纳米尺寸金属氧化物团簇的化学反应性

杨金龙

(中国科学技术大学化学与材料科学学院, 合肥 230026)

Reactivity of Nano-Sized Metal Oxide Clusters

YANG Jin-Long

(School of Chemistry and Materials Science, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, P. R. China)

金属氧化物是一类重要的催化剂或催化剂载体。理性地设计和改进催化剂, 基于对反应活性位点与反应性构效关系的充分认识。相较于复杂的凝聚相体系, 气态条件下的金属氧化物团簇具有元素组分和原子数目确定的特点, 是一类从原子分子层次上认识催化反应性的重要模型¹⁻⁴。对中小尺寸金属氧化物团簇(M_nO_m)的研究发现, “氧缺陷指数”(Δ , 方程(1), m 为金属M的最高价态, M通常为前过渡金属)为1的团簇一般含有原子氧自由基($O^{\bullet-}$)^{5,6}:

$$\Delta = 2y - mx + q \quad (1)$$

该自由基在与碳氢化合物、一氧化碳等小分子的反应中通常表现出优越的化学活性:

而增加或减少若干个氧原子的团簇($\Delta \neq 1$)通常呈现化学惰性。探索氧化物团簇的反应性在何种尺度呈现体相行为, 即体系中增加或减少若干氧原子, 体系的性质不发生显著的变化, 对进一步认识金属氧化物的催化反应性具有重要意义。

最近, 中国科学院化学研究所何圣贵研究员课题组采用自行设计的高分辨率质谱仪, 成功观测到氧化物的化学反应性从团簇行为向体相行为的转变。氧化钒在催化氧化正丁烷制马来酸酐等重要工业过程中应用广泛^{7,8}, 研究氧化钒团簇阴离子($(V_2O_5)_nV_xO_y^-$ ($n = 1 - 31$; $\Delta = 0, \pm 1, \pm 2$)与正丁烷的反应发现, 当 $n < 25$ 时, $\Delta = 1$ 的 $(V_2O_5)_nO^-$ 团簇表现出明显强于其他团簇($\Delta \neq 1$)的氢抽取反应活性; 而当 $n > 25$ 时, $\Delta = 0, \pm 1, \pm 2$ 的团簇的氢抽取反应活性趋于相当, 由此得出氧化钒纳米粒子的氢抽取反应活性由团簇行为向体相行为的转变发生在尺寸为1.6 nm ($\sim V_{50}O_{125}$)处。该研究提出, 当氧化钒纳米粒子的尺寸大于1.6 nm时, 每个原子对振动能提供的小部分贡献($3k_B T$), 使得整个团簇的振动能足够高, 同时在强电-声耦合作用驱动下, 具有低带隙的氧化钒纳米粒子表面发生电子转移, 生成高活性的原子氧自由基($O^{\bullet-}$):

在该活性中心生成机制作用下, 气态条件下的氧化物纳米粒子的反应活性可以有数量级程度的提

高。相反,在带隙较大的氧化铈体系中,实验发现尺寸大到 Sc_{52}O_5 的体系仍然表现出团簇行为。

该工作首次从单一质量分辨水平明确提供了氧化钒体系从团簇行为到体相行为转变的尺度范围,证实了氧化物表面热致电子转移生成活性原子氧自由基的作用机制,揭示了工业过程中烷烃活化的机理。该研究成果发表在最近的 *Journal of the American Chemical Society* 杂志上⁹。

References

- (1) O'Hair, R. A. J.; Khairallah, G. N. *J. Cluster Sci.* **2004**, *15*, 331. doi: 10.1023/B:JOCL.0000041199.40945.e3
- (2) Böhme, D. K.; Schwarz, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2336. doi: 10.1002/anie.200461698
- (3) Xue, W.; Wang, Z. C.; He, S. G.; Xie, Y.; Bernstein, E. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 15879. doi: 10.1021/ja8023093
- (4) Castleman, A. W. *Catal. Lett.* **2011**, *141*, 1243. doi: 10.1007/s10562-011-0670-7
- (5) Ding, X. L.; Wu, X. N.; Zhao, Y. X.; He, S. G. *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 382. doi: 10.1021/ar2001364
- (6) Ma, J. B.; Xu, B.; Meng, J. H.; Wu, X. N.; Ding, X. L.; Li, X. N.; He, S. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 2991. doi: 10.1021/ja311695t
- (7) Centi, G.; Trifirò, F.; Ebner, J. R.; Franchetti, V. M. *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 55. doi: 10.1021/cr00083a003
- (8) Weckhuysen, B. M.; Keller, D. E. *Catal. Today* **2003**, *78*, 25. doi: 10.1016/S0920-5861(02)00323-1
- (9) Zhang, M. Q.; Zhao, Y. X.; Liu, Q. Y.; Li, X. N.; He, S. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 342. doi: 10.1021/jacs.6b10839