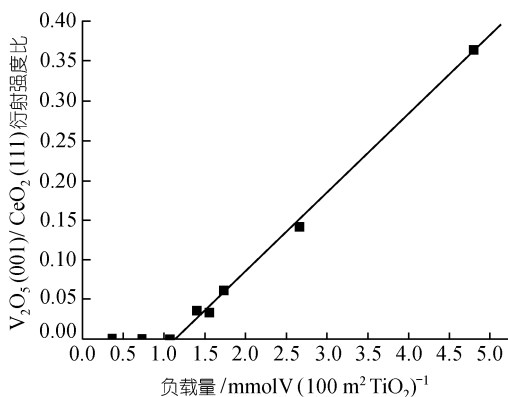


图 2 $V_2O_5(001)$ 衍射峰强度与 V_2O_5 负载量的关系

图 3 为不同负载量的 V_2O_5/TiO_2 催化剂的 FT-LRS 谱图. 锐钛型 TiO_2 的特征 Raman 峰位于 $637, 516, 398\text{ cm}^{-1}$ 处(图 3a), 这与文献[10]的结果一致. 当 V_2O_5 负载量超过其分散容量时, 在 996 cm^{-1} 处出现了新的 Raman 峰(曲线 e ~ i), 该峰对应于晶相 V_2O_5 的 $V=O$ 特征振动^[9]. 随负载量的进一步增加, 该峰强度明显增强. 这表明超过分散容量的部分钒氧物种主要以晶相 V_2O_5 形式存在, 与前述 XRD 结果是一致的. 当 V_2O_5 的负载量低于其分散容量时, 仅观察到 TiO_2 的特征 Raman 峰, 如图中曲线 b, c 和 d 所示, 未见文献报道的分散态钒氧物种在 $920 \sim 945\text{ cm}^{-1}$ 处的特征 Raman 峰^[10], 这可能是由于本实验所用的激光波长($1.06\text{ }\mu\text{m}$)与文献采用的 (488 nm)^[10]不同所致, 对此将在后续工作中进一步阐明.

研究分散在载体上的氧化物与载体之间的相互作用, 载体表面结构是一个不可或缺

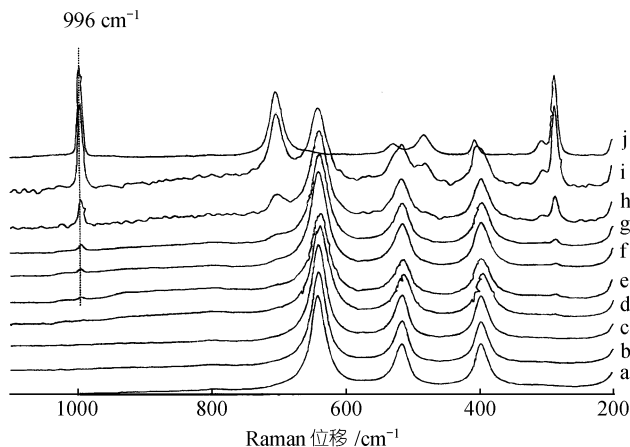


图 3 不同负载量($\text{mmolV}/100 \text{ m}^2 \text{ TiO}_2$) $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 催化剂的 Raman 光谱图
a~j 分别示: TiO_2 ; 0.37; 0.72; 1.07; 1.41; 1.56; 1.72; 2.65; 4.78; V_2O_5

的重要因素, 嵌入模型从载体的优先暴露晶面着手, 使讨论氧化物在一系列多晶常用载体上的分散成为可能, 从之估算的氧化物的分散容量与实测结果基本一致^[7,8]. 嵌入模型的基本假定是: 离子型化合物在氧化物载体表面的分散是通过其金属阳离子嵌入载体表面的空位、与阳离子相伴的阴离子定位其上以保持电中性而实现的, 据此离子型化合物在氧化物载体表面的分散容量与载体表面空位数密切相关. 锐钛矿型 TiO_2 属四方晶系, 其单元晶胞如图 4 所示. 已证明锐钛型 TiO_2 上优先暴露的晶面为(001)面^[11], 从图 5 右下角所示该晶面结构单元可计算出其空位密度为 $1.16 \text{ mmol}/100 \text{ m}^2 \text{ TiO}_2$ (按文献值^[12]取晶格常数 $a = 0.37852 \text{ nm}$, $c = 0.95139 \text{ nm}$). 前已指出 XRD 实测的 V_2O_5 在 TiO_2 表面分散容量为 $1.14 \text{ mmolV}/100 \text{ m}^2 \text{ TiO}_2$, 其数值与

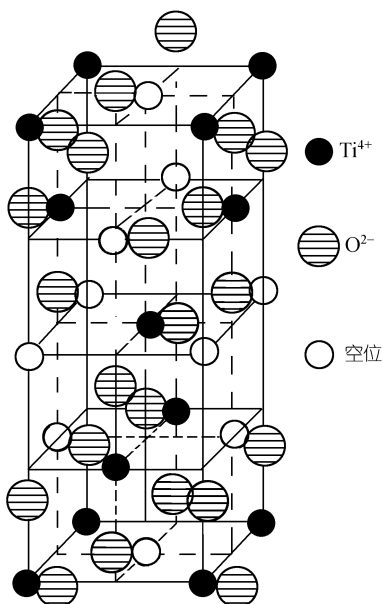


图 4 TiO_2 (锐钛矿)的晶体结构

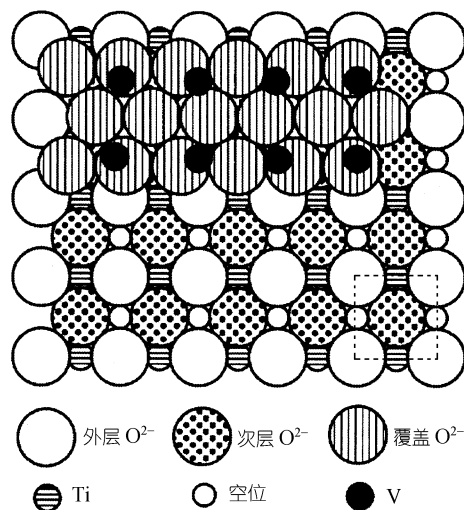


图 5 V 离子嵌入 TiO_2 (锐钛矿)表面(001)空位示意图

$TiO_2(001)$ 晶面上的空位密度基本相同, 因此可以认为 V_2O_5 在 TiO_2 表面的分散实际上是钒离子键合在 TiO_2 的表面空位上, 所伴随的 O^{2-} 离子定位其上以保持电中性, 示意如图 5. 根据以上讨论还可以估算出与钒离子所伴随的 O^{2-} 离子在表面呈密置单层时, 其密度为 $2.45 \text{ mmolO}^{2-}/100 \text{ m}^2TiO_2$ (按 O^{2-} 离子 Pauling 半径为 0.14 nm 估算), 此时倘若表面空位上也布满了分散态的钒离子则可以估测其平均价态应低于 +5, 约为 +4.22. 事实上, Nogier 等^[13] 曾提出负载量为 $8.80 \text{ mmolV}/100 \text{ m}^2TiO_2$ 的 V_2O_5/TiO_2 (锐钛矿) 催化剂经 450°C 空气处理 6 h 后钒离子中有 45% 为 +4.0.

为探讨 V_2O_5/TiO_2 催化剂钒氧物种所处状态与催化性能的关系, 以邻二甲苯选择氧化反应为探针, 研究了一系列样品的邻二甲苯选择氧化催化性能, 结果列于表 1. 从表中可以看出, 载体 TiO_2 对邻二甲苯虽有较高的转化率, 但邻苯二甲酸酐选择性几乎为零, 而 V_2O_5 虽有一定的邻苯二甲酸酐选择性, 但明显偏低; 与之相比较, 负载型 V_2O_5/TiO_2 催化剂对邻二甲苯选择氧化则具有较优良的催化性能, 其表现与 V_2O_5 负载量密切相关. 随负载量增加, 催化剂的邻二甲苯转化率和邻苯二甲酸酐选择性逐渐增加, 在接近 V_2O_5 在 TiO_2 表面的分散容量 ($1.14 \text{ mmolV}/100 \text{ m}^2TiO_2$) 时, 达最佳值. 此后再继续增加负载量, 邻二甲苯转化率和邻苯二甲酸酐选择性又逐渐下降. 这些结果表明对邻二甲苯选择氧化反应而言, V_2O_5/TiO_2 催化剂的活性主要是高分散在 TiO_2 载体表面的钒氧物种的贡献. 为进一步探讨不同分散状态的钒氧物种的催化性能, 根据邻苯二甲酸酐的收率估算了不同负载量的 V_2O_5/TiO_2 催化剂中每个 V 离子的平均转化数 (TON), 如图 6 所示. 结果表明随负载量的增加, 该值呈线性下降. 并且, 视样品中 V_2O_5 的负载量的不同, 这种变化表现为两条斜率不同的直线, 两线相交于 $1.2 \text{ mmolV}/100 \text{ m}^2TiO_2$ 附近, 这一数值与 XRD 测定所得或按嵌入模型所预测的 V_2O_5 在 TiO_2 上的分散容量相近.

表 1 V_2O_5/TiO_2 催化剂的邻二甲苯选择氧化催化性能

催化剂	负载量 $/\text{mmolV}(100\text{m}^2TiO_2)^{-1}$	转化率/% ^{a)}	苯酐选择性/% ^{a)}	苯酐收率/% ^{a)}
TiO_2	0.00	55.2	0.0	0.00
V_2O_5	—	31.4	10.7	3.30
V_2O_5/TiO_2	0.37	64.4	41.6	26.8
	0.72	98.6	46.7	46.0
	1.07	98.9	56.8	56.2
	1.41	98.7	54.7	54.0
	1.72	83.4	42.4	35.4

a) 摩尔分数

已知 TiO_2 载体表面的钒氧物种依 V_2O_5 负载量的不同可以多种形式存在, 如孤立的 VO_x 物种、多聚的 VO_x 物种和晶相 V_2O_5 ^[6]. 可以合理地认为当 V_2O_5 的负载量很低时, 孤立的 VO_x 形式存在的可能性更大, 它们可能是通过 V-O-Ti 键与载体表面连接 (如图 7-I 所示). 随 V_2O_5 负载量的增加, 孤立 VO_x 物种的近邻空位逐渐被占, 通过 V-O-V 化学键相联而形成聚合的 VO_x 物种所占比例增多, VO_x 的聚合程度也随之增大, 其中 V-O-V 键所占比例上升, V-O-Ti 键所占比例相应下降 (如图 7-II 和 7-III 所示). 结合上述邻二甲苯选择氧化的催化剂活性随 V_2O_5 负载量的增加而下降的实验事实 (如图 6 中的第 1 条直线所示) 和 TPR 实验所得随 V_2O_5 负载量的增加分散的钒氧物种更难被还原的结果 (见下节), 似可认为在上述选择氧化反应中 V-O-Ti 键比 V-O-V 物种更可能是邻二甲苯选择氧化的主要活性物种, 以 V-O-Ti 形式存在的氧物种更为活

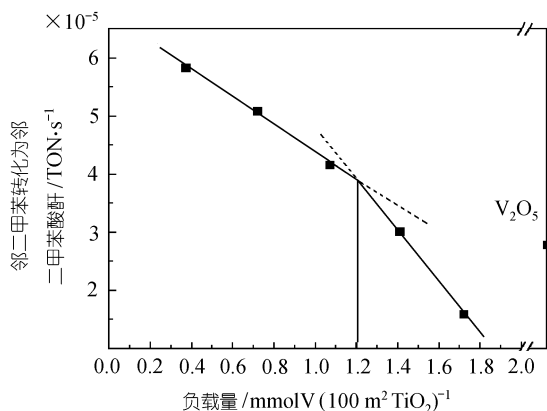


图 6 V_2O_5/TiO_2 催化剂的邻二甲苯转化为苯酐 TON 随 V_2O_5 负载量的变化

数按文献[3]取 $a = 0.355$ nm, $b = 0.436$ nm, $c = 1.151$ nm, 所用 V_2O_5 的比表面积为 2.4 m²/g), 结果标于图 6. 从之可以看出晶相 V_2O_5 表面 VO_x 物种的邻二甲苯选择氧化催化活性(TON 约为 2.78×10^{-5})的确是明显地低于在 TiO_2 表面分散态的 VO_x 物种, 这应当与前者中只存在 V-O-V 键而后者中则必然还存在 V-O-Ti 键相关.

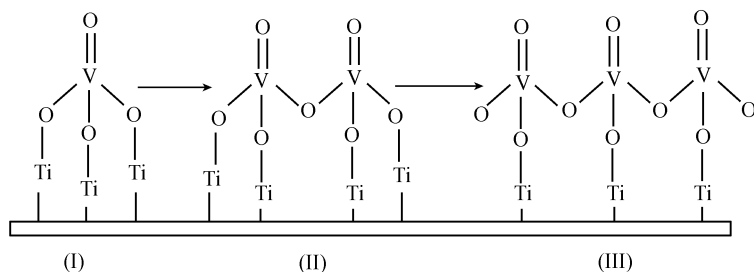


图 7 V_2O_5 在 TiO_2 表面键合示意图

为考查负载量不同的 V_2O_5/TiO_2 催化剂中表面钒氧物种给氧能力的差异, 测定了一系样品的 H_2 -TPR 谱, 结果如图 8 所示. 纯 TiO_2 在 900°C 以下无明显的耗氢信号; 纯 V_2O_5 在 703 , 727 和 808°C 出现的 3 个还原峰, 表明在所采用的实验条件下 V_2O_5 的还原可能经历了 3 个阶段^[14]: $V_2O_5 \rightarrow 1/3V_6O_{13} \rightarrow 2VO_2 \rightarrow V_2O_3$. 负载型 V_2O_5/TiO_2 的 TPR 谱线与纯 V_2O_5 明显不同, 其显著特点是还原峰温向低温偏移. 这表明 V_2O_5 与 TiO_2 间的相互作用使负载的钒离子更易被还原, 或者说与负载钒离子结合的氧物种更加活泼, 从而使得负载型 V_2O_5/TiO_2 对邻二甲苯选择氧化具更好的催化性能, 这与认为 V_2O_5/TiO_2 催化剂晶格氧物种可能是邻二甲苯选择氧化的主要活性物种的观点^[15]是一致的. 在分散容量以下不易从 TPR 谱的峰位考察 V_2O_5 负载量的影响, 因为其峰顶温度差别不大(见图 8c ~ e). 为此根据实验结果计算了 V_2O_5 负载量不同时每个钒离子的平均耗氢量, 如图 9 所示. 从之可以清楚地看出随负载量的增加单个钒离子的平均耗氢量先是迅速下降而后渐趋平坦, 值得注意的是所得曲线的拐点也在分散容量附近. 如前所述, 在分散容量以下随负载量的增加 TiO_2 表面孤立的 VO_x 物种会与近邻空位上的 VO_x 通过 V-O-V 桥键结

泼. 从图 6 还可看出当 V_2O_5/TiO_2 催化剂中 V_2O_5 含量达到其分散容量以后, 再增加负载量则催化剂中每个钒离子的平均转化数(TON)的下降更为明显, 这可能是由于两方面的因素所致: 一方面所增加的 V_2O_5 主要是形成晶相, 会因为部分钒离子不处于表面而导致被载钒离子的利用率下降; 另一方面考虑到分散相与载体间的相互作用, 可以预计在晶相和分散相中的表面钒氧物种的转化数(TON)也可能不同. 为考查这一点, 根据晶相 V_2O_5 催化剂的邻二甲苯二甲酸酐收率、 V_2O_5 的比表面积估算了 V_2O_5 (010) 晶面上钒离子的平均转化数(TON)(VO_x 密度为 1.63 mmolV/100 m² V_2O_5 , V_2O_5 晶格常

合而形成多聚 VO_x 物种, 这导致 $V-O-Ti$ 键数目相应地减少, 从而使得每个钒离子周围氧离子的活泼性降低, 导致邻二甲苯选择氧化转化数(TON)下降. 当 V_2O_5 负载量超过其分散容量时, 虽然平均而言每个钒离子耗氢量随负载量的增加而下降得较为缓慢, 但是相应的 TPR 谱峰的温度却明显地向高温偏移, 这表明此时移去钒离子周围的氧离子变得更加困难, 换言之此时氧物种的活泼性有明显降低, 因此 V_2O_5 负载量超过分散容量后催化剂的邻二甲苯选择氧化转化数(TON)明显地下降. 显然, V_2O_5/TiO_2 催化剂中, 钒离子在 TiO_2 表面的配位环境和结合方式会直接影响到与其相连接的氧离子的活泼性和其对邻二甲苯选择氧化制邻苯二甲酸酐反应的催化性能.

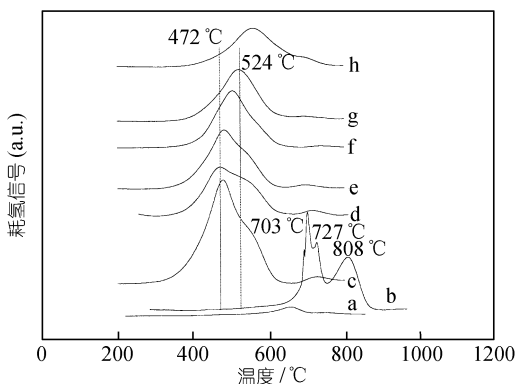


图 8 不同负载量($mmolV/100\text{ m}^2\text{ TiO}_2$)的 V_2O_5/TiO_2 催化剂的 H_2 -TPR 谱图

a ~ h 分别示: TiO_2 ; V_2O_5 ; 0.72; 1.07; 1.41; 1.72; 2.65; 4.78

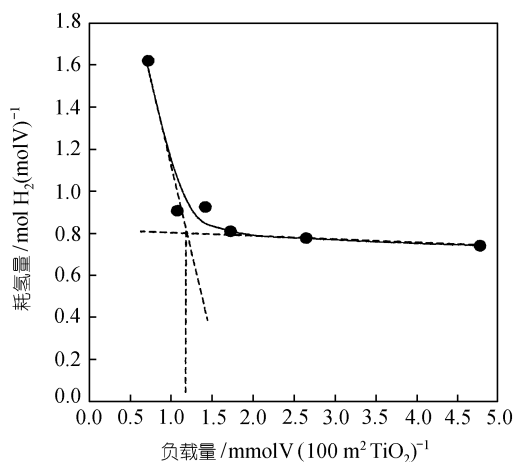


图 9 V_2O_5/TiO_2 催化剂 H_2 -TPR 中耗氢量与负载量之间的关系

3 结论

(i) V_2O_5 在锐钛矿 TiO_2 表面分散容量的实验测定值为 $1.14\text{ mmolV}/100\text{ m}^2\text{ TiO}_2$, 与该载体的优先暴露晶面(001)上的空位密度($1.16\text{ mmol}/100\text{ m}^2\text{ TiO}_2$)接近, V_2O_5/TiO_2 催化剂中高分散的钒离子可能定位并键合在 TiO_2 表面空位上.

(ii) 当 V_2O_5 的负载量远低于其分散容量时, 高分散的钒氧物种主要通过 $V-O-Ti$ 键结合在 TiO_2 表面, 随负载量的增加这些孤立的钒氧物种倾向于与近邻的 VO_x (可为孤立或聚合的钒氧物种)通过 $V-O-V$ 化学键相连而聚合. 随着 V_2O_5 负载量增加, 钒氧物种的聚合程度增大, 更多的 $V-O-Ti$ 键转变为 $V-O-V$ 键, 钒离子周围氧离子的活泼性相应地有所降低, 导致邻二甲苯选择氧化转化数(TON)下降.

(iii) 若 V_2O_5 的负载量超过其分散容量, 则超量部分以 V_2O_5 晶相形式存在, 其中只有部分钒氧物种位于表面, 与高分散的钒氧物种相比较钒离子表面利用率下降, 还由于在晶粒表面只有 $V-O-V$ 键存在, 这两个因素导致催化剂的邻二甲苯选择氧化转化数(TON)随 V_2O_5 负载量的增加而更为明显地下降.

参 考 文 献

- 1 Golinelli G, Trifirò F. Selective oxidation of *o*-xylene to phthalic anhydride over the eurocat V_2O_5/TiO_2 catalysts. *Catalysis Today*, 1994, 20: 153 ~ 164
- 2 Bosch H, Janssen F. Catalytic reduction of nitrogen oxides——A review on the fundamentals and technology. *Catalysis Today*, 1988, 2: 369 ~ 531
- 3 Vejux A, Courtine P. Interfacial reactions between V_2O_5 and TiO_2 (anatase):Role of the structural properties. *Journal of Solid State Chemistry*, 1978, 23: 93 ~ 103
- 4 Bond G C. Preparation and properties of vanadia/titania monolayer catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 1997, 157: 91 ~ 103
- 5 Bond G C, Tahir S F. Vanadium oxide monolayer catalysts. Preparation, characterization and catalytic activity. *Applied Catalysis A: General*, 1991 71: 1 ~ 31
- 6 Wachs I E, Weckhuysen B M. Structure and reactivity of surface vanadium oxide species on oxide supports. *Applied Catalysis A: General*, 1997, 157: 67 ~ 90
- 7 Chen Y, Zhang L F. Surface interaction model of γ -alumina-supported metal oxide. *Catal Lett*, 1992, 12: 51 ~ 62
- 8 董 林, 陈 懿, 离子型化合物与氧化物载体表面相互作用的研究——“嵌入模型”及其应用. *无机化学学报*, 2000, 16(2): 250 ~ 260
- 9 Xie Y C, Tang Y Q. Spontaneous monolayer dispersion of oxides and salts onto surfaces of supports: Applications to heterogenous catalysis. *Adv Catal*, 1990, 37: 1 ~ 43
- 10 Went G T, Oyama S T, Bell A T. Laser Raman spectroscopy of supported vanadium oxide catalysis. *J Phys Chem*, 1990, 94: 4240 ~ 4246
- 11 Primet M, Pichat P, Mathieu M V. Infrared study of the surface of titanium dioxides. *J Phys Chem*, 1971, 75: 1216 ~ 1220
- 12 Xu B, Dong L, Chen Y. Influence of CuO loading on dispersion and reduction behavior of CuO/ TiO_2 (anatase) system. *J Chem Soc, Faraday Trans*, 1998, 94: 1905 ~ 1909
- 13 Nogier J Ph, De Kersabiec A M, Fraissard J. Thermal evolution of a TiO_2 - V_2O_5 interface. *Applied Catalysis A: General*, 1999 185: 109 ~ 121
- 14 Bosch H, Kip B J, Ommen J G, et al. Factors influencing the temperature programmed reduction profiles of vanadium pentoxide. *J Chem Soc, Faraday Trans I*, 1984, 80: 2479 ~ 2488
- 15 Doornkamp C, Clement M, Gao X, et al. The oxygen isotopic exchange reaction on vanadium oxide catalysts. *Journal of Catalysis*, 1999 185(2): 415 ~ 422