

# 不同形貌 MgAl LDH 的制备及 Pt/LDH 的催化加氢性能

刘雯雯<sup>1</sup>, 苗雨欣<sup>1,2</sup>, 张轶扉<sup>1</sup>, 王心宇<sup>1</sup>, 兰玉婷<sup>1</sup>, 赵震<sup>1,2</sup>

(1. 沈阳师范大学 化学化工学院, 能源与环境催化研究所, 沈阳 110034; 2. 中国石油大学(北京) 重质油国家重点实验室, 北京 102249)

**摘要:** 如何制备性能高效、稳定的纳米 Pt 催化剂, 对提高肉桂醛 C=O 加氢选择性具有重要的实际价值和科学意义。本研究采用共沉淀法和水热法制备不同形貌的 MgAl 水滑石(LDH), 用等体积浸渍法制备负载型 Pt/LDH 催化剂, 研究不同形貌的 LDH 对 Pt 催化肉桂醛选择加氢性能的影响。利用不同表征方法对催化剂结构、形貌、表面理化性能进行分析。结果表明, LDH 载体的形貌对 Pt/LDH 催化剂的结构和性能影响较大, 具有片层结构的 LDH 纳米片与活性组分 Pt 之间的相互作用易于贵金属 Pt 的分散和稳定。同时, LDH 载体中存在丰富的碱性位点和表面羟基, 有利于提高催化加氢活性和稳定性。催化性能评价表明, 在反应温度为 40 °C、反应压力为 1 MPa、反应时间为 120 min 的条件下, 肉桂醇(CMO)的选择性为 82.1%, 肉桂醛的转化率为 79.8%, 经过 5 轮循环测试, 催化剂仍具有较好的稳定性。

**关键词:** MgAl 水滑石; 纳米片; Pt 催化剂; 肉桂醛加氢; 催化性能

中图分类号: TQ174 文献标志码: A

## Preparation of MgAl LDH with Various Morphologies and Catalytic Hydrogenation Performance of Pt/LDH Catalysts

LIU Wenwen<sup>1</sup>, MIAO Yuxin<sup>1,2</sup>, ZHANG Yifei<sup>1</sup>, WANG Xinyu<sup>1</sup>, LAN Yuting<sup>1</sup>, ZHAO Zhen<sup>1,2</sup>

(1. Institute of Catalysis for Energy and Environment, College of Chemistry and Chemical Engineering, Shenyang Normal University, Shenyang 110034, China; 2. State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, China University of Petroleum Beijing, Beijing 102249, China)

**Abstract:** How to design and fabricate highly efficient and stable Pt nano-catalyst is of important practical value and scientific significance for improving the C=O hydrogenation selectivity of cinnamaldehyde. In present study, a series of MgAl hydrotalcite (LDH) supports with various morphologies were synthesized by co-precipitation and hydrothermal methods. The supported Pt/LDH catalysts were prepared by incipient wet impregnation (IMP) method with LDH supports, and used for cinnamaldehyde selective hydrogenation reaction, and influences of LDH with different morphology for the catalyst activity were studied. The structure, morphology, surface physicochemical properties of these catalysts were characterized. The results show that the morphology of different supports exerts a significant influence on the structure and properties of Pt/LDH catalysts. Interaction between lamellae LDH nanosheet and active

收稿日期: 2021-02-18; 收到修改稿日期: 2021-05-13; 网络出版日期: 2021-05-25

基金项目: 国家自然科学基金青年基金(21703144); 中国博士后科学基金(2018M631687); 辽宁省高等学校基本科研项目(LFW201705, LQN201715); 沈阳师范大学博士启动项目(BS201805)  
National Natural Science Foundation of China (21703144); China Postdoctoral Science Foundation (2018M631687); Basic Scientific Research Projects of Colleges and Universities of Liaoning Province (LFW201705, LQN201715); Doctoral Scientific Research Foundation of Shenyang Normal University (BS201805)

作者简介: 刘雯雯(1997-), 女, 硕士研究生. E-mail: 1753305303@qq.com

LIU Wenwen(1997-), female, Master candidate. E-mail: 1753305303@qq.com

通信作者: 苗雨欣, 讲师. E-mail: yuxinmiao@synu.edu.cn; 赵震, 教授. E-mail: zhaozhen@synu.edu.cn; zhenzhao@cup.edu.cn  
MIAO Yuxin, lecturer. E-mail: yuxinmiao@synu.edu.cn; ZHAO Zhen, professor. E-mail: zhaozhen@synu.edu.cn; zhenzhao@cup.edu.cn

component Pt facilitates dispersing and stabilizing of Pt nanoparticles. Meanwhile, there are abundant alkaline sites and surface hydroxyl groups in the LDH support, which are beneficial to improve the catalytic hydrogenation activity and stability. Results of catalytic performance show that selectivity of cinnamyl alcohol (CMO) and conversion of cinnamaldehyde (CMA) at reaction temperature of 40 °C, reaction pressure of 1 MPa, and reaction time of 120 min were 82.1% and 79.8%, respectively. After 5 rounds of cycle tests, the Pt/LDH catalyst still has excellent stability.

**Key words:** MgAl hydrotalcite; nanosheet; Pt catalyst; cinnamaldehyde hydrogenation; catalytic performance

肉桂醛是一种  $\alpha$ 、 $\beta$ -不饱和醛, 其选择加氢产物  $\alpha$ 、 $\beta$ -不饱和醇是工业生产香料、香水、制药和各类精细化工制品的一种重要中间体。研究肉桂醛的选择加氢具有重要的实际价值和科学意义<sup>[1]</sup>。由于 C=O 的键能高于 C=C, 所以在热力学上 C=C 双键加氢更容易生成饱和醛, 而在 C=O 上加氢较难, 催化选择性也较差<sup>[2]</sup>。近年来, 为了开发高效的催化剂和研究选择加氢反应机理, 研究者开展了大量的工作<sup>[3-4]</sup>。但是, 目前制备高活性、高选择性的 Pt 催化剂仍然具有很大挑战性。

水滑石是一种双金属氢氧化物(LDH), 也是一类具有层状结构的新型无机功能材料。LDH 的组成与结构使其具有弱碱性和离子可调变等特点, 其表面丰富的碱性位点可以直接作为固体碱催化剂, 研究发现 LDH 是一种理想的催化剂载体和催化剂<sup>[5-6]</sup>。Wei 等<sup>[7]</sup>以不同 LDH 为前体制备了系列 CoIn<sub>3</sub> 和 CoGa<sub>3</sub> 催化剂用于肉桂醛的选择加氢研究, CoGa<sub>3</sub> 催化剂对肉桂醛(CMA)制备肉桂醇(CMO)的选择性达 96%。Yang 等<sup>[8]</sup>研究了水滑石层间水对 Pt 催化肉桂醛水相选择性加氢反应的影响, 在无溶剂条件下, LDH 层间水物种能够促进 H<sub>2</sub> 的活化和解离, 从而促进肉桂醛加氢反应。由此可知, 水滑石基催化剂在肉桂醛选择加氢反应中应用前景较好。为了进一步提高纳米 Pt 粒子的稳定性, He 等<sup>[9]</sup>制备了 MgAl-LDH/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 限域的单原子和纳米簇 Pt-Sn 催化剂, 显著提高了正庚烷重整反应环化产物的选择性。此外, 利用 LDH 二维片层纳米结构有利于反应物扩散的特点, Sun 等<sup>[10]</sup>成功制备了一种片层结构的 Pt/NiFe-LDH 催化剂, 用于降解气态甲醛。Han 等<sup>[11]</sup>调控并制备了 NiFe-LDH 纳米片为载体的亚纳米 Pt 团簇催化剂, 并研究其析氢反应活性。综上, 利用片层结构 LDH 载体晶格“网阱限域”作用和载体表面缺陷位点对贵金属的锚定作用, 有利于合成高分散纳米 Pt 催化剂。

本研究在前期工作的基础上, 采用共沉淀法和水热法制备不同形貌的二元 MgAl-LDH 载体, 并用等体积浸渍法制备负载型 Pt/LDH 催化剂, 研究

LDH 载体的形貌对 Pt/LDH 催化剂结构和性能的影响, 并确定肉桂醛选择性加氢反应的最优工艺条件。

## 1 实验方法

### 1.1 试剂

实验中所用试剂六水合硝酸镁、九水合硝酸铝、尿素、氢氧化钠、碳酸钠和十二烷基磺酸钠(SAS)均为分析纯, 国药集团化学试剂有限公司生产。

### 1.2 催化剂制备

**共沉淀法制备薄层 LDH 纳米片** 称取 1.536 g 的 Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 和 1.125 g 的 Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 放入烧杯中, 加入去离子水搅拌, 溶解成盐溶液。在 40 °C 水浴中搅拌 30 min, 再称取 0.636 g 的 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 和 0.600 g 的 NaOH 配成一定浓度的碱性溶液, 用分液漏斗将碱溶液缓慢滴加到镁铝的盐溶液中, 升温至 80 °C, 继续搅拌 6 h, 将白色的沉淀产物离心分离, 水洗至中性, 置于 80 °C 烘箱中干燥 12 h, 研磨至粉末备用, 记作 LDH-1。

**水热法制备三维花瓣状结构 LDH** 称取 1.536 g 的 Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、1.125 g 的 Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 和 1.226 g 的 SAS 放入烧杯中, 加入去离子水搅拌溶解成盐溶液, 再向溶液中加入一定量的 CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>。在 40 °C 水浴中搅拌 30 min, 将溶液倒入水热釜中, 在 140 °C 条件下反应 24 h, 待反应结束后, 冷却至室温, 对白色沉淀产物进行离心分离, 水洗至中性, 置于 80 °C 烘箱中干燥 12 h, 研磨至粉末备用, 记作 LDH-AS。

**等体积浸渍法制备 Pt/LDH 催化剂** 将一定量的 H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> 溶于去离子水中, 分别定量加入到装有上述两种 LDH 载体的小烧杯中, Pt 的理论负载量为 1wt%, 搅拌均匀, 置于 50 °C 烘箱中干燥 12 h, 以上实验为避光操作。然后, 在 5% H<sub>2</sub>/Ar 的气氛下 300 °C 焙烧 2 h 得到催化剂, 所得的样品分别记作 Pt/LDH-1 和 Pt/LDH-AS。

### 1.3 催化剂性能

在 50 mL 的高压反应釜中测试肉桂醛催化加氢

性能, 测试过程中在反应釜(聚四氟内衬)中加入 0.8 mmol 的肉桂醛、50 mg 的催化剂、20 mL 的异丙醇和少量的正十二烷作为内标物。反应在高压釜内进行(安徽科幕), 反应产物用气相色谱质谱联用仪(岛津 Shimadzu GCMS-QP2020)进行定性分析, 用气相色谱仪(天美 GC7900)进行定量分析。色谱配置为 FID 检测器, 色谱柱为 TM-15 高效毛细管色谱柱。上述产物的组分含量用内标法进行计算。

#### 1.4 催化剂表征

在 Rigaku Ultima IV X 射线粉末衍射仪(XRD)上对水滑石样品进行 XRD 表征, 工作电压 40 kV, 工作电流 30 mA, 扫描范围  $2\theta=5^\circ\sim 90^\circ$ , 扫描速度  $5^\circ/\text{min}$ 。采用 Hitachi S-4800 扫描电子显微镜(SEM)对水滑石的形貌和结构进行分析。采用 FEI Tecnai G2 F20 场发射透射电子显微镜(TEM)对 Pt 催化剂粒径和尺寸进行分析。在 Bruker TENSOR II 分光光度计上测试水滑石样品的傅里叶红外光谱(FT-IR), 测试范围为  $400\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ 。在麦克 AutoChem II 2920 仪器上测试  $\text{CO}_2$ -TPD。在 Thermo Fishere ESCALAB 250Xi 型 X 射线光电子能谱仪上测定催化剂的表面组成及化合价态, 通能 30 eV, 以污染碳 ( $\text{C}1s=284.8\text{ eV}$ )电子结合能进行校正。

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂合成与表征

为确定 LDH 的晶相结构, 本研究对 LDH-1 和 LDH-AS 进行了 XRD 分析, 结果如图 1(a)所示, 不同方法制备的样品均显示出水滑石结构的特征衍射峰(JCPDS 89-0460)。共沉淀法 LDH-1 样品在  $2\theta=11.3^\circ$ 、 $22.2^\circ$ 、 $34.5^\circ$ 、 $38.5^\circ$ 、 $47.3^\circ$ 、 $60.3^\circ$ 、 $62.5^\circ$  处的衍射峰可以分别归属于 LDH (003)、(006)、(012)、(015)、(018)、(110)、(113)晶面, 这表明制备的 LDH-1 具有  $\text{CO}_3^{2-}$  插层结构, 层间阴离子与层板间作用力较强, 水滑石的片层结构较为稳定, 有利于贵金属纳米粒子的稳定和负载<sup>[12]</sup>。对比 LDH-1 样品, 发现水热法制备的 LDH-AS 样品同样具有水滑石的结构特征峰, 但其衍射峰的强度有所减弱, (003)、(006)和(012)等晶面特征峰微弱前移。这表明引入阴离子表面活性剂对 LDH 结构的影响较小, 制备的 LDH 具有 SAS 阴离子插层结构<sup>[13-14]</sup>, 通过 Scherrer 公式计算 LDH-1 和 LDH-AS 粒径约 25~30 nm。

图 1(b)为制备的 LDH-1 样品的 SEM 照片, 从图中可以看出, 制备的水滑石具有纳米片结构, 尺

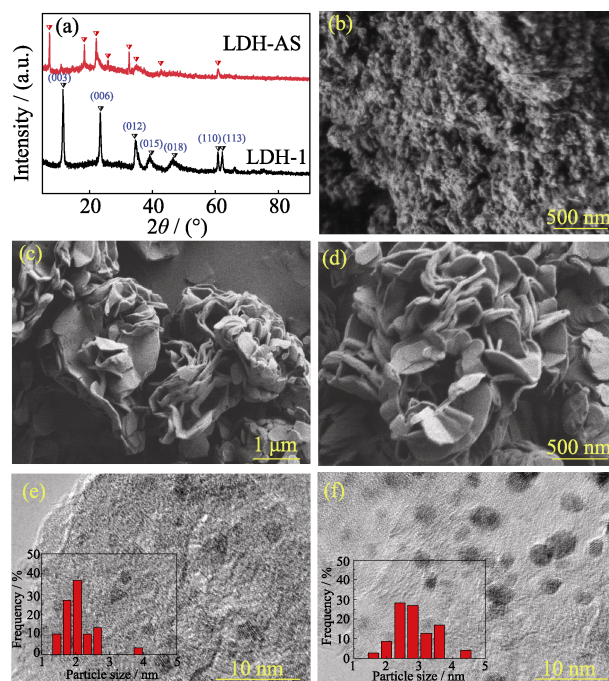


图 1 不同形貌 LDH 的 XRD 图谱(a), LDH-1(b)和 LDH-AS (c, d)的 SEM 照片, Pt/LDH-1(e)和 Pt/LDH-AS(f)的 TEM 照片  
Fig. 1 XRD patterns of different morphologies LDH (a), SEM images of LDH-1 (b) and LDH-AS (c, d), TEM images of Pt/LDH-1 (e) and Pt/LDH-AS (f)

寸较均匀, 纳米片直径约为 40 nm。图 1(c, d)为水热法合成 LDH-AS 样品的 SEM 照片, 对比 LDH-1 样品发现, 表面活性剂 SAS 对水滑石的形貌和尺寸影响较大, 制备的 LDH-AS 样品具有纳米片堆叠而成的三维花瓣状结构, 尺寸较大, 纳米片厚度为 70~80 nm, 花瓣状结构 LDH-AS 尺寸约为 2.2  $\mu\text{m}$ 。由于成核生长过程中存在  $\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{SO}_3^-$  阴离子的吸附, 当  $\text{Al}^{3+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$  沉淀进入层板后, 阳离子间较强的相互作用使层板弯曲, 最终形成花瓣状结构的纳米片。为了研究不同形貌和结构的 LDH 载体对纳米 Pt 粒子的“限域”作用, 本研究对新制备的 Pt/LDH-1 和 Pt/LDH-AS 催化剂进行了 TEM 观察。图 1(e, f)证实 Pt 粒子在 LDH 载体上分散较好且分布均匀, 片层结构 Pt/LDH-1 样品中 Pt 纳米粒子的平均尺寸更小, 约为  $(2.1\pm 0.3)\text{ nm}$ , 而花瓣状结构 Pt/LDH-AS 样品中 Pt 纳米粒子的平均尺寸为  $(2.8\pm 0.4)\text{ nm}$ 。

图 S1 给出了水滑石 LDH-1 和 LDH-AS 样品的 FT-IR 测试结果, 在高波数为  $3406$  和  $3509\text{ cm}^{-1}$  处强吸收峰为对应  $-\text{OH}$  的伸缩振动峰, 其主要来自于水滑石 LDH-1 和 LDH-AS 样品中层板间的羟基和层间水分子。 $700\sim 600\text{ cm}^{-1}$  的吸收峰对应 LDH 中金属与氧和羟基的晶格振动。对于 LDH-1 样品, 在中等吸收强度区  $1572\text{ cm}^{-1}$  附近的吸收峰对应  $\text{N}-\text{H}$  的伸缩振动,  $1354\text{ cm}^{-1}$  处的特征峰对应  $\text{CO}_3^{2-}$  中  $\text{C}=\text{O}$  伸缩

振动,这一结果表明本研究成功制备出  $\text{CO}_3^{2-}$  插层水滑石,这与 XRD 结果相吻合。而 LDH-AS 样品在 2914 和 2851  $\text{cm}^{-1}$  附近出现明显的 C-H 伸缩震动峰,在 1165 和 1051  $\text{cm}^{-1}$  处出现较为明显的磺酸基特征峰,表明所制备的 LDH-AS 样品为  $-\text{SO}_3\text{H}$  插层水滑石。

## 2.2 催化性能研究

对不同形貌 Pt/LDH-1 和 Pt/LDH-AS 催化剂的加氢性能进行评价,测试结果如表 1 所示。在温度 40  $^\circ\text{C}$ 、压力 1.0 MPa、反应时间 2 h 的条件下,可以看出三维花瓣状结构的 Pt/LDH-AS 催化剂转化率为 42.3%,没有 Pt/LDH-1 样品的高,不过两个样品的 CMO 选择性都在 80% 以上。由此可知,LDH 载体的结构和形貌对催化性能影响较大。而从图 1 的 SEM 和 TEM 照片可以发现,Pt/LDH-1 催化剂 Pt 粒径较小,片层载体尺寸较小,这有利于反应过程中反应物的传质和扩散。

为了研究不同形貌的 LDH 对 Pt 催化肉桂醛选择加氢性能的影响,本研究利用  $\text{CO}_2$ -TPD 对 LDH-1、LDH-AS、Pt/LDH-1 和 Pt/LDH-AS 样品进行了分析。从图 S2(a)可知,在 300~380  $^\circ\text{C}$  及 430~550  $^\circ\text{C}$  范围内,有两个强的  $\text{CO}_2$  脱附峰,表明 LDH 载体表面存在两个碱性中心,在 380  $^\circ\text{C}$  左右的低温脱附峰可能是由  $\text{CO}_2$  与 LDH 载体表面  $-\text{OH}$  反应生成的碳酸氢盐物种热分解所致;而 440  $^\circ\text{C}$  左右的脱附峰则表明 LDH 载体中存在一些强碱性中心,使其表现出较强碱性<sup>[15]</sup>。对比图 S2(a, b)可知,LDH-AS 样品的脱附峰温度比 LDH-1 样品高,可以推测 LDH-AS 的碱性比片层结构的 LDH-1 强。从图 S2(b)可知,Pt 负载对 LDH 载体的性质影响较小,Pt/LDH-1 和 Pt/LDH-AS 样品的  $\text{CO}_2$ -TPD 曲线变化明显,Pt/LDH-AS 样品的碱性仍比 Pt/LDH-1 强。由此可知,载体碱性对催化剂的碱性影响较大。

为进一步分析纳米 Pt 催化剂的表面电子性质,本研究对 Pt/LDH-1 和 Pt/LDH-AS 样品进行了 XPS 表征。从表 2 和图 2(a)可知,Pt/LDH-1 催化剂表面

主要由 Mg、Al、Pt、O、C 等元素组成。图 2(b)则发现 C1s 谱峰可以分成 4 个特征峰,分别位于 284.8、285.8、288.1 和 290.1 eV 处,可以分别归属为 LDH-1 载体表面 C-C、C-O、C=O 和 O-C=O 的特征峰<sup>[16-17]</sup>,Pt/LDH-AS 样品的特征峰与其相似。由图 2(c)得到,Pt/LDH-1 和 Pt/LDH-AS 催化剂在 531.5 和 535.5 eV 附近处的谱峰分别归属于 LDH 载体晶格氧 ( $\text{O}_{\text{lat}}$ )和表面吸附氧 ( $\text{O}_{\text{ads}}$ )<sup>[18-19]</sup>,可知不同形貌 Pt 催化剂表面都存在大量吸附水。而对比表 2 发现 Pt/LDH-1 样品表面  $\text{O}_{\text{ads}}/(\text{O}_{\text{ads}}+\text{O}_{\text{lat}})$  的比值 (0.35) 高于 Pt/LDH-AS 样品,表明前者表面氧空位浓度较高。

图 2(d)则显示不同 Pt 催化剂在 74.5 eV 附近处存在一个特征峰,可以归属于 LDH 中 Al2p 的特征峰,表明 Al 主要以  $\text{Al}_2\text{O}_3$  形式存在。在 70.7 eV 处的 Pt4f<sub>7/2</sub> 特征峰可以归属为  $\text{Pt}^{0[20]}$ ,而在 72.4 eV 处的结合能低于  $\text{Pt}^{2+}$  物种 Pt4f<sub>7/2</sub> 的结合能<sup>[21]</sup>,可以将其归属于  $\text{Pt}^{\delta+}$  ( $0 < \delta < 2$ ) 的特征峰。这可能是  $\text{Pt}^0$  与 LDH 载体表面含氧官能团相互作用所导致<sup>[22]</sup>。不同结构的 Pt/LDH-AS 催化剂中也存在两种价态的纳米 Pt,其含量与 Pt/LDH-1 催化剂相近。有研究报道,活性金属阳离子对催化活性和 CMO 选择性提高具有促进作用,有利于提高肉桂醛选择加氢性能<sup>[23]</sup>。而本研究的 XPS 结果表明 Pt/LDH-1 催化剂表面存在较多的  $\text{Pt}^{\delta+}$ 。因此,相同条件下,具有片层结构的 LDH 纳米片负载的 Pt 催化剂具有更优的催化性能,这与表 1 中催化活性结果一致。

## 2.3 反应条件研究

为了深入探索反应条件对肉桂醛选择加氢性能的影响,本研究将反应压力选为 1.0 MPa,反应时间设为 2 h。选取不同反应温度以评价 Pt/LDH-1 催化剂的性能。从图 3(a)可知,CMA 的转化率随着催化反应温度的升高而逐渐增加,在 80  $^\circ\text{C}$  时转化率达到 96.9%。由于 CMO 的热力学性能不稳定,所以产物 CMO 的选择性逐渐降低,在 80  $^\circ\text{C}$  时选择性仅为 47.1%。由此可以看出,反应温度在 40  $^\circ\text{C}$  时,催化剂具有较高的选择性和转化率,有利于 CMO 的生成,能够实现 C=O 双键加氢的高选择性。

表 1 不同形貌 Pt 催化剂对肉桂醛加氢性能影响

Table 1 Effects of Pt catalysts with various morphologies on the hydrogenation properties of cinnamaldehyde

| Catalyst  | Conversion/% | Selectivity/% |      |      |
|-----------|--------------|---------------|------|------|
|           |              | CMO           | HCMA | HCMO |
| Pt/LDH-1  | 79.8         | 82.1          | 12.6 | 5.3  |
| Pt/LDH-AS | 42.3         | 89.4          | 8.5  | 2.1  |

Note: CMO indicates cinnamyl alcohol; HCMA indicates hydrocinnamaldehyde; HCMO indicates phenylpropanol

表 2 XPS 测定 Pt/LDH-1 和 Pt/LDH-AS 催化剂的表面元素组成

Table 2 Surface elemental compositions of Pt/LDH-1 and Pt/LDH-AS catalysts determined by XPS

| Catalyst  | Pt content/<br>at% | $\text{Pt}^{\delta+}/\text{Pt}^0$ | $\text{O}_{\text{ads}}/(\text{O}_{\text{ads}}+\text{O}_{\text{lat}})$ | Mg/Al<br>atomic ratio |
|-----------|--------------------|-----------------------------------|---|-----------------------|
| Pt/LDH-1  | 0.35               | 2.51                              | 0.35  | 1.19                  |
| Pt/LDH-AS | 0.28               | 2.30                              | 0.21  | 0.98                  |

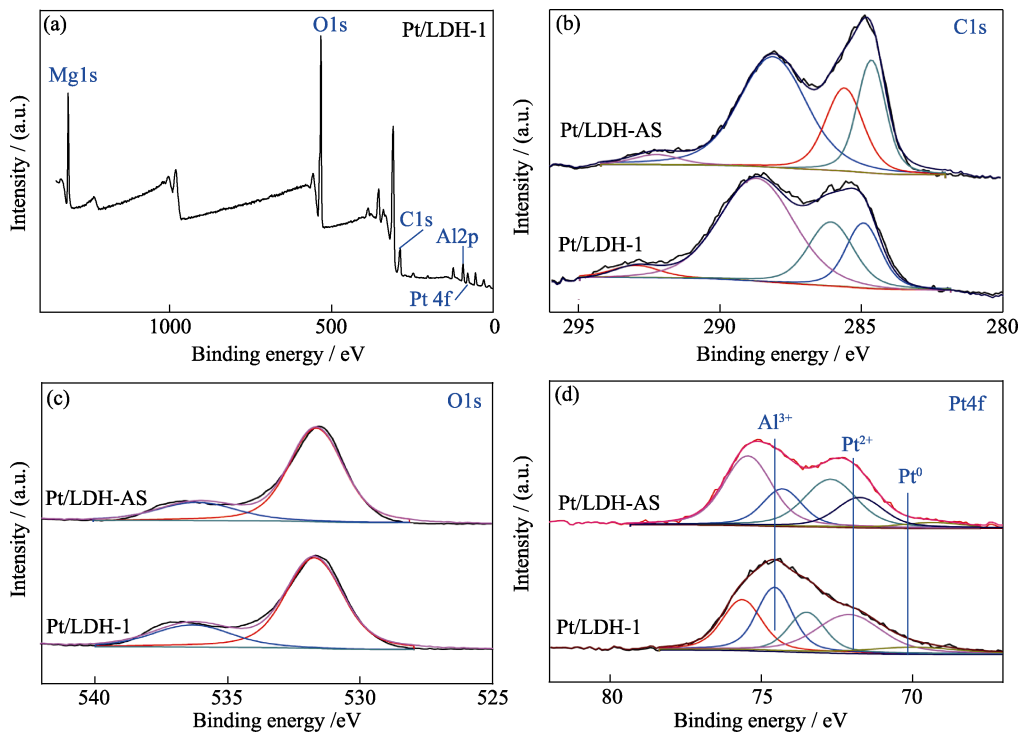


图 2 催化剂的 XPS 光谱  
Fig. 2 XPS spectra of the as-prepared catalysts  
(a) Full spectrum; (b) C1s; (c) O1s; (d) Pt4f

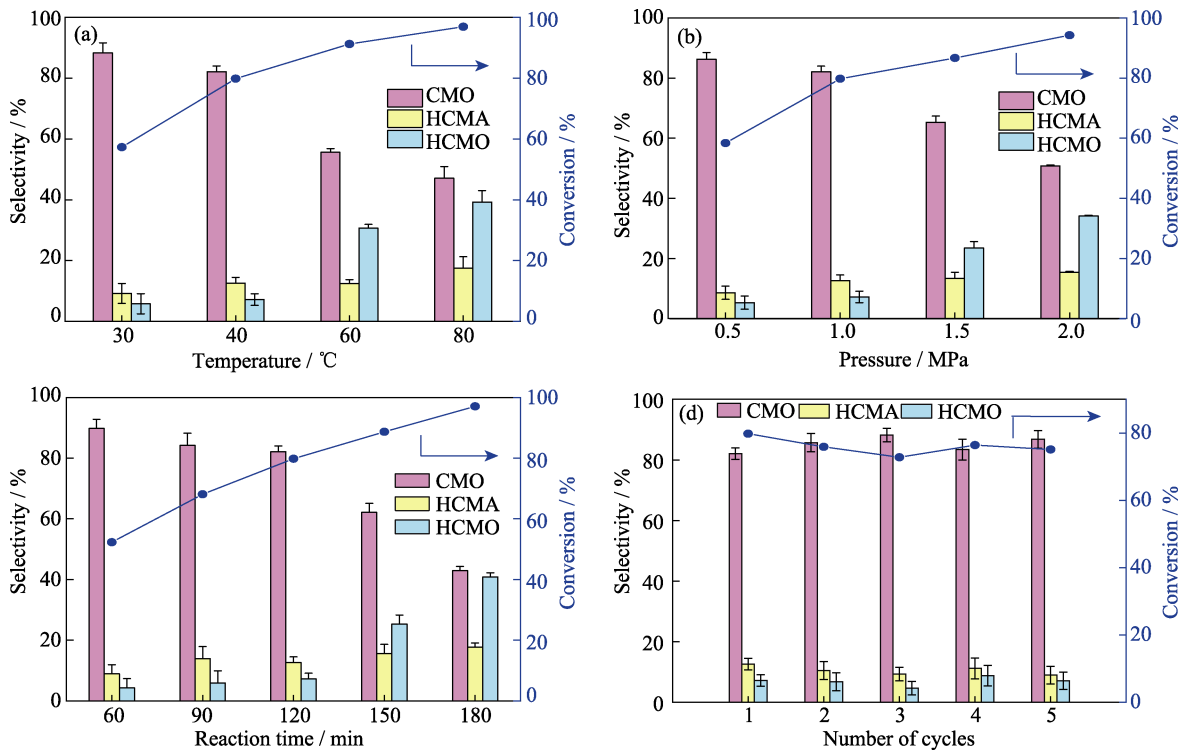


图 3 温度(a), 压力(b), 反应时间(c)和循环稳定性(d)对 Pt/LDH-1 催化剂的催化性能的影响  
Fig. 3 Effect of temperature (a), pressure (b), reaction time (c), and recycling stability (d)  
on catalytic performances of Pt/LDH-1 catalysts

Curves represent the conversion rate, while bar charts represent the selectivity

考察反应压力对 Pt/LDH-1 催化剂性能的影响, 固定反应温度为 40 °C, 反应时间为 2 h。从图 3(b)

可知, 随着氢气压力的增大, CMA 转化率不断提高, 从 58.4%升高到 94.3%, 但伴随着压力的增大, CMO

的选择性反而逐渐降低,从 86.8%降低到 50.8%。HCMO 的选择性却逐渐升高,从 5.3%升高至 34.1%。这说明压力过大会导致反应过度,不利于提高 CMO 的选择性,反应压力设定为 1.0 MPa 时较为适宜。

考察反应时间对 Pt/LDH-1 催化剂性能的影响,固定反应温度为 40 °C,反应压力为 1.0 MPa。从图 3(c)可知,随着反应时间的增加,CMA 的转化率逐渐升高。当反应时间为 60 min 时,CMA 的转化率仅为 52.3%;当反应时间延长至 180 min 时,CMA 几乎转化完全。但随着反应时间的增加,CMO 的选择性却开始降低,从 89.8%逐渐降低到 42.9%。这一结果表明,当反应时间为 120 min 时,Pt/LDH-1 催化剂具有较好的催化性能,CMA 转化率和 CMO 选择性分别为 79.8%和 82.1%。

## 2.4 催化循环性能

对片层结构的 Pt/LDH-1 样品进一步进行了循环稳定性测试,如图 3(d)所示。当反应温度为 40 °C,反应压力为 1.0 MPa,反应时间为 120 min 时,Pt/LDH-1 催化剂经过 5 次循环使用,仍具有较好的催化活性和选择性,CMA 的转化率始终保持在 75%以上,而 CMO 的选择性基本保持不变,维持在 85%附近。这可能是因为片层 LDH 载体与 Pt 之间存在着强相互作用,可以稳定高分散的纳米 Pt 粒子。结合 CO<sub>2</sub>-TPD 和 XPS 的测试结果可知,纳米片层 LDH 载体中存在丰富的碱性位点和表面羟基,有利于提高催化加氢活性和稳定性,因而使 Pt/LDH-1 催化剂具有较好的稳定性。

对循环使用后的 Pt/LDH-1 催化剂进行 TEM 分析,结果如图 S3(a)和(b)所示。使用后的 Pt/LDH-1 催化剂形貌和结构没有变化,仍为纳米片层结构,尺寸约为 40 nm。从图中还可以看出,Pt 纳米粒子的平均尺寸约为(2.7±0.3) nm,集中分布在 2~5 nm,并未出现明显团聚,仍具有较好的分散性。这进一步说明片层 LDH 载体与 Pt 之间具有强相互作用,有利于实现小尺寸纳米 Pt 粒子的分散和稳定。

## 2.5 催化机理

基于上述结果和讨论,进一步对本研究反应机理进行探究(详见图 S4)。当加氢反应发生时,气体分子向催化剂表面扩散,催化剂中高分散的 Pt 纳米粒子与 LDH 载体上碱性位点起到协同催化的作用。其中,Pt 纳米粒子主要是负责吸附、活化、解离 H<sub>2</sub> 分子为 H 原子,当吸附发生时,H<sub>2</sub> 分子在金属 Pt 上迅速解离。同时,LDH 表面的碱性位,尤其是与 Pt 相近的碱性位点易与 C=O 中 π\* 空轨道相互作用<sup>[24]</sup>,活化态的 H 与 C=O 双键生成肉桂醇,进而增加其生成不

饱和醇的选择性。最后,产物肉桂醇从催化剂表面发生脱附、扩散,然后开始新一轮催化循环。

## 3 结论

本研究通过共沉淀法和水热法制备了不同形貌和结构的 LDH,制备出一种高分散且性能稳定的 Pt/LDH 催化剂,Pt 纳米粒子的平均尺寸约为(2.1±0.3) nm。

1)共沉淀法制备的片层 Pt/LDH-1 催化剂,当反应温度为 40 °C、压力为 1 MPa、反应时间为 120 min 时,表现出较优的催化性能,CMO 的选择性为 82.1%,CMA 的转化率为 79.8%,经过 5 轮循环测试,催化剂性能稳定。

2)利用片层结构 LDH 载体与活性组分 Pt 之间的强相互作用,实现了贵金属 Pt 的分散和稳定,同时 LDH 载体中存在丰富的碱性位点和表面羟基,有利于提高选择加氢活性和稳定性。这一合成策略也可用来制备其他贵金属催化剂,并应用在其他催化领域中。

## 补充材料

与本文相关补充材料请登陆 <https://doi.org/10.15541/jim20210100> 查阅。

## 参考文献:

- [1] XU Z, DUONG-VIET C, LIU Y, *et al.* Macroscopic graphite felt containing palladium catalyst for liquid-phase hydrogenation of cinnamaldehyde. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, **244**: 128–139.
- [2] CAO Z, BU J, ZHONG Z, *et al.* Selective hydrogenation of cinnamaldehyde to cinnamyl alcohol over BN supported Pt catalysts at room temperature. *Applied Catalysis A: General*, 2019, **578**: 105–115.
- [3] TAYLOR M J, DURNDILL L J, ISAACS M A, *et al.* Highly selective hydrogenation of furfural over supported Pt nanoparticles under mild conditions. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, **180**: 580–585.
- [4] XIN H, XUE Y, ZHANG W, *et al.* Co<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4+δ</sub> composite oxides supported Pt nanoparticles as efficient and recyclable catalysts for the liquid-phase selective hydrogenation of cinnamaldehyde. *Journal of Catalysis*, 2019, **380**: 254–266.
- [5] TAN Y, LIU X Y, ZHANG L, *et al.* ZnAl-hydroxalite-supported Au<sub>25</sub> nanoclusters as precatalysts for chemoselective hydrogenation of 3-nitrostyrene. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, **56**: 2709–2713.
- [6] REN W, DING T, YANG Y, *et al.* Identifying oxygen activation/oxidation sites for efficient soot combustion over silver catalysts interacted with nanoflower-like hydroxalite-derived CoAlO metal oxides. *ACS Catalysis*, 2019, **9(9)**: 8772–8784.
- [7] YANG Y, RAO D, CHEN Y, *et al.* Selective hydrogenation of cinnamaldehyde over Co-based intermetallic compounds derived

- from layered double hydroxides. *ACS Catalysis*, 2018, **8**(12): 11749–11760.
- [8] GAO X, DAI H, PENG L, *et al.* Effect of hydrotalcites interlayer water on Pt-catalyzed aqueous-phase selective hydrogenation of cinnamaldehyde. *ACS Applied Materials Interfaces*, 2020, **12**: 2516–2524.
- [9] ZHU Y, AN Z, HE J. Single-atom and small-cluster Pt induced by Sn (IV) sites confined in an LDH lattice for catalytic reforming. *Journal of Catalysis*, 2016, **341**: 44–54.
- [10] CAI T, ZHANG P, SHEN X, *et al.* Synthesis of Pt-loaded NiFe-LDH nanosheets on wood veneer for efficient gaseous formaldehyde degradation. *ACS Applied Materials Interfaces*, 2020, **12**: 37147–37154.
- [11] HAN J, MENG X, LU L, *et al.* Triboelectric nanogenerators powered electrodepositing tri-functional electrocatalysts for water splitting and rechargeable zinc-air battery: a case of Pt nanoclusters on NiFe-LDH nanosheets. *Nano Energy*, 2020, **72**: 104669.
- [12] ANBARASAN R, LEE W D, IM S S. Adsorption and intercalation of anionic surfactants onto layered double hydroxides-XRD study. *Bulletin of Materials Science*, 2005, **28**(2): 145–149.
- [13] DENG L, ZENG H X, SHI Z, *et al.* Sodium dodecyl sulfate intercalated and acrylamide anchored layered double hydroxides: a multifunctional adsorbent for highly efficient removal of Congo red. *Journal of Colloid & Interface Science*, 2018, **521**: 172–182.
- [14] ZHAO H, NAGY K L. Dodecyl sulfate-hydrotalcite nanocomposites for trapping chlorinated organic pollutants in water. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004, **274**(2): 613–624.
- [15] SIDERIS P J, NIELSEN U G, GAN Z H, *et al.* Mg/Al ordering in layered double hydroxides revealed by multinuclear NMR spectroscopy. *Science*, 2008, **321**(5885): 113–117.
- [16] WANG X, MUJTABA J, FANG F, *et al.* Constructing aligned  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanorods with internal void space anchored on reduced graphene oxide nanosheets for excellent lithium storage. *RSC Advances*, 2015, **5**(111): 91574–91580.
- [17] DONG Y L, ZHANG X F, CHENG X L, *et al.* Highly selective NO sensor at room temperature based on nanocomposites of hierarchical nanosphere-like  $\alpha$ -FeO and reduced graphene oxide. *RSC Advances*, 2014, **4**(101): 57493–57500.
- [18] TANG W, DENG Y, LI W, *et al.* Importance of porous structure and synergistic effect on the catalytic oxidation activities over hierarchical Mn-Ni composite oxides. *Catalysis Science & Technology*, 2016, **6**(6): 1710–1718.
- [19] CHEN X, WANG P, FANG P, *et al.* Design strategies for SCR catalysts with improved N<sub>2</sub> selectivity: the significance of nanoconfining effects by titanate nanotubes. *Environmental Science Nano*, 2017, **4**(2): 437–447.
- [20] LIU Z T, WANG C X, LIU Z W, *et al.* Selective hydrogenation of cinnamaldehyde over Pt-supported multi-walled carbon nanotubes: Insights into the tube-size effects. *Applied Catalysis A, General*, 2008, **344**(1): 114–123.
- [21] BERA P, PRIOLKAR K R, GAYEN A, *et al.* Ionic dispersion of Pt over CeO<sub>2</sub> by the combustion method: structural investigation by XRD, TEM, XPS, and EXAFS. *Chemistry of Materials*, 2003, **15**(10): 2049–2060.
- [22] STASSI J P, ZGOLICZ P D, DE MIGUEL S R, *et al.* Formation of different promoted metallic phases in PtFe and PtSn catalysts supported on carbonaceous materials used for selective hydrogenation. *Journal of Catalysis*, 2013, **306**: 11–29.
- [23] PAN H, LI J, LU J, *et al.* Selective hydrogenation of cinnamaldehyde with PtFe<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@SBA-15 catalyst: enhancement in activity and selectivity to unsaturated alcohol by Pt-FeO<sub>x</sub> and Pt-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@SBA-15 interaction. *Journal of Catalysis*, 2017, **354**: 24–36.
- [24] ZHANG S, FAN G, LI F. Lewis-base-promoted copper-based catalyst for highly efficient hydrogenation of dimethyl 1,4-cyclohexane dicarboxylate. *Green Chemistry*, 2013, **15**(9): 2389–2393.

补充材料:

## 不同形貌 MgAl LDH 的制备及 Pt/LDH 的催化加氢性能

刘雯雯<sup>1</sup>, 苗雨欣<sup>1,2</sup>, 张轶扉<sup>1</sup>, 王心宇<sup>1</sup>, 兰玉婷<sup>1</sup>, 赵震<sup>1,2</sup>

(1. 沈阳师范大学 化学化工学院, 能源与环境催化研究所, 沈阳 110034; 2. 中国石油大学(北京) 重质油国家重点实验室, 北京 102249)

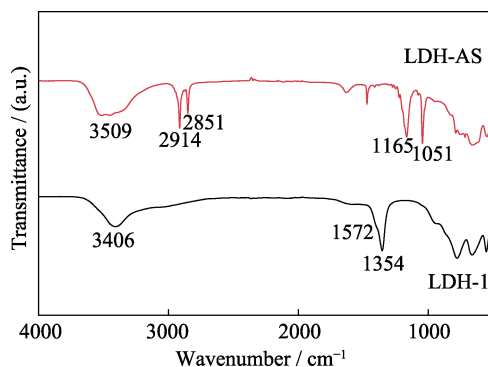


图 S1 LDH-1 和 LDH-AS 样品的红外光谱  
Fig. S1 FT-IR spectra of LDH-1 and LDH-AS samples

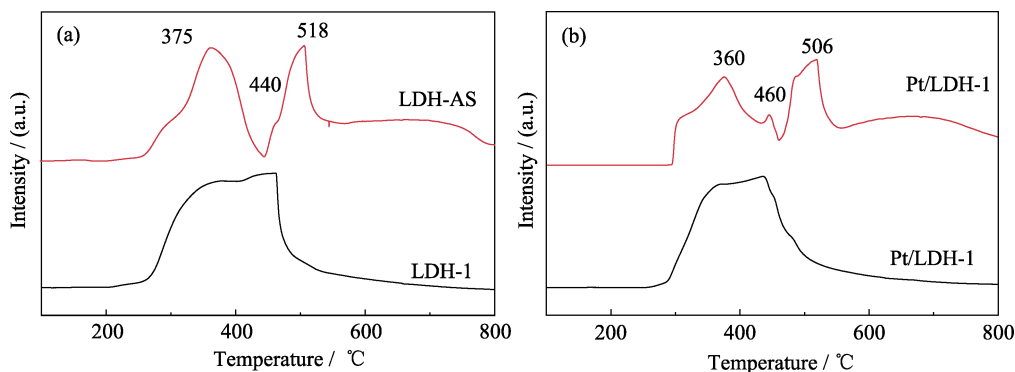


图 S2 所制备催化剂的 CO<sub>2</sub>-TPD 谱图  
Fig. S2 CO<sub>2</sub>-TPD profiles of the as-prepared catalysts  
LDH-1 and LDH-AS supports (a), Pt/LDH-1 and Pt/LDH-AS catalysts (b)

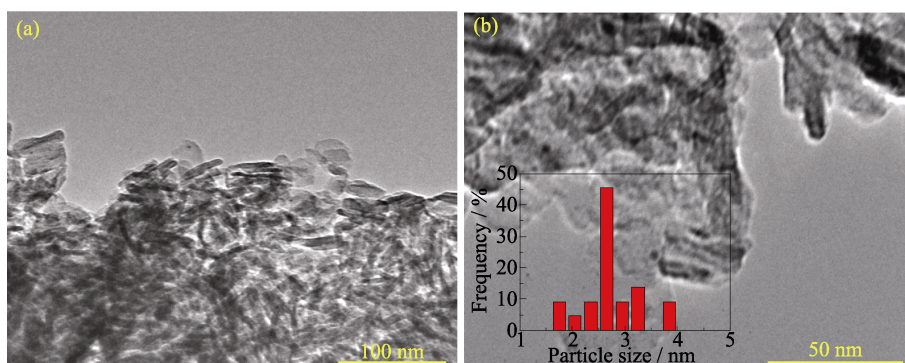


图 S3 使用后 Pt/LDH-1(a, b)催化剂的 TEM 照片  
Fig. S3 TEM images of the used Pt/LDH-1 (a, b) catalyst



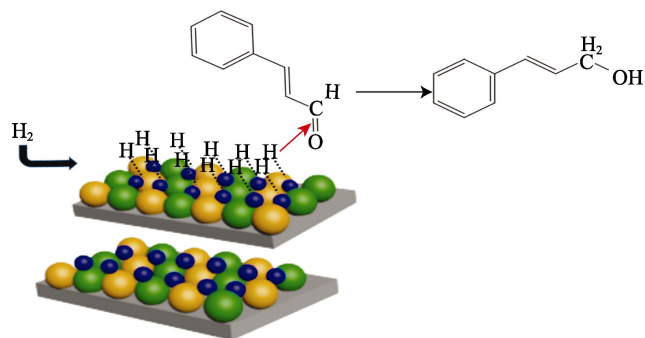


图 S4 Pt/LDH-1 催化剂选择性加氢机理

Fig. S4 Summary of the selective hydrogenation mechanism of Pt/LDH-1 catalyst

● represents  $\text{Mg}^{2+}$ , ● represents  $\text{Al}^{3+}$ , ● represents Pt