

Ni 改性 Cu-Fe 基催化剂的制备及其在 CO 加氢制低碳醇中的性能研究

段玉梅, 郑长征*, 李亚斐, 丁羽佳, 张 兴

(西安工程大学环境与化学工程学院, 陕西 西安 710048)

摘要:采用分步沉淀法制备了不同 Cu/Ni 摩尔比的 CuFeNi/ZnO 催化剂, 并采用 X 射线衍射、N₂ 物理吸附等手段对催化剂的结构进行表征。考察了其催化 CO 加氢合成低碳混合醇的反应性能, 同时探究了反应温度及反应压力对催化剂催化性能的影响。结果表明, 少量 Ni 助剂的加入可以增加催化剂比表面积, 提高 CuO 的分散度, 促进碳链增长, 提高液相产物中 C₂₊ 醇的选择性。当 Cu/Ni 摩尔比为 7:1 时, 催化剂的比表面积达到最大 (85.09 m²/g), 醇的选择性较高, C₂₊ 醇与甲醇的质量比最大为 0.67, C₂₊ 醇在液相产物中的质量分数最高。在空速为 5 000 h⁻¹、V(H₂)/V(CO) = 2 时以 Cu₇FeNi_{1.0}/ZnO 催化剂合成低碳醇中, 当反应温度为 340℃、反应压力为 6 MPa 时, 更有利于 C₂₊ 醇生成, 尤其是异丙醇的选择性较高。

关键词: CuFeNi/ZnO 催化剂; Cu/Ni 摩尔比; 合成气; 低碳醇; 反应条件

中图分类号: TQ426

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2018)08-0139-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2018.08.030

Synthesis of Ni modified Cu-Fe based catalyst and its catalytic performance in production of low-carbon alcohols through CO hydrogenation

DUAN Yu-mei, ZHENG Chang-zheng*, LI Ya-fei, DING Yu-jia, ZHANG Xing

(School of Environmental and Chemical Engineering, Xi'an Polytechnic University, Xi'an 710048, China)

Abstract: A series of CuFeCrNi/ZnO catalysts with different Cu/Ni molar ratios (7/0.5, 7/1.0, 7/1.5, 7/2.0) are prepared by stepwise precipitation method and their structures are characterized by nitrogen adsorption and XRD, etc. The catalytic performances of CuFeCrNi/ZnO catalysts in CO hydrogenation to make low-carbon alcohols are evaluated and the effects of reaction temperature and pressure on the catalytic properties of the catalysts are investigated by means of a continuous flow fixed bed micro-reactor. The results indicate that the addition of small amount of Ni auxiliary can help catalysts to expand BET surface area, facilitate the dispersion degree of oxide copper, promote the growth of carbon chain and increase the selectivity of C₂₊ OH. Under a Cu/Ni ratio of 7/1.0, the prepared catalyst exhibits the highest BET surface area (85.09 m²·g⁻¹), a higher selectivity of alcohols, the highest mass ratio of C₂₊ OH to MeOH (0.67) and the maximum content of C₂₊ OH in the liquid products. The conditions that are beneficial to the formation of C₂₊ OH, especially propanol, in the synthesis of low-carbon alcohols over Cu₇FeNi_{1.0}/ZnO catalyst are as follows: reaction temperature is at 340℃, reaction pressure is 6 MPa, GHSV = 5 000 h⁻¹ and V(H₂)/V(CO) = 2.

Key words: CuFeNi/ZnO catalyst; Cu/Ni ratio; syngas; low-carbon alcohols; reaction condition

我国能源禀赋为“富煤、缺油、少气”^[1-2], 通过煤气化生产合成气制低碳混合醇(指 C₂~C₆ 的醇类混合物)是优质环境友好型动力燃料, 同时可作为化学产品和化工生产原料^[3-5]。

合成气制低碳醇副反应多导致总醇选择性和产物收率低, 醇产物碳数分布宽, 这既增加了分离难度, 也严重影响了整体工艺的经济性^[6-8]。目前, 低碳醇最有前景的催化剂是从 F-T 合成催化剂改良而来, 主组分为 Cu-Co 或 Cu-Fe^[9], 但 Co 成本较高, Fe 基催化剂廉价易得^[10]。碱金属和碱土金属可抑制烃类的生成, 提高醇的选择性, 且碱金属可以

阻止 CO 在活性位上的解离吸附, 有利于其非解离吸附生成醇^[10-11]。Tang 等^[12]研究了 Fe、Ni、Cu、Zn、Cr 等过渡金属元素在 CO 加氢制低碳醇反应中的催化性能和特点, 为合成低碳醇催化剂的设计与开发提供了重要的依据。Debao Li 等^[13]发现, 表面硫物种和碱金属的存在具有毒化和抑制加氢活性位的作用, 而在这种独特的化学环境中 Ni 发挥了 CO 插入形成高级醇的能力。Debao Li^[14]等发现, Ni 负载到 K₂CO₃/MoS₂ 催化剂上后, Ni 的加入降低了醇类的表观活化能, 且 C₂₊OH 的选择性尤其是乙醇的选择性得到了提高。

收稿日期: 2017-12-15; 修回日期: 2018-06-11

基金项目: 陕西省工业科技攻关项目(2016GY-171); 西安工程大学研究生创新基金项目(CX201707)

作者简介: 段玉梅(1993-), 女, 硕士研究生, 主要从事合成气制低碳醇催化剂研究, 649008808@qq.com; 郑长征(1959-), 男, 博士, 教授, 研究方向为煤化工及功能化材料, 通讯联系人, zgczg@126.com。

笔者以 Ni 来改性 CuFe/ZnO 催化剂,并借助 XRD、N₂ 脱吸附等表征手段对不同 Cu/Ni 摩尔比的催化剂进行表征,探究了助剂 Ni 的添加量对催化剂结构的影响,并借助合成低碳醇评价装置,考察了不同 Cu/Ni 摩尔比的催化剂以及一定条件下反应温度和压力对合成气制备低碳醇过程中 CO 转化率及 C₂⁺ 醇选择性的影响。

1 实验部分

1.1 试剂与药品

硝酸镍[Ni(NO₃)₂·6H₂O]、硝酸铜[Cu(NO₃)₂·3H₂O]、硝酸铁[Fe(NO₃)₃·9H₂O]等,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产;氨水(NH₃·H₂O,质量分数为 25%~28%)。

1.2 催化剂的制备

采用分步沉淀法制备 CuFeNi/ZnO 催化剂,具体步骤如下:①按一定的比例配制 Ni(NO₃)₂、Cu(NO₃)₂ 混合水溶液,以 NH₃·H₂O 为沉淀剂,在 50℃ 下进行并流沉淀,沉淀过程中保持 pH=7~8 并不断搅拌;②按一定的比例配制 Fe(NO₃)₃、Zn(NO₃)₂ 混合水溶液,以 NH₃·H₂O 为沉淀剂,在 50℃ 下进行并流沉淀,沉淀过程中保持 pH=9~10 并不断搅拌;③将上述两步所得沉淀混合并继续搅拌 1 h,再将混合沉淀用去离子水洗涤至中性,抽滤后将所得滤饼 110℃ 干燥过夜,450℃ 焙烧 4 h 得到催化剂样品,其中 n(Cu):n(Fe):n(Zn)=7:3:1, n(Cu):n(Ni) 分别为 7/0.5、7/1.0、7/1.5、7/2.0。为了表述方便,所制备的催化剂以 Cu₇FeNi_x/ZnO 表示,其中 x=0.5、1.0、1.5、2.0。

1.3 催化剂的表征

催化剂的物相结构分析在岛津 XRD-6100 型 X 射线衍射仪上进行。使用 Cu Kα 射线,光管电流为 100 mA,电压为 40 kV,扫描范围为 20~80°,步长为 0.02°。

利用 V-Sorb 2800 比表面积及孔径分析仪测定催化剂的比表面积和孔结构。催化剂样品于 423 K 真空预处理 3 h,以 N₂ 为吸附质,在液氮温度下测定。

1.4 催化剂性能测试

在 DCS 控制煤气化合成低碳醇实验装置中,采用管式固定床反应器进行催化剂的性能测试。反应前用含 10% H₂ 的 H₂/N₂ 混合气进行催化剂的还原(T=300℃,t=6 h),切换合成气,在设定温度和压力下反应。采用内标法,以丙酮作内标物,用天

美 GC-7890 II 型气相色谱仪(PLOT-Q 色谱柱、FID 检测器)对液体产物进行分析;用天美 GC-7890 II 型气相色谱仪(TDX-01 色谱柱、TCD 检测器)对气相产物进行分析。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的结构参数

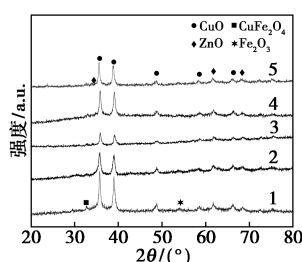
不同 Cu/Ni 摩尔比的 Cu₇FeNi_x/ZnO 催化剂的比表面积、孔径及孔体积测定结果如表 1 所示。从表 1 中可以看出,Ni 助剂的加入,除了催化剂 Cu₇FeNi_{2.0}/ZnO(Cu/Ni 摩尔比为 7/2.0),其他催化剂比表面积都有不同程度增加。当 Cu/Ni 摩尔比从 7/0.5 增加到 7/1.0 时,催化剂比表面积显著增加,从 69.27 m²/g 增加到 85.09 m²/g,说明 Ni 助剂可以促进催化剂中氧化物的分散。当进一步增加 Cu/Ni 摩尔比到 7/2.0 时,Cu₇FeNi_x/ZnO 催化剂的比表面积和孔体积大幅减少,这是由于 Ni 质量分数过高会导致催化剂介孔结构的坍塌,或者是过量的 Ni 形成堆积,覆盖了催化剂的表面或堵塞部分孔道。

表 1 不同的 Cu₇FeNi_x/ZnO 催化剂的结构参数

催化剂	S _{BET} /(m ² ·g ⁻¹)	D _p /nm	V _p /(cm ³ ·g ⁻¹)
Cu ₇ Fe/ZnO	69.27	12.46	0.25
Cu ₇ FeNi _{0.5} /ZnO	83.13	11.51	0.29
Cu ₇ FeNi _{1.0} /ZnO	85.09	9.68	0.31
Cu ₇ FeNi _{1.5} /ZnO	78.55	10.15	0.17
Cu ₇ FeNi _{2.0} /ZnO	59.32	8.59	0.12

2.2 催化剂的 XRD 物相分析

不同 Cu/Ni 摩尔比的 Cu₇FeNi_x/ZnO 催化剂经 450℃ 焙烧后的 XRD 图谱如图 1 所示。由图 1 可以看出,5 个样品在 2θ=35.6、38.7、48.7、66.2° 时均出现明显的 CuO 特征衍射峰^[8,15],在 2θ=34.4、62.8、68.2° 时出现明显的 ZnO 特征衍射峰,在 2θ=30.2、62.7° 处分别出现了微弱 CuFe₂O₄ 和 Fe₂O₃ 特征峰,CuFe₂O₄ 的出现表明 Cu-Fe 之间的相互作用提高^[8]。随着 Ni 助剂的加入,各氧化物衍射峰强度均有减弱,尤其是在 Cu/Ni 摩尔比为 7/1.0 时可以观察到 CuO 的衍射峰强度明显减弱,表明 CuO 分散度较高,说明 Ni 的添加可以减小催化剂中 CuO 的晶粒度,提高 CuO 物种的分散度,增强 CuO、ZnO 和助剂组分的相互作用。此外,在 Ni 助剂改性后的催化剂中没有检测到金属氧化物 NiO,说明其以微晶或无定型状态存在。



1—Cu₇Fe/ZnO; 2—Cu₇FeNi_{0.5}/ZnO; 3—Cu₇FeNi_{1.0}/ZnO;
4—Cu₇FeNi_{1.5}/ZnO; 5—Cu₇FeNi_{2.0}/ZnO

图1 不同 Cu/Ni 摩尔比的 K-Cu₇FeNi_x/ZnO 催化剂的 XRD 图

2.3 气相产物与液相产物分析

不同 Cu/Ni 摩尔比的 Cu₇FeNi_x/ZnO 催化剂的 CO 加氢反应活性评价结果如表 2 所示。从表 2 中可以看出, Cu₇Fe/ZnO 催化剂中添加一定量的 Ni 可以明显地提高 CO 的转化率, 当 Cu/Ni 摩尔比从 0 到 7/2.0 时, CO 的转化率从 20.42% 显著增加到 39.98%, 但产物中 CO₂ 及烃类 (CH_x) 产物的选择性显著上升, 醇选择性大幅度降低, 液相产物以甲醇为主。同时也可以看到 Ni 助剂的添加, 使得液相产物中 C₂⁺ 醇与甲醇的质量比有不同程度的增加, 当 Cu/Ni 摩尔比为 7/1.0 时, C₂⁺ 醇与甲醇的质量比最大为 0.67, 此时液相产物中 C₂⁺ 醇质量分数最多, 而甲醇占比较低。这说明 Ni 助剂可以促进碳链增长, 提高液相产物中 C₂⁺ 醇的选择性。但随着 Ni 摩尔分数的增加, 醇的选择性有所降低, 这是由于过量的 Ni 覆盖了催化剂表面的部分活性位点, 导致催化剂的活性降低。

表 2 不同 Cu/Ni 摩尔比的 Cu₇FeNi_x/ZnO 催化剂催化性能

催化剂	CO 转化率/ %	选择性/%			醇质量分数/%	
		CO ₂	CH _x	ROH	MeOH	$\frac{m(\text{C}_2^+\text{OH})}{m(\text{MeOH})}$
Cu ₇ Fe/ZnO	20.42	18.67	8.21	73.12	80.65	0.24
Cu ₇ FeNi _{0.5} /ZnO	28.66	19.69	33.85	46.46	62.13	0.61
Cu ₇ FeNi _{1.0} /ZnO	36.59	19.89	34.23	45.88	59.87	0.67
Cu ₇ FeNi _{1.5} /ZnO	37.11	22.87	37.49	39.64	65.75	0.52
Cu ₇ FeNi _{2.0} /ZnO	39.98	26.13	39.12	34.75	71.34	0.40

反应条件: $T = 420^\circ\text{C}$, $p = 4 \text{ MPa}$, $GHSV = 5\ 000 \text{ h}^{-1}$, $V(\text{H}_2)/V(\text{CO}) = 2$ 。

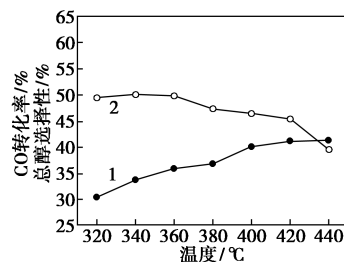
2.4 反应温度及压力对 Cu₇FeNi_{1.0}/ZnO 催化剂合成低碳醇的影响

当 Cu₇FeNi_x/ZnO 催化剂中 Cu/Ni 摩尔比为 7/

1.0 时, 催化剂的催化活性较高, 因此以 Cu₇FeNi_{1.0}/ZnO 催化剂为研究对象, 在 $GHSV = 5\ 000 \text{ h}^{-1}$, $V(\text{H}_2)/V(\text{CO}) = 2$ 的条件下, 探究反应过程中温度和压力对催化剂催化性能的影响。

2.4.1 反应温度对 Cu₇FeNi_{1.0}/ZnO 催化剂合成低碳醇的影响

反应温度对 CO 转化率和总醇选择性的影响如图 2 所示。由图 2 可以看出, 随着反应温度的升高 CO 转化率从 30.28% 增加到 41.19%, 从热力学角度分析, 升高温度不利于合成低碳醇中各反应进行^[16], 但实验结果恰恰相反, 这说明在 320~440°C 温度范围内, 反应过程中动力学控制大于热力学控制, 因此升高温度, 反应速率增加, CO 转化率也明显地提升。但反应温度从 340°C 上升至 440°C 时, 总醇的选择性从 50.01% 降至 39.33%, 说明升高温度的同时, 极大地促进了 F-T 合成和水煤气转化等副反应, 导致醇的选择性降低。



1—CO 转化率; 2—总醇选择性

图 2 反应温度对 CO 转化率和总醇选择性的影响

反应条件: $p = 6.0 \text{ MPa}$, $GHSV = 5\ 000 \text{ h}^{-1}$, $V(\text{H}_2)/V(\text{CO}) = 2$ 。

反应温度对醇分布的影响如图 3 所示。从图 3 可以看出, 甲醇是主要液相产物, 这是因为甲醇通过一步反应即可生成, C₂⁺ 醇需要碳链增长反应, 碳链越长生成越困难。在一定温度范围内 (320~440°C), 甲醇质量分数经过一个微弱的减小过程后缓慢增加, 整体来说变化并不明显。乙醇质量分数随着温度升高波动较大, 而 C₃⁺ 醇质量分数随温度升高先增后减, 在 $T = 340^\circ\text{C}$ 时, 质量分数最大为 59.23%。从热力学分析, 低温对碳数高的醇生成有利, 高温对碳数低的醇生成有利^[17], 但是升高温度一定程度上又促进 CO 的解离吸附, 有利于碳链增长。因此, 温度从 320°C 升高到 340°C 时, C₃⁺ 醇质量分数增加, 但 340°C 以后, 热力学控制占主导地位, C₃⁺ 醇质量分数减少, 甲醇和乙醇质量分数有不同程度的增加。所以反应是由多方面因素控制的, 综合分析, 当温度为 340°C 时, C₃⁺ 醇的选择性最高,

$\text{Cu}_7\text{FeNi}_{1.0}/\text{ZnO}$ 催化剂的活性最好。

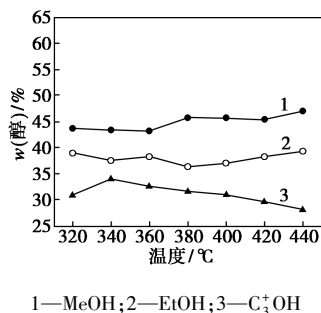


图 3 反应温度对醇分布的影响

反应条件: $p=6.0\text{ MPa}$, $GHSV=5\ 000\ \text{h}^{-1}$, $V(\text{H}_2)/V(\text{CO})=2$ 。

2.4.2 反应压力对 $\text{Cu}_7\text{FeNi}_{1.0}/\text{ZnO}$ 催化剂合成低碳醇的影响

反应压力对 CO 转化率、总醇选择性和醇质量分数的影响分别如图 4、图 5 所示。由图 4 可以看出, CO 转化率及总醇选择性均随着反应压力的增大而增加, 且当压力大于 5.5 MPa 时, 增加幅度显著, 说明压力升高可以提高醇的选择性, 这是因为合成低碳混合醇为体积减小的反应, 提高压力有助于化学平衡向正反应方向移动, 所以有利于 CO 的转化及醇的生成。从图 5 中可以看出, 压力从 3 MPa 上升到 6.5 MPa 的过程中, 甲醇质量分数从 39.11%

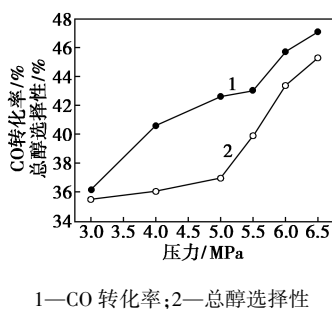


图 4 反应压力对 CO 转化率和总醇选择性的影响

反应条件: $T=340\text{ °C}$, $GHSV=5\ 000\ \text{h}^{-1}$, $V(\text{H}_2)/V(\text{CO})=2$ 。

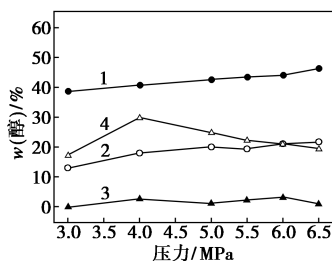


图 5 反应压力对醇分布的影响

反应条件: $T=340\text{ °C}$, $GHSV=5\ 000\ \text{h}^{-1}$, $V(\text{H}_2)/V(\text{CO})=2$ 。

增加到 46.87%。乙醇质量分数随着压力增大总体上是增加的趋势, 在反应压力为 3 MPa 时, 乙醇质量分数为 13.34%, 在反应压力为 6.5 MPa 时, 乙醇质量分数为 21.68%。

3 结论

(1) Ni 助剂的添加能够有效地提高 $\text{Cu}_7\text{FeNi}_x/\text{ZnO}$ 催化剂的比表面积, 当 Cu/Ni 摩尔比为 7/1.0 时, 催化剂的比表面积达到最大, 为 $85.09\ \text{m}^2/\text{g}$ 。继续增加 Ni 的摩尔分数反而会使催化剂的比表面积减小。

(2) Ni 助剂可以提高催化剂中 CuO 的分散度, 促进碳链增长, 提高液相产物中 C₂⁺ 醇的选择性。当 $\text{Cu}_7\text{FeNi}_x/\text{ZnO}$ 催化剂中 Cu/Ni 摩尔比为 7/1.0 时, 醇的选择性较高, C₂⁺ 醇在液相产物中的质量分数最高。

(3) 在空速为 $5\ 000\ \text{h}^{-1}$ 、 $V(\text{H}_2)/V(\text{CO})=2$ 条件下, $\text{Cu}_7\text{FeNi}_{1.0}/\text{ZnO}$ 催化剂合成低碳醇过程中, 反应温度为 340 °C , 反应压力为 6 MPa 时, 有利于 C₂⁺ 醇生成, 尤其是异丙醇的选择性较高。

参考文献

- [1] 门秀杰, 崔德春, 于广欣, 等. 合成气制低碳醇技术在中国的研究进展及探讨[J]. 现代化工, 2013, 33(12): 21-25.
- [2] 胡伟. 合成气制低碳醇 Cu-Fe 催化剂的制备及改性机制研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2017.
- [3] Jie S, Qiu X C, Yan W, et al. Promotional effects of cesium promoter on higher alcohol synthesis from syngas over cesium-promoted Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts[J]. ACS Catal, 2016, 6: 5771-5785.
- [4] Kararin M, Walter, Martin Schubert, Wolfgang, et al. Effect of the addition of ethanol to synthesis gas on the production of higher alcohols over Cs and Ru modified Cu/ZnO catalysts[J]. Ind Eng Chem Res, 2015, 54: 1452-1463.
- [5] 张建国, 宋昭峥, 史德文. 合成气合成低碳混合醇技术的研究[J]. 现代化工, 2007, 27: 494-496.
- [6] Shi L M, Chu W, Deng S Y J. Studies on higher alcohols from syngas over the La promoted CuCo catalysts [J]. Fuel Chem Technol, 2012, 40: 436-440.
- [7] 韩涛, 黄伟, 王晓东, 等. Ce-Cu-Co/CNTs 催化剂催化合成气制低碳醇及乙醇的研究[J]. 物理化学学报, 2014, 30(11): 2127-2133.
- [8] Guo H J, Zhang H R, Peng F, et al. Effects of Cu/Fe ratio on structure and performance of attapulgite supported CuFeCo-based catalyst for mixed alcohols synthesis from syngas[J]. Applied Catalysis A: General, 2015, 503: 51-61.

(下转第 144 页)

结构材料,这种异质结构对可见光响应较明显,并且光催化活性得到提高。另外,林^[8]研究发现 Bi₂S₃ 量子点敏化 SnO₂ 多孔薄膜制成光电极,在模拟太阳光下,可以得到 0.9 mA/cm² 的光电流密度,是未敏化的 3 倍。同时,也有学者报道关于异质结的 Bi₂S₃ 和 TiO₂ 在光电化学方面的应用^[9-11]。如 Zumeta-Dube^[12] 用 Bi₂S₃ 量子点敏化 TiO₂-P25 作为光电极,可以获得 0.84% 的光电转换效率。

笔者通过简单的溶剂热方法,在一维有序 TiO₂ 纳米棒阵列薄膜表面覆盖一层无毒 Bi₂S₃ 量子点,得到一种异质结构的 Bi₂S₃/TiO₂ 复合薄膜光电极材料,并对其晶体结构、光吸收性能和光电化学性能进行研究。

1 实验

1.1 实验仪器与试剂

仪器:玻璃烧杯;磁力搅拌器;高压反应釜;鼓风干燥箱;管式炉。

试剂:钛酸丁酯、浓盐酸(质量分数为 36%~38%)、硫代硫酸钠、五水合硝酸铋,均为分析纯。

1.2 TiO₂ 纳米棒阵列的制备

分别取 15 mL 去离子水和 15 mL 浓盐酸(质量分数为 36%)于干净烧杯中,在室温下磁力搅拌 10 min,然后缓慢滴加 0.4 mL 钛酸四丁酯于上述混合溶液中,继续搅拌 10 min 使其混合均匀。接着将清洗干净的掺杂氟的 SnO₂ 透明导电玻璃(FTO)(2 cm×3 cm),导电面朝下侧放入 50 mL 用聚四氟乙烯做内衬的不锈钢反应釜中,最后把上述溶液倒入,密封反应釜并放入 150℃ 的鼓风干燥箱中保温 5 h。反应结束后,反应釜自然冷却至室温,取出在导电面上生长有 TiO₂ 纳米棒阵列的 FTO 玻璃,并用

去离子水冲洗干净,最后在 450℃ 下煅烧 60 min,这样能够提高薄膜与基底之间的连接。

1.3 Bi₂S₃ 量子点敏化 TiO₂ 纳米棒阵列光阳极的制备

通过水热法制备 Bi₂S₃ 量子点敏化 TiO₂ 纳米棒阵列光阳极^[13]。首先配制为体积 15 mL 的 1 mmol/L Bi(NO₃)₃·5H₂O 水溶液和 15 mL 的 1.5 mmol/L Na₂S₂O₃,然后将上述溶液混合,并且通过磁力搅拌 30 min,使混合溶液中 Bi³⁺ 与 S₂O₃²⁻ 摩尔比为 2:3。最后,将上述混合溶液转入到 50 mL 用聚四氟乙烯做内衬的不锈钢反应釜中,使反应釜的填充度为 60%,同时将制备的金红石 TiO₂ 样品放入反应釜中。将反应釜密封,在 100℃ 下保存 24 h,反应结束后自然冷却至室温,并用去离子水、无水乙醇反复冲洗得到 Bi₂S₃/TiO₂ 异质结纳米棒阵列复合薄膜,然后在 450℃ 煅烧 60 min。在 100℃ 水热过程中 Bi³⁺ 与 S₂O₃²⁻ 发生反应生成 Bi₂S₃,反应式如下:



1.4 检测手段

利用德国布鲁克 D8A X 射线衍射仪(XRD)分析样品的相结构,扫描范围是 20~80°,管电压为 40 kV,管电流为 40 mA,入射 X 射线为 CuKα(λ = 0.154 nm)。样品的形貌分析采用日本电子 JSM-5610LV 扫描电镜。样品的光吸收性能用日本岛津 UV-2700 紫外-可见分光光度计表征。I-V 曲线测试采用辰华公司的 chi660e 电化学工作站。模拟太阳光采用北京卓立汉光公司 SS150 型 AAA 级别 150 W 太阳光模拟器,配有 1 个 500 W 的氙灯和 AM1.5 的滤光片。采用三电极体系,工作电极、对电极、参比电极分别为制备的薄膜、铂片、Ag/AgCl,电解质为 0.5 mol/L 的 Na₂SO₄ 溶液。

(上接第 142 页)

- [9] 郭强胜,毛东森,俞俊,等.不同载体对负载型 Cu-Fe 催化剂 CO 加氢反应性能的影响[J].燃料化学学报,2012,40(9):1103-1109.
- [10] 罗彩容,熊莲,郭海军.碱金属对 CO 加氢制备低碳醇 Cu-Fe-Co 基催化剂的影响[J].高校化学工程学报,2012,26(5):823-828.
- [11] Shi Xuemin, Yang Xuzhuang, Bai Fenghua, et al. Progress in additives of molybdenum based catalysts for higher alcohol synthesis from syngas[J]. Chemical Industry and Engineering Process, 2010, 29(12):2291-2297.
- [12] Tang X B, Tsubaki N, Xie H J, et al. Effect of modifiers on the performance of Cu-ZnO-based catalysts for low-temperature methanol synthesis[J]. Journal of Fuel Chemistry & Technology, 2014, 42(6):704-709.
- [13] Li D B, Qi H J, Li, et al. Surface structure and charge effects of Ni promoted K₂CO₃/MoS₂ catalysts for higher alcohols synthesis[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2006, 22(9):1132-1136.
- [14] Li D B, Yang C, Zhao N, et al. The performances of higher alcohol synthesis over nickel modified K₂CO₃/MOS₂ catalyst[J]. Fuel Processing Technology, 2007, 88(2):125-127.
- [15] Hu W, Li W, Shen R. CTAB-promoted MnCuFe/ZnO catalyst for the hydrogenation reaction of CO to low carbon alcohols[J]. Energy Technology, 2016, 5(4):557-567.
- [16] 王宪贵.CO 加氢合成低碳醇的研究[D].北京:中国矿业大学(北京),2013.
- [17] 姜涛,牛玉琴,钟炳.CO+H₂ 合成醇体系的化学平衡分析[J].天然气化工,1999,(2):27-32. ■