

Al 对 Ni/MCM-41 催化 *N*-乙基咔唑加氢性能的影响

张英琦, 盛强*, 李翔
(天津科技大学化工与材料学院, 天津 300457)

摘要:采用后嫁接方法在分子筛 MCM-41 中引入铝,再采用等体积浸渍法制备了 Ni/MCM-41 以及含铝 MCM-41 负载的 Ni 催化剂 [Ni/Al_x-MCM-41, *x* 代表 *n*(Si) : *n*(Al)]。结合多种催化剂表征技术,研究了铝对 Ni/MCM-41 催化 *N*-乙基咔唑 (NEC) 加氢性能的影响。引入铝后在载体 MCM-41 中产生了以 Lewis 酸为主的酸中心,并且酸量随铝含量的增加而增加。X 射线光电子能谱结果表明,与 Ni/MCM-41 相比, Ni/Al_x-MCM-41 催化剂表面还原态 Ni 物种含量更高,电子密度也有所增加。随铝含量的增加, Ni/Al_x-MCM-41 催化剂的 H₂ 化学吸附量急剧降低。引入铝显著降低了 Ni/Al_x-MCM-41 催化 NEC 加氢活性。载体结构和酸性质并非影响催化剂活性的主要因素。铝与镍金属的强相互作用可能是导致 Ni 催化剂表面性质改变、H₂ 化学吸附量降低及其对 NEC 加氢活性显著降低的主要原因。

关键词: MCM-41; Al-MCM-41; Ni; *N*-乙基咔唑; 加氢; 金属-载体强相互作用

中图分类号: TQ426.94; O643.38

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2025)S2-0271-07

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.S2.048

Impact of Al on catalytic performance of Ni/MCM-41 in hydrogenation of *N*-ethylcarbazole

ZHANG Ying-qi, SHENG Qiang*, LI Xiang

(College of Chemical Engineering and Materials Science, Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300457, China)

Abstract: Al is added into MCM-41 by using a post-grafting method. Furthermore, Ni/MCM-41 catalyst and Al-containing MCM-41 supported Ni catalysts, namely Ni/Al_x-MCM-41, where *x* represents the value of *n*(Si) : *n*(Al) ratio, are prepared via an incipient wetness impregnation method. The impact of Al on the catalytic performance of Ni/MCM-41 in the hydrogenation of *N*-ethylcarbazole (NEC) is investigated through combining with various characterization techniques. It is demonstrated that the addition of Al generates acid sites in MCM-41, which are mainly Lewis acid sites. The number of acid sites of Al-containing MCM-41 supports increases with the increasing content of Al. The results from X-ray photoelectron spectroscopy analysis show that the concentrations and electron densities of the reduced Ni species on the surface of Ni/Al_x-MCM-41 catalysts are higher than those on the surface of Ni/MCM-41. H₂ uptakes of Ni/Al_x-MCM-41 catalysts declines drastically with the increasing content of Al. The activity of Ni/Al_x-MCM-41 in NEC hydrogenation decreases significantly after the addition of Al, which is not likely due to the structure and acid properties of the support. The changes in the surface properties of Ni catalysts as well as the decreases in their H₂ uptakes and NEC hydrogenation activities may be caused by the strong metal-support interaction between Al and Ni.

Key words: MCM-41; Al-MCM-41; Ni; *N*-ethylcarbazole; hydrogenation; strong metal-support interaction

氢能具有燃烧热值高(142 kJ/mol)、零碳排放、环境友好以及来源广泛等优势,是最具发展潜力的清洁能源载体^[1-2]。氢气的储运是联系氢能上下游的“纽带”和“瓶颈”,是氢能大规模应用的关键环节之一。常用的储氢技术主要有加压气态储氢、低温液化储氢、金属合金储氢、碳材料储氢、络合物储氢、玻璃微球储氢和有机液体储氢等^[3]。其中有机液体储氢技术是借助某些烯烃、炔烃或芳香烃等有机

物和氢气加氢/脱氢一对可逆反应来实现储氢的目的。与其他储氢手段相比,有机液体储氢具有催化过程可逆、储氢效率高、氢载体储存、运输和维护安全方便等特点^[4]。有机液体原则上可同燃料油一样在常温常压下储存和运输,还可以通过管道输送,安全性高且储存设备简单,尤其适合于长距离氢能输送^[5-6]。*N*-乙基咔唑(NEC)是一种较为理想的有机液体储氢介质。它理论储氢量高(质量分数为

收稿日期:2025-03-31;修回日期:2025-07-29

基金项目:天津市高等学校基本科研业务费资助(2019KJ222)

作者简介:张英琦(1997-),男,硕士生,研究方向为有机液体储氢,365660213@qq.com;盛强(1986-),男,博士,副教授,研究方向为有机液体储氢、CO₂加氢和加氢精制等,通讯联系人, qiangsheng@tust.edu.cn。

5.8%),是最早发现的 200℃ 以下可完全加/脱氢的有机液体储氢材料^[7]。有机液体加/脱氢催化剂可分为贵金属和非贵金属两类。Ru 和 Pd 等贵金属有优异的加/脱氢活性^[8]。但是它们价格昂贵,且易中毒失活。非贵金属催化剂中,Ni 系催化剂受到广泛关注^[9-10]。它们价格低廉,但活性和选择性低于贵金属^[11]。

我们在前期研究中制备了一种以全硅 MCM-41 介孔分子筛作载体的 Ni 催化剂,在 NEC 加氢反应中表现出良好的性能,活性和十二氢-N-乙基吡唑(12H-NEC,NEC 完全加氢产物)的选择性接近 Ru/Al₂O₃ 贵金属催化剂^[9]。引入 Al 是对 MCM-41 分子筛进行改性的一个常用方法^[12]。Al 可以从 MCM-41 结构和酸性以及载体和金属活性组分相互作用等多个方面影响 MCM-41 负载的金属催化剂性能。此外,工业上制备 MCM-41 分子筛时往往会带入 Al 杂质。因此本文采用后嫁接的方法在全硅 MCM-41 中引入少量 Al,研究了 Al 对 Ni/MCM-41 催化 NEC 加氢性能的影响。

1 实验部分

1.1 原料和试剂

NEC(97%)、十氢萘(99%)和异丙醇铝(99.5%)购自中国上海麦克林生化科技有限公司;六水合硝酸镍[Ni(NO₃)₂·6H₂O,98%]购自阿拉丁试剂(上海)有限公司;无水乙醇(99.5%)购自天津市江天化工技术股份有限公司;MCM-41 分子筛购自南开大学催化剂厂;氢气(99.9%)由天津飞林气体有限公司提供。

1.2 催化剂前驱体的制备

采用后嫁接的方法在 MCM-41 载体中引入 Al^[13]。具体步骤如下:在 50 mL 经 3A 分子筛干燥的正己烷中,加入 2.0 g 载体 MCM-41,搅拌 10 min,使 MCM-41 分散于正己烷中形成混合物 A。然后在 150 mL 经 3A 分子筛干燥的正己烷中,加入一定量的异丙醇铝,充分搅拌 10 min,形成混合物 B。边搅拌边将混合物 A 加入到混合物 B 中,继续搅拌 10 min 后密封,于室温静置 24 h。经真空过滤得到固体,然后用 100 mL 干燥的正己烷洗涤并在室温下干燥 12 h 后,在马弗炉中 550℃ 下焙烧 4 h,得到含铝的 MCM-41 载体,记为 Al_x-MCM-41,其中 *x* 表示 $n(\text{Si}):n(\text{Al})$ ^[13]。

用等体积浸渍法制备 MCM-41 和 Al_x-MCM-41 负载的 Ni 催化剂前驱体^[14]:首先将 0.4 g 的

Ni(NO₃)₂·6H₂O 溶于 0.8 mL 无水乙醇制备浸渍液,然后用移液枪每次吸取约 50 μL 浸渍液逐滴加入到 MCM-41 或者 Al_x-MCM-41 中,边滴加边搅拌。将所得混合物密封于室温下静置 12 h 后,在鼓风干燥烘箱中于 120℃ 干燥 12 h。最后,将所得固体置于马弗炉中于 500℃ 下焙烧 3 h 得到催化剂前驱体。

1.3 催化剂表征

采用 Quantachrome AUTOSORB IQ 分析仪测定催化剂的比表面积、孔容和孔径分布。采用美国 FEI 公司生产的 Tecnai G2 F30 S-TWIN 型透射电子显微镜拍摄催化剂电镜照片。采用 Bruker 400M 固体核磁共振(NMR)波谱仪测定含铝 MCM-41 载体的 ²⁷Al 魔角自旋核磁(²⁷Al MAS NMR)谱图。催化剂前驱体的程序升温还原(H₂-TPR)测试在彼奥德(Bruker)PCA-140 化学吸附仪上进行,检测器为热导池。采用 Thermo Fisher ESCALAB 250Xi 型号的 X 射线光电能谱(XPS)仪分析催化剂表面。用 Auto Chem II 2920 全自动程序升温化学吸附分析仪测定催化剂的氢气化学吸附量。载体的吡啶吸附红外(Py-IR)谱图在赛默飞世尔(Thermo Fisher)的 NICOLET6700 型傅里叶变换红外光谱仪上按照文献[15]所述的方法测定。

1.4 NEC 加氢反应

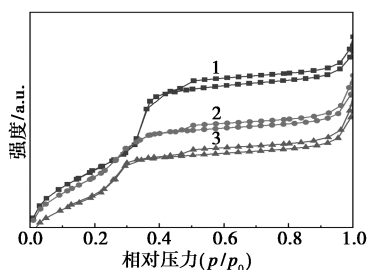
将催化剂前驱体压片并筛分为 40~60 目的颗粒,然后将 0.1 g 的催化剂前驱体与石英砂混合均匀后,填充于固定床反应器的恒温段(长度 20 mm、体积 0.5 mL),反应器其他部分用石英砂填满。反应前首先用氢气还原催化剂前驱体,具体条件为:氢气压力 1 MPa,流量 100 mL/min,温度 350℃。还原 3 h 后,将催化剂床层温度降低到 180℃,同时将氢气压力升高到 5 MPa,液体原料为含 NEC 质量分数 $\omega(\text{NEC})=8\%$ 的十氢萘溶液。在固定氢气和液体原料体积比为 $V(\text{H}_2):V(\text{液体原料})=750:1$ 的条件下,通过控制液体原料和氢气的流速以改变反应物与催化剂的接触时间。用赛默飞世尔(Thermo Scientific)TRACE1310 气相色谱仪(氢火焰离子化检测器,TG-5MS 色谱柱)上分析液体产物组成,采用岛津 QP2010 Ultra 型号的色谱-质谱联用仪确定反应产物。

2 结果与讨论

2.1 催化剂表征

Ni/MCM-41 和 Ni/Al_x-MCM-41 催化剂的氮

气物理吸脱附曲线示于图 1。这些催化剂的吸附和脱附曲线均为典型的 IV 型曲线^[14],可以观察到 H1 型滞后环^[16],表明它们均具有孔径分布相对较窄的介孔结构。由氮气吸附和脱附结果计算得到的催化剂比表面积和孔结构数据列于表 1。由表 1 可见 Ni/MCM-41 和 Ni/Al₂₀-MCM-41 比表面积相近, Ni/Al₂₀-MCM-41 比表面积略高于 Ni/MCM-41。但 Ni/Al₅-MCM-41 的比表面积显著降低。Ni/Al₂₀-MCM-41 和 Ni/Al₅-MCM-41 的孔容和平均孔径略低于 Ni/MCM-41。以上结果说明采用嫁接法引入少量 Al [$n(\text{Si}) : n(\text{Al}) > 20$], 对催化剂结构影响不大。但是 Al 含量较高时,则会破坏部分催化剂结构,导致比表面积的显著降低。



1—Ni/MCM-41; 2—Ni/Al₂₀-MCM-41; 3—Ni/Al₅-MCM-41

图 1 催化剂的氮气物理吸脱附曲线

表 1 Ni/MCM-41、Ni/Al₂₀-MCM-41 和 Ni/Al₅-MCM-41 催化剂的比表面积、孔容和平均孔径

催化剂	比表面积/ (m ² ·g ⁻¹)	孔容/ (cm ³ ·g ⁻¹)	平均孔径/ nm
Ni/MCM-41	804	0.8	3.7
Ni/Al ₂₀ -MCM-41	814	0.7	3.1
Ni/Al ₅ -MCM-41	692	0.6	3.2

采用透射电镜拍摄的 Ni/MCM-41、Ni/Al₂₀-MCM-41 和 Ni/Al₅-MCM-41 催化剂高角环形暗场像(HAADF)照片和 Ni 金属颗粒粒径分布统计图见图 2。3 个催化剂的 HAADF 照片中均能清楚地观察到规整的介孔孔道结构。Ni/MCM-41 催化剂中 Ni 金属颗粒分布均匀,平均统计粒径约为 2.6 nm,基本都位于介孔孔道内部。Ni/Al₂₀-MCM-41 和 Ni/Al₅-MCM-41 催化剂的 Ni 纳米粒子尺寸不均一,观察到了一部分分布于介孔孔道外表面的尺寸较大的 Ni 纳米粒子,导致两个催化剂的 Ni 金属粒子平均统计粒径分别为 3.2 nm 和 3.9 nm。由粒径统计分析还可以看出,催化剂中 Al 含量越大, Ni 金属粒子平均粒径越大。

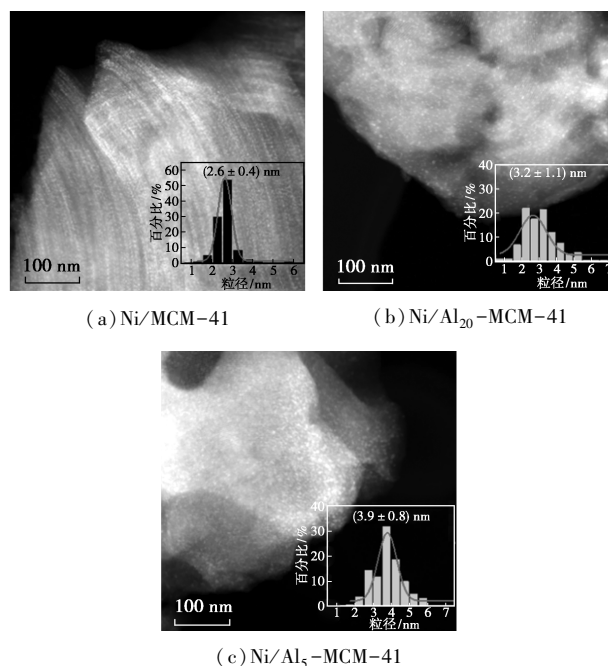


图 2 催化剂的 HAADF 照片和粒径分布统计图

在 Al_x-MCM-41 的 ²⁷Al MAS NMR 谱图中,检测到了 3 个化学位移位于 0、30 ppm 和 50 ppm 的特征峰(图 3),分别归属为六配位 Al³⁺(Al^{VI})物种、五配位 Al³⁺(Al^V)物种和四配位 Al³⁺(Al^{IV})物种^[17-18]。对 Al₂₀-MCM-41 和 Al₅-MCM-41 载体的 ²⁷Al MAS NMR 谱图进行了分峰分析(图 3),并根据分析得到的各谱峰面积计算了两个载体中 Al^{IV}、Al^V和 Al^{VI}物种的浓度,结果列于表 2。由表 2 可见随 Al 含量增

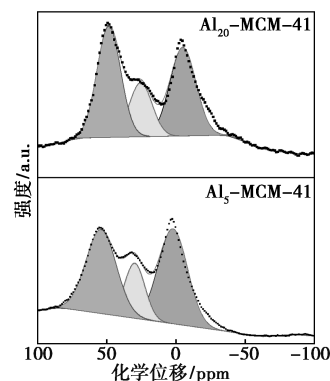


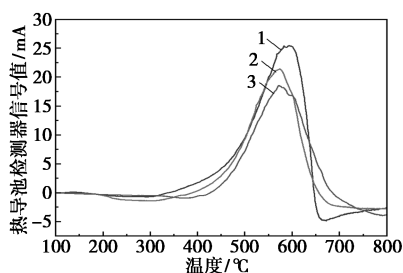
图 3 Al₂₀-MCM-41 和 Al₅-MCM-41 载体的 ²⁷Al MAS NMR 谱图和特征峰分峰拟合图

表 2 Al₂₀-MCM-41 和 Al₅-MCM-41 载体中 Al 物种浓度

载体	相对峰面积浓度/%		
	Al ^{IV}	Al ^V	Al ^{VI}
Al ₂₀ -MCM-41	39.0	19.3	41.7
Al ₅ -MCM-41	38.2	20.8	41.0

加, Al^V 含量增加, 相应的 Al^{IV} 和 Al^{III} 的铝含量略有降低。

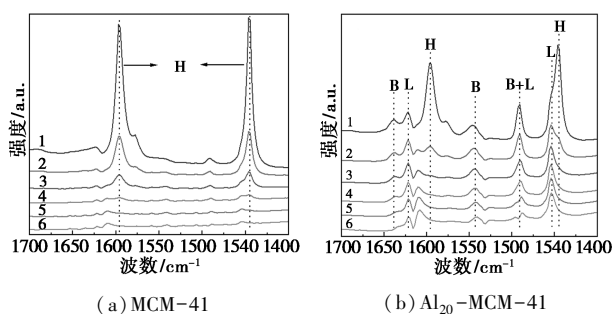
在 Ni/MCM-41、Ni/Al₂₀-MCM-41 和 Ni/Al₅-MCM-41 催化剂前驱体的 H₂-TPR 图中(图 4)只观察到了一个温度在 350~670℃ 之间较宽的氢耗峰, 峰值均在 580℃ 附近。随着 Al 含量的增加, 催化剂前驱体氢耗峰强度略有降低但峰宽有所增加。



1—Ni/MCM-41; 2—Ni/Al₂₀-MCM-41; 3—Ni/Al₅-MCM-41

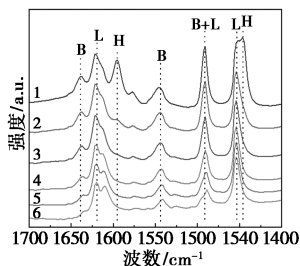
图 4 催化剂前驱体的 H₂-TPR 谱图

图 5 可见 MCM-41 和 Al_x-MCM-41 载体的 Py-IR 谱图。MCM-41 的 Py-IR 谱图中波数在 1 440 cm⁻¹ 和 1 600 cm⁻¹ 的谱带可归属为与 Si-OH 通过氢键相互作用吸附于 MCM-41 载体上的吡啶 (H 谱带)。全硅的 MCM-41 几乎没有酸性, 只能通过 Si-OH 与吡啶发生氢键相互作用。H 谱带强度随温度增加显著降低, 当温度大于 200℃ 时几乎消失, 说明这种氢键相互作用较弱。除 H 谱带之外, 在 Al₂₀-MCM-41 的 Py-IR 谱图中还观察到波数位于 1 450 cm⁻¹ 和 1 620 cm⁻¹ 处归属于 Lewis 酸中心



(a) MCM-41

(b) Al₂₀-MCM-41



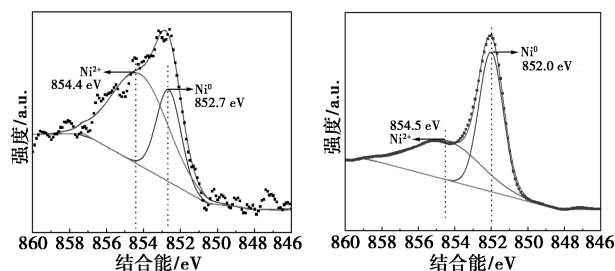
(c) Al₅-MCM-41

1—100℃; 2—150℃; 3—200℃; 4—250℃; 5—300℃; 6—350℃

图 5 载体的 Py-IR 谱图

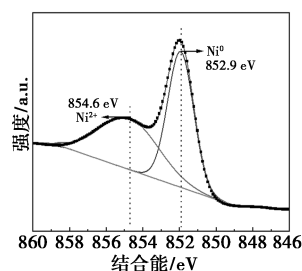
的谱带(L 谱带), 以及波数位于 1 540 cm⁻¹ 和 1 640 cm⁻¹ 归属于 Brönsted 酸中心的谱带(B 谱带)。波数位于 1 488 cm⁻¹ 处的吸收谱带则与 Lewis 酸中心和 Brönsted 酸中心都有关^[15]。可见, 引入 Al 后在 MCM-41 载体中产生了酸中心。一般认为在沸石分子筛等硅铝材料中的硅铝桥羟基是造成 Brönsted 酸的原因, 而 Lewis 酸则与配位不饱和的 Al³⁺ 有关^[18]。吡啶在酸中心上吸附较强, 高温下仍能够观察到归属于酸中心的谱带。对比 Al₅-MCM-41 和 Al₂₀-MCM-41 的 Py-IR 谱图可以看出, 提高 Al 含量增加了载体酸量。Al₅-MCM-41 的 Py-IR 谱图中 L 谱带强度显著大于 B 谱带强度, 说明 Al₅-MCM-41 酸中心主要是 Lewis 酸。这与 ²⁷Al MAS NMR 结果一致, Al₅-MCM-41 中配位不饱和的 Al^V 物种的含量大于 Al₂₀-MCM-41。

Ni/MCM-41 和 Ni/Al_x-MCM-41 催化剂在 Ni 2p_{3/2} 结合能范围的 XPS 谱图见图 6。这些 XPS 谱图是由一个结合能在 852 eV 左右的主峰和一个结合能在 855 eV 左右的肩峰构成。Ni/MCM-41 在 Ni 2p_{3/2} 结合能范围 XPS 谱图分峰后得到结合能为 854.3 eV 和 852.7 eV 的两个峰, 分别归属于氧化态的 Ni²⁺ 和还原态的 Ni⁰ 物种^[19-21]。Ni²⁺ 物种可能是由于测试前催化剂转移过程中与空气接触导致 Ni⁰ 发生了氧化。与 Ni/MCM-41 催化剂相比, 引入 Al 后归属于还原态的 Ni⁰ 谱峰相对面积明显增加, 即还原态 Ni⁰ 物种的量显著增加, 同时 Ni/Al_x-MCM-41 催化剂中 Ni⁰ 物种的结合能比 Ni/MCM-41 催化



(a) Ni/MCM-41

(b) Ni/Al₂₀-MCM-41



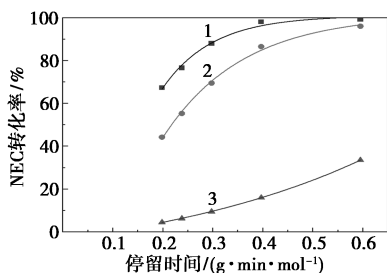
(c) Ni/Al₅-MCM-41

图 6 催化剂的 XPS 谱图

剂中 Ni^0 物种的结合能降低约 0.7 eV, 表明 Al 的引入增加了表面还原态 Ni 物种的电子密度。但 3 个催化剂中氧化态 Ni^{2+} 物种结合能基本不变。Ni/MCM-41、Ni/Al₂₀-MCM-41 和 Ni/Al₅-MCM-41 的氢气化学吸附量分别为 55、5 $\mu\text{mol/g}$ 和 0.3 $\mu\text{mol/g}$ 。随着 Al 的增加, 催化剂的氢气化学吸附量呈现数量级的降低。

2.2 NEC 加氢反应

NEC 的转化率随停留时间的变化规律见图 7。由图 7 可知, NEC 的转化率随着催化剂载体中 Al 含量的增加而降低。Ni/MCM-41 表现出较高的催化 NEC 加氢的活性。在最长停留时间条件下 [$\tau=0.6$ ($\text{g}\cdot\text{min}$)/mol], NEC 在 Ni/MCM-41 上几乎完全转化。但是在 Al 含量较高的 Ni/Al₅-MCM-41 催化剂上, $\tau=0.6$ ($\text{g}\cdot\text{min}$)/mol 时 NEC 的转化率则显著降低至 33.6%。

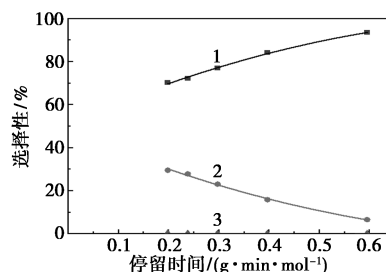


1—Ni/MCM-41; 2—Ni/Al₂₀-MCM-41; 3—Ni/Al₅-MCM-41

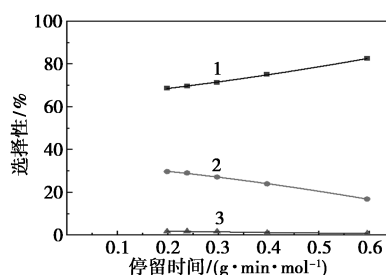
图 7 催化剂上 NEC 转化率随停留时间的变化

NEC 在 Ni/MCM-41 和 Ni/Al_x-MCM-41 催化剂上加氢产物中主要检测到了加氢终产物 12H-NEC 以及加氢中间产物四氢 NEC (4H-NEC) 和八氢 NEC (8H-NEC)。3 种催化剂上 NEC 加氢产物选择性随停留时间变化规律见图 8。NEC 主要加氢产物都是 12H-NEC, 之后是 8H-NEC。4H-NEC 产物的选择性非常低, 说明 4H-NEC 的加氢反应速率很快。随着载体中 Al 含量的增加, 12H-NEC 选择性降低而 8H-NEC 选择性则相应增加。NEC 的加氢是一个连串反应, 因此产物选择性的变化可能与转化率有关。比较 NEC 在 Ni/MCM-41 和 Ni/Al₂₀-MCM-41 催化剂上相似的转化率下产物选择性可以看出, 两种情况下产物选择性基本类似。比如 NEC 于 Ni/MCM-41 催化剂上在 $\tau=0.2$ ($\text{g}\cdot\text{min}$)/mol 时转化率为 67%, 12H-NEC 和 8H-NEC 选择性分别为 70% 和 29%。在 Ni/Al₂₀-MCM-41 催化剂上 $\tau=0.3$ ($\text{g}\cdot\text{min}$)/mol 时转化率为 69%, 12H-NEC 和 8H-NEC 选择性则分别为 71% 和 28%。可以看出,

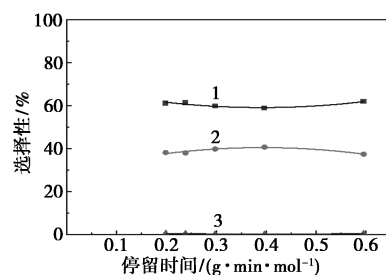
Ni/Al_x-MCM-41 催化剂上 12H-NEC 选择性的降低或加氢深度的降低可能主要是由于 NEC 转化率的降低造成的。



(a) Ni/MCM-41



(b) Ni/Al₂₀-MCM-41



(c) Ni/Al₅-MCM-41

1—12H-NEC; 2—8H-NEC; 3—4H-NEC

图 8 催化剂上 NEC 加氢产物选择性随停留时间变化规律图

由表征结果可以看出, Al 的引入从载体结构和酸性、金属 Ni 在载体中的分布与分散、金属 Ni 的电子状态、催化剂前驱体的还原、催化剂表面性质以及催化剂对 H₂ 的吸附等多个方面影响了 Ni/MCM-41 催化剂。载体 MCM-41 孔结构和比表面积是影响负载型金属催化剂性能的一个因素。大的孔径有利于反应物和产物的扩散, 而高的比表面积则有利于金属活性组分的分散。但是在 NEC 的加氢反应中, 尽管 Ni/Al₂₀-MCM-41 比表面积 (814 m²/g) 略高于 Ni/MCM-41 (804 m²/g), NEC 在 Ni/Al₂₀-MCM-41 上的转化率却低于 Ni/MCM-41, 说明比表面积不是影响催化剂活性的主要因素或唯一的因素。与 Ni/MCM-41 相比, 引入 Al 后 Ni/Al₂₀-MCM-41 和 Ni/Al₅-MCM-41 孔容和孔径略有降低, 这可能是造成

部分 Ni 金属粒子分布于 MCM-41 载体介孔孔道外的原因。由于分布于孔道之外的 Ni 金属粒子的形成和生长不受介孔孔道限制,因此粒径分布更宽。不同粒径的金属粒子完全还原需要不同的时间。比如细小的金属粒子还原较快,而粒度比较大的完全还原需要的时间较长。Ni/Al₂₀-MCM-41 和 Ni/Al₅-MCM-41 催化剂中 Ni 颗粒较大并且分布较宽,可能是造成它们 H₂-TPR 图中的氢耗峰展宽的原因。我们前期的研究表明,分布于 MCM-41 介孔孔道外的 Ni 金属粒子催化 NEC 加氢的活性高于分布于介孔孔道内的 Ni 金属粒子^[9]。此外,Ni/Al₂₀-MCM-41 和 Ni/Al₅-MCM-41 催化剂中 Ni 金属粒子尺寸相近,但 Ni/Al₅-MCM-41 活性却显著低于 Ni/Al₂₀-MCM-41。这些结果说明 Ni 金属粒子在载体介孔孔道中的分布与分散也不是影响催化剂活性的主要原因。

载体酸性是影响金属电子性质及其催化性能的另一个重要因素。金属与载体酸中心能够发生相互作用,部分电荷由金属中心转移到酸中心,使金属表面表现出缺电子的状态,或形成所谓的“缺电子结构”^[15]。在芳烃的加氢反应中,“缺电子结构”往往表现出更高的加氢活性^[22]。但是在芳香杂环化合物 NEC 的加氢反应中,酸性 Al₂₀-MCM-41 和 Al₅-MCM-41 载体负载的 Ni 催化剂活性却低于非酸性 MCM-41 作载体的 Ni 催化剂。XPS 结果表明,与 Ni/MCM-41 中的 Ni 金属相比,Ni/Al₂₀-MCM-41 和 Ni/Al₅-MCM-41 催化剂中 Ni 为富电子状态。需要说明的是,酸中心与金属的电子相互作用依赖于金属粒子的尺寸。一般认为只有当金属粒子小于 1.5 nm 时,酸中心与金属的电子相互作用才能够显现^[23-24]。本文研究的 3 个催化剂中 Ni 金属颗粒平均粒径大于 2.6 nm。因此,Ni/Al₂₀-MCM-41 和 Ni/Al₅-MCM-41 催化剂中 Ni 金属粒子电子密度的增加以及它们催化 NEC 加氢活性的降低不能归因于金属与载体酸中心之间的相互作用。除电子相互作用外,金属和载体 Lewis 酸可以形成界面活性中心^[22]。但是这种活性中心在含杂原子的极性基团(如 C=O 或 C=S 基团)加氢反应中往往表现出更高的活^[22],这与 Ni/Al₂₀-MCM-41 和 Ni/Al₅-MCM-41 催化剂较低的 NEC 加氢活性不符。

金属会与某些载体发生强相互作用(SMSI),从而影响负载型金属催化剂的催化性能。1978 年,Tauster 等^[25]发现 TiO₂ 作载体的第Ⅷ族贵金属催化剂经 500℃ 高温下还原后,对 H₂ 和 CO 吸附量几乎

降为零。但是催化剂再经氧化处理并低温还原后,又恢复了对 H₂ 和 CO 的吸附能力。他们证明了这种吸附能力的丧失不是由于金属团聚造成的,提出是金属与载体之间强相互作用的结果。人们最初将这种现象归因于金属间化合物的形成以及贵金属原子与载体之间的电子相互作用。现在,已经认识到这种 SMSI 效应是高温氧化还原处理过程中载体对金属粒子的可逆包覆造成的^[26-27]。这种 SMSI 效应也依赖金属粒子的尺寸。一般认为只有当金属粒子小于 5 nm 时才会发生 SMSI 效应。Ni/MCM-41、Ni/Al₂₀-MCM-41 和 Ni/Al₅-MCM-41 催化剂中 Ni 金属粒子平均粒径都小于 5 nm,并且随着载体 Al 含量的增加催化剂 H₂ 吸附量急剧降低。Al 含量较高的 Ni/Al₅-MCM-41 的 H₂ 吸附量比 Ni/MCM-41 的 H₂ 吸附量低了 2 个数量级。这些结果说明 Ni 和引入的 Al 物种之间可能存在强相互作用,载体中 Al 物种对 Ni 粒子发生了可逆包覆,显著降低了催化剂的 H₂ 吸附量。这种强相互作用可能抑制了 Ni 金属粒子暴露于空气后的氧化,因此在 Ni/Al₂₀-MCM-41 和 Ni/Al₅-MCM-41 的表面检测到了更多的还原态 Ni 物种。Ni/Al₂₀-MCM-41 和 Ni/Al₅-MCM-41 催化剂表面还原态 Ni 物种电子密度的增加可能也与这种 SMSI 有关。作为 SMSI 效应的结果,无论是载体对金属中心的可逆包覆还是 H₂ 吸附量的显著降低,都会抑制催化剂的加氢活性。此外,NEC 分子含有 3 个离域共轭 π 电子系统,分子表面电子密度高。催化剂的表面还原态 Ni 物种电子密度增大,可能会减弱 NEC 分子在金属中心上的吸附,从而降低了 NEC 加氢活性。

3 结论

采用后嫁接法在 MCM-41 载体中引入 Al 后催化剂孔容和孔径略有降低。当 Al 含量较小时,催化剂比表面积基本不变;但是 Al 含量较高时,催化剂比表面积显著降低。Al_x-MCM-41 中 Al 物种主要有 Al^{IV}、Al^V 和 Al^{VI} 3 种配位方式。增加 Al 含量导致 Al^V 含量略有增加,相应的 Al^{IV} 和 Al^{VI} 的铝含量略有降低。引入 Al 后在载体 MCM-41 中产生了以 Lewis 酸为主的酸中心,并且酸量随 Al 含量的增加而增加。Ni/MCM-41 中的 Ni 金属粒子主要分布在载体的介孔孔道中。引入 Al 后,部分 Ni 金属粒子分布于孔道外。Ni 金属粒子平均粒径随载体 Al 含量增加而增加。Ni/Al₂₀-MCM-41 和 Ni/Al₅-MCM-41 催化剂前驱体 H₂-TPR 图中氢耗峰强度的降低

和峰宽的展宽可能与金属粒子的分散和分布有关。XPS结果表明,与Ni/MCM-41相比,Ni/Al₂₀-MCM-41和Ni/Al₅-MCM-41表面还原态Ni物种含量更高,电子密度也有所增加。随Al含量的增加,催化剂的H₂化学吸附量急剧降低。引入Al显著降低了Ni催化剂对NEC的加氢活性。载体孔道结构和酸性质可能不是影响催化剂活性的主要因素。Al物种对Ni催化剂表面性质影响以及H₂化学吸附量降低及NEC加氢活性的强烈抑制作用更有可能归因于其与Ni金属的强相互作用。

参考文献

- [1] Jiang R, Qu X, Zeng F, *et al.* MOF-74-immobilized ternary Rh-Ni-P nanoparticles as highly efficient hydrous hydrazine dehydrogenation catalysts in alkaline solutions[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44(13): 6383-6391.
- [2] Bulut A, Yurderi M, Ertas İ E, *et al.* Carbon dispersed copper-cobalt alloy nanoparticles: A cost-effective heterogeneous catalyst with exceptional performance in the hydrolytic dehydrogenation of ammonia-borane[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 180: 121-129.
- [3] 邹才能, 张福东, 郑德温, 等. 人工制氢及氢工业在我国“能源自主”中的战略地位[J]. *天然气工业*, 2019, 39: 1-10.
- [4] Crabtree R H. Hydrogen storage in liquid organic heterocycles[J]. *Energy & Environmental Science*, 2008, 1(1): 134-138.
- [5] Alhumaidan F, Tsakiris D, Cresswell D, *et al.* Hydrogen storage in liquid organic hydride: Selectivity of MCH dehydrogenation over monometallic and bimetallic Pt catalysts[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013, 38(32): 14010-14026.
- [6] Qi S, Yue J, Li Y, *et al.* Replacing platinum with tungsten carbide for decalin dehydrogenation[J]. *Catalysis Letters*, 2014, 144(8): 1443-1449.
- [7] Wu H, Zhang J, Wang Z, *et al.* Recent advances in non-noble metal catalysts toward N-ethylcarbazole hydrogen storage[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2025, 13(1): 20-35.
- [8] Makaryan I A, Sedov I V. Hydrogenation/Dehydrogenation catalysts for hydrogen storage systems based on liquid organic carriers (A review)[J]. *Petroleum Chemistry*, 2021, 61(9): 977-988.
- [9] Chen B, Hui B, Dong Y, *et al.* Distributions of Ni in MCM-41 for the hydrogenation of N-ethylcarbazole[J]. *Fuel*, 2022, 324: 124405.
- [10] Ye X, An Y, Xu G. Kinetics of 9-ethylcarbazole hydrogenation over Raney-Ni catalyst for hydrogen storage[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2011, 509(1): 152-156.
- [11] 高勇, 陈慧, 刘锋, 等. 有机液体储氢技术中催化剂应用的研究进展[J]. *贵金属*, 2023, 44: 86-91.
- [12] Park K, Yim D, Ihm S. Characteristics of Al-MCM-41 supported Pt catalysts: Effect of Al distribution in Al-MCM-41 on its catalytic activity in naphthalene hydrogenation[J]. *Catalysis Today*, 2002, 74(3/4): 281-290.
- [13] Mokaya R, Jones W. Post-synthesis grafting of Al onto MCM-41[J]. *Chemical Communications*, 1997, (22): 2185-2186.
- [14] Molina-Conde L, Suarez-Mendez A, Perez-Estrada D, *et al.* Mesoporous Ni/Al-MCM-41 catalysts for highly active and selective hydrodeoxygenation of anisole to cyclohexane[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2023, 663: 119313.
- [15] Ren J, Wang A, Li X, *et al.* Hydrodesulfurization of dibenzothiophene catalyzed by Ni-Mo sulfides supported on a mixture of MCM-41 and HY zeolite[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2008, 344(1/2): 175-182.
- [16] Tian J, Li H, Zeng X, *et al.* Facile immobilization of Ni nanoparticles into mesoporous MCM-41 channels for efficient methane dry reforming[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2019, 40(9): 1395-1404.
- [17] González F, Pesquera C, Perdigón A, *et al.* Synthesis, characterization and catalytic performance of Al-MCM-41 mesoporous materials[J]. *Applied Surface Science*, 2009, 255(17): 7825-7830.
- [18] Wang Z, Ling H, Shi J, *et al.* Acidity enhanced [Al] MCM-41 via ultrasonic irradiation for the Beckmann rearrangement of cyclohexanone oxime to ϵ -caprolactam[J]. *Journal of Catalysis*, 2018, 358: 71-79.
- [19] Bedoya J C, Valdez R, Cota L, *et al.* Performance of Al-MCM-41 nanospheres as catalysts for dimethyl ether production[J]. *Catalysis Today*, 2022, 388/389: 55-62.
- [20] Kesavan J K, Luisetto I, Tuti S, *et al.* Ni supported on YSZ: XAS and XPS characterization and catalytic activity for CO₂ methanation[J]. *Journal of Materials Science*, 2017, 52(17): 10331-10340.
- [21] Naumkin A, Ivanova T, Sidorov A, *et al.* XPS study of structural transformations in some Ni complexes[J]. *Surface and Interface Analysis*, 2018, 50(11): 1154-1157.
- [22] Stakheev Y, Kustov L. Effects of the support on the morphology and electronic properties of supported metal clusters: Modern concepts and progress in 1990s[J]. *Applied Catalysis A: General*, 1999, 188: 3-35.
- [23] Reyes P, Oportus M, Pecchi G, *et al.* Influence of the nature of the platinum precursor on the surface properties and catalytic activity of alumina-supported catalysts[J]. *Catalysis Letters*, 1996, 37: 193-197.
- [24] Liu L, Corma A. Metal catalysts for heterogeneous catalysis: From single atoms to nanoclusters and nanoparticles[J]. *Chemical Reviews*, 2018, 118(10): 4981-5079.
- [25] Tauster S, Fung S, Garten R. L. Strong metal-support interactions. Group 8 noble metals supported on TiO₂[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1978, 100(1): 170-175.
- [26] Tang H, Su Y, Zhang B. Classical strong metal-support interactions between gold nanoparticles and titanium dioxide[J]. *Science Advances*, 2017, 3(10): 1-8.
- [27] Wang C, Jiang W, Chen H, *et al.* Pt nanoparticles encapsulated on V₂O₅ nanosheets carriers as efficient catalysts for promoted aerobic oxidative desulfurization performance[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2021, 42(4): 557-562. ■