

NiO、CuO在 γ -Al₂O₃表面分布问题的探究 ——第21届全国化学竞赛决赛第6题的解析

周林峰¹ 林肃浩^{2,*}⁽¹⁾浙江省富阳中学, 杭州 310053; ⁽²⁾浙江省杭州二中, 杭州 310053)

摘要: 对一个全国高中化学竞赛(决赛)试题晶体部分NiO、CuO在 γ -Al₂O₃表面的分布问题进行分析、探究, 并对试题问题的设置进行了整合重组和新的设计。

关键词: 化学竞赛; 晶体结构; 堆积方式

中图分类号: O6; G64

Investigation of NiO and CuO Distribution on the Surface of γ -Al₂O₃: Analysis on the 6th Question in 21st National Chemistry Competition (Finals)

ZHOU Lin-Feng¹ LIN Su-Hao^{2,*}⁽¹⁾Fuyang High School of Zhejiang Province, Hangzhou 310053, P. R. China;⁽²⁾Hangzhou No. 2 High School of Zhejiang Province, Hangzhou 310053, P. R. China)

Abstract: In this paper, the question about distribution of NiO and CuO on the surface of γ -Al₂O₃ involved in the National Chemistry Competition (finals) was investigated and discussed. The test questions were redesigned and recombined.

Key Words: Chemistry competition; Crystal structure; Packing mode

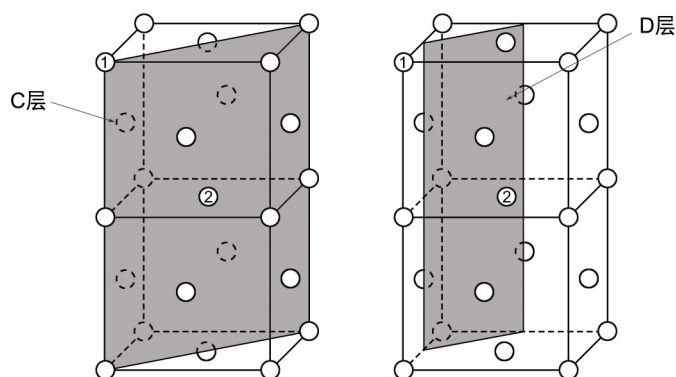
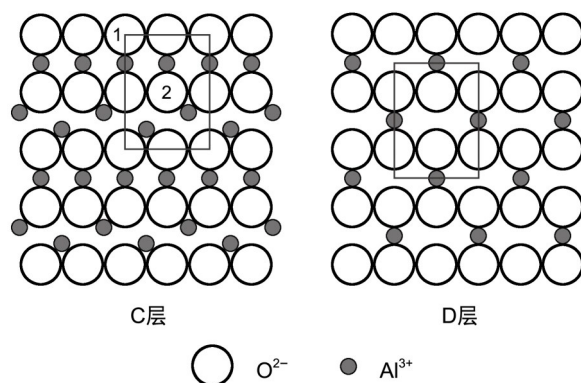
中国化学会第21届全国高中学生化学竞赛(决赛)中的第6题前半部分为晶体结构内容, 当年竞赛选手普遍失分较多。毋庸置疑, 该题是一个深度讨论晶体结构的好题, 鉴于此, 笔者对该试题重新进行了必要的设计与重组, 挖掘其中丰富的晶体结构中微粒之间的关系以及结构与性质的联系, 以便能应用于化学竞赛晶体结构的专题辅导, 有效训练学生的思维能力。

1 原题(节选2、3小题)

2007年诺贝尔化学奖授予德国科学家G. Ertl, 以表彰他在“固体表面化学过程”研究中做出的贡献。化学工业中广泛使用的负载型催化剂(主要由载体和表面活性组分组成)的制备科学, 就是典型的固体表面化学过程的应用。例如, NiO/ γ -Al₂O₃催化剂由 γ -Al₂O₃载体和NiO活性组分组成。研究表明, γ -Al₂O₃中的O²⁻具有NaCl晶体中Cl⁻的堆积方式, γ -Al₂O₃的主要暴露面为C层或D层(图1), 它们的暴露机会均等, 分布在该面上的O²⁻和Al³⁺如图2所示。

6-2 NiO/ γ -Al₂O₃催化剂中分散在表面的NiO的Ni²⁺进入能形成表面四面体配位和八面体配位的位置, 且与Ni²⁺相伴的O²⁻按 γ -Al₂O₃堆积方式外延(假定只形成“单分子层”), 请问在C层和D层的单位

*通讯作者, Email: linsuhao@126.com

图1 γ -Al₂O₃晶体中C层、D层中的O²⁻分布图2 γ -Al₂O₃晶体中C层、D层中的Al³⁺、O²⁻分布

网格中各能容纳几个Ni²⁺?

6-3 将NiO换为CuO, 文献报道Cu²⁺只能存在于表面的八面体空隙中, 如果用氢还原不同配位环境的铜(Cu²⁺ → Cu⁰), 请估计还原温度较低的表面Cu²⁺分布在C层还是D层中? 简述理由。

原题的参考答案:

6-2 C层和D层各最多容纳4个Ni²⁺。

6-3 D层。因为在D层时形成了五配位结构, C层形成六配位结构, 五配位不如六配位稳定, 所以分布在D层中的Cu²⁺易被还原。

2 探究

标准答案提供的信息过于精炼, 绝大部分未能参加当年冬令营现场理论试题研讨的师生, 要能正确理解命题者给出的答案是件不容易的事。例如, C层和D层各最多容纳的Ni²⁺数目为4, 4是怎么得来的? Ni²⁺占据了哪些位置? Cu²⁺为何不与Ni²⁺类似, 答案中的五配位和六配位究竟该怎么解释? 为了回答这些问题, 我们必须进行深入的分析、探究。

化学决赛中的题目有着较多的思维跳跃性, 一定程度上有利于考查竞赛选手的思维能力和综合素质。但如果试题设计过于抽象, 难度太大, 则可能达不到区分和选拔的目的。因此我们可将试题进行适当的重组, 以便更有效地考查竞赛选手的水平。同时也为化学竞赛辅导提供一个好的晶体结构试题。为此, 我们对题目进行重新整理, 设计具有一定梯度的问题。

2.1 问题设计

题目见原题。问题设计如下:

- (1) 在C层与D层的单位网格内的 Al^{3+} ，分别有几个处于由体相暴露出来的四面体空隙和八面体空隙中？
- (2) 在C层与D层的单位网格内未被 Al^{3+} 占据的四面体空隙和八面体空隙各有几个？
- (3) $\text{NiO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂中分散在表面的 NiO 的 Ni^{2+} 进入能形成表面四面体配位和八面体配位的位置，且与 Ni^{2+} 相伴的 O^{2-} 按 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 堆积方式外延(假定只形成“单分子层”)，请问在C层和D层的单位网格中各能容纳几个 Ni^{2+} ？
- (4) 将 NiO 换为 CuO ，文献报道 Cu^{2+} 只能存在于表面的八面体空隙中，那么，
 - ① 在C层与D层的单位网格中各能容纳几个 Cu^{2+} ？
 - ② 在C层与D层的单位网格中所能容纳 Cu^{2+} 的(氧离子)配位数分别是多少？
 - ③ 如果用氢还原不同配位环境的铜($\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^0$)，请估计还原温度较低的表面 Cu^{2+} 分布在C层还是D层中？简述理由。

2.2 分析探讨

沿着上述问题的思路完成对整个问题的分析探讨，我们可以先判断在C层与D层的单位网格中，被 Al^{3+} 占据的与未被 Al^{3+} 占据的四面体空隙和八面体空隙数量(表1)。

表1 C、D层中四面体空隙、八面体空隙的占据情况

位置	被 Al^{3+} 占据的四面体空隙数目/个	被 Al^{3+} 占据的八面体空隙数目/个	未被 Al^{3+} 占据的四面体空隙数目/个	未被 Al^{3+} 占据的八面体空隙数目/个
C层	2	2	6	2
D层	0	2	8	2

图3是C层中的四面体空隙位置(左)和D层中的八面体空隙位置(右)。

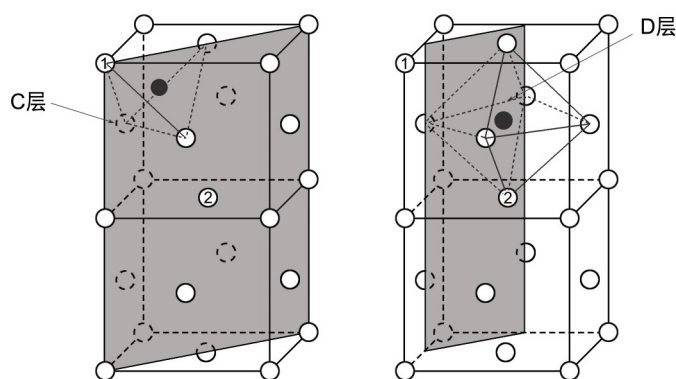
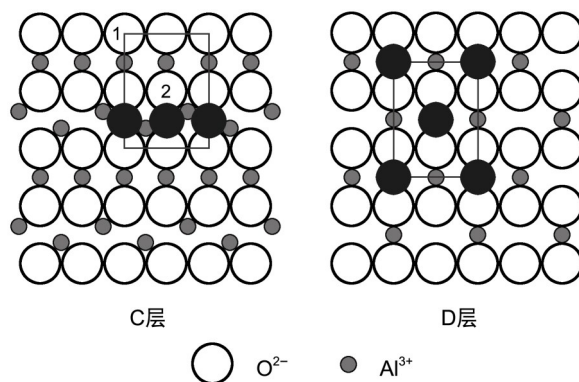


图3 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶体空间结构示意图

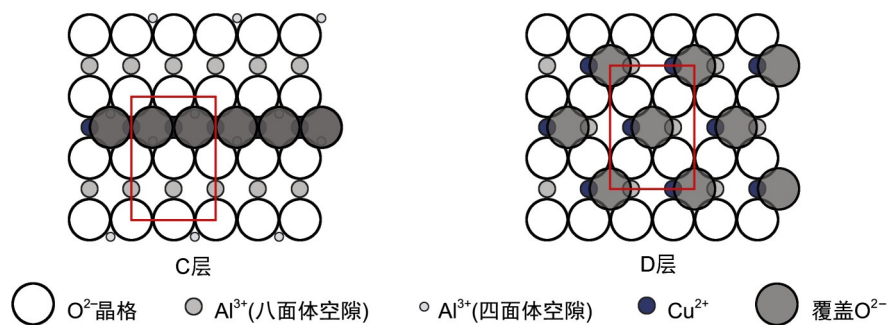
既然按6-2的说法“分散在表面的 NiO 的 Ni^{2+} 进入能形成表面四面体配位和八面体配位的位置”，那 Ni^{2+} 应该能占据所有未被 Al^{3+} 占据的四面体空隙和八面体空隙，C层中总共可以存在 $2 + 6 = 8$ 个 Ni^{2+} ，D层中总共可以存在 $2 + 8 = 10$ 个 Ni^{2+} 。但答案给出的是：C层和D层各最多容纳4个 Ni^{2+} ，原因是什么？我们认为：6-2的题意是在原 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的表面填入一定量的 NiO ，题中关键性的文字是“与 Ni^{2+} 相伴的 O^{2-} 按 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 堆积方式外延(假定只形成‘单分子层’)”，这说明 Ni^{2+} 的填充受到了 O^{2-} 的限制。

不难理解C层的外延 O^{2-} 为D层结构(同理D层的外延 O^{2-} 为C层结构)，因此与 Ni^{2+} 相伴的外延 O^{2-} 在每个单位网格中的数量均为4，这就确定了 Ni^{2+} 的上限为4，通过这样的思考过程便得到了合理的解。

而在6-3中，将 NiO 换为 CuO 情况又有不同，根据“ Cu^{2+} 只能存在于表面的八面体空隙中”可知C层和D层均只能填入2个 Cu^{2+} ，此时 Cu^{2+} 的填充不会受到 O^{2-} 的限制(Cu^{2+} 填入图4的大黑球位置处)。

图4 C层、D层中的 Al^{3+} 、 O^{2-} 分布示意图

困扰考生的是C层和D层 Cu^{2+} 的(O^{2-})配位数, 让我们再重新审视答案: 在D层形成了五配位结构、在C层形成六配位结构, 关于这点可以借助图5来理解(其中灰色的 O^{2-} 为 CuO 自身携带的 O^{2-})。

图5 C层、D层中的 Al^{3+} 、 Cu^{2+} 、 O^{2-} 分布

C层中的 Al^{3+} 、 Cu^{2+} 分布在两层, Cu^{2+} 可以通过共用 O 而达到稳定的六配位, 如图6 (图6即为图5左侧单位网格中的立体结构)所示。

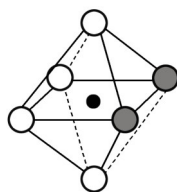


图6 在C层的CuO

而C层中的 Al^{3+} 、 Cu^{2+} 分布在同层, Cu^{2+} 无法共用 O, 只能以五配位缺角八面体形式存在, 如图7 (图7即为图5右侧单位网格中的立体结构)所示。

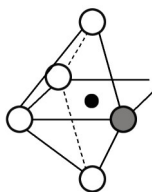


图7 在D层的CuO

至此,方能较好地解释这两种不同配位状态的表面CuO物种,在H₂还原时将表现出不同的还原特点,即五配位不如六配位稳定,所以分布在D层中的Cu²⁺易被还原。另外,从图5中不难观察比较,C层中的Cu²⁺被O²⁻所包裹,而D层中Cu²⁺有部分暴露在表面,更是增加了与H₂接触的可能性,便于H₂对其还原。

通过上述对试题晶体问题部分的分析、探究,以及问题设置的整合重组和新的设计,NiO/ γ -Al₂O₃催化剂晶体中NiO、CuO在 γ -Al₂O₃表面的分布问题就迎刃而解了。

参 考 文 献

- [1] 董 林. 催化学报, **2009**, 30 (11), 1150.