

水滑石材料用于催化脱氢的研究进展

段正康, 张新平, 程 娜, 吴莹莹, 邱 天

(湘潭大学 化工学院, 环境友好与资源高效利用化工新技术湖南省协同创新中心, 湖南 湘潭 411105)

摘要: 催化脱氢反应广泛应用于化工生产和制氢工艺领域, 因此, 开发高效且适应苛刻反应条件的脱氢催化剂十分关键。水滑石材料 (LDHs) 由于具有特殊二维层状结构、金属阳离子的灵活可调性以及插层阴离子的易交换性等特点, 可为催化脱氢的应用开展许多智能化设计策略。首先, 介绍了 LDHs 的催化用途及其作用机制, 主要介绍了 LDHs 及其插层材料作为催化剂、催化剂载体、前驱体的研究进展; 然后, 总结了 LDHs 的制备方法; 接着, 综述了 LDHs 在催化脱氢中的应用。最后, 针对 LDHs 在催化脱氢领域存在的问题提出了未来的发展方向。

关键词: 水滑石; 脱氢反应; 结构特征; 储氢材料; 制备方法; 催化剂

中图分类号: O643.36 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2022) 01-0007-10

Recent progresses in catalytic dehydrogenation over layered double hydroxides

DUAN Zhengkang, ZHANG Xinping, CHENG Na, WU Yingying, QIU Tian

(Hunan Collaborative Innovation Center of New Chemical Technologies for Environmental Benignity and Efficient Resource Utilization, College of Chemical Engineering, Xiangtan University, Xiangtan 411105, Hunan, China)

Abstract: Catalytic dehydrogenation is widely used in chemical production and hydrogen production process, so it is very important to develop efficient dehydrogenation catalysts that adapt to harsh reaction conditions. Layered double hydroxides (LDHs) have provided extensive applications in catalytic dehydrogenation due to its special two-dimensional layered structure, flexible adjustable of metal cations and easy exchange of intercalated anions, which provides many intelligent design strategies for catalytic dehydrogenation applications. Firstly, the catalytic use and mechanism of LDHs are introduced, and the research progress of LDHs and its intercalation materials as catalysts, catalyst carriers and precursors are mainly introduced. Then, the preparation method of LDHs materials is summarized. Then, the application of LDHs in catalytic dehydrogenation is reviewed. Finally, the future development direction of LDHs in catalytic dehydrogenation field is proposed.

Key words: layered double hydroxides; dehydrogenation reaction; structure characteristics; hydrogen storage materials; preparation method; catalysts

催化脱氢反应在化工生产和制氢工艺领域有着广泛的应用^[1-3]。催化脱氢在石油化工、精细化学品以及生物质的生产等化工过程中扮演着重要的角色, 包括苯乙烯、芳香族化合物、烯烃、胺、醛、酮以及其他基础化工原料甘氨酸及亚氨基二乙酸的生产^[10-11]; 而氢气被视为一种在未来能源系统中起重要作用的高效清洁替代品, 目前, 大多数研究者

除开发制氢系统并进行传统工艺的优化外, 如蒸气重整^[4-5]、低链烷烃部分氧化^[6]和氨硼烷及其相关化合物制氢等^[7-9], 均需重点研发高性能且适应苛刻反应条件的脱氢催化剂。为了实现这一目标, 除优良的催化活性外, 具有高比表面积、高分散度、高稳定性和长寿命的催化剂也十分重要。

以插层阴离子交换性能和层内金属阳离子可协

调性而广受关注的水滑石材料 (LDHs), 是一类二维层状黏土材料, 通式为: $[M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(\text{OH})_2][A_{x/n}]^{n-} \cdot m\text{H}_2\text{O}$; 其中 M^{2+} 和 M^{3+} 分别代表二价和三价金属阳离子, $x = n(M^{3+}) : n(M^{2+} + M^{3+})$, 通常在 0.20~0.33 之间^[12], 如图 1 所示。此外, LDHs 具有层内组成比例可调、记忆效应、层内金属元素呈原子级均匀有序分散、优异扩展性能以及限域效应等特点, 这使得 LDHs 在多相催化领域中备受关注^[13-14]。在过去的几十年内, LDHs 被不断地调整, 以生产满足催化脱氢领域实际应用中所需的特定要求的材料。本文综述了 LDHs 在催化脱氢中的实际应用, 重点介绍了 LDHs 的催化用途、作用机制、制备方法以及在制氢工艺、直接催化脱氢和氧化催化脱氢工艺中的应用。

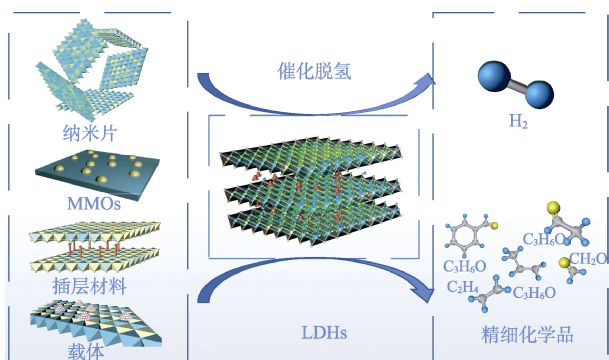


图 1 LDHs 的催化脱氢应用

Fig. 1 Application of catalytic dehydrogenation of LDHs

1 LDHs 的催化用途及其作用机制

1.1 作固体碱催化剂

凭借主体层板表面丰富的羟基, LDHs 可以直接用作多种催化反应的固体碱催化剂, 以及通过 LDHs 热分解制备拓扑规整转化的复合金属氧化物 (MMOs) 作固体碱催化剂, 该类催化剂有许多优点, 包括高比表面积、可控的组成、具有缺陷结构和丰富的 Lewis 碱性位点^[15-18]。当对 MMOs 进行水化重建, 所引入的 OH⁻可以有效地调控 Brønsted 碱性位点的数量, 产生所谓的“记忆效应”。

LDHs 作为固体碱催化剂时, 其催化性能差异主要由其碱性位点性质、数量以及强度决定, 此外, 表面结构与形貌对其催化性能也有着显著的影响。因此, 深入认识碱性位点及结构调控规律和催化作用机制是十分重要的。首先, 碱性位点的性质和强度取决于金属阳离子的种类及其物质的量比、制备方法以及层间阴离子的类型。如常见的 MgAl-LDHs, 可通过调变 Mg/Al 物质的量比来调控 MMOs 的碱性位点结构^[19-20]。其次, 通过引入过渡金属元

素改变催化剂表面晶格氧浓度或增加结构无序度, 暴露更多的低配位氧原子, 进而提供更多的碱性位点。除此之外, 如具有高比表面积催化材料会暴露更多的催化活性位点, 表面原子也很容易脱离晶格而导致缺陷的形成和晶格氧电子结构的改变, 进而影响碱性位点的活性^[21-22]。

1.2 作催化剂载体

载体的有效利用往往能够在调节和稳定活性金属纳米粒子 (如: Cu、Co、Ni、Ag) 方面发挥关键作用。LDHs 除本身可作为催化剂和催化剂前驱体外, LDHs 和其焙烧所形成的 MMOs 可作为一种催化剂载体, 利用其独特的纳米结构、主体层板金属阳离子和层间客体阴离子类型的可调性以及拓扑转变条件的可调变性制备一系列具有优异性能的催化载体。

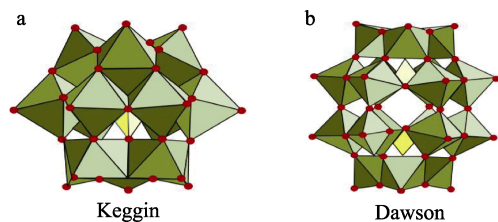
基于 LDHs 的纳米复合结构也已被用作载体。在一定的条件下, LDHs 可以通过剥离成单层纳米薄片以改善结构堆叠、捆绑和聚集等问题, 且能够最大限度地发挥出纳米片的效用。将具有不同物理和化学性质的低维纳米材料 (碳基材料、半导体和金属氧化物等) 和 LDHs 纳米片组合成具有分级结构的复合材料, 通常可以继承 LDHs 和另一组材料的全部优势, 以获得其他优异的材料特性。

此外, 这些 LDHs 纳米片具有高比表面积和大量的表面官能团, 因此许多具有催化活性的大分子可以被固定在 LDHs 纳米片上, 从而构建纳米催化剂。

1.3 LDHs 插层材料作为催化剂载体

将催化活性物种 [如多金属氧酸盐 (POMs)、生物分子和金属络合物等] 嵌入到 LDHs 层间, 能够获得一个融合 LDHs 优越结构特征和催化活性的物种。LDHs 作层间载体, 催化剂常常具有优良的活性物质分散度、稳定性。

第一, 在 LDHs 层间嵌入 POMs (经典的 Keggin 结构和 Dawson 结构^[23], 如图 2 所示) 能够建立多种分子间的相互作用, 如静电作用和氢键作用。此外, LDHs 作为层间载体将 POMs 限定的二维封闭空间中, 因此可有效改善催化稳定性和催化选择性。不过, 尽管多金属氧酸盐插层 LDHs 复合材料 (POMs-LDHs) 展现了独特的优越性, 仍存在许多亟待解决的问题。首先, 在 LDHs 前体与 POMs 间的阴离子交换反应中, 弱酸性或中性反应条件容易导致 LDHs 阳离子浸出, 且 POMs 阴离子水解所产生的沉积盐可能会堵塞 LDHs 的微孔结构, 进而导致比表面积降低; 其次, LDHs 中 M^{2+}/M^{3+} 的比例会影响层间电荷密度和 POMs-LDHs 复合材料的孔径分布^[24], 而控制合成步骤中到最终产品中 M^{2+}/M^{3+} 的比例是较为困难的。

图 2 经典的 POMs 结构类型^[23]Fig. 2 Polyoxometalates (POMs) structures in polyhedral representations^[23]

第二, 利用带相反电荷的 LDHs 与生物分子(如蛋白质、酶和氨基酸)自组装可以制备具有生物相容性的催化剂^[25-26]。其中, LDHs 作为层间载体, 因其易剥离的特性为生物分子的吸附提供了二维表面, 生物分子的嵌入为其催化利用效率提供了更多的机会^[27-28]。此外, 生物分子可进行自然降解而不损害自然环境。

第三, LDHs 作为层间载体固定催化型金属络合物可以使其在层间高度分散, 并且通过有机溶剂原位溶胀可以有效增加层间距^[29]。然而, 层和层间阴离子之间的强相互作用通常会阻碍大体积金属络合物进入层间空间, 于是 LDHs 被剥离成完全开放的纳米片。在剥离的 LDHs 中嵌入金属络合物时, LDHs 可能重构为其原始的层状结构, 导致低比表面积、低孔体积和活性物质的低可及性等问题。

1.4 作负载型催化剂前驱体

在多相催化中, 如何设计和合成具有高分散性和稳定性的多相金属催化剂是一大挑战。一方面, 由于活性前驱体在载体上分布不均匀及其弱相互作用; 另一方面, 金属纳米粒子在催化反应过程中易团聚, 从而降低活性金属物种的分散性。

通过调整金属阳离子种类和数量、活性阴离子可以设计 LDHs 的层间组成, 并且经热处理后的 LDHs 通常会生成金属纳米粒子高度分散的混合氧化物^[30-31]。这些特征赋予了 LDHs 用作金属催化剂前驱体在各种反应中的优异性能。LDHs 作前驱体制备的催化剂具有 4 个优点:

- (1) 活性金属阳离子分布均匀, 有助于热处理后形成高度分散和稳定的金属物种;
- (2) 容易可控制备单一金属、多金属型催化剂;
- (3) LDHs 前驱体煅烧过程存在强金属-载体相互作用, 可有效提高催化剂的抗烧结能力;
- (4) 拓扑转变设计金属纳米离子的粒径和形态。

综上所述, 由于 LDHs 独特的层状结构特征, 以及层内阳离子和层间客体阴离子的可调性、可剥离性、结构拓扑变换、限域效应等特征, 可用作固体碱催化剂、催化剂前驱体或载体。此外, LDHs 具有相对较弱的层间相互作用, 通过离子交换途径

来制备具有理想的物理和化学性质的主客体超分子插层材料, 这极大地扩展了现有 LDHs 的种类和应用。

2 LDHs 的制备方法

2.1 水溶液法

水溶液法即在水溶液操作条件下合成的 LDHs。主要包括: 化学共沉淀法、水热法、离子交换法、水化重建法等^[32]。

化学共沉淀法: 通常是指在 N_2 气氛和剧烈搅拌下, 将包含不同金属盐的混合溶液添加到包含客体物质的水溶液中, 该方法在 LDHs 制备过程中最常用。尿素水解-均相沉淀是在常规共沉淀法基础上进行改进, 通常使用尿素或者六亚甲基四胺等作为沉淀剂, 该法操作简便、层间阴离子和层板阳离子比例可调是该类方法的显著优势。

水热法: 通常是指在特定温度下, 将难溶性金属氧化物或金属氢氧化物置于水热反应釜内, 自加压以产生 LDHs 的过程。该方法可获取可控的晶体结构和形态, 但也易因不同金属离子不同的沉淀速率而形成杂质。此外, 操作通常需要加热, 所产生的大量废水污染物需进行处理, 增加了工业生产成本。

溶胶-凝胶法: 通常是以无机盐或金属有机配合物为反应前驱体获取分散性好、结晶度高的 LDHs 的过程。具备不同结构和性质的 LDHs 可以简单地通过改变物质组成、反应温度和时间等进行调控, 而原料昂贵和操作时间长是此方法的两大缺陷。

离子交换法: 通过调整交换介质、pH、主客体阴离子种类等参数实现不同阴离子交换过程^[33]。该方法的显著优势在于维持 LDHs 固有的二维层状结构的同时, 通过调整插层阴离子的种类与数目, 满足结构与性能的双重要求, 但这种方法在操作过程中容易引入杂质离子而产生负面作用。

水化重建法: 也称重构法, 即 LDHs 加热脱除结构水生成水滑石焙烧产物 (LDO), 当 LDO 重新吸收溶液中的阴离子和 H_2O 分子时, 呈现恢复层状结构的趋势^[34]。该方法同样适用于大分子材料插层的 LDHs 的制备, 并且能够消除与金属盐无机阴离子的竞争影响; 但重建过程无法完全消除加热操作带来的材料比表面积减小、晶相不一或不佳等问题。

电化学合成法: 是一种简单快速, 经济低耗的方法。其本质是传统的电化学氧化还原过程。选用金属硝酸盐、硫酸盐、卤盐等不同溶液, 在电极上施加一定的电压, 使 H_2O 分解产生 OH^- 与溶液中的金属离子结合, 然后在导电基底上形成 LDHs 纳米阵列或薄膜。

微波处理法: 基本的初始步骤与共沉淀法中讨

论的相同。滴定后, 所得凝胶用微波辐射处理, 然后通过倾析回收沉淀物, 洗涤、并定期干燥。微波处理不仅能够提高 LDHs 的合成效率, 还可以通过控制微波处理时间获取较小尺寸的微晶和 LDHs 层间结构。

LDHs 层状结构倾向于堆叠和聚集, 这大大限制了 LDHs 的性能和应用, 因此关于 LDHs 纳米片的基础研究也受到了关注^[35]。LDHs 纳米片的合成通常可以分为两种方法: 自上而下法和自下而上法, 如图 3 所示。

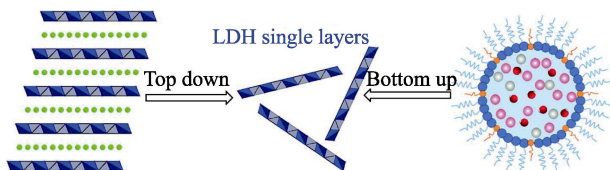


图 3 LDH 单层的自上而下和自下而上的合成路线^[35]
Fig. 3 Synthesis schemes of top down and bottom up for LDH single layers^[35]

自上而下法是利用分散剂削减主体层与层间的相互作用, 从而促进 LDHs 的剥离。常用分散剂有丁醇、甲苯、四氯化碳以及甲酰胺等。

自下而上法主要包括微乳液法、水热法、溶剂热法、共沉淀法以及机械力辅助合成法。微乳液法通过提供在纳米反应器中的限制作用制备纳米片, 常用的反相微乳液体系包括油相物质、水和表面活性剂。水热法或溶剂热法常用于制备含过渡金属的 LDHs 纳米片; 至于共沉淀过程, 与常规方法的区别在于层生长抑制剂的添加, 如十二烷基硫酸盐 (DDS)、柠檬酸钠和十六烷基三甲基溴化铵等, 其作用是为了避免纳米片堆叠。

2.2 机械化学法

机械化学法通常被用作材料科学的改性方法, 以获得高分散度、高表面能的粒子。LDHs 的机械化学合成主要包括机械水热法和直接机械化学合成法^[36]。

机械水热法分两步进行, 首先通过手动研磨或球磨获取均匀混合物, 后续水热结晶以充分活化原料。该方法与传统直接水热处理相比, 虽略显复杂, 但却具有机械化学和水热处理的双重优点, 通常在相对较低的温度下显现出较高的结晶度和较短的反应时间。

直接机械化学合成法分为单步研磨法和两步干湿研磨法。其中单步研磨包括干法研磨和湿法研磨。单步干法研磨是使用球磨或手工研磨的方式, 使用 NaOH 对金属氧化物或金属盐进行研磨; 单步湿法研磨则是将金属盐溶液加入球磨罐中, 用不锈钢球进行球磨, 常用于制备 Fe-LDHs。如图 4 所示, 在两步研磨过程中, 首先将原料研磨成无定形混合物,

然后添加所需量的结晶水, 以进行第二步研磨。

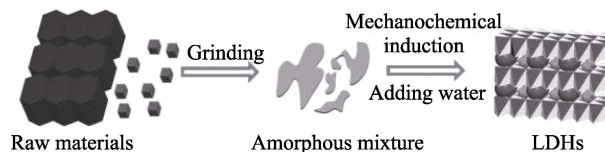


图 4 两步研磨操作示意图^[37]
Fig. 4 Illustration of two-step grinding operation^[37]

此外, 关于直接机械法合成 LDHs 纳米片的研究也有很多, 除了上述方法之外, 还采用了一步脉冲激光液体烧蚀法来制备小尺寸的纳米片^[38]。总的来说, 直接机械化学合成法操作简单, 除湿法研磨外均无需溶剂参与, 在一定程度上节约能源。

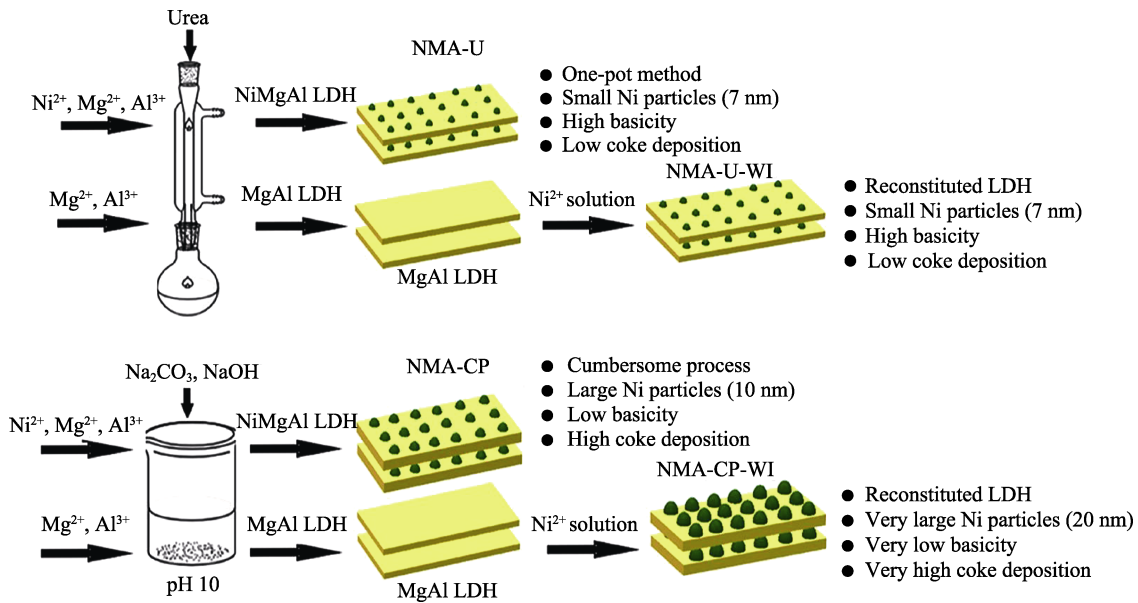
综上所述, 关于 LDHs 的合成方法已经非常完善。除传统的低成本的水溶液法外, 还有机械化学法, 这一发展使传统方法中存在的废水处理难、高能耗、操作复杂等问题得以解决。

3 LDHs 在催化脱氢中的应用

3.1 储氢材料脱氢

JAYAPRAKASH 等^[39]利用尿素水解、共沉淀和湿法浸渍等方法合成了用于甲苯蒸气重整的由 LDH 衍生的 Ni-MgO-Al₂O₃ 催化剂。尿素水解制备出的 NMA-U 催化剂展现出优于另两种方法的催化活性。XPS 结果表明, 该催化剂具有更强的金属-载体相互作用, HRTEM 结果表明, 在 MgO-Al₂O₃ 上制备了粒径为 6~7 nm 的小尺寸 Ni 纳米粒子, 并且催化剂具有较高的耐焦性和表面碱性, 如图 5 所示。

FERREIRA 等^[40]探究了不同 Al/(Ni+Mg+Al) 物质的量比对液化石油气蒸气重整所产生的影响。通过共沉淀法合成的 LDHs 衍生催化剂允许在其结构中插入大量 Ni, 形成大量裸露的金属位点, 从而增加了催化活性和稳定性。MITRAN 等^[37]研究了 MgAl-LDH 衍生的不同含钒量的 MgAlIV 催化剂, 其中, MgAlIV₃ [n(Mg):n(Al):n(V) = 3:1:0.12] 在甲苯的蒸气重整反应中达到最佳的催化活性, 在 500 °C 下, 甲苯转化率为 77.5%, H₂ 选择性为 57%。聚钒酸盐物种的插层使得 MgAl-LDH 催化剂在甲苯蒸气重整中更具活性, 且对产氢更具选择性。HE 等^[41]制备了 Cu/γ-Al@MMO, 用于 300 °C 下甲醇蒸气重整, 其转化率高达 99.98%。研究表明, 通过原位合成方法合成催化剂前驱体有利于增加催化剂的比表面积并改善铜的分散性, 同时载体与活性成分之间的强相互作用是获得高催化活性的重要原因之一。ROMERO 等^[19]采用均相尿素沉淀法制备出 Ni(II)-Mg(II)-Al(III) 催化剂用于乙醇水蒸气重整反应。



注: NMA-U 为尿素水解得到的 NiMgAl LDH; NMA-U-WI 为尿素水解得到的 MgAl LDH 浸渍 Ni²⁺后经煅烧得到的催化剂; NMA-CP 为共沉淀法合成的 NiMgAl LDH; NMA-CP-WI 为共沉淀法合成的 MgAl LDH 浸渍 Ni²⁺后经煅烧得到的催化剂

图 5 不同方法合成 Ni-MgO-Al₂O₃ 催化剂的制备过程示意图^[39]

Fig. 5 Schematic diagram of the preparation process of Ni-MgO-Al₂O₃ catalyst synthesized by different methods^[39]

Mg(II)等碱性阳离子的加入大大地减少了碳沉积。通过适当处理并控制 Mg、Ni 物质的量比为 0.33, 能够得到最佳的催化活性和碳沉积结果, 并提高 H₂ 的产率。ZHANG 等^[42]报道了基于水热法制备的 NiZrAl-LDH 前驱体热分解后得到金属高度分散的 NiAlO_x 复合氧化物催化剂用于甘油蒸气重整。结果表明, 水热处理有助于产生更多可还原的 Ni 物种, 同时获得 96.5% 的甘油转化率和 97.7% 的 H₂ 选择性。

除有机氢载体的蒸气重整制氢之外, 广泛的制氢研究和应用集中于氨硼烷(AB)及其相关化合物。H₂ 通过水解或热解方式从 AB 中释放出来; 二甲胺硼烷(DMAB)通过溶剂分解或在特殊环境条件下进行脱氢, 这是一种无毒、简便且温和地生产 H₂ 过程, 但是由于此类化合物在室温下相对稳定, 因此常需催化剂以实现 H₂ 的可控释放。

ZHAO 等^[43]采用原位还原法合成了用于 AB 脱氢的 Ru/MgAl-LDH 催化剂, 多种表征手段证明, Mg 和 Al 在 LDH 片中均匀分布, 且 Ru 纳米粒子在 LDH 表面呈高度分散。在室温下, 尿素水解法制备

的 Ru/Mg₂Al-LDH-h 展现出最佳催化性能, 能够在 8 min 内实现 H₂ 的完全释放。结果表明, Ru/Mg₂Al-LDH-h 高活性和选择性主要归因于更多的 Brønsted 酸性位点和 Ru 与 LDH 载体间的弱相互作用, 从而使得 Ru 更容易在 Mg₂Al-LDH-h 载体表面保持金属状态。QIU 等^[44]同样以 MgAl-LDH 为载体, 制备了负载型 Ru/MgAl-LDH 催化剂, 其在 AB 水解脱氢中展现高活性、低活化能和优良的可回收性。此外, 利用 LDHs 的可剥离特性, 可以获得单层纳米片。CHENG 等^[45]以 CoNiAl-LDH 为前驱体制备了一系列嵌入 Al₂O₃ 纳米片中的超细 CoNi 合金纳米粒子 (Co_xNi_{1-x}/Al₂O₃), 通过改变 LDH 前驱体中的 Ni 含量实现对催化剂尺寸、形貌以及催化性能的控制, 该催化剂在室温下可以催化 AB 脱氢, 其中以 Co_{0.67}Ni_{0.33}/Al₂O₃ 展现出 100% 的转化率和高于 99% 的选择性, 且具有良好的稳定性和耐用性。通过密度泛函理论计算可知, CoNi 合金的结构优化了纯组分的电子结构, 因此显著提高了水解脱氢活性, 如图 6 所示。

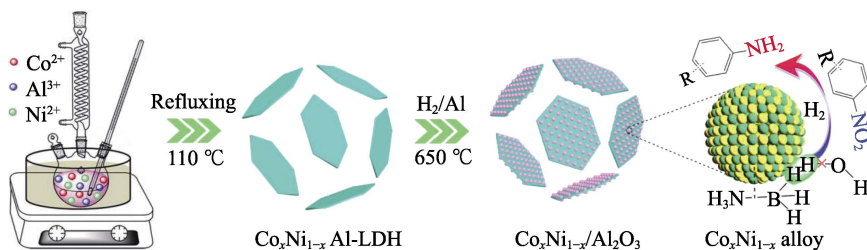
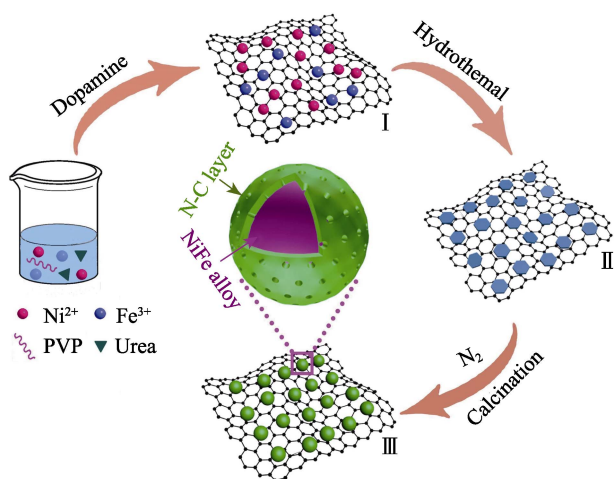


图 6 Co_xNi_{1-x}/Al₂O₃ 双功能催化剂制备路线示意图^[45]

Fig. 6 Schematic illustration of the fabrication route of Co_xNi_{1-x}/Al₂O₃ nanosheet difunctional catalysts^[45]

CUI 等^[46]利用热裂解法制备了固定在石墨烯 N 掺杂碳涂层上的 NiFe 纳米粒子 ($Ni_{2-x}Fe_x@CN-G$ NPs), 一定量的 Fe 成功地掺杂到了 Ni 晶格中, 引起了 Ni 电子结构的改变。与 Ni@CN-G 相比, 添加碳载体材料和碳涂层后的催化剂的固有活性大大提高。当 $n(Ni) : n(Fe)=1.2 : 0.8$ 时, 双金属催化剂 $Ni_{1.2}Fe_{0.8}@CN-G$ NPs 显示出最优活性。在 298 K 时, 具有从 AB 产氢的出色活性, 其优异的催化活性是由于 Ni 和 Fe 之间的协同作用, 加速了电子的产生, 如图 7 所示。



注: I 为 $(Ni^{2+}, Fe^{3+})-GO$; II 为 $Ni_{2-x}Fe_x-LDH@PDA-GO$; III 为 $Ni_{2-x}Fe_x@CN-G$; PVP 为聚乙烯吡咯烷酮; PDA-GO 为聚多巴胺-氧化石墨

图 7 $Ni_{2-x}Fe_x@CN-G$ NPs 的制备示意图^[46]
Fig. 7 Preparation diagram of $Ni_{2-x}Fe_x@CN-G$ NPs^[46]

ZHOU 等^[47]设计了高度分散在空心 NiCo-LDHs 上的 Pd 纳米粒子, 用于在室温下从 AB 高效地制氢。在 AB 的水解脱氢过程中, Pd/ α -LDH 和 Pd/ β -LDH 表现出催化活性, 活化能 (E_a) 分别为 20.56 和 37.56 kJ/mol, 展现出优于大多数 Pd 基催化剂的催化性能。催化效果的改善归因于 Pd 纳米粒子的大小和精细分布的可控性, 以及 α -LDH 中氢氧化物和嵌入阴离子的协同作用, 如图 8 所示。

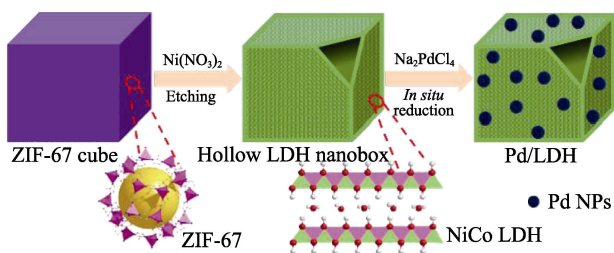


图 8 Pd/LDH 制备示意图^[47]

Fig. 8 Schematic diagram for the preparation of Pd/LDH^[47]

REN 等^[48]设计了一种新颖的脱合金策略, 可以在镍铝层状双氢氧化物 ($NiAl-LDH$) 表面上装饰

Pt-Ni 合金。研究了 Pt-Ni 合金化学刻蚀的结合和 LDH 的原位沉淀, 证明最初富镍的 Pt-Ni 八面体通过内部腐蚀转变为比表面积增大的 Pt_3Ni 纳米框架。此外, 由于修饰的 LDH 的基本活性位以及 Pt_3Ni 的金属位, 所得的 Pt-Ni 纳米骨架/ $NiAl-LDH$ 复合材料在苜胺的脱氢中表现出优异的催化活性和选择性。

综上所述, 已有大量研究通过充分利用 LDHs 的结构特征, 如调整 LDHs 制备方法、调变 LDHs 层间阳离子的种类与含量、插层催化活性物种、利用 LDHs 与其他二维材料的相容性以及控制空间结构等方法来合成具有不同催化活性的 LDHs 型催化剂, 进而实现有机氢载体的蒸气重整和氨硼烷及其相关化合物的高效产氢。

3.2 直接催化脱氢

在工业上, 常常利用低链烷烃和乙苯直接脱氢工艺大规模生产低链烯烃, 实现低经济价值的物质到高附加值工业产品的有效转化。轻烃的直接脱氢反应 (DDH) 包括两个碳氢键的断裂, 同时选择性地生成一个 H_2 分子和碳碳双键。

TOLEK 等^[49]系统地比较由水滑石衍生的 $Mg(Al)O$ 复合氧化物负载的 Pt-In 合金催化剂在丙烷直接脱氢反应中的催化性能。如 H_2-TPR 和 XPS 结果表明, Pt/ $Mg(In)(Al)O$ 表现出更强的金属-载体相互作用, 并有利于形成更多的 Pt-In 合金, 从而大大提高了催化性能和稳定性。与 Pt-In/ $Mg(In)(Al)O$ 相比, 丙烯在 Pt/ $Mg(In)(Al)O$ 和 Pt-In/ $Mg(Al)O$ 上的吸附较弱, 因此, 有效防止了深度脱氢, 并且 In 改性的 Pt 催化剂中, 在催化活性部位上的焦炭形成量显著减少。ZHANG 等^[50]研究了一种 PtSn-Mg(Ga)(Al)O 催化剂, 在乙烷直接脱氢中表现出优异的乙烯选择性。与 Pt-Mg(Al)O 和 PtSn-Mg(Al)O 相比, 添加 Ga 和 Sn 可以减小金属粒子的尺寸, 且具有更快的反应速率。此外, 煅烧的 $Mg(Ga)(Al)O$ 包含少量的 5 配位 Ga^{3+} , 能够分散和稳定 Pt 团簇的离子, 作为催化活性组分的 Pt 和 Ga 之间的电子相互作用增强, 因此乙烷脱氢反应的活性得以增强。

WU 等^[51]还利用 LDHs 的阴离子交换特性合成了一系列不同 Zn 和 Pt 含量的 PtSn-Mg(Zn)AlO 催化剂用于丙烷脱氢反应。PtSn-Mg(3Zn)AlO 在 550 °C 下获得了良好的丙烷转化率 (最初高于 25%, 平均高于 55.2%) 和丙烯选择性 (高于 99%)。结果表明, Pt 提供了活性位点, 而 Zn 则充当促进剂。HRTEM 和 CO 脉冲化学吸附结果表明, 向 PtSn-MgAlO 催化剂中添加 Zn 可以稳定 Pt 金属粒子的分散, 从而抑制 Pt 粒子的烧结。

CARJA 等^[52]以钒取代的层状双氢氧化物为前驱体, 得到了一种在 CO_2 气氛下用于乙苯直接脱氢

制苯乙烯的催化剂。经煅烧后得到具有高比表面积和强介孔特性的含钒复合氧化物。XRD、XPS 和 Py-IR 表征结果表明, 大量 $\text{Mg}_3\text{V}_2\text{O}_8$ 和 $\text{Mg}_2\text{Al}_2\text{O}_4$ 的形成, 0.7VLDH_c 表面上存在 V^{5+} 和 V^{3+} 的混合物, 同时铝的存在影响催化剂的 Lewis 酸度。随着样品中钒含量的增加, 苯乙烯的收率和选择性也随之提高, 这是辅助原料气 CO_2 的存在促进表面 V^{5+} 的形成所产生的影响。

GURRAM 等^[11]介绍了利用 CO_2 作为进料气在负载型 Cu 催化剂上将苜醇催化脱氢生成苯甲醛的过程。表征结果表明, Cu/MgAl-LDH 催化剂中 Cu 原子较小并高度分散, 且由于催化剂双功能酸碱的共同作用, Cu/MgAl-LDH 催化剂的活性明显优于 Cu/ Al_2O_3 和 Cu/MgO。 CO_2 通过在脱氢过程中消耗原位生成的 H_2 促进了水煤气的逆反应, 并保持了稳定的苯甲醛选择性。ROSSET 等^[53]通过共沉淀制备 Cu-Mg-Al LDHs 及其氧化物和还原相, 并用于乙醇直接脱氢反应。所有样品仅表现出 Cu 的金属相, 并展现良好的催化性能。

BELSKAYA 等^[54]合成了不同 Zn/(Mg+Zn)物质的量比的 LDHs。研究了 Zn 含量对 LDHs 的相组成、相应的混合氧化物的结构参数和特征以及酸碱性质的影响。这类载体用于获得非酸性 Pt/Mg(Zn)AlO_x 催化剂。通过 H_2 -TPR, TEM, XPS 和 EXAFS 测试了负载的铂的分散性和电子态。证明了获得双金属 PtZn 粒子的可能性, 该双金属 PtZn 粒子的结构和与载体的相互作用强度取决于载体的锌含量。已经发现, 在铂环境中锌原子的存在减小了活性金属的粒径, 并使铂稳定在活性金属状态, 从而稳定了催化剂在丙烷脱氢中的高活性。

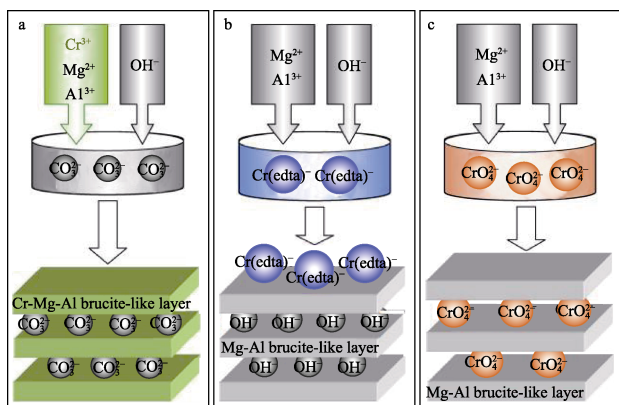
BELSKAYA 等^[20]还研究了基于 MgAl-LDH 的 Pt/MgAlO_x 催化剂, 应用于正癸烷直接脱氢。正癸烷的选择性取决于载体中 Mg/Al 的比例、铂配合物的结合条件以及铂含量。增加镁的比例会减少载体中酸性位点的数量, 并改变载体铂的性能。在不添加任何改性剂的情况下, 在适当条件下, 正癸烷的选择性达到 90%。

HU 等^[55]报道了一种具有薄氮掺杂碳覆盖层 (CN) 的负载型铜纳米催化剂 Cu@CN。这种催化剂是由 CuAl-LDH/三聚氰胺杂化为前驱体通过热分解直接产生的, 该工作为制备经济高效、稳定的负载型铜催化剂以进行脂肪族伯醇转移脱氢提供了优异的策略。研究发现, 该策略与原始合成的 CuAl-LDH 衍生的未涂覆的铜基催化剂相比, 预制的 Cu@CN 催化剂显示出显著增强的催化活性, 这归因于 CN 层的强 Lewis 酸性位点之间的表面协同作用, Cu^0 和 Cu^+ 物种的良好分散极大地促进伯脂肪醇

中羟基的活化和氢的提取和转移。最重要的是, CN 覆盖层成功地稳定活性金属 Cu, 有效防止 Cu 纳米粒子在反应过程中的浸出和团聚。

STEPANOVA 等^[56]通过将铂 ($[\text{PtCl}_6]^{2-}$ 、 $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ 、 $[\text{Pt}_3(\text{CO})_6]^{2-}$) 的各种复合物固定在不同 Mg/Al 物质的量比的 MgAl-LDH 层间, 所制备的负载不同铂分散体的催化剂均在轻质烷烃和高级烷烃的脱氢反应过程中展现出优异的催化活性。

TSYGANOK 等^[57]研究了 Cr-Mg-Al 和 Cr-Mg 混合氧化物催化剂于 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 下将乙烷无氧化脱氢成乙烯的过程。催化剂由含各种铬的层状双氢氧化物前体制备而得 [即阳离子 Cr(III), Cr(III) 与阴离子螯合剂的络合物和铬酸根阴离子]。表征结果表明, LDH 衍生的混合氧化物的比表面积, 催化性能、抗烧结能力在很大程度上取决于铬的引入方式, 如图 9 所示。



a—碱性条件下金属阳离子与碳酸盐反离子的常规共沉淀; b—Mg(II)和 Al(III)与预合成的铬(III)乙二胺四乙酸螯合物的共沉淀; c—Mg(II)和 Al(III)与 CrO_4^{2-} 铬酸盐阴离子共沉淀

图 9 铬催化剂层状双氢氧化物前驱体的合成策略^[57]

Fig. 9 Synthetic strategies applied for preparing layered double hydroxide precursors of chromium catalysts^[57]

综上所述, 在大部分低链烷烃的直接脱氢反应中, 由于反应吸热以及较高的反应温度, 催化剂的烧结失活、选择性控制难等问题成为未来重点探究的方向。LDHs 作催化剂前驱体或载体, 可以展开许多基于化学改性和物理屏障设置的工作, 如: 多活性组分设计、活性组分分散性设计、复合载体设计以及活性组分化学状态的平衡等, 可有效地提高催化剂催化性能和抗烧结能力。

3.3 氧化催化脱氢

由于反应的吸热和高温下的选择性控制困难, 轻质烷烃直接脱氢的工业应用受到极大限制。相比之下, 氧化脱氢反应是一个典型的放热过程, 可在较低的反应温度下进行, 有效削减了催化剂的结焦和金属烧结等现象; 其次, 在氧化脱氢反应过程中, 因为 O_2 易与氢原子结合为 H_2O 分子, 所以氧分子

的引入可使氢原子更容易从有机分子中脱离。醇氧化脱氢羰基化反应以及烷烃氧化脱氢反应 (ODH) 不仅可以制备高热值的清洁能源 H_2 , 还可以合成醛酮类化合物以及其他重要的化工原料。

PINTHONG 等^[58]采用初始湿润浸渍法制备了 Cu 改性 MgAl-LDH 型催化剂, 无需任何还原步骤即可实现乙醇的氧化脱氢。在反应性能评价中发现, Cu 显著提高了反应的催化活性, 在 350 °C 下, 乙醇转化率和选择性达到最佳平衡点。

ÁLVAREZ 等^[59]报道了十钒酸盐交换的 ZnAl-LDH 经煅烧获得的 VZnAlO 混合氧化物在丙烷氧化脱氢中的催化性能, 并与通过用十钒酸盐水溶液常规浸渍 ZnO 或 ZnAlO 混合氧化物载体制备的 VZn(Al)O 催化剂进行比较, 源自 LDHs 前驱体的混合氧化物显示出比通过浸渍获得的混合氧化物高 10 倍的催化活性。

GAO 等^[60]采用不同的方法制备了一系列 NiAl-MMO 催化剂, 尿素水解法制备的丙烷脱氢催化剂具有更高的选择性和稳定性, 通过对表征结果进行综合分析, 这可归因于表面 Ni(II) 物种的高度分散性和稳定性。SMOLÁKOVÁ 等^[61]在乙烷和丙烷的 ODH 中研究了通过对 Ni-Al 类水滑石前驱体进行热处理而获得 Ni-Al 混合氧化物的高活性。

MITRAN 等^[62]利用 LDHs 为前驱体制备了 Ln-Mg-Al 混合稀土金属氧化物 (Ln = Ce、Sm、Dy、Yb), 并研究了其在丙烷氧化脱氢中的催化性能。使用 Dy-Mg-Al-O 和 Sm-Mg-Al-O 催化剂可获得最佳的丙烯收率, 并证实这些催化剂碱性和丙烯选择性之间呈线性关系。

HASANNIA 等^[63]设计了一种经济实惠的异相催化剂的合成方法, 利用阴离子交换法合成了以 Fe(III) 取代的 Keggin 型多金属氧酸盐为支柱的 Zn-Al 层状双氢氧化物 (LDH-PWFe)。结果表明, LDH-PWFe 是一种有效的催化剂, 在 H_2O_2 充当氧化剂的条件下, 可将醇氧化为相应的醛, 具有优异的转化率、选择性以及可回收性。其中, 过渡金属 (M) 取代的 POM 的类型对所合成的 LDH-PWM 催化剂催化性能起着至关重要的作用, 如图 10 所示。

ROSSET 等^[21]通过连续共沉淀合成基于水钙铝石的 Cu-Ca-Al 催化剂, 并用于乙醇脱氢中, 催化剂显示出较高的乙醇转化率和对乙醛的高选择性。

SANTOS 等^[64]制备了由 LDHs 衍生的 CoMgAl 氧化物催化剂, 在 350~500 °C 和 101.325 kPa 大气压 N_2O 辅助下, 对于甲醇部分氧化为甲醛表现出高活性和选择性 [转化率 (80%~100%) 和甲醛收率 (90%)]。结果表明, 这不仅与 Co_3O_4 是一种更容易还原的状态有关, 还与镁尖晶石 $Co_{3-x}Mg_xO_4$ 的存

在有关; 另一方面, 整个反应通过氧化还原和碱性位点催化的反应路径的组合而发生, N_2O 的存在更有助于甲醇转化为甲醛。

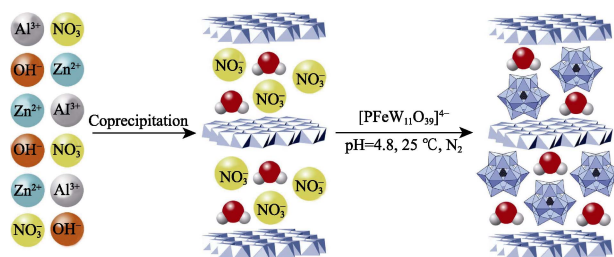


图 10 通过离子交换途径制备 LDH-PWFe 纳米复合材料^[63]
Fig. 10 Preparation of LDH-PWFe nanocomposites through ion exchange pathway^[63]

CESAR 等^[65]以 MgAl-LDH 为前驱体制备了 NiMgAl 和 RhNiMgAl 催化剂, 在 550 和 750 °C 下进行甲烷的部分氧化。在这项工作中, 高 Ni 含量的 NiMgAl 催化剂显示出高稳定性和高甲烷转化率。HUANG 等^[66]报道了层状双金属氢氧化物衍生的 NiMgAlFeO₆ 催化剂在正丁醇部分氧化反应中展现出高效的催化性能, 这种较高的活性可以归因于催化剂的高比表面积、结构和电子性质。

综上所述, 氧化脱氢反应多应用于醛、酮、胺等化工原料的生产, 因此对反应的选择性提出了更高的要求, 利用 LDHs 独特的结构特征, 如层间优异的膨胀性能、“记忆效应”、层间阳离子可调变等, 可制备出用于脱氢反应高活性高稳定性的催化剂。

4 结束语与展望

近年来, LDHs 在催化脱氢领域展现出独特的优越性, 由于 LDHs 具有层间组分可调性、可剥落性、结构拓扑转变、限域效应等特征, LDHs 经过直接制备或多步处理形成的材料可以用作性能优异的固体碱催化剂、催化剂前驱体或载体^[67]。相比传统脱氢催化剂, LDHs 脱氢催化剂的利用存在多方面的优势: 第一、LDHs 作固体碱催化剂可解决工业上均相碱的使用所带来的高昂成本和环境污染等问题; 第二、LDHs 插层复合催化剂可以有效实现均相催化的多相化, 提升催化剂的重复利用性和热稳定性; 第三、LDHs 作前驱体是构筑工业型高活性、高分散性、高稳定性脱氢催化剂的有效途径; 第四、利用其可剥落性能够发展一系列纳米复合催化剂, 为脱氢催化剂提供了更多的智能设计方案。

本文综述了 LDHs 在催化脱氢中的应用, 重点介绍了 LDHs 的合成方法、结构特征以及在储氢材料脱氢、直接脱氢和氧化脱氢工艺中的具体应用, 为高性能 LDHs 的智能化设计提供了参考。

目前, LDHs 在催化领域的应用已越来越受到重视, 但是对于催化剂结构的多样定制、活性位点的精确识别和催化机理的详细洞察仍是一个巨大的挑战, 基于这些问题和挑战, 未来的研究方向宜从以下方面进行研讨:

第一、探究并解决在利用 LDHs 的独特性能开发催化脱氢材料过程中出现的问题; 如酸性或中性条件下, LDHs 层间阳离子浸出、LDHs 微孔易堵塞、剥离纳米片催化中心受到扩散限制等; 同时开发更加全面和精准的表征技术, 充分理解活性物质及活性位点、多组分协同作用和金属-载体相互作用以及由此产生的催化脱氢机制;

第二、鉴于中国目前为实现“碳达峰”和“碳中和”的远景目标, 因此, 可以充分开发以 LDHs 为基础原料的催化材料, 推动氢能产业发展, 实现低能耗、少污染、高质量的绿色发展道路; 此外, 如烯、醛、酮和胺类等重要化工原料的工业生产, 可利用 LDHs 的独特优势寻找高性能的催化剂体系, 以扩展其大规模催化脱氢生产和工业应用;

第三、聚焦石化和化工行业“十四五”化工新材料产业发展的战略和任务, 充分开发并利用 LDHs 以实现未来新材料结构功能复合化和智能化、材料与器件集成化以及发展方向绿色化。

参考文献:

- [1] GURRAM V R B, ENUMULA S S, KONDEBOINA M, *et al.* Role of the feed gas on the selective catalytic dehydrogenation of benzyl alcohol over Cu/hydrotalcite catalyst[J]. *ChemistrySelect*, 2018, 3(28): 8277-8284.
- [2] LAN X L (兰小林), DUAN Z K (段正康), XU J X (徐金霞), *et al.* Research advance in dehydrogenation process of diethanolamine based on Cu-based catalysts[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2019, 36(7): 1286-1293.
- [3] BULGARIN A, JORSCHICK H, PREUSTER P, *et al.* Purity of hydrogen released from the liquid organic hydrogen carrier compound perhydro dibenzyltoluene by catalytic dehydrogenation[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45(1): 712-720.
- [4] MARTINELLI M, CASTRO J D, ALHRAKI N, *et al.* Effect of sodium loading on Pt/ZrO₂ during ethanol steam reforming[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2021, 610: 117947-117963.
- [5] LI X L, ZHANG Z M, ZHANG L J, *et al.* Availability of steam impacts coke properties in steam reforming of acetic acid[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, 46(10): 7195-7210.
- [6] VEDRINE J C. Heterogeneous catalytic partial oxidation of lower alkanes (C₁-C₆) on mixed metal oxides[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2016, 25(6): 936-946.
- [7] HAJARI A, ROY B, SHARMA P. Metal-free rapid dehydrogenation kinetics and better regeneration yield of ammonia borane[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, 46(47): 24214-24224.
- [8] DEKA J R, SAIKIA D, LU N F, *et al.* Space confined synthesis of highly dispersed bimetallic CoCu nanoparticles as effective catalysts for ammonia borane dehydrogenation and 4-nitrophenol reduction[J]. *Applied Surface Science*, 2021, 538: 148091-148105.
- [9] AL-MAHAMAD L L G. Gold nanoparticles as a catalyst for dehydrogenation reaction of dimethylamine borane at room temperature[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45(21): 11916-11922.
- [10] ZHANG X P, DUAN Z K, WU Y Y, *et al.* Sintering-resistant and highly active boron oxide doped B_xCuZrO₂ catalyst for catalytic diethanolamine dehydrogenation[J]. *Chemical Engineering Science*, 2021, 246: 116897-116906.
- [11] ZHANG H W, TAN H R, JAENICKE S, *et al.* Highly efficient and robust Cu catalyst for non-oxidative dehydrogenation of ethanol to acetaldehyde and hydrogen[J]. *Journal of Catalysis*, 2020, 389: 19-28.
- [12] FAN G L, LI F, EVANS D G, *et al.* Catalytic applications of layered double hydroxides: Recent advances and perspectives[J]. *Chemical Society Reviews*, 2014, 43(20): 7040-7066.
- [13] LIU Y (刘艳). Adsorption of perchlorate by calcined layered double hydroxide[D]. Hangzhou: Zhejiang University of Technology (浙江大学), 2015.
- [14] TAKEHIRA K. Recent development of layered double hydroxide-derived catalysts—Rehydration, reconstitution, and supporting, aiming at commercial application[J]. *Applied Clay Science*, 2017, 136: 112-141.
- [15] JOUYBAN A, AMINI R. Layered double hydroxides as an efficient nanozyme for analytical applications[J]. *Microchemical Journal*, 2021, 164: 105970-105980.
- [16] JIA H H, ZHAO Y, NIU P P, *et al.* Amine-functionalized MgAl LDH nanosheets as efficient solid base catalysts for Knoevenagel condensation[J]. *Molecular Catalysis*, 2018, 449: 31-37.
- [17] KULJIRASETH J, WANGRIYA A, MALONES J M C, *et al.* Synthesis and characterization of AMO LDH-derived mixed oxides with various Mg/Al ratios as acid-basic catalysts for esterification of benzoic acid with 2-ethylhexanol[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 243: 415-427.
- [18] SHE Q M, HUANG W J, TALEBIAN-KIAKALAEH A, *et al.* Layered double hydroxide uniformly coated on mesoporous silica with tunable morphologies for catalytic transesterification of glycerol with dimethyl carbonate[J]. *Applied Clay Science*, 2021, 210: 106135-106149.
- [19] ROMERO A, JOBBÁGY M, LABORDE M, *et al.* Ni(II)-Mg(II)-Al(III) catalysts for hydrogen production from ethanol steam reforming: Influence of the Mg content[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2014, 470: 398-404.
- [20] BELSKAYA O B, STEPANOVA L N, GULYAEVA T I, *et al.* Study of Pt/MgAlO_x catalysts in *n*-decane dehydrogenation[J]. *Kinetics and Catalysis*, 2015, 56(5): 655-662.
- [21] ROSSET M, PEREZ-LOPEZ O W. Cu-Ca-Al catalysts derived from hydrocalumite and their application to ethanol dehydrogenation[J]. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 2018, 126(1): 497-511.
- [22] TANASOI S, MITRAN G, TANCHOUX N, *et al.* Transition metal-containing mixed oxides catalysts derived from LDH precursors for short-chain hydrocarbons oxidation[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2011, 395(1/2): 78-86.
- [23] STAMATE A E, PAVEL O D, ZAVOIANU R, *et al.* Highlights on the catalytic properties of polyoxometalate-intercalated layered double hydroxides: A review[J]. *Catalysts*, 2020, 10(1): 57-96.
- [24] LI T F, MIRAS H N, SONG Y F. Polyoxometalate (POM)-layered double hydroxides (LDH) composite materials: Design and catalytic applications[J]. *Catalysts*, 2017, 7(9): 260-276.
- [25] SUBRAMANIAN T, DHAKSHINAMOORTHY A, PITCHUMANI K. Amino acid intercalated layered double hydroxide catalyzed chemoselective methylation of phenols and thiophenols with dimethyl carbonate[J]. *Tetrahedron Letters*, 2013, 54(52): 7167-7170.
- [26] VARGA G, KÓNYA Z, KUKOVECZ Á, *et al.* Co(II)-amino acid-CaAl-layered double hydroxide composites—Construction and characterization[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2019, 1179:

- 263-268.
- [27] ZHANG T, ZHOU Y M, FU X Q, *et al.* Facile fabrication of hierarchical flower-like BSA/layered double hydroxide hybrids[J]. *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*, 2016, 46(10): 1485-1488.
- [28] CHATTERJEE A, BHARADIYA P, HANSORA D. Layered double hydroxide based bionanocomposites[J]. *Applied Clay Science*, 2019, 177: 19-36.
- [29] GUO W Y, ZHAO Y, ZHOU F, *et al.* Silylated layered double hydroxide nanosheets prepared by a large-scale synthesis method as hosts for intercalation of metal complexes[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2016, 522: 101-108.
- [30] YU J (余俊), YANG Y S (杨宇森), WEI M (卫敏). Preparation and catalytic performance of supported catalysts derived from layered double hydroxides[J]. *Acta Chimica Sinica (化学学报)*, 2019, 77(11): 1129-1139.
- [31] DRAGOI B, UNGUREANU A, CHIRIEAC A, *et al.* Structural and catalytic properties of mono- and bimetallic nickel-copper nanoparticles derived from MgNi(Cu)Al-LDHs under reductive conditions[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2015, 504: 92-102.
- [32] CONTEROSITO E, GIANOTTI V, PALIN L, *et al.* Facile preparation methods of hydrotalcite layered materials and their structural characterization by combined techniques[J]. *Inorganica Chimica Acta*, 2018, 470: 36-50.
- [33] LI Y P (李云鹏). Controllable preparation of Pd based metal-acid-alkali multifunctional catalysts for one-pot synthesis of MIBK[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology (北京化工大学), 2017.
- [34] MASCOLO G, MASCOLO M C. On the synthesis of layered double hydroxides (LDHs) by reconstruction method based on the "memory effect"[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2015, 214: 246-248.
- [35] WANG Q, O'HARE D. Recent advances in the synthesis and application of layered double hydroxide (LDH) nanosheets[J]. *Chemical Reviews*, 2012, 112(7): 4124-4155.
- [36] QU J, ZHANG Q W, LI X W, *et al.* Mechanochemical approaches to synthesize layered double hydroxides: A review[J]. *Applied Clay Science*, 2016, 119: 185-192.
- [37] MITRAN G, MIERITZ D G, SEO D K. Hydrotalcites with vanadium, effective catalysts for steam reforming of toluene[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42(34): 21732-21740.
- [38] YU J F, WANG Q, O'HARE D, *et al.* Preparation of two dimensional layered double hydroxide nanosheets and their applications[J]. *Chemical Society Reviews*, 2017, 46(19): 5950-5974.
- [39] JAYAPRAKASH S, DEWANGAN N, JANGAM A, *et al.* LDH-derived Ni-MgO-Al₂O₃ catalysts for hydrogen-rich syngas production *via* steam reforming of biomass tar model: Effect of catalyst synthesis methods[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, 46(35): 18338-18352.
- [40] FERREIRA R A R, ÁVILA-NETO C N, NORONHA F B, *et al.* Study of LPG steam reform using Ni/Mg/Al hydrotalcite-type precursors[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44(45): 24471-24484.
- [41] HE J P, YANG Z X, ZHANG L, *et al.* Cu supported on ZnAl-LDHs precursor prepared by *in-situ* synthesis method on γ -Al₂O₃ as catalytic material with high catalytic activity for methanol steam reforming[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42(15): 9930-9937.
- [42] ZHANG Y Y, YONG C, YAN Z, *et al.* Influence of hydrothermal treatment on structural property of NiZrAl mixed-metal oxides and on catalytic steam reforming of glycerol for hydrogen production[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45(43): 22448-22458.
- [43] ZHAO W, WANG R Y, WANG Y, *et al.* Effect of LDH composition on the catalytic activity of Ru/LDH for the hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44(29): 14820-14830.
- [44] QIU X Y, LIU J X, HUANG P R, *et al.* Hydrolytic dehydrogenation of NH₃BH₃ catalyzed by ruthenium nanoparticles supported on magnesium-aluminum layered double-hydroxides[J]. *RSC Advances*, 2020, 10(17): 9996-10005.
- [45] CHENG S H, LIU Y C, ZHAO Y N, *et al.* Superfine CoNi alloy embedded in Al₂O₃ nanosheets for efficient tandem catalytic reduction of nitroaromatic compounds by ammonia borane[J]. *Dalton Trans*, 2019, 48(47): 17499-17506.
- [46] CUI C C, LIU Y Y, MEHDI S, *et al.* Enhancing effect of Fe-doping on the activity of nano Ni catalyst towards hydrogen evolution from NH₃BH₃[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 265: 118612-118621.
- [47] ZHOU Y H, WANG S Q, ZHANG Z Y, *et al.* Hollow nickel-cobalt layered double hydroxide supported palladium catalysts with superior hydrogen evolution activity for hydrolysis of ammonia borane[J]. *ChemCatChem*, 2018, 10(15): 3206-3213.
- [48] REN F M, WANG Z, LUO L F, *et al.* Utilization of active Ni to fabricate Pt-Ni nanoframe/NiAl layered double hydroxide multifunctional catalyst through *in situ* precipitation[J]. *Chemistry*, 2015, 21(38): 13181-13185.
- [49] TOLEK W, SURIYE K, PRASERTHDAM P, *et al.* Effect of preparation method on the Pt-In modified Mg(Al)O catalysts over dehydrogenation of propane[J]. *Catalysis Today*, 2020, 358: 100-108.
- [50] ZHANG Q, ZHANG K T, ZHANG S H, *et al.* Ga³⁺-stabilized Pt in PtSn-Mg(Ga)AlO catalyst for promoting ethane dehydrogenation[J]. *Journal of Catalysis*, 2018, 368: 79-88.
- [51] WU X P, ZHANG Q, CHEN L G, *et al.* Enhanced catalytic performance of PtSn catalysts for propane dehydrogenation by a Zn-modified Mg(Al)O support[J]. *Fuel Processing Technology*, 2020, 198: 106222-106230.
- [52] CARJA G, NAKAMURA R, AIDA T, *et al.* Mg-V-Al mixed oxides with mesoporous properties using layered double hydroxides as precursors: Catalytic behavior for the process of ethylbenzene dehydrogenation to styrene under a carbon dioxide flow[J]. *Journal of Catalysis*, 2003, 218(1): 104-110.
- [53] ROSSET M, PEREZ-LOPEZ O W. Catalytic properties of Cu-Mg-Al hydrotalcites, their oxides and reduced phases for ethanol dehydrogenation[J]. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 2017, 123(2): 689-705.
- [54] BELSKAYA O B, STEPANOVA L N, GULYAEVA T I, *et al.* Zinc influence on the formation and properties of Pt/Mg(Zn)AlO_x catalysts synthesized from layered hydroxides[J]. *Journal of Catalysis*, 2016, 341: 13-23.
- [55] HU Q, YANG L, FAN G L, *et al.* Greatly enhanced stability of supported copper nanocatalyst with a thin nitrogen-doped carbon overlayer for transfer dehydrogenation[J]. *ChemNanoMat*, 2016, 2(9): 888-896.
- [56] STEPANOVA L N, BELSKAYA O B, LIKHOLOBOV V A. Effect of the nature of the active-component precursor on the properties of Pt/MgAlO_x catalysts in propane and *n*-decane dehydrogenation[J]. *Kinetics and Catalysis*, 2017, 58(4): 383-391.
- [57] TSYGANOK A, GREEN R G, GIORGI J B, *et al.* Non-oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene over chromium catalysts prepared from layered double hydroxide precursors[J]. *Catalysis Communications*, 2007, 8(12): 2186-2193.
- [58] PINTHONG P, PRASERTHDAM P, JONGSOMJIT B. Oxidative dehydrogenation of ethanol over Cu/Mg-Al catalyst derived from hydrotalcite: Effect of ethanol concentration and reduction conditions[J]. *Journal of Zhejiang University-Science A*, 2020, 21(3): 218-228.