## FTIR和 XPS 光谱分析 Co—V—O 催化剂的丙烷氧化脱氢活性氧物种

徐爱菊<sup>1,2</sup>,林 勤<sup>2</sup>,照日格图<sup>1\*</sup>,贾美林<sup>1</sup>,刘莲云<sup>3</sup>

1. 内蒙古师范大学化学与环境科学学院, 内蒙古 呼和浩特 010022

2. 北京科技大学冶金与生态工程学院,北京 100083

3. 北京交通大学理学院,北京 100044

摘 要 制备了正钒酸钴  $Co_3V_2O_8$ , 焦钒酸钴  $Co_2V_2O_7$  和偏钒酸钴  $Co_2V_2O_6$  三种催化剂, 进行了 XRD, TEM, BET, FTIR, XPS, H<sub>2</sub>-TPR 和电导等表征, 并测试了他们的丙烷氧化脱氢 (ODH) 制丙烯催化性能。对各催化剂的 FTIR 主要吸收峰做了经验归属,并对其 O (1*s*) XPS 谱进行了分峰拟合, 计算了催化剂表面不同氧物种的含量。制得的催化剂晶粒均匀, 平均粒径为 20 ~ 30 nm,  $Co_3V_2O_8$  和  $Co_2V_2O_7$  具有 p<sup>-</sup>型 半导体性质,  $CoV_2O_6$  表现 *m*型半导体性质。*p*型半导体  $Co_3V_2O_8$  和  $Co_2V_2O_7$  的丙烷 ODH 催化性能优于 *m*型半导体  $CoV_2O_6$ , 当丙烷的转化率在 10 %时, 在  $Co_3V_2O_8$ ,  $Co_2V_2O_7$ ,  $CoV_2O_6$  催化剂上丙烯选择性分别为 48. 12 %, 47. 82 %, 35. 24 %。FTIR, XPS, H<sub>2</sub>-TPR 和电导的研究结果表明, 正、焦钒酸钴催化剂内各种 价态钒之间易于进行氧化还原反应和形成氧缺位, 钴含量的增加有利于丙烷转化的未充分还原的氧物种 O<sup>2</sup>,  $O_2^2$ , O<sup>-</sup>等增加,可以判断未充分还原的氧物种 O<sup>-</sup> (0 < < 2) 是丙烷 ODH 活性氧物种。

关键词 Co → V → O 催化剂;氧化脱氢 (OD H);氧物种; XPS;半导体
中图分类号: O643.3 文献标识码: A DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2009)02-0346-05

### 引 言

7

M --- V ----O 类钒酸盐复合氧化物催化剂由于对低碳烷烃 氧化脱氢反应具有较高的选择性,一直是人们关注的热 点<sup>[1-5]</sup>。Blasco 等<sup>[1]</sup>汇总了文献中催化剂上钒物种状态和催 化性能之间的关系,认为钒的配位状态从四配位增加到八配 位后就会增加有氧产物(丙烯醛、乙酸、丙烯酸等)生成的机 会,而孤立四面体配位的五价钒物种对生成烯烃有利。王新 平等<sup>[2]</sup>在丁烷氧化脱氢制丁烯和丁二烯的研究中,存在较多 Mg<sub>3</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub>物种的催化剂对生成丁烯和丁二烯有利,添加 Ni 能改善催化剂的性能,是因为有利于 Mg<sub>3</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 物种的生成 和存在 Ni<sub>3</sub> V<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 物种。在丙烷氧化脱氢制丙烯的研究中, Pantazidis<sup>[3]</sup>等认为过量的 MgO 的存在不仅调整了催化剂的 氧化还原性能,而且改变了表面酸碱性,因而提高了丙烯产 率。Kung 等<sup>[4]</sup>认为 Mg — V — O 体系中活性相是正钒酸镁, 活性位是分立 VO4 四面体。Volta 等<sup>[5,6]</sup>则认为焦钒酸镁是 活性相,该相中稳定存在着与氧缺位形成有关的 V<sup>4+</sup>离子, 而正钒酸镁不存在 V<sup>4+</sup> 离子, 有利于深度氧化。 照日格图

等<sup>[7,8]</sup>研究了 Ni —V —O 催化剂对丙烷氧化脱氢制丙烯的催 化性能,并认为 p型半导体 Ni<sub>3</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 相对丙烯选择性有利。 有关 Co —V —O 催化剂的研究还未见报道。近年来微波加热 在材料制备中得到了广泛应用<sup>[9,10]</sup>。本文采用微波加热,草 酸盐共沉淀制备了 Co —V —O 催化剂(正、焦和偏钒酸钴 Co<sub>3</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, Co<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, CoV<sub>2</sub>O<sub>6</sub>),用 TPR, FTIR 和 XPS 光谱 研究了其表面氧物种及其对丙烷氧化脱氢(ODHP)制丙烯的 催化性能。

1 实验部分

#### 1.1 催化剂制备

采用微波加热,草酸盐共沉淀制备了 Co —V —O 催化 剂。具体过程为,分别按摩尔比(硝酸钴 偏钒酸铵 = 3 2, 2 2,1 2)将硝酸钴、偏钒酸铵和适量草酸混合,将混合液 置于 SK-7200 HP 型微波仪中,在功率为 600 W、温度 98 和强烈搅拌的条件下反应 20 min,于 60 水浴蒸干,冷却、 研磨后置于高温炉中 350 焙烧 2 h,进一步冷却研磨后,在 600 焙烧 4 h。不同配比的催化剂体系分别表示为

作者简介:徐爱菊,女,1971年生,内蒙古师范大学化学与环境科学学院副教授 email: xuaj@imnu.edu.cn \*通讯联系人 email: zrgt@imnu.edu.cn

收稿日期: 2007-10-02,修订日期: 2008-01-16

基金项目:国家自然科学基金项目(20663004)资助

 $Co_3 V_2 O_8$ ,  $Co_2 V_2 O_7$ 和  $Co V_2 O_6$ 。

#### 1.2 催化剂表征

XRD 分析,催化剂的 X-射线衍射分析在 PW 1830 X 射 线衍射仪(荷兰 Philips 公司)上进行。Cu 靶, K 辐射源(= 15.405 6 nm), 管压 40 kV, 管流 40 mA, 扫描速度为 0.050 deg  $\cdot s^{-1}$ .

BET测试,催化剂的比表面积由美国麦克公司 ASAP 2020 孔结构比表面积测定仪测得。首先将样品以 350 经2 h 抽真空预处理, 然后在 - 196.53 (液氮)下进行静态氮吸 附,以BET 公式计算求得。

FTIR 分析在美国 Nicolet Nexus FTIR 670 型红外分光 光度计上进行, KBr 压片。

H<sub>2</sub>-TPR 分析,实验在自组装程序升温仪器上测定催化 剂的氧物种的还原能力。反应管为石英管,350 条件下, 纯 Ar 气吹扫 30 min 脱附样品表面吸附水, 冷却至室温。然 后,进行程序升温还原反应从室温开始到 900 ,样品装量 50 mg, H<sub>2</sub> + Ar 混合气(H<sub>2</sub>/Ar = 5/95)为还原气, 总流速 50 mL ·min<sup>-1</sup>, 升温速率为 15 ·min<sup>-1</sup>, TCD 检测器。

电导测量,取300 mg催化剂样品在5 MPa 压力下压成 直径为 13 mm 左右的圆片, 放置在连有铂导线的两个铂片 电极架上,并使两铂片与样品片的两个面紧密相连,放入外 套加热炉的石英管中。催化剂样品的电阻由 Fluke 8840 A 多 功能仪测定,然后在按下式换算成电导率 =  $L/(R \cdot S)$ ,式 中 R 指测量电阻(), S 代表样品的截面积( $m^2$ ), L 为样品 圆片的厚度(m),可通过游标卡尺准确测定。

TEM 分析在 JEM-2010 型高分辨率透射电子显微镜(日 本电子公司)上进行。

X-射线光电子能谱数据是在英国生产的 Kratos Axis Ultra DLD 型多功能电子能谱仪上测定,其中 X-射线源是 Al K (h = 1 486.6 eV), 样品表面的荷电效应的校正用 C(1s) (284.60 eV)来标定。

催化剂的丙烷氧化脱氢制丙烯反应性能的测定在固定床 石英反应管 ( $\emptyset = 8 \text{ mm}$ ) 中进行, 催化剂装量 0.5 g, 两端填 充石英砂以减少死体积。在 200~600 范围内, 每隔 25 分析一次产品组成。原料气的摩尔组成为 10 % C<sub>3</sub> H<sub>8</sub>, 10 % O<sub>2</sub>, 80 % N<sub>2</sub>, 流速为 50 mL ·min<sup>-1</sup>。采用 GC-14A 气相色 谱仪对产物进行在线分析,在 OV ---- 柱上分析 CH4, H2, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>和 CO<sub>2</sub>, TDX-01 柱上分析 O<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, 用热导检测器检测。

#### 结果与讨论 2

#### 2.1 Co-V-O催化剂的表征

制备的 Co --- V --- O 体系催化剂的 XRD 谱分别对应 J CP-DS卡, No. 16-0675, No. 38-0193, No. 38-0090, 根据 d值计 算的晶胞参数列入表 1, 与标准值非常接近, 表明分别得到 了组分单一结构完整的  $Co_3 V_2 O_8$ ,  $Co_2 V_2 O_7$ 和  $Co V_2 O_6$ 催化 剂。

图 1 是催化剂的 TEM 图。由图 1 可以看出三种催化剂 的晶粒分散均匀,呈圆型或椭圆型,平均晶粒和比表面积一

#### 并列入表1。

Table 1 Comparison of structure properties for three Co vanadate phases

	$Co_3V_2O_8$	$Co_2V_2O_7$	$CoV_2O_6$
$BET/(m^2 \cdot g^{-1})$	20.36	18.52	9.39
Particle size/ nm	24.46	26.48	30. 81
Unit cell parameters (According to JCPDS data)	a = 6.030 b = 11.486 c = 8.312 V = 575.7	a = 6.594 b = 8.380 c = 9.470 V = 523.3	a = 9.256 b = 3.508 c = 6.626 V = 215.1
Unit cell parameters (Present data)	<i>a</i> = 6. 033 <i>b</i> = 11. 485 <i>c</i> = 8. 296 <i>V</i> = 574. 8	a = 6.608 b = 8.375 c = 9.493 V = 525.4	a = 9.251 b = 3.540 c = 6.618 V = 216.7







Fig. 1 TEM images of Co-V-O catalysts (a) :  $CoV_2O_6$ ; (b) :  $Co_2V_2O_7$ ; (c) :  $Co_3V_2O_8$ 

氧化物催化剂的半导体性影响其表面所含的氧物种, n 型半导体催化剂表面活性氧物种的形成是通过催化剂表面物 理吸附氧分子从催化剂体相得到电子来实现,因此催化剂体 相中电子被消耗得越多,其电导率降低得越显著,则催化剂 表面所形成的表面活性氧物种会越多;与此相反,r型半导体催化剂表面活性氧物种的形成与催化剂体相中空穴的多少成正比,也就是说,体相中空穴数量增多时,其电导率升高,催化剂表面所形成的表面活性氧物种数量增加。电导率和氧分压图中  $Co_3 V_2 O_8$  和  $Co_2 V_2 O_7$  催化剂 d / d  $Po_2 > 0$  均属于r型半导体,而  $Co V_2 O_6$  催化剂 d / d  $Po_2 < 0$  是 r型半导体。 2.2 Co—V—O 催化剂的催化性能

348

三种催化剂在丙烷氧化脱氢制丙烯反应中的催化性能见 图 2。Co —V —O 体系催化剂的活性与钴含量有关,催化剂 中钴含量越高,丙烯选择性越高,当丙烷的转化率恒定在 4%时,在 CoV2O6,Co2V2O7,Co3V2O8 三种催化剂上的丙 烯选择性分别为 52.59%,62.14%,63.32%;当丙烷的转化 率恒定在 10%时,丙烯选择性分别为 35.24%,47.82%, 48.12%。显然随着转化率的升高 p型半导体 Co3V2O8 和 Co2V2O7比 n型半导体 CoV2O6 更有利于丙烯的生成。文献 [11,12]报道在低碳烷烃选择氧化反应中,p型半导体和 n型半导体氧化物的活性氧物种不同,p型半导体氧化物由于 含有非常活泼的、未完全还原的氧物种 O2,O<sup>-</sup> 或 O2<sup>-</sup>,因 此具有较高催化活性,而n型半导体氧化物的活性氧物种是 表面晶格 O2 阴离子,因此催化性能稍差。为进一步分析影 响催化剂活性的原因,我们对催化剂中的氧物种进行了研 究。



Fig 2 Relationship between C<sub>3</sub> H<sub>6</sub> selectivity and C<sub>3</sub> H<sub>8</sub> conversion of the Co --V-O catalysts a: CoV<sub>2</sub>O<sub>6</sub>; b: Co<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub>; c: Co<sub>3</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub>

#### 2.3 Co---V---O催化剂的氧物种分析

三种催化剂的 H<sub>2</sub>- TPR 研究表明,最大还原峰面积大小顺序为 Co<sub>3</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub> > Co<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub> > CoV<sub>2</sub>O<sub>6</sub>,正好和催化剂的活性顺序一致。文献[13,14]认为低温还原峰一般对应化学吸附氧,在 600~700 的还原峰对应未完全还原氧,而高温还原峰则对应晶格氧的还原。Co<sub>3</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub>,Co<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub>,CoV<sub>2</sub>O<sub>6</sub>催化剂在低温还原区间内,还原峰位置对应温度依次升高,还原峰面积依次减小;最大还原峰对应还原温度分别为566.33,650.86,677.66 ,温度依次升高,还原峰面积依次减小;在高温区都有肩峰,并且肩峰依次增强。表明催化剂的晶格氧和可动氧之间的转换越来越困难,在p型半导体Co<sub>3</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub>和 Co<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 催化剂上,高温还原峰所对应的晶格氧可较容易转换成可动氧,使催化剂的可动氧增加,m型半

导体 CoV<sub>2</sub>O<sub>6</sub> 催化剂上,晶格氧较难转换成可动氧,由此判 断正、焦钒酸钴催化剂内各种价态钒之间易于进行氧化还原 反应和形成氧缺位,随钴含量增加,钴与钒相互作用易形成 Co —O —V 桥键,该桥键氧较易移动,增加了有利于丙烷转 化的未充分还原的氧物种 O<sub>2</sub>,O<sup>2-</sup>,O<sup>-</sup>等。

图 3 是催化剂的 FTIR 谱。根据文献[15,16]将 FTIR 谱 的主要吸收峰经验归属于表 2。CoV2O6 催化剂的 FTIR 谱相 对简单,吸收峰数目比较少,CoV2O6,Co2V2O7和 Co3V2O8 的 V=O 键的伸缩振动分别位于 939,935,914 cm<sup>-1</sup>,随着 Co 含量的增加发生了红移,这可能是因为随着钴含量的增 加,部分 V<sup>5+</sup> 被还原为 V<sup>4+</sup>,削弱了 V=O 键,使其伸缩振 动向低频方向移动;另外钴与钒相互作用易形成 Co -O -V桥键,该桥键氧较易移动,活化了 V=O 键。比较 FTIR 光 谱还可以看出,p型半导体 Co2V2O7,Co3V2O8 催化剂在 550~750 cm<sup>-1</sup> 的吸收峰明显增加,表明其存在较强的 V -O -V键的伸缩振动和 VO4 四面体的弯曲振动。



Fig. 3 FTIR spectra of catalysts

a:  $CoV_2O_6$ ; b:  $Co_2V_2O_7$ ; c:  $Co_3V_2O_8$ 

Table 2 Comparison of FT	R assignments for catalysts
--------------------------	-----------------------------

	1	8	v
$CoV_2O_6$	$Co_2V_2O_7$	$Co_3V_2O_8$	Assignment
939	935	914	(V=0)
881	871	865	as(VO <sub>4</sub> )
823	816	822	or as(vo <sub>6</sub> )
	784		
	705	700	as(VOV)
662	667	663	or s(vo <sub>4</sub> )
	644		
568	572	576	$as(VO_4) = a(VO_6)$
419	424	418	(CoO)

图 4 是 Co —V —O 催化剂的 O(1s) XPS 谱。从图 4 可以 看出 Co —V —O 催化剂,特别是 Co<sub>3</sub> V<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 的 O(1s) XPS 峰 是不对称的,高结合能方向伴有肩峰,可能属于没有完全还 原的氧物种 O<sup>-</sup>(0 < <2),即吸附氧。根据文献[17-19]对 O1sXPS 谱进行分峰拟合,并计算了表面不同氧物种的含量, 见表 3。从图 4 可以看出催化剂的表面晶格氧物种多于吸附 氧物种,在 Co<sub>3</sub> V<sub>2</sub>O<sub>8</sub>,Co<sub>2</sub> V<sub>2</sub>O<sub>7</sub>和 CoV<sub>2</sub>O<sub>6</sub>中,吸附氧(O<sup>-</sup>, O<sub>2</sub>)所占比例分别为 38.10%, 30.44%和 26.53%,随钴含

#### 量的增加催化剂吸附氧比率增加,进一步说明催化剂的高选 择性和表面的可动氧有关。



#### Table 3 Results of peak fitting for O(1s) XPS peak of the Co-V-O catalysts

catalysts	species	$O_L^{\star}$	O $\cdot$ or O <sub>2</sub> <sup>2</sup> $\cdot$	Oź
$CoV_2O_6$	Binding energy/ eV	530.05	531.05	532.30
	FWHM/ eV	1.26	1. 91	1.83
	Mol fraction/ %	73.47	19. 27	7.26
	Binding energy/ %	530.02	531.02	532.27
$Co_2V_2O_7$	FWHM/ eV	1. 20	1.56	2.00
	Mol fraction/ %	69.56	22.82	7.62
	Binding energy/ eV	529.93	530. 93	532.18
$Co_3V_2O_8$	FWHM/ eV	1.13	1. 78	2.69
	Mol fraction/ %	61.89	25.83	12.27

\*O<sub>L</sub>包括O<sup>2-</sup>(s)和O<sup>2-</sup>(1)

3 结 论

采用微波加热、草酸盐共沉淀法在 600 焙烧4h可以 制备出  $Co_3V_2O_8$ ,  $Co_2V_2O_7$  和  $CoV_2O_6$  纯物相催化剂。催化 剂的电导与催化活性数据相关联,可以清楚地看到,加入钴 使催化剂的 p型电导性增强,正的导电空穴 h<sup>+</sup>的浓度增加,  $h^+$  易与晶格氧 O<sup>2-</sup> 结合形成未充分还原的氧物种 O<sup>-</sup> (0 < <2), XPS, TPR, FTIR 结果进一步证明钴的加入能改变催 化剂的表面氧物种的比率,增加催化剂的表面未充分还原的 氧物种 O<sup>-</sup> 的含量, 从而导致催化剂的丙烯选择性和收率相 应增加。

文 献

- [1] Blasco T, L opez Nieto J M. Appl. Catal. A: Gen., 1997, 157(1-2): 117.
- [2] LIU Rui, WANG Xin-ping, JIA Cui-ying, et al (刘 睿, 王新平, 贾翠英, 等). Chin. J. Catal. (催化学报), 2005, 26(8): 650.
- [3] Pantazidis A, Auroux A, Herrmann J M, et al. Catal. Today, 1996, 32: 81.
- [4] Chaar M A, Patel D, Kung H H. J. Catal., 1988, 109(2): 463.
- [5] Sam D S H, Soenen V, Volta J C. J. Catal., 1990, 123: 417.
- [6] Soenen V, Hemmann J M, Volta J C. J. Catal., 1996, 159(2): 410.
- [7] Zhaorigetu B, Li W Z, Kieffer R, et al. Catal. Lett., 2002, 75(2): 275.
- [8] Zhaorigetu B, Li W Z, Xu H Y. Catal. Lett., 2004, 94(1-2): 125.
- [9] Mingos D M P, Baghurst D R. Chem. Soc. Rev., 1991, 20(1): 1.
- [10] WU Huar qiang, SHAO Ming wang, GU Jiar shan, et al (吴华强, 邵名望, 顾家山, 等). Spectro scopy and Spectral Analysis (光谱学与光 谱分析),2005,25(6):949.
- [11] Chen T, Li W Z, Yu C Y. Chinese J. Catal. (催化学报), 1998, 19: 37.
- [12] Mazzocchia C, Aboumrad C, Diagne C, et al. Catal. Lett., 1991, 10: 181.
- [13] CHEN Tong, LI Werrzhao, YU Churrying(陈 铜,李文钊,于春英). Chin. J. Catal. (催化学报), 1997, 18(2): 160.
- [14] Yu C Y, Li W, Feng W, et al. Stud. Surf. Sci. Catal., 1993, 75: 1119.
- [15] Gao X T, Ruiz P, Xin Q, et al. Catal. Lett., 1994, 23(1-2): 321.
- [16] ZHU Hong-ping, CHEN Chang-neng, YANG Yu, et al (朱红平, 陈昌能, 杨 瑜, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光 谱分析),2000,20(6):860.
- [17] YANG He, ZHANG Zheng-ye, LI Sheng-hua, et al(杨 鹤,张正业,李生华,等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱 分析),2005,25(6):945.
- [18] WU Xiao-li, YUE Tao, LU Rong-rong, et al (吴小利, 岳 涛, 陆荣荣, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析), 2005, 25(10): 1595.
- [19] YUAN Huar xin, OU YANG Jian ming (袁欢欣, 欧阳健明). Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析), 2007, 27(2): 395.

# Active Oxygen Species of Co—V—O Catalysts in Propane Oxidative Dehydrogenation Analyzed by FTIR and XPS Spectra

XU Ai-ju<sup>1, 2</sup>, LIN Qin<sup>2</sup>, BAO Zhaorigetu<sup>1\*</sup>, JIA Mei-lin<sup>1</sup>, LIU Lian-yun<sup>3</sup>

1. College of Chemistry & Environmental Science, Inner Mongolia Normal University, Huhhot 010022, China

2. School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

3. School of Science of Beijing Jiaotong University, Beijing 100044, China

Abstract A series of Co -V - O (meta CoV<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, pyro-Co<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, and ortho-Co<sub>3</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) catalysts were prepared by microwave oxalate co-precipitation method and characterized by (XRD), TEM, BET, FTIR, XPS, H<sub>2</sub>-TPR and conductivity measurement. The catalytic characters of the catalysts for propane oxidative dehydrogenation were investigated. The FTIR spectra of catalysts were obtained in the range of 400-1 100 cm<sup>-1</sup> and their major bands were assigned. The peak separation fitting of O(1s)XPS spectra was carried out and the quantity of oxygen species was calculated. The results of XRD characterization showed that pure meta- $CoV_2O_6$ , pyro- $Co_2V_2O_7$ , and ortho- $Co_3V_2O_8$  with nice structure were obtained. The TEM images demonstrated that the catalysts showed uniform particle with the mean particle size of 20-30 nm. The diagram of the relationship between electrical conductivity and oxygen partial pressure of  $Co_3V_2O_8$  and  $Co_2V_2O_7$  showed  $d/dP_{O_2} > 0$ , which implied that these were p type semiconductor, and  $CoV_2O_6$  reverse showed d / d  $P_{O_2}$  < 0, which implied *r* type semiconductor. 48. 12 %, 47. 82 % and 35. 24 % of C<sub>3</sub> H<sub>6</sub> selectivities were obtained for r type semiconductor Co<sub>3</sub> V<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, Co<sub>2</sub> V<sub>2</sub>O<sub>7</sub> and r type CoV<sub>2</sub>O<sub>6</sub> catalysts respectively at 10 % C<sub>3</sub> H<sub>8</sub> conversion, and the results showed that p-type semiconductor catalysts Co<sub>3</sub> V<sub>2</sub>O<sub>8</sub> and Co<sub>2</sub> V<sub>2</sub>O<sub>7</sub> showed higher activity than  $\pi$  type catalyst CoV<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. The results of FTIR, XPS, H<sub>2</sub>-TPR and conductivity measurement indicated that transferring between nor stoichiometric and lattice oxygen that easily happened in Co<sub>3</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub> and Co<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub> catalysts might promote the oxidation reduction reaction between different valence vanadium species, and promoted the oxygen vacancy formation. Furthermore, the forming of Co – O – V bridge bond that was easy to shift between Co and V increased the mobile oxygen species of  $O_2^2$ ,  $O_2^{2-}$  and O<sup> $\cdot$ </sup> and made the redox reaction among different valence V be realized. It is concluded that high catalytic properties of p-type semiconductor  $Co_3 V_2 O_8$  and  $Co_2 V_2 O_7$  can be attributed to the abundant oxygen species  $O^-$  that existed in these catalysts.

Keywords Co – V – O catalyst; Oxidative dehydrogenation; Oxygen species; XPS; Semiconductor

(Received Oct. 2, 2007; accepted Jan. 16, 2008)

\* Corresponding author