

科技创新

当前位置: 首页 > 新闻 > 科技创新

山西煤化所在CeO₂表面Pd(2+)和Pd(0)双位点催化醇高效氧化研究方面取得新进展

发布时间: 2022-10-19 | 【大 中 小】

分享:

醇无溶剂催化氧化是合成精细化学品的绿色途径。其中, 钯基催化剂因其优异的催化活性而得到广泛研究和应用。大多数研究人员认为金属钯物种(Pd⁰)是钯基催化剂的活性中心, Pd⁰上醇的β-H消除是反应的决速步骤。由于氧化钯物种(Pd²⁺)在原位反应条件下很容易被还原成Pd⁰, 造成传统方法难以控制催化剂稳定的Pd²⁺/(Pd⁰+Pd²⁺)比例, 且催化剂中Pd⁰和Pd²⁺的作用难以区分, 无法实现高效的协同, 催化性能受限。因此, 若能精准控制Pd²⁺/(Pd⁰+Pd²⁺)比例, 并保持其反应条件下结构稳定, 形成能够分别活化醇β-H和氧气的双位点催化剂, 有望进一步改变反应路径, 提升Pd催化剂反应效率。

中国科学院山西煤炭化学研究所张斌副研究员、覃勇研究员团队, 利用原子层沉积技术, 实现了在CeO₂上构筑稳定且Pd²⁺/(Pd⁰+Pd²⁺)比例稳定可调的Pd团簇催化剂。由于Pd⁰和Pd²⁺双位点的高效协同, 其TOF值可高达3.50×10⁵ h⁻¹。与传统Pd催化剂不同, 20Pd/CeO₂催化剂表现出显著的氧同位素效应, 其稳定的Pd⁰和Pd²⁺双位点实现了氧促进的β-H消除新机制。该成果近日以“Dual Pd²⁺ and Pd⁰ sites on CeO₂ for benzyl alcohol selective oxidation”为题在Elsevier出版社期刊Journal of Catalysis上发表。

利用ALD在CeO₂上交替脉冲不同循环数的六氟乙烷丙酮钯和福尔马林沉积Pd团簇, 以构筑稳定且Pd²⁺/(Pd⁰+Pd²⁺)比例可调的Pd/CeO₂催化剂。Pd以PdO团簇的形式均匀分散在CeO₂纳米棒上(图1)。

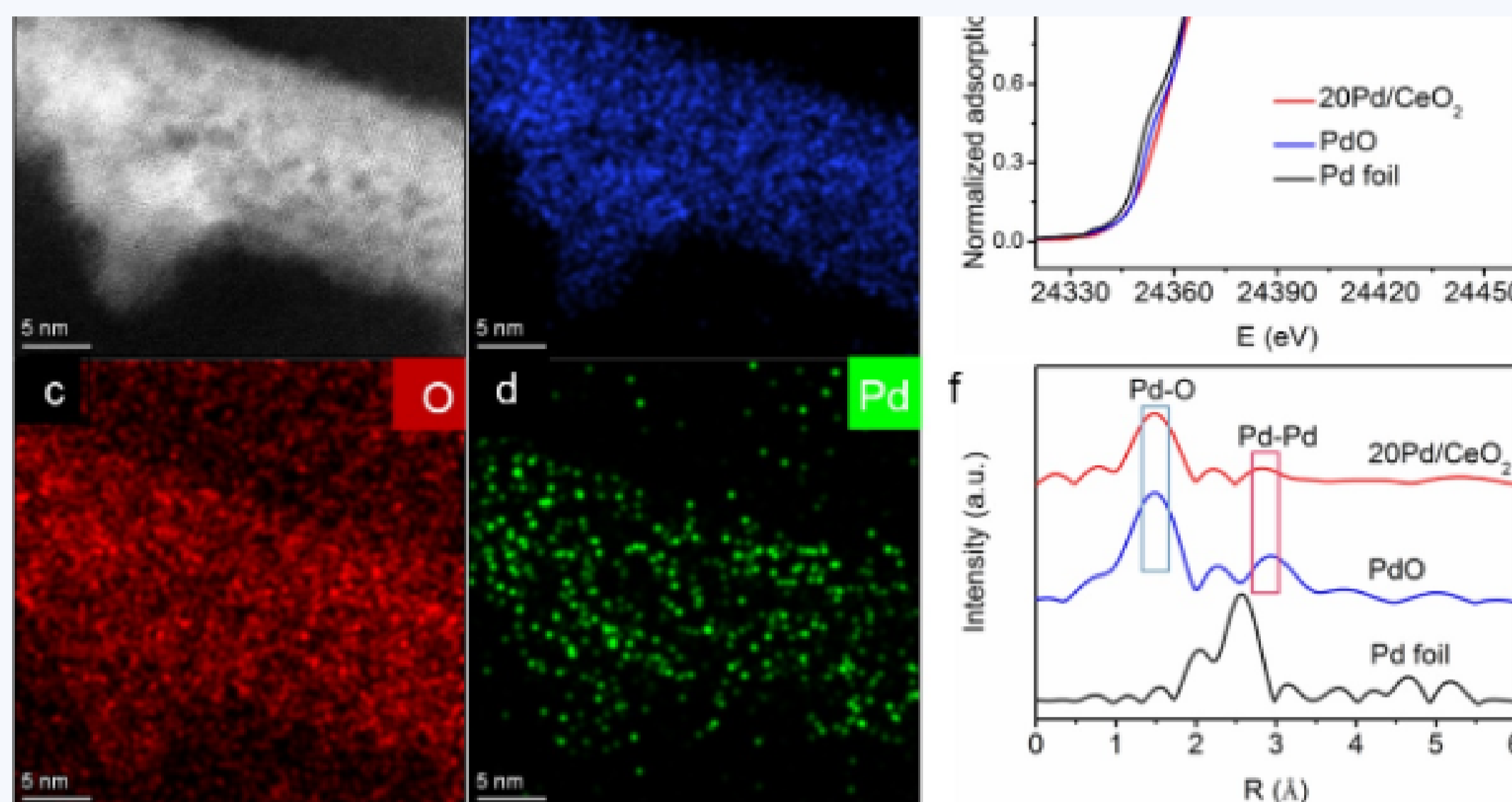


图1. Pd/CeO₂催化剂的结构表征

与已报到的文献相比, 所有ALD制备的nPd/CeO₂催化剂在苯甲醇氧化中均展示了较高的苯甲醛选择性, TOF与Pd负载量呈火山型关系(图2a-2b)。其中, 20Pd/CeO₂的TOF为3.50×10⁵ h⁻¹, 其活性高于已报到的催化剂, 并具有良好的稳定性(图2d)。此外, 与其他nPd/CeO₂催化剂相比, 20Pd/CeO₂显示出最低的表观活化能(图2c)。

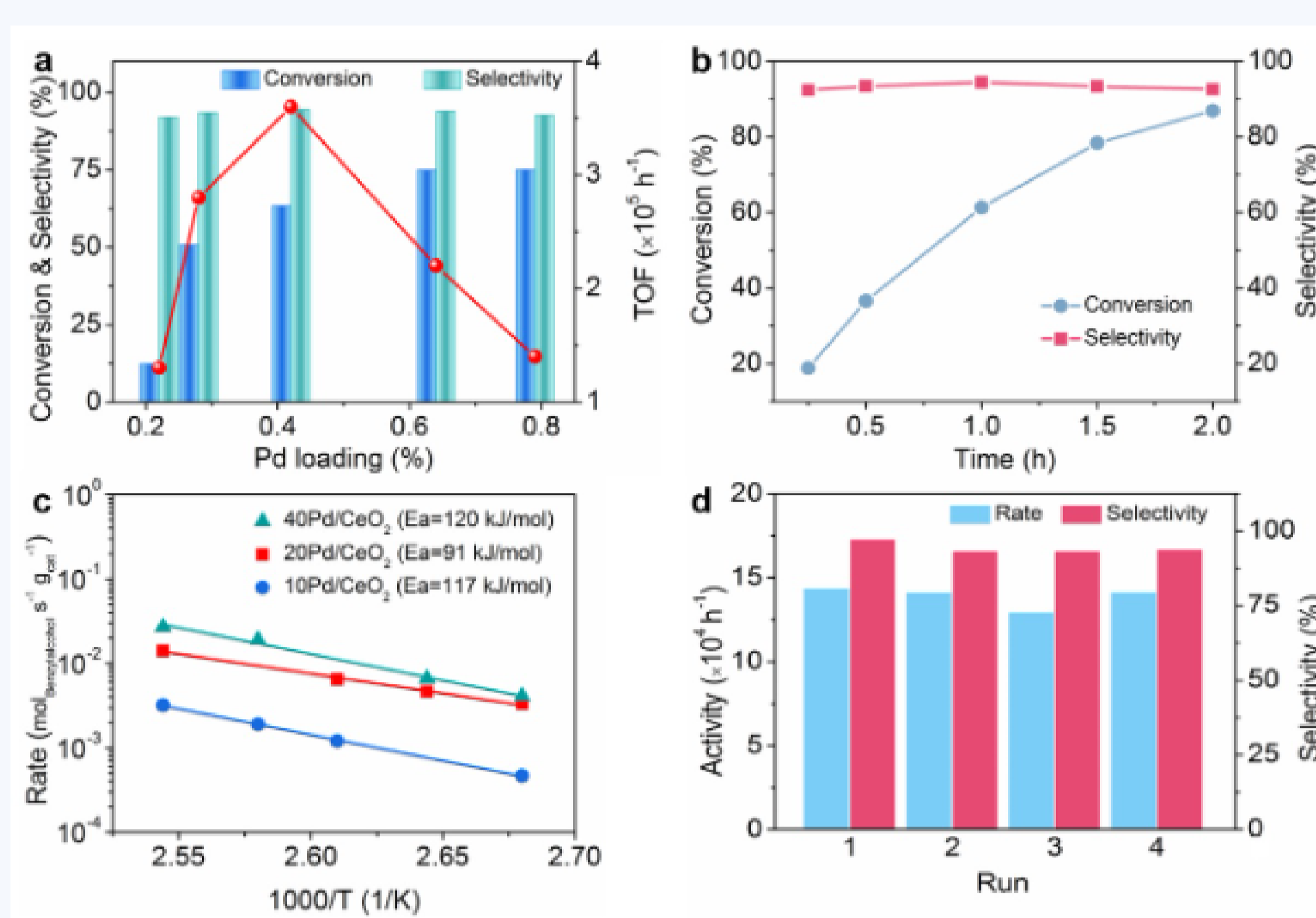


图2. Pd/CeO₂催化剂的催化性能

结合反应后的Pd-3d和O-1s XPS分析以及CO-DRIFTS分析可知, 随Pd负载量的增加, Pd²⁺/(Pd⁰+Pd²⁺)比、活性氧(O₂)比与TOF值的变化规律相一致(图3)。因此, Pd⁰和Pd²⁺在苯甲醇的催化氧化中都具有重要的作用, 最佳的Pd²⁺/(Pd⁰+Pd²⁺)能够产生充足的O₂物种。此外, 10Pd/CeO₂和20Pd/CeO₂催化剂在反应后Pd²⁺/(Pd⁰+Pd²⁺)比例变化不大, 表明其初始催化剂的稳定性。

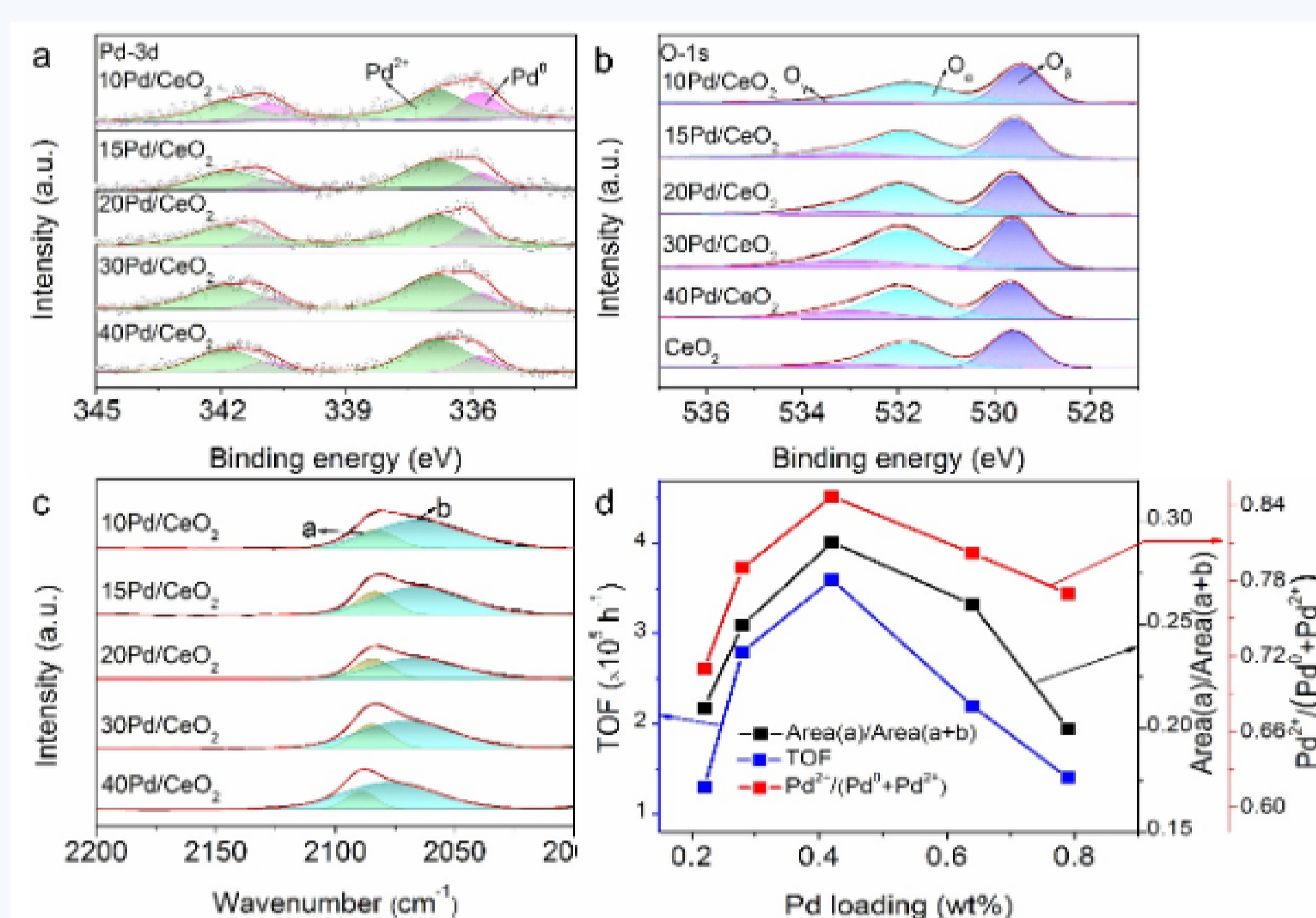


图3. 不同Pd/CeO₂催化剂的电子结构及构效关系

氧同位素实验表明氧气在苯甲醇氧化中起着重要作用(图4a)。¹⁸O₂同位素实验证实, 20Pd/CeO₂催化剂在无溶剂苯甲醇氧化反应中具有明显的动力学同位素效应, 表明含氧化学键的断裂是决速步骤(图4b)。由于在苯甲醛的生产中未检测到¹⁸O, 这表明决速步骤并不涉及钯物种和苯甲醇衍生物(苯甲醛和中间产物)之间的Pd-H键的断裂, 这与文献中报道的负载型钯纳米颗粒催化剂的β-H消除是决速步骤完全不同。对不同的nPd/CeO₂催化剂进行了O₂-TPD和H₂-TPD测试, 结果表明较高的Pd²⁺/(Pd⁰+Pd²⁺)不仅能够增强氧溢流, 形成更多活泼的O₂物种, 而且有利于苯甲醇吸附后形成的活性氢的溢出, 从而被O₂氧化(图4c-4d)。

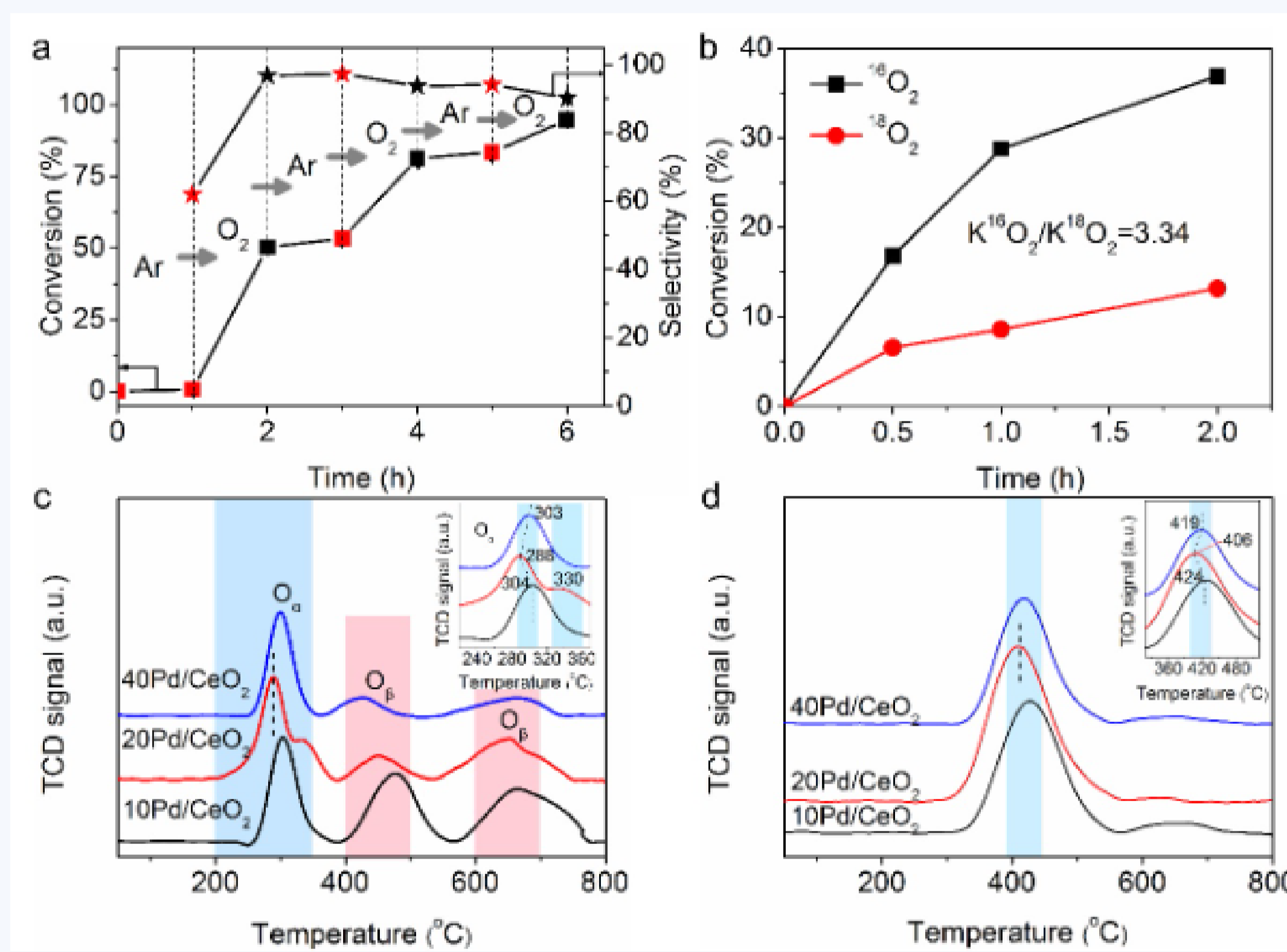


图4. O₂的作用分析

由于Pd²⁺/(Pd⁰+Pd²⁺)比与苯甲醇催化活性之间的强关联性, Pd⁰和Pd²⁺两种活性位点协同参与了决速步骤。DRIFTS结果表明, 苯甲醇被选择性吸附在Pd²⁺位点。缺电子的Pd²⁺物种和富电子的醇类氧原子之间相互作用形成了下基-O-Pd²⁺。醇的-OH键释放出的活性氢原子很容易溢流至Pd⁰位点, 产生钯氢化物物种。由于反应过程中有充足的活性氧物种, 可以转移至Pd⁰位点, 并与附近Pd²⁺位点上所吸附醇的β-氢化物相互作用, 形成六元过渡态。Pd⁰位点上的活性氧和氢将进一步与吸附醇的β-氢化物反应生成H₂O(图5)。因此, 基于Pd/CeO₂催化剂在醇氧化反应中的表现, 提出了一种氧促进的β-H消除新机制, 这是醇脱氢催化剂具有高性能的关键。

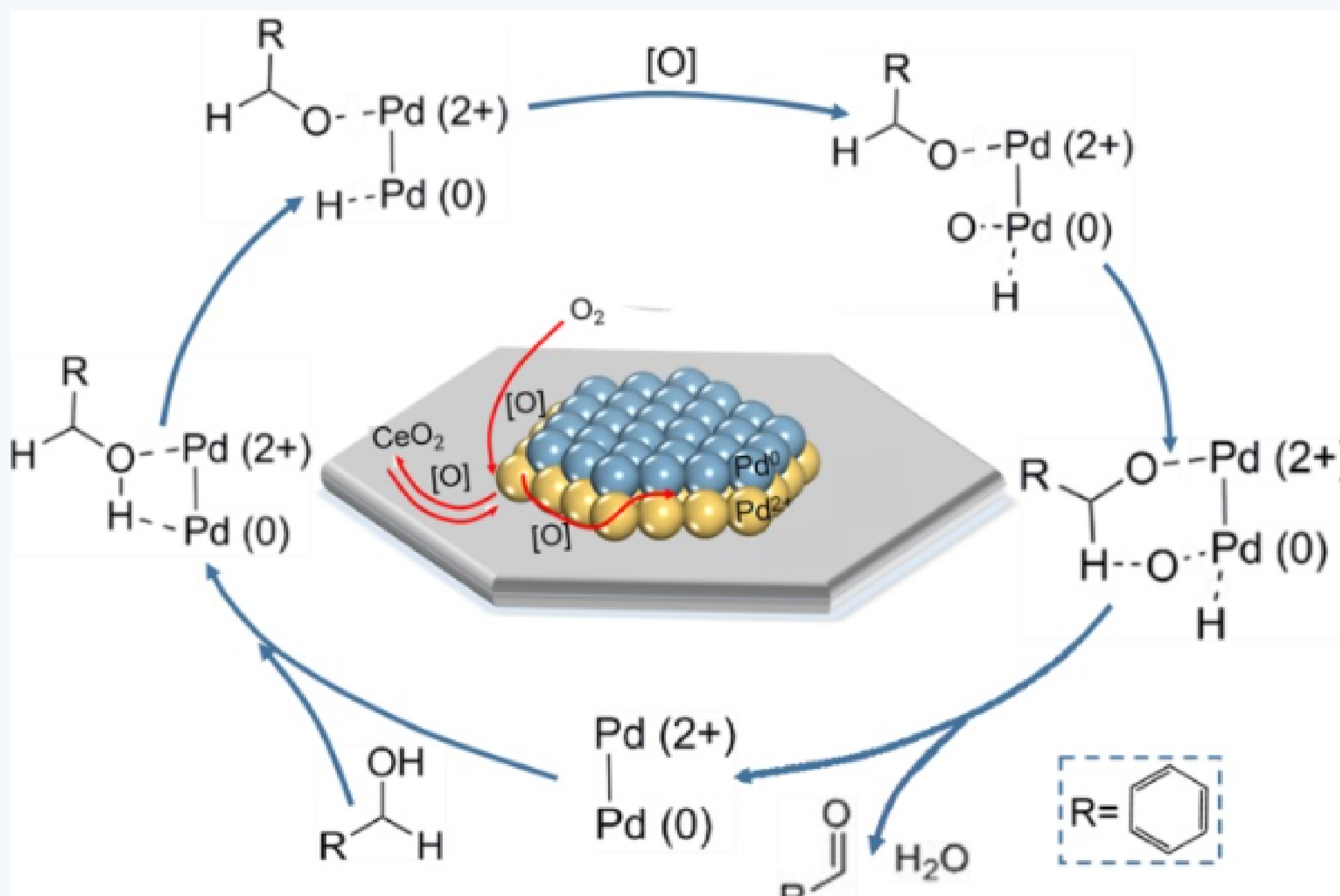


图5. Pd/CeO₂的Pd⁰+Pd²⁺双位点催化机理示意图

该项工作通过设计具有稳定且Pd²⁺/(Pd⁰+Pd²⁺)比例可调的Pd团簇催化剂, 实现Pd⁰和Pd²⁺双位点的高效协同, 使其产生一种具有明显¹⁸O₂同位素效应的氧促进的β-H消除新机制。本研究为理解醇氧化中的氧活化、活性中心的判定及高性能催化剂的设计提供了一种新的思路。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、山西省自然科学基金、国家重点研发计划、煤炭转化国家重点实验室青年人才培养计划的资助与支持。

原文链接: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021951722003876?via=ihub>

(山西煤化所)

下一篇: 山西煤化所IGCC高炉煤气脱硫工业侧线试验取得成功