

评论

采用同步加速器 SVUV-PIMS 技术捕获草酸二甲酯加氢过程中的 (CHO)Cu₁* 物质

Zeeshan Abbasi, 任杰*

国家同步辐射实验室, 工程科学学院, 中国科学技术大学, 合肥市 230027, 安徽省, 中国

* 通讯作者: 任杰, renjie@ustc.edu.cn, renchemie@hotmail.com

引用格式

Abbasi Z, 任杰. 采用同步加速器 SVUV-PIMS 技术捕获草酸二甲酯加氢过程中的 (CHO)Cu₁* 物质. 清洁能源科学与技术. 2024; 2(3): 228.
<https://doi.org/10.18686/cncest.v2i3.228>

Abbasi Z, Ren J. Utilizing synchrotron-based SVUV-PIMS technique to capture (CHO)Cu₁* species in dimethyl oxalate hydrogenation (Chinese). Journal of Clean Energy Science and Technology. 2024; 2(3): 228.
<https://doi.org/10.18686/cncest.v2i3.228>

文章信息

收稿日期: 2024-07-21
录用日期: 2024-08-22
发表日期: 2024-09-04

版权信息



版权 © 2024 作者。

《清洁能源科学与技术》由 Universe Scientific Publishing 出版。本作品采用知识共享署名 (CC BY) 许可协议进行许可。
<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>

English edition of this article is available online at <https://cae.usp-pl.com/index.php/cest/article/view/206>

摘要: 采用同步辐射真空紫外光电离质谱 (synchrotron vacuum ultraviolet photoionization mass spectrometry, SVUV-PIMS) 捕捉中间产物极大地促进了对催化反应的理解。这篇评论介绍了 SVUV-PIMS 的结构, 然后重温了一项出色的科学工作, 该工作利用 SVUV-PIMS 阐明了草酸二甲酯 (mechanisms of dimethyl oxalate, DMO) 在铜纳米颗粒 (copper nanoparticles, Cu NPs) 支撑的脱铝β沸石 (dealuminated Beta zeolite, Beta-deAl) 上加氢转化为乙二醇的机理。采用 SVUV-PIMS 观察关键中间产物, 特别是 (CHO)Cu₁* 物质, 可实时、原位地了解 Cu NPs 在 DMO 加氢过程中的动态行为。研究结果表明, 甲醇处理后形成了硅醇巢, 并出现了金属铜和 Cu₂O 相。这种处理有助于保持较小的纳米颗粒尺寸, 从而获得较高的乙二醇产率和较长的催化剂稳定性。此外, 他们的催化剂还解决了二氧化硅浸出等常见问题, 这些问题往往会影响基于 CuSiO₂ 基催化剂的耐久性。通过重新审视他们的工作, 这篇评论强调了 SVUV-PIMS 在催化研究中的变革潜力, 对反应中间产物的操作适应性对于开发更高效、更耐用的催化剂非常宝贵。

关键词: SVUV-PIMS; 草酸二甲酯加氢; 铜纳米粒子; 脱铝β沸石; 中间体; 催化剂稳定性

近年来, 人们越来越关注“软”光电离 (photoionization, PI), 认为这是一种很有前途的电离方法, 它有可能成为各个研究领域的标准和通用技术。这方面的一个关键工具是紫外光电离质谱 (ultraviolet-photoionization mass spectrometry, PIMS), 它采用可调同步真空紫外 (synchrotron vacuum ultraviolet, SVUV) 光源, 可提供具有出色能量分辨率和高光子通量的准连续光。这使得 SVUV 光成为燃烧化学和分子成像等不同领域“软”PI 应用的理想选择。可调 SVUV 光具有波长可调和光子通量高的特点, 为研究人员提供了一种进行“软”PI 实验的多功能强大工具。SVUV 光具有出色的能量分辨率, 可以精确控制电离过程, 从而可以详细研究分子结构、反应途径和化学动力学 [1-3]。世界上主要有两个 SVUV-PIMS 设施。一是位于美国劳伦斯伯克利国家实验室的先进光源 (Advanced Light Source, ALS), 主要采用离子解吸技术, 专注于预混火焰研究; 另一是中国国家同步辐射实验室 (National Synchrotron Radiation Laboratory, NSRL) 的合肥先进光源 (Hefei Advanced Light Source Facility, HALF), 配备了激光解吸技术。特别是, HALF 中三条光束线的后续工作, 大大扩展了 SVUV-PIMS 在一系列反应器中的应用, 如推流反应器和喷射搅拌反应器 [4]。此外, 由于其广泛的可调性和较高的能量分

分辨率，SVUV-PIMS 可以最大限度地减少碎裂干扰，区分异构体，并检测自由基。中国和美国具有的代表性 SVUV-PIMS 装置的详细结构如图 1 所示。

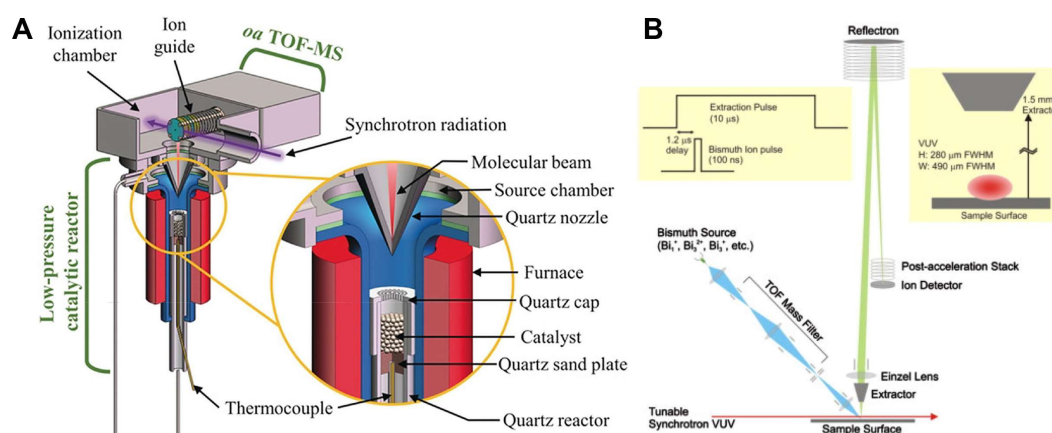


图 1. 同步真空紫外光电离质谱的结构：(A) 在 NSRL 采用激光解吸，(B) 在 ALS 采用离子解吸（经 Takahashi 等 [5] 和 Wen 等 [6] 许可，版权归 ACS 2009、Wiley 2020 所有）。

Figure 1. Structure of synchrotron vacuum ultraviolet photoionization mass spectrometry: (A) with laser desorption at NSRL and (B) with ion desorption at ALS (reproduced with permission from Takahashi et al. [5] and Wen et al. [6], copyright ACS 2009, Wiley 2020).

最近在《科学》杂志上发表的一篇题为“脱铝 β 沸石逆转奥斯特瓦尔德熟化，实现持久的纳米铜粒子催化剂”的论文，探讨了脱铝 β 沸石 (Beta-deAl) 作为纳米铜粒子 (Cu NPs) 支撑物的创新用途，以提高其在催化过程中的稳定性和性能 [7]。奥斯特瓦尔德熟化是一种以移动活性金属为代价使较大颗粒增长的现象 [8]。纳米铜颗粒被广泛应用于工业领域，但在操作条件下往往会烧结成较大的颗粒，从而降低其催化效率。通过加入脱铝 β 沸石，研究人员能够逆转奥斯特瓦尔德熟化，从而获得更耐用、稳定性和效率更高的纳米铜颗粒催化剂。该研究采用了多种先进的表征技术来研究氢化过程中的催化剂结构和机理。在这些技术中，SVUV-PIMS 是研究反应过程中挥发性中间产物的一种特别有前途的方法。SVUV-PIMS 可以实时原位监测催化剂材料上的表面物质和反应，从而详细了解脱铝 β 沸石上负载的铜纳米颗粒的动态行为。

图 2(A) 展示了 β 沸石框架中的四配位铝位点被去除后的反向奥斯特瓦尔德熟化现象和硅醇巢的形成。在图 2(B) 中，甲醇处理后催化剂的 XRD 图谱显示存在金属铜和 Cu_2O 相。随着时间的推移，甲醇处理后的衍射图样逐渐降低直至消失，表明大颗粒已被消除。新鲜 Cu/SiO_2 的 X 射线吸收近边结构 (XANES) 光谱 (图 2(C)) 表明， Cu^0 和 Cu^+ 的多价成分与 Cu/SiO_2 一致，具有 $\text{Cu}^{\delta+}\text{-O-SiO}_x$ 相互作用。甲醇处理后，由于铜纳米颗粒烧结，破坏了与二氧化硅的相互作用， Cu/SiO_2 变得更具金属光泽。扩展 X 射线吸收精细结构 (extended X-ray absorption fine structure, EXAFS) 分析 (图 2(D)) 显示，甲醇处理后，Cu-Cu 壳的配位数 (CN) 增加，没有 Cu-O 或 Cu-O-Cu 信号。铜/Beta-deAl 的高角度环形暗场扫描透射电子显微镜 (high-angle annular dark-field scanning transmission electron microscopy, HAADF-STEM) 图像 (图 2(E)) 显

示, Cu/Beta-deAl 支持物上的纳米颗粒大小约为 2.2 nm, 没有检测到块状铜颗粒。SVUV-PIMS 监测过程 (图 2(F)) 在甲醇蒸汽中检测到了铜物种, 表明在迁移过程中存在与 Cu_1 相关的中间产物。使用 Cu/Beta-deAl-18% 催化剂氢化 DMO, 在 200 °C、液体时空速度 (liquid hourly space velocity, LHSV) 为 0.6 h^{-1} 的条件下, 乙二醇 (ethylene glycol, EG) 产率达到 90.8%; 在 230 °C、LHSV 为 3.6 h^{-1} 的环境压力下, 产率达到 90.1% (图 2(G))。该催化剂在连续反应 200 h 后保持稳定, 铜氧化物粒度为 4.0 ± 1.0 nm (图 2(H))。

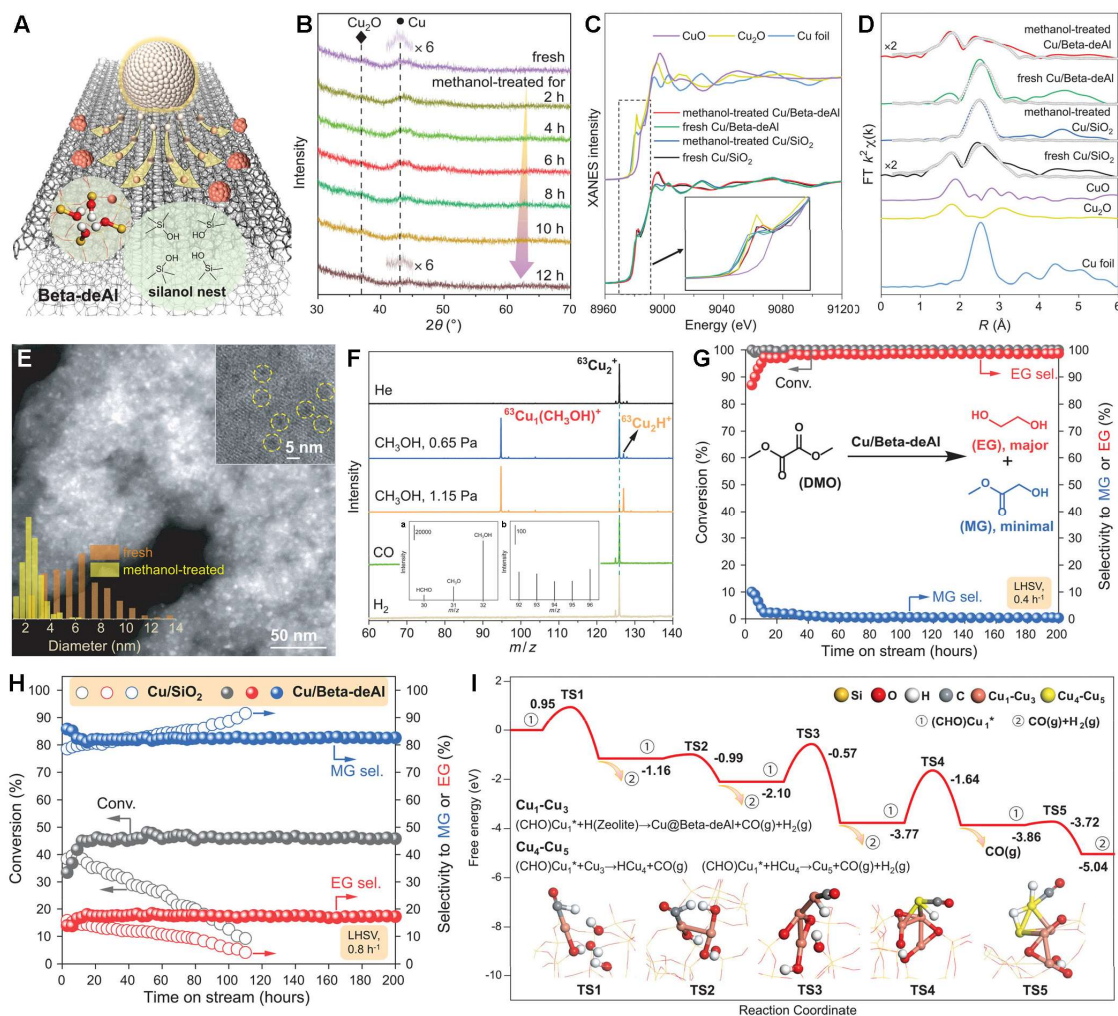


图 2. (A) 在 Beta-deAl 载体上 Cu NPs 逆奥斯特瓦尔德熟化的最新进展。(B) 原位 XRD 图案表征了在 200 °C 甲醇处理期间 Cu/Beta-deAl 上 Cu NPs 的变化。(C) 归一化的 Cu K-边 XANES 光谱。(D) 实验性 Cu K-边 EXAFS 光谱的傅里叶变换 (Fourier-transformed, FT) 幅度。(E) Cu/Beta-deAl 的 HAADF-STEM 图像。(F) 反应的飞行时间质谱 (插图: SVUV-PIMS 光谱)。(G) Cu/Beta-deAl 催化剂的耐久性。(H) 甲醇处理对催化剂性能的影响。(I) 成核过程中的能量分布 (经 Liu 等 [7] 许可, 版权所有 2024 AAAS)。

Figure 2. (A) State-of-art for reverse Ostwald ripening of Cu NPs on Beta-deAl support. (B) In-situ XRD patterns characterizing change of Cu NPs on Cu/Beta-deAl during methanol treatment at 200 °C. (C) Normalized Cu K-edge XANES spectra. (D) Fourier-transformed (FT) magnitudes of experimental Cu K-edge EXAFS spectra. (E) HAADF-STEM images of Cu/Beta-deAl. (F) Time-of-flight mass spectra for reactions (inset: SVUV-PIMS spectra). (G) Durability of Cu/Beta-deAl catalyst. (H) Effect of methanol treatment on performances of catalyst. (I) Energy profile during nucleation process (reproduced with permission from Liu et al. [7], copyright 2024 AAAS).

除铜烧结外，基于 CuSiO_2 的普通催化剂在耐久性方面面临的另一个挑战是二氧化硅浸出，即在甲醇蒸汽中形成四甲氧基硅烷相关物种并从催化剂中浸出。由于结晶沸石在甲醇蒸汽中的稳定性优于无定形二氧化硅，Cu/Beta-deAl 催化剂有效地避免了这一问题。我们还进行了理论研究，以计算 DMO 加氢过程的反应能垒（图 2(I)）。

综上所述，SVUV-PIMS 是一种观察催化反应中反应中间体的强大技术，但合适的反应器设计和采样方法也很重要。Liu 等 [7] 在其最新的研究中采用了先进的 SVUV-PIMS 表征技术，研究了脱铝 β 沸石负载的铜纳米颗粒催化剂在加氢过程中的结构和机理。通过 SVUV-PIMS，研究人员实现了对表面物质和反应的实时监测，从而深入了解了铜纳米颗粒在沸石载体上的行为。利用 SVUV-PIMS 技术、合适的反应器和电离能（11.6 eV）的创新方法，成功捕获了草酸二甲酯加氢中的 $(\text{CHO})\text{Cu}_1^*$ 物质，该方法有望应用于其他热催化反应。

基金项目：本项目得到了国家自然科学基金（22408359）、中央高校基本科研业务费专项资金（WK2090000063）和江苏省绿色催化材料与技术重点实验室开放课题（BM2012110）的资助。

利益冲突：作者声明，不存在任何已知的竞争性经济利益或个人关系，这些关系可能对本文所报告的工作产生影响。

参考文献

1. Li Y, Qi F. Recent applications of synchrotron VUV photoionization mass spectrometry: Insight into combustion chemistry. *Accounts of Chemical Research*. 2009; 43(1): 68-78. doi: 10.1021/ar900130b
2. Li X, Sun Y, Xu J, et al. Selective visible-light-driven photocatalytic CO_2 reduction to CH_4 mediated by atomically thin CuIn_5S_8 layers. *Nature Energy*. 2019; 4(8): 690-699. doi: 10.1038/s41560-019-0431-1
3. Musab Ahmed S, Ren J, Ullah I, et al. Ni-based catalysts for CO_2 methanation: Exploring the support role in structure - activity relationships. *ChemSusChem*. 2024; 17(9). doi: 10.1002/cssc.202400310
4. Qi F. Combustion chemistry probed by synchrotron VUV photoionization mass spectrometry. *Proceedings of the Combustion Institute*. 2013; 34(1): 33-63. doi: 10.1016/j.proci.2012.09.002
5. Takahashi LK, Zhou J, Wilson KR, et al. Imaging with mass spectrometry: A secondary ion and VUV-photoionization study of ion-sputtered atoms and clusters from GaAs and Au. *The Journal of Physical Chemistry A*. 2009; 113(16): 4035-4044. doi: 10.1021/jp810408v
6. Wen W, Yu S, Zhou C, et al. Formation and fate of formaldehyde in methanol-to-hydrocarbon reaction: In situ synchrotron radiation photoionization mass spectrometry study. *Angewandte Chemie International Edition*. 2020; 59(12): 4873-4878. doi: 10.1002/anie.201914953
7. Liu L, Lu J, Yang Y, et al. Dealuminated Beta zeolite reverses Ostwald ripening for durable copper nanoparticle catalysts. *Science*. 2024; 383(6678): 94-101. doi: 10.1126/science.adj1962
8. van den Berg R, Parmentier TE, Elkjær CF, et al. Support functionalization to retard Ostwald ripening in copper methanol synthesis catalysts. *ACS Catalysis*. 2015; 5(7): 4439-4448. doi: 10.1021/acscatal.5b00833

Commentary

Utilizing synchrotron-based SVUV-PIMS technique to capture $(\text{CHO})\text{Cu}_1^*$ species in dimethyl oxalate hydrogenation

Zeeshan Abbasi, Jie Ren*

National Synchrotron Radiation Laboratory, Department of Thermal Science and Energy Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230027, Anhui Province, China

* **Corresponding author:** Jie Ren, renjie@ustc.edu.cn, renchemie@hotmail.com

Abstract: Utilizing synchrotron vacuum ultraviolet photoionization mass spectrometry (SVUV-PIMS) to capture intermediates has significantly enhanced the understanding of catalytic reactions. This commentary introduced the structure of SVUV-PIMS and then revisited an excellent work in science that utilized SVUV-PIMS to elucidate the mechanisms of dimethyl oxalate (DMO) hydrogenation into ethylene glycol over copper nanoparticles (Cu NPs) supported on dealuminated Beta zeolite (Beta-deAl). The observation of key intermediates, particularly $(\text{CHO})\text{Cu}_1^*$ species, using SVUV-PIMS provided real-time, in-situ insights into the dynamic behavior of Cu NPs in DMO hydrogenation. The findings highlighted the formation of a silanol nest and the presence of metallic Cu and Cu_2O phases following methanol treatment. This treatment helped maintain a small nanoparticle size, resulting in high EG yields and prolonged catalyst stability. Additionally, their catalyst addressed common issues, such as silica leaching, which often compromises the durability of CuSiO_2 -based catalysts. By re-examining their work, this commentary underscores the transformative potential of SVUV-PIMS in catalysis research, and the operando adaptation of intermediates in reactions is invaluable for developing more efficient and durable catalysts.

Keywords: SVUV-PIMS; dimethyl oxalate hydrogenation; copper nanoparticles; dealuminated Beta zeolite; intermediates; catalyst stability