



新闻动态

科技新闻

通知公告

支部活动

学习园地

信息公开

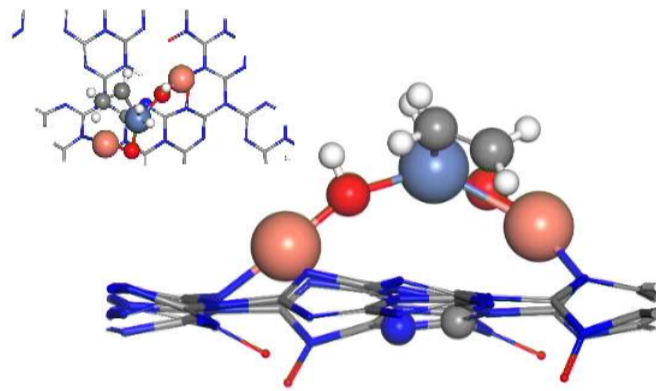
科技新闻

当前位置: 首页 | 新闻动态 | 科技新闻

中国科大设计出高载量、抗积碳“动态三原子”加氢催化剂

来源: 科研部 发布时间: 2021-07-27 浏览次数: 172

近年来, 负载型原子分散催化剂 (SADCs) 由于其最大化原子利用效率和独特的催化性能引起了广泛关注。相比传统的金属纳米颗粒催化剂, SADCs的活性位点间相互孤立且结构均一, 使得该类催化剂在烃类选择性加氢反应中展现出较高的选择性和良好的抗积碳性能。由于其表面自由能急剧增加, 如何获得高载量且同时能在反应条件下保持高稳定性的催化剂是一个巨大挑战。增强金属-载体相互作用 (MSIs) 或将活性金属物种限域在一定空间内 (例如微孔) 是提高金属稳定性的两种常用方法。然而, 过强的MSIs可能会导致反应活性大幅度降低; 微孔限域活性金属则有可能影响反应的传质。因此, 如何实现高载量、高稳定性和高活性SADCs的理性设计是当今亟待解决的科学难题。



针对上述难题, 中国科学技术大学的路军岭教授与李微雪教授、韦世强教授等课题组密切合作, 协同利用金属-载体相互作用和原子限域两种机制, 在g-C₃N₄载体上设计合成了高载量、高稳定性的Ni₁Cu₂动态三原子催化剂 (图1), 该催化剂在富烯炔气氛中乙炔和1,3-丁二烯选择性加氢应用方面取得突破性进展。研究成果于2021年7月26日以“Synergizing metal-support interactions and spatial confinement boosts dynamics of atomic nickel for hydrogenations”为题, 在线发表在国际著名期刊《Nature Nanotechnology》上。论文的共同第一作者为中国科大博士研究生古健、简敏珍和黄莉。

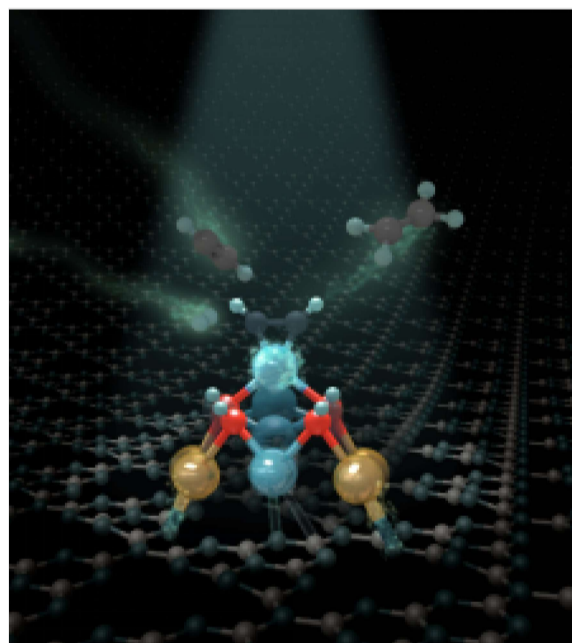


图1 Ni₁Cu₂三原子催化剂在乙炔选择性加氢中动态结构变化的模型示意图。其中金色、蓝色、红色、白色、黑色小球分别代表铜、镍、氧、碳和氢原子。

该工作中, 路军岭教授课题组利用Cu、Ni与g-C₃N₄载体上丰富的氮之间强的金属-载体相互作用, 以及预沉积的Cu原子对Ni原子的限域, 在g-C₃N₄载体上制备出了高载量Ni₁Cu₂三原子催化剂, Ni、Cu负载量分别为3.1 wt.%和8.1 wt.%。在富烯炔氛围的乙炔选择性加氢反应中, 制备的Ni₁Cu₂三原子结构催化剂在活性、选择性和稳定性方面表现出优异的催化性能, 如图2所示, 该催化剂在大约170°C实现乙炔的完全转化, 并保持90%的乙烯选择性, 而且可以保持350小时以上的稳定性。该催化剂在1,3-丁二烯选择性加氢中表现出了类似的优异性能。原位同步辐射真空紫外光电质谱和原位热重测试表明催化剂在反应过程中基本没有积碳的生成, 进一步证明了上述催化剂优异的抗积碳性能。

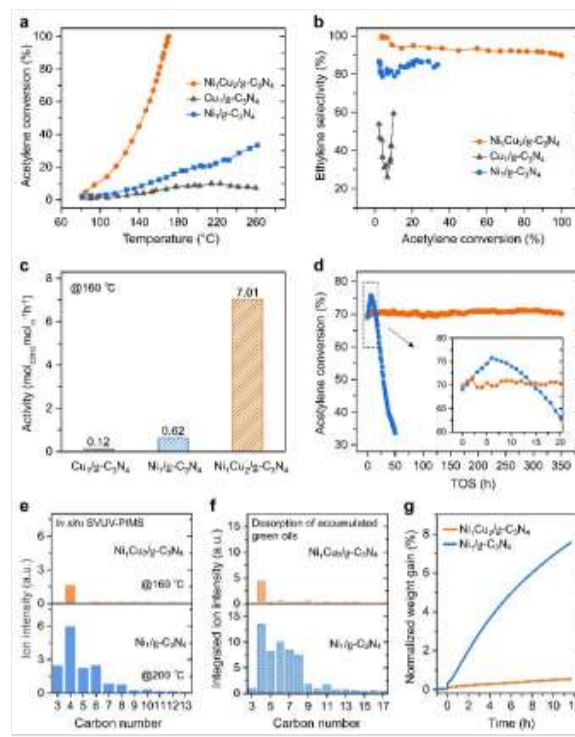


图2 Ni₁Cu₂动态三原子、Cu单原子、Ni单原子催化剂在乙炔选择性加氢反应中加氢性能对比。

原子分辨球差校正电镜观察到大量具有显著催化活性的线式三原子结构，对比实验表明其它单原子、以及三角形的三原子结构均不具有催化活性；中国科学院大学周武教授课题组通过原子分辨的电子能量损失谱（EELS）实验，发现这些线式三原子结构，Ni原子处在中间，两个Cu原子在两边，直接证明了线性Cu-Ni-Cu结构的存在（图3）。原位X-射线光电子能谱（XPS）实验揭示了Ni原子配位的氧物种为OH物种，且Ni与OH摩尔比为1:2。漫反射红外（DRIFTS）CO吸附、乙炔、乙烯程序升温脱附（TPD）实验，则从多个角度证实了Ni原子和Cu原子之间存在直接的相互作用。中国科学技术大学韦世强教授课题组，利用原位X射线吸收谱（XAFS）从实验上进一步揭示了在氢气和乙炔加氢反应气氛下Ni的配位结构信息。综上所述表明，该催化剂可能的结构是Cu-OH-Ni-OH-Cu。此外，原位DIRTFS乙炔加氢反应，进一步观察到OH物种直接参与了催化反应。

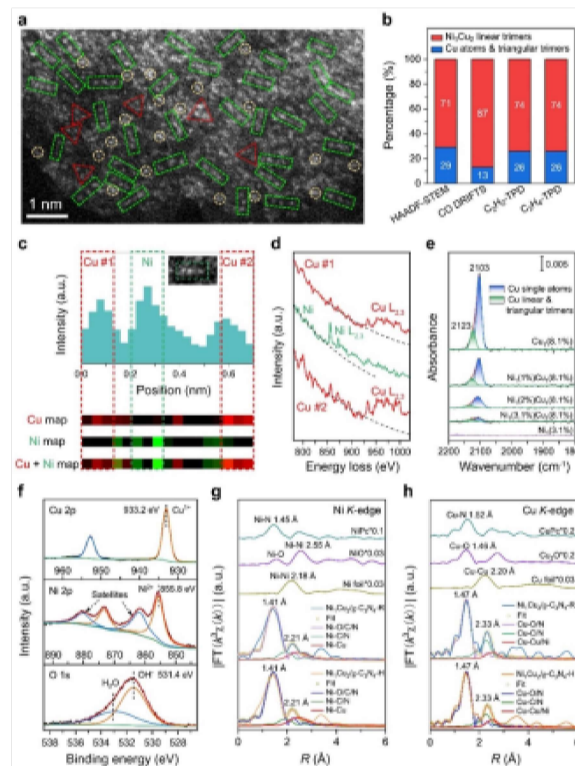


图3. Ni₁Cu₂三原子催化剂的HAADF-STEM、EELS、DRIFTS CO吸附、XPS以及XAFS结构表征。

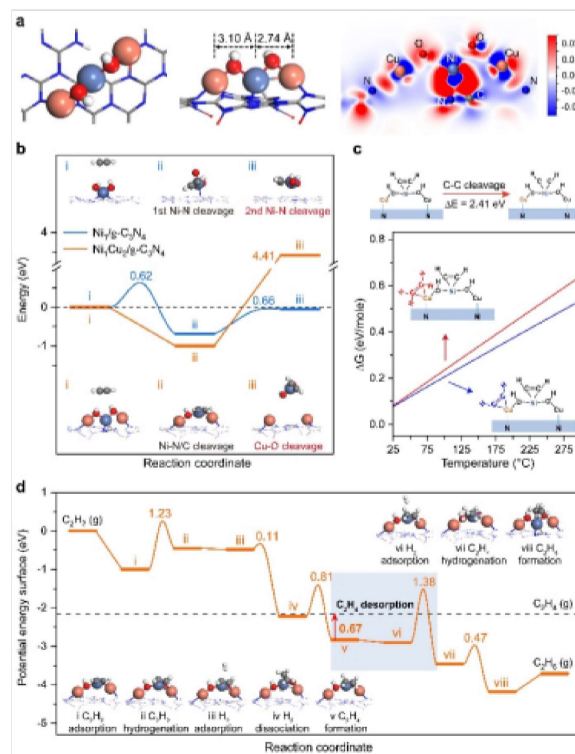


图4 Ni₁Cu₂三原子催化剂的稳定性、抗积碳性和乙炔加氢机理的理论机制。

李微雪教授课题组理论计算确定了Cu-OH-Ni-OH-Cu结构的空型构型（图4）。揭示了Ni₁Cu₂三原子与载体的共价键相互作用，及其两侧Cu原子对中间活性Ni原子的限域是该催化剂具有高稳定性的内在原因。同时孤立的活性Ni位点限制了乙炔乙烯等的共吸附，使其展现优异的抗积碳性。进一步理论计算发现：反应物分子吸附时Ni原子与载体间的化学键断裂并被拉离表面，便于后续加氢生成目标产物；产物脱附后，Ni原子则重回载体表面并与载体成键（图1）。金属-载体相互作用与原子限域的协同带来催化过程中的动态结构变化，不仅可以改进催化剂对反应分子的吸附提高催化活性，同时也可以维持高稳定性，而单Ni位点则使得该催化表现出高选择性和高抗积碳性能。这一策略为未来设计高效、稳定、高负载量、原子分散、且低成本的工业加氢催化剂提供了新思路。

该项研究得到了国家自然科学基金、国家重点研发计划、中国科学院前沿科学重点等项目的支持。感谢上海同步辐射光源、北京同步辐射装置、和合肥国家同步辐射中心等国家实验室、中国科学技术大学超算中心、郑州国家超算中心为该项研究提供的宝贵机时。

文章链接: <https://www.nature.com/articles/s41565-021-00951-y>

(合肥微尺度物质科学国家研究中心、化学与材料科学学院、科研部)



Copyright 2009-2020 中国科学技术大学科研部 All Rights Reserved.
电话: 0551-63601954 传真: 0551-63601795 E-mail: ustckjc@ustc.edu.cn
办公地址: 安徽省合肥市包河区金寨路96号中国科大东区老图书馆三楼 邮编: 230026



微信公众号

