

[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

碘乙醇在 Ni(100)表面的吸附和热分解—— 碳氢化合物氧化的中间产物:羟乙基和氧金属环

赵清^{1,2,*} 张慧敏¹ Francisco Zaera²

(¹北京理工大学理学院物理系, 北京 100088; ²Department of Chemistry, University of California, Riverside 92521, California, USA)

摘要 利用热脱附(TPD)实验和 X 射线光电子能谱(XPS)研究了碘乙醇在 Ni(100)表面的吸附和热反应过程. 实验结果表明碘乙醇在 100 K 时以两种分子的形式吸附在 Ni(100)的表面, 即: 以碘原子端吸附在表面或以碘原子端和羟基端同时吸附在表面. 由于两种吸附形式的分子的一致分解和吸附分子的不均匀性, 在 140 K 引起了较复杂的化学反应, 伴有少量的乙烯和水产生. 碘乙醇在 150 K 经过 C—I 键断裂, 有 80% 碘乙醇生成—O(H)CH₂CH₂—中间产物, 20% 的碘乙醇生成羟乙基中间产物. 羟乙基在 160 K 的转化过程中包括两个互相竞争的化学反应: 与表面的氢原子进行还原反应生成乙醇, 或失去一个 β -H 原子生成表面乙烯醇. 另外, 在相同的温度下—O(H)CH₂CH₂—中间产物经过脱氢反应产生—OCH₂CH₂—氧金属环. 羟乙基和氧金属环都会发生异构, 分别在 210 K 和 250 K 生成乙醛, 这些乙醛一部分从表面脱出, 其余的部分发生分解反应产生氢气、水和一氧化碳. 在实验基础上, 进一步探讨了这种化学过程在催化中的作用和指导意义.

关键词: 碘乙醇, 热脱附(TPD), Ni(100)

中图分类号: O643

Adsorption and Thermal Decomposition of 2-iodoethanol on Ni(100) — Intermediates of Oxidation of Hydrocarbons: Hydroxyalkyls and Oxametallacycles

ZHAO, Qing^{1,2,*} ZHANG, Hui-Min¹ ZAERA, Francisco²

(¹Department of Physics, College of Science, Beijing Institute of Technology, Beijing 100088, P. R. China;

²Department of Chemistry, University of California, Riverside 92521, California, USA)

Abstract Based on the study of the adsorption and thermal reactions of 2-iodoethanol on clean Ni(100) surface, further research and discussion were conducted on the results of experimental data, and the mechanism of chemical reaction was analyzed in detail. Two potential intermediates (2-hydroxyethyl and oxametallacycle surface species) in catalytic oxidation hydrocarbons were studied. 2-iodoethanol adsorbed molecularly on Ni(100) at 100 K starts chemical reaction around 140 K and produces small amounts of ethylene and water, due to the concerted decomposition or disproportionation of the adsorbed molecular species. Around 150 K with an initial C—I bond scission, 80% of 2-iodoethanol decompose to form —O(H)CH₂CH₂—, while 20% of 2-iodoethanol transform to 2-hydroxyethyl intermediates. The subsequent reaction of the 2-hydroxyethyl species around 160 K concerns two competing reactions: a reductive elimination with surface hydrogen to yield ethanol, and a β -H elimination to form surface vinyl alcohol. At the same temperature, the —O(H)CH₂CH₂— intermediate dehydrogenates to a —OCH₂CH₂— oxametallacycle species. Both 2-hydroxyethyl and oxametallacycle species tautomerize to acetaldehyde, around 210 K and above 250 K,

Received: April 12, 2006; Revised: July 3, 2006. *Correspondent, E-mail: qzhaoyuping@163.com; Tel/Fax: 010-68948149.

美国能源部基础能源科学及北京理工大学(BIT-UBF-200507A4225)资助项目

©Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

respectively. Some of that acetaldehyde desorbs while the rest decomposes to hydrogen and carbon monoxide. The implications of this chemical process to catalysis are discussed.

Keywords: 2-iodoethanol, TPD, Ni(100)

多相催化是工业加工过程的关键, 约占到世界经济总产值的四分之一^[1]. 早期使用催化剂的目的是提高反应速度以及化学反应产物的产量比, 然而随着复杂化催化过程的研究与发展, 催化的重点已经转移到怎样改进选择性催化^[2]. 如果催化反应在生成目标产物的过程中具有极高的选择性, 那么这个过程可以节省原料, 减少对费用昂贵并且难度大的分离过程的需求, 减少废气的产生, 从而降低对环境的污染. 在催化领域, 从分子水平上控制催化剂的选择反应是一个极具挑战性的研究方向^[3]. 工业生产中已经意识到选择性催化的问题, 突出表现在碳氢化合物的氧化, 大多数的热反应都产生了不期望的产物, 如水和一氧化碳^[4]. 对非完全氧化过程的选择可以通过分子动力学的操控完成, 前提是需要充分了解表面的化学反应机理^[5]. 人们已经在碳氢化合物的催化氧化方面做了很多努力并且已经有了相当多的认识^[6-7], 本文将介绍碘乙醇在 Ni(100)单晶表面的化学反应过程.

在多相催化反应中, 氧金属环化合物是作为一种重要的中间产物而提出的, 如在烷烃和烯烃的氧化反应、羰基化作用和脱碳等化学反应中^[8], 通过模拟表面氧金属环来解释很多的多相催化反应. 在表面科学研究领域中, 人们假设氧金属环的形成是由于在 Pd(110)、Pd(111)、Rh(111)^[9-11]等 VIII 族金属表面的有氧环被打开. 以银作为催化剂的石蜡的环氧化反应研究结果提出了表面氧金属环中间产物的形成^[12-14], 但是目前还没有直接的证据来证明这个过程反应机理.

本文进一步研究氧金属环在烷烃和醇的催化氧化过程中脱氢和脱水产物的选择过程. 众所周知, 氧化镁和氧化钙这类碱性氧化物会促进乙醇进行脱氢反应而产生乙醛或酮, 而酸性氧化物, 例如 γ -氧化铝却促使乙醇进行脱水反应而产生烯烃^[15]. 醇的脱氢作用是失去羟基中的氢在表面产生表面醇盐, 再经过 β -氢的脱氢过程而发生的^[16]. 另一方面, 醇的脱水反应经常会和酸的有机反应中常见的基本化合物联系在一起^[17-18]. 如果强制醇盐经过 γ -氢化还原并且形成表面氧金属环中间产物, 我们就有机会使醇在非酸

性固体表面进行脱水反应, 并可以推测这些中间产物可通过失去氧而分解生成相应的烯烃.

采用碘乙醇的前提是: 碳-卤素键, 尤其是碳-碘键极为脆弱而且易于被吸收物质激活, 并且反应产生的表面卤素副产品对继续进行的化学吸附反应结果影响不大^[19]. 醇中的 O—H 键也容易激活, 因此, 它们易于在金属表面被吸收从而形成醇盐^[4, 20-21], 这使得在使用含卤素的醇盐制备表面中间产物时增加了一定的复杂性. 然而, 在银表面碘乙醇转变成氧金属环还是给我们提供了有说服力的证据^[22-23]. 在本文的工作中我们发现很大一部分碘乙醇可以转化成相应的氧金属环, 这对含有羟乙基和乙烯基中间产物的研究是很有意义的, 并且可以研究不同温度区域产生的乙烯、乙醇、乙醛、水、氢气和一氧化碳.

1 实验部分

本研究的主要试验装置是一高真空装置(UHV)系统, 由一个分子泵和一个机械泵工作, 气压低于 1.3×10^{-8} Pa. 该系统装有热脱附(TPD)和 X 射线光电能谱(XPS). TPD 实验是由电脑控制质谱仪和温度控制器进行的, 可以同时记录 15 个不同质量的原子团随温度变化的实验数据. TPD 实验使用的四极质谱仪探测分子量的范围在 1~800 amu 内. 真空室的前后面各有一个直径 7 mm 的孔, 用来通入汽化的化合物. 镍单晶被固定在距离质谱仪探测器的小孔 1 mm 处, 有助于探测那些从晶体表面脱出的分子. 实验中得到的大部分物质的质谱图十分复杂, 每一种物质原始的 TPD 图都包含一种以上的化学成分; 由于所有可能产物的质谱图是在相同实验条件下同时获得的, 所以可以采用去卷积法分离质谱^[24-25], 图 1 就是经过去卷积处理后的结果. TPD 结果与实际数据测试的单位一致, 温度控制器采用 $10 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$ 的速度进行线性加热.

XPS 光谱仪的分辨率为 1.2 eV, 由半球能量分析器、X 光源和一个阳极铝靶组成. 以 Cu 的 $2p_{3/2}$ 932.7 eV, Ni 的 $2p_{3/2}$ 852.65 eV, 和 Ni 的 $3p_{3/2}$ 66.2 eV 为标准作能量校正.

样品 Ni(100)单晶直径为 10 mm, 厚为 1 mm, 经

度范围从液氮低温(100 K)到 1300 K 高温. 样品

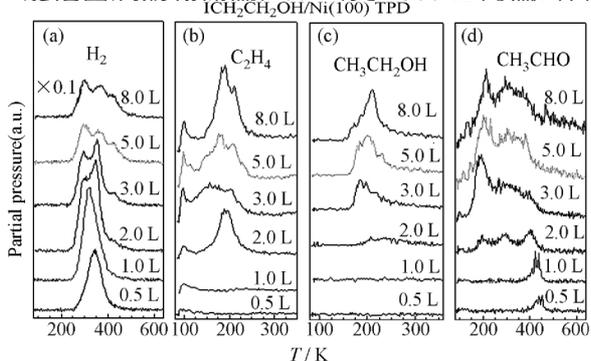


图 1 不同剂量碘乙醇吸附在干净的 Ni(100)表面后放出的氢气(a)、乙烯(b)、乙醇(c)、乙醛(d)的 TPD 脱附
Fig.1 Hydrogen (a), ethylene (b), ethanol (c), and acetaldehyde (d) TPD spectra as a function of initial dose of 2-iodoethanol adsorbed on clean Ni (100) surface

表面温度由一个点焊到单晶边缘的铬-铝温差热电偶测量. 样品表面经过氧化和氩离子轰击处理三次以上而得到清洁的表面, 直至 XPS 探测不到杂质. 用 CO 或者 H₂ 的 TPD 标准图谱对质谱仪校正. 碘乙醇、乙醇、碘乙烷和乙醛都是从 Aldrich(>99%)购得, 在使用前经过了多次凝固-吸热-融化的循环过程, 以除去其中的杂质. 氢(99.99%), 氖(各向同性纯度>99.5%), 氧(99.99%)是从 Matheson 公司购买的. 所有物质的纯度都通过质谱仪检验, 气体的剂量是以 Langmuirs(1 L=1.33×10⁻⁴ Pa·s)为单位, 误差是离子规的灵敏度.

2 结果

我们在对碘乙醇在 Ni(100)表面的化学热反应研究的基础上^[26], 为了进一步研究这个化学反应的细致过程, 在 Ni(100)表面上吸附不同剂量的碘乙醇, 观察产生的氢气、乙烯、乙醇、乙醛的脱附量随碘乙醇吸附剂量的变化趋势(图 1). 虽然在碘乙醇吸附量很低时一氧化碳和水就已经分解, 但是当碘乙醇吸附量高于 2.0 L 时, 观察到了更复杂和有趣的化学现象. 随着碘乙醇吸附量的增加, 氢脱附的第一个峰是在碘乙醇的吸附剂量高于 2.0 L 时发生在温度 350 K, 随后产量降低直至第二个峰出现在 370 K, 当碘乙醇剂量超过 3.0 L 时第三个峰出现在温度 420 K. 三个峰值在达到饱和时的强度比为 2.2:1.7:1.1, 这一结果告诉我们, 在温度 340 K 和 408 K 时,

中间产物分别为 C₂H₃ 和 C₂H₄ 的化学平均计量. 当碘乙醇剂量高于 2.0 L 时 C₂H₄ 开始脱出, 第一个峰大约在 200 K, 然后就开始加宽, 当碘乙醇剂量是 3.0 L 时又移回到 170 K, 并且逐渐增加, 并在饱和状态下分裂成两个峰, 分别在 180 K 和 210 K.

乙醇脱附发生在碘乙醇剂量为 2.0 L, 并且随着碘乙醇剂量增加而增长, 逐渐移动到较低温度区域. 在碘乙醇剂量高于 2.0 L 时在温度 250 K 到 350 K 之间有乙醛(CH₃CHO)的脱出, 随着碘乙醇剂量增加到 3.0 L 时在 150 K 到 250 K 之间有更多的乙醛产生, 达到饱和时在 350 K 至 450 K 之间出现了一个较小的第三个高温脱附峰. ICH₂CH₂OH 分子脱附发生在碘乙醇剂量高于 3.0 L 时温度在 180 K, 随着碘乙醇吸附剂量的增加碘乙醇分子的脱附峰开始变得尖锐并移向较高的温度 210 K. 碘乙醇剂量低于 1.0 L, 水的脱附发生在 200 K, 当碘乙醇吸附量高于 2.0 L 时, 水的脱附温度移动到 180 K (未提供数据). 所有产物在碘乙醇吸附量超过 5.0 L 时均达到了饱和.

图 2 是干净 Ni(100)表面在 100 K 分别吸附 3.0 L 的碘乙烷、乙醇和乙醛后的 TPD 结果. 碘乙烷有三种主要脱附产物: 氢气(325 K)、乙烯(150 K 和 190 K)和乙烷(130 K)^[27], 在 340 K 也有一点甲烷产生, 但是没有分子脱附. 而乙醇的主要产物是氢气(在 315、345 K)、水(160 K)、一氧化碳(425 K), 以及少量乙醛(在 300 K 有一较宽的峰)和甲烷(300 K, 数据未提供), 分子脱附发生在 200 K(单层)和 150 K(多层)^[28]. 3.0 L 乙醛在 Ni(100)表面上 100 K 就开始有分子脱出, 然后相继脱附氢气(在 300、345、430 K)、一氧化碳(365、410 K)和少量甲烷(约 280 K).

在 Ni(100)表面上吸附不同剂量碘乙醇后产生

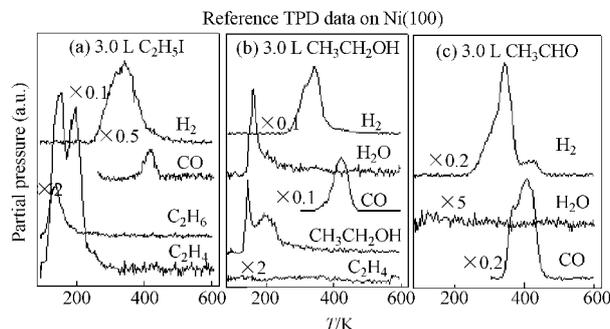


图 2 3.0 L 的碘乙烷(a)、乙醇(b)和乙醛(c)在 100 K 时吸附在干净的 Ni(100)表面后产生的 TPD 对照试验

Fig.2 Reference TPD spectra for 3.0 L of iodoethane (a), ethanol (b), and acetaldehyde (c) adsorbed on clean Ni(100) surfaces

的乙烯、氢气、乙醛、乙醇、碘乙醇、一氧化碳和水的脱附量变化趋势如图 3 所示. 在吸附碘乙醇的剂量高于 2.0 L 时在 Ni(100)表面上经过完全分解后氢气和一氧化碳的产量达到最大值, 随后它们的产量随着其它碳氢化合物的产生而缓慢减小, 直到碘乙醇剂量高于 5.0 L 时达到饱和. 当吸附碘乙醇剂量在 0~1.0 L 之间, 水的脱附急剧增加(峰值在 200 K), 然后开始变得平缓直到碘乙醇剂量达到 8.0 L. 随着碘乙醇剂量的改变, CH_3CHO 与 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 的脱出量的变化曲线相互平行, 而且 CH_3CHO 的产量大约是 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 的两倍多, 在碘乙醇剂量为 2.0~3.0 L 的区域里都急剧增加. 温度为 300 K 时 CH_3CHO 的脱出形成一个宽峰, 并且这个宽峰随碘乙醇剂量的增加在 200 K 和 400 K 时产生了两个新的吸出峰. 当碘乙醇剂量较低时就有 C_2H_4 产生, 当剂量大于 2.0 L 时, C_2H_4 的产量迅速稳定, 但是它的脱附温度却随着碘乙醇剂量的不同而发生显著变化(见图 1). 当碘乙醇剂量是 3.0 L 时, 碘乙醇分子才开始脱附.

图 4 是 Ni(100)表面分别吸附 3.0 L 碘乙醇和乙醇后, 镍表面的 O 1s XPS 能谱经过拟合后得到的氧的三个化学态的相对强度随温度变化的结果, 这些数据是通过对比图 3 中的 TPD 数据校准表面覆盖层后得到的. 氧的三个化学态的标定是基于镍表面分别吸附氧气、羟基和水的对照试验中 O 1s 的化学状态而确定^[29], 同时也表明位于 532.8 eV 和 531.8 eV 的峰也有可能是由表面的水和羟基化合物产生的. 在 100 K 和 150 K 温度之间结合能为 532.8 eV 的氧强度的减少表明吸附在 Ni(100)表面的碘乙醇和

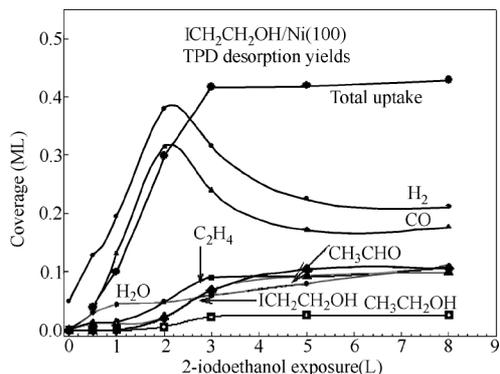


图 3 Ni(100)吸附不同剂量碘乙醇后 TPD 实验产生的 H_2 、CO、乙烯、乙醛、乙醇、水和碘乙醇产量的变化
Fig.3 Hydrogen, carbon monoxide, ethylene, acetaldehyde, ethanol, water, and 2-iodoethanol TPD yields as a function of initial 2-iodoethanol dose on Ni(100) surfaces

乙醇分子已经开始分解. 另外, 结合能为 531.8 eV 的氧在 150 K 到 180 K 温度之间强度增强说明吸附在表面的乙醇转变成了中间产物乙醇盐. 事实上, 在温度 140 K 到 160 K 之间吸附在表面的乙醇转变为乙醇盐, 以及生成的乙醇盐可以在表面稳定到 260 K, 这两种现象以前都报道过^[27]. 然而, 我们发现碘乙醇有更加微妙的变化, 由于含有自由羟基的其它物质的过早脱出而掩盖了第一个反应(也表现在 O 1s XPS 在 531.8 eV 的谱峰). 碘乙醇和乙醇都是在高于 200 K 分解产生 CO, 为了进一步证实这一点进行了一些相关的对照实验, 即将 CO 吸附在干净的 Ni(100)表面后测得 O 1s 的结合能位于 531.3 eV, 这个值也可以从 XPS 原始数据中(文献[26]中的图 4)在 200 K 以上的 O 1s XPS 的光谱中看到.

图 5 是 Ni(100)表面在 100 K 吸附不同剂量的碘乙醇后表面氧的 XPS 能谱图(图 5a)和氧的三个化学状态(图 5b)(分子吸附态的氧位于 532.8 eV、乙醇盐 $\text{XCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 的氧位于 531.8 eV、氧原子吸附态位于 530.8 eV)的相对强度随碘乙醇剂量的变化趋势. 图 5b 中 O 1s 的化学态与 O 1s(文献[26]中的图 4)中的化学态相对应, 但是, 这里它们可能代表了不同的表面化合物. 当碘乙醇的剂量在(0~3.0 L)范围内时, 氧处于 531.8 eV 的信号强度随碘乙醇剂量的增加是线性上升的, 当碘乙醇剂量高于 3.0 L 后, 氧处于 531.8 eV 的强度开始趋向水平, 此时结合能为 532.8 eV 的强度才开始增加. 这个结果说明处于 531.8 eV 的氧与多层分子的沉积有关, 碘乙醇中的羟基部分远离表面(即与表面没有相互作用). 处于 532.8 eV 的

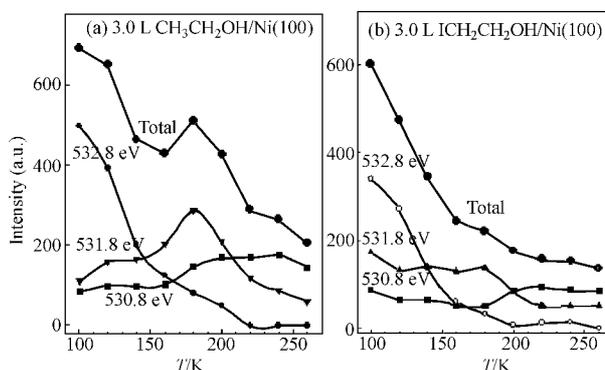


图 4 Ni(100)表面分别吸附 3.0 L(a)乙醇和(b)碘乙醇后表面 O 1s XPS 的三个不同化学状态(530.8, 531.8 和 532.8 eV)的相对强度随温度变化趋势
Fig.4 Intensities of three chemical states of O 1s XPS vs annealing T for (a) 3.0 L ethanol, (b) 3.0 L 2-iodoethanol adsorbed on Ni(100)

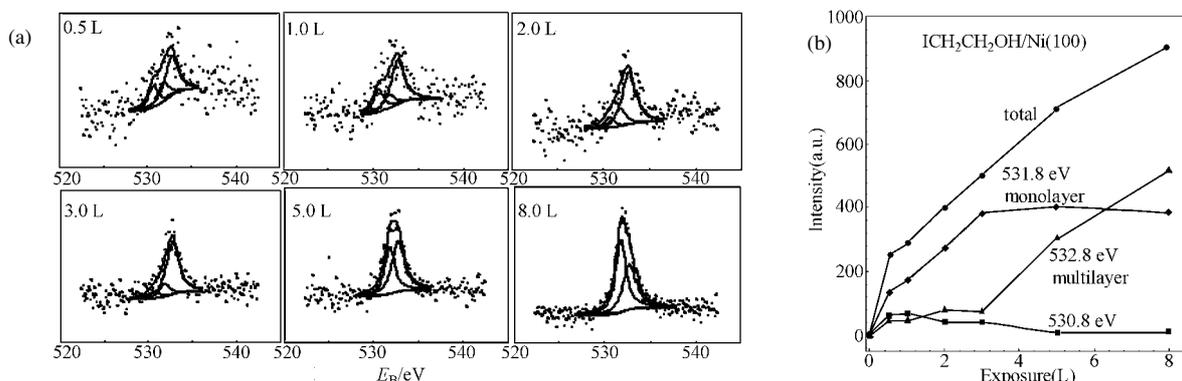


图5 Ni(100)表面吸附不同剂量碘乙醇后(a)表面 O1s XPS 谱, (b)O 的三个化学状态(530.8, 531.8, 532.8 eV)的相对强度随碘乙醇剂量的变化

Fig.5 (a) O 1s XPS spectra of 2-iodoethanol adsorbed on Ni(100) surface at 100 K as a function of exposure; (b) O 1s XPS peak area of three chemical states (530.8, 531.8, 532.8 eV) vs 2-iodoethanol exposure adsorbed on Ni(100)

氧可能与氧原子直接和 Ni(100)表面键合形成单层分子吸附有关. 基本上符合 O 1s 的三种化学状态, 即: 位于 530.8 eV 的 O 对应单个配位的氧 (氧只与表面键合), 位于 531.8 eV 的 O 与双配位的化合物有关(如: 表面氢氧化物、醇盐、或者是自由乙醇分子), 而位于 532.8 eV 的 O 则对应于三配位的氧(即: 吸附的水或乙醇). O 1s XPS 的结合能增大可以增加配位数是一个很有意义的现象, 尤其对表面, 因为一个独立的氧原子贡献两个电子给金属降低了原子核对 1s 轨道的屏蔽. 已有类似的结果报道, 如丙二醇在 Ni(100)表面上的分解反应^[30]. 基于上述分析, 我们得出: 碘乙醇的初始吸附过程主要是通过羟基(图 4 中 532.8 eV)和碘原子(文献[26]中的图 3)与金属表面连接. 然而, 我们也发现即使在碘乙醇吸附剂量很低时仍有少量的碘乙醇(大约 20%, 约 0.05 ML)是以自由羟基的形式与金属表面连接 (这个状态的 O 位于 532.8 eV), 这一现象的重要性在于它证实了 TPD 实验中乙醇是由羟乙基中间产物产生的事实. 伴随着 531.8 eV 的峰达到饱和, 位于 532.8 eV 的信号开始急剧上升和分子脱附的开始相对应.

3 讨论

通过对碘乙醇在 Ni(100)表面的吸附和热反应的观察和研究, 已经说明了表面的初始反应阶段与碳氢化合物和乙醇的部分氧化有关系, 并且对它们进行了分析和讨论. 图 6 是整个化学反应过程的示意图^[20], 首先来看碘乙醇在 Ni(100)表面的吸附形式. 功能函数、光电子能谱和振动研究都显示低温下卤烷基化合物在金属表面的分子吸附是通过卤原子与

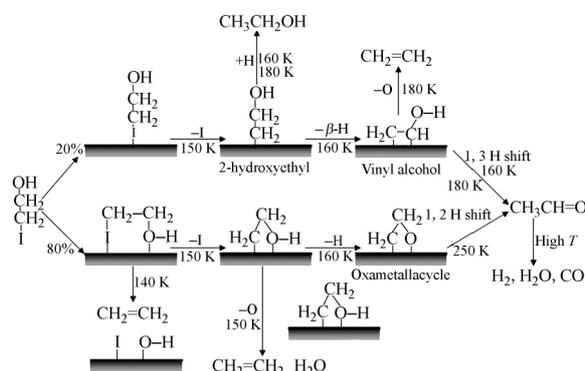


图6 碘乙醇在 Ni(100)表面的吸附和热分解反应过程的示意图

Fig.6 Overall proposed reaction scheme for decomposition of 2-iodoethanol on Ni(100) surface

金属表面连接^[31-32]; 另外, 乙醇通过它的氧原子很容易与金属表面结合^[27, 33-34], 这为碘乙醇吸附在金属表面的吸附方式提供了多种的可能性. I 3d XPS (文献[26]中的图 3)结果显示被吸收的分子中碘化合物与 Ni(100)之间有很强的相互作用, 而本文图 4 和文献[26]中的图 4 的 O 1s XPS 数据显示存在着两种类型的吸附方式. 从上面的数据分析, 我们认为大约 80% 的碘乙醇通过碘和氧原子吸附于 Ni(100)上, 并且形成五元环分子—O(H)CH₂CH₂I—这一中间产物, 而剩余的 20% 是通过碘原子与金属表面连接, 羟基端部分则是以几乎垂直的形式远离 Ni(100)表面^[35-36]. I 3d 和 O 1s 的 XPS 数据结果显示, 这两种中间产物在 100 K 时保持原有的分子结构.

碘乙醇在 Ni(100)表面发生热分解的起始温度较低, 脱水现象发生在 140 K 以下, 而且产生乙烯的温度要低于 140 K, 这是由于吸附的碘乙醇分子的

直接分解. 乙烯在低温下的脱附可能是通过中间产物—O(H)CH₂CH₂I—中C—I和C—O键的同时断裂产生的. 150 K产生的水和乙烯可能是两个互相接触的碘乙醇分子间的不平衡而产生的. Wu等^[23]认为, 低温下水的形成来源于吸附在 Ag(111)上的碘乙醇, 表面没有参与. 而当我们通过对照试验将氢的同位素氘预先吸附到 Ni(100)表面后水的脱出过程中氘参与反应的实验结果则排除了上述可能性. 另外, 在较高温度下, 表面OH的不平衡也可以产生水^[37-39], 所以, 在低温下, 水的产生一定是碘乙醇的直接分解的结果. 图6左下侧部分显示出低温下的这个反应过程.

文献[26]中图 3 的 I 3d 结合能数据表明在 150 K 左右大部分吸附的分子都经过 C—I 的断裂. I 3d 结合能的初始平移与以前报道的在 Ni(100)上吸附碘乙烯和其他卤烷^[32, 39]的热反应相对应, 这极可能引起表面上两种新的中间产物的生成: 大部分是环状—O(H)CH₂CH₂—(当碘从—O(H)CH₂CH₂I—脱离之后), 和小部分的羟乙基. 我们假设 C—I 键的断裂先于 O—H 键的断裂, 下面有关乙醇的生成机理证明了这一假设. 关于有机金属方面的文献也有这一机理的例证, 如通过一个初始的 C—I 键的激发作用而发生碘乙醇对 [PtCl₄]²⁻ 的氧化作用从而产生 [Pt(CH₂CH₂OH)Cl₃]²⁻^[40]; 关于 Ag(111)^[23, 41] 和 Rh(111)^[42] 的文章也曾讨论过 C—I 键和 O—H 键的断裂顺序问题. 事实上, 可能在表面处于饱和状态时, 由于空间小使得碘乙醇进入表面时处于直立的位置(通过碘原子与表面相连), 此时一旦有物质脱出, 氧原子便趁机吸附在 Ni(100)表面, 然后通过中间产物羟乙基产生—O(H)CH₂CH₂—环. 另一方面, O 1s 的 XPS 数据显示氧大部分存在于较低温度 (如上所述), 两种中间产物: —O(H)CH₂CH₂—和羟乙基都不稳定, 在形成之后立即又参与下一步的反应.

中间产物——羟乙基通常会经历一个递减过程, 它和氢原子发生氢化反应生成乙醇, 该乙醇的脱出有两个阶段, 如 TPD 谱(本文图 1 和文献[37]中的图 1)中, 分别在 160 K 和 180 K. 在预先吸附氢的同位素氘的 Ni(100)表面上吸附碘乙醇的 TPD 结果(文献[26]中的图 2), 显示所有脱出的乙醇均来自碘乙醇在表面产生的中间产物与一个氢原子的结合, 没有发现乙醇-d₂ 的产生, 这一结果证明了 C—I 键先于 O—H 键的断裂. 当吸附碘乙醇的剂量为 2.0 L 时, 乙醇开始产生, 并且最大放出量是 0.04 个原子层(一个原子层相当于一个 Ni 原子表面的一个分子),

还不到 Ni 表面上所有吸附物的 10%. 乙醇的两种脱出方式的区别可以通过一个反应来说明, 该反应仅限于表面氢原子的参与, 当然在其他温度下, 也可能产生其他不同的反应. 尽管预先在 Ni(100)表面吸附氢(文献[26]中的图 1)或氢的同位素氘(文献[26]中的图 2)提高了乙醇的生成量, 但是乙醇的两种脱出方式仍然保持以前的过程, 我们把这一现象归因于表面温度的跃变引起吸附的几何形状或吸附层的变化, 以及其他反应引起的吸附物脱出.

乙醇有两种脱附方式, 分别发生在 160 K 和 180 K 左右, 峰位位于 175 K 和 210 K, 同时有乙醛产生, 可以说在这两个温度产生的乙醇可能都由同一个表面中间产物——羟乙基产生. 乙醛的产生是通过失去 β-氢转化为化学吸附的乙烯醇产生的(图 6). 吸附在表面的烷基的 β-氢很容易在低温下发生脱氢反应^[43], 当乙烷吸附在 Ni(100)(图 2)表面上在 100 K 时 β-氢就会发生脱氢反应. 乙烯醇在 Ni(100)表面或气相状态均能发生异构现象而生成乙醛, 而产生乙醛和乙醇的动力学原理完全不同. 乙醛的生成是在吸附碘乙醇剂量较低时(2.0 L)在 160 K 产生, 而乙醇的生成是在碘乙醇剂量为 3.0 L 时, TPD 图上显示出乙醛产生的起始温度比乙醇低 10~20 K, 这个过程反映出 β-氢化反应和脱出过程随碘乙醇吸附量和温度变化的选择性过程. 同时, 这也促使表面的乙烯醇分解并在 200 K 有少量乙烯和水产生.

中间产物—O(H)CH₂CH₂—的热化学性质. 在 160 K 经过脱氢生成—OCH₂CH₂—氧金属环, 图 4 中 O 1s XPS 随温度的变化提供了脱氢的证据. 遗憾的是, 有两个相互竞争的反应也发生在这个温度附近: —O(H)CH₂CH₂—脱氢生成—OCH₂CH₂—和羟乙基氢化生成乙醇. 这两个反应过程相互补偿, 图 4 中除了 O 1s XPS 在 531.8 eV 的强度有相应的变化, 在 120 K 和 180 K 之间, 看不到明显的变化. 还有一个结果可以证明在这个温度范围内大约有 0.04 ML 的乙醇分解, 而且相同数量的氧金属环的生成使对应的 O 1s XPS 信号强度不变. 在 140 K 和 160 K 之间, O 1s XPS 在 532.8 eV 的强度有一大的降落, 部分原因是表面—O(H)CH₂CH₂—的补偿. 乙醇吸附在 Ni(100)上时, 乙醇中羟基的脱氢反应发生在 140 K 到 160 K 之间, 这一点已经讨论过^[27]. 在 Rh(111)^[42]、Ag(110)^[44]、Ag(111)^[23, 41] 的单晶面上吸附碘乙醇生成氧金属环已经有研究.

高于 250 K 以上一个较宽的温度范围内, 表面

氧金属环($-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$)通过 1, 2 位置氢的转移产生乙醛, 现代 DFT 理论对银的计算结果^[45]为这一反应机理的可行性提供了依据. 当然, 在氧金属环终端亚甲基的氢化反应生成表面乙醇盐也有可能发生. 然而在干净的 Ni(100)表面吸附乙醇时, 只有少量的乙醛产生(图 2), 而在 Ni(100)表面预先吸附氢的同位素氘后的对照实验中没有观察到乙醇- d_2 产生, 因此在这个实验中氧金属环经过 β -氢的脱氢后发生氢化反应, 生成的乙醛, 只是其中的一小部分. 类似于环丁烷铂酸盐在 Pt(111)上的化学性质, 由 β -氢脱氢后生成中间产物烯丙基, 排除了进一步发生氢化反应生成乙醛的可能性, 因为吸附的氢原子在高温下抑制了乙炔的产生(文献[26]中的图 1). 图 6 中给出了本文提到的所有反应过程的图解^[26].

把 Ni(100)表面上碘乙醇的反应特性与前面提到的银^[23, 44]和铑^[42]表面上的碘乙醇的反应特性进行比较, 发现一些很有趣的结果. 银表面没有 Ni 表面活泼, 这可以从碘乙醇在银表面上的热化学反应的起始温度较高的事实上看到. 在 Ag(110)^[44]和 Ag(111)^[23, 41]表面上, 水、乙烯和乙醛的脱出都在 260 K 左右, 这比在 Ni(100)表面上的产生温度高出 50 K 以上. 表面材料结构对吸附及热化学反应的影响可以从银的两个表面上的细小差别表现出来, 特别是在 Ag(110)表面上有更多的乙醇产生(在较高的温度), 并且发现有二聚物—— γ -苯丙内酯产生, 但是在 Ag(111)表面上没有发现这种二聚物的产生. 在本实验中, 也没有发现 Ni(100)表面上产生 γ -苯丙内酯. 然而, 在银和镍表面上观察到的大部分现象基本一致, 如: 这三个表面都在低温下通过双分子反应产生乙烯和水. 我们认为这种不平衡性包括乙醇中羟基间氢键断裂而生成水的过程. 这种相互作用在金属表面上水^[37]、氨^[46]和其他酸性物质的表面化学反应中起到了很重要的作用; 其二, 在 Ag 和 Ni 的表面上碘乙醇的热分解都是由 C—I 键的断裂开始的, 这一反应导致了乙醇的产生; 其三, 乙醛的产生需要几个步骤, 并且经过不同的反应机理. 已经有研究显示金属表面上可形成氧金属环, 氧金属环是一种高温下产生乙醛的中间产物. 尽管在银表面的研究已经对石蜡的催化环氧化作用有了一定的认识和理解, 但是目前还没有研究发现乙烯的氧化物.

碘乙醇在铑金属表面上的反应特性非常特殊, 尽管在催化反应中, 铑没有镍的性能活泼, 但是它在周期表中却位于 Ag 和 Ni 之间. 对铑的单晶表面研

究发现, 类似于上面提到的通过中间产物氧金属环的形成, 可以很容易对乙醇进行脱碳反应. 碘乙醇在 Rh(111)表面的热反应过程中, 只有 H_2 、CO 和甲烷脱出^[42], 假设脱碳反应通过乙醛的形成而发生的, 那么产物的进一步分解使分子的脱出占主导. 文献[42]给出了羟乙基和乙烯醇两种中间产物的反应机理, 这与前面提出的解释银和镍表面的化学性质的理论相一致. 碘乙醇由羟乙基经过 β -氢脱氢反应形成乙烯醇是 Wacker 反应的主要环节, Wacker 反应利用白金化合物将烯烃转化为乙醛^[47]. 大多数过渡金属在卤素酒精、羟基烃和氧金属环的转化过程中都激发了最基本的反应环节, 并且不同金属的催化反应的选择性不同是由于竞争反应中相对比率的微妙变化引起的.

4 结 论

I 3d 和 O 1s 的 XPS 数据显示碘乙醇在 100 K 时以分子的形式以两种可能的方式吸附在干净的 Ni(100)表面, 即: 以 $-\text{O}(\text{H})\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 由碘和氧原子与表面连接(大部分), 和通过分子一端的碘与表面连接(小部分), 这两种连接方式分解的起始温度均在 150 K 左右, 通过 C—I 键的断裂分别生成 $-\text{O}(\text{H})\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 和羟乙基两种中间产物. 低温分解过程发生在这个反应之前, 在 140 K 时产生少量的乙烯和水, 这个过程很可能是中间产物 $-\text{O}(\text{H})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}-$ 中 C—I 和 C—O 键的同时断裂, 或者是 C—I 键的断裂使表面上两个相互作用(氢键作用)的 $-\text{O}(\text{H})\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 中间产物之间产生不平衡.

含有 I 键的分子中碘的脱出而产生的中间产物——羟乙基在 160 K 进一步发生反应, 经过两个竞争反应: 表面氢减少从而生成乙醇和 β -氢脱出生成表面乙烯醇. TPD 实验中观察到了乙醇的脱出, 分别在 175 K 左右和 210 K 出现了乙醇的两个峰, 它们来源于羟乙基的氢化反应, 并且这一结果经过在预先吸附 D_2 的 Ni(100)表面上的对照实验进行了验证. 乙烯醇在表面上继续转化, 小部分失去氧原子生成乙烯(约在 210 K), 剩余的部分发生异构分别在 180 K 和 210 K 产生乙醛.

基于 O 1s XPS 随温度变化的数据结果, 中间产物 $-\text{O}(\text{H})\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 在 160 K 时脱去氢而生成 $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ 表面氧金属环. 这种中间产物在银单晶表面上已经观察到, 而在铑、钯和其他过渡金属表面也应当发生. 在较高温度时, 氧金属环通过 1, 2 位

置氢的转移发生异构形成乙醛, 还有一些在 250 K 以上较大的温度范围内脱出, 并且在 300 K 左右达到最大. 最后, 吸附在表面的乙醛在高温下完全分解产生 H₂ 和 CO, 因为在吸附乙醛的 TPD 实验中看到了相同的化学现象.

References

- Martino, G. 12th International Congress on Catalysis (Studies in Surface Science and Catalysis Series). Corma, A.; Melo, F. V.; Mendioroz, S.; Fierro, J. L. G. Eds. Amsterdam: Elsevier, Vol. 130, 2000: 83
- Thomas, J. M.; Thomas, W. J. Introduction to the principles of heterogeneous catalysis. London: Academic Press, 1967
- Zaera, F. *J. Phys. Chem. B*, **2002**, **106**: 4043
- Mavrikakis, M.; Barteau, M. A. *J. Mol. Catal. A*, **1998**, **131**: 135
- Zaera, F. *Acc. Chem. Res.*, **2002**, **35**: 129
- Ali, A. H.; Zaera, F. *J. Mol. Catal. A*, **2002**, **177**: 215
- Zaera, F. *Catal. Today*, **2002**, **81**: 149
- Jørgensen, K. A.; Schiøtt, B. *Chem. Rev.*, **1990**, **90**: 1483
- Lambert, R. M.; Ormerod, R. M.; Tysøe, W. T. *Langmuir*, **1994**, **10**: 730
- Calhorda, M. J.; Lopes, P. E. M.; Friend, C. M. *J. Mol. Catal. A*, **1995**, **97**: 157
- Shekhar, R.; Barteau, M. A.; Plank, R. V.; Vohs, J. M. *Surf. Sci.*, **1997**, **384**: L815
- Sachtler, W. M. H.; Backx, C.; van Santen, R. A. *Catal. Rev. - Sci. Eng.*, **1981**, **23**: 127
- Campbell, C. T.; Paffett, M. T. *Surf. Sci.*, **1984**, **139**: 396
- Serafin, J. G.; Liu, A. C.; Seyedmonir, S. R. *J. Mol. Catal. A*, **1998**, **131**: 157
- Cimino, A.; Stone, F. S. Handbook of heterogeneous catalysis. Ertl, G.; Knözinger, H.; Weitkamp, J. Eds. Weinheim: VCH, 1997: 845
- Wiegand, B. C.; Uvdal, P.; Serafin, J. G.; Friend, C. M. *J. Phys. Chem.*, **1992**, **96**: 5063
- March, J. Advanced organic chemistry: Reactions, mechanisms, and structure. Tokyo: McGraw-Hill, 1968
- Pines, H. The chemistry of catalytic hydrocarbon conversions. New York: Academic Press, 1981
- Zaera, F. *Appl. Catal.*, **2002**, **229**: 75
- Madix, R. J. *Acc. Chem. Res.*, **1979**, **12**: 265
- Weldon, M. K.; Friend, C. M. *Chem. Rev.*, **1996**, **96**: 1391
- Jones, G. S.; Mavrikakis, M.; Barteau, M. A.; Vohs, J. M. *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, **120**: 3196
- Wu, G.; Stacchiola, D.; Kaltchev, M.; Tysøe, W. T. *Surf. Sci.*, **2000**, **463**: 81
- Tjandra, S.; Zaera, F. *J. Phys. Chem. A*, **1999**, **103**: 2312
- Chrysostomou, D.; French, C.; Zaera, F. *Catal. Lett.*, **2000**, **69**: 117
- Zhao, Q.; Zhang, H. M.; Zaera, F. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2006**, **22** (9): 1043 [赵清, 张慧敏, Zaera, F. 物理化学学报(Wuli Huaxue Xuebao), **2006**, **22**(9): 1043]
- Kratochwil, T.; Wittmann, M.; Kuppers, J. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **1993**, **64-65**: 609
- Guo, H.; Chrysostomou, D.; Flowers, J.; Zaera, F. *J. Phys. Chem. B*, **2003**, **107**: 502
- De Jesús, J. C.; Carrazza, J.; Pereira, P.; Zaera, F. *Surf. Sci.*, **1998**, **397**: 34
- Gleason, N.; Guevremont, J.; Zaera, F. *J. Phys. Chem. B*, **2003**, **107**: 11133
- Zhou, Y.; Henderson, M. A.; Feng, W. M.; White, J. M. *Surf. Sci.*, **1989**, **224**: 386
- Tjandra, S.; Zaera, F. *Langmuir*, **1992**, **8**: 2090
- Sexton, B. A.; Rendulic, K. D.; Hughes, A. E. *Surf. Sci.*, **1982**, **121**: 181
- Davis, J. L.; Barteau, M. A. *Surf. Sci.*, **1990**, **235**: 235
- Zaera, F.; Hoffmann, H.; Griffiths, P. R. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **1990**, **54/55**: 705
- Jenks, C. J.; Bent, B. E.; Bernstein, N.; Zaera, F. *J. Phys. Chem. B*, **2000**, **104**: 3008
- Guo, H.; Zaera, F. *Catal. Lett.*, **2003**, **88**: 95
- Backstrand, K. M.; Weibel, M. A.; Moision, R. M.; Curtiss, T. J. *J. Chem. Phys.*, **2000**, **112**: 7209
- Tjandra, S.; Zaera, F. *Langmuir*, **1994**, **10**: 2640
- Luinstra, G. A.; Wang, L.; Stahl, S. S.; Labinger, J. A.; Bercaw, J. E. *J. Organomet. Chem.*, **1995**, **504**: 75
- Linic, S.; Medlin, J. W.; Barteau, M. A. *Langmuir*, **2002**, **18**: 5197
- Brown, N. F.; Barteau, M. A. *J. Phys. Chem.*, **1994**, **98**: 12737
- Zaera, F. *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, **111**: 8744
- Jones, G. S.; Mavrikakis, M.; Barteau, M. A.; Vohs, J. M. *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, **120**: 3196
- Linic, S.; Barteau, M. A. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, **125**: 4034
- Guo, H.; Zaera, F. *Surf. Sci.*, **2003**, **524**: 1
- Parshall, G. W.; Ittel, S. D. Homogeneous catalysis: The applications and chemistry of catalysis by soluble transition metal complexes. 2nd ed. New York: Wiley, 1992