

# 改性 $\text{Co-Al}_2\text{O}_3$ 催化间苯二甲腈加氢 合成间苯二甲胺工艺研究

刘忠伟, 吴中, 吴昊楠, 周维友, 王震, 孙中华\*  
(常州大学石油化工学院, 江苏常州 213164)

**摘要:** 制备了 Fe 和 KOH 改性的  $\text{Co-Al}_2\text{O}_3$  催化剂, 并研究了其在间苯二甲腈加氢制备间苯二甲胺反应中的催化性能。结果表明, Fe 和 KOH 改性可改变催化剂的加氢活性和其表面的酸碱性质, 进而提升间苯二甲胺的选择性。在固定床反应器中考察了反应温度、反应压力、液时空速等因素对间苯二甲腈加氢反应的影响。结果发现, 采用 10% Fe-20%  $\text{Co-Al}_2\text{O}_3$  (2% KOH) 为催化剂, 在反应温度为 100°C、反应压力为 9.0 MPa、液时空速为 0.6  $\text{h}^{-1}$ 、气时空速为 300  $\text{h}^{-1}$  的条件下, 间苯二甲腈转化率达到 90.3%, 间苯二甲胺选择性为 93.5%。

**关键词:** 间苯二甲腈; 间苯二甲胺; 催化加氢; Co 基催化剂; 改性

中图分类号: TQ246.3

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2025)12-0173-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.12.029

## Study on modified $\text{Co-Al}_2\text{O}_3$ catalysts for hydrogenation of isophthalonitrile to isophthalamine

LIU Zhong-wei, WU Zhong, WU Hao-nan, ZHOU Wei-you, WANG Zhen, SUN Zhong-hua\*  
(School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

**Abstract:** Fe and KOH modified  $\text{Co-Al}_2\text{O}_3$  catalysts are prepared, and their catalytic performances in the hydrogenation of isophthalonitrile to isophthalamine are studied. It is demonstrated that both Fe and KOH modification can adjust the surface acid-base properties and hydrogenation activity of the catalysts, thereby enhancing the selectivity of isophthalamine over them. The impacts of reaction temperature, reaction pressure, and liquid space velocity on the hydrogenation of isophthalonitrile are examined in a fixed-bed reactor. It is found that the conversion of isophthalonitrile reaches 90.3% and the selectivity of isophthalamine reaches 93.5% when the 10% Fe-20%  $\text{Co-Al}_2\text{O}_3$  (2% KOH) catalyst is served for the reaction under 100°C, 9.0 MPa, a liquid space velocity of 0.6  $\text{h}^{-1}$ , and a gas space velocity of 300  $\text{h}^{-1}$ .

**Key words:** isophthalonitrile; isophthalamine; catalytic hydrogenation; Co-based catalyst; modification

间苯二甲胺 (MXDA) 是一种重要的精细化学品, 主要用于制备环氧树脂固化剂<sup>[1]</sup>、聚酰胺树脂<sup>[2]</sup>、橡胶交联剂<sup>[3]</sup>以及聚氨酯<sup>[4-5]</sup>等重要化学品。目前 MXDA 主要生产厂家有德国 BASF、日本三菱瓦斯和昭和电工等公司<sup>[6]</sup>, 全球 MXDA 产能约 6 万~7 万  $\text{t/a}$ <sup>[7]</sup>。近年来, 国内外市场对 MXDA 的需求仍在不断上涨, 市场前景广阔。

工业上 MXDA 主要通过间苯二甲腈<sup>[8]</sup> (IPN) 加氢反应生产, 分为高压反应釜间歇工艺和固定床连续生产工艺。在间歇工艺中, 主要采用 Raney Ni/Co<sup>[9-10]</sup> 作催化剂, 反应中需要使用碱添加剂, 如液氨、NaOH 等。虽然 Raney Ni/Co 催化体系具有较高的催化活性和产物选择性, 但是相较于负载型催化剂<sup>[11]</sup>, 其机械强度低, 再生困难, 消耗大; 碱添加剂不仅增加生产成本, 对设备材质的要求更为苛刻; 另

外, 间歇工艺的生产效率较低。连续生产工艺主要采用负载型催化剂。在公开报道的研究中, Ni、Co 和 Ru 对伯胺的选择性最高<sup>[12]</sup>, 考虑到工业成本, Ni 与 Co 是工业生产中应用最广泛的催化剂活性组分。

在间苯二甲腈加氢反应中, 高活性的中间体亚胺与伯胺之间的缩合<sup>[13]</sup>以及过度加氢是主要的副反应。Verhaak 等<sup>[14]</sup>研究表明, 催化剂表面的酸性位点虽然有利于氰基的加氢, 但容易促进亚胺与伯胺之间的缩合反应。因此调控催化剂的加氢活性和表面酸碱位有可能提高 IPN 的转化率以及产物 MXDA 的选择性。本研究采用 Fe 和 KOH 对  $\text{Co-Al}_2\text{O}_3$  催化剂进行改性, 调控其加氢活性和表面酸碱性质, 以提高间苯二甲胺选择性; 并考察反应温度、反应压力、液时空速对间苯二甲腈加氢反应的影

收稿日期: 2025-03-11; 修回日期: 2025-09-26

作者简介: 刘忠伟 (2000-), 男, 硕士生, 研究方向为工业催化, 18921835990@163.com; 孙中华 (1976-), 男, 本科, 副研究员, 研究方向为工业催化剂的开发、清洁绿色生产工艺, 通讯联系人, sunzhonghua@cczu.edu.cn。

响,优化工艺参数。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂及仪器

试剂:间苯二甲腈(分析纯);六水合硝酸钴(化学纯);四氢呋喃(化学纯);三叶草状氧化铝;氢气,纯度 $\geq 99\%$ 。

仪器:固定床,自制;GC-QP2010 型气相色谱仪,日本岛津仪器有限公司生产;GCMS-QP2010 型气质联用仪,日本岛津仪器有限公司生产;SX-G04133 型箱式马弗炉,苏州江东精密仪器有限公司生产;D/max 2500 PC 型 X-射线衍射仪,日本理学株式会社生产;AutoChem II 2920 型全自动吸附仪,美国麦克仪器公司生产。

### 1.2 实验步骤

#### 1.2.1 催化剂的制备

采用等体积浸渍法<sup>[15-16]</sup>制备催化剂,以 Fe 和 KOH 改性的 10% Fe-20% Co-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2% KOH) 催化剂为例,具体的制备方法如下。测定  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载体的吸水率;称取所需质量的 Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 溶于水并按载体吸水率定容至所需体积,然后将溶液均匀喷洒在一定质量的  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载体上并搅拌均匀,将催化剂在 100℃ 下干燥过夜,于马弗炉中在 450℃ 下焙烧 3 h 得到 20% Co-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂;再按照铁负载量准确称量所需 Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O 溶于水中,并按载体吸水率定容至所需体积,然后将溶液均匀喷洒在 20% Co-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂上并搅拌均匀,将负载后的催化剂在 100℃ 条件下干燥过夜,于马弗炉中在 500℃ 下焙烧得到 10% Fe-20% Co-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂;再称取一定质量的片状 KOH 溶于水并按载体吸水率定容至所需体积,后将溶液均匀喷洒在一定质量的 10% Fe-20% Co-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂上并搅拌均匀,将催化剂在 100℃ 下干燥过夜,于马弗炉中在 450℃ 下焙烧得到 10% Fe-20% Co-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2% KOH) 催化剂。

#### 1.2.2 催化剂性能评价

加氢反应在固定床反应器中进行。在反应器恒温段装填 20 mL 催化剂,上下两端均填充石英砂。催化剂填装完成后,按照 300 h<sup>-1</sup> 的气体空速通入氢气,在 380℃ 下将催化剂还原 10 h。升温至设定反应温度后,以一定流速通入间苯二甲腈的四氢呋喃溶液和氢气,在设定反应压力条件下进行反应,每隔一段时间取样分析。

#### 1.2.3 分析方法

产物的定性分析在 GCMS-QP2010 型气质联用仪上进行。

产物的定量分析在日本岛津公司 GCMS-QP2010 气相色谱仪上进行,测试条件为:(30 m×0.25 mm×0.25  $\mu$ m) 毛细管柱,N<sub>2</sub> 作为载气,流量 1.4 mL/min,H<sub>2</sub> 和空气流量分别是 40 mL/min 和 300 mL/min,取样 1  $\mu$ L 进料,柱箱起始温度 90℃,维持 2 min,以 5℃/min 升至 270℃,维持 5 min,以 20℃/min 升至 300℃ 维持 8 min。对产物的定量采用面积归一法。

### 1.3 催化剂结构表征

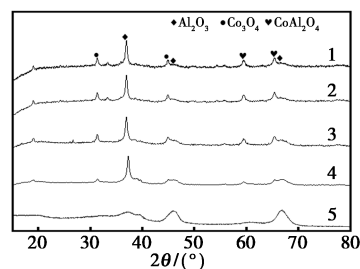
利用 D/max 2500 PC 型 X-射线衍射仪测定催化剂的晶相结构;利用 Autosorb-iQ2-MP 型物理吸附仪对催化剂的孔容、孔径和比表面积进行测试,液氮为吸附质,-196℃ 下测定;利用 AutoChem II 2920 型全自动吸附仪对催化剂进行 CO<sub>2</sub>-TPD 和 NH<sub>3</sub>-TPD 表征以及 H<sub>2</sub>-TPD 测试,分别测定催化剂表面的碱量分布和酸量分布以及对氢气的吸附能力。

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂表征

#### 2.1.1 XRD 表征

制备的催化剂 XRD 谱图如图 1 所示。改性催化剂在 37.6°、45.8°、67.0° 出现了归属  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的特征峰,分别对应于  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 (112)、(220)、(224) 晶面;在 31.27° 和 44.91° 处出现了新的衍射峰,归属于 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 特征峰<sup>[17]</sup>;由于 Fe 的高分散性,XRD 未能检测到 Fe 的特征峰;在 59.5° 和 65.08° 处的衍射峰归属于 CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>,说明 Co 物种和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载体在制备过程中发生了反应。使用 KOH 改性对催化剂的各晶相并未有太大的影响,这可能与 KOH 的含量低有关。



1—10% Fe-20% Co-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2% KOH);  
2—10% Fe-20% Co-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 3—20% Co-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;  
4—10% Co-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 5—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

图 1 催化剂 XRD 谱图

### 2.1.2 催化剂物理吸附脱附

不同催化剂的织构性质表征如表 1 所示。

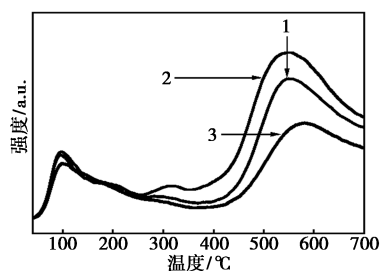
表 1 催化剂织构性质数据

催化剂	比表面积/ (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	孔容/ (mL·g <sup>-1</sup> )	孔径/ nm
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	202.5	0.56	11.14
10% Co-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	162.6	0.43	10.72
20% Co-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	126.2	0.29	8.82
20% Co-10% Fe-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	98.4	0.23	8.15
10% Fe-20% Co-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (2% KOH)	95.7	0.22	8.04

由表 1 可知,催化剂的比表面积和平均孔径随着 Co 含量的增加呈下降趋势,这是因为在负载过程中,Co 物种会占据载体的部分孔道<sup>[18]</sup>。用 10% Fe 改性后,10% Fe-20% Co-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的比表面积和孔径进一步减小。这可能会导致暴露的 Co 活性位点数量减少,降低催化效率。相比之下,使用 KOH 改性对催化剂的织构特征影响较小。

### 2.1.3 CO<sub>2</sub>-TPD 表征

对 3 种催化剂进行 CO<sub>2</sub>-TPD 表征,结果如图 2 所示。由图 2 可知,20% Co-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、10% Fe-20% Co-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、10% Fe-20% Co-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(2% KOH) 催化剂均在 97℃ 和 547℃ 附近出现了 CO<sub>2</sub> 解析峰,分别对应于催化剂表面的弱碱性位和强碱性位点。与 20% Co-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相比,Fe 改性后的催化剂表面的强碱性位点数量显著减少,而进一步使用 KOH 改性后,催化剂表面的强碱性位点数量有一定程度的恢复。总体上,通过 Fe 和 KOH 对 Co 基催化剂的表面弱酸性位及强碱性位的强度影响较小,而强碱性位数量略有降低,适中的碱性位点有利于减少缩聚反应的发生<sup>[19]</sup>。

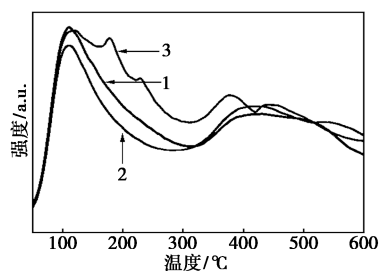


1—10% Fe-20% Co-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(2% KOH);  
2—20% Co-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;3—10% Fe-20% Co-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

图 2 CO<sub>2</sub>-TPD 表征图

### 2.1.4 NH<sub>3</sub>-TPD 表征

对 3 种催化剂进行 NH<sub>3</sub>-TPD 表征,结果如图 3 所示。20% Co-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、10% Fe-20% Co-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、10% Fe-20% Co-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(2% KOH) 催化剂均在 110℃ 和 450℃ 附近出现了 NH<sub>3</sub> 的解吸峰,分别对应于催化剂表面的弱酸性位和强酸性位点。与 20% Co-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相比,Fe 改性后的催化剂在 200~250℃ 附近出现了新的 NH<sub>3</sub> 解吸峰,表明其表面的中强酸性位点数量显著增加;而 KOH 改性又降低了催化剂表面的中强酸位点数量。整体上,Fe 和 KOH 的改性对强酸性位点的影响较小。

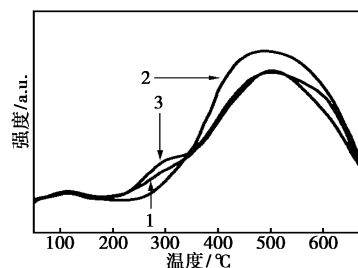


1—10% Fe-20% Co-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(2% KOH);  
2—20% Co-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;3—10% Fe-20% Co-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

图 3 NH<sub>3</sub>-TPD 表征图

### 2.1.5 H<sub>2</sub>-TPD 表征

图 4 为制备的催化剂 H<sub>2</sub>-TPD 表征结果。可以看出,20% Co-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂对氢气的吸附能力较强,表明其表面有大量活性位点,这对于催化加氢反应活性至关重要<sup>[20]</sup>。在使用 Fe 对催化剂改性后,催化剂对氢气的吸附能力被有所抑制,即降低了催化剂的加氢活性。进一步通过 KOH 改性,催化剂对氢气的吸附能力无明显变化。



1—10% Fe-20% Co-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(2% KOH);  
2—20% Co-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;3—10% Fe-20% Co-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

图 4 H<sub>2</sub>-TPD 表征图

## 2.2 催化剂活性评价

在反应温度为 100℃、反应压力为 9.0 MPa、液体流速为 0.6 h<sup>-1</sup>、气体流速为 300 h<sup>-1</sup> 的条件下,考察了制备的催化剂的性能,结果见表 2。

表 2 不同催化剂的催化加氢性能

催化剂	10% Co- Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20% Co- Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20% Co- 10% Fe- Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10% Fe- 20% Co- Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (2% KOH)
转化率/%	74.2	99.3	91.3	90.3
间苯二甲胺选择性/%	66.3	67.4	89.0	93.5
3-氰基苯胺选择性/%	14.3	0.4	1.2	0
3-甲基苯胺选择性/%	3.0	3.3	2.2	0
缩聚物选择性/%	1.5	7.7	0.4	0
1,3-BAC 选择性/%	14.7	21.0	7.0	6.4

由表 2 可以看出,Co 负载量从 10% 增加到 20% 时,间苯二甲腈转化率从 74.2% 显著提升 到 99.3%,但目标产物间苯二甲胺的选择性无明显 变化,主要生成了过度加氢产物 1,3-BAC,如图 5 所

示。说明 Co 负载量的增加能够显著提升催化剂的 加氢活性。使用 Fe 改性的 20% Co-10% Fe-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 作催化剂,间苯二甲腈转化率从 99.3% 降低至 91.3%,1,3-BAC 的产生也被显著抑制,说明 Fe 改 性降低了催化剂的加氢活性,这与 H<sub>2</sub>-TPD 分析 的结果一致;而目标产物间苯二甲胺的选择性得到 显著提升,这是由于 Fe 改性能够使催化剂具有较强 的 N-金属键合<sup>[12]</sup>,加强对中间体亚胺的吸附更有 利于亚胺的加氢还原,从而抑制了亚胺与伯胺之间 的缩合反应,减少了缩聚物的生成。另外,Fe 改性 降低了催化剂的比表面积,减少了原料与活性中心 Co 的接触,从而减少苯环的深度加氢产物 1,3-BAC 以 及脱胺产物 3-甲基苯甲胺的生成。进一步通过 KOH 改性后,催化剂表面的中强酸性位数量降低, 强碱性位数量得到提升,进一步抑制了缩聚副反应, 从而进一步提高了间苯二甲胺的选择性。

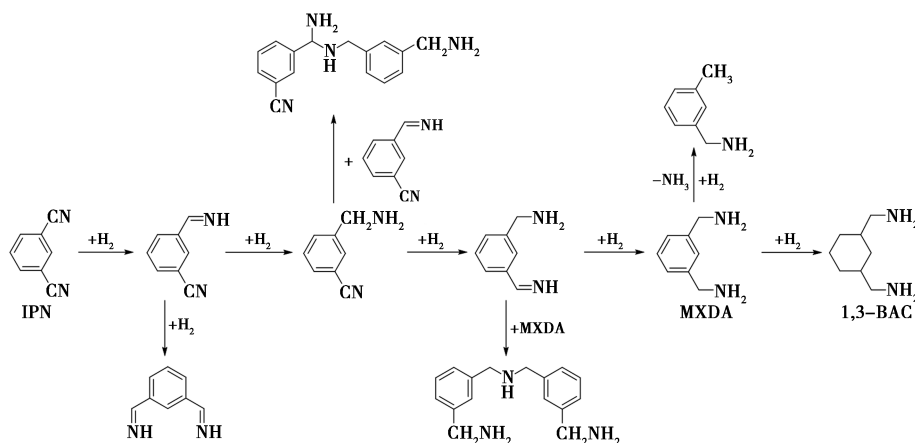
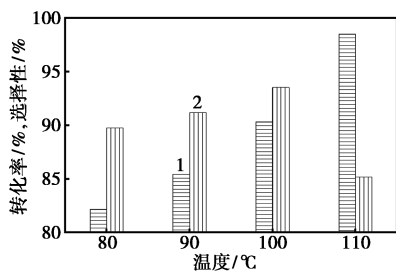


图 5 间苯二甲腈反应及副反应方程式

### 2.3 影响加氢反应的因素

#### 2.3.1 反应温度

在反应压力为 9.0 MPa、液体时速为 0.6 h<sup>-1</sup>、催 化剂为 10% Fe-20% Co-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(2% KOH) 条件下, 考察加氢反应温度对加氢效果的影响,结果如图 6 所示。



1-间苯二甲腈转化率;2-间苯二甲胺选择性

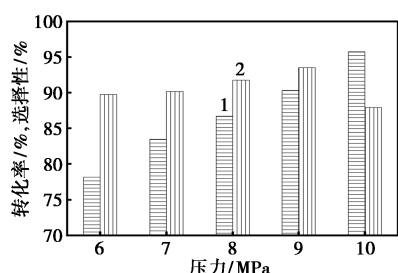
图 6 温度对加氢反应的影响

从图 6 可以看出,间苯二甲腈转化率随着温度 升高而增加<sup>[21]</sup>,而间苯二甲胺选择性随着反应温 度的升高呈先增加后降低趋势。因为在较低温度下, 反应活性较低,大量中间产物 3-氰基苯甲胺未能进 一步加氢转化,导致间苯二甲胺选择性较低;而温度 升高,催化反应活性增强,加氢反应趋于完全,中间 体的生成减少,选择性提高。当温度过高时,催化反 应活性增强,间苯二甲胺发生脱氨反应生成 3-甲基 苯甲胺,且缩聚等副反应的增加进一步导致间苯二 甲胺的选择性和收率达到最大值。因此,选择最优 加氢反应温度为 100℃。

#### 2.3.2 反应压力

在反应温度为 100℃、液时空速为 0.6 h<sup>-1</sup>、使用 10% Fe-20% Co-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(2% KOH) 催化剂的条件

下,考察加氢反应压力对加氢效果的影响,结果如图 7 所示。



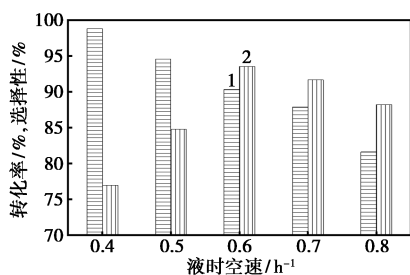
1—间苯二甲腈转化率;2—间苯二甲胺选择性

图 7 压力对加氢反应的影响

从图 7 可以看出,随着反应压力的升高,反应中有更多的氢气被溶解和吸附,使得间苯二甲腈、氢气和催化剂的活性中心碰撞机会增加,有利于加氢反应的进行;但是当加氢反应压力超过 9.0 MPa 时,催化剂表面氢气的吸附活化数量过多,导致过度加氢反应的发生,副反应增多,间苯二甲胺选择性有所下降;而且过高的压力也会对加氢设备提出更高的要求,成本增加。所以,选择最优反应压力为 9.0 MPa。

### 2.3.3 液时空速

在反应温度为 100℃、反应压力为 9.0 MPa、10% Fe-20% Co-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(2% KOH)为催化剂的条件下,考察加氢液时空速对加氢的影响,结果如图 8 所示。



1—间苯二甲腈转化率;2—间苯二甲胺选择性

图 8 液时空速对加氢反应的影响

从图 8 可以看出,液时空速对反应的转化率和选择性有显著影响。液时空速过高时,原料会迅速通过催化剂床层,停留时间过短,导致反应不完全;而液时空速过低时,原料在催化剂床层停留的时间过长,长时间反应会生成更多的过度加氢产物,降低了间苯二甲胺选择性。当液时空速为 0.6 h<sup>-1</sup>时,间苯二甲腈转化率和间苯二甲胺选择性达到最优,所以,最优液时空速为 0.6 h<sup>-1</sup>。

## 3 结论

(1) 制备了一种 Fe 和 KOH 改性 Co-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的催化剂,Fe 和 KOH 改性能够增强催化剂对亚胺中间体的吸附,增加催化剂表面的碱性位点,降低催化加氢活性,减少缩聚和过度加氢副产物副反应,提高目标产物间苯二甲胺的选择性,降低了产物分离的难度。

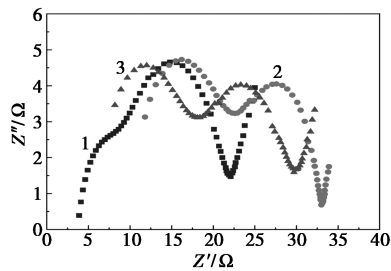
(2) 开发了一种以 10% Fe-20% Co-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(2% KOH)为催化剂,在固定床反应器中催化间苯二甲腈加氢制备间苯二甲胺的新工艺,该工艺具有产物选择性高,副产物种类少的优点,最佳反应条件为:反应温度 100℃、反应压力 9.0 MPa、液时空速 0.6 h<sup>-1</sup>,在此条件下,间苯二甲腈转化率达到 90.3%,间苯二甲胺选择性达到 93.5%。

## 参考文献

- [1] Aziz T, Haq F, Farid A, *et al.* The epoxy resin system: Function and role of curing agents [J]. *Carbon Letters*, 2024, 34(1): 477-494.
- [2] 嵇文峰. 新型高性能尼龙树脂聚己二酰间苯二甲胺 [J]. *新型工业化*, 2020, 10(6): 109-110.
- [3] 杜伟, 邓涛. 交联键类型对聚氨酯橡胶拉伸应力的影响 [J]. *橡塑技术与装备*, 2022, 48(9): 55-60.
- [4] Sun Y, Sheng D, Wu H, *et al.* Bio-based vitrimer-like polyurethane based on dynamic imine bond with high-strength, reprocessability, rapid-degradability and antibacterial ability [J]. *Polymer*, 2021, 233: 124208.
- [5] 莫涯, 黄晓悦, 岳萌, 等. 纳米纤维素聚氨酯复合材料的应用研究进展 [J]. *现代化工*, 2024, 44(12): 44-47, 52.
- [6] 张华. 间苯二甲胺技术进展与市场应用 [J]. *化工中间体网刊*, 2002, (7): 14-15.
- [7] 付伟, 涂云宝, 徐晓清, 等. 间苯二甲腈加氢制备间苯二甲胺研究进展 [J]. *工业催化*, 2022, 30(7): 10-16.
- [8] 叶娇, 陈声宗, 李文生, 等. 间苯二甲腈催化加氢工艺条件优化研究 [J]. *现代化工*, 1998, (12): 21-22.
- [9] Delgado D, Minakshi M, KIM D J, *et al.* Influence of the oxide content in the catalytic power of Raney nickel in hydrogen generation [J]. *Analytical Letters*, 2017, 50(15): 2386-2401.
- [10] Yu H, Ming W, Zhang Q, *et al.* Continuous hydrogenation of nitriles to primary amines with high selectivity in flow by using Raney cobalt [J]. *ChemistrySelect*, 2024, 9(15): e202303376.
- [11] 方华扬, 李泉, 官继伦, 等. 负载型 ZnO/CuS 光催化剂的制备及光催化性能研究 [J]. *现代化工*, 2024, 44(6): 140-145.
- [12] Liu C, Li X, Wang T. Catalytic hydrogenation of isophthalonitrile (IPN) over supported monometallic and bimetallic catalysts [J]. *RSC Advances*, 2015, 5(71): 57277-57285.

(下转第 181 页)

从图 4 中可以看出, SiOC-2 负极材料的测试结果较为理想, 此材料阻抗较小, 电化学性能较优异。



1—SiOC-1; 2—SiOC-2; 3—SiOC-3  
图 4 3 种材料的交流阻抗曲线

### 3 结论

在不同条件下制备了 3 种陶瓷硅氧碳负极材料, 分别为 SiOC-1、SiOC-2、SiOC-3。碱催化反应制得的 PSO 在管式炉中 1 000℃ 下热解制得的 SiOC-1, 由其组装成的电池初次充放电比容量较低, 首次库仑效率仅 37.27%, 电化学性能较差, 而且电池寿命较短。以市售 PSO 在 1 000℃ 下热解制得 SiOC-2, 初次放电比容量达到 1 097.502 2 mAh/g, 初次充电比容量达到 585.213 1 mAh/g, 首次库仑效率 53.32%, 表现出较为优异的电化学性能。以市售 PSO 在 800℃ 下热解制得 SiOC-3, 首次充放电比容量和首次库仑效率均比 SiOC-2 略低, 比 SiOC-1 有着明显提升。总之, SiOC-2 材料的储锂能力较强、交流阻抗较低、锂离子传输能力较强, 电池性能较为优异。

### 参考文献

- [1] Wilson A M, Reimers J N, Fuller E W, *et al.* Lithium insertion in pyrolyzed siloxane polymers[J]. *Solid State Ionics*, 1994, 74(3/4): 249-254.
- [2] Fukui H, Ohsuka H, Hino T, *et al.* A Si-O-C composite anode: High capability and proposed mechanism of lithium storage associated with microstructural characteristics[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2010, 2(4): 998-1008.
- [3] Saha A, Raj R, Williamson D L. A model for the nanodomains in polymer-derived SiCO[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2006, 89(7): 2188-2195.
- [4] 邹才能, 赵群, 张国生, 等. 能源革命: 从化石能源到新能源[J]. *天然气工业*, 2016, 36(1): 1-10.
- [5] Hammond M, Breval E, Pantano C G. Microstructure and viscosity of hot pressed silicon oxycarbide glasses[J]. *Ceramic Engineering Science and Proceedings*, 1993, 14: 947-954.
- [6] 曹志颖, 孙红亮, 杨亚洲, 等. 锂离子电池硅碳复合负极材料研究进展[J]. *电源技术*, 2018, 42(5): 722-724.
- [7] Goodenough J B, Park K S. The Li-ion rechargeable battery: A perspective[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(4): 1167-1176.
- [8] Etacheri V, Marom R, Elazari R, *et al.* Challenges in the development of advanced Li-ion batteries: A review[J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4(9): 3243-3262.
- [9] 郭玉国. 降低“死锂”残留, 提高硅负极首圈库仑效率[J]. *物理化学学报*, 2020, 36(7): 17-18.
- [10] Choi S, Wang G. Advanced lithium-ion batteries for practical applications: Technology, development, and future perspectives[J]. *Advanced Materials Technologies*, 2018, 3(9): 1700376.
- [11] Marom R, Amalraj S F, Leifer N, *et al.* A review of advanced and practical lithium battery materials[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(27): 9938-9954. ■
- [12] sensitive cabergoline quantification[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2019, 847: 113223.
- [13] Wakchaure V N, List B. Catalytic asymmetric reductive condensation of N-H imines: Synthesis of C<sub>2</sub>-symmetric secondary amines[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 55(51): 15775-15778.
- [14] Verhaak M J F M, Van Dillen A J, Geus J W. The selective hydrogenation of acetonitrile on supported nickel catalysts[J]. *Catalysis Letters*, 1994, 26(1): 37-53.
- [15] Wang X, Liu Y, Wei T, *et al.* A wet impregnation strategy for advanced FeNi-based electrocatalysts towards oxygen evolution[J]. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2021, 2021(2): 139-146.
- [16] 李佳睿, 于毅, 徐丽, 等. 钒钛基催化剂气固相催化氧化 2-甲基萘制备 2-萘甲醛的研究[J]. *现代化工*, 2023, 43(2): 196-202.
- [17] Mohammadi S Z, Beitollahi H, Allahabadi H, *et al.* Disposable electrochemical sensor based on modified screen printed electrode for
- [18] 史博林, 郭豹, 李文松, 等. ZnO-CuO 负载 ZSM-5 催化 CO<sub>2</sub> 与环氧丙烷环加成反应的研究[J]. *现代化工*, 2024, 44(12): 192-198.
- [19] Gao H, Zhu Y, Luo H A, *et al.* Highly efficient selective hydrogenation of isophthalonitrile to m-xylenedimethylamine over Co-CaO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> without alkaline additives[J]. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 2024, 137(4): 1927-1937.
- [20] Dan M, Mihet M, Borodi G, *et al.* Combined steam and dry reforming of methane for syngas production from biogas using bimodal pore catalysts[J]. *Catalysis Today*, 2021, 366: 87-96.
- [21] Liu H, Fan S, Wang Z, *et al.* Temperature and pressure effects on the catalytic performance of metalloporphyrins during hydrogenation of naphthalene[J]. *ChemistrySelect*, 2017, 2(4): 1613-1619. ■

(上接第 177 页)