山西煤化所在反应气氛下金属Ni纳米颗粒稳定性研究中获进展

作者：writer 来源：中国科学院

本文原地址：https://www.iikx.com/news/progress/2271.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！

山西煤化所在反应气氛下金属Ni纳米颗粒稳定性研究中获进展。在多相催化反应中，反应气氛诱导的金属纳米颗粒烧结长大过程是导致催化剂失活的重要原因。由于反应气体分子与金属原子较强的相互作用，容易生成迁移物种金属-反应分子配合物，该物种在金属颗粒之间的传递促进了颗粒长大的发生。然而，目前对于该传递过程的动力学缺乏深入的认识，尚未建立完善的理论体系。

近日，中国科学院山西煤炭化学研究所煤转化国家重点实验室902课题组，在合成气(CO/H2)气氛下金属Ni颗粒长大机制方面取得新进展。该工作基于对反应过程中不同尺寸Ni颗粒演变规律的精确分析，并结合分子动力学模拟，建立的Modified Ostwald ripening(MOR)理论成功解释了甲烷化反应初始阶段Ni纳米颗粒的长大行为。这一突破性进展修正了经典Ostwald ripening理论对反应气氛下金属颗粒长大的认识，并为设计开发高稳定性甲烷化催化剂提供了有益指导。

在合成气气氛下，CO易与Ni颗粒表面原子结合产生Ni(CO)4分子，该分子由较小Ni颗粒表面生成后，经传递过程沉积到较大Ni颗粒表面，使得大颗粒不断长大，小颗粒逐步消失。其驱动力来源于不同尺寸颗粒表面Ni(CO)4分子平衡浓度的差别。那么，在催化剂体系中，多小的颗粒会缩小，多大的颗粒会长大呢?其中的关键在于确定临界颗粒尺寸。处于临界尺寸的Ni颗粒，其表面Ni(CO)4分子的生成与沉积的速率相同。经典的Ostwald ripening理论认为，临界尺寸可近似等于体系中Ni颗粒的平均尺寸，小于平均尺寸的颗粒将会缩小，反之则会增大。

然而，该工作发现，Ni纳米颗粒发生长大的临界尺寸明显高于平均值。在反应过程中只有很少部分的Ni颗粒发生了长大，反应后催化剂中Ni颗粒呈现双峰型颗粒分布(图1)。经过深入研究，该工作揭示了临界尺寸偏离平均值的现象源于Ni颗粒表面强吸附的CO分子对Ni(CO)4分子沉积的空间位阻效应。由于此效应的存在，使得Ni(CO)4分子的沉积速率受到明显影响，而使得催化剂体系中Ni(CO)4分子浓度出现了累积。随着Ni(CO)4分子浓度的升高，CO分子的位阻效应逐步减弱，Ni(CO)4分子沉积速率将不断提高。当满足Ni(CO)4分子沉积速率等于其生成速率的条件时，Ni(CO)4分子浓度称为临界浓度。此时，相应的Ni颗粒长大临界尺寸将高于经典理论预测值。以图1(a)中催化剂为例，其平均尺寸为3 nm，而反应条件下，发生颗粒长大的临界尺寸约为6 nm。由于高于6
nm的Ni颗粒所占分数较小，在反应的初始阶段迅速长大，最终形成双峰型颗粒分布。

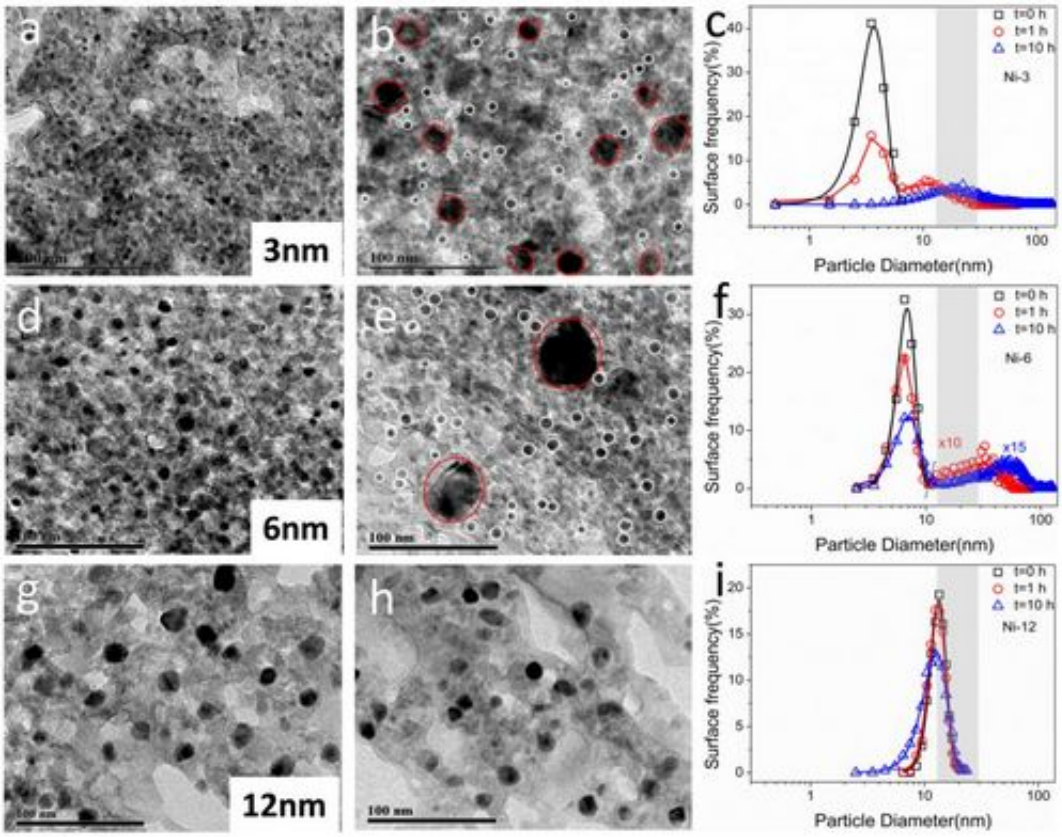


图1(a，d，g)反应前和(b，e，h)反应后三种Ni颗粒尺寸(3 nm、6 nm及12 nm)催化剂TEM图片。(c，f，i)为相应反应后催化剂Ni颗粒尺寸分布图(按面积平均尺寸计)。

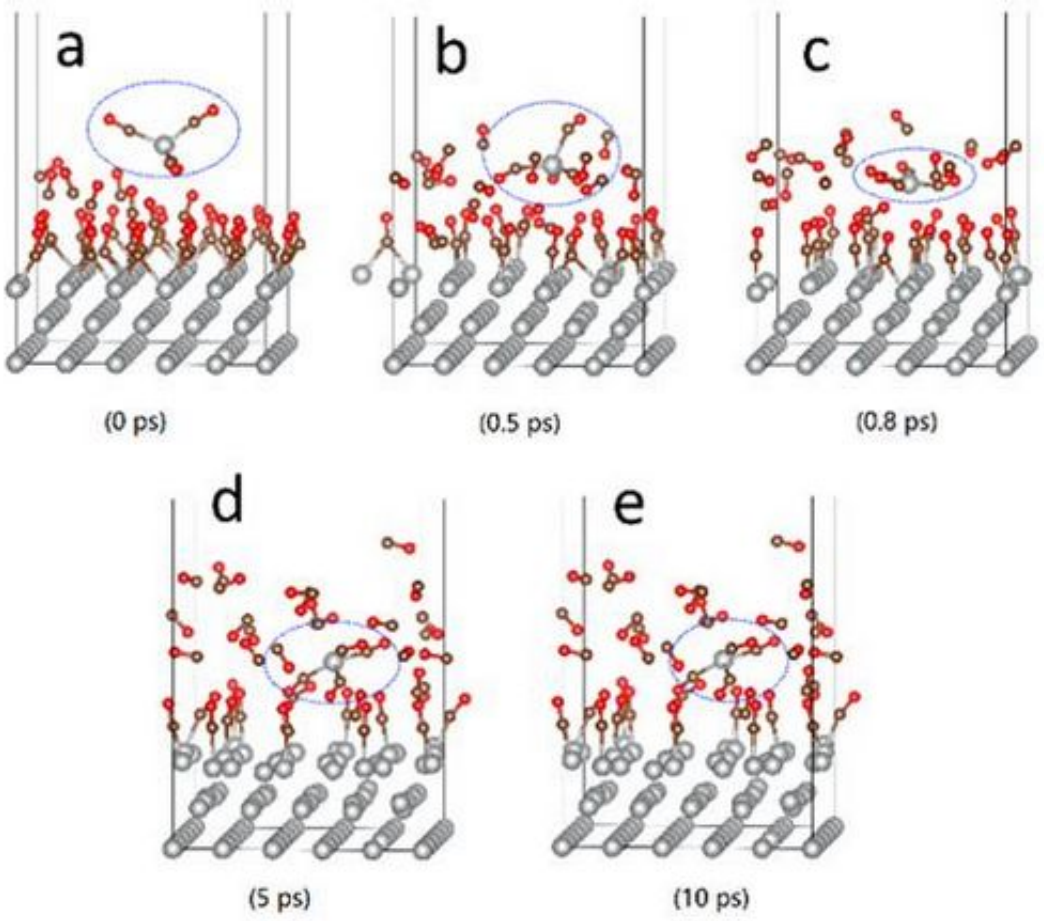


图2 代表性的BOMD模拟Ni (100)表面低浓度Ni(CO)4分子沉积过程中构型变化图。(a)为初始构型;(b、c、d)为中间构型变化;以及(e)为最终构型状态(以Ni(CO)3物种形式存在)。Ni、C、O原子分别表示为灰色、棕色和红色。

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