



催化表面化学

黄伟新*

中国科学技术大学化学物理系, 合肥微尺度物质科学国家研究中心, 合肥 230026

*通讯作者, E-mail: huangwx@ustc.edu.cn

收稿日期: 2018-02-28; 接受日期: 2018-05-11; 网络版发表日期: 2018-08-07

国家重点研发计划(编号: 2017YFB0602205)、国家自然科学基金(编号: 21525313)、教育部长江学者奖励计划、教育部中央高校基本科研业务费(编号: WK2060030017)、教育部苏州纳米科技协同创新中心资助项目

摘要 催化表面化学是表面科学和催化科学的交叉研究领域, 主要是通过固体表面化学研究在原子分子层次理解固体表面催化作用机制和建立催化剂结构-性能关系. 由于固体表面结构的复杂性和不均一性, 催化表面化学研究具有极大的挑战性. 本文介绍了基于“从单晶到纳米晶模型催化体系”开展催化表面化学研究的创新研究思路, 并综述了基于该研究思路取得的催化表面化学系列研究进展, 包括建立了氧缺陷控制氧化物表面羟基反应性能的概念, 揭示了氧化物催化作用的晶面效应, 阐述了金催化作用的结构敏感性. “从单晶到纳米晶模型催化体系”催化表面化学研究有望实现“从原子分子水平的基础理解到高效催化剂的设计合成”这一多相催化基础研究目标.

关键词 多相催化, 表面化学, 模型催化剂, 结构-性能关系, 反应机理

1 引言

催化剂能够加速化学反应达到反应平衡(催化剂活性), 或者在竞争化学反应体系中选择性加速目标化学反应到达反应平衡(催化剂选择性), 但自身在化学反应前后不发生化学变化(催化剂稳定性). 催化科学与技术已经在化工、能源和环境等领域发挥着巨大的作用, 还将是战胜社会可持续发展面临的资源匮乏和环境保护等挑战的关键科学与技术之一. 创制高活性、高选择性和高稳定性催化剂和发展相应催化反应工程是催化科学与技术的核心.

在原子分子层次理解催化剂作用机制和建立催化剂结构-性能关系对于高效催化剂创制具有重要的指

导意义. 固体催化剂催化性能源于固体表面原子配位的不饱和性, 从而固体表面能够吸附并活化周围环境中的分子. 如图1所示, 在催化反应过程中, 固体催化剂表面吸附活化至少一种反应物分子, 其后吸附活化的反应物分子在固体催化剂表面进行化学反应, 经过中间物种生成吸附产物, 最终吸附产物从固体表面脱附, 生成产物分子, 同时固体催化剂表面恢复至初始状态, 从而完成固体表面反应循环. 催化反应路径中吸附、表面反应、脱附等基元步骤活化能均远低于对应非催化反应路径活化能, 从而催化反应速率远大于非催化反应速率. 因此, 催化基础研究与表面科学研究密不可分^[1]. 催化表面化学就是表面科学和催化科学的交叉研究领域, 利用固体表面化学研究方法系统

引用格式: Huang W. Surface chemistry of solid catalysts. *Sci Sin Chim*, 2018, 48: 1076–1093, doi: [10.1360/N032018-00033](https://doi.org/10.1360/N032018-00033)

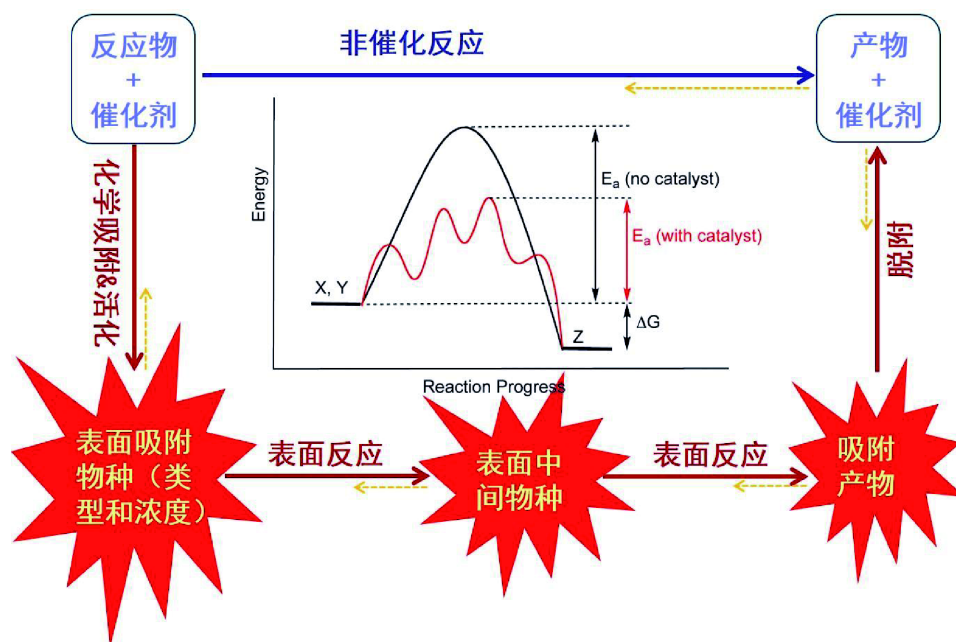


图 1 固体表面催化反应原理示意图. 黄色虚线表示逆反应(网络版彩图)

Figure 1 Schematic illustration of catalysis principle on solid surfaces. Yellow dot lines indicates reverse reactions (color online).

研究分子在固体催化剂表面吸附/反应/脱附等行为与表面结构之间的关系和固体催化剂表面催化反应基元步骤, 力图在原子分子层次理解固体表面催化作用机制, 并建立催化剂结构-性能关系^[2].

我们通常定义固体催化剂表面实施催化作用的最小有效结构单元为“活性位”^[3]. 反应物分子在活性位上进行表面催化反应循环, 生成产物分子, 因此固体催化剂的活性位结构和活性位密度决定其催化性能(图2). 需要指出的是, 固体催化剂活性位结构不仅取决于固体催化剂结构, 而且取决于催化反应涉及的反应物分子和产物分子. 活性位结构影响反应物分子活化方式和表面反应活化能, 而活性位密度影响表面反应指前因子. 基于固体催化剂活性位, 催化表面化学研究的主要内容之一就是明确多相催化反应固体催化剂活性位结构和理解活性位催化反应物分子转化机制. 同时, 为了能够指导高效催化剂创制, 催化表面化学的另一主要研究内容就是理解催化剂宏观结构对活性位结构/密度的影响.

如图2所示, 影响活性位结构的固体微观结构因素主要是固体表面电子结构、固体表面几何结构和固体表面界面结构(多组分活性位); 影响活性位结构的固体颗粒宏观结构因素主要是固体颗粒表面组成、固体颗

粒形貌和表面晶相以及固体颗粒尺寸. 固体颗粒表面组成主要影响固体表面电子结构, 同时多组分固体颗粒表面不同组分通过界面相互作用影响固体表面界面结构、电子结构和几何结构. 固体颗粒形貌和表面晶相共同决定了固体表面原子配位结构, 从而影响固体表面几何结构; 对于晶态固体颗粒, 其形貌和表面晶相共同决定了颗粒表面暴露的晶面, 从而影响固体表面几何结构. 固体颗粒尺寸在宏观量子尺寸效应^[4]内会显著影响固体表面电子结构; 同时降低固体颗粒尺寸能够提高其分散度, 通常会增加活性位密度.

值得指出的是, 催化剂宏观结构因素之间会相互影响. 例如, 固体颗粒尺寸的改变通常会伴随着颗粒形貌, 甚至颗粒表面晶相的变化; 氧化物表面组成包括正负离子, 其晶粒形貌的改变导致暴露晶面的变化, 也会影响到表面组成; 同时多组分固体颗粒尺寸、形貌和表面晶相的改变均有可能导致其表面组成的变化.

2 催化表面化学研究的挑战和机遇

催化表面化学研究具有极大的挑战性. 挑战之一是催化表面化学的研究方法. 固体表面组成和结构决

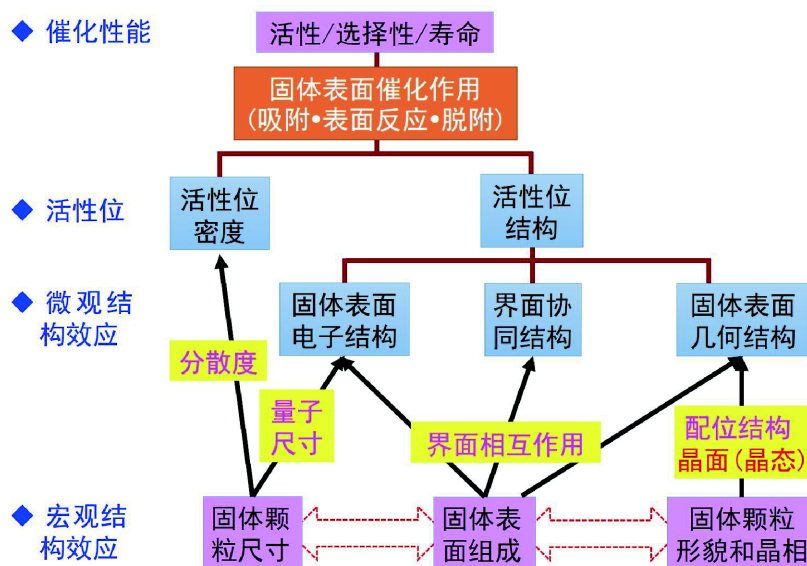


图2 固体催化剂催化性能-活性位-微观结构-宏观结构关系的示意图(网络版彩图)

Figure 2 Schematic illustration of catalytic performance-active site-microscopic structure-macroscopic structure relation of solid catalysts (color online).

定其催化性能, 因此催化表面化学研究需要表面灵敏的组成和结构表征技术, 主要是基于电子检测的谱学和成像技术和基于探针分子吸附的谱学和成像技术^[5]. 基于电子/离子检测的谱学和成像技术通常需要高真空环境. 催化反应气氛是常压和高压, 并且不同于固体催化剂制备过程中的环境气氛. 在催化反应过程中, 固体催化剂, 特别是催化剂表面, 通常会发生重构现象形成在催化反应气氛中的热力学稳定组成和结构^[6]. 因此, 在高真空环境中表征的固体催化剂的表面组成和结构往往不适用于催化反应过程中固体催化剂的表面组成和结构. 催化反应过程中固体催化剂的表面组成和结构的原位表征目前仍具有极大的挑战性.

催化表面化学研究的挑战之二是固体催化剂表面组成和结构的复杂性和不均一性. 传统催化剂的制备方法, 如浸渍法、共沉淀法和沉淀沉积法获得的固体催化剂中催化剂颗粒具有较广的尺寸和形貌分布, 颗粒表面暴露多种不同的晶面, 暴露晶面上具有不同类型的表面缺陷结构(图3). 除了晶面原子, 催化剂颗粒表面还暴露低配位的边位原子和角位原子. 因此, 固体催化剂表面同时共存多种具有不同配位结构的表面原子. 即使我们能够表征清楚固体催化剂表面组成和结构, 也能够表征清楚其催化性能, 但在多种配位结构表面原子共存的固体催化剂中确定其活性位结构和

建立结构-性能关系具有极大的挑战性.

针对固体催化剂表面组成和结构复杂以及不均一的特点, 催化表面化学采取的策略是以具有均一表面组成和结构的材料作为模型催化剂. 模型催化剂体系催化表面化学研究能够给出明确的活性位结构和活性位催化反应物分子转化机制. 传统模型催化剂是单晶和单晶薄膜(图4). 基于单晶和单晶薄膜模型催化剂与基于电子检测的谱学和成像技术相结合是催化表面化学研究的传统主流策略, 其研究结果极大加深了对相关催化反应体系催化基础和催化剂晶面效应的理解^[7]. 在此基础上, 为在单晶和单晶薄膜模型催化剂体系引入尺寸效应和界面效应, 通过在单晶和单晶薄膜模型催化剂表面控制生长纳米颗粒而发展出结构更为复杂的纳米颗粒/单晶和单晶薄膜模型催化剂体系^[8,9]. 需要指出的是, 如果生长的纳米颗粒表面组成和结构不均一, 纳米颗粒/单晶和单晶薄膜模型催化剂体系也面临表面组成和结构复杂以及不均一的问题, 虽然与固体粉末催化剂相比, 这个问题的复杂性有一定程度的降低.

基于单晶和单晶薄膜模型催化剂的催化表面研究取得了巨大的成功, 但其结构特征和工作压力与工作压力催化剂结构特征和工作压力之间存在显著的差距(材料鸿沟和压力鸿沟), 导致研究结果有时不能简单地推

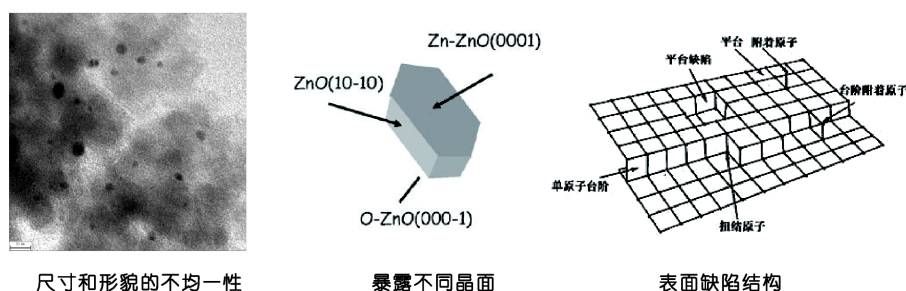


图 3 固体催化剂结构复杂性和不均一性示意图

Figure 3 Schematic illustration of structural complexity and heterogeneity of solid catalysts.

		形貌/晶面 效应	尺寸 效应	界面 效应	工作压力
单晶模型 催化剂	单晶和单晶 薄膜	☑	☒	☒	超高真空~ 10 ⁻² 大气压
	纳米颗粒/ 单晶或单晶 薄膜	☑	☑	☑	超高真空~ 10 ⁻² 大气压
纳米晶模 型催化剂	结构均一纳 米晶	☑	☑	☒	超高真空~ 高压
	结构均一纳 米复合材料	☑	☑	☑	超高真空~ 高压
粉末催化剂		☑	☑	☑	超高真空~ 高压

图 4 不同层次模型的催化剂示意图(网络版彩图)

Figure 4 Schematic illustration of model catalysts at different levels (color online).

广到工作催化反应体系。材料鸿沟主要包括以下三个方面: (1) 基于单晶和单晶薄膜模型催化剂不能充分体现工作催化剂结构特征中的尺寸效应和界面效应, 导致工作催化反应体系中的现象不能在单晶和单晶薄膜模型催化剂中体现出来, 如催化剂颗粒尺寸对催化剂重构现象的影响; (2) 基于单晶和单晶薄膜模型催化剂不能充分体现工作催化剂单个纳米颗粒暴露相邻晶面由于催化性能不同而发生的表面物种扩散-反应耦合现象^[10-13]。该现象会显著影响催化反应动力学行为; (3) 基于单晶和单晶薄膜模型催化剂通常具有很小的比表面, 不易于进行催化性能表征, 因此基于单晶和单晶薄膜模型催化剂非常适合于表面结构和表面反应基元步骤研究, 但不适合于催化性能研究。压力鸿沟是指基于单晶和单晶薄膜模型催化剂工作压力与工作催化剂反应压力之间存在显著的差异。压力鸿沟通

常导致以下两个问题。(1) 基于单晶和单晶薄膜模型催化剂不能充分体现工作催化反应体系常发生的表面重构现象。表面重构可以看成是催化剂表面与反应气氛之间的表面化学反应, 显然该表面化学反应进度依赖于反应气氛压力。(2) 基于单晶和单晶薄膜模型催化剂有可能不能全面体现工作催化剂表面可逆吸附物种在催化反应中的作用。催化剂表面可逆吸附物种浓度受气相压力影响巨大, 因此气相压力的降低会显著降低基于单晶和单晶薄膜模型催化剂可逆吸附物种表面浓度, 经常低于表面研究方法的检测限。基于单晶和单晶薄膜模型催化剂研究通常通过降低温度将可逆吸附物种转化为不可逆吸附物种来开展研究, 但低温模型催化剂研究结果显然会与高温工作催化反应体系之间存在差异。因此如何保持模型催化剂表面结构均一的特点来开展尽可能接近工作催化反应体系的催化表

面化学研究是一个挑战, 其关键就在于探索新模型催化剂体系。

与催化表面化学研究相关的研究领域发展迅速。首先, 基于激光、同步辐射和中子源的高能量/空间/时间分辨结构表征技术和能够实现原子分辨的电子显微镜表征技术为粉末材料的结构表征提供了强大的工具, 同时在工作催化反应体系开展原位动态表征的结构表征技术也在快速发展中^[14]。其次, 理论计算化学发展迅速, 已经有能力可靠处理多相催化反应复杂体系^[15]。再者, 纳米结构材料可控合成技术发展迅速, 能够对组成、尺寸和形貌等结构因素进行系统调控^[16]。这些进展为催化表面化学研究带来了新机遇。原位动态表征技术能够确定催化反应条件下催化剂的表面组成, 可以构筑对应于催化反应条件下催化剂表面组成的基于单晶和单晶薄膜模型的催化剂体系, 从而可以在一定程度上克服材料鸿沟和压力鸿沟。组成、尺寸和形貌可控的纳米结构材料给多相催化研究提供了全新的催化材料体系^[17,18]。同时, 小尺寸纳米颗粒表面原子占全部原子的比例很高, 其结构表征结果在很大程度上反映的是表面结构信息, 因此小尺寸纳米颗粒表面结构研究不受限于传统表面结构研究方法。这极大增强了开展相关催化表面化学研究的能力。例如, 表征体相原子电子结构和局域配位结构的X射线吸收技术在小尺寸纳米颗粒表面原子电子结构和局域配位结构表征中发挥着关键作用。

3 “从单晶到纳米晶模型催化体系”催化表面化学的研究思路

针对基于单晶和单晶薄膜模型催化剂催化表面化学研究结果与工作催化剂之间存在的材料鸿沟和压力鸿沟问题, 同时结合纳米结构材料可控合成和粉末材料结构表征技术的巨大进展, 我们认为结构均一纳米晶材料, 包括纳米晶和复合纳米晶, 能够作为一类全新模型催化剂体系来开展催化表面化学研究(图4)^[2,19-26]。首先, 结构均一纳米晶材料满足模型催化材料的基本要求, 即具有均一表面组成和结构。其次, 纳米晶材料能够体现影响材料催化性能的全部结构因素。基于Wulff构造原理^[27], 纳米晶形貌与其表面暴露晶面紧密相关。对于立方晶系纳米晶材料, 立方体暴露6个{100}晶面, 正八面体暴露8个{111}晶面, 菱形十二

面体暴露12个{110}晶面。因此形貌均一纳米晶材料能够有效用于材料催化性能晶面效应研究。再者, 纳米晶材料是固体粉末, 能够在与工作催化剂完全一致的反应条件下开展催化表面化学研究。最后, 纳米晶材料具有足够的比表面, 能够表现出稳定可靠的催化性能。从结构复杂性来讲, 基于纳米晶模型催化剂比基于单晶和单晶薄膜模型催化剂复杂, 但远比工作催化剂简单。同时基于纳米晶模型催化剂的结构特征和工作压力与工作催化剂结构特征和工作压力之间完全一致。因此基于纳米晶模型催化剂能够有效桥连基于单晶和单晶薄膜模型催化剂和工作催化剂, 克服基于单晶和单晶薄膜模型催化剂催化表面化学研究结果与工作催化剂之间长期存在的材料鸿沟和压力鸿沟问题。

基于上述认识, 我们提出了基于“从单晶到纳米晶模型催化体系”开展催化表面化学研究的学术思路和研究目标(图5)。对于目标催化剂体系, 我们系统构筑了对应的基于单晶模型催化剂体系、基于纳米晶模型催化剂体系和具有明确结构的粉末催化剂, 充分发挥不同层次模型催化剂优势开展催化表面化学研究, 以催化剂表面吸附物种及其反应性能来关联不同层次模型催化剂催化表面化学研究结果, 从而全面系统地理解工作催化反应体系催化表面化学, 为高效催化剂结构设计提供理论指导。我们基于该学术思路在氧化物催化表面化学、金催化表面化学和碳链增长反应体系催化表面化学等重要多相催化反应体系开展了系统实践, 建立了氧化物表面氧缺陷控制表面羟基反应性能的概念, 揭示了氧化物催化作用的晶面效应, 阐述了金催化作用的结构敏感性。我们的研究进展之前已在本刊中做过部分介绍^[2], 本文重点介绍了近期获得的系统研究结果。

4 氧化物表面氧缺陷控制表面羟基反应性能

氧化物作为催化剂和催化剂载体广泛应用, 影响其催化性能的主要结构因素包括表面暴露晶面(影响表面组成和结构)、氧缺陷和表面羟基等。氧化物表面氧缺陷和羟基的控制制备是研究其对氧化物催化表面化学影响的难点所在。针对该科学问题, 我们构筑了从单晶到纳米晶的氧化物模型催化体系, 发展了超高真空条件下利用气相原子氢在氧化物单晶和单晶薄膜模

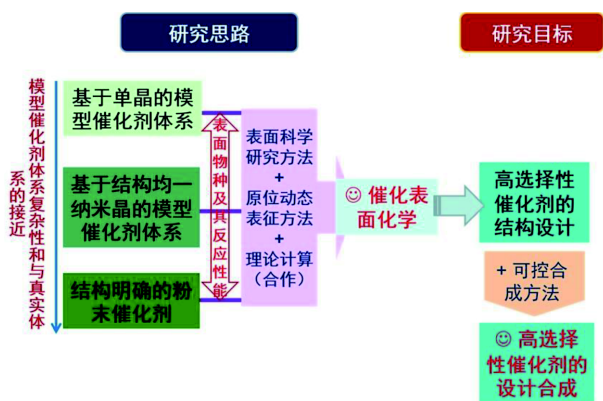


图 5 “从单晶到纳米晶模型催化体系”催化表面化学研究的学术思路和研究目标(网络版彩图)

Figure 5 Approach and target of catalytic surface chemistry studies based on model catalysts from single crystals to nanocrystals (color online).

型催化剂表面控制制备羟基和氧缺陷的方法, 从而系统研究了具有不同氧缺陷浓度的氧化物表面羟基反应性能, 建立了氧缺陷控制氧化物表面羟基反应性能的概念。

利用Pt(111)表面生长FeO(111)单层结构中表面氧缺陷能够稳定存在的特点, 我们通过气相原子氢控制制备了具有不同浓度氧缺陷的FeO(111)单层薄膜表面, 观察到氧缺陷浓度控制FeO(111)单层薄膜表面水和表面羟基的反应性能(图6)^[28,29]。羟基在计量比表面反应选择性生成H₂O; 随着表面氧缺陷浓度的增加, 表面羟基生成水的反应受到抑制, 而生成H₂的选择性提高, FeO_{0.75}(111)表面羟基选择性反应生成H₂。

水在计量比FeO(111)单层薄膜表面发生可逆分子吸附, 而在缺陷FeO(111)单层薄膜表面水发生不可逆

解离吸附, 并且观察到水合质子物种的生成和低温分解生成氢气, 提出氧化物薄膜表面氧缺陷诱导低温水分解生成氢气的新反应机理^[30]。

在 α -Fe₂O₃(0001)/Pt(111)、Fe₃O₄(111)/Pt(111)和CeO₂(111)/Cu(111)多层单晶薄膜表面以及金红石相TiO₂(110)单晶表面, 我们利用相同的气相原子氢策略, 也观察到表面氧缺陷控制氧化物表面羟基和水反应性能的现象^[31~35]。这些氧化物多层单晶薄膜和单晶体系存在显著的表面氧缺陷向体相扩散的现象, 从而在一定程度上削弱了表面氧缺陷对氧化物表面羟基和水反应性能控制作用的体现。这些结果同时证实了表面氧缺陷对氧化物表面羟基和水反应性能的影响是一种局域效应, 也表明了我们选择FeO_x(111)/Pt(111)单层薄膜模型催化剂为第一个体系来研究表面氧缺陷对氧化物表面羟基反应性能影响的正确性。

以暴露{100}面的CeO₂立方体、暴露{111}面的CeO₂正八面体和主要暴露{110}+{100}面的CeO₂纳米棒为模型催化剂, 我们利用H₂恒温还原的方法控制制备氧缺陷和表面羟基, 也观察到表面氧缺陷控制氧化物表面羟基和水反应性能的现象(图7)^[36]。还原CeO₂纳米棒和立方体暴露空气后发生显著的颜色变化, 对应于表面氧化反应的发生, 说明CeO₂纳米棒和立方体主要是表面还原; 还原CeO₂正八面体暴露空气后颜色基本不变, 表明其氧缺陷主要位于体相。在具有相近的氧缺陷浓度时, 具有表面氧缺陷的还原CeO₂纳米棒和CeO₂立方体表面羟基反应同时生成水和氢气, 而主要具有体相氧缺陷的还原CeO₂正八面体表面羟基反应选择性生成水。这些现象进一步证实了表面氧缺陷对氧化物表面羟基和水反应性能的影响是一种局域

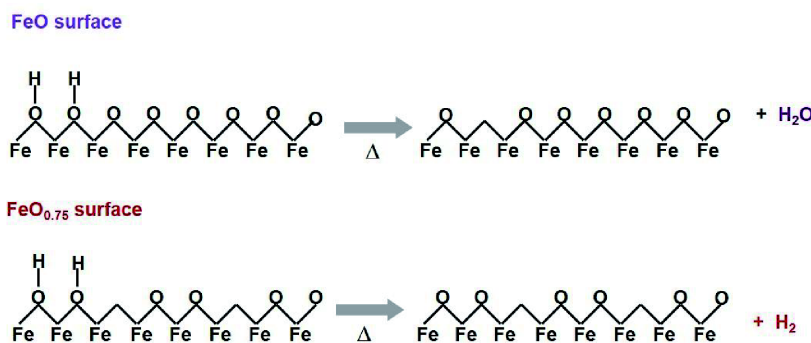


图 6 氧缺陷控制FeO_x(111)/Pt(111)单层薄膜表面羟基反应性能示意图^[29](网络版彩图)

Figure 6 Schematic illustration of oxygen vacancy-controlled reactivity of hydroxyl groups on FeO_x(111)/Pt(111) model surfaces ^[29] (color online).

效应。

氧化物表面羟基也可以和表面其他共吸附物种发生化学反应。在FeO(111)/Pt(111)倒载模型催化剂体系(图8), 我们观察到FeO表面羟基与Pt表面吸附CO在Pt-FeO界面反应生成CO₂, 给出了氧化物表面羟基氧化CO反应机制的直接实验证据^[37]。同时, 该反应机制也受到FeO氧缺陷浓度控制^[38]: 计量比FeO(111)单层岛表面羟基优先与Pt表面吸附氢原子发生界面反应生成水, 随表面氧缺陷浓度的增加, 如在FeO_{0.75}(111)单层岛表面该界面反应受到抑制, 从而打开表面羟基与Pt表面吸附CO发生界面反应生成CO₂的界面反应通道。

利用同位素标记技术, 我们证实了相同反应条件下FeO的晶格氧自身不能与CO反应生成CO₂, 而表面

羟基的形成能够活化FeO晶格氧与CO反应生成CO₂^[39,40], 并且Pt表面吸附氢原子能够溢流至Pt-FeO界面形成更多的FeO表面羟基, 从而促进了FeO表面羟基氧化CO生成CO₂反应^[41]。在此基础上, 我们进一步在FeO(111)/Pt(111)倒载模型催化剂上控制制备表面物种, 给出了Pt表面存在CO、原子氧、原子氢、羟基等吸附物种和FeO存在原子氧、表面羟基等吸附物种时CO氧化表面基元反应网络(图9)^[42]: Pt表面存在CO_{Pt}+O_{Pt}生成CO₂的高能垒基元反应和OH_{Pt}促进CO_{Pt}+O_{Pt}生成CO₂的低能垒基元反应; Pt-FeO界面存在CO_{Pt}+OH_{Pt-FeO}生成CO₂和CO_{Pt}+OH_{Pt-FeO}+O_{Pt}生成CO₂的高能垒基元反应和CO_{Pt}+O_{Pt-FeO}生成CO₂的低能垒基元反应。但质子在OH_{Pt-FeO}/O_{Pt}和OH_{Pt}/O_{Pt-FeO}的扩散能够桥连Pt

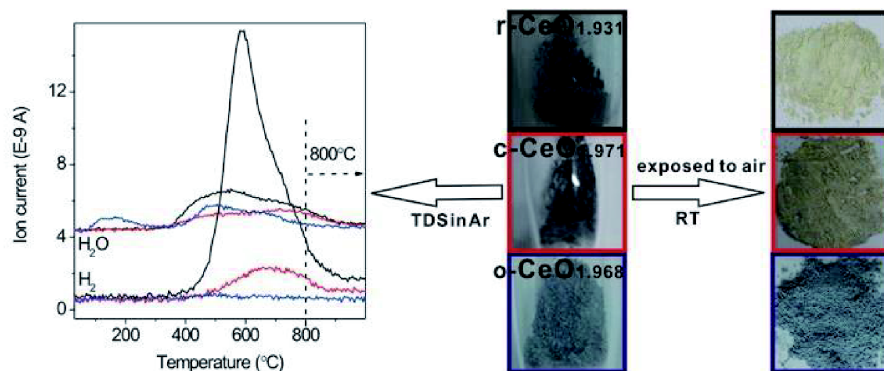


图7 H₂恒温还原制备的还原CeO₂纳米棒(*r*-CeO_{1.931})、立方体(*c*-CeO_{1.971})和正八面体(*o*-CeO_{1.968})暴露空气前后的照片和Ar气氛中的程序升温脱附谱图(TDS)^[36](网络版彩图)

Figure 7 TDS spectra in Ar of isothermally-reduced CeO₂ rods (*r*-CeO_{1.931}), cubes (*c*-CeO_{1.971}) and octahedra (*o*-CeO_{1.968}) and their photographs before and after exposures to air^[36] (color online).

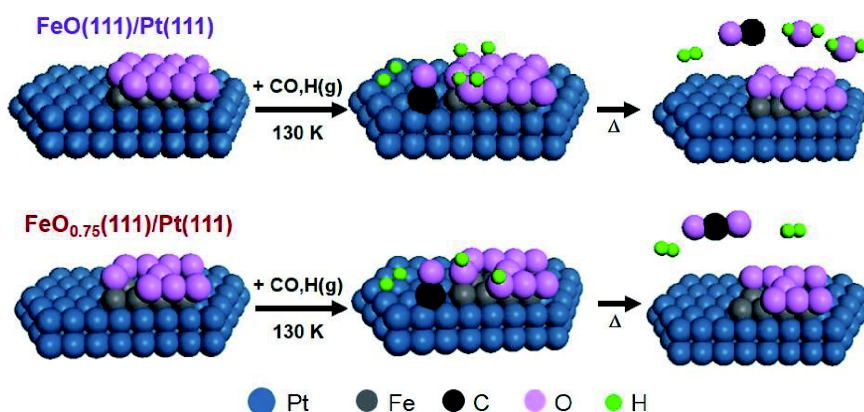


图8 氧缺陷控制FeO-Pt界面中FeO_x(111)单层岛表面羟基界面反应性能示意图^[38](网络版彩图)

Figure 8 Schematic illustration of oxygen vacancy-controlled interfacial reactivity of hydroxyl groups of FeO_x(111) at FeO-Pt interfaces^[38] (color online).

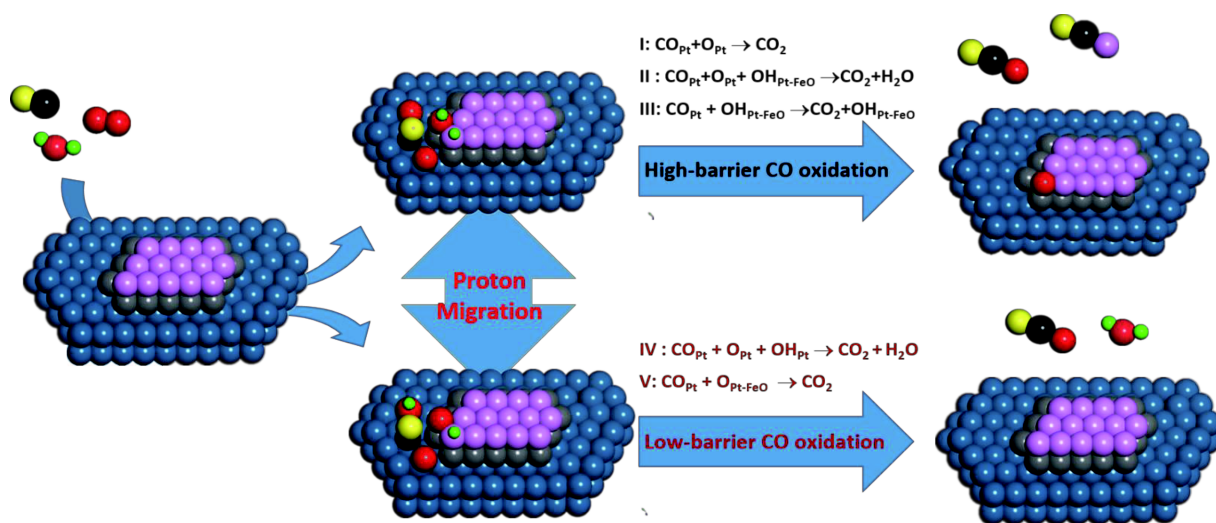


图9 质子扩散桥连的Pt-FeO表面催化CO氧化表面基元反应网络示意图^[42](网络版彩图)

Figure 9 Schematic illustration of proton migration-interconnected elementary surface reaction network of CO oxidation on Pt-FeO surfaces ^[42] (color online).

表面和Pt-FeO界面上不同表面基元反应通道。该结果给出了表面羟基存在时金属-氧化物催化剂催化CO氧化反应机理的完整理解。

上述研究结果系统建立了氧缺陷控制氧化物表面羟基反应性能的概念：计量比氧化物表面羟基优先反应生成 H_2O ，但氧化物表面缺陷的存在能够局域抑制表面羟基生成水的反应通道，从而打开其他反应通道，如羟基反应生成 H_2 以及羟基与CO反应生成 CO_2 等。值得指出的是，因为氧化物表面氧缺陷是氧化物表面羟基生成水反应的产物之一，因此氧化物表面氧缺陷对氧化物表面羟基生成水反应的局域抑制是热力学抑制并具有普适性。“氧化物表面氧缺陷控制表面羟基反应性能”的概念加深了对涉及水/表面羟基的氧化物催化反应(如水气变换反应、富氢条件下CO优先氧化反应、加氢反应、无氧脱氢反应等)中氧化物活性结构及催化反应机理的理解，体现了表面氧缺陷对氧化物催化表面化学的重要影响。同时我们提出的气相原子氢策略为超高真空条件下在氧化物模型催化剂表面制备不同氢物种并研究其反应性能开拓了可行途径。

5 氧化物催化作用晶面效应

氧化物单晶模型催化剂大多数为半导体或绝缘体，不适用于基于电子激发/电子检测的超高真空表面的科学研究方法；氧化物单晶薄膜模型催化剂适用于

基于电子激发/电子检测的超高真空表面科学研究方法，但制备暴露不同晶面的氧化物单晶薄膜模型催化剂存在困难。因此基于氧化物单晶和单晶薄膜模型催化剂研究氧化物催化表面化学晶面效应的进展缓慢。形貌均一的氧化物纳米晶模型催化剂为研究氧化物催化表面化学晶面效应开辟了新途径。我们以立方晶系 Cu_2O 纳米晶为模型催化剂，系统研究了不同形貌 Cu_2O 纳米晶的表面结构和催化性能，成功揭示了 Cu_2O 催化作用的晶面效应。

我们合成了形貌均一的 Cu_2O 立方体(*c*- Cu_2O)、PVP保护的 Cu_2O 正八面体(*o*- Cu_2O -PVP)和油酸保护的 Cu_2O 菱形十二面体(*d*- Cu_2O -OA) (图10)^[43]。*o*- Cu_2O -PVP和*d*- Cu_2O -OA纳米晶表面保护剂对于其催化表面化学研究影响很大。我们成功地发展了控制氧化方法选择性去除*o*- Cu_2O -PVP和*d*- Cu_2O -OA纳米晶表面保护剂但维持其形貌、晶相和表面结构不变，获得了表面无保护剂的 Cu_2O 正八面体(*o*- Cu_2O)和菱形十二面体(*d*- Cu_2O) (图10)^[44,45]。 Cu_2O 属于立方晶系，因此*c*- Cu_2O 纳米晶暴露6个{100}晶面，*o*- Cu_2O 纳米晶暴露8个{111}晶面，*d*- Cu_2O 纳米晶暴露12个{110}晶面。

我们利用理论计算和表面吸附/反应实验相结合的方法研究了 Cu_2O {100}、{111}和{110}晶面的表面结构。理论计算结果如图11所示^[43,46]。 Cu_2O 体相Cu(I)和O分别是二配位和四配位，Cu(I)-O的键长是1.85 Å； Cu_2O (100)晶面最外层暴露二配位氧离子(O_{CUS})，第二

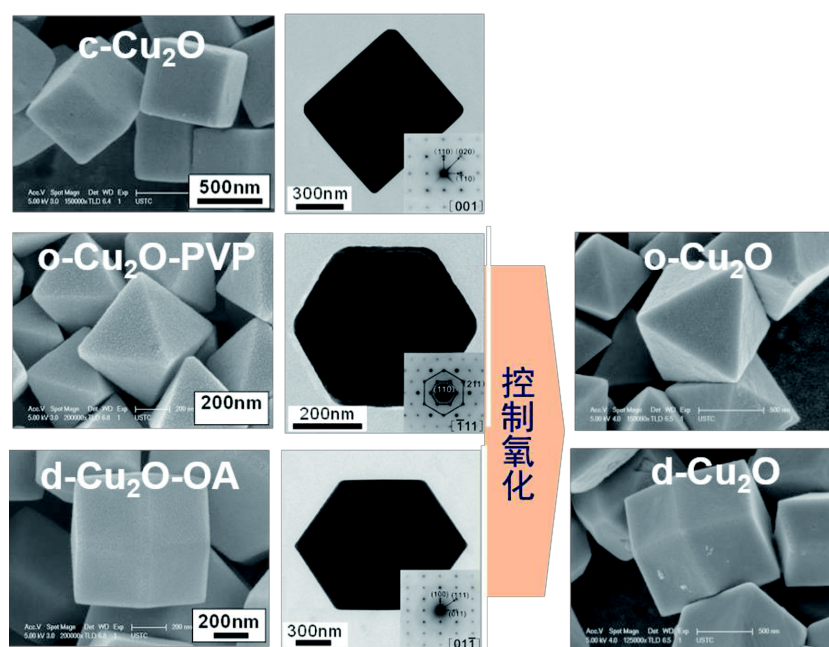


图 10 Cu_2O 立方体($c\text{-Cu}_2\text{O}$)、PVP保护的 Cu_2O 正八面体($o\text{-Cu}_2\text{O-PVP}$)、油酸保护的 Cu_2O 菱形十二面体($d\text{-Cu}_2\text{O-OA}$)、表面无保护剂的 Cu_2O 正八面体($o\text{-Cu}_2\text{O}$)和菱形十二面体($d\text{-Cu}_2\text{O}$)的扫描电子显微镜图、透射电子显微镜图和选区电子衍射图^[43] (网络版彩图)

Figure 10 SEM, TEM images and selected area electron diffraction patterns of Cu_2O cubes ($c\text{-Cu}_2\text{O}$), PVP-capped Cu_2O octahedra ($o\text{-Cu}_2\text{O-PVP}$), OA-capped Cu_2O rhombic dodecahedra ($d\text{-Cu}_2\text{O-OA}$), capping ligands-free Cu_2O octahedra ($o\text{-Cu}_2\text{O}$) and rhombic dodecahedra ($d\text{-Cu}_2\text{O}$) [43] (color online).

层是配位饱和 Cu(I) 离子(Cu_{CSA})，最近距离的 Cu(I)-O 的键长是 $1.76 \text{ \AA}$ ； $\text{Cu}_2\text{O}(111)$ 晶面最外层暴露三配位氧离子(O_{CUS})，第二层由配位饱和 Cu(I) 离子(Cu_{CSA})和一配位 Cu(I) 离子(Cu_{CUS})组成，最近距离配位饱和 Cu(I)-O 的键长是 $1.83 \text{ \AA}$ ，最近距离配位不饱和 Cu(I)-O 的键长是 $1.91 \text{ \AA}$ ； $\text{Cu}_2\text{O}(111)$ 晶面最外层暴露三配位氧离子(O_{CUS})和配位饱和 Cu(I) 离子(Cu_{CSA})，第二层是配位不饱和 Cu(I) 离子(Cu_{CSA})，最近距离的 Cu(I)-O 的键长是 $1.82 \text{ \AA}$ 。图12给出了 CO 和 CO_2 在 $c\text{-Cu}_2\text{O}$ 、 $o\text{-Cu}_2\text{O}$ 和 $d\text{-Cu}_2\text{O}$ 表面吸附的原位漫反射红外光谱图^[47]。与理论计算结果相一致，表面氧终止的 $c\text{-Cu}_2\text{O}$ 基本不吸附 CO 和 CO_2 ，而暴露 Cu_{CUS} 位的 $o\text{-Cu}_2\text{O}$ 则表现出最强的吸附 CO 和 CO_2 的能力。同时， Cu_2O 的典型化学反应研究结果，包括 H_2 和 CO 还原反应^[46,48]、在酸性溶液中的氧化溶解反应^[43]、在氨水溶液中的配位氧化溶解反应^[49]和与其他氧化性阳离子发生的氧化还原反应^[50-52]，均给出了与理论计算结果相一致的结论：表面 Cu-O 键最短的 $c\text{-Cu}_2\text{O}$ 反应活性最低，而表面 Cu-O 键最长并且暴露 Cu_{CUS} 位的 $o\text{-Cu}_2\text{O}$ 反应活性最高；同时表面结构最均匀

的 $c\text{-Cu}_2\text{O}$ 表现出优于 $o\text{-Cu}_2\text{O}$ 和 $d\text{-Cu}_2\text{O}$ 的表面化学反应均一性。

我们研究了 Cu_2O 纳米晶在典型的 Cu 基催化剂催化反应体系中的催化性能。在 CO 氧化反应(化学计量氧)^[53]和丙烯空气氧化反应^[44]中， Cu_2O 纳米晶表面结构稳定，表现出晶面控制的催化活性：暴露具有配位不饱和 Cu_{CUS} 的 $\{111\}$ 晶面的 Cu_2O 正八面体表现出最高催化活性(图13(a))。在丙烯空气氧化反应中， Cu_2O 纳米晶表现出晶面控制的选择性(图13(b-d))：正八面体表现出最高的丙烯醛选择性，立方体表现出最高的 CO_2 选择性，菱形十二面体表现出一定的环氧丙烷选择性。我们利用原位漫反射红外光谱表征了丙烯空气氧化反应中不同形貌 Cu_2O 纳米晶上的表面物种，结合理论计算，确定了 Cu_2O 催化丙烯空气氧化反应遵行Mvk机理并明确了不同反应途径的活性中心和活性丙烯吸附物种(图13(e))： $\text{Cu}_2\text{O}\{111\}$ 晶面上 Cu_{CUS} 和 $\text{Cu}_{1\text{C}}\cdot\text{C}_3\text{H}_6$ 分别是催化丙烯部分氧化至丙烯醛的活性中心和活性丙烯吸附物种、 $\text{Cu}_2\text{O}\{100\}$ 晶面上二配位 O_{CUS} 和 $(\text{O}_{2\text{C}}, \text{O}_{2\text{C}})\cdot\text{C}_3\text{H}_6$ 分别是催化丙烯完全氧化至 CO_2 的活性中心和活

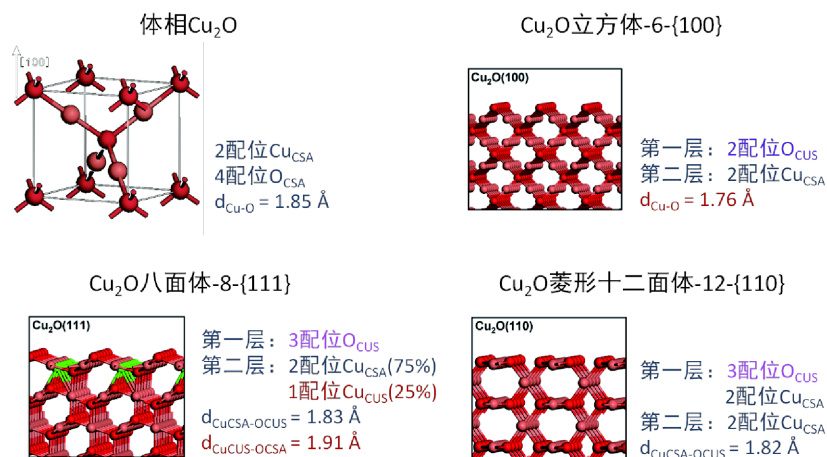


图 11 理论计算优化的 Cu_2O 单胞、 $\text{Cu}_2\text{O}\{100\}$ 、 $\text{Cu}_2\text{O}\{111\}$ 和 $\text{Cu}_2\text{O}\{110\}$ 结构示意图(网络版彩图)

Figure 11 DFT calculation-optimized structures of Cu_2O unit cell, $\{100\}$, $\{111\}$, and $\{110\}$ surfaces (color online).

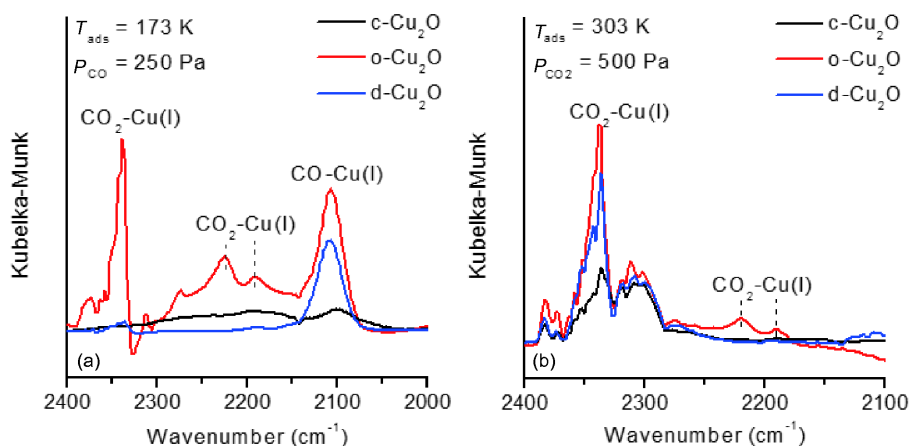


图 12 (a) CO和(b) CO_2 在 Cu_2O 立方体($c\text{-Cu}_2\text{O}$)、 Cu_2O 正八面体($o\text{-Cu}_2\text{O}$)和 Cu_2O 菱形十二面体($d\text{-Cu}_2\text{O}$)表面吸附的原位漫反射红外光谱图^[47](网络版彩图)

Figure 12 In-situ DFIFTS spectra of (a) CO and (b) CO_2 adsorption on Cu_2O cubes ($c\text{-Cu}_2\text{O}$), octahedra ($o\text{-Cu}_2\text{O}$) and rhombic dodecahedra ($d\text{-Cu}_2\text{O}$) [47] (color online).

性丙烯吸附物种、 $\text{Cu}_2\text{O}\{110\}$ 晶面上三配位 O_{CUS} 和 $(\text{Cu}_2\text{C}_2\text{O}_3\text{C})\text{-C}_3\text{H}_6$ 分别是催化丙烯环氧化至环氧丙烷的活性中心和活性丙烯吸附物种。该结果指出了 Cu_2O 表面晶格氧物种配位不饱和性的关键作用,高亲电性二配位 O_{CUS} 导致吸附丙烯完全燃烧,而适度亲电性三配位 O_{CUS} 导致吸附丙烯环氧化。 Cu_2O 纳米晶催化丙烯空气氧化反应的研究结果充分展示了纳米晶模型催化剂在催化表面化学研究中的优势。对于复杂的丙烯空气氧化反应体系,基于不同形貌 Cu_2O 纳米晶的研究结果给出了原子分子层次的催化反应活性位和反应机理基

础理解;更进一步,研究结果预示了 $\text{Cu}_2\text{O}\{110\}$ 晶面是丙烯空气环氧化制环氧丙烷的活性晶面,为高选择性丙烯空气环氧化反应Cu基催化剂结构的设计提供了指导原则。

在CO氧化反应(富氧)中^[54], Cu_2O 立方体和正八面体表面发生原位重构,被氧化成为CuO薄膜,分别形成了CuO/ $c\text{-Cu}_2\text{O}$ 和CuO/ $o\text{-Cu}_2\text{O}$ 的壳/核结构,但CuO/ $o\text{-Cu}_2\text{O}$ 催化活性远优于CuO/ $c\text{-Cu}_2\text{O}$,CuO/ $o\text{-Cu}_2\text{O}$ 催化CO氧化反应表观活化能远低于CuO/ $c\text{-Cu}_2\text{O}$ 。这些结果表明在相同反应条件下, $o\text{-Cu}_2\text{O}$ 表面氧化形成的

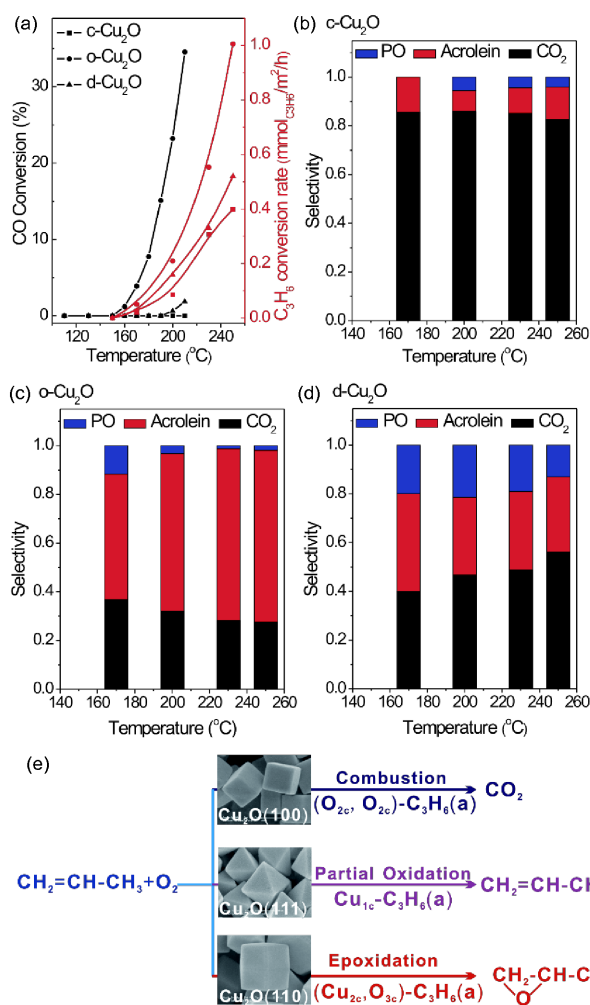


图 13 Cu₂O立方体(*c*-Cu₂O)、Cu₂O正八面体(*o*-Cu₂O)和Cu₂O菱形十二面体(*d*-Cu₂O)在CO氧化反应(化学计量比O₂)和丙烯空气氧化反应中的催化活性(a)、在丙烯空气氧化反应中的催化选择性(b~d)和表面结构-催化性能关系示意图(e)^[21] (网络版彩图)

Figure 13 (a) Catalytic activity in CO oxidation with stoichiometric O₂ and propylene oxidation with O₂. (b~d) Catalytic selectivity in propylene oxidation with O₂, and (e) surface structure-catalytic performance relation in propylene oxidation with O₂ of Cu₂O cubes (*c*-Cu₂O), octahedra (*o*-Cu₂O) and rhombic dodecahedra (*d*-Cu₂O) [21] (color online).

CuO薄膜结构不同于*c*-Cu₂O表面氧化形成的CuO薄膜。与理论计算合作, 在Cu₂O(111)和Cu₂O(100)表面构筑CuO薄膜并研究其催化CO氧化反应机制。结果表明优化后的CuO薄膜表面结构依赖于Cu₂O基底结构, Cu₂O(111)表面生长的CuO薄膜表面暴露配位不饱和的Cu原子和O原子, 而Cu₂O(100)表面生长的CuO薄膜表面仅暴露配位不饱和的O原子; 同时, Cu₂O(111)表面生

长的CuO薄膜表面催化CO氧化反应的活化能要远低于Cu₂O(100)表面生长的CuO薄膜表面催化CO氧化反应的活化能。理论计算结果很好地支持了实验结果, 证实了催化剂纳米颗粒初始表面结构和再构表面结构之间存在关联, 从而揭示了晶面控制的催化剂纳米颗粒表面重构和催化性能的新概念(图14), 极大拓展了对催化剂重构现象的认识, 为新型高效纳米催化剂的设计提供了新思路。

在水气变换反应过程中, 我们也观察到Cu₂O纳米晶发生原位重构, 生成对应的Cu纳米晶, 并且初始Cu₂O纳米晶的形貌在生成的Cu纳米晶上能够得以维持^[55]。在此基础上, 我们成功发展了形貌维持还原方法, 从形貌均一的Cu₂O立方体、正八面体和菱形十二面体制备了形貌均一的Cu立方体、正八面体和菱形十二面体。Cu是面心立方晶体结构, 因此, Cu立方体、正八面体和菱形十二面体分别暴露6个{100}晶面、8个{111}晶面和12个{110}晶面。电子显微镜和CO吸附表征结果证实了Cu纳米晶的表面结构。我们进一步研究了Cu纳米晶在水气变换反应中的催化性能, 观察到在低温水气变换反应中暴露{100}晶面的Cu立方体催化活性最高, 而暴露{111}晶面的Cu正八面体基本没有活性。系统的原位结构表征结果表明水气变换反应过程中Cu纳米晶表面形成的Cu-Cu_xO ($x \geq 10$)界面是催化水气变换反应的活性中心, Cu立方体表面的Cu-Cu_xO界面能够高效催化水气变换反应, 而Cu正八面体表面的Cu-Cu_xO界面在反应过程中形成强吸附的甲酸盐, 在低温下发生累积并最终导致催化剂中毒。基于Cu(111)-Cu₂O和Cu(100)-Cu₂O表面结构的理论计算结果支持了实验结果, 并进一步指出Cu(111)-Cu₂O界面的HCOO_{Cu₂O}物种是导致催化剂中毒的甲酸盐物种, 其稳定性远高于Cu(100)-Cu₂O界面的HCOO_{Cu₂O}物种。基于该结果, 我们设计合成了ZnO/Cu纳米立方体催化剂, 其在水气变换反应中表现出非常高的催化活性, 表观活化能远低于商品化Cu/ZnO/Al₂O₃催化剂。

上述Cu₂O纳米晶催化表面化学研究结果清晰地阐述了氧化物催化作用的晶面效应, 建立了Cu₂O纳米晶形貌-晶面-表面结构-催化性能关系并确定了Cu₂O在不同催化反应中的活性位结构和催化反应机理。我们还以形貌均一的CeO₂纳米晶和TiO₂纳米晶为模型催化剂研究了CeO₂和TiO₂为载体的负载型催化剂催化表面化学, 所取得的研究结果初步建立了CeO₂/TiO₂纳米



图 14 催化剂纳米颗粒初始表面结构控制重构结构概念示意图(网络版彩图)

Figure 14 Schematic illustration of starting surface structure-controlled restructured surface structure of catalytic nanoparticles (color online).

晶形貌-晶面-表面氧缺陷结构和浓度-金属-氧化物相互作用-金属-氧化物催化剂催化性能关系并确定了相应的活性位结构和催化反应^[56-62]。这些系统研究结果充分证实了我们提出的“纳米晶模型催化材料”概念的合理性和可行性。

6 金催化作用结构敏感性

Au催化是纳米催化的代表性体系。Au催化作用最突出特征是其显著的尺寸依赖性,吸引了研究者极大的研究兴趣^[63-65]。Au催化剂活性组分主要有两种观点:第一种认为Au纳米颗粒-载体界面是催化剂活性组分^[66];第二种认为Au纳米颗粒为催化剂活性组分^[67-70]。我们认为只有考虑Au纳米颗粒为催化剂活性组分时Au催化才代表全新的纳米催化体系。如图2所示,Au纳米颗粒尺寸减小主要产生两种效应:一是增加金纳米颗粒表面配位不饱和金原子密度和改变其配位结构(几何结构效应);二是出现宏观量子尺寸效应,导致Au纳米颗粒电子结构偏离体相金的金属电子结构(电子结构效应)。因此,我们以“金纳米颗粒表面配位不饱和金原子活性位以及金纳米颗粒电子结构和金纳米颗粒-载体相互作用对其反应性能的影响”为中心,在不同层次构筑模型催化剂对Au催化表面化学展开了系统研究^[70]。

我们以Au(997)和Au(110)-(1×2)台阶单晶表面为模型催化剂研究金表面原子配位结构与其催化性能之间的关系。如图15(a)所示,Au(997)表面暴露(111)平台和(111)台阶,表面Au原子的配位数分别为9和7; Au(110)-(1×2)表面暴露7配位和9配位Au原子。因此Au(997)表面模型催化剂可以研究配位结构相同但配位数不同的Au原子吸附和催化性能;对比Au(997)和Au

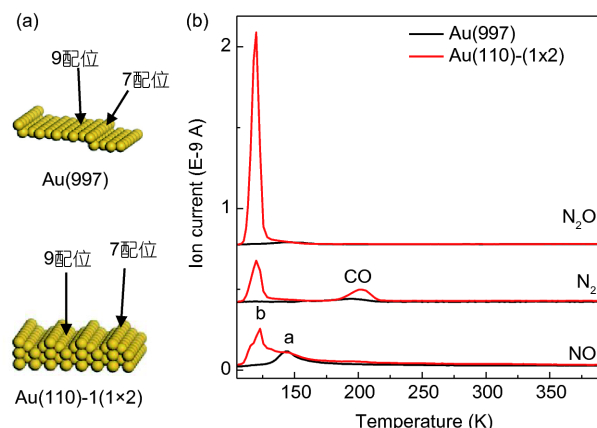


图 15 (a) Au(997)和Au(110)-(1×2)台阶单晶表面结构示意图和(b) NO在Au(997)和Au(110)-(1×2)表面吸附的程序升温脱附谱^[71](网络版彩图)

Figure 15 (a) schematic illustrations of surface structures of Au(997) and Au(110)-(1×2) single crystal surfaces and (b) TPD spectra following saturating NO exposures on Au(997) and Au(110)-(1×2) single crystal surface^[71] (color online).

(110)-(1×2)表面则可以理解配位数相同但配位结构不同的Au原子吸附和催化性能。图15(b)给出了NO在Au(997)和Au(110)-(1×2)表面吸附的程序升温脱附谱^[71]。Au(997)和Au(110)-(1×2)表面都给出了相似的 α -NO脱附峰,但该脱附峰对应的NO吸附物种没有表现出明显的分解活性。Au(110)-(1×2)表面还给出了在更低温度脱附的 β -NO脱附峰,该脱附峰对应的NO吸附物种表现出显著的分解活性。这些实验结果揭示了Au表面催化NO低温分解生成 N_2O 反应显著的结构敏感性:表面弱吸附NO物种表现出高的活性,并且弱吸附NO物种的形成与金原子配位结构相关。理论计算结果表明, $(NO)_2$ 是Au表面的NO吸附物种,其分解活性与吸附强度成反比,在Au(997)表面弱吸附 $(NO)_2$ 物种需要与7配位Au原子上强吸附 $(NO)_2$ 物种(对应于 α -NO脱附峰)竞争,因此不易形成,而Au(110)-(1×2)表面则不存在这种竞争,弱吸附 $(NO)_2$ 物种(对应于 β -NO脱附峰)可以形成。该体系研究结果完美地阐述了金催化NO低温分解反应结构敏感性及其低温活性来源。

我们利用 NO_2 分解在Au(997)表面制备吸附氧原子,系统研究了Au(997)表面7配位Au原子和9配位Au原子吸附氧原子与CO、 CO_2 、 NO_x 、 H_2O 和甲酸之间的表面反应^[72-76],均观察到9配位Au原子与氧原子相互作用弱于7配位Au原子,但9配位Au原子上吸附氧原子反应活性高于7配位Au原子上吸附氧原子。这些结

果表明与固体表面相互作用弱的吸附物种表现出高反应活性。如图16所示, 在CO与原子氧反应生成气相CO₂中, 反应生成的吸附CO₂从表面的脱附是速控步骤, 并且CO₂脱附不仅受到Au原子配位结构影响, 还受到共吸附物种影响^[73]。在同一原子氧覆盖度表面暴露0.05 L CO虽然生成了吸附CO₂, 但没有气相CO₂的生成; 而暴露0.5 L CO则有气相CO₂的生成。这个结果表明高CO暴露量增大了CO与原子氧反应释放的反应热从而促进CO₂脱附。

我们系统研究了以惰性SiO₂为载体的Au/SiO₂模型催化剂在低温CO氧化反应中的催化表面化学^[77-81]。SiO₂不参与催化CO氧化反应, 与Au纳米颗粒之间也不存在电荷转移, 因此Au/SiO₂催化性能仅与Au纳米颗粒自身表面结构相关。我们观察到硝酸根离子能够诱导大尺寸金纳米颗粒表面发生重构形成低配位金原子并表现出室温催化CO氧化的活性, 说明低配位金原子自身具有催化CO低温氧化活性^[78]。进一步, 我们利用空气焙烧和氢气还原的处理方法制备了具有相同担载量但不同尺寸分布的Au/SiO₂, 对比研究并建立了Au纳米颗粒尺寸-电子结构-几何结构-吸附CO和催化低温CO氧化反应性能的关系(图17)^[81]。>4.5 nm的Au纳米颗粒表现体相Au电子结构但很小的表面低配位Au原子密度, 基本不表现出吸附CO和催化低温CO氧化的反应性能; 3~4.5 nm的Au纳米颗粒表现体相Au电子结构但较高的表面低配位Au原子密度, 同时表现出强

的吸附CO和催化低温CO氧化反应性能; <3 nm的Au纳米颗粒表现出高的表面低配位Au原子密度, 但其电子结构逐渐偏离体相Au电子结构, 同时吸附CO和催化低温CO氧化反应性能也在降低。该研究结果表明, 具有体相Au电子结构的Au纳米颗粒表面低配位Au原子是催化CO低温氧化反应的活性结构, 在我们研究的Au/SiO₂体系中, 最佳Au纳米颗粒尺寸在3 nm左右。在非负载Au胶体体系也观察到Au胶体颗粒电子结构在<3 nm时逐渐偏离体相Au电子结构^[82]。

我们也研究了Au纳米颗粒-活性氧化物载体相互作用及其对Au纳米颗粒结构和催化性能的影响^[61,83-88]。在相同合成条件下, Au纳米颗粒-活性氧化物载体相互作用强于Au-SiO₂相互作用, 因此活性氧化物载体能够制备尺寸在2 nm左右的小尺寸金纳米颗粒。我们观察到Au纳米颗粒-活性氧化物载体粒子之间发生电荷转移, 能够使得2 nm左右的金纳米颗粒仍表现出体相Au电子结构, 从而其表面低配位Au原子能够吸附CO和催化低温CO氧化反应。由于金纳米颗粒表面低配位Au原子密度随尺寸减小而迅速增大, 因此, 活性氧化物负载2 nm左右金纳米颗粒表现出远高于SiO₂负载3~4.5 nm金纳米颗粒的低温CO氧化催化活性。进一步利用原位漫反射红外光谱研究了尺寸在1.7~3.7 nm的Au/CeO₂催化剂催化低温CO氧化反应的表面反应过程, 观察到两种CO氧化反应通道和尺寸效应^[88]。一种是Au表面吸附CO的氧化, 其本征活性与Au

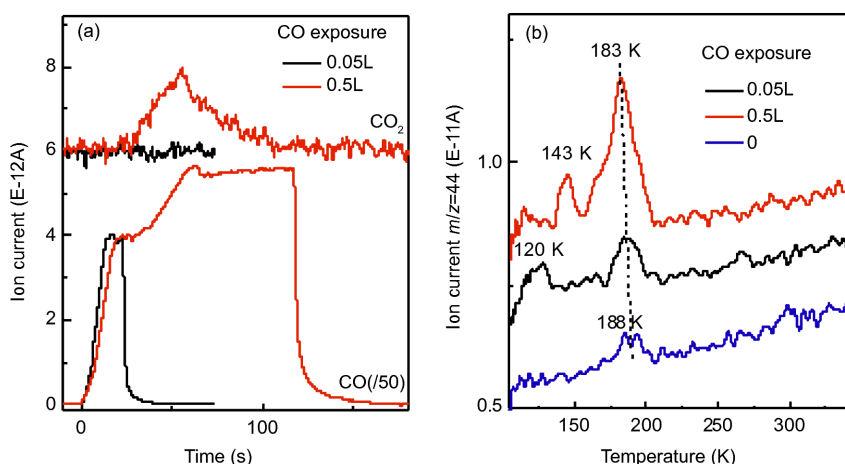


图 16 0.02ML-原子氧覆盖Au(997)表面暴露0.05 and 0.5 L CO ($T=105$ K, $P_{\text{CO}}=5\times 10^{-7}$ Pa)中CO₂和CO质谱信号随时间的变化图(a)及其后的程序升温脱附谱(b)^[73] (网络版彩图)

Figure 16 (a) CO₂ and CO QMS signals as a function of time during 0.02ML-O covered Au(997) surfaces exposed to 0.05 and 0.5 L CO ($T=105$ K, $P_{\text{CO}}=5\times 10^{-7}$ Pa) and (b) the subsequent TDS spectra following the exposures ^[73] (color online).

Supported Au NPs Size on SiO ₂	< 2 nm	2-3 nm	3-4.5 nm	> 4.5 nm
Electronic Structure	Non-metallic	Metallic but deviating from bulk Au	Bulk Au-like metallic	Bulk Au-like metallic
Density of Low-coordinated Au Atoms	Most abundant	More abundant	Abundant	Few
Activity to chemisorb CO and catalyze CO oxidation at RT	Inert	Inert	High	Inert

Catalytically active structure

图 17 Au/SiO₂模型催化剂中Au纳米颗粒尺寸-电子结构-几何结构-吸附CO和催化低温CO氧化反应性能的关系和催化CO低温氧化反应活性结构^[81](网络版彩图)

Figure 17 Au particle size-electronic structure-geometric structure-catalytic activity relation and active structure of Au particles of Au/SiO₂ catalysts in low-temperature CO oxidation ^[81] (color online).

纳米颗粒尺寸无关, 尺寸效应是随尺寸减小, Au纳米颗粒表面低配位Au原子比密度增加, 从而吸附CO量和CO氧化反应总速率增加; 第二种是CO吸附在Au-CeO₂界面, CeO₂表面生成的碳酸盐和甲酸盐等物种的氧化分解生成CO₂, 其本征活性随Au纳米颗粒尺寸的增加而增大, 尺寸效应是大尺寸Au纳米颗粒具有更强的活化Ce-O-Au界面O的能力, 从而打开生成于CeO₂表面的碳酸盐和甲酸盐等的氧化分解生成CO₂的反应通道. 这些研究结果全面理解了Au/CeO₂催化CO氧化的反应机理和尺寸效应.

上述Au模型催化体系催化表面化学研究结果在明确催化活性位结构的基础上系统阐述了Au催化作用结构的敏感性. 特别是在低温CO氧化反应中, 我们确立了具有体相Au电子结构的Au纳米颗粒表面低配位Au原子是催化活性结构. 基于该活性结构并同时考虑Au纳米颗粒尺寸减小对于其结合结构和电子结构的影响, 得出Au纳米颗粒催化低温CO氧化反应活性的尺寸效应(图18): 随Au纳米颗粒尺寸的减小, Au纳米颗粒表面配位不饱和金原子密度增加, 但其电子结构将偏离金属金, 因此金纳米颗粒催化低温CO氧化反应活性随其尺寸变化必然会出现火山型曲线. 因此金纳米颗粒催化低温CO反应活性的火山型尺寸依赖性的根源在于影响催化活性的几何结构尺寸依赖性和电子结构尺寸依赖性的相反趋势. 对于无电荷转移的Au/

SiO₂催化剂, Au纳米颗粒催化活性顶点对应的尺寸在3 nm左右; 而对于存在电荷转移的Au/TiO₂和Au/CeO₂催化剂, 目前实验结果未能确定Au纳米颗粒催化活性顶点对应的尺寸, 但可以肯定的是<2 nm. 目前我们仍在探索更小尺寸Au纳米颗粒Au/TiO₂和Au/CeO₂催化剂的制备方法.

7 结论与展望

我们在氧化物催化剂表面化学、金催化剂表面化学和碳链增长反应体系催化剂表面化学等重要体系的系统实践充分证实了基于“从单晶到纳米晶模型催化体系”开展催化表面化学研究的学术思路的可行性和合理性. 超高真空条件下基于单晶和单晶薄膜模型催化剂表面化学研究能给出明确的表面基元反应机理和表面结构-表面物种-表面反应关联, 尽管由于材料鸿沟和压力鸿沟的存在, 获得的基础理解有时候不能简单推广到对应的工作催化剂体系. 基于纳米晶模型催化剂表面化学研究可以在与工作催化剂相同的条件下开展, 因此其与工作催化剂体系之间不存在任何鸿沟. 但是纳米晶模型催化剂表面结构要远比单晶模型催化剂表面结构复杂. 除了平台原子, 三维纳米晶还暴露一定密度的边位原子和角位原子, 而这两类原子密度在二维单晶表面非常低; 同时, 纳米晶一般由湿化学方法制备, 其表面总是会存在占据表面位点并且不易除

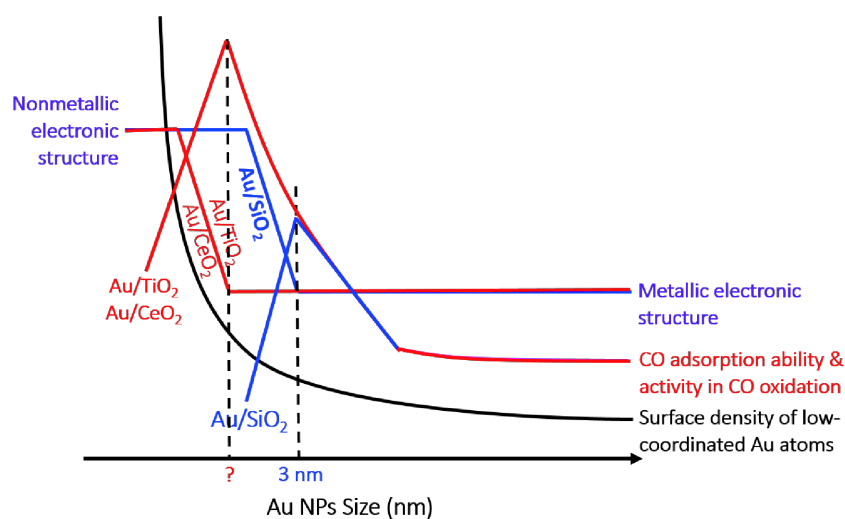


图 18 负载型Au催化剂Au纳米颗粒尺寸对其电子结构、表面低配位Au原子密度、吸附CO和催化低温CO氧化反应性能的影响示意图^[22](网络版彩图)

Figure 18 Au schematic illustration of particle size effects of supported Au particles on electronic structure, density of low-coordinated Au atoms, CO adsorption ability and catalytic activity in low-temperature CO oxidation [22] (color online).

去的杂质物种,如碳酸盐、碳酸氢盐和甲酸盐等物种.纳米晶模型催化剂表面结构的复杂性增加了明确其表面基元反应机理和关联其表面结构-表面物种-表面化学-催化性能的不确定性.

单晶模型催化剂和纳米晶模型催化剂的组合为在不同复杂层次上系统研究固体表面结构对催化性能的影响和表面催化反应机理提供了新的机遇.表面物种可以用来关联不同模型催化剂表面化学的研究结果.因

此,从单晶到纳米晶模型催化体系催化表面化学研究的观念能够获得在尽可能接近工作条件下的催化反应体系基础研究.纳米晶不仅可以作为模型催化剂,而且是可能的高选择性催化剂,因为纳米晶能够满足高选择性催化剂必须表面结构均一且暴露单一活性结构的要求.因此,纳米晶催化已经成为多相催化研究的前沿,并且所取得的研究进展能够实现新型高效催化剂的结构设计和控制合成-多相催化基础研究的终极目标.

致谢 感谢中国科学技术大学表面化学与纳米催化课题组研究生、博士后和合作者付出的辛勤工作.

参考文献

- 1 Sormojai GA. *Introduction to Surface Chemistry and Catalysis*. Hoboken: John Wiley and Sons, 1994
- 2 Huang W. *Sci Sin Chim*, 2012, 42: 469–479 (in Chinese) [黄伟新. 中国科学: 化学, 2012, 42: 469–479]
- 3 Taylor HS. *Proc Roy Soc (London)*, 1925, A108: 105–111
- 4 Zhang L, Mou J. *Nanomaterials*. Shenyang: Liaoning Science and Technology Press, 1994 (in Chinese) [张立德, 牟季美. 纳米材料学. 沈阳: 辽宁科学技术出版社, 1994]
- 5 Ertl G, Küppers J. *Low Energy Electrons and Surface Chemistry*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH, 1986
- 6 Tao FF, Salmeron M. *Science*, 2011, 331: 171–174
- 7 Ertl G. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47: 3524–3535
- 8 Freund HJ, Goodman DW. Ultrathin oxide films. In: *Handbook of Heterogeneous Catalysis*. 2nd ed. Ertl G, Knözinger H, Schüth F, Eds. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. 2008. 1309–1338
- 9 Freund HJ, Pacchioni G. *Chem Soc Rev*, 2008, 37: 2224–2242

- 10 Gorodetskii V, Lauterbach J, Rotermund HH, Block JH, Ertl G. *Nature*, 1994, 370: 276–279
- 11 Huang W, Zhai R, Bao X. *Langmuir*, 2001, 17: 3629–3634
- 12 Huang WX, Bao XH, Rotermund HH, Ertl G. *J Phys Chem B*, 2002, 106: 5645–5647
- 13 Huang W, Bao X. *J Phys Chem B*, 2004, 108: 8390–8396
- 14 Weckhuysen BM. *Phys Chem Chem Phys*, 2003, 5: vi
- 15 Nørskov JK, Abild-Pedersen F, Studt F, Bligaard T. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2011, 108: 937–943
- 16 Xia Y, Xia X, Wang Y, Xie S. *MRS Bull*, 2013, 38: 335–344
- 17 Somorjai GA, Frei H, Park JY. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 16589–16605
- 18 Zhou K, Li Y. *Angew Chem Int Ed*, 2012, 51: 602–613
- 19 Huang W. *Top Catal*, 2013, 56: 1363–1376
- 20 Huang W, Gao Y. *Catal Sci Technol*, 2014, 4: 3772–3784
- 21 Huang W. *Acc Chem Res*, 2016, 49: 520–527
- 22 Huang W, Sun G, Cao T. *Chem Soc Rev*, 2017, 46: 1977–2000
- 23 Huang W. Model catalysts for Au catalysis: from single crystals to supported nanoparticles. In: *RSC Catalysis Series-Heterogeneous Gold Catalysts and Catalysis*. Ma Z, Dai S, Eds. Liverpool: The Royal Society of Chemistry, 2014. 533–574
- 24 Huang W, Cao T. Surface chemistry and catalytic properties of well-defined Cu₂O nanocrystals. In: *Catalysis by Materials with Well-Defined Structures*. Wu Z, Overbury SH, Eds. Heidelberg: Elsevier B.V., 2015. 1–29
- 25 Huang W. Surface chemistry and catalysis of oxide nanocrystals. In: *Encyclopedia of Interfacial Chemistry: Surface Science and Electrochemistry*. Wandelt K, Ed. Heidelberg: Elsevier B.V., 2018. 638–647
- 26 Huang W. Surface Oxygen Vacancy-controlled reactivity of hydroxyl groups on transitional metal oxide surfaces. In: *Encyclopedia of Interfacial Chemistry: Surface Science and Electrochemistry*. Wandelt K, Ed. Heidelberg: Elsevier B.V., 2018. 666–672
- 27 Wulff G. *Z Kristallogr*, 1901, 34: 449–530
- 28 Huang W, Ranke W. *Surf Sci*, 2006, 600: 793–802
- 29 Xu L, Zhang W, Zhang Y, Wu Z, Chen B, Jiang Z, Ma Y, Yang J, Huang W. *J Phys Chem C*, 2011, 115: 6815–6824
- 30 Xu L, Wu Z, Zhang W, Jin Y, Yuan Q, Ma Y, Huang W. *J Phys Chem C*, 2012, 116: 22921–22929
- 31 Huang W, Ranke W, Schlögl R. *J Phys Chem B*, 2005, 109: 9202–9204
- 32 Huang W, Ranke W, Schlögl R. *J Phys Chem C*, 2007, 111: 2198–2204
- 33 Chen B, Ma Y, Ding L, Xu L, Wu Z, Yuan Q, Huang W. *J Phys Chem C*, 2013, 117: 5800–5810
- 34 Wu Z, Zhang W, Xiong F, Yuan Q, Jin Y, Yang J, Huang W. *Phys Chem Chem Phys*, 2014, 16: 7051–7057
- 35 Wu Z, Xiong F, Wang Z, Huang W. *Chin Chem Lett*, 2018, 29: 752–756
- 36 Gao Y, Li R, Chen S, Luo L, Cao T, Huang W. *Phys Chem Chem Phys*, 2015, 17: 31862–31871
- 37 Xu L, Ma Y, Zhang Y, Jiang Z, Huang W. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 16366–16367
- 38 Xu L, Wu Z, Zhang Y, Chen B, Jiang Z, Ma Y, Huang W. *J Phys Chem C*, 2011, 115: 14290–14299
- 39 Jin Y, Sun G, Xiong F, Ding L, Huang W. *J Phys Chem C*, 2016, 120: 9845–9851
- 40 Xu L, Wu Z, Jin Y, Ma Y, Huang W. *Phys Chem Chem Phys*, 2013, 15: 12068–12074
- 41 Jin Y, Sun G, Xiong F, Ding L, Huang W. *Chem Eur J*, 2015, 21: 4252–4256
- 42 Jin Y, Sun G, Xiong F, Wang Z, Huang W. *J Phys Chem C*, 2016, 120: 26968–26973
- 43 Hua Q, Shang D, Zhang W, Chen K, Chang S, Ma Y, Jiang Z, Yang J, Huang W. *Langmuir*, 2010, 27: 665–671
- 44 Hua Q, Cao T, Gu XK, Lu J, Jiang Z, Pan X, Luo L, Li WX, Huang W. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 53: 4856–4861
- 45 Huang W, Hua Q, Cao T. *Catal Lett*, 2014, 144: 1355–1369
- 46 Bao H, Zhang W, Shang D, Hua Q, Ma Y, Jiang Z, Yang J, Huang W. *J Phys Chem C*, 2010, 114: 6676–6680
- 47 Chen S, Cao T, Gao Y, Li D, Xiong F, Huang W. *J Phys Chem C*, 2016, 120: 21472–21485
- 48 Hua Q, Chen K, Chang S, Bao H, Ma Y, Jiang Z, Huang W. *RSC Adv*, 2011, 1: 1200–1203
- 49 Hua Q, Chen K, Chang S, Ma Y, Huang W. *J Phys Chem C*, 2011, 115: 20618–20627
- 50 Bao H, Zhang Z, Hua Q, Huang W. *Langmuir*, 2014, 30: 6427–6436
- 51 Zhang Z, Cao T, Luo L, Song R, Wang H, Huang W. *ChemNanoMat*, 2016, 2: 861–865

- 52 Zhang Z, Song R, Cao T, Huang W. *J Energy Chem*, 2016, 25: 1086–1091
- 53 Hua Q, Cao T, Bao H, Jiang Z, Huang W. *ChemSusChem*, 2013, 6: 1966–1972
- 54 Bao H, Zhang W, Hua Q, Jiang Z, Yang J, Huang W. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50: 12294–12298
- 55 Zhang Z, Wang SS, Song R, Cao T, Luo L, Chen X, Gao Y, Lu J, Li WX, Huang W. *Nat Commun*, 2017, 8: 488
- 56 Chang S, Li M, Hua Q, Zhang L, Ma Y, Ye B, Huang W. *J Catal*, 2012, 293: 195–204
- 57 Gao Y, Wang W, Chang S, Huang W. *ChemCatChem*, 2013, 5: 3610–3620
- 58 Liu Y, Luo L, Gao Y, Huang W. *Appl Catal B-Environ*, 2016, 197: 214–221
- 59 You R, Zhang X, Luo L, Pan Y, Pan H, Yang J, Wu L, Zheng X, Jin Y, Huang W. *J Catal*, 2017, 348: 189–199
- 60 Chen S, Zhang B, Su D, Huang W. *ChemCatChem*, 2015, 7: 3290–3298
- 61 Chen S, Li D, Liu Y, Huang W. *J Catal*, 2016, 341: 126–135
- 62 Hutchings G. *J Catal*, 1985, 96: 292–295
- 63 Haruta M, Kobayashi T, Sano H, Yamada N. *Chem Lett*, 1987, 16: 405–408
- 64 Valden M, Lai X, Goodman DW. *Science*, 1998, 281: 1647–1650
- 65 Takei T, Akita T, Nakamura I, Fujitani T, Okumura M, Okazaki K, Huang J, Ishida T, Haruta M. *Adv Catal*, 2012, 55: 1–124
- 66 Lopez N, Janssens T, Clausen B, Xu Y, Mavrikakis M, Bligaard T, Nørskov J. *J Catal*, 2004, 223: 232–235
- 67 Falsig H, Hvolbaek B, Kristensen IS, Jiang T, Bligaard T, Christensen CH, Nørskov JK. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47: 4835–4839
- 68 Chen MS, Goodman DW. *Science*, 2004, 306: 252–255
- 69 Huang W, Qian K, Wu Z, Chen S. Structure-sensitivity of Au catalysis. *Acta Phys-Chim Sin*, 2016, 32: 48–60
- 70 Wu Z, Xu L, Zhang W, Ma Y, Yuan Q, Jin Y, Yang J, Huang W. *J Catal*, 2013, 304: 112–122
- 71 Wu Z, Ma Y, Zhang Y, Xu L, Chen B, Yuan Q, Huang W. *J Phys Chem C*, 2012, 116: 3608–3617
- 72 Wu Z, Jiang Z, Jin Y, Xiong F, Sun G, Huang W. *Sci China Chem*, 2016, 59: 752–759
- 73 Wu Z, Jin Y, Xu L, Yuan Q, Xiong F, Jiang Z, Huang W. *J Phys Chem C*, 2014, 118: 8397–8405
- 74 Wu Z, Jiang Z, Jin Y, Xiong F, Huang W. *J Phys Chem C*, 2014, 118: 26258–26263
- 75 Wu ZF, Jiang ZQ, Jin YK, Xiong F, Sun GH, Huang WX. *Chin J Catal*, 2016, 37: 1738–1746
- 76 Qian K, Jiang Z, Huang W. *J Mol Catal A-Chem*, 2007, 264: 26–32
- 77 Qian K, Sun H, Huang W, Fang J, Lv S, He B, Jiang Z, Wei S. *Chem Eur J*, 2008, 14: 10595–10602
- 78 Qian K, Luo L, Chen C, Yang S, Huang W. *ChemCatChem*, 2011, 3: 161–166
- 79 Qian K, Zhang W, Sun H, Fang J, He B, Ma Y, Jiang Z, Wei S, Yang J, Huang W. *J Catal*, 2011, 277: 95–103
- 80 Qian K, Luo L, Bao H, Hua Q, Jiang Z, Huang W. *Catal Sci Technol*, 2013, 3: 679–687
- 81 Wang S, Qian K, Bi XZ, Huang W. *J Phys Chem C*, 2009, 113: 6505–6510
- 82 Qian K, Huang W, Jiang Z, Sun H. *J Catal*, 2007, 248: 137–141
- 83 Qian K, Huang W, Fang J, Lv S, He B, Jiang Z, Wei S. *J Catal*, 2008, 255: 269–278
- 84 Qian K, Lv S, Xiao X, Sun H, Lu J, Luo M, Huang W. *J Mol Catal A-Chem*, 2009, 306: 40–47
- 85 Qian K, Fang J, Huang W, He B, Jiang Z, Ma Y, Wei S. *J Mol Catal A-Chem*, 2010, 320: 97–105
- 86 Jiang Z, Zhang W, Jin L, Yang X, Xu F, Zhu J, Huang W. *J Phys Chem C*, 2007, 111: 12434–12439
- 87 Yu X, Xu L, Zhang W, Jiang Z, Zhu J, Huang W. *Chin J Chem Phys*, 2009, 22: 339–345
- 88 Chen S, Luo L, Jiang Z, Huang W. *ACS Catal*, 2015, 5: 1653–1662

Surface chemistry of solid catalysts

Weixin Huang^{*}

Hefei National Laboratory for Physical Sciences at the Microscale and Department of Chemical Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China

**Corresponding author (email: huangwx@ustc.edu.cn)*

Abstract: Surface chemistry of solid catalysts is an interdisciplinary research area of surface science and catalysis science. It aims at fundamental understandings of heterogeneous catalysis of solid surfaces and establishments of structure-activity relation of solid catalysts at the atomic and molecular levels via surface chemistry studies of solid catalysts. Surface chemistry studies of solid catalysts are challenging due to complex and poorly-uniform structure of solid surfaces. This review introduces a novel approach based on model catalysts ranging from single crystals to nanocrystals and summaries the research progress employing such an approach, including the establishment of “oxygen vacancy-controlled reactivity of hydroxyl groups on oxide surfaces” concept, the reveal of facet effect in oxide catalysis, and the demonstration of structural sensitivity of gold catalysis. Surface chemistry studies of model catalysts ranging from single crystals to nanocrystals are hopeful to realize the ultimate research goal of fundamental catalysis studies—from the fundamental understandings at the atomic and molecular levels to the structural design and controlled synthesis of efficient catalysts.

Keywords: heterogeneous catalysis, surface chemistry, model catalysts, structure-activity relation, reaction mechanism

doi: [10.1360/N032018-00033](https://doi.org/10.1360/N032018-00033)