插层水滑石构筑镍基纳米催化剂及其在二苯乙炔选择性加氢反应中的性能

孙豪飞, 秦静茹, 兰兴旺, 温昕*, 白国义*

河北大学化学与环境科学学院, 保定 071002

*通讯作者, E-mail: wenxin767@hotmail.com; baiguoyi@hotmail.com

收稿日期: 2021-05-12; 接受日期: 2021-07-06; 网络版发表日期: 2021-09-01

国家自然科学基金(编号: 22078080, 21676068, 21706049)资助项目

摘要 本文利用吡啶-2,3-二羧酸与镍离子形成的配合物(Ni-PDA)插入镁铝水滑石层间, 制备新型Ni/Mg₃Al₂(OH)₈(PDA)镍基纳米催化剂. 与传统浸渍法、共沉淀法所制备的镍基纳米催化剂相比, 该催化剂在1,2-二苯乙炔选择性加氢反应中表现出更高的活性与稳定性. 通过X射线粉末衍射、红外光谱、透射电子显微镜和X射线光电子能谱等表征手段发现, Ni-PDA的插层作用有效地促进了镍前驱体均匀分散在水滑石层板间, 并将水滑石层间距从0.76 nm增加到1.55 nm. 这一过程不仅有利于镍纳米粒子在层板间的高度分散, 还提高了催化剂的比表面积和孔体积, 从而暴露更多的镍活性位点. 此外, 催化剂前驱体中MgNiO₂尖晶石结构明显促进了活性组分与载体的相互作用, 进一步提升了镍纳米粒子的分散程度, 从而提高了催化剂活性和稳定性.

关键词 镍基纳米催化剂, 二苯乙炔选择性加氢, 水滑石, 插层作用

1 引言

碳-碳双键($\text{C}=\text{C}$)是药物中间体和精细化学品合成等领域中重要的结构单元. 通过炔烃选择性加氢制备烯烃是最简单有效的合成方法^[1]. 目前, Lindlar催化剂在烯烃合成中应用广泛, 可催化炔烃加氢为Z-烯, 但在制备过程中需要使用PbO或喹啉等有毒物质修饰催化剂部分活性位点来提高烯烃的选择性^[2,3], 且不能用于末端炔的选择性加氢. 因此, 高性能炔烃选择性加氢催化剂的制备显得尤为重要. 近年来, 文献中报道了一系列贵金属催化剂(Pd、Au等)用于炔烃的选择性加氢^[4,5]. 尽管贵金属催化剂在炔烃选择性加氢反应中表

现出优异的活性和烯烃选择性, 但其昂贵的价格限制了其在实际生产中的应用^[6]. 与贵金属催化剂相比, 镍基催化剂因其价格低廉且加氢活性和选择性较高而备受关注^[7]. 例如, 段学志等^[8]通过调控Ni原子在NiGa金属间化合物中的分散程度, 使镍基催化剂在炔选择性加氢反应中表现出较高的选择性. 最近, 本课题组^[9]制备的棒状氮化镍催化剂在炔选择性加氢反应中表现出较高的选择性, 但是催化活性和稳定性仍不能令人满意.

水滑石(LDHs), 又称为层状双金属氢氧化物, 是一类由二价和三价金属氢氧化物与阴离子组装成的类水镁石层状结构材料. 水滑石层间阴离子的可交换性

引用格式: Sun HF, Qin JR, Lan XW, Wen X, Bai GY. Intercalated structured nickel-based hydrotalcite nanocatalyst for diphenylacetylene semihydrogenation. *Sci Sin Chim*, 2021, 51: 1303–1310, doi: 10.1360/SSC-2021-0113

和金属离子的可调性为制备水滑石基纳米催化剂提供了良好的机遇^[10]。在LDHs的制备过程中, 与 Mg^{2+} 和 Al^{3+} 有相似离子半径的过渡金属离子可均匀地分布在层板内并被LDHs的晶格所限制, 从而可得到高分散的负载型催化剂^[11,12], 但是这类催化剂的比表面积较低, 活性较差。在LDHs层间引入不同大小的阴离子调控其层板间距, 为制备具有高比表面积和高活性的LDHs基催化剂提供了机会。近年来, 通过在LDHs中插入有机阴离子或活性金属制备的纳米杂化材料在吸附^[13,14]、氧化^[15,16]、电化学^[17,18]等多领域中已经得到应用, 而在多相催化领域仍鲜有报道。因此, 利用插层结构的LDHs作为前驱体, 设计和制备一类高性能的镍基催化剂具有重要的研究价值。

本文针对上述问题, 以廉价金属镍为活性中心制备出一种新型的高性能插层结构镍基纳米催化剂, 并将其应用于二苯乙炔选择性加氢反应中。与传统负载型镍基催化剂相比, 插层结构纳米催化剂具有更高的比表面积, 暴露出更多活性位点且镍纳米粒子分散更均匀, 提高了催化剂的活性。同时, 水滑石层板的限域作用和 MgNiO_2 尖晶石结构避免了高度分散的镍纳米粒子高温团聚、烧结和流失, 使催化剂具有良好的稳定性。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

所用试剂未经特别说明均为化学纯或分析纯, 未经进一步纯化处理。六水合硝酸镍、六水合硝酸镁和九水合硝酸铝购自国药集团化学试剂有限公司(中国)。吡啶-2,3-二羧酸(PDA)购自百灵威科技有限公司(中国)。三聚磷酸钠(STPP)、L-半胱氨酸(CYS)和1,2-二苯乙炔购自阿拉丁试剂有限公司(中国)。尿素购自天津市科密欧化学试剂有限公司(中国)。无水乙醇购自天津市华东试剂厂(中国)。实验所用水均为蒸馏水。

氮气吸附-脱附实验在Tristar II 3020型比表面及孔结构分析仪(美国Micromeritics公司)上进行。在 N_2 吸附-脱附测试之前, 将样品在 120°C 和 N_2 氛围下脱气2 h, 以除去吸附在表面和孔道内部的水分。催化剂的镍含量通过Vista MPX型光谱仪(美国Varian公司)测定。X射线粉末衍射(XRD)图谱由D8 ADVANCE型X射线衍射仪(德国Bruker公司)测定得到, 测试时使用

$\text{Cu K}\alpha$ 为辐射源, 扫描范围在 $3^\circ\sim 80^\circ$ 。傅利叶红外光谱(FT-IR)由VERTEX 70型红外光谱仪(德国Bruker公司)测定得到。样品的热失重(TG-DTG)曲线通过Pyris 6型热重分析仪(美国PE公司)测定。氢-程序升温还原(H_2 -TPR)和氢-化学吸附结果通过AutoChem II 2920型化学吸附仪(美国Micromeritics公司)测定。在 200°C 下, 样品用 Ar (50 mL min^{-1})吹扫1 h排除物理吸附的杂质, 仪器自然降温至 50°C 并等待基线稳定。 H_2 -TPR测试过程: 在 $10\%\text{ H}_2/\text{Ar}$ (50 mL min^{-1})的氛围中温度由 50°C 升至 800°C , 记录TCD信号; 氢-化学吸附测试过程: 切换气流为 $10\%\text{ H}_2/\text{Ar}$ (50 mL min^{-1})并间歇吹扫数次, 记录TCD信号。样品的微观形貌由JSM-7500型扫描电子显微镜(SEM, 日本JEOL公司)观察得到。透射电子显微镜(TEM)照片由JEM-2100F型透射电子显微镜(日本JEOL公司)观察得到。X射线光电子能谱(XPS)实验在PHI 1600型X射线光电子能谱仪(美国PE公司)上进行。

2.2 实验方法

2.2.1 $\text{Ni/Mg}_3\text{Al}_1\text{O-PDA}$ 催化剂的制备

镁铝水滑石的制备: 将 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (7.7 g)、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (3.8 g)和尿素(21.6 g)溶于200.0 mL水中, 随后将溶液加热至 125°C 磁力搅拌6 h。待溶液冷却至室温后, 将样品抽滤水洗至滤液的pH 7。所得固体($\text{Mg}_3\text{-Al}_1\text{-LDH}$)进一步用少量乙醇洗涤后在 80°C 下干燥4 h, 经研磨后在 450°C 下焙烧2 h (升温速率 $2.5^\circ\text{C min}^{-1}$)得到 $\text{Mg}_3\text{Al}_1\text{-LDO}$ 。

催化剂的制备: 将吡啶-2,3-二羧酸(0.5 g, 3 mmol)溶于100.0 mL水中, 用 NaOH (1.0 M)调节至pH 8, 再向其中加入 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.9 g, 3 mmol), 磁力搅拌2 h。将该溶液倒入装有1.0 g $\text{Mg}_3\text{-Al}_1\text{-LDO}$ 载体的烧瓶中, N_2 保护下 25°C 搅拌24 h。将反应物抽滤, 并用水洗滤饼至滤液pH 7, 再用少量乙醇洗涤后在 80°C 干燥4 h, 得到 $\text{Mg}_3\text{Al}_1\text{-Ni-LDH}$ 。所得固体研磨后在 500°C 下焙烧2 h (升温速率 $2.5^\circ\text{C min}^{-1}$)得到 $\text{NiO/Mg}_3\text{Al}_1\text{O-PDA}$, 最后在 600°C 和 H_2 氛围下还原2 h, 即得催化剂 $\text{Ni/Mg}_3\text{Al}_1\text{O-PDA}$ 。

2.2.2 其他配体催化剂的制备

按照 $n(\text{Ni}):n(\text{配体})=1$ 制备 $\text{Ni/Mg}_3\text{Al}_1\text{O-STPP}$ 和 $\text{Ni/Mg}_3\text{Al}_1\text{O-CYS}$, 制备过程与2.2.1相同。

2.2.3 Ni/Mg₃Al₂O₄-imp 催化剂的制备

采用等体积浸渍法制备Ni/Mg₃Al₂O₄-imp, 其制备过程如下: 将Ni(NO₃)₂·6H₂O (0.9 g, 3 mmol)超声溶解于1.5 mL蒸馏水, 向其中加入1.0 g Mg₃Al₂-LDH (制备过程见2.2.1小节)并持续搅拌使其成糊状, 然后在80℃下干燥4 h, 研磨后于500℃煅烧2 h (升温速率2.5℃ min⁻¹)得NiO/Mg₃Al₂O₄-imp, 进一步于H₂氛围下600℃还原2 h, 得到催化剂Ni/Mg₃Al₂O₄-imp.

2.2.4 Ni/Mg₃Al₂O₄-cop 催化剂的制备

采用共沉淀法制备Ni/Mg₃Al₂O₄-cop催化剂, 制备过程如下: 将Mg(NO₃)₂·6H₂O (7.7 g)、Al(NO₃)₃·9H₂O (3.8 g)、Ni(NO₃)₂·6H₂O (0.9 g)和尿素(23.1 g)溶于200 mL水, 然后在125℃搅拌6 h得到浅绿色悬浮液. 经过抽滤, 所得固体用水洗至滤液pH 7, 然后在80℃干燥4 h, 研磨后于500℃煅烧2 h(升温速率2.5℃ min⁻¹)得NiO/Mg₃Al₂O₄-cop, 进一步于H₂氛围下600℃还原2 h, 即得到催化剂Ni/Mg₃Al₂O₄-cop.

2.2.5 催化剂性能测试

以二苯乙炔选择性加氢反应为模型测试催化剂的催化性能. 首先, 在带有搅拌和加热系统的100 mL WZB-100不锈钢高压反应釜中加入60.0 mL甲醇、25.0 mg催化剂和1140.0 mg二苯乙炔, 然后将反应釜密封并用少量氢气换气3次排走釜内空气, 再向其中冲入0.5 MPa氢气. 将反应釜加热至150℃, 设定转速为450 r min⁻¹, 反应进行2 h后结束. 将反应釜冷却至室温取样分析, 催化剂通过离心回收. 二苯乙炔的转化率和Z-二苯乙烯选择性通过7820A型气相色谱仪(美国Agilent公司)测定得到, 所得产物的化学结构进一步由Trace 1300 + ISQ LT型气相色谱-质谱联用仪(美国Thermo Fisher Scientific公司)测定.

3 结果与讨论

3.1 催化剂的筛选

我们以二苯乙炔选择性加氢反应为模型研究了镍基催化剂的催化性能. 如表1所示, 在Ni/Mg₃Al₂O₄-PDA作用下, 加氢反应在0.5 MPa的低压下即可进行, 反应2 h后二苯乙炔的转化率达到94%, 并且二苯乙烯的选

表1 不同镍基催化剂在二苯乙炔选择性加氢反应中的性能^{a)}

Table 1 Semi-hydrogenation of diphenylacetylene over different Ni-based catalysts

$\text{Ph}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ph} \xrightarrow[\text{催化剂}]{\text{H}_2} \text{Ph}-\text{CH}=\text{CH}-\text{Ph} + \text{Ph}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Ph}$			
催化剂	转化率(%)	烯烃选择性(%)	Z/E
Ni/Mg ₃ Al ₂ O ₄ -cop	80	99	97:3
Ni/Mg ₃ Al ₂ O ₄ -imp	78	97	97:3
Ni/Mg ₃ Al ₂ O ₄ -PDA	94	97	98:2
Ni/Mg ₃ Al ₂ O ₄ -STPP	28	98	93:7
Ni/Mg ₃ Al ₂ O ₄ -CYS	7	99	81:19

a) 反应条件: 二苯乙炔(6.4 mmol), 催化剂(25 mg), 0.5 MPa H₂, 150℃, 2 h.

择性达到97%, 其中Z:E比高达98:2. 这说明Ni/Mg₃Al₂O₄-PDA在二苯乙炔选择性加氢反应中具有优异性能, 该催化剂的转化频率为581 h⁻¹, 高于文献报道数值^[9,19,20]. 对于传统负载法制备的水滑石镍基纳米催化剂, 尽管Ni/Mg₃Al₂O₄-imp和Ni/Mg₃Al₂O₄-cop均给出了较高的Z-二苯乙烯选择性, 但其转化率却只有80%和78%, 说明Ni/Mg₃Al₂O₄-PDA具有更高的催化活性. 此外, 在以三聚磷酸钠和L-半胱氨酸为配体所制备的Ni/Mg₃Al₂O₄-STPP和Ni/Mg₃Al₂O₄-CYS催化剂作用下, 二苯乙炔的转化率仅为28%和7%, 均低于Ni/Mg₃Al₂O₄-PDA. 这可能是因为吡啶-2,3-二羧酸中含有更多的羧基, 与Ni²⁺相互作用较强, 因此Ni-PDA配合物更容易插入水滑石层板间.

除了转化率和选择性外, 稳定性也是评价催化剂性能的重要指标, 因此进一步探讨了催化剂的稳定性. 如图1所示, Ni/Mg₃Al₂O₄-PDA催化剂在循环使用5次之后, 转化率和选择性始终保持在90%以上, 这说明该催化剂具有良好的稳定性. 然而, Ni/Mg₃Al₂O₄-imp和Ni/Mg₃Al₂O₄-cop催化剂的稳定性却较差, 在重复5次实验之后, 其活性分别下降至53%和60%. 催化剂稳定性的明显差异是因为通过插层作用将镍离子引入到水滑石层板间, 焙烧还原后可将镍粒子限域在载体中, 不但实现了镍粒子的高分散, 而且有效避免了镍粒子的流失, 从而提高了催化剂的稳定性.

3.2 催化剂的表征

图2是Mg₃Al₂-LDH和Mg₃Al₂-Ni-LDH两种材料的

图1 催化剂的稳定性实验。(a) Ni/Mg₃Al₂(OH)₆-PDA; (b) Ni/Mg₃Al₂(OH)₆-cop; (c) Ni/Mg₃Al₂(OH)₆-imp (网络版彩图)

Figure 1 Stability of the catalysts. (a) Ni/Mg₃Al₂(OH)₆-PDA; (b) Ni/Mg₃Al₂(OH)₆-cop; (c) Ni/Mg₃Al₂(OH)₆-imp (color online).

图2 LDH的XRD图(a)和红外光谱图(b); Mg₃Al₂(OH)₆-LDH (c)和Mg₃Al₂(OH)₆-Ni-LDH (d)的TG-DTG图(网络版彩图)

Figure 2 XRD patterns (a) and FT-IR spectra (b) of samples; TG-DTG curves of Mg₃Al₂(OH)₆-LDH (c) and Mg₃Al₂(OH)₆-Ni-LDH (d) (color online).

XRD、FT-IR及TG-DTG表征。从XRD中可以看出(图2a), 所制备的Mg₃Al₂(OH)₆-LDH和Mg₃Al₂(OH)₆-Ni-LDH均出现了水滑石类材料的特征衍射峰^[21], 其中Mg₃Al₂(OH)₆-Ni-LDH的(003)衍射峰从11.71°偏移到5.69°, 根据布拉格公式得出相应的层板间距从0.76 nm增加到1.55 nm, 这证明镍阴离子成功插入到了水滑石的层板间, 增大了其层板间距^[22]。此外, Mg₃Al₂(OH)₆-Ni-LDH的衍射峰变宽、衍射强度变弱, 说明插层过程对水滑石的层板产生了一定程度的扭曲。

图2b是Mg₃Al₂(OH)₆-Ni-LDH和Mg₃Al₂(OH)₆-LDH样品的红

外光谱。Mg₃Al₂(OH)₆-Ni-LDH和Mg₃Al₂(OH)₆-LDH样品在3446 cm⁻¹附近处均呈现较宽特征吸收峰, 可归因于LDHs主体层板间与层板内水分子的O-H伸缩振动峰; Mg₃Al₂(OH)₆-LDH在1358 cm⁻¹处出现的吸收峰, 归因于其层板间CO₃²⁻的特征吸收峰。PDA在1600~1500 cm⁻¹处的吸收峰可归属于吡啶环的伸缩振动峰, Ni-PDA插入水滑石层板间后所得到的Mg₃Al₂(OH)₆-Ni-LDH中CO₃²⁻的吸收峰消失, 并且在1600~1500 cm⁻¹处出现吡啶环的伸缩振动峰。这一结果证明了Ni-PDA成功插入到水滑石层板间。

图3 (a) 催化剂的氮气吸附-脱附曲线; (b) 孔径分布图(网络版彩图)

Figure 3 N₂ adsorption-desorption isotherm (a) and pore size distributions (b) of catalysts (color online).

图2c所示为Mg₃Al₂(OH)₆的热重分析图, 在空气中低于240℃时为第一个失重阶段, 这归因于样品表面吸附水和层间水分子的蒸发; 加热到240~360℃, 层板羟基开始失水, 并且这一过程伴随着CO₃²⁻的分解; 在360~470℃时的失重归为CO₃²⁻的完全分解, 从DTG曲线可以看出温度为405℃时CO₃²⁻分解的速度最快, 这三个失重阶段与文献报道基本一致^[23]. 图2d给出了Mg₃Al₂(OH)₆-Ni-LDH的热重分析图, 与Mg₃Al₂(OH)₆类似, 210℃之前的失重归因于材料吸附水与层间水的失去; 210~390℃时的失重可以归因于层板脱羟基失水;

390~490℃的失重为层间有机配合物的分解. DTG曲线表明, Mg₃Al₂(OH)₆-Ni-LDH在390~490℃范围内存在大幅失重现象, 层间有机配合物脱除最快, 这一温度大于CO₃²⁻的最快分解速度, 可能是由于有机配阴离子和主体层板的相互作用力更强. 这证明了阴离子成功插入水滑石层板间^[24], 形成了Ni-水滑石插层复合材料.

表2给出了Ni/Mg₃Al₂(OH)₆-PDA、Ni/Mg₃Al₂(OH)₆-imp和Ni/Mg₃Al₂(OH)₆-cop催化剂的物理化学性质. 值得一提的是, Ni/Mg₃Al₂(OH)₆-PDA的比表面积为225.3 m² g⁻¹, 孔体积为0.84 cm³ g⁻¹, 均远高于另外两种催化剂, 说明该制备方法中插层作用可以显著增加样品的比表面积和孔体积. 同时, Ni/Mg₃Al₂(OH)₆-PDA催化剂的氢吸附量、金属分散度、金属比表面积等都比另外两个催化剂高, 这说明镍纳米粒子被均匀引入到层板间可以暴露更多的加氢活性位点, 从而提高了催化剂的活性.

图3是Ni/Mg₃Al₂(OH)₆-PDA、Ni/Mg₃Al₂(OH)₆-imp和Ni/Mg₃Al₂(OH)₆-cop催化剂的氮气吸附-脱附等温线和相应的孔径分布曲线. 从图3a中可以看出, 三种催化剂的N₂吸附-脱附曲线均为典型的IV型等温线, 在相对压力P/P₀>0.4下出现了回滞环, 说明三种样品均为介孔材料^[25], 其中催化剂Ni/Mg₃Al₂(OH)₆-imp和Ni/Mg₃Al₂(OH)₆-cop在相对压力P/P₀=0.9~1.0出现不明显的回滞环, 这可能是材料颗粒间形成的狭缝状中孔所造成的^[26]. 从图3b所示的孔径分布图可以看出, 催化剂Ni/Mg₃Al₂(OH)₆-PDA的孔径平均为11 nm左右, 且孔径分布更均一, 说明有机配体的引入能够有效增大催化剂的内部孔径.

图4是材料的SEM和TEM图. 三种材料均呈现出典型的LDO片状堆积结构. 不同的是, NiO/Mg₃Al₂(OH)₆-PDA (图4a)的层板呈无序堆积结构, 这可能是插层作用增加了水滑石层板之间的扭曲, 进而大大增加了材料的比表面积和孔体积; 而NiO/Mg₃Al₂(OH)₆-cop (图4b)

表2 不同催化剂的物理化学性质

Table 2 Physicochemical properties of different catalysts

催化剂	镍负载量 ^{a)} (wt%)	比表面积(m ² g ⁻¹)	孔体积(cm ³ g ⁻¹)	氢吸附量 ^{b)} (cm ³ g ⁻¹)	金属分散度 ^{b)} (%)	金属比表面积 ^{b)} (m ² g ⁻¹)
Ni/Mg ₃ Al ₂ (OH) ₆ -PDA	15.9	225.3	0.84	2.32	7.67	8.11
Ni/Mg ₃ Al ₂ (OH) ₆ -cop	10.5	69.9	0.33	1.51	7.53	5.27
Ni/Mg ₃ Al ₂ (OH) ₆ -imp	14.0	13.5	0.07	1.45	5.43	5.06

a) 基于电感耦合等离子体(ICP)结果; b) 基于氢-化学吸附.

图4 NiO/Mg₃Al₂(OH)₆(OH)_x-PDA (a)、NiO/Mg₃Al₂(OH)₆(OH)_x-cop (b)和NiO/Mg₃Al₂(OH)₆(OH)_x-imp (c)的SEM图; Ni/Mg₃Al₂(OH)₆(OH)_x-PDA (d)、Ni/Mg₃Al₂(OH)₆(OH)_x-cop (e)和Ni/Mg₃Al₂(OH)₆(OH)_x-imp (f)的TEM图及粒径分布图(网络版彩图)

Figure 4 SEM images of NiO/Mg₃Al₂(OH)₆(OH)_x-PDA (a), NiO/Mg₃Al₂(OH)₆(OH)_x-cop (b) and NiO/Mg₃Al₂(OH)₆(OH)_x-imp (c); TEM images and particle size distribution of Ni/Mg₃Al₂(OH)₆(OH)_x-PDA (d), Ni/Mg₃Al₂(OH)₆(OH)_x-cop (e) and Ni/Mg₃Al₂(OH)₆(OH)_x-imp (f) (color online).

和NiO/Mg₃Al₂(OH)₆(OH)_x-imp (图4c)均为普通的片状层板结构,其表面结构比较光滑,不利于活性位点的暴露,这与相应材料的Brunauer-Emmett-Teller (BET)结果是一致的.通过TEM照片可以看出, Ni/Mg₃Al₂(OH)₆(OH)_x-PDA中Ni纳米粒子分布更均匀,平均粒径为3.2 nm,明显小于Ni/Mg₃Al₂(OH)₆(OH)_x-cop和Ni/Mg₃Al₂(OH)₆(OH)_x-imp中Ni纳米粒子的平均粒径(6.0和7.8 nm). TEM结果说明,插层作用能够促进镍纳米粒子在载体表面或孔道结构内的分散并有效限域其尺寸到更小的范围,从而抑制活性组分发生团聚.因此, Ni/Mg₃Al₂(OH)₆(OH)_x-PDA催化剂在二苯乙炔加氢反应中表现出高活性和稳定性.

图5a给出了经过500℃焙烧后样品的XRD谱图.从图中可以看出,三种焙烧后的样品在 $2\theta=37.1^\circ$ 、 43.2° 、 62.5° 、 75.1° 、 79.1° 均出现衍射峰,可归为氧化镍(NiO)和尖晶石相(MgNiO₂)的衍射峰.图5b中,在 $2\theta=44.2^\circ$ 、 51.8° 出现了微弱的Ni⁰的特征衍射峰^[27,28],表明催化剂中有一部分Ni⁰被成功还原出来,但同时仍存在较难被还原的尖晶石相.这一结果说明,形成的Ni纳米粒子被限域在混合氧化物之间,形成了高度分散的Ni活性位点.

为了验证载体与Ni粒子之间的相互作用,对NiO/Mg₃Al₂(OH)₆(OH)_x-PDA、NiO/Mg₃Al₂(OH)₆(OH)_x-cop和NiO/Mg₃Al₂(OH)₆(OH)_x-imp分别进行了H₂-TPR测试,结果如图5c所示.样品在高温区(750、756和796℃)出现的还原峰,归属于尖晶石相的还原峰^[29],这表明尖晶石相的Ni(II)组分不容易被还原为Ni(0).此外,三种催化剂在较低温度下也分

别出现了还原峰(429、460和480℃),这归因于大颗粒氧化镍的还原峰^[29,30].值得注意的是,由于尖晶石相中的镍(II)很难被还原为Ni(0),因此低温区的还原峰是催化剂中单质镍的主要来源.从图5c可以看出, NiO/Mg₃Al₂(OH)₆(OH)_x-PDA在低温区的还原峰为480℃,高于另外两种催化剂(429和460℃),因此该催化剂中大颗粒氧化镍与载体之间的相互作用更强,从而稳定性更好.

最后,为解释催化剂稳定性优异的原因,本文还对Ni/Mg₃Al₂(OH)₆(OH)_x-imp、Ni/Mg₃Al₂(OH)₆(OH)_x-cop和Ni/Mg₃Al₂(OH)₆(OH)_x-PDA分别进行了XPS测试,结果如图5d所示.根据文献报道,金属Ni的结合能(BE)约为852 eV, NiO的BE值约为855 eV^[20,31].因此,图中在852.33~852.79 eV范围内的峰归于金属Ni(0),而在855.37~855.98 eV的峰归于NiO的特征峰,同时伴随着卫星峰的出现(861.55~861.78 eV).需要指出的是,催化剂Ni/Mg₃Al₂(OH)₆(OH)_x-PDA中Ni的BE值为852.79 eV,明显高于Ni/Mg₃Al₂(OH)₆(OH)_x-imp、Ni/Mg₃Al₂(OH)₆(OH)_x-cop中Ni的BE值(852.33和852.37 eV),说明Ni/Mg₃Al₂(OH)₆(OH)_x-PDA中活性Ni与载体之间存在更强的相互作用,提高了稳定性.

4 结论

本文以吡啶-2,3-二羧酸作为配体与镍离子形成镍阴离子插入到水滑石层板间,经焙烧还原后成功制备出Ni/Mg₃Al₂(OH)₆(OH)_x-PDA水滑石纳米催化剂.该催化剂在二苯乙炔选择性加氢反应中表现出良好的催化活性、Z-

图 5 (a) 焙烧后样品的XRD图; (b) 催化剂的XRD图; (c) 焙烧后样品的 H_2 -TPR; (d) 催化剂的XPS曲线(网络版彩图)

Figure 5 (a) XRD patterns of calcined samples; (b) XRD patterns of catalysts; (c) H_2 -TPR profiles of calcined samples; (d) XPS spectra of catalysts (color online).

烯选择性和稳定性。通过XRD、FT-IR和TG-DTG证明了催化剂的插层结构; BET、SEM、TEM说明插层过程可以使活性位点镍充分暴露且分散, 提高了催化剂

的活性。此外, TPR和XPS证明了催化剂中活性组分镍被限域在载体中并与载体之间存在强相互作用, 提高了其应用稳定性。

参考文献

- 1 Chai Y, Wu G, Liu X, Ren Y, Dai W, Wang C, Xie Z, Guan N, Li L. *J Am Chem Soc*, 2019, 141: 9920–9927
- 2 Cherkasov N, Denissenko P, Deshmukh S, Rebrov EV. *Chem Eng J*, 2020, 379: 122292
- 3 Liu Y, Liu X, Feng Q, He D, Zhang L, Lian C, Shen R, Zhao G, Ji Y, Wang D, Zhou G, Li Y. *Adv Mater*, 2016, 28: 4747–4754
- 4 Yoshii T, Umemoto D, Kuwahara Y, Mori K, Yamashita H. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11: 37708–37719
- 5 Mitsudome T, Yamamoto M, Maeno Z, Mizugaki T, Jitsukawa K, Kaneda K. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 13452–13455
- 6 Li C, Chen Y, Zhang S, Zhou J, Wang F, He S, Wei M, Evans DG, Duan X. *ChemCatChem*, 2014, 6: 824–831
- 7 Wen X, Shi X, Qiao X, Wu Z, Bai G. *Chem Commun*, 2017, 53: 5372–5375
- 8 Cao Y, Zhang H, Ji S, Sui Z, Jiang Z, Wang D, Zaera F, Zhou X, Duan X, Li Y. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59: 11647–11652
- 9 Shi X, Wen X, Nie S, Dong J, Li J, Shi Y, Zhang H, Bai G. *J Catal*, 2020, 382: 22–30
- 10 An Z, He J, Zhong J. *Sci Sin Chim*, 2017, 47: 385–395 [(in Chinese) [安哲, 钟建宁, 何静. 中国科学: 化学, 2017, 47: 385–395]
- 11 Feng J, He Y, Liu Y, Du Y, Li D. *Chem Soc Rev*, 2015, 44: 5291–5319
- 12 Chen Y, Li C, Zhou J, Zhang S, Rao D, He S, Wei M, Evans DG, Duan X. *ACS Catal*, 2015, 5: 5756–5765
- 13 Iftekhar S, Srivastava V, Sillanpää M. *Chem Eng J*, 2017, 309: 130–139
- 14 Rathee G, Kohli S, Awasthi A, Singh N, Chandra R. *RSC Adv*, 2020, 10: 19371–19381
- 15 Lv W, Yang L, Fan B, Zhao Y, Chen Y, Lu N, Li R. *Chem Eng J*, 2015, 263: 309–316

- 16 Zhou W, Zhou J, Chen Y, Cui A, Sun F^{*}, He M, Xu Z, Chen Q. *Appl Catal A-Gen*, 2017, 542: 191–200
- 17 Li X, Hao X, Wang Z, Abudula A, Guan G. *J Power Sources*, 2017, 347: 193–200
- 18 Lv L, Xu K, Wang C, Wan H, Ruan Y, Liu J, Zou R, Miao L, Ostrikov KK, Lan Y, Jiang J. *Electrochim Acta*, 2016, 216: 35–43
- 19 Murugesan K, Alshammari AS, Sohail M, Beller M, Jagadeesh RV. *J Catal*, 2019, 370: 372–377
- 20 Liu Y, Zhao J, Feng J, He Y, Du Y, Li D. *J Catal*, 2018, 359: 251–260
- 21 Zeng HY, Deng X, Wang YJ, Liao KB. *AIChE J*, 2009, 55: 1229–1235
- 22 Li S, Lu J, Wei M, Evans DG, Duan X. *Adv Funct Mater*, 2010, 20: 2848–2856
- 23 Zhang J, Xu YF, Qian G, Xu ZP, Chen C, Liu Q. *J Phys Chem C*, 2010, 114: 10768–10774
- 24 Wang G, Xu S, Xia C, Yan D, Lin Y, Wei M. *RSC Adv*, 2015, 5: 23708–23714
- 25 Shao M, Ning F, Zhao J, Wei M, Evans DG, Duan X. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 1071–1077
- 26 Jin L, Si H, Zhang J, Lin P, Hu Z, Qiu B, Hu H. *Int J Hydrogen Energy*, 2013, 38: 10373–10380
- 27 Qiao X, Niu L, Zhang H, Wen X, Cao Y, Bai G. *Appl Catal B-Environ*, 2017, 218: 721–730
- 28 Zhang H, Dong J, Qiao X, Qin J, Sun H, Wang A, Niu L, Bai G. *J Catal*, 2019, 372: 258–265
- 29 Zhu X, Huo P, Zhang Y, Cheng D, Liu C. *Appl Catal B-Environ*, 2008, 81: 132–140
- 30 Golubina EV, Lokteva ES, Erokhin AV, Veligzhanin AA, Zubavichus YV, Likhobolov VA, Lunin VV. *J Catal*, 2016, 344: 90–99
- 31 Dai X, Chen Z, Yao T, Zheng L, Lin Y, Liu W, Ju H, Zhu J, Hong X, Wei S, Wu Y, Li Y. *Chem Commun*, 2017, 53: 11568–11571

Intercalated structured nickel-based hydrotalcite nanocatalyst for diphenylacetylene semihydrogenation

Hao-Fei Sun, Jing-Ru Qin, Xing-Wang Lan, Xin Wen^{*}, Guo-Yi Bai^{*}

College of Chemistry and Environmental Science, Hebei University, Baoding 071002, China

^{*}Corresponding authors (email: wenxin767@hotmail.com; baiguoyi@hotmail.com)

Abstract: A novel nickel-based hydrotalcite catalyst Ni/Mg₃Al₂(OH)₈(NO₃)₂·xH₂O-PDA was fabricated by intercalating the complex formed by pyridine-2,3-dicarboxylic acid (PDA) and nickel ions into the layers of Mg-Al hydrotalcite. Compared with nickel-based nanocatalysts prepared by traditional impregnation method and co-precipitation method, this catalyst showed superior catalytic performance in the semi-hydrogenation of 1,2-diphenylacetylene. Results of X-ray powder diffraction, infrared spectrum, transmission electron microscopy and X-ray photoelectron spectroscopy showed that the intercalation effect of Ni-PDA effectively promoted the uniform dispersion of Ni precursors between hydrotalcite laminates, and increased the intercalation distance of hydrotalcite laminates from 0.76 to 1.55 nm. This process not only facilitated the high dispersion of Ni nanoparticles, but also increased the specific surface area and pore volume of the catalyst, thus exposing more Ni active sites. Moreover, the formation of MgNiO₂ spinel structure in the catalyst precursors significantly improved the interaction between the active species and the support, promoted the dispersion of Ni nanoparticles, and improved the activity and stability of the obtained catalyst.

Keywords: nickel-based nanocatalyst, semi-hydrogenation of diphenylacetylene, hydrotalcite, intercalation effect

doi: [10.1360/SSC-2021-0113](https://doi.org/10.1360/SSC-2021-0113)