[Highlight]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201801192

www.whxb.pku.edu.cn

Au 单原子的制备及其在 CO 氧化反应中荷电状态的表征

张涛

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, 辽宁 大连 116023

Preparing Au Single-Atoms and Unraveling Their Charge State during CO Oxidation

ZHANG Tao

State Key Laboratory of Catalysis, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, Liaoning Province, P. R. China.

Email: taozhang@dicp.ac.cn

(a) 单层 CuO 薄膜上制备的 Au 单原子 STM 图。(b) CO 分子在室温条件下与 Au 单原子近邻晶格氧形成的氧空穴 STM 图。(c) CO 氧化反应过程中 Au 4f 和 O 1s XPS 信号的变化, 其中通入 CO 为室温, 通入 O₂ 时温度为 400 K。(d) Au 单原子活化的 CO 氧化反应机理图。

一般来说, 相比传统催化剂, 高分散的纳米催化剂的活性大大增强, 而负载型金属催化剂分散的极限是金属以单原子的形式均匀分布在载体

上, 这不仅是负载型金属催化剂的理想状态, 而且也将催化科学带入到一个更小的研究尺度—单原子催化^{1,2}。单原子催化是多相催化领域的新概念,

现已成为催化领域新的前沿与热点之一。单原子催化剂兼具均相催化剂的“孤立活性位点”和多相催化剂“稳定易分离”的特点,因而有望开辟均相催化剂多相化的新途径,成为联结均相与多相催化的桥梁³。在传统催化中金(Au)为惰性金属,在高分散情况下则表现出特定反应的高活性^{4,5}。如何解释高分散 Au 的高活性来源也一直是催化领域的研究热点,其中 Au 的荷电状态受到广泛关注⁶,然而在反应过程中 Au 的荷电状态的变化还没有得到系统的研究。

最近,北京大学化学与分子工程学院吴凯教授课题组通过调控氧化物表面自由能的方法实现了 Au 单原子制备,并考察了其在一氧化碳(CO)氧化反应中荷电状态的演化过程及相应反应活性的变化。一般情况下金属相对于氧化物具有高表面自由能,于是在氧化物表面自由生长的金属会倾向于聚集。而当氧化物变为薄膜生长在块体金属表面时,氧化物表面受到块体金属电子效应的影响,其表面自由能也相应增大,于是此时沉积的金属就有可能处于高分散状态⁷。吴凯教授课题组使用在 Cu(110)单晶表面生长的单层 CuO 薄膜作为载体,在 0.05 单层覆盖度情况下得到了高分散高稳定性的 Au 单原子。该 Au 单原子在 400 K 温度条件下依旧稳定存在。该单原子制备方法简单易行,不需要通过吸附分子或者嵌入晶格来稳定单原子,是制备单原子模型催化剂的新思路。

使用该 Au 单原子作为模型催化剂,吴凯课题组系统考察了其在 CO 氧化反应中的机理。在反应前, Au 单原子为负电状态。主要途径是 CuO 中的近邻氧(O)离子将电子传递给 Au,从而活化了近邻 O 离子,同时负电状态的 Au 单原子有助于金属和 CO 间的 $d-\pi^*$ 反馈,从而得以活化吸附的 CO 分子。这样 CO 分子跟近邻 O 离子在室温条件下反应生成 CO₂ 分子,而 O 离子处产生 O 空穴。当反应发生后, Au 单原子则变为电中性,此时反应活性丧失。当使用 O₂ 在 400 K 修补晶格 O 缺陷

后, Au 单原子又变为负电状态,恢复了反应活性。由此构成一个完整的反应循环,遵从 MvK 反应机理。该研究利用了扫描隧道显微镜(STM)的超高空间分辨技术和 X 射线光电子能谱(XPS)的化学分辨能力,在原子尺度上清晰地表征了 Au 单原子和氧化物载体离子在反应过程中的荷电状态演化过程及其与反应活性的关联,这为解释高分散 Au 的高活性提供了重要依据。

该研究工作近期已在 *Journal of the American Chemical Society* 上在线发表⁸。该研究与中国科学院大连化学物理研究所杨学明院士,新加坡国立大学化学系陈伟教授,中国科学技术大学邵翔教授课题组合作完成。

References

- (1) Qiao, B.; Wang, A.; Yang, X.; Allard, L. F.; Jiang, Z.; Cui, Y.; Liu, J.; Li, J.; Zhang, T. *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 634. doi:10.1038/nchem.1095
- (2) Yang, X. F.; Wang, A.; Qiao, B.; Li, J.; Liu, J.; Zhang, T. *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 1740. doi:10.1021/ar300361m
- (3) Lang, R.; Li, T.; Matsumura, D.; Miao, S.; Ren, Y.; Cui, Y. T.; Tan, Y.; Qiao, B.; Li, L.; Wang, A.; *et al.* *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 16054. doi:10.1002/anie.201607885
- (4) Haruta, M.; Kobayashi, T.; Sano, H.; Yamada, N. *Chem. Lett.* **1987**, *2*, 405. doi: 10.1246/cl.1987.405
- (5) Hutchings, G. J.; Joffe, R. *Appl. Catal.* **1986**, *20*, 215. doi:10.1016/0166-9834(86)80017-3
- (6) Yoon, B.; Häkkinen, H.; Landman, U.; Wörz, A. S.; Antonietti, J. M.; Abbet, S.; Judai, K.; Heiz, U. *Science* **2005**, *307*, 403. doi:10.1126/science.1104168
- (7) Zhou, X.; Yang, W.; Chen, Q.; Geng, Z.; Shao, X.; Li, J.; Wang, Y.; Dai, D.; Chen, W.; Xu, G.; *et al.* *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 1709. doi:10.1021/acs.jpcc.5b11362
- (8) Zhou, X.; Shen, Q.; Yuan, K.; Yang, W.; Chen, Q.; Geng, Z.; Zhang, J.; Shao, X.; Chen, W.; Xu, G.; *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, doi:10.1021/jacs.7b10394