

制备方法对 Co 掺杂 Cu/Zn 催化剂在 CO₂ 加氢制甲醇中性能的影响研究

陈沿兵^{1,2}, 何鹏程^{1,2}, 王泽峰^{1,2}, 皮新蕊^{1,2}, 陈志远³, 高文桂^{1,2*}

(1. 昆明理工大学冶金节能减排教育部工程研究中心, 云南 昆明 650093;

2. 昆明理工大学冶金化工节能环保技术国家地方联合工程研究中心, 云南 昆明 650093;

3. 铜陵有色金属集团股份有限公司金新铜业分公司, 安徽 铜陵 244099)

摘要:研究了醇辅助沉淀法和传统共沉淀法对 Co 掺杂 Cu/Zn 催化剂性能的影响。采用 XRD、TG-DSC、H₂-TPR、CO₂-TPD 和 XPS 等表征手段考察了催化剂的晶相结构、表面性质以及活性金属价态对催化性能的影响。结果表明, 焙烧温度会对催化剂的性能产生一定影响。随着焙烧温度的提高, 催化剂比表面积逐渐减小, 这与残留碳物种的减少有关。Cu 物种粒径、草酸滴加速率、催化剂比表面积、Cu⁺/Cu⁰ 和碱性位点分布会对催化剂的性能产生影响, 但 ZnO_x 界面的生成才是影响性能的关键。使用 OX₂ 催化剂, 在 260℃、3 MPa 条件下, CO₂ 转化率为 12.37%, 甲醇选择性为 67.32%, 时空产率达到 0.335 g_{MeOH}/(g_{cat}·h)。

关键词:二氧化碳; 铜基催化剂; 加氢催化剂; 前驱体; 甲醇

中图分类号:TQ426.6

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2025)S2-0422-09

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.S2.073

Impact of preparation techniques on the efficacy of Co-doped Cu/Zn catalysts in the hydrogenation of CO₂ to methanol

CHEN Yan-bing^{1,2}, HE Peng-cheng^{1,2}, WANG Ze-feng^{1,2}, PI Xin-rui^{1,2},
CHEN Zhi-yuan³, GAO Wen-gui^{1,2*}

(1. Engineering Research Center of Metallurgical Energy Conservation and Emission Reduction, Ministry of Education, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China; 2. National Joint Engineering Research Center of Energy Saving and Environmental Protection Technology in Metallurgy and Chemical Engineering Industry, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China; 3. Tongling Nonferrous Metals Group Jinxin Copper Branch, Tongling 244099, China)

Abstract: The impact of oxalic acid-alcohol-assisted precipitation and conventional co-precipitation techniques on the efficacy of Co-doped Cu/Zn catalysts was examined. The crystal phase structure, surface characteristics, and valence state of the active metals in the catalysts were characterised using XRD, TG-DSC, H₂-TPR, CO₂-TPD, and XPS, and their effects on catalytic performance were analysed. The findings demonstrated that the calcination temperature influenced catalytic performance, with an increase in temperature leading to a steady drop in specific surface area, attributable to the reduction of residual carbon species. The particle size of Cu species, the specific surface area of the catalyst, the Cu⁺/Cu⁰ ratio, and the distribution of basic sites influence catalytic efficiency; however, the development of the ZnO_x interface is the primary factor affecting performance. At 260℃ and 3 MPa, the CO₂ conversion rate of the OX₂ catalyst was 12.37%, the selectivity for CH₃OH was 67.32%, and the space-time yield achieved was 0.335 g_{MeOH}/(g_{cat}·h).

Key words: carbon dioxide; Cu-based catalyst; hydrogenation catalyst; precursor; methanol

二氧化碳是主要的温室气体。由于人类活动过量排放二氧化碳等温室气体而引起的温室效应引发了全球变暖、自然灾害频发等问题^[1-2]。甲醇是一种重要的化工原料, 一种极具竞争力的替代能源。随着“甲醇经济”兴起, 甲醇备受研究人员关注^[3]。1966 年研发并投入使用的 Cu/ZnO/Al₂O₃ 催化剂, 用于在 5~10 MPa、200~300℃ 下合成甲醇, 并一直

沿用至今。该催化剂仍有很多不足, 如载体耐水性较差、稳定性较差、CO 选择性较高等^[4-5], 因此, 以 Cu/Zn 催化剂为基础, 优化制备方法、更换载体和添加助剂等方式成为目前的研究重点^[6-7]。

Saedy 等^[8]分别采用优先化学气相沉积法和初始浸渍法制备催化剂。结果发现, 初始浸渍法可以让锌物种有非常高的分散度, 形成更小的铜颗粒; 而

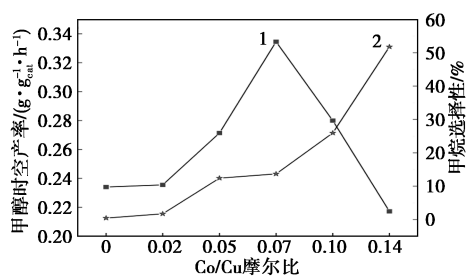
收稿日期: 2025-04-02; 修回日期: 2025-08-21

基金项目: 云南省科技重大专项(202302AG05005-2); 云南省冶金节能减碳顶尖团队项目(202405AS350028)

作者简介: 陈沿兵(2000-), 男, 硕士生, 研究方向为 CO₂ 加氢合成甲醇, 1104163604@qq.com; 高文桂(1973-), 女, 硕士, 教授, 研究方向为冶金烟气资源化利用、CO₂ 加氢催化、功能性贵金属新材料以及贵金属二次资源高效清洁利用, 通讯联系人, gao_wengui@126.com。

优先化学气相沉积法将氧化锌直接沉积在预成型的铜相上,得到更有序的晶相。综合来看,更多的铜、锌接触更有利于形成Cu-ZnO界面,远比铜物种的分散更重要。Chen等^[9]报道了一种制备催化剂的醇辅助沉淀法,利用不同醇的物理性质差异,调控所制备的催化剂结构。该法制备的催化剂具有更高的Cu⁰比表面积、更小的Cu晶粒尺寸、更高的表面碱度、更强的H₂吸附能力。有学者^[10]报道了一种绿色沉积沉淀法,通过调控质量比合成的Cu-Co双金属催化剂具有良好的分散性。Han等^[11]借鉴了前人的方法,在Cu-ZnO-MOF-74中分别以一定比例掺杂Co、Mg,使催化剂表面碱性位点数量对产物选择性有影响,Mg掺杂促进了甲醇的合成,而Co掺杂则让产物偏向甲烷。Wang等^[12]和Sheng等^[13]也有类似的观点,他们认为CO₂的吸附与解离能力会影响C1醇、C2醇的选择性。Tan等^[14]所报道的Cu-Ni/CeO₂催化剂则对甲醇合成有极高的催化活性。

在之前的研究中,我们发现在 $n(\text{Cu}):n(\text{Zn})=1:1$ 的催化剂中,掺杂 $n(\text{Co}):n(\text{Cu})=0.07:1$ 的Co会产生较好的催化性能,评价条件为260℃、3 MPa、 $v(\text{CO}_2):v(\text{H}_2)=3:1$ 、 $GHSV=11\ 200\ \text{mL}/(\text{h}\cdot\text{g})$,结果如图1所示。据调查,目前关于低Co掺杂量改性Cu/Zn催化剂的研究较少,且醇辅助沉淀法也是较新颖的方法。考虑到前驱体对催化剂性能有影响,本研究重点探讨该配比下催化剂的制备方法,并对催化剂在催化CO₂加氢制备甲醇过程中进行活性评价,通过一系列的表征来探究催化剂的晶体结构、表面组成,旨在选出最优催化剂。



1—甲醇时空产率;2—甲烷选择性

图1 催化剂Co含量对甲醇时空产率、甲烷选择性的影响

1 实验部分

1.1 试剂

Cu(NO₃)₂·3H₂O(AR,99%),Zn(NO₃)₂·6H₂O

(98%),购自Alfa-Aesar;无水乙醇、Co(NO₃)₂·6H₂O(AR,99%)、Na₂CO₃(AR,99.9%),购自RHAWN;C₂H₂O₄·2H₂O(GR,99.8%),购自Aladdin。

1.2 催化剂制备

借鉴文献^[9,15]醇辅助沉淀法合成Cu/Zn摩尔比为1:1的催化剂。以三水合硝酸铜、六水合硝酸锌和六水合硝酸钴为前驱体,按Cu、Zn、Co摩尔比为1:1:0.07溶于150 mL无水乙醇中,记作A溶液;另准确称量草酸二水合物溶于150 mL无水乙醇中,记作B溶液。将A溶液置于恒温30℃的水浴锅中持续搅拌,以恒定速率滴加B溶液。滴加完成后,继续搅拌2 h,之后老化1.5 h,使用离心机(8 000 r/min,2次)使固液分离,于80℃过夜干燥,于马弗炉中以2℃/min的速率升温至350℃,焙烧3 h。为研究滴加B溶液速率的影响,将快速倒入制成的样品命名为OX1,以10 mL/min±0.5 mL/min的速率滴加制成的样品命名为OX2,以5 mL/min±0.5 mL/min速率滴加制成的样品命名为OX3。为研究焙烧温度的影响,380℃和400℃下焙烧制成的OX2样品分别被命名为OX2-380、OX2-400。

为更好地研究制备方法对催化剂性能的影响,以传统共沉淀法作对比。将一定量的Cu、Zn、Co溶于200 mL去离子水中,另称取一定量的Na₂CO₃溶于200 mL去离子水后,将两者在60℃水浴锅中以10 mL/min的速率同时滴入,整个过程控制溶液pH=7.0±0.2,滴加完成后,继续搅拌2 h,老化1.5 h,抽滤,干燥,焙烧。样品被命名为CPa,其中a代表焙烧温度,分别是350、380、400℃。

1.3 表征方法

ICP-OES测试在Agilent 5110光谱仪上进行,以测量催化剂中各元素的含量(%)。

TG-DSC测试在NETZSCH STA 449F3同步热分析仪上进行,以得到样品质量随温度变化与吸附热相关信息,以10℃/min的升温速率从30℃升至1 000℃,气氛为氩气。

全自动比表面及孔隙度分析(BET)在Quantachrome Autosorb IQ3仪器上进行。在分析之前,样品于300℃下真空脱气8 h,之后对样品进行氮气吸附脱附测试,通过BET法得到材料的总比表面积,采用BJH desorption方法计算材料的孔径和孔容。

X射线衍射(XRD)测试在Rigaku MiniFlex 600 X射线衍射仪上进行,在10°~90°的2θ范围内,电压为40 kV,电流为20 mA,步长为0.02°。

利用Quantachrome Chem BET Pulsar & TPR/

TPD 化学吸附仪对催化剂进行 CO₂ 程序升温解吸 (CO₂-TPD) 实验。

所有催化剂的 X 射线光电子能谱 (XPS) 测试均在配有 Al K α 辐射 ($h\nu = 1\ 486.6\ \text{eV}$) 的 Thermo Scientific K-Alpha 光电子能谱仪上进行。以 284.80 eV 的 C 1s 峰为参考, 标定所选元素的结合能。

1.4 催化剂性能测试

将 0.5 g 催化剂装入内径为 6 mm 的石英管中, 在反应前对催化剂在 280℃ 10% H₂/Ar 气氛中还原 2 h, 流速为 50 mL/min。还原结束后, 通入纯氮气进行吹扫 (30 mL/min), 待温度降至 200℃ 时, 切换为摩尔比为 1:3 的 CO₂/H₂ 混合气, 并将反应器气压调节到 3 MPa, 以 10℃/min 控制反应器温度至 260℃, GHSV=11 200 mL/(g·h)。反应 14 h 后, 取样进入 Agilent 6890 气相色谱仪中, 通过 FID、TCD 计数形成的曲线进行分析。其中:

二氧化碳转化率:

$$X(\text{CO}_2) = \frac{[n_{\text{in}}(\text{CO}_2) - n_{\text{out}}(\text{CO}_2)]}{n_{\text{in}}(\text{CO}_2)} \times 100\% \quad (1)$$

甲醇选择性:

$$S(\text{MeOH}) = \frac{[n_{\text{in}}(\text{CO}_2) - n_{\text{out}}(\text{CO}_2) - n_{\text{out}}(\text{CO}) - n_{\text{out}}(\text{other}) - n_{\text{out}}(\text{CH}_4)]}{[n_{\text{in}}(\text{CO}_2) - n_{\text{out}}(\text{CO}_2)]} \times 100\% \quad (2)$$

一氧化碳选择性:

$$S(\text{CO}) = \frac{n_{\text{out}}(\text{CO})}{[n_{\text{in}}(\text{CO}_2) - n_{\text{out}}(\text{CO}_2)]} \times 100\% \quad (3)$$

甲烷选择性:

$$S(\text{CH}_4) = \frac{n_{\text{out}}(\text{CH}_4)}{[n_{\text{in}}(\text{CO}_2) - n_{\text{out}}(\text{CO}_2)]} \times 100\% \quad (4)$$

甲醇时空产率:

$$\text{STY}(\text{CH}_3\text{OH}) = \frac{[S(\text{CH}_3\text{OH}) \times X(\text{CO}_2) \times \text{GHSV} \times 32]}{(4 \times 22\ 400)} \quad (5)$$

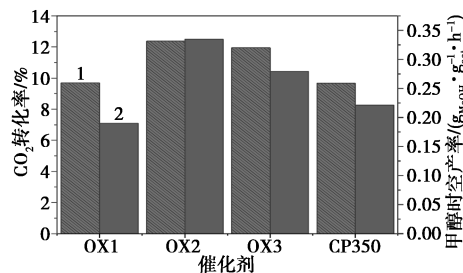
式中: X 为 CO₂ 的转化率, %; $n(i)$ 表示 i 物质 (CO、CH₄、CH₃OH 等) 的摩尔量, mol; $S(i)$ 表示 i 物质的选择性, %; $\text{STY}(\text{CH}_3\text{OH})$ 表示甲醇时空产率, g_{MeOH}/(g_{cat}·h); GHSV 即空速, mL/(g·h); 式中 4 表示摩尔比为 1:3 的混合气中 CO₂ 的占比; 式中 22 400 实为标准状况下气体的摩尔体积, mL。

2 结果与讨论

2.1 催化性能

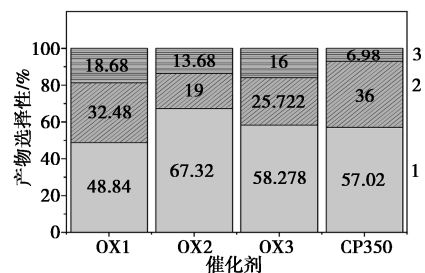
为了研究制备方法对催化剂催化性能的影响, 对相同焙烧条件 (350℃) 下制备的 4 种催化剂进行 CO₂ 加氢制甲醇反应的活性评价, 反应条件为 260℃、3 MPa、 $v(\text{CO}_2):v(\text{H}_2) = 1:3$ 、GHSV = 11 200

mL/(h·g), 结果如图 2 所示。由图 2 可知, 滴加草酸速率会对催化剂性能产生影响, 特别是对于 OX1 样, 不够理想的催化性能归因于滴加速率过快致使溶液 pH 难以控制, 或是出现部分沉淀不完全、不均匀的情况。在同样焙烧温度下的 3 个样品中, 以 OX2 催化性能为最好。



1—CO₂ 转化率; 2—甲醇时空产率

(a) CO₂ 转化率与甲醇时空产率



1—甲醇选择性; 2—CO 选择性; 3—甲烷选择性

(b) 产物选择性分布

图 2 350℃ 焙烧的 4 种催化剂活性评价

对于 350℃ 焙烧 3 h 的样品, OX 系列样品明显比 CP350 样品有更好的催化性能, 依据 Chen 等^[9] 的研究结果, 可归因于使用醇作溶剂时有更弱的表面张力, 从而促使活性金属更好分散。在同样反应条件下, 不同方法、不同焙烧条件下制备的 8 种催化剂活性评价见表 1。

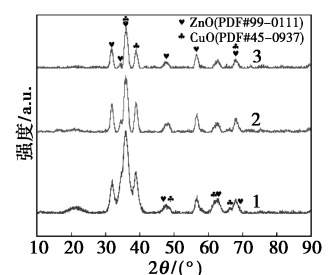
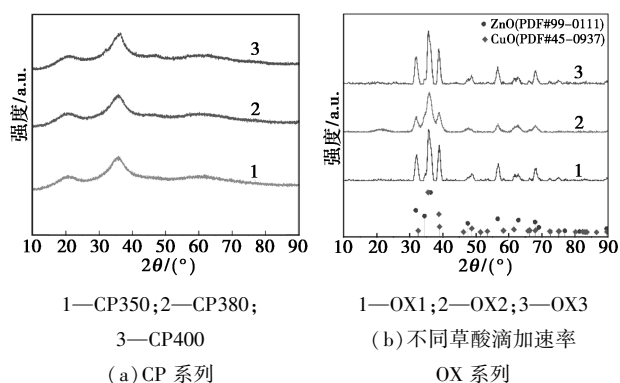
表 1 各种催化剂的评价指标

催化剂	$X_{\text{CO}_2}/\%$	$S_{\text{CH}_3\text{OH}}/\%$	$S_{\text{CO}}/\%$	$S_{\text{CH}_4}/\%$	$\text{STY}/(\text{g}_{\text{MeOH}} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1})$
OX1	9.69	48.84	32.48	18.68	0.190
OX2	12.37	67.32	19.00	13.68	0.335
OX3	11.94	58.28	25.72	16.00	0.279
OX2-380	9.56	55.78	28.39	15.83	0.214
OX2-400	10.70	42.88	34.75	22.37	0.187
CP350	9.66	57.02	36.00	6.98	0.221
CP380	11.10	53.74	35.93	10.33	0.240
CP400	11.48	49.35	41.81	8.84	0.231

2.2 物相分析

为了探究各种催化剂的物种晶相性质, 对其进

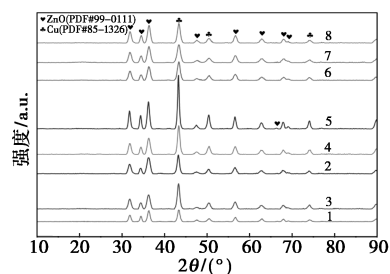
行 XRD 测试,结果如图 3 所示,各样品晶粒尺寸见表 2。由图 3(b)可知,草酸滴加速率会对催化剂的物种晶相产生影响,特别是 OX2 样品,衍射峰较宽,强度较低,表明该样品结晶度较差,可能存在无定形态,极有可能是金属间更强的相互作用阻碍了 Cu、Zn 晶粒的结晶导致,或是有更广泛的 Cu-ZnO 界面建立。由表 2 可见,与其余样品经还原后可能发生了聚集不同,OX1 样品还原后 Cu 物种粒径反而减小了,这可能表示 Cu 物种晶格重组导致的体积收缩。



由图 3(a)可知,CP 系列样品整体呈现无定形态,可能是本研究的老化时间(1.5 h)较短导致晶型较差。部分研究认为老化时间长短对催化剂活性影响较小,其他研究者则保持过夜老化^[16-18]。在本研究中,为尽量控制变量一致,统一采用了 1.5 h 老化时间。图 3(a)中,3 种样品各角度衍射峰没有明显的偏移现象。在 21.5°附近出现的小包峰,可归因于所使用的载玻片为石英材质。另外在所列的 XRD 谱图中,没有找到明显的 Co 物种相关衍射峰,这可能是由于 Co 含量较低所致,也可能是 Co 物种在样品中分散良好。

为了研究制备方法对催化性能的影响,对还原后样品进行 XRD 测试,结果如图 4 所示。CP 系列样品经还原后衍射峰变尖变细,表明部分无定型相转化为晶相。CP 系列样品金属相互作用弱于 OX 系列样品。此外,不同焙烧温度制备的 OX2 系列样品、CP 系列样品,随着焙烧温度的提高,经还原处理后,峰强度也逐渐增高,特别是 66.4°和 69.15°的 ZnO 衍射峰。

对于不同滴加草酸速率制备的催化剂,OX2 样品可能存在互溶现象,如图 2(a),且有较小的 Cu 晶粒尺寸,如表 2。更小的粒径往往带来更好的活性^[19-20],但过小则可能促进 RWGS 反应的发生^[8,21]。另一方面,图 2(b)展示的 OX2 样品衍射峰偏宽,强度偏低,极有可能是金属间更强的相互作用阻碍了 Cu、Zn 晶粒的结晶导致,或是有更广泛的 Cu-ZnO 界面建立。



1—OX1;2—OX2;3—OX3;4—OX2-380;5—OX2-400;
6—CP350;7—CP380;8—CP400

图 4 还原预处理(280°C,2 h)后各样品的 XRD 谱图

由图 3(c)可知,随着焙烧温度的提高,样品衍

图 3 不同方法和条件制备的催化剂的 XRD 谱图

表 2 不同方法和条件制备的催化剂 Cu 物种晶粒尺寸

催化剂	$d_{\text{CuO}}^{①}/\text{nm}$	$d_{\text{Cu}}^{②}/\text{nm}$	$d_{\text{ZnO}}^{②}/\text{nm}$
OX1	11.9	9.8	9.1
OX2	10.3	10.8	10.5
OX3	12.1	12.3	9.9
OX2-380	11.2	12.7	11.3
OX2-400	10.0	17.1	15.4
CP350		10.8	10.6
CP380		10.8	10.8
CP400		10.9	11.6

注:①对新鲜样品使用谢乐公式计算得出;②对还原后样品使用谢乐公式计算得出。

由图 3(c)可知,随着焙烧温度的提高,样品衍

2.3 元素占比及比表面积分析

为了探讨各催化剂中元素含量,对其进行 ICP-OES 测试,结果如表 3 所示。其中 Cu、Zn 实际含量与理论值相差较小,符合预期。另外,OX 系列样品存在 Co 含量部分损失的情况,而 CP 系列样品 Co 含量均低于 OX 系列样品。此外,从表 3 可以看出,无论是何种方法制备的催化剂,随着焙烧温度增加,比表面积都有减小的趋势。

表 3 不同方法制备的催化剂 ICP-OES 测试及 N₂ 吸脱附测试

催化剂	比表面积 ^① / (m ² ·g ⁻¹)	孔容 ^① / (cm ³ ·g ⁻¹)	孔径 ^① / nm	元素组成 ^②		
				Cu	Zn	Co
OX2	74.66	0.32	11.98	1	0.96	0.07
OX2-380	40.00	0.20	22.60	1	0.94	0.06
OX2-400	27.89	0.11	3.06	1	0.93	0.06
CP350	87.64	0.29	3.41	1	0.96	0.06
CP380	77.92	0.21	3.42	1	0.96	0.06
CP400	69.91	0.21	3.06	1	0.96	0.06
OX1	57.06	0.26	16.90	1	0.96	0.06
OX3	74.74	0.38	16.86	1	0.96	0.06

注:①于 77 K 氮气气氛中测量并由 BET 方法计算得出;②由 ICP-OES 测量得出。

2.4 热分析

对 OX2 样品和 CP350 样品进行了 TG-DSC 表征,如图 5 所示。图 5(a)中,OX2 样品在刚开始升温时因水失去导致微弱的失重;200℃后随着温度增加,OX2 开始分解生成 CO、二氧化碳而挥发,在 250℃左右引起微弱的失重变化^[22];温度继续增加,草酸盐分解已基本结束,此时样品内部分金属单质会和 CO 反应生成更高价态的氧化物,因此在 750℃时 TG 曲线有轻微的上升^[22-23];而当温度超过 800℃后,TG 曲线明显下行,这对应了复杂化合物的分解和物质的挥发。由 OX2 的 DTG 曲线可以看出最大失重速率在 882.64℃出现,此时样品在高温下会发生金属氧化物的晶型转变,同时残余碳发生燃烧从而放出热量,DSC 曲线中 877.56℃的放热峰对应了这一现象。最终样品的残余率为 94.91%,样品热稳定性较高。由图 5(b)可以看出,当温度升高至 200℃以上后,CP350 样品中混杂的微量碳酸盐开始分解,第一部分的失重率为 3.82%;样品在 500℃开始了第二阶段的失重过程,归因为残留物质的分解;当铜、钴等金属氧化物发生结晶再熔融,两者综合使得 DSC 曲线中 885.71℃处放热峰的出现。

由图 5 可知,OX2 样品有更好的热稳定性。

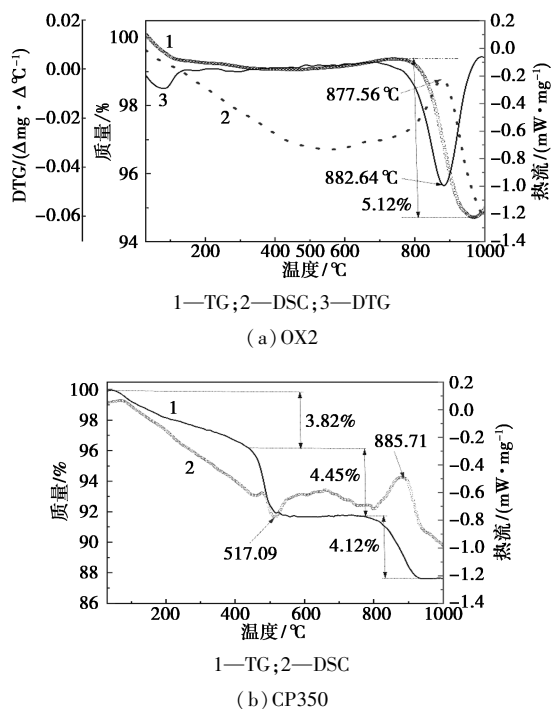


图 5 Ar 气氛中 OX2 和 CP350 的热重分析

2.5 化学吸附性能

为了探究不同制备方法对催化剂还原能力和表面吸附能力的影响,对各样品进行了表征,结果如图 6 所示。由图 6(a)可知,OX 系列样品可分为 3 个还原峰,对应于表相 Cu(a)、体相 Cu(b)和 Co(c)的

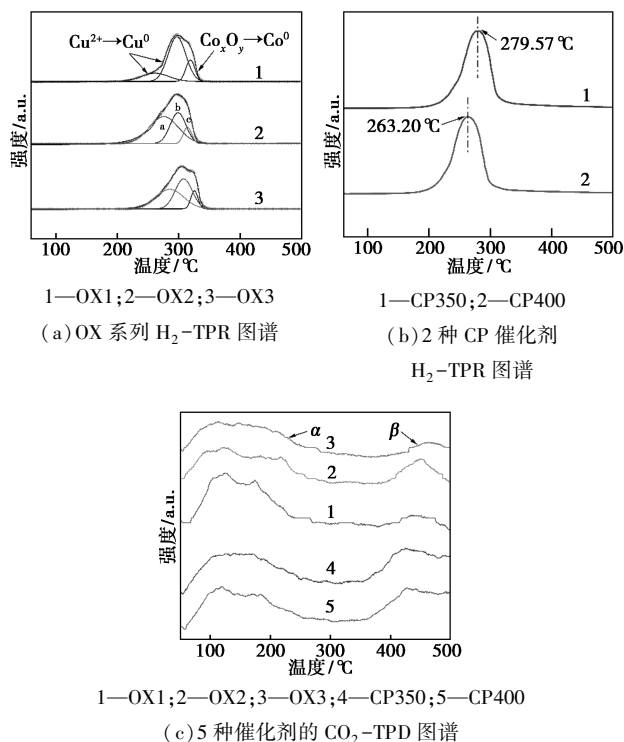


图 6 各催化剂的 H₂-TPR 和 CO₂-TPD 图谱

还原。由图 6(b)可知,CP 系列样品无明显肩峰,可能存在活性金属物种分散较差的情况。另外,OX 样品有比 CP 样品更高的还原温度,预示着较强的金属间相互作用。

图 6(c)中,可以基于脱附温度和脱附峰的位置,将峰划分 α 和 β 。其中, α 峰一般代表与表面羟基有关的弱碱性位点, β 峰代表金属原子和氧原子的相互作用引起的中强碱性位点^[24]。OX1 号样品有最多的弱碱性位点,而 OX2 样品有最强的金属原子与氧原子的相互作用^[24];OX2 样品需要更多的热量使 CO₂ 脱附(图 5),这也表明 OX2 有更好的 CO₂ 吸附能力,而这也有利于 CO₂ 的吸附与活化(表 1)。对于传统共沉淀法制备的 CP 系列样品,随着焙烧温度提高,样品弱碱性位点减少,中强碱性位点增多;但是,结合图 5 热分析,CP350 样品在 400℃ 的 β 峰有一部分是残留物质的分解,实际的碱性位点数量应更少。

对于图 6 中 OX2 相对于 OX1、OX3 样品所表示出的独特中强碱性位点数量,有观点认为是第二金属的良好分散增加了催化剂表面的碱性^[10,14],也可归因为独特的相互作用促进了 CO₂ 整体的吸附与活化^[25]。催化剂的催化活性与 Cu 的比表面积和铜的分散度密切相关^[9,26-29],同时,催化性能还与 Cu-Oxide 界面的性质有关^[30-36]。结合表 1 给出的催化性能评价结果,中强碱性位点数量在 CO₂ 催化合成甲醇反应中起到了重要的作用,具体表现在更好的甲醇催化产率以及加氢产物从甲烷到甲醇的改变。

2.6 表面元素分析测试

采用 XPS 实验研究了不同方法制备的催化剂表面元素组成和化学价态,如图 7 所示。图 7(a)为新鲜催化剂的 C 1s 谱图,位于 284.8 eV 的峰为 C—C 键,位于 286 eV 附近的峰为 C—O 键,而 288.5 eV

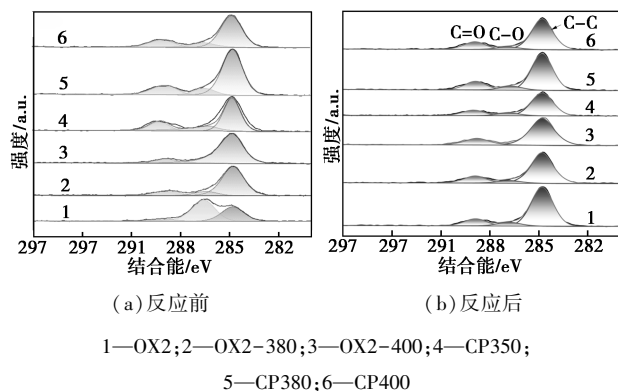
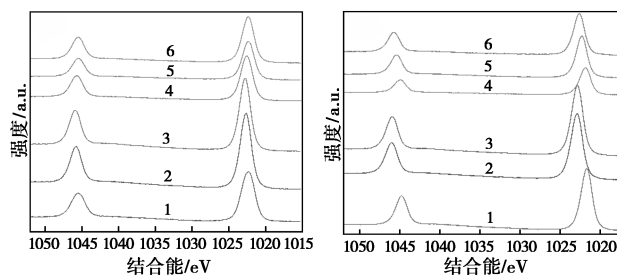


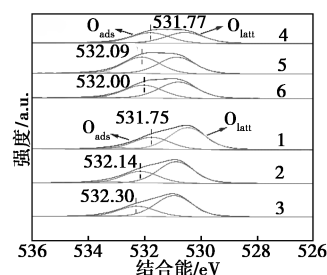
图 7 不同焙烧温度下、不同方法制备的催化剂 C 1s XPS 表征

附近的峰则为 C=O 双键。值得注意的是,OX2 系列样品相比于其他样品,表现出独特的 C—O 峰,且随着焙烧温度的升高,C—O 峰逐渐消失,这正与 OX 系列样品比表面积减小的趋势相似(表 3)。由图 7(b)可知,反应后 OX2 样品 C—O 峰明显降低,而所有样品均存在 C=O 键,结合图 5,可能是未完全分解的前驱体混合物导致。

为探究金属在反应过程中价态变化,对反应后的催化剂进行了 XPS 分析,如图 8、图 9 所示。图 8(a)中,Zn 2p_{3/2} 处于 1 022 eV 附近,仅出现较小的结合能位移,表现了不同制备方法导致 Zn 的结合能变化。在图 8(b)中,经过 350℃ 焙烧的样品出现了明显的 Zn 2p 偏移,转变为 1 021 eV,归因于 Cu 和 Zn 之间的强相互作用或表面 Zn²⁺ 部分还原为 ZnO_x 所致,这表明催化剂在反应条件下形成了 Cu⁰-ZnO



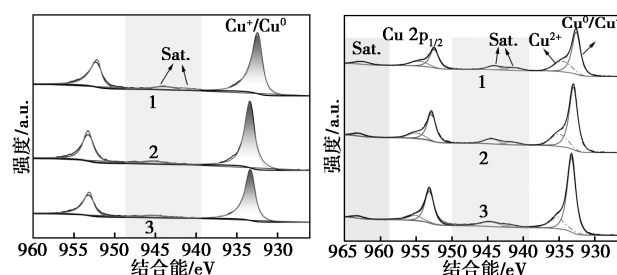
(a) 反应前催化剂的 Zn 2p (b) 反应后催化剂的 Zn 2p



(c) 反应后催化剂的 O 1s

1—OX2;2—OX2-380;3—OX2-400;4—CP350;
5—CP380;6—CP400

图 8 反应前后催化剂 Zn 2p 和 O 1s XPS 光谱



1—OX2-350S;2—OX2-380S;
3—OX2-400S

1—CP350S;2—CP380S;
3—CP400S

(a) 反应后 OX 系列催化剂的 Cu 2p 谱图

(b) 反应后 CP 系列催化剂的 Cu 2p 谱图

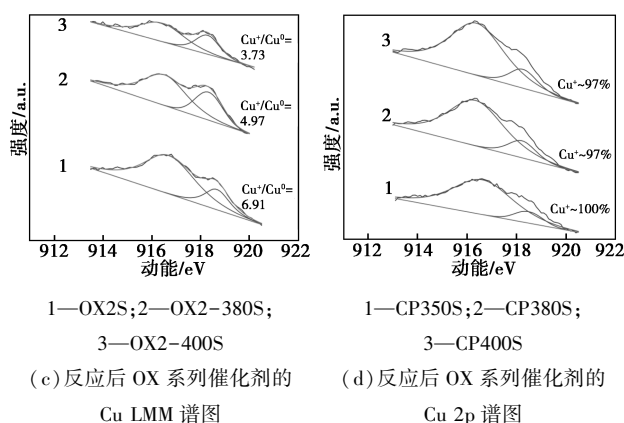


图 9 反应后催化剂的 Cu 2p 以及 Cu LMM 谱图

界面^[37]。显然 OX2 样品具有最大的 Zn 2p 偏移,也对应最优的催化性能。Zn 2p 峰随着焙烧温度的降低越容易往低结合能偏移。

之前研究发现,位于 529~530.5、530.5~532 eV 和 532~532.96 eV 的结合能,分别代表晶格氧(O_{latt})、缺陷氧(O_{ads})和羟基氧(O_{OH})^[38-39]。图 8(c)中,O_{ads} 出现不同程度的偏移,除 350℃焙烧的样品外,380、400℃焙烧的样品在 532 eV 附近出峰,结合图 5、图 7,这可能是样品中残留的微量物质中 C=O 键的影响。

反应后不同方法制备的催化剂表面元素组成见表 4,命名方法为新鲜催化剂代号后加 S。结合 OX2-350、CP380 样品分别具有最优的催化表现,显然缺陷氧的占比对甲醇的生成有促进作用。有学者^[39-40]认为,缺陷氧浓度与催化性能相关。在本研究中,有最高 O_{ads} 的样品(表 4)却并非最佳性能的催化剂(表 1),可见制备方法对催化剂性能的影响。

表 4 反应后不同方法制备的催化剂表面元素成分

催化剂	表面组成/%				各种氧原子占比/%		
	Cu	Co	Zn	O	O _{latt}	O _{ads}	O _{C=O}
OX2S	29.72	0.56	13.87	55.84	55.23	35.82	8.95
OX2-380S	24.10	0.55	16.21	59.12	55.90	35.33	8.77
OX2-400S	19.99	0.66	18.82	60.54	58.41	34.60	6.99
CP350S	39.14	0.50	8.66	51.70	46.90	46.04	7.07
CP380S	36.44	0.47	9.17	53.92	46.34	46.33	7.33
CP400S	40.66	0.45	9.14	49.75	49.11	44.04	6.85

图 9(a)、(b)则是反应后催化剂的 Cu 2p 谱图。由图可见,反应后催化剂主要由低价态的铜组成,且 Cu⁺ 占比较高,较微弱的卫星峰可以支持该观点。图 9(b)中 Cu2p_{3/2} 出现明显 Cu²⁺ 肩峰,结合表 4 中 CP 系列样品有更多的表面 Cu 物种,以及图 5 热分

析中 CP350 样品较严重的质量损失,说明可能存在部分氧化铜未还原彻底或草酸铜未完全转变为氧化铜的情况。图 9(c)、(d)则利用分峰拟合的方式给出了 Cu⁺/Cu⁰ 的比值关系并进一步证明 Cu⁺ 占比更大。有趣的是,CP 系列样品 Cu 物种绝大部分均以 Cu⁺ 的形式存在,而 OX 系列样品则随着焙烧温度的升高,Cu⁺/Cu⁰ 的比值在逐渐减小。显然,适宜的 Cu⁺/Cu⁰ 比值对催化起到正向的作用。

在本研究中,催化性能最好的 OX2 样品与其余样品最本质的区别便在于图 7(a)中其表现出独特的 C—O 峰,以及图 8(a)、(b)中有最直观的 Zn 2p 偏移峰。需要注意的是,该催化剂的 Cu 2p 峰也出现明显的偏移,表明 Cu—Zn 的协同作用以及 ZnO_x 的形成对反应起决定性的促进作用。相比之下,缺陷氧浓度则起到辅助催化的作用,而不是决定性的。对于 OX 系列样品,OX2 样品表现出最明显的 Zn 2p 结合能偏移,ZnO_x 的形成^[37] [图 8(a)]以及较强的相互作用[图 6(a)]可能是致使其拥有最优性能的原因之一^[8,37]。另一方面,CP350 样品也有类似的 Zn 2p 结合能偏移,有近似的比表面积、氧空位浓度和 Cu 粒径,但较弱的相互作用[图 6(a)、(b)]、较高的 Cu⁺ 比值[图 9(c)]以及较多的表面 Cu 物种,或是制备方法的优劣导致了最终性能的差异^[9]。

最后,则是焙烧温度,即残留碳物种的影响。对于 OX 系列样品,焙烧温度增加,C—O 结构逐渐消失[图 7(a)]、比表面积逐渐减小(表 3)、以及氧空位的高结合能位移[图 8(c)]。C 与 ZnO 的存在可能是其中关键。由图 5 可知,OX 系列样品损失质量较少,说明仅有微量未分解的草酸锌,则 Zn 物种绝大部分是以 ZnO 形式存在的。而随着焙烧温度的增加,ZnO 衍射峰强度逐渐降低[图 3(c)],这是由于物相发生了原子的再迁移导致烧结与团聚,孔隙率的降低支持这样的观点。同样的论证还有在样品经过还原后,Cu、ZnO 物种的粒径均随着焙烧温度的增加而有增大的趋势(表 2)。而随着焙烧温度的增加,草酸锌进一步转化为 ZnO,这似乎与比表面积的减小和 C—O 键消失、氧空位的位移有关。事实上,有研究也提及了残留的 C 物种对金属氧化物的改性,以及对材料孔隙结构和比表面积的优化作用^[41]。而 Zn 物种作为分隔 Cu 物种的载体,间接地影响到了 Cu 物种的粒径和 Cu⁺/Cu⁰ 的比值,从而对催化性能产生影响,最直接的表现就在于沉淀法制备的样品有更高的 CO 选择性。

3 结论

(1)通过醇辅助沉淀法和传统共沉淀法制备了一系列催化剂,其中以醇辅助沉淀法、10 mL/min草酸滴加速率、350℃焙烧制得的OX2样品表现最优。在260℃,3 MPa的反应条件下,以OX2为催化剂,CO₂转化率为12.37%,甲醇选择性为67.32%,甲醇时空产率达0.335 g_{MEOH}/(g_{cat}·h)。

(2)醇辅助沉淀法制备的催化剂具有比传统共沉淀法更优异的性能表现,尤其是CO选择性和热稳定性方面。另一方面,醇辅助沉淀法制备催化剂时改变焙烧温度会对样品比表面积产生明显的影响,350℃焙烧的样品中残留的碳物质会有效提高样品的比表面积,改善其孔隙率,提高其催化活性。

参考文献

- [1] Deng F, Li N, Tang S, *et al.* Evolution of active sites and catalytic consequences of mesoporous MCM-41 supported copper catalysts for the hydrogenation of ethylene carbonate[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 334:1943–1953.
- [2] Mikulec H, Skov I R, Dominkovic D F, *et al.* Flexible carbon capture and utilization technologies in future energy systems and the utilization pathways of captured CO₂[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2019, 114:109338.
- [3] Olah G A. Beyond oil and gas: The methanol economy [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2005, 44(18):2636–2639.
- [4] Wang G, Mao D S, Guo X M, *et al.* Enhanced performance of the CuO-ZnO-ZrO₂ catalyst for CO₂ hydrogenation to methanol by WO₃ modification[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 456:403–409.
- [5] Schwiderowski P, Ruland H, Muhler M. Current developments in CO₂ hydrogenation towards methanol: A review related to industrial application[J]. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 2022, 38:100688.
- [6] Gao P, Li F, Zhao N, *et al.* Influence of modifier (Mn, La, Ce, Zr and Y) on the performance of Cu/Zn/Al catalysts via hydrothermal-like precursors for CO₂ hydrogenation to methanol[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2013, 468:442–452.
- [7] Narkhede N, Zheng H Y, Zhang H C, *et al.* Group 13 metal doped Cu/ZnO catalysts from phase pure precursors via an isomorphous substitution route: Mechanistic insights into promotional effects for syngas hydrogenation to methanol[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2020, 10(21):7386–7398.
- [8] Saedy S, Newton M A, Zabilskiy M, *et al.* Copper-zinc oxide interface as a methanol-selective structure in Cu-ZnO catalyst during catalytic hydrogenation of carbon dioxide to methanol[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2022, 12(8):2703–2716.
- [9] Chen F, Liang J, Wang F, *et al.* Alcohol solvent assisted synthesis of metallic and metal oxide catalysts: As-prepared Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts for low-temperature methanol synthesis with an ultrahigh yield[J]. *ACS Catalysis*, 2023, 13(9):6169–6184.
- [10] Din I U, Alotaibi M A, Alharthi A I, *et al.* Green synthesis approach for preparing zeolite based Co-Cu bimetallic catalysts for low temperature CO₂ hydrogenation to methanol [J]. *Fuel*, 2022, 330:125643.
- [11] Han C Y, Qin L L, Wang P, *et al.* Tuning CO₂ hydrogenation selectivity via support interface types on Cu-based catalysts[J]. *Fuel*, 2024, 357:129945.
- [12] Wang Z, Yang C, Li X, *et al.* The role of CO₂ dissociation in CO₂ hydrogenation to ethanol on CoCu/silica catalysts[J]. *Nano Research*, 2023, 16(5):6128–6133.
- [13] Sheng Z T, Zhou H, Zhang Y H, *et al.* Sheet-like morphology CuO/Co₃O₄ nanocomposites for enhanced catalysis in hydrogenation of CO₂ to methanol[J]. *Nanomaterials*, 2023, 13(24):3153.
- [14] Tan Q Q, Shi Z S, Wu D F. CO₂ hydrogenation to methanol over a highly active Cu-Ni/CeO₂-nanotube catalyst[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2018, 57(31):10148–10158.
- [15] Wu C, Lin L, Liu J, *et al.* Inverse ZrO₂/Cu as a highly efficient methanol synthesis catalyst from CO₂ hydrogenation [J]. *Nature Communications*, 2020, 11(1).
- [16] Baltes C, Vukojevic S, Schüth F. Correlations between synthesis, precursor, and catalyst structure and activity of a large set of CuO/ZnO/Al₂O₃ catalysts for methanol synthesis[J]. *Journal of Catalysis*, 2008, 258(2):334–344.
- [17] Kniep B L, Girgsdies F, Ressler T. Effect of precipitate aging on the microstructural characteristics of Cu/ZnO catalysts for methanol steam reforming[J]. *Journal of Catalysis*, 2005, 236(1):34–44.
- [18] Raudaskoski R, Niemelä M V, Keiski R L. The effect of ageing time on co-precipitated Cu/ZnO/ZrO₂ catalysts used in methanol synthesis from CO₂ and H₂[J]. *Topics in Catalysis*, 2007, 45(1):57–60.
- [19] Li L, Mao D, Yu J, *et al.* Highly selective hydrogenation of CO₂ to methanol over CuO-ZnO-ZrO₂ catalysts prepared by a surfactant-assisted co-precipitation method[J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 279:394–404.
- [20] Shi Z, Xiao X, Mao D, *et al.* Effects of the preparation method on the performance of the Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst for the manufacture of l-phenylalaninol with high ee selectivity from l-phenylalanine methyl ester[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2014, 4(4):1132–1143.
- [21] Yang Y, Evans J, Rodriguez J A, *et al.* Fundamental studies of methanol synthesis from CO₂ hydrogenation on Cu(111), Cu clusters, and Cu/ZnO(000) [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2010, 12(33):9909–9917.
- [22] 傅小明. 草酸铜在氩气中热分解制备纳米铜粉[J]. *热加工工艺*, 2014, 43(8):59–60, 65.
- [23] 童秋桃, 肖奇. 钴掺杂对草酸锌热分解过程的影响[J]. *中南大学学报(自然科学版)*, 2012, 43(11):4165–4170.

- [24] Huang C, Wen J, Sun Y, *et al.* CO₂ hydrogenation to methanol over Cu/ZnO plate model catalyst: Effects of reducing gas induced Cu nanoparticle morphology [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 374: 221–230.
- [25] Wang S, Song L, Qu Z. Cu/ZnAl₂O₄ catalysts prepared by ammonia evaporation method: Improving methanol selectivity in CO₂ hydrogenation via regulation of metal-support interaction [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 469: 144008.
- [26] Witton T, Permsirivanich T, Donphai W, *et al.* CO₂ hydrogenation to methanol over Cu/ZnO nanocatalysts prepared via a chitosan-assisted co-precipitation method [J]. *Fuel Processing Technology*, 2013, 116: 72–78.
- [27] Saito M, Fujitani T, Takeuchi M, *et al.* Development of copper/zinc oxide-based multicomponent catalysts for methanol synthesis from carbon dioxide and hydrogen [J]. *Applied Catalysis A: General*, 1996, 138(2): 311–318.
- [28] Chen F, Liang J, Wang F, *et al.* Improved catalytic activity and stability of Cu/ZnO catalyst by boron oxide modification for low-temperature methanol synthesis [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 458: 141401.
- [29] Zheng H, Narkhede N, Zhang G, *et al.* Highly dispersed Cu catalyst based on the layer confinement effect of Cu/Zn/Ga-LDH for methanol synthesis [J]. *Molecular Catalysis*, 2021, 516: 111984.
- [30] Martin O, Mondelli C, Curulla-ferré D, *et al.* Zinc-rich copper catalysts promoted by gold for methanol synthesis [J]. *ACS Catalysis*, 2015, 5: 5607–5616.
- [31] Liao F, Huang Y, Ge J, *et al.* Morphology-dependent interactions of ZnO with Cu nanoparticles at the materials' interface in selective hydrogenation of CO₂ to CH₃OH [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2011, 50(9): 2162–2165.
- [32] Tisseraud C, Comminges C, Belin T, *et al.* The Cu-ZnO synergy in methanol synthesis from CO₂, Part 2: Origin of the methanol and CO selectivities explained by experimental studies and a sphere contact quantification model in randomly packed binary mixtures on Cu-ZnO coprecipitate catalysts [J]. *Journal of Catalysis*, 2015, 330: 533–544.
- [33] Tisseraud C, Comminges C, Pronier S, *et al.* The Cu-ZnO synergy in methanol synthesis Part 3: Impact of the composition of a selective Cu@ZnO core-shell catalyst on methanol rate explained by experimental studies and a concentric spheres model [J]. *Journal of Catalysis*, 2016, 343: 106–114.
- [34] Dharmalingam B C, Koushik V A, Mureddu M, *et al.* Unravelling the role of metal-metal oxide interfaces of Cu/ZnO/ZrO₂/Al₂O₃ catalyst for methanol synthesis from CO₂: Insights from experiments and DFT-based microkinetic modeling [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2023, 332: 122743.
- [35] Martin O, Pérez-Ramírez J. New and revisited insights into the promotion of methanol synthesis catalysts by CO₂ [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2013, 3(12): 3343–3352.
- [36] Shao Y, Zeng H C. Self-assembly of metal-organosilicate on porous silica substrates for efficient CO₂ hydrogenation to methanol [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2023, 11(6): 2698–2710.
- [37] Qi S C, Liu X Y, Zhu R R, *et al.* Causation of catalytic activity of Cu-ZnO for CO₂ hydrogenation to methanol [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 430: 132784.
- [38] Zhang P, Na W, Zuo J Y, *et al.* CO₂ hydrogenation to methanol over hydrothermally synthesized In_x-Zr_y catalysts [J]. *Molecular Catalysis*, 2023, 538: 112977.
- [39] Xie G, Jin R, Ren P, *et al.* Boosting CO₂ hydrogenation to methanol by adding trace amount of Au into Cu/ZnO catalysts [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2023, 324: 122233.
- [40] Xie G, Bai X, Yu F, *et al.* Oxygen vacancy engineering in MOF-derived AuCu/ZnO bimetallic catalysts for methanol synthesis via CO₂ hydrogenation [J]. *Catalysis Today*, 2024, 434: 114702.
- [41] 于昕瑶, 郝亮, 宗保宁. 提高碳氧键加氢铜基催化剂稳定性的研究进展 [J]. *化工进展*, 2023, 42(11): 5722–5729. ■

埃肯开创硅橡胶机械回收新路径

近日,埃肯自主研发的高温硅橡胶创新性机械回收工艺,成功完成概念可行性验证,为有机硅废料循环利用开辟全新路径。埃肯将于10月在德国杜塞尔多夫举办的全球顶级塑料与橡胶行业展会上,现场展示回收材料样品与高温硅橡胶机械回收技术细节。

该技术可对交联后的高温硅橡胶废料进行高效回收处理,并将回收材料重新融入新配方生产。实验表明,该技术实现回收材料在新配方中掺入比例突破50%,且最

终制成品仍保持优异机械性能。该技术将为高性能有机硅弹性体构建规模化循环体系,并为市场提供更多元的循环弹性体解决方案,有效减少废料产生与生产过程中的碳足迹。

目前,埃肯已构建起“化学回收+机械回收”双路径并行的回收体系。通过多元化技术组合,埃肯可根据废料类型、碳足迹目标及产品性能需求,为客户定制专属回收解决方案。

(埃肯)