山西煤化所在金属催化剂表面键合分子助剂及其电子效应研究中获进展

作者：writer 来源：中国科学院

本文原地址：https://www.iikx.com/news/progress/19927.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！

负载型金属催化剂被广泛应用于化学品的合成。助剂（氧化物、分子、配体等）常被用来进一步调控金属催化剂的性能。然而，助剂在实际反应中发挥的作用尚不明确，原因在于其在金属纳米颗粒表面的落位和组成精准控制的难度较大。既往研究注意到过渡金属配合物和金属单晶会形成金属-金属相互作用，产生特殊的电子和空间作用，而鲜有关于配合物和金属表面作用调控催化性能的实例。

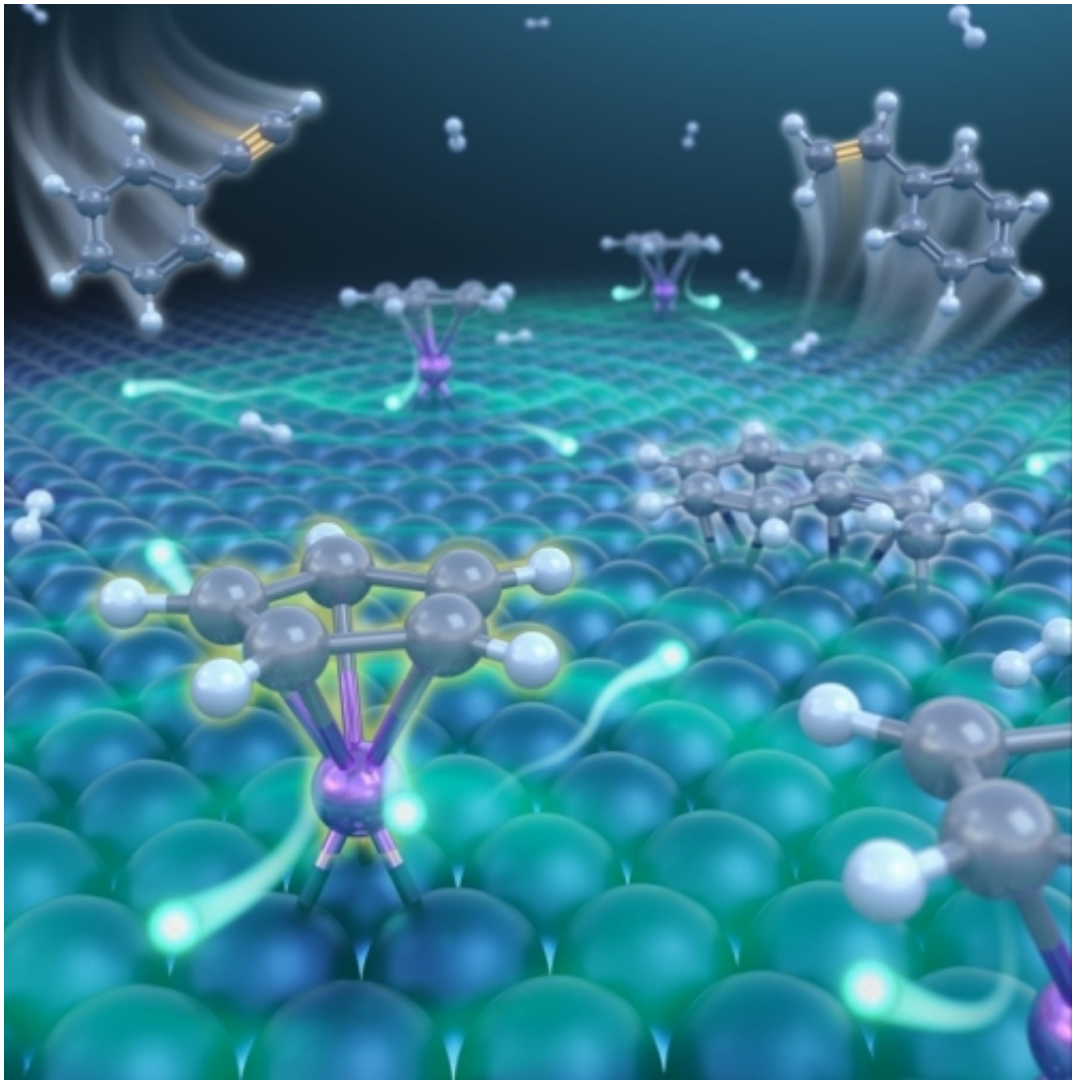
中国科学院山西煤炭化学研究所副研究员张斌、研究员覃勇团队与副研究员刘星辰合作，实现了通过一种Pt纳米颗粒表面自限制反应构筑稳定CpCo-Pt化学键新策略。简单改变CpCo-在Pt表面的覆盖度，即可梯度定量调控Pt纳米颗粒表面电子密度。研究明确了Pt颗粒表面电子密度的增加源于Co d轨道和Cp的π轨道。远程的电子效应减弱了烯烃的吸附、增加了Pt上C=C加氢的活化能，进而提高了炔烃半加氢制烯烃的选择性。近日，相关研究成果以*Direct Bonding of CpCo-Fragments on Pt Nanoparticles and their Electronic Effect for Alkyne Semihydrogenation*为题，发表在*ACS Catalysis*上。

该研究利用ALD在SiO_2纳米线上沉积Pt纳米颗粒，再向其表面脉冲二茂钴（$CoCp_2$），采用表面自限制方法，CpCo-分子与Pt表面直接形成化学键（图1a）。HRTEM、EDX-Mapping、原位红外和XAFS等多种表征结果证明，CpCo-分子在Pt颗粒表面高度分散，所制备的催化剂保留了$CoCp_2$的分子结构和配位环境，且形成了CpCo-Pt化学键（图1b-e）。进一步，研究通过红外CO化学吸附、XPS和DFT计算确定了CpCo-分子修饰Pt纳米颗粒后，Pt表面电子密度增加，CpCo-分子通过形成CpCo-Pt化学键进行电子传递，CpCo-覆盖度与Pt表面电子密度的增加存在线性关系（图2）。研究通过投影态密度分析（PDOS）来探索CpCo-分子和Pt（111）之间巨大电荷转移背后的确切轨道相互作用。进一步分析表明，Cp π轨道和一小部分Co d轨道的电子主要转移到Pt的s、p_z和d轨道，部分到Co的s和p轨道（图3）。研究将制备的催化剂用于苯乙炔半加氢反应中发现，CpCo-修饰后的催化剂可显著提高苯乙炔制苯乙烯的选择性。拉曼、红外和动力学测试结果证明CpCo-修饰促进苯乙烯在Pt表面的脱附，并增加了C=C加氢的活化能（图4）。

该研究通过设计具有清晰结构、位置和组成的助剂，为设计具有可量化电子密度的高效催化剂以进行选择性加氢提供了可行方案。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

家重点研发计划、中科院青年促进会优秀会员、榆林学院与大连清洁能源国家实验室联合基金、山西省重大科技专项、山西省自然科学基金、煤转化国家重点实验室青年人才培养计划、北京光源的支持。

论文链接



山西煤化所在金属催化剂表面键合分子助剂及其电子效应研究中获进展

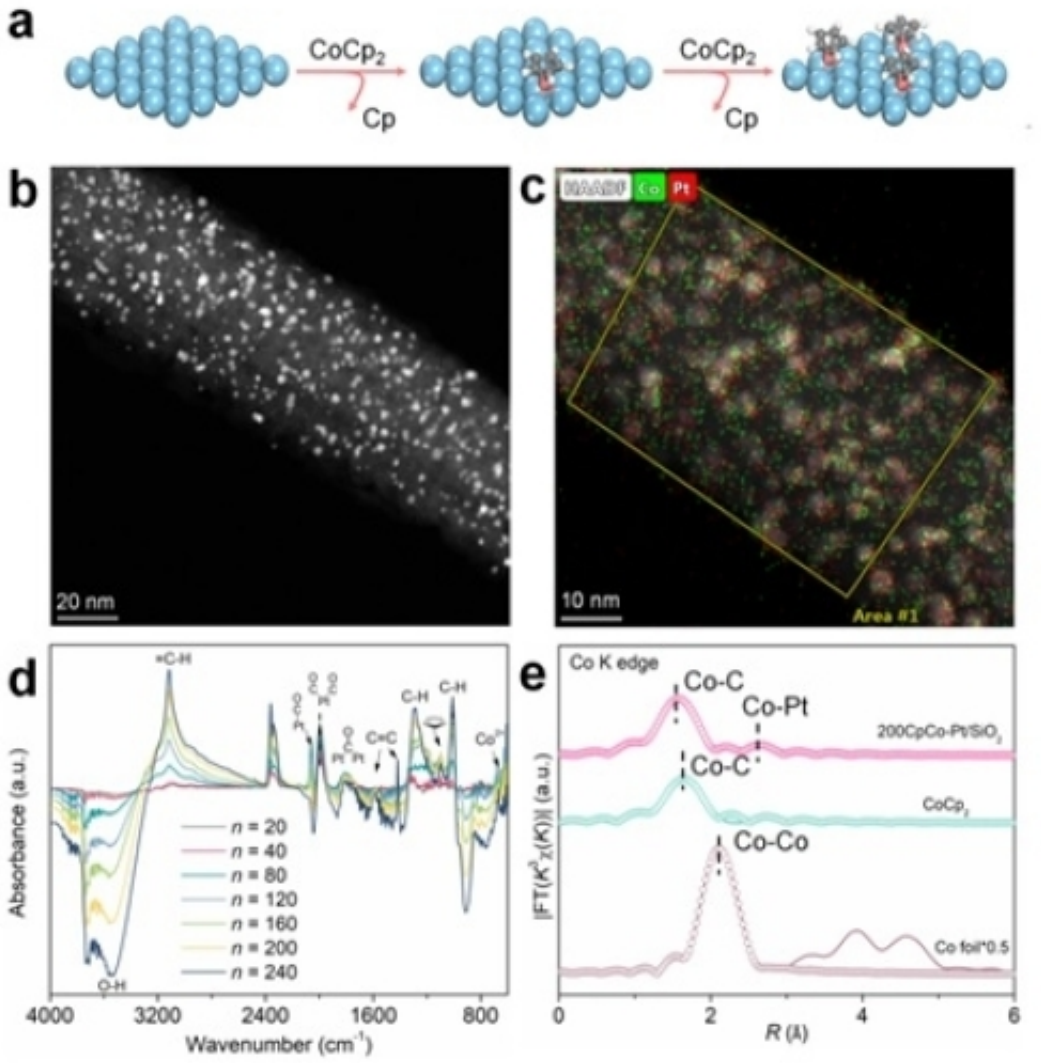


图1.催化剂制备过程示意图、表面形貌和结构

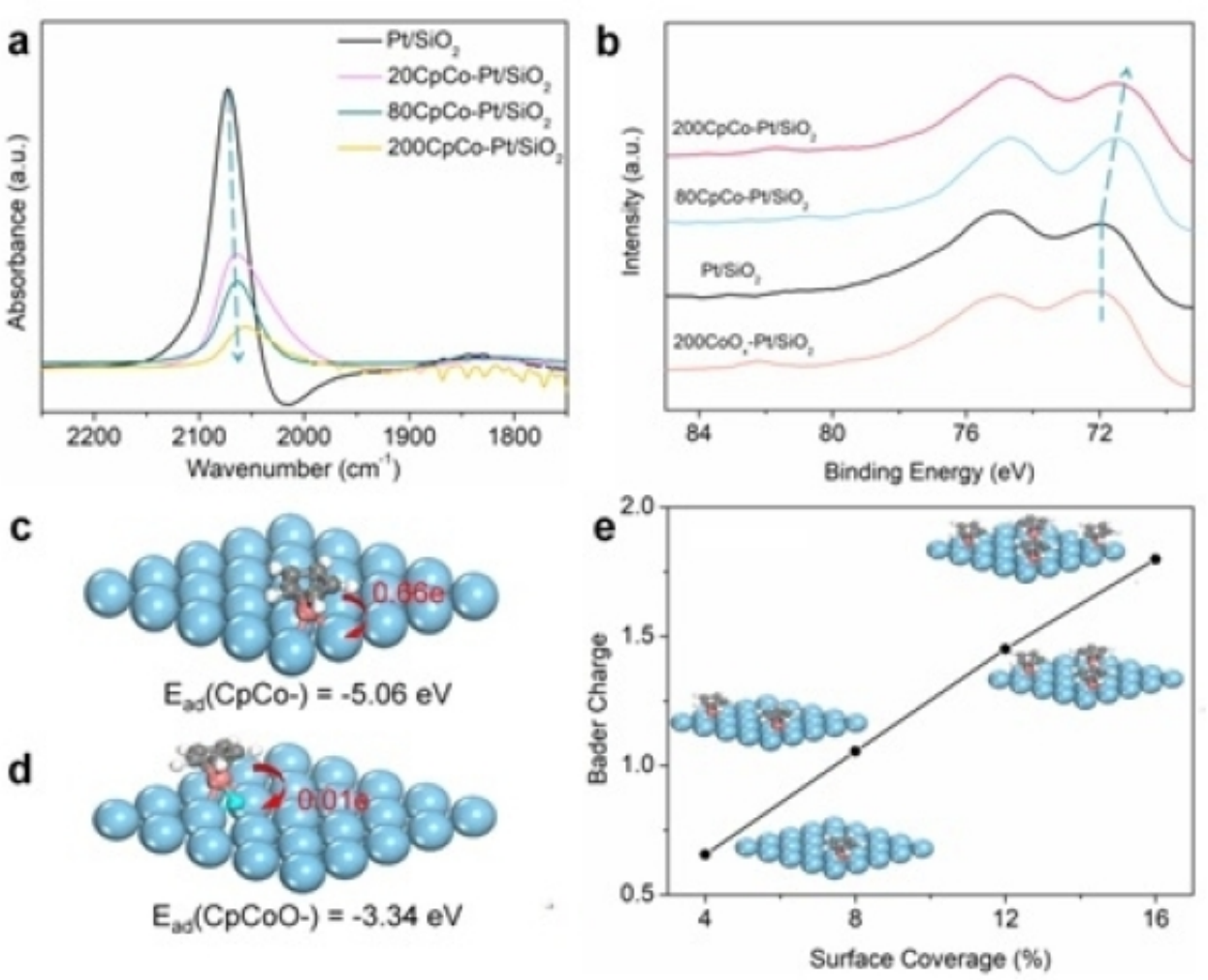


图2.CpCo-修饰对于Pt的电子效应和DFT计算

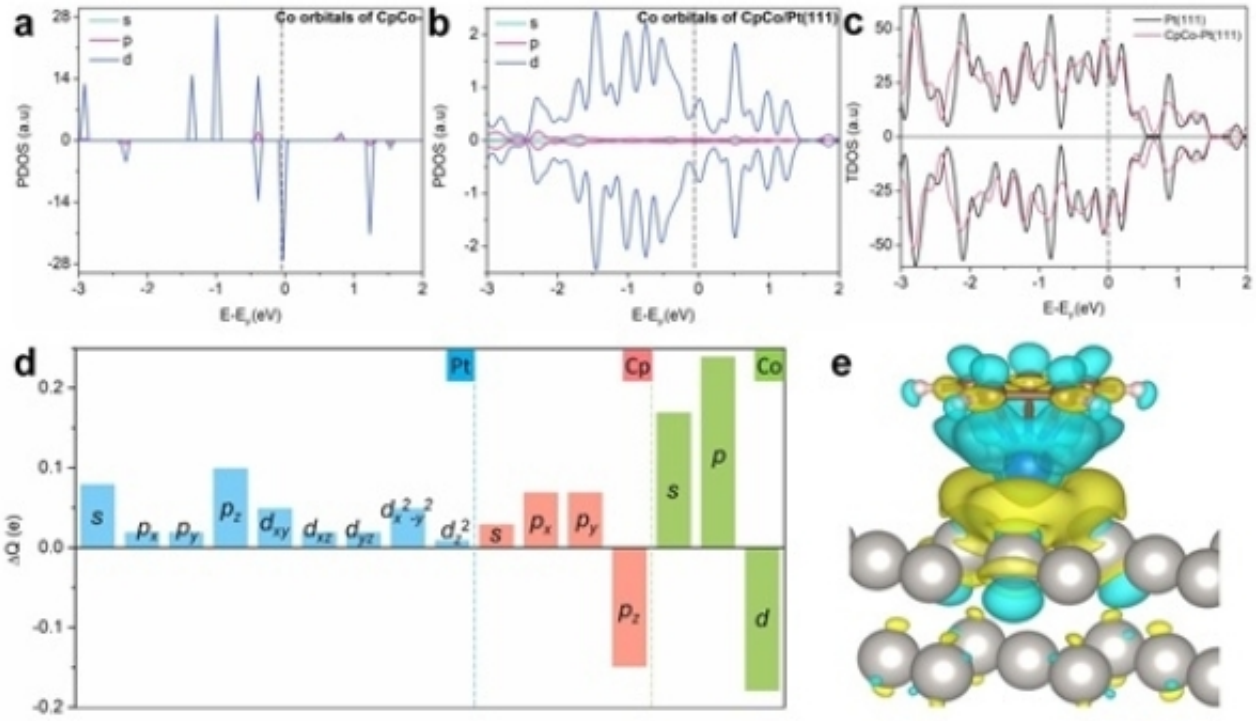


图3.分子助剂电子效应及分子-金属电子传递轨道分析

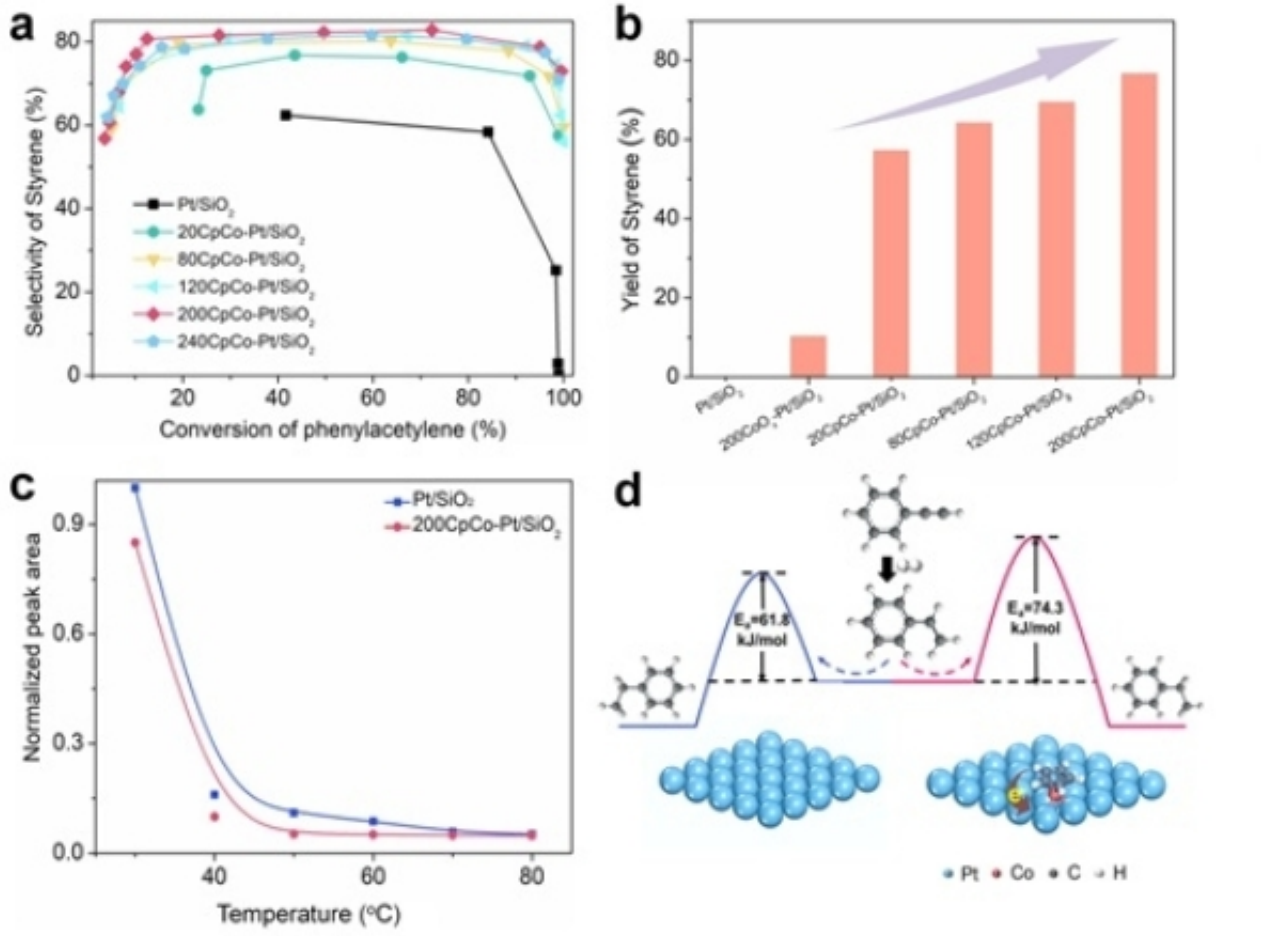


图4.炔烃半加氢反应性能和选择性提升机制

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转发