

Research
Material Science and Engineering—Article

Pt/C 催化剂电子结构调控产氢介观动力学研究

陈文尧^{a,#}, 傅文钊^{a,#}, 段学志^{a,*}, 陈炳旭^a, 钱刚^a, 司锐^{b,*}, 周兴贵^a, 袁渭康^a, 陈德^{c,*}

^a State Key Laboratory of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China

^b Shanghai Synchrotron Radiation Facility, Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201204, China

^c Department of Chemical Engineering, Norwegian University of Science and Technology, Trondheim N-7491, Norway

ARTICLE INFO

Article history:

Received 30 April 2020

Revised 28 September 2020

Accepted 10 November 2020

Available online 16 April 2022

关键词

介观动力学模型

催化剂描述符

铂电荷数

碳表面化学

产氢活性

摘要

通过调控金属-载体界面间的电子传递提高催化性能已被证明是一种有效且具有挑战性的催化研究策略。本文提出了一种调变铂/碳纳米复合物催化剂中碳载体表面化学性质(载体表面吸电子/给电子含氧官能团),用以精细调控负载金属铂电子性质及其催化性能的方法。本文以氨硼烷水解制氢作为模型反应,结合密度泛函理论(DFT)计算、先进表征技术、动力学及同位素研究,定量关联了载体表面化学性质、铂电荷数与电子结合能、活化熵与活化焓,以及催化活性之间的关系。通过解耦碳载体表面复杂的影响因素,提出铂电荷数可作为实验易测量的催化活性描述符,其中通过铂电荷数的调变可使催化性能提升15倍。在此基础上,首次建立了包含催化剂活性描述符与活性位数量的介观动力学模型,可分别定量催化电子与几何效应,并预测催化性能的变化。本文提出的介观动力学模型可进一步用于设计与构筑高效的金属/碳催化剂。

© 2022 THE AUTHORS. Published by Elsevier LTD on behalf of Chinese Academy of Engineering and Higher Education Press Limited Company. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

1. 引言

负载型的贵金属催化剂因其具有优异的催化性能,被广泛应用于学术研究与工业生产[1–2]。大量的研究表明负载型的贵金属催化性能主要取决于贵金属的电子性质[3],其中如何设计并构筑有效的金属-载体电子相互作用以提高贵金属利用率和催化性能引起了广泛的关注[4]。金属-载体间的强相互作用(SMSI)通过金属氧化物载体与负载金属间的键合,可显著改变负载金属的电子性质[5]。然而,金属-载体的强相互作用也可同时引起尺寸、形貌、应力以及空间距离等效应,因而该方法目前仍局限

于经验性地从几种常见的金属氧化物中筛选合适的载体[6–7]。基于此,排除上述几种因素的干扰来研究金属-载体间的电子传递有助于探究金属-载体的强相互作用本质,从而提高金属的催化性能。

相比于传统的金属氧化物载体,纳米碳材料具有良好的电子传导性、可调的表面与体相结构[8–9],此外,其自身固有的化学惰性也有助于解耦金属-载体的强相互作用中的电子与几何效应[7],使其具有巨大的优势并用以研究其与负载金属间的电子相互作用。近来,大量有关金属-碳催化剂的研究表明碳载体表面杂原子官能团、表面缺陷以及掺杂物等对金属催化活性存在显著影响[8–10]。

* Corresponding authors.

E-mail addresses: xzduan@ecust.edu.cn (X. Duan), sirui@sinap.ac.cn (R. Si), de.chen@ntnu.no (D. Chen).

These authors contributed equally to this work.

然而，通过调变碳载体表面化学性质用以精细调控负载金属的电子结构尚存巨大挑战，这主要是因为碳载体极性、曲率以及织构等性质也对金属电子结构产生影响[11–15]。换言之，解耦碳载体的结构与化学性质，单独定量碳载体表面化学特点对负载金属电子的影响机制是非常困难的，而理性地设计实验并合理地关联实验结果将有助于理解电子效应的本质，从而构筑高效的碳载金属催化剂。

非均相催化是一典型的动力学现象[16]。传统意义上，基于动力学的研究主要分为两部分：其中宏观动力学主要考察反应温度 (T) 与反应物浓度 (C) 对反应速率 (r) 的影响，将反应速率表达为 $r=f(T, C)$ ，可用于指导反应器设计；而微观动力学侧重于研究催化剂表面物种吸附与反应等信息，可用于指导催化剂开发[16–20]。随着计算化学与表征技术的快速发展，纳米尺度上活性位的性质，包括粒径、电荷以及组成等因素，已被广泛认为是催化剂设计的基础，因为它决定了催化剂转化频率 (TOF) 和反应速率[21–22]。然而，由于实际催化过程中难以区分并定量这些因素的影响，上述两种动力学研究均较少考虑到活性位性质对催化性能的影响[23–24]。基于此，若能基于反应机理与动力学研究，发展包含催化剂活性位电子与几何性质的动力学建模方法，将为催化剂的理性设计与性能调控提供重要理论指导。

本文中，我们提出了一种调变铂/碳纳米复合物催化剂中碳载体表面化学性质（载体表面吸电子/给电子含氧官能团），用以精细调控负载金属铂电子性质及其催化性能的方法。以具有显著结构敏感性的铂催化氨硼烷水解制氢作为模型反应[25–28]，通过调变负载金属铂电子结构，可使催化产氢性能提升15倍。其中，通过定量关联载体表面化学性质、铂电荷数与电子结合能、活化焓与活化熵，以及催化活性之间的关系，发现铂电荷数可作为催化活性描述符。在此基础上，通过进一步关联铂催化剂活性位的数目，我们首次发展了基于催化剂微观结构的介观动力学模型，可用于定量描述催化剂电子与几何效应并预测催化性能的变化，从而指导铂/碳催化剂的理性设计与性能调控。

2. 实验方法

2.1. 催化剂制备

将原始的两端封口的碳纳米管 (CNT, 北京天奈科技有限公司) 通过混酸氧化的方法实现官能团化：将浓度均为 $8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硝酸 (上海凌峰化学试剂有限公司) 和硫酸 (上海凌峰化学试剂有限公司) 的混酸溶液与 CNT 混

合，并在 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 条件下超声 2 h [12]。混酸氧化后，将混合液过滤、洗涤，并在 $120 \text{ }^\circ\text{C}$ 条件下干燥 12 h，得到氧化的 CNT。进一步将氧化后的 CNT 置于卧式炉中并通入 Ar 气氛，在不同温度下 ($200 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $400 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $1000 \text{ }^\circ\text{C}$) 焙烧 2 h，得到改性的碳载体 CNT-X，其中，X 指焙烧处理的温度。

催化剂的制备主要是通过等体积浸渍法，将上述的 CNT-X 与氯铂酸前驱体 (国药集团化学试剂有限公司) 溶液混合，并控制铂的负载量为 1.5% (质量分数)。将混合后的样品置于常温条件下陈化 12 h，以及 $120 \text{ }^\circ\text{C}$ 条件下干燥 12 h。将得到的催化剂前驱体置于氢气气氛中，在 $250 \text{ }^\circ\text{C}$ 条件下还原 2 h，还原结束后切换为 Ar 降温，降至常温后在 1% 的 O_2/Ar 混合气中钝化 0.5 h。此外，为了便于比较，进一步使用原始的 CNT 作为载体，采用相同方法制备了三种不同负载量 (质量分数分别为 0.3%、0.8%、1.2%) 的铂催化剂。

2.2. 催化剂表征

采用 Micrometrics 的 ASAP 2020 仪器，在 $-196 \text{ }^\circ\text{C}$ 温度条件下表征了 CNT-X 的织构性质。采用 TA Instruments 的 SDT-Q600 仪器表征了 CNT-X 的含氧官能团量。采用 Horiba 的 LabRAM HR 仪器获得了 CNT-X 的拉曼光谱。采用 Micrometrics 的 AutoChem II 2920 仪器获得了 CNT-X 的程序升温脱附-质谱联用谱 (TPD-MS)。采用 FEI 的 Tecnai G2 F20 S-TWIN 仪器表征了催化剂表面 Pt 的粒径分布与大小。采用 JEOL 的 ARM200F 表征了催化剂表面 Pt 颗粒的形貌。采用 Kratos 的 XSAM 800 光谱仪获得了催化剂的 XPS 光谱图。采用 PerkinElmer 的 100 FTIR 光谱仪获得了催化剂 FTIR 光谱图。在上海同步辐射装置的 BL14W1 线站上，以 Pt 箔和 PtO_2 为参考，测试得到 Pt/CNT-X 在 Pt L_{III} 边的 X 射线吸收精细光谱。使用 Athena 和 Artemis 对数据进行提取和处理[29]。

2.3. 催化剂考评

在间歇反应器内考评铂/碳纳米复合物催化氨硼烷水解制氢反应：将三口烧瓶放置于带加热功能的磁力搅拌器内，反应起始前将适量催化剂放置于三口烧瓶底部并加入磁力搅拌子。催化反应时，将氨硼烷溶液通过与反应器相连的针筒快速注入反应器内，反应过程中通过磁力搅拌 (转速为 $900 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$) 使催化剂与反应物混合均匀，并通过调节加热功率改变反应温度。铂与氨硼烷的摩尔配比为 0.0047。反应产生的氢气通过与反应器另一端相连的气体洗瓶收集。气体洗瓶的另一端连接一个盛放在天平上的烧

杯，用于收集气体洗瓶排出的水。通过天平实时记录排水的质量，从而将水的质量转化为产生的氢气体积，以计算催化剂的催化活性。此外，进一步将水替换为重水，在相同条件下考察了催化性能的变化。

2.4. DFT 计算

所有 DFT 计算均采用 VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package) 软件包完成[30–33]，并使用基于广义梯度近似的 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) 泛函来描述体系的交换与相关关系[34–35]，采用 optB86bvdW [36] 研究分子与碳载体间的相互作用[37]。Kohn-Sham 波函数通过平面波基组展开，截断能设置为 400 eV。使用 Monkhorst-Pack 方法在第一布里渊区内取样[38]。采用共轭梯度法对构型进行优化[39]，优化过程中计算的收敛标准为当模型中原子受力小于 $0.03 \text{ eV} \cdot \text{\AA}^{-1}$ 且总能量小于 10^{-5} eV 。为研究铂碳间的电子相互作用，采用 Bader 电荷分析来考察各种原子上的电子电荷[40–41]，采用 VESTA 软件作图分析电荷转移与分布。

3. 结果与讨论

3.1. 基于 DFT 计算的铂-碳间电子转移

在碳载金属催化剂制备过程中，碳载体的表面官能团化是非常重要的一步，其中大量的含氧官能团会引入到碳载体表面，并显著改变碳载体本身的物化性质[42]。值得指出的是，这些含氧官能团是否以及如何影响负载金属的性质目前尚无定论。基于此，我们选择研究最为广泛的铂碳催化剂作为研究对象，考察金属与碳载体间的相互作用。首先，通过 DFT 计算考察四种常见的含氧官能团（羰基、羟基、羧基以及酯基）对负载金属团簇 Pt_{10} 的电子与几何性质调变作用。如图 1 (a) 所示，这些 Pt 团簇很容易与含氧官能团成键，这与文献中有关含氧官能团起锚定金属颗粒作用的结果也是一致的[43]。

在此基础上比较了不同构型的空间电荷分布。图 1 (a) 展示了负载在掺杂不同含氧官能团的碳载体上 Pt_{10} 团簇的差分电荷图。以纯碳载体上的 Pt_{10} 团簇为基准比较，可以发现羰基、羧基以及酯基掺杂的碳载体上 Pt_{10} 团簇的电子密度降低，而羟基掺杂的碳载体上 Pt_{10} 团簇的电子密度增高。Bader 电荷计算结果表明，纯碳载体与 Pt_{10} 团簇间的电荷转移几乎可以忽略不计，而羰基、羟基、羧基以及酯基掺杂的碳载体上 Pt_{10} 团簇电荷分别为 +0.33 e、-0.06 e、+0.36 e 以及 +0.35 e。因而从理论计算的角度预测，羰基、羧基以及酯基掺杂的碳载体可以充当吸电子基

团，降低 Pt 表面的电子密度；而羟基掺杂的碳载体可以充当给电子基团，增高 Pt 表面的电子密度。这些结果表明可以通过调变载体表面的含氧官能团来改变负载 Pt 的电子性质。

3.2. 基于不同含氧官能团的碳载体效应

为了实验探究不同含氧官能团对负载金属的影响，这里采用介孔且两端闭口的 CNT 作为载体，以弱化碳载体体相结构、金属限域效应以及扩散限制等影响[12–13,25]。其中，如图 1 (b) 所示，将原始的 CNT 通过混酸氧化的方法官能团化，得到氧化的 CNT 置于卧式炉中并通入 Ar 气氛，在不同温度下（200 °C、400 °C、600 °C、800 °C、1000 °C）焙烧以选择性地移除部分含氧官能团，得到改性的碳载体 CNT-X，其中，X 指焙烧热处理的温度。采用氮气的物理吸脱附表征所得 CNT-X 的织构性质，结果如表 S1 (见附录 A) 所示。可见载体的比表面积以及孔体积均未发生明显变化，表明在此温度区间内的热处理对载体织构性质影响较小。

进一步采用拉曼光谱以及热重分析对这些碳载体的结构性质进行分析。图 S1 (见附录 A) 中不同碳载体的拉曼图谱中存在三个明显的特征峰（ 1345 cm^{-1} 、 1580 cm^{-1} 、 1610 cm^{-1} ），分别对应无序的石墨晶格（石墨层边缘，D1）、理想的石墨晶格（G）以及无序的石墨晶格（石墨层表面，D2）[44]。因此可以采用 D1 峰与 G 峰的积分面积比 (I_{D1}/I_G) 定量比较不同载体表面缺陷的含量。如图 1 (c) 所示， I_{D1}/I_G 首先从 1.61 (CNT-0) 降低到 1.46 (CNT-200)，再升高至 1.73 (CNT-400)，而进一步提高热处理温度对表面缺陷含量的影响不大。

基于这些发现，低温热处理可能会使碳载体边缘的悬挂键饱和，增大载体的石墨化程度；而中温热处理会移除载体表面主要的含氧官能团，同时引入表面缺陷；进一步高温处理对载体表面缺陷影响较小。此外，热重分析结果如图 S2 (见附录 A) 所示，其中，温度大于 120 °C 的重量损失可归结于含氧官能团的分解。图 1 (c) 中 CNT-0、CNT-200、CNT-400、CNT-600、CNT-800 以及 CNT-1000 中含氧官能团的质量分数分别计算为 7.9%、4.8%、2.7%、0.9%、0.5% 以及 0.4%。综上结果表明，400 °C 的热处理可移除碳载体表面大多数含氧官能团并引入大量缺陷，进一步提升热处理温度将移除剩余的含氧官能团而对表面缺陷影响较小。

基于此，我们制备一系列包含不同含氧官能团种类与数量的 CNT，可用于研究含氧官能团对负载金属铂及其催化氨硼烷水解制氢（强结构敏感性反应）性能的影响

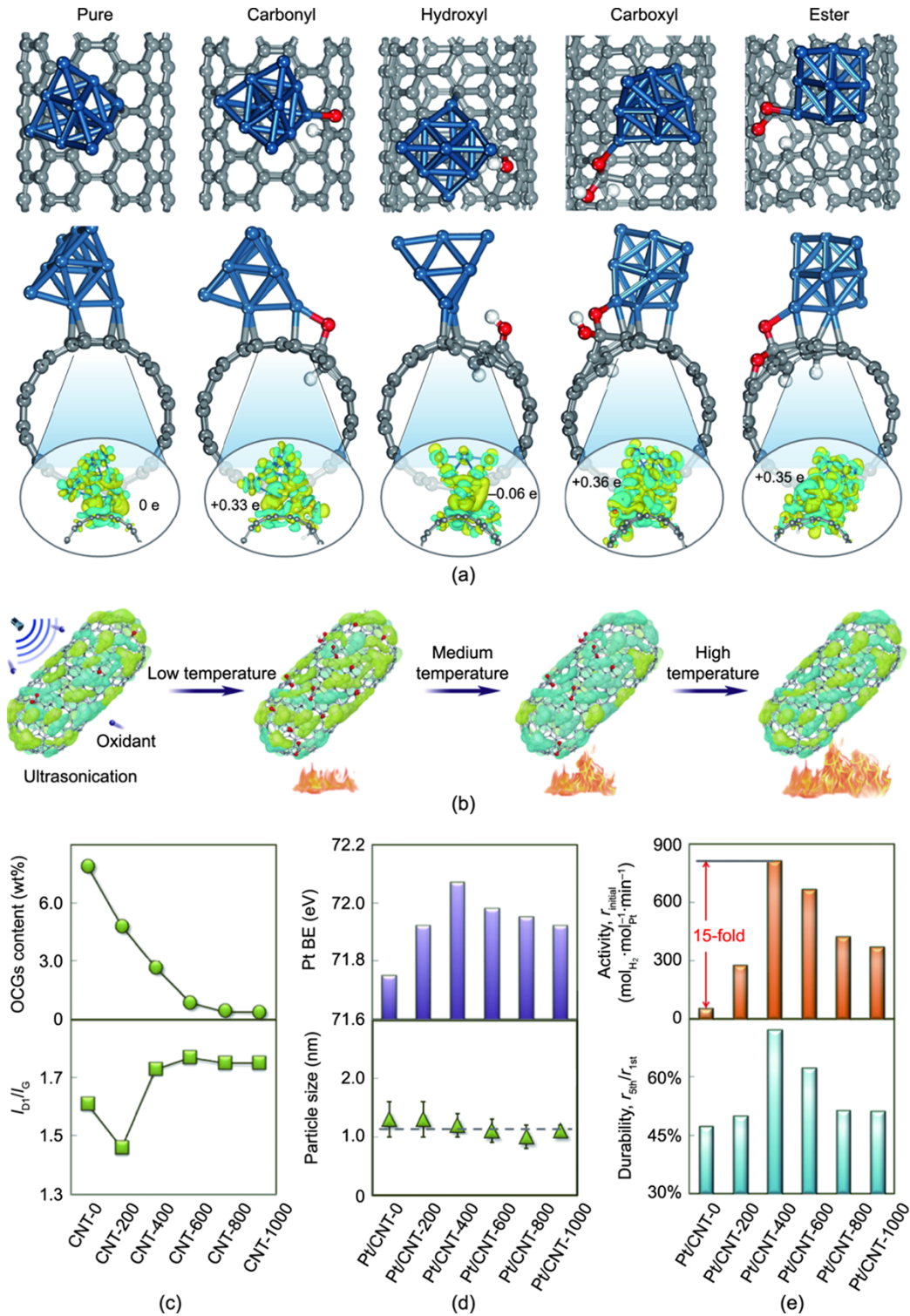


图1. (a) 不同含氧官能团掺杂的碳纳米管负载Pt₁₀团簇的差分电荷图；(b) 碳纳米管的官能团化示意图；(c) CNT-X载体的含氧官能团量以及 I_{D1}/I_G ；(d) Pt/CNT-X催化剂的铂电子结合能以及粒径大小；(e) Pt/CNT-X催化产氢的活性与耐久性。

[25–28]。首先采用这些碳载体制备了相同负载量（质量分数为1.5%）的铂催化剂，并采用高角度环形暗场扫描透射电子显微镜（HAADF-STEM）表征了这些催化剂表面铂颗粒的分布与大小，结果如图S3（见附录A）所示。如图1（d）所示，这些催化剂表面铂颗粒粒径近似一致，

有助于接下来研究中排除铂颗粒粒径的影响。

图S4（见附录A）中这些催化剂表现出显著不同的催化性能，其对应的产氢速率（ $r_{initial}$ ）可基于拟零级反应特征进一步计算。如图1（e）所示，这些催化剂的催化性能与热处理温度呈现典型火山型曲线变化特征，其中，

Pt/CNT-400 具有最优的产氢速率 ($r_{\text{initial}} = 811.3 \text{ mol}_{\text{H}_2} \cdot \text{mol}_{\text{Pt}}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$), 活性高于 Pt/CNT-0 的 15 倍。表 S2 (见附录 A) 为先前文献中报道的相似粒径下单金属铂催化剂的比较结果, 可以发现 Pt/CNT-400 催化剂表现出最高的催化活性。

球差电镜结果如图 S5 (见附录 A) 所示, 这些催化剂表面包含少量的单原子。为了考察这些单原子的影响, 我们制备了非常低负载量 (质量分数为 0.05%) 的铂催化剂。催化考评结果如图 S6 (见附录 A) 所示, 这些低负载量的铂催化剂表现出非常低的催化活性, 因而单原子铂的催化性能可忽略不计。

此外, 我们也考察了这些催化剂的耐久性, 结果如图 S7 (见附录 A) 所示。为了便于比较, 将第五次考评的催化性能与第一次考评的催化性能放在一起比较 ($r_{5\text{th}}/r_{1\text{st}}$), 结果如图 1 (e) 所示。很明显地发现, Pt/CNT-400 催化剂不仅表现出最高的催化活性, 还具有最优的催化耐久性。这些结果表明碳载体的热处理是一种简易且高效调变铂催化氨硼烷水解产氢性能的方法。

3.3. 铂-碳间的电子协同

考虑到这些催化剂相似的织构与结构性质, 所观测到的催化性能差异可能是由电子效应所致。首先通过 X 射线光电子能谱 (XPS) 探究这些催化剂的电子性质, 其中, 获得的 Pt 4f 谱图通过分峰处理, 结果如图 S8 (见附录 A) 所示。可以发现这些铂催化剂均包含金属态的 Pt^0 与离子态的 Pt^{2+} 、 Pt^{4+} , 其中, 表 S3 (见附录 A) 所示金属态的 Pt^0 含量在 70% 左右。值得指出的是, 这些催化剂所对应的电子结合能 (BE) 随着热处理温度出现了明显的偏移。以 $\text{Pt}^0 4f_{7/2}$ 为例, 如图 1 (d) 所示, 其对应的电子结合能随着热处理温度呈现火山型曲线变化特征, 从 71.75 eV (Pt/CNT-0) 升高至最高值 72.07 eV (Pt/CNT-400) 后, 降低至 71.92 eV (Pt/CNT-1000), 这与图 1 (e) 中催化活性与耐久性的变化趋势也是一致的。考虑到这些催化剂表面相似的铂颗粒粒径与碳载体高的导电性, 电子结合能的变化主要归因于铂表面电子密度的变化, 其中, Pt/CNT-0 中铂价带的电子填充密度最高、电子结合能最低, 而 Pt/CNT-400 与之相反。

为了进一步验证这一变化趋势, 采用同步辐射技术表征这些催化剂的结构与电子性质。图 2 (a) 是这些催化剂以及标样 (Pt 箔与 PtO_2) 的 Pt L_{III} 边的近边吸收光谱图 (XANES), 其中, 位于 11 568 eV 的白线峰强度可用来计算 Pt 的表面电荷数, 分别为 +0.71、+0.87、+1.07、+0.90、+0.91 与 +0.88。如图 2 (b) 所示, 通过 XPS 测得的铂电子

结合能与通过 XANES 测得的铂电荷数呈线性关系, 此外, 两者与催化活性也具有一一对应的关系。这预示着铂的电子结构变化最可能是这些催化剂活性显著变化的主要原因。

图 2 (c) 是这些催化剂的 Pt L_{III} 边的扩展 X 射线吸收精细结构谱 (EXAFS), 其拟合处理结果如表 S4 (见附录 A) 所示。这些催化剂主要包含三种不同的壳层 Pt-O、Pt-Cl 与 Pt-Pt, 对应的键长分别为 1.94 Å、2.25 Å 与 2.73 Å。基于我们先前的研究方法[45]计算不同壳层的配位数, 可以发现这些催化剂包含相似的 Pt-Pt 配位数, 对应的 Pt 粒径可进一步估算在 1 nm 左右, 这与 HAADF-STEM 的结果也是一致的。此外, 这些催化剂包含类似的 Pt-Cl 配位数, 因而其对催化剂几何与电子性质的影响近似一致。综上, EXAFS 与 HAADF-STEM 结果表明这些催化剂包含相似的铂颗粒大小, 进一步表明基于 XPS 与 XANES 分析得到的电子结构变化是导致催化活性呈火山型曲线变化的主要原因。

考虑到不同含氧官能团的吸电子与给电子能力差异, 我们进一步通过 XPS 中 O 1 s 图谱分析了载体表面的含氧官能团。如图 S9 (见附录 A) 所示, 羰基在 (531.1±0.1) eV 处、羟基在 (532.3±0.1) eV 处, 酯基与酸酐在 (533.5±0.1) eV 处, 而羧基在 (534.4±0.1) eV 处[46]。基于之前的 DFT 计算结果, 这些含氧官能团可分类为吸电子含氧官能团 (EWG), 包含羰基、羧基与酯基, 和给电子含氧官能团 (EDG), 主要为羟基。表 S5 (见附录 A) 总结了这些催化剂所包含的两类含氧官能团量, 并进一步对热处理温度作图, 结果如图 2 (d) 所示。可以发现, 氧化的 CNT-0 表面主要以给电子官能团为主, 随着热处理温度升高, 载体表面逐渐以吸电子官能团为主, 在 CNT-400 处达到最高值。如图 2 (e) 所示, 吸电子与给电子官能团的比例 ($n_{\text{EWG}}/n_{\text{EDG}}$) 与电子结合能、电荷数的变化趋势是一致的。

为了验证这一趋势, 采用 FTIR 与 TPD-MS 进一步表征了这些含氧官能团。如图 S10 (见附录 A) 所示, 这些碳载体的红外光谱图近似一致, 这可能是由于表面强吸附的水掩盖了其他含氧官能团的特征峰。而图 S11 (见附录 A) 中这些催化剂的 TPD-MS 图可通过分峰处理得到图 S12 (见附录 A) [47]。将这些含氧官能团分别归类为 EWG 与 EDG, 如表 S6 (见附录 A) 所示, 并对热处理温度作图, 得到图 2 (f)。可以发现通过 TPD-MS 表征与 XPS O 1 s 表征得到的含氧官能团变化趋势一致, 说明其是导致火山型曲线变化的铂电子结合能与电荷数的主要原因。综上, 如图 2 (g) 所示, CNT-400 表面丰富的吸电子含氧官能团会

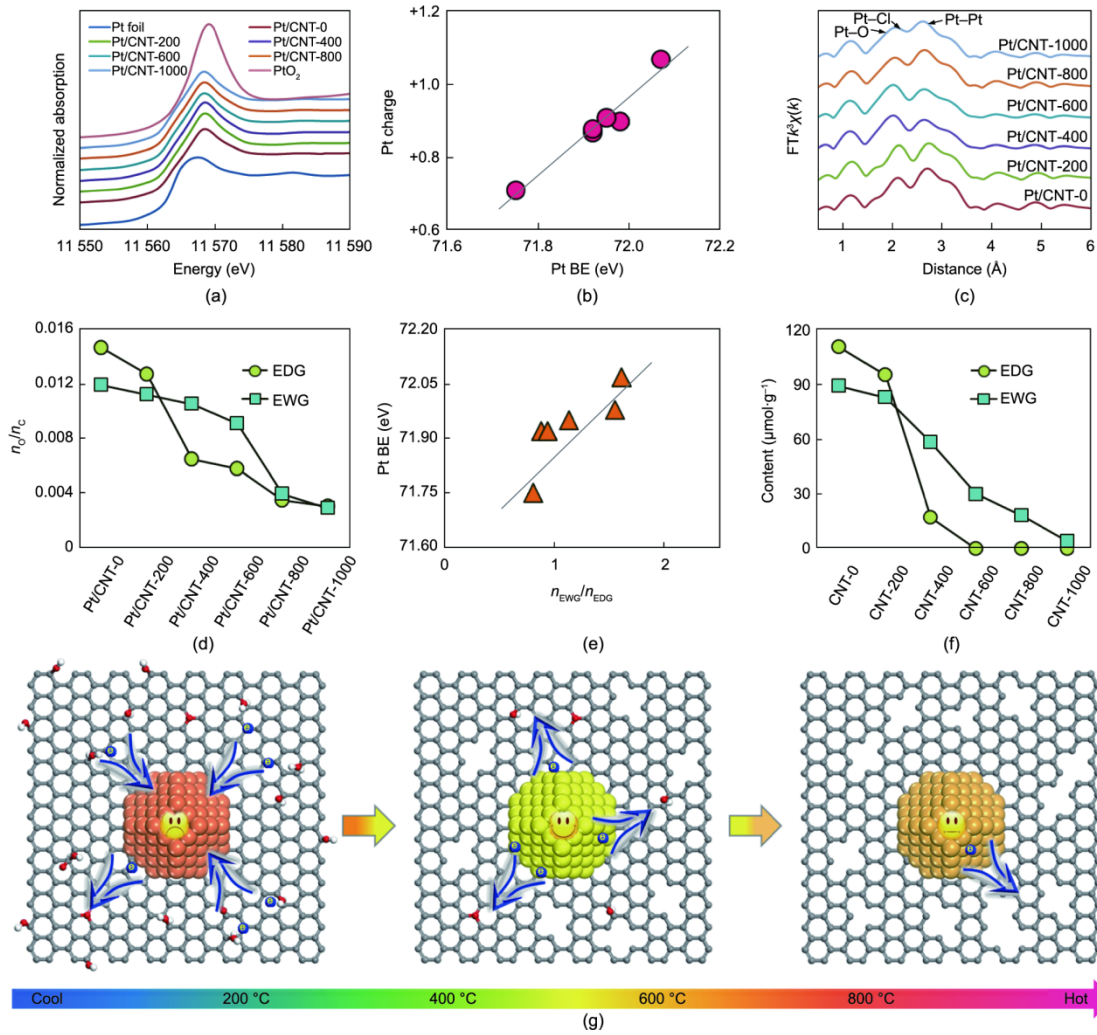


图2. (a) Pt/CNT-X 催化剂的 Pt L_{III} 边的近边吸收光谱图 (XANES); (b) 铂电子结合能与电荷数的关系; (c) Pt/CNT-X 催化剂的 Pt L_{III} 边的扩展 X 射线吸收精细结构谱 (EXAFS); (d) Pt/CNT-X 催化剂的吸电子与给电子官能团的摩尔比 (n_{EWG}/n_{EDG}); (e) Pt/CNT-X 催化剂的电子结合能与 n_{EWG}/n_{EDG} 的关系; (f) CNT-X 载体的吸电子与给电子官能团的量; (g) 铂与碳纳米管间的电子转移随热处理温度的变化趋势示意图。

转移并降低铂表面的电子密度, 使其表现最高的电子结合能[图 1 (d)]。而进一步提升热处理温度会缩小 EWG 与 EDG 之间的差距, 进而降低铂的电子结合能与电荷数。

3.4. 动力学辅助的催化描述符辨认

关于电子结构对催化性能的影响研究广泛, 通常来说反应物种与催化剂表面的吸附强度及反应性能主要取决于金属电子性质, 相关的理论计算与高端表征结果已见报道[48]。然而从实验的角度来分析, 通过实验手段来关联物种的吸附强度、反应性能与金属电子结构的关系仍尚显不足。基于此, 我们尝试通过动力学的方法对这些主要因素进行关联。如图 S13 (见附录 A) 所示, 基于拟零级反应特征, 我们计算了这些催化剂在 25~40 °C 反应温度条件下的速率常数 k 。基于阿伦尼乌斯公式对速率常数 k 作图, 见图 3 (a), 并计算了这些催化剂的活化能, 如图 3 (b)

所示, 可以发现具有最高催化性能的 Pt/CNT-400 催化剂具有最低的活化能 E_a 。

将反应物水 (H_2O) 替换为同位素标记的重水 (D_2O), 在相同条件下考察其催化氨硼烷水解产氢性能, 结果如图 S14 (见附录 A) 所示。可以发现当使用重水作为反应物时, 其催化产氢性能均明显降低。将使用水与重水作为反应物时, 对应的速率常数之比 (k_H/k_D) 作为催化剂活化水的能力评价指标[49], 如图 3 (c) 所示, 可以发现这些催化剂的 k_H/k_D 数值均在 2.2 左右处变化。这预示着这些催化剂遵循相同的决速步骤以及反应机理, 从而有利于后续公平地比较这些催化剂的动力学行为。

有趣的是, 表 S7 (见附录 A) 中归结的指前因子的对数值与活化能呈现近似线性关系。为了验证图 3 (d) 中的线性关系是否偶然, 另外制备了三种不同负载量的铂催化剂 (质量分数分别为 0.3%、0.8%、1.2%), 并分别采用

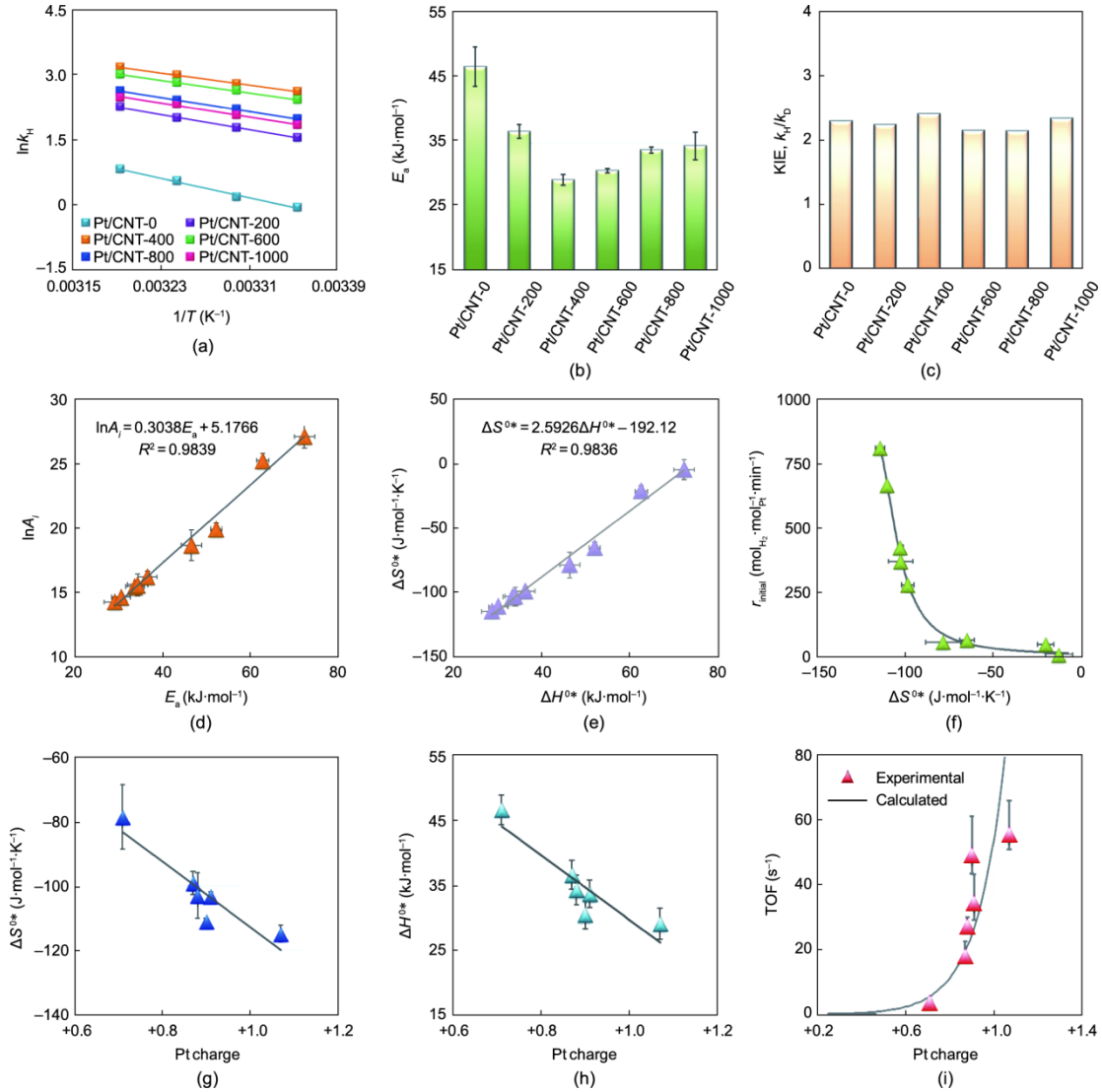


图 3. (a) 阿伦尼乌斯线性关联 $\ln k_H$ 与 $1/T$; (b) 活化能; (c) 动力学同位素效应 (KIE) 数值 k_H/k_D ; (d) $\ln A_i$ 与 E_a ; (e) 活化熵与活化焓; (f) 产氢速率 r_{initial} 与活化熵; (g) 活化熵与铂电荷数; (h) 活化焓与铂电荷数之间的关系; (i) TOF 随铂电荷数的变化。

HAADF-STEM 与 XPS 表征其几何与电子结构, 结果如图 S15 和图 S16 (见附录 A) 所示。在相同条件下考察这三种催化剂催化氨硼烷水解制氢的性能, 结果如图 S17 (见附录 A) 所示。采用相同方法, 也计算了这三种催化剂的活化能与指前因子, 结果如表 S7 (见附录 A) 所示。如图 3 (d) 所示, 活化能与指前因子的对数值仍存在较好的线性关系。换句话说, 该反应存在显著的动力学补偿效应, 根据 Cremer-Constable 关联:

$$\ln A_i = aE_a + b \quad (1)$$

式中, a 和 b 分别是关联直线的斜率与截距。根据经典理论, 这一关联也可认为是活化熵 (ΔS^{0*}) 与活化焓 (ΔH^{0*}) 之间的热力学平衡。为了计算活化熵与活化焓, 将催化转化频率 (TOF) 展开成 Eyring 形式:

$$\text{TOF} = \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{\Delta S^{0*}}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H^{0*}}{RT}\right) \quad (2)$$

式中, k_B 、 T 、 h 以及 R 分别是玻尔兹曼常量、热力学温度、普朗克常量以及摩尔气体常量。此外, 活化焓可与活化能通过 Temkin 等式[50]关联:

$$E_a = \Delta H^{0*} + \sum n_i \Delta H_i \quad (3)$$

式中, ΔH_i 与 n_i 分别是吸附焓与反应级数。由于该反应遵循拟零级反应特征, 式 (3) 可进一步简化成:

$$E_a = \Delta H^{0*} \quad (4)$$

因此, 不同催化剂的活化焓可进一步计算, 结果如表 S8 (见附录 A) 中所归结。此外, TOF 还可表达为:

$$\text{TOF} = \frac{k_a}{\tau} \quad (5)$$

式中, k_a 是反应速率常数; τ 是 Pt (111) 活性面的分散度,

可基于我们先前的研究[25]计算, 结果如表 S9 (见附录 A) 中所归结。结合式 (2) 至式 (5) 以及阿伦尼乌斯公式可得:

$$\Delta S^{0*} = R \ln \left(\frac{A_i h}{k_B T \tau} \right) \quad (6)$$

因此, 不同催化剂的活化熵可进一步计算, 结果如表 S8 (见附录 A) 中所归结。如图 3 (e) 所示, 活化熵可与活化焓通过线性关联。通常来说, 活化焓主要是描述反应物从基态到过渡态的能量变化, 而活化熵主要描述反应物吸附过程中的自由度损失。图 3 (e) 中两者的补偿效应表明 Pt/CNT-400 催化剂上, 反应物在吸附过程中自由度损失大、与催化剂表面相互作用强, 促进了反应物种的活化而提高了反应速率, 因而活化熵可与催化活性关联, 如图 3 (f) 所示。

考虑到 Pt/CNT-400 催化剂表现出最高的催化活性, 可以推测其表面电子密度越低, 越有利于反应物种的吸附与活化, 降低反应中间物的断键能垒, 促进其催化产氢。为了验证这一假定, 我们将铂的电荷数分别与活化熵和活化焓关联, 结果如图 3 (g)、(h) 所示。可以发现活化熵和活化焓均可与铂的电荷数线性关联:

$$\Delta S^{0*} = -158.8721 \times BE + 11329.0431 \quad (7)$$

$$\Delta H^{0*} = -60.4012 \times BE + 4380.46706 \quad (8)$$

将式 (7) 和式 (8) 代入式 (2) 可得式 (9):

$$\text{TOF} = 6.2093 \times 10^{12} \times \exp(5.2698 \times BE - 405.3774) \quad (9)$$

如图 3 (i) 所示, 基于式 (9) 计算得到的数值与实验测得的数值吻合度良好, 因而铂的电荷数可作为催化活性描述符 (d), 其数值增加有利于催化产氢性能的提升。如图 S18 (见附录 A) 所示, 电子密度低的 Pt 有助于 $\text{Pt}^+ - \text{H}^- - \text{BH}_2\text{NH}_3$ 中间体的形成, 进而促进 H-B 键断键 (反应决速步骤) [49]。因而基于式 (9), 铂的电荷数可作为催化活性描述符, 用来预测催化性能的变化, 该数学表达式

也得到了实验验证。

3.5. 介观动力学建模

碳载金属催化剂被广泛应用于精细化学品的生产, 其物化性质 (载体极性、表面缺陷、含氧官能团等) 对其催化性能影响显著[11–15]。尽管报道众多, 但机理性地理解碳载金属催化剂的载体效应尚显不足。目前文献中报道的研究往往存在多因素影响, 有时得出相互矛盾的结论。例如, Yang [51] 与 Serp [52] 等认为移除 CNT 载体表面的含氧官能团将促进电子从 CNT 表面转移至金属表面, 从而降低金属的电子结合能; 然而, de Jong 等[53–54]认为从纳米碳纤维表面移除含氧官能团将提升金属的电子结合能。这些看似矛盾的结论可能是由于载体表面的多因素影响导致, 因而解耦多因素、研究其对金属电子结构的影响是非常重要的。

除了辨识影响金属电子结构的载体表面关键性质, 将金属电子结构与催化性能关联也是一个很大的挑战。Nor-skov 等[3,48,55]提出理论的方法, 采用金属的 d 带中心作为描述符关联催化性能。然而, 实际操作中直接调变金属的 d 带中心往往并不现实。因此, 发展实验易测量的描述符, 并以此为基础调变反应物种的吸附行为进而优化其催化性能显得十分重要。

在此, 我们尝试模拟酶催化, 发展基于铂/碳纳米复合物催化剂电子性质的调控策略。如图 4 所示, 由于碳载体良好的导电性, 负载金属铂的电子性质可通过其与碳载体间的杂化作用调变, 其中, 含氧官能团根据其吸电子/给电子性质, 可作为基团加以修饰铂金属中心。进一步通过调变铂的电子性质, 可大大提高其催化产氢活性与耐久性。此外, 基于动力学补偿效应推导出活化熵与活化焓之间的热力学平衡, 且两者均可与铂的电荷数进行线性关联, 因而铂的电荷数可作为催化活性描述符。与 d 带中心[48]、态密度[56]等描述符相比, 铂的电荷数更易被实验

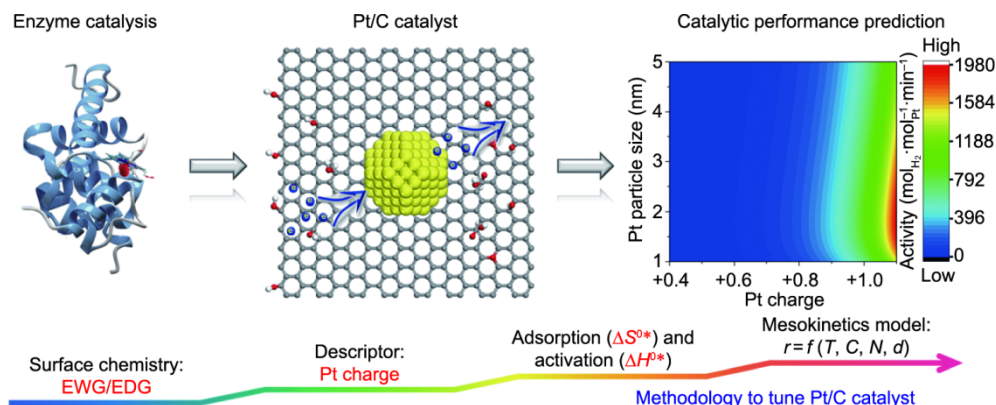


图4. 介观动力学建模方法。

测量与调控, 具有通用性。

发展基于催化描述符的催化剂设计方法尤为重要。传统的宏观动力学模型主要基于动力学数据进行指数形式的拟合, 可以用来指导反应器的设计与优化。另一方面, 微观动力学研究侧重研究反应机理与基元步骤。随着计算化学与表征技术的快速发展, 人们愈发认识到催化剂自身的性质如粒径、电荷及组成等对催化性能的影响。因此, 亟需发展新的动力学模型, 以包含催化剂活性位性质的影响, 与微观动力学分析形成互补, 共同指导催化剂的设计和优化。

如图3(i)所示, 铂催化剂电荷数可作为催化描述符(d)与其催化转化频率TOF关联, 也即活性位的质量。另一方面, 基于我们先前的研究[25], 也可计算催化活性位的数量(N)。将活性位的数量 N 与描述符 d 关联, 得到新的反应速率表达式 $r=f(N, d)$, 如表S10(见附录A)与图4所示。可见, 基于该数学表达式建立的模型将催化剂的微观性质与宏观催化行为联系起来, 因而可以作为一种介观动力学的研究方法用以筛选催化剂: 较高的铂电荷数与较优的粒径(1.8 nm)将有效协同铂催化剂的电子与几何效应, 促进其催化产氢性能。

4. 结论

综上, 我们提出了一种调变铂/碳纳米复合物催化剂中碳载体表面化学性质(载体表面吸电子/给电子含氧官能团), 用以精细调控负载金属铂电子性质及其催化性能的方法。这里以氨硼烷水解制氢作为模型反应, 结合密度泛函理论(DFT)计算、先进表征技术、动力学及同位素研究, 定量关联了载体表面化学性质、铂电荷数与电子结合能、活化熵与活化焓, 以及催化活性之间的关系。通过解耦复杂的影响因素, 提出铂电荷数可作为实验易测量的催化活性描述符, 其中, 通过铂电荷数的调变, 可使催化性能提升15倍。在此基础上建立了包含催化剂活性描述符与活性位数量的介观动力学模型, 可分别定量催化剂电子与几何效应, 并预测催化性能的变化。本文提出的介观动力学模型可进一步指导高比质量活性与稳定性的铂/碳催化剂的设计和开发。

致谢

本研究得到了国家自然科学基金(21922803, 92034301, 22008066, 21776077)、中国博士后科学基金(BX20190116)、

上海市教委科研创新计划、上海优秀学术/技术带头人计划(21XD1421000)、教育部111计划(B08021)的资助。作者感谢BL14W1线站(上海同步辐射光源)提供的束流时间和对实验的帮助。

Compliance with ethics guidelines

Wenyao Chen, Wenzhao Fu, Xuezhi Duan, Bingxu Chen, Gang Qian, Rui Si, Xingguo Zhou, Weikang Yuan, and De Chen declare that they have no conflict of interest or financial conflicts to disclose.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.eng.2020.11.014>.

References

- [1] Pakhare D, Spivey J. A review of dry (CO_2) reforming of methane over noble metal catalysts. *Chem Soc Rev* 2014;43(22):7813–37.
- [2] Yu W, Porosoff MD, Chen JG. Review of Pt-based bimetallic catalysis: from model surfaces to supported catalysts. *Chem Rev* 2012;112(11):5780–817.
- [3] Nørskov JK, Bligaard T, Rossmeisl J, Christensen CH. Towards the computational design of solid catalysts. *Nat Chem* 2009;1(1):37–46.
- [4] Campbell CT. Electronic perturbations. *Nat Chem* 2012;4(8):597–8.
- [5] Tauster SJ. Strong metal–support interactions. *Acc Chem Res* 1987;20(11):389–94.
- [6] Jackson C, Smith GT, Inwood DW, Leach AS, Whalley PS, Callisti M, et al. Electronic metal–support interaction enhanced oxygen reduction activity and stability of boron carbide supported platinum. *Nat Commun* 2017;8(1):15802.
- [7] Pan CJ, Tsai MC, Su WN, Rick J, Akalework NG, Agegnehu AK, et al. Tuning/exploiting strong metal–support interaction (SMSI) in heterogeneous catalysis. *J Taiwan Inst Chem Eng* 2017;74:154–86.
- [8] Zhu J, Holmen A, Chen D. Carbon nanomaterials in catalysis: proton affinity, chemical and electronic properties, and their catalytic consequences. *ChemCatChem* 2013;5(2):378–401.
- [9] De Jong KP, Geus JW. Carbon nanofibers: catalytic synthesis and applications. *Catal Rev* 2000;42(4):481–510.
- [10] Rao RG, Blume R, Hansen TW, Fuentes E, Dreyer K, Moldovan S, et al. Interfacial charge distributions in carbon–supported palladium catalysts. *Nat Commun* 2017;8(1):340.
- [11] Gosselink RW, Xia W, Muhler M, de Jong KP, Bitter JH. Enhancing the activity of Pd on carbon nanofibers for deoxygenation of amphiphilic fatty acid molecules through support polarity. *ACS Catal* 2013;3(10):2397–402.
- [12] Chen W, Ji J, Duan X, Qian G, Li P, Zhou X, et al. Unique reactivity in Pt/CNT catalyzed hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane. *Chem Commun (Camb)* 2014;50(17):2142–4.
- [13] Chen W, Duan X, Qian G, Chen D, Zhou X. Carbon nanotubes as support in the platinum-catalyzed hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane. *ChemSusChem* 2015;8(17):2927–31.
- [14] Cabiaco A, Cacciaguerra T, Trems P, Durand R, Delahay G, Medevielle A, et al. Influence of textural properties of activated carbons on Pd/carbon catalysts synthesis for cinnamaldehyde hydrogenation. *Appl Catal A Gen* 2008;340(2):229–35.
- [15] Calvillo L, Gangeri M, Perathoner S, Centi G, Moliner R, Lázaro MJ. Effect of the support properties on the preparation and performance of platinum catalysts supported on carbon nanofibers. *J Power Sources* 2009;192(1):144–50.
- [16] Boudart M. From the century of the rate equation to the century of the rate

- constants: a revolution in catalytic kinetics and assisted catalyst design. *Catal Lett* 2000;65(1):1–3.
- [17] Dryer FL, Glassman I. High-temperature oxidation of CO and CH₄. *Symp (Int) Combust* 1973;14(1):987–1003.
- [18] Nikov I, Paev K. Palladium on alumina catalyst for glucose oxidation: reaction kinetics and catalyst deactivation. *Catal Today* 1995;24(1–2):41–7.
- [19] Motagamwala AH, Ball MR, Dumesic JA. Microkinetic analysis and scaling relations for catalyst design. *Annu Rev Chem Biomol Eng* 2018;9(1):413–50.
- [20] Matera S, Schneider WF, Heyden A, Savara A. Progress in accurate chemical kinetic modeling, simulations, and parameter estimation for heterogeneous catalysis. *ACS Catal* 2019;9(8):6624–47.
- [21] Teschner D, Novell-Leruth G, Farra R, Knop-Gericke A, Schlögl R, Szentmiklósi L, et al. In situ surface coverage analysis of RuO₂-catalysed HCl oxidation reveals the entropic origin of compensation in heterogeneous catalysis. *Nat Chem* 2012;4(9):739–45.
- [22] Kim D, Resasco J, Yu Y, Asiri AM, Yang P. Synergistic geometric and electronic effects for electrochemical reduction of carbon dioxide using gold–copper bimetallic nanoparticles. *Nat Commun* 2014;5(1):4948.
- [23] Zambelli T, Wintterlin J, Trost J, Ertl G. Identification of the “active sites” of a surface-catalyzed reaction. *Science* 1996;273(5282):1688–90.
- [24] Jaramillo TF, Jørgensen KP, Bonde J, Nielsen JH, Horch S, Chorkendorff I. Identification of active edge sites for electrochemical H₂ evolution from MoS₂ nanocatalysts. *Science* 2007;317(5834):100–2.
- [25] Chen W, Ji J, Feng X, Duan X, Qian G, Li P, et al. Mechanistic insight into size dependent activity and durability in Pt/CNT catalyzed hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane. *J Am Chem Soc* 2014;136(48):16736–9.
- [26] Zhan WW, Zhu QL, Xu Q. Dehydrogenation of ammonia borane by metal nanoparticle catalysts. *ACS Catal* 2016;6(10):6892–905.
- [27] Khalily MA, Eren H, Akbayrak S, Susapto HH, Biyikli N, Özkar S, et al. Facile synthesis of three-dimensional Pt–TiO₂ nano-networks: a highly active catalyst for the hydrolytic dehydrogenation of ammonia–borane. *Angew Chem Int Ed Engl* 2016;55(40):12257–61.
- [28] Aijaz A, Karkamkar A, Choi YJ, Tsumori N, Rönnebro E, Autrey T, et al. Immobilizing highly catalytically active Pt nanoparticles inside the pores of metal–organic framework: a double solvents approach. *J Am Chem Soc* 2012;134(34):13926–9.
- [29] Frenkel AI, Wang Q, Marinkovic N, Chen JG, Barrio L, Si R, et al. Combining X-ray absorption and X-ray diffraction techniques for in situ studies of chemical transformations in heterogeneous catalysis: advantages and limitations. *J Phys Chem C* 2011;115(36):17884–90.
- [30] Kresse G, Hafner J. Ab initio molecular dynamics for liquid metals. *Phys Rev B Condens Matter* 1993;47(1):558–61.
- [31] Kresse G, Hafner J. Ab initio molecular-dynamics simulation of the liquidmetal–amorphous–semiconductor transition in germanium. *Phys Rev B Condens Matter* 1994;49(20):14251–69.
- [32] Kresse G, Furthmüller J. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. *Comput Mater Sci* 1996;6(1):15–50.
- [33] Kresse G, Furthmüller J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Phys Rev B Condens Matter* 1996;54(16):11169–86.
- [34] Perdew JP, Burke K, Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple. *Phys Rev Lett* 1996;77(18):3865–8.
- [35] Blöchl PE. Projector augmented-wave method. *Phys Rev B Condens Matter* 1994;50(24):17953–79.
- [36] Klimeš J, Bowler DR, Michaelides A. Chemical accuracy for the van der Waals density functional. *J Phys Condens Matter* 2010;22(2):022201.
- [37] Thonhauser T, Cooper VR, Li S, Puzder A, Hyldgaard P, Langreth DC. Van der Waals density functional: self-consistent potential and the nature of the van der Waals bond. *Phys Rev B Condens Matter* 2007;76(12):125112.
- [38] Monkhorst HJ, Pack JD. Special points for Brillouin-zone integrations. *Phys Rev B Condens Matter* 1976;13(12):5188.
- [39] Blöchl PE, Jepsen O, Andersen OK. Improved tetrahedron method for Brillouinzone integrations. *Phys Rev B Condens Matter* 1994;49(23):16223.
- [40] Henkelman G, Arnaldsson A, Jónsson H. A fast and robust algorithm for Bader decomposition of charge density. *Comput Mater Sci* 2006;36(3):354–60.
- [41] Sanville E, Kenny SD, Smith R, Henkelman G. Improved grid-based algorithm for Bader charge allocation. *J Comput Chem* 2007;28(5):899–908.
- [42] Byon HR, Gallant BM, Lee SW, Shao-Horn Y. Role of oxygen functional groups in carbon nanotube/graphene freestanding electrodes for high performance lithium batteries. *Adv Funct Mater* 2013;23(8):1037–45.
- [43] Zhang T, He C, Sun F, Ding Y, Wang M, Peng L, et al. Co₃O₄ nanoparticles anchored on nitrogen-doped reduced graphene oxide as a multifunctional catalyst for H₂O₂ reduction, oxygen reduction and evolution reaction. *Sci Rep* 2017;7(1):43638.
- [44] Sadezky A, Muckenhuber H, Grothe H, Niessner R, Pöschl U. Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: spectral analysis and structural information. *Carbon* 2005;43(8):1731–42.
- [45] Miller JT, Kropf AJ, Zha Y, Regalbutto JR, Delannoy L, Louis C, et al. The effect of gold particle size on Au–Au bond length and reactivity toward oxygen in supported catalysts. *J Catal* 2006;240(2):222–34.
- [46] Jiang ZZ, Wang ZB, Gu DM, Smotkin ES. Carbon riveted Pt/C catalyst with high stability prepared by in situ carbonized glucose. *Chem Commun (Camb)* 2010;46(37):6998–7000.
- [47] Zhou JH, Sui ZJ, Zhu J, Li P, Chen D, Dai YC, et al. Characterization of surface oxygen complexes on carbon nanofibers by TPD, XPS and FT-IR. *Carbon* 2007;45(4):785–96.
- [48] Nørskov JK, Abild-Pedersen F, Studt F, Bligaard T. Density functional theory in surface chemistry and catalysis. *Proc Natl Acad Sci USA* 2011;108(3):937–43.
- [49] Chen W, Li D, Wang Z, Qian G, Sui Z, Duan X, et al. Reaction mechanism and kinetics for hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane on a Pt/CNT catalyst. *AIChE J* 2017;63(1):60–5.
- [50] Bond GC, Hooper AD, Slaa JC, Taylor AO. Kinetics of metal-catalyzed reactions of alkanes and the compensation effect. *J Catal* 1996;163(2):319–27.
- [51] Guo Z, Chen Y, Li L, Wang X, Haller GL, Yang Y. Carbon nanotube-supported Pt-based bimetallic catalysts prepared by a microwave-assisted polyol reduction method and their catalytic applications in the selective hydrogenation. *J Catal* 2010;276(2):314–26.
- [52] Vu H, Goncalves F, Philippe R, Lamouroux E, Corrias M, Kihn Y, et al. Bimetallic catalysis on carbon nanotubes for the selective hydrogenation of cinnamaldehyde. *J Catal* 2006;240(1):18–22.
- [53] Toebes ML, Prinsloo FF, Bitter JH, van Dillen AJ, de Jong KP. Influence of oxygen-containing surface groups on the activity and selectivity of carbon nanofiber-supported ruthenium catalysts in the hydrogenation of cinnamaldehyde. *J Catal* 2003;214(1):78–87.
- [54] Toebes ML, Zhang Y, Hájek J, Nijhuis TA, Bitter JH, van Dillen AJ, et al. Support effects in the hydrogenation of cinnamaldehyde over carbon nanofiber-supported platinum catalysts: characterization and catalysis. *J Catal* 2004;226(1):215–25.
- [55] Nørskov JK, Rossmeisl J, Logadottir A, Lindqvist L, Kitchin JR, Bligaard T, et al. Origin of the overpotential for oxygen reduction at a fuel-cell cathode. *J Phys Chem B* 2004;108(46):17886–92.
- [56] Coq B, Figueras F. Structure–activity relationships in catalysis by metals: some aspects of particle size, bimetallic and supports effects. *Coord Chem Rev* 1998;178–180(Pt 2):1753–83.