

现代化学基础丛书·典藏版 3

现代催化原理

吴 越 杨向光◎著



科学出版社

现代化学基础丛书·典藏版 3

现代催化原理

吴 越 杨向光 著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书在平衡态热力学的基础上,总结了催化作用中的一些普适性规律和动力学研究进展的特点,并以众所周知的 L-H 和 R-E 催化作用机理为例,演绎并给出了各自的表面动态学理论表达式。

根据反应物种(原料、产物、催化剂)在催化过程中分子内部各种模式能量的变化,揭示了吸附和催化基元步骤以及反应物种和催化剂之间能量交换过程的特点;介绍了表面激发物种的弛豫、减活和寿命等现代概念和实验数据。

根据非平衡态热力学原理,确认催化过程中某些步骤热力学上的非平衡性,是产生诸如催化剂再构、速率振荡和共轭以及化学能的增强等一系列耗散结构的原因。以此为契机,探讨了在非平衡态热力学基础上建立新催化理论的可能途径。

本书可供吸附和催化领域以及从事表面现象研究的科研工作者使用,也可供高等学校的教师、研究生和其他高年级学生参考。

图书在版编目 CIP 数据

现代化学基础丛书:典藏版 / 朱清时主编. —北京:科学出版社,2016. 1

ISBN 978-7-03-046874-1

I. ①现… II. ①朱… III. ①化学 IV. O6

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2015)第 308944 号

责任编辑:黄 海 吴伶俐 / 责任校对:宋玲玲

责任印制:钱玉芬 / 封面设计:王 浩

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

北京厚诚则铭印刷科技有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2016 年 1 月第 一 版 开本:B5(720×1000)

2016 年 1 月第一次印刷 印张:29

字数:595 000

定价:6000.00 元(全 42 册)

(如有印装质量问题,我社负责调换)

《现代化学基础丛书》序

如果把牛顿发表“自然哲学的数学原理”的 1687 年作为近代科学的誕生日,仅 300 多年中,知识以正反馈效应快速增长;知识产生更多的知识,力量导致更大的力量。特别是 20 世纪的科学技术对自然界的改造特别强劲,发展的速度空前迅速。

在科学技术的各个领域,化学与人类的日常生活关系最为密切,对人类社会的发展产生的影响也特别巨大。从合成 DDT 开始的化学农药和从合成氨开始的化学肥料,把农业生产推到了前所未有的高度,以致人们把 20 世纪称为“化学农业时代”。不断发明出的种类繁多的化学材料极大地改善了人类的生活,使材料科学成为了 20 世纪的一个主流科技领域。化学家们对在分子层次上的物质结构和“态-态化学”、单分子化学等基元化学过程的认识也随着可利用的技术工具的迅速增多而迅速深入。

也应看到,化学虽然创造了大量人类需要的新物质,但是在许多场合中却未有效地利用资源,并产生大量排放物造成严重的环境污染。以至于目前有不少人把化学化工与环境污染联系在一起。

在 21 世纪开始之时,化学正在两个方向上迅速发展。一是在 20 世纪迅速发展的惯性驱动下继续沿各个有强大生命力的方向发展;二是全方位的“绿色化”,即使整个化学从“粗放型”向“集约型”转变,既满足人们的需求,又维持生态平衡和保护环境。

为了在一定程度上帮助读者熟悉现代化学一些重要领域的现状,科学出版社组织编辑出版了这套《现代化学基础丛书》。丛书以无机化学、分析化学、物理化学、有机化学和高分子化学五个二级学科为主,介绍这些学科领域目前发展的重点和热点,并兼顾学科覆盖的全面性。丛书计划为有关的科技人员、教育工作者和高等院校研究生、高年级学生提供一套较高水平的读物,希望能为化学在新世纪的发展起积极的推动作用。

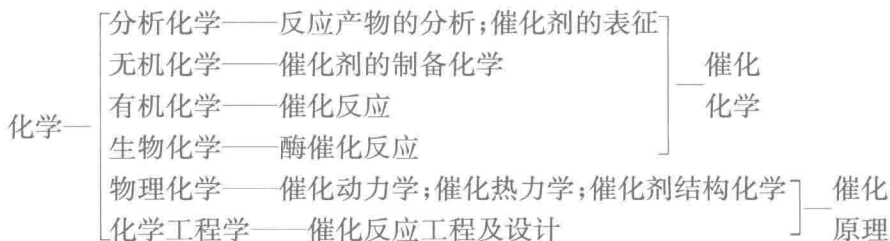
朱清时

2005 年 2 月

前 言

催化是一门发展中的理论和实践兼容并蓄的科学。它对生产和经济建设做出的贡献是人所周知的,而其理论的深邃,又是现代科学研究中向往的领域。可以预料,在将来的社会进步和可持续发展中,催化还将继续发挥无可估量的作用。

催化的基础是化学。它和化学中六个主要分支学科都有十分密切的关系:



催化,根据其化学内涵,可以概括地分为催化化学和催化原理两个分支学科。前者以开发“新”催化反应(工艺)和“新”催化剂为目标;后者则是为了阐明过程的化学本质。

自从1894年德国化学家W. Ostwald(1853~1932)给催化以科学定义以来的一个多世纪里,无论是广度还是深度,都有了巨大的发展。关于催化化学方面的进展,作者之一已在《催化化学(上,下册)》(增补重印版. 北京:科学出版社,1998)一书中进行了详细阐述,本书只涉及催化原理的近期进展。

众所周知,传统的催化原理是以物理化学中的平衡态热力学、经典反应动力学和结构化学为依据的。形成这样的体系,至少已有50~60年历史,国内外都有颇多相关专著,而且已被催化工作者视为具有普适意义的工具,其重要性可见一斑。然而,近年来,在催化研究中遇到了一系列有待阐明和概括的问题,譬如说:

(1) 催化反应体系中能量的交换和分配问题。任何化学反应在进行过程中,平衡的能量分布都会遭到破坏,这主要有两个原因:一是富能反应物种的消耗速率超过了补充速率;二是和能量的散失有关。如反应中多余的能量被用来激发产物分子内部自由度。任何一个催化反应至少包含一个强烈的放热步骤——化学吸附,大多数反应分子的吸附热每摩尔可以达几十千焦甚至上百千焦,这样大的能量能否和怎样用来激发吸附分子和固体(催化剂)的振动以及电子的自由度的呢?也就是说,通过表面的放热过程能否导致生成“激发分子”?所以,了解气体和固体相互作用时,放出能量的转移途径以及能量的分配是研究吸附和催化机理最重要的一个问题。

(2) 与(1)相联系,激发物种的寿命、减活和反应性也是一个重要问题。

(3) 活性中心以及表面激发分子的浓度如何测定? 又如何和催化反应机理的特点相关联?

(4) 反应过程中, 中间步骤的平衡移动起何种作用?

另外, 还有近年来在催化的原位研究中观察到的大量新的实验事实, 如催化剂的再构现象、反应的振荡行为、吸附的发光作用、活性物种在表面上的非平衡迁移、催化腐蚀现象以及一个反应激发另一个反应等, 都已无法用传统的、建立在宏观、静态视野之上的催化原理加以解释和概括。

除此之外, 最近 30 年, 在物理化学本身范畴内的动力学、热力学和物质结构的研究, 也都有了长足的进展。譬如, 反应动力学的研究, 已经发展到了分子层次, 开展了分子反应动态学的研究; 热力学的研究也已从研究可逆平衡过程, 扩展到不可逆非平衡态热力学的研究; 利用量子化学探讨物质结构早已成为时尚, 如此等等。这些成就也已在催化研究领域有所反映。例如, 量子化学技术和计算机成就相结合的进展, 已能对多相催化中提出的更加切合实际的活性中心模型和复杂的反应网络进行量子化学计算。尽管如此, 迄今为止, 所有这些物理化学方面的成就都还未能催化领域内引起广泛注意和普遍应用; 当然, 更谈不上已形成了共识。

综上所述, 无论从催化研究本身, 还是从物理化学发展, 都有必要将原来的催化原理推向一个新的境界: 本书就是从新的微观、动态的视野出发, 根据当前物理化学的最新成就, 在化学反应动态学和非平衡态热力学, 包括耗散结构等在内的新的研究成果的基础上, 试图对最新观察到的一些催化实验事实, 做探索性的概括。希望不仅能达到在原来的基础上丰富催化原理的内涵以及在更高的层次上进行概括的目的, 并且还能反映该学科现时代的特点。

全书共分十章: 在第一章中, 以平衡态热力学为依据, 概括催化研究中已有的一些普适性规律; 第二章在总结动力学研究和进展已有成就的基础上, 通过仔细分析众所周知的俘获传输的和直接的两种表面反应动态学, 为深层次地了解催化反应机理提供了科学依据; 第三章介绍近年来在这个领域内应用的研究反应机理的动态方法, 具有空间分辨能力的原位结构表征方法等一系列新的实验技术; 第四、五章根据反应物种(原料、产物、催化剂)在不同能源作用下, 分子内部各种模式能量的变化情况, 揭示反应物种和催化剂之间能量交换过程, 以及在激发和活化过程中吸附和催化等基元过程的特点, 其中, 作为沟通催化和链反应理论基础的化学能的增强作用, 具有特别的意义; 第六章专门讨论表面激发物种的减活过程, 因为这是关系到过程能否进行的重要环节; 第七章在对反应物种活化(第四、五章)和减活(第六章)过程详细了解的基础上, 为了进一步说明表面激发物种可能的存在状态、弛豫和寿命等一系列重要现象, 提供了一些与此相关的现代概念和实验数据; 第八、九章详细介绍催化研究中, 特别是在原位研究中观察到的一些新的实验事实, 通过详细分析产生这些耗散结构的非平衡态条件, 指出了催化剂的再构以及反应中的振荡等现象对催化作用的意义; 在最后一章中, 除了扼要介绍非平衡态热力学

的基础知识之外,明确指出催化过程中某些步骤在热力学上的非平衡性是产生耗散结构的根本原因;以此为契机,在非平衡态热力学的理论指导下,在总结、概括实验结果的基础上,探讨建立催化理论新途径的可能性。

本书得以付梓,中国科学院科学出版基金委员会、科学出版社给予了极大的资助和支持,谨志谢忱。

由于作者近年来才注意此方面的进展,所以,对资料的收集是否齐全,提出的问题是否确切,讨论是否深入、正确,叙述是否明晰,以及能否达到预期的目的等,都有待进一步完善,竭诚欢迎读者提出宝贵意见,不胜感激之至。

吴 越 谨识
杨向光

2004年5月10日

目 录

前言

第一章 从分子水平上理解和研究催化	(1)
第一节 一些有显示度的例子	(1)
一、金属配合物催化剂	(1)
二、金属催化剂	(5)
三、氧化物催化剂	(9)
四、仿生催化	(13)
第二节 以平衡态热力学为基础的催化中的普适性规律	(14)
一、催化剂不能影响一个反应的热力学平衡,只能改变到达平衡的速率(Ostwald 定义)	(14)
二、可逆催化反应的总速率由正、反方向的反应速率的差所决定,同时随反应混合物远离其热力学平衡程度而增大(Horiuti 关系)	(16)
三、线性自由能关系(Sabatier 规则)	(19)
四、催化中的吸附作用(Langmuir 吸附等温线)	(22)
参考文献	(35)
第二章 表面反应动力学和动态学	(38)
第一节 从动力学研究到动态学研究	(38)
一、宏观反应动力学	(39)
二、微观反应动力学(分子反应动态学)	(43)
三、表面分子反应动态学	(46)
第二节 动力学模型的公式化	(64)
一、反应网络的选择	(66)
二、速率常数的估算	(67)
第三节 表面反应动态学	(73)
一、引言	(73)
二、直接的和俘获传输的表面反应	(73)
三、表面反应速率的过渡态理论	(76)
四、俘获传输的表面反应	(84)
五、提要	(89)
第四节 表面反应能量学	(90)
参考文献	(97)

第三章 研究方法	(101)
第一节 反应机理的动态研究方法	(102)
一、束法	(102)
二、激光方法	(111)
三、研究激发分子减活的射流法	(115)
第二节 表面结构的原位表征方法	(118)
一、无空间分辨技术	(118)
二、空间分辨技术	(118)
三、原子尺度的实验	(119)
四、微观结构	(121)
第三节 原位瞬(过渡)态催化研究	(122)
一、引言	(123)
二、原位瞬态实验方法	(125)
参考文献	(140)
第四章 反应分子的活化:分子束和表面的相互作用	(145)
第一节 分子束和吸附分子的散射动态学	(145)
一、单一能量的原子束	(145)
二、单一能量分子束,平动能量($T-V_s$ 变换)的变化	(146)
三、转动能($R-V_s$ 交换)的变化	(148)
四、振动激发($V-V_s$ 交换)的变化	(151)
第二节 能量不同的分子束和表面相互作用的动态学	(152)
一、平动能($T-V_s$ 交换)的影响	(152)
二、转动能($R-V_s$ 交换)的影响	(157)
三、振动能($V-V_s$ 交换)的影响	(157)
第三节 表面上化学和催化反应的激发	(161)
一、分子束向表面传能以激发反应	(161)
二、选择激发	(163)
第四节 催化反应产物中的能量分布	(168)
一、原子的催化再结合	(168)
二、催化氧化	(172)
三、其他催化反应	(176)
参考文献	(180)
第五章 化学能的增强作用	(186)
第一节 实现化学能增强的条件	(186)
一、增强作用的基本定义和机理	(186)
二、增强作用的发生	(187)

三、增强效率的数值评估	(191)
第二节 催化中的链反应机理和化学能的增强作用	(192)
参考文献	(198)
第六章 激发分子的多相减活	(200)
第一节 振动激发分子的多相减活	(200)
一、研究方法	(200)
二、金属表面上的减活	(205)
三、半导体表面上的减活	(210)
四、氯化钠(NaCl)和聚四氟乙烯表面上的减活	(212)
五、CO ₂ 分子晶体上的减活	(213)
第二节 电子激发物种的多相减活	(220)
一、氩 ³ P _{0,2} 在石英上的减活	(222)
二、氮 A ³ Σ _g ⁺ 在石英和镍上的减活	(227)
三、单态氧的减活	(232)
四、在 CO 催化氧化进程中,单态氧在铂上的减活,单态氧的表面减活法(SDSO)	(241)
第三节 激发物种多相减活的动力学机理	(244)
参考文献	(249)
第七章 催化剂表面上的激发分子	(254)
第一节 前体和非平衡扩散	(254)
一、吸附和催化中有关前体的概念	(254)
二、吸附物种的迁移	(258)
第二节 激发分子在催化剂表面上的寿命	(267)
一、振动激发态分子的生成概率和寿命	(267)
二、表面上振动激发态分子的实验寿命	(273)
三、表面上电子激发分子的实验寿命	(276)
参考文献	(277)
第八章 催化剂的非平衡状态	(280)
第一节 多相催化剂的非平衡状态	(280)
一、吸附和催化中的非平衡电子传输	(281)
二、氧化催化剂近表面层的非平衡状态	(284)
第二节 催化中的相变	(290)
一、在稳定的催化条件下,有关相变的可能性	(291)
二、二维相的相变及其在催化中的作用	(294)
三、相变点附近的催化	(304)
四、多个相组成的催化剂	(306)

参考文献	(317)
第九章 催化中的振荡反应	(321)
第一节 基本原理	(322)
第二节 均相催化中的化学振荡	(333)
第三节 多相催化中的振荡反应	(334)
一、引言	(334)
二、表面反应的模拟	(337)
三、CO 的催化氧化	(339)
四、氧化氮(NO)的催化还原	(349)
五、空间瞬时花样——化学波的形成	(353)
六、混沌行为	(364)
参考文献	(368)
第十章 在非平衡态热力学的基础上探索建立催化理论的新途径	(374)
第一节 非平衡态热力学简介	(374)
一、可逆过程和热力学第二定律	(374)
二、平衡结构和 Boltzmann 有序原理	(376)
三、热力学面临的挑战:自组织现象	(377)
四、非平衡、非线性和耗散结构	(380)
五、非平衡态热力学基础	(381)
第二节 非平衡态热力学在化学反应中的应用	(392)
一、反应进度和 de Donder 反应亲和力	(392)
二、线性非平衡态热力学	(395)
三、非线性、非平衡态热力学	(397)
第三节 催化过程中的非平衡态热力学	(402)
一、催化中的非平衡过程	(402)
二、动力学-热力学接合分析	(405)
三、用 de Donder 关系分析催化反应和催化剂的非平衡态	(412)
参考文献	(440)
附录	(443)
一、基础常数和转换因子	(443)
二、常用数学表示式	(444)
三、英文缩写词汇	(445)

第一章 从分子水平上理解和研究催化

开发一个催化剂或工艺一向被认为是主要凭借经验,“催化”被视为一种“技艺”。但是,近 20 年间,由于在催化研究中广泛而成功地应用现代动力学、光谱和表面科学技术,人们已普遍地认识到催化科学已从现象的探索过渡到在分子水平上的研究,而且已获得了相当大的进展。作者之一在《催化化学》一书中曾介绍过此方面的成就^[1],但从分子水平高度列举的例子不多,且显示度也不很够。下面将以近年来这个领域内取得显著进展又有明显显示度的研究结果为例,进一步阐述从分子水平理解和研究催化的问题。

第一节 一些有显示度的例子

一、金属配合物催化剂

通过许多国家科学家之间的努力,一些小分子(H_2 、 CO 、 O_2 和 N_2 等)的活化以及有机物分子中 C-H 键和 C-C 键的活化中的某些关键的基元步骤已被阐明,例如:

- (1) 反应物被氧化加成到金属原子上。
- (2) 反应产物从金属原子还原消除脱离。

重要的是把金属原子配位界内的原子和化学键重排分类,通过对引入配体后可能形成的金属配合物,列出一系列基元重排并估算出这些重排的热力学和动力学特点,已有可能有意识地设计出新催化反应或者已知反应的新催化剂^[1]。

1. 均相催化

利用这一战略预先设计而后在实验中确实观察到的典型例子见图 1-1 所示。 H_2O 和 CO 共轭共氧化至 H_2O_2 和 CO_2 的催化循环反应如下^[2]



此反应的依据是 Pd(II) 配位的羟基具有氧化烯烃的能力。取代所用的烯烃,用一个可被氧化的底物 CO ,如图 1-1 所示反应机理的第一步中,配体 OH 即可将 CO 氧化成 CO_2 ,并在还原消除过程中形成 Pd^0 的配合物。第二步是 Pd^0 配合物的氧化加成,生成由 O_2^{2-} 配位的产物,后者已具有过氧化氢的骨架。当用 H_2O 质子化时,在接续的催化循环过程中,进行配体取代反应,产物 H_2O_2 从 Pd(II) 的配位界放出。注意,图 1-1 示出的反应乃是一个均相的双相催化的例子,其中几个步骤在水相中进行,而另一些步骤则在 CH_2Cl_2 相中进行。

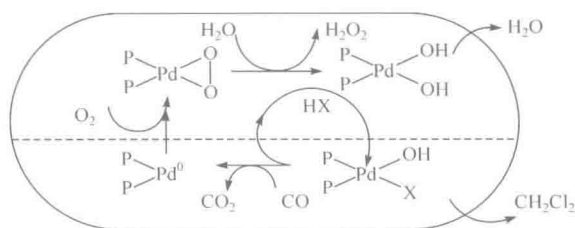


图 1-1 H_2O 和 CO 共轭共氧化至 H_2O_2 和 CO_2 的催化循环^[2]

2. 烯烃聚合

一个富有显示度的例子是由许多国家的科学家在分子水平上进行的有关烯烃聚合领域里的研究^[3,4],这对开发新一代催化剂的工艺起到了决定性作用。对烯烃聚合,无论是均相还是多相体系,催化剂的活性部位乃是配位不饱和的含氢和烷基配体的金属配合物。催化聚合的关键基元步骤已被确认(图 1-2)。在许多对实际应用很重要的催化体系中,已对活性位的浓度以及关键步骤的速率常数做过测定,并已有意识地用来设计和优化工艺用的催化反应器,而且这些数据在控制由催化生产的高分子的物理和化学性质时也已广为利用。

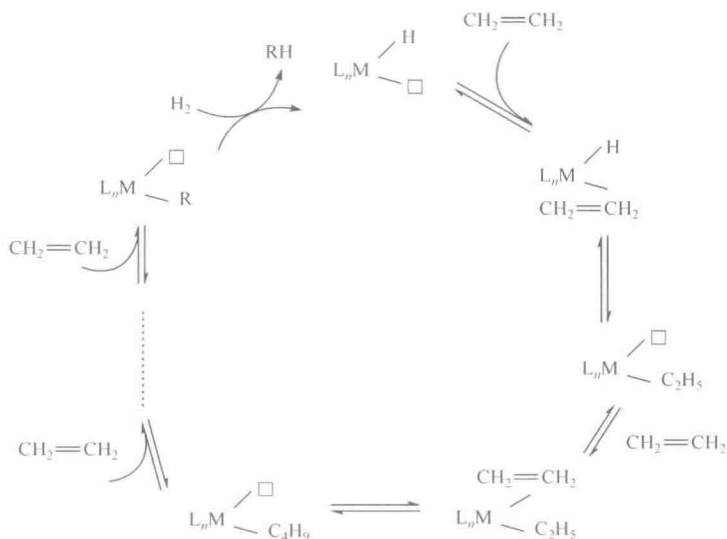


图 1-2 烯烃催化聚合的关键基元步骤^[1,3]

3. 锚定金属配合物的多相催化

通过分子设计创建的新催化体系的另一个重要研究,可以举金属配合物通过

化学键锚定在载体表面上的催化剂为例^[5],能够显示这类催化剂的例子示于图 1-3 中。图 1-3(a)表示出被锚定在氧化硅表面上的双金属 Co-Pd 配合物,这样的配合物不易在溶液中形成,这里表示出的金属活性位被设计用于烯烃的氢甲酰化制醛的反应,在 Co-Pd 双金属上对这一反应预想的催化循环如图 1-3(b)所示。设计这一循环的依据是, Pd 是活化氢最好的催化剂,而 Co 则是已知的 CO 插入金属-碳键最好的活性位。当两者协同作用时,发挥了比单独使用不同金属时更好的效果^[5]。

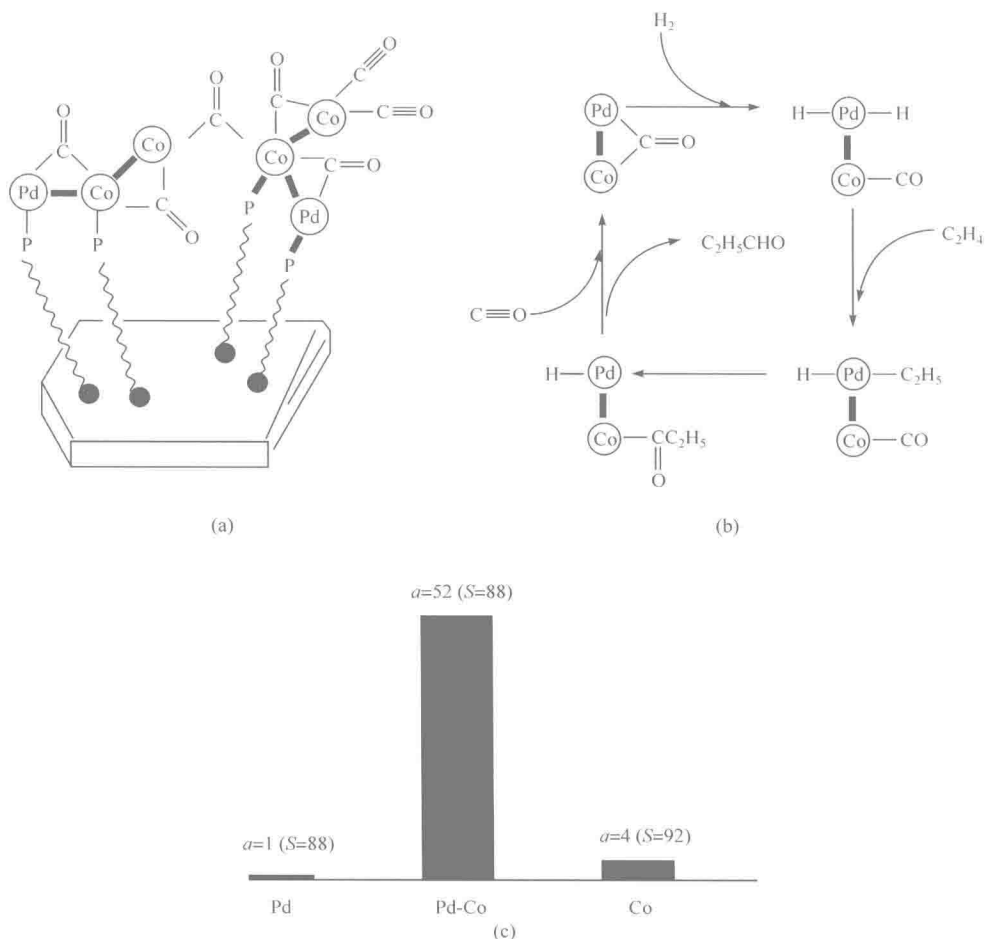


图 1-3 双金属(Pd+Co)/SiO₂ 催化剂

(a) 活性位, ~P 和 SiO₂ 表面键合的配体; (b) 乙烯氢甲酰化机理; (c) Pd-Co 催化剂的相对活性和选择性

4. 经由锚定金属配合物和金属有机化合物制得的催化剂的多相催化

锚定的金属配合物或有机金属化合物都可用来制成特殊的担载型金属催化

剂^[6]。通过这一途径制得的催化剂有可能控制担载金属的粒度。一个典型的例子是设计并已工艺化的 Pd/C 类中的一种催化剂^[7]。

金属晶粒的大小显示出不同的活性和选择性,典型例子见表 1-1 所示的 Pd 粒度在三氟化甲基硝基苯(TFMNB)加氢制相应胺(TFMAB)时的催化性质。

表 1-1 Pd 粒度在 TFMNB 加氢制 TFMAB 时的催化性质

Pd ⁰ 粒度/ $\text{\AA}^{1)}$	活 性 $/[\text{g}(\text{TFMNB})/\text{g}(\text{Pd})/(\text{min} \cdot \text{大气压})]$	选择性(TFMAB 收率)/%
~10	6.9	99.98
10~30	12.0	99.8
60~120	3.0	99.0
~1000	1.3	~80

1) $\text{\AA}$ 为非法定单位, $1\text{\AA}=10^{-10}\text{m}=0.1\text{nm}$,下同。

从表 1-1 的数据可见,以每克 Pd 原子表示的活性,随粒度的增大,开始先增加而后再降低。活性随粒度增大时,和体相中的 Pd 金属相比,小的 Pd⁰ 簇固有的活性并不大,而以后的活性下降,则反映出粒度增大时,表面 Pd 原子的分数减小了。因为只有表面的 Pd 原子才参与催化。

与活性的情况不同,目的产物 TFMAB 的选择性随 Pd 粒度的增大连续减小,其理由可从图 1-4 所示数据得到解释。这是担载粒度不同的 Pd 的扫描隧道电子显微镜(STEM)图^[8]。从图 1-4 可以看出,粒度大的表面十分粗糙,必定含有反映不同化学性质的配位环境不同的 Pd 原子,假定其中某些部位很容易引起副反应,这就会使目的产物的收率降低。根据表 1-1 的数据,粒度为 10~30 $\text{\AA}$ 的 Pd/C 催化剂已被选用于工业化生产,显示出有最高的活性,且能保持良好的选择性。

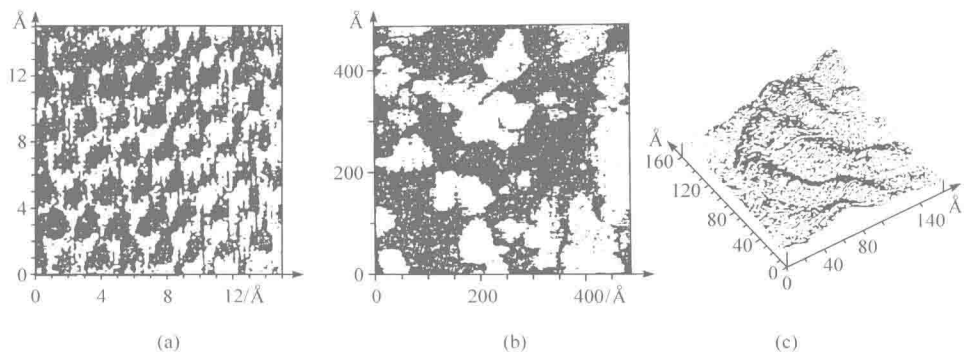


图 1-4 担载粒度不同的 Pd 催化剂的 STEM 图

(a)石墨的底面;(b)Pd 粒度高分散的 Pd/Sibunit 催化剂表面;(c)Pd/Sibunit 催化剂中大粒度的 Pd 的表面^[8]

二、金属催化剂

近年来,金属催化剂的表面结构以及作用机理的研究取得长足进展。在这一领域内,许多印象深刻的例子已在一些专著中有过介绍^[9]。对单晶以及粒度和周围环境可控的担载型金属催化领域内获得的成果特别引人注目^[1]。

1. 表面很好表征的金属单晶的催化

表面很好表征的金属单晶的催化的研究成果已汇集在一些极好的总结性论文和专著中,如 G. A. Somojai、R. Madix、G. Ertl、D. W. Goodman^[9]、M. Grunze、P. R. Norton^[10]以及 V. I. Savchenko^[11]等的论文和著作。对整体金属催化作用机理的了解越深刻,所获成就的水平就会和金属配合物均相催化的越接近。尽管每前进一步均需要付出极大的努力,但均相催化中的实践已令人相信,将来的得益也完全可以证明,这样的努力不会是白费的^[1]。

这里首先介绍吸附在铂、钨、铈和镍单晶不同晶面上的氧的不同状态及其在 CO 和 H₂ 催化氧化中的作用^[11]。根据这些数据,金属表面上氧的吸附可用图 1-5 描述。最先吸附的是分子状态的氧[图 1-5(b)],然后解离成吸附原子。解离过程先在缺陷(阶梯及微平面)上以高速进行,而后才发生在光滑面上。首先生成的是 I 型吸附态氧原子,这样的吸附态原子相当于金属表面上的局域吸附氧原子[图 1-5(c)],这种状态的氧原子对 CO 和 H₂ 分子具有最高的反应性。I 型吸附态氧原子能进一步迁移成 II 型吸附态氧原子,这种状态相应于插入催化剂表面层的氧原子,换句话说,和形成二维表面的氧化物相当[图 1-5(d)]。这种氧的活性要比 I 型的小得多,提高温度会观察到 II 型氧原子进一步转移入几个原子层的三维氧化物[图 1-5(e)]。氧化物中的氧较之 I 型氧,对 CO 和 H₂ 只有很小的活性。

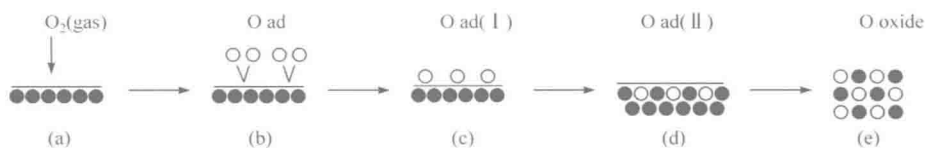


图 1-5 金属表面上氧的吸附态图示

(a) 自由金属表面; (b) 分子态; (c) I 型原子态; (d) II 型原子态; (e) 氧化物层中的原子态^[11]

形成 II 型吸附态氧是和金属表面的再构作用同时发生的,这在氧化反应中会把不同晶面原来不同的活性拉平。这就可以设想,把这种不同吸附态氧活性之间的差别作为一种手段,就可以有意识地控制金属催化剂在氧化反应中的催化性质。

这里得到的结果解决了催化领域内历史上有关催化剂比活性(SCA,即折算成单位面积的活性)是否恒定的争论。1953 年,苏联科学家 G. K. Boreskov 通过

一系列精确实验证明了催化剂的 SCA 大致相同的规律公式化^[12]。但是在同一年, S. Z. Roginskii 却用简单而巧妙的实验观察到同一金属不同晶面的催化活性是不同的^[13], 从而引起了以上的争论。现在看来, 这是很容易理解的。

不同晶面具有不同的催化性能是金属本身内在的性质。如果反应在反应混合物和(或)提高温度的影响下发生, 催化剂表面就会通过再构作用相当快地形成新的稳定状态。这样, SCA 自然就会变得恒定。换言之, 在催化剂表面和反应混合物的化学组成都恒定的情况下, SCA 就和催化剂的史前无关。但是, 如果不可能发生这种再构作用, 或者进行得很慢, 那么, SCA 自然就依赖于催化剂的史前了。

催化剂表面层在催化反应条件下或升高温度时的再构作用已被许多研究小组所发现^[9,10], 而且再构作用看起来是金属单晶的固有性质, 它很像可溶性金属配合物和金属簇在某些配体配位时和(或)增加温度时发生流变一样^[14]。多相催化剂表面在反应混合物作用下的再构作用展示了一个类似于力学中的牛顿第三定律, “作用和反作用相等”, 对多相催化也是真实的规律。如果催化剂有足够的力量通过中间的化学相互作用“干扰了”反应物并使之达到反应的程度, 那么, 反应物也必定会以相等的力量通过同一中间化学相互作用干扰催化剂表面状态使之再构。因为这样, 催化剂表面的状态在催化反应进行中, 可以和反应前或后的状态明显不同^[15]。

上述解释对多相催化的实验来说, 有两个重要涵义: 第一, 为了解释催化性质和催化剂之间的相互关系, 最好是在原位, 即直接在反应条件下进行结构的研究; 第二, 对固体表面反应的动力学, 不仅应该包含反映反应机理本身的参数, 而且还应包含那些反映催化剂和反应混合物相互作用时变化的项^[15]。在某些情况下, 正确地表述后一个项, 对从动力学数据阐明反应机理是十分重要的。

现已发现, 催化剂的起始状态再构后的新状态, 在反应条件下可以依然是稳定的, 这是在烯烃和氢过氧化物共氧化的均相 Mo 催化剂中发现的^[16~18]。这无论对多相催化, 还是对均相催化都是典型的。正如 Sheldon 和同事们曾经提出过^[16], 最后又由 Talsi 和同事们^[17,18]用 NMR 验证过的, 两个很不一样的 Mo 配合物, $\text{MoO}_2/(\text{acac})_2$ (所含 Mo 的氧化态为 +VI) 和 $\text{Mo}(\text{CO})_6$ (所含 Mo 的氧化态为 0) 在环氧化的稳态条件下都转化成了由三个 $\text{Mo}(+\text{VI})$ 和双氧(Diolo)配体组成的相同的一组配合物。

2. 粒度和环境可控的金属颗粒的催化

从分子水平上研究的另一个成果是阐明担载金属超微粒结构的重要特点, 特别有意义的是用 EXAFS 方法获得的结果。这个方法可以测定担载金属原子间的距离和估计原子的配位数。在这一领域内, 最有意义的是发现了载体表面上金属微粒间的距离明显不同于整体金属中相应的距离(达 $0.2\text{\AA}$)^[19]。

这样的颗粒在结构上是非刚性的, 这对催化很重要, 因为它在表面金属原子和