

山西煤化所在利用氢溢流原位调控催化剂电子结构研究中获进展

作者：writer 来源：中国科学院

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/11263.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！

催化剂的合理设计对实现高效生产目标产物有重要意义，催化活性中心电子结构的调控是高效催化剂开发的关键。然而，在催化反应发生的真实条件下，催化活性中心的电子结构易受反应温度、吸附物种等影响，使其难以维持在最利于目标产物生成的状态中。在反应条件下对催化剂活性中心电子结构进行精准调控，是催化研究的难点和重要方向。

中国科学院山西煤炭化学研究所研究员覃勇和副研究员高哲团队，基于前期对氢溢流促进的双组分催化剂协同效应（Nature Communications, 2019, 10, 4166）的认识，进一步提出利用氢溢流原位精准调控催化活性中心电子结构的方法，提高催化剂对环氧化反应的选择性。近期，相关研究成果以In situ tuning of electronic structure of catalysts using controllable hydrogen spillover for enhanced selectivity为题，发表在Nature Communications上。

研究人员利用模板辅助的原子层沉积（ALD）方法，设计并制备出Pt和CoO_x纳米颗粒空间分离的CoO_x/yAl₂O₃/Pt催化剂（y为ALD循环数）及对比催化剂CoO_x/50Al₂O₃（图1a-f）。对于CoO_x/yAl₂O₃/Pt，Pt和CoO_x纳米颗粒分别位于Al₂O₃纳米管的内壁和外壁，Al₂O₃层的厚度可通过改变ALD循环数进行精确调节。当ALD循环数为50和100时，Al₂O₃层的厚度分别为7nm和14nm。催化剂的高角环形暗场STEM图和EDX元素分布图进一步证实Pt、Al₂O₃及CoO_x的空间分布位置（图1g-l）。H₂-TPR、H-D交换及WO₃变色等实验表明，H₂在Pt纳米颗粒上解离，产生的活性氢物种可通过Al₂O₃层的微孔或缺陷溢流到CoO_x纳米颗粒上，溢流氢的量随Al₂O₃层厚度增加而降低。这表明通过改变Al₂O₃层的厚度，实现对氢溢流的精准调控。

该研究以CoO_x催化的苯乙烯环氧化反应（TBHP为氧化剂）为探针反应，考察氢溢流对催化性能的影响。对于CoO_x/50Al₂O₃

，苯乙烯环氧化反应的选择性为74.3%。反应前的H₂预还原处理（350°C）未能增加其选择性，可能是由于预还原的钴物种在TBHP条件下再次被氧化；反应氛围中引入氢气（H₂-TBHP条件）也未能增加其选择性，可能是由于催化剂中缺少解离H₂的Pt粒子，不能发生氢溢流。然而，CoO_x/50Al₂O₃/Pt在H₂-TBHP条件下表现出显著增加的环氧产物选择性（从74.3%到94.8%），表明引入氢溢流对提高选择性起决定作用。在此基础上，进一步考察氢溢流距离对催化性能的影响，当溢流距离小于9nm（ALD循环数y小于65）时，催化剂在H₂-TBHP条件下的选择性相比在TBHP条件下显著提高；其中溢流距离为7nm（y等于50）时，选择性提高幅度最大；当溢流距离超过11nm（y大于80），催化剂选择性基本没有提高，表明精确可控氢溢流对选择性提高有重要意义。

为揭示选择性增强的机制，研究人员进行一系列实验和表征。研究表明，催化剂中Pt和CoO_x的粒径（TEM和XRD）、催化剂孔结构（N₂吸脱附）、反应中自由基的种类（EPR）、氧化剂的浓度（改变TBHP/苯乙烯比例）等不是选择性提高的原因。进一步利用XAFS技术对催化剂反应前和反应中钴的电子状态进行表征（图2a-c），对于CoO_x/50Al₂O₃/Pt在H₂-TBHP条件下，催化剂中的钴物种被部分还原到较低价态（CoO）。然而，CoO_x/50Al₂O₃在TBHP条件及CoO_x/100Al₂O₃/Pt在H₂-TBHP条件下，催化剂中的钴物种被部分氧化为Co₃O₄。催化剂XANES原位谱的线性拟合结果（图2d）与该结论一致。上述研究表明，当环氧化反应中引入可控氢溢流时，反应中钴物种处于更低价态，导致显著提高的催化选择性（图2e）。该方法具有普适性，有望进一步应用到其他反应中。

研究工作得到国家自然科学基金、国家杰出青年科学基金、国家重点研发项目、山西省自然科学基金、中科院青年创新促进会、北京光源和上海光源的支持。

[论文链接](#)

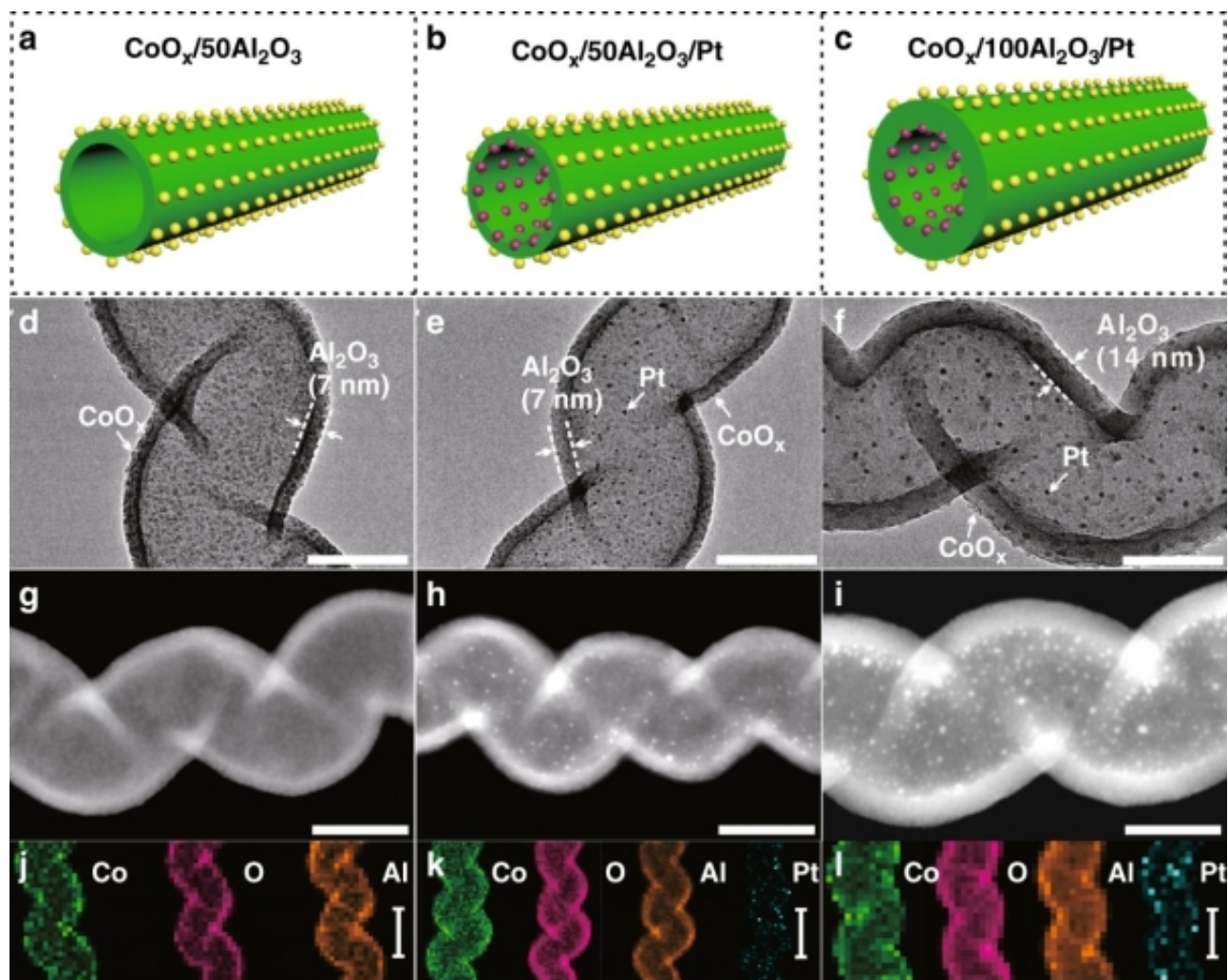
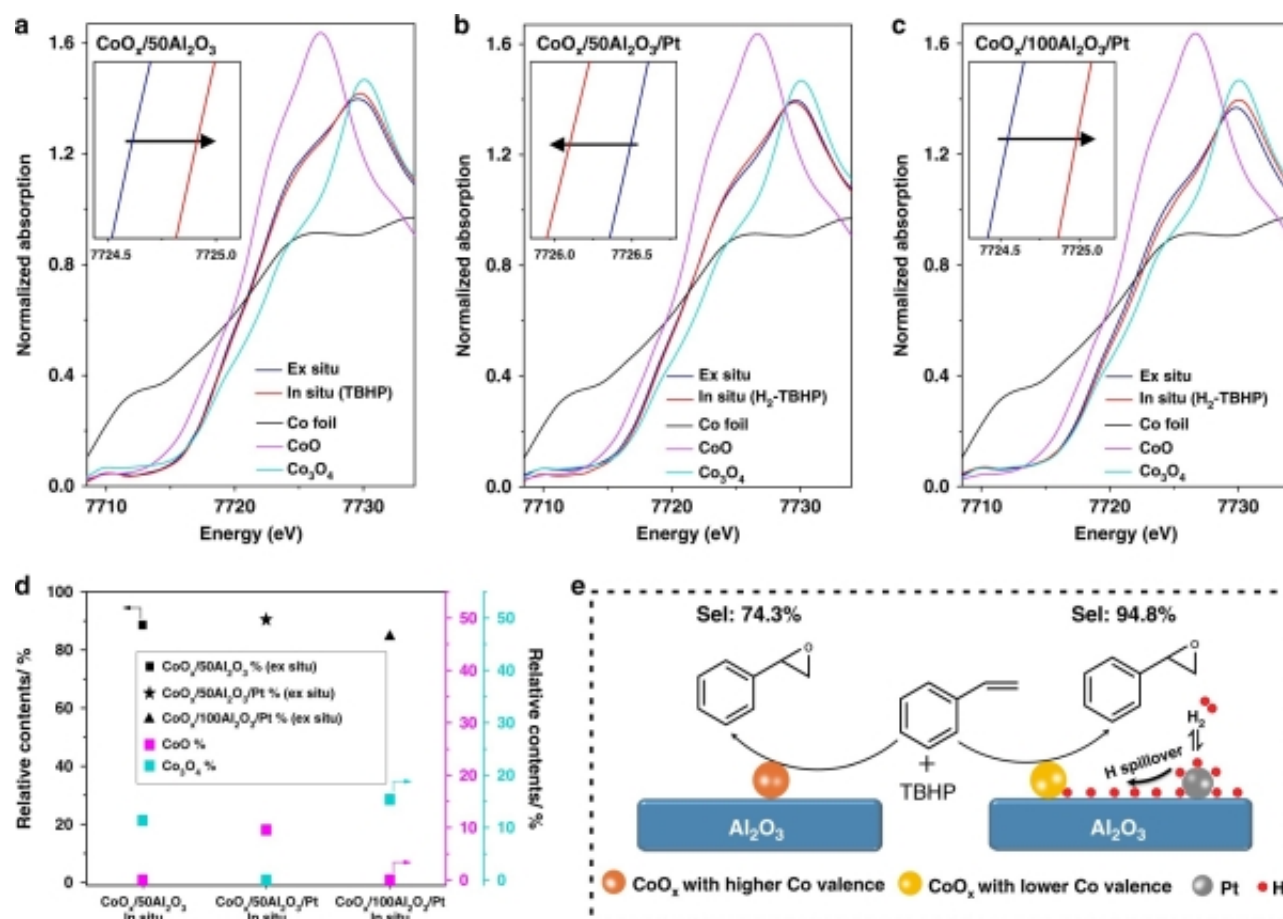


图1. 催化剂 $\text{CoO}_x/50\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CoO}_x/50\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Pt}$ 和 $\text{CoO}_x/100\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Pt}$ 的结构示意图 (a-c)、TEM图 (d-f)、高角环形暗场STEM图 (g-i) 及EDX元素分布图 (j-l)



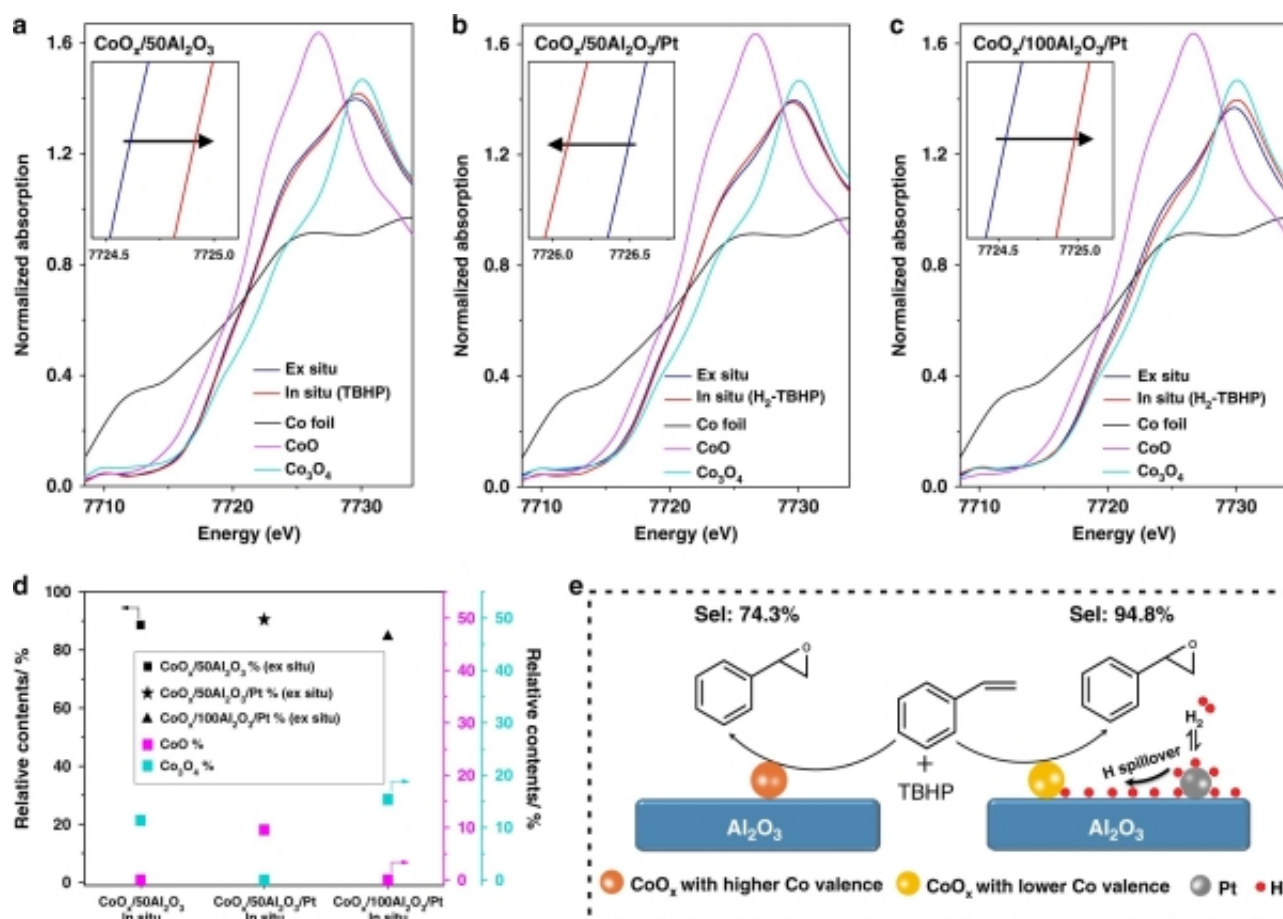


图2.催化剂非原位和原位Co K边XANES图 (a-c), 原位XANES谱的线性拟合结果 (d) 及选择性提高的机制 (e)
研究团队单位：山西煤炭化学研究所

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](https://www.iikx.com)转发