

氮掺杂碳材料负载合金相 CuCo 催化剂的 制备及催化 CO₂ 加氢合成乙醇性能

毛瑀中¹, 祝建章², 查 飞^{1*}, 田海峰¹, 唐小华¹

(1. 西北师范大学 化学化工学院, 甘肃 兰州 730070; 2. 巴音郭楞职业技术学院 石油化工学院, 新疆 库尔勒 841000)

摘要: 以三聚氰胺和 β -环糊精为原料, 通过辅助浸渍法制备了氮掺杂碳材料 (NC) 负载合金相 CuCo 催化剂 CuCo/NC, 通过 XRD、SEM、EDS、CO₂-TPD、H₂-TPR、N₂ 吸附-脱附、XPS 和 Raman 光谱对其进行了表征。利用固定床反应器探究了 CuCo/NC 催化 CO₂ 加氢合成乙醇的性能, 考察了 $n(\text{Cu}) : n(\text{Co})$ 、反应温度、 $V(\text{H}_2)/V(\text{CO}_2)$ 、空速、反应压力对反应的影响, 推测了催化反应机理。结果表明, β -环糊精和乙二胺四乙酸的加入促进了 Cu、Co 在 NC 表面的分散性。由 $n(\text{Cu}) : n(\text{Co})=2 : 1$ 制备的催化剂 Cu₂Co₁/NC 具有最大的比表面积 (48.07 m²/g)。在反应温度 200 °C、 $V(\text{H}_2)/V(\text{CO}_2)=3$ 、空速 12000 mL/(g_{cat}·h)、压力 2.0 MPa 的条件下, CO₂ 转化率为 9.3%, 乙醇选择性为 18.0%; 在 80 h 的稳定性测试中, CO₂ 转化率为 7.8%~9.3%, 乙醇选择性保持在 16.6%~18.0%。CuCo/NC 表面不同的 N 环境 (吡啶 N、石墨相 N) 能够协调 CO₂ 活化加氢、碳链增长的过程, Cu⁰、Cu⁺、吡啶 N 和石墨 N 共同决定 CO₂ 的吸附活化, Co—N 可以有效促进非解离 CO 的加氢, 得到活性中间体*CH₃O, 促进碳链增长。

关键词: CuCo 合金; CO₂ 加氢; 乙醇; 环糊精; 三聚氰胺; 催化技术

中图分类号: TQ223.122; O643.36 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2025) 11-2502-09

Preparation of CuCo catalyst supported by nitrogen-doped carbon material and its catalytic performance for CO₂ hydrogenation to ethanol

MAO Yuzhong¹, ZHU Jianzhang², ZHA Fei^{1*}, TIAN Haifeng¹, TANG Xiaohua¹

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Northwest Normal University, Lanzhou 730070, Gansu, China; 2. School of Petrochemical Engineering, Bayin Guoleng Vocational and Technical College, Korla 841000, Xinjiang, China)

Abstract: CuCo/NC supported by nitrogen-doped carbon material (NC) was prepared by assisted impregnation method using melamine and β -cyclodextrin as raw materials, and characterized by XRD, SEM, EDS, CO₂-TPD, H₂-TPR, N₂ adsorption-desorption, XPS as well as Raman spectroscopy. The catalytic performance of CuCo/NC for hydrogenation of CO₂ to ethanol was evaluated in a fixed bed reactor, with the influence of $n(\text{Cu}) : n(\text{Co})$, reaction temperature, $V(\text{H}_2)/V(\text{CO}_2)$, space velocity and reaction pressure on the reaction analyzed, and the catalytic reaction mechanism speculated. The results showed that the addition of β -cyclodextrin and ethylene diamine tetra-acetic acid promoted the dispersion of Cu and Co on NC surface, and the catalyst Cu₂Co₁/NC prepared by $n(\text{Cu}) : n(\text{Co})=2 : 1$ had the largest specific surface area (48.07 m²/g). Under the conditions of reaction temperature 200 °C, $V(\text{H}_2)/V(\text{CO}_2)=3$, air velocity 12000 mL/(g_{cat}·h) and pressure 2.0 MPa, the CO₂ conversion rate was 9.3% and the ethanol selectivity was 18.0%, and in the stability test for 80 h, the CO₂ conversion rate was 7.8%~9.3%, and the

收稿日期: 2024-10-09; 定用日期: 2024-11-21; DOI: 10.13550/j.jxhg.20240764

基金项目: 国家自然科学基金项目 (22268039); 甘肃省重点研发计划项目 (23YFFA0075)

作者简介: 毛瑀中 (1994—), 男, 硕士生, E-mail: 343003568@qq.com. 联系人: 查 飞 (1970—), 男, 教授, E-mail: zhafei@nwnu.edu.cn.

ethanol selectivity remained at 16.6%~18.0%. Different N environments (pyridinic N, graphitic N) on CuCo/NC surface could coordinate the process of CO₂ activated hydrogenation and carbon chain growth. Cu⁰, Cu⁺, pyridinic N and graphitic N codetermined the adsorption and activation of CO₂. The action of Co—N could effectively promote the hydrogenation of non-dissociated CO, obtain the active intermediate *CH_xO, and promote the growth of carbon chain.

Key words: CuCo alloy; CO₂ hydrogenation; ethanol; cyclodextrin; melamine; catalysis technology

随着工业生产过程中大量化石燃料的消耗, CO₂ 排放量逐年增加, 全球气候变化加剧, 自然灾害频发^[1]。将 CO₂ 转化为高附加值化学品是解决温室效应、实现可持续碳循环的有效途径^[2-3]。乙醇既是一种液体能量载体, 又是一种高附加值的化工原料, 因此, CO₂ 加氢制乙醇是 CO₂ 资源利用的一种有效途径^[4-5]。

在 CO₂ 加氢制备 C₂₊产物的过程中, 存在缓慢的电子转移和复杂的 C—C 耦合。Cu 和 Co 催化剂有助于上述进程: Cu 表面有助于促进 CO₂ 活化和 CO 的非解离吸附, 从而插入 CO 并产生醇^[6]; Co 可以有效解离 CO, 产生 CH_x, 与插入的 CO 共同完成碳链的增长^[7-9]。因此, Cu 和 Co 双活性位点的协同作用可能是提高乙醇选择性的关键。但 Cu 和 Co 金属混溶性较低, 这是亟待解决的问题^[10-11]。YANG 等^[12]采用表面活性剂辅助制备 CuCo/SiO₂ 催化剂, 结果发现, 表面活性剂有利于金属分散, 并使 SiO₂ 表面具有更丰富的 CuO, Co₃O₄ 作为活性中心, 可以实现 CO 转化为乙醇, 但金属氧化物高温下的价态转变成为催化剂失活的主要因素之一。LIU 等^[13]研究发现, CuCo 合金表面暴露出的 CoCu(111)晶面不仅能够有效吸附 CO₂, 并且由于金属偏析效应, 更多的烷氧自由基 (*CH₂O) 会集中在 Co 偏析位点与 CO 完成碳链的增长, 同时, 合金相的形成也有利于催化剂稳定性的提高。

碳材料通常具有大比表面积、高导电性和良好的化学稳定性, 是最常用的催化剂载体之一。目前, 许多碳材料, 如生物质炭、石墨烯、碳纳米管、碳纳米纤维、碳纳米笼等^[14-15], 已用于负载 CO₂ 加氢催化剂。然而, 单一碳载体存在一些缺点, 如与金属间的相互作用较弱、难以实现活性金属的均匀分散、对 CO₂ 活化能力较弱等。要克服这些缺点, 研究者探索了多种化学或物理改性碳载体的方法, 杂原子掺杂已被证明是一种可靠的改性方法^[16-17]。N 的掺杂能够优化碳载体表面 Lewis 碱性位点, 形成的吡啶 N 和石墨 N 对 CO₂ 吸附、活化有良好的作用。同时, N 易与 Cu、Co 金属形成 Mott-Schottky 效应, 尤其是形成的 Co—N 作用, 有利于非解离 CO 的加氢和不同活性位点的协调作用, 促进了 CO₂ 制备乙醇^[17-19]。在浸渍液中控制添加有机化合物, 不仅可以与无机

金属盐溶液生成螯合物, 使金属更均匀地分散在催化剂表面, 也可以改善金属间相互作用, 提高催化剂的性能^[19-20], 这种效应通常也与氨基化合物螯合金属离子的能力强, 可以形成明显的配位络合物有关, 这会导致煅烧后表面活性金属更好地分散^[14,21]。在 β-环糊精存在下, 通过浸渍法制备的 Co 催化剂, Co 离子与环糊精形成稳定的配合物可以通过阻止 Co 离子相互作用, 最大限度地减少聚集过程, 从而增强 CoO 颗粒在载体上的分散性和还原性^[22]。

本文拟选用三聚氰胺为碳源和氮源, 添加 β-环糊精和乙二胺四乙酸 (EDTA), 采用辅助浸渍法来制备 CuCo/NC 催化剂。考察 Cu 与 Co 物质的量比对 N 在催化剂表面的存在形态, 以及 Cu_xCo_y/NC (其中, x 和 y 为 Cu 与 Co 的物质的量比) 对 CO₂ 吸附和活化效果的影响, 希望有机物的加入可以使催化剂在高温煅烧前形成金属螯合物, 加强金属载体的相互作用, 形成 Co—N—C, 促进乙醇的产生^[23-24]。探究反应条件对 Cu_xCo_y/NC 催化 CO₂ 加氢制乙醇活性的影响。以期通过 CO₂ 的化学转化, 实现温室气体的减排, 提供由热催化 CO₂ 生产乙醇的新方法, 缓解日益严重的粮食危机。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

Co(NO₃)₂·6H₂O、EDTA, 分析纯, 上海麦克林生化科技股份有限公司; Cu(NO₃)₂·3H₂O, 分析纯, 上海金山化工厂; 无水乙醇, 分析纯, 天津市凯通化学试剂有限公司; β-环糊精, 工业级, 烟台市双双化工有限公司; 三聚氰胺、碳酸钠、碳酸氢钠, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司。

D/MAX-2400 型 X 射线衍射仪 (XRD), 日本 Rigaku 公司; Zeiss Ultra Plus 型场发射扫描电子显微镜 (SEM), 德国 Carl Zeiss 公司; MFTP3060 型多用吸附仪、WR-04 型微分高压固定床, 中国厦门百得沃智能科技有限公司; Autosorb-1-MP 物理吸附分析仪, 美国 Quantachrome Instruments 公司; RFS100S 型傅里叶拉曼光谱仪 (Raman), 德国 Bruker 公司; EscaLab Xi+型 X 射线光电子能谱仪 (XPS), 美国 Thermo Fisher Scientific 公司;

FULI9790 型气相色谱仪, 浙江福立分析仪器有限公司; TM-0914S 型陶瓷纤维马弗炉, 北京盈安美诚科学仪器有限公司。

1.2 催化剂的制备

采用 β -环糊精和 EDTA 辅助浸渍法制备 CuCo/NC 催化剂, 制备过程示意图见图 1。

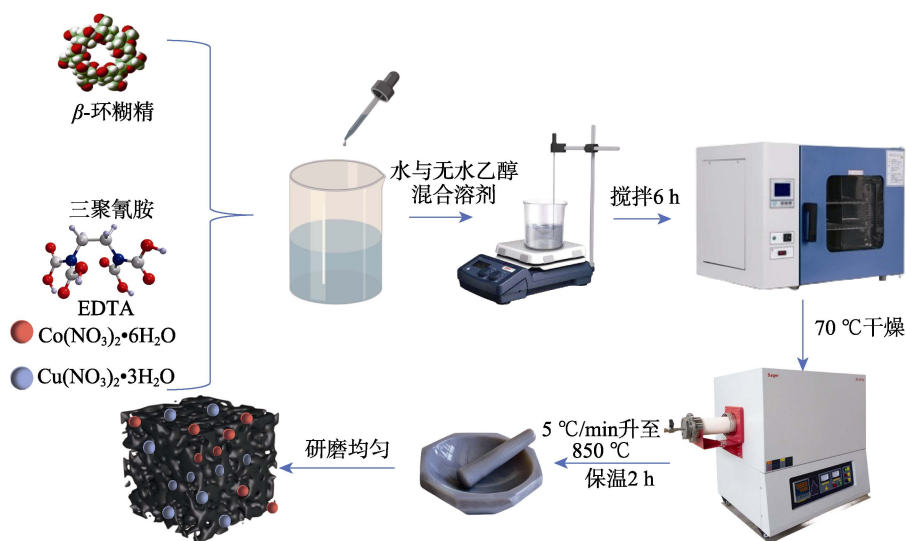


图 1 浸渍法制备 CuCo/NC 的过程示意图

Fig. 1 Schematic diagram of preparation process of CuCo/NC by impregnation method

按照 $n(\text{Cu}) : n(\text{Co}) = 2 : 1$, 分别称取 4.82 g (10 mmol) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和 2.91 g (10 mmol) $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 将其共同溶解在 30 mL $V(\text{无水乙醇}) : V(\text{水}) = 1 : 1$ 的混合溶剂中, 然后加入 2.90 g EDTA, 搅拌 2 h 后, 再加入 11.00 g β -环糊精和 1.40 g 三聚氰胺, 于 60 °C 混合搅拌 6 h, 冷却、过滤, 最后将滤饼固体在 70 °C 下干燥后, 置于马弗炉中, N_2 气氛 850 °C 煅烧 2 h, 制备得到 6.30 g 黑色固体粉末 $n(\text{Cu}) : n(\text{Co}) = 2 : 1$ 的催化剂 CuCo/NC, 记为 $\text{Cu}_2\text{Co}_1/\text{NC}$ 。

采用 $\text{Cu}_2\text{Co}_1/\text{NC}$ 相同的制备方法和步骤, 分别按照 $n(\text{Cu}) : n(\text{Co}) = 3 : 1$ 、 $1 : 1$ 、 $1 : 2$ 、 $1 : 3$, 调整 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的质量, 制备的 CuCo/NC 分别记为 $\text{Cu}_3\text{Co}_1/\text{NC}$ 、 $\text{Cu}_1\text{Co}_1/\text{NC}$ 、 $\text{Cu}_1\text{Co}_2/\text{NC}$ 、 $\text{Cu}_1\text{Co}_3/\text{NC}$ 。

采用共沉淀法制备无载体催化剂 CuCo。根据 $n(\text{Cu}) : n(\text{Co}) = 2 : 1$, 分别将 4.82 g (20 mmol) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和 2.91 g (10 mmol) $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 溶解在 30 mL 去离子水中, 得到 Cu/Co 金属盐溶液。用 $m(\text{NaHCO}_3) : m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 1 : 4$ 的混合盐溶液(其中, NaHCO_3 质量浓度为 100 g/L)调节 Cu/Co 金属盐溶液至 $\text{pH} = 8.0$, 然后在 80 °C 下剧烈搅拌 4 h, 再陈化 2 h 后过滤, 最后将滤饼固体载 70 °C 下干燥后, 置于马弗炉中, N_2 气氛 850 °C 煅烧 2 h, 制备得到 5.20 g 黑色固体粉末无载体催化剂 CuCo, 记为 CuCo-single。

1.3 催化剂的表征

XRD 测试: 靶材 Cu, 管电压 40 kV, 管电流

60 mA, K_α 射线波长 0.1542 nm, 扫描速率 8 (°)/min, 扫描范围 5°~80°。SEM 测试: 样品喷金, 低位二次电子 (LEI) 模式, 工作电流 20 μA , 电子加速电压 5.0 kV。 H_2 -TPR 测试: 将 15 mg 样品装入石英管中, 通入 H_2 体积分数 5% 的 H_2/Ar 混合气, 保持升温速率 10 °C/min, 温度由室温升至设定温度, 使用热导池检测器 (TCD) 检测耗氢量。 CO_2 -TPD 测试: 将 15 mg 样品装入石英管中, 通入 He 气, 500 °C 下脱水处理后, 通入 30 mL/min 的 CO_2 , 在 80 °C 下吸附 30 min 后, 保持升温速率 10 °C/min, 将温度升至设定温度, 使用 TCD 检测 CO_2 消耗量。 N_2 吸附-脱附测试: 采用静态吸附法, 以 N_2 为吸附质, 在 77.15 K 下对 0.0800 g 样品进行 N_2 吸附-脱附曲线测试, 测定样品的比表面积和孔径分布。Raman 测试: 激发波长 532 nm, Raman 位移范围 100~3500 cm^{-1} 。XPS 测试: Al K_α 为射线源 ($h\nu = 1486.68 \text{ eV}$), 并以 $\text{C } 1s$ (284.6 eV) 为基准对数据进行校正。工作电压 14.8 kV, 灯丝电流 11 mA, 真空度 $8 \times 10^{-10} \text{ Pa}$ 。

1.4 催化剂性能评价

使用高压固定床反应装置对催化剂催化 CO_2 加氢制乙醇反应的性能进行评价, 装置流程示意图如图 2 所示。将 0.3 g 催化剂填装在石英管中 (外径 10 mm、内径 9 mm、总长 64.3 mm), 反应前催化剂在流速为 20 mL/min 的 N_2 条件下 300 °C 活化 2 h。按照 $V(\text{H}_2) : V(\text{CO}_2) : V(\text{N}_2) = 3 : 1 : 1$, 即氢碳比 $[V(\text{H}_2)/V(\text{CO}_2)] = 3$ 通入反应器, 控制总流量 60 mL/min, 在保持空速 12000 $\text{mL}/(\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{h})$ 、反应温

度 200 °C、压力 2.0 MPa 下进行反应。反应物和产物用 GC 分析。分析条件: CB-624 毛细管柱 (30 m×0.32 mm×15 μm) 和 TDX-1 填充柱 (3 m×3 mm) 分离原料和产物, 汽化室温度 120 °C, 柱温 40 °C, TCD 温度 120 °C, 氢火焰检测器 (FID) 200 °C, 工作电流为 80 mA。通过面积归一法和碳原子守恒法, 根据式 (1)、(2) 计算 CO₂ 转化率 (%) 和产物选择性 (%):

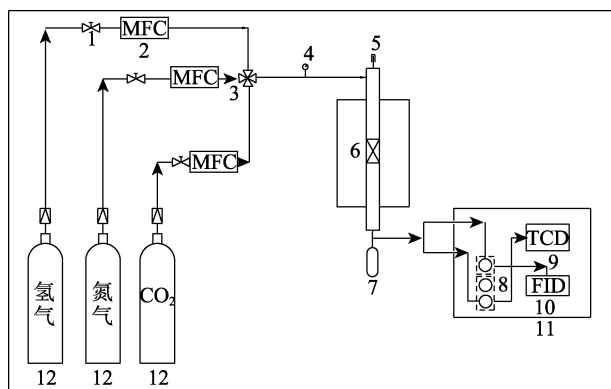
$$\text{CO}_2 \text{ 转化率} / \% = [n(\text{CO}_2, \text{in}) - n(\text{CO}_2, \text{out})] / n(\text{CO}_2, \text{in}) \times 100 \quad (1)$$

$$\text{产物 } i \text{ 选择性} / \% = \frac{A_i / A \times X_i}{\sum (A_i / A \times X_i)} \times 100 \quad (2)$$

式中: $n(\text{CO}_2, \text{in})$ 、 $n(\text{CO}_2, \text{out})$ 分别为 CO₂ 总进料量、反应后 CO₂ 剩余量, mol; A_i 为产物 i 的色谱峰面积; A 为所有产物色谱峰总面积; X_i 为产物 i 中含有的碳原子数。

在考察得到最佳催化剂的基础上, 固定 N₂ 流速 25 mL/min, 通过调整 $V(\text{H}_2)/V(\text{CO}_2)$ (1、2、3、4)、空速 [12000 mL/(g_{cat}·h)]、反应温度 (180、200、220、240、260、280 °C)、压力 (1.0、1.5、2.0、2.5 MPa), 考察不同单因素条件对 CO₂ 转化率和产物 i 选择性的影响。

考察 Cu₂Co₁/NC 在最佳条件下 80 h 的稳定性。



1—球阀; 2—质量流量计; 3—单向四通阀; 4—压力表; 5—温度传感器; 6—固定床反应器; 7—储液罐; 8—进样口; 9—热导检测器; 10—氢火焰检测器; 11—气相色谱仪; 12—气瓶

图 2 催化剂性能评价装置示意图

Fig. 2 Schematic diagram of catalyst activity evaluation device

2 结果与讨论

2.1 CuCo/NC 的表征

2.1.1 XRD 和 Raman 分析

图 3 为 CuCo/NC 和 CuCo-single 的 XRD 谱图及 Raman 谱图。

从图 3a 可以看出, CuCo/NC 在 $2\theta=43.7^\circ$ 、 50.9° 、 74.7° 处的衍射峰表明 CuCo/NC 中 Cu、Co 具有合金结构, 在 $2\theta=26.4^\circ$ 处的宽峰是石墨碳的衍射峰^[25-26]。

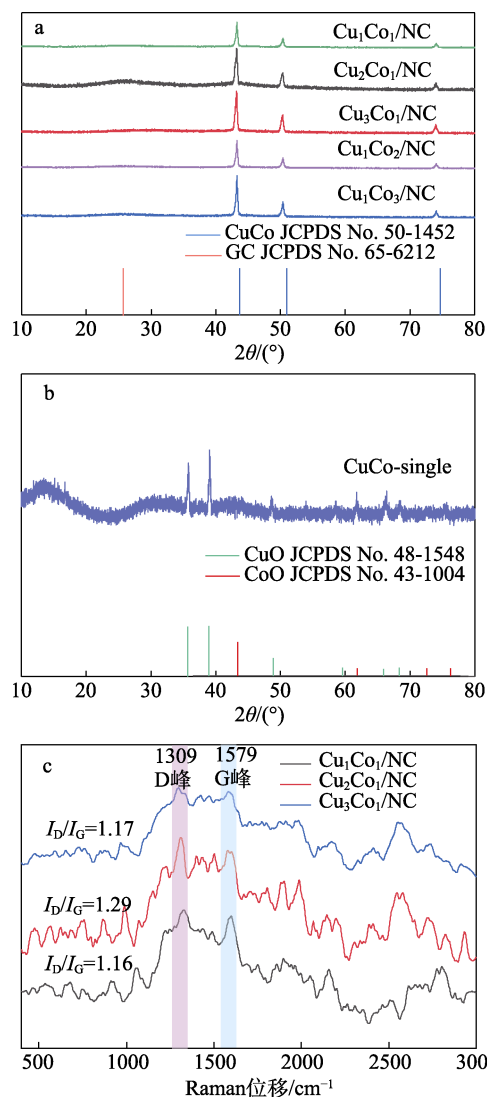


图 3 CuCo/NC (a) 和 CuCo-single (b) 的 XRD 谱图; CuCo/NC 的 Raman 谱图 (c)

Fig. 3 XRD patterns of CuCo/NC (a) and CuCo-single (b); Raman spectra of CuCo/NC (c)

不同 $n(\text{Cu}) : n(\text{Co})$ 组成的 CuCo/NC 的衍射峰位置及峰强度变化不大, 说明 $n(\text{Cu}) : n(\text{Co})$ 不是影响合金结构的决定因素。Cu₂Co₁/NC 石墨相特征峰较强, 同时具有较强的 CuCo 合金衍射峰, 可能是由于金属在载体表面分散较为均匀。

从图 3b 可以看出, CuCo-single 在 $2\theta=36.5^\circ$ 、 43.4° 、 61.5° 、 73.7° 、 77.5° 的峰为 CoO 的特征峰, $2\theta=38.9^\circ$ 、 48.7° 、 58.3° 、 66.2° 、 68.2° 处的峰为 CuO 的特征峰。表明没有载体存在时, 在相同煅烧温度下, Cu、Co 不容易形成 CuCo 合金, 而是以氧化物的形式存在。

从图 3c 可以看出, D 带为碳晶格缺陷的特征峰, 主要反映催化剂表面缺陷量 ($1300 \sim 1400 \text{ cm}^{-1}$); G 带是碳原子面内伸缩振动特征峰, 与催化剂石墨化程度相关 ($1550 \sim 1650 \text{ cm}^{-1}$), D 峰与 G 峰的强度 (I)

比 (I_D/I_G) 通常用于估计石墨材料表面氧空位缺陷的含量, 其值越高, 表明石墨结构中缺陷、紊乱的丰度越高。 $\text{Cu}_2\text{Co}_1/\text{NC}$ 的 $I_D/I_G=1.29$, 相比 $\text{Cu}_1\text{Co}_1/\text{NC}$ ($I_D/I_G=1.16$) 和 $\text{Cu}_3\text{Co}_1/\text{NC}$ ($I_D/I_G=1.17$) 具有更高的缺陷度, 可能具有更多的活性中心^[27]。

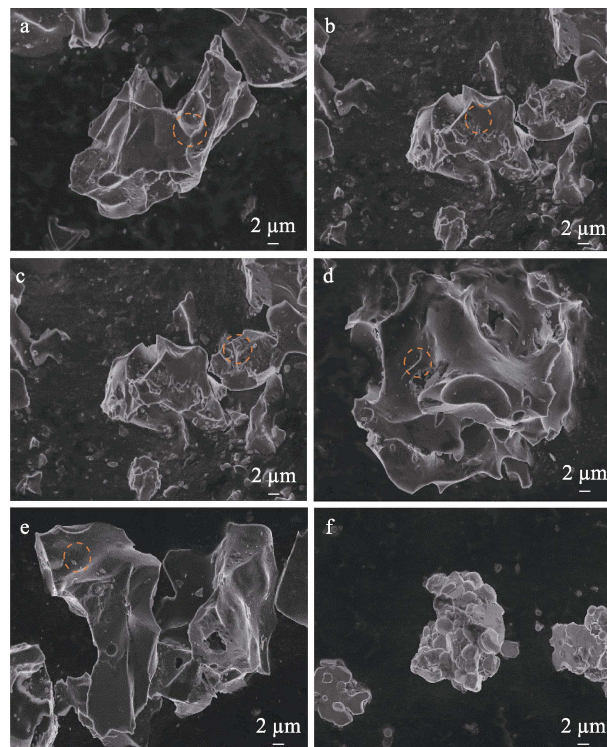
2.1.2 SEM 和 EDS 分析

图 4 为 CuCo/NC 和 CuCo-single 的 SEM 图。表 1 为 CuCo/NC 的 EDS 测试数据。

从图 4a~e 可以看出, 当 $n(\text{Cu}) : n(\text{Co})=3 : 1$ 时, $\text{Cu}_3\text{Co}_1/\text{NC}$ 形貌破碎, 结构坍塌 (图 4a), 这是因为, Cu 金属具有刻蚀作用。随着 $n(\text{Cu}) : n(\text{Co})$ 从 $3 : 1$ 减至 $2 : 1$ (图 4b) 和 $1 : 1$ (图 4c), 因为 Cu 金属的刻蚀作用而在催化剂表面出现的孔洞逐渐消失; 随着 $n(\text{Cu}) : n(\text{Co})$ 从 $1 : 1$ 继续减小至 $1 : 2$ (图 4d) 和 $1 : 3$ (图 4e), Co 质量分数增加, 催化剂出现少量的团聚, 但并没有对形貌产生太大影响。而 CuCo-single 出现大量金属氧化物的团聚 (图 4f)。

从表 1 可以看出, $\text{Cu}_3\text{Co}_1/\text{NC}$ 、 $\text{Cu}_2\text{Co}_1/\text{NC}$ 、 $\text{Cu}_1\text{Co}_1/\text{NC}$ 经 EDS 测试的 $n(\text{Cu}) : n(\text{Co})$ 分别为 $2.87 : 1.00$ 、 $1.87 : 1.00$ 、 $0.97 : 1.00$, 与理论值 ($3 : 1$ 、 $2 : 1$ 、 $1 : 1$) 较为接近; 而 $\text{Cu}_1\text{Co}_2/\text{NC}$ 、 $\text{Cu}_1\text{Co}_3/\text{NC}$ 经 EDS 测试的 $n(\text{Cu}) : n(\text{Co})$ 分别为 $1.00 : 1.54$ 、 $1.00 : 2.45$, 与理论值 ($1 : 2$ 、 $1 : 3$) 差距较大。这是因为, 载体比表面积的限制导致金属无法很好地结合在载体表面。同时, 由于金属离子与含 N 有机

物的螯合作用, 更多的金属负载也造成了较多的 N 掺杂, 这也为建立更多的活性中心提供了帮助。



a— $\text{Cu}_3\text{Co}_1/\text{NC}$; b— $\text{Cu}_2\text{Co}_1/\text{NC}$; c— $\text{Cu}_1\text{Co}_1/\text{NC}$; d— $\text{Cu}_1\text{Co}_2/\text{NC}$; e— $\text{Cu}_1\text{Co}_3/\text{NC}$; f— CuCo-single

图 4 CuCo/NC 和 CuCo-single 的 SEM 图

Fig. 4 SEM images of CuCo/NC and CuCo-single

表 1 样品的 EDS 数据
Table 1 EDS data of the samples

CuCo/NC	质量分数/%				$n(\text{Cu}) : n(\text{Co})$	理论 $n(\text{Cu}) : n(\text{Co})$
	C	N	Cu	Co		
$\text{Cu}_3\text{Co}_1/\text{NC}$	66.7	6.2	19.2	6.2	$2.87 : 1.00$	$3 : 1$
$\text{Cu}_2\text{Co}_1/\text{NC}$	52.2	7.6	26.6	13.2	$1.87 : 1.00$	$2 : 1$
$\text{Cu}_1\text{Co}_1/\text{NC}$	69.7	6.9	12.4	11.9	$0.97 : 1.00$	$1 : 1$
$\text{Cu}_1\text{Co}_2/\text{NC}$	72.4	6.2	7.9	12.0	$1.00 : 1.54$	$1 : 2$
$\text{Cu}_1\text{Co}_3/\text{NC}$	72.1	6.4	6.2	15.2	$1.00 : 2.45$	$1 : 3$

2.1.3 比表面积和孔径分布分析

表 2 为 CuCo/NC 和 CuCo-single 的 BET 测试结果。

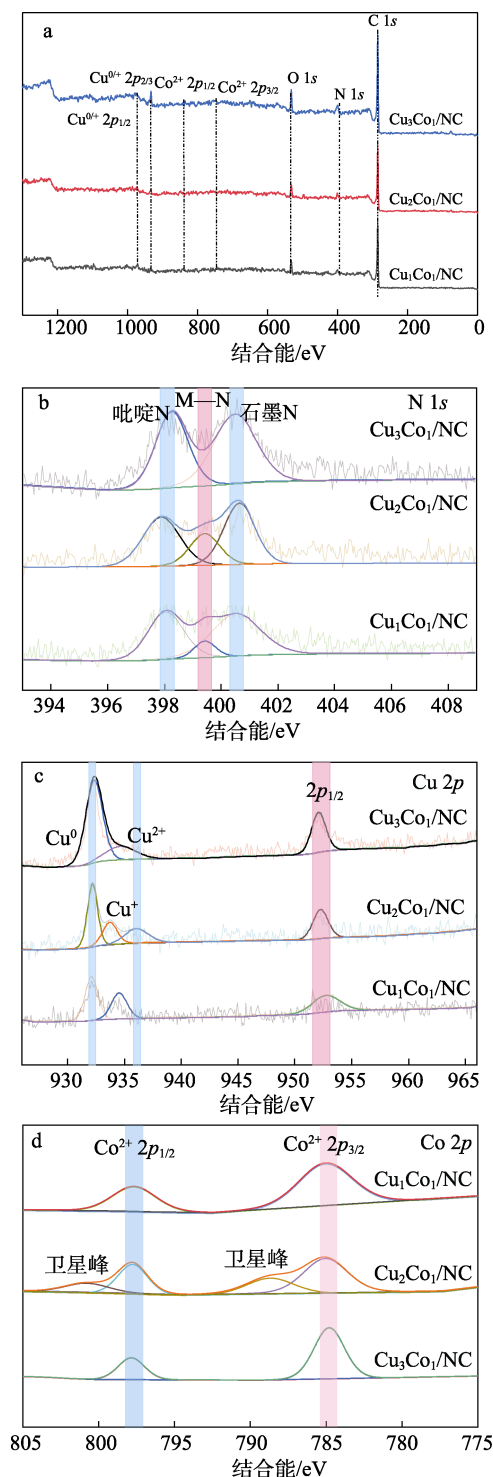
表 2 样品的 BET 分析结果
Table 2 BET analysis results of samples

样品	比表面积/(m^2/g)	孔体积/(cm^3/g)	孔径/nm
$\text{Cu}_3\text{Co}_1/\text{NC}$	34.14	0.036	3.08
$\text{Cu}_2\text{Co}_1/\text{NC}$	48.07	0.037	3.06
$\text{Cu}_1\text{Co}_1/\text{NC}$	32.97	0.028	3.89
$\text{Cu}_1\text{Co}_2/\text{NC}$	35.17	0.028	3.39
$\text{Cu}_1\text{Co}_3/\text{NC}$	36.05	0.034	4.27
CuCo-single	12.15	0.016	1.48

从表 2 可以看出, $\text{Cu}_2\text{Co}_1/\text{NC}$ 具有最大的比表面积 ($48.07 \text{ m}^2/\text{g}$), 其他 4 种 CuCo/NC 的比表面积 ($32.97 \sim 36.05 \text{ m}^2/\text{g}$) 差别不大。这是因为, Cu 、 Co 对催化剂都有一定的刻蚀作用, 但 Co 对催化剂表面的影响较小, Co 相对含量变化时, 对比表面积影响不大。而 Cu 的增加有助于微孔的增加, 作为活性中心, 适当的孔径可以产生择形效应, 从而提高乙醇的选择性。

2.1.4 XPS 分析

图 5 为 $\text{Cu}_3\text{Co}_1/\text{NC}$ 、 $\text{Cu}_2\text{Co}_1/\text{NC}$ 、 $\text{Cu}_1\text{Co}_1/\text{NC}$ 的 XPS 谱图。



a—XPS 全谱; b—N 1s 高分辨 XPS 谱图; c—Cu 2p 高分辨 XPS 谱图; d—Co 2p 高分辨 XPS 谱图

图 5 Cu₃Co₁/NC、Cu₂Co₁/NC、Cu₁Co₁/NC 的 XPS 谱图
Fig. 5 XPS spectra of Cu₃Co₁/NC, Cu₂Co₁/NC, Cu₁Co₁/NC

从图 5a 可以看出, 3 种催化剂主要由 Cu、Co、N、O、C 元素组成。

从图 5b 可以看出, 催化剂表面主要存在吡啶 N 和石墨 N, 随着 $n(\text{Cu}) : n(\text{Co})$ 的增加, 吡啶 N 相对含量逐渐升高。吡啶 N 和石墨 N 同时可以促进 CO₂ 吸附和转化。Cu₂Co₁/NC 位于结合能 399.40 eV 的是

金属—N (M—N) 的衍射峰, 由于 Co—N 的结合能较低, 部分 N 与 Co 相互作用产生 Co—N, 对吸附 H 有良好的效果, 因此, Cu₂Co₁/NC 更多的 Co—N 对 CO 到 *CH₂O 的转化具有促进作用, 这也成为 CO 到乙醇的关键步骤^[28]。

从图 5c 可以看出, 结合能 952.4 eV 为 Cu 2p_{1/2} 衍射峰。结合能 932.8 和 935.4 eV 处的峰分别对应 Cu⁰ 和 Cu²⁺, Cu₂Co₁/NC 在结合能 933.5 eV 处的峰表示 Cu⁺ 的信号, 这可能是由于 Cu₂O 的存在。研究表明^[29-30], 在 Cu₂O 晶面易发生 CO₂ 到 CO 的转化, 因此, Cu₂Co₁/NC 具有更好的 CO₂ 活化性能。

从图 5d 可以看出, 结合能 785.0 和 797.9 eV 处的峰分别对应 Co 2p_{3/2} 和 Co 2p_{1/2} 的衍射峰, Cu₂Co₁/NC 在 787.6 eV 处出现卫星峰, 这也意味着较多的 Cu、Co 金属掺杂形成了不同的 Co—N 结构, 有利于 CO₂ 形成醇^[31]。

2.1.5 CO₂-TPD 和 H₂-TPR 分析

图 6 为 CuCo/NC 的 CO₂-TPD 和 H₂-TPR 谱图。

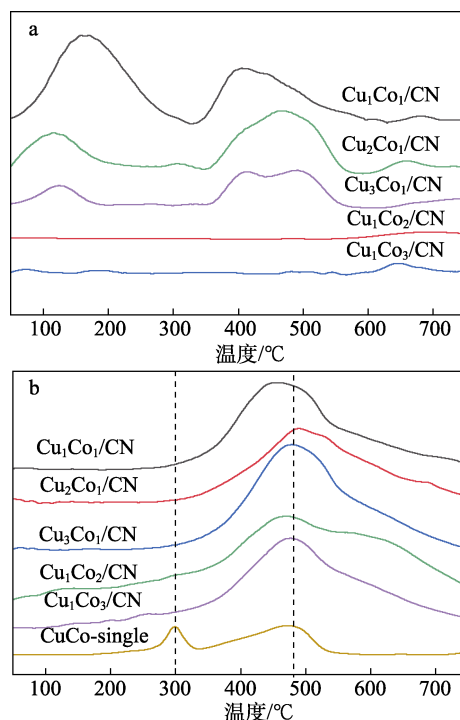


图 6 CuCo/NC 的 CO₂-TPD (a) 和 H₂-TPR (b) 谱图
Fig. 6 CO₂-TPD (a) and H₂-TPR (b) spectra of CuCo/NC

从图 6a 可以看出, 5 种 CuCo/NC 在 70~250 °C 有一个弱碱性位点的化学解吸峰, 在 350~550 °C 处则表现为不饱和位点的活性中心解吸峰。CuCo/NC 催化剂表面 CO₂ 的吸附量由大到小依次为 Cu₃Co₁/NC > Cu₂Co₁/NC > Cu₁Co₁/NC > Cu₁Co₃/NC > Cu₁Co₂/NC, 这与 N 1s 的 XPS 谱中吡啶 N 含量的变化顺序一致, 表明 CuCo/NC 表面吡啶 N 和石墨 N 的含量一定程度上决定了 CO₂ 吸附与活化性能^[31]。N 的掺杂在增

加碱性位点的同时可以防止羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$) 的丢失, 抑制烷烃的产生, 从而提高乙醇的选择性^[32]。从图 6b 可以看出, 480 °C 左右存在 1 个还原峰, 随着 $n(\text{Cu}) : n(\text{Co})$ 的增加, 还原峰向着高温方向移动, 表明催化剂金属的还原性能都有所提升。当 Cu、Co 含量增加时, 由于金属之间相互作用增强, 金属还原所需的耗氢量更高, 有助于维持催化剂活性的稳定。当 $n(\text{Cu}) : n(\text{Co}) = 2 : 1$ 时, 金属间相互作用最为明显, 催化剂具有最好的还原性。当催化剂中不加入 NC 载体时, CuCo-single 的金属更多以 CuO、CoO 的形式存在, 300 °C 附近为 CuO 的还原以及 Co_3O_4 还原为 CoO 的还原峰, 而 450~500 °C 附近则为 CoO 还原为 Co 的特征峰。结合 XRD 谱图可知, NC 的加入有助于 CuCo 合金相的形成, 同时载体与金属的相互作用导致 Co_3O_4 、CoO 还原温度降低^[26]。

2.2 催化剂性能分析

2.2.1 催化剂筛选

表 3 为 CuCo/NC 活性测试结果。

表 3 CuCo/NC 的活性
Table 3 Catalyst activity of CuCo/NC

样品	CO_2 转化率/%	产物选择性/%				
		总醇	甲醇	乙醇	丙醇	烷烃
$\text{Cu}_1\text{Co}_1/\text{NC}$	8.4	33.0	25.4	6.3	1.3	67.0
$\text{Cu}_2\text{Co}_1/\text{NC}$	9.3	46.2	25.3	18.0	2.9	53.8
$\text{Cu}_3\text{Co}_1/\text{NC}$	7.6	34.2	24.5	7.6	2.1	65.8
$\text{Cu}_1\text{Co}_2/\text{NC}$	5.1	27.5	22.6	3.3	1.6	72.5
$\text{Cu}_1\text{Co}_3/\text{NC}$	6.2	31.9	24.1	6.5	1.3	68.1

注: 反应条件为 $V(\text{H}_2)/V(\text{CO}_2) = 3$ 、空速 12000 $\text{mL}/(\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{h})$ 、催化剂用量 0.3 g、温度 200 °C、压力 2.0 MPa。

从表 3 可以看出, $\text{Cu}_2\text{Co}_1/\text{NC}$ 的 CO_2 转化率 (9.3%) 及乙醇选择性 (18.0%) 较高。这是因为, $\text{Cu}_2\text{Co}_1/\text{NC}$ 较高的比表面积 ($48.07 \text{ m}^2/\text{g}$) 对 CO_2 吸附性能较好。恰当的 Cu、Co 比例能够很好地平衡 CO 解离与非解离的转化, 抑制 CH_x ($x=1\sim 4$) 的过量加氢转化为甲烷^[33]。然而, 过量的 Cu 会导致催化剂结构坍塌, 这是由于 Cu 具有刻蚀作用。因此, 当 $n(\text{Cu}) : n(\text{Co}) = 2 : 1$ 时, $\text{Cu}_2\text{Co}_1/\text{NC}$ 具有较好的 CO_2 转化率和乙醇选择性。后续实验选择 $\text{Cu}_2\text{Co}_1/\text{NC}$ 为催化剂。

2.2.2 单因素实验

图 7a 为反应温度对 $\text{Cu}_2\text{Co}_1/\text{NC}$ 催化性能的影响。

从图 7a 可以看出, 随着温度的升高, CO_2 转化率由 6.3% 开始逐渐升高, 但乙醇选择性先升高后降低。当温度达到 200 °C 时, 乙醇选择性最高, 为 18.0%。这是因为, 温度升高有利于 CO 解离氢化, 但过高的温度会导致 CO 的过度解离, 促进烷烃及 C1 产物的生成; 当温度 280 °C 时, 烷烃选择性达到最高。

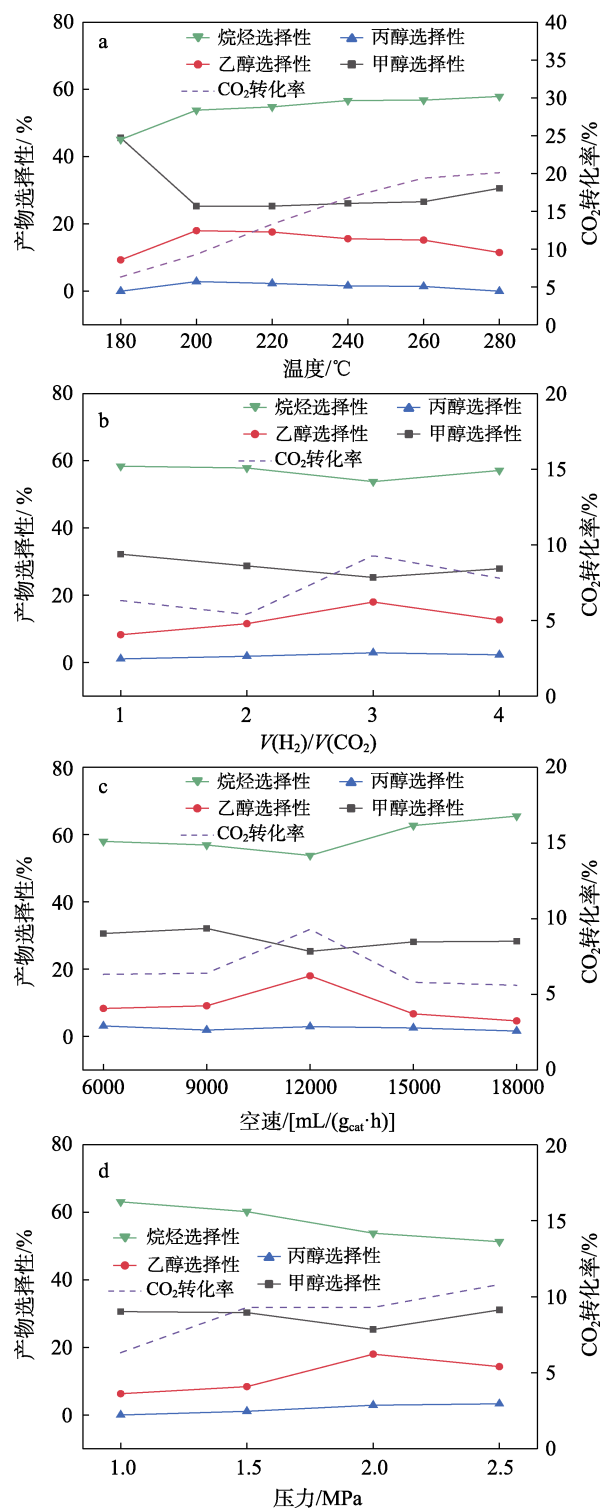


图 7 温度 (a)、 $V(\text{H}_2)/V(\text{CO}_2)$ (b)、空速 (c) 和压力 (d) 对 $\text{Cu}_2\text{Co}_1/\text{NC}$ 催化性能的影响

Fig. 7 Effects of temperature (a), $V(\text{H}_2)/V(\text{CO}_2)$ (b), space velocity (c) and pressure (d) on catalytic performance of $\text{Cu}_2\text{Co}_1/\text{NC}$

图 7b 为 $V(\text{H}_2)/V(\text{CO}_2)$ 对 $\text{Cu}_2\text{Co}_1/\text{NC}$ 催化性能的影响。

从图 7b 可以看出, 当 $V(\text{H}_2)/V(\text{CO}_2) < 3$ 时, 由于 H_2 量较小, 在催化剂表面 CO_2 不能与充足的 H_2 接触进行逆水煤气反应, 导致 CO_2 转化率较低; 同

时, 由于未解离的 CO 相对较多, 产生的 CH_x 相对较少, 因此, 当 $V(\text{H}_2)/V(\text{CO}_2)$ 较低时, 甲醇的选择性较高。当 $V(\text{H}_2)/V(\text{CO}_2)=3$ 时, 催化剂具有最好的 CO₂ 转化率 (9.3%) 和乙醇选择性 (18.0%)。当 $V(\text{H}_2)/V(\text{CO}_2)=4$ 时, Cu₂Co₁/NC 加氢速率较高, 反应更易生成烷烃产物^[34]。

图 7c 为空速对 Cu₂Co₁/NC 催化性能的影响。

从图 7c 可以看出, 随着空速的增加, Cu₂Co₁/NC 活性有适当的增加, 当空速达到 12000 mL/(g_{cat}·h) 时, 催化剂具有最高的乙醇选择性 (18.0%) 及 CO₂ 转化率 (9.3%)。当空速达到 18000 mL/(g_{cat}·h), 由于气体流速过快, 气体与催化剂接触时间过短, 无法与活性中心充分接触, 从而导致 CO₂ 不能被充分活化, 影响 CO₂ 的吸附转化, CO₂ 转化率只有 5.6%, 乙醇选择性也显著降至 4.6%。

图 7d 为反应压力对 Cu₂Co₁/NC 催化性能的影响。

从图 7d 可以看出, 随着压力的增大, CO₂ 转化率从 6% 逐渐上升, 乙醇选择性在压力为 2.0 MPa 时达到最高 (18.0%)。这是因为, CO₂ 活化和 CO 解离都需要一定的能垒, 压力较低时, 所提供的能垒较低, 会更容易转化为 C₁ 产品。

综上所述, 以 Cu₂Co₁/NC 为催化剂, 催化 CO₂ 加氢合成乙醇的最佳条件为: 反应温度 200 °C、 $V(\text{H}_2)/V(\text{CO}_2)=3$ 、空速 12000 mL/(g_{cat}·h)、压力 2.0 MPa, 在此条件下, CO₂ 转化率为 9.3%, 乙醇选择性为 18.0%。

2.3 催化剂稳定性分析

在 CO₂ 加氢合成乙醇的过程中, 催化剂失活是制约其工业应用的一个重要原因。催化剂的失活可能与以下因素有关。首先, 尽管高压 H₂ 气氛有助于催化剂的稳定性, 并在一定程度上抑制了催化剂表面金属价态的变化, 但过程中的积炭仍不可忽视^[19,35]; 其次, 金属基组分在严苛的反应条件下易发生团聚、烧结和相重构^[36]。图 8 为 Cu₂Co₁/NC 在最佳条件下的稳定性测试结果。

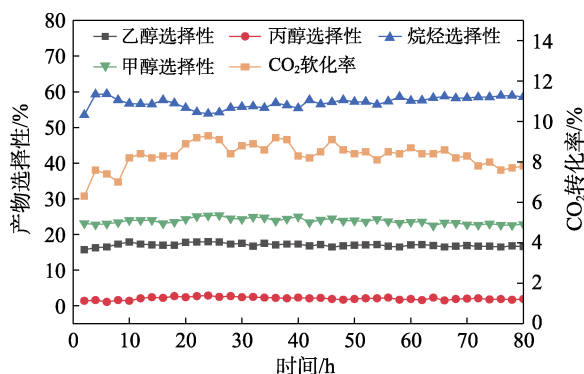


图 8 Cu₂Co₁/NC 催化 CO₂ 加氢合成乙醇的稳定性

Fig. 8 Stability of CO₂ hydrogenation to ethanol over Cu₂Co₁/NC

从图 8 可以看出, 在 80 h 的测试期间, CO₂ 转化率保持在 7.8%~9.3%, 乙醇选择性保持在 16.6%~18.0%; 乙醇选择性在初始阶段 (0~10 h) 从 15.7% 上升到 18.0%, 随后缓慢下降。这是因为, 催化剂 Cu₂Co₁/NC 由于具有大的比表面积 (48.07 m²/g), 在初始阶段对 CO₂ 吸附性能较好, 并具有足够的活性位点用于催化 CO₂ 活化产生 CO, CO 经过非解离加氢产生 *CH_xO 等中间产物。由于反应温度相对较低, 随着反应的持续进行, 积炭无法形成具有高结晶度的碳物种, 如碳纤维、碳管, 甚至石墨碳, 而是在 NC 表面形成了一层无序的碳膜, 覆盖了部分 CuCo 活性位点, 堵塞了部分催化剂孔道, 阻碍了气相传质, 导致生成的碳沉积物不能迅速扩散, 使催化剂活性下降^[37-38]。

2.4 催化机理的推测

催化剂表面不同的 N 环境能够协调 CO₂ 吸附活化、促进碳链增长。根据 CO 插入反应机理, Cu⁰、Cu⁺、吡啶 N 和石墨 N 共同决定 CO₂ 的吸附活化, Co—N 的作用可以有效促进非解离 CO 的加氢得到 *CH_xO, 促进碳链的增长。基于表征和测试结果, 推测 Cu₂Co₁/NC 催化 CO₂ 加氢合成乙醇的反应机理为: 通过 CO 非解离加氢过程 (CO₂→*CO→*CHO→*CH₂O→*CH₃O) 得到碳链增长所需要的重要中间体 *CH_xO; 同时 CO 经过解离加氢 (*CO→*HCO→*CH₂→*CH₃) 得到 *CH_x, *CH_x 与 *CH_xO 共同完成碳链增长合成乙醇^[39]。

3 结论

利用金属盐、β-环糊精和三聚氰胺, 通过 EDTA 辅助浸渍法成功制备了石墨碳化氮为载体、CuCo 合金为活性中心的催化剂 CuCo/NC。

(1) β-环糊精可以增强金属 Cu、Co 在载体 NC 表面的分散性, EDTA 辅助合成的 NC 可以增强金属与载体之间的相互作用, 从而更好地形成合金相和石墨结构。

(2) CuCo/NC 表面不同的 N 环境能够协调 CO₂ 活化加氢、碳链增长的过程, 根据 CO 插入法的反应机理, Cu⁰、Cu⁺、吡啶 N 和石墨 N 共同决定 CO₂ 的吸附活化, Co—N 可以有效促进非解离 CO 的加氢, 得到 *CH_xO, 促进碳链的增长。

(3) 当 $n(\text{Cu}) : n(\text{Co})=2 : 1$ 时, Cu₂Co₁/NC 具有最好的 CO₂ 转化率和乙醇选择性, 最佳的反应条件为: 反应温度 200 °C、 $V(\text{H}_2)/V(\text{CO}_2)=3$ 、空速 12000 mL/(g_{cat}·h)、压力 2.0 MPa, 在此条件下, CO₂ 转化率为 9.3%, 乙醇选择性为 18.0%。

(4) Cu₂Co₁/NC 在 80 h 的稳定性测试中, CO₂

转化率保持在 7.8%~9.3%，乙醇选择性保持在 16.6%~18.0%。

参考文献:

- [1] LIU S W, JI C, WANG C, *et al.* Climatic role of terrestrial ecosystem under elevated CO₂: A bottom-up greenhouse gases budget[J]. *Ecology Letters*, 2018, 21: 1108-1118.
- [2] YANG X C, ZHANG D T, ZHAO L Q, *et al.* Upgrading cycling stability and capability of hybrid Na-CO₂ batteries *via* tailoring reaction environment for efficient conversion CO₂ to HCOOH[J]. *Advanced Energy Materials*, 2024, 14: 2304365.
- [3] LIU L Z, LI M T, CHEN F, *et al.* Recent advances on single-atom catalysts for CO₂ reduction[J]. *Small Structures*, 2023, 4: 2200188.
- [4] LIU Y J, CUI N, JIA P L, *et al.* Synergy between active sites of ternary CuZnAlOOH catalysts in CO hydrogenation to ethanol and higher alcohols[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8: 6634-6646.
- [5] YANG Y Z, LIN T J, QI X Z, *et al.* Direct synthesis of long-chain alcohols from syngas over CoMn catalysts[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2018, 549: 179-187.
- [6] LI B H, ZHANG K H, WANG X J, *et al.* Construction synergetic adsorption and activation surface *via* confined Cu/Cu₂O and Ag nanoparticles on TiO₂ for effective conversion of CO₂ to CH₄[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2024, 660: 961-973.
- [7] CAO A, SCHUMANN J, WANG T, *et al.* Mechanistic insights into the synthesis of higher alcohols from syngas on CuCo alloys[J]. *ACS Catalysis*, 2018, 8: 10148-10155.
- [8] LIU P, LIANG D L, ZHANG R G, *et al.* The formations of C₂ species and CH₄ over the Co₂C catalyst in Fischer-Tropsch synthesis: The effect of surface termination on product selectivity[J]. *Computational Materials Science*, 2020, 172: 109345.
- [9] ZHU X D, SHANG Y S, CHEN J Y, *et al.* Insight into the role of lanthanum-modified CuCo based catalyst for higher alcohol synthesis from syngas[J]. *Fuel Processing Technology*, 2022, 235: 107378.
- [10] ZHAO J J, WANG J Q, BAI Y, *et al.* Mesoporous Ru (Co, Ni) B bimetallic amorphous alloy for CO₂ hydrogenation to formic acid[J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2023, 74: 102528.
- [11] WANG Z Y, YANG C S, LI X H, *et al.* The role of CO₂ dissociation in CO₂ hydrogenation to ethanol on CoCu/Silica catalysts[J]. *Nano Research*, 2023, 16: 6128-6133.
- [12] YANG J Q, GONG N, WANG L, *et al.* Insights into the one-step ethanol synthesis through CO hydrogenation over surfactant-assisted preparation of CuCo/SiO₂ catalyst[J]. *Fuel*, 2022, 327: 125078.
- [13] LIU S H, YANG C S, ZHA S J, *et al.* Moderate surface segregation promotes selective ethanol production in CO₂ hydrogenation reaction over CoCu catalysts[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2022, 61: e202109027.
- [14] BAI L, WYRWALSKI F, LAMONIER J F, *et al.* Effects of β -cyclodextrin introduction to zirconia supported-cobalt oxide catalysts: From molecule-ion associations to complete oxidation of formaldehyde [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2013, 138/139: 381-390.
- [15] CHEN C S, CHEN T C, WU H C, *et al.* Effect of sodium promoters on Ni/Al₂O₃ catalyst for CO₂ hydrogenation: The carbon fixation as carbon nanofiber and reverse-water gas reactions[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 478: 147373.
- [16] XU Y M, QIAO J S, SUN W, *et al.* Enhancement of CO₂ activation and coke-resistant ability on Ni/CeO₂ catalyst with La doping for dry reforming of methane[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2024, 88: 1451-1462.
- [17] LIU Y X, WANG H H, ZHAO T J, *et al.* Schottky barrier induced coupled interface of electron-rich N-doped carbon and electron-deficient Cu: In-built Lewis acid-base pairs for highly efficient CO₂ fixation[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, 141: 38-41.
- [18] ZHU D D, CHEN M J, HUANG Y, *et al.* Tuning the nitrogen contents in carbon matrix encapsulating Co nanoparticles for promoting formaldehyde removal through Mott-schottky effect[J]. *Applied Surface Science*, 2022, 583: 152552.
- [19] BUI N Q, GEANTET C, BERHAULT G, *et al.* Activation of regenerated CoMo/Al₂O₃ hydrotreating catalysts by organic additives-The particular case of maleic acid[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2019, 572: 185-196.
- [20] WETCHASAT P, SALAKHUM S, IMYEN T, *et al.* One-pot synthesis of ultra-small Pt dispersed on hierarchical zeolite nanosheet surfaces for mild hydrodeoxygenation of 4-propylphenol[J]. *Catalysts*, 2021, 11(3): 333.
- [21] BLASZCZAK P, MIZERA A, BOCHENTYN B, *et al.* Preparation of methanation catalysts for high temperature SOEC by β -cyclodextrin-assisted impregnation of nano-CeO₂ with transition metal oxides[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, 47: 1901-1916.
- [22] CHEN Y, LIU Y M, MAO D S, *et al.* Facile cyclodextrin-assisted synthesis of highly active CuO-CeO₂/MCF catalyst for CO oxidation [J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2020, 113: 16-26.
- [23] HAN B, ZHONG J W, LI W Y, *et al.* The promotional role of β -cyclodextrin on Ni-Mo₂C/MgO catalyst for biogas reforming[J]. *Molecular Catalysis*, 2021, 515: 111897.
- [24] LUO G Y, SONG M, AN L L, *et al.* Synergistically enhanced ORR and HER performance on Co-N-C coupled *in-situ* generated PtCo intermetallic[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2025, 100: 721-729.
- [25] BAI Y H, ZHENG Y J, WANG Z, *et al.* Metal-doped carbon nitrides: Synthesis, structure and applications[J]. *New Journal of Chemistry*, 2021, 45: 11876-11892.
- [26] SHUI M L, HUANG C, MA P Y, *et al.* Accelerating C₂₊ alcohols synthesis from syngas by simultaneous optimizations of CO dissociation and chain growth over CuCo alloy catalyst[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2021, 32: 220-2206.
- [27] LI T, LI H, LI C L. Hydrodeoxygenation of vanillin to creosol under mild conditions over carbon nanospheres supported palladium catalysts: Influence of the carbon defects on surface of catalysts[J]. *Fuel*, 2022, 310: 122432.
- [28] ZHANG X, LI Y A, HUANG Y Z, *et al.* Impacts of metal-support interaction on hydrogen evolution reaction of cobalt-nitride-carbide catalyst[J]. *Frontiers in Chemistry*, 2022, 9: 828964.
- [29] SUN Y F, LIU Z, LIU X H, *et al.* Selective methanol production *via* CO₂ reduction on Cu₂O revealed by micro-kinetic study combined with constant potential Model[J]. *Applied Surface Science*, 2025, 681: 161469.
- [30] LI J C, ZHU G Z, LIANG P, *et al.* Analysis of Si, Cu, and their oxides by X-ray photoelectron spectroscopy[J]. *Journal of Chemical Education*, 2024, 101: 1162-1170.
- [31] YANG J Q, GONG N N, WANG L Y, *et al.* Effect of La₂O₃-decorated SiO₂ on the performance of CuCo catalyst for direct conversion of syngas to ethanol[J]. *Fuel*, 2022, 319: 123811.
- [32] ZHANG Z M, HU X, WANG Y, *et al.* Regulation the reaction intermediates in methanation reactions *via* modification of nickel catalysts with strong base[J]. *Fuel*, 2019, 237: 566-579.
- [33] BIE J, WANG J L, CHEN S, *et al.* Catalytic ability comparison of five transition metal clusters (Zn, Cu, Fe, Ni, and Ru) for heat-induced graphene etching by Ab initio molecular dynamics simulations[J]. *Advanced Theory and Simulations*, 2022, 5: 2100380.
- [34] CHEN H P, MA N, WANG C W, *et al.* Insight into the activation of CO₂ and H₂ on K₂O-adsorbed Fe₃C₂(110) for olefins production: A density functional theory study[J]. *Molecular Catalysis*, 2022, 524: 112323.