

赵宇飞——未来三年研究计划

层状材料合成与光催化性能研究

1. 未来三年研究计划的背景和总体目标

费托合成是在高温和高压条件下将合成气（CO 和 H₂ 为主要组分）通过催化剂转化为烃类化合物（烯烃、芳烃、油品）的过程，也就是人们常说的“合成油”过程，是煤炭、天然气等含碳资源清洁优化利用的重要途径。目前工业上采用热催化方法（150-350 °C, 2-15 MPa），利用 Fe、Co、Ni 基负载型金属催化剂，可以实现 CO 加氢反应制备烃类化合物。其中高附加值的低碳烯烃是石油化学工业中的龙头原料，目前以煤炭为源头的合成气直接通过费托合成反应制备低碳烯烃的新途径日益受到重视。目前工业中利用较为成熟的 Ni 基等催化剂催化合成气转化。Ni 基催化剂因为加氢能力过强，合成气催化产物主要为甲烷，在制备高附加值产物方面选择性很低（C₂ 以上烃的选择性低于 1%）。因此，提高合成气催化转化中 Ni 基催化剂的选择性获得高附加值的低碳烯烃，开发新型绿色高效反应路径，是合成气催化转化的重要发展方向，引起了工业界和学术界的高度关注。

相比传统高温高压的热催化转化过程，太阳能光催化技术具有室温常压深度反应、可直接利用太阳能作为能量来源来驱动反应等独特优势，从而作为一种理想的洁净能源生产和环境污染治理技术而备受瞩目。其中最关键就是合成高活性的光催化剂。

水滑石（LDHs）又被称为层状复合氢氧化物，是一类应用广泛的阴离子型无机层状材料，其是由二维层板三维有序排列而形成的晶体，二价和三价金属氢氧化物相互间高度分散并以共价键构成主体层板。LDHs 经过高温还原得到的负载型金属催化剂在催化等领域已经具有广泛应用。LDHs 的特殊结构赋予了其主体层板金属离子及层间阴离子的可调控性。将 LDHs 作为催化剂载体，可控还原制备负载型催化剂，利用 LDHs 组分金属种类可调性以及元素之间丰富的化学键

结构等优势，为科研人员提供一个可深入理解研究催化反应的平台。

申请人等利用 Ni 基 LDH 为前体，通过热还原制备了 NiO 半导体修饰金属 Ni 纳米颗粒催化剂，其在可见光催化费托合成反应制备高碳烃方面展现了优越的选择性(C₂ 以上饱和烃选择性高达 85%)，相对热催化较低的 C₂ 选择性(5%)，显著提高了产品附加值 (Zhao *et al. Angew. Chem. Int. Ed.* 2016, 55, 4215, 热点论文)，但是产物中烯烃的选择性还有待进一步提高。调控催化剂电子结构，实现光催化高选择性合成烯烃是该领域研究的难点和科学问题。本托举项目将利用 LDHs 结构的可调控性，通过调控中间物种在催化剂表面的吸附特性，实现高选择性加氢制备烯烃。

1) 以 Ni 基水滑石等为催化剂前体，通过引入光催化活性组分 (Ti、Zn、Ga、In 等) 可控合成获得超薄 LDHs 纳米片，经煅烧制备负载型 Ni 基金属催化剂，实现负载型金属晶面和缺陷可控，提升光生电子和空穴的利用效率；并与合适的助剂复合，通过调控合成方法，进而实现活性晶面的取向生长，为新型光催化合成气制烯烃催化剂提供新方法。

2) 研究催化剂的缺陷、晶面、能带结构等与 CH₂*物种的选择性吸附关系，有效调控 C-C 偶联能力和加氢能力，进而获得几种高效费托合成制烯烃的新型光催化剂，实现烯烃在产物烃中选择性达 30%。

3) 通过研究负载型纳米催化剂光催化合成气制烯烃性能，揭示负载型 Ni 基金属催化剂缺陷/晶面的组成、结构、形貌与其光催化性能的构效关系；探讨光催化剂表面光生电荷分离效率与催化剂催化转化的关系，深入理解光催化反应机理，为设计新型光催化剂提供思路。

2. 具体的研究计划

1) 2017 年度: 化学合成方面: 进行 LDHs 纳米片前体的结构设计 (Ni-Ga-LDH, Ni-Ti-LDH 等)，实现其可控合成，并建立结构模型。摸索制备 Ni 基金属负载型催化剂的条件，实现负载型光催化材料的调控制备。

2) 2018 年度: 系统研究以 LDHs 纳米片为前体，制备 Ni 基金属负载催化剂，明确催化剂的结构特性，诸如缺陷、晶面等结构信息，优化催化性能，获得系列具有优越催化性能的催化剂。利用结构表征等技术手段对所制备的光催化材料进行结构表征。初步评价催化剂催化合成气制烯烃的效率，为进一步优化催化剂结

构提供思路。

3) 2019 年度：进一步探究 Ni 基金属负载型金属催化剂光催化合成气转化的性能，深入探讨构效关系，结合理论计算，从分子尺度理解催化反应机理。并对上述样品进行助催化剂的掺杂调控，进一步提高其光催化制烯烃的活性。

3. 工作方式

本项目将以课题组的研究成果为基础，充分利用组内、中科院理化所以及中科院平台的工作基础和实验条件，开展原创性质的催化剂研发；并积极与北京同步辐射中心开展原位表征，揭示催化剂表面结构和性能之间的关联；采用理论计算和实验结合的手段，进一步加深对于该催化剂的量化计算和模拟和认识，以期从能带结构解析该催化材料的结构特点与光催化费托反应的关联，为下一步光催化性能的提升提供理论支持。通过深入研究 LDHs 层状前体合成催化剂的优势，以及在光催化费托反应方面的应用。

4. 预期成果

1) 开发出几种有重要应用前景的、具有自主知识产权的、合成气转化制烯烃的 Ni 基金属负载型光催化剂，其光催化烯烃选择性能与目前工业使用催化剂持平；明确 Ni 基光催化剂的结构与光催化性能的关系；揭示光催化过程中能量转换与电荷运输的规律；掌握调控纳米半导体光催化材料的尺寸、形状、晶型及暴露晶面的方法。

2) 发表 SCI 收录的研究论文 3-5 篇，其中影响因子>10 的研究论文 3 篇以上；申请国家发明专利 2-4 项，形成自主知识产权。

3) 培养研究生 3-4 名。

4) 在本项目实施期间，与英国 Oxford 大学的 Dermot O'Hare 教授实验室开展有关 LDHs 层状材料设计与合成的学术交流；参加第 19 届层状插层材料国际会议，获得最新国际层状材料发展进展，与国际同行建立交流和合作。