生态中心在镶嵌型铁-贵金属化合物设计及其催化性能研究中取得进展

作者：writer 来源：中国科学院

本文原地址：https://www.iikx.com/news/progress/7587.html

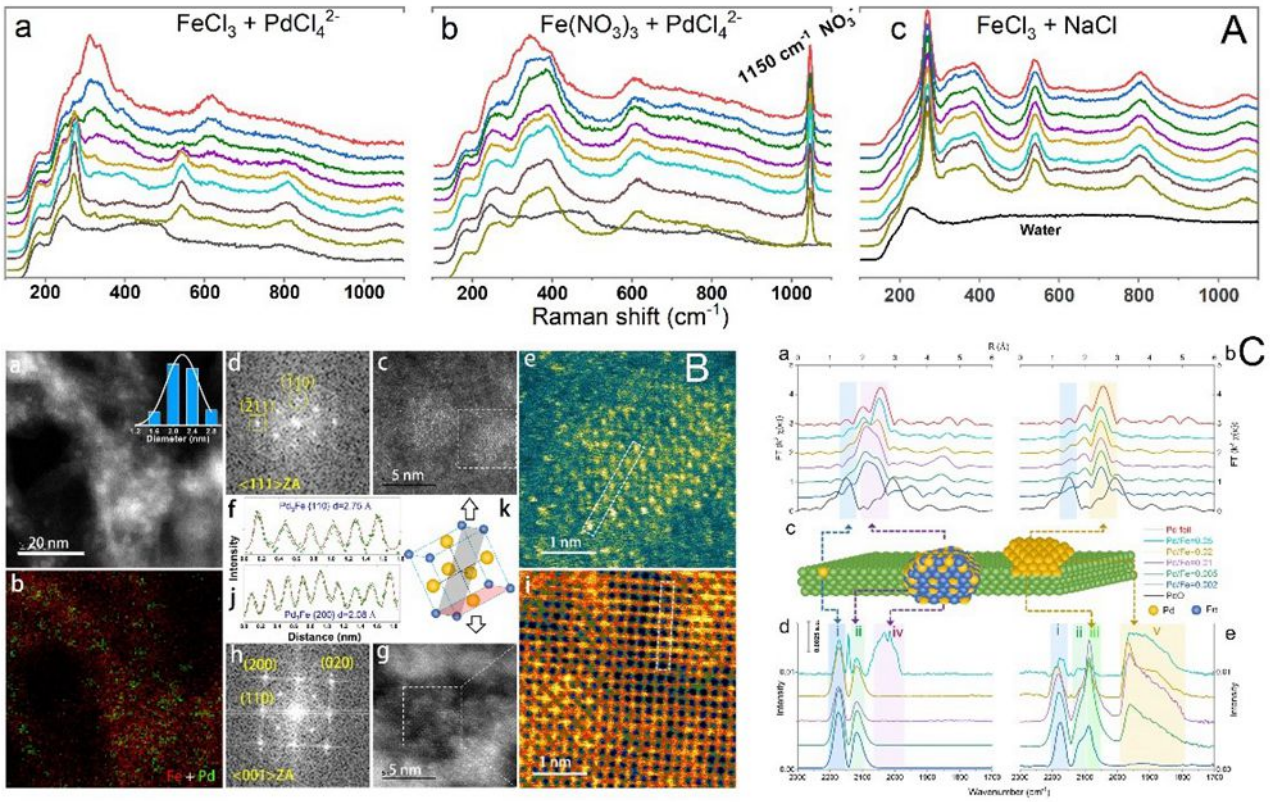
本文仅供学习交流之用，版权归原作者所有，请勿用于商业用途！

贵金属催化剂在选择性氧化、污染物脱卤等多个领域有着广泛的应用前景，但是其高成本、低活性/选择性以及易于溶出-团聚等问题限制了其在环境催化领域的广泛使用。一个可能的解决思路是引入Fe等高丰度元素，设计金属化合物(intermetallic)。Fe等原子的引入不仅可以提高贵金属的原子利用率，还可以显著改变贵金属原子的电子结构，进而优化反应活性并提高稳定性。但贵金属与普通过渡金属前驱体具有不同的还原及晶体生长行为，简单的化学还原只能得到核壳/随机合金等非均相材料，通常需要进一步在高温下长时间老化(300°C，2小时以上)以克服由非均相到均相（Disorder-to-order transformation）转化过程中的高能垒。这种长时间的高温高压过程以及转化过程中，使用的油胺等稳定剂/溶剂导致传统方法合成的金属化合物粒径较大，表面形成的大量杂原子会抑制催化活性，同时还需要额外处理过程对其进行负载。

中国科学院生态环境研究中心刘景富组利用液相紫外拉曼光谱原位研究了贵金属氯化物($PdCl_4^{2-}$，$AuCl_4^-$以及$PtCl_6^{2-}$)与$FeCl_3$形成的混合物在水相中的配位结构，发现来自贵金属氯化物的Cl^-配体可以被Fe^{3+}共享。通过这一配体共享过程，Fe的配位结构由$FeCl_2(H_2O)_4^+$/$FeCl_3(H_2O)_3$转化为四配位的$FeCl_4^-$（图A）。这一转化过程非常罕见，因为在正常条件下$FeCl_4^-$只能在高温或者高浓度Cl^-条件下发生。更重要的是通过共享Cl^-配体，Fe与贵金属离子形成了双金属配合物，$Fe_xM_yCl_z^{n-}$经过简单的化学还原即可转化为双金属团簇，并自发转化为高度有序的金属化合物（如Pd_3Fe），从而实现了室温下金属化合物团簇的快速合成。此外，在化学还原条件下，过量的Fe前驱体会同步转化为γ-Fe_2O_3超薄纳米片，并自发作为载体负载金属化合物团簇（图B）。借助上海光源X-射线吸收线站的设施，利用XAS对合成材料的配位结构进行了解析，证明贵金属与Fe形成了有序的M_3Fe结构，其粒径约为2 nm。原位吸附CO吸附红外证实了该材料以镶嵌而非表面吸附的形式负载在纳米片，这种负载方式赋

予了设计的催化剂极高的稳定性(图C)。催化实验表明，该材料具有极高的催化活性，每个Pd原子可以活化10^6个C-
I键以上。同时，该材料还具有优良的稳定性
，在140°C下反应12小时仍无明显Pd团聚。值得一提的是本方法可以用于Au, Pt，Rh，Ru和Ir等高催化活性的贵金属的金属化合物合成，因而有望用于有实用价值贵金属催化剂的设计与制备。该研究发表于《先进功能材料》（*Adv. Funct. Mater.* 2019, 1906995），研究员刘睿为第一作者。研究得到国家重点研发计划项目（2016YFA0203102）的资助。

文章链接



图A) 不同金属混合物的液相紫外拉曼谱；B) $Pd_3Fe/\gamma\text{-}Fe_2O_3$-NS的球差电镜图；C）$Pd_3Fe/\gamma\text{-}Fe_2O_3$-NS的XAS及CO吸附红外谱及其结构模型。

研究团队单位：生态环境研究中心

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