

六元高熵二维材料的光热甲醇重整制氢的研究与应用

黄森焱, 刘鑫, 雷如楠, 杜凯, 于晨阳, 李亚光

(河北大学光驱动碳中和研究中心, 河北保定 071002)

摘要: 为了提高光热甲醇重整制氢反应中铜基催化剂的稳定性与效率, 提出了一种基于高熵策略的催化剂设计方法。通过聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) 辅助冻干法, 成功制备了六元高熵二维 $\text{Cu}_2\text{Zn}_1\text{Al}_{0.5}\text{Ce}_5\text{Zr}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{O}_x$ 催化剂。该催化剂通过多种表征手段 (包括 X 射线衍射 (XRD)、扫描电子显微镜 (SEM)、透射电子显微镜 (TEM) 及氮气吸附脱附分析等) 验证了其晶体结构的单一性以及表面纳米片状特征, 同时显示出优异的抗烧结和抗氧化性能。在热催化反应中, 当反应温度达到 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 氢气生成速率达到 $1887.94\text{ mmol}/(\text{g}\cdot\text{h})$ 。在新型光热转换装置的配合下, 该催化剂在 $2\text{ kW}/\text{m}^2$ 强度的太阳光下展现出显著的光热催化活性, 其甲醇水蒸气重整产氢速率为 $1402.12\text{ mmol}/(\text{g}\cdot\text{h})$, 且在 72 h 内保持稳定, 表现出卓越的长期稳定性。该催化剂的高性能主要源于其高熵特性带来的热力学稳定性及独特的多孔结构, 这些特点显著增加了催化活性位点的数量, 同时增强了对高温环境的适应能力。与传统催化剂相比, 六元高熵 $\text{Cu}_2\text{Zn}_1\text{Al}_{0.5}\text{Ce}_5\text{Zr}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{O}_x$ 在光热甲醇重整制氢反应中的催化性能和稳定性均得到了显著提升, 克服了室外光热系统因温度波动导致的催化剂烧结问题。不仅为光热催化领域提供了一种新型高效催化剂设计策略, 还进一步推动了高熵材料在复杂反应条件下的实际应用。通过将高熵材料与光热催化技术相结合, 为实现氢能源的可持续高效生产提供了理论支持与实践依据, 展现了该催化剂在工业化制氢中的广阔应用前景。

关键词: PVP 辅助冻干法; 高熵材料; 光热催化技术; 甲醇水蒸气重整制氢; 催化剂

中图分类号: TQ53; TK114 文献标志码: A 文章编号: 1006-6772(2024)12-0076-07

Study and application of six-component high-entropy two-dimensional materials in photothermal methanol reforming for hydrogen production

HUANG Senyan, LIU Xin, LEI Runan, DU Kai, YU Chenyang, LI Yaguang

(Research Center for Solar Driven Carbon Neutrality, Hebei University, Baoding 071002, China)

Abstract: To enhance the stability and efficiency of copper-based catalysts in photothermal methanol reforming for hydrogen production, this study proposes a catalyst design strategy based on high-entropy principles. A six-component high-entropy two-dimensional $\text{Cu}_2\text{Zn}_1\text{Al}_{0.5}\text{Ce}_5\text{Zr}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{O}_x$ catalyst was successfully synthesized using a polyvinylpyrrolidone (PVP)-assisted freeze-drying method. Characterization techniques, including X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), and nitrogen adsorption-desorption analysis, confirmed the single-phase crystal structure and nanosheet morphology of the catalyst, along with its superior anti-sintering and anti-oxidation properties. In thermal catalytic reactions, the catalyst exhibited a hydrogen production rate of $1887.94\text{ mmol}/(\text{g}\cdot\text{h})$ at $450\text{ }^\circ\text{C}$. When integrated with a novel photothermal conversion device, the catalyst demonstrated remarkable photothermal catalytic activity under a solar intensity of $2\text{ kW}/\text{m}^2$, achieving a methanol steam reforming hydrogen production rate of $1402.12\text{ mmol}/(\text{g}\cdot\text{h})$ while maintaining stability over 72 hours, indicating exceptional long-term durability. Further experiments revealed that the high performance of this catalyst is primarily attributed to the thermodynamic stability and unique porous structure derived from its high-entropy characteristics. These features significantly increased the number of

收稿日期: 2024-12-01; 策划编辑: 白娅娜; 责任编辑: 黄小雨 DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.HH24111201

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (52371220, U23A20139)

作者简介: 黄森焱 (2000—), 男, 四川成都人, 硕士研究生。E-mail: senyanh@163.com

通讯作者: 李亚光 (1987—), 男, 河北任丘人, 研究员, 博士。E-mail: liyaguang@hbu.edu.cn

引用格式: 黄森焱, 刘鑫, 雷如楠, 等. 六元高熵二维材料的光热甲醇重整制氢的研究与应用 [J]. 洁净煤技术, 2024, 30(12): 76-82.

HUANG Senyan, LIU Xin, LEI Runan, et al. Study and application of six-component high-entropy two-dimensional materials in photothermal methanol reforming for hydrogen production [J]. Clean Coal Technology, 2024, 30(12): 76-82.



catalytic active sites and enhanced resistance to high-temperature conditions. Compared to traditional catalysts, the six-component high-entropy $\text{Cu}_2\text{Zn}_1\text{Al}_{0.5}\text{Ce}_5\text{Zr}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{O}_x$ exhibited significantly improved catalytic performance and stability in photothermal methanol reforming for hydrogen production, addressing the sintering challenges caused by temperature fluctuations in outdoor photothermal systems. This study not only provides a novel and efficient catalyst design strategy for the photothermal catalysis field but also advances the practical application of high-entropy materials under complex reaction conditions. By integrating high-entropy materials with photothermal catalytic technology, this work offers theoretical support and practical solutions for the sustainable and efficient production of hydrogen energy, showcasing the broad industrial application potential of this catalyst in hydrogen production.

Key words: PVP-assisted freeze-drying method; high-entropy materials; photothermal catalysis technology; methanol steam reforming for hydrogen production; catalyst

0 引言

化石能源是当今社会的能源基础^[1],化石燃料的使用带来了严重的环境问题和温室效应,因此急需开发脱碳的能源来代替化石能源^[2]。氢气被认为是最有前途和最重要的能源载体之一,可以最大限度地减少温室效应和其他环境污染物气体的排放^[3]。但是氢气并不适宜运输和贮存,使得氢气难以大规模应用。甲醇水蒸气重整制氢(Methanol Steam Reforming, MSR)是通过甲醇与水在一定温度下使用催化剂反应生成氢气^[4-5],是目前最主要的现场制氢方式。MSR具有设备要求低,能耗低,反应温度低等优点^[5]。原料甲醇价格低,纯度高,常压状态下甲醇通常为液体,便于运输和储存,被视为氢气储存、运输和就地制氢的重要液体燃料^[6]。目前,MSR已经发展为一种工业化的制氢方式。

随着光热催化技术的迅速发展,光热催化技术许多领域显示出了工业应用的潜力^[7]。铜基催化剂以其优异的活性、丰富的资源和低廉的价格成为光热MSR的基准催化剂^[8-9]。由于工业光热催化使用的是自然太阳光,具有不稳定和不连续的特点,室外光热系统的温度从200~450℃变化很大,过高的太阳辐照温度(>300℃)会导致铜基催化剂的内部烧结,破坏其催化活性^[10-12]。因此,开发解决铜基催化剂烧结问题的新策略对于光热MSR的产业化是非常必要的。

高熵材料近年来备受关注^[13],2015年,罗斯特等^[14]第一次报道了一种构型无序且熵稳定的金属氧化物,由于多组分金属离子在阳离子亚晶格上的随机分布,该氧化物的高温稳定性显著提高。组态熵 $S = -R \sum x_i \ln x_i$ (其中 x_i 为每个组分的分数, $R = 8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$)^[15-16]。高熵金属氧化物(HEO)通常由5个或更多元素组成,如果包含5个等摩尔元素,则熵等于 $1.61R$ ^[14]。在高温下,熵成为总吉布斯自由能变化的主要成分($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$)^[16]。高熵相在热力学上是有利的,温度越高,多组分金属阳离子的无序程度越高。无序的存在有利于从金属

氧化物组分形成新的单相,从而得到更稳定的结构^[16-17]。

在本项工作中,使用高熵铜基催化剂来克服传统催化剂高温下烧结问题,使用聚乙烯吡咯烷酮(PVP)辅助冻干的方法制备了六元高熵 $\text{Cu}_2\text{Zn}_1\text{Al}_{0.5}\text{Ce}_5\text{Zr}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{O}_x$ 催化剂。在甲醇水蒸气重整的热催化和光驱动催化反应中表现出优异的抗烧结能力。在MSR热催化反应中,当温度达到450℃时,二维 $\text{Cu}_2\text{Zn}_1\text{Al}_{0.5}\text{Ce}_5\text{Zr}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{O}_x$ 催化剂MSR产氢速率为 $1887.94 \text{ mmol}/(\text{g} \cdot \text{h})$ 。结合新型光热转换装置,在 $2 \text{ kW}/\text{m}^2$ 强度的太阳光下,MSR产氢速率为 $1402.12 \text{ mmol}/(\text{g} \cdot \text{h})$ 。

1 试验

1.1 原料与试剂

硝酸铜($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$),分析纯;六水硝酸锌($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$),分析纯;九水硝酸铝($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$),分析纯;六水硝酸铈($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$),分析纯;五水硝酸锆($\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$),分析纯;硝酸铟水合物($\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$),99.9% metals basis;聚乙烯吡咯烷酮(PVP),分析纯/K30。

1.2 催化剂制备

采用PVP辅助冻干法制备了六元高熵 $\text{Cu}_2\text{Zn}_1\text{Al}_{0.5}\text{Ce}_5\text{Zr}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{O}_x$ 催化剂和对比样品二维 $\text{Cu}_2\text{Zn}_1\text{Ce}_6\text{O}_x$ 催化剂,图1为制备六元高熵 $\text{Cu}_2\text{Zn}_1\text{Al}_{0.5}\text{Ce}_5\text{Zr}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{O}_x$ 催化剂简单的试验流程。

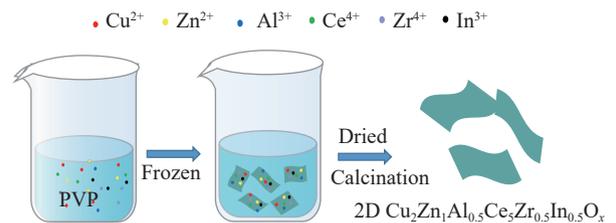


图1 试验流程

Fig. 1 Experimental flow chart

首先将4g PVP溶于20 mL H_2O 中,然后依次加入0.442 g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 、0.350 g $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、

0.221 g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、2.557 g $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、0.253 g $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 0.177 g $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ (金属盐与 PVP 的质量比为 1 : 1) 将混合溶液放置在磁力搅拌器上搅拌 1 h 使其搅拌均匀。将混合均匀溶液滴加到液氮中,使其快速冷冻成冰,将冷冻后的样品置于冷冻干燥机中冷冻干燥 48 h,以去除水分。干燥的产品置于马弗炉中以 450 °C(升温速率为 1 °C/min)煅烧 6 h,煅烧后所得样品记为 $\text{Cu}_2\text{Zn}_1\text{Al}_{0.5}\text{Ce}_5\text{Zr}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{O}_x$ 。

2D $\text{Cu}_2\text{Zn}_1\text{Ce}_6\text{O}_x$ 的制备:将 4 g PVP 溶于 20 mL H_2O 中,然后依次加入 0.458 g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 、0.363 g $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、3.18 g $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (金属盐与 PVP 的质量比为 1 : 1) 将混合溶液放置在磁力搅拌器上搅拌 1 h 使其搅拌均匀。将混合均匀溶液滴加到液氮中,使其快速冷冻成冰,冷冻后的样品在冷冻干燥机中冷冻干燥 48 h,以去除水分。干燥后的产品置于马弗炉中以 450 °C(升温速率为 1 °C/min)煅烧 6 h,煅烧后所得样品记为 2D $\text{Cu}_2\text{Zn}_1\text{Ce}_6\text{O}_x$ 。

1.3 催化剂的表征

使用 X 射线衍射仪 (X-ray Powder diffractometer, XRD) 用来判断样品的晶体结构,并进行物相分析。采用场发射扫描电子显微镜 (Scanning Electron Microscope, SEM) 用来观察分析样品表面的形态结构。通过比表面积测试 (Brunauer Emmett Teller, BET) 用于测量样品的比表面积、孔容体积、孔径大小分布。使用透射电子显微镜 (Transmission Electron Microscopy, TEM) 用来观察样品的形貌和晶格间距,并进行 EDS 图谱分析。采用球差校正透射电镜用来分析样品的原子级高分辨 STEM 像、能量损失谱 (eels) 以及高分辨 TEM 图像。通过 X 射线光电子能谱 (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) 通过 X 射线辐射样品来分析样品中各种元素的价态。参考每个样品的不定性碳峰 (284.6 eV),修正所测得的结合能。通过氢气程序升温还原测试 (Temperature Programmed Reduction, TPR) 以氢气为载气测试样品的稳定性。本文所使用的 TPR 型号为 GC-7090A。

1.4 催化剂的性能评估

1) 甲醇水蒸气重整热催化性能试验。

在固定床反应器 (大连中嘉瑞林液体技术有限公司 XM190708-007) 上,以连续流动的方式考察了催化剂对甲醇水蒸气重整制氢的热催化性能。通常在反应器中放置 20 mg 的 $\text{Cu}_2\text{Zn}_1\text{Al}_{0.5}\text{Ce}_5\text{Zr}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{O}_x$ 催化剂,采用质量流量控制器控制原料气 (Ar) 流量为 50 mL/min,原料气通过水醇体积比为 8 : 1 的混合溶液,混合甲醇水溶液水浴加热到 35 °C,进入反

应系统进行反应。反应产物用配有离子火焰检测器和热导检测器的 7890A 气相色谱仪进行检测。

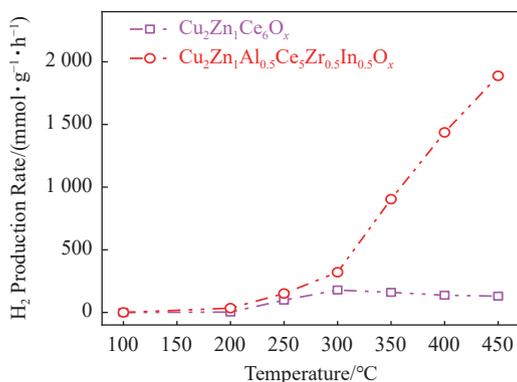
2) 甲醇水蒸气重整模拟光驱动热催化性能试验。

将 20 mg 的 $\text{Cu}_2\text{Zn}_1\text{Al}_{0.5}\text{Ce}_5\text{Zr}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{O}_x$ 催化剂封装在石英管中,将石英管固定在新型的光热转换装置内部,使用质量流量控制器控制 50 mL/min 的原料气 (Ar) 通过水醇体积比为 8 : 1 的混合溶液,混合甲醇水溶液水浴加热到 35 °C 进入光热转换器件中进行反应。在新型光热转换器件外部使用有河北赛特驰有限公司提供的光源进行照射,辐照强度从 0.2 kW/m² 调节至 2 kW/m² 来测试催化剂在不同的辐照强度下的氢气产出速率。反应产物用配有离子火焰检测器和热导检测器的 7890A 气相色谱仪进行检测。

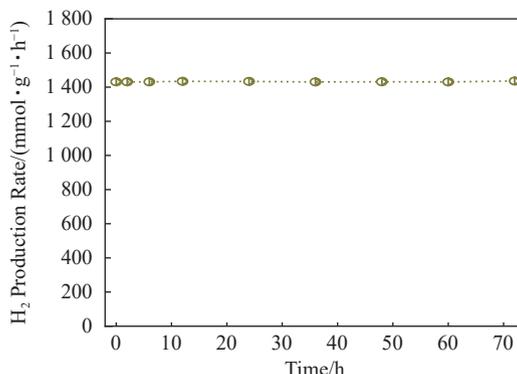
2 结果与讨论

2.1 催化剂的催化性能

由图 2a 所示在不同加热温度下 $\text{Cu}_2\text{Zn}_1\text{Al}_{0.5}\text{Ce}_5\text{Zr}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{O}_x$ 催化剂催化甲醇水蒸气重整的氢气产生速率。从图中可以看出当温度达到 200 °C 时,催化反应开始进行,这时的产氢速率为 34.30 mmol/(g · h),随着温度的升高其氢气生成速



(a) $\text{Cu}_2\text{Zn}_1\text{Al}_{0.5}\text{Ce}_5\text{Zr}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{O}_x$ 和 $\text{Cu}_2\text{Zn}_1\text{Ce}_6\text{O}_x$ 不同温度下产氢速率对比



(b) $\text{Cu}_2\text{Zn}_1\text{Al}_{0.5}\text{Ce}_5\text{Zr}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{O}_x$ 在 400 °C 的温度下 72 h 的稳定性测试

图 2 热催化 MSR 反应性能

Fig. 2 Thermocatalytic MSR reaction performance

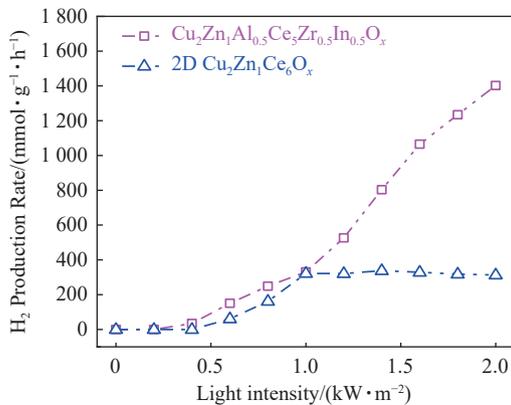
率也随之加快,当温度为450℃时,其产氢速率达到最大为1887.94 mmol/(g·h)。与 $\text{Cu}_2\text{Zn}_1\text{Ce}_6\text{O}_x$ 催化剂进行对比发现无论在低温区间还是高温区间,六元高熵 $\text{Cu}_2\text{Zn}_1\text{Al}_{0.5}\text{Ce}_5\text{Zr}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{O}_x$ 催化剂的产氢速率均高于 $\text{Cu}_2\text{Zn}_1\text{Ce}_6\text{O}_x$ 催化剂。图2b为 $\text{Cu}_2\text{Zn}_1\text{Al}_{0.5}\text{Ce}_5\text{Zr}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{O}_x$ 催化甲醇水蒸气重整反应在400℃的温度下72h内的产氢速率,发现随着反应时间的增加六元高熵 $\text{Cu}_2\text{Zn}_1\text{Al}_{0.5}\text{Ce}_5\text{Zr}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{O}_x$ 催化剂的产氢速率基本没有变化,具有良好的稳定性。

因为工业光热催化使用的是自然太阳光,具有不稳定和不连续的特点,室外光热系统的温度从200℃到450℃变化很大。图3a为封装在新型光热装置内部的 $\text{Cu}_2\text{Zn}_1\text{Al}_{0.5}\text{Ce}_5\text{Zr}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{O}_x$ 和2D $\text{Cu}_2\text{Zn}_1\text{Ce}_6\text{O}_x$ 催化剂在不同的辐照强度下产氢速率对比。当辐照强度为0.4 kW/m²时,六元高熵 $\text{Cu}_2\text{Zn}_1\text{Al}_{0.5}\text{Ce}_5\text{Zr}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{O}_x$ 催化剂开始驱动甲醇水蒸气重整反应进行,并且随着辐照强度的增加,其产氢速率也随之增长。当辐照强度达到2 kW/m²时,产氢速率为1402.12 mmol/(g·h),对比2D $\text{Cu}_2\text{Zn}_1\text{Ce}_6\text{O}_x$ 催化剂具有更好的催化活性。同时,配合新型光热转换装置在2 kW/m²的辐照强度下测试 $\text{Cu}_2\text{Zn}_1\text{Al}_{0.5}\text{Ce}_5\text{Zr}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{O}_x$ 催化MSR反应在72h内的产氢速率,经过72h的反应,其产氢速率为1401.53 mmol/(g·h),在72h内其产氢速率并没有出现明显降低,证明了该催化剂具有良好的高温稳定性。

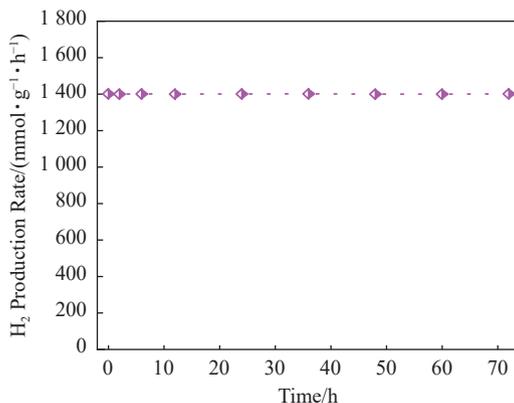
2.2 催化剂表征

2.2.1 表征结果

图4a的SEM图像显示出 $\text{Cu}_2\text{Zn}_1\text{Al}_{0.5}\text{Ce}_5\text{Zr}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{O}_x$ 催化剂呈纳米片状结构。从图4b $\text{Cu}_2\text{Zn}_1\text{Al}_{0.5}\text{Ce}_5\text{Zr}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{O}_x$ 的高分辨TEM图像中可以看到清晰的晶格条纹,测得其表面晶格间距为0.312 nm,对应 CeO_2 的(111)晶面,晶格间距均匀并没有发现其他氧化物晶格,表明六元高熵 $\text{Cu}_2\text{Zn}_1\text{Al}_{0.5}\text{Ce}_5\text{Zr}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{O}_x$ 催化剂是单一的面心立方固溶体。图4c为 $\text{Cu}_2\text{Zn}_1\text{Al}_{0.5}\text{Ce}_5\text{Zr}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{O}_x$ 催化剂的XRD图谱在29.4°、33.7°、48.2°、57.2°附近有典型的4个峰,可归属于面心立方晶胞(fcc)的(111)、(200)、(220)、(311)面,并没有发现其他氧化物的衍射峰,证实了所制备的催化剂是单一的面心立方固溶体。由图4d样品的氮气吸附脱附曲线所示,具有明显的滞回环,表明该催化剂为介孔结构。对氮气吸附脱附曲线进行比表面积分析,计算得 $\text{Cu}_2\text{Zn}_1\text{Al}_{0.5}\text{Ce}_5\text{Zr}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{O}_x$ 催化剂的比表面积为81.269 m²/g,相较于 $\text{Cu}_2\text{Zn}_1\text{Ce}_6\text{O}_x$ 催化剂比表面积增加,较大的比表面积提供了更多的催化活性位



(a) $\text{Cu}_2\text{Zn}_1\text{Al}_{0.5}\text{Ce}_5\text{Zr}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{O}_x$ 和 $\text{Cu}_2\text{Zn}_1\text{Ce}_6\text{O}_x$ 不同温度下产氢速率对比



(b) $\text{Cu}_2\text{Zn}_1\text{Al}_{0.5}\text{Ce}_5\text{Zr}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{O}_x$ 在400℃的温度下72h的稳定性测试

图3 光驱动催化MSR反应性能

Fig. 3 Light-driven catalytic MSR reaction performance

点,为催化性能的提高提供了基础。

图5为六元高熵 $\text{Cu}_2\text{Zn}_1\text{Al}_{0.5}\text{Ce}_5\text{Zr}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{O}_x$ 催化剂的各元素映射图,可以看出各元素分布均匀。

如图6所示以氢气为载体分别对 $\text{Cu}_2\text{Zn}_1\text{Al}_{0.5}\text{Ce}_5\text{Zr}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{O}_x$ 和2D $\text{Cu}_2\text{Zn}_1\text{Ce}_6\text{O}_x$ 催化剂在100~450℃进行程序升温还原测试,可以发现在200℃时,出现明显的下降,说明载气氢气被消耗,2D $\text{Cu}_2\text{Zn}_1\text{Ce}_6\text{O}_x$ 催化剂被还原。而 $\text{Cu}_2\text{Zn}_1\text{Al}_{0.5}\text{Ce}_5\text{Zr}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{O}_x$ 催化剂在100~450℃呈一条平稳直线并没有明显变化,说明载气氢气并没有被消耗,证明了六元高熵 $\text{Cu}_2\text{Zn}_1\text{Al}_{0.5}\text{Ce}_5\text{Zr}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{O}_x$ 催化剂具有抗还原性能。

2.2.2 甲醇重整制氢反应对催化剂结构的影响

图7为六元高熵 $\text{Cu}_2\text{Zn}_1\text{Al}_{0.5}\text{Ce}_5\text{Zr}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{O}_x$ 催化剂反应前的XRD图以及经过甲醇水蒸气重整热催化反应后的XRD图,可以看出反应后的XRD只有4个典型的特征峰,并没有出现其他氧化物的特征峰,并且相较于反应前特征峰的位置和强度均没有发生变化,表明450℃反应后六元高熵 $\text{Cu}_2\text{Zn}_1\text{Al}_{0.5}\text{Ce}_5\text{Zr}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{O}_x$ 催化剂的结构没有改变,

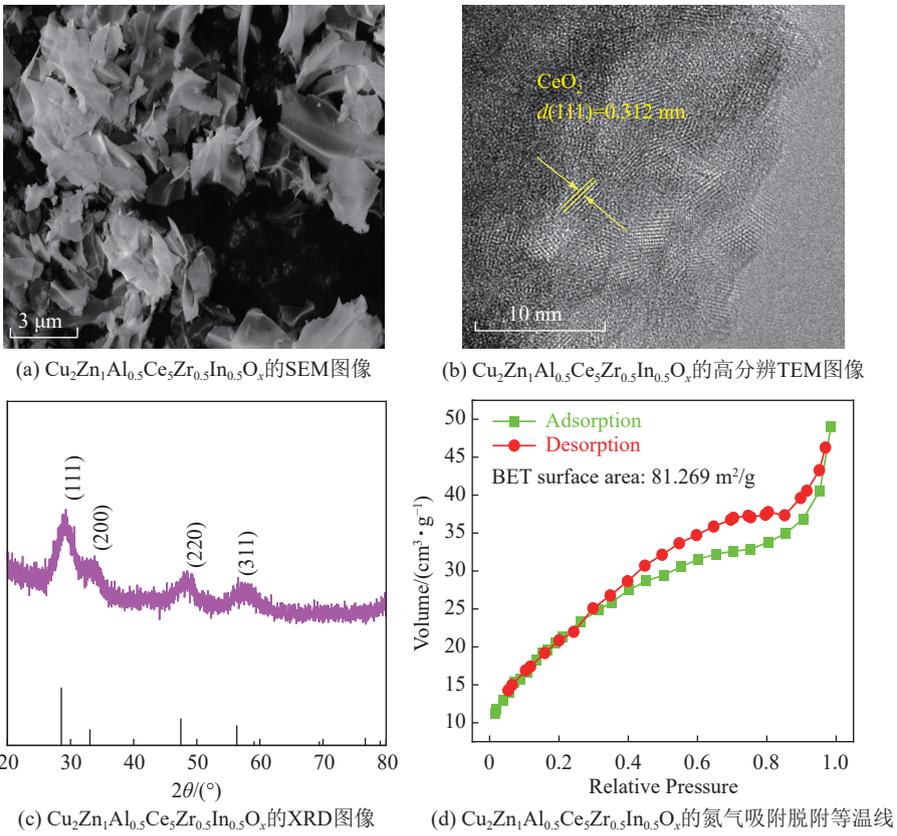


图4 $\text{Cu}_2\text{Zn}_1\text{Al}_{0.5}\text{Ce}_5\text{Zr}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{O}_x$ 的表征图像

Fig. 4 Characterization image of $\text{Cu}_2\text{Zn}_1\text{Al}_{0.5}\text{Ce}_5\text{Zr}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{O}_x$

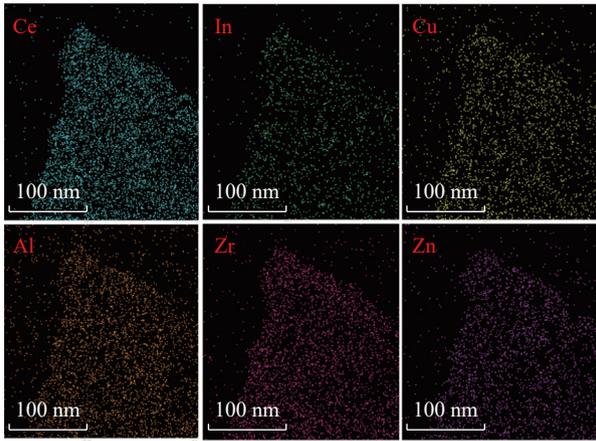


图5 $\text{Cu}_2\text{Zn}_1\text{Al}_{0.5}\text{Ce}_5\text{Zr}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{O}_x$ 催化剂的 Cu,Zn,O,Al,Ce,In 元素映射图像

Fig. 5 Elemental mapping images of Cu, Zn, O, Al, Ce, and In for the $\text{Cu}_2\text{Zn}_1\text{Al}_{0.5}\text{Ce}_5\text{Zr}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{O}_x$ catalyst

证明六元高熵 $\text{Cu}_2\text{Zn}_1\text{Al}_{0.5}\text{Ce}_5\text{Zr}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{O}_x$ 催化剂具有优异的结构稳定性。

如图8所示通过观察催化反应前的 $\text{Cu}_2\text{Zn}_1\text{Al}_{0.5}\text{Ce}_5\text{Zr}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{O}_x$ 催化剂各元素的映射图谱可以看出各元素分布均匀。并且反应后样品的各元素映射图像可以看出各元素分布均匀，并没有出现元素的聚集，证明六元高熵 $\text{Cu}_2\text{Zn}_1\text{Al}_{0.5}\text{Ce}_5\text{Zr}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{O}_x$ 催化剂具有抗烧结性能。

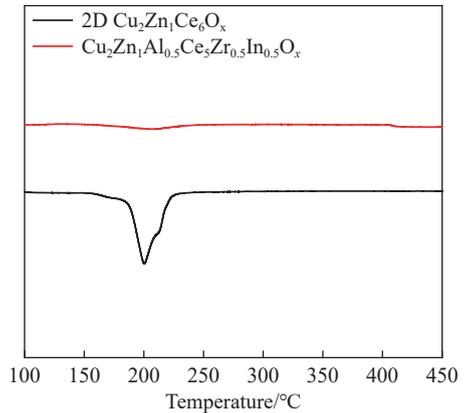


图6 $\text{Cu}_2\text{Zn}_1\text{Al}_{0.5}\text{Ce}_5\text{Zr}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{O}_x$ 和 2D $\text{Cu}_2\text{Zn}_1\text{Ce}_6\text{O}_x$ 催化剂程序升温氢气还原测试曲线

Fig. 6 Temperature-programmed hydrogen reduction (TPR) curves of $\text{Cu}_2\text{Zn}_1\text{Al}_{0.5}\text{Ce}_5\text{Zr}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{O}_x$ and 2D $\text{Cu}_2\text{Zn}_1\text{Ce}_6\text{O}_x$ catalysts

2.2.3 XPS 研究结果

观察图9，利用X射线光电子能谱仪分析反应前后的 $\text{Cu}_2\text{Zn}_1\text{Al}_{0.5}\text{Ce}_5\text{Zr}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{O}_x$ 催化剂内部各种元素的化学状态，可以看出 $\text{Cu}_2\text{Zn}_1\text{Al}_{0.5}\text{Ce}_5\text{Zr}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{O}_x$ 催化剂在反应前各元素均已氧化态的状态存在，并且在反应后各元素的衍射峰均没有发生改变，表明六元高熵 $\text{Cu}_2\text{Zn}_1\text{Al}_{0.5}\text{Ce}_5\text{Zr}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{O}_x$ 催化剂具有优秀的化学稳定性。

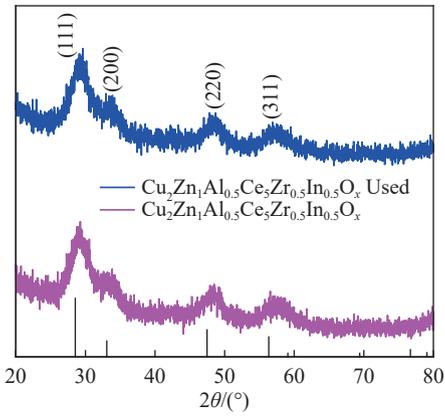


图7 $\text{Cu}_2\text{Zn}_1\text{Al}_{0.5}\text{Ce}_5\text{Zr}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{O}_x$ 催化剂甲醇水蒸气重整热催化反应前后的XRD图谱

Fig. 7 XRD patterns of the $\text{Cu}_2\text{Zn}_1\text{Al}_{0.5}\text{Ce}_5\text{Zr}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{O}_x$ catalyst before and after the methanol steam reforming thermocatalytic reaction

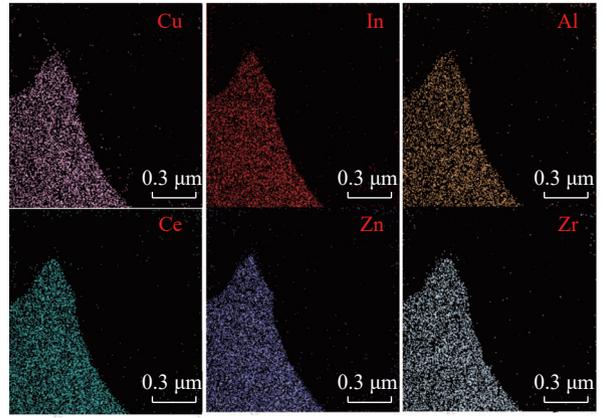
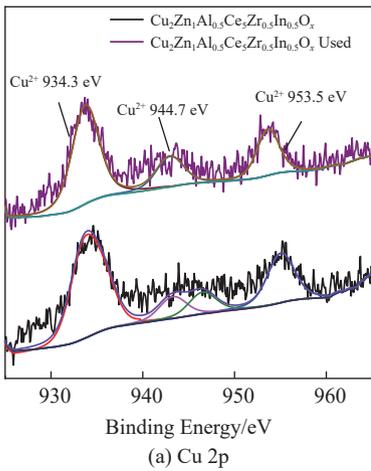
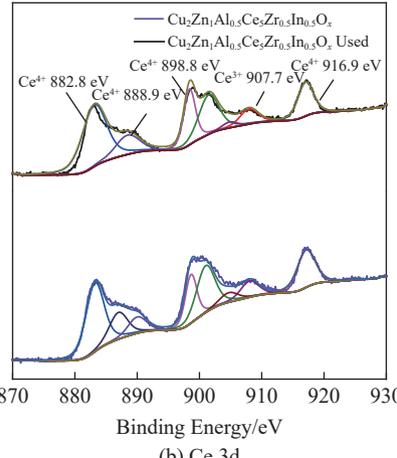


图8 甲醇水蒸气重整热催化反应后 $\text{Cu}_2\text{Zn}_1\text{Al}_{0.5}\text{Ce}_5\text{Zr}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{O}_x$ 催化剂各元素映射图谱

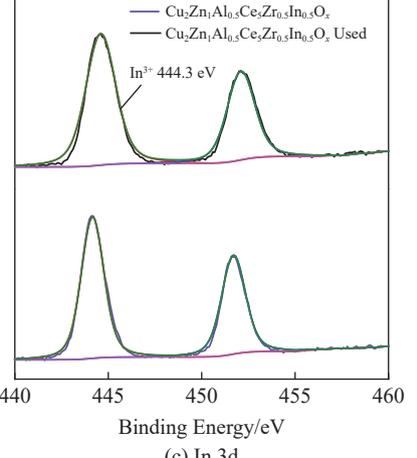
Fig. 8 Elemental mapping images of the $\text{Cu}_2\text{Zn}_1\text{Al}_{0.5}\text{Ce}_5\text{Zr}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{O}_x$ catalyst after the methanol steam reforming thermocatalytic reaction



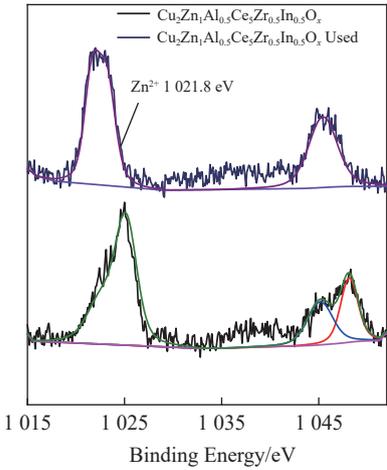
(a) Cu 2p



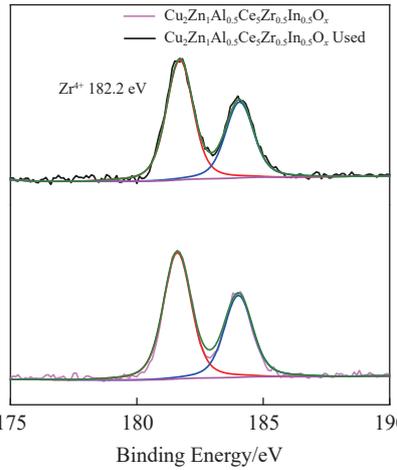
(b) Ce 3d



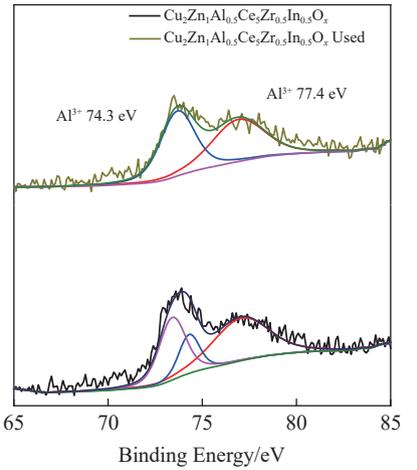
(c) In 3d



(d) Zn 2p



(e) Zr 3d



(f) Al 2p

图9 $\text{Cu}_2\text{Zn}_1\text{Al}_{0.5}\text{Ce}_5\text{Zr}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{O}_x$ 催化剂反应前后的各元素的XPS图谱

Fig. 9 XPS spectra of each element before and after the reaction of $\text{Cu}_2\text{Zn}_1\text{Al}_{0.5}\text{Ce}_5\text{Zr}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{O}_x$ catalyst

3 结论

1) 通过开发六元高熵 $\text{Cu}_2\text{Zn}_1\text{Al}_{0.5}\text{Ce}_5\text{Zr}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{O}_x$ 催化剂, 有效解决了传统光热甲醇水蒸气重整制氢

过程中因高温导致的催化剂烧结和氧化问题。基于PVP辅助冻干法制备的催化剂展现了优异的抗烧结和抗氧化性能, 其独特的高熵特性显著提升了结构和化学稳定性。

2) 在热催化条件下, 当温度达到 450 °C 时, 催化剂的氢气产出速率达到 1 887.94 mmol/(g · h), 显著优于传统催化剂的表现。在光热催化条件下, 催化剂配合新型光热转换装置, 在 2 kW/m² 的太阳光强度下表现出卓越的光热催化活性和稳定性, 72 h 内氢气产出速率保持在 1 402.12 mmol/(g · h) 左右, 未出现显著衰减。与传统催化剂相比, 本研究开发的高熵催化剂不仅在催化活性上有显著提升, 更在稳定性方面提供了突破性进展。结合光热催化系统, 该催化剂克服了室外光热系统温度波动大、稳定性差的技术瓶颈, 展现出巨大的工业化应用潜力。进一步的表征结果表明, 高熵材料的单一固溶体结构和介孔特性为提高催化性能提供了更多的活性位点, 同时高温反应条件下保持了良好的化学稳定性。

本研究不仅证明了高熵材料在光热催化中的应用潜力, 还提出了一种适用于复杂反应条件下的新型催化剂设计策略, 为高效氢能生产及光热催化领域的发展提供了重要的理论依据和实践基础。

参考文献 (References):

- [1] LIU Z, GUAN D, WEI W, et al. Reduced carbon emission estimates from fossil fuel combustion and cement production in China[J]. *Nature*, 2015, 524(7565): 335–8.
- [2] BUHRE B J P, ELLIOTT L K, SHENG C D, et al. Oxy-fuel combustion technology for coal-fired power generation[J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2005, 31(4): 283–307.
- [3] XU S, CHANSAI S, STERE C, et al. Sustaining metal–organic frameworks for water–gas shift catalysis by non-thermal plasma[J]. *Nature Catalysis*, 2019, 2(2): 142–8.
- [4] YOSHIKAWA K, KAWASAKI H, YOSHIDA W, et al. Silicon heterojunction solar cell with interdigitated back contacts for a photoconversion efficiency over 26%[J]. *Nature Energy*, 2017, 2(5): 17032.
- [5] LIN L, ZHOU W, GAO R, et al. Low-temperature hydrogen production from water and methanol using Pt/α-MoC catalysts[J]. *Nature*, 2017, 544(7648): 80–3.
- [6] WU X, WU S. Production of high-purity hydrogen by sorption-enhanced steam reforming process of methanol[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2015, 24(3): 315–21.
- [7] LI Y, BAI X, YUAN D, et al. General heterostructure strategy of photothermal materials for scalable solar-heating hydrogen production without the consumption of artificial energy[J]. *Nature Communications*, 2022, 13(1): 776.
- [8] KUNG H H. Deactivation of methanol synthesis catalysts - a review[J]. *Catalysis Today*, 1992, 11(4): 443–53.
- [9] LABAKI M, LAMONIER J F, SIFFERT S, et al. Influence of the preparation method on the activity and stability of copper–zirconium catalysts for propene deep oxidation reaction[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2003, 227(1): 63–75.
- [10] TWIGG M V, SPENCER M S. Deactivation of Copper Metal Catalysts for Methanol Decomposition, Methanol Steam Reforming and Methanol Synthesis[J]. *Topics in Catalysis*, 2003, 22(3): 191–203.
- [11] CHENG W-H. Deactivation and regeneration of Cu/Cr based methanol decomposition catalysts[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 1995, 7(1): 127–36.
- [12] MOBARAKEH M D, DARIAN J T, KARIMZADEH R, et al. Deactivation kinetics of methanol steam reforming catalyst for pure hydrogen generation [J]. *Chemical Technology: An Indian Journal*, 2008, 3.
- [13] ALBEDWAWI S H, ALJABERI A, HAIDEMENOPOULOS G N, et al. High entropy oxides-exploring a paradigm of promising catalysts: A review[J]. *Materials & Design*, 2021, 202: 109534.
- [14] ROST C M, SACHET E, BORMAN T, et al. Entropy-stabilized oxides[J]. *Nature Communications*, 2015, 6(1): 8485.
- [15] SUN Y, DAI S. High-entropy materials for catalysis: A new frontier [J]. *Science Advances*, 7(20): eabg1600.
- [16] SARKAR A, WANG Q, SCHIELE A, et al. High-Entropy Oxides: Fundamental Aspects and Electrochemical Properties[J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(26): 1806236.
- [17] RILEY C, DE LA RIVA A, PARK J E, et al. A High Entropy Oxide Designed to Catalyze CO Oxidation Without Precious Metals[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(7): 8120–8.