



上海光源 X 射线吸收谱线站用户成果发表在美国《Science》杂志

上海光源用户中科院大连化学物理所包信和院士研究组,与上海光源 BL14W 线站黄宇营研究员课题组人员密切合作,开展了纳米催化剂的原位化学反应条件下的 X 射线吸收谱方法实验研究。对真实催化反应过程中的 Pt-Fe 催化剂进行了原位 X 射线吸收谱结构表征,发现当催化反应达到稳态时,催化剂表面的铁物种处于低价的亚铁状态,这一结果很好地验证了包信和院士课题组从基础研究和理论分析得到的结论。在表面配位不饱和亚铁结构催化剂的构建、表征以及应用研究方面取得了重要突破。这一工作最近以研究报告(Report)形式发表在今年 5 月 28 日出版的美国《Science》杂志上(Science 2010, 328, 1141),美国《C&E News》和英国《Chemistry World》同时对这一工作进行了报道。

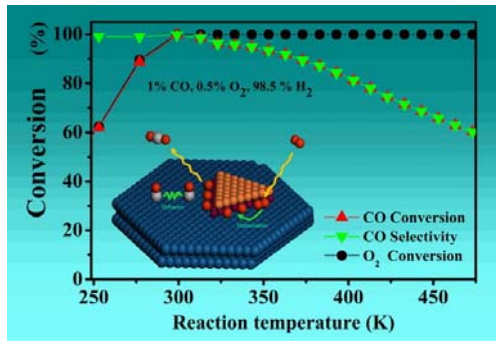


图 1. 表面配位不饱和亚铁结构催化剂理论

纳米结构限域的配位不饱和金属原子是众多酶催化和均相催化反应的活性中心。在负载型多相催化体系中,实现可控制备具有类似酶结构特征的高效、稳定的活性中心,对多相催化发展具有十分重要意义,也是对催化基础理论研究的一个巨大挑战。中科院大连化学物理研究所催化基础国家重点实验室纳米和界面催化研究组傅强、马丁和包信和,与理论催化研究组李微雪等研究人员,经过八年多的艰苦努力,借助贵金属表面与单层氧化亚铁薄膜中铁原子的强相互作用所产生的界面限域效应,结合表面科学实验和密度泛函理论计算的研究结果,创造性地成功构建了表面配位不饱和亚铁结构(Coordinatively Unsaturated Ferrous, CUF)理论。应用于富氢气氛下一氧化碳选择氧化,在质子膜燃料电池实际工作条件下,成功地实现了燃料氢气中微量 CO

的高效去除。这是世界上首次报道的用于燃料电池中 CO 高效脱除的实际应用结果,相关的催化剂制备技术和催化反应过程已申报国家发明专利。

催化剂结构及催化过程的动态原位表征是阐明催化机理的关键。上海同步辐射光源以其高通量、高亮度、高准直性、及波长可调等不可替代的优点为催化科学领域提供了强有力的研究工具,特别适合于高空间分辨、高探测灵敏的动态原位研究。X 射线吸收精细结构谱(X-ray Absorption Fine Structure, XAFS)是同步辐射特有的研究原子周围局域电子和几何结构的有效方法。此种方法与相应的各种技术结合,非常适合于复杂组份、多相体系催化剂结构的研究。上海光源 BL14W XAFS 光束线站是一个基于多极 Wiggler 光源的,具有国际先进水平的高性能 X 射线吸收光谱实验装置,能够开展高能量分辨、高光谱纯度和高信噪比以及低含量分析的 X 射线吸收精细结构谱学研究。通过和大连化物所包信和院士研究组密切合作,解决了现场原位化学反应配气系统技术和安全问题,改造了原位化学反应样品池及其温度控制系统,以及原位反应系统与实验站数据采集探测系统的集成。经多次尝试对样品测试与分析,以及严格重复实验以验证结果的可靠性。对真实催化反应过程中 Pt-Fe 催化剂原位 XAFS 实验结果,反映出了中间价态 FeO 的存在,这一关键实验结果与之前的理论和实验分析结果非常吻合。本工作结果表明,上海光源为我国催化科学的研究提供了先进的研究平台,为前沿科学发展做出了重要的贡献。

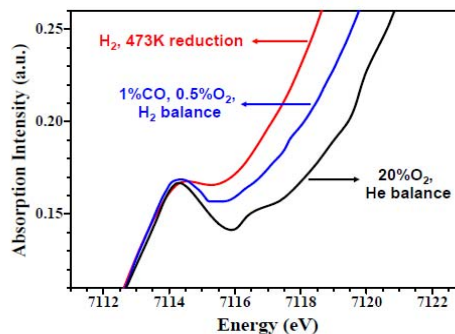


图 2. 催化剂表面铁物种处于低价的亚铁状态 XAFS 结果