

金属所纳米碳材料催化剂表面官能团研究获进展

作为一类重要非金属催化剂, 碳纳米管、纳米金刚石、石墨烯等纳米碳材料催化剂在许多催化反应中展现出媲美或超过传统金属催化剂的催化性能。氧、氮、硼、硫等是纳米碳材料上常见的表面官能团, 同时它们也是调控催化性能的重要因素。理解和总结表面官能团的化学性质和催化活性是进一步优化和发展纳米碳材料催化剂的关键科学问题。

近期, 中国科学院金属研究所催化材料研究部副研究员李波、研究员苏党生等利用第一性原理计算和量子化学方法, 从各种表面官能团的化学性质入手, 详细阐释了氧、氮、硼、硫等官能团在烷烃脱氢反应、一氧化碳氧化、氧还原、选择加氢等催化反应中的催化作用, 并且总结归纳了表面官能团调控作用的一般规律和作用机理, 如下:

1. 氧和氮官能团的得失电子能力和酸碱性。通过硝酸氧化处理的方法可以成功在纳米碳材料上引入羰基、羧基、羟基等各种氧官能团。如何定量地准确描述不同氧官能团之间的活性差异以及同一氧官能团在不同化学环境下的活性变化是一个难点问题。由于催化剂上多种氧官能团共存, 通过实验手段很难给出一个准确的描述。研究人员利用Fukui函数, 通过密度泛函理论计算首次给出量化的氧官能团得失电子能力的表征。计算结果可以帮助实验工作区别不同氧官能团的化学活性, 确定反应中活性位 (Chemistry - A European Journal 2014, 20, 7890-7894)。在纳米碳材料上引入氮官能团可以有效地增强催化剂碱性。在纳米碳材料上吡啶、吡咯、四级氮、石墨氮是常见的氮官能团。如何区分不同氮官能团的碱性是优化催化性能的关键。研究人员通过利用质子吸附和酸解离常数计算, 成功给出准确量化的四种不同氮官能团的碱性大小。计算结果指出, 吡啶氮是碱性最强的官能团, 这为碱催化反应中活性位的判定奠定了基础 (Phys. Chem. Chem. Phys. 2015, 17, 6691-6694)。

2. 低链烷烃氧化脱氢反应活性位、反应路径和机理研究。氧化脱氢反应是应用纳米碳材料催化剂最为成功的一个化学反应。第一性原理首次揭示了在双羰基活性位进行的乙烷氧化脱氢反应路径 (J. Mater. Chem. A 2014, 2, 5287-5294), 揭示了和之前广泛报道活性位重生机制不一样的反应过程。研究人员通过计算提出氧移除能是一个可以表征纳米碳材料催化剂在氧化脱氢反应中的活性参数。更进一步的计算结果指出了之前实验上没有注意到的和氧官能团相连的碳原子的催化活性, 验证了单独羰基也可以作为氧化脱氢反应中的活性位 (Chem. Commun. 2014, 50, 11016-11019)。通过分析纳米碳材料芳香性, 说明了碳原子活性位催化能力是由于芳香性的降低产生的 (Chemistry - An Asian Journal 2016, 11, 1668-1671)。

3. 低链烷烃直接脱氢反应机理。纳米金刚石在烷烃直接脱氢反应中表现出优异的催化效果, 不仅仅超过传统金属催化剂, 而且相对于其他纳米碳材料催化剂例如碳纳米管也具有更好的稳定性和选择性。通过第一性原理计算, 研究人员从催化剂结构、碳氢键活化能垒、电荷转移以及尺寸效应等方面揭示了纳米金刚石独特的sp²@sp³核壳结构与催化性能之间的构效关系, 为进一步设计和优化非金属纳米碳材料催化剂提供了理论支持 (ACS Catalysis 2017, 7, 3779-3785)。

4. 新型加氢催化剂的设计。氢分子是化学反应中的重要反应物。传统上主要利用贵金属作为催化剂来活化氢分子。研究人员利用Frustrated Lewis Pair的催化概念, 通过理论计算设计了硼-氮共掺杂的双层石墨烯催化体系。计算表明, 碳材料催化剂表现出了和贵金属催化剂相似的催化效果 (Phys. Chem. Chem. Phys. 2016, 18, 11120-11124)。更进一步研究人员尝试了肉桂醛分子选择加氢的催化反应进行测试, 说明了提高肉桂醇选择性的方法, 取得了良好的肉桂醇选择性 (ChemCatChem 2014, 6, 3246-3253)。

5. 载体官能团对于金属催化剂调控作用。研究人员构建了几种不同的纳米碳材料上硼和氮杂原子的结构构型。由于电负性差异, 硼和氮杂原子对于负载单原子金催化剂表现出截然相反的调控作用。电荷分析表明, 在氮掺杂载体上电子是从金原子向载体转移; 在硼掺杂载体上电子转移方向恰恰相反。因此金原子呈现出不同的价态, 这直接导致和反应物一氧化碳和氧分子之间的不同作用力和机理。在氮掺杂载体上金原子和一氧化碳分子之间作用力更大; 在硼掺杂载体上金原子与氧分子作用力更强。与反应物分子不同的作用力大小导致在不同载体上的一氧化碳氧化反应有着不同的反应机理。除了传统的LH和ER反应机理之外, 还发现了一种三分子 (tri-molecular) 反应机理, 加深了对于载体调控作用的理解 (J. Mater. Chem. A 2017, 5, 16653-16662)。另外研究人员还分别研究了石墨烯和碳纳米管载体上单空穴、双空穴以及Stone-Wales缺陷位在对于负载氮原子金催化剂的调控作用, 并且通过比较说明了碳纳米管的曲率效应 (Phys. Chem. Chem. Phys. 2017, 19, 22344-22354)。

6. 官能团调控作用的一般规律和作用机理。计算表明, 在脱氢反应中纳米碳材料上引入氮原子可以提高氧官能团的给电子能力, 进而增强烯烃脱附, 提高催化剂选择性 (Chem. Asian J. 2013, 8, 2605-2608)。相对于氮原子掺杂, 硼原子比碳原子少一个价电子, 因此产生一个空穴, 计算结果表明硼原子产生的空穴可以活化氧分子, 生成活性氧化物种

, 催化甲烷部分氧化生成甲醛 (Journal of Physical Chemistry C 2013, 117, 17485-17492)。通过大规模计算筛选, 研究人员发现碳材料催化剂上官能团在脱氢反应中遵循BEP规则, 并且碳氢键断键距离与能垒也呈线性关系 (Nanoscale 2015, 7, 16597-16600)。

相关研究成果已发表在ACS Catalysis、Nanoscale、J. Mater. Chem. A、Chem. Comm.等期刊上。最新成果作为Feature Article发表Chemical Communications上。该研究得到了国家自然科学基金、金属所优秀学者项目, 中国石化、国家超算广州中心等资助。

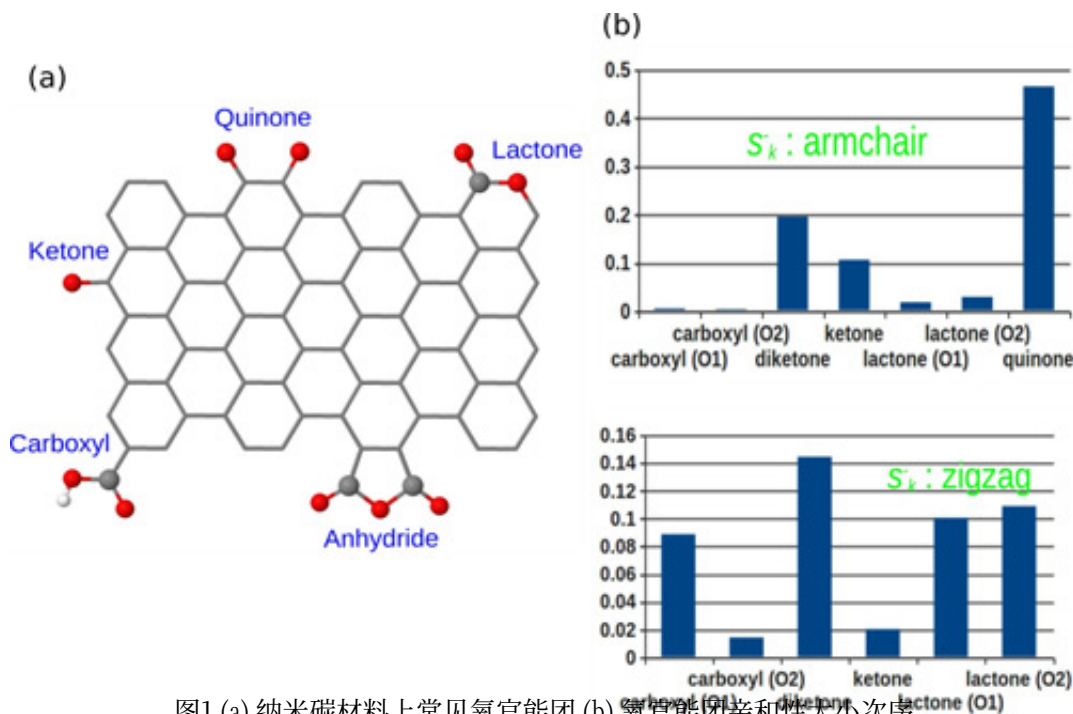


图1.(a) 纳米碳材料上常见氧官能团 (b) 氧官能团亲和性大小次序

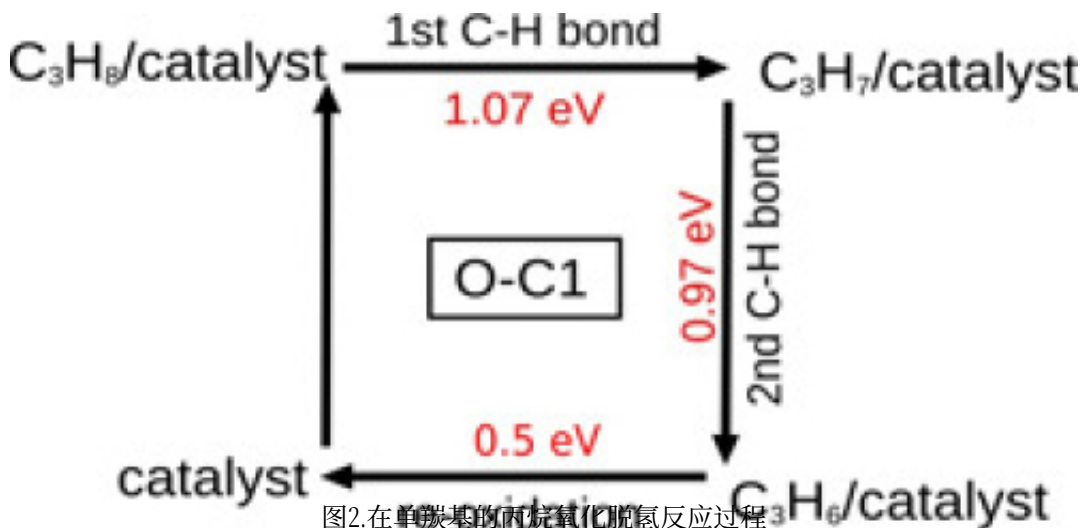


图2.在单碳基的丙烷氧化脱氢反应过程

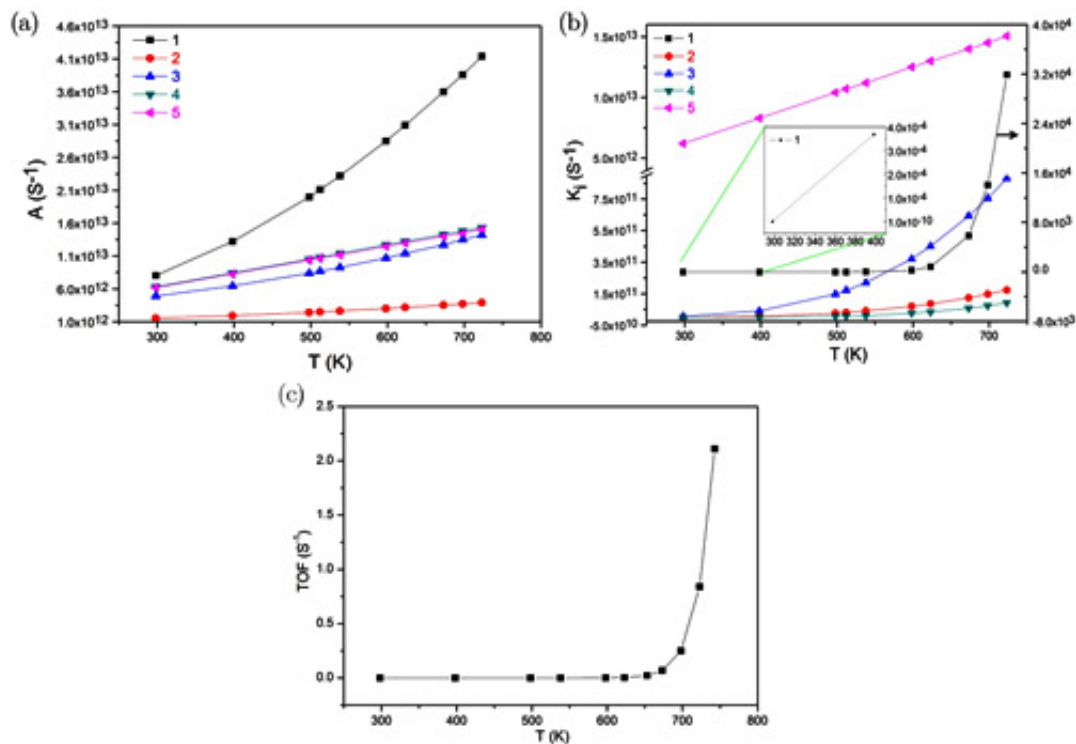


图3.通过微观反应动力学计算得到的乙烷氧化脱氢反应动力学参数。(a)指前因子 (b)反应平衡常数 (c) 反应转化频率

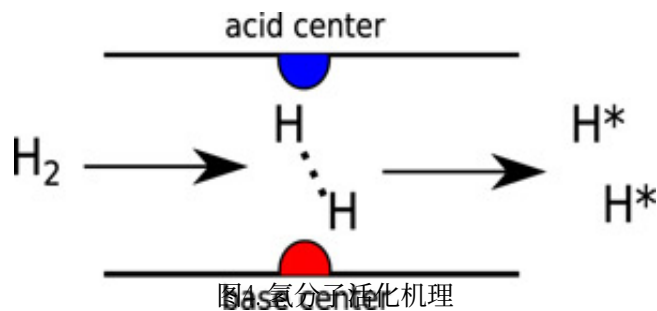


图4.氢气分子活化机理

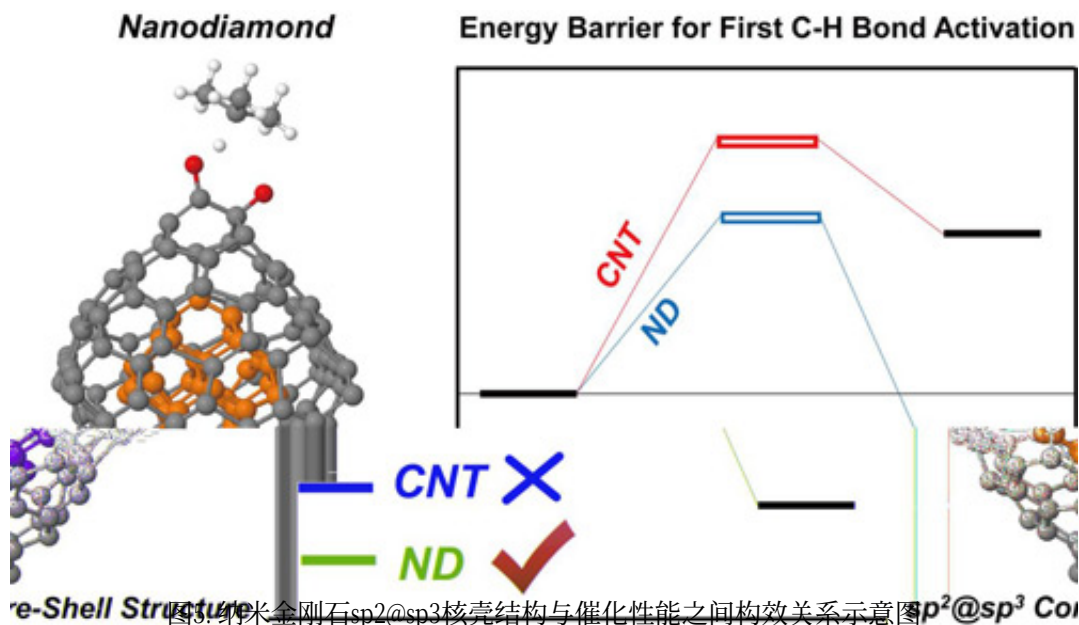
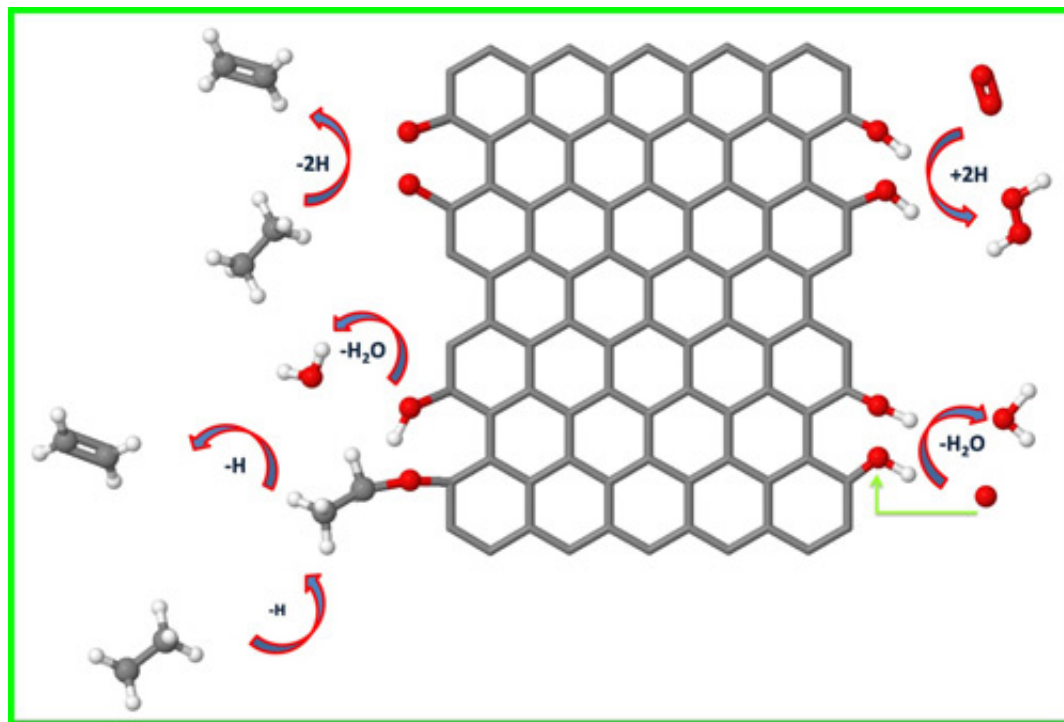


图5.纳米金刚石 $sp^2@sp^3$ 核壳结构与催化性能之间构效关系示意图



ODH on Nanostructured Carbon Catalysts

图6. 纳米碳材料上进行的氧化脱氢反应过程

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/119653.html>