

### 使用傅里叶变换红外成像进行高通量筛选

Erdem Sasmaz, Kathleen Mingle, Jochen Lauterbach\*

**摘要:** 组合库的有效平行筛选是高通量 (HT) 多相催化工作流程中最具挑战性的难题之一。目前, 已有包括各种光学、质谱分析以及气相色谱技术在内的大量方法用于高通量催化研究。在这些技术中, 快速扫描傅里叶变换红外 (FTIR) 成像是最快、最通用的筛选技术。本文介绍了 16 通道高通量反应器的新设计, 并给出了其准确性和重复性试验结果。该系统的性能, 通过在不同的还原剂-还原剂摩尔比、表面活性剂类型、金属和表面活性剂浓度、合成温度和升温速率下合成的商用 Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和氧化钴纳米粒子的一氧化碳氧化反应进行评估。

**关键词:** 高通量, 傅里叶变换红外成像, 筛选, 氧化钴, 一氧化碳氧化

#### 1 引言

一个世纪以来, 催化剂已对化学工业产生了深远的影响。据估计, 90% 的化学制品源自催化过程 [1], 在这些过程中, 约 90% 包括多相催化 [2]。尽管有大量的催化工艺, 但是, 先进材料的发现和推广应用——从实验室阶段到投入使用——通常花费很长的时间, 一般需要 10~20 年, 而且通常要依赖于反复试验 [3]。

高通量实验 (high-throughput experimentation, HTE) 已经被证明能够加快新型催化剂配方和预期产品生产线的发现和发展, 同时能够优化反应条件。自 20 世纪 80 年代初期开始, 高通量实验方法已经被证明能够通过快速合成和筛选大型素材库, 提高研究与开发的成功率 [4-9]。高通量实验能够生成大型数据集、植入材料属性和催化

活性。但是, 对于材料合成、鉴定和数据管理, 现有的高通量实验方法缺乏标准的广泛适用性。2011 年, 美国政府启动材料基因组计划 (Materials Genome Initiative, MGI), 意在加速先进材料的发现、发展和推广应用, 同时降低研究开发成本 [10]。为了提高标准的适用性并积极地影响材料的发现和商业化, 材料基因组计划的目标之一就是促进高通量实验工具的共享。通过为大型库创建一个可搜索的在线数据库, 以及建立具有现场合成、筛选和鉴定能力的高通量实验中心, 使这一目标最终得以实现 [10]。

生成一个通用高通量数据库, 需要组合工作流的有效实施。组合工作流包括实验设计、材料合成、材料鉴定以及数据收集过程 [11]。例如, 陶氏化学公司 (Dow Chemical Company) 已经通过数种自动化合成、试验装置和高通量鉴定工具成功地实现了高通量工作流。最近的一次研究结果表明, 在丙烷氧化脱氢反应中能合成超过 1000 种催化剂, 这些催化剂的活性已得到了测试 [4]。将从每个工作流步骤获得的数据存入一个单独的数据库, 以便有效地筛选材料和加速开发过程, 这非常符合材料基因组计划的目标 [4]。除建立一个高效组合工作流以外, 可将成功的催化剂评价分成一系列步骤, 包括对有应用前景的材料的更详细研究, 对初步筛选出的材料的更详细、更深入研究, 以及后续的大规模商业化试验 [5]。对于军用喷气燃料 (JP-8) 至液化石油气的催化裂化, 我们团队之前已成功地将高通量筛选方法用于确定新型催化剂配方。该方法融合了利用薄膜技术的快速、定性初级光屏, 使用数毫克粉状催化剂的一系列定量屏, 以及使

SmartState Center for Strategic Approaches to the Generation of Electricity (SAGE), Department of Chemical Engineering, University of South Carolina, Columbia, South Carolina 29208, USA

\* Correspondence author. E-mail: lauteraj@cec.sc.edu

Received 8 June 2015; received in revised form 26 June 2015; accepted 30 June 2015

© The Author(s) 2015. Published by Engineering Sciences Press. This is an open access article under the CC BY license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>)

英文原文: Engineering 2015, 1(2): 234-242

引用本文: Erdem Sasmaz, Kathleen Mingle, Jochen Lauterbach. High-Throughput Screening Using Fourier-Transform Infrared Imaging. *Engineering*, DOI 10.15302/J-ENG-2015040

用单一样本反应器对最佳样本进行的最终验证 [12]。

尽管高通量实验方法已被有效地用于筛选催化剂配方，但是从组合方法的实施到多相催化的发展依然是个挑战，原因在于催化剂材料的动态本质。催化剂的性能通常取决于与其结构、组成、合成条件、失活作用相关的许多参数，以及反应物和感兴趣产品的黏结强度 [12–15]。这种参数空间的优化可能涉及多达 300 万次平行运行 [9]。然而，即使使用最先进的高通量实验方法，也不可能完成这么多次平行运行。为了缩小催化剂库的规模和破译参数空间与催化剂活性之间的定量关系，人们已经提出了随机方法和确定性方法。在这些方法中，高通量分析最常用的方法包括实验设计 (design of experiment, DOE)、人工神经网络和遗传算法。这些方法的详细内容，以及这些方法如何成功地被用于高通量实验，在其他文献中已有详细介绍 [7, 16–22]。

开发精细的高通量筛选工具 (能够快速和准确地预测催化剂活性) 可以克服与催化剂的动态本质和催化剂库的大参数空间相关的挑战。这些工具的成功开发通常依赖平行反应器的设计、反应条件以及分析设备的能力。迄今为止，大多数高通量筛选工具依赖光学、质谱和色谱技术 [9, 13, 23–25]。在下面的章节中，我们将重点讨论其中几种技术的详情。此外，还会对我们团队开发的傅里叶变换红外成像技术进行说明，并将其与最先进的高通量筛选工具进行比较。

## 2 多相催化筛选方法简述

用于高通量实验的光学筛选技术包括红外 (infrared, IR) 热成像、催化发光 (cataluminescence, CTL)、激光感应荧光成像 (laser-induced fluorescence imaging, LIFI)、共振增强多光子电离谱 (resonance-enhanced multiphoton ionization, REMPI) 以及傅里叶变换红外。根据催化剂表面散射的辐射能，早期研究已应用红外热成像来确定催化剂活性。辐射能对催化剂表面的温度非常敏感，这使得检测器能够捕捉到微小的温度变化。因而，红外热成像能够快速筛选放热反应的催化活性。例如，Olong 等 [26] 已经使用发射率校正的红外热成像来筛选用于低温碳烟氧化的催化剂，并平行地分析了多达 207 种催化剂氧化反应的相对热量。由于碳烟和催化剂之间的亲密接触存在不可预测性，通过诸如热解重量分析 (thermal gravimetric analysis, TGA) 等传统技术可验证从高通量分析所获数据的精确性。结果表明，Cu、Ce、Ag 和 Co 催化剂的组合对高通量和常规实验中的低温碳烟氧化具有最佳性能 [26]。尽管红外热成像在催化活性初步筛选中

有快速的响应时间，但还不能确定在反应过程中形成的产品的化学成分，这阻碍了该技术的广泛运用 [24–31]。

同红外热成像一样，催化发光也已用于筛选放热反应，诸如可燃气体的催化氧化 [32]。催化发光的机制依赖于检测在催化剂表面发生的燃烧反应的化学发光辐射。催化发光强度可能与催化剂活性有关 [33]。Na 等 [32] 修改了基于催化发光的阵列成像来监控 Au 和 Pt 负载的 TiO<sub>2</sub> 催化剂的一氧化碳氧化活性。催化发光的一个主要优点在于，能够同时提供一个快速响应时间，在感兴趣的温度下评估催化剂的活性。但是，由于每种催化剂的催化发光响应未知，必须根据诸如气相色谱分析 (gas chromatography, GC) 或质谱分析 (mass spectrometry, MS) 等二阶分析技术来对金属或双金属催化剂的催化活性进行校准。

激光感应荧光成像是已经用于高通量催化剂筛选的另一种光学技术。激光感应荧光成像的原理在于化学键的破坏或形成。这些化学键改变了分子的荧光属性。由于 Ar<sup>+</sup> 激光片辐射催化剂上方的区域，电荷耦合器件 (charge-coupled device, CCD) 摄像机检测到产品和未反应物质荧光强度对催化剂的变化。电荷耦合器件摄像机能够进行红外热成像和荧光检测。与红外热成像不同的是，物质的荧光强度具有线性相关性，这可以提供关于一种特殊反应相对活性变化的信息。Su 等 [34, 35] 已将激光感应荧光成像和红外热成像用于二元钒基催化剂 (用于萘氧化) 的高通量筛选。研究结果显示，能够在 15 s 内在原位筛选一个包括 15 种催化剂的库。由于其本质，使用激光感应荧光成像只能检测到荧光物质。此外，由于在高温下黑体辐射增加，信噪比 (signal-to-noise ratio, SNR) 与温度成反比。

上述光学技术利用了真正平行的高通量方法，而共振增强多光子电离谱 (REMPI) 以自动化的顺序方式被用于高通量实验 [13, 36, 37]。在共振增强多光子电离谱中，一束可调紫外 (ultraviolet, UV) 激光束用于使反应产物离子化，反应产物通过一组微电极检测。该技术允许研究人员分析多原子分子和自由基，原位十亿分之一范围内区分同分异构体。该技术的缺点之一是，许多分子的适用激光频率未知，这降低了该技术用于催化剂筛选的适用性 [36, 37]。Senkan 和 Ozturk [37] 将共振增强多光子电离谱与微通道阵列反应器相结合，筛选环己烷到苯的脱氢作用。在不到 5 h 内，总共测试了氧化铝载体上 Pt、Pd 和 In 的 66 种三元复合。

质谱分析是一种发展成熟的方法，可用于高通量筛选，以便顺序地分析复杂的气体混合物。Cong 等 [38] 使用质谱分析调查了 120 种贵金属催化剂的催化氧化和还

原活性。通过射频将 120 种贵金属催化剂溅射到石英晶片上存放。利用一个专门设计的探针，将样本单独地暴露于气体混合物中。直接在催化剂上方抽取反应物和产物样品，然后转移到质谱仪，在 1 min 内顺序地分析每种样品。通过这种方法，研究人员在不到 2.5 h 内分析了一个包含 136 种催化剂的催化剂库 [38]。类似地，Senkan 等 [39] 将微反应器阵列与毛细管微探针取样和四级质谱分析结合起来。通过将探针插入每个微反应器通道，顺序地对样品进行分析。每个微反应器通道所需分析时间缩短为 5 s，能够在约 10 min 内对 80 个微反应器通道进行筛选。Wang 等 [40] 还提出将质谱分析法用于分析通过 80 个反应器取样的排出气体。每个反应器连接到一根不锈钢毛细管，通过一只自动化的 80 流道阀门对反应器进行单独挑选。反应器流出物通过一个公用样本口进行转移以便进行分析，取样时间为 8 s。尽管顺序模式通常足够快，以便研究人员获得反应时间数据，但是使用此方法可能检测不到快速失活过程。通过将烃类置于贫废气条件下，Richter 等 [41] 已应用飞行时间质谱分析筛选适合  $\text{NO}_x$  选择性催化还原的催化剂。为了使反应物相互分离为各部分，即  $\text{NO}$ 、 $\text{N}_2$ 、 $\text{N}_2\text{O}$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$  和丙烷，他们将气相色谱分析和飞行时间质谱分析结合起来，顺序地分析来自 64 通道反应器的反应物；与此同时，所有通道持续地运转，可以在 2.5 h 内分析 64 个通道的整个库 [41]。

气相色谱分析是另一种通用鉴定技术，已用于筛选多相催化剂 [42–49]。例如，Hoffmann 等设计了一个 49 通道反应器，对甲烷氧化催化剂进行平行高通量筛选 [44]。反应器（内径为 0.2 英寸，长度为 0.71 英寸）被置于一个不锈钢法兰的孔内。气体通过一个公共入口注入，穿过一张扩散板，以防止回混。两个气相色谱分析装置，包括一根热柱和一根冷柱，通过毛细管连接到一个多谐振荡器。毛细管连接到每个反应器通道的出口。使用该装置，在 3 天内两种不同的温度下，针对甲烷氧化顺序地分析 42 种催化剂 [44]。此外，快速串行气相色谱分析用于从苯到苯胺的直接胺化用氧化剂的一次和二次筛选 [42]。利用高压下 24 级平行间歇式反应器，每年总共筛选了 2.5 万份样品。在我们组内，气相色谱–质谱分析被用于高通量反应器系统 [12, 47] 内 JP-8 催化裂化催化剂的顺序筛选。高通量反应器系统包括一个 16 通道反应器。反应物原料气被分别送入毛细管以实现均流，然后单独地分别进入反应器通道。在室温下以液相存在的未反应的 JP-8 和其他烃类，在 16 通道平行换热式冷凝器中从每种反应器流出物中去除。然后通过气相色谱–质谱分析顺序地分析产物成分。在整个项目开展过程中，增大原型开发的规模，在不到 6 个月的时间内筛选了超

过 100 个催化剂样品。

气相色谱分析用于高通量实验的主要缺陷在于取样时间较长，这最终限制了此技术在催化剂失活研究和动力学研究方面的应用。实时筛选多种催化剂的一个可能解决方案是，将多路复用方法用于高通量实验。多路复用已成功用于光谱学，以改进工作周期和信噪比 [48–52]。Trapp [48, 49] 将此方法用于气相色谱分析，以便进行流出物高通量筛选。在 Trapp 的高通量实验方法中，按照伪随机序列通过一个六端口多路复用注射器对样品连续地进行气相色谱分析。多路复用色谱图涉及从不同反应器取样的所有分析物的重叠的色谱图。哈达玛 (Hadamard) 矩阵用于每个分析物时移色谱图的去卷积。确定了分析物的保留时间、峰宽以及峰形，以便计算每个样品的实际浓度。多个反应器可连接至多路复用注射器，以毫秒为单位对流出物进行脉冲输送以进行气相色谱分析，从而显著地缩短取样总时间。使用高通量多路复用气相色谱分析，在 600 ms 的时间间隔内，每小时能够抽取 453 个样品。在气相色谱分析光谱的顺序分析和平行分析中，多通道电子阀通常放置在反应器的出口，以选择特殊流进行分析。这种类型的阀门在温度上受到限制，从而防止用于高沸点流出物。

### 3 傅里叶变换红外平行成像的应用

在过去的 20 年间，傅里叶变换红外仪器作为一种高通量筛选工具用于多相催化。首先，焦平面阵列 (FPA) 检测器的引入带来了一种仪器多路复用优势，而传统的傅里叶变换红外系统之前缺乏这种优势。这一进步促进了空间和光谱信息的同时收集，只受焦平面阵列上像素点数量的限制 [53]。其次，通过以快速扫描光谱仪代替常用的步进扫描光谱仪，傅里叶变换红外成像数据的收集时间缩短了一个数量级。步进扫描光谱仪通常通过在每次镜像延迟时收集光强度信息的多个帧来实现适当的信噪比。然后将这些帧进行平均，以提供每个干涉图点。在快速扫描光谱仪方案中，在镜像延迟范围内持续地收集数据，每个干涉图点只要求单帧。这样就能减少镜像所需的稳定时间，并缩短采集总时间 [54–57]。

作为多通道反应器的可行平行成像技术，我们组首次实现和展示了由异步快速扫描傅里叶变换红外光谱仪和焦平面阵列检测器组成的一个装置 [54–58]。将傅里叶变换红外成像应用于高通量筛选的基本概念，涉及在使用焦平面阵列检测器的同时收集数以千计的干涉图，这显著地缩短了获得傅里叶变换红外图像所需的时间。例如，在 34 s 内，能够收集具有  $4\text{ cm}^{-1}$  光谱分辨率和

1360  $\text{cm}^{-1}$  光谱范围的光谱图像。基于  $128 \times 128$  焦平面阵列检测器，这样一个图像总共包括 12 384 个光谱。

自高通量傅里叶变换红外系统开发以来，已为包括我们组在内的众多研究提供了便利。其中一个典型的例子是，在一个广泛的参数空间内(包括催化剂组成、进料组成、循环条件和过渡金属助催化剂)氧化铝负载、含 Pt、Ba 和 Fe 的  $\text{NO}_x$  存储还原催化剂的优化和开发。这些研究促使 Co/Ba 的发现。Co/Ba 是高效且不含贵金属的  $\text{NO}_x$  储存催化剂 [59–61]。其他高通量研究重点关注氨分解的微观动力学 [62]、小孔沸石在  $\text{NO}_x$  中  $\text{NH}_3$  选择性催化还原的稳定性 [63]、Ag 催化的乙烯环氧化的促进效果 [64, 65]，以及多个其他主题 [66, 67]。

高通量傅里叶变换红外筛选的开拓设计影响了其他研究人员。Kubanek 等 [68] 已经提高了平行化程度，设计了用于焦平面阵列红外装置的一种 49 通道反应器。通过一个公共入口引入气态反应混合物，然后通过一个毛细管束将混合物分别送入每个反应器。来自反应器的流出气体被直接送入分析毛细管，在分析毛细管中通过红外光谱同时分析流出物的成分。据报告，用于正戊烷加氢异构化作用的不同催化剂活性的相对误差小于  $\pm 20\%$  [68]。此外，Chan 等 [69–72] 使用微衰减全反射 (ATR) 成像，将高通量成像方法用于筛选水溶液和与水接触的样品。他们已使用与  $64 \times 64$  焦平面阵列检测器相关的单反式金钢石衰减全反射附件，这实现了在各种温度下使用少量样品对红外光谱进行测量。由于金钢石衰减全反射附件的耐用性，可施以高压以改善样品和晶体之间的接触，从而降低测量的吸光度变化。使用该装置对聚乙二醇配方中异丁苯丙酸的 40 个样品进行了筛选，并且确定了聚乙二醇中异丁苯丙酸的质量分数，以便避免其二聚作用 [72]。

概括地说，我们组和其他研究人员在过去十年间开展的各种高通量反应研究已经证明，快速扫描傅里叶变换红外成像是一种有效的平行鉴定方法。傅里叶变换红外可用于识别中红外范围内的气态和液体物质，以及按单变量或多变量量化气相浓度。高通量傅里叶变换红外技术的主要局限性在于其只适用于具有红外活性的分子。

#### 4 16 通道高通量反应器设计

第一代 16 通道反应器设计为蜂窝状块状结构，包括同等数量的加热器和反应器块(图 1(a)) [73]。我们的第二代 16 通道平行活塞流反应器相较第一代有多处改进，包括效率更高的催化剂装填 / 卸出过程、改进的温度控制，以

及改进的流量分配系统。新设计应用四只陶瓷辐射加热器(内径为 3 英寸，高度为 6 英寸)取代加热块(图 1(b))。陶瓷门廊与每只炉子的顶部和底部紧密地贴合在一起，从而确保加热区的最佳隔热效果。由于通道温度以 4 通道为一组而不是以 16 通道为一组进行控制，温度分布得到改善。此外，这种设计还能够灵活地同时管理四种不同的反应器温度。根据从置于每只炉子中心位置的 K 型热电偶获得的温度读数，使用了四个开关比例 - 积分 - 微分 (proportional-integral-derivative, PID) 控制器来控制为四只炉子中每只炉子提供的电源。在内部开发的 LabView<sup>®</sup> 程序中，同时显示出了这些温度与 16 项催化剂床温度。

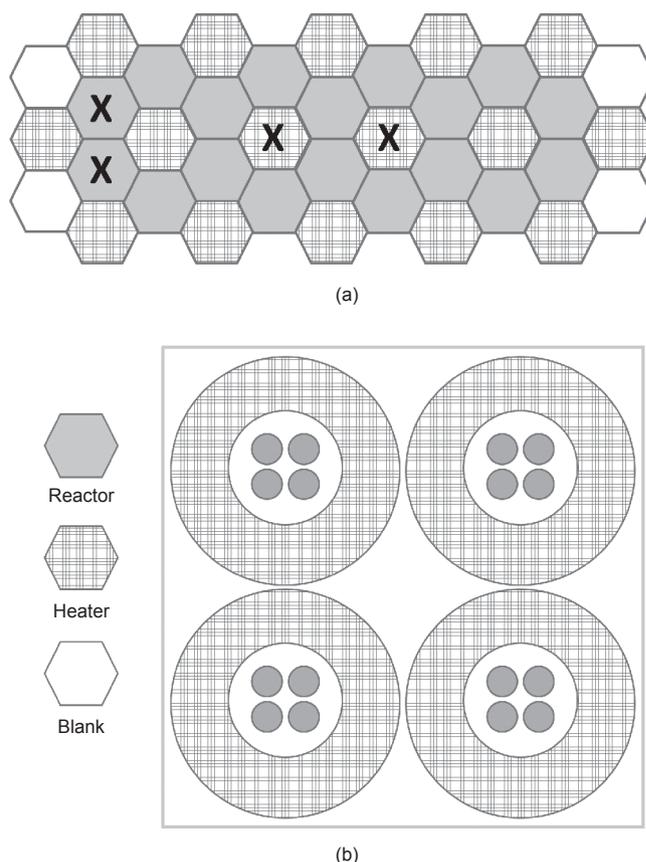


图 1. 高通量反应器。(a) 第一代；(b) 第二代。

16 通道反应器装置的特征，如图 2 所示，是有固定的底板和移动的顶板。可使用一个小型卷扬提升系统将移动的顶板提起，从而快速地装填和卸出催化剂。通常，反应器管预先装填了 50~500 mg 的粉状催化剂，粉状催化剂负载于不锈钢玻璃料上。然后将移动的顶板降低，以和反应器管相接触。使用同心毛细管螺线的一个网络，在 16 个通道中同等地分配流量。同心毛细管螺线源自一条中央入口管线，均包含在一个加热盒内部。此毛细管盒的出口起到 16 平行固定床反应器入口的作用。为了清楚起见，图 2 未包括加热区和额外的 15 个反应器通道。

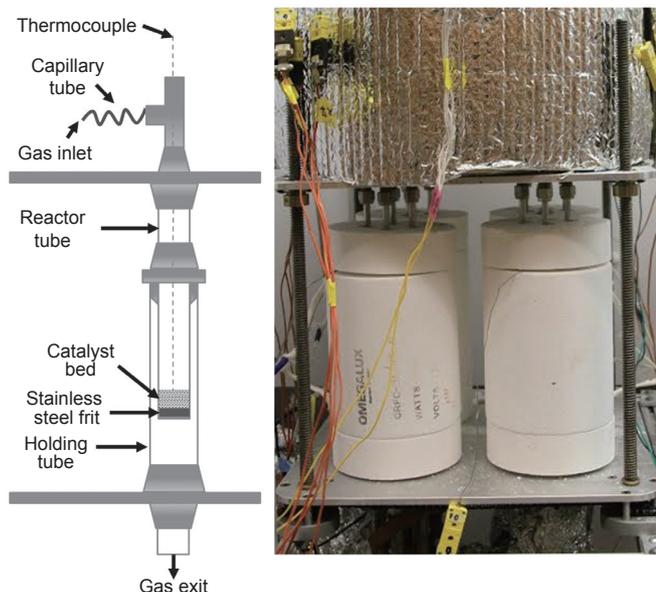


图 2.16 高通量反应器。单个反应器设计如左侧所示。

高通量傅里叶变换红外实验装置(图 3)由一个 Bruker Equinox 55 傅里叶变换红外光谱仪和一个  $128 \times 128$  像素碲镉汞焦平面阵列探测器(操作频率为  $1610 \text{ Hz}$ , 在  $4000 \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$  范围内敏感;美国加利福尼亚州戈利塔 Santa Barbara Focalplane) 组成。光谱的分辨率通常是  $8 \text{ cm}^{-1}$ 。一组折射光学元件与一个内部开发的气相阵列(gas-phase array, GPA) 取样附件配对 [74]。更多的细节请查阅参考文献 [54–58]。光学元件包括一张镀金外反光镜、两个用于光束发散的 ZnSe 弯月形透镜, 以及两个用于光束准直的平凸的  $\text{BaF}_2$  透镜。在两组透镜之间, 光束穿过气相阵列取样附件。该附件由 16 根不锈钢管组成(外径为  $3/8$  英寸)。气相阵列的每端覆盖着用 O 型环密封的  $1.97$  英寸  $\times$   $0.12$  英寸的 ZnSe 窗。来自 16 个反应器通道的排出气体通过焊接至气相阵列管的  $1/8$  英寸的管子进入和离开气相阵列。

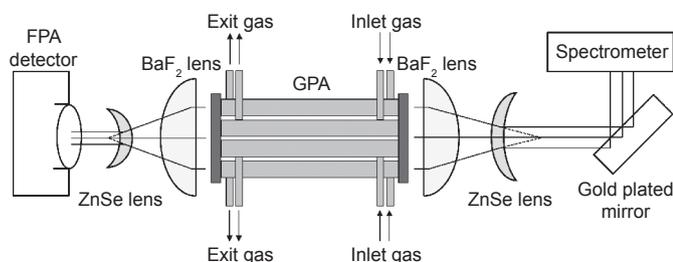


图 3. 根据参考文献 [66] 改造的傅里叶变换红外平行成像装置。

通过编写的程序对数据采集进行控制。每张干涉图包含 3554 个数据点。在焦平面阵列帧频为  $1610 \text{ Hz}$  时, 包含  $128 \times 128$  张干涉图的一个光谱图像的数据收集过程约花费  $2 \text{ s}$ 。为了改进信噪比, 通常在  $1 \text{ min}$  内收集并

平均 32 张干涉图。后续的数据处理, 包括坏像元的清除和信号的傅里叶转换, 使用一个内部开发的软件包完成 [74]。对得到的多通道红外光谱的定量分析类似地转到额外的红外定量分析, 可使用 GRAMS/AI 校准和预测软件 [75] 在几秒钟内完成, 以获得流出物气相浓度。

## 5 案例研究: 氧化钴催化剂的一氧化碳氧化

案例研究表明, 快速扫描傅里叶变换红外与高通量反应器相结合, 可用于解决由不同的合成条件引起的催化剂性能差异(即使很小)。我们简要地讨论如何将实验设计与高通量实验相结合来研究六种合成条件对无载体氧化钴纳米粒子的一氧化碳氧化活性的影响。在不到两天时间内, 总共评估了 29 种独特氧化钴催化剂的性能。在一次一因子模拟下, 与六因子设计实验的相对效率相配合, 总实验时间缩短 50 倍。

通过含有 1,2- 十二烷二醇的醋酸钴的水热还原, 制备完成钴催化剂库。参考文献中报告的影响(此方法制备的)钴纳米粒子的大小、形态和晶体结构的合成参数, 在代表整个设计空间的各个水平上有所不同 [76, 77]。确切地说, 在  $240 \sim 270 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $1 \sim 10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  升温速率和  $2 \sim 8$  的还原剂-还原剂摩尔比下(表 1),  $30 \text{ mL}$  的二苯醚中使用  $0.05 \sim 0.15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的醋酸钴和  $0.05 \sim 0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的聚烯吡酮(PVP)或油酸表面活性剂进行合成。实验应用了因子设计, 以便系统地研究这些因子 [78], 同时进行了 X 射线衍射研究, 以解决因子对粒子块状晶体结构的影响。根据钴的晶格参数、密勒指数和晶面间距之间的关系, 确定了每个样品的结晶相, 并且应用了 Scherrer 公式, 以根据峰加宽粗略估计晶粒大小 [79, 80]。在进行催化测试之前, 在空气中对所有样品进行干燥处理 ( $110 \text{ }^\circ\text{C}$ ) 和煅烧 ( $550 \text{ }^\circ\text{C}$ ), 持续  $14 \text{ h}$ , 以便确保完全氧化成尖晶石结构 ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ )。煅烧后的氧化钴晶粒尺寸从  $32 \text{ nm}$  到  $100 \text{ nm}$  不等, 如表 1 所示。

对初步的一氧化碳氧化基准研究已完成, 以量化与 16 通道装置相关的测量总误差。与  $\text{N}_2$  平衡的混合物 ( $2 \text{ } \%$   $\text{CO}$  和  $5 \text{ } \%$   $\text{O}_2$ ) 被注入每个通道, 目标空间速度为  $60 \text{ } 000 \text{ mL} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ , 温度跃变为  $100 \sim 300 \text{ }^\circ\text{C}$ 。每个通道(除单个空白通道外)装载有  $100 \text{ mg}$  的商用  $1 \text{ } \%$   $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂 (Alfa Aesar)。16 个通道的流量和温度分布都是均匀的, 各自的相对标准误差分别是  $\pm 1.3 \text{ } \%$  和  $\pm 0.7 \text{ } \%$ 。温度超过  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  时, 含有  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$  的所有通道显示统一变化, 相对标准误差为  $\pm 3.5 \text{ } \%$ 。所有标准误差以  $95 \text{ } \%$  置信区间为基础进行计算。

在空间速度为  $60 \text{ } 000 \text{ mL} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$  时, 在  $2 \text{ } \%$   $\text{CO}/8 \text{ } \%$

表 1. 实验的  $\text{Co}_3\text{O}_4$  催化剂的合成条件

No.	Synthesis temperature (°C)	Ramp rate (°C·min <sup>-1</sup> )	Concentration of surfactant (mol·L <sup>-1</sup> )	Metal salt (mol·L <sup>-1</sup> )	R: Reducer/Co mole ratio	Surfactant	Grain size (nm)	T <sub>50</sub> (°C)	Activity at 200 °C (mL·(g·s) <sup>-1</sup> )
1	240	1	0.05	0.15	8	PVP	37	194	0.47
2	270	1	0.05	0.05	2	PVP	48	185	1.12
3	240	10	0.05	0.05	8	OA	49	203	0.72
4	270	10	0.05	0.15	2	OA	48	165	0.47
5	240	1	0.25	0.15	2	OA	48		0.09
6	270	1	0.25	0.05	8	OA	55	168	1.18
7	270	10	0.25	0.15	8	PVP	49	178	0.61
8	240	1	0.05	0.05	8	PVP	42	178	1.42
9	270	1	0.05	0.15	2	PVP		231	1.54
10	240	10	0.05	0.15	8	OA	58	158	0.26
11	270	10	0.05	0.05	2	OA	58	141	0.18
12	240	1	0.25	0.05	2	OA	49	179	1.28
13	270	1	0.25	0.15	8	OA	82	203	0.27
14	240	10	0.25	0.15	2	PVP	49	172	0.31
15	270	10	0.25	0.05	8	PVP	46	151	0.38
16	255	5.5	0.15	0.1	5	OA	60	144	0.56
17	255	5.5	0.15	0.1	5	PVP	34	197	0.89
18	240	1	0.05	0.15	2	PVP	> 100	212	0.63
19	270	10	0.05	0.15	8	OA	32	123	0.31
20	270	1	0.25	0.05	2	OA	53	142	0.21
21	240	10	0.25	0.05	8	PVP	68	160	0.46
22	270	10	0.25	0.15	2	PVP	49	197	0.95
23	240	1	0.05	0.05	2	PVP	64.7	119	0.58
24	270	1	0.05	0.15	8	PVP	58	162	0.43
25	240	10	0.05	0.15	2	OA	47	172	1.72
26	270	10	0.05	0.05	8	OA	54	160	0.53
27	270	1	0.25	0.15	2	OA		302	1.09
28	240	10	0.25	0.15	8	PVP	60	146	1.69
29	255	5.5	0.15	0.1	5	OA	76	192	0.55

$\text{O}_2/\text{N}_2$  气体流下, 每个通道使用 50 mg 催化剂进行  $\text{Co}_3\text{O}_4$  纳米粒子的一氧化碳氧化活性测试。在 25 °C 和 300 °C 之间, 按 25 °C 的间隔通过傅里叶变换红外测量反应器流出物成分。每种温度的运行时间为 30 min, 温度间升温 and 稳定所需时间少于 10 min。为每个通道测量催化剂床温度, 并用于后续计算。此外, 每次实验中都有一个单独的通道不放置催化材料, 以确保空反应管的零转化。所有催化活性均在大气压力下进行测试。测试的每种催化剂的合成条件在表 1 中列出。

在一个典型实验中, 每个温度点可获得数个红外光谱图像, 然后对这些图像进行平均, 以改进光谱的信噪比。随后, 进行单变量校正, 以量化来自红外路径长度的 CO 和  $\text{CO}_2$  出口浓度与 CO 和  $\text{CO}_2$  振动谱带的吸光度。在所有情况下, 碳平衡在研究的条件下均在  $\pm 1.5\%$  的范围内。根据此信息, 在  $0.09 \pm 0.003 \sim 1.72 \pm 0.06 \text{ mL} \cdot (\text{g} \cdot \text{s})^{-1}$  的范围内计算催化活性, 考虑了催化剂精确质量、流速和在每个通道转换的 CO。一氧化碳转换率为 50% 时,

起燃温度范围为 119~302 °C。

结果用于开发一个预测模型, 该预测模型将上述钴合成参数与 200 °C 时一氧化碳氧化活性结合起来。使用 Minitab 统计软件进行了因子分析和模型回归 [81]。具体而言, 在测试的  $\text{Co}_3\text{O}_4$  催化剂中, 有 23 种和高通量系统一同用于拟合统计模型, 剩余的 6 种用于验证。只有  $P < 0.05$  的项目才纳入统计模型。已经发现, 钴浓度、表面活性剂浓度和表面活性剂类型是最主要的影响因素。对升温速率和温度的显著双向相互作用的进一步分析表明, 增加的升温速率正面影响低合成温度下的活性, 但是, 对高合成温度具有负面影响。这种相互作用如图 4 中等值线图所示。

统计模型的预测能力如图 5 所示。模型开发点和验证点的预测活性与实验活性非常匹配。通过实施重复的合成和对数个设计点(验证数据点)进行催化测试, 以此评估模型重复性。在重复实验中, 差异从 0.41% 到 6.39% 变动, 但不明显地改变预测模型。这个结果证实

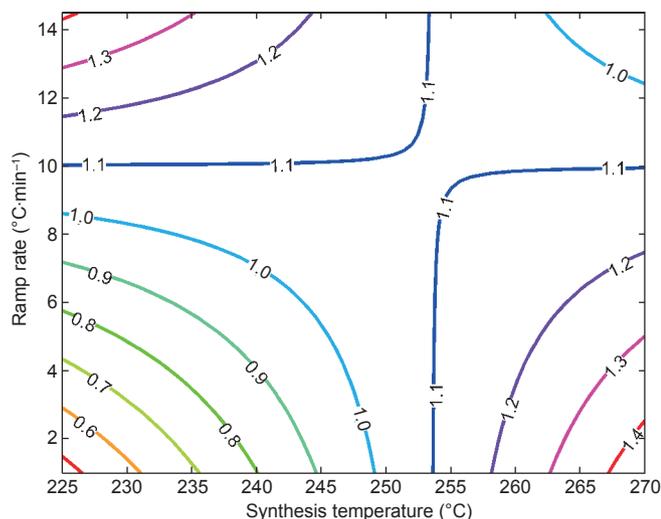


图 4. 从统计模型获得的等值线图。200 °C 时一氧化碳氧化活性 ( $\text{mL}\cdot(\text{g}\cdot\text{s})^{-1}$ )。保持值: 表面活性剂浓度为  $0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、钴浓度为  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $R=2$  (摩尔比), 以及 PVP。

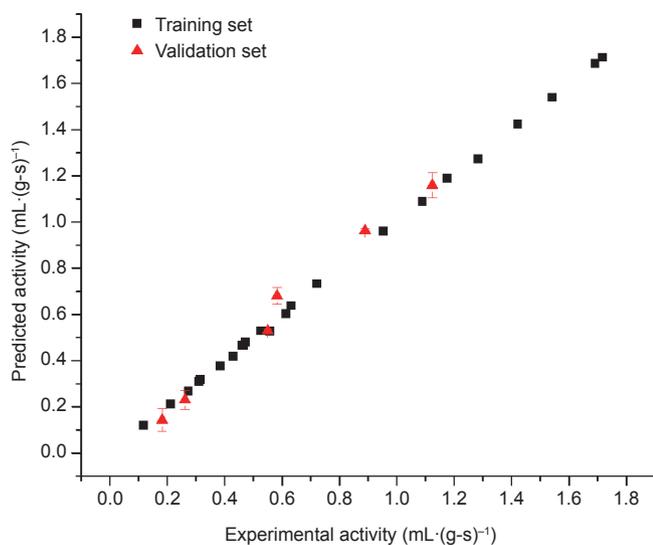


图 5. 预测活性与实验活性的比较。

高通量系统在解决研究不同的合成条件的范围引起的催化性能变化方面的有效性。

## 6 结论

高通量实验能够显著推进催化剂的发现、发展及推广应用。多年以来,许多高通量筛选技术已用于平行地评估催化剂的活性。在这些技术中,笔者团队大约在 20 年前就率先提出了快速扫描高通量傅里叶变换红外成像技术,且该技术已成功用于筛选具有多种用途(包括  $\text{NH}_3$  分解、 $\text{NO}_x$  的选择性催化还原以及乙烯环氧化)的多相催化剂。

我们借此文报告 16 通道高通量反应器和傅里叶变换红外系统的新设计。对系统性能进行严格测试,以掌握

其准确性和重复性。测试结果显示,系统中所有通道具有几乎一致的流速、气体成分和加热分布图。反应结果在单催化剂和多催化剂研究中被证明是可复制的,其中总误差为  $\pm 3.5\%$ 。测量了用于一氧化碳氧化的氧化钴纳米粒子的活性,并建立了一个使合成参数与活性相关联的统计模型。

对氧化钴一氧化碳氧化的因子分析表明,其在探索合成参数设计空间和指导未来研究中很有帮助。通过将实验设计和高通量反应器及快速扫描傅里叶变换红外系统结合起来,我们很快建立了使  $\text{Co}_3\text{O}_4$  合成参数与一氧化碳氧化活性相互关联的一个精确、可复制模型。在对多个感兴趣的领域的调查中,最有前景的领域是合成温度/升温速率相互作用的高/低组合。在未来,我们将通过研究范围之外的测试点对模型进行进一步验证,并将开展反应面研究,以便完全理解其深刻的复杂性。

## 致谢

作者感谢美国南卡罗来纳州电力生产战略方法 (SAGE) 智能国家中心的资助。

## Compliance with ethics guidelines

Erdem Sasmaz, Kathleen Mingle, and Jochen Lauterbach declare that they have no conflict of interest or financial conflicts to disclose.

## References

1. Anon. Recognizing the best in innovation: Breakthrough catalyst. *R&D Magazine*, 2005, September: 20
2. M. Baerns, M. Holeňa. Approaches in the development of heterogeneous catalysts. In: M. Baerns, M. Holeňa, eds. *Combinatorial Development of Solid Catalytic Materials: Design of High-Throughput Experiments, Data Analysis, Data Mining*. London: Imperial College Press, 2009: 7–20
3. A. Jain, et al. Commentary: The Materials Project: A materials genome approach to accelerating materials innovation. *APL Mat.*, 2013, 1(1): 011002
4. H. Shibata, et al. Heterogeneous catalysis high throughput workflow: A case study involving propane oxidative dehydrogenation. In: A. Hagemeyer, A. F. Volpe Jr., eds. *Modern Applications of High Throughput R&D in Heterogeneous Catalysis*. Sharjah: Bentham Science Publishers, 2014: 173–196
5. H. W. Turner, A. F. Volpe Jr., W. H. Weinberg. High-throughput heterogeneous catalyst research. *Surf. Sci.*, 2009, 603(10–12): 1763–1769
6. I. E. Maxwell, P. van den Brink, R. S. Downing, A. H. Sijpkens, S. Gomez, Th. Maschmeyer. High-throughput technologies to enhance innovation in catalysis. *Top. Catal.*, 2003, 24(1–4): 125–135
7. W. F. Maier, K. Stöwe, S. Sieg. Combinatorial and high-throughput materials science. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2007, 46(32): 6016–6067
8. D. Farrusseng. High-throughput heterogeneous catalysis. *Surf. Sci. Rep.*, 2008,

- 63(11): 487–513
9. R. Potyrailo, K. Rajan, K. Stoewe, I. Takeuchi, B. Chisholm, H. Lam. Combinatorial and high-throughput screening of materials libraries: Review of state of the art. *ACS Comb. Sci.*, 2011, 13(6): 579–633
  10. J. P. Holdren. *Materials Genome Initiative for Global Competitiveness*. Washington, DC: National Science and Technology Council, 2011
  11. D. D. Devore, R. M. Jenkins. Impact of high throughput experimentation on homogeneous catalysis research. *Comment. Inorg. Chem.*, 2014, 34(1–2): 17–41
  12. J. Lauterbach, E. Sasmaz, J. Bedenbaugh, S. Kim, J. Hattrick-Simpers. Discovery and optimization of coking and sulfur resistant Bi-metallic catalyst for cracking JP-8: From thin film libraries to single powders. In: A. Hagemeyer, A. F. Volpe Jr., eds. *Modern Applications of High Throughput R&D in Heterogeneous Catalysis*. Sharjah: Bentham Science Publishers, 2014: 89–117
  13. S. Senkan. Combinatorial heterogeneous catalysis—A new path in an old field. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2001, 40(2): 312–329
  14. J. R. Ebner, M. R. Thompson. An active site hypothesis for well-crystallized vanadium phosphorus oxide catalyst systems. *Catal. Today*, 1993, 16(1): 51–60
  15. R. Schlögl. Combinatorial chemistry in heterogeneous catalysis: A new scientific approach or “the King’s New Clothes”? *Angew. Chem. Int. Edit.*, 1998, 37(17): 2333–2336
  16. U. Rodemerck, M. Baerns, M. Holena, D. Wolf. Application of a genetic algorithm and a neural network for the discovery and optimization of new solid catalytic materials. *Appl. Surf. Sci.*, 2004, 223(1–3): 168–174
  17. J. M. Caruthers, et al. Catalyst design: Knowledge extraction from high-throughput experimentation. *J. Catal.*, 2003, 216(1–2): 98–109
  18. Y. Yang, T. Lin, X. L. Weng, J. A. Darr, X. Z. Wang. Data flow modeling, data mining and QSAR in high-throughput discovery of functional nanomaterials. *Comput. Chem. Eng.*, 2011, 35(4): 671–678
  19. A. G. Maldonado, G. Rothenberg. Predictive modeling in catalysis—From dream to reality. *Chem. Eng. Prog.*, 2009, 105(6): 26–32
  20. G. Rothenberg. Data mining in catalysis: Separating knowledge from garbage. *Catal. Today*, 2008, 137(1): 2–10
  21. J. M. Serra, A. Corma, A. Chica, E. Argente, V. Botti. Can artificial neural networks help the experimentation in catalysis? *Catal. Today*, 2003, 81(3): 393–403
  22. J. M. Serra, A. Corma, E. Argente, S. Valero, V. Botti. Neural networks for modeling of kinetic reaction data applicable to catalyst scale up and process control and optimisation in the frame of combinatorial catalysis. *Appl. Catal. A Gen.*, 2003, 254(1): 133–145
  23. H. U. Gremlich. The use of optical spectroscopy in combinatorial chemistry. *Bio-technol. Bioeng.*, 1998/1999, 61(3): 179–187
  24. S. Schmatloch, M. A. R. Meier, U. S. Schubert. Instrumentation for combinatorial and high-throughput polymer research: A short overview. *Macromol. Rapid Comm.*, 2003, 24(1): 33–46
  25. Y. Zhang, X. Gong, H. Zhang, R. C. Larock, E. S. Yeung. Combinatorial screening of homogeneous catalysis and reaction optimization based on multiplexed capillary electrophoresis. *J. Comb. Chem.*, 2000, 2(5): 450–452
  26. N. E. Olong, K. Stöwe, W. F. Maier. A combinatorial approach for the discovery of low temperature soot oxidation catalysts. *Appl. Catal. B Environ.*, 2007, 74(1–2): 19–25
  27. F. C. Moates, M. Somani, J. Annamalai, J. T. Richardson, D. Luss, R. C. Willson. Infrared thermographic screening of combinatorial libraries of heterogeneous catalysts. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1996, 35(12): 4801–4803
  28. A. Holzwarth, H. W. Schmidt, W. F. Maier. Detection of catalytic activity in combinatorial libraries of heterogeneous catalysts by IR thermography. *Angew. Chem. Int. Edit.*, 1998, 37(19): 2644–2647
  29. C. Brooks, et al. High throughput discovery of CO oxidation/VOC combustion and water-gas shift catalysts for industrial multi-component streams. *Top. Catal.*, 2006, 38(1–3): 195–209
  30. S. J. Taylor, J. P. Morken. Thermographic selection of effective catalysts from an encoded polymer-bound library. *Science*, 1998, 280(5361): 267–270
  31. J. Klein, et al. Accelerating lead discovery via advanced screening methodologies. *Catal. Today*, 2003, 81(3): 329–335
  32. N. Na, S. Zhang, X. Wang, X. Zhang. Cataluminescence-based array imaging for high-throughput screening of heterogeneous catalysts. *Anal. Chem.*, 2009, 81(6): 2092–2097
  33. M. Breysse, B. Claudel, L. Faure, M. Guenin, R. J. J. Williams. Chemiluminescence during the catalysis of carbon monoxide oxidation on a thoria surface. *J. Catal.*, 1976, 45(2): 137–144
  34. H. Su, E. S. Yeung. High-throughput screening of heterogeneous catalysts by laser-induced fluorescence imaging. *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, 122(30): 7422–7423
  35. H. Su, Y. Hou, R. S. Houk, G. L. Schrader, E. S. Yeung. Combinatorial screening of heterogeneous catalysis in selective oxidation of naphthalene by laser-induced fluorescence imaging. *Anal. Chem.*, 2001, 73(18): 4434–4440
  36. S. M. Senkan. High-throughput screening of solid-state catalyst libraries. *Nature*, 1998, 394(6691): 350–353
  37. S. M. Senkan, S. Ozturk. Discovery and optimization of heterogeneous catalysts by using combinatorial chemistry. *Angew. Chem. Int. Edit.*, 1999, 38(6): 791–795
  38. P. Cong, et al. High-throughput synthesis and screening of combinatorial heterogeneous catalyst libraries. *Angew. Chem. Int. Edit.*, 1999, 38(4): 483–488
  39. S. Senkan, K. Krantz, S. Ozturk, V. V. Zengin, I. I. Onal. High-throughput testing of heterogeneous catalyst libraries using array microreactors and mass spectrometry. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1999, 38(18): 2794–2799
  40. H. Wang, Z. Liu, J. Shen. Quantified MS analysis applied to combinatorial heterogeneous catalyst libraries. *J. Comb. Chem.*, 2003, 5(6): 802–808
  41. M. Richter, et al. Combinatorial preparation and high-throughput catalytic tests of multi-component deNO<sub>x</sub> catalysts. *Appl. Catal. B Environ.*, 2002, 36(4): 261–277
  42. A. Hagemeyer, et al. Application of combinatorial catalysis for the direct amination of benzene to aniline. *Appl. Catal. A Gen.*, 2002, 227(1–2): 43–61
  43. S. Gomez, J. A. Peters, J. C. van der Waal, T. Maschmeyer. High-throughput experimentation as a tool in catalyst design for the reductive amination of benzaldehyde. *Appl. Catal. A Gen.*, 2003, 254(1): 77–84
  44. C. Hoffmann, H. W. Schmidt, F. Schüth. A multipurpose parallelized 49-channel reactor for the screening of catalysts: Methane oxidation as the example reaction. *J. Catal.*, 2001, 198(2): 348–354
  45. M. Lucas, P. Claus. High throughput screening in monolith reactors for total oxidation reactions. *Appl. Catal. A Gen.*, 2003, 254(1): 35–43
  46. C. Kiener. High-throughput screening under demanding conditions: Cu/ZnO catalysts in high pressure methanol synthesis as an example. *J. Catal.*, 2003, 216(1–2): 110–119
  47. J. E. Bedenbaugh, S. Kim, E. Sasmaz, J. Lauterbach. High-throughput investigation of catalysts for JP-8 fuel cracking to liquefied petroleum gas. *ACS Comb. Sci.*, 2013, 15(9): 491–497
  48. O. Trapp. Boosting the throughput of separation techniques by “multiplexing”. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2007, 46(29): 5609–5613
  49. O. Trapp. Gas chromatographic high-throughput screening techniques in catalysis. *J. Chromatogr. A*, 2008, 1184(1–2): 160–190
  50. R. R. Ernst, W. A. Anderson. Application of Fourier transform spectroscopy to magnetic resonance. *Rev. Sci. Instrum.*, 1966, 37(1): 93–102
  51. M. B. Comisarow, A. G. Marshall. Fourier transform ion cyclotron resonance spectroscopy. *Chem. Phys. Lett.*, 1974, 25(2): 282–283
  52. O. Trapp, J. R. Kimmel, O. K. Yoon, I. A. Zuleta, F. M. Fernandez, R. N. Zare. Continuous two-channel time-of-flight mass spectrometric detection of electrosprayed ions. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2004, 43(47): 6541–6544
  53. E. N. Lewis, et al. Fourier transform spectroscopic imaging using an infrared focal-plane array detector. *Anal. Chem.*, 1995, 67(19): 3377–3381
  54. C. M. Snively, G. Oskarsdottir, J. Lauterbach. Chemically sensitive high throughput

- parallel analysis of solid phase supported library members. *J. Comb. Chem.*, 2000, 2(3): 243–245
55. C. M. Snively, G. Oskarsdottir, J. Lauterbach. Parallel analysis of the reaction products from combinatorial catalyst libraries. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2001, 40(16): 3028–3030
  56. C. M. Snively, S. Katzenberger, G. Oskarsdottir, J. Lauterbach. Fourier-transform infrared imaging using a rapid-scan spectrometer. *Opt. Lett.*, 1999, 24(24): 1841–1843
  57. C. M. Snively, G. Oskarsdottir, J. Lauterbach. Chemically sensitive parallel analysis of combinatorial catalyst libraries. *Catal. Today*, 2001, 67(4): 357–368
  58. C. M. Snively, J. Lauterbach, M. Christopher. Sampling accessories for HTE of combinatorial libraries using spectral imaging. *Spectroscopy*, 2002, 17(4), 26–33
  59. R. J. Hendershot, W. B. Rogers, C. M. Snively, B. Ogunnaike, J. Lauterbach. Development and optimization of NO<sub>x</sub> storage and reduction catalysts using statistically guided high-throughput experimentation. *Catal. Today*, 2004, 98(3): 375–385
  60. R. J. Hendershot, R. Vijay, C. M. Snively, J. Lauterbach. High-throughput study of the performance of storage and reduction catalysts as a function of cycling conditions and catalyst composition. *Chem. Eng. Sci.*, 2006, 61(12): 3907–3916
  61. R. Vijay, et al. Noble metal free NO<sub>x</sub> storage catalysts using cobalt discovered via high-throughput experimentation. *Catal. Commun.*, 2005, 6(2): 167–171
  62. B. J. Feist. High throughput experimentation and microkinetic modeling (Master's thesis). Newark, DE: University of Delaware, 2006
  63. D. W. Fickel, E. D'Addio, J. A. Lauterbach, R. F. Lobo. The ammonia selective catalytic reduction activity of copper-exchanged small-pore zeolites. *Appl. Catal. B Environ.*, 2011, 102(3–4): 441–448
  64. J. C. Dellamorte, J. Lauterbach, M. A. Barteau. Effect of preparation conditions on Ag catalysts for ethylene epoxidation. *Top. Catal.*, 2010, 53(1–2): 13–18
  65. J. C. Dellamorte, J. Lauterbach, M. A. Barteau. Palladium-silver bimetallic catalysts with improved activity and selectivity for ethylene epoxidation. *Appl. Catal. A Gen.*, 2011, 391(1–2): 281–288
  66. E. D'Addio. High throughput Investigation of supported catalysts for CO<sub>x</sub>-free hydrogen production from ammonia decomposition (Doctoral dissertation). Newark, DE: University of Delaware, 2011
  67. S. Salim. Development of high-throughput catalyst screening for ammonia based selective catalytic reduction of nitric oxide with parallel analysis using Fourier transform infrared imaging (Master's thesis). Columbia, SC: University of South Carolina, 2013
  68. P. Kubanek, O. Busch, S. Thomson, H. W. Schmidt, F. Schüth. Imaging reflection IR spectroscopy as a tool to achieve higher integration for high-throughput experimentation in catalysis research. *J. Comb. Chem.*, 2004, 6(3): 420–425
  69. K. L. A. Chan, S. G. Kazarian. FTIR spectroscopic imaging of dissolution of a solid dispersion of nifedipine in poly(ethylene glycol). *Mol. Pharm.*, 2004, 1(4): 331–335
  70. K. L. A. Chan, S. G. Kazarian. New opportunities in micro- and macro-attenuated total reflection infrared spectroscopic imaging: Spatial resolution and sampling versatility. *Appl. Spectrosc.*, 2003, 57(4): 381–389
  71. K. L. A. Chan, S. G. Kazarian, A. Mavraki, D. R. Williams. Fourier transform infrared imaging of human hair with a high spatial resolution without the use of a synchrotron. *Appl. Spectrosc.*, 2005, 59(2): 149–155
  72. K. L. A. Chan, S. G. Kazarian. High-throughput study of poly(ethylene glycol)/ibuprofen formulations under controlled environment using FTIR imaging. *J. Comb. Chem.*, 2006, 8(1): 26–31
  73. R. J. Hendershot, et al. A novel reactor system for high throughput catalyst testing under realistic conditions. *Appl. Catal. A Gen.*, 2003, 254(1): 107–120
  74. S. S. Lasko. Quantitative high-throughput studies of catalyst libraries (Master's thesis). West Lafayette, IN: Purdue University, 2002
  75. Anon. GRAMS/AI™ with PLSplus/IQ add-on. Waltham, MA: Thermo Fischer Scientific Inc., 2009
  76. N. Wu, L. Fu, M. Su, M. Aslam, K. C. Wong, V. P. Dravid. Interaction of fatty acid monolayers with cobalt nanoparticles. *Nano Lett.*, 2004, 4(2): 383–386
  77. C. Wen, X. Zhang, S. E. Lofland, J. Lauterbach, J. Hatrick-Simpers. Synthesis of mono-disperse CoFe alloy nanoparticles with high activity toward NaBH<sub>4</sub> hydrolysis. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2013, 38(15): 6436–6441
  78. D. C. Montgomery. *Design and Analysis of Experiments*. 3rd ed. Somerset, NJ: John Wiley & Sons, Inc., 1991
  79. L. V. Azaroff, M. J. Buerger. *The Powder Method in X-Ray Crystallography*. New York: McGraw-Hill, 1958
  80. N. F. M. Henry, H. Lipson, W. A. Wooster. *The Interpretation of X-Ray Diffraction Photographs*. London: MacMillan, 1961
  81. Anon. Minitab 17 statistical software. State College, PA: Minitab, Inc., 2010