

Cl⁻介导Fe/MgO-CaO晶面工程与电子结构协同调控催化甘油氢解

穆荣臻^{1,2}, 王 瑾^{1,2}, 杨 杰^{1,2}, Roy Tania^{1,2}, 汪 杰^{1,2}, 郭宝成^{1,2}, 周春晖^{1,2}

(1. 浙江工业大学化学工程学院, 绿色化学合成与转化技术全国重点实验室, 杭州 310032;

2. 青阳非金属矿研究院, 安徽省国际交流合作基地, 青阳 242804)

摘要 针对传统浸渍法制备催化剂中活性组分易团聚、高活性晶面难以定向暴露等问题, 提出了一种Cl⁻介导的晶体定向生长与电子结构等多重调控策略, 有效提升了Fe/MgO-CaO的催化性能. 研究表明, 在宏观形貌上, NH₄Cl热解产生的气体刻蚀效应构建了催化剂的多孔特征, 并作为形貌调节剂诱导MgO-CaO由无序片状定向生长为(200)晶面择优暴露的棒状结构. 在微观物相上, Cl⁻的掺杂强化了Fe物种与MgO晶格的相互作用, 有效抑制了活性组分的团聚, 促进形成高分散的Mg-Fe-O固溶体. 此外, 还在催化剂表面衍生出均匀分布的Lewis酸位点; 且棒状固溶体结构在反应中表现出优异的稳定性, 有效避免了骨架坍塌. 当Fe/Cl摩尔比为1.00时, 与未掺杂样品的甘油转化率相比从60%提升至90%. 本文采用的Cl⁻多重调控策略为天然矿物资源的高值化利用及高效非贵金属氧化物催化剂的设计提供了新的思路.

关键词 甘油; 铁氧化物; 氯离子; MgO-CaO; 1,2-丙二醇

中图分类号 O611; O613

文献标志码 A

doi: 10.7503/cjcu20250394

Cl⁻ Mediated Facet Engineering and Electronic Modulation of Fe/MgO-CaO Catalysts for Glycerol Hydrogenolysis

MU Rongzhen^{1,2}, WANG Jin^{1,2}, YANG Jie^{1,2}, ROY Tania^{1,2},

WANG Jie^{1,2}, GUO Baocheng^{1,2}, ZHOU Chunhui^{1,2*}

(1. State Key Laboratory of Green Chemical Synthesis and Conversion, College of Chemical Engineering,

Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032, China;

2. Anhui International Exchange and Cooperation Base,

Qing Yang Institute for Industrial Minerals, Qingyang 242804, China)

Abstract To overcome the limitations of active component aggregation and uncontrolled facet exposure typical of impregnation methods, we report a chloride-mediated engineering strategy to precisely tailor the morphology and electronic structure of Fe/MgO-CaO catalysts. Structural characterizations reveal that the gas-etching effect during NH₄Cl pyrolysis creates a porous architecture. Acting as a morphological modifier, NH₄Cl induces the directional growth of MgO-CaO from disordered sheets into a rod-like structure with preferentially exposed (200) facets. At the microstructural level, Cl⁻ doping strengthens the interaction between Fe species and the MgO lattice. This effectively inhibits the agglomeration of active components and promotes the formation of a highly dispersed Mg-Fe-O solid solution, while generating uniformly distributed Lewis acid sites on the catalyst surface. Consequently, the unique rod-like solid solution exhibits excellent structural stability during the catalytic reaction, successfully preventing framework collapse. Consequently, the optimized catalyst (Fe-Cl=1.00) boosted glycerol conversion from 60% to 90%

收稿日期: 2025-12-23. 网络首发日期: 2026-04-17.

联系人简介: 周春晖, 男, 博士, 研究员, 主要从事矿物基催化剂表面甘油催化反应方面的研究. E-mail: clay@zjut.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 42572045, 22072136, W2433034)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 42572045, 22072136, W2433034).

relative to the Cl^- free benchmark. This chloride-mediated engineering strategy provides a blueprint for valorizing natural minerals and rationally designing robust non-noble metal catalysts.

Keywords Glycerol; Iron oxide; Chloride (Cl^-); MgO-CaO ; 1,2-Propanediol

作为一种极具潜力的生物质基化合物,甘油可在碱性反应体系中催化氢解转化成1,2-丙二醇^[1-3]. 1,2-丙二醇可用于生产化妆品、防冻剂、吸湿剂等^[4]. 目前催化甘油转化为1,2-丙二醇的研究中,催化活性的提升手段主要是在外部加氢条件下,选用贵金属及非贵金属氧化物的多元催化剂(Ru/TiO_2 , Ru-Cu/MgO , $\text{Pt/FeO}_x/\text{CoO}_x$, Pd/CuO_x 等)^[5-7],以及非贵金属及其氧化物组成的多元催化体系(Nb/Pd-Zr-Al , Ce/Cu-Co-Al 等)^[8,9]. 但贵金属催化剂存在资源稀缺、成本高昂,且需依赖高压氢气供应外部氢源,导致工艺安全风险与能耗等问题^[10]. 从绿色化工发展角度,开发成本低、储量丰富、环境友好的非贵金属催化剂来替代贵金属型催化剂具有重要意义.

开发基于固体碱性(MgO-CaO)^[11,12]载体负载非贵金属氧化物(CuO_x , FeO_x)的催化体系来催化甘油转化为1,2-丙二醇,可考虑作为替代贵金属基催化体系的绿色发展路线. 该体系中 MgO/CaO 载体表面的碱性位点通过活化甘油分子的 O-H 键^[13],并与非贵金属氧化物提供的适宜强度Lewis酸位点^[14]形成协同效应促进甘油脱水生成中间体丙酮醇^[15,16],随后丙酮醇经加氢转化成1,2-丙二醇. 相对于其它非贵金属氧化物,铁基氧化物因其具备一定的 C-O 键活化能力^[17],以及 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 氧化还原特性可为氢解提供必要的加氢活性位点^[18],同时铁物种与 Mg 可形成 Fe-O-Mg 固溶体结构,提供更好的反应稳定性^[19]. 然而,铁基催化剂的固有缺陷在于其高温煅烧阶段的界面不稳定性,极易发生颗粒的团聚与烧结^[20-23],直接造成表面有效活性位点密度的急剧下降. 因此, Xie等^[24]引入碳纳米管作为刚性支撑骨架,通过物理阻隔抑制了 Fe 晶粒在高温下的生长. Chen等^[25]和 Zhang等^[26]采用金属有机框架(如 MIL-101 , ZIF-8)作为前驱体,通过热解过程中配体挥发产生的造孔效应切断了金属颗粒间的接触与黏连. 虽然在改善催化剂分散性方面成效显著,然而此类方法普遍存在成本高昂、合成工艺繁琐等局限性.

通过引入阴离子(Cl^- , Br^- , SO_4^{2-} 等)掺杂策略调控催化剂的方法已引起广泛关注^[27]. 现有研究表明,引入的 Cl^- 不仅可诱导晶体生长取向,还能有效调控金属活性中心的电子性质与配位环境等多重调控效应. 如, Hinrichs等^[28]揭示了氯离子浓度对金属纳米颗粒 CdO 的成核类型及其形状有显著影响. Wang等^[29]也证实了引入的阴离子(Cl^- , I^-)可调控 CsPbBr_3 晶体(101)和(010)面的形成, Wang等^[30]利用 Cl^- 诱导的相变路径改变,搭建了更有利的活性结构. 在氯离子调控电子结构和配位环境方面,乔等^[31]则通过 Cl^- 掺杂调控重构 Pd/CeO_2 的局部配位环境,提升了催化活性. Zhu等^[32]引入氯离子调控钙钛矿(LaFeO_3),部分替代晶格氧位,诱导产生大量氧空位缺陷. Li等^[33]揭示了引入氯离子通过配体场效应调控 Fe 中心的电子云密度和 Fe(III) 的自旋态,将反应选择性提升了8.6倍. 因此,阴离子引入是一种有效调控非贵金属氧化物的策略. 目前的阴离子改性研究多集中于贵金属或单相体系,对于由廉价过渡金属氧化物(FeO_x)与碱土金属氧化物(MgO-CaO)构成的复合催化剂,特别是在无外源氢气条件下催化甘油氢解制1,2-丙二醇的反应体系中, Cl^- 如何协同调控催化剂的晶体生长、电子结构和表面酸碱性的多重协同调控机制仍不明确,因此有必要开发简便的 Cl^- 引入策略以调控 Fe/MgO-CaO 体系并揭示其构效关系.

本文引入 Cl^- 辅助诱导晶体定向生长及优化电子结构等多重调控策略,通过浸渍法制备了 $\text{Fe-Cl}(x)/\text{MgO-CaO}$ 催化剂. 研究表明,该材料表面形成了更多的孔结构, Cl^- 作为晶面导向剂诱导 MgO-CaO 晶体由片状转变成棒状并实现(200)面的选择性暴露. 除此之外,抑制了表面铁氧化物的烧结与团聚,促进其扩散进入 MgO 晶格形成富含缺陷与晶格应变的 Mg-Fe-O 固溶体,晶格畸变进一步诱导了氧空位的产生. 同时还考察了氯离子的掺杂量对反应活性的影响,发现引入适量 Cl^- 的电子诱导效应改善了催化剂表面的酸碱度. 与未掺杂氯离子的催化剂相比,当 Fe/Cl 摩尔比为1.00时,甘油转化率从60%提升至90%,1,2-丙二醇选择性从32%提升至42%.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

天然白云石, 安徽青阳; 六水合硫酸亚铁铵(纯度 $\geq 99.9\%$), 上海阿拉丁试剂有限公司; 氯化铵, 分析纯, 上海凌峰化学试剂有限公司.

X'Pert PRO 型 X 射线衍射仪(XRD), 日本 Microtrac 公司; XNXF560 型程序升温化学吸附仪(NH_3 -TPD), 山东鑫之恒公司; NETZSCH-STA 209F1 型热重分析仪(TGA), 德国耐驰仪器公司; ESCALab220i-XL 型光电子能谱仪(XPS), 英国 VG Scientific 公司; Regulus 8100 型场发射扫描电子显微镜(FESEM), 日本日立公司; ASAP2010 型比表面积和孔隙分析仪(BET), 美国麦克莫瑞仪器有限公司; Nicolet 6700 型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR), 美国 Thermo Fisher Scientific 公司; Talos F200X G2 型高分辨透射电子显微镜(TEM), 美国 Thermo Scientific 公司.

1.2 实验过程

1.2.1 MgO-CaO 载体的制备 首先将天然白云石研磨筛分, 选取粒径范围为 0.18~0.25 mm 的颗粒作为原料, 称取 10.000 g 白云石置于 250 mL 烧杯中, 加入 120 mL 0.05 mol/L 的丙酸溶液进行酸化, 室温下搅拌 6 h. 搅拌结束后将混合液置于 90 °C 烘箱中干燥 4 h, 将干燥后的白云石颗粒于 900 °C 马弗炉中煅烧 4 h 得到酸化煅烧后的白云石样品, 并将样品机械球磨 15 h, 最终得到 MgO-CaO 载体(CaO 48.15%, MgO 50.52%).

1.2.2 Fe-Cl/MgO-CaO 的制备 采用等体积浸渍法制备催化剂, 通过调节前驱体溶液中 NH_4Cl 的掺杂量来调控 Fe/Cl 的摩尔比. 以制备 Fe/Cl 摩尔比为 0.50 的样品为例: 称取 0.175 g $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.048 g NH_4Cl 溶于 1.50 mL 去离子水中, 振荡充分溶解得到 Cl^- 调控的硫酸亚铁铵前驱体溶液, 并称取 0.480 g MgO-CaO 载体于烧杯混合, 室温搅拌 4 h 至黏稠状, 将搅拌完成的样品于 90 °C 烘箱中干燥 4 h, 并置于 700 °C 的马弗炉中煅烧 4 h. 所得样品记为 Fe-Cl(0.50)/MgO-CaO. 不同 Fe/Cl 摩尔比(x)的样品合成步骤同上, 样品分别记为 Fe-Cl(x)/MgO-CaO($x=1.00, 0.65, 0.50, 0.35$).

1.2.3 催化性能测试 催化剂性能评价实验使用天津鹏翔科技有限公司的多功能组合晶化合成装置. 催化剂 0.50 g, 催化剂粒径在 0.18~0.25 mm. 反应物为质量分数 20% 的甘油水溶液, 载气为氮气, 体积流速为 20 mL/min, 反应温度 320 °C. 反应 0.5 h 后用冷凝器每隔 1 h 收集反应产物并分析, 甘油催化脱水产物由岛津 GC-2014 型气相色谱仪进行定量分析. 用下式分析 GC 结果, 计算甘油转化率($x, \%$)和产物选择性($S_i, \%$):

$$x = \left(1 - \frac{A_{\text{gly}}}{A_t}\right) \times 100\% \quad (1)$$

$$S_i = \frac{A_i}{\sum_i A_i} \times 100\% \quad (2)$$

式中: A_t 为气相色谱图的总峰面积; A_{gly} 为甘油的峰面积; A_i 为产物 i 的峰面积.

2 结果与讨论

2.1 Cl^- 改性 Fe/MgO-CaO 的表征

图 1 为引入 Cl^- 调控改性前后的催化剂 SEM 照片. 以天然白云石为原料制备 MgO-CaO 基载体, 其化学组成经 XRF 分析列于表 S1 (见本文支持信息). SEM 表征结果证实了引入的 Cl^- 显著改变了催化剂的表面结构. 未经 Cl^- 调控的 Fe/MgO-CaO 样品[图 1(A)], 其表面结构由无序块状结构堆积形成, 且颗粒团聚现象明显. 相比之下, 在前驱体中仅引入 NH_4Cl 处理的样品 Fe/Cl(1.00)[图 S1(D), 见本文支持信息], 由于引入的 NH_4Cl 高温分解产生的造孔作用及结构导向作用, 促使其表面表现出明显的定向纹理与树枝状沟壑结构. 随着引入不同负载量的 Cl^- 调控 Fe-Cl(x)/MgO-CaO 催化剂, 发现样品表面的形貌均发生显著改变[图 1(C)和(D)], 催化剂表面出现大量的尺寸分布均一(1~2 μm)的短棒状晶粒交织而成的层状或纤维状多孔网络. 形貌的显著变化证实了 Cl^- 成功改变了晶体的生长动力学.

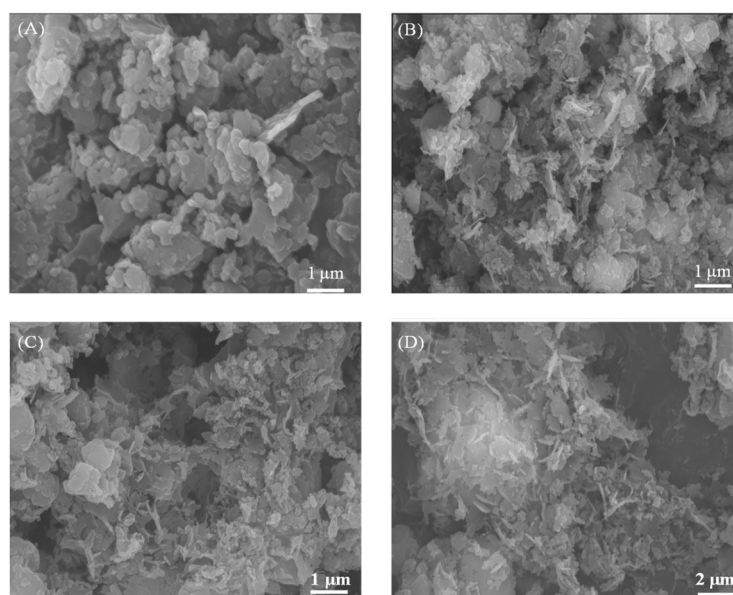


Fig. 1 SEM images of Fe/MgO-CaO(A), Fe-Cl(1.00)/MgO-CaO(B), Fe-Cl(0.65)/MgO-CaO(C) and Fe-Cl(0.50)/MgO-CaO(D)

图2(A)~(C)的TEM照片清晰地展示了该微观结构. 高分辨透射电子显微镜(HRTEM)照片[图2(D)]显示, 棒状晶体具有清晰的晶格条纹, 间距为0.219 nm, 对应于Fe掺杂MgO的(200)膨胀晶面, 晶格膨胀导致其晶面间距大于标准MgO的0.210 nm^[34], 因此有更多类似棒状结构的出现, 证实了Cl掺杂进一步促进Fe形成(Mg, Fe)O的固溶体. 图2(E)的选区电子衍射(SAED)图中斑点环的分布特征及(200)晶面的衍射强度, 说明氯离子的引入诱导晶体从无序块状向棒状的结构转变, 其内部发生了择优取向生长, 表明Cl诱导晶体发生了各向异性生长^[35]. EDS元素面扫图[图2(F)~(J)]显示O, Mg, Ca, Fe及Cl元素在棒状结构上分布均匀, 各组分实现了良好的微观分散.

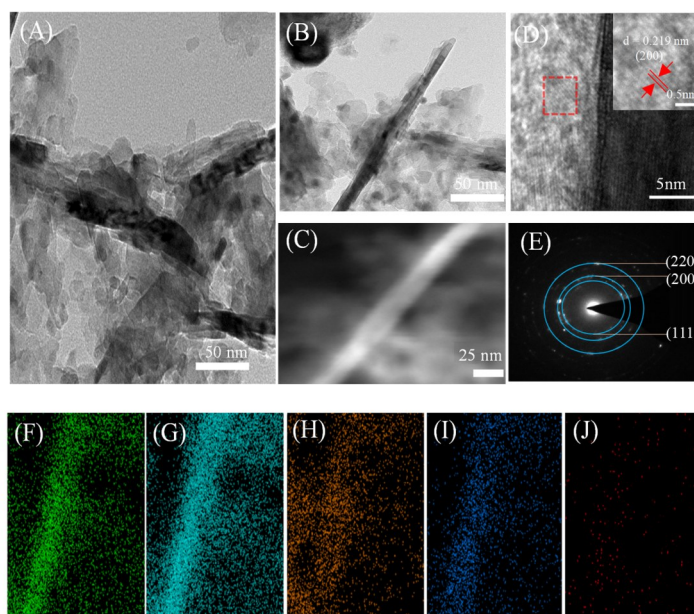


Fig. 2 TEM(A, B), STEM(C), HRTEM(D), SAED(E) and element mapping images of O(F), Mg(G), Ca(H), Fe(I), Cl(J) of Fe-Cl(1.00)/MgO-CaO

图3(A)为不同Cl掺杂量的Fe-Cl(*x*)/MgO-CaO催化剂结构的XRD谱图. 可知, 经Cl掺杂调控的所有样品在 $2\theta=32.20^\circ$, 37.50° , 53.80° 处的衍射峰发生变化, 这些衍射峰归属于CaO所特有的衍射峰

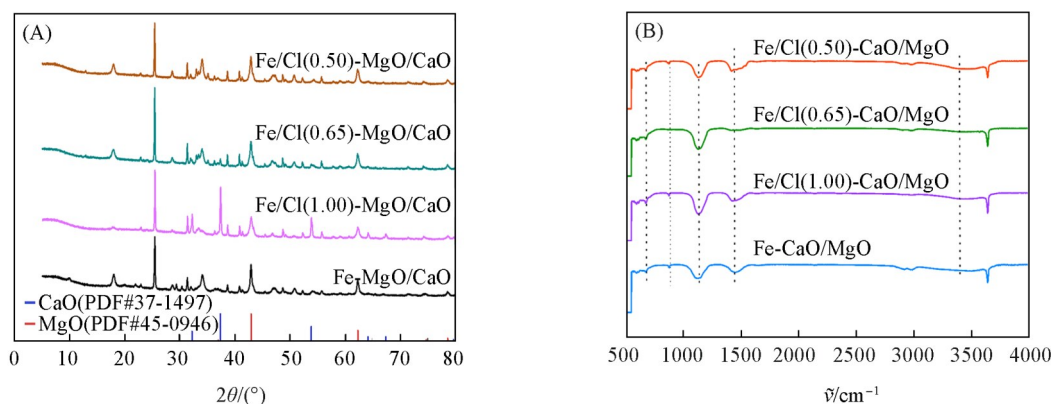


Fig. 3 XRD patterns(A) and FTIR spectra(B) of Fe/MgO-CaO and Fe-Cl(x)/MgO-CaO

(PDF#37-1497), 可分别对应于(111), (200)和(220)晶面^[36]. 位于 $2\theta=34^\circ$ 的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (101)晶面(PDF#49-1195)衍射峰强度减弱, 说明部分块状或片状 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 晶体发生了破碎、转化分解生成 CaO ^[37]. 然而, 不同Cl掺杂的样品其衍射峰强度变化有所不同, 尤其Fe-Cl(1.00)/MgO-CaO催化剂的衍射峰强度变化明显, 在 $2\theta=32.20^\circ$, 37.50° , 53.80° 处的衍射峰峰型较尖锐, 表明Cl掺杂促进了CaO晶粒的生长, 对比其它样品, 该样品中的CaO的晶粒尺寸显著提升到38 nm, 其结晶度的提高和特定晶面的优势暴露提供了更强且更稳定的路易斯碱性位点. 但过量的Cl掺杂的样品其结晶度显著减弱, 归结于在表面形成的氯化物或氯氧化物层形成的钝化层阻碍了晶粒间的传质. 位于 $2\theta=42.90^\circ$, 62.30° 处的衍射峰分别对应MgO的(200), (220)晶面衍射峰. MgO(200)处的FWHM从Fe-MgO/CaO样品的 0.45° 增大到Fe-Cl(1.00)/MgO-CaO样品的 0.75° , 呈现明显的宽化特征, 且晶粒尺寸从18.9 nm减小到11.4 nm. (表S2, 见本文支持信息), 说明氯离子的引入改变Fe物种的存在形式, 作为缺陷诱导剂, 抑制铁物种的烧结, 促使更多的Fe物种更容易进入MgO晶格取代 Mg^{2+} 位点产生晶格应变对应于 $2\theta=62.30^\circ$ 处的 MgFe_2O_4 ^[38,39], 但因Fe负载量少, 可能与此处MgO的衍射峰重叠. 结合TEM分析, 掺杂Cl充当结构导向剂, 通过特异性吸附降低高能晶面的表面能, 抑制侧向生长, 诱导晶体沿特定轴向各向异性生长, 促进(200)晶面的择优暴露^[40,41].

根据图3(B)的FTIR谱图可知, Fe-Cl(1.00)-MgO-CaO样品的在667和 582 cm^{-1} 处的吸收峰对应于Fe-O或Mg/Ca-O, 相对未掺杂Cl⁻的样品, 其振动峰强度的增加, 表明其形成了以八配位Fe—O弯曲与四配位Mg—O伸缩为主的尖晶石相(MgFe_2O_4)结构. 1120 cm^{-1} 处吸收峰的尖锐化及峰分面积增大, 对应更强、更短的金属-氧键, 主要形成以四配位Fe—O对称伸缩为主的Mg-Fe-O尖晶石结构^[42]. 1454 cm^{-1} 处的吸收峰对应于碳酸根的非对称伸缩振动, 其强度的减弱表明在高温及引入的氯离子矿化作用下, 表面的无定形碳酸盐发生了有效分解. 此外, 3648 cm^{-1} 处的特征峰对应 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的表面羟基(O—H)伸缩振动, 反映了前驱体向氧化物转变过程中的脱羟基行为.

采用X射线光电子能谱(XPS)进一步分析Cl掺杂对样品中铁物种价态及局部电子结构的影响. 由图4(A)中 Fe_{2p} 谱图可知, 711.5和 713.2 eV 处的谱峰分别归属于八面体配位和四面体配位的 Fe^{3+} 物种, 位于 718.6 eV 属于 Fe^{3+} 物种的卫星特征峰, 说明硫酸亚铁铵前驱体中的亚铁在 700°C 高温煅烧后转化为稳定的高价 Fe^{3+} 物种. 对比未掺杂Cl⁻的催化剂, Fe/Cl(1.00)-MgO-CaO中 $\text{Fe}_{2p_{3/2}}^{3+}$ 的结合能从 711.1 eV 正移至 711.5 eV , 归结于引入的强电负性Cl⁻的吸电子作用导致Fe中心电子云密度降低, 从而构建了缺电子的Lewis酸性位点. 同时 Fe_{2p} 图中 $\text{Fe}_{2p_{3/2}}^{3+}$ 峰强度的提升, 表明引入的Cl⁻有效促进了表面活性物种 Fe^{3+} 的富集与暴露. 由 Cl_{2p} 谱图, 可知, 无机氯化物的 Cl_{2p} 标准峰从 198.0 eV 正移至 198.30 eV , 说明Cl⁻可能掺杂进入了MgO/CaO的晶格, 取代了晶格氧的位置. 在 O_{1s} 的XPS谱图中, 其峰位可拟合为3个组分. 其中未添加Cl⁻样品表面的晶格氧特征峰位于 529.30 eV 处, 表面缺陷氧的特征峰位于 530.75 eV , 表面吸附氧的特征峰位于 533.52 eV , 表面吸附氧峰面积的增大. 表明生成的氧空位作为高活性位点, 增强了催化剂表面对环境水分子或反应物分子中端羟基的解离吸附能力. 引入Cl⁻改性

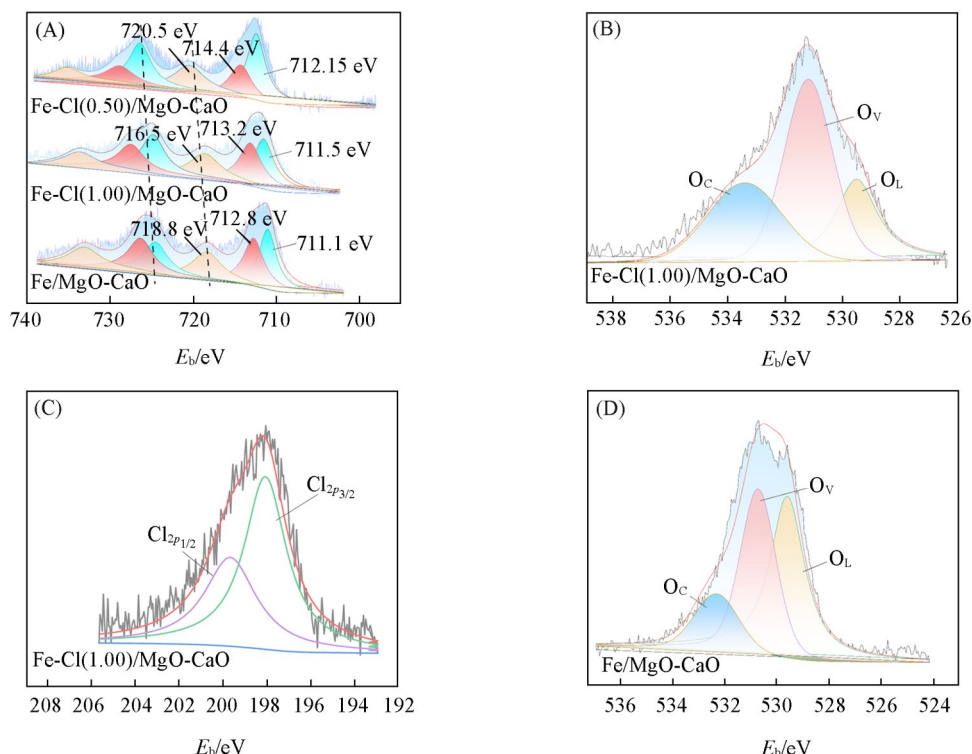


Fig. 4 XPS spectra of Fe/MgO-CaO and Fe-Cl(x)/MgO-CaO

(A) Fe_{2p} survey spectra; (B) O_{1s} of Fe-Cl(1.00)/MgO-CaO; (C) Cl_{2p} of Fe-Cl(1.00)/MgO-CaO; (D) O_{1s} of Fe/MgO-CaO.

后, Fe-Cl(1.00)-MgO-CaO样品的晶格氧峰面积占比下降, 而缺陷氧所属的峰面积增加, 同时晶格氧与缺陷氧结合能分别正移至529.55和531.21 eV, 归结于Cl⁻的强电负性及大量氧空位的存在, 对相邻氧原子产生了强烈的吸电子诱导效应, 导致表面氧物种的局域电子云密度降低, 证实Cl⁻对晶格O²⁻的取代效应诱导了氧空位的生成^[44], 进而提升了催化剂的氧化还原性能. 为探究Cl⁻掺杂对催化剂表面成分重构的影响, 进行了XPS表面元素定量分析. 由表1可知, 随着掺氯量的增加, 表面Fe-Cl摩尔比低于理论投料比, 表明Cl⁻未均匀分散在体相中, 而是发生了表面富集. 该现象证实了Cl⁻作为形貌导向剂, 通过在载体表面的选择性吸附, 抑制特定晶面生长, 诱导MgO(200)晶面的择优取向. 此外, 随着氯离子浓度的增加, 发现Mg/Ca的摩尔比从1.23增加至3.55和4.20, 表明引入的Cl⁻造成了催化剂的表面重构, 导致Mg物种相对于Ca物种发生了表面偏析.

Table 1 Surface elemental compositions and specific binding energies of the synthesized catalysts determined by XPS analysis

Sample	Element (% , molar fraction)					Molar ratio Mg/Ca	E_b/eV			
	Fe	Ca	Mg	O	Cl		$\text{Fe}_{2p_{3/2}}^{3+}$	$\text{Cl}_{2p_{3/2}}$	O_{1s}/O_L	O_{1s}/O_V
Fe/MgO-CaO	5.14	23.13	28.45	43.27	0.00	1.23	711.10	—	529.30	530.75
Fe-Cl(1.00)/MgO-CaO	5.32	10.13	35.95	38.48	10.13	3.55	711.51	197.81	529.55	531.21
Fe-Cl(0.50)/MgO-CaO	4.88	7.73	32.48	40.98	13.93	4.20	712.15	197.85	529.85	531.32

由图5(A)可见, 所有样品均呈现IV型等温线, 伴随H₂型回滞环, 证实样品的孔结构以介孔为主. 在相对低压区($p/p_0 \approx 0$), 其吸附量缓慢上升, 体现了典型的微孔填充特征; 而在相对压力较高区($0.7 < p/p_0 < 0.99$), 吸附曲线与脱附曲线分离形成回滞环, 反映出毛细凝聚效应, 这是介孔材料的典型吸附特征. 孔参数数据列于表2. Fe/MgO-CaO的比表面积和总孔容分别为16.84 m²/g和0.07 cm³/g, 由表2数据可知, 随着NH₄Cl掺杂量的增加, 孔结构参数呈现先上升后下降的趋势, 这可归结于气相造孔与高温烧结的协同调控作用.

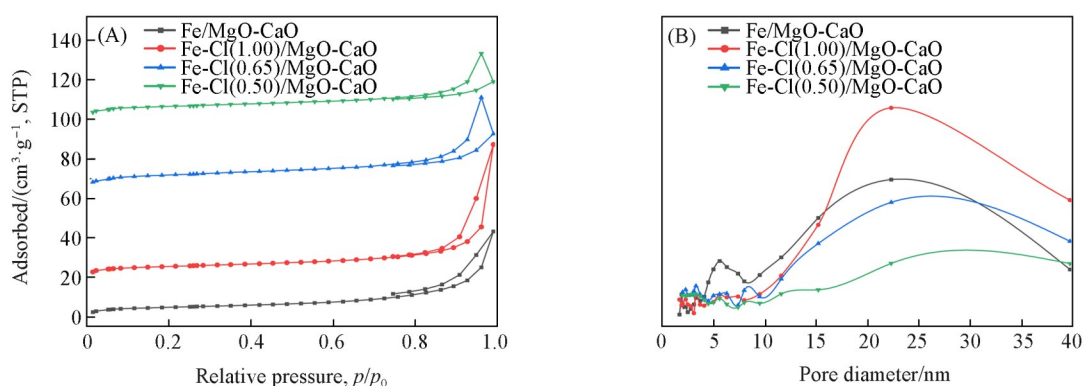


Fig. 5 N_2 adsorption-desorption isotherms(A) and pore size distributions(B) of Fe-Cl(x)/MgO-CaO

Table 2 Pore structure parameters of Fe/MgO-CaO and Fe-Cl(x)/MgO-CaO

Sample	$S_{BET}/(m^2 \cdot g^{-1})$	$S_{micro}/(m^2 \cdot g^{-1})$	$S_{mes}/(m^2 \cdot g^{-1})$	$V_p/(cm^3 \cdot g^{-1})$
Fe/MgO-CaO	16.84	3.15	13.69	0.07
Fe-Cl(1.00)/MgO-CaO	20.05	4.05	16.00	0.11
Fe-Cl(0.65)/MgO-CaO	22.20	0.10	21.10	0.08
Fe-Cl(0.50)/MgO-CaO	17.07	0.21	16.86	0.05

图5(B)为不同 NH_4Cl 掺杂量下的孔径分布曲线图。样品的孔径主要集中在20~30 nm区间,其中Fe-Cl(1.00)/MgO-CaO样品的孔径分布峰型尖锐强度更高,证实适量掺杂可有效调控孔结构,从而形成大量尺寸均匀的介孔。随着掺杂量的进一步增加,尤其是过量Cl掺杂的Fe-Cl(0.50)和Fe-Cl(0.65)样品,其孔体积显著衰减,甚至低于未掺杂的催化剂孔体积。其原因在于过量掺杂形成的氯化物在高温下引发的助熔烧结现象^[46],导致纳米棒结构发生团聚,从而引起孔骨架坍塌或孔道堵塞。上述结果表明,适量引入 NH_4Cl 通过高温挥发,能够有效构建适宜的多孔结构,促进物质扩散与传质效率的提升。

图6(A)揭示了不同Cl掺杂量对表面酸性性质的调控作用。四组催化剂样品在3个温度区间出现脱附峰,分别位于200~300 °C, 300~600 °C, 600~800 °C。对比未掺杂的Fe/MgO-CaO催化剂,样品Fe-Cl(1.00)/MgO-CaO其在200~300 °C范围的弱酸峰强度显著减弱,在300~600 °C范围中强酸峰有所增强,强酸峰的积分面积收缩,且峰值拐点向低温区发生前移,这归结于少量的Cl进入晶格或发生表面配位后,其强吸电子作用降低了相邻 Fe^{3+} , Mg^{2+} 的电子云密度,将原本的弱酸中心强化为中强Lewis酸位点。Cl占据高能缺陷位点降低了强酸的结合能,在图中表现为强酸峰向低温前移,降低了产物的过度强吸附与积碳。随着掺杂量增加,Fe-Cl(0.65)/MgO-CaO样品的中强酸峰面积急剧增大,说明密集的Cl在表面形成了更多的氯化物络合结构,暴露出高密度的中等结合能酸性位点,导致 NH_3 化学吸附量骤增。而Fe-Cl(0.50)/MgO-CaO样品的 NH_3 -TPD曲线较为平缓,但具备3种特征峰形态,这归因于催化剂表面堆积了大量大体积的无活性体相氯化物,遮蔽了本征Lewis酸位点,引发孔道堵塞,导致催化剂丧失一定的酸性吸附能力。对于性能最佳的Fe-Cl(1.00)/MgO-CaO样品,其中强酸区域表现出最高的酸密度及半峰宽的增大,说明酸性位点分布广泛(表S3,见本文支持信息)是实现活性与选择性平衡的关键。这种由Cl介导的表面酸性性质重构对催化性能具有决定性影响。由于弱酸位点不足以有效极化底物,而增强的Lewis中强酸位点能有效降低甘油C—O键断裂的活化能,提升其转化率。其次适中的酸强度避免了因强酸引起的中间体强吸附与积碳失活,使得生成的丙酮醇能够及时解吸并转移至相邻的Fe位点进行加氢反应。Cl对晶格氧的取代及其诱导的氧空位生成,使Fe、Mg位点电子云密度降低,暴露更多电子不饱和金属中心,从而增强催化剂表面的中强Lewis酸性^[45]。

结合图6(B)和(C)分析表明,Cl掺杂显著提升了催化剂的稳定性。对比未掺杂Cl的催化剂,掺杂Cl的催化剂Fe-Cl(1.00)-MgO-CaO曲线虽然反应峰的温度有所降低,但其总体失重率从7.15%大幅降低至1.14%,失重速率也由2.19 %/min骤降至0.25 %/min,说明引入的Cl占据表面的碱性位点或取代晶格氧,形成了疏水界面,导致该样品的表面的羟基和碳酸盐等吸附物种显著减少,从而显著提升了

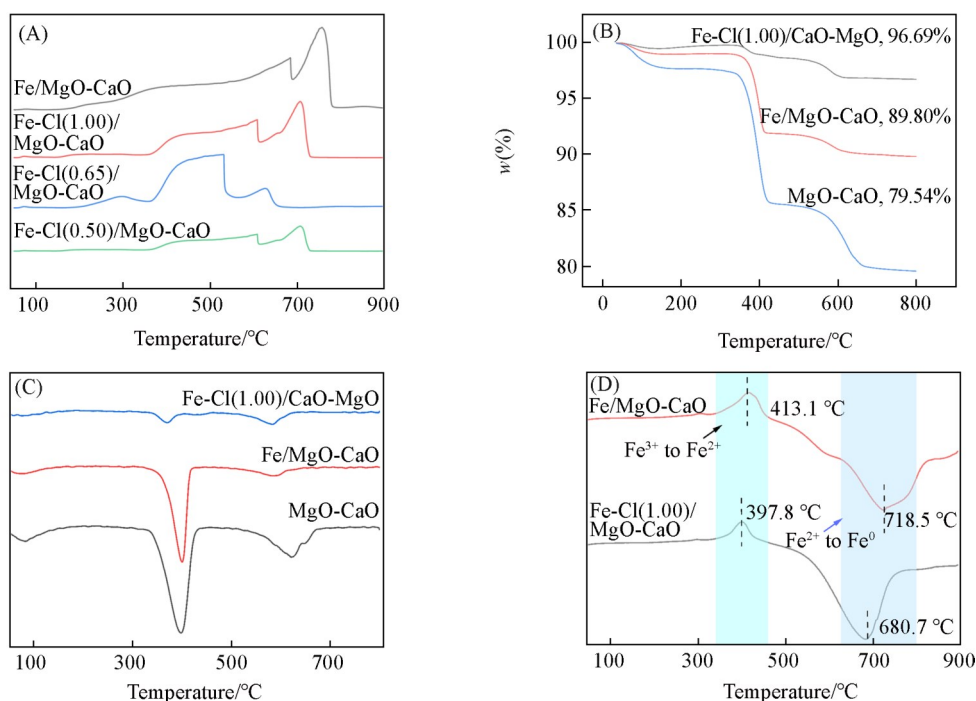


图 6 NH₃-TPD(A), TGA(B), DTG(C) and H₂-TPR(D) of Fe/MgO-CaO and Fe-Cl(x)/MgO-CaO

催化剂的结构热稳定性.

图 6(D) 的 H₂-TPR 结果显示, 对比未引入 Cl⁻ 调控的催化剂样品, Fe-Cl(1.00)-MgO-CaO 曲线中 Fe³⁺ 还原温度由 413.1 °C 降低至 397.8 °C, Fe²⁺ 的还原温度由 718.5 °C 降至 680.7 °C, 说明 2 种 Fe 物种的还原峰位置均向低温方向发生偏移, 表明催化剂的氧化还原能力增强. XPS 分析证实, Cl 的强电负性诱导 Fe_{2p} 结合能发生偏移, 降低了 Fe 中心的电子云密度, 增强了 Fe 中心的 Lewis 酸性, 同时催化剂表面诱导产生了更高浓度的氧空位缺陷. 两者的协同作用有效降低了金属氧化物还原反应的活化能垒, 促进催化循环的进行.

2.2 Cl⁻ 改性 Fe/MgO-CaO 的催化性能

以 MgO-CaO 碱性固体为载体, 通过引入 Cl⁻ 掺杂调控晶体结构与电子性质, 利用二者协同作用改善甘油氢解催化性能, 在固定床反应器中对各催化剂的催化性能进行了测试. 结果如图 7(A) 所示, 对于在无外加氢源条件下的甘油氢解反应, 符合传统的脱水-加氢串联机制. 反应机理由载体 MgO-CaO 碱性位点与引入的 Cl⁻ 诱导的 Lewis 酸中心构筑得到酸碱协同活性中心. 催化剂表面通过氢键与电子作用锚定甘油分子, 表面的 Lewis 酸中心吸引甘油末端 C—O 键上的电子, 通过削弱该化学键的强度降低了甘油的脱水生成中间体丙酮醇的活化能垒, 丙酮醇迁移至邻近的 Fe 活性中心. 甘油分子在催化剂表面发生原位水蒸气重整, 解离出高活性的化学态吸附氢物种将丙酮醇的 C=O 还原成醇羟基以生成 1,2-丙二醇. 根据催化性能看, 与纯碱性固体催化剂 MgO-CaO 相比, 通过负载 FeO_x 制备的 Fe/MgO-CaO 催化剂, 提供 Lewis 酸位点, 尽管甘油转化率和产物 1,2-丙二醇选择性方面有所提升, 但从 SEM 照片中观察到 FeO_x 与 MgO-CaO 存在明显的团聚, 导致催化性能不佳. 通过掺杂 Cl⁻ 实现 Fe/MgO-CaO 结构重塑与电子结构的优化. 因此样品 Fe-Cl(1.00)/MgO-CaO 的催化性能最佳, 产物收率最高 (35.2%), 实现了 88% 的高转化率和 40% 的选择性平衡. Cl⁻ 掺杂使得 MgO 晶体择优暴露的 (200) 晶面, 该规整的晶面与 Cl⁻ 的强电负性发挥协同诱导作用, 调控了 Fe 活性中心的电子云密度, 在界面处构筑了由 (200) 晶面驱动的强大金属-载体相互作用. 适量的 Cl⁻ 引入在保留表面本征活性中心的同时重新构建了催化剂的孔道结构, 尖锐且高强度的孔径分布峰证实了大量均一介孔的生成, 有效缩短了分子的扩散路径, 显著提升了反应体系的传质效率. 该样品的 Fe³⁺ 与 Fe²⁺ 的还原峰的位置较未改性的样品向低温区发生偏移, 说明 Cl⁻ 的掺杂改变 Fe 物种周围的电子云分布削弱了 Fe—O 键, 增强了 Fe 活性中心的氧化还原能力,

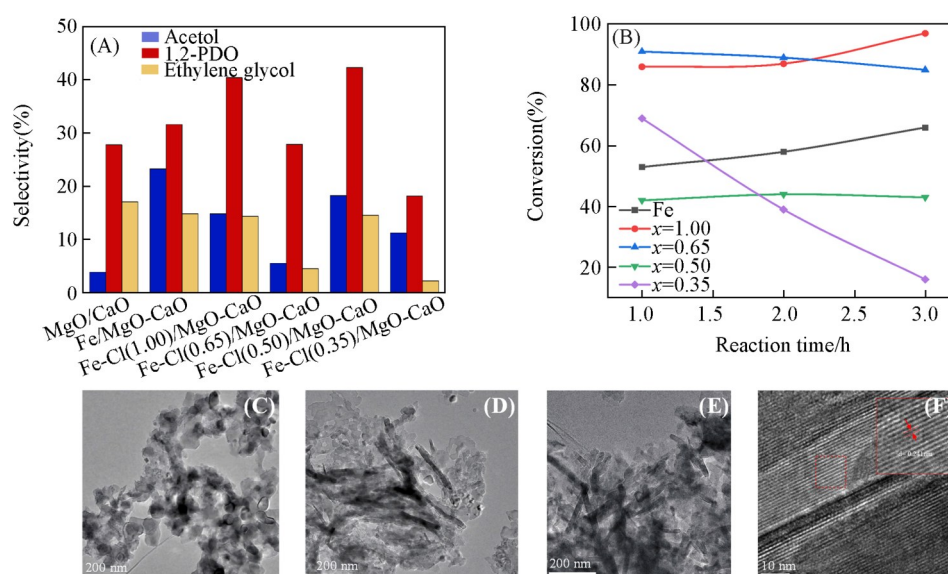


Fig. 7 Catalytic performance in the gas-phase oxydehydrogenation of glycerol and morphological characterization of the spent catalysts

(A) Glycerol selectivity profiles over the MgO/CaO, Fe/MgO-CaO, and Fe-Cl(*x*)/MgO-CaO catalysts; (B) effect of different Fe-Cl(*x*) molar ratios on glycerol conversion; (C—E) TEM images of the spent Fe/MgO-CaO, Fe-Cl(0.65)/MgO-CaO, and Fe-Cl(1.00)/MgO-CaO catalysts after reaction for 3 h; (F) HRTEM image of the spent Fe-Cl(1.00)/MgO-CaO catalyst.

调控了底物的结合与解吸难易程度。均匀构筑的中强 Lewis 酸位点通过亲电极化作用削弱了甘油 C—O 键降低了其脱水的活化能^[47]。此外,适中的表面酸强度能让丙酮醇及时脱附,解吸后的丙酮醇随之在表面迁移至相邻的 Fe 活性中心,完成加氢还原。随着 Cl⁻浓度的增加,Fe-Cl(0.65)/MgO-CaO 样品的转化率降至 45%,然而,Fe-Cl(0.50)/MgO-CaO 样品的 1,2-丙二醇的选择性回升至 42%。这一现象主要归因于密集 Cl 层引发的空间限域效应^[48],提高了目标产物 1,2-丙二醇的选择性。如图 7(B)所示,当 Cl⁻浓度过量时,过高密度的 Cl 物种层屏蔽了 Fe³⁺中心,限制了底物的有效接触。由图 7(A)可知,Fe-Cl(0.35)/MgO-CaO 催化剂严重失活。尽管该样品在反应初期(1 h)转化率可达 70%,但在 2~3 h 内急剧衰减。而且表面富集的 Cl⁻易转化为大体积的无活性的体相氯化物掩盖了大量的本征催化位点,引发了孔道的严重堵塞与传质路径的中断,导致催化剂的快速失活。除此之外,稳定性测试表明,适量掺杂氯离子调控后的催化剂在 3 h 内运行平稳,表现出良好的抗失活性能,证实了材料结构的初步稳定性。

对反应运行 3 h 后的催化剂进行了结构与形貌表征。TEM 对比结果显示,未引入 Cl⁻改性的 Fe/MgO-CaO 样品在 320 °C 的反应体系中发生了严重的颗粒烧结与团聚[图 7(C)]。而经 Cl⁻修饰的 Fe-Cl(0.65)/MgO-CaO[图 7(D)]和 Fe-Cl(1.00)/MgO-CaO[图 7(E)]在反应后依然维持着清晰的棒状初始形貌,这表明 Cl⁻改性有效提升了催化剂在 320 °C 水热反应体系中的结构稳定性,防止了骨架坍塌。XRD 分析[图 8(A)]显示,反应后样品中 MgO 的(200)和(220)晶面衍射峰位置($2\theta=42.90^\circ, 62.30^\circ$)未发生偏移,且无新物相生成。然而,高分辨透射电子显微镜[HRTEM, 图 7(F)]显示反应后催化剂 Fe-Cl(1.00)/MgO-CaO 的特征晶面间距由反应前的 0.219 nm 增大至 0.241 nm,表现出明显的表面局域晶格膨胀。利用 XPS 对反应后样品的表面化学态进行了分析。Fe_{2p} 的 XPS 图谱[图 8(B)]证实,反应后的 Fe-Cl(1.00)/MgO-CaO 中铁物种仍主要以 Fe³⁺形式存在,主要由 711.8 和 713.7 eV 的特征峰及 718.7 eV 处的卫星峰组成。此外,Fe 特征峰的积分面积占比在反应前后基本没变化,表明 Cl⁻介导下的 Fe 配位环境相对稳定。

基于自旋-轨道耦合规则,Cl_{2p_{3/2}}与 Cl_{2p_{1/2}}的理论峰面积比应为 2:1。由 Cl_{2p} XPS[图 8(C)]可见,对于活性最佳的 Fe-Cl(1.00)/MgO-CaO 催化剂,反应后的 Cl_{2p_{3/2}}峰发生宽化,且表观面积约等于高结合能侧的 Cl_{2p_{1/2}}峰。在反应后的 O_{1s} XPS 谱图中[图 8(D)],样品 Fe-Cl(1.00)/MgO-CaO 的氧空位(O_v)特征峰呈

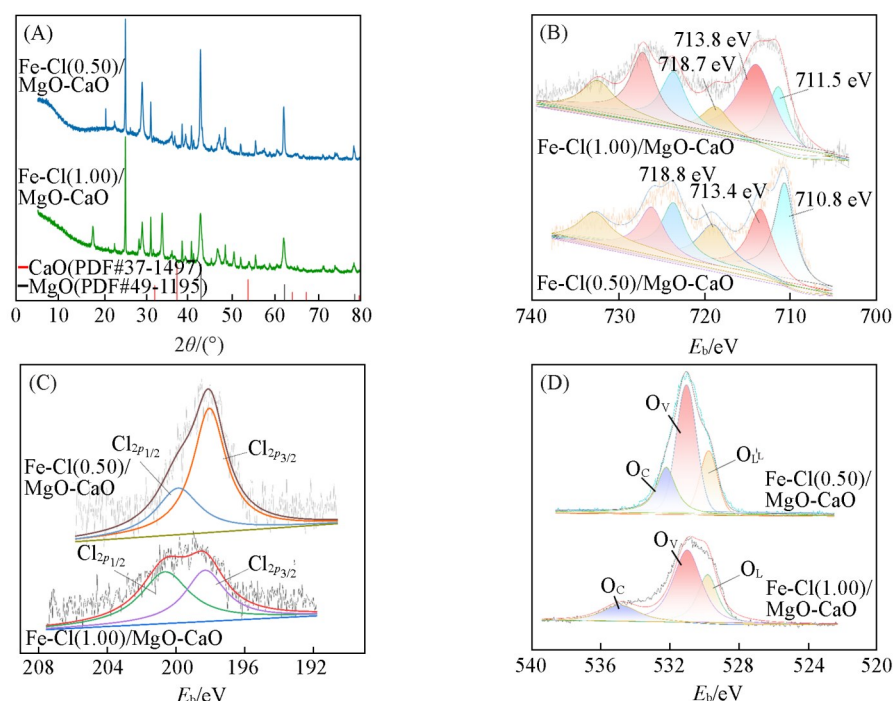


Fig. 8 XRD patterns(A) and XPS spectra of Fe_{2p}(B), Cl_{2p}(C), and O_{1s}(D) for the spent Fe-Cl(0.50)/MgO-CaO and Fe-Cl(1.00)/MgO-CaO catalysts after reaction for 3 h

现出明显的峰形宽化现象, 尽管O_v峰的积分面积依然高于晶格氧(O_l)与化学吸附氧(O_c)保持为主峰, 但其宽化特征反映了表面氧空位局域微环境的异质化演变. 催化剂表面存在高浓度的氧空位缺陷, 为游离Cl物种提供了物理容纳空间. 在反应体系下, 部分表面Cl⁻动态迁移并嵌入至这些氧空位中, 造成了O_v峰的宽化, 且Cl⁻的有效离子半径(约0.181 nm)显著大于原晶格位置的O²⁻(约0.140 nm). Cl⁻对氧空位的占据会对其周围的原子骨架产生物理挤压, 并在局部区域引发晶格应力与畸变, 使得表面局域晶格发生膨胀, 其晶面间距从0.219 nm增至0.241 nm.

3 结 论

通过引入Cl⁻实现对晶体生长取向与电子结构优化等多重调控策略, 有效提升了Fe/MgO-CaO的催化活性. 通过在前驱体溶液中引入的NH₄Cl通过热分解造孔效应, 构建了MgO-CaO基体的多孔结构, Cl⁻选择性吸附在MgO-CaO晶体的高能面, 诱导MgO/CaO从无序片状结构向(200)面棒状结构的形貌转变, Cl⁻促进了Fe物种向MgO载体晶格内部扩散, 形成了高稳定性的Mg-Fe-O固溶体结构, 该结构的形成抑制了表面铁物种的团聚与烧结, 还因晶格畸变进一步诱导了氧空位的产生. 此外, 适量Cl⁻的引入构建了均匀分布的Lewis酸性位点. 当Fe/Cl摩尔比为1.00时, 甘油转化率较未掺杂Cl⁻的样品从60%提升至90%, 1,2-丙二醇选择性从32%提升至42%. 本文采用的Cl⁻多重调控策略为天然矿物资源的高值化利用及高效非贵金属氧化物催化剂的设计提供了新的思路.

支持信息见 <http://www.cjcu.jlu.edu.cn/CN/10.7503/cjcu20250394>.

参 考 文 献

- [1] Głowska M., Krawczyk T., *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **2023**, 11(19), 7274—7287
- [2] Mane R., Jeon Y., Rode C., *Green Chemistry*, **2022**, 24(18), 6751—6781
- [3] Zhou C. H., Beltrami J. N., Fan Y. X., Lu G. Q. (Max), *Chem. Soc. Rev.*, **2008**, 37, 527—549
- [4] Zhang J., Wang Y., Muldoon V. L., Deng S., *Renew. Sust. Energ. Rev.*, **2022**, 159, 112206
- [5] Guadix-Montero S., Santos Hernandez A., Lei N., Morgan D. J., He Q., Wang A., Zhang T., Roldan A., Sankar M., *ChemCatChem*, **2021**, 13(6), 1595—1606

- [6] Gatti M. N., Perez F. M., Santori G. F., Nichio N. N., Pompeo F., *Mater.*, **2023**, 16(9), 3551
- [7] Shan J., Xue Y., Wang D., Chen Z., Zhu S., *Appl. Catal. B*, **2022**, 302, 120870
- [8] Cai F., Jin F., Hao J., Xiao G., *Catal. Commun.*, **2019**, 131, 105801
- [9] Cai F., Xiao G., *Catal. Sci. Technol.*, **2016**, 6(14), 5656—5667
- [10] Doukkali M. El., Bahlouri M., Paul S., Dumeignil F., *ACS Catal.*, **2023**, 13(10), 7019—7054
- [11] Azri N., Irmawati R., Nda-Umar U. I., Saiman M. I., Taufiq-Yap Y. H., *J. King. Saud. Univ. Sci.*, **2021**, 33(4), 101417
- [12] Stošić D., Bennici S., Sirotn S., Stelmachowski P., Couturier J. L., Dubois J. L., Travert A., Auroux A., *Catal. Today*, **2014**, 226, 167—175
- [13] Ardila A. N., Sánchez-Castillo M. A., Zepeda T. A., Villa A. L., Fuentes G. A., *Appl. Catal. B*, **2017**, 219, 658—671
- [14] Pandey D. K., Biswas P., *Energy & Fuels*, **2023**, 37(10), 6879—6906
- [15] Li C., He B., Ling Y., Tsang C. W., Liang C., *Chin. J. Catal.*, **2018**, 39(6), 1121—1128
- [16] Oh L. S., Park M., Park Y. S., Kim Y., Yoon W., Hwang J., Lim E., Park J. H., Choi S. M., Seo M. H., Kim W. B., Kim H. J., *Adv. Mater.*, **2023**, 35(4), 2203285
- [17] Benigno V. G., Soares A. V. H., Peixoto F. C., Passos F. B., *Catal. Today*, **2025**, 459, 115383
- [18] Miao H. H., Zeng G. X., Zong H. B., Mo Z., Zhu X. L., Dionysios D. D., Xu H., *J. Environ. Chem. Eng.*, **2024**, 12(5), 113496
- [19] Adrianto A., Denala D., Jitkarnka S., *Catal. Today*, **2026**, 461, 115536
- [20] Nie R., Tao Y., Nie Y., Lu T., Wang J., Zhang Y., Lu X., Xu C. C., *ACS Catal.*, **2021**, 11(3), 1071—1095
- [21] Eagan N. M., Chada J. P., Wittrig A. M., Buchanan J. S., Dumesic J. A., Huber G. W., *Joule*, **2017**, 1(1), 178—199
- [22] Xiao Y., Zhang J., Liu T. L., Xu M. J., Dong Y. H., Wang C. A., *Nano Energy*, **2024**, 129, 109975
- [23] Tang W. X., Liu G., Li D. Y., Liu H. D., Wu X. F., Han N., Chen Y. F., *Sci. China Chem.*, **2015**, 58(9), 1359—1366
- [24] Xie W., Liu Y., Chen H., Yang M., Liu B., Li H., *J. Colloid Interface Sci.*, **2022**, 625, 278—288
- [25] Chen T., Wang R., Sun C., Kong D., Lu S., Li X., *Appl. Catal. A: Gen.*, **2022**, 645, 118845
- [26] Zhang M., Chen Z., Shao W., Tian T., Wang X., Chen Z., Qiao W., Gu C., *J. Colloid Interface Sci.*, **2023**, 652, 69—81
- [27] He Z. X., Ajmal M., Zhang M. H., Liu X. K., Huang Z. F., Shi C. X., Gao R. J., Pan L., Zhang X. W., Zou J. J., *Adv. Sci.*, **2023**, 10(29), 2304071
- [28] Hinrichs D., Michael G., Torben K., Suraj N., Nadja C. B., Dirk D., *Nanocrystas.*, **2016**, 12(18), 2588—2594
- [29] Wang F. B., Zhang H. J., Sun Q. H., Hafsia A. B., Chen Z. X., Zhang B. B., Xu Y. D., *Cryst. Growth Des.*, **2020**, 20(3), 1638—1645
- [30] Wang J., Kim S. J., Liu J., Gao Y., Choi S., Han J., Shin H., Jo S., Kim J., Ciucci F., Kim H., Li Q., Yang W., Long X., Yang S., Cho S. P., Chae K. H., Kim M. G., Kim H., Lim J., *Nat. Catal.*, **2021**, 4(3), 212—222
- [31] Qiao L. Y., Wang X. G., Zong S. S., Huang Z. S., Zhou Z. F., Fan M. H., Yao Y. E., *ACS Catal.*, **2024**, 14(17), 13181—13194
- [32] Zhu Y., Lin Q., Wang Z., Qi D., Yin Y., Liu Y., Zhang X., Shao Z., Wang H. C., *J. Energy Chem.*, **2021**, 52, 115—120
- [33] Li R., Sun W., Yang W., Yuan L., Wang A., Huang H., Wong J. W. C. T., *Appl. Catal. B*, **2025**, 378, 125573
- [34] Yu J., Xiao T., Wang J., Tang Y., Wang X., Li B., Wu W., Zhang Y. J., *Mater. Sci.*, **2020**, 55(26), 12305—12313
- [35] Liu Q., Liu X., Liu Y., Huang M., Wang W. B., Cheng Y., Zhang H., Xu L., *ACS Nano*, **2024**, 18(6), 4932—4943
- [36] Mubarak M. F., Saleh A. M., *Sci. Rep.*, **2025**, 15(1), 42542
- [37] Ullrich A., Garbev K., Schweike U., Köhler M., Bergfeldt B., Stemmermann P., *Minerals*, **2022**, 12(9), 1142
- [38] Huang H., Dou X., Han Y., *Cryst. Res. Technol.*, **2021**, 56(7), 2100014
- [39] Guo H. Y., Marschilok A. C., Takeuchi K. J., Takeuchi E. S., Liu P., *Adv. Mater.*, **2019**, 6(22), 1901218
- [40] Saw M. J., Nguyen M. T., Kunisada Y. J., Tokunaga T., Yonezawa T., *ACS Omega*, **2022**, 7(8), 7414—7420
- [41] Chen H., Sun D. S., Wang X. T., *Min. Metall. Eng.*, **2011**, 31(6), 103—105, 108(陈浩, 孙德四, 王玺堂. 矿冶工程, **2011**, 31(6), 103—105, 108)
- [42] Darmawan Z. T., Heryanto H., Mutmainna I., Abdullah B., Tahir D., *Radiat. Phys. Chem.*, **2022**, 191, 109843
- [43] Biesinger M. C., Payne Brad P., Grosvenor A. P., Lau L. W. M., Gerson A. R., Smar R. S. C., *Appl. Surf. Sci.*, **2011**, 7(257), 2717—2730
- [44] Liu X., Liu H., He G., Zhu Y., Xiao J., Han L., *Catalysts*, **2021**, 11(6), 659
- [45] Li H., Pinson D. J., Zulli P., Lu L., Longbottom R. J., Chew S. J., Monaghan B. J., Zhang G., *Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science (MMTB)*, **2021**, 52(2), 996—1011
- [46] Wu H., Zhang W., Liu Y., Zhou B., Liu J., Liu L., *J. Environ. Chem. Eng.*, **2023**, 11(3), 110210
- [47] Wei Y. H., Wang X. T., Mao J. N., Song Y. F., Zhu H. Y., Liu X. H., Luo C., Li S. J., Chen A. H., Li G. H., Dong X., Wei W., Chen W., *Angew. Chem.*, **2025**, 64(13), e202423370
- [48] Leenders S. H. A. M., Doria R. G., Bruin B. D., Reek J. N. H., *Chem. Soc. Rev.*, **2015**, 44, 433—448

(Ed.: F, K, V)