山西煤化所在双金属催化剂协同效应研究方面取得进展

作者：writer 来源：中国科学院

本文原地址：https://www.iikx.com/news/progress/6931.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！

山西煤化所在双金属催化剂协同效应研究方面取得进展。双金属催化剂由于其协同效应，相比单金属组分催化剂，表现出优异的催化反应性能，因此双金属催化剂一直是多相催化领域的研究热点。通常认为双金属组分的距离应该是越近越好。近年来的研究却表明，多功能位点之间的间距显著影响催化剂性能。然而，传统制备方法很难实现对催化剂微观结构的精准调控，难以将双金属组分进行空间分离并对其间距进行调控，阻碍了建立直观可靠的构效关系及活性位点的辨认。

近日，中国科学院山西煤炭化学研究所研究员覃勇及其团队在《自然-通讯》(Nature Communications)上发表了题为Origin of synergistic effects in bicomponent cobalt oxide-platinum catalysts for selective hydrogenation reaction
的研究论文。第一作者为张健康，通讯作者为覃勇及副研究员高哲。

该团队利用原子层沉积(ALD)技术成功设计并制备了一系列的单金属催化剂(TiO2/Pt及CoOx/TiO2)、双金属组分紧密接触(CoOxPt/TiO2)、空间分离的催化剂(CoOx/TiO2/Pt)以及选择性覆盖某一组分的催化剂(CoOx/TiO2/Pt/TiO2及Al2O3/CoOx/TiO2/Pt)，考察了其对肉桂醛选择性加氢性能的影响(图1)。对于空间分离催化剂(CoOx/TiO2/Pt)，通过改变TiO2壳层的厚度，可以实现对CoOx-Pt 双组分距离的精细调控。结果表明，双金属催化剂对目标产物肉桂醇的选择性具有明显的提高。对于CoOx-Pt 双组分空间分离的CoOx/TiO2/Pt双金属催化剂，其仍表现出优异的催化反应活性及选择性。当选择性覆盖Pt金属后(CoOx/TiO2/Pt/TiO2)，催化反应的活性及选择性明显降低;当选择性覆盖CoOx组分(Al2O3/CoOx/TiO2/Pt)时，催化反应的活性及选择性几乎不受影响。

研究人员采用原位及非原位的XANES技术对催化剂反应前后的电子状态进行了详细表征(图2)。发现对于Pt组分，ALD制备的Pt纳米颗粒含有少量的高价态PtOx，而在加氢反应过程中PtOx被还原为金属态Pt0。对于CoOx组分，CoOx/TiO2、CoOxPt/TiO2及CoOx/TiO2/Pt三种催化剂中的CoOx具有不同的电子状态;反应过程中，CoOx/TiO2催化剂中的高价态钴物种被部分还原为低价物种(如CoO)，而CoOxPt/TiO2及CoOx/TiO2/Pt中Pt金属的存在(产生的氢溢流效应)进一步促进钴物种还原，并且这两种催化剂中的CoOx还原程度相似。对于TiO2载体，CoOx/TiO2、CoOxPt/TiO2及CoOx/TiO2/Pt三种催化剂中的TiO2在加氢反应过程中都发生了Ti4+到Ti3+的还原。同时H2-TPR和H2-TPD表征也证明了Pt可以促进CoOx的还原。

基于原位XAFS、H2-TPR、H2-TPD、DFT计算等一系列表征分析，研究人员提出如下反应机制：在Pt-Ov界面位点处，肉桂醛的C=O键在氧空位处吸附，在Pt上解离的氢物种将其加氢进而得到目标产物肉桂醇。对于单金属TiO2/Pt催化剂，Pt-TiO2界面处的Ov是有限的，导致其较低的选

择性;CoOx的加入可促进Ov的生成，提供了大量C=O键吸附位点，导致双金属催化剂具有较高选择性，并且CoOx的长程助剂效应仍可以促进Ov的产生。溢流氢在TiO2上可在纳米尺度远程传输，从而表现出CoOxPt/TiO2及CoOx/TiO2/Pt几乎无差别的催化反应性能(图3)。该策略具有普适性，可实现不同金属-载体可控组装以及不同金属组分距离的精细调控，为辨识催化反应活性位点及理解双金属协同机制和反应机理提供了可靠的途径。

该工作得到国家自然科学基金、国家杰出青年科学基金、中科院百人计划、山西省百人计划、中科院青促会、博士后创新人才计划的资助与支持。

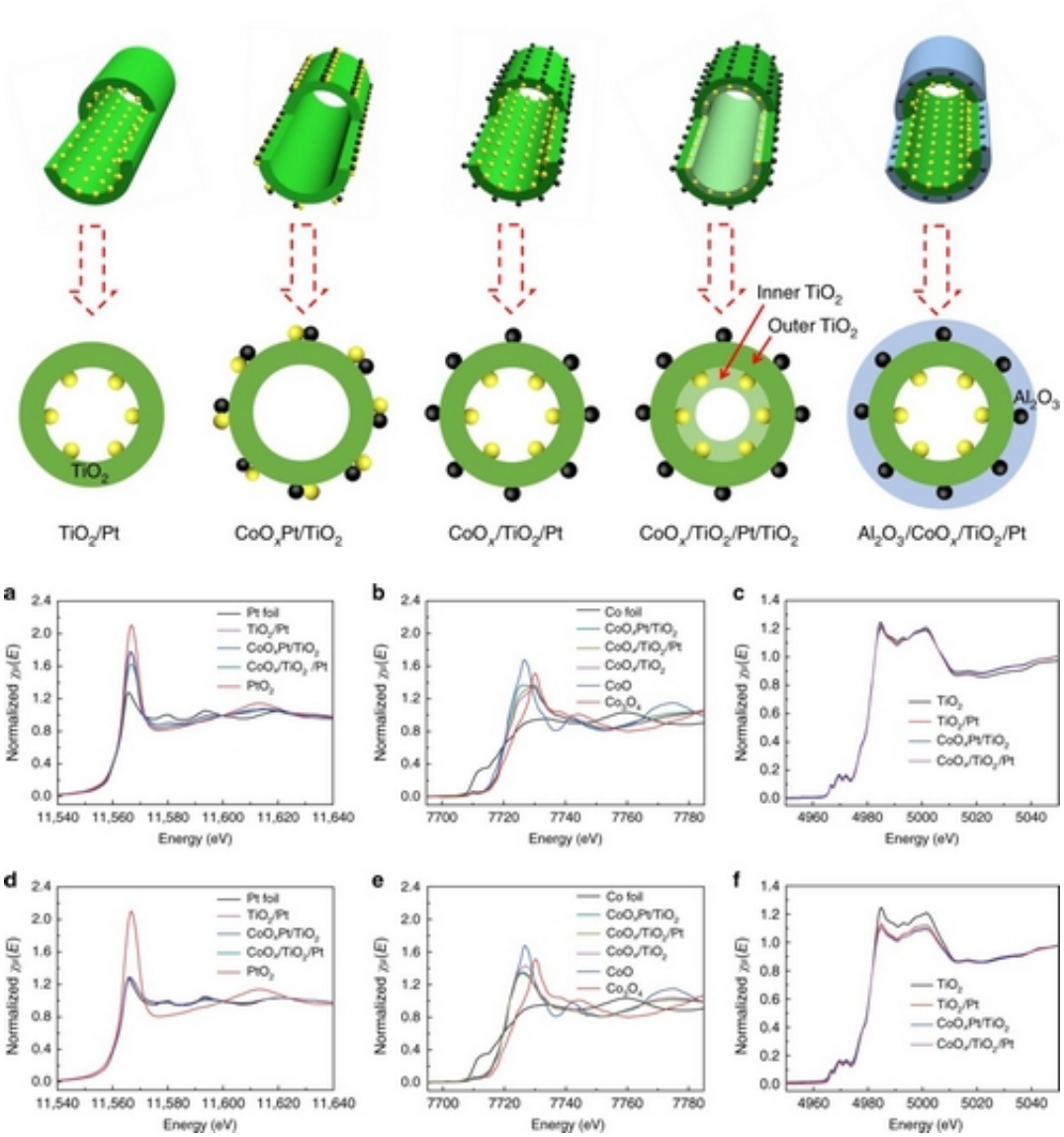


图2. 催化剂非原位(a)和原位(d)Pt L3边XANES图;催化剂非原位(b)和原位(e)Co K边XANES图;催化剂非原位(c)和原位(f)Ti K边XANES图。

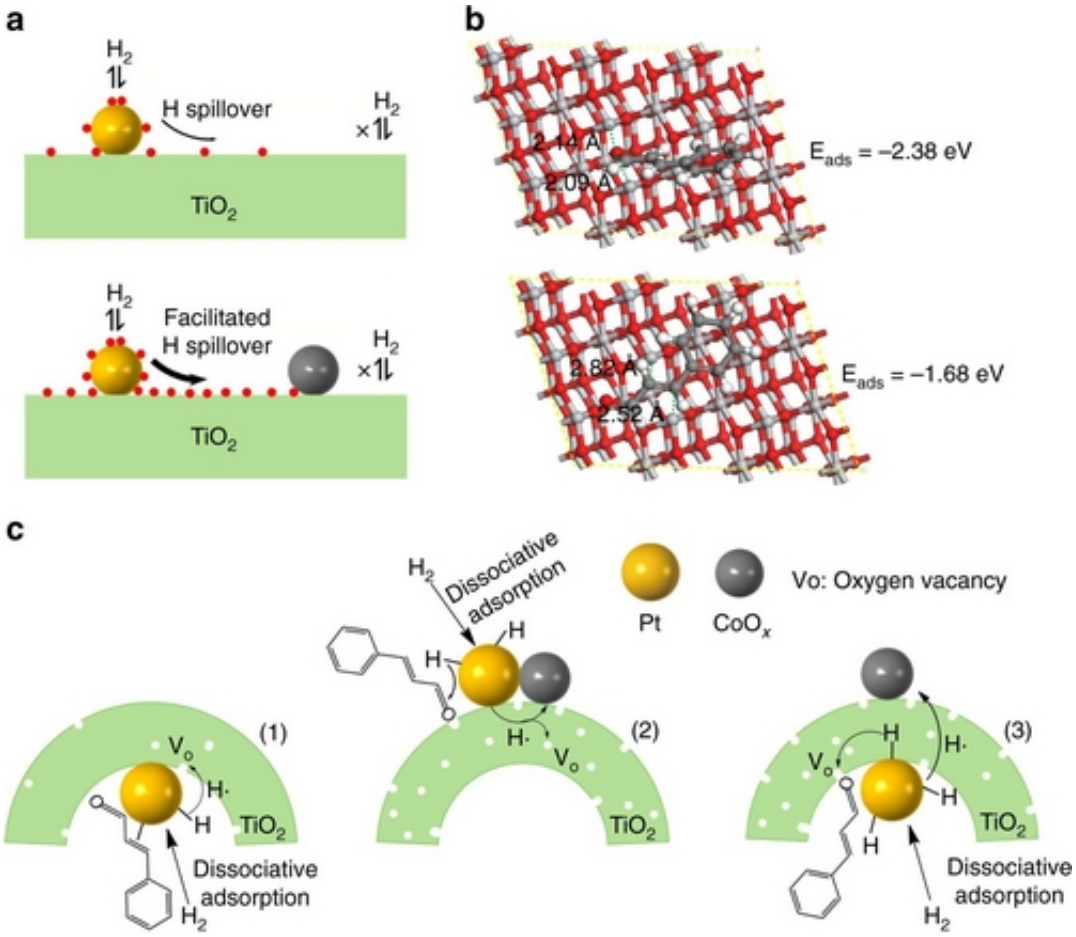


图3.(a)CoOx对TiO2负载Pt催化剂的氢溢流机制的影响;(b)C=O及C=C在TiO2的氧空位(Ov)上的吸附强度DFT模拟计算结果;(c)肉桂醛加氢反应选择性增强机制。

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