

文章编号: 1001-3555(2023)05-0473-11

Pd/Zn/C-N 催化 CO₂ 加氢合成甲醇性能研究

曹铭洋, 刘冰*, 张泽会*

(中南民族大学 国家民委催化与能源材料重点实验室&湖北省催化与材料重点实验室, 湖北 武汉 430074)

摘要: 利用 Zn²⁺ 和 2-甲基咪唑自组装形成的 ZIF-8, 800 °C N₂ 氮气气氛下焙烧得到 Zn/C-N 载体. 采用 NaBH₄ 还原法将不同含量 Pd 负载于 Zn/C-N 上焙烧后得到 Pd/Zn/C-N 催化剂, ICP 测得 Pd 实际负载量为 0.02%、0.05%、0.1%、0.3%. 负载 Pd 后, 由于 Pd 氢溢流作用, ZnO 表面还原温度降低, 氧空穴增加, 更有利于 CO₂ 解离吸附, 因此 Pd 负载量越高, 催化剂 CO₂ 转化率越高. 甲醇选择性受 Pd 纳米颗粒大小显著影响, 小颗粒 Pd 与 ZnO 相互作用更强, 更有利于甲醇生成, 其中 0.02%Pd/Zn/C-N 催化剂在 275 °C, 2 MPa 反应条件下, Pd/g 上甲醇时空收率最高, STY_{MeOH} 值为 11.0 mol/(g_{Pd}·h).

关键词: Pd; Zn/C-N; CO₂; 甲醇

中图分类号: O643.32

文献标志码: A

DOI: 10.16084/j.issn1001-3555.2023.05.006

随着经济的发展, 化石能源过度使用产生了大量 CO₂ 等对环境不利的气体. CO₂ 是温室气体, 其大量排放导致全球变暖, 海平面上升从而造成重大的环境问题. 中国目前是全球最大的 CO₂ 排放国, 约占 CO₂ 总排放量的 29.4%^[1]. 人们暂时还未找到能完全替代化石能源的其他物质, 根据《2021 年世界能源展望》, 化石能源的总需求在短期内仍将继续上升^[2]. 2020 年 9 月中国政府向全球承诺在 2030 年达到碳达峰, 2060 年达到碳中和. CCS(碳捕获和储存) 和 CCUS(碳捕获、利用和储存) 是实现“双碳”目标的主要手段, 由于 CCS 的成本高, 且储存后有泄露的风险, 科学家们将研究重点转向 CCUS. 在 CCUS 中, 如何将 CO₂ 再利用受到科学家们的广泛关注^[3]. 甲醇是一种清洁的汽油和柴油替代燃料, 是重要化学品的生产原料, 其在“液态阳光”中有着不可忽视的作用^[4-5], 因此人们致力于寻找一种能将 CO₂ 高效转化为甲醇的催化剂. CO₂ 转化为甲醇有不同的途径, 包括多相催化、均相催化、酶催化、光催化、电催化, 考虑到生产率、稳定性、操作条件、成本、技术成熟度等方面, 多相催化和电催化是大规模还原 CO₂ 为 CH₃OH 最有希望的方法^[6].

CO₂ 制甲醇的多相催化剂主要是 Cu 基催化剂、贵金属基 (Pd、Pt) 催化剂、ZnO 基二元固溶体催化

剂、In₂O₃ 基催化剂、Ga 基金属间化合物催化剂和 MOF/ZIF 衍生纳米结构催化剂^[7]. 目前, CO₂ 加氢制甲醇主要为 Cu 基催化剂, Cu 基催化剂成本低并能有效地合成甲醇^[8]. 2020 年 9 月, 世界首台 5 000 t/a 二氧化碳加氢制甲醇工业试验装置在海南省稳定运行. 该项目采用了由中国科学院上海高等研究院高鹏团队构建的纳米限域结构的铜基催化剂^[9]. 但铜基催化剂同时具有逆水煤气变换反应活性, 高温时主要生成 CO, 甲醇选择性降低.

以 Pd 为代表的贵金属基催化剂具有低温 CO 加氢生成甲醇活性^[10], 在这一基础上研究者们将 Pd 基催化剂用于 CO₂ 加氢生成甲醇反应. Saputro 等^[11] 用密度泛函理论计算研究了 Pd_x 簇上 CO₂ 加氢生成甲醇的过程, 研究发现只有使用较小尺寸的 Pd_x 簇才能有效地吸附 CO₂. 贵金属基催化剂虽然对 H₂ 有很好的解离脱附能力, 但吸附活化 CO₂ 能力差, 研究者们希望在合适的载体上负载贵金属来解决这一问题. 在 ZnO^[12-13]、In₂O₃^[14]、CeO₂^[15] 上负载 Pd 都大大地提高了其催化性能. Lee 等^[16] 在 ZnZrO_x 固溶体中负载 Pd, 发现 Pd 的加入生成更多的氧空位, 从而促进甲醇的生成. Qu 等^[17] 通过研究 Pd 与 Ga₂O₃ 之间的金属载体相互作用, 设计更好的甲醇合成催化剂. Rui 等^[14] 制备了高度分散的 Pd/In₂O₃

收稿日期: 2023-05-16; 修回日期: 2023-07-03.

基金项目: 国家自然科学基金 (22179148); 湖北省自然科学基金 (2020CFA096)(National Natural Science Foundation of China (No. 22179148); The Natural Science Foundation of Hubei Province (No.2020CFA096)).

作者简介: 曹铭洋 (1999-), 男, 硕士, 邮箱: 2021110244@mail.scuec.edu.cn(Cao Ming-yang (1999-), Male, Master, E-mail: 2021110244@mail.scuec.edu.cn).

* 通信联系人, Tel: 027-67842752, E-mail: liubing@mail.scuec.edu.cn; Tel: 027-67842752, E-mail: zehuizh@mail.ustc.edu.cn.

催化剂, 3.6 nm 的 Pd 颗粒有更好的氢气解离吸附能力, Pd 和 In_2O_3 界面位具有较高的 CO_2 吸附和氢气解离活性, 这些都使得催化剂具有优异的 CO_2 加氢制甲醇性能.

金属有机骨架材料 (MOFs) 由有机配体和金属簇组装而成, 它具有高孔隙率、低密度、大比表面积等优点^[18], 已有研究证明 MOF 材料可以用于 CO_2 加氢制甲醇^[19]. 沸石咪唑酯骨架材料 (ZIF) 材料是 MOFs 的一种, 它是一种四面体框架, 由有机咪唑酯交联到过渡金属上^[20]. Hu 等^[21] 利用 ZIF-8 合成了 ZnO/Cu 催化剂, 在 260 °C、4.5 MPa 条件下, 甲醇的时空产率可达到 933 g/(kg_{cat}·h), 亚纳米 ZnO 的形成使 Cu-ZnO 界面最大化, 有益于甲醇的合成; Li 等^[22] 将 ZIF-8 作为涂层, 使其在 ZnO 纳米棒上生长, 特殊的结构可以负载 Pd 亚纳米粒子, 合成的 Pd-Zn@Z8-1 催化剂在 250~290 °C、4.5 MPa 下的甲醇产量为 12.1~19.8 g/(g_{pd}·h), 并提出了 PdZn 合金相与表面氧缺陷协同催化合成甲醇的机理.

CO_2 加氢制甲醇的纯金属体系结合 CO_2 能力较弱, 催化活性较低, 金属氧化物能够吸附和解离 CO_2 , 具有一定的 CO_2 合成甲醇活性. 金属-氧化物界面间的相互作用有利于在氧化物表面形成氧缺陷位点, 而氧缺陷位可以增强其对 CO_2 的活化. 已有研究证明将 Pd 负载在 In_2O_3 ^[14]、ZnO^[12]、CeO₂^[23] 等不同的金属氧化物上时, 其 CO_2 加氢制甲醇的催化活性较 Pd 有一定程度的提高. Pd/ZnO 催化剂中, ZnO 上的氧空位通过向 CO_2 转移电子而增强了与 CO_2 的相互作用, 一定程度上解决了 Pd 不能很好吸附解离 CO_2 的问题, 与其他载体不同的是在一定条件下 ZnO 载体可以和 Pd 形成活性位 PdZn 合金.

将不同比例的硝酸钯还原到 ZIF-8 焙烧的 Zn/C-N 载体上, 制备出 Pd/Zn/C-N 催化剂, 探究其对二氧化碳加氢制甲醇活性与选择性的影响.

1 实验部分

1.1 催化剂制备

1.1.1 载体的制备

称 8.92 g 的 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 9.86 g 的 2-甲基咪唑分别溶解于 300 mL 的甲醇中, 将 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的甲醇溶液用玻璃棒引流至 2-甲基咪唑的甲醇溶液中, 室温搅拌 10 min, 再室温静置 24 h, 离心后用甲醇洗 3 次, 得到的白色沉淀利用烘箱 60 °C 下干燥 12 h, 研磨成粉末状, 即为 ZIF-8. 将 ZIF-8 用 N_2

管式炉在 800 °C 焙烧 5 h 后得到 Zn/C-N (N_2 流量为 20 mL/min, 以 1 °C/min 从室温升至 40 °C, 保持 30 min, 接着以 5 °C/min 升温至 600 °C, 最后以 2 °C/min 升温至 800 °C, 保持 5 h 后自然降温).

1.1.2 催化剂的制备

利用 NaBH_4 还原法制备 Pd 理论负载量为 0.05%、0.1%、0.25%、0.5% Pd/Zn/C-N 催化剂. 0.05% Pd/Zn/C-N 催化剂制备过程如下: 称取焙烧得到的 Zn/C-N 载体 1.03 g 分散于 20 mL 去离子水中, 将 0.023 g 硝酸钯溶液 (硝酸钯溶液中钯的质量分数为 4%~5%) 加去离子水至 10 mL, 再倒入 Zn/C-N 悬浮液中, 室温搅拌 1 h 后立即倒入 10 mL NaBH_4 溶液 (0.1 mg/mL), 再室温搅拌 2 h, 离心后得到的黑色沉淀用去离子水洗涤 3 次, 接着将其在 50 °C 下干燥 12 h, 最后用 N_2 管式炉在 300 °C 焙烧 2 h 后得到 0.05% Pd/Zn/C-N 催化剂 (N_2 流量为 20 mL/min, 以 1 °C/min 从室温升至 40 °C, 保持 30 min, 接着以 1 °C/min 升温至 300 °C, 保持 2 h 后自然降温). 制备 0.1% Pd/Zn/C-N 催化剂, 硝酸钯溶液质量为 0.045 g, 硼氢化钠溶液加入量为 0.2 mg/mL, 10 mL. 制备 0.25% Pd/Zn/C-N 催化剂, 硝酸钯溶液质量为 0.12 g, 硼氢化钠溶液加入量为 0.4 mg/mL, 10 mL. 制备 0.5% Pd/Zn/C-N 催化剂, 硝酸钯溶液质量为 0.23 g, 硼氢化钠溶液加入量为 0.8 mg/mL, 10 mL, 其余步骤与上述一致.

ICP 测试结果表明 Pd/Zn/C-N 催化剂中 Pd 实际负载量为 0.02%、0.05%、0.1%、0.3%, 按实际负载量对催化剂分别命名为 0.02% Pd/Zn/C-N、0.05% Pd/Zn/C-N、0.1% Pd/Zn/C-N、0.3% Pd/Zn/C-N.

1.2 催化剂的表征

X-射线粉末衍射 (XRD): 为得到待测样品的物相结构, 在德国布鲁克斯公司生产的 Brucker Advanced D8 型 X-射线粉末衍射仪上进行测试分析. 该仪器使用了 Cu 靶 $K\alpha$ 射线 ($\lambda = 0.1506 \text{ nm}$), 管电压是 40 kV, 管电流是 40 mA, 扫描范围是 10°~80°, 扫描步长是 0.0167°. 利用 Jade 6 软件对样品和标准 PDF 卡片进行比对以分析样品的物相组成.

氢气程序升温还原 (H_2 -TPR): 利用 BELCAT-II 全自动化学吸附仪对样品进行氢气程序升温测试, 以分析测试样品的还原性能. 称取 50 mg 催化剂装入玻璃管中, 首先通入 Ar (30 mL/min), 接着升温至 300 °C 并保持 60 min (5 °C/min), 以除去样品中的水分. 待样品自然降温至 50 °C 后, 通 10%

H₂/Ar(30 mL/min) 吹扫 30 min, 基线平稳后升温至 600 °C 并保持 30 min(10 °C/min).

二氧化碳程序升温脱附 (CO₂-TPD): 利用 BELCAT- II 全自动化学吸附仪对样品进行二氧化碳程序升温脱附, 以分析测试样品的碱性位点强弱、数量等信息. 称取 50 mg 催化剂装入玻璃管中, 通入 He(30 mL/min) 升温至 300 °C 并保持 30 min (5 °C/min), 以除去样品中的水分. 待样品自然降温至 100 °C 后, 保持 10 min, 切换 10% CO₂/He(30 mL/min) 吸附 60 min, 基线平稳后重新切换 He(30 mL/min) 并保持 30 min, 最后程序升温至 600 °C 并保持 30 min (10 °C/min).

X-射线光电子能谱 (XPS): 为得到样品的表面元素组成和价态, 使用了美国 Thermal Electron 公司生产的 VG Multilab 2000 型仪器对样品进行分析. 该仪器使用 Al(Kα) 靶, 在处理测量数据时以污染碳的 C 1s 峰结合能值 (284.8 eV) 为标准.

扫描透射电子显微镜 (STEM): 样品的形貌表征以及粒径分布统计由美国 Thermo Frisher 公司生产的 Talos F200X 型号扫描透射电子显微镜完成. 将少量的催化剂置于研钵中研磨成细粉后分散于无水乙醇中, 超声处理约 30 min 后用毛细管蘸取少量溶液滴于铜管网中, 用红外灯将其烘干, 即可进行电镜测试.

电感耦合等离子体发射光谱 (ICP-OES): 称取 0.05 g 样品于 PTFE 容器中, 加入 5 mL 浓硝酸、3 mL HCl、1 mL HF、2 mL H₂O₂, 密封放在微波消解炉中, 1 200 W 下升温 20 min 至 130 °C, 保持 5 min, 升温 20 min 至 180 °C, 保持 40 min, 冷却至室温. 将冷却后的溶液转移至 25 mL 塑料容量瓶中, 最后用去离子水定容, 依次测试消解好的溶液, 超出曲线范围的稀释后再测试.

N₂ 物理吸-脱附: 通过美国麦克仪器公司 ASAP 2020 HD88 仪器对载体和催化剂的比表面积、孔容和孔径进行表征. 测试前, 催化剂需要在 200 °C 真空处理 8 h 以上, 待真空度达到 1.33×10⁻⁴ Pa 后, 用液氮 (-196 °C) 进行冷却后测试. 采用 (BET) 和 (BJH) 模型分别测定了比表面积和孔径、孔体积分布.

1.3 催化剂的 CO₂ 加氢活性测试

催化剂的反应活性测试在管式固定床反应器 (长 53 cm, 内径 8 mm) 中进行. 催化剂用量为 0.2 g, 反应气体为 22.5%CO₂/67.5%H₂/10.0%N₂ 混合气, 混合气流量为 20 mL/min, 空速为 6 L/(g_{cat}·h), 以 2 °C/

min 的升温速率升温至反应温度后进行活性测试. 反应体系的尾气通入 Agilent GC 3000 进行在线分析, 液相产物在冷阱收集后使用 Agilent GC 4890 进行离线分析. 相关计算公式如下所示:

$$X_{\text{CO}_2} (\%) = \frac{n_{\text{CO}_2,\text{in}} - n_{\text{CO}_2,\text{out}}}{n_{\text{CO}_2,\text{in}}} \times 100$$

$$S_{\text{CH}_4} (\%) = \frac{n_{\text{CH}_4,\text{out}}}{n_{\text{CO}_2,\text{in}} - n_{\text{CO}_2,\text{out}}} \times 100$$

$$S_{\text{CO}} (\%) = \frac{n_{\text{CO},\text{out}}}{n_{\text{CO}_2,\text{in}} - n_{\text{CO}_2,\text{out}}} \times 100$$

$$S_{\text{C}_n} (\%) = \frac{n_{\text{product},\text{out}} \times \text{carbon number}}{n_{\text{CO}_2,\text{in}} - n_{\text{CO}_2,\text{out}}} \times 100$$

$$S_{\text{C}_{2+}} (\%) = S_{\text{C}_2} + S_{\text{C}_3} + S_{\text{C}_4}$$

$$S_{\text{MeOH}} (\%) = 100 - S_{\text{CH}_4} - S_{\text{C}_{2+}} - S_{\text{CO}}$$

$$\text{STY}_{\text{MeOH}} (\text{mmol}/\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{h}) = \frac{\text{GHSV} \times \varphi_{\text{CO}_2} \times S_{\text{MeOH}} \times 1000}{22.4 \text{ L/mol}}$$

式中 GHSV 为反应空速, 单位 L/(g_{cat}·h); φ_{CO₂} 为原料气中 CO₂ 的体积分数.

2 结果与讨论

2.1 催化剂 XRD 分析

对 ZIF-8、Zn/C-N 和 Pd/Zn/C-N 的物相组成进行了 XRD 表征. 根据文献报道的方法合成了 ZIF-8, XRD 谱图如图 1(a) 所示, 合成的 ZIF-8 与文献报道的 XRD 谱图一致^[24], 证明成功制备了 ZIF-8.

制备的 4 个催化剂和 Zn/C-N 的 XRD 谱图如图 1(b) 所示, ZIF-8 在 800 °C 焙烧后得到的 Zn/C-N 只有一个在 25°左右的石墨碳峰, 部分 Zn 在焙烧过程中以金属 Zn 的形式挥发, 剩下的以无定形的形式存在, 故没有观察到关于 Zn 的特征衍射峰. 在 Zn/C-N 上分别负载 0.02%、0.05%、0.1%、0.3% 的 Pd 后, 石墨碳峰一直存在, 并显著增大, 说明金属 Pd 的加入有利于催化剂石墨碳化过程. 4 个 Pd/Zn/C-N 催化剂在 31.7°、34.4°、36.2°均出现了 ZnO 的特征衍射峰, 而 Zn/C-N 没有观察到关于 ZnO 的特征衍射峰, 这说明 Pd 促进了结晶态 ZnO 的形成, 这是因为 Pd 与 Zn 相互作用, 使得 Zn 不容易挥发, 而以结晶态 ZnO 形式存在于催化剂中. 0.02%Pd/Zn/C-N 和 0.05%Pd/Zn/C-N 的 XRD 结果未发现 Pd 的衍射峰, 可能是由于 0.02% 和 0.05% 的 Pd 含量低于 XRD 仪器检测限或 Pd 分散性较好. 随着 Pd 负载量增加至 0.1%, 可以观察到金属 Pd 的特征衍射峰, 且峰强度随负载量增加逐渐增强, 说明

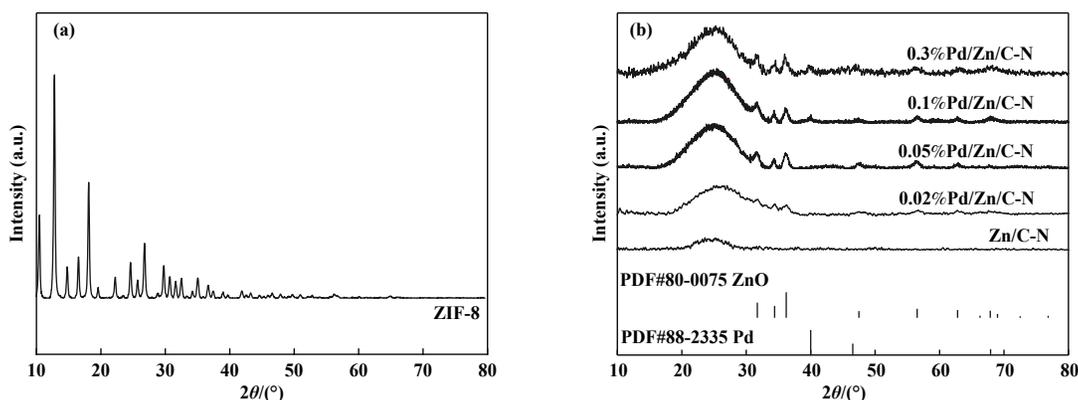


图 1 (a) ZIF-8 和 (b)Pd/Zn/C-N 的 XRD 谱图

Fig.1 XRD Patterns of (a) ZIF-8 and (b) Pd/Zn/C-N

其结晶度增加. 4 种催化剂中均没有观察到 PdZn 合金的衍射峰.

2.2 催化剂元素含量 (ICP-OES)

对所制备的 4 个催化剂进行了 ICP-OES 测试 (见表 1), Pd 含量低于理论计算的负载量, 这可能是由于在催化剂洗涤过程中部分 Pd 溶解到溶剂中有

表 1 Pd/Zn/C-N 催化剂的 ICP-OES 数据

Table 1 Summary of ICP-OES data for Pd/Zn/C-N catalysts

Catalysts	Pd /% (Mass fraction)	Zn /% (Mass fraction)
0.02%Pd/Zn/C-N	0.02	15.67
0.05%Pd/Zn/C-N	0.05	11.10
0.1%Pd/Zn/C-N	0.11	11.20
0.3%Pd/Zn/C-N	0.33	12.20
Zn/C-N	—	10.20

所损失. 催化剂中 Zn 含量在 Pd 负载后略有增加, 也证明了 Pd 与 Zn 相互作用, 使得 Zn 不容易挥发.

2.3 催化剂形貌分析 (STEM)

通过 STEM 对 4 个催化剂的形貌进行表征并统计了 Pd 颗粒的粒径分布, 图 2 是具有代表性的 4 种催化剂的 STEM 图及 Pd 粒径的分布图, Pd 的粒径分布均统计了 200 个以上 Pd 纳米颗粒. 图 2 中黑色颗粒通过测量得到它的晶格间距是 0.23 nm, 归属于 Pd 的 (111) 晶面, 从图上可以明显地观察 Pd 纳米粒子负载于 ZnO 上, 0.02%Pd/Zn/C-N 催化剂 (图 2(a)) 的 Pd 颗粒明显较少, 0.05%Pd/Zn/C-N 催化剂 (图 2(b)) 中的 Pd 颗粒分布得最均匀, 这也解释了 XRD 中没有 Pd 的特征衍射峰的原因. 随着 Pd 的负载量的逐渐增加, Pd 颗粒逐渐团聚, Pd 颗粒

的粒径也从 0.02%Pd/Zn/C-N(图 2(a)) 中的 4.9 nm 增大到 0.3%Pd/Zn/C-N(图 2(d)) 中的 7.8 nm, 这可能导致催化剂的性能变差.

2.4 催化剂结构分析 (BET)

通过 N_2 物理吸附脱附表征探究分析了催化剂和载体的比表面积和孔结构, 图 3(a) 是氮气吸附脱附等温曲线, 图 3(b) 是孔径分布图, 表 2 是根据 N_2 吸附脱附等温线计算的 BET 比表面积和空体积数据. 图 3(a) 中 4 种催化剂及载体均表现出 IV 型吸附等温线和 H4 型滞后环, 这表示催化剂及载体中存在由片状或层状结构产生的介孔. 图 3(b) 中 Zn/C-N 和 0.02%Pd/Zn/C-N 的孔径集中在 2 nm, 而 0.05%Pd/Zn/C-N、0.1%Pd/Zn/C-N 和 0.3%Pd/Zn/C-N 的孔径集中在 2 和 10.5 nm, 这是因为 $Pd(NO_3)_2$ 具有酸性, 腐蚀 Zn/C-N 载体后形成了较大的孔, 0.02%Pd/Zn/C-N 中使用的 $Pd(NO_3)_2$ 量最少, 不足以腐蚀 Zn/C-N. Zn/C-N 载体上负载 Pd 后, 催化剂的比表面积降低, 这是因为 Pd 堵塞了催化剂部分孔道.

2.5 催化剂还原性能分析 (H_2 -TPR)

利用 H_2 -TPR 对催化剂的还原性能进行探究. 如图 4 所示, 可以看到 Zn/C-N 在 391 °C 温度出现还原峰, 将其归属于表面 ZnO 的还原峰^[25]. 图中 4 种 Pd/Zn/C-N 催化剂在 380 °C 左右的还原峰均归属于表面 ZnO 的还原峰, 470~600 °C 左右还原峰归属于 ZnO 的体相还原峰. 负载 Pd 后可以看出表面 ZnO 的还原峰明显增强, 且还原峰略向低温方向移动, 这是由于 Pd 表面的氢溢流造成的. Pd 表面吸附的氢气解离为氢原子, 溢流到 ZnO 表面, 促进了表面 ZnO 的还原^[26]. 相比于其他 Pd 负载量催化剂,

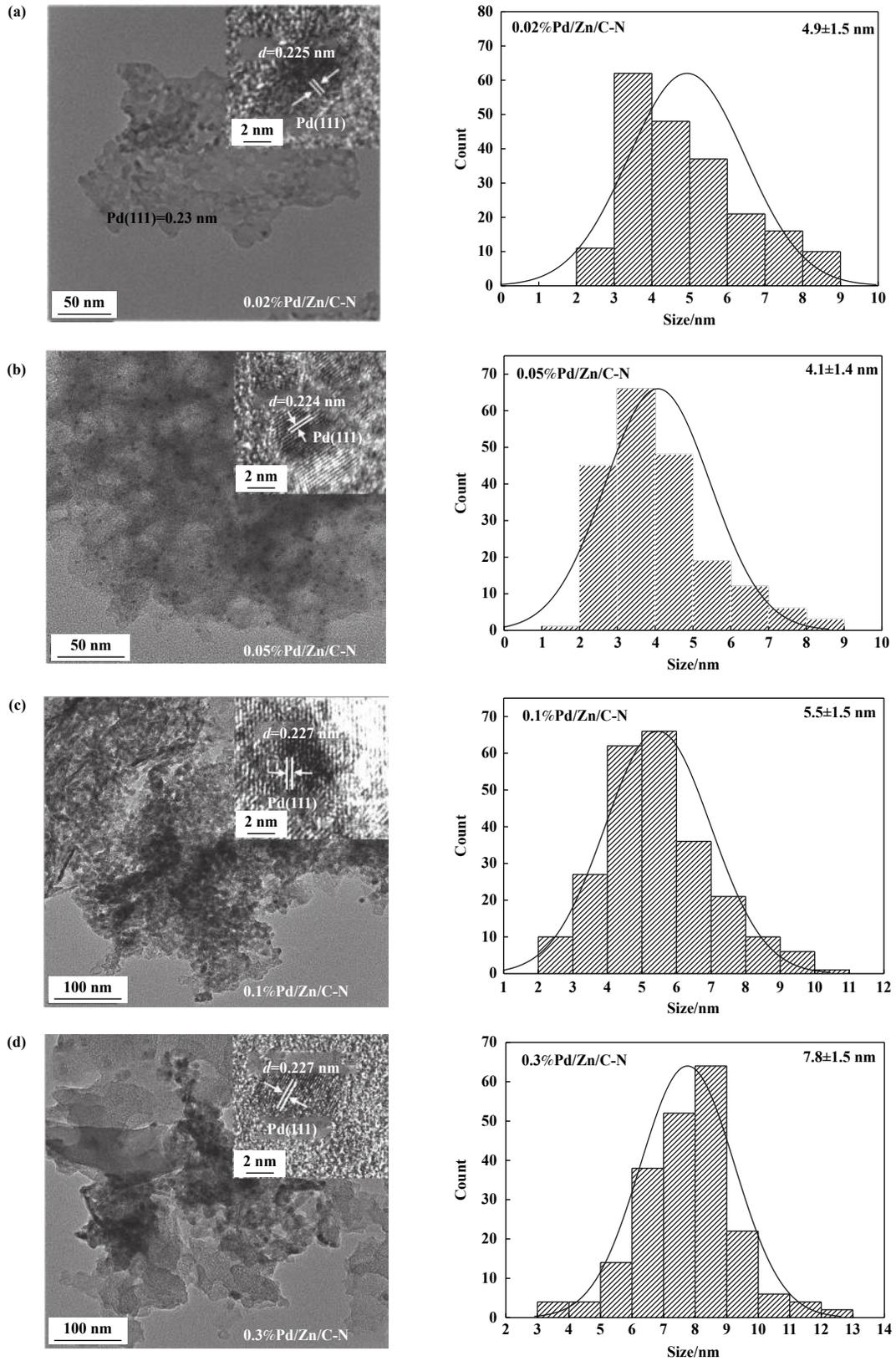


图 2 Pd/Zn/C-N 催化剂的 STEM 图及 Pd 颗粒分布统计图

(a) 0.02% Pd/Zn/C-N; (b) 0.05%Pd/Zn/C-N; (c) 0.1%Pd/Zn/C-N; (d) 0.3%Pd/Zn/C-N

Fig.2 STEM And distribution of Pd nanoparticles profiles of Pd/Zn/C-N catalysts

(a) 0.02% Pd/Zn/C-N; (b) 0.05%Pd/Zn/C-N; (c) 0.1%Pd/Zn/C-N and (d) 0.3%Pd/Zn/C-N

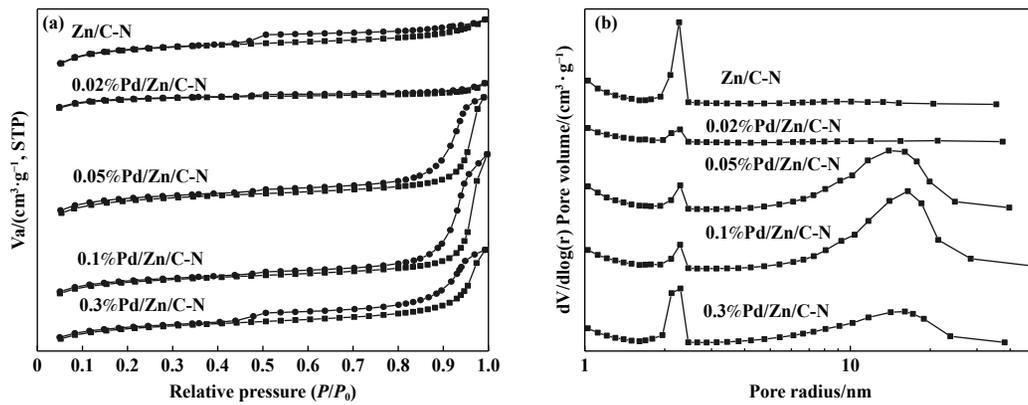
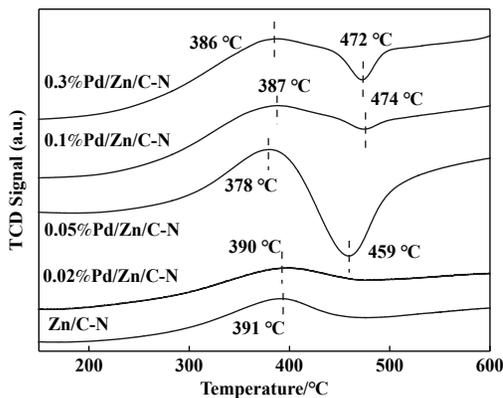


图 3 Pd/Zn/C-N 催化剂的 (a) 氮气吸附脱附等温线和 (b) 孔径分布

Fig.3 (a) Nitrogen adsorption-desorption isotherms and (b) pore size distribution of Pd/Zn/C-N catalysts

表 2 Pd/Zn/C-N 催化剂的结构特性

Catalysts	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	Pore size/nm	$V/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$
Zn/C-N	666.93	2.3	0.38
0.02%Pd/Zn/C-N	549.91	2.2	0.31
0.05%Pd/Zn/C-N	508.14	3.4	0.43
0.1%Pd/Zn/C-N	529.41	3.7	0.49
0.3%Pd/Zn/C-N	488.99	3.1	0.38

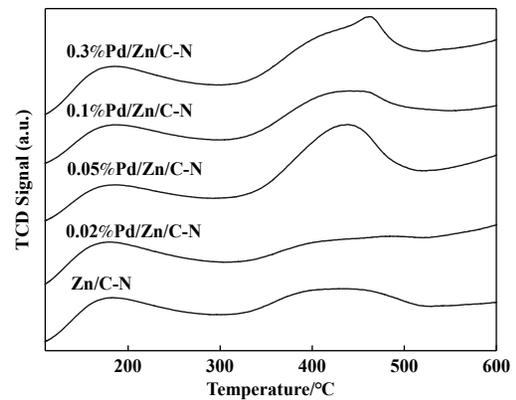
图 4 Pd/Zn/C-N 催化剂的 H₂-TPR 谱图Fig.4 H₂-TPR Profiles of Pd/Zn/C-N catalysts

0.05%Pd/Zn/C-N 催化剂的表面 ZnO 还原峰更加尖锐, 这说明 0.05%Pd/Zn/C-N 催化剂上的 Pd 分散的更好, 粒径更加均一, 导致 Pd 与 ZnO 的相互作用更强, 这与 STEM 的结果一致 (图 2(b)). 另外 0.05%Pd/Zn/C-N 催化剂在 470 °C 左右信号降至基线以下, 即出现负峰, 这说明催化剂在升温过程中放出氢气, 这可能是由于在升温过程中载体里碳与氢气反应生成甲烷, 甲烷在 TCD 上显示为副峰. Pd 在低温下

0.02%Pd/Zn/C-N 催化剂与 Zn/C-N 载体的 H₂-TPR 差别不大, 这是因为太低 Pd 的负载量不能明显改变 Zn/C-N 的还原性能.

2.6 催化剂吸附 CO₂ 性能分析 (CO₂-TPD)

对催化剂进行 CO₂-TPD 表征, 如图 5 所示, 催化剂具有相似的碱性位点, 180 °C 左右的低温脱附峰是由催化剂表面物理吸附 CO₂ 的脱附引起的;

图 5 Pd/Zn/C-N 催化剂的 CO₂-TPD 谱图Fig.5 CO₂-TPD Profiles of Pd/Zn/C-N catalysts

430 °C 左右的高温脱附峰归因于 ZnO 或者 Pd/ZnO 界面处 CO₂ 的化学吸附^[27]. 除了较少 0.02% Pd 负载量催化剂, 其余负载 Pd 之后, CO₂ 高温脱附峰均有所增加, 说明适量的 Pd 有利于 CO₂ 的解离吸附.

2.7 催化剂表面状态分析 (XPS)

利用 XPS 对催化剂的表面元素组成以及价态进行分析, Pd/Zn/C-N 催化剂的 O 1s、Pd 3d、N 1s 和 Zn 2p 的 XPS 谱图如图 6 所示, 相关数据列于表 3. 图 6(a) 是 O 1s 的 XPS 谱图, 将其拟合为结合能中心为 530.8、531.8、532.5 eV 的 3 个分峰, 分

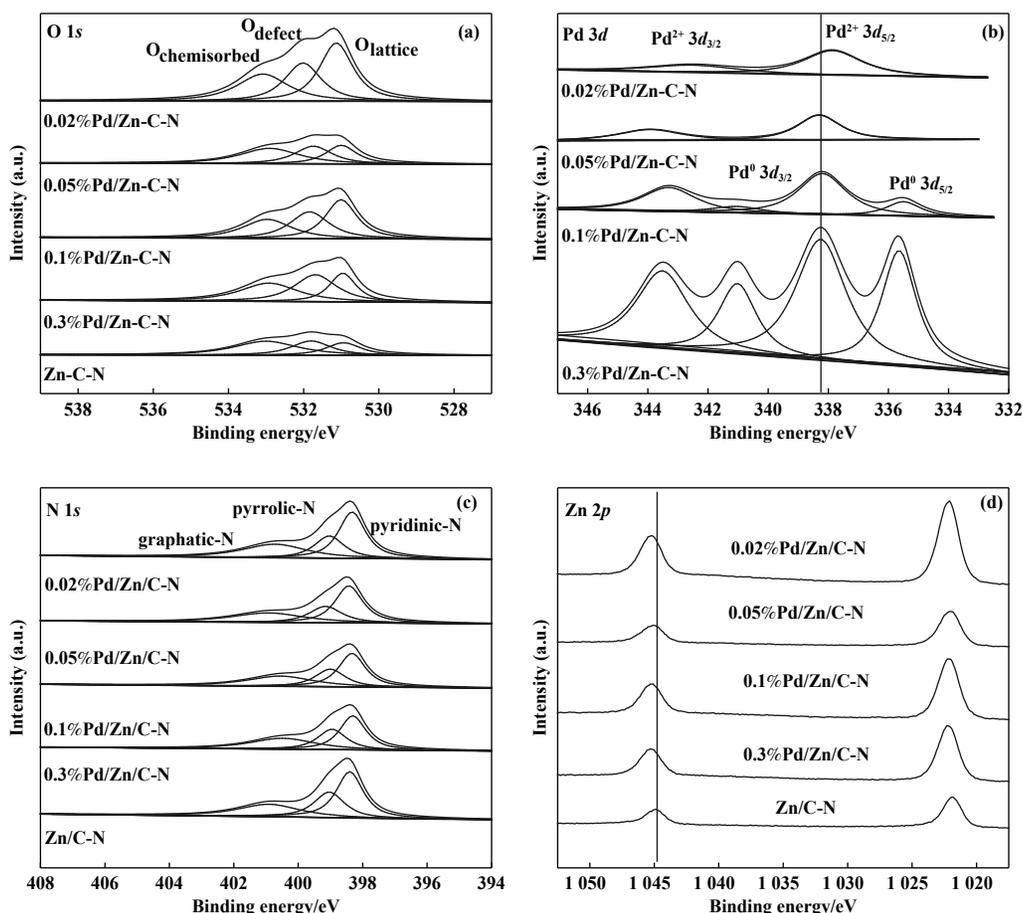


图 6 Pd/Zn/C-N 催化剂的 XPS 谱图

(a) O 1s; (b) Pd 3d; (c) N 1s; (d) Zn 2p

Fig.6 XPS Spectra of Pd/Zn/C-N catalysts

(a) O 1s; (b) Pd 3d; (c) N 1s; (d) Zn 2p

别对应于 ZnO 晶格中的 O²⁻离子、氧缺陷位点的 O²⁻离子以及化学吸附的氧物种或者表面羟基物种^[28-30],对所分峰的峰面积进行积分计算,得到表面氧原子中的不同状态氧的相对含量(表 3)。可以明显观察到加入 Pd 后,催化剂表面氧含量增加。且随着 Pd 负载量的增加,催化剂表面缺陷氧占总氧含量的比例增加,这表明 Pd 的加入促进了氧缺陷

的生成,更有利于 CO₂ 的解离吸附。Pd 3d 的 XPS 图谱由 Pd⁰ 3d_{5/2}、Pd⁰ 3d_{3/2}、Pd²⁺ 3d_{5/2} 和 Pd²⁺ 3d_{3/2} 4 个峰拟合而成,其对应的结合能分别是 335.8、341.1、337.2 和 342.5 eV(图 6(b)),Pd²⁺归属于 PdO。由表 3 可以看到催化剂表面 Pd 的含量略高于 ICP 测定值,这是由于 XPS 测定的数值为元素表面含量,这也说明 Pd 主要负载在催化剂表面。0.02%Pd/Zn/C-N

表 3 Pd/Zn/C-N 催化剂的 XPS 数据

Table 3 Summary of XPS data for Pd/Zn/C-N catalysts

Catalysts	Pd/%	Zn/%	O/%	O _{defect} /O _T ^a	C/%	N/%
0.02%Pd/Zn/C-N	0.04	9.47	12.43	0.29	66.25	11.81
0.05%Pd/Zn/C-N	0.13	6.40	9.57	0.30	69.17	14.73
0.1%Pd/Zn/C-N	0.18	10.60	13.25	0.32	62.29	13.68
0.3%Pd/Zn/C-N	0.58	9.66	12.52	0.38	63.01	14.23
Zn/C-N	-	4.11	6.84	0.29	73.54	15.51

a. O₀/O_T ratio was calculated from the area integration of O_{lattice}, O_{vacancy} and O_{chemisorbed} in O 1s XPS spectra (O_T= O_{lattice}+ O_{vacancy}+ O_{chemisorbed}).

的 $\text{Pd}^{2+} 3d$ 峰较其它催化剂向低结合能方向移动, 这可能是因为小颗粒的 Pd 与 Zn 相互作用更强. 对于 N 1s 的 XPS 图谱, 将其拟合为吡啶氮、吡咯氮和石墨氮 3 个分峰, 对应的结合能分别为 398.5、399.5、400.6 eV^[31]. 结合图表可以看到催化剂表面 N 的含量没有发生明显变化, 但是 Pd 的负载量增多, 催化剂表面吡啶氮的比例降低, 0.05%Pd/Zn/C-N 的吡啶氮的比例最高, 碱性最强, 更易于吸附 CO_2 . 从 Zn 2p 峰可以看出加入 Pd 后, Zn 向高结合能方向移动, 这也证实了 Pd 与 ZnO 间的相互作用.

2.8 催化剂 CO_2 加氢的性能测试

对制备的 Pd/Zn/C-N 催化剂进行了 CO_2 加氢性能测试. 从图 7 可以看出, 随着反应温度的升高,

4 种催化剂的 CO_2 转化率均逐渐增加. 这是由于动力学影响, 温度越高, CO_2 分子和 H_2 分子运动得越剧烈, 反应速率更快. 4 种催化剂的甲醇选择性随温度的升高均逐渐下降, CO 选择性逐渐上升, 这是由于受热力学的影响, CO_2 加氢制甲醇是放热反应, 因此低温更加有利于甲醇的生成; 而逆水煤气变换 (RWGS) 反应是吸热反应, 高温更加有利于 CO 的生成. 随着 Pd 负载量的增大, CO_2 转化率有所增加, 这是因为高 Pd 负载量具有更多的活性位点, 高含量的 Pd 表面氧空穴数量更多, 更有利于 CO_2 解离吸附, CO_2 转化率更高. 但高负载量时催化剂中 Pd 发生聚集, 不能被充分利用, 所以 CO_2 转化率增加并不明显. 以 275 °C 反应数据为例, 0.02%Pd/Zn/C-

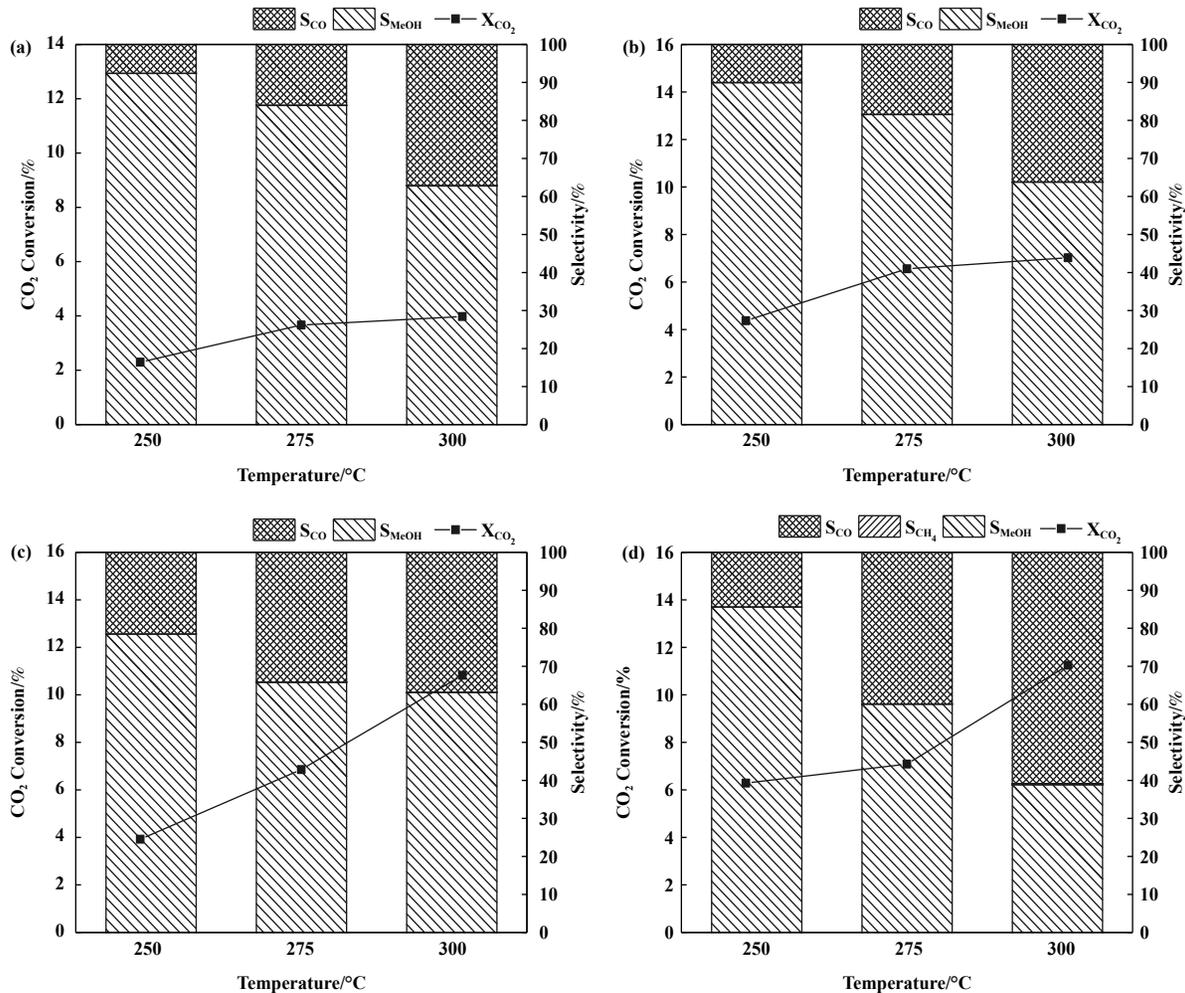


图 7 (a) 0.02%Pd/Zn/C-N; (b) 0.05%Pd/Zn/C-N; (c) 0.1%Pd/Zn/C-N; (d) 0.3%Pd/Zn/C-N 催化剂在不同温度下的催化性能 (反应条件: $P = 2 \text{ MPa}$, $\text{GHSV} = 6 \text{ L}/(\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{h})$, $T = 250\text{--}300 \text{ }^\circ\text{C}$)

Fig.7 Performance of catalysts at different temperature

(a) 0.02%Pd/Zn/C-N; (b) 0.05%Pd/Zn/C-N; (c) 0.1%Pd/Zn/C-N; (d) 0.3%Pd/Zn/C-N (Reaction condition: $P = 2 \text{ MPa}$, $\text{GHSV} = 6 \text{ L}/(\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{h})$, $T = 250\text{--}300 \text{ }^\circ\text{C}$)

N、0.05%Pd/Zn/C-N、0.1%Pd/Zn/C-N、0.3%Pd/Zn/C-N 催化剂的 CO₂ 转化率依次为 3.7%、6.6%、6.8% 和 7.1%。随着 Pd 负载量的增大, 甲醇选择性有所下降, CO 选择性上升, 这说明催化剂选择性受 Pd 纳米颗粒大小影响显著, 小颗粒 Pd 更有利于甲醇生成。这主要是因为 Pd 纳米颗粒越小, 与 ZnO 相互作用越强, 更有利于甲醇生成。同样以 275 °C 反应数据为例, 0.02%Pd/Zn/C-N、0.05%Pd/Zn/C-N、0.1%Pd/Zn/C-N、0.3%Pd/Zn/C-N 催化剂甲醇选择性依次为 84.0%、81.5%、65.8% 和 60.0%。对载体 Zn/C-N 进行活性测试, 对比发现在我们的实验条件下, Zn/C-N 载体上没有检测到 CO₂ 转化, 说明载体 Zn/C-N 没有 CO₂ 转化活性。

用 STY_{MeOH} 对催化剂进行综合评价 (见表 4), 0.02%Pd/Zn/C-N、0.05%Pd/Zn/C-N 催化剂在 275 °C 有一个 STY_{MeOH} 的峰值, 这是因为在更高温度下, RWGS 反应占据主导地位, 甲醇选择性下降。以每克 Pd 上甲醇收率计算, 0.02%Pd/Zn/C-N 具有最佳

表 4 Pd/Zn/C-N 催化剂的活性数据

Table 4 Summary of activity data for Pd/Zn/C-N catalysts

Catalysts	STY _{MeOH} / (mol·(g _{Pd} ·h) ⁻¹)		
	250 / °C	275 / °C	300 / °C
0.02%Pd/Zn/C-N	7.6	11.0	8.8
0.05%Pd/Zn/C-N	4.8	6.5	5.5
0.1%Pd/Zn/C-N	1.7	2.2	3.8
0.3%Pd/Zn/C-N	1.2	1.0	1.0

的催化性能, 在 T = 275 °C, P = 2 MPa, GHSV = 6 L/(g_{cat}·h) 反应条件下, CO₂ 转化率为 3.7%, 甲醇选择性为 84.0%, 甲醇时空收率 11.0 mol/(g_{Pd}·h)。

将我们制备的催化剂与文献的 Pd/ZnO 催化剂 CO₂ 加氢活性对比, 如表 5 所示, 可以看出, 尽管文献的 CO₂ 转化率较高, 但文献中使用的催化剂 Pd 负载量为 2.5%~5%, 远高于我们 0.05% 的 Pd 负载量, 而我们的甲醇选择性 (81.5%) 在对比的催化剂中也是最高的, 反应压力也更低, 更有工业化前景。

表 5 Pd/ZnO 催化剂 CO₂ 加氢性能对比Table 5 Comparison of CO₂ hydrogenation activity of Pd/ZnO catalysts

Catalysts	X _{CO₂} / %	S _{MeOH} / %	Reaction Conditions	Reference
0.05%Pd/Zn/C-N	6.6	81.5	T=275 °C, P = 2 MPa	This text
4.5%PdZn-400	13.2	56.2	T=270 °C, P = 4.5 MPa	[32]
5% Pd/ZnO	10.7	60.0	T=250 °C, P=2MPa	[13]
2.5%Pd/ZnO	6.0	69.0	T=250 °C, P = 3 MPa	[33]

对我们制备的 0.02%Pd/Zn/C-N 和 0.05%Pd/Zn/C-N 催化剂进行 50 h 稳定性实验, 结果如图 8 所示, 可以看出, 在我们测试的条件下 (GHSV=

6 L/(g_{cat}·h), P = 2 MPa, H₂ : CO₂ = 3 : 1, T = 275 °C), 催化剂反应 50 h 没有明显的失活。

3 结论

采用 NaBH₄ 还原法制备出不同 Pd 含量的 Pd/Zn/C-N 催化剂, 通过改变 Pd 的含量来调节催化剂的催化性能。0.02%Pd/Zn/C-N、0.05%Pd/Zn/C-N 催化剂中的 Pd 纳米颗粒较小且分布均匀, Pd 与 ZnO 相互作用更强, 更有利于甲醇生成。综合考虑在 T = 275 °C, P = 2 MPa, GHSV = 6 L/(g_{cat}·h), 反应条件下, 0.02%Pd/Zn/C-N 每克钯上甲醇收率最高, CO₂ 转化率为 3.7%, 甲醇选择性为 84.0%, 甲醇时空收率 11.0 mol/(g_{Pd}·h)。

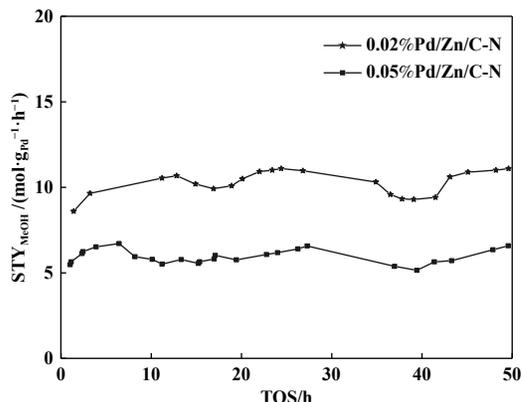


图 8 0.05%Pd/Zn/C-N 和 0.02%Pd/Zn/C-N 催化剂的稳定性
Fig.8 Stability of 0.05%Pd/Zn/C-N and 0.02%Pd/Zn/C-N catalysts

参考文献:

[1] a. Abbasi K R, Shahbaz M, Zhang J, *et al.* Analyze the

- environmental sustainability factors of china: The role of fossil fuel energy and renewable energy[J]. *Renew Energ*, 2022, **187**: 390–402.
- b. Ye Zhen(叶 朕), Luo Hao-lin(罗皓霖), Jiang Zhi(江 治), *et al.* Recent advances of photocatalytic CO₂ overall reduction(光催化还原二氧化碳全反应的研究进展)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2023, **37**(2): 174–186.
- c. Tang Wen-bin(唐文彬), Zhang Zhi-xiang(张志翔), Chi Jia-sheng(池家晟), *et al.* The state of the art review on the photo-thermal reactor of CO₂ reduction(光热催化还原二氧化碳反应器研究进展)[J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2022, **36**(5): 499–512.
- [2] a. Gao P, Zhong L, Han B, *et al.* Green carbon science: Keeping the pace in practice[J]. *Angew Chem Int Edit*, 2022, **61**(46): e202210095.
- b. Yan Wei(鄢 维), Li Yuan(李 渊). Recent progress on the electrocatalysts for urea electrosynthesis reactions (基于尿素电合成反应的电催化剂研究进展)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2023, **37**(2): 187–201.
- [3] Tapia J F D, Lee J Y, Ooi R E H, *et al.* A review of optimization and decision-making models for the planning of CO₂ Capture, Utilization and Storage (CCUS) systems[J]. *SPAC*, 2018, **13**: 1–15.
- [4] Shih C F, Zhang T, Li J, *et al.* Powering the future with liquid sunshine[J]. *Joule*, 2018, **2**(10): 1925–1949.
- [5] Olah G A. Beyond oil and gas: The methanol economy[J]. *Angew Chem Int Edit*, 2005, **44**(18): 2636–2639.
- [6] Navarro-Jaén S, Virginie M, Bonin J, *et al.* Highlights and challenges in the selective reduction of carbon dioxide to methanol[J]. *Nat Rev Chem*, 2021, **5**(8): 564–579.
- [7] Jiang X, Nie X, Guo X, *et al.* Recent advances in carbon dioxide hydrogenation to methanol via heterogeneous catalysis[J]. *Chem Rev*, 2020, **120**(15): 7984–8034.
- [8] 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]. *Int J Hydrogen Energ*, 2022, **47**(15): 9183–9200.
- [9] Zhou Z X, Gao P. Direct carbon dioxide hydrogenation to produce bulk chemicals and liquid fuels via heterogeneous catalysis[J]. *Chin J Catal*, 2022, **43**(8): 2045–2056.
- [10] Shen W J, Okumura M, Matsumura Y, *et al.* The influence of the support on the activity and selectivity of Pd in CO hydrogenation[J]. *Appl Catal A:Gen*, 2001, **213**(2): 225–232.
- [11] Saputro A G, Putra R I D, Maulana A L, *et al.* Theoretical study of CO₂ hydrogenation to methanol on isolated small Pd_n clusters[J]. *J Energ Chem*, 2019, **35**: 79–87.
- [12] Diez-Ramirez J, Valverde J L, Sánchez P, *et al.* CO₂ Hydrogenation to methanol at atmospheric pressure: Influence of the preparation method of Pd/ZnO catalysts[J]. *Catal Lett*, 2016, **146**(2): 373–382.
- [13] Bahruji H, Bowker M, Hutchings G, *et al.* Pd/ZnO Catalysts for direct CO₂ hydrogenation to methanol[J]. *J Catal*, 2016, **343**: 133–146.
- [14] Rui N, Wang Z, Sun K, *et al.* CO₂ Hydrogenation to methanol over Pd/In₂O₃: Effects of Pd and oxygen vacancy[J]. *Appl Catal B:Environ*, 2017, **218**: 488–497.
- [15] Choi E J, Lee Y H, Lee D W, *et al.* Hydrogenation of CO₂ to methanol over Pd-Cu/CeO₂ catalysts[J]. *Mol Catal*, 2017, **434**: 146–153.
- [16] Lee K, Anjum U, Araújo T P, *et al.* Atomic Pd-promoted ZnZrO_x solid solution catalyst for CO₂ hydrogenation to methanol[J]. *Appl Catal B:Environ*, 2022, **304**: 120994.
- [17] Qu J, Zhou X, Xu F, *et al.* Shape effect of Pd-promoted Ga₂O₃ nanocatalysts for methanol synthesis by CO₂ hydrogenation[J]. *J Phys Chem C*, 2014, **118**(42): 24452–24466.
- [18] Gulati S, Vijayan S, Mansi, *et al.* Recent advances in the application of Metal-Organic Frameworks (MOFs)-based nanocatalysts for direct conversion of carbon dioxide (CO₂) to value-added chemicals[J]. *Coordin Chem Rev*, 2023, **474**: 214853.
- [19] Wang Q, Astruc D. State of the art and prospects in Metal–Organic Framework (MOF)-based and MOF-derived nanocatalysis[J]. *Chem Rev*, 2020, **120**(2): 1438–1511.
- [20] Park K S, Ni Z, Côté A P, *et al.* Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks[J]. *PNAS*, 2006, **103**(27): 10186–10191.
- [21] Hu B, Yin Y, Zhong Z, *et al.* Cu@ZIF-8 Derived inverse ZnO/Cu catalyst with sub-5 nm ZnO for efficient CO₂ hydrogenation to methanol[J]. *Catal Sci Technol*, 2019, **9**(10): 2673–2681.
- [22] Li X, Liu G, Xu D, *et al.* Confinement of subnanometric PdZn at a defect enriched ZnO/ZIF-8 interface for efficient and selective CO₂ hydrogenation to methanol[J]. *J Mater Chem A*, 2019, **7**(41): 23878–23885.
- [23] Khobragade R, Roškarič M, Žerjav G, *et al.* Exploring the effect of morphology and surface properties of nanoshaped Pd/CeO₂ catalysts on CO₂ hydrogenation to methanol[J]. *Appl Catal A:Gen*, 2021, **627**: 118394–118399.

- [24] Lu G, Li S Z, Guo Z, *et al.* Imparting functionality to a Metal-Organic Framework Material by controlled nanoparticle encapsulation[J]. *Nat Chem*, 2012, 4(4): 310–316.
- [25] Wang Yan-hua(王艳华), Zhang Jing-chang(张敬畅), Xu Heng-yong(徐恒泳), *et al.* Reduction of Pd/ZnO catalyst and its catalytic process of methanol steam reforming for hydrogen production(Pd/ZnO催化剂的还原及其催化甲醇水蒸气重整制氢)[J]. *Chin J Catal*(催化学报), 2007, 28(3): 234–238.
- [26] Xiong M, Gao Z, Qin Y. Spillover in heterogeneous catalysis: New insights and opportunities[J]. *ACS Catal*, 2021, 11(5): 3159–3172.
- [27] Yin Ya-zhi(尹雅芝), Hu Bing(胡兵), Liu Guo-liang(刘国亮), *et al.* ZnO@ZIF-8 Core-shell structure as host for highly selective and stable Pd/ZnO catalysts for hydrogenation of CO₂ to methanol(利用 ZnO@ZIF-8 核壳结构构建高选择性、高稳定性的Pd/ZnO 催化剂用于CO₂ 加氢制甲醇)[J]. *Acta Phys-Chim Sin*(物理化学学报), 2019, 35 (3): 327–336.
- [28] Han X G, He H Z, Kuang Q, *et al.* Controlling morphologies and tuning the related properties of nano/microstructured ZnO crystallites[J]. *J Phys Chem C*, 2009, 113(2): 584–589.
- [29] Samadi M, Shivaee H A, Pourjavadi A, *et al.* Synergism of oxygen vacancy and carbonaceous species on enhanced photocatalytic activity of electrospun ZnO-carbon nanofibers: Charge carrier scavengers mechanism[J]. *Appl Catal A:Gen*, 2013, 466: 153–160.
- [30] Liu S, Takahashi K, Fuchigami K, *et al.* Hydrogen production by oxidative methanol reforming on Pd/ZnO: Catalyst deactivation[J]. *Appl Catal A:Gen*, 2006, 299: 58–65.
- [31] Xu Y, Mo Y, Tian J, *et al.* The synergistic effect of graphitic N and pyrrolic N for the enhanced photocatalytic performance of nitrogen-doped graphene/TiO₂ nanocomposites[J]. *Appl Catal B:Environ*, 2016, 181: 810–817.
- [32] Yin Y Z, Hu B, Li X L, *et al.* Pd@zeolitic imidazolate framework-8 derived PdZn alloy catalysts for efficient hydrogenation of CO₂ to methanol[J]. *Appl Catal B:Environ*, 2018, 234: 143–152.
- [33] Song J M, Liu S H, Yang C S, *et al.* The role of Al doping in Pd/ZnO catalyst for CO₂ hydrogenation to methanol[J]. *Appl Catal B:Environ*, 2020, 263: 118367–118375.

The Study of CO₂ Hydrogenation to Methanol over Pd/Zn/C-N Catalysts

CAO Ming-yang, LIU Bing^{*}, ZHANG Ze-hui^{*}

(Key Laboratory of Catalysis and Energy Materials Chemistry of Ministry of Education & Hubei Key Laboratory of Catalysis and Materials Science, South-Central University for Nationalities, Wuhan 430074, China)

Abstract: ZIF-8 was formed by self-assembly of Zn²⁺ and 2-Methylimidazole. The Zn/C-N support are obtained by calcining at N₂ atmosphere at 800 °C for 5 h. Pd was loaded onto Zn/C-N by using NaBH₄ reduction method. The actual loading amount of Pd measured by ICP-OES were 0.02%, 0.05%, 0.1% and 0.3%. After loading Pd, the reduction temperature of surface ZnO decreased and oxygen vacancies increase due to Pd hydrogen spillover, which is more conducive to CO₂ dissociation and adsorption. Therefore, the higher the Pd loading, the higher the CO₂ conversion rate of the catalyst. The methanol selectivity is significantly affected by the size of Pd nanoparticles, and the interaction between small Pd particles and ZnO is stronger. This is more beneficial to generate methanol. The performance of the 0.02%Pd/Zn/C-N catalyst is the best at 275 °C and 2 MPa, and the methanol space-time yield is 11.0 mol/(g_{Pd}·h).

Key words: Pd; Zn/C-N; CO₂; methanol