一种调控催化剂性能的新要素：金属—载体的晶面协同效应

张铁锐

(中国科学院理化技术研究所, 北京 100190)

催化工业是现代社会发展的重要基石之一。氧化物负载金属颗粒的多相催化体系在整个催化工业中具有重要的地位。在催化科学发展的初期,一般认为氧化物载体只起到简单的支撑、分散活性组分的作用,不会影响到金属催化剂的性能。但是随着研究的不断深入,人们逐渐意识到合适的载体能极大地增强负载催化剂的性能。特别是Tauster等¹于1978年提出“金属—载体强相互作用”(strong metal—support interaction)的概念之后,金属活性成分与载体之间的相互作用引起了越来越多的关注。

随着纳米科技的兴起,人们对各类具有特定暴露晶面的纳米晶体的制备及其催化应用也做了深入的研究,并取得了一系列研究成果。前人的大量研究表明,改变纳米粒子的形貌,即调控其暴露的晶面,是增强纳米材料催化性能的有效途径;这是因为催化过程都发生在材料的表面上,晶面的差异会影响其反应速率。例如,在氧的催化活化反应中,暴露(100)晶面的Pd立方体颗粒的催化性能远远高于暴露(111)晶面的Pd八面体颗粒^{2,3}。同样,在Au、Ag、Pt等贵金属材料以及TiO₂、CdS、BiOBr、Ag₃PO₄等半导体材料中,不同晶面也能够极大地影响纳米材料的催化活性⁴。在目前已知的金属-半导体复合体系中,大家基本上都着眼于寻找合适的组分或者单独调控某一种

组分的晶面,以期实现更高的催化活性、更高的催化选择性⁵,较少有人关注载体晶面和金属晶面之间有无相互作用。

最近,苏州大学功能纳米与软物质研究院张桥教授与林海平博士合作,以Pd-TiO₂复合材料为目标体系,分别从理论计算和实验角度对载体晶面与金属晶面之间的相互作用进行了研究⁶。该团队选择了Pd(100)和Pd(111)晶面作为典型的金属晶面,并选择了TiO₂(001)和TiO₂(101)晶面作为典型的半导体晶面。首先利用密度泛函理论(DFT)研究不同的TiO₂晶面与不同Pd晶面组合上的局域态密度(LDOS)和分子氧的吸附状态。LDOS模拟结果表明,在TiO₂(001)晶面上的Pd晶体比负载于TiO₂(101)表面的Pd晶体更为活泼;另一方面,在同一TiO₂的晶面上,Pd(100)则比Pd(111)表现出更高的活性。分子氧的活化模拟结果也表明,单线态分子氧(¹O₂)键长顺序为Pd(100)-TiO₂(001) > Pd(100)-TiO₂(101) > Pd(111)-TiO₂(001) > Pd(111)-TiO₂(101),表明Pd(100)-TiO₂(001)的复合体系具有最高的催化活性。在电子自旋共振(ESR)表征分子氧活化性能与光催化氧化葡萄糖的反应中,与理论预测结果一致,复合体系的催化性能与Pd晶面及TiO₂载体的晶面类型密切相关,且与TiO₂(001)晶面比例呈现明显的正相关关系。相关工作近期发表在*Nano Letters*上,题目为The synergy between metal facet

and oxide support facet for enhanced catalytic performance: the case of Pd-TiO₂。这一研究结果提出了一种调控催化剂性能的新要素：金属与载体的晶面协同效应，从而为设计具有更高催化性能的催化材料提供了一条新的思路。

References

- (1) Tauster, S.; Fung, S.; Garten, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100* (1), 170. doi: 10.1021/ja00469a029
- (2) Jin, M.; Zhang, H.; Xie, Z.; Xia, Y. *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5* (4), 6352. doi: 10.1039/c2ee02866b
- (3) Long, R.; Mao, K.; Ye, X.; Yan, W.; Huang, Y.; Wang, J.; Fu, Y.; Wang, X.; Wu, X.; Xie, Y.; Xiong, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (8), 3200. doi: 10.1021/ja311739v
- (4) Chiu, C. Y.; Chung, P. J.; Lao, K. U.; Liao, C. W.; Huang, M. H. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116* (44), 23757. doi: 10.1021/jp307768h
- (5) Long, R.; Mao, K.; Gong, M.; Zhou, S.; Hu, J.; Zhi, M.; You, Y.; Bai, S.; Jiang, J.; Zhang, Q.; Wu, X.; Xiong, Y. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53* (12), 3205. doi: 10.1002/anie.201309660
- (6) Cao, M. H.; Tang, Z. Y.; Liu, Q. P.; Xu, Y.; Chen, M.; Lin, H. P.; Li, Y. Y.; Gross, E.; Zhang, Q. *Nano Lett.* **2016**, *16* (8), 5298. doi: 10.1021/acs.nanolett.6b02662