基于二维结构效应的高分散负载金属催化剂

杜逸云, 刘雅楠, 冯俊婷*, 李殿卿*, 段雪

北京化工大学化工资源有效利用国家重点实验室, 北京 100029

*通讯作者, E-mail: fengjt@mail.buct.edu.cn; lidq@mail.buct.edu.cn

收稿日期: 2017-07-06; 接受日期: 2017-08-03; 网络版发表日期: 2017-10-13

国家自然科学基金(编号: 21627813, 21576021)、国家重点基础研究发展计划(编号: 2016YFB0301601, 2017YFA0206804)及中央高校基本科研业务费专项资金(编号: JD1716)资助项目

摘要 负载型金属催化剂是煤化工、石油化工以及精细化工等领域应用最为广泛的催化剂。层状复合金属氢氧化物(LDHs)是一类具有典型层状结构的二维纳米材料, 由于其组成的可调控性以及独特的二维结构效应, 以LDHs材料作为前驱体和载体在制备活性位高分散的金属催化剂方面表现出显著的优势。本文重点综述了基于LDHs层板网阱限域效应和层间几何限域效应构筑高分散负载型金属催化剂的最新进展, 探讨了LDHs基负载型金属催化剂在重要反应中的构效关系, 并介绍了该类催化剂的工业实践情况。

关键词 水滑石(LDHs), 网阱限域效应, 几何限域效应, 高分散, 金属催化剂

1 引言

催化科学与技术是煤化工和石油化工等领域中最重要的共性关键技术之一, 对经济发展和社会进步起到了巨大的推动作用。以石油化工为例, 全世界所有石化产品的60%、所有石油化工过程的90%均与催化和催化技术有关。现代石油化工工业的发展离不开催化和催化技术, 其中高效催化剂的研制是催化领域的核心。负载型金属催化剂具有活性中心利用率高、活性金属组分用量少、利于传质以及便于连续操作等优点, 是目前应用最为广泛的一类工业催化剂。负载型金属催化剂的传统制备方法为溶液浸渍法, 然而受溶剂化效应和活性组分团簇效应的影响, 活性金属纳米颗粒分散度较低, 易造成催化活性和选择性差以及使用寿命短等问题。因此, 发展高效、可控的新型制备方法, 获得高分散负载金属催化剂具有重要的理

论研究意义和实际应用价值。

层状化合物是一类由构筑单元通过弱作用力相互连接形成的二维纳米材料^[1,2], 其独特的层状结构使该类化合物在沿基轴(通常为垂直于层板方向)扩展时, 表现出良好的化学稳定性和电荷兼容性, 并在拓扑转变过程中保持其总体结构。层状复合金属氢氧化物(layered double hydroxides, LDHs), 又称水滑石, 是一类具有复杂结构层状化合物的典型代表, 其二维层板由金属阳离子与氧原子结合形成的 MO_6 八面体通过共边和共棱形成, 层板纵向有序排列形成层状结构, 层板内原子间为共价键合, 层间为离子键或氢键等弱相互作用^[3], 化学组成式通常为 $[\text{M}_{1-x}^{2+}\text{M}_x^{3+}(\text{OH})_2]^{x+}(\text{A}^{n-})_{x/n} \cdot m\text{H}_2\text{O}$, 其中 M^{2+} 和 M^{3+} 为层板金属阳离子, A^{n-} 为层间阴离子。由于层板中二价金属离子 M^{2+} 可以在一定范围内由离子半径适宜的三价金属离子 M^{3+} 同晶取代, 受能量最低效应影响金属阳离子 M^{2+} 和 M^{3+} 在层板中彼此高度

引用格式: 杜逸云, 刘雅楠, 冯俊婷, 李殿卿, 段雪. 基于二维结构效应的高分散负载金属催化剂. 中国科学: 化学, 2017, 47: 1237–1250
Du Y, Liu Y, Feng J, Li D, Duan X. Recent advances in high-dispersed supported metal catalysts based on two-dimension structural effects. *Sci Sin Chim*, 2017, 47: 1237–1250, doi: 10.1360/N032017-00094

分散^[4,5], 因此基于LDHs的晶格定位作用可将具有催化活性的过渡金属引入层板, 制备活性组分高分散的催化剂前驱体, 再利用LDHs拓扑转变过程中的网阱限域效应获得以复合金属氧化物(mixed metal oxides, MMOs)为载体的高分散负载型金属催化剂. 所得催化剂不仅能继承LDHs前驱体的形貌, 且活性金属纳米颗粒能够保持良好的分散性和热稳定性. 然而根据LDHs层板构筑原则, 只有部分金属离子可进入层板形成结构规整的LDHs材料, 另一部分金属离子受离子半径较大或电子云的空间分布等影响而无法参与LDHs层板的形成. 鄢红等^[6]采用密度泛函理论计算了以系列金属阳离子为中心的八面体结构变形式, 即 $\angle\text{O-M-O}$ 偏离 90° 的角度, 并将金属离子分为3类, 从而为设计合成LDHs材料提供了更多的理论依据. 如图1所示, 第I类金属阳离子可以进入LDHs层板形成稳定结构; 第II类金属阳离子可相互组合或与第I类离子在一定条件下组合, 形成稳定的层板结构; 而对于第III类不能进入LDHs层板的金属, 可利用LDHs表面羟基位点或缺陷位以及拓扑转变过程中脱羟基产生的粗糙表面对活性金属的限域作用, 以制备活性组分高分散且稳定分散的负载金属催化剂.

由于LDHs主体层板带正电荷, 为了保持整体结构呈电中性, 层间需有客体阴离子 A^{n-} 进行电荷平衡, 且受静电相互作用的影响, 层间阴离子以一定方式有序排列. 因此, 基于LDHs层间几何限域效应可将具有催化活性的金属以阴离子配合物的形式引入层间区域, 再通过拓扑还原制备活性金属在MMOs表面高度分散的负载型金属催化剂. 此外, 依据LDHs结构均一且稳定的特点, 还可通过层层组装(layer-by-layer, LBL)的方法将活性金属纳米颗粒负载于LDHs层间区域, 在

图1 $[\text{M}(\text{OH})_6]^{n+}$ 结构及按八面体变形度判据划分的3类金属阳离子(网络版彩图)

增强金属和LDHs层板相互作用的同时, 有效改善纳米颗粒的稳定性. 因此, 本文重点综述了近年来基于LDHs层状材料二维结构效应构筑的高分散负载金属催化剂(图2)在多相催化领域应用的最新进展.

2 基于LDHs层板网阱限域效应的高分散金属催化剂

2.1 利用LDHs层板内限域作用制备高分散金属催化剂

2.1.1 高分散负载型单金属催化剂

基于LDHs层板金属阳离子的可调控性^[4], 将具有催化活性的过渡金属元素Ni、Co或Cu等与Mg和Al等载体元素同时引入LDHs层板, 进一步在适当的温度和还原气氛下, 将活性过渡金属离子还原为相应的金属纳米颗粒, 载体元素转变为相应的氧化物, 可获得系列氧化物负载的金属催化剂. 依据晶格能最低效应, 活性金属组分在LDHs层板中高度分散, 且LDHs前驱体在结构拓扑转变过程中产生的内限域作用可有效抑制活性金属原子的迁移和聚集, 从而实现活性金属组分的高度分散和稳定分散. 2009年, 本课题组^[7]提出, 在球形氧化铝载体表面及孔道内原位合成NiAl-LDH作为活性组分前驱体, 利用LDHs层板晶格定位及内限

图2 基于LDHs二维结构效应制备负载金属催化剂示意图(网络版彩图)

域作用, 经高温焙烧和还原获得活性位高度分散的负载型Ni/Al₂O₃催化剂, 其Ni的分散度相较于传统浸渍法所得催化剂提高至28.6%, 因此在氯苯加氢脱氯反应中表现出较高的加氢活性和稳定性. 卫敏等^[8]合成了具有花状形貌的NiAl-LDH多级结构前驱体, 经焙烧还原后得到的活性金属平均粒径为(5.0±0.9) nm的高分散负载型Ni/Al₂O₃催化剂(图3). 同时借助高分辨透射电子显微镜(HRTEM)和扩展X射线吸收精细结构(EXAFS)等表征技术, 发现LDH前驱体法制备的催化剂中活性金属Ni表面具有丰富的缺陷位, 使得该催化剂在CO₂甲烷化反应中表现出优异的催化活性, 当甲烷转化率为50%时, 其转化温度比浸渍法所得催化剂低74℃. 此外, 经LDHs前驱体拓扑转变产生的惰性Al₂O₃基质对Ni纳米颗粒(nano particles, NPs)具有锚定作用, 从而提高了Ni NPs的热稳定性, 该催化剂在252 h长周期考核实验中表现出良好的催化稳定性. 进一步将该催化剂用于辛醇脱氢反应中, 也显示了较高的催化活性(2-辛酮生成速率为78.5 mmol/(g h)^[9]. 李峰等^[10]提出在LDHs层板中引入Mg元素形成三元NiMgAl-LDH前驱体, 可进一步改善Ni NPs的分散度和稳定性, 使得该催化剂对高温生长碳纳米管表现了更好的催化性能.

LDHs前驱体经结构拓扑转变后形成的氧化物载体, 除了对活性金属颗粒具有分散和稳定作用外, 在一些特定反应体系中还能起到协同催化的作用. 张涛课题组^[11]在水合肼常温分解制氢反应中对NiAl-LDH前驱体所得Ni/Al₂O₃催化剂进行性能评价发现, Al₂O₃载体表面强碱性位点可与金属位点产生较强的协同作用, 从而使体系转化率为100%时, 选择性高达93%. 李峰等^[12]以CuMgAl-LDHs为前驱体合成了高分散Cu基催化剂, 其中Cu负载量高达40.3%, Cu NPs平均粒径仅为6 nm, 分散度为12.8%. 在1,4-环己烷二甲酸二甲酯(DMCD)气相加氢制1,4-环己烷二甲醇(CHDM)的反应中进行性能评价, 发现Mg的引入使载体表面具有较多Lewis碱性位点, 可与反应物中的羰基空轨道相互作用, 提高DMCD分子中酯基加氢能力, 连续反应200 h后, DMCD转化率仍保持100%, CHDM选择性为99.8% (图4). Hou等^[13]进一步调变Cu/Mg/Al比例, 以Cu_{0.4}/Mg_{5.6}Al₂(OH)₁₆CO₃-LDH为前驱体获得了Cu分散度高达43.2%, Cu NPs平均粒径仅为2.3 nm的Cu/MgAl-MMO催化剂. 此外, 研究发现, 在LDHs前驱体层板中引入少量Zn²⁺, 可进一步提高活性组分Cu的

图3 NiAl-LDH前驱体的扫描电子显微镜(SEM)照片(a), 高分散负载型Ni/Al₂O₃催化剂的高分辨透射电子显微镜(HRTEM)照片(b, c)以及高角环形暗场-扫描隧道电子显微镜(HAADF-STEM)照片(d)^[8] (网络版彩图)

图4 高分散Cu/MgAl-MMO催化剂表面DMCD加氢制CHDM的反应机理^[12] (网络版彩图)

分散度至49.4%, 该催化剂在甘油氢解反应中转化频率(TOF)值高达26.6 h⁻¹, 且1,2-丙二醇选择性达98.6%.

2.1.2 高分散负载型多金属催化剂

与单一活性金属组分催化剂相比, 双金属及多金属催化剂由于活性组分间存在协同效应且组成、结构和属性上具有极大的可调控性, 通常表现出与单金属不同的物理和化学性质, 从而为催化性能强化提供了更多可能. 由于不同金属的还原电势和化学性质存在差异, 多金属催化剂结构呈现多样性, 包括核壳结构、异质结构、合金结构及金属间化合物. 与核壳和异质结构相比, 合金及金属间化合物不仅具有单金属组分原有的结构特性, 新相的产生还使合金催化剂在反应中表现出了独特的性质^[14,15]. 基于LDHs层板金属元素的相互分散性, 将性质相似的金属元素同时引入LDHs层板, 可实现结构均匀且高分散的负

载型合金催化剂构筑。何静等^[16]将Co和Ga元素引入ZnAl-LDH层板,采用原位生长法在球形氧化铝表面构筑了CoZnGaAl-LDH/Al₂O₃前驱体,并采用X射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜能谱仪(SEM-EDS)和高角环形暗像(HAADF)等表征证实了LDHs的晶格定位作用有利于提高CoGa催化剂的合金化程度及分散度。活性组分Co和Ga替换了部分Zn和Al元素进入LDHs层板,从而使Co和Ga均匀分散,进而在高温气相共还原过程中促进了高分散CoGa纳米合金催化剂的形成(图5),金属分散度达12.9%。将该催化剂应用于合成气转化反应制备乙醇和高级醇,反应15 h后CO转化率为43.5%,醇选择性达59%,其中93%为C₂₊醇。良好的催化性能除归因于CoGa合金的高分散性外,还与活性组分间较强的电子效应有关,由于Co较大的电负性使Ga向Co转移电子,而富集电子的Co有利于CO的吸附解离和碳碳键的耦合。此外,还揭示了LDHs层状结构拓扑转变过程中形成的ZnO和Al₂O₃微晶结构对活性组分CoGa的网阱限域作用,因此在100 h稳定性测试中,该催化剂活性和选择性保持基本不变。李福伟等^[17]将活性组分Cu和Ni同时引入LDHs层板,发现活性组分间的相互分散作用有利于Cu进入Ni的晶格形成Ni-Cu键,从而获得了具有均匀合金结构的NiCu催化剂。此外,在NiCu合金催化剂中,电子由Ni向Cu转移且Cu对Ni具有稀释作用,抑制了副产物的生成,从而使该NiCu合金催化剂在糠醛选择性加氢和1-甲基萘水蒸气重整反应中表现出优异的活性、选择性及良好的抗积碳能力。

卫敏课题组分别以CuMgFe-LDH^[18]和CuCoAl-LDH^[19]为前驱体制备了高分散Cu-Fe和Cu-Co合金催化剂,应用于合成气制醇和硼氢分解制氢反应中,均表现出优异的催化性能。其中,Co和Cu物种间的电子相互作用,在反应过程中促进了高活性金属态Co物种的生成,且Cu与Co间较强的协同作用使该催化剂的产氢速率显著提高,最高达1000 mL/(min g),与贵金属Ru和Pt基催化剂的催化效率相当。卫敏课题组^[20]进一步基于NiMgFe-LDH前驱体制备了NiFe/MgO合金催化剂,在水合肼分解制氢反应中发现,载体的碱性位与Ni-Fe合金的协同催化作用显著增加了催化剂抗积碳性能,并且在常温下实现了水合肼的全分解,H₂生成选择性达99%以上^[21]。该催化剂在苯酚蒸气重整反应中同样表现出了良好的催化性能。近期,该课题组将Ni与第三主族元素In或Ga同时引入层板制备了NiMgIn-LDH^[22]

图5 CoGa/ZnAl-MMO/Al₂O₃催化剂中的网阱限域效应^[16](网络版彩图)

和NiMgGa-LDH^[23]催化剂前驱体,经共还原处理获得了负载型Ni-In及Ni-Ga金属间化合物催化剂。研究结果表明,LDHs拓扑转变过程中Ni元素促进了In和Ga等主族元素的还原并生成了相应的金属间化合物。两种元素间的电子相互作用使电子由主族元素转移到Ni,增加了其对C=O双键的加氢能力,而削弱了对C=C双键的加氢能力,因此上述金属间化合物催化剂在不饱和和醛酮加氢反应中均显示出了优异的活性和选择性。

综上所述,对于能够引入LDHs层板的活性金属而言,利用层板内限域作用,以LDHs为催化剂前驱体是制备高分散及稳定分散的负载型非贵金属催化剂的有效途径。通过基础和应用基础研究,化工资源有效利用国家重点实验室在段雪院士的带领下开展了LDHs层状材料的工程化和产业化研究,突破了成核/晶化隔离、非平衡晶化以及原子经济反应等20余项关键制备技术,创制了旋转液膜反应器等关键生产装置,先后建成了百吨级通用技术中试平台1套、千吨级产业化示范装置6套和万吨级产业化装置1套,实现了LDHs前驱体和催化剂的规模化制备。李峰课题组针对高分散铜基加氢催化剂,开展了其在1,4-环己烷二甲酸二甲酯加氢制1,4-环己烷二甲醇反应中的应用研究,完成了工业评价,将研究工作推进至产业化阶段。

2.2 利用LDHs层板表面限域作用制备高分散金属催化剂

2.2.1 以LDHs为载体的高分散金属催化剂

根据LDHs层板构筑原则,Pd、Pt和Au等在多相催化反应中具有良好性能的贵金属无法进入层板形成稳定LDHs结构,因此该类金属通常基于LDHs层板表面的限域作用实现高分散负载。近年来,对LDHs结构深入研究时发现,人工合成LDHs纳米片边缘通常

具有由大量金属或氧原子缺失等原因形成的高能缺陷位点, 这些位点通常在负载金属时能够成为离子吸附和金属成核中心, 因此利用LDHs表面缺陷位点对负载金属的限域作用能够实现高分散贵金属催化剂的可控合成. 张法智等^[24]利用LDHs主体层板带正电荷的特性, 采用均相沉淀沉积法在含Au的负电溶胶中制备了高分散负载型Au/MgAl-LDH催化剂, 并考察了MgAl-LDH载体不同晶面暴露的缺陷位点对金属限域作用的影响. 研究表明, Au^{3+} 优先吸附于LDHs纳米片边缘的 $\{10\bar{1}0\}$ 晶面, 且该晶面缺陷位点与金属离子较强的相互作用能够有效抑制负载过程中Au NPs的团聚, 当Au负载量低于0.66 wt%时该晶面为Au NPs的唯一负载晶面, 负载量为0.66 wt%样品的金属颗粒尺寸为 (2.5 ± 0.8) nm. 随Au负载量逐渐增大, LDHs $\{0001\}$ 晶面表面缺陷位点也成为金属离子的吸附中心, 然而该晶面表面负载的Au NPs相比于 $\{10\bar{1}0\}$ 晶面颗粒尺寸明显增大, 负载量为5.48 wt%时, $\{10\bar{1}0\}$ 晶面表面Au NPs尺寸仅为 (3.4 ± 1.4) nm, 而 $\{0001\}$ 晶面表面颗粒尺寸达 (5.8 ± 1.5) nm (图6). 基于上述缺陷位点对活性金属限域作用的差异, 系列Au/MgAl-LDH催化剂在苯乙烯环氧化反应中的催化性能明显不同, 当Au负载量从0.10 wt%逐渐增至5.48 wt%时, 催化剂的TOF值从970.2降至 26.5 h^{-1} .

本课题组^[25]以NiAl-LDH为载体构筑了Au/NiAl-LDH催化剂, 并发现在LDHs纳米片边缘缺氢位点的限域作用下Au NPs得以良好分散, 平均粒径仅为2.44 nm. 通过与Au/MgAl-LDH催化剂的对比, 发现LDHs层板中引入的 Ni^{2+} 可与Au NPs表面 Au^0 产生相互作用, 从而促进Au/NiAl-LDH催化剂表面的电子传输. 将上述催化剂在空气中焙烧预处理, 其苯甲醇氧化性能表明, Au/NiAl-LDH催化剂表面高能 Au^{3+} - Ni^{3+} 杂化位点能够促进 O_2 和苯甲醇分子的吸附和解离, 因此预处理后的Au/NiAl-LDH催化剂的TOF值提高了近3倍. 进一步以MgAl-LDH为载体制备了负载型Pt基催化剂, Pt NPs平均粒径仅为2.1 nm, 并在1-辛醇氧化反应中表现出优异的催化活性^[26]. 将上述方法拓展至双金属催化剂的制备体系中, 获得了MgAl-LDH负载的PdAu合金催化剂, 并在苯甲醇氧化反应中考察了双金属组分间及其与载体酸碱位点间协同作用对催化性能的影响规律^[27]. 与单金属Pd和Au催化剂相比, PdAu合金催化剂中电子由Pd向Au转移, Pd表面电子云密度的降低使其

图6 不同负载量的高分散负载型Au/MgAl-LDH催化剂的HRTEM照片和结构示意图^[24] (网络版彩图)

与苯甲醇分子之间的相互作用力增强, 且Au对Pd的稀释作用抑制了副产物的生成, 从而使合金催化剂能够表现出较好的活性和选择性. 此外, 还发现MgAl-LDH载体的碱性位对于苯甲醇羟基的活化起到了关键作用, 用以形成吸附态的醇化物种中间产物, 而酸性位在反应过程中可与负载的纳米金属形成了金属氢化物, 这类物质会和氧气形成水, 并使金属活性位点再生. 张慧等^[28]以MAI-LDHs (M=Mg、Ni和Co)为载体, 在封端剂谷胱甘肽的协同作用下制备了系列高分散负载型Au/MAI-LDHs催化剂, 封端剂的引入使Au NPs尺寸显著降低至约1.5 nm, 其中Au/NiAl-LDH催化剂在1-苯乙醇氧化反应中的TOF值最高, 达到 5687 h^{-1} . 该课题组^[29]进一步在球形 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 磁性材料表面原位生长NiAl-LDH获得核壳结构载体, 并以甲硫丙脯酸为封端剂负载了平均颗粒尺寸为 (1.6 ± 0.5) nm的Au NPs, 将所得 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@ \text{NiAl-LDH}@ \text{Au}$ 催化剂经焙烧预处理后在1-苯乙醇氧化反应中进行性能评价, 其TOF值高达 112498 h^{-1} . 研究表明, 在预处理过程中存在 $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Au}^0$ 的电子转移, 显著提高了Au NPs表面电子云密度, 加强了其对反应物的活化能力(图7). 此外, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@ \text{NiAl-LDH}@ \text{Au}$ 催化剂独特的超顺磁性使其在回收过程中表现出良好的分离能力.

除LDHs层板表面缺陷位点对活性金属的限域作用外, 利用LDHs中金属阳离子或碱性位点与活性金属间的相互作用也可实现活性金属的高分散. 本课题组^[30]利用NiTi-LDH层板中 Ti^{3+} 物种对活性金属的限域作用, 采用溶胶固定法制备了高分散负载型PdAg/NiTi-LDH催化剂, 其PdAg NPs的平均粒径仅为2.6 nm, 明显低于

图7 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@NiAl-LDH@Au}$ 催化剂的制备示意图(a)、SEM照片(b)、HRTEM照片(c)和醇氧化反应中表面电子转移示意图(d)^[29] (网络版彩图)

以 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 为载体的催化剂中PdAg NPs的尺寸(5.6 nm)。由于PdAg NPs的高分散性以及NiTi-LDH载体表面 Ti^{3+} 物种对 H_2 分子活化和解离的促进作用, PdAg/NiTi-LDH催化剂在乙炔选择性加氢反应中表现出优异的催化活性, 当反应温度为 80°C 时, 乙炔基本实现完全转化。此外, 金属与载体间较强的相互作用引起大量电子从 Ti^{3+} 转移至Pd物种, Pd电子云密度的提升改善了反应过程中产物乙烯的及时脱附。因此以PdAg/NiTi-LDH为催化剂的反应体系中, 乙炔转化率为90%时, 乙烯选择性高达82%。基于 Co^{2+} 与 PdCl_4^{2-} 在一定条件下可发生氧化还原反应使Pd物种被还原为 Pd^0 。宋卫国等^[31]独创性地提出以CoAl-LDH为载体, 利用层板中 Co^{2+} 对 PdCl_4^{2-} 的限域作用在无封端剂和沉淀剂的条件下获得高分散Pd/CoAl-LDH催化剂的原位制备方法(图8)。由于 Co^{2+} 离子在LDHs层板中的高分散特性, 当负载量高

图8 原位还原法高分散Pd/CoAl-LDH催化剂的SEM照片(a)、HRTEM照片(b)和反应中表面浸出及再生过程(c)^[31] (网络版彩图)

达3.30 wt%时, 所得Pd NPs尺寸仅为2 nm。该催化剂在多种Suzuki-Miyaura和Heck偶联反应中均表现出明显的活性优势。此外, CoAl-LDH载体表面大量 Co^{2+} 位点在反应中可有效捕获并固载反应体系中从催化剂表面流失的Pd物种, 使Pd NPs的负载量在6次Suzuki-Miyaura循环反应后仍保持为3.29 wt%。张法智等^[32]提出采用原位生长法制备LDHs修饰的 Al_2O_3 载体, 利用LDHs层板的网阱限域作用获得了新型高分散对苯二甲酸二甲酯(DMT)加氢制1,4-环己烷二甲酸二甲酯(DMCD)催化剂。由于Pd NPs的平均粒径从12降至4 nm, 分散度从25.1%提高至38.2%, 因此该催化剂在反应4 h时, DMT转化率从低于30%显著提高至96%以上, DMCD选择性达98.5%, 且连续反应28 h后DMCD产率仍保持在95%。该课题组^[33]进一步借助LDHs结构记忆效应, 将MgAl-LDH焙烧所得MgAl-MMO在脱除 CO_3^{2-} 的去离子水中进行结构复原, 获得层间阴离子为 OH^- 的MgAl- OH^- -LDH载体, 使LDHs的Brönst碱性位点数量从0.73增加至1.60 mmolCO_2/g , 该位点与 Pd^{2+} 间的相互作用有效限制了负载过程中活性金属尺寸增长, 从而获得Pd NPs平均粒径为4.2 nm的Pd/MgAl-LDH催化剂, 在高分散Pd NPs和Brönst碱性位点的共同作用下, 该催化剂在苯甲醇氧化反应中的TOF值提高至 964 h^{-1} 。李灿课题组^[34]利用焙烧复原法所得大比表面MMgAl-LDHs作为载体时对活性金属的分散作用,

获得了系列高分散负载型Au/MMgAl-LDHs (M=Zn、Cu、Ni、Co、Fe、Mn和Cr)催化剂, 活性金属平均颗粒尺寸仅为2.7~3.8 nm, 其中含Cr催化剂以其良好的Au-Cr间协同作用使TOF值最高, 可达930 h⁻¹.

此外, 李殿卿等^[35]发现了LDHs载体对Pd NPs具有显著的晶面诱导作用. 该课题组以六次甲基四胺同时作为形成LDHs载体的沉淀剂和Pd²⁺的还原剂, 在采用一步原位合成法制备负载型Pd/MgAl-LDH催化剂时发现, 在无模板剂作用下, Pd NPs均匀分布在LDHs载体表面, 且呈现出规整的四面体形貌, 该形貌仅暴露Pd(111)晶面. 在上述制备体系中, 进一步引入十六烷基三甲基溴化铵作为模板剂获得了同时具有(111)和(100)晶面的截角八面体形Pd NPs. 对比上述两种催化剂在乙炔选择性加氢反应中的性能, 发现四面体形Pd NPs具有更高的乙烯选择性, 从而证实了Pd(111)晶面是该反应的优势晶面. 近期, 本课题组采用定向自组装方法以MgAl-LDH为载体分别制备了一维Pd纳米线催化剂^[36]以及三维花状PdAg^[37]和PdAuAg^[38]介晶催化剂, 用于乙炔选择性加氢反应. 由于自组装主要发生在晶体表面(100)晶面, 导致体系中(111)/(100)晶面比例提高, 因此上述催化剂均表现出较高的乙烯选择性. 此外, 受晶面不匹配组装影响, 所得催化剂表面均具有大量的晶界缺陷, 该类缺陷有效促进了H₂的活化和解离并降低反应势垒, 因此上述催化剂与其相应的单分散颗粒状催化剂相比, 均表现出较高的乙炔选择性加氢活性.

2.2.2 以MMOs为载体的高分散金属催化剂

LDHs经拓扑转变所得MMOs通常能够较好地保持前驱体形貌, 并表现出更高的热稳定性以及更多的酸碱活性位点, 且拓扑转变过程中脱羟基产生的粗糙表面对活性金属也具有显著的限域作用, 因此, 以MMOs为载体也可获得系列高分散负载金属催化剂. Hensen等^[39]通过调变焙烧温度考察了MgAl-LDH向MgAl-MMO拓扑转变过程中表面酸碱活性位点种类和数量的变化, 发现随焙烧温度的提高, LDHs表面羟基逐渐脱除, 同时更多体相Al³⁺向表面迁移使Lewis酸性位点数量增大. 此外, 在相同焙烧温度下研究了前驱体组成对MgAl-MMOs表面酸碱活性位点的影响, 随Mg/Al比例的提高, 弱Brønsted碱性位点(OH⁻位点)逐渐增多, 而中强碱位点(Mg-O对)和强Lewis碱性位点

(O²⁻)逐渐减少, 使MMOs表面碱性位点总数呈下降趋势. 近期, 本课题组^[40]揭示了上述LDHs拓扑转变过程中酸碱活性位点的变化对活性金属的限域作用. 分别以MgAl-LDH、MgO和Al₂O₃为载体, 在相同条件下采用浸渍法制备了3种负载型Pd催化剂. CO脉冲结果表明, 所得Pd/MgAl-MMO、Pd/MgO和Pd/Al₂O₃催化剂中活性金属Pd的分散度分别为34.6%、5.9%和4.0%. 通过酸碱活性分析, 考察载体对活性金属在拓扑转变过程中的外限域作用发现, LDHs载体表面高分散的强Lewis碱性位点为金属前驱体溶液中Pd²⁺的吸附中心, 而热处理过程中Al³⁺或金属离子空位形成的酸性位点促进了Pd原子的再分散, 形成大量台阶、边角或缺陷等低配位的表面Pd原子, 从而有效提高了Pd的分散度(图9). 由于低配位数Pd位点具有较低的吸附焓, 产物乙烯更易于从其表面脱附, 因此在以Pd/MgAl-MMO为催化剂的乙炔选择性加氢反应体系中, 当转化率为80%时, 乙烯选择性高达88%, 分别为Pd/MgO和Pd/Al₂O₃催化剂的1.8倍和2.1倍. 此外, 受MMOs载体表面酸性位点影响, 电子从活性组分转移至载体表面, 降低了Pd外层电子云密度, 使Pd/MgAl-MMO催化剂在乙炔选择性加氢反应中的反应势垒显著降低, 因此该催化剂表现出较低的活化能(31.8 kJ/mol). Shanthi等^[41]进一步发现, Pd/MgAl-MMO催化剂载体表面碱性位点对活性金属具有锚定作用, 在反应过程中可有效防止Pd NPs的团聚, 因此Pd/MgAl-MMO催化剂在乙炔加氢^[40]、硝基苯加氢^[41,42]、丙酮加氢缩合^[43]和葡萄糖氧化^[44]等反应中均表现出良好的稳定性. Tichit等^[45]采用MgAl-MMO代替MgAl-LDH作为载体前驱体, 同样通过浸渍法获得了与上述催化剂组成结构相似的Pd/MgAl-MMO催化剂, 由于MMO表面更多的强酸碱活性位点对活性金属表现出更强的限域作用, Pd NPs平均粒径仅为2.2 nm, 使催化剂分别在2-丁炔-1,4-二醇加氢^[46]以及醛类的加氢缩合^[45]反应中均表现出良好的活性.

此外, 利用层板金属离子与负载金属离子间的相互作用也可在负载过程中实现对活性金属的有效限域, 从而获得活性组分高分散且稳定分散的负载金属催化剂. 谭天伟等^[47]以MgAl-MMO为载体, 乙醇为溶剂和还原剂, 依据MgO+PdCl₂+CH₃CH₂OH→Pd+CH₃CHO+MgCl₂+H₂O氧化还原过程, 通过一步还原制备了Pd/MgAl-MMO催化剂, 由于MgO物种在层板中的高分散特性, 有效实现了负载过程中对Pd的

限域, 所得Pd NPs平均尺寸仅为1.1 nm, 该催化剂在苯甲醇氧化反应体系中TOF值达 4807 h^{-1} . 何静等^[48]以球形 Al_2O_3 表面原位生长的 MgSnAl-LDH 为载体前驱体, 经浸渍和还原获得 $\text{Pt/MgSnAl-MMO/Al}_2\text{O}_3$ 催化剂(图10). 由于 Sn^{4+} 与Pt物种间具有较强的相互作用, 基于 Sn^{4+} 在层板中的高分散特性, 活性金属Pt以单原子和原子簇形式存在, 将该催化剂用于正庚烷重整反应中表现出优异的氢解和环化催化活性, 其TOF值达 1.5 s^{-1} , 是普通 $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的1.5倍. 李俊华等^[49]基于 CoAl-LDH 中高分散的 Co^{2+} 对 PdCl_4^{2-} 的氧化还原作用, 获得了 Pd/CoAl-LDH 催化剂前驱体, 并将该前驱体于空气中焙烧制备 Pd/CoAl-MMO 催化剂. 值得一提的是, 在Co物种作用下, 约89%的Pd物种能够保持 Pd^0 金属态, 且LDHs层板中氧化所得 Co^{3+} 可与活性金属表面的 Pd^0 产生协同效应, 使该含Co催化剂对于甲苯燃烧反应的活性明显高于不含Co物种的 Pd/MgAl-MMO 催化剂, 这两种催化剂参与的反应体系完全转化温度相差近 60°C .

除利用LDHs层板表面限域效应制备单一活性金属组分的贵金属催化剂外, 还可同时借助LDHs层板的内限域作用将非贵金属活性组分引入层板, 经拓扑转变后获得系列非贵金属替代的合金及金属间化合物催化剂. 本课题组^[50]采用改性共沉淀法制备了 $\text{PdCl}_4^{2-}/\text{CuMgAl-LDH}$ 前驱体, 系列表征结果表明, 助

图9 MgAl-MMO (a)和MgO (b)载体表面酸碱位点对Pd NPs的网阱限域作用^[40]

图10 $\text{Pt/MgSnAl-MMO/Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的制备示意图(a)和HAADF-STEM照片(b)^[48] (网络版彩图)

活性组分Cu进入LDHs层板, 取代部分Mg形成 CuMgAl-LDH , 而在静电作用影响下, PdCl_4^{2-} 均匀分散于LDH表面. 在高温共还原的过程中, Pd^{2+} 以及小部分被还原的Pd原子迁移到 Cu^{2+} 附近区域实现再分散, 还原中形成Pd-Cu金属键, 获得了高度分散且具有均匀合金结构的PdCu催化剂, PdCu合金平均粒径为1.8 nm, 金属分散度高达48.9%^[50]. 作为对比, 采用共浸渍还原法, 以 MgAl-LDH 为载体制备了双金属PdCu催化剂, 该催化剂具有明显的核壳结构而非合金结构, 表明LDHs层板限域作用对提高非贵金属替代的贵金属基双金属催化剂的分散度及合金化程度具有显著的促进作用(图11). 在乙炔选择性加氢反应中对上述催化剂进行性能评价发现, PdCu合金催化剂相较于核壳结构催化剂乙炔转化率及乙烯选择性分别提高了23%和12%, 乙炔转化率为100%时, 乙烯选择性高达82%. 进一步采用原位生长法, 在球形氧化铝载体表面及孔道内原

图11 层状前驱体法(a, c)和浸渍法(b, d)制备的Pd-Cu/MgAl-MMO催化剂的HRTEM照片及表面乙炔选择性加氢反应机理图^[50] (网络版彩图)

位合成了 $\text{PdCl}_4^{2-}/\text{GaMgAl-LDH}$ 前驱体, 还原后获得高分散负载型 $\text{PdGa}/\text{MgAl-MMO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 合金催化剂^[51]. Bell等采用类似方法分别以 MgGaAl-LDH 和 MgInAl-LDH 为前驱体制备 PtGa ^[52,53]和 PtIn ^[54]合金催化剂, 用于乙烷和丙烷的脱氢反应中. 研究表明, Ga或In对Pt原子的稀释, 增加了反应物烷烃的吸附能力, 有利于产物烯烃的脱附, 因此具有较好的催化性能.

综上所述, 基于LDHs层板表面限域作用可成功制备高分散且稳定分散的负载型贵金属基催化剂. 针对高分散Pd基催化剂, 化工资源有效利用国家重点实验室李殿卿课题组及张法智课题组, 分别开展了其在 C_2 馏分选择性加氢和对苯二甲酸二甲酯加氢制1,4-环己烷二甲酸二甲酯反应中的应用研究, 并完成了工业评价, 将研究工作推进至产业化研究阶段. 近期, 李殿卿课题组还开展了该类催化剂在蒽醌法制过氧化氢反应中的应用研究, 工业侧线考核结果表明, 其 H_2O_2 生产能力达到国际领先水平, 目前该催化剂已成功应用于10万吨级固定床过氧化氢生产装置, 并平稳运行一年以上, 实现了高分散Pd基催化剂的产业化应用.

3 基于LDHs层间几何限域效应的高分散金属催化剂

3.1 离子交换法制备高分散金属催化剂

受LDHs层板静电作用影响, 层间阴离子以一定方式有序排列, 研究表明, 结合能低的阴离子易被结合能高的阴离子交换^[55], 因此对于不能进入层板的金属元素还可基于LDHs层间的几何限域效应, 采用离子交换的方式以金属配合物阴离子形式引入LDHs层间区域, 再通过拓扑还原制备活性金属在LDHs或MMOs层板表面高度分散的负载型金属催化剂. 2002年, Choudary等^[56]基于LDHs层间的几何限域作用, 将 PdCl_4^{2-} 阴离子通过离子交换方式引入 MgAl-LDH 层间区域, 经水合肼还原实现了高分散 $\text{Pd}/\text{MgAl-LDH}$ 催化剂的制备, 其中Pd NPs平均粒径为4~6 nm, 且由于 MgAl-LDH 载体表面较强的碱性有效提高了Pd表面电子云密度, 使该催化剂在Heck、Suzuki、Sonogashira和Stille等偶联反应中均表现出良好的催化性能. 肖丰收课题组^[57]采用类似方法, 以 AuCl_4^- 为活性组分前驱体, MgAl-LDH 为载体, NaBH_4 为还原剂构筑了高分散 $\text{Au}/\text{MgAl-LDH}$ 催化剂, 其Au NPs平均粒径为1~5 nm.

将该催化剂在醇类氧化反应中进行性能评价发现, 在高分散的活性金属组分和载体表面丰富的酸碱位点共同作用下, 所得 $\text{Au}/\text{MgAl-LDH}$ 催化剂能在室温下实现多种初级醇和二级醇的完全转化, 活性显著高于 Pd/LDH 、 Au/SiO_2 、 Au/TiO_2 和 Au/MgO 等常见负载型金属催化剂. Belskaya等^[58]以离子交换法所得层间含 PtCl_6^{2-} 的 MgZnAl-LDH 为前驱体, 经焙烧和 H_2 气氛还原获得系列 $\text{Pt}/\text{Mg}(\text{Zn})\text{AlO}_x$ 催化剂, 并在丙烷脱氢反应中对催化剂构效关系进行研究, 发现随着Zn比例增大, 活性金属和载体间相互作用增强, 使Pt NPs平均尺寸显著下降至1.5 nm, 相应Pt分散度高达75%. 此外, Pt的协同作用使部分Zn的氧化物种被还原, 并与Pt形成双金属活性组分, 从而降低了催化剂对 H_2 的吸附能力并促进了丙烯的及时脱附, 因此反应过程中丙烯选择性始终保持99%以上. 李峰等^[59]采用一步合成法制备了层间含 PdCl_4^{2-} 的 MgAl-LDH , 并进一步将其置于葡萄糖溶液中通过碳化过程合成LDH-C复合材料. 值得注意的是, 该碳化过程同时实现了Pd的原位还原, 且所得Pd NPs颗粒尺寸较小, 当负载量达5.5 wt%时, 其平均粒径为7.2 nm. 研究表明, C的引入能够有效增强活性金属和载体间的相互作用, 从而使Pd/C-LDH催化剂在柠檬醛加氢反应中对柠檬醛的C=C骨架表现出良好的吸附能力, 其TOF值达 0.169 s^{-1} . 曾华淳等^[60]进一步利用金属氰化物与金属氯化物可在LDHs层间区域反应生成多金属配位聚合物 $(X[\text{M}^A(\text{CN})_n]^{2-/3-} + X[\text{M}^B\text{Cl}_4]^{2-} \rightarrow [\text{M}^A(\text{CN})_n\text{M}^B\text{Cl}_2]_x^{2X-/3X-} + 2X\text{Cl}^-)$, $\text{M}^A=\text{Fe}$ 、 Co 、 Ni 和 Pt , $\text{M}^B=\text{Pd}$ 和 Pt 的特殊现象, 制备了系列层间含多种活性金属元素的 MgAl-LDH 前驱体, 然后通过多样化的还原手段实现了系列以LDHs或MMOs为载体的高分散 FePd 、 FePt 、 CoPd 、 CoPt 、 NiPd 、 NiPt 、 PtPd 、 FePdPt 、 FeNiPt 、 FeCoPt 和 NiCoPt 合金催化剂的制备(图12), 平均颗粒尺寸均为2 nm左右, 该系列催化剂在Suzuki-Miyaura、Heck和Sonogashira等偶联反应中表现出优异的催化性能.

3.2 层层组装法制备高分散金属催化剂

除利用活性金属阴离子前驱体将活性组分引入层间外, 利用层板对层间组分的静电作用, 采用LBL法将表面带负电荷的金属颗粒与带正电的LDHs层板进行组装, 也可实现负载金属的高分散且稳定分散. 卫敏课题组^[61] ZnAl-LDH 在甲酰胺中剥离获得带正电荷的LDHs溶胶, 并以柠檬酸为还原剂制备带负电荷的

Au NPs溶胶, 在氟掺杂 SnO_2 电极表面通过LBL法可控合成了层板数为8层的超薄Au/ZnAl-LDH薄膜催化剂(图13), 用于甘油电催化氧化反应中, 并表现出良好的活性. 研究表明, 相邻Au NPs层的等离子体耦合作用有效改善了电子在催化剂体相中的传递过程, 有利于催化活性的提高. 此外, 在LDHs层板对Au NPs的固定作用下, 该催化剂在长达5 d (7次循环/天)的稳定性测试后活性仍保持为初始活性的92%.

Jung等^[62]将MgAl-LDH剥离为带正电荷的厚度仅1~2 nm的超薄纳米片作为载体, 并以柠檬酸作为封端剂制备了表面带有负电荷的Pt NPs, 利用LDHs的几何限域效应将活性金属与LDHs结合, 所得Pt/LDH催化剂表面Pt NPs分散均匀且平均颗粒尺寸较小, 仅为2~3 nm. 在对硝基苯酚加氢反应中进行性能评价发现, 该催化剂由于活性金属高分散的特点, 表现出较Pt/C、Pt/CNT或Pt/clay等常见催化剂更优异的催化活性, 其TOF值达 0.67 min^{-1} , 30 min内对于对硝基苯酚的转化率达99%. 此外, 受LDHs限域作用影响, 所得Pt/LDH催化剂表面活性金属纳米颗粒并未发生明显团聚, 使得该催化剂在第4次循环使用中对对硝基苯酚转化率仍保持为97%以上.

基于LDHs层板网阱限域效应和层间几何限域效

图12 以LDHs或MMOs为载体的高分散合金催化剂的制备过程示意图^[60] (网络版彩图)

图13 LBL法制备Au/ZnAl-LDH薄膜催化剂示意图^[61] (网络版彩图)

应均可实现高分散负载型金属催化剂的构筑, 表1汇总了本文重点介绍的LDHs基负载型催化剂的类型、活性金属的平均粒径和分散度及其对应的催化反应体系.

4 结论与展望

LDHs层状材料以其独特的二维结构特点在新型高分散金属催化剂制备方面表现出显著的优势, 受到越来越广泛的关注. 本文提出了基于LDHs网阱限域效应和几何限域效应构筑高分散负载型金属催化剂的原则和方法, 综述了近几年LDHs前驱体法合成高分散单金属及多金属催化剂的最新进展, 探讨了LDHs基负载型金属催化剂在重要反应中的构效关系, 介绍了该类催化剂的工业实践情况. 对于能进入层板的活性非贵金属元素, 充分发挥LDHs层板的晶格定位效应和结构拓扑转变过程中的内限域作用, 可制备活性金属高分散且稳定分散的负载型非贵金属及合金催化剂. 以LDHs及其焙烧产物MMOs为载体, 借助层板表面金属阳离子位点、碱性位点、缺陷位点以及脱羟基产生的粗糙表面对活性金属组分的限域作用, 可实现不能参与形成层板的活性贵金属元素的高分散负载. 此外, 基于LDHs层间几何限域效应将具有催化活性的金属以阴离子配合物的形式引入层间区域, 再通过拓扑还原可获得活性金属在MMOs表面高度分散的负载型金属催化剂, 极大地扩展了LDHs前驱体法高分散负载型金属催化剂的构筑途径.

尽管基于LDHs二维结构效应制备高分散金属催化剂的研究已取得了显著的进展, 典型的高分散金属催化剂已实现了在选择性加氢反应中的产业化应用, 但在该领域的研究工作中仍存在一些亟待解决的问题和挑战. (1) 对于LDHs前驱体在拓扑转变过程中的精细结构变化及其与催化剂活性位点数量和结构间的关系需采用更多原位手段进行表征, 以揭示LDHs基金属催化剂活性位结构特征及其调控规律, 从而为高性能LDHs基高分散金属催化剂的设计合成提供更多的理论依据. (2) 近年来, 利用LDHs层间几何限域作用构筑高分散负载金属催化剂也逐渐受到广泛关注, 为新型催化剂的设计合成提供了更多可能, 然而该类技术制备周期长, 合成成本较高并且重复使用性尚不理想, 距离实现工业化应用仍有较大差距. 因此, 仍需继续探索新方法以实现基于LDHs层间限域效应获得的

表1 LDHs基负载型催化剂的类型和活性金属的粒径及分散度

催化剂	前驱体	反应体系	活性金属平均尺寸(nm)	活性金属分散度(%)	文献
Ni/Al ₂ O ₃	NiAl-LDH/Al ₂ O ₃	氯苯加氢脱氯	3.6	28.6	[7]
Ni/Al ₂ O ₃	NiAl-LDH/Al ₂ O ₃	CO ₂ 甲烷化	5.0±0.9	—	[8]
NMA-L/A	NiMgAl-LDH/Al ₂ O ₃	高温生长碳纳米管	5.2	33.9	[10]
Ni/Al ₂ O ₃ -HT ^{a)}	NiAl-LDH/Al ₂ O ₃	水合肼常温分解制氢	4	—	[11]
Cu-3	CuMgAl-LDH	DMCD加氢制CHDM	6	12.8	[12]
Cu _{0.4} Mg _{5.6} Al ₂ O ₉	CuMgAl-LDH	甘油氢解	2.3	43.2	[13]
Cu _{0.4} Zn _{0.6} Mg _{5.0} Al ₂ O ₉	CuZnMgAl-LDH	甘油氢解	2.02	49.4	[13]
CoGa/ZnAl-LDO/ Al ₂ O ₃ ^{b)}	CoGaZnAl-LDH/ Al ₂ O ₃	合成气转化制乙醇和高级醇	8.5	12.9	[16]
CuNi/MgAlO-600	CuNiMgAl-LDH	糠醛选择性加氢/1-甲基 萘水蒸气重整	5.2	—	[17]
Ni _{0.4} Fe _{1.0} /(MgO) _{2.5}	NiMgFe-LDH	水合肼分解制氢	17	—	[20]
Ni ₂ In ₃ /13MgO	NiMgIn-LDH	不饱和醛酮加氢	4.1	—	[22]
Ni-Ga IMC	NiMgGa-LDH	不饱和醛酮加氢	7.2	—	[23]
Au/MgAl-LDH	Au/MgAl-LDH	苯乙烯环氧化	2.5±0.8	—	[24]
Au/NiAl-LDH	Au/NiAl-LDH	苯甲醇氧化	2.44	—	[25]
Pt/MgAl-LDH	Pt/MgAl-LDH	1-辛醇氧化	2.1	—	[26]
PdAu/MgAl-MMO	PdAu/MgAl-MMO	苯甲醇氧化	2.7	—	[27]
Au/NiAl-LDH	Au/NiAl-LDH	1-苯乙醇氧化	~1.5	—	[28]
γ-Fe ₂ O ₃ @NiAl-LDH@Au	γ-Fe ₂ O ₃ @NiAl-LDH@Au	1-苯乙醇氧化	1.6±0.5	—	[29]
PdAg/NiTi-LDH	PdAg/NiTi-LDH	乙炔选择性加氢	2.6	—	[30]
Pd/CoAl-LDH	Pd/CoAl-LDH	Suzuke-Miyaura和Heck 偶联反应	2	—	[31]
Pd-Mg/Al ₂ O ₃	Pd/MgAl-LDH/Al ₂ O ₃	DMT加氢制DMCD	4	38.2	[32]
Pd/LDH	Pd/MgAl-LDH	苯甲醇氧化	4.2	—	[33]
Au/Cr4-HT	Au/CrMgAl-LDH	苯甲醇氧化	2.8	—	[34]
Pd/MgAl-MMO	Pd/MgAl-LDH	乙炔选择性加氢	4.3	34.6	[40]
Pd/Mg(Al)O-nc	PdCl ₄ ²⁻ /MgAl-LDH	2-丁炔-1,4-二醇加氢	2.2	—	[45]
Pd-MgAl-MMO	PdCl ₂ /MgAl-MMO	苯甲醇氧化	1.1	—	[47]
Pt/Mg(Sn)(Al)O. /Al ₂ O ₃	Pt/MgSnAl-LDH/Al ₂ O ₃	正庚烷重整	—	27	[48]
MCo-PdCu/MgAl-cHT	PdCl ₄ ²⁻ /CuMgAl-LDH	乙炔选择性加氢	1.8±0.3	48.9	[50]
Pd-Ga(1:5)/MgO-Al ₂ O ₃	PdCl ₄ ²⁻ /GaMgAl-LDH	乙炔选择性加氢	2.4	—	[51]
LDH-Pd ⁰	PdCl ₄ ²⁻ /MgAl-LDH	Heck、Suzuki、Sonogashira 和Stille等偶联反应	4~6	—	[56]
Au/LDH	AuCl ₄ ⁻ /MgAl-LDH	初级醇和二级醇氧化	1~5	—	[57]
Pt/Mg(Zn)AlO _x	PtCl ₆ ²⁻ /MgZnAl-LDH	丙烷脱氢	1.5	75	[58]
Pd/C-LDH	PdCl ₄ ²⁻ /C ₆ H ₁₂ O ₆ -LDH	柠檬醛加氢	7.2	—	[59]
LDH/NiPd	[Ni(CN) _n PdCl ₂] _x ^{2X-/3X-} / MgAl-LDH	Suzuki-Miyaura、Heck和 Sonogashira等偶联反应	5~7	—	[60]
(LDH/AuNPs) ₈ /UTFs	Au/ZnAl-LDH/UTF	甘油电催化氧化	14	—	[61]
Pt/LDH	Pt/MgAl-LDH	对硝基苯酚加氢	2~3	—	[62]

a) HT为水滑石(hydrotalcite)缩写; b) LDO为层状双羟基复合氧化物(layered double oxide)缩写

高分散金属催化剂的规模化均匀制备,降低催化剂的制备成本,并保持其活性、选择性和稳定性。(3) 串联反应是近年来发展迅速的一类环境友好型反应,该反应的特点是两步及两步以上的反应在相同的条件下连续进行,而不需要对反应产物进行分离和纯化,极大地简化了操作步骤,减少了溶剂的使用和副产物的产生。因此,利用LDHs及其衍生物的多功能性,设计制备多活性位点协同的催化剂可实现串联反应的过程强

化,相关研究工作有望成为该领域新的研究热点。(4) 目前基于LDHs二维结构效应获得的高分散金属催化剂主要为粉体式催化剂,为了拓展该类催化剂在固定床反应中的应用,在后续研究中可将其与分子筛、球形 Al_2O_3 或 SiO_2 等成型载体复合,获得宏观结构规整、抗压碎强度高且与载体间具有较强协同作用的新型高分散LDHs基复合催化材料,从而推动基于LDHs结构效应的高分散负载金属催化剂的产业化进程。

参考文献

- Müller-Warmuth W, Schöllhorn R. *Progress in Intercalation Research*. Berlin: Springer Science & Business Media, 1994
- Schöllhorn R, Whittingham M, Jacobson A. *Intercalation Chemistry*. New York: Academic Press, 1982
- Brown G, Brindley G W. *Crystal Structures of Clay Minerals and Their X-ray Identification*. London: Mineralogical Society, 1982
- Sideris PJ, Nielsen UG, Gan Z, Grey CP. *Science*, 2008, 321: 113–117
- 安哲, 何静, 段雪. 催化学报, 2013, 34: 225–234
- Yan H, Lu J, Wei M, Ma J, Li H, He J, Evans DG, Duan X. *J Mol Struct-Theochem*, 2008, 866: 34–45
- Feng JT, Lin YJ, Evans DG, Duan X, Li DQ. *J Catal*, 2009, 266: 351–358
- He S, Li C, Chen H, Su D, Zhang B, Cao X, Wang B, Wei M, Evans DG, Duan X. *Chem Mater*, 2013, 25: 1040–1046
- Chen H, He S, Xu M, Wei M, Evans DG, Duan X. *ACS Catal*, 2017, 7: 2735–2743
- Li M, Fan G, Qin H, Li F. *Ind Eng Chem Res*, 2012, 51: 11892–11900
- He L, Huang Y, Wang A, Wang X, Chen X, Delgado JJ, Zhang T. *Angew Chem Int Ed*, 2012, 51: 6191–6194
- Zhang S, Fan G, Li F. *Green Chem*, 2013, 15: 2389–2393
- Xia S, Nie R, Lu X, Wang L, Chen P, Hou Z. *J Catal*, 2012, 296: 1–11
- López N, Vargas-Fuentes C. *Chem Commun*, 2012, 48: 1379–1391
- Ferrando R, Jellinek J, Johnston RL. *Chem Rev*, 2008, 108: 845–910
- Ning X, An Z, He J. *J Catal*, 2016, 340: 236–247
- Wu J, Gao G, Li J, Sun P, Long X, Li F. *Appl Catal B-Environ*, 2017, 203: 227–236
- Gao W, Zhao Y, Liu J, Huang Q, He S, Li C, Zhao J, Wei M. *Catal Sci Technol*, 2013, 3: 1324–1332
- Li C, Zhou J, Gao W, Zhao J, Liu J, Zhao Y, Wei M, Evans DG, Duan X. *J Mater Chem A*, 2013, 1: 5370–5376
- Gao W, Li C, Chen H, Wu M, He S, Wei M, Evans DG, Duan X. *Green Chem*, 2014, 16: 1560–1568
- Koike M, Li D, Nakagawa Y, Tomishige K. *ChemSusChem*, 2012, 5: 2312–2314
- Li C, Chen Y, Zhang S, Xu S, Zhou J, Wang F, Wei M, Evans DG, Duan X. *Chem Mater*, 2013, 25: 3888–3896
- Li C, Chen Y, Zhang S, Zhou J, Wang F, He S, Wei M, Evans DG, Duan X. *ChemCatChem*, 2014, 6: 824–831
- Zhang F, Zhao X, Feng C, Li B, Chen T, Lu W, Lei X, Xu S. *ACS Catal*, 2011, 1: 232–237
- Du YY, Jin Q, Feng JT, Zhang N, He YF, Li DQ. *Catal Sci Technol*, 2015, 5: 3216–3225
- He Y, Feng J, Brett GL, Liu Y, Miedziak PJ, Edwards JK, Knight DW, Li D, Hutchings GJ. *ChemSusChem*, 2015, 8: 3314–3322
- Feng J, Ma C, Miedziak PJ, Edwards JK, Brett GL, Li D, Du Y, Morgan DJ, Hutchings GJ. *Dalton Trans*, 2013, 42: 14498–14508
- Li L, Dou L, Zhang H. *Nanoscale*, 2014, 6: 3753–3763
- Yin S, Li J, Zhang H. *Green Chem*, 2016, 18: 5900–5914
- Liu YN, Feng JT, He YF, Sun JH, Li DQ. *Catal Sci Technol*, 2015, 5: 1231–1240
- Li P, Huang PP, Wei FF, Sun YB, Cao CY, Song WG. *J Mater Chem A*, 2014, 2: 12739–12745
- Zhang F, Chen J, Chen P, Sun Z, Xu S. *AIChE J*, 2012, 58: 1853–1861
- Chen T, Zhang F, Zhu Y. *Catal Lett*, 2013, 143: 206–218
- Liu P, Guan Y, van Santen RA, Li C, Hensen EJM. *Chem Commun*, 2011, 47: 11540–11542
- Feng JT, Ma XY, He YF, Evans DG, Li DQ. *Appl Catal A-Gen*, 2012, 413–414: 10–20
- He YF, Feng JT, Du YY, Li DQ. *ACS Catal*, 2012, 2: 1703–1710

- 37 He Y, Liu Y, Yang P, Du Y, Feng J, Cao X, Yang J, Li D. *J Catal*, 2015, 330: 61–70
- 38 Feng J, Liu Y, Yin M, He Y, Zhao J, Sun J, Li D. *J Catal*, 2016, 344: 854–864
- 39 Liu P, Derchi M, Hensen EJM. *Appl Catal A-Gen*, 2013, 467: 124–131
- 40 He Y, Fan J, Feng J, Luo C, Yang P, Li D. *J Catal*, 2015, 331: 118–127
- 41 Sangeetha P, Shanthi K, Rao KSR, Viswanathan B, Selvam P. *Appl Catal A-Gen*, 2009, 353: 160–165
- 42 Sangeetha P, Seetharamulu P, Shanthi K, Narayanan S, Rama Rao KS. *J Mol Catal A-Chem*, 2007, 273: 244–249
- 43 Nikolopoulos AA, Jang BWL, Spivey JJ. *Appl Catal A-Gen*, 2005, 296: 128–136
- 44 Tathod A, Kane T, Sanil ES, Dhepe PL. *J Mol Catal A-Chem*, 2014, 388–389: 90–99
- 45 Tichit D, Ortiz MJM, Francová D, Gérardin C, Coq B, Durand R, Prinetto F, Ghiotti G. *Appl Catal A-Gen*, 2007, 318: 170–177
- 46 Francová D, Tanchoux N, Gérardin C, Trens P, Prinetto F, Ghiotti G, Tichit D, Coq B. *Micropor Mesopor Mater*, 2007, 99: 118–125
- 47 Wu Z, Zhu Q, Shen C, Tan T. *ACS Omega*, 2016, 1: 498–506
- 48 Zhu Y, An Z, He J. *J Catal*, 2016, 341: 44–54
- 49 Zhao S, Li K, Jiang S, Li J. *Appl Catal B-Environ*, 2016, 181: 236–248
- 50 Liu Y, He Y, Zhou D, Feng J, Li D. *Catal Sci Technol*, 2016, 6: 3027–3037
- 51 He Y, Liang L, Liu Y, Feng J, Ma C, Li D. *J Catal*, 2014, 309: 166–173
- 52 Sun P, Siddiqi G, Chi M, Bell AT. *J Catal*, 2010, 274: 192–199
- 53 Siddiqi G, Sun P, Galvita V, Bell AT. *J Catal*, 2010, 274: 200–206
- 54 Sun P, Siddiqi G, Vining WC, Chi M, Bell AT. *J Catal*, 2011, 282: 165–174
- 55 Miyata S. *Clays Clay Miner*, 1983, 31: 305–311
- 56 Choudary BM, Madhi S, Chowdari NS, Kantam ML, Sreedhar B. *J Am Chem Soc*, 2002, 124: 14127–14136
- 57 Wang L, Zhang J, Meng X, Zheng D, Xiao FS. *Catal Today*, 2011, 175: 404–410
- 58 Belskaya OB, Stepanova LN, Gulyaeva TI, Erenburg SB, Trubina SV, Kvashnina K, Nizovskii AI, Kalinkin AV, Zaikovskii VI, Bukhtiyarov VI, Likholobov VA. *J Catal*, 2016, 341: 13–23
- 59 Han R, Nan C, Yang L, Fan G, Li F. *RSC Adv*, 2015, 5: 33199–33207
- 60 Li P, Liu W, Dennis JS, Zeng HC. *Adv Funct Mater*, 2016, 26: 5658–5668
- 61 Zhao J, Kong X, Shi W, Shao M, Han J, Wei M, Evans DG, Duan X. *J Mater Chem*, 2011, 21: 13926–13933
- 62 Lee JH, Kim H, Lee YS, Jung DY. *ChemCatChem*, 2014, 6: 113–118

Recent advances in high-dispersed supported metal catalysts based on two-dimension structural effects

Yiyun Du, Yanan Liu, Juntao Feng^{*}, Dianqing Li^{*}, Xue Duan

State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China

**Corresponding authors (fengjt@mail.buct.edu.cn; lidq@mail.buct.edu.cn)*

Abstract: Supported metal catalysts have been widely used in coal chemical, petrochemical and fine chemical industries. Layered double hydroxides (LDHs) are a family of typical two-dimension layered materials, which demonstrate superiorities in the field of catalysis as precursors and supports due to their component adjustments and unique two-dimension structural effects. In this review, we focused on the LDH-based supported metal catalysts with high dispersion to summarize their recent progress of synthesis based on the effects of net trap confinement from layers and geometric confinement from interspaces, as well as their structure-performance relationships in a number of important reactions. Furthermore, their recent industrial practices were also introduced.

Keywords: layered double hydroxides (LDHs), net trap confinement effect, geometric confinement effect, high dispersion, metal catalysts

doi: [10.1360/N032017-00094](https://doi.org/10.1360/N032017-00094)