

文章编号: 1001-3555(2019)01-0041-09

基于能带理论研究非贵过渡金属对 Pd 基催化剂的影响

王菲菲, 马晓明, 郭玉明, 杨 林

(河南师范大学 化学化工学院, 河南 新乡 453007)

摘要: 采用乙二醇为溶剂和还原剂、谷氨酸为螯合剂、非贵过渡金属为助剂、XC-72 为载体的一步溶剂热法制备了 3 种 Pd 基催化剂: PdCr/XC-72, PdMn/XC-72 和 PdHg_{3.5}/XC-72. 实验结果表明, Cr、Mn、Hg 3 种非贵过渡金属元素的加入会影响催化剂中活性金属颗粒的粒径和分散度. 其中, PdCr/XC-72 催化剂具有金属粒径小、分散均匀的特点, 其在无溶剂条件下对 DL-*sec*-苯乙醇的转化率为 91%, 远远高于 PdMn/XC-72 (53%) 和 PdHg_{3.5}/XC-72 (32%). 同时, 利用基于密度泛函理论的第一性原理, 从能带理论和 *d* 带空穴的角度出发, 进一步从理论上分析了 PdCr/XC-72 催化剂催化活性较好的原因.

关键词: Pd 基催化剂; 非贵过渡金属; 醇催化; 理论计算

中图分类号: O643.32 **文献标志码:** A

将非贵过渡金属作为活性组分催化有机合成反应, 是近年来科学研究和工业生产的一个重要研究领域^[1-5]. 而在众多贵金属元素中, Pd 作为多相催化剂的活性中心, 也得到了广泛的应用^[6-10]. 因此, 通过加入合适的非贵过渡金属助剂以及改变催化剂的制备条件(温度、浓度)等, 对 Pd 纳米颗粒的粒径和形貌进行控制合成, 是提高 Pd 基多相催化剂在有机催化反应特别是醇氧化反应催化活性的一个重要途径. 例如, Li 等^[11]发现通过改变反应温度可以制备出具有不同粒径的 Pd 纳米颗粒, 进一步对 Pd 粒径在 2.0~10.5 nm 的 Pd/NaX 催化剂的催化活性的比较发现, 当 Pd 粒径为 2.8 nm 时, 其对无溶剂苯甲醇氧化反应的 TOF(Turn Over Frequency)值最高. Zhang 等^[12]利用 Fe 对活性炭载体进行表面改性, 从而制备了 Pd 粒径较小、易回收的 Pd/Fe@C 催化剂. 赵振兴等^[13]曾探讨了 Mo 对 Pd/Al₂O₃ 催化剂催化活性的影响. 实验结果表明, Mo 的加入改变了 Pd 的电子状态, 从而提高了 PdMo/Al₂O₃ 催化剂在裂解馏分油选择性加氢反应中的催化活性、选择性和再生性能. 张金利等^[14]研究表明加入非贵金属助剂 Zn 可以有效改善 Pd 基催化剂的催化活性, 提高生成过氧化氢的选择性. 但是相关文献较少从理论计算层面来认识非贵金属助剂对 Pd 基催化剂

的影响. 因此, 基于上述研究成果, 通过实验数据和理论计算相结合的方式, 从能带理论和 *d* 带空穴的角度出发, 更加深入地探讨了非贵金属的引入在调节贵金属的表面电子状态、提高贵金属活性组分在载体上的分散度等方面的作用.

以 DL-*sec*-苯乙醇氧化制备苯乙酮(苯乙酮是有机化合物中最简单的芳香酮, 也是一种重要的化工原料, 被广泛用于皂用香精和烟草香精中^[15])作为目标反应, 一方面, 通过 XRD、TEM、EDS 等表征手段探讨了在负载型 Pd 基催化剂的制备过程中, Cr、Mn、Hg 3 种非贵过渡金属元素的加入对催化剂比表面积以及合金纳米颗粒的粒径和分散度的影响. 另一方面, 根据密度泛函理论的第一性原理和能带理论研究了 PdCr、PdMn 和 PdHg 3 种合金的几何结构特性和电子结构特征, 分析了它们的态密度和 *d* 带空穴, 比较了 Cr、Mn、Hg 3 种非贵过渡金属的加入对 Pd 纳米晶表面电子组态的影响, 进一步从理论层面解释了 Cr、Mn、Hg 3 种非贵过渡金属的加入对相应催化剂催化活性影响的原因.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

主实验: 在 30 mL 乙二醇中分别加入 1 mL

收稿日期: 2018-12-06; 修回日期: 2019-01-02.

基金项目: 国家自然科学基金(21877027); 河南省高校科技创新团队(19IRTSTHN023) (The National Science Foundation of China (Grant no. 21877027); Program for Science Technology Innovation Teams in Universities of Henan Province (Grant No. 19IRTSTHN023)).

作者简介: 王菲菲(1983-), 女, 博士, 讲师, 研究方向: 纳米催化材料 (WANG Fei-fei (1983-), female, Doctor of Science, lecturer, research area: nano-sized catalytic materials, E-mail: wffmy@163.com).

3.0 mg/mL 的 CrCl_3 溶液、1 mL 2.2 mg/mL 的 MnCl_2 溶液和 1 mL 3.1 mg/mL 的 HgCl_2 溶液, 之后再加入 1 mL 2.0 mg/mL 的 PdCl_2 溶液和 50 mg 谷氨酸, 并用 0.5 mol/L NaOH 溶液调节 pH 至 11, 搅拌 2 h. 之后, 加入 0.1 g 研磨好的 XC-72 载体, 超声分散 0.5 h 并搅拌 1.5 h. 将所得混合液转移至 50 mL 高压反应釜中升温至 433 K, 反应 6 h. 待反应液自然冷却至室温后, 将所得产物用二次水洗涤、离心分离, 并在 313 K 恒温干燥箱中干燥 12 h, 即可得到 PdM / XC-72 催化剂.

对照实验: 在催化剂制备过程中不加入 MCl_n ($\text{M}^{n+} = \text{Cr}^{3+}$ 、 Mn^{2+} 、 Hg^{2+}) 溶液, 其它条件与主实验相同, 所得催化剂记为 Pd/XC-72.

1.2 催化剂的反应性能的测定

醇氧化反应在装配回流冷凝管的常压浴式反应器中进行. 取 5 mL DL-*sec*-苯乙醇 (AR, Acros) 和 20 mg 的催化剂装入 50 mL 圆底三颈烧瓶中, 调节油浴温度至 403 K, 同时将氧气导气管插入反应混合液中, 并通过稳流阀控制氧气流量为 20 mL/min. 反应开始后, 每隔 0.5 h 取反应液 0.5 mL, 并将其离心, 离心所得上层清液由装配 DB-5 (BPX-5, 30 m \times 0.25 mm) 毛细管柱和 FID 检测器的 GC-920 型气相色谱仪 (上海海欣色谱仪器有限公司) 分析. 并运用峰面积归一法计算各组分含量. 反应结束后, 对圆底烧瓶中的反应混合液进行离心分离, 依次用丙酮、去离子水洗涤剩余催化剂固体, 最后经 773 K 焙烧干燥后以备重新使用.

1.3 计算模型的建立和计算方法

1.3.1 计算模型的建立 根据 XRD 数据 (图 2) 可知, 本实验中的 Pd 属于面心立方结构. 基于这一实验结论, 并根据第一性原理密度泛函理论, 我们采用了 50% 掺杂的比例对 Pd 与 Cr, Mn, Hg 进行简单构造. 并对所得结构的晶格常数进行优化, 得出如下数据: PdCr 合金的晶格常数为 $a = 4.26 \text{ \AA}$, $c = 3.38 \text{ \AA}$; PdMn 合金的晶格常数 $a = 4.20 \text{ \AA}$, $c = 3.46 \text{ \AA}$; PdHg 合金的晶格常数为: 4.35 \AA . 我们从优化好的上述合金材料解理出 (111) 表面模型. 纯 Pd (111) 表面用一个 (2 \times 2) 的表面原胞 (每层包含 4 个原子) 来描述, Pd 的各种合金表面用 p (1 \times 1) 的表面原胞来描述, 与纯 Pd (2 \times 2) 表面原胞大小相当. Pd (111) 及其各种合金表面 slab 超原胞模型如图 6 所示, 由 5 个原子层和 10 \AA 的真空层组成. 其中最底层的 2 层原子的晶格结构固定, 另外 3 个原子层允许完全自由弛豫,

直到原子间受力小于 0.02 eV/ \AA .

1.3.2 计算方法 我们采用基于密度泛函理论的自旋极化方法, 采用 Blöchl 的投影缀加平面波方法描述芯电子. 使用维也纳从头算模拟软件包 (VASP)^[16-18] 进行表面及其吸附过程的弛豫和优化. 所有的表面计算采用 4 \times 4 \times 1 的 MP 采样网格. 布里渊区取样采用 Monkhorst-Pack (MP)^[19] 方案自动产生不可约 K 点, 并通过改变 K 空间取样点密度和平面波截断能进行收敛性的检验. 另外, 用平面波基矢展开的 Kohn-Sham 单电子态的截断能为 400 eV, 原子受到的 Hellman- Feynmann 力的判据为 0.02 eV/ \AA , 原子结构优化中的总能收敛性的判据为 10^{-5} eV.

2 结果与讨论

2.1 催化剂的物理性质的表征

图 1 为制备所得的 PdM/XC-72 催化剂的 EDS 能谱图. 由图 1 可知, Cr、Mn、Hg 3 种非贵金属

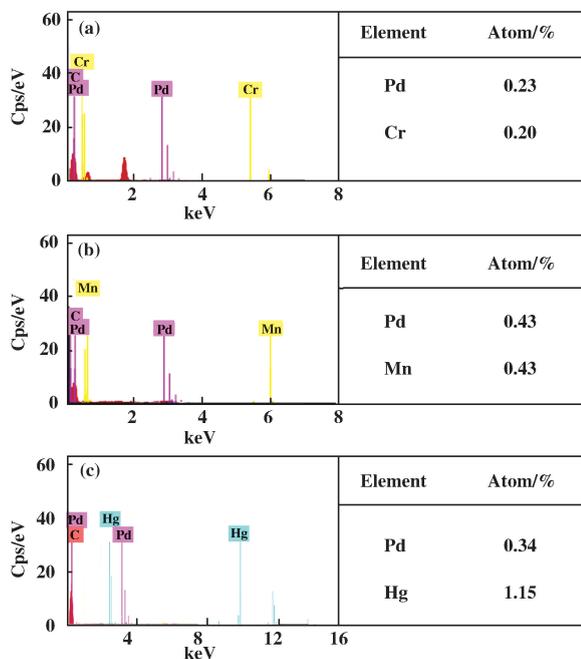


图 1 合成样品的 EDS 能谱图 (a) PdCr/XC-72, (b) PdMn/XC-72, (c) PdHg_{3.5}/XC-72
Fig.1 EDS spectra of (a) PdCr/XC-72, (b) PdMn/XC-72, (c) PdHg_{3.5}/XC-72

属元素成功地存在于所合成的 Pd 基催化剂中. 根据 EDS 能谱图提供的数据, 计算得出 Pd 与 M 的原子数比值分别为: Pd/Cr = 1, Pd/Mn = 1, Pd/Hg = 1/3.5. 依据这一比值关系, 我们将所合成的 3 种催

化剂分别命名为 PdCr/XC-72、PdMn/XC-72 和 PdHg_{3.5}/XC-72。

图 2 为所合成样品的 XRD 图谱. 图 2 中 (a)、(b)、(c)、(d) 分别是对照样品 Pd/XC-72、PdCr/XC-72、PdMn/XC-72、PdHg_{3.5}/XC-72。

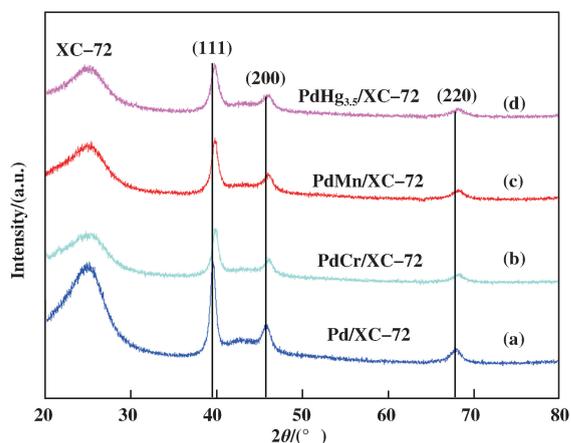


图 2 合成样品的 XRD 图谱 (a) Pd/XC-72, (b) PdCr/XC-72, (c) PdMn/XC-72, (d) PdHg_{3.5}/XC-72

Fig.2 XRD patterns of (a) Pd/XC-72, (b) PdCr/XC-72, (c) PdMn/XC-72, (d) PdHg_{3.5}/XC-72

XC-72、PdMn/XC-72 和 PdHg_{3.5}/XC-72 的 XRD 曲线. 由图 2 可知, 所有样品都包含 4 个明显的特征吸收峰. 其中左边第一个位于 25°左右的峰是载体 XC-72 的特征吸收峰. 其它 3 个在 39.67°、46.32°和 67.45°的峰分别对应于面心立方 (fcc) 结构的 Pd 的 (111)、(200) 和 (220) 晶面. 而 PdCr/XC-72、PdMn/XC-72 和 PdHg_{3.5}/XC-72 催化剂中相应的峰位与 Pd/XC-72 催化剂中的 Pd 峰位相比有轻微的正向移动, 说明了 M 元素与 Pd 面心立方结构之间形成了合金固溶体, 造成了晶格的收缩^[20], 这一现象证明了 Pd 和 M 是以合金的形式存在于 PdM/XC-72 催化剂中。

图 3 是所合成样品的 TEM 及相对应的粒径大小分布柱状图. 其中图 3(a) 为催化剂 PdCr/XC-72 的 TEM 图, 从图中可以看出在 PdCr/XC-72 催化剂中, PdCr 合金纳米颗粒均匀地负载在 XC-72 载体表面. 从相应的粒径分布图上 (图 3(b)) 可知金属颗粒的平均粒径约为 4.3 nm, 远远小于 Pd/XC-72 催化剂中 Pd 的粒径 (13.2 nm, 图 3(g)) 且粒径分

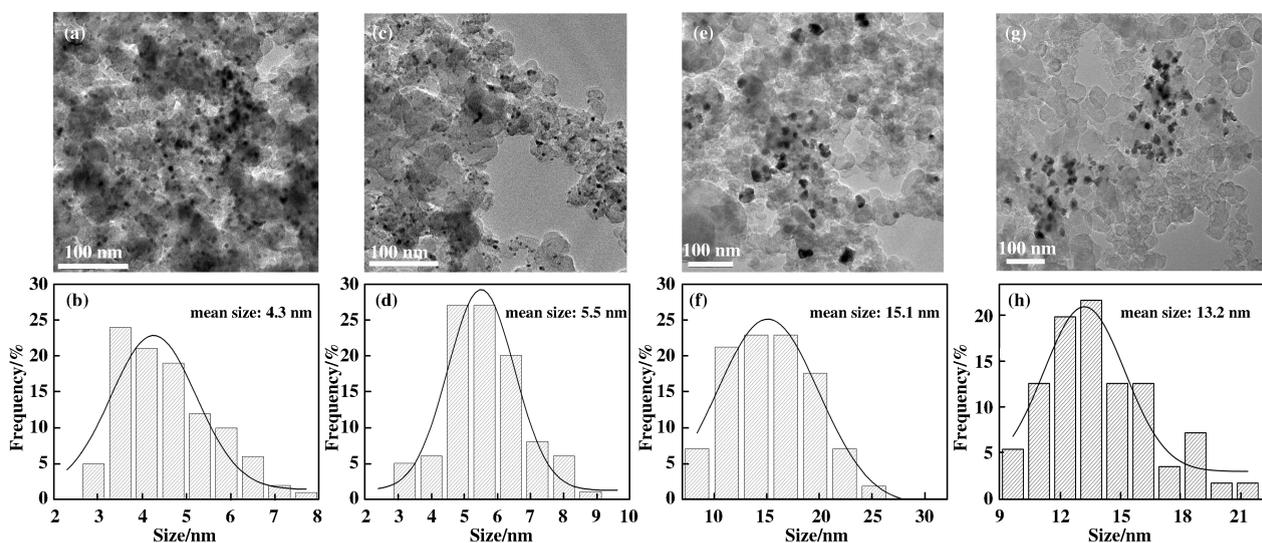


图 3 (a, b) PdCr/XC-72, (c, d) PdMn/XC-72, (e, f) PdHg_{3.5}/XC-72, (g, h) Pd/XC-72 的 TEM 图和相应的粒径分布图

Fig.3 TEM images and particle size distributions for (a, b) PdCr/XC-72, (c, d) PdMn/XC-72, (e, f) PdHg_{3.5}/XC-72, (g, h) Pd/XC-72

布集中在小粒径范围内, 粒径分散度优于 Pd/XC-72 催化剂 (图 3(h)). 研究表明, 小粒径和高分散的金属纳米颗粒作为有效的活性中心更有利于提高催化剂的催化活性^[21]. 在 PdMn/XC-72 催化剂中, PdMn 合金纳米颗粒的平均粒径约为 5.5 nm, 且粒径分布范围高于 PdCr/XC-72 催化剂 (图 3(c) 和 (d)). 由图 3(e) 和图 3(f) 可知, PdHg_{3.5}/XC-72 催

化剂中 PdHg 合金纳米颗粒的形貌不均一, 粒径分布不均匀, 有部分团聚, 且粒径 (约为 15.1 nm) 大于 Pd/XC-72 催化剂中 Pd 的粒径 (13.2 nm), 而金属颗粒的粒径过大则会影响粒子表面结构、电子态、金属与载体间的相互作用等, 进而不利于醇的催化氧化性能的提高. 综上所述, 在催化剂的制备过程中, 非贵金属助剂的加入可以在一定程度上影

响金属的粒径和在载体上的分散度,进而有可能进一步影响催化剂的催化活性。

图 4 是所合成样品的氮气脱吸附等温曲线图,

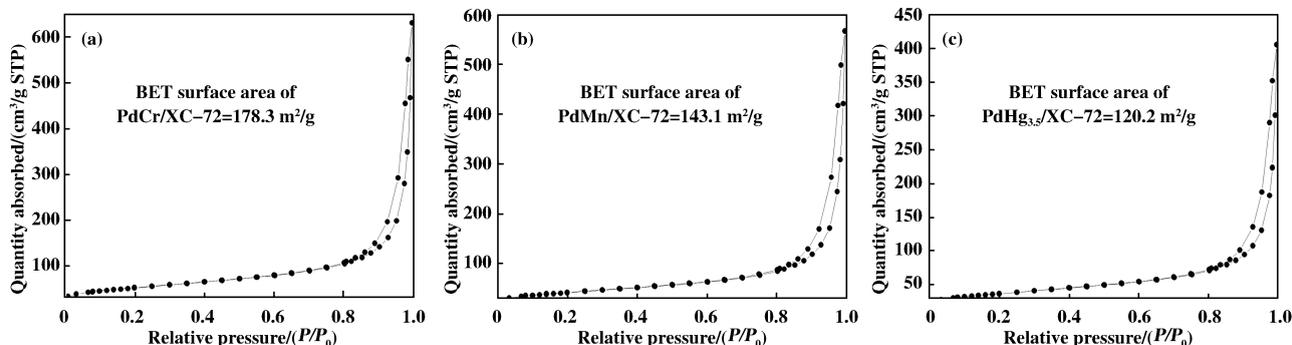


图 4 合成样品的氮气等温脱吸附曲线图 (a) PdCr/XC-72, (b) PdMn/XC-72, (c) PdHg_{3.5}/XC-72

Fig.4 N₂-sorption isotherms of (a) PdCr/XC-72, (b) PdMn/XC-72, (c) PdHg_{3.5}/XC-72

表面积就越大.通过 BET 测试所得数据可知,3 种催化剂的 BET 表面积顺序为 PdCr/XC-72 ($S_{\text{BET}} = 178.3 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) > PdMn/XC-72 ($S_{\text{BET}} = 143.1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) > PdHg_{3.5}/XC-72 ($S_{\text{BET}} = 120.2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$),均大于 Pd/XC-72 的比表面积数值 ($83.5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$).另外,3 种催化剂的等温脱吸附曲线都存在有滞后

由图 4 可知,3 种催化剂 PdCr/XC-72、PdMn/XC-72 和 PdHg_{3.5}/XC-72 对氮气的总吸附量有所不同,总体呈下降趋势.一般情况下,总吸附量越大,BET

环,为典型的 IV 型曲线,说明 XC-72 具有介孔结构,这与 XC-72 的特征相符^[22].

2.2 催化剂的催化性质的表征

表 1 比较了在相同反应条件下,4 种催化剂催化 DL-*sec*-苯乙醇的催化活性.由表 1 数据可知,所合成的 4 种催化剂的载体相同,Pd 的负载量相差

表 1 不同催化剂的催化活性比较

Table 1 Catalytic properties of different samples

Catalyst	Pd loading/%	Conversion/%	TOF/(h ⁻¹)	TOF/(h ⁻¹) for conversion is 32%
PdCr/XC-72	1.7%	91%	3924	10348
PdMn/XC-72	1.7%	53%	2285	2587
PdHg _{3.5} /XC-72	1.6%	32%	1466	1448
Pd/XC-72	1.8%	37%	1507	1466

Reaction conditions: DL-*sec*-phenethylalcohol = 5 mL, catalyst = 20 mg, O₂ flow rate = 20 mL/min, T = 403 K

不大.但由于催化剂中含有不同的非贵过渡金属元素,造成相应催化剂在催化 DL-*sec*-苯乙醇时,其转化率和 TOF 值有很大区别.其中,PdCr/XC-72 催化剂的催化性能最好,其对 DL-*sec*-苯乙醇的转化率可达 91%,TOF 值为 3924 h⁻¹.PdHg_{3.5}/XC-72 催化剂的催化性能最差,其对 DL-*sec*-苯乙醇的转化率为 32%,TOF 值仅为 1466 h⁻¹,略低于 Pd/XC-72 的转化率和 TOF 值.而 PdMn/XC-72 催化剂对 DL-*sec*-苯乙醇的转化率为 53%,TOF 值为 2285 h⁻¹.特别是当 4 种催化剂的转化率均为 32%时,PdCr/XC-72 催化剂的 TOF 值达到了 10 348 h⁻¹,远远高于其他 3 种催化剂.这一结论与 TEM 数据分析的结果相一致.

图 5 是 PdCr/XC-72、PdMn/XC-72、PdHg_{3.5}/XC-72 和 Pd/XC-72 四种催化剂在相同反应条件下,反应时间与 DL-*sec*-苯乙醇转化率的线性关系图.由图 5 中的曲线变化可以看出,随着反应时间的增加,4 种催化剂对 DL-*sec*-苯乙醇的转化率总体呈增加趋势.其中,PdCr/XC-72 催化剂对 DL-*sec*-苯乙醇的转化率最高,特别是反应开始至 0.5 h 之间,PdCr/XC-72 对 DL-*sec*-苯乙醇的转化率明显快于其他 3 种催化剂,这说明 Cr 的存在有利于 PdCr/XC-72 催化剂尽快形成反应控制步骤的活性中心,缩短反应的诱导期,促使反应快速进行.图 6 为 4 种催化剂 5 次重复使用的循环实验结果比较图.由图

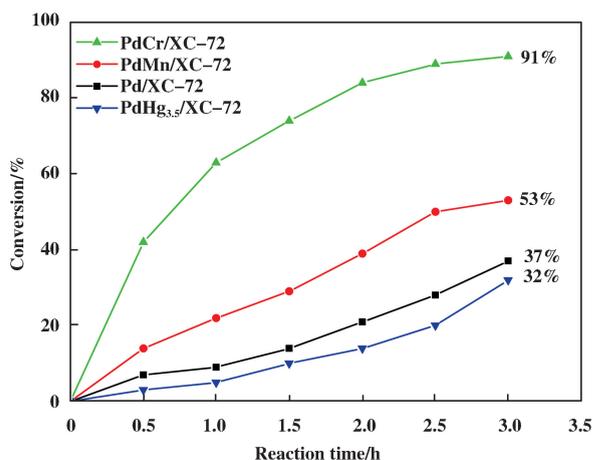


图 5 反应时间与 DL-sec-苯乙醇转化率的关系图

Fig.5 The correlation between reaction time and the DL-sec-phenethylalcohol conversion

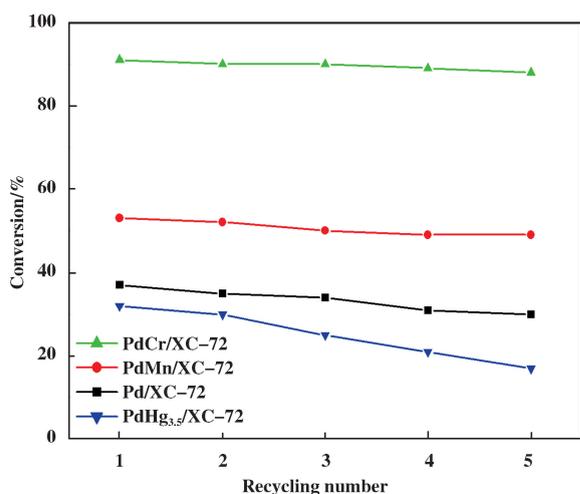


图 6 合成催化剂的循环实验结果比较图

Fig.6 Recycling results of the synthesized catalysts

6 可知, 在 4 种催化剂的循环反应过程中, DL-sec-苯乙醇的转化率随循环次数的增加都有不同程度地下降. 其中, PdHg_{3.5}/XC-72 的转化率下降最多, 由最初的 32% 下降到 17%; 而 PdCr/XC-72 的转化率下降幅度最小, 由最初的 91% 下降到 88%; PdMn/XC-72 和 Pd/XC-72 的转化率下降幅度分别为 4% 和 7%. 这些结果都说明了 PdCr/XC-72 催化剂具有较好的催化活性.

2.3 计算结果与讨论

能带模型理论认为, 金属中原子间的相互结合能来源于电荷正电的离子和价电子之间的静电作用, 原子中内壳层的电子是定域的. 原子中不同能级的价电子组成能带. 例如, 正常情况下 3d 能级应填充 10 个电子, 但对 Ni 来说, 其 3d 和 4s 的 10 个电子由于 3d 和 4s 能带的重叠而只有部分进入 3d 能带, 部分进入 4s 能带, 因此 d 能带内出现“空穴”^[23]. 因此, 根据能带模型理论, 在合金中, 其中一种金属的 d 能带空穴会因另外一种金属能带电子的流入而得到填充, 从而改变了金属本身原有的催化活性. 一般来说, d 能带空穴数与催化活性呈正比关系. 但只有适中的 d 带空穴数才有利于催化活性的提高, 如果 d 带空穴数太少或太多, 则会影响活性金属的吸附能力, 反而造成催化性能的降低. 例如 Ni 催化苯加氢制环己烷, 催化活性很高, Ni 的 d 带空穴为 0.6, 若用 Ni-Cu 合金作催化剂, 则催化活性明显下降, 因为 Cu 的 d 带空穴为零, 形成合金时 d 电子从 Cu 流向 Ni, 使 Ni 的 d 空穴减少, 造成加氢活性下降^[24].

表 2 是 Pd、Cr、Mn、Hg 4 种元素的电子组态和 d 带空穴数据. 由表 2 可知, Pd 的外层价电子组态

表 2 Pd、Cr、Mn、Hg 4 种元素的电子组态和 d 带空穴数

Table 2 The state density and d belt hole of Pd, Cr, Mn and Hg

Element	Electron configuration	Electron hole number of d band	
		3d ⁺	3d ⁻
Pd	4d ¹⁰	0.4	0.4
Cr	3d ⁵ 4s ¹	2.3	2.3
Mn	3d ⁵ 4s ²	1.8	1.8
Hg	5d ¹⁰ 6s ²	0	0

是 4d¹⁰, 其 d 层上约有 0.4 的电子在 s 能带上, 因此在 d 能带上就出现相同数量的空穴. 而过渡金属 Cr

的外层价电子组态是 3d⁵4s¹, 其 d⁻ 带空穴数为 2.3. 因此, 当 Pd 与 Cr 形成合金时, Pd 中的 d 电子会流

向 d 带空穴较多的 Cr, 由此增加了 Pd 的 d 空穴, 从而有利于反应物吸附在 PdCr 合金的表面进一步促进反应的有效进行. 对于 Hg 来说, 它的 d 带空穴数为 0, 当 Pd 与 Hg 形成合金时, d 电子则会从 Hg 流向 Pd, 反而减少了 Pd 的 d 空穴, 阻碍了 PdHg 合金的吸附能力, 从而大大降低了 PdHg_{3.5}/XC-72 催化剂的催化活性.

根据第一性原理密度泛函理论, 我们构造了一个 $2 \times 5 \times 2$ 的钯原胞超胞结构, 这一超胞结构中含有 20 个钯原子(图 7(a)). 同时, 根据 EDS 能谱测得的 Pd/M (M = Cr, Mn, Hg) 原子数比例, 我们将超胞中部分钯原子进行了相应的置换, 其对应模型结构见图 7(b-d) 所示. 值得注意的是, 在建立 PdHg 超胞模型(图 7(d))时, Hg 出现了明显的表面偏析现象. 这一现象的出现, 有可能会影响 PdHg 合金表面性质的改变和活性中心的缺失, 从而降低 PdHg 合金的催化活性.

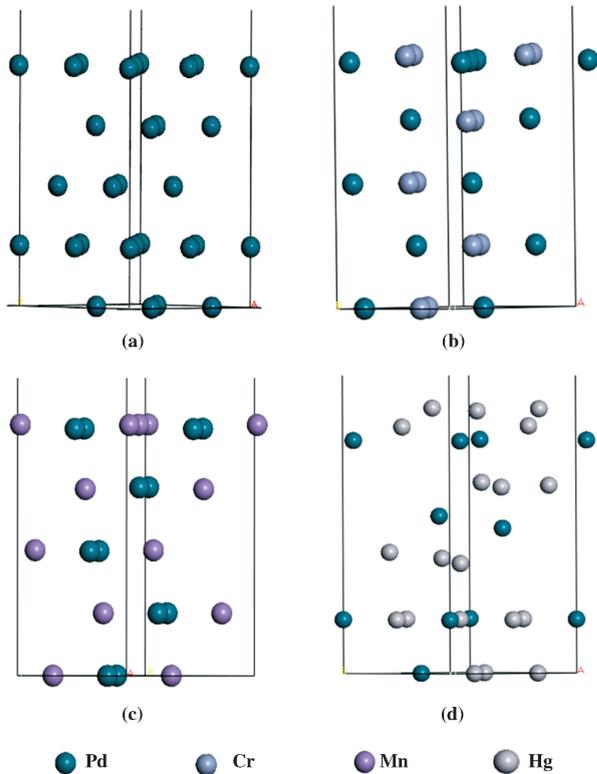


图 7 超胞模型的建立 (a)Pd, (b)PdCr, (c)PdMn, (d)PdHg

Fig.7 Super cell model of (a)Pd, (b)PdCr, (c)PdMn, (d)PdHg

2.3.1 PdCr 合金电子结构分析 首先采用 DOS (Density of States) 理论分析 PdCr 合金的电子特性.

根据能带模型理论, 金属催化剂的催化特性主要与其 d 能带电子性质有关^[25]. 根据 PdCr 合金的 DOS 图(图 8)可知, Pd 原子的 d 轨道电子主要集中在费米能级 ($-4 \sim 0.5$ eV) 附近, 在 $-2 \sim 0$ eV 达到峰值,

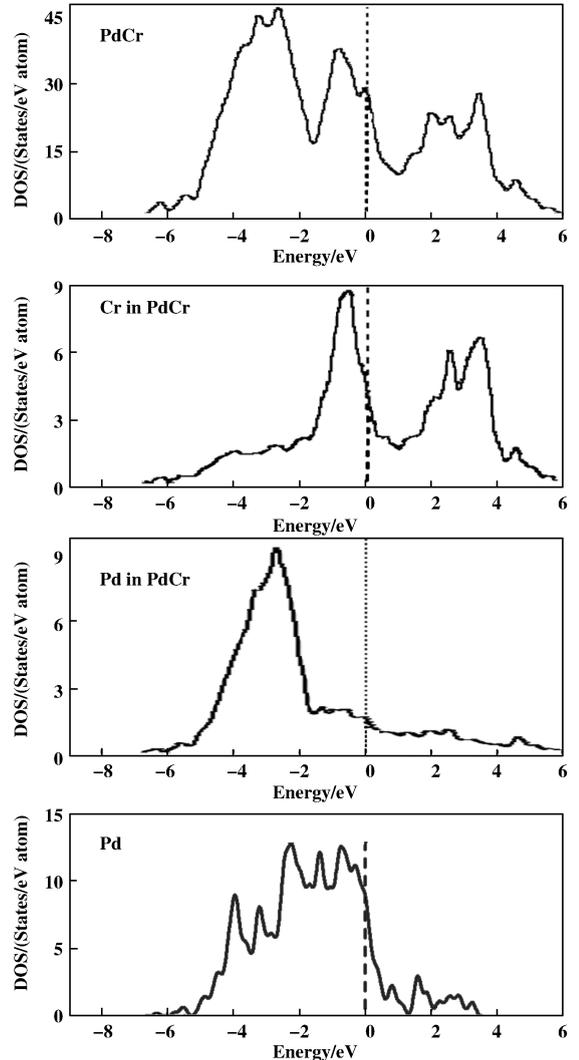


图 8 PdCr 合金的 DOS 图

Fig.8 DOS patterns of PdCr

并且在整个能量区间内没有出现比较明显的局域尖峰. 这说明对于原子外层电子为 $4d^{10}$ 的 Pd 来说, 它的能量的主要来源是低能成键区, 电负性大, 金属性强, 但整体能量的局域性不强. 而当加入非贵过渡金属 Cr 后, PdCr 中 Pd 的 d 轨道的 DOS 图中出现了一个很大的尖峰 (-3 eV 左右), 说明由于 Cr 的加入, 影响了 Pd 的 d 能带电子, 使其局域性增强. 观察 PdCr 的总态密度图, 我们发现由于受费米能级左侧的 Cr 的 d 空穴的影响 (Cr 的 d 空穴数为 2.3), PdCr 合金的 DOS 在费米能级两边都出现了

较大的峰, 这表明其态密度变大, 并且在费米能级处的态密度值明显增高, 从 4 增加至 27 eV. 有研究表明, 催化剂中金属费米能级处的态密度会影响催化剂的催化活性, 即金属的态密度大, 电子的活性便强, 催化剂的活性也随之提高^[26]. 因此, 通过对 PdCr 合金的 DOS 图谱分析得出, 非贵过渡金属 Cr 的加入, 会增强 Pd 的 *d* 电子的局域性, 整体增加 PdCr 合金的 *d* 空态密度和费米能级处的态密度, 从而提高 PdCr 合金的催化活性.

2.3.2 PdMn 合金电子结构分析 图 9 则是 PdMn 合金的 DOS 图. 由图 9 可知, 当加入非贵过

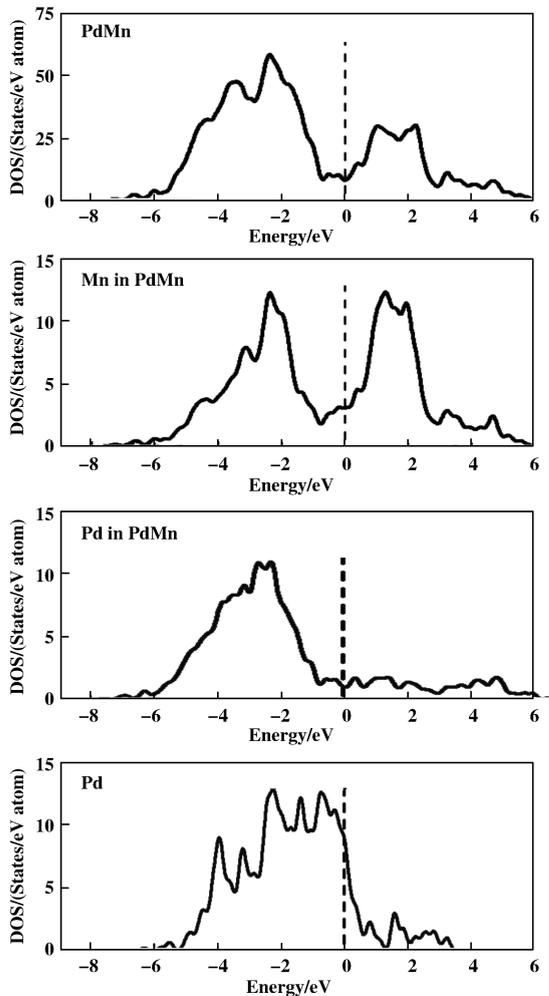


图 9 PdMn 合金的 DOS 图

Fig.9 DOS patterns of PdMn

渡金属 Mn 后, PdMn 中 Pd 的 *d* 轨道的 DOS 发生了改变, 在 $-4 \sim -2$ eV 区间出现了一个较大的峰, 这一现象说明 Mn 的加入同样影响了 Pd 的 *d* 能带电子, 使其局域性增强. 进一步观察 PdMn 的总态密度图, 我们发现由于受费米能级左侧的 Mn 的 *d* 空

穴的影响 (Mn 的 *d* 空穴数为 1.4), PdMn 合金的 DOS 在费米能级两边都出现了峰, 这表明其态密度变大, 并且在费米能级处的态密度值比单纯 Pd 在费米能级处的态密度值要高, 从 4 增加至 8 eV. 因此, 通过对 PdMn 合金的 DOS 图谱分析可知, 非贵过渡金属 Mn 的加入, 同样会增强 Pd 的 *d* 电子的局域性, 增加 PdMn 合金的 *d* 空态密度和费米能级处的态密度, 从而提高 PdMn 合金的催化活性.

2.3.3 PdHg 合金电子结构分析 对于 PdHg 合金来说, 由于 Hg 的加入, 同样使得 Pd 的 *d* 电子的局域性增强, 但由于 Hg 的 *d* 空穴数为 0, 造成了 PdHg 合金的 DOS 曲线在费米能级处几乎没有出现能级的变化, 近乎为一个平台, 费米能级左侧的 *d* 空态密度较之纯 Pd 有明显的降低, 且 PdHg 合金在费米能级处的态密度值也基本没有增加 (参见图 10), 这些现象表明了 Hg 的加入非但没有增加 Pd

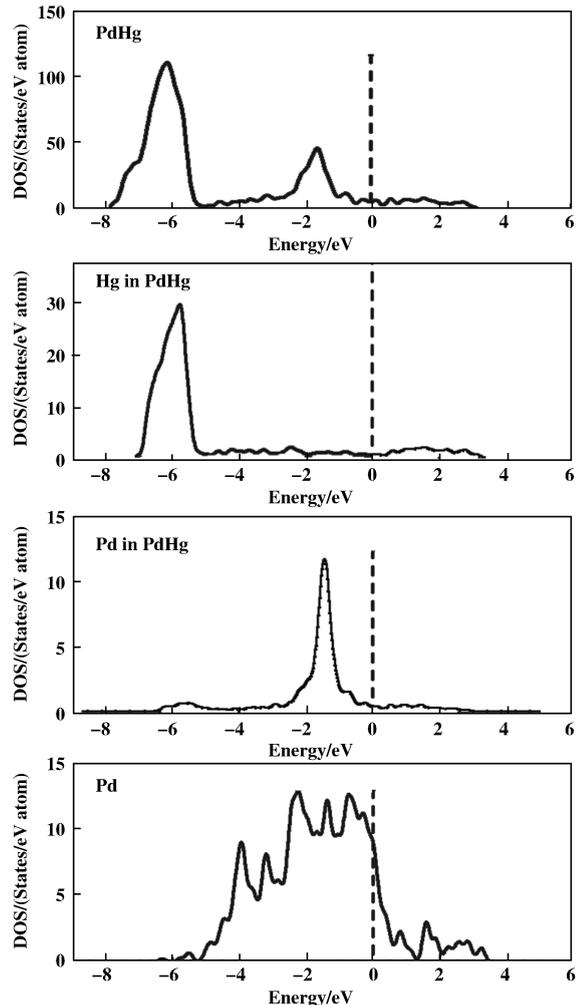


图 10 PdHg 合金的 DOS 图

Fig.10 DOS patterns of PdHg

的催化活性,反而会降低 Pd 的催化活性,这与我们的实验结果基本一致。

3 结论

采用乙二醇为溶剂和还原剂、谷氨酸为螯合剂、非贵过渡金属为助剂、XC-72 为载体的一步溶剂热法制备的 3 种 Pd 基催化剂中, PdCr/XC-72 催化剂中的 PdCr 合金纳米颗粒的平均粒径最小(4.3 nm),其在载体上的分散均匀度好,氧气气氛下对 DL-*sec*-苯乙醇的无溶剂催化氧化反应活性也最高。基于第一性原理密度泛函理论和能带模型理论分析可知,非贵过渡金属 Cr 的加入,会增强 Pd 的 *d* 电子的局域性,整体增加 PdCr 合金的 *d* 空态密度和费米能级处的态密度,从而提高其催化活性。Mn 的加入也有助于调控和优化金属颗粒表面的电子态,从而提高整个合金纳米颗粒的催化性能。但 Hg 的加入则会引起表面偏析并造成 PdHg 合金的 *d* 空态密度的降低,阻碍了其催化活性的提高。

参考文献:

- [1] a. Asao N, Ishikawa Y, Hatakeyama N, *et al.* Nanostructured materials as catalysts: Nanoporous-gold-catalyzed oxidation of organosilanes with water [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2010, **49**(52): 10093–10095.
b. Xu Huan(徐 缓), Zhang Mao-yuan(张茂元), Huang Xiang(黄 香), *et al.* Preparation of Pd/MIL-101 as a heterogeneous catalyst for C—H activation of indoles (Pd/MIL-101 的制备及非均相催化吲哚 C—H 活化) [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2017, **31**(5): 472–479.
c. Zhu Jing(朱 靖), Wang Yan-ping(王彦平), Li Zhe(李 哲). The complete oxidation of ethanol over porous Pd/TiO₂-Al₂O₃ catalysts(多孔 Pd/TiO₂-Al₂O₃ 催化剂上乙醇完全氧化的研究) [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2017, **31**(1): 1–10.
- [2] Balcha T, Strobl J R, Fowler C, *et al.* Selective aerobic oxidation of crotyl alcohol using AuPd core-shell nanoparticles [J]. *ACS Catal*, 2011, **1**(5): 425–436.
- [3] Deng D, Yu L, Chen X, *et al.* Iron encapsulated within pod-like carbon nanotubes for oxygen reduction reaction [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2013, **52**(1): 371–375.
- [4] Kyriakou G, Beaumont S K, Lambert R M. Aspects of heterogeneous enantioselective catalysis by metals [J]. *Langmuir*, 2011, **27**(16): 9687–9695.
- [5] Chai Hui-ning(柴会宁), Liu Bo(刘波), Liu Ai-qin(刘爱芹), *et al.* Research progress of nonprecious metal (Mn, Co, Fe) complex catalysts for dehydrogenation catalysis of alcohols(非贵金属 (Mn, Co, Fe) 配合物催化醇类脱氢偶联/缩合反应研究进展) [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2018, **32**(5): 481–491.
- [6] Song W, Shi R, Liu J, *et al.* Transfer dehydrogenation of alcohols over ceria-supported Cu, Ir, and Pd catalysts [J]. *Chin J Catal*, 2007, **28**(2): 106–108.
- [7] Steinhoff B A, Fix S R, Stahl S S. Mechanistic study of alcohol oxidation by the Pd(OAc)₂/O₂/DMSO catalyst system and implications for the development of improved aerobic oxidation catalysts [J]. *J Am Chem Soc*, 2002, **124**(5): 766–767.
- [8] Tew M W, Emerich H, van Bokhoven J A. Formation and characterization of PdZn alloy: A very selective catalyst for alkyne semihydrogenation [J]. *J Phys Chem C*, 2011, **115**(17): 8457–8465.
- [9] Chen Y, Lim H, Tang Q, *et al.* Solvent-free aerobic oxidation of benzyl alcohol over Pd monometallic and Au-Pd bimetallic catalysts supported on SBA-16 mesoporous molecular sieves [J]. *Appl Catal, A*, 2010, **380**(1/2): 55–65.
- [10] Huang Han-min(黄汉民). Palladium-catalyzed oxidative carbonylation of arylazos via N=N double bond cleavage(钯催化芳基偶氮的氧化羰基化反应) [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2016, **30**(3): 207–213.
- [11] Li F, Zhang Q, Wang Y. Size dependence in solvent-free aerobic oxidation of alcohols catalyzed by zeolite-supported palladium nanoparticles [J]. *Appl Catal A*, 2008, **334**(1/2): 217–226.
- [12] Zhang H, Liu Y, Zhang X. Selective oxidation of benzyl alcohol catalyzed by palladium nanoparticles supported on carbon-coated iron nanocrystals [J]. *Chin J Catal*, 2011, **32**(11/12): 1693–1701.
- [13] Zhao Zhen-xing(赵振兴), Xia Chun-gu(夏春谷), Xue Qun-ji(薛群基). Effect of metal components on the performance of supported Pd/Al₂O₃ catalysts(金属组分对负载型 Pd/Al₂O₃ 催化剂性能的影响) [J]. *Petro Proce Petrochem* (石油炼制与化工), 2008, **39**(1): 17–21.
- [14] Wang S, Gao K, Li W, *et al.* Effect of Zn addition on the direct synthesis of hydrogen peroxide over supported palladium catalysts [J]. *Appl Catal A: Gener*, 2017, **531**: 89–95.
- [15] Lu C, Fu Z, Liu Y, *et al.* A moderate and efficient method for oxidation of ethylbenzene with hydrogen peroxide catalyzed by 8-quinolinolato manganese(III) complexes [J]. *J Mol Catal A*, 2010, **331**: 106–111.

- [16] Kresse G, Furthmüller J. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set [J]. *Comp Mater Sci*, 1996, **6**(1): 15–50.
- [17] Kresse G, Furthmüller J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set [J]. *Phys Rev B*, 1996, **54**(16): 11169–11186.
- [18] Kresse G, Hafner J. Ab initio molecular dynamics for liquid metals [J]. *Phys Rev B*, 1993, **47**(1): 558–561.
- [19] Monkhorst H J, Pack J D. Special points for Brillouin-zone integrations [J]. *Phys Rev B*, 1976, **13**(12): 5188–5192.
- [20] Wang D, Xin H L, Wang H, *et al.* Facile synthesis of carbon-supported Pd-Co core-shell nanoparticles as oxygen reduction electrocatalysts and their enhanced activity and stability with monolayer Pt decoration [J]. *Chem Mater*, 2012, **24**(12): 2273–2281.
- [21] Yuan Fang-fang(袁芳芳). Controllable synthesis of palladium nanoparticles and their catalytic performance (钯纳米颗粒的可控合成及其催化性能研究), Master thesis of South-Central University for Nationalities (中南民族大学硕士学位论文) [D]. 2011.
- [22] Chen Song-ying (陈诵英), Sun Yu-han (孙予罕), Ding Yun-jie (丁云杰), *et al.* Adsorption and Catalysis (吸附与催化) [M]. Henan: Henan Science and Technology Press (河南科学技术出版社), 2001, 77.
- [23] Li Rong(李茸), Liu Xiang-xuan(刘祥萱), Wang Xuan-jun(王煊军). Catalytic mechanism of nano-metal catalysts(纳米金属催化机理) [J]. *Chem Prope & Polym Mater*(化学推进剂与高分子材料), 2007, **5**(6): 9–13.
- [24] Gao Zheng-zhong (高正中), Dai Hong-xing (戴洪兴). Practical Catalytic (实用催化) [M]. Beijing: Chemical Industry Press(北京化学工业出版社), 2011, 65–74.
- [25] Zhang Ling(张玲). Studies on sensitization for electrochemiluminescence of luminol from platinum-gold bimetallic nanoparticles modified electrode (纳米 Pt-Au 合金修饰电极增敏鲁米诺电化学发光行为的研究), Master thesis of Suzhou University (苏州大学硕士论文) [D]. 2008.
- [26] Wang Fei-fei (王菲菲). The preparation of supported palladium-based catalysts and its effect on the green catalytic oxidation of aromatic alcohols (负载型纳米 Pd 基催化剂的可控合成及对芳香醇绿色选择氧化性能的影响), Doctoral thesis of Henan Normal University (河南师范大学博士论文) [D]. 2014.

Influence of Non-noble Transition Metals on Pd-based Catalysts Based on Band Theory

WANG Fei-fei*, MA Xiao-ming, GUO Yu-ming, YANG Lin

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Henan Normal University, Xinxiang 453007, China)

Abstract: Three kinds of Pd-based catalysts: PdCr/XC-72, PdMn/XC-72 and PdHg_{3.5}/XC-72 are synthesized by the one-pot solvothermal method, with ethylene glycol as solvent and reductant, glutamate as chelating agent, non-noble transition metals as additives and XC-72 as the carrier. The influence of Cr, Mn, Hg on the particle size and dispersion of Pd nanoparticles in the process of the catalysts preparation are investigated by utilizing XRD, TEM and EDS characterization methods. The results suggest that PdCr/XC-72 catalyst with small metal particle size and uniform dispersion has the highest catalytic oxidation reactivity for the solvent-free oxidation of DL-sec-phenethylalcohol. The test results of solvent-free oxidation of DL-sec-phenethylalcohol over PdCr/XC-72 catalyst showed that its alcohol conversion is 91% at 403 K, 3 h, which is much higher than that of PdMn/XC-72 (53%) and PdHg_{3.5}/XC-72 (32%). Based on the band theory, the state density and *d* belt hole of PdCr, PdMn and PdHg were calculated by the first principles calculation based on density functional theory. The calculation results indicated the electronic state of Pd atom was optimized in the presence of Cr. Thus, the activity and selectivity of PdCr/XC-72 catalyst were improved.

Key words: Pd-based catalysts; non-noble transition metals; alcohol catalysis; Theoretical calculation