[Highlight]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201603211

www.whxb.pku.edu.cn

NiO/Ni 纳米结构可见光驱动 CO 加氢制备高级烃类

张明文 王心晨

(福州大学能源与环境光催化国家重点实验室, 福州 350002)

CO 加氢高温高压制备高级烃类是一种重要的煤间接液化技术(又称费托反应), 被认为是一种替代石油、实现煤碳能源洁净高附加值利用的重要途径, 受到学术界和工业界的极大关注¹。常用的费托合成催化剂有 Ru、Co、Fe 基等催化剂²。Ni 基催化剂虽然被广泛应用于加氢化工反应, 但是由于其 C—C 偶联效率低, 趋于催化生成低值的甲烷, 因此 Ni 基催化剂又被称为甲烷化催化剂³。当前, 基于费托反应发展一条清洁、绿色的新型能源合成路线, 特别在温和条件下提高 Ni 基催化剂选择合成高附加值碳烃, 依然面临严峻的挑战。

相比于传统的高温高压热催化转化过程, 太阳能光催化技术可在常温常压下直接利用太阳能驱动一系列重要的化学反应, 已经成为一种理想的洁净能源生产途径和环境治理新技术而备受瞩目^{4–6}。最近, 中国科学院理化技术研究所超分子光化学研究团队的张铁锐研究员、北京大学马丁教授和中国科学院山西煤炭化学研究所的温晓东研究员等合作在 *Angewandte Chemie-International Edition* 上报道了通过部分 NiO 层修饰 Ni 纳米结构, 可在温和条件下(室温, 0.08 MPa, CO/H₂/Ar 体积比为 20/60/20)通过可见光驱动 CO 加氢制备高级烃类, 其中 C₂₊ 的选择性高达 60%⁷。研究人员通过简单的煅烧-氢气还原方法, 将水滑石载体可控还原为 Ni/NiO 纳米结构, 成功实现了 NiO 纳米层部分锚定 Ni 纳米颗粒的微纳结构调控。X 射线精

细结构衍射、原位 X 射线光电子能谱以及透射电子显微分析等手段原位跟踪了 NiO/Ni 纳米结构的生成过程, 表面 NiO 层和 Ni 纳米颗粒之间丰富的界面, 改变了 NiO/Ni 纳米结构的电子环境。该独特的纳米结构实现了可见光下 CO 的活化, 进一步促进了催化剂表面的 C—C 偶联, 成功实现了高碳烃的生成, 且催化剂循环稳定性良好(图 1)。理论计算表明 NiO/Ni 纳米结构所具有的丰富界面改变了 CO 加氢中间*CH₂物种的吸附路径, 进而使反应趋向于高级烃类的生成。该催化剂合成简单、成本低廉; 但更重要的是, 该催化过程是一种低温常压低能耗的绿色工艺, 提供了利用非贵金属太阳能驱动合成燃料化学品的可能性。

该团队发展的低温常压可见光驱动 CO 加氢制备高级烃类的 NiO/Ni 催化剂, 拓展了人们对于费托反应局限于 Fe、Co 基催化剂的认识, 是对热催化反应工艺的一个补充, 具有重要的理论示范意义和广阔的应用前景。

References

- (1) Khodakov, A. Y.; Chu, W.; Fongarland, P. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1692. doi: 10.1021/cr050972v
- (2) Wang, H.; Zhou, W.; Liu, J.; Si, R.; Sun, G.; Zhong, M.; Su, H.; Zhao, H.; Rodriguez, J.; Pennycook, S.; Idrobo, J.; Li, W.; Kou, Y.; Ma, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 4149. doi: 10.1021/ja400771a
- (3) Enger, B. C.; Holmen, A. *Cat. Rev. -Sci. Eng.* **2012**, *54*, 437. doi: 10.1080/01614940.2012.670088
- (4) Zhao, Y. F.; Jia, X.; Waterhouse, G. I. N.; Wu, L. Z.; Tung, C. H.; O'Hare, D.; Zhang, T. R. *Adv. Energy Mater.* **2015**, 1501974. doi: 10.1002/aenm.201501974
- (5) Guo, X.; Jiao, Z.; Jin, G.; Guo, X. *ACS Catal.* **2015**, *5*, 3836. doi: 10.1021/acscatal.5b00697
- (6) Zhang, J.; Wang, X. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 7230. doi: 10.1002/anie.v54.25
- (7) Zhao, Y.; Zhao, B.; Liu, J.; Chen, G.; Gao, R.; Yao, S.; Li, M.; Zhang, Q.; Gu, L.; Xie, J.; Wen, X.; Wu, L. Z.; Tung, C. H.; Ma, D.; Zhang, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 4215. doi: 10.1002/anie.201511334

图1 NiO/Ni 纳米结构光催化费托反应⁷