

# 原子层沉积制备 Pt/TiO<sub>2</sub> 催化剂及其在肉桂醛加氢中的应用

郝佳伟<sup>1,2</sup>, 王眉花<sup>1,2</sup>, 张淑芳<sup>1,2</sup>, 张佰艳<sup>1,2</sup>, 覃勇<sup>1\*</sup>

(1. 中国科学院山西煤炭化学研究所, 煤转化国家重点实验室, 山西 太原 030001;

2. 中国科学院大学, 北京 100049)

**摘要:** 利用原子层沉积技术在载体 TiO<sub>2</sub> 上沉积尺寸均一的 Pt 纳米粒子得到 Pt/TiO<sub>2</sub> 催化剂, 研究了不同还原温度对其催化肉桂醛加氢性能的影响。结果表明, 与未经高温还原的 Pt/TiO<sub>2</sub> 相比, 经 700℃ 还原的催化剂 Pt/TiO<sub>2</sub>-700 对肉桂醛的加氢活性提高了 29.2%, 对肉桂醇的选择性提高了 40.5%。通过 TEM、XPS 和 XRD 等分析手段对催化剂的形貌、电子状态及晶体结构等进行表征, 结果表明, 高温还原有利于增大 Pt 纳米粒子和改变电子状态, 从而提高其催化性能。

**关键词:** Pt/TiO<sub>2</sub>; 肉桂醛; 选择性加氢; 原子层沉积

中图分类号: O643.38

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2018)10-0096-03

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2018.10.021

## Preparation of Pt/TiO<sub>2</sub> catalyst by atomic layer deposition and its application in hydrogenation of cinnamaldehyde

HAO Jia-wei<sup>1,2</sup>, WANG Mei-hua<sup>1,2</sup>, ZHANG Shu-fang<sup>1,2</sup>, ZHANG Bai-yan<sup>1,2</sup>, QIN Yong<sup>1\*</sup>

(1. State Key Laboratory of Coal Conversion, Institute of Coal Chemistry of Chinese Academy of Science, Taiyuan 030001, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

**Abstract:** The uniform Pt nanoparticles are deposited on TiO<sub>2</sub> supporters by atomic layer deposition to prepare Pt/TiO<sub>2</sub> catalyst. Effect of temperature on catalytic properties of Pt/TiO<sub>2</sub> catalyst in the hydrogenation of cinnamaldehyde is studied. It is verified that compared with the Pt/TiO<sub>2</sub> catalyst not reduced at high temperature, there is an increase of 29.2% for the hydrogenation activity for cinnamaldehyde over the Pt/TiO<sub>2</sub> catalyst that has been reduced at 700℃ and an increase of 40.5% for the selectivity to cinnamyl alcohol. Transmission electron microscopy (TEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and powder X-ray diffraction (XRD) are used to characterize the morphology, electronic states and crystal structure of Pt/TiO<sub>2</sub>-700 catalyst, and the results state that high temperature reduction is beneficial to the increase of Pt nanoparticles' size and the change of the electronic state, and therefore promotes catalytic performances.

**Key words:** Pt/TiO<sub>2</sub>; cinnamaldehyde; selective hydrogenation; atomic layer deposition

肉桂醇是一种典型的  $\alpha$ - $\beta$  不饱和醇<sup>[1-3]</sup>, 广泛应用于香料、医药及农药等的中间体, 在工业上具有很高的应用价值。目前, 肉桂醛 (cinnamaldehyde) 选择性加氢是得到肉桂醇的主要合成方法之一。由于 C=O 键能 (715 kJ/mol) 高于 C=C 键能 (615 kJ/mol), 因此, 从热力学角度分析, 对肉桂醛 C=O 的选择性加氢得到肉桂醇较难实现<sup>[4]</sup>。目前, 以 Au、Pt、Co 等<sup>[5-8]</sup> 为主要活性成分的非均相催化剂在催化肉桂醛加氢方面表现出较高的催化活性, 但选择性较差。因此, 提高催化剂的活性和选择性对工业制备肉桂醇至关重要。

原子层沉积 (Atomic Layer Deposition, ALD) 是

一种先进的薄膜制备技术, 其原理是利用气态前驱体和固体表面之间的自限制性和自饱和性反应<sup>[9]</sup>, 以制备原子级厚度可控的纳米薄膜和尺寸均一的纳米粒子<sup>[10-12]</sup>。与传统的沉积方法相比, ALD 在均匀性、可控性、重复性等方面具有明显的优势<sup>[13-14]</sup>。胡庆敏等<sup>[15]</sup> 利用 ALD 在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载体上沉积 Pt-Fe 得到 Pt-Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂, 该催化剂在肉桂醛选择性加氢制备肉桂醇中表现出优异的性能。

笔者利用 ALD 在 TiO<sub>2</sub> 载体表面负载尺寸均一的 Pt 纳米粒子, 得到 Pt/TiO<sub>2</sub> 催化剂。以肉桂醛加氢为探针反应, 考察不同还原温度 (500、600、700、800℃) 对 Pt/TiO<sub>2</sub> 催化性能的影响。

收稿日期: 2018-02-08; 修回日期: 2018-08-16

基金项目: 国家自然科学基金 (21403272)

作者简介: 郝佳伟 (1991-), 男, 硕士研究生, 研究方向为多相催化, jiawei91@outlook.com; 覃勇 (1973-), 男, 博士, 研究员, 研究方向为原子层沉积和多相催化, 通讯联系人, qinyong@sxicc.ac.cn。

## 1 实验部分

### 1.1 材料

无水乙醇,分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产;TiO<sub>2</sub>(P25),Acros organics 生产;反式-肉桂醛,99%,北京百灵威试剂有限公司生产;(三甲基)甲基环戊二烯基铂,99.9%,北京百灵威试剂有限公司生产。

### 1.2 Pt/TiO<sub>2</sub> 的制备

利用 ALD 将 Pt 负载在载体 TiO<sub>2</sub> 上。首先通过超声将 2 g TiO<sub>2</sub> 粉末(P25)分散在 100 mL 无水乙醇中,然后取 2 mL 分散液均匀地涂覆在石英玻璃片上。室温干燥后,将石英玻璃片放入 ALD 反应器。ALD 过程发生在高温、密闭的腔体中。金属铂的沉积以(三甲基)甲基环戊二烯基铂(MeCpPtMe<sub>3</sub>, Strem Chemicals, 99%)和 O<sub>3</sub> 为前驱体, N<sub>2</sub> 为载气,在 270°C 进行沉积。MeCpPtMe<sub>3</sub> 的脉冲、憋气和抽气时间分别为 0.5、10、20 s, O<sub>3</sub> 的脉冲、憋气和抽气时间分别为 0.5、10、20 s。Pt 沉积环数为 10, 沉积结束得到的催化剂标记为 Pt(10)/TiO<sub>2</sub>。将 Pt(10)/TiO<sub>2</sub> 在管式炉中进行不同温度(500、600、700、800°C)的还原,得到的催化剂标记为 Pt(10)/TiO<sub>2</sub>-X(X 为不同还原温度)。

### 1.3 催化剂表征

利用透射电镜 TEM (JEOL-2100F) 表征载体 TiO<sub>2</sub> 表面 Pt 纳米粒子的形貌、粒径大小及分布。利用 Kratos AXIS 165 型 X 射线光电子能谱(XPS)对 Pt 价态进行表征,其中单色化 Al 靶为射线源, Al K $\alpha$ (1 486.6 eV)。利用德国 Bruker 公司生产的 D8 Advance 型粉末仪进行催化剂的表征,实验条件为 Cu 靶,  $\kappa\alpha$  衍射源( $\lambda = 0.1541$  nm), 扫描范围  $2\theta$  为 5~90°。

### 1.4 催化剂评价

在 50 mL 高温高压磁力搅拌反应釜中加入 15 mg 催化剂、150  $\mu$ L 反式-肉桂醛和 20 mL 无水乙醇,用氢气置换釜内空气 3 次,充氢气至 2 MPa, 搅拌、升温开始反应。利用 GC-MS (Agilent Technologies 7890A-5795C) 分析肉桂醛加氢各产物的含量,毛细管柱采用 HP-5 (30 m $\times$ 25 mm $\times$ 0.25  $\mu$ m), 载气为 He。

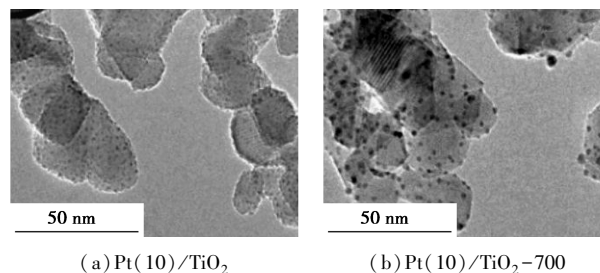
## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂的表征

#### 2.1.1 TEM 表征

不同催化剂的 TEM 图如图 1 所示,不同催化剂

Pt 粒径分布如表 1 所示。



(a) Pt(10)/TiO<sub>2</sub>

(b) Pt(10)/TiO<sub>2</sub>-700

图 1 不同催化剂的 TEM 图

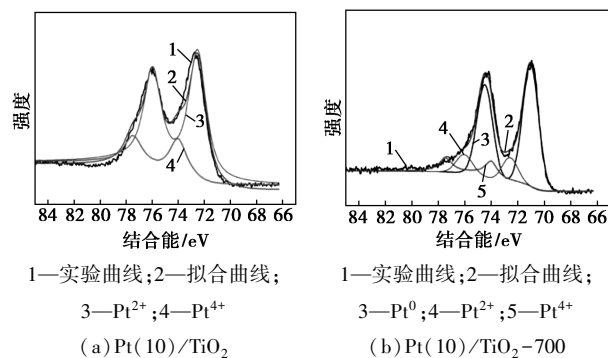
表 1 不同催化剂 Pt 粒径分布

催化剂	Pt(10)/TiO <sub>2</sub>	Pt(10)/TiO <sub>2</sub> -700
平均粒径/nm	0.92	1.58

由图 1(a) 和表 1 可以看出,利用 ALD 在载体 TiO<sub>2</sub> 上沉积得到的 Pt 纳米粒子尺寸均一,平均尺寸为 0.92 nm。由图 1(b) 和表 1 可以看出, Pt(10)/TiO<sub>2</sub> 催化剂在经过 700°C 高温还原处理之后, Pt 粒子尺寸仍然保持均一,但粒子尺寸明显增大,从 0.92 nm 增加到 1.58 nm。这是由于在高温还原处理过程中, Pt 纳米粒子易团聚,而较大的 Pt 纳米粒子尺寸有利于提高肉桂醇的选择性<sup>[16]</sup>。

#### 2.1.2 XPS 表征

Pt(10)/TiO<sub>2</sub> 和 Pt(10)/TiO<sub>2</sub>-700 的 XPS 图谱如图 2 所示。



1—实验曲线;2—拟合曲线;

3—Pt<sup>2+</sup>;4—Pt<sup>4+</sup>

(a) Pt(10)/TiO<sub>2</sub>

1—实验曲线;2—拟合曲线;

3—Pt<sup>0</sup>;4—Pt<sup>2+</sup>;5—Pt<sup>4+</sup>

(b) Pt(10)/TiO<sub>2</sub>-700

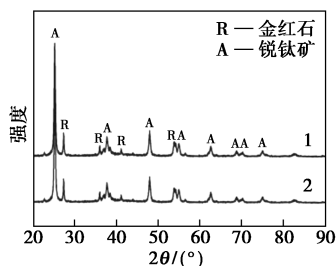
图 2 不同催化剂的 XPS 图谱

由图 2(a) 可以看出,在未经高温处理的 Pt(10)/TiO<sub>2</sub> 中, Pt 纳米粒子主要以 Pt<sup>2+</sup> 的形式存在,其中含有少量的 Pt<sup>4+</sup>。原因是在利用 ALD 沉积制备 Pt 纳米粒子过程中所使用的前驱体为氧化性很强的 O<sub>3</sub>, 在制备过程中将 Pt 粒子从 0 价氧化到 +2 和 +4。由图 2(b) 可以看出, Pt(10)/TiO<sub>2</sub> 在经过高温还原处理后, Pt(10)/TiO<sub>2</sub>-700 催化剂中 Pt 主要以单质形式存在。

#### 2.1.3 XRD 表征

Pt(10)/TiO<sub>2</sub> 和 Pt(10)/TiO<sub>2</sub>-700 的 XRD 如

图 3 所示。



1—Pt(10)/TiO<sub>2</sub>; 2—Pt(10)/TiO<sub>2</sub>-700

图 3 催化剂 Pt(10)/TiO<sub>2</sub>、  
Pt(10)/TiO<sub>2</sub>-700 的 XRD

由图 3 中可以看出, 25.3、36.9、48.0° 处衍射峰分别对应锐钛矿的 (101)、(103)、(200) 晶面, 27.4、36.1、54.3° 处的衍射峰分别对应金红石的 (110)、(101)、(211) 晶面。对比 Pt(10)/TiO<sub>2</sub> 和 Pt(10)/TiO<sub>2</sub>-700 XRD 的衍射峰可知, 经 700°C 高温还原处理之后, TiO<sub>2</sub> 载体的晶型未发生明显改变。因此, 高温还原对催化剂性能的影响不是由载体晶型导致。

## 2.2 催化剂的性能

不同还原温度处理后的 Pt/TiO<sub>2</sub> 催化剂对肉桂醛加氢的催化性能如表 2 所示。

表 2 不同催化剂对肉桂醛加氢反应的性能

催化剂	反应时间/ min	转化率/ %	选择性/%		
			COL	HCAL	HCOL
Pt/TiO <sub>2</sub>	40	30.1	13.2	72.7	14.1
Pt/TiO <sub>2</sub> -500	40	43.2	32.1	55.4	12.5
Pt/TiO <sub>2</sub> -600	40	55.5	44.5	52.7	12.8
Pt/TiO <sub>2</sub> -700	40	59.3	53.7	35.6	10.7
Pt/TiO <sub>2</sub> -800	40	30.3	60.9	33.0	6.1

反应条件: 催化剂质量为 15 mg, 肉桂醛用量为 150 μL, H<sub>2</sub> 压力为 2.0 MPa, 反应温度为 50°C。

由表 2 可以看出, 未经高温处理的 Pt/TiO<sub>2</sub> 在催化肉桂醛加氢反应时, 催化活性仅为 30.1%, 肉桂醇选择性为 13.2%。而经 500°C 处理得到的催化剂 Pt/TiO<sub>2</sub>-500 对肉桂醛加氢的活性提高至 43.2%, 选择性也提高至 32.1%。这是因为在 500°C 还原过程中, Pt 粒子尺寸增大, 并且 Pt 电子状态从 Pt<sup>2+</sup> 被还原到了 Pt<sup>0</sup>。继续升高还原温度至 700°C, 肉桂醛转化率增加到 59.3%, 肉桂醇选择性升高到 53.7%。进一步升高温度至 800°C 时, 肉桂醇的选择性继续从 53.7% 增加到了 60.9%, 但活性

从 59.3% 降低到 30.3%, 这是因为在 800°C 时, Pt 粒子的尺寸过大, 超过了最佳的 Pt 粒子尺寸, 故反应速率降低。

因此, 高温还原有利于提高 Pt/TiO<sub>2</sub> 在肉桂醛加氢中的催化活性和对肉桂醇的选择性。高温还原过程中, Pt 粒子尺寸变大, 有利于肉桂醛加氢反应中对肉桂醇 (C=O 还原产物) 的选择性, 且 Pt 从 Pt<sup>2+</sup> 被还原到了 Pt<sup>0</sup>, 这种电子状态的改变也有利于提高催化剂的活性和肉桂醇的选择性。

## 3 结论

利用 ALD 制备了 Pt/TiO<sub>2</sub> 催化剂, 通过高温还原提高了催化剂的活性和选择性, 并研究了不同还原温度对催化剂性能的影响。结果表明, 700°C 为最佳还原温度。与未高温还原的 Pt/TiO<sub>2</sub> 相比, 700°C 还原后的 Pt/TiO<sub>2</sub>-700 催化活性提高了 29.2%, 对肉桂醇的选择性提高了 40.5%。对催化剂进行 TEM 和 XPS 表征发现, 经过 700°C 还原之后, Pt 纳米粒子的平均尺寸由 0.92 nm 长大到了 1.58 nm, 电子状态由 Pt<sup>2+</sup> 变到 Pt<sup>0</sup>。XRD 结果表明, 在高温还原前载体 TiO<sub>2</sub> 的晶型未发生明显改变, 表明高温还原后的催化剂性能提高主要是由 Pt 纳米粒子增大和电子状态的改变导致。

## 参考文献

- [1] Neri G, Bonaccorsi L, Mercadante L, *et al.* Kinetic analysis of cinnamaldehyde hydrogenation over alumina-supported ruthenium catalysts [J]. *Ind Eng Chem Res*, 1997, 36(9): 3554-3562.
- [2] Rong Z M, Sun Z H, Wang Y, *et al.* Selective hydrogenation of cinnamaldehyde to cinnamyl alcohol over graphene supported Pt-Co bimetallic catalysts [J]. *Catal Lett*, 2014, 144(6): 980-986.
- [3] Maki-Arvela P, Hajek J, Salmi T, *et al.* Chemoselective hydrogenation of carbonyl compounds over heterogeneous catalysts [J]. *Appl Catal A-Gen*, 2005, 292: 1-49.
- [4] Zhang Y, Liao S, Xu Y, *et al.* Catalytic selective hydrogenation of cinnamaldehyde to hydrocinnamaldehyde [J]. *Appl Catal A-Gen*, 2000, 192(2): 247-251.
- [5] Chen X, Li H, Dai W, *et al.* Selective hydrogenation of cinnamaldehyde to cinnamyl alcohol over the Co-La-B/SiO<sub>2</sub> amorphous catalyst and the promoting effect of La-dopant [J]. *Appl Catal A-Gen*, 2003, 253(2): 359-369.
- [6] Mahata N, Goncalves F, Pereira M, *et al.* Selective hydrogenation of cinnamaldehyde to cinnamyl alcohol over mesoporous carbon supported Fe and Zn promoted Pt catalyst [J]. *Appl Catal A-Gen*, 2008, 339(2): 159-168.

(下转第 100 页)

改性氧化石墨烯作为多功能交联剂和增强填料加入,有效改善了复合乳液的热分解性、玻璃化转变温度和拉伸强度<sup>[9]</sup>。

笔者主要通过用偶联剂 KH-550 和氧化石墨烯、聚酯多元醇-2000、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、2,2-二羟甲基丙酸(DMPA)、1,4-丁二醇(BDO)等原料制备了双改性水性聚氨酯,通过胶膜的力学性能和耐水耐溶剂性能等多项性能测试比较得知,由硅氧烷偶联剂和功能化石墨烯双改性的水性聚氨酯材料具有良好的综合性能。广泛应用于造纸、皮革加工、织物整理、织物涂层、胶粘剂和油田用化学品等各领域,从而扩大 WPU 的使用范围<sup>[10]</sup>。

## 1 实验部分

### 1.1 主要实验试剂

异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI),工业品,济宁华凯树脂有限公司生产;2,2-二羟甲基丙酸(DMPA),AR,阿拉丁化学试剂公司生产;聚酯多元醇-2000,工业品,东莞宏穗实业有限公司生产;三乙胺(TEA),AR,天津市光复精细化工研究所生产;水合肼,AR,天津市富宇精细化工有限公司生产;1,4-丁二醇,CP,国药集团化学试剂有限公司生产; $\gamma$ -氨基三乙氧基硅烷(KH-550),浙江科峰化工有限公司生产;乙醇钠,AR,天津市富宇精细化工有限公司生产;无水乙醇溶液,AR,天津市富宇精细化工有限公司生产;氧化石墨烯,自制。

### 1.2 主要试验仪器

DHG-9075A 型电热恒温鼓风干燥箱,上海一恒科技有限公司生产;分析天平 FA1104,上海津平

科学仪器有限公司生产;Spectrum 22000 型傅里叶红外光谱仪,美国 PER-KIN ELMER 公司生产;热重分析仪 Q500,德国 Dataphysics 公司生产;DW-1 型电子拉力试验机,济南东方试验仪器有限公司生产;视频光学接触角测量仪,德国 Dataphysics 公司生产。

### 1.3 含有 NCO 基团的氧化石墨烯(IGN)的制备

准确称取一定质量的氧化石墨烯,量取 100 mL DMF 置于三口烧瓶中,在功率为 60 W 的超声波下超声 3 h。然后将三口烧瓶放入 80℃ 的水浴锅中,同时加入一定质量的 IPDI,反应 6 h 后得到 IGN,降温至 50℃,加入适量苯肼搅拌反应 4 h,反应过程中会有大量的灰色沉淀产生。将沉淀物进行抽滤、烘干备用。依上述反应,制备含有 NCO 基团的氧化石墨烯(IGN)。

### 1.4 氧化石墨烯和有机硅双重改性水性聚氨酯(IGN/Si-WPU)的制备

称取功能化石墨烯 0.11 g 和一定质量的 IPDI 加入到三口烧瓶中,在 80℃ 条件下搅拌 1 h 至功能化石墨烯分散均匀,然后加入聚酯二元醇-2000 反应 1 h,搅拌速率为 230 r/min。继续加入 1.2 g DMPA 和 0.905 g BDO,在反应条件不变的情况下继续反应至乳液呈现乳白色,快速降温至 50℃ 并调节转速至 500 r/min,加入 2.82 g KH-550 反应 30 min 后,滴加少量的三乙胺中和并保温高速搅拌 10 min。然后继续降温至 30℃,在转速为 500 r/min 条件下,加入 0.69 g 水合肼和 75.6 g 去离子水的混合溶液,保温搅拌 1 h,制得质量分数为 30% 的双改性水性聚氨酯乳液。

(上接第 98 页)

[7] Hajek J, Murzin D Y. Liquid-phase hydrogenation of cinnamaldehyde over a Ru-Sn sol-gel catalyst. I. Evaluation of mass transfer via a combined experimental/theoretical approach [J]. Ind Eng Chem Res, 2004, 43(9): 2030-2038.

[8] Wang H, Shu Y, Zheng M, et al. Selective hydrogenation of cinnamaldehyde to hydrocinnamaldehyde over SiO<sub>2</sub> supported nickel phosphide catalysts [J]. Catal Lett, 2008, 124(3-4): 219-225.

[9] Lu J, Elam J, Stair P. Atomic layer deposition—Sequential self-limiting surface reactions for advanced catalyst “bottom-up” synthesis [J]. Surface Science Reports, 2016, 71(2): 410-472.

[10] Li J, Bin Z, Chen Y, et al. Styrene hydrogenation performance of Pt nanoparticles with controlled size prepared by atomic layer deposition [J]. Catal Sci Technol, 2015, 5(8): 4218-4223.

[11] Liang H, Zhang B, Ge H, et al. Porous TiO<sub>2</sub>/Pt/TiO<sub>2</sub> sandwich catalyst for highly selective semihydrogenation of alkyne to olefin [J]. ACS Catalysis, 2017, 7(10): 6567-6572.

[12] Gu Xiaomin, Zhang Bin, Qin Yong, et al. Pt/HZSM-5 catalyst synthesized by atomic layer deposition for aqueous-phase hydrogenation of levulinic acid to valeric acid [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2017, 45(6): 714-722.

[13] Gao Z, Dong M, Wang G, et al. Multiply confined nickel nanocatalysts produced by atomic layer deposition for hydrogenation reactions [J]. Angew Chem Int Edit, 2015, 54(31): 9006-9010.

[14] Ge H, Zhang B, Gu X, et al. A Tandem catalyst with multiple metal oxide interfaces produced by atomic layer deposition [J]. Angew Chem Int Edit, 2016, 55(25): 7081-7085.

[15] Hu Q, Wang S, Gao Z, et al. The precise decoration of Pt nanoparticles with Fe oxide by atomic layer deposition for the selective hydrogenation of cinnamaldehyde [J]. Appl Catal B Environ, 2017, 218: 591-599.

[16] Englisch M, Jentys A, Lercher J A. Structure sensitivity of the hydrogenation of crotonaldehyde over Pt/SiO<sub>2</sub> and Pt/TiO<sub>2</sub> [J]. J Catal, 1997, 166(1): 25-35. ■