

您当前的位置：首页 > 新闻动态 > 科研动态

新闻动态

- 头条新闻
- 视频新闻
- 综合新闻
- 学术活动
- 科研动态
- 合作交流

友情链接

- 中国科学院
- 国家发改委
- 国家自然科学基金委
- 中国科学技术部
- 中国科普博览

山西煤化所在双金属串联催化剂亚纳米间距效应取得新进展

发布时间：2020-08-25 发布者：煤转化国家重点实验室 字体 < 大 中 小 >

催化是现代化工的基础。通过高效催化剂的设计能够显著降低能耗、控制产物选择性，实现绿色能源和化学产品的开发。将不同功能的金属组装成串联催化剂，实现多个反应一步串联，有望达到优化过程、节能转化的目的。然而，传统方法控制精度低，所构筑的串联催化剂结构复杂，不同金属组分间距离随机，产物选择性调控困难。

为揭示双金属串联催化的间距效应，山西煤化所覃勇研究员和张斌副研究员团队，利用模板辅助的原子层沉积方法设计出五夹层双金属催化剂，实现了双金属层间距在亚纳米尺度上的精准调控。以水合肼分解制氢和硝基苯加氢串联反应为探针反应，揭示了铂镍层的间距效应和水溶剂参与的活性氢传递对串联催化的促进机制。论文近日以“Distance Effect of Ni-Pt Dual Sites for Active Hydrogen Transfer in Tandem Reaction”为题在Cell旗下杂志“The Innovation”发表。

- 中国化工信息网
- 美国能源部
- 澳大利亚联邦科学与研究组织 (CSIRO)
- 山西省科学技术厅
- 洁净能源创新研究院

利用模板辅助的原子层沉积方法设计出 $\text{TiO}_2/\text{Pt}/x\text{TiO}_2/\text{Ni}/\text{TiO}_2$ 多孔五夹层催化剂（图1）。通过改变过渡层氧化物的厚度（或沉积循环数）可实现Ni和Pt层间距的精准控制。改变沉积物种可得 $\text{TiO}_2/\text{Ni}/\text{TiO}_2$ 和 $\text{TiO}_2/\text{Pt}/\text{TiO}_2$ 单金属催化剂及 $\text{TiO}_2/\text{Pt}|\text{Ni}/\text{TiO}_2$ 管套管催化剂。

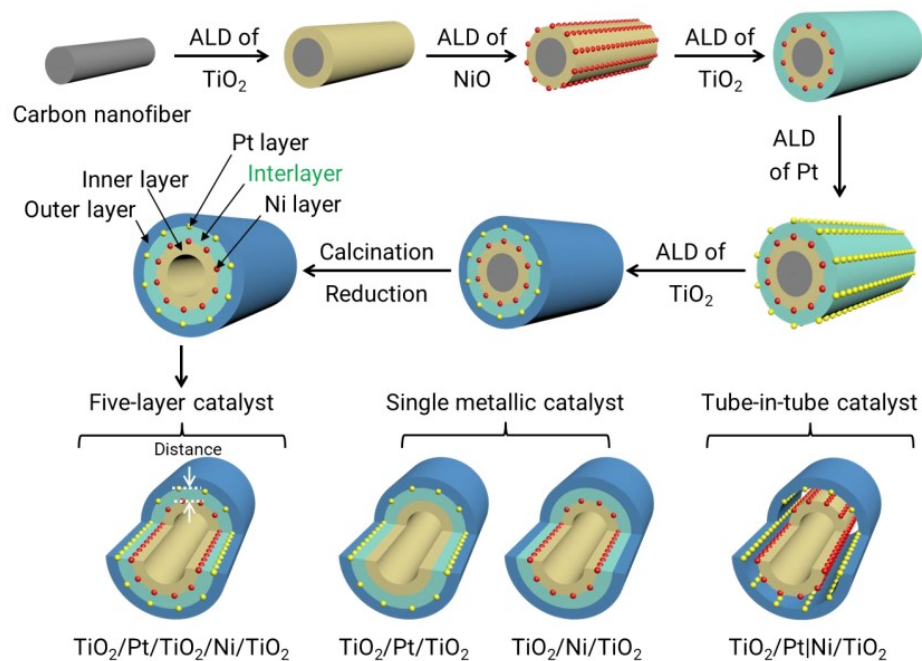


图1. 五夹层催化剂的结构设计示意图

正面（图2a, b, f）和聚焦离子束制备的截面样品（图2c, d）透射电镜证实了 $\text{TiO}_2/\text{Pt}/x\text{TiO}_2/\text{Ni}/\text{TiO}_2$ 催化剂的五夹层结构。由截面选区电子能量损失谱（EELS）分析结果可知，催化剂内层和外层的氧化钛中的钛为+4价，过渡层的钛主要为+3价（图2e）。而X射线吸收谱（XAFS）则进一步证实过渡层存在可实现Ni和Pt层的物理分离而不形成合金。进一步系列测试结果表明，过渡层距离不影响五夹层催化剂的晶型、比表面积和孔体积、金属负载量以及吸附氢气的的能力。总之，双金属层间距主要影响了过渡层氧化钛的结构，间距越小过渡层上氧化钛的还原度越高。

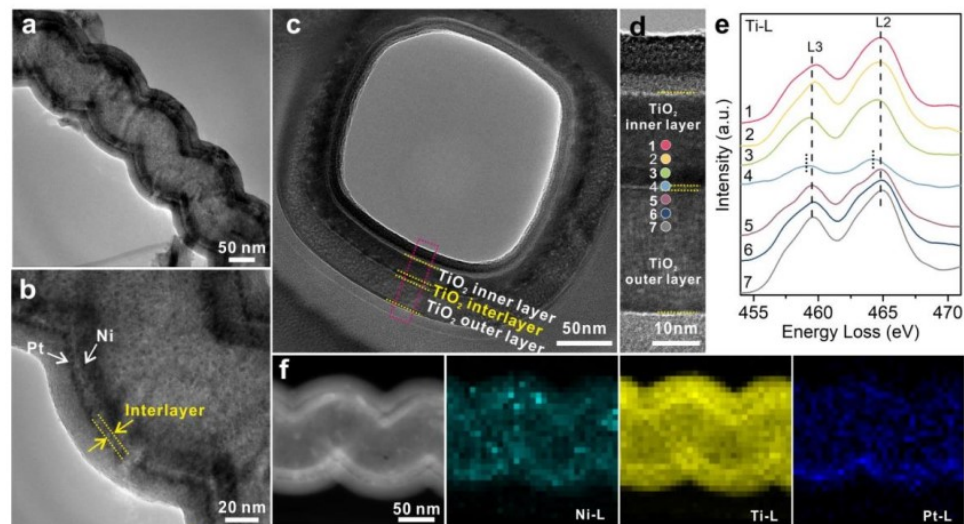
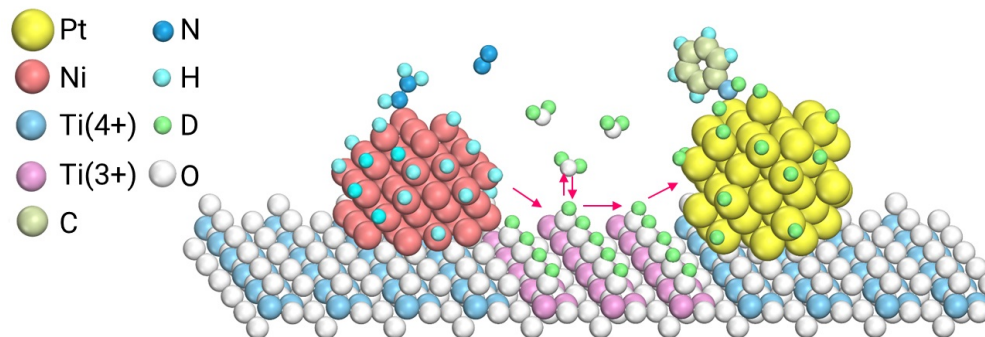


图2. 催化剂的结构表征： $\text{TiO}_2/\text{Pt}/50\text{TiO}_2/\text{Ni}/\text{TiO}_2$ 五夹层催化剂的透射电镜照片(a, b)； $\text{TiO}_2/\text{Pt}/10\text{TiO}_2/\text{Ni}/\text{TiO}_2$ 的截面透射电镜照片(c, d)及截面不同区域EELS谱(e)； $\text{TiO}_2/\text{Pt}/50\text{TiO}_2/\text{Ni}/\text{TiO}_2$ 的STEM及元素面扫图(f)

镍层仅能催化水合肼分解制氢，铂层则仅催化硝基苯加氢，以水相中水合肼分解制氢和硝基苯加氢串联反应作为探针反应来揭示串联催化的间距效应。与单金属、机械混合以及管套管等催化剂相比，五夹层催化剂显示出优异的串联活性。铂镍间距越小，串联性能越高。与其他 ZnO 和 Al_2O_3 相比，采用 TiO_2 为过渡层时催化剂能够促进活性氢的传递，具有更高的性能。重水同位素实验表明，水参与的过渡层上活性氢的传递为串联催化的决速步骤。间距越小，过渡层上活性氢物种传递的位点越多（低价的氧化钛和氧缺陷位点），更有利于促进氢原子的传递和提高串联催化效率（图3）。



Surface reactions for hydrogen transfer:

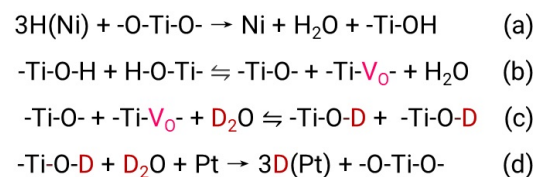


图3. 水参与的活性氢传递原理

该工作实现了不同活性位点间距在亚纳米尺度连续精准调控，系统揭示了不同活性位点的间距效应和活性氢传递机制。研究成果为揭示串联催化中的距离效应以及不同金属层间距和过渡层对中间体传递的机制提供理论基础。五夹层结构的催化剂具有普适性，有望进一步应用到各种多金属催化的串联催化体系。该工作得到了国家自然科学基金、国家杰出青年科学基金、中科院青年创新促进会、国家重点研发项目、山西省自然科学基金、上海光源的资助与支持。

原文链接: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2666675820300291>

(武慧斌/报道)