高等学校化学学报
CHEMICAL JOURNAL OF CHINESE UNIVERSITIES
研究论文

多孔球负载催化剂的甲醇水蒸气重整制氢性能与反应机理

胡光凯[1]，张迎春[2]，刘梦娇[3]，张　欣[4]，张卫华[1]，
孙志敏[1]，俞　彬[3]，黄　涛[3]，李永湘[1]，俞　昊[3]
（1. 贵州工程应用技术学院机械工程学院，毕节 551700；2. 山西大同大学化学与化工学院，大同 037009；
3. 东华大学材料科学与工程学院，先进纤维材料全国重点实验室，上海 201620；
4. 北京大学材料科学与工程学院，高分子化学与物理教育部重点实验室，
微纳电子器件与集成技术全国重点实验室，北京 100871）

摘要　采用“自上而下”的设计思路，利用湿法成型技术和竞争浸渍吸附法制备了一种多孔碳球负载催化剂(Cu-Zn/CS)，并用于甲醇水蒸气重整(MSR)制氢反应. 以商业化的Al_2O_3为对比研究载体，通过多种表征测试手段对比分析了Cu-Zn/Al_2O_3和Cu-Zn/CS两种催化剂形貌特征、晶相结构、理化性质、催化性能以及反应机理的差异. 表征测试结果表明，Cu-Zn/CS结构具有丰富的多形态多尺度指状孔和龟裂纹结构，不仅为活性物质的多尺度均匀锚定提供了必要的空间基础，而且增加了催化反应中活性位点和反应物的接触几率. 催化性能测试表明，在甲醇完全转化的前提下，相较于Cu-Zn/Al_2O_3，Cu-Zn/CS的CO选择性降低一个数量级，H_2选择性增加近一倍，高温催化活性更佳. 原位实验表明，在高反应温度下，气态反应物质在Cu-Zn/Al_2O_3表面不仅存在甲醇催化转化为CO_2和H_2的主反应，还存在产生CO的副反应. 而在Cu-Zn/CS表面则主要发生主反应，即$CH_3OH+H_2O \longrightarrow {}^*OCH_3+{}^*OH \longrightarrow {}^*HCHO \longrightarrow {}^*CHOO \longrightarrow {}^*CO_2+{}^*H_2$.

关键词　指状孔；龟裂纹；竞争吸附；甲醇水蒸气重整；反应机理
中图分类号　O643.3　　**文献标志码**　A　　doi：10.7503/cjcu20260087

Hydrogen Production Performance and Reaction Mechanism of Methanol Steam Reforming over Porous Sphere-supported Catalysts

HU Guangkai[1*], ZHANG Yingchun[2*], LIU Mengjiao[3], ZHANG Xin[4*], ZHANG Weihua[1], SUN Zhimin[1], YU Bin[3], HUANG Tao[3], LI Yongxiang[1], YU Hao[3*]
(*1. School of Mechanical Engineering, Guizhou University of Engineering Science, Bijie* 551700, *China*;
2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Shanxi Datong University, Datong 037009, *China*;
3. State Key Laboratory of Advanced Fiber Materials, College of Materials Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, *China*;

收稿日期：2026-02-27. 网络首发日期：2026-05-14.
联系人简介：胡光凯，男，博士，讲师，主要从事清洁能源的催化转化与利用方面的研究. E-mail：hugkai@163.com
张迎春，女，博士，讲师，主要从事功能材料的设计与制备方面的研究. E-mail：zhangyc@sxdtdx.edu.cn
张　欣，男，博士，主要从事纳米能源的收集与转化方面的研究. E-mail：xin.zhang@pku.edu.cn
俞　昊，男，博士，研究员，主要从事能源功能材料设计方面的研究. E-mail：yh@dhu.edu.cn
基金项目：贵州省基础研究计划(自然科学)项目(批准号：黔科合基础QN[2025]270)、毕节市科学技术局-贵州工程应用技术学院科学技术联合基金项目(批准号：毕科联合[2025]128、[2025]127)、毕节市科学技术项目(批准号：毕科联合[2023]9)、毕科联合[2023]43)、贵州省高等学校自然科学研究项目(批准号：黔教技[2023]047)资助.
Supported by the Guizhou Provincial Basic Research Program, China(No. Qiankehe Foundation [2025] Youth 270), the Bijie City Science and Technology Project of China (Nos. BKLH[2025]128, BKLH[2025]127), the Science and Technology of Bijie City, China(Nos. BKLH[2023]9, BKLH[2023]43 and the Natural Science Research Project of Guizhou Higher Education Institutions of China(No.QJJ[2023]047).

4. National Key Laboratory of Advanced Micro and Nano Manufacture Technology,
Key Laboratory of Polymer Chemistry and Physics of Ministry of Education,
School of Materials Science and Engineering, *Peking University*, *Beijing* 100871, *China*)

Abstract A "top-down" design concept was adopted in this paper. herein, a porous carbon sphere-supported catalyst(Cu-Zn/CS) was fabricated by means of a wet spinning technique and a competitive impregnation adsorption method and applied for the hydrogen (H_2) production *via* methanol steam reforming (MSR) reaction. Taking commercial Al_2O_3 as the comparative support, the morphological characteristics, crystal phase structure, physicochemical properties, catalytic performance, and reaction mechanism of Cu-Zn/Al_2O_3 and Cu-Zn/CS were compared and analyzed through a series of complementary characterizations and tests. The characterization results showed that the constructed Cu-Zn/CS had abundant multi-morphological and multi-scale pores and craquelure structures, which not only provided the necessary spatial foundation for the multiscale anchoring of active substances but also increased the contact probability between active sites and reactants during the reactions. Catalytic performance showed that, compared with Cu-Zn/Al_2O_3, the CO selectivity of Cu-Zn/CS was reduced by one order of magnitude, the H_2 selectivity was nearly doubled, and the high-temperature catalytic activity was improved under the condition of complete methanol conversion. In addition, *in-situ* DRIFTS experiments indicated that at high reaction temperatures, gaseous reactants on the surface of Cu-Zn/Al_2O_3 not only involved the main reaction of methanol catalytic conversion to CO_2 and H_2 but also concerned the side reaction of generating CO. On the surface of Cu-Zn/CS, the main reaction occurs, that is, the reaction path can be described as $CH_3OH+H_2O \longrightarrow {}^*OCH_3+{}^*OH \longrightarrow {}^*HCHO \longrightarrow {}^*CHOO \longrightarrow {}^*CO_2+{}^*H_2$.

Keywords Finger-shaped pore; Craquelure; Competitive adsorption; Methanol steam reforming; Reaction mechanism

当前，全球能源危机和环境污染所带来的问题已严重影响人们的日常生活. 世界各国正在积极寻求和开发新能源，能源结构加快由不可再生化石能源依赖型向可再生清洁能源型的转型[1]. 氢能凭借其零碳排放、高能量密度、储能适配性高的优势，已成为各国完成能源转型和深度脱碳的核心备选能源. 但高制氢成本、低储运效率、高储运风险以及基础设施相对薄弱仍制约其进一步规模化发展[2].

甲醇水蒸气重整(MSR)制氢因其反应物来源可持续、反应条件温和以及产氢质量高等特点，为分布式和/或在线制氢方案提供了新思路，助力解决日益严峻的能源危机和环境问题[3]. 催化剂是该技术路线的核心组成部分. 一般而言，高比表面积、多样化的孔隙结构以及均匀分布的活性物质是MSR用催化剂具有高催化活性的基本前提[4]. 目前，MSR用催化剂主要有铜基催化剂(Cu基催化剂)和贵金属基催化剂两大类，但其初始形态大多以粉末态呈现[5]. 现有Cu基催化剂主要存在粉末态使用、高CO副产物含量以及活性位点利用率不足等问题[6]. 除此之外，明晰催化剂表面的反应物和中间体的演化路径(可理解为反应机理)可以为催化剂的设计和开发提供了重要的理论指导. 为此，基于结构-性能-机理的关联性规律，研究者一直在尝试开发出兼具结构稳定和性能优异的MSR催化剂.

基于上述分析，本研究采用“自上而下”的设计思路，借助湿法成型技术和金属离子竞争浸渍吸附方法，创新性地构造出一种含有多形态多尺度指状孔和龟裂纹的多孔毫米级球体负载催化剂. 以商业化Al_2O_3为对比研究载体，对比分析了实验制备催化剂的形貌特征、晶相结构以及理化性质. 同时，基于催化性能测试结果，详细探究了两种负载催化剂的结构与性能关系. 进一步采用原位实验明确催化剂表面反应物和中间体的演化路径，进而提出可能的反应机理. 本研究为MSR相关Cu基结构催化剂的设计和开发及其反应机理的分析提供理论参考.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

甲醇(CH_3OH，纯度≥99.8%)、三水合硝酸铜[$Cu(NO_3)_2\cdot 3H_2O$，纯度≥99.5%]、六水合硝酸锌

[$Zn(NO_3)_2·6H_2O$，纯度≥99.5%]、*N*,*N*-二甲基甲酰胺(DMF，纯度≥99.8%)、正丙醇(n-PA，纯度≥99.8%)均购于自国药集团化学试剂有限公司；Al_2O_3(晶体结构为γ型，直径为1 mm球状颗粒，纯度≥97%)购自沙索(中国)化学有限公司；聚丙烯腈(PAN，M_w=150000 Da)购买自北京伊诺凯科技有限公司；氮气(N_2，纯度≥99.999%)由毕节市天利气体有限公司提供；实验用去离子水(DW，电导率为1.34 μS/cm)为自制.

SU-8040型场发射扫描电子显微镜(FESEM)，日本日立有限公司；DX-2700BH型X射线衍射仪(XRD)，丹东浩元仪器有限公司；ASAP 2020型全自动比表面和孔隙度分析仪(S_{BET})和AutoChem II 2920型自动化学吸附仪(H_2-TPR)，美国麦克默瑞提克仪器有限公司；VERTEX 80v型傅里叶变换红外光谱仪(*In situ* DRIFTS)，布鲁克(北京)科技有限公司；锐敏GC 2060型在线液相色谱仪，上海锐敏仪器有限公司；FS-1800N型超声波分散仪，上海生析超声仪器有限公司；RE-2000B型旋转蒸发仪，郑州市华辰仪器有限公司；LGJ-18A型冷冻干燥仪，上海比朗仪器制造有限公司.

1.2 实验过程

1.2.1 *催化剂的制备* Al_2O_3负载Cu-Zn催化剂的制备：采用竞争吸附湿浸渍法制备了Al_2O_3负载催化剂，Cu和Zn摩尔比为1、Cu质量分数为10%. 具体过程为：将等摩尔比的$Cu(NO_3)_2·3H_2O$和$Zn(NO_3)_2·6H_2O$添加至DW(80 mL)中，超声处理10 min后得到蓝色混合溶液. 将计量的Al_2O_3颗粒加入至蓝色混合溶液中，室温慢搅拌30 min. 利用旋转蒸发仪去除溶剂. 最后将蓝色颗粒转移到管式炉中，氮气气氛保护下在500 ℃煅烧2 h得到Al_2O_3负载Cu-Zn催化剂，记作Cu-Zn/Al_2O_3.

CS负载Cu-Zn催化剂的制备：先配置质量分数为12%的PAN/DMF均匀混合溶液. 利用注射针将PAN/DMF混合溶液滴入水中，待其凝固成型后转移至冷冻干燥机中冻干处理48 h(0.9 Pa，－83 ℃). 将干燥后的球状颗粒转移到管式炉中，先在氮气气氛保护下于800 ℃煅烧3 h，后在空气气氛下于500 ℃热解2 h得到黑色球体，记作CS. 最后采用与Cu-Zn/Al_2O_3相同的制备工艺制备CS负载Cu-Zn催化剂，记作Cu-Zn/CS.

1.2.2 *催化剂的表征* 使用FESEM对Al_2O_3，Cu-Zn/Al_2O_3，CS、Cu-Zn/CS的表面和截面进行表征，加速电压为10 kV，应用电流为10 μA. FESEM表征时使用能量色散X射线能谱(EDX)附件进行元素分布表征. Al_2O_3，Cu-Zn/Al_2O_3，CS，Cu-Zn/CS的晶相结构使用XRD进行表征，测试条件为Cu *Kα*射线源(波长λ=0.154 nm)、加速电压40 kV、检测器电流40 mA，扫描步长为5 °/min，扫描范围为10°~90°，测试前需要将样品研磨至40 μm左右. Cu-Zn/Al_2O_3和Cu-Zn/CS催化剂比表面积(S_{BET})、孔径分布以及平均孔径使用全自动比表面和孔隙度分析仪测定. 样品测试前，在200 ℃真空脱气处理12 h，然后在液氮环境测试样品的吸附-脱附曲线. 分别使用BET法和BJH法计算S_{BET}、孔径分布和平均孔径. 采用H_2-TPR测定Cu-Zn/Al_2O_3和Cu-Zn/CS催化剂还原性，升温速率为10 ℃/min，温度测试范围为50~600 ℃. 使用配备漫反射电池(Harrick Praying Mantis)的傅里叶变换红外光谱仪分别测试Cu-Zn/Al_2O_3和Cu-Zn/CS催化剂的原位漫反射红外傅里叶变换光谱(*In situ* DRIFTS). 测试前，将50 mg催化剂置于反应池中，使其在流量为40 mL/min、5%(体积分数)H_2-Ar、温度为250 ℃的条件下原位活化2 h. 在相同流量的氩气气氛中冷却至50 ℃并记录背景后，通过鼓泡器以相同流量的氩气气体为载气将摩尔比为1.25的水与甲醇溶液引入反应池. 待吸附饱和后，在相同流量的氩气气体中以5 ℃/min的升温速率从50 ℃加热到250 ℃，每10 ℃扫描一次光谱. 所有光谱均在扫描次数为64次和分辨率为4 cm^{-1}的条件下收集.

1.2.3 *催化性能评估* Cu-Zn/Al_2O_3和Cu-Zn/CS两种催化剂的催化性能在连续流固定床反应器中进行. 将0.5 g颗粒状催化剂填充至内径为4 mm反应管的反应区域中，上下两端用石英棉固定. 催化剂经50 mL/min的氮气流吹扫后，将气体切换相同流量的10%(体积分数)H_2-N_2混合气，在250 ℃下还原处理2 h. 然后在氮气流中冷却至设定温度，在此温度下将摩尔比为1.25的水/甲醇溶液经预热处理后与载气流量为25 mL/min的氮气注入反应器，液体注入速率为0.02 g/min. 随后，用在线气相色谱仪检测气相产物流(H_2，CO_2和CO)，该气相色谱仪配备导热检测器(TCD，HP-PLOT/Q柱)和火焰电离检测器(FID，TDX-01). 根据下式计算测试催化剂的甲醇转化率(X_{CH_3OH}，%)、产物选择性(S_X，*X*=H_2，CO_2，

CO，%）、H_2产率（Y_{H_2}，$mmol_{H_2}\cdot h^{-1}\cdot g_{cat}^{-1}$）：

$$X_{CH_3OH}=\frac{F_{CO_2}+F_{CO}}{F_{CH_3OH,\ in}}\times 100\% \tag{1}$$

$$S_X=\frac{F_X}{F_{H_2}+F_{CO_2}+F_{CO}}\times 100\% \tag{2}$$

$$Y_{H_2}=\frac{F_{H_2}}{m_{cat}} \tag{3}$$

式中：$F_{CH_3OH,\ in}$（mmol/h）为进口流中甲醇的摩尔流速；F_X（mmol/h）代表出口流中组分X=H_2，CO_2或CO的摩尔流速；m_{cat}（g）表示测试催化剂的填充质量.

2 结果与讨论

2.1 形貌结构

图1为Al_2O_3载体和Cu-Zn/Al_2O_3催化剂的SEM照片. 从图1(A)中可以看出，所选用的商业Al_2O_3颗粒是直径约为1 mm的球体，其表面光滑且存在少量的纳米封闭孔（或坑）. 而球体的内部则存在非均匀性的封闭孔[图1(B)的截面结构]. 以Al_2O_3为载体，通过Cu^{2+}和Zn^{2+}的竞争浸渍吸附制备Cu-Zn/Al_2O_3[7]. 由图1(C)可见，金属离子负载后形成的含Cu物质和含Zn物质成功附着在光滑的球体表面. 相较于浸渍前，催化剂内部结构无变化[图1(D)]. 从催化剂表面的元素分布图中可以看出，含Cu物质和含Zn物质已成功负载于球体表面，但出现部分区域脱落的现象，这在Cu，Zn和Al元素分布对比图中可以证实[图1(E)]. 上述现象说明浸渍引入的活性物质主要附着在Al_2O_3球体的表面. 这是由于在催化剂前驱体浸渍吸附过程中，Cu^{2+}和Zn^{2+}的主要吸附于球体表面，很难深入到球体内部. 而在后续的煅烧过程中，形成的含Cu物质和含Zn物质则主要附着于球体表面，这与球体表面少量纳米孔和内部封闭孔的结构特征相符和.

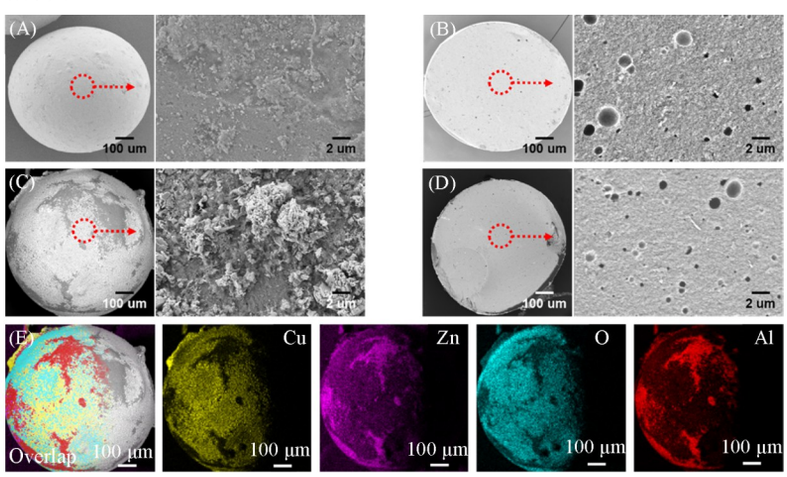


Fig. 1 SEM images of surface(A) and cross-section(B) of Al_2O_3, SEM images of surface(C) and cross-section(D) of Cu-Zn/Al_2O_3 and element distribution diagram of Cu-Zn/Al_2O_3(E)

与Al_2O_3和Cu-Zn/Al_2O_3相比，实验制备的CS载体和Cu-Zn/CS催化剂微观结构明显不同. 图2(A)和(B)为CS的表面和截面形貌图，可见，CS球体的尺寸与Al_2O_3相似，约1 mm. 但其表面出现贯穿于球体内部的多尺度龟裂纹[图2(A)]，并且其内部出现特有的指状孔结构[图2(B)]. 表面出现贯穿式龟裂纹的主要原因是PAN基碳球在氧化性气体中的不完全分解[8]，而内部的指状孔则来源于湿纺PAN/DMF液滴在凝固浴中发生的凝胶化和相分离[9]. 通过金属离子浸渍后，发现CS球体的形貌和尺寸无任何变化，且含Cu物质和含Zn物质均匀附着于CS球体的表面[图2(C)]. 相较于Cu-Zn/Al_2O_3，Cu-Zn/CS表面负载的含Cu物质和含Zn物质的尺寸要小得多. 加上其特有的贯穿式龟裂纹和指状孔结构，不难得出含Cu物质和含Zn物质在CS内部也是均匀分布的结论[图2(D)]，且其附着强度比Cu-Zn/Al_2O_3中大，这从Cu-Zn/CS表面元素分布图的均匀完整性中得到证实[图2(E)].

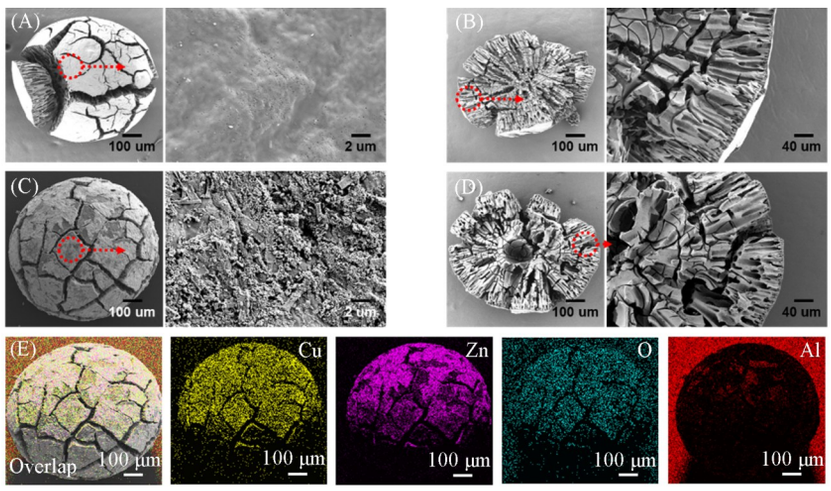


Fig. 2　SEM images of surface(A) and cross-section(B) of CS, SEM images of the surface(C) and cross-section(D) of Cu-Zn/CS and element distribution diagram of Cu-Zn/CS(E)

通过对比Al_2O_3和CS两种载体的微观结构，发现实验构建的同尺度CS球体无论是表面还是内部，都比商业Al_2O_3球体具有更丰富的孔结构，且孔结构的形态和尺度更加多样化．这为后续金属离子的引入和活性物质的附着创造了必要的空间基础．对比Cu-Zn/Al_2O_3和Cu-Zn/CS两种催化剂的微观结构，不难发现Cu-Zn/CS结构中的活性物质附着均匀性更好、颗粒尺寸更小，附着稳定性更佳，具有多形态和多尺度的孔结构，有效增加了催化反应中反应物与活性位点间的接触几率．

2.2　晶相结构

进一步借助XRD表征手段分别对两种催化剂中活性物的晶相结构进行测试(图3)．对比Al_2O_3浸渍前后的XRD谱图可以发现，归属于Al_2O_3结构的特征峰在浸渍前后变化较小．此外，还发现浸渍活性物质后，归属于CuO和ZnO的特征峰强度均相对较小[图3(A)]，这说明Cu-Zn/Al_2O_3结构中的主要成分为载体成分(即Al_2O_3)，这与SEM表征结果一致，即活性物质主要附着于催化剂表面，难以进入其内部并在其内表面附着．这是由于在进行XRD测试时，粉末态样品中多为Al_2O_3成分，含Cu组分和含Zn组分相对较少．除此之外，还发现催化剂中的含Cu物质还以Cu^0和Cu_2O形式存在，但其特征峰的强度相对较弱．

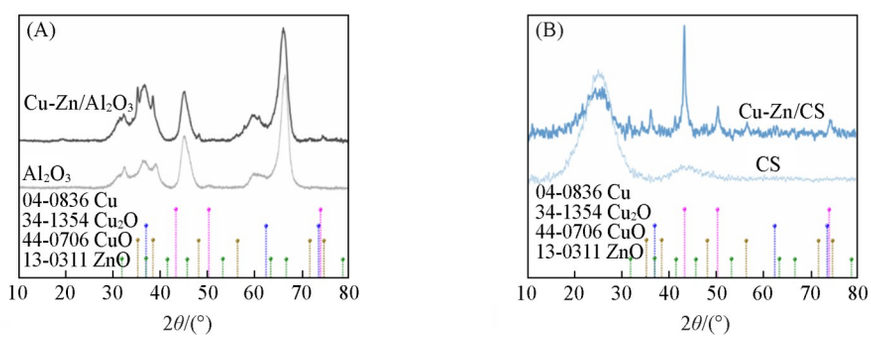


Fig. 3　XRD patterns of Al_2O_3 support and Cu-Zn/Al_2O_3(A) and XRD patterns of CS support and Cu-Zn/CS(B)

与Cu-Zn/Al_2O_3相比，Cu-Zn/CS结构中的CuO，ZnO，Cu_2O和Cu^0的特征峰更强，而在约25°处归属于CS载体晶相结构的衍射峰强度则明显降低[图3(B)]，这是由于表面附着的含Cu物质和含Zn物质对碳基材的覆盖作用，这一现象不仅说明该催化剂活性物质的晶粒尺寸更小(峰形更尖且强度更高)，而且还进一步证实引入的金属离子不仅在表面存在，还存在于载体内部，与SEM分析一致．另外，由于碳基材在高温下具有还原性，促进催化剂结构中的CuO组分向Cu_2O和/或Cu^0组分转化[10]，进一步提高了Cu_2O和Cu^0的衍射峰强度．结合SEM中关于Cu-Zn/Al_2O_3和Cu-Zn/CS表征结果，可推断出Cu-Zn/CS的高温催化活性相对更优异(详见2.5节)．

2.3 物理性质

对比分析Cu-Zn/Al_2O_3和Cu-Zn/CS两种催化剂的微观形貌，可知Cu-Zn/CS结构中的孔尺寸分布更宽，具体表现为结构中既存在纳米尺度的孔，也存在微米尺度的指状孔和龟裂纹，而Cu-Zn/Al_2O_3结构中的孔形貌则相对单一．接下来借助全自动比表面和孔隙度分析仪，对比分析两种催化剂的比表面积(S_{BET})、孔径分布以及平均孔径．就两种催化剂的氮气吸附-脱附等温线和孔径分布曲线而言，Cu-Zn/Al_2O_3呈现典型的IV型等温线和H1型滞回线[图4(A)]，孔径分布在0~10 nm间[图4(C)]，表明其结构中的孔主要为介孔结构，这与Putrakumar等[11]的研究结果一致．

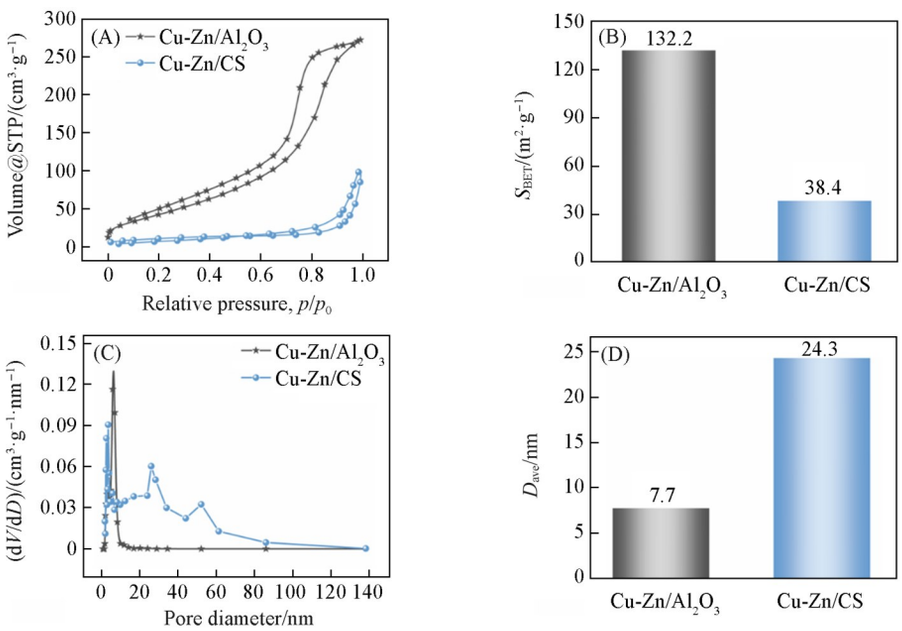


Fig. 4 N_2 adsorption-desorption isotherms(A), S_{BET}(B), pore size distributions(C) and average pore diameters(D) of Cu-Zn/Al_2O_3 and Cu-Zn/CS

相比之下，Cu-Zn/CS的氮气吸附-脱附等温线则呈现为伴有H3型滞回线的III型曲线[图4(A)][12]，孔径分布较Cu-Zn/Al_2O_3更宽，在0~80 nm区间[图4(C)]，平均孔径更大，达到24. 3 nm[图4(D)]，表明该催化剂结构中存在多尺度的孔结构，这与SEM中显示的微观结构一致．然而，受到全自动比表面和孔隙度分析仪孔径测试范围的限制，很难直接显示关于Cu-Zn/CS中特有的指状孔和龟裂纹等孔结构的信息．尽管Cu-Zn/CS的比表面积相对较低[图4(B)]，但结合SEM中显示的多形态和多尺度孔结构可推断出，Cu-Zn/CS的特殊结构可以保证反应物在其结构中内外表面上均匀附着，且促进反应物在活性位点上的有效催化转化．

2.4 化学性质

在MSR催化反应中，催化剂需要经过还原处理过程，将内部的活性物质的非活性态转化为活性态．对于本研究涉及的两种催化剂，可还原物质主要为含Cu物质，即CuO和Cu_2O两种．为此，分别测试两种催化剂的还原性能，相应的H_2-TPR曲线如图5所示．可见，Cu-Zn/Al_2O_3的还原温度区间在100~600 ℃范围内[图5(A)]，而Cu-Zn/CS的还原温度区间在50~500 ℃范围内[图5(B)]．

通常，可还原含Cu物质的颗粒尺寸越小、分布越均匀以及与载体间相互作用越弱，越容易被还原；而尺寸越大、还原气体可及性难度越大以及与载体相互作用越强，还原难度越大[13]．从SEM表征结果可知，相对于Cu-Zn/Al_2O_3[图5(A)]，Cu-Zn/CS结构中的可还原物质颗粒较小、分布更均匀，加之其与CS碳基体的相互作用较弱，使得结构中的可还原物质在相对较低的温度下即可还原[图5(B)]．而负载于两种催化剂球体核心区域的可还原物质(图中的绿色区域)，均需要在相对较高的温度下才能还原．但Cu-Zn/CS的还原温度相对较低，这是由于该催化剂选用的碳属性CS载体具有比金属氧化物(Al_2O_3)具有更高的热导率．

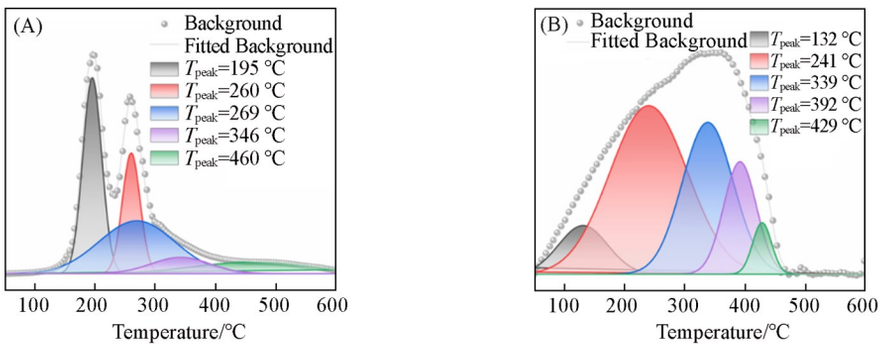


Fig. 5 H_2-TPR curve and its peak-fitting curves of Cu-Zn/Al_2O_3(A) and Cu-Zn/CS(B)

2.5 催化性能

通过对两种催化剂微观形貌、晶相结构以及理化性质的对比分析表明，相较于Cu-Zn/Al_2O_3，Cu-Zn/CS具有多形态多尺度孔、活性物质晶粒尺寸小及其在载体内外部均匀分布以及优异的还原性能等特点. 为此，分别测试两种催化剂在不同反应温度(190，210，230，250，270，290 ℃)下的催化性能，考查的性能指标有：甲醇转化率、产氢率以及归一化产物选择性(CO，CO_2以及H_2). 除此之外，为了进一步考核两种催化剂的催化稳定性，在290 ℃下进行持续在线催化反应，结果如图6所示.

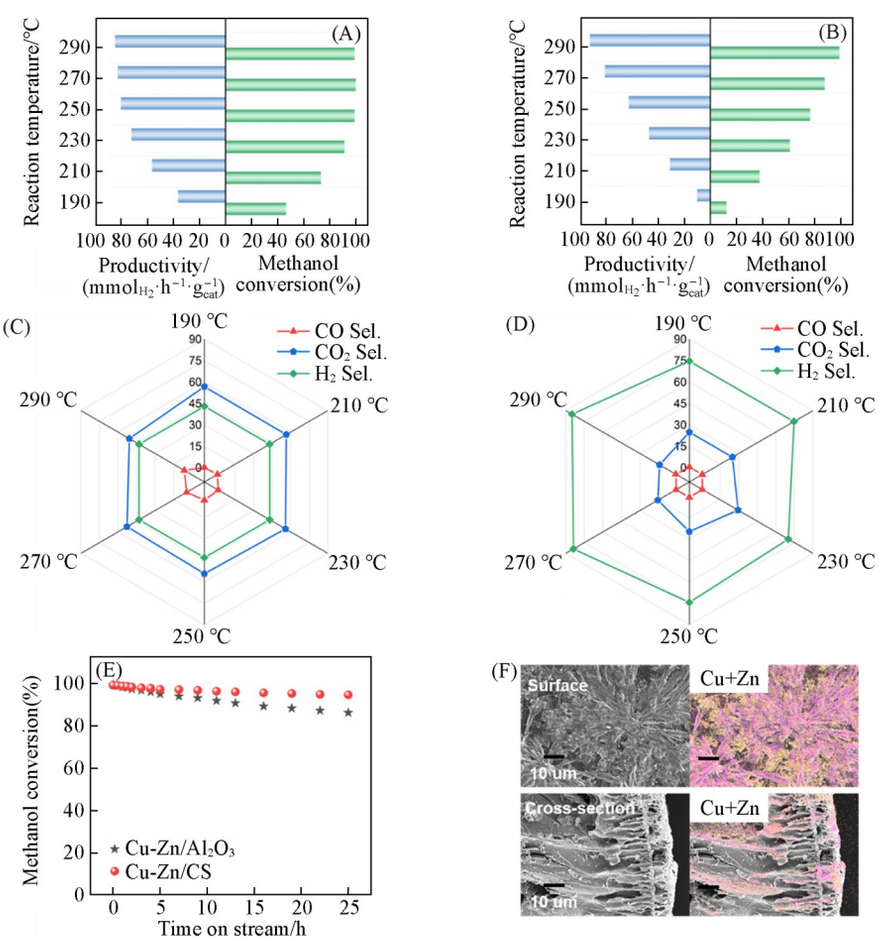


Fig. 6 Influence of reaction temperature on themethanol conversion of H_2 yield[(A), (B)] and product selectivity [(C), (D)] of Cu-Zn/Al_2O_3[(A), (C)] and Cu-Zn/CS catalysts[(B), (D)], comparison of catalytic stability of these two catalysts under high temperature(290 ℃) and other parameters remain constant(E) and SEM images of Cu-Zn/CS catalyst after the 25-h long-term reaction(F)

(A)—(D) Reaction condition: catalyst loading=0. 5 g, S/C=1. 25(molar ratio), feeding rate=1 mL/h, flow rate of carrier=25 mL/min, atmospheric pressure.

对于Cu-Zn/Al_2O_3，H_2产率和甲醇转化率变化趋势相同，呈现火山形状，即随着反应温度的升高而升高，这与MSR的吸热反应属性相一致[14]. 然而，当反应温度超过250 ℃后，增加趋势放缓，出现这一现象的原因可能是催化剂中活性物质在高反应温度下发生迁移聚集，使其表面暴露的活性位点数量降低. 在测试的温度变化范围内，H_2产率和甲醇转化率的峰值出现在270 ℃，分别为85 $mmol_{H_2}\cdot h^{-1}\cdot g_{cat}^{-1}$和100%[图6(A)]. 此外，在此温度下，归一化的CO，CO_2以及H_2选择性分别为4.41%，52.65%以及42.94%[图6(C)]. 相比之下，Cu-Zn/CS的H_2产率和甲醇转化率变化则呈现出单调递增的趋势，在反应温度为290 ℃时取得最大值，分别为93 $mmol_{H_2}\cdot h^{-1}\cdot g_{cat}^{-1}$和100%[图6(B)]. 此时归一化的CO，$CO_2$以及$H_2$选择性分别为0.98%，14.06%以及84.96%[图6(D)]. 在此基础上，对比两种催化剂在反应温度为290 ℃时的催化稳定性，并对Cu-Zn/CS反应后的微观结构进行表征分析. 从图6(E)可以看出，经过25 h的高温反应后，Cu-Zn/CS的甲醇转化率随时间的下降速率仅为5%(从99.0%降至94.5%)，远低于Cu-Zn/Al_2O_3的13%(从99.1%降至86.1%). 微观结构显示，即使经过25 h的高温反应后，Cu-Zn/CS结构中的活性物质仍保持均匀分布状态[图6(F)]. 相对而言，Cu-Zn/CS的高温催化活性更佳，在甲醇完全转化的前提下，CO选择性降低一个数量级，H_2选择性增加近一倍. 这是因为碳基材(CS)的热导率比金属氧化物(Al_2O_3)更高，在高催化温度，CS可以为活性位点均匀供热. 相比之下，Al_2O_3负载的催化剂中更容易形成不利于催化反应的“热点”温度. 对比两种催化剂的催化性能差异可以得出以下结论：得益于CS的多形态多尺度孔结构，Cu-Zn/CS结构中负载的活性物质因烧结迁移的可能性更低，宏观上表现为催化性能更优异，主要体现在甲醇完全转化时的H_2产率、CO和H_2选择性；由于催化剂碳基载体的高热导率属性，Cu-Zn/CS的耐高温性能更优异，在高反应温度(>270 ℃)下，高热导率的碳基材也能为负载其上的活性物质提供均匀的热量，避免“热点”的出现，促进了甲醇的转化路径倾向于CO_2和H_2，从而一定程度上抑制了副反应的进行(主要是产生CO的逆水气变换).

2.6 催化机理

在两种催化剂表面进行原位实验，进一步揭示反应物和中间体在其表面的演化过程，确定具体的反应机理. 对于Cu-Zn/Al_2O_3[图7(A)]，分别在1680，3255和3918~3563 cm^{-1}处观察到归属于吸附态水($^*H_2O$)和羟基物种($^*OH$)的特征峰[15]. 而在3066~2800，1546~1369，1145~1033 cm^{-1}区间内观察到归属于甲氧基物种($^*OCH_3$)的特征峰[16]. 此外，在1450 cm^{-1}处观察到甲酸盐物种($^*CHOO$)的特征峰，而在2968和1012 cm^{-1}处还分别观测到甲醛(*HCHO)和吸附态甲醇($^*CH_3OH$)物种的特征峰[17]. 不仅如此，在测试温度变化的区间内，还观察到CO_2物种(2381 ~ 2287 cm^{-1})和CO物种的特征峰. 对于CO物种的吸收峰，在两种催化剂的局部放大谱图中观察到不一样的结果. 具体为：在Cu-Zn/Al_2O_3[图7(C)]表面，位于2075 cm^{-1}特征峰的CO物种出现在整个升温测试过程，该特征峰归属于吸附于Cu^0表面的CO(即Cu^0-CO). 而在Cu-Zn/CS[图7(D)]表面同时出现归属于Cu^0-CO(2088 cm^{-1})和Cu^+-CO(2109 cm^{-1})的两种吸附状态[18]，且仅出现于较低温度下(< 150 ℃). 总的来说，在Cu-Zn/CS表面[图7(B)]，出现了与Cu-Zn/Al_2O_3表面相同的中间体(如$^*H_2O$，$^*OH$，$^*OCH_3$，$^*HCHO$，$^*CHOO$，CO_2以及CO等)，但CO物种的归属特征峰仅在较低温度下才被观测到，这说明在高温下并未产生该物种或该物种从产生到消耗存在时间较短(即一经产生就被催化转化为CO_2物种). 此外，还发现$^*HCHO$特征峰的强度在测试温度范围内都相对较弱，这说明该物种在整个催化反应过程中并未出现明显积累. 结合两种催化剂催化性能测试结果可知，气态CH_3OH和H_2O反应物质在Cu-Zn/Al_2O_3表面不仅存在向CO_2和H_2催化转化的主反应[19]，而且还存在产生CO的副反应[20]，涉及的催化反应路径有$CH_3OH+H_2O\longrightarrow{}^*OCH_3+{}^*OH\longrightarrow{}^*HCHO\longrightarrow{}^*CHOO\longrightarrow{}^*CO_2+{}^*H_2$和$^*OCH_3+{}^*OH\longrightarrow{}^*HCHO$(或$^*CHOO$)$\longrightarrow{}^*CO$，涉及的反应机理示意图如图7(E)所示. 而在Cu-Zn/CS表面，反应物和中间体在低反应温度下的演化路径与Cu-Zn/Al_2O_3类似，但在高反应温度下则主要发生向CO_2和H_2的催化转化，即$CH_3OH+H_2O\longrightarrow{}^*OCH_3+{}^*OH\longrightarrow{}^*HCHO\longrightarrow{}^*CHOO\longrightarrow{}^*CO_2+{}^*H_2$.

总之，在低反应温度下，附着于Cu-Zn/Al_2O_3和Cu-Zn/CS结构中的活性物质均能将气态反应物催化转化为CO_2和H_2，但受到部分高能垒中间体低反应活性的限制，不可避免地会发生副反应，进而产生

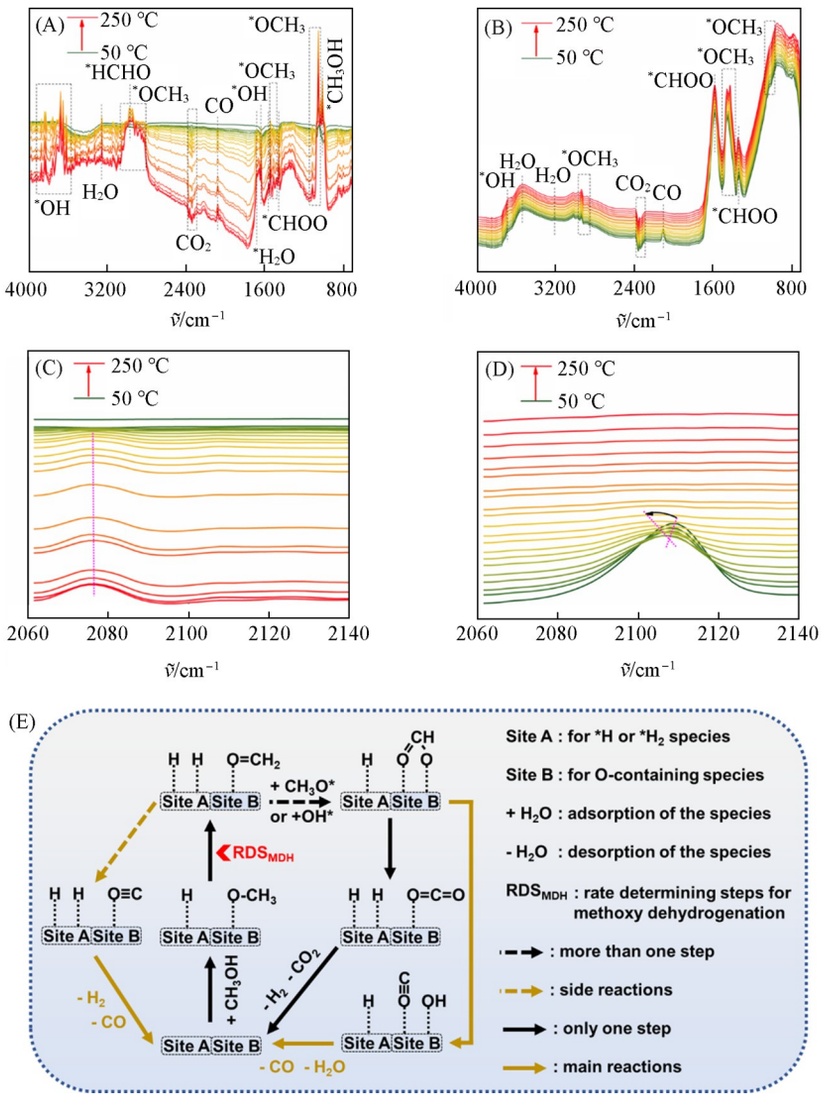


Fig. 7 ***In situ*** **DRIFTS of Cu-Zn/Al_2O_3(A)and Cu-Zn/CS catalysts(B), the magnified spectra of Cu-Zn/Al_2O_3(C) and Cu-Zn/CS(D) catalysts belonging to the CO species during the same heating process and proposed MSR reaction routes over the supported Cu-Zn catalyst(E)**

(A), (B) 50—250 ℃+5 ℃/min+Ar.

CO. 而在高反应温度下，相较于Cu-Zn/Al_2O_3，Cu-Zn/CS结构中的多形态和多尺度孔有效增加了催化反应中反应物与活性位点间的接触几率，为气态反应物能完全转化为CO_2和H_2提供了空间基础. 不仅如此，均匀附着于Cu-Zn/CS结构中的小颗粒尺寸活性物质可以很好的催化反应物和中间体的进一步转化. 加之Cu-Zn/CS结构选用的高热导率碳载体可以为活性物质提供均匀的热量，避免出现“热点”，进而发生中间体向CO转化的副反应.

3 结　　论

采用“自上而下”的设计思路，首先借助湿法成型技术制备多孔碳球载体，然后利用金属离子的竞争浸渍吸附方法制备碳球负载催化剂. 测试结果显示，相较于Al_2O_3载体及其负载催化剂(Cu-Zn/Al_2O_3)，设计制备的CS载体及其负载催化剂(Cu-Zn/CS)内部含有丰富多尺度指状孔和龟裂纹，这不仅保证了催化剂制备过程中金属离子的引入和活性物质的多维度均匀附着，而且增加了催化反应中反应物与活性位点间的接触几率. 催化性能测试表明，在反应温度为290 ℃时，Cu-Zn/CS的H_2产率和甲醇转化率分别为93 $mmol_{H_2}\cdot h^{-1}\cdot g_{cat}^{-1}$和100%，相应的CO，$CO_2$以及$H_2$的归一化选择性分别为0.98%，

14.06%以及84.96%. 在甲醇完全转化的前提下，与Cu-Zn/Al_2O_3相比，Cu-Zn/CS的CO选择性降低了一个数量级，H_2选择性增加近一倍，高温催化活性更佳. *In situ* DRIFTS实验表明，在高反应温度下，气态反应物质在Cu-Zn/Al_2O_3表面不仅存在甲醇催化转化为CO_2和H_2的主反应，还存在产生CO的副反应，涉及的催化反应路径有$CH_3OH+H_2O\longrightarrow{}^*OCH_3+{}^*OH\longrightarrow{}^*HCHO\longrightarrow{}^*CHOO\longrightarrow{}^*CO_2+{}^*H_2$和${}^*OCH_3+{}^*OH\longrightarrow{}^*HCHO$（或${}^*CHOO$）$\longrightarrow{}^*CO$. 而在Cu-Zn/CS则主要发生主反应，即$CH_3OH+H_2O\longrightarrow{}^*OCH_3+{}^*OH\longrightarrow{}^*HCHO\longrightarrow{}^*CHOO\longrightarrow{}^*CO_2+{}^*H_2$. 本研究为设计和开发MSR相关Cu基结构催化剂以及明晰其反应机理奠定了基础.

参 考 文 献

[1] Johnson N., Liebreich M., Kammen D. M., Ekins P., McKenna R., Staffell I., *Nat. Rev. Clean Technol.*, **2025**, *1*(5), 351—371
[2] Li Q., Zhang Q., Zhang L., Lang J. H., Yuan W., An G. Y., Lei T. T., Yan J. H., *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **2026**, *226*, 116196
[3] Yu Q., Su S., Deng W., He L. M., Xu K., Xu J., Jiang L., Wang Y., Hu S., Xiang J., *Nano Energy*, **2025**, *142*, 111238
[4] Tuo Y. X., Zhao H. Y., Chen X., Wang F., Lu Q., Zhang Y. F., Feng X., Chen D., *J. Energy Chem.*, **2026**, *112*, 64—89
[5] Hu G. K., Zhang X., Yu B., Huang T., Liu M. J., Rehman M. A. U., Li Y. X., Jin F. W., Yu H., Haumann M., *Int. J. Hydrogen Energy*, **2025**, *194*, 152503
[6] Harkou E., Wang H., Manos G., Constantinou A., Tang J. W., *Chem. Sci.*, **2025**, *16*(9), 3810—3831
[7] Hu G. K., Rehman M. A. U., Polat B., Yu B., Huang T., Yu H., Haumann M., *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2026**, *14*(3), 1249—1259
[8] Guo M. C., Meng Q. Q., Gao M. L., Zheng L. R., Li Q. X., Jiao L., Jiang H. L., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2024**, *64*(7), e202418964
[9] Shao G. F., Xu R. P., Chen Y., Yu G. Y., Wu X. D., Quan B., Shen X. D., Huang X. G., *Adv. Funct. Mater.*, **2024**, *34*(48), 2408252
[10] Hu G. K., Wang J. Y., Liu D., Zhang X., Yu B., Huang T., Zhu M. F., Yu H., *Carbon*, **2023**, *214*, 118311
[11] Balla P., Shin D., Park S. J., Kwak G., Kim S., *Fuel*, **2025**, *390*, 134772
[12] Zhu X., Zhou E., Tai X., Zong H., Yi J., Yuan Z., Zhao X., Huang P., Xu H., Jiang Z., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2025**, *64*(13), e202425439
[13] Yu S. F., Sun Z., Sun Z. Q., *Appl. Catal. B: Environ.*, **2025**, *378*, 125648
[14] Chen K., Hu L. Q., Swihart M. T., Lund C. R. F., Lin H. Q., *Chem. Eng. J.*, **2026**, *527*, 171428
[15] Wei Z., Shi S. F., Dong F., Jia H. K., Chen Z. L., Wang H. Q., Yin B. F., *J. Energy Chem.*, **2026**, *116*, 262—278
[16] Liu Q., Yu S. F., Duyar M. S., Sun C. Y., Sun Z., Ye R. P., Shi L., Zhang R. B., Feng G., *Chem. Eng. J.*, **2025**, *521*, 166685
[17] Ma J. M., Mao L., Du H. X., Zhong J. K., Jiang L. F., Liu X. F., Xu J. W., Xu X. L., Fang X. Z., Wang X., *Chem. Eng. J.*, **2024**, *496*, 154195
[18] Jiang L. F., Yuan S. T., Ma J. M., Deng S. R., Fang X. Z., Xu X. L., Meng H., Wang X., *ACS Catal.*, **2025**, *15*, 7138—7152
[19] Meng H., Yang Y. S., Shen T. Y., Yin Z. M., Wang L., Liu W., Yin P., Ren Z., Zheng L. R., Zhang J., Xiao F. S., Wei M., *Nat. Commun.*, **2023**, *14*(1), 7980
[20] Zhang S. A., Zhou H. Z., Shao Z. L., Wei B. H., Hu Z., Liang H., Zhang R. N., Liu X. F., Luo H., Xia L., Sun Y. H., Wang H., *Nat. Commun.*, **2025**, *16*(1), 7739

(Ed.: F, K, V)