评述

水滑石前体法制备金属催化材料的研究进展

李长明, 何杉*, 卫敏*, 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: vh30@163.com; weimin@mail.buct.edu.cn

收稿日期: 2015-07-06; 接受日期: 2015-07-14; 网络版发表日期: 2016-03-17

国家重点基础研究发展计划(编号: 2011CBA00504)、国家自然科学基金(编号: 21225101)和北京市自然科学基金(编号: 2132043)资助项目

摘要 金属催化剂是现代石油化工、煤化工以及精细化工等重要化工生产领域广泛使用的一类重要催化剂。水滑石(LDHs)是一类典型的阴离子黏土材料, 其独特的组成、结构可调性, 以及拓扑转变的性质使其成为一类优秀的金属催化剂前体材料。本文提出了LDHs基金属催化剂的内源和外源构筑法思想, 综述了LDHs基金属催化剂的制备方法, 探讨了LDHs基金属催化剂制备规律和催化性能, 并进一步讨论了LDHs材料在该领域面临的挑战和发展趋势。

关键词 金属催化, 水滑石(LDHs), 构筑方法

1 引言

金属催化剂作为一类重要的工业催化剂, 广泛应用于现代石油化工、煤化工以及精细化工等重要化工生产领域, 在现代化学工业中占有重要的地位^[1,2]。特别是金属纳米材料优异的加氢、脱氢、氧化、重整等催化性质, 近年来引起了研究者的极大兴趣。但是, 工业催化过程通常在高温、高压等苛刻反应条件下进行, 对金属催化剂的活性和稳定性有很高的要求。传统浸渍法制备的金属催化剂, 通常面临金属分散度低、易团聚、活性低、寿命短等问题。而且, 当前技术的发展对金属催化剂的先进性、经济性、环保性提出了更高的要求。因此, 发展绿色、高效、可控的制备方法, 获得兼具高活性、高稳定性的高效金属催化剂, 具有重要的理论研究价值和实际应用前景。

层状双金属氢氧化物(也称水滑石, LDHs), 是一

类天然存在或人工合成的材料, 其化学组成通常表示为 $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2](A^{n-})_{x/n} \cdot mH_2O$ (M^{2+} 和 M^{3+} 分别代表二价和三价金属阳离子, x 为 $M^{3+}/(M^{2+}+M^{3+})$ 的摩尔比, A^{n-} 为层间插层阴离子), 其中二价和三价阳离子在 LDHs 层板中呈现原子级有序分布^[3-5]。LDHs 层板元素具有可调性, 可引入 Fe、Co、Ni 以及少量的 Ru、Rh、Pd 等过渡金属元素, 使 LDHs 成为组成、比例可调的催化剂或催化剂前体材料。LDHs 另一个独特的性质是结构拓扑转变特性, 将其在氧化或还原气氛中高温焙烧, 层板阳离子将发生脱羟基、脱水或还原过程, 从而转变为负载型金属氧化物纳米颗粒或金属纳米颗粒, 可显著增加催化剂的分散度和稳定性^[6]。此外, LDHs 层板的碱性位点还能够与金属活性位起到协同催化的作用^[7]。因此, LDHs 材料具有组成比例可调、层板元素高分散、碱性以及结构拓扑转变特性, 有望发展成为一类优异的金属催化剂

引用格式: 李长明, 何杉, 卫敏, 段雪. 水滑石前体法制备金属催化材料的研究进展. 中国科学: 化学, 2016, 46: 333-341

Li CM, He S, Wei M, Duan X. The recent advance in the metal catalyst derived from hydrotalcites. *Sci Sin Chem*, 2016, 46: 333-341, doi: 10.1360/N032015-00092

载体或金属催化剂前体材料。本文重点综述近年来基于 LDHs 材料构筑性能强化的金属催化材料的研究进展。

2 LDHs 基金属催化剂的构筑方法

LDHs 作为一种层状化合物, 其自身可以作为金属催化剂载体; 此外, 通过将过渡金属元素引入 LDHs, 该类材料还可作为一类金属催化剂前体材料。依据 LDHs 层板结构的构筑规则, 只有满足一定条件的八面体构筑基元元素, 才能进入层板并形成 LDHs 结构^[6]。通常, Fe、Co、Ni 等活性过渡金属元素与 LDHs 材料具有非常好的兼容性, 但是 Ru、Rh、Pd、Au、Ag 等贵金属元素以及部分稀土元素不能进入或只能以很小的比例进入 LDHs 层板。为了挖掘 LDHs 基金属催化材料的独特优势, 发展绿色、高效、可控的金属催化剂制备新方法, 按活性组分引入 LDHs 材料的方式分类, 我们提出了内源法和外源法构筑 LDHs 基金属催化剂的思想。对于能够直接进入 LDHs 层板的金属元素, 采用常规的 LDHs 合成方法首先获得层状前体, 并进一步通过焙烧还原的方法制备负载型金属催化剂, 我们将其定义为内源构筑法; 对于无法直接进入 LDHs 层板的金属元素, 采用相关负载技术将其与 LDHs 材料复合, 经一步或两步还原转化为负载型金属催化剂, 我们将其定义为外源构筑法。表 1 总结了基于 LDHs 材料构筑金属催化剂的方法及其适用的催化反应。本文将从内源与外源构筑法的角度综述近年来 LDHs 基金属催化剂的研究进展, 探讨 LDHs 基金属催化剂所具有的独特优势, 并展望 LDHs 基金属催化剂的发展前景与挑战。

3 LDHs 基金属催化材料的研究进展

3.1 LDHs 基金属催化材料的内源构筑法

利用 LDHs 层板元素的相互分散性, 将过渡金属元素 Fe、Co、Ni 等引入 LDHs 层板, 与层板中 Al、Mg

等载体元素在原子水平上相互分散。进一步在氢气氛中焙烧, 经结构拓扑转变过程, Fe、Co、Ni 等活性过渡金属元素被还原为相应的金属纳米颗粒, Al、Mg 等载体元素转变为相应的载体氧化物, 最终实现由 LDHs 途径制备高分散、高稳定的负载型金属催化剂。本课题组^[8]采用原位生长法, 将 Ni 引入 LDHs 层板, 合成了 NiAl-LDHs 花状形貌多级结构前体, 经过拓扑转变还原过程, 成功制备了兼具高分散、高稳定特性的 Ni/Al₂O₃ 催化剂(图 1)。过渡金属 Ni 元素在 LDHs 前体中的原子级分散, 促使形成均匀、高分散(5.0±0.9 nm)、高密度(~2.4×10¹⁶ m⁻²)的 Ni 纳米颗粒。另外, 由 LDHs 前体拓扑转变而来的 Al₂O₃ 基质, 对 Ni 纳米颗粒具有非常强的锚定作用, 提高了 Ni 纳米颗粒的热稳定性和反应稳定性。特别地, 正电子湮灭技术、扩展 X 射线吸收精细结构(EXAFS)、高分辨透射电子显微镜(HRTEM)等表征技术表明, 该方法制备的 Ni 纳米颗粒表面具有丰富的缺陷位结构, 构成了高的活性位点, 对 CO₂ 甲烷化反应表现出了优异的低温加氢活性。进一步在 LDHs 前体中引入 Mg 元素, 形成 NiMgAl-LDHs 三元 LDHs 前体, 可进一步改善金属颗粒的分散度和稳定性。李峰等^[9]采用原位生长法在 γ-Al₂O₃ 表面合成了 NiMgAl-LDHs, 经焙烧还原得到 Ni/MgO-Al₂O₃ 催化剂, 比传统浸渍法制备的 Ni 催化剂表现出更好的分散性和稳定性。Mg 引入后形成的 MgO 和 Al₂O₃ 复合氧化物, 有效阻止了金属 Ni 颗粒的团聚, 对高温生长碳纳米管表现出优异的催化性能。Co、Cu 等其他可引入 LDHs 层板的过渡金属元素, 同样可以采用 LDHs 内源法构筑相应的单金属催化剂。李峰等^[10]以 CoAl-LDHs 为前体, 合成了负载型 Co 金属催化剂, 可用于制备碳纳米管、碳纤维以及碳球等多种碳材料。最近, Hou 等^[11]采用 CuMgAl-LDHs 为前体制备了 Cu 基金属催化剂, 对甘油无氢合成 1,2-丙二醇表现出较高的活性。这些研究实例表明, 对于能够进入 LDHs 层板的 Fe、Co、Ni、Cu 等元素, 经 LDHs 前体路径是制备高分散、高稳定的负载型单金属催化剂的有效途径。

表 1 基于 LDHs 材料构筑金属催化剂方法及应用范围

构筑方法	适用活性基元	合成方法	适用反应
LDHs 内源法	Fe、Co、Ni、Cu、Ga、In、 PdCl ₄ ²⁻ 、MoO ₄ ²⁻	沉淀法、尿素分解法、原位生长法、 离子交换法	催化加氢、重整、制氢
LDHs 外源法	Ru、Rh、Pd、Au、Ag、Pt	浸渍法、溶胶化学法、沉淀-还原法、 化学刻蚀法、剥层法	催化加氢、环氧化、电催化

图1 NiAl-LDHs/LDHs 前体法制备高分散、高稳定 Ni/Al₂O₃ 金属催化剂示意图^[8] (网络版彩图)

双金属催化剂具有可调控的几何和电子结构, 以及金属间的协同催化作用, 因而可显著提升金属催化剂的性能. 如果将两种具有催化活性的过渡金属元素同时引入 LDHs 层板, 则可以通过 LDHs 内源法构筑双金属催化剂. 而且, LDHs 前体组成的可调性, 使均匀调控双金属组成、结构成为可能. 由于双金属性质的差异, 双金属催化剂通常表现为不熔融的双金属催化剂、合金催化剂以及金属间化合物 3 种基本的结构形式. 通过将不同种类的双金属元素引入 LDHs 层板, 可分别构筑这 3 类双金属催化剂^[12]. 对于不相熔融的双金属催化剂, 本课题组^[13]采用 LDHs 内源法, 在 LDHs 层板中引入 Cu 和 Co 元素, 以不同 Cu/Co 比例的三元 (Cu_xCo_y)₂Al-LDHs 为前体, 制备了比例可调的双金属 Cu-Co 催化剂, 并研究了组成调控对催化制氢性能的影响. 硼氢分解制氢性能测试表明, Cu 与 Co 具有协同催化的效果, 二者相对比例对于催化剂活性有重要影响: Cu/Co 摩尔比为 1 时, 催化剂具有最优的催化性能. 催化硼氢产氢速率达到 1000 mL/(min g), 在 4 min 内完全分解, 与贵金属 Ru、Pt 的催化效率相当. 结构研究表明, 催化剂中 Cu 和 Co 物种的电子相互作用促进了在反应过程中生成高活性的金属态 Co 物种, 显著提高了产氢速率. 进一步通过 LDHs 前体原位生长法获得结构化的双金属 Cu-Co 催化剂, 可增加制氢活性和可循环利用性能(图 2). 类似地, 以 CuFeMg-LDHs 为前体, 通过焙烧还原的方法制备了均匀、高分散的双金属 Cu-Fe 催化剂, 对合成气催化转化制备混合醇表现出非常好的性能, CO 转化率和总醇产率分别达到 56.89% 和 0.28 g mL/(g h). X 射线光电子能谱(XPS)、程序升温还原(TPR)、扫描透射电子显微镜(STEM)等表征结果表明, 其优异的合成气转化效果可归因于 Cu-Fe 协同催化效应. 另外, 以 CuCoAl-LDHs 为前体, 通过控制焙烧还原条件, 得到了核-壳式 Cu@CuCo/Al₂O₃ 双金属复合结构催化剂, 对合成气转化制备高级醇表

图2 LDHs 内源法制备的结构化双金属 Cu-Co 催化剂及其催化硼氢分解制氢性能^[13] (网络版彩图)

现出了良好的催化性能^[14].

与不相熔融的双金属催化剂比较, 双金属合金催化剂具有更好的金属熔融性. 基于 LDHs 层板金属元素的相互分散性, 有利于形成均匀、高分散的双金属合金催化剂. 王连英等^[15]以 CoMgFe-LDHs 为前体, 经氢气还原过程制备了 CoFe/MgO 合金样品, 而且通过 LDHs 前体中 Co/Fe 的比例调节实现了 Co/Fe 合金比例的调控. 本课题组^[16]以 NiMgFe-LDHs 为前体, 制备了 NiFe/MgO 合金催化剂. HRTEM、高角环形暗场扫描透射电子显微镜(HAADF-STEM)、EXAFS 和程序升温脱附(TPD)等结构表征数据表明, Ni 和 Fe 之间具有强的电子相互作用; LDHs 前体焙烧后得到的 MgO 基质对 Ni-Fe 合金颗粒起到了非常好的分散和稳定作用. 这些结构特点, 使得该 Ni-Fe 合金催化剂对水合肼分解制氢表现出了优异的催化性能, 常温下实现了水合肼的全分解, H₂ 生成选择性达到 99% 以上, 几乎与贵金属 Rh、Pt 催化效果相当. Tomishige 等^[17]报道, 经 NiMgFe-LDHs 前体制备的 Ni-Fe 合金催化剂对苯酚蒸气重整反应表现出优异的活性. 特别地, Ni-Fe 合金的形成显著增加了催化剂抗积碳性能.

金属间化合物是由两种及以上的金属原子组成、具有特定晶体结构的一类特殊的合金, 其均匀有序的几何和电子结构, 表现出了独特的催化性质, 近年来引起了广泛关注^[18-20]. 但是, 由于一些主族元素难以还原, 纳米金属间化合物的合成通常具有很大困难. LDHs 层板元素高分散的性质为实现金属间化合物的制备提供了一条有效的途径. 本课题组^[21,22]以 Ni 基 LDHs 前体为结构基础, 采用内源法分别引入第二主族元素(In、Ga), 经 LDHs 前体拓扑转变制备不同种类(Ni-In 和 Ni-Ga)、比例可调的 Ni 基金属间化

合物. TPR 和 X 射线衍射(XRD)表明, LDHs 拓扑转变过程中 Ni 元素促进了 In、Ga 等主族元素的还原并生成相应的金属间化合物; 该金属间化合物粒子“锚定”于氧化物载体, 增强了纳米粒子的稳定性. 催化性能评价表明, 以 LDHs 为前体合成的 Ni-In、Ni-Ga 金属间化合物催化剂对不饱和醛加氢生成不饱和醇、苯乙炔加氢生成苯乙烯具有显著提升的选择性. 实验和计算研究(X 射线吸收精细结构(XAFS)和密度泛函理论(DFT))表明, Ni-In 和 Ni-Ga 金属间化合物具有特定的晶体结构和有序的原子排列, 两种元素在原子水平上相互高分散, 而且两种元素间的电子相互作用使电子由主族元素转移到 Ni. 金属间化合物这种独特的几何和电子结构削弱了 C=C 双键加氢的能力, 增加了 C=O 双键的加氢能力, 最终提高了不饱和醇或苯乙烯的生成选择性(图 3). 另外, 将少量 Pd、Pt 等贵金属元素引入 LDHs 层板, 通过 PdMgGa-LDHs、PdZnAl-LDHs、PtMgIn-LDHs 等前体, 可分别制备高分散 PdGa、PdZn、PtIn 等金属间化合物, 对醇类重整、CO₂ 加氢以及烷烃脱氢表现出良好的催化性能^[23-26]. 这些研究实例表明, LDHs 途径是制备金属间化合物催化剂的一种有效的方法. 德国著名科学家 Schlögl 等^[27]评述, LDHs 途径制备金属间化合物不需要隔绝空气, 也不需要昂贵的反应物, 有望能够成为金属间化合物催化剂工业化制备的简易方法.

LDHs 基金属催化剂内源构筑法的另一种途径是: 将含有活性金属元素的阴离子配合物插入 LDHs 层间, 利用层板电荷分散性及可调性, 实现金属元素阴离子配合物在层间的分散, 进一步经焙烧还原过程, 可以获得负载型金属颗粒. 李峰等^[28]采用离子交换法将 PdCl₄²⁻离子插层到 MgAl-LDHs 层间, 经还原得到了较高分散度的 Pd/MgO-Al₂O₃ 催化剂, 并对催化

图3 金属间化合物催化选择性加氢过程示意图^[21] (网络版彩图)

气相沉积竹状碳纳米管表现出非常好的性能. 最近, 李殿卿等^[29]还原 PdCl₄²⁻插层的 MgGaAl-LDHs 前体, 制备得到了 Pd-Ga/MgO-Al₂O₃ 负载型金属间化合物催化剂(图 4). 相对于单金属的 Pd/MgO-Al₂O₃ 催化剂, PdGa 金属间化合物的几何和电子效应显著增加了乙炔制乙烯的选择性. 采用类似方法可以将金属催化剂助剂引入 LDHs 层间, Assaf 等^[30]将 Ce 和 La 的配合物插入 NiMgAl-LDHs 层间, 还原后形成稀土元素为助剂的 Ni 基金属催化剂. 其中, Ce 促进的 Ni 基催化剂对乙醇和乙酸重整制氢表现出最高的转化率. 他们认为, Ce 的引入不仅有利于水分子的吸附, 而且能够增加催化剂的抗积碳能力. 魏飞等^[31]将 MoO₄²⁻插入 FeMgAl-LDHs 层间, 制备了高分散 (10¹⁴~10¹⁶ m⁻²)、粒径大小可控 (3~20 nm)、高稳定性的负载型 Fe 纳米催化材料. 研究表明, 除了层板的晶格限域作用外, 插层客体 MoO₄²⁻与层板的主客体相互作用也有效抑制了 Fe 在还原过程中的烧结, 进一步提高了其分散性和稳定性; 该催化剂在催化生长双螺旋单壁碳管的反应中表现出优异的催化性能.

LDHs 拓扑转变后形成的氧化物基质除了对金属纳米颗粒起到分散和稳定的作用以外, 在某些反应体系中还表现出协同催化的效果. 张涛等^[32]以 NiAl-LDHs 为前体, 制备了高负载量、高负载密度的 Ni/Al₂O₃ 金属催化剂, 该催化剂对水合肼常温分解制氢表现出了非常好的活性和选择性(转化率为 100%; 选择性为 93%). 他们认为, 该催化剂优异的催化性能主要归因于金属位点与载体强碱性位的协同催化作用. 另外, 对于以 NiMgFe-LDHs 前体制备的双金属 Ni-Fe 催化剂, H₂-TPD 研究表明, 载体 MgO 的碱性显著增强了其催化水合肼分解制氢的选择性^[16].

图4 PdCl₄²⁻插层 MgGaAl-LDHs 前体法合成 Pd-Ga/MgO-Al₂O₃ 金属间化合物示意图^[29] (网络版彩图)

最近, 李峰等^[33]研究了以 CuMgAl-LDHs 为前体合成的无铬 Cu 基金属催化剂对 1,4-环己烷二甲酸二甲酯 (DMCD) 气相加氢生成 1,4-环己烷二甲醇 (CHDM) 的催化性能. CHDM 的产率达到 99.8% 以上, 并且保持 200 h 以上的催化剂稳定性. 结构表征结果证明, 催化剂高分散 Cu⁰ 位点与 MgO 载体的路易斯碱性位点的协同催化效应对其优异的催化选择性有至关重要的作用. 其中, Cu⁰ 位点是 DMCD 加氢的主要活性位, 氢分子在金属 Cu 位点上的解离速率直接决定了加氢反应的速率. 与此同时, MgO 载体表面路易斯碱性位点(特别是与 Cu 相邻的碱性位)很容易与羰基 C=O π^* 空轨道发生相互作用, 在氧原子的亲核进攻下, 形成极化的四面体羰基中间体, 增加 DMCD 分子中酯基加氢能力和 CHDM 的生成选择性(图 5).

综上所述, 将金属元素分散于 LDHs 层板或层间, 基于 LDHs 的内源构造法, 可成功制备高分散、高稳定的负载型单金属、双金属、金属-助剂等系列金属基纳米催化剂. 相对于传统金属催化剂的制备途径与方法, LDHs 内源法的优势在于: (1) 活性金属元素在 LDHs 前体呈现原子级有序分散; (2) 通过调控 LDHs 前体的拓扑转变过程, 构筑结构、形貌可控的负载型高分散金属基纳米催化剂. 这不仅提高了金属活性位的分散度, 而且增强了金属与载体间的相互作用, 从而实现了金属纳米催化剂高分散与高稳定性的统一. 因此, 通过内源法构筑高分散、高稳定金属基纳米催化剂, 为金属基纳米催化剂的设计、制备及应用提供了一条新的思路.

3.2 LDHs 基金属催化材料的外源构筑法

对于无法进入 LDHs 层板或层间的活性金属组分, 不能有效利用内源法制备金属催化剂, 可采用 LDHs 外源构筑法制备. LDHs 及其焙烧产物复合金属氧化物(MMO)本身就是一种非常好的金属催化剂载体. 采用传统浸渍、沉淀等方法将 Au、Pd、Pt 等金属元素负载在 LDHs 或 MMOs 上, 对 C-C 偶联、选

择性加氢、氧化等反应表现出良好的催化性能^[34]. LDHs 本身作为载体的优势在于: 层板上的羟基位点、碱性位点、阳离子位点或者金属与载体相互作用能够发挥协同催化的作用. Li 等^[34]以蔗糖为还原剂, 在温和且环境友好的条件下制备了 Pt/MgAl-LDHs 催化剂; 该催化剂对肉桂醛加氢表现出很好的活性(转化频率 TOF=1757 h⁻¹)和肉桂醇生成选择性(85%). 研究表明, MgAl-LDHs 表面羟基可以通过静电作用排斥苯基而阻止 C=C 双键的吸附, 可避免使用外加碱性助剂; 同时, LDHs 表面羟基的亲水性有利于极性 C=O 官能团在催化剂表面活性位的定位和反应, 最终提升了肉桂醇的生成选择性. Hensen 等^[35]报道合成了含铬 LDHs 负载 Au 催化剂, 在无碱性添加剂的条件下, 实现了醇的高效氧化. 其中, Au/MgCr-LDHs 表现出最好的催化活性(苯甲醛的收率达到 76%, TOF 值为 1880 h⁻¹), 显著优于其他非铬 LDHs 载体催化剂. 研究结果表明, MgCr-LDHs 表面碱性位点和层板中 Cr 阳离子位点可能参与了醇的脱氢过程, 有利于醇氧化过程的进行. 最近, 张慧等^[36]进一步制备了负载于 M₃Al-LDHs (M=Mg, Ni, Co)的 Au(1.5 nm)催化剂. LDHs 提供碱性位点, 在无碱添加剂的条件下, 该催化剂对醇类氧化表现出非常高的催化活性. 研究结果还证实, LDHs 层板中 Ni²⁺、Co²⁺等阳离子位点也能够增加醇的反应活性, Au/Ni₃Al-LDHs 催化剂对 1-苯乙醇具有最好的催化活性, TOF 高达 46500 h⁻¹. 另外, 利用金属与载体的相互作用, 也能够发挥二者的协同催化作用. 本课题组^[37]利用 CoAl-LDHs 与 PdCl₄⁻间的还原反应, 制备了高分散 Pd/CoAl-LDHs 薄膜电催化剂. CoAl-LDHs 扮演了载体和还原剂的双重作用, 避免了外加有机还原试剂的使用, 确保了金属-载体界面的清洁. 该催化剂对乙醇电氧化表现出高活性和稳定性. 研究表明, Pd 颗粒通过 Pd-OH 键与载体发生相互作用, 电子由 LDHs 转移到 Pd 颗粒, 二者间的协同催化增加了乙醇电催化活性(图 6).

MMOs 作为 LDHs 的焙烧产物, 具有较大的比表面和丰富的孔结构, 也有利于金属颗粒的分散. 肖丰收等^[38,39]以 MMOs 为载体, 采用均匀沉淀-沉积的方法制备了 Au/MgAl-MMOs 催化剂. 由于 MMOs 具有更大的比表面, 增加了 Au 颗粒的分散度, 对苯硼酸有偶联具有非常好的催化活性和选择性. 另外, 利用 LDHs 及其焙烧产物 MMOs 的半导体特性, 负载型 Au/LDHs 或 Au/MMOs 还可以用于光催化反应. Carja

图5 LDHs 基 Cu 基催化剂 Cu⁰ 位点与路易斯碱性位点协同催化 DMCD 加氢生成 CHDM 的机理示意图^[33]

图 6 Pd/CoAl-LDHs 催化剂金属-载体相互作用的 DFT 研究^[37] (网络版彩图)

等^[40]制备了 Zn(Ce)Al-LDHs 及其相应的 MMOs 负载 Au 催化剂, 发现其可在 550 nm 左右可见光区域产生表面等离子体共振吸收, 增加了催化剂可见光分解水的催化性能。

以 LDHs 为载体, 还可以调节活性金属的晶面、尺寸等活性位结构。李殿卿等^[41]以 MgAl-LDHs 为催化剂载体, 采用沉淀-还原法实现了对 Pd/LDHs 催化剂活性晶面的选择性控制合成。该方法实现了 LDHs 载体生长和活性组分前体 Pd^{2+} 还原的同步进行, 通过改变 Pd^{2+} 的还原速率, 分别得到了负载于 LDHs 层板的四面体、截角八面体的 Pd 颗粒。碳二选择性加氢催化性能研究表明, 四面体形貌的 Pd 颗粒具有较高的乙烯生成选择性, 这是由于 Pd(111)晶面更有利于产物乙烯的脱附。在此基础上, 李殿卿等^[42]通过在原位生长过程中调控 Pd 纳米线的长度, 进一步实现了对 Pd/LDHs 催化剂活性组分缺陷位结构的控制。研究表明, LDHs 负载粒径为 4.5 nm 的立方八面体 Pd 颗粒不存在晶界缺陷, 但晶界缺陷的数量随着 Pd 纳米线长度的增加而显著增加。碳二加氢性能评价表明, 晶界缺陷的存在有利于提升乙炔加氢反应速率, 但不利于乙烯的生成选择性。利用 LDHs 层板晶体表面规则的二维羟基点阵结构作为组装活性金属组分的位点, 还可以控制活性金属颗粒的粒径和表面结构。张法智等^[43]采用均相沉淀-沉积法制备了高分散 Au/LDHs 催化剂(图 7), 对苯乙烯环氧化反应表现出

图 7 均匀沉淀-沉积法制备苯乙烯环氧化 Au/LDHs 催化剂^[43] (网络版彩图)

较好的催化性能。研究表明, LDHs 的晶面对 Au 粒子的尺寸及分散性有很大的影响: Au 粒子尺寸均匀, 且主要分布于 LDHs 边缘(10 $\bar{1}0$)晶面; 而位于(0001)晶面的 Au 纳米粒子尺寸则明显增加。苯乙烯环氧化性能测试表明, 负载于 LDHs (10 $\bar{1}0$)晶面的 Au 粒子 (2~3 nm) 具有最高的催化氧化活性, 1-氧化苯乙烯产物选择性高达 73.7%。

最近, O'Hare 等^[44]综述了通过 LDHs 剥层得到带正电的纳米片的各种方法。利用 LDHs 纳米片与阴离子的静电或氢键作用, 可实现 LDHs 剥层纳米片与外源引入的金属纳米颗粒的有序组装。采用层层组装 (LBL) 的方法, 本课题组^[45]将 Au 纳米颗粒与 LDHs 纳米片组装在 FTO 导电基底上, 构筑复合超薄膜 (UTFs) 电极。结构和形貌研究表明, (LDH/Au)_n UTFs 具有长程有序的堆积结构, Au 颗粒均匀、有序地锚定在 LDHs 纳米片中间。该电极对葡萄糖的检测表现出优异的电催化活性和稳定性, 最低检测限为 10.8 $\mu\text{mol/L}$, 灵敏度达到 343 $\mu\text{A L}/(\text{mmol cm}^2)$, 优于其他金纳米离子修饰电极催化剂。LDHs 剥层纳米片与金属颗粒的静电相互作用, 还有利于金属纳米颗粒的稳定与分离。Jung 等^[46]利用带负电的 Pt 纳米颗粒与带正电的 LDHs 纳米片之间的静电作用, 将 Pt 纳米颗粒自组装并锚定于 MgAl-LDHs 剥层纳米片(图 8)。LDHs 纳米片的两侧均可以锚定 Pt 纳米颗粒, 不仅促进了反应分子与催化剂表面的接触与反应, 而且有利于贵金属 Pt 纳米颗粒的稳定与分离。该催化剂对 NaBH_4 还原硝基酚为氨基酚具有很高的反应速率、转化频率以及反应稳定性, 转化率达 97% 以上。

图8 LDHs 剥离纳米片负载 Pt 纳米颗粒的合成以及催化硝基酚还原反应示意图^[46] (网络版彩图)

以 LDHs 层板上第一种金属元素为成核中心, 采用外源法引入第二种金属元素, 可以构筑双金属催化剂. 本课题组^[47]以锚定于 MMO 基质上的 Ni 纳米颗粒为成核中心, 采用化学刻蚀技术制备了核-壳式 Ni@Rh/Al₂O₃、Ni₁₅Rh-alloy/Al₂O₃ 和 Ni-Rh/Al₂O₃ 等不同结构的 Ni-Rh 复合催化剂. 与 Ni@Rh/Al₂O₃、Ni₁₅Rh-alloy/Al₂O₃ 和 Ni-Rh/Al₂O₃ 等不同结构的 Ni-Rh 复合催化剂相比, 该核-壳结构催化剂具有最高的联氨硼烷产氢活性和选择性(1 mol HB 产生 5.74±0.2 mol H₂+N₂). 结构表征表明, Ni@(RhNi-alloy) 结构具有最强的金属间相互作用, 壳层产生了丰富的结构缺陷(晶界缺陷、晶格弯曲、收缩与扩张、原子台阶等), 构成了配位不饱和的高活性金属催化位, 提升了催化产氢性能. Ni@(RhNi-alloy) 结构中, 贵金属 Rh 富集于超薄的壳层(~2 nm), Rh/Ni 比降低到 1:15, 极大地提升了贵金属的利用效率; 而且, 磁性 Ni 核增加了催化剂回收利用的便捷性. 最近, 本课题组^[48]采用两步法, 先将 Ru 浸渍在 CuMgAl-LDHs 表面, 用氢气共还原得到 Ru_xCu_y/MMOs 样品; 再采用水合复原的方法获得了 Ru_xCu_y/MgAl-LDH 催化剂, 对苯选择性加氢显示了高活性. LDHs 复原过程中, 在原有微晶表面生长了垂直交错的 LDHs 纳米片, 增加了 Ru-Cu 纳米颗粒的分散和稳定性, 防止了纳米颗粒在苯加氢反应过程中的团聚. 其中, Ru_{1.0}Cu_{0.5}/MgAl-LDHs 表现出最好的催化性能, 在 150℃、5 MPa 反应条件下, 环己烯的产率达到 45.8%. 研究表明, Cu 沉积在 Ru 纳米颗粒的表面, 减少了 Ru 纳米颗粒表面的缺陷位数量, 有利于环己烯的脱附, 从而提升了环己烯的生成选择性.

LDHs 外源构筑法, 充分利用了 LDHs 的结构特点, 将不能进入水滑石层板或层间的活性元素与

图9 LDHs 外源法合成 Ni@(RhNi-alloy)/Al₂O₃ 复合结构双金属催化剂示意图^[47] (网络版彩图)

LDHs 材料有机结合, 增强了金属活性中心间的协同催化作用, 实现了金属基纳米催化剂结构与性能的优化. 因此, LDHs 外源构筑法, 不仅极大拓宽了 LDHs 金属催化剂的种类和结构调控方法, 而且为新型金属基纳米催化剂的结构调控及性能强化提供了新的方法.

4 结论

近年来, LDHs 基金属催化材料的研究已经取得了一定的进展. 作为一类新型催化材料, 已引起更加广泛的关注, 展现出广阔的应用前景. 本文提出 LDHs 基金属催化剂的内源和外源构筑法的思想, 归纳了 LDHs 基金属催化剂的制备方法, 综述了经 LDHs 前体法构筑单金属催化剂、双金属催化剂的最新进展, 探讨了 LDHs 基金属催化剂制备特点和催化规律, 有望发展成为一种制备金属催化剂的独立方法体系. 基于 LDHs 的内源法, 对于能够进入 LDHs 层板或层间的金属元素, 充分发挥 LDHs 层板元素高分散性、组成元素可调性以及结构拓扑转变等结构优势, 制备组成可调、结构可控、高分散、高稳定金属催化剂. 基于 LDHs 的外源法, 对于无法进入 LDHs 层板或层间的活性金属元素, 以 LDHs 及其焙烧产物 MMOs 为载体材料, 不仅能够发挥载体碱性、层板阳离子、金属-载体相互作用导致的协同催化效果, 而且 LDHs 载体材料的暴露晶面、正电性、水合复原性等性质也进一步丰富了金属催化剂活性位的调控方法, 极大地扩展了经 LDHs 材料构筑金属催化剂的途径.

基于当前 LDHs 基金属催化材料先进的合成方法和优异性能, 进一步深入认识 LDHs 层状结构拓扑转化过程, 揭示 LDHs 基金属催化材料活性位结构特征及调控规律, 对于性能强化的 LDHs 基金属催化材

料的设计、制备及应用将起到重要的指导作用. 在此基础上, 依据反应特点和需要, 设计并构筑结构可控、性能可调的双金属催化剂, 特别是金属间化合物体系, 增强金属活性位间协同催化作用, 具有很好的发展前景. 进一步发挥 LDHs 基金属催化材料结构可调优势, 有望在金属催化活性位的几何/电子结构、缺陷位结构、活性位取向以及微观结构的调控等催化前

沿领域取得新的认识. 此外, 目前一些高分散负载型 LDHs 基金属加氢催化剂已经实现了产业化, 但大多数 LDHs 基金属催化剂依然处于实验室研究阶段. 如何实现 LDHs 金属催化剂规模化均匀制备, 降低催化剂制备成本, 并保持其活性、选择性以及稳定性, 实现其工业化应用, 将是今后 LDHs 基金属催化剂在应用研究领域的重点和难点.

参考文献

- Schlögl R, Abd Hamid SB. *Angew Chem Int Ed*, 2004, 43: 1628–1637
- Somorjai GA, Frei H, Park JY. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 16589–16605
- Fogg AM, Rohl AL, Parkinson GM, O'Hare D. *Chem Mater*, 1999, 11: 1194–1200
- Gursky JA, Blough SD, Luna C, Gomez C, Luevano AN, Gardner EA. *J Am Chem Soc*, 2006, 128: 8376–8377
- Williams GR, O'Hare D. *J Mater Chem*, 2006, 16: 3065–3074
- He S, An Z, Wei M, Evans DG, Duan X. *Chem Commun*, 2013, 49: 5912–5914
- 陈春霞, 徐成华, 冯良荣, 索继栓, 邱发礼. *中国科学: 化学*, 2005, 35: 220–226
- 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
- Li M, Fan G, Qin H, Li F. *Ind Eng Chem Res*, 2012, 51: 11892–11900
- Hima HI, Xiang X, Zhang L, Li F. *J Mater Chem*, 2008, 18: 1245–1252
- Xia S, Zheng L, Wang L, Chen P, Hou Z. *RSC Adv*, 2013, 3: 16569–16576
- Sankar M, Dimitratos N, Miedziak PJ, Wells PP, Kiely CJ, Hutchings GJ. *Chem Soc Rev*, 2012, 41: 8099–8139
- 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, Zhao Y, Chen H, Chen H, Li Y, He S, Zhang Y, Wei M, Evans DG, Duan X. *Green Chem*, 2015, 17: 1525–1534
- Wang L, Liu J, Zhou Y, Song Y, He J, Evans DG. *Chem Commun*, 2010, 46: 3911–3913
- 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
- Osswald J, Giedigkeit R, Jentoft RE, Armbrüster M, Girgsdies F, Kovnir K, Ressler T, Grin Y, Schlögl R. *J Catal*, 2008, 258: 210–218
- Osswald J, Kovnir K, Armbrüster M, Giedigkeit R, Jentoft RE, Wild U, Grin Y, Schlögl R. *J Catal*, 2008, 258: 219–227
- Armbrüster M, Kovnir K, Friedrich M, Teschner D, Wowsnick G, Hahne M, Gille P, Szentmiklósi L, Feuerbacher M, Heggen M, Girgsdies F, Rosenthal D, Schlögl R, Grin Y. *Nat Mater*, 2012, 11: 690–693
- 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
- Siddiqi G, Sun P, Galvita V, Bell AT. *J Catal*, 2010, 274: 200–206
- Sun P, Siddiqi G, Chi M, Bell AT. *J Catal*, 2010, 274: 192–199
- Sun P, Siddiqi G, Vining WC, Chi M, Bell AT. *J Catal*, 2011, 282: 165–174
- Ota A, Kunkes EL, Kasatkin I, Groppo E, Ferri D, Poceiro B, Navarro Yerga RM, Behrens M. *J Catal*, 2012, 293: 27–38
- Armbrüster M, Kovnir K, Behrens M, Teschner D, Grin Y, Schlögl R. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 14745–14747
- Sun T, Fan G, Li F. *Ind Eng Chem Res*, 2013, 52: 5538–5547
- He Y, Liang L, Liu Y, Feng J, Ma C, Li D. *J Catal*, 2014, 309: 166–173
- Lucrédio AF, Bellido JDA, Assaf EM. *Appl Catal A: Gen*, 2010, 388: 77–85
- Zhao MQ, Zhang Q, Zhang W, Huang JQ, Zhang Y, Su DS, Wei F. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 14739–14741
- 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
- Xiang X, He W, Xie L, Li F. *Catal Sci Technol*, 2013, 3: 2819–2827
- Liu P, Guan Y, Santen RAV, Li C, Hensen EJM. *Chem Commun*, 2011, 47: 11540–11542
- Li L, Dou L, Zhang H. *Nanoscale*, 2014, 6: 3753–3763

- 37 Zhao J, Shao M, Yan D, Zhang S, Lu Z, Li Z, Cao X, Wang B, Wei M, Evans DG, Duan X. *J Mater Chem A*, 2013, 1: 5840–5846
- 38 Wang L, Wang H, Zhang W, Zhang J, Lewis JP, Meng X, Xiao FS. *J Catal*, 2013, 298: 186–197
- 39 Wang L, Zhang W, Sheng Su D, Meng X, Xiao FS. *Chem Commun*, 2012, 48: 5476–5478
- 40 Carja G, Birsanu M, Okada K, Garcia H. *J Mater Chem A*, 2013, 1: 9092–9098
- 41 Ma XY, Chai YY, Evans DG, Li DQ, Feng JT. *J Phy Chem C*, 2011, 115: 8693–8701
- 42 He YF, Feng JT, Du YY, Li DQ. *ACS Catal*, 2012, 2: 1703–1710
- 43 Zhang F, Zhao X, Feng C, Li B, Chen T, Lu W, Lei X, Xu S. *ACS Catal*, 2011, 1: 232–237
- 44 Wang Q, O'Hare D. *Chem Rev*, 2012, 112: 4124–4155
- 45 Zhao J, Kong X, Shi W, Shao M, Han J, Wei M, Evans DG, Duan X. *J Mater Chem*, 2011, 21: 13926–13933
- 46 Lee JH, Kim H, Lee YS, Jung DY. *ChemCatChem*, 2014, 6: 113–118
- 47 Li C, Dou Y, Liu J, Chen Y, He S, Wei M, Evans DG, Duan X. *Chem Commun*, 2013, 49: 9992–9994
- 48 Liu J, Xu S, Bing W, Wang F, Li C, Wei M, Evans DG, Duan X. *ChemCatChem*, 2015, 7: 846–855

The recent advance in the metal catalyst derived from hydrotalcites

Changming Li, Shan He^{*}, Min Wei^{*}, Xue Duan

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

^{*}Corresponding authors (email: vh30@163.com; weimin@mail.buct.edu.cn)

Abstract: Metal catalyst is one of the most important industrial catalysts, which are widely used in petroleum, coal and fine chemistry fields. Layered double hydroxides (LDHs) are a class of typical anionic clay materials. The tunable composition and structure together with the especial topological transformation properties of LDHs make them to be excellent metal catalyst precursors. In this review, we put forward endogenous/exogenous construction idea to fabricate metallic catalysts based on LDHs materials, summarized their recent progress, and discussed about the materials synthesis and catalytic reaction feature. Furthermore, current challenges and future strategies are proposed from the viewpoint of material design and practical application of LDHs based metal catalysts.

Keywords: metal catalysis, layered double hydroxides (LDHs), construction method

doi: 10.1360/N032015-00092