

Cu/ZnO/C-N 催化剂上 Cu-ZnO 界面加速 CO₂ 加氢制甲醇

门小勇¹, 魏新煜², 李 荣¹, 宋旭东², 王 波¹, 苏曙光^{2*}

(1. 国家能源集团宁夏煤业有限责任公司甲醇分公司, 宁夏 灵武 750411;

2. 宁夏大学化学化工学院, 省部共建煤炭高效利用与绿色化工国家重点实验室, 宁夏 银川 750021)

摘要:首先合成了 N 掺杂碳材料 C-N, 然后采用共沉淀法制备了 Cu/ZnO/C-N 复合催化剂, 并将其用于 CO₂ 加氢制甲醇反应。添加 C-N 可以通过部分抑制 CO 和 CH₄ 的产生, 显著促进 Cu/ZnO 上甲醇的生成。当反应温度为 280℃ 时, CO₂ 转化率从 11.8% 提高到 13.5%, 甲醇选择性从 55.2% 增加到 63.1%。C-N 不仅同时促进了 Cu 物种和 ZnO 的分散, 有助于更多 Cu-ZnO 界面位点的形成, 而且 C-N 还加强了 Cu 物种与载体 ZnO 间的相互作用, 大幅度促进 Cu-ZnO 界面处与 ZnO 强相互作用的 Cu⁺ 物种的形成。该界面处的 Cu⁺ 物种经还原后形成的 Cu⁰ 物种可以显著提高中等强度的 H₂ 和 CO₂ 吸附量并提升活化能力, 大大促进和加快甲醇的生成活性。Cu-ZnO 界面处与 ZnO 强相互作用的 Cu⁰ 物种可能是 CO₂ 加氢制甲醇的活性中心, Cu/ZnO/C-N 是一个潜在的优秀甲醇合成催化剂。

关键词: CO₂ 加氢制甲醇; Cu/ZnO; C-N; Cu-ZnO 界面; Cu⁰ 物种

中图分类号: O643.32

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2026)09-0188-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.09.032

Cu-ZnO interface accelerates CO₂ hydrogenation to methanol over Cu/ZnO/C—N catalyst

MEN Xiao-yong¹, WEI Xin-yu², LI Rong¹, SONG Xu-dong², WANG Bo¹, SU Wei-guang^{2*}

(1. Methanol Branch of China Energy Group Ningxia Coal Industry Co., Ltd., Lingwu 750411, China;

2. State Key Laboratory of High-efficiency Utilization of Coal and Green Chemical Engineering, College of Chemistry and Chemical Engineering, Ningxia University, Yinchuan 750021, China)

Abstract: N-doped carbon material C—N was first synthesized, Cu/ZnO/C—N composite catalyst was prepared by a co-precipitation method and applied to CO₂ hydrogenation to methanol. The addition of C—N could significantly promote the generation of methanol on Cu/ZnO by partially inhibiting the production of CO and CH₄. When the reaction temperature was 280℃, CO₂ conversion increased from 11.8% to 13.5%, and methanol selectivity rose from 55.2% to 63.1%. C—N not only simultaneously promoted the dispersion of Cu species and ZnO, facilitating the formation of more Cu-ZnO interface sites, but also enhanced the interaction between Cu species and ZnO, significantly promoting the formation of Cu⁺ species with strong interaction with ZnO at the Cu-ZnO interface. Cu⁰ species formed by the reduction of Cu⁺ species at Cu-ZnO interface could significantly increase the adsorption and activation capacity of medium-intensity H₂ and CO₂, greatly promoting and accelerating the generation activity of methanol. Cu⁰ species with strong interaction with ZnO at the Cu-ZnO interface may be the active center for CO₂ hydrogenation to methanol, and Cu/ZnO/C—N is a potential excellent catalyst for methanol synthesis.

Key words: CO₂ hydrogenation to methanol; Cu/ZnO; C—N; Cu-ZnO interface; Cu⁰ species

大量的 CO₂ 过度排放, 导致全球气候变暖和温室效应, CO₂ 减排已成为亟待解决的国际政治和环境问题。CO₂ 耦合绿氢还原制甲醇不仅可以实现 CO₂ 减排, 达成“双碳目标”, 而且还可以满足人类对燃料及化学品的需求^[1]。Cu/ZnO 催化剂是目前 CO₂ 加氢制甲醇最主流的催化体系之一, 因其成本低廉、无毒、CO₂ 转化率较高、反应温度和反应压力

较低等优点, 受到了人们的广泛关注^[2-12]。Guo 等^[13]制备了 Cu-ZnO/Al₂O₃-MgO 和 Cu-ZnO/MgO 催化剂, 发现 MgO 增加了 CuO 的分散性, 增强了表面碱性和 Cu 表面的电子密度, 从而促进了 CO₂ 的转化。此外, 表面碱性减弱了甲醇的吸附, 抑制了甲醇解离成 CO, 大大提高了甲醇的选择性。表面碱性强的 Cu-ZnO 催化剂具有更高的甲醇选择性和生成

收稿日期: 2025-11-26; 修回日期: 2026-06-29

基金项目: 宁夏煤业有限责任公司甲醇分公司煤化工基地高纯 CO₂ 气体的捕集及高值化综合利用项目(2024014)

作者简介: 门小勇(1977-), 男, 本科, 副总工程师, 研究方向为化工生产及管理, 15011901@ceic.com; 苏曙光(1981-), 男, 博士, 副研究员, 研究方向为 CO₂ 高效催化转化等多相催化领域的基础研究与技术开发, 通讯联系人, weiguangsu@nxu.edu.cn。

活性。Santana 等^[14]采用共沉淀法制备了 Cu/ZnO/X 三元催化剂,研究了不同助剂 X 的添加对 Cu/ZnO 催化剂的物理化学性质及其 CO₂ 加氢制甲醇性能的影响。助剂可以增加活性金属 Cu 的表面积和表面碱性,减小 CuO 的晶粒尺寸。此外,研究人员发现 Cu/ZnO/Ga₂O₃ 具有最高的催化活性和甲醇选择性,当反应温度为 200℃ 时,CO₂ 转化率和甲醇选择性分别为 5.2% 和 50%。Cai 等^[15]采用一锅水热法将 Y₂O₃ 引入 Cu/ZnO 中,发现 ZnO 和 Y₂O₃ 在提高甲醇收率和稳定性方面具有协同作用。Y₂O₃ 与 ZnO 的相互作用促进了更多氧空位的形成,增强了 CO₂ 的吸附和活化。Y₂O₃ 的引入提高了 CO 形成的能垒,却降低了甲醇形成的能垒,从而提高了 Cu/ZnO/Y₂O₃ 上的甲醇产率。Wei 等^[16]合成了掺 P 碳材料修饰的 Cu/ZnO 催化剂,Cu/ZnO/C-P 的最大甲醇时空产率达到了 0.66 g_{CH₃OH}/(g_{Cat}·h),显著高于 Cu/ZnO 的 0.48 g_{CH₃OH}/(g_{Cat}·h)。C-P 不仅有利于 Cu/ZnO 接触界面的形成,提高了 Cu/ZnO 界面处 Cu⁰ 物种的含量,而且进一步增强了 Cu⁰ 与 ZnO 的相互作用,促进了甲醇生成。Peng 等^[17]通过热解生物质废弃物壳聚糖制备了 N 掺杂石墨碳,在石墨化过程中 Cu²⁺ 盐同时还还原为 Cu 纳米颗粒,Zn²⁺ 离子随后通过浸渍加入到 Cu-石墨碳中。性能最好的 Cu-ZnO@NC 催化剂在 300℃ 下,CO₂ 转化率为 23%,甲醇选择性为 21%。吡啶 N 原子稳定了 Cu/ZnO 纳米粒子,甲酸盐可能是生成甲醇的中间物种。Deerattrakul 等^[18]将 N 掺杂石墨烯负载的 Cu-Zn 催化剂用于 CO₂ 加氢研究,同样发现吡啶氮物种有利于甲醇形成。

虽然目前 Cu/ZnO 催化 CO₂ 加氢制甲醇已经取得了一些显著的成绩,但是 Cu/ZnO 催化剂上伴随的逆水煤气变换反应导致了副产物 CO 的产生,造成甲醇选择性偏低。升高反应温度可以提高 CO₂ 转化率,但高温更加有利于吸热的逆水煤气变换反应的进行,进一步降低了甲醇选择性。一旦 CO₂ 转化率超过 10%,Cu/ZnO 催化剂的甲醇选择性一般下降到 70% 以下。在不降低 CO₂ 转化率的情况下,如何进一步提高甲醇选择性已经成为了 Cu/ZnO 催化剂上 CO₂ 加氢制甲醇的关键瓶颈问题。本文首先合成了 N 掺杂碳材料 C-N,然后采用共沉淀法制备了 Cu/ZnO/C-N 复合催化剂,发现 C-N 修饰可以同时提高 Cu/ZnO 的 CO₂ 转化率和甲醇选择性,促进甲醇生成。C-N 的引入不仅促进了 Cu/ZnO 界面的形成,进一步增强了 Cu 物种与载体 ZnO 之

间的相互作用,而且还显著提升了 Cu/ZnO 催化剂表面 H₂ 和 CO₂ 的吸附容量,大幅度改善了甲醇生成活性。

1 实验方法

1.1 试剂与原料

Cu(NO₃)₂·3H₂O(分析纯,国药集团化学试剂有限公司);Zn(NO₃)₂·6H₂O(分析纯,国药集团化学试剂有限公司);三聚氰胺(C₃H₆N₆,分析纯,国药集团化学试剂有限公司);Na₂CO₃(分析纯,国药集团化学试剂有限公司);去离子水(自制)。CO₂+H₂ 混合气(V_{CO₂}/V_{H₂}=1/3,银川秦虹气体有限公司);H₂(99.999%,银川秦虹气体有限公司);N₂(99.999%,银川秦虹气体有限公司)。

1.2 Cu/ZnO/C-N 复合催化剂制备

称取一定量三聚氰胺放入石英舟中,置于管式炉在 50 mL/min 的 N₂ 流速下以 5℃/min 升温至 550℃ 焙烧 4 h,然后在 N₂ 气氛下冷却至室温得到 N 掺杂 C 材料 C-N。

Cu/ZnO/C-N 复合催化剂采用共沉淀法制备。称取一定量的 Cu(NO₃)₂·3H₂O 和 Zn(NO₃)₂·6H₂O 溶于去离子水中,快速搅拌使其充分溶解,控制 Cu/Zn 的摩尔比为 3/7。将一定量制备好的 C-N 材料分散于混合溶液中并持续搅拌。将此悬浮体系搅拌加热至 65℃,然后向其中缓慢滴加沉淀剂 Na₂CO₃ 溶液,控制沉淀剂 Na₂CO₃ 与金属(Cu+Zn)盐的摩尔比为 5。继续 65℃ 恒温油浴搅拌加热 2 h,确保沉淀反应充分完成。待反应结束,过滤,使用去离子水洗涤产物 3 次,在鼓风干燥箱内 105℃ 干燥 12 h。干燥完成后取出样品,研磨至粉末放入管式炉在 N₂ 气氛下升温至 400℃ 焙烧 4 h,得到 Cu/ZnO/C-N 复合催化剂。其中 Cu/Zn 的摩尔比为 3/7,C-N 的质量分数约为 1.5%。

Cu/ZnO 催化剂的制备过程与 Cu/ZnO/C-N 几乎相同,区别在于不加入 C-N,Cu/Zn 的摩尔比也为 3/7。

1.3 样品表征

X 射线衍射(XRD)测试在 Bruker D8 Advance 型粉末 X 射线衍射仪上进行,Cu K_α 作为辐射光源,扫描范围 5~80°,扫描速率 5°/min。

氢气程序升温还原(H₂-TPR)在 Micromeritics Apparatus AutoChem II 2920 型化学吸附仪上进行。称取 50 mg 的催化剂放置于垫有石英棉的 U 形石英管中。还原前,催化剂在 300℃ 的 He 气流中预处理

1 h, 冷却到室温后切换成 10% H_2/Ar 混合气, 以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率加热到 900°C 进行还原。

氢气程序升温脱附 (H_2 -TPD) 也在 Micromeritics Apparatus AutoChem II 2920 型化学吸附仪上进行。称取 50 mg 的催化剂放置于垫有石英棉的 U 形石英管中。催化剂先在 300°C 的 10% H_2/He 混合气中还原处理 1 h, 冷却到室温后将 10% H_2/He 混合气切换至 He 气, 以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率加热到 900°C 检测 H_2 吸附量。

二氧化碳程序升温脱附 (CO_2 -TPD) 同样在 Micromeritics Apparatus AutoChem II 2920 型化学吸附仪上进行。称取 50 mg 的催化剂放置于垫有石英棉的 U 形石英管中。催化剂先在 300°C 的 10% H_2/Ar 混合气中还原处理 1 h, 冷却到室温后将 10% H_2/Ar 混合气切换至 10% CO_2/He 混合气, 室温吸附 CO_2 2 h, 最后在 He 气氛下以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率加热到 900°C 检测 CO_2 吸附量。

1.4 CO_2 加氢制甲醇反应性能测试

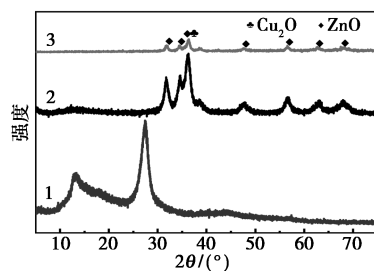
称取 0.1 g 的催化剂 (40~80 目) 与等质量的石英砂混匀后装入内置石英管 (内径 8 mm) 的不锈钢反应管中。反应开始前, 催化剂在常压 H_2 气氛中 300°C 原位还原 2 h, 然后在 H_2 气氛下降温至 160°C , 将混合原料气 ($\text{H}_2/\text{CO}_2 = 3/1$, 体积比) 通入固定床反应器, 调节反应压力达到 3 MPa, 保持气体质量空速为 $12\,000\text{ mL}/(\text{g}\cdot\text{h})$ 。催化剂性能评价的温度范围为 $160\sim 340^\circ\text{C}$, 温度间隔 30°C , 在每个反应温度点的反应时间保持 1 h。反应器出口至色谱六通阀之间的所有管线均保持在 150°C 以防产物冷凝, 通过安捷伦气相色谱仪在线检测不同反应温度下的产物组成和含量。 CO_2 转化率和产物选择性的计算公式见前期研究工作^[19]。

2 结果和讨论

2.1 催化剂微观结构表征

图 1 为 Cu/ZnO 和 $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{C-N}$ 催化剂的 XRD 谱图。对于 C-N 样品, 在 27.3° 处出现了一个强度较高的尖峰, 可归属为石墨碳 (002) 晶面的特征衍射峰, 说明经过高温焙烧制备的 C-N 材料具有较高的石墨化程度, 导电性好有利于电子传输。在 Cu/ZnO 上, 31.7° 、 34.6° 、 36.1° 、 56.6° 等处的衍射峰对应六方相红锌矿结构的 ZnO 载体 (PDF #36-1451), 同时在 36.4° 处观测到了较弱的立方相赤铜矿结构 Cu_2O 的特征衍射峰 (PDF #05-0667), 但是并没有看到 CuO 的特征衍射峰, 说明 Cu/ZnO 催化

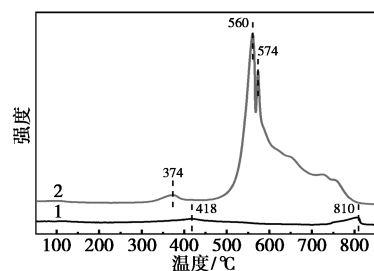
剂中 Cu 物种在 ZnO 载体中分散较好且以 Cu^+ 为主。对于 $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{C-N}$ 复合催化剂, C-N 的衍射峰没有出现, 可能是因为 C-N 的含量太低只有 1.5%, 也没有观察到新的衍射峰。此外, 添加 C-N 后, 所有的衍射峰强度显著减弱, 表明 C-N 不仅促进了 Cu 物种的分散, 减小了 Cu 物种粒径, 而且还有利于载体 ZnO 的分散。Cu 物种和 ZnO 的同时分散有助于 Cu-ZnO 界面的形成, 提高界面位点的数量。



1—C-N; 2— Cu/ZnO ; 3— $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{C-N}$

图 1 Cu/ZnO 和 $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{C-N}$ 催化剂的 XRD 谱图

图 2 所示为 Cu/ZnO 和 $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{C-N}$ 催化剂的 H_2 -TPD 谱图。 Cu/ZnO 催化剂在 418°C 和 810°C 位置处出现了 2 个十分弱的 H_2 吸附峰。前者代表中等强度吸附在 Cu^0 表面的 H 原子, 该吸附 H 原子可以通过 Cu-ZnO 界面溢流到 ZnO 载体表面^[20]; 高温 810°C 处的吸附峰对应载体 ZnO 表面解离吸附的 H 原子^[21]。当用 C-N 修饰 Cu/ZnO 后, 可以看到 H_2 吸附峰发生了很大变化。在 374°C 处有一个较弱的 H_2 吸附峰, 但在 560°C 和 574°C 处出现了 2 个极强的 H_2 吸附峰, 根据 H_2 脱附温度判定, 这 3 个吸附峰均可认定为催化剂表面 Cu^0 上中等强度吸附的 H 原子, 高温区也存在小部分 ZnO 表面强吸附的 H 原子。 H_2 -TPD 结果表明, Cu/ZnO 催化剂活化 H_2 的能力有限, H_2 吸附量也较低, 但是 C-N 的引入极大增强了中等强度吸附 H 原子的浓度, C-N 显著促进



1— Cu/ZnO ; 2— $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{C-N}$

图 2 Cu/ZnO 和 $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{C-N}$ 催化剂的 H_2 -TPD 谱图

了 Cu⁰ 位点 H₂ 的解离活化,有利于后续加氢反应的进行。

图 3 所示为 Cu/ZnO 和 Cu/ZnO/C-N 催化剂的 CO₂-TPD 谱图。和图 2 类似,单独的 Cu/ZnO 上几乎没有检测到任何有关 CO₂ 的吸附峰,说明 CO₂ 的吸附非常弱,意味着单独的 Cu/ZnO 活化 CO₂ 的能力较弱,且 CO₂ 吸附量十分低。但是对于 Cu/ZnO/C-N 催化剂,可以发现在 564℃ 和 577℃ 两个地方出现了极强的尖峰,这 2 个强峰可归属为 Cu-ZnO 界面处中等强度碱性位点上的 CO₂ 吸附^[22];高温区 730℃ 附近有一个较弱的宽峰,该峰可能代表催化剂表面不饱和氧原子或缺陷等强碱性位点上吸附的 CO₂^[23]。结合 XRD 结果,C-N 分散了 Cu 物种和 ZnO,形成了更多的 Cu-ZnO 界面位点,极大促进了 Cu/ZnO 上 CO₂ 的吸附活化,尤其显著提升了中等强度的 CO₂ 吸附量。

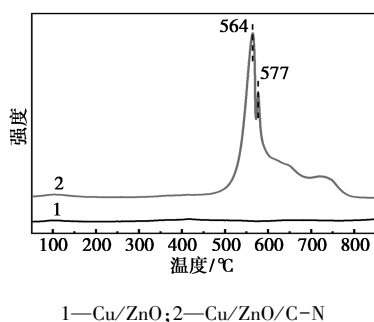


图 3 Cu/ZnO 和 Cu/ZnO/C-N 催化剂的 CO₂-TPD 谱图

图 4 是 Cu/ZnO 和 Cu/ZnO/C-N 催化剂的 H₂-TPR 谱图。由图可知,位于 125~275℃ 范围内的总还原峰可以峰拟合成 3 个 H₂ 还原峰,说明存在 3 种不同状态的氧化态 Cu 物种。位于 200℃ 附近的 α 峰对应催化剂中高分散 Cu⁺ 物种的还原^[24],220℃ 处的 β 峰归属为 Cu-ZnO 界面与 ZnO 发生强相互作用的 Cu⁺ 物种的还原^[25],而位于 230℃ 附近的 γ 峰可能是小尺寸 CuO 颗粒的还原^[24]。对于 Cu/ZnO 催化剂,α、β、γ 3 个还原峰所占百分比分别为 51.1%、24.1% 和 24.8%,高分散的 Cu⁺ 物种占据主导地位。添加 C-N 后,α、γ 2 个峰显著减弱,而 β 峰迅速增加到了 53.0%,提升了一倍多,说明部分高分散 Cu⁺ 物种和小尺寸 CuO 转变成了 Cu-ZnO 界面处的 Cu⁺ 物种,且与 ZnO 发生强相互作用的 Cu⁺ 物种浓度最高。另一方面,C-N 诱导 α、β、γ 3 个 Cu 物种还原峰向高温方向移动,表明 C-N 进一步加强了 Cu 物种与 ZnO 之间的相互作用,促使电子从 Cu 物种向载体 ZnO 转移,从而抑制了 Cu 物种的还原。

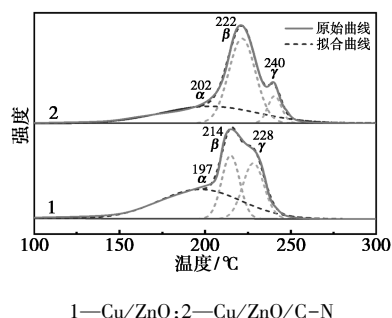
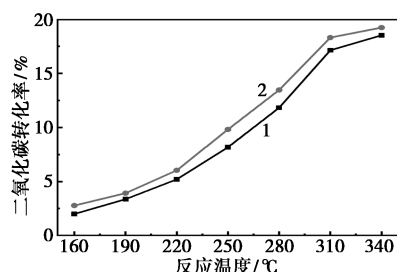


图 4 Cu/ZnO 和 Cu/ZnO/C-N 催化剂的 H₂-TPR 谱图

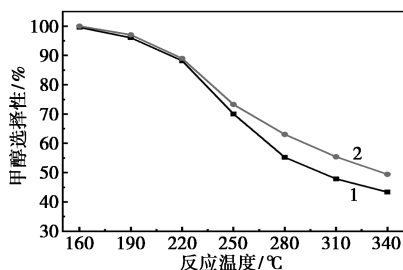
2.2 CO₂ 加氢制甲醇反应活性评价

Cu/ZnO 和 Cu/ZnO/C-N 催化剂上 CO₂ 加氢反应性能如图 5 所示。图 5(a) 为 CO₂ 转化率随反应温度变化图,在 310℃ 以前,CO₂ 转化率随反应温度升高快速增加,但温度超过 310℃ 后,CO₂ 转化率的增幅开始变缓。在整个温度范围内,Cu/ZnO/C-N 的 CO₂ 转化率始终高于 Cu/ZnO,尤其在中温区 250~280℃。当反应温度为 280℃ 时,C-N 的引入使 CO₂ 转化率从 11.8% 增加到 13.5%。图 5(b) 为甲醇选择性随温度变化曲线。当反应温度低于 220℃ 时,甲醇选择性高于 90%,但随着反应温度上升,甲醇选择性快速下降;当反应温度大于 300℃,甲醇选择性降低到 50% 以下。可以看到,在低温区 160~220℃,2 个 Cu 催化剂的甲醇选择性相差较小,Cu/ZnO/C-N 略高一点。但当温度高于 220℃ 后,Cu/ZnO/C-N 的甲醇选择性下降幅度较低,明显高于 Cu/ZnO。当反应温度为 280℃ 时,Cu/ZnO 和 Cu/ZnO/C-N 的甲醇选择性分别为 55.2% 和 63.1%。C-N 可以同时提高 Cu/ZnO 催化剂的 CO₂ 转化率和甲醇选择性,大大改善甲醇生成活性,促进甲醇形成。一般来说,CO₂ 加氢制甲醇反应的主要副产物为 CO 和 CH₄,图 5(c) 和图 5(d) 分别为 CO 和 CH₄ 选择性随反应温度变化趋势图。随着温度升高,CO 和 CH₄ 选择性均单调增加。从图中可以看出,CH₄ 选择性非常低,即使温度高达 340℃,Cu/ZnO 上 CH₄ 选择性也只有 4.6%,Cu/ZnO/C-N 上 CH₄ 选择性更低仅为 1.1%,充分说明 CH₄ 不是主要副产物,C-N 能进一步抑制微量 CH₄ 的生成。逆水煤气变换反应产生的 CO 是主要副产物,CO 选择性最高可达 52.1%。C-N 在 160~220℃ 低温区对 CO 的抑制效果并不显著,但当反应温度超过 250℃,Cu/ZnO/C-N 的 CO 选择性明显低于 Cu/ZnO。例如 280℃ 时,Cu/ZnO 的 CO 选择性为 43.9%,而 Cu/ZnO/C-N 的 CO 选择性则下降到

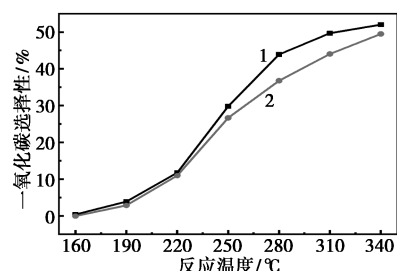
36.7%。因此,C-N 主要通过抑制 CO 的产生来提高 Cu/ZnO 的甲醇选择性和生成活性。在 280℃ 反应温度下,Cu/ZnO/C-N 催化剂获得了 13.5% 的 CO₂ 转化率和 63.1% 的甲醇选择性,是一个优良的 CO₂ 加氢制甲醇潜在催化剂。



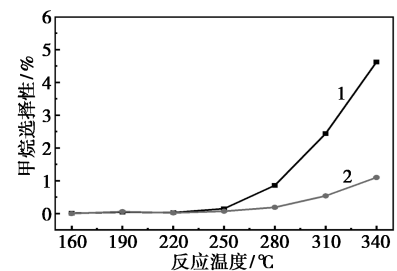
(a) CO₂ 转化率随温度变化图



(b) 甲醇选择性随温度变化图



(c) CO 选择性随温度变化图



(d) 甲烷选择性随温度变化图

1—Cu/ZnO; 2—Cu/ZnO/C-N

图5 Cu/ZnO 和 Cu/ZnO/C-N 催化剂上 CO₂ 加氢反应性能

结合 CO₂ 加氢反应活性数据和催化剂微观结构表征结果,可以推断,C-N 有助于 Cu 物种和载体 ZnO 的分散,形成了更多数量的 Cu-ZnO 界面位点。Peng 等^[17]制备了 Cu-ZnO@NC 催化剂,他们认为 N 掺杂石墨碳中的吡啶 N 原子也可以稳定 Cu/ZnO

纳米粒子。此外,C-N 进一步增强了 Cu 物种与 ZnO 之间的相互作用,促进了 Cu 物种向 ZnO 的电子转移,大幅度提升了 Cu-ZnO 界面处与 ZnO 强相互作用的 Cu⁺物种的数量和浓度。该位置的 Cu⁺物种经 H₂ 还原后形成的 Cu⁰物种可以高效吸附活化反应物 H₂ 和 CO₂,显著增加中等强度的 H₂ 和 CO₂ 吸附量,同时提高 CO₂ 转化率和甲醇选择性,大幅度改善甲醇的生成活性。Wei 等^[16]也发现掺 P 碳材料 C-P 提高了 Cu/ZnO 界面处 Cu⁰物种的含量,促进甲醇生成。因此,Cu-ZnO 界面处与 ZnO 强相互作用的 Cu⁰物种是生成甲醇的关键,可能是 CO₂ 加氢制甲醇的活性中心。

3 结论

(1)采用共沉淀法制备了 Cu/ZnO/C-N 复合催化剂,C-N 减小了 Cu 物种粒径,促进了载体 ZnO 的分散,有助于形成更多的 Cu-ZnO 界面。C-N 进一步加强了 Cu 物种与 ZnO 的相互作用,促使电子从 Cu 物种向载体 ZnO 转移,并诱导部分高分散 Cu⁺物种和小尺寸 CuO 转变为 Cu-ZnO 界面处与 ZnO 强相互作用的 Cu⁺物种。

(2)和 Cu/ZnO 催化剂相比,Cu/ZnO/C-N 同时提升了 CO₂ 转化率和甲醇选择性,大幅度增加了甲醇的生成活性。在 280℃ 反应温度下,Cu/ZnO/C-N 催化剂取得了 13.5% 的 CO₂ 转化率和 63.1% 的甲醇选择性,远远超过单独的 Cu/ZnO。C-N 大幅度增加了 Cu-ZnO 界面处与 ZnO 强相互作用的 Cu⁰物种的数量,显著提升了中等强度的 H₂ 和 CO₂ 吸附量,有利于活化 H₂ 和 CO₂,促进甲醇形成。

(3)Cu-ZnO 界面处与 ZnO 强相互作用的 Cu⁰物种是决定甲醇生成活性的关键因素,可能是 CO₂ 加氢制甲醇反应的活性中心。

参考文献

- [1] Sajjani S, Memon M A, Memon S A, et al. CO₂ to methanol conversion: A bibliometric analysis with insights into reaction mechanisms, and recent advances in catalytic conversion[J]. Processes, 2025, 13(2): 314.
- [2] Chowdhury C, Studt F, Jelic J. Metal-support interactions in metal/oxide and inverse oxide/metal catalysts: A case study using Cu/ZnO and ZnO/Cu model catalysts[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2025, 129(12): 5860-5867.
- [3] Bronsato B J D, Souza E F, Gonzalez G G, et al. What role does Al³⁺ play in the methanol synthesis from CO₂ hydrogenation using Cu/ZnO/Al catalysts? [J]. Fuel, 2024, 375: 132533.

- [4] Jurado A D A, Higham M D, Poh Y R, *et al.* Mechanism of CO₂ conversion to methanol on a highly representative model Cu/ZnO interface[J]. *Journal of Catalysis*, 2025, 446: 115997.
- [5] Mitsuka Y, Ogiwara N, Mukoyoshi M, *et al.* Fabrication of integrated copper-based nanoparticles/amorphous metal-organic framework by a facile spray-drying method: Highly enhanced CO₂ hydrogenation activity for methanol synthesis[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, 60(41): 22283–22288.
- [6] Li H J, Wang L, Xiao F S. Silica-modulated Cu-ZnO-Al₂O₃ catalyst for efficient hydrogenation of CO₂ to methanol[J]. *Catalysis Today*, 2023, 418: 114051.
- [7] Luo P C, Shi P X, Yan Z Q, *et al.* Ternary synergistic interaction of Cu-ZnO-ZrO₂ promoting CO₂ hydrogenation to methanol[J]. *Applied Catalysis A-General*, 2025, 689: 120006.
- [8] Wang X Z, Zhang H, Qin H, *et al.* A DFT study of methanol synthesis from CO₂ hydrogenation on Cu/ZnO catalyst[J]. *Fuel*, 2023, 346: 128381.
- [9] Chen F, Liu S Y, Huang H, *et al.* Fast synthesis of Cu@zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) derived Cu/ZnO catalysts via a facile mechanical grinding method for CO₂ hydrogenation to methanol[J]. *Chemical Science*, 2025, 16(5): 2273–2286.
- [10] Chen Z Y, Wen J J, Zeng Y, *et al.* The origin of the mediocre methanol selectivity of Cu/ZnO-based catalysts for methanol synthesis from CO₂ hydrogenation[J]. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, 2024, 340: 123192.
- [11] Li S Z, Zhao X, Li Y X, *et al.* CO₂ hydrogenation to methanol on Cu-ZnO/AlLaO with high activity and hydrothermal stability[J]. *Applied Catalysis A-General*, 2025, 692: 120098.
- [12] Xia Y G, Cha X W, Yan X, *et al.* Fine regulation of Cu-ZnO interfaces for enhanced CO₂ hydrogenation to methanol by atomic layer depositing thin ZnO films on copper phyllosilicates[J]. *Applied Catalysis B-Environment and Energy*, 2025, 361: 124620.
- [13] Guo T, Guo Q, Li S Z, *et al.* Effect of surface basicity over the supported Cu-ZnO catalysts on hydrogenation of CO₂ to methanol[J]. *Journal of Catalysis*, 2022, 407: 312–321.
- [14] Santana C S, Rasteiro L F, Marcos F C F, *et al.* Influence of Al, Cr, Ga, or Zr as promoters on the performance of Cu/ZnO catalyst for CO₂ hydrogenation to methanol[J]. *Molecular Catalysis*, 2022, 528: 112512.
- [15] Cai Z G, Yu X F, Wang P L, *et al.* Role of Y₂O₃ in Cu/ZnO/Y₂O₃ catalysts for CO₂ hydrogenation to methanol[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2025, 70: 410–419.
- [16] Wei X Y, Su W G, Shi Y C, *et al.* Cu⁰ at the Cu/ZnO interface efficiently accelerate CO₂ hydrogenation to methanol over Cu/ZnO/C-P catalysts[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2024, 58: 128–136.
- [17] Peng L, Jurca B, Garcia-Baldovi A, *et al.* Nanometric Cu-ZnO particles supported on N-doped graphitic carbon as catalysts for the selective CO₂ hydrogenation to methanol[J]. *Nanomaterials*, 2024, 14(5): 476.
- [18] Deetratrakul V, Yigit N, Rupprechter G, *et al.* The roles of nitrogen species on graphene aerogel supported Cu-Zn as efficient catalysts for CO₂ hydrogenation to methanol[J]. *Applied Catalysis A-General*, 2019, 580: 46–52.
- [19] Shi Y C, Su W G, Kong L, *et al.* The homojunction formed by h-In₂O₃(110) and c-In₂O₃(440) promotes carbon dioxide hydrogenation to methanol on graphene oxide modified In₂O₃[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 623: 1048–1062.
- [20] Han C Y, Zhang H T, Li C M, *et al.* The regulation of Cu-ZnO interface by Cu-Zn bimetallic metal organic framework-templated strategy for enhanced CO₂ hydrogenation to methanol[J]. *Applied Catalysis A-General*, 2022, 643: 118805.
- [21] Wisaijorn W, Poo-arporn Y, Marin P, *et al.* Reduction of carbon dioxide via catalytic hydrogenation over copper-based catalysts modified by oyster shell-derived calcium oxide[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2017, 5: 3115–3121.
- [22] Chen F, Zhang P P, Zeng Y, *et al.* Vapor-phase low-temperature methanol synthesis from CO₂-containing syngas via self-catalysis of methanol and Cu/ZnO catalysts prepared by solid-state method[J]. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2020, 279: 119382.
- [23] Luo Z, Tian S S, Wang Z. Enhanced activity of Cu/ZnO/C catalysts prepared by cold plasma for CO₂ hydrogenation to methanol[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2020, 59: 5657–5663.
- [24] Stangeland K, Navarro H H, Huynh H L, *et al.* Tuning the interfacial sites between copper and metal oxides (Zn, Zr, In) for CO₂ hydrogenation to methanol[J]. *Chemical Engineering Science*, 2021, 238: 116603.
- [25] Sun Y H, Huang C L, Chen L M, *et al.* Active site structure study of Cu/plate ZnO model catalysts for CO₂ hydrogenation to methanol under the real reaction conditions[J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2020, 37: 55–64. ■