



催化基础理论研究发展浅析

——兼述催化中的限域效应

(代序)

包信和*

中国科学院大连化学物理研究所, 催化基础国家重点实验室, 大连 116023

*通讯作者, E-mail: xhbao@dicp.ac.cn

收稿日期: 2012-03-12; 接受日期: 2012-03-15; 网络版发表日期: 2012-03-27

doi: 10.1360/032012-130



摘要 催化的基础理论在过去的一个多世纪里已经有了长足的发展. 始于 20 世纪 60 年代的表面科学, 在为人们提供固体表面化学反应的分子图像以及反应与表面(电子)结构的关系上取得了重要进展. 得益于上世纪末发展起来的纳米科学和技术, 人们对催化的研究得以更加接近实际催化过程, 得到的结果有望为实现高效催化体系的合理设计提供基础. 本文简要回顾了催化基础理论研究发展的历程, 描述了当前纳米催化领域的研究前沿和挑战, 结合本实验室的研究结果, 着重分析和探讨了纳米催化中的限域效应.

关键词

表面化学
纳米催化
限域

1 引言

催化过程, 是在化学反应过程中借助催化剂, 对化学反应进行选择、调控的化学过程. 作为关键和核心技术, 催化在合成氨工业、石油炼制、精细化学的合成、高分子材料的制备以及环境保护工程中起了非常重要的作用^[1]. 自上世纪初以来, 催化技术经历了从合成氨到石油炼制、高聚物合成以及现在的酶催化 and 不对称催化等多次重大的技术突破, 产生了 F. Haber, J. Langmuir, K. Ziegler, G. Natta 和 G. Ertl 等在内的十几位诺贝尔奖获得者. 但从本质上讲, 催化技术的创新还是工艺多于理论. 近代科学的发展为人类从本质上认识复杂的催化过程、从分子水平上对催化剂进行设计提供了可能性^[1-4]. 随着公众对国民经济可持续发展和保护人类生存环境要求的日益提高, 与能源、环境、农业以及人类健康密切相关的化学工业正在经历着一场重大的革新, 作为主导和起关键作用的催化科学, 也必将面临一场重大的技术革命.

如果说迄今为止催化领域的研究重点在于寻找高效催化剂以提高生产力, 那么, 未来催化科学研究的主要任务是探索如何选择和控制化学反应, 使反应过程朝着人们所希望的方向展开. 新催化剂研制的中心目标是实现低温条件下的高转化率、接近 100% 的选择性和尽可能高的稳定性.

早在 1835 年左右, “催化”这个概念就被提了出来. 经过近两百年的发展, 催化在理论和实践的诸多方面有了很大的发展, 但是催化相关的基本概念并没有发生根本性的变化. 现在看来, 真正上升为催化理论, 并且大家一致公认的不外乎下述几点: 一是 Arrhenius 和 Sabatier 在 19 世纪 80 年代提出的反应能垒理论; 二是 Langmuir 在 20 世纪 50 年代建立的表面吸附理论; 再就是 Taylor 等在 20 世纪 50 年代后提出的活性中心概念. 再后面发展出来的一些如结构敏感性、择形催化和酸碱催化等概念都是在以上三点基础上衍生出来的. 这些理论和概念长期以来

为人们认识催化机理、理解催化过程和创制催化剂等提供了重要的理论基础和实践指南。但是，即使这些为数不多的概念和理论，大多还仅仅是具有“定性”的意义，往往多用来从表象上解释催化现象，而真正意义上能够精确刻画催化过程，从而指导催化剂设计的理论还非常少见。甚至，即便对已历经了一个世纪多的发展、先后催生出多名诺贝尔奖的氮加氢制备氨气的合成氨催化过程，人们现在也很难说对它已经达到充分认识的程度^[1, 5]。随着经济社会的飞速发展和环境的急剧变化，人们对催化科学和技术的发展提出了更高的要求：催化基础要从传统的基于石油化工的碳-碳键活化拓展到面向煤转化和生物转化的碳-氢键和碳-氧键活化；催化过程要探索从惯常采用的热激发过渡到先进的光、电等外场激发；催化技术要从追求单一过程的高效转化发展到面向资源高效利用和产品多样化的选择性优先。力求实现从分子水平上对化学反应过程的理解和调控，并努力服务于原子经济的高效过程，这是当今催化科学和技术发展面临的重要挑战。为此，就需要我们对催化剂和催化作用的本质有更深入的认识，在此基础上实现理论和概念的创新。

2 催化中的价电子调控特性

催化，特别是多相催化的基础是反应物分子在催化剂表面的吸附和脱附。反应物分子通过吸附在催化剂表面形成键合，这种吸附分子与催化剂表面的成键(即使是弱相互作用)，导致了反应分子在结构和电子分布上发生畸变，从而改变了反应过程的状态和途径。这些变化的基础是吸附作用对反应涉及的活化能垒的调控，而其本质是基于吸附分子与催化剂表面的电子传递(如图 1 所示)。我们将催化剂的表面作为一个“赝分子”，根据“前线轨道理论”，反应物分子跟催化剂表面这一“赝分子”的相互作用(成键)要遵循轨道的“对称性匹配”和“能量匹配”法则。在不考虑轨道对称性的条件下，这种成键的强弱决定于反应分子相关轨道与代表催化剂表面的“赝分子”轨道的能量匹配程度。很显然，改善和调控这种匹配关系可以有两途径：一是改变反应物的轨道分布，使它能更好地与“赝分子”匹配，实践中通常是采用热激发、光激发和其他可能的外场激发；另一种是调变催化剂表面这个“赝分子”的轨道分布，使它

反过来与反应物分子更好地匹配，从而实现对催化反应的调控。

长期以来，在类似概念的基础上发展出了一系列催化调控的理论和方法。早先，人们认识到在催化剂中加入另外的元素组分(如图 2 所示)，能够很好地调变催化特性^[1]。最著名的例子是合成氨催化剂的发现和优化。上世纪初，德国 BASF 公司以 Mittach 等为代表的研究者，在 Haber 等早期发现熔铁催化剂(Fe_{1-x}O 和 Fe_3O_4)的基础上，经过大量的实验筛选，在氧化铁中加入多种不同组分，先后实验了两千多个配方，最后终于成功获得了现今工业上还在广泛使用的含有近十种不同添加剂的氧化铁催化剂。采用近代研究方法得到的结果表明，这些添加剂的加入确实改变了氧化铁的价电子分布，从而改变了作为

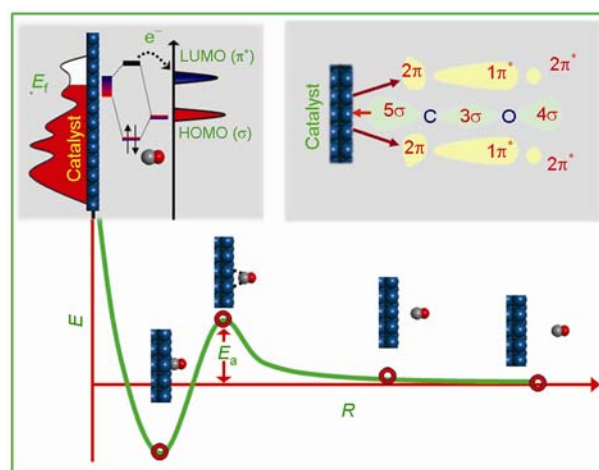


图 1 催化剂和催化过程中的电子传递和反应能垒示意图

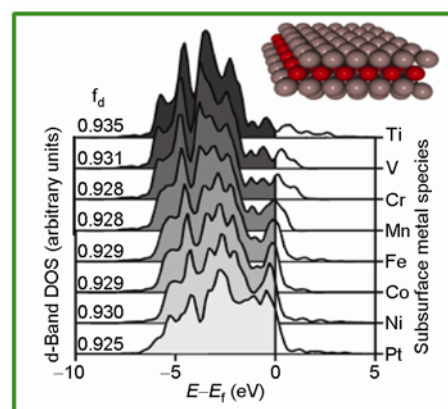


图 2 催化剂电子特性的组分调控^[6]

该反应控速步骤的氮分子在催化剂表面的吸附和解离^[5]. 通过添加不同组分调变催化性能的方法, 在实践中得到了广泛应用. 这种广泛的筛选往往被称之为“炒”催化剂, 实际上, 这种表面上的“炒”与催化作用有着内在的本质关联, 关键需要很好的理论指导和大量分析数据支撑.

上世纪中叶以来, 随着表面科学和技术的发展, 人们发现, 材料表面, 即使是研究中广泛使用的规整单晶表面, 在原子层次上也不是平整的, 存在台阶、边角和缺陷. 在这些位置上, 由于所谓的原子配位数不一样, 导致了局域电子结构的不同. 这些发现使人们认识到除了调变体系的组分以外, 通过控制材料的表面结构, 如不同晶面、台阶和缺陷的分布等也能调变体系的电子结构^[6, 7], 如图 3 所示. 这样, 人们又探索出了一条通过控制晶面和表面结构调控催化反应的途径. 这种基于规整表面和结构控制的研究历经整整半个世纪. 尽管得到的理论和实验结果大大丰富和提高了人们对催化基础的认识, 特别是对反应分子在表面成键和表面物理化学的认识, 代表人物之一, 德国 Fritz-Haber 研究所的 G. Ertl 教授也因此而获得 2007 年度诺贝尔化学奖, 但是并不像 Mittach 他们那样幸运, 现在也很难说哪个催化剂的成功开发是完全基于这种表面结构调控理论和实践的. 以至于这一领域的另一个重要的代表人物, 美国加州大学伯克利分校的 G. Somorjai, 也在近年对自己近 50 年的研究进行反思, 认为有些研究走了一定的弯路^[8]. 现在看来, 基于规整表面的基础研究与实际催化剂作用存在较大偏差是低估了催化剂和催化作用的复杂性. 众所周知, 催化是一个在一定温度、压力和反应物分子存在情况下发生的动态过程. 已有的研究

结果表明, 表面、特别是金属催化剂表面的结构随着反应温度和所处的含不同分子的气氛变化很大. 在催化反应发生的真实条件下, 催化剂表面结构的稳定性首先是受热力学控制, 同时, 随着反应的发生, 还应该是一个动力学过程. 而表面化学为了达到高灵敏度和高分辨率而追求的规整、清洁表面和高真空条件恰恰偏离了催化过程的本质. 为了填补这种基于模型表面的微观高分辨的研究与催化作用的真实结构之间的鸿沟, 科研工作者正致力于发展能在催化反应发生的真实条件下进行高分辨研究的“原位-动态”研究手段和方法, 例如基于同步辐射的光谱和能谱方法、中子谱方法和磁共振方法等^[9, 10]. 但是, 现在看来, 这些方法要达到真正从分子水平上理解催化过程所要求的结构上的原子分辨、时间上的纳秒甚至飞秒分辨还有非常大的差距.

3 催化中的纳米概念和技术

自上世纪末以来, 纳米科学和技术有了长足的进展. 纳米材料的一个重要特性是, 通过改变体系的尺寸如减小到一个特定的范围(如 1~100 nm, 根据材料的不同)时, 在不添加任何其他组分的情况下, 体系的电子结构会发生变化. 量子力学已经证明, 大量原子组成的固体材料的价电子为连续的“能带”, 当这类体相材料在某一方向上被缩小, 特别是缩小到纳米尺度时, 电子在该方向的运动就受到空间的束缚和限域, 这种由于限域效应改变电子运动特性将导致体系电子结构特别是价电子结构的改变, 可能会产生量子突变^[11, 12]. 这种体系尺寸对电子特性的调变提供了另一条对催化剂的催化特性进行调控的途径. 同时, 大量的催化基础和应用研究也显示, 催化反应事实上就是发生在纳米尺度上, 不论是液相的原子簇(cluster)催化剂, 担载的金属和金属氧化物催化剂, 抑或多孔的分子筛催化剂, 它们体现催化活性的所谓活性中心的尺度就在纳米、甚至亚纳米尺度^[13]. 例如, 优良的燃料电池催化剂中贵金属 Pt 的粒子平均直径大约 2~3 nm, 高分散的 Fe 基 F-T 合成催化剂中, 活性 Fe 物种的最佳尺寸为 5~6 nm, 以及具有催化活性的多孔分子筛的孔径一般都小于 1 nm 等等. 这样, 就使研究人员自然而然地将“纳米”与“催化”关联起来, 相信催化过程一定与纳米结构有着本质的联系. 一时间, 大量的催化研究工作者进入到了纳米

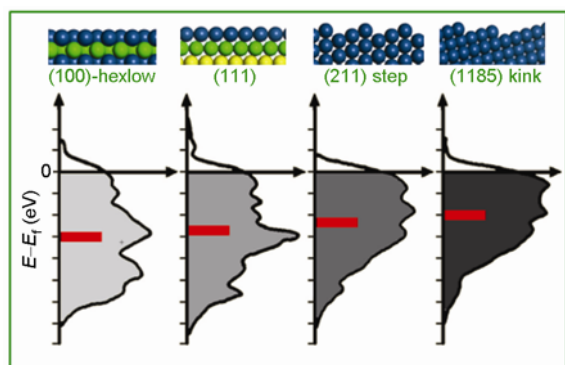


图 3 催化剂电子特性的晶面调控

研究领域,相关的文章和报道也大量涌现.这些研究涉及到了纳米粒子的可控制备、纳米粒子的担载和稳定,纳米体系的结构和电子特性的表征,以及纳米催化反应过程等.总括起来,这些研究大致可以分为两大类:一类是纳米粒子的催化基础研究,主要是发展各类合成方法,实现具有特定纳结构和电子性质的纳米粒子的可控制备,借用现代的研究手段,研究获得的纳米粒子的物理化学性质和对反应分子的吸附、脱附性能.纵观纳米催化的这类研究,或多或少地重复了上一世纪表面催化研究的老路,过分地强调了漂亮的化学(*beautiful chemistry*),同样忽略了催化过程的复杂性,实际反应条件对纳米粒子和相应的模型催化体系的作用,以及反应体系的热力学平衡和动力学效应等没有给予充分考虑.纳米催化的另一方面就是针对真实纳米催化体系的研究.在这类研究中,纳米粒子的控制制备已经不是很受关注,而在真实催化反应条件下稳定纳米结构和获得真实条件下纳米催化剂的各类信息变得至关重要.为了获得纳米催化剂在真实反应条件下的各类参数和特性,高压扫描隧道显微镜(*STM*)、环境透射电子显微镜(*E-TEM*)和基于同步辐射的原位、快速的X-射线吸收谱(*XAS*),以及最近的近常压光电子能谱(*APHXPS*)等相继发展起来,大量的研究获得了很多出色的研究成果.与以前的模型表面研究不同,模型的纳米

粒子与真实催化剂之间有很多可比性,不存在明显的所谓“物质鸿沟”,他们的研究结果可以直接拓展到真实催化体系.因此,研究人员相信,只要能发展出在催化反应发生的真实条件下表征催化剂和催化过程的方法和手段,有效填补这种基础研究和真实过程的所谓“压力鸿沟”,纳米催化的研究就有可能逼近对催化本质的认识.因此,发展表征工具、实现原位、实时和高分辨地表征工作状态下催化剂的研究已经成为了当今催化科学和技术发展面临的又一个新的挑战.

4 催化中的限域效应

“限域”(confinement),字面的意思是“被限制在某一区域,限制的行为或被限制的状态”等,主要是物理上限制的意思.这里说的催化中的“限域”,一个重要特征是通过这种物理上的限制,主体的特性将发生变化.比如说,我们通常知道犯了错误要被“关禁闭”,这里的“关禁闭”形式上是将对象限定在一个特定(可能是狭小)的空间中,但本质上是要通过这种物理上的限制,促使对象反省,使对象在行为和思想上起变化.狭义上来说,催化中的限域效应就是“通过某种物理状态的限制(如纳米状态),使体系的本征特性(如结构、电子态等)发生变化,从而改变体系的催化性能”.

这方面一个有代表性的例子就是我们近几年来一直致力于研究的有关碳纳米管(*CNTs*)的限域催化效应^[14-17].碳纳米管是由石墨烯片以一定的曲率卷曲后,形成的具有规整的纳米级管腔结构的碳材料.卷曲过程造成了通常意义上的石墨结构大 π 键发生畸变,使电子密度由管内向管外偏移,从而在管内外形成电势差.在这种意义上,碳纳米管的管腔就组成了一种几何上在纳米尺度,同时又具有独特电子环境的限域体系.受这种限域系统的作用,组装在其内部的催化剂活性组分(如纳米粒子)和扩散至腔内的气体分子的特性将会发生变化,从而导致不同的催化化学.现在我们已经知道,这种碳纳米管的限域体系在催化中可能显示三种不同的限域效应^[17, 18].一是对组装在其管腔中的纳米粒子催化剂:一方面由于几何空间的限制,阻碍了其在催化反应过程中的迁移和生长,另一方面,由于管腔内的缺电子特性,使限域其内的纳米粒子的电子特性,如氧化-还原特性



图4 纳米催化涉及到的材料可控制备、催化应用和基础理论研究等主要内容

发生变化. 例如, 组装在 4~6 nm 多壁碳纳米管内的 Fe_2O_3 粒子的还原温度比直接负载在其管外表面要降低近 200 °C. 碳纳米管的另一个限域效应对反应分子的作用: 由于管腔内外不同的电子环境, 改变了反应分子的吸附能, 造成了反应分子在管内局域浓度的变化. 我们的理论模拟结果显示, 在合成气催化反应中, CO 和 H_2 在管内富集, 当采用(10,10)双壁管时, 管内外的表观压力相差 3~5 倍. 这一发现为在温和条件下实现合成气的定向转化提供了理论指南. 碳纳米管的再一个限域效应对管腔内的催化反应和反应产物. 管腔内独特电子特性调制了特定催化通道的反应能垒, 从而调变了催化反应的选择性. 最近, 中国科学院大连化学物理研究所的李灿研究组报道了采用手性修饰剂辛可尼丁(cinchonidine)修饰限域在碳纳米管管腔中的 Pt 纳米粒子, 发现该催化体系在 α -酮酯类(ketoesters)的手性氢化反应的活性(TOF)高达 $1.2 \times 10^5 \text{ h}^{-1}$, ee 值达到 96%, 显著高于碳纳米管管腔外 Pt 纳米粒子的催化性能^[19]. 进一步的研究发现, 在碳纳米管管腔中, 一些产物分子的扩散特性也发生了非常明显变化. 我们采用超极化 ^{129}Xe 固体核磁共振技术研究甲醇分子在碳纳米管中的扩散, 结果表明在碳纳米管管腔中甲醇分子的扩散遵循一种“超扩散”(super diffusion)机理. 当内径为 4~6 nm 时, 甲醇分子在碳纳米管内扩散速率是管外的 5 倍, 是同样管径的硅-铝中孔材料的 8~50 倍^[17]. 这些因素的协同作用, 使具有明显限域性能的碳纳米管材料在未来催化过程的选择调控, 以及未来新催化剂创制的理论和实验研究中呈现出了很大的潜力(图 5).

这种纳米孔道的限域效应对催化的影响在传统的分子筛催化研究中也能找到很多实证. 现在我们已经知道, 孔径小于 1 nm 的分子筛通常会显示出非

常明显的限域效应. 实验和理论证明, 这类孔道不但可以作为客体用于稳定组装在其孔道内的纳米粒子, 同时孔道内独特的电子和化学基团的特性也会对其内部催化剂粒子的催化特性起到调变作用, 甚至在这类孔道中有些自身就能显示出非常独特的催化性能. 而当孔径大于 1 nm 时, 如中孔硅-铝材料等通常鲜见明显的催化性能, 往往只能作为担载材料用于负载和稳定纳米粒子.

最近, 我们在解释氧化亚铁(FeO)纳米岛在金属铂(Pt)表面独特的催化选择氧化性能时引进了一种“界面限域”(interfacial confinement)的概念^[20]. 我们的研究发现, 在 Pt 表面控制沉积 2~5 nm 大小的氧化铁单层小岛, 由于贵金属铂表面与铁原子的相对较强的相互作用, 在特定条件下, 使得 Pt 表面上氧化铁物种能稳定保持在低价的氧化亚铁(FeO)状态, 在纳米氧化亚铁岛边缘形成一种配位未饱和的亚铁中心(CUF)(如图 6 所示). 采用 DFT 方法的理论分析表明, 这种结构组合显示出对分子氧的非常高的吸附能力(吸附能为 -1.1 eV), 在这种 CUF 中心上吸附的分子氧解离形成具有高反应活性的吸附态原子氧物种需要很低的活化能. 在这一高效的催化体系中, 作为衬底的贵金属铂的一个非常重要作用是, 通过与铁原子的强相互作用, 提供了一种本征力, 抗阻了在催化选择氧化条件下原子氧向界面 Pt-Fe 键中间的插入. 如果这种插入一旦实现, 表面低价态的 FeO 就被深度氧化为配位饱和的高价态, 表面那种高活性的配位未饱和亚铁中心(CUF)将会消失, 催化剂就失去活性. 在这一 FeO/Pt 模型体系中, Pt-Fe 界面相互作用导致的这种本征力阻止了活性结构的褪变, 使体系的催化性能得以保持并循环往复. 据此, 我们引出了一种催化限域效应的广义描述, 即催化体系中“一种



图 5 碳纳米管管腔限域效应

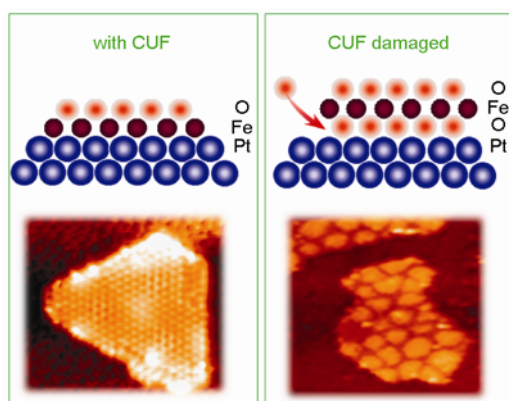


图 6 Pt 表面配位未饱和的亚铁中心(CUF)和氧原子进入 Fe-Pt 层间造成了未饱和铁中心的消失

本征力(如相互作用力)的存在, 抗阻了体系某种特性发生变化, 或者促使体系变化的特性得以恢复”。在这种意义上, 催化的限域特性不仅表现为一种现象, 而且抽象成为体系的一种状态和情形。

普遍意义上说, 一个优良催化剂必须含有所谓的“活性中心”。但从能量上来讲, 这种活性中心必然处于高能态, 倾向于通过与反应物的结合, 降低体系能量, 达到稳定态(如形成中间体等)。一旦形成这种稳定的中间体, “活性中心”就失去了继续反应的能力。因此, 优良催化过程的另一个非常重要的特征就是, 这种稳定态要能被迅速打破, 从而使体系

再次回到不稳定的活化态, 放出“活性中心”。这种从稳定态回到不稳定态的过程需要有一种驱动力。这种力可以是外部的, 也可以是来自催化剂自身。大家知道, 这些外部的力可以来自于加热、变压, 也可以来自光、电和磁等外场。那么催化剂内部是不是也有可能存在这种使活性中心恢复的力? 如存在, 到底有可能是什么? 现在看来, 这种内部的力应该是类似于磁性体系中“矫顽力”, 就是那种抵抗体系变化的本征力。在作者研究过的催化体系, 特别是低温催化体系中, 这种“矫顽”的能力, 被认为主要来自于体系的限域特性(confinement)。相类似的例子在生物酶催化和化学振荡反应(如 Belousov-Zhabotinsky 反应)中很容易找到。综上所述, 从本质上来说, 催化体系的反应性能不仅仅决定于活性中心的活性, 而且更重要的是决定于体系恢复和再建活性中心的能力, 也就是说促使活性中心恢复, 以及循环往复的那种内禀的本征力。

纵观过去一个多世纪催化研究的发展, 人们为打开催化这一“黑箱”进行了大量的实验和理论探索, 从本质上加深了对催化剂和催化过程的认识和理解, 未来的研究将会更加注重发展实时、动态和高分辨的表征工具, 努力获得真实工作状态下催化剂和催化过程的详细信息, 最终实现在原子精度上设计和构筑高效催化剂, 在分子精度上对化学反应过程的进行选择调控。

致谢 本文的部分内容为作者应邀在第一次中国科学院科学与技术前沿论坛——“促进可持续发展的催化科学与技术”会议上的报告; 文中的部分实验研究得到国家自然科学基金委重点项目(21033009)的支持; 文章准备过程中得到了中国科学院大连化学物理研究所傅强研究员、李微雪研究员、潘秀莲研究员、杨帆博士、石瑛女士和于良先生, 以及大连理工大学王国豫教授的帮助, 一并致谢!

参考文献

- 1 Ertl G, Knözinger H, Weitkamp J, Eds. *Handbook of Heterogeneous Catalysis*. Weinheim: VCH, 1997
- 2 Thomas JM, Thomas WJ. *Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis*. Weinheim: VCH, 1997
- 3 Somorjai GA. *Introduction to Surface Chemistry and Catalysis*. New York: Wiley, 1994
- 4 Nilsson A, Pettersson LGM, Nørskov JK. *Chemical Bonding at Surfaces and Interfaces*. Amsterdam: Elsevier, 2008
- 5 Ertl G. Heterogeneous catalysis on the atomic scale. *Chem Rec*, 2001, 1(1): 33–45
- 6 Kitchina JR, Nørskov JK, Barteau MA, Chen JG. Modification of the surface electronic and chemical properties of Pt(111) by subsurface 3d transition metals. *J Chem Phys*, 2004, 120: 10240–10246
- 7 Xie XW, Li Y, Liu ZQ, Haruta M, Shen WJ. Low-temperature oxidation of CO catalysed by Co_3O_4 nanorods. *Nature*, 2009, (458): 746–749
- 8 Somorjai GA, Contreras AM, Montano M, Rioux RM. Clusters, surfaces, and catalysis. *Proc Natl Acad Sci*, 2006, 103: 10577–10583
- 9 Salmeron M, Schlögl R. Ambient pressure photoelectron spectroscopy: A new tool for surface science and nanotechnology. *Surf Sci Rep*, 2008, 63: 169–199
- 10 Tao F, Grass ME, Zhang YW, Butcher DR, Renzas JR, Liu Z, Chung JY, Mun BS, Salmeron M, Somorjai GA. Reaction-driven

- restructuring of Rh-Pd and Pt-Pd core-shell nanoparticles. *Science*, 2008, 322: 932–934
- 11 Bell AT. The impact of nanoscience on heterogeneous catalysis. *Science*, 2003, 299: 1688–1691
- 12 Chen MS, Goodman DW. The structure of catalytically active gold on titania. *Science*, 2004, 306: 252–255
- 13 Sun JM, Bao XH. Textural manipulation of mesoporous materials for hosting of metallic nanocatalysts. *Chem Eur J*, 2008, 14: 7478–7488
- 14 Pan XL, Fan ZL, Chen W, Ding YJ, Luo HY, Bao XH. Enhanced ethanol production inside carbon nanotube reactors containing catalytic particles. *Nature Mater*, 2007, 6: 507–511
- 15 Serp P, Figueiredo JL. *Carbon Materials for Catalysis*. John Wiley & Sons. Inc, 2009
- 16 Pan XL, Bao XH. Reactions over catalysts confined in carbon nanotubes. *Chem Commun*, 2008: 6271–6281
- 17 Pan XL, Bao XH. The effects of confinement inside carbon nanotubes on catalysis. *Acc Chem Res*, 2011, 44(8): 553–562
- 18 Khlobystov AN. Carbon nanotubes: From nano test tube to nano-reactor. *ACS Nano*, 2011, 5: 9306–9312
- 19 Chen ZJ, Guan ZH, Li MR, Yang QH, Li C. Enhancement of the performance of a platinum nanocatalyst confined within carbon nanotubes for asymmetric hydrogenation. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50: 4913–4917
- 20 Fu Q, Li WX, Yao YX, Liu HY, Su HY, Ma D, Gu XK, Chen LM, Wang Z, Zhang H, Wang B, Bao XH. Interface-confined ferrous centers for catalytic oxidation. *Science*, 2010, 328: 1141–1144

Fundamental research in catalysis with emphasis on confinement effects

BAO XinHe*

The State Key Laboratory of Catalysis; Dalian Institute of Chemical Physics, Dalian 116023, China

*Corresponding author (email: xhbao@dicp.ac.cn)

Abstract: Our understanding towards heterogeneous catalysis has advanced tremendously over the past century. The fundamental description of a chemical reaction occurring at a heterogeneous catalyst surface starts from depicting the interaction between the electronic structure of adsorbates and that of catalyst surfaces. In this aspect, surface science since 1960s has been successful in providing us with a molecular picture of the bond breaking/formation at extended solid surfaces and with its correlation with surface (electronic) structure. However, not until the emergence of nanoscience, fundamental research with nanocatalysts starts to present opportunities to reveal the essence of heterocatalysis, and eventually, to enable the design of highly efficient novel catalysts. In this paper, current research frontiers in nanocatalysis are briefly overviewed, with research necessities outlined. Specifically, a few fundamental aspects of the confinement effects, a phenomenon generally present in nanocatalysts, are highlighted using CNT-based catalysts and FeO/Pt catalyst as examples.

Keywords: surface chemistry, nano-catalysis, confinement



包信和, 1987年毕业于复旦大学化学系, 1989年获洪堡奖学金赴德国马普研究所学习和工作. 1995年回国, 担任中国科学院大连化学物理研究所催化基础国家重点实验室研究员. 当选中国科学院院士、发展中国家科学院(TWAS)院士和英国皇家化学会会士. 先后担任国际和国内多种学术刊物主编、副主编、编委或顾问委员. 长期从事天然气和合成气高效转化相关的能源催化基础研究和催化剂创制工作. 近年来, 研究工作主要集中在纳米碳材料催化和复合氧化物纳米结构催化, 以及催化中的限域效应等基础和应用研究.