

当前位置: 首页 > 新闻 > 科技创新

## 科技创新

# 山西煤化所团队构筑超稳Co单原子实现配位场切换催化CO<sub>2</sub>加氢

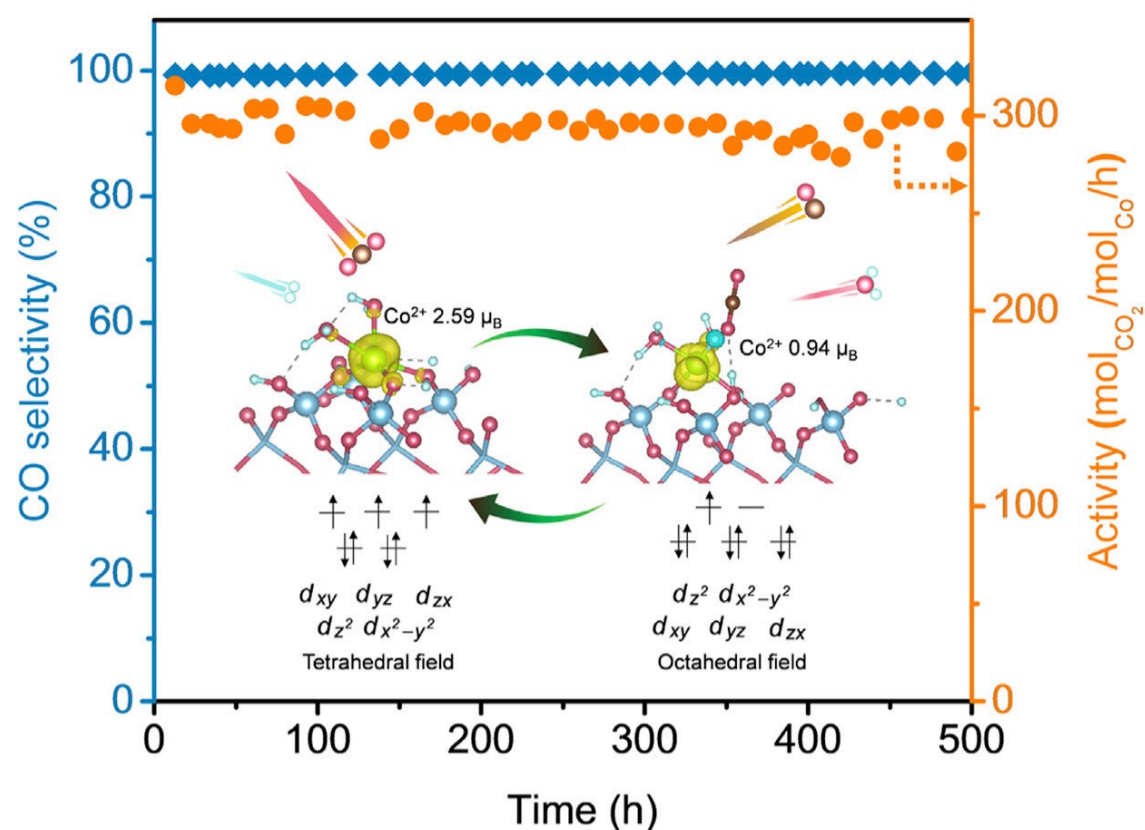
发布时间: 2022-02-16 | 【大 中 小】

分享:  

CO<sub>2</sub>加氢生成燃料和化学品是实现人工碳循环利用的重要途径。其中, 通过逆水煤气反应 (RWGS) 将CO<sub>2</sub>转化成CO得到广泛关注。生成的CO平台分子可以进一步经C1化学过程转化成各种燃料和化学品。发展高效稳定的非贵金属RWGS催化剂是产业应用的难点。

山西煤化所张斌副研究员、覃勇研究员团队与陕西理工大学于小虎副教授团队合作, 利用原子层沉积技术 (ALD) 制备出一种介孔氧化硅负载的超稳Co单原子催化剂, 可实现600°C下近平衡转化率的CO<sub>2</sub>转化, 99%的CO选择性和500小时以上的超高稳定性。高强度Co-O-Si化学键能够在高温还原性气氛保持Co<sup>2+</sup>的稳定, 催化剂通过Co单原子在反应过程中四面体/八面体配位场的切换和独特的Eley-Rideal机理, 实现氢气的异裂活化和CO<sub>2</sub>的高效转化。论文近日以“Strong Co-O-Si Bonded Ultra-Stable Single-atom Co/SBA-15 Catalyst for Selective Hydrogenation of CO<sub>2</sub> to CO”在Cell Press出版社期刊*Chem Catalysis*上发表。





利用ALD自限制特性，在高比表面积SBA-15介孔氧化硅分子筛上交替脉冲50循环二茂钴和臭氧沉积 $\text{CoO}_x$ ，所得50Co/SBA-15单原子催化剂的Co负载量可达2.6 wt.%，Co以单原子存在（图1）。

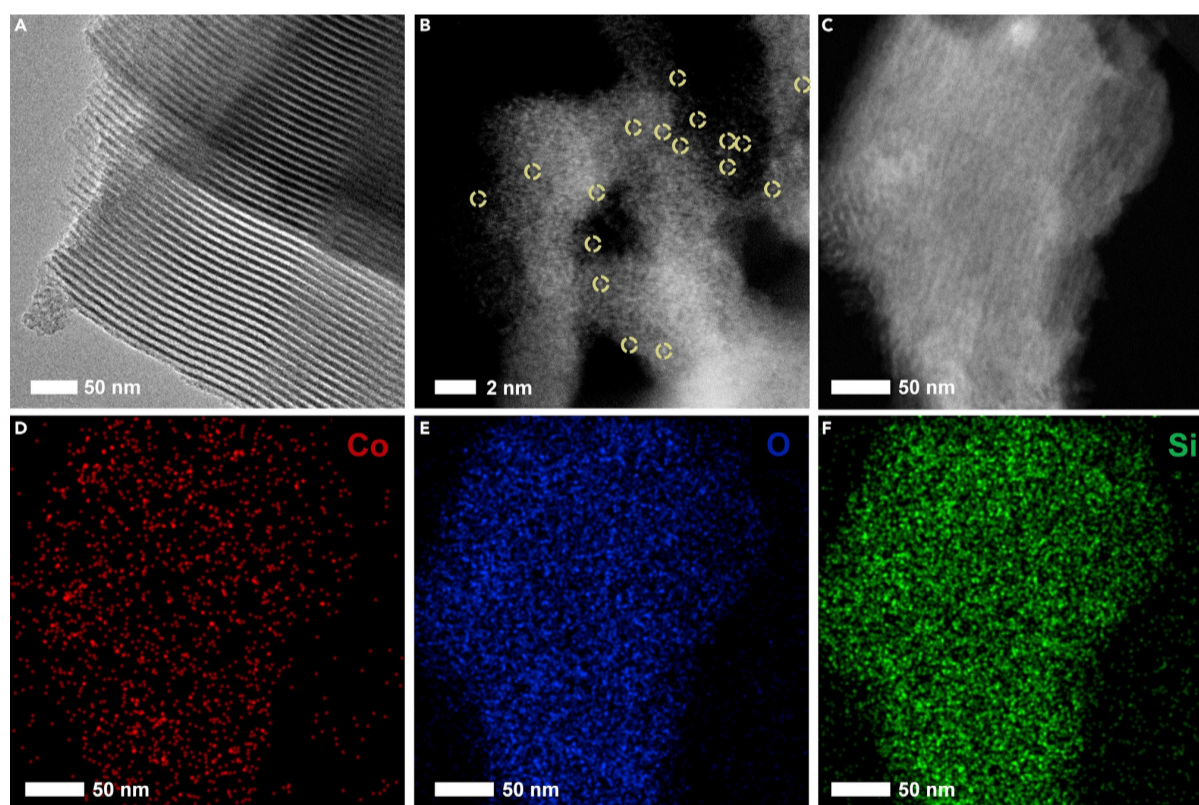
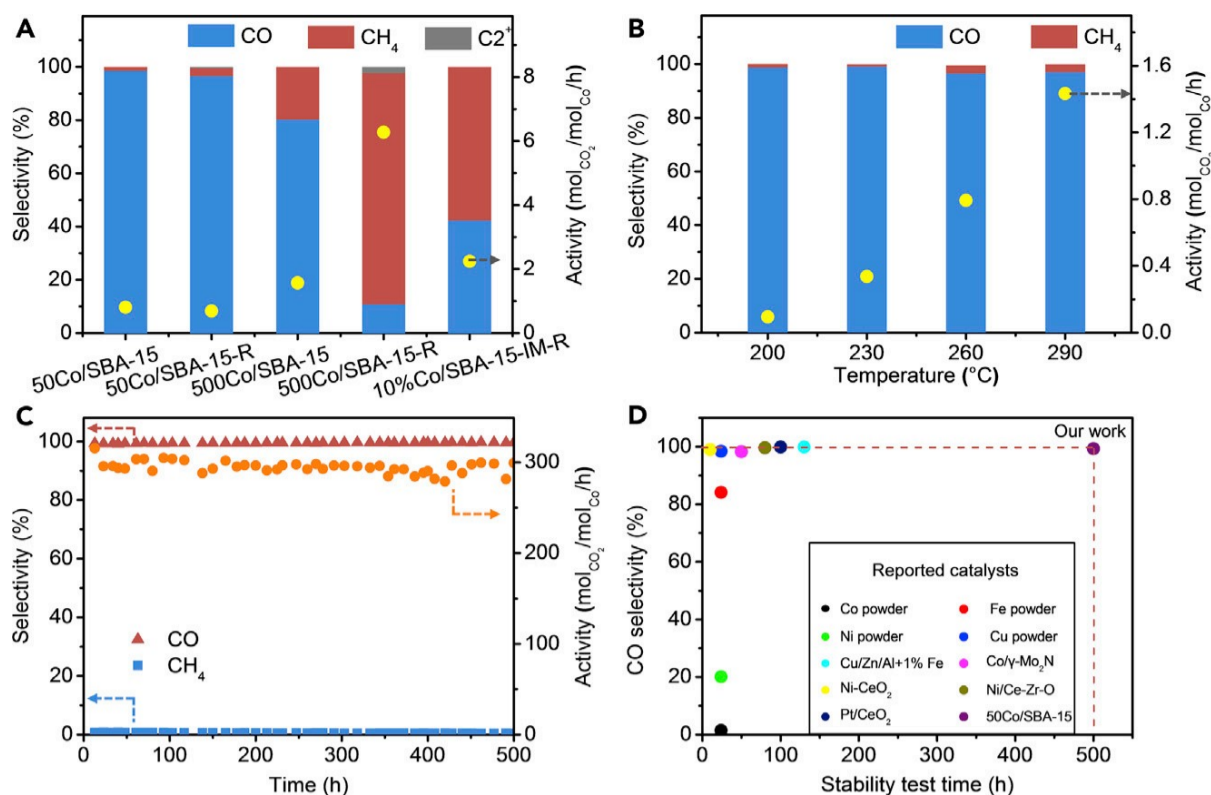


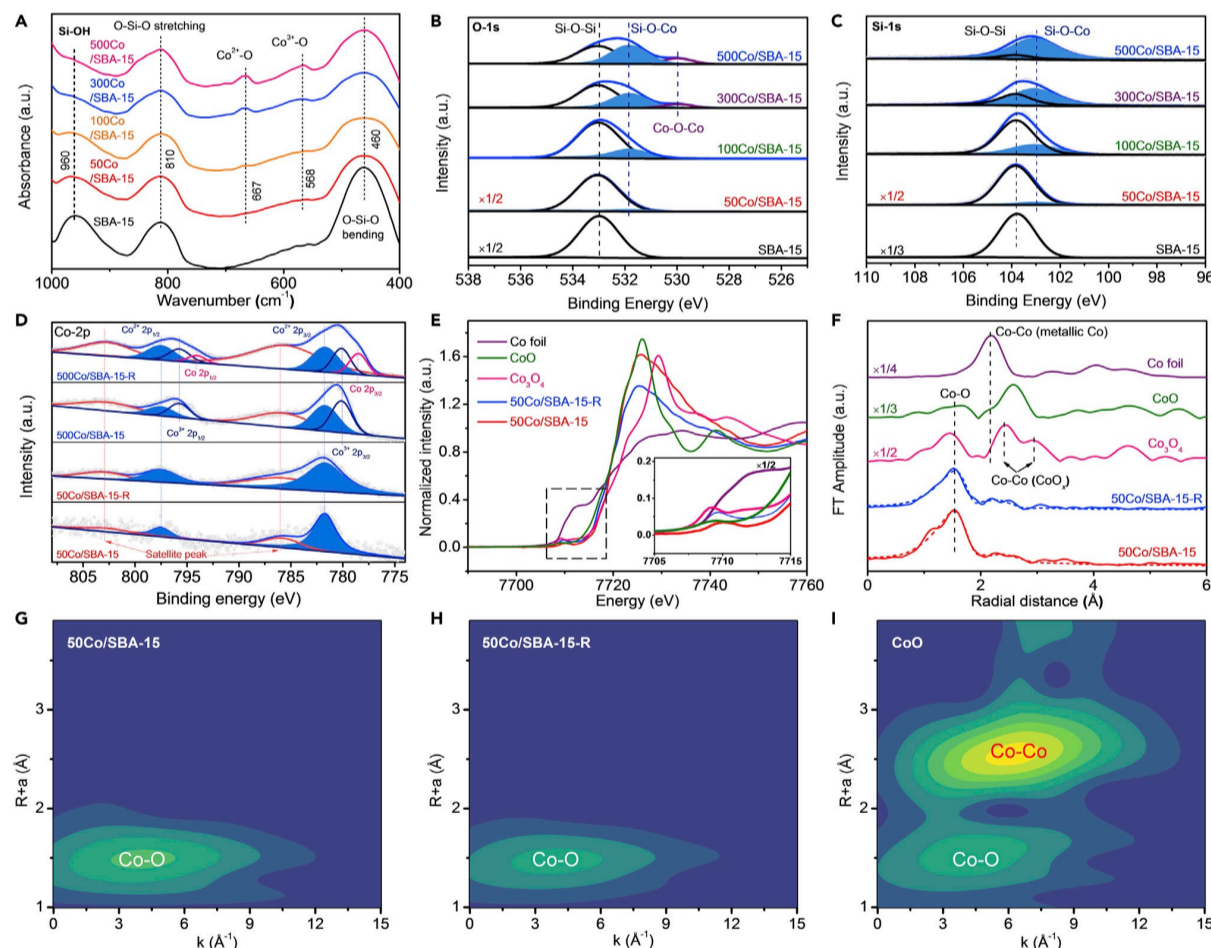
图1. 50Co/SBA-15单原子催化剂结构表征。(a) TEM 照片。(b) HAADF-STEM 照片。(c) HAADF-STEM 照片及(d-f)相应的 EDX 面扫照片。

将所制备的50Co/SBA-15单原子催化剂用于逆水煤气变换 (RWGS) 反应中。无论是一定氢压 (2MPa, 200-290度, 图2a,b) 还是高温 (常压, 600°C, 图2c) 反应条件下, 50Co/SBA-15单原子催化剂都能高效催化 $\text{CO}_2$ 加氢生成CO, 在较宽的温度范围选择性达99%。将50Co/SBA-15在450°C纯氢中还原后得50Co/SBA-15-R, 但催化性能没有明显变化。值得注意的是, 600°C高温下, 50Co/SBA-15催化剂可稳定运行超过500小时, 远超文献中报道的Co基催化剂或单原子催化剂 (图2c,d)。



**图2. *n*Co/SBA-15和*n*Co/SBA-15-R催化剂CO<sub>2</sub>加氢性能。** (a) *n*Co/SBA-15 和还原后 *n*Co/SBA-15-R 催化剂的CO<sub>2</sub>加氢性能 (260 °C, 2 MPa) ; (b) 50Co/SBA-15 单原子催化剂性能 (200~290 °C, 2 MPa) ; (c) 50Co/SBA-15 单原子催化剂稳定性 (600 °C, 0.1 MPa, GHSV = 18000 ml/g/h, CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>/Ar = 45:45:10, 500 h). (d) 文献报道的催化剂在500~600°C反应的稳定时间.

原位红外、XPS、XAFS表征结果显示, CoO<sub>x</sub>沉积主要通过二茂钴和臭氧与SBA-15表面丰富的羟基发生反应生成Co-O-Si键实现(图3a-c); 这种Co-O-Si键能够在还原气氛中保持单原子Co<sup>2+</sup>的价态的稳定(图3d-i); 此外, 由于单原子Co上配位的水分子在高温下的脱附, 还原后Co-O配位数由6.63 ± 0.35降低到4.04 ± 0.25.



**图3. Co/SBA-15催化剂结构。** (a) *n*Co/SBA-15和SBA-15的FT-IR光谱. *n*Co/SBA-15 催化剂O-1s (b) 和Si-1s (c) XPS分析; (d) *n*Co/SBA-15-R催化剂准原位XPS Co-2p谱图; *n*Co/SBA-15催化剂的Co K边XANES谱(e)和相应的EXAFS傅里叶变换谱(f); (g-i) 50Co/SBA-15, 50Co/SBA-15-R和CoO标准的EXAFS小波分析.

与多数文献报道不同, 这种单原子催化剂表面RWGS反应过程中没有碳基中间体. VASP第一性原理计算可知, 仅有通过Co-O-Si与SiO<sub>2</sub>键合并与两个H<sub>2</sub>O配位的Co单原子模型与实验结果匹配较好; 单原子Co上很难吸附CO<sub>2</sub>, 却能够实现氢气分子的异裂, 并与CO<sub>2</sub>通过Eley-Rideal机理反应生成CO和H<sub>2</sub>O, 这与多数文献报道的甲酸盐等机理显著不

同（图4）。有趣的是，DFT计算发现在反应过程中 $\text{Co}^{2+}$ 的价态保持不变，但有明显的磁性变化，这源于 $\text{Co}^{2+}$ 在反应过程中四面体（高自旋）和八面体（低自旋）的配位场中切换所致。

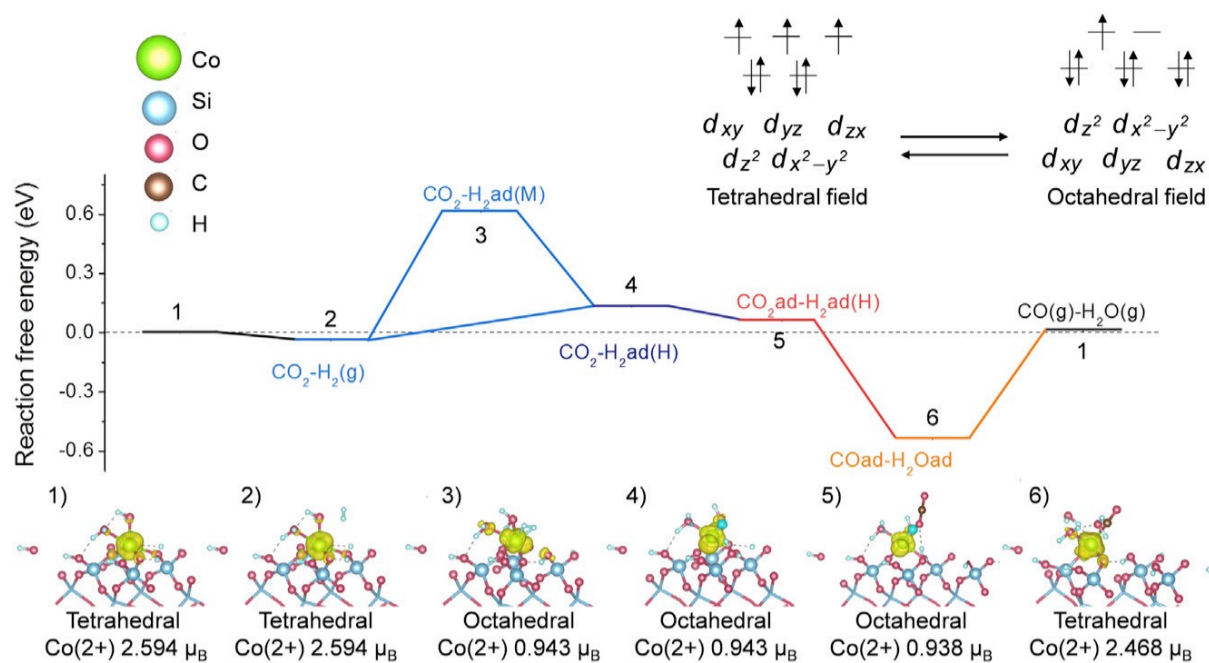


图 4. Co单原子配位场切换催化 $\text{CO}_2$ 加氢反应机理.

该工作实现了高效稳定的Co基单原子催化剂的设计，解决了 $\text{CO}_2$ 加氢制CO选择性低、稳定性差的问题，并深入揭示了Co不变价而以配位场的切换和Eley-Rideal反应机理催化逆水煤气反应的新机制。研究为非贵金属加氢催化剂的设计提供了新的视角。独特的配位场切换催化机制，能够用于其他单原子催化体系，为稳定高效的催化剂设计奠定理论基础。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、山西省优秀青年基金、国家重点研发项目、壳牌前瞻科学项目、中国科学院低碳转化科学与工程重点实验室开放课题、上海光源的资助与支持。

原文链接：<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2667109322000537>

(梁浩杰、张斌 报道)

下一篇：山西煤化所参与制定的两项石墨烯领域国家标准正式发布



版权所有 © 中国科学院山西煤炭化学研究所  
地址：山西省太原市桃园南路27号  
晋ICP备05000519号 晋公网安备  
14010602060666号

