

分类号: TQ13

单位代码: 10363

密 级: 公开

学 号: 2220610113

题 目 铜铟催化剂的制备及其 CO₂ 加氢制甲醇性能研究

题 目 Preparation of copper-indium catalysts and their performance in CO₂ hydrogenation to methanol

学生姓名: 吴祥

校内导师: 石志盛

校外导师: 黄 伟

专 业: 材料与化工

研究方向: 绿色化工工艺

论文答辩日期: 2025 年 5 月 10 日

安徽工程大学学位论文原创性声明

本人郑重声明：我恪守学术道德，崇尚严谨学风。所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已明确注明和引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品及成果的内容。论文为本人亲自撰写，我对所写的内容负责，并完全意识到本声明的法律后果由本人承担。

学位论文作者签名：



日期： 2025 年 5 月 23 日

安徽工程大学学位论文版权使用授权书

学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅或借阅。本人授权安徽工程大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。

保密 ☐，在 年解密后适用本版权书。

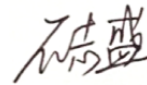
本学位论文属于

不保密 ☒。

学位论文作者签名：



指导教师签名：



日期： 2025 年 5 月 23 日

日期： 2025 年 5 月 23 日

铜铟催化剂的制备及其 CO₂ 加氢制甲醇性能研究

摘 要

将二氧化碳(CO₂)加氢(H₂)转化为甲醇等有价值的化学品是一种环保且经济可行的策略，对于缓解能源危机和实现碳中和目标非常重要，开发实用高效的催化剂是关键技术之一。目前铜(Cu)基催化剂被广泛地研究，因其成本相对较低且在温和的反应条件下具有较高催化活性，然而，现有单组分铜基催化剂在活性位点密度和甲醇选择性方面仍存在提升空间，制约了其工业化应用进程。因此，提高铜基催化剂加氢制甲醇性能是研究人员的聚焦点。本文基于多元金属协同效应策略，通过在 Cu 基催化剂基础上构筑双金属(CuM)和三金属催化剂(CuInM)复合催化体系，通过组分优化与结构调控显著提高甲醇合成的催化性能。其中对铜铟双金属催化剂进一步优化，分别从铜铟金属组分比例和催化反应温度两方面对催化剂的性能影响进行探究。此外，进一步分析了催化剂表界面结构、氧空位等对性能的影响规律，从而揭示甲醇合成反应中催化剂物理化学性质-催化性能间的构效关系。主要研究内容如下：

(1)采用喷雾热解法制备催化剂，以 Cu 基为基础，引入 M(M=Fe、Ce、Zr、Al、Ga、Zn、Ni、In)金属组成 CuM 双金属催化剂，Cu:M 摩尔比(1:1)，CuIn 催化剂展现出最优催化性能(在 290 °C 反应温度下，CO₂ 转化率为 9.4%，甲醇选择性为 83%，甲醇时空产率为 10.45 mmol_{CH₃OH}·h⁻¹·g_{cat}⁻¹)。破壳中空球结构提升活性位点暴露度；高表面

氧空位含量(29.9%)强化 CO_2 吸附活化； $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$ 合金相增强金属-载体相互作用，实现宽温域 CO_2 吸附-活化。对比研究表明， CuFe 、 CuCe 等体系因氧空位含量不足($<20\%$)导致活性较差，而 CuAl 虽具有最大比表面积($89.11 \text{ m}^2/\text{g}$)和孔体积($0.41 \text{ cm}^3/\text{g}$)，但受限于表面化学特性缺陷，催化性能仍低于 CuIn 。

(2)以 CuIn 催化剂为研究对象，通过改变铜铟摩尔比，研究其对催化剂物理化学性质和催化性能的影响。实验结果证明， Cu 和 In 金属的相互作用使得 CuIn 金属间化合物催化剂的物相出现变化，得到的催化剂组分为 $\text{Cu}_{11}\text{In}_9\text{-In}_2\text{O}_3$ 。在 CuIn 金属间化合物催化剂中， Cu 的加入有助于催化剂的孔径增大； In 金属的加入，使得铜铟催化剂拥有较大的比表面积，也增加了催化剂表面的氧空位含量；当 $\text{Cu}:\text{In}$ 摩尔比为 1:2 时，催化剂具有最大的比表面积和孔体积， In_2O_3 表面氧空位含量最大， CO_2 吸附容量适中。因此，该催化剂展现出最佳的催化性能。此外，反应温度对催化性能也有显著影响，在 260、290、320 $^\circ\text{C}$ 三个温度梯度中，通过综合评估 CH_3OH 时空收率与能源消耗的平衡关系，290 $^\circ\text{C}$ 下既能保证较高催化性能，又具备良好的工艺经济性，被确定为最佳反应温度。

(3)引入第三种金属到 $\text{Cu}:\text{In}(1:2)$ 催化剂中，形成 $\text{CuInM}(1:2:1)$ 三金属催化剂($\text{M}=\text{Fe}$ 、 Ga 、 Zr 、 Ce)，用于 CO_2 加氢制甲醇反应。 $\text{CuInZr}(1:2:1)$ 与 $\text{CuIn}(1:2)$ 相比，展现出更优异的催化性能。 CuInZr 催化剂的介孔结构(BET 比表面积 $50.98 \text{ m}^2/\text{g}$ ，孔体积 $0.21 \text{ cm}^3/\text{g}$)促进传质效率提升； Zr 添加显著降低 CuO 起始还原温度至 110 $^\circ\text{C}$ ，催化

性能测试表明，CuInZr 在 260-320 °C 区间均有良好的甲醇合成活性，其性能提升可归因于多级孔道结构、较高的比表面积和孔体积、优异的还原性能及金属-载体电子协同效应。

关键词：多孔空心；二氧化碳加氢；甲醇合成；铜基催化剂；双金属催化剂；三金属催化剂

Preparation of copper-indium catalysts and their performance in CO₂ hydrogenation to methanol

ABSTRACT

Hydrogenation of carbon dioxide (CO₂) to valuable chemicals such as methanol is an environmentally friendly and economically viable strategy, which is very important for alleviating the energy crisis and achieving the goal of carbon neutrality, and the development of practical and efficient catalysts is one of the key technologies. Currently, copper (Cu)-based catalysts have been widely investigated due to their relatively low cost, mild reaction conditions and catalytic activity; however, there is still room for improvement in active site density and methanol selectivity of the existing one-component Cu-based catalysts, which restricts the process of their industrial application. Therefore, improving the performance of copper-based catalysts for hydrogenation methanol is the focus of researchers. In this paper, based on the multi-metal synergistic effect strategy, the catalytic performance of methanol synthesis was significantly improved through the optimization of components and structural modulation by constructing a composite catalytic system of bimetallic (CuM) and trimetallic catalysts (CuInM) based on Cu-based catalysts. Among them, the CuInM bimetallic catalysts were further

optimized, and the effects of the ratio of CuInM components and the catalytic reaction temperature on the performance of the catalysts were investigated, respectively. In addition, the effects of the catalyst surface interface structure and oxygen vacancies on the performance were analyzed to reveal the constitutive relationship of the catalysts in the methanol synthesis reaction. The main research contents are as follows:

(1) The catalysts were prepared by spray pyrolysis method, based on Cu base and introducing M (M=Fe, Ce, Zr, Al, Ga, Zn, Ni, In) metals to form a CuM bimetallic catalyst, with Cu:M molar ratio (1:1), and the CuIn catalysts showed the optimal catalytic performances (CO_2 conversion of 9.4%, methanol selectivity of 83%, and methanol selectivity of 10.4%, at 290 °C reaction temperature. methanol space-time yield $10.45 \text{ mmol}_{\text{CH}_3\text{OH}} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$). The shell-broken hollow sphere structure enhances the exposure of active sites; the high surface oxygen vacancy content (31.9%) strengthens CO_2 adsorption activation; and the $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$ alloy phase enhances metal-carrier interactions to achieve a wide-temperature range CO_2 adsorption-activation synergistic effect. Comparative studies showed that systems such as CuFe and CuCe were less active due to insufficient oxygen vacancies ($<20\%$), while CuAl, despite having the largest specific surface area ($89.11 \text{ m}^2/\text{g}$) and pore volume ($0.41 \text{ cm}^3/\text{g}$), had lower catalytic performance than that of CuIn due to defects in the surface chemical properties.

(2) The CuIn catalyst was used as an object to investigate its effect on the physicochemical properties and catalytic performance of the catalyst by changing the CuIn molar ratio. The experimental results proved that the physical phase of CuIn intermetallic catalysts changed under the interaction of Cu and In metals, and the catalyst component obtained was $\text{Cu}_{11}\text{In}_9\text{-In}_2\text{O}_3$. In CuIn intermetallic catalysts, the incorporation of Cu contributed to the increase of the pore size of the catalysts, and the incorporation of In metal resulted in the CuIn catalysts possessing a larger specific surface area, which also increased the oxygen vacancy content on the catalyst surface; when the Cu:In molar ratio was varied, the CuIn molar ratio was changed. oxygen vacancy content on the catalyst surface; when the Cu:In molar ratio was 1:2, the catalyst had the largest specific surface area and pore volume, the largest oxygen vacancy content on the In_2O_3 surface, and moderate CO_2 adsorption capacity. Therefore, the catalyst exhibited the best catalytic performance. In addition, the reaction temperature also had a significant effect on the catalytic performance. In the three temperature gradients of 260, 290 and 320 °C, by comprehensively evaluating the equilibrium relationship between the space-time yield of CH_3OH and the energy consumption, 290 °C, which could ensure the high catalytic performance as well as the good process economy, was finally identified as the optimal reaction temperature.

(3) A third metal was introduced into the Cu:In(1:2) catalyst to form

a CuInM(1:2:1) trimetallic catalyst (M=Fe, Ga, Zr, Ce) for the CO₂ hydrogenation to methanol reaction. The CuInZr(1:2:1) showed a better catalytic performance as compared to the CuIn(1:2). The mesoporous structure of CuInZr catalyst (BET specific surface area) 50.98 m²/g, pore volume 0.21 cm³/g) promotes the mass transfer efficiency; Zr doping significantly reduces the CuO onset reduction temperature to 110 °C. The catalytic performance test shows that CuInZr exhibits good methanol synthesis activity in the range of 260-320 °C, and the performance enhancement can be attributed to the multistage pore structure, higher specific surface area and pore volume, excellent reduction performance and the metal-carrier electronic synergy.

Author: Xiang Wu (Materials and Chemicals)

Supervisor by Zhisheng Shi

KEYWORDS: porous hollow core; carbon dioxide hydrogenation; methanol synthesis; copper-based catalysts; bimetallic catalysts; trimetallic catalysts

目录

摘要	I
ABSTRACT.....	IV
第 1 章 绪论	1
1.1 引言	1
1.2 催化转化方式.....	3
1.2.1 电催化还原 CO ₂	4
1.2.2 光催化还原 CO ₂	5
1.2.3 热催化还原 CO ₂	6
1.3 二氧化碳转化和利用	7
1.3.1 逆水煤气反应	8
1.3.2 二氧化碳加氢制甲烷.....	8
1.3.3 二氧化碳加氢制甲酸.....	9
1.3.4 二氧化碳加氢制二甲醚.....	9
1.3.5 二氧化碳加氢制甲醇.....	9
1.4 二氧化碳制甲醇研究进展	10
1.4.1 铜基催化剂	10
1.4.2 氧化铟基催化剂	12
1.4.3 贵金属催化剂	13
1.4.4 其他类型催化剂	14
1.5 本论文的主要内容	15
第 2 章 铜基双金属催化剂的制备及其 CO ₂ 加氢制甲醇的性能研究	16
2.1 引言	16
2.2 实验部分	17
2.2.1 实验试剂与仪器	17
2.2.2 催化剂的制备	19
2.3 催化剂表征	20
2.3.1 X 射线衍射分析 (XRD).....	20

2.3.2 低温氮气吸附-脱附实验 (N_2 adsorption/desorption)	20
2.3.3 扫描电子显微镜分析 (SEM).....	20
2.3.4 透射电子显微镜分析 (TEM)	20
2.3.5 X 射线光电子能谱分析 (XPS).....	21
2.3.6 氢气-程序升温还原实验 (H_2 -TPR)	21
2.3.7 二氧化碳-程序升温脱附实验 (CO_2 -TPD)	21
2.4.催化剂的性能评价	21
2.5 结果与讨论	22
2.5.1 双金属催化剂晶体结构.....	22
2.5.2 双金属催化剂形貌与结构性质	24
2.5.3 双金属催化剂的还原性能.....	26
2.5.4 双金属催化剂的 CO_2 吸附性能	27
2.5.5 双金属催化剂的表面化学性质	28
2.5.6 双金属催化剂的催化性能.....	29
2.6 本章小结	30
第 3 章 铜钨双金属催化剂中铜钨含量对 CO_2 加氢合成甲醇性能影响.....	32
3.1 引言	32
3.2 实验部分	32
3.2.1 实验试剂与仪器	32
3.2.2 催化剂的制备	32
3.3 催化剂表征	33
3.4.催化剂的性能评价	33
3.5 结果与讨论	33
3.5.1 催化剂晶体结构	33
3.5.2 催化剂形貌与结构性质	35
3.5.3 催化剂的还原性能	38
3.5.4 催化剂的吸附性能	39
3.5.5 催化剂的表面化学性质.....	40
3.5.6 催化剂催化性能	41

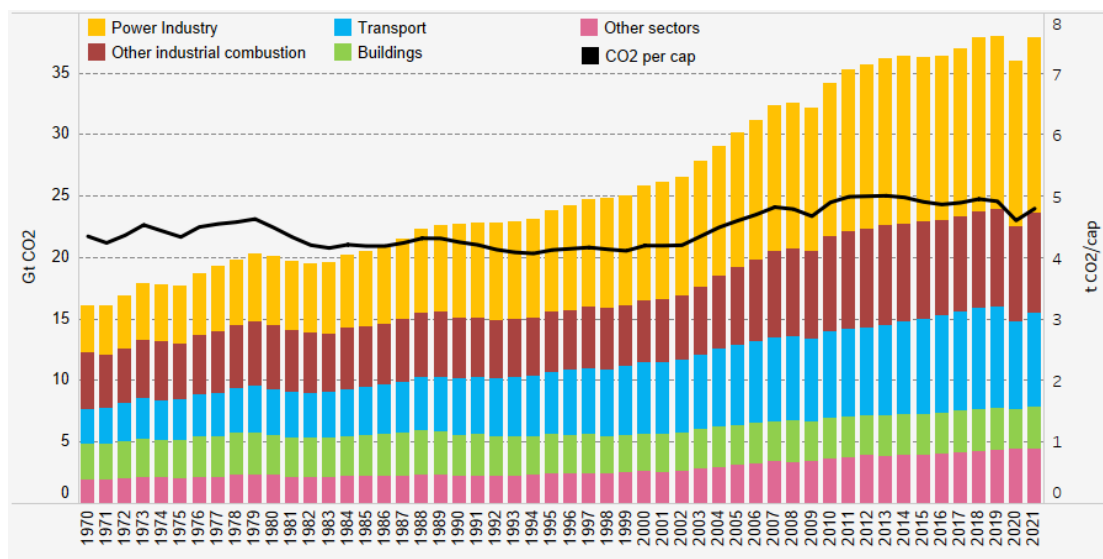
3.6 反应机理	43
3.7 本章小结	44
第 4 章 铜铟三金属催化剂的制备及其 CO ₂ 加氢制甲醇性能研究	45
4.1 引言	45
4.2 实验部分	46
4.2.1 实验试剂与仪器	46
4.2.2 催化剂的制备	46
4.3 催化剂表征	46
4.4 催化剂的性能评价	46
4.5 结果与讨论	47
4.5.1 催化剂晶体结构	47
4.5.2 催化剂形貌与结构性质	48
4.5.3 催化剂还原性能	50
4.5.4 催化剂吸附性能	52
4.5.5 催化剂表面化学性质	53
4.5.6 催化剂催化性能	54
4.6 本章小结	55
第 5 章 结论与展望	57
5.1 结论	57
5.2 展望	57
参考文献	59
攻读硕士学位期间研究成果	71
致谢	72

第1章 绪论

1.1 引言

由国际能源署全球大气研究排放数据库(IEA-EDGAR)统计的 1970-2021 年期间全球化石燃料燃烧排放的二氧化碳演变情况如图 1-1 所示,到 2021 年,全球排放量达到 379 亿吨,全球人均化石 CO₂排放量达 4.81 吨。根据全球碳项目 (Global Carbon Project, GCP) 发布的《2024 年全球碳预算》研究报告,2024 年全球人为活动导致的二氧化碳排放总量达 416 亿吨,较 2023 年净增长 10 亿吨。2024 年全球平均 CO₂ 浓度值攀升至 422.5 ppm,较 2023 年高 2.8 ppm,超出工业化前 52%。研究团队基于当前排放速率模型预测,若维持现有碳排放速度,仅需 6 年全球平均气温就会上升 1.5 °C,14 年内上升超过 1.7 °C,27 年内超过 2 °C。全球范围内,2024 年全球化石燃料燃烧排放的二氧化碳总量(包括水泥)比 2023 年增加 0.8%,预计达到 374 亿吨。其中,煤炭的碳排放量预计增长 0.2%、石油增长 0.9%、天然气增长 2.4%,它们分别占全球化石二氧化碳排放量的 41%、32%和 21%^[1]。

当前,碳基能源消耗激增,导致二氧化碳排放量大幅增加,从而加剧了温室效应,引发了一系列环境问题^[2]:包括但不限于全球海平面异常抬升、极端气候事件频发、海洋生态系统酸化、农业生产力受损等复合型环境问题^[3],这一系列问题不仅对人类生命健康构成严重威胁,更对社会经济文化的可持续发展产生深远制约。在此背景下,开发高效的碳管理技术已成为国际社会共同关注的重大课题。

图 1-1 1970-2021 年按行业(左轴)和人均划分的全球化石燃料燃烧产生的二氧化碳排放量^[2]Fig.1-1 Global fossil CO₂ emissions by sector (left axis) and per capita (right axis), 1970-2021^[2]

近年来, 二氧化碳捕集利用及封存技术(CCUS)因其独特的碳减排能力备受学界和工业界重视。如图 1-2 所示, CCUS 指的是一套技术, 涉及从高排放源和空气中捕获二氧化碳、从源到汇的二氧化碳运输、捕获的二氧化碳的再利用或永久储存。该技术体系通过捕集工业源排放的 CO₂, 继而实施地质封存或催化转化为高附加值化学品, 形成了完整的碳循环链条^[4]。CCUS 技术不仅契合“双碳”战略目标, 更能推动碳循环经济发展——通过捕集环节可消减 90%以上的工业点源碳排放, 地质封存可以提供长效固碳方案, 同时, 海洋碳储存具有巨大潜力, 但与地质储存相比, 相关技术尚不成熟, 并且存在对环境影响的担忧^[5]。而资源化利用既可缓解对化石能源的依赖, 又能创造显著经济价值。然而, 需要指出的是该技术的规模化应用仍面临如捕集环节的能耗高导致成本效益比失衡等多重挑战^[6]。

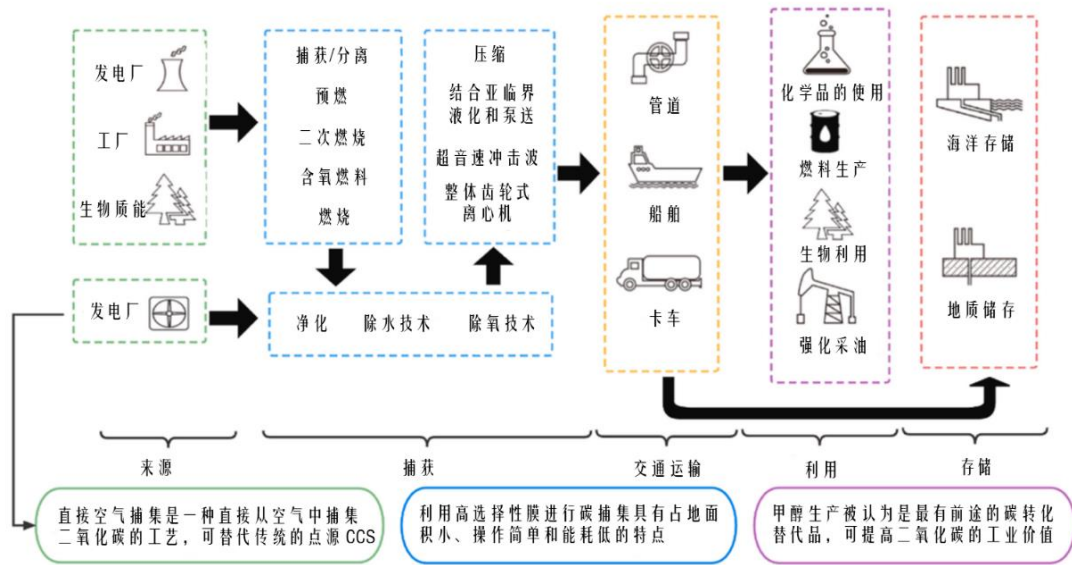


图 1-2 CCUS 价值链示意图

Fig.1-2 Diagram of CCUS value chain

在 CCUS 技术矩阵中， CO_2 催化转化研究尤为关键。早期研究已证实，利用 CO_2 作为碳源合成化学品可有效降低传统石化工艺的碳足迹^[7]。如图 1-2 所示，转化产物涵盖基础化学品、长链烃类及高分子材料等多元体系。但需特别注意的是， CO_2 分子固有的热力学稳定性($\Delta_f G_m^0 = -394.36 \text{ kJ/mol}$)导致其单组分转化需克服显著能垒^[8]。针对这一瓶颈，引入高自由能 H_2 构建 CO_2 加氢体系成为突破性策略——通过热力学耦合效应，反应活化能可降低约 40%。当前电解水制氢技术的进步(效率>80%)为此路径提供了可行性支撑^[9]。现有研究体系中，加氢产物主要包括碳氢化合物(甲烷、烯烃、芳烃等)和含氧衍生物(低碳醇、二甲醚等)两大类型，其选择性调控机制成为催化剂设计和开发的核心关键。

1.2 催化转化方式

当前二氧化碳催化转化方式主要包括电催化、光催化和热催化三种策略。电催化通过优化电极材料与电解液界面，在温和条件下实现 CO_2 高效还原为 C1-C3 化学品；光催化利用半导体材料的光生载流子驱动 CO_2 转化，直接耦合太阳能；热催化则在高温高压条件下借助多相催化剂实现 CO_2 加氢制备高附加值碳氢化合物。

1.2.1 电催化还原 CO_2

近年来,可再生能源发电技术(如太阳能、潮汐能)的规模化应用为电催化还原 CO_2 (ECR)提供了稳定的清洁能源输入,显著推动该技术的工程化进程^[10]。电催化体系通过精准调控电极电位实现 CO_2 还原路径选择性控制,同时具备反应条件温和、系统安全性高、电解质循环利用率高、反应器模块化设计等突出优势。同时,它可将间歇性的电能转化为稳定的化学能,并产生有价值的产品,因而具有广阔的发展前景^[11]。电催化还原 CO_2 产物可分为 C_1 物种(如 CO 、 CH_4 、 CH_3OH)和多碳产物(如 C_2H_4 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 、 $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$)^[12]。现有研究显示, C_1 产物的法拉第效率已可稳定达到 95% 以上,但 C_2H_4 等多碳产物的选择性优化仍是该领域的核心挑战。这一现象源于碳碳偶联反应需克服较高活化能垒并伴随显著过电势,导致反应路径竞争中多碳产物选择性较差^[13]。同时,在电催化还原过程中,水电解析氢副反应的存在显著降低了反应体系对于目标产物的选择性,这一副反应路径的抑制已成为提升催化效率的关键挑战。同时,产物分离阶段涉及的高能耗分离纯化流程,伴随而来的运行成本增加,这些不利因素导致电催化还原 CO_2 技术大规模工业化应用仍然难以实现。

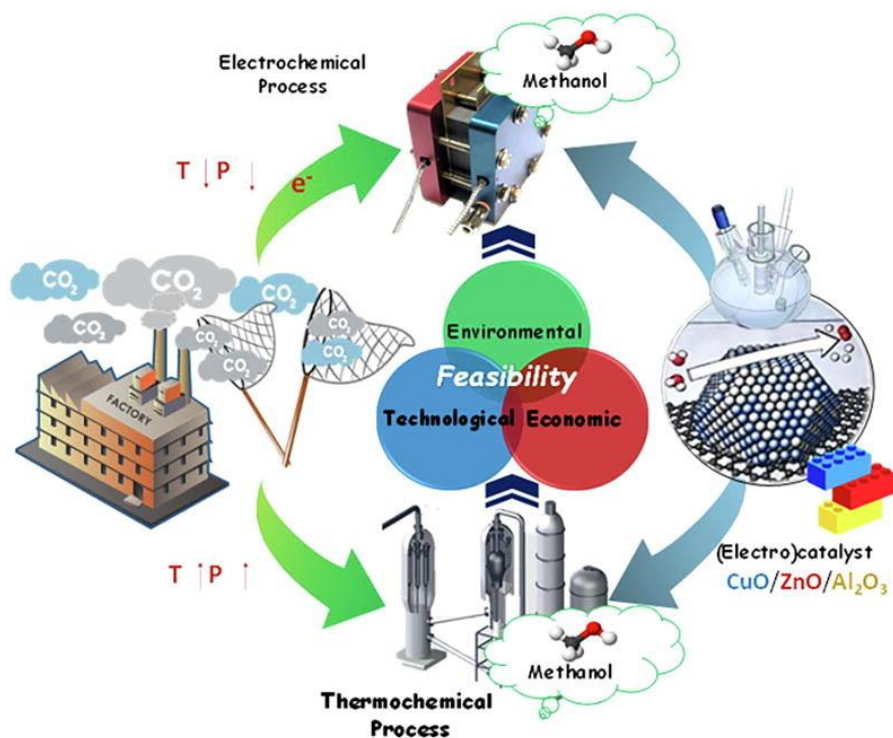


图 1-3 电催化还原 CO_2 制甲醇示意图^[10]

Fig.1-3 Schematic diagram of electrocatalytic methanol production^[10]

1.2.2 光催化还原 CO_2

光催化还原技术，又称人工光合作用，是利用太阳光在光催化剂的作用下将水和二氧化碳还原转化为一氧化碳、甲酸和甲烷等物质，并释放氧气的过程^[14]。光催化转化 CO_2 技术在清洁能源技术体系中展现出独特的双重优势：其一在于其基于太阳能的驱动机制，区别于传统工艺的复杂反应条件；其二体现在反应过程低碳排放的环保特性。从能源经济学视角分析，地球表面接收的太阳辐射通量输入规模远超化石燃料燃烧的供能水平，因此具有很好的研究价值和应用潜力。

通常，整个光催化 CO_2 还原反应包括三个主要过程：(1)半导体吸收光以产生电子-空穴对，(2)电子-空穴对分离并转移到半导体表面，(3)用于 H_2O 氧化和 CO_2 还原的表面反应。光催化 CO_2 还原的总体性能由上述三个过程的热力学和动力学的平衡决定^[15]。光源强度、反应温度、反应物浓度和反应体系的酸度等环境因素的变化对反应效率均具有重要影响^[16]。

在光催化还原 CO_2 领域，虽然已经取得了重要进展，但在实现 CO_2 向碳氢化合物燃料的高效和选择性转化方面仍然存在挑战。例如反应机制的复杂性和多步骤过程，催化转化的选择性、产量和稳定性低，产物的分布受多种因素影响(如催化剂的活性位点、光吸收效率和电子-空穴分离效率)。此外，光催化还原 CO_2 反应过程时间较长，催化剂需要具备良好的长期稳定性，以维持持续的活性。然而，光照、高温和氧化还原条件等因素会导致催化剂降解和失活，从而限制其实际应用^[17]。

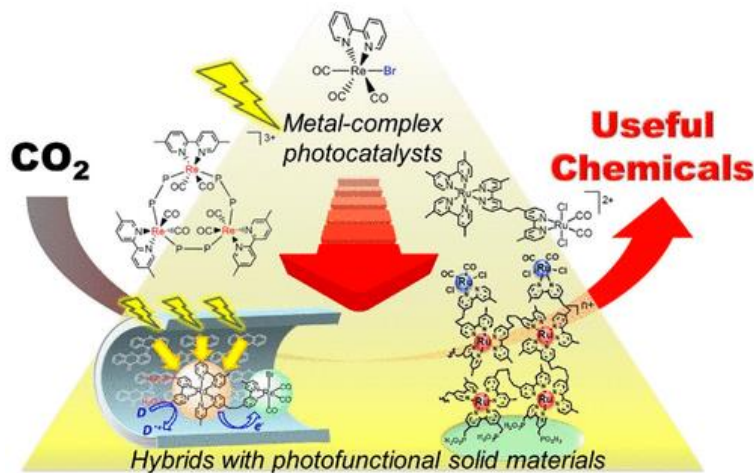


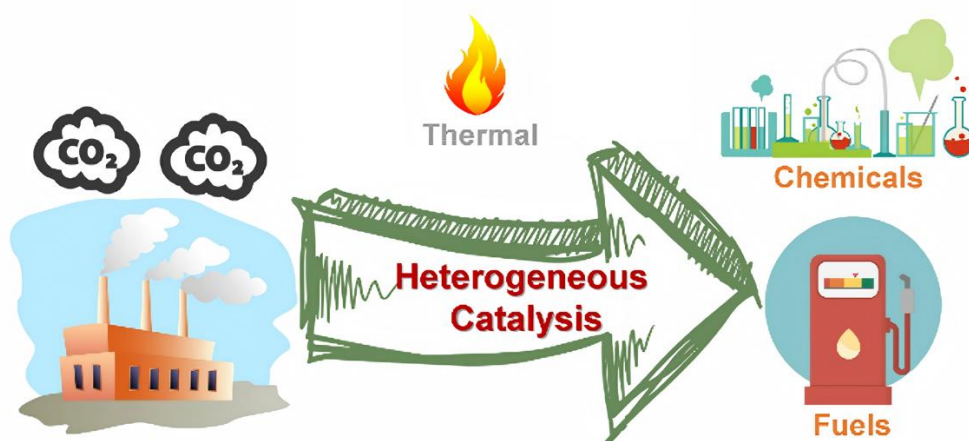
图 1-4 光催化还原 CO_2 生成有价值的化学品

Fig.1-4 Photocatalytic reduction of CO_2 to produce valuable chemicals

1.2.3 热催化还原 CO₂

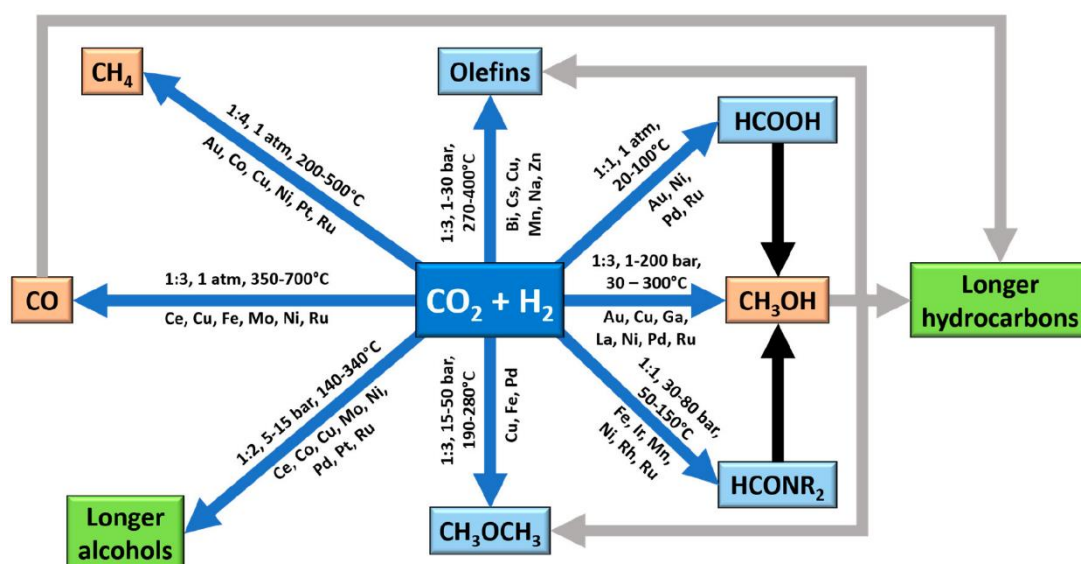
热催化转化技术是借助热能驱动催化体系实现 CO₂ 加氢合成碳氢化合物的工艺过程。随着可再生能源（太阳能、风能等）发电成本的持续下降，通过电解水技术可规模化制备绿氢，为该技术的工业化应用奠定了基础。该工艺可将 CO₂ 还原为一氧化碳、甲烷、乙烯、丙烯及芳烃类化合物^[18]。其中，C1 产物可通过 CO₂ 直接加氢获得，而多碳烃类的合成则需经历两步反应：首先将 CO₂ 转化为甲醇，再通过甲醇制烃（MTH）工艺生成烯烃。然而，CO₂ 分子的化学惰性导致反应需在高温高压环境下进行^[19]。碳碳键偶联反应的高活化能使得催化剂的选择性调控成为关键技术瓶颈。均相催化体系（如铷、铯、铱基催化剂）在甲酸合成中表现出优异性能，但贵金属的高成本和稀缺性限制了其大规模应用^[20]。相比之下，非均相催化剂（铁、镍基材料）具有成本低廉、易回收等优势，但其催化稳定性不足、多碳产物选择性低等问题仍待解决。当前研究聚焦于开发具有低温活性、高稳定性和多碳产物选择性的新型催化剂^[21]。

在 CO₂ 资源化转化技术路径中，电催化、光催化与热催化三种方式均展现出不同的技术特征与应用潜力。其中，电催化还原 CO₂(ECR)凭借其精准的电位调控能力，在 C1 产物(如 CO、HCOOH)合成中实现了较高的法拉第效率，但其多碳产物选择性受限于高能垒的 C-C 偶联过程及竞争性析氢反应，且产物分离的高能耗显著增加了系统运行成本。光催化技术虽能直接利用太阳能驱动反应，具有理论上的能量优势，但受限于光生载流子的复合损失(<5%量子效率)及窄带隙催化剂的稳定性不佳等，导致其产物收率普遍较低，难以满足工业化应用需求。相比之下，热催化转化 CO₂ 展现出显著的技术优势：通过耦合可再生能源电解水制氢系统，其高温高压反应条件(200-400 °C, 2-5 MPa)的能量成本问题得到有效缓解^[22]。综合考量产物价值、系统能效及技术成熟度，热催化转化方式在碳链构建能力、工艺兼容性及规模化前景方面均展现出显著优势，是当前最具大规模工业化可行性的 CO₂ 资源化路径。

图 1-5 热催化 CO₂ 转化示意图Fig.1-5 Thermal catalysis CO₂ conversion diagram

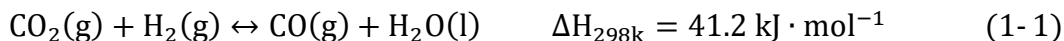
1.3 二氧化碳转化和利用

在 CO₂ 热催化转化领域，CO₂ 加氢合成一氧化碳、烷烃、烯烃、醇类产品是一大热点，具有大规模工业化应用的前景。然而，CO₂ 转化过程所需的吉布斯自由能通常很高，因此需要额外的能量来引发反应。

图 1-6 CO₂ 加氢反应路线图Fig. 1-6 CO₂ Hydrogenation Reaction Roadmap

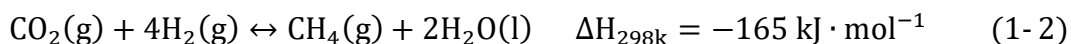
1.3.1 逆水煤气反应

一氧化碳(CO)通常状况下为无色、无臭、无味的气体,可燃,其是合成气及多种煤气混合物的主要成分,也是合成一系列基本有机化工产品 and 中间体的重要原料,由一氧化碳出发,可以制取几乎所有的基础化学品,如氨、光气以及醇等^[23]。同时,利用一氧化碳与过渡金属反应生成羰络金属或羰络金属衍生物的性质,可以制备有机化工生产所需的各类均相反应催化剂。在冶金工业中,基于羰基镍等配合物的热分解特性,可制备高纯度金属镍,还可用于锌白颜料等金属粉末材料的生产,以及钨、钼等难熔金属薄膜材料的制备。同时,一氧化碳可用作精炼金属的还原剂,如在炼钢高炉中用于还原铁的氧化物。逆水煤气反应(RWGS)(化学方程式见式 1-1),基于热力学考虑,将 CO₂ 转化为 CO 是吸热过程,高温有利于反应进行。该反应是各类 CO₂ 加氢反应中最基础的反应之一,产物 CO 可以转化为多种基础化学品。但是,该反应在低温时受限于热力学转化效率低的约束。所以,目前新型催化剂旨在强化低温条件下 CO 产物选择性生成的活性和稳定性^[24,25]。



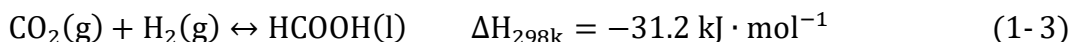
1.3.2 二氧化碳加氢制甲烷

甲烷(CH₄)是一种无色、可燃、无毒气体,甲烷作为关键碳基资源,其应用覆盖能源、化工及环境领域。在能源领域,作为天然气核心成分,支撑发电、工业及民用供能,兼具高效燃烧与低碳特性;在化工领域,通过催化转化成为甲醇、氢气及烯烃等基础化学品的重要原料;在环境领域,既是沼气再生能源的主体,又通过水合物开发与减排技术平衡生态风险。CO₂ 与 H₂ 反应生成甲烷称作 CO₂ 甲烷化,也称为 Sabatier 反应(化学方程式见式 1-2)。通过反应方程式发现 CO₂ 甲烷化具有显著放热特性,因此在热力学上低温条件更利于正向反应的进行,同时可以有效抑制催化剂烧结。但由于 CO₂ 分子具有较高的化学稳定性,其 C=O 键断裂需要克服较大的活化能垒,且 CO₂ 转化为 CH₄ 需要多达 8 个电子的转移,导致该反应在低温环境下的动力学行为显著受限,进而造成低温条件下的反应转化率明显偏低^[26-31]。因此,开发耐高温的高效催化剂显得尤为重要。



1.3.3 二氧化碳加氢制甲酸

甲酸是一种重要的化工原料和液态储氢材料。化工生产中，甲酸是合成甲酸酯、医药中间体及染料的关键前驱体，并作为绿色酸化剂广泛用于橡胶凝固、纺织品加工等工业过程。甲酸可通过催化分解制氢，成为潜在的可再生储氢介质，同时可以直接作为燃料电池的燃料来源，推动低碳能源转化。1976 年 Inoue 课题组首次采用 Ru、Rh 或 Ir 的过渡金属配合物催化剂(化学方程式见式 1-3)，在三甲胺作为添加剂的条件下实现了 CO_2 加氢合成甲酸盐的反应。在 CO_2 加氢合成甲酸的催化体系中，相比非均相催化剂，均相催化剂因其在低温、低压反应环境中较高的催化效率而成为重点研究对象。然而，由于均相催化剂与反应产物分离困难，使其难以大规模工业化生产。基于上述局限性，新型多相催化体系被开发并应用，该类型催化剂在分离回收方面展现出独特优势^[32-36]。



1.3.4 二氧化碳加氢制二甲醚

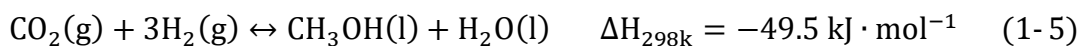
二甲醚(DME)是一种无毒、无致癌性、无腐蚀性的重要工业化学品，可用作化妆品的推进剂，也是替代液化石油气和柴油的潜在超清洁燃料，并可通过脱水制烯烃技术参与低碳烯烃产业链。二甲醚可由 CO_2 加氢直接制备得到，也可由 CO_2 加氢生产的甲醇脱水制得。近年来报道了采用金属/固体酸复合催化剂一步偶联过程直接实现 CO_2 加氢成 DME(化学方程式见式 1-4)。从式中可以看出，低温高压有利于 DME 的合成。用于 CO_2 加氢制二甲醚的催化剂一般是由甲醇合成催化剂和分子筛等脱水催化剂组成的复合催化剂^[37-41]。



1.3.5 二氧化碳加氢制甲醇

甲醇(CH_3OH)是清洁燃料的重要载体，既可作为汽油添加剂提升燃烧效率，也

可直接用于内燃机或燃料电池，实现低碳供能；在化工领域，甲醇是合成甲醛、烯烃、醋酸等大宗化学品的关键原料，并通过碳一化学路径支撑高分子材料与精细化工品生产；在环境领域，甲醇凭借低污染燃烧特性成为船舶与重载交通的替代燃料，同时其作为二氧化碳加氢转化的产物，助力碳循环技术发展；前沿应用中，甲醇燃料电池在分布式发电与移动设备中展现出一定的潜力，而液态甲醇储氢技术则为氢能经济提供高效输运方案^[42-45]。甲醇的多维应用体系彰显其在能源转型与工业可持续发展中的枢纽地位。根据反应方程式(1-5)可知，该反应是气体分子数减少的放热反应，当前实验通常在低温高压环境下进行。随着甲醇作为燃料和化学合成中间体的广泛应用，人们对 CO₂ 加氢制甲醇的关注度不断提高。



在众多 CO₂ 资源化利用的技术路径中，CO₂ 加氢制甲醇被视为是最具发展前景的技术方向之一，甲醇作为液体燃料具有易运输、易储存的特性，同时也是重要的化工中间体，可用于合成烯烃、芳烃等基础化学品。国内外科研团队围绕该反应体系开展了系统性研究并取得了阶段性成果。然而，由于 CO₂ 的化学惰性特征，实现甲醇高收率（兼顾转化率与选择性）仍面临显著挑战。Cu-ZnO-Al₂O₃(CZA)三元系催化剂是研究和应用最广泛的 CO₂ 加氢制甲醇催化剂，然而由于竞争性的逆水煤气变换(RWGS)反应和水的抑制作用，该类型催化剂的活性有限且甲醇选择性偏低^[46-49]。为了进一步提高 CO₂ 转化率、甲醇选择性和催化剂稳定性，越来越多的研究人员设计并开发出大量的其它类型高效催化剂用于 CO₂ 加氢制甲醇反应。

1.4 二氧化碳制甲醇研究进展

1.4.1 铜基催化剂

在多相催化剂体系中，Cu 基催化剂因其合适的成本和突出的催化性能而受到广泛关注，其显示出较好的工业应用前景。1966 年英国 ICI 公司成功研究出 Cu-Zn-Al 催化剂，并且大规模用于工业生产。此后，科研人员通过改进金属组分、制备方法、添加助剂、更换不同的载体等手段来优化 Cu 基催化剂的催化性能。目前在商业化的 CO₂ 加氢制甲醇体系中，Cu/ZnO/Al₂O₃ 催化剂的制备通常采用经典的共沉淀方法。

该催化剂体系内, ZnO 主要作为分散剂, 能够显著促进 Cu 纳米粒子的分散, 而 Al_2O_3 则显著增强了催化剂的结构稳定性, 共同赋予了该催化剂优异的催化活性及稳定性^[50]。基于这一催化剂的成功研发, 使得 Cu/ZnO 基催化剂在 CO_2 加氢转化为甲醇的反应中受到了学术界和工业界的广泛关注, 且当前大多数研究依然沿用传统的共沉淀法合成催化。

在共沉淀法制备催化剂前驱体的过程中, 沉淀剂类型的合理选择、沉淀反应条件的精确调控(包括温度与 pH 值的严格控制)以及老化步骤(即将生成的沉淀物置于母液中并保持连续搅拌一段时间)的精确执行, 均对催化剂的最终微观结构及其催化性能产生显著影响。因此, 为了优化催化剂的催化性能, 必须对这些沉淀反应的工艺参数, 特别是温度和 pH 值, 进行极为精确的控制。此外, 催化剂后续的焙烧与还原步骤的条件设置也是决定其性能优劣的关键因素^[51-52]。尽管共沉淀法在 Cu-ZnO 催化剂体系的合成中已被广泛应用, 但遗憾的是, 至今尚未形成一个普遍接受且标准化的合成方案。不同研究团队基于各自独特的实验设计与数据分析, 分别提出了他们认为的最优合成条件, 这一现象反映了该领域研究的复杂性与多样性, 同时也为未来的研究提供了研究思路与潜在的创新点。

Zhu 等^[53]的研究表明, 与对照的 Cu/SiO_2 催化剂相比, Cu/CeO_2 催化剂具有更高的甲醇选择性。铜钯双金属催化剂在甲醇生成过程中具有很强的协同作用^[54]。Wang 等^[55]通过共沉淀法合成了 Cu-ZnO-ZrO_2 三元金属催化剂, 发现 ZnO/ZrO_2 界面作为 CO_2 活化和转化的活性位点, 同时还影响着表面物质的形成和反应, 从而改变甲醇合成的催化性能。研究表明, 向 Cu/ZnO 体系中引入 Ga 元素可显著提升催化性能, 其中甲醇时空产率(STY)较未改性的 Cu/ZnO 催化剂提升 150%^[56]。在载体选择方面, 具有高储氧能力的 CeO_2 因其独特的氧化还原性质而受到广泛关注^[57-59]。通过金属合金化策略可进一步优化 Cu/CeO_2 体系的催化性能: 当采用纳米管状 CeO_2 负载 CuNi 合金时, 所得催化剂展现出 17.8%的 CO_2 转化率及 $18.1\text{mmol} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 的甲醇时空产率^[60]。XPS 与 TPR 表征证实, Cu-Ni 金属间的电子协同效应可有效降低界面表面能, 稳定关键反应中间体。贵金属掺杂对催化剂体系的改性效果同样显著。实验表明, 当 Pd 负载量为 1 wt%时, CuPd/CeO_2 催化剂在 CO_2 加氢反应中 CO_2 转化率达到 8.8%, 甲醇选择性为 72.3%^[61]。通过 H_2 -TPD 与 XANES 分析发现, Pd 的引入不仅提

高了铜活性位点的表面分散度，还促进了 CeO_2 载体中 Ce^{4+} 向 Ce^{3+} 的还原，从而增加氧空位含量。这种金属-载协同效应在 CuNi/CeO_2 体系中也得到了很好的验证，其性能提升机制与 CuPd 体系具有相似性^[60]。核壳结构设计为催化活性调控提供了新思路。 CuIn@SiO_2 催化剂通过独特的核壳构型实现了 9.8% 的 CO_2 转化率，78.1% 的甲醇选择性及 $13.7 \text{ mmol} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 的甲醇时空收率，这归因于 Cu_2In 合金的高分散性及介孔 SiO_2 壳层的大孔容特性^[62]。研究表明，以氧化石墨烯(GO)为载体的铜镍双金属催化剂用于二氧化碳转化为甲醇反应，在 GO 和 rGO(还原氧化石墨烯)中，Ni 的加入可以促进 Cu^{2+} 的还原，而 Ni 在 NGO(氮修饰石墨烯)中则表现出抑制作用，这些催化剂可将 CO_2 活化能降低约 40%^[63]。当 Cu:In 前驱体比例为 1:2 时， $\text{Cu}_{11}\text{In}_9\text{-In}_2\text{O}_3$ 复合体系表现出最佳协同效应， CO_2 转化率达 10.3% 且甲醇选择性提升至 86.2%^[64]。尽管这些金属催化剂显示出不同的催化活性，但仍存在一些问题需要解决，如催化剂活性组分烧结导致催化性能下降甚至失活。

1.4.2 氧化铟基催化剂

在 CO_2 加氢制甲醇催化反应中， In_2O_3 因其表面含有大量的氧空位而展现出巨大的应用潜力，这些氧空位可作为 CO_2 的吸附和活化位点，Ye 等^[65]首次通过密度泛函理论计算(DFT)报道了在 In_2O_3 上通过 CO_2 加氢生产甲醇的情况，结果表明 In_2O_3 能有效抑制甲醇合成条件下的逆水汽变换反应(rWGS)。他们还通过实验证明， In_2O_3 在较高的温度($>540 \text{ K}$)下，较商用 CuZnAl 催化剂表现出更高的甲醇选择性和时空收率。 In_2O_3 晶体结构主要包括立方相(c- In_2O_3)和六方相(h- In_2O_3)两种，立方相(c- In_2O_3)结构具有最稳定的热力学特性，也是最常见的晶相，六方相(h- In_2O_3)为亚稳相结构，通常在高温高压条件下生成。目前大部分研究都基于立方相(c- In_2O_3)开展。Wang 等^[66]比较了不同晶相 In_2O_3 的催化性能差异，发现与 h- In_2O_3 相比，c- In_2O_3 表面更容易吸附 H_2 并形成氧空位，吸附 CO_2 的能力也更强。 In_2O_3 及其衍生物作为热催化 CO_2 转化催化剂也引起了研究者的关注，其在这些反应中的作用主要是为反应物的吸附、活化和转化提供活性位点，以及促进反应沿着生成所需产物的表面介导的反应途径进行。在较高的温度下，该类型催化剂在催化活性和选择性方面的优势显而易见^[67-69]。此外， In_2O_3 在 CO_2 加氢反应中具有良好的化学稳定性和热稳定性。这些优

点使 In_2O_3 成为一种极具吸引力和应用前景的理想候选物。

尽管 In_2O_3 具有较高的甲醇选择性，但单一 In_2O_3 催化剂的氢活化能力较弱。通过负载金属(如 Pd、Rh、Au、Ru、Pt、Ag、Ir 和 Re 等)形成金属- In_2O_3 界面活性位，或与其它氧化物(如 ZrO_2 等)复合，上述针对 In_2O_3 的改性有利于催化剂表面氧空位的优化，有效避免 In_2O_3 的过度还原，从而提高 In_2O_3 的稳定性。采用循环伏安法制备了不同 Pt 负载量的 In_2O_3 负载型 Pt/ In_2O_3 催化剂，考察了 Pt 负载量对催化剂性能的影响。与纯 In_2O_3 催化剂相比，在低于 225 °C 的温度下，实现 CO_2 的高效转化，甲醇选择性接近 100%(在 275 °C 为 74%，在 300 °C 为 54%)。Pt 与 In_2O_3 之间的强金属-载体相互作用不仅有效抑制了 In_2O_3 的过度还原，而且平衡了 H_2 的活化和 In_2O_3 表面氧空位的密度，从而提高了 Pt/ In_2O_3 催化剂的 CO_2 转化性能和稳定性^[70]。CP 法制备的 In_2O_3 负载 Au 催化剂中，Au 和 In_2O_3 之间的强相互作用导致 Au 中的电荷重新分布，从而形成活性 $\text{Au}^+-\text{In}_2\text{O}_{3-x}$ 界面^[71]。综合考虑 CO_2 催化加氢制甲醇的成本和工业应用需求，采用非贵金属修饰 In_2O_3 更具研究价值和实际意义。金属镍改性 In_2O_3 催化剂中，金属 Ni 主要负责 H_2 的吸附和解离，形成的 H 吸附原子向 Ni- In_2O_3 界面溢出，参与 CO_2 在表面 V_O 位上的吸附加氢。Ni/ In_2O_3 催化剂在低于 275 °C 时甲醇选择性大于 64%，在 300 °C 时甲醇选择性仍大于 50%。在 300 °C 下甲醇 STY 为 $0.55 \text{ g}_{\text{CH}_3\text{OH}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 时， CO_2 转化率最高达到 18.47%，而对于纯 In_2O_3 ，甲醇 STY 仅有 $0.31 \text{ g}_{\text{CH}_3\text{OH}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 时， CO_2 转化率为 8.67%^[72-73]。Wu 等^[74]采用沉淀法合成了铜铟金属间化合物催化剂，并研究了还原温度对催化剂组成及反应活性的影响。结果表明，还原温度对合金的生成、晶粒尺寸和气体吸附过程均有显著影响。Martin 等^[75]采用沉淀法制备了单斜 $\text{ZrO}_2(\text{m-ZrO}_2)$ 负载的 In_2O_3 催化剂，在 300 °C、5.0 MPa 条件下，表现出良好的甲醇选择性和稳定性。Gong 等^[76]证实 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{m-ZrO}_2(\text{m-:单斜晶相})$ 在 CO_2 加氢合成甲醇反应中较 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{t-ZrO}_2(\text{t-:四方晶相})$ 具有更优异的催化性能和选择性。

1.4.3 贵金属催化剂

在 CO_2 加氢制甲醇研究领域，贵金属催化剂也展现出了较好的催化性能。针对贵金属催化剂的研究，主要集中于 Au、Pt、Pd、Ag 等几种体系。Rui 等^[77]报道了

$\text{Au}^{\delta+}\text{-In}_2\text{O}_3\text{-x}$ 催化剂在 225 °C 下可以获得 100% 的甲醇选择性，即使温度高达 300 °C，选择性依然可达到 67.8%。Chen 等^[78]报告了在 MIL-101 中铂单原子与氧原子配位的组合($\text{Pt}_1\text{@MIL}$)诱导了独特的反应路径，从而提高 CO_2 加氢转化为甲醇的选择性。 $\text{Pt}_1\text{@MIL}$ 的中间产物是 CO_2 加氢成 HCOO^* ，而 $\text{Pt}_n\text{@MIL}$ 的中间产物是 COOH^* 。 $\text{Pt}_1\text{@MIL}$ 上独特的反应路径不仅降低了活化能，从而提高了催化活性，而且还有助于提高甲醇的选择性。Manrique 等^[79]发现在 Pd/SiO_2 中引入 Ga 或 Zn 可获得 Pd-Ga/SiO_2 或 Pd-Zn/SiO_2 催化剂，这两种金属的引入可显著促进 Pd 的分散，使其产生更多的活性位点从而提高甲醇的产量。Tada 等^[80]制备出 Ag/CuO-ZrO_2 催化剂，形成的银铜合是 CO_2 加氢的主要活性物种，表现出优异的催化性能(甲醇收率为 $7.5 \text{ mL} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)。Din 等^[81]发现，Cu-Co 催化剂具有良好的分散形态，在所研究的金属-金属配比中，当 Cu:Co 质量比为 1:1 时，所得催化剂的甲醇产率最高。Shen 等^[82]报道了高分散氧化铟支撑的 Ir 催化剂($\text{Ir/In}_2\text{O}_3$)对 CO_2 加氢制甲醇具有非常高的活性。实验结果显示，Ir 负载量提高，催化活性也随之升高。表征结果证明铟和 In_2O_3 之间的强相互作用，导致铟物种高度分散于 In_2O_3 表面，Ir- In_2O_3 界面是 CO_2 转化为甲醇的活性位点。铟的负载不仅促进了氧空位的形成，而且有效稳定了氧空位，从而提高了二氧化碳的活化性能。虽然贵金属催化剂展现出良好的催化 CO_2 加氢能力，但贵金属的高成本限制了其大规模工业使用。

1.4.4 其他类型催化剂

Cao 等^[83]研究结果表明，钼修饰的 $\alpha\text{-MoC}_{1-x}$ 是一种高活性、高选择性的催化剂，可用于二氧化碳加氢制甲醇， $\alpha\text{-MoC}_{1-x}$ 对 RWGS 反应和甲醇合成均有促进作用。Chen 等^[84]用超声波辅助浸渍改性方法制得 CuZnZr/CuBr_2 催化剂，在 5.0 MPa、250 °C 反应条件下甲醇选择性高达 97.1%，二氧化碳转化率为 10.7%，特别是，残留 Br 作为一种 CuBr 相稳定在催化剂表面，能够显著钝化 Cu 表面的水气反向移动活性。Geng 等^[85]采用温度程序碳化法制备了 N,P,S 掺杂 C@纳米 $\text{Mo}_2\text{C}(\text{N,P,S-dC@Mo}_2\text{C})$ 催化剂，在 CO_2 加氢生成甲醇的过程中，N,P,S-dC@ Mo_2C 表现出很好的催化活性和选择性。Stangeland 等^[86]报道了 Mn 掺杂 Co 催化剂的甲醇选择性与单金属催化剂相比显著提升，其中添加了 20 wt.% 的 Mn 负载量的催化剂在优化条件下实现了 29.8 % 的

甲醇选择性最大值。甲醇选择性的提高归因于 Co 和 Mn 之间的协同效应以及表面碱性的增加。Zhao 等^[87]设计了几种分层片状铜/锌/铝纳米催化剂,通过合理整合层状双氢氧化物(LDH)纳米片和金属有机框架(MOF)纳米颗粒作为双固体前驱体,应用于高效 CO₂加氢制取甲醇。

1.5 本论文的主要内容

本论文通过喷雾热解法首先制备出铜基双金属催化剂,从中选取催化性能最优异的 CuIn 双金属催化剂。然后制备出不同 Cu:In 摩尔比的 CuIn 催化剂,获得最佳的 Cu:In 摩尔比和温度梯度内最适宜的催化反应温度数据。最后在此基础上引入第三种金属,进一步提升催化剂催化性能。通过系统的结构表征和催化性能测试,研究催化剂物理化学性质与催化性能之间的构效关系。

第 2 章 铜基双金属催化剂的制备及其 CO₂加氢制甲醇的性能研究

2.1 引言

在全球气候变化和能源危机的双重挑战下，探索低碳、高效、可持续的能源转化途径已成为全球科研界和工业界的共同目标。二氧化碳(CO₂)作为主要的温室气体之一，其有效转化和利用不仅是减缓气候变化的关键，也是实现碳循环经济和可持续发展战略的重要途径。其中，CO₂加氢制取甲醇(CH₃OH)作为一种极具潜力的转化方式，不仅可以将大气中的 CO₂ 转化为有价值的化学品，还能作为清洁能源和化工原料，为交通、储能及化工等行业提供新的解决方案^[88-89]。

甲醇，作为一种基础有机化工原料，具有高热值、易于储存和运输、燃烧产物清洁(主要为水和二氧化碳)等优点，是替代传统化石燃料的重要选项之一。特别是在燃料电池领域，甲醇燃料电池因其能量密度高、启动迅速、运行温度低等特点，被认为是未来新能源汽车的重要发展方向^[90]。因此，开发高效的 CO₂ 加氢制甲醇技术，对于促进能源结构的优化调整、减少温室气体排放、推动绿色交通和能源可持续发展具有重要意义。然而，CO₂ 分子的化学惰性使得其活化转化过程面临巨大挑战。传统的热催化方法往往需要高温高压条件，这不仅增加了能耗，还可能导致副产物增多，降低甲醇的选择性。因此，开发高效、稳定、选择性高的催化剂成为突破这一瓶颈的关键。铜基(Cu)催化剂因其独特的催化性能和成本效益，在 CO₂ 加氢制甲醇领域得到了广泛研究。Cu 金属不仅能够有效吸附和活化 CO₂ 分子，还能促进 C-O 键的断裂和 C-H 键的形成，是实现高效甲醇合成的理想选择。

尽管如此，单一 Cu 催化剂在实际应用中仍面临诸多挑战，如活性位点易失活、甲醇选择性不高、抗水性能差等问题。为解决上述问题，研究者们通过引入第二金属元素形成 Cu 基双金属催化剂，优化活性位点的结构和性质，提高催化剂的活性和选择性^[91-103]。双金属催化剂中的两种金属元素可以形成合金结构、核壳结构或表面合金结构，这些结构的形成有助于调节金属的电子密度、改变表面吸附能，从而优化催化性能。选择合适的第二金属对于构建高效的 Cu 基双金属催化剂至关重要。不

同的金属元素与铜的相互作用不同，可以产生不同的催化效果。例如，锌、镓、锆等金属元素的引入可调节铜的电子结构，提高其对 CO_2 的吸附和活化能力；而镍、钴、铁等过渡金属则能与铜形成合金，进而提高其对 H_2 的吸附活化能力。

本文采用喷雾热解法制备催化剂，通过控制变量法以 Cu 基材料为基础，控制 Cu:M 摩尔比为 1:1，引入 M 金属(M=Fe、Ce、Zr、Al、Ga、Zn、Ni、In)组成 CuM 双金属催化剂，比较和分析八种 Cu 基双金属催化剂的物理化学性质和催化性能差异，择优选出最佳的催化剂类型，结果显示 CuIn 双金属催化剂展现出最高的甲醇时空收率($\text{STY}_{\text{CH}_3\text{OH}}$)，结合表征测试技术，进一步阐释催化剂物理化学性质与催化性能之间的构效关系。

2.2 实验部分

2.2.1 实验试剂与仪器

实验过程所用到的药品、试剂和气体的规格具体信息如表 2-1 所示。

表 2-1. 实验药品、试剂和气体

Table 2-1. Experimental drugs, reagents and gases

试剂药品	化学式	规格	生产商
硝酸铜	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	分析纯	上海麦克林生化科技有限公司
硝酸镍	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	分析纯	上海麦克林生化科技有限公司
硝酸锌	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
硝酸锆	$\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	分析纯	上海麦克林生化科技有限公司
硝酸铟	$\text{In}(\text{NO}_3)_3$	分析纯	上海麦克林生化科技有限公司
硝酸铈	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	分析纯	上海麦克林生化科技有限公司
硝酸镓	$\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	分析纯	上海麦克林生化科技有限公司
硝酸铁	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	分析纯	上海麦克林生化科技有限公司
硝酸铝	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
无水乙醇	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	分析纯	国药集团化学试剂有限公司

续表 2-1. 实验药品、试剂和气体

Table 2-1. Experimental drugs, reagents and gases

F127	$(C_3H_6O \cdot C_2H_4O)_x$	分析纯	西格玛奥德里奇(上海)贸易有限公司
PVP	$(C_6H_9NO)_n$	优级纯	国药集团化学试剂有限公司
抗坏血酸	$C_6H_8O_6$	>99.0%	上海麦克林生化科技有限公司
二氧化碳	CO_2	≥ 99.999	宣城利源气业有限责任公司
高纯氮气	N_2	$\geq 99.999\%$	宣城利源气业有限责任公司
高纯氢气	H_2	$\geq 99.999\%$	宣城利源气业有限责任公司

实验中催化剂制备及性能测试所需设备和仪器具体信息如表 2-2 所示。

表 2-2. 实验仪器及设备

Table 2-2. Experimental instruments

仪器名称	型号	生产厂家
电子天平	BSA124S	赛多利斯科学仪器(北京)有限公司
高压光热协同催化装置	PFD-5000	湖南华思仪器有限公司
气相色谱	GC9790 II	浙江福立分析仪器股份有限公司
空气发生器	PGA-2L	北京谱莱析科技公司
氢气发生器	SPH-300	北京中惠普分析技术研究所
马弗炉	SL-1200X	合肥科晶材料技术有限公司
管式炉	OTF-1200X	合肥科晶材料技术有限公司
真空干燥箱	DZF-6050	南北仪器有限公司
循环水式真空泵	SHZ-D(III)	南北仪器有限公司
电热恒温鼓风干燥箱	DHG-9070	上海三发科学仪器有限公司
超声清洗器	SYU-22.5	南北仪器有限公司

2.2.2 催化剂的制备

采用喷雾热解法制备铜基双金属催化剂，以 Cu:In 摩尔比为 1:1 的催化剂制备为例，取 0.2416 g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0.002 mol) 和 0.6016 g $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.002 mol) 溶解于 30 mL 的去离子水中，再分别加入 0.5 g 的 PVP，0.704 g 抗坏血酸以及 0.5 g F127，在烧杯中搅拌 0.5 h。然后超声处理 20 s，倒入超声雾化器中。自制装置包括超声波雾化器和循环水泵，用于产生和输送原料雾；通过管式炉在高温下热解雾，并用收集器捕获粉末。然后将捕获的粉末放入 60 °C 真空干燥箱中干燥 12 h，最后在 400 °C 空气条件下煅烧 2 h (升温速率：5 °C/min)，所得产物被命名为 CuIn。保持 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的量不变，通过控制变量法改变另一金属盐种类，使 Cu:M (M=Fe、Ce、Zr、Al、Ga、In、Zn、Ni) 摩尔比始终维持为 1:1，制备获得不同金属组分的铜基双金属催化剂，分别命名为 CuFe、CuCe、CuZr、CuAl、CuGa、CuIn、CuZn 和 CuNi。

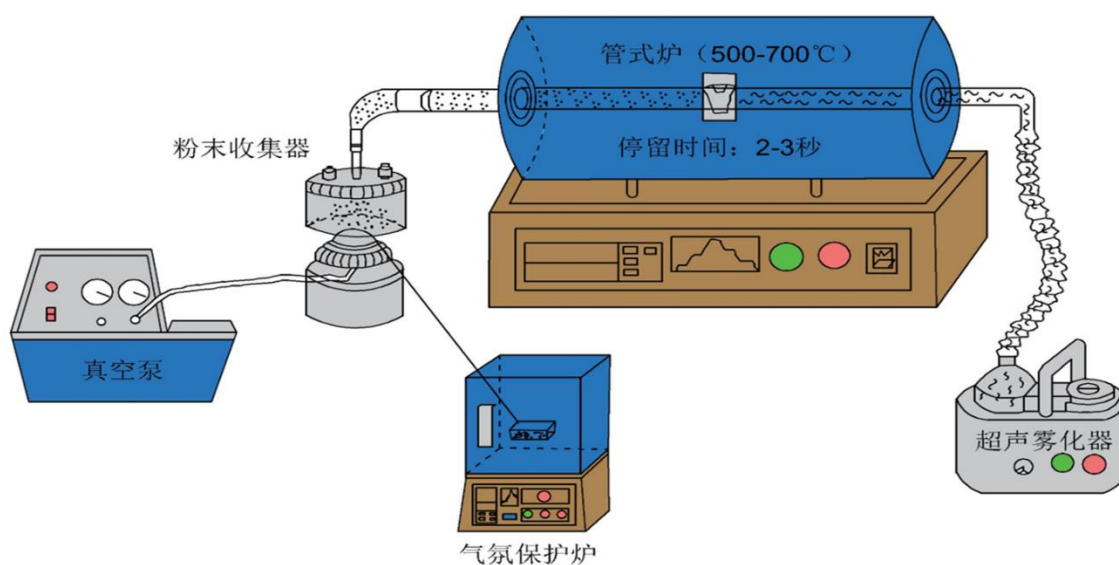


图 2-1 喷雾热解法制备催化剂流程图

Fig. 2-1 Flow of catalyst preparation by spray pyrolysis method

2.3 催化剂表征

2.3.1 X 射线衍射分析 (XRD)

使用 Bruker D8 型 X 射线衍射仪测量样品的物相数据，用于分析样品物相结构与组成。测试条件：Cu K α ($\lambda = 1.54187 \text{ \AA}$)，扫描范围 $10\text{--}80^\circ$ ，电压 40 kV，电流 30 mA，扫描速度 $5^\circ/\text{min}$ 。采用 Scherrer 公式计算晶体的尺寸， $D = k\lambda/(\beta\cos\theta)$ ，其中 D 是晶粒垂直于晶面方向的平均厚度，也可看成样品平均粒径大小 (nm)，k 是 Scherrer 常数，通常被认为是 0.89， λ 是入射 X 射线波长， θ 是布拉格衍射角， β 是衍射峰的半高峰宽。

2.3.2 低温氮气吸附-脱附实验 (N_2 adsorption/desorption)

采用美国麦克的 ASAP 2460 型气体吸附分析仪仪器上进行，样品均在 300°C 下真空处理 12 h，然后在 -196°C 条件下进行 N_2 吸附-脱附实验，通过 BET 法计算样品比表面积、孔尺寸和孔径分布等参数。

2.3.3 扫描电子显微镜分析 (SEM)

使用 Hitachi S4800 型冷场发射扫描电子显微镜对样品微观形貌进行观察，加速电压为 10 kV，测试前将样品干燥过夜后使用乙醇将样品粉末超声分散，少量多次，将溶液滴在硅片上，待乙醇挥发干燥后再进行测试。

2.3.4 透射电子显微镜分析 (TEM)

观察催化剂的表面形态、活性组分颗粒大小、分布状态等信息。采用 JEM-F200 型透射电子显微镜。测试样品制备：使用乙醇将样品粉末超声分散，少量多次，将溶液滴在铜网上，等待溶剂挥发，干燥后进行测试。

2.3.5 X 射线光电子能谱分析 (XPS)

本实验采用 Al K α 为发射源, 测试前先用氩离子刻蚀。样品分析室真空度在 1.3×10^{-6} Pa 以上, 所测电子结合能以 C 1S (284.6 eV) 为内标进行电荷校正。

2.3.6 氢气-程序升温还原实验 (H₂-TPR)

在 Altamira AMI-300Neo 仪器采用 H₂ 程序升温还原进行样品的分析。首先通过 Ar 气流将 20 mg 催化剂在 200 °C 下预处理 1h, 随后降至室温, 通入 10 % H₂/Ar(30 mL/min)吹扫 30 min, 吹扫结束后升至 800 °C(升温速率 10 °C/min), 完成 H₂ 还原过程。

2.3.7 二氧化碳-程序升温脱附实验 (CO₂-TPD)

在 Altamira AMI-300Neo 仪器采用 CO₂ 程序升温脱附进行样品的分析。在 CO₂ 吸附之前, 通过超纯氦气流将约 60 mg 的样品在 400 °C 下活化 1h, 以去除样品吸附的水分。当温度降至室温后继续吹扫 1 h, 然后切换成纯 CO₂ 气体吸附处理 1 h, 再通入纯 N₂ 吹扫样品 1 h 以除去物理吸附的 CO₂, 随后升温至 700 °C (升温速率 5 °C/min), 完成 CO₂ 脱附过程。

2.4. 催化剂的性能评价

二氧化碳加氢制甲醇催化剂的活性评价在高压光热协同催化装置中进行。反应温度可由温控仪精准控制, 反应产物出口至色谱产物分析入口间管道通过加热带绑定, 防止液体产物液化。催化剂的还原与活性评价实验在定制化不锈钢微型反应装置(内径 8 mm)中实施。具体流程如下: 采用 0.2 g 催化剂(20-40 目)与 0.5 g 石英砂(20-40 目)填充反应管, 为石英砂-催化剂-石英砂“三明治”分布, 通过石英棉塞住两头, 让催化剂始终在固定床层恒温区域内。测试前初始阶段采用高纯 N₂ 吹扫 30 min(流量 50 mL/min)实现空气置换与气密性验证。预处理阶段程序升温至 350 °C(升温速率 5 °C/min)进行原位还原处理(25 % H₂/N₂, 50 mL/min, 1 h)。还原完

成后，降温达到 260 °C，同时切换为特定配比的混合反应气 $\text{CO}_2:\text{H}_2:\text{N}_2(\text{V}_{\text{CO}_2}:\text{V}_{\text{H}_2}:\text{V}_{\text{N}_2}=1:3:1)$ ，依次在 260 °C、290 °C和 320 °C温度进行性能测试。

反应压力加压至 3.0 MPa，混合气体的质量空速为 $15000 \text{ mL}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ ，为避免目标产物在传输过程中冷凝，反应产物出口至气相色谱仪进样口的全段管路系统（含阀门组件）均采用加热带进行恒温控制，维持温度在 160 °C。随后通过气相色谱仪进行实时在线分析，其中， CO_2 、 CO 、 N_2 通过热导检测器(TCD)定量检测，其它含碳有机化合物通过氢火焰电离检测器(FID)检测，采集各温度点对应的数据并对各个气体组分进行分析。 CO_2 转化率(X_{CO_2})， CH_3OH 选择性($S_{\text{CH}_3\text{OH}}$)和 CH_3OH 时空收率($\text{STY}_{\text{CH}_3\text{OH}}$)通过如下公式计算：

$$X_{\text{CO}_2}(\%) = \frac{[\text{CO}_2]_{\text{in}} - [\text{CO}_2]_{\text{out}}}{[\text{CO}_2]_{\text{in}}} \times 100$$

$$S_{\text{CH}_3\text{OH}}(\%) = \frac{[\text{CH}_3\text{OH}]_{\text{out}}}{[\text{CO}_2]_{\text{in}} - [\text{CO}_2]_{\text{out}}} \times 100$$

$$\text{STY}_{\text{CH}_3\text{OH}}(\text{mmol}_{\text{CH}_3\text{OH}} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}) = \frac{F_{\text{CO}_2,\text{in}} \cdot X_{\text{CO}_2} \cdot S_{\text{CH}_3\text{OH}}}{W_{\text{cat}}}$$

式中， $[\text{CO}_2]_{\text{in}}$ 和 $[\text{CO}_2]_{\text{out}}$ 分别对应反应器入口和出口处 CO_2 的量， $[\text{CH}_3\text{OH}]_{\text{out}}$ 是反应器出口处 CH_3OH 的量， $F_{\text{CO}_2,\text{in}}$ 是反应器入口处 CO_2 的摩尔流速， W_{cat} 为催化剂质量。

2.5 结果与讨论

2.5.1 双金属催化剂晶体结构

反应前和反应后的铜基双金属催化剂的晶体结构和物相组成如图 2-2 所示。从图 2-2(a)中，观察到位于 32.5° 、 35.5° 、 38.7° 、 48.8° 、 53.5° 、 58.3° 、 61.5° 和 68.1° 处的衍射峰，分别对应了 CuO 的(110)、(002)、(111)、(202)、(020)、(202)、(113)和(011)晶面(JCPDS48-1548)。但不同催化剂表现出不同的 CuO 特征峰强度，其中 CuCe 催化剂中 CuO 特征峰不明显。除 CuO 特征峰外，催化剂以其另一种金属氧化物为主，但 CuFe 和 CuGa 两种催化剂中未观察到除铜以外的其它金属氧化物特征

峰。如图 2-2(b)所示, 反应后的 CuIn 催化剂中未出现金属 In 的特征峰, 表明 In_2O_3 经 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 还原不会形成单质 In。除 In_2O_3 外, 观察到位于 42.2° 处的 $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$ 衍射峰, 对应了其(511)晶面(JCPDS65-4963)。此外, 其他催化剂中均出现了金属 Cu 的衍射峰, 位于 43.2° 和 50.4° 处, 分别对应了 Cu 的(111)和(200)晶面(JCPDS65-9026)。CuNi 催化剂中可以观察到明显的单质 Ni 的特征峰, 说明 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 还原, NiO 会被还原成单质 Ni, 这与 TPR 测试结果一致。

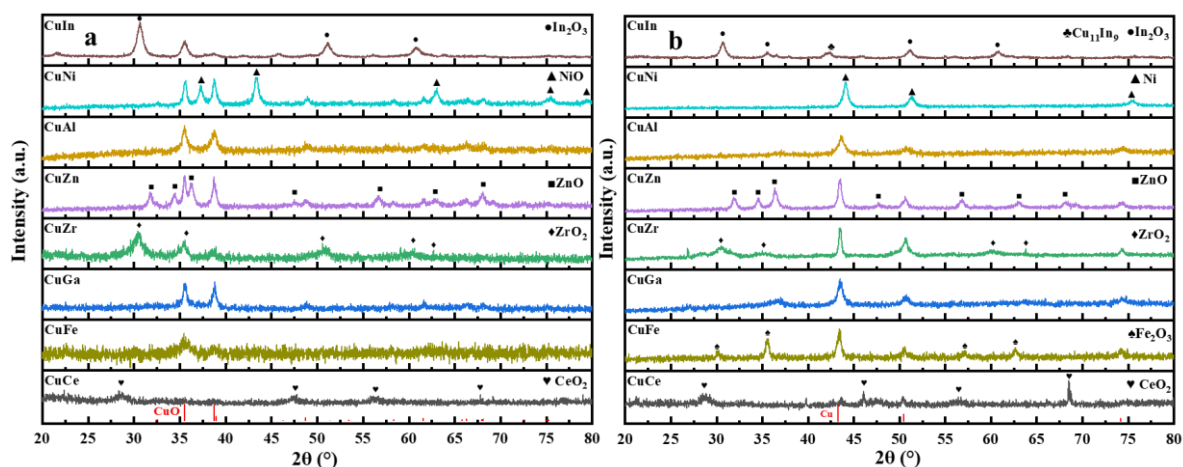


图 2-2 铜基双金属催化剂的 XRD 谱图: 反应前(a)和反应后(b)

Fig. 2-2 XRD spectra of copper-based bimetallic catalysts: before (a) and after (b) reaction

采用谢勒公式计算催化剂的晶粒尺寸, 结果列于表 2-3 中。从表中可以看出, 反应前的 CuZn 和 CuZr 催化剂晶粒尺寸较小, CuFe 催化剂尺寸最大, 经过高温高压反应, 所有催化剂的晶粒尺寸均较反应前有所增大。特别地, CuZn 和 CuZr 催化剂尺寸增加较明显, 相反, CuIn 和 CuGa 催化剂尺寸增长幅度较小, 表明金属 In 和 Ga 的引入, 显著提高了 Cu 基催化剂的抗烧结性能。

表 2-3 反应前的和反应后的铜基双金属催化剂的晶粒尺寸

Table 2-3 Crystallite size of calcined and used Copper-based bimetallic catalysts

催化剂	催化剂的晶体尺寸(nm)	
	反应前	反应后
CuIn	10.15	10.31
CuNi	10.30	13.31
CuZn	6.88	12.70
CuGa	12.42	12.85
CuAl	12.15	13.82
CuZr	5.54	11.04
CuCe	12.03	12.81
CuFe	16.46	17.57

2.5.2 双金属催化剂形貌与结构性质

焙烧后催化剂的 N_2 吸附-脱附等温线和孔径分布曲线如图 2-3 所示，铜基双金属催化剂的孔结构数据汇总于表 2-4。如图 2-3a 所示，依据 Brunauer-Deming-Deming-Teller (BDDT) 分类标准，所有催化剂均呈现 IV 型等温线特征，并伴随明显的 H3 型滞后环，这一现象表明铜基双金属催化剂普遍存在介孔结构。从表 2-4 数据可见，CuFe 催化剂的比表面积最低($17.33 \text{ m}^2/\text{g}$)，CuCe 与 CuNi 催化剂的孔体积最小 ($0.12 \text{ cm}^3/\text{g}$)。值得注意的是，CuAl 催化剂在该系列中表现出最优的孔隙结构参数，其比表面积和孔体积分别达到 $89.11 \text{ m}^2/\text{g}$ 和 $0.41 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。进一步分析图 2-3b 的孔径分布曲线可见，不同金属组成的催化剂在介孔孔径分布区间存在显著差异。CuFe、CuCe、CuZr、CuZn、CuNi 出现了位于 70-80 nm 范围内的孔径分布峰，CuGa、CuAl、CuIn 孔径分布峰主要位于 15-50 nm。

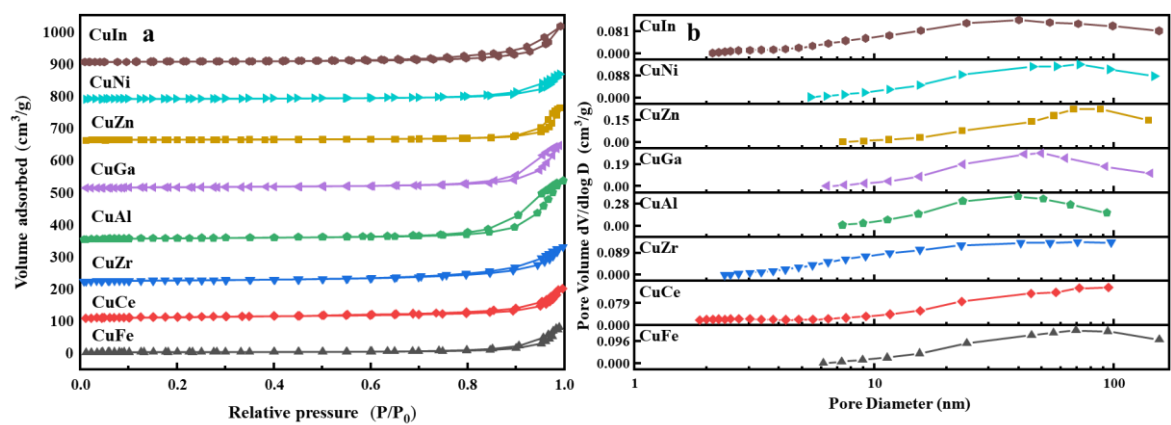


图 2-3 焙烧后铜基双金属催化剂的 N₂ 吸附-脱附曲线(a)和孔径分布曲线图(b)

Fig. 2-3 N₂ adsorption-desorption curves (a) and pore size distribution graphs (b) of Copper-based bimetallic catalysts after roasting

表 2-4 铜基双金属催化剂的结构特征

Table 2-4 Structural properties of copper-based bimetallic catalysts

样品	BET 比表面	比孔体积	平均孔径	C _{Odefect} (%)
	积 (m ² /g)	(m ³ /g)	(nm)	
CuIn	26.63	0.18	20.55	29.90%
CuNi	17.64	0.12	33.99	20.82%
CuZn	17.46	0.16	48.64	17.86%
CuGa	30.81	0.21	33.44	2.88%
CuAl	39.88	0.27	29.38	12.25%
CuZr	38.78	0.15	18.80	27.22%
CuCe	38.49	0.12	15.52	22.81%
CuFe	17.33	0.13	37.95	15.45%
CuZr	38.78	0.15	18.80	27.22%

图 2-4 为 CuIn、CuNi、CuZn、CuGa、CuAl、CuZr、CuCe 和 CuFe 催化剂的 SEM 图。采用喷雾热解法制备得到的催化剂颗粒均为微米尺寸的球，在球状表面附着金属颗粒，部分球形表面较为粗糙(如图 2-4(a) CuIn 催化剂)，部分较为光滑(如图 2-4(e)CuAl 催化剂)，CuIn 催化剂与其他催化剂相比，显著区别在于其具有特殊的破

壳中空球结构，该结构有助于活性位点的分布和锚定以及促进反应物的扩散，进而促进催化性能的提升。

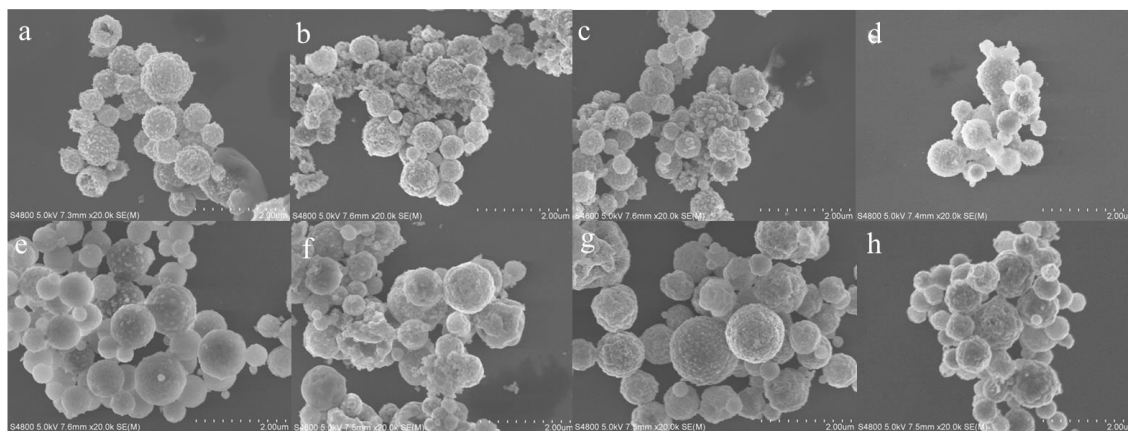
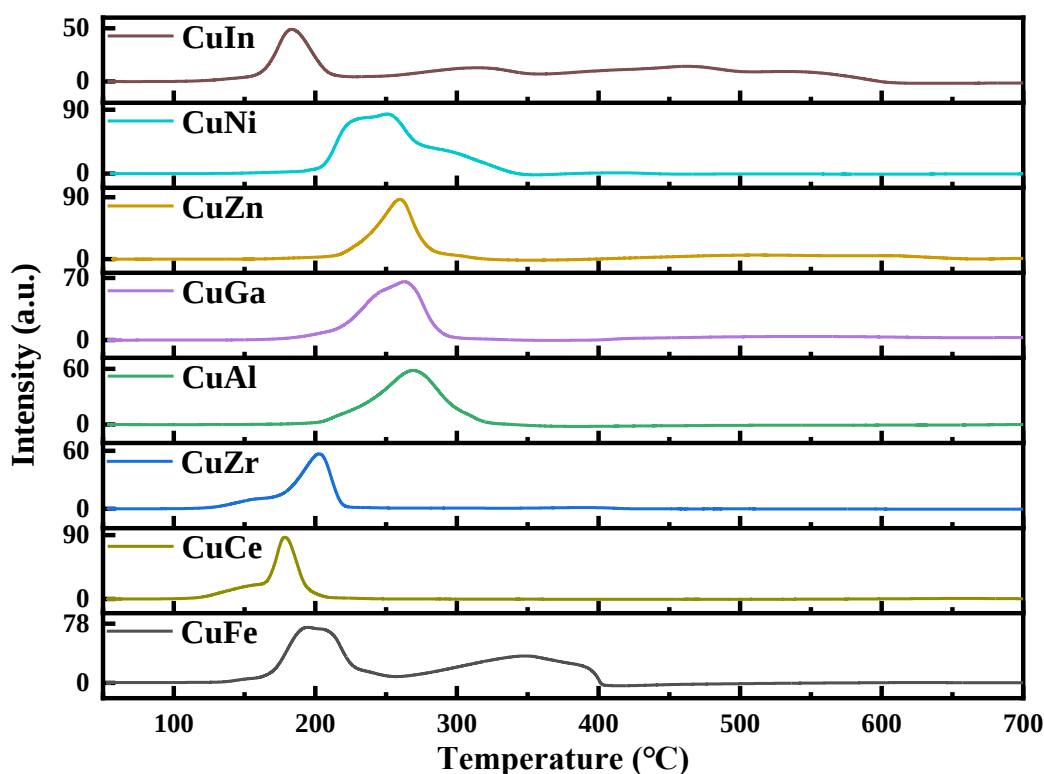


图 2-4 铜基双金属催化剂样品的 SEM 图：CuIn (a), CuNi (b), CuZn (c), CuGa (d), CuAl (e), CuZr (f), CuCe (g), CuFe (h)

Fig. 2-4 SEM images of copper-based bimetallic catalyst samples: CuIn (a), CuNi (b), CuZn (c), CuGa (d), CuAl (e), CuZr (f), CuCe (g), CuFe (h)

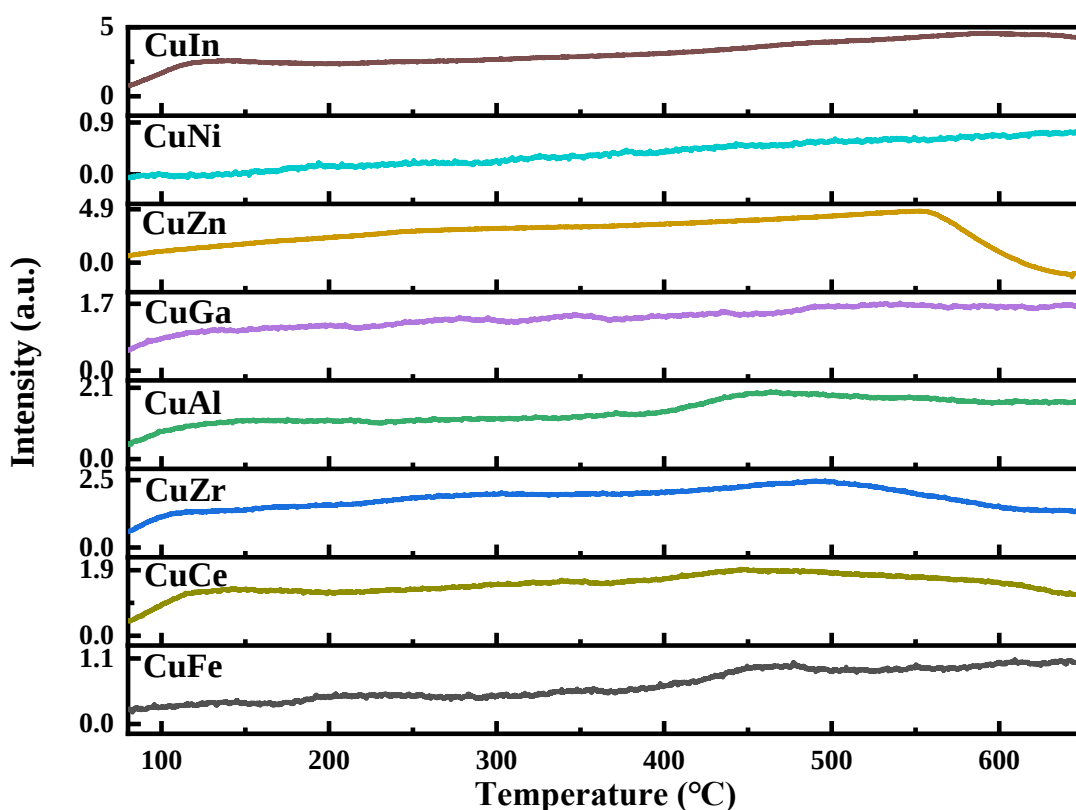
2.5.3 双金属催化剂的还原性能

CuIn 催化剂的还原特征与其他金属催化剂相比具有显著差异。如图 2-5 所示，其 H_2 -TPR 图谱呈现三个特征还原峰，其中位于低温区的还原峰对应 CuO 向金属 Cu 的还原过程；中温还原峰对应了部分 In_2O_3 被还原并与金属 Cu 结合形成 $Cu_{11}In_9$ 相；高温还原峰对应了剩余 In_2O_3 的还原。CuNi 还原温度在 200-350 $^{\circ}C$ ，可以明显看出两个还原峰发生了重叠，查阅文献可知 NiO 的还原温度远高于 350 $^{\circ}C$ ，第一个还原峰对应的是 CuO，第二个还原峰对应的是 CuO 和 NiO 组成的合金。CuAl 的还原温度在 200-300 $^{\circ}C$ ，CuZn、CuGa 的还原温度在 200-300 $^{\circ}C$ ，CuZr 起始还原温度为 100 $^{\circ}C$ ，且 220 $^{\circ}C$ 时完全还原，CuCe 的还原温度在 100-230 $^{\circ}C$ ，CuFe 有两个明显的还原峰，位于 140-250 $^{\circ}C$ 处的还原峰对应了 CuO 的还原，250-400 $^{\circ}C$ 处的还原峰对应了 CuFe 合金的形成。从图中可知 CuIn 还原温度较低，表明其具有最佳的还原性能，因而展现出更加优异的催化性能。

图 2-5 铜基双金属催化剂的 H_2 -TPR 曲线图Fig. 2-5 H_2 -TPR curves for Cu-based bimetallic catalysts

2.5.4 双金属催化剂的 CO_2 吸附性能

催化剂的表面氧空位会促进 CO_2 的吸附和活化，催化剂对 CO_2 吸附性能的差异，会显著影响催化反应活性。通过 CO_2 -TPD 表征研究了金属组成对 CO_2 吸附性能的影响。如图 2-6 所示，在 CuIn 中，出现了两个解吸峰，包括一个低温峰(<150 °C)、一个高温峰(>600 °C)。它们分别对应了 CO_2 脱附于弱碱位和强碱位。其他双金属催化剂均有两个解吸峰：一个位于低温区间(<150 °C)，但另一个位于中温区间(400~600 °C)，对应了 CO_2 脱附于中强碱位。在所有催化剂中，CuIn 催化剂的 CO_2 吸附峰面积最大，对应了最高的 CO_2 吸附量，表明 In 的引入对 CO_2 的吸附促进作用效果最佳，这也是 CuIn 双金属催化剂样品催化性能提高的一个重要原因。

图 2-6 双金属催化剂的 CO₂-TPD 图Fig. 2-6 CO₂-TPD plot for bimetallic catalysts

2.5.5 双金属催化剂的表面化学性质

焙烧后催化剂中的铜和氧的元素表面化学状态通过 XPS 表征, 如图 2-7 所示。从图 2-7(a)中的 Cu 2*p* 光谱可以看出, 所有铜基双金属催化剂中都出现了位于 932.4 eV 和 952.4 eV 的两个结合能峰, 分别归属于 Cu 2*p*_{3/2} 和 Cu 2*p*_{1/2}, 表明催化剂中的铜以 +2 价形式存在。此外, 在 940-945 和 960-963 eV 范围内出现了卫星峰, 进一步证明了 Cu²⁺ 的存在。与 CuIn 相比, CuGa、CuAl、CuZr、CuFe 催化剂中, Cu 2*p* 结合能峰向高结合能方向移动 (0.1~0.5 eV); CuNi、CuZn、CuCe 催化剂, Cu 2*p* 结合能峰向低结合能方向移动(0.5~1 eV), 表明催化剂的还原能力显著提升。

为了获得各种催化剂表面氧空位数量的精确数据, 对光谱图进行了分峰拟合, 如图 2-7(b)和(c)所示。铜基双金属催化剂中的氧元素均含有晶格氧和表面氧空位, 所有样品中 O 元素结合能峰位置均有偏差, 说明金属组分变化会导致 O 元素状态发

生改变。根据两种不同氧相的积分面积(A)，可以用下式 $C_{\text{Odefect}} = A_{\text{Odefect}} / (A_{\text{Odefect}} + A_{\text{Olattice}})$ 来确定表面氧空位相对含量(C_{Odefect})，相关数据见表 2-4。结果显示，CuIn 催化剂表面氧空位含量最大为 29.9%；CuGa 催化剂表面氧空位含量最小为 2.88%。

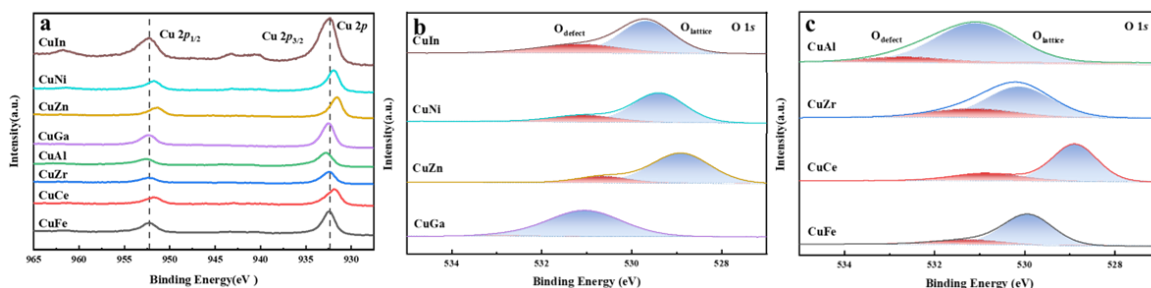


图 2-7 铜基双金属催化剂的 XPS 谱图

Fig. 2-7 XPS spectra of copper-based bimetallic catalysts

2.5.6 双金属催化剂的催化性能

测试所有样品在不同温度下的 CO_2 催化加氢性能，以评估金属组分变化对催化性能的影响，相关结果如图 2-8 所示。观察图 2-8(a)可以看出在所有样品中，CuCe 催化剂在 260 °C 的 CO_2 转化率最低，CuFe 催化剂在 290 °C 和 320 °C 的二氧化碳转化率最低，CuIn 催化剂在反应温度 260 至 320 °C 均表现出最高的 CO_2 转化率。此外，各催化剂的 CO_2 转化率均随反应温度升高呈现单调递增趋势，这一现象表明高温能够有效促进 CO_2 分子的活化与转化，反映出温度升高对克服 CO_2 加氢反应能垒的积极作用。热力学和动力学共同作用于 CO_2 加氢转化为甲醇的可逆放热反应，温度升高有利于 CO_2 的活化，然而，高温条件同时可能引发副反应的加剧，如逆水煤气变换反应的热力学平衡向 CO 生成方向移动，这会导致 CO_2 转化率呈现上升趋势的同时，甲醇选择性出现显著下降。图 2-8(b) 的 CH_3OH 选择性数据显示，CuFe 催化剂在所有测试样品中表现出最低的甲醇选择性，且其选择性随温度升高呈现更陡峭的下降趋势，从 260 °C 时的 15.73% 降至 320 °C 时的 3.94%。在 260 至 290 °C 反应温度范围，CuIn 催化剂的 CH_3OH 选择性是所有样品中最高的，在 320 °C 反应温度下 CuZr 催化剂 CH_3OH 选择性最高。这些结果表明不同金属组成催化剂在不同梯度温度下变化程度有所不同。

CH_3OH 时空产率(STY)作为衡量催化反应过程生产效率的核心参数。如图 2-8(c)所示,在整个反应温度范围内, CuFe 催化剂的 CH_3OH 时空产率在所有催化剂中最低。同时,由于 CuIn 催化剂具有优异的甲醇选择性,其时空产率高于其他双金属催化剂。CuIn 催化剂的 CH_3OH 时空产率呈现出先上升后下降的火山形趋势。在温度为 290°C 时达到最大值, CuZn、CuCe 和 CuAl 催化剂也呈现这一变化规律。CuZr 催化剂在整个反应温度范围内的时空产率随着温度升高逐渐升高, CuFe、CuNi 和 CuGa 催化剂随温度升高时空产率逐渐下降,这说明不同金属组分的双金属催化剂的最佳反应温度不同。基于上述结果和分析, CuIn 催化剂的 CO_2 转化率、 CH_3OH 和 CH_3OH 时空产率综合优于其他双金属催化剂。

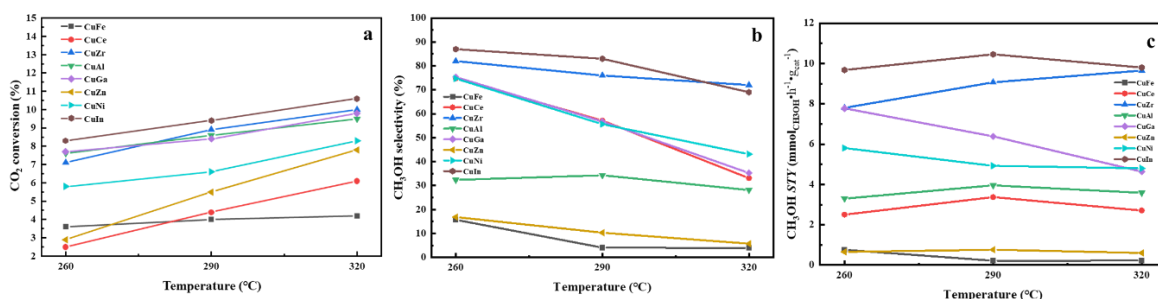


图 2-8 铜基双金属催化剂的 CO_2 转化率(a)、 CH_3OH 选择性(b)和 CH_3OH 时空收率(c)随温度变化图, 反应条件: 3.0MPa 和 $15000\text{mL}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$

Fig. 2-8 Plots of CO_2 conversion (a), CH_3OH selectivity (b) and CH_3OH space-time yield (c)

versus temperature for copper-based bimetallic catalysts with reaction conditions: 3.0MPa and $15000\text{mL}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$

2.6 本章小结

本章以 Cu 为基础,通过控制变量法,引入 M(M=Fe、Ce、Zr、Al、Ga、Zn、Ni、In)金属组成 CuM 双金属催化剂,采用喷雾热解法分别制备了 CuFe、CuCe、CuZr、CuAl、CuGa、CuZn、CuNi、和 CuIn 催化剂, Cu:M 摩尔比为 1:1,对比这八种 Cu 基催化剂上 CO_2 加氢制甲醇性能,优选出最佳的催化剂。结果显示 CuIn 催化剂展现出最高的甲醇时空收率。系统研究了铜基双金属催化剂(CuM, M=Fe、Ce、Zr、Zn、Ni、Ga、Al、In)的晶体结构、物相组成、还原特性、表面氧空位含量及其

对 CO₂ 加氢制甲醇催化性能的影响等。通过 XRD、SEM、TPR、CO₂-TPD、及 XPS 等表征手段，揭示了不同金属组分对催化剂结构性质与催化活性的调控机制。结果表明，CuIn 双金属催化剂在 CO₂ 转化率、甲醇选择性及时空产率(*STY*)方面均表现出显著优势。其优异的催化性能可归因于以下特性：

独特的破壳中空球结构提高了活性位点的可及性；较高的表面氧空位含量促进了 CO₂ 的吸附与活化；还原过程中形成的 Cu₁₁In₉ 合金相增强了金属-载体相互作用；CO₂-TPD 显示其具有最大的 CO₂ 吸附容量，且解吸峰覆盖宽温度范围，表明其对 CO₂ 的吸附-活化能力具有多尺度协同效应。相比之下，其他双金属催化剂(如 CuFe、CuCe)受限于较低的氧空位含量、较弱的 CO₂ 吸附能力或高温还原过程中金属相的团聚等，催化性能显著下降。值得注意的是，尽管 CuAl 催化剂具有最大的比表面积 (89.11 m²/g) 和孔体积 (0.41 cm³/g)，但其催化活性仍低于 CuIn 催化剂，进一步证实了表面化学性质(如氧空位、合金效应)而非单纯物理结构参数对催化性能的主导作用。

基于上述研究和分析发现，CuIn 双金属催化剂的组成和结构特性与其催化性能间存在显著构效关系。然而，目前研究仅针对固定 Cu:In 摩尔比的催化剂展开，金属组分比例对活性位点分布、合金相形成及氧空位含量的调控机制尚未明确。为进一步优化催化性能并深入揭示铜铟协同作用机制，后续实验将系统研究不同 Cu:In 摩尔比对催化剂结构特性及反应性能的影响，实现 CO₂ 加氢制甲醇过程的高效催化。

第 3 章 铜铟双金属催化剂中铜铟含量对 CO₂加氢合成甲醇性能影响

3.1 引言

In₂O₃ 催化剂因其出色的甲醇选择性和催化稳定性而备受关注。然而，纯 In₂O₃ 或传统结构的 In₂O₃ 仍存在催化性能低等明显缺陷。本文采用喷雾热解法成功合成了多孔中空结构的 CuIn 双金属催化剂，并将其用于 CO₂ 加氢生成甲醇。系统考察了金属组分摩尔比调控对 CuIn 双金属化合物物相演变、催化反应性能及其他性质的影响。结果表明，随着 Cu:In 摩尔比的改变，双金属催化剂发生了明显的相变，形成了 Cu₁₁In₉ 相。此外，Cu₁₁In₉ 和 In₂O₃ 之间的协同作用对催化活性有很大的促进作用。当 Cu:In 摩尔比达到 1:2 时，所获得的催化剂在 Cu₁₁In₉ 和 In₂O₃ 之间表现出最佳的协同效应，实现了 Cu 物种的高度分散，同时获得最大的活性表面积及氧空位含量，并展现出优异的 CO₂ 吸附性能。因此，Cu:In(1:2) 催化剂在 CO₂ 加氢反应中表现出最佳的催化活性，展现出潜在的工业应用价值。

3.2 实验部分

3.2.1 实验试剂与仪器

实验过程所需试剂、气体原料和实验仪器等具体信息，见表 2-1，2-2 所示。

3.2.2 催化剂的制备

采用喷雾热解法制备铜铟金属间化合物催化剂，以 Cu:In 摩尔比为 1:2 的催化剂制备为例，取 0.2416 g Cu(NO₃)₂·3H₂O (0.002mol)和 1.2032 g In(NO₃)₃·6H₂O(0.004mol)溶解于 30 mL 的去离子水中，再分别加入 0.5 g 的 PVP，0.704 g 抗坏血酸以及 0.5 g F127，在烧杯中搅拌 0.5 h。然后超声处理 20 s，倒入超声雾化器中。自制装置包括超声波雾化器和循环水泵，用于产生和输送原料雾；通过管式炉在高温下热解雾，

并使用收集器捕获粉末。然后，在 60 °C 真空干燥箱中干燥 12 h，最后在 400 °C 空气条件下煅烧 2 h (升温速率：5 °C/min)，所得产物被命名为 Cu:In(1:2)。通过控制变量法改变原溶液 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的质量，使 Cu:In 摩尔比分别为 (1:0, 2:1, 1:1, 1:2, 1:3, 0:1)，制备获得不同金属组分含量的铜铟金属间化合物催化剂，分别命名为 Cu:In(1:0)、Cu:In(2:1)、Cu:In(1:1)、Cu:In(1:2)、Cu:In(1:3) 和 Cu:In(0:1)。

3.3 催化剂表征

XRD、BET、SEM、TEM、XPS、 H_2 -TPR、 CO_2 -TPD 等催化剂表征测试的具体条件及操作见 2.3 催化剂表征部分。

3.4. 催化剂的性能评价

见第二章 2.4 小结。

3.5 结果与讨论

3.5.1 催化剂晶体结构

铜铟催化剂反应前后的晶体结构和相组成如图 3-1 所示。从图 3-1(a)中可以清晰地观察到十个典型的特征峰，位于 $2\theta = 21.5^\circ$ 、 30.6° 、 35.5° 、 37.7° 、 41.8° 、 45.7° 、 51.0° 、 56.0° 和 60.7° 处，分别对应于 In_2O_3 的 (211)、(222)、(400)、(411)、(332)、(431)、(521)、(440)、(611) 和 (622) 晶面 (JCPDS65-3170)。反应前的 Cu:In (1:0) 催化剂在 32.5° 、 35.5° 、 38.7° 、 48.8° 、 53.5° 、 58.3° 、 61.5° 和 68.1° 处观察到衍射峰，分别对应于 CuO 的 (110)、(002)、(111)、(202)、(020)、(202)、(113) 和 (011) 晶面 (JCPDS48-1548)。在 CuIn 双金属催化剂中没有观察到新的衍射峰，这表明 Cu 和 In 物种结合后没有形成新的物相。进一步观察发现双金属催化剂中 CuO 和 In_2O_3 的特征峰强度均低于两种单金属催化剂。根据谢乐公式计算催化剂晶粒尺寸，结果列于表 3-1 中，Cu 和 In 物种结合后，所有催化剂的晶粒尺寸均有一定程度的减小，说明形成的双金属催化剂能有效抑制晶粒生长，促进金属颗粒

的分散。

在图 3-1(b)中, 反应后 Cu:In (0:1) 催化剂的 XRD 图谱仅检测到 In_2O_3 的特征衍射峰, 表明在 350 °C 还原条件下 In_2O_3 未发生金属 In 的转变。Cu:In (1:3) 和 Cu:In (1:2) 催化剂中发现了位于 29.4°、41.4° 和 42.2° 的特征衍射峰, 分别归属于 $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$ 的 (402)、(020) 和 (511) 晶面 (JCPDS65-4963)。此外 Cu:In (2:1) 催化剂在 43.2° 和 50.4° 处显示出金属 Cu 的 (111) 和 (200) 晶面特征衍射峰 (JCPDS65-9026)。与 Cu:In (1:1) 相比 Cu:In (2:1) 衍射峰的类型和位置保持一致, 但 Cu 衍射峰的强度相对增强, 这表明该样品中金属 Cu 含量更高。特别地, 在 Cu:In (1:0) 中, 仅观察到 Cu 的特征峰, 表明 CuO 在催化反应后被完全还原。

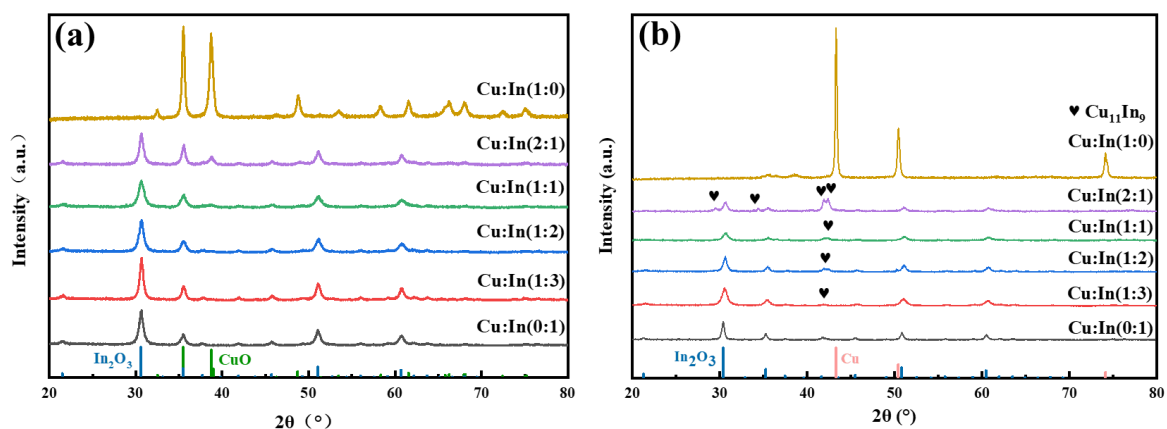


图 3-1 反应前(a)和反应后(b)的铜铟催化剂的 XRD 谱图

Fig. 3-1 XRD spectra of copper-indium catalysts before (a) and after (b) the reaction

表 3-1 反应前和反应后的铜铟催化剂的晶粒尺寸

Table 3-1 Grain size of CuIn catalysts before and after the reaction

催化剂	催化剂的晶体尺寸(nm)	
	反应前	反应后
Cu:In (1:0)	20.91	32.59
Cu:In (2:1)	14.54	15.04
Cu:In (1:1)	10.15	10.31
Cu:In (1:2)	11.54	13.10
Cu:In (1:3)	12.10	12.87
Cu:In (0:1)	12.89	19.80

3.5.2 催化剂形貌与结构性质

如图 3-2 (a) 所示, 根据 Brunauer-Deming-Deming-Teller (BDDT) 分类标准, 所有含铜催化剂均呈现典型的 IV 型等温线特征, 并伴随明显的 H3 型滞后环, 表明其介孔结构的普遍性。此外, Cu:In(1:0) 在低温下几乎不吸附 N_2 , 且不具备介孔结构。从表 3-2 数据可见, Cu:In(1:0) 催化剂的比表面积和孔体积最低 (分别为 $0.10 \text{ m}^2/\text{g}$ 和 $0.01 \text{ cm}^3/\text{g}$), 这归因于金属 Cu 的烧结导致孔隙结构坍塌。相比之下, 含铜催化剂的孔隙参数显著优化, Cu:In(0:1) 拥有最大的比表面积和孔体积 ($89.11 \text{ m}^2/\text{g}$ 和 $0.41 \text{ cm}^3/\text{g}$), 铜铜催化剂的比表面积和孔体积随着铜添加量的增加呈现先增大后减小的趋势, 当 Cu:In 摩尔比为 1:2 时, 这两者达到最大值, 表明适量的铜添加有助于提高催化剂的比表面积和促进孔的产生。观察图 3-2 (b) 发现, 不同金属组分含量催化剂的孔径分布特征存在显著差异。Cu:In(0:1) 催化剂在 3-5 nm 和 20-50 nm 区间显示两个孔径分布峰。Cu:In(1:3)、Cu:In(1:2)、Cu:In(1:1) 和 Cu:In(2:1) 催化剂则观察到 15-50 nm 的孔径分布峰, 且随着 Cu 含量的增加, 孔径分布曲线向大尺寸孔径方向偏移, 表明 Cu 含量增加会导致平均孔径增大。值得注意的是, Cu:In(1:2) 催化剂在 4-15 nm 区间显示新的孔径分布峰, 这表明适量 Cu 掺杂可有效调控孔径参数。这些结果揭示了 Cu 物种对催化剂孔径的促进作用。

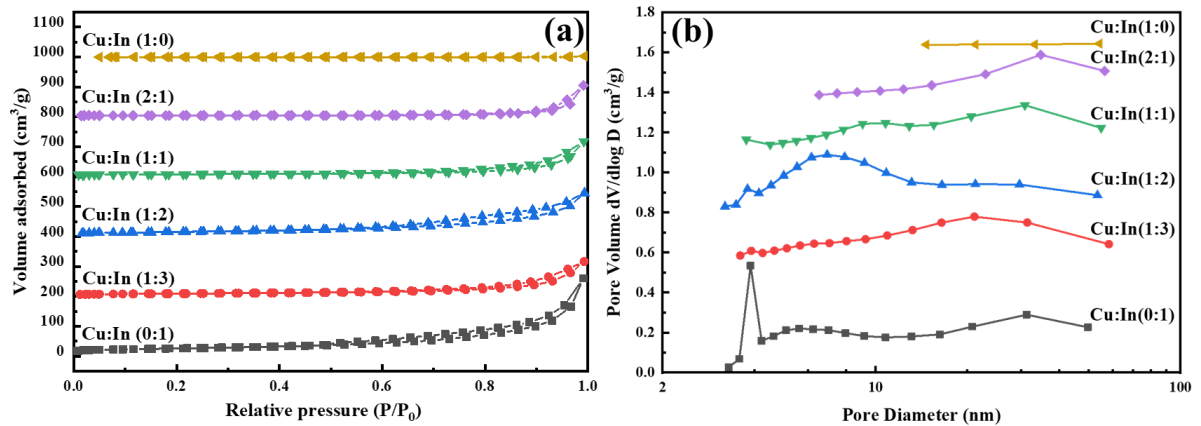


图 3-2 焙烧催化剂的 N_2 吸附-脱附曲线(a)和孔径分布曲线图(b): Cu:In(1:3)、Cu:In(1:2)、Cu:In(1:1)、Cu:In(2:1)和 Cu:In(1:0)吸附/脱附曲线分别向上移动 200、400、600、800 和 $1000 \text{ cm}^3/\text{g}$, 孔径分布曲线分别向上移动 0.3、0.6、0.9、1.2 和 $1.5 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。

Fig. 2 N_2 adsorption-desorption curves (a) and pore size distribution curves (b) of the calcined catalysts.

表 3-2 焙烧的铜铟催化剂的结构特征

Table 3-2 Structural characteristics of the calcined copper-indium catalysts

样品	BET 比表面 积 (m^2/g)	比孔体积 (m^3/g)	平均孔径 (nm)	$C_{\text{Odefect}}(\%)$
Cu:In (1:0)	0.10	0.01	/	-
Cu:In (2:1)	13.81	0.16	32.88	21.2
Cu:In (1:1)	26.63	0.18	20.55	29.9
Cu:In (1:2)	55.46	0.23	11.48	31.9
Cu:In (1:3)	32.22	0.18	18.34	25.8
Cu:In (0:1)	89.11	0.41	14.03	22.6

图 3-3 为 Cu:In(1:0)、Cu:In(1:1)、Cu:In(1:2)、Cu:In(1:3)催化剂的 SEM 图像。从 3-3(a)可以看出 Cu:In(1:0)中发生了较明显的团聚，分散度较差。随着 In 的加入，形成了特殊形貌的破壳中空球结构，这种结构有利于反应物在壳内物质的运输和扩散，从而有助于催化性能的提升。采用喷雾热解法制备得到的催化剂均为微米级的中空球，该方法同样适用于贵金基催化剂的制备，这是因为破壳空心球结构优化了金属的使用，能够有效节省使用成本。

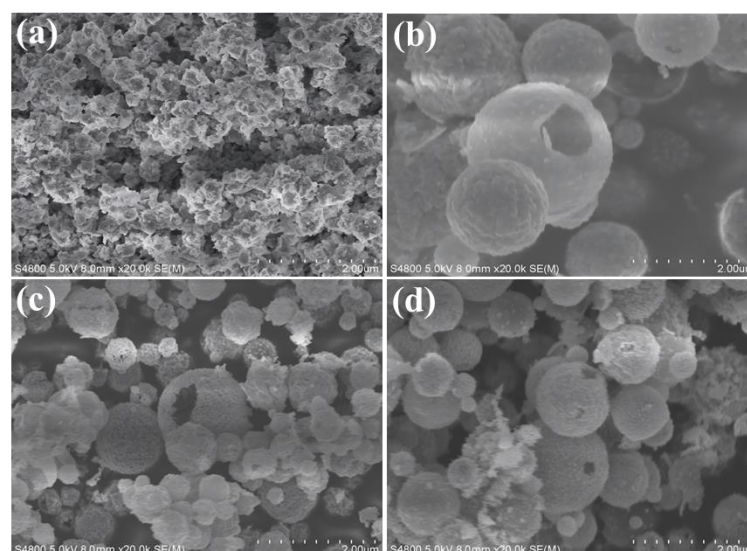


图 3-3 焙烧的 Cu:In (1:0)(a)、Cu:In (1:1)(b)、Cu: In(1:2)(c)和 Cu: In(1:3)(d) 催化剂 SEM 图

Fig. 3-3 SEM images of the calcined Cu:In (1:0)(a), Cu:In (1:1)(b), Cu: In(1:2)(c) and Cu: In(1:3)(d) catalysts.

为深入解析催化剂的微观结构特征，以焙烧后的 Cu:In(1:2) 催化剂为研究对象，结合透射电子显微镜 (TEM) 技术对其进行微观结构表征，表征结果如图 3-4 所示。从图中可以看出，球形催化剂颗粒的直径尺寸约为 600-630 nm，部分颗粒聚集形成小团簇。选择样品的一块区域进行高分辨透射电镜(HRTEM)分析，如图 3-4(c)所示，在 HRTEM 图中可观察到晶面间距为 0.244 nm 晶格条纹对应 CuO 的(111)晶面，同时还看到晶面间距为 0.283 nm 的 In_2O_3 (222)晶面的晶格条纹，还可以发现位于 CuO 和 In_2O_3 之间的相界面，表明 CuO 和 In_2O_3 之间存在紧密的相互作用。

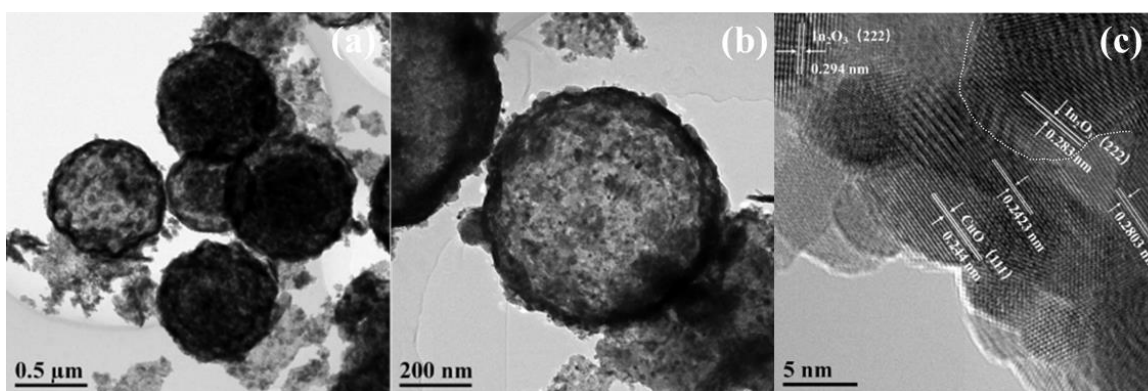


图 3-4 焙烧的 Cu:In(1:2)催化剂的 TEM 图(a, b)和 HRTEM 图(c)

Fig. 3-4 TEM images (a, b) and HRTEM image (c) of the calcined Cu:In (1:2) catalyst.

对 Cu:In(1:2)催化剂进行 EDX 分析来确认 Cu:In(1:2)中元素的分布以及 Cu、O、In 元素间的相互作用，结果如图 3-5 所示。可以清晰地看出催化剂主体呈球状，金属 Cu 均匀地分布在 In_2O_3 的表面，Cu 和 In 物种之间形成的紧密界面接触揭示了两者间存在强协同相互作用。这主要归因于喷雾热解法能够获得较小的金属颗粒且使其均匀地分布在载体表面。

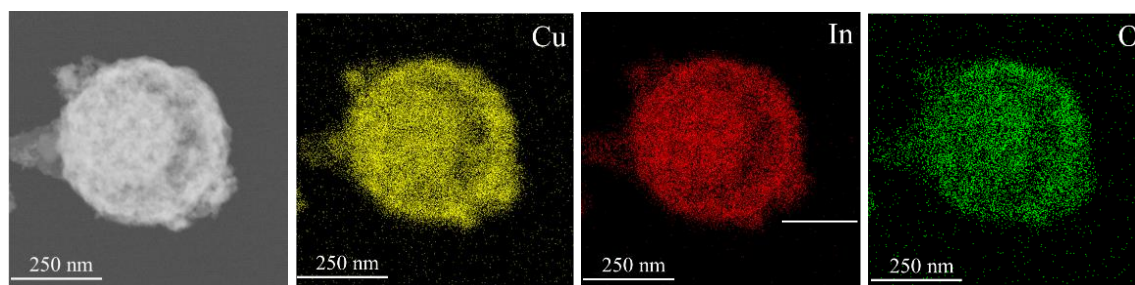


图 3-5 焙烧的 Cu:In(1:2)催化剂的高角度环形暗场图像和 EDX 元素分布图

Fig. 3-5 High-angle annular dark field image and EDX mapping of the calcined Cu:In (1:2) catalyst.

3.5.3 催化剂的还原性能

如图 3-6 所示, 通过 H_2 -TPR 测试焙烧后铜铟催化剂的还原性能。Cu:In(1:0)起始还原温度约为 $170\text{ }^{\circ}\text{C}$, 当温度达到 $380\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时完全还原, 可以观察到两个较明显的还原峰, 分别对应了表面和体相氧化铜的还原。Cu:In(0:1) 起始还原温度约为 $350\text{ }^{\circ}\text{C}$, 当温度升高至 $640\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时 In_2O_3 被完全还原。CuIn 双金属体系催化剂的还原特征与单金属催化剂相比存在显著差异, 可以观察到三个还原峰, 其中, 低温还原峰对应了 CuO 还原为金属 Cu; 中温还原峰对应了部分还原的 In_2O_3 与金属 Cu 结合形成 $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$ 相; 高温还原峰对应了剩余 In_2O_3 的还原。仔细观察图可以看出, 随着铟含量的增加, 铜铟双金属催化剂的还原峰先向低温方向移动, 当 Cu:In 摩尔比达到 1:2 时, 还原温度最低, 进一步提高铟的添加量, 还原峰则向高温方向移动。这一结果表明铜铟金属间的相互作用促进了金属的还原, 且当 Cu:In 摩尔比达为 1:2 时, 铜铟金属间的相互作用最佳, 因而展现出最优的还原性能。催化剂还原性能的增强可以提高其 H_2 解离能力, 在 CO_2 加氢反应中, 催化剂还原性能越好, 其对 H_2 解离性能越优异, 从而为反应提供更充足的活性氢原子, 进而提高催化反应性能。

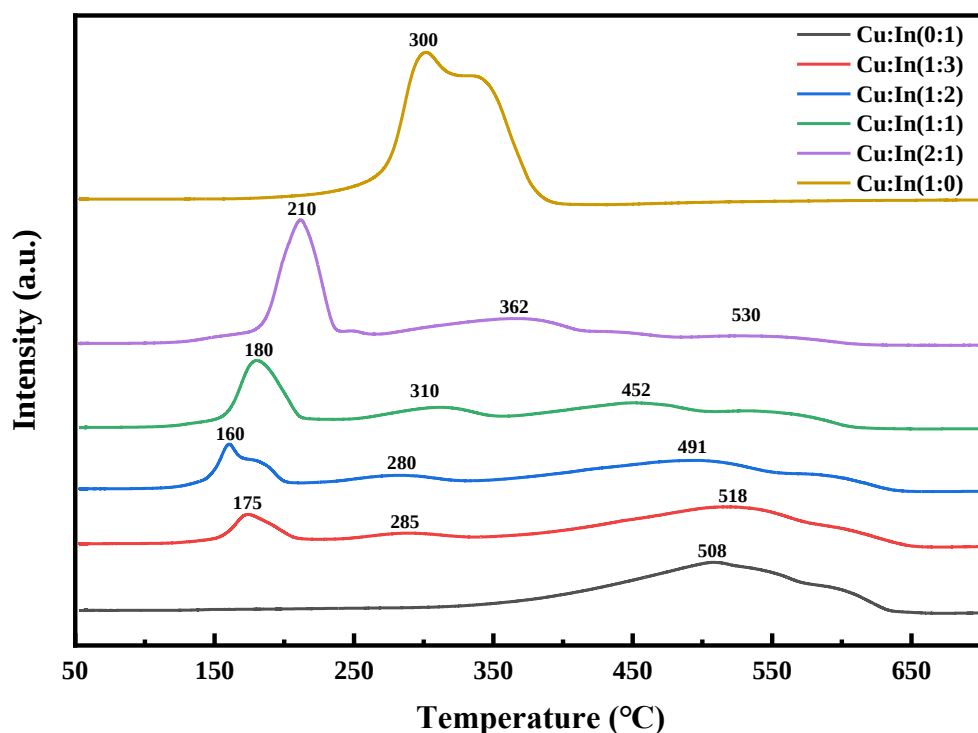


图 3-6 焙烧的铜铟催化剂的 H_2 -TPR 曲线图

Fig. 3-6 H_2 -TPR profiles of the calcined catalysts

3.5.4 催化剂的吸附性能

反应物 CO_2 在催化剂上的吸附性能差异显著影响催化剂反应活性。通过 CO_2 程序升温脱附(CO_2 -TPD)表征考察铜铟组成变化对催化剂表面吸附 CO_2 的影响, 从图 3-7 中可以看出, $\text{Cu}:\text{In}(1:0)$ 脱附曲线上出现三个脱附峰, 包含一个低温脱附峰($< 150\text{ }^\circ\text{C}$), 一个中温脱附峰($400\sim 600\text{ }^\circ\text{C}$)和一个高温脱附峰($> 600\text{ }^\circ\text{C}$), 它们分别对应了 CO_2 脱附于弱碱位、中强碱位和强碱位。其他铜铟比例催化剂拥有两个脱附峰, 一个低温脱附峰($< 150\text{ }^\circ\text{C}$), 一个高温脱附峰($> 600\text{ }^\circ\text{C}$)。而 $\text{Cu}:\text{In}(1:2)$ 催化剂拥有三个脱附峰, 一个低温脱附峰, 两个高温脱附峰, 表明 $\text{Cu}:\text{In}(1:2)$ 催化剂对 CO_2 吸附性能较强。随着 In 含量的提高, 催化剂的 CO_2 吸附峰面积逐渐增加, 这表明 In 的引入有利于 CO_2 的吸附, 这也是铜铟催化剂较单组份催化剂具有更高 CO_2 加氢制甲醇性能的原因。

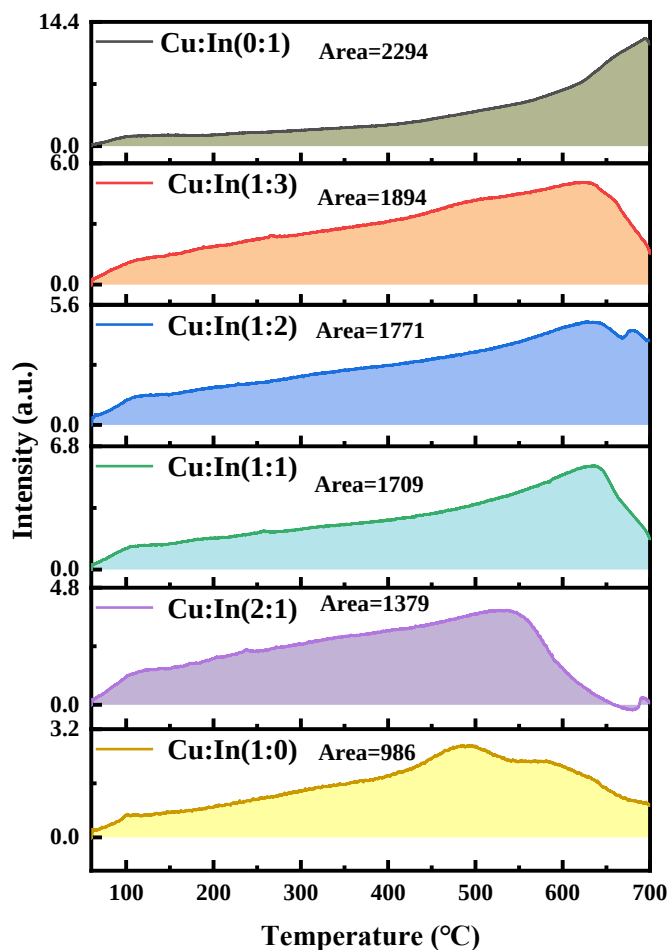


图 3-7 铜铟催化剂的 CO_2 -TPD 图

Fig. 3-7 CO_2 -TPD profiles of the CuIn bimetallic catalysts

3.5.5 催化剂的表面化学性质

对焙烧后催化剂的 Cu、In 和 O 的表面化学性质进行 XPS 表征测试(见图 3-8)。从图 3-8(a)中可以发现, Cu 2p 谱在 932.4 eV 和 952.4 eV 处存在两个结合能峰, 分别归属于 Cu^{2+} 的 Cu 2p_{3/2} 和 Cu 2p_{1/2} 峰, 说明催化剂中的 Cu 主要以+2 价形式存在。此外, 在 940~945 eV 和 960~963 eV 范围内观察到卫星峰的存在, 这进一步证明了 Cu^{2+} 的存在。随着 In 的加入, Cu 2p 结合能峰向高结合能方向移动(0.4~0.5 eV)。如图 3-8(b), 位于 444.1 eV 和 451.7 eV 位置处出现了两个特征峰, 它们分别归属于 In 3d_{3/2} 和 In 3d_{5/2}, 表明 In_2O_3 中的 In 呈+3 价。随着 Cu 的加入, 铜铟双金属催化剂中 In 3d_{3/2} 和 In 3d_{5/2} 特征峰均向高结合能方向移动(0.1~0.3 eV), 这表明 In 元素的化学环境发生了改变。

通过 XPS 分析进一步探究催化剂表面氧空位特征, O 谱图分峰拟合结果如图 3-8(c) 所示。位于 529.8 eV 和 531.7 eV 的特征峰分别归属于晶格氧 ($\text{O}_{\text{lattice}}$) 和表面氧空位 (O_{defect})。所有样品的 O 谱图显示, 晶格氧与表面氧空位的结合能位置未发生显著偏移, 表明 In_2O_3 中 O 元素化学状态不受 Cu 含量变化影响。计算相对表面氧空位含量(C_{Odefect})公式见 2.5.5 小节, 计算结果列于表 3-2。定量分析表明 Cu:In(0:1)中的氧空位含量为 22.6 %, 随着 Cu:In 摩尔比增加, 表面氧空位含量呈火山型变化趋势, 并且在 Cu:In 摩尔比为 1:2 时达到最大值为 31.9 %。

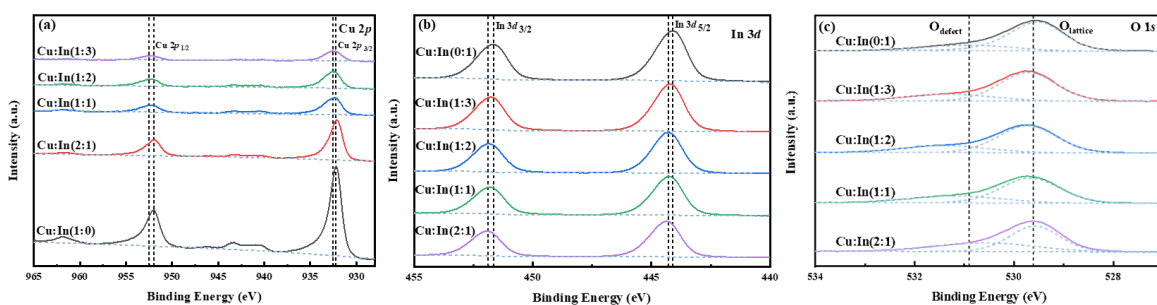


图 3-8 铜铟催化剂的 XPS 谱图

Fig. 3-8 XPS spectra of the CuIn bimetallic catalysts.

3.5.6 催化剂催化性能

系统考察了金属组分摩尔比对 CuIn 双金属催化剂 CO₂ 加氢性能的影响, 相关测试在 260-320 °C 反应温度区间内开展, 结果如图 3-9 所示。图 3-9(a) 显示, Cu:In(0:1) 催化剂的 CO₂ 转化率最低。随着 In 含量增加, CO₂ 转化率呈现火山型变化趋势, 在 Cu:In(1:2) 时达到最大值, 随后随 In 含量进一步增加而下降。

CuIn 双金属催化剂的 CO₂ 转化率显著优于单组分催化剂。在 260-320 °C 温度区间内, 所有催化剂的 CO₂ 转化率均随温度升高呈现递增趋势 (图 3-9(a)), 该现象符合动力学效应。CO₂ 加氢制甲醇是典型的可逆放热反应, 其热力学平衡常数随温度升高而降低。实验观测到的转化率上升表明此时动力学因素占主导地位, 即高温促进了 CO₂ 分子的活化吸附与表面反应步骤。然而, 温度升高同时可能引发热力学平衡移动, 例如逆水煤气变换反应的平衡常数增大, 导致更多 CO₂ 被转化为 CO 而非甲醇, 这与图 3-9(b) 中甲醇选择性随温度升高而下降的趋势一致。

图 3-9 (b) 显示 Cu:In(1:0) 催化剂表现出最低的甲醇选择性, 且对温度高度敏感, 其选择性从 260 °C 的 28.0% 急剧下降至 320 °C 的 6.1%。与此形成鲜明对比的是, Cu:In(0:1) 催化剂展现出优异的甲醇选择性稳定性, 即使在 320 °C 高温下仍保持接近 80% 的甲醇选择性。CuIn 金属间化合物催化剂的甲醇选择性呈现独特趋势, 相较于 Cu:In (1:0) 催化剂, 其选择性显著提升, 但低于 Cu:In (0:1) 催化剂。此外, 含 In 催化剂的甲醇选择性随温度升高仅发生较小下降, 这表明 In 的引入有效抑制了逆水煤气变换反应的热力学驱动力, 从而维持了较高的甲醇生成路径选择性。该结果揭示了温度调控对反应路径的双重影响机制。

甲醇时空收率(STY)作为衡量催化过程经济性的关键指标。图 3-9(c) 显示, Cu:In(1:0) 催化剂在全温度范围内表现出最低的甲醇时空收率。Cu:In(0:1) 催化剂的甲醇时空收率整体较低, 但由于其高甲醇选择性, 在 260 °C 以上时 甲醇时空收率略高于 Cu:In(1:0) 催化剂。CuIn 金属间化合物催化剂的甲醇时空收率变化趋势呈现火山型分布, 随着 In 含量增加, 甲醇时空收率在 Cu:In(1:2) 时达到最大值, 随后降低。所有双金属催化剂的甲醇时空收率在 260-290 °C 区间随温度升高而增加, 290 °C 后因甲醇选择性骤降导致甲醇时空收率下降。综合考虑甲醇时空收率与能耗成本, 290 °C

被确定为最优反应温度。其中，Cu:In(1:2)催化剂在该温度下实现了最高的 CO₂ 转化率和甲醇时空收率，其性能显著优于其他测试样品。

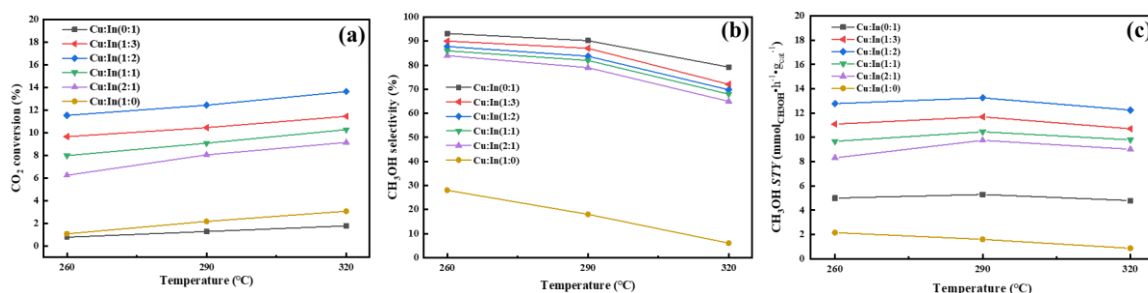
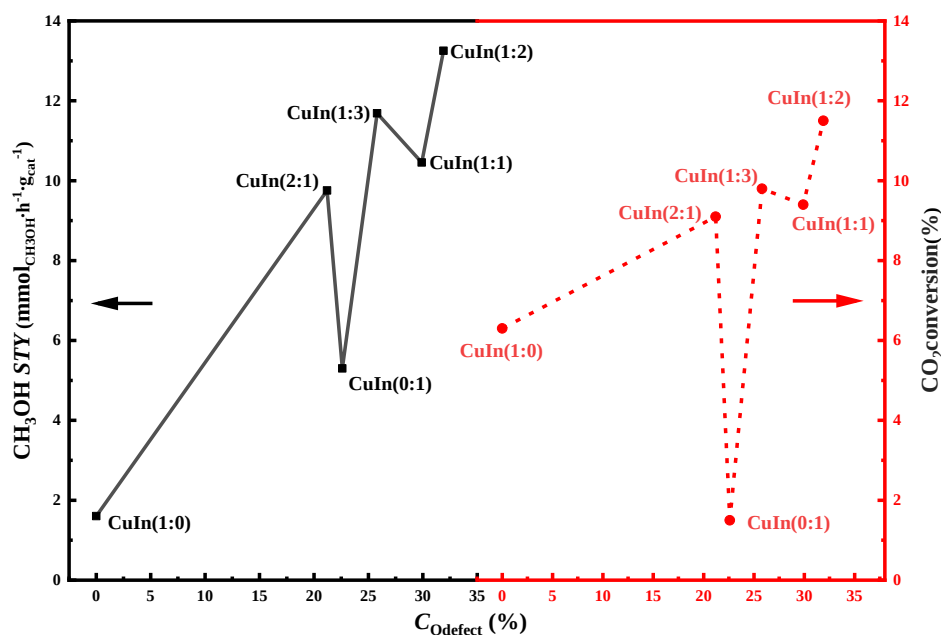


图 3-9 不同催化剂上 CO₂ 转化率(a)、CH₃OH 选择性(b)和 CH₃OH 时空收率(c)随温度变化图，反应条件：3.0 MPa 和 1500 mL·g_{cat}⁻¹·h⁻¹

Fig. 3-9 Plots of CO₂ conversion (a), CH₃OH selectivity (b), CH₃OH temporal and spatial yields (c) as a function of temperature over different catalysts, reaction conditions: 3.0 MPa and 15000 mL·g_{cat}⁻¹·h⁻¹

与单金属催化剂相比，CuIn 双金属催化剂在 CO₂ 加氢制 CH₃OH 方面更具优势。首先，基于 XRD、TEM 和 EDX 的表征测试可知，CuIn 催化剂中的活性金属颗粒粒径较小，且在催化剂表面高度分散。此外，从 H₂-TPR 曲线可以清楚地看出，添加 In 后，所有催化剂的还原峰均向低温方向移动。这一现象说明 CuIn 双金属催化剂具有更好的还原能力，因此有利于更多 H₂ 分子的解离及活性氢原子的形成^[36]。其次，Cu 和 In 的结合可产生 Cu₁₁In₉，从而促进氧空位的产生。根据 XPS 分析，在所有样品中，Cu:In(1:2)催化剂的氧空位含量最高。此外，Cu:In(1:2)具有最小的颗粒尺寸、最高的金属分散度、最大的比表面积、最大的孔隙率和出色的 CO₂ 吸附能力，故而拥有更多的金属活性位点可以参与 CO₂ 加氢反应。综上所述，Cu:In (1:2) 催化剂展现出最佳的 CO₂ 加氢制甲醇性能。

催化剂氧空位含量对催化剂性能具有影响作用。图 3-10 显示了铜铟不同摩尔比例的 CuIn 催化剂氧空位含量与甲醇时空收率、CO₂ 转化率的关系。相较于单组分催化剂，铜铟双金属催化剂都先随着氧空位含量的增加甲醇时空收率、CO₂ 转化率也呈现上升趋势，但都在 Cu:In(1:1)处发生波动，随后再上升，Cu:In(1:2)拥有最大的氧空位含量，同时甲醇时空收率和 CO₂ 转化率具有最大值。

图 3-10 催化剂氧空位含量与甲醇时空收率、 CO_2 转化率的关系图Figure 3-10 Plot of catalyst oxygen vacancy content versus $\text{CH}_3\text{OH STY}$ and CO_2 conversion

3.6 反应机理

如图 3-11 所示，首先，在 $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$ 表面， H_2 被吸附解离为 H^* 。如前所述，Cu 和 In 结合后生成的 $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$ 会促进 In_2O_3 表面氧空位以及 $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$ 和 In_2O_3 之间界面位点的形成。因此， CO_2 可以吸附在这些界面位点和氧空位上。之后，解离的 H^* 移动到 $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$ - In_2O_3 表面和界面位点的氧空位上，与吸附的 CO_2^* 结合生成 HCOO^* 和 COOH^* 。之后， COOH^* 分离成 CO^* 和 OH^* 。 CO^* 解吸生成 CO 气体，而吸附的 OH^* 与 H^* 结合生成 H_2O 。此外， HCOO^* 可以氢化成 H_2COO^* 和 H_2CO^* 。最后， H_3CO^* 与 H^* 结合生成 H_3COH^* ， H_3COH^* 脱附生成 CH_3OH ^[104,105]。

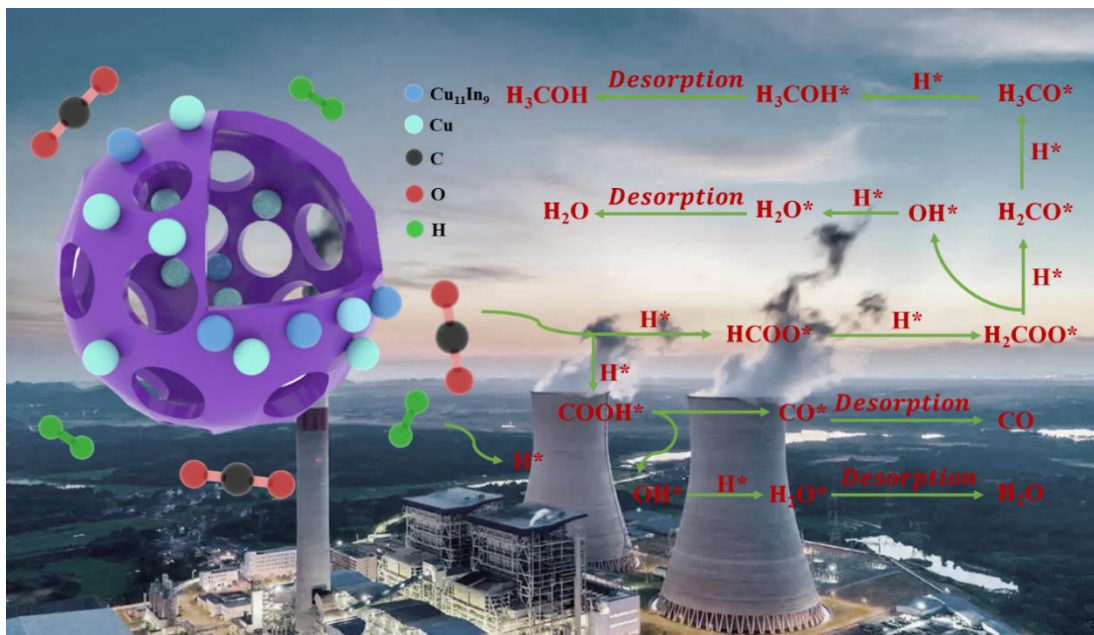


图 3-11 CuIn 双金属催化剂上 CO_2 加氢合成 CH_3OH 的反应机理

Fig. 3-11 The reaction mechanism of CH_3OH synthesis from CO_2 hydrogenation over CuIn bimetallic catalyst.

3.7 本章小结

采用喷雾热解法成功制备了不同系列 $\text{Cu}:\text{In}$ 摩尔比可调的金属间化合物催化剂，系统研究了 CuIn 金属间化合物的形成规律及其与 $\text{Cu}:\text{In}$ 摩尔比的关系，结合多种表征手段揭示了金属-氧化物界面协同效应及其对 CO_2 加氢制甲醇反应路径的促进机制。主要结论如下：

在 Cu 和 In 金属的相互作用下， CuIn 金属间化合物催化剂的物相出现了变化，得到的催化剂组分为 $\text{Cu}_{11}\text{In}_9\text{-In}_2\text{O}_3$ 。

在 CuIn 金属间化合物催化剂中， Cu 的加入有助于催化剂的孔径增大； In 金属的加入，使得铜铟催化剂拥有较大的比表面积，也增加了催化剂表面的氧空位含量；当 $\text{Cu}:\text{In}$ 摩尔比为 1:2 时，催化剂具有最大的比表面积和孔体积，最多的 In_2O_3 表面氧空位含量，合适的 CO_2 吸附能力，因而展现出最佳的催化性能。

第 4 章 铜钢三金属催化剂的制备及其 CO₂加氢制甲醇性能研究

4.1 引言

为了进一步提高催化效率，研究者们开始对铜基催化剂进行改性，其中添加助剂和表面改性是常见的策略。一些研究表明，通过添加碱土金属、稀土金属、过渡金属和主族金属等助剂，可以改善 Cu 原子的分散度和活性比表面积，调整吸附性能和 C/H 比，以及调节 Cu 原子和金属氧化物的相互作用，从而提高催化活性。Fe 的掺杂可形成 Cu-Fe-O 复合结构，抑制 Cu 颗粒的烧结，提升分散性。例如，CuFeO₂@GO 催化剂通过 Fe 的引入有效抑制了 Cu 颗粒的团聚，同时 Fe 与 Cu 的电子相互作用可能促进 H₂ 的异裂解离，加速活性氢的生成^[106]。CeO₂ 因其高氧迁移能力，可在催化剂表面形成动态氧空位，显著提升 CO₂ 吸附与活化效率。例如，Cu@CeO₂ 界面通过 Ce³⁺/Ce⁴⁺ 氧化还原循环促进氧空位生成，同时 Ce-O-Cu 界面位点促进氢溢出效应，加速甲酸盐中间体的形成^[107]。ZrO₂ 作为载体可提高 Cu 的分散性，其弱亲水性抑制水分子对活性位点的毒化作用。同时，ZrO₂ 的表面碱性位点增强 CO₂ 吸附，并通过与 Cu 的强相互作用调控反应路径，抑制 RWGS 副反应发生^[108]。在 Cu/SiO₂ 催化剂中加入 Ga 能将 CO₂ 加氢转化为甲醇的速率提高五倍，同时不会改变 CO 的生成速率。研究发现 Ga 不会改变 CO 生成活性位点的性质和数量，通过最大限度地增加 Cu-Ga₂O₃ 界面进一步提高甲醇选择性^[109]。

近年来，铜钢三金属催化剂因其独特的电子结构和催化性能，在 CO₂ 加氢制甲醇领域展现出巨大的潜力。铜钢三金属催化剂不仅结合了铜钢催化剂的优点，还通过引入第三种金属元素，进一步优化了催化剂的电子结构和表面性质，从而提高催化效率和甲醇的选择性。

因此，本文旨在系统研究铜钢三金属催化剂的制备、表征及其在 CO₂ 加氢制甲醇反应中的催化性能。通过优化催化剂的组成、结构和表面性质，获得提高催化效率和甲醇选择性提升的新途径。

4.2 实验部分

4.2.1 实验试剂与仪器

实验过程所需试剂、气体原料和实验仪器等具体信息，见表 2-1， 2-2 所示。

4.2.2 催化剂的制备

采用喷雾热解法制备铜铟三金属催化剂，以 Cu:In:Fe 摩尔比为 1:2:1 的催化剂制备为例，取 0.2416 g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0.002mol)、1.2032 g $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.004mol)和 0.404 g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0.002mol)溶解于 30 mL 的去离子水中，再分别加入 0.5 g 的 PVP，0.704 g 抗坏血酸以及 0.5 g F127，在烧杯中搅拌 0.5 h。然后超声处理 20 s，倒入超声雾化器中。自制装置包括超声波雾化器和循环水泵，用于产生和输送原料雾；通过管式炉在高温下热解雾，并用收集器捕获粉末。然后，将捕获的粉末于 60 °C 真空干燥箱中干燥 12 h，最后在 400 °C 空气条件下煅烧 2 h，(升温速率：5 °C/min，)所得产物记作 CuInFe。保持 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的量不变，通过控制变量法改变第三种金属盐种类，使 Cu:In:M(M=Fe、Ce、Zr、Ga)摩尔比始终保持为 1:2:1，制备获得不同金属组分的铜铟三金属催化剂，分别命名为 CuInFe、CuInCe、CuInZr 和 CuInGa。

4.3 催化剂表征

XRD，SEM，XPS 等催化剂表征具体测试条件及操作步骤见 2.3 小节。

4.4 催化剂的性能评价

催化剂的性能评价方式见第二章 2.4 小节。

4.5 结果与讨论

4.5.1 催化剂晶体结构

铜铟三金属催化剂反应前后的晶体结构和相组成如图 4-1 所示。从图 4-1(a)中可以清晰地观察到十个典型的特征峰，位于 $2\theta = 21.5^\circ$ 、 30.6° 、 35.5° 、 37.7° 、 41.8° 、 45.7° 、 51.0° 、 56.0° 和 60.7° 处，分别对应了 In_2O_3 的 (211)、(222)、(400)、(411)、(332)、(431)、(521)、(440)、(611) 和 (622) 晶面 (JCPDS65-3170)。所有焙烧的催化剂中，均在 32.5° 、 35.5° 、 38.7° 、 48.8° 、 53.5° 、 58.3° 、 61.5° 和 68.1° 处观察到衍射峰，分别对应了 CuO 的 (110)、(002)、(111)、(202)、(020)、(202)、(113) 和 (011) 晶面 (JCPDS48-1548)。在 CuIn 三金属催化剂中没有观察到新的衍射峰，也未观察到与第三种金属相关的衍射峰，表明第三组分高度分散于催化剂表面。然而，三金属催化剂中 CuO 和 In_2O_3 的特征峰强度不同， CuInZr 的峰强度最大，表明其结晶性较好。

在图 4-1(b)中，反应后四种三金属催化剂的 XRD 特征峰比较相似，均观察到 In_2O_3 的衍射峰，这表明在 350°C 的还原处理过程中 In_2O_3 不会被还原成金属 In 。且都发现了 $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$ 的衍射峰。但是，不同催化剂中金属 Cu 的特征峰有所区别，金属 Cu 的衍射峰出现在 43.2° 和 50.4° ，分别属于 (111) 和 (200) 晶面 (JCPDS65-9026)，除 CuInFe 催化剂以外，其它三种催化剂均出现了金属 Cu 的衍射峰，但其衍射峰较弱，这表明该样品经过还原和反应后仅含有少量的金属 Cu 物种。

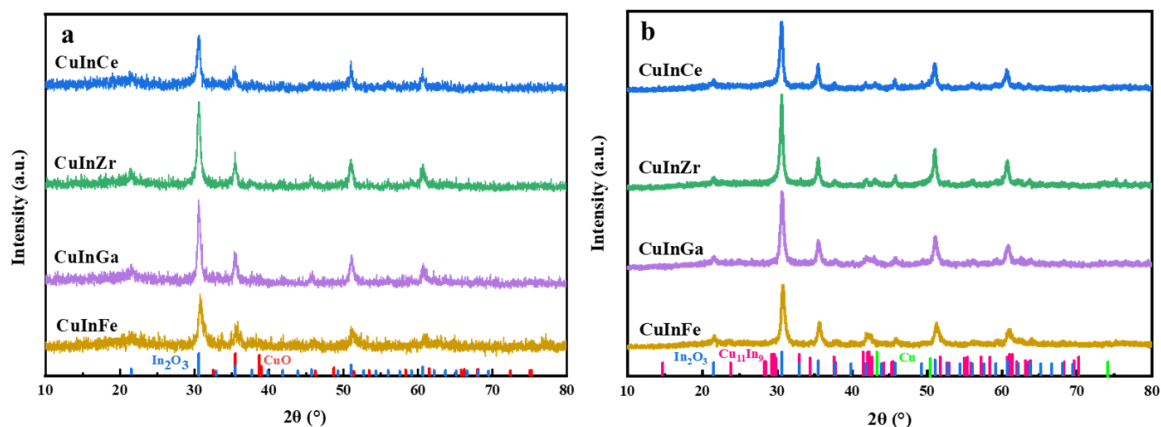


图 4-反应前(a)和反应后(b)的铜铟三金属催化剂的 XRD 谱图

Fig. 4-1 XRD spectra of copper-indium trimetallic catalysts before (a) and after (b) reaction

4.5.2 催化剂形貌与结构性质

由图 4-2 (a) 可知，根据 BDDT 分类标准，所有三金属催化剂均呈现典型的 IV 型等温线特征，并伴随明显的 H3 型滞后环，表明其介孔结构的普遍性。由表 4-1 看出，CuInGa 具有最小的比表面积($35.19\text{ m}^2/\text{g}$)，CuInFe 具有最小孔体积($0.16\text{ cm}^3/\text{g}$)，CuInZr 拥有最大的比表面积和孔体积($50.98\text{ m}^2/\text{g}$ 和 $0.21\text{ cm}^3/\text{g}$)。观察图 4-2 (b) 发现，对比于图 3-2 中 Cu:In(1:2)催化剂分别在 4-15 nm 和 15-50 nm 范围内的两个孔径分布峰，在此为基础添加第三种金属制备的三金属催化剂，孔径分布曲线向大尺寸孔径方向移动，孔径分布主要位于 10-100 nm 范围内，说明催化剂孔径随着第三种金属的添加而增大。

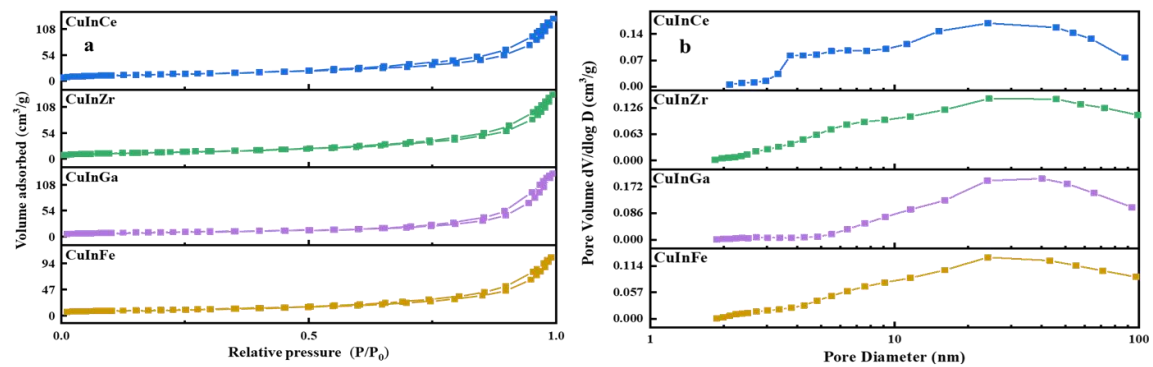


图 4-2 焙烧后铜铟三金属催化剂的 N₂ 吸附数据(a)和孔径分布数据(b)

Fig. 4-2 N₂ adsorption data (a) and pore size distribution data (b) of copper-indium trimetallic catalysts after roasting

表 4-1 铜铟三金属催化剂的结构特征

Table 4-1 Structural characteristics of copper-indium trimetallic catalysts

样品	BET 比表面积 (m^2/g)	比孔体积 (m^3/g)	平均孔径 (nm)	$C_{\text{Odefect}}(\%)$
CuInFe	37.37	0.16	16.62	7.63%
CuInGa	35.19	0.20	23.46	37.41%
CuInZr	50.98	0.21	15.94	23.02%
CuInCe	50.41	0.20	15.80	22.64%

图 4-3 为 CuInFe、CuInGa、CuInZr、CuInCe 催化剂的 SEM 图。所有催化剂都呈现球状形貌，这说明第三种金属的添加未改变催化剂的形貌，且颗粒均匀分布，未发生明显的团聚。从图 4-3 可以看出 CuInFe 催化剂表面较其他三个催化剂光滑，球体表面颗粒不密集。CuInFe 和 CuInGa 呈现特殊形貌的破壳中空球结构，这种结构有利于气体分子运输和扩散，从而有助于催化性能的提升。

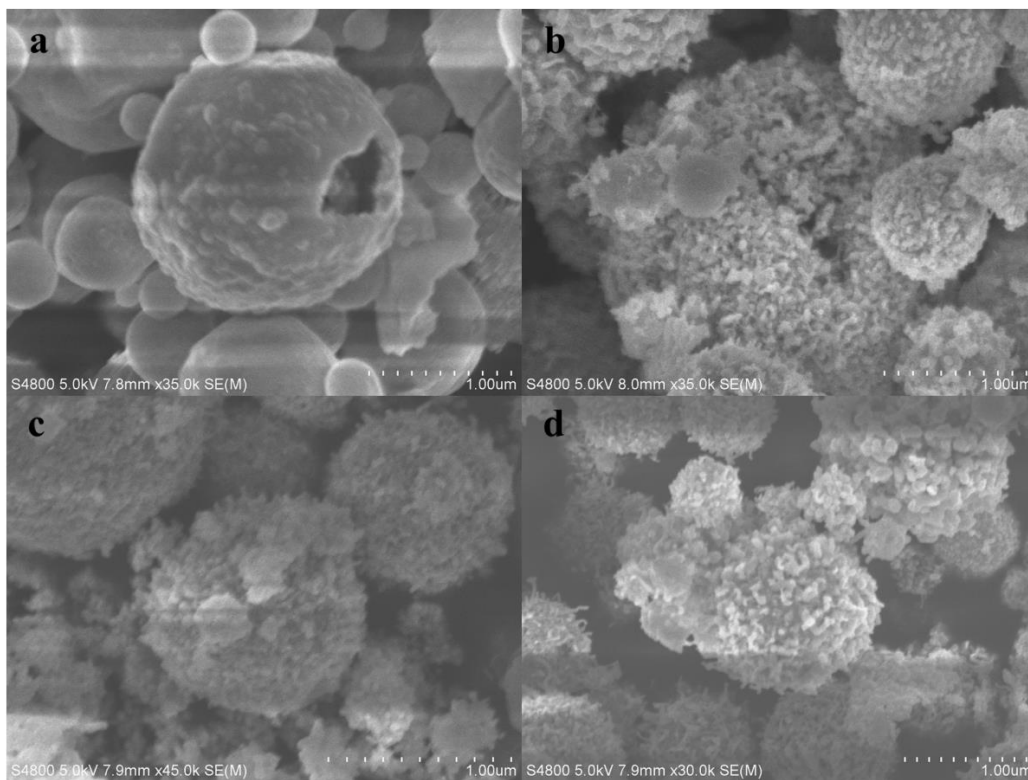


图 4-3 铜铟三金属催化剂的 SEM 图: (a)CuInFe, (b)CuInGa, (c) CuInZr, (d)CuInCe

Fig. 4-3 SEM images of CuIn trimetallic catalysts: (a) CuInFe, (b) CuInGa, (c) CuInZr, (d) CuInCe

TEM 表征可以更加直观的辨认催化剂的形貌结构以及各种界面的存在。为了进一步探索催化剂样品的微观结构，进一步地对 CuInZr 催化剂地 HR-TEM 图像进行分析。结果如图 4-4 所示。催化剂呈微米大小的球体，粒径在 $0.8\ \mu\text{m}$ 左右，分布较分散。在 TEM 下选择一块区域进一步放大倍数对样品进行高分辨透射电镜(HRTEM)分析，如图 4-4(c)所示，在 HRTEM 图中可明显的观察到晶面间距为 $0.244\ \text{nm}$ 的 CuO(111)晶面的晶格条纹，还可以看到 $0.293\ \text{nm}$ 的 $\text{In}_2\text{O}_3(222)$ 晶面的晶格条纹。分析显示，CuO 与 In_2O_3 纳米颗粒间形成了清晰的相界面。该相界面的形成揭示了 CuO 与 In_2O_3 之间存在协同效应。

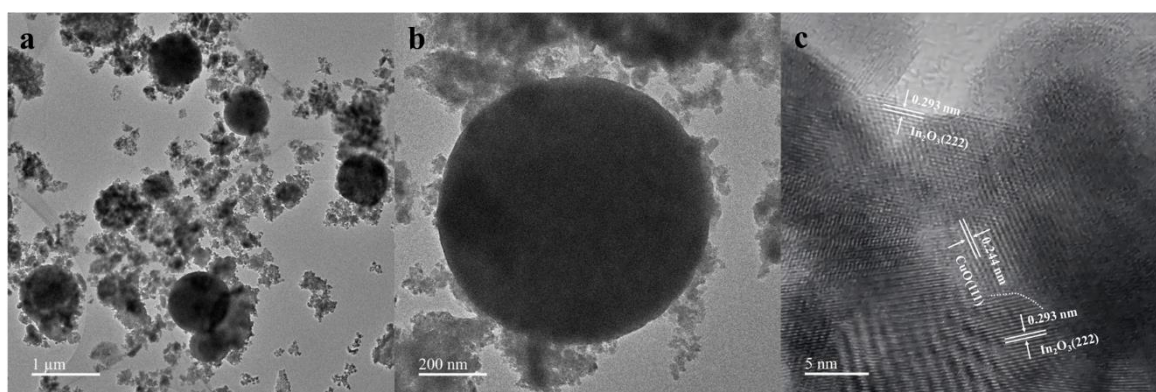


图 4-4 CuInZr 催化剂的 TEM 图

Fig. 4-4 TEM image of CuInZr catalysts

对 CuInZr 催化剂进行 EDX 分析来确认 CuInZr 中元素的分布以及 Cu、O、In 和 Zr 元素之间的相互作用，结果如图 4-5 所示。可以清晰地看出主体为球状，金属 Cu 和 Zr 均匀地分布在 In_2O_3 的表面，并且 Cu、In、Zr 物种间紧密接触，揭示了三者间存在强协同相互作用。这主要归因于喷雾热解法能够获得较小的金属颗粒且使其能够均匀地分布在载体表面，这可为 CO_2 加氢产生甲醇提供更多的活性位点，进而提高 CO_2 加氢性能。

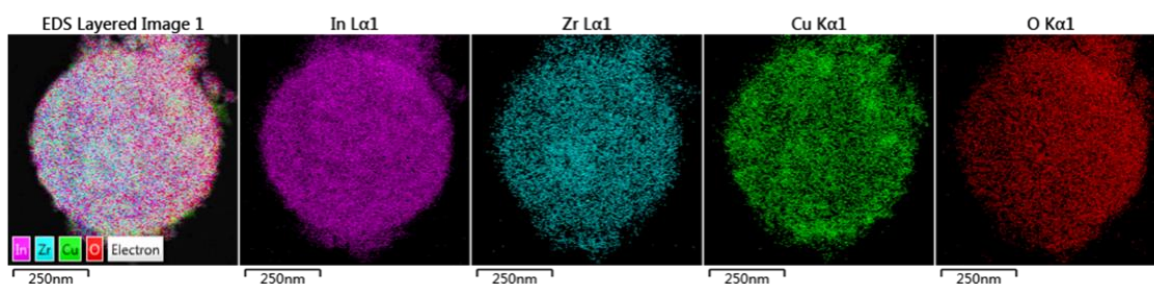


图 4-5 CuInZr 催化剂地 EDX 元素分布图像

Fig. 4-5 EDX mapping of the calcined CuInZr catalyst.

4.5.3 催化剂还原性能

如图 4-6 所示。铜铟三金属体系催化剂可以观察到三个还原峰，其中，低温还原峰对应了 CuO 还原为金属 Cu；中温还原峰对应了部分还原的 In_2O_3 与金属 Cu 结合

形成 $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$ 相；高温还原峰对应了剩余 In_2O_3 的还原。 CuInFe 、 CuInZr 和 CuInCe 催化剂起始还原温度约为 110°C ，当温度达到 200°C 时完全还原，相比于 $\text{Cu}:\text{In}(1:2)$ 催化剂，这些催化剂，拥有更低的起始还原温度，能将氧化铜更早地完全还原， $200\text{--}350^\circ\text{C}$ 还原得到 $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$ ，在对于 In_2O_3 的还原，分别在 600°C 、 550°C 、 540°C 还原完全，这可能是因为添加的第三种金属的不同所导致的。 CuInGa 起始还原温度约为 140°C ，当温度升高至 590°C 时氧化物被完全还原。铜铟三金属间的相互作用，使得他们较 $\text{Cu}:\text{In}(1:2)$ 催化剂具有更优异的还原性能。在 CO_2 催化加氢反应体系中，催化材料的表面还原性能对其活化加氢性能具有重要影响，提升催化剂的还原性能可有效促进 H_2 分子的活化解离。随着材料还原性能的增加，催化剂表面氢解离能力显著增强，促进活性氢物种的富集，从而优化表面加氢反应路径，最终实现 CO_2 转化效率与目标产物选择性的同步提升。

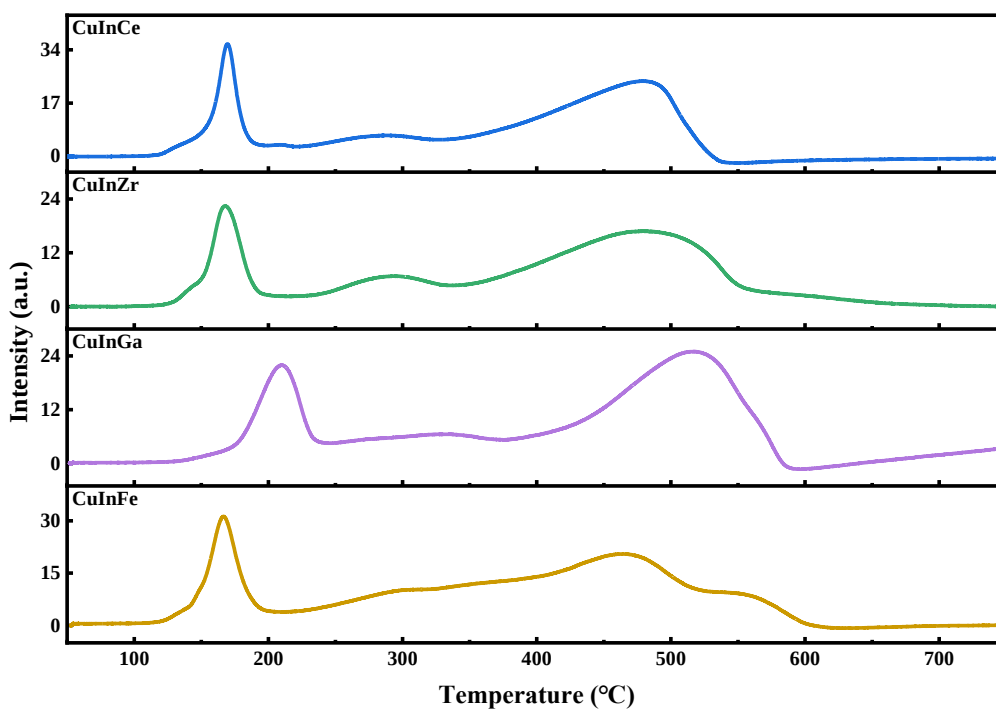


图 4-6 铜铟三金属催化剂的 H_2 -TPR 曲线图

Fig. 4-6 H_2 -TPR curves for copper-indium trimetallic catalysts

4.5.4 催化剂吸附性能

通过 CO_2 程序升温脱附(CO_2 -TPD)对还原后的四种催化剂样品的 CO_2 吸附能力和碱性位点进行表征和分析, 如图 4-7 所示。反应物 CO_2 在催化剂上的吸附性能差异显著影响催化剂反应活性。 CuInZr 拥有三个脱附峰, 包含一个低温脱附峰($<150^\circ\text{C}$), 一个中温脱附峰($400\sim600^\circ\text{C}$), 一个高温脱附峰($>600^\circ\text{C}$)。它们分别对应了 CO_2 脱附于弱碱位、中强碱位和强碱位。其他铜铟三金属催化剂拥有两个脱附峰, CuInCe 拥有一个低温脱附峰($<150^\circ\text{C}$)和一个中温脱附峰($400\sim600^\circ\text{C}$)。而 CuInGa 和 CuInFe 催化剂呈现一个低温脱附峰($<150^\circ\text{C}$), 一个高温脱附峰($>600^\circ\text{C}$)。 CuInZr 催化剂拥有三个脱附峰, 对应三种碱位点, 这些位点会影响 CO_2 的活化并与金属活性位点的形成有关, 表明 CuInZr 催化剂对 CO_2 吸附性能较强。在低温解析区域, 相对于铜铟双金属催化剂, CuInZr 催化剂具有更大的脱附峰峰面积, 这表明在低温反应时 CO_2 能更快的吸附和活化, 从而促进甲醇的生成, 这可归结为 CO_2 加氢制甲醇性能提升的重要原因。

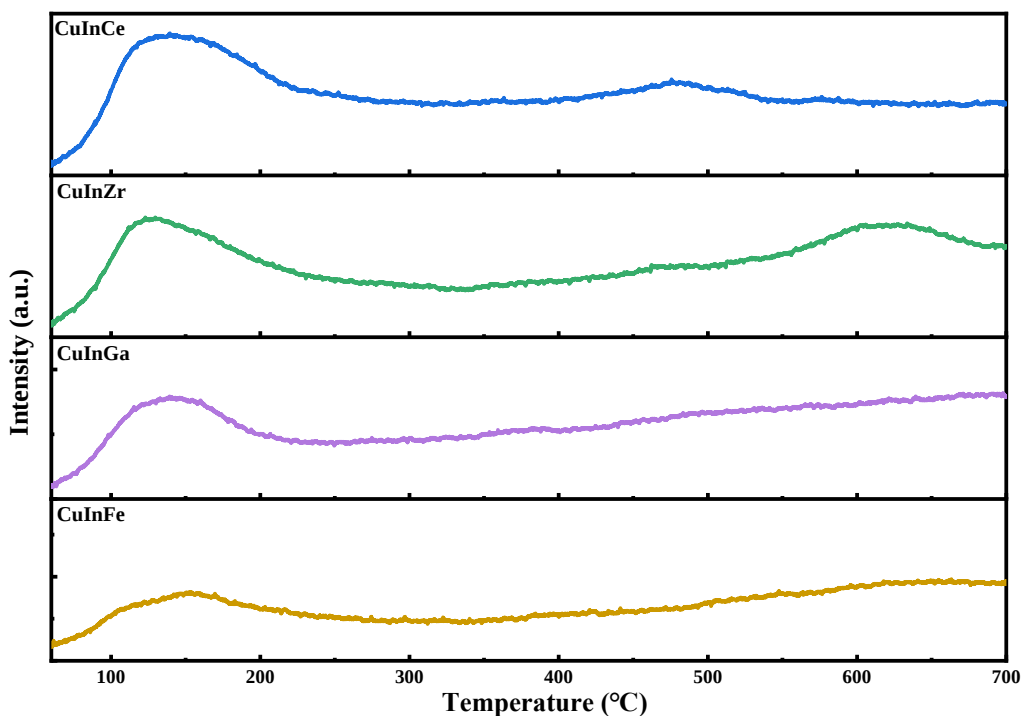


图 4-7 铜铟三金属催化剂的 CO_2 -TPD 图

Fig. 4-7 CO_2 -TPD plots for copper-indium trimetallic catalysts

4.5.5 催化剂表面化学性质

对焙烧后催化剂的 Cu、In 和 O 表面化学状态进行 XPS 表征测试(见图 4-8)。从图 4-8(a)可以观察到, 位于 932.2 eV 和 952.2 eV 位置处的两个特征峰, 分别归属于 Cu $2p_{3/2}$ 和 Cu $2p_{1/2}$ 峰, 说明催化剂中的 Cu 主要以+2 价形式存在。此外, 在 940~945 eV 范围内观察到卫星峰的存在, 这进一步证明了 Cu^{2+} 的存在。CuInFe 催化剂样品峰强度明显高于其他三个催化剂样品, 说明该样品表面 Cu 含量较高。

如图 4-8(b), 位于 444.3 eV 和 451.9 eV 位置处出现了两个特征峰, 它们分别归属于 In $3d_{3/2}$ 和 In $3d_{5/2}$, 表明 In_2O_3 中的 In 呈+3 价。CuInGa 催化剂样品中 In $3d_{3/2}$ 和 In $3d_{5/2}$ 结合峰位置与 CuInFe 催化剂样品相同, CuInZr 和 CuInCe 催化剂中 In $3d_{3/2}$ 和 In $3d_{5/2}$ 结合峰均向低结合能方向移动(0.1 和 0.2 eV), 表明这些催化剂中形成了金属间化合物。说明 CuInZr 和 CuInCe 与 CuInGa 和 CuInFe 催化剂中 In 元素的化学环境发生了改变^[110-114]。

表面氧空位对 CO_2 的吸附和活化起到促进作用, 为定量分析不同催化剂表面氧空位含量, 采用 XPS 对 O 1s 谱图进行分峰拟合。见图 4-8(c), 四个催化剂样品中均能分出两个关于氧的峰, 其中, CuInFe 催化剂的 O 1s 谱图呈现两个特征峰: 位于 529.8 eV 的晶格氧($\text{O}_{\text{lattice}}$)和 531.5 eV 的表面氧空位(O_{defect})。CuInGa、CuInZr 和 CuInCe 样品中 O 元素结合能峰位置向低结合能方向发生移动(0.1-0.5 eV), 这种位移现象表明, 不同金属掺杂引发的电荷转移效应改变了 O 元素的状态。计算相对表面氧空位含量($\text{C}_{\text{Odefect}}$)公式见 2.5.5 小节, 计算结果列于表 4-1。CuInFe 中的相对氧空位含量最低为 7.63 %, CuInGa 最大为 31.9 %, CuInCe 为 22.64%, CuInZr 为 23.02%, 结合后面催化剂性能分析结果, 表明相对氧空位含量可能是影响催化剂性能的因素之一, 对于铜钢三金属催化剂不是唯一决定性因素。

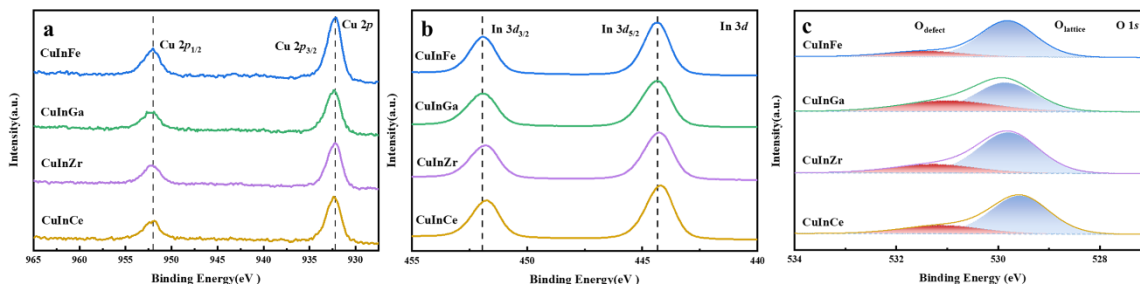


图 4-8 铜铟三金属催化剂的 XPS 谱图

Fig. 4-8 XPS spectra of copper-indium trimetallic catalysts

4.5.6 催化剂催化性能

为系统考察第三金属掺杂对催化剂上 CO_2 加氢性能的影响，在 260-320 $^{\circ}\text{C}$ 温度区间开展催化性能测试，结果如图 4-9 所示。图 4-9 (a)显示，CuInGa 催化剂在 260-290 $^{\circ}\text{C}$ 范围内表现出最低的 CO_2 转化率，在 320 $^{\circ}\text{C}$ 反应温度下 CuInCe 催化剂的 CO_2 转化率最低。CuInZr 催化剂在 260-320 $^{\circ}\text{C}$ 的转化率明显高于其他三种催化剂。在 260-320 $^{\circ}\text{C}$ 温度区间内，所有铜铟三金属催化剂的 CO_2 转化率均随温度升高呈现递增趋势。作为可逆放热反应， CO_2 加氢制甲醇的热力学平衡常数随温度升高而降低，但实验观测到的转化率上升表明此时动力学因素占主导地位。但同时逆水煤气变换反应作为吸热副反应，其平衡常数随温度升高而增大，导致甲醇选择性下降。

甲醇选择性结果如图 4-9(b)所示：CuInGa 催化剂在 260 $^{\circ}\text{C}$ 表现出最低的甲醇选择性，其选择性从 260 $^{\circ}\text{C}$ 的 95.36% 下降至 320 $^{\circ}\text{C}$ 的 74.36%。CuInZr 催化剂展现出最佳的选择性，接近 100% 的甲醇选择性，320 $^{\circ}\text{C}$ 时仍维持 76%。所有铜铟三金属催化剂均展现出优异的甲醇选择性，这归因于铟的存在有效抑制了 RWGS 反应的发生。随着反应温度的升高，所有催化剂上 CH_3OH 选择性的下降速率不同，这表明第三种金属的添加所造成的影响不尽相同。

甲醇时空收率(STY)作为衡量催化过程生产效率的重要指标，图 4-9(c)显示，在 260-320 $^{\circ}\text{C}$ 温度范围内，CuInZr 催化剂展现出最高的甲醇时空收率，其次是 CuInFe 和 CuInGa，CuInCe 的甲醇时空收率与 CuInGa 比较接近，但是 CuInCe 催化剂的甲醇时空收率随反应温度升高(260-290 $^{\circ}\text{C}$)先增大，随后在 290-320 $^{\circ}\text{C}$ 范围内下降，呈现火山曲线趋势，说明其甲醇时空收率最佳温度位于 290 $^{\circ}\text{C}$ 左右，而其他三催化剂随

着反应温度(260-320 °C)的升高甲醇时空收率逐渐升高,说明它们的反应最佳温度可能 ≥ 320 °C。CuInZr 催化剂在 CO₂ 加氢制甲醇反应中表现出最佳综合性能,其甲醇时空收率显著优于其他三金属体系,同时兼具优异的 CO₂ 转化能力和甲醇选择性。

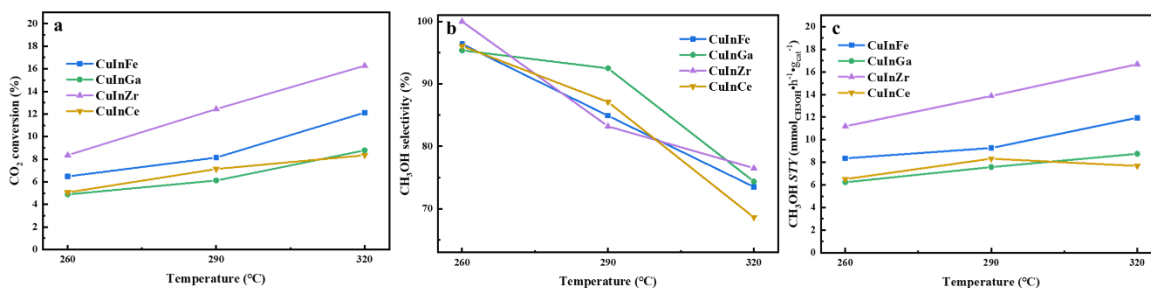


图 4-9 铜铟三金属催化剂上 CO₂ 转化率(a)、CH₃OH 选择性(b)和 CH₃OH 时空收率(c) 随温度变化图, 反应条件: 3.0MPa 和 7500mL·g_{cat}⁻¹·h⁻¹

Fig. 4-9 Plots of CO₂ conversion (a), CH₃OH selectivity (b) and CH₃OH space-time yield (c) versus temperature for copper-indium trimetallic catalysts, reaction conditions: 3.0 MPa and 15000 mL·g_{cat}⁻¹·h⁻¹

4.6 本章小结

通过系统表征与催化性能测试,揭示了铜铟三金属催化剂(CuInFe、CuInGa、CuInZr、CuInCe)的结构特性与 CO₂ 加氢制甲醇性能之间的构效关系。反应前催化剂中 Cu 物种以 CuO 形式存在, In 以 In₂O₃ 相为主, 且未观察到第三种金属的存在, 暗示其可能以高分散态或非晶相存在。反应后催化剂中 CuO 被还原为金属 Cu 并与 In₂O₃ 形成 Cu₁₁In₉ 合金相, 而 In₂O₃ 在 350 °C 还原条件下未被完全还原, 这一结构特征为甲醇选择性提供了重要保障。

三金属催化剂均呈现 IV 型介孔结构, 其中 CuInZr 具有最大比表面积(50.98 m²/g)和孔体积(0.21 cm³/g), 且孔径分布向大尺寸迁移(10-100 nm), 有利于反应物扩散。SEM/TEM 表征证实催化剂呈球状形貌, CuInZr 的球状结构及均匀分布的 Cu、Zr 与 In₂O₃ 界面(HRTEM 显示 CuO(111)和 In₂O₃(222)晶格共存)为活性位点暴露提供了理想微环境。

三金属催化剂的还原性能显著优于双金属体系, CuInZr 的起始还原温度最低(110 °C), 且 In₂O₃ 还原温度(540 °C)较其他样品更低, 表明 Zr 的引入优化了金属-载

体相互作用。 CO_2 -TPD 进一步揭示 CuInZr 兼具弱、中、强碱性位点，其低温脱附峰面积最大，说明对 CO_2 的吸附活化能力更强。

CuInZr 在 260-320 °C 范围内展现出最优综合性能，其优异性能归因于多级介孔结构提升传质效率、 $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$ 合金抑制逆水煤气反应、以及 Zr 掺杂增强的氧空位含量与金属-载体电子协同效应。本研究为三元铜基催化剂的设计提供了重要理论依据，证明通过第三金属调变结构-电子特性可有效优化 CO_2 加氢制甲醇的活性和选择性。

第 5 章 结论与展望

5.1 结论

本文系统研究了铜基双金属催化剂、不同比例的铜铟催化剂、铜铟三金属催化剂的制备及其在 CO_2 加氢制甲醇反应中的催化性能，揭示了金属组分、结构特性与催化活性之间的构效关系，主要结论如下：

1. 双金属催化剂筛选与优化

通过对比八种 CuM ($\text{M}=\text{Fe}$ 、 Ce 、 Zr 、 Al 、 Ga 、 Zn 、 Ni 、 In) 双金属催化剂的性能，发现 CuIn 催化剂表现出最优的甲醇时空收率 ($STY_{\text{CH}_3\text{OH}}$)，其优势源于独特的破壳中空球结构、高表面氧空位含量 (29.9%) 及 $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$ 合金相的协同作用。XRD 与 TPR 表征表明， CuIn 催化剂在还原过程中形成 $\text{Cu}_{11}\text{In}_9\text{-In}_2\text{O}_3$ 复合结构，显著提升了 H_2 解离能力与 CO_2 吸附容量，因此， CuIn 展现出最佳的催化性能。

2. $\text{Cu}:\text{In}$ 摩尔比的影响

当 $\text{Cu}:\text{In}$ 摩尔比为 1:2 时，在 290 °C、3.0 MPa 条件下，催化剂 $\text{Cu}:\text{In}(1:2)$ 展现出最佳性能，这主要归因于其大的比表面积 ($55.46 \text{ m}^2/\text{g}$) 与孔体积 ($0.23 \text{ cm}^3/\text{g}$)，最多的氧空位含量 (31.9%)。其 CO_2 转化率和甲醇时空收率最佳。金属间相互作用抑制了 In_2O_3 的过度还原，同时优化了活性位点分布，抑制了逆水煤气变换()副反应的发生。

3. 铜铟三金属催化剂的性能提升

引入第三种金属 (Fe 、 Ce 、 Zr 、 Ga) 构建 CuInM 三金属催化剂后， CuInZr 表现最优：在 320 °C 时 CO_2 转化率达 16.27%，甲醇选择性为 76%，时空收率提高至 $16.67 \text{ mmol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ 。H₂-TPR 与 CO_2 -TPD 表明，Zr 的引入进一步降低了还原温度 (起始 110 °C)，并增强了中强碱性位点的 CO_2 吸附能力。

5.2 展望

本文通过多尺度结构调控与金属协同效应优化，为高效 CO_2 加氢制甲醇催化剂的开发提供了新的思路与参考，但受限于现有研究条件，以下关键科学问题仍需进一步探索：

1. 目前催化体系仍需在高温高压条件下运行以实现高效转化，未来可结合原位表征技术与密度泛函理论（DFT）计算，深入解析活性位点环境与反应中间体吸附行为，探索通过纳米结构设计降低反应活化能的可行性，最终目标实现低温常压下的 CO_2 加氢制甲醇。

2. 逆水煤气变换反应生成的水会加速催化剂失活且对催化性能产生影响，需开发新型催化体系以同时实现高甲醇选择性与水热稳定性。可探索金属协同作用下的界面水吸附机制，或通过引入疏水载体、设计膜反应器实现水原位分离，结合耐水性金属氧化物的协同掺杂，构建抗水失活催化体系。

参考文献

- [1] Le Quéré C, Jones M, Jarnikova T, Harris I. Global Carbon Budget 2024. Copernicus Publications. 2024, 13.
- [2] Crippa M, Guizzardi D, Banja M, et al. CO₂ emissions of all world countries[J]. JRC Science for Policy Report, European Commission, EUR, 2022, 31182.
- [3] Zhang, J.; Zhang, M.; Chen, S.; Wang, X.; Zhou, Z.; Wu, Y.; Zhang, T.; Yang, G.; Han, Y.; Tan, Y. Hydrogenation of CO₂ into Aromatics over a ZnCrO_x-Zeolite Composite Catalyst. Chemical Communications 2019, 55, 973-976.
- [4] Chen S, Liu J, Zhang Q, et al. A critical review on deployment planning and risk analysis of carbon capture, utilization, and storage (CCUS) toward carbon neutrality[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2022, 167: 112537.
- [5] Jiang K, Ashworth P, Zhang S, et al. China's carbon capture, utilization and storage (CCUS) policy: A critical review[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2020, 119: 109601.
- [6] Vishal V, Chandra D, Singh U, et al. Understanding initial opportunities and key challenges for CCUS deployment in India at scale[J]. Resources, Conservation and Recycling, 2021, 175: 105829.
- [7] Yang Y, Xu W, Wang Y, et al. Progress of CCUS technology in the iron and steel industry and the suggestion of the integrated application schemes for China[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 450: 138438.
- [8] Li M, He N, Xu L, et al. Eco-CCUS: A cost-effective pathway towards carbon neutrality in China[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2023, 183: 113512.
- [9] Singh U, Colosi L M. The case for estimating carbon return on investment (CROI) for CCUS platforms[J]. Applied Energy, 2021, 285: 116394.
- [10] Guzman H, Salomone F, Batuecas E, et al. How to make sustainable CO₂ conversion to Methanol: Thermocatalytic versus electrocatalytic technology[J]. Chemical

- Engineering Journal, 2021, 417: 127973.
- [11] Yan Y, Zeitler E L, Gu J, et al. Electrochemistry of aqueous pyridinium: exploration of a key aspect of electrocatalytic reduction of CO₂ to methanol[J]. Journal of the American Chemical Society, 2013, 135(38): 14020-14023.
 - [12] Li P, Bi J, Liu J, et al. In situ dual doping for constructing efficient CO₂-to-methanol electrocatalysts[J]. Nature Communications, 2022, 13(1): 1965.
 - [13] Wang J, Zhang B, Guo W, et al. Toward electrocatalytic methanol oxidation reaction: longstanding debates and emerging catalysts[J]. Advanced Materials, 2023, 35(26): 2211099.
 - [14] Kumagai H, Tamaki Y, Ishitani O. Photocatalytic systems for CO₂ reduction: metal-complex photocatalysts and their hybrids with photofunctional solid materials[J]. Accounts of Chemical Research, 2022, 55(7): 978-990.
 - [15] Du C, Wang X, Chen W, et al. CO₂ transformation to multicarbon products by photocatalysis and electrocatalysis[J]. Materials Today Advances, 2020, 6: 100071.
 - [16] Li A, Cao Q, Zhou G, et al. Three-phase photocatalysis for the enhanced selectivity and activity of CO₂ reduction on a hydrophobic surface[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2019, 58(41): 14549-14555.
 - [17] Li C, Wang J, Tong L, et al. Recent progress and challenges of photocatalytic CO₂ conversion into value-added multi-carbon products[J]. Coordination Chemistry Reviews, 2024, 502: 215623.
 - [18] Murthy P S, Liang W, Jiang Y, et al. Cu-based nanocatalysts for CO₂ hydrogenation to methanol[J]. Energy & Fuels, 2021, 35(10): 8558-8584.18
 - [19] Niu J, Liu H, Jin Y, et al. Comprehensive review of Cu-based CO₂ hydrogenation to CH₃OH: Insights from experimental work and theoretical analysis[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2022, 47(15): 9183-9200.
 - [20] Yao L, Shen X, Pan Y, et al. Synergy between active sites of Cu-In-Zr-O catalyst in CO₂ hydrogenation to methanol[J]. Journal of Catalysis, 2019, 372: 74-85.
 - [21] Dang S, Yang H, Gao P, et al. A review of research progress on heterogeneous

- catalysts for methanol synthesis from carbon dioxide hydrogenation[J]. *Catalysis Today*, 2019, 330: 61-75.
- [22] Zhang X, Liu J X, Zijlstra B, et al. Optimum Cu nanoparticle catalysts for CO₂ hydrogenation towards methanol[J]. *Nano Energy*, 2018, 43: 200-209.
- [23] Su X, Yang X, Zhao B, et al. Designing of highly selective and high-temperature durable RWGS heterogeneous catalysts: recent advances and the future directions[J]. *Journal of energy chemistry*, 2017, 26(5): 854-867.
- [24] Chen C S, Cheng W H, Lin S S. Study of iron-promoted Cu/SiO₂ catalyst on high temperature reverse water gas shift reaction[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2004, 257(1): 97-106.
- [25] Pastor-Pérez L, Baibars F, Le Sache E, et al. CO₂ valorisation via reverse water-gas shift reaction using advanced Cs doped Fe-Cu/Al₂O₃ catalysts[J]. *Journal of CO₂ utilization*, 2017, 21: 423-428.
- [26] Jangam A, Das S, Dewangan N, et al. Conversion of CO₂ to C1 chemicals: catalyst design, kinetics and mechanism aspects of the reactions[J]. *Catalysis Today*, 2020, 358: 3-29.
- [27] Gao J, Liu Q, Gu F, et al. Recent advances in methanation catalysts for the production of synthetic natural gas[J]. *Rsc Advances*, 2015, 5(29): 22759-22776.
- [28] Díez-Ramírez J, Sánchez P, Kyriakou V, et al. Effect of support nature on the cobalt-catalyzed CO₂ hydrogenation[J]. *Journal of CO₂ utilization*, 2017, 21: 562-571.
- [29] Martin N M, Hemmingsson F, Schaefer A, et al. Structure–function relationship for CO₂ methanation over ceria supported Rh and Ni catalysts under atmospheric pressure conditions[J]. *Catalysis science & technology*, 2019, 9(7): 1644-1653.
- [30] LEE S, LEE Y, MOON D, AHN J, NGUYEN D, CHANG S, KIM S. Reaction Mechanism and Catalytic Impact of Ni/CeO_{2-x} Catalyst for Low-Temperature CO₂ Methanation [J]. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2019, 58: 8656-8662.
- [31] AZIZ M, JALIL A, TRIWAHYONO S, AHMAD A. CO₂ Methanation over Heterogeneous Catalysts: Recent Progress and Future Prospects [J]. *Green Chem.*,

- 2015, 17: 2647-2663.
- [32] Moret S, Dyson P J, Laurenczy G. Direct synthesis of formic acid from carbon dioxide by hydrogenation in acidic media[J]. *Nature communications*, 2014, 5(1): 4017.
 - [33] Weilhard A, Argent S P, Sans V. Efficient carbon dioxide hydrogenation to formic acid with buffering ionic liquids[J]. *Nature Communications*, 2021, 12(1): 231.
 - [34] Bernskoetter W H, Hazari N. Reversible hydrogenation of carbon dioxide to formic acid and methanol: Lewis acid enhancement of base metal catalysts[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2017, 50(4): 1049-1058.
 - [35] Weilhard A, Salzmann K, Navarro M, et al. Catalyst design for highly efficient carbon dioxide hydrogenation to formic acid under buffering conditions[J]. *Journal of Catalysis*, 2020, 385: 1-9.
 - [36] Onishi N, Himeda Y. Toward Methanol Production by CO₂ Hydrogenation beyond Formic Acid Formation[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2024, 57(19): 2816-2825.
 - [37] Feng W H, Yu M M, Wang L J, et al. Insights into bimetallic oxide synergy during carbon dioxide hydrogenation to methanol and dimethyl ether over GaZrO_x oxide catalysts[J]. *ACS Catalysis*, 2021, 11(8): 4704-4711.
 - [38] Liu C, Kang J, Huang Z Q, et al. Gallium nitride catalyzed the direct hydrogenation of carbon dioxide to dimethyl ether as primary product[J]. *Nature communications*, 2021, 12(1): 2305.
 - [39] Sheng Q, Ye R P, Gong W, et al. Mechanism and catalytic performance for direct dimethyl ether synthesis by CO₂ hydrogenation over CuZnZr/ferrierite hybrid catalyst[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2020, 92: 106-117.
 - [40] Vaquerizo L, Kiss A A. Thermally self-sufficient process for single-step coproduction of methanol and dimethyl ether by CO₂ hydrogenation[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2024, 441: 140949.
 - [41] Wang X, Jeong S Y, Jung H S, et al. Catalytic activity for direct CO₂ hydrogenation

- to dimethyl ether with different proximity of bifunctional Cu-ZnO-Al₂O₃ and ferrierite[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2023, 327: 122456.
- [42] Kar S, Kothandaraman J, Goeppert A, et al. Advances in catalytic homogeneous hydrogenation of carbon dioxide to methanol[J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2018, 23: 212-218.
- [43] 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.
- [44] Van-Dal É S, Bouallou C. Design and simulation of a methanol production plant from CO₂ hydrogenation[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2013, 57: 38-45.
- [45] Onishi N, Himeda Y. Toward Methanol Production by CO₂ Hydrogenation beyond Formic Acid Formation[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2024, 57(19): 2816-2825.
- [46] Onishi N, Himeda Y. Homogeneous catalysts for CO₂ hydrogenation to methanol and methanol dehydrogenation to hydrogen generation[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2022, 472: 214767.
- [47] Zhu J, Cannizzaro F, Liu L, et al. Ni-In synergy in CO₂ hydrogenation to methanol[J]. *ACS catalysis*, 2021, 11(18): 11371-11384.
- [48] Wang J, Zhang G, Zhu J, et al. CO₂ hydrogenation to methanol over In₂O₃-based catalysts: from mechanism to catalyst development[J]. *Acs Catalysis*, 2021, 11(3): 1406-1423.
- [49] Wu Q, Liang S, Zhang T, et al. Current advances in bimetallic catalysts for carbon dioxide hydrogenation to methanol[J]. *Fuel*, 2022, 313: 122963.
- [50] Sarp S, Hernandez S G, Chen C, et al. Alcohol production from carbon dioxide: methanol as a fuel and chemical feedstock[J]. *Joule*, 2021, 5(1): 59-76.
- [51] Shi Z, Tan Q, Wu D. Mixed-phase indium oxide as a highly active and stable catalyst for the hydrogenation of CO₂ to CH₃OH[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2021, 60(9): 3532-3542.

- [52] Maksimov P, Nieminen H, Laari A, et al. Sorption enhanced carbon dioxide hydrogenation to methanol: Process design and optimization[J]. Chemical Engineering Science, 2022, 252: 117498.
- [53] Zhu J, Su Y, Chai J, et al. Mechanism and nature of active sites for methanol synthesis from CO/CO₂ on Cu/CeO₂[J]. ACS Catalysis, 2020, 10(19): 11532-11544.
- [54] Jiang X, Wang X, Nie X, et al. CO₂ hydrogenation to methanol on Pd-Cu bimetallic catalysts: H₂/CO₂ ratio dependence and surface species[J]. Catalysis Today, 2018, 316: 62-70.
- [55] Wang J, Li G, Li Z, et al. A highly selective and stable ZnO-ZrO₂ solid solution catalyst for CO₂ hydrogenation to methanol[J]. Science advances, 2017, 3(10): e1701290.
- [56] Li M M J, Zeng Z, Liao F, et al. Enhanced CO₂ hydrogenation to methanol over CuZn nanoalloy in Ga modified Cu/ZnO catalysts[J]. Journal of Catalysis, 2016, 343: 157-167.
- [57] Chen S, Abdel-Mageed A M, Mochizuki C, et al. Controlling the O-vacancy formation and performance of Au/ZnO catalysts in CO₂ reduction to methanol by the ZnO particle size[J]. ACS Catalysis, 2021, 11(15): 9022-9033.
- [58] Xie F, Xu S, Deng L, et al. CO₂ hydrogenation on Co/CeO₂- δ catalyst: Morphology effect from CeO₂ support[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2020, 45(51): 26938-26952.
- [59] Polierer S, Jelic J, Pitter S, et al. On the reactivity of the Cu/ZrO₂ system for the hydrogenation of CO₂ to methanol: A density functional theory study[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2019, 123(44): 26904-26911.
- [60] Tan Q, Shi Z, Wu D. CO₂ hydrogenation to methanol over a highly active Cu-Ni/CeO₂-nanotube catalyst[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2018, 57(31): 10148-10158.
- [61] Choi E J, Lee Y H, Lee D W, et al. Hydrogenation of CO₂ to methanol over Pd-Cu/CeO₂ catalysts[J]. Molecular Catalysis, 2017, 434: 146-153.

- [62] Shi Z, Tan Q, Wu D. A novel Core–Shell structured CuIn@ SiO₂ catalyst for CO₂ hydrogenation to methanol[J]. *AIChE Journal*, 2019, 65(3): 1047-1058.
- [63] Wang C, Fang Y, Liang G, et al. Mechanistic study of Cu-Ni bimetallic catalysts supported by graphene derivatives for hydrogenation of CO₂ to methanol[J]. *Journal of CO₂ utilization*, 2021, 49: 101542.
- [64] Shi Z, Pan M, Wei X, et al. Cu - In intermetallic compounds as highly active catalysts for CH₃OH formation from CO₂ hydrogenation[J]. *International Journal of Energy Research*, 2022, 46(2): 1285-1298.
- [65] Ye J, Liu C, Mei D, et al. Active oxygen vacancy site for methanol synthesis from CO₂ hydrogenation on In₂O₃ (110): a DFT study[J]. *ACS catalysis*, 2013, 3(6): 1296-1306.
- [66] Wang J, Zhang G, Zhu J, et al. CO₂ hydrogenation to methanol over In₂O₃-based catalysts: from mechanism to catalyst development[J]. *Acs Catalysis*, 2021, 11(3): 1406-1423.
- [67] Wang J, Li R, Zhang G, et al. Confinement-induced indium oxide nanolayers formed on oxide support for enhanced CO₂ hydrogenation reaction[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2024, 146(8): 5523-5531.
- [68] Jiang X, Nie X, Guo X, et al. Recent advances in carbon dioxide hydrogenation to methanol via heterogeneous catalysis[J]. *Chemical reviews*, 2020, 120(15): 7984-8034.
- [69] Shi Z, Yang L, Lu Z, et al. Comprehensive Insight into Indium Oxide - Based Catalysts for CO₂ Hydrogenation: Thermal, Photo, and Photothermal Catalysis[J]. *Advanced Functional Materials*, 2024, 34(51): 2409904.
- [70] Sun K, Rui N, Zhang Z, et al. A highly active Pt/In₂O₃ catalyst for CO₂ hydrogenation to methanol with enhanced stability[J]. *Green Chemistry*, 2020, 22(15): 5059-5066.
- [71] Rui N, Zhang F, Sun K, et al. Hydrogenation of CO₂ to Methanol on a Au^{δ+}–In₂O₃–x Catalyst[J]. *Acs Catalysis*, 2020, 10(19): 11307-11317.
- [72] Zhu J, Cannizzaro F, Liu L, et al. Ni–In synergy in CO₂ hydrogenation to methanol[J].

- ACS catalysis, 2021, 11(18): 11371-11384.
- [73] Frei M S, Mondelli C, García-Muelas R, et al. Nanostructure of nickel-promoted indium oxide catalysts drives selectivity in CO₂ hydrogenation[J]. Nature communications, 2021, 12(1): 1960.
- [74] Shi Z, Tan Q, Tian C, et al. CO₂ hydrogenation to methanol over Cu-In intermetallic catalysts: Effect of reduction temperature[J]. Journal of Catalysis, 2019, 379: 78-89.
- [75] Martin O, Martín A J, Mondelli C, et al. Cover Picture: Indium Oxide as a Superior Catalyst for Methanol Synthesis by CO₂ Hydrogenation (Angew. Chem. Int. Ed. 21/2016)[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2016, 55(21): 6109-6109.
- [76] Yang C, Pei C, Luo R, et al. Strong electronic oxide–support interaction over In₂O₃/ZrO₂ for highly selective CO₂ hydrogenation to methanol[J]. Journal of the American Chemical Society, 2020, 142(46): 19523-19531.
- [77] Rui N, Zhang F, Sun K, et al. Hydrogenation of CO₂ to Methanol on a Au^{δ+}–In₂O₃–x Catalyst[J]. Acs Catalysis, 2020, 10(19): 11307-11317.
- [78] Chen Y, Li H, Zhao W, et al. Optimizing reaction paths for methanol synthesis from CO₂ hydrogenation via metal-ligand cooperativity[J]. Nature communications, 2019, 10(1): 1885.
- [79] Manrique R, Rodríguez-Pereira J, Rincón-Ortiz S A, et al. The nature of the active sites of Pd–Ga catalysts in the hydrogenation of CO₂ to methanol[J]. Catalysis Science & Technology, 2020, 10(19): 6644-6658.
- [80] Tada S, Watanabe F, Kiyota K, et al. Ag addition to CuO–ZrO₂ catalysts promotes methanol synthesis via CO₂ hydrogenation[J]. Journal of Catalysis, 2017, 351: 107-118.
- [81] 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.
- [82] Shen C, Sun K, Zhang Z, et al. Highly active Ir/In₂O₃ catalysts for selective hydrogenation of CO₂ to methanol: experimental and theoretical studies[J]. Acs

- Catalysis, 2021, 11(7): 4036-4046.
- [83] Cao M, Chen Y, Liu B, et al. CO₂ hydrogenation to methanol on efficient Pd modified α -MoC1–X catalysts[J]. Fuel, 2024, 375: 132587.
 - [84] Chen S, Zhang J, Song F, et al. Induced high selectivity methanol formation during CO₂ hydrogenation over a CuBr₂-modified CuZnZr catalyst[J]. Journal of Catalysis, 2020, 389: 47-59.
 - [85] Geng W, Han H, Liu F, et al. N, P, S-codoped C@ nano-Mo₂C as an efficient catalyst for high selective synthesis of methanol from CO₂ hydrogenation[J]. Journal of CO₂ Utilization, 2017, 21: 64-71.
 - [86] Stangeland K, Kalai D Y, Ding Y, et al. Mesoporous manganese-cobalt oxide spinel catalysts for CO₂ hydrogenation to methanol[J]. Journal of CO₂ utilization, 2019, 32: 146-154.
 - [87] Zhao F, Fan L, Xu K, et al. Hierarchical sheet-like Cu/Zn/Al nanocatalysts derived from LDH/MOF composites for CO₂ hydrogenation to methanol[J]. Journal of CO₂ Utilization, 2019, 33: 222-232.
 - [88] Xiang M, Shi Z, Zhang X, et al. Facile synthesis of hierarchical SAPO-56 zeolite as a highly efficient catalyst for CO₂ hydrogenation to methanol[J]. Fuel, 2024, 361: 130663.
 - [89] Ojelade O A, Zaman S F. A review on CO₂ hydrogenation to lower olefins: Understanding the structure-property relationships in heterogeneous catalytic systems[J]. Journal of CO₂ Utilization, 2021, 47: 101506.
 - [90] Azenha C S R, Mateos-Pedrero C, Queirós S, et al. Innovative ZrO₂-supported CuPd catalysts for the selective production of hydrogen from methanol steam reforming[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2017, 203: 400-407.
 - [91] Gaikwad R, Bansode A, Urakawa A. High-pressure advantages in stoichiometric hydrogenation of carbon dioxide to methanol[J]. Journal of Catalysis, 2016, 343: 127-132.
 - [92] Dou M, Zhang M, Chen Y, et al. Theoretical study of methanol synthesis from CO₂

- and CO hydrogenation on the surface of ZrO_2 supported In_2O_3 catalyst[J]. Surface Science, 2018, 672: 7-12.
- [93] Zhang M, Dou M, Yu Y. Theoretical study of the promotional effect of ZrO_2 on In_2O_3 catalyzed methanol synthesis from CO_2 hydrogenation[J]. Applied Surface Science, 2018, 433: 780-789.
- [94] Skala T, Veltruská K, Moroseac M, et al. Study of Pd–In interaction during Pd deposition on pyrolytically prepared In_2O_3 [J]. Applied Surface Science, 2003, 205(1-4): 196-205.
- [95] Zhu W, Zhang L, Yang P, et al. Morphological and compositional design of Pd–Cu bimetallic nanocatalysts with controllable product selectivity toward CO_2 electroreduction[J]. Small, 2018, 14(7): 1703314.
- [96] Cho Y S, Huh Y D. Controlled-synthesis and photocatalytic properties of h- In_2O_3 and c- In_2O_3 [J]. Bulletin of the Korean Chemical Society, 2010, 31(6): 1769-1772.
- [97] Nie X, Jiang X, Wang H, et al. Mechanistic understanding of alloy effect and water promotion for Pd-Cu bimetallic catalysts in CO_2 hydrogenation to methanol[J]. ACS Catalysis, 2018, 8(6): 4873-4892.
- [98] Chen T, Cao C, Chen T, et al. Unraveling highly tunable selectivity in CO_2 hydrogenation over bimetallic In-Zr oxide catalysts[J]. Acs Catalysis, 2019, 9(9): 8785-8797.
- [99] Frei M S, Mondelli C, Cesarini A, et al. Role of zirconia in indium oxide-catalyzed CO_2 hydrogenation to methanol[J]. Acs Catalysis, 2019, 10(2): 1133-1145.
- [100] Yoshihara J, Campbell C T. Methanol synthesis and reverse water–gas shift kinetics over Cu (110) model catalysts: structural sensitivity[J]. Journal of Catalysis, 1996, 161(2): 776-782.
- [101] Furukawa S, Endo M, Komatsu T. Bifunctional catalytic system effective for oxidative dehydrogenation of 1-butene and n-butane using Pd-based intermetallic compounds[J]. Acs Catalysis, 2014, 4(10): 3533-3542.
- [102] García-Trenco A, Regoutz A, White E R, et al. PdIn intermetallic nanoparticles for

- the Hydrogenation of CO₂ to Methanol[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 220: 9-18.
- [103] Din I U, Shaharun M S, Naeem A, et al. Carbon nanofiber-based copper/zirconia catalyst for hydrogenation of CO₂ to methanol[J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2017, 21: 145-155.
- [104] Ye J, Liu C, Mei D, et al. Active oxygen vacancy site for methanol synthesis from CO₂ hydrogenation on In₂O₃ (110): a DFT study[J]. *ACS catalysis*, 2013, 3(6): 1296-1306.
- [105] Martin O, Martín A J, Mondelli C, et al. Indium oxide as a superior catalyst for methanol synthesis by CO₂ hydrogenation[J]. *Angewandte Chemie*, 2016, 128(21): 6369-6373.
- [106] 安徽大学.一种以 CuFeO₂@GO 为前驱体的高分散二氧化碳加氢催化剂及其制备方法和应用:202211308846.2[P].2024-02-06.
- [107] Xu, J., Li, L., Pan, J., Cui, W., Liang, X., Yu, Y., Liu, B., Wang, X., Song, S., Zhang, H., Boosting the Catalytic Performance of CuO_x in CO₂ Hydrogenation by Incorporating CeO₂ Promoters. *Adv. Sustainable Syst.* 2022, 6, 2100439.
- [108] 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): 5767.
- [109] Gómez D, Vergara T, Ortega M, et al. Interdependence Between the Extent of Ga Promotion, the Nature of Active Sites, and the Reaction Mechanism Over Cu Catalysts for CO₂ Hydrogenation to Methanol[J]. *ACS Catalysis*, 2024, 14(20): 15265-15278.
- [110] Yang C, Pei C, Luo R, et al. Strong electronic oxide–support interaction over In₂O₃/ZrO₂ for highly selective CO₂ hydrogenation to methanol[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2020, 142(46): 19523-19531.
- [111] Rungtaweevoranit B, Baek J, Araujo J R, et al. Copper nanocrystals encapsulated in Zr-based metal–organic frameworks for highly selective CO₂ hydrogenation to methanol[J]. *Nano letters*, 2016, 16(12): 7645-7649.

- [112] Shi Z, Yang L, Lu Z, et al. Comprehensive Insight into Indium Oxide-Based Catalysts for CO₂ Hydrogenation: Thermal, Photo, and Photothermal Catalysis[J]. *Advanced Functional Materials*, 2024, 34(51): 2409904.
- [113] Yu Y, Dong X, Chen P, et al. Synergistic effect of Cu single atoms and Au-Cu alloy nanoparticles on TiO₂ for efficient CO₂ photoreduction[J]. *ACS nano*, 2021, 15(9): 14453-14464.
- [114] Kattel S, Yan B, Yang Y, et al. Optimizing binding energies of key intermediates for CO₂ hydrogenation to methanol over oxide-supported copper[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(38): 12440-12450.

攻读硕士学位期间研究成果

- [1] 石志盛, 吴祥, 刘超凡, 马玉琪, 吴艺龙, 李阿雨, 张晓雪, 束南茜, 魏学岭, 潘梦. 一种破壳中空球形貌铜铟催化剂及其制备方法和应用[P]. 2024-09-10, 中国, ZL 2023 1 1636143.7.
- [2] Zhisheng Shi*, Xiang Wu, Lei Zhao, Ailong Qiu, Nannan Ge, Chizhou Tang, Xueling Wei, Linhua Chu*, Xingyang Li*, Mei Xiang*. Porous hollow structured CuIn bimetallic catalysts for CO₂ hydrogenation to methanol[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2025: 180643.
- [3] Yuqi Ma, Rui Xu, Xiang Wu, Yilong Wu, Lei Zhao, Guizhi Wang, Fajun Li*, Zhisheng Shi*. Progress in Catalysts for Formic Acid Production by Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide[J]. Topics in Current Chemistry, 2025, 383(1): 1-36.

致谢

岁月不居，时节知流。行文至此，意味着我硕士求学生涯即将画上句点。合卷沉思，过往岁月里那些温暖的面孔与真挚的情谊如电影胶片般在脑海中浮现，此刻最想诉说的，是一句质朴而沉重的“感谢”。

首先要向我的导师石志盛教授致以最深的敬意。从论文选题时的方向指引，到研究瓶颈期的耐心解惑，再到文稿修改时的严谨批注，您渊博的学识与治学态度始终如灯塔般指引着我。学生愚笨，承蒙老师不弃，在您耐心的谆谆教诲中，学生能够一路顺利走来，科研道路上的点滴馈赠，都将成为我未来学术生涯中最珍贵的行囊。仍记得开学第一天，夏日的傍晚，您送来哈密瓜，我与室友分享，瓜甜沁心脾。还记得闲暇时常与老师打篮球，惬意且快乐，学习中遇到的压力都消解半分。

感谢实验室的全体同门。与你们并肩作战的日日夜夜，实验室里此起彼伏的键盘敲击声，闲余时打打游戏，聊聊天，共同分享实验中遇到的事，这些温暖的碎片共同编织成了我研究生生涯最明亮的底色。感谢刘超凡师兄对我实验科研的无私指导，感谢卢晓韩师兄、王杰师兄、童尧同学不论生活、学习，还是工作，都对我无私帮助，感谢马玉琪师妹和仇爱龙师弟，给实验室带来那么多欢声笑语氛围，在实验中的帮忙。同时感谢孙娜老师、陈凯同学、丁守岭和谢春山师弟在实验过程中的鼎力相助，与大家在一起的日子很开心。

因疫情我推迟报道学校，到学校那晚室友三人一同来校门口接我，时光匆匆，好似就在昨天。我们有太多故事，太多不舍。后面也有两位新朋友的加入，张峻彬、朱其帅、丁雷、宋玉全、陆伟，你们的名字永远会在心底闪光。我们不止一同“把酒言欢”，旅行，钓鱼钓虾，游戏攒蛋，还有互帮互助，消解科研的压力，迷茫的情绪，难过的心情，我们在芜湖的故事宝贵不可替代。

深深感激我的父母。二十余载求学路上，你们始终以最朴素的方式支持着我的每个选择。视频通话时母亲欲言又止的牵挂，父亲悄悄转账叮嘱的备注，这些沉默的爱意是我在异乡坚持的动力源泉，惟愿今后能成为你们坚实的依靠。

最后，感谢读研期间遇到的每一个人，不论我们只有一面之缘，还是我们相处许久，有欢声笑语，有繁花似锦，有难过迷茫，有遗憾感慨，但缘分让我们在人生

这趟列车能共乘一段，于道各努力，千里自同风。

回头看，轻舟已过万重山；

向前看，长路漫漫亦璀璨。

谨以此文敬仅此一次的青春岁月，北京中路 8 号，再见！