

科技创新

当前位置: 首页 > 新闻 > 科技创新

山西煤化所在亚纳米催化材料精准合成及原子尺度揭示亚纳米催化规律方面取得系列进展

发布时间: 2022-12-19 | 【大 中 小】

 分享: 

亚纳米尺度(单原子和团簇)催化材料具有独特的物理化学性质和极高的原子利用率,有望突破传统催化剂的限制,获得更高的催化效率和选择性。在亚纳米尺度,金属催化材料的性能高度依赖于其原子个数、几何结构及配位环境。因此,可控合成具有特定原子个数和几何结构的亚纳米材料是亚纳米催化科学发展的基础之一,但仍是一项重大挑战。原理上,原子层沉积(atomic layer deposition, ALD)技术是一种可精确构建具有可控原子数亚纳米催化剂的理想方法。但由于ALD过程中表面吸附分子的移动、金属原子的迁移、烧结长大等现象,目前利用ALD制备原子数可控的亚纳米催化剂仍面临挑战。

基于此,山西煤化所陈朝秋研究员和董勇研究员团队近年来通过对ALD沉积过程动力学进行优化和调控,精确控制ALD沉积金属成核及生长行为,在亚纳米催化材料的精准设计合成和原子尺度揭示亚纳米催化规律方面取得了系列进展。

针对传统纳米表面修饰在调控催化剂加氢选择性时往往以牺牲活性为代价的两难选择,课题组研究人员提出了一种单原子修饰策略,在实现加氢选择性调控的同时将对催化活性的不利影响降至最低。以Au纳米催化剂催化硝基苯加氢偶联为例,通过对沉积动力学的调控,选择性在负载型Au纳米颗粒表面修饰单原子分散的NiO、FeOx和CoOx助剂,其修饰量可在原子级别精准控制(图1)。单位点氧化物助剂能够有效改变Au纳米催化剂对氧化偶氮苯中间体的吸附能力,进而抑制其进一步加氢,高选择性得到氧化偶氮苯。该研究工作为精确控制表面修饰组分的尺度、落位和含量提供了新的思路和指导(*ACS Catal.* 2020, 10, 2837)

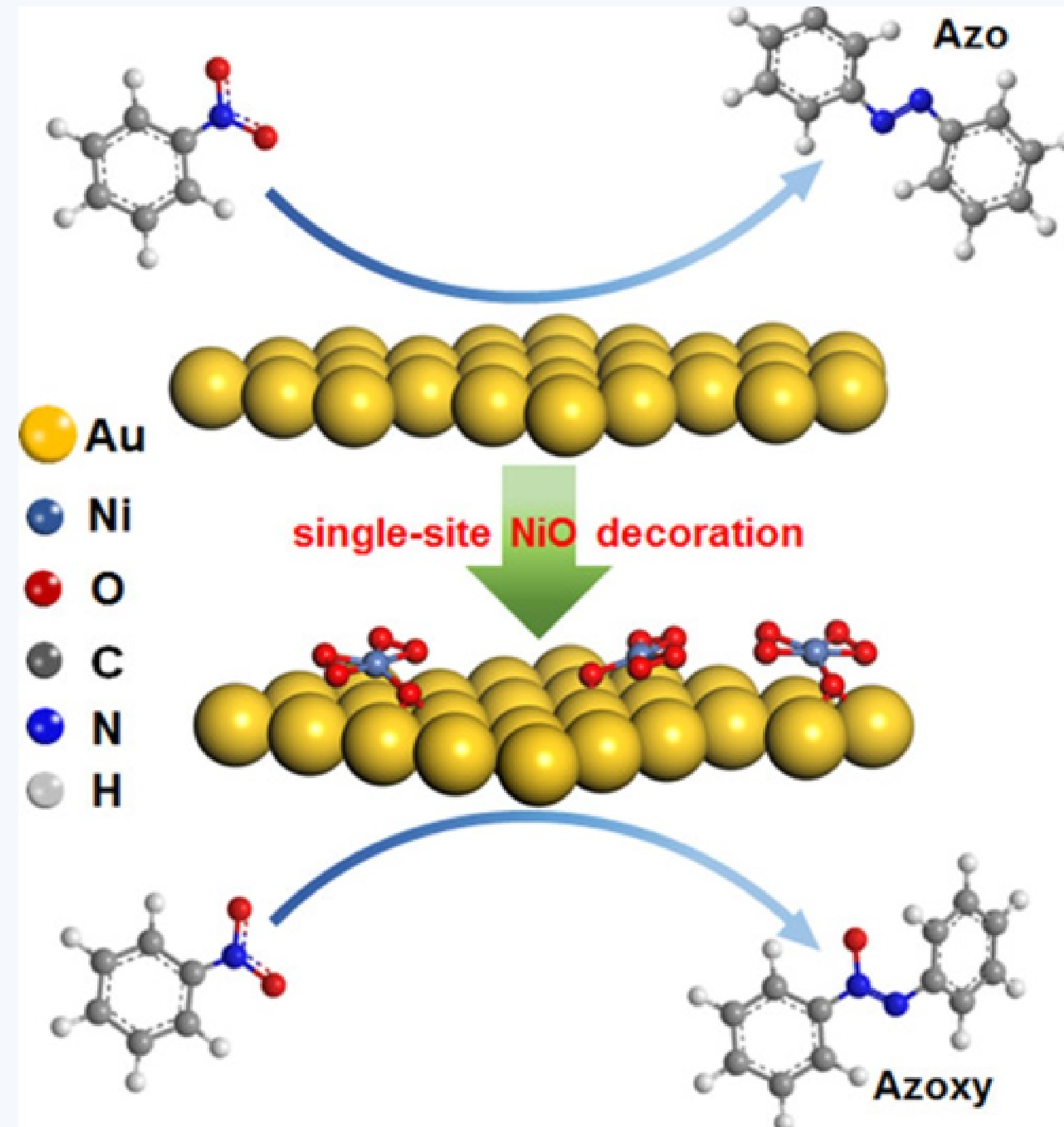
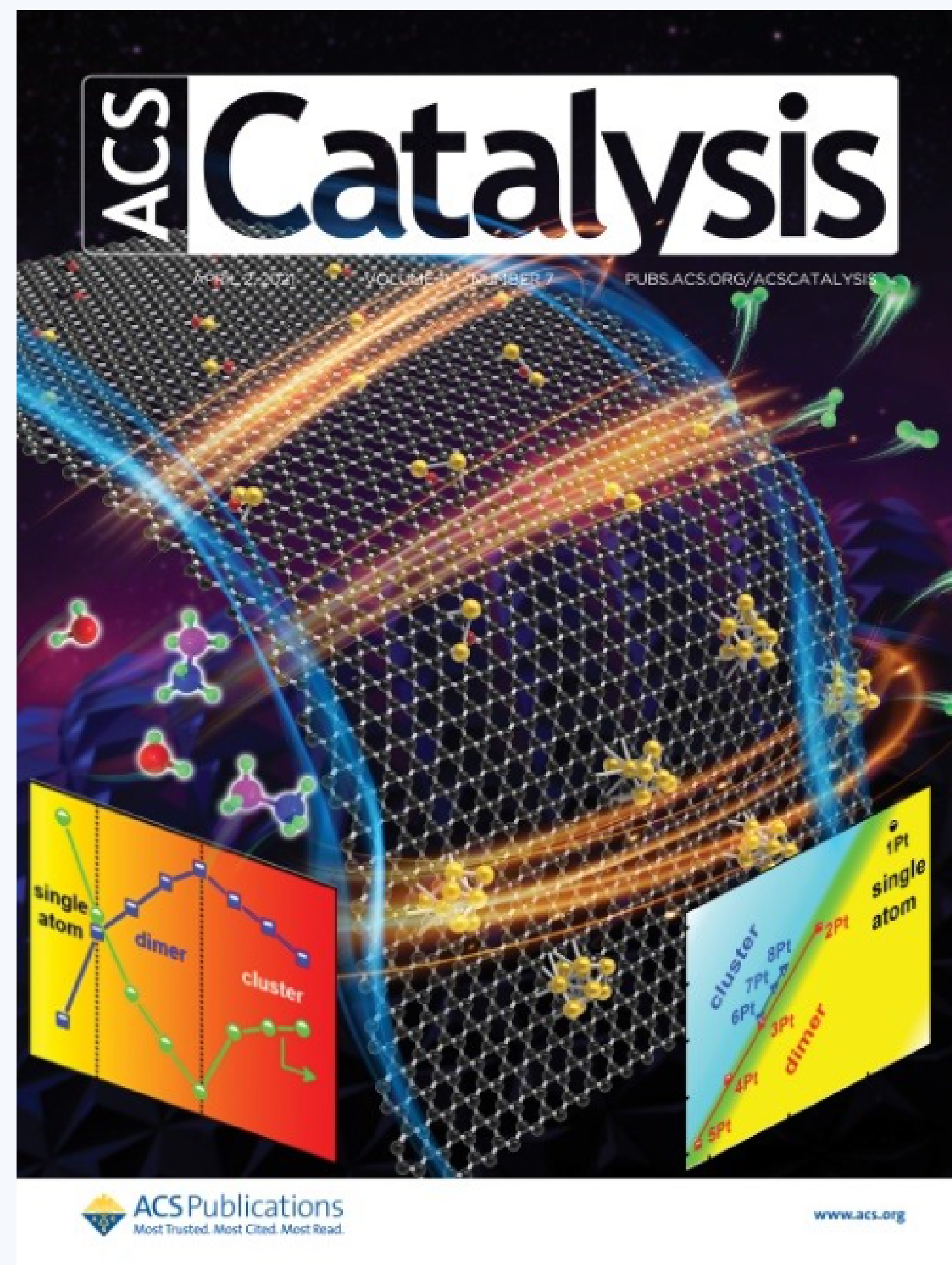


图1. 单原子分散氧化物助剂表面修饰调控Au纳米颗粒加氢选择性示意图

在实现精确控制金属成核的基础上,研究团队进一步对其生长过程进行调控,提出了一种载体表面臭氧(O₃)脉冲预处理的新策略。以石墨烯(graphene)为例,利用O₃脉冲预处理在其表面选择性引入丰富且数量可控的、热稳定的内环氧官能团,以其为Pt的锚定位点,结合ALD技术原子级别的控制精度,实现了Pt/graphene亚纳米催化剂(从单原子、双原子到团簇)的精确合成。以氢硼烷水解产氢为探针反应,发现Pt/graphene亚纳米催化剂的本征活性具有尺寸依赖性,随着Pt组分尺寸增加,活性呈火山型变化,其中Pt双原子催化剂表现出最高的催化活性和良好的稳定性。课题组与华东理工大学和中科院上海高研院等合作,结合多种表征手段、动力学补偿效应、动力学同位素实验和DFT计算等揭示了催化剂的活性位结构和催化氢硼烷产氢机制。Pt双原子催化剂的优异催化性能可归因于独特的C-Pt-Pt-O(C₅Pt₂O)活性中心结构(具有真正Pt-Pt键的双原子)。该研究工作以副封面形式发表在*ACS Catalysis*(2021, 11, 7, 4146-4156)期刊上(图2)。


 图2 以副封面形式发表在*ACS Catalysis*上

最近,研究团队结合N、O杂原子的强配位能力和ALD原子级控制精度的优势,成功实现了N、O共配位的Fe亚纳米催化剂(从单原子、双原子、三原子到四原子团簇)的精准合成,为原子尺度下系统研究核数-自旋构型-性能关系提供了平台。Fe亚纳米催化剂的电子结构和自旋构型及其催化苯低温氧化性能表现出显著的核数依赖性。改变团簇中Fe原子个数可以调节其电子性质和Fe活性位点的自旋构型,从而调控Fe位点上H₂O₂的活化方式和活性O的吸附强度,使其更有利于C-H氧化。其中,Fe单原子催化剂由于具有独特的配位结构(Fe₁N₂O₃)和中自旋态(*t_{2g}⁴e_g¹*),展现出超高的苯选择性氧化制苯酚活性,分别是Fe双原子、三原子和四原子团簇催化剂的3.4、5.7和13.6倍。相关结果以Hot Paper发表在*Angew. Chem. Int. Ed.*期刊上(2022, e202216062, 图3)。


 图3 以Hot paper 发表在*Angew. Chem. Int. Ed.*上

这些工作可为亚纳米催化剂和活性位点结构的精准设计和深入认识亚纳米催化规律提供指导和借鉴。

以上工作得到国家自然科学基金、国家杰出青年科学基金、国家重点研发计划、中国科学院洁净能源创新研究院合作基金等项目资助。

原文链接: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acscatal.9b04855>

<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acscatal.0c04614>

<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/anie.202216062>

(陈朝秋、卜凡乐报道)

下一篇: 山西煤化所主持制定的“石墨烯基材料灰分测试”国际标准正式发布