

研究论文

DOI: 10.11949/j.issn.0438-1157.20160910

负载型钯团簇上氢分子吸附和解离吸附的密度泛函理论

张弛, 成洪业, 陈立芳, 漆志文

(化学工程联合国家重点实验室, 华东理工大学, 上海 200237)

摘要: 基于密度泛函理论考察勃姆石 (AlOOH) 和氧化锆 (ZrO_2) 负载的钯团簇表面氢分子吸附和解离吸附过程, 通过分析一系列不同尺寸的钯团簇上氢吸附能以及氢分子-钯团簇-载体三者之间的电荷转移系统地研究了粒径效应和载体效应。结果表明, 顶点位和面位分别是分子吸附和解离吸附的最佳吸附位置。随着钯团簇粒径的上升, 氢分子吸附能和解离吸附能都下降, 载体-钯团簇-被吸附氢三者之间的电荷转移量和方向也改变。氧化锆载体负载的钯团簇上分子吸附能和解离吸附能均大于勃姆石载体负载的钯团簇, 说明载体对氢分子吸附过程有重要影响。

关键词: 吸附; 多相反应; 分子模拟; 氢解离; 钯催化剂

中图分类号: O 641

文献标志码: A

文章编号: 0438—1157 (2017) 02—0694—08

Density functional theory of molecular and dissociative adsorption of hydrogen on supported palladium clusters

ZHANG Chi, CHENG Hongye, CHEN Lifang, QI Zhiwen

(State Key Laboratory of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: Molecular and dissociative adsorption of hydrogen at Pd_N clusters ($N=1, 4, 8, 13$) supported on AlOOH and ZrO_2 were investigated using density functional theory. Effects of cluster size and carrier were assessed through study of hydrogen adsorption energies and electron transfers among carrier, Pd_N cluster and adsorbed hydrogen. Molecular adsorption occurred preferentially at atop sites of the supported Pd_N clusters while dissociative adsorption favored face sites. With the increase of cluster size, both molecular and dissociative adsorption energies decreased as well as both amount and direction of electron transfer among carrier, Pd_N clusters and adsorbed hydrogen altered. The molecular and dissociative adsorption energies on ZrO_2 supported Pd_N clusters were higher than those on AlOOH supported Pd_N clusters, indicating that carrier was also important to hydrogen adsorption.

Key words: adsorption; multiphase reaction; molecular simulation; hydrogen dissociation; Pd catalysts

引 言

钯作为一种重要的活性金属, 广泛用于加氢还原反应。而以其为活性中心的非均相负载型钯催化剂由于突出的催化活性, 近年来被大量研究^[1-2]。对

于钯金属催化的加氢还原反应而言, 作为活性中心的钯需要首先吸附氢分子, 破坏氢分子中的 H—H 键, 然后解离的氢原子在活性中心上发生转移, 再与其他反应物结合以生成产物。所以活性中心表面氢分子的吸附-解离过程是复杂加氢还原过程的重

2016-07-04 收到初稿, 2016-09-02 收到修改稿。

联系人: 漆志文。第一作者: 张弛 (1988—), 男, 博士研究生。

基金项目: 国家自然科学基金项目 (21406063, 21576081); 中央高校基本科研业务费项目 (WA1514005)。

Received date: 2016-07-04.

Corresponding author: QI Zhiwen, zwqi@ecust.edu.cn

Foundation item: supported by the National Natural Science Foundation of China (21406063, 21576081) and the Fundamental Research Funds for Central Universities(WA1514005).

要初始步骤^[3-5]。为了提高负载型钯催化剂的催化活性，对氢分子在负载型钯团簇上的吸附构效关系的研究显得非常必要。

早在 1969 年，就有研究^[6]指出在结构敏感的反应中催化剂的活性与载体表面活性金属的粒径相关。大量文献通过实验和理论计算研究了氢分子和钯团簇之间的相互作用与钯团簇尺寸之间的相互关系^[7-9]。然而，许多理论计算主要研究由 1 到 13 个钯原子组成的团簇或钯金属表面氢分子的吸附过程^[4,10]，对于负载型钯团簇上的氢分子吸附过程研究相对较少。此外，对于载体效应的研究也大多关注载体与被吸附物质之间的相互作用、载体表面空穴以及载体在控制活性金属粒径方面的作用^[11-13]，而较为缺乏针对负载型钯团簇中氢分子-钯团簇-载体之间相互作用的相关研究和报道。

本研究采用密度泛函理论（density functional theory, DFT）系统地计算勃姆石负载的钯团簇（Pd_N/AlOOH）和氧化锆负载的钯团簇（Pd_N/ZrO₂）上氢分子的吸附和解离吸附过程，获得了一系列稳定的吸附构型，通过对这些吸附构型的能量和电荷分析详细阐述负载型钯团簇在氢活化过程中的粒径效应和载体效应，以从微观角度解释不同尺寸负载型钯催化剂的活性差异。

1 计算方法

1.1 计算参数

利用 Materials Studio 软件中的 CASTAP 模块进行 DFT 计算。计算时采用 Perdew Burke Ernzerhof（PBE）泛函的广义梯度近似（generalized-gradient approximation, GGA）计算各部分之间的相互作用能。在计算中，均采用 340 eV 作为截断能，所有的结构均经过充分弛豫，直至每个原子上的力小于 0.03 eV · Å⁻¹（1 Å=0.1 nm）。

为了验证计算方法的准确性，首先计算了 Pd₂、H₂ 和 PdH 3 种构型的键长和键能，并与文献报道值对比，计算结果见表 1。

表 1 Pd₂、H₂ 和 PdH 构型的键长和键能
Table 1 Bond lengths and binding energies of Pd₂, H₂ and PdH

Model	Bond length /Å		Binding energy /eV	
	This work	Literatures	This work	Literatures
Pd ₂	2.480	2.480 ^[14]	1.19	1.12 ^[15]
H ₂	0.740	0.730 ^[13]	4.36	4.48 ^[16]
PdH	1.582	1.530 ^[16]	2.13	2.38 ^[17]

Note: 1 Å=0.1 nm.

通过对比可以发现键长和键能均与文献值吻合良好，说明了该计算方法的可行性和准确性。

1.2 模型建立

本研究通过γ-勃姆石（γ-AlOOH）和四方型氧化锆（t-ZrO₂）晶胞构建载体模型^[18-19]。布里渊区域（Brillouin zone）内的 K 点网格设置为 5×1×4，并对其中的每个原子位置进行充分弛豫以得到优化的晶胞。优化后的晶胞经过 XRD 模拟计算与实际合成的催化剂载体进行对比，结果如图 1 所示。从图 1 中可以看出，无论是晶体峰位置还是晶体峰强度载体模型都能与实际载体良好吻合，说明载体模型可以很好地反映实际载体的晶体结构。

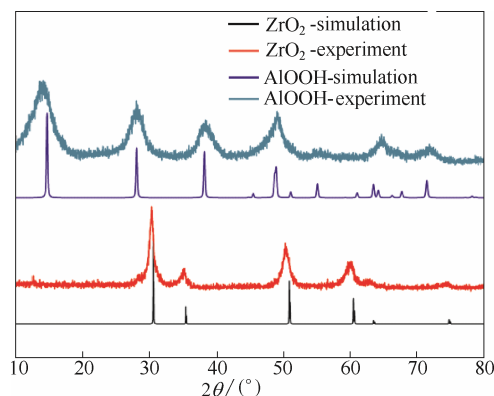


图 1 AlOOH 和 ZrO₂ 载体的实验和模拟 XRD 谱图

Fig.1 Experimental and computational XRD patterns of ZrO₂ and AlOOH

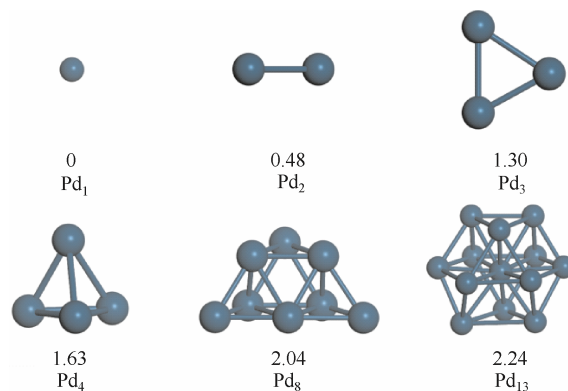


图 2 稳定的 Pd_N (N=1, 2, 3, 4, 8, 13) 团簇构型及其内聚能密度

Fig.2 Most stable structures of Pd_N and corresponding cohesive energies(unit:eV/atom)

本研究通过大量检索不限定对称性的构型确定最佳的钯团簇模型。图 2 展示了所得到的稳定性最好的构型，分别含有 1、2、3、4、8、13 个钯原子，通过与文献^[11,20]报道的构型相对比，确定所检索的结构为最稳定的几何构型。图中数字标示为

每个钯团簇所对应的内聚能密度。其中内聚能密度 E_N 按式 (1) 计算得到

$$E_N = \frac{E_{\text{tot}}(\text{Pd}_N) - NE_{\text{tot}}(\text{Pd})}{N} \quad (1)$$

式中, N 为钯原子数目, $E_{\text{tot}}(\text{Pd}_N)$ 为含有 N 个钯原子的钯团簇具有的能量, $E_{\text{tot}}(\text{Pd})$ 为每个钯原子具有的能量。

通过该方法计算钯晶胞的内聚能为 3.84 eV/atom (实验值为 3.89 eV/atom)^[21], 误差在计算误差范围之内^[3-4], 说明使用的模型具有可靠性, 得到的能量可以直接进行对比。本研究进一步选取含有 1、4、8、13 个钯原子的钯团簇来考察氢分子吸附和解离吸附。

通过计算体系中钯团簇和被吸附氢的 Hirshfeld 电荷值来确定氢分子吸附和解离吸附时产生的电荷转移量。

2 结果与讨论

2.1 Pd_N/AlOOH 和 Pd_N/ZrO_2 上的氢分子吸附

为了考察最佳吸附位置, 在初始构型中将一个氢分子分别放置在负载型钯团簇的顶点位、棱位和面位上方进行构型优化。许多初始构型优化后的结果均为氢分子吸附在钯团簇的顶点位上, 氢分子并不能进入钯团簇体相, 说明氢渗透现象在团簇吸附时不会发生^[22]。计算得到的稳定氢分子吸附构型如图 3 所示, 图中数字标示为键长 (单位为 Å), 钯、氧、氢、铝、锆原子分别以蓝、红、白、紫、绿色小球表示, A、B、I 及 II 分别表示含有相同钯原子数的不同团簇上的吸附构型。从图 3 中可以看出, 吸附了氢分子后负载型钯团簇均未发生几何构型变化。

对图 3 中的构型进行结构和能量分析, 得到表 2 所列的参数。其中分子吸附能 (E_{ads}) 按式 (2) 计算得到

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{Pd}_N/\text{M}} + E_{\text{H}_2} - E_{\text{Pd}_N\text{H}_2/\text{M}} \quad (2)$$

式中, $E_{\text{Pd}_N/\text{M}}$ 为含有 N 个钯原子的负载型钯团簇能量, M 代表 AlOOH 或 ZrO_2 载体, E_{H_2} 为氢分子能量, $E_{\text{Pd}_N\text{H}_2/\text{M}}$ 是吸附氢分子后的能量。

从表 2 中可以看出, 氢分子吸附能均为正值, 吸附能越大说明吸附构型的稳定性越好。 AlOOH 负载的钯团簇上氢分子吸附能范围为 0.84~1.67 eV, 而 ZrO_2 负载的钯团簇上氢分子吸附能范围为 1.73~2.63 eV。氢分子吸附后, AlOOH 负载钯团簇上的 H—H 键长度范围为 0.76~0.93 Å, ZrO_2 负载

钯团簇上的 H—H 键长度范围为 0.82~0.92 Å, 均比未吸附的氢分子的 H—H 键 (0.74 Å) 长。

$\text{Pd}_N\text{H}_2/\text{AlOOH}$ 中的 Pd—H 键长度范围为 1.64~1.78 Å, $\text{Pd}_N\text{H}_2/\text{ZrO}_2$ 中的 Pd—H 键长度范围为 1.77~1.92 Å, 均表现出随氢分子吸附能下降 Pd—H 键不断伸长的规律。

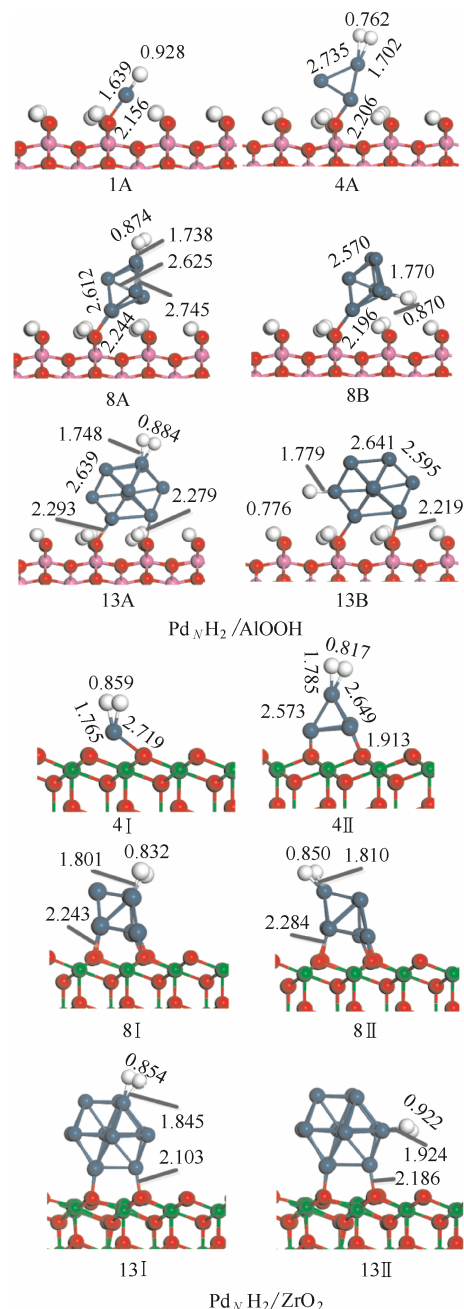


图 3 氢分子在负载型钯团簇上分子吸附构型
Fig.3 Optimized geometries of supported Pd_NH_2
($N=1, 4, 8, 13$)

许多文献报道过被吸附氢分子同钯团簇之间的相互作用与钯团簇的尺寸相关^[7-9]。从表 2 中可以看出, 无论是何种载体, 钯团簇尺寸越大, 钯团簇

表2 不同负载型钯团簇上氢分子吸附的结构和能量性质
Table 2 Energetic and structural properties for Pd_NH_2 complexes on AlOOH and ZrO_2

Item		E_{ads}/eV	$r_{\text{H-H}}/\text{\AA}$	$r_{\text{Pd-H}}/\text{\AA}$	Q_{H_2}/e	Q_{Pd}/e
$\text{Pd}_N\text{H}_2/\text{AlOOH}$	1A	1.67	0.93	1.64	-0.05	0.16
	4A	1.26	0.76	1.70	-0.05	0.08
	8A	1.05	0.87	1.74	-0.05	0.05
	8B	0.84	0.87	1.77	-0.04	0.04
	13A	0.91	0.88	1.75	-0.05	0.02
	13B	0.75	0.78	1.78	-0.04	0.02
$\text{Pd}_N\text{H}_2/\text{ZrO}_2$	1 I	2.63	0.86	1.77	-0.03	0.29
	4 I	2.37	0.82	1.79	-0.04	0.07
	8 I	2.27	0.83	1.81	-0.05	0.07
	8 II	2.25	0.85	1.80	-0.04	0.07
	13 I	1.89	0.85	1.85	-0.04	0.06
	13 II	1.73	0.92	1.92	-0.05	0.06

Note: 1 $\text{\AA}$ = 0.1 nm.

与被吸附氢之间的吸附能越低, 同时 Pd-H 键越长。对于 Pd_N/AlOOH 而言, 当钯原子数从 1 上升至 13 时, 分子吸附能从 1.67 eV 下降至 0.75 eV, 同时 Pd-H 键长从 1.64 $\text{\AA}$ 伸长至 1.78 $\text{\AA}$; 在 Pd_N/ZrO_2 上, 氢分子吸附能随钯原子数增加而降低, 从 2.63 eV 下降至 1.73 eV, 对应的 Pd-H 键长也从 1.77 $\text{\AA}$ 伸长至 1.92 $\text{\AA}$ 。这与文献报道的无载体负载的钯团簇上氢分子吸附能随钯团簇尺寸增大而减小的规律相一致^[23]。较低的氢分子吸附能以及较长的 Pd-H 键说明这种吸附构型的稳定性较差, 换言之, 较大粒径的钯团簇对氢分子的吸附作用较弱。

粒径效应可以用被吸附的氢分子、载体和钯团簇之间的电荷转移解释^[24]。VIII族金属与载体和吸附分子之间的电荷转移对催化剂活性表现有促进作用^[25]。从表 2 中可以看出, 负载型钯团簇上带有正电荷, 被吸附的氢分子上带有负电荷。负载型钯团簇上的正电荷量随钯团簇尺寸上升而下降, 但氢分子上的负电荷量却基本保持恒定, 所以钯团簇向载体转移的电荷量随钯团簇尺寸上升而下降, 当钯团簇上的电荷量不足以供给氢分子时则会由载体提供电荷。对比钯团簇和被吸附氢分子上的电荷可以发现, 在 Pd_1/AlOOH 和 Pd_4/AlOOH 上 Pd 团簇上的电荷量大于氢分子上的电荷量, 故电荷从钯团簇转移至氢分子和载体; 当钯团簇尺寸上升至 8 个钯原子时, 钯团簇和氢分子上的电荷量相当, 因此电荷仅从钯团簇转移至氢分子; 当钯团簇尺寸进一步上升至 13 个钯原子时, 钯团簇上的电荷量小于氢分子上的电荷量, 此时钯团簇上的电荷已不足以供给氢分子, 有部分电荷从载体转移至氢分子。在 ZrO_2 负载

的钯团簇上情况则不完全相同: 在所考察的粒径范围内, ZrO_2 负载钯团簇上的电荷量均大于氢分子上的电荷量, 故电荷均是由钯团簇转移至氢分子和载体, 钯团簇向载体转移的电荷量随团簇粒径上升而减少, 导致吸附能随之降低。

除了粒径效应之外, 载体与活性金属之间的相互作用也会影响催化剂的活性^[26]。有文献报道在钯金属表面上氢的分子吸附能为 0.21 eV^[27], 从表 2 中可以看出所有负载型钯团簇上的吸附能均大于该值, 说明载体能够改变钯团簇的电子结构, 使其能够更好地与氢分子相互作用^[28], 故氧化物载体的存在有利于氢在钯团簇上吸附。此外, Pd_N/ZrO_2 上的氢分子吸附能高于 Pd_N/AlOOH 上的氢分子吸附能, 说明 Pd_N/ZrO_2 对氢分子有更强的吸附作用。电荷分析也得到了相同的结果: 对于不同尺寸的钯团簇, ZrO_2 负载钯团簇上的电荷量均高于 AlOOH 负载钯团簇上的电荷量。原因在于 AlOOH 表面的羟基限制了钯团簇与载体之间的电荷交换, 因此降低了对于氢吸附的活性。

对于一个特定的钯团簇, 例如 Pd_8/AlOOH , 水平方向和竖直方向的氢吸附对于构型的稳定性也有影响。从表 2 中可以观察到, 竖直方向吸附氢的构型 (8A, 13A) 较水平方向吸附氢的构型 (8B, 13B) 具有较高的吸附能, 后者比前者高了约 0.20 eV, 这是由于 AlOOH 表面羟基的空间位阻效应造成的。在 ZrO_2 表面, 由于没有羟基存在, 这两者之间的差别仅有 0.02 eV (13 I 和 13 II)。

2.2 Pd_N/AlOOH 和 Pd_N/ZrO_2 上的氢解离吸附

分别放置两个氢原子在负载型钯团簇的顶点位、棱位或面位上, 经过弛豫可以得到能量最低的优化构型, 如图 4 所示, 图中钯、氧、氢、铝、锆原子分别以蓝、红、白、紫、绿色小球表示。与氢分子吸附不同的是, 在大部分情况下, 经过构型优化后, 氢原子更多地移动到钯团簇的面位和棱位, 占据顶点位的较少。

表 3 列出了对图 4 中的解离吸附构型进行结构和能量分析的结果。其中解离吸附能 (E'_{ads}) 按式(3)计算得到

$$E'_{\text{ads}} = E_{\text{Pd}_N/\text{M}} + E_{\text{H}_2} - E_{\text{Pd}_N\text{H}_2/\text{M}} \quad (3)$$

式中, $E_{\text{Pd}_N\text{H}_2/\text{M}}$ 是吸附了氢原子后的能量。

从表 3 中可以看出, 解离吸附能均为正值, AlOOH 负载的钯团簇上氢解离吸附能范围是 1.24~3.47 eV, ZrO_2 负载的钯团簇上氢解离吸附能范围是 1.90~4.22 eV, 均高于文献中无载体且含相

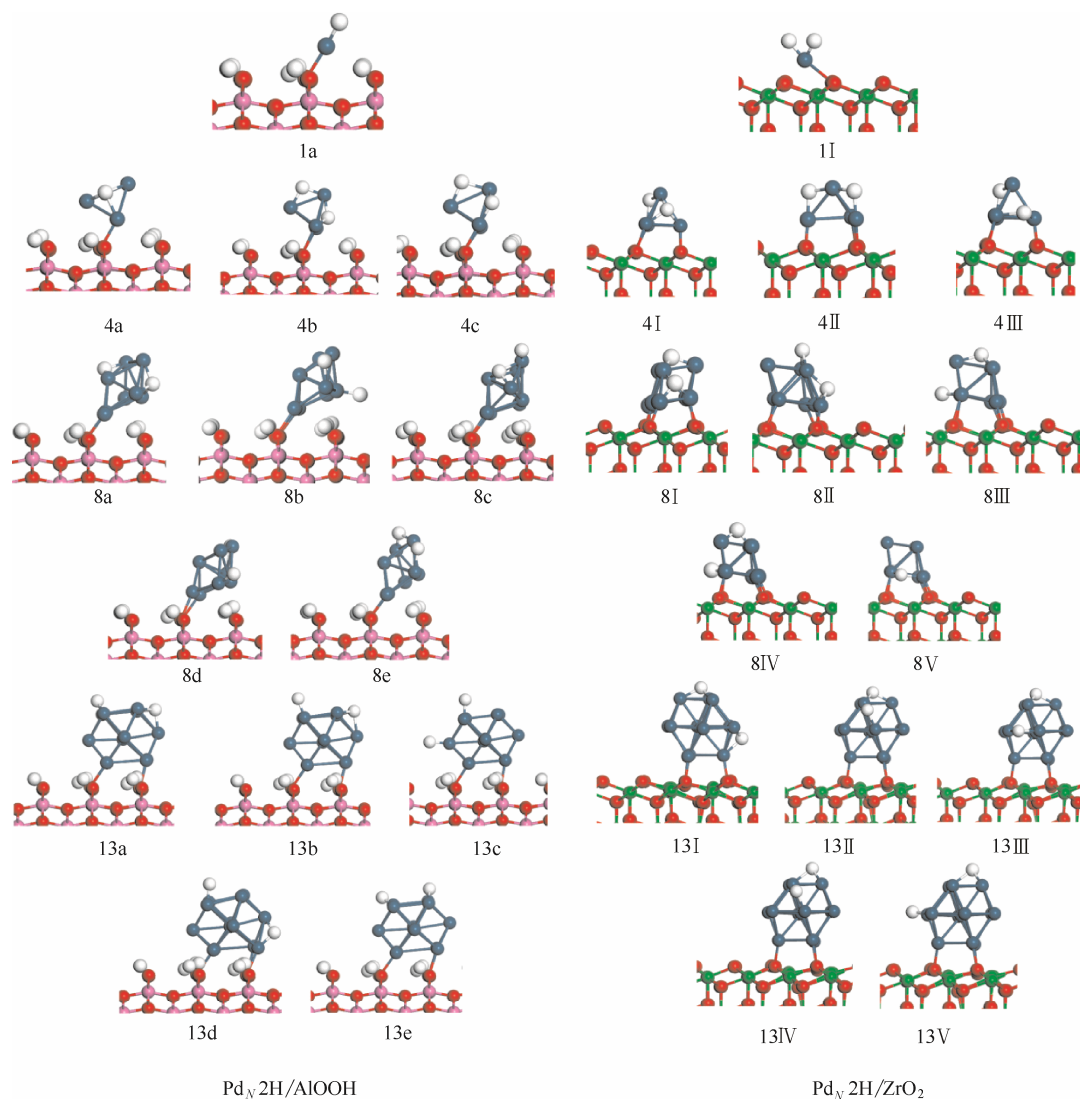


图 4 氢分子在负载型钯团簇上解离吸附构型

Fig.4 Optimized geometries of supported $\text{Pd}_N 2\text{H}$ ($N=1, 4, 8, 13$)

同数目钯原子团簇上的氢解离吸附能 ($E_{\text{Pd}_4 2\text{H}} = 0.65 \text{ eV}$, $E_{\text{Pd}_{13} 2\text{H}} = 0.97 \text{ eV}$)^[3]。金属与载体之间的作用导致了氢原子与钯团簇之间更强的相互作用, 表现为更高的解离吸附能, 详细的讨论将在下文给出。类似地, 也有研究报道由于 Pd 与 Al_2O_3 之间的相互作用导致了 Pd/ Al_2O_3 上 H_2 的解离吸附能高于无载体负载的 Pd^[12]。

此外, 从表 3 中可以观察到, 随着钯团簇尺寸的增大, 解离吸附能表现出下降的趋势, 只有在 Pd_4 构型上解离吸附能有极小值。当钯团簇中的原子数从 1 上升至 13 时, Pd_N/AlOOH 上的解离吸附能从 3.47 eV 下降至 1.62 eV, Pd_N/ZrO_2 上的解离吸附能从 4.22 eV 下降至 2.25 eV。解离吸附的粒径效应也可以用电荷转移量解释。钯团簇向氢原子转移的电

荷量基本恒定, 而向载体转移的电荷量随钯团簇尺寸上升而下降, 当钯团簇上的电荷量不足以供给两个氢原子时则由载体提供电荷。载体-钯团簇之间电荷转移的量和方向的变化最终表现为解离吸附能的降低。值得注意的是在含有 4 个钯原子的构型上的解离吸附能尤其低。原因在于在此类构型中两个氢原子占据了相邻的棱位或面位, 这种空间上的邻近使得它们与钯团簇之间的作用减弱, 导致了吸附能的降低^[4]。

在所有解离吸附构型上均发现有电荷从钯团簇转移至被吸附的氢原子的现象, 使得钯团簇带有少量正电荷、氢原子带部分负电荷。与分子吸附相比, 在解离吸附中氢原子的带电量更高。对比相同数目钯原子组成的钯团簇可以发现 ZrO_2 负载钯团

表 3 不同负载型钯团簇上氢解离吸附的结构和能量性质

Table 3 Energetic and structural properties for Pd_N2H complexes on AlOOH and ZrO₂

Item		E_{ads}/eV	H on face		H on atop		H on edge		Pd _N
			Q_{H}/e	$r_{\text{Pd-H}}/\text{\AA}$	Q_{H}/e	$r_{\text{Pd-H}}/\text{\AA}$	Q_{H}/e	$r_{\text{Pd-H}}/\text{\AA}$	Q_{Pd}/e
Pd _N 2H/AlOOH	1a	3.47			-0.05	1.66			0.14
	4a	1.48	-0.08	1.92					0.09
	4b	1.41	-0.07	1.70			-0.08	1.64	0.09
	4c	1.24					-0.07	1.73	0.10
	8a	2.08	-0.15	1.80			-0.15	1.69	0.07
	8b	2.06			-0.13	1.57	-0.16	1.71	0.06
	8c	1.97	-0.13	1.78	-0.15	1.59			0.06
	8d	1.90			-0.15	1.60	-0.16	1.72	0.07
	8e	1.86					-0.16	1.67	0.07
	13a	1.83	-0.14	1.83			-0.15	1.72	0.03
	13b	1.75	-0.13	1.82	-0.14	1.58			0.03
	13c	1.73			-0.17	1.57			0.04
	13d	1.72			-0.15	1.56	-0.16	1.72	0.04
	13e	1.62					-0.15	1.72	0.03
Pd _N 2H/ZrO ₂	1 I	4.22			-0.09	1.57			0.29
	4 I	1.95	-0.15	1.80					0.12
	4 II	1.93					-0.18	1.75	0.14
	4 III	1.90					-0.16	1.70	0.13
	8 I	2.47	-0.16	1.81					0.10
	8 II	2.40	-0.15	1.77			-0.16	1.70	0.10
	8 III	2.40	-0.16	1.78			-0.16	1.69	0.09
	8 IV	2.36					-0.16	1.71	0.10
	8 V	2.30					-0.16	1.77	0.09
	13 I	2.43	-0.14	1.77					0.06
	13 II	2.40	-0.15	1.76			-0.15	1.75	0.06
	13 III	2.35	-0.16	1.78			-0.15	1.72	0.06
	13 IV	2.28					-0.16	1.72	0.06
	13 V	2.25					-0.17	1.68	0.05

簇上的正电荷量大于 AlOOH 负载的钯团簇。对优化后的构型进行能量分析可以发现 Pd_N2H/ZrO₂ 上的解离吸附能高于 Pd_N2H/AlOOH 上的解离吸附能。氧化物载体会导致钯原子和被吸附氢原子之间电荷转移量增加，从而提升其催化活性。所以金属氧化物和钯团簇之间因电荷转移产生的特殊电荷性质可以影响氢分子的解离过程。

对于负载型钯单原子的吸附构型而言，氢解离吸附中 Pd—H 键长为 1.66 Å，与分子吸附构型中的 1.64 Å 基本一致，但是键角却大大增加（从 28.2° 增加至 72.1°），导致了 H—H 键长从 0.93 Å 伸长至 1.19 Å。Pd 单原子上的氢分子吸附能和解离吸附能均大于其他多原子的钯团簇，所以在 Pd 单原子上氢更容易发生吸附和解离过程，这也解释了单原子钯催化剂对于加氢还原反应的高催化活性，这种现象也在研究单原子催化的实验中得到证实^[29]。

图 5 显示了不同载体负载的钯团簇上氢分子吸附能和解离吸附能随粒径变化的规律，对含有多个稳态吸附的构型采用各个稳态之间的平均吸附能表示。氢分子吸附能和解离吸附能均随钯团簇尺寸增大而降低。对于分子吸附而言，吸附能大小顺序为 Pd_N/ZrO₂>Pd_N/AlOOH>钯金属表面^[27][0.21 eV，图 5(a)]；对于解离吸附而言，吸附能大小顺序仍为 Pd_N/ZrO₂>Pd_N/AlOOH>钯金属表面^[30][0.45 eV，图 5(b)]。所以氧化物载体对于钯团簇上的氢分子吸附和解离吸附均有良好的促进作用。

3 结 论

钯团簇顶点位为氢分子吸附最佳吸附位；AlOOH 负载的钯团簇上氢分子吸附能范围为 0.84~1.67 eV，ZrO₂ 负载的钯团簇上氢分子吸附能范围为 1.73~2.63 eV；钯团簇尺寸越大，钯团簇与

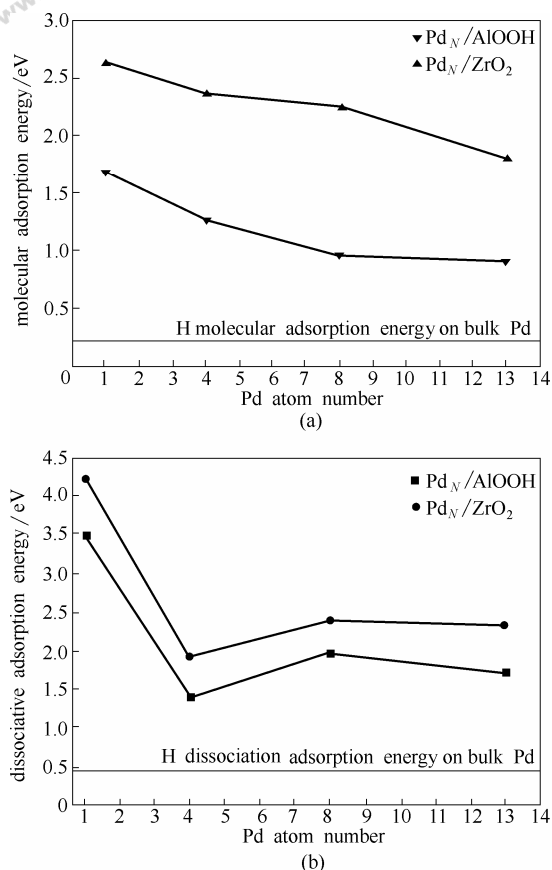


图 5 负载型钯团簇上的分子吸附能和解离吸附能

Fig 5 Size dependence of hydrogen molecular and dissociative adsorption energy on supported Pd_N

被吸附氢之间的吸附能越低, 载体-钯团簇-被吸附氢之间的电荷转移量越低, 说明较大粒径的钯团簇对氢分子的吸附作用较弱; 负载型钯团簇上的分子吸附能均大于无载体钯团簇上的分子吸附能, 说明载体能够使其更好地与氢分子作用。

钯团簇的面位为氢分子解离吸附最佳吸附位; AlOOH 负载的钯团簇上氢分子解离吸附能范围是 1.24~3.47 eV, ZrO₂ 负载的钯团簇上氢分子解离吸附能范围是 1.90~4.22 eV; 载体-钯团簇之间电荷转移量和方向随钯团簇粒径的变化影响解离吸附构型的稳定性。

符 号 说 明

E —— 能量, eV

Q —— 电荷量, e

r —— 键长, Å (1 Å = 0.1 nm)

References

[1] 冀亚飞, 许忻, 宗志敏, 等. 钯/碳催化的 3,4,5-三甲氧基苯甲醛还原反应[J]. 化工学报, 2002, **53**(2): 207-211.

JI Y F, XU X, ZONG Z M, *et al.* Reduction process of 3,4,5-trimethoxybenzaldehyde over Pd/C catalyst[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering (China), 2002, **53**(2): 207-211.

[2] 周红艺, 徐新华, 汪大翠. Pd/Fe 双金属对水中 *m*-二氯苯的催化脱氯[J]. 化工学报, 2004, **55**(11): 1912-1915.

ZHOU H Y, XU X H, WANG D H. Catalytic dechlorination of *m*-DCB in water by Pd/Fe[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering (China), 2004, **55**(11): 1912-1915.

[3] PELZER A W, JELLINEK J, JACKSON K A. H₂ reactions on palladium clusters[J]. Journal of Physical Chemistry A, 2013, **117**: 10407-10415.

[4] NI M, ZENG Z. Density functional study of hydrogen adsorption and dissociation on small Pd_n ($n=1-7$) clusters[J]. Journal of Molecular Structure: THEOCHEM, 2009, **910**(13): 14-19.

[5] BERTANI V, CAVALLOTTI C, MASI M, *et al.* Density functional study of the interaction of palladium clusters with hydrogen and CH_x species[J]. Journal of Physical Chemistry A, 2000, **104**(48): 11390-11397.

[6] BOUDART M. Catalysis by supported metals[J]. Advances in Catalysis, 1969, **20**: 153-167.

[7] EFREMENKO I, GERMAN E D, SHEINTUCH M. Density functional study of the interactions between dihydrogen and Pd_n ($n=1-4$) clusters[J]. Journal of Physical Chemistry A, 2000, **104**(34): 8089-8096.

[8] FAYET P, KALDOR A, COX D M, *et al.* Palladium clusters: H₂, O₂, N₂, CH₄, CO₄, C₂H₄, and C₂H, reactivity and O₂ saturation studies[J]. Journal of Chemical Physics, 1990, **92**(1990): 254-261.

[9] YAMAUCHI M, IKEDA R, KITAGAWA H, *et al.* Nanosize effects on hydrogen storage in palladium[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2008, **112**(9): 3294-3299.

[10] NAKATSUJI H, HADA M, YONEZAWA T. Theoretical study on the chemisorption of a hydrogen molecule on palladium[J]. Journal of American Chemical Society, 1987, **109**(19): 1902-1912.

[11] LEE S, LEE B, MEHMOOD F, *et al.* Oxidative decomposition of methanol on subnanometer palladium clusters: the effect of catalyst size and support composition[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2010, **114**(23): 10342-10348.

[12] CHEN M S, GOODMAN D W. The structure of catalytically active gold on titania[J]. Science, 2004, **306**: 252-255.

[13] RODRÍGUEZ J A, EVANS J, GRACIANI J, *et al.* High water-gas shift activity in TiO₂(110) supported Cu and Au nanoparticles: role of the oxide and metal particle size[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2009, **113**(17): 7364-7370.

[14] JULES J L, LOMBARDI J R. Transition metal dimer internuclear distances from measured force constants[J]. Journal of Physical Chemistry A, 2003, **107**(9): 1268-1273.

[15] LIN S S, STRAUSS B, KANT A. Dissociation energy of Pd₂[J]. Journal of Chemical Physics, 1969, **51**(5): 2282-2283.

[16] KNIGHT L O N B, WELTNER W. Hyperfine interaction in the PdH and chemical molecule bonding[J]. Journal of Molecular Spectroscopy, 1971, **40**(68): 317-327.

[17] TOLBERT M, BEAUCHAMP J. Homolytic and heterolytic bond dissociation energies of the second row group 8, 9, and 10 diatomic transition-metal hydrides: correlation with electronic structure[J]. Journal of Physical Chemistry, 1986, **20**: 5015-5022.

[18] ZHANG C, CHEN L, CHENG H, *et al.* Atomically dispersed Pd catalysts for selective hydrogenation of succinic acid to

- γ -butyrolactone[J]. *Catalysis Today*, 2016, **276**(1): 55-61.
- [19] SYZGANTSEVA O A, CALATAYUD M, MINOT C. Revealing the surface reactivity of zirconia by periodic[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2012, **116**(11): 6636-6644.
- [20] ZUTTEL A, NUTZENADEL C, SCHMID G, *et al.* Pd-cluster size effects of the hydrogen sorption properties[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 1999, **293-295**: 472-475.
- [21] KAXIRAS E. *Atomic and Electronic Structure of Solids*[M]. Cambridge: Cambridge University Press, 2003: 199.
- [22] AMORIM C, KEANE M A. Palladium supported on structured and nonstructured carbon: a consideration of Pd particle size and the nature of reactive hydrogen[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2008, **322**: 196-208.
- [23] HUANG S Y, HUANG C D, CHANG B T, *et al.* Chemical activity of palladium clusters: sorption of hydrogen[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2006, **110**(43): 21783-21787.
- [24] RANDALL L, VANDER W, THOMAS M T, *et al.* Substrate-support interactions in metal-catalyzed carbon nanofiber growth[J]. *Carbon*, 2001, **39**(15): 2277-2289.
- [25] MASON M. Electronic structure of supported small metal clusters[J]. *Physical Review B*, 1983, **27**(2): 748-762.
- [26] OVERBURY S H, ORTIZ-SOTO L, ZHU H, *et al.* Comparison of Au catalysts supported on mesoporous titania and silica: investigation of Au particle size effects and metal-support interactions[J]. *Catalysis Letters*, 2004, **95**(3/4): 99-106.
- [27] CONRAD H, ERTL G, LATTA E E. Adsorption of hydrogen on palladium single crystal surfaces[J]. *Surface Science*, 1974, **41**(2): 435-446.
- [28] STAKHEEV A Y, ZHANG Y, IVANOV A V, *et al.* Separation of geometric and electronic effects of the support on the CO and H₂ chemisorption properties of supported Pt particles: the effect of ionicity in modified alumina supports[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2007, **111**(10): 3938-3948.
- [29] YANG X, WANG A, QIAO B, *et al.* Single-atom catalysts: a new frontier[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2013, **46**(8): 1740-1748.
- [30] DONG W, HAFNER J. H₂ dissociative adsorption on Pd(111)[J]. *Physical Review B*, 1997, **56**(23): 15396-15403.