[Highlight]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201904063

www.whxb.pku.edu.cn

利用实验测量的金属 d 带电荷密度描述催化剂活性

申文杰

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

Experimentally Measurable Surface d Charge as a Descriptor for Catalytic Activity

SHEN Wenjie

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

Email: shen98@dicp.ac.cn.

Published online: April 17, 2019.

(a) AuPd 催化剂中连续调变的 Pd-Au 配位数; (b) Pd 表面 d 带电荷密度与催化活性的关系。

催化剂电子结构与反应活性的关联是催化理论发展的关键科学问题之一,也是精准设计和调控催化材料结构的科学基础¹⁻⁵。过渡金属表面 d 带能量(d -band center),可定性描述金属表面与反应物分子的相互作用过程^{6,7}。吸附物种的吸附热或速控步骤的反应热的变化,反映了吸附质与催化剂表面之间结合能的变化^{7,8},作为标识反应速率的描述符,在若干个简单反应中得到了验证¹。但此类描述符还难以用于复杂的催化反应体系;同时基于理论计算的“描述符”难于被实验定量测量。

上海师范大学万颖教授课题组利用原子组成可调的金钯合金,实验测量了金属表面 d 带电荷密度(d 带电子得失数),并用于描述苯甲醇氧化反

应中反应物活化过程的熵变(活化熵, ΔS^{0*})和转化频率(TOF)。该研究工作近期发表在 *Nature Communications* 上⁹。

在 fcc 过渡金属合金中,具有高态密度的 e_g 能级比 t_{2g} 更容易被 IB 金属的 s 电子填充;完全填充 d 能带会导致电子结构发生显著变化¹⁰。该工作通过改变 AuPd 纳米粒子(3 nm)中 Au 和 Pd 含量,实现了 Pd-Au 配位数由 0–8 的精确调控。利用 XPS 和 XANES 测量了 Pd 位点上 d 带和非 d 带(sp , 主要是 s)电荷密度。发现 Pd 表面 d 带电荷密度与 ΔS^{0*} 和 TOF_{Pd} 之间具有很好的正依存关系,阐明了杂化轨道中未参与金属键的 d 轨道对吸附络合物稳定化能和催化活性的决定性影响。

d 带电荷密度作为实验测量的活性描述符,为

提出便于实施的催化剂理性设计原则和拓展金属催化理论提供基础。

References

- (1) Nørskov, J. K.; Bligaard, T.; Rossmeisl, J.; Christensen, C. H. *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 37. doi: 10.1038/nchem.121
- (2) Greiner, M. T.; Jones, T. E.; Beeg, S.; Zwiener, L.; Scherzer, M.; Girgsdies, F.; Piccinin, S.; Armbrüster, M.; Knop-Gericke, A.; Schlögl, R. *Nat. Chem.* **2018**, *10*, 1008. doi: 10.1038/s41557-018-0125-5
- (3) Lykhach, Y.; Kozlov, S. M.; Skála, T.; Tovt, A.; Stetsovych, V.; Tsud, N.; Dvořák, F.; Johánek, V.; Neitzel, A.; Mysliveček, J.; *et al.* *Nat. Mater.* **2016**, *15*, 284. doi: 10.1038/nmat4500
- (4) Lu, Q.; Hutchings, G. S.; Yu, W.; Zhou, Y.; Forest, R. V.; Tao, R.; Rosen, J.; Yonemoto, B. T.; Cao, Z.; Zheng, H.; *et al.* *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 6567. doi: 10.1038/ncomms7567
- (5) Suntivich, J.; May, K. J.; Gasteiger, H. A.; Goodenough, J. B.; Shao-Horn, Y. *Science* **2011**, *334*, 1383. doi: 10.1126/science.1212858
- (6) B. Hammer.; Nørskov, J. K. *Nature* **1995**, *376*, 238. doi: 10.1038/376238a0
- (7) Xin, H.; Vojvodic, A.; Voss, J.; Nørskov, J. K.; Abild-Pedersen, F. *Phys. Rev. B* **2014**, *89*, 115114. doi: 10.1103/PhysRevB.89.115114.
- (8) Chen, J. F.; Mao, Y.; Wang, H. F.; Hu, P. *ACS Catal.* **2019**, *9*, 2633. doi: 10.1021/acscatal.8b04896
- (9) Zhu, X.; Guo, Q.; Sun, Y.; Chen, S.; Wang, J.; Wu, M.; Fu, W.; Tang, Y.; Duan, X.; Chen, D.; *et al.* *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 1428. doi: 10.1038/s41467-019-09421-5
- (10) Wise, H. J. *Catal.* **1968**, *10*, 69. doi: 10.1016/0021-9517(68)024-8