[Highlight]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201906082

www.whxb.pku.edu.cn

氧化铝包覆层对甲烷燃烧反应钯催化剂活性结构的稳定作用

覃勇

中国科学院山西煤炭化学研究所, 煤转化国家重点实验室, 太原 030001

Stabilization of Active Structures of Pd catalysts for Methane Combustion by Al₂O₃ Overlayers

QIN Yong

State Key Laboratory of Coal Conversion, Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001, P. R. China.

Email: qinyong@sxicc.ac.cn.

Published online: June 28, 2019.

Al₂O₃ 包覆(Al₂O₃/o-Pd/SiO₂-T)和未包覆(o-Pd/SiO₂-T)催化剂结构示意图(左)及催化甲烷燃烧反应活性图(右)。

甲烷具有高的温室效应, 因此天然气应用过程尾气中甲烷的消除是一个迫切和亟待解决的环境问题¹。Pd基催化剂广泛应用于催化甲烷燃烧反应, 并且表现出显著的结构敏感性²。实验和理论计算研究结果均表明Pd-PdO_x界面表现出最高的催化甲烷燃烧活性^{3,4}。但是, 在强放热甲烷燃烧反应氛围下, PdO_x相易高温分解为金属Pd相, 从而降低Pd基催化剂活性⁵。PdO_x相高温不稳定性在天然气汽车的废气处理会产生严重的影响。汽车运行过程中多变的操作环境会导致废气处理催化剂工作温度的骤升骤降, 高温下PdO_x相的分解和低温下金属Pd相较慢重新氧化会导致Pd基催化剂催化甲烷燃烧活性的急剧衰减。因此, 维持Pd-PdO_x活性结构的高温稳定性和提高降温过程中金属Pd相的重新氧化能力是甲烷燃烧Pd基催化剂研究的

热点。制备Pd@CeO₂核-壳结构是一种有效的策略⁶。一方面, Pd@CeO₂核-壳结构能够抑制Pd颗粒高温烧结; 另一方面, Pd-CeO₂界面的形成能够提高金属Pd相催化甲烷燃烧活性。

近年来, 原子层沉积(ALD)方法被广泛应用于在金属颗粒表面形成氧化铝包覆层来优化金属颗粒的催化活性和抗烧结能力⁷。但是, 氧化铝包覆层与金属颗粒之间相互作用以及对金属催化性能优化机制的相关研究较少。

最近, 中国科学技术大学黄伟新教授课题组在国际化学领域权威期刊*Angewandte Chemie International Edition*上发表题为《Al₂O₃包覆Pd催化剂表面五配位Al³⁺稳定的活性Pd结构用于甲烷催化燃烧》的文章⁸, 报道了ALD法制备的Al₂O₃/Pd/SiO₂催化剂在甲烷催化燃烧反应中的高

热稳定性,并揭示了相关作用机制。作者通过ALD技术在Pd/SiO₂催化剂表面制备了约8 nm厚的氧化铝包覆层,经过900 °C焙烧活化后获得的Al₂O₃/Pd/SiO₂催化剂在200–850 °C条件下催化甲烷燃烧反应循环升温和降温测试中表现出高活性和高稳定性。不同探测深度XRD、XPS和DRIFT结构表征结果和TPO循环测试结果表明Al₂O₃/Pd/SiO₂催化剂表面具有稳定的PdO_x相,在甲烷燃烧反应中发生Pd@(dominant PdO_x + minor Pd) ↔ Pd(0)的可逆变化,而未包覆Pd/SiO₂催化剂发生PdO ↔ PdO@Pd(0)的可逆变化。²⁷Al魔角旋转固体核磁表征结果观察到ALD方法沉积的氧化铝具有大量五配位Al³⁺位点的存在,在焙烧活化过程中,五配位Al³⁺位点与表面临近的PdO_x相发生强相互作用,从而稳定了PdO_x相。因此,Al₂O₃/Pd/SiO₂催化剂具有稳定高效的PdO_x和Pd-PdO_x活性结构。

此项研究工作揭示了ALD方法制备氧化铝包覆层具有大量五配位Al³⁺位点的结构特征,氧化铝包覆层不仅能够提高包覆Pd颗粒的抗烧结性能,而且能够通过五配位Al³⁺位点-Pd活性结构强相互作用来稳定Pd活性结构,对甲烷燃烧反应以及其它高热反应高效稳定Pd基催化剂的结构设计具有重要的指导和借鉴意义。此项研究工作得到了科技部国家重点研发计划、国家自然科学基金委、中

院、教育部长江学者奖励计划等项目的经费支持。

References

- (1) Cargnello, M.; Jaen, J. J. D.; Garrido, J. C. H.; Bakhmutsky, K.; Montini, T.; Gamez, J. J. C.; Gorte, R. J.; Fornasiero, P. *Science* **2012**, *337*, 713. doi: 10.1126/science.1222887
- (2) Murata, K.; Mahara, Y.; Ohyama, J.; Yamamoto, Y.; Arai, S.; Satsuma, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 15993. doi: 10.1002/anie.201709124
- (3) Kinnunen, N. M.; Hirvi, J. T.; Venäläinen, T.; Suvanto, M.; Pakkanen, T. A. *Appl. Catal. A: Gen.* **2011**, *397*, 54. doi: 10.1016/j.apcata.2011.02.013
- (4) Kinnunen, N. M.; Hirvi, J. T.; Suvanto, M.; Pakkanen, T. A. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 19197. doi: 10.1021/jp204360c
- (5) Xiong, H. F.; Lester, K.; Ressler, T.; Schlögl, R.; Allard, L. F.; Datye, A. K. *Catal. Lett.* **2017**, *147*, 1095. doi: 10.1007/s10562-017-2023-7
- (6) Feng, X. L.; Li, W.; Liu, D. P.; Zhang, Z.; Duan, Y.; Zhang, Y. *Small* **2017**, *13*, 1700941. doi: 10.1002/sml.201700941
- (7) Lu, J. L.; Fu, B. S.; Kung, M. C.; Xiao, G. M.; Elam, J. W.; Kung, H. H.; Stair, P. C. *Science* **2012**, *335*, 1205. doi: 10.1126/science.1212906
- (8) Duan, H. M.; You, R.; Xu, S. T.; Li, Z. R.; Qian, K.; Cao, T.; Huang, W. X.; Bao, X. H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 12043. doi: 10.1002/anie.201904883