

当前位置: 首页 > 新闻 > 科技创新

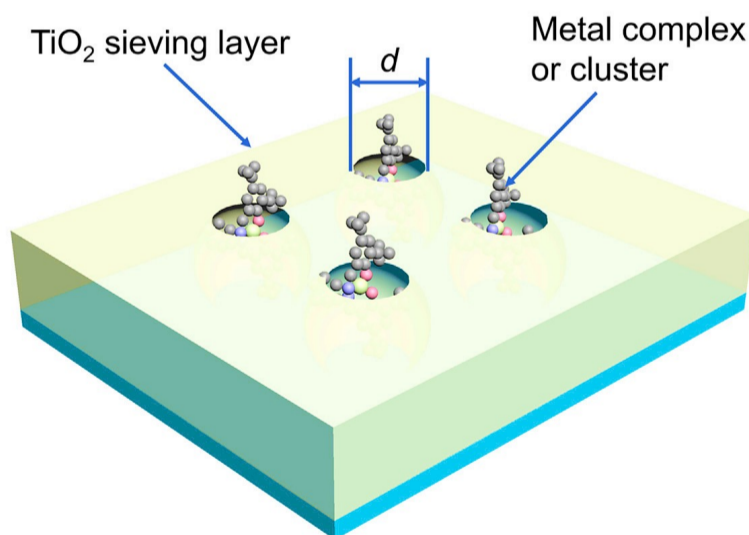
## 科技创新

# 山西煤化所在构筑类分子筛膜实现 表面单分子隔离金属配合物或团簇 取得新进展

发布时间: 2022-03-08 | 【大 中 小】

分享:  

高性能催化剂的开发是实现化工可持续和绿色发展的关键环节。与多相催化剂相比,金属配合物和原子簇催化剂具有明确的金属原子数和配位结构,在选择性催化甚至手性合成中表现出特异的性能,但存在稳定性和耐久性差、难回收、成本高等问题,限制了其工业应用。将具有确定原子数及配位结构的金属配合物或团簇固载在载体表面实现多相化应用,具有非常重要的应用价值。当前,常规化学键固载、瓶中造船或孔道物理封装,都不可避免地降低均相催化剂的自由度,或者发生分子的重构团聚,导致催化剂的活性下降或失活。因此,如能够实现金属配合物的物理封装,又能够在空间上隔离单个分子,有望突破均相催化剂多相化应用难题。



Reusable surface isolated molecule catalysts  
for chiral catalysis and oxidation

山西煤化所张斌副研究员与覃勇研究团队和大连化物所李杲团队合作,提出了一种利用区域选择性原子层沉积(AS-ALD)的方法来构筑类分子筛膜,实现了任意非多孔载体表面金属配合物和金属团簇的单分子(或单团簇)的隔离,获得了高效可重复使用的手性拆分和催化氧化催化剂。该成果近日以Surface isolation of single metal complexes or clusters by a coating sieving layer via atomic layer deposition为题发表在《Cell Reports Physical Science》上。

ALD通过在基底表面发生交替自限制化学反应生成沉积物,具有原子/分子级别控制精度,调控沉积工艺可实现选择性沉积。利用沉积物(如TiO<sub>2</sub>)与疏水Co(salen)(或Au团簇)的亲疏水性差异,团队在负载Co(salen)的多种载体(TiO<sub>2</sub>、CNTs、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)表面选择性沉



积氧化物薄膜，构筑类分子筛膜；优化氧化物类分子筛膜的厚度，控制孔口直径到分子大小，即可构筑出高效可重复使用的单分子隔离催化剂（图1）。

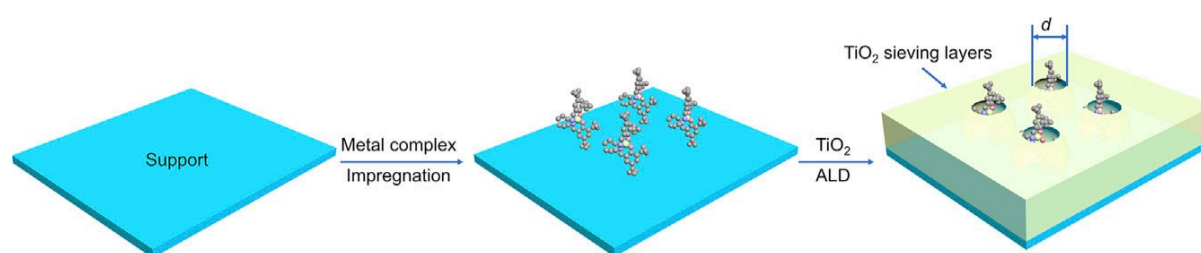


图1 载体表面沉积类分子筛薄膜实现单分子隔离示意图

以TiO<sub>2</sub>类分子筛膜隔离Co(salen)催化剂（60TiO<sub>2</sub>/Co(salen)/CNT）为例，Cs-corrected HAADF-STEM、EDX-mapping、XAFS、FTIR、NMR等多种表征结果证明了Co(salen)在碳管表面以单分子的形式存在（图2）。控制孔口直径到Co(salen)（≈0.8nm），所得催化剂能保持Co(salen)的分子自由度和配位结构，在环氧丙烷手性水解拆分制1,2-丙二醇中具有良好的重复使用性（图3）。

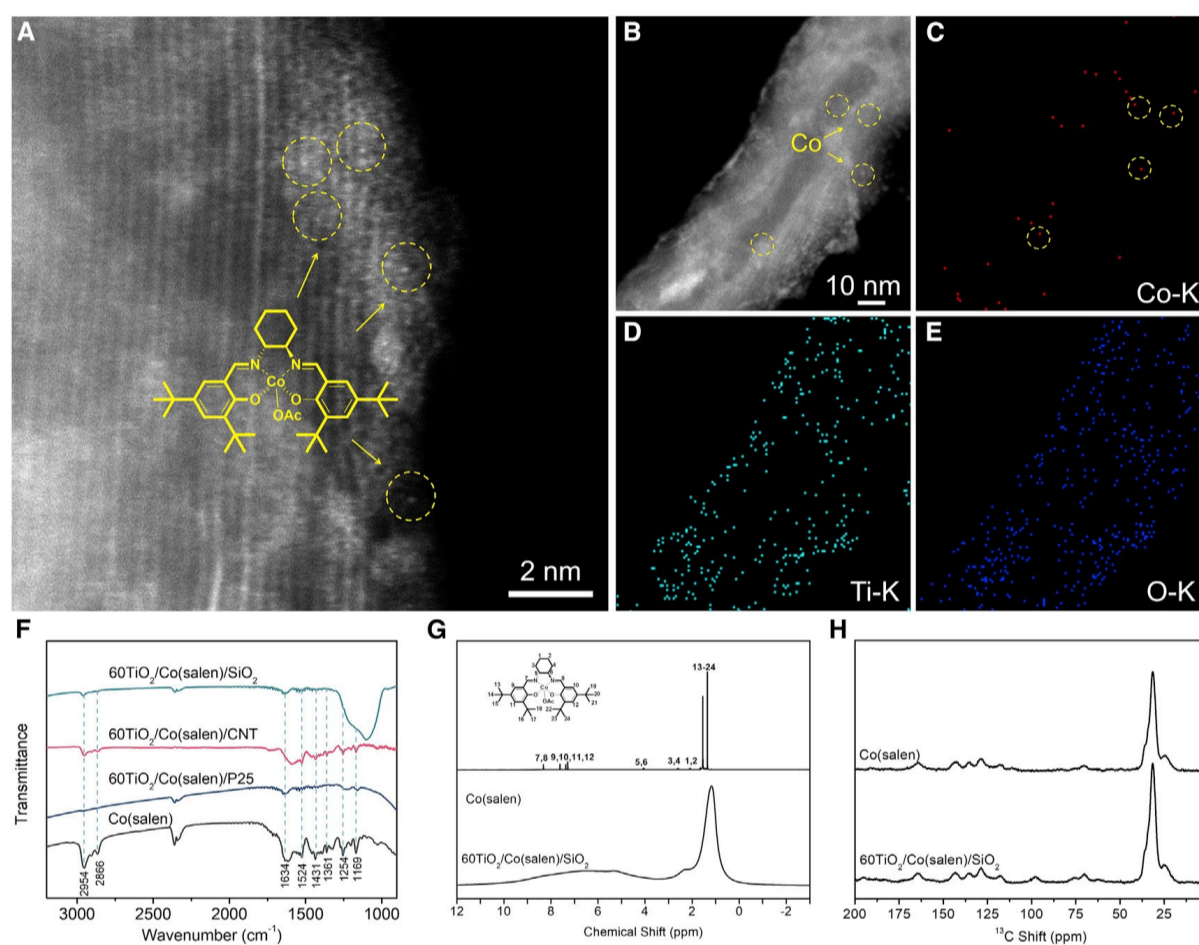
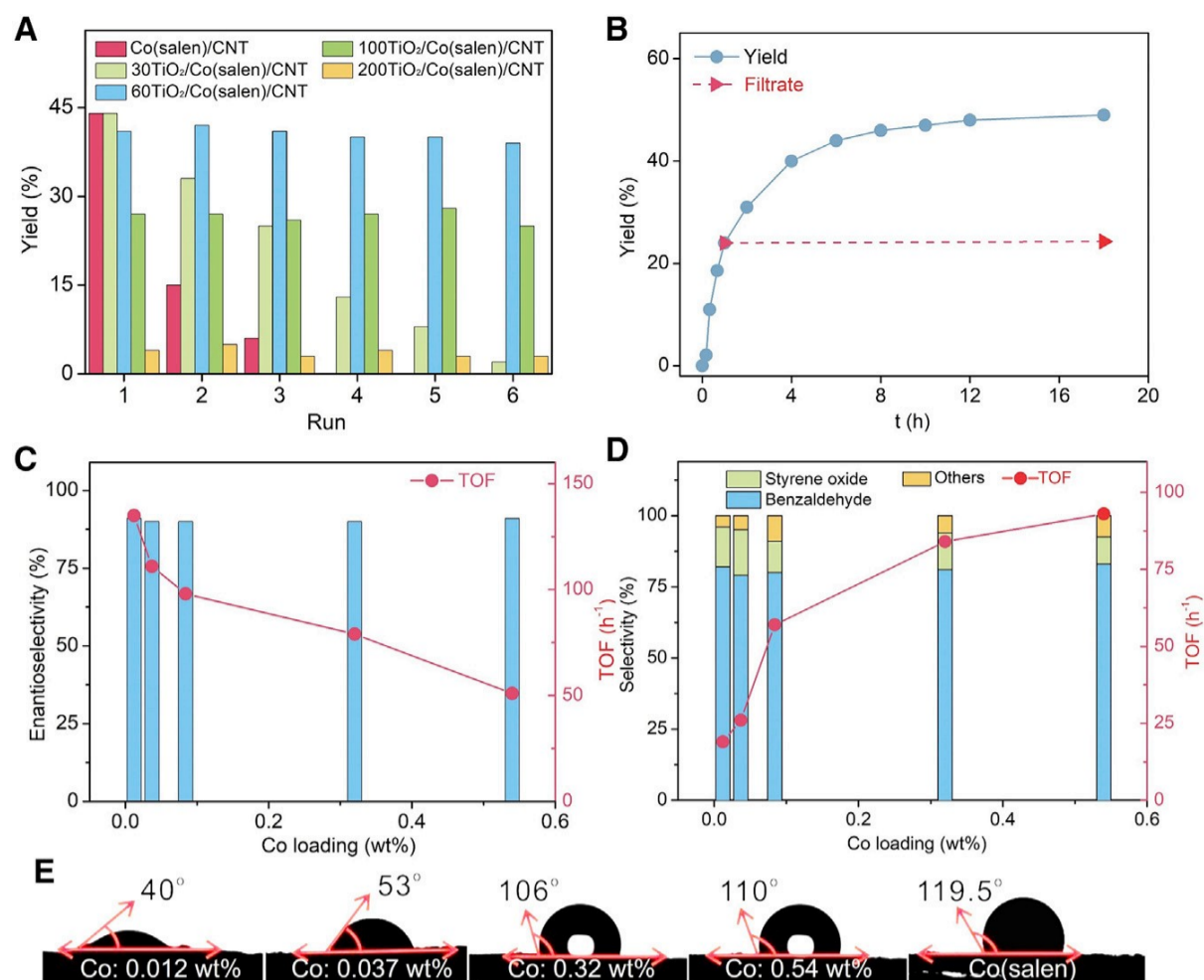


图2 60TiO<sub>2</sub>/Co(salen)/CNT单分子隔离催化剂形貌及化学结构

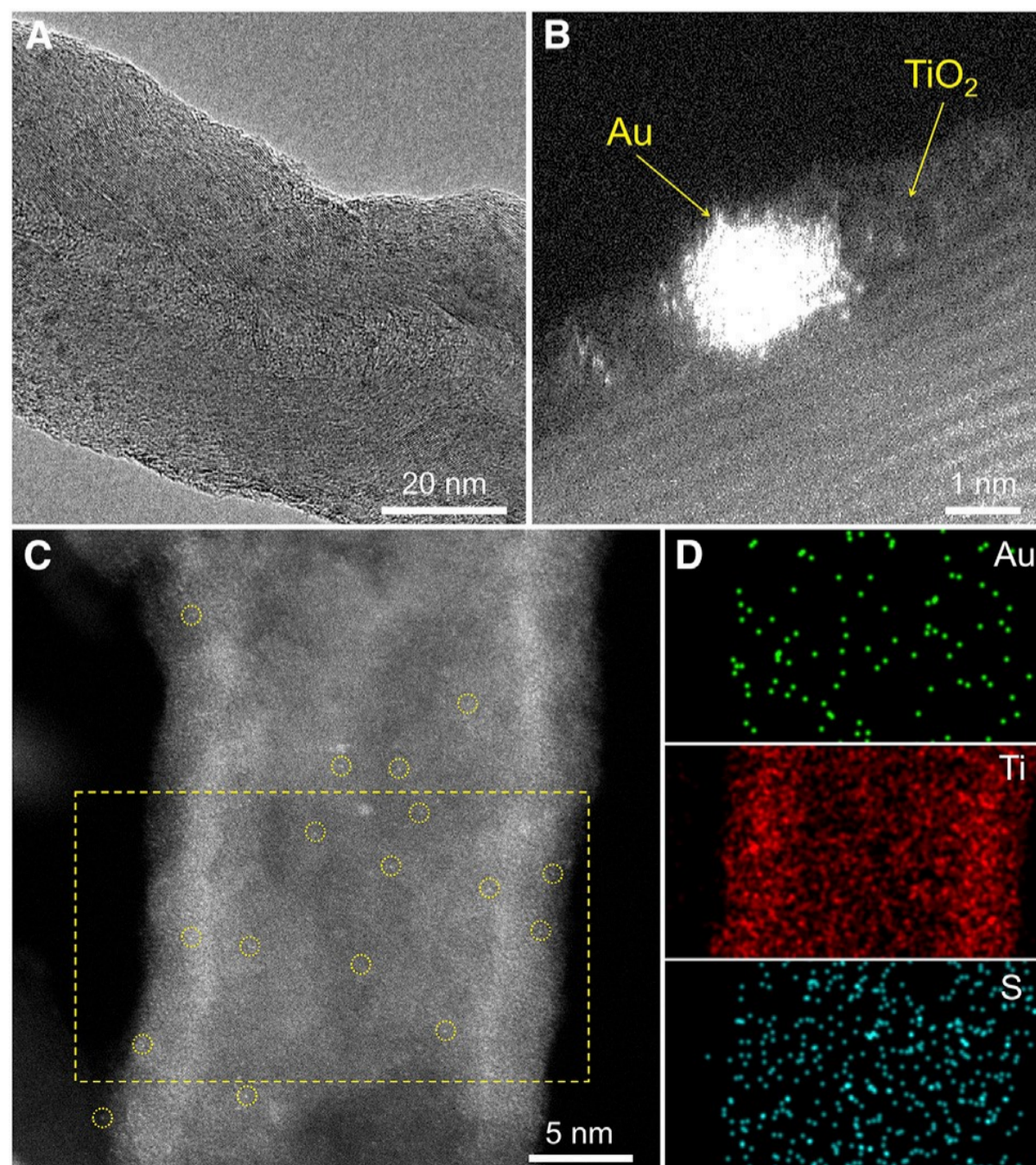
进一步简单改变Co(salen)的负载量，即可控制催化剂表面亲疏水性，调控其表面分子亲和能力（图3C-E）。其中，低负载量的催化剂亲水性强，可高效催化环氧丙烷手性水解拆分性能；高负载量的催化剂疏水性强，显著提高苯乙烯选择性氧化性能。





**图3 表面隔离Co(salen)催化剂性能。** (A) TiO<sub>2</sub>/Co(salen)/CNT催化剂环氧丙烷手性水解(HKR)性能优化; (B) 动力学测试性能验证Co(salen)未渗漏到溶液中; (C) TiO<sub>2</sub>/Co(salen)/CNT催化剂低的Co负载量有利于HKR反应; (D) 高的Co负载量有利于苯乙烯氧化性能的影响; (E) TiO<sub>2</sub>/Co(salen)/CNT催化剂表面水接触角(疏水性)随着Co(salen)负载量的提高而增加

该方法也可用于具有确定原子数Au团簇的表面封装。由于Au<sub>25</sub>团簇配体的疏水性,氧化钛选择性沉积在Au团簇的周围实现单个团簇的隔离(图4)。



**图4 表面隔离金团簇的形貌**



团簇在表面的隔离能够抑制Au团簇的团聚和脱落。与简单负载的Au<sub>25</sub>/SiO<sub>2</sub>催化剂相比，表面隔离的金催化剂100TiO<sub>2</sub>/Au<sub>25</sub>/SiO<sub>2</sub>在苯乙烯氧化制苯甲醛具有良好的重复使用性，经8次重复使用而不失活（图5）。进一步对100TiO<sub>2</sub>/Au<sub>25</sub>/SiO<sub>2</sub>催化剂进行焙烧除去金表面配体，获得100TiO<sub>2</sub>/Au<sub>25</sub>/SiO<sub>2</sub>-300催化剂，能够提高TiO<sub>2</sub>-Au界面作用，提升催化性能和苯甲醛的选择性。由于界面在反应中发挥重要作用，改变载体和金团簇的原子数都能调控催化氧化性能。单个团簇分子隔离能够保持团簇的结构，可以更为清晰的揭示载体效应和尺寸效应。当使用可还原性的TiO<sub>2</sub>载体或者降低Au团簇尺寸，烯炔氧化制备醛的选择性和收率可进一步提升到99%。

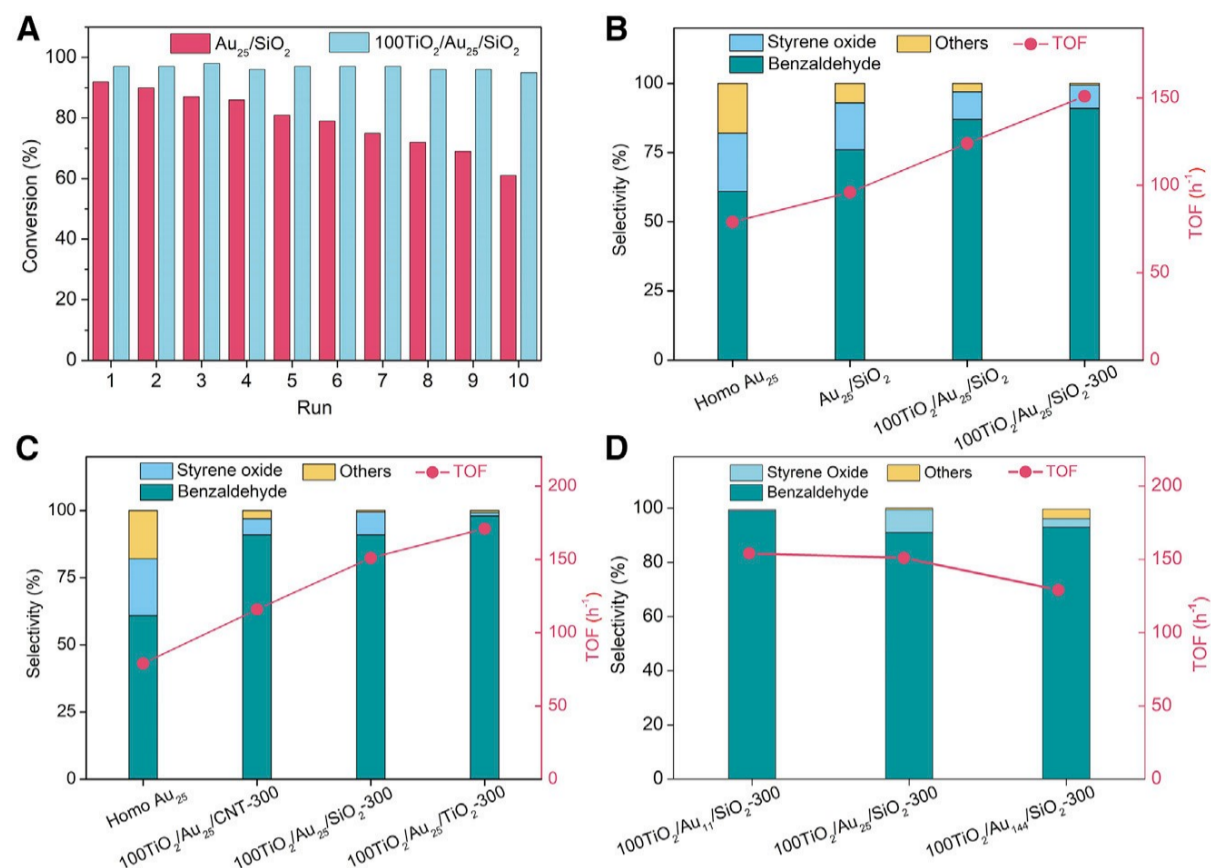


图5 表面隔离Au团簇催化剂苯乙烯氧化制苯甲醛性能

该研究为类分子筛薄膜的设计、均相催化剂的多相化应用，以及精准原子数金属团簇的稳定和利用提供了新的视角。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、北京光源的资助与支持。

原文链接： S. Zhang, B. Zhang, Z. Li, X. Yang, F. Meng, H. Liang, Y. Lei, H. Wu, J. Zhang, G. Li, Y. Qin, *Cell Reports Physical Science* **2022**, 100787.

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2666386422000546?via%3Dihub>

(张斌、张淑芳 报道)

上一篇： 山西煤化所在吸附诱导的催化剂表面电子自旋状态调控机制方面取得新进展

下一篇： 山西煤化所分子筛形貌调控研究取得重要进展



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

