

TiO₂纳米管负载钯基催化剂的制备及其N-甲基吲哚高效脱氢性能

李雯^{1,2}, 孙川然^{1,2}, 何磊², 王林³, 马晓宇², 周太刚^{1,2}, 雷宪章^{1,2,4}

(1. 西南石油大学 化学化工学院, 四川 成都 611930; 2. 天府永兴实验室, 四川 成都 610213;

3. 雅砻江流域水电开发有限公司 四川 成都 610051; 4. 成都烁克科技有限公司 四川 成都 610041)

摘要: 液态有机氢载体(LOHC)储氢安全性能高、反应条件温和,是一种很有发展前景的储氢策略。然而,该技术的脱氢反应对催化剂要求较高,开发在低温条件下实现LOHC高效脱氢的催化剂至关重要。采用高温水热法合成了一系列TiO₂纳米管(TNT)载体,并通过浸渍法负载Pd,制备了不同Pd基催化剂,考察了其对八氢-N-甲基吲哚(8H-NMID)的脱氢性能。采用XRD、SEM、TEM和XPS等对催化剂的物化性质进行了表征,并探究了催化剂的构效关系。结果表明,水热处理可以增大催化剂的比表面积和氧空位密度,其中Pd/TNT-150-24的比表面积和氧空位密度最大。Pd/TNT-150-24催化性能良好,在180 °C下反应6 h能够实现8H-NMID完全脱氢,该催化剂的8H-NMID转化率和N-甲基吲哚(NMID)选择性均可达到100%。动力学研究表明,8H-NMID的脱氢速率与反应温度呈正相关,表观活化能为134.48 kJ/mol。此外,Pd/TNT-150-24具有良好的稳定性,连续运行5次后,其脱氢效率仍保持在84.8%。

关键词: 钛纳米管; N-甲基吲哚; 脱氢催化剂

中图分类号: TQ032

文献标志码: A

文章编号: 2097-2547(XXXX)XX-001-11

Preparation of TiO₂ nanotubes loaded with palladium-based catalyst and its efficient dehydrogenation performance for N-methylindole catalysis

LI Wen^{1,2}, SUN Chuanran^{1,2}, HE Lei², WANG Lin³, MA Xiaoyu², ZHOU Taigang^{1,2}, LEI Xianzhang^{1,2,4}

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu 611930, Sichuan, China; 2. Tianfu Yongxing Laboratory, Chengdu 610213, Sichuan, China; 3. Yalong River Hydropower Development Co. Ltd., Chengdu 610051, Sichuan, China; 4. Chengdu Soc Stack Technology Co., Ltd., Chengdu 610041, Sichuan, China)

Abstract: Liquid organic hydrogen carriers (LOHC) represent a promising hydrogen storage strategy owing to its high safety and mild reaction conditions. However, the dehydrogenation reaction of LOHC imposes stringent requirements on the catalysts, thus the development of highly efficient catalysts capable of achieving dehydrogenation under low-temperature conditions is essential. A series of titanium nanotube (TNT) supports were synthesized via high-temperature hydrothermal method, and various supported Pd-based catalysts were prepared by loading Pd onto the supports through the impregnation method and the dehydrogenation performance toward 8H-N-methylindole (8H-NMID) was evaluated. The physicochemical properties of catalysts were characterized by XRD, SEM, TEM, XPS, etc., and the structure-activity relationships of catalysts were explored. The results show that hydrothermal treatment increases the catalyst's specific surface area and oxygen vacancy density, among which the Pd/TNT-150-24 catalyst exhibits the maximum specific surface area and oxygen vacancy density. Pd/TNT-150-24 displays excellent catalytic performance. After reacting at 180 °C for 6 h, it can achieve complete dehydrogenation of 8H-NMID. The conversion rate of 8H-NMID and the selectivity to N-methylindole (NMID) of this catalyst can both reach 100%. The dehydrogenation reaction rate of 8H-NMID is positively correlated with reaction temperature, with an apparent activation energy of 134.48 kJ/mol. Additionally, Pd/TNT-150-24 demonstrates good stability, retaining a dehydrogenation efficiency of 84.8% after five consecutive reaction cycles.

Keywords: titanium nanotubes; N-methylindole; dehydrogenation catalyst

收稿日期: 2025-09-26; 修回日期: 2025-10-24。

基金项目: 四川省清洁能源重大科技项目(揭榜挂帅)(2025ZDZX0035); 天府永兴实验室有组织科研项目(2023KJGG10, 2023CXXM11); 西南石油大学自然科学基金项目(2021JBGS07)。

第一作者: 李雯(2000—), 硕士研究生, 研究方向为有机液体储氢, E-mail: 2212182260@qq.com。

通信作者: 周太刚(1982—), 博士, 研究员, 研究方向为有机合成、不对称催化及化学储氢, E-mail: tgzhou@swpu.edu.cn;

雷宪章(1955—), 博士, 德国国家工程院院士, 教授, 研究方向为能源电力及装备、新型能源及新型材料, E-mail: leixianzhang@hotmail.com。

当前,全球能源危机不断加剧,促使能源结构向绿色能源低碳转型。氢能凭借来源广泛、单位质量能量密度高和燃烧产物无污染等优势,成为替代传统化石能源、构建可持续能源体系的关键候选方案。然而氢储运问题是氢能产业大规模发展的主要瓶颈,因此发展安全、高效的储运技术是突破当前氢能产业发展瓶颈的核心路径。氢气的主要存储方式包括高压气态储氢、低温液态储氢、固态储氢和有机液态储氢^[1-2]。其中,高压气态储氢应用最广泛^[3],该技术具有成本低、能耗小和易脱氢等特点,但也存在能量密度低和安全性能差的缺点;低温液态储氢的体积储氢密度为 70 g/L,但该技术所需容器要求高、技术复杂,目前应用较少^[4];固态储氢是目前最安全高效的储氢方式,其储氢材料多为金属氢化物和纳米材料,通过化学或物理吸附进行氢气储存,但吸附过程需要在低温或高压下进行且材料的循环稳定性不足,不利于大规模应用;有机液态储氢是以芳香烃等储氢载体与氢气进行可逆反应从而实现储氢载体的加氢和脱氢^[5]。该技术反应条件温和,安全性能高,且可与现有的汽油运输体系结合,是良好的储氢方式^[6]。

芳香族化合物是最早使用的液态有机氢载体(LOHC),如甲基环己烷^[7-9]、十氢化萘^[10-12]等,这些材料的储氢量最高可达 6%~7%(质量分数)。2004年,PEZ等^[13]提出向芳香烃化合物中引入N可以促进储氢化合物在更低温度下实现脱氢,并对含氮化合物如咪唑^[14-16]、喹啉^[17-19]和吡啶^[20-24]等作为储氢介质进行了研究。DONG等^[15]采用 5%Pd/Al₂O₃(5%为质量分数)对十二氢-N-乙基咪唑(12H-NECZ)的脱氢路径进行了研究,在最终加氢产物 12H-NECZ 中检测到 3 种同分异构体,并首次对其进行了脱氢动力学研究。结果表明,12H-NECZ 催化脱氢分三步进行:12H-NECZ→八氢-N-乙基咪唑(8H-NECZ)→四氢-N-乙基咪唑(4H-NECZ)→N-乙基咪唑(NECZ)。GONG等^[18]采用 Pd@omp-g-C₃N₄ 复合催化剂对喹啉加氢进行催化,通过调控催化剂界面电子从而优化氢气活化路径,实现了低能耗长效催化储氢。YANG等^[20]使用 5%Ru/Al₂O₃(5%为质量分数)催化 N-甲基咪唑(NMID)加氢,在 130 °C、6 MPa 下,NMID 全部转化为八氢-N-甲基咪唑(8H-NMID);以 5%Pd/Al₂O₃(5%为质量分数)为催化剂,在 180 °C 下反应 6 h,实现了 8H-NMID 的完全脱氢,8H-NMID 的脱氢途径为 8H-NMID→四氢-N-甲基咪唑(4H-NMID)→NMID。目前关于 N-甲基咪唑的研究均

采用高负载量的贵金属催化剂,导致经济成本过高,不利于 LOHC 的大规模应用。因此,开发高效低负载量的贵金属催化剂将 8H-NMID 转化为 NMID,对于推动 LOHC 的大规模应用具有重要意义。

载体选择是催化剂制备的关键。载体的表面积、官能团、晶体结构和表面缺陷影响金属与载体间相互作用^[25],从而影响催化性能。常见的载体主要是过渡金属氧化物,包括 Al₂O₃^[26-27]、TiO₂^[28-29]、CeO₂^[30-31]、ZnO^[32]和 MoO₃^[33]等。其中,TiO₂具有物理化学性质稳定和环境友好等优点,同时还有良好电催化性能,且可与金属形成强金属-载体相互作用(SMSI)。与 TiO₂ 相比,钛纳米管(TNT)具有更大的比表面积,可以为活性金属负载提供足够的接触面积,可吸附更多反应物,提升催化效率^[34]。此外,TNT 晶体结构与合成条件密切相关。LEE等^[35]采用溶剂热法制备了多层钛酸盐纳米片(HTN)负载 Pd 催化剂,在 170 °C 下反应 8 h,8H-NMID 实现了 5.46%(质量分数)的释氢量。与 TiO₂ 相比,HTN 的酸性位点密度和氧空位密度更高,这是因为钛酸盐结构具有更多的不饱和键和 Ti⁴⁺,导致 Pd/HTN 表面存在路易斯酸位点。泛函密度理论计算发现缺陷 HTN 表面更易发生氢溢流,HTN 表面缺陷位点诱导电子 SMSI 效应为催化剂提供了更多位点,从而提高了催化剂的加氢和脱氢性能。

本文以自制 TNT 为载体,采用浸渍法和化学还原法制备 Pd/TNT-150-24,并将其用于 8H-NMID 脱氢反应,并对 TNT 的制备条件和 8H-NMID 脱氢反应条件进行优化。结合 XRD、N₂ 吸/脱附、XPS 和 H₂-TPR 等探究催化剂的物化性质与脱氢性能之间的关系,以期为开发具备高性能的脱氢催化剂提供参考。

1 实验部分

1.1 实验试剂

TiO₂、氢氧化钠(NaOH)、氯化钯(PdCl₂)、硼氢化钠(NaBH₄)、N-甲基咪唑(NMID)、1,3,5-三甲基苯(C₉H₁₂)、乙醇(C₂H₅OH),质量分数依次为 99.8%、98%、99%、98%、98%、99%和 99.9%,均购于上海泰坦科技股份有限公司;5%Ru/Al₂O₃、1%Pd/Al₂O₃和 5%Pd/Al₂O₃,分析纯,陕西开达化工有限责任公司。

1.2 载体和催化剂制备

采用高温水热方法合成 TNT 载体。将 1 g TiO₂ 纳米颗粒与 60 mL 10 mol/L NaOH 溶液进行混合,

将混合物均匀搅拌后超声处理 15 min, 然后转移到 100 mL 高压反应釜中, 在 150 °C 下加热 24 h。待高压反应釜冷却至室温后, 过滤产物, 用去离子水洗涤滤饼至中性, 随后将滤饼在 70 °C 下干燥 12 h 得到白色固体, 记为 TNT- θ - t 。(θ 表示水热温度, t 表示水热时间)。

采用浸渍法制备 Pd/TNT-150-24 催化剂。将 1 g TNT-150-24 和 4 mL H₂PdCl₄ 前驱体溶液混合, 超声 30 min 得到白色溶液, 再浸渍 24 h 后于 80 °C 干燥后研磨。加入 10 mL 去离子水, 边搅拌边逐滴加入过量 0.1 mol/L NaBH₄ 溶液进行还原, 室温下搅拌 30 min, 使用去离子水洗净过滤, 最后在鼓风干燥箱中 70 °C 干燥 12 h 制得 Pd/TNT-150-24 (所有催化剂中 Pd 质量分数均为 1%)。作为对比, 以 TiO₂ 粉末作为载体, 通过上述步骤得到的催化剂记为 Pd/TiO₂。

1.3 实验表征

采用 D8 advance 型 X 射线衍射仪 (Bruker 公司) 对催化剂的晶体结构进行分析。选取 Cu K α 射线作为 X 衍射源, 工作电压为 30 kV, 电流为 25 mA, 扫描范围为 5°~90°。

采用 ICP-OES 5110 型电感耦合等离子体-光学发射光谱仪 (Agilent 公司) 对催化剂中的 Pd 金属粒子含量进行分析。

采用 Regulus8230 型扫描电子显微镜 (Hitachi 公司) 对载体形貌进行分析。

采用 JEM-F200 型透射电子显微镜 (JEOL 公司) 对催化剂的微观形貌进行分析。使用乙醇超声分散后, 滴加到铜网进行测试。

采用 Xplora plus 型拉曼光谱仪 (Horiba 公司) 对载体化学键进行分析。测试采用 532 nm 激光器。

采用 INVENIO 型傅立叶变换红外光谱仪 (Bruker 公司) 对载体表面官能团进行分析。测试前需进行背景扫描。

采用 ASAP2469 型比表面积分析仪 (Micromeritics 公司) 对样品结构性质进行分析。分别通过 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 和 Barret-Joyner-Halenda (BJH) 法计算催化剂的比表面积和孔径分布, 测试前样品需在 120 °C 下脱气 6 h。

采用 K-Alpha 型 X 射线光电子能谱仪 (Thermo Fisher Scientific 公司) 对催化剂的表面组成和化学状态进行分析。以 C 1s 结合能 (248.8 eV) 进行电荷校准。

采用 2950 型化学吸附仪 (Micromeritics 公司) 对催化剂氧化还原性进行分析。称取 50 mg 催化

剂升温至 300 °C 进行干燥预处理, He 气流吹扫 1 h, 冷却后通入 10% H₂/90% Ar 混合气 30 min 至饱和, 最后升温至 800 °C 脱附, 用热导检测器检测脱出气体。

1.4 催化剂脱氢性能评价

NMID 氢化反应在 250 mL 不锈钢高压反应釜中进行。向反应管中装入定量 5% Ru/Al₂O₃ 催化剂和 NMID, 反应开始前先用氢气吹扫反应器 3 次排除空气, 再加压到 5 MPa。在 180 °C 下反应 6 h 后取出反应管, 采用配备 ZBV-5MSplus 色谱柱的 GC2030 Nexis 型气相色谱仪 (Shimadzu 公司) 对产物进行分析, 载气为 N₂, 火焰离子化检测器温度 220 °C。

8H-NMID 脱氢反应在 25 mL 两颈烧瓶中进行。烧瓶上部装有循环冷凝装置。NMID 的加氢反应路径见图 1。向烧瓶中加入 1 g 8H-NMID、0.2 g Pd/TNT-150-24 和 3 g 1,3,5-三甲基苯溶液, 将烧瓶放入 180 °C 油浴锅中, 采用毛细管定时从烧瓶中取样 (每 1 h 取样一次), 用无水乙醇进行稀释, 最后通过气相色谱仪进行产物分析。反应结束后将底物离心, 采用乙醇洗涤后进行干燥, 得到回收催化剂进行催化剂稳定性测试。

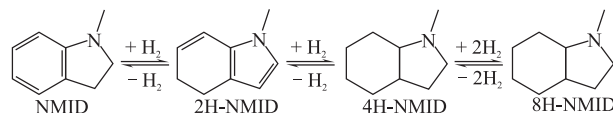


图 1 NMID 的加氢反应路径

Fig. 1 Hydrogenation reaction route of NMID

8H-NMID 转化率 $X_{8H-NMID}$ (%)、NMID 选择性 (S_{NMID} , %)、释氢量 (H_{dc} , %) 和脱氢效率 (E_{dc} , %) 计算方法分别见式 (1)~式 (4)。

$$X_{8H-NMID} = \frac{C_0 - C_{8H-NMID}}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

$$S_{NMID} = \frac{n_{NMID}}{n_{total}} \times 100\% \quad (2)$$

$$H_{dc} = \left(w_{4H-NMID} \times \frac{4}{M_{4H-NMID}} + w_{8H-NMID} \times \frac{8}{M_{8H-NMID}} \right) \times 100\% \quad (3)$$

$$E_{dc} = \frac{H_{dc}}{w_{8H-NMID, H_2}} \times 100\% \quad (4)$$

式中, C_0 为 8H-NMID 初始浓度, mol/L; $C_{8H-NMID}$ 为反应时间为 t 时 8H-NMID 浓度, mol/L; n_{NMID} 为 NMID 物质的量, mol; n_{total} 为产物总物质的量, mol; $w_{4H-NMID}$ 为 4H-NMID 质量分数, %; $M_{4H-NMID}$ 为 4H-NMID 摩尔质量, 135.15 g/mol; $w_{8H-NMID}$ 为 8H-NMID 质量分数, %; $M_{8H-NMID}$ 为 8H-NMID 摩尔质量, 139.15 g/mol; $w_{8H-NMID, H_2}$ 为 8H-NMID 的理论储氢量 (质量分数), 5.76%。

通过化学反应原理分析和结合动力学实验结果建立了反应动力学方程,根据最小二乘法求解动力学方程得到8H-NMID脱氢反应速率常数,最后根据Arrhenius方程($\ln k = -E_a/RT + \ln A$)拟合得到反应活化能(式(5)、式(6))。

$$r = \frac{dC_{8H-NMID}}{dt} = -kC_{8H-NMID} \quad (5)$$

$$\ln\left(\frac{C_{8H-NMID}}{C_0}\right) = -kt \quad (6)$$

式中, r 为反应速率, $\text{mol}/(\text{L}\cdot\text{min})$; k 为8H-NMID的反应速率常数, min^{-1} ,通过Arrhenius方程求得。

2 结果与讨论

2.1 载体和催化剂表征分析

2.1.1 物相组成分析

为了探究催化剂和载体的晶体结构,对其进行了XRD表征,结果见图2。由图2可知, 27.45° 、 36.09° 、 41.23° 、 54.32° 的衍射峰分别属于金红石相 TiO_2 的(110)、(101)、(111)和(211)晶面。在Pd/TNT-150-24中,除了检测出归属于金红石相 TiO_2 的衍射峰外,还在 25.28° 、 37.80° 、 48.05° 和 53.89° 处检测出归属于锐钛矿相 TiO_2 的衍射峰^[36]。催化剂中未检测到明显归属于金属Pd的衍射峰,这是由于催化剂中金属Pd负载量低(仅为1%)且高度分散^[37]。为了验证Pd是否成功负载在载体TNT-150-24上,对其进行了ICP-OES测试,结果见表1。由表1可知,两种催化剂的Pd实际含量(质量分数)约为1%。

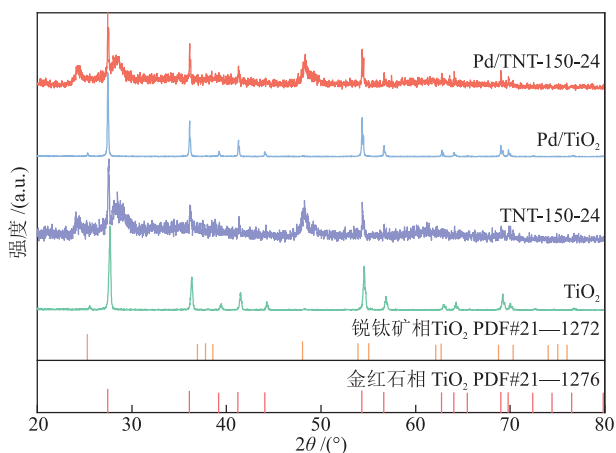


图2 催化剂及其载体的XRD谱图

Fig. 2 XRD patterns of catalysts and their supports

表1 催化剂的Pd实际含量

Table 1 Actual Pd contents of catalysts

催化剂	Pd实际含量/%
Pd/TNT-150-24	0.98
Pd/TiO ₂	0.99

2.1.2 形貌结构和官能团分析

TiO_2 粉末和TNT-150-24的SEM照片见图3。由图3(a)可知, TiO_2 粉末为不规则纳米颗粒(粒径约为100 nm),经高温水热处理后, TiO_2 由原来的纳米颗粒转变为纳米管(直径约为2 μm)形貌的TNT-150-24。

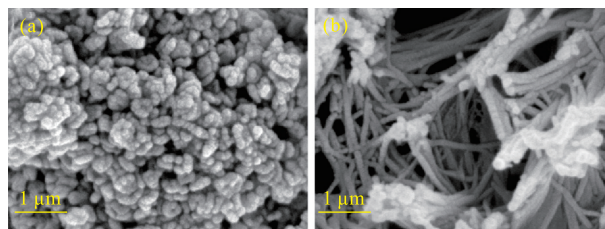


图3 TiO_2 (a)和TNT-150-24 (b)的SEM照片

Fig. 3 SEM images of TiO_2 (a) and TNT-150-24 (b)

Pd-TNT-150-24的TEM、HADDF-STEM照片和EDS-mapping见图4。由图4(a)和4(b)可知,催化剂保留了原有的管状结构,并且载体表面附着了一层Pd纳米颗粒,通过计算得到金属Pd的粒径分布在1.30~4.30 nm,平均粒径为2.63 nm。由图4(c)~4(f)可知,Pd均匀分散在TNT-150-24表面。

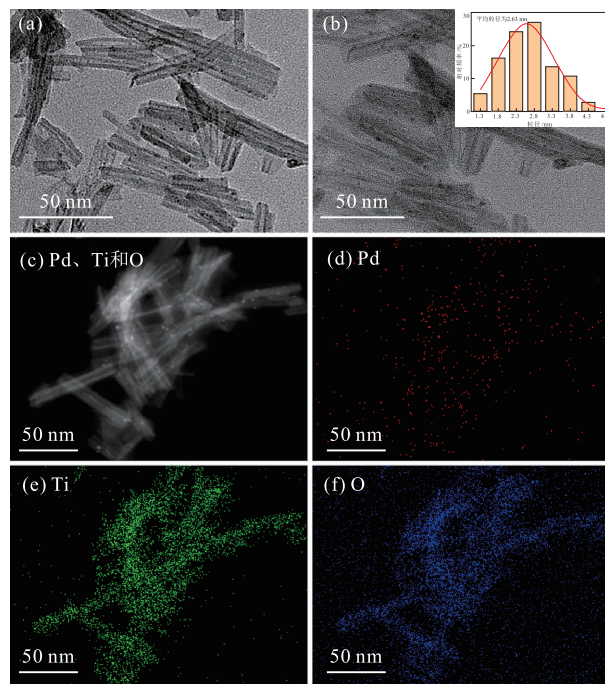


图4 Pd/TNT-150-24的TEM照片(a)、(b)、HADDF-STEM照片(c)和EDS-mapping照片(d)~(f)

Fig. 4 TEM images ((a), (b)), HADDF-STEM images (c) and EDS-mapping images ((d)~(f)) of Pd/TNT-150-24

为了探究水热过程是否会影响载体的化学键和表面官能团,分别对载体进行了Raman光谱、FT-IR光谱分析,结果见图5。由图5(a)可知, 447 cm^{-1} (A_g)和 608 cm^{-1} (E_g)处的峰归属于金红石相 TiO_2 的Ti—O键振

动;237 cm⁻¹处的拉曼带属于二级拉曼散射^[38]。TiO₂和TNT-150-24在143 cm⁻¹和237 cm⁻¹处显示出归属于不同缺陷物种的谱带,这是由于水处理使TiO₂转变为

TNT,伴随着143 cm⁻¹处的峰强度降低、237 cm⁻¹处的峰强度升高。与TiO₂相比,TNT-150-24拉曼峰的强度较低且较宽,这是因为TNT-150-24具有部分晶格缺陷^[39]。

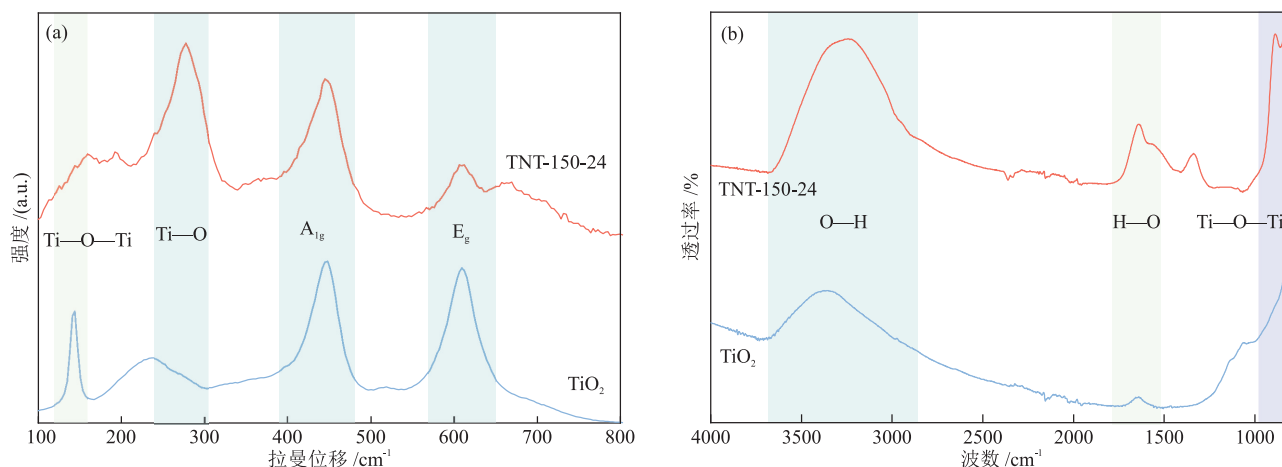


图5 TNT-150-24和TiO₂的Raman谱图(a)和FT-IR谱图(b)

Fig. 5 Raman spectra (a) and FT-IR spectra (b) of TNT-150-24 and TiO₂

由图5(b)可知,在3400 cm⁻¹的特征峰归属于O—H键振动,1636 cm⁻¹的特征峰归属于结合水O—H弯曲^[40],800 cm⁻¹的特征峰归属于Ti—O—Ti键拉伸振动峰。TNT-150-24的O—H数量远大于TiO₂,表明载体

经过水热处理后,可以增大其表面羟基的相对含量^[41]。

2.1.3 结构性质分析

为了探究催化剂的结构性质,对催化剂和载体进行了N₂吸/脱附测试,结果见图6和表2。

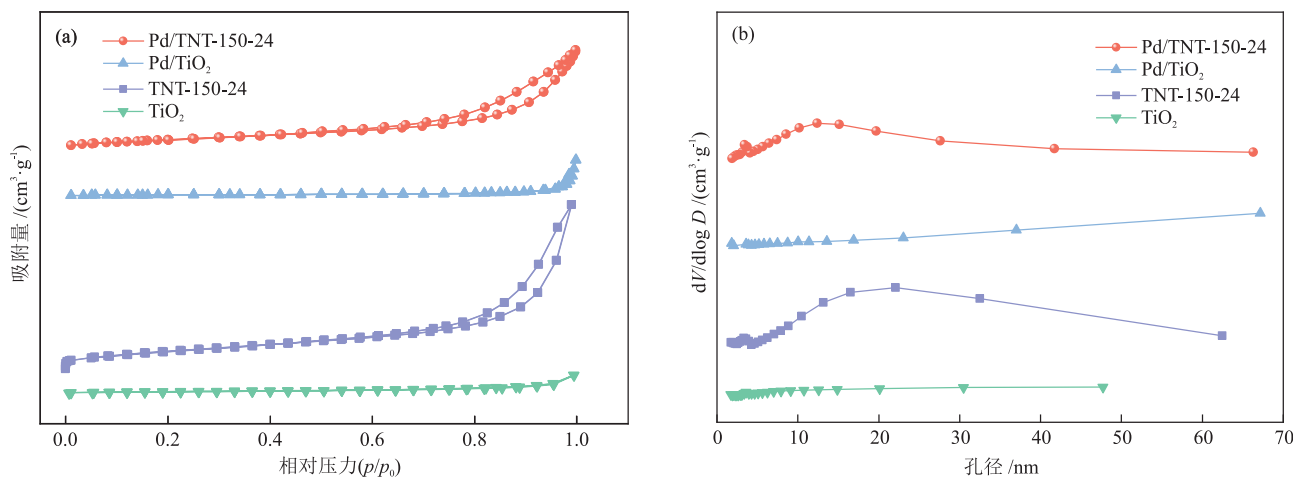


图6 催化剂和载体的N₂吸/脱附等温线(a)和孔径分布(b)

Fig. 6 N₂ adsorption/desorption isotherms (a) and pore size distributions (b) of catalysts and supports

表2 催化剂和载体的结构性质

Table 2 Textural properties of catalysts and supports

样品	比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	总孔容/(cm ³ ·g ⁻¹)	平均孔径/nm
Pd/TNT-150-24	97.4	0.30	10.52
Pd/TiO ₂	15.0	0.10	46.04
TNT-150-24	133.5	0.47	12.71
TiO ₂	18.5	0.05	13.53

由图6(a)可知,催化剂和载体的等温线均属于IV型,其中Pd/TNT-150-24和TNT-150-24在相

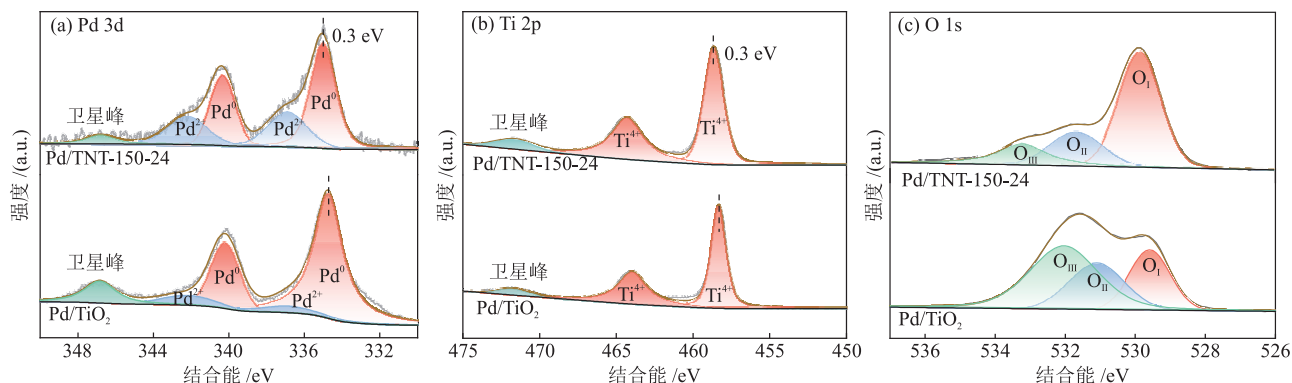
对压力为0.5~0.9时具有明显的H3型滞后环,表明Pd/TNT-150-24和TNT-150-24均为介孔结构。与Pd/TiO₂相比,Pd/TNT-150-24在高压下的饱和吸附量增大,因而具有更大体积的孔隙结构。此外,由表2可知,Pd/TNT-150-24的比表面积为97.4 m²/g,约是Pd/TiO₂的6倍,表明Pd/TNT-150-24活性位点更多,进而有助于提升催化剂的脱氢性能。由图6(b)可知,Pd/TNT-150-24和Pd/TiO₂的孔径分布范围均较宽泛,从介孔到大孔尺度均有分布,但相较于

Pd/TiO₂, Pd/TNT-150-24 主要孔径聚集在小纳米尺度(10~30 nm)。

2.1.4 表面组成和化学价态分析

Pd/TNT-150-24 和 Pd/TiO₂ 的 XPS 谱图见图 7。由图 7(a)可知, Pd/TNT-150-24 在 335.0 eV、340.3 eV 处的峰归属于 Pd⁰, 在 336.9 eV、342.2 eV 处的峰归属于 Pd²⁺。Pd/TiO₂ 在 334.7 eV、340.2 eV 处的峰归属于 Pd⁰, 在 336.9 eV、342.2 eV 处的峰归属于 Pd²⁺。通过峰面积计算了催化剂表面 Pd⁰ 和氧空位相对含

量, 结果见表 3。由表 3 可知, Pd/TNT-150-24 中 Pd⁰ 相对含量可达 62.6%, 表明该催化剂中负载的 Pd 主要以金属单质的形式存在, 但仍有部分 Pd 未被完全还原或被氧化。Pd⁰ 具有更好的给电子能力, 能向氧空位提供电子。在界面处, 氧空位能有效吸附反应物, 同时 Pd 位点促进 H₂ 生成, 二者相互协同从而提高脱氢反应速率。与 Pd/TiO₂ 相比, Pd/TNT-150-24 中的 Pd⁰ 向高结合能移动了 0.3 eV, 表明金属 Pd 在 TNT-150-24 载体表面发生了电子损失。



O_I、O_{II} 和 O_{III} 分别为晶格氧、表面羟基和吸附水。

图 7 Pd/TNT-150-24 和 Pd/TiO₂ 的 XPS 谱图

Fig. 7 XPS spectra of Pd/TNT-150-24 and Pd/TiO₂

表 3 催化剂表面 Pd⁰ 及氧空位相对含量

Table 3 Relative contents of Pd⁰ and oxygen vacancies on catalyst surface

催化剂	相对含量 / %	
	Pd ⁰	氧空位
Pd/TNT-150-24	62.6	25.9
Pd/TiO ₂	92.0	22.0

由图 7(b)可知, Pd/TiO₂ 在 458.3 eV 和 464.0 eV 处存在两个峰, 分别对应 Ti 2p_{3/2} 和 Ti 2p_{1/2}, 均归属于 Ti⁴⁺。与 Pd/TiO₂ 相比, Pd/TNT-150-24 中 Ti 2p_{3/2} 的峰从 458.3 eV 移至 458.6 eV, 表明该催化剂的归属于 Ti⁴⁺ 的峰向高结合能方向移动了 0.3 eV, 电子由 Pd 转移至 TNT-150-24^[29]。

由图 7(c)可知, 529.6 eV、529.9 eV 处的峰归属于晶格氧^[42], 531.1 eV 和 531.7 eV 处的峰归属于表面羟基^[43], 532.0 eV 和 533.2 eV 处的峰归属于吸附水。表面羟基是水在氧化物纳米粒子的氧空位处解离形成的, 因此可以通过表面羟基的相对含量来判断氧空位的相对含量。Pd/TNT-150-24 氧空位含量更高 (25.9%), 与 FT-IR 谱图结果一致。Pd/TNT-150-24 和 Pd/TiO₂ 中的晶格氧向高结合能处移动, 表明负载 Pd 产生的氧空位导致催化剂表面电负性增

强^[44]。综上, Pd/TNT-150-24 具有更多氧空位及在此产生的表面羟基缺陷位点。

2.1.5 氧化还原性分析

为了探究催化剂中金属氧化物还原程度及金属 Pd 颗粒与载体间相互作用强度, 进行了 H₂-TPR 测试, 结果见图 8。

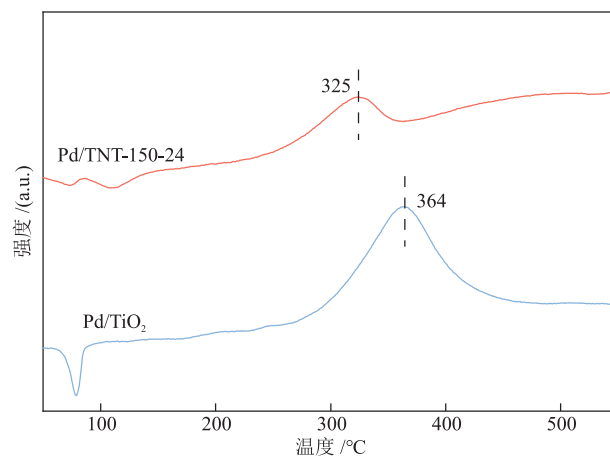


图 8 Pd/TNT-150-24 和 Pd/TiO₂ 的 H₂-TPR 曲线

Fig. 8 H₂-TPR curves of Pd/TNT-150-24 and Pd/TiO₂

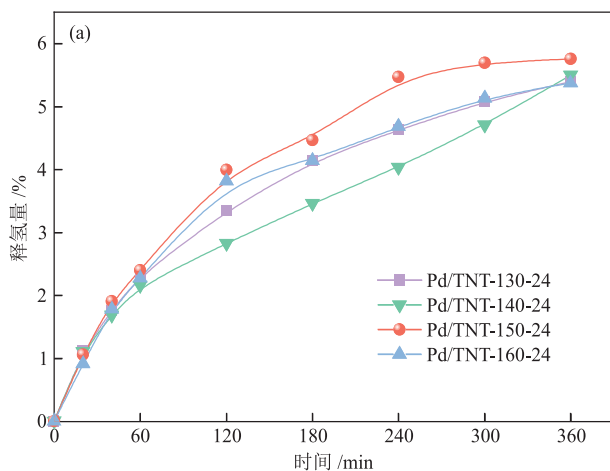
由图 8 可知, Pd/TiO₂ 在 78 °C 处有明显的负峰, 这是氢气从 PdH_x 中分解释放造成的^[45]。Pd/TNT-150-24 在 325 °C 处的氢气消耗峰归属于 PdO 还原。Pd/TiO₂ 在 364 °C 出现了氢气消耗峰, 同样归属于 PdO 还原。

结合TEM结果可知,Pd/TNT-150-24中Pd的粒径较小且分散度较高,而还原温度的差异是由金属Pd粒径大小和在载体上的分散度造成的,粒径越小、分散度越高的Pd颗粒更容易从PdO还原为Pd。

2.2 催化剂脱氢性能分析

2.2.1 不同催化剂制备条件对脱氢性能的影响

为了筛选出最优的TNT制备条件,本研究探究了不同水热温度和水热时间制备的Pd/TNT-150-24的脱氢性能,结果见图9。由图9可知,Pd/TNT-150-24



催化效果最佳,8H-NMID释氢量为5.76%,与其他合成温度下的催化剂相比,Pd/TNT-150-24具有最快的反应速率。这是因为水热反应的时间缩短、温度降低,都不利于TNT形成;而水热反应时间过长和水热反应温度过高容易导致TNT内部结构发生塌陷,无法保持纳米管状。结合N₂吸/脱附测试结果可知,与Pd/TiO₂相比,Pd/TNT-150-24具有更大的比表面积,可以为脱氢反应提供更多的活性位点,从而提升催化剂的脱氢性能。

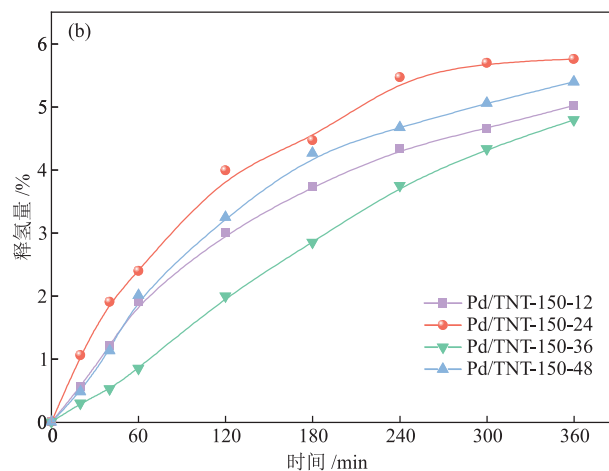


图9 不同水热温度(a)、水热时间(b)下制备催化剂的8H-NMID释氢曲线

Fig. 9 Hydrogen release curves of 8H-NMID of different catalysts under different hydrothermal temperatures (a) and different hydrothermal time (b)

2.2.2 不同催化剂对脱氢性能的影响

将Pd/TNT-150-24/Pd/TiO₂与商业催化剂(1%Pd/Al₂O₃和5%Pd/Al₂O₃,百分数为Pd质量分数)的催化性能进行了对比,结果见图10。

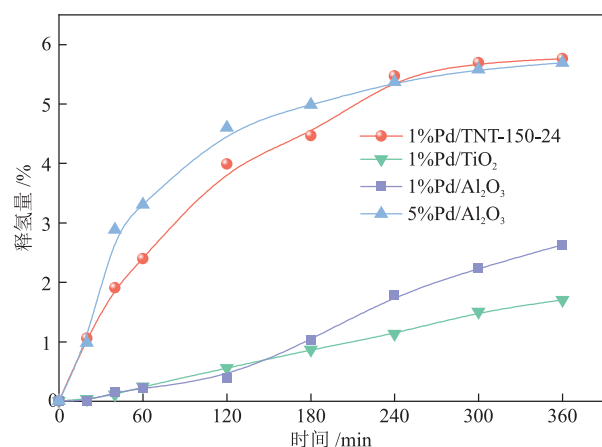


图10 不同催化剂的8H-NMID的释氢曲线

Fig. 10 Hydrogen release curves of 8H-NMID of different catalysts

在180 °C下反应6 h发现Pd/TNT-150-24的脱氢活性最高,明显优于1%Pd/Al₂O₃。与Pd含量更高的5%Pd/Al₂O₃相比,Pd/TNT-150-24在降低Pd负载量的同时,仍具有良好的催化性能。催化剂氧空位是

影响催化脱氢的主要因素,氧空位的形成有利于8H-NMID吸附。本研究制备的Pd基催化剂中,Pd/TNT-150-24氧空位密度最大,故其8H-NMID脱氢效率最高。

2.2.3 不同反应温度对脱氢性能的影响

考察了反应温度对脱氢性能的影响,结果见图11。4H-NMID是8H-NMID脱氢生成NMID的唯一稳定中间体^[20]。由图11(a)和11(b)可知,8H-NMID被迅速消耗,且其消耗速率随温度升高而增大,在180 °C和190 °C下,以Pd/TNT-150-24为催化剂反应6 h,8H-NMID的转化率均为100%;体系中4H-NMID的含量随着8H-NMID转化而增大,随后减少直至消失。由图11(c)可知,最终产物NMID的含量在温度为180 °C时反应6 h达到最大值,即NMID的选择性为100%。该实验现象可以用Sabatier原理^[46]来解释,该原理认为催化活性与反应物和产物之间的分子结合强度有关。如果结合强度太小,产物很难从催化剂活性中心脱附,而结合强度太弱,反应物又很难被活化,从而导致反应进行缓慢。因此,在整个脱氢反应过程中,Pd/TNT-150-24在180 °C和190 °C均表现出较好的脱氢活性。

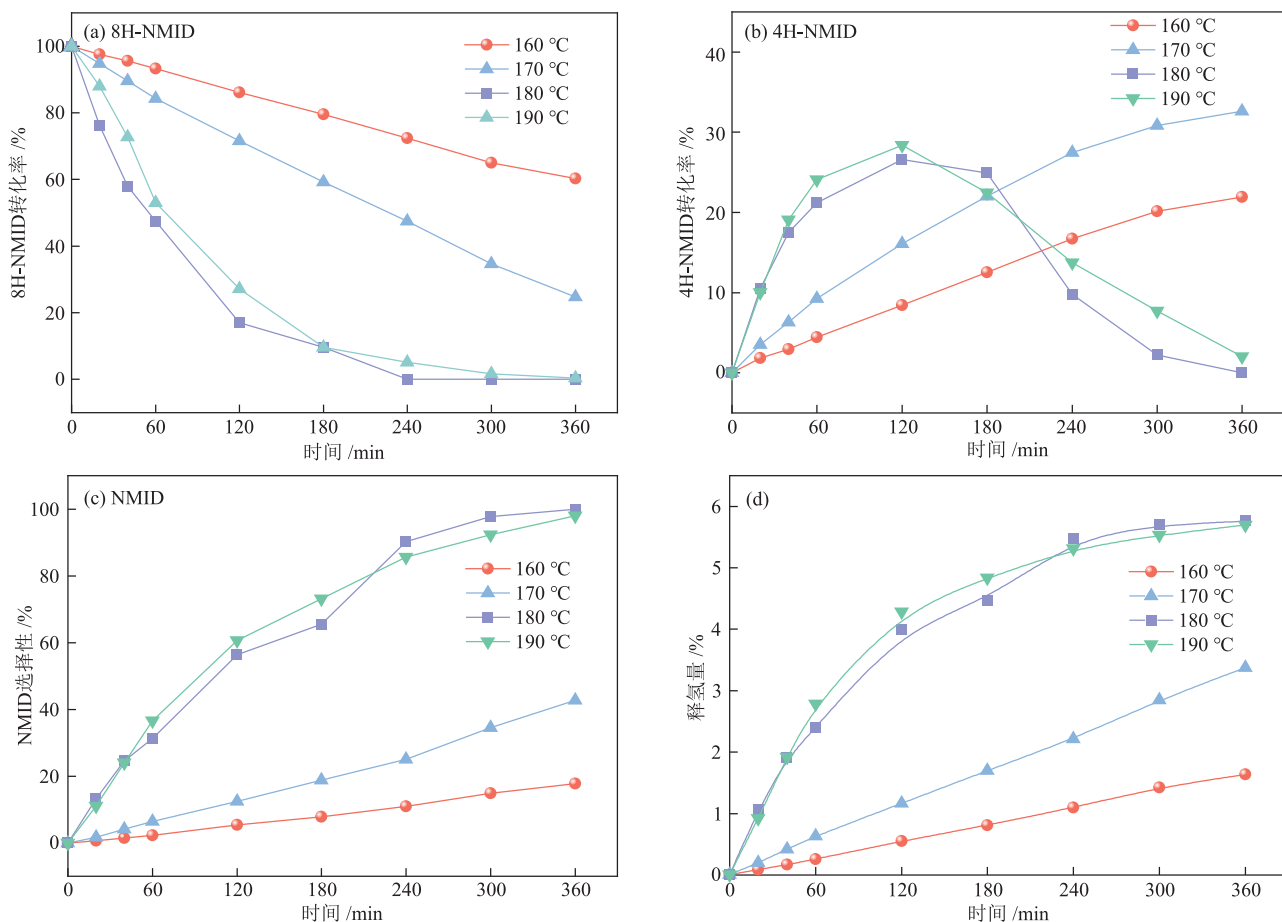


图 11 不同温度下 Pd/TNT-150-24 的 8H-NMID (a)、4H-NMID (b) 及 NMID (c) 转化率、选择性和释氢曲线 (d)

Fig. 11 Conversion rates of 8H-NMID (a), 4H-NMID (b) and selectivity of NMID (c) and hydrogen release curves (d) of Pd/TNT-150-24 at different temperatures

2.2.4 8H-NMID 脱氢动力学分析

Pd/TNT-150-24 在不同温度下催化 8H-NMID 脱氢的一级动力学模型和 Arrhenius 曲线见图 12。由图 12(a) 可知, 8H-NMID 脱氢符合一级动力学模型。由速率方程计算了反应速率常数 k , 结果见表 4。当温度从

160 °C 升高到 190 °C 时, 反应速率常数从 0.0014 min^{-1} 增大至 0.0156 min^{-1} , 表明脱氢动力学与温度密切相关。由图 12(b) 可知, 根据 Arrhenius 方程求得 8H-NMID 脱氢反应的表观活化能为 134.48 kJ/mol , 进而得出 8H-NMID 的反应速率常数 ($\ln k = -134.48/RT + 30.74$)。

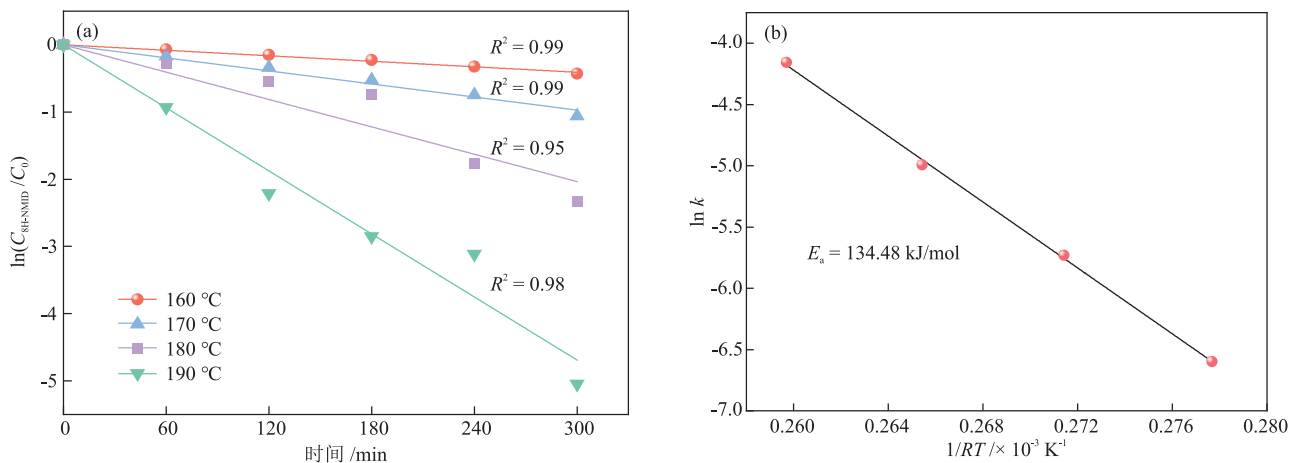


图 12 Pd/TNT-150-24 在不同温度下催化 8H-NMID 脱氢的一级动力学模型 (a) 和 Arrhenius 曲线 (b)

Fig. 12 First-order kinetic model (a) and Arrhenius curve (b) for dehydrogenation of 8H-NMID catalyzed by Pd/TNT-150-24 at different temperatures

表 4 不同温度下 8H-NMID 脱氢的反应速率常数

Table 4 Reaction rate constants for dehydrogenation of 8H-NMID at different temperatures

温度 /°C	k / min^{-1}
160	0.0014
170	0.0032
180	0.0068
190	0.0156

2.2.3 催化剂的循环性能实验

为了考察 Pd/TNT-150-24 的稳定性,在 180 °C 下反应 6 h 后对 8H-NMID 转化率、脱氢效率和释氢量进行了分析,结果见图 13。由图 13 可知, Pd/TNT-150-24 进行 5 次脱氢循环后,其 8H-NMID 转化率仍高于 90%,脱氢效率可达 84.8%,释氢量为 4.88%,表明 Pd/TNT-150-24 具有良好的稳定性。

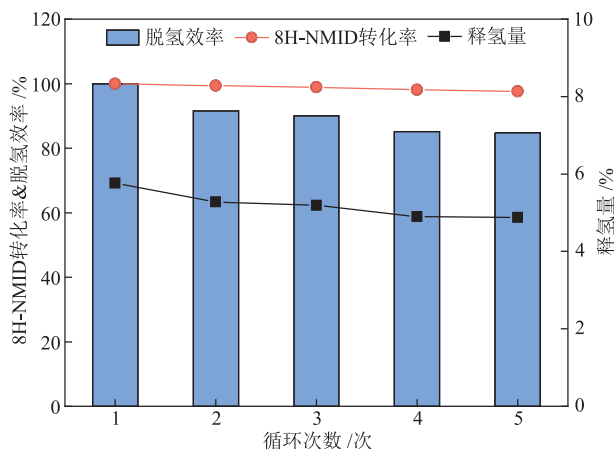


图 13 Pd/TNT-150-24 的稳定性测试结果

Fig. 13 Stability test results of Pd/TNT-150-24

3 结论

本研究通过高温水热和浸渍方法合成了具有纳米管形貌特征的 Pd/TNT-150-24 催化剂,对催化剂的物化性质、催化性能和循环性能等进行了分析,考察了不同催化剂制备条件和不同反应温度对其 8H-NMID 脱氢性能的影响,并以 Pd/TNT-150-24 为例建立了 8H-NMID 脱氢反应动力学模型,得到如下主要结论。

(1) Pd/TNT-150-24 具有更大的比表面积和氧空位密度,有利于 Pd 在载体表面高度分散,优化贵金属在表面的分布,同时增强催化剂表面羟基吸附能力,从而提升脱氢性能。

(2) Pd/TNT-150-24 脱氢性能最佳。在 180 °C 下反应 6 h, Pd/TNT-150-24 的 8H-NMID 转化率和 NMID 选择性均为 100%。与 5%Pd/Al₂O₃ 相比, Pd/TNT-150-24

在降低贵金属用量的同时,仍表现出优异的催化脱氢性能。Pd/TNT-150-24 在进行了 5 次脱氢循环反应后,催化剂仍然保持了较高的脱氢性能,具有良好的稳定性。

(3) 不同反应温度对催化剂的脱氢性能影响较大。Pd/TNT-150-24 的 8H-NMID 转化率和 NMID 选择性均随着温度升高而增大。动力学研究结果表明,在 160~190 °C 之间, 8H-NMID 的脱氢反应速率常数随温度升高而显著增大。该关系符合 Arrhenius 方程,计算得到表观活化能为 134.48 kJ/mol。

参考文献

- [1] ATTIA N F, ELASHERY S E A, NOUR M A, et al. Recent advances in sustainable and efficient hydrogen storage nanomaterials [J]. *Journal of Energy Storage*, 2024, 100: 113519.
- [2] 何润民, 赵莉, 黄星, 等. 川渝地区天然气产业与氢工业融合发展路径[J]. *天然气工业*, 2023, 43(9): 162-173.
HE R M, ZHAO L, HUANG X, et al. Path for integrated development of natural gas and hydrogen in the Sichuan-Chongqing region [J]. *Natural Gas Industry*, 2023, 43(9): 162-173.
- [3] DURBIN D J, MALARDIER-JUGROOT C. Review of hydrogen storage techniques for on board vehicle applications [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013, 38(34): 14595-14617.
- [4] PREUSTER P, ALEKSEEV A, WASSERSCHIED P. Hydrogen storage technologies for future energy systems [J]. *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering*, 2017, 8: 445-471.
- [5] 李欣雨, 唐鋆磊, 李佳奇, 等. 有机液体储氢体系[J]. *低碳化学与化工*, 2023, 48(6): 107-119.
LI X Y, TANG J L, LI J Q, et al. Research progress in hydrogen storage system of organic liquid [J]. *Low-Carbon Chemistry and Chemical Engineering*, 2023, 48(6): 107-119.
- [6] USMAN M R. Hydrogen storage methods: Review and current status [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2022, 167(15): 112743.
- [7] CHEN F T, HUANG Y P, MI C J, et al. Density functional theory study on catalytic dehydrogenation of methylcyclohexane on Pt(111) [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45(11): 6727-6737.
- [8] BOUFADEN N, AKKARI R, PAWELEC B, et al. Dehydrogenation of methylcyclohexane to toluene over partially reduced silica-supported Pt-Mo catalysts [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2016, 420: 96-106.
- [9] YANG X, SONG Y, CAO T T, et al. The double tuning effect of TiO₂ on Pt catalyzed dehydrogenation of

- methylcyclohexane [J]. *Molecular Catalysis*, 2020, 492: 110971.
- [10] LI P, HUANG Y L, CHEN D, et al. CNFs-supported Pt catalyst for hydrogen evolution from decalin [J]. *Catalysis Communications*, 2009, 10(6): 815-818.
- [11] JIANG N Z, RAO K S R, JIN M J, et al. Effect of hydrogen spillover in decalin dehydrogenation over supported Pt catalysts [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2012, 425/426: 62-67.
- [12] TUO Y X, YANG L, MA X F, et al. Carbon nanotubes-supported Pt catalysts for decalin dehydrogenation to release hydrogen: A comparison between nitrogen- and oxygen-surface modification [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, 46(1): 930-942.
- [13] PEZ G P, SCOTT A R, COOPER A C, et al. Hydrogen storage by reversible hydrogenation of pi-conjugated substrates: US2004223907 [P]. 2004-11-11.
- [14] KUSTOV L M, TARASOV A L, KIRICHENKO O A. Microwave-activated dehydrogenation of perhydro-N-ethylcarbazole over bimetallic Pd-M/TiO₂ catalysts as the second stage of hydrogen storage in liquid substrates [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42(43): 26723-26729.
- [15] DONG Y, YANG M, MEI P, et al. Dehydrogenation kinetics study of perhydro-N-ethylcarbazole over a supported Pd catalyst for hydrogen storage application [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016, 41(20): 8498-8505.
- [16] LI J J, TONG F Y, LI Y, et al. Dehydrogenation of dodecahydro-N-ethylcarbazole over spinel supporting catalyst in a continuous flow fixed bed reactor [J]. *Fuel*, 2022, 321: 124034.
- [17] CHEN Z, YANG W J, WU Y, et al. Atomic iron on mesoporous N-doped carbon to achieve dehydrogenation reaction at room temperature [J]. *Nano Research*, 2020, 13(11): 3075-3081.
- [18] GONG Y T, ZHANG P F, XU X, et al. A novel catalyst Pd@ompg-C₃N₄ for highly chemoselective hydrogenation of quinoline under mild conditions [J]. *Journal of Catalysis*, 2013, 297: 272-280.
- [19] YU X L, NIE R F, ZHANG H F, et al. Ordered mesoporous N-doped carbon supported Ru for selective adsorption and hydrogenation of quinoline [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2018, 256: 10-17.
- [20] YANG M, CHENG G E, XIE D D, et al. Study of hydrogenation and dehydrogenation of 1-methylindole for reversible onboard hydrogen storage application [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, 43(18): 8868-8876.
- [21] DONG Y, YANG M, LI L L, et al. Study on reversible hydrogen uptake and release of 1,2-dimethylindole as a new liquid organic hydrogen carrier [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44(10): 4919-4929.
- [22] LIU L, ZHU T, LI C G. Exploring the feasibility of 2,5-dimethylindole as a liquid organic hydrogen carrier: A combined theoretical and experimental investigation [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2023, 11(39): 14497-14506.
- [23] 全洪林, 唐鋈磊, 张承志, 等. 水滑石限域Ni纳米颗粒催化氮甲基咪唑高效储氢[J]. *化学学报*, 2025, 83(11): 1340-1348.
- QUAN H L, TANG J L, ZHANG C Z, et al. Hydrotalcite-confined Ni nanoparticles catalyzed efficient hydrogen storage of N-methylindole [J]. *Acta Chimica Sinica*, 2025, 83(11): 1340-1348.
- [24] 李雷, 唐鋈磊, 王丽涛, 等. Ni/Zn/Al 类水滑石非贵金属催化剂的制备及其在醇胺法合成N-取代咪唑类化合物中的应用[J]. *化学学报*, 2024, 82(7): 748-754.
- LI L, TANG J L, WANG L T, et al. Preparation of Ni/Zn/Al type hydrotalcite non-noble metal catalysts and application in the synthesis of N-substituted indole derivatives via alcoholamine method [J]. *Acta Chimica Sinica*, 2024, 82(7): 748-754.
- [25] KHAWAJI M, CHADWICK D. Au-Pd NPs immobilised on nanostructured ceria and titania: Impact of support morphology on the catalytic activity for selective oxidation [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2018, 8(10): 2529-2539.
- [26] YAO J H, SU L J, GUO L P, et al. K-promoted Pt/meso-Al₂O₃ catalysts for H₂ production from dehydrogenation of dodecahydro-N-ethylcarbazole [J]. *Chemical Engineering Science*, 2025, 301: 120764.
- [27] CHEN Z W, ZHANG M D, HUA J W, et al. Remarkable activity of Pd catalyst supported on alumina synthesized via a hydrothermal route for hydrogen release of perhydro-N-propylcarbazole [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, 46(15): 9718-9729.
- [28] YANG Z W, LI L S, LIU X M, et al. Efficient deposition of Pt nanoparticles on TiO₂ nanosheets by regulating the defect concentration: Strengthening MSI for enhancing dehydrogenation of dodecahydro-N-ethylcarbazole [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 474: 145896.
- [29] GONG X, JIANG Z, FANG T. Enhancing selectivity and reducing cost for dehydrogenation of dodecahydro-N-ethylcarbazole by supporting platinum on titanium dioxide [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45(11): 6838-6847.
- [30] LEE S, LEE J, KIM T, et al. Pt/CeO₂ catalyst synthesized by combustion method for dehydrogenation of perhydro-dibenzyltoluene as liquid organic hydrogen carrier: Effect of pore size and metal dispersion [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, 46(7): 5520-5529.
- [31] JANG M, CHOI S, KIM Y, et al. Effect of CeO₂ redox properties on the catalytic activity of Pt-CeO_x over irreducible SiO₂ support for methylcyclohexane (MCH) dehydrogenation

- [J]. *Applied Surface Science*, 2023, 627: 157134.
- [32] ZHAO Y H, LI C G, ZHU Y Z, et al. Controlled electron transfer at the Ni-ZnO interface for ultra-fast and stable hydrogenation of N-propylcarbazole [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2023, 334: 122792.
- [33] FEI S X, HAN B, LI L L, et al. A study on the catalytic hydrogenation of N-ethylcarbazole on the mesoporous Pd/MoO₃ catalyst [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42(41): 25942-25950.
- [34] ALI S, GRANBOHM H, GE Y, et al. Crystal structure and photocatalytic properties of titanate nanotubes prepared by chemical processing and subsequent annealing [J]. *Journal of Materials Science*, 2016, 51(15): 7322-7335.
- [35] LEE J, PARK B G, SUNG K, et al. Reversible Pd catalysts supported on hierarchical titanate nanosheets for an N-methylindole-based liquid organic hydrogen carrier [J]. *ACS Catalysis*, 2023, 13(20): 13691-13703.
- [36] LI W J, LIANG R, HU A, et al. Generation of oxygen vacancies in visible light activated one-dimensional iodine TiO₂ photocatalysts [J]. *RSC Advance*, 2014, 4(70): 36959-36966.
- [37] SUN J Y, ZHANG J R, FU H Y, et al. Enhanced catalytic hydrogenation reduction of bromate on Pd catalyst supported on CeO₂ modified SBA-15 prepared by strong electrostatic adsorption [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 229: 32-40.
- [38] GAO T, FJELLVÅG H, NORBY P. Crystal structures of titanate nanotubes: A raman scattering study [J]. *Inorganic Chemistry*, 2009, 48(4): 1423-1432.
- [39] SONG L, ZHAO X Y, CAO L X, et al. Synthesis of rare earth doped TiO₂ nanorods as photocatalysts for lignin degradation [J]. *Nanoscale*, 2015, 7(40): 16695-16703.
- [40] YANG T F, HUO Y, LIU Y, et al. Efficient formaldehyde oxidation over nickel hydroxide promoted Pt/γ-Al₂O₃ with a low Pt content [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 200: 543-551.
- [41] SUBRAMANIAM M N, GOH P S, ABDULLAH N, et al. Adsorption and photocatalytic degradation of methylene blue using high surface area titanate nanotubes (TNT) synthesized via hydrothermal method [J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2017, 19(6): 220.
- [42] ZHANG C B, LI Y B, WANG Y F, et al. Sodium-promoted Pd/TiO₂ for catalytic oxidation of formaldehyde at ambient temperature [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(10): 5816-5822.
- [43] YANG W P, QI F Y, AN W J, et al. Local electronic structure modulation of interfacial oxygen vacancies promotes the oxygen activation capacity of Pt/Ce_{1-x}M_xO_{2-δ} [J]. *ACS Catalysis*, 2024, 14(8): 5936-5948.
- [44] ZHANG B W, LI D Y, XIONG W, et al. Fabrication of three-dimensional hollow nanocassette photocatalysts RE-TiO₂ (RE = La, Ce, Sm, Yb, and Tm) with enhanced pesticide degradation activity and highly exposed (101) crystal planes [J]. *Applied Surface Science*, 2023, 626: 157239.
- [45] GUO Z L, LIU Y F, LIU Y, et al. Promising SiC support for Pd catalyst in selective hydrogenation of acetylene to ethylene [J]. *Applied Surface Science*, 2018, 442: 736-741.
- [46] MEDFORD A J, VOJVODIC A, HUMMELSHØJ J S, et al. From the Sabatier principle to a predictive theory of transition-metal heterogeneous catalysis [J]. *Journal of Catalysis*, 2015, 328: 36-42.