

Pt 基负载型催化剂上不同 CO 吸附类型的原理探究

何 凯^{1,2}, 苏旭艳², 曲 壮², 杨 野^{2,*}, 秦玉才², 宋丽娟^{1,2,*}

(1. 中国石油大学(华东) 化学化工学院, 山东 青岛 266555;

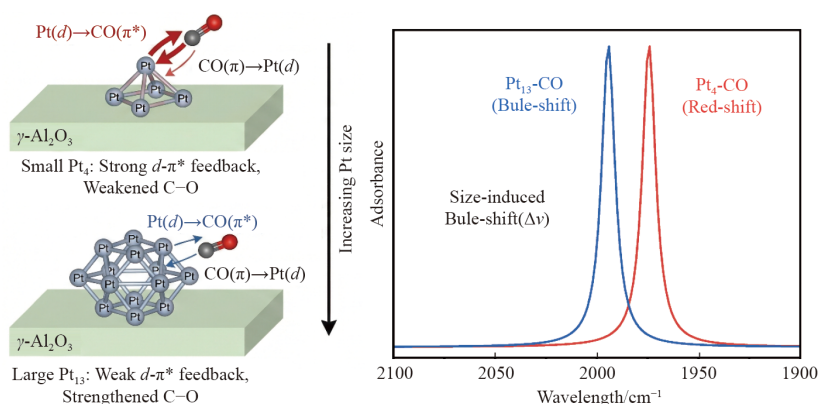
2. 辽宁石油化工大学 辽宁省石油化工催化科学与技术重点实验室, 辽宁 抚顺 113001)

摘 要: 本研究通过密度泛函理论 (DFT) 计算, 探究了 CO 在 $\text{Pt}_n/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上的吸附行为及其电子转移机制。结合红外振动光谱 (FT-IR)、电子差分密度 (EDD) 和电荷分解分析 (CDA), 揭示了 Pt 团簇尺寸对 CO 吸附构型、电子转移及 C-O 键振动频率的调控规律。结果表明, 小尺寸 Pt_4 亚纳米团簇因表含有高配位不饱和 Pt, d 电子反馈能力强, 导致 CO 的 π^* 反键轨道填充充分, C-O 键显著削弱, 红外频率红移; 大尺寸 Pt_{13} 亚纳米团簇因其结构致密导致电子离域化, 反馈减弱, C-O 键增强, 频率蓝移。线性、桥式和多端吸附的电子转移强度依次增强; 桥式吸附对尺寸最敏感, Pt 原子数从 4 增加到 13 时, 红外蓝移 81 cm^{-1} ; 多端吸附因“饱和效应”频率稳定。本研究建立了“Pt 尺寸-电子结构-吸附性质-红外响应”的完整关联链条, 阐明了 CO 在 Pt 基催化剂上的吸附机制, 为高效催化剂的设计提供了原子尺度理论指导。

关键词: Pt 团簇尺寸; CO 吸附; 红外振动频率; 电子转移; 密度泛函理论

中图分类号: TQ221

文献标识码: A



Principles of different CO adsorption types on Pt-based supported catalysts

HE Kai^{1,2}, SU Xuyan², QU Zhuang², YANG Ye^{2,*}, QIN Yucai², SONG Lijuan^{1,2,*}

¹(College of Chemistry and Chemical Engineering, China University of Petroleum (East China), Qingdao 266555, China;

²Liaoning Provincial Key Laboratory of Petrochemical Catalytic Science and Technology, Liaoning Petrochemical University, Fushun 113001, China

Abstract: This study systematically investigated the CO adsorption behavior and electron transfer mechanism on $\text{Pt}_n/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts using density functional theory (DFT) calculations. Combined with infrared vibrational spectroscopy (FT-IR), electron difference density (EDD) and charge decomposition analysis (CDA), the authors revealed how Pt cluster size regulated CO adsorption configuration, electron transfer, and C-O bond vibrational frequency. The results show that small Pt_4 sub-nanometric clusters, due to their highly coordinated unsaturated Pt atoms, have strong d -electron feedback, resulting in full filling of CO's π^* antibonding orbitals, a significant weakening of the C-O bond,

Received: 2025-11-22; Revised: 2025-12-13

Foundation items: Supported by National Natural Science Foundation of China (2023YFA1507700, U1908203), Liaoning Revitalization Talents Program (XLYC2203165), Natural Science Foundation of Liaoning Province (2024-BS-226), Basic Scientific Research Project of Liaoning Province Department of Education (JYTQN2023342).

国家自然科学基金 (2023YFA1507700, U1908203), 辽宁省兴辽英才计划 (XLYC2203165), 辽宁省自然科学基金 (2024-BS-226) 和辽宁省教育厅高校基本科研项目的 (JYTQN2023342) 资助

*Corresponding author. Tel: 18741352473, 13941350056, E-mail: yangye@lnpu.edu.cn, lsong@lnpu.edu.cn.

DOI: 10.1016/S1872-5813(26)60643-3 CSTR: 32157.14.2097-213X.2025.JFCT.0200

本文的英文电子版由 Elsevier 出版社在 ScienceDirect 上出版 (<http://www.sciencedirect.com/science/journal/18725813>)

and a redshift in the IR frequency. Large Pt_{13} sub-nanometric clusters, due to their dense structure, experience electron delocalization, weaken feedback, enhance C–O bonding, and have a blueshift in the IR frequency. The electron transfer intensity increases in linear, bridge, and multi-terminal adsorption, respectively. Bridge adsorption is most sensitive to size, with an IR blueshift of 81 cm^{-1} observed when the number of Pt atoms increases from 4 to 13. Multi-terminal adsorption exhibits a stable frequency due to a “saturation effect”. This study establishes a comprehensive correlation among Pt size, electronic structure, adsorption properties, and infrared response, elucidating the CO adsorption mechanism on Pt-based catalysts and providing atomic-scale theoretical guidance for the design of efficient catalysts.

Key words: Pt cluster size; CO adsorption; infrared vibrational frequency; electron transfer; density functional theory

CO 作为一碳化学的基础, 在化学领域有着广泛的使用前景。Pt 常用来作为 CO 系列相关反应的催化剂。Tan 等^[1]通过直接使用三羟铝石 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 作为载体在 200 或 550 °C 预煅烧后, 制备并评估了具有从单原子到簇(约 2 nm)的不同 Pt 分散度的 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂。发现相对较低的 Pt 分散度的 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 具有更高的 CO 吸附能力和更有效的 NH_3/O_2 活化能力, 这很好地解释了其更高的 CO/ NH_3 氧化活性。考虑到 CO 在特定反应中, 容易造成 Pt 活性位点中毒, Ahmad 等^[2]探讨了 3d 过渡金属掺杂的 Pt_4 小幻数亚纳米团簇的 CO 吸附位点和氧化能力。在 Pt_3M 中, V-d 带中心比 Pt 原子更靠近费米能级, 从而导致大量的空 d 反键态, 从而使 V 对 CO 的反应性更高, 因此, Pt_3V 簇通过将 CO 的吸附位转化为 V 原子而完全消除了 Pt 中毒的可能性。

CO 是一种优良的探针分子, 在 CO 脉冲吸附和红外光谱检测中广泛使用, 能够有效的测定反应活性位点, 测定金属活性相分散度等。Dolling 等^[3]使用 CO 作为探针分子来识别颗粒的表面活性位点, 将不同合金排列的实验 CO 拉伸带频率与纯 Pd 和 Pt NPs 的结果进行比较, 研究了 Pd/Pt 合金比例对 CO 吸附的影响。Dink 等^[4]使用 CO 作为探针分子, 来区分 Pt 单原子和纳米颗粒, 通过红外光谱直接观察只有铂纳米粒子在低温下具有一氧化碳 (CO) 氧化和水-气变换的活性, 而 Pt 单原子则表现为旁观者, Pt 单原子缺乏催化活性的部分原因可以归因于 CO 分子的强结合。包信和团队使用 CO 作为探针分子, FT-IR 结果表明, 还原态的 ZnCr_2O_4 比氧化态 ZnCr_2O_4 暴露更多 CO 吸附位点, 吸附峰红移 ($2183 \rightarrow 2161\text{ cm}^{-1}$), 表明还原后表面 Cr 位点对 CO 的吸附增强^[5]。

值得注意的是, CO 探头对 Pt 的氧化程度非常敏感, 一般情况下, Pt^0 上线性吸附 CO 的波数为 $\nu(\text{CO}) < 2100\text{ cm}^{-1}$, 而 $\text{Pt}^{\delta+}$ 上的 $\nu(\text{CO}) > 2100\text{ cm}^{-1}$ ^[6]。CO 伸缩和与 CO 相连的铂原子的配位之间存在线性关系。Pt 与周围原子配位越多, $\nu(\text{CO})$ 振动频

率越高。因此, 根据这个特性能够利用不同 CO 拉伸频率来表征具有不同配位(面、边、角)的表面原子的铂微晶的吸附位点^[7]。

本研究考察了不同结构 Pt 基催化剂的表面特性及其电子转移机制, 重点针对 CO 分子在 Pt 活性位点的吸附构型进行了深入的微观尺度探究。通过结合密度泛函理论(DFT)计算与实验表征技术, 分析了 CO 分子在金属活性表面可能存在的 3 种典型吸附构型(线式、桥式 and 三重位吸附)中 Pt–CO 键的电子转移特性。理论模拟计算结果与傅里叶变换红外光谱(FT-IR)实验数据呈现出良好的一致性, 两者变化趋势完全吻合。本研究不仅为理解贵金属表面催化机理提供了新的理论见解, 更重要的是为实验研究人员在解析 CO 吸附红外光谱特征以及计算人员在构建表面吸附模型时, 提供了系统的理论依据和定量分析基础。这些发现对于优化 Pt 基催化剂设计、调控表面吸附行为以及提高相关催化反应效率具有重要的指导意义。

1 计算细节

密度泛函理论 (DFT) 计算采用 CP2K 软件 (2025.1) 版本进行^[8–9], 因为该软件实现了 Kohn Sham 矩阵的线性缩放构造, 并具有稳健高效的电子最小化特性, 使其在大尺寸体系中具有很强的可扩展性^[10–11]。DFT 计算中使用 Perdew、Burke 和 Ernzerhof (PBE) 交换关联泛函^[12], 结合 Grimme 的 D3 方法研究范德华 (vdW) 相互作用^[13]。为了达到合理的精度, 在结构优化计算中 Al、O、C 和 Pt 的使用了 DZVP 基组; 并采用了 Goedecker、Teter 和 Hutter (GTH) 赝势^[14]。动能截止值为 650 Ry, SCF 收敛的目标精度设定为 10^{-6} au 。

所用的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 模型受 Digne 等^[15–17]的研究工作启发。结合自己的实际模型需求进行扩胞, 使用超晶胞 $p2\times3$ 模型^[18–19]。表面结构模拟 4 层原子层, 其中, 上两层处于弛豫状态, 底端两层原子层设为固定状态^[18,20], 所有计算中载体表面上层的真空层设置为 25 Å, 以避免周期性模型之间的边界

相互作用。使用的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(100)$ 表面模型模型尺寸为 $16.6 \text{ \AA} \times 16.7 \text{ \AA} \times 31.4 \text{ \AA}$ 。

CP2K 计算过程中使用的计算输入文件由卢天开发的 Multiwfn 软件 (3.8 dev) 生成^[21-22]。结构模型示意图使用 VESTA 软件进行可视化。

2 结果与讨论

如图 1 所示, 单个 Pt 原子通过 Pt-O 键与表面 O 原子结合, 或与配位不足的 Al 位点配位, 形成单分散的单原子位点^[23]。由于孤立原子的表面能较高, Pt_1 倾向于占据最稳定的吸附位点 (例如桥位、空位或顶位), 以最小化吸附能量^[24]。

Pt_3 亚纳米团簇受 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(100)$ 表面暴露的氧原子和不饱和的铝原子配位的影响, 呈现出三角形构型。其中, 团簇中的两个 Pt 原子均与表面氧原子配位, 形成多个 Pt-O 键, 而由于团簇尺寸较小且存在与氧化物载体发生电子转移的可能性, 团簇内的 Pt-Pt 键比典型的金属键短^[25-26]。

Pt_4 亚纳米团簇通常采用平面三角形构型, 并额外添加一个 Pt 原子 (类“蝴蝶”结构) 或四面体构

型 (三维)。在氧化物表面, 平面或略微扭曲的平面构型更有可能最大限度地与表面氧原子接触, 通过 Pt-O 相互作用增强稳定性。如一个三角形基底, 平面上方吸附一个 Pt 原子。与 Pt_3 亚纳米团簇相比, Pt_4 亚纳米团簇尺寸增大, 导致 Pt-Pt 金属键更强, 同时保持 Pt-O 界面键^[27-28]。

Pt_{13} 亚纳米团簇, 是一个经典的“幻数”亚纳米团簇, 通常具有密堆积结构, 例如 20 面体、立方八面体或面心立方 (FCC) 碎片。对于 13 个原子, 最稳定的构型通常是 20 面体 (1 个中心 Pt 原子被 12 个 Pt 原子包围在一个球壳中) 或立方八面体 (具有正方形平面基底和顶点原子)^[29-30]。考虑团簇-载体相互作用, 较大的团簇吸附在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(100)$ 表面, 底层 Pt 原子与表面 O 和 Al 原子相互作用。与较小的团簇相比, Pt_{13} 亚纳米团簇表现出更多的金属特性: Pt-Pt 键更接近于块体 Pt, 键长比亚纳米团簇更长, 并且团簇具有明确的核壳结构, 核心原子具有较高的配位性, 而团簇表面原子的配位性较低^[31-32]。

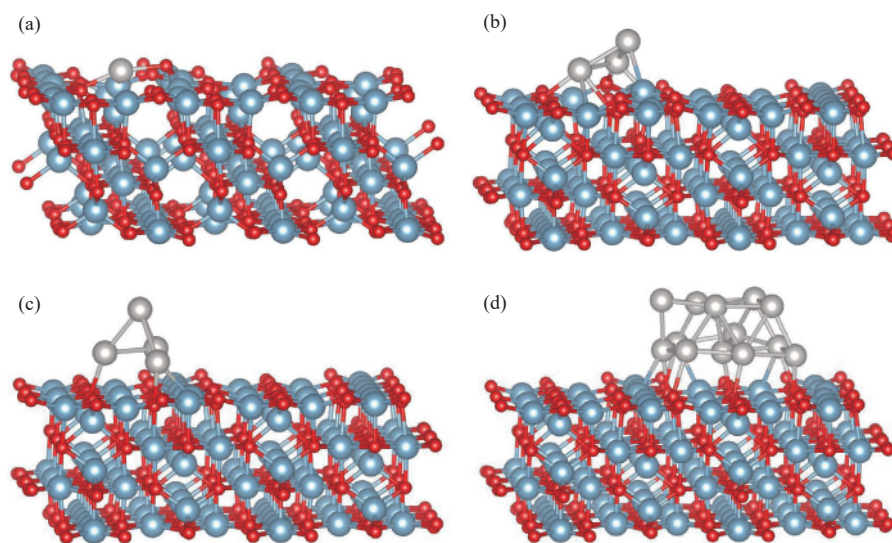


图 1 不同 Pt 原子数量活性相的负载型催化剂模型示意图

Fig. 1 Schematic diagram of supported catalyst models with different Pt atomic numbers in the active phase
Silver, red, and blue represent Pt atoms, O atoms, and Al atoms, respectively.

结合密度泛函理论计算出的吸附能 (E_a) 数据 (图 2), 从热力学角度进一步证实了 CO 在 Pt 基催化剂上优先形成线性吸附的倾向。计算结果表明, 吸附能数值越负, 吸附构型越稳定。在 Pt_4 亚纳米团簇体系中, CO 线性吸附的结合强度 ($E_a = -263.7 \text{ kJ/mol}$) 显著高于桥式吸附 ($E_a = -93.8 \text{ kJ/mol}$), 表明在小尺寸团簇上线性位点比桥式位点具有明

显的热力学优势。随着团簇尺寸增大至 Pt_{13} 亚纳米团簇, 这种趋势更为显著: Pt_3 亚纳米团簇表面的线性吸附位点表现出极强的结合能力, 其最低吸附能达到 -322.4 kJ/mol (图 2(b)), 这一数值明显低于同体系下的最佳桥式吸附 (-278.5 kJ/mol) 及多端吸附 (-255.7 kJ/mol)。这种巨大的能量差 (约 44 kJ/mol) 驱动了 CO 分子较为容易形成线性吸附。

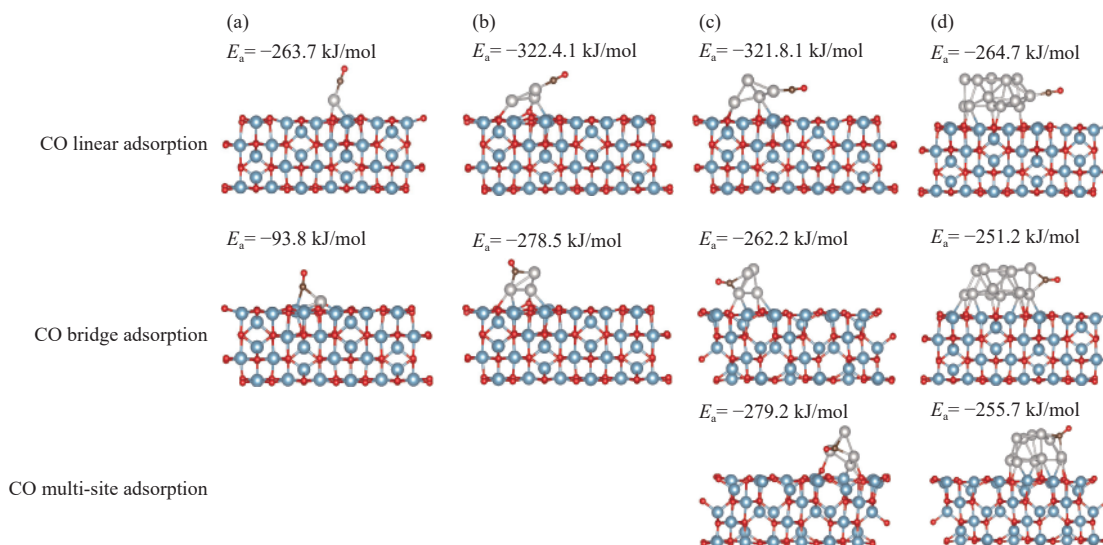


图 2 CO 在不同 Pt 基催化剂吸附形式模型示意图

Fig. 2 Schematic diagram of the CO adsorption model on different Pt-based catalysts
Silver, red, blue, and brown represent Pt atoms, O atoms, Al atoms, and C atoms, respectively.
 E_a represents the adsorption energy of CO.

随 Pt 亚纳米团簇尺寸增大(图 2(c)、(d)), Pt 原子数增加, 形成类纳米颗粒的三维结构, 线性吸附位点依然存在, 但优先分布于表面 Pt 原子配位数最低的顶点或台阶位, 此时 Pt 颗粒表面出现明显的晶面/台阶结构, 顶位原子活性高, 线性吸附稳定性增强。但 CO 与 2 个 Pt 原子形成桥式吸附时, 主要分布于 Pt 颗粒的桥位(两个相邻顶位原子之间)或平台位, Pt 颗粒尺寸越大, 表面桥位数量越多, 桥式吸附构型更稳定(图 2(d)), Pt 颗粒形成多层结构, 桥位吸附的 CO 分子与底层 Pt 原子存在相互作用。

CO 在 Pt 基催化剂上的吸附形式随 Pt 团簇尺寸增大呈现“单一-逐渐多样”的演变规律: 当表面活性相为小尺寸 Pt(如单原子/小团簇): 以线性吸附为主, 桥式吸附依赖于有限相邻 Pt 原子, 无多端吸附; 当表面活性相为大尺寸 Pt(如纳米颗粒): 吸附位点随三维结构复杂化而增多, 出现顶位线性、桥位桥式及多端吸附, 且载体通过调控 Pt 分散度间接影响吸附形式的多样性。这一变化本质上是 Pt 表面原子配位数、电子态及空间位阻共同作用的结果, 直接关联催化剂的催化活性, 如 CO 氧化反应中, 桥式吸附通常对应更高的反应活性^[33]。

CO 吸附后的红外光谱通常被用来表征负载型或非负载型过渡金属。文献证实, 对于还原度较高的 Pt, 例如特定的 Pt 晶面, CO 吸附后的红外光谱通常由两个 $\nu(\text{CO})$ 吸收区域组成: 第一个吸收区域为 2090–2000 cm^{-1} , 归属于 CO 在单个 Pt 原

子上的线性吸附; 第二个吸收区域位于 1860–1780 cm^{-1} , 表征了 CO 在两个 Pt–Pt 原子上的桥式吸附。桥式的强度通常很弱, 因此, 很难观察到 CO 在 Pt 上的吸附优先产生线性物种^[34]。

两种催化剂均遵循: 线性吸附(1900–2000 cm^{-1}) > 桥式吸附(1700–1850 cm^{-1}) > 多端吸附(1660–1670 cm^{-1}), 符合 CO 吸附的红外振动基本规律, 即 Pt–C 吸附键越强, C–O 键越弱, 振动频率越低^[35]。

CO 线性吸附时, Pt 配位数增加导致 C–O 键增强, 出现蓝移情况。Pt 以单原子或极小团簇形式存在(图 3(a)), Pt 分散度极高, 表面低配位, Pt 的 d 电子局域化程度高, 与 CO 的 π^* 反键轨道反馈作用强(Pt→CO 反馈 π 键), 导致 C–O 键削弱, 振动频率较低(1974 cm^{-1}); Pt 为 13 原子纳米亚纳米团簇(类球形颗粒)(图 3(a)), Pt 尺寸增大, 形成高配位表面, Pt 的 d 电子密度因团簇内部较多的金属键, 电子离域化程度高, 反馈作用减弱, C–O 键削弱程度减小, 键能升高, 振动频率至 1997 cm^{-1} 。CO 桥式吸附时, Pt–Pt 键能增强导致桥位吸附键削弱。Pt 团簇小, 如 4 个原子松散结合, 相邻 Pt 原子间距大, Pt–Pt 键能低, 桥式吸附时 CO 同时与 2 个低配位 Pt 原子结合, 反馈电子作用强, 双 Pt 原子给电子, C–O 键极弱, 频率低至 1763 cm^{-1} 。Pt₁₃ 亚纳米团簇形成紧密堆积结构, Pt–Pt 金属键增强, 键能增强, 桥式吸附位点的 Pt 原子配位数升高, 反馈电子能力减弱, C–O 键削弱程度降低, 频

率显著蓝移 +81 至 1844 cm^{-1} 。CO 多端吸附时, 高配位 Pt 位点的“饱和和吸附”导致频率稳定, 推断是多端吸附时 CO 与 3 个 Pt 原子结合, Pt-C 吸附键

极强, 存在 Pt-C 键多中心作用, C-O 键已被最大限度削弱, 接近断裂边缘, Pt 团簇尺寸对反馈电子的影响被“饱和”, 故频率对 Pt 尺寸不敏感。

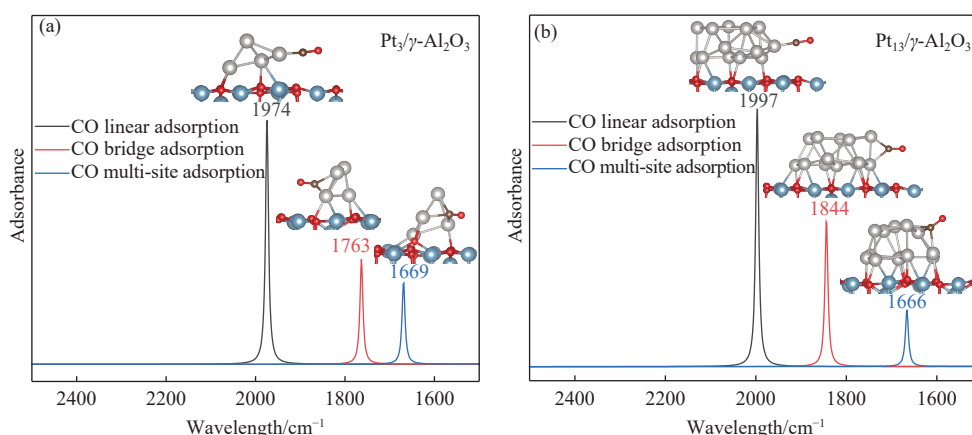


图 3 CO 在 Pt 基催化剂不同吸附构形的模拟红外振动谱图

Fig. 3 Simulated infrared vibrational spectra of CO in different adsorption configurations on Pt-based catalysts

小尺寸 Pt(单原子/小团簇)因高配位不饱和, 反馈电子能力强, 导致 C-O 键削弱造成红移; 大尺寸 Pt 团簇(如 Pt_{13})电子离域化, 反馈作用减弱, C-O 键增强造成蓝移, 其中, 桥式吸附对尺寸最敏感(蓝移 81 cm^{-1}), 线性吸附次之(23 cm^{-1}), 多端吸附几乎不受影响。大尺寸 Pt 团簇提供更多线性/桥式位点, 峰强度增加, 且位点对称性增加使峰形尖锐; 多端吸附仅在三维团簇中稳定存在。红外振动频率可作为表征 Pt 分散度的“探针”——高频(>1980 cm^{-1})线性吸附峰提示 Pt 团簇较大, 低频(<1980 cm^{-1})提示高分散 Pt; 桥式吸附峰的蓝移程度可定量反映 Pt 团簇的尺寸增长。

通过电子差分密度图能够定性分析出 Pt 与 CO 之间的电子转移情况, 在 $\text{Pt}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (图 4(a)-(c))中, 呈现强反馈电子效应, C-O 键显著削弱。当 CO 线性吸附(图 4(a)): 单 Pt 点强反馈, C-O 键中等削弱。单个 Pt 原子周围呈黄色(电子消耗), CO 的 C 端呈蓝色(电子聚集), O 端(红色)电子变化不明显。Pt 与 C 之间形成明显的电子聚集区域, 因仅 1 个 Pt 原子提供电子, 反馈电子强度中等。C-O 键因反馈电子削弱, 红外振动频率为 1974 cm^{-1} , 低于 Pt_{13} 的线性吸附 1997 cm^{-1} , 符合“反馈电子越多, 频率越低”的规律; 当 CO 在 2 个 Pt 上呈现桥式吸附(图 4(b)): 双 Pt 协同反馈, C-O 键极弱。CO 的 C 端同时与 2 个 Pt 原子结合, 2 个 Pt 原子均呈黄色(电子消耗), C 端蓝色聚集区域显著扩大(面积>线性吸附), 桥位共用电子

增强从而导致 Pt-C 键间的电子云密度更高。双 Pt 原子提供更多反馈电子, C-O 键削弱最显著, 频率低至 1763 cm^{-1} , 为所有桥式吸附构型中最低; 当 CO 在 3 个 Pt 上呈现多端吸附(图 4(c)): 3 个 Pt 存在强反馈但空间位阻限制, C-O 键最弱。O 的 C 端与 3 个 Pt 原子结合, Pt 原子团簇区域(黄色)范围最大, C 端蓝色聚集区域呈“三角对称”分布, 但电子云密度略低于桥式吸附, 推断是因 Pt_4 亚纳米团簇尺寸小, Pt-Pt 间距不均, 空间位阻导致形成的 Pt-Pt 键强度不均。尽管多端吸附涉及更多 Pt 原子, 但反馈电子效率因空间位阻降低, C-O 键削弱程度略低于桥式吸附, 频率仅为 1669 cm^{-1} , 为所有构型中最低, 与多端吸附<桥式吸附的频率顺序一致。

在 $\text{Pt}_{13}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (图 4(d)-(e))中, 由于表面 Pt 的配位数明显高于 $\text{Pt}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 整体呈现为弱反馈电子效应, C-O 键增强。当 CO 线性吸附(图 4(d)), Pt_{13} 亚纳米团簇因其三维紧密结构导致表面的顶位 Pt 原子(黄色)电子消耗面积显著小于 Pt_4 (图 4(a)), CO 的 C 端蓝色聚集区域缩小。因 Pt_{13} 亚纳米团簇中 Pt 原子配位数高, d 电子密度因金属键离域而降低, 反馈能力减弱。C-O 键削弱程度减小, 振动频率蓝移至 1997 cm^{-1} , 高于 Pt_4 线性吸附 1974 cm^{-1} 。当 CO 桥式吸附时(图 4(e)), 紧密 Pt-Pt 键抑制电子转移, C-O 键显著增强。CO 的 C 端与 Pt_{13} 亚纳米团簇的桥位结合, Pt 区域黄色电子消耗面积小于 Pt_4 的桥式吸附(图 4(b)), 因 Pt_{13} 中

Pt-Pt 键能高, 电子离域导致 Pt 原子提供的反馈电子减少, 因此, C 端蓝色聚集区域更集中, Pt-C 键

间电子云密度降低。因此, 可以合理地推断, CO 桥式吸附对 Pt 尺寸最敏感。

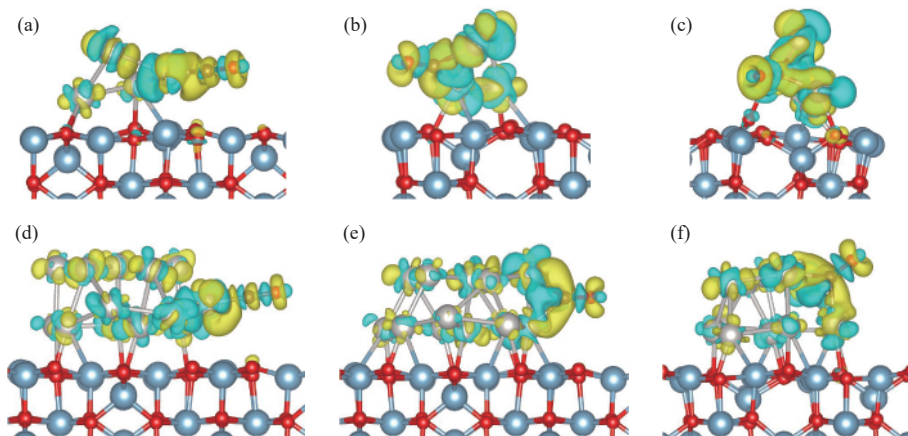


图 4 CO 在 $\text{Pt}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Pt}_{13}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 不同吸附构形的电子差分密度示意图

Fig. 4 Schematic diagram of the electron difference density of CO on different adsorption configurations of $\text{Pt}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and $\text{Pt}_{13}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (a), (b), (c) represent linear adsorption, bridge adsorption, and multi-terminal adsorption of CO on $\text{Pt}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, respectively; (d), (e), (f) represent linear adsorption, bridge adsorption, and multi-terminal adsorption of CO on $\text{Pt}_{13}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, respectively. Blue indicates electron accumulation, and yellow indicates electron consumption.

通过电子差分密度图能够形象地说明, Pt 电子反馈到 CO 电子越多, CO 的 π^* 反键轨道填充越充分, C-O 键键能越低, 振动频率红移, 如 Pt_4 桥式吸附(图 4(b))反馈最强, 频率最低 1763 cm^{-1} 。Pt 团簇尺寸增大(Pt_4 增加至 Pt_{13}), Pt 的 d 电子离域性增强, 反馈电子能力减弱, C-O 键键能升高, 红外频率蓝移, 其中, 线性增加 81 cm^{-1} , 桥式增加 23 cm^{-1} , 电子差分密度中的 Pt 黄色消耗区和 C 端蓝色聚集区面积同步减小。多端吸附中, Pt_4 因尺寸小导致位点对称性低(图 4(c)), 电子聚集分散; Pt_{13} 亚纳米团簇对称性高(图 4(f)), 电子聚集集中, 但反馈电子总量因“饱和效应”不再增加, 故红外频率几乎不变, 分别为 1669 和 1666 cm^{-1} 。

使用电荷分解分析(CDA: Charge Decomposition Analysis)方法能够有效地通过片段电荷的方式定量考察了电子转移^[36-37], 定量计算 Pt 与 CO 之间的电子转移量。

需要注意的是, 图中“CO→Pt 反馈”为正值, 即 Pt 获得电子, CO 消耗电子; Pt→CO π 反馈即 Pt 的 d 电子给 CO 的 π^* 反键轨道, 图中“Pt→CO 反馈”为正值, 即 CO 获得电子, Pt 消耗电子; 计算得到的净电荷即 CO 净获得 Pt→CO 反馈减去 CO→Pt 反馈。CO 净获得电子越多, CO 的 π^* 反键轨道得电子, CO 的 C-O 键越弱, 红外振动频率越低。

$\text{Pt}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (图 5(a))体现为强 π 反馈主导, CO 净获得电子多, C-O 键显著削弱。CO 线性吸附

时, π 反馈强, 净获得为中等数值。Pt→CO 反馈约 0.24 e , CO→Pt 反馈约 0.33 e , 即 CO 净获得 $0.24-0.33=-0.09\text{ e}$, CO 实际失去少量电子, 因线性吸附仅 1 个 Pt 原子。C-O 键因 π 反馈中等削弱, 频率 1974 cm^{-1} , 其中, 红移程度低于桥式/多端。CO 桥式吸附时, π 反馈极强, CO 净获得最大, C-O 键最弱。Pt→CO 反馈(双 Pt 协同 π 反馈)达 0.35 e , CO→Pt 反馈(σ 配位)约 0.13 e , CO 净获得 $=0.35-0.13=+0.22\text{ e}$, 此时净获得电子最多。C-O 键因强 π 反馈严重削弱, 红移最显著, 表现为最低频率 1763 cm^{-1} 。CO 多端吸附时, π 反馈强但由于存在多个 Pt 原子, 推断导致 σ 配位竞争, 净获得较大。Pt→CO 反馈, 主要为 Pt- π 反馈约 0.39 e , CO→Pt 反馈约 0.21 e , CO 净获得 $=0.39-0.21=+0.18\text{ e}$, 净获得略低于桥式。C-O 键削弱程度略低于桥式, 表行为接近桥式的低频频率 1669 cm^{-1} 。 $\text{Pt}_{13}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (图 5(b))由于团簇体积增加, π 反馈减弱, CO 净获得电子少, C-O 键增强。CO 线性吸附: π 反馈极弱, 净获得最小, C-O 键最强, C-O 键削弱最小, 频率 1997 cm^{-1} , 数值最高, 蓝移最显著。CO 桥式吸附: π 反馈减弱, CO 净获得降低, C-O 键增强, C-O 键削弱程度降低, 频率 1844 cm^{-1} 较 Pt_4 亚纳米团簇桥式蓝移 81 cm^{-1} 。CO 多端吸附: π 反馈饱和, CO 净获得稳定, C-O 键强度不变, C-O 键削弱程度因 π 反馈饱和无变化, 频率 1666 cm^{-1} , 与 Pt_4 亚纳米团簇多端几乎一致。计算结果与红外

振动谱图, 电子差分密度图趋势一致。

由此可见, 载体表面活性相尺寸显著影响电荷转移机制, 其中, CO 落位的 Pt 原子的配位情况会显著影响 CO 振动情况^[6]。Pt₄ 亚纳米团簇体系主要体现为: 表面高配位不饱和 Pt 导致 π 反馈极强。Pt 原子分散度高, 未被金属键离域稀释, d 电子密度集中, π 反馈能力随吸附位点配位数增加而增强, CO 净获得电子顺序: 多端(+0.18 e) $\approx$ 桥式

(+0.22 e) $>$ 线性(-0.09 e)。Pt₁₃ 亚纳米团簇主要体现为: 表面低配位饱和和 Pt 导致 π 反馈显著减弱, Pt 团簇形成三维金属键, d 电子离域导致表面原子电子密度降低, π 反馈能力对位点类型不敏感, 其中, 线性/桥式/多端的 Pt $\rightarrow$ CO 反馈均在 0.20–0.24 e, 净获得电子顺序: 多端(+0.09 e) $>$ 桥式(+0.03 e) $>$ 线性(-0.02 e), 但整体远低于 Pt₄ 亚纳米团簇体系。

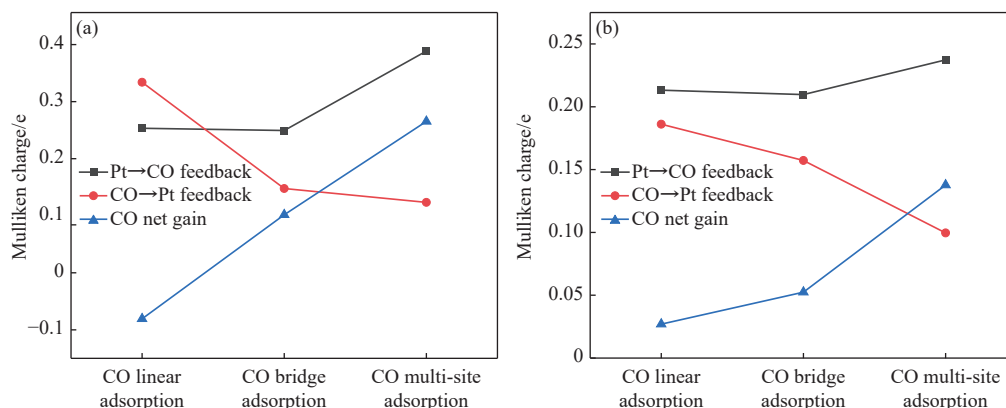


图 5 CO 在 Pt₄/γ-Al₂O₃ 和 Pt₁₃/γ-Al₂O₃ 不同吸附构形的电荷分解示意图

Fig. 5 Schematic diagram of charge decomposition of CO on different adsorption structures of Pt₄/γ-Al₂O₃ and Pt₁₃/γ-Al₂O₃ (a): linear adsorption, bridge adsorption and multi-terminal adsorption of CO on Pt₄/γ-Al₂O₃; (b): linear adsorption, bridge adsorption and multi-terminal adsorption of CO on Pt₁₃/γ-Al₂O₃.

传统的 CO 吸附理论通常基于 Blyholder 模型^[38], 简单地将 C–O 键的削弱归因于金属 d 电子的反馈。然而, 如 Kappers 等^[7]和 Bazin 等^[6]现有的 DFT 研究, 多通过配位数与振动频率的线性关系进行经验性推断, 缺乏对电子转移量的直接定量证据。本研究通过 CDA 分析发现了 1 个文献中较少报道的现象, 即反馈机制的尺寸敏感性差异。与 Tan 等^[1]观察到的低分散度 Pt 具有高 CO 吸附能力的宏观现象相呼应, 微观计算进一步揭示了其本质原因: 在 Pt₄ 亚纳米团簇中, 桥式吸附的反馈电荷量高达 0.35 e (图 5(a)), 显著高于常规大颗粒 Pt 表面的理论预期。更重要的是, 定量解释了 Pt₁₃ 亚纳米团簇上桥式吸附产生显著蓝移(+81 cm⁻¹)的电子根源, 即金属键电子的离域化导致净电子获得量急剧下降。这种基于 EDD 和 CDA 的定量电子流向解析, 比单纯依赖 d 带中心位置的解释更为精准^[39–40], 为理解亚纳米尺度下催化剂的结构-光谱构效关系提供了更严谨的物理模型。

3 结 论

不同尺寸的 Pt 基催化剂吸附 CO 后, 振动频

率变化规律主要体现为依赖的电子反馈机制: 以 Pt₄ 为代表的亚纳米团簇体系中, 高分散性导致 Pt 团簇 d 电子局域化较强, π 反馈强度顺序为多端(+0.18 e) $\approx$ 桥式(+0.22 e) $>$ 线性(-0.09 e), C–O 键削弱显著, 红外频率红移; 以 Pt₁₃ 为代表亚纳米团簇中, 结构紧密导致金属键离域化强, 降低表面电子密度, π 反馈减弱, 造成吸附的 CO 净获得电子量降低, C–O 键增强, 频率蓝移。

电子差分密度图(EDD)的定性分析和电荷分解分析(CDA)定量分析从微观角度解释和验证了“反馈电子越多, 频率越低”的规律。本研究为 Pt 基催化剂的设计提供了理论依据, 表明通过调控 Pt 分散度可优化 CO 吸附强度, 平衡催化活性与抗中毒能力, 具有重要的科学价值与应用潜力。

利益冲突声明

作者声明没有利益冲突。

参考文献

- [1] TAN W, XIE S, ZHANG X, et al. Fine-tuning of Pt dispersion on Al₂O₃ and understanding the nature of active Pt sites for efficient CO and NH₃ oxidation reactions[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2024, 16(1): 454–466.
- [2] AHMAD R, SINGH A K. Simultaneous site adsorption shift

- and efficient CO oxidation induced by V and Co in Pt catalyst[J]. *J Phys Chem C*, 2017, 121(23): 12807–12816.
- [3] DOLLING D S, CHEN J, SCHOBBER J-C, et al. Probing active sites on Pd/Pt alloy nanoparticles by CO adsorption[J]. *ACS Nano*, 2024, 18(45): 31098–31108.
- [4] DING K, GULEC A, JOHNSON A M, et al. Identification of active sites in CO oxidation and water-gas shift over supported Pt catalysts[J]. *Science*, 2015, 350(6257): 189–192.
- [5] LING Y, RAN Y, SHAO W, et al. Probing active species for CO hydrogenation over ZnCr_2O_4 catalysts[J]. *Chin J Catal*, 2022, 43(8): 2017–2025.
- [6] BAZIN P, SAUR O, LAVALLEY J C, et al. FT-IR study of CO adsorption on Pt/CeO₂: Characterisation and structural rearrangement of small Pt particles[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2005, 7(1): 187–194.
- [7] KAPPERS M J, VAN DER MAAS J H. Correlation between CO frequency and Pt coordination number. A DRIFT study on supported Pt catalysts[J]. *Catal Lett*, 1991, 10(5): 365–373.
- [8] HUTTER J, IANNUZZI M, SCHIFFMANN F, et al. CP₂K: Atomistic simulations of condensed matter systems[J]. *WIREs Comput Mol Sci*, 2014, 4(1): 15–25.
- [9] KÜHNE T D, IANNUZZI M, DEL BEN M, et al. CP₂K: An electronic structure and molecular dynamics software package-Quickstep: Efficient and accurate electronic structure calculations[J]. *J Chem Phys*, 2020, 152(19): 194103.
- [10] ZHANG X, ARGES C G, KUMAR R. Computational investigations of the water structure at the α -Al₂O₃(0001)–water interface[J]. *J Phys Chem C*, 2023, 127(31): 15600–15610.
- [11] WANG W, YAO S, DENG S, et al. Sintering rate and mechanism of supported Pt nanoparticles by multiscale simulation[J]. *Langmuir*, 2021, 37(43): 12529–12538.
- [12] PERDEW J P, BURKE K, ERNZERHOF M. Generalized gradient approximation made simple[J]. *Phys Rev Lett*, 1996, 77(18): 3865–3868.
- [13] GRIMME S, EHRlich S, GOERIGK L. Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory[J]. *J Comput Chem*, 2011, 32(7): 1456–1465.
- [14] VANDEVONDELE J, HUTTER J. Gaussian basis sets for accurate calculations on molecular systems in gas and condensed phases[J]. *J Chem Phys*, 2007, 127(11): 114105.
- [15] DIGNE M, SAUTET P, RAYBAUD P, et al. Use of DFT to achieve a rational understanding of acid–basic properties of γ -alumina surfaces[J]. *J Catal*, 2004, 226(1): 54–68.
- [16] DIGNE M, SAUTET P, RAYBAUD P, et al. Hydroxyl groups on γ -alumina surfaces: A DFT study[J]. *J Catal*, 2002, 211(1): 1–5.
- [17] RAYBAUD P, DIGNE M, IFTIMIE R, et al. Morphology and surface properties of boehmite (γ -AlOOH): A density functional theory study[J]. *J Catal*, 2001, 201(2): 236–246.
- [18] NGOUANA-WAKOU B F, CORNETTE P, VALERO M C, et al. An atomistic description of the γ -alumina/water interface revealed by ab Initio molecular dynamics[J]. *J Phys Chem C*, 2017, 121(19): 10351–10363.
- [19] DIXIT M, KOSTETSKYY P, MPOURPAKIS G. , Structure–activity relationships in alkane dehydrogenation on γ -Al₂O₃: Site-dependent reactions[J]. *ACS Catal*, 2018, 8(12): 11570–11578.
- [20] HE K, ZHENG J, JIAO J, et al. First-principles calculations of the effect of γ -alumina surface hydroxyl structures on the location and dechlorination of a platinum precursor[J]. *Langmuir*, 2024, 40(34): 17964–17974.
- [21] LU T. A comprehensive electron wavefunction analysis toolbox for chemists, Multiwfn[J]. *J Chem Phys*, 2024, 161(8): 082503.
- [22] LU T, CHEN F W. Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer[J]. *J Comput Chem*, 2012, 33(5): 580–592.
- [23] DESSAL C, SANGNIER A, CHIZALLET C, et al. Atmosphere-dependent stability and mobility of catalytic Pt single atoms and clusters on γ -Al₂O₃[J]. *Nanoscale*, 2019, 11(14): 6897–6904.
- [24] WANG F, MA J Z, XIN S H, et al. Resolving the puzzle of single-atom silver dispersion on nanosized gamma-Al₂O₃ surface for high catalytic performance[J]. *Nat Commun*, 2020, 11(1): 529.
- [25] CHEN X, PENG M, CAI X, et al. Regulating coordination number in atomically dispersed Pt species on defect-rich graphene for n-butane dehydrogenation reaction[J]. *Nat Commun*, 2021, 12(1): 2664.
- [26] CUI C, LUO Z, YAO J. Enhanced catalysis of Pt₃ clusters supported on graphene for N–H bond dissociation[J]. *CCS Chem*, 2019, 1(2): 215–225.
- [27] SI Y, JIAO Y, WANG M, et al. Fully exposed Pt clusters for efficient catalysis of multi-step hydrogenation reactions[J]. *Nat Commun*, 2024, 15(1): 4887.
- [28] LI J, CROISSET E, RICARDEZ-SANDOVAL L. Effect of metal–support interface during CH₄ and H₂ dissociation on Ni/ γ -Al₂O₃: A density functional theory study[J]. *J Phys Chem C*, 2013, 117(33): 16907–16920.
- [29] WANG L L, JOHNSON D D. Density functional study of structural trends for late-transition-metal 13-atom clusters[J]. *Phys Rev B*, 2007, 75(23): 235405.
- [30] WEI P P, ZHENG J, LI Q, et al. The modulation mechanism of geometric and electronic structures of bimetallic catalysts: Pd_{13-m}Ag_m (m=0–13) clusters for acetylene semi-hydrogenation[J]. *Inorg Chem Front*, 2022, 9(20): 5169–5180.
- [31] GORCZYCA A, RAYBAUD P, MOIZAN V, et al. Atomistic models for highly-dispersed PtSn/ γ -Al₂O₃ catalysts: Ductility and dilution affect the affinity for hydrogen[J]. *ChemCatChem*, 2019, 11(16): 3941–3951.
- [32] WANG R. -Y, WANG J-X, JIA J, et al. The growth pattern and electronic structures of Cu_n(n = 1–14) clusters on rutile TiO₂(110) surface[J]. *Appl Surf Sci*, 2021, 536(15): 147793.
- [33] MA H, IBÁÑEZ-ALÉ E, YOU F, et al. Electrochemical formation of C₂₊ products steered by bridge-bonded *CO confined by *OH domains[J]. *J Am Chem Soc*, 2024, 146(44): 30183–30193.
- [34] HOFFMANN F M. Infrared reflection-absorption spectroscopy of adsorbed molecules[J]. *Surf Sci Rep*, 1983, 3(2): 107–192.
- [35] HOLLINS P. The influence of surface defects on the infrared spectra of adsorbed species[J]. *Surf Sci Rep*, 1992, 16(2): 51–94.

- [36] DAPPRICH S, FRENKING G. Investigation of donor-acceptor interactions: A charge decomposition analysis using fragment molecular orbitals[J]. J Phys Chem, 1995, 99(23): 9352–9362.
- [37] XIAO M, LU T. Generalized charge decomposition analysis (GCDA) method[J]. JAPC, 2015, 04(4): 111–124.
- [38] BLYHOLDER G. Molecular orbital view of chemisorbed carbon monoxide[J]. J Phys Chem, 1964, 68(10): 2772–2777.
- [39] HAMMER B, NORSKOV J K. Why gold is the noblest of all the metals[J]. Nature, 1995, 376(6537): 238–240.
- [40] HAMMER B, NORSKOV J K. Electronic factors determining the reactivity of metal surfaces[J]. Surf Sci, 1995, 343(3): 211–220.

作者简介:



何凯(1996), 中国石油大学(华东)在读博士, 研究方向金属氧化物表面结构理论计算、轻质烃类高效转化机理计算论证、活性位筛选及结构验证, 通过理论计算方法为活性位精准构筑提供理论依据, B22030045@s.upc.edu.cn。



杨野(1992), 博士, 讲师, 研究方向主要集中在低碳烃高效催化转化、新型催化材料以及金属/分子筛双功能催化剂的设计制备, yangye@lnpu.edu.com。



宋丽娟(1962), 博士, 教授, 研究方向主要包括以沸石分子筛等多孔材料为催化剂或吸附剂的反应及分离过程的应用基础研究、催化剂活性位的辨析调控及构筑的基础理论研究, lsong@lnpu.edu.cn。