

· 综述 ·

催化材料的机械化学球磨合成技术及应用研究进展

陈依琳^{1,3}, 王景涛^{2,3}, 吴荣谦^{1,2,3}, 吕毅^{1,2,3,4}, 刘晓菲^{2,3*}

- (1. 西安交通大学第一附属医院 陕西省再生医学与外科工程研究中心, 陕西 西安 710061;
2. 西安交通大学第一附属医院 Med-X 研究院再生与重建医学研究所, 陕西 西安 710049;
3. 西安交通大学第一附属医院 精准外科与再生医学国家地方联合工程研究中心, 陕西 西安 710061;
4. 西安交通大学第一附属医院 肝胆外科, 陕西 西安 710061)

摘要: 催化材料的机械化学球磨合成技术由于其简单性、可扩展性和生态友好性而具有一定的发展潜力。此外, 该技术合成的材料具有独特的物理和化学特征, 例如纳米级结晶度, 高缺陷浓度以及系统中组件的紧密相互作用。本文总结了近年来球磨技术在催化材料合成中的研究进展, 强调了通过球磨技术实现的独特材料特性与其催化性能的提高密切相关。最后对球磨技术合成的催化材料的相关应用进行了分类, 并对机械球磨技术在催化材料合成中的发展进行了展望。

关键词: 催化材料; 机械化学; 球磨合成技术; 材料特性; 催化性能; 催化材料应用

中图分类号: O643

文献标志码: A

DOI: 10.15952/j.cnki.cjsc.1005-1511.23050

Research Progress on Mechanochemical Ball Milling Synthesis Technology and Application of Catalytic Materials

CHEN Yilin^{1,3}, WANG Jingtao^{2,3}, WU Rongqian^{1,2,3}, LV Yi^{1,2,3,4}, LIU Xiaofei^{2,3*}

(1. Shaanxi Regenerative Medicine and Surgical Engineering Research Center, The First Affiliated Hospital of Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710061, China; 2. Institute of Regenerative and Reconstructive Medicine, Med-X Research Institute, The First Affiliated Hospital of Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China; 3. National and Local Joint Engineering Research Center for Precision Surgery and Regenerative Medicine, The First Affiliated Hospital of Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710061, China; 4. Department of Hepatobiliary Surgery, The First Affiliated Hospital of Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710061, China)

Abstract: The mechanochemical ball milling synthesis technology of catalytic materials has certain development potential due to its simplicity, scalability, and ecological friendliness. In addition, the materials synthesized by this technology have unique physical and chemical characteristics, such as nanoscale crystallinity, high defect concentration, and close interactions between components in the system. This article summarizes the research progress of ball milling technology in catalytic material synthesis in recent years, emphasizing that the unique material characteristics achieved through ball

收稿日期: 2023-04-03; 修订日期: 2023-05-10。

基金项目: 陕西省重点研发计划资助项目(2022ZDLSF04-09, 2021LL-JB-06); 陕西省自然科学基金(青年)资助项目(2023-JC-QN-0836); 陕西省科协青年人才托举计划资助项目(20230302); 西安交通大学中央高校科研业务经费资助项目(xzy012022099); 国家自然科学基金资助项目(92048202); 西安交通大学第一附属医院基金国科金青年储备资助项目(2020QN-33); 西安交通大学第一附属医院科研发展基金资助项目(2021ZYT5-15)。

第一作者简介: 陈依琳(1995–), 女, 汉族, 陕西商洛人, 硕士, 主要从事纳米材料研究, E-mail: 451031171@qq.com。

通信联系人: 刘晓菲, 博士, 助理研究员, E-mail: xiaofeilu@xjtu.edu.cn。

milling technology are closely related to the improvement of its catalytic performance. Finally, the relevant applications of catalytic materials synthesized by ball milling technology were classified, and the development of mechanical ball milling technology in catalytic material synthesis was prospected.

Keywords: catalytic material; mechanochemistry; ball milling synthesis technology; material characteristic; catalytic performance; application of catalytic material

在使用廉价原材料对有价值产品,如运输燃料、散装和精细化学品以及药品进行工业制造的过程中,其催化过程至关重要。其中,催化剂是催化过程的主力^[1]。在不同类型的催化反应中,化学工业主要依赖于多相催化,即在固体催化剂上进行气相反应或液相反应,这是由于催化剂易于分离、使用寿命较长并且连续操作的兼容性较好。但由于固体催化剂结构复杂,且研究人员对其活性中心的了解有限,合理设计其结构并大规模重复生产并不简单^[2]。

目前,只有少数常规方法可用于生产工业规模的催化剂,如沉淀、沉积-沉淀、水处理和浸渍,这些方法能够保证合理的控制水平,但由于催化剂固有的性质,基于溶液的方法会产生大量的溶剂废物^[3]。此外,硝酸盐或氯化物金属盐通常用作前体,可能导致在随后的煅烧步骤中形成有毒气体,因此高温下的液相反应过程和随后的处理步骤可能成为有害废物的来源,不符合当前的生态要求^[4]。因此开发环保、简单、具有成本效益、高产量和可扩展的替代合成方法具有重要意义。

近年来,生态环境和能源储备枯竭两大问题越来越引起人们的重视。可持续且无污染的催化剂合成工艺,如机械化学球磨合成技术已成为简单有效合成催化材料的途径^[5]。在纳米结构体系中,催化剂的机械化学合成往往需要制备具有所需性能(结晶度,形态,相组成,孔隙率,组分分布和分散)的材料^[6]。除了粉碎和形成新的自由表面外,球磨技术还会导致机械活化,这通常与给定材料结构的稳定性变化而导致的反应性增强有关^[7]。在材料表面上都可能发生几个重要现象,如缺陷的积累、非晶化和亚稳多晶型的形成。因此,催化活性位点的活性、稳定性和失活会受到机械能输入的显著影响。机械化学合成方法无论是作为合成序列中的1个步骤还是作为制备的主要阶段,都非常适合制备有效的催化剂^[8]。此外,从工业角度来看,机械化学具有很多潜在的优势,其不仅工序简单,成本低,而且作为一种替代制备

方法,可最大限度地减少有害材料的使用和形成,并限制该过程的能源需求^[9]。

本文综述了根据机械化学球磨技术合成固体催化材料的最新研究进展,并对金属纳米颗粒和金属氧化物纳米颗粒,负载型金属纳米颗粒和负载型金属氧化物纳米颗粒,混合氧化物纳米颗粒和复合型纳米颗粒以及混合材料纳米颗粒这几种不同类型的催化材料合成方法(图1)进行了详细介绍,同时对催化材料的应用进行了简单分类,最后讨论了催化材料的机械化学球磨合成技术目前所面临的挑战,并对其后续发展进行了展望。

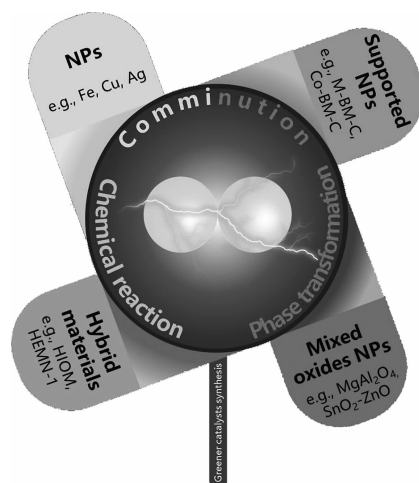


图1 机械化学法合成固体催化剂

Figure 1 Synthesis of solid catalysts by mechanochemistry method

1 机械化学合成技术—球磨

在讨论不同类型材料的机械球磨技术之前,需对机械球磨技术中广泛使用的材料合成技术的相关步骤以及影响研磨过程和结果的主要因素进行简单介绍。首先使用球磨罐或球磨小瓶作为球磨容器,按顺序装载球磨介质(即磨球)和反应物。当使用活性粉末时,此操作应在保护气氛下(如在气氛控制的手套箱内)进行,以避免其氧化和污染。其次在球磨混合物中添加润滑剂或表面活性剂,减少反应过程中颗粒团聚^[10]。然后,将

球磨罐密封并固定在球磨机内,以适当的频率进行一定时间的球磨。最后,回收球磨的材料并去除材料中可能的污染物。

1.1 设备类型

目前市面上有各种类型的球磨机可供选择,实验室规模的容量在 1 ~ 500 mL,工业规模的容量则在 100 L 以上^[11]。常见的实验室台式磨机主要有振动式(或混合式)和行星式 2 种类型,本综述介绍的研究均使用实验室规模球磨机进行材料合成。在振动式磨机中,装有样品和磨球的球磨罐通常沿曲线轨迹来回摆动。在行星式磨机中,球磨罐被布置在旋转的支撑盘上,其中驱动结构使其同时围绕自身的轴旋转。因此,振动式磨机以冲击为主,行星式磨机会产生摩擦、剪切和冲击的组合^[12]。

1.2 球磨机的结构材料

用于制造球磨机的常见材料包括不同类型的钢(如硬化钢,回火钢,不锈钢)和碳化钨^[13]。多数情况下,球磨罐和介质的结构材料与正在加工的粉末的结构材料不同。因此,研磨的材料可能会受到磨机磨损而存在一定程度的污染。磨损程度取决于许多因素,包括研磨材料的硬度、耐磨性、球粉质量比以及所探究的能量状态。另外,如果 2 种材料相同,则需要采取适当的预防措施来避免粉末中掺入其他元素。

1.3 磨球数量及尺寸

球磨所使用的磨球数量及其尺寸也是需要考

虑的重要因素之一。在球磨罐的填充程度不限制球的自由运动情况下,通常首选高球粉质量比。随着单位时间的碰撞次数增加,更多的能量被转移到粉末颗粒上。由于大尺寸和高密度的球磨介质会导致更有力的碰撞,而尺寸更小和质量较大的磨球会产生强烈的摩擦作用。将不同尺寸的磨球进行组合可随机化其运动,保证粉末被均匀处理。但对于大多数磨机,滚珠滚动方向更倾向于沿着明确定义的轨迹运行,而不是随机撞击反应物表面。因此,当需要机械化学合成不仅包括单纯的粉碎和混合,而且固体反应物之间要建立更复杂的相互作用而产生严格的能量要求时,很难先验地建立实验条件的组合^[14]。

1.4 时间和强度

球磨的持续时间和强度是必须考虑的重要因素。从广义上讲,完成反应过程所需的时间取决于实验各项参数的精确组合,且因情况而异。但理论上应优化球磨时间,使其尽可能短,从而避免材料中污染水平随着时间的推移而增加。此外,长时间球磨后会导致球磨罐中温度升高,其可能导致扩散率和平衡效应的增加,对研磨结果造成影响^[15]。为了避免这种情况,通常建议在激烈的球磨过程后静置足够长的休息时间,以使温度恢复到较低的值,或在可受控的条件下进行机械化学球磨反应,如配备低温恒温器或加热箱对球磨罐温度进行控制^[16]。

2 金属和金属氧化物纳米颗粒的合成

纳米颗粒(NPs)被广义地定义为直径为 1 ~ 100 nm 的颗粒,通常具有独特的物理化学性质,它的形态可能是乳胶体、聚合物、陶瓷颗粒、金属颗粒和碳颗粒,被越来越多地应用于催化、成像、医学应用、基于能源的研究和环境应用等领域。金属纳米颗粒(MNPs)和金属氧化物纳米颗粒(MONPs)是 NPs 的 2 个最重要的子类^[17]。在各种应用领域中,MONPs(特别是负载形式)由于其固有的高的表面体积比,能够保证珍贵材料组分

的最大利用率,因此在催化中得到广泛应用^[18]。NPs 通常采用物理或化学方法来合成,物理方法通过缩小原材料尺寸合成纳米颗粒,通常会用到机械化学球磨、气体冷凝、电喷涂、光刻和热分解等物理技术。而化学方法通常在液相或气相化学反应中,原子或分子前体通过成核和生长的方法合成纳米颗粒^[19]。机械化学球磨技术作为一种低浪费甚至无浪费的工艺,已被证明比传统方法更具优势,受到越来越多研究者的重视。此外,高能球磨设备的可用性相比传统球磨机具有 1000 倍的冲击能量,能够获得亚微米到纳米大小的固体颗粒^[20]。为了判断合成方法与催化材料的相关性,一般可通过能提供比表面积信息的技术(即电子显微镜或吸附方法)来分析粒径^[21]。

2.1 金属纳米颗粒的合成

机械化学合成已被证明可用于合成不同的金属 NPs,包括 Fe, Cu, Ni, Ag, Au 和 Pd^[22]。此外,双金属 NPs,如 Fe-Cu, Fe-Pt, Pd-Ag 和 Cu-Ag

也可由机械化学方法合成^[23]。Fe NPs 和 Cu NPs 的合成主要是在室温下,在惰性气体或空气中对微米级金属粉末进行简单球磨。铁粉在惰性气氛中通过振动磨机球磨 30 h,在空气中通过行星式磨机球磨 10 h,可分别产生 2 ~ 4 nm(由 TEM 照片得出的 NP 尺寸)和 11 nm(来自 XRD 的微晶尺寸)的 Fe NPs^[24]。另外,以甲苯(C₇H₈)作为还原介质和溶剂,通过干法和湿法球磨均报道了 Cu NPs 的合成^[25]。通过行星式磨机在 C₇H₈ 中球磨 40 h 即可形成低至 21 nm 的 Cu NPs(来自 XRD 的微晶尺寸)。研究证明,在保护性 Ar 气氛下,通过用银粉低温球磨(即在液态 N₂ 温度下研磨, -196 °C)可大量制备粒径在 4 ~ 8 nm 范围内的超纯 Ag NPs(来自 TEM 照片分析)^[26]。FRISCIC 等^[22]展示了一种自下而上的机械化学球磨方法用于合成 Ag、Au 和 Pd NPs,通过在牛皮纸木质素粉末(生物质废物)的存在下,在室温下对金属盐或配合物进行球磨。木质素可作为形成 NPs 的基质和还原剂,以金属形式生成 Ag、Au 和 Pd^[27]。由于 NPs 在反应条件下会被氧化,因此稳定性(即氧化倾向)是 MNPs 在合成过程中的关键因素。为了避免不必要的氧化,需要在惰性环境或者还原条件下球磨。

2.2 金属氧化物纳米颗粒的合成

MONPs 既可以作为活性相(即本体或自负载催化剂),也可以作为载体,广泛应用于催化反应中。高表面积作为催化材料的关键特性,能够暴露材料更多活性位点,从而实现更高的产量。由于 MONPs 固有的特性,机械化学球磨法已被证明可以通过自上而下(包括粉碎和相变)和自下而上(通过球磨过程中引发的氧化还原和脱水反应)的方式轻松生成难以获得的金属氧化物纳米颗粒。所得材料的特性,如纳米结晶度、表面积和缺陷浓度,都超过传统合成的材料^[28]。

α -Al₂O₃ 纳米颗粒是一种非常有价值的催化材料,可以为活性材料提供稳定的载体。目前已经报道了各种不同的机械化学合成方法。PU 等^[29]报道了一种基于金属铝和 α -Fe₂O₃ 在行星式球磨机中发生氧化还原反应的方法。在该过程中,铝粉与 α -Fe₂O₃ 球磨 20 h、Al 与 Fe₂O₃ 氧化形成了嵌入金属铁基体中的 α -Al₂O₃,之后用浓无机酸腐蚀除去铁基质,形成平均粒径小于 10 nm 的纳米颗粒 α -Al₂O₃。AMRUTE 等^[30]最近报道了另

一种简单的方法,将水软铝石粉末在振动式磨机中室温球磨 3 h,水软铝石粉末将完全转化为 α -Al₂O₃(主要组分)和 α -AlOOH(水硬铝石,次要组分)的混合物,之后在 550 °C 的静态空气中煅烧该混合物可产生平均粒径约为 15 nm 和表面积高达 140 m² · g⁻¹ 的高纯度 α -Al₂O₃ 纳米颗粒,长时间球磨 12 h 同样会产生 α -Al₂O₃ 纳米粉末。结果表明,水软铝石结构中的水分子在 α -Al₂O₃ 纳米颗粒的产生和稳定中起着至关重要的作用。

此外,介孔碳的合成也是通过机械化学球磨法实现的。ZHANG 等^[31]研究发现,球磨法可以在模板(例如 Pluronic 三嵌段共聚物)的存在下维持单宁与二价金属离子(如金属乙酸盐,例如 Zn²⁺、Ni²⁺ 和 Co²⁺)的配位交联聚合,从而合成各种有序的介孔碳。另外,ZHAO 等^[32]研究发现,使用具有不同组成的模板可以在凝胶纳米复合材料碳化后合成孔径可调的介孔碳,孔径范围为 4 ~ 10 nm。这些研究清楚地指出了机械化学球磨法可协助固体材料中介孔隙率的出现,是探索纳米材料结构的强有力工具。

3 负载催化剂的合成:从纳米颗粒到单原子物种

在最佳条件下,固体催化剂的活性取决于每单位质量活性组分的可用活性位点量。因此,通常较小的 NPs 可实现更高的每单位质量活性。HANSEN 等^[33]研究表明,由于 NPs 本身的不稳定性,在实际反应条件下容易烧结,为了避免这种情况发生,活性相通常称为“载体”,一般分散在固体材料上,可通过单纯的稀释,空间分离或与活性金属 NPs 的各种相互作用来限制 NPs 的烧结。AMRUTE 等^[34]指出由于活性组分表面或孔内的分散性导致其能与更多活性中心发生反应,可提高负载贵金属的活性。因此,BUYANOV 等^[35]提出使用支撑材料不仅有助于减少昂贵活性材料的使用,使催化剂更具成本效益,还有助于提高机械强度和热稳定性。下面详细介绍几种负载型催化剂,包括负载型金属 NPs 和负载型金属氧化物 NPs。

3.1 负载型金属纳米颗粒的合成

基于简单的机械化学球磨法进行负载型金属催化剂的无溶剂制备,主要包括球磨适量的金属前体和目标载体,然后进行还原步骤。DANIELIS 等^[36]探索了使用粗金属粉末作为合成相应金属纳米颗粒的前体,相比金属盐,金属粉末处理更加

简单。通过将 Pd 和 CeO_2 粉末球磨 10 min, 即可完成高活性催化材料的制备, 进一步研究发现, 催化材料同时形成了特定纳米级排列结构, 突出了机械化学球磨方法作为制备纳米结构材料手段的潜力。

介孔碳负载的超小 MNPs 由于其比表面积高且利于电子和质子在介孔中传递, 因此在电催化能源存储和转化领域得到了广泛应用。相比传统的液相合成方法, 采用室温机械化学辅助合成不需要额外的热处理和有机溶剂, 但制备碳负载 MNPs 仍然需要高温热解才能获得碳载体, 这一过程需要多步进行, 且能耗大。针对这一问题, JIN 等^[37] 研究开发了一种“二合一”的策略, 将介孔碳的合成与超小型 MNPs 结合在一起, 在环境温度下仅需一步快速机械化学球磨法 (15 min) 即可制备, 如图 2(a) 所示, 该方法适用于 Rh、Ru 和 Pd 等一系列介孔碳负载的超小型贵金属纳米颗粒。这种“二合一”的策略为介孔碳负载直径小于 5 nm 的超小型贵金属纳米颗粒的通用、超快速和可调控合成提供了新的途径。

由于贵金属的天然丰度低且成本高, 因此在不严重损害催化剂性能的情况下减少贵金属组分的量至关重要。单原子催化剂 (SACs) 通过最大化金属原子效率实现了这一点。HE 等^[38] 提出 SACs 是一种固定在载体上分散的金属原子, 高原子利用率和结构均匀的单原子位置使 SACs 具有高活性、高选择性, 为原子水平的催化机理研究提供了理想的平台, 机械化学球磨方法也适用于贵金属 SACs 的合成。JIN 等^[39] 提出利用一种快速的一步机械化学诱导的自组装反应^[39], 通过 5, 10, 15, 20-四-(4'-溴苯基) 卟啉钴 (II) (Co-TPP-Br) 与碳化钙 (CaC_2) 的直接球磨来制备由氮掺杂碳 (Co-BM-C) 负载的 Co SACs, 如图 2(b) 所示, 所得的 Co-BM-C 在 1 M 氢氧化钾 (KOH) 中表现出优异的水分解能力以及稳定性。

3.2 负载金属氧化物纳米颗粒的合成

金属氧化物是沉积在支撑材料上的另一种常见形式的活性材料, 同样可以通过机械化学球磨法合成获得。MENG 等^[40] 采用简单的机械化学辅助方法, 首先利用玛瑙研钵和研杵对 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的混合物研磨至少 10 min。然后将获得的固体混合物转移到玛瑙罐 (行星磨机配件), 使用不同尺寸的玛

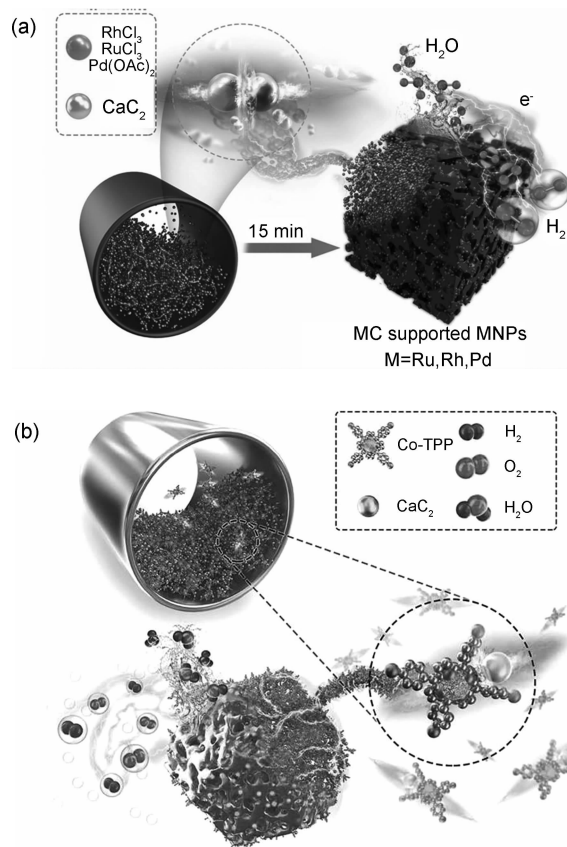


图2 机械化学法合成负载型金属纳米颗粒 MNPs(a)^[37] 和 Co-BM-C(b)^[39] (© 2021, 催化应用 B; 环境, © 2022, 化学工程杂志)

Figure 2 Synthesis of loaded metal nanoparticles MNPs(a)^[37] and Co BM-C(b)^[39]

by mechanochemistry method (Copyright © 2021, Applied Catalysis B: Environmental, Copyright © 2022, Chemical Engineering Journal)

瑙研磨球组合以约 150 rpm 的转速球磨 2 h, 将所得粉末在 80 °C 烘箱内干燥 5 h, 并在 350 °C 下煅烧 2 h, 获得合成材料, 并对其催化性能进行了研究。研究表明, 通过球磨合成的催化剂相比通过湿法浸渍或简单研磨 (不进行机械化学混合) 制备的催化剂产率更高, SEM 和 TEM 的进一步表征也证明球磨得到的金属氧化物在层状水滑石表面上的分散程度最高。

PINEDA 等^[41-44] 在同一研究方向上探索了另一种球磨方法, 用于稳定多孔载体上的金属氧化物纳米颗粒。鉴于 Fe 和 Co 氧化物纳米颗粒在多数反应中出色的催化性能, 因此研究了这 2 种颗粒在介孔铝硅酸盐载体 (Al-SBA-15) 上的沉积。前期合成过程主要是在行星式磨机中, 通过不锈钢罐和球对 Al-SBA-15 和适量的金属前驱体

($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 以 350 rpm 转速球磨 10 min, 将获得的材料在 400 °C 下煅烧 4 h, 所得负载型金属氧化物催化剂在苊醇($\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$)氧化中进行了测试, 以研究其氧化还原性质。结果表明, 合成材料具备非常高的活性, 其催化性能甚至超过了传统制备的类似催化材料。

4 混合氧化物和纳米复合催化剂的合成

混合氧化物和纳米复合材料是另一类重要的催化材料, 在协同效应(源自系统中存在的组分的相互作用)方面表现出明显优势。AMRUTE 等^[45]指出这类催化材料在某些情况下能够改善转化率、产物靶向性和催化剂寿命, 通常采用机械化学合成方法来进行制备。

4.1 尖晶石氧化物的合成

ZHAO 等^[46]提出尖晶石系列氧化物材料(AB_2O_4 , A 代表二价阳离子, B 代表三价阳离子)由于其组分、电子构型和价态, 表现出独特的磁性、光学性能、电性能和催化性能。PRATHAP 等^[47]的研究结果表明, 通过对组分、结构、价态和形貌的控制, 可以将尖晶石体系用作各种不同反应的催化剂, 包括 NO_x 还原、CO 氧化、 CO_2 还原、析氢反应、氧化还原反应、析氧反应和酒精氧化反应。LAZAREVIC 等^[48]的研究结果表明, 基于 Mg-Al、Fe-Co、Mg-Fe、Ni-Fe、Zn-Fe 和 Zn-Al 体系的尖晶石氧化物是三元氧化物中最重要的氧化物, 与钙钛矿系列一起, 可通过球磨方法制备。一般情况下, 尖晶石氧化物的机械化学合成法是基于自下而上的方法, 通过室温下在空气中对氧化物、氢氧化物或氢氧化物金属前体进行球磨, 然后将所得的固体混合物进一步处理。

DOMANSKI 等^[49]提出最常见的尖晶石结构之一是铝酸镁(MgAl_2O_4), 在其合成过程中, 将过氧化铝($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$)、勃姆石($\gamma\text{-AlOOH}$)或刚玉($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)于室温下在空气中以一定的化学计量比与 MgO 一起球磨。 MgAl_2O_4 生成速率取决于所用铝化合物的类型, 按以下顺序递减: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 > \gamma\text{-AlOOH} > \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。这种差异与 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (有缺陷的尖晶石)前体和产物 MgAl_2O_4 的结构相似性有关。将 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -MgO 混合物球磨 140 h 后形成质量分数约 99% 的 MgAl_2O_4 。

FABIAN 等^[50]指出由于铝酸锌(ZnAl_2O_4)的

制备通常需要相对较高的温度, 传统方法难以合成, 且挥发性较高, 会造成 Zn 的损耗。采用机械化学球磨方法能够在室温下轻松合成 ZnAl_2O_4 。通过在行星式球磨机中对物质的量之比为 1 : 1 的 ZnO 和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 混合物进行 2 h 球磨能够得到高纯度 ZnAl_2O_4 NPs, 平均纳米晶尺寸为 10 nm。因此, 通过机械化学途径可以在温和的条件下合成各种尖晶石结构。

4.2 钙钛矿的合成

ROSHANDEL 等^[51-52]指出钙钛矿(ABO_3)是另一类重要的三元氧化物, 是具有多种相关应用的高活性氧化还原催化剂, 特别是在环境催化方面, 例如 CO 氧化、脱除 NO_x 、挥发性有机化合物(VOCs)的催化燃烧以及用作电极材料的固体氧化物燃料电池(SOFC)。MIAO 等^[53-54]的研究结果表明, 钙钛矿氧化物在光催化水分解中性能良好, 其常规合成方法与一般混合氧化物相同, 需要经过高温步骤, 例如将相应的金属盐共沉淀以获得混合沉淀物, 然后通过煅烧形成钙钛矿结构, 但这样会减少其表面积, 限制其应用。而机械化学方法已被证明在获得具有改善质构性能的钙钛矿型氧化物方面非常有效。

SARA 等^[55]指出采用传统合成方法制作稀土钙钛矿通常需要在 800 °C 下进行煅烧才能形成, 存在比表面积低的缺点。而采用机械化学球磨方法可以在室温下轻松合成稀土钙钛矿, 如 LaCoO_3 。KALIAGUINE 等^[56]对 LaCoO_3 钙钛矿的机械化学合成和催化应用进行了大量研究, 其合成主要通过振动球磨机中对氧化物组分, 如 La_2O_3 和 Co_3O_4 ($\text{La}:\text{Co} = 1:1$, $n:n$)进行球磨。钙钛矿相的形成在球磨约 4 h 后开始, 在空气中球磨 16 h 后观察到氧化物组分的完全转化, 在纯氧气氛中进行球磨时 LaCoO_3 生成速率更快。不同气氛环境下, LaCoO_3 的比表面积差异较大, 在空气中球磨 20 h 后比表面积为 $16 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 在潮湿空气中球磨后比表面积为 $36 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。在存在易浸出添加剂(如 NaCl、 NH_4Cl 或 ZnO)情况下对氧化物进行球磨后, 比表面积高达 $105 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。与传统制备方法相比, 采用机械化学球磨方法得到的产物的表面性能具有改性, 有利于催化作用。

KALIAGUINE 等^[56-58]的研究结果表明, 当使用不锈钢球磨罐和球进行球磨时, 磨损会产生一些铁污染, 形成了奇特的混合钙钛矿

($\text{LaCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$), 突出了机械化学法在制备复杂钙钛矿方面的巨大潜力。HEIDINGER 等^[59]指出这些钙钛矿在许多反应中显示出更好的催化性能, 例如 VOCs 氧化, CH_4 氧化, CO 氧化, NO 还原, 甲苯(C_7H_8)氧化和生物柴油合成(通过葵花籽油的甲烷分解)。通常性能的提高与球磨反应增加的表面积以及高缺陷密度有关。此外, KARMAKAR 等^[60]的研究结果表明, 卤化物钙钛矿(如甲基碘化铅铟和碘化铯铅)也是通过球磨法成功合成, 其具有优良的光转换效率。

4.3 混合金属氧化物纳米复合材料、掺杂氧化物和固溶体的合成

GAWANDE 等^[61-62]提出由 2 种或多种金属氧化物获得的混合金属氧化物纳米复合材料表现出独特的协同效应, 有利于光化学和热化学反应。不同的金属氧化物纳米复合材料(如 $\text{CeO}_2\text{-MnO}_x$ 、 CuO-ZnO 和 $\text{SnO}_2\text{-ZnO}$)主要通过液相合成, 机械化学方法为这类复合材料提供了一种替代方案, 可用于合成 $\text{SnO}_2\text{-ZnO}$ ^[63]、 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ ^[64-65]、 $\text{Cu}_x\text{O-TiO}_2$ ^[66]、 $\text{MoO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ^[67-68] 和 CuO-CeO_2 ^[69-70]。

AARON 等^[63]提出 $\text{SnO}_2\text{-ZnO}$ 光催化剂的合成是在 NaCl 存在下用 Na_2CO_3 对无水氯化物前体(SnCl_2 和 ZnCl_2)进行机械化学球磨法处理。随后对混合物进行热处理, 可以形成由嵌入 NaCl 基质中的金属氧化物颗粒组成的复合粉末。用蒸馏水反复洗涤除去后一种基质, 最终将氧化物产物中不需要的部分水化成 $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$ 。通过这一方法获得的 $\text{SnO}_2\text{-ZnO}$ 复合材料, 在 700 °C 下进行洗涤和热处理, 表现出比 SnO_2 或 ZnO 更高的光催化活性, 这一结果归因于 $\text{SnO}_2\text{-ZnO}$ 更高的比表面积以及复合材料增强了光生电子空穴对的分离。 MoS_2 可有效增强光催化活性, 但其与光催化剂(如 TiO_2 或 CdS)形成复合材料通常要以 NH_4MoS_4 或 Na_2MoO_4 作为前体, 还原方法较为复杂。相比之下, 采用机械化学方法, 可以实现更直接的合成路径, MoS_2 和 TiO_2 可通过在乙醇中球磨并干燥合成。TEM 和 HRTEM 的研究表明, MoS_2 和 TiO_2 颗粒之间形成了紧密的接触。与 TiO_2 相比, $\text{MoS}_2\text{-TiO}_2$ 复合材料析氢活性更强, 这取决于 MoS_2 的含量和球磨强度。

FORNASIERO 等^[71]提出 ZrO_2 是最常见的氧化物之一, 与 CeO_2 (固溶体形式)结合使用以改善后者的氧气储存容量(OSC)。MOROZOVA

等^[72-74]针对 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 固溶体进行了机械化学球磨法合成的研究, 采用水合硝酸盐或碳酸盐作为前体, 由于其硬度远低于相应的无水盐和氧化物, 可减少球磨罐和球可能因为磨损而导致的污染。将球磨后混合物在 400 °C 或更高温度下进行热处理, 最终获得 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 复合材料。XRD 和 TGA 的分析结果表明, 在球磨过程中, $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 与 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 之间已经进行了反应^[72]。与 CeO_2 或 ZrO_2 相比, 机械化学球磨法生成的 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 固溶体表现出更高的活性^[73-74]。

5 混合材料的合成

JAMES 等^[75]的研究证明, 与传统的合成策略相比, 机械化学方法不仅更简单, 而且反应产率高, 更具选择性。本节讨论了机械化学球磨法在 2 种混合材料制备方面取得的进展。

LIONEL 等^[76]提出无机和有机材料(HIOM)合成的杂化材料可作为重要的功能材料, 因为它们结合了无机材料和有机材料的特性, 因此在光学、微电子和催化领域均得到了应用。GHORBANI-CHOGHAMARANI 等^[34,77]最近的一项报道了通过机械化学球磨合成法高效合成 HIOM, 主要合成方法包括在球磨容器放入固体材料、硅烷和球磨介质; 在惰性气体条件下, 使用振动式球磨机球磨 5 min。使用 0.589 ~ 2.357 mmol 富含羟基的 SBA-15 进行 5 ~ 60 min 的球磨, 然后用乙醇($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$)或水(H_2O)洗涤样品以除去可能物理吸附的硅烷, 使 SBA-15 与十八烷基三甲氧基硅烷(OTMS)的表面功能化^[34,77], 同时通过不同的表征方法证实了 OTMS 在 SBA-15 上的成功接枝。上述方法在使用 SBA-15 的情况下可扩展到各种硅烷, 如(3-氨基丙基)三乙氧基硅烷($\text{C}_9\text{H}_{23}\text{NO}_3\text{Si}$)、乙基二甲基氯硅烷($\text{C}_4\text{H}_{11}\text{ClSi}$)和氯二甲基正丙基硅烷, 以及其他无机固体(使用 OTMS), 如 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2\text{-gel}$ 和 TiO_2 。研究表明, 通过各种表征方法都确认了 HIOM 的形成。因此, 机械化学法是固体表面功能化的一种通用、绿色和简单的方法^[34,77]。

结晶高熵陶瓷(CHC)是一类含有 5 种或更多元素的新型材料, 由于其独特的结构和潜在的应用而引起了越来越多的关注。目前, 只有几种 CHC(如高熵金属氧化物和二硼化物)被成功合

成。JIN 等^[78]提出了一种在机械化学合成辅助下采用软尿素法制备高熵金属氮化物(HEMN-1)的新策略,所制备的 HEMN-1 具有 V、Cr、Nb、Mo 和 Zr 等 5 种高度分散的金属组分,同时表现出金属氮化物的立方晶体结构。该方法成功的关键在于机械化学球磨法与尿素合成的结合,主要步骤包括在球磨过程中将 5 种过渡金属氯化物与尿素混合,产生高度分散的前体,随后在 N_2 氛围下热解。5 种金属元素的结合显著增加了熵值。此外,所得 HEMN-1 表现出了优异的超级电容器性能。这项工作不仅为制备金属氮化物提供了一种新的方法,而且极大地扩展了研究者对高熵材料的认识(图 3)。

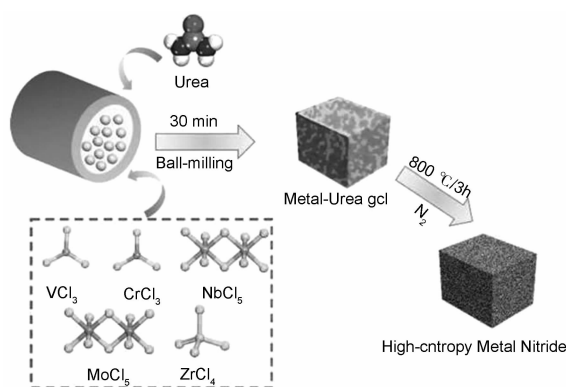


图 3 高熵金属氮化物(HEMN-1)的两步合成策略^[78](© 2018, 先进材料)

Figure 3 Two-step synthesis strategy of high entropy metal nitride (HEMN-1) (Copyright © 2018, Advanced Materials)

6 催化材料的应用

催化材料作为化学反应的加速剂,可以降低反应的活化能,从而提高反应速率,同时还可以降低反应温度和节约原材料,且高效无毒,可重复利用,能广泛应用于工业生产中,涉及领域包括工业催化、材料科学和环境保护等。

工业催化是常见的应用领域。催化技术通过降低工业反应的能源消耗,改进反应条件,进而减少环境污染。例如利用太阳光和纳米 TiO_2 分解工业废水中的多氯联苯类物质,可以逐步改善水环境。SHAFIQUE 等^[79]的研究结果表明,纳米 TiO_2 在太阳光作用下,可以高效降解酚类有机污染物,使其逐步降解为水和二氧化碳等物质。

在材料科学应用中,催化剂可用于制备高纯

度的材料、纳米材料等。TAO 等^[80]的研究结果表明,用 Co 掺杂的 $MgMoO_4$ 作为催化剂,在 1000 °C 下通过热 CVD 法裂解甲烷气体,可合成高产率的多壁纳米碳管束。

在环境保护方面,催化材料可用于污染物的去除和减少废气排放等。例如化工厂污水中常常含有许多无机污染物质,主要是具有回收价值的贵金属和有毒难降解且无回收价值的无机物。若直接排放对人体危害很大,贵金属难溶的特性会导致其在人体长时间停留,而且从污水中流失也是资源的浪费。ZHENG^[81]的研究结果表明,纳米 TiO_2 的特殊性能可以将高氧化态的贵金属离子如汞离子、银离子和铂离子等吸附于表面,且堆积在催化剂表面,既可以消除废水的毒性,又可以从废水中回收贵金属;另外,LI 等^[82]的研究结果表明,汽车尾气中含有害的一氧化碳和一氧化氮,利用铂等金属作催化剂可将二者转化为无害的二氧化碳和氮气,减少废气的排放。

7 结论与展望

机械化学球磨技术合成法为催化材料提供了一种简单、可扩展且具备可持续性的合成途径。其主要优点包括在多数情况下不需要添加剂(如溶剂、模板、表面活性剂),并且在合成后处理中可避免溶剂或气体废物的产生,此外,该合成方法简化了整个合成方案。本综述中描述的各种实例证明了机械化学球磨法在合成不同类型催化剂中的有效性,部分合成材料在各种催化应用中表现出了更好的催化性能。但目前的机械化学合成研究仍有不足和改进空间,应注重以下这些问题:(1)用来制造球磨工具和设备的大多数材料通常含有具有催化活性的元素(如 Fe、Ni 和 Cr),因此在球磨过程中应重点关注磨损引起的污染问题。由陶瓷制成的球磨容器和介质虽污染小,但一些陶瓷含有粘合剂,可能会对催化过程造成影响;(2)本综述中大多数研究都是在台式振动磨机或行星式磨机中进行材料的前期制备,目前尚不能用于大规模加工。可考虑利用 Simoloyers(容器尺寸可达 900 L)或其他大型高能球磨设备提高材料产量;(3)尽管材料合成方面的研究已经颇有成效,但在宏观层面上,对球磨机中材料制备方法的理解仍然滞后,主要是由于球磨介质和粉末快速移动的过程难以监测。对于多种应用,球磨容

器需要具备足够坚固的承受力,因此主要由金属和合金(如钢合金)或陶瓷制成,这将导致大多数种类的辐射无法穿透容器,或者被强烈衰减。且对反应过程的分析无法依赖于原位分析,无法获得有关中间状态的实际信息,进而阻碍对反应过程的全面理解。

参考文献

- [1] FECHETE, IOANA, WANG, *et al.* The past, present and future of heterogeneous catalysis[D]. Elsevier Science Bv, 2012, **189**(1): 2–27.
- [2] COPERET C, ALLOUCHE F, CHAN K W, *et al.* Bridging the gap between industrial and well-defined supported catalysts[J]. *Angewandte Chemie*, 2018, **57**(22): 6398–6440.
- [3] QIU B, YANG C, SHAO Q, *et al.* Recent advances on industrial solid waste catalysts for improving the quality of bio-oil from biomass catalytic cracking: A review[J]. *Fuel: A journal of fuel science*, 2022, **5**: 315.
- [4] KOLLEROV M Y, AFONINA M B, NEIMAN A P, *et al.* Effect of cold deformation and heat treatment on the structure, texture, and properties of a pseudo- β titanium alloy[J]. *Russian Metallurgy (Metally)*, 2022, **10**: 1198–1204.
- [5] FAN X, DU P, MA X, *et al.* Mechanochemical synthesis of Pt/Nb₂CT_x MXene composites for enhanced electrocatalytic hydrogen evolution [J]. *Materials*, 2021, **14**(9): 2426.
- [6] HU S Z, HUANG T, ZHANG N. Enhanced removal of lead ions and methyl orange from wastewater using polyethyleneimine grafted UiO-66-NH₂ nanoparticles [J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, **297**: 121470.
- [7] ATAMANOV M, YELEMESSOVA Z, IMANGAZY A, *et al.* The catalytic effect of CuO-Doped activated carbon on thermal decomposition and combustion of AN/Mg/NC composite[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2019, **123**(37): 22941–22948.
- [8] CHEN J, YANG J, WANG H, *et al.* The potential of Co₃O₄ nanoparticles attached to the surface of MnO₂ nanorods as cathode catalyst for single-chamber microbial fuel cell[J]. *Bioresource Technology*, 2022, **346**: 126584.
- [9] GROOTE R, HAANDEL L V, SIJBESMA R P. The effect of molecular weight and catalyst concentration on catalytic activity in mechanochemically activated transesterification using silver(I)-N-heterocyclic carbene latent catalysts[J]. *Journal of Polymer Science Part A Polymer Chemistry*, 2012, **50**(23): 4929–4935.
- [10] ZHAO W, MING F, WU F, *et al.* Preparation of graphene by exfoliation of graphite using wet ball milling[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, **20**(28): 5817–5819.
- [11] KUMAR P H, SRIVASTAVA A, KUMAR V, *et al.* Effect of high-energy ball milling and silica fume addition in BaCO₃-Al₂O₃: Part I: Formation of cementing phases[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2015, **97**(12): 3755–3763.
- [12] SURYANARAYANA C. Mechanical alloying and milling[J]. *Progress in Materials Science*, 2001, **46**(1–2): 1–184.
- [13] STEFANI G, KREHULA S, STEFANI I. The high impact of a milling atmosphere on steel contamination [J]. *Chemical Communications*, 2015, **49**(81): 9245–9247.
- [14] PAZESH S, BERGGREN J, ALDERBORN G, *et al.* Comminution-amorphisation relationships during ball milling of lactose at different milling conditions[J]. *International Journal of Pharmaceutics*, 2017, **528**(1–2): 215.
- [15] BURMEISTER C F, STOLLE A, SCHMIDT R, *et al.* Experimental and computational investigation of knoevenagel condensation in planetary ball mills[J]. *Chemical Engineering & Technology*, 2014, **37**(5): 857–864.
- [16] SCHMIDT R, BURMEISTER C F, BALA M, *et al.* Effect of reaction parameters on the synthesis of 5-arylidene barbituric acid derivatives in ball mills[J]. *Organic Process Research & Development*, 2015, **19**(3): 427–436.
- [17] ASTRUC D. Introduction: Nanoparticles in catalysis [J]. *Chemical Reviews*, 2020, **120**(2): 461–463.
- [18] LIU L, CORMA A. Metal catalysts for heterogeneous catalysis: from single atoms to nanoclusters and nanoparticles[J]. *Chem Rev*, 2018, **118**(10): 4981–5079.
- [19] SWETLANA S, NIKLAS N, SHAMIL S, *et al.* Nanoparticles for heterogeneous catalysis: New mechanistic insights [J]. *Accounts of Chemical Research*, 2013, **46**(8): 1673–1681.
- [20] MUKHTAR N, BORHAN M Z, MAHMOOD M R, *et al.* Nanozeolite produced by wet milling at different milling time [J]. *International Journal of Materials Engineering Innovation*, 2015, **6**(1): 11–17.
- [21] YU H, UKAI S, HAYASHI S, *et al.* Effect of Cr

- and Y_2O_3 on the oxidation behavior of Co-based oxide dispersion strengthened superalloys at 900 °C [J]. *Corrosion*, 2017, **127**:47–156.
- [22] RAK M J, FRISCIC T, MOORES A. Mechanochemical synthesis of Au, Pd, Ru and Re nanoparticles with lignin as a bio-based reducing agent and stabilizing matrix[J]. *Faraday Discuss*, 2014, (170):155–67.
- [23] ROSAS G, CHIHUAQUE J, BEDOLLA E, *et al.* Synthesis of AlFe intermetallic nanoparticles by high-energy ball milling[J]. *MRS Online Proceeding Library Archive*, 2015, **1766**:181–186.
- [24] ZHANG Z, WEN G. Synthesis and characterization of carbon-encapsulated magnetite, martensite and iron nanoparticles by high-energy ball milling method [J]. *Materials Characterization*, 2020, **167** (15): 110502.
- [25] GUZMAN A, ARROYO J, VERDE L, *et al.* Synthesis and characterization of copper nanoparticles/polyvinyl chloride (Cu NPs/PVC) nanocomposites [J]. *Procedia Materials Science*, 2015, **9**:298–304.
- [26] KUMAR N, BISWAS K, GUPTA R K. Green synthesis of Ag nanoparticles in large quantity by cryomilling[J]. *RSC Advances*, 2016, **6**:112.
- [27] RAK M J, FRII T, MOORES A H. One-step, solvent-free mechanosynthesis of silver nanoparticle-infused lignin composites for use as highly active multidrug resistant antibacterial filters[J]. *Rsc Advances*, 2016, **6**:63.
- [28] DLUGOSZ O, SZOSTAK K, STARON A, *et al.* Methods for reducing the toxicity of metal and metal oxide NPs as biomedicine[J]. *Materials*, 2020, **13**(2):279.
- [29] LAINE R M, MARCHAL J C, SUN H P, *et al.* Nano- $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ by liquid-feed flame spray pyrolysis[J]. *Nat Mater*, 2006, **5**(9):710–2.
- [30] AMRUTE A P, LODZIANA Z, SCHREYER H, *et al.* High-surface-area corundum by mechanochemically induced phase transformation of boehmite[J]. *Science*, 2019, **366**(6464):485–489.
- [31] ZHANG P, WANG L, YANG S, *et al.* Solid-state synthesis of ordered mesoporous carbon catalysts *via* a mechanochemical assembly through coordination cross-linking[J]. *Nat Commun*, 2017, **8**:15020.
- [32] ZHAO L Y, DONG X L, LU A H. Mechanochemical synthesis of porous carbons and their applications in catalysis [J]. *Chempluschem*, 2020, **85** (5): 866–875.
- [33] 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):1720–30.
- [34] AMRUTE A P, ZIBROWIUS B, SCHUTH F. Mechanochemical grafting: A solvent-less highly efficient method for the synthesis of hybrid inorganic-organic materials[J]. *Chemistry of Materials*, 2020, **32**(11): 4699–4706.
- [35] BUYANOV R A, MOLCHANOV V V, BOLDYREV V V. Mechanochemical activation as a tool of increasing catalytic activity[J]. *Catalysis Today*, 2009, **144**(3–4):212–218.
- [36] DANIELIS M, COLUSSI S, LEITENBURG C, *et al.* Outstanding methane oxidation performance of palladium-embedded ceria catalysts prepared by a one-step dry ball-milling method[J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2018, **57**(32):10212–10216.
- [37] JIN T L, LIU X, SU Y Q, *et al.* Mesoporous carbon-supported ultrasmall metal nanoparticles *via* a mechanochemical-driven redox reaction: A “Two-in-One” strategy [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, **294**:120232.
- [38] HE X, DENG Y, ZHANG Y, *et al.* Mechanochemical kilogram-scale synthesis of noble metal single-atom catalysts [J]. *Cell Reports Physical Science*, 2020, (1):1–100004.
- [39] JIN T L, LIU X, GAO Q. Pyrolysis-free, facile mechanochemical strategy toward cobalt single-atom/nitrogen-doped carbon for highly efficient water splitting [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, **433** (134089):2–10.
- [40] FIRSOVA A A, MOROZOVA O S, LEONOV A V, *et al.* Mechanochemical synthesis of CuO-CeO₂ catalysts for the preferential oxidation of CO in the presence of H₂ [J]. *Kinetics and Catalysis*, 2014, **55**:777–785.
- [41] PINEDA A, OJEDA M, ROMERO A A, *et al.* Mechanochemical synthesis of supported cobalt oxide nanoparticles on mesoporous materials as versatile bifunctional catalysts[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2018, **272**:129–136.
- [42] PINEDA A, BALU A M, CAMPELO J M, *et al.* A dry milling approach for the synthesis of highly active nanoparticles supported on porous materials [J]. *Chem Sus Chem*, 2011, **4**(11):1561–5.
- [43] AMRUTE A P, BELLIS J D, FELDERHOFF M, *et al.* Mechanochemical synthesis of catalytic materials [J]. *Chemistry-A European Journal*, 2021, **27**(23): 6819–6847.

- [44] PINEDA A, N LAZARO, BALU A M, *et al.* Evaluation of acid properties of mechanochemically synthesized supported niobium oxide catalysts in the alkylation of toluene [J]. *Molecular Catalysis*, 2020, **493**: 111092.
- [45] AMRUTE A P, LARRAZABAL G O, MONDELLI C, *et al.* CuCrO₂ delafossite: A stable copper catalyst for chlorine production [J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2013, **52**(37): 9772–5.
- [46] ZHAO Q, YAN Z, CHEN C, *et al.* Spinel: Controlled preparation, oxygen reduction/evolution reaction application, and beyond [J]. *Chem Rev*, 2017, **117**(15): 10121–10211.
- [47] PRATHAP M, SRIVASTAVA R. Synthesis of NiCo₂O₄ and its application in the electrocatalytic oxidation of methanol [J]. *Nano Energy*, 2013, **2**: 1046–1053.
- [48] LAZAREVIC Z Z, JOVALEKIC C, MILUTINOVIC A, *et al.* Nanodimensional spinel NiFe₂O₄ and Zn-Fe₂O₄ ferrites prepared by soft mechanochemical synthesis [J]. *Journal of Applied Physics*, 2013, **113**(18): 187221.
- [49] DOMANSKI D, URRETAVIZCAYA G, CASTRO F J, *et al.* Mechanochemical synthesis of magnesium aluminate spinel powder at room temperature [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2005, **87**: 2020–2024.
- [50] FABIAN M, ANTIC B, GIRMAN V, *et al.* Mechanochemical synthesis and structural characterization of nanocrystalline Ce_{1-x}YxO_{2-δ} ($x = 0.1-0.35$) solid solutions [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2015, **230**: 42–48.
- [51] ROSHANDEL R, PARHIZKAR T, LUND H, *et al.* Degradation based optimization framework for long term applications of energy systems, case study: Solid oxide fuel cell stacks [J]. *Energy*, 2016, **107**(C): 172–181.
- [52] JACOBSON A J. Materials for solid oxide fuel cells [J]. *Chemistry of Materials*, 2010, **22**(3): 660–674.
- [53] MIAO X, WU L, LIN Y, *et al.* The role of oxygen vacancies in water oxidation for perovskite cobalt oxide electrocatalysts: Are more better? [J]. *Chem Commun (Camb)*, 2019, **55**(10): 1442–1445.
- [54] WANG W, XU M, XU X, *et al.* Perovskite oxide based electrodes for high-performance photoelectrochemical water splitting [J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2020, **59**(1): 136–152.
- [55] SARA B N, LUO B, GHADA A, *et al.* Photophysical properties and improved stability of organic-inorganic perovskite by surface passivation [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2018, **122**(28): 15799–15818.
- [56] KALIAGUINE S, NESTE A V, SZABO V, *et al.* Perovskite-type oxides synthesized by reactive grinding: Part I: Preparation and characterization [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2001, **209**(1–2): 345–358.
- [57] SZABO V, BASSIR M, VAN N A, *et al.* Perovskite-type oxides synthesized by reactive grinding: Part II: Catalytic properties of LaCo_(1-x)Fe_xO₃ in VOC oxidation [J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2002, **37**(2): 175–180.
- [58] SEBASTIEN R, FRANOIS B, KALIAGUINE S. Effect of the synthesis conditions on the redox and catalytic properties in oxidation reactions of LaCo_{1-x}Fe_xO₃ [J]. *Applied Catalysis A General*, 2005, **282**(1–2): 273–284.
- [59] HEIDINGER B, ROYER S, ALAMDARI H, *et al.* Reactive grinding synthesis of LaBO₃ (B: Mn, Fe) perovskite; properties for toluene total oxidation [J]. *Catalysts*, 2019, **9**(8): 633.
- [60] KARMAKAR A, DODD M S, ZHANG X, *et al.* Mechanochemical synthesis of 0D and 3D cesium lead mixed halide perovskites [J]. *Chemical Communications*, 2019, **55**: 5079–5082.
- [61] GAWANDE M B, PANDEY R K, JAYARAM R V. Role of mixed metal oxides in catalysis science-versatile applications in organic synthesis [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2012, **2**: 1113–1125.
- [62] JUMA A O, ARBAB E, MUIVA C M, *et al.* Synthesis and characterization of CuO-NiO-ZnO mixed metal oxide nanocomposite [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, **723**: 866–872.
- [63] AARON D, ALLAN M, MARTIN S, *et al.* Mechanochemical synthesis of nanocrystalline SnO₂-ZnO photocatalysts [J]. *Nanotechnology*, 2006, **17**(3): 692–698.
- [64] GHORAI T K, CHAKRABORTY M, PRAMANIK P. Photocatalytic performance of nano-photocatalyst from TiO₂ and Fe₂O₃ by mechanochemical synthesis [J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2011, **509**(32): 8158–8164.
- [65] SUBRAMONIAN W, WU T Y, CHAI S P. Using one-step facile and solvent-free mechanochemical process to synthesize photoactive Fe₂O₃-TiO₂ for treating industrial wastewater [J]. *Journal of Alloys*

- and Compounds, 2016, **695**:496 – 507.
- [66] BASNET P, ANDERSON E, ZHAO Y. Hybrid Cu_xO-TiO₂ nanopowders prepared by ball milling for solar energy conversion and visible-light-induced wastewater treatment[J]. Materials Science and Engineering: B, 2019, **2**:2446 – 2455.
- [67] ILYIN A A, RUMYANTSEV R N, ZHUKOV A B, *et al.* Mechanochemical synthesis of iron-molybdenum catalyst for formaldehyde synthesis[J]. Nanotechnol Russia, 2016, **11**:569 – 578.
- [68] KNAUSS M, TOLEA F, VALEANU M, *et al.* Mechanochemical synthesis and characterization of molybdenum dioxide-hematite nanostructures with different molarities[J]. Mineral and Material Properties Engineering, 2018, **6**(6):587 – 600.
- [69] BORCHERS C, MARTIN M L, VOROBEJEVA G A, *et al.* CuO-CeO₂ nanocomposite catalysts produced by mechanochemical synthesis[J]. AIP Advances, 2019, **9**:065115.
- [70] LUONG N T, OKUMURA H, YAMASUE E, *et al.* Structure and catalytic behaviour of CuO-CeO₂ prepared by high-energy ball milling[J]. Royal Society Open Science, 2019, **6**:181861.
- [71] TIZIANO M, MICHELE M, MATTEO M, *et al.* Fundamentals and catalytic applications of CeO₂-based materials[J]. Chemical Reviews, 2016, **116**:5987 – 6041.
- [72] MOROZOVA L V, LAPSHIN A E, PANOVA T I, *et al.* Mechanochemical synthesis of ZrO₂-CeO₂ solid solutions[J]. Inorganic Materials, 2002, **38**(2):153 – 158.
- [73] SHAH P M, BURNETT J, MORGAN D J, *et al.* Ceria-zirconia mixed metal oxides prepared *via* mechanochemical grinding of carbonates for the total oxidation of propane and naphthalene[J]. Catalysts, 2019, **9**(5):475.
- [74] SHAH P M, DAY A N, DAVIES T E, *et al.* Mechanochemical preparation of ceria-zirconia catalysts for the total oxidation of propane and naphthalene volatile organic compounds-sciencedirect[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2019, **253**:331 – 340.
- [75] JAMES S L, ADAMS C J, CARSTEN B, *et al.* Mechanochemistry: Opportunities for new and cleaner synthesis[J]. Chemical Society Reviews, 2012, **41**:413 – 447.
- [76] LIONEL N, CHRISTEL L R, LAURENCE R, *et al.* Hybrid materials science: A promised land for the integrative design of multifunctional materials[J]. Nanoscale, 2014, **6**:6267 – 6292.
- [77] GHORBANI-CHOGHAMARANI A, AGHAVANDI H, MOHAMMADI M. Mesoporous SBA-15@*n*-Pr-THAM-ZrO organic-inorganic hybrid: As a highly efficient reusable nanocatalyst for the synthesis of polyhydroquinolines and 2,3-dihydroquinazolin-4(1*H*)-ones[J]. Journal of Porous Materials, 2021, **28**(4):1167 – 1186.
- [78] JIN T, SANG X, UNOCIC R R, *et al.* Mechanochemical-assisted synthesis of high-entropy metal nitride *via* a soft urea strategy[J]. Advanced Materials, 2018, **30**(23):1707512.
- [79] SHAFIQUE M, MAHR M S, YASEEN M, *et al.* CQD/TiO₂ nanocomposite photocatalyst for efficient visible light-driven purification of wastewater containing methyl orange dye[J]. Materials Chemistry and Physics, 2022, (278):278.
- [80] TAO X Y, ZHANG Z B, CHENG J P, *et al.* Effect of carrier gas on quality of CVD synthesized carbon nano-materials over high performance Co/MgMoO₄ catalyst[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2004, **20**(5):563 – 566.
- [81] ZHENG X F. Application of nano-TiO₂ photocatalysis in wastewater disposing[J]. Journal of Luohe Vocational Technology College, 2012, **11**(2):67 – 69.
- [82] LI Y, ZHANG P, XIONG J, *et al.* Facilitating catalytic purification of auto-exhaust carbon particles *via* the Fe₂O₃ facet-dependent effect in Pt/Fe₂O₃ catalysts[J]. Environmental Science & Technology, 2021, **55**(23):16153 – 16162.

《合成化学》写作规范:数字、计量单位等的使用

很多作者对于中文期刊出版周期较长颇有微词。以《合成化学》为例,排队出版的稿件出版周期往往接近 10 个月。即便现在有知网提供的“优先出版”服务,由于大多数稿件的质量(尤其是格式和规范用语)低于标准,也需要相当长的时间进行编校才能上传。这对于学术成果的快速传播非常不利。为进一步规范本刊稿件的写作,现结合平时编校发现的问题实例,为广大作者朋友提供写作参考。

(1) 数字

例 1:“Actinophyllic acid 被鉴定为一种结构独特的单萜吡啶生物碱,具有高度复杂的六环笼状结构……包含 5 个连续的手性中心,其中两个为季碳中心……”。

表示数量的数字,小于等于 2 的一律用中文,大于 2 的一般用阿拉伯数字,专有名词(如六环、五元环、三级胺等)除外。

例 2:“**3a**: 137.8 mg, 收率 90%; ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz) δ : 1.43 (d, $J=5.0$ Hz, 2H), 1.55 ~ 1.60 (m, 4H), 2.68 ~ 2.70 (m, 4H), 3.25 (d, $J=12.5$ Hz, 1H), 3.35 (d, $J=12.5$ Hz, 1H), 6.60 (d, $J=7.5$ Hz, 1H), 6.79 ~ 6.81 (m, 2H), 6.91 ~ 6.94 (m, 2H), 6.96 ~ 7.00 (m, 1H), 7.01 ~ 7.04 (m, 1H), 7.10 ~ 7.14 (m, 1H), 7.35 (d, $J=7.5$ Hz, 1H), 8.69 (br s, 1H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 125 MHz) δ : 24.6, 26.4, 41.1, 48.2, 72.7, 109.6, 121.9, 125.0, 126.2, 127.4, 128.4, 129.5, 130.2, 134.9, 140.9, 179.6; HR-MS (ESI) m/z : Calcd for $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{ONa}$ [$\text{M} + \text{Na}$] $^+$ 329.1630, found 329.1639。”

氢谱的化学位移值统一使用升序(由小到大)或降序(由大到小)书写,并保留相同的有效数字。文中化合物编号属于强调内容,本刊采用加粗的方式进行区分(如 **3a**, **1a** ~ **1f**)。

(2) 计量单位

例 3:“将 3-苄基氯取代氧化吡啶(**1a**) 128.5 mg (0.5 mmol) 溶于哌啶(2 mL)中,加入 20 mol% Na_2CO_3 10.6 mg, 搅拌下于 65 $^\circ\text{C}$ (浴温) 反应 5 h (TLC 检测)。冷却至室温,经硅胶柱层析[洗脱剂: V (乙酸乙酯)/ V (石油醚) = 1/8] 纯化得淡黄色油状液体 **3a** 137.8 mg, 收率 90%。”

计量单位均按照国标用英文表示,不再使用 ppm 等废除单位。应注意的是,% 并不是计量单位,因此与数字之间不应该有空格,只能连写。

(3) 西文字符

例 4:“Actinophyllic acid 被鉴定为一种结构独特的单萜吡啶生物碱……”;“**1** 属 $P-1$ 空间群, 晶胞参数 $a = 7.7059(1)$ Å, $b = 11.6556(2)$ Å, $c = 18.1197(3)$ Å, $\alpha = 97.247(1)^\circ$, $\beta = 94.797(1)^\circ$, $\gamma = 101.827(1)^\circ$ 。”

英文专有名词,如天然产物、杂化轨道、晶体参数符号(a , b , c , D_c 等)、取代基位置(o -, p -, m -, α -, β -等),希腊文字符(IR 波数 ν , ^1H NMR 化学位移 δ , XRD 特征峰 $2\theta/^\circ$ 等)均应使用斜体字符加以区别。

(4) 表格

表格均采用三线表,设置参数为:线一和线三 1.5 磅,线二 0.5 磅。绘制表格时,请作者先对表格内容进行总体规划,尽量将表格安排得紧凑,合理规划横纵行数。计量单位、符号均放在表头,可简化表格内容。

(5) 常见错误表达

例 5:正确表达如 Cu^{2+} , Cu(II), 二价铜离子;Cu, 铜原子

部分作者喜欢中西文夹杂表述,这是不严谨的。如 Cu 原子,Cu 本就表示铜元素、铜原子,在其后加上原子二字属于画蛇添足。再如“将反应液倒入冰水混合物”这样的说法也存在争议。冰和水是同一物质的不同状态,定义为混合物不妥。

《合成化学》编辑部

《有机化学》征稿简则

《有机化学》是由中国科学院主管,中国化学会主办,中国科学院上海有机化学研究所承办的学术刊物,月刊,是中国自然科学核心期刊之一。集中反映有机化学领域里各分支学科最新的研究成果、研究动态以及发展趋势,刊登有机化学类中、英文稿件。所载文章被美国《科学引文索引》(SCI)网络版、美国《化学文摘》(CA)、《俄罗斯文摘杂志》、《中国学术期刊文摘》、《中文科技期刊数据库》、《中国期刊全文数据库》、《中国学术期刊综合评价数据库》、《中国科技论文统计源期刊》、《中国核心期刊(遴选)数据库》、《中国化学化工文摘》等收录。面向国内外发行,读者对象为国内外化学工作者。在国内外具有广泛的影响,享有较高的声誉。欢迎国内外有机化学及相关有机化学的工作者投稿(http://sioc-journal.cn/Jwk_yjhx/CN/0253-2786/home.shtml)。

《有机化学》编辑部

《合成化学》征稿简则

《合成化学》主要刊载化学化工领域各分支学科最新的研究成果、研究动态以及发展趋势。主要包括有机合成、高分子合成、生化合成及无机合成等方面的基础研究和应用研究的中文研究论文、快速论文、研究简报、制药技术以及关系合成化学领域各学科的综合评述。

来稿的观点、内容和写作必须具有原创性。论点明确、结果可靠、结构严谨、文字精练。不接受已公开发表的文章,包括在期刊、数据库、电子期刊或 Internet 等媒介上发布的文章。来稿内容不能与已公开发表的工作重复(包括作者自己已发表的工作)。如果部分内容与已公开发表的内容重复,应引用原始文献,不能再发表。来稿一经受理,作者不能投往其他刊物。同时,已投往其他刊物的文章,不能投到《合成化学》编辑部。

论文模板详情见投稿系统下载中心(<http://www.hchxcioc.com/CN/column/column33.shtml>),感谢您对《合成化学》的支持。

《合成化学》编辑部

《化学试剂》征稿简则

《化学试剂》是由全国化学试剂信息站(原化工部化学试剂信息站)编辑出版的全国唯一一本有关化学试剂及相关领域的专业性刊物。主要报道国内外化学试剂、精细、专用化学品及相关领域的科研成果、先进技术和发展水平等。目前本刊已建立了网上投稿系统,该系统集投稿、查询、审稿、修改于一体。您在投稿时,需先登录本刊主页(<https://hxsj.cbpt.cnki.net/WKE/WebPublication/index.aspx?mid=HXSJ>)进行注册(注册用户名请用英文字母、数字,尽量避免中文用户名),然后按照要求提交论文。具体操作方法可参考该系统的使用说明。并请务必按照投稿须知要求去做,以尽量避免延误稿件处理进度。

《化学试剂》编辑部