

山西煤化所在反溢流对催化产氢反应的促进作用研究中取得进展

来源: 分析化学 阅读数:305 时间: 2022-02-10 15:50:09

溢流现象在多相催化反应中普遍存在, 一直备受关注。催化过程中, 不仅催化活性中心处于动态变化过程, 溢流现象表明, 活性物种的迁移传输也不容忽视, 它加大了催化的复杂性。深入认识溢流效应, 有助于阐明催化机理, 是实现高效催化剂理性设计的前提条件。

氢气作为一种很有发展前途的绿色能源, 得到了日益广泛的重视。在碳达峰、碳中和目标下, 氢能地位逐步提升。基于储氢材料的高效催化产氢是目前最有前途的储氢、制氢技术之一。然而, 在多组分催化剂催化的产氢反应中, 由于难以构建结构明确的催化剂以及原位表征手段的限制, 反溢流效应对催化性能的促进机制仍然不明晰。

中国科学院山西煤炭化学研究所研究员高哲、覃勇团队基于前期对氢溢流协同效应的认识 (*Nature Communications*, 2019, 10, 4166; *Nature Communications*, 2020, 11, 4773; *ACS Catal.*, 2021, 11, 3159), 进一步利用原子层沉积 (ALD) 技术构建了空间分离的 NiO/Al₂O₃/Pt 双组分催化剂, 通过原位 X 射线吸收近边结构 (XANES) 表征, 揭示了氨硼烷催化产氢反应中的氢反溢流机制。相关成果以 *Enhanced hydrogen generation by reverse spillover effects over bicomponent catalysts* 为题发表在 *Nature Communications* 上。

研究团队利用 ALD 技术构建了空间分离的 NiO/Al₂O₃/Pt 催化剂以及对比催化剂 Al₂O₃/Pt 和 NiO/Al₂O₃ (图 1a-c), 可以清楚观察到壁厚约 7 nm 的中空 Al₂O₃ 纳米管结构。NiO/Al₂O₃/Pt 的高角环形暗场扫描透射电子显微镜 (HAADF-STEM) 图像和能量色散 X 射线光谱 (EDX) 图 (图 1d 和 e) 表明, Ni 和 Pt 分别分布在 Al₂O₃ 纳米管的外壁和内表面。NiO/Al₂O₃、Al₂O₃/Pt 和 NiO/Al₂O₃/Pt 催化剂的 N₂ 吸附等温线及其 BJH 孔径分布曲线表明, 这些催化剂具有相似孔结构。

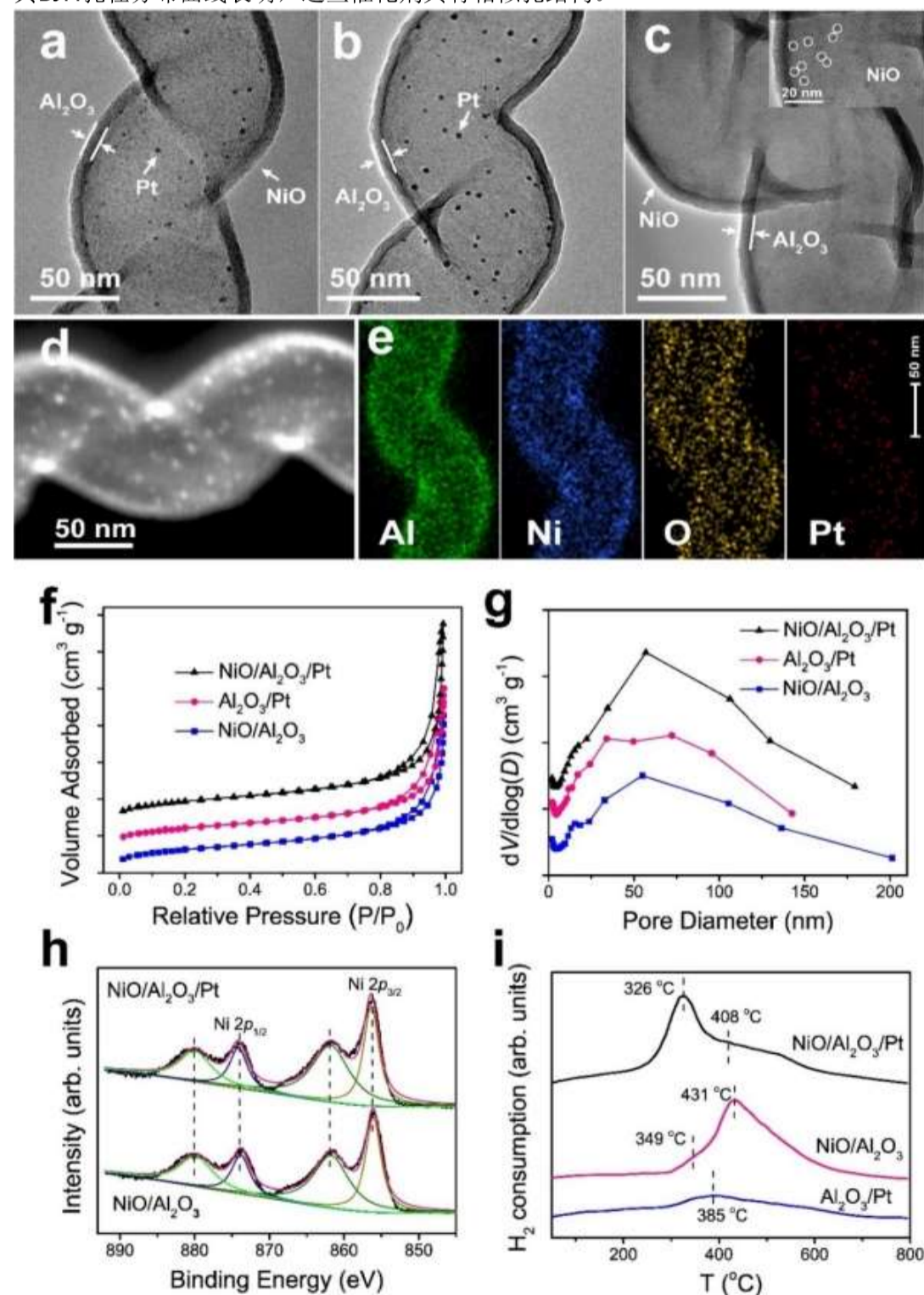


图 1 (a) NiO/Al₂O₃/Pt、(b) Al₂O₃/Pt 和 (c) NiO/Al₂O₃ 的 TEM 图; NiO/Al₂O₃/Pt 的 (d) HAADF-STEM 图和 (e) EDX 元素分布图

该研究选择氨硼烷AB产氢作为模型反应来研究反溢流效应(图2)。对于NiO/Al₂O₃催化剂,其产氢曲线表现出约20分钟的诱导期,之后曲线开始逐渐上升(图2b)。NiO/Al₂O₃/Pt催化剂完成反应所需的时间小于Al₂O₃/Pt,表明NiO的加入可以大大提高Al₂O₃/Pt催化剂的活性。研究人员对催化剂进行了动力学研究,记录不同温度(20-35℃)下反应曲线,根据ln k与1/T的Arrhenius曲线(图2c),计算出Al₂O₃/Pt和NiO/Al₂O₃/Pt的活化能(E_a)分别为49.1 kJ mol⁻¹和32.8 kJ mol⁻¹。对反应10分钟后的催化剂进行Raman表征,结果表明,在H₂O存在下,NiO和Pt可以很容易地解离AB中的B-N和B-H键。

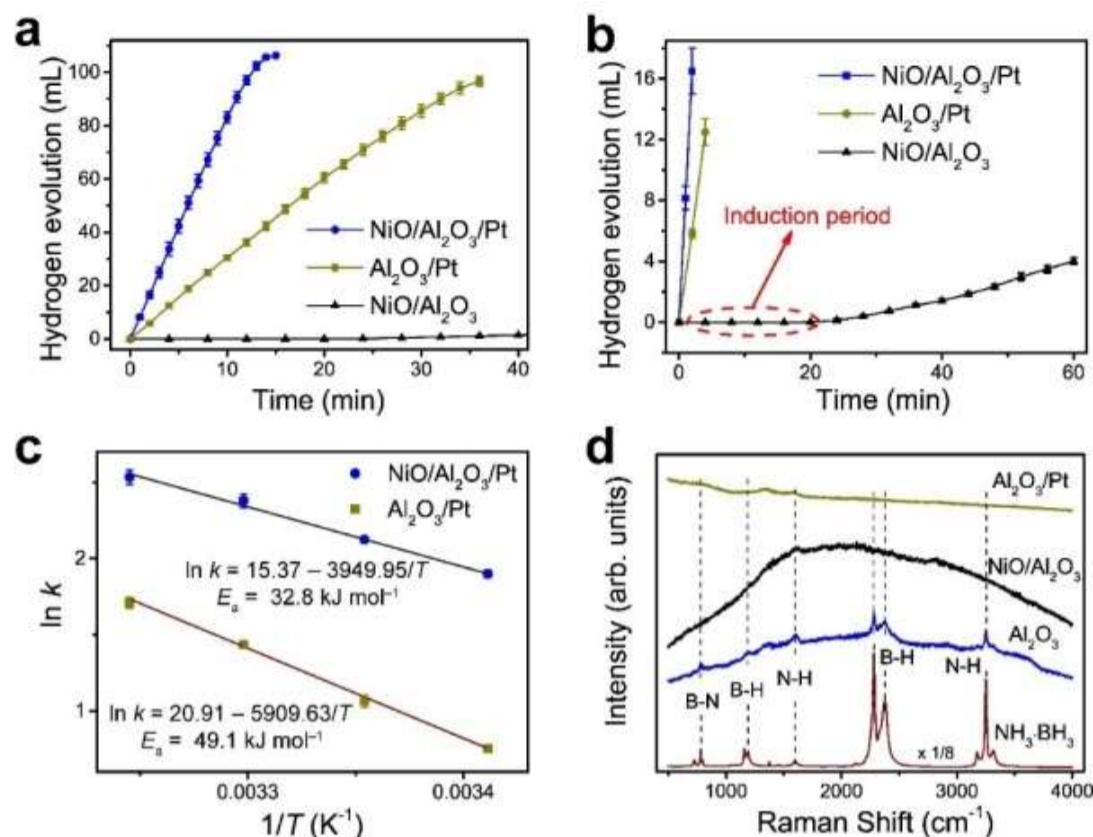


图2 催化剂的 (a, b) 产氢曲线、(c) Arrhenius曲线, 以及(d) Raman图谱

研究人员用原位XANES研究了催化剂中Ni物种在反应中的动态变化行为,发现NiO/Al₂O₃的白线峰强度随反应时间而降低(图3a),表明Ni²⁺物种逐渐减少。通过线性拟合,得出反应10、20、30、40、50和60分钟后NiO/Al₂O₃的还原度分别为3.6±0.3%、7.1±0.4%、10.0±0.2%、11.8±0.3%、13.6±0.3%和14.2±0.2%(图3b)。使用DFT方法计算了水存在的环境中NiO上H₂和H₂O的形成和脱附自由能(图3e)。在室温(298.15 K)下生成H₂所需的自由能垒(G_a)为154.7 kJ mol⁻¹,而生成H₂O所需的自由能垒为18.6 kJ mol⁻¹,表明H物种倾向于还原NiO生成H₂O。以上结果表明,在NiO/Al₂O₃的产氢曲线的诱导期内,NiO解离AB产生的活性H物种未从NiO表面释放,而是被用于将NiO还原为金属Ni⁰。产生金属Ni⁰后,生成的H物种可从金属表面释放(图3f)。

对于NiO/Al₂O₃/Pt,原位XANES光谱在整个反应过程中保持不变,表明添加Pt后Ni²⁺物种的还原被完全抑制(图3c和d)。活性H物种同时在NiO和Pt生成。氢分子在Pt位点上的脱附非常容易,反溢流是能量最低的路径。以上结果表明,对于NiO/Al₂O₃/Pt催化剂,NiO位点解离AB生成的H物种不会用于还原NiO,而是通过氧化铝载体从NiO反溢流到Pt位点,结合成H₂并释放(图3f),这就是反溢流过程。它阐明了添加NiO后NiO/Al₂O₃/Pt的H₂生成率提高的机制。对于CoO_x/Al₂O₃/Pt和NiO/TiO₂/Pt催化剂,也证实了反溢流效应的存在。

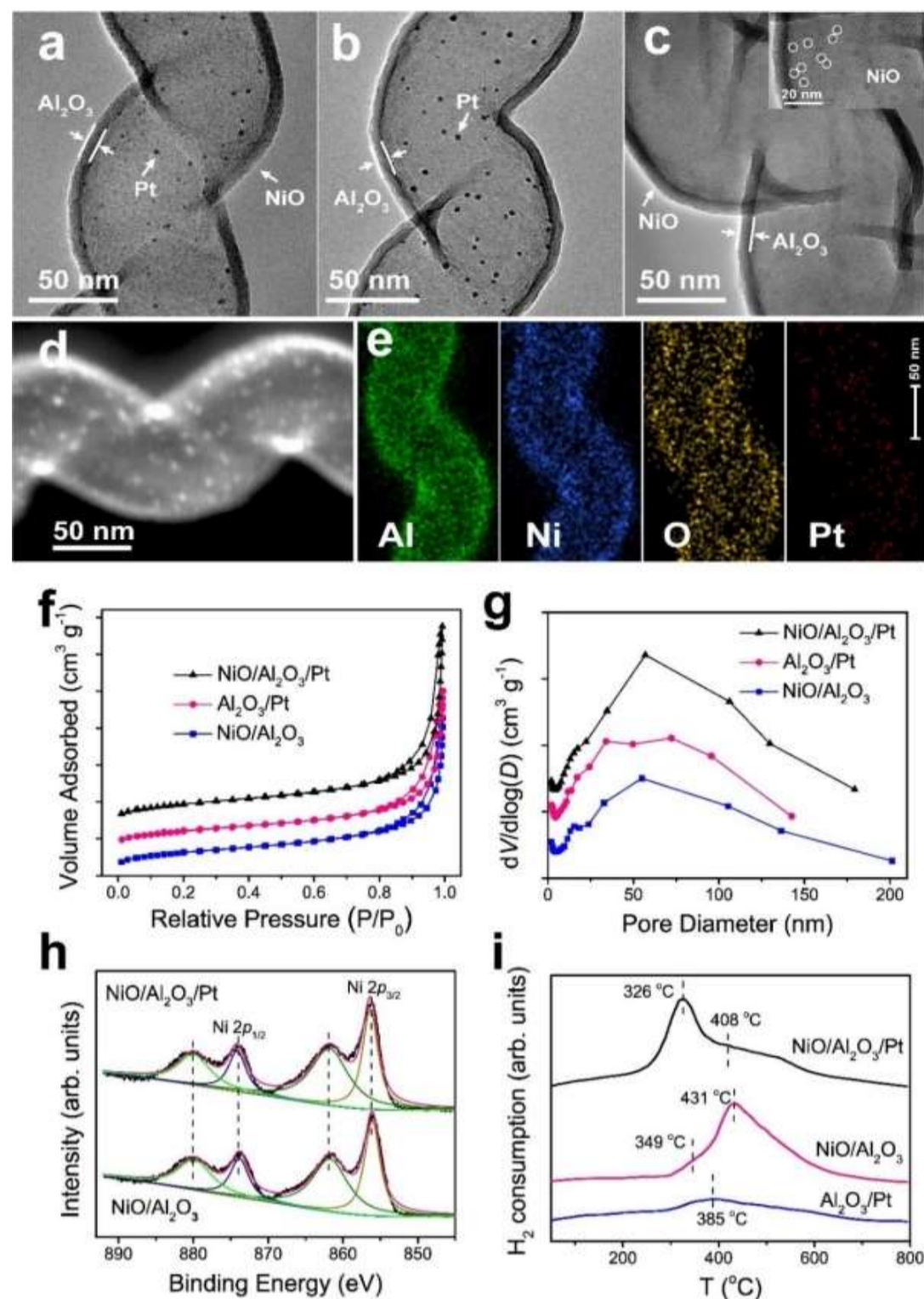


图2 催化剂的 (a, b) 产氢曲线、(c) Arrhenius曲线, 以及(d) Raman图谱

研究人员用原位XANES研究了催化剂中Ni物种在反应中的动态变化行为, 发现NiO/Al₂O₃的白线峰强度随反应时间而降低(图3a), 表明Ni²⁺物种逐渐减少。通过线性拟合, 得出反应10、20、30、40、50和60分钟后NiO/Al₂O₃的还原度分别为3.6±0.3%、7.1±0.4%、10.0±0.2%、11.8±0.3%、13.6±0.3%和14.2±0.2%(图3b)。使用DFT方法计算了水存在的环境中NiO上H₂和H₂O的形成和脱附自由能(图3e)。在室温(298.15 K)下生成H₂所需的自由能垒(G_a)为154.7 kJ mol⁻¹, 而生成H₂O所需的自由能垒为18.6 kJ mol⁻¹, 表明H物种倾向于还原NiO生成H₂O。以上结果表明, 在NiO/Al₂O₃的产氢曲线的诱导期内, NiO解离AB产生的活性H物种未从NiO表面释放, 而是被用于将NiO还原为金属Ni⁰。产生金属Ni⁰后, 生成的H物种可从金属表面释放(图3f)。

对于NiO/Al₂O₃/Pt, 原位XANES光谱在整个反应过程中保持不变, 表明添加Pt后Ni²⁺物种的还原被完全抑制(图3c和d)。活性H物种同时在NiO和Pt生成。氢分子在Pt位点上的脱附非常容易, 反溢流是能量最低的途径。以上结果表明, 对于NiO/Al₂O₃/Pt催化剂, NiO位点解离AB生成的H物种不会用于还原NiO, 而是通过氧化铝载体从NiO反溢流到Pt位点, 结合成H₂并释放(图3f), 这就是反溢流过程。它阐明了添加NiO后NiO/Al₂O₃/Pt的H₂生成率提高的机制。对于CoOx/Al₂O₃/Pt和NiO/TiO₂/Pt催化剂, 也证实了反溢流效应的存在。

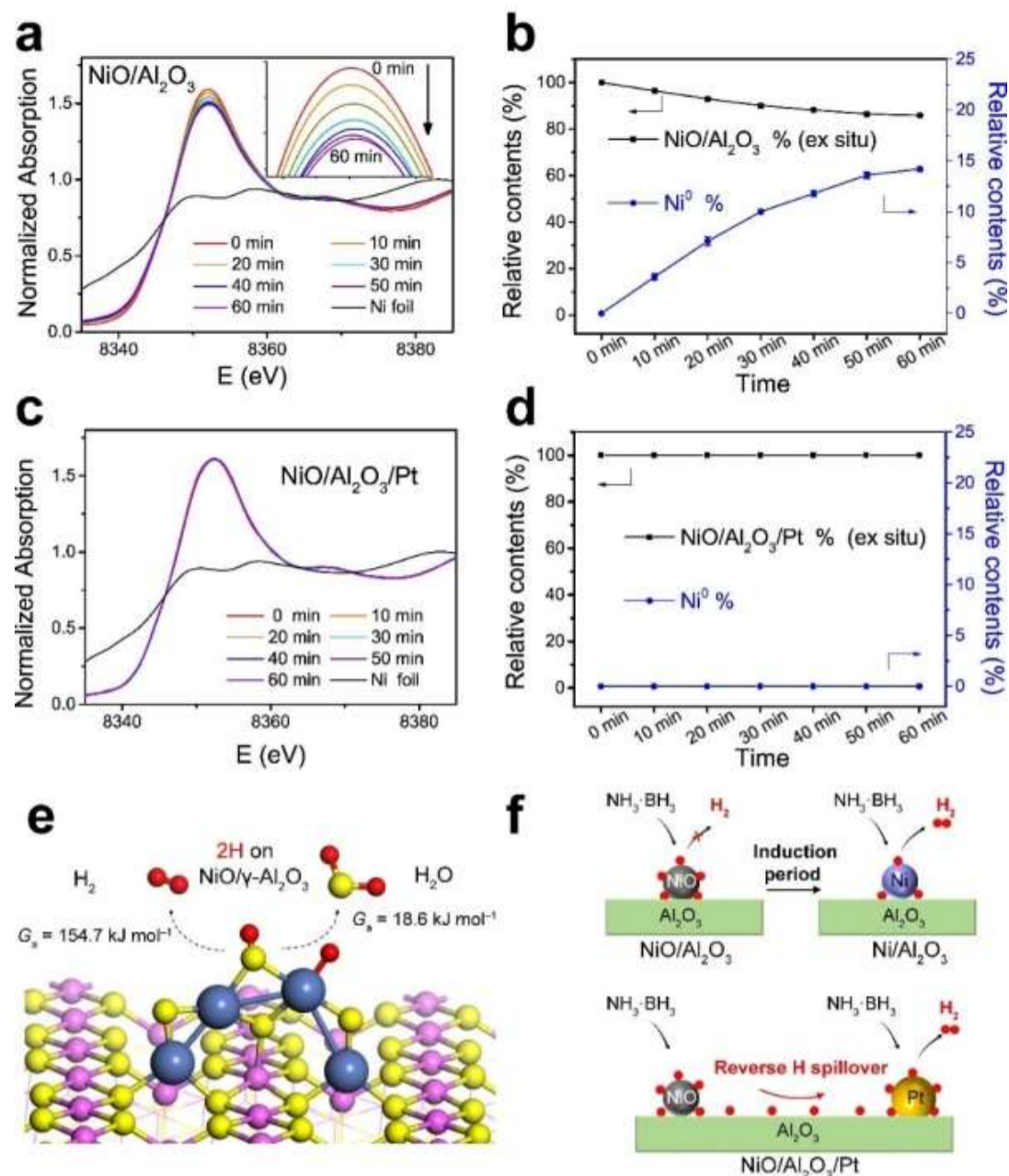


图3 (a) NiO/Al₂O₃和 (c)NiO/Al₂O₃/Pt的原位XANES图谱及其线性拟合结果 (b, d) ; (e) DFT计算结果示意图; (f) NiO/Al₂O₃和 NiO/Al₂O₃/Pt在产氢反应中的催化机制示意图

该工作得到了国家自然科学基金、国家杰出青年科学基金、国家重点研发项目、中科院青年创新促进会、北京光源以及上海光源的资助和支持。

来源：中科院院网 (https://www.cas.cn/syky/202201/t20220123_4823268.shtml)