

文章编号: 1001-3555(2023)04-0348-08

原子层沉积构筑 Pd/TiO₂ 限域催化剂及其在 1,4-丁炔二醇加氢的应用

张淑芳^{1*}, 杨高举¹, 褚盼楠¹, 张 斌², 赵永祥^{1*}

(1. 山西大学 化学化工学院 精细化学品工程研究中心, 山西 太原 030006; 2. 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)

摘要: 利用 ALD 制备了 TiO₂ 限域的 Pd 催化剂, 研究了限域空间内 Pd 纳米颗粒与 TiO₂ 的界面作用对 1,4-丁炔二醇 (BYD) 加氢性能的影响。相比于管外负载型催化剂, 限域催化剂在催化 1,4-丁炔二醇选择性加氢反应中体现出非常高的催化活性和 1,4-丁炔二醇的选择性。HR-TEM、EDX-Mapping、XRD、XPS 和 H₂-TPR 表征说明, 限域体系中 Pd-TiO₂ 的界面相互作用强于传统 TiO₂ 表面负载型 Pd 催化剂, 这种强界面作用不仅能够提高 BYD 的加氢活性, 也可抑制半加氢产物 1,4-丁炔二醇的异构化和深度加氢, 提高 1,4-丁炔二醇的选择性, 而且限域结构也可阻止管内壁 Pd 纳米颗粒的脱落, 提高催化剂的稳定性。

关键词: 原子层沉积; 限域结构; Pd-催化剂; 界面相互作用; 1,4-丁炔二醇加氢

中图分类号: O643.3

文献标志码: A

DOI: 10.16084/j.issn1001-3555.2023.04.004

1,4-丁炔二醇 (BED) 作为一种重要的有机原料, 可用于合成交联剂、增塑剂及各类药物, 因此被广泛应用于化工、纺织、医药等领域^[1]。现阶段, 工业上主要通过 1,4-丁炔二醇 (BYD) 加氢来制备 BED^[2]。从 BYD 加氢的反应路径来看, BED 是 BYD 加氢反应的中间产物, 由于 BED 极易发生异构化生成 γ -羟基丁醛, 或进一步深度加氢得到 1,4-丁二醇 (BDO), 一系列副反应都会降低目标产物 BED 的选择性^[3]。

负载型 Pt^[4]、Pd^[5] 和 Ni^[6] 基催化剂被广泛应用于 1,4-丁炔二醇的加氢体系。目前, 研究者们主要通过控制活性金属的尺寸^[7-8]、调控金属与载体的界面作用^[9]、添加助剂^[10-11] 等策略, 提高 BED 的选择性。Liubov Kiwi-Minske 考察了不同载体 (MgO、ZnO、Al₂O₃、ZrO₂、SnO₂、TiO₂、SiO₂) 负载的 Pd 催化剂对 BYD 加氢转化率和选择性的影响。结果表明, 碱性越强的氧化物载体负载的 Pd 催化剂对于 BED 的选择性越高^[12]。另外, 构筑限域催化剂也能够提高半加氢产物 BED 的选择性^[13-16]。Yang 等^[15] 利用化学气相沉积的方法制备了 SBA-15 限域的 Ni、Pd 催化剂, 该催化剂在催化 BYD 选择性加氢

反应中, 得到的 BED 选择性超过 85%。该课题组^[16] 也利用 MOF 材料 ZIF-8 封装 Pd 催化剂, 制备得到的 BED 选择性进一步提高至 90% 以上。然而, 将活性金属负载于金属氧化物的孔道内, 考察金属氧化管内活性金属与金属氧化物的界面作用对 BYD 加氢反应的影响还尚未有文献报道。

原子层沉积 (ALD) 是一种具有自限制特性的气相薄膜沉积技术, 可在亚纳米级控制薄膜的组成和厚度^[17]。精准调控纳米颗粒的尺寸以及对金属纳米颗粒的表面进行精确修饰, 是 ALD 制备催化剂的显著优势^[18-20]。覃勇团队^[21] 利用原子层沉积构筑了 TiO₂-Pt-TiO₂ 夹心结构催化剂, 通过优化 Pt 表面 TiO₂ 层的厚度, 精确调控 Pt-TiO₂ 的界面作用, 从而控制简单炔烃加氢反应中 C $\equiv$ C 和 C=C 在活性位点上的吸附比例, 能够显著提高半加氢产物烯烃的选择性。

在本实验中, 笔者以碳纳米管作为模板, 利用 ALD 技术, 分别制备了 TiO₂ 管内负载型催化剂 Pd-in-TiO₂ 和管外负载型催化剂 Pd-out-TiO₂, 研究了不同结构中 Pd 与 TiO₂ 的界面作用对 1,4-丁炔二醇加

收稿日期: 2023-04-20; 修回日期: 2023-05-29。

基金项目: 国家自然科学基金科学基金青年项目 (No.22005181); 山西省应用基础研究计划, 面上青年基金项目 (No.201901D211156) (The National Natural Science Foundation of China (No.22005181); the Natural Science Foundation of Shanxi Province (No.201901D211156))。

作者简介: 张淑芳 (1988-), 女, 博士, 研究方向为原子层沉积及纳米催化的研究。E-mail: zhangshufang@sxu.edu.cn (Zhang Shu-fang (1988-), Female, PhD, Engaged in ALD and nano-catalysis. E-mail: zhangshufang@sxu.edu.cn)。

* 通信联系人, E-mail: zhangshufang@sxu.edu.cn; E-mail: yxzha@sxu.edu.cn。

氢性能的影响。

1 试剂与仪器

1.1 主要试剂

六氟乙酰丙酮钯(II)(分析纯, 95%), 甲醛(37%水溶液), 四异丙醇钛(分析纯, 98%), 1,4-丁炔二醇(分析纯, 98%) 购买于百灵威试剂公司; 多壁碳纳米管(分析纯, 95%) 购买于南京先丰纳米材料科技有限公司。

1.2 主要仪器

D8 Advance 型 X 射线粉末衍射仪, 德国 Bruker 公司生产; Thermo Scientific Escalab 250Xi 光电子能谱仪, 美国赛默飞公司生产; Agilent 725 型 ICP-OES, 美国 Agilent 生产; JEM-2100 高分辨率透射电子显微镜, 日本电子生产。

2 实验部分

2.1 催化剂制备

2.1.1 碳纳米管的预处理

称取 1 g 碳纳米管置于 160 mL 硝酸溶液中(浓

硝酸与水的体积比为 1 : 4), 在 100 °C 下回流 4 h, 冷却之后, 用蒸馏水洗涤至中性, 再将处理过的碳纳米管置于烘箱中, 60 °C 条件下过夜干燥, 得到 0.93 g 产品。

2.1.2 Pd-in-TiO₂ 和 Pd-out-TiO₂ 的制备

称取 15 mg 预处理过的碳纳米管置于石英片上, 并用乙醇分散, 室温干燥 10 min 后, 将石英片放置在 ALD 设备的腔体中。先在碳纳米管表面沉积一定循环的 Pd(沉积循环数 $x = 1, 3, 5, 10, 20, 30$), Pd 纳米颗粒的沉积是以六氟乙酰丙酮钯和福尔马林为前驱体, N₂ 为载体, 在腔体温度为 150 °C 条件下沉积。之后, 再沉积 500 循环 TiO₂, TiO₂ 的沉积是以异丙醇钛和水为前驱体, 腔体温度为 150 °C 条件下沉积。将 ALD 制备得到的催化剂从石英片刮下, 置于马弗炉 600 °C 下焙烧 2 h, 除去碳纳米管, 得到 TiO₂ 管内负载型催化剂 Pd-in-TiO₂, 标记为 $x\text{Pd-in-TiO}_2$ 。类似的方法, 在碳纳米管上先沉积 500 循环 TiO₂, 再沉积 10 循环 Pd, 600 °C 下焙烧 2 h, 除去碳纳米管, 得到管外负载型催化剂 10Pd-out-TiO₂, 制备过程如图 1 所示。

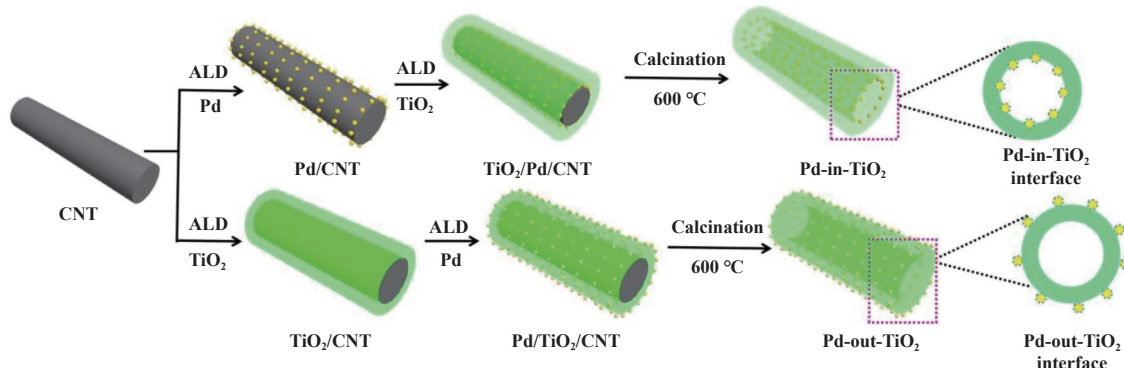


图 1 Pd-in-TiO₂ 和 Pd-out-TiO₂ 催化剂的制备

Fig.1 The synthesis of Pd-in-TiO₂ and Pd-out-TiO₂

2.2 催化剂表征

利用 XRD 对催化剂的物相结构进行分析。利用 XPS 对催化剂表面 Pd 和 Ti 电子状态进行分析。利用 ICP-OES 测试样品的体相 Pd 和 Ti 含量。利用 JEM-2100 高分辨率透射电子显微镜观察催化剂中活性组分颗粒尺寸、分布和形态。利用 H₂-TPR 分析催化剂的氧化还原性能。

2.3 催化剂评价

催化剂在评价之前要放置在管式炉中 200 °C, H₂ 气氛还原 2 h。之后在 10 mL 的高压反应釜中加

入 15 mg 催化剂 Pd 催化剂, 0.1 g 1,4-丁炔二醇, 2 mL 甲醇, 依次用氮气和氢气置换反应釜内空气 3 次, 再充氢气为 1 MPa, 50 °C 下反应。反应结束后, 加入 1-辛醇作为内标, 利用 GC(Agilent-7890) 分析各产物的含量, 毛细管柱型号为 HP-INNOWAX, N₂ 为载体。

3 结果与讨论

3.1 透射电镜 (TEM) 和 EDX-Mapping 分析

催化剂 10Pd-in-TiO₂ 的 HR-TEM 图 (图 2(a))

和 (b)), 显示 Pd 纳米颗粒非常均匀地分布在 TiO_2 的纳米管中, Pd 颗粒的平均尺寸为 1.45 nm(图 2(c)). 增加 Pd 的沉积循环数至 30 循环, 制备得到的 30Pd-in- TiO_2 催化剂, Pd 纳米颗粒的平均尺寸增加至 4.5 nm(图 2(d)). 图 2(e)–2(h) 为 10Pd-in- TiO_2 的暗场透射

电镜图和 EDX-mapping 分析, 也进一步直观地证明了 Pd 负载在 TiO_2 管的内表面. 作为对比, 笔者也对管外负载的 Pd 催化剂 (30Pd-out- TiO_2) 进行了 TEM 表征(图 3), 图片显示 Pd 纳米颗粒主要负载于 TiO_2 的外管壁, 且平均尺寸为 4.7 nm.

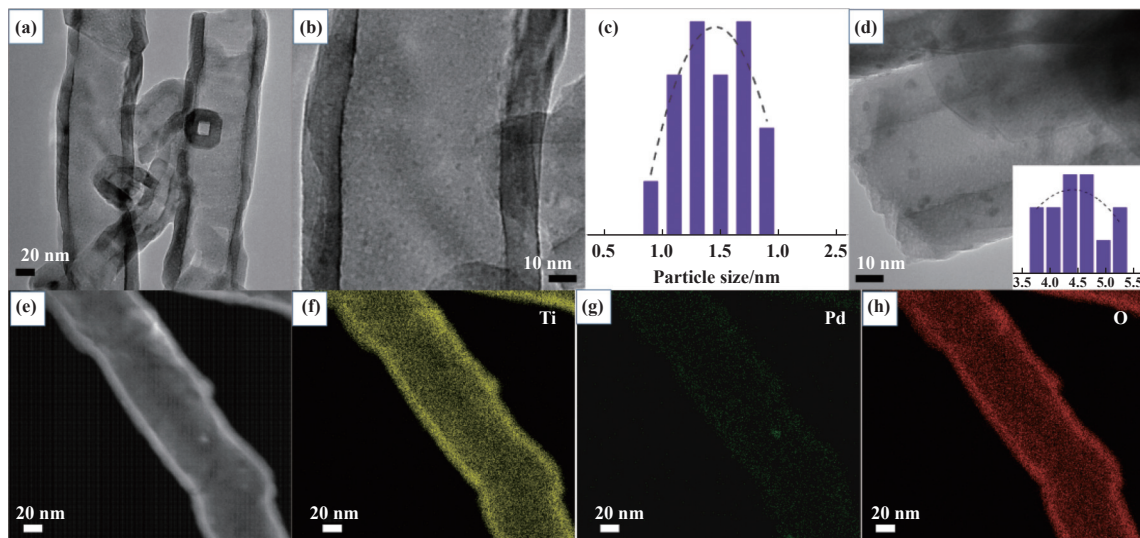


图 2 (a) 和 (b) 10Pd-in- TiO_2 的 HRTEM 图; (c) 10Pd-in- TiO_2 催化剂 Pd 的尺寸分布; (d) 30Pd-in- TiO_2 的 HR-TEM 图, 插图为 Pd 的尺寸分布; (e), (f), (g) 和 (h) 10Pd-in- TiO_2 的暗场扫描透射电镜图和 EDX-mapping 分析

Fig.2 (a), (b) HRTEM images of 10Pd-in- TiO_2 ; (c) the size distribution of Pd for 10Pd-in- TiO_2 ; (d) HRTEM images of 30Pd-in- TiO_2 (inset, the size distribution of Pd for 30Pd-in- TiO_2); (e), (f), (g) and (h) HAADF-STEM images and EDX-mapping of 10Pd-in- TiO_2

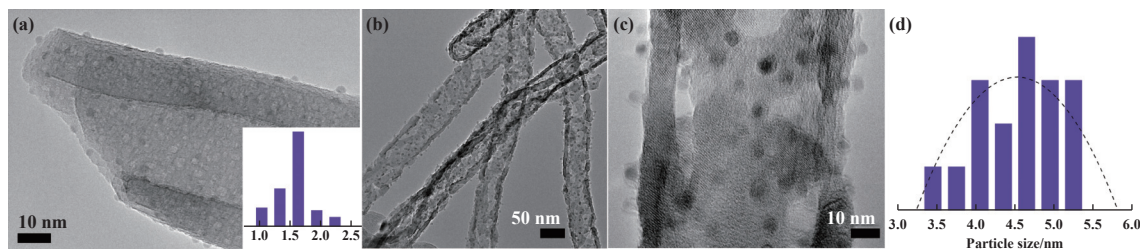


图 3 (a) 10Pd-out- TiO_2 的 HR-TEM 图, 插图为 Pd 的尺寸分布; (b) 30Pd-out- TiO_2 的 TEM 图; (c) 30Pd-out- TiO_2 的 HRTEM 图; (d) 30Pd-out- TiO_2 催化剂 Pd 的尺寸分布

Fig.3 (a) HRTEM images of 10Pd-out- TiO_2 (inset, the size distribution of Pd for 10Pd-out- TiO_2); (b) TEM image of 30Pd-out- TiO_2 ; (c) HRTEM image of 30Pd-out- TiO_2 ; (d) the size distribution of Pd for 30Pd-out- TiO_2

3.2 X 射线衍射 (XRD) 分析

图 4 为 TiO_2 、 TiO_2 管内负载型催化剂 10Pd-in- TiO_2 和管外负载催化剂 10Pd-out- TiO_2 的 XRD 谱, 这些样品的 XRD 谱图分别在 $2\theta = 37^\circ$ 、 48° 、 53° 、 54° 、 62° 处存在明显的衍射峰, 这些峰分别对应于 TiO_2 锐钛矿相的 (004)、(200)、(105)、(211)、(204) 晶面^[22]. 相比纯 TiO_2 、10Pd-in- TiO_2 和 10Pd-

out- TiO_2 的 XRD 谱中, 锐钛矿相的衍射峰向低角度方向发生了轻微移动, 说明焙烧过程中少部分 Pd 渗入到 TiO_2 晶格内, 使 TiO_2 的晶格结构发生变化. 然而, 在 TiO_2 管内负载型催化剂 10Pd-in- TiO_2 和管外负载的 Pd 催化剂 10Pd-out- TiO_2 的 XRD 谱中, 没有检测到 Pd 纳米颗粒的特征衍射峰, 说明 Pd 纳米颗粒非常均匀地分散在催化剂的 TiO_2 表面.

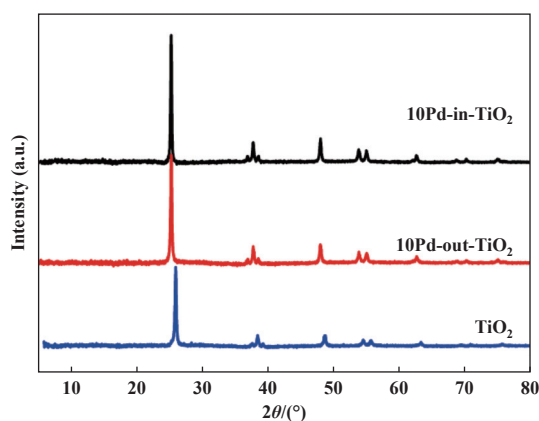


图4 TiO₂、10Pd-in-TiO₂ 和 10Pd-out-TiO₂ XRD 表征
Fig.4 The XRD characterization of TiO₂, 10Pd-in-TiO₂ and 10Pd-out-TiO₂

3.3 X 射线光电子能谱 (XPS) 分析

为了研究不同结构中 Pd 的电子状态, 笔者分别对不同的催化剂中 Pd 元素进行了 XPS 表征 (图5). 对两种结构的催化剂的 XPS 谱图进行分峰, 结果表

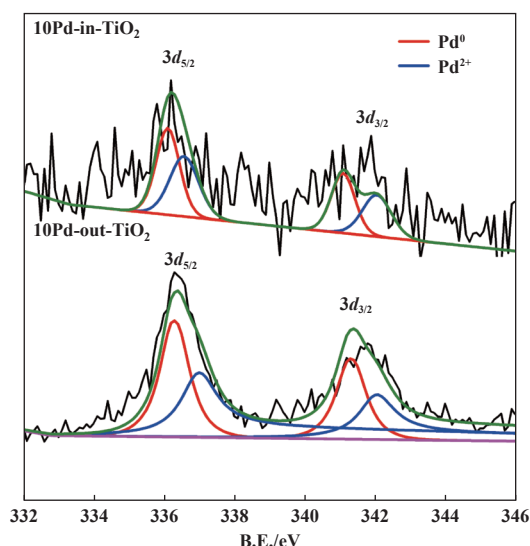


图5 10Pd-in-TiO₂ 和 10Pd-out-TiO₂ 的 XPS 表征
Fig.5 The XPS characterization of 10Pd-in-TiO₂ and 10Pd-out-TiO₂

明, Pd 分别以 Pd⁰(3d_{5/2} 结合能为 335.7±0.2 eV, 3d_{3/2} 结合能为 341.3±0.2 eV) 和 Pd²⁺(3d_{5/2} 结合能为 336.9 eV, 3d_{3/2} 结合能为 342.4 eV)^[23-24] 存在. TiO₂ 管内负载型催化剂 Pd-in-TiO₂ 中 Pd⁰ 在 3d_{5/2} 处结合能为 335.9 eV, Pd²⁺ 在 3d_{5/2} 处结合能为 336.5 eV, 而对于管外负载的催化剂 10Pd-out-TiO₂, 金属态 Pd⁰ 在 3d_{5/2} 处结合能为 336.2 eV, Pd²⁺ 在 3d_{5/2} 处结合能为 336.9 eV. 由此可见, 相比于管外负载型催化

剂 10Pd-out-TiO₂, TiO₂ 管内负载型催化剂 10Pd-in-TiO₂ 中 Pd⁰ 和 Pd²⁺ 都向低结合能方向移动, 表明有电荷从 TiO₂ 向 Pd 的转移. 可能的原因是 TiO₂ 管内负载型催化剂存在更强的 Pd-TiO₂ 界面相互作用, 促进了电荷转移.

3.4 H₂-TPR 分析

图6 为 10Pd-in-TiO₂ 和 10Pd-out-TiO₂ 的 H₂-TPR 分析, 65 °C 对应于催化剂中 PdO 的还原峰. 其中, 管外负载型催化剂 10Pd-out-TiO₂ 中 PdO 的还原峰强度明显弱于管内负载型 Pd 催化剂 10Pd-in-TiO₂, 10Pd-out-TiO₂ 中 PdO 物种的耗氢量为 799 μmol·g⁻¹, 而 10Pd-in-TiO₂ 中 PdO 物种的耗氢量为 1 628 μmol·g⁻¹, 说明管内负载型催化剂 10Pd-in-TiO₂ 中 Pd 表面的活性氢很容易溢流到 TiO₂, 使 TiO₂ 发生还原, 进一步说明了 TiO₂ 管内负载型催化剂存在更强的 Pd-TiO₂ 界面, 与 XPS 分析结果一致.

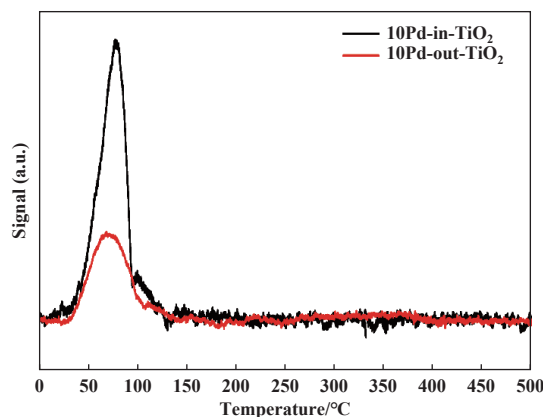


图6 10Pd-in-TiO₂ 和 10Pd-out-TiO₂ 的 H₂-TPR 分析
Fig.6 H₂-TPR characterization of 10Pd-in-TiO₂ and 10Pd-out-TiO₂

3.5 催化剂性能评价

为了研究 TiO₂ 管内负载的催化剂中, Pd-TiO₂ 界面作用对 1,4-丁炔二醇加氢性能的影响, 笔者考察了不同 Pd 循环数 (1、3、5、10、20、30) 催化剂的催化性能, 结果如表1所示. 不同循环数的 Pd 对半加氢产物 1,4-丁烯二醇 (BED) 的选择性呈现出火山型的影响趋势. 当 Pd 的循环数小于 10 时, 随着 Pd 循环数从 1、3、5、10 逐渐增加, BED 的选择性从 90.6% 增加至 94%. 而且在小尺寸范围内, Pd 的尺寸越小, 环化产物 2-羟基四氢呋喃 (HTHF) 选择性越高, 说明极小尺寸的 Pd 更容易引发 BED 的异构化反应, 可能的原因是极小尺寸的 Pd 表面具有

表 1 不同 Pd 循环数的限域催化剂

Pd-in-TiO₂ BYD 加氢性能^aTable 1 BYD hydrogenation of confined catalyst Pd-in-TiO₂ with different Pd ALD cycles^a

Catalyst	^b Pd/ %	^c C _{BYD}	^d S _{BDO}	^e S _{BED}	^f S _{BOL}	^g S _{HTHF}
1Pd-in-TiO ₂	0.11	75	3.5	90.6	2.4	3.5
3Pd-in-TiO ₂	0.35	95	2.2	91.7	3.1	3.0
5Pd-in-TiO ₂	0.62	98	3.4	93.2	0.7	2.7
10Pd-in-TiO ₂	1.07	100	3.8	94.0	0.7	1.5
20Pd-in-TiO ₂	2.23	100	6.2	91.0	1.3	1.5
30Pd-in-TiO ₂	3.12	100	13.0	85.0	0.8	1.2
10Pd-out-TiO ₂	1.16	49	8.2	86.0	2.3	3.5

a. Reaction conditions: catalyst dosage: 0.1 g; solvent: 2 mL methanol; reaction temperature: 50 °C; reaction pressure: 1 MPa; reaction time: 2 h; stirring speed: 200 r/min; b. Pd contents determined by ICP-OES; c. Conversion of BYD; d. Selectivity of BDO; e. Selectivity of BED; f. Selectivity of *n*-butyl alcohol; g. Selectivity of 2-hydroxytetrahydrofuran

较高的配位不饱和点, 其电子状态影响半加氢产物 BED 在 Pd 表面的吸附数量和构型^[25], 当烯醇结构的 -OH 基团的氧原子电子云密度降低时, 极易诱导 BED 的异构化反应^[26]. 当 Pd 的循环数大于 10 时, 继续增加 Pd 的循环数至 20~30, 半加氢产物 BED 的选择性从 94% 逐渐降低至 85%, 而深度加氢产物 BDO 的选择性增加, 说明随着 Pd 循环数的增加, Pd 负载量逐渐提高, 更有利于深度加氢. 因此, 将 Pd 的沉积循环数控制在 10, 制备得到的 10Pd-in-TiO₂ 对于 1,4-丁炔二醇选择性加氢制备 BED 是最优的, BED 的选择性高达 94%.

图 7(a) 为 TiO₂ 管内负载型催化剂 10Pd-in-TiO₂ 催化 1,4-丁炔二醇的动力学特征. 如图中所示, 加氢反应在发生 1 h 后, BYD 的转化率为 62%, 而且在低转化率阶段, 加氢产物全部为 BED, 反应至 1.5 h, BYD 的转化率可达到 89%, 反应至 2 h, BYD 即可实现完全转化, 此时 BED 的选择性为 94%, 继续延

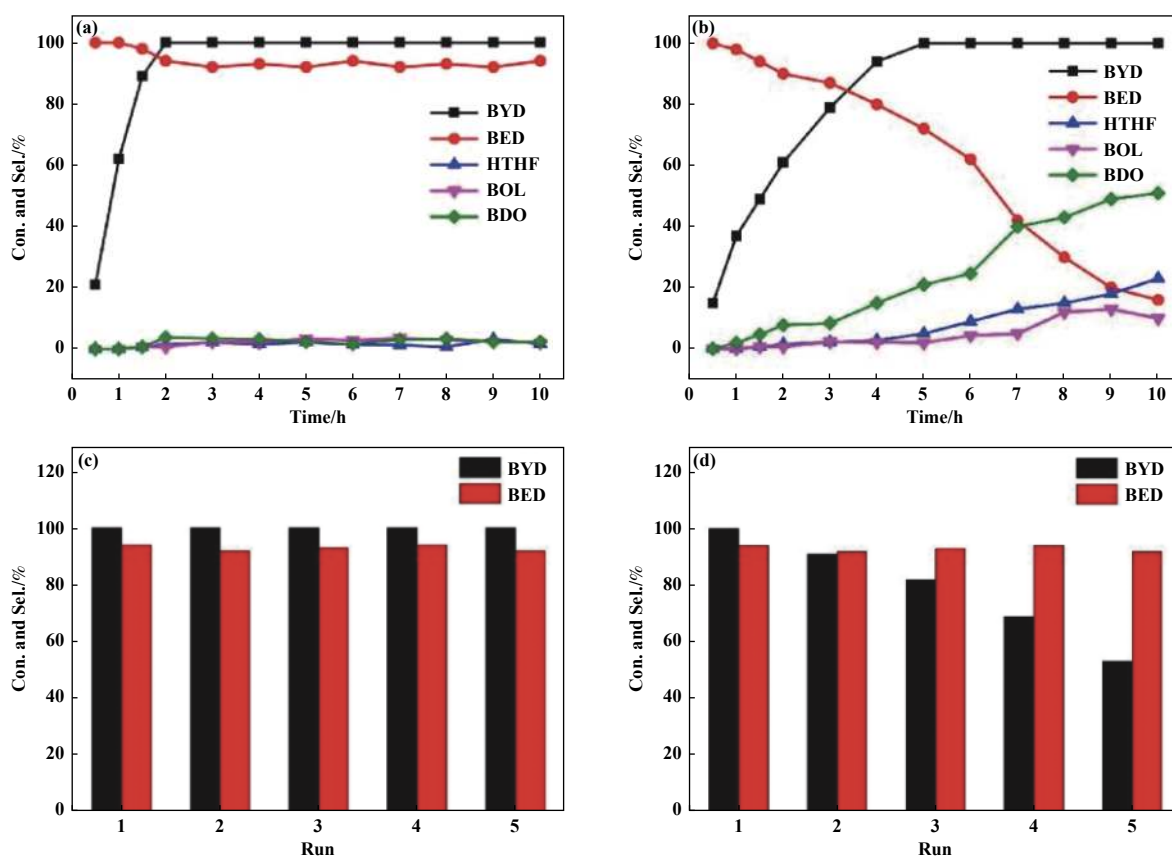


图 7 (a) 10Pd-in-TiO₂ 催化 1,4-丁炔二醇的动力学特征; (b) 10Pd-out-TiO₂ 催化 1,4-丁炔二醇的动力学特征; (c) 10Pd-in-TiO₂ 催化剂的稳定性实验; (d) 10Pd-out-TiO₂ 催化剂的稳定性实验

Fig. 7 (a) The kinetic characteristics of BYD hydrogenation over 10Pd-in-TiO₂ catalyst versus reaction time; (b) The kinetic characteristics of BYD hydrogenation over 10Pd-out-TiO₂ catalyst versus reaction time; (c) the reusability for the hydrogenation of BYD of 10Pd-in-TiO₂; (d) the reusability for the hydrogenation of BYD of 10Pd-out-TiO₂

长反应时间至 10 h, BED 的选择性仍然能够保持在 92% 以上. 而相比 TiO₂ 管外负载的 Pd 催化剂 10Pd-out-TiO₂, 反应至 5 h, BYD 才可实现完全转化, 且 BED 的选择性为 72%(图 7(b)). 因此, 相比管外负载型 Pd 催化剂, TiO₂ 管内负载型催化剂表现出更高的催化活性. 这是因为在制备管内负载型催化剂 10Pd-in-TiO₂ 时, 先在碳纳米管表面沉积 Pd 纳米颗粒, 之后再沉积 TiO₂ 时, 形成了类似倒载型的 Pd-TiO₂ 催化剂, 使 Pd 半嵌入到 TiO₂ 结构中, 增强了 Pd-TiO₂ 的强界面相互作用, 从而提高 BYD 的加氢活性. 此外, 这种强 Pd-TiO₂ 相互作用还能够起到稳定 Pd 的作用, 因此 10Pd-in-TiO₂ 在重复使用 5 次之后, 仍能够保持非常高效的催化活性, 而管外负载型催化剂 10Pd-out-TiO₂, 在使用 5 次后, BYD 的转化率下降至 53%(图 7(c), (d)).

4 结论

利用 ALD 分别制备了 TiO₂ 管内负载的 Pd 催化剂 Pd-in-TiO₂ 和管外负载的 Pd 催化剂 Pd-out-TiO₂, 探究了不同结构催化剂中 Pd-TiO₂ 界面对 1,4-丁炔二醇加氢性能的影响. 通过优化 Pd 的循环数, 研究了 TiO₂ 管内负载不同尺度的 Pd 纳米颗粒对 1,4-丁炔二醇的选择性加氢性能的影响, 结果表明, 当 Pd 的循环数为 10 时, 10Pd-in-TiO₂ 2 h 就可催化 BYD 加氢实现 100% 转化, 半加氢产物 BED 的选择性可达到 94%. 相比管外负载型催化剂 10Pd-out-TiO₂, 管内负载型催化剂体现出更高的 BYD 加氢活性. 而且由于管内负载的 Pd 催化剂存在更强的 Pd-TiO₂ 相互作用, 能够提高 Pd 的稳定性, 催化剂在重复使用 5 次后, 仍能保持非常高的催化活性. HR-TEM 表征和 EDX-Mapping 分析清晰地证明了不同催化剂的结构, XPS 和 H₂-TPR 分析表明 TiO₂ 管内负载的 Pd 催化剂中 Pd-in-TiO₂ 存在更强的 Pd-TiO₂ 界面相互作用, 促进了 Pd 表面的活性氢向 TiO₂ 溢流, 有助于提高 BYD 的加氢活性.

参考文献:

- [1] Telkar M M, Rode C V, Rane V H, *et al.* Selective hydrogenation of 2-butyne-1,4-diol to 2-butene-1,4-diol: Roles of ammonia, catalyst pretreatment and kinetic studies[J]. *Appl Catal A:Gen*, 2001, **216**(1/2): 13–22.
- [2] Molnár Á, Sárkány A, Varga M. Hydrogenation of carbon-carbon multiple bonds: Chemo-, regio- and stereo-selectivity[J]. *J Mol Catal A:Chem*, 2001, **173**(1/2): 185–221.
- [3] Liu Xiang (刘响), Liao Qi-jiang (廖启江), Zhang Min-qin (张敏卿). Research progress on hydrogenation of 1,4-butyne-1,4-diol (1,4-丁炔二醇加氢过程研究进展)[J]. *Chem Ind & Eng Pro (China)* (化工进展), 2017, **36**(8): 2787–2797.
- [4] Bennett J A, Attard G A, Deplanche K, *et al.* Improving selectivity in 2-butyne-1,4-diol hydrogenation using biogenic Pt catalysts[J]. *ACS Catal*, 2012, **2**(4): 504–511.
- [5] Wood J, Bodenes L, Bennett J, *et al.* Hydrogenation of 2-butyne-1,4-diol using novel bio-palladium catalysts[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2010, **49**(3): 980–988.
- [6] Guo Jiang-yuan (郭江渊), Li Hai-tao (李海涛), Zhang Zhi-long (张智隆), *et al.* Effect of surface acidity on catalytic performance of Ni/SiO₂-Al₂O₃ catalyst for high pressure hydrogenation of 1,4-butyne-1,4-diol (表面酸性对 Ni/SiO₂-Al₂O₃ 催化剂催化 1,4-丁炔二醇高压加氢性能的影响)[J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2016, **30**(1): 37–45.
- [7] Musolino M G, Apa G, Donato A, *et al.* Supported palladium catalysts for the selective conversion of cis-2-butene-1,4-diol to 2-hydroxytetrahydrofuran: Effect of metal particle size and support[J]. *Appl Catal A:Gen*, 2007, **325**(1): 112–120.
- [8] Yarulin A, Yuranov I, Cárdenas-Lizana F, *et al.* Size-Effect of Pd-(Poly(N-vinyl-2-pyrrolidone)) nanocatalysts on selective hydrogenation of alkynols with different alkyl chains[J]. *J Phys Chem C*, 2013, **117**(26): 13424–13434.
- [9] a. Liu Lin-li (刘琳丽), Li Hai-tao (李海涛), Wang Chang-zhen (王长真), *et al.* Study on the carrier effect of hydrogenation of 1,4-butyne-1,4-diol on Ni catalysts (负载 Ni 催化剂上 1,4-丁炔二醇加氢反应的载体效应研究)[J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2018, **32**(2): 99–106.
b. Ren Shen-yong (任申勇), Huang Zhi-gang (黄志岗), Sun Hua-yang (孙华阳), *et al.* Preparation of highly selective hydrocracking/hydroisomerization catalyst for n-Hexadecane by tuning porosity and acidity of SAPO-11 (通过调变 SAPO-11 的孔道和酸性制备高选择性加氢裂化/异构化催化剂)[J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2022, **36**(6): 534–546.
c. Li Yu-dong (李玉东), Li Ying (李莹), Xia Chun-gu (夏春谷), *et al.* Recent advances in manganese-catalyzed

- hydrogenation reactions(锰配合物催化加氢反应的研究进展)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2022, **36**(1): 71–80.
- d. Shen Hai-yu(申海玉), Zhao Hua-hua(赵华华), Yang Jian(杨建), *et al.* Progresses in the application of MOFs in selective hydrogenation of unsaturated aldehydes(MOFs在不饱和醛选择加氢中的应用研究进展)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2021, **35**(6): 571–582.
- [10] Egeberg A, Dietrich C, Kind C, *et al.* Bimetallic NiIr₄ and NiOs₄ alloy nanoparticles and their catalytic performance in hydrogenation reactions[J]. *Chemcatchem*, 2017, **9**(18): 3534–3543.
- [11] Zhao Fang(赵芳), Wang Chang-zhen(王长真), Tian Ya-ni(田亚妮), *et al.* Metal promoter effect of Ni-M/SiO₂ in hydrogenation of 1,4-butyne-1,4-diol(Ni-M/SiO₂催化1,4-丁炔二醇加氢的金属助剂效应)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2019, **33**(1): 83–89.
- [12] Berguerand C, Yuranov I, Cardenas F, *et al.* Size-Controlled Pd nanoparticles in 2-butyne-1,4-diol hydrogenation: Support effect and kinetics study[J]. *J Phys Chem C*, 2014, **118**(23): 12250–12259.
- [13] Yin D, Li C, Ren H, *et al.* Efficient Pd@MIL-101(Cr) hetero-catalysts for 2-butyne-1,4-diol hydrogenation exhibiting high selectivity[J]. *RSC Adv*, 2017, **7**(3): 1626–1633.
- [14] Wu H Q, Huang L, Li J Q, *et al.* Pd@Zn-MOF-74: Restricting a guest molecule by the open-metal site in a metal-organic framework for selective semihydrogenation[J]. *Inorg Chem*, 2018, **57**(20): 12444–12447.
- [15] Yang K, Chen X, Wang L, *et al.* SBA-15-Supported metal silicides prepared by chemical vapor deposition as efficient catalysts towards the semihydrogenation of phenylacetylene[J]. *ChemCatChem*, 2017, **9**(7): 1337–1342.
- [16] Zhang M M, Yang Y B, Li C, *et al.* PVP-Pd@ZIF-8 as highly efficient and stable catalysts for selective hydrogenation of 1,4-butyne-1,4-diol[J]. *Catal Sci Technol*, 2014, **4**(2): 329–332.
- [17] Oviroh P O, Akbarzadeh R, Pan D, *et al.* New development of atomic layer deposition: Processes, methods and applications[J]. *Sci Technol Adv Mat*, 2019, **20**(1): 465–496.
- [18] Liu X Y, Gu Q Q, Zhang Y F, *et al.* Atomically thick oxide overcoating stimulates low-temperature reactive metal-support interactions for enhanced catalysis[J]. *J Am Chem Soc*, 2023, **145**(12): 6702–6709.
- [19] Meng F C, Yang X C, Zhao S C, *et al.* Shifting reaction path for levulinic acid aqueous-phase hydrogenation by Pt-TiO₂ metal-support interaction[J]. *Appl Catal B: Environ*, 2023, **324**(5): 122236.
- [20] Sarnello E, Lu Z, Seifert S, *et al.* Design and characterization of ALD-based overcoats for supported metal nanoparticle catalysts[J]. *ACS Catal*, 2021, **11**(5): 2605–2619.
- [21] Liang H J, Zhang B, Ge H, *et al.* Porous TiO₂/Pt/TiO₂ sandwich catalyst for highly selective semihydrogenation of alkyne to olefin[J]. *ACS Catal*, 2017, **7**(10): 6567–6572.
- [22] Murugan A V, Samuel V, Ravi V. Synthesis of nanocrystalline anatase TiO₂ by microwave hydrothermal method[J]. *Mater Lett*, 2006, **60**(4): 479–480.
- [23] Aramendia M A, Borau V, Colmenares J C, *et al.* Modification of the photocatalytic activity of Pd/TiO₂ and Zn/TiO₂ systems through different oxidative and reductive calcination treatments[J]. *Appl Catal B: Environ*, 2008, **80**(1/2): 88–97.
- [24] Colmenares J C, Magdziarz A, Aramendia M A, *et al.* Influence of the strong metal support interaction effect (SMSI) of Pt/TiO₂ and Pd/TiO₂ systems in the photocatalytic biohydrogen production from glucose solution[J]. *Catal Commun*, 2011, **16**(1): 1–6.
- [25] Semagina N, Renken A, Kiwi-Minsker L. Palladium nanoparticle size effect in 1-hexyne selective hydrogenation[J]. *J Phys Chem C*, 2007, **111**(37): 13933–13937.
- [26] Feierberg I, Aqvist J. Computational modeling of enzymatic keto-enol isomerization reactions[J]. *Theor Chem Acc*, 2002, **108**: 71–84.

Confined Pd/TiO₂ Catalyst Constructed by ALD for the Hydrogenation of 1,4-Butynediol

ZHANG Shu-fang^{1*}, YANG Gao-ju¹, CHU Pan-nan¹, ZHANG Bin², ZHAO Yong-xiang^{1*}

(1. Engineering Research Center of Ministry of Education for Fine Chemicals, Shanxi University, Taiyuan 030006, China; 2. State Key Laboratory of Coal Conversion, Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001, China)

Abstract: A series of TiO₂ confined Pd catalysts were prepared by ALD, and the effect of the interfacial interaction between Pd and TiO₂ on the selective hydrogenation of 1,4-butyne-1,3-diol (BYD) was studied. Compared with TiO₂ supported Pd catalysts, Pd catalysts confined in TiO₂ exhibit more highly efficient catalytic activity and selectivity for 1,4-butenediol in the hydrogenation of 1,4-butyne-1,3-diol. The phase structure and electronic properties of catalysts were characterized by HR-TEM, XRD and XPS, and the results showed that stronger Pd-TiO₂ interaction existed in the confined catalysts. The stronger Pd-TiO₂ interaction can efficiently inhibit the isomerization and deep hydrogenation of 1,4-butenediol, thus improving the selectivity of 1,4-butenediol. Moreover, the leaching of Pd nanoparticles in the confined catalysts can also be prevented, and the stability of catalysts was improved.

Key words: atomic layer deposition; confined structure; Pd catalyst; interfacial interaction; the hydrogenation of 1,4-butyne-1,3-diol