

Journal of Electrochemistry

Volume 18
Issue 3 *Special Issue of Electrochemical
Materials and Surface/Interface Study (Editor:
Professor WAN Li-jun)*

2012-06-28

Methodological Significance of "Property-Activity Relationship" for Catalyst Studies

Jun-Tao LU

Li XIAO

De-Li WANG

Yu-Bao SUN

Yan-Ge SUO

Lin ZHUANG

Recommended Citation

Jun-Tao LU, Li XIAO, De-Li WANG, Yu-Bao SUN, Yan-Ge SUO, Lin ZHUANG. Methodological Significance of "Property-Activity Relationship" for Catalyst Studies[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2012 , 18(3): Article 4.
DOI: 10.61558/2993-074X.2906
Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol18/iss3/4>

This Review is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

“性质-活性关系”对催化剂研究的方法论意义

陆君涛, 肖 丽, 王得丽, 孙玉宝, 索艳格, 庄 林*

(武汉大学 湖北省化学电源材料与技术重点实验室, 化学与分子科学学院, 湖北 武汉 430072)

摘要: “结构-活性关系(SAR)”被普遍看作是催化剂研究的核心问题,但本文强调“性质-活性关系(PAR)”对催化剂研究的方法论意义. 此处“性质”指反映催化剂与反应物或中间物相互作用行为的一个参数(例如对中间物的吸附能)或参数组,它是催化剂结构与活性之间的桥梁. 因性质与活性之间的联系较结构与活性之间的联系更直接,PAR 应比 SAR 较简单和易得,故 PAR 更具可行性. 一旦通过建立 PAR 而确定了催化剂的关键性质,就可进而探索此关键性质与结构的关系,即“结构-性质关系(SPR)”. 作者通过举例说明,PAR 与 SPR 相结合不仅相当于 SAR,而且比单独的 SAR 更能深入理解催化剂本质,并提供更多信息.

关键词: 性质-活性关系; 结构-活性关系; 结构-性质关系; 电化学催化剂; 氢电极反应; 氧还原; 甲醇氧化; 甲酸氧化

中图分类号: O646

文献标识码: A

在催化剂的研究中,“结构-活性关系”(Structure-Activity Relationship, SAR,有时也称“构效关系”)一直被置于中心位置. 许多研究工作的目标就是找出某催化剂的 SAR,而“定量的结构-活性关系”(Quantitative Structure-Activity Relationship, QSAR)则被赋予更高的学术重要性. 然而,即使像氢分子氧化和氧分子还原这样简单的电化学反应,其催化剂的 QSAR 至今仍未完全弄清楚. 目前某些催化剂的结构还无法准确表征,当然就更谈不上其 SAR 研究了. 实际上,除了 SAR 外还有其它重要关系值得研究. 本文讨论了催化剂的“性质-活性关系”(Property-Activity Relationship, PAR),尤其是“定量的性质-活性关系”(Quantitative Property-Activity Relationship, QPAR)对催化剂研究的方法论意义,并举例说明.

1 性质-活性关系在催化剂研究方法论中的地位

图1表示催化剂制备、结构和活性三者的“关系”. 从单纯应用观点看,知道“制备-活性关系”(Manufacture-Activity Relationship, MAR)就有把握制得高活性的催化剂. 但人们从不停留在 MAR 研

究,而是热衷于探索 SAR. 究其原因,若不知道制备出来的催化剂“究竟是什么物质”,就很难真正建立可靠的 MAR. 另一方面,人类有探索的好奇心,即使已经知道如何制备高性能催化剂,仍要追究“这催化剂到底是什么?”及“为何有高活性?”. 由于催化剂的各种性质,包括对特定化学反应的催化活性,均取决于其结构,SAR 自然就成为研究的重点甚至核心问题. 如果催化剂结构能被全面表征,原则上就可通过改变制备条件合成一系列催化剂样品,并分别测量其催化活性,从而找出该系列催化剂的 SAR. 但实际的操作往往远非初看的那么简单.“结构”的内涵非常庞杂,包括许多方面. 为描述一个催化剂的“结构”,在宏观方面须知道该催化剂由哪些元素组成,是单质还是化合物或混合物. 对化合物,须了解是计量化合物还是非计量化合物;对混合物,则要弄清其组分及混合方式;对固态催化剂,须弄清是结晶态还是无定形态;对晶态催化剂,还要测定晶格常数、水合程度、微量杂质和粒度等. 除测得宏观样品的平均意义的结构参数(如由 X-射线衍射峰宽估算出的“XRD 粒度”)外,还须了解其微观结构细节,如介观及微观孔结构、晶面分布等. 随着对结构认识的拓宽和

深入,描述结构的参数会不断增加,例如近年多见于文献的“d-能带中心”(d-Band Center)也可视为一种结构参数.从繁多的结构参数中找出与催化活性高度相关的参数或参数组,显然并非易事,且决定性的结构参数也可能尚未被包含在已获知的结构参数中.

人们不满足于 MAR,进而研究 MSR (Manufacture-Structure Relationship) 及 SAR,这是对客观世界认识的深化.作者注意到,许多所谓的“深化”研究,实际上都是在研究某种“处于中间的事物”.如在研究化学反应时,人们不满足只知道由反应物及最终产物构成的总反应式,而要探究其中间步骤,对每一中间步骤还要细分至基元反应.在图 1 中,结构就是制备及活性之间“处于中间的事物”.研究这一“中间事物”及与其前(制备)、后(活性)两端的的关系,加深了对催化剂体系的认识. MSR 与 SAR 的结合就是 MAR,而与后者相比,其内容更丰富深入.在结构与活性之间同样也存在着“处于中间的事物”,这就是催化剂的性质.此处的“性质”实指催化剂在与反应物相互作用中,可用某一个参数(如催化剂表面对中间物的吸附键能)或一组参数来定量描述的性质.显然找到了对活性有决定意义的关键性质及其与结构、活性的关系,对催化剂的认识又前进一步.图 1 说明,SPR 加上 PAR 不仅相当于 SAR,而且比单纯 SAR 对催化剂的认识更丰富深入.

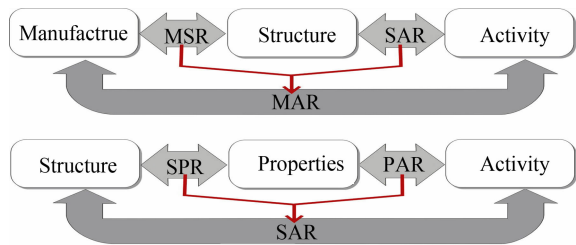


图 1 催化剂制备、结构、性质及活性之间的关系
Fig. 1 The relationships among manufacture, structure, property and activity for catalysts

将某种性质与催化活性关联的做法在文献中已屡见不鲜.但 PAR 或 QPAR 还未成为催化剂研究文献的关键词,这说明其仍未受到广大研究者的重视,因而特别值得作为催化剂研究方法论的重要问题加以讨论.本文将通过实例说明 QPAR 在电化学催化剂研究中的意义.

2 电化学催化剂 QPAR

2.1 氢电极反应的金属催化剂

氢电极反应是研究最早的一个电极反应,已积累很多数据.在许多电极上氢析出反应的伏安曲线符合塔菲尔公式,即

$$\eta = a + b \log i \tag{1}$$

式中 η 为阴极过电势, i 为电流密度, a, b 为常数.不同金属的 a 值可能有很大差异,但 b 值变化不大,因此电极活性的差别主要体现在 a 值.早期研究中,人们曾试图将 a 与金属材料的某种性质相关联,如金属熔融热、蒸发热及电子脱出功等.其中比较成功的尝试是 a 与金属压缩系数 k 的关系.基于当时的数据库, Майтак 等发现了近似的线性关系 $a = 2 - 10^{-3} k^{-1/2}$ (图 2)^[1].但这一线性关系此后并未得到普遍的重视.原因可能是这一关系难以推动对氢电极反应理解的进一步深化.不难想象,作为力学性质的压缩系数与作为化学性质的催化活性之间,即使有联系也必是间接而隐蔽的.甚至,图 2 的线性关系也可能只是基于一个不够大的数据库所得的假象.

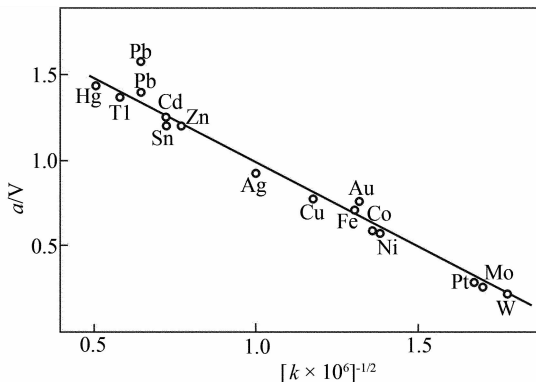
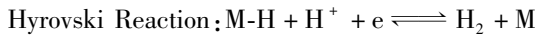
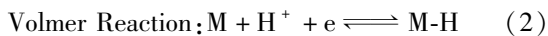


图 2 氢电极反应塔菲尔截距 a 与金属压缩因子 k 的关系^[1]
Fig. 2 Correlation between Tafel intercept a and metallic compression coefficient k for hydrogen electrode reaction^[1]

在较晚近的电化学文献中,人们试图将氢电极的交换电流密度与金属—氢键(M—H)的键能进行关联,得到了一个火山型关系(图 3)^[2].在这种相关中,用交换电流密度代替早期文献的塔菲尔截距 a 是一改进.从式(1)可知,交换电流密度 $i_0 = 10^{(-a/b)}$,同时包含塔菲尔直线的截距和斜率,故用 i_0 表征催化活性比单独只考虑塔菲尔截

距 a 更全面. 这种火山型关系表明, 催化剂必须对氢有合适的成键能力, 太弱太强均不利. 从吸附氢在反应中的作用看, 显然是合理的. 氢电极析氢反应或氢分子氧化反应, 原则上涉及如下 3 个反应:



其中反应(3)与(4)互为竞争反应. 从以上反应可以看出, 若 $M-H$ 键太弱, 不利于中间产物 $M-H$ 的产生. 反之, 若 $M-H$ 键太强, 则不利于此中间产物在进一步反应后离开电极表面. 在此火山型关系中, Pt 正好几乎处于“山顶”, 即 Pt-H 键能接近最佳 $M-H$ 键能, 故 Pt 是最好的氢电极催化剂.

图 3 是氢电极反应催化剂的一个 QPAR 图, 其中 $M-H$ 键能反映了催化剂的关键性质. 该图说明, $M-H$ 键能不同就会改变催化剂对氢电极反应的活性. 进一步探明催化剂结构与此关键性质的关系, 就能知道如何改变结构来调控催化剂活性. 超细 Pt 的粒度对活性的影响可作为一个实例. 燃料电池研发中常用减小 Pt 粒度 (增大单位质量 Pt 的表面积) 的方法以减少 Pt 用量. 随着碳载催化剂的 Pt 粒度被制得越来越小, 自然会产生这样的问题: Pt 粒度的减小是否有限度? 作者发现, 在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸中, 常规碳载 Pt 催化剂上的氢交换电流密度约为 $36 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 而当 Pt 粒度减至 1 nm 时, Pt 表面的氢交换电流密度却降低至 $11 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$. 因此, 1 nm Pt 与 3 nm Pt 的单位质量 Pt 的氢交换电流大致相同, 进一步减小粒度已不能提升 Pt 利用率, 故 1 nm 可看成是 Pt 作为氢电极催化剂的粒度下限^[3]. 据密度泛函理论 (DFT) 计算发现, 由于电子能带结构的粒度效应, 1 nm Pt 颗粒的 Pt-H 键能大于常规尺寸 Pt 颗粒的 Pt-H 键能. 如图 3 所示, 常规尺寸的 Pt 已处于火山顶的右下坡一侧, 其氢键能若再增大必将降低催化剂活性. 据此不难理解, 1 nm Pt 颗粒的催化活性为何低于常规尺寸的 Pt 颗粒.

2.2 氧还原的金属催化剂

氧还原电极反应一直是电化学研究的前沿课题. Nørskov 等研究了很多氧还原的金属催化剂, 催化剂表面与氧原子之间的键能 (ΔE_0) 是一个关键

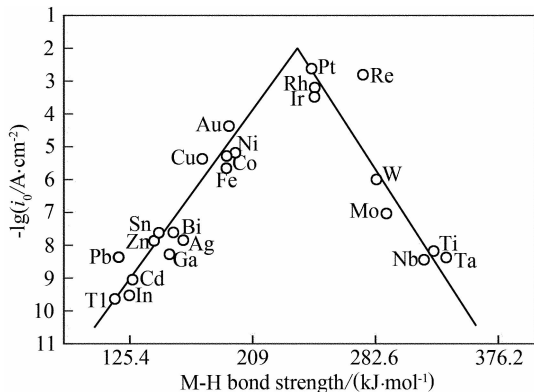


图 3 氢电极反应交换电流密度与金属-氢键能的火山型曲线关系^[2]

Fig. 3 Volcano-like relationship between exchange current density and metal-hydrogen bond energy for hydrogen electrode reaction^[2]

认为参数, 称之为氧还原反应催化的“Descriptor”. 据解离吸附模型, 由 DFT 计算出 ΔE_0 与氧还原催化活性相关联, 其结果呈一火山型关系 (图 4)^[4]. 该图表明, 如催化剂对氧原子吸附过弱 (图右端), 因不利于氧分子解离吸附而其活性低; 而催化剂表面对氧吸附过强 (图左端), 则因还原脱附步骤的缓慢而活性也低. Pt 处于接近山顶处时, 与实验所得 Pt 对氧还原活性最高的事实相符. 但 Pt 离开山

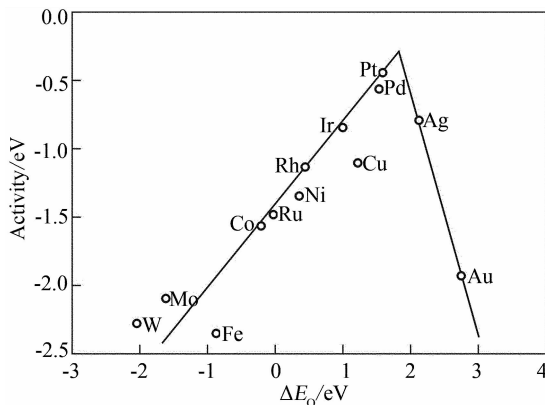


图 4 氧还原催化活性与氧吸附结合能 ΔE_0 的关系 (计算结果)

ΔE_0 是 $H_2O + M \rightarrow M-O + H_2$ 的反应能, ΔE_0 越大, $M-O$ 键越弱 (将活性折算成以 eV 为单位的活化能垒的降低)^[4]

Fig. 4 Calculated correlation between catalytic activity for oxygen reduction and bond energy ΔE_0 of oxygen adsorption

ΔE_0 is the reaction energy for $H_2O + M \rightarrow M-O + H_2$ with larger ΔE_0 corresponding to weaker bond (activity has been converted to the reduction of activation energy in the units of eV)^[4]

顶还有一点距离,因此其活性还有提高的空间. 他们研究了 Pt 与几种过渡金属的合金催化剂,确实发现有的合金活性高于 Pt.

Nørskov 等还研究了 Pt 与 Ni、Co、Fe 和 Ti 形成的 Pt_3M 合金,结果示于图 5^[5]. 图 5A 给出催化活性与关键性质 (ΔE_0) 的火山型 PAR. 其中, ΔE_0 是以 Pt 为参照的 DFT 计算值. 图 5B 给出关键性质 ΔE_0 计算值与 d 带中心计算值的关系——“结构-性质关系”(SPR)图. 图 5C 关联了催化活性与同步辐射实测的 d 带中心——“结构-活性关系”

(SAR)图. 图 5 中 PAR、SPR 和 SAR 三者的关系正好与图 1 所示的三者关系相对应,因此该工作是体现图 1 所示方法论的一个很好例证.

从图 4 还可见, Pd 对氧还原的催化活性仅次于 Pt,若设法减小 Pd 表面对氧的成键能力,则 Pd 有望取代 Pt. 调制 Pd 表面对氧键合能力的途径之一是合金化. 合金成分对催化剂表面成键能力的影响主要通过所谓配体效应与晶格胀缩效应. Fe、Co、Ni 等过渡金属对氧的键合能大于 Pd 对氧的键合能,当这些合金元素原子出现在催化剂表面,氧

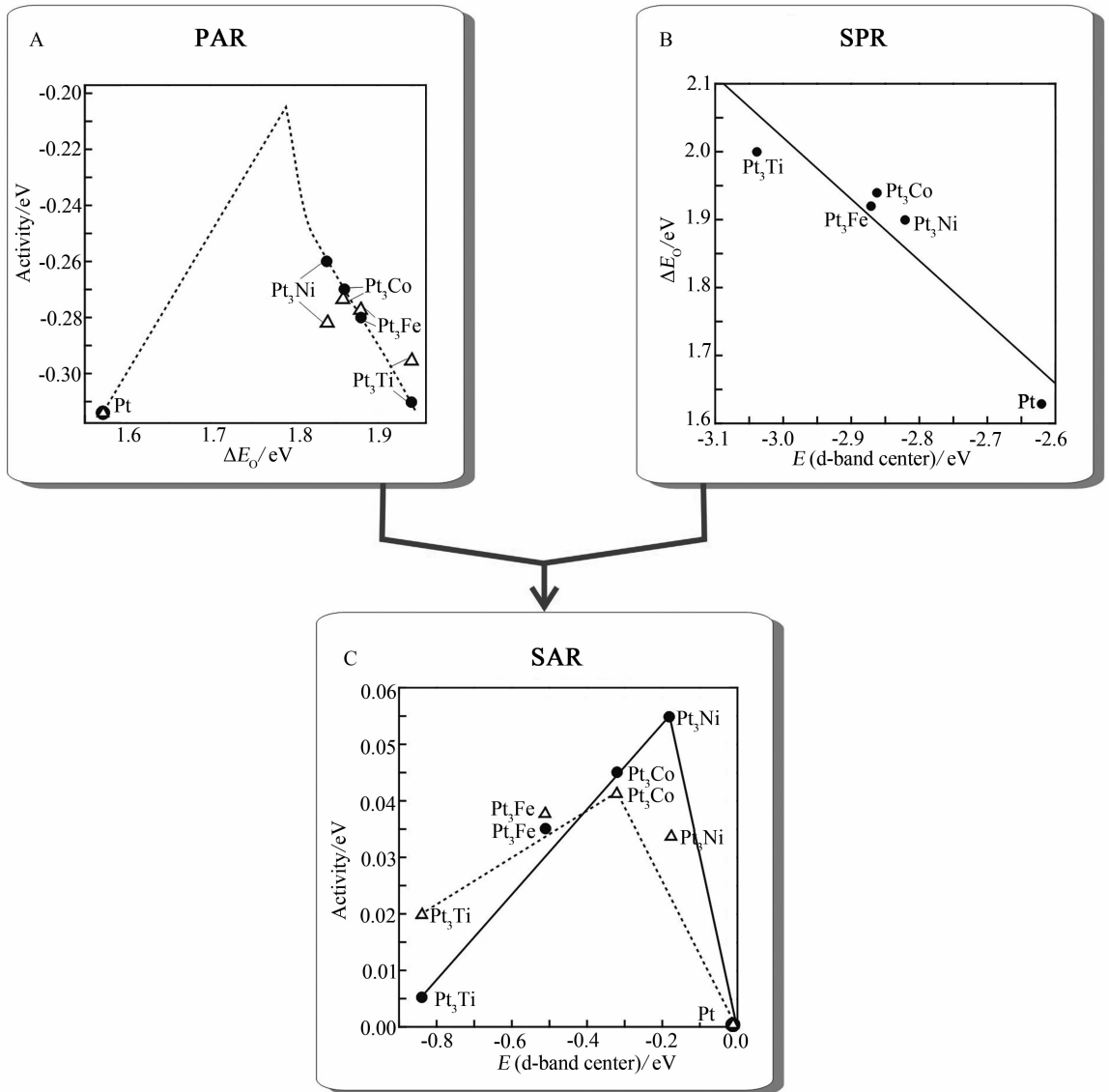


图 5 Pt_3M 合金催化氧还原的 PAR(A)、SPR(B)和 SAR(C)关系^[5]

●和△分别代表计算及实验的与 Pt 相比的对应活性

Fig. 5 The PAR(A), SPR(B) and SAR(C) for Pt_3M alloy catalysts for oxygen reduction^[5]

● and △ are calculated and experimental activities, respectively, with respect to Pt

与表面的键合能将大于氧在纯 Pd 表面的键能(配体效应),这将使对氧还原的催化活性下降.但如合金元素不出现在催化剂表面而只嵌入第二及以下层,则配体效应将变得不明显,而晶格胀缩效应起着主导作用.在氧还原电极的工作电势下,过渡金属合金元素很快溶解而流失.对合金度不高的催化剂,其表面将实际上成为纯 Pd,因此主导的合金效应即是晶格胀缩效应.因这些合金元素原子尺寸小于 Pd 原子,它们的参与将使晶格参数缩小.DFT 计算表明,晶格收缩可使氧的吸附能下降,这对催化剂活性有利,只要使晶格收缩到同样程度,不论用何种合金元素,氧吸附能几乎相同(图 6, AE 表示氧吸附能)^[6].因此,作为一种“性质-结构关系”的图 6 可视为 Pd 合金催化剂的设计指南.图中标出两种合金及 Pt 上的氧吸附能.计算结果指出,这两种合金的 AE 值都比纯 Pd 的低,因而其催化活性均高于纯 Pd,这与实验结果相符.其中 Pd₁₁Fe 的 AE 值接近 Pt,故可预测其活性与 Pt 相近,实验证明果真如此^[7].该例中,氧吸附能这一关键性质起着结构参数晶格常数与催化剂活性之间的桥梁作用.

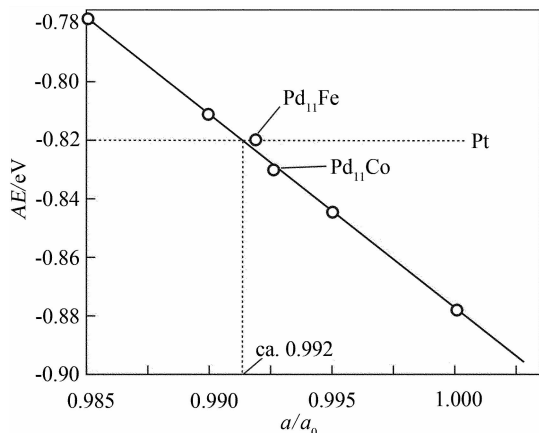


图 6 Pd 晶格收缩对氧吸附能(AE)的影响^[6]
AE 是 $M + 0.5O_2 \rightarrow M-O$ 的反应能,负的 AE 值表示自发吸附, a/a_0 为合金与纯 Pd 的晶格常数之比

Fig. 6 Effects of lattice shrinking on oxygen adsorption energy (AE) on Pd (here AE is the reaction energy of $M + 0.5O_2 \rightarrow M-O$, with negative AE representing spontaneous reactions and a/a_0 is the lattice ratio of alloy to pure Pd)^[6]

通过氧吸附能为桥梁构建结构-活性关系的另一实例是氧在电沉积 Pd 上的还原.实验发现,电

沉积 Pd 的催化活性对沉积层形貌极为敏感,纳米棒型沉积层的活性比纳米粒的活性高.从预吸附 CO 电化学剥离的线性电势扫描实验可知,纳米棒沉积层主要暴露于(110)晶面.DFT 计算指出,氧在(110)面的吸附能小于在其它低指数晶面的吸附能.因此,据图 4 就可理解为何纳米棒型沉积 Pd 的活性高于纳米粒沉积层^[8].

2.3 甲醇氧化的 PtRu 催化剂

PtRu 是迄今最好的甲醇氧化催化剂,但制备方法不同其性能有很大差异.该催化剂的 SAR 一直是研究者的追求目标,但至今未有明确结论.这不仅由于催化剂 SAR 的复杂性这一普遍原因,更有该催化剂的特殊原因,即其结构尚不能被充分地表征.PtRu 催化剂中 Ru 的状态对活性至关重要,但却捉摸不定.一般而言,PtRu 催化剂只有部分 Ru 与 Pt 生成了合金,其合金度可用 XRD 测定(实际测量的是平均合金度,不能反映催化剂颗粒内部与表面合金度可能的差异).常规实验方法在多数情况下不能检测出剩余部分的 Ru(非合金 Ru),因此其存在形式在很大程度上只能猜测.非合金的 Ru 可能以金属态存在,当金属颗粒很小(如 < 1 nm)时,XRD 谱图不能呈现其衍射峰,即使采用高分辨电镜也难以观察.非合金 Ru 至少有一部分是氧化物(金属 Ru 颗粒接触空气后必自发生成表面氧化物),而氧化物可能是晶态的或非晶态的.XRD 只能检测到粒度足够大的晶态氧化物.部分研究者曾认为非晶态氧化钌,尤其水合氧化钌是最重要的钌的活性形式^[9],但极难检测.

电子衍射谱虽可显示非晶态氧化 Ru,但难以定量.热分析虽对 PtRu 催化剂中氧化物的化合水有响应信号,但对最常用的碳载 PtRu/C 样品的热分析会受氧化物与碳之间反应的干扰,基本上不能表征氧化物的化合水.上述情况表明,目前 PtRu 催化剂的结构表征还很不成熟,不能有效地开展 SAR 研究.

分析大量 PtRu/C 催化剂的数据后,作者发现了一个“定量的性质-活性关系”(QPAR)^[9],相当于揭示了 SAR 的“一半”,从而将该催化剂的认识推进了一步.作者发现,PtRu/C 催化剂单位金属表面的活性 SA(以 60 °C 下 0.45 V vs. RHE 的电流密度作标准,单位 $\mu A \cdot cm^{-2}$)与欠电势沉积氢(UPD-H)电量 Q_H 及预吸附一氧化碳(CO)的阳极

剥离峰电势 E_{CO} (单位 V) 有如下关系^[10] :

$$SA = 287 Q_H/Q_{CO} - 616E_{CO} + 308 \quad (5a)$$

$$\text{或 } SA = 287 Q_H/Q_{CO} - 616(E_{CO} - E_{CO}^*) \quad (5b)$$

式(5b)中, $E_{CO}^* = 308/616$, 此值可视为 CO 脱附峰电势的一个参照点. 图 7 给出大量 PtRu/C 样品实测活性与公式(5)计算活性的对比, 回归系数达 0.93, 这应可认为是对公式(5)的有力支持. 该公式右边第一项的分母 (Q_{CO}) 为金属表面积的量度(假设 CO 形成单层吸附), Q_H/Q_{CO} 值表示单位金属表面所吸附的 UPD-H. 作者认为, 这一项反映了催化剂表面对氢的键合能力. 一般认为, 甲醇氧化首先涉及吸附脱氢, 故氢的键合能力强将有利于催化甲醇氧化. 第二项反映对吸附 CO 氧化剥离的催化能力, E_{CO} 值越小, CO 氧化剥离越容易. 由公式(5)可看出, 对氢的成键能力及促进吸附 CO 氧化剥离的能力这两个性质是影响该催化剂活性的关键, 必须同时优化才能得到高活性的催化剂.

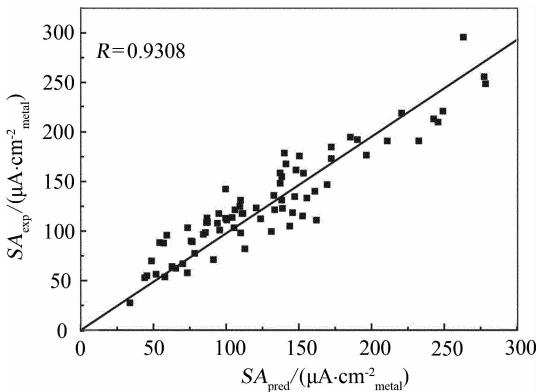


图 7 PtRu/C 催化剂对甲醇氧化活性的实测值与公式(5)计算值的对比^[10]

Fig. 7 Comparison of calculated to experimental activities of PtRu/C catalysts for methanol oxidation^[10]

公式(5)可用于分析某一催化剂样品之优缺点所在, 从而指明其改进方向. 例如, 实验中曾发现有两个催化剂的活性相同(均为 $122 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$), 但其关键参数却有所不同. 其中一个催化剂 $Q_H/Q_{CO} = 0.61$, $(E_{CO} - E_{CO}^*) = 0.125 \text{ V}$; 而另一催化剂 $Q_H/Q_{CO} = 0.469$, $(E_{CO} - E_{CO}^*) = 0.012 \text{ V}$. 这些数据表明, 前者对氢成键能力较好, 但促进吸附 CO 氧化剥离的能力较差; 另一催化剂的情况正好相反. 因此, 这两个样品虽然活性相同, 改进的方向却各不相同.

虽然 PtRu 催化剂结构尚不可能全面表征, 但探索已有结构参数与上述关键性质(参数)的关联仍有意义. 作者发现 Q_H/Q_{CO} 值随合金中 Ru 量的增加而减小. 由此推理, 为提高催化剂对氢的成键能力最好不形成合金. 因此, Ru 的最好利用方式, 可能不是与 Pt 生成合金, 而是生成与纯 Pt 表面密切接触的 Ru 氧化物微粒. 作者对合金型 PtRu/C 催化剂进行有控氧化处理, 使合金颗粒中大部分的 Ru 转化氧化钌, 而原 PtRu 合金颗粒变为表面覆盖了一些氧化钌微粒的接近纯 Pt 的金属颗粒. 此时所形成的氧化钌应与 Pt 表面有良好的接触, 从而利于吸附 CO 的氧化. 这种催化剂单位金属表面的活性确实明显高于通常方法制备的催化剂, 图 7 中活性最高的样品即以此法制成.

上述 PtRu/C 的例子说明, QPAR 不仅本身对揭示催化机理有重要意义, 而且与部分结构信息的结合还能引伸出部分 SAR 信息.

2.4 甲酸氧化的 Pd 基合金催化剂

Pd 是迄今发现的对甲酸氧化活性最高的纯金属催化剂. 据原位红外光谱研究, 桥式吸附的甲酸根为其反应中间物^[11]. 因此, 对氧的成键能力可能是该反应的关键所在.

作者用电沉积方法制备了一系列含 Cu 或 Au 的 Pd 合金, 并用 DFT 计算及循环伏安(CV)法表征这些合金表面与氧的成键能力^[12]. 计算时, 合金的体相及表面成分一致. 在 CV 表征时, 电势扫描从负端开始, 并选取伏安曲线的首周期比较不同合金 CV 行为的差异, 以避免多周期 CV 扫描可能导致的合金成分溶出给测定带来的影响. 此外, 将甲酸氧化反应性能测量限于低电势范围, 以避免合金成分从表面溶出, 使催化剂表面同时存在合金元素的配体效应及晶格胀缩效应. 上述条件确保理论计算与实验研究的表面组成的一致, 所获数据可视为表面合金元素尚未溶出时的状态. 催化剂表面对氧的键合能力在 CV 曲线上表现为表面氧化物的还原峰电势 $E_{[O]}$ 值. 图 8A 的 SPR 框中给出实验测量的 $E_{[O]}$ 值与合金组成的关系, $E_{[O]}$ 值越正, 其表面氧化物越易电还原, 表面与氧的键合能力越弱. 随 Cu 或 Au 的加入, 催化剂对氧的键合能力分别趋于增强或减弱, 这与理论计算的变化趋势相同. 当表面存在合金组分时, 合金将对 Pd 表面的电子效应进行调制, 主要有晶格变形效应和配体效应两种调制作用. Cu 的原子半径比 Pd

小,故 Cu 的加入可使晶格收缩,其电子效应使对氧键合能力减小.加入 Au 后其情况则相反.另外,就所涉及的 3 种纯金属而言,对氧键合能力的次序为 $Cu > Pd > Au$,其电子配体效应将使 Cu 合金对氧的键合能力大于 Au 合金.对所研究的合金体系,其晶格胀缩效应和其配体效应作用正相反,实验与理论计算都表明配体效应起着主导作用.

图 8B PAR 图显示的是甲酸在沉积合金的旋转圆盘电极上的氧化半波电势 $E_{1/2}$ 与表面氧化物还原峰电势 $E_{[O]}$ 的关系.二者近似线性的关系清楚地揭示了催化剂活性与对氧的键合能力间的相

关性,在该图显示的范围内,对氧键合能力越强 ($E_{[O]}$ 值越小) 则催化活性越高 ($E_{1/2}$ 值越小).

图 8C 是实测活性与合金成分的关系,可认为是一种 SAR. 该图指出,Cu-Pd 合金的活性比纯 Pd 还要高.若 Cu 含量大于 30%,则活性开始下降(图中未显示).而从图 8A 的 SPR 可知,对氧键合能力随 Cu 含量的增加一直延伸到 Cu 35% 以上.可见,活性与对氧键合能力间也存在一个火山型关系(图中未给出).这一关系说明,当对氧键合能力不太大时,形成甲酸根吸附中间态是控制步骤,增大对氧键合能力有利于形成吸附中间态,从而加速

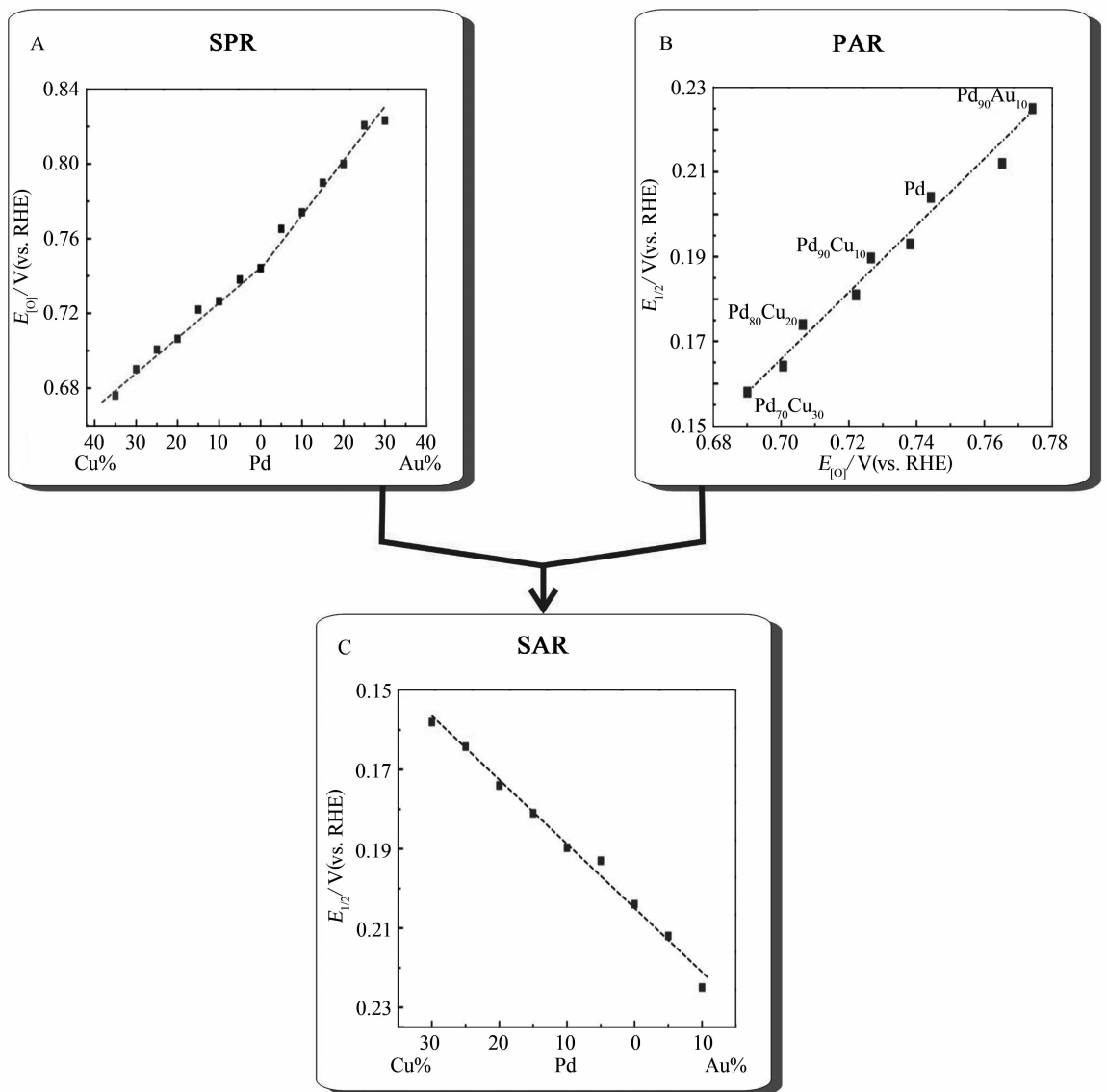


图 8 Pd 基金属催化剂上的甲酸氧化的 PAR、SPR 和 SAR^[12]

Fig. 8 PAR, SPR and SAR for formic acid oxidation at Pd-based alloys^[12]

甲酸氧化. 但当对氧成键能力过强, 则中间物的后续反应及离开电极表面可能成为控制步骤.

图 8 清楚地表明了“关键性质”对催化剂研究方法论的重要性. 就本例而言, 单纯地制备合金和测其活性就能得到一个 SAR, 但并不能深知其背后的原因. 当有了 SPR 和 PAR 后, 对该催化剂的认识就更深入了.

3 结 语

催化剂在与反应物相互作用中所表现出来的性质是催化剂结构与活性之间的桥梁, 研究这些“关键性质”与活性之间的关系是研究催化剂“结构-活性关系”的组成部分. PAR 与 SPR 的结合就可得到 SAR. “性质-活性关系”加上“结构-活性关系”比单纯“结构-活性关系”的信息更丰富, 从而能更深刻地揭示催化剂及催化过程的本质.

“关键性质”可用一个或一组参数来定量表示. 实际上, 寻找“性质-活性关系”与寻找“关键性质”是同一件事. 因为某一性质可否视为“关键性质”的判据是它与活性之间有无简单确定的定量相关性, 找到了 QPAR, 自然也就找到了关键性质. 一旦明确了关键性质, 进而可设法找出它与结构参数的定量关系, 即 QSPR. 当 QPAR 和 QSPR 都已确立, QSAR 就自然得到了.

因与反应物相互作用表现出的催化剂“性质”比催化剂“结构”本身与活性的关系更密切和直接, 故“性质-活性关系”与“结构-活性关系”相比更简单且易被发现. 因此, 以“性质-活性关系”作为研究催化剂的切入口, 比试图直接寻找“定量结构-活性关系”有更强的可操作性.

从现有例子可看出, 吸附键能是一常见的关键性质, 但关键性质并不限于吸附键能. 催化剂的关键性质可用理论化学计算、实验测量, 还有计算与测量并举. 在合适的条件下, 有些关键性质可用电化学方法测量, 这对电催化剂的研究显然最为方便.

不论是“性质-活性关系”、“结构-性质关系”还是“结构-活性关系”都是重要的相关关系, 但原则上说相关关系不一定是因果关系. 要深入理解已发现的相关关系, 还须对反应的过程做深入细致的理论和实验研究.

参考文献 (References) :

- [1] 弗鲁姆金 A H, 巴高茨基 B C, 约法 3 A, 卡巴诺夫 丕 H. 电极过程动力学[M]. 朱荣昭, 译. 北京: 科学出版社, 1965: 128.
- [2] Conway B E, Jeerkiewicz G. Relation of energies and coverages of underpotential and overpotential deposition H at Pt and other metals to the ‘volcano curve’ for cathodic H₂ evolution kinetics [J]. *Electrochimica Acta*, 2000, 45 (25/26) : 4075-4083.
- [3] Sun Y, Zhuang L, Lu J, et al. Collapse in crystalline structure and decline in catalytic activity of Pt nanoparticles on reducing particle size to 1 nm [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2007, 129 (50) : 15465-15467.
- [4] Nørskov J K, Rossmeisl J, Logadottir A, et al. Origin of the overpotential for oxygen reduction at a fuel-cell cathode [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2004, 108 (46) : 17886-17892.
- [5] Stamenkonvic V, Mun B S, Mayrhofer K J J, et al. Changing the activity of electrocatalysts for oxygen reduction by tuning the surface electronic structure [J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2006, 45 (18) : 2897-2901.
- [6] Suo Y G, Zhuang L, Lu J T. First-principles considerations in the design of Pd-alloy catalysts for oxygen reduction [J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2007, 46 (16) : 2862-2864.
- [7] Shao M H, Sasaki K, Adzic R R. Pd-Fe nanoparticles as electrocatalysts for oxygen reduction [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2006, 128 (11) : 3526-3527.
- [8] Xiao L, Zhuang L, Liu Y, et al. Activating Pd by morphology tailoring for oxygen reduction [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131 (2) : 602-608.
- [9] Rolison D R. Catalytic nanoarchitectures—The importance of nothing and the unimportance of periodicity [J]. *Science*, 2003, 299 (5613) : 1698-1701.
- [10] Wang D L, Lu J T, Zhuang L. Quantitative property-activity relationship of PtRu/C catalysts for methanol oxidation [J]. *ChemPhysChem*, 2008, 9 (14) : 1986-1988.
- [11] Miyake H, Okada T, Samjeske G, et al. Formic acid electrooxidation on Pd in acidic solutions studied by surface-enhanced infrared absorption spectroscopy [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2008, 10 (25) : 3662-3669.
- [12] Xiao L, Huang B, Zhuang L, et al. Optimization strategy for fuel-cell catalysts based on electronic effects [J]. *RSC Advances*, 2011, 1 (7) : 1358-1363.

Methodological Significance of “Property-Activity Relationship” for Catalyst Studies

LU Jun-tao, XIAO Li, WANG De-li, SUN Yu-bao, SUO Yan-ge, ZHUANG Lin *

(*Hubei Key Lab of Electrochemical Power Sources, College of Chemistry and Molecular Sciences, Wuhan University, Wuhan 430072, China*)

Abstract: Instead of attempting the “structure-activity relationship” (SAR), which is commonly regarded as the core problem for catalyst studies, this paper highlights the methodological significance of “property-activity relationship (PAR)”. The “property” here refers to an index (such as the adsorption energy of an intermediate) or a group of indexes reflecting the behavior of a catalyst which interacts with reactants or intermediates, and is a bridge between structure and activity. Because property is related to activity more directly than structure to activity, PAR should be simpler, less difficult and, therefore, more feasible to be accessed than SAR. Once the key property is identified by establishing PAR, one can go further to explore “structure-property relationship” (SPR). This paper exemplifies that SPR plus PAR is not only equivalent to SAR but also able to provide more information than SAR does alone for a deeper understanding of the catalyst.

Key words: property-activity relationship; structure-property relationship; structure-activity relationship; electrochemical catalysts; hydrogen electrode reaction; oxygen reduction reaction; methanol oxidation; formic acid oxidation