



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106423171 A

(43)申请公布日 2017.02.22

(21)申请号 201610621170.0

(22)申请日 2016.08.01

(71)申请人 中南民族大学

地址 430074 湖北省武汉市洪山区民族大道182号

(72)发明人 赵福真 罗飞 张煜华

(74)专利代理机构 北京中济纬天专利代理有限公司 11429

代理人 陈晓蕾

(51) Int. Cl.

B01J 23/755(2006.01)

B01J 23/80(2006.01)

B01J 37/34(2006.01)

C07C 29/156(2006.01)

C07C 31/04(2006.01)

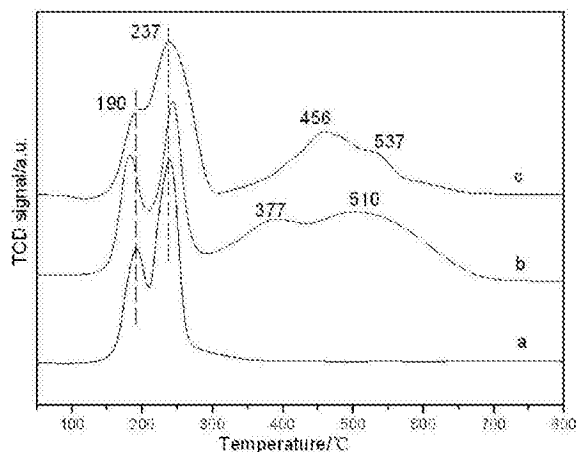
权利要求书1页 说明书6页 附图2页

(54)发明名称

一种用于催化甲醇合成反应的Ni/Cu/M催化剂及其制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种用于催化甲醇合成反应的Ni/Cu/M催化剂及其制备方法。所述催化剂为Ni/Cu/M,其中,所述M为Al₂O₃、ZnO、ZrO₂、TiO₂;所述催化剂的制备方法包括:载体M的预处理;Cu/M样品的浸渍法制备;把Cu/M样品放入反应腔并导入含Ni前驱体;通氮气,清除多余的Ni前驱体;导入氧源,使氧源与含Ni生成物进行反应;通氮气,清除氧源与含Ni生成物的反应残余物;重复操作多次,在Cu/M样品上沉积NiO纳米颗粒;还原NiO/Cu/M,完成Ni/Cu/M催化剂的制备。所得材料具有远高于利用传统浸渍法所制备的催化剂的催化甲醇合成反应性能。



1. 一种用于催化甲醇合成反应的Ni/Cu/M催化剂的制备方法,其步骤如下:

(1) 载体M的预处理:M粉末在马弗炉中,空气气氛中300-1000℃下焙烧0.5-10h,得预处理后的载体M;其中,所述M为Al₂O₃、ZnO、ZrO₂和/或TiO₂;

(2) 浸渍法制备Cu/M:取可溶性铜源溶液,浸渍所述预处理后的载体M,无需过滤,直接将浸渍后的物料通过减压蒸馏去除其中的水分,并于90-150℃下干燥10-36h,再于300-700℃焙烧1-10h,得到CuO/M粗产物;将所述CuO/M粗产物在管式炉中于300-700℃、纯氢气条件下还原0.2-3h,得到Cu/M;

(3) 原子层沉积镀镍:

(a) 将所述Cu/M放入反应腔,反应温度为100-200℃;

(b) 向反应腔内导入Ni源前驱体,所述Ni源前驱体温度为90-150℃;所述Ni源前驱体脉冲为80-160s,在此期间进行镀Ni反应;所述Ni源前驱体的导入方式为:采用流量为50-100sccm的高纯氮气输入到Ni源前驱体钢瓶,将所述Ni源前驱体导入反应腔;

(c) 反应结束后,继续向反应腔通入氮气,清除反应腔内多余的Ni源前驱体;

(d) 再向反应腔内通入氧源,对Ni进行氧化,所述氧源为氧气与臭氧的混合气体,其中所述臭氧为纯度不小于99.999%的高纯O₃,高纯臭氧在氧源中的体积浓度为5-20%,氧化反应持续80-160s;

(e) 待氧化反应结束后,继续向反应腔内通入氮气,清除所述氧源、所述Ni源前驱体以及其他反应中生成的残余物;

(f) 重复(a)-(e) 30-100次,以所述催化剂Cu/M表面镀上纳米NiO层,得到NiO/Cu/M;

(g) 还原所述NiO/Cu/M,得到Ni/Cu/M催化剂;所述还原的反应条件为:在管式炉中进行,还原温度为300-700℃、纯氢气条件下还原0.5-3h。

2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述步骤(1)中的空气气氛温度为600℃、焙烧时间为5h。

3. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述步骤(2)中,以载体M的质量为百分比基准,所述Cu在M载体上的负载量为5-25%。

4. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述步骤(2)中所述干燥的温度为100℃、干燥时间为12h;所述焙烧的温度为400℃、焙烧时间为4h,得到CuO/M粗产物。

5. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述步骤(2)中的还原反应条件为:在管式炉中于500℃、纯氢气条件下还原1h,得到Cu/M。

6. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述步骤(2)得到的Cu/M为Cu/ γ -Al₂O₃,比表面积S_{BET}为120-200m²/g、孔容V_p为0.1-1cm³/g、最可几孔径D_{B_{JH}}为4-10nm。

7. 根据权利要求6所述的制备方法,其特征在于,所述Cu/ γ -Al₂O₃的所述比表面积S_{BET}为169.5m²/g、所述孔容V_p为0.52cm³/g、所述最可几孔径D_{B_{JH}}为7.8nm。

8. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述Ni/Cu/M催化剂的所述比表面积S_{BET}为180-300m²/g、所述孔容V_p为0.1-1cm³/g、最可几孔径D_{B_{JH}}为4-10nm。

9. 一种采用权利要求1-8任一项所述的制备方法得到的Ni/Cu/M催化剂,其特征在于,Ni/Cu/M催化剂的比表面积S_{BET}为224.7m²/g、孔容V_p为0.64cm³/g、最可几孔径D_{B_{JH}}为7.7nm。

10. 根据权利要求9所述的催化剂,其特征在于,所述Ni/Cu/M催化剂的比表面积S_{BET}为180-300m²/g、孔容V_p为0.1-1cm³/g、最可几孔径D_{B_{JH}}为4-10nm。

一种用于催化甲醇合成反应的Ni/Cu/M催化剂及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及纳米催化剂技术领域,尤其涉及一种用于催化甲醇合成反应的Ni/Cu/ Al_2O_3 催化剂及其制备方法。

背景技术

[0002] 甲醇是一种全球的化学用品,常用作化学原料。同时甲醇也是一种清洁燃料,可以单独或者与汽油混合作为汽车燃料使用,作为一种优良的液体燃料,甲醇可以为运输和燃料电池提供便捷的能量储存,2014-2015年间甲醇的全球需求量达到了一亿公吨。随着近年来化石燃料的急剧消耗和 CO_2 排放量的增加,回收利用 CO_2 制备替代燃料成为研究的热点,人们希望通过催化 CO_2 的加氢反应制备甲醇来有效解决上述问题。

[0003] $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂是目前广泛使用的甲醇合成反应催化剂,但是,这种催化剂仍然存在着热稳定性差、易烧结以及使用寿命短等问题。对甲醇合成催化剂的研究和探索,一直倍受重视。双金属催化剂由于具有特殊的电子结构、物理化学性质及金属间的相互作用使得他们具有不同于单金属的特殊性能。 CuNi 双金属催化剂具有良好的甲醇合成反应性能,并且反应性能和其中Ni颗粒的尺寸密切相关,因此,合成具有特定尺寸的 CuNi 双金属催化剂,研究其颗粒尺寸与甲醇合成性能的关系,为今后可能的工业化应用提供理论支撑,具有重要的科学意义。

[0004] 原子层沉积方法的最大特点是其表面反应具有自限性,每次反应只沉积一层原子,可以通过控制前驱体脉冲的循环周期数等系列条件实现在原子尺度上精确地控制 CuNi 双金属催化剂的颗粒尺寸。 Cu 基催化剂上甲醇合成反应是结构敏感反应,催化剂的颗粒尺寸和结构决定了反应性能,因此,利用原子层沉积方法可以得到高活性和高稳定性兼备的甲醇合成催化剂。

[0005] 如CN102516029A公开了一种一氧化碳、二氧化碳和氢气全循环合成甲醇的方法,其中使用了 $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂,但该方案的创新在于对制备过程中原料的配比、工艺条件的调整来解决反应强度大、放热高、催化剂易失活、易烧结等问题。

[0006] 原子层沉积法(Atomic Layer Deposition,以下简称ALD)由芬兰科学家于上世纪70年代初提出,其基本原来是在反应器内脉冲引入前驱体,当其到达基底表面时,会产生化学吸附并在基底表面发生反应,原子层沉积过程中反应物是交替进入反应器的,反应物不重叠地交替注入阻止了前驱体气体之间发生气相反应,使沉积只发生在吸附的前驱体与基底表面之间,因此,整个沉积过程高度取决于前驱体的吸附和表面反应动力学。在一个理想的ALD过程中,每一个前驱体脉冲后基底表面可以达到化学吸附前驱体的饱和状态,这是一个可控过程;这个过程的优势是它能使沉积膜均匀覆盖在不论是平滑的大比表面积基底上还是在具有纳米级孔洞的多孔基底上。这表面,ALD沉积的薄膜不仅均匀,且无针孔、保形性好。然而,ALD技术较普遍的应用于光学与光电子薄膜领域,尚未见其应用到催化剂领域的报导。

发明内容

[0007] 针对现有技术中存在的不足,本发明的目的在于提供了一种用于甲醇合成反应的Ni/Cu/Al₂O₃催化剂及其制备方法,通过将ALD技术应用到催化剂的制备方法中获得性能较好的催化剂,用于解决现有的催化剂对反应的稳定性差、易烧结等技术问题,从根本上解决甲醇合成反应过程中现有催化剂存在的前述缺陷。

[0008] 本发明的技术方案是提供一种Ni/Cu/M纳米颗粒的制备方法,其步骤如下:一种用于催化甲醇合成反应的Ni/Cu/M催化剂的制备方法,其步骤如下:

[0009] (1) 载体M的预处理:M粉末在马弗炉中,空气气氛中300-1000℃下焙烧0.5-10h,得预处理后的载体M;其中,所述M为Al₂O₃、ZnO、ZrO₂和/或TiO₂;

[0010] (2) 浸渍法制备Cu/M:取可溶性铜源溶液,浸渍所述预处理后的载体M,无需过滤,直接将浸渍后的物料通过减压蒸馏去除其中的水分,并于90-150℃下干燥10-36h,再于300-700℃焙烧1-10h,得到CuO/M粗产物;将所述CuO/M粗产物在管式炉中于300-700℃、纯氢气条件下还原0.2-3h,得到Cu/M;

[0011] (3) 原子层沉积镀镍:

[0012] (a) 将所述Cu/M放入反应腔,反应温度为100-200℃;

[0013] (b) 向反应腔内导入Ni源前驱体,所述Ni源前驱体温度为90-150℃;所述Ni源前驱体脉冲为80-160s,在此期间进行镀Ni反应;所述Ni源前驱体的导入方式为:采用流量为50-100sccm的高纯氮气输入到Ni源前驱体钢瓶,将所述Ni源前驱体导入反应腔;

[0014] (c) 反应结束后,继续向反应腔通入氮气,清除反应腔内多余的Ni源前驱体;

[0015] (d) 再向反应腔内通入氧源,对Ni进行氧化,所述氧源为氧气与臭氧的混合气体,其中所述臭氧为纯度不小于99.999%的高纯O₃,高纯臭氧在氧源中的体积浓度为5-20%,氧化反应持续80-160s;

[0016] (e) 待氧化反应结束后,继续向反应腔内通入氮气,清除所述氧源、所述Ni源前驱体以及其他反应中生成的残余物;

[0017] (f) 重复(a)-(e) 30-100次,以所述催化剂Cu/M表面镀上纳米NiO层,得到NiO/Cu/M;

[0018] (g) 还原所述NiO/Cu/M,得到Ni/Cu/M催化剂;所述还原的反应条件为:在管式炉中进行,还原温度为300-700℃、纯氢气条件下还原0.5-3h。

[0019] 进一步地,所述步骤(1)中的空气气氛温度为600℃、焙烧时间为5h。

[0020] 进一步地,所述步骤(2)中,以载体M的质量为百分比基准,所述Cu在M载体上的负载量为5-25%。

[0021] 进一步地,所述步骤(2)中所述干燥的温度为100℃、干燥时间为12h;所述焙烧的温度为400℃、焙烧时间为4h,得到CuO/M粗产物。

[0022] 进一步地,所述步骤(2)中的还原反应条件为:在管式炉中于500℃、纯氢气条件下还原1h,得到Cu/M。

[0023] 进一步地,所述步骤(2)得到的Cu/M为Cu/ γ -Al₂O₃,比表面积S_{BET}为120-200m²/g、孔容V_p为0.1-1cm³/g、最可几孔径D_{BJH}为4-10nm。

[0024] 进一步地,所述Cu/ γ -Al₂O₃的所述比表面积S_{BET}为169.5m²/g、所述孔容V_p为

0.52cm³/g、所述最可几孔径D_{BJH}为7.8nm。

[0025] 进一步地,所述Ni/Cu/M催化剂的所述比表面积S_{BET}为180-300m²/g、所述孔容V_p为0.1-1cm³/g、最可几孔径D_{BJH}为4-10nm。

[0026] 本发明还提供一种采用前述的制备方法得到的Ni/Cu/M催化剂,所述Ni/Cu/M催化剂的比表面积S_{BET}为224.7m²/g、孔容V_p为0.64cm³/g、最可几孔径D_{BJH}为7.7nm。

[0027] 进一步地,所述Ni/Cu/M催化剂的比表面积S_{BET}为180-300m²/g、孔容V_p为0.1-1cm³/g、最可几孔径D_{BJH}为4-10nm。

[0028] 尤其优选地,重复步骤(a)-(e) 50次,在Cu/Al₂O₃上形成NiO纳米颗粒层。

[0029] ALD技术较为普遍的被使用在光学与光电子薄膜的制备,尚未存在将这项技术应用到催化剂制备领域的报导。目前,催化剂制备领域常用的技术包括浸渍法、化学气相沉积等,虽然同属于沉积过程,但ALD技术的作用机理不同于以往的沉积过程,这使得现有的操作条件、反应工艺并不能直接套用到ALD技术中用于制备出性能优良的催化剂。本发明不仅独创性的将ALD技术应用于催化剂的制备,并通过大量的、创造性的实验确定了较为合适的、能够适用于合成甲醇催化剂制备的操作工艺,并且通过催化性能的测试能够证明,本发明所得催化剂在合成甲醇反应中二氧化碳转化率达6.1%、一氧化碳选择性32.2mol%、甲醇选择性58.8mol%。

[0030] 与现有技术相比,本发明的优点和有益效果在于:

[0031] 1、本发明首次采用原子层沉积方法在预先经过Cu改性的无机载体材料上形成NiO纳米颗粒层,鉴于原子层沉积方法制备合金材料的高度可控性,可以简单精确地控制所制备NiO纳米颗粒的尺寸,有利于提高催化剂的稳定性、使用寿命、催化活性等与甲醇合成反应相关的催化性能指标。

[0032] 2、本发明中所制备催化剂的载体包括但不限于Al₂O₃、ZnO、ZrO₂、TiO₂粉末等,应用范围广,反应过程操作工艺简单、环保。

[0033] 3、本发明不仅首次将ALD技术应用到催化剂的制备中,还为了配合制备过程预先对载体进行预处理,并且,针对Cu、Ni的特性选择合适的负载方式,巧妙地将浸渍法与ALD技术进行结合,二种制备方法协同作用,对催化剂的性能产生了不可预料的影响,ALD技术与载体改性的配合使得制备所得的催化剂性能产生了意料不到的效果,其二氧化碳选择性远远超过常规方法制得的催化剂,如此所得到的Ni/Cu/M催化剂在甲醇合成中的反应性能明显优于利用传统浸渍法所制备的催化剂,通过对催化剂上甲醇合成反应的催化作用机理进行研究,能够推动从原子水平上设计催化剂技术的发展。

附图说明

[0034] 图1 Cu/γ-Al₂O₃、ALD-Ni-Cu/γ-Al₂O₃、IMP-Ni-Cu/γ-Al₂O₃的TEM对比图;

[0035] 图2 Cu/γ-Al₂O₃、ALD-Ni-Cu/γ-Al₂O₃、IMP-Ni-Cu/γ-Al₂O₃的的还原性对比图。

[0036] 图中Cu/γ-Al₂O₃样品为a、ALD-Ni-Cu/γ-Al₂O₃样品为b、IMP-Ni-Cu/γ-Al₂O₃样品为c。

具体实施方式

[0037] 为使本发明的目的、技术方案、优点及有益效果更加清楚明白,以下结合具体实施

例,对本发明方法做进一步详细说明。

[0038] 实施例1

[0039] 一种用于催化甲醇合成反应的Ni/Cu/Al₂O₃催化剂的制备方法,其步骤如下:

[0040] 其步骤如下:

[0041] (1) 载体Al₂O₃的预处理:Al₂O₃粉末在马弗炉中,空气气氛中600℃下焙烧5h;

[0042] (2) 浸渍法制备Cu/Al₂O₃:取可溶性铜源溶液,浸渍所述预处理后的载体Al₂O₃,无需过滤,直接将浸渍后的物料通过减压蒸馏去除其中的水分,并于100℃下干燥12h,再于400℃焙烧4h,得到CuO/Al₂O₃粗产物;将所述CuO/Al₂O₃粗产物在管式炉中于500℃、纯氢气条件下还原1h,得到改性载体Cu/Al₂O₃;以载体重量为百分比基准,铜在Al₂O₃载体上负载质量分数为10%;

[0043] (3) 原子层沉积镀镍:

[0044] (a) 将所述催化剂CuO/Al₂O₃放入反应腔,反应温度为150℃;

[0045] (b) 向反应腔内导入Ni源前驱体,所述Ni源前驱体温度为110℃;所述Ni源前驱体脉冲为120s,在此期间进行镀Ni反应;所述Ni源前驱体的导入方式为:采用流量为70sccm的高纯氮气输入到Ni源前驱体钢瓶,将所述Ni源前驱体导入反应腔;

[0046] (c) 反应结束后,继续向反应腔通入氮气,清除反应腔内多余的Ni源前驱体;

[0047] (d) 再向反应腔内通入氧源,对Ni进行氧化,所述氧源为氧气与臭氧的混合气体,所述臭氧为浓度不小于99.999%的高纯O₃,混合气体中臭氧的浓度为11%,氧化反应持续120s;

[0048] (e) 待氧化反应结束后,继续向反应腔内通入氮气,清除所述氧源、所述Ni源前驱体以及其他反应中生成的残余物;

[0049] (f) 重复(a)-(e) 50次,以所述催化剂Cu/Al₂O₃表面镀上纳米NiO层,得到NiO/Cu/Al₂O₃;

[0050] (g) 还原所述NiO/Cu/Al₂O₃,得到Ni/Cu/Al₂O₃催化剂;所述还原的反应条件为:在管式炉中进行,还原温度为500℃、纯氢气条件下还原1h。

[0051] 上述Al₂O₃载体由山东晶鑫晶体科技有限公司提供,粉末状,比表面积S_{BET}为158.1m²/g,最可几孔径D_{B_{JH}}为6.4nm,孔容V_p为0.4cm³/g。

[0052] 最终产物NiO/Cu/Al₂O₃的S_{BET}为224.7m²/g、V_p为0.64cm³/g、D_{B_{JH}}为7.7nm。

[0053] 将以上实施例原子层沉积方法制备的Ni/Cu/Al₂O₃催化剂(记做ALD-Ni/Cu/Al₂O₃)与等体积分部浸渍法制备的Ni/Cu/Al₂O₃(其制备过程为:取与实施例1相同的原料Cu/Al₂O₃,加到计算量的硝酸镍水溶液中,把计算量的硝酸镍溶于去离子水后浸渍到Cu/Al₂O₃中,减压蒸馏去除水分,于100℃下干燥一晚,管式炉中于500℃、纯氢气条件下还原1h,最终得到的催化剂标记为IMP-Ni/Cu/Al₂O₃。Cu与Ni占Al₂O₃总的质量百分比与实施例1的原子层沉积法制备的Ni/Cu/Al₂O₃质量百分比完全相同),同时应用于催化甲醇合成反应,可以看到,原子层沉积法制备的Ni/Cu/Al₂O₃催化剂的CO₂转化率(6.1%)远大于满孔浸渍法制备的催化剂(3.5%);ALD-Ni/Cu/Al₂O₃催化剂具有较低的CO选择性和较高的CH₃OH选择性,最终使得原子层沉积法制备的Cu、Ni双金属催化剂具有最高的甲醇产率(1.5mmol·g⁻¹·h⁻¹),是浸渍法制备的催化剂甲醇产率的2倍还多。(见表1)。其中,所采用的反应条件为:P=2.0MPa,GHSV=3600h⁻¹,CO₂/H₂=3:1(体积比)。

[0054] 表1 催化剂的甲醇合成反应催化结果

催化剂	CO ₂ 转化率(%)	CO 选择性(mol%)	CH ₃ OH 选择性 (mol%)	CH ₃ OH 产率 (mmol·g ⁻¹ ·h ⁻¹)
ALD- Ni/Cu/Al ₂ O ₃	6.1	32.2	58.8	1.5
IMP-Ni/Cu/Al ₂ O ₃	3.5	47	46.4	0.7

[0056] 实施例2

[0057] 一种用于催化甲醇合成反应的Ni/Cu/ZnO催化剂的制备方法,其步骤如下:

[0058] 其步骤如下:

[0059] (1) 载体ZnO的预处理:ZnO粉末在马弗炉中,空气气氛中300℃下焙烧0.5h;

[0060] (2) 浸渍法制备Cu/ZnO:取可溶性铜源溶液,浸渍所述预处理后的载体ZnO,无需过滤,直接将浸渍后的物料通过减压蒸馏去除其中的水分,并于90℃下干燥30h,再于300℃焙烧10h,得到CuO/ZnO粗产物;将所述CuO/ZnO粗产物在管式炉中于300℃、纯氢气条件下还原3h,得到Cu/ZnO;以载体重量为百分比基准,铜在ZnO载体上负载质量分数为5%;

[0061] (3) 原子层沉积镀镍:

[0062] (a) 将所述催化剂CuO/ZnO放入反应腔,反应温度为100℃;

[0063] (b) 向反应腔内导入Ni源前驱体,所述Ni源前驱体温度为90℃;所述Ni源前驱体脉冲为160s,在此期间进行镀Ni反应;所述Ni源前驱体的导入方式为:采用流量为100sccm的高纯氮气输入到Ni源前驱体钢瓶,将所述Ni源前驱体导入反应腔;

[0064] (c) 反应结束后,继续向反应腔通入氮气,清除反应腔内多余的Ni源前驱体;

[0065] (d) 再向反应腔内通入氧源,对Ni进行氧化,所述氧源为氧气与臭氧的混合气体,所述臭氧为浓度不小于99.999%的高纯O₃,混合气体中臭氧的浓度为5%,氧化反应持续160s;

[0066] (e) 待氧化反应结束后,继续向反应腔内通入氮气,清除所述氧源、所述Ni源前驱体以及其他反应中生成的残余物;

[0067] (f) 重复(a)-(e) 30次,以所述催化剂Cu/ZnO表面镀上纳米NiO层,得到NiO/Cu/ZnO;

[0068] (g) 还原所述NiO/Cu/ZnO,得到Ni/Cu/ZnO催化剂;所述还原的反应条件为:在管式炉中进行,还原温度为300℃、纯氢气条件下还原3h。

[0069] 上述ZnO载体,比表面积S_{BET}为150.1m²/g,最可几孔径D_{B_{JH}}为4.4nm,孔容V_p为0.8cm³/g。

[0070] 最终产物NiO/Cu/ZnO的S_{BET}为304.7m²/g、V_p为1.64cm³/g、D_{B_{JH}}为8.7nm。

[0071] 实施例3

[0072] 一种用于催化甲醇合成反应的Ni/Cu/ZrO₂催化剂的制备方法,其步骤如下:

[0073] 其步骤如下:

[0074] (1) 载体ZrO₂的预处理:ZrO₂粉末在马弗炉中,空气气氛中1000℃下焙烧0.5h;

[0075] (2) 浸渍法制备Cu/ZrO₂:取可溶性铜源溶液,浸渍所述预处理后的载体ZrO₂,无需过滤,直接将浸渍后的物料通过减压蒸馏去除其中的水分,并于150℃下干燥10h,再于700℃焙烧1h,得到CuO/ZrO₂粗产物;将所述CuO/ZrO₂粗产物在管式炉中于700℃、纯氢气条件下还原0.2h,得到Cu/ZrO₂;以载体重量为百分比基准,铜在ZrO₂载体上负载质量分数为25%;

[0076] (3) 原子层沉积镀镍:

[0077] (a) 将所述催化剂CuO/ZrO₂放入反应腔,反应温度为200℃;

[0078] (b) 向反应腔内导入Ni源先驱体,所述Ni源先驱体温度为150℃;所述Ni源先驱体脉冲为80s,在此期间进行镀Ni反应;所述Ni源先驱体的导入方式为:采用流量为50sccm的高纯氮气输入到Ni源先驱体钢瓶,将所述Ni源先驱体导入反应腔;

[0079] (c) 反应结束后,继续向反应腔通入氮气,清除反应腔内多余的Ni源先驱体;

[0080] (d) 再向反应腔内通入氧源,对Ni进行氧化,所述氧源为氧气与臭氧的混合气体,所述臭氧为浓度不小于99.999%的高纯O₃,混合气体中臭氧的浓度为20%,氧化反应持续80s;

[0081] (e) 待氧化反应结束后,继续向反应腔内通入氮气,清除所述氧源、所述Ni源先驱体以及其他反应中生成的残余物;

[0082] (f) 重复(a)-(e) 100次,以所述催化剂Cu/ZrO₂表面镀上纳米NiO层,得到NiO/Cu/ZrO₂;

[0083] (g) 还原所述NiO/Cu/ZrO₂,得到Ni/Cu/ZrO₂催化剂;所述还原的反应条件为:在管式炉中进行,还原温度为300℃、纯氢气条件下还原3h。

[0084] 上述ZrO₂载体,比表面积S_{BET}为130.1m²/g,最可几孔径D_{BJH}为2.4nm,孔容V_p为0.4cm³/g。

[0085] 最终产物NiO/Cu/ZrO₂的S_{BET}为264.7m²/g、V_p为1.34cm³/g、D_{BJH}为5.7nm。

[0086] 以上所述的具体实施例,对本发明的目的、技术方案和有益效果进行了进一步详细说明。所应理解的是,以上所述仅为本发明的具体实施例而已,并不用于限制本发明,凡在本发明的精神和原则之内,所做的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

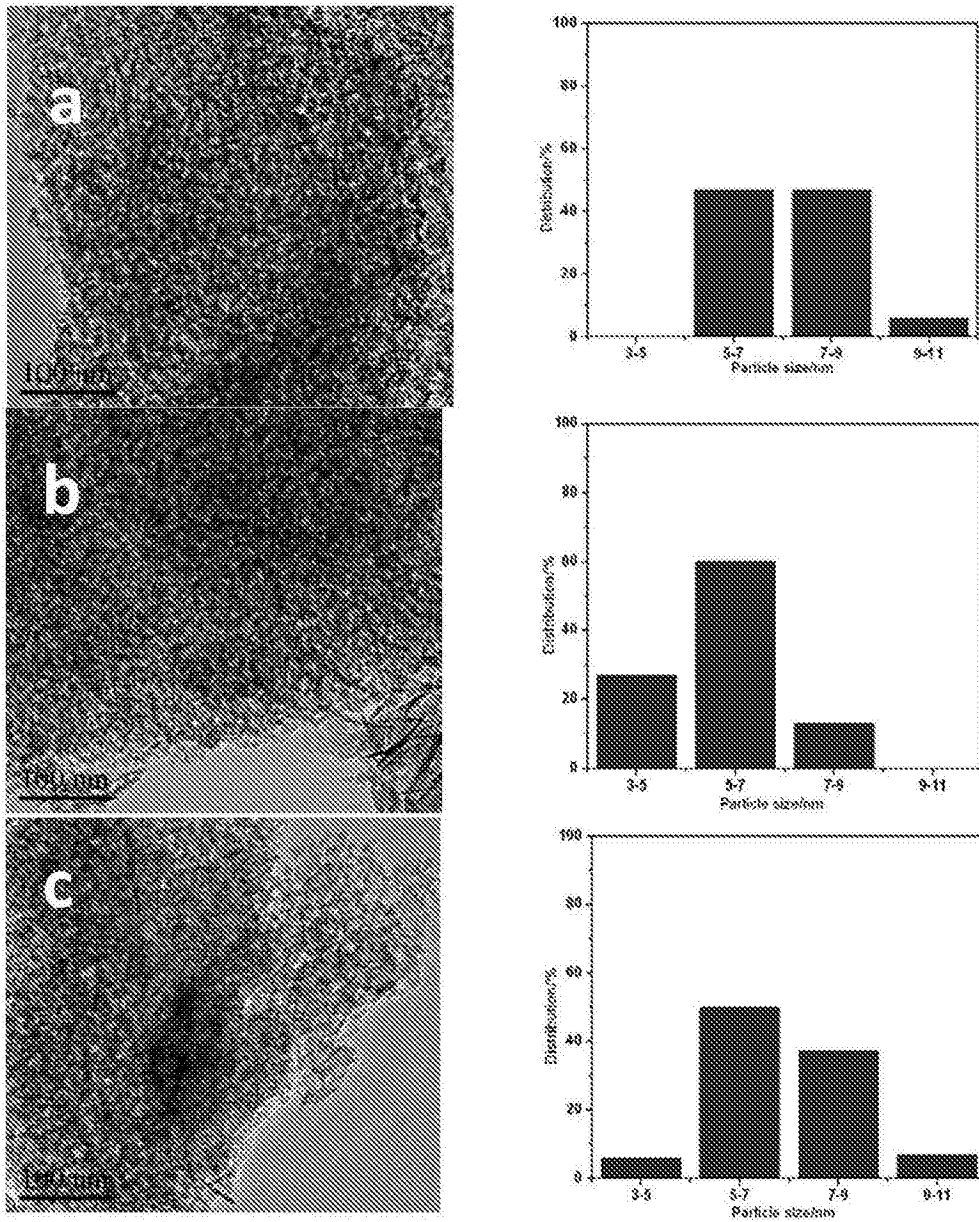


图1

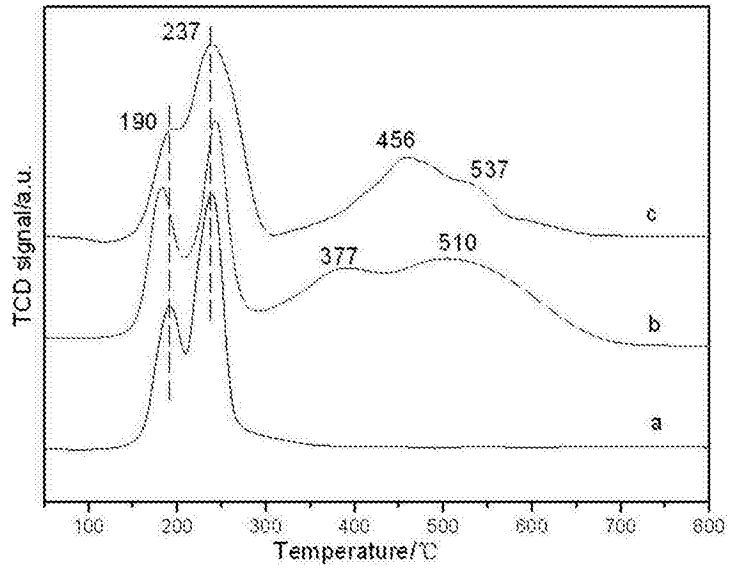


图2