

超临界流体沉积法对钯铜纳米粒子制备的影响

魏 炜, 王 焘, 董 超, 韩 宇, 刘凤霞, 刘志军*

(大连理工大学 流体与粉体工程研究设计所, 辽宁 大连 116024)

摘要: 以乙酰丙酮钯、乙酰丙酮铜为金属前驱体, 以氧化铝球为载体, 采用超临界流体沉积法 (SCFD) 制备了氧化铝球负载的 Pd-Cu 纳米粒子 (Pd-Cu/Al₂O₃)。采用高角度环形暗场-扫描透射电子显微镜 (HAADF-STEM)、XRD 和称重法对金属前驱体负载状况与 Pd-Cu 纳米粒子平均粒径进行了表征。结果表明, 在金属前驱体投料量一定时, 沉积时间存在最佳值。沉积温度与沉积压力对 Pd-Cu 纳米粒子的平均粒径有重要影响。在沉积温度 65 °C、沉积压力 15 MPa、沉积时间 3.0 h 时, Pd-Cu 纳米粒子的平均粒径可达 2.37 nm。助溶剂和 Pd 理论负载量也影响 Pd-Cu 纳米粒子的平均粒径。在上述条件下, 使用 8 mL 二氯甲烷作为助溶剂, 当 Pd 理论负载量为 0.50% 时, Pd-Cu 纳米粒子的平均粒径出现最小值 (1.81 nm)。

关键词: 超临界二氧化碳; 超临界流体沉积法; 纳米粒子; 钯; 铜; 功能材料

中图分类号: TQ138; TB383.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2022) 06-1134-08

Effect of supercritical fluid deposition method on preparation of palladium-copper nanoparticles

WEI Wei, WANG Tao, DONG Chao, HAN Yu, LIU Fengxia, LIU Zhijun*

(Fluid and Powder Engineering Research and Design Institute, Dalian University of Technology, Dalian 116024, Liaoning, China)

Abstract: Pd-Cu nanoparticles were deposited on alumina balls (Pd-Cu/Al₂O₃) by supercritical fluid deposition (SCFD) method using alumina balls as carriers and palladium acetylacetonate and copper acetylacetonate as precursors. The loading status of metal precursors and the average particle size of Pd-Cu nanoparticles were characterized by high-angle annular dark field-scanning transmission electron microscope (HAADF-STEM), XRD and weighing methods. The results showed that there was an optimal value for the deposition time with a fixed amount of metal precursors. Deposition temperature and deposition pressure had important effects on the average particle size of Pd-Cu nanoparticles. The average particle size of Pd-Cu nanoparticles could reach 2.37 nm at deposition temperature of 65 °C, deposition pressure of 15 MPa and deposition time of 3.0 h. Co-solvent and Pd theoretical loading also had effect on the average particle size of Pd-Cu nanoparticles. Under the above conditions, using 8 mL of dichloromethane as co-solvent, when Pd theoretical loading was 0.50%, the average particle size of Pd-Cu nanoparticles reached the minimum value (1.81 nm).

Key words: supercritical carbon dioxide; supercritical fluid deposition; nanoparticles; palladium; copper; functional materials

纳米金属材料是指晶粒尺寸 ≤ 100 nm 的金属材料, 具有比表面积大、体积相对较小、表面能与表面结合能大等优点^[1-2], 在催化、环境修复、信息存储、医疗材料等领域具有重要应用^[3-15]。而负载型纳米金属粒子避免了团聚失活、不易分离和回收

等纳米金属材料的固有缺陷, 因此成为近年来的研究热点^[16-31]。

1995 年, WATKINS 等^[32]针对化学气相沉积法 (CVD) 制备条件苛刻、沉积不均匀、微孔内部沉积困难等缺点, 提出超临界流体沉积 (SCFD) 法并

首次采用此工艺在聚 4-甲基-1-戊烯上负载 Pt 纳米粒子, 且粒径 ≤ 15 nm。此后, GUNES 等^[33]和 JIANG 等^[34]采用 SCFD 法分别在全氟磺酸膜、氧化铝上负载高度分散的 Pd、Pt 纳米粒子。SCFD 法因其有效避免了传统制备方法的耗时长、大量废液产生、活性组分易团聚、载体易损坏等问题, 近些年来得到广泛重视和研究^[35-40]。目前, 国内外学者已成功通过 SCFD 法在氧化铝、氧化锆、分子筛、碳纳米管、活性炭等单一或复合载体上负载微纳米级 Pd、Pt、Au、Ag、Ru、Cu、Ni 等金属颗粒^[31-40]。相较于单金属微粒的负载, 双金属或多金属负载不仅能形成金属间协同效应, 还能获得更高的化学稳定性与活性, 在环境修复、挥发性有机物的催化燃烧、光催化、燃料电池电催化等相关领域更具有应用前景^[7,20,21,23,27-29]。然而, 现在对于 SCFD 法的实验与理论研究还主要围绕单一金属前驱体在超临界体系中的溶解度、载体表面的吸附与成核生长情况的研究^[31-40], 而缺乏有关双金属或多金属负载的相关研究。

本研究采用 SCFD 法在氧化铝球上负载 Pd-Cu 纳米粒子 (Pd-Cu/Al₂O₃), 研究了沉积温度、沉积压力、助溶剂等工艺条件对负载型 Pd-Cu 纳米粒子粒径及负载效率的影响规律, 为 SCFD 法制备 Pd-Cu/Al₂O₃ 的进一步研究提供相关数据。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

乙酰丙酮钯 [Pd(acac)₂, 质量分数 98%], 安耐吉试剂公司; 乙酰丙酮铜 [Cu(acac)₂, 质量分数 97%], 二氯甲烷、甲醇、乙醇、丙酮, AR, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 氧化铝球 (Al₂O₃, 质量分数 93.6%), 凌嵩环保科技有限公司; H₂、N₂、CO₂ (体积分数 99%), 大连浚枫气体化学品有限公司; 超薄碳支撑膜 (300 目), 北京中镜科仪技术有限公司。

不锈钢高压溶解釜 500 mL、高温焙烧装置, 实验室自组装; GL447-2.8/8-400 型隔膜压缩机, 北京汇知机电设备有限公司; D2F-6020 型电热鼓风干燥箱, 太仓精宏仪器设备有限公司; SK3300H 型超声波清洗器, 上海科导超声仪器有限公司; JEM-F200 型场发射透射电子显微镜, 捷欧路 (北京) 科贸有限公司; D8 Advance 型 X 射线衍射仪, 德国布鲁克公司。

1.2 实验方法

1.2.1 超临界沉积过程

超临界反应装置流程的示意图如图 1 所示。实

验所用氧化铝球为直径 2~3 mm 的白色活性氧化铝球, 比表面积 320 m²/g, 堆密度 0.74 g/cm³, 孔容 0.416 cm³/g, 吸水量 20.8%, 实物图如图 2a 所示。

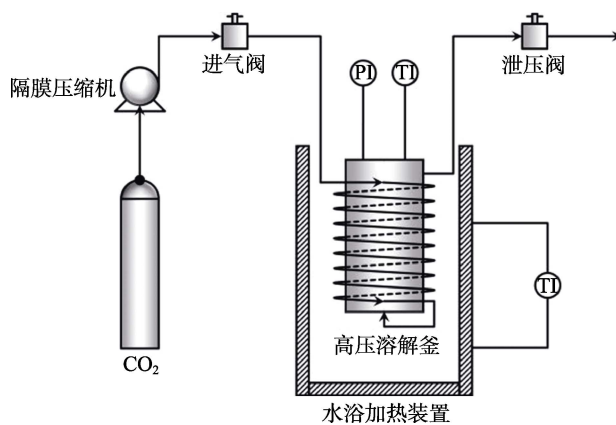
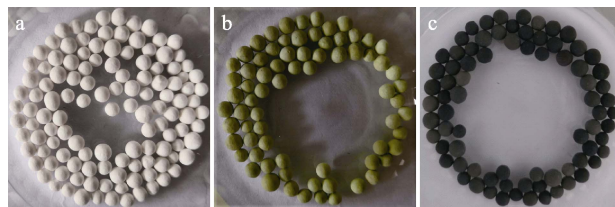


图 1 超临界反应装置的示意图

Fig. 1 Schematic diagram of supercritical reaction setup



a—原始氧化铝球; b—负载了 Cu(acac)₂ 与 Pd(acac)₂ 的氧化铝球; c—还原后的氧化铝球

图 2 处于不同阶段氧化铝球的照片

Fig. 2 Images of alumina balls in different stages

首先将 0.0289 g Pd(acac)₂ 与 0.0248 g Cu(acac)₂ 溶解于一定体积 (3~11 mL) 的助溶剂 (甲醇、乙醇、丙酮或二氯甲烷) 中, 与烘干后的 2 g 氧化铝球混合并放置于高压溶解釜中, 通入 CO₂ 加温加压至预定值, 保压一定时间 (1.0~5.0 h) 后, 以 0.5 MPa/min 的平均泄压速率泄压, 取出样品烘干, 其形貌如图 2b 所示。

1.2.2 金属前驱体还原过程

将 1.2.1 节中的样品置于高温焙烧装置中, 在保持 N₂ 450 mL/min、H₂ 50 mL/min 流动的氛中, 500 °C 下还原 3 h。还原结束后, 待温度降至室温, 得到 Pd-Cu/Al₂O₃ 样品, 其形貌如图 2c 所示。

1.3 结构表征与性能测试

XRD 测定条件: 靶材 Cu, 管功率 2.2 kW, 扫描范围为 10°~80°, 步长 0.02°, 每步时间 0.2 s。HAADF-STEM 测定条件: 工作电压 200 kV。氧化铝球上负载的 Pd-Cu 纳米粒子的平均粒径通过 Image J 软件对电镜图像的处理得到, 采样区域 ≥ 3 个, 统计个数 ≥ 150 个。Pd 理论负载量与金属前驱体总负载效率的计算式分别如式 (1)、(2) 所示,

假设金属前驱体全部被还原成金属单质。

$$\begin{aligned} \text{Pd理论负载量}/\% &= \frac{m_{\text{Pd}}}{m_{\text{Pd}} + m_{\text{Cu}} + m} \times 100 \\ &= \frac{\frac{M_{\text{Pd}} \cdot m_{\text{Pd}(\text{acac})_2}}{M_{\text{Pd}(\text{acac})_2}} \times 100}{\frac{M_{\text{Pd}} \cdot m_{\text{Pd}(\text{acac})_2}}{M_{\text{Pd}(\text{acac})_2}} + \frac{M_{\text{Cu}} \cdot m_{\text{Cu}(\text{acac})_2}}{M_{\text{Cu}(\text{acac})_2}} + m} \quad (1) \end{aligned}$$

$$\text{总负载效率}/\% = \frac{m_1 - m}{m_{\text{Pd}(\text{acac})_2} + m_{\text{Cu}(\text{acac})_2}} \times 100 \quad (2)$$

式中： m_{Pd} 为氧化铝球负载的 Pd 质量，g； m_{Cu} 为氧化铝球负载的 Cu 质量，g； m 为原始氧化铝球质量，g； M_{Pd} 为 Pd 的摩尔质量，g/mol； M_{Cu} 为 Cu 的摩尔质量，g/mol； $M_{\text{Pd}(\text{acac})_2}$ 为 $\text{Pd}(\text{acac})_2$ 的摩尔质量，g/mol； $M_{\text{Cu}(\text{acac})_2}$ 为 $\text{Cu}(\text{acac})_2$ 的摩尔质量，g/mol； $m_{\text{Pd}(\text{acac})_2}$ 为 $\text{Pd}(\text{acac})_2$ 的投料量，g； $m_{\text{Cu}(\text{acac})_2}$ 为 $\text{Cu}(\text{acac})_2$ 的投料量，g； m_1 为负载了 $\text{Pd}(\text{acac})_2$ 和 $\text{Cu}(\text{acac})_2$ 的氧化铝球质量，g。

2 结果与讨论

2.1 沉积时间的影响

在 SCFD 过程中，沉积时间是金属前驱体溶解与吸附过程的影响因素之一。不同沉积时间得到的金属前驱体总负载效率如图 3 所示。具体实验条件为 55 °C，15 MPa，Pd 理论负载量 0.50%，Cu/Pd 理论物质的量比为 1 : 1，助溶剂为 5 mL 二氯甲烷。

由图 3 可见，随着沉积时间的延长，金属前驱体的总负载效率逐步增加。然而，当沉积时间从 3.0 h 延长至 5.0 h 时，金属前驱体的总负载效率增长缓慢，可以认为沉积时间达 3.0 h 时，金属前驱体在高压溶解釜内已基本实现溶解与吸附平衡。

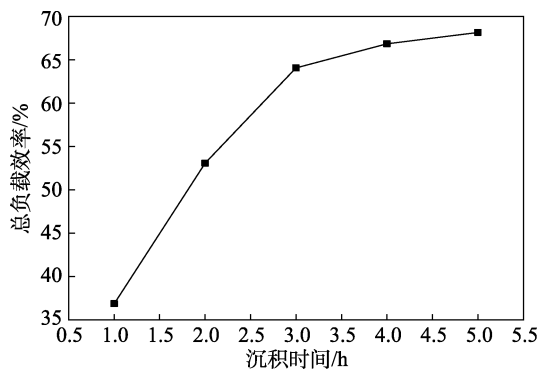
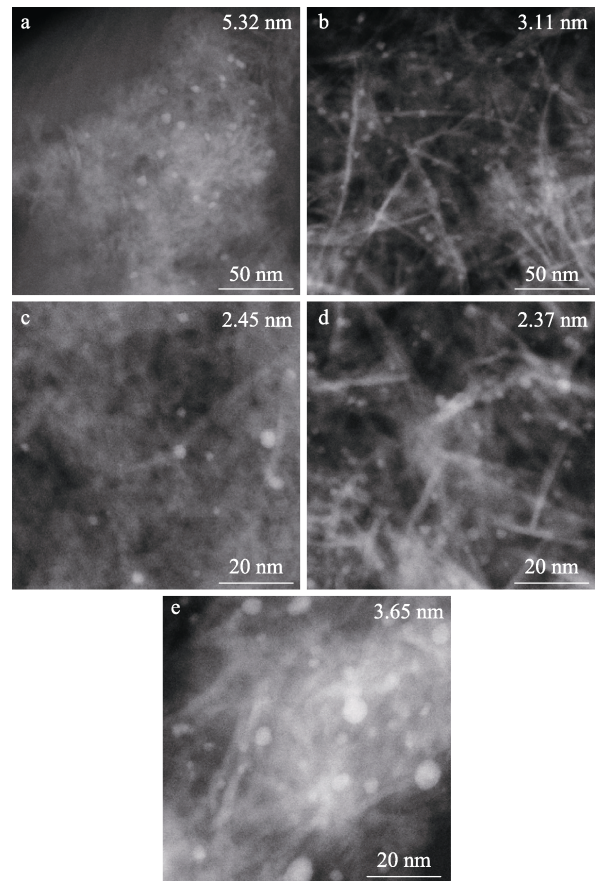


图 3 不同沉积时间所得的金属前驱体总负载效率
Fig. 3 Total loading efficiency of metal precursors obtained by different deposition times

2.2 沉积温度的影响

沉积温度是影响超临界流体的密度、扩散能力、

溶解能力的参数之一。具体实验条件为 15 MPa，3.0 h，Pd 理论负载量 0.50%，Cu/Pd 理论物质的量比为 1 : 1，助溶剂为 5 mL 二氯甲烷，不同沉积温度制得的 Pd-Cu/ Al_2O_3 样品的 HAADF-STEM 图见图 4。其中，沉积温度为 55 °C 时制取的 Pd-Cu/ Al_2O_3 样品的 EDS-Mapping 图如图 5 所示。



a—35 °C；b—45 °C；c—55 °C；d—65 °C；e—75 °C
图 4 不同沉积温度制得的 Pd-Cu/ Al_2O_3 样品的 HAADF-STEM 图
Fig. 4 HAADF-STEM images of Pd-Cu/ Al_2O_3 samples obtained by different deposition temperatures

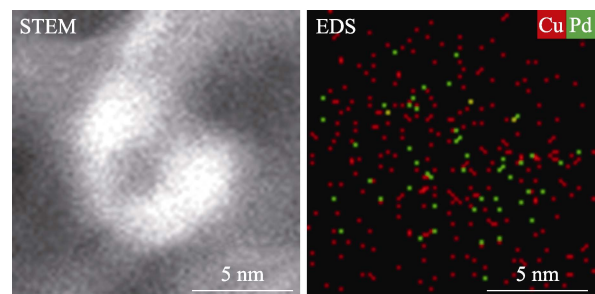


图 5 沉积温度 55 °C 制得的 Pd-Cu/ Al_2O_3 样品的 EDS 元素分布图
Fig. 5 EDS-mapping images of Pd-Cu/ Al_2O_3 samples obtained by deposition temperature of 55 °C

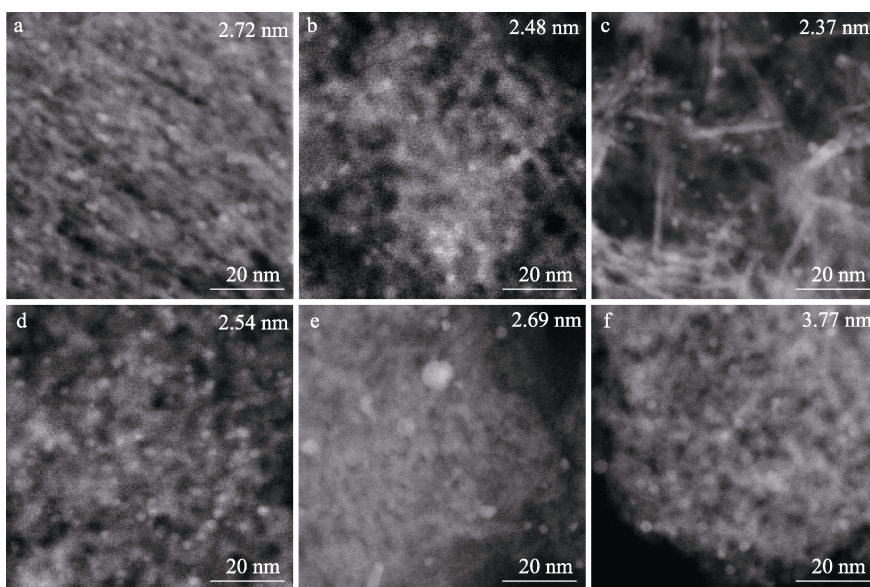
由图 4 可见，当沉积压力相同时，随着沉积温度的增加，Pd-Cu 纳米粒子的平均粒径先降后增，并在 65 °C 时平均粒径达到最小值 2.37 nm。图 4 中

亮白色丝状物归属于氧化铝载体^[11-13,23,33,35], 而亮白色的颗粒则是负载的纳米金属粒子。图 5 反映出 Pd、Cu 均成功地负载至氧化铝球表面。沉积温度对 Pd-Cu 纳米粒子微观形貌的影响主要通过以下两个途径: 改变超临界体系的密度与扩散能力。一方面, 沉积温度的升高降低了超临界体系的密度, 不仅不利于金属前驱体在超临界体系中的溶解, 而且会使金属前驱体具有过高的能量, 进而促进其在氧化铝表面的迁移, 使 Pd-Cu 纳米粒子具有团聚长大的倾向。另一方面, 沉积温度的升高会提高超临界体系的扩散能力^[30], 这有利于金属前驱体在氧化铝表面

的分散, 能降低 Pd-Cu 纳米粒子的平均粒径。因此, 随着沉积温度的升高, 当超临界体系的密度降低占主导作用时, Pd-Cu 纳米粒子的平均粒径增加; 当超临界体系扩散能力增强占主导作用时, Pd-Cu 纳米粒子的平均粒径减小。

2.3 沉积压力的影响

沉积压力是影响超临界流体的密度、溶解能力的参数之一。不同沉积压力下制备的 Pd-Cu/Al₂O₃ 样品的 HAADF-STEM 图如图 6 所示。具体实验条件为 65 °C, 3.0 h, Pd 理论负载量 0.50%, Cu/Pd 理论物质的量比为 1 : 1, 助溶剂为 5 mL 二氯甲烷。



a—10 MPa; b—14 MPa; c—15 MPa; d—17 MPa; e—20 MPa; f—25 MPa

图 6 不同沉积压力制得的 Pd-Cu/Al₂O₃ 样品的 HAADF-STEM 图

Fig. 6 HAADF-STEM images of Pd-Cu/Al₂O₃ samples obtained by different deposition pressures

由图 6 可见, 当沉积温度相同时, 随着沉积压力的增加, Pd-Cu 纳米粒子的平均粒径先减后增, 并在 15 MPa 时 Pd-Cu 纳米粒子平均粒径达到最小值, 为 2.37 nm。沉积压力对 Pd-Cu 纳米粒子微观形貌的影响主要通过以下两个方面: 改变超临界体系的密度和超临界体系的扩散能力。当高压溶解釜内的压力较低时, 超临界体系的密度偏小, 对金属前驱体的溶解能力与传质能力均较弱, 导致 Pd-Cu 纳米粒子存在轻微的团聚现象且粒径较大, 所以当沉积压力逐渐提高时, 超临界体系的密度会逐渐变大并趋近于液体密度, 传质能力增强, 导致 Pd-Cu 纳米粒子的粒径减小。但另一方面, 沉积压力的升高也会使超临界体系的黏度增加, 扩散能力减弱^[30], 这对金属前驱体在氧化铝表面的分散是不利的, 会促进 Pd-Cu 纳米粒子的团聚长大。因此, 在这两种机制的共同作用下, Pd-Cu 纳米粒子的平均粒径随着沉积压力的增加先减小后增加。

2.4 助溶剂的影响

金属前驱体在纯 SC-CO₂ 中的溶解度很低, 通常需要添加合适的助溶剂, 因此对助溶剂的种类与用量进行了研究。

2.4.1 助溶剂种类对金属前驱体总负载效率的影响

具体实验条件为 65 °C, 15 MPa, 3.0 h, Pd 理论负载量 0.50%, Cu/Pd 理论物质的量比为 1 : 1。不同有机溶剂的理化性质如表 1 所示, 使用不同助溶剂得到的金属前驱体总负载效率如图 7 所示, 每种助溶剂用量都是 7 mL。

表 1 不同有机溶剂的理化性质^[41]

Table 1 Physical and chemical properties of related organic solvents^[41]

名称	ϵ_r	沸点/°C
甲醇	31.2	64.51
乙醇	25.7	78.32
丙酮	20.7	56.12
二氯甲烷	9.1	39.75

注: ϵ_r 为相对介电常数。

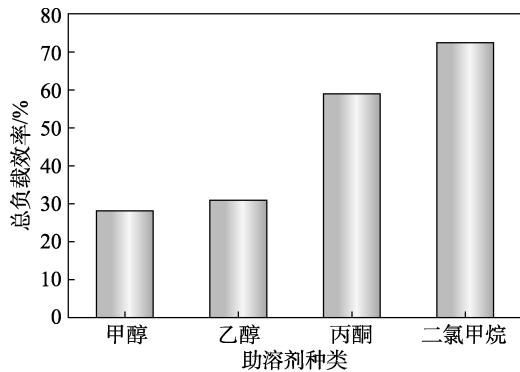


图 7 使用不同助溶剂得到的金属前驱体总负载效率

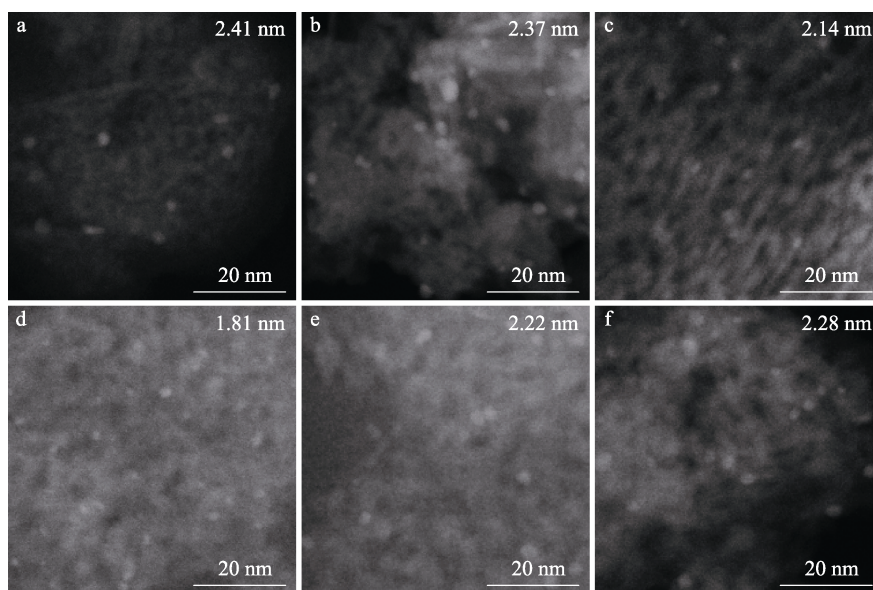
Fig. 7 Total loading efficiency of metal precursors obtained by different co-solvents

纯 SC-CO₂ 对金属前驱体的溶解能力较弱。在 60 °C 与 10~30 MPa 的条件下, 纯 SC-CO₂ 对 Pd(acac)₂、Cu(acac)₂ 的溶解度仅分别为 (0~6)×10⁻⁵、(0~3)×10⁻⁵ mol/mol^[37]。为了提高 SC-CO₂ 对 Pd(acac)₂、Cu(acac)₂ 的溶解能力, 可以向超临界体系中添加助溶剂^[31-40,42]。对于不同种类金属前驱体要选择不同的助溶剂。 ϵ_r 反映的是分子的极性, 相对介电常数越大的分子极性越强。从表 1 可见, 助溶剂的极

性会影响 Pd(acac)₂ 与 Cu(acac)₂ 的总负载效率。另外, 助溶剂的选择要兼顾其毒性、挥发性、对金属前驱体的溶解能力。助溶剂要满足毒性低、对金属前驱体的溶解能力强、挥发性好等条件。在本组实验中, 当甲醇或乙醇用作助溶剂时, 因其沸点较高, 挥发性较差, 所以在超临界沉积过程结束后, 在超临界反应釜中有部分残留, 这不仅增大了分离实验样品的难度, 造成了金属前驱体的浪费 (减小了金属前驱体的总负载效率), 而且失去了 SCFD 法没有有机溶剂残留的优点。当丙酮或二氯甲烷用作助溶剂时, 因其沸点较低, 挥发性好, 在泄压过程中会随着 CO₂ 直接排放至空气中, 所以泄压后在超临界反应釜内不存在助溶剂与金属前驱体的残留。此外, Pd(acac)₂、Cu(acac)₂ 易溶于二氯甲烷和丙酮, 微溶于甲醇、乙醇, 这也是二氯甲烷、丙酮使用效果要好于甲醇、乙醇的原因。

2.4.2 助溶剂用量对 Pd-Cu 纳米粒子粒径的影响

具体实验条件为 65 °C, 15 MPa, 3.0 h, Pd 理论负载量 0.50%, Cu/Pd 理论物质的量比为 1:1, 不同二氯甲烷用量制得的 Pd-Cu/Al₂O₃ 样品的 HAADF-STEM 图如图 8 所示。



a—3 mL; b—5 mL; c—7 mL; d—8 mL; e—9 mL; f—11 mL

图 8 不同二氯甲烷用量制得的 Pd-Cu/Al₂O₃ 样品的 HAADF-STEM 图Fig. 8 HAADF-STEM images of Pd-Cu/Al₂O₃ samples obtained by different dichloromethane dosages

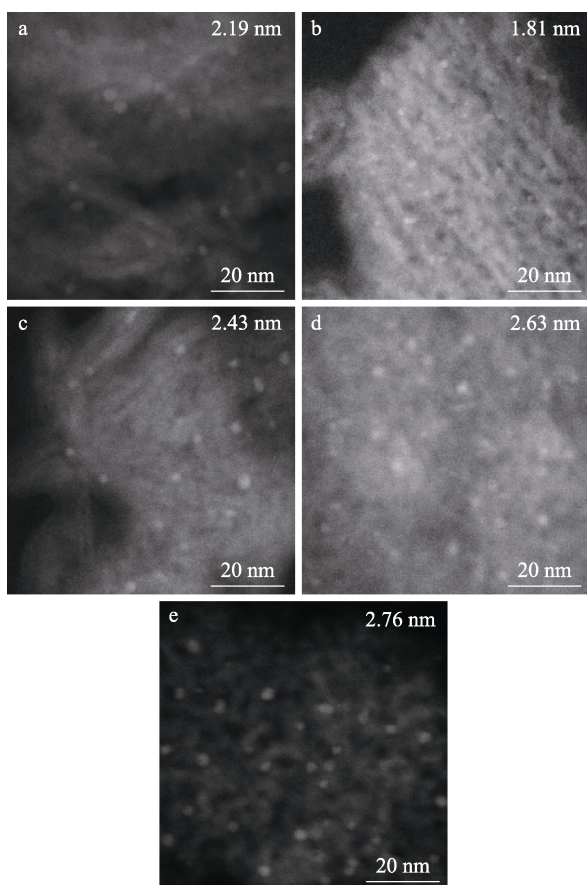
由图 8 可见, 随着二氯甲烷用量的增加, Pd-Cu 纳米粒子的平均粒径先减后增, 并在 8 mL 时达到最小值 1.81 nm。另外, 当二氯甲烷用量超过 8 mL 时, Pd-Cu 纳米粒子的平均粒径开始逐渐增加, 这说明当夹带剂用量过多时, 金属前驱体在载体表面无法有效地分散, 导致 Pd-Cu 纳米粒子粒径的增长。综合得到的平均粒径数据, 本研究得到的 Pd-Cu 纳米粒

子的平均粒径为 1.8~5.4 nm, 与文献中普遍报道的平均粒径 1.0~23.8 nm 相比^[7,10-14,16-18,20-23,28-30,32-40], 处于一个相对较好的水平, 这也体现了 SCFD 法的优越性。

2.5 Pd 理论负载量的影响

一方面, 相同温度、压力的超临界体系对相同金属前驱体的溶解能力有限; 另一方面, 超临界体

系中金属前驱体分子的数量也会影响金属前驱体在载体上的吸附与成核生长过程。所以, 有关 Pd 理论负载量对超临界沉积过程的影响的研究是必要的。具体实验条件为 65 °C, 15 MPa, 3.0 h, 助溶剂为 8 mL 二氯甲烷, Cu/Pd 理论物质的量比为 1 : 1, Pd 理论负载量分别为 0.25%、0.50%、0.75%、1.00%、1.25%, 不同 Pd 理论负载量制得的 Pd-Cu/Al₂O₃ 样品的 HAADF-STEM 图如图 9 所示。不同 Pd 理论负载量制得的 Pd-Cu/Al₂O₃ 样品和纯氧化铝载体的 XRD 图以及相关 PDF 标准卡片分别如图 10、11 所示。



a—0.25%; b—0.50%; c—0.75%; d—1.00%; e—1.25%

图 9 不同 Pd 理论负载量制得的 Pd-Cu/Al₂O₃ 样品的 HAADF-STEM 图

Fig. 9 HAADF-STEM images of Pd-Cu/Al₂O₃ samples obtained by different Pd theoretical loadings

由图 9 可见, 随着 Pd 理论负载量的增加, Pd-Cu 纳米粒子的平均粒径先减后增; 当 Pd 理论负载量 0.50% 时, Pd-Cu 纳米粒子的平均粒径出现最小值 (1.81 nm)。

由图 10 可见, 在 $2\theta=14.5^\circ$ 、 28.2° 、 37.5° 、 38.4° 、 45.9° 、 49.3° 、 67.3° 、 71.9° 处出现氧化铝载体的衍射峰, 其中 $2\theta=14.5^\circ$ 、 28.2° 、 38.4° 、 49.3° 、 71.9° 分别对应勃姆石 (γ -AlOOH 或 γ -Al₂O₃·H₂O) 的 (020)、(120)、(031)、(200)、(251) 晶面 (JCPDS No. 21-1307),

而 $2\theta=37.5^\circ$ 、 45.9° 、 67.3° 分别对应 Al₂O₃ 的 (311)、(400)、(522) 晶面 (JCPDS No. 04-0880)。勃姆石是 γ -Al₂O₃ 的前驱体, 超过 400 °C 时会分解成 γ -Al₂O₃, 但是负载的 Pd-Cu 纳米粒子与氧化铝载体之间存在相互作用^[33,35,40], 会阻碍勃姆石的分解。因此, Pd 理论负载量分别为 0.25%、0.50%、0.75%、1.00%、1.25% 的样品在 $2\theta=14.5^\circ$ 、 28.2° 、 38.4° 、 49.3° 、 71.9° 的衍射峰均出现不同程度降低。Pd 理论负载量分别为 0.25%、0.50%、0.75%、1.00%、1.25% 样品的 Pd 物相和 Cu 物相的衍射峰并不强烈, 根据相关文献的报道^[40,42], 这可能是由于 Pd 物种和 Cu 物种的含量很少且高度分散, 晶粒太小, 形成微晶, 这也间接印证了 HAADF-STEM 的结果。

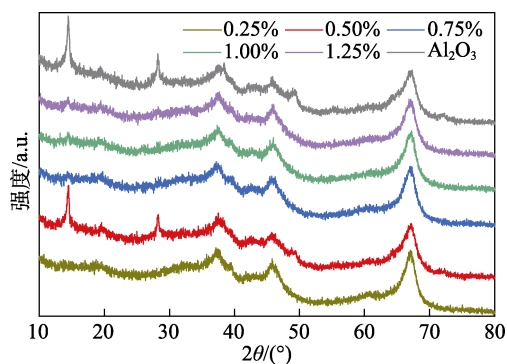


图 10 原始氧化铝载体与不同 Pd 理论负载量制得的 Pd-Cu/Al₂O₃ 样品的 XRD 谱图

Fig. 10 XRD patterns of raw alumina carrier and Pd-Cu/Al₂O₃ samples obtained by different Pd theoretical loadings

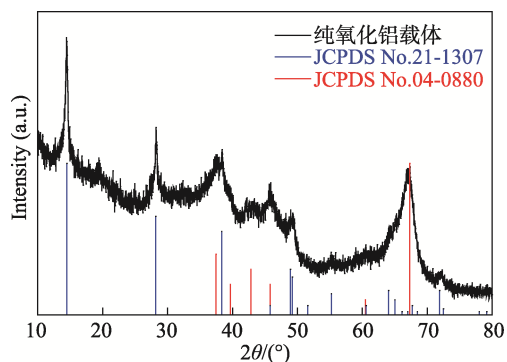


图 11 纯氧化铝载体的 XRD 谱图与相关 PDF 标准卡片
Fig. 11 XRD patterns of raw alumina carrier and related PDF standard cards

3 结论

采用超临界流体沉积法制备了氧化铝球负载的 Pd-Cu 纳米粒子, 研究了沉积时间、沉积温度、沉积压力、助溶剂种类、助溶剂用量、Pd 理论负载量等工艺参数对 Pd-Cu 纳米粒子粒径的影响规律, 得到以下结论: 对于 Pd(acac)₂ 与 Cu(acac)₂, 二氯甲烷

是一种良好的助溶剂；沉积温度或沉积压力的改变均会对 Pd-Cu 纳米粒子的粒径产生影响；在 2 g 氧化铝球、Pd 理论负载量 0.5%、Cu/Pd 理论物质的量比为 1 : 1，沉积时间 3.0 h、沉积温度 65 °C、沉积压力 15 MPa、8 mL 二氯甲烷的工艺条件下，能获得平均粒径较小（1.81 nm）的 Pd-Cu 纳米粒子。关于 Pd(acac)₂ 与 Cu(acac)₂ 在氧化铝表面的竞争吸附有待于后续理论分析与实验研究。

参考文献：

- [1] GONSER U. Nano-structured materials[J]. *Hyperfine Interactions*, 1994, 94(1): 2261-2264.
- [2] HU S F (胡帅飞), PANG Z H (庞志华), TAN W C (谭万春), *et al.* Recent progress in research into supported nano-metal material[J]. *Environmental Science & Technology (环境科学与技术)*, 2014, 37(9): 65-69, 75.
- [3] LIU Y X (刘迎新), ZHANG L (张粮), ZHANG K Y (张凯悦), *et al.* Synthesis of pyrrolidone compounds via reductive amination of levulinic acid with nitriles over Pd catalysts[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38(12): 2531-2538.
- [4] JU J F (鞠剑锋), WU D H (吴东辉), HUA P (华平), *et al.* Preparation of C-doped porous TiO₂ supported RuAg catalyst for methanol electro-oxidation[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38(3): 566-571.
- [5] CHEN X H, ZHENG Y, HUANG F, *et al.* Catalytic activity and stability over nanorod-like ordered mesoporous phosphorus-doped alumina supported palladium catalysts for methane[J]. *ACS Catalysis*, 2018, 8(12): 11016-11028.
- [6] CHEN X H, ZHENG Y, CHEN Y L, *et al.* Improved methane oxidation activity of P-doped γ -Al₂O₃ supported palladium catalysts by tailoring the oxygen mobility and electronic properties[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44(51): 27772-27783.
- [7] CALZADA L A, COLLINS S E, HAN C W, *et al.* Synergetic effect of bimetallic Au-Ru/TiO₂ catalysts for complete oxidation of methanol[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 207(15): 79-92.
- [8] QIAN J F (钱俊峰), WEI M J (韦梅峻), SUN Z H (孙中华), *et al.* Modification of Ru/ γ -Al₂O₃ and its catalytic hydrogenation of diisooxyl phthalate[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38(8): 1604-1612.
- [9] DONG T, LIU W M, MA M D, *et al.* Hierarchical zeolite enveloping Pd-CeO₂ nanowires: An efficient adsorption/catalysis bifunctional catalyst for low temperature propane total degradation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 393(1): 124717.
- [10] MA M D, YANG R, HE C, *et al.* Pd-based catalysts promoted by hierarchical porous Al₂O₃ and ZnO microsphere supports/coatings for ethyl acetate highly active and stable destruction[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 401(5): 123281.
- [11] ZOU X L, CHEN J F, RUI Z B, *et al.* Sequential growth reveals multi-spinel interface promotion for methane combustion over alumina supported palladium catalyst[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 273(15): 119071.
- [12] ZOU X L, RUI Z B, SONG S Q, *et al.* Enhanced methane combustion performance over NiAl₂O₄-interface-promoted Pd/ γ -Al₂O₃[J]. *Journal of Catalysis*, 2016, 338: 192-201.
- [13] BORETSKAYA A, IL'YASOV I, POPOV A, *et al.* Modification of a phase-inhomogeneous alumina support of a palladium catalyst. Part II: The effect of palladium dispersion on the formation of hydride forms, electronic state, and catalytic performance in the reaction of partial hydrogenation of unsaturated hydrocarbons[J]. *Materials Today Chemistry*, 2021, 19: 100387.
- [14] ZHANG Y J, ZHOU J C, LI K, *et al.* Synergistic catalysis of hybrid nano-structure Pd catalyst for highly efficient catalytic selective hydrogenation of benzaldehyde[J]. *Catalysis Today*, 2020, 358(1): 129-137.
- [15] LIN J, ZHAO L S, ZHENG Y, *et al.* Facile strategy to extend stability of simple component-alumina-supported palladium catalysts for efficient methane combustion[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(50): 56095-56107.
- [16] DU J C, LI H, WANG C X, *et al.* Improved catalytic activity over P-doped ceria-zirconia-alumina supported palladium catalysts for methane oxidation[J]. *Catalysis Communications*, 2020, 141(15): 106012.
- [17] WANG Y X, HUANG H J, BAXTER N C, *et al.* Guaiacol hydrodeoxygenation over Pd catalyst with mesoporous ZSM-5 support synthesized by solid-state crystallization[J]. *Catalysis Today*, 2020, 358(1): 60-67.
- [18] YANG X Q, MA X Y, HAN D W, *et al.* Efficient removal of toluene over palladium supported on hierarchical alumina microspheres catalyst[J]. *Catalysis Today*, 2020, 375(1): 352-359.
- [19] ERCOLINO G, KARIMI S, STELMACHOWSKI P, *et al.* Catalytic combustion of residual methane on alumina monoliths and open cell foams coated with Pd/Co₃O₄[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 326(15): 339-349.
- [20] DING Y Q, JIA Y Y, JIANG M X, *et al.* Superior catalytic activity of Pd-based catalysts upon tuning the structure of the ceria-zirconia support for methane combustion[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 416(15): 129150.
- [21] YANG L, PAN Z D, WANG S Q, *et al.* Highly effective Pd/MgO/ γ -Al₂O₃ catalysts for CO oxidative coupling to dimethyl oxalate: The effect of MgO coating on γ -Al₂O₃[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(24): 28064-28071.
- [22] MA Y, ZHANG G K. Sepiolite nanofiber-supported platinum nanoparticle catalysts toward the catalytic oxidation of formaldehyde at ambient temperature: Efficient and stable performance and mechanism[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 288(15): 70-78.
- [23] GAN T, CHU X F, QI H, *et al.* Pt/Al₂O₃ with ultralow Pt-loading catalyze toluene oxidation: Promotional synergistic effect of Pt nanoparticles and Al₂O₃ support[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 257(15): 117943.
- [24] ZHANG X, ZHANG M, DENG Y, *et al.* A stable low-temperature H₂-production catalyst by crowding Pt on α -MoC[J]. *Nature*, 2021, 589(7842): 396-401.
- [25] CHEN L X, STERBINSKY G E, TAIT S L. Synthesis of platinum single-site centers through metal-ligand self-assembly on powdered metal oxide supports[J]. *Journal of Catalysis*, 2018, 365: 303-312.
- [26] ABOUKAIS A, SKAF M, HANY S, *et al.* A comparative study of Cu, Ag and Au doped CeO₂ in the total oxidation of volatile organic compounds (VOCs)[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2016, 177(1): 570-576.
- [27] TAKAHASHI M, KOIZUMI H, CHUN W J, *et al.* Finely controlled multimetallic nanocluster catalysts for solvent-free aerobic oxidation of hydrocarbons[J]. *Science Advances*, 2017, 3(7): e1700101.
- [28] DAS E, GURSEL S A, YURTCAN A B. Pt-alloy decorated graphene as an efficient electrocatalyst for PEM fuel cell reactions[J]. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2020, 165(1): 104962.
- [29] WANG Z W, DENG J G, LIU Y X, *et al.* Three-dimensionally ordered macroporous CoCr₂O₄-supported Au-Pd alloy nanoparticles: Highly active catalysts for methane combustion[J]. *Catalysis Today*, 2017, 281(1): 467-476.
- [30] WANG Y H (王燕辉). Study on Ru/C catalyst for hydrogenation of butanone prepared by supercritical fluid deposition process[D]. Tianjin: Tianjin University (天津大学), 2012.
- [31] ROY P S, SONG J, KIM K, *et al.* Effects of CeZrO₂-Al₂O₃ support composition of metal-foam-coated Pd-Rh catalysts for the steam-biogas reforming reaction[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2018, 62(25): 120-129.
- [32] WATKINS J J, MCCARTHY T J. Polymer/metal nanocomposite synthesis in supercritical CO₂[J]. *Chemistry of Materials*, 1995, 7(11): 1991-1994.
- [33] GUNES H, YILDIZ D Ş, ÖZENER B, *et al.* Preparation of Pt/Al₂O₃ and PtPd/Al₂O₃ catalysts by supercritical deposition and their performance for oxidation of nitric oxide and propene[J]. *Catalysis Today*, 2022, 388/389(1): 70-78.
- [34] JIANG R C, ZHANG Y, SWIER S, *et al.* Preparation via supercritical fluid route of Pd-impregnated nafion membranes which exhibit reduced methanol crossover for DMFC[J]. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2005, 8(11): 611-615.