

Pd 掺杂 CeO₂ 团簇活化甲烷 C-H 的密度泛函理论研究

李倩倩, 陈蓉芳, 夏文生*, 万惠霖

(厦门大学化学化工学院, 福建 厦门 361005)

摘要 采用密度泛函理论(density functional theory, DFT)计算了 CH₄ 在 Pd 掺杂 CeO₂ 团簇 (PdCeO₄²⁻和 PdCe₂O₆²⁻)上活化的情况。计算结果表明, Pd 掺杂使 CeO₂ 活化甲烷的能力增强。单重态 Pd 掺杂 CeO₂ 团簇活化 C-H 能力总体上强于三重态团簇, 而且团簇的构型和自旋多重度对反应能垒的影响较大。单重态团簇活化甲烷时反应过渡态为 Ce(Pd), O, H, C 四中心结构, 遵循四中心加成机理, 最优活性位是在六元环团簇 PdCe₂O₆²⁻-A(S)的 Pd-O(B2)位点, 活化能垒仅为 63.1 kJ/mol; 而三重态团簇活化甲烷时遵循氢摘除机理, 过渡态由 C, O, H 三原子构成。此外, 电荷分布和前线轨道分析结果表明, Pd 掺杂 CeO₂ 团簇活化甲烷时电子由团簇流向甲烷。

关键词: Pd-CeO₂; 甲烷; 密度泛函理论; 机理

中图分类号: O 643.32 **文献标志码:** A

甲烷(CH₄)是天然气的主要成分, 具有较高的氢碳比, 可被应用于发电、供热和化工产品的生产等。由于甲烷在化学上的高稳定性^[1-2], 其活化或转化须在较苛刻的条件(如高温)下进行, 而高温下的氧化燃烧反应常会伴随 NO_x、CO 等有毒气体的生成^[3], 对环境造成污染。因此, 研究 CH₄ 的低温活化和转化具有重要意义。

二氧化铈(CeO₂)能够可逆地储存氧气并稳定高分散过渡金属, 所以其对于 CO、CH₄ 等小分子的活化具有促进作用^[4-6]。由于 Pd 比 Pt、Rh 便宜, 且其与 CeO₂ 的组合会产生优异的低温氧化活性, 所以近年来 Pd 基三相催化剂用于汽车驱动和尾气净化受到了人们的重视^[7-11], 特别是, Pd-CeO₂ 催化剂也是甲烷燃烧的有效催化剂^[12-13]。

虽然许多氧化反应^[7-8,14]都强调了 Pd 和 CeO₂ 间密切的相互作用的重要性, 但是 Pd-CeO₂

收稿日期: 2019-04-26

录用日期: 2019-06-12

基金项目: 国家自然科学基金 (21373169)

***通信作者:** wsxia@xmu.edu.cn

催化剂活性位的鉴定仍然是一个相当大的挑战。一些研究者,以 CH_4 为探针分子,对涉及的催化剂活性位进行了研究。Lu 等^[15]认为 CeO_2 中的 Pd 离子的活性高于 CeO_2 上的 PdO, Senftle 等^[16-17]通过密度泛函理论(DFT)计算和热力学研究指出 Pd/ CeO_2 中的 Pd^{2+} 在甲烷的低温活化中呈现出较高的活性,而利用反应力场(ReaxFF)模拟和 DFT 计算则发现 Pd^{4+} 被稳定在部分嵌入 CeO_2 的 PdO_x 簇中,并进而起到活化甲烷的作用; Luo 等^[18]的研究表明催化剂表面的 PdO 物种是反应的活性位, Trovarelli 等^[11]认为活性位是 CeO_2 表面上孤立的正方形平面 PdO_4 ; Colussi 等^[19]则发现 $\text{Pd}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$ 固溶体中的 Pd-O 能提高催化剂的 CH_4 氧化活性; Mayemick 等^[20]依据其 DFT 计算结果指出 CH_4 在 $\text{Pd}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$ 固溶体表面上的活化能比 PdO 表面低,其中固溶体 $\text{Pd}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$ 中的 Pd 为+4 价。故而 Pd- CeO_2 活化 CH_4 的反应活性中心(位)尚存较大争议。

因此,本文运用 DFT 计算对甲烷在 Pd 掺杂的 CeO_2 团簇上的活化进行研究,着重考察 Ce-Pd-O 团簇的结构对甲烷 C-H 活化的影响,以促进对 Pd- CeO_2 体系催化甲烷氧化反应活性中心(位)的进一步认识和理解。

1 计算模型和计算方法

模型:由于低价金属原子掺杂二氧化铈具有较高的甲烷氧化活性^[15, 21-22],所以采用 Pd(II) 取代 $(\text{CeO}_2)_{2-3}$ 团簇^[23]中 Ce 以构建 Pd 掺杂 CeO_2 团簇。根据团簇构型和自旋多重度的不同,将掺杂团簇标记为 $\text{PdCe}_m\text{O}_{2(m+1)}^2$ -X(S/T)(X=A, B, ...代表团簇的构型; S、T 分别代表单重态和三重态)。对于团簇位点,则做如下标记:端氧记为 T1,连接不同金属原子(Pd、Ce)的桥氧记为 B2,连接相同原子 Ce 的桥氧记为 B2',连接一个 Pd 原子和两个 Ce 原子的穴位氧记为 H3。

方法:采用 GAUSSIAN 09 程序包^[24]中的开壳层密度泛函理论(DFT)UB3LYP 方法^[25-26]对 $\text{PdCe}_m\text{O}_{2(m+1)}^2$ ($m=1\sim 2$)团簇不同位点上甲烷 C-H 的活化进行计算,其中,对金属原子选择 SDD 基组^[27-28],对 C、H 及 O 原子则选择 TZVP 基组^[29]。在 UB3LYP/SDD+TZVP 水平下通过几何优化确定反应物、中间体、过渡态和产物的结构和能量(含零点能校正,温度为 298 K),并借助振动频率计算对稳态和过渡态进行判定,而过渡态与适当的反应物和产物的连接则采用内禀反应坐标(IRC)方法进行验证。

2 结果与讨论

2.1 掺杂团簇的结构和能量

图 1 为 UB3LYP/SDD+TZVP 水平下优化得到的 $\text{PdCeO}_4^{2-}/\text{PdCe}_2\text{O}_6^{2-}\text{-X(S/T)}$ 团簇的几何构型和相对能量。团簇 PdCeO_4^{2-} 在单重态下存在 A(S)(四元环)、B(S)(无环)、C(S)(四元环)3 种构型, Ce(Pd)原子配位数分别为 4(2)、3(2)、3(3), Ce(Pd)-O(T1)键长约 192~194 (182~186) pm, 而 Ce-O(B2)键长依次缩短(254, 222, 200 pm)时, Pd-O(B2)键长依次增长(188, 191, 226 pm), 相对应的团簇能量依次升高(0, 6.2, 61.6 kJ/mol); 团簇 PdCeO_4^{2-} 在三重态下仅存一无环构型 A(T), 其 Ce(Pd)原子配位数为 3(2), 键长数据与单重态 B(S)相近, 但能量较低 (-78.9 kJ/mol)。团簇 $\text{PdCe}_2\text{O}_6^{2-}$ 在单重态下存在 A(S)(六元环)、B(S)(双四元环)、C(S)(双四元环)3 种构型, 团簇中(Ce1, Ce2, Pd)原子配位数分别为(4, 4, 3), (4, 3, 3), (3, 3, 4), Ce(Pd)-O(T1)键长约 190~193(185) pm, Ce(Pd)-O(H3)键长约 236(203) pm, 而 Ce-O(B2)键长依次缩短(217, 203, 195 pm)时, Pd-O(B2)键长依次增长(203, 209, 227 pm), 相对应的团簇能量依次升高(0.0, 89.5, 120.4 kJ/mol)。团簇 $\text{PdCe}_2\text{O}_6^{2-}$ 在三重态下也存在 3 种构型, 即 A(T)(六元环)、B(T)(四元环)、C(T)(无环), 团簇中(Ce1, Ce2, Pd)原子配位数分别为(4, 4, 3), (4, 3, 2), (3, 3, 2), Ce(Pd)-O(T1)键长约 190 (188) pm, Ce(Pd)-O(H3)键长约 226(239) pm(与单重态团簇 A(S)差别较大), 而 Ce-O(B2)键长依次为 226, 208, 232 pm, Pd-O(B2)键长依次为 199, 202, 188 pm, 相对应的团簇能量依次为-10.0, 56.3, 57.9 kJ/mol。

因此, 团簇增大大会导致 Ce(Pd)-O(B2)缩短(增长), 而 Ce(Pd)-O(T1)键长变化不大; 掺杂会导致金属原子配位数和团簇的几何(局域)结构发生较大变化, 而呈现不同的能量稳定性。单重态下, 团簇能量随 Ce(Pd)原子配位数减小(增大)、Ce(Pd)-O(B2)键长缩短(增长)而逐渐升高; 但三重态下团簇的能量与其结构参数间却并不存在如此的顺变关系, 而是六元环结构的团簇 $\text{PdCe}_2\text{O}_6^{2-}\text{-A(T)}$ 能量相对较低, 四元环结构的 $\text{PdCe}_2\text{O}_6^{2-}\text{-B(T)}$ 和无环结构的 $\text{PdCe}_2\text{O}_6^{2-}\text{-C(T)}$ 能量较高, 且后二者相近。三重态团簇的原子间键长(特别是涉及自旋密度较大的原子时)与相似构型单重态团簇的差异较大, 而对应的能量则是三重态团簇较低。

同时, 为了进一步了解团簇的电子特性, 我们用 Multiwfn^[30]程序绘制了各团簇的自旋密度等值面图(图 2), 一般绿色云状部分代表正值, 蓝色代表负值。结果表明: 单重态团簇上各原子上没有自旋密度分布, 而对于三重态团簇来说, 自旋密度大多分布在 Pd 原子及与其相邻的 O 原子上。结合图 1 的原子自旋布居数, 发现三重态团簇上 Pd、O 原子自旋布居数均为正值, 即所带电子为 Alpha 单电子, 离 Pd、O 原子越远, 所带 Alpha 单电子数越少。

即与其他原子结合形成共价键的几率减少。由此可见，原子自旋密度的分布对于团簇与其他原子或小分子的结合具有较大的影响。

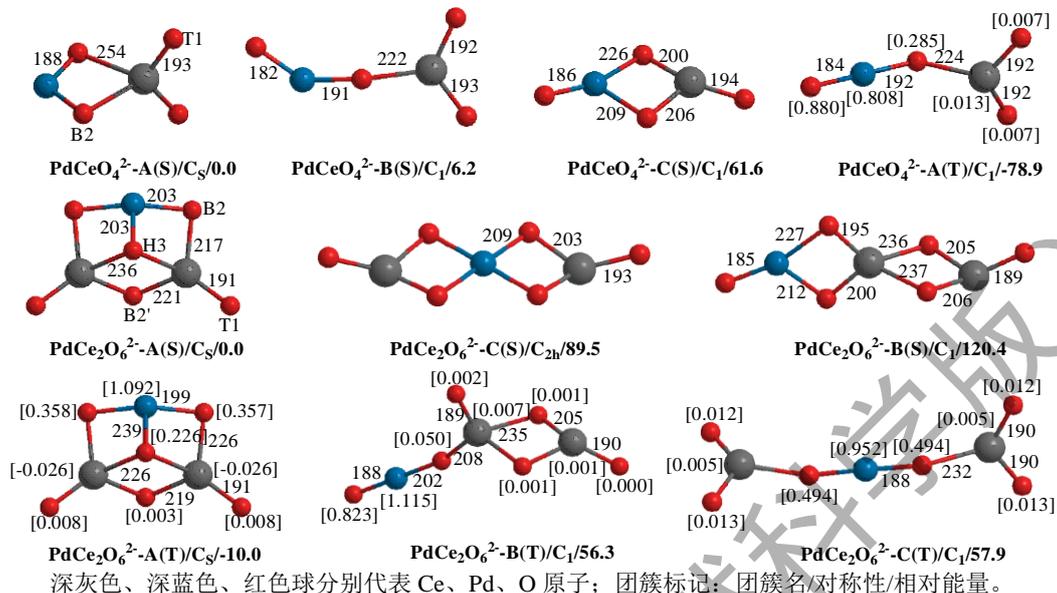


图 1 Pd 掺杂 CeO₂ 团簇 PdCeO₄²⁻/PdCe₂O₆²⁻-X(S/T) 的结构(键长单位为 pm)和相对能量(吉布斯自由能, kJ/mol), 以及原子的自旋布居数(方括号内数值)

Fig. 1 Optimized geometric structures (bond lengths in pm), relative energies (Gibbs free energy, kJ/mol) and atomic spin population (shown in square brackets) of PdCeO₄²⁻/PdCe₂O₆²⁻-X(S/T) clusters

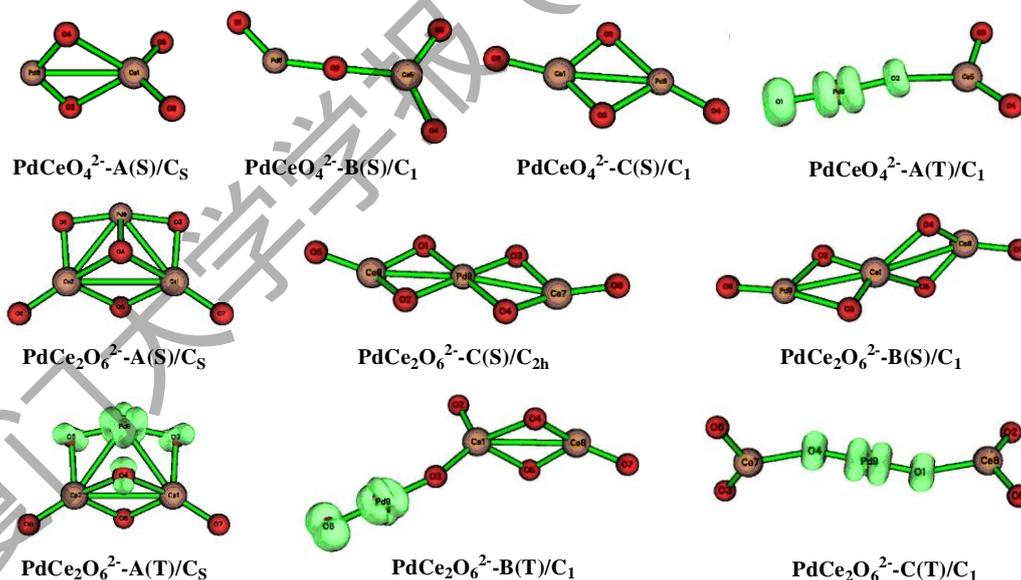


图 2 Pd 掺杂 CeO₂ 团簇 PdCeO₄²⁻/PdCe₂O₆²⁻-X(S/T) 的自旋密度等值面图

Fig. 2 Spin density isosurface map of PdCeO₄²⁻/PdCe₂O₆²⁻-X(S/T) clusters

2.2 甲烷 C-H 活化的反应能量学

2.2.1 PdCeO₄²⁻团簇上甲烷 C-H 的活化

由图 3 所示的团簇 $\text{PdCeO}_4^{2-}\text{-X(S)}$ 活化甲烷 C-H 的反应能量学, 可以看出, 各反应途径中所涉加合物(add)相对于反应物(cluster+ CH_4)的能量相差不大, 大多为正值或较小的负值(-1.4, -3.4 kJ/mol), 表明加合物中团簇与甲烷间的作用很弱; 而其进一步转化即甲烷 C-H 断裂的活化能垒和产物能量的高低以及团簇活性位点则不尽相同。团簇 $\text{PdCeO}_4^{2-}\text{-A(S)}$ 上, 甲烷 C-H 活化只存在 1 条活性位点 Pd-O(B2)作用路径, 活化能垒(产物能量)为 78.3(-59.3) kJ/mol; 团簇 $\text{PdCeO}_4^{2-}\text{-B(S)}$ 上, 甲烷 C-H 活化存在 Pd-O(T1)、Pd-O(B2)、Ce-O(T1)和 Ce-O(B2)位点 4 条作用途径, 其活化能垒(产物能量)分别为 117.9(-110.5)、134.7(-34.2)、87.9(-9.3)、95.4(57.5) kJ/mol, 前二者能垒明显高于后二者, 即 Ce-O(T1) 和 Ce-O(B2) 位点作用途径较有利, 但 Ce-O(T1)位点的产物能量较低, 甲烷在其上可进一步转化。团簇 $\text{PdCeO}_4^{2-}\text{-C(S)}$ 上, 甲烷 C-H 活化也存在 Pd-O(T1)、Pd-O(B2)、Ce-O(T1)和 Ce-O(B2)位点 4 条作用途径, 其活化能垒(产物能量)分别为 75.2(-137.1)、132.0(-87.7)、66.2(-28.1)、76.4(-26.9) kJ/mol, 其中 Pd-O(B2)位点作用途径能垒最高, 其余三途径(Pd-O(T1)、Ce-O(T1)和 Ce-O(B2)位点作用途径能垒相差不大, 但 Pd-O(T1)位点作用途径的产物能量较低(-137.1 kJ/mol), 甲烷在其上易发生深度转化, 而在 Ce-O(T1)和 Ce-O(B2)位点处发生深度转化的几率相对较低。

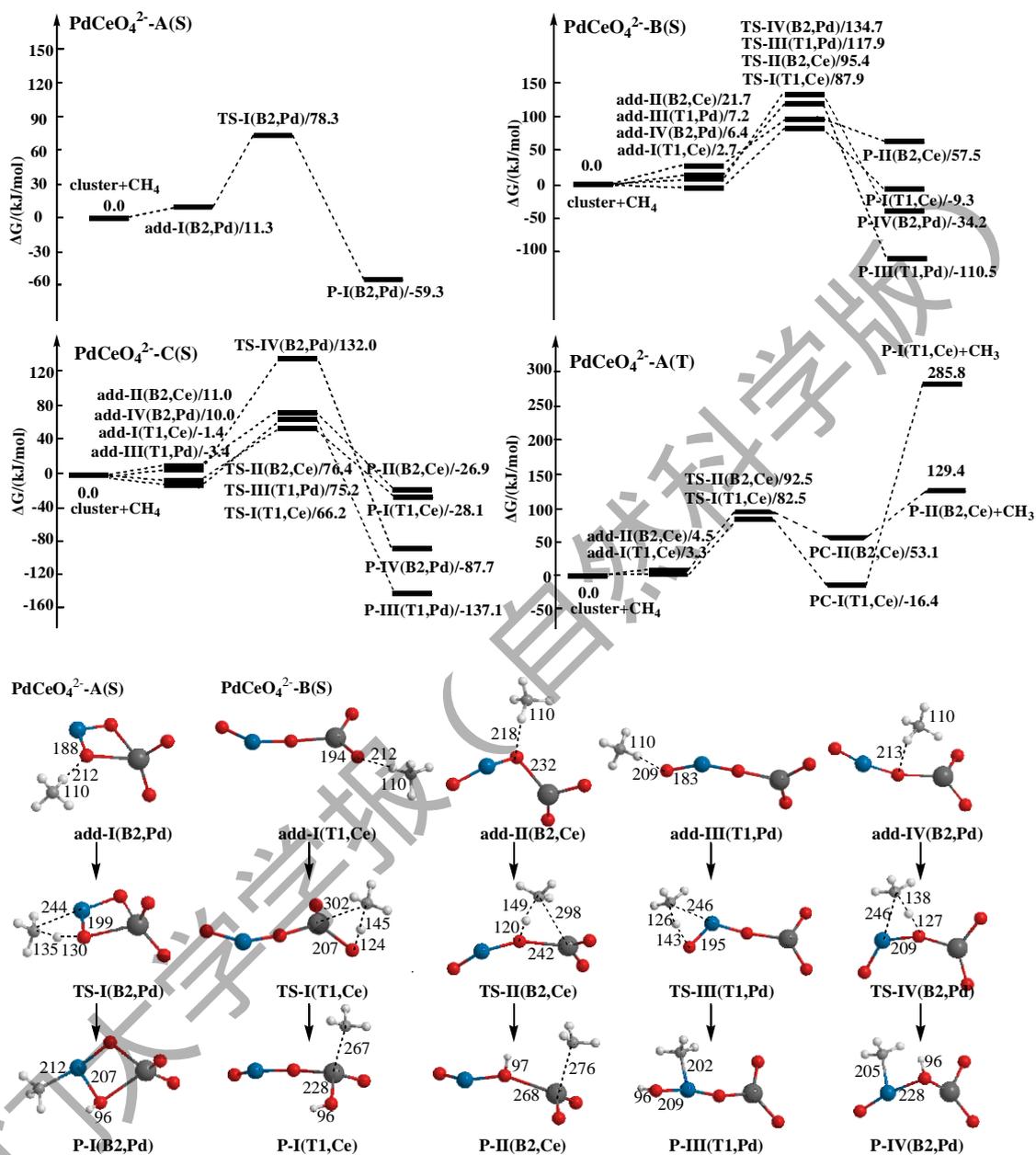
综上可知, 优势路径分别发生在 $\text{PdCeO}_4^{2-}\text{-A(S)}$ 的 Pd-O(B2)、 $\text{PdCeO}_4^{2-}\text{-B(S)}$ 的 Ce-O(T1) 和 $\text{PdCeO}_4^{2-}\text{-C(S)}$ 的 Pd-O(T1)位点。而 $\text{PdCeO}_4^{2-}\text{-A(S)}$ 和 $\text{PdCeO}_4^{2-}\text{-C(S)}$ 的活化能垒相对较低(78.3, 75.2 kJ/mol), 它们都含有一个四元环, 而活化能垒相对较高的 $\text{PdCeO}_4^{2-}\text{-B(S)}$ (87.9 kJ/mol)则为无环结构。所以, 团簇的结构会对甲烷 C-H 活化能垒产生影响。

同时, 在甲烷 C-H 活化过程中, 以 $\text{PdCeO}_4^{2-}\text{-C(S)}$ 的 Pd-O(T1)位点为例, Pd-C 键、O-H 键缩短(488, 243, 206 pm; 198, 155, 96 pm), 而 C-H 键先增长后缩短(111, 121, 107 pm)。所以, 甲烷活化的过渡态为 Ce(Pd), O, H, C 四中心结构(图 4a)。

团簇 $\text{PdCeO}_4^{2-}\text{-A(T)}$ 与 $\text{PdCeO}_4^{2-}\text{-B(S)}$ 一样, 均为无环结构。从图 3 中可以看到, 团簇 $\text{PdCeO}_4^{2-}\text{-A(T)}$ 与甲烷反应时存在 Ce-O(T1)和 Ce-O(B2)位点 2 条作用路径。加合物的能量均为正值(3.3, 4.5 kJ/mol), 即甲烷与团簇之间的相互作用较弱。其 C-H 活化能垒(82.5, 92.5 kJ/mol)与 $\text{PdCeO}_4^{2-}\text{-B(S)}$ 团簇相应位点上相差不大(87.9, 95.4 kJ/mol), 但是其产物能量(129.4, 285.8 kJ/mol)远高于 $\text{PdCeO}_4^{2-}\text{-B(S)}$ 团簇(-9.3, 57.5 kJ/mol)。故可认为, 甲烷在 $\text{PdCeO}_4^{2-}\text{-A(T)}$ 团簇上较难进行深度转化。

另一方面, 三重态团簇在活化 C-H 时, 以 Ce-O(T1)位点为例, C-H 键逐渐增长(110, 145, 108 pm), H-O 键逐渐缩短(212, 125, 96 pm)。此过程遵循氢摘除机理(图 4b), 最终由产物复合物(标记为 PC)转化为团簇-H(标记为 P) 和 CH_3 。

综上所述，具有四元环的团簇活化甲烷 C-H 能力比无环团簇强。自旋多重度也对团簇活化甲烷的能力存在影响，即单重态团簇活化甲烷 C-H 能力强与三重态团簇。



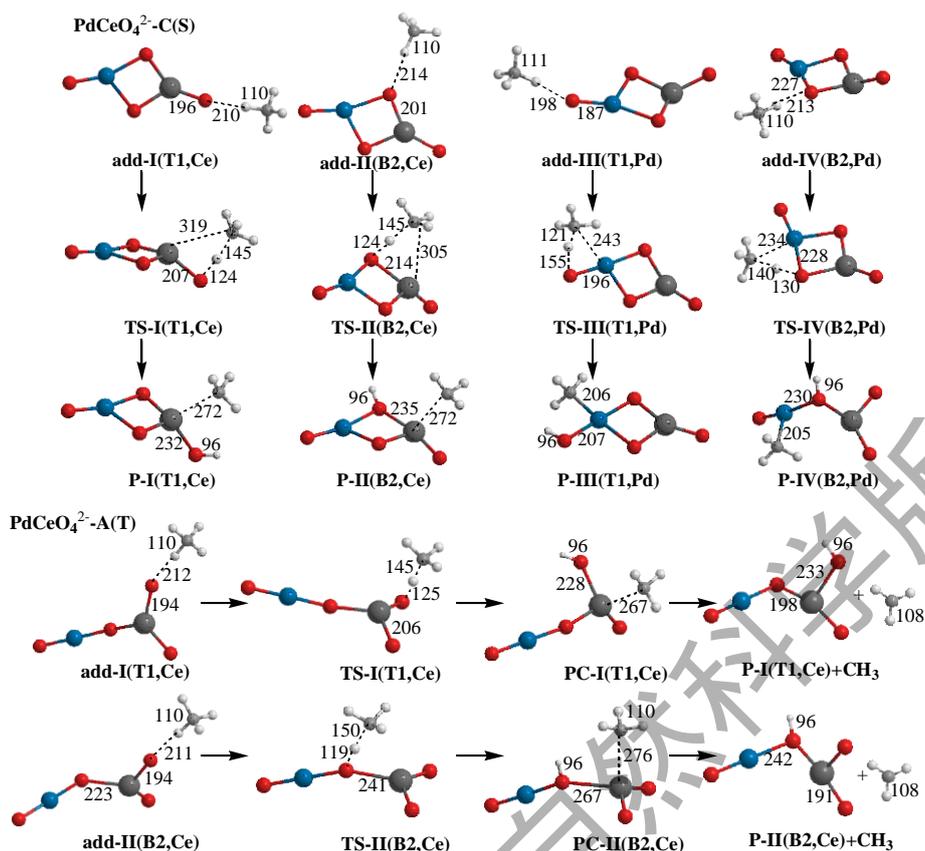


图 3 CH_4 在团簇 $\text{PdCeO}_4^{2-}\text{-X(S/T)}$ 上活化所涉加合物 add、过渡态 TS、产物复合物 PC 和产物 P 的结构(键长单位为 pm)及势能面(kJ/mol, 团簇+ CH_4 的能量为 0)

Fig. 3 Potential energy surface (kJ/mol, the energy of clusters+ CH_4 is 0) and optimized geometries (bond lengths in pm) of the product (P), product complex (PC), adduct (add) and transition state (TS) of CH_4 activation at $\text{PdCeO}_4^{2-}\text{-X(S/T)}$ clusters

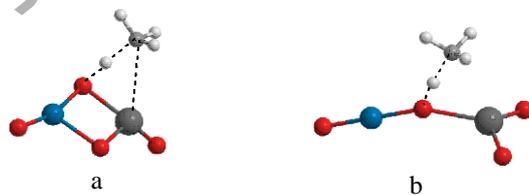


图 4 单重态与三重态团簇活化甲烷时过渡态的结构示意图

Fig. 4 A diagram of the structures of transition states of methane C-H activation at the clusters for both the singlet (a) and the triplet (b) states

2.2.2 $\text{PdCe}_2\text{O}_6^{2-}$ 团簇上甲烷 C-H 的活化

由图 5~7 可知, 甲烷在团簇 $\text{PdCe}_2\text{O}_6^{2-}\text{-X(S)}$ 上活化时, 其加合物的能量均为正值(2.9~23.9 kJ/mol), 说明团簇与甲烷间的作用依然很弱。对于甲烷在团簇上的活化能垒和产物能量而

言,首先,C-H 在团簇 $\text{PdCe}_2\text{O}_6^{2-}\text{-A(S)}$ 上活化时存在 Pd-O(B2)、Ce-O(T1)、Ce-O(B2)、Ce-O(B2')和 Ce-O(H3)位点 5 条作用路径,其活化能垒(产物能量)分别为 63.1(-99.5), 105.7(45.0), 93.1(42.1), 93.4(48.4), 117.9(89.4) kJ/mol,即 Pd-O(B2)位活化 C-H 能力更强。团簇 $\text{PdCe}_2\text{O}_6^{2-}\text{-B(S)}$ 上,甲烷 C-H 活化存在 Ce-O(T1)和 Ce-O(B2)位点 2 条作用途径,其活化能垒(产物能量)分别为 78.5(-12.5)和 83.3(-24.4) kJ/mol,可以看出,Ce-O(T1)活化能垒比 Ce-O(B2)位略低,但是 Ce-O(B2)位的产物能量较低,更容易促进甲烷进一步转化。团簇 $\text{PdCe}_2\text{O}_6^{2-}\text{-C(S)}$ 上,甲烷 C-H 活化存在 Pd-O(T1)、Ce-O(T1)和 Ce-O(B2)位点 3 条作用途径,其 C-H 活化能垒(产物能量)分别为 82.1(-139.5), 100.8(9.3), 82.1(5.6) kJ/mol,所以,Pd-O(T1)位点上 C-H 活化能垒和产物能量均较低,不仅活化甲烷的能力较强,而且甲烷在其上易发生深度转化。

由上述能量学分析可知,优势路径发生在 $\text{PdCe}_2\text{O}_6^{2-}\text{-A(S)}$ 的 Pd-O(B2)、 $\text{PdCe}_2\text{O}_6^{2-}\text{-B(S)}$ 的 Ce-O(T1)和 $\text{PdCe}_2\text{O}_6^{2-}\text{-C(S)}$ 的 Pd-O(T1)位点,其中 $\text{PdCe}_2\text{O}_6^{2-}\text{-A(S)}$ 的活化能垒最低(63.1 kJ/mol),该团簇中含有六元环,而活化能垒相对较高的 $\text{PdCe}_2\text{O}_6^{2-}\text{-B(S)}$ 和 $\text{PdCe}_2\text{O}_6^{2-}\text{-C(S)}$ (78.5, 82.1 kJ/mol)则为双四元环构型。因此,甲烷 C-H 活化能垒随团簇的结构而异,六元环活化甲烷 C-H 的能力强于四元环。

此外,甲烷在 $\text{PdCe}_2\text{O}_6^{2-}\text{-X(S)}$ 上活化依然遵循四中心加成机理。例如,在 $\text{PdCe}_2\text{O}_6^{2-}\text{-A(S)}$ 的 Pd-O(B2)位点上,O-H 键缩短(136, 96 pm),Pd-C 和 C-H 键先增长后缩短(228/233, 235, 215 pm 和 111, 133, 107 pm)。

当自旋多重度增大时,C-H 活化的反应能量学也随之改变。与 $\text{PdCe}_2\text{O}_6^{2-}\text{-A(S)}$ 相同, $\text{PdCe}_2\text{O}_6^{2-}\text{-A(T)}$ 团簇活化甲烷时,依然存在 5 条反应路径,其加合物能量(-23.8~8.7 kJ/mol)低于 $\text{PdCe}_2\text{O}_6^{2-}\text{-A(S)}$ 团簇(2.9~23.9 kJ/mol),但是对应的 C-H 活化能垒(产物能量)为 103.8~116.5 kJ/mol(43.4~78.3 kJ/mol),高于 $\text{PdCe}_2\text{O}_6^{2-}\text{-A(S)}$ 团簇上相应位点上的能量值,即三重态团簇活化甲烷 C-H 的能力弱于单重态团簇。团簇 $\text{PdCe}_2\text{O}_6^{2-}\text{-B(T)}$ 上,存在 Ce-O(T1)和 Ce-O(B2)位点 2 条作用路径,其甲烷活化时的加合物能量(-52.7, -53.0 kJ/mol)、活化能垒(40.8, 38.4 kJ/mol)和产物复合物能量(-57.8, -51.4 kJ/mol)均低于单重态团簇相应位点的能量,但是其最终产物能量(96.0, 137.0 kJ/mol)高于 $\text{PdCe}_2\text{O}_6^{2-}\text{-B(S)}$ 团簇。这可能与团簇的自旋密度有关,相较于其他三重态团簇, $\text{PdCe}_2\text{O}_6^{2-}\text{-B(T)}$ 团簇中与 Pd 相邻的桥氧原子没有自旋密度分布,该桥氧原子的自旋布居数几乎为 0, Yumura^[31]发现自旋密度分布的不同可以改变团簇中原子之间的相互作用。我们还使用 Multiwfn 程序通过 LOBA 方法计算了不同团簇

上各原子的氧化态，发现团簇 $\text{PdCe}_2\text{O}_6^{2-}\text{-B(T)}$ 上的 Pd 原子为+1 价，与 Pd 相邻的端氧的化合价为-1，Ce 和其他氧原子化合价分别为+4 和-2，而其余团簇上相应的 Pd、Ce、O 原子的化合价均为+2、+4、-2。团簇 $\text{PdCe}_2\text{O}_6^{2-}\text{-B(T)}$ 的 Pd 和 O 原子化合价的变化，导致其活化甲烷 C-H 的能垒降低。且文献^[15]也表明，掺杂金属离子化合价越低，越有利于甲烷的活化。

$\text{PdCe}_2\text{O}_6^{2-}\text{-C(T)}$ 团簇上也存在 Ce-O(T1)和 Ce-O(B2)位点 2 条作用路径，其甲烷活化时的加合物能量(19.5, 84.9 kJ/mol)、活化能垒(167.1, 164.5 kJ/mol)、产物复合物能量(69.3, 63.0 kJ/mol)和产物能量(92.5, 79.7 kJ/mol)均高于单重态团簇，即 $\text{PdCe}_2\text{O}_6^{2-}\text{-C(T)}$ 团簇促进甲烷 C-H 进一步转化的能力较弱。

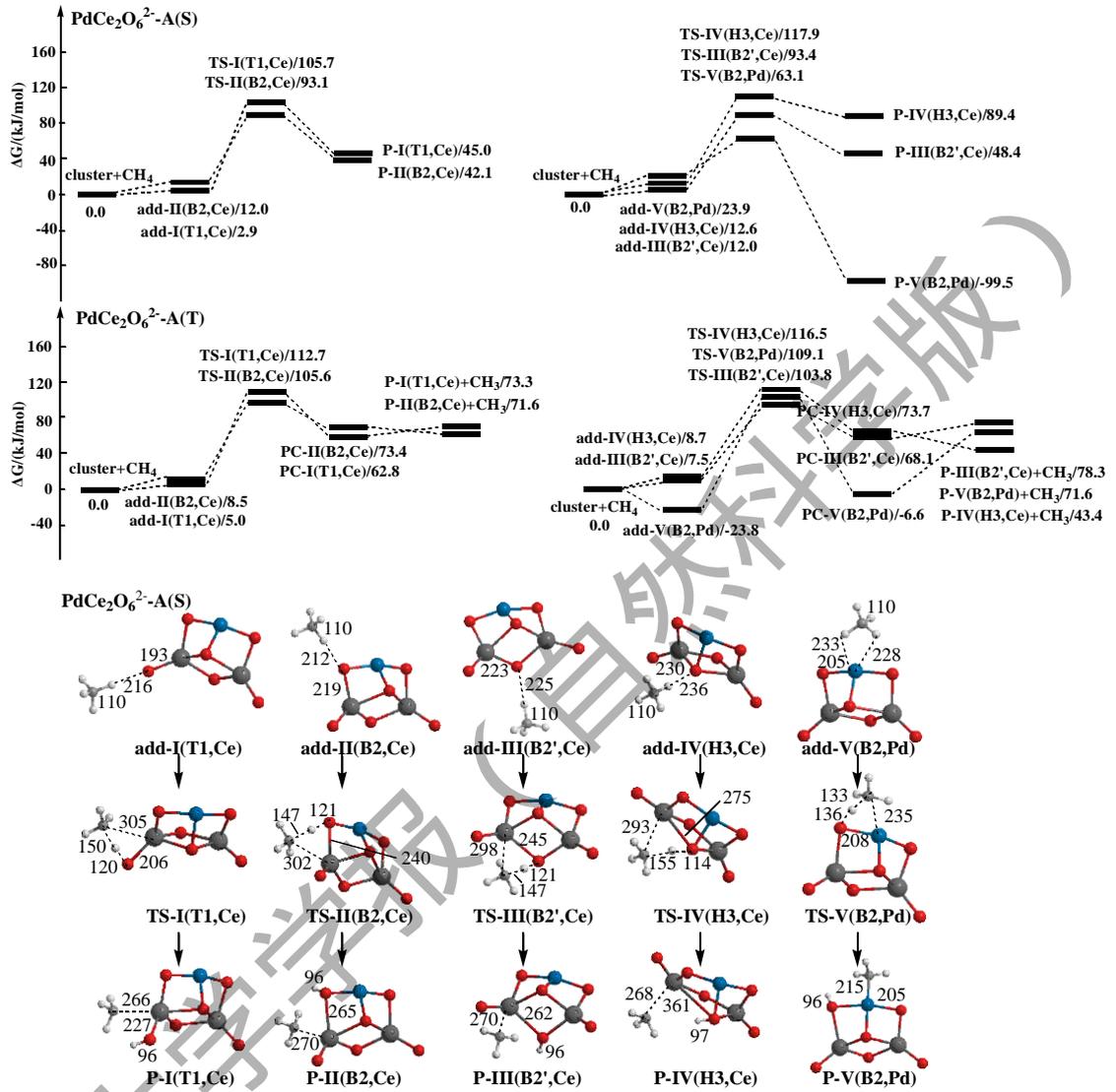
与 $\text{PdCeO}_4^{2-}\text{-X(T)}$ 团簇一样， $\text{PdCe}_2\text{O}_6^{2-}\text{-X(T)}$ 团簇活化 C-H 时也遵循氢摘除机理。例如，在 $\text{PdCe}_2\text{O}_6^{2-}\text{-B(T)}$ 团簇 Ce-O(T1)位点，H-O 键逐渐缩短(225, 120, 96 pm)，C-H 键先增长后缩短(110, 150, 108 pm)。最终产物会演变为 CH_3 和团簇-H。

综上所述，我们认为总体上，单重态团簇活化 C-H 的能力强于三重态团簇。所以，对于单重态团簇而言，随着团簇的增大，甲烷活化最优路径分别为 $\text{PdCeO}_4^{2-}\text{-C(S)}$ 上 Pd-O(T1)、 $\text{PdCe}_2\text{O}_6^{2-}\text{-A(S)}$ 上 Pd-O(B2)位点，活化能垒由 75.2 降低到 63.1 kJ/mol，故活化甲烷 C-H 的能力随团簇增大而提高^[32]，团簇活化甲烷 C-H 的能力为：六元环 > 四元环 > 无环团簇。而且，优势反应路径均发生在团簇的 Pd-O 位点，故而，Pd-O 位点活化 C-H 的能力强于 Ce-O 位点。

Pd 掺杂 CeO_2 团簇活化甲烷的氧位没有表现出明显的规律，如团簇 $\text{PdCeO}_4^{2-}\text{-C(S)}$ 的 Ce-O(T1)和 Ce-O(B2)位点上 C-H 活化能垒分别为 66.2, 76.4 kJ/mol，即端位氧比桥位氧活化 C-H 的能力略强；而团簇 $\text{PdCe}_2\text{O}_6^{2-}\text{-C(S)}$ 的 Ce-O(T1)和 Ce-O(B2)位点上 C-H 活化能垒分别为 100.8 和 102.4 kJ/mol，故桥位氧比端位氧活化 C-H 的能力略强，而未掺杂团簇的不同氧位活化 C-H 能力却有较大差异^[24]。亦即 Pd 的引入会使氧位活化 C-H 的差异缩小，甚至趋势反转。

Pd 掺杂团簇活化甲烷 C-H 的最优活化路径发生在 $\text{PdCe}_2\text{O}_6^{2-}\text{-A(S)}$ 团簇上 Pd-O(B2)位点，且仅需克服 63.1 kJ/mol 的能垒，本课题组之前发表的论文表明未掺杂团簇活化甲烷的能垒为 82.8~165.7 kJ/mol^[23]，明显高于掺杂团簇。故 Pd 的掺杂显著增强了 CeO_2 活化甲烷的能力，这与文献所报道的研究结果^[15]是吻合的，在 $\text{PdO/Pd}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ 、 $\text{Pd}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ 、 PdO/CeO_2 以及 CeO_2 催化剂上测试 CH_4 氧化的活性发现，Pd 掺杂增强了 CeO_2 氧化甲烷的能力，其中

$\text{Pd}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ 催化剂的活性最好。



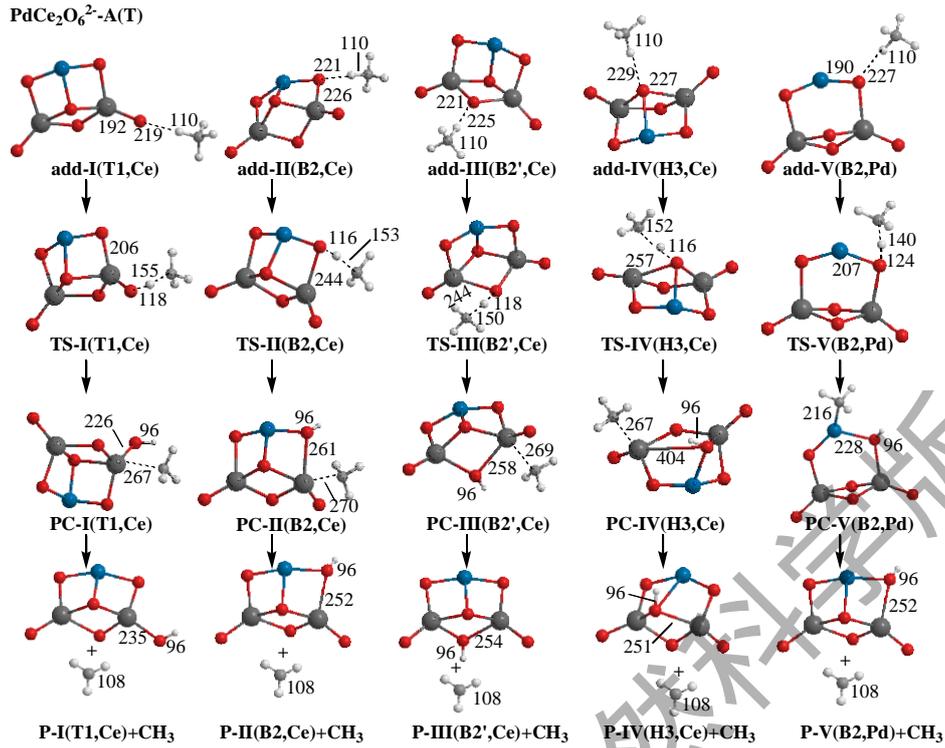
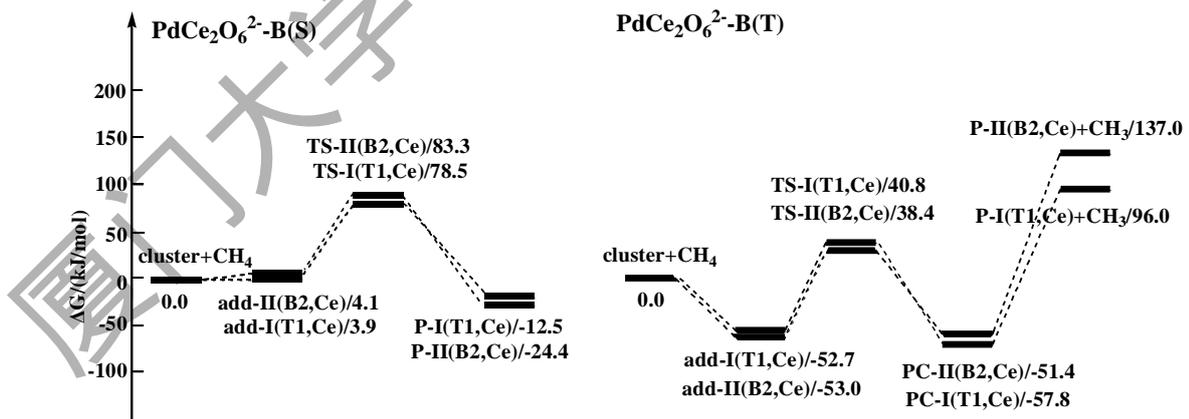


图 5 CH_4 在团簇 $\text{PdCe}_2\text{O}_6^{2-}\text{-A(S/T)}$ 上活化所涉加合物 add、过渡态 TS、产物复合物 PC 和产物 P 的结构(键长单位为 pm)及势能面(kJ/mol, 团簇+ CH_4 的能量为 0)

Fig. 5 Potential energy surfaces (kJ/mol, the energy of clusters+ CH_4 is 0) and optimized geometries (bond lengths in pm) of the product (P), product complex (PC), adduct (add) and transition state (TS) of CH_4 activation at $\text{PdCe}_2\text{O}_6^{2-}\text{-A(S/T)}$ clusters



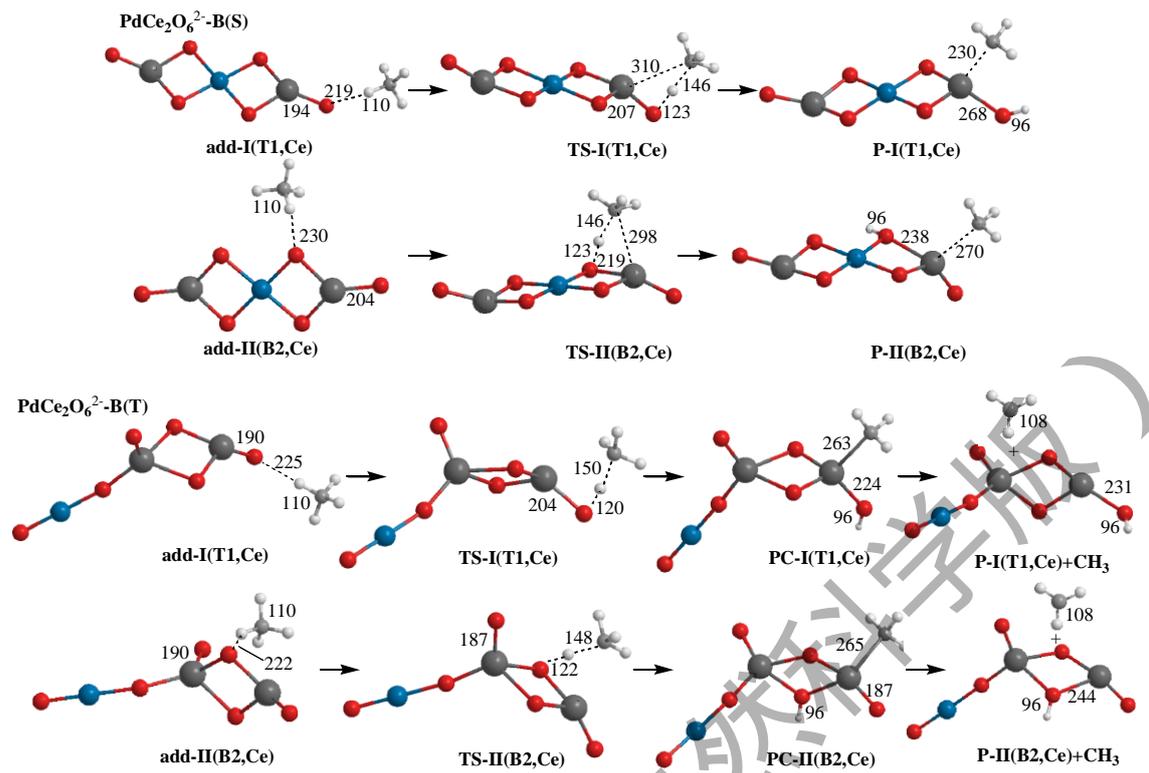
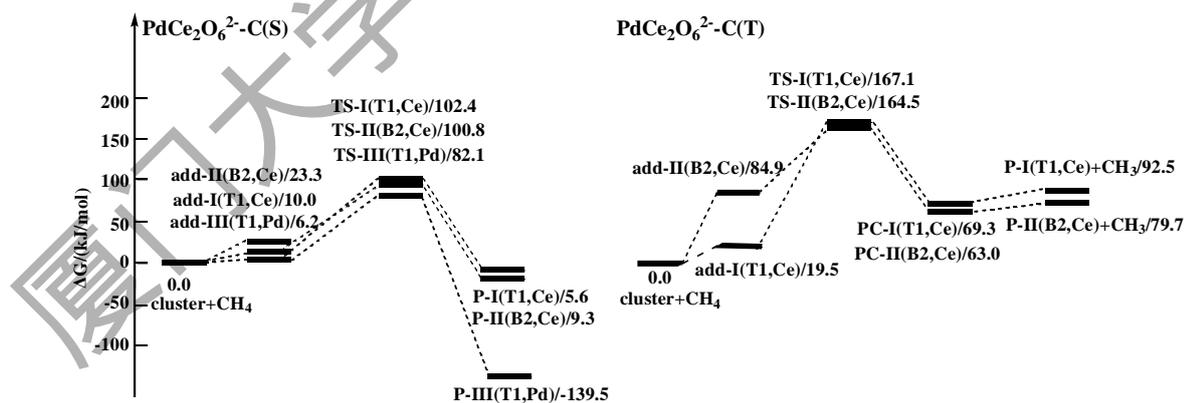


图 6 CH_4 在团簇 $\text{PdCe}_2\text{O}_6^{2-}\text{-B(S/T)}$ 上活化所涉及加合物 add、过渡态 TS、产物复合物 PC 和产物 P 的结构(键长单位为 pm)和势能面(kJ/mol, 团簇+ CH_4 的能量为 0)

Fig. 6 Potential energy surfaces (kJ/mol, the energy of clusters+ CH_4 is 0) and optimized geometries (bond lengths in pm) of the product (P), product complex (PC), adduct (add), and transition state (TS) of CH_4 activation at $\text{PdCe}_2\text{O}_6^{2-}\text{-B(S/T)}$ cluster



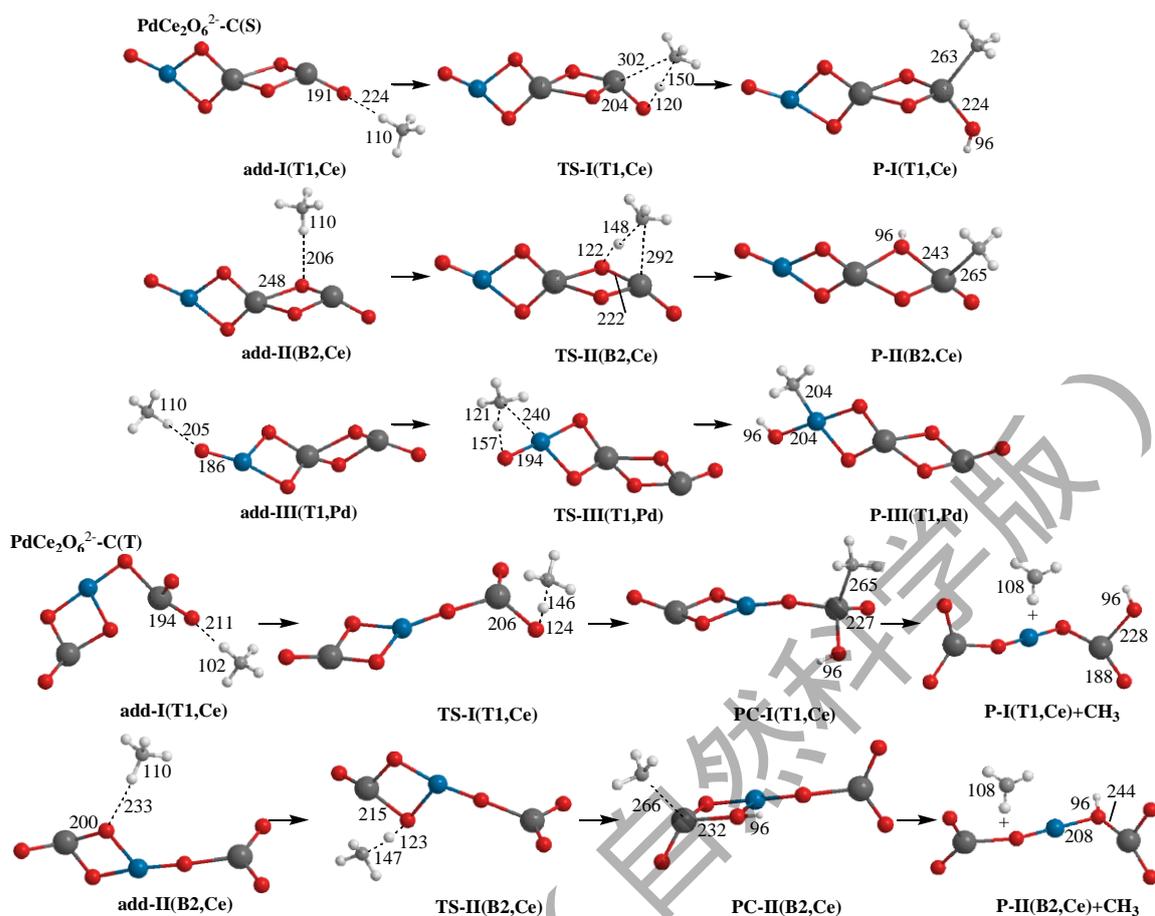


图 7 CH_4 在团簇 $\text{PdCe}_2\text{O}_6^{2-}\text{-C(S/T)}$ 上活化所涉加合物 add、过渡态 TS、产物复合物 PC 和产物 P 的结构(键长单位为 pm)和势能面(kJ/mol, 团簇+ CH_4 的能量为 0)

Fig. 7 Potential energy surfaces (kJ/mol, the energy of clusters+ CH_4 is 0) and optimized geometries (bond lengths in pm) of the product (P), product complex (PC), adduct (add), and transition state (TS) of CH_4 activation at $\text{PdCe}_2\text{O}_6^{2-}\text{-C(S/T)}$ clusters.

2.3 团簇对甲烷 C-H 活化的作用机制

2.3.1 前线轨道分析

表 1 列出了甲烷和掺杂团簇的前线轨道能量。文献^[33]表明, $|\text{HOMO-LUMO}|$ (the highest occupied molecular orbital, HOMO; the lowest unoccupied molecular orbital, LUMO) 能量间隙值越大意味着分子的稳定性越高, 在化学反应中的反应性越低。团簇 $\text{PdCeO}_4^{2-}\text{-A(S)}$ 、 $\text{PdCeO}_4^{2-}\text{-B(S)}$ 、 $\text{PdCeO}_4^{2-}\text{-C(S)}$ 的 $|\text{HOMO-LUMO}|$ 值分别为 2.23, 2.02, 1.50 eV, 故 $\text{PdCeO}_4^{2-}\text{-C(S)}$ 较活泼, 活化甲烷的能力更强。然而, 当自旋密度增大时, 团簇的活性降低, 比如, $\text{PdCeO}_4^{2-}\text{-A(T)}$ 的 SOMO (singly occupied molecular orbital) 轨道能量 (5.21 eV) 较高, 与甲烷的

前线轨道能量相差较大, 较难与甲烷发生电子转移。同样地, 根据 $\text{PdCe}_2\text{O}_6^{2-}\text{-X(S)}$ 团簇的 $|\text{HOMO-LUMO}|$ 值可知, 团簇 $\text{PdCe}_2\text{O}_6^{2-}\text{-B(S)}$ 活性较高。而且, 单重态团簇的活性普遍高于三重态, 与上述反应能量学分析结果一致。

另一方面, 由表 1 可知, 掺杂团簇 $\text{PdCeO}_4^{2-}\text{-X(S)}$ 和 $\text{PdCe}_2\text{O}_6^{2-}\text{-X(S)}$ 的 HOMO 能量(2.59, 2.80, 3.70, 2.01, 2.70, 2.31 eV)与甲烷 LUMO 能量(1.31 eV)差值分别为 1.28, 1.49, 2.39, 0.70, 1.39, 1.00 eV; 而掺杂团簇的 LUMO 能量(4.82, 4.82, 5.20, 4.33, 3.93, 4.65 eV)与甲烷 HOMO 能量(-10.78 eV)差值分别为 15.60, 15.60, 15.98, 15.11, 14.71, 15.43 eV, 因此, 按能量相近原则, 掺杂团簇 HOMO 与甲烷 LUMO 作用相对有利, 即电子由团簇流向甲烷(亲核加成)。同样地, 团簇 $\text{PdCeO}_4^{2-}\text{-X(T)}$ 和 $\text{PdCe}_2\text{O}_6^{2-}\text{-X(T)}$ 的 SOMO 能量(5.21, 4.28, 4.22, 3.42 eV)与甲烷 LUMO 能量(1.31 eV)相近, 电子由团簇流向甲烷。

表 1 团簇 $\text{PdCeO}_4^{2-}/\text{PdCe}_2\text{O}_6^{2-}\text{-X(S/T)}$ 和 CH_4 的前线轨道能量(eV)

Tab. 1 The frontier orbital energies of $\text{PdCeO}_4^{2-}/\text{PdCe}_2\text{O}_6^{2-}\text{-X(S/T)}$ clusters and CH_4 (eV)

团簇	HOMO/SOMO	LUMO/SOMO	$ \text{HOMO-LUMO} $
$\text{PdCeO}_4^{2-}\text{-A(S)}$	2.59	4.82	2.23
$\text{PdCeO}_4^{2-}\text{-B(S)}$	2.80	4.82	2.02
$\text{PdCeO}_4^{2-}\text{-C(S)}$	3.70	5.20	1.50
$\text{PdCe}_2\text{O}_6^{2-}\text{-A(S)}$	2.01	4.33	2.32
$\text{PdCe}_2\text{O}_6^{2-}\text{-B(S)}$	2.31	4.65	2.34
$\text{PdCe}_2\text{O}_6^{2-}\text{-C(S)}$	2.70	3.93	1.23
$\text{PdCeO}_4^{2-}\text{-A(T)}$	5.21	5.21	-
$\text{PdCe}_2\text{O}_6^{2-}\text{-A(T)}$	4.28	4.28	-
$\text{PdCe}_2\text{O}_6^{2-}\text{-B(T)}$	4.22	4.22	-
$\text{PdCe}_2\text{O}_6^{2-}\text{-C(T)}$	3.42	3.42	-
CH_4	-10.78	1.31	12.09

2.3.2 电荷分布分析

为了进一步了解甲烷 C-H 在 Pd-Ce-O 团簇上活化的本质, 分析了过渡态 TS 中团簇、 CH_4 物种、与 CH_4 作用的 Ce(Pd)和 O 原子位点的 NBO 电荷分布。

以团簇 $\text{PdCeO}_4^{2-}\text{-A(S)}$ 为例分析甲烷活化过程中电子流向。由表 2 可知, 过渡态中团簇碎片电荷为 -1.861 e, 相对于反应前的电荷(-2 e), 团簇碎片失去的电子数为 0.139 e, 而过渡态中 CH_4 碎片电荷为 0.139 e, 说明电子是由团簇流向 CH_4 , 与前述的前线轨道分析所得出的有关电子转移方向的认识一致。同样地, 在三重态团簇上也存在这一电子转移趋势。

然而, 掺杂团簇-甲烷间的净电荷转移量与甲烷 C-H 活化的难易却并不一定存在顺变关

系。由表 3 可知, $\text{PdCe}_2\text{O}_6^{2-}\text{-A(S)}$ 的 Ce-O 位点活化甲烷 C-H 的 T1, B2, B2', H3 途径, TS 中团簇-甲烷间的电荷转移值分别是 0.260, 0.255, 0.248, 0.244 e, 对应的甲烷 C-H 活化能垒分别为 105.7, 93.1, 93.4, 117.9 kJ/mol, 电荷转移最大(0.260 e)的 T1 途径的 C-H 活化能垒(105.7 kJ/mol)却并非最低; 而该团簇的 Pd-O(B2)位点作用途径, TS 中团簇-甲烷间的电荷转移值很小(0.044 e), 其对应的甲烷 C-H 活化能垒(63.1 kJ/mol)却比该团簇的其他途径要低。但是, 如果考虑团簇的作用位点 Ce(Pd) 和 O 对活化 C-H 的影响, 可以发现, Ce(Pd)位点的电荷正值越小, 或 O 位点的电荷负值越大, 甲烷 C-H 活化能垒越低。如团簇 $\text{PdCe}_2\text{O}_6^{2-}\text{-A(S)}$ 的 Pd-O(B2)位点作用途径, 其 Pd 位点的电荷正值小于其他途径, 故而甲烷 C-H 活化自由能最低。所以, 团簇的作用位点对甲烷 C-H 的活化也有较大的影响, 团簇 O 位点的电荷负值越大, 或 Ce 位点的电荷正值越小, 其活化甲烷 C-H 的能力越强。

表 2 团簇 $\text{PdCeO}_4^{2-}\text{-X(S/T)}$ 活化甲烷所涉过渡态 TS 中团簇、 CH_4 物种、与 CH_4 作用的 Ce(Pd)和 O 位点的 NBO 电荷分布

Tab. 2 The NBO charge population analysis upon the clusters and CH_4 species in TS and the Ce(Pd) and O sites interacted with CH_4 at the $\text{PdCeO}_4^{2-}\text{-X(S/T)}$ clusters.

团簇	C-H 活化路径	<i>q/e</i>			
		Ce/Pd (团簇)	O (团簇)	团簇 (TS)	CH_4 (TS)
$\text{PdCeO}_4^{2-}\text{-A(S)}$	I (B2, Pd)	0.401	-1.119	-1.861	-0.139
	I (T1, Ce)	2.465	-1.313	-1.739	-0.261
$\text{PdCeO}_4^{2-}\text{-B(S)}$	II (B2, Ce)	2.465	-1.283	-1.751	-0.249
	III (T1, Pd)	0.376	-0.932	-1.878	-0.122
	IV (B2, Pd)	0.376	-1.283	-1.878	-0.122
	I (T1, Ce)	2.329	-1.308	-1.727	-0.273
$\text{PdCeO}_4^{2-}\text{-C(S)}$	II (B2, Ce)	2.329	-1.292	-1.742	-0.258
	III (T1, Pd)	0.573	-1.059	-1.913	-0.087
	IV (B2, Pd)	0.573	-1.292	-1.918	-0.082
	I (T1, Ce)	1.722	-1.053	-1.787	-0.213
$\text{PdCeO}_4^{2-}\text{-A(T)}$	II (B2, Ce)	1.690	-1.047	-1.814	-0.186

表 3 团簇 $\text{PdCe}_2\text{O}_6^{2-}\text{-X(S/T)}$ 活化甲烷所涉过渡态 TS 中团簇、 CH_4 物种、与 CH_4 作用的 Ce(Pd)和 O 位点的 NBO 电荷分布

Tab. 3 The NBO charge population analysis upon the clusters and CH_4 species in TS and the Ce(Pd) and O sites

interacted with CH₄ at the clusters PdCe₂O₆²⁻-X(S/T)clusters.

团簇	C-H 活化路径	q/e			
		Ce/Pd (团簇)	O (团簇)	团簇 (TS)	CH ₄ (TS)
PdCe ₂ O ₆ ²⁻ -A(S)	I (T1, Ce)	2.517	-1.264	-1.740	-0.260
	II (B2, Ce)	2.517	-1.283	-1.745	-0.255
	III(B2', Ce)	2.517	-1.468	-1.752	-0.248
	IV(H3, Ce)	2.517	-1.216	-1.756	-0.244
	V (B2, Pd)	0.746	-1.283	-1.956	-0.044
PdCe ₂ O ₆ ²⁻ -B(S)	I (T1, Ce)	2.341	-1.281	-1.732	-0.268
	II (B2, Ce)	2.341	-1.221	-1.751	-0.249
PdCe ₂ O ₆ ²⁻ -C(S)	I (T1, Ce)	2.386	-1.242	-1.735	-0.265
	II (B2, Ce)	2.386	-1.423	-1.745	-0.255
	III(T1, Pd)	0.628	-1.007	-1.944	0.056
PdCe ₂ O ₆ ²⁻ -A (T)	I (T1, Ce)	1.659	-0.967	-1.806	-0.194
	II (B2, Ce)	1.644	-1.031	-1.846	-0.154
	III(B2', Ce)	1.648	-1.094	-1.832	-0.168
	IV(H3, Ce)	1.644	-1.031	-1.847	-0.1533
	V (B2, Pd)	0.472	-0.961	-1.896	-0.104
PdCe ₂ O ₆ ²⁻ -B (T)	I (T1, Ce)	1.666	-0.966	-1.795	-0.205
	II (B2, Ce)	1.654	-0.959	-1.831	-0.169
PdCe ₂ O ₆ ²⁻ -C(T)	I (T1, Ce)	1.656	-1.022	-1.798	-0.202
	II (B2, Ce)	1.560	-0.972	-1.825	-0.175

3 结 论

本文对团簇 PdCeO₄²⁻/PdCe₂O₆²⁻-X(S/T)的结构和其对甲烷 C-H 活化的本质进行了计算研究。结果表明：自旋多重度对团簇的结构和能量均有影响。PdCeO₄²⁻-X(S)和 PdCe₂O₆²⁻-X(S)各存在三种稳定结构；而 PdCeO₄²⁻-X(T)和 PdCe₂O₆²⁻-X(T)各存在一种和三种稳定结构。且单重态掺杂团簇活化甲烷 C-H 的能力普遍强于三重态，其中优势路径发生在 PdCe₂O₆²⁻-A(S)的 Pd-O(B2)位点，甲烷 C-H 活化能垒仅为 63.1 kJ/mol。单重态团簇活化甲烷时遵循四中心加成机理，而三重态团簇活化甲烷时遵循氢摘除机理。此外，电荷布居和前线轨道分析表明，Pd 掺杂 CeO₂ 团簇活化甲烷 C-H 时电子由团簇流向甲烷。

参考文献:

- [1] BLANKSBY S J, ELLISON G B. Bond dissociation energies of organic molecules[J]. Accounts of Chemical Research, 2003, 36(4): 255-263.
- [2] CRABTREE R H. Aspects of methane chemistry[J]. Chemical Reviews, 1995, 95(4): 987-1007.
- [3] CARGNELLO M, JAEN J J D, GARRIDO J C H, et al. Exceptional activity for methane combustion over modular Pd@CeO₂ subunits on functionalized Al₂O₃[J]. Science, 2012, 337(6095): 713-717.

- [4] ZHENG T T, HE J J, ZHAO Y K, et al. Precious metal-support interaction in automotive exhaust catalysts[J]. *Journal of Rare Earths*, 2014, 32(2): 97-107.
- [5] JEN H W, GRAHAM G W, CHUN W, et al. Characterization of model automotive exhaust catalysts: Pd on ceria and ceria-zirconia supports[J]. *Catal Today*, 1999, 50(2): 309-328.
- [6] YAO H C, YAO Y F Y. Ceria in automotive exhaust catalysts .1. oxygen storage[J]. *J Catal*, 1984, 86(2): 254-265.
- [7] LI G N, LI L, JIANG D. Facile synthesis of highly active mesoporous PdCeO_x solid solution for low-temperature CO oxidation[J]. *J Phys Chem C*, 2015, 119(22): 12502-12507.
- [8] PRIOLKAR K R, BERA P, SARODE P R, et al. Formation of Ce_{1-x}Pd_xO_{2-δ} solid solution in combustion-synthesized Pd/CeO₂ catalyst: XRD, XPS, and EXAFS investigation[J]. *Chem Mater*, 2002, 14(5): 2120-2128.
- [9] BERA P, PATIL K C, JAYARAM V, et al. Ionic dispersion of Pt and Pd on CeO₂ by combustion method: Effect of metal-ceria interaction on catalytic activities for NO reduction and CO and hydrocarbon oxidation[J]. *J Catal*, 2000, 196(2): 293-301.
- [10] BORONIN A I, SLAVINSKAYA E M, DANILOVA I G, et al. Investigation of palladium interaction with cerium oxide and its state in catalysts for low-temperature CO oxidation[J]. *Catal Today*, 2009, 144(3-4): 201-211.
- [11] TROVARELLI A. Catalytic properties of ceria and CeO₂-containing materials[J]. *Catalysis Reviews-Science and Engineering*, 1996, 38(4): 439-520.
- [12] ABU MANSOR M R, ABBOOD M M, MOHAMAD T I. The influence of varying hydrogen-methane-diesel mixture ratio on the combustion characteristics and emissions of a direct injection diesel engine[J]. *Fuel*, 2017, 190: 281-291.
- [13] SHARMA S, GHOSHAL S K. Hydrogen the future transportation fuel: from production to applications[J]. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2015, 43: 1151-1158.
- [14] LIU J, LIU B, FANG Y, et al. Preparation, characterization and origin of highly active and thermally stable Pd-Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ catalysts via sol-evaporation induced self-assembly method[J]. *Environ Sci Technol*, 2014, 48(20): 12403-12410.
- [15] MENG L, LIN J J, PU Z Y, et al. Identification of active sites for CO and CH₄ oxidation over PdO/Ce_{1-x}Pd_xO_{2-δ} catalysts[J]. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2012, 119: 117-122.
- [16] SENFTLE T P, VAN DUIN A C T, JANIK M J. Role of site stability in methane activation on Pd_xCe_{1-x}O_δ surfaces[J]. *ACS Catal*, 2015, 5(10): 6187-6199.
- [17] SENFTLE T P, VAN DUIN A C T, JANIK M J. Methane activation at the Pd/CeO₂ interface[J]. *ACS Catal*, 2017, 7(1): 327-332.
- [18] 罗孟飞, 伍燕妮, 肖小燕, 等. 焙烧温度对 PdO-CeO₂ 催化剂 CH₄ 氧化活性的影响[J]. *浙江师范大学学报(自然科学版)*, 2010, 33(04): 377-381.
- [19] COLUSSI S, GAYEN A, FARNESI CAMELLONE M, et al. Nanofaceted Pd-O sites in Pd-Ce surface superstructures: enhanced activity in catalytic combustion of methane[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2009, 48(45): 8481-8484.
- [20] MAYERNICK A D, JANIK M J. Methane oxidation on Pd-Ceria: A DFT study of the mechanism over Pd_xCe_{1-x}O₂, Pd, and PdO[J]. *J Catal*, 2011, 278(1): 16-25.
- [21] CARGNELLO M, JAEN J J D, GARRIDO J C H, et al. Exceptional Activity for Methane Combustion over Modular Pd@CeO₂ Subunits on Functionalized Al₂O₃[J]. *Science*, 2012, 337(6095): 713-717.
- [22] ZUO Y, HUANG X, LI L, et al. An ultra-stable nanosized Ce_{0.9}Fe_{0.1}O₂ solid solution with an excellent catalytic performance towards CH₄ oxidation[J]. *J Mater Chem A*, 2013, 1(2): 374-380.
- [23] 陈蓉芳, 夏文生, 万惠霖. 中性团簇(CeO₂)_m(m=1~3)活化甲烷 C-H 的密度泛函理论计算[J]. *高等学校化学学报*, 2015, 09: 1743-1751.

- [24] FRISCH M J, TRUCKS G W, SCHLEGEL H B, et al. Gaussian 09, Revision D01[CP] Wallingford CT: Gaussian, Inc, 2013.
- [25] BECKE A D. Density-functional thermochemistry .3. The role of exact exchange[J]. J Chem Phys, 1993, 98(7): 5648-5652.
- [26] LEE C T, YANG W T, PARR R G. Development of the colle-salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron-density[J]. Physical Review B, 1988, 37(2): 785-789.
- [27] CAO X Y, DOLG M. Valence basis sets for relativistic energy-consistent small-core lanthanide pseudopotentials[J]. J Chem Phys, 2001, 115(16): 7348-7355.
- [28] DOLG M, STOLL H, PREUSS H. Energy-adjusted abinitio pseudopotentials for the rare-earth elements[J]. J Chem Phys, 1989, 90(3): 1730-1734.
- [29] SCHAFER A, HUBER C, AHLRICHS R. Fully optimized contracted gaussian-basis sets of triple zeta valence quality for atoms Li to Kr[J]. J Chem Phys, 1994, 100(8): 5829-5835.
- [30] LU T, CHEN F. Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer[J]. Journal of Computational Chemistry, 2012, 33(5): 580-592.
- [31] YUMURA T, AWANO T, KOBAYASHI H, et al. Platinum clusters on vacancy-type defects of nanometer-sized graphene patches[J]. Molecules, 2012, 17(7): 7941-7960.
- [32] WU X-N, ZHAO Y-X, XUE W, et al. Active sites of stoichiometric cerium oxide cations ($Ce_mO_{2m}^+$) probed by reactions with carbon monoxide and small hydrocarbon molecules[J]. Phys Chem Chem Phys, 2010, 12(16): 3984-3997.
- [33] ROCHA M, DI SANTO A, MARCELO ARIAS J, et al. *Ab-initio* and DFT calculations on molecular structure, NBO, HOMO-LUMO study and a new vibrational analysis of 4-(dimethylamino) benzaldehyde[J]. Spectrochimica Acta Part a:Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2015, 136: 635-643.

Density Functional Theory Study on the C—H Bond Activation of Methane by Pd Doped CeO₂

LI Qianqian, CHEN Rongfang, XIA Wensheng*, WAN Huilin

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University,
Xiamen 361005, China)

Abstract: The importance of the close interaction between Pd and CeO₂ has been stressed for many oxidation reactions, while the nature of the active sites in Pd-CeO₂ remains to be identified. In this work, we employed the density functional theory (DFT) method to investigate the activation of C-H of CH₄ and its mechanism at the PdCeO₄²⁻/PdCe₂O₆²⁻-X(S/T) clusters at the UB3LYP/SDD+TZVP level. The results show that Pd doping enhances the ability of CeO₂ to

activate methane. Generally, the singlet clusters are superior to triplet clusters in activating C-H, and the configuration has a great influence on the reaction energy barriers. On the singlet clusters, the transition states consist of Ce(Pd), O, H, C atoms, following the four-center addition mechanism. The optimal energy barrier is 63.1 kJ/mol, which occurs on the Pd-O(B2) of PdCe₂O₆²⁻-A(S) cluster. The transition state of the triplet clusters is composed of C, O, and H atoms, which is consistent with the hydrogen removal mechanism. What's more, the charge population and frontier orbit analysis indicate that electrons flow from the cluster to methane when the C-H of methane is activated on the PdCeO₄²⁻/PdCe₂O₆²⁻-X(S/T) clusters.

Keywords: Pd-CeO₂; methane; density functional theory; mechanism

厦门大学学报 (自然科学版)