

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
- 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

山西煤化所在双金属催化剂协同效应研究方面取得重要进展

发布时间: 2019-09-24 发布者: 903组 字体 < 大 中 小 >

双金属催化剂由于其协同效应, 相比单金属组分催化剂, 表现出优异的催化反应性能, 因此双金属催化剂一直是多相催化领域的研究热点。通常认为双金属组分的距离应该是越近越好。近年来的研究却表明, 多功能位点之间的间距显著影响催化剂性能。然而, 传统制备方法很难实现对催化剂微观结构的精准调控, 难以将双金属组分进行空间分离并对其间距进行调控, 阻碍了建立直观可靠的构效关系及活性位点的辨认。

近日, 中国科学院山西煤炭化学研究所覃勇研究员及其团队在Nature Communications上发表了题为“Origin of synergistic effects in bicomponent cobalt oxide-platinum catalysts for selective hydrogenation reaction”的研究论文。第一作者为张健康博士, 通讯作者为覃勇研究员及高哲副研究员。

该团队利用原子层沉积 (ALD) 技术成功设计并制备了一系列的单金属催化剂 (TiO_2/Pt 及 CoOx/TiO_2)、双金属组分紧密接触 ($\text{CoOxPt}/\text{TiO}_2$)、空间分离的催化剂 ($\text{CoOx}/\text{TiO}_2/\text{Pt}$)、以及选择性覆盖某一组分的催化剂 ($\text{CoOx}/\text{TiO}_2/\text{Pt}/\text{TiO}_2$ 及 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CoOx}/\text{TiO}_2/\text{Pt}$)。考察了其对于肉桂醛选择性加氢性能的影响 (图1)。对于空间分离催化剂 ($\text{CoOx}/\text{TiO}_2/\text{Pt}$)。通过改变 TiO_2 壳层的厚度, 可以实现对 $\text{CoOx}-\text{Pt}$ 双组分距离的精细调控。结果表明, 双金属催化剂对目标产物肉桂醇的选择性具有明显的提高。对于 $\text{CoOx}-\text{Pt}$ 双组分空间分离的 $\text{CoOx}/\text{TiO}_2/\text{Pt}$ 双金属催化剂, 其仍表现出优异的催化反应活性及选择性。当选择性覆盖 Pt 金属后 ($\text{CoOx}/\text{TiO}_2/\text{Pt}/\text{TiO}_2$)。催化反应的活性及选择性明显降低; 当选择性覆盖 CoOx 组分 ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CoOx}/\text{TiO}_2/\text{Pt}$) 时, 催化反应的活性及选择性几乎不受影响。

采用原位及非原位的 XANES 技术对催化剂反应前后的电子状态进行了详细表征 (图2)。发现对于 Pt 组分, ALD 制备的 Pt 纳米颗粒含有少量的高价态 PtOx , 而在加氢反应过程中 PtOx 被还原为金属态 Pt^0 。对于 CoOx 组分, CoOx/TiO_2 、 $\text{CoOxPt}/\text{TiO}_2$ 及 $\text{CoOx}/\text{TiO}_2/\text{Pt}$ 三种催化剂中的 CoOx 具有不同的电子状态; 反应过程中, CoOx/TiO_2 催化剂中的高价态钴物种被部分还原为低价物种 (如 Co^0), 而 $\text{CoOxPt}/\text{TiO}_2$ 及 $\text{CoOx}/\text{TiO}_2/\text{Pt}$ 中 Pt 金属的存在 (产生的氢溢流效应) 进一步促进钴物种还原, 并且这两种催化剂中的 CoOx 还原程度相似。对于 TiO_2 载体, CoOx/TiO_2 、 $\text{CoOxPt}/\text{TiO}_2$ 及 $\text{CoOx}/\text{TiO}_2/\text{Pt}$ 三种催化剂中的 TiO_2 在加氢反应过程中都发生了 Ti^{4+} 到 Ti^{3+} 的还原。同时 H_2 -TPR 和 H_2 -TPD 表征也证明了 Pt 可以促进 CoOx 的还原。

基于原位 XAFS、 H_2 -TPR、 H_2 -TPD、DFT 计算等一系列表征分析, 提出如下的反应机制: 在 $\text{Pt}-\text{Ov}$ 界面位点处, 肉桂醛的 $\text{C}=\text{O}$ 键在氧空位处吸附, 在 Pt 上解离的氢物种将其加氢进而得到目标产物肉桂醇。对于单金属 TiO_2/Pt 催化剂, $\text{Pt}-\text{TiO}_2$ 界面处的 Ov 是有限的, 导致其较低的选择性; CoOx 的加入可促进 Ov 的生成, 提供了大量 $\text{C}=\text{O}$ 键吸附位点, 导致双金属催化剂具有较高选择性, 并且 CoOx 的长程助剂效应仍可以促进 Ov 的产生。溢流氢在 TiO_2 上可在纳米尺度远程传输, 从而表现出 $\text{CoOxPt}/\text{TiO}_2$ 及 $\text{CoOx}/\text{TiO}_2/\text{Pt}$ 几乎无差别的催化反应性能 (图3)。该策略具有普适性, 可实现不同金属-载体可控组装以及不同金属组分距离的精细调控, 为辨识催化反应活性位点及理解双金属协同机制和反应机理提供了可靠的途径。

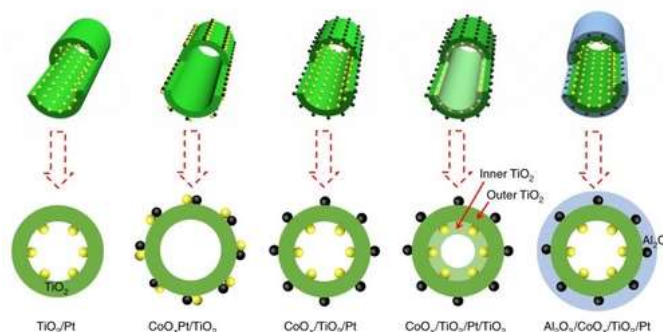


图1. 催化剂的结构示意图

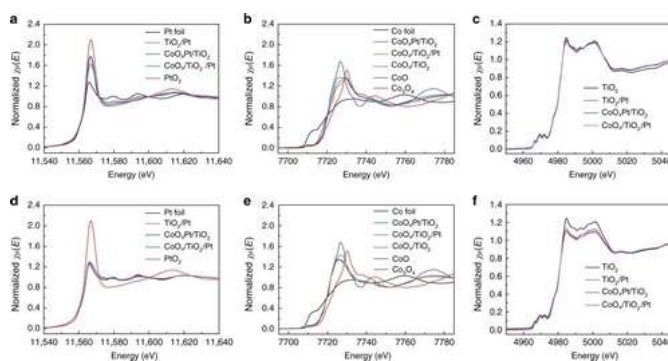


图2. 催化剂非原位 (a) 和原位 (d) Pt L_3 边XANES图; 催化剂非原位 (b) 和原位 (e) Co K边XANES图; 催化剂非原位 (c) 和原位 (f) Ti K边XANES图。

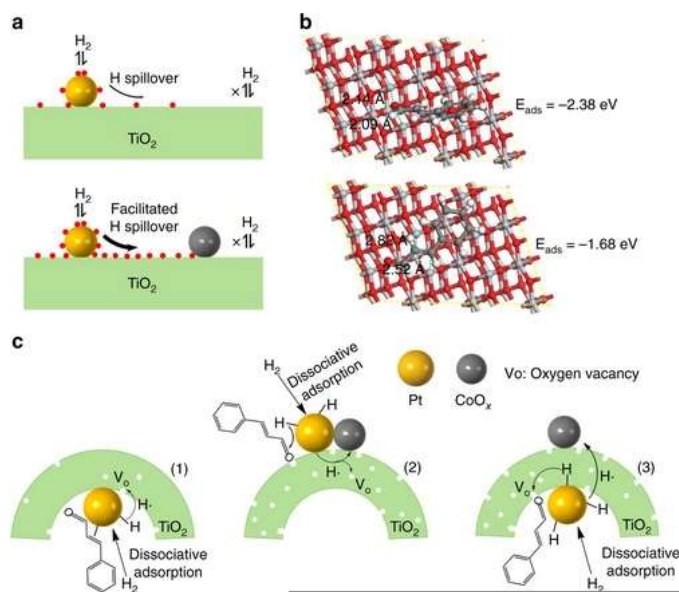


图3. (a) CoO_x 对 TiO_2 负载Pt催化剂的氢溢流机制的影响; (b) C=O及C=C在 TiO_2 的氧空位 (O_v) 上的吸附强度DFT模拟计算结果; (c) 肉桂醛加氢反应选择性增强机制。

该工作得到了国家自然科学基金、国家杰出青年科学基金、中科院百人计划、山西省百人计划、中科院青促会、博士后创新人才计划的资助与支持。

原文链接: <https://www.nature.com/articles/s41467-019-11970-8>

(高哲)