

---

•专题•

doi: 10.3866/PKU.DXHX201909008

www.dxhx.pku.edu.cn

## 投我以钯 报之以琼琚

武迪<sup>1</sup>, 龙冉<sup>2</sup>, 熊宇杰<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>中国科学技术大学化学与材料科学学院, 合肥 230026

<sup>2</sup>中国科学技术大学国家同步辐射实验室, 合肥 230029

**摘要:** 钯元素自从被发现就开始逐渐在我们的生活中扮演起重要的角色, 本文以钯的广泛应用为引, 着重结合科研前沿问题对钯纳米催化剂的设计、合成以及催化机理展开介绍。

**关键词:** 钯; 纳米晶体; 催化; 构效关系

中图分类号: G64; O6

## Good Pd Nanocatalysts Will Be Rewarded with Good Applications

WU Di<sup>1</sup>, LONG Ran<sup>2</sup>, XIONG Yujie<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup> School of Chemistry and Materials Science, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, P. R. China.

<sup>2</sup> National Synchrotron Radiation Laboratory, University of Science and Technology of China, Hefei 230029, P. R. China.

**Abstract:** Palladium has played an essential role in human life since its discovery. In this text, the comprehensive applications of palladium are introduced, followed by the cutting-edge scientific researches on the design, synthesis and catalytic mechanism of palladium nanocatalysts.

**Key Words:** Palladium; Nanocrystal; Catalysis; Structure sensitivity

钯位于元素周期表中第五周期 VIII 族, 是铂系元素(钯、铂、铑和铱)中的一员。它是由英国化学家沃拉斯顿于 1803 从铂矿中发现的化学元素, 其英文名称 “Palladium” 取自当时发现的小行星——智神星(Pallas Athena), 源于希腊神话中的智慧女神巴拉斯, 也就是我们所熟知的雅典娜。具有钢白色光泽的金属钯不仅从外表上能够与智慧女神相媲美, 其用途之广与智慧女神的才智相比也不遑多让。钯元素使用最为广泛、与人们生活最为接近之处莫过于汽车排气系统中的三元催化器。三元催化器中的钯等活性成分能够将有毒有害的尾气催化转化为无毒无味的水和二氧化碳等。《诗经·国风·卫风·木瓜》有“投我以木瓜, 报之以琼琚”之句, 而钯作为多功能高效催化剂, 其表现如同句中“木瓜”, 为人类生产生活带来如同“琼琚”一般的洁净与低能耗。

### 1 钯的应用与储量

#### 1.1 应用上的多面手

从汽车工业、化工产业、电子产品领域到牙科材料、珠宝首饰等方面都具有不可或缺的关键地位, 被誉为“现代贵金属”<sup>[1]</sup>。钯在发现之初, 凭借着其稀有程度和光泽度, 主要被用于制作纪念币和饰品, 只能为少数人所拥有。随着现代科技水平的进步, 钯逐渐被赋予了新的用处。钯作为催化

---

收稿: 2019-09-04; 录用: 2019-10-08; 网络发表: 2019-10-18

\*通讯作者, Email: yjxiong@ustc.edu.cn

基金资助: 国家重点研发计划(2017YFA0207301, 2017YFA0207302); 国家自然科学基金(21725102, U1832156, 21601173, 21573212)

剂使用时，用量少、效用大，堪称是“现代工业的维生素”。以汽车为例，截止今年6月我国机动车保有量为3.4亿辆，由此可见汽车已经走进了千家万户、走进了日常生活。可以说只要乘坐过汽车，就曾经从钯催化剂中获益。钯主要用作汽车尾气处理装置中的催化剂，可以将一氧化碳、碳氢化合物和氮氧化物等废气催化转换成无毒无害的二氧化碳、水和氮气。钯催化剂的加入大大减少了有害气体污染物的排放。

除了在传统燃油汽车上是必不可少的尾气处理催化剂之外，钯还是一种重要的燃料电池催化剂，在新兴的新能源汽车领域中也极具发展潜力。由于钯对氢气、氧气等分子具有优异的活化能力，它也是催化加氢、氧化等化工生产过程中的重要催化剂。此外，钯还可以高效、高选择性地催化一系列的碳-碳、碳-氮交叉偶联反应，这一过程被广泛用于精细有机化学品的合成，为众多医药原料的制备提供了有力的工具，2010年度诺贝尔化学奖就授予了赫克、根岸英一和铃木章三位在“有机合成中钯催化反应研究”中做出了开拓性贡献的科学家，以表彰他们在钯催化的交叉偶联反应研究中取得的成就。在电子行业中，钯与钌、铱、金、银、铜等金属形成的合金具有优良的导电性和较高的硬度与强度，可用于制造精密电阻、电器元件焊接材料等。钯基合金还是重要的牙科合金材料，由于它具有适宜的力学强度、优异的抗腐蚀性和生物相容性，非常适合用作牙科陶瓷的烧附金属。可以说，在科学发展的推动下，钯已经走进了千家万户，与我们的生活息息相关。

## 1.2 储量上的瓶颈

与钯金属“十项全能型”的用途形成强烈反差的是，钯金属的探明储量极其稀少，矿石中钯金属品位较低导致全球每年钯金属的产量也非常有限<sup>[2]</sup>，供需关系不平衡所带来的矛盾导致钯金属的价格逐年攀升(表1)。从各行业对钯金属的消耗量来看，2018年汽车尾气催化转化器和化工行业催化剂需求量分别达到266.4吨和15.4吨，占当年总需求量(324.2吨)的83.8%和4.8%，即涉及到催化反应过程的领域对钯金属需求量所占的比重最大。我国目前已探明的钯储量更是极其稀少，仅占世界储量的0.5%左右。随着我国工业的发展，化学化工等领域对钯金属的需求量日益增加。例如，我国科学家自主研发了应用钯催化剂的煤制乙二醇路线，使得煤制乙二醇工厂对钯金属的需求变得相当强劲。此外，近年来为了降低大气污染物，汽车尾气排放的标准不断提高，严格的“国六”排放标准的实施迫使汽车用尾气处理装置对钯的需求量进一步增大。面对全球有限的钯金属储量和逐年攀升的价格，想要解决这一难题，让我们国家不再缺乏“工业维生素”，就依赖于研究者们设计出具有更高性能的催化剂，减少催化剂中钯的用量。

表1 2009–2018年全球工业对钯的需求量(吨)和价格(美元/克)<sup>[3]</sup>

年份	工业需求量					世界工业总需求	价格
	汽车工业	化学化工	电子电气	牙科	其他		
2009	126.0	10.1	42.6	19.8	2.3	200.8	9.3
2010	173.6	11.5	43.9	18.5	2.7	250.2	18.5
2011	191.5	13.7	42.7	16.8	3.4	268.1	25.9
2012	207.5	16.3	37.1	15.8	3.2	279.9	25.4
2013	216.4	17.5	33.2	14.1	3.3	284.5	25.6
2014	228.6	14.7	33.5	14.5	3.4	294.7	28.3
2015	233.1	14.0	32.3	14.1	3.5	297.0	24.4
2016	247.0	12.9	27.1	13.4	4.7	305.1	21.6
2017	261.0	16.4	26.0	12.4	4.3	320.1	30.7
2018	266.4	15.4	25.7	11.9	4.8	324.2	36.3

## 2 钯纳米催化剂的合成与构效关系

众所周知，化学反应实际上就是“旧化学键断裂、新化学键形成”的过程，而化学键的断裂需要一定的能量来“跨越”化学键断裂所需要克服的“能垒”。催化剂正是通过与反应物相互作用，形成过渡态，降低这一过程的“能垒”，从而提高反应速率。常言道“工欲善其事，必先利其器。”催化反应速率的提高离不开催化剂性能的提升，催化剂性能的提升离不开对催化剂自身结构的设计与调控。

### 2.1 钯纳米晶体在溶液中的合成

溶液法合成钯纳米晶体的过程通常包含几个典型步骤<sup>[4]</sup>：(1) 首先，钯前驱物(通常是含钯的金属无机盐或者金属配合物)被还原产生钯原子，溶液中的钯原子需要达到一定的临界浓度才能够“聚集”形成晶核，钯原子随着晶核形成而被消耗，当溶液中的钯原子浓度降低到成核临界浓度以下，就难以继续形成新的晶核；(2) 不能单独成核的游离钯原子可以在已经形成的晶核表面吸附沉积，使得高度不稳定的晶核继续生长形成相对较稳定的晶种；(3) 最终，新还原出的钯原子在晶种上继续生长形成钯纳米晶体。因此，适当地控制钯纳米晶体的生长条件，包括钯前驱物的还原速率、溶液中钯原子的浓度以及钯原子在晶种不同晶面上生长的优先顺序等条件，就可以实现钯纳米晶体的精准调控合成。

### 2.2 钯纳米晶体在催化反应中的构效关系

有了这些不同形貌的钯纳米晶体作为“利器”，就为科研工作者围绕这些钯纳米晶体的催化性能与结构之间的关系(通常称之为构效关系)展开研究提供了基础。在钯纳米晶体的调控合成研究中，我们就在思考不同的结构对钯纳米晶体的性质的影响。从最表观的层面来看，日常生活中见到的钯金首饰、假牙的钯合金支架都是闪亮的银白色，但是实验室中制备出的钯纳米晶体大多数呈现的颜色是黑色，甚至具有特定结构的钯纳米晶体还可以呈现出蓝色<sup>[5]</sup>。这是由于块材金属钯对光的吸收率较低，使得整个可见光波段范围内的入射光都会被强烈地反射，从而呈现出银白色的外观；而随着材料尺寸减小到纳米尺度，金属往往能够表现出特殊的光学性质，对光的吸收会被极大地增强，通常呈现出黑色的钯纳米晶体正是由于它能够强烈吸收紫外光。实际上，钯纳米晶体的吸光性能会受到其尺寸、形貌等因素的影响。例如，与黑色的钯纳米晶体截然不同，六边形超薄片状结构的钯纳米晶体对近红外光具有很强的吸收能力，可以呈现出蓝色。从这些现象我们可以了解到，钯纳米晶体表观颜色上的变化，实质上是其微观结构对光的吸收能力的变化导致的。如果我们从微观角度来看，不同尺寸和形貌的钯纳米晶体的表面原子比例、表面原子排布情况也是存在巨大差异的。尺寸越小的钯纳米晶体，它的表面原子比例就越大。与此同时，这些表面原子存在着多种排布方式，从而构成不同的晶面。例如，钯纳米立方体的表面晶面主要为{100}晶面，钯纳米八面体和四面体的表面晶面主要为{111}晶面。那么，钯纳米晶体的结构又会对其催化性能产生什么样的影响呢？

为了便于理解，我们可以把纳米晶体近似看成多面体。多面体的外表面有面、棱和顶点这几种要素。类似的，根据纳米晶体表面原子所处的位置，我们可以把这些原子分为晶面、棱和角上这三类原子。表面原子与内部的体相原子的区别主要在于：体相原子与周围原子成键可以达到配位饱和，而表面原子的位置决定了它与其他原子成键时不能达到配位饱和。表面原子不饱和的配位情况，使其对反应物分子具有吸附、活化的潜力，也就为其催化相应的化学反应提供了可能性。晶面原子的配位程度比体相原子低，而位于纳米晶体的棱和角上的原子的配位程度就更低。因此，晶面、棱和角上的原子与反应物存在不尽相同的相互作用，导致这些处于不同位置的原子对反应物具有强弱不同的吸附能力。是不是反应物分子在纳米晶体催化剂表面上吸附得越强就越有利于反应的进行呢？一方面，反应物分子与催化剂表面原子之间的作用越强就越有利于其在表面原子上的吸附、活化，这对催化反应的发生是有利的；但是，另外一方面，表面原子对反应物的吸附作用过强时，又会不利于产物的脱附，反而抑制了催化反应的进行。大量的实验和理论证据都表明，催化活性与反应物分子在催化剂表面上的吸附能之间存在“火山曲线”的关系：即当反应物与催化剂表面原子吸附作

用较弱时，催化剂的活性会随着吸附能的增加而逐渐提高；而当吸附能达到一定值之后，催化剂的活性反而会随着吸附能进一步的增大而降低。

### 2.2.1 钯纳米催化剂的晶面效应

在这个研究背景下，我们课题组围绕钯纳米晶体催化性能的构效关系展开了一些开创性的研究<sup>[6]</sup>。我们首先设计了催化双氧水氧化荧光分子的实验，令人诧异的是，钯纳米晶体在室温下不加入双氧水就能够氧化荧光分子。既然反应体系中只有钯纳米晶体、荧光分子和水，我们将目光投向了水中溶解的氧分子。经过一系列的实验，我们发现钯纳米晶体可以活化氧气，产生具有较高反应活性的活性物种；并且通过设计精细的对比实验，证明了钯的{100}面活化氧气的能力显著高于{111}面。为了探究这一催化反应过程，我们对催化氧化反应中产生的活性物种进行了验证。氧气分子被活化产生的可能的活性物种包括超氧阴离子自由基、羟基自由基、过氧化氢和单线态氧，而这些活性物种都存在着各自的特异性消除剂，超氧化物歧化酶、甘露醇、过氧化氢酶和胡萝卜素分别可以特异地消除超氧阴离子自由基、羟基自由基、过氧化氢和单线态氧。通过分别在反应中加入上述活性物种的特异性消除剂，我们发现在钯纳米晶体表面上形成的活性物种与单线态氧的化学特性十分吻合，也就是说氧气吸附在钯纳米晶体表面上后，被活化产生了一种“类单线态氧”。但这只是一种间接的验证方式，为了进一步直接证实钯纳米晶体表面上生成了“类单线态氧”，我们使用单线态氧的探针分子来捕捉活性氧。实验结果表明，无论是钯纳米立方体(表面主要为{100}晶面)还是钯纳米八面体(表面主要为{111}晶面)都可以活化表面吸附的氧气分子产生“类单线态氧”，但是钯立方体产生的“类单线态氧”的信号更强，这说明了{100}晶面比{111}晶面活化氧气分子、产生“类单线态氧”这种活性物种的能力更强，也就解释了钯纳米立方体催化葡萄糖氧化反应的活性远高于钯纳米八面体。

但是，故事并没有到此结束，我们仍然想刨根问底，到底是什么原因导致了吸附在钯{100}晶面上的氧气分子更容易被活化产生“类单线态氧”。在理论模拟计算的帮助下，我们发现，当氧气分子吸附在钯纳米晶体的表面上时，电子会从钯的晶面向吸附的氧分子上转移，并且从钯{100}晶面到氧分子转移的电荷(约0.7个电子)显著高于从钯{111}晶面到氧分子转移的电荷(约0.4个电子)。而从钯表面向氧分子转移的电子将会与氧分子的π反键轨道电子配对，导致氧分子磁矩的减小，从而有利于氧分子从三线态氧分子(磁矩2 μB)向类似单线态氧(磁矩为0)的转变。这表明钯纳米晶的晶面向吸附氧分子的电荷转移会受到晶面的影响，从而导致吸附氧被活化的程度存在差别，这也就从内在层次解释了为什么钯纳米立方体对氧气分子的活化能力更强，具有更好的催化氧化反应的性能。由于氧化反应是一类很重要的反应，我们从晶面角度上对钯纳米晶体活化氧气分子的机理的探究可以为今后设计具有高效催化氧化性能的钯催化剂提供深层次的指导。

### 2.2.2 钯纳米催化剂的光热效应

钯纳米晶体的晶面自身是影响反应物分子吸附、活化的一个重要因素，除了晶面效应这个因素之外，外部能量的供给也是化学反应中另一重要因素。目前，催化反应的主要驱动方式是热驱动的，依靠热量来“跨越”反应所需的“能垒”，往往需要耗费大量的化石能源。面对不断加剧的环境污染和资源短缺问题，以太阳能驱动的化学反应逐渐受到重视。得益于金属纳米晶体特殊的吸光能力，能够有效实现光-热、光-电转换等过程，金属纳米晶体在太阳能驱动的化学反应上具有重要价值。尽管钯纳米晶体具有优异的催化性能，它的吸光能力却存在不足。通常合成得到的较小尺寸的钯纳米晶体吸光能力较弱，且等离激元共振吸收主要位于紫外光波段。为了增强钯纳米晶体在可见光波段的吸光能力，我们发展了一种钉辅助的钯凹面体纳米晶的合成方法<sup>[7]</sup>。与表面分别为{100}和{111}面这些低指数晶面的钯纳米立方体和八面体相比，表面暴露{730}高指数晶面的钯凹面体纳米晶在催化苯乙烯加氢反应时(热驱动条件下)具有更高的活性，分别比钯纳米立方体和纳米八面体的活性高约33%和100%。这表明钯纳米晶催化加氢反应时也存在晶面效应。当催化反应在光照下进行时，我们发现钯立方体和八面体的催化性能提升幅度并不够显著，而钯凹面体纳米晶的催化性能却出现了大

幅度的提高。通过设计对照实验，我们发现是由于钯凹面体在光照下能够产生强烈的光热效应，增加了纳米晶体表面的温度，从而提升了反应速率。更为重要的是，这种凹面体结构的钯纳米晶体的光热效应与光照强度存在着良好的线性正相关关系，表明其用于光驱动的催化反应时能够更好地适应强度多变的光照环境。因此，通过对钯纳米晶体的结构进行合理设计，能够显著增强其吸光能力，从而有效实现光热转换过程，为用光热驱动代替传统热驱动的催化反应方式提供了一个新的方案。

### 3 结语

本文介绍的晶面效应和光热效应只是钯纳米晶体催化性能的构效关系研究中的“冰山一角”，研究者们不仅对钯催化剂的尺寸设计上进行了研究，探究了小到团簇乃至单原子催化剂的合成与催化性能；也研究了钯催化剂与其他氧化物载体复合时的情况，探究载体对钯催化剂上电荷密度等性质及其催化活性的影响；不止于此，当钯金属与其他金属形成合金时又会对其催化性能带来什么样的变化呢……尽管钯纳米催化剂催化的化学反应是发生在催化剂表面上的，其蕴含的反应机理却是来自于催化剂的内在特性。在科研的道路上，我们不能满足于“表面”的现象，还需要多思考一下“为什么”，这将激励我们去追求那科学的真谛！钯自从被发现至今已经 200 多年，从最初作为美丽的首饰被少数人拥有，到成为“现代工业的维生素”用于为人类提供多样化的工业产品，历久弥新，发挥着越来越重要的作用。但是，钯金属仍然是一种稀有的金属，我们在研究如何让钯金属发挥更多更好的用处上还需要不懈地探索。

### 参 考 文 献

- [1] 宁远涛, 张晓辉, 胡新. 钯. 长沙: 中南大学出版社, 2017.
- [2] 刘时杰. 铂族金属冶金学. 长沙: 中南大学出版社, 2013.
- [3] Johnson Matthey Plc. PGM market report 2018; Johnson Matthey Plc.: London, 2018.
- [4] Xiong, Y.; Xia, Y. *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 3385.
- [5] Huang, X.; Tang, S.; Mu, X.; Dai, Y.; Chen, G.; Zhou, Z.; Ruan, F.; Yang, Z.; Zheng, N. *Nature Nanotech.* **2011**, *6*, 28.
- [6] Long, R.; Mao, K.; Ye, X.; Yan, W.; Huang, Y.; Wang, J.; Fu, Y.; Wang, X.; Wu, X.; Xie, Y.; Xiong, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 3200.
- [7] Long, R.; Rao, Z.; Mao, K.; Li, Y.; Zhang, C.; Liu, Q.; Wang, C.; Li, Z.; Wu, X.; Xiong, Y. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 2425.

### 【作者简介】



熊宇杰，中国科学技术大学教授，教育部长江学者特聘教授，国家杰出青年科学基金获得者，英国皇家化学会会士。1996 年进入中国科学技术大学少年班系学习，2000 年获得化学物理学士学位，2004 年获得无机化学博士学位。2004–2007 年在美国华盛顿大学(西雅图)进行博士后研究，2007–2009 年在美国伊利诺伊大学香槟分校任助理研究员，2009–2011 年在美国华盛顿大学圣路易斯分校任国家纳米技术基础设施组织首席研究员。主要研究方向是基于无机固体材料结构的原子精度控制，实现关键小分子的活化与调控，用于光/电驱动的能源分子转化和化学品合成。已在 *Science* 等国际刊物上发表 180 余篇论文，总引用 20,000 余次(H 指数 70)。曾获英国皇家化学会评论开拓型科学家讲座奖、中美化学与化学生物学教授协会杰出教授奖、日本化学会杰出讲座奖等奖励。2019 年成为中国化学会“青年化学家元素周期表”钯元素代言人。