上海硅酸盐所等提出电弧放电法一步合成高稳定性单原子催化剂的新策略

作者：writer 来源：中国科学院

本文原地址：https://www.iikx.com/news/progress/10428.html

本文仅供学习交流之用，版权归原作者所有，请勿用于商业用途！

近日，中国科学院上海硅酸盐研究所先进材料与新能源应用研究团队、北京大学、北京工业大学和中科院上海应用物理研究所合作，提出一步法合成单原子催化剂的新策略，该单原子铂催化剂显示出高效的液相选择加氢性能，高温合成过程有利于单原子催化剂稳定性的提高，相关研究成果以*One-Step High-Temperature-Synthesized Single-Atom Platinum Catalyst for Efficient Selective Hydrogenation*为题，发表在*Research*上（Research,2020, 9140841, DOI: 10.34133/2020/9140841）。

催化科学发展的前沿在于新型高效催化材料的开发，通过在原子尺度上定向构筑具有特定功能的活性结构单元、在分子尺度上实现催化反应过程的高效化。具有优良催化性能的贵金属催化剂已广泛用于重要的工业催化过程，但受限于催化剂的高成本。提升贵金属的分散度、提高贵金属原子的利用效率、降低生产成本，是科研人员追求的目标。（亚）纳米团簇比纳米粒子具有更好的催化活性，而单原子分散的金属具有更佳催化能力。单原子催化体系提供了从原子层次认识复杂多相催化反应的平台，其优越的催化性能在工业催化中已显示出良好的应用前景。

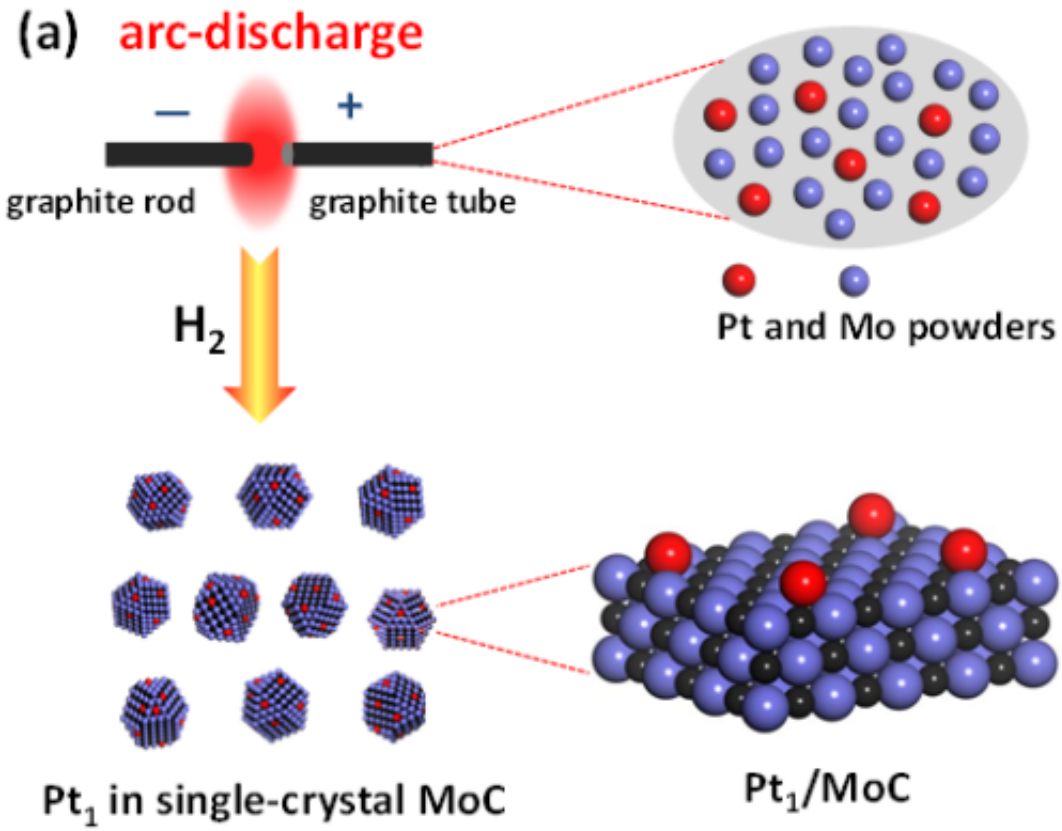
负载型单原子催化剂是近几年出现的一类新型催化材料，其体现出的特殊催化性质，如表面活性组分高度分散、金属利用率高、催化活性高、在资源利用上有着普通催化剂不具备的优势等，引发科学家对催化科学的新一轮思考。单原子催化剂的原子尺度分布决定其电子态密度分布的高度局域化，导致催化反应的单一性和副产物的最小化，有助于更清晰地推断反应机理。然而，挑战在于如何提高单原子催化剂的实际稳定性。此外，现有单原子催化剂的制备主要采用浸渍法、共沉淀法、原子层沉积法、光化学还原法等多步合成技术，造成更多资源的浪费和制备过程的不易控制。

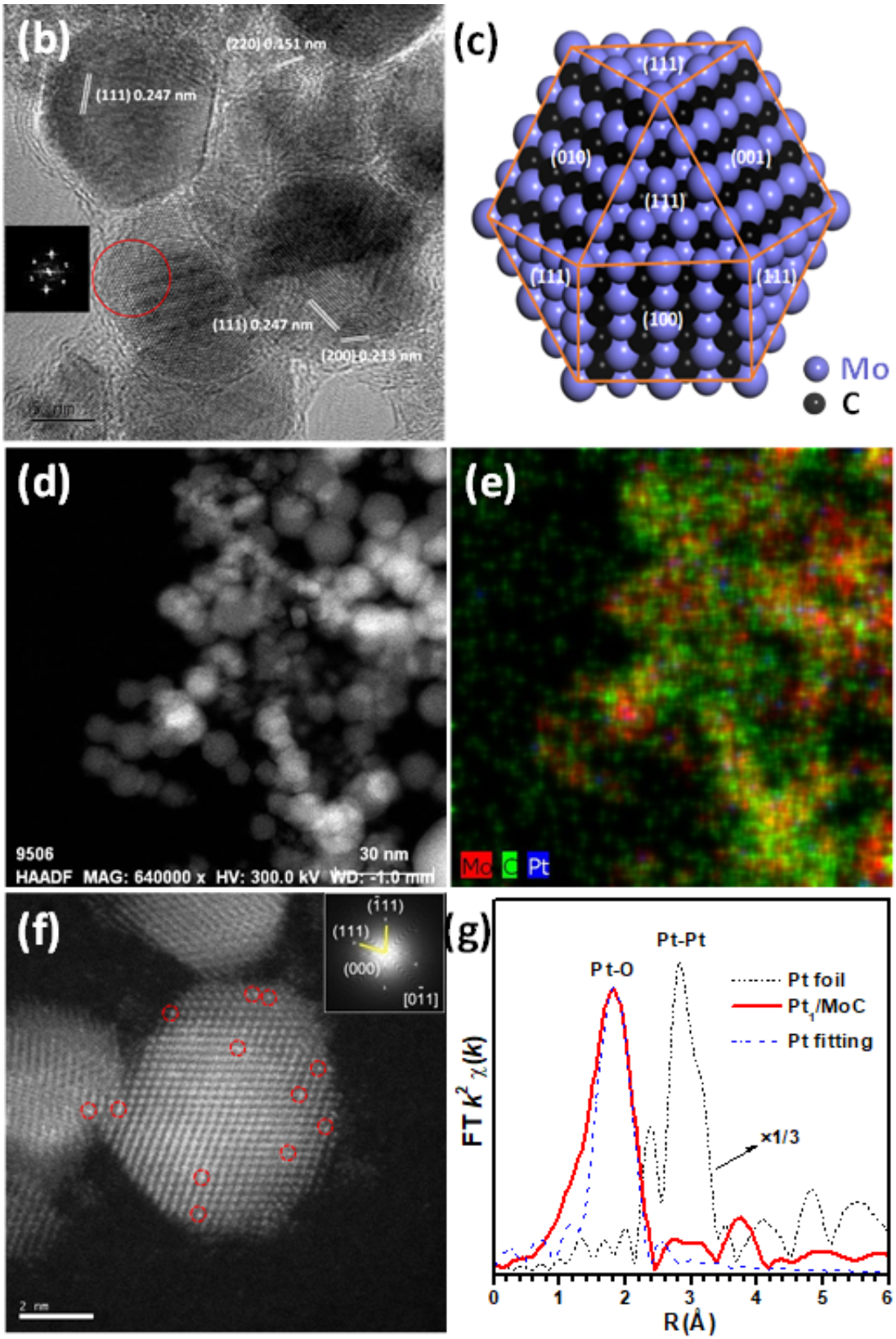
单分散金属原子具有很高的表面能，在反应条件或者强热下，易发生迁移而团聚，破坏原有的单原子分散状态，影响稳定性。多年来，科研人员在追求和探索高稳定性单原子催化剂的有效制备技术，推动催化科学的快速发展。近日，研究团队的副研究员毕庆员、博士袁晓涛、研究员黄富强，北京工业大学教授隋曼龄、博士卢岳，上海应物所研究员司锐合作研究，在高稳定性单原子铂催化剂的制备和应用方面取得新进展。该团队通过极端条件下的电弧放电法（瞬间温度可达4000 ^{o}
C）一步原位合成碳化钼负载的单原子铂催化
剂Pt_1
/MoC，该高温稳定的催化剂显示出高效的液相喹啉及喹啉类化合物选择加氢性能和良好的热稳定性。相较于多步合成过程，一步法缩减了制备时间，仅需数十分钟即可完成。这种一步高温合成策略为更广泛高稳定性单原子催化剂的可控制备提供了新机会。该工作已申请中国发明专利（

ZL 201711108307.3、ZL 201711098864.1）。

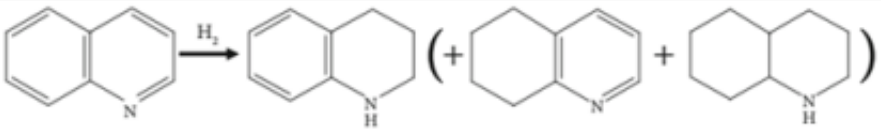
通过动力学同位素效应实验（KIEs）和近原位透射红外研究发现，氢气分子中H-H的断裂和吡啶分子中C-C键及C-N键的生成均为动力学相关步骤，而涉及吡啶环中的加氢反应过程为速率控制步骤。基于活性测试结果、KIEs数据和近原位红外分析，研究人员提出四步反应机理，其中步骤3为决速步。基于极端条件下的电弧放电法一步原位合成单原子铂催化剂的方法，亦可拓展到其他金属催化剂领域，如钯、金、钌、铑等。同时，相较于多步过程，一步法更可控并可节约更多的资源和制备时间。此外，利用该方法合成的单原子催化剂亦可拓展到涉及C=C、C=O、C=N等不饱和基团的反应过程，如α,β-不饱和醛酮选择加氢、酯加氢等应用领域。一步高温合成策略可为纳米材料和单原子金属材料的制备提供一种通用方法，有望为化学、材料科学以及相关交叉学科研究提供思路。

研究工作得到国家重点研发计划、国家自然科学基金、中科院和上海市科学技术委员会等的资助。





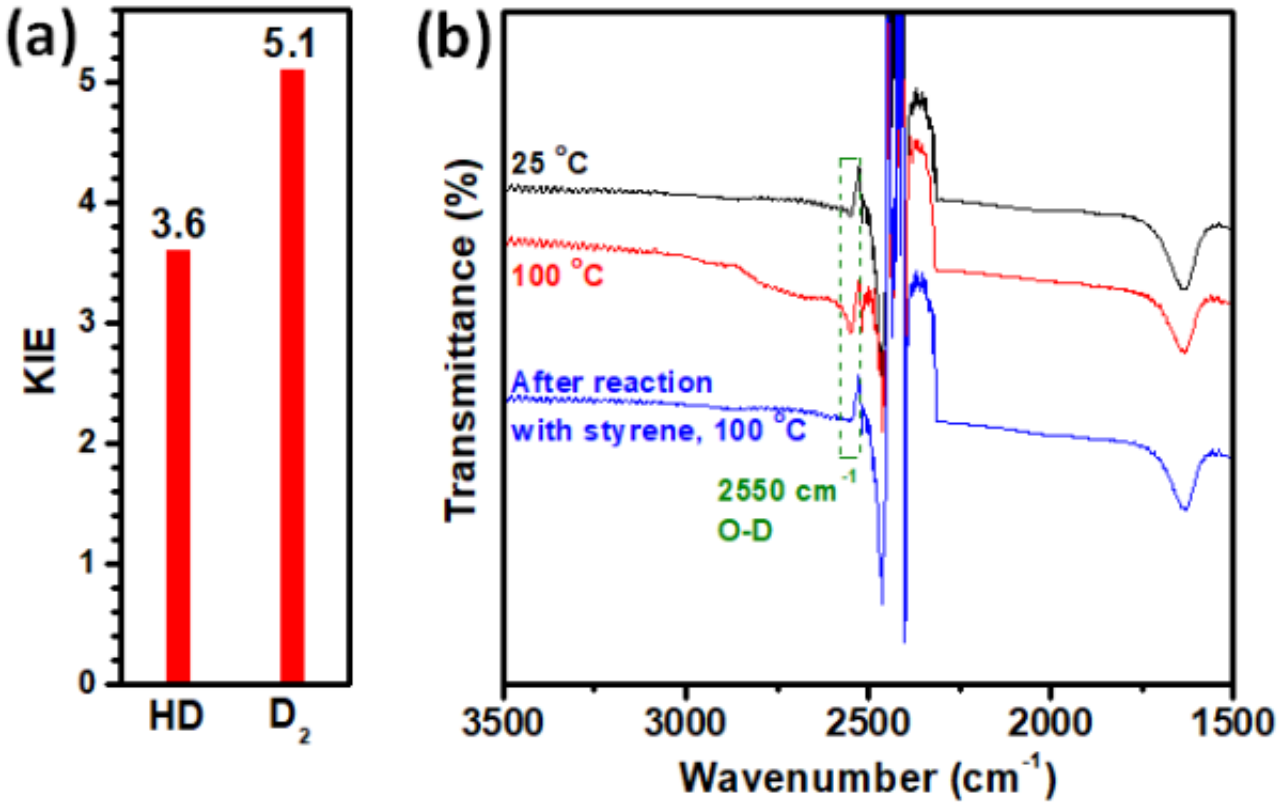
(a)电弧放电法一步高温合成单原子催化剂Pt_1/MoC的示意图，单晶MoC的(b) HRTEM图像和(c)晶体结构图，Pt_1/MoC的(d) HAADF-STEM图像、(e) EDS数据、(f) 球差校正STEM-HAADF图像和(g) FT-EXAFS光谱图

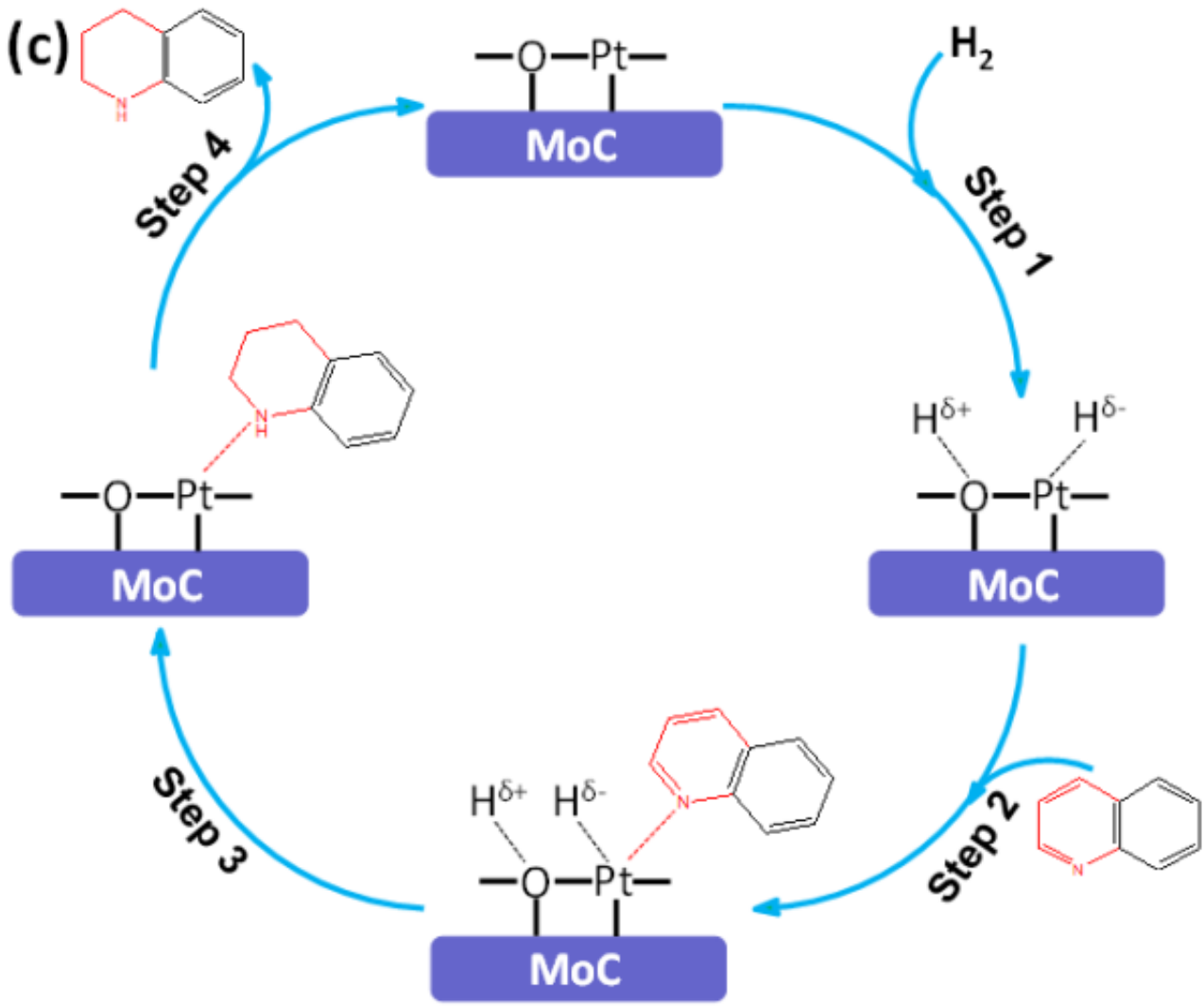


Entry	Catalyst	Conv. (%)	Sel. (%)	TOF (h^{-1})[b]	TOF (h^{-1})[c]
1[d]	2% Pt/MoC	>99	>99	393	2038
2	1% Pt/MoC	95.8	>99	766	2465
3[e]	0.5% Pt/MoC	76.6	>99	1225	2792
4[f]	0.2% Pt/MoC	96.3	>99	1921	3143
5[g]	Pt_1/MoC	84.5	>99	3380	3710
6[g,h]	Pt_1/MoC	>99	>99	1975	3687
7[h,i]	1% Pt/MoC	54.8	>99	219	815
8[j]	1% Pt/MoC	61.7	>99	494	1630
9	1% Pt/NbC	75.9	95.6	582	—
10	1% Pt/WC	42.6	92.7	318	—
11	1% Pt/TiC	56.8	94.9	433	—
12	1% Pd/MoC	81.3	72.5	470	—
13	1% Ru/MoC	85.2	90.6	623	—
14	1% Au/MoC	66.2	98.1	525	—
15[k]	1% Pt/MoC	82.5	>99	659	—
16	1% Au/TiO_2	34.7	75.9	216	—

[a]Reaction conditions: 0.025 mol% metal, 2 mL toluene, 4.15 mmol quinoline, 2 MPa H_2, 100°C, 5 h. [b]Average TOF based on total metal sites. [c]TOF based on surface Pt sites and 20% quinoline conversion. [d]0.05 mol% Pt. [e]0.0125 mol% Pt. [f]0.01 mol% Pt. [g]0.005 mol% Pt. [h]10 h. [i]60°C. [j]1 MPa H_2. [k]1% Pt/MoC prepared by conventional impregnation route.

Pt_1/MoC及其他纳米催化剂催化喹啉选择加氢反应





(a) Pt_1/MoC催化喹啉选择加氢反应过程的KIEs效应，(b) D_2气氛下不同温度时的近原位FTIR光谱图，(c) Pt_1/MoC催化喹啉选择加氢合成1,2,3,4-四氢喹啉的反应路线图

研究团队单位：上海硅酸盐研究所

更多 科学进展 请访问 https://www.iikx.com/news/progress/

本文版权归原作者所有，请勿用于商业用途，爱科学iikx.com转发