

密 级：公开

学 号: 2220620131



安徽工程大学

Anhui Polytechnic University

硕士学位论文

题目 微液滴限域沉淀合成铜基

催化剂及性能研究

论文作者 杨晓良

指导教师 蒯龙

学科(专业) 化学

研 究 方 向 新型催化材料合成与应用

论文提交日期: 2025 年 5 月 16 日

分类号: 0614

单位代码: 10363

密 级: 公开

学 号: 2220620131

题 目 微液滴限域沉淀合成铜基催化剂及性能研究

英文并列

题 目 Microdroplet-Confined Precipitation Synthesis of
Copper-Based Catalysts and Their Performance

学生姓名: 杨晓良

指导教师: 蒯龙

专 业: 化学

研究方向: 新型催化材料合成与应用

论文答辩日期: 2025.05.10

安徽工程大学学位论文原创性声明

本人郑重声明：我恪守学术道德，崇尚严谨学风。所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已明确注明和引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品及成果的内容。论文为本人亲自撰写，我对所写的内容负责，并完全意识到本声明的法律后果由本人承担。

学位论文作者签名： 杨晓良

日期： 2025 年 5 月 16 日

安徽工程大学学位论文版权使用授权书

学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅或借阅。本人授权安徽工程大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。

保密 ☐，在 _____ 年解密后适用本版权书。

本学位论文属于

不保密 ☒。

学位论文作者签名：杨晓良

指导教师签名：蒯书

日期：2025 年 5 月 16 日

日期：2025 年 5 月 16 日

微液滴限域沉淀合成铜基催化剂及性能研究

摘 要

活性颗粒的小尺寸化与多孔结构是先进工业催化剂的重要特征。传统溶液沉淀法虽然适用于小尺寸催化剂的制备，但是缺乏显微结构和孔结构调控能力。针对该问题，本文提出一种微滴限域沉淀法（MDCPr），用于合成多孔羟基碳酸盐前驱体，并由此制备兼具多孔结构与小尺寸特性的催化剂，主要研究内容如下：

（1）以 $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ (CuZnAlO) 催化剂为例，说明了 MDCPr 合成的原理：将金属离子和有机沉淀剂葡萄糖配制成混合溶液，进而将混合溶液雾化，引入高温管式炉引发葡萄糖热解原位产生 CO_2 ，同时与金属离子沉淀得到羟基碳酸盐 (CuZnAl-OH-CO_3)，同时气体诱导自组装成 CuZnAl-OH-CO_3 多孔微球，煅烧得到 CuZnAlO 多孔微球。通过原位质谱以及有机沉淀剂/金属硝酸盐比例控制，确认了微液滴内的沉淀过程及其对获得小尺寸催化剂的关键作用。通过添加聚合物可进一步调控催化剂形貌。此外，MDCPr 具有普适性与可扩展性，可合成多种多孔小尺寸氧化物，如 NiZnAlO 、 NiCuZnAlO 、 NiCoCuZnAlO 等。

（2）基于 MDCPr 方法，以 BaCO_3 作为抗烧结颗粒，合成了一种高活性、小尺寸、抗烧结的多孔 $\text{BaCO}_3\text{-CuZnAlO}$ 催化剂。研究表明，在 MDCPr 过程中，可溶性的钡盐转化为难溶且抗烧结的 BaCO_3 ，将其锚定在多孔小尺寸催化剂中。基于 MDCPr 开发的 $\text{BaCO}_3\text{-CuZnAlO}$ 催化剂在工业产氢反应中展现出卓越性能：水煤气变换（WGS）反应表明该多孔 $\text{BaCO}_3\text{-CuZnAlO}$ 催化剂在 $240\text{ }^\circ\text{C}$ 下的

活性是传统溶液沉淀法制备 $\text{BaCO}_3\text{-CuZnAlO}$ 催化剂及无 BaCO_3 的 CuZnAlO 催化剂的 2-2.5 倍；甲醇水蒸气重整（MSR）产氢测试表明 $\text{BaCO}_3\text{-CuZnAlO}$ 催化剂具备优异的抗烧结性，在 $320\text{ }^\circ\text{C}$ 高温下连续运行 8 天（后续于 $330\text{ }^\circ\text{C}$ 继续运行 2 天）后活性仍无衰减。原位 X 射线吸收谱与衍射研究表明，热稳定性优异的 BaCO_3 对抑制活性 Cu 纳米颗粒的烧结起关键作用。

相关工作和结果为先进催化剂的制备和性能调控奠定了普适性方法基础。

关键词：小尺寸催化剂；沉淀模式；抗烧结；多孔前驱体；微滴限域合成

Microdroplet-Confined Precipitation Synthesis of Copper-Based Catalysts and Their Performance

ABSTRACT

The miniaturization and the porous structures of active particles represent crucial characteristics of advanced industrial catalysts. Although conventional solution precipitation methods are applicable for fabricating small-sized catalysts, they exhibit limitations in regulating microstructures and pore architectures. To address this challenge, this work proposes a microdroplet-confined precipitation (MDCPr) method for synthesizing porous hydroxycarbonate precursors, thereby obtaining the catalysts with porous structures and nanoscale dimensions. The work in this dissertation includes the following parts:

(1) Taking the $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ (CuZnAlO) catalyst as a model system, this work demonstrates the MDCPr synthesis principle: A mixed solution containing metal ions and glucose (organic precipitant) is atomized and then introduced into a high-temperature tubular furnace. Within the confined microdroplets, glucose pyrolysis generates CO_2 *in situ*, which subsequently reacts with metal ions and then forms into porous CuZnAl-OH-CO_3 microspheres through gas-induced self-assembly. After high-temperature calcination, the CuZnAlO porous microspheres were obtained. Through *in situ* mass spectrometry analysis and controlled adjustment of the organic precipitant/metal nitrate ratio, the precipitation dynamics within microdroplets and their critical role in achieving nanoscale catalysts were verified. Morphological control of the catalyst can be further enhanced through polymer additive engineering.

Notably, the MDCPr method demonstrates remarkable versatility and scalability, successfully extending to the synthesis of various porous nanoscale oxide systems including NiZnAlO, NiCuZnAlO, and NiCoCuZnAlO.

(2) Based on this MDCPr methodology, a BaCO₃-CuZnAlO catalyst with high thermal stability is synthesized, where BaCO₃ serves as an anti-sintering agent. The results reveal that the MDCPr process effectively anchors barium species by converting thermally stable barium salts into insoluble and sintering-resistant BaCO₃. Significantly, the MDCPr-derived BaCO₃-CuZnAlO catalyst demonstrates exceptional performance in industrial hydrogen production. Water-gas shift (WGS) reaction reveal that the porous BaCO₃-CuZnAlO catalyst exhibits 2- to 2.5-fold activity at 240 °C higher than conventional solution-precipitated catalysts and BaCO₃-free CuZnAlO counterparts. Methanol steam reforming (MSR) experiment reveals that the catalyst maintains undiminished activity after 8 days of continuous operation at 320 °C, followed by an additional 2-day test at 330 °C, demonstrating superior sintering resistance. *In situ* X-ray absorption spectroscopy and X-ray diffraction measurements elucidate that the thermally stable BaCO₃ plays a key role in suppressing the sintering of active Cu nanoparticles.

The work establishes a universal methodological for the fabrication and performance regulating of advanced catalysts.

Author: Xiaoliang Yang (Chemistry)

Supervised by: Long Kuai

KEY WORDS: small-sized catalysts, precipitation mode, sintering-tolerant, porous precursors, microdroplet-confined synthesis

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 引言	1
1.2 水煤气变换反应	2
1.3 Cu 基催化剂研究进展	3
1.4 金属纳米催化剂烧结机理及抗烧结策略	5
1.4.1 金属纳米催化剂的烧结机理	6
1.4.2 金属纳米粒子抗烧结策略	7
1.5 微液滴限域合成 (MDCS) 催化材料研究进展	9
1.6 选题依据、研究内容及创新点	10
1.6.1 选题依据	10
1.6.2 研究内容	11
1.6.3 创新点	11
第 2 章 MDCPr 制备金属纳米催化剂及合成策略研究	12
2.1 引言	12
2.2 实验部分	12
2.2.1 实验原料及试剂	12
2.2.2 实验仪器及设备	13
2.2.3 负载型金属催化剂的制备	13
2.2.4 负载型金属催化剂的表征	15
2.3 结果与讨论	16
2.3.1 MDCPr 合成负载型金属催化剂方法研究	16
2.3.2 MDCPr 方法中沉淀剂种类对负载型金属催化剂结构及尺寸的影响	18
2.3.3 MDCPr 合成负载型金属催化剂的普适性	20
2.3.4 MDCPr 与传统合成方法比较	24
2.4 本章小结	28
第 3 章 MDCPr 合成抗烧结 $\text{BaCO}_3\text{-CuZnAlO}$ 催化剂	30
3.1 引言	30
3.2 实验部分	30
3.2.1 实验原料及试剂	30
3.2.2 实验仪器及设备	31
3.2.3 抗烧结 $\text{BaCO}_3\text{-CuZnAlO}$ 催化剂的设计与合成	31
3.2.4 $\text{Cu-BaCO}_3\text{-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的表征	34
3.2.5 $\text{BaCO}_3\text{-CuZnAlO}$ 催化剂性能评价	36
3.3 结果与讨论	37
3.3.1 抗烧结 $\text{BaCO}_3\text{-CuZnAlO}$ 催化剂合成及表征	37
3.3.2 抗烧结 $\text{BaCO}_3\text{-CuZnAlO}$ 催化剂性能表征	40
3.3.3 合成条件对 $\text{BaCO}_3\text{-CuZnAlO}$ 催化剂性能的影响	43
3.3.4 不同方法合成的 $\text{BaCO}_3\text{-CuZnAlO}$ 催化剂结构与性能表征	45
3.3.5 $\text{BaCO}_3\text{-CuZnAlO}$ 稳定性表征	47
3.4 本章小结	48
第 4 章 结论与展望	50
4.1 主要结论	50
4.2 展望	50

参考文献.....	52
攻读学位期间发表的学术论文、专利及获奖.....	61
致 谢.....	62

第 1 章 绪论

1.1 引言

催化在工业化学转化中起着至关重要的作用^[1-5]，广泛应用于石油化工、化学合成、能源转化、环保等领域^[6-9]，如汽车催化剂作为尾气净化核心部件，直接影响碳排放与污染物控制效率。当前主流的三元催化剂（TWC）以铂、钯、铑等贵金属为活性成分，可将尾气中的 CO、NO_x 及有机物（HC）转化为无害物质。根据中研普华产业研究院发布的《2024-2029 年中国汽车催化剂行业市场分析与发展前景预测报告》显示，2024 年全球市场规模突破 200 亿美元，中国市场占比超 30%，预计 2025-2031 年复合增长率达 6.9%，2030 年全球市场规模将突破 300 亿美元。在水煤气变换反应催化剂中，从应用高低温工况整体分为高温催化剂和低温催化剂。以 Fe-Cr 系为代表的高温催化剂，其工业应用非常成熟^[10]，主要应用水煤气变换反应高温段 300-450 °C。

以经典的 Cu-Zn-Al 催化剂为代表低温段 Cu 基催化剂，在低温水煤气变换反应中应用最为广泛，其低廉的价格和突出的稳定性，备受工业界青睐。Cu 基催化剂制备方法成熟，以共沉淀法、溶胶凝胶法、浸渍法及热解法研究较多。自被发现以来很快实现工业化并应用于低温水煤气变换反应中。但缺点突出，如容易热烧结及化学中毒。科研者一直致力于催化剂稳定性、活性、抗毒化和烧结性的改进。为解决烧结性难题，人们研究了烧结机理并提出一系列抗烧结策略。主要通过两种烧结机理来解释^[11-13]：纳米粒子迁移-聚集过程（PMC）和 Ostwald 熟化（OR）。研究表明，在金属纳米粒子的烧结过程中，这两种机制往往同时存在，但以 OR 为主导。在防止金属纳米材料高温聚集失稳的研究中，科学家们开发了若干创新性调控策略^[14]：通过金属-载体强相互作用（SMSI）增强锚定效应，精准设计分子间界面效应，以及构筑具有多功能表面结构体系。基于对金属纳米催化剂烧结机理解析，这些创新性抗烧结调控策略将实现基础研究与工业转化的双向突破。尤其在工业应用维度，更在工程层面将突破传统催化材料的热力学稳定性极限，为新一代高温工业反应器的催化剂开发提供了创新解决方案，预期将在清洁能源转化（如甲醇重整制氢、CO₂ 加氢制甲醇）和环境治理（工业 VOCs 催化燃烧）领域引发技术革新。

综上可知, 催化剂在工业应用中扮演着非常重要的角色, 但在开发高效稳定的催化剂工作中, 依然面临诸多挑战。其中, 水煤气变换反应中低温段 Cu 基催化剂优缺点突出。本课题拟围绕水煤气变换反应 Cu 基催化剂开展研究, 聚焦于提高催化剂综合性能, 重点解决抗烧结性难题。具体研究拟采用微液滴限域沉淀合成新方法制备尺寸及形貌结构可控的高活性 Cu 基催化剂, 通过掺杂金属助剂提高催化剂抗烧结性。

1.2 水煤气变换反应

水煤气变换 (WGS) 反应 ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$; $\Delta H^\circ = -40.6 \text{ kJ mol}^{-1}$) 作为关键的气体组成调控技术, 广泛应用于制氢和合成氨工业中, 其应用场景已从传统能源化工拓展至新兴清洁能源领域。一氧化碳和氢气都是会燃烧的气体, 工业上把这样的混合气叫“水煤气”。每年由水煤气变换反应制得氢气四千多亿立方米以上, 为工业应用提供了基本保障^[15-17]。另外在合成气制醇、制烃及甲醇重整制氢过程中, 低温水煤气变换 (LT-WGS) 反应通过精准调控 CO 浓度, 成为提升目标产物纯度的关键技术环节。在氢能源燃料电池系统中, 水煤气变换 (WGS) 反应不仅是氢气纯化的核心环节, 更是实现氢源高效利用与电极保护的关键技术。通过该反应可将氢气中残留的 CO 浓度降至 ppm 级甚至 ppb 级, 同时额外生成氢气^[18], 因此, 探究水煤气变换反应催化剂具有重要意义。

WGS 反应作为制氢和合成气净化中的关键步骤, 其热力学与动力学的矛盾驱动了工艺设计的创新。工业应用通常采用高低温分段反应模式, 即: 一阶段设计高温段反应, 温度控制在 350-450 °C, 产气 CO 浓度 3%-5%; 二阶段设计低温段反应, 温度控制在 190-250 °C, 产气 CO 浓度约 0.3%, 约为平衡转化率^[19]。WGS 反应具有重要的工业价值, 在机理研究方面, WGS 反应通常涉及 CO 在催化剂表面的吸附、活化, 以及随后与水分子相互作用生成 H₂ 和 CO₂。催化剂的选择对反应性能至关重要, 尤其是金属活性物种的作用长期存在争论。为研究及选择更高效的催化剂, 对其反应机理的研究一直开展中。到目前为止, 最为公认的两大理论是 1920 年代由 Temkin 首次提出的缔合机理^[20-22]和 1940 年代后期提出氧化还原机理 (即再生机理)^[23, 24]。选择不同温度段的催化剂或特定种类催化剂, 其相应的催化反应机理也不同。

1.3 Cu 基催化剂研究进展

Cu 基催化剂作为一种重要的过渡金属催化剂，在能源转换、环境保护和化工生产等领域发挥着关键作用。Cu 基催化剂为代表性低温段催化剂(190-250 ℃)，因其低成本、高活性，自被发现以来很快应用于低温水煤气变换反应中^[25, 26]。但缺点突出，容易热烧结及化学中毒，尤其在含 S 和 Cl 成分的催化反应环境中易中毒^[27, 28]。因此，研究者们针对其缺点开展大量研究。早在 1963 年首次发现 Cu 基催化剂（组分 CuO/ZnO），之后发现加入 Al₂O₃ 可以提高耐热性以和抗中毒能力，并很快工业化^[29]。近年来，随着纳米技术和材料科学的快速发展，铜基催化剂的研究取得了显著进展。此外，铜资源丰富、价格相对低廉，使得铜基催化剂在实际应用中具有显著的经济优势。

除 Cu 基催化剂自身性能外，载体结构及性能也是影响催化剂催化活性的关键因素。在载体研究方面，早期研究以 CuO/ZnO 二元体系为主^[29]，通过加入 Al₂O₃ 载体材料显著提升了热稳定性。Cu-Zn-Al 催化剂是水气变换反应的成熟低温催化剂，Hutchings 等^[30]研究发现其中水羟碳铜石结构可生成高效活性位点。通常 Cu 催化剂活性与 Cu 表面积相关，Cu-Zn-Al 氧化物尖晶石结构能分散 Cu 纳米颗粒，ZnO 通过调节 Cu⁺/Cu⁰比例或形成 Cu⁺活性中心发挥作用^[31]。活性位点的辨识仍是研究热点。近年来，高储氧材料（CeO₂、TiO₂ 等）作为载体表现突出^[32]。Cu/CeO₂ 体系中，CO 吸附于 Cu 位点，H₂O 在氧空位解离，Cu-CeO₂ 界面协同作用显著提升性能^[33]。棒状 CeO₂ 因高氧空位密度更利于 Cu 分散与活性界面形成^[34, 35]。ZrO₂ 载体则因其热稳定性与缺陷特性成为研究热点，无定形 ZrO₂ 相比晶态材料更利于 Cu 分散^[36]。

此外，为提高 Cu 基催化剂的形貌、结构、配体类型等也是影响催化剂综合性能的重要因素，而这些参数可以通过改变物理和化学条件来调控^[37]。如，Saqlain 等人^[38]研究了金属 Cu(100)和双金属 Cu-Au(100)表面的催化行为，结果表明双金属协同效应可以有效提升催化剂的催化活性。对比 Cu(100)与 Cu-Au(100)表面反应动力学，双金属体系使速控步骤活化能降低 23%（DFT 计算），TOF 值提升至 $1.8 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ ，催化剂性能大幅提升。研究者还通过杂原子掺杂调控催化剂性能，如 Zhao 等^[39]设计的 CuB(111)催化剂因 B 掺杂诱导晶体场畸变，产生高活性 Cu^{δ+}(I)/Cu^{δ-}(II)双位点系统（XPS 结合能差达 1.7 eV），其水解离能垒较纯 Cu 下

降 0.45 eV，并通过原位 DRIFTS 证实 COOH^* 中间体主导的缩合机制，使表观活化能从 92 kJ/mol 降至 67 kJ/mol。这种缩合路径促进反应进行，提高了催化剂活性。

稀土元素（Pr、La、Sm、Y 等）的掺杂通过调控载体缺陷工程能够显著提升 Cu 基催化剂催化性能。其作用机制主要体现在：1）缺陷浓度增加促进活性位点暴露，如 Jiang 等^[40]在 Cu/Ce/Zr 体系中引入 La/Gd，使 CeO_2 储氧容量提升 27%，WGS 活性提高 1.8 倍；2）晶体结构调控改变反应路径，Jeong 团队^[41]证实随着 Ce 掺杂量增加， ZrO_2 晶型从四面体向立方体转变，同时 Cu 分散度提升 40%、氧迁移率提高 $3.2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ ；3）氧化还原动态平衡优化，但过量掺杂会引发负面效应，比如钇的过度掺入导致 CeO_2 中氧空位浓度超过临界值 ($>1.2 \times 10^{20} \text{ vacancies/cm}^3$)，致使 $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ 转化效率下降 38%，进而破坏 $\text{Cu}^+-\text{O}_v-\text{Ce}^{3+}$ 活性界面的稳定性^[42]。

单原子 Cu 基催化剂近些年也取得关键研究进展，Chen 等人^[43]采用原子层外延法（ALE）实现 Cu 单原子在 SiO_2 载体上的高度分散。其孤立 Cu 原子通过强金属-载体相互作用（SMSI）锚定，CO 红外表征显示 Cu^+ 物种特征峰 ($\sim 2100 \text{ cm}^{-1}$)，表明电子态调控。催化剂性能优势明显，原子级分散提升 CO 吸附能力，抑制 Cu 团聚导致的活性下降。

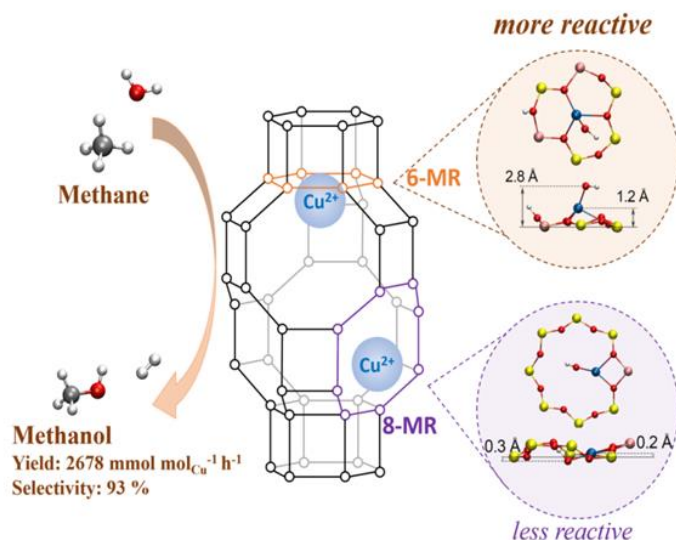


图 1-1 合成 $\text{Cu}_I/\text{SSZ-13}$ 示意图^[44]

Fig. 1-1 Schematic of the synthesis of $\text{Cu}_I/\text{SSZ-13}$ ^[44]

在铜基分子筛催化剂研究方面近年来有所突破。Wang 等人^[44]通过离子交换法成功将 Cu^{2+} 引入 SSZ-13 分子筛的 6MR 孔道，开发出具有特定限域环境的 Cu

单位点 $\text{Cu}_1/\text{SSZ-13}$ 催化剂（如图 1-1），显著提升了甲烷直接氧化制甲醇的效率和选择性（收率 $2678 \text{ mmol molCu}^{-1}\text{h}^{-1}$ ，选择性 93%），为高效铜基分子筛催化剂的开发提供了新方向。

最新研究进展，通过低掺杂策略调控铜基催化剂选择性，从而优化催化剂综合性能。铜基催化剂在 CO_2/CO 电还原中活性独特，但更易生成乙烯而非液态醇类，提高其对 C_2^+ 醇类的选择性是当前挑战。Ngoc-Huan 团队^[45]制备了一种三金属铜基催化剂，该催化剂由氮化铜（ Cu_3N ）衍生的金属 $\text{Cu}(111)$ 活性位点、金纳米粒子及分散银原子组成，实现了对 C_2^+ 醇类（乙醇与正丙醇）的高选择性转化。通过引入金和银掺杂，调控了催化剂的表面性质，抑制了乙烯的生成，从而提升了醇类产率。本研究通过低掺杂策略调控铜基催化剂选择性，显著提升 C_2^+ 含氧化合物（乙醇、正丙醇）的生成效率，揭示了氮化衍生 Cu^0 与氧化衍生 Cu 的催化机理差异，为 COR 技术的工业应用及可持续碳循环提供了新方向。

此外，在优化铜基催化剂活性方面，Li 等人^[46]针对纯 Cu 催化剂在 HER 中催化活性不足问题。如图 1-2，通过电还原驱动的局部结构改性激活纯 Cu 催化剂，在酸性电解质中实现了优异的氢析出反应（HER）性能（ $>100 \text{ mA cm}^{-2}$ ），优于商用 Pt/C 催化剂。该方法通过引入纳米孪晶和边缘位错，增强 Cu 与中间体的相互作用，为低成本纯 Cu 催化剂的大规模工业应用提供了新途径。此外，这种通过电还原在金属中形成 DNT 的方法以及通过改变 CN 和拉伸应变来调节 ΔG_{H}^* 的原理已被证实是激活通常对 HER 催化无活性的金属的有效策略。

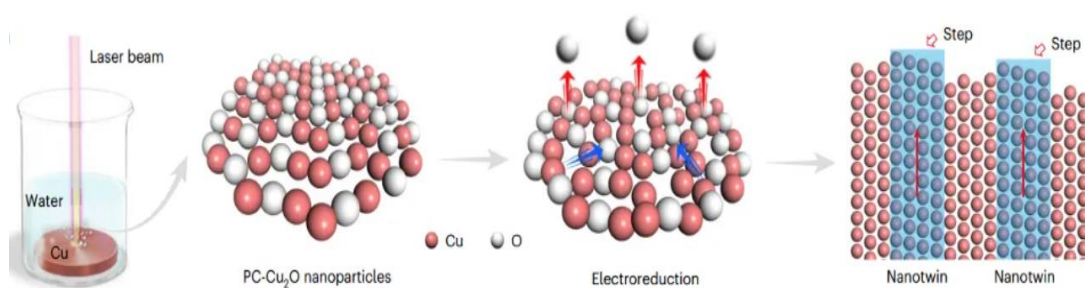


图 1-2 DNTs-Cu 催化剂制备^[46]

Fig. 1-2 Synthesis of DNTs-Cu Catalyst^[46]

1.4 金属纳米催化剂烧结机理及抗烧结策略

在高温反应环境下的多相催化系统中，金属纳米粒子与载体间的界面结合强度受表面自由能动态重构影响呈现显著弱化趋势。受此影响，亚微米级金属颗粒

易发生表面迁移并伴随 Ostwald 熟化过程, 最终形成数百纳米尺度的团聚体, 这一热力学驱动的结构演变现象被定义为催化剂烧结^[47]。烧结过程通过改变活性组分的粒径分布、形貌特征及空间排布模式, 致使金属表面原子密度呈数量级下降, 进而引发催化剂本征活性位点的不可逆损失^[48, 49]。烧结后催化剂再利用时, 需要将纳米催化剂颗粒中金属分离出来, 重新加工制备催化剂, 其分离工艺相对复杂、成本高, 往往烧结催化剂直接报废, 不予再生, 造成资源的浪费, 因此, 对金属烧结机理开展深入研究, 并做好有效预防对制备负载型纳米金属催化剂意义重大。

1.4.1 金属纳米催化剂的烧结机理

金属纳米颗粒在生长过程溶液出现烧结, 烧结机制主要基于两种烧结理论^[50-53]: 纳米粒子迁移-聚集 (PMC) 和 Ostwald 熟化 (OR)。

(1) 纳米粒子迁移-聚集

该机制描述了小尺寸金属纳米颗粒在载体表面发生类似布朗运动的迁移, 并在碰撞后聚集成更大颗粒的过程^[54, 55]。这种“迁移-聚集”行为是颗粒烧结的重要途径之一。

(2) Ostwald 熟化

Ostwald 熟化 (Ostwald Ripening) 是纳米颗粒体系中一种自发的粗化现象, 其核心驱动力是系统趋向于降低总表面自由能。该过程涉及金属纳米颗粒表面原子通过表相扩散 (Surface Diffusion) 或气相扩散 (Vapor Phase Transport) 从小颗粒迁移至大颗粒。由于小颗粒表面能较高, 会逐渐溶解, 而大颗粒则不断生长, 最终小颗粒消失^[56, 57]。研究指出, 金属纳米颗粒的烧结过程可分为三个阶段^[58], 并由 PMC 和 OR 两种机制共同主导。其高温烧结动力学主要受这两种机制的竞争调控

金属纳米颗粒烧结过程呈现以下三阶段特征^[58]:

第一阶段: 催化剂活性或表面积迅速下降, 这一阶段的烧结主要由 Ostwald 熟化机制主导。Challa 等人^[59]通过原位透射电镜观察发现, 在高温反应初期 750℃ 下, 小颗粒逐渐消失, 而大颗粒迅速增大, 表明小颗粒的牺牲促进了大颗粒的生长, 符合 Ostwald 熟化机制。

第二阶段: 随着金属纳米颗粒尺寸的增大, 颗粒之间的间距也随之增加, 导致烧结过程的速率逐渐降低。在此阶段, 颗粒的烧结行为同时受到颗粒迁移凝聚

(PMC) 和 Ostwald 两种机制的影响, 但后者占据主导地位。Ouyang 等学者^[60]通过实验研究发现, 较小的纳米颗粒倾向于发生迁移和团聚, 而较大的颗粒则继续生长, 这一现象表明 PMC 和 Ostwald 熟化机制在烧结过程中共同发挥作用, 但 Ostwald 熟化仍然是主要的控制机制。

第三阶段: 金属纳米颗粒逐渐达到烧结平衡, 尺寸趋于稳定, 但烧结过程并未完全停止, 只是速度显著减缓。Sehested 等人的研究表明, 即使在长时间高温环境下, Ni 纳米颗粒的烧结仍在缓慢进行, 同时载体 Al_2O_3 的比表面积也会下降, 表明载体与金属间的相互作用可能加速烧结。

由此可见, 金属纳米颗粒的烧结主要由原子的运动而非颗粒的整体运动驱动, 因此 Ostwald 熟化是烧结的主导机制。尽管 PMC 在烧结过程中也起到一定作用, 但 OR 机制在三个阶段中均占据主导地位。

1.4.2 金属纳米粒子抗烧结策略

高温环境下纳米粒子尺寸的增加主要受 Ostwald 熟化机制支配, 这一过程会引发催化剂表面积和活性的下降。尽管通过优化催化剂载体结构可以在一定程度上抑制粒子的迁移, 但对原子级分散物种的流动性进行有效调控仍然面临较大困难。针对这一科学挑战, 研究者通过精准调控催化剂体系, 成功构建了具有动态自修复特性的负载型金属纳米催化材料。当前, 提升金属纳米催化剂抗烧结性能的研究主要聚焦于以下三个关键策略方向^[14]:

(1) 金属-载体强相互作用

金属与载体之间的强相互作用 (Strong Metal-Support Interaction, SMSI) 是多相催化领域的重要研究方向, 其通过调节金属纳米颗粒的电子结构及几何效应, 对催化剂的活性、选择性和稳定性产生显著影响^[62-65]。SMSI 的形成通常涉及多个关键步骤, 包括氧化物的活化、亚化学计量比表面的生成、载体与金属之间的电子相互作用以及外部能量的输入^[66]。在高温还原条件下, 载体表面会形成氧空位, 从而生成亚化学计量比的氧化物表面, 这为 SMSI 的形成提供了必要的条件。如 Ti^{3+} ^[67], 从而增强 SMSI 效应。 CeO_2 ^[68,69]和 TiO_2 ^[70,71]因其易于获取和优异的氧化还原性能, 成为研究 SMSI 的主要载体材料。

在高温还原条件下, 高表面能的金属如 Pd、Pt 和 Rh 容易被低表面能的可还原氧化物如 TiO_{2-x} 和 CeO_{2-x} 包裹^[72,73], 形成 SMSI, 提高金属纳米颗粒的抗烧结

性能。此外，惰性载体如 $\text{MgAl}_2\text{O}_4(111)$ 晶面也能通过 SMSI 在高温下稳定金属纳米颗粒，这主要依赖于金属与氧化物载体之间的晶格匹配。Li 等人^[74]的研究发现， $\text{MgAl}_2\text{O}_4(111)$ 晶面与 Pt 纳米颗粒之间的 SMSI 作用较强，能够有效稳定 Pt 颗粒，而 $\text{MgAl}_2\text{O}_4(100)$ 晶面的作用较弱，导致 Pt 颗粒更易烧结。这一发现为设计高效稳定的多相催化剂提供了新思路，即通过优化载体晶面结构来增强金属纳米颗粒

（2）精确设计分子间界面效应

虽然金属-载体强相互作用可显著增强催化体系在高温条件下的结构稳定性，但在持续热力学驱动下，纳米金属活性相仍会经历不可避免的粗化过程。最终导致催化剂本征活性（TOF）与反应路径选择性的系统性衰减。这种现象通常归因于高温条件下粒子迁移和 Ostwald 熟化机制的持续作用。因此，尽管 SMSI 在一定程度上抑制了粒子的烧结，但在极端条件下，仍需进一步优化催化剂设计以增强其长期稳定性。金属纳米粒子的尺寸和形貌对其催化性能至关重要，因为尺寸变化会改变表面低配位原子数量^[75, 76]、界面长度^[77]及价态分布^[78]，进而影响催化活性。较小的纳米粒子通常具有更高的催化活性^[79]，因为其边缘和角落的低配位原子比例较高。

从氧化物涂层的角度来看，原子层沉积（ALD）和分子层沉积（MLD）^[81-83]是常用的制备涂层材料的方法。ALD 技术能够在负载型金属纳米粒子上形成可控厚度的包覆结构，从而在不改变纳米粒子尺寸的前提下精确调控界面长度和氧空位分布。例如，通过调节 ALD 循环数，可以在 Pd 纳米粒子上选择性暴露活性位点，同时提高其抗烧结性。Wen^[84]等人研究了过渡金属氧化物在 Pt 纳米颗粒表面的生长机理，发现通过调节前驱体的生长温度，可以有效控制氧化物在 Pt 表面的选择性生长，从而提高催化剂的热稳定性并保持活性中心的暴露。除了氧化物涂层，碳包裹层也被广泛应用于稳定金属纳米颗粒。Zhan 等人^[85, 86]提出了一种通过多巴胺碳化形成碳包裹层的方法，有效防止了金（Au）纳米颗粒在高温氧化环境中的烧结现象。实验表明，去除碳层后，Au 纳米颗粒与二氧化钛（ TiO_2 ）载体之间形成的紧密接触能够显著抑制颗粒的迁移和聚集，从而维持催化剂的高活性。这一方法不仅为金属纳米颗粒的稳定化提供了新思路，还进一步拓展了其在高温催化反应中的应用潜力。

综上所述，通过精确调控金属纳米粒子与保护层之间的界面效应，可以有效

提高其热稳定性和催化性能。这些研究为设计高效稳定的多相催化剂提供了重要思路。

(3) 构建多功能表面结构

催化剂的性能受多种因素影响，包括金属纳米颗粒与载体的尺寸、相互作用强度（SMSI）、界面特性以及载体表面的化学性质^[87]。通过优化催化剂的原子排列和组成，设计多功能载体结构，可显著增强其热稳定性。近年来，多功能金属纳米催化剂因其可调节的组成、原子有序性和尺寸特性成为研究热点^[88]。例如，引入 Sn 元素可在载体表面形成成核位点，促进 Pt 在氧化再生过程中的分散，同时抑制大颗粒烧结并调节载体酸性。以 Pt/Al₂O₃ 为例，这种常用于低碳烷烃脱氢的工业催化剂易因积碳失活，而添加 Sn 后，载体表面的成核位点有助于 Pt 的再生，从而提升丙烯选择性并减少积碳^[89]。基于显著的阳离子特性，碱金属材料在烟气处理中表现出卓越的酸性气体捕获能力，特别是在高温燃烧环境中具有突出的催化作用。然而，受限于较低的熔点和较强的原子迁移倾向，这类金属催化剂在连续运行过程中易发生活性组分流失，导致催化效能衰减^[90,91]。相较而言，通过与其他金属元素复合构建的氧化物体系，则展现出显著改善的热稳定性，这类复合结构能有效抑制活性成分的烧结失活现象。

综上所述，随着合成技术的不断进步，抑制金属纳米粒子烧结的研究取得了显著进展。其中，SMSI 技术因广适性（高温氧化/还原反应、多金属-载体组合）及电子调控优势脱颖而出；ALD 技术通过精准调控金属-包裹层界面，破解传统包覆法活性中心减少难题，同步提升高温稳定性和低温活性；原子级结构调控（组成/排列/酸碱性）技术开辟热稳定催化剂新路。在研究工作中，挑战聚焦 SMSI 机制、界面效应优化及多功能结构调控，需结合烧结机理深化基础研究与工业应用衔接。

1.5 微液滴限域合成（MDCS）催化材料研究进展

2024 年，“微液滴限域合成”（Microdrop-Confined Synthesis, MDCS）在国际上首次这样表述。近年来，人们在该方向深入发展并创建了一类“复合空间广阔、结构调控精准、显微形态多样”的无机材料新型合成方法体系。2014 年首创微液滴限域热解方法（ASAA）^[92]，我们课题组通过气溶胶喷雾辅助合成精准调控金属比例（如 Fe₆Ni₁₀O_x，误差≤5%），实现非晶态金属催化剂连续制备，推

动工业电解水制氢催化剂发展。2018-2022 年该策略进一步突破, 提出微液滴限域热解/沉积法 (SPDR)^[93], 制备高活性单原子/纳米粒子复合催化剂 (如 Pt_1/MnO_x 、 $\text{Pd}_{1+\text{NPs}}/\text{TiO}_2$), 催化活性较传统方法提升 2 倍以上, 解决了多维调控难题; 在此基础上进一步发展了微液滴限域 “微气体爆破” 法^[94], 利用含能物质热分解应力制备超薄 (3-8 nm) 高负载 ($\leq 15\%$) 单原子/氧化物纳米片 (如 $\text{Pt}_1/\text{CeO}_2\text{-S}$), 显著消除内扩散效应, 在苛刻水煤气变换 (WGS) 反应中活性保持 89% (100 小时)。最新 2024 年进展, 我们课题组基于 MDCS 成功合成空心多孔 Ir 基制氢催化剂, 性能媲美进口商业产品, 其传质优化机制为高效催化剂设计指明方向^[95]。

1.6 选题依据、研究内容及创新点

1.6.1 选题依据

近年来, 负载型金属催化剂的研究在理论突破、载体材料创新、双金属协同效应^[96]以及实际应用等方面取得了显著进展。但未来仍面临诸多挑战, 比如, 在性能方面, 需提高催化剂应用极端环境适应性。高温、高湿及含硫环境仍是催化剂失活的主因, 需通过载体疏水改性或结构设计等提升耐受性; 在经济性方面, 存在成本与规模化瓶颈。贵金属 (如 Pt、Pd) 的高成本限制了广泛应用, 未来需探索非贵金属替代或工业固废载体合成技术等进一步降低成本; 在工业化方面, 需理论到工业应用转化加速。

Cu 基催化剂作为一种重要的过渡金属催化剂, 在能源转换、环境保护和化工生产等领域发挥着关键作用。Cu 基催化剂为代表性低温段催化剂 (190-250 °C), 因其低成本、高活性, 自被发现以来很快应用于低温水煤气变换反应中^[25, 26]。但缺点突出, 容易热烧结及化学中毒, 尤其在含 S 和 Cl 成分的催化反应环境中易中毒。Cu 基催化剂制备方法成熟, 以共沉淀法、溶胶凝胶法、浸渍法及热解法研究较多。自被发现以来很快实现工业化并应用于低温水煤气变换反应中。但缺点突出, 如容易热烧结及化学中毒。在制备负载型金属催化剂方面, 微液滴限域合成方法具有一定优势, 该方法合成材料时可较精准调控结构及显微形态, 有利于设计并合成出高性能的催化材料。

为此, 本课题拟在尺寸及形貌结构调控、极端环境稳定性及低成本制备等方向探索突破, 以应对负载金属催化剂当前面临的挑战及能源转型与绿色化学等方面的迫切需求。通过微液滴限域合成方法, 制备一种具有代表性的 CuZnAl 甲醇

制氢或水气变换反应催化剂，性能达到或超越当前市售商业催化剂。同时，研究该制备方法的普适性，希望可实现工业化及规模化量产。

1.6.2 研究内容

本课题提出一种新型微液滴限域沉淀（MDCPr）反应方式，在此基础上，设计热解和沉淀串联反应并合成小尺寸催化剂前驱体，经煅烧还原后得到小尺寸、高活性、抗烧结的多孔催化剂，具体研究内容如下：

（1）设计微液滴限域热解-沉淀串联反应合成负载型金属催化剂，通过合成多元金属氧化物材料，包括 CuZnAlO 、 NiZnAlO 、 NiCuZnAlO 至五元 NiCoCuZnAlO 等在内的一系列不同尺寸及形貌结构的金属氧化物复合材料，验证说明 MDCPr 的反应设想及普适性；

（2）通过 MDCPr 制备高活性、抗烧结 $\text{BaCO}_3\text{-CuZnAlO}$ 催化剂，以水煤气变换反应和甲醇重整制氢反应作为模型研究其催化活性，建立催化剂结构与性能之间的关系，为催化剂的工业化生产奠定理论基础。

1.6.3 创新点

（1）提出并设计微液滴限域热解-沉淀串联反应合成方法，将热解反应和沉淀反应限域在微空间内；在反应过程中，有机助剂高温分解释放气体参与发生沉淀反应，同时作为气体孔模板诱导产物形成多孔材料，特别利于设计及调控颗粒形貌结构，并获得不同尺寸和性能的目标产物。

（2）基于 MDCPr 方法优势，设计以 BaCO_3 作为抗烧结颗粒进行物理阻隔的实施方案，在提高 Cu 基催化剂抗烧结性能的同时，提高催化剂的高活性，解决在 WGS 反应中最为广泛的低温铜基催化剂存在的耐热性差难题，为调控和筛选高效催化剂提供了一条可靠有效路径。

第 2 章 MDCPr 制备金属纳米催化剂及合成策略研究

2.1 引言

发展新的合成策略一直是合成化学研究领域中的重要科学问题，是推动合成化学发展的动力之一。近几十年来，微液滴限域^[92-95]合成技术与传统合成策略相比以产物形貌结构丰富且可控精准构筑而备受研究者关注。本课题组长期从事工业催化剂的研究工作，聚焦于微液滴限域技术及制备催化剂的研究。率先通过微液滴限域技术合成了一系列的高活性、稳定性好的金属催化剂，并创建了一类“复合空间广阔、结构调控精准、显微形态多样”的无机材料新型合成方法体系。例如：微液滴限域合成空心多孔 Ir 基电解水催化剂^[95]，其活性大幅提升；基于对该方法合成过程的理解认识，为进一步拓展该研究领域并获得不同尺寸和形貌结构可控的高性能催化剂，在该前沿基础上发展了新合成策略—微液滴限域沉淀法。与以往的合成方法比较，将在催化剂尺寸、形貌等精准调控方面具有一定优势。

因此，在本章将设计一种微液滴限域沉淀法（MDCPr），并制备一系列不同类型的负载型多元金属催化剂，通过多种检测手段及表征分析。然后结合对所得催化剂元素组成分布、尺寸大小、形貌结构等方面的分析结果，总结合成过程特征与该合成方法的优缺点。围绕 MDCPr 方法可行性、普适性展开分析研究并得出结论，期待该方法将为高效催化剂的科学设计提供一条新路径。

2.2 实验部分

2.2.1 实验原料及试剂

本章节所用试剂详见表 2-1。

表 2-1 实验试剂

Table 2-1 The chemical reagents for this experiment

药品名称	化学分子式	规格	产地
硝酸铜	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	AR	中国医药化学试剂有限公司
硝酸锌	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	AR	中国医药化学试剂有限公司
硝酸钡	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	AR	中国医药化学试剂有限公司
硝酸铝	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	AR	中国医药化学试剂有限公司
碳酸钠	Na_2CO_3	AR	中国医药化学试剂有限公司
浓硝酸	HNO_3	AR	中国医药化学试剂有限公司
葡萄糖	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	AR	中国医药化学试剂有限公司
果糖	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	AR	中国医药化学试剂有限公司
乙醇	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	AR	中国医药化学试剂有限公司
尿素	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	AR	中国医药化学试剂有限公司
聚乙烯吡咯烷酮	$(\text{C}_6\text{H}_9\text{NO})_n$	AR	中国医药化学试剂有限公司
石英砂 (25-50 目)	SiO_2	AR	中国医药化学试剂有限公司

2.2.2 实验仪器及设备

本章节所用实仪器设备详见表 2-2。

表 2-2 仪器设备一览表

Table 2-2 The list of instruments

仪器名称	型号	生产厂家
电子天平	JA1003	上海越平科学仪器制造有限公司
超声雾化器	WH-2000	广东粤华医疗器械厂有限公司
循环水真空泵	SHZ-D	上海力展邦西仪器科技有限公司
管式炉	OTF-1200X	合肥科晶技术材料有限公司
箱式炉	KSL-1200X	合肥科晶技术材料有限公司
气相色谱	GC9790	浙江福立分析仪器股份有限公司
电热恒温干燥箱	DHG-9036A	上海精宏实验设备有限公司
超声波清洗机	CJ02	深圳市超洁科技实业有限公司
离心机	TG16-WS	湖南湘立科学仪器有限公司

2.2.3 负载型金属催化剂的制备

(1) 微液滴限域沉淀法制备多元负载型金属催化剂

CuZnAlO 催化剂制备过程如图 2-1 所示。具体方案如下：将 1 mmol $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、1 mmol $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、0.2 mmol $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 1.3 mmol 葡萄糖溶解于 20 mL 去离子水中，形成透明混合溶液。启动真空泵，将上述溶液通过超声喷雾（1.7 MHz，35 W）引入置于炉内（600℃，加热区长 30 cm）的石英管中。CuZnAl-OH- CO_3 粉末通过石英管末端的滤纸收集。通过在空气中 400℃ 煅烧 CuZnAl-OH- CO_3 物料 2 h，煅烧后粉料进行超声清洗，两遍水洗，最后一遍可乙醇清洗（加速干燥，对产品性能无影响），获得 CuZnAlO 催化剂，然后干燥收集。

对于通过微液滴限域沉淀法合成其它多元负载型金属催化剂前驱体，上述过程完全适用，只需更换相应的硝酸盐及调节物料配比即可。

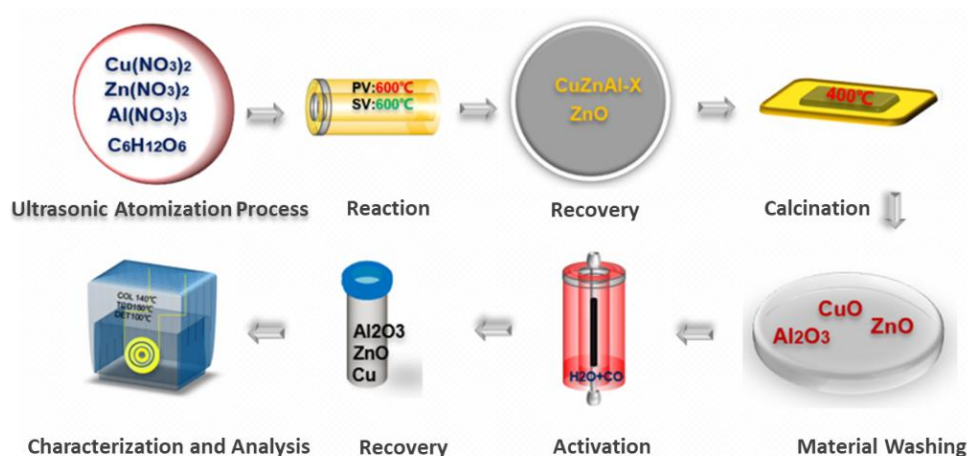


图 2-1 合成工艺流程示意图

Fig. 2-1 Process flow

(2) 经典共沉淀法（CP）制备负载型多元金属催化剂前驱体

将 2.45 mmol Na_2CO_3 溶解于 20 mL 去离子水中，形成透明混合溶液 A。将 1 mmol $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、1 mmol $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 0.2 mmol $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 溶解于 20 mL 去离子水中，形成透明溶液 B。通过两台蠕动泵将溶液 A 和 B 混合，随后老化 10 小时。CuZnAl-OH- CO_3 粉料进一步用去离子水洗涤三次。通过在空气中 400℃ 煅烧干燥的 CuZnAl-OH- CO_3 粉料 2 h，获得 CuZnAlO 催化剂，然后干燥收集。

对于通过共沉淀法合成其它多元负载型金属催化剂前驱体，上述过程完全适用，只需更换相应的硝酸盐及调节物料配比即可。

(3) 热解法制备多 CuZnAlO 催化剂前驱体

将 1 mmol $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、1 mmol $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、0.2 mmol $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 溶解于 20 mL 去离子水中，形成透明混合溶液。将上述溶液通过超声喷雾（1.7 MHz，35 W）引入置于炉内（600℃，加热区长 30 cm）的石英管中。热解产物粉末通过石英管末端的滤纸收集。通过在空气中 400℃ 煅烧 2 h，获得 CuZnAlO 催化剂，经然后干燥收集。

2.2.4 负载型金属催化剂的表征

(1) XRD 表征

设备原位 X-射线衍射仪（通达，TD-3700，丹东通达科技有限公司），在 10 ~ 70 °的 2 θ 范围内测定催化剂的晶体结构。在原位 X-射线衍射仪样品槽中填满催化剂前驱体，装盖并确保气密性完好，通入 3% CO 和 4% H₂O（其余氩气）混合气，流量 25-100 mL min⁻¹，通过配套加热器控温，在不同温度下在线检测。

(2) 原位质谱表征

原位质谱检测装置及工艺如图 2-2 所示，通过在固定床反应器中进行梯度控温并与在线气体质谱仪（PM-QMS，中国上海）相连在线测试催化剂前驱体关键变化。催化剂前驱体 80.00 mg 与 4 mL 石英砂（25-50 目）混匀，充装在 8 mm 内径石英管中，高温棉堵截待测样两端，然后将装样后石英管置于固定床反应器中。反应器进口经石英管接入高纯空气作为载气。反应器装样石英管出口气接入在线气体质谱仪在线分析。测试控温 30℃-400℃，升温速率 10 °C min⁻¹。

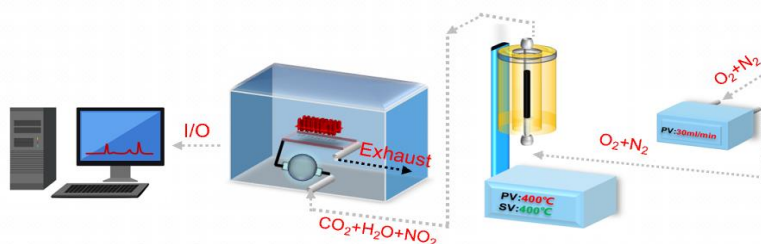


图 2-2 原位质谱检测装置及工艺

Fig. 2-2 Schematic of the *in situ* MS detection apparatus and analytical procedure

(3) 扫描电子显微镜（SEM）

对样品的表观形貌表征，采用德国卡尔蔡司股份有限公司生产的 Gemini SEM 300 型扫描电子显微镜。探针电流 3 pA-20 nA，加速电压为 200 V-30 kV，最大放大倍数为 200 万倍。

(4) 透射电子显微镜 (TEM)

透射电子显微镜测试采用赛默飞 Talos F200S 透射电子显微镜, 具备更高的空间分辨率和优异的分析性能。测试步骤如下: 取少量样品粉末, 通过乙醇超声分散使其均匀分布, 随后将分散后的溶液滴在铜网上, 置于灯下烘烤以挥发溶剂。待样品完全干燥后, 即可上机进行测试。

(5) X 射线光电子能谱 (XPS)

本实验使用 X 射线光电子能谱仪 (美国 ThermoFischer, ESCALAB Xi+) 进行测试。测试条件如下: 分析室真空度为 8×10^{-10} Pa, 激发源采用 Al K α 射线 ($h\nu=1486.6$ eV), 工作电压为 12.5 kV, 灯丝电流为 16 mA, 并对信号进行 10 次循环累加以提高信噪比。测试参数设置为: 全谱测试通能 (Passing-Energy) 为 100 eV, 窄谱为 30 eV, 步长为 0.05 eV, 停留时间为 40-50 ms。此外, 以 C1s=284.80 eV 的结合能作为能量标准进行荷电校正, 以确保测试结果的准确性。

(6) 比表面积测试 (BET)

测定样品比表面积和孔径分布等性质。实验中采用 Micromeritics 公司的 ASAP2460 仪器进行测试。具体步骤如下: 首先, 称取约 0.1 g 样品, 并在 300 °C 条件下进行 6 小时的脱气处理, 以去除样品表面吸附的杂质。随后, 将样品在 300 °C 环境下进行氮气 (N₂) 吸脱附实验, 通过分析吸脱附数据计算样品的比表面积和孔径分布特性。

2.3 结果与讨论

2.3.1 MDCPr 合成负载型金属催化剂方法研究

为了确认微液滴在管式炉中的化学过程是串联热解-沉淀反应, 将其与微液滴限域热解法进行对比, 结果如图 2-3 所示。从 XRD 衍射 (图 2-3a) 看, MDCPy 得到的前驱体是碱式硝酸盐 (标记为 CuZnAl-OH-NO₃) 及少部分金属氧化物。当提高 G/Cu 比到 0.2 和 0.4 时, CuZnAl-OH-NO₃ 含量依次降低。当提高到 0.6 时, CuZnAl-OH-NO₃ 完全消失。为了进一步确认 MDCPr 和 MDCPy 合成的前驱体产物类型, 通过原位质谱 (图 2-3b) 跟踪了他们在空气中热分解过程的气体产物。当 MDCPr 得到的样品加热到 240 °C 左右时, 开始产生大量 CO₂ (质荷比 44), 并且几乎没有 NO₂ (质荷比 46) 产生, 与 CuZnAl-OH-CO₃ 组分吻合。然而, MDCPy 得到的样品只有少量 CO₂ 产生, 并在 263 °C 左右产生大量 NO₂ (质

荷比 46), 与 CuZnAl-OH-NO_3 组成一致。

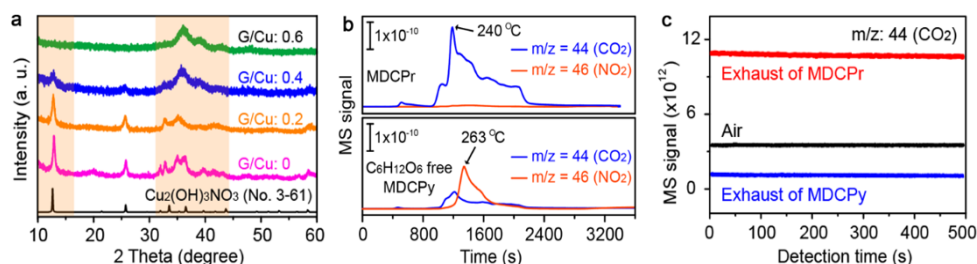


图 2-3 不同 G/Cu 比例制备的前驱体的 XRD 图谱 (a); MDCPr 和 MDCPy 制备的前驱体在煅烧过程中 CO_2 和 NO_2 释放质谱图 (b); MDCPr 和 MDCPy 合成系统中空气和尾气中 CO_2 的质谱图 (c)

Fig. 2-3 XRD patterns (a) of precursors prepared with different G/Cu ratio; Mass spectra (b) of CO_2 and NO_2 emission during the calcination of precursors prepared by MDCPr and MDCPy; Mass spectra (c) of CO_2 in the air and exhausts of synthesis systems of MDCPr and MDCPy

进一步从元素组成也得到了一致性结果: MDCPr 合成的前驱体 (图 2-4a) 中均匀分布了 Cu、Zn、Al、O 和 C 元素, 而 MDCPy 合成的前驱体 (图 2-4b) 中分布了明显的 N 元素。另外, 还以空气为参照, 研究了 MDCPr 和 MDCPy 合成气氛中 CO_2 的相对浓度 (图 2-3c), MDCPr 合成气氛中的 CO_2 浓度是空气中的近 4 倍, 显然来源于 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ 的热分解产物。相反, 由于没有新的 CO_2 源, 再加上溶剂水的挥发, MDCPy 合成气氛中的 CO_2 浓度只有空气中的~1/3。因此, 从前驱体组成及合成气氛分析结果来看, 都支持并验证了 MDCPr 为串联热解-沉淀过程。

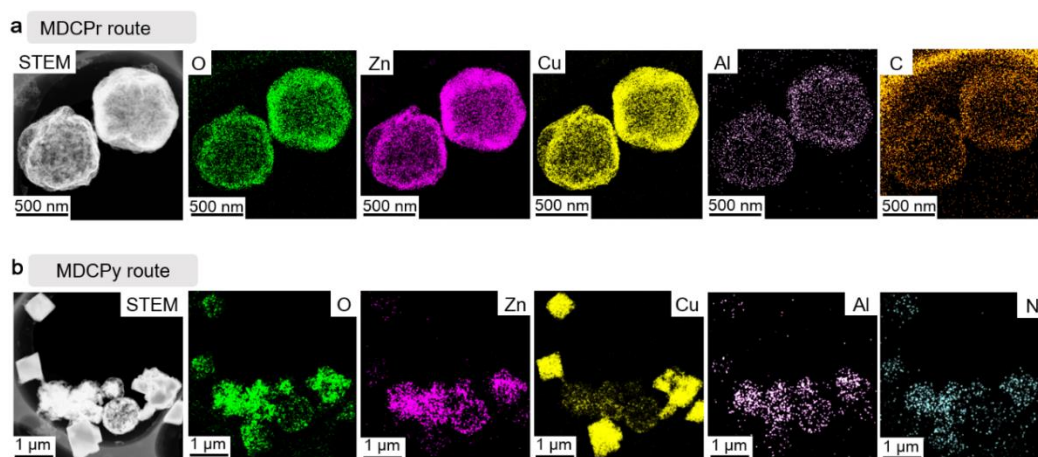


图 2-4 通过 MDCPr (a)和 MDCPy (b)合成 CuZnAl-OH-CO_3 前驱体的 HAADF-STEM-EDS 元素分布图

Fig. 2-4 HAADF-STEM-EDS mappings of CuZnAl-OH-CO_3 precursor via MDCPr synthesis (a) and MDCPy synthesis (b)

由此可见,微液滴限域热解过程,不加葡萄糖沉淀剂时,中间热分解产物是碱式硝酸盐(图 2-3a 中 XRD, 12.5°),煅烧时热分解气体产物主要是 NO_2 。图 2-4b 中 MDCPy 263 $^\circ\text{C}$ 左右产生大量 NO_2 可知:微液滴限域沉淀过程,加葡萄糖沉淀剂,葡萄糖热分解提供气体沉淀剂 CO_2 ,参与沉淀反应,中间沉淀产物为碱式碳酸盐,热分解气体产物主要是 CO_2 ,几乎没有 NO_2 。从图 2-4b 中 MDCPy 谱图可得此结论。因此,微液滴在管式炉中的化学过程为串联热解-沉淀反应。

2.3.2 MDCPr 方法中沉淀剂种类对负载型金属催化剂结构及尺寸的影响

为进一步研究沉淀剂种类对负载型金属催化剂结构及尺寸的影响,同时,验证说明 MDCPr 方法的普适性及方法优势,在制备材料时选用了不同的有机助剂,分别制备了三元、四元负载型金属催化剂从不同角度进行说明。作为验证,选择葡萄糖、果糖、PVP、尿素四种有机沉淀助剂合成三元 CuZnAl 催化剂。合成催化剂 XRD 谱图如 2-5 a,由图可知,XRD 谱图中整体来看, CuO 物相的衍射峰比较宽、衍射强度也相对较低,说明其尺寸小。另外,通过添加不同种类和不同量的有机沉淀剂制备四元 $\text{BaCO}_3\text{-CuZnAlO}$ 催化剂进行比较,如 2-5b 图为 MDCPr 方法分别加葡萄糖和 PVP 制备的 $\text{BaCO}_3\text{-CuZnAlO}$ 催化剂 XRD 谱图。主要研究 Cu 基催化剂活性元素 Cu 相关物种的颗粒尺寸变化。谱图中标记 Glu-1m 普线为加 0.1 g 葡萄糖制备的催化剂,标记 Glu-2m 普线为加 0.2 g 葡萄糖制备的催化剂,两谱线图中 CuO 物相的衍射峰宽度和衍射峰强度高差异明显,表明后者为更小尺寸催化剂颗粒;为更充分说明问题,还选用 PVP 在相同条件合成催化剂,谱图中标记 PVP-1m 普线为加 0.1 g PVP 制备的催化剂,标记 PVP-2m 普线为加 0.2 g PVP 制备的催化剂,所显示结果和加葡萄糖制备催化剂特征一致,即可通过调控沉淀剂用量来获得较小尺寸的金属催化剂颗粒。由此可见,沉淀剂种类对负载型金属催化剂结构及尺寸的影响非常明显。MDCPr 方法通过选用适合的沉淀剂参与反应,可获得一系列尺寸较小的多元负载型金属催化剂,同时,也进一步说明合成方法具备普适性。

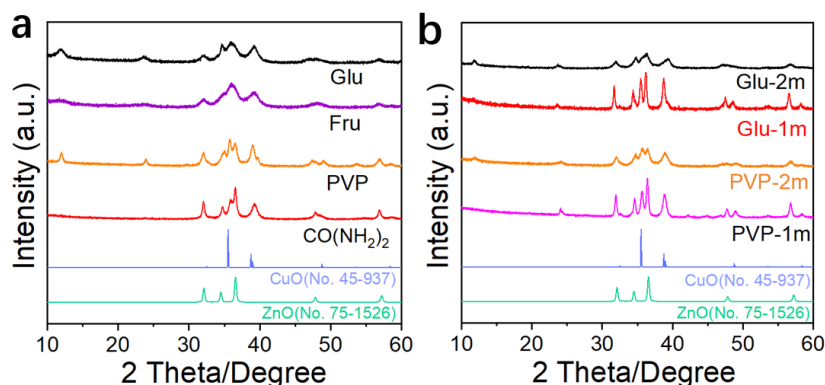


图 2-5 MDCPr 方法加不同沉淀剂制备的 CuZnAlO 催化剂 XRD 谱图 (a)，MDCPr 方法加不同量沉淀剂制备的 BaCO₃-CuZnAlO 催化剂 XRD 谱图 (b)

Fig. 2-5 XRD patterns of CuZnAlO catalysts synthesized by MDCPr method with different precipitants (a) and BaCO₃-CuZnAlO catalysts prepared with varying precipitant amounts (b)

此外，对合成催化剂结构形貌开展了研究，如图 2-6 中 (a)、(c) 所示为 MDCPr 方法加 PVP 沉淀剂制备的 BaCO₃-CuZnAlO 催化剂 SEM 图，从图很明显看到，催化剂颗粒为微球结构，呈多孔蜂窝状；(b)、(d) 图所示为 MDCPr 方法加葡萄糖沉淀剂制备的 BaCO₃-InZnAlO 催化剂 SEM 图，由图可知，所得催化剂颗粒为比较完美的空心结构微球。此外，如图 2-6 (e) SEM 及 TEM 所示，通过在前驱体溶液中添加不同量 PVP 等聚合物可调控多孔 CuZnAl-OH-CO₃ 的微观结构，同条件下 PVP 用量 0.2 g、0.5 g、1.0 g、1.5 g，从图中可明显看到，PVP 添加量的对多孔微球空腔化程度与壁厚变化相关联。由此不难得出结论，MDCPr 方法，通过加入不同有机沉淀剂，可比较容易的得到较小尺寸且结构形貌独特的催化剂颗粒，这将对催化剂性能调控非常有利。

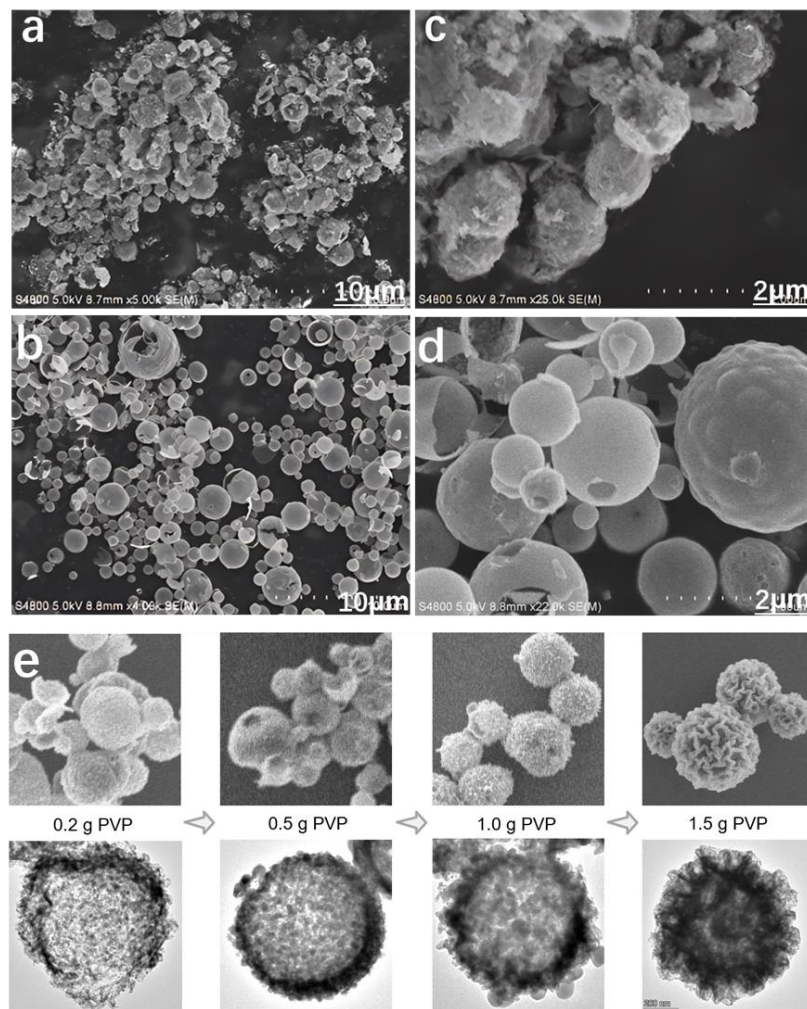


图 2-6 MDCPr 方法加 PVP 沉淀剂制备的 $\text{BaCO}_3\text{-CuZnAlO}$ 催化剂 SEM 图 (a, c), MDCPr 方法加 Glu 沉淀剂制备的 $\text{BaCO}_3\text{-InZnAlO}$ 催化剂 SEM 图 (b, d), 使用不同 PVP 添加量制备的 CuZnAlO 样品的 SEM (上行) 和 TEM (下行) 图像(e)

Fig. 2-6 Morphological characterization of catalysts:(a, c) SEM images of $\text{BaCO}_3\text{-CuZnAlO}$ catalysts prepared via MDCPr using PVP as precipitant;(b, d) SEM images of $\text{BaCO}_3\text{-InZnAlO}$ catalysts synthesized by MDCPr with Glu precipitant;(e) CuZnAlO samples prepared with varying PVP additions: SEM (top row) and TEM (bottom row) images.

2.3.3 MDCPr 合成负载型金属催化剂的普适性

在“2.3.2 沉淀剂种类对负载型金属催化剂结构及尺寸的影响”章节中, 通过选用不同沉淀剂种类及数量合成催化剂并进行表征。得出结论, MDCPr 方法通过选用适合的沉淀剂参与反应, 可获得一系列尺寸较小、形貌独特、元素分布均匀的多元负载型金属催化剂, 同时, 也说明合成方法具有普适性。

进一步的, 作为方法的普适性验证, 基于 MDCPr 合成了其它的金属氧化物。

作为研究，同时用沉淀法和热解法同比例合成金属氧化物对比说明。金属元素种类扩展到多种，合成的金属氧化物可以从三元 CuZnAlO 、 NiZnAlO （图 2-7a）、四元 NiCuZnAlO （图 2-7b），再到五元的 NiCoCuZnAlO （图 2-7c）。此外，发现有些组装体都包含了一些破损球壳及纳米片，可能是由于 Ni 、 Cu 等金属催化 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ 分解而产生大量气体膨胀所致。尽管如此，所有案例都一致表明 MDCPr 合成在尺寸控制（图 2-8a-c）和形貌调控（图 2-8d-f 为经典沉淀法）方面的独特优势，从 XRD 衍射峰强度（灰色谱线）可得出此结论。MDCPr 方法的普适性及优势对于调控和筛选高效催化剂提供了一条可靠路径。

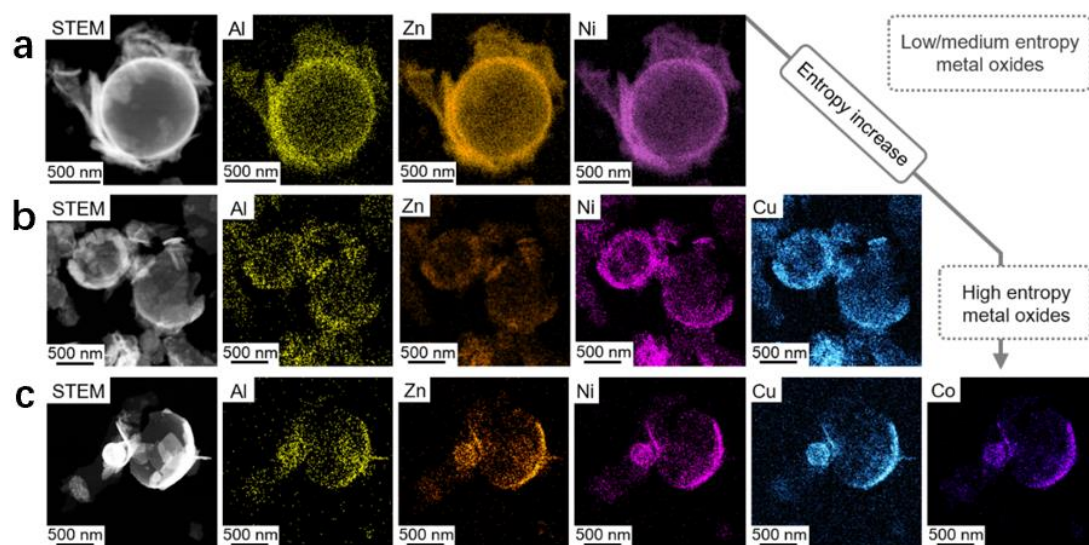


图 2-7 通过 MDCPr 法制备的 NiZnAlO (a)、 NiCuZnAlO (b) 和 NiCoCuZnAlO (c) 的 HAADF-STEM-EDS 元素分布图

Fig. 2-7 HAADF-STEM-EDS mappings of NiZnAlO (d), NiCuZnAlO (e) and NiCoCuZnAlO (f) prepared by MDCPr

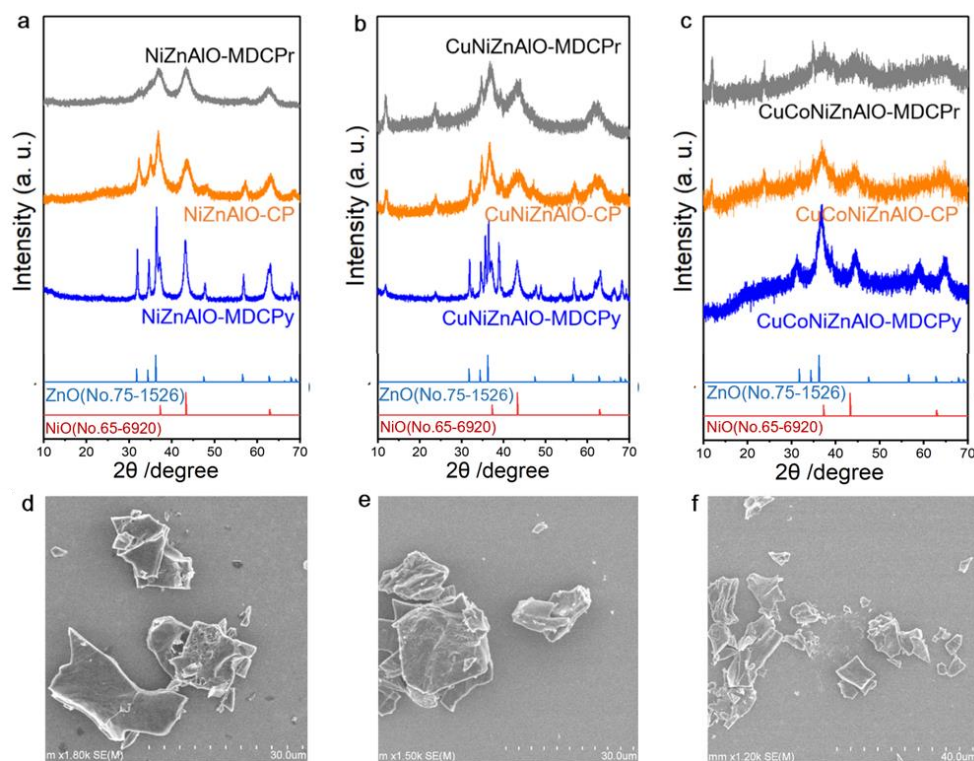


图 2-8 通过 MDCPr 法（灰色曲线）、经典沉淀法（橙色曲线）和 MDCPy 法（蓝色曲线）制备的 NiZnAlO（a）、CuNiZnAlO（b）和 CuCoNiZnAlO（c）样品的 XRD 图及 NiZnAlO（d）、CuNiZnAlO（e）和 CuCoNiZnAlO（f）样品 SEM 图

Fig. 2-8 XRD patterns and SEM images (d-f) of NiZnAlO (a), CuNiZnAlO (b) and CuCoNiZnAlO (c) samples prepared via MDCPr (grey curves), classical precipitation (orange curves) and MDCPy (blue curves)

同时,还发现 MDCPr 和 MDCPy 合成前驱体存在明显的尺寸差异。如图 2-3a 所示:当 G/Cu 比较低时,热解过程占主导地位,由硝酸盐热解得到的 CuZnAl-OH-NO₃ 的衍射峰非常尖锐,意味着大的颗粒尺寸。空气煅烧后,也观察到 CuZnAlO 颗粒尺寸随着 G/Cu 比的增大而降低(图 2-9)。对于极端的 MDCPy 情况,即 G/Cu 比为 0 时,前驱体中呈现很不均匀的 Cu 和 Zn 元素分布(图 2-4b),煅烧后形成了若干尺寸高达 50 nm 以上的 CuZnAlO 颗粒(图 2-10)。沉淀反应动力学远大于热分解反应,意味着成核速率及晶核数量要远大于热解反应,从而生成 CuZnAl-OH-CO₃ 粒子尺寸较小。可见,沉淀反应类型有利于获得小尺寸前驱体及催化剂,这点与工业上主要采用沉淀法制备的催化剂不谋而合。

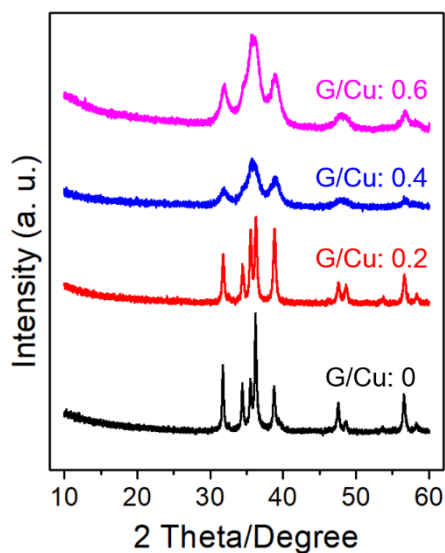


图 2-9 不同 G/Cu 比例制备 CuZnAlO 样品的 XRD 图谱，0（黑色曲线）、0.2（红色曲线）、0.4（蓝色曲线）和 0.6（粉色曲线）

Fig. 2-9 XRD patterns of CuZnAlO samples prepared with G/Cu ratios of 0 (black curve), 0.2 (red curve), 0.4 (blue curve) and 0.6 (pink curve)

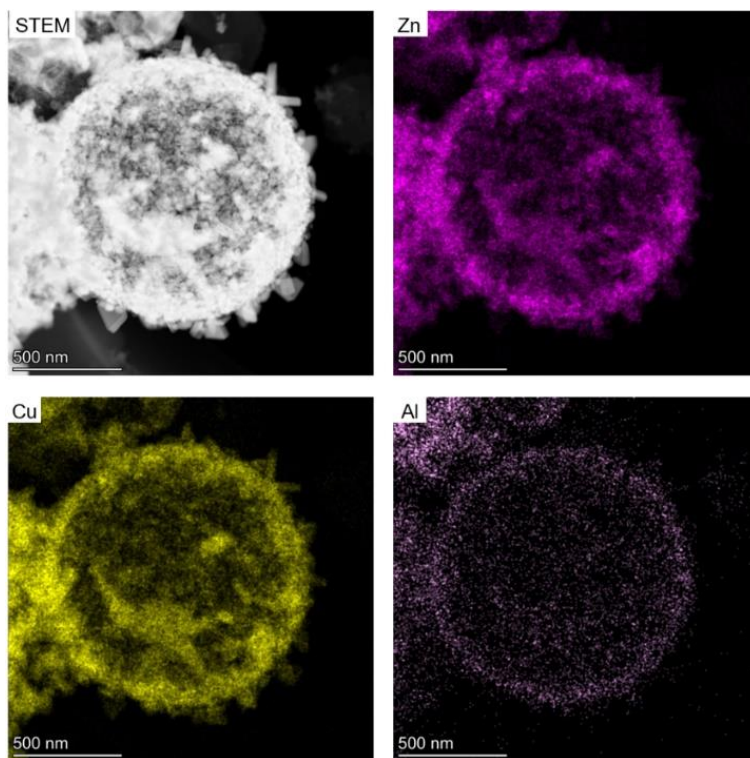


图 2-10 通过无 $C_6H_{12}O_6$ 的 MDCPy 合成法 (G/Cu: 0) 制备的 CuZnAlO 样品的 HAADF-STEM-EDS 元素分布图

Fig. 2-10 HAADF-STEM-EDS mappings of CuZnAlO sample via $C_6H_{12}O_6$ -free MDCPy synthesis (G/Cu: 0)

2.3.4 MDCPr 与传统合成方法比较

通过在 2.3.2 及 2.3.3 章节研究表明，MDCPr 方法可精准调控，制备一系列尺寸较小、形貌独特、元素分布均匀的多元负载型金属催化剂。

为进一步说明并验证 MDCPr 合成催化剂的优势，仍以经典的 CuZnAlO 催化剂为例，分别用传统沉淀法、热解法及 MDCPr 合成催化剂进行对比研究，其 STEM-EDS mappings 结果如图 2-11 所示：可以看出，对于传统沉淀法制备催化剂（a 系列），Al、Cu、Zn、O 元素分布均匀，无明显规则的分布；采用微液滴限域热解技术制备的催化剂（b 系列），出现金属颗粒随机堆积，各元素分布明显不够均匀；而采用 MDCPr 合成的催化剂（c 系列），各元素均匀且有规则分布。

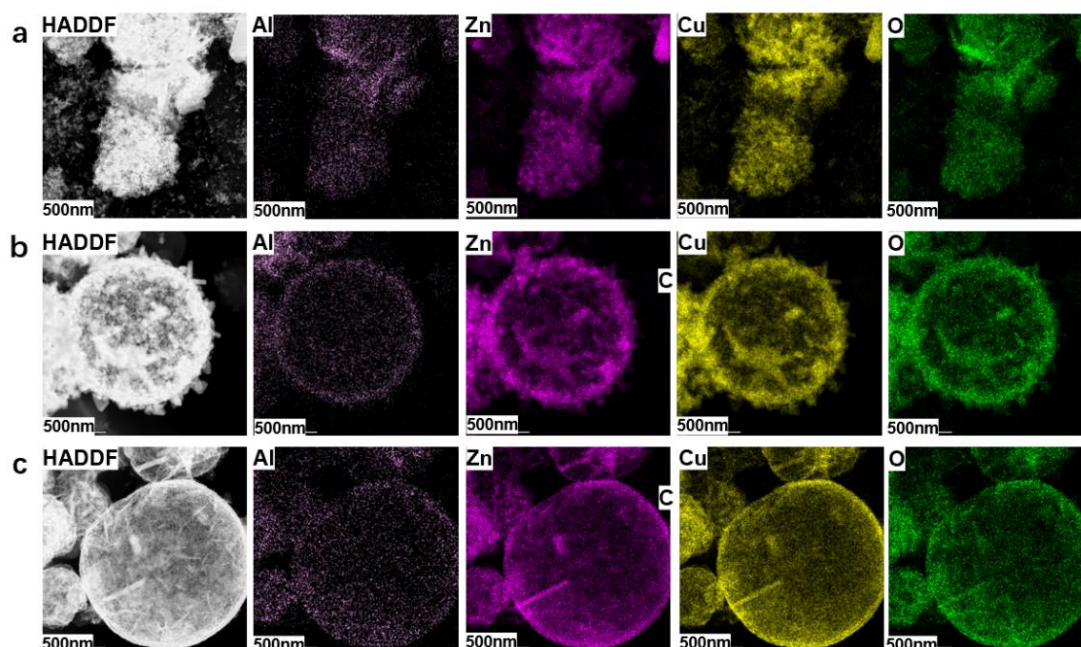


图 2-11 不同方法合成 CuZnAlO 催化剂 HAADF-STEM-EDS mappings

Fig. 2-11 HAADF-STEM-EDS elemental mappings of CuZnAlO catalysts prepared via distinct synthesis approaches

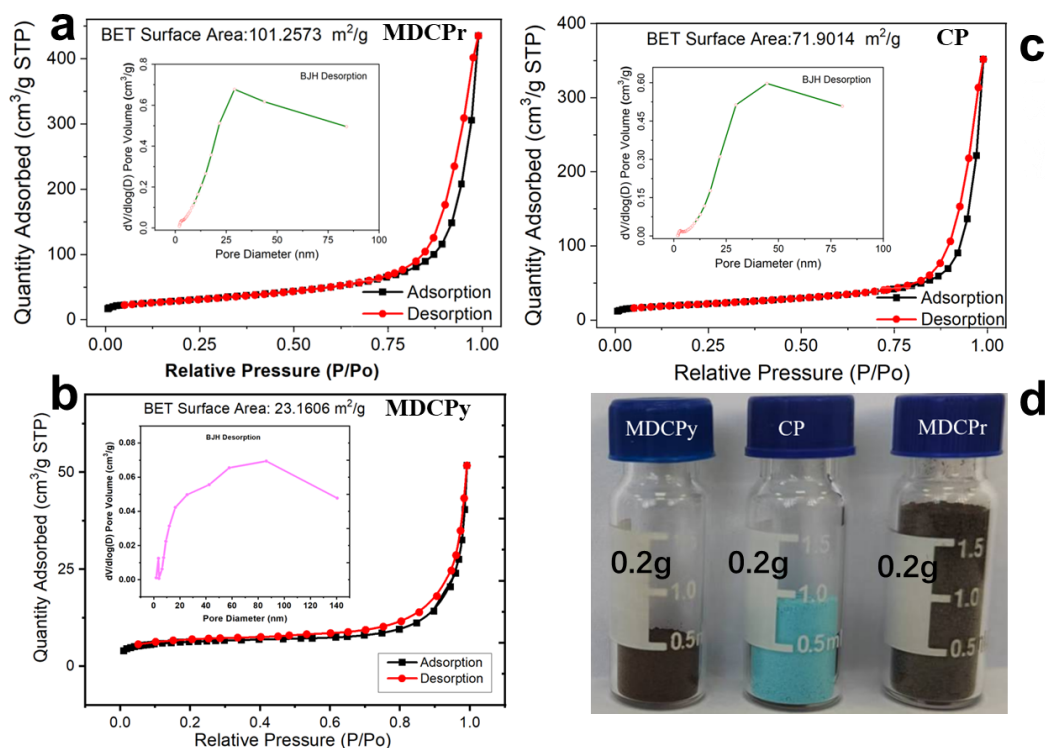


图 2-12 不同方法合成 CuZnAlO 催化剂的吸脱附曲线和孔径分布图，不同方法合成的未煅烧 CuZnAl 催化剂 (a)、(b)、(c)、(d) 图为

Fig. 2-12 Adsorption-desorption isotherms and pore size distribution of CuZnAlO catalysts synthesized by different methods: (a-d) Uncalcined catalysts prepared via distinct approaches

分别用传统沉淀法、热解法、限域沉淀法合成 CuZnAlO 催化剂并进行 BET 表征，其煅烧前吸脱附曲线和孔径分布图如 2-12 所示。图 2-12 (a) 为限域沉淀法制备催化剂前驱体，其比表面积为 $101.2573 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ，孔径分布主要为介孔；图 2-12 (b) 为热解法制备催化剂前驱体，其比表面积为 $23.1606 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ，孔径分布主要为大孔；图 2-12 (c) 为传统沉淀法制备催化剂前驱体，其比表面积为 $71.9014 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ，孔径分布主要为介孔；图 2-12 (d) 图为不同方法合成的未煅烧 CuZnAlO 催化剂。三种方法制备的催化剂均称取 200 mg，分别装入带刻度透明瓶中，如图 2-12d 所示，热解法制备催化剂体积约 0.5 mL，经典沉淀法制备催化剂体积约 1.0 mL，限域沉淀法制备催化剂体积约 1.8 mL，其同质量下体积差异明显，限域沉淀法体积明显大于其它两种方法所占体积，一般而言，疏松的结构意味着可能会有较大的催化剂比表面，这与检测比表面积差异结果一致。疏松结构及大比表面积往往具备更流畅介质传输通道，将可能更有效地提高催化剂性能。

为进一步研究 MDCPr 方法特点，仍以经典的沉淀法作为参照研究。沉淀法因其可通过快速成核获得小尺寸前驱体与催化剂的特性，成为工业耐热催化剂的

主流制备方法。此外，沉淀法可便捷整合多种化学成分，为筛选抗烧结催化剂提供了可能。以 CuZnAlO 催化剂为例，其主要成分为 CuO-ZnO-Al₂O₃ (CuZnAlO)。工业上通常通过溶液沉淀法先合成羟基碳酸盐 (CuZnAl-OH-CO₃) 或水滑石 (CuZnAl-OH) 前驱体，再经热处理获得 CuZnAlO。如图 2-13a 所示，传统溶液沉淀法需在烧杯等宏观反应器中混合两种溶液：金属盐溶液（溶液 A）与可溶性离子沉淀剂（如 Na₂CO₃ 或 NaOH）溶液（溶液 B）。通过溶液沉淀法制备的典型样品（图 2-13b）其 X 射线衍射 (XRD) 宽峰特征，印证了该方法在获得小尺寸催化剂方面的优势。然而，传统溶液沉淀法普遍存在形貌调控能力不足的缺陷，易形成无序致密团聚体（图 2-14a、2-14b 及图 2-13a 右上角插图），导致活性位点暴露度^[98]与传质效率^[99]受限。因此，开发结构可调控的新型沉淀方法对先进耐热催化剂的研发至关重要，进一步对提出的 MDCPr 方法继续研究。

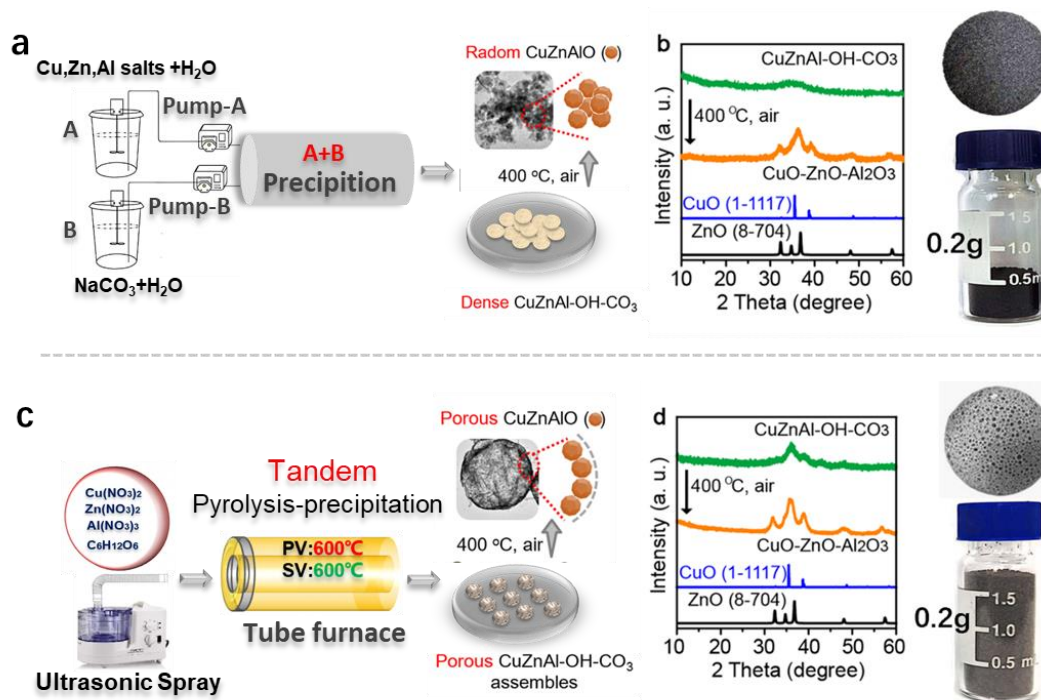


图 2-13 典型的制备过程（上行）和通过经典沉淀法（a, b）与新开发的 MDCPr 法（c, d）制备的 CuZnAl-OH-CO₃ 前驱体（下行）

Fig. 2-13 Typical preparation processes (up row) (down row) of CuZnAl-OH-CO₃ precursors and CuZnAlO via classical precipitation (a, b) and as-developed MDCPr (c, d) routes

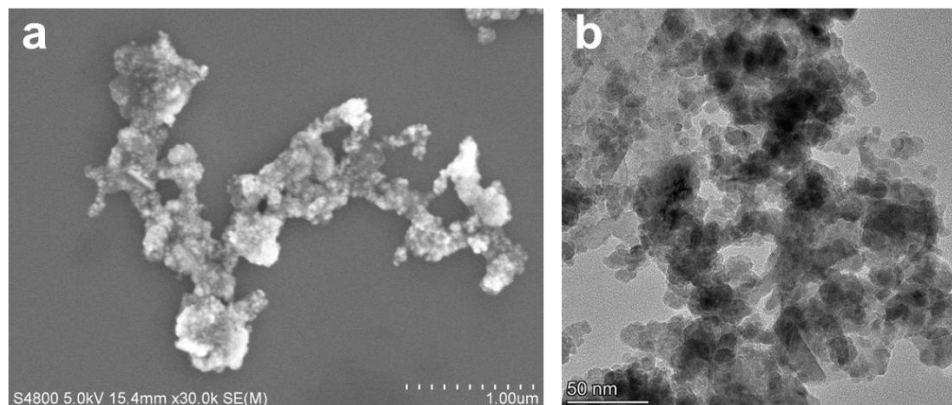


图 2-14 使用碳酸钠 (Na_2CO_3) 和硝酸盐溶液通过溶液沉淀法制备的 CuZnAlO 样品的 SEM 图 (a); 通过相同方法合成的 CuZnAlO 样品的 TEM 图 (b)

Figure 2-14 SEM image of CuZnAlO sample prepared via solution precipitation with Na_2CO_3 and nitrates solution (a), TEM image of CuZnAlO sample via solution precipitation with Na_2CO_3 and nitrates solution (b).

为验证并探讨所提出的微滴限域沉淀 (MDCPr) 工艺, 本研究仍以 CuZnAlO 催化剂为例展开系统研究。如图 2-13c 所示, MDCPr 采用可溶性非离子有机沉淀剂源—葡萄糖 ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$), 与铜、锌、铝金属盐溶液混合形成均质溶液。由于葡萄糖本身不具备沉淀能力, 该混合溶液在常规溶液体系中保持稳定。通过超声雾化将混合溶液分散为可流动的气溶胶体系, 将本体溶液分割为微米级液滴反应器, 确保每个微滴内化学组分的均匀性并实现反应空间的物理限域, 这使得 MDCPr 沉淀过程与传统沉淀法存在本质差异。当微滴流持续通入高温管式炉 ($600\text{ }^\circ\text{C}$) 时, 液滴内部葡萄糖发生热分解产生 CO_2 , 进而与金属离子及水分子反应生成 CuZnAl-OH-CO_3 沉淀颗粒, 形成区别于常规溶液沉淀反应的串联热解-沉淀过程。与此同时, 微滴内溶剂蒸发驱动 CuZnAl-OH-CO_3 颗粒自组装^[100,101]。值得注意的是, 葡萄糖分解释放的 CO_2 还作为气体模板^[102,98]参与调控前驱体形貌, 引导形成具有多孔结构的微球组装体 (图 2-15), 这与溶液沉淀法制备的实心前驱体形成显著结构差异。XRD 表征 (图 2-13d) 表明, 多孔 CuZnAl-OH-CO_3 经空气煅烧所得铜锌铝氧化物与传统沉淀法产物的晶粒尺寸相当。TEM 显微图像 (图 2-13c 右上插图)、元素分布图 (图 2-16a) 与孔径分布分析 (图 2-16b、c) 进一步证实其具有大介孔微球结构, 且元素分布均匀。此外, 如图 2-6e 所示, 通过在前驱体溶液中添加聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) 等聚合物可调控多孔 CuZnAl-OH-CO_3 的微观结构, 呈现依赖于 PVP 添加量的多孔微球空腔化程度与

壁厚变化。另外，如图（2-13b, d 右图）。同等质量（0.2 g）煅烧后两种合成方法制备的催化剂前驱体体积差异明显，MDCPr 多出了 3 倍以上体积，进一步说明其为多孔微球，体积大。

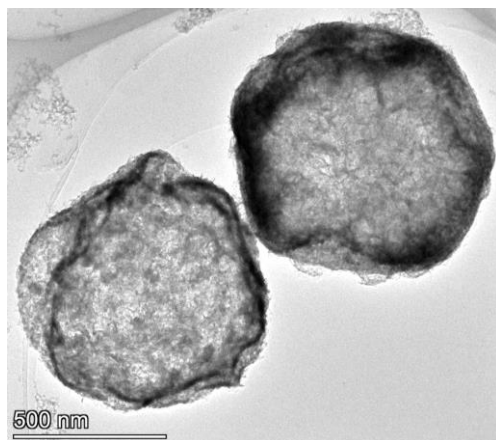


图 2-15 MDCPr 方法制备的 CuZnAl-OH-CO_3 前驱体 TEM 图

Fig. 2-15 TEM image of CuZnAl-OH-CO_3 precursor sample via MDCPr synthesis

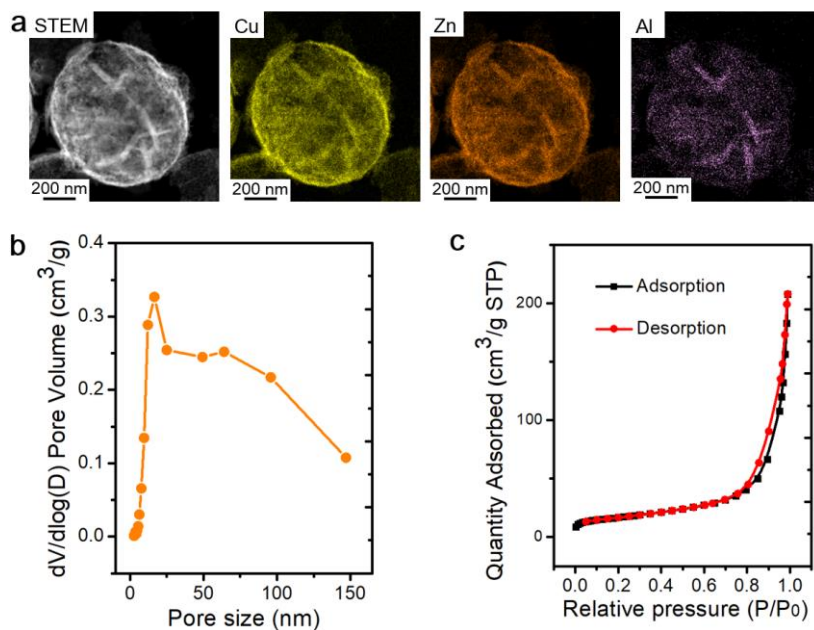


图 2-16 通过 MDCPr 合成法获得的 CuZnAlO 样品的 HAADF-STEM-EDS 元素分布图

(a)、BJH 孔径分布图 (b) 以及 N_2 吸附/脱附等温线 (c)

Fig. 2-16 HAADF-STEM-EDS mappings (a), BJH pore size distribution (b) and N_2 adsorption/desorption isotherms (c) of CuZnAlO sample via MDCPr synthesis

2.4 本章小结

(1) 在微液滴限域合成技术发展基础上，通过设计热解-沉淀串联反应过程，发展了一种新型沉淀反应方式：微液滴限域沉淀合成方法。通过 MDCPr 方法制

备一系列复合金属氧化物材料，并对其进行检测表征，多角度验证说明该方法合成过程为热解-沉淀串联反应过程。

(2) MDCPr 通过得到多孔结构碱式碳酸盐前驱体实现煅烧过程中尺寸的简单有效控制，并普遍适用于多元 CuZnAlO 、 NiZnAlO 、 NiCuZnAlO 及 NiCoCuZnAlO 等一系列金属氧化物复合材料的制备。利用该方法可获得一系列小尺寸负载型金属复合材料，更值得关注研究的还在于该方法具有较容易调控金属复合材料形貌微结构的特点，这利于提升特定功能金属复合材料综合性能。

(3) 本章研究分析该合成方法沉淀过程，在微液滴限域空间内及高温过程中，有机沉淀剂分解释放的 CO_2 还作为气体模板参与调控前驱体形貌，引导形成具有多孔结构的微球组装体，这与溶液沉淀法制备的实心前驱体形成显著结构差异。通过不同合成方法对比研究，MDCPr 合成的催化材料，其 XRD 衍射证实由多孔组装体经空气煅烧形成的金属氧化物复合材料尺寸小，电镜照片和孔径分布显示是大孔-介孔微球结构，其金属元素分布均匀。

第 3 章 MDCPr 合成抗烧结 $\text{BaCO}_3\text{-CuZnAlO}$ 催化剂

3.1 引言

通过上一章节的 MDCPr 合成方法的研究,有待进一步用该方法制备催化剂,说明其优势。一直以来,如何提高金属纳米催化剂抗烧结能力成为研究重点、热点。那么,将研究聚焦于如何提高甲醇制氢或水气变换催化剂抗烧结能力。具体从 Cu 基催化剂着手,Cu-Zn-Al 负载型金属催化剂在甲醇制氢或水气变换低温催化剂中应用非常成熟,为最经典型水煤气变化低温段催化剂($190\text{-}250\text{ }^\circ\text{C}$)^[25, 26]。Cu 基催化剂因其低成本、高活性,广受青睐。但缺点突出,容易热烧结及化学中毒^[27, 28]。因此,科研者研究了烧结机理,并提出一系列抗烧结策略。比如:通过掺杂工艺,引入其它金属相,以提高其热稳定性或抗中毒能力。

Cu 基催化剂中 Cu-Zn-Al 负载型金属催化剂其前驱体是由 CuO 、 Al_2O_3 和 ZnO 组成。制备方法比较多,以共沉淀法、溶胶凝胶法、浸渍法研究较多。在上一章节提出 MDCPr 方法并合成一系列小尺寸、形貌结构独特的复合型金属材料,且方法以此见长。那么,在解决低温段 Cu 基催化剂热稳定性差难题时,用该合成方法合成并优化催化剂,将可能解决此抗烧结难题。基于 MDCPr 方法设计及优势,提出并设计制备 $\text{BaCO}_3\text{-CuZnAlO}$ 催化剂,其中热稳定性高的 BaCO_3 用作抗烧结颗粒。通过甲醇制氢或水汽变换(WGS)反应来证明其综合性能,并采用多种表征手段,比如,同步辐射 X 射线吸收、XRD、X 射线光电子能谱(XPS)等表征手段,说明该催化剂高活性、高稳定性。

3.2 实验部分

3.2.1 实验原料及试剂

本章节所用实验原料及试剂详见表 3-1。

表 3-1 实验原料及试剂

Tab. 3-1 The chemical reagents for this experiment

药品名称	化学分子式	规格	产地
硝酸铜	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	AR	中国医药化学试剂有限公司
硝酸锌	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	AR	中国医药化学试剂有限公司
硝酸钡	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	AR	中国医药化学试剂有限公司
硝酸铝	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	AR	中国医药化学试剂有限公司
浓硝酸	HNO_3	AR	中国医药化学试剂有限公司
葡萄糖	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	AR	中国医药化学试剂有限公司
果糖	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	AR	中国医药化学试剂有限公司
乙醇	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	AR	中国医药化学试剂有限公司
聚乙烯吡咯烷	$(\text{C}_6\text{H}_9\text{NO})_n$	AR	中国医药化学试剂有限公司
石英砂	SiO_2	AR	中国医药化学试剂有限公司

3.2.2 实验仪器及设备

本章节所用实验仪器设备详见表 3-2。

表 3-2 设备和仪器一览表

Tab. 3-2 The list of equipments and instruments

仪器名称	型号	生产厂家
电子天平	JA1003	上海越平科学仪器制造有限公司
超声雾化器	WH-2000	广东粤华医疗器械厂有限公司
循环水真空泵	SHZ-D	上海力展邦西仪器科技有限公司
管式炉	OTF-1200X	合肥科晶技术材料有限公司
箱式炉	KSL-1200X	合肥科晶技术材料有限公司
气相色谱	GC9790	浙江福立分析仪器股份有限公司
电热恒温干燥箱	DHG-9036A	上海精宏实验设备有限公司
超声波清洗机	CJ02	深圳市超洁科技实业有限公司
离心机	TG16-WS	湖南湘立科学仪器有限公司

3.2.3 抗烧结 $\text{BaCO}_3\text{-CuZnAlO}$ 催化剂的设计与合成

(1) 抗烧结 $\text{BaCO}_3\text{-CuZnAlO}$ 催化剂的设计

为有效解决 Cu 基催化剂在高温还原性环境下耐热性差难题，设计采用抗烧

结的纳米颗粒进行物理阻隔。如图 3-1a 所示, 以铜锌铝 (CuZnAl) 催化甲醇水蒸气重整制氢 (MSR) 为例, 体系中 H_2/CO 浓度可超过 70%, 显著加剧铜纳米颗粒迁移碰撞聚集成更大颗粒, 即发生烧结。本研究提出了采用抗烧结的纳米颗粒进行物理阻隔方案, 如图 3-1b 所示, 其中以热稳定性高的 $BaCO_3$ 用作抗烧结颗粒, 基于 MDCPr 方法优势, 合成含抗烧结 $BaCO_3$ 颗粒的 $BaCO_3$ -CuZnAlO 催化剂。 $BaCO_3$ -CuZnAl-OH- CO_3 前驱体合成工艺和 CuZnAlO 一样, 只是增加了一种金属盐 $Ba(NO_3)_2$ 。合成设计如图 3-1c 中 MDCPr 合成新鲜物料 $BaCO_3$ -CuZnAl-OH- CO_3 前驱体, 煅烧水洗后得 $BaCO_3$ -CuO-ZnO- Al_2O_3 催化剂, 经 H_2/CO 活化后得真实的 Cu- $BaCO_3$ -ZnO- Al_2O_3 催化剂; 实验中, 以 MDCPy 合成法做对比研究, 合成新鲜物料 $Ba(NO_3)_2$ -CuZnAl-OH- NO_3 前驱体, 煅烧水洗后得 CuO-ZnO- Al_2O_3 , 经 H_2/CO 活化后得 Cu- ZnO- Al_2O_3 。

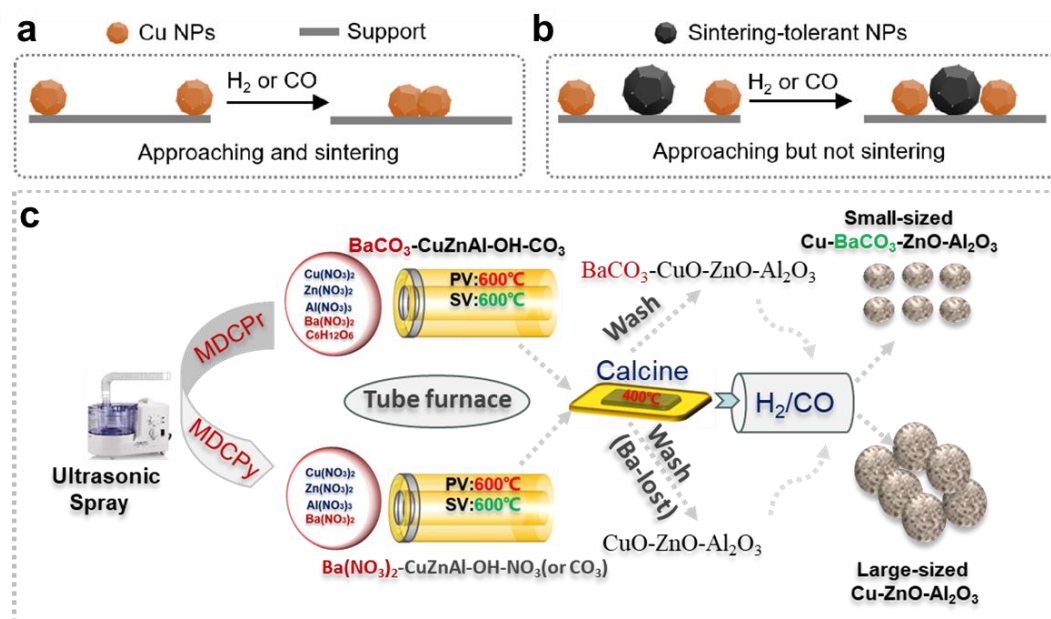


图 3-1 可还原环境中抑制 Cu 纳米颗粒团聚的阻隔结构(a)与抗烧结纳米颗粒(b)示意图;
钡元素在制备过程中的转化路径(c)

Fig. 3-1 Proposed gap (a) and sintering-tolerant NPs (b) inhibiting aggregation of Cu NPs in reducible environment; Conversion diagram (c) of Ba during the preparation processes

(2) 抗烧结 $BaCO_3$ -CuZnAlO 催化剂的合成

①MDCPr 合成 $BaCO_3$ -CuZnAlO 催化剂

将 1 mmol $Cu(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 、1 mmol $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 、0.2 mmol $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 、0.2 mmol $Ba(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 和 1.4 mmol 葡萄糖溶解于 20 mL 去离子水中, 形成透明混合溶液。启动真空泵, 将上述溶液通过超声喷雾 (1.7 MHz, 35 W) 引入置

于炉内（600 ℃，加热区长 30 cm）的石英管中，得到 $\text{BaCO}_3\text{-CuZnAl-OH-CO}_3$ 前驱体，通过石英管末端的滤纸收集。前驱体在空气中 400 ℃ 煅烧 2 h 后，粉料进行超声清洗，水洗三遍，固液分离，收集固料，60℃干燥，即得多孔小尺寸 $\text{BaCO}_3\text{-CuZnAlO}$ 催化剂。在性能测试或应用中，需进行活化后使用。例如，性能测试中，取 25mg 催化剂前驱体，在 20-60ml/min 的 H_2/CO 气氛中 260 ℃ 活化 2-5 h，即得小尺寸的 $\text{Cu-BaCO}_3\text{-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂。

②经典共沉淀法合成 $\text{BaCO}_3\text{-CuZnAlO}$ 催化剂

经典沉淀法（CP）合成过程具体如下：将 2.75mmol Na_2CO_3 溶解于 20ml 去离子水中，形成透明混合溶液 A。将 1 mmol $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、1 mmol $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、0.2 mmol $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、0.2 mmol $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 1.4 mmol 葡萄糖溶解于 20 mL 去离子水中，形成透明溶液 B。通过两台蠕动泵将溶液 A 和 B 混合，随后老化 10 h，得到 CuZnAl-OH-CO_3 前驱体。进一步在空气中 400 ℃ 煅烧 2 h 后，粉料进行超声清洗，水洗三遍，固液分离，60℃干燥，即得 $\text{BaCO}_3\text{-CuZnAlO}$ 催化剂。在性能测试或应用中，需进行活化后使用。例如，性能测试中，取 25mg 催化剂前驱体，在 20-60ml/min 的 H_2/CO 气氛中 260 ℃ 活化 2-5 h，即得 $\text{Cu-BaCO}_3\text{-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂。

③溶胶-凝胶法合成 $\text{BaCO}_3\text{-CuZnAlO}$ 催化剂

将 1 mmol $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、1 mmol $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、0.2 mmol $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、0.2 mmol $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、1.4mmol 葡萄糖和 0.5 g F127 溶解于 30 mL 无水乙醇中。将混合物在 80 ℃ 下处理 12 h，获得 $\text{BaCO}_3\text{-CuZnAl-OH-CO}_3$ 前驱体。进一步在空气中 400 ℃ 煅烧 2 h 后，粉料进行超声清洗，水洗三遍，固液分离，收集固料，60℃干燥，即得 $\text{BaCO}_3\text{-CuZnAlO}$ 催化剂。在性能测试或应用中，需进行活化后使用。例如，性能测试中，取 25mg 催化剂前驱体，在 20-60ml/min 的 H_2/CO 气氛中 260 ℃ 活化 2-5 h，即得 $\text{Cu-BaCO}_3\text{-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂。

④热解法合成 $\text{BaCO}_3\text{-CuZnAlO}$ 催化剂

将 1 mmol $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、1 mmol $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、0.2 mmol $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、0.2 mmol $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 溶解于 20 mL 去离子水中，形成透明混合溶液。将上述溶液通过超声喷雾（1.7 MHz，35 W）引入置于炉内（600 ℃，加热区长 30 cm）的石英管中。反应后，通过石英管末端的滤纸收集粉料，进一步将粉料在空气中 400 ℃ 煅烧 2 h 后，粉料进行超声清洗，水洗三遍，固液分离，收集固料，60℃

干燥，即得 CuZnAlO 催化剂，热解法无法锚定 Ba 物种。在性能测试或应用中，需进行活化后使用。例如，性能测试中，取 25mg 催化剂前驱体，在 20-60ml/min 的 H_2/CO 气氛中 260 °C 活化 2-5 h，即得小尺寸的 $\text{Cu-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂。

3.2.4 $\text{Cu-BaCO}_3\text{-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的表征

(1) XRD 表征

设备 X-射线衍射仪（通达，TD-3700，丹东通达科技有限公司），在 10 ~ 60 ° 的 2 θ 范围内测定催化剂的晶体结构。原位 XRD 检测，在原位 X-射线衍射仪样品槽中填满催化剂前驱体，装盖并确保气密性完好，通入 3% CO 和 4% H_2O （其余氩气）混合气，通过配套加热器控温，在不同温度下在线检测。

(2) 原位 XRD 表征及原位同步辐射表征

原位 XRD 和原位同步辐射表征装置及工艺如图 3-2 所示。

原位 XRD 表征：将催化剂前驱体 75 mg 粉料装入 XRD 仪器检测池中；检测池进口接入混合气，由 3% CO 、4% H_2O （30°C 水气）及氩气组成，出口气经尾气处理装置处理后排出。测试时，先在空气气氛中 25 °C 时测起，然后接入混合气 75 mL/min（3% CO 、4% H_2O ），升温速率 4 °C/min，分别在 140、200、260 °C 下保温 60 min 后检测，结束后，降温至 25 °C 检测，降温速率 6 °C/min。然后停至通入 CO 和 H_2O 混合气，在空气气氛中 25 °C 下检测。

原位 EXAFS 表征：将催化剂前驱体活化过程产气接入同步辐射检测仪 the RapidXAFS 2M（安徽吸收谱有限公司），实现在线原位测试。催化剂前驱体 100 mg 与适量填充剂（氮化硼）混匀，压片（13 mm 直径）后装入仪器检测池中。检测池进口接入混合气，由 3% CO 、4% H_2O （30°C 水气）及氩气组成，出口气经尾气处理装置处理后排出。测试时，先在空气气氛中 25 °C 时测起，然后接入混合气 100 mL/min（3% CO 、4% H_2O ），升温速率 4 °C/min，分别在 140、200、260 °C 下保温 60 min 后检测，结束后，降温至 25 °C 检测，降温速率 6 °C/min。然后停至通入 CO 和 H_2O 混合气，在空气气氛中 25°C 下检测。

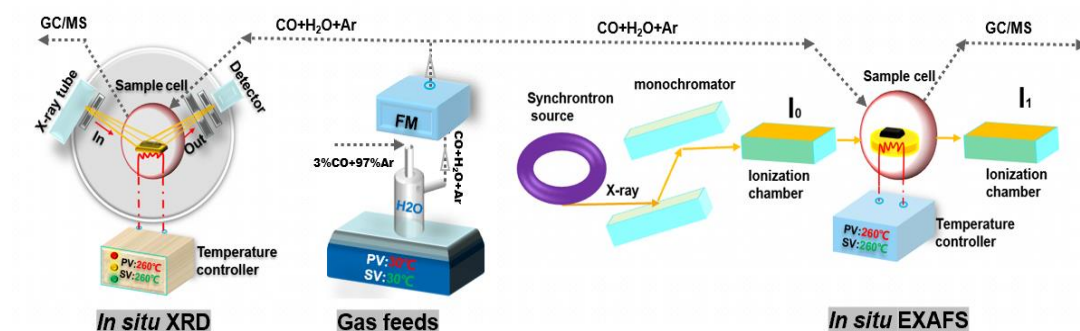


图 3-2 原位 XRD 和原位同步辐射检测装置及工艺

Fig. 3-2 Experimental setup and process flow for *in situ* XRD and synchrotron radiation characterization

(3) 扫描电子显微镜 (SEM)

对样品的表观形貌表征，采用德国卡尔蔡司股份有限公司生产的 Gemini SEM 300 型扫描电子显微镜。探针电流 3 pA-20 nA，加速电压为 200 V-30 kV，最大放大倍数为 200 万倍。

(4) 透射电子显微镜 (TEM)

透射电子显微镜表征采用赛默飞 Talos F200S，具备更高的空间分辨率和优异的分析性能。测试步骤如下：取少量样品粉末，通过乙醇超声分散使其均匀分布，随后将分散后的溶液滴在铜网上，置于灯下烘烤以挥发溶剂。待样品完全干燥后，即可上机进行测试。扫描 mapping 图，分析样品表面或截面上元素的分布情况。

(5) X 射线光电子能谱 (XPS)

本实验使用 X 射线光电子能谱仪（美国 ThermoFischer, ESCALAB Xi+）进行测试。测试条件如下：分析室真空度为 8×10^{-10} Pa，激发源采用 Al K α 射线 ($h\nu=1486.6$ eV)，工作电压为 12.5 kV，灯丝电流为 16 mA，并对信号进行 10 次循环累加以提高信噪比。测试参数设置为：全谱测试通能 (Passing-Energy) 为 100 eV，窄谱为 30 eV，步长为 0.05 eV，停留时间为 40-50 ms。此外，以 C1s=284.80 eV 的结合能作为能量标准进行荷电校正，以确保测试结果的准确性。

(6) 比表面积测试 (BET)

测定样品比表面积和孔径分布等性质。实验中采用 Micromeritics 公司的 ASAP2460 仪器进行测试。具体步骤如下：首先，称取约 0.1 g 样品，并在 300 °C 条件下进行 6 小时的脱气处理，以去除样品表面吸附的杂质。随后，将样品在 300 °C 环境下进行氮气 (N₂) 吸脱附实验，通过分析吸脱附数据计算样品的比

表面积和孔径分布特性。

3.2.5 BaCO₃-CuZnAlO 催化剂性能评价

(1) WGS 反应性能评价

WGS 反应性能评价装置及工艺如图 3-3a 所示。水煤气变换 (WGS) 反应在固定床反应器 (内径 1/4 英寸) 中进行, 使用 25 mg 催化剂并用 2 mL 石英砂稀释。反应器出口气体通过在线气相色谱仪 (GC9790, 浙江福立仪器有限公司, 中国) 进行分析, 该色谱仪配备 5A 分子筛柱 (长度 2.0 m, 直径 4 mm) 和热导检测器 (TCD)。反应气体混合物由 3% CO 和 4% H₂O 组成, 其余为 Ar, 流速为 30 mL min⁻¹。WGS 反应活性通过 H₂ 的产量来测定。在数据采集之前, 所有催化剂床层均在 260 °C 下用反应气体原位预处理 1 h, 以去除可能的吸附物并达到稳定状态。长期稳定性测试在 260 °C 下进行, 催化剂 25 mg, 持续通入由 4% CO 和 4% H₂O 组成的反应气体, 其余为 Ar, 流速为 30 mL min⁻¹。

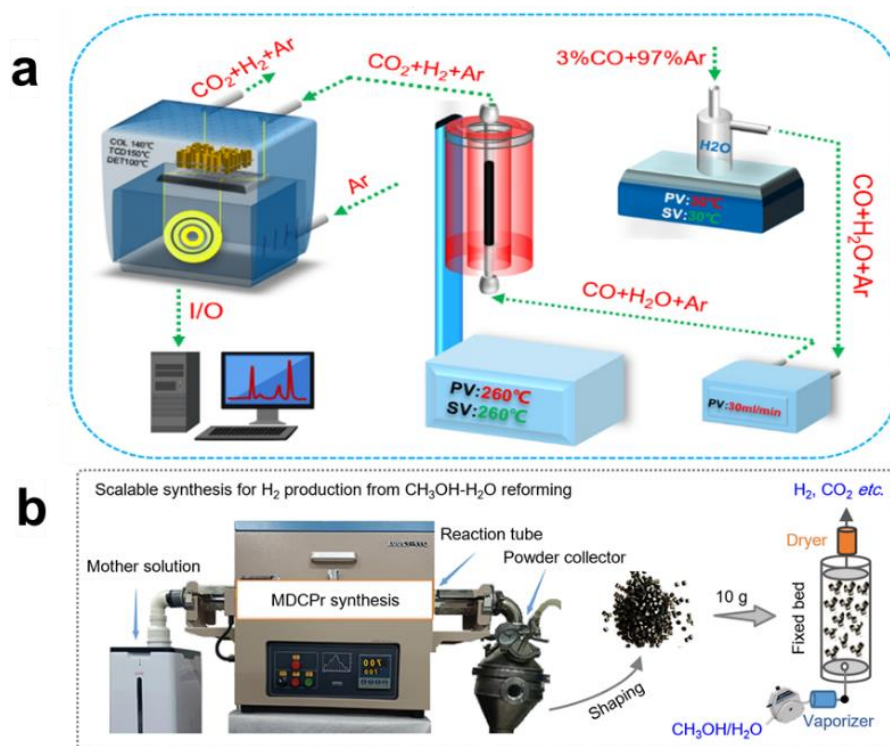


图 3-3 WGS 反应性能评价装置及工艺(a); 批量合成催化剂装置及甲醇重整制氢应用工艺 (b)

Fig. 3-3 Schematic of the performance testing apparatus and procedure (a); Batch Catalyst Synthesis System and Methethanol Reforming-Based Hydrogen Production Process (b)

(2) 甲醇重整制氢应用及稳定性评价

为进一步通过甲醇重整制氢应用测试催化剂性能、稳定性,设计大批量生产装置,其装置及重整制氢流程如图 3-3b。甲醇制氢及测试装置由甲醇汽化器、甲醇反应器、气体干燥器、气相色谱组成(中国福立仪器 GC9790)。例如:制备 10 mg 催化剂并用 70 mL 石英砂稀释,然后装入反应器。甲醇溶液(甲醇与去离子水摩尔比为 1:2)经汽化器 260 °C 气化后进入反应器,控制反应器温度(180-300 °C),在催化剂作用下制得较高纯度氢气,经气体干燥器后和流量计排出,部分产气接入气相色谱,进行在线检测分析。

稳定性测试同上述操作,分别在甲醇溶液(甲醇与去离子水摩尔比为 1:2), 0.3 mL min⁻¹不同温度下,0.3 mL min⁻¹时 300 °C,0.5 mL min⁻¹下 320 °C、330 °C,进行连续长时稳定性测试。

3.3 结果与讨论

3.3.1 抗烧结 BaCO₃-CuZnAlO 催化剂合成及表征

本研究通过 MDCPr 合成方法,成功制备出新型抗烧结铜基催化剂 BaCO₃-CuZnAlO (Ba-MDCPr),其中热稳定性优异的碳酸钡(BaCO₃)作为抗烧结剂发挥作用。具体合成过程中引入硝酸钡 Ba(NO₃)₂作为钡源。如图 3-1c 所示,在 MDCPr 体系中,Ba(NO₃)₂与其他金属盐通过与 C₆H₁₂O₆热解产生的 CO₂发生反应,形成非晶态 BaCO₃-CuZnAl-OH-CO₃多孔组装体。经空气煅烧处理后,获得保持多孔结构的 BaCO₃-CuZnAlO,进一步经 H₂/CO 还原后,最终获得 Cu-BaCO₃-ZnO-Al₂O₃。其不同阶段 XRD 如图 3-4a 所示,包括合成新鲜样(黑色谱线)、煅烧后未洗样(橙色谱线)及煅烧洗后样(蓝色谱线),由图可知,合成 BaCO₃-CuZnAlO 催化剂活性 Cu 物相尺寸小,催化剂中有 BaCO₃。另如图 3-4b 中 HAADF-STEM-EDS 元素分布可看出各元素分布均匀。

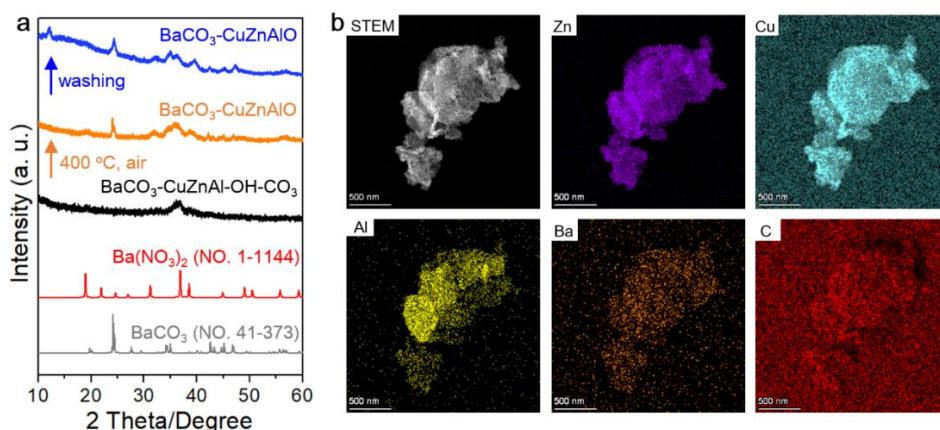


图 3-4 通过 MDCPr 合成法制备的 $\text{BaCO}_3\text{-CuZnAl-OH-CO}_3$ (黑色曲线)、洗料前 $\text{BaCO}_3\text{-CuZnAlO}$ (橙色曲线) 和洗涤后 $\text{BaCO}_3\text{-CuZnAlO}$ 样品的 XRD 图谱 (a); $\text{BaCO}_3\text{-CuZnAlO}$ 样品的 HAADF-STEM-EDS 元素分布图 (b)

Fig. 3-4 XRD patterns (a) of $\text{BaCO}_3\text{-CuZnAl-OH-CO}_3$ (black curve), washing-free $\text{BaCO}_3\text{-CuZnAlO}$ (orange curve) and washed $\text{BaCO}_3\text{-CuZnAlO}$ samples via MDCPr synthesis; HAADF-STEM-EDS mappings (b) of $\text{BaCO}_3\text{-CuZnAlO}$ sample

为了说明沉淀过程对引入 BaCO_3 组分的关键作用,还做了 3 个对比研究:1) 以 MDCPr 合成的小尺寸 CuZnAlO 为主体采用浸渍法添加 Ba 助剂 (Ba-Im); 2) 以相同原料采用以热解过程为主的 MDCPy 方法进行合成 (Ba-MDCPy); 3) MDCPr 合成无 Ba 组分的催化剂 (Ba-free)。Ba 3d XPS 谱 (图 3-5a) 说明: 只有 MDCPr 方法才能有效将 Ba 固定下来, 浸渍法只能上去很少量的 Ba, MDCPy 制备的样品中 Ba 几乎全部流失。如图 3-5 所示, 由于 $\text{Ba(NO}_3)_2$ 的热分解温度高达 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 以上, 在浸渍 (图 3-5b) 以及 MDCPy (图 3-5c) 整个合成过程中无法转化, 始终保持 $\text{Ba(NO}_3)_2$ 物相, 仅能靠表面吸附作用保留很少的一部分, 其余 Ba 组分在样品洗涤时溶解流失。如图 3-5d,e,f 所示, 不同 G/Cu 比例下制备的催化剂, 在煅烧前、煅烧后未洗料、煅烧后洗料后 XRD 表征图谱。根据煅烧前样品的实验结果 (图 3-5d), 随着 G/Cu 比例的增加, $\text{Ba(NO}_3)_2$ 逐渐被转化。经过空气中煅烧后未洗料 (图 3-5e), BaCO_3 的含量相应增加。洗涤后, 所有未转化的 $\text{Ba(NO}_3)_2$ 均被洗脱 (图 3-5f), 由 XRD 谱图信号可看出 BaCO_3 相的强度取决于 G/Cu 比例。经分析, G/Cu 比例提升对增加 $\text{Ba(NO}_3)_2$ 转化及相应提升煅烧产物 BaCO_3 含量也说明沉淀过程对锚定 Ba 的关键作用。所讨论的 MDCPy 即 G/Cu 为 0 的情况。研究表明, 通过 MDCPr 合成方式, 调节适当的 G/Cu 比例, 可有效引入 BaCO_3 物相。

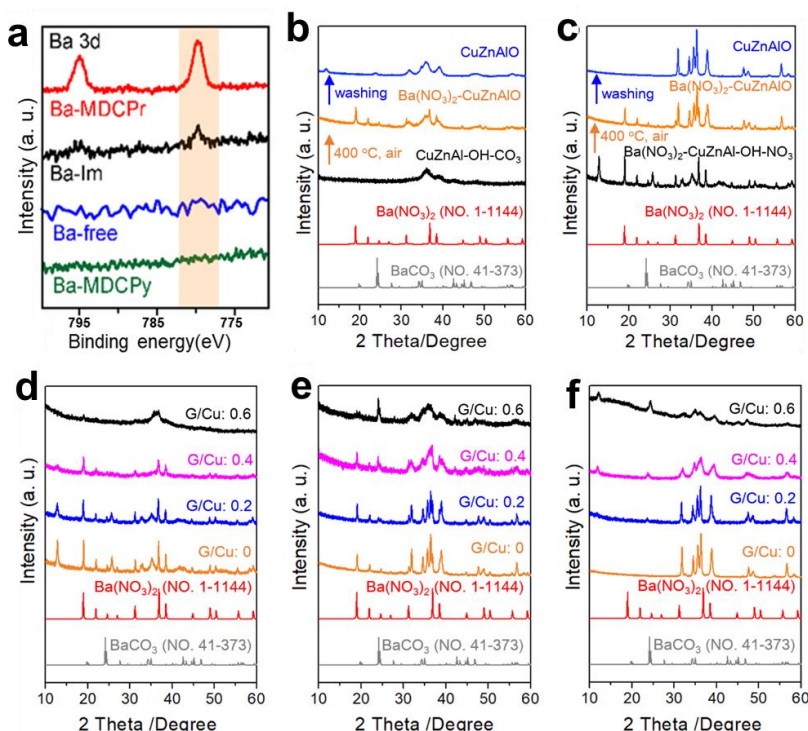


图 3-5 Ba-MDCPr、Ba-Im、无钡样品与 Ba-MDCPy 样品的 Ba 3d XPS 谱图(a); Ba-Im (b) 和 Ba-MDCPy (c) 中间产物的 XRD 图谱; 不同 G/Cu 比例下未煅烧 (d)、煅烧 (400 °C 空气中 2 h) 但未洗涤 (e) 以及洗涤后样品(f)的催化剂前驱体 XRD 图谱

Fig. 3-5 Ba 3d XPS spectra (a) of Ba-MDCPr, Ba-Im, Ba-free and Ba-MDCPy samples; XRD patterns of intermediate products for Ba-Im (b) and Ba-MDCPy (c); XRD patterns of intermediate products of calcine-free (d), calcined (400 °C in air for 2 h) but washing-free (e) and washed samples (f) with different G/Cu ratios

进一步研究 BaCO₃ 组分抑制 Cu 纳米粒子烧结的作用, 以水汽变换反应环境 (WGS, $\text{H}_2\text{O} + \text{CO} = \text{H}_2 + \text{CO}_2$) 为模型。图 3-6a 是不同方法合成的催化剂经过 WGS 反应活化并在 260 °C 反应 1 小时以后的样品 XRD 衍射。BaCO₃-CuZnAlO 经活化后生成真实的催化剂 Cu-BaCO₃-ZnO-Al₂O₃, 其中 BaCO₃ 物相稳定存在 (红色谱线)。更重要的是, 与其它方法合成的 3 个没有 BaCO₃ 物相的样品相比, Cu 物相的衍射峰 (43.5°) 更宽、衍射强度也相对较低, 意味着更小的 Cu 纳米粒子尺寸。Ba-Im (黑色谱线) 和 Ba-free (蓝色谱线) 两个样品生成的 Cu 纳米粒子尺寸几乎没有什么差别, 说明靠吸附作用上去的离子形式 Ba 几乎没有抑制烧结效果。对于 Ba-MDCPy, 前面已经讨论, 热解反应得到的前驱体尺寸就已经失控, WGS 活化后自然也得不到小尺寸 Cu 纳米粒子, 无论是 ZnO 组分还是 Cu 纳米粒子的衍生峰的确都是强而尖锐的。另外, 对于 Ba-MDCPr 样品活化后的元素分布, 无论是面分布 (图 3-6b) 还是线分布 (图 3-6c), Cu、Zn、Al 和 Ba 都是均

匀分布的。然而，无论是 Ba-Im（图 3-7a）还是和 Ba-MDCPy（图 3-7b）经 WGS 活化后的样品中都分布了大尺寸 Cu 纳米粒子。

通过不同合成途径制备催化剂并表征及分析比较，得出结论：采用 MDCPr 合成 $\text{BaCO}_3\text{-CuZnAlO}$ 催化剂，可有效锚定 BaCO_3 物相并具有良好的抗烧结能力。

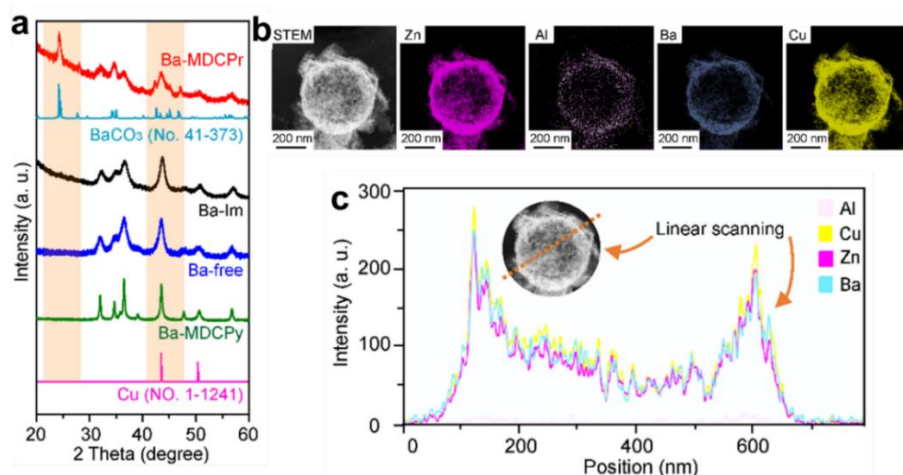


图 3-6 Ba-MDCPr、Ba-Im、无钡样品与 Ba-MDCPy 样品 XRD 衍射谱(a)；经 WGS 活化后 Ba-MDCPr 样品的高角环形暗场扫描透射电子显微镜-能谱面分布图(b)与线扫描图谱(c)

Fig. 3-6 XRD patterns (a) of Ba-MDCPr, Ba-Im, Ba-free and Ba-MDCPy samples; HAADF-STEM-EDS mappings (b) and linear scanning (c) of Ba-MDCPr sample after WGS activation

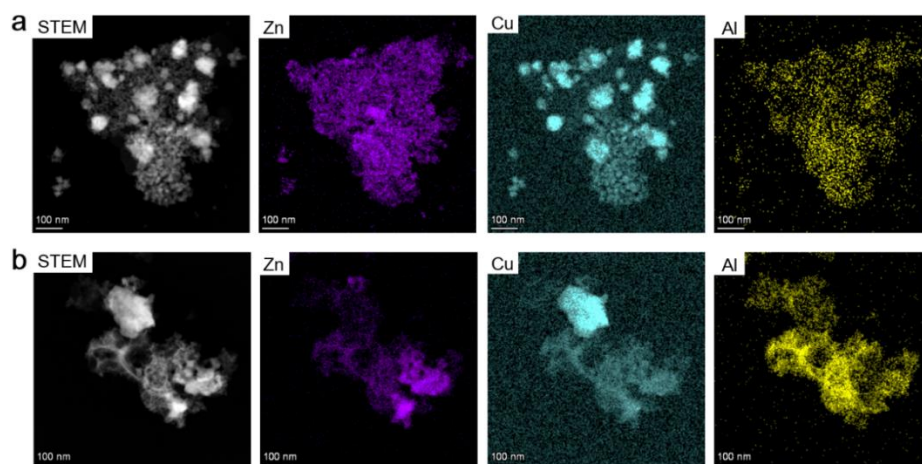


图 3-7 WGS 活化后 Ba-Im (a) 和 Ba-MDCPy (b) 样品的 HAADF-STEM-EDS 元素分布图

Fig. 3-7 HAADF-STEM-EDS mappings of Ba-Im (a) and Ba-MDCPy (b) samples after WGS activation

3.3.2 抗烧结 $\text{BaCO}_3\text{-CuZnAlO}$ 催化剂性能表征

如图 3-8 所示，进一步研究了上面 4 种方法所得催化剂的 WGS 性能(3% CO 和 4% H_2O , Ar 平衡；空速：72000 $\text{mL gcat}^{-1} \text{h}^{-1}$)。根据温度-氢气产出动力学曲

线, MDCPr 合成的催化剂具有显著优异的活性, 240 °C 时的产氢活性达到 $1.0 \text{ mmol min}^{-1} \text{ gcat}^{-1}$, 分别是 Ba-Im 和 Ba-free 催化剂的 3 和 2-2.5 倍。更糟糕的是, MDCPy 合成的催化剂由于活性组分 Cu 纳米粒子的尺寸过大, 直到 320 °C 时仍几乎没有活性。

以上采用 4 种方法合成 $\text{BaCO}_3\text{-CuZnAlO}$ 催化剂, 并在 WGS 反应中进行性能测试, 结果表明, MDCPr 合成的催化剂具有显著优异的活性和耐热性 (在 140-320°C 范围测试)。

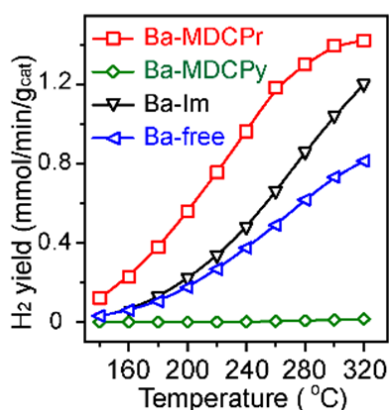


图 3-8 不同钡基催化剂 (Ba-MDCPr、Ba-Im、无钡样品、Ba-MDCPy) 的水煤气变换反应性能曲线

Fig. 3-8 WGS reaction plots with Ba-MDCPr, Ba-Im, Ba-free and Ba-MDCPy samples

为了跟踪活化过程中活性组分 Cu 纳米粒子的生长情况, 如图 3-12c 原位 XRD 和图 3-9a 原位 XAFS 研究了 $\text{BaCO}_3\text{-CuZnAlO}$ 在 WGS 反应环境下的 Cu 物种变化。图 3-12c 给出了原位 XRD 的结果。在室温下, 由空气气氛 (黑线) 切换到反应气氛 ($\text{CO}/\text{H}_2\text{O}/\text{Ar}$, 红线), 可能由于 CO、Ar 等对 X-射线的吸收, 原位 XRD 显示信号有所减弱, 但仍能分辨出 ZnO、CuO 和 BaCO_3 的衍射峰。温度在 140 °C 及以下 (蓝线), 观察不到明显变化。随着温度升高到 200 °C 时 (绿线), CuO 的衍射峰强度明显下降, 并出现明显的金属 Cu 衍射信号。按照 WGS 反应活化程序, 温度进一步升高到 260 °C 并维持 1 h 后 (紫线), CuO 衍射峰完全消失, 金属 Cu 纳米粒子衍射信号进一步加强。冷却到室温后, 当由反应气氛 (灰线) 再次切换到空气气氛 (橙线), 信号强度恢复, 清晰地看到较宽的金属 Cu 纳米粒子衍射峰, 说明生成的 Cu 纳米粒子尺寸较小。按照与原位 XRD 相同的 WGS 活化条件, 原位 XANES (图 3-9a, c) 和 EXAFS (图 3-9b, d) 谱进一步展示了 $\text{BaCO}_3\text{-CuZnAlO}$ 样品中 Cu 氧化态及配位的变化过程。在升温阶段 (图

3-9a, b), 根据 XANES 谱的黑线强度和结合能及 R-空间谱图, 在室温下由空气 (黑线) 切入反应气氛 (橙线) 后, Cu 的氧化态及配位情况没有明显变化。当反应温度升高至 140 °C 时 (蓝线), XANES 蓝线强度出现小幅下降, 结合能朝着金属 Cu 箔方向有了小幅度移动。R-空间上, Cu-O 配位强度明显减弱, 靠近金属 Cu-Cu 键位置 (2.1 Å) 出现一个凸起, 说明此时开始有超出 XRD 分辨能力的小尺寸金属 Cu 物种生成。当反应温度升高至 200 °C 时 (绿线), XANES 谱图上白线强度与结合能已明显靠近金属 Cu, R-空间谱图上金属 Cu-Cu 键开始占据主导地位, 说明有大量 Cu 纳米粒子生成, 与原位 XRD 观察到明显的金属 Cu 衍射信号一致。温度到达 260 °C 时, XANES 谱图与金属 Cu 基本重合, R-空间上 Cu-O 键完全消失, 全部呈现金属 Cu-Cu 键配位, 说明所有 Cu 物种全部转化成金属 Cu 纳米粒子。随后, 降温至室温 (图 3-9b, d), WGS 反应气氛下的 XANES 和 EXAFS 谱图 (灰线) 与金属 Cu 箔的谱图高度一致。但, 切换成空气气氛后 (橙线), XANES 橙线强度略微增大, R-空间上出现部分 Cu-O 配位, 可归因于 Cu 纳米粒子的表面氧化。WGS 反应后样品的 XPS 谱 (图 3-10) 中也观察到了部分氧化态 Cu, 也说明了小尺寸 Cu 纳米粒子的高表面化学活性。

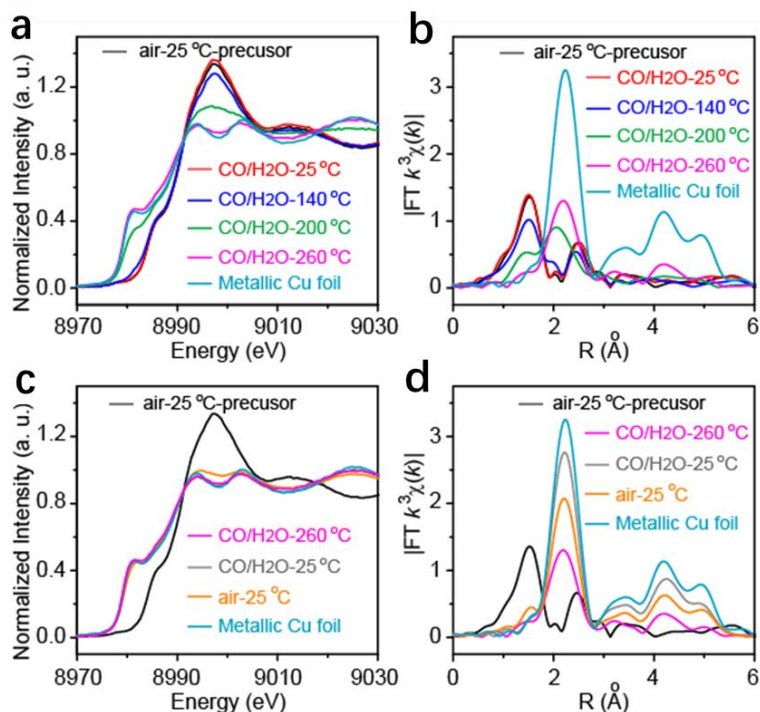


图 3-9 BaCO₃-CuZnAlO 催化剂在 WGS 反应活化过程中的进程变化, 通过原位 XANES (a, c) 和 EXAFS (b, d) 进行分析。

Fig. 3-9 Catalytic process-programmed evolution of BaCO₃-CuZnAlO catalysts during the activation for WGS reaction with in-situ XANES (a, c) and EXAFS (b, d).

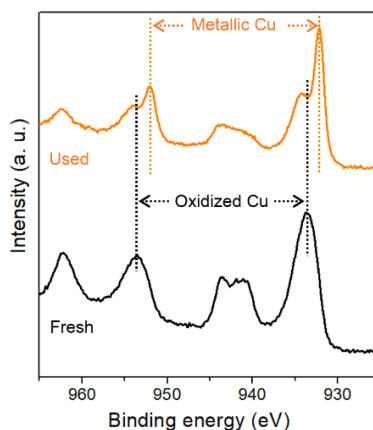


图 3-10 通过 MDCPr 法制备的新鲜 $\text{BaCO}_3\text{-CuZnAlO}$ 样品（黑色曲线）以及用于水煤气变换反应(WGS)后暴露在空气中的 $\text{Cu-BaCO}_3\text{-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂（橙色曲线）的 Cu 2p XPS 谱图。

Fig. 3-10 Cu 2p XPS spectra of fresh $\text{BaCO}_3\text{-CuZnAlO}$ (black curve) via MDCPr and used $\text{Cu-BaCO}_3\text{-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ catalysts for WGS (exposed in air, orange curve).

3.3.3 合成条件对 $\text{BaCO}_3\text{-CuZnAlO}$ 催化剂性能的影响

按设计方案，为了获得高性能 $\text{BaCO}_3\text{-CuZnAlO}$ 催化剂，采用 MDCPr 合成方法，在经典 CuZnAlO 催化剂基础上引入 Ba 金属元素。研究中，通过水汽变换（WGS, $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ ）反应作为模型反应，对 $\text{Cu-BaCO}_3\text{-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂催化性能进行对比研究，确定 MDCPr 制备催化剂最佳合成条件及物料配比。在 WGS 反应中，称取 25 mg 催化剂，通入 CO (3% CO 和 4% H_2O)，在 140-320 °C 下测试 H_2 产率，以此趋势对比评价催化性能。

为确定最佳 MDCPr 制备催化剂合成温度，在相同物料配比下，仅改变温度进行制备催化剂及性能测试，如图 3-11a，发现在 600°C 下（红色趋势图）制备的催化剂在 WGS 反应中产 H_2 最多，优势明显，因而确定 MDCPr 制备催化剂 600°C 为最佳合成温度。为确定最佳 MDCPr 制备催化剂煅烧温度，仅改变煅烧温度进行制备催化剂及性能测试，如图 3-11b，发现在 400°C（红色趋势图）下制备的催化剂在 WGS 反应中产 H_2 最多，因此确定 MDCPr 制备催化剂煅烧最佳温度为 400°C。为确定加葡萄糖 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ (Glu) 和 Ba 物相助剂对所制备催化剂性能影响程度，分别用微液滴限域合成了如图 3-11c 中 CuZnAlBa-Glu 、 CuZnAl-Glu 、 CuZnAl 催化剂，发现 CuZnAlBa-Glu （黑色趋势图）下制备的催化剂在 WGS 反应中产 H_2 最多，因此确定通过加沉淀剂葡萄糖和掺杂 Ba 物相并采用 MDCPr 制备的催化剂催化性能最佳。同时，从图 3-11c 中 CuZnAl （绿色趋势图）也可看

出,在无沉淀剂葡萄糖下制备的催化剂催化性能极差,根本在于此制备过程为热解反应,在本文上一节已做分析。

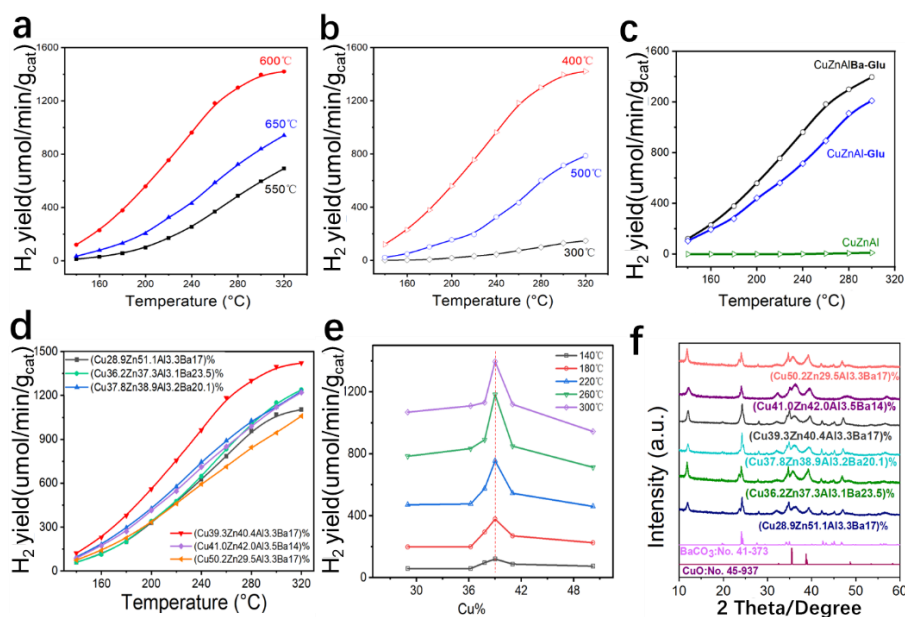


图 3-11 MDCPr 在不同温度下制备催化剂催化 WGS 反应的 H_2 产量曲线 (a), 不同温度煅烧催化剂催化 WGS 反应的 H_2 产量曲线 (b), 不同助剂微液滴限域合成 Cu 催化剂催化 WGS 反应的 H_2 产量曲线 (c), MDCPr 在不同物料比下制备催化剂催化 WGS 反应的 H_2 产量曲线 (d), 催化剂在不同温度不同 Cu 含量下催化 WGS 反应的 H_2 产量曲线 (e), 不同物料比下通过 MDCPr 方法制备的 Cu 基催化剂的 XRD 图谱 (f)

Fig. 3-11 Hydrogen production curves of catalysts in water-gas shift (WGS) reaction under varied conditions: (a) MDCPr-synthesized catalysts at different preparation temperatures; (b) Calcined catalysts at different temperatures; (c) Cu catalysts with microdroplet-confined promoters; (d) MDCPr-derived catalysts with varied feedstock ratios; (e) Catalysts with different Cu loadings and reaction temperatures; (f) XRD patterns of Cu-based catalysts synthesized by MDCPr with different precursor ratios

为获得 MDCPr 制备 $BaCO_3$ -CuZnAlO 催化剂最佳物料配比,进行配方筛选,如图 3-11d,以催化剂中各金属元素质量在所有金属元素质量总和百分占比来表示相对用量。在 $BaCO_3$ -CuZnAlO 催化剂中的 Cu 物相物料用量最为重要,就催化剂在不同温度不同 Cu 含量下催化 WGS 反应制 H_2 分析如图 3-11e,发现 Cu 元素在所有金属元素质量总和百分占比在约 39% (从横坐标 39%对应趋势可看出)为最佳比例。因此,结合图 3-11d 和图 3-11e,很明显,在 $(Cu_{39.3}Zn_{40.4}Al_{3.3}Ba_{17})\%$ (图 3-11d 红色趋势图)下制备的催化剂在 WGS 反应中产 H_2 最多,经计入沉淀剂葡萄糖用量,因此确定 MDCPr 制备催化剂最佳物料配比为 (摩尔比):

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2:\text{Zn}(\text{NO}_3)_2:\text{Al}(\text{NO}_3)_3:\text{Ba}(\text{NO}_3)_2:\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6=5:5:1:1:2.8\sim 5.6$ 。就图 3-11d 中不同配比物料下制备的 $\text{BaCO}_3\text{-CuZnAlO}$ 催化剂进行了 XRD 表征, 如图 3-11f, 总体来看, XRD 衍射峰强度差异不大, 各物相尺寸相当。其中, BaCO_3 物相和碱式碳酸盐衍射峰有部分重叠, 经在 CO 及 H_2O 气氛活化处理后, 可明显看到所制备催化剂中含有 BaCO_3 物相, 在下一章节中从 XPS 及原位 XRD 表征中得以证明 (图 3-12b, c)。

3.3.4 不同方法合成的 $\text{BaCO}_3\text{-CuZnAlO}$ 催化剂结构与性能表征

为了进一步说明 MDCPr 合成方法的优势及 $\text{BaCO}_3\text{-CuZnAlO}$ 催化剂的高活性及良好的抗烧结能力, 还采用经典沉淀法 (Ba-CP) 和溶胶凝胶法 (Ba-SG) 制备同类催化剂并研究 WGS 反应活性。从图 3-12a, 可以看出用 MDCPr 制备的催化剂产 H_2 优势明显 (MDCPr 黑色曲线), Ba-CP (粉丝曲线) 制备催化剂性能次之, Ba-SG (绿色曲线) 催化产 H_2 量最少, 催化剂性能相对较差。

对不同方法制备的 $\text{BaCO}_3\text{-CuZnAlO}$ 催化剂分别进行了原位 XRD 表征, 如图 3-12 中, MDCPr 制备催化剂原位 XRD(c), 沉淀法制备催化剂原位 XRD(d), 溶胶-凝胶法制备 $\text{BaCO}_3\text{-CuZnAlO}$ 催化剂原位 XRD(e)。具体检测过程及分析, 在室温下, 由空气气氛 (黑线) 切换到反应气氛 ($\text{CO}/\text{H}_2\text{O}/\text{Ar}$, 红线), 可能由于 CO 、 Ar 等对 X-射线的吸收, 原位 XRD 显示信号有所减弱。温度在 $140\text{ }^\circ\text{C}$ 及以下 (蓝线), 变化不明显。随着温度升高到 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 时 (绿线), CuO 的衍射峰强度明显下降, 并出现明显的金属 Cu 衍射信号。按照 WGS 反应活化程序, 温度进一步升高到 $260\text{ }^\circ\text{C}$ 并维持 1 h 后 (紫线), CuO 衍射峰完全消失, 金属 Cu 纳米粒子衍射信号进一步加强。冷却到室温后, 当由反应气氛 (灰线) 再次切换到空气气氛 (橙线), 信号强度恢复, 清晰地看到不同宽度的金属 Cu 纳米粒子衍射峰, 其中如图 3-12c 和图 3-12d, MDCPr 和经典沉淀法制备的催化剂衍射峰较宽, 说明生成的 Cu 纳米粒子尺寸较小 (活化后橙色线小尺寸 Cu NPs); 图 3-12e 溶胶-凝胶法制备的催化剂出现较窄较高的衍射峰, 说明生成的 Cu 纳米粒子尺寸较大 (活化后橙色线 Large Cu NPs)。此外, WGS 反应活化程序结束后, 可以明显的看到经典沉淀法和 MDCPr 方法制备催化剂中 BaCO_3 衍射峰, 而浸渍法和溶胶-凝胶法制备的催化剂中 BaCO_3 衍射峰信号很弱。从结果对比可以说明, 无论 MDCPr 或经典沉淀法都可更有效将 Ba 固定下来。

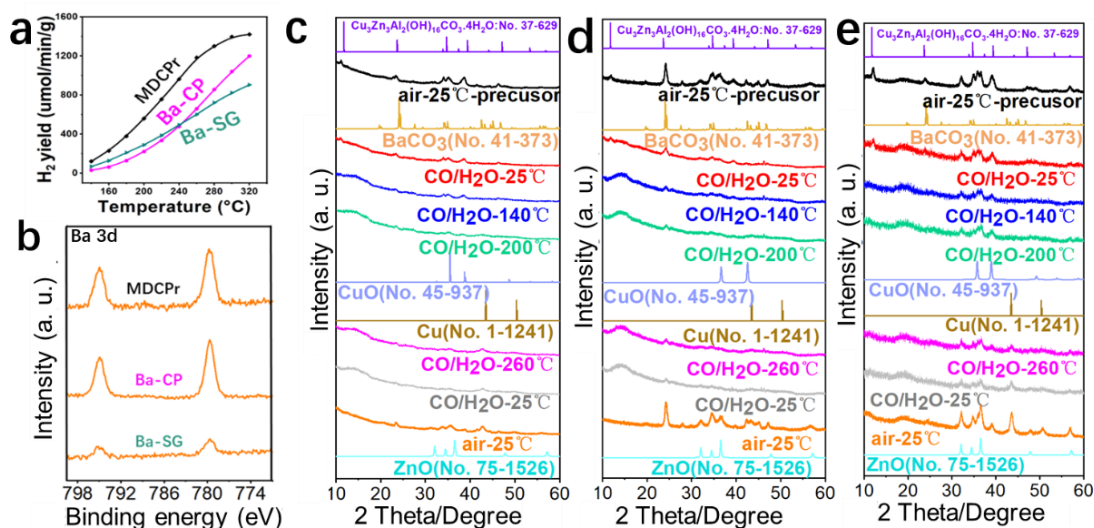


图 3-12 不同制备方法合成催化剂 (a), 不同制备方法合成催化剂 XPS 表征 Ba 3d 谱图 (b), MDCPr 制备催化剂原位 XRD (c), 经典沉淀法 (Ba-CP) 制备催化剂原位 XRD (d), 溶胶-凝胶法 (Ba-SG) 制备催化剂原位 XRD (e)

Fig. 3-12 (a) Catalysts synthesized by different methods; (b) Ba 3d XPS spectra of catalysts from distinct synthesis routes; (c-e) In situ XRD patterns of catalysts prepared via MDCPr, classical precipitation (Ba-CP), and sol-gel (Ba-SG) methods

此外, 还对不同方法制备的催化剂 Ba 元素做了 XPS 表征, 从图 3-12b Ba 3d XPS 谱可看出, 经典沉淀法和 MDCPr 方法制备催化剂 Ba 元素谱峰信号明显, 而溶胶-凝胶法制备的催化剂中 Ba 元素谱峰信号很弱。其结果和相应原位 XRD 所得结论一致, 只有沉淀法可更有效将 Ba 物相固定下来。

如图 3-12a 所示, 溶胶凝胶法合成的 Ba-SG 样品性能较差, 原因是得到的是无 BaCO₃ 物相的 CuZnAlO 组成, 从而活化生成的 Cu 纳米粒子尺寸较大(图 3-12e)。对于传统沉淀法合成的 Ba-CP 样品, 由于存在沉淀过程, 得到的是 BaCO₃-CuZnAlO 组成及 Cu-BaCO₃-ZnO-Al₂O₃ 催化剂(图 3-12d), 活化生成的 Cu 纳米粒子尺寸较小。与无 BaCO₃ 组分的 CuZnAlO(图 3-8) 性能相比(Ba-free 蓝线), 性能较好, 催化反应过程中因 BaCO₃ 的存在都表现出明显的抑制烧结作用, 也进一步说明验证了抗烧结颗粒的物理阻隔设想(图 3-1b)。但是(图 3-12a), Ba-CP 样品催化 WGS 反应活性相比而言, 却差了很多, 尤其是低温段。知道, 经典沉淀法得到的催化剂颗粒因堆积密实、孔径小而造成局域传质阻力大, 甚至可能存在活性位点被掩埋, 导致部分活性位点未能得到有效利用。当温度升高时, 活性才得到逐步提升。对于 MDCPr 合成的 Ba-MDCPr 样品, 由于存在沉淀过程, 得到的也是 BaCO₃-CuZnAlO 组成及 Cu-BaCO₃-ZnO-Al₂O₃ 催化剂(图 3-12c),

活化生成的 Cu 纳米粒子尺寸较小。与传统沉淀法相比，都生成小尺寸的 Cu 纳米粒子，但性能方面，MDCPr 合成的催化剂更为突出(图 3-12a)。这说明了 MDCPr 合成的多孔组装体不仅有利于衍生小尺寸催化剂，还能得到大孔-介孔结构，为催化反应提供了有效的传质通道，表现催化活性更好。

3.3.5 BaCO₃-CuZnAlO 稳定性表征

最后，通过工业级甲醇水蒸气重整（MSR）制氢反应（ $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{H}_2 + \text{CO}_2$ ，包含甲醇裂解（ $\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$ ）与后续水煤气变换（WGS）两步骤^[97]），验证了 MDCPr 法合成 BaCO₃-CuZnAlO 催化剂的工业应用潜力。如图 3-3b 所示，实验室级概念验证装置可连续合成 BaCO₃-CuZnAl-OH-CO₃ 前驱体（速率 2~3 g/h），经煅烧后获得粒径 2~5 mm 的 BaCO₃-CuZnAlO 催化剂（总量 10 g），并装填于小型固定床反应器中进行 MSR 产氢测试。如图 3-13a 所示，MDCPr 法合成的 Cu-BaCO₃-ZnO-Al₂O₃ 催化剂活性显著优于四川蜀泰化工有限公司商业催化剂 Cu-MSR-ST（图 3-14）。更具价值的是，该催化剂在 320 °C 高温与液时空速（LHSV）1.8-3 h⁻¹ 条件下展现出卓越稳定性（图 3-13b）：连续运行 8 天活性无衰减。为进一步提升甲醇转化率与产氢量，将反应温度升至 330 °C 并继续运行 2 天，催化剂仍保持稳定活性。这一特性对降低实际产氢装置中催化剂用量与反应器体积具有重要潜力。据了解，目前尚无商用铜基 MSR 或 WGS 催化剂能在相同 LHSV 水平的 320-330 °C 区间内兼具高效性与长期稳定性。

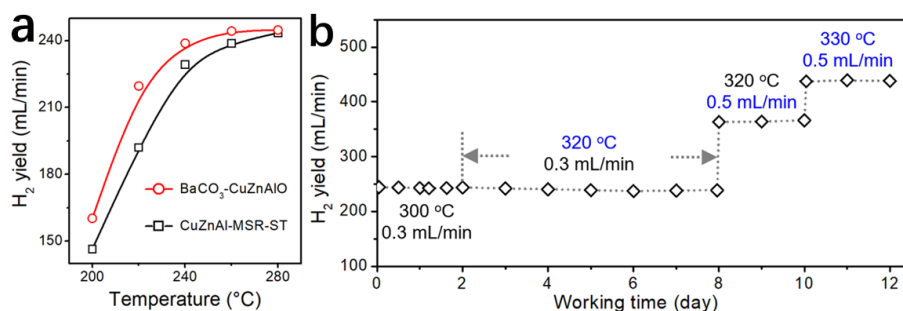


图 3-13 MDCPr 合成 BaCO₃-CuZnAlO 催化剂的工业应用验证。(a) MDCPr 法制备的 BaCO₃-CuZnAlO 催化剂与商业 CuZnAl-MST-ST 催化剂的甲醇水蒸气重整（MSR）产氢量随温度变化曲线；(b) BaCO₃-CuZnAlO 催化剂在连续 MSR 反应中的稳定性测试曲线。

Fig. 3-13 Temperature -dependent H₂ yields (a) from MSR with as-prepared BaCO₃-CuZnAlO and commercial CuZnAl-MST-ST catalysts, and the stability curves (b) of BaCO₃-CuZnAlO sample working for continuous MSR.

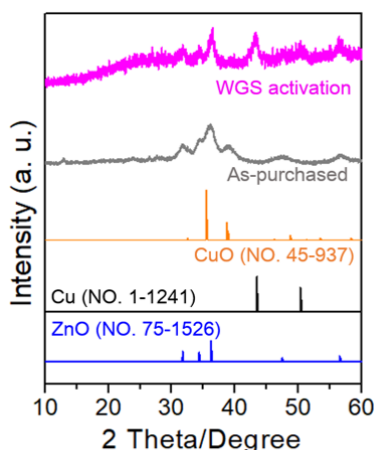


图 3-14 四川蜀泰有限公司（中国）商用催化剂在原始状态（灰色曲线）和 WGS 活化后（品红色曲线）的 XRD 图谱。

Fig. 3-14 XRD patterns of as-purchased (grey curves) and post-WGS activation (magenta curves) commercial catalysts from Sichuan Shutai Ltd. (China).

3.4 本章小结

（1）为有效解决低温段 Cu 基催化剂耐热性差难题，提出了采用抗烧结的纳米颗粒进行物理阻隔方案，其中以热稳定性高的 BaCO_3 用作抗烧结颗粒，并通过 MDCPr 方法制备抗烧结 $\text{BaCO}_3\text{-CuZnAlO}$ 催化剂。

（2）研究了如何锚定 BaCO_3 物相并获得小尺寸高活性的 $\text{BaCO}_3\text{-CuZnAlO}$ 催化剂。同时基于 WGS 模型反应，确认了 BaCO_3 组分对于形成小尺寸及抗烧结的活性 Cu 纳米粒子的关键作用。采用 MDCPr 合成法并调节沉淀剂（ $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ）用量，可有效锚定 BaCO_3 物相。与经典沉淀法比较，发现 MDCPr 制备的催化剂性能更好，说明了 MDCPr 合成的多孔组装体不仅有利于衍生小尺寸催化剂，还能得到大孔-介孔结构，为催化反应提供了有效的传质通道，因此表现出更优异的催化活性。这进一步验证了抗烧结方案设计的可行性。

（3）研究中，用 MDCPr 合成了 $\text{BaCO}_3\text{-CuZnAlO}$ 催化剂，并与其它方法合成的催化剂在 WGS 反应中测试催化性能，同条件下比较结果：采用 MDCPr 合成的 $\text{BaCO}_3\text{-CuZnAlO}$ 催化剂性能最好。在 MDCPr 合成催化剂过程中，还对合成工艺及配方开展了研究，并确定了相关参数。

（4）围绕抗烧结物理阻隔设想，采用不同方法合成 $\text{BaCO}_3\text{-CuZnAlO}$ 催化剂，并在 WGS 反应中进行性能测试，结果表明，MDCPr 合成的催化剂具有显著优异的活性和耐热性（在 $140\text{-}320^\circ\text{C}$ 范围测试）。进一步稳定性测试中，应用于

工业 $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ 重整制氢时, 基于 MDCPr 批量制备并成型的 $\text{BaCO}_3\text{-CuZnAlO}$ 催化剂的性能已经高于市售催化剂, 并且表现出优异的高温稳定性。至此, 提出的抗烧结的纳米颗粒进行物理阻隔设想方案, 通过 MDCPr 制备 $\text{BaCO}_3\text{-CuZnAlO}$ 催化剂所呈现的优异成绩得以完美验证。MDCPr 方法的建立为先进工业催化剂的发展提供了一条新路径。

第 4 章 结论与展望

4.1 主要结论

(1) 在微液滴限域合成技术发展基础上, 通过热解-沉淀串联反应设计, 发展了一种新型沉淀反应方式: 微液滴限域沉淀(MDCPr)合成方法。具体用 MDCPr 方法合成一系列多元负载型金属复合材料, 并对材料进行原位质谱、XRD、XPS 和 BET 等表征及分析。研究表明, 该合成方法过程为串联热解-沉淀反应, 并可获得多孔结构小尺寸多元金属纳米材料。进一步研究并得出结论该合成方法具备普适性。MDCPr 方法的建立为先进工业催化剂的发展提供了一条新路径。

(2) MDCPr 方法利用有机沉淀剂分解产生的 CO_2 气体作为沉淀剂, 与金属离子反应生成碱式碳酸盐纳米粒子。同时作为气体孔模板诱导产物形成多孔材料, 并通过自组装形成多孔结构, 与传统沉淀法相比, MDCPr 方法能够更有效地控制材料的尺寸和形貌, 生成具有大孔-介孔结构的微球状材料, 且金属元素分布均匀。具体通过 MDCPr 方法制备了一系列复合金属氧化物材料, 并进行了详细的表征和分析, 验证了该方法在合成材料尺寸及形貌结构调控方面的优势。

(3) 基于 MDCPr 方法优势, 为解决 Cu 基催化剂耐热性差难题, 提出了采用抗烧结的纳米颗粒进行物理阻隔方案, 具体设计了 $\text{BaCO}_3\text{-CuZnAlO}$ 催化剂, 利用 BaCO_3 作为抗烧结颗粒。采用不同方法合成 $\text{BaCO}_3\text{-CuZnAlO}$ 催化剂, 并在 WGS 反应中进行性能测试, 对比结果表明, 采用 MDCPr 合成法并调节沉淀剂 ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) 用量, 可有效锚定 BaCO_3 物相。确认了 BaCO_3 组分对于形成小尺寸活性 Cu 纳米粒子起到的关键作用。进一步的性能及稳定性测试, 验证了抗烧结阻隔方案设计合理可行性, MDCPr 合成的催化剂具有显著优异的活性和耐热性, 在甲醇制氢应用中表现的活性及稳定性明显优于市售商品同类催化剂。

4.2 展望

MDCPr 合成方法展现出在制备金属复合材料中的巨大潜力, 可比较容易的调控合成材料的微纳结构和颗粒尺寸, 对优化负载型多元金属催化剂活性和稳定性优势明显。MDCPr 方法的建立为高效催化剂的科学设计提供了新的路径, 未来有望在更多工业催化领域得到应用和推广。

基于 MDCPr 合成方法优势, 设计的 BaCO_3 颗粒物理阻隔方案, 通过

$\text{BaCO}_3\text{-CuZnAlO}$ 催化剂得以完美验证。进一步丰富并发展了金属纳米颗粒烧结理论和抗烧结策略,其意义重大。同时,有效解决了 Cu 基催化剂耐热性差难题,期待该抗烧结催化剂在甲醇重整制氢、水气变换等工程中工业化应用,将为推动我国能源转型与绿色化学快速发展做出贡献。

此外,就 MDCPr 合成方法而言,需要开展的研究工作还很多,包括丰富参与反应的金属盐种类,合成条件的最优化等。也坚信课题组在下一步理论研究方面会再上一个新台阶,同时期待该合成技术顺利落地工业化生产中,将产生实质性经济收益。

参考文献

- [1] Deng D, Novoselov K S, Fu Q, et al. Catalysis with two-dimensional materials and their heterostructures [J]. Nat. Nanotechnol., 2016, 11(3): 218-230.
- [2] Sun K, Zhao L, Zeng L, et al. Reaction environment self-modification on low-coordination Ni^{2+} octahedra atomic interface for superior electrocatalytic overall water splitting [J]. Nano Res., 2020, 13: 3068-3074.
- [3] Yang H, Ma C, Zhang X, et al. Understanding the active sites of Ag/zeolites and deactivation mechanism of ethylene catalytic oxidation at room temperature [J]. ACS Catal., 2018, 8(2): 1248-1258.
- [4] Xiao Y, Xu W. Single-molecule fluorescence imaging of nanocatalysis [J]. Chinese J. Chem., 2021, 39(6): 1459-1470.
- [5] Jin R C, Li G, Sharma S, Li Y W, Du X S. Toward active-site tailoring in heterogeneous catalysis by atomically precise metal nanoclusters with crystallographic structures [J]. Chem. Rev., 2021, 121, 567-648.
- [6] Simplicio L M T, Brandão S T, Domingos D, et al. Catalytic combustion of methane at high temperatures: Cerium effect on $\text{PdO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts [J]. Appl. Catal. A-Gen., 2009, 360(1): 2 -7.
- [7] Wang J, Chen H, Hu Z, et al. A review on the Pd-based three-way catalyst [J]. Catal. Rev., 2015, 57 (1): 79-144.
- [8] Sekoai P T, Ouma C N M, du Preez S P, et al. Application of nanoparticles in biofuels: An overview [J]. Fuel, 2019, 23: 380-397.
- [9] Park J C, Kwon J I, Kang S W, et al. Large-scale synthesis of uniformly loaded cobalt nanoparticles on alumina for efficient clean fuel production [J]. RSC Adv., 2017, 7 (15): 8852-8857.
- [10] Zhu M, Wachs I E. Iron-based catalysts for the high-temperature water-gas shift (HT-WGS) reaction: A review [J]. ACS Catal, 2015, 6(2): 722-732.
- [11] Dietze E M, Abild - Pedersen F, Plessow P N. Comparison of sintering by particle migration and ripening through first-principles-based simulations [J]. J. Phys. Chem. C, 2018, 122(46): 26563-26569.
- [12] Jiang J, Chen P, Sun W. Monitoring micro-structural evolution during aluminum sintering and understanding the sintering mechanism of aluminum nanoparticles: A molecular dynamics study [J]. J. Mater. Sci.Technol., 2020, 57: 92-100.

- [13] Liu Z, Cheng Q, Wang Y, et al. Sintering neck growth mechanism of Fe nanoparticles: A molecular dynamicssimulation [J]. Chem. Eng. Sci., 2020, 218: 115583.
- [14] 李淑贞, 张桂臻, 杨晓栋, 等. 抗烧结型金属纳米催化剂的制备策略[J], 工业催化, 2023, 31(7): 1-14.
- [15] LeValley T L, Richard A R, Fan M. The progress in water gas shift and steam reforming hydrogen production technologies-A review [J]. Int. J. Hydrogen Energy, 2014, 39 (30): 16983-17000.
- [16] Ratnasamy C, Wagner J P. Water Gas Shift Catalysis [J]. Catal. Rev., 2009, 51(3): 325-440.
- [17] Tanaka Y, Utaka T, Kikuchi R, et al. Water gas shift reaction over Cu-based mixed oxides for CO removal from the reformed fuels [J]. Appl. Catal. A-Gen., 2003, 242 (2): 287-295.
- [18] Kothari R, Buddhi D, Sawhney R L. Comparison of environmental and economic aspects of various hydrogen production methods [J]. Renew. Sust. Energ. Rev., 2008, 12 (2): 553-563.
- [19] Liu B, Huang T, Zhang Z, et al. The effect of the alkali additive on the highly active Ru/C catalyst for water gas shift reaction [J]. Catal. Sci. Technol., 2014, 4(5): 1286-1292.
- [20] Zhu M, Wachs I E. Resolving the reaction mechanism for H₂ formation from high temperature water-gas shift by chromium-iron oxide catalysts [J]. ACS Catal., 2016, 6(5): 2827-2830.
- [21] Buscad G, Lamotte J, Lorenzelli V, et al. FT-IR Study of the adsorption and transformation of formaldehyde on oxide surfaces [J]. J. Am. Chem. Soc., 1987, 109: 5197-5202.
- [22] Newsome D S. The water-gas shift reaction [J]. Catal. Rev., 2006, 21(2): 275-318.
- [23] Khan A, Chen P, Smirniotis P, et al. Modified nano-crystalline ferrites for high temperature WGS membrane reactor applications [J]. J. Catal., 2008, 253(1): 91-104.
- [24] Baraj E, Ciahotný K, Hlinčík T. The water gas shift reaction: Catalysts and reaction mechanism [J]. Fuel, 2021, 288: 119817.

- [25] Gokhale A A, Dumesic J A, Mavrikakis M. On the mechanism of low-temperature water gas shift reaction on copper [J]. J. Am. Chem. Soc., 2008, 130(4): 1402-1414.
- [26] Spencer M S. The role of zinc oxide in Cu/ZnO catalysts for methanol synthesis and the water-gas shift reaction [J]. Top. Catal., 1999, 8(3): 259-266.
- [27] Twigg M V, Spencer M S. Deactivation of supported copper metal catalysts for hydrogenation reactions [J]. Appl. Catal. A-Gen., 2001, 212: 161-174.
- [28] Spencer M S. The role of zinc oxide in Cu/ZnO catalysts for methanol synthesis and the water-gas shift reaction [J]. Top. Catal., 1999, 8: 259-266.
- [29] Spencer M S. The role of zinc oxide in Cu/ZnO catalysts for methanol synthesis and the water-gas shift reaction [J]. Top. Catal., 1999, 8(3): 259-266.
- [30] Kondrat S A, Smith P J, Hutchings G J, et al. Stable amorphous georgeite as a precursor to a high-activity catalyst [J]. Nature, 2016, 531: 83-87.
- [31] Dong Z, Liu W, Luo L, et al. Structural evolution of Cu/ZnO catalysts during water-gas shift reaction: An *in situ* transmission electron microscopy study [J]. ACS Appl. Mater. Interfaces, 2021, 13(35): 41707-41714.
- [32] Li Y, Fu Q, Flytzani-Stephanopoulos M. Low-temperature water-gas shift reaction over Cu- and Ni-loaded cerium oxide catalysts [J]. Appl. Catal. B-Environ., 2000, 27(3): 179-191.
- [33] Chen A, Yu X, Zhou Y, et al. Structure of the catalytically active copper-ceria interfacial perimeter [J]. Nat. Catal., 2019, 2(4): 334-341.
- [34] Zabilskiy M, Djinoić P, Tchernychova E, et al. Nanoshaped CuO/CeO₂ Materials: Effect of the Exposed Ceria Surfaces on Catalytic Activity in N₂O Decomposition Reaction [J]. ACS Catal., 2015, 5(9): 5357-5365.
- [35] Ning J, Zhou Y, Shen W. Atomically dispersed copper species on ceria for the low-temperature water-gas shift reaction [J]. Sci. China Chem., 2021, 64(7): 1103-1110.
- [36] Águila G, Guerrero S, Araya P. Influence of the crystalline structure of ZrO₂ on the activity of Cu/ZrO₂ catalysts on the water gas shift reaction [J]. Catal. Commun., 2008, 9(15): 2550-2554.
- [37] Mendes D, Mendes A, Madeira L M, et al. The water-gas shift reaction: from conventional catalytic systems to Pd-based membrane reactors-a review [J]. Asia-Pac. J. Chem. Eng., 2010, 5 (1): 111-137.

- [38] Saqlain M A, Hussain A, Siddiq D M, et al. DFT study of synergistic catalysis of the water-gas-shift reaction on Cu-Au bimetallic surfaces [J]. *ChemCatChem*, 2016, 8 (6): 1208-1217.
- [39] Zhao G C, Wang J S, Qiu Y Q, et al. Ensemble effect of heterogeneous Cu atoms promoting water-gas shift reaction [J]. *Mol. Catal.*, 2020, 493: 111046.
- [40] Jiang L, Li C, Li Z, et al. Effect of Additives on the Activity of CuO/Ce_{0.6}Zr_{0.4}O₂ Catalysts for the Water-Gas Shift Reaction [J]. *Chem. Eng. Technol.*, 2013, 36(11): 1891-1898.
- [41] Jeong D W, Jang W J, Na H S, et al. Comparative study on cubic and tetragonal Cu-CeO₂-ZrO₂ catalysts for water gas shift reaction [J]. *J. Ind. Eng. Chem.*, 2015, 27: 35-39.
- [42] Ilieva L, Ivanov I, Petrova P, et al. Effect of Y-doping on the catalytic properties of CuO/CeO₂ catalysts for water-gas shift reaction [J]. *Int. J. Hydrogen Energ.*, 2020, 45(49): 26286-26299.
- [43] Chen C-S, Lin J-H, Lai T-W, et al. Active sites on Cu/SiO₂ prepared using the atomic layer epitaxy technique for a low-temperature water-gas shift reaction [J]. *J. Catal.*, 2009, 263(1): 155-166.
- [44] Zhang, H., Han, P., Wu, D. *et al.* Confined Cu-OH single sites in SSZ-13 zeolite for the direct oxidation of methane to methanol [J]. *Nat. Commun.*, 2023, 14: 7705.
- [45] Phong Duong, H., Rivera de la Cruz, J.G., Portehault, D. et al. Incorporation of isolated Ag atoms and Au nanoparticles in copper nitride for selective CO electroreduction to multicarbon alcohols [J]. *Nat. Mater.*, 2025, 3: 1-7.
- [46] Li, Z., Wang, Y., Liu, H. et al. Electroreduction-driven distorted nanotwins activate pure Cu for efficient hydrogen evolution [J]. *Nat. Mater.*, 2025, 2: 1-9.
- [47] Tanabe T, Nagai Y, Dohmae K, et al. Sintering and redispersion behavior of Pt on Pt/MgO [J]. *J. Catal.*, 2008, 257(1): 117-124.
- [48] Fan J, Wu X, Wu X, et al. Thermal ageing of Pt on low-surface-area CeO-ZrO-LaO mixed oxides: Effect on the OSC performance [J]. *Appl. Catal. B-Environ.*, 2008, 81(1-2): 38-48.
- [49] Lu J, Fu B, Kung M C, et al. Coking-and sintering-resistant palladium catalysts achieved through atomic layer deposition [J]. *Science*, 2012, 335(6073): 1205-1208.
- [50] Dietze E M, Abild-Pedersen F, Plessow P N. Comparison of sintering by particle migration and ripening through first-principles-based simulations [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2018, 122(46): 26563-26569.

- [51] Jiang J, Chen P, Sun W. Monitoring micro-structural evolution during aluminum sintering and understanding the sintering mechanism of aluminum nanoparticles: A molecular dynamics study [J]. *J. Mater. Sci. Technol.*, 2020, 57: 92-100.
- [52] Liu Z, Cheng Q, Wang Y, et al. Sintering neck growth mechanism of Fe nanoparticles: A molecular dynamics simulation [J]. *Chem. Eng. Sci.*, 2020, 218: 115583.
- [53] DeLaRiva A T, Hansen T W, Challa S R, et al. In situ transmission electron microscopy of catalyst sintering [J]. *J. Catal.*, 2013, 308: 291-305.
- [54] Kim K. Sintering behavior of nickel particles supported on alumina model catalyst in hydrogen atmosphere [J]. *J. Catal.*, 1985, 96(1): 12-22.
- [55] Liang C, Sun D, Lv H, et al. Sintering behaviors of supported nanoparticles related to spatial location by a quasi-four-dimensional TEM [J]. *Nano Lett.*, 2022, 22(16): 6523-6529.
- [56] Bellare A. Evolution of bimodal distributions in the sintering of model supported metal catalysts [J]. *J. Catal.*, 1989, 117(1): 78-90.
- [57] Wang W, Yao S, Deng S, et al. Sintering rate and mechanism of supported Pt nanoparticles by multiscale simulation [J]. *Langmuir*, 2021, 37(43): 12529-12538.
- [58] Hansen T W, DeLaRiva A T, Challa S R, et al. Sintering of catalytic nanoparticles: Particle migration or ostwald ripening? [J]. *Acc. Chem. Res.*, 2013, 46(8): 1720-1730.
- [59] Challa S R, Delariva A T, Hansen T W, et al. Relating rates of catalyst sintering to the disappearance of individual nanoparticles during ostwald ripening [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, 133(51): 20672-20675.
- [60] Ouyang R, Liu J X, Li W X. Atomistic theory of ostwald ripening and disintegration of supported metal particles under reaction conditions [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, 135(5): 1760-1771.
- [61] Sehested J, Gelten J A P, Helveg S. Sintering of nickel catalysts: effects of time, atmosphere, temperature, nickel-carrier interactions, and dopants[J]. *Appl. Catal. A-Gen.*, 2006, 309(2): 237-246.
- [62] Nakayama A, Sodenaga R, Gangarajula Y, et al. Enhancement effect of strong metal-support interaction (SMSI) on the catalytic activity of substituted-hydroxyapatite supported Au clusters [J]. *J. Catal.*, 2022, 410: 194-205.
- [63] Ogura Y, Asai T, Sato K, et al. Effect of calcination and reduction temperatures on the catalytic activity of Ru/LaCeO for ammonia synthesis under mild conditions [J]. *Energy Technol.*, 2020, 8(6): 2000264.

- [64] Figueiredo W T, Prakash R, Vieira C G, et al. New insights on the electronic factor of the SMSI effect in Pd/TiO nanoparticles [J]. Appl. Surf. Sci., 2022, 574: 151647.
- [65] Sun S, Wu X, Huang Z, et al. Engineering stable Pt nanoclusters on defective two-dimensional TiO nanosheets by introducing SMSI for efficient ambient formaldehyde oxidation [J]. Chem. Eng. J., 2022, 435: 135035.
- [66] Wang X, Beck A, van Bokhoven J A, et al. Thermodynamic insights into strong metal-support interaction of transition metal nanoparticles on titania: Simple descriptors for complex chemistry [J]. J. Mater. Chem. A, 2021, 9(7): 4044-4054.
- [67] Hao H, Jin B, Liu W, et al. Robust Pt@TiO/TiO catalysts for hydrocarbon combustion: Effects of Pt-TiO interaction and sulfates [J]. ACS Catal., 2020, 10(22): 13543-13548.
- [68] Ta N, Liu J, Chenna S, et al. Stabilized gold nanoparticles on ceria nanorods by strong interfacial anchoring [J]. J. Am. Chem. Soc., 2012, 134(51): 20585-20588.
- [69] Jones J, Xiong H, DeLaRiva A T, et al. Thermally stable single-atom platinum-on-ceria catalysts via atom trapping [J]. Science, 2016, 353(6295): 150-154.
- [70] Zhang J, Wang H, Wang L, et al. Wet-chemistry strong metal-support interactions in titania supported Au catalysts [J]. J. Am. Chem. Soc., 2019, 141(7): 2975-2983.
- [71] Matsubu J C, Zhang S, DeRita L, et al. Adsorbate-mediated strong metal-support interactions in oxide-supported Rh catalysts [J]. Nat. Chem., 2017, 9(2): 120-127.
- [72] Fu Q, Wagner T, Olliges S, et al. Metal-oxide interfacial reactions: Encapsulation of Pd on TiO(110) [J]. J. Phys. Chem. B, 2005, 109(2): 944-951.
- [73] Li Y, Xu B, Fan Y, et al. The effect of titania polymorph on the strong metal-support interaction of Pd/TiO catalysts and their application in the liquid phase selective hydrogenation of long chain alkadienes [J]. J. Mol. Catal. A-Chem, 2004, 216(1): 107-114.
- [74] Li W Z, Kovarik L, Mei D, et al. Stable platinum nanoparticles on specific MgAlO spinel facets at high temperatures in oxidizing atmospheres [J]. Nat. Commun., 2013, 4(1): 2481.
- [75] Overbury S, Schwartz V, Mullins D, et al. Evaluation of the Au size effect: CO oxidation catalyzed by Au/TiO [J]. J. Catal., 2006, 241(1): 56-65.
- [76] Costello C K, Kung M C. Nature of the active site for CO oxidation on highly active Au/ γ -AlO [J]. Appl. Catal. A-Gen., 2002, 232: 159-168.

- [77] Mavrikakis M, Stoltze P, Nørskov J K. Making gold less noble [J]. *Catal. Lett.*, 2000, 64: 101-106.
- [78] Senanayake S D, Stacchiola D, Rodriguez J A. Unique properties of ceria nanoparticles supported on metals: Novel inverse ceria/copper catalysts for CO oxidation and the water-gas shift reaction [J]. *Acc. Chem. Res.*, 2013, 46(8): 1702-1711.
- [79] 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.
- [80] Wang L, Wang L, Meng X, et al. New strategies for the preparation of sinter-resistant metal-nanoparticle-based catalysts [J]. *Adv. Mater.*, 2019, 31(50): 1901905.
- [81] George S M. Atomic layer deposition: An overview [J]. *Chem. Rev.*, 2010, 110(1): 111-131.
- [82] O'Neill B J, Jackson D H K, Lee J, et al. Catalyst design with atomic layer deposition [J]. *ACS Catal.*, 2015, 5(3): 1804-1825.
- [83] Puurunen R L. Surface chemistry of atomic layer deposition: A case study for the trimethylaluminum/water process [J]. *J. Appl. Phys.*, 2005, 97(12): 121301.
- [84] Wen Y, Cai J, Zhang J, et al. Edge-selective growth of MCp (M = Fe, Co, and Ni) precursors on Pt nanoparticles in atomic layer deposition: A combined theoretical and experimental study [J]. *Chem. Mater.*, 2019, 31(1): 101-111.
- [85] Zhan W, Shu Y, Sheng Y, et al. Surfactant-assisted stabilization of Au colloids on solids for heterogeneous catalysis [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2017, 56(16): 4494-4498.
- [86] Zhan W, He Q, Liu X, et al. A sacrificial coating strategy toward enhancement of metal-support interaction for ultrastable Au nanocatalysts [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, 138(49): 16130-16139.
- [87] Liang Y, Ding X, Wang J, et al. Improved low-temperature catalytic oxidation performance of Pt-based catalysts by modulating the electronic and size effects [J]. *New J. Chem.*, 2020, 44(25): 10500-10506.
- [88] Xiong H, Lin S, Goetze J, et al. Thermally stable and regenerable platinum-tin clusters for propane dehydrogenation prepared by atom trapping on ceria [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2017, 56(31): 8986-8991.

- [89] Zandkarimi B, Gorey T J, Li G, et al. Alloying with Sn suppresses sintering of size-selected subnano Pt clusters on SiO₂ with and without adsorbates [J]. *Chem. Mater.*, 2020, 32(19): 8595-8605.
- [90] Li Q, Wang X, Chen H, et al. K-supported catalysts for diesel soot combustion: Making a balance between activity and stability [J]. *Catal. Today*, 2016, 264: 171-179.
- [91] Yu X, Wang L, Zhao Z, et al. 3DOM SiO₂-supported different alkali metals-modified MnO catalysts: Preparation and catalytic performance for soot combustion [J]. *Chemistry Select*, 2017, 2(31): 10176-10185.
- [92] Kuai L, Geng J, Chen C, et al. A reliable aerosol-spray-assisted approach to produce and optimize amorphous metal oxide catalysts for electrochemical water splitting [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2014, 53: 7547-7551.
- [93] Kuai L, Liu S, Cao S, et al. Atomically dispersed Pt/metal oxide mesoporous catalysts from synchronous pyrolysis–deposition route for water–gas shift reaction [J]. *Chem. Mater.*, 2018, 30(16): 5534-5538.
- [94] Kuai L, Liu L, Tao Q, et al. High-area density single-atoms/metal oxide nanosheets: A micro-gas blasting synthesis and superior catalytic properties [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2022, 61(45): e202212338.
- [95] Liu L, Huang T, Yang X, et al. Microdrop-confined synthesis and regulation of porous hollow Ir-based catalysts for the mass transfer-enhanced electrolysis of pure water [J]. *Sci. Bull.*, 2024, 69(8): 1081-1090.
- [96] Huang Y, Yamazaki Y, Nomoto K, et al. Bimetallic synergy in supported Ni-Pd catalyst for selective hydrogenolysis of C-O bonds in epoxy resins [J]. *Nat. Commun.*, 2025, 16: 1188.
- [97] Palo D R, Dagle R A, Holladay J D. Methanol steam reforming for hydrogen production [J]. *Chem. Rev.*, 2007, 107, 3992-4021.
- [98] Liu L, Huang T, Yang X L, et al. Microdrop-confined synthesis and regulation of porous hollow Ir-based catalysts for the mass transfer-enhanced electrolysis of pure water [J]. *Sci. Bull.*, 2024, 69: 1081-1090.
- [99] Zhao Y J, Zhu L Y, Tang J, et al. Enhancing electrocatalytic performance via thickness-tuned hollow N-doped mesoporous carbon with embedded Co nanoparticles for oxygen reduction reaction [J]. *ACS Nano*, 2023, 18: 373-382.
- [100] Tsung C K, Fan J, Zheng N F, et al. A general route to diverse mesoporous metal oxide submicrospheres with highly crystalline frameworks [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008, 47: 8682-8686.

- [101] Tang C, Liu L F, Li Y L, et al. Aerosol spray assisted assembly of TiO_2 mesocrystals into hierarchical hollow microspheres with enhanced photocatalytic performance [J]. *Appl. Catal. B* 2017, 201, 41-47.
- [102] Kuai L, Liu L, Tao Q M, et al. High-areal density single-atoms/metal oxide nanosheets: a micro-gas blasting synthesis and superior catalytic properties [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2022, 61: e202212338.

攻读学位期间发表的学术论文、专利及获奖

学术论文:

1. **Xiaoliang Yang**, Chaofei Huo, Yuting Ji, Sheng Xu, Cuige Zhang, Chunmiao Xia, Huan Liu, Rongli Zhang, Ying Jin, Zongcheng Miao. A molecularly imprinted sensor based on thermo-responsive calcium alginate nanohydrogels for lysozyme detection [J]. Colloid Polym. Sci., 2023, 301, 229-237.
2. Li Liu, Ting Huang, **Xiaoliang Yang**, Shoujie Liu, Shunsheng Wang, Linlin Xiang, Gongming Wang, Long Kuai. Microdrop-confined synthesis and regulation of porous hollow Ir-based catalysts for the mass transfer-enhanced electrolysis of pure water [J]. Sci. Bull., 2024, 69, 1081-1090.

专利:

1. **杨晓良**, 张荣莉, 霍朝飞, 夏春苗, 张翠歌, 程秀才, 雷红琴, 高松. 一种废 SCR 催化剂再生泥料干燥装置[P]. ZL 202221051929.3
2. **杨晓良**, 张荣莉, 夏春苗, 霍朝飞, 张翠歌, 刘欢, 秦奥洋, 朱晨, 李义安. 一种蜂窝式 SCR 催化剂修复装置及拼接修复方法[P]. ZL 202210482938.6.
3. **杨晓良**, 张荣莉, 夏春苗, 张翠歌, 霍朝飞, 刘欢, 程书恺, 程琪. Boc-苯丙氨酸改性淀粉纳米粒子及其制备方法和在疏水药物负载的应用 [P]. ZL 202210518311.1
4. 蒯龙, **杨晓良**, 孙娜, 阚二姐. 一种凹陷空心多孔贵金属催化剂及其制备方法和应用[P]. CN 202311783601.X, 实审.
5. **杨晓良**, 蒯龙, 张荣莉, 王静文, 朱刘燕, 张睿媛. 一种节能型甲醇制氢甲醇蒸发系统及工艺[P]. CN 202510073724.7, 实审.

致 谢

值此论文付梓之际，谨向求学路上给予我关照理解与实践支持的老师、同学及亲朋们致以崇高敬意。得益于各位良师益友的倾囊相助，方使本学业得以突破重重困境，在此特表诚挚感谢。

本研究得以顺利完成，首当感谢蒯龙教授的系统性学术引领。从研究范式构建的合理设计，到实验方案实施的细节把控，直至学术文本的逐层雕琢，始终以严谨的治学态度提供创新性指导建议，其前瞻性学术视野为课题突破提供了关键支撑。此外，读研以来，在蒯老师指导下，耳濡目染，收获颇多，尤其在对科研工作认知方面，让我深刻领悟：既要追求真理、严谨求实，更要脚踏实地，要做到锲而不舍、持之以恒，才有可能取得突破性成果。

其次，感谢课题组所有老师和同学。读研期间，个人原因，事务较多，很幸运的是团队给予多方面的支持和理解。特别感谢汪顺生、刘丽、朱其帅、傅锦杰、沈岁豹、乔巧、徐研、胡允芹、许雯丽等同学，在实验设计、装置组建、样品检测、实验操做等方面的无私协助。在此，再次感谢蒯老师以及带领的氢能团队，为大家提供并营造了良好的团队协作氛围，推动了学业及科研工作顺利进行。

此外，于我而言，在家庭和学业之间，学业需要付出更多时间和精力，因此，读研期间，疏于家庭事务，在此特别感谢家人给予的理解、支持和鼓励。

杨晓良

2025 年 05 月 10 日

尚德敏学 唯实惟新

