专题评述

氧化物的非化学计量性和催化作用

吴　越

(中国科学院长春应用化学研究所，长春 130022)

非化学计量化合物是针对组分成定比的化学计量化合物而言的．晶体化合物发生化学计量偏离是由于晶体内存在着原子或电子缺陷的关系．这对化合物的电、磁、光等性质发生影响是不言而喻的．不过更重要的还是因此在固体表面和相、粒界面上产生与体相不同的化学组成．近年来，正在研究和开发的一系列高技术材料，诸如压敏电阻（Varistor），正温度系数热敏电阻（PTCR Thermistor）、超导材料、光敏传感器件等，就是利用相界面和晶面上由这一效应产生的各种特性．因此，探讨固体表面、相、粒界面上的非化学计量性以及无序结构有着十分重要的理论和实际意义．

一、非化学计量氧化物中的晶体缺陷*[1]

根据氧化物（MO）晶格中阳离子（M）以及阴离子（O）的排布，非化学计量氧化物可以分为：

(1) 缺M的（V_M），如 $Ni_{1-x}O$，$Fe_{1-x}O$ 等；

(2) 缺O的（V_O），如 CeO_{2-x}；

(3) M 过量的（M_i），如 $Zn_{1+x}O$；

(4) O 过量的（O_i），如 UO_{2+x}；

(5) 在化学计量两侧同时缺氧和缺金属的（V_M，V_O），$TiO_{1\pm x}$，$VO_{1\pm x}$；

(6) 在化学计量组成一侧缺氧（V_O），另一侧氧则是过量的（O_i）；如 $(U_{1-y}Pu_y)O_{2\pm x}$、$Pb_{1-x}Bi_xO_{2+x}$；

(7) 易于生成切变（CS）面的，如 $TiO_{2\pm x}$、ReO_3．

非化学计量性系由热力学平衡条件和化合物的掺杂所决定．前者例如 NiO，由反应式：

$$(1-x)NiO + x/2O_2 \rightleftharpoons Ni_{(1-x)}O + xV_{Ni}, \tag{1}$$

$$K_T = [V_{Ni}]/P_{O_2}^{1/2} \tag{2}$$

可见，V_{Ni} 将按 P_{O_2} 的 1/2 次方增加．在后一种情况下，最常见的是在化合物中掺入原子价不同的阳离子，通过生成晶格缺陷以补偿电荷．缺陷的浓度不大时，缺陷间无相互作用，这时，像下列反应式所示，通过缺陷的离子化还能形成电子及空穴，从而产生由电子和空穴引起的导电以及晶格离子参与的离子导电等等．

$$V_M \longrightarrow V_M^{\cdot} + e^+ \longrightarrow V_M^{\cdot\cdot} + 2e^+, \tag{3}$$

本文 1991 年 5 月 29 日收到．

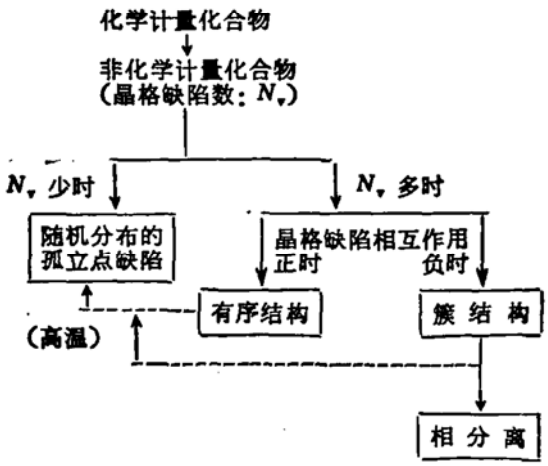
* 这里使用的缺陷符号为通用的表达形式[2]．

$$M_i \longrightarrow M_i' + e^- \longrightarrow M_i'' + 2e^-, \quad (4)$$

$$V_x \longrightarrow V_x' + e^- \longrightarrow V_x'' + 2e^-. \quad (5)$$

除此之外，晶格缺陷还和离子的扩散有关，这除了对离子的传输、固体反应的速度有直接影响外，还是引起晶格缺陷相互作用，从而形成所谓扩展缺陷 (extended defects)，包括簇(cluster)、切变面 (shear plane) 的重要因素. 一般地说，缺陷的浓度不大时，它将以孤立的点缺陷的形式存在，并按统计热力学的规律变化，但当缺陷的浓度较大时，则将有相互作用发生；因相互作用能——($E_{缺陷-缺陷}$) 的大小不同，可排列成有序的簇，或者切变面. 通过掺入异种离子控制氧化物的非化学计量性时，由于加入离子和晶格缺陷间的相互作用比较强烈，因添加离子以及母体晶格的种类不同，可以形成多种多样的簇和切变面. 目前，在一些有代表性的氧化物结构中已发现多种扩展缺陷[3-7]. 表 1 为按非化学计量性对化合物的分类.

表 1　按非化学计量性的化合物分类



二、晶格缺陷在催化中的作用

金属氧化物的非化学计量性是通过部分金属离子的氧化-还原生成晶格缺陷被发现的，而其在氧化反应中的催化作用，又大都通过催化剂表面的氧化-还原、即按照所谓的 Redox 机理 (Mars-Van Krevelen 机理)进行：

$$MO + S \rightleftharpoons M + SO, \quad (6)$$

$$M + O \longrightarrow MO, \quad (7)$$

反应式内 S 为反应物，所以说，氧化物的非化学计量性和催化氧化作用有着密切的内在联系.

下面从几个方面来说明氧化物催化剂中晶格缺陷在催化中的作用.

1. 氧化物在氧化反应中的催化活性　由氧化物催化的氧化反应，不管反应物 (S) 如何，氧化物都有相似的活性序列. 因此认为，活性系由氧活化的难易所决定，也就是说，氧化物的活性取决于 Redox 机理中金属和氧离子的结合强度[反应式(6)]. 由活性对氧化物的稳定性 ($-\Delta H_0$) 的关系得知[8]，如氧化物的氧化状态比较稳定，氧化物的易还原性是反应的控制步骤 (生成氧空位)，相反，如氧化物还原状态比较稳定，再氧化的能力就成为反应速度的控制步骤，所以，氧化物只有在氧化和还原能迅速达成平衡的条件下才有较高的活性. 这一事实表明，氧化物在氧化反应中的活性和金属离子的价态、晶格氧、氧空位、气相氧等都有关，可以说，氧化物的催化氧化性能即是由氧化物的晶格缺陷状态决定的.

2. 半导体催化理论　50 年代，在催化理论中，半导体催化理论占有主导地位。按照这个理论，半导体氧化物（p-型的或 n-型的）在添加高价和低价金属离子后，都能明显变更对某些反应（例如，CO 氧化或氧化氮分解）的活性走向。这个结果可以很好地用晶格中掺入价态不同的异种金属离子时，原来的缺陷浓度发生相反方向的变化加以说明[9]。

3. 加快金属离子的传输，提高氧化-还原速度　例如，γ-Fe_2O_3 原具有缺阳离子的反尖晶石结构，还原时氧离子原封不动，而铁离子则通过扩散传输到别的部位，使晶体转化为 Fe_3O_4 结构：

$$(8Fe^{3+})_t\left[\frac{4}{3}Fe^{3+}\cdot\frac{8}{3}\square\cdot 12Fe^{3+}\right]_o O_{32}\underset{\text{氧化}}{\overset{\text{还原}}{\rightleftharpoons}}8[Fe^{3+}]_t[Fe^{2+}Fe^{3+}]_oO_4. \tag{8}$$

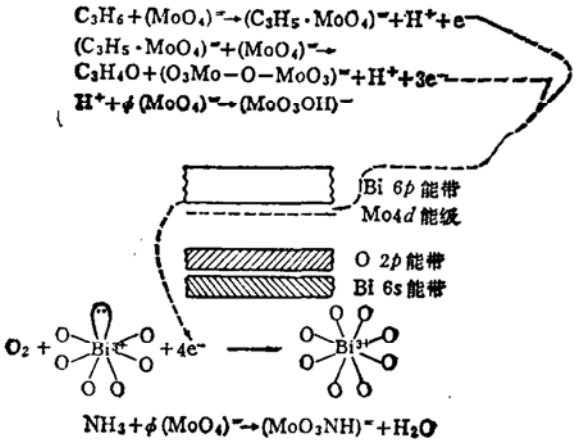
$\gamma-Fe_2O_3$　　Fe_3O_4

由于这种转化极易进行，使其在丁烯-1 的氧化脱氢反应中成为活性和选择性都相当高的一种催化剂[10]：

$$\left.\begin{aligned}&\square+C_4H_8+Fe^{3+}+O^{2-}\rightleftharpoons C_4H_7-Fe^{2+}+OH^-\\&C_4H_7-Fe^{2+}+O_{\text{吸}}\longrightarrow C_4H_6+Fe^{3+}+OH^-\\&2OH^-\longrightarrow O^{2-}+H_2O+\square\\&1/2O_2\ (\text{气})\rightleftharpoons O_{\text{吸}}\end{aligned}\right\}. \tag{9}$$

根据这一机理需有一个□和 Fe^{3+} 离子相邻接，反应时 Fe^{3+} 无需先还原成低价的 Fe^{2+}。γ-Fe_2O_3 的晶体结构很好满足了这些要求。

4. 同时加快金属和氧离子的传输，提高氧化-还原速度　多组份 Bi-Mo-氧化物系催化剂，在 M^{2+}-M^{3+}-MoO_4 表面上，活性组份中的 Mo-Bi-O 成层状分散[11]。当 M^{2+}-MoO_4 的部分 M^{2+}（例如 Pb^{2+}）为 M^{3+}（例如 Bi^{3+}）置换形成阳离子缺陷（例如 $Pb_{1-ax}Bi_{(a-2)x}\phi_{2x}MoO_4$）时，氧化物的离子可在催化剂的整个范围内迅速扩散，从而使活性明显提高。例如，在丙烯（氨）氧化反应中，如果没有缺陷，那就不容易生成 OH^-[12]：



通过以上介绍，可见金属氧化物的非化学计量性和催化反应中反应物的吸附、氧化-还原作用以及提高氧化物中组份的传输等都有密切的关系。因此，近几年来，氧化物催化剂的非化学计量性在催化领域内引起了广泛兴趣。在这里，成钙钛石 ABO_3 型结构的复合氧化物，由于同时具有以上各方面的特性，尤为瞩目。

三、钙钛石类复合氧化物的晶体结构和催化性能

1. 钙钛石类复合氧化物的晶体及缺陷结构 钙钛石类化合物的化学组成可表示为 ABO_3（A 为碱土或稀土金属，B 为过渡金属），其结构是以 AO_3 立方密堆积（$3L$）为基础，B 居于由 O_6 组成的八面体中，通过后者的共顶点联结而成（图 1(a)）；AO_3 也可取 AO_3 六方最密堆积（$2L$），通过 BO_6 八面体的共面联结，再沿 C 轴延伸（图 1(e)）。由上述两种结构单元交替结合，还可以形成各种形式的多晶体，如图 1(b)、(c)、(d) 所示。由图可见，插入共面单元后，B-B 的距离变得很短，只有 0.25nm，达到了 B 的 d-轨道可以相互重叠的程度[13]。典型的化合物 $BaTiO_3$ 成 $3L$ 结构，是一种强介电体或绝缘体，如其中 0.30% 以上的 Ti^{4+} 被还原成 Ti^{3+}（缺氧），那就会变成具有半导体性质的 $6L$ 结构，这样引入的电子被定域在上述 B-B 短键上，从而使共面状态得到稳定。

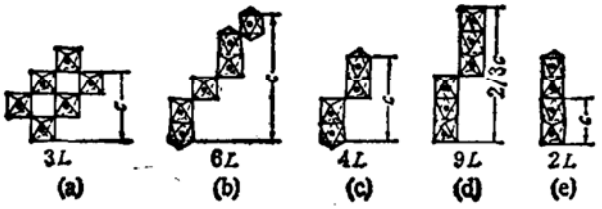


图 1 具有钙钛石类似结构的 ABO_3 多晶体的八面体网络

含 Mn、Fe、Co、Ni、Cu 等过渡金属的立方钙钛石是一类有大量非化学计量氧的著名化合物。一般地说，ABO_{3-x} 在 $x < (0.3—0.4)$ 时，O^{2-} 空位以点缺陷的形式成无序分布，在 $x > (0.3—0.4)$ 时，O^{2-} 空位将形成相应于四面体的规则排列，其数目及排列规则可以从图 2 的种种结构中见到[14]。除此，它还能和别的晶体组成特殊的晶体结构，最为瞩目的如图 3 所示，系由钙钛石和岩盐结构交替组成的一种称之谓 Ruddlesdon-Popper 型的化合物[15]：$AO(ABO_3)_n$，

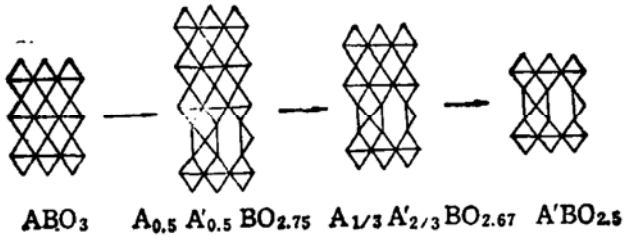


图 2 $A_nB_nO_{2n-1}$ 的结构模型

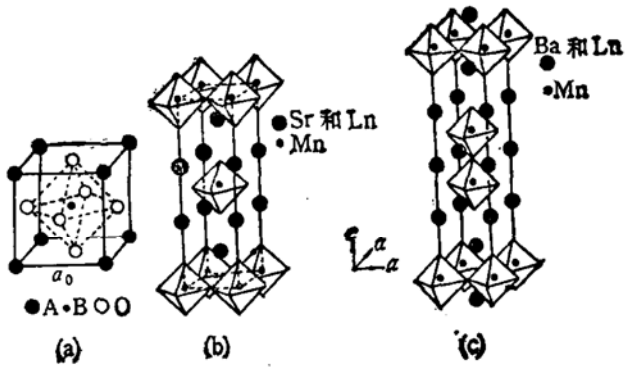


图 3 $(AO)(ABO_3)_n$ 类化合物的结构单元

其中 $n = 1$ 的化合物，即为超导材料的晶体结构（K_2NiF_4）。这类化合物由于含有过渡金属以及在晶体结构上的特点（表 2），已在氧化，特别是在完全氧化反应中获得了广泛应用。

2. 钙钛石类复合氧化物的非化学计量性和催化性能 在钙钛石类复合氧化物中，以 $A'_xA_{1-x}B'_yB_{1-y}O_{3\pm\delta}$ 类催化剂研究得最多，这不仅因为这类化合物具有表 2 所列的各种特点，有希望在高温完全氧化中取代最重要的白金催化剂，而且，由于可在不改变基本晶体结构的基础上，在相当广的范围内变更 A/A′ 和 B/B′ 的配比，探讨催化剂结构，包括缺陷结构和催化性能之间的关系。

(1) $A'_xA_{1-x}B'_yB_{1-y}O_{3\pm\delta}$ 的非化学计量性和缺陷。当 ABO_3 中的 A 位阳离子为低价或高价

表 2　复合氧化物催化剂的特点

1	结构确定
2	结构和组成多样：在保持原有结构的基础上，组成、元素、原子价、缺陷种类和浓度、离子的传输速度等，可变幅度大
3	热稳定性高
4	固态化学的信息丰富
5	电、磁、光学等性质的可变性大

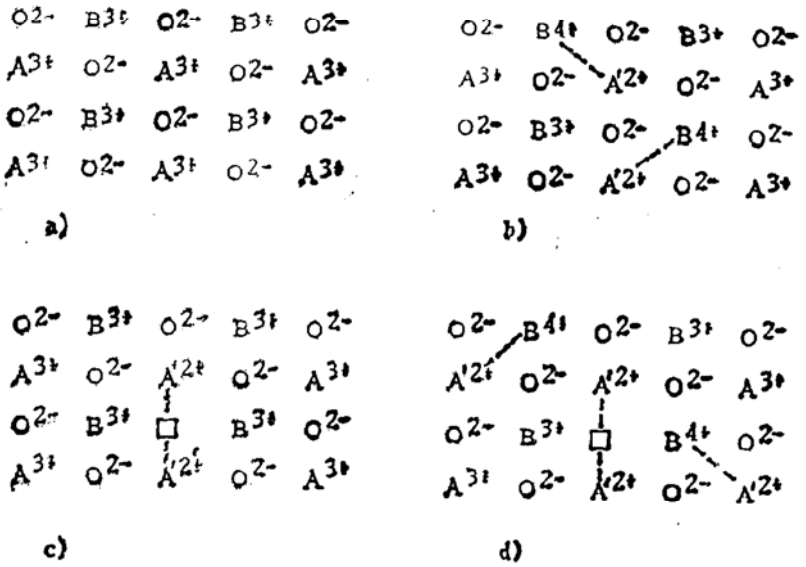


图 4　$A'_xA_{1-x}BO_3$ 的缺陷模型

阳离子 A′ 取代时，根据电中性原理，在晶格中除形成多种缺陷：阳离子或阴离子空位之外，B 金属的价态也会同时发生变化．图 4 给出的为 A 离子被低价阳离子取代后可能形成的缺陷模型，表明由于取代而产生的电荷变动，既可以通过生成氧空位(图 4c)[16]，也可以通过 B 价态的变化(图 4b) 进行平衡．事实上，由于金属离子和晶格氧之间的氧化-还原作用：

$$2B^{4+} + O^{2-} \rightleftharpoons 2B^{3+} + \frac{1}{2}O_2(g) + V_O. \qquad (11)$$

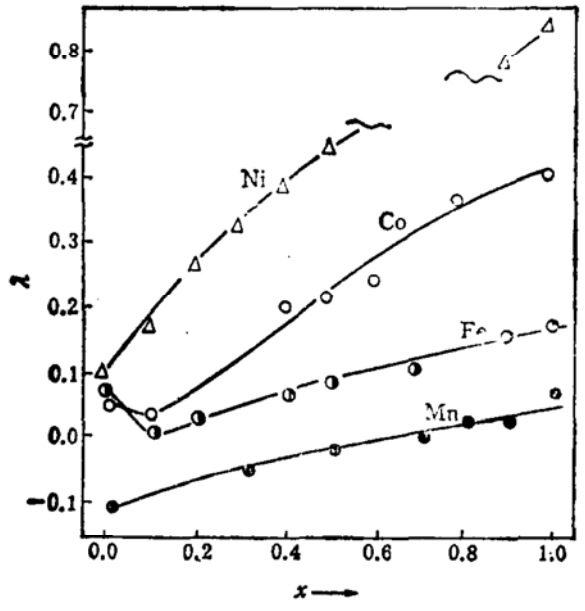


图 5　$A'_xA_{1-x}BO_{3\pm\lambda}$ 中氧空位浓度随 x 的变化

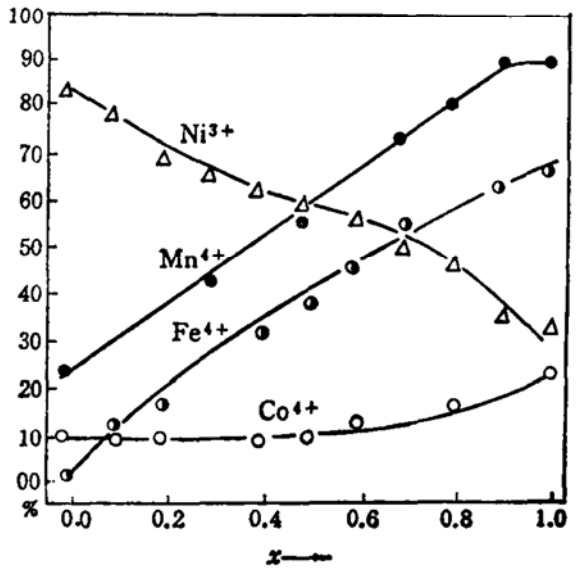


图 6　$A'_xA_{1-x}BO_{3\pm\lambda}$ 中高价 B 离子浓度随 x 的变化

两种情况总是并存的(图 4d). 根据我们的研究结果,这一规律普遍存在于 B — Mn、Fe、Co、Ni 的所有情况中,但氧空位和高价阳离子的浓度因 B 而异,其变化序列正好和过渡金属高价阳离子的稳定性相对应,即

$$Mn^{4+} > Fe^{4+} > CO^{4+} > Ni^{3+}.$$

由图 5 可见,晶格中氧空位浓度按上述序列增加,相反,高价金属离子的浓度,则如图 6 所示相应下降,至 Ni 时,甚至 Ni^{3+}离子也被还原成了 Ni^{2+}.

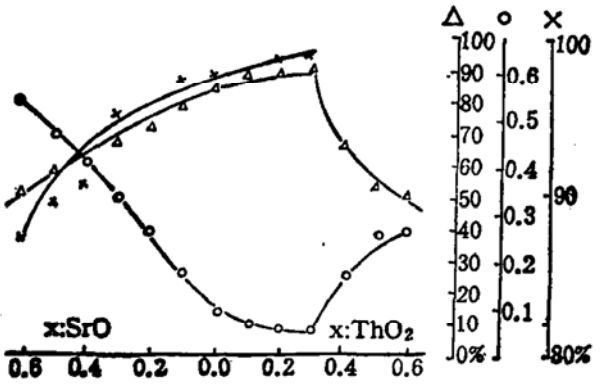


图 7 在 $LaNiO_3$ 中添加 Sr^{2+} 和 Th^{4+}时, Ni^{3+}(△)和 λ(○)值的变化 (x 为对氨氧化的活性)

如果 A 被高价离子所取代,那么,为了平衡电荷,相应地就会形成阳离子缺陷(φ),或者氧间隙离子. 同样,由于还存在金属离子和缺陷之间的反应:

$$2B^{3+} + O_2 + \phi \rightleftharpoons 2B^{4+} + O_2^{=}, \quad (12)$$

所以,上述二类缺陷也将同时并存,总括的产生与添加低价阳离子相反的结果. 如图 7 所示,在 $LaNiO_3$ 中分别添加 Sr^{2+}和 Th^{4+}时,

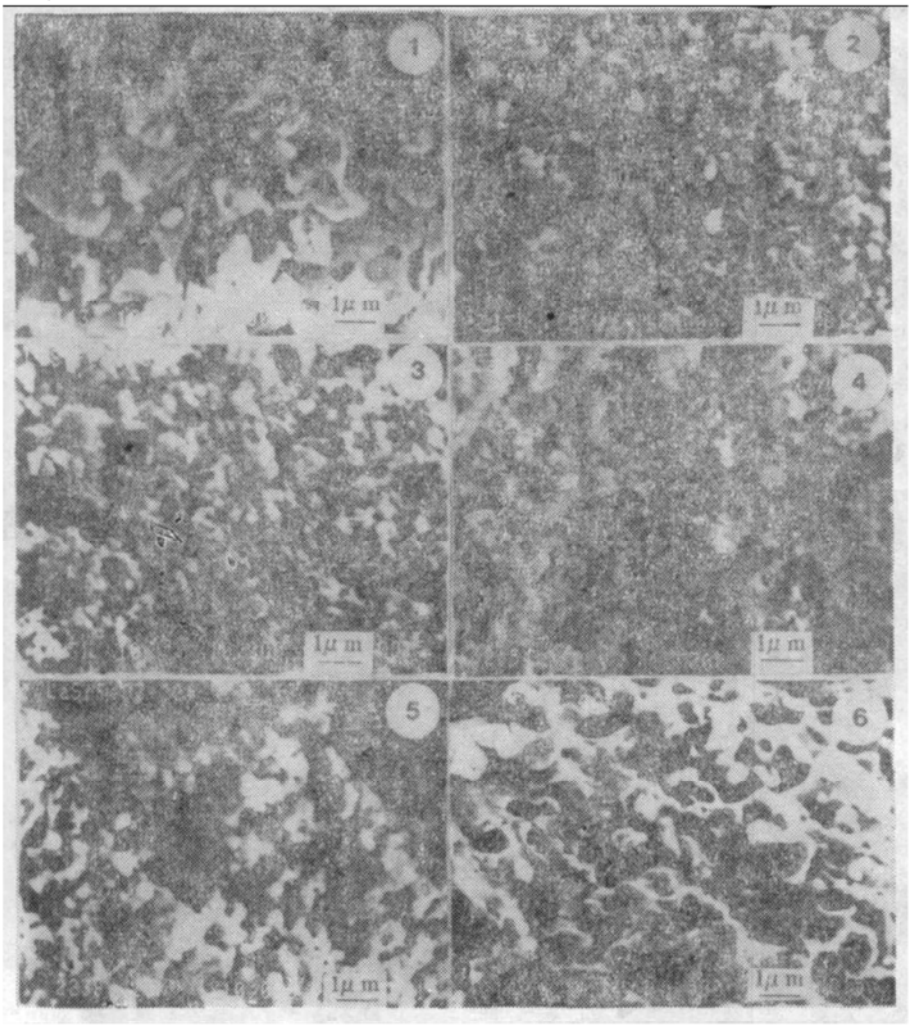


图 8 $Sr_xLa_{1-x}Fe\ O_{3-\lambda}$ 的 SEM 图

1. $x = 0$,1000℃焙烧; 2. $x = 0.1$,1000℃ 焙烧; 3. $x = 0.3$,1000℃焙烧; 4. $x = 0.4$,1000℃焙烧; 5. $x = 0.4$,1100℃焙烧; 6. $x = 0.4$.1200℃焙烧

表 3　多晶的平均粒度大小及晶格畸变

X	$La_{1-x}Sr_xFeO_{3-\lambda}$		$La_{1-x}Sr_xNiO_{3-\lambda}$		$La_{1-x}Th_xO_{3-\lambda}$	
	D_{110}(Å)	$\sqrt{(\varepsilon)^2_{101}}\cdot 10^{-3}$	D_{110}(Å)	$\sqrt{(\varepsilon)^2}\cdot 10^{-3}$	D_{110}(Å)	$\sqrt{(\varepsilon)^2}\cdot 10^{-3}$
0.0	790	1.0	125.4	4.86	125.4	4.86
0.1	(1200)	1.1	115.0	5.30	153.2	3.97
0.2	390	2.1	122.3	5.97	165.5	3.68
0.3			115.6	5.95	172.3	3.50
0.4	190	4.9				

在晶体结构没有改变的情况下，阳离子及氧空位浓度的变化走向恰好相反。

在 $x > 0.7$ 的范围内，每个体系都有大量氧空位生成。对含 Ni 的体系，由X-射线衍射发现了新化合物 $La_{2-x}Sr_xNiO_{4-\lambda}$，可能有如下的固体反应发生：

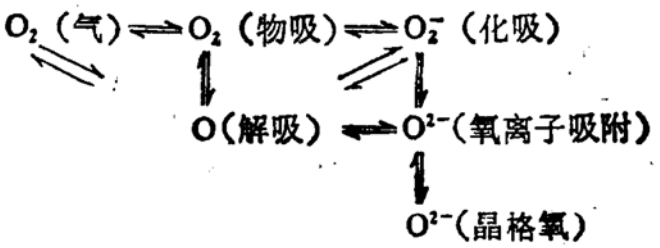
$$3La_{1-x}Sr_xNiO_{3-\lambda} \rightarrow LaNiO_3 + La_{2-3x}Sr_{3x}NiO_{4-3\lambda} + NiO + 1/2O_2, \qquad (13)$$

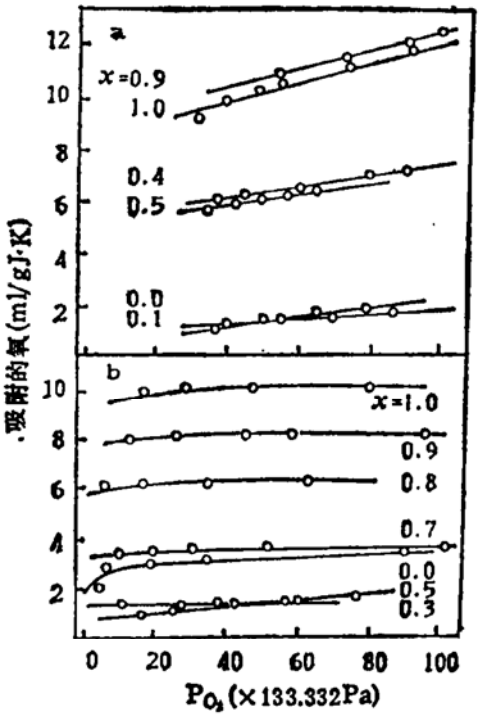
而对 Mn、Co、Fe 的体系，由 X-射线衍射分析未发现任何新相或化合物.但对 Fe 系，由电子衍射图和高分辨电镜测得的面间距变化(4 → 8 Å)[17]以及在 Mösbauer 图中出现不同环境的 Fe^{3+}(四面体(t)和八面体(o))离子[18]，确认有扩展缺陷——簇生成，并证明为 $SrFeO_{2.75}$，表明原来的无序点缺陷随 x 的增大变得有序化了[19]。

(2) $A'_xA_{1-x}BO_{3-\lambda}$ 体系的晶格结构。含 Mn、Fe、Co 的复合氧化物、其 X-射线衍射结构分析表明，在低 x 值时($x < 0.4$)，均成菱形或正交畸变的 ABO_3 的钙钛石结构，当 $x \sim 0.8$ 时，出现 $A'BO_3$ 的立方对称相，在 $x = 1.0$ 就只有 $A'BO_3$ 立方对称相[20]。

在 $x = 0$—0.4 的范围内，晶格畸变程度随 x 增大而增大(表 3)。电镜观察表明，畸变越大的样品，颗粒越小(图 8).对Ni体系，在这个范围内，无论 Ni 被高价(Th)，还是低价(Sr)阳离子取代，都有与此类似的结果.但当 $x > 0.4$ 时，有许多新相出现 (NiO, La_2NiO_4, ThO_2)，表示有固相反应(13)发生[17]。

(3) $A'_xA_{1-x}BO_{3-\lambda}$ 的氧化-还原能力。在氧化反应中，催化剂表面上氧的状态对反应机理和反应产物分布起着决定性的作用。在氧化反应中，氧化物催化剂表面上各种氧种存在着如下的动态平衡[21]：





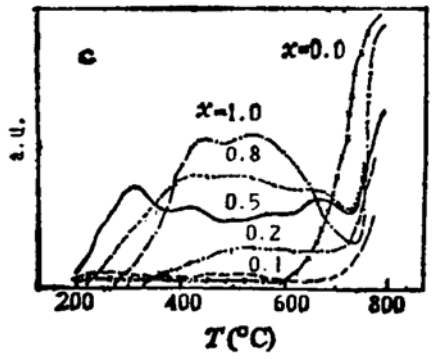


图 9　O_2 在各种复合氧化物上的吸附等温线
a.$Sr_xLa_{1-x}FeO_3$; b.$Ca_xLa_{1-x}MnO_3$; c.$Sr_xLa_{1-x}CoO_3$

氧在 Mn、Co、Fe 体系上的吸附如图 9 所示。由图可见，催化剂吸附氧的能力和氧空位量（λ）成直线关系、非化学计量性越大，吸附氧的能力就越大。

这系列复合氧化物的 XPS 谱图对这一结论提供了佐证[18]。ABO_3 的 XPS 谱图显示出的主要是晶格氧（O_I，< 530eV），而随着 x 的增大，吸附氧（O_I，> 530 ~ 532eV）的 O_I，峰逐渐增大，和氧空位的增多相对应。

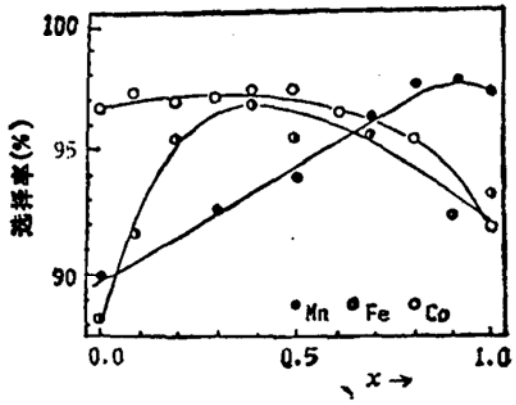


图 10 以 x 为函数的复合氧化物催化活性

（4）$A'_xA_{1-x}BO_{3-\lambda}$ 在氨氧化反应中的催化活性。氨氧化成氧化氮可视为氨的安全氧化反应[22]：

$$\left.\begin{aligned} 2NH_3 + 1.5O_2 &\rightarrow N_2 + 3H_2O \\ 2NH_3 + 2O_2 &\rightarrow N_2O + 3H_2O \\ 2NH_3 + 2.5O_2 &\rightarrow 2NO + 3H_2O \end{aligned}\right\}, \quad (14)$$

反应控制步骤是氧分子的活化，因此和催化剂的氧化-还原性能有密切关系。图 10 列出了以 x 为函数的不同催化体系在氨氧化中的催化活性。参考图 5、6，催化剂活性并非和氧空位或高价金属离子浓度成简单的线性关系，而是取决于由金属离子，氧空位、晶格氧以及气相氧组成的氧化-还原体系的特点：

$$B^{(n+1)+} + O^{2-} \underset{Mn}{\overset{Co,Ni}{\rightleftharpoons}} B^{n+} + \frac{1}{2}O_2(g) + VO. \quad (11')$$

Co 和 Ni 的高价金属离子（$B^{(n+1)+}$）较不稳定，易被晶格氧还原成低价离子（B^{n+}），Ni 甚至可被还原成更低的价态（$B^{(n-2)+}$），在这类体系中，生成的氧空位（V_o）浓度较大，活性取决于低价离子（相对于 B^{4+}而言）Co^{3+}、Ni^{3+}。Mn 则相反，高价锰（Mn^{4+}）较为稳定，这时，生成的氧空位浓度较小，催化活性取决于 Mn^{4+}的浓度，这些结论都和实验相符。铁系复合氧化物在 $x = 0.4$ 处出现极值。从 TPR 和同位素研究证明[18]，Fe 系催化剂的活性确实取决于该体系的可还原性和晶格氧的可交换性。在 $x > 0.4$ 时，催化剂的易还原性和氧的交换能力降低和晶格中无序点缺陷的有序化有关。

3. $(AO)(ABO_3)$ 型复合氧化物的非化学计量性和催化作用 这是结构为 K_2NiF_4 型的具有超导性的一类复合氧化物，近年来受到高度重视，对其超导性质做了广泛研究，但对这类化合物的非化学计量性和催化性能的问题，尚属起始。

化合物 A_2BO_4 中的 B(Co、Ni) 应为 2 价，实际上其中一部分 B 为 3 价，根据电中性原理，这时定有过量的氧存在，有如下的缺陷反应发生：

$$A_2B^{2+}_{1-y}B^{3+}_yO_{4+\lambda} \rightarrow A_2B^{2+}O_4 + yB^{2+}|B^{3+}|^{\cdot} + \lambda|O|'' \quad (2y = \lambda). \quad (15)$$

如果将其中一部分 A 用低价阳离子取代，那么晶格就会经由化学计量向缺氧，即生成氧空位的状态转化。

$$A'^{2+}_xA^{3+}_{2-x}B^{2+}_{1-y-x}B^{3+}_{x+y}O_{4+\lambda-\delta} \rightarrow A_2BO_4 + (x+y)B^{2+}|B^{3+}|^{\cdot} + (\lambda-\delta)|0|''(2(x+y) = \lambda - \delta). \quad (16)$$

这样一来，在这样的复合氧化物中，B 就可以从 +2 到 +4 更广的范围内变动，不同于简单钙钛石晶格中的。对这类化合物，现在已经知道，例如，对 Co，其平均氧化数可以从 2.28（$x = 0$）→ 3.01（$x = 1.0$）→ 3.34（$x = 1.5$）。对超导材料 —— La_2CuO_4，如其中 La 为 Sr 置换，通过生成氧

空位，铜的价态可从 $Cu^{2+}\longrightarrow Cu^{3+}$(以及 $O^{2-}\longrightarrow O^{-}$)[24]。

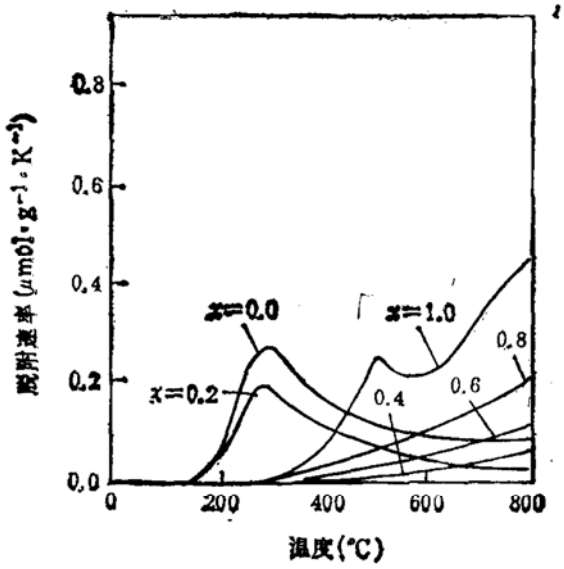


图 11 $La_{2-x}SrCoO_4$ 的 O_2-TPD 曲线

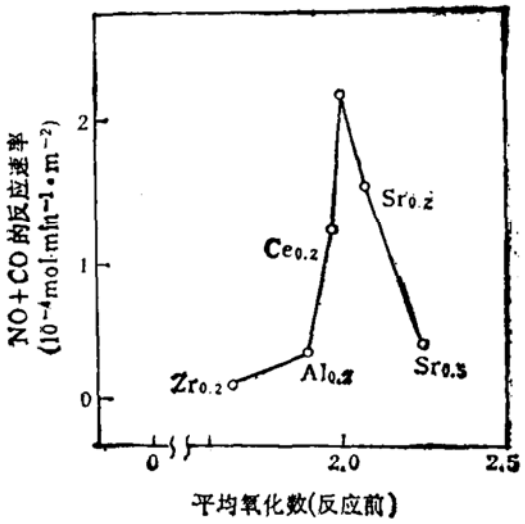


图 12 $La_{2-x}A'_xCu_{1-y}B'_yO_4$ 的 Cu 平均氧化数和 NO-CO 反应速度的关系

对一组由 x 从 0→0.5 变化的 $La_{2-x}Sr_xNiO_{4+\lambda}$ 复合氧化物研究的结果(表 4)表明，在这一范围内，所有催化剂都呈现四面体晶格，说明在这一范围内 Sr 能很好地进入母体晶格，与 $LaNiO_3$ 相同，随 x 畸变增加，晶粒变小。同时，像反应式(15)—(16)指出的那样，高价 Ni^{3+} 含量增加，氧从过量逐渐下降至化学计量。对氨氧化的反应活性，和 Ni^{3+} 含量成正比。和 $LaNiO_3$ 不同的只是由 XPS 求得的晶格氧和吸附氧的比值随 x 增加而不是减小，这和 λ 值由正值变成负值完全一致[17]。

表 4 $La_{2-x}Sr_xNiO_{4+\lambda}$ 催化剂的组成，结构及物理化学性质

x-V 值	$La_{2-x}Sr_xNiO_{4+\lambda}$	$\frac{Ni^{3+}}{Ni}$(%)	S (m^2/g)	晶格参数			晶粒大小		NO-选择率(%)(在 700℃)
				a(Å)	c(Å)	c/a	D_{110}(Å)	$\sqrt{(\varepsilon)^2}10^{-3}$	
0.0	$La_2NiO_{4.068}$	13.6	8.2	3.870	12.633	3.264	—	—	85.3
0.1	$La_{1.95}Sr_{0.1}NiO_{4.062}$	22.4	6.8	3.863	12.643	3.273	207.0	2.97	87.6
0.2	$La_{1.8}Sr_{0.2}NiO_{4.066}$	33.1	5.5	3.843	12.660	3.294	197.2	3.12	88.8
0.3	$La_{1.7}Sr_{0.3}NiO_{4.040}$	37.9	7.3	3.832	12.689	3.311	165.7	3.67	89.1
0.4	$La_{1.6}Sr_{0.4}NiO_{4.026}$	45.6	5.9	3.823	12.700	3.322	160.4	3.85	90.1
0.5	$La_{1.5}Sr_{0.5}NiO_{4.000}$	50.3	6.0	3.820	12.720	3.330	151.7	4.43	91.8

对丙烷完全氧化中的 $La_{2-x}Sr_xCoO_4$ 复合氧化物也得到了同样的结果，O_2 的 TPD 曲线指出，当 X 由 0.0→0.6，300℃处相应于过量氧的峰逐渐减小，当 $x>(0.8—1)$ 时，又重新出现与 $La_{1-x}Sr_xCoO_3(x\geqslant 0)$ 相当的脱氧峰（图 11），这时丙烷氧化的活性达到的最大值和 $LaCoO_3$ 的相当[23]。

用不同元素分别取代 La_2CuO_4 中A和B位后，复合氧化物：$A'_xLa_{2-x}Cu_{1-y}B'_yO_4$，在 NO-CO 反应中的起始活性和体相中 Cu 的平均氧化态的关系如图 12 所示。可以看出，通过改变 A 和 B 位的离子可能在很大程度上变更 Cu 的价态，同时，对这个反应，Cu 的氧化态以+2 时为最有效[24]。

1) 高利珍，中国科学院长春应用化学研究所硕士论文，1987.

参 考 文 献

[1] Sorensen, T. (Ed.), *Non-Stoichiometric Oxides*, Acad. Press, 1981.
[2] Kröger, F.H., *The Chemistry of Imperfect Crystals*, North-Holland, Amsterdam, 1974.
[3] Bell, P.S., Lewis, M. H., *Phys. State Solid*, 7(1971), 431; Vasileva, I.A., Granovskaya, Z.V., Gerasimov, Y.I., *Dokl. Phys. Chem.*, 226(1976), 68.
[4] Roth, W.L., *Acta Cryst.*, 13(1960), 1461; Koch, F., Cohen, J.B., *Acta Cryst.*, B25(1969), 275.
[5] Willis, B.T.M., *J.Phys.*, 25(1964), 431.
[6] Anderson, J.S., Sindholm, A., Magneli, A., *Acta Chem. Scand*, 13(1959), 989; Anderson, J.S., Hyde, B. G., *J. Phys. Chem. Solids*, 28(1967), 1393; van Land, J., Amelinckx, S., *Mat. Res. Bull.*, 5 (1970), 267.
[7] Iijima, S., *J.Solid State Chem.*, 16(1976), 247.
[8] Moro-Oka, Y., Ozaki, A., *J.Catal.*, 5(1966), 116.
[9] Schwab, G.M., Block, J., *Z.Physik Chem.*, New Folge, 1(1954), 48.
[10] Happel, J., Hnatow, M., Bajars, L., *Base Metal Oxide Catal.*, Dekker Inc., New York, 1977.
[11] Van den Elzen, A.F., Rieck, G.D., *Acta Crysta.*, B29(1973), 2436.
[12] Sleight, A. W., Linn, W. J., in *Catalytic Chemistry of Solid State Inorganics* (Eds. Moser, W. R., Happel, J.), The New York Acad. Sciences, N.Y., 1976.
[13] Voorhoeve, R. J. H., in *Advanced Materials in* Catalysis (Eds. Burton, J. J., Garten, R. L.), Acad. Press, N.Y., 1977.
[14] Grenier, J.C., Pouchard, M., Paul, H., *Struc. Bonding*(Berlin), 47(1981), 1—25.
[15] Deschiizeaux Cheruy, M. N., Joubert, J. C., *J. Solid State Chem.*, 40(1981), 14; Ganguly, P., Rao, C. N.R., *ibid*, 53(1984), 193.
[16] 王承宪、吴越等，中国科学，B辑，1984,3: 209.
[17] 于涛、吴越，催化学报，10(1989),4: 434.
[18] Wu, Y. et al., *J.Catal.*, 120(1989),88.
[19] 于涛、吴越，催化学报，10(1989),3: 256.
[20] 于涛、吴越等，中国科学，B辑，1988,4: 351.
[21] 于涛、吴越，催化学报，10(1989),3: 262.
[22] 窦伯升、吴越等，催化学报，6(1985),4: 299.
[23] Nitadori, T., Misono, M., *Chem. Lett.*, 1986, 1255; *Chem. Mat.*, 1(1989),, 215.
[24] Mizuno, N., Misono, M., *Shokubai*(Catalyst), 31(1989), 4:241.