

Ni/Ti₃C₂ (MXene) 催化剂制备及 催化肉桂醛选择加氢性能

李孟函¹, 苏通明¹, 罗 轩¹, 谢新玲¹, 秦祖赠^{1*}, 纪红兵^{1,2}

(1. 广西大学 化学化工学院, 广西 南宁 530004; 2. 浙江工业大学 浙江绿色石化与轻烃转化研究院, 浙江 杭州 310014)

摘要: 以氢氟酸为蚀刻剂, Ti₃AlC₂ 为原料制备的多层 Ti₃C₂ (MXene) 为载体, 采用 KBH₄ 还原法制备了 Ni 负载量(即 Ni 的理论质量分数, 下同)5%~20% 的 Ni/Ti₃C₂ 催化剂, 通过 XRD、FTIR、SEM、N₂ 吸附-脱附、NH₃-TPD、CO₂-TPD 对 Ni/Ti₃C₂ 进行了表征, 考察了其催化肉桂醛选择加氢的性能。结果表明, Ni 负载量为 10% 的 Ni/Ti₃C₂ 催化剂(记为 10Ni/Ti₃C₂) 具有最佳的性能, 其 Ni 金属颗粒均匀负载在 Ti₃C₂ 表面上, 层状结构清晰, 比表面积为 9.6 m²/g, 具有最小的金属 Ni 平均粒径(43.59 nm) 和最高的分散度(0.21%)。随着 Ni 负载量的增加, Ni/Ti₃C₂ 的比表面积和酸位点强度逐渐增加, 表面酸性位点种类变化不大, 10Ni/Ti₃C₂ 具有强 Lewis 酸位点(NH₃ 脱附峰在 511 °C 左右), 热稳定性较好。在 H₂ 压力 2.0 MPa、30 mL 异丙醇为溶剂、反应温度 120 °C 的条件下, 0.5000 g 10Ni/Ti₃C₂ 催化 1.0000 g 肉桂醛选择加氢反应 3.0 h, 肉桂醛转化率和苯丙醇选择性分别为 100% 和 99.29%; 在 4 次循环中, 10Ni/Ti₃C₂ 表现较高的催化稳定性, 肉桂醛转化率 100%, 苯丙醇选择性 99.29%~92.07%。

关键词: MXene; Ni/Ti₃C₂; 催化; 肉桂醛; 苯丙醇; 选择加氢; KBH₄ 还原

中图分类号: TQ426 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2024) 10-2238-11

Preparation of Ni/Ti₃C₂ (MXene) catalyst and its catalytic performance for selective hydrogenation of cinnamaldehyde

LI Menghan¹, SU Tongming¹, LUO Xuan¹, XIE Xinling¹, QIN Zuzeng^{1*}, JI Hongbing^{1,2}

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University, Nanning 530004, Guangxi, China; 2. Zhejiang Green Petrochemical and Light Hydrocarbon Transformation Research Institute, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, Zhejiang, China)

Abstract: A series of Ni/Ti₃C₂ catalysts with Ni loading (theoretical mass fraction of Ni, the same below) of 5%~20% were prepared by KBH₄ reduction method from multilayered Ti₃C₂ (MXene) carrier, which was obtained using hydrofluoric acid as etchant and Ti₃AlC₂ as raw material, characterized by XRD, FTIR, SEM, N₂ adsorption-desorption, NH₃-TPD, CO₂-TPD and analyzed for their catalytic performance for selective hydrogenation of cinnamaldehyde. The results showed that The Ni/Ti₃C₂ catalyst with 10% Ni loading (denoted as 10Ni/Ti₃C₂) exhibited the best performance, with a well-defined layer structure and its Ni metal particles uniformly loaded on the surface of Ti₃C₂, a specific surface area of 9.6 m²/g, the smallest average metallic Ni particle size (43.59 nm) and the highest dispersion (0.21%). The specific surface area and acid site strength of Ni/Ti₃C₂ increased gradually with the increment of Ni loading, but the types of acid sites on the surface showed no much change. 10Ni/Ti₃C₂ exhibited strong Lewis acid sites (NH₃ desorption peak at approximately 511 °C) and good thermal stability. Under the conditions of H₂ pressure 2.0 MPa, 30 mL isopropyl alcohol as solvent and reaction temperature 120 °C, 0.5000 g 10Ni/Ti₃C₂ catalyzed 1.0000 g cinnamaldehyde for selective hydrogenation for 3.0 h, the cinnamaldehyde conversion and phenylpropyl

收稿日期: 2023-09-28; 定用日期: 2023-11-10; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230821

基金项目: 国家自然科学基金项目(21968007); 广西自然科学基金项目(2020GXNSFDA297007); 广西八桂学者专项基金项目

作者简介: 李孟函(1998—), 女, 硕士生, E-mail: lmh799648213@163.com. 联系人: 秦祖赠(1978—), 男, 教授, E-mail: qinzuzeng@gxu.edu.cn.

alcohol selectivity reached 100% and 99.29%, respectively. In four cycles, 10Ni/Ti₃C₂ exhibited high catalytic stability with 100% cinnamaldehyde conversion and 99.29%~92.07% hydrocinnamyl alcohol selectivity.

Key words: MXene; Ni/Ti₃C₂; catalysis; cinnamaldehyde; hydrocinnamyl alcohol; selective hydrogenation; KBH₄ reduction

肉桂醛 (CAL) 是一种重要的 α,β -不饱和醛, 其选择性加氢反应包括不同官能团的平行连续还原, 其 C=C 键和 C=O 键完全加氢可得苯丙醇 (HCOL)^[1], 苯丙醇在医学领域发挥着重要作用, 具有巨大的潜在研究价值, 可作为中枢骨骼肌松弛剂 (强盘松) 的中间体^[2], 也常用于药物及香料的合成。尽管苯丙醇可以通过催化方法从肉桂醛转化而来, 但其需要长时间反应才能获得高选择性。Ni 基催化剂成本低、活性高、加氢能力强, 催化剂中 Ni 含量的差异、Ni 纳米颗粒的尺寸和形状、金属-载体的相互作用可以协同 Ni 基催化剂催化制备多种产物^[3], 可作为肉桂醛选择性加氢生产苯丙醇的备选催化剂。

载体的理化性质会影响 Ni 的晶体尺寸和表面性能, 也会影响 Ni 物种在催化剂表面的分散性, 进一步影响催化剂的整体催化性能。2011 年, NAGUIB 等^[4]通过刻蚀 MAX 相 Ti₃AlC₂ 中的 Al 层成功制备了一种过渡金属碳化物、碳氮化物和氮化物二维层状结构的 Ti₃C₂ (MXene)。研究表明, MXene 的组成、结构和加工条件不同可能会导致其具有不同的性质^[5]。由于 MXene 具有稳定且易于调节的微观结构、高导电性、较大的化学活性表面和亲水性等特性, 二维 MXene 和基于 MXene 的纳米复合材料最近备受关注, 尤其在储能和催化领域。在众多 MXene 中, Ti₃C₂ 因其高可用性、低成本、易于调控的层间结构和优异的电子性能而得到广泛研究, 尤其是在光催化领域显示出了巨大的应用潜力^[6], 但鲜见应用于肉桂醛选择性加氢反应中。Ti₃C₂ 具有独特的层状微观结构、丰富的表面官能团以及良好的导电性和光学性能, 作为载体制备负载 Ni 催化剂用于催化肉桂醛选择加氢具有充分的可行性。

本文拟以 Ti₃C₂ (MXene) 为载体, 采用 KBH₄ 还原法制备 Ni 负载量 (即 Ni 的理论质量分数, 下同) 为 5%~20% 的 Ni/Ti₃C₂ 催化剂, 将其应用于催化肉桂醛选择性加氢合成苯丙醇反应中。通过系列表征对还原后催化剂的结构和表面性质进行分析, 考察 Ni 负载量对 Ni/Ti₃C₂ 催化剂催化肉桂醛选择加氢的性能影响, 为优化 Ni 基催化剂的设计提供新的思路和方法。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

Ti₃AlC₂ (质量分数>99.5%), 佛山市新烯科技

有限公司; 氢氟酸 (HF, 质量分数 40%), 分析纯, 成都市科隆化学品有限公司; KBH₄, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; NiCl₂·6H₂O, 分析纯, 西陇化工股份有限公司; 吡啶 (分析纯)、肉桂醛 (质量分数 ≥95%), 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 异丙醇、无水乙醇, 分析纯, 四川西陇科学有限公司。

LGJ-12S 真空干燥冷冻干燥机, 北京松源华兴科技发展有限公司; SmartLab 3kW 型 X 射线衍射仪 (XRD), 日本 Rigaku 公司; TENSOR II 型傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR), 德国 Bruker 公司; TriStar II Plus 型比表面积和孔隙度分析仪、AutoChem II 2920 型程序升温化学吸附仪, 美国麦克仪器公司; MIRA LMS 型扫描电子显微镜 (SEM), 捷克 Tescan 公司; JEM 2100 型透射电子显微镜 (TEM), 日本电子株式会社; Nexsa 型 X 射线光电子能谱仪 (XPS), 美国 Thermo Fisher Scientific 公司; AMI-300 型全自动程序升温化学吸附仪, 美国 Altamira 仪器公司; GC-2018 型气相色谱仪, 日本 Shimadzu 公司。

1.2 方法

1.2.1 多层 Ti₃C₂ 的制备

根据文献[7], 以 HF 为蚀刻剂, 用 Ti₃AlC₂ 制备多层 Ti₃C₂: 首先, 将 Ti₃AlC₂ 粉末 (3.00 g) 缓慢加入到 30 mL 质量分数 40% 的氢氟酸中, 在 25 °C 下搅拌 24 h; 然后, 离心、去离子水洗涤得到 Ti₃C₂ 悬浮液, 直至达到 pH ≥6; 随后, 将 Ti₃C₂ 悬浮液离心分离, 沉淀通过真空冷冻干燥 (-40 °C) 8 h 得到 MXene 粉末 Ti₃C₂, 约 2.60 g。

1.2.2 Ni/Ti₃C₂ 催化剂的制备

采用 KBH₄ 还原法制备 Ni 负载量分别为 5%、10%、15%、20% 的 Ni/Ti₃C₂ 催化剂, 分别记为 5Ni/Ti₃C₂、10Ni/Ti₃C₂、15Ni/Ti₃C₂、20Ni/Ti₃C₂。

以 10Ni/Ti₃C₂ 的制备为例: 首先, 将 0.1125 g NiCl₂·6H₂O 溶于 10 mL 去离子水中, 加入 0.2500 g Ti₃C₂, 搅拌 3 h; 接着, 将 5 mL 现配制的 2 mol/L KBH₄ 水溶液缓慢滴加到上述混合溶液中, 搅拌 1 h; 然后, 将浑浊液离心, 去除上清液得到底层沉淀物, 用去离子水洗涤 2 次, 再用无水乙醇洗涤 2 次, 得到新鲜的湿催化剂 10Ni/Ti₃C₂ 保存在无水乙醇中备用。

1.3 表征方法与性能测试

1.3.1 结构表征

催化剂表征及测试前经真空干燥处理。

通过 XRD 测试催化剂的物相组成和结晶度, 使用 $\text{Cu K}\alpha$ 放射源, 在 40 kV 和 30 mA 的条件下运行, 扫描范围 $2\theta=5^\circ\sim 90^\circ$, 扫描速率 $10^\circ/\text{min}$ 。通过 FTIR 测试催化剂的表面基团和化学键, 在 $4000\sim 500\text{ cm}^{-1}$ 的波数范围内, 以 4 cm^{-1} 的分辨率进行扫描。采用比表面积和孔隙度分析仪进行 N_2 吸附-脱附测试催化剂的结构性能, 测试前需在 150°C 下真空脱气处理, 以除去样品中吸附的水分和其他气体。通过 SEM 观察催化剂的形貌特征, 样品直接黏在导电胶上并喷金, 电压 5.0 kV。通过 TEM 观察催化剂的微观结构和形貌, 样品经无水乙醇分散并超声 3 min。 NH_3 -TPD 测试采用程序升温化学吸附仪测试催化剂表面的酸性位点和酸强度, 称取 50~100 mg 样品置于反应管中, 以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 从室温程序升温至 300°C 干燥预处理, He 气流 ($30\sim 50\text{ mL}/\text{min}$) 吹扫 1 h, 冷却至 50°C , 通入体积分数 10% 的 NH_3/He ($30\sim 50\text{ mL}/\text{min}$) 1 h 至饱和, 切换 He 气流 ($30\sim 50\text{ mL}/\text{min}$) 吹扫 1 h, 除去表面弱的物理吸附的 NH_3 , 最后在 He 气氛下以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升至 800°C 脱附, 用 TCD (热导检测器) 检测脱出气体。通过 XPS 测定催化剂表面元素组成和化学状态。

以吡啶作为探针分子采用吡啶吸附-脱附的红外光谱测试催化剂。采用 FTIR, 配有漫反射附件 HARRICK 原位池、硒化锌窗片以及溴化钾窗片, 用液氮冷却的碲镉汞 (MCT) 检测器对催化剂进行吡啶吸附-脱附原位红外测试, 扫描范围为 $1700\sim 1400\text{ cm}^{-1}$ 。将催化剂放入样品池内后表面压实抹平, 反应池通入 $30\text{ mL}/\text{min}$ 体积分数为 99.999% 的 Ar, 将装置升温至 400°C 对催化剂预处理 1 h。待装置温度降至室温后采集背景, 背景扫描次数为 32 次, 分辨率为 4 cm^{-1} 。采集背景后切换管路, 将装有吡啶的鼓泡装置与反应池连接, 先将 $30\text{ mL}/\text{min}$ 体积分数为 99.999% 的 Ar 通入装有吡啶的鼓泡装置中, Ar 通过鼓泡将少量吡啶带入原位池, 催化剂在室温下吸附吡啶 1 h。吡啶吸附饱和后, 用 Ar 吹扫样品 30 min。切换管路, 将 $30\text{ mL}/\text{min}$ 体积分数为 99.999% 的 Ar 直接通入反应池, 将装置升温至 200、300、 400°C 进行吡啶脱附 10 min。采用 OPUS 软件扫描红外谱图, 结果由 Kubelka-Munk 函数处理。

采用全自动程序升温化学吸附仪进行 H_2 化学吸附测试, 测试催化剂表面活性金属的分散度。称取 50 mg 样品在 $30\text{ mL}/\text{min}$ 体积分数为 99.999% 的 Ar 中升温到 300°C 吹扫 1 h, 然后反应器降温到 40°C ; 待 TCD 检测器基线平稳后, 分 20 次脉冲

$512\text{ }\mu\text{L}$ 体积分数 10% 的 H_2/Ar , 尾气进入 TCD 检测器收集数据。

采用全自动程序升温化学吸附仪进行 CO_2 -TPD 测试, 测试催化剂的碱度和碱性位点。称取 50 mg 样品在 $30\text{ mL}/\text{min}$ 的 Ar 中升温到 300°C 吹扫 1 h, 除去催化剂吸附的水分和杂质, 然后反应器降温到 50°C ; 切换到 $30\text{ mL}/\text{min}$ CO_2 , 静态吸附 1 h 以达到吸附饱和。吸附饱和后通入 $30\text{ mL}/\text{min}$ 的 He 吹扫管路中残留及催化剂上物理吸附 CO_2 , 待 TCD 检测器基线平稳后, 以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率从 50°C 升温至 600°C , 尾气进入 TCD 检测器以获得 CO_2 -TPD 数据。

1.3.2 性能测试

在 100 mL 微型反应釜中进行肉桂醛液相催化加氢反应。首先, 将 0.5000 g 催化剂、1.0000 g 肉桂醛、30 mL 异丙醇加入到反应器中, 用 H_2 吹扫 5 次; 然后, 在磁力搅拌 ($500\text{ r}/\text{min}$)、反应温度 120°C 和 H_2 压力 2.0 MPa 的条件下进行反应。反应过程中, 每隔 0.5 h 取样测试反应物和产物的浓度。待反应完成后, 停止搅拌, 冷却至室温, 将反应器内压力释放。反应釜溶液的上清液通过薄膜过滤器过滤去除固体催化剂后, 液体样品通过气相色谱仪 (FID 检测器, 色谱柱为 AESE/54) 进行分析, 进样口温度为 260°C , 柱温为 160°C , 检测器温度为 260°C 。

采用校正面积归一法, 计算肉桂醛的转化率 (X_{CAL} , %), 苯丙醛 (HCAL)、苯丙醇、肉桂醇 (COL) 和其他产物 (O) 的选择性 (S_{HCAL} 、 S_{HCOL} 、 S_{COL} 、 S_{O}) 以及产物收率, 通过式 (1)~(3) 进行计算:

$$X_{\text{CAL}}/\% = \left(\frac{\sum f_i A_i}{\sum f_i A_i + f_{\text{CAL}} A_{\text{CAL}}} \right) \times 100 \quad (1)$$

$$S_i/\% = \left(\frac{f_i A_i}{\sum f_i A_i} \right) \times 100 \quad (2)$$

$$Y_i/\% = S_i \times X_{\text{CAL}} \times 100 \quad (3)$$

式中: $i=\text{HCAL}$ 、 HCOL 、 COL 或 O ; A_i 代表物质峰面积; f_i 代表物质相对校正因子; S_i 代表物质的选择性, %; Y_i 代表物质的收率, %。

以肉桂醛转化率和苯丙醇选择性为指标, 筛选反应 3 h 时催化性能最优的 $\text{Ni}/\text{Ti}_3\text{C}_2$, 以其为催化剂, 按上述方法考察不同溶剂 (异丙醇、甲醇、乙醇)、不同反应温度 (100 、 120 、 140°C)、不同反应 H_2 压力 (1.0 、 1.5 、 2.0 MPa) 对肉桂醛液相催化加氢反应的影响。当对上述单因素条件进行考察时, 其他两个因素以溶剂为异丙醇、反应温度 120°C 、反应 H_2 压力 2.0 MPa 为准。

在单因素考察的最优反应条件下, 对最优的

Ni/Ti₃C₂ 进行催化稳定性测试。催化剂循环套用 4 次, 每次套用前, 需将催化剂进行如下处理: 反应结束冷却至室温后, 用无水乙醇洗涤反应液, 以 8000 r/min 转速离心 3 次, 收集的固体直接用于下一次实验。取催化剂 0.5000 g、1.0000 g 肉桂醛和 30 mL 异丙醇加入反应釜中在同一条件下进行肉桂醛液相催化加氢反应。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的结构和形态分析

2.1.1 XRD 分析

图 1 为 Ti₃AlC₂、Ti₃C₂、Ni/Ti₃C₂ 催化剂的 XRD 谱图。

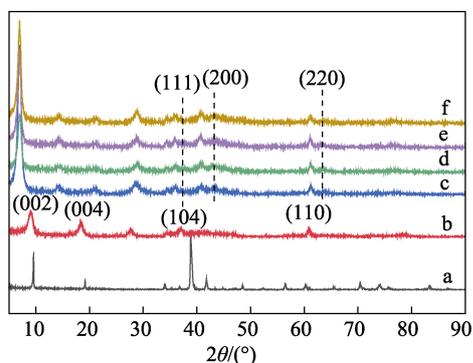


图 1 Ti₃AlC₂ (a)、Ti₃C₂ (b)、5Ni/Ti₃C₂ (c)、10Ni/Ti₃C₂ (d)、15Ni/Ti₃C₂ (e) 和 20Ni/Ti₃C₂ (f) 的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of Ti₃AlC₂ (a), Ti₃C₂ (b), 5Ni/Ti₃C₂ (c), 10Ni/Ti₃C₂ (d), 15Ni/Ti₃C₂ (e) and 20Ni/Ti₃C₂ (f)

由图 1 可知, 在 $2\theta=38.9^\circ$ 处强衍射峰对应于 Ti₃AlC₂ 的(104)晶面, 经 HF 刻蚀后, Ti₃AlC₂ 在 $2\theta=38.9^\circ$ 处特征峰消失, 同时(002)和(004)晶面峰变宽, 并向较低的 2θ 移动, 表明层间 Al 的去除和 Ti₃C₂ 的形成^[8]。在 $2\theta=9.1^\circ$ 、 18.2° 和 60.8° 处的衍射峰分别对应 Ti₃C₂ 的(002)、(004)和(110)晶面; Ni/Ti₃C₂ 催化剂在 $2\theta=60.8^\circ$ 处特征峰对应 Ti₃C₂ 的(110)晶面, 在 $2\theta=37.3^\circ$ 、 43.4° 和 62.9° 处衍射峰对应 NiO 的(111)、(200)和(220)晶面, 说明催化剂中的 Ni 没有被完全还原, 但 Ni/Ti₃C₂ 催化剂中并没有发现单质 Ni 金属相关的衍射峰, 可能是催化剂中单质 Ni 的负载量较低^[9]。随着 Ni/Ti₃C₂ 催化剂中 Ni 负载量的增加, NiO 的特征峰几乎不变。

2.1.2 FTIR 分析

图 2 为 Ti₃C₂ 和 Ni/Ti₃C₂ 催化剂的 FTIR 谱图。

由图 2 可知, 573 cm^{-1} 处的特征峰归属于 O—Ti—O 的伸缩振动 (b~e); 669 cm^{-1} 处的特征峰归属于 Ti 原子之间的 Ti—O 键和 Ti₃C₂ 表面—OH 末端

的变形振动^[10] (a~e); 1537 cm^{-1} 处的特征峰归属于 O—H 的弯曲振动^[11]; 此外, $3500\sim 3800\text{ cm}^{-1}$ 处的宽带特征峰归属于 O—H 末端的拉伸振动^[12]。Ni/Ti₃C₂ 催化剂和 Ti₃C₂ 的吸收峰相似。

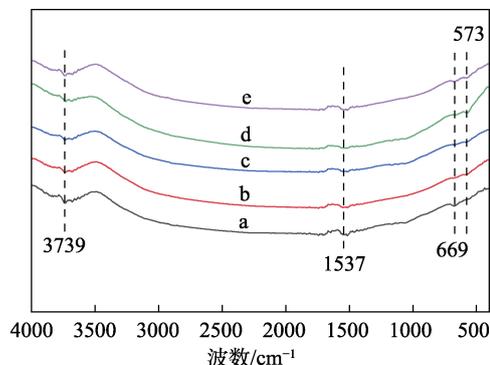


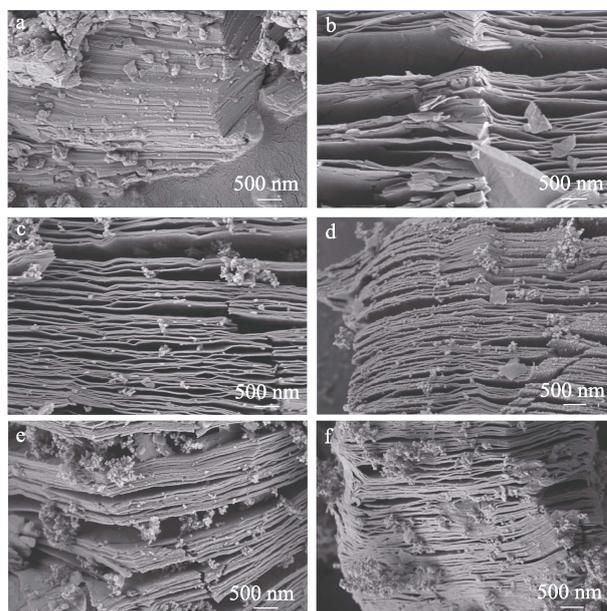
图 2 Ti₃C₂ (a)、5Ni/Ti₃C₂ (b)、10Ni/Ti₃C₂ (c)、15Ni/Ti₃C₂ (d) 和 20Ni/Ti₃C₂ (e) 的 FTIR 谱图

Fig. 2 FTIR spectra of Ti₃C₂ (a), 5Ni/Ti₃C₂ (b), 10Ni/Ti₃C₂ (c), 15Ni/Ti₃C₂ (d) and 20Ni/Ti₃C₂ (e)

2.1.3 SEM 分析

图 3a~f 为 Ti₃AlC₂、Ti₃C₂ 和 Ni/Ti₃C₂ 催化剂的 SEM 图; 图 3g~j 为 Ni 负载量 5%~20% 的 Ni/Ti₃C₂ 上 Ni 颗粒的粒径分布。

由图 3a~f 可知, 使用 HF 从 Ti₃AlC₂ 中选择性去除 Al 后, 体积庞大的 Ti₃AlC₂ 成功地剥离为二维层状 Ti₃C₂ (图 3b)。与 Ti₃AlC₂ (图 3a) 相比, 在层状 Ti₃C₂ 中, 各层之间明显分离, 多层 Ti₃C₂ 表现出典型的手风琴状形态^[13], 表面可观察到少量碎片, 是作为负载型催化剂的良好载体的特征。Ti₃C₂ 表面存在许多端接官能团, 将有利于金属 Ni 成核和生长^[14]。



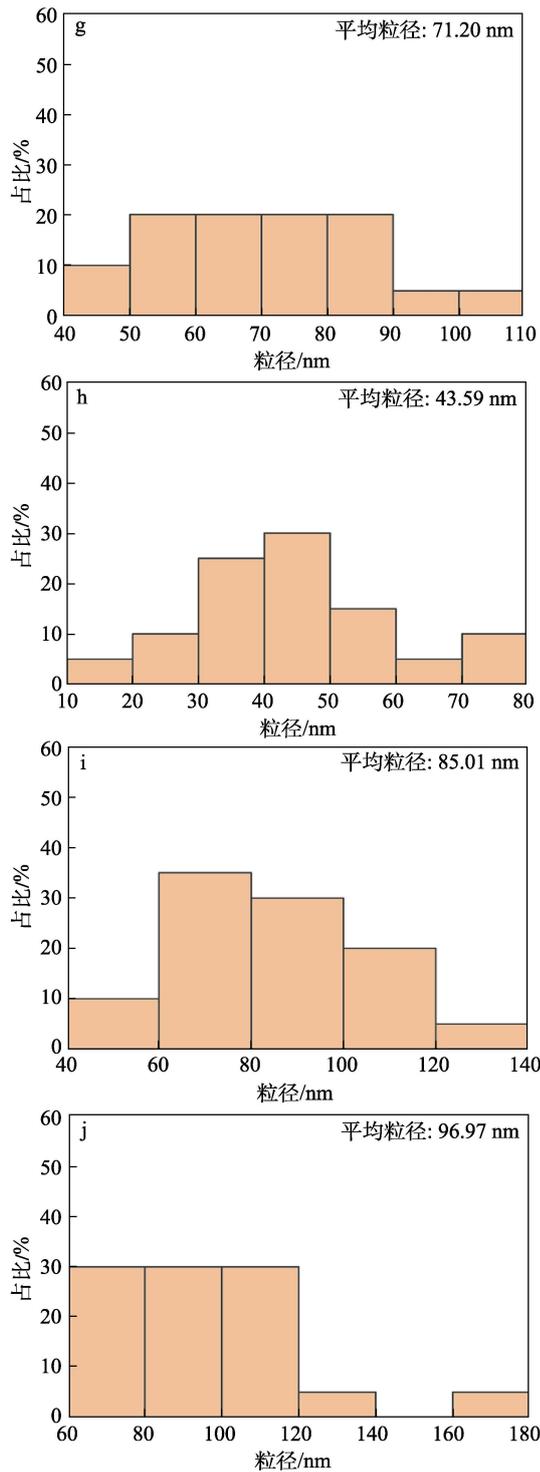


图 3 Ti₃AlC₂ (a)、Ti₃C₂ (b)、5Ni/Ti₃C₂ (c)、10Ni/Ti₃C₂ (d)、15Ni/Ti₃C₂ (e)、20Ni/Ti₃C₂ (f) 的 SEM 图；5Ni/Ti₃C₂ (g)、10Ni/Ti₃C₂ (h)、15Ni/Ti₃C₂ (i)、20Ni/Ti₃C₂ (j) 的金属粒径分布图
 Fig. 3 SEM images of Ti₃AlC₂ (a), Ti₃C₂ (b), 5Ni/Ti₃C₂ (c), 10Ni/Ti₃C₂ (d), 15Ni/Ti₃C₂ (e) and 20Ni/Ti₃C₂ (f); Metal particle size distribution diagrams of 5Ni/Ti₃C₂ (g), 10Ni/Ti₃C₂ (h), 15Ni/Ti₃C₂ (i), and 20Ni/Ti₃C₂ (j)

由图 3c~f 可知, Ni/Ti₃C₂ 催化剂的 Ti₃C₂ 层状结构没有被破坏, 活性金属 Ni 颗粒呈现球形, 分布在较广的区域内, 大部分负载并锚定在多层 Ti₃C₂ 表

面, 少量嵌入多层 Ti₃C₂ 层间。由图 3c, 5Ni/Ti₃C₂ 催化剂表面 Ni 颗粒较少, 分散在载体表面上。由图 3d 可知, 10Ni/Ti₃C₂ 催化剂表面 Ni 颗粒负载均匀, 团聚较少, 层状结构清晰。但随着 Ni/Ti₃C₂ 催化剂中 Ni 负载量的继续增加, 多层 Ti₃C₂ 表面 Ni 颗粒显著增加, 部分 Ni 颗粒相互堆叠负载在载体表面或嵌入多层 Ti₃C₂ 之间, 导致催化剂层状结构越来越模糊 (图 3e、f), 这部分的活性金属 Ni 颗粒与载体之间的相互作用可能较弱。

由图 3g~j 可知, 5Ni/Ti₃C₂、10Ni/Ti₃C₂、15Ni/Ti₃C₂、20Ni/Ti₃C₂ 上金属 Ni 颗粒的平均粒径分别为 71.20、43.59、85.01 和 96.97 nm。Ni/Ti₃C₂ 催化剂上 Ni 金属颗粒主要分布在载体表面, Ni 负载量为 10% 时, 金属 Ni 颗粒均匀地分散在 Ti₃C₂ 载体上, 团聚较少, 平均粒径最小。随着 Ni 负载量的进一步增加, 团聚现象较为严重, 从而形成较大的 Ni 颗粒。

表 1 为 Ni/Ti₃C₂ 在 40 °C 下脉冲吸附 H₂ 的量, 并计算得到催化剂的活性金属 Ni 分散度。

表 1 催化剂的金属 Ni 分散度
 Table 1 Metal Ni dispersion of the catalysts

催化剂	H ₂ 脉冲吸附量/(μmol/g)	Ni 分散度/%
5Ni/Ti ₃ C ₂	1.79	0.10
10Ni/Ti ₃ C ₂	3.40	0.21
15Ni/Ti ₃ C ₂	0.74	0.04
20Ni/Ti ₃ C ₂	0.67	0.03

分散良好的金属颗粒是理想催化剂的特征, Ni 颗粒分散度的增加可以抑制反应过程中的团聚, 有利于催化反应的稳定性。由表 1 可知, 活性金属 Ni 分散度由大到小顺序为: 10Ni/Ti₃C₂>5Ni/Ti₃C₂>15Ni/Ti₃C₂>20Ni/Ti₃C₂。Ni/Ti₃C₂ 上 Ni 的负载量影响了 Ni 分散度, 进而可以影响催化剂在肉桂醛催化加氢反应过程中的活性和稳定性。

以上结果表明, 10Ni/Ti₃C₂ 平均粒径最小 (43.59 nm), Ni 团聚较少, 分散度最高 (0.21%)。

2.1.4 TEM 分析

图 4 为 Ti₃C₂ 和 10Ni/Ti₃C₂ 的 TEM 和 HRTEM 图。由图 4 可知, Ti₃C₂ 呈现薄层结构 (图 4a), 具有晶格间距为 0.26 nm 的晶格条纹 (图 4b), 归属于 Ti₃C₂ 的(110)晶面; 10Ni/Ti₃C₂ 负载的 Ni 金属颗粒没有明显的团聚现象, 而是均匀地分布在多层 Ti₃C₂ 表面 (图 4c), 具有晶格间距为 0.24 和 0.20 nm 的晶格条纹, 归属于 NiO 的(111)和 Ni 的(111)晶面, 结果表明, Ni 的氧化态 (NiO) 和金属单质态 (Ni) 与 Ti₃C₂ 在晶格中结合良好。

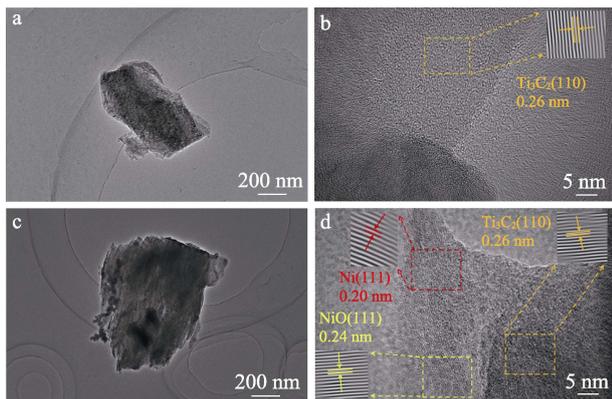


图 4 Ti₃C₂ 的 TEM (a) 及 HRTEM (b) 图; 10Ni/Ti₃C₂ 的 TEM (c) 及 HRTEM (d) 图, 插图均为晶格条纹间距

Fig. 4 TEM (a) and HRTEM (b) images of Ti₃C₂; TEM (c) and HRTEM (d) images of 10Ni/Ti₃C₂, the insets are lattice stripe spacing

2.1.5 N₂ 吸附-脱附分析

图 5 为 Ti₃C₂ 和 Ni/Ti₃C₂ 的 N₂ 吸附-脱附等温线和孔径分布曲线。

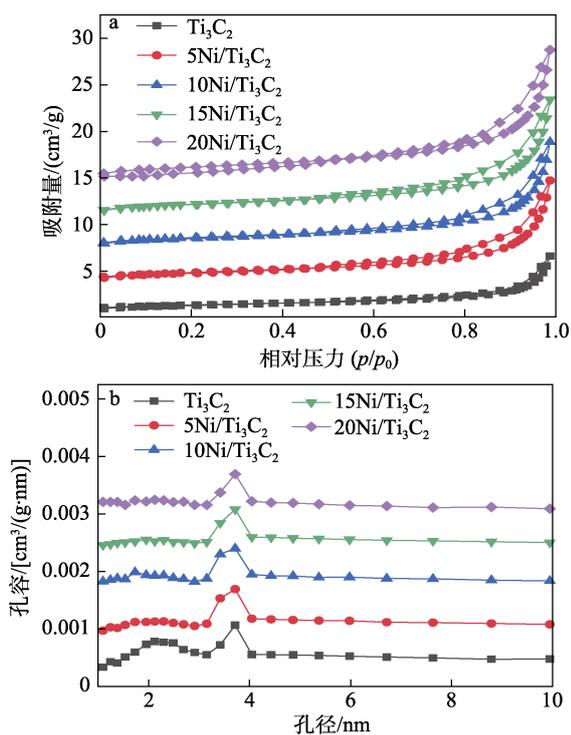


图 5 Ti₃C₂ 和 Ni/Ti₃C₂ 的 N₂ 吸附-脱附等温线(a)及 BJH 解吸的孔径分布 (b)

Fig. 5 N₂ adsorption-desorption isotherms (a) and pore size distribution by BJH desorption (b) of Ti₃C₂ and Ni/Ti₃C₂

由图 5 可知, Ni/Ti₃C₂ 在 p/p_0 为 0.8~1.0 时表现为与 Ti₃C₂ 相同的 IV 型吸附等温线和 H₃ 型回滞环 (根据 IUPAC 规定的分类标准), 表明其存在狭缝形状的介孔^[15] (图 5a); Ni/Ti₃C₂ 孔径分布也与 Ti₃C₂ 相似

(图 5b), 其中占比最高的孔为在 2~10 nm 之间的介孔, 说明 Ni/Ti₃C₂ 与 Ti₃C₂ 的孔系结构相似, 负载活性金属 Ni 后, 孔径分布变窄, 存在更多的介孔。Ni/Ti₃C₂ 中 Ni 的负载量对催化剂孔结构和孔径分布的影响不大, 说明其孔结构主要源于作为载体的 Ti₃C₂ 自身。

表 2 为 Ti₃C₂ 和 Ni/Ti₃C₂ 的结构性质。

表 2 Ti₃C₂ 和 Ni/Ti₃C₂ 的结构性质
Table 2 Texture properties of Ti₃C₂ and Ni/Ti₃C₂

样品	比表面积/ (m ² /g)	孔体积/ (×10 ⁻² cm ³ /g)	平均 孔径/nm
Ti ₃ C ₂	4.7	1.83	12.17
5Ni/Ti ₃ C ₂	8.8	3.46	13.56
10Ni/Ti ₃ C ₂	9.6	3.63	11.84
15Ni/Ti ₃ C ₂	10.9	3.99	11.28
20Ni/Ti ₃ C ₂	11.1	4.39	11.78

由表 2 可知, Ti₃C₂ 的比表面积为 4.7 m²/g, 孔体积为 1.83×10⁻² cm³/g, 平均孔径为 12.17 nm。Ni/Ti₃C₂ 的比表面积在 8.8~11.1 m²/g 之间, 孔体积在 3.46×10⁻²~4.39×10⁻² cm³/g 之间, 平均孔径在 11.28~13.56 nm 之间。催化剂比表面积由小到大顺序为: 5Ni/Ti₃C₂<10Ni/Ti₃C₂<15Ni/Ti₃C₂<20Ni/Ti₃C₂。可见, Ni/Ti₃C₂ 催化剂的比表面积随着 Ni 负载量的增加呈增加的趋势, 从 Ni/Ti₃C₂ 催化剂的 XRD 谱图 (图 1) 可知, NiO 的形成也是使催化剂比表面积增加的原因; 5Ni/Ti₃C₂、10Ni/Ti₃C₂、15Ni/Ti₃C₂、20Ni/Ti₃C₂ 孔体积随着 Ni 负载量的增加逐渐变大, 而平均孔径呈减小的趋势, 但均变化不大。结合 Ni/Ti₃C₂ 催化剂的 SEM 图 (图 3) 可以看出, 随着 Ni 负载量的增加, 催化剂上球形 Ni 金属颗粒明显增加, 部分颗粒之间相互堆叠负载在载体表面或嵌入层之间, 有的 Ti₃C₂ 层状纳米片部分堆叠形成较大的出口, 或孔隙出口处被堵塞, 形成一个狭窄的出口, 由于粒径太大无法进入孔内部, 孔内部仍有很大的空间, 催化剂层状结构越来越不清晰, 导致了 Ni/Ti₃C₂ 催化剂比表面积、孔体积和孔径的变化。

从 N₂ 吸附-脱附测试结果也可以看出, 虽然 15Ni/Ti₃C₂ 和 20Ni/Ti₃C₂ 催化剂的比表面积较大 (10.9 和 11.1 m²/g), 但是纳米颗粒的堆叠不利于活性金属 Ni 的分散, 所以 15Ni/Ti₃C₂ 和 20Ni/Ti₃C₂ 催化剂的 H₂ 脉冲吸附量较少, 活性金属 Ni 的分散度较低; 中等比表面积 (9.6 m²/g) 的 10Ni/Ti₃C₂ 催化剂具有最高的 H₂ 脉冲吸附量 (3.4 μmol/g), 其活性金属 Ni 的分散度也相对较高。

2.1.6 XPS 分析

图 6 为 10Ni/Ti₃C₂ 表面的 XPS 谱图。

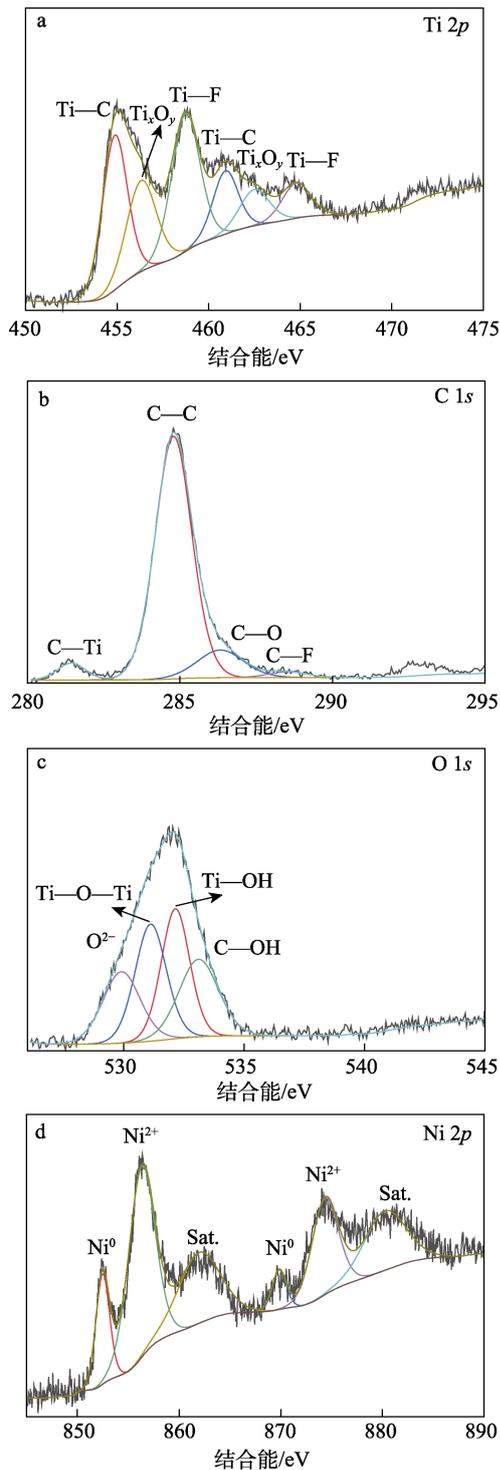


图 6 10Ni/Ti₃C₂ 的 Ti 2p (a)、C 1s (b)、O 1s (c)、Ni 2p (d) XPS 谱图

Fig. 6 XPS spectra of Ti 2p (a), C 1s (b), O 1s (c) and Ni 2p (d) of 10Ni/Ti₃C₂

在 10Ni/Ti₃C₂ 的 XPS 谱图中检测到 C、Ti、O、Ni 和 F 的特征峰,其中 O 元素和 F 元素的信号都来源于 Ti₃C₂ 表面的末端基团^[16]。由图 6a 可知, 10Ni/Ti₃C₂ 中 Ti 2p 的特征峰可分为 6 个峰,结合能位于 455.2 和 461.4 eV 的峰归属于 Ti—C 2p_{3/2} 和 Ti—C 2p_{1/2}; 结合能位于 456.6 和 462.9 eV 的峰归属于

Ti_xO_y (电荷状态降低的 Ti 离子) 2p_{3/2} 和 2p_{1/2}, 而结合能位于 459.2 和 465.4 eV 的峰归属于 Ti—F 2p_{3/2} 和 Ti—F 2p_{1/2}^[17]。

由图 6b 可知, 10Ni/Ti₃C₂ 中 C 1s 的特征峰可分为 4 个峰, 结合能在 281.8、284.8、286.2 和 288.6 eV 处的拟合峰分别归属于 C—Ti、C—C、C—O 和 C—F^[18-19], C—C 键的拟合峰面积高于其他 C 键, 说明这是催化剂中 C 键主要存在形式。

由图 6c 可知, 10Ni/Ti₃C₂ 中 O 1s 的特征峰可分为 4 个峰, 结合能位于 529.8、530.9、532.3 和 533.2 eV 处的拟合峰分别归属于 O²⁻、Ti—O—Ti、Ti—OH 和 C—OH (表面吸附水)^[20]。

由图 6d 可知, 10Ni/Ti₃C₂ 中 Ni 2p 分为 3 类特征峰, 结合能在 852.5 和 869.9 eV 处的拟合峰归属于 Ni 2p_{3/2} 和 Ni 2p_{1/2}, 证实了金属单质 Ni 的存在; 结合能在 856.4 和 874.5 eV 处的拟合峰归属于 Ni 2p_{3/2} 和 Ni 2p_{1/2}, 证实了 Ni²⁺ 的存在; 结合能在 862.1 和 880.4 eV 处的拟合峰归属于 Ni²⁺ 的卫星峰 (Sat.)^[21]。

2.2 表面酸碱性位点

2.2.1 吡啶吸附-脱附 FTIR 分析

图 7 为 10Ni/Ti₃C₂ 的吡啶吸附-脱附 FTIR 谱图。

由图 7 可知, 10Ni/Ti₃C₂ 在 1457、1472、1507、1669 和 1684 cm⁻¹ 处均表现出特征吸收峰, 这是 Lewis 酸位点所致^[22]。10Ni/Ti₃C₂ 在 1489 和 1520 cm⁻¹ 处的吸收峰是吡啶在 Lewis 和 Brønsted 酸位点上的重叠信号, 而在 1539、1559、1636 cm⁻¹ 处的吸收峰对应于 Brønsted 酸位点。其中, 1539、1559 cm⁻¹ 处 Brønsted 酸位点的吸收峰随吡啶吸收温度的升高变化较大, 吡啶的解吸明显, 而在 1457 cm⁻¹ 等 Lewis 酸位点处的吸收峰随吡啶吸收温度的升高变化不大, 表明属于 10Ni/Ti₃C₂ 的 Brønsted 酸位点的热稳定性较差而 Lewis 酸位点强度较强。此外, 一些吸收峰不属于吡啶的吸附, 可能是由气相水的干扰产生的^[23]。

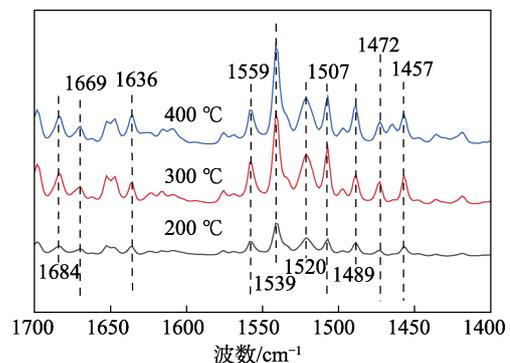


图 7 10Ni/Ti₃C₂ 的吡啶吸附-脱附 FTIR 谱图

Fig. 7 Pyridine adsorbed-desorbed FTIR spectra of 10Ni/Ti₃C₂

2.2.2 NH₃-TPD 分析

根据吸附的 NH₃ 在催化剂上的解吸温度, 将催化剂表面的酸位点分为弱酸位点 (<300 °C)、中酸位点 (300~500 °C) 和强酸位点 (>500 °C)。图 8 为 Ti₃C₂ 和 Ni/Ti₃C₂ 的 NH₃-TPD 曲线。

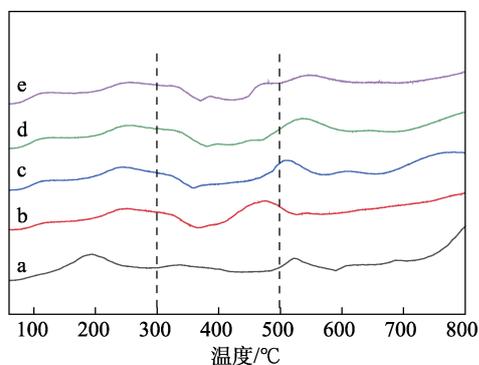


图 8 Ti₃C₂(a)、5Ni/Ti₃C₂(b)、10Ni/Ti₃C₂(c)、15Ni/Ti₃C₂(d)、20Ni/Ti₃C₂(e) 的 NH₃-TPD 谱图
Fig. 8 NH₃-TPD profiles of Ti₃C₂(a), 5Ni/Ti₃C₂(b), 10Ni/Ti₃C₂(c), 15Ni/Ti₃C₂(d) and 20Ni/Ti₃C₂(e)

由图 8 可知, 200 °C 以下的 NH₃ 脱附峰对应弱 Brønsted 酸位, 500 °C 以上的 NH₃ 脱附峰对应强 Lewis 酸位^[24]。Ti₃C₂ 主要在 193 和 523 °C 处存在 NH₃ 脱附峰, 说明 Ti₃C₂ 上的酸性位点主要为弱 Brønsted 酸位 (主要来源于 Ti₃C₂ 层中的羟基^[25]) 和强 Lewis 酸位; Ni/Ti₃C₂ 在 300 °C 以下 NH₃ 脱附峰相似, 说明 Ni 负载量对 Ni/Ti₃C₂ 弱 Brønsted 酸位影响不大。与 Ti₃C₂ 相比, Ni/Ti₃C₂ 主要在 500 °C 左右存在 NH₃ 的脱附峰, 其对应中强酸位特征 NH₃ 脱附峰上下偏移 12~47 °C。随着 Ni 负载量的增加, Ni/Ti₃C₂ 催化剂 Lewis 酸位增强, 分别在 476 °C (5Ni/Ti₃C₂)、511 °C (10Ni/Ti₃C₂)、536 °C (15Ni/Ti₃C₂)、549 °C (20Ni/Ti₃C₂) 处存在 NH₃ 脱附峰。Ni/Ti₃C₂ 催化剂酸位点强度高与其比表面积大小排序相同 (表 2)。通过峰面积拟合计算得到 NH₃ 的解吸量, 比较样品的酸位点总量, 不同 Ni 负载量 Ni/Ti₃C₂ 酸位点总量由小到大的顺序为: 20Ni/Ti₃C₂<5Ni/Ti₃C₂<10Ni/Ti₃C₂<15Ni/Ti₃C₂。

2.2.3 CO₂-TPD 分析

图 9 为 Ti₃C₂、10Ni/Ti₃C₂ 的 CO₂-TPD 曲线。

由图 9 可知, 150 °C 以下的基本位点是弱碱性位点, 在 150~300 °C 之间为中等强度碱性位点, 300~600 °C 之间为强碱性位点^[26]。Ti₃C₂ 在 400 °C 左右可能分解, 所以 Ti₃C₂ 载体表面不存在碱性位点。负载活性金属 Ni 后, 10Ni/Ti₃C₂ 在 143 °C 左右存在弱碱性位点, 证明其表面碱性位点是由 Ni 引起的。

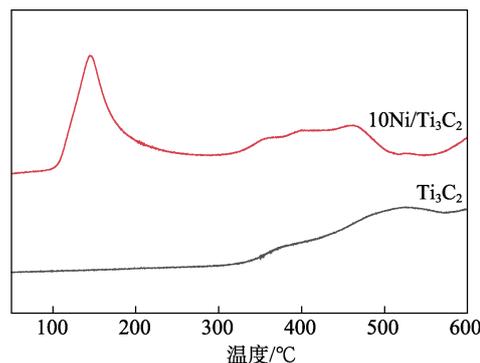


图 9 Ti₃C₂、10Ni/Ti₃C₂ 的 CO₂-TPD 谱图
Fig. 9 CO₂-TPD profiles of Ti₃C₂ and 10Ni/Ti₃C₂

2.3 Ni/Ti₃C₂ 催化肉桂醛选择加氢反应

在 0.5000 g 催化剂、1.0000 g 肉桂醛、30 mL 异丙醇、2.0 MPa H₂ 压力、120 °C 反应温度的条件下, 考察了 Ni/Ti₃C₂ 催化肉桂醛的选择加氢性能, 结果见图 10。

由图 10 可知, 肉桂醛以 4 种 Ni/Ti₃C₂ 为催化剂, 在反应进行到 3.0 h 时产物中均含有苯丙醛、苯丙醇和极少量的肉桂醇。其中, 在 4 种 Ni/Ti₃C₂ 催化反应中, 肉桂醇选择性几乎为零, 说明 Ni/Ti₃C₂ 催化肉桂醛选择加氢几乎不发生 C=O 键选择性加氢反应。由图 10 还可以看出, Ni/Ti₃C₂ 催化肉桂醛加氢反应最初的产物以苯丙醛为主, 随着反应时间的延长, 苯丙醛的选择性逐渐降低, 苯丙醇的选择性逐渐提高。

肉桂醛催化加氢生成苯丙醇过程存在两条线路: 线路 (1) 是肉桂醛与 H₂ 先发生 C=C 键选择性加氢生成苯丙醛, 随后苯丙醛再进一步加氢生成苯丙醇; 线路 (2) 是肉桂醛与 H₂ 先发生 C=O 键选择性加氢生成肉桂醇, 肉桂醇后再进一步加氢生成苯丙醇。通过观察 0.5~3.0 h 产物中苯丙醛、苯丙醇和肉桂醇的选择性的变化可以发现, 4 种 Ni/Ti₃C₂ 催化肉桂醛选择加氢反应趋势均为线路 (1), 由于苯丙醛为生成苯丙醇的中间产物, 因此, 反应生成苯丙醛所需要的时间比苯丙醇要短。

对比 3 种 Ni 负载量较高的催化剂 (10Ni/Ti₃C₂、15Ni/Ti₃C₂、20Ni/Ti₃C₂) 可以发现, 肉桂醛在 1.0~3.0 h 内的转化率几乎相同, 在 1.0 h 时分别达到 99.84%、98.02%、98.09%, 其中, 10Ni/Ti₃C₂ 加氢反应速率最快, 在 1.0 h 时的苯丙醇收率最高, 随着 Ni 负载量的继续增大, 加氢速率下降, 苯丙醇的收率逐渐下降。根据表 2 可知, 10Ni/Ti₃C₂、15Ni/Ti₃C₂、20Ni/Ti₃C₂ 的比表面积非常接近, 分别为 9.6、10.9、11.1 m²/g。相似的比表面积可能是 10Ni/Ti₃C₂、15Ni/Ti₃C₂、20Ni/Ti₃C₂ 催化肉桂醛加氢反应的转化率接近的原因。虽然 10Ni/Ti₃C₂ 比表面积 (9.6 m²/g) 略低于 15Ni/Ti₃C₂、20Ni/Ti₃C₂ 的比表面积 (10.9、

11.1 m²/g), 但肉桂醛在 1.0 h 时转化率 (99.84%) 略高, 说明 Ni/Ti₃C₂ 催化剂比表面积大小并不是决定肉桂醛反应速率快慢的唯一因素。较高 Ni 负载量的 Ni/Ti₃C₂ 催化剂 (15Ni/Ti₃C₂、20Ni/Ti₃C₂) 上 Ni 金属颗粒的团聚可能影响了肉桂醛的转化率和苯丙醇选择性。

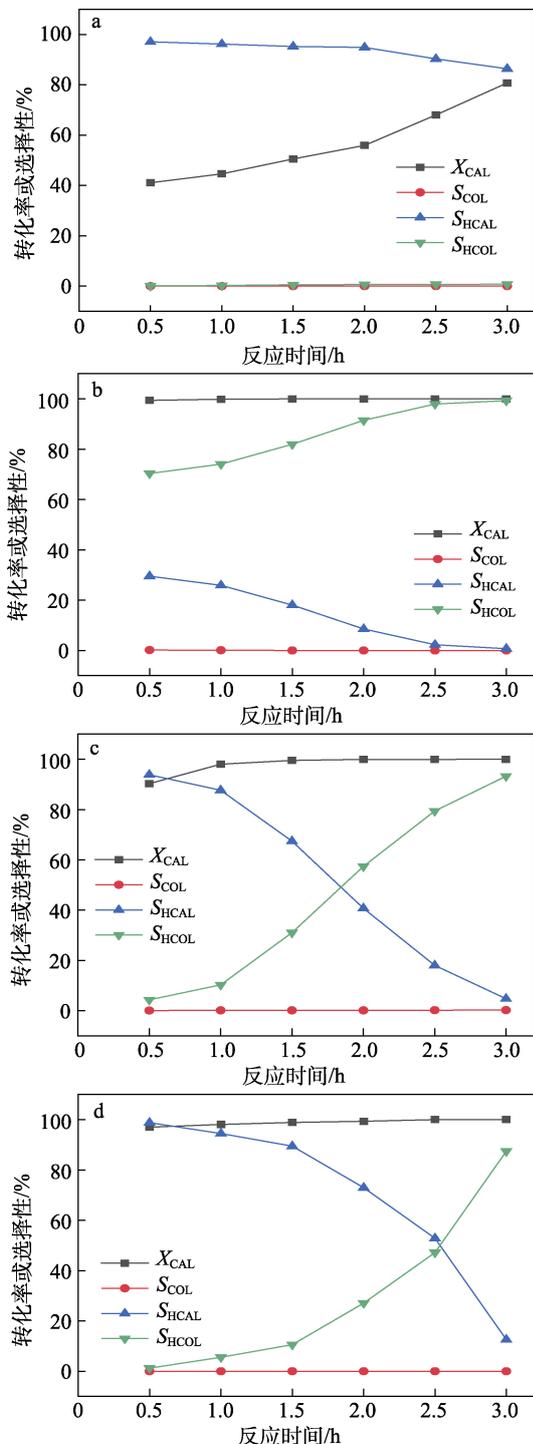


图 10 5Ni/Ti₃C₂ (a)、10Ni/Ti₃C₂ (b)、15Ni/Ti₃C₂ (c)、20Ni/Ti₃C₂ (d) 催化肉桂醛加氢反应

Fig. 10 Hydrogenation reaction of cinnamaldehyde on 5Ni/Ti₃C₂ (a), 10Ni/Ti₃C₂ (b), 15Ni/Ti₃C₂ (c) and 20Ni/Ti₃C₂ (d)

由图 10 还可以发现, 10Ni/Ti₃C₂ 比 5Ni/Ti₃C₂ 的 Ni 负载量增加了 1 倍, 在 0.5~3.0 h 内, 肉桂醛转化率明显提升, 苯丙醇的选择性也大幅提高, 说明 Ni 负载量为 5%~10% 时对 Ni/Ti₃C₂ 催化剂的影响较大; 当 Ni 负载量进一步提高至 15%~20% 时, 肉桂醛转化率、产物苯丙醛和苯丙醇选择性相似。反应进行到 3.0 h 时, 以 10Ni/Ti₃C₂ 为催化剂的肉桂醛转化率 100%, 苯丙醇选择性 99.29%, 而以 15Ni/Ti₃C₂、20Ni/Ti₃C₂ 为催化剂的肉桂醛转化率略低, 苯丙醇选择性分别为 93.25%、87.44%。具有合适 Ni 负载量的 10Ni/Ti₃C₂ 可以在较短时间内 (3.0 h) 使肉桂醛转化率 (100%) 和苯丙醇选择性 (99.29%) 达到最优。

溶剂、反应温度和 H₂ 压力对 10Ni/Ti₃C₂ 催化肉桂醛选择加氢反应的影响见图 11。

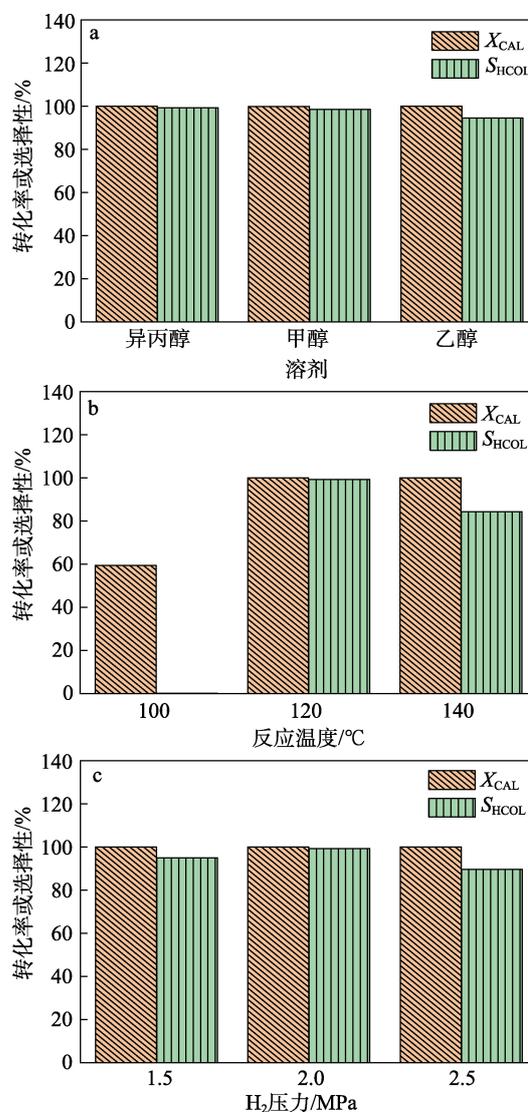


图 11 溶剂 (a)、反应温度 (b)、H₂ 压力 (c) 对 10Ni/Ti₃C₂ 催化肉桂醛加氢反应的影响

Fig. 11 Effects of solvents (a), reaction temperature (b) and H₂ pressure (c) on catalytic hydrogenation conversion of cinnamaldehyde and selectivity of hydrocinnamyl alcohol on 10Ni/Ti₃C₂

由图 11a 可知, 在 0.5000 g 催化剂、1.0000 g 肉桂醛、30 mL 异丙醇、2.0 MPa H₂ 压力、120 °C 下反应 3.0 h 的条件下, 3 种溶剂 (异丙醇、甲醇、乙醇) 对 10Ni/Ti₃C₂ 催化剂活性影响差异较小, 与甲醇和乙醇相比, 以异丙醇为溶剂时催化性能稍优, 肉桂醛转化率和苯丙醇选择性分别达到 100% 和 99.29%, 因此, 选择异丙醇为最佳溶剂。由图 11b 可知, 在 0.5000 g 催化剂、1.0000 g 肉桂醛、30 mL 异丙醇、2.0 MPa H₂ 压力、反应时间 3.0 h 的条件下, 随着反应温度从 100 °C 升高到 120 °C, 肉桂醛转化率从 59.42% 上升至 100%, 苯丙醇选择性从 0.10% 上升至 99.29%, 继续升高反应温度至 140 °C, 肉桂醛转化率不变, 但苯丙醇选择性降低至 84.32%, 表明 120 °C 为最佳反应温度。由图 11c 可知, 在 0.5000 g 催化剂、1.0000 g 肉桂醛、30 mL 异丙醇、120 °C 反应 3.0 h 的条件下, 随着反应 H₂ 压力从 1.5 MPa 增至 2.5 MPa, 肉桂醛转化率不变, 苯丙醇选择性先增加后减小, H₂ 压力为 2.0 MPa 时, 苯丙醇选择性最高 (99.29%), 因此, 选择 2.0 MPa 为最佳 H₂ 压力。

综合以上可以发现, 溶剂和反应 H₂ 压力对 10Ni/Ti₃C₂ 催化肉桂醛加氢制苯丙醇反应影响较小。反应最优条件为: 0.5000 g 催化剂, 1.0000 g 肉桂醛, 溶剂为 30 mL 异丙醇, H₂ 压力为 2.0 MPa, 反应温度为 120 °C。

结合图 3 的 SEM 图分析可知, 随着 Ni/Ti₃C₂ 上 Ni 负载量 (5%~10%) 的增加, 催化剂表面 Ni 金属颗粒更多地均匀负载在载体表面上, 稍有金属颗粒团聚在载体表面; 但随着 Ni 负载量 (15%~20%) 进一步增加, Ni 金属颗粒团聚现象较为严重, 相互堆叠负载在载体表面或嵌入层之间, 这部分的金属颗粒与载体之间的相互作用可能较弱, 导致催化剂层状结构越来越不清晰。通过图 8 可知, 随着 Ni 负载量的增加, 还原后 Ni/Ti₃C₂ 的 Lewis 酸位增强。一般来说, Lewis 酸活性位点倾向于与肉桂醛上的 Lewis 碱性 C=O 基序配合形成肉桂醇或苯丙醇, 适当的 Lewis 酸位有利于生成苯丙醇^[27]。虽然 Ni/Ti₃C₂ 催化剂上 Ni 负载量不同, 使 0.5~3.0 h 内产物选择性有一定的差异, 但最终的反应趋势都是中间产物苯丙醛加氢生成苯丙醇。

在相同反应条件下 (肉桂醛 1.0000 g、H₂ 压力 2.0 MPa、溶剂为 30 mL 异丙醇、反应温度 120 °C), 测试了 0.5000 g 10Ni/Ti₃C₂ 催化肉桂醛加氢反应的稳定性, 结果如图 12 所示。

由图 12 可知, 经过 4 次循环测试后, 10Ni/Ti₃C₂ 催化活性较新鲜催化剂相比有一定程度的降低, 但

肉桂醛转化率基本保持不变, 苯丙醇选择性从 99.29% 降到 92.07%, 结果表明, 催化剂具有较高的催化稳定性。

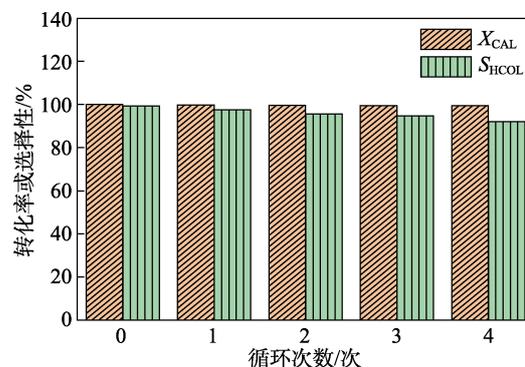


图 12 10Ni/Ti₃C₂ 的循环稳定性
Fig. 12 Recycling stability of 10Ni/Ti₃C₂

3 结论

采用 KBH₄ 还原法制备了 Ni 负载量为 5%~20% 的 Ni/Ti₃C₂ 催化剂, 经表征和测试发现, Ni 负载量影响了 Ni/Ti₃C₂ 催化剂的比表面积、表面酸性和活性金属分布, 从而影响了 Ni/Ti₃C₂ 催化肉桂醛选择加氢的催化性能。

(1) 随着 Ni 负载量 (5%~10%) 的增加, Ni/Ti₃C₂ 催化剂表面的 Ni 金属颗粒显著增加, 均匀负载在多层 Ti₃C₂ 表面上, 少量团聚或嵌入在多层 Ti₃C₂ 层间, 层状结构清晰; 随着 Ni 负载量 (15%~20%) 的继续增加, Ni/Ti₃C₂ 催化剂表面的 Ni 金属颗粒团聚现象严重, 大部分相互堆叠负载在 Ti₃C₂ 表面或嵌入多层 Ti₃C₂ 层间, 各层之间部分堆叠在一起。

(2) 10Ni/Ti₃C₂ 的活性金属 Ni 平均粒径最小 (43.59 nm), 分散度最高 (0.21%)。随着 Ni 负载量 (5%~20%) 的增加, Ni/Ti₃C₂ 比表面积逐渐增大。

(3) Ni 负载量对 Ni/Ti₃C₂ 催化剂表面酸性位点种类影响不大, 酸强度高与比表面积大小呈相同趋势, 10Ni/Ti₃C₂ 的 NH₃ 脱附峰在 511 °C 左右, 具有强 Lewis 酸位点, 热稳定性较好。

(4) 10Ni/Ti₃C₂ 具有最佳的催化肉桂醛选择加氢性能, 肉桂醛转化率和苯丙醇选择性分别为 100% 和 99.29%; 在 4 次循环使用中, 10Ni/Ti₃C₂ 表现较高的催化稳定性。10Ni/Ti₃C₂ 的适当 Ni 负载量、比表面积和酸性是其具有最优催化肉桂醛选择加氢催化活性的原因。

参考文献:

- [1] ZHANG Z W (张震威), YUE C J (乐传俊), HU J H (胡建恒), *et al.* Influence of Nb₂O₅ nano materials in hydrogenation of cinnamaldehyde[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2018, 35(8): 1331-1337.

- [2] CHANG S S, MENG S G, FU X L, *et al.* Hydrogenation of cinnamaldehyde to hydrocinnamyl alcohol on Pt/graphite catalyst[J]. *ChemistrySelect*, 2019, 4(7): 2018-2023.
- [3] PRAKASH M G, MAHALAKSHMY R, KRISHNAMURTHY K R, *et al.* Selective hydrogenation of cinnamaldehyde on nickel nanoparticles supported on titania: Role of catalyst preparation methods[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2015, 5(6): 3313-3321.
- [4] NAGUIB M, KURTOGLU M, PRESSER V, *et al.* Two-dimensional nanocrystals produced by exfoliation of Ti_3AlC_2 [J]. *Advanced Materials*, 2011, 23(37): 4248-4253.
- [5] MALESKI K, REN C E, ZHAO M Q, *et al.* Size-dependent physical and electrochemical properties of two-dimensional MXene flakes[J]. *ACS Applied Materials Interfaces*, 2018, 10(29): 24491-24498.
- [6] MORALES-GARCÍA Á, CALLE-VALLEJO F, ILLAS F. MXenes: New horizons in catalysis[J]. *ACS Catalysis*, 2020, 10(22): 13487-13503.
- [7] CHEN L Y, HUANG K L, XIE Q R, *et al.* The enhancement of photocatalytic CO_2 reduction by the *in situ* growth of TiO_2 on Ti_3C_2 MXene[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2021, 11(4): 1602-1614.
- [8] CAI T, WANG L L, LIU Y T, *et al.* $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ti}_3\text{C}_2$ MXene interface materials as a Schottky catalyst with enhanced photocatalytic activities and anti-photocorrosion performance[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 239: 545-554.
- [9] GAO H, ZHAO B X, LUO J C, *et al.* Fe-Ni-Al pillared montmorillonite as a heterogeneous catalyst for the catalytic wet peroxide oxidation degradation of Orange Acid II: Preparation condition and properties study[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2014, 196: 208-215.
- [10] KE T, SHEN S Y, RAJAVEL K, *et al.* *In situ* growth of TiO_2 nanoparticles on nitrogen-doped Ti_3C_2 with isopropyl amine toward enhanced photocatalytic activity[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 402: 124066.
- [11] LI H, HAO Y B, LU H Q, *et al.* A systematic study on visible-light N-doped TiO_2 photocatalyst obtained from ethylenediamine by sol-gel method[J]. *Applied Surface Science*, 2015, 344: 112-118.
- [12] BAO X L, LI H L, WANG Z Y, *et al.* $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ as an efficient photocatalyst for selective oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 286: 119885.
- [13] SU T M, HOOD Z D, NAGUIB M, *et al.* Monolayer $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ as an effective co-catalyst for enhanced photocatalytic hydrogen production over TiO_2 [J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2019, 2(7): 4640-4651.
- [14] HE J, LIU X Y, DENG Y H, *et al.* Improved magnetic loss and impedance matching of the FeNi-decorated $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene composite toward the broadband microwave absorption performance[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 862: 158684.
- [15] WANG F, BI Y S, CHEN N, *et al.* *In-situ* synthesis of Ni nanoparticles confined within SiO_2 networks with interparticle mesopores with enhanced selectivity for cinnamaldehyde hydrogenation [J]. *Chemical Physics Letters*, 2018, 711: 152-155.
- [16] YANG C, TAN Q Y, LI Q, *et al.* 2D/2D Ti_3C_2 MXene/g- C_3N_4 nanosheets heterojunction for high efficient CO_2 reduction photocatalyst: Dual effects of urea[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 268: 118738.
- [17] HUANG K L, LI C H, ZHANG X L, *et al.* Self-assembly synthesis of phosphorus-doped tubular g- $\text{C}_3\text{N}_4/\text{Ti}_3\text{C}_2$ MXene Schottky junction for boosting photocatalytic hydrogen evolution[J]. *Green Energy & Environment*, 2023, 8(1): 233-245.
- [18] HAN X, AN L, HU Y, *et al.* Ti_3C_2 MXene-derived carbon-doped TiO_2 coupled with g- C_3N_4 as the visible-light photocatalysts for photocatalytic H_2 generation[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 265: 118539.
- [19] LOW J X, ZHANG L Y, TONG T, *et al.* $\text{TiO}_2/\text{MXene Ti}_3\text{C}_2$ composite with excellent photocatalytic CO_2 reduction activity[J]. *Journal of Catalysis*, 2018, 361: 255-266.
- [20] HUANG K L, LI C H, MENG X C. *In-situ* construction of ternary Ti_3C_2 MXene/ $\text{TiO}_2/\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ composites for highly efficient photocatalytic hydrogen evolution[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2020, 580: 669-680.
- [21] ROMERO-SÁEZ M, DONGIL A B, BENITO N, *et al.* CO_2 methanation over nickel-Zr O_2 catalyst supported on carbon nanotubes: A comparison between two impregnation strategies[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 237: 817-825.
- [22] AKÇAY M. The surface acidity and characterization of Fe-montmorillonite probed by *in situ* FTIR spectroscopy of adsorbed pyridine[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2005, 294(2): 156-160.
- [23] TRAVERT A, VIMONT A, LAVALLEY J C. An example of misinterpretation of IR spectra of adsorbed species due to gas phase H_2O : Comment on "The surface acidity and characterization of Fe-montmorillonite probed by *in situ* FTIR spectroscopy of adsorbed pyridine"[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2006, 302(2): 333-334.
- [24] YANG L S, JIANG Z, FAN G L, *et al.* The promotional effect of ZnO addition to supported Ni nanocatalysts from layered double hydroxide precursors on selective hydrogenation of citral[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2014, 4(4): 2044-4753.
- [25] CHMIELARZ L, KUŚTROWSKI P, ZBROJA M, *et al.* SCR of NO by NH_3 on alumina or titania pillared montmorillonite modified with Cu or Co: Part II. Temperature programmed studies[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2004, 53(1): 47-61.
- [26] WANG C S, SU T M, QIN Z Z, *et al.* Coke-resistant Ni-based bimetallic catalysts for the dry reforming of methane: Effects of indium on the Ni/ Al_2O_3 catalyst[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2022, 12(15): 4826-4836.
- [27] LIU H L, LI Z, LI Y W. Chemoselective hydrogenation of cinnamaldehyde over a Pt-Lewis acid collaborative catalyst under ambient conditions[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2015, 54(5): 1487-1497.