原位解析界面PdHx诱导负载型PdZnZnO催化剂动态形成过程研究获进展

作者：writer 来源：中国科学院

本文原地址：https://www.iikx.com/news/progress/4164.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！

原位解析界面PdHx诱导负载型PdZnZnO催化剂动态形成过程研究获进展。近期，中国科学院金属研究所沈阳材料科学国家研究中心联合研究部研究员张炳森、苏党生与吉林大学教授张伟、中科合成油技术有限公司博士刘晰，以透射电镜“气体-加热原位样品台”(DENSsolutions Climate)结合自制的控气装置为主要研究手段，并结合原位X射线衍射(in-situ XRD)和程序升温还原-质谱联用(TPR-MS)等表征方法对Pd/ZnO催化剂在氢气气氛中向钯锌金属间化合物结构的转变过程进行了系统研究，首次在原子尺度上揭示了其转变过程，并发现了PdHx结构在金属间化合物形成过程中的重要作用。相关研究成果近日发表在《德国应用化学》(Angew. Chem. Int. Ed.)上，该文章第一作者为牛一鸣和刘晰。

Å

金属间合金化合物由于其不同金属原子的有序排列表现出对反应物分子独特的吸附和活化行为，因而催化性能优异。例如，钯锌金属间化合物(PdZn, a = b = 4.0915 , c = 3.3426 , P4/mmm)是甲醇重整、水煤气转换、烷烃脱氢和选择性加氢等反应的高效催化剂，其展现优异性能的原因是钯和锌在空间上分隔的几何结构及调制的钯电子结构。研究人员已对负载型金属间化合物结构的形成过程进行了大量研究，但由于表征方法限制，一直缺乏对其关键形成步骤和因素的揭示，因而其可控合成及实际应用仍存在困难。

最初对PdZn结构形成过程的研究基于高真空条件中的模型体系，即将锌原子沉积在单晶钯的(111)和(110)面上，然后在高真空环境中观察其表层结构随温度升高的变化。由于模型体系与实际催化体系间存在巨大的材料和环境差异，故需要对催化剂即负载型钯锌金属间化合物在化学环境中的形成过程进行深入研究，以便获取更为准确的科学信息。例如：原位X射线吸收谱(XAS)对氧化锌负载钯催化剂在甲烷重整反应中的研究发现，合金化从钯纳米颗粒的表层开始并逐渐向颗粒内部扩展。原位XAS表征在整体上给出了合金化过程的结构转变过程，但在化学环境中纳米/原子尺度PdZn金属间化合物微观结构演变过程仍不清楚，并且对其探索仍存在挑战;此外，还原性气体组分在双金属合金形成过程中的作用及其转变是合金化过程的另一重要因素，这些都是亟待解决的科学问题。

基于以往在催化材料电子显微学研究方面的基础(Chem Cat Chem 2017, 9, 3435; ACS Catal. 2016, 6, 7844; Chem. Commun. 2016, 52, 3927; Chem Cat Chem 2015, 7, 3639; Chem. Rev. 2015, 2818)，金属所科研人员进一步研究发现，钯纳米颗粒在氢气气氛下首先生成钯氢结构，随着温度的升高钯氢结构由β相转变为α相 (PdH0.9 - PdH0.6 - PdH0.1)，在更高的温度下(>300oC)锌原子进入纳米颗粒

体相形成钯锌金属间化合物，间隙氢结合氧化锌中的氧生成水。微观尺度下的原位透射电子显微研究结果表明PdHx结构在PdHx-ZnO界面处富集，升温条件下相变在界面处开始发生，并且沿着PdHx<111>方向进行，最终整个纳米颗粒转变为PdZn金属间化合物结构。以往的研究结果表明间隙氢在反应中拥有更高的活性，再结合观察到的相转变中间态过程，可证明界面处富集的高活性间隙氢诱发了相变。该研究首次发现钯氢化合物在金属间化合物形成过程中的重要作用，并且从原子尺度上揭示了其结构演变过程，这为之后金属间化合物催化剂的设计和合成提供了参考依据。

该项工作得到国家自然科学基金(91545119,
21761132025)、中科院青年创新促进会(2015152)以及金属所等的支持。

文章链接

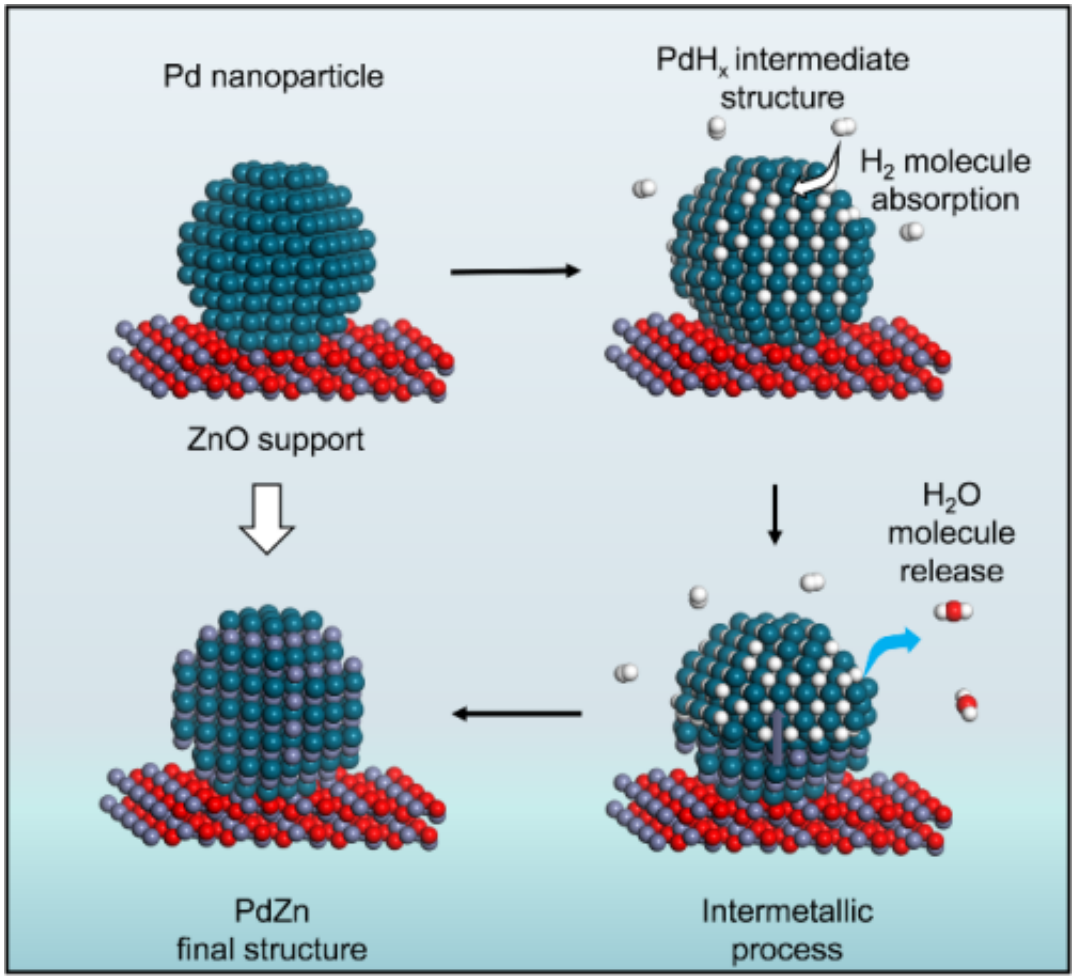


图1 相变过程结构演变示意图(绿色、红色、灰色和白色分别代表钯、氧、锌和氢原子)

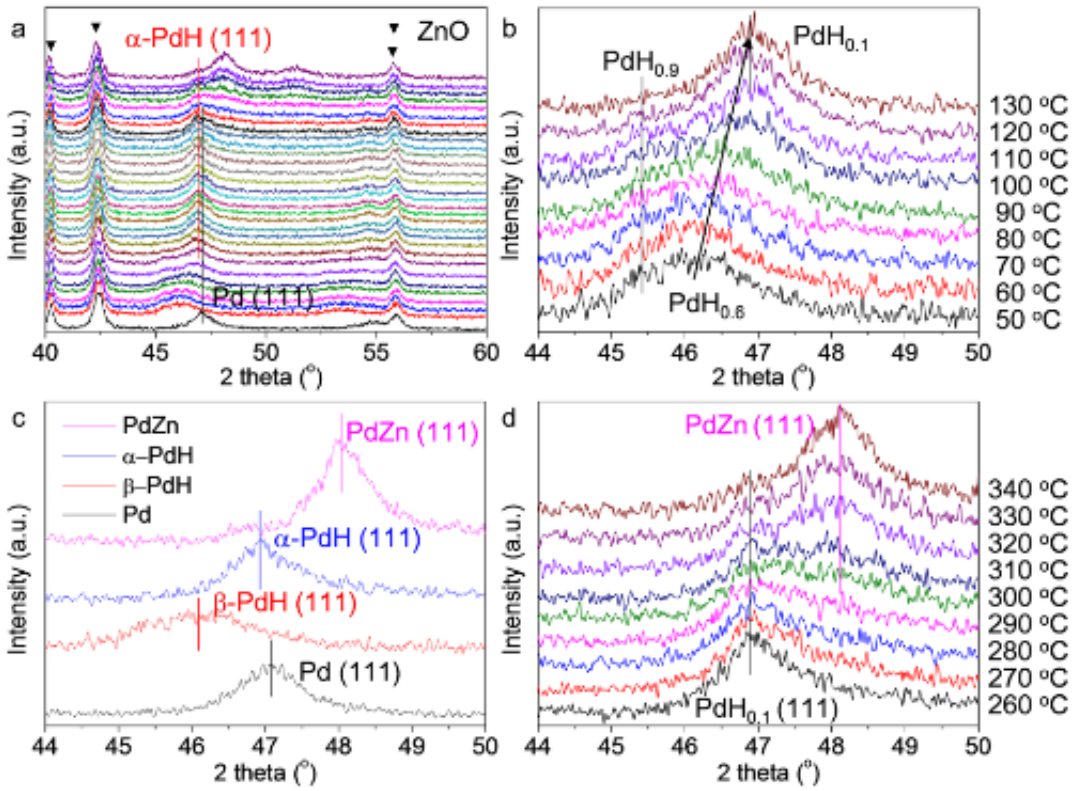


图2 氢气气氛升温条件下Pd/ZnO的XRD谱图

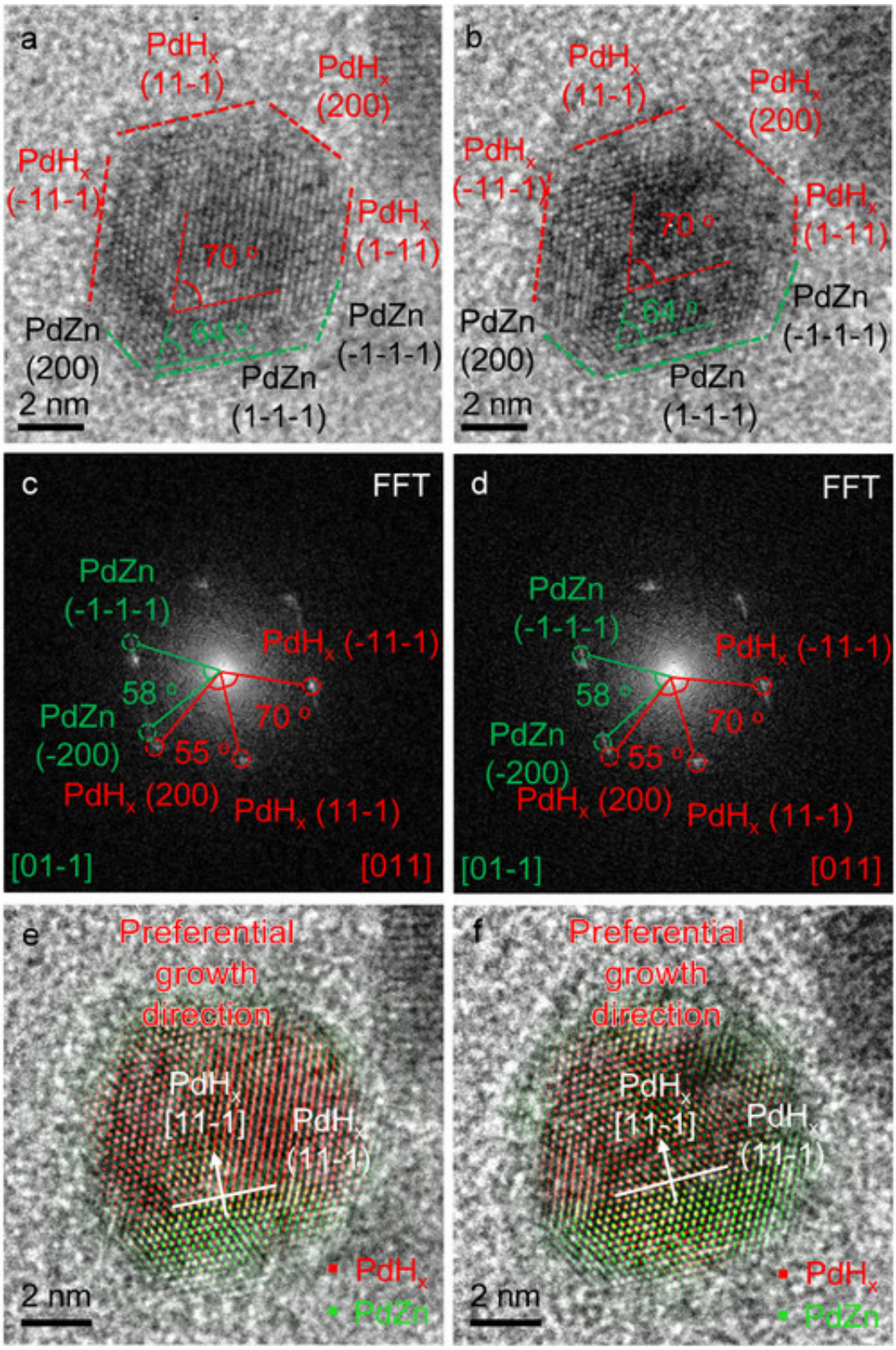


图3 氢气气氛中PdHx/PdZn相变过程的高分辨透射像

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