



计算模拟驱动的银基乙烯环氧化催化剂性能研究

湛思睿, 龚学庆*

上海交通大学化学化工学院, 上海 200240

*通讯作者, E-mail: xqgong@sjtu.edu.cn

收稿日期: 2025-06-28; 接受日期: 2025-08-21; 网络版发表日期: 2025-12-11

国家重点研发计划(编号: 2024YFA1509901)资助项目

摘要 银催化乙烯环氧化是环氧乙烷工业生产的主要途径, 其选择性与活性的调控一直是该领域的经典难题。本文系统梳理了该反应的研究进展, 重点从原子尺度视角出发, 融合理论计算与实验表征的最新成果, 深入辨析了银表面多种活性氧物种的动态演化与构效关系。在此基础上, 归纳了通过调控银颗粒形貌尺寸、助剂、载体及反应环境等因素提升催化剂综合性能的核心策略。本文还特别探讨了以机器学习为代表的新兴计算方法如何为揭示真实催化界面和探索反应网络提供革命性的研究工具。最后, 提出了当前相关领域面临的挑战并展望了未来发展趋势, 旨在为理解并理性设计更高性能的乙烯环氧化催化剂提供全面的理论参考与前瞻性指导。

关键词 乙烯环氧化, 银催化剂, 理论计算, 机器学习, 活性氧物种, 构效关系

1 引言

环氧乙烷(ethylene oxide, EO)是一种重要的中间体化学品, 其分子结构(三元氧环)赋予其高反应活性, 能与多种化合物发生开环反应, 因此在化工产业链中占据枢纽地位, 被广泛应用于生产乙二醇^[1]、乙醇胺^[2]、聚氧乙烯类化合物^[3]及多种精细化工产品。

工业上, EO主要通过乙烯(ethylene, C₂H₄)与氧气在高活性银基催化剂帮助下进行选择性的环氧化反应(ethylene epoxidation)来生产^[4,5]。该反应对条件要求严苛。为获得可测量的EO产率, 实验必须在420~550 K氧气气氛下的银催化剂上进行, 或者使用在相应反应温度下经过长时间氧气预处理的银催化剂^[6]。除生成目标产物环氧乙烷外, 该反应过程中也同时存在多种副反应, 如完全氧化生成二氧化碳和水^[7]。因此, 如何提

升环氧乙烷的产率及催化剂的活性与选择性, 一直是工业界和学术界持续关注的核心问题。

为应对这一核心挑战, 同时顺应绿色化学发展趋势及节能减排的迫切需求, 开发高效、高选择性的新型银基催化剂及优化工艺条件, 逐渐成为该领域研究的热点和重点。大量的研究致力于通过调控银(Ag)纳米颗粒尺寸形貌^[8,9]、反应环境(如温度、压力、气氛组成)^[10]、引入助剂(如铯(Cs)、铈(Re)、氯(Cl))^[11~14]、优化载体(如 α -Al₂O₃的不同表面或相关改性材料)等方面来提升催化性能^[15,16]。然而, 相关实验工作虽取得了显著进展, 但由于实际催化过程中Ag纳米颗粒表面结构的复杂性、动态演变特性及表征技术的局限性, 对于原子尺度上精确识别催化活性中心, 尤其是关键的活性氧物种的具体形态、分布与演化行为及其与选择性之间的构效关系, 仍然缺乏清晰且统一

引用格式: Zhan SR, Gong XQ. Computationally-driven study of silver-based catalysts for ethylene epoxidation. *Sci Sin Chim*, 2026, 56: 114–130, doi: 10.1360/SSC-2025-0187

的认识^[17]。

理论计算为从原子层面理解催化机理提供了有力工具。该体系早期的计算研究主要基于密度泛函理论(density functional theory, DFT)和简化的周期性平板(slab)模型, 并较为全面地讨论了原子氧在理想Ag表面上的吸附、活化及反应路径。相关工作不仅预测了可能的活性位点^[6,18,19], 还为实验解析多种氧物种(如原子氧、分子氧、双原子氧、亚层氧)的存在形态与反应特性提供了理论支撑^[20-22]。近年来, 随着机器学习势函数(machine learning potentials, MLP)的发展, 对尺度更大、更接近实际工业生产条件的纳米颗粒模型进行模拟已成为可能^[23-25]。许多研究者也尝试利用这类方法预测Ag催化剂表面潜在的高活性位点及新的反应机理^[26-28]。

基于上述背景, 本文旨在融合理论计算与实验表征的最新成果, 总结近年来在深入理解该体系催化机理、精确识别活性位点、揭示构效关系及指导新型高效催化剂设计等方面所取得的关键进展。本文期望深化读者对银催化乙烯环氧化反应的原子尺度理解, 为进一步指导更高效银催化剂的理性设计与工业应用提供更多维度的参考与启示。

2 银催化乙烯环氧化: 活性位点与反应机理

2.1 银催化剂选择性的起源

乙烯环氧化反应的工业价值日益凸显, 研究者们致力于探索兼具高活性与高选择性的金属催化剂。在这一背景下, Ag迅速脱颖而出, 且作为该反应最优异的催化剂被广泛认可^[4,29]。同时, 理论计算工作者亦将目光投向了性质与Ag相近的同族金属铜(Cu)和金(Au), 以期发掘潜在的替代或协同材料。

针对IB族金属的理论研究揭示了它们在乙烯环氧化反应中各异的催化特性。Torres等^[30]的第一性原理计算表明, 在低氧覆盖度条件下, Cu(111)表面相较于Ag(111)展现出更优的EO本征选择性。其核心机制为, 在Cu表面上, 目标产物EO的生成路径活化能低于副产物乙醛(AA)的生成路径活化能, 而Ag表面则呈现相反的活化能顺序, 即乙醛的生成在动力学上更占优势。但Cu选择性只有在超高真空(ultra high vacuum, UHV)下优于Ag, 这是由于在实际工业反应的氧气氛下, Cu表面会形成一层氧化物导致其失活^[31,32]。另外, 他们对

Au(111)表面的平行研究则指出^[33], 其催化乙烯环氧化的反应路径及整体活性与Ag(111)表现出高度相似性。

除纯金属表面外, 相应的金属氧化物也引起了广泛关注。关于IB族金属氧化物性质的对比研究进一步阐释了这些材料催化性能的差异。Ozbek等^[34]通过对Cu、Ag、Au三种金属的不同晶面的反应势能图进行研究, 证明了Cu拥有最稳定的表面中间体, 并具有最高的反应活化势垒, 而Au表面中间体最不稳定。此外, 他们针对IB族金属氧化物 $M_2O(001)$ ($M=Cu, Au, Ag$)表面的计算研究^[4]发现: $Cu_2O(001)$ 表面倾向于催化副反应, 不利于EO生成; $Au_2O(001)$ 虽对EO具有高选择性, 但其自身结构不稳定; 而 $Ag_2O(001)$ 表面则呈现出独特的优势, 其乙烯环氧化过程可能无需克服额外的反应能垒。更为全面的理论对比研究进一步支持了Ag的领先地位。Nørskov等^[35]运用爬升图像微推弹性带(CI-NEB)方法对Ag、Au、Cu催化乙烯部分氧化的自由能图进行了系统分析。如图1所示, 与其他IB族金属相比, Ag是最佳催化剂的关键在于其表面具有适中的氧结合强度与较弱的碳物种(如乙烯、EO)吸附强度。这种独特的吸附特性促成了较高的乙烯转化率和优异的EO选择性。此外也有观点认为, Ag之所以是唯一有效的乙烯环氧化催化剂, 是因为其他过渡金属(如Pd、Pt、Ni)或其氧化物易活化C-H键, 这导致乙烯深度氧化生成燃烧产物, 而非目标产物EO^[36-38]。

2.2 银催化剂活性表面和局域结构

银催化剂在乙烯环氧化反应中的独特催化性能与其表面结构和活性物种的复杂行为密切相关。深入理解Ag催化剂的表面特性、活性位点的构型以及吸附氧的存在形态与转化机制, 对于揭示反应机理、优化催化剂设计具有至关重要的意义。

2.2.1 催化剂表面结构: 从理想到现实

DFT计算作为一种强大的理论工具, 为在原子尺度上理解Ag催化剂的表面行为提供了深刻见解^[39], 它使研究者能够精确构建表面模型, 以探究不同晶面、缺陷位点以及合金效应对催化性能的影响。

早期的理论计算和实验研究主要集中在对Ag不同晶面(如Ag(111)、Ag(100)和Ag(110)等)表面物种的吸附特性、电子结构、反应选择性、稳定性进行系统性评估^[6,34,40], 从而确定能提供最高环氧乙烷产率的

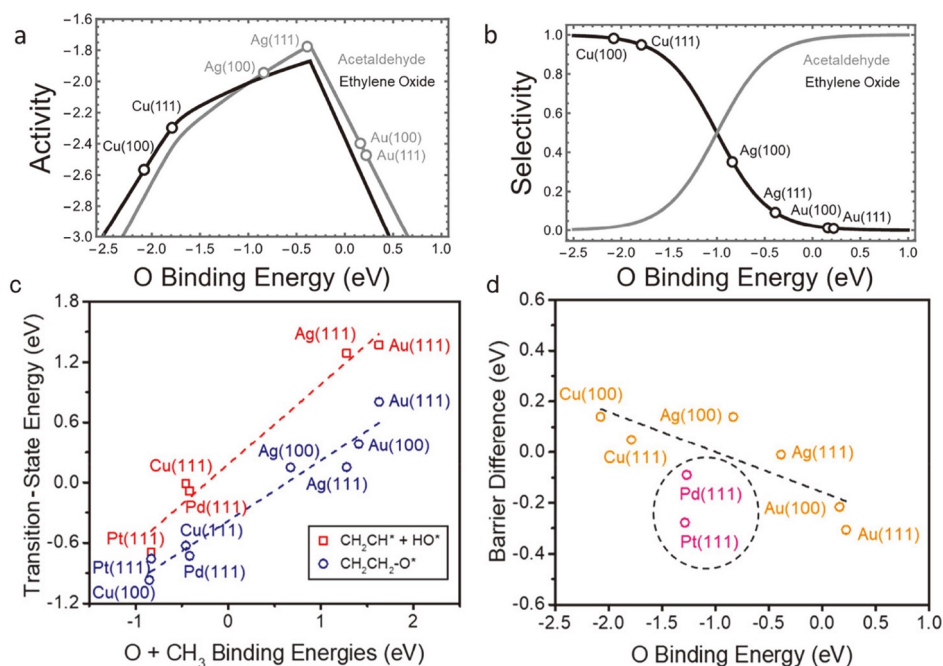


图 1 (网络版彩图)在温度500 K, O_2 分压0.1 bar (1 bar= 10^5 Pa), 乙烯分压0.9 bar下进行计算. (a) 乙烯部分氧化反应活性与氧结合能的火山型关系图. (b) 相应产物的选择性. (c) 氧助力的乙烯脱氢反应(红色)与氧杂金属环生成反应(蓝色)的过渡态能量. (d) AA与EO生成路径的能垒差与氧结合能的关系^[35]

Figure 1 (Color online) Calculated at 500 K with partial pressures of 0.1 bar O_2 and 0.9 bar C_2H_4 . (a) Volcano plot of activity versus O binding energy. (b) Corresponding product selectivity for ethylene partial oxidation. (c) Transition-state energies of O-promoted ethylene dehydrogenation (red) and oxametallacycle formation (blue). (d) The barrier difference between acetaldehyde (AA) and EO formation as a function of O binding energy [35].

Ag_2O 表面. Zhu等^[40]基于DFT计算研究了银催化剂四种晶面, 认为选择性排序为(110)>(100)>(111)>(211). 而Hellman等^[18]则对三个初始银晶面Ag(100)、Ag(110)和Ag(111)以及缺失行重构Ag(110)上的反应进行了全面的DFT模拟和动力学蒙特卡罗(KMC)建模, 得到了如图2所示的不同表面选择性和活性随温度和压力变化的结果. 他们认为在使用未掺杂的银催化剂时, Ag(111)是最稳定和最主要的暴露面, 而热力学上稍逊的Ag(100)面具有最高的环氧化选择性. 相比之下, Ag(110)及其重构面则在选择性和稳定性方面均表现不佳, 这可能是由于其阶梯结构不利于氧的吸附和反应. 通过建立理想化的表面模型, 这些计算研究不仅阐释了不同Ag晶面对反应物分子的吸附与活化机制, 也为通过形貌控制合成具有特定暴露晶面Ag纳米催化剂以获得更优性能的实验提供了理论指导.

然而, 理想模型仅适用于UHV或低覆盖度条件. 在实际催化反应的富氧环境下, Ag表面会发生显著的

氧诱导重构. Jones等^[6]计算了Ag(111)和Ag(100)表面的相图(图3), 提出随着氧化化学势或覆盖度的增加, Ag(111)表面会由简单的原子氧吸附演变为热力学上更稳定的 $p(4 \times 4)$ 重构相, 该结构于20世纪70年代被识别^[29,41]. 在Ag(110)表面, 由于其更开放的结构, 氧的吸附和表面重构更为多样. 在UHV条件下或较低氧化化学势时, 仍可以观察到原子氧吸附在未重构的短桥、长桥或四重空穴位. 与Ag(111)类似, 这些吸附氧的未重构表面在实际氧化化学势下通常不稳定, 取而代之的是 $p(2 \times 1)$ 、 $c(6 \times 2)$ 等一系列重构相.

此外, 随着表面科学研究的不断深入及高分辨表征技术与理论计算的协同发展, 研究者不断揭示了多种真实催化环境下的复杂结构^[42~46]. Martin等^[47]通过X射线光电子能谱(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)、扫描隧道显微镜(scanning tunneling microscope, STM)和DFT计算对Ag(111)表面氧化形成的氧化物结构进行了实验和理论研究, 提出了一个0.5 ML氧气覆盖率下周期为 $c(4 \times 8)$ 的模型. Schnadt等^[45]利用

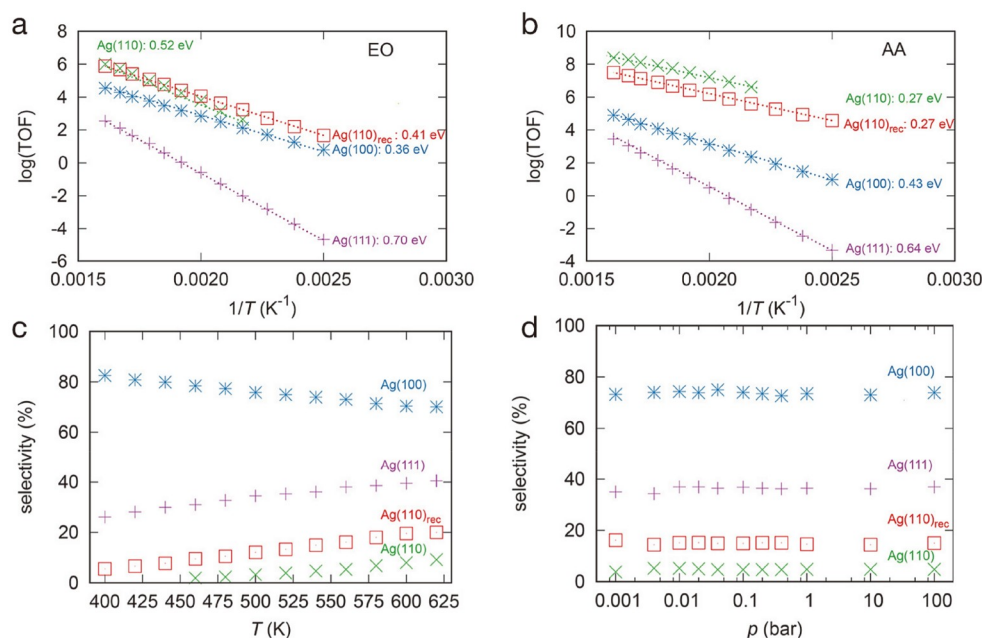


图 2 (网络版彩图)生成 (a) EO和 (b) AA的表观活化能. 环氧化物的选择性随 (c) 温度(在1.34 bar压力下)和 (d) 压力(在540 K温度下)的变化关系(反应条件: 10% C₂H₄和10% O₂)^[18]

Figure 2 (Color online) Apparent activation energies for the formation of (a) EO and (b) AA. Selectivity to epoxide as a function of (c) temperature (at 1.34 bar) and (d) pressure (at 540 K) (Reaction conditions: 10% C₂H₄ and 10% O₂)^[18].

STM和DFT识别出Ag(111)表面一种新的矩形 $c(3 \times 5\sqrt{3})$ 有序吸附相, 并指出其表面氧吸附体系远比预想复杂. 后续他们结合XPS表征^[46], 进一步揭示了在接近工业催化条件下, Ag(111)表面可呈现多种能量相近的类氧化物覆盖层, 形成有序、无序结构及不同局部有序结构共存的复杂动态局面, 且具体结构高度依赖于制备条件.

此前, 大多数计算工作侧重于研究理想化的、具有明确周期性结构的单晶表面模型, 相关的谱学研究则主要聚焦于相对规整的氧化银表面. 然而, 在实际乙烯环氧化反应条件下, Ag多晶纳米颗粒的晶界因其独特的原子排列、配位环境及电子结构, 可能展现出与完美晶面显著不同的催化行为, 并可能因此成为揭示并提升催化性能的关键所在. 如晶界已被证实是氧扩散和吸附的优势通道^[48], 同时, 在富氧条件下, 银表面通常会形成1~3 nm的氧化层^[22], 这意味着规整的周期性表面会发生剧烈的表面重构, 催化剂的真实表面可能不再是简单的低指数晶面, 而是演变为含大量类晶界结构、台阶、缺陷以及金属-氧化物界面的复杂体系. 这种动态演化过程不仅可能改变原有活性位点

的性质, 还有可能催生多种迄今为止未被充分认识或报道的新型活性氧位点. 这些都可能对乙烯的吸附、活化及后续的反应路径(如选择性生成环氧乙烷或完全燃烧)产生决定性影响.

2.2.2 活性氧物种的识别与作用: 从均一到多样

在理解了银催化剂表面结构的复杂性后, 对其上吸附的各类氧物种的深入辨识成为了揭示催化机理的另一核心议题. 在众多研究中, 表面原子氧因其与乙烯环氧化反应的直接关联而备受关注, 并被普遍认为是驱动反应的关键活性物种^[7,49,50]. Li等^[49]通过DFT计算和第一性原理热力学构建了O-Ag(111)相图. 他们认为在乙烯环氧化条件下, 一种薄的、表面类氧化物结构中存在的原子氧是参与反应的关键活性物种. 计算化学家利用更高精度的理论模型和分析工具, 对这种活性原子氧物种进行更深入的探索后发现, 其并非以单一均质形态存在, 而是可以依据其电子结构特性和反应行为区分为不同类型^[51,52], 这些不同的氧在文献中分别被称为强结合氧或亲核氧(O_{nuc})和弱结合氧或亲电氧(O_{elec}).

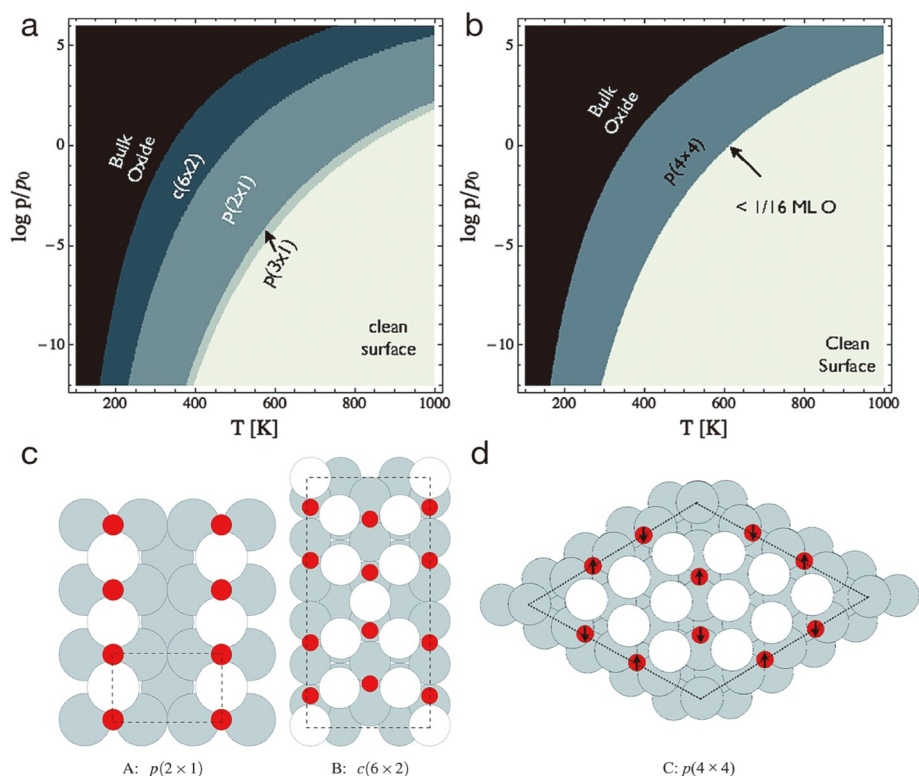


图 3 (网络版彩图) (a) Ag(110)体系和 (b) Ag(111)体系的Ag-O随气压和温度变化的(P-T)相图. (c) Ag(110)上重构后的p(2×1)和c(6×2)表面. (d) Ag(111)上重构后的p(4×4)表面^[6]

Figure 3 (Color online) Pressure-temperature (P-T) phase diagrams depicting the Ag-O structures for (a) the Ag(110) system and (b) the Ag(111) system. (c) The reconstructed p(2×1) and c(6×2) surfaces on Ag(110). (d) The reconstructed p(4×4) surface on Ag(111) [6].

理论计算所揭示的不同性质的原子氧物种及其对催化选择性的关键影响, 很快在先进的实验表征中得到了直接的观测、区分和进一步的机理印证. O 1s轨道的结合能(binding energy, BE)差异可以直观地反映出氧原子所带电荷的不同, 从而区分其化学特性. XPS结果显示^[53~55], 亲核氧的O 1s结合能约为528 eV, 而亲电氧的O 1s结合能约为530 eV. Bukhtiyarov等^[54]的工作证实了在毫巴级氧压力的环氧化反应条件下, 银表面存在亲核和亲电两种氧, 其中亲核氧通过O的2p与Ag的4d及5sp轨道的广泛重叠, 形成了更强、更接近氧化银体相化学键的、具有显著共价性的O-Ag键, 而另一种亲电氧则主要通过O的2p与Ag的5sp轨道的重叠成键, 导致较弱的O-Ag键合作用和具有较低负电荷的氧原子. 此外他们的另一个工作^[55]则通过原位XPS和质子转移反应质谱(PTRMS)在300~520 K和0.07~1 mbar条件下对银的乙烯环氧化反应进行研究. 他们指出亲电氧的丰度与环氧乙烷的产率成正相关,

而亲核氧则倾向于驱动乙烯的完全燃烧. 氯助剂提高选择性的作用机理之一, 也被归因于其调节了这两种氧的表面平衡^[56]. 此类研究同时揭示了这两种氧物种在不同条件下的形成规律: 若在UHV环境中向银表面引入氧气, 亲核氧会迅速形成; 亲电氧的生成条件则相对苛刻, 需将银表面长时间暴露在较高氧压的环境, 或用活性气体混合物处理得到^[57~59].

在对主要的亲核与亲电氧物种有了初步区分后, 更为精细的原位谱学研究进一步揭示了Ag催化剂表面原子氧更为复杂的赋存状态与演化路径. Rocha等^[57]基于原位近常压X射线光电子能谱(NAP-XPS)技术, 成功识别出至少五种不同的原子氧物种(O_{at}~O_v), 它们的相对丰度会随着反应温度和氧处理时间发生动态演变. 研究表明, 在低温反应初期(~150 °C), 表面主要由亲核氧(O_{at})主导, 随着温度升高, 对选择性至关重要的亲电氧(O_{es})逐渐富集. 与此同时, 被归属为亚层氧(O_β)的物种也开始出现, 它的形成是一个更缓

慢的热激活过程, 在较高温度下($\sim 500^\circ\text{C}$)会成为主导物种, 并被认为是影响或稳定表面亲电氧的关键前驱体. 而在更苛刻的条件下(如 500°C 下长时间处理), 则会不可逆地形成一种高稳定性的 O_γ 物种, 其通常不被认为是选择性氧化的活性物种. 催化剂表面的氧物种分布随温度和气氛动态演变, 通过精确调控反应条件来优化关键亲电氧物种的相对丰度, 是实现高选择性的核心.

此外, Ag表面并非仅存在单一形态的氧, 而是多种具有显著催化特性差异的氧物种共存的复杂状态. 早在20世纪80年代^[60], 银表面氧物种的复杂性就已初步被揭示. 除表层原子氧外, Ag催化剂表面也存在亚层氧和双原子氧结构. Liu等^[20]基于原位表面增强拉曼光谱(SERS)的工作指出, Ag纳米颗粒表面会发生重构, 形成部分或完全包裹金属Ag核的重构表面氧化物(图4a). 拉曼光谱中位于 $810\sim 840\text{ cm}^{-1}$ 的强特征峰被认为是双氧化合物(图4b), 它们的形成和稳定依赖于表面已存在的高浓度原子氧, 并可能因其独特的电子结构而扮演关键的催化角色. 在此状态下, 其O—O键已被活化, 但尚未与银原子发生显著的成键作用或大量的电子转移. 这类活化的双原子氧物种可能直接进攻乙烯的碳碳双键^[61], 通过协同或非协同的路径生成环氧乙烷, 从而可能绕过传统的氧杂金属环(oxametallacycle, OMC)中间体. Guo等^[62]则结合了原位XPS和DFT计算, 指出银表层存在三种氧, 其中来自表面氧化物重构的晶格氧(surface lattice oxygen, O_L)具有亲核性, 且位于亚层较深位置, 而缔合吸附态双氧物种(dioxygen species)的顶层氧(top oxygen, O_T)和亚层氧(subsurface oxygen, O_S)都具有亲电性, 且这些氧物种的形成和转化与反应温度和气体组分密切相关. 低温下, O_T 可以在金属银表面形成; 随着温度升高($>150^\circ\text{C}$), 表面开始形成氧化物重构(出现 O_L), 这进一步促进了 O_T 和 O_S 的形成和稳定. 该工作的瞬态实验和频率选择数据分析表明, 源自缔合吸附双氧的 O_T 是最具反应活性的氧物种.

银催化剂表面存在多种形态的原子氧. 其中, 表层原子氧通常具有较低的配位数, 与银的电荷转移相对较少, 因而表现出较强的亲电性和较高的反应活性. 其在催化反应中的选择性也高度依赖于局域的配位环境和表面结构. 与表层原子氧相对, 亚层及体相中的氧物种更接近于氧化银中的晶格氧. 这类氧物种由于获

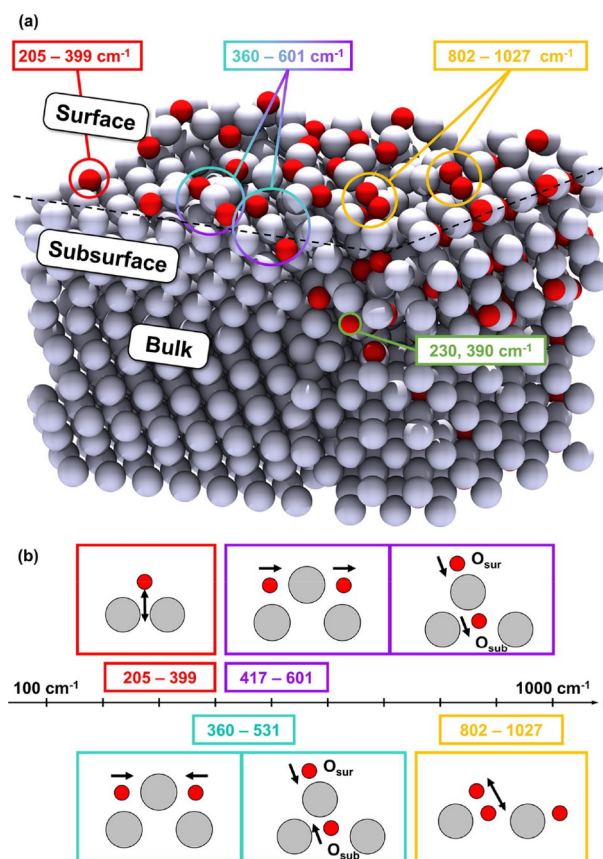


图4 (网络版彩图) (a) 基于DFT计算的不同表面氧物种及其对应振动频率的示意图. (b) 不同种类氧振动简正模式及其对应频率范围的图示^[20]

Figure 4 (Color online) (a) Schematic representation of DFT-computed surface oxygen species and their corresponding vibrational frequencies. (b) Depictions of various vibrational normal modes and their corresponding frequency ranges ^[20].

得了更多来自银的转移电子, 呈现出更强的亲核性, 同时具有较高的稳定性及较低的直接反应活性. Xu等^[63]的早期工作表明, 亚层氧通过诱导d带中心上移, 显著提高了Ag(111)表面的反应性. Greeley等^[64]的研究指出亚层氧可能增加环闭合的反应势垒, 从而降低环氧乙烷生成速率; Kokalj等^[65]则认为亚层氧的存在降低了关键中间体氧杂金属环形成的活化能. Li等^[66]的工作揭示, 根据相对位置的不同, 亚层氧既可能动摇(destabilize)表面氧, 也可能稳定(stabilize)它. 例如, 当表面氧、表层银原子和亚层氧形成一种线性的O—Ag—O排列时, 体系的能量最低, 此时表现出最强的稳定性. 综上所述, 精确识别各类氧物种并揭示其构效关系, 仍是该领域亟待深入的核心课题.

2.3 核心反应机理

除了对表面活性氧位点的研究外, 揭示Ag表面不同氧物种与乙烯的相互作用, 并阐明其可能存在的选择性反应路径, 对在原子层面理性设计高效催化剂、提升工艺经济性方面具有决定性意义。目前, 研究者主要围绕三类核心机理模型进行探讨。

2.3.1 OMC中间体机理

如前所述, OMC机理是解释原子氧参与反应的最经典、最被广泛接受的机理^[67]。这种OMC中间体的形成过程被认定为一个明确的Langmuir-Hinshelwood (L-H)机制, 即通过表面吸附的乙烯与表面吸附的原子氧反应。形成之后, OMC面临一个决定选择性的岔路(图5): 其一, 通过闭环生成目标产物EO; 其二, 发生C-H键活化及重排, 生成副产物AA, 后者会迅速在Ag表面被完全燃烧^[68,69]。作为早期乙烯环氧化反应研究中认可度最高的机理, 其分别在未重构表面的化学吸附原子氧^[68,69,34]、表面重构后的原子氧^[43,70,71]及Ag₂O表面氧^[4,72,73]的研究上得到了大量理论与实验的验证。

此外, 对于OMC中间体的稳定性, Kokalj等^[65]指出其不是由单一因素决定的, 而是由表面氧覆盖度、亚层氧存在与否及台阶等缺陷三者之间复杂的协同与制约关系共同决定。其中, 亚层氧扮演着最强的“促进者”角色, 而高覆盖度的表面氧则通常扮演“抑制者”的角色, 尤其是在台阶处, 这种抑制OMC中间体稳定性的效应会明显增强。

根据乙烯环氧化的OMC机理, 其反应过程中存在两个过渡态。一是吸附态(adsorbed, ad) C₂H₄ (ad)转化为中间体OMC步骤的过渡态TS1, 在重构后的表面上, 该步并非反应决速步, 其能垒一般低于另一过渡态, 即OMC异构化产生EO和AA的过渡态TS2。该反应消耗表面氧后, 形成的氧空位也会迅速被新解离的氧补充。由于热力学上乙醛比环氧乙烷更稳定, 因此, 提升选择性的关键在于动力学控制, 即通过调控催化剂的电子或几何性质, 降低OMC向EO转化的能垒(TS2-EO), 同时提升其向AA转化的能垒(TS2-AA), 从而拉大二者的能垒差。为从根本上保证反应活性和选择性, 人们期待目标氧位点也能具有较低的过渡态TS2能垒。与此同时, 在氧化物表面, 生成的吸附态EO (ad)也可能通过OMC中间体再次异构化为AA^[4], 且表面氧的结合能力越强, 此异构化过程越容易发生。

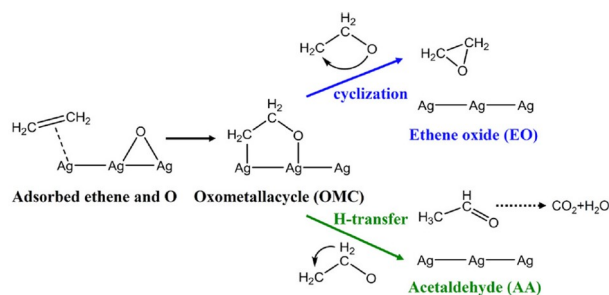


图5 (网络版彩图) 乙烯环氧化OMC机理研究示意图^[28]

Figure 5 (Color online) Schematic illustration of the OMC-mediated ethylene epoxidation mechanism ^[28].

2.3.2 直接氧化机理

在高氧覆盖下, 乙烯的化学吸附受到抑制, 反应机制可能从生成OMC的L-H机制转化为直接氧化的Eley-Rideal (E-R)机制^[74], 即气相或弱吸附状态的乙烯与富氧表面的原子氧发生反应, 跳过OMC中间态直接氧化生成环氧乙烷。这一直接氧化机理在20世纪80年代就已被提出^[52,75]。

许多研究提及环氧乙烷的选择性随表面氧覆盖度增加而增加^[72~74]。Özbek等^[72,74]认为氧化物催化剂表面的氧空位是影响乙烯环氧化反应选择性的关键, 其核心机理如下: 低氧覆盖度时, 乙烯易于在Ag表面吸附, 从而使反应更倾向于通过OMC机理进行, 但该路径可能引发非选择性的完全燃烧; 相反, 在富氧表面, 乙烯的吸附能力减弱, 反应则倾向于通过E-R机理进行, 即气相或弱吸附的乙烯与表面活性氧物种直接反应生成EO。然而, 高选择性的E-R过程会消耗表面氧, 从而诱导表面产生新的氧空位, 随即激活L-H路径, 导致乙醛等副产物的生成。因此, 为维持高EO选择性, Ag的快速再氧化以及对氧空位的有效抑制至关重要。在这一框架下, 助剂Cl的作用被认为是在氧化物表面优先占据并“堵住”氧空位, 从而在源头上抑制了低选择性OMC路径的发生^[73]。

2.3.3 双氧机理

近年来, 随着对Ag表面氧物种认识的深化, 单纯由原子氧主导的机理受到挑战。吸附态分子氧或其衍生的双氧物种被认为可能直接参与了高选择性的环氧化路径。Setiawan等^[76]基于DFT计算和稳态动力学实验参数结合的方式构建了一个以OMC机理为基础的

扩展反应网络. 他们认为传统的OMC路径在该氧化物表面上主要造成完全燃烧, 无法解释EO高选择性的来源, 而生成EO的主要反应通道来自于一种占据氧空位的双氧物种(O_2/O^*)所参与的新路径, 这进一步验证了银催化剂表面氧的复杂存在形式. 在多种机理并存的情况下, OMC机理可消耗类氧化银重构表面的“晶格氧”, 形成氧空位并促进 O_2 吸附, 同时气态乙烯能与吸附在氧空位上的双氧物种反应, 并留下一个氧填补氧空位. Chen等^[61]同样揭示了双氧物种的反应活性, 根据获取电荷的不同可被区分为过氧物种(peroxide, O_2^{2-})和超氧物种(superoxide, O_2^-) (图6). 他们同时考虑了双氧存在条件下的多种可能反应路径, 并基于瞬态动力学实验, 指出EO浓度与表面过氧物种浓度成正

比, 证实了双氧物种是选择性的主要来源. 但直接氧化的E-R机理无论在热力学还是动力学上都难以发生, 因此他们认为在真实的氧化银表面更有可能是通过L-H机理进行, 即生成 $\eta^2\text{-O}_2\text{-C}_2\text{H}_4$ 再断裂O-O键后, 仍然会经过OMC中间体, 并进一步发生与原子氧机理一致的选择性反应. 尽管具体路径尚存争议, 但这些新兴机理存在一个共同指向, 即分子水平的双氧物种可能是实现高选择性并绕开原子氧固有燃烧路径的关键.

综上所述, 乙烯环氧化反应的机理并非唯一, 而是一个由OMC中间体机理、直接氧化机理及双氧机理等多种路径在特定条件下共存、竞争与协同的复杂网络. 上述三种机理之间存在着深度的关联和动态的转化, 如当在局部环境贫氧的状态下, OMC将是反应的

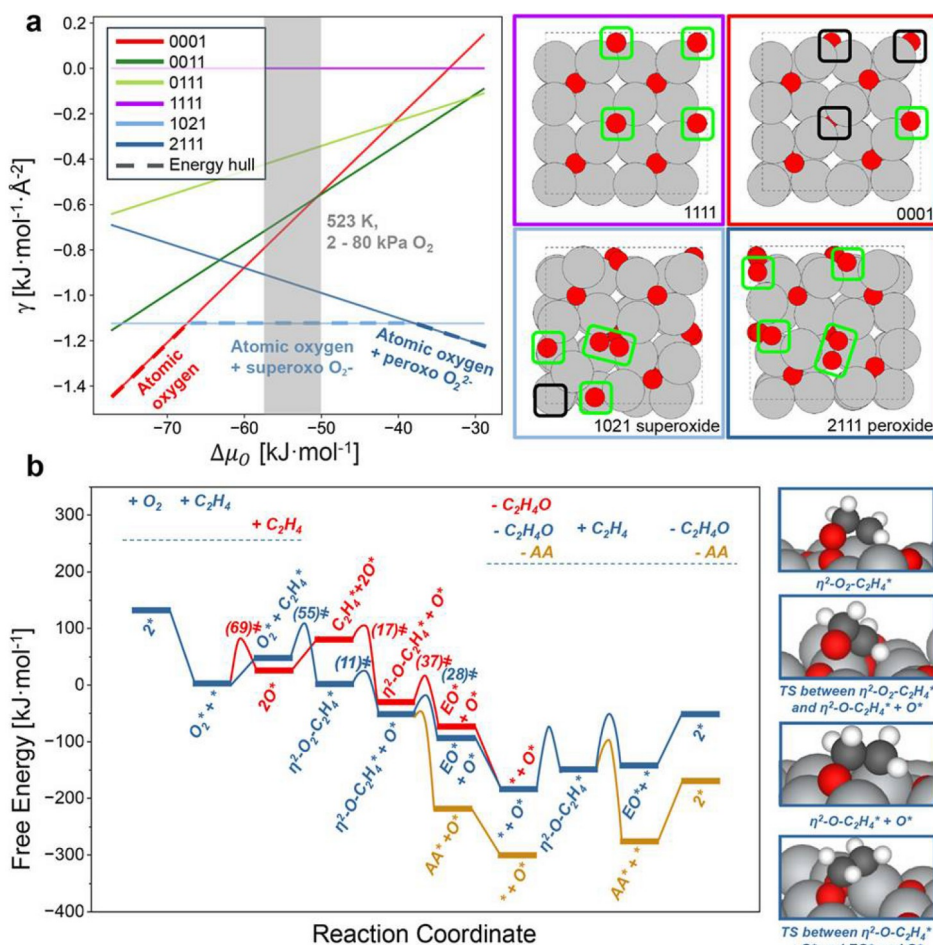


图6 (网络版彩图) (a) 不同氧物种覆盖下表面的自由能示意图. (b) 在Ag氧化物表面上, 由 C_2H_4 和 O_2 形成的中间体之间相互反应的自由能图^[61]

Figure 6 (Color online) (a) Free energy diagram for surfaces with different oxygen species. (b) Free energy coordinate of reactions among C_2H_4 and O_2 derived intermediates on the Ag oxide surface ^[61].

主导机理。随着氧覆盖度逐渐增加至表面形成类似氧化银结构, 该富氧环境会使乙烯的吸附受到限制, 反应在部分位点处由L-H机理逐渐转化为E-R机制。与此同时, 乙烯被氧化时产生的表面O空位, 给双氧分子提供了吸附位点。因此, 这三种机理在催化剂表面的不同位点可能同时存在, 且很大程度上依赖于环境中的氧比例及乙烯反应速率。催化剂的最终性能, 正是这些复杂机理综合作用的宏观体现。

2.4 人工智能驱动的催化理论研究新范式

传统的理论计算方法在研究真实反应条件下银催化剂的复杂表界面结构及其动态演化时, 面临着巨大的时空尺度挑战。为克服这一瓶颈, 以机器学习为代表的人工智能驱动策略, 尤其是机器学习势函数与第一性原理计算深度融合, 正展现出前所未有的潜力, 为催化理论研究带来了革命性机遇。这些新计算方法和工具的出现, 有望克服传统模型的局限性, 从而更高效、更准确地在原子尺度上揭示Ag催化剂的构效关系, 为理性设计和开发具有突破性性能的催化剂开辟广阔前景。

Liu等^[27]利用机器学习加速的巨正则蒙特卡罗(GCMC)方法, 在原子尺度上大规模地筛选并确定了真实反应条件下, 银催化剂表面共存的多种可能复杂氧化物结构(Ag_2O_x)。基于这些表面模型, 结合DFT和微动力学模拟, 他们揭示了乙烯环氧化反应并非遵循单一机理, 而是一个由表面结构决定的、多种反应路径并行竞争的复杂过程。Chen等^[28]则基于机器学习驱动的随机表面行走-反应抽样方法(stochastic surface walking- reaction sampling, SSW-RS), 在传统OMC机理的基础上, 发现了一条全新的、在能量上更占优势的OMC脱氢(OMC-DH)副反应路径(图7)。与此同时, 他们提出了一种基于SSW方法和神经网络势函数(G-NN)的最优表面相的自动搜索(automated search for optimal surface phases, ASOP)算法^[77], 并基于此对工业反应条件下Ag主要晶面进行了大量无偏的结构探索, 发现了一个前所未见的、被命名为 O_5 的表面氧化物相, 该相仅在Ag(100)晶面出现, 且在高温高压的乙烯和氧气气氛下才能稳定形成^[26]。他们认为其独特的方锥形亚层氧结构可以赋予其极强的乙烯吸附能力, 并促使其在后续的OMC机理中高选择性地生成EO。

机器学习方法及势函数的引入, 尤其是高精度势

函数的开发, 突破了传统DFT在时空尺度上的限制。这使研究人员对复杂、动态的真实催化体系进行类第一性原理精度的模拟成为现实, 并使研究人员将催化理论的核心视角从寻找一个静态的“单一活性位点”转向理解由多样化位点构成的“活性集合”的统计性动力学行为, 为实现从原子尺度出发的催化剂理性设计提供了全新视角。由于机器学习势函数拥有接近DFT的精度和传统力场的速度, 除搜索活性相及新反应路径外, 其也被用于进行大规模分子动力学(molecular dynamics, MD)或KMC模拟^[23,78], 以及在接近真实条件下, 预测物质热力学平衡的结构、组分与相应的催化性质等^[79,80]。随着体系中元素种类的增加, 可能的原子构型、表面结构和化学环境的数量呈指数级增长。因此, 为获得相应机器学习势函数而构建一个能覆盖广阔构型空间并具有代表性的高质量训练数据集, 其成本极其高昂, 并且准确描述不同元素间的相互作用也更加困难。同时, 机器学习势函数本身还存在外推能力不足的问题, 其预测精度高度依赖研究对象与训练体系的相似性。想要进一步提升机器学习势的预测性能, 使用高效的采样算法、发展特定且更普适模型架构以及优化势函数训练 workflow 十分有必要。

3 银催化性能提升策略

提升Ag催化剂在乙烯环氧化中的性能, 其核心策略在于突破传统的“活性-选择性”制衡关系, 并在多维度调控中寻找实现二者协同提升的最佳平衡点。

3.1 调控银颗粒形貌尺寸

银催化剂的几何结构, 特别是其颗粒尺寸与暴露晶面, 被认为是影响乙烯环氧化反应活性和选择性的关键内因。

3.1.1 颗粒尺寸效应

对于反应活性, 大量研究表明, 单位质量Ag的EO生成速率与颗粒尺寸之间普遍存在“火山型”关系, 即存在一个最佳尺寸区间以实现最高活性^[81,82]。然而, 由于催化体系(如载体、助剂)和反应条件的差异, 关于最佳尺寸区间的报道尚不统一。例如, Reijen等^[81]认为单位质量银的活性在颗粒尺寸为60~70 nm时达到峰值; Iyer等^[82]基于高斯速率模型, 指出极小(<50 nm)

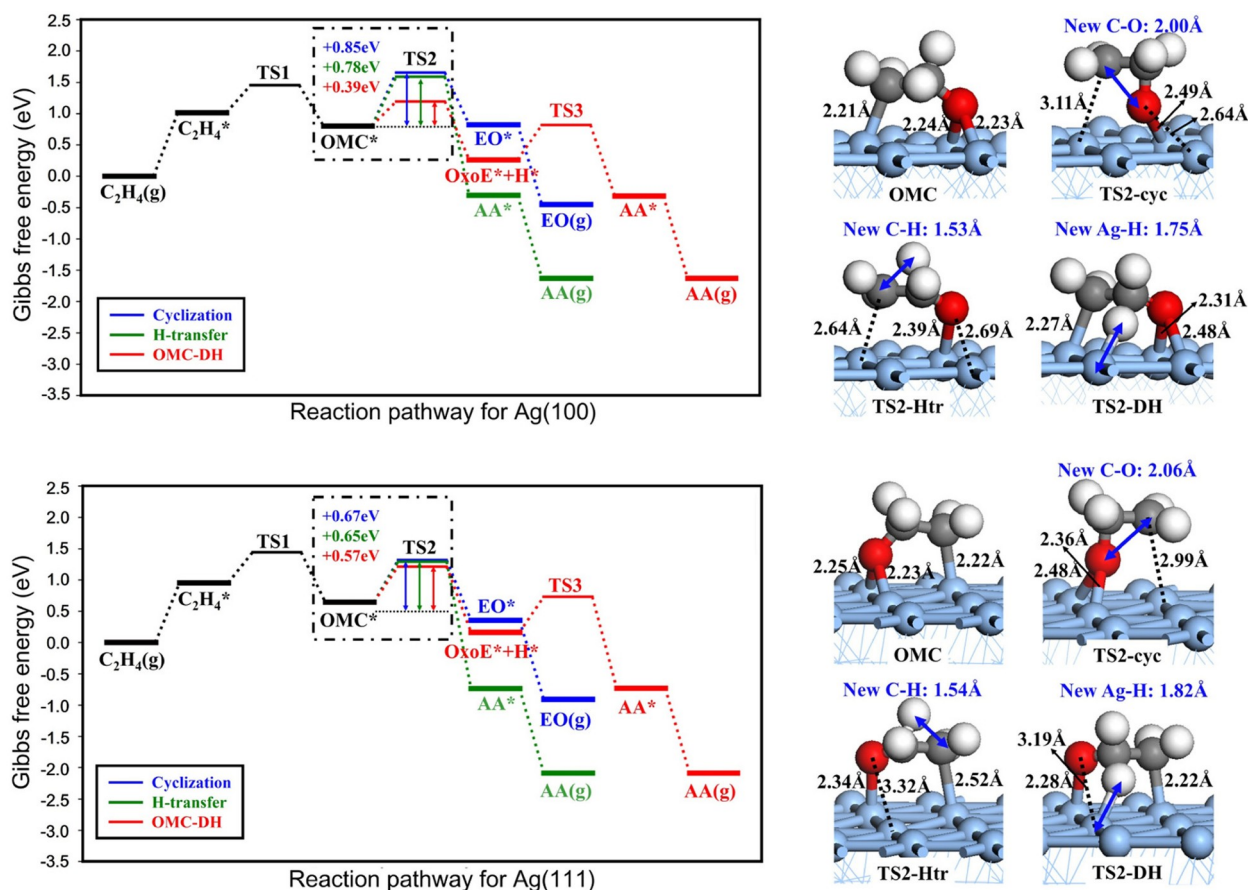


图 7 (网络版彩图)工业条件下(500 K, 1 bar C_2H_4) Ag(100)表面和Ag(111)表面乙烯环氧化反应的吉布斯自由能变化图^[28]

Figure 7 (Color online) Gibbs free energy profiles for ethene oxidation on pristine Ag(100) and Ag(111) under industrial conditions (500 K, 1 bar C_2H_4) [28].

和极大(>250 nm)的颗粒本征活性均较低, 而130~150 nm的窄尺寸分布是实现最高EO生成速率的关键. Hoof等^[83]在接近工业的含氯高压条件下发现, >50 nm的多晶颗粒的单位质量活性趋于恒定, 不再随尺寸变化.

对于选择性, 颗粒尺寸的影响则更具争议性, 目前尚无定论. 部分研究指出, 选择性跟银颗粒尺寸并无直接关联^[81,82]. 然而, 另一些研究从更深层次的物化性质出发, 提出了间接影响机制. 例如, Keijzer等^[84]在工业含氯助剂的条件下进行了系列实验, 指出主导乙烯环氧化选择性的关键物理参数是银与氧化铝载体的比表面积比值, 此比值越低, 即载体表面暴露较多时, 生成的EO分子更容易与载体上羟基接触并发生异构化, 从而导致宏观选择性降低. Lamoth等^[85]认为高选择性的关键在于催化剂表面维持“贫氧”状态, 而粒径效应的

根源在于不同尺寸颗粒的亲氧性差异. 小尺寸银颗粒(<6 nm)具有更强的亲氧性, 这使得它们容易储存过量的、导致非选择性燃烧的氧化物. Egelske等^[86]认为反应活性对颗粒尺寸本身并不敏感, 提出由于小颗粒具有更强的表面吸附能力, 导致OMC中间体难以脱附, 从而更易发生深度氧化, 因此大尺寸颗粒(>150 nm)的选择性显著高于小尺寸颗粒. 综上所述, 存在更多弱吸附氧位点的大颗粒被认为具有更高的选择性, 但同时也应考虑银与氧化铝载体比表面积对催化性能的影响, 并且其宏观选择性也受到颗粒尺寸大小导致的不同转化率的限制.

3.1.2 初始暴露晶面的调控

相比尺寸, 暴露晶面对于乙烯环氧化选择性的影响更为明确. 早期的理论和实验工作都揭示了Ag(100)

面比Ag(111)面具有更高的选择性^[18,40,87], 因此可通过控制Ag纳米颗粒的初始暴露表面来调节反应的选择性. Christopher等^[87]通过可控合成, 获得了主要暴露Ag(100)的纳米线和纳米立方体, 并且其选择性远高于暴露Ag(111)的纳米球(图8). 他们后续进一步合成了具有更大Ag(100)占比的银纳米立方体(AgNCs)^[9]. EO选择性顺序为: 纳米立方体>纳米线>纳米球, 且对于任意一种给定形状材料, 都存在尺寸越大, 选择性越高的情况. 他们提出了一个双因素物理模型来解释此现象: 催化剂的形状决定了高选择性(100)晶面或低选择性(111)晶面的暴露; 而催化剂的尺寸则决定了表面上会引发非选择性反应的配位不饱和和位点(如棱、角)的相对浓度. 因此, 在特定形貌下, 尺寸越大, 这类缺陷位点占比越低, 选择性也越高.

然而, 尽管Ag(100)面具有较高的选择性, 但其难以在工况条件下稳定存在. Sangaru等^[88]的研究发现, 使用多元醇法合成的AgNCs表面天然包覆着一层AgCl钝化层, 其既是维持立方体形貌和(100)晶面所必需的稳定剂, 又是导致催化剂完全失活的毒性物质. 去除AgCl的过程(如氨洗)虽能恢复活性, 却不可避免地导致立方体边角发生“球形化”, 从而损失高选择性的(100)晶面, 因此在催化活性与形貌稳定性之间难以权衡.

3.2 助剂调控

据报道, 未添加助剂的金属Ag催化EO生成的选择性约为50%^[4,87]. 引入助剂以精细调控表面化学与电子环境, 是实现催化性能飞跃、突破纯Ag选择性上限的重要策略.

3.2.1 氯助剂: 多维度的性能调控剂

氯是乙烯环氧化反应中作用机制最复杂、研究最广泛的助剂. 普遍的实验现象是Cl的引入能显著提升EO的选择性, 但通常会伴随着催化活性的降低^[89]. 其作用机制涉及催化剂的几何、电子、结构乃至动力学等多个维度.

在几何效应层面, Cl通过选择性占据特定位点来抑制副反应^[56,73,90]. 例如, 经典的Kilty-Sachtler机理认为Cl优先“毒化”了能够解离氧气的活性位点, 从而从源头上抑制了会导致完全燃烧的原子氧的生成^[90]. 而在氧化银模型中^[73], Cl则被认为是通过修复或堵塞对

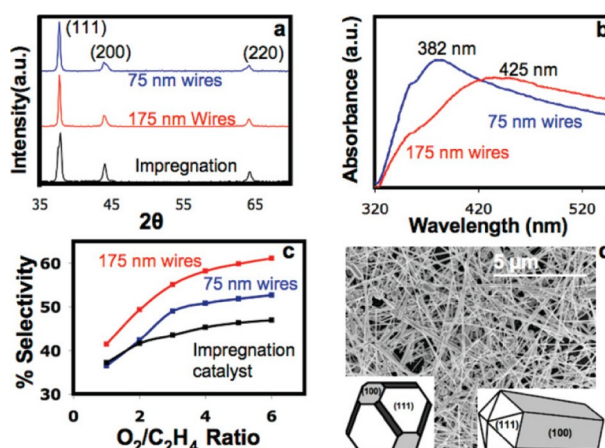


图8 (网络版彩图) (a) 纳米线与颗粒催化剂的X射线衍射(XRD)谱图. (b) 直径为75和175 nm的Ag纳米线的紫外-可见(UV-vis)吸收光谱. (c) 实验测得的选择性随氧/乙烯比的变化关系. (d) 直径为75 nm纳米线的扫描电子显微镜(SEM)图像^[87]

Figure 8 (Color online) (a) X-ray diffraction (XRD) spectra for nanowire and particle catalysts. (b) Ultraviolet-visible (UV-vis) absorbance spectra of 75 and 175 nm diameter Ag nanowires. (c) Measured selectivity as a function of oxygen to ethylene ratio. (d) Scanning electron microscopy (SEM) image of 75 nm diameter nanowires^[87].

选择性有害的氧空位来发挥作用. Rocha等^[56]近期的NAP-XPS研究也支持类似观点, 指出Cl会优先作用于生成非选择性亲核物种的位点, 通过移除或占据这些位点来关闭非选择性通道.

在电子效应层面, Cl作为强吸电子基团, 深刻地改变了催化剂的表面电子性质. 它能诱导表面物种变得更亲电, 从而促进与乙烯双键的环氧化反应^[14,56,89]. 原位XPS已直接证实, Cl的加入能调控表面物种分布, 提高亲电氧/亲核氧的比例^[56]. Chen等^[89]提出氯提升选择性的根本原因在于, 氯对非选择性燃烧反应的抑制作用远强于其对环氧化反应的抑制, 因此Cl的存在同时也显著抑制了反应活性. Xu等^[14]基于DFT计算进一步揭示了Cl更深层次的氧活化作用, 它不仅能直接诱导表面氧的电荷重新分布, 还能作为氧扩散的促进剂, 降低氧原子向亚层渗透的能垒. Ramirez等^[91]设计并合成了一种基于银和氧化铜的新型催化剂, 指出Cl会进一步增强Ag/CuO界面Ag位点的亲电性, 从而提升选择性. 但过量的Cl会直接与Ag作用, 堵塞活性位点, 导致活性下降. 在相同的催化剂上, Urbiztondo等^[13]结合实验动力学和DFT计算, 揭示了Cl提高选择

性的方式是由于Cl能够显著削弱目标产物环氧乙烷与催化剂表面的结合强度,使其比副产物前体乙醛更容易脱附。此外,也有研究提出Cl的作用极其依赖其在催化剂中的位置,他们认为表面Cl对选择性的直接提升有限,主要用于稳定碱金属助剂;而次表层Cl则能诱导产生表面电偶极矩,是强大的选择性促进剂,但二者都会提高O₂解离的能垒^[92]。

在物理结构层面,Cl助剂扮演着动态结构调节剂的角色。它不仅能有效抑制银颗粒在反应过程中的烧结和内部空洞的形成,甚至能将已烧结长大的颗粒可逆地再分散为更小的颗粒^[48]。然而,这种结构调控作用具有显著的尺寸依赖性。对于尺寸小于30 nm的小颗粒,氯会通过奥斯特瓦尔德熟化机制加速其烧结和消失;而对于尺寸大于100 nm的大颗粒,氯则会诱导其发生碎裂和再分散^[93]。另一个工作指出氯在银颗粒上的覆盖度也具有强烈尺寸的依赖。这是由于在工业反应条件下,小颗粒会因其对氯的超强亲和力而被过度氯化导致失活,只有大颗粒才能维持一个最佳的亚单层氯覆盖度并高效工作,这正是工业上偏好使用大尺寸银颗粒的根本原因之一^[94]。

总而言之,Cl助剂可能通过位点占据、电子诱导、促进脱附和结构调控等多重机制提升选择性。然而,过量的Cl会因堵塞活性位点或过度改变电子结构而抑制活性。因此,在催化剂表面实现并维持一个最佳的氯覆盖度,是平衡选择性与活性的关键。

3.2.2 铯助剂: 长程静电场的选择性“加速器”

Cs是另一种关键的碱金属助剂,其添加量与催化性能之间呈“火山型”关系。关于其作用机理,目前最受广泛认可的是长程静电场或偶极效应。DFT计算表明,Cs能通过降低O₂解离能垒来极大地提升催化活性,此外,电负性极低的Cs吸附在Ag表面后,会向Ag转移电荷,从而在表面诱导产生一个显著的局部电场。这个电场通过穿透空间(through-space)的方式,与具有不同偶极矩的反应过渡态发生相互作用,选择性地、更强地稳定了通往EO的过渡态,从而在动力学上提升了EO选择性。通过施加人工外部电场能够完美复现Cs效应的计算模拟结果有力证实了这一机理^[92,95]。

除了对选择性决速步的影响,Cs也扮演着氧活化动力学促进剂的角色。量热法和动力学测量实验表明,Cs的加入虽然基本不改变不可逆吸附氧的键能,但它

能显著提高氧气的初始吸附速率^[96]。理论计算工作指出,Cs的有效性也表现出晶面依赖性,其在Ag(111)和(100)面上的促进效果优于(110)面^[97]。与此同时,由于具有相似的电子特性和离子半径,铷(Rb)等其他碱金属有望作为Cs的有效替代品^[92,98]。

3.2.3 铼助剂: 协同作用中的关键电子“接力棒”

与Cs和Cl不同,单独使用Re助剂在多数情况下对EO选择性并无益处,甚至起抑制作用^[97,99]。其真正的价值体现在与其他助剂,特别是Cs的协同作用中。Diao等^[100]通过精密的XPS表征,揭示了高选择性AgCsRe/ α -Al₂O₃催化剂中Re和Cs助剂的作用机理,发现其促进作用均源于电子效应,而非几何效应,分别促进了环氧化反应机理中两个不同且连续的步骤。首先,需要引入高价态的强吸电子助剂Re及其共助剂钼(Mo),降低邻近银活性位点上的电子密度,从而使吸附在银位点上的氧物种呈现出强亲电性。但与此同时,会导致生成的EO前驱体与高度缺电子的活性位点结合过强,使脱附变得更困难。因此,必须引入第二类助剂——高极化性的给电子助剂。例如,Cs这类助剂的功能恰好与第一类相反,它能够在EO前驱体形成后,向这个缺电子的活性中心提供电子,削弱EO前驱体与Ag的结合,从而促进了产物EO的脱附,完成了催化循环。因此,Re助剂是必要但非充分的,其正向效应的发挥必须依赖于Cs的调控。

3.2.4 多种助剂的协同作用

现代高性能银催化剂的成功源于多种助剂之间复杂的综合与协同效应(不同类型助剂的作用机制如表1所示),其性能优化并非简单地最大化某一种助剂效应,而是通过精确配比多种功能助剂,在同一个活性区域实现吸电子和给电子功能的动态平衡与完美接力,最终达成高选择性与高活性的统一。

研究表明,合金改性与不同类型助剂可以通过相互独立的机理发挥叠加促进作用。Jankowiak等^[11]通过对一系列精心设计的Ag基和Cu-Ag双金属催化剂(无助剂、Cs助剂、Cl助剂及二者共存)进行系统的性能评价,证实了Cu-Ag双金属催化剂的合金化和离子助剂的催化选择性提升效应在很大程度上相互独立且可线性叠加,其本征性能优势在引入传统助剂Cs和Cl后得以保持并被进一步放大。

表 1 助剂作用机制

Table 1 Summary of promoter effects

助剂	对活性的影响	对选择性的影响	协同方式
Cl	通常降低活性, 过量Cl会堵塞活性位点	显著提升选择性	可稳定碱金属助剂
Cs	显著提升活性	显著提升选择性	作为碱金属助剂, 常与Cl、Re等协同使用
Re	单独使用时通常抑制活性	单独使用时对选择性无益, 甚至有害	主要通过与Cs进行电子协同作用

更为复杂且重要的是协同效应(synergistic effect), 即“1+1>2”的效果. Re-Cs的组合是典型的例子. Chen等^[99]的研究基于机器学习加速的第一性原理模拟, 揭示了其双重协同机制: 在几何层面, ReO_4 作为“分子锚点”, 有效分散了易于团聚的Cs, 最大化了其作用面积; 在电子层面, 吸电子的Re与给电子的Cs完美地平衡了催化剂表面的电荷, 使其恰好处于一个避免了“过强亲核”导致乙烯燃烧和“过强亲电”导致EO异构化的“Sabatier最佳点”.

近期的理论研究甚至将助剂的作用从间接的促进提升到了直接的共催化(cocatalytic)层面. 该模型认为, 掺杂的金属原子并非旁观者, 而是作为活性中心的一部分直接参与反应, 通过与Ag分工协作的方式, 独立调节活性位点的氧亲和性, 打破了单一材料固有的标度关系限制, 为催化剂性能的突破开辟了新路径^[101]. 研究人员也开始致力于开发新的多维性能描述符, 如将底物结合能与活性氧电荷相关联^[98], 以期在多助剂的复杂参数空间中, 为理性设计高性能催化剂提供更简洁、更有效的指导.

3.3 反应环境调控

除了催化剂自身的结构与化学性质, 反应环境, 特别是反应温度和氧分压, 同样是直接影响催化性能并需在工业操作中精确控制的核心参数.

氧气浓度的影响效果极为复杂. 通过调控氧气和乙烯的比例进行反应, 大多工作发现氧进料比和选择性成正比^[9,83,87]. Hoof等^[86]将压力从1 bar提高到20 bar, 反应速率(活性)提高2~3倍, 并将其归因于更高的氧覆盖度. 然而Lamoth等^[85]对此持相反观点, 他们认为低氧浓度(贫氧状态)是实现高选择性的必要条件, 高氧覆盖度下会导致反应路径偏向生成乙醛.

温度的影响则主要体现为活性与选择性之间的经典制衡关系, 提高反应温度会显著增加反应速率和乙

烯转化率^[81], 然而, 这种活性的提升通常伴随着EO选择性的下降, 因此不存在一个绝对的最佳温度, 工业实践中往往采用经验性的~500 K^[82,84,88]. 在Sangaru等^[88]的工作中, 同样认为温度升高会导致转化率的上升和选择性的降低. 更重要的是, 温度是催化剂形貌稳定性的关键, 当高于230 °C时, 活化的AgNCs会因反应放热而变形为更稳定的球形. 而Setiawan等^[76]则提出温度的改变会影响乙烯环氧化机理中的决速步, 从而导致其反应机制和选择性的改变. 因此, 在工业实践中, 需要在温度和氧压之间进行精细的权衡与优化, 以在保证足够反应速率的同时, 最大化EO的选择性和产率.

3.4 载体调控

除了Ag尺寸形貌、助剂及反应环境, 载体自身作为催化剂的关键组分, 其物理化学性质的调控是提升催化性能的另一核心策略.

载体的表面化学性质, 特别是表面羟基(OH)的酸性, 直接决定了选择性. 研究已定量证实, 这些酸性位点会催化目标产物EO异构化为乙醛, 后者随即被深度氧化, 是导致选择性损失的关键副反应路径^[15,102]. 因此, 钝化或减少OH基团是提升选择性的有效手段, 这也解释了为何含酸性的载体(如Al改性的硅酸盐)几乎不具EO选择性^[103]. 然而, OH基团的作用是双重的, 它同时也是Ag物种氧化再分散过程中的锚定位点, 其总含量从热力学上决定了最终能够达到的稳态分散度, 而其密度则控制其分散的动力学速率^[104], 这对于催化剂的制备与再生至关重要. 同样, He等^[16]使用 NH_4F 溶液对 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体进行刻蚀使得载体的强酸位点减少, 而弱酸位点增多. 发现这一举措导致载体表面惰性降低, 从而增强了载体与负载的Ag之间的相互作用. 因此最优的目标载体是在消除酸性的前提下, 保留适量的OH基团来锚定银, 以使得不会降低反应选择性.

在物理结构层面, 比表面积(SSA)的影响尤为复杂.

传统研究认为低SSA可减少OH总量以提高选择性, 但新近研究指出, 高SSA可通过增大颗粒间距, 有效抑制作为主要失活机制的奥斯特瓦尔德熟化, 从而极大地提升催化剂的长期稳定性^[10]. 此外, 调控孔结构与表面形貌同样有效: 增大平均孔径有利于产物快速传质, 减少二次反应; 增加表面粗糙度则能通过制造物理锚点来抑制Ag颗粒的迁移和团聚, 显著增强稳定性^[16].

超越传统 α -Al₂O₃的新型载体通过独特的化学与电子效应开辟了性能调控的新途径. 例如, 在磷酸锆(α -ZrP)载体中, 通过调控交换阳离子的种类(如K⁺)可直接优化选择性^[105]. 而Al改性的MnO₂载体则被认为在温和条件下即能实现近100%的乙烯转化率和90%的EO选择性, 其利用强电子金属-载体相互作用(EMSI)来优化Ag的电子态, 显著降低了关键中间体(OMC)的生成能垒, 同时引导其高效地转化为目标产物EO, 打破了“活性-选择性”的制衡关系^[106]. 更有甚者, 经过优化氯化预处理的Ag/CuO纳米杂化结构中的CuO基质可充当“氯海绵”, 与传统的载体相比, 其表现出对氯助剂独特的响应机制, 可以在保护Ag免受毒化的同时发挥氯的促进作用^[91]. 这些研究共同表明, 对载体化学、物理及电子性质的精准设计与调控, 已成为提升乙烯环氧化银催化剂综合性能的核心策略之一.

4 总结与展望

本文系统梳理了Ag催化乙烯环氧化反应的研究进展, 深入探讨了不同氧物种在Ag表面的演化行为及其对应的乙烯环氧化机理, 并归纳了通过调控颗粒形貌、助剂及载体等提升催化性能的核心策略. 在此背景下, 文章进一步论述了以机器学习为代表的新兴计算方法及如何在原子尺度上为解析复杂催化表面、揭示动态反应路径提供有力工具.

尽管该领域的研究已取得了显著进展, 但从基础理解到催化剂的理性设计, 仍存在若干关键的科学挑战. 其根本原因在于, 真实的催化剂表面是一个在反应条件下动态演化的结构集合, 其宏观催化行为是多

种反应机理并行竞争的统计性结果. 这一复杂性为理论与实验研究带来了共同的难题: 在理论计算层面, 尽管基于简化模型的DFT计算已成功预测了多种潜在的活性位点与反应路径, 但这些理想化模型与实际工况下多组分、动态演变的催化剂表面之间仍存在模型和现实的鸿沟. 如何确定在复杂反应条件下各真实的活性中心及其催化机制, 定量描述它们对宏观性能的贡献以及掌握关键中间体的精确构型, 仍是该领域亟待解决的难题. 在实验层面, 尽管原位谱学技术极大地深化了我们的认识, 但要在原子尺度上指出真实反应条件下的活性位点结构, 建立清晰、直接的构效关系, 精确理解并理性设计出兼具高选择性、高活性和高稳定性的下一代乙烯环氧化催化剂, 并对并行的复杂反应网络进行精确解耦, 依然是巨大的挑战. 与此同时, 选择性与活性的制衡关系仍难以突破.

为应对上述挑战, 未来的研究核心在于将以机器学习为代表的人工智能方法与先进原位实验技术进行前所未有的深度融合, 构建“理论预测-实验验证”的数据驱动研究闭环. 在计算策略上, 可基于机器学习势函数进行大规模动力学模拟, 以在第一性原理精度下复现并预测真实反应条件下的复杂、动态的表面活性位点集合; 借助自动化反应路径搜索算法, 在复杂的势能面上进行全局探索, 从而发现超越化学直觉的新反应中间体与关键步骤. 在实验策略上, 则迫切需要发展并应用具有更高时间和空间分辨率的表征技术, 为计算模型提供精确的验证基准, 并为理解助剂协同作用、揭示催化剂动态构效关系提供确凿证据.

这些由人工智能驱动的理论计算与前沿实验技术的深度融合, 其意义不仅在于能更精确地解答传统问题, 更重要的是, 它们正在从根本上重塑我们对多相催化过程的认知框架. 因此, 未来该领域研究的核心将完成一次范式转变: 从致力于寻找和表征某个孤立的、静态的“单一活性位点”, 转向理解并预测由多样化位点构成的“活性集合”的整体、动态、统计性行为. 而如何在这种动态与统计的复杂性中, 发掘普适性规律, 并实现对催化性能的精准调控与预测, 将是下一代催化科学的核心议题.

参考文献

- 1 Kawabe K. *Catal Surv Asia*, 2010, 14: 111–115

- 2 Liu D, Lin Z, An W, An R, Bie H. *Chem Eng Process-Process Intensif*, 2020, 153: 107930
- 3 Fine RD. *J Americ Oil Chem Soc*, 1958, 35: 542–547
- 4 Ozbek MO, Onal I, van Santen RA. *J Catal*, 2011, 284: 230–235
- 5 Vansanten R. *J Catal*, 1986, 98: 530–539
- 6 Jones TE, Rocha TCR, Knop-Gericke A, Stampfl C, Schlögl R, Piccinin S. *Phys Chem Chem Phys*, 2015, 17: 9288–9312
- 7 van Santen RA, Kuipers HPCE. *Adv Catal*, 1987: 265–321
- 8 Sun Y, Xia Y. *Science*, 2002, 298: 2176–2179
- 9 Christopher P, Linic S. *ChemCatChem*, 2010, 2: 78–83
- 10 Keijzer PH, van den Reijen JE, Keijzer CJ, de Jong KP, de Jongh PE. *J Catal*, 2022, 405: 534–544
- 11 Jankowiak J, Barteau M. *J Catal*, 2005, 236: 379–386
- 12 Jun Y, Jingfa D, Xiaohong Y, Shi Z. *Appl Catal A-Gen*, 1992, 92: 73–80
- 13 Urbiztondo M, Ramirez A, Hueso JL, Santamaria J, Ruiz-Salvador AR, Hamad S. *Nanoscale*, 2022, 14: 7332–7340
- 14 Xu H, Zhu L, Nan Y, Xie Y, Cheng D. *Ind Eng Chem Res*, 2019, 58: 21403–21412
- 15 van den Reijen JE, Versluis WC, Kanungo S, d'Angelo MF, de Jong KP, de Jongh PE. *Catal Today*, 2019, 338: 31–39
- 16 He C, Lu X, Liu Y, Yan Z, Zhang R, Liu X. *Catal Commun*, 2023, 178: 106669
- 17 Yang H, Li G, Ma W, Hao B, Zhang Z, Liu Y, Hao Z. *Chem Eur J*, 2025, 31: e202404773
- 18 Huš M, Hellman A. *ACS Catal*, 2019, 9: 1183–1196
- 19 Jones TE, Rocha TCR, Knop-Gericke A, Stampfl C, Schlögl R, Piccinin S. *ACS Catal*, 2015, 5: 5846–5850
- 20 Liu C, Wijewardena DP, Sviripa A, Sampath A, Flaherty DW, Paolucci C. *J Catal*, 2022, 405: 445–461
- 21 Derouin J, Farber RG, Turano ME, Iski EV, Killelea DR. *ACS Catal*, 2016, 6: 4640–4646
- 22 Pu T, Setiawan A, Mosevitzky Lis B, Zhu M, Ford ME, Rangarajan S, Wachs IE. *ACS Catal*, 2022, 12: 4375–4381
- 23 Liu JC, Luo L, Xiao H, Zhu J, He Y, Li J. *J Am Chem Soc*, 2022, 144: 20601–20609
- 24 Wang T, Hu J, Ouyang R, Wang Y, Huang Y, Hu S, Li WX. *Science*, 2024, 386: 915–920
- 25 Behler J. *J Chem Phys*, 2016, 145: 170901
- 26 Chen D, Chen L, Zhao QC, Yang ZX, Shang C, Liu ZP. *Nat Catal*, 2024, 7: 536–545
- 27 Liu JX, Lu S, Ann SB, Linic S. *ACS Catal*, 2023, 13: 8955–8962
- 28 Chen D, Kang PL, Liu ZP. *ACS Catal*, 2021, 11: 8317–8326
- 29 Rovida G, Pratesi F, Maglietta M, Ferroni E. *Surf Sci*, 1974, 43: 230–256
- 30 Torres D, Lopez N, Illas F, Lambert RM. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 10774–10775
- 31 Santra AK, Cowell JJ, Lambert RM. *Catal Lett*, 2000, 67: 87–91
- 32 Cowell JJ, Santra AK, Lindsay R, Lambert RM, Baraldi A, Goldoni A. *Surf Sci*, 1999, 437: 1–8
- 33 Torres D, Illas F. *J Phys Chem B*, 2006, 110: 13310–13313
- 34 Ozbek MO, Onal I, van Santen RA. *Top Catal*, 2012, 55: 710–717
- 35 Li H, Cao A, Nørskov JK. *ACS Catal*, 2021, 11: 12052–12057
- 36 Reuter K, Scheffler M. *Appl Phys A*, 2004, 78: 793–798
- 37 Mavrikakis M, Doren DJ, Barteau MA. *J Phys Chem B*, 1998, 102: 394–399
- 38 Berlowitz P, Megiris C, Butt JB, Kung HH. *Langmuir*, 1985, 1: 206–212
- 39 Geerlings P, De Proft F, Langenaeker W. *Chem Rev*, 2003, 103: 1793–1874
- 40 Zhu L, Zhang W, Zhu J, Cheng D. *Appl Catal A-Gen*, 2017, 538: 27–36
- 41 Rovida G, Pratesi F, Maglietta M, Ferroni E. *J Vacuum Sci Tech*, 1972, 9: 796–799
- 42 Reichelt R, Günther S, Röbber M, Wintterlin J, Kubias B, Jakobi B, Schlögl R. *Phys Chem Chem Phys*, 2007, 9: 3590–3599
- 43 Bocquet ML, Michaelides A, Loffreda D, Sautet P, Alavi A, King DA. *J Am Chem Soc*, 2003, 125: 5620–5621
- 44 Li WX, Stampfl C, Scheffler M. *Phys Rev B*, 2003, 68: 165412
- 45 Schnadt J, Michaelides A, Knudsen J, Vang RT, Reuter K, Lægsgaard E, Scheffler M, Besenbacher F. *Phys Rev Lett*, 2006, 96: 146101
- 46 Schnadt J, Knudsen J, Hu XL, Michaelides A, Vang RT, Reuter K, Li Z, Lægsgaard E, Scheffler M, Besenbacher F. *Phys Rev B*, 2009, 80: 075424

- 47 Martin NM, Klacar S, Grönbeck H, Knudsen J, Schnadt J, Blomberg S, Gustafson J, Lundgren E. *J Phys Chem C*, 2014, 118: 15324–15331
- 48 van Hoof AJF, Filot IAW, Friedrich H, Hensen EJM. *ACS Catal*, 2018, 8: 11794–11800
- 49 Li WX, Stampfl C, Scheffler M. *Phys Rev Lett*, 2003, 90: 256102
- 50 Campbell C. *J Catal*, 1986, 99: 28–38
- 51 Carter EA, Goddard III WA. *Surf Sci*, 1989, 209: 243–289
- 52 Carter E. *J Catal*, 1988, 112: 80–92
- 53 Bukhtiyarov VI, Prosvirin IP, Kvon RI. *Surf Sci*, 1994, 320: L47–L50
- 54 Bukhtiyarov VI, Hävecker M, Kaichev VV, Knop-Gericke A, Mayer RW, Schlögl R. *Phys Rev B*, 2003, 67: 235422
- 55 Bukhtiyarov V, Nizovskii A, Bluhm H, Hävecker M, Kleimenov E, Knopgericke A, Schlögl R. *J Catal*, 2006, 238: 260–269
- 56 Rocha TCR, Hävecker M, Knop-Gericke A, Schlögl R. *J Catal*, 2014, 312: 12–16
- 57 Rocha TCR, Oestereich A, Demidov DV, Hävecker M, Zafeirotas S, Weinberg G, Bukhtiyarov VI, Knop-Gericke A, Schlögl R. *Phys Chem Chem Phys*, 2012, 14: 4554–4564
- 58 Backx C, De Groot CPM, Biloen P, Sachtler WMH. *Surf Sci*, 1983, 128: 81–103
- 59 Campbell CT. *Surf Sci*, 1985, 157: 43–60
- 60 Grant R. *J Catal*, 1985, 92: 364–375
- 61 Chen CT, Sviripa A, Verma S, Paolucci C, Flaherty DW. *ACS Catal*, 2025, 15: 1387–1398
- 62 Guo M, Dongfang N, Iannuzzi M, van Bokhoven JA, Artiglia L. *ACS Catal*, 2024, 14: 10234–10244
- 63 Xu Y, Greeley J, Mavrikakis M. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 12823–12827
- 64 Greeley J, Mavrikakis M. *J Phys Chem C*, 2007, 111: 7992–7999
- 65 Kokalj A, Gava P, de Gironcoli S, Baroni S. *J Phys Chem C*, 2008, 112: 1019–1027
- 66 Li WX, Stampfl C, Scheffler M. *Phys Rev B*, 2003, 67: 045408
- 67 Jones GS, Mavrikakis M, Barteau MA, Vohs JM. *J Am Chem Soc*, 1998, 120: 3196–3204
- 68 Linic S, Barteau MA. *J Am Chem Soc*, 2002, 124: 310–317
- 69 Linic S, Barteau MA. *J Am Chem Soc*, 2003, 125: 4034–4035
- 70 Bocquet ML, Loffreda D. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 17207–17215
- 71 Gao W, Zhao M, Jiang Q. *J Phys Chem C*, 2007, 111: 4042–4046
- 72 Özbek MO, Önal I, van Santen RA. *ChemCatChem*, 2011, 3: 150–153
- 73 Ozbek MO, Onal I, Van Santen RA. *J Phys-Condens Matter*, 2011, 23: 404202
- 74 Özbek MO, van Santen RA. *Catal Lett*, 2013, 143: 131–141
- 75 Grant RB, Lambert RM. *Langmuir*, 1985, 1: 29–33
- 76 Setiawan A, Pu T, Wachs IE, Rangarajan S. *ACS Catal*, 2024, 14: 17880–17892
- 77 Chen D, Shang C, Liu ZP. *J Chem Phys*, 2022, 156: 094104
- 78 Halim HH, Morikawa Y. *ACS Phys Chem Au*, 2022, 2: 430–447
- 79 Artrith N, Kolpak AM. *Nano Lett*, 2014, 14: 2670–2676
- 80 Weinreich J, Paleico ML, Behler J. *J Phys Chem C*, 2021, 125: 14897–14909
- 81 van den Reijen JE, Kanungo S, Welling TAJ, Versluijs-Helder M, Nijhuis TA, de Jong KP, de Jongh PE. *J Catal*, 2017, 356: 65–74
- 82 Iyer KR, Bhan A. *J Catal*, 2023, 420: 99–109
- 83 van Hoof AJF, Hermans EAR, van Bavel AP, Friedrich H, Hensen EJM. *ACS Catal*, 2019, 9: 9829–9839
- 84 Keijzer CJ, Smulders LCJ, Wezendonk D, de Rijk JW, de Jongh PE. *Catal Today*, 2024, 428: 114447
- 85 Lamothe M, Jones T, Plodinec M, Machoke A, Wrabetz S, Krämer M, Karpov A, Rosowski F, Piccinin S, Schlögl R, Frei E. *ChemCatChem*, 2020, 12: 2977–2988
- 86 Egelske BT, Xiong W, Zhou H, Monnier JR. *J Catal*, 2022, 410: 221–235
- 87 Christopher P, Linic S. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 11264–11265
- 88 Sangaru SS, Zhu H, Rosenfeld DC, Samal AK, Anjum D, Basset JM. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7: 28576–28584
- 89 Chen CJ, Harris JW, Bhan A. *Chem Eur J*, 2018, 24: 12405–12415
- 90 Kilty PA, Sachtler WMH. *Catal Rev*, 1974, 10: 1–16

- 91 Ramirez A, Hueso JL, Suarez H, Mallada R, Ibarra A, Irusta S, Santamaria J. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 11158–11161
- 92 Huš M, Hellman A. *J Catal*, 2018, 363: 18–25
- 93 van Hoof AJF, van der Poll RCJ, Friedrich H, Hensen EJM. *Appl Catal B-Environ*, 2020, 272: 118983
- 94 Iyer KR, Bhan A. *J Catal*, 2024, 436: 115583
- 95 Linic S, Barteau MA. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 8086–8087
- 96 Badani MV, Vannice MA. *Appl Catal A-Gen*, 2000, 204: 129–142
- 97 Zhu L, Xu H, Nan Y, Xie Y, Zhu J, Cheng D. *Appl Surf Sci*, 2019, 476: 115–122
- 98 Salaev MA. *Mol Catal*, 2021, 507: 111574
- 99 Chen BWJ, Wang B, Sullivan MB, Borgna A, Zhang J. *ACS Catal*, 2022, 12: 2540–2551
- 100 Diao W, DiGiulio CD, Schaal MT, Ma S, Monnier JR. *J Catal*, 2015, 322: 14–23
- 101 Xu H, Zhu L, Nan Y, Xie Y, Cheng D. *ACS Catal*, 2021, 11: 3371–3383
- 102 Miller JH, Joshi A, Li X, Bhan A. *J Catal*, 2020, 389: 714–720
- 103 Fotopoulos AP, Triantafyllidis KS. *Catal Today*, 2007, 127: 148–156
- 104 Fan Y, Wang F, Li R, Liu C, Fu Q. *ACS Catal*, 2023, 13: 2277–2285
- 105 Cheng S. *J Catal*, 1985, 94: 455–467
- 106 Yang H, Li G, Liu Q, Cheng H, Wang X, Cheng J, Jiang G, Zhang F, Zhang Z, Hao Z. *Angew Chem Int Ed*, 2024, 63: e202400627

Computationally-driven study of silver-based catalysts for ethylene epoxidation

Si-Rui Zhan, Xue-Qing Gong*

School of Chemistry and Chemical Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China

*Corresponding author (email: xqgong@sjtu.edu.cn)

Abstract: Silver-catalyzed ethylene epoxidation is the primary industrial route for producing ethylene oxide, yet balancing its activity and selectivity remains a classic challenge in the field. This review systematically summarizes recent progress in this reaction, adopting an atomic-scale perspective that integrates the latest findings from theoretical calculations and experimental characterizations. It critically analyzes the dynamic evolution and structure-activity relationships of various active oxygen species on the silver surface. Building on this, the core strategies for enhancing catalyst performance are outlined, including the tuning of Ag particle morphology and size, promoters, supports, and the reaction environment. Special emphasis is placed on how emerging computational methods, particularly machine learning, offer revolutionary tools for revealing real catalytic interfaces and exploring reaction networks. Finally, by discussing current challenges and future trends, this review aims to provide a comprehensive theoretical reference and forward-looking guidance for the understanding and rational design of higher-performance ethylene epoxidation catalysts.

Keywords: ethylene epoxidation, silver catalyst, theoretical calculation, machine learning, active oxygen species, structure-activity relationship

doi: [10.1360/SSC-2025-0187](https://doi.org/10.1360/SSC-2025-0187)