
中国科大揭示金属纳米催化剂尺寸效应

作者：writer 来源：中国科学院

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/3757.html>

本文仅供学习交流之用，版权归原作者所有，请勿用于商业用途！

中国科大揭示金属纳米催化剂尺寸效应。金属纳米颗粒的尺寸效应对负载型金属纳米材料的催化活性和选择性有重要影响。从几何结构上看，随着金属颗粒尺寸的减小，低配位原子逐步暴露且比例渐渐升高，显著改变催化材料活性中心的结构和比例。从电子结构上看，金属颗粒的电子能级也因量子尺寸效应发生显著改变，极大地影响催化材料和反应物之间的轨道杂化和电荷转移。由于金属纳米催化颗粒的几何结构和电子结构随其尺寸同步改变，使得人们无法有效区分两种结构效应对催化反应活性、选择性的贡献以及对尺寸的依赖关系。如何揭示金属催化剂尺寸效应的内在本质，打破几何结构效应和电子结构效应与颗粒尺寸的强大关联性，进而优化设计性能更好的催化剂，是目前多相催化领域的一大挑战。

针对这一问题，中国科学技术大学教授路军岭课题组和李微雪课题组展开实验和理论合作研究，首次揭示了金属纳米催化剂中几何效应和电子效应各自对催化反应随尺寸变化的调变规律，创造性地提出一种拆分离金属颗粒几何效应和电子效应的策略——金属纳米颗粒的“氧化物选择性包裹”。在具有重要应用背景的Pd催化苯甲醇选择性氧化到苯甲醛反应中，实现了高活性和高选择性转化。相关研究结果以Disentangling the size-dependent geometric and electronic effects of palladium nanocatalysts beyond selectivity为题，发表在国际期刊《科学进展》上(Science Advances,2019, 5, eaat6413)。

醛类化合物是合成精细化学品的关键中间体。醇选择性氧化制醛是重要的基本化工过程。路军岭课题组系统研究了苯甲醇选择性氧化反应中金属Pd催化剂的尺寸效应，发现Pd颗粒的催化活性和选择性随颗粒尺寸均呈“火山型”变化趋势(图1A,B)：在大尺寸时，虽然选择性高，但比活性较差;在4nm处，虽然比活性较高，但选择性较差;而在小纳米尺寸时，虽然选择性较高，但比活性较差。为了剥离几何效应对此变化趋势的贡献，该课题组基于原子层沉积(ALD)技术，利用Al₂O₃和FeO_x分别选择性地包裹Pd颗粒的低配位和高配位原子(图1C,D)，在不改变颗粒尺寸和电子结构情况下，实现了对Pd颗粒暴露原子的低配位/高配位比例的精准调控，为研究几何效应对催化反应的单独贡献奠定了基础。基于该策略，研究团队发现当催化剂尺寸大于4nm时，几何效应占主导地位：尺寸越大，低配位原子比例越低，选择性越好;当催化剂尺寸小于4nm时，尽管低配位原子比例越来越高，但选择性却越来越好，光电子能谱(XPS)数据表明Pd的电子结构发生显著变化，预示着电子效应可能反转了选择性的变化趋势。

为了理解实验中观测的催化反应活性和选择性随尺寸变化的双火山曲线变化规律，李微雪课题组展开了第一性原理的理论计算研究。在理论上首次发现在大尺寸Pd催化苯甲醇选择性氧化中，高低配位Pd表面上活性氢物种的氧化与加氢两个反应路径的竞争是几何效应产生的关键：高配位Pd原子处的活性氢物种容易与表面羟基反应生成水，有助于苯甲醛的产生;相反，低配位Pd原子处的活性氢物种更容易对苯甲基加氢，从而有助于甲苯的生成。该结果揭示了实验上观测大尺

寸几何效应产生的微观机制。基于不同尺寸的Pd团簇模型(图2)，计算发现由于电子效应导致Pd的功函数随粒径减小逐步降低，和实验上观测到的光电子能谱数据变化规律一致，Pd颗粒和反应物中间体之间有更多的电荷转移，形成更强的化学键，从而降低了反应活性，使得加氢到甲苯变难，苯甲醛选择性提高。这一结果从微观上证明了在小纳米粒子时确实是电子效应反转了选择性随尺寸的变化规律。

综上所述，研究人员发现在较大(>4nm)和较小(<4nm)的颗粒上，几何效应和电子效应分别控制主导反应的性能，从而使催化反应的选择性和活性都随颗粒尺寸呈“火山型”变化趋势。在此基础上，通过“氧化物选择性包裹”4nm颗粒的低配位原子，有效抑制了副反应的发生，获得高比质量活性和高选择性的催化剂(图1)。该工作提出的“氧化物选择性包裹”金属纳米颗粒的策略，不但能够有效拆分剥离金属颗粒的几何和电子效应，而且打破了催化性能随颗粒尺寸变化的“火山型”曲线。该策略为理解催化反应中的几何效应和电子效应提供了有效手段，并且为设计高活性、高选择性的金属催化剂提供重要指导。

论文第一作者是中国科大化学与材料科学学院博士生王恒伟和美国韦恩州立大学博士顾向奎。通讯作者路军岭和李微雪共同指导了该研究。该项研究得到国家自然科学基金面上项目、国家自然科学基金重大研究计划、国家重点研发计划、中科院创新群体、中科院前沿重点研究课题、中央高校基本科研业务费、马克思-普朗克伙伴小组等资助。

论文链接

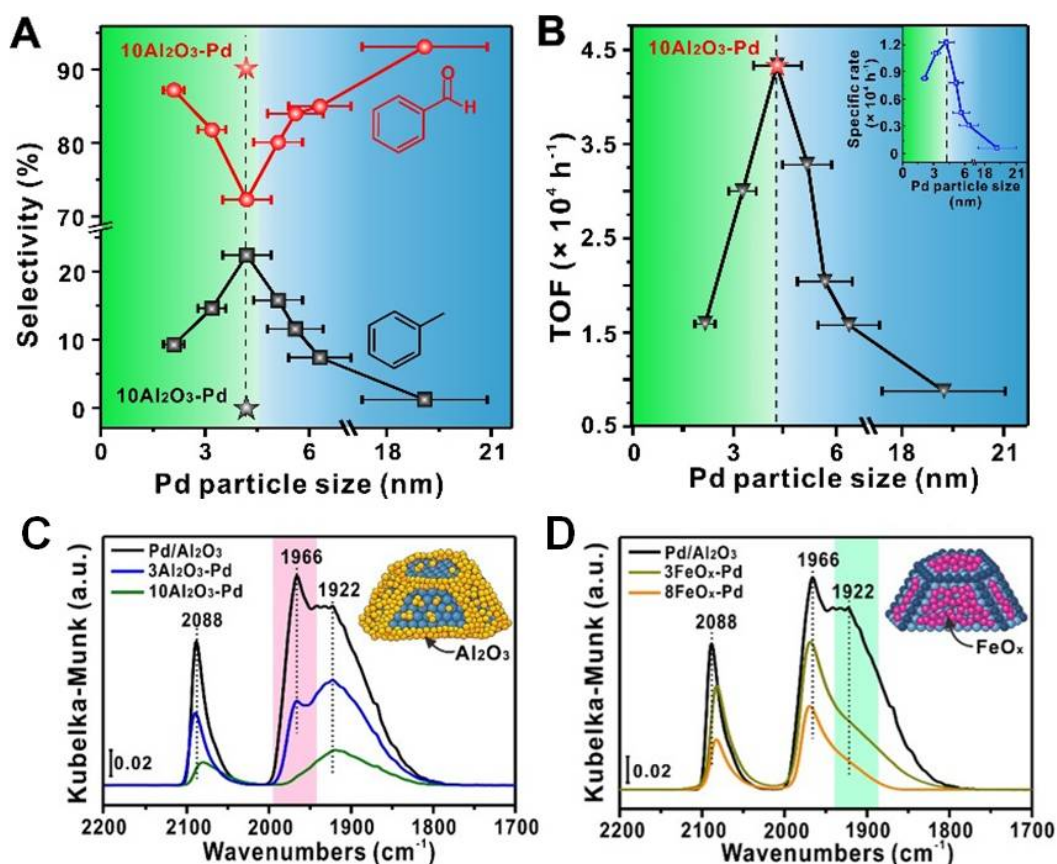


图1：苯甲醇氧化反应中催化选择性(A)和活性(B)随Pd粒径的变化关系。Al₂O₃(C)和FeO_x(D)两种氧化物包裹的Pd/Al₂O₃催化剂的漫反射红外CO吸附谱。

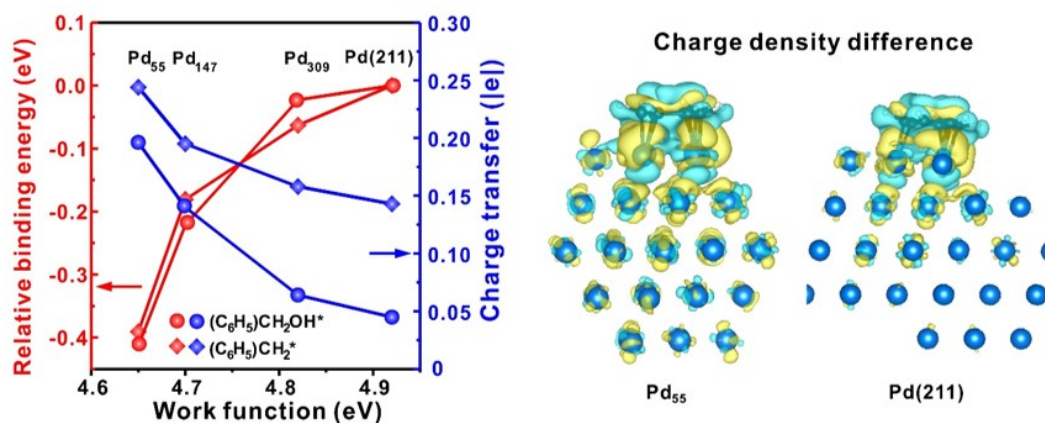


图2：苯甲醇、苯甲基在不同尺寸Pd团簇表面的吸附能和电子转移情况。

更多 科学进展 请访问 <https://www.iikx.com/news/progress/>

本文版权归原作者所有，请勿用于商业用途，[爱科学iikx.com](https://www.iikx.com)转发