

草酸二甲酯合成 催化剂的分子设计

凌丽霞 著

应急管理出版社

草酸二甲酯合成催化剂的 分子设计

凌丽霞 著

应急管理出版社

· 北 京 ·

图书在版编目 (CIP) 数据

草酸二甲酯合成催化剂的分子设计 / 凌丽霞著. --北京: 应急管理出版社, 2019

ISBN 978-7-5020-7694-8

I. ①草… II. ①凌… III. ①草酸盐—甲酯—合成—分子催化剂—分子结构—设计 IV. ①TQ426.7

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2019)第 186199 号

草酸二甲酯合成催化剂的分子设计

著 者 凌丽霞
责任编辑 赵金园 尹燕华
责任校对 陈 慧
封面设计 安德馨

出版发行 应急管理出版社 (北京市朝阳区芍药居 35 号 100029)
电 话 010-84657898 (总编室) 010-84657880 (读者服务部)
网 址 www.cciph.com.cn
印 刷 北京虎彩文化传播有限公司
经 销 全国新华书店

开 本 710mm×1000mm¹/₁₆ 印张 17 字数 286 千字
版 次 2019 年 9 月第 1 版 2019 年 9 月第 1 次印刷
社内编号 20192864 定价 52.00 元

版权所有 违者必究

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,本社负责调换,电话:010-84657880

前 言

CO 氧化偶联制草酸酯是煤制乙二醇的关键步骤，而适宜的催化剂是这一关键步骤的核心问题。Pd 催化剂对合成草酸酯有高的活性和选择性，是目前广泛使用的催化剂，但 Pd 催化剂的价格昂贵，成为制约这一技术工业化进程的瓶颈。如何在降低催化剂 Pd 用量的同时保持其高活性，是研究的关键。深入了解 CO 氧化偶联生成草酸酯的本质过程，是减少催化剂 Pd 用量及保持其高活性的关键；了解 CO 与亚硝酸酯反应生成草酸酯的机理是解决关键问题的理论基础。

本书首先采用量子化学 DFT 计算方法，对 Pd 的不同表面结构上 CO 氧化偶联制草酸二甲酯 (Dimethyl Oxalate, DMO) 的过程进行了研究，总结出表面结构对 DMO 合成的影响。进一步针对 Pd 催化剂用量的减少同时保持其高活性这一目标，构建了第二非贵金属掺杂的 Pd-M 体相合金、Pd 单原子合金、Pd 为壳第二非贵金属为核的 Pd@M 核壳型，以及不同大小的 Pd 簇负载在不同载体上的催化剂模型，并对这些催化剂上的 DMO 合成反应进行了研究，进而筛选出既能减少 Pd 的用量，又具有高活性和 DMO 选择性的 Pd 基催化剂。全书共分为 7 章。第 1 章介绍了研究背景；第 2 章介绍了研究的理论基础及采用的软件；第 3 章阐述了不同 Pd 表面结构对 DMO 合成的影响；第 4 章对 Pd-M 体相合金和单原子合金上 DMO 的生成进行了研究；第 5 章介绍了核壳型 Pd 簇催化剂上 DMO 的合成；第 6 章和第 7 章分别阐述了金属氧化物载体和石墨烯载体对 Pd 催化剂上 CO 氧化偶联制 DMO 的影响。

本书是以国家自然科学基金项目 (CO 氧化偶联制草酸二甲酯 Pd

催化剂的结构调变与活性调控, No: 21576178) 为研究基础进行编写的。期间得到了课题组王宝俊教授、章日光教授和刘红艳教授的帮助; 感谢韩冰莹博士生在第 3 章 Pd(111) 表面上 DMO 合成所做的贡献; 感谢冯雪硕士在第 5 章和第 7 章所做的贡献; 感谢曹月婷硕士在第 6 章所做的贡献; 感谢林浩硕士在第 3 章和第 4 章所做的贡献; 感谢硕士生韩敏和赵娟在文字整理方面所做的贡献; 感谢太原理工大学化学化工学院、煤科学与技术教育部和山西省重点实验室老师的热心指导和无私帮助; 感谢国家自然科学基金重点项目 (21736007)、国家自然科学基金面上项目 (21576178)、煤转化国家重点实验室开放基金项目 (J18-19-602) 的资助! 同时向本书中引用、参考的大量文献的作者深表谢意。值此书出版之际, 谨向各位专家学者致以崇高的敬意和诚挚的感谢!

书中存在的不妥之处, 恳请广大读者批评指正。

作者

2019 年 5 月

目 录

1 绪论	1
1.1 引言	1
1.2 草酸酯的制备	2
1.3 CO 氧化偶联制 DMO 的反应机理	3
1.4 Pd 的表面结构对反应的影响	5
1.5 合金型 Pd 基催化剂	6
1.6 核壳型 Pd 基催化剂	8
1.7 负载型 Pd 基催化剂	10
1.8 DMO 合成 Pd 基催化剂分子设计的构想	15
2 理论基础	18
2.1 密度泛函理论	18
2.2 交换相关泛函	19
2.3 赝势方法	19
2.4 过渡态理论	20
2.5 微观动力学	21
2.6 d -带中心 (d -band center)	23
2.7 VASP 软件包	24
2.8 Dmol ³ 模块	24
3 表面结构对 DMO 生成的影响	26
3.1 引言	26
3.2 计算模型及方法	27

3.3	Pd(111) 表面上 DMO 的合成	29
3.4	Pd(100) 表面上 DMO 的合成	34
3.5	Pd(110) 表面上 CO 合成 DMO 反应	37
3.6	DMO 在 Pd(211) 表面上的生成机理	41
3.7	Pd 金属表面结构对 DMO 合成的选择性的影响	44
3.8	Pd 不同表面结构对 DMO 选择性的影响	46
3.9	Pd 基催化剂表面结构的分子设计特征	50
4	Pd-M 体相合金和单原子合金上 DMO 的生成	52
4.1	引言	52
4.2	模型的构建及筛选	53
4.3	不同比例 Pd-Cu 体相合金上 DMO 的生成机理	57
4.4	不同比例 Pd-Ag 体相合金表面上 DMO 的生成	65
4.5	DMO 在不同比例 Pd-Ni 体相合金表面上的生成	74
4.6	Pd-Al 体相合金表面上合成 DMO 反应	82
4.7	体相合金改性 Pd 基催化剂对 CO 氧化偶联制 DMO 反应的 影响	88
4.8	Pd_1 -M(100) 表面上合成 DMO 的理论研究	94
4.9	Pd_1 -M(100) 上 DMO 合成的选择性及优缺点	100
4.10	合金型 Pd 基催化剂的分子设计特征	102
5	核壳型 Pd 簇催化剂上 DMO 的合成	104
5.1	引言	104
5.2	计算模型及参数	105
5.3	Pd_{13} 、 Pd_{36} 和 Pd_{55} 团簇型催化剂上 CO 氧化偶联制 草酸二甲酯	108
5.4	I_h 型 $M@Pd_{12}$ (M=Ti、Al、Fe、Cu、Ag) 上 CO 氧化 偶联制 DMO	123
5.5	I_h 型 $M_{13}@Pd_{42}$ (M=Ti、Al、Fe) 上 CO 氧化偶联制 DMO	139
5.6	O_h 型 $M_6@Pd_{32}$ (M=Ti、Al) 上 CO 氧化偶联制 DMO	151

5.7 核壳型 Pd 基催化剂的分子设计特征	157
6 金属氧化物负载 Pd 催化剂上 DMO 的合成	159
6.1 引言	159
6.2 计算参数及模型选择	160
6.3 载体表面 O 空缺对 DMO 合成的影响	171
6.4 不同大小 Pd _n 团簇负载在 TiO ₂ -O _v 上 DMO 的合成	189
6.5 不同大小 Pd _n 团簇对 CO 氧化偶联制 DMO 反应的影响	198
6.6 不同载体负载 Pd ₆ 上 DMO 的生成	202
6.7 不同载体种类对 DMO 合成的影响	215
6.8 金属氧化物负载型 Pd 基催化剂的分子设计特征	216
7 石墨烯负载 Pd_n (n=1、4、6) 催化剂上的 CO 氧化偶联反应	218
7.1 引言	218
7.2 计算模型及计算参数	218
7.3 不同粒径大小 Pd 团簇负载在单缺陷石墨烯 (SVG) 上的 CO 氧化偶联制 DMO 反应	219
7.4 不同缺陷石墨烯负载单原子 Pd 上 CO 氧化偶联制 DMO	231
7.5 DMO 的选择性	238
7.6 石墨烯负载型 Pd 基催化剂的分子设计特征	240
参考文献	241

1 绪 论

1.1 引言

乙二醇 (Ethylene Glycol) 作为一种重要的有机化学原料被广泛应用于烟草、纺织和化妆品等行业, 也被用于生产防冻剂、聚酯纤维、增塑剂和表面活性剂等。随着我国聚酯生产工业的迅猛发展, 国内对乙二醇的需求量与日俱增, 当下中国已经成为世界上最大的乙二醇消耗国之一。受限于我国生产能力, 乙二醇大量依赖国外进口。要想填补我国市场乙二醇需求的巨大缺口, 同时摆脱严重依赖进口这一境况的根本方法只有大力提高我国制备乙二醇的工业生产能力。乙二醇的制备方法很多 (图 1-1), 其中主要的传统方式为石油路线, 但该路线能耗大, 水耗高且污染严重, 同时由于中国石油资源较为匮乏, 使得该工艺在我国受到极大限制, 发展非石油路线刻不容缓。

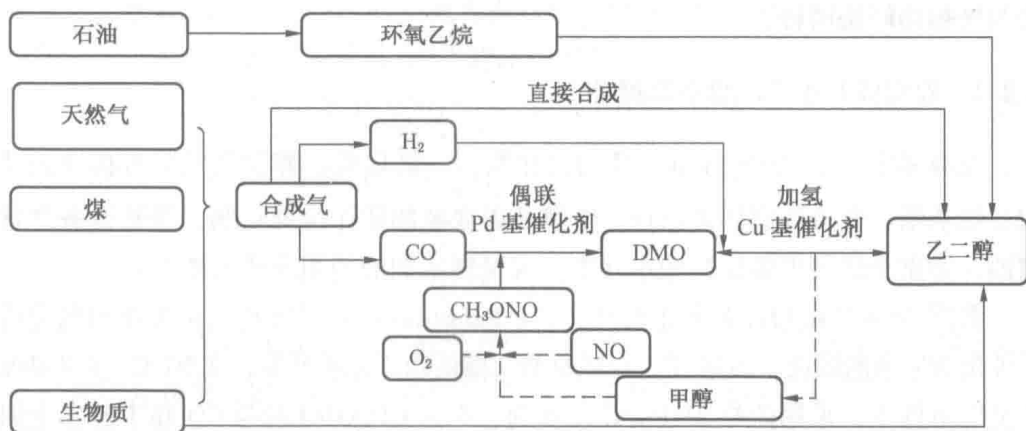


图 1-1 合成乙二醇的主要方法

我国有着丰富的煤炭资源, 为煤制乙二醇 (CTEG) 的研究与发展提供了基

础。同时由于 CTEG 反应本身具备条件温和、高效、原子经济等优点,使得该工艺流程具有很强的竞争力,大力发展 CTEG 是解决我国未来乙二醇市场风险的关键。CTEG 主要包含 3 个步骤:合成气的提纯、一氧化碳(CO)氧化偶联制草酸二甲酯(DMO)及 DMO 加氢制乙二醇。其中 DMO 的制备是关键步骤之一,这一过程不但制约着乙二醇的产率,且由于涉及 C-C 键的形成而在一碳化学领域有着重要的理论意义,同时 DMO 本身也是一种应用极广的化工原材料。因此,对 DMO 合成反应的相关研究一直是学术界的热点之一。

1.2 草酸酯的制备

1.2.1 传统制备方法

草酸酯的传统合成是由草酸和醇类发生酯化反应来制备的,无机酸(如 H_2SO_4) 作为催化剂。该过程原料利用率低、成本高、能耗大、污染严重,这与当代所提倡的绿色化学理念背道而驰。

通过 CO 氧化偶联制备草酸酯是环境友好、绿色的合成路线,也是当前一碳(C1)化工中的最有前途的课题之一。该过程具有原料来源丰富、成本低、无污染、反应条件温和、可连续生产等优点。CO 氧化偶联制草酸酯又分为液相偶联法和气相偶联法两种。

1.2.2 液相体系中 CO 合成草酸酯

在液相中,以 $\text{PdCl}_2\text{-CuCl}_2$ 作为催化剂,一氧化碳、醇和氧气可直接合成草酸二烷基酯。此方法有两大缺点:①需要以含氯物质作为催化剂,导致设备严重腐蚀;②整个过程需要保持无水状态,大量脱水剂的使用导致经济性差。

美国 Arco 公司和日本宇部兴产(Ube Industries)公司针对设备腐蚀问题进行了催化剂体系的改进。1978 年,合成草酸二酯的新工艺被开发,在 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 、 9.8 MPa 的反应条件下,采用的是 2% Pd/C 催化剂,引入 CH_3ONO 后与 CO 和丁醇发生偶合反应,合成产物草酸二丁酯(图 1-2)。此外,为形成一个偶联再生体系,需及时向该体系中补充氧气和丁醇。液相的 CO 氧化偶联制 DMO 体系缺点明显,主要为催化剂的快速失活、高压和催化剂/产品分离难等问题。

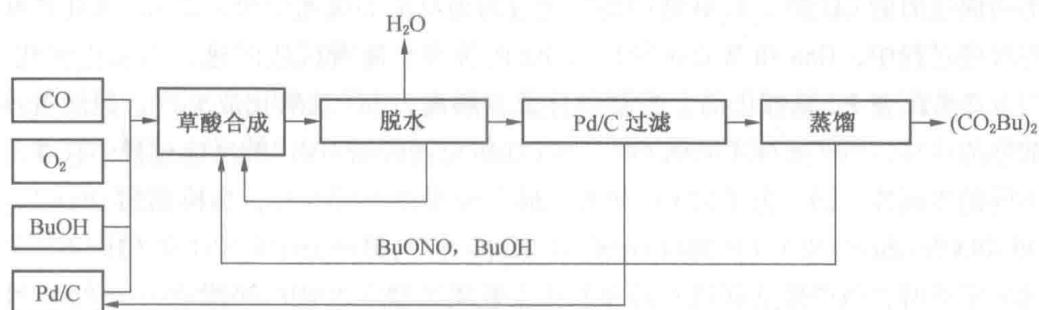
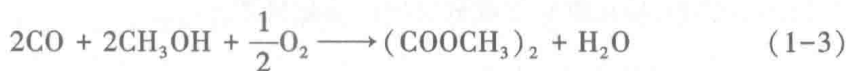
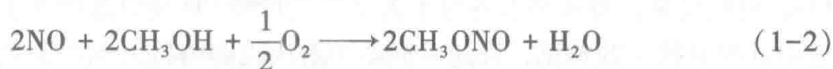


图 1-2 UBE 公司液相法一氧化碳偶联合成草酸二丁酯流程图

1.2.3 气相 CO 氧化偶联法

气相 CO 氧化偶联法制备 DMO 是以煤炭为原材料，贵金属钯 (Pd) 为核心催化剂的煤化工工艺流程，相比于早期的 CO 液相偶联法，该过程具有成本低、反应条件温和、原子经济、环境友好等特点。该反应有两个重要的过程：①偶联反应，在贵金属 Pd 基催化剂的作用下，CO 与 CH_3ONO 发生氧化偶联反应，生成 DMO 和气态 NO；②再生反应，气态 NO 和 O_2 及甲醇接触，反应再生成 CH_3ONO ，再次进行偶联反应，实现循环利用。再生过程为不需要任何催化剂的快速反应。整体的反应是一种对环境无害的化学循环， CH_3ONO 是一种高效的再氧化剂。气相法 CO 氧化偶联制 DMO 的反应方程式如下：



以该工艺流程制备 DMO，水是仅有的副产物，整个过程安全绿色，原子经济。实验研究表明合成 DMO 最适宜的反应温度区间为 375~415 K。

1.3 CO 氧化偶联制 DMO 的反应机理

对 CO 氧化偶联制草酸酯的反应机理的了解，是从根本上解决催化剂构效关系的途径。有研究表明 CO 的吸附被认为是整个反应的决速步骤，也有研究者认

为表面吸附的 CO 和 C_2H_5O 之间的氧化过程为反应的决速步骤。在 CO 氧化偶联的反应过程中, Gao 和 Waller 等认为 Pd 的价态会随着反应的进行而发生变化。当亚硝酸酯在 Pd 基催化剂上吸附并且发生解离, Pd^0 被氧化成 Pd^{2+} ; 但随着草酸酯的生成, Pd^{2+} 又被还原成 Pd^0 。在 CO 氧化偶联制 DMO 的反应过程中存在着不同的中间体。当一分子的 CO 和亚硝酸酯吸附在表面上时, 会检测到 ON-Pd-OR 和 ON-Pd-COOR (R 为 $-CH_3$ 或 $-C_2H_5$)。但当另一分子的 CO 和 CH_3ONO 再参与反应时, 两个羰基通过 C 原子和两个亚硝酸酯中 N 同时吸附在一个 Pd 活性中心上, 形成一个带有两个四元环的中间体; 或者两个羰基吸附在同一个 Pd 上, 而两个 NO^+ 和表面的另外两个 Pd 作用形成稳定线性构型。关于 CO 参与反应和 C-C 键形成的方式, 也存在不同的观点。

1.3.1 CO 参与反应的方式

CO 的吸附过程在整个反应中有着十分重要的地位, 谭俊青等曾通过实验研究指出 CO 的吸附过程是整个制备 DMO 反应的决速步骤, 同时在大量的 CO 作为反应物种参与反应的相关研究中, CO 在催化剂表面上参与反应的吸附方式在整个反应过程中扮演着重要的角色。

CO 在纯金属 Pd 表面上参与反应的吸附方式主要存在两种争议, Li 和 Xu 等分别通过理论计算和实验研究发现, 在整个反应过程中消耗的 CO 主要来源于 Pd 原子上顶位吸附的 CO; 然而 Wang 和 Ji 等在研究过程中却发现了不一样的现象, 他们通过比对反应前后的物质组成发现, 参与反应的 CO 主要是以桥位吸附的 CO。由此可见, 目前学术界对于关键反应物种 CO 是以怎样的吸附方式参与到反应中并没有统一的意见, 而这一问题的解决也必将极大地帮助实验科学家更客观全面地理解 Pd 催化剂对该偶联反应的催化机理。

1.3.2 C-C 键的生成方式

在 DMO 的合成过程中, 研究的焦点主要集中在 C-C 键的形成, 由于该过程涉及 C1 到 C2 的转变, 因此在 C1 化学领域具有极高的研究价值。Li 等采用密度泛函理论 (DFT) 方法系统地对 CO 氧化偶联制 DMO 在 Pd(111) 表面的反应机理进行了研究。结果表明: 在 Pd 基催化剂上, 亚硝酸甲酯容易分解为 CH_3O 和 NO 。由 CH_3O 和 CO 氧化偶联反应形成 DMO 的过程, 根据不同的 C-C 偶联方

式, 提出 3 条不同的反应路径, 如图 1-3 所示。包括: $\text{COOCH}_3\text{-COOCH}_3$ 、 CO-COOCH_3 和 CO-CO 偶联路径。在 Path 1 中, 偶联反应由 CO 和 CH_3O 的共吸附引发, CH_3O 氧化 CO 形成高度稳定的中间体 COOCH_3 。然后, 另一分子的 COOCH_3 通过结合另一分子的 CO 和 CH_3O 形成。两个 COOCH_3 相互偶联形成 DMO , 在此过程中形成新的 C-C 键, 实现了无机 C1 向有机 C2 的转化。Path 1 被称为 $\text{COOCH}_3\text{-COOCH}_3$ 偶联路径。 CO-COOCH_3 路径与 $\text{COOCH}_3\text{-COOCH}_3$ 路径具有相同的第一步。中间体 COOCH_3 生成后, 与 CO 偶联形成中间体 OCCOOCH_3 。因此, CO-COOCH_3 偶联被命名为 Path 2。最后, CH_3O 攻击中间体 OCCOOCH_3 生成目标产物 DMO 。Path 3 为 CO 和 CO 进行偶联, 然后 OCCO 与两个 CH_3O 结合, 形成 DMO , 称为 CO-CO 偶联路径。对于该反应, 中间体 COOCH_3 优先与另一分子的 CH_3O 反应则导致副产物碳酸二甲酯 (DMC) 的生成。因此, 对于 CO 氧化偶联制 DMO 反应, 不同催化剂上 DMO 的选择性也是十分重要的一项指标。

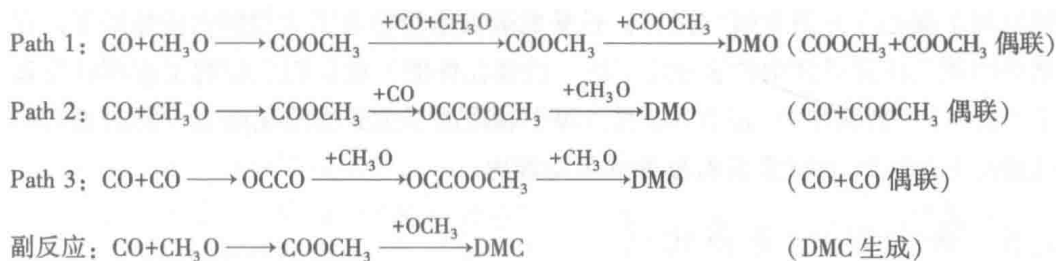


图 1-3 CO 氧化偶联制 DMO 的反应路径图

1.4 Pd 的表面结构对反应的影响

催化剂的表面结构影响着催化剂的催化性能, 而表面的缺陷更是与催化剂的催化性能密不可分。表面缺陷影响着催化反应的最优反应路径及催化活性, 也会改变催化剂对产物的选择性。阶位作为金属催化剂缺陷最为普遍的存在形式, 被学者广泛研究。

在 Pd 不同表面对 CO 氧化偶联制 DMO 反应的影响的相关研究中, Xu 等通过实验研究发现了平坦的 $\text{Pd}(111)$ 表面对该偶联反应有较好的催化性能; 同时, 在对一系列 Pd-Al 团簇催化剂的研究中也发现了相似的现象, 表现出 (111) 表面性质的 $\text{Al}@\text{Pd}_{12}$ 和 $\text{Al}_{13}@\text{Pd}_{42}$ 催化剂在一系列团簇模型中表现出最优异的催化性能。与 $\text{Pd}(111)$ 表面同样拥有平坦结构性质的 $\text{Pd}(100)$ 表面, 由于

其较低的表面能，也是面心立方型金属 Pd 的主要暴露面，且在大量的催化反应研究中，(100) 结构性质的表面也表现出了十分出众的催化性能。Zhang 等就通过第一性原理计算证明了 Pd(100) 表面对 Hg 的氧化脱除具有高的催化活性。除此之外，大量研究也表明 Pd(100) 表面对该偶联反应中的关键反应物种 CO 具有优异的吸附及活化性能，所以对 Pd(100) 表面上 CO 氧化偶联制 DMO 相关反应机理的探究，是理解 Pd 金属表面结构对偶联反应的影响的重要环节。

除了 Pd(111) 和 Pd(100) 表面，Pd 金属上暴露占比最多的晶面就是 Pd(110) 表面，Pd(110) 表面作为低指数台阶表面在众多的催化反应中表现出其特有的优势，在 N_2O -CO 反应的过程中就曾通过动力学分析证明了 Pd(110) 表面对该反应具有很好的催化性能，同时 Pd(110) 表面也在众多的研究中被证明对 CO 有良好的吸附性能。

此外 Pd(211) 作为 Pd 金属表面中典型的高指数台阶表面被学者广泛关注，同时对于面心立方型金属，(211) 性质的表面由于包含了大量的台阶位原子，在众多的催化反应研究中也表现出了优异的催化性能。在我们之前的工作中就发现了 Pd(211) 表面在 H_2 还原 NO 的过程中表现出了优异的催化能力，同时也有研究指出 Pd(211) 对 CO 具有较好的吸附能力。

1.5 合金型 Pd 基催化剂

对于 CO 氧化偶联制 DMO 反应，Pd 基催化剂被证实为该偶联反应的核心催化剂。然而，由于 Pd 金属催化剂为贵金属，且储备量有限，严重地制约了 CO 氧化偶联制 DMO 的工业化进程。因此开发高活性、高 DMO 选择性同时低 Pd 用量的制备草酸酯的催化剂，具有实际的经济价值和重要的社会意义。贵金属催化剂的组成直接影响着贵金属的用量及其在催化反应中的表现。因此，调控贵金属催化剂结构不仅可以减少贵金属的用量还能提升催化剂的催化性能。将贵金属 Pd 与第二非贵金属制备成合金型催化剂，是对催化剂结构调变的方式之一。

1.5.1 体相合金型 Pd 基催化剂

当在 Pd 金属催化剂中引入第二金属时形成 Pd-M 双金属催化剂时，由于二者的协同效应，会使 Pd 的催化性能发生明显的改变。有关 Pd 基合金催化剂的研

究中,被引入的第二金属主要集中在 Cu、Ag、Ni、Fe、Al 等金属上。这些金属的掺杂均可以在一定程度上改变贵金属 Pd 催化剂的催化特性,提高 Pd 基催化剂在特定催化反应中的催化性能,同时降低催化剂的制备成本。

在合金型 Pd 基催化剂的研究中, Pd-Cu 合金催化剂无疑占据着重要的位置,它在众多的催化反应中都表现出优异的催化性能。在我们早期的研究中就发现: Pd-Cu 双金属催化剂由于金属之间的协同作用,大大提升了乙烯中的少量乙炔脱除选择性加氢的活性及选择性,同时由于 Cu 的掺杂也大大减少了催化剂的制备成本,节约了贵金属资源。Pd-Ag 合金催化剂目前也在众多的研究中起着重要的作用。Pd-Ag 合金催化剂对 CO 的氧化催化活性远远高于纯金属 Pd 催化剂,同时在反应过程中随着温度的升高,催化剂也表现出了高的稳定性。针对 CO 氧化偶联制 DMO 反应,我们曾研究了 (111) 表面性质 Pd-Ni 及 Pd-Al 合金催化剂对反应的影响,结果表明这两种合金催化剂对反应的催化性能都高出纯金属 Pd (111) 催化剂。同时在前人的研究中也证明了 Pd-Ni 和 Pd-Al 合金催化具有突出的催化性能, Wang 等的研究表明, Pd-Ni 双金属催化剂对 C-C 键的形成有很好的催化活性,它对液相氯酚催化加氢脱氯反应也具有优异的催化能力。

综上所述,双金属催化剂具有比单金属催化剂更为独特的性质及优点,选择合适的第二金属,构建合理的体相合金催化剂模型可以有效地提高催化剂对反应的活性、选择性并降低催化剂的成本。

1.5.2 单原子合金型 Pd 催化剂

单原子催化剂 (single-atom catalyst, SAC) 是一种不同于传统类型催化剂的新型催化剂,而单原子催化也是多相催化领域中的一项新概念,同时单原子催化剂也已经在多相催化领域发挥了极为重要的作用。首先单原子催化剂可以将原子的利用率提升至 100%,在贵金属催化剂领域这一独有的优势可以最大限度地降低贵金属的用量。同时金属粒子尺寸的降低还有助于改善催化剂在其他方面的性能,如不饱和金属原子引起的金属中心的低配位环境及显著的尺寸效应,这些特点使得单原子催化剂在大量催化反应中表现出了极好的活性及选择性,更重要的是单原子催化剂均匀且单一的活性位分布也为基础研究提供了新的平台,同时也充当了桥梁的作用,将均相催化与多相催化连接起来。近年来,随着催化剂制备技术的不断提高,目前已经可以通过浸渍法、质量分离软着陆法、原子层沉积法

等成功地制备出单原子催化剂,且制备的单原子催化剂能够在反应过程稳定地存在并保持优异的催化活性。但不可否认,目前在单原子催化剂催化机理的理解方面仍存在着很多疑惑,准确地理解和把握单原子催化剂对化学反应的作用机理依旧是学术界研究的热点与难点。

Pd 单原子催化剂在大量的研究中都表现出了出色的催化性能,在乙炔选择性加氢的过程中就发现单原子 $\text{Pd}_1\text{-Cu}$ 合金催化剂对反应表现出很好的活性及选择性,同时贵金属 Pd 的利用率也被极大地提高;在 Zhang 等的研究中发现, Pd 单原子非均相催化剂对 C-C 键的生成反应有很好的催化性能。然而目前单原子 Pd 合金催化剂是否同样能够对 CO 氧化偶联制 DMO 反应表现出优异的催化效果,需要深入研究。

1.6 核壳型 Pd 基催化剂

减少贵金属 Pd 用量的方法,除了将 Pd 与第二非贵金属制备成合金型催化剂外,改变活性组分颗粒尺寸大小、将 Pd 簇的核用第二非贵金属代替以及将 Pd 高分散性地负载在载体上,都可以达到减少用量的目的。

1.6.1 纯 Pd 簇的尺寸大小对催化的影响

团簇作为介于微观和宏观物质之间的一种新体系,表现出了很多不同于微观和宏观物质的性质。团簇所含的原子数目不同,表现出不同的物理化学性质。制备团簇的方法有很多,包括气相合成法、真空合成法、凝聚相合成法等。金属团簇由内层原子和表层原子组成,70%~90%的原子裸露到表面,故比表面积较大。同时,还具有不同的表面结构、高对称性和高表面原子配体饱和度,常常被选为有前景的催化剂。当团簇所含原子数减小时,尺寸减小,进而暴露出更多的表面原子,表现出比宏观块体材料更好的催化活性。

众所周知,金属团簇的稳定性是催化剂的关键因素,而“幻数”簇通过理论方法显示出极好的稳定性。对于 Pd_n 团簇,理论计算证明当原子数为 4、6、13、38、55 时,团簇表现出优异的稳定性。此外,其尺寸大小进而决定了金属团簇的催化性能。金属团簇在汽车废气处理,选择性催化还原 (SCR),以及 CO 氧化反应等方面被广泛关注。研究发现,对于 CO 和 NO 的吸附以及 CO+NO 反应,不同尺寸大小的团簇表现出了不同的吸附能力及反应机理。Xiao 等利用密度

泛函理论 (DFT) 计算方法系统地研究了 Pd_n ($n=1\sim 5$) 簇负载在石墨烯上氢吸附的情况, 发现 Pd_n ($n\geq 3$) 团簇上的氢吸附能力强于 $\text{Pd}(111)$ 上的吸附能力。之前的报道已经表明, 与 Pd-SVG 和 $\text{Pd}_4\text{-SVG}$ 相比, 负载在 SVG 的 Pd_6 簇作为 AsH_3 去除的吸附材料更有优势。此外, 不同尺寸大小的团簇表现出了不同的表面性质, 而催化剂的表面结构决定着催化剂的催化性能。理论计算发现在 Cu_n 簇上, Cu_{13} 和 Cu_{55} 表现出 (111) 面的结构特性, 而 Cu_{38} 簇除了表现出 (111) 面的特征, 还表现出了 (100) 表面的结构特征。也有结果表明, 对于 CO 氧化偶联反应, $\text{Pd}(111)$ 表面比 $\text{Pd}(100)$ 表面活性更强, $\text{Pd}(111)$ 表面也通过 DFT 计算表现出优异的选择性。

可见, 活性组分的尺寸大小不同时, 催化活性不同。此外, 活性组分的组成也是决定其催化性能的重要因素。

1.6.2 第二核金属对壳层 Pd 催化性能的影响

当向单金属簇引入第二金属时, 由于二者的协同效应, 第二金属掺杂改性的双金属催化剂会改变其稳定性以及催化性能。Shen 等通过高温煅烧和化学蚀刻的方法合成了碳载 Pd-Ni (Pd-Ni/C) 催化剂, 发现对甲酸氧化的电催化性能, Pd-Ni/C 催化剂远优于 Pd/C 催化剂, 这是因为所制备的 Pd-Ni/C 催化剂具有较高的合金化程度。对于乙炔加氢反应, 在 Pd 催化剂中加入 Cu 和 Ag 金属时, 乙烯的选择性显著提高。值得注意的是, 与将掺杂过渡金属掺入催化剂相比, 掺杂 Al 的催化剂由于其特殊的电子性质而引起广泛关注。 Al 、 Hf 和 Ge 掺杂的 Au_{20} 团簇中发现掺杂第二种金属不仅可以改变金团簇的反应活性和催化行为, 还可以提高金基催化剂的稳定性。另一方面, 向贵金属 Pd 催化剂掺杂第二种非贵金属可以减少贵金属 Pd 的用量, 降低催化剂成本。由 Pd-Fe 合金组成的一类新型电催化剂用于氧化还原反应, 其活性可以超过最先进的碳载 Pt 催化剂的活性。与 Pt 相比, Pd 的价格更低, 以及使用两种金属作为电催化剂可以大大降低燃料电池的成本。乙醇和乙二醇在 $\text{Ni-Pt}(111)$ 和 $\text{Ni-WC}(0001)$ 表面的解离表明: Ni-WC 表现出很高的稳定性, 且价格低廉, 可以取代昂贵的 Pt 。

核壳双金属催化剂由于卓越的催化性能和稳定性, 引起了广泛的关注。广义上, 复合材料具有内层材料和外层材料, 且内外层能单独定义的都可以认为是核壳结构。核壳型催化剂的催化性能依赖于核与壳之间的协同作用。这类催化剂的