

研究构筑亚纳米尺度Pd、Pt金属团簇实现有机载氢分子高效脱氢制氢

最近，中国科学院金属研究所沈阳材料科学国家研究中心研究员刘洪阳团队与北京大学教授马丁、清华大学教授李隽、南方科技大学教授王阳刚、中国科学院大学教授周武、香港科技大学教授王宁等团队合作，通过精准构筑亚纳米尺度原子级分散Pd、Pt金属团簇催化材料，实现有机载氢分子高效制氢，《美国化学学会杂志》(Journal of the American Chemical Society) 与《自然-催化》(Nature Catalysis) 分别发表该项研究成果。

氢气具有能量密度高及经济环保的优点，但氢气的存储和运输是阻碍氢能规模应用的瓶颈。利用液态有机储氢介质(LOHC)，例如环己烷、十二氢吡啶等脱氢反应可以制氢，结合其反向加氢反应，可实现氢气的可逆储放和高效运输。由于LOHC脱氢过程的活性催化组分主要是贵金属催化材料，因此通过最大限度提高贵金属利用率来增强其催化性能具有重要的科学意义和工业应用价值。

研究团队在富缺陷石墨烯包覆的纳米金刚载体(ND@G)载体表面，精准构建孤立的原子级分散铂单原子(Pt1)、不同尺寸的全暴露铂团簇(Ptn)以及传统的铂纳米颗粒(Ptp)。在环己烷脱氢制氢反应中，尽管Pt1具有最高的金属原子利用效率，但即使在553 K下仍然没有活性。相比之下，亚纳米尺度全暴露Ptn团簇和Ptp纳米颗粒催化材料均能催化这一脱氢反应发生，但较大的Pt纳米颗粒活性较低，而亚纳米尺度完全暴露的Ptn团簇催化材料(平均Pt-Pt配位数约为2-3)显示出最佳的催化脱氢性能。结合实验结果与理论计算，研究发现Pt催化材料的活性差异主要来自C-H键活化过程中有限但连续的多位点集团效应(图1)。

基于上述研究工作，研究团队发现在十二氢吡啶脱氢制氢反应中，亚纳米尺度全暴露Pdn团簇催化材料亦表现出优异的脱氢制氢性能。此外，基于不同Pd物种对CO吸附模式的差异性，研究通过红外光谱对不同催化剂表面Pd的分散状态进行了定量描绘，估计出不同结构Pd物种在催化剂中的比例，并结合X射线吸收谱分析结果，建立不同尺度Pd物种的平均配位数与本征活性TOF之间的构效关系，结果表明高活性亚纳米尺度Pdn金属团簇具有有利于活化反应物分子的金属集团位点以及抑制产物强吸附行为的特点(图2)。上述发现为设计新一代亚纳米尺度高效制氢金属催化材料提供了科学依据和理论指导。

刘洪阳研究团队将亚纳米尺度金属催化材料的设计理论用于指导实际工业催化剂的生产，开发出二硝基甲苯加氢低含量钨基催化剂，2021年在中化集团沧州大化12万吨催化加氢工艺中实现工业应用(图3)，助力企业降低生产成本、低碳减排。

研究工作得到科技部重点研发计划，国家自然科学基金委重大研究计划、企业联合基金重点项目、国际合作中港联合基金，辽宁省兴辽英才计划，中科院建制化科研项目，中国博士后面基金等的支持。

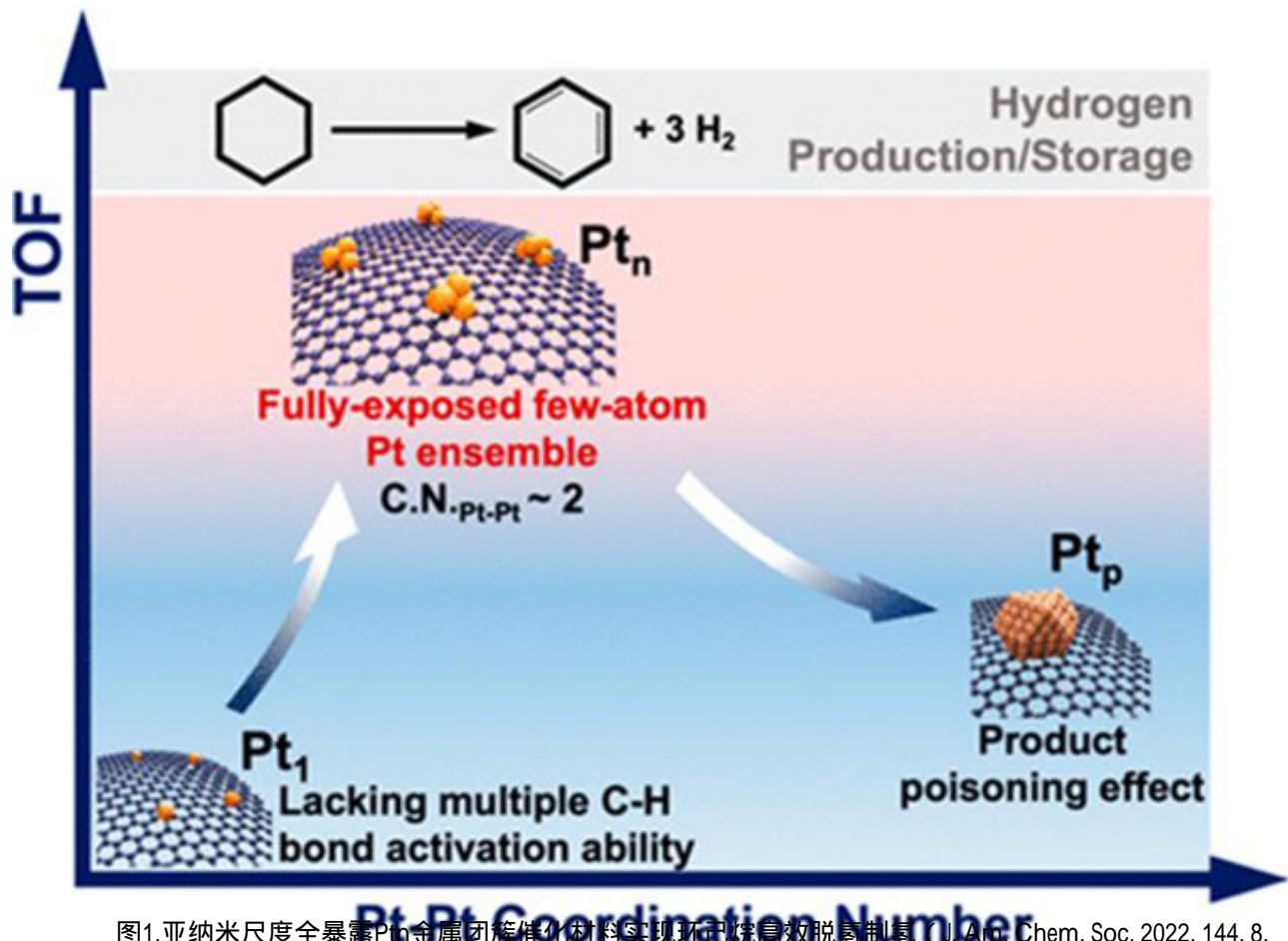


图1.亚纳米尺度全暴露Pt_n金属团簇催化材料实现环己烷高效脱氢制氢 (J. Am. Chem. Soc. 2022, 144, 8, 3535 – 3542, 封面)

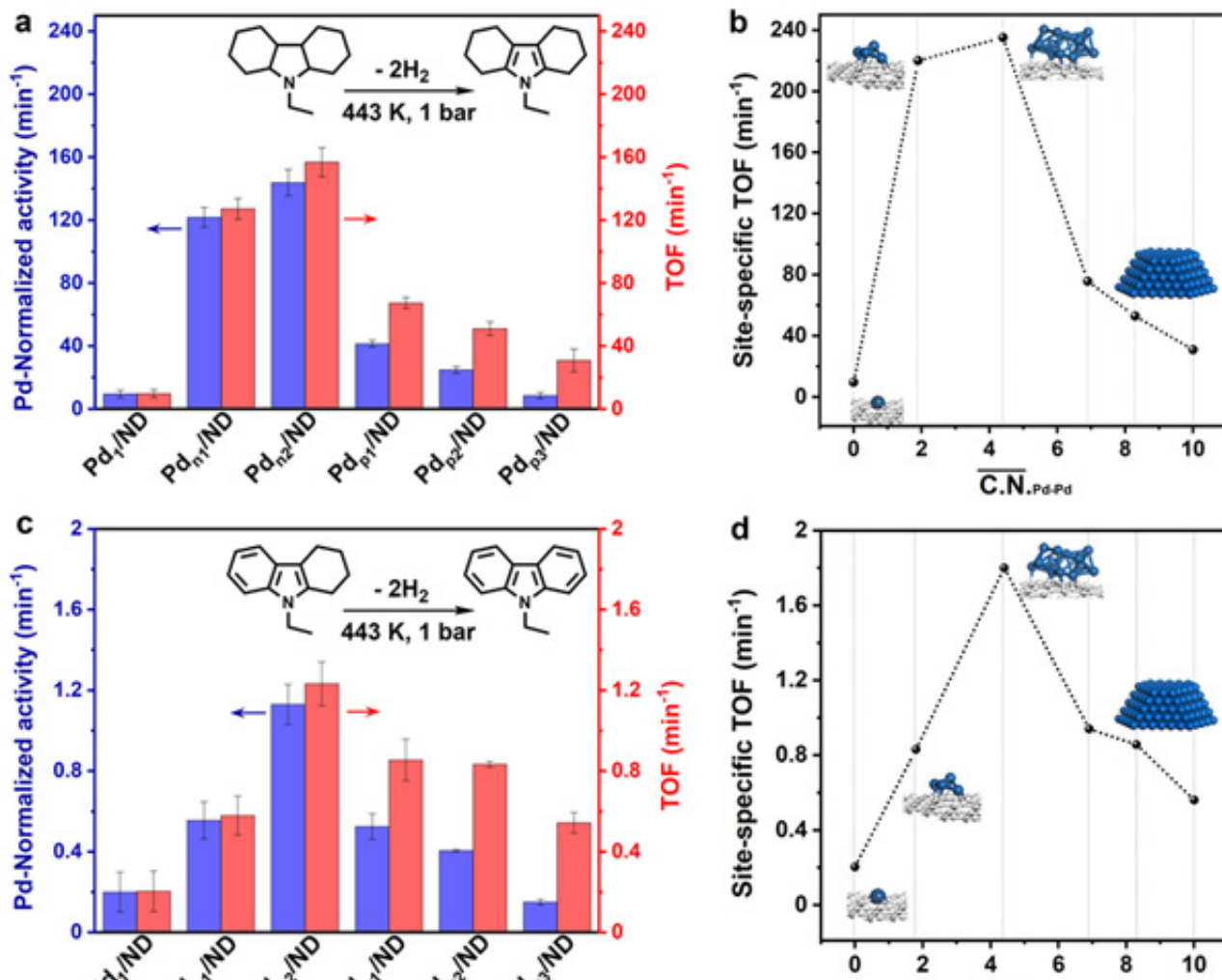
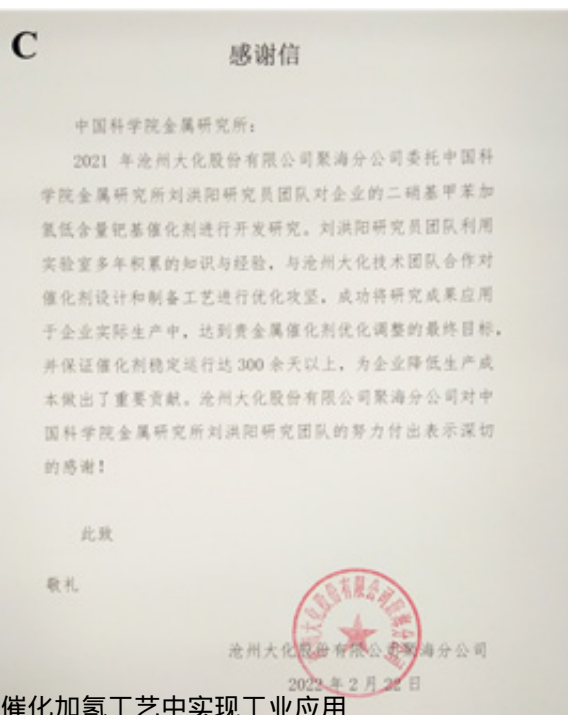


图2.亚纳米尺度全暴露Pd_n金属团簇催化材料，兼具高金属利用率和适当的金属性展示出优异的十二氢咔唑脱氢制氢活性。（Nat. Catal. doi: 10.1038/s41929-022-00769-4）



图3.亚纳米尺度钯基金属催化剂在12万吨催化加氢工艺中实现工业应用



原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/181435.html>