

学校编码: 10384
学号: 20520121151523

分类号密级
UDC

厦门大学

硕士学位论文

CeO₂ 及其掺杂金属阳离子活化甲烷 C-H 的 DFT 研究

A DFT Study on C-H Bond Activation of Methane by CeO₂ and
CeO₂-doped with Metal Cations

陈蓉芳

指导教师姓名: 夏文生教授

万惠霖教授

专业名称: 物理化学

论文提交日期: 2015 年 9 月

论文答辩时间: 2015 年 9 月

学位授予日期: 2015 年月

答辩委员会主席:

评阅人:

CeO₂ 及其掺杂金属阳离子活化甲烷 C-H 的 DFT 研究 陈蓉芳 指导教师: 夏文生 教授

厦门大学

MasterDissertation

**A DFT Study on C-H Bond Activation of Methane by CeO₂ and
CeO₂-doped with Metal Cations**

RongFang Chen

Supervisor

Prof. WenSheng Xia

Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen, 361005

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年月日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

() 1.经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，于年月日解密，解密后适用上述授权。

() 2.不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年月

摘要	错误! 未定义书签。
Abstract.....	II
第一章绪论	错误! 未定义书签。
1.1 选题背景和意义.....	错误! 未定义书签。
1.2 甲烷的转化、利用和 C-H 活化机理.....	错误! 未定义书签。
1.2.1 甲烷的转化与利用.....	错误! 未定义书签。
1.2.2 甲烷 C-H 活化机理的研究.....	错误! 未定义书签。
1.3 CeO ₂ 的结构、性质及应用	错误! 未定义书签。
1.3.1 CeO ₂ 的结构	错误! 未定义书签。
1.3.2 CeO ₂ 的性质	错误! 未定义书签。
1.3.3 CeO ₂ 基催化剂的研究与应用	错误! 未定义书签。
1.4 选题依据与研究内容.....	错误! 未定义书签。
1.4.1 选题依据.....	错误! 未定义书签。
1.4.2 研究内容.....	错误! 未定义书签。
参考文献.....	错误! 未定义书签。
第二章基础理论与计算方法	错误! 未定义书签。
2.1 密度泛函(DFT)理论	错误! 未定义书签。
2.1.1 薛定谔(Schrödinger)方程	错误! 未定义书签。
2.1.2 Hohenberg-Kohn 定理.....	错误! 未定义书签。
2.1.3 Kohn-Sham 方程	错误! 未定义书签。
2.2 自然键轨道理论.....	错误! 未定义书签。
2.3 前线轨道理论.....	错误! 未定义书签。
2.4 计算方法.....	错误! 未定义书签。
2.5 计算模型.....	错误! 未定义书签。
参考文献.....	错误! 未定义书签。
第三章中性团簇(CeO₂)_m(m=1-3)活化甲烷 C-H 的理论研究	错误! 未定义书签。
3.1 引言.....	错误! 未定义书签。
3.2 结果与讨论.....	错误! 未定义书签。
3.2.1 验证性计算.....	错误! 未定义书签。
3.2.2 反应能量学.....	错误! 未定义书签。
3.2.3 C-H 活化机制.....	错误! 未定义书签。
3.2.3.1 电荷布居分析.....	错误! 未定义书签。

3.2.3.2 前线轨道分析.....	错误! 未定义书签。
3.3 溶剂化效应.....	错误! 未定义书签。
3.4 本章小结.....	错误! 未定义书签。
参考文献.....	错误! 未定义书签。
第四章钯掺杂二氧化铈活化甲烷 C-H 的理论研究.....	错误! 未定义书签。
4.1 引言.....	错误! 未定义书签。
4.2 (PdO) _m (m=1-3)团簇活化甲烷 C-H	错误! 未定义书签。
4.2.1 反应能量学.....	错误! 未定义书签。
4.2.2 C-H 活化机制.....	错误! 未定义书签。
4.2.2.1 电荷布居分析.....	错误! 未定义书签。
4.3 Pd 掺杂 CeO ₂ 团簇活化甲烷 C-H	错误! 未定义书签。
4.3.1 掺杂团簇的结构.....	错误! 未定义书签。
4.3.2 反应能量学.....	错误! 未定义书签。
4.3.3 C-H 活化机制.....	错误! 未定义书签。
4.3.3.1 电荷布居分析.....	错误! 未定义书签。
4.3.3.2 前线轨道分析.....	错误! 未定义书签。
4.4 PdCeO ₄ ²⁻ 与 PdCeO ₄ H ₂ 团簇活化甲烷 C-H 键对比.....	错误! 未定义书签。
4.4.1 反应能量学.....	错误! 未定义书签。
4.4.2 C-H 活化机制.....	错误! 未定义书签。
4.5 本章小结.....	错误! 未定义书签。
参考文献.....	错误! 未定义书签。
第五章阳离子(La³⁺, Zr⁴⁺, V⁵⁺)掺杂二氧化铈活化甲烷 C-H 的理论研究.....	错误! 未定义书签。
5.1 引言.....	错误! 未定义书签。
5.2 结果与讨论.....	错误! 未定义书签。
5.2.1 反应能量学.....	错误! 未定义书签。
5.2.2 C-H 活化机制.....	错误! 未定义书签。
5.2.2.1 电荷布居分析.....	错误! 未定义书签。
5.2.2.2 前线轨道分析.....	错误! 未定义书签。
5.3 本章小结.....	错误! 未定义书签。
在学期间发表论文	错误! 未定义书签。
致谢	错误! 未定义书签。

Contents

Abstract in Chinese	错误! 未定义书签。
Abstract in English	II
Chapter 1 Introduction	错误! 未定义书签。
1.1 Background and significance of research	错误! 未定义书签。
1.2 Conversion, utilization of methane and C-H activation mechanism.....	错误!未定义书签。
1.2.1 Conversion, utilization of methane	错误! 未定义书签。
1.2.2 Research of C-H activation mechanism.....	错误! 未定义书签。
1.3 Structure, properties and applications of CeO ₂	错误! 未定义书签。
1.3.1 Structure of CeO ₂	错误! 未定义书签。
1.3.2 Properties of CeO ₂	错误! 未定义书签。
1.3.3 Research and applications of CeO ₂ -based catalysts.....	错误! 未定义书签。
1.4 Gist of topic and contents of research.....	错误! 未定义书签。
1.4.1 Gist of topic.....	错误! 未定义书签。
1.4.2 Content of research	错误! 未定义书签。
References.....	错误! 未定义书签。
Chapter 2 Fundamental theory and computational method	错误! 未定义书签。
2.1 Density Functional Theory	错误! 未定义书签。
2.1.1 Schrödinger equation	错误! 未定义书签。
2.1.2 Hohenberg-Kohn theorem	错误! 未定义书签。
2.1.3 Kohn-Sham equation	错误! 未定义书签。
2.2 Natural bond orbital theory.....	错误! 未定义书签。
2.3 Frontier orbital theory.....	错误! 未定义书签。
2.4 Computational method.....	错误! 未定义书签。
2.5 Computational model.....	错误! 未定义书签。
References.....	错误! 未定义书签。
Chapter 3 Therotical study on C-H bond activation of methane by (CeO₂)_m(m=1-3) 错	
误! 未定义书签。	
3.1 Introduction.....	错误! 未定义书签。
3.2 Results and discussion	20
3.2.1. Assessment of computational methods.....	错误! 未定义书签。
3.2.2 Reaction energetics	错误! 未定义书签。
3.2.3 C-H activation mechanism.....	错误! 未定义书签。

3.2.3.1 Charge population analysis.....	错误！未定义书签。
3.2.3.2 Frontier orbital analysis.....	错误！未定义书签。
3.3 Solvent effect	错误！未定义书签。
3.4 Summary.....	错误！未定义书签。
References.....	错误！未定义书签。
Chapter 4 Theretical study on C-H bond activation of methane by Pd doped CeO₂.	错误！未定义书签。
4.1 Introduction.....	错误！未定义书签。
4.2 C-H bond activation of methane by (PdO) _m (m=1-3).....	错误！未定义书签。
4.2.1 Reaction energetics	错误！未定义书签。
4.2.2 C-H activation mechanism.....	错误！未定义书签。
4.2.2.1 Charge population analysis.....	错误！未定义书签。
4.3 C-H bond activation of methane by Pd doped CeO ₂	错误！未定义书签。
4.3.1 Structure of doped clusters.....	错误！未定义书签。
4.3.2 Reaction energetics	错误！未定义书签。
4.3.2.1 Charge population analysis.....	错误！未定义书签。
4.3.2.2 Frontier orbital analysis.....	错误！未定义书签。
4.4 Comparion of C-H bond activation of methane by PdCeO ₄ ²⁻ and PdCeO ₄ H ₂ .	错误！未定义书签。
4.4.1 Reaction energetics	错误！未定义书签。
4.4.2 C-H activation mechanism.....	错误！未定义书签。
4.5 Summary.....	错误！未定义书签。
References.....	错误！未定义书签。
Chapter 5 Theretical study on C-H bond activation of methane by CeO₂-doped with cations(La³⁺, Zr⁴⁺, V⁵⁺)	错误！未定义书签。
5.1 Introduction.....	错误！未定义书签。
5.2 Results and discussion	错误！未定义书签。
5.2.1 Reaction energetics	错误！未定义书签。
5.2.2 C-H activation mechanism.....	错误！未定义书签。
5.2.2.1 Charge population analysis.....	错误！未定义书签。
5.2.2.2 Frontier orbital analysis.....	错误！未定义书签。
5.3 Summary.....	错误！未定义书签。
Paper List of Publication.....	错误！未定义书签。
Acknowledgment.....	错误！未定义书签。

摘要

甲烷是天然气的主要成分，是燃料和化学品中非常出色的原材料，但甲烷又是非常稳定的分子，其活化常需较高的温度，因此，研究有效活化甲烷，特别是较低温下转化甲烷的催化剂，具有理论和实际的研究意义。近年来，研究表明二氧化铈基纳米催化剂具有良好的低温活化甲烷性能，但其活性中心本质和活化机理尚不清楚。为此，我们采用密度泛函理论(DFT)方法，对二氧化铈及掺杂不同金属阳离子的二氧化铈体系活化甲烷 C-H 进行了计算研究。其主要研究内容和结果如下：

1. 以 $(\text{CeO}_2)_m$ ($m=1-3$)团簇为模型对甲烷 C-H 在其上活化及活化机理进行了探索。研究发现，甲烷 C-H 在团簇上的活化为亲核加成模式，电子由团簇流向甲烷 C-H 反键轨道，使甲烷 C-H 削弱而得以活化，反应的过渡态为四中心结构。团簇的桥氧位活化甲烷 C-H 的活性大于端氧位，三重桥氧位的活性高于二重桥氧位，而这与团簇作用位点原子 Ce、O 的电荷布居值密切相关，O 的负电荷布居值越大，Ce 的正电荷布居值越小，则团簇对甲烷 C-H 的活化能力越强。随着团簇 $(\text{CeO}_2)_m$ ($m=1-3$)的增大，团簇活化甲烷 C-H 的能力随之增强，但以溶剂为配体，考察团簇的环境效应时，则发现溶剂的存在不仅降低了甲烷 C-H 活化自由能垒，而且使与甲烷作用的团簇各位点的活性差异缩小。

2. 对 Pd 掺杂团簇 PdCeO_4^{2-} 和 $\text{PdCe}_2\text{O}_6^{2-}$ 进行研究，则发现，因 Pd 的掺杂，两掺杂团簇各自存在三个不同的稳定结构，并进而对甲烷 C-H 活化产生了不同的影响。Pd 掺杂团簇活化甲烷 C-H 活化自由能垒远低于未掺杂的 $(\text{CeO}_2)_m$ 和 $(\text{PdO})_m$ ($m=1-3$)团簇，揭示了掺杂团簇中 Pd、Ce 的协同效应，虽其优势活性位为 Pd-O。NBO 分析表明，团簇 $(\text{PdO})_m$ ($m=1-3$)活化甲烷 C-H 源于电子由甲烷流向团簇，与团簇 $(\text{CeO}_2)_m$ ($m=1-3$)-甲烷间作用的电子流向相反，但掺杂团簇 PdCeO_4^{2-} 和 $\text{PdCe}_2\text{O}_6^{2-}$ -甲烷间的电子转移净结果仍为电子由团簇流向甲烷，即掺杂团簇 PdCeO_4^{2-} 和 $\text{PdCe}_2\text{O}_6^{2-}$ 上甲烷 C-H 活化机理遵从四中心亲核加成模式。

3. 对金属离子 $\text{M}(\text{La}^{3+}, \text{Zr}^{4+}, \text{V}^{5+})$ 掺杂二氧化铈团簇活化甲烷 C-H 进行的计算研究表明，掺杂团簇活化甲烷 C-H 自由能垒远低于未掺杂的 $(\text{CeO}_2)_m$ ($m=1-3$)团簇，且掺杂位点(M-O)为甲烷 C-H 活化的活性位，活化机理为四中心加成模式。同时我们发现， La^{3+} 、 Zr^{4+} 掺杂团簇-甲烷间作用的净结果是电子由团簇流向甲烷(亲核活化)； V^{5+} 掺杂团簇-甲烷间作用的净结果是电子由甲烷流向团簇(亲电活化)，揭示了掺杂金属阳离子的价态不同而构成的不同电性的团簇对甲烷 C-H 活化机制有着不同的影响。

关键词： 二氧化铈，掺杂，甲烷，C-H 活化，机理，密度泛函理论

Abstract

Methane is the main constituent of natural gas and an important type of feedstock for making of fuel and chemical. However methane is very stable and its activation often needs high temperature. Therefore, it is significant in theory and practice to investigate the efficient catalysts for methane activation, especially at low temperature. Recently, it had reported that CeO_2 -based nano-catalysts exhibited good performances for methane activation at low temperature, but both the nature of the active sites and the mechanisms for methane activation are not clear. Hence, we here employ the density functional theory (DFT) method to investigate C-H activation of CH_4 on CeO_2 and CeO_2 -doped with different metal cations. Main results are obtained as follows:

1. The clusters $(\text{CeO}_2)_m (m=1-3)$, as models were used to investigate the C-H activation of CH_4 and the mechanism over them. It was found that the C-H activation of methane on these clusters obeyed the mode of nucleophilic addition, in which the transition state was displayed with tetra-center structure. The electrons were transferred from the clusters to the anti-bonding orbital of CH_4 , weakening and activating the C-H of methane. The bridge oxygen-site of the clusters displayed the higher activity toward the C-H activation of methane than the terminal oxygen-site, and the three-fold bridge oxygen-site showed the greater activity for C-H activation of methane than the two-fold bridge oxygen-site. These can be explained with the charge population of the involved Ce and O sites of the clusters. The larger charge population at the O site and the less charge population at the Ce site the clusters showed, the greater activity the clusters activated the C-H of methane with. Moreover, the activity of the cluster for C-H activation of methane was increased with the size of the cluster. However, if the environment around the clusters were modeled with solvent effects, not only lowered the C-H barrier of methane, but also decreased the activity difference between the active sites of the clusters for C-H activation of methane.

2. It was found that each of the Pd doped clusters PdCeO_4^{2-} and $\text{PdCe}_2\text{O}_6^{2-}$ had three different structures that are stable, giving the changed influences on C-H activation of methane. The C-H activation of methane over these Pd doped clusters showed far lower activation barrier than the clusters $(\text{CeO}_2)_m$ and $(\text{PdO})_m (m=1-3)$, revealing a synergistic effect from Pd and Ce in the doped clusters where Pd-O was the preferred active site. With NBO analysis, it was recognized that the C-H activation of methane was originated from the electron transfer from methane to clusters $(\text{PdO})_m (m=1-3)$, which was opposite to the case of the cluster $(\text{CeO}_2)_m (m=1-3)$. However, the net electron transfer between the

cluster PdCeO_4^{2-} ($\text{PdCe}_2\text{O}_6^{2-}$) and methane was that the electrons moved from the clusters to methane, and methane activation on both the clusters PdCeO_4^{2-} and $\text{PdCe}_2\text{O}_6^{2-}$ obeyed the modes of nucleophilic addition in which the tetra-center structured transition states were found.

3. For the C-H activation of methane over the cluster models upon metal cation (La^{3+} , Zr^{4+} , V^{5+}) doped CeO_2 , it was found that the barrier of C-H activation of methane was much decreased relative to the cluster $(\text{CeO}_2)_m$ ($m=1-3$). The doped site (M-O) of the doped clusters was the active site for the C-H activation of methane and the activation obeyed the addition modes in which the transition state was tetra-center structured. Furthermore, the net electron transferring from the clusters of La^{3+} and Zr^{4+} doped ceria to methane was noted (nucleophilic activation), while the opposite result was showed for V^{5+} doped ceria cluster (electrophilic activation). These revealed that the ceria cluster showed the varied charge properties after doped with higher or lower or the same valence of metal cations, which was accompanied by a significant influence on the mechanism of C-H activation of methane.

KEY WORDS: CeO_2 , doped, methane, C-H activation, mechanism, DFT

厦门大学博硕士学位论文摘要库

第一章绪论

1.1 选题背景和意义

随着石油资源日益枯竭，价格波动，储量丰富的天然气、页岩气资源将成为未来最具希望的能源替代品和化工原料之一。国际能源机构公布报告预测，到 2035 年，全球天然气需求总量将达到 5.1 万亿立方米，占全球能源需求的约 25%。这标志着，在今后的一段时期里，一场以天然气为主导的全球能源结构变革将展开。据报道^[1, 2]，中国天然气可采资源量为 22.0 万亿立方米，可采页岩气资源潜力约 25.1 万亿立方米。

面对巨大的资源优势，如何合理有效地开发和利用天然气、页岩气已成为化学工业界面临的重大课题之一。目前我国天然气、页岩气的利用水平还相当低，主要是以直接燃烧的形式利用，但直接燃烧所需温度较高，这样不仅导致能源利用率低，且高温下生成 NO_x 等污染性气体，以及未完全燃烧转化的甲烷(天然气、页岩气的主要成分)，均对环境造成了污染，同时也加剧了温室效应—(以 100 年计，甲烷使地球温度提高的效应是二氧化碳的 25 倍)。因此，研究 CH_4 的活化，使其转化为高附加值的化工产品具有重要意义。

众所周知，甲烷，具有 4 个等价 C-H 键(碳原子为 sp^3 杂化)构成的正四面体结构，热力学性质非常稳定，是有机化合物中最稳定的分子。4 个 C-H 键的平均键能为 98.9 kcal/mol，第一个 C-H 键的解离能高达 104.0 kcal/mol，且甲烷分子的电离能高(12.5eV)、电子亲和能低(1.2eV)、HOMO-LUMO 间隙大、酸性弱($\text{pK}_a=48$)、极性小^[3, 4]。故甲烷活化或转化常需较高的温度，而在较高温度条件下甲烷极易发生深度转化，产生无用的废品如 CO_2 等，使其利用效率显著降低。因此，研发有效活化甲烷，特别是较低温下转化甲烷的催化剂，提高目标产物的选择性，减少废气的排放，具有理论和实际研究的意义。

1.2 甲烷的转化、利用和 C-H 活化机理

1.2.1 甲烷的转化与利用

甲烷的转化与利用包括以甲烷为原料合成燃料和基础化学品的一切过程。如图 1.1 所示，目前甲烷的主要利用方式有：甲烷重整或部分氧化制合成气、甲烷偶联制 C_2 化合物、甲烷氧化制甲醇(甲醛)、甲烷芳构化制芳烃以及甲烷催化燃烧。根据转

化过程的差异，甲烷的转化利用大致分为直接转化和间接转化两大类。

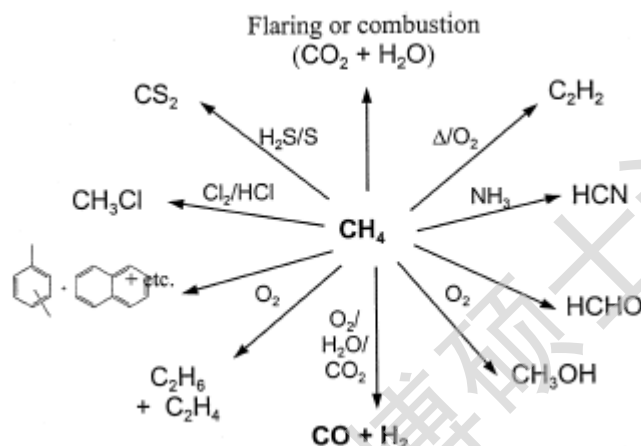


图 1.1 甲烷的利用途径概括^[5]

Fig 1.1 Summary of methane conversion routes

间接转化是指首先将甲烷在高温条件下通过重整或部分氧化，制成一定比例的合成气($\text{CO}+\text{H}_2$)，然后在催化剂的作用下进一步转化成甲醇、二甲醚、低碳烯烃等重要的基础化工原料和合成液体燃料等。甲烷制合成气主要有甲烷部分氧化(POM)、水蒸气重整、二氧化碳重整三种方式。间接转化目前已投入大规模生产。

直接转化是指不经合成气就可在催化剂作用下转化为高附加值化学品，如烃类、芳烃及含氧化合物等基础化工原料的过程。与目前已投入生产的间接转化技术相比，直接转化利用在经济上存在巨大的潜力，因此，人们对甲烷直接转化寄予了厚望并进行了大量的研究^[6-15]。

然而，无论是间接转化，还是直接转化，甲烷转化的关键均有赖于其 C-H 活化催化剂的研发及其作用本质的认识。

1.2.2 甲烷 C-H 活化机理的研究

根据文献报道^[16-18]，C-H 键在金属化合物上的活化途径大致可分为三类：(1)4 中心加成机理(4-center addition)；(2)H 原子摘除机理(H abstraction)；(3)类氧插入机理(oxenoid insertion)，如图 1.2 所示。

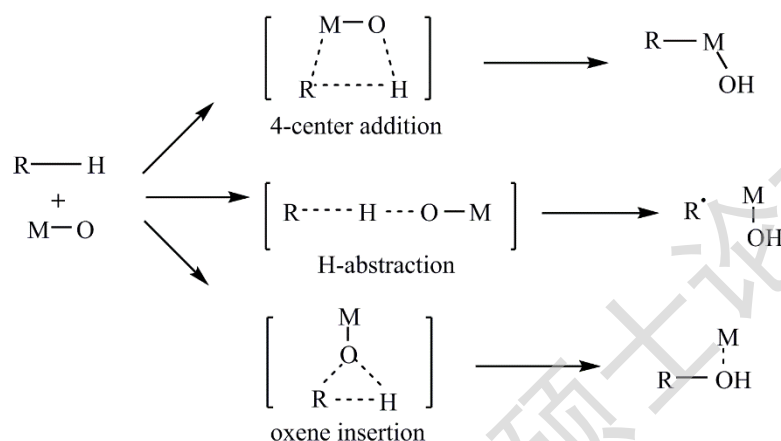


图 1.2 过渡金属化合物端氧活化 C-H 键的几种途径

Fig 1.2 Possible pathways for C-H bond activation by metal-oxes

(1) 4 中心加成机理 (4-center addition)

该类反应的一个特点是 C-H 键的断裂，伴随着新的 M-R(R 指烷基)和 O-H 键的形成，这一过程是协同发生的，其过渡态为四中心结构，反应前后金属的表现化合价没有发生变化，而反应过程既有可能是金属化合物反馈电子到 C-H 轨道上(亲核模式)，也可能由碳氢化合物转移电子到金属化合物上(亲电模式)，富含电子的金属中心较可能以亲核模式反应。从图 1.2 知，此反应可以看作是 M-O 键插入到 C-H 键中。一个典型的例子是文献^[19]报道的分子筛内的 $\text{Ga}_2\text{O}_2^{2+}$ 团簇活化乙烷，是以此种方式反应。Lei 等^[20]报道的关于镧氧化物活化甲烷 C-H 也是按加成机理模式进行。

(2) H 摘除机理 (H abstraction)

该类反应，C-H 键发生均裂，并不是成对地转移，形成一个 O-H-C 三中心过渡态，产物为自由基。一个典型的例子是 Li 掺杂的 MgO 体系，其活化甲烷便是采取 H 摘除机理^[21]。理论上也有大量关于含有 O \cdot 的团簇活化 C-H 键的报道，例如 $\text{MgO}^{\bullet+}$ ^[22]， $\text{FeO}^{\bullet+}$ ^[23]， $\text{V}_3\text{PO}_{10}^{\bullet+}$ ^[24]， $\text{V}_4\text{O}_{10}^{\bullet+}$ ^[25, 26]， $\text{P}_4\text{O}_{10}^{\bullet+}$ ^[27, 28] 团簇，它们活化甲烷 C-H 键一般都按 H 摘除机理方式进行，这类团簇通常在室温下就可活化 C-H 键，并具很高的活性。

(3) 类氧插入机理 (oxenoid insertion)

类氧插入机理中 C-H 键的断裂和 O 原子的转移可以一步完成，直接生成羟基化产物，类氧插入是一种协同活化方式。Fu^[29]类比了端氧和过氧物种中插入 C-H 键的前线轨道相互作用。如图 1.3 所示，从轨道对称性角度看，两物种都可以发生类氧插入的反应。但是端氧物种上的 σ^* 空轨道处于较高能级，能量上匹配性较差，对于过氧物种，其 LUMO 轨道较低，能有效接受电子，因此，端氧上的类氧插入反应不如过氧物种有利。

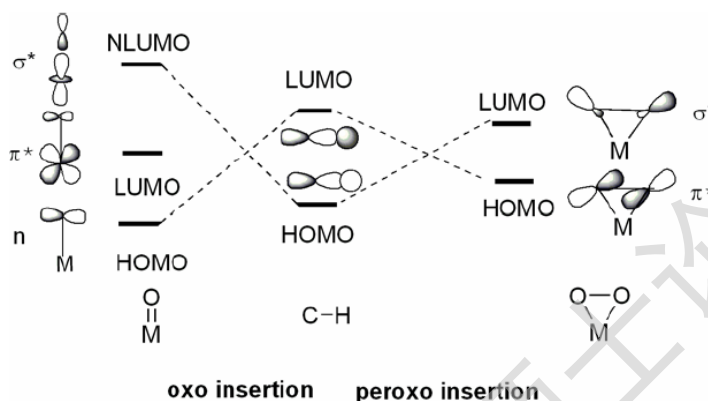


图 1.3 端氧和过氧插入反应的前线轨道作用

Fig 1.3 Frontier orbital interactions of oxo insertion and peroxy insertion

1.3 CeO₂ 的结构、性质及应用

1.3.1 CeO₂ 的结构

二氧化铈是一种廉价而用途极广的稀土材料，是许多反应催化剂的重要组分。众所周知，CeO₂ 是一种具萤石(CaF₂)结构的氧化物，空间点群是 Fm3m。其晶胞结构和原胞结构如图 1.4 所示，晶格常数为 5.411Å。从晶胞图可以看出，每个 Ce 原子被 8 个 O 原子包围，每个 O 原子与四个 Ce 原子配位。原胞灰色阴影部分则表明，在 CeO₂ 体相结构中，每个 O 原子位于四个 Ce 原子组成的正四面体中心。

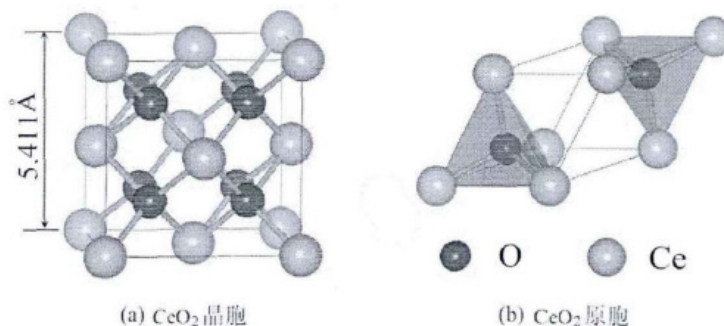
图 1.4 CeO₂ 晶胞(a)和原胞(b)结构图

Fig 1.4 Unit cell(a) and primitive cell(b) of ceria

1.3.2 CeO₂ 的性质

CeO₂ 具有高效的储存和释放氧的能力(OSC/ORC)。OSC/ORC 是指在富氧和缺氧的环境下能够储存和释放氧的能力^[30, 31]。在还原气氛的环境下 CeO₂ 可以形成非计量比氧化物 CeO_{2-x}(0 < x < 0.5)，此时，二氧化铈的萤石型结构仍然保持不变。当非计量比化合物 CeO_{2-x} 暴露于含氧环境中后，则会被迅速氧化为 CeO₂^[32]。

已有文献报道^[33-37]指出铈基催化剂的高活性与二氧化铈的优异氧化还原性质有关，与其表面氧空位的类型、尺寸和分布有关。

Degree papers are in the “[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)”.

Fulltexts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.