二氧化碳加氢制甲醇研究进展

王玉琪[1,2,3], 万寅涛[1,2,3], 张贵泉[4], 李俊苑[4], 吴　乐[1,2,3], 丁　鑫[1,2,3]

(1. 西北大学化工学院, 陕西 西安 710127; 2. 西安市绿色氢能制储用一体化重点实验室, 陕西 西安 710127; 3. 陕西省碳中和技术重点实验室, 陕西 西安 710127; 4. 西安热工研究院有限公司, 陕西 西安 710054)

摘　要: 随着全球能源需求持续上升以及环境污染问题愈加严重, 寻找清洁高效的二氧化碳利用途径已成为研究焦点。甲醇作为一种用途广泛的重要化工原料, 同时也是一种有前景的新型清洁能源, 通过催化加氢将二氧化碳转化为甲醇, 不仅能够减少二氧化碳排放, 还能有效实现碳资源的循环利用, 对缓解能源短缺和环境问题具有重要意义。研发高活性、高选择性和高稳定性的二氧化碳加氢制甲醇催化剂一直是这一过程的关键技术。文章综述了二氧化碳加氢制甲醇的反应机制及催化剂的研究进展, 总结了不同催化剂中活性位、载体和结构对催化性能的影响, 指出需要在提高活性金属分散度、调控活性金属与载体的相互作用、活性位点 H/C 比等方面进一步研究, 未来可在引入新型载体、优化制备工艺、低温合成甲醇等方面深入探索。

关键词: 二氧化碳; 加氢; 甲醇; 催化剂

中图分类号: O643　　**文献标志码:** A

文章编号: 1673–159X(2025)01 − 0105 − 16

doi:10.12198/j.issn.1673 − 159X.5684

文章微信二维码:

Research Progress on Carbon Dioxide Hydrogenation for Methanol Production

WANG Yuqi[1,2,3], WAN Yintao[1,2,3], ZHANG Guiquan[4], LI Junwan[4], WU Le[1,2,3], DING Xin[1,2,3]

(1. *School of Chemical Engineering*, *Northwest University*, *Xi'an* 710127 *China*;
2. *Xi'an Key Laboratory of Green Hydrogen Energy Production*, *Storage and Application*, *Xi'an* 710127 *China*;
3. *Shaanxi Provincial Key Laboratory of Carbon Neutral Technology*, *Xi'an* 710127 *China*;
4. *Xi'an Thermal Engineering Research Institute Co.*, *Ltd.*, *Xi'an* 710054 *China*)

Abstract: With the continuous growth of global energy demand and serious environmental pollution issues, some research is focused on seeking a clean and efficient approach to carbon dioxide utilization. Being an important and widely used chemical raw material, methanol also acts as a new type of clean energy with promising prospects. The conversion of carbon dioxide into methanol by catalytic hydrogenation can both reduce carbon dioxide emission and effectively implement the recycle & utilization of carbon resources, which is of great significance to alleviate the energy shortage and environmental problems. The art-

收稿日期: 2024 − 11 − 10

基金项目: 国家自然科学基金项目(22378328、22108228、22078262); 西安航天推进试验技术研究所技术开发项目(20803240005)。

第一作者: 王玉琪(1974—), 男, 教授, 博士, 博士生导师, 主要研究方向为氢能与绿色能源化工。

ORCID: 0000 − 0001 − 6230 − 0330　　E-mail: wangyuqi@nwu.edu.cn

引用格式: 王玉琪, 万寅涛, 张贵泉, 等. 二氧化碳加氢制甲醇研究进展[J]. 西华大学学报(自然科学版), 2025, 44(1): 105 − 120.

WANG Yuqi, WAN Yintao, ZHANG Guiquan, et al. Research Progress on Carbon Dioxide Hydrogenation for Methanol Production[J]. Journal of Xihua University(Natural Science Edition), 2025, 44(1): 105 − 120.

icle reviews the research progress on the reaction mechanisms and catalysts for hydrogenation of carbon dioxide to produce methanol. It summarizes the impact of active sites, supports, and structures on catalytic performance in different catalysts. It points out that further in-depth research is needed on improving the dispersion of active metals, regulating the interaction between active metals and supports, and the H/C ratio at active sites. Future research can focus on introducing new supports, optimizing preparation processes, and synthesizing methanol at low temperatures.

Keywords: carbon dioxide; hydrogenation; methanol; catalyst

工业革命以来,煤、石油、天然气的开采与利用推动人类社会进入了空前繁荣,但同时也因 CO_2 过度排放出现了温室效应等问题[1],对生态环境造成了重大影响,因此减少或消除 CO_2 的排放成为学者们关注的热点[2-5]。通过绿色途径(如太阳能光伏电解水、生物质等)制取 H_2 并用其还原 CO_2,通过化学键的形式将能量储存起来,符合绿色化学的理念[6]。特别是将 CO_2 转化为高附加值的化学产品,不仅可以有效减少温室气体的排放,还能促进经济发展,也符合可持续发展理念[7]。

近年来,将 CO_2 转化为甲醇(CH_3OH)[8]、乙醇[9]、汽油[10]、烯烃[11]和芳烃[3]等高附加值化学品和燃料引起了人们的广泛关注。其中,甲醇因其物理化学特性优异,得到了重点关注[12-20]。甲醇既是一种重要的有机化工基础原料,年消耗量高居全球第四,又是一种方便储存和运输的清洁液体燃料。它不仅可作为汽油的替代燃料用于汽车领域,还可以为燃料电池电动汽车等装置提供燃料,或直接用于甲醇燃料电池供能[19]。此外,甲醇碳氢比为 1/4,可作为氢载体,用于氢能的存储和运输。因此,将 CO_2 加氢转化为甲醇既能减少 CO_2 排放,又能有效缓解能源紧缺,在响应国家"双碳"目标的同时还有利于经济和社会的可持续发展[1]。

2018 年,Shih 等[21]提出了"液态阳光"(又称液态太阳燃料)的概念,如图 1 所示。其核心是通过绿色途径将二氧化碳和水转化为高附加值的甲醇,将存在地域、天气等限制的绿色能源转化为稳定、便于存储和运输的化学能,同时实现 CO_2 的减排。"甲醇经济"概念的提出,指出了甲醇在未来能源领域的重要地位[22-25]。不同于传统的甲醇生产工艺,"甲醇经济"是利用工业废气的 CO_2 或大气中捕获的 CO_2,采用能化共轨直接转化成甲醇。这既可以缓解对化石燃料的过度依赖,又可实现对过量排放 CO_2 气体的循环利用,减轻日益严峻的全球变暖等问题,是一条跨越油气时代,解决能源问题的可行性途径[2,26]。在"碳中和"背景下,催化 CO_2 加氢制甲醇是减少碳排放的一项关键技术,并为未来燃料、化学品和材料的制造提供解决方案[27-31]。

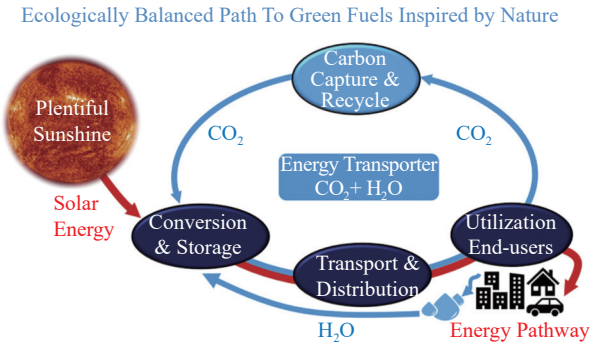


图 1 液态阳光设想[21]

Fig. 1 Ideas about liquid sunlight[21]

本文以二氧化碳加氢合成甲醇为切入点,先探讨该反应的热力学和反应机制,随后介绍目前催化剂的研究进展,最后对二氧化碳加氢制甲醇存在的挑战及未来的研究方向进行总结与展望。

1 反应热力学研究

二氧化碳加氢合成甲醇主要有 2 条反应路径[32]:一是二氧化碳加氢直接合成甲醇,反应方程式如式(1)所示;一是逆水煤气变换(reverse water gas shift, RWGS)生成合成气,反应方程式如式(2)所示,再由合成气通过基元反应合成甲醇,反应方程式如式(3)所示。

$$CO_2 + 3H_2 = CH_3OH + H_2O \quad \Delta H_{298K} = -49.5\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}} \tag{1}$$

$$CO_2 + H_2 = CO + H_2O \quad \Delta H_{298K} = 41.5\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}} \tag{2}$$

$$CO + 2H_2 = CH_3OH \quad \Delta H_{298K} = -90.6\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}} \tag{3}$$

在反应过程中,碳元素仅在 CO、CO_2 和 CH_3OH

这 3 种物质中转化,其平衡浓度受反应条件影响。根据化学平衡的勒夏特列原理,上述 3 个反应中:式(1)、(3)为放热反应,低温有利于反应正向进行,式(2)为吸热反应,高温有利于反应正向进行;同时,式(1)、(3)为分子数减少反应,高压有利于反应正向进行,式(2)为分子数不变反应,因此压力无影响。综上,低温高压有利于 CO_2 加氢合成甲醇,但由于 CO_2 具备较高的热力学稳定性和化学惰性,需高温促使其活化和转化,且甲醇合成是一个动力学限制的过程,因此 CO_2 转化率较低,一般不超过 20%[33]。虽然部分铜基催化剂如 Cu/Zn/Al 催化剂能超过这一值,但伴随着甲醇选择性会显著降低。Sun 等[34] 的近期研究将这一现象称为转化率-选择性跷跷板关系,即一方升高势必伴随着另一方降低,并指出二氧化碳加氢制甲醇转化率的热力学极限约为 20%。因此,二氧化碳加氢制甲醇的催化剂研究开发均是在保证甲醇选择性尽可能高的同时使转化率接近 20% 的热力学极限。

2　反应机制研究

2.1　甲酸盐途径

基于 Langmuir-Hinshelwood(LH)和 Eley-riddel(ER)机制,研究者们提出了甲酸盐反应路径[35－45]:CO_2 加氢形成甲酸盐(HCOO*),在此基础上加氢生成二氧代亚甲基(H_2COO*),继而加氢生成甲醛(H2CO*),甲醛再加氢生成甲氧基(H_3CO*),最终生成甲醇(CH_3OH)[37]。Ye 等[37] 通过 DFT(density functional theory)计算,在 In_2O_3(110) 表面也验证了以上步骤,如图 2 所示。在以上步骤中,速率控制步骤(RDS)为 HCOO*和 H_2COO*的形成。通过对 Cu(111) 表面和未负载的 Cu_{29}NPs 进行 DFT 计算,甲醇在 Cu 表面的合成是通过 HCOO*中间体进行的,整体反应速率受 HCOO*和 H_2COO*加氢反应的限制。Cu_{29}NPs 由于结构灵活性和低配位 Cu 的存在,可以稳定反应中间物 HCOO*和 H_2COO*,同时对于后续的加氢过程具有更低的能垒,因而具有更高的活性。

Larmier 等[46] 对 Cu、ZrO_2 表面以及 Cu-ZrO_2 界面上的 CO_2 吸附进行了理论计算,结果表明,CO_2 难以在 Cu、ZrO_2 表面吸附加氢,而在 Cu-ZrO_2 界面上时,碳原子会与铜原子结合,两个氧原子与 ZrO_2 表面的 Zr^{4+}Lewis 酸性中心结合。通过过渡态计算,HCOO*生成的自由能比 CO 和羧基(COOH*)低,因此,HCOO*路径是最有利的反应途径。除了 Cu 基催化剂外,Ye 等[37] 通过 DFT 计算发现,在完美的 In_2O_3 表面,CO_2 加氢生成 HCOO*物种比质子化生成 COOH*物种更有利,表明在 In_2O_3(110) 表面通过 HCOO*路径选择性生成甲醇。

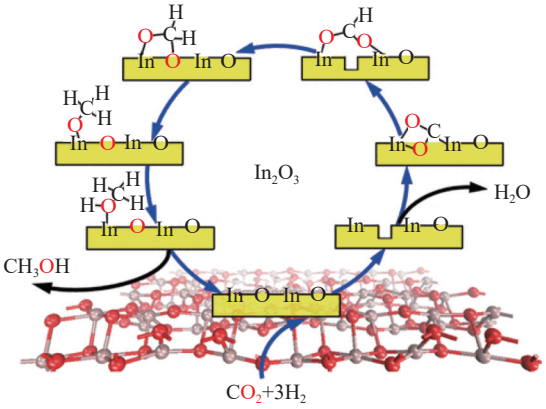


图 2　In_2O_3(110) 表面反应机制图[37]

Fig. 2　In_2O_3(110) surface reaction mechanism diagram[37]

Feng 等[47] 对 13%$ZnZrO_x$ 催化剂进行了原位红外分析,如图 3 所示:在通入 H_2 之前,CO_2 在催化剂上吸附生成碳酸盐从而产生图 3(a)中 1 300~1 500 cm^{-1} 位置的 t 特征峰;随着反应的进行,碳酸盐的峰逐渐减弱,同时 1 574 ~1 595 cm^{-1} 位置处的甲酸盐的峰强度增加,这表明碳酸盐通过反应转化为甲酸盐;在 35 min 左右,甲酸盐强度达到最大值,此后,甲酸盐强度下降,取而代之的是图 3(a)中阴影部分甲氧基强度的增加,这一过程可以直观地从图 3(b)中观察到。这表明在 $ZnZrO_x$ 上,CO_2 通过甲酸盐途径转化为甲氧基进而生成甲醇,这与图 3(c)中 CO 无明显波动而 CH_3O*先增加后减小相吻合,结合 DFT 计算可得出结论,在 $ZnZrO_x$ 催化剂上,HCOO*形成在动力学上更有利,表明在 $ZnZrO_x$ 上是通过 HCOO*路径选择性生成甲醇。

此外,Grabow 等[40] 通过 DFT 和微动力学模型等方法对 Cu(111) 晶面上 CO_2 和 CO 加氢生成甲醇的过程进行模拟计算,提出了一条不同的 HCOO*路径。该路径历经 CO_2→HCOO*→HCOOH*→H_2COOH*→CH_2O*→CH_3O*→CH_3OH 生成甲醇,其势能曲线如图 4 所示。与上文所述甲酸盐路径

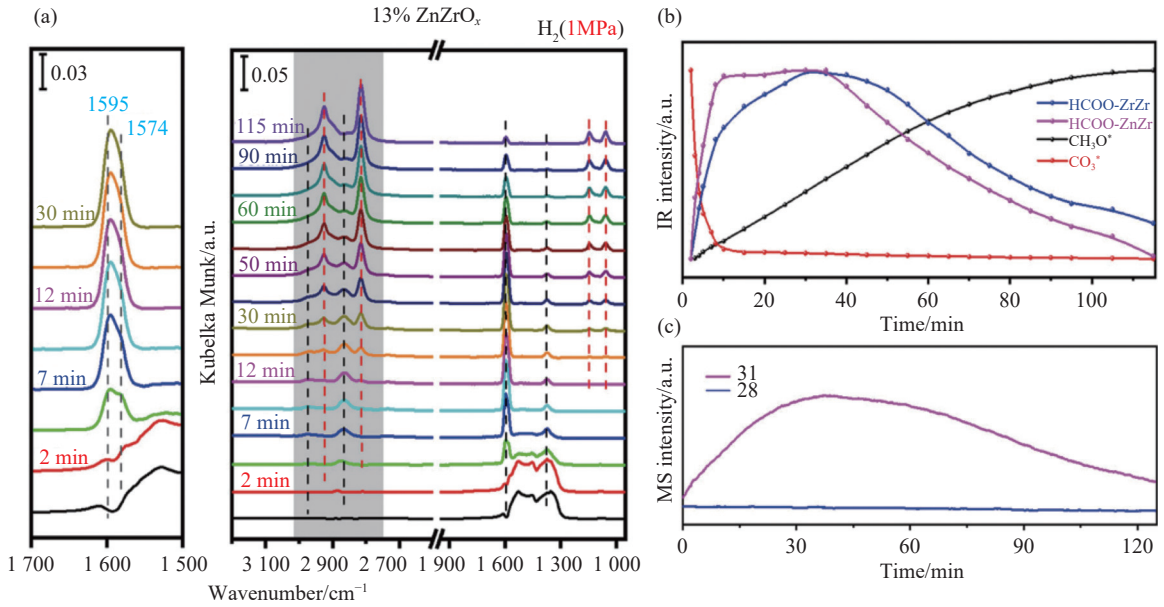


图 3 (a)$ZnZrO_x$ 表面原位红外谱图,(b)IR 图,(c)D_2 同位素 MS 图谱[47]

Fig. 3 In situ infrared spectra (a), IR (b) and D_2 isotope MS spectra(c) of $ZnZrO_x$ surface[47]

相比,新路径中 HCOO*并未直接加氢生成 H_2COO*,而是生成 HCOOH*。对这种修订的 HCOO*路径,Nie 等[41] 提出了类似的看法,DFT 结果表明,与含 Cu 量较高的 $PdCu_3$(111) 表面相比,具有配位不饱和 Pd 原子的台阶型 PdCu(111) 表面对 CO_2 吸附活化和 H_2 解离加氢更有利。在整个反应过程中,HCOO*加氢形成 HCOOH*(O-H 键形成步骤)的能垒最高,表明该过程很大程度上决定了甲醇的形成速率。

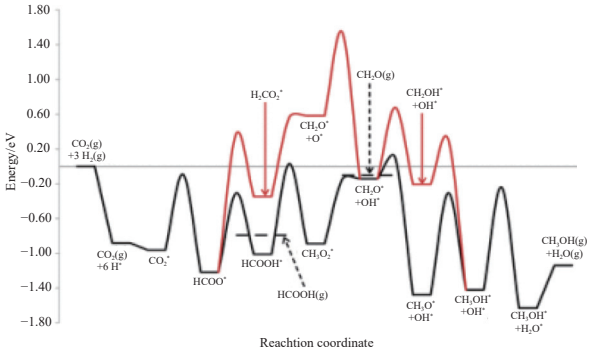


图 4 通过二氧化碳合成甲醇的加氢势能图[40]

Fig. 4 Hydrogenation potential energy diagram for the synthesis of methanol from carbon dioxide[40]

2.2 逆水煤气变换反应路径(RWGS)

除了上述反应路径,CO_2 还可通过逆水煤气变换和 CO 加氢(RWGS+CO hydro)的方式合成甲醇。根据这一途径,CO_2 加氢生成 COOH*中间体迅速解离成 CO,然后 CO 加氢生成甲酰基(HCO*)、甲醛、甲氧基(H_3CO*)和甲醇[2]。不同 Cu、Rh 和 In 基催化剂在 CO_2 加氢生成甲醇过程中均采用了 RWGS+CO 加氢路径[42−44]。例如:Yang 等[44] 通过 DFT 和 MC 模拟研究了 Cu(111)、Au/Cu(111)、Ni/Cu(111)、Pt/Cu(111)、Pd/Cu(111) 和 Rh/Cu(111) 催化剂在 CO_2 加氢反应中的机制,发现掺有 Pd、Rh、Ni 和 Pt 的 Cu(111) 催化剂均通过 RWGS+CO 加氢路径生成甲醇,此外,掺杂不同活性金属的 Cu(111) 催化剂表面 CO 结合能的变化显著影响了甲醇的产率,当 CO 结合能降低时,甲醇的产率也随之下降;Liu 等[43] 则研究了 Rh 掺杂 Cu(111) 催化剂(如 Rh_3Cu_6(111) 和 Rh_6Cu_3(111))在 RWGS+CO 加氢路径下的甲醇生成速率,发现 Rh_3Cu_6(111) 催化的甲醇生成速率高于 Rh_6Cu_3(111) 催化剂,其势能曲线如图 5 所示。

此外,Kattel 等[45] 结合理论计算和实验比较了 Cu/ZrO_2 与 Cu/TiO_2 催化剂在 CO_2 反应路径中的表现。尽管两者均能生成甲酸盐,但由于 HCOO*物种的中毒,Cu/TiO_2 催化剂的甲醇生成效率较低。相比之下,Cu/ZrO_2 催化剂通过 Zr^{3+}与 Cu 的协同效应有效促进了 RWGS+CO 加氢路径的实现,并有效防止了活性中心的中毒,因此,展现出更高的活性和甲醇选择性。

2.3 trans-COOH 路径

一些科研者提出了 trans-COOH 路径作为 CO_2

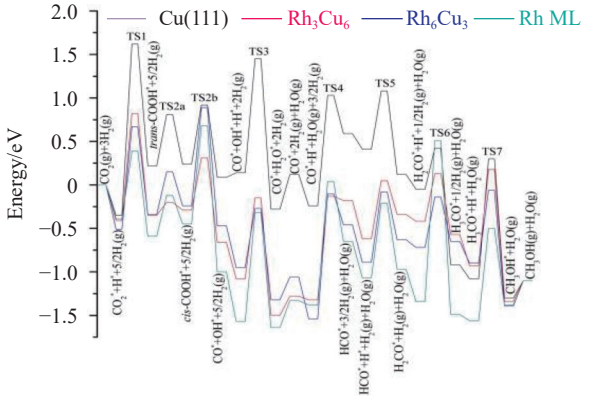


图 5　CO_2 氢化生成 CH_3OH 在 Cu(111) 和 3 种 RhCu(111) 表面的势能曲线[43]

Fig. 5　Potential energy curves of CH_3OH from CO_2 hydrogenation on Cu(111) and three RhCu(111) surfaces[43]

氢化生成甲醇的另一种反应机制,通过多个反应步骤生成不同的中间体[46−47]。首先,通过氢化反应生成羧基(COOH*)和二羟基卡宾(COHOH*),然后脱去一个羟基生成羟次甲基(COH*),随后继续氢化反应生成羟亚甲基(HCOH*)和羟甲基(H_2COH),最后生成甲醇[48]。Zhao 等[49] 研究表明,COH*物种的形成是此途径的限速步骤,还发现在反应过程中生成的水的作用下,Cu(111) 催化剂在 CO_2 氢化生成甲醇时遵循 trans-COOH 反应路径。除了 Cu 基催化剂外,Ga_3Ni_5(111) 和 Au/Cu-Zn-Al 催化剂也同样遵循 trans-COOH 路径[50−51]。图 6 展示了 Ga_3Ni_5(111)上 CO_2 通过 trans-COOH 路径生成甲醇的步骤。

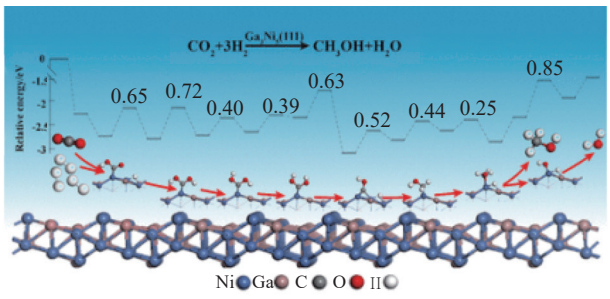


图 6　Ga_3Ni_5(111) 上 trans-COOH 合成甲醇路径图[50]

Fig. 6　Path diagram of methanol synthesis from trans-COOH on Ga_3Ni_5(111)[50]

3　催化剂研究进展

3.1　Cu 基催化剂

自 CO_2 加氢制甲醇技术开展以来,Cu 基催化剂因其低成本与高效性受到广泛关注。Cu/ZnO/Al_2O_3 催化剂因其卓越的性能和经济性已被工业化应用于 CO_2 加氢制甲醇及合成气制甲醇[52−53]。Al_2O_3 具备耐高温的特点,可作为结构促进剂以防止活性金属在反应过程中聚集,而 ZnO 与 Cu 的良好协同作用则有助于形成 Cu-ZnO 界面,提供丰富的活性位点。具体而言,ZnO 作为 Cu 纳米颗粒间的几何间隔层,改善了 Cu 的分散性及活性 Cu 的比表面暴露。同时,ZnO 通过与 Cu 及 ZnO 界面的金属载体相互作用调节催化剂的电子结构[2]。金属载体间的强相互作用(SMSI)及吸附质诱导的氧化效应可导致 ZnO 的部分还原,生成 $Zn^{\delta+}$物种[53]。Lunkenbein 等[52] 发现,商业 Cu/ZnO/Al_2O_3 催化剂中的 SMSI 可引发在 Cu 纳米颗粒上形成亚稳态 ZnO_x 覆盖层(石墨 ZnO)。这一原子尺度的过度生长展现了广泛的层间距,并可通过能量损失谱和能量滤波电镜等方法检测到。经过电子束辐射,ZnO_x 的过度生长会从亚稳态结构转变为热力学稳定的纤锌矿结构 ZnO。结合密度泛函计算结果,如图 7 所示,在工业 Cu/ZnO/Al_2O_3催化剂中,Zn 的修饰能够增强反应中间体(HCO*、H_2CO 和 H_3CO)的吸附,从而促进甲醇的生成[53]。

Tu 等[54] 描述了工业 Cu/ZnO/Al_2O_3 催化剂的瞬时气相动态变化。随着反应物组分的改变,Cu/ZnO 团簇变得更加“活跃”,反应速率提高了近一个数量级。这一变化的促进作用取决于 CO_2 与 CO 或 H_2O 与 H_2 的比例,这些比例决定了氧化学势,从而推动 Cu/ZnO 簇的重构,进而最大化地形成用于 CH_3OH 合成的 Cu−Zn^{2+}位点。Cu 基催化剂部分研究进展如表 1 所示。

3.2　贵金属催化剂

贵金属由于其 d 电子轨道未填满,因此可以很好地吸附 CO_2 并促使其加氢转化从而表现出优异的催化性能,再加上其优异的稳定性、抗烧结性能和抗中毒性能,致使贵金属催化剂成为性能最好的催化剂[58]。

Rui 等[69] 研究表明,$Au^{\delta+}$-In_2O_{3-x} 催化剂在 225 ℃ 下能实现 100% 的甲醇选择性,即使在 300 ℃ 时选择性也可达 67.8%。通过表征分析发现,Au 纳米颗粒与氧化物载体之间的界面在 CO_2 加氢生成甲醇过程中扮演了重要角色。此外,Pd 基催化剂因优良的稳定性和抗烧结性能,在甲

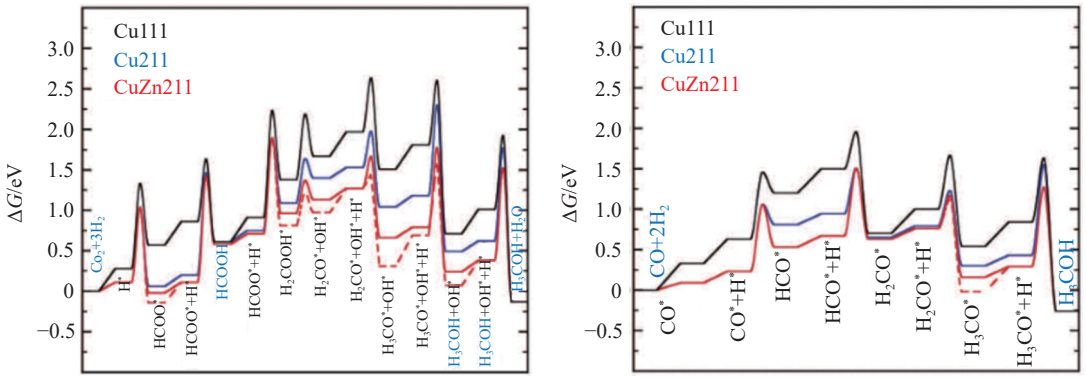


图 7 Cu(111)、Cu(211)和 CuZn(211)晶面上合成甲醇过程吉布斯自由能对比图

Fig. 7 Comparison of gibbs free energy for methanol synthesis process on Cu(111), Cu(211) and CuZn(211) crystal planes

表 1 Cu 基催化剂研究进展一览表

Tab. 1 Research progress of Cu-based catalysts

催化剂	H_2/CO_2	p/MPa	t/℃	GHSV /(mL·g_{cat}^{-1}·h^{-1})	CO_2conv./%	CH_3OHsel./%	CH_3OH STY/(g_{MeOH}·g_{cat}^{-1}·h^{-1})	Ref.
CuZnAl	3	4.0	280	20000	25.8	—	0.536	[55]
Cu/Zn/Al/Zr	3	5.0	250	4000	22.5	47.4	0.177	[56]
Cu/ZrO_2	3	3.0	180	—	—	100	—	[57]
Cu/CeO_2	3	3.0	280	10000	—	42.4	—	[58]
Cu/Zn-Ce	3	2.8	260	20000	8.0	71.1	0.400	[59]
$Cu_{15}ZnO_{6.4}$/AlFum MOF	3	5.0	230	10000	45.6	6.9	0.056	[60]
CZA-K	4	3.0	220	2400	10.0	98.0	0.461	[61]
Cu-Ba/Al_2O_3	3.8	3.0	200	4000	1.6	62.2	0.030	[62]
$In_{0.92}$-Cu/CeO_2	3	3.0	210	7200	7.6	95.0	0.024	[63]
CuZn10Zr	3	3.0	220	6000	14.0	54.4	0.650	[64]
Cu/Zn/Al_2O_3/ZrO_2	3	5.0	190	4000	10.7	81.8	0.087	[65]
Cu/Zn/Al/Zr	3	3.0	230	10000	22.5	22.6	0.206	[66]
Cu/ZnO/ZrO_2	3	5.0	270	4600	15.4	66.8	0.127	[67]

醇合成中得到广泛应用。Pd 能够促进氢的释放，并展现出对氢气的优良吸附和解离能力，从而为 CO_2 加氢提供了丰富的氢源。氧空位被证明能促进 CO_2 的吸附和活化，因此，CeO_2(作为氧空位源)被选作 Pd 基催化剂的载体[70]。Choi 等[71]发现，0.5-2 wt% Pd 催化剂中，1 wt% Pd 催化剂因其最高 Ce^{3+}/Ce^{4+}比能产生更多氧空位，从而获得最高的 CO_2 转化率和甲醇产率。另一项研究发现，Pd/CeO_2 催化剂在 500 ℃ 还原下形成了 Ce_2O_3 相，而在较低温度下未出现，CO_2 在 Pd 和还原的 Ce_2O_3 界面上与 Pd 释放的氢物种反应生成 CO，进一步加氢生成甲醇[72]。金属 Pd 和 Pt 常与 CO/CO_2加氢所用的金属形成合金，如 Pd-Cu、Pd-Zn 和 Pt-Co 合金[3]。这些合金结构能调节金属表面的化学性质，并通过改变还原条件和金属成分提供新的活性位点[73]。Jiang 等[74]研究发现，在无定形 SiO_2 上共浸渍的 Pd-Cu 双金属催化剂中，Pd/(Pd+Cu) 原子比在 0.25~0.34 范围时，甲醇生成速率显著高于单金属催化剂，如图 8 所示。这一高活性主要归因于还原后的双金属 Pd(0.34)-Cu/SiO_2 催化剂中同时存在 CuPd 和 $CuPd_3$ 合金相，这些合金相由 Cu 与 Pd 之间的强协同作用产生，且这种作用受到 Pd/(Pd+Cu) 原子比的影响。此外，DFT 研究表明，Cu(111)表面 Pd 的存在增强了反应物的吸附并降低了反应障碍，促进了中间物种向甲醇的转化[75－76]。结果显示，PdCu(111) 表面的 CO 和甲烷生成受到抑制，10%Pd 促进的 Cu-ZnO 催化剂的甲醇产率比 Cu-ZnO 催化剂高 2.5 倍[74－76]。

由于贵金属价格昂贵，目前贵金属催化剂基本停留在实验室阶段，难以大规模地用于工业化

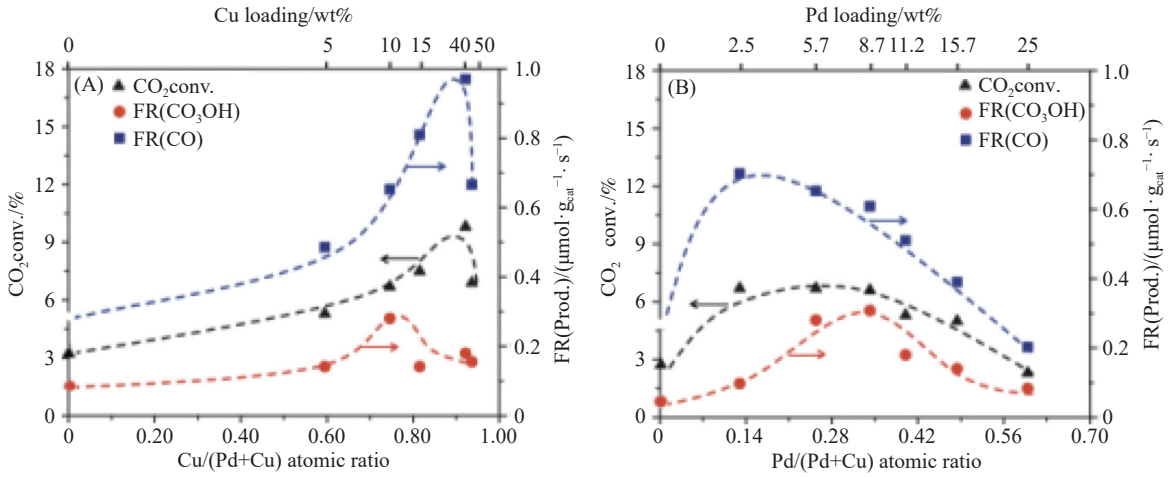


图 8　不同 Pd 掺杂量对 CO_2 转化率和产物(CH_3OH 和 CO)形成速率影响[74]

Fig. 8　Effect of different Pd doping on CO_2 conversion and product (CH_3OH & CO) formation rate [74]

CO_2 加氢制甲醇。

3.3　其他催化剂

近年来,研究人员通过一系列实验发现,氧化铟(In_2O_3)表面的氧空位对甲醇的高选择性和活性至关重要,这使得 In_2O_3 有望成为高效的 CO_2 加氢制甲醇催化剂[77]。与 Cu、Ni 等非贵金属催化剂及 Pt、Pd 等贵金属催化剂相比,In_2O_3 在甲醇选择性方面表现更优。此外,In_2O_3 材料可通过结构调控和金属负载改进反应气的吸附和活化性能,从而极大提升其作为 CO_2 加氢制甲醇催化剂的潜力[78]。Ye 等[79] 利用 DFT 计算研究了 CO_2 在理想 In_2O_3(110)表面的吸附构型和加氢反应,发现 CO_2 通过与表面氧键合被吸附并活化为碳酸盐,同时 H_2 被解离吸附,形成表面羟基和氢化铟物种。研究还确定了 In_2O_3 表面 6 个可能的氧空位(O_{v1}—O_{v6}),并发现通过直接热处理生成的氧空位具有高度吸热性,而在 H_2 或 CO 存在的情况下则为放热。这表明,通过 H_2 或 CO 还原生成 In_2O_3 表面氧空位更为容易。此外,对去除一个表面氧原子所产生的 O_{v1} 和 O_{v4} 位点的研究表明,O_{v1} 位点维持了晶链结构,而 O_{v4} 位点则破坏了链结构。在 O_{v1} 位点上,被吸附的 CO_2 与邻近的 O 原子相互作用形成碳酸盐。相比之下,O_{v4} 位点上的 CO_2 填补了空位,O_{v4} 位点的 CO_2 加氢能垒明显更低,放热性更强,如图 9 所示。

尽管形成 O_{v4} 位点比 O_{v1} 位点多 0.5 eV,但其较低的 CO_2 加氢能垒弥补了更高的空位形成能。因此,CO_2 的加氢反应主要发生在 O_{v4} 位点。由于 In_2O_3 展现出的高甲醇选择性,研究者将其负载在

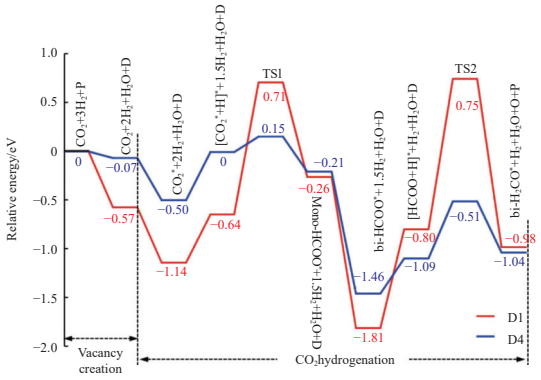


图 9　O_{v1} 和 O_{v4} 位点上氧空位的产生和 CO_2 加氢的势能分布[79]

Fig. 9　Generation of oxygen vacancies at O_{v1} and O_{v4} and potential energy distribution of CO_2 hydrogenation[79]

不同载体上以促进 CO_2 的活化和中间物种的稳定。与其他载体相比,ZrO_2 的引入显著提升了催化剂的内在活性。Martin 等[80] 揭示了 In_2O_3/ZrO_2 催化剂具有 100% 的甲醇选择性,如图 10 所示,并且在工业相关条件下可以持续运行,而商业催化剂在短时间内便发生失活。通过催化剂结构分析发现,ZrO_2 通过界面电子相互作用增加了表面氧空位的数量,并抑制了 In_2O_3 颗粒的烧结,从而保持了催化剂的高活性和甲醇选择性。DFT 结果也证实,ZrO_2 掺杂增强了 CO_2 的吸附,稳定了缺陷的 Zr-In_2O_3(110) 表面中间物种。Zhang 等[78] 发现,CO_2 的解离和质子化同时发生在完美和缺陷的 Zr-In_2O_3(110) 表面。ZrO_2 掺杂进一步增强了 CO_2 加氢成甲醇过程中所有中间体的吸附,活化了 CO_2 和 H_2CO 物种,并稳定了 HCOO*、H_2CO 和 H_3CO 物种[78－81]。此外,Dang 等[82] 还发现,在 Zr 掺杂剂附近的氧缺陷上,CO_2 的吸附强度远高于纯 In_2O_3

表面，并且在 $In_{1-x}Zr_xO_\gamma$ 缺陷表面的反应中间体更加稳定，从而抑制了 CO 的形成，减少了 RWGS 反应的发生。

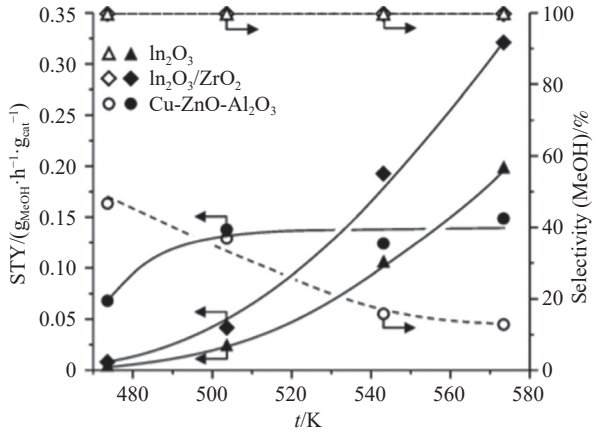


图 10 不同温度下 In_2O_3、In_2O_3/ZrO_2 和 $Cu\text{-}ZnO\text{-}Al_2O_3$ 的甲醇选择性与产率[80]

Fig. 10 Methanol selectivity and yield of In_2O_3, In_2O_3/ZrO_2 and $Cu\text{-}ZnO\text{-}Al_2O_3$ at different temperatures[80]

此外，Ga_2O_3 作为一种氧空位浓度较高的氧化物，也被应用于二氧化碳加氢领域。Witoon 等[83]利用 $Ga_xIn_{2-x}O_3$ 金属间氧化物进行甲醇合成的研究，得到图 11 的一系列结果，其中 $Ga_{0.4}In_{1.6}O_3$ 催化剂在甲醇产率方面表现最佳，如图 11(c)所示。然而，Ga 含量过高会导致甲烷的生成。这可能是由于氧空位浓度的提升，使得 H_xCO 的 C-O 键断裂形成甲烷，而非加氢生成甲醇。另外，Ni_5Ga_3 双金属催化剂也被证实具有较好的甲醇合成活性。Sharafutdinov 等[84]报道，与传统的 $Cu/ZnO/Al_2O_3$ 催化剂相比，Ni_aGa_b/SiO_2 催化剂中的 Ni_5Ga_3/SiO_2 具有最高的甲醇生成量。由于 Ni 在甲烷化反应中具有活性且甲烷产率随 Ni 含量增加而上升，因此可认为 Ni-Ga 活性界面的存在有助于提高甲醇的生成[85]。

目前，高活性和高选择性的二元氧化物催化剂逐渐引起关注，未来有望成为金属基催化剂的潜在替代品。Wang 等[28]合成了 $ZnO\text{-}ZrO_2$ 固溶体催化剂，这种催化剂在 CO_2 加氢反应中展现出了优异的甲醇选择性和产率。Zn-Zr 界面位点的协同效应

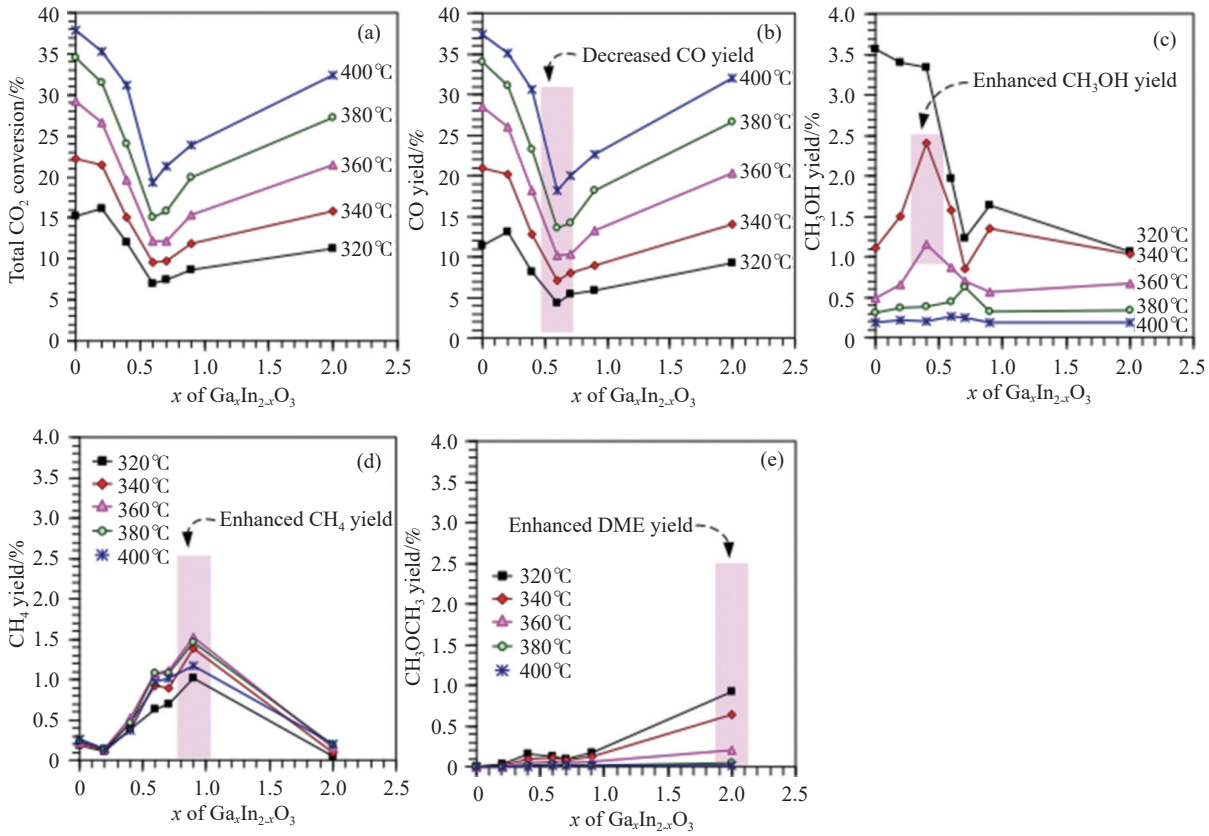


图 11 (a)CO_2 转化率、(b)CO 产率、(c)CH_3OH 产率、(d)CH_4 产率和(e)CH_3OCH_3 产率作为 $Ga_xIn_{2-x}O_3$ 催化剂上反应温度的曲线[83]

Fig. 11 (a)Total CO_2 conversion , (b)CO yield , (c)CH_3OH yield,(d) CH_4 yield and (e) CH_3OCH_3 yieldas a function of reaction temperature over $Ga_xIn_{2-x}O_3$ catalyst[83]

显著提升了催化剂的活性和稳定性。在 Zn-Zr 界面上, H_2 和 CO_2 的吸附与活化得到了增强, 而在单独的 Zn 或 Zr 位点上则未观察到类似的现象。鉴于 ZnO-ZrO_2 固溶体催化剂的优异性能, 研究者们也将其研究成果扩展到其他二元氧化物体系, 如 $CdZrO_x$和 $GaZrO_x$[86]。表 2 示出了目前各类典型催化剂。

表 2　各类典型催化剂对比表

Tab. 2　Comparison table of various typical catalysts

催化剂	H_2/CO_2	p/MPa	t/℃	GHSV/(mL·g_{cat}^{-1}·h^{-1})	CO_2conv./%	CH_3OHsel./%	CH_3OH STY/(g_{MeOH}·g_{cat}^{-1}·h^{-1})	Ref.
CuZnAl	3	4.0	280	20000	25.8	—	0.536	[55]
Cu/Zn/Al/Zr	3	5.0	250	4000	22.5	47.4	0.177	[56]
Cu/ZrO_2	3	3.0	180	—	—	100	—	[57]
Cu/CeO_2	3	3.0	280	10000	—	42.4	—	[58]
Cu/Zn-Ce	3	2.8	260	20000	8.0	71.1	0.400	[59]
$Au^{\delta+}$–In_2O_{3-x}	3	5.0	225	21000	1.3	100	0.08	[69]
1Pd–10Cu/CeO_2	3	3	250	3000	16.1	26.7	—	[71]
Pd(0.25)-Cu@SiO_2	3	4.1	250	3600	6.7	30	0.28	[74]
In-Zr(4:1)/SAPO-34	3	3	380	9000	26.2	36.1	—	[82]
13% ZnO-ZrO_2	3	2	320	24000	5.8	81.9	0.121	[87]

4　催化剂载体和结构调控的研究进展

4.1　催化剂载体的研究进展

自 Cu/Zn/Al 催化剂工业化以来, Al_2O_3 因其能有效阻止活性金属的团聚而被广泛应用, 但其亲水性会导致生成的水被吸附, 进而影响催化剂的性能。因此, 研究人员提出使用亲水性较弱的氧化锆(ZrO_2)作为甲醇合成的载体。氧化锆因其优良的耐热性和在氧化还原介质中的高稳定性, 成为一种有前景的催化剂载体[55, 86]。研究显示, 与单斜相 ZrO_2(m-ZrO_2)相比, 四方相 ZrO_2(t-ZrO_2)表面具有更高的氧空位浓度, 这表明 ZrO_2 的结构差异会影响催化剂中氧空位的分布。Samson 等[89] 发现, t-ZrO_2 含量增加时, 催化活性和甲醇选择性也提升, 如图 12 所示。研究认为, 高度分散的 CuO 与 t-ZrO_2 载体之间的强相互作用促进了 Cu^{2+}的还原, 并产生大量的强 Lewis 酸性位点。红外分析显示, 水在氧空位上的吸附和离解生成的 Brønsted 酸位点仅存在于t-ZrO_2 中, 同时, t-ZrO_2 的 Lewis 酸性位点明显高于 m-ZrO_2。此外, 无定型 ZrO_2 能够稳定微小的 Cu 纳米颗粒, 增强了 Cu-ZrO_2 之间的相互作用, 并提高了甲醇的选择性。由于 t-ZrO_2 和 m-ZrO_2 可以通过调节氧空位的形成来改变催化剂的表面性质, 因此, 其晶体结构对 Cu/ZrO_2 催化剂的效果仍存在争议[90]。

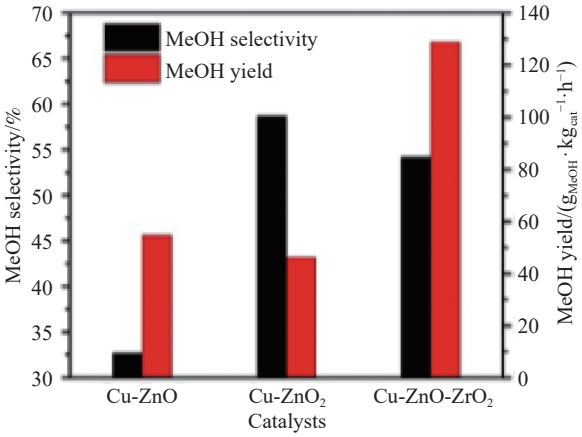


图 12　Cu-ZnO、Cu-ZrO_2 和 Cu-ZnO-ZrO_2 在相同条件下的甲醇选择性与产率[90]

Fig. 12　Methanol selectivity & yield of Cu-ZnO,Cu-ZrO_2 and Cu-ZnO-ZrO_2 under the identical conditions[90]

除 ZrO_2 外, CeO_2 因其独特的变价性质(Ce^{IV}↔Ce^{III})从而具有良好的氧化还原能力和大量的氧空位而受到广泛关注。Graciani 等[91] 发现, Ce_x/Cu 催化剂的甲醇生成速率分别比 Cu(111) 和 Cu/ZnO (100i) 高出 200 倍和 14 倍。此外, Ce^{4+} 纳米颗粒与 Cu(111) 的接触促进了氧空位的生成。由于在 Cu(111) 中引入了 Ce_x 物种, 金属-氧化物界面上 CO_2 的吸附和活化得到了改善, 从而建立了新的反

应途径。反应机制表明,在 27 到 227 ℃ 时,CO_2 吸附在 CeO_2(111) 表面,而不是在 Cu(111) 上,这是因为 CeO_2(111) 表面具有大量氧空位。与甲酸盐物种(HCOO*)相比,CeO_2(111) 表面生成的碳酸盐物种(CO_3^{2-})具有更高的稳定性,被认为是甲醇合成的重要中间体,如图 13 所示。

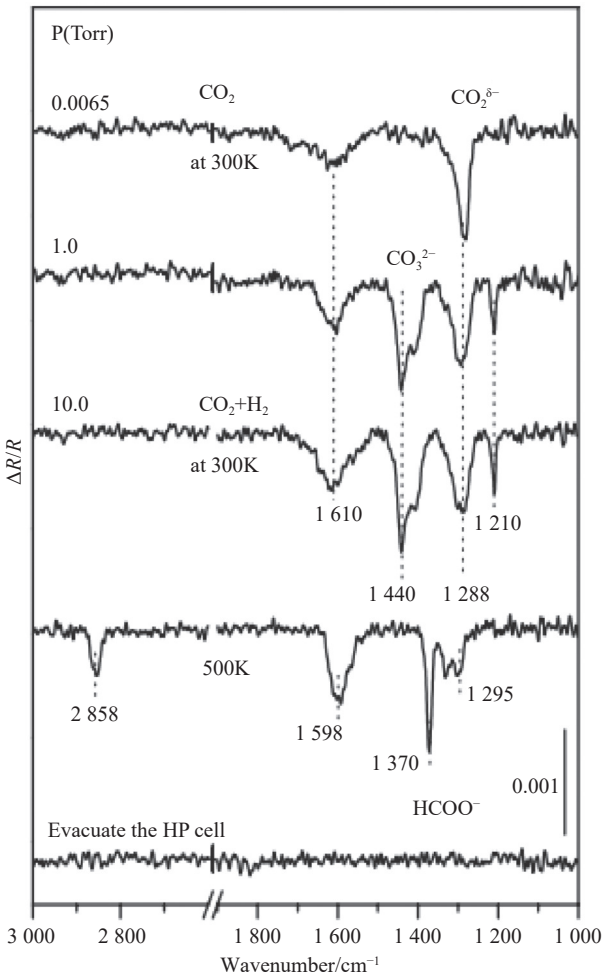


图 13 在不同压力和温度下 CeO_x/Cu(111)的 IRRAS 光谱[91]

Fig. 13 IRRAS spectra of CeO_x/Cu(111) at different pressures and temperatures[91]

此外,CeO_2 载体的形貌也会影响活性金属的电子结构,增强活性金属与 CeO_2 载体之间的相互作用。Tan 等[92] 构建了直径为 30~50 nm 的 CeO_2 纳米管,这种特殊的纳米管结构有利于 Ni-Cu 合金的分散和还原,同时促进了中间物的吸附和加氢。Cu-Ni 合金与 CeO_2 之间的强相互作用有助于 Ce^{4+}部分还原为 Ce^{3+},产生大量氧空位,从而促进 CO_2 的吸附和活化,提高了甲醇的选择性。具体的反应途径如图 14 所示。

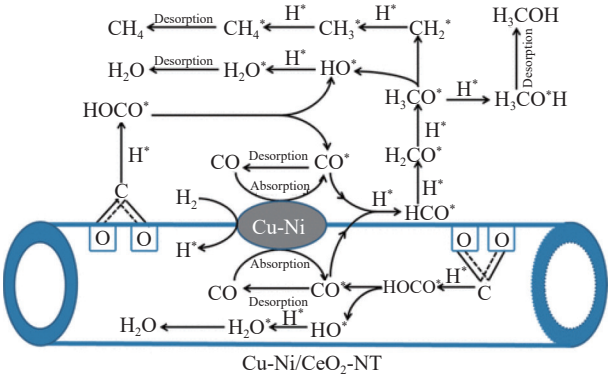


图 14 CeO_2 纳米管上 CO_2 加氢路径图[91]

Fig. 14 CO_2 hydrogenation route diagram on CeO_2 nanotube[91]

除了金属氧化物,碳材料也被广泛应用于催化剂载体。其中碳纳米管(CNT)因其优良的机械强度、优异的热稳定性和化学惰性,作为载体在 CO_2 加氢制备甲醇中表现出色[93 – 95]。Sun 等[96] 采用掺杂了 2.98% 吡啶-氮的 CNT 作为 Cu/Zr 催化剂的载体,以提升 Cu 的分散性。研究结果显示,尽管这种催化剂的 CO_2 转化率低于以碳纳米纤维(CNF)为载体的催化剂,但其甲醇选择性高达 96%,如图 15 所示,表明小尺寸的 Cu 纳米颗粒能够促进更多的甲醇生成。

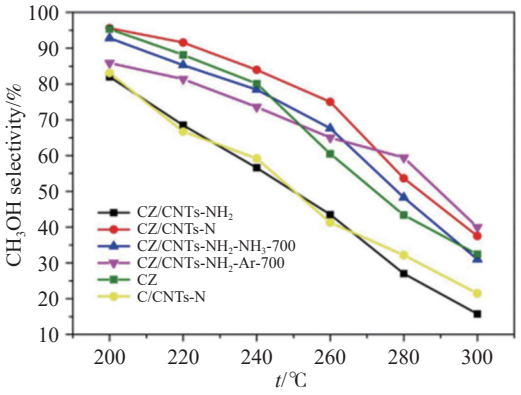


图 15 不同 CNT 做载体负载 Cu/Zr 催化下甲醇选择性随温度变化图[96]

Fig. 15 Temperature dependence of methanol selectivity catalyzed by different CNTs as carriers loaded with Cu/Zr[96]

此外,许多研究者还探讨了由金属-有机框架(MOFs)构成的新型催化剂在 CO_2 加氢制甲醇反应中的应用[97 – 104]。例如,An 等[104] 在 Cu/ZnO 催化剂中引入了 UiO-bpy,以降低 Cu 的团聚现象和 Cu-ZnO_x 的相分离。由于 Cu 纳米颗粒与 MOF 结构之间的强相互作用,Cu-ZnO_x@MOF 催化剂表现出 100% 的甲醇选择性,如图 16 所示。该催化剂的反

应机制表明,氢在 Cu 上解离后能够转移到缺陷位点和 Zr 位点,而 Zn 和 Zr 物种则促进 CO_2 吸附生成碳酸氢盐和碳酸盐,从而促使这些中间产物进一步转化为甲醇。

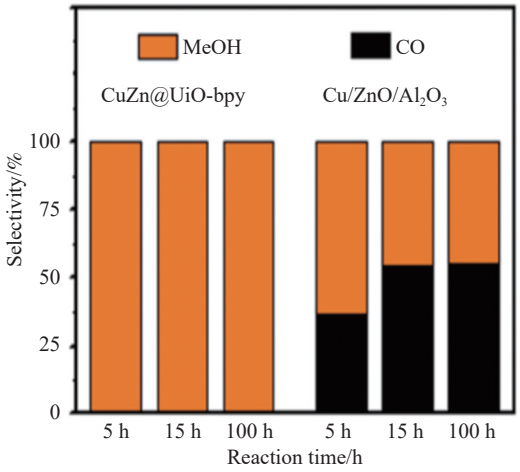


图 16　两种催化剂在相同温度压力反应下甲醇的选择性随时间变化图[104]

Fig. 16　Selectivity of two catalysts for methanol as a function of time at the same temperature and pressure[104]

Duma 等[60]采用富马酸铝金属有机框架(AlFum MOF)作为载体负载 Cu/ZnO 催化剂,所制备的样品不仅比表面积和孔隙率较高,还有效地促进了 Cu 和 Zn 物种的均匀分散。在 CO_2 加氢反应中,该样品表现出优异的催化性能,与未使用 AlFum MOF 载体的催化剂相比,CO_2 转化率从 10.8% 提升至 45.6%,甲醇产率从 0.034 g/(g·h) 增加至 0.056 g/(g·h)。此外,Kubovics 等[100]采用还原氧化石墨烯(rGO)作为载体,合成了一种新型 3D 气凝胶 Cu-Zn/rGO 催化剂。他们发现,还原氧化石墨烯的引入显著提高了 Cu 的活性,从而显著提升了甲醇的产率,如图 17 所示。

4.2　催化剂结构调控的研究进展

为了提高 CO_2 加氢制甲醇催化剂的性能,精细调控纳米催化剂的结构变得愈加重要。某些特殊结构的催化剂相比传统金属负载氧化物催化剂展现出了更优异的活性。反相的氧化物/金属催化剂,由高分散的金属氧化物覆盖在金属纳米颗粒上形成,能够产生一种特殊的活性界面,在 CO_2 加氢制甲醇过程中表现出良好的催化性能[101]。Wu 等[102]通过草酸共沉淀法制备了具有可调 Zr/Cu 比的反相 ZrO_2/Cu 催化剂,该催化剂的甲醇生成速率比传统 Cu/ZrO_2 催化剂高出两倍以上。通过结构

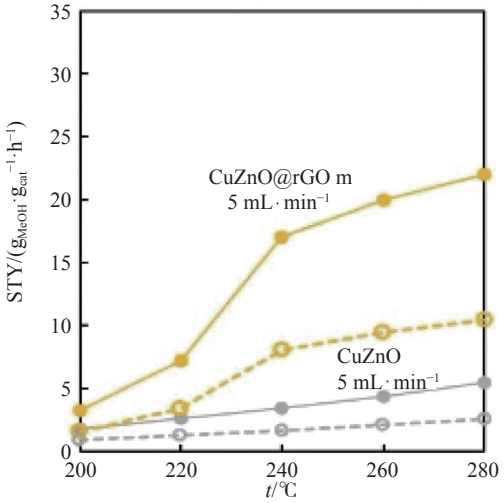


图 17　两种催化剂在相同压力反应下甲醇的收率随温度变化图[100]

Fig. 17　Methanol yields with temperature for two catalysts at the same reaction pressure [100]

表征,发现反相 ZrO_2/Cu 催化剂由部分还原的无定形 ZrO_2 负载在金属 Cu 颗粒上形成。原位红外结果显示,反相 ZrO_2/Cu 催化剂上 CO_2 的活化及含氧中间物的加氢速率显著提高,表现出高的甲醇生成活性。此外,由活性金属和表面包覆促进剂组成的核壳结构可以提升表面吸附电子浓度和双金属协同效应,从而提高二氧化碳加氢制甲醇的性能[102]。在此基础上,An 等[104]发现,将核壳粒子封闭在 MOF 载体网络中,可进一步增强活性金属的分散性和金属载体间的相互作用,从而提高催化活性。

5　总结与展望

在 CO_2 资源化利用领域兴起之后,特别是“液态阳光”理念被提出以来,CO_2 加氢制甲醇受到全球范围的广泛关注。近年来,学者们通过引入不同活性金属、载体、形貌调控以及不同制备方法对 CO_2 加氢反应催化剂进行合成,调控了催化剂各组分之间的相互作用,促进了活性金属的分散并获得了更多的活性位点,提高了 CO_2 转化率和甲醇选择性。此外,通过各种原位表征及 DFT 计算等方法对反应过程中中间产物的生成、迁移及转化途径进行了探究,揭示了反应途径及反应机制。但因反应的复杂性、催化体系的多样性及表征技术的局限性等原因,目前在提高活性金属分散度、调控活性金属与载体的相互作用、活性位点 H/C 比等方面仍需进一步深入研究。针对以上问题,可采用引入新型载体或优化制备工艺加以改善,如引入疏

水材料原位除水或采用 MOFs 载体调节活性位点等。此外,现阶段 CO_2 加氢制甲醇反应大多基于较高温度,导致反应能耗高、催化剂寿命短等,因此,低温合成甲醇也是未来 CO_2 加氢发展的重要方向。随着原位表征技术的发展、计算化学方法突破以及催化剂制备技术的不断提升,研究人员对反应机制和活性位点的理解将更加深入。这将有助于进一步提升催化剂活性和稳定性,加速二氧化碳加氢制甲醇技术的工业化进程,真正实现其在应对全球气候变化和能源转型中的产业化应用。

参 考 文 献

[1] HU J T, CAI Y F, XIE J H, et al.Selectivity control in CO_2 hydrogenation to one-carbon products[J]. Chem, 2024, 10(4): 1084 − 1117.

[2] ZHONG J W, YANG X F, WU Z L, et al.State of the art and perspectives in heterogeneous catalysis of CO_2 hydrogenation to methanol[J]. Chemical Society Reviews, 2020, 49(5): 1385 − 1413.

[3] WANG D, XIE Z H, POROSOFF M D, et al.Recent advances in carbon dioxide hydrogenation to produce olefins and aromatics[J]. Chem, 2021, 7(9): 2277 − 2311.

[4] XU D, WANG Y Q, DING M Y, et al. Advances in higher alcohol synthesis from CO_2 hydrogenation[J]. Chem, 2021, 7(4): 849 − 881.

[5] ZHANG Z, HUANG X, CHEN Z, et al. Membrane electrode assembly for electrocatalytic CO_2 reduction: principle and application[J]. Angewandte Chemie (International Ed in English), 2023, 62(28): e202302789.

[6] HOSSEINI S E, WAHID M A. Hydrogen production from renewable and sustainable energy resources: promising green energy carrier for clean development[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2016, 57: 850 − 866.

[7] TACKETT B M, GOMEZ E, CHEN J G. Net reduction of CO_2 via its thermocatalytic and electrocatalytic transformation reactions in standard and hybrid processes[J]. Nature Catalysis, 2019, 2: 381 − 386.

[8] YANG M, YU J F, ZIMINA A, et al. Probing the nature of zinc in copper-zinc-zirconium catalysts by operando spectroscopies for CO_2 hydrogenation to methanol[J]. Angewandte Chemie (International Ed in English), 2023, 62(7): e202216803.

[9] ZHENG K, LI Y F, LIU B, et al. Ti-doped CeO_2 stabilized single-atom rhodium catalyst for selective and stable CO_2 hydrogenation to ethanol[J]. Angewandte Chemie (International Ed in English), 2022, 61(44): e202210991.

[10] WEI J, GE Q J, YAO R W, et al. Directly converting CO_2 into a gasoline fuel[J]. Nature Communications, 2017, 8: 15174.

[11] LU S Y, YANG H Y, ZHOU Z X, et al. Effect of In_2O_3 particle size on CO_2 hydrogenation to lower olefins over bifunctional catalysts[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2021, 42(11): 2038 − 2048.

[12] XIE S Q, ZHANG W L, LAN X Y, et al. CO_2 reduction to methanol in the liquid phase: a review[J]. ChemSusChem, 2020, 13(23): 6141 − 6159.

[13] ZHOU Z X, WANG Y C, BAO Y J, et al. Nickel-modified In_2O_3 with inherent oxygen vacancies for CO_2 hydrogenation to methanol[J]. Science China Chemistry, 2024, 67(5): 1715 − 1728.

[14] LI H J, XIAO Y H, XIAO J L, et al. Selective hydrogenation of CO_2 into dimethyl ether over hydrophobic and gallium-modified copper catalysts[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2023, 54: 178 − 187.

[15] AHMAD W, KOLEY P, DWIVEDI S, et al. Aqueous phase conversion of CO_2 into acetic acid over thermally transformed MIL-88B catalyst[J]. Nature Communications, 2023, 14: 2821.

[16] ZHAO S Q, LIANG H Q, HU X M, et al. Challenges and prospects in the catalytic conversion of carbon dioxide to formaldehyde[J]. Angewandte Chemie (International Ed in English), 2022, 61(46): e202204008.

[17] TIAN P, WEI Y X, YE M, et al. Methanol to olefins (MTO): from fundamentals to commercialization[J]. ACS Catalysis, 2015, 5(3): 1922 − 1938.

[18] ONISHI N, HIMEDA Y. Homogeneous catalysts for CO_2 hydrogenation to methanol and methanol dehydrogenation to hydrogen generation[J]. Coordination Chemistry Reviews, 2022, 472: 214767.

[19] JIANG X, NIE X W, GUO X W, et al. Recent advances in carbon dioxide hydrogenation to methanol via heterogeneous catalysis[J]. Chemical Reviews, 2020, 120(15): 7984 − 8034.

[20] 王江涛, 鹿晓斌. CO_2 促进“甲醇经济”与“氢经济”共同发展[J]. 现代化工, 2021, 41(7): 14 − 18.

WANG J T, LU X B. Together development of “methanol economy” and “hydrogen economy” driven by CO_2 utilization[J]. Modern Chemical Industry, 2021, 41(7): 14 − 18.

[21] SHIH C F, ZHANG T, LI J H, et al. Powering the future with liquid sunshine[J]. Joule, 2018, 2(10): 1925 − 1949.

[22] GOEPPERT A, CZAUN M, JONES J P, et al. Recycling of carbon dioxide to methanol and derived products–closing the loop[J]. Chemical Society Reviews, 2014, 43(23): 7995 − 8048.

[23] GOEPPERT A, OLAH G A, SURYA PRAKASH G K. Toward a sustainable carbon cycle[M]//Green Chemistry. Amsterdam: Elsevier, 2018: 919 − 962.

[24] OLAH G A, PRAKASH G K, GOEPPERT A. Anthropogenic chemical carbon cycle for a sustainable future[J]. Journal of the American Chemical Society, 2011, 133(33): 12881 − 12898.

[25] OLAH G A, GOEPPERT A, SURYA PRAKASH G K. Beyond oil and gas: the methanol economy[M]. [S.l.]: Wiley, 2009.

[26] 唐春, 周乐懿, 李东升, 等. 绿氢制绿甲醇的技术经济可行性分析[J]. 世界石油工业, 2024, 31(1): 92 − 99.

TANG C, ZHOU L Y, LI D S, et al. Technical and economic analysis of green hydrogen for green methanol synthesis[J]. World Petroleum Industry, 2024, 31(1): 92 − 99.

[27] DANG S S, QIN B, YANG Y, et al. Rationally designed indium oxide catalysts for CO_2 hydrogenation to methanol with high activity and selectivity[J]. Science Advances, 2020, 6(25): eaaz2060.

[28] WANG J J, LI G N, LI Z L, et al. A highly selective and stable ZnO-ZrO_2 solid solution catalyst for CO_2 hydrogenation to methanol[J]. Science Advances, 2017, 3(10): e1701290.

[29] HU J T, YU L, DENG J, et al. Sulfur vacancy-rich MoS_2 as a catalyst for the hydrogenation of CO_2 to methanol[J]. Nature Catalysis, 2021, 4: 242 − 250.

[30] LIU T K, HONG X L, LIU G L. *In situ* generation of the Cu@3D-ZrO_x framework catalyst for selective methanol synthesis from CO_2/H_2[J]. ACS Catalysis, 2020, 10(1): 93 − 102.

[31] 何光远. 发展甲醇经济是重要的能源取向[N]. 中国工业报, 2020-12-16(003).

HE G Y. Developing methanol economy is an important energy orientation [N]. China Industry News, 2020-12-16(003).

[32] 张丽君, 杨海艳, 高鹏. CO_2 加氢制甲醇铜基催化剂研究进展[J/OL]. 燃料化学学报 (中英文), 1−15[2024-11-19]. http://kns.cnki.net/kcms/detail/14.1410.TQ.20240812.0909.005.html.

ZHANG L J, YANG H Y, GAO P. Research progress in copper-based catalysts for methanol synthesis from CO_2 hydrogenation [J/OL]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 1−15[2024-11-19].http://kns.cnki.net/kcms/detail/14.1410.TQ.20240812.0909.005.html.

[33] DUTTA G, SOKOL A A, et al. Activation of carbon dioxide over zinc oxide by localised electrons[J]. Chemphyschem: a European Journal of Chemical Physics and Physical Chemistry, 2012, 13(15): 3453 − 3456.

[34] SUN Q M, LIU X Y, GU Q Q, et al. Breaking the conversion-selectivity trade-off in methanol synthesis from CO_2 using dual intimate oxide/metal interfaces[J]. Journal of the American Chemical Society, 2024, 146(42): 28885 − 28894.

[35] KIM Y, TRUNG T S B, YANG S N, et al.Mechanism of the surface hydrogen induced conversion of CO_2 to methanol at Cu(111) step sites[J]. ACS Catalysis, 2016, 6(2): 1037 − 1044.

[36] LIU W Q, WANG D Y, REN J F. Methanol synthesis from CO_2/H_2 on Cu (1 0 0): two-tier *ab initio* molecular dynamics study[J]. Applied Surface Science, 2020, 505: 144528.

[37] YE J Y, LIU C J, MEI D H, et al. Active oxygen vacancy site for methanol synthesis from CO_2 hydrogenation on In_2O_3(110): a DFT study[J]. ACS Catalysis, 2013, 3(6): 1296 − 1306.

[38] SHA F, HAN Z, TANG S, et al. Hydrogenation of carbon dioxide to methanol over non-Cu-based heterogeneous catalysts[J]. ChemSusChem, 2020, 13(23): 6160 − 6181.

[39] YANG Y X, EVANS J, RODRIGUEZ J A, et al. Fundamental studies of methanol synthesis from CO_2 hydrogenation on Cu(111), Cu clusters, and Cu/ZnO(0001)[J]. Physical Chemistry Chemical Physics: PCCP, 2010, 12(33): 9909 − 9917.

[40] GRABOW L C, MAVRIKAKIS M. Mechanism of methanol synthesis on Cu through CO_2 and CO hydrogenation[J]. ACS Catalysis, 2011, 1(4): 365 − 384.

[41] NIE X W, JIANG X, WANG H Z, 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.

[42] ZHANG M H, DOU M B, YU Y Z. DFT study of CO_2 conversion on $InZr_3$(110) surface[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2017, 19(42): 28917 − 28927.

[43] LIU L N, FAN F, BAI M M, et al. Mechanistic study of methanol synthesis from CO_2 hydrogenation on Rh-doped Cu(111) surfaces[J]. Molecular Catalysis, 2019, 466: 26 − 36.

[44] YANG Y X, WHITE M G, LIU P. Theoretical study of methanol synthesis from CO_2 hydrogenation on metal-doped Cu(111) surfaces[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2012, 116(1): 248 − 256.

[45] KATTEL S, YAN B H, YANG Y X, et al. Optimizing binding energies of key intermediates for CO_2 hydrogenation to methanol over oxide-supported copper[J]. Journal of the American Chemical Society, 2016, 138(38): 12440 − 12450.

[46] LARMIER K, LIAO W C, TADA S, et al. CO_2-to-methanol hydrogenation on zirconia-supported copper nanoparticles: reaction intermediates and the role of the metal-support interface[J]. Angewandte Chemie (International Ed in English), 2017, 56(9): 2318 − 2323.

[47] FENG Z D, TANG C Z, ZHANG P F, et al. Asymmetric sites on the $ZnZrO_x$ catalyst for promoting formate formation and transformation in CO_2 hydrogenation[J]. Journal of the American

Chemical Society, 2023, 145(23): 12663 − 12672.

[48] YANG Y, MEI D H, PEDEN C H F, et al. Surface-bound intermediates in low-temperature methanol synthesis on copper: participants and spectators[J]. ACS Catalysis, 2015, 5(12): 7328 − 7337.

[49] ZHAO Y F, YANG Y, MIMS C, et al. Insight into methanol synthesis from CO_2 hydrogenation on Cu(111): complex reaction network and the effects of H_2O[J]. Journal of Catalysis, 2011, 281(2): 199 − 211.

[50] TANG Q L, SHEN Z M, RUSSELL C K, et al. Thermodynamic and kinetic study on carbon dioxide hydrogenation to methanol over a Ga_3Ni_5(111) surface: the effects of step edge[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2018, 122(1): 315 − 330.

[51] PASUPULETY N, DRISS H, ALHAMED Y A, et al. Studies on Au/Cu–Zn–Al catalyst for methanol synthesis from CO_2[J]. Applied Catalysis A: General, 2015, 504: 308 − 318.

[52] LUNKENBEIN T, SCHUMANN J, BEHRENS M, et al. Formation of a ZnO overlayer in industrial Cu/ZnO/Al_2O_3 catalysts induced by strong metal-support interactions[J]. Angewandte Chemie (International Ed in English), 2015, 54(15): 4544 − 4548.

[53] BEHRENS M, STUDT F, KASATKIN I, et al. The active site of methanol synthesis over Cu/ZnO/Al_2O_3 industrial catalysts[J]. Science, 2012, 336(6083): 893 − 897.

[54] TU W F, REN P C, LI Y J, et al. Gas-dependent active sites on Cu/ZnO clusters for CH_3OH synthesis[J]. Journal of the American Chemical Society, 2023, 145(16): 8751 − 8756.

[55] SONG X W, YANG C S, LI X H, et al. On the role of hydroxyl groups on Cu/Al_2O_3 in CO_2 hydrogenation[J]. ACS Catalysis, 2022, 12(22): 14162 − 14172.

[56] GAO P, LI F, ZHAN H J, et al. Influence of Zr on the performance of Cu/Zn/Al/Zr catalysts via hydrotalcite-like precursors for CO_2 hydrogenation to methanol[J]. Journal of Catalysis, 2013, 298: 51 − 60.

[57] ZHAO H B, YU R F, MA S C, et al. The role of Cu1–O3 species in single-atom Cu/ZrO_2 catalyst for CO_2 hydrogenation[J]. Nature Catalysis, 2022, 5(9): 818 − 831.

[58] WANG W W, QU Z P, SONG L X, et al. CO_2 hydrogenation to methanol over Cu/CeO_2 and Cu/ZrO_2 catalysts: tuning methanol selectivity via metal-support interaction[J]. Journal of Energy Chemistry, 2020, 40: 22 − 30.

[59] YE R P, MA L X, MAO J N, et al. A Ce-CuZn catalyst with abundant Cu/Zn-OV-Ce active sites for CO_2 hydrogenation to methanol[J]. Nature Communications, 2024, 15: 2159.

[60] DUMA Z G, MOMA J, LANGMI H W, et al. Towards high CO_2 conversions using Cu/Zn catalysts supported on aluminum fumarate metal-organic framework for methanol synthesis[J]. Catalysts, 2022, 12(10): 1104.

[61] PASUPULETY N, AL-ZAHRANI A A, DAOUS M A, et al. A study on highly active Cu-Zn-Al-K catalyst for CO_2 hydrogenation to methanol[J]. Arabian Journal of Chemistry, 2021, 14(2): 102951.

[62] BANSODE A, TIDONA B, VON ROHR P R, et al. Impact of K and Ba promoters on CO_2 hydrogenation over Cu/Al_2O_3 catalysts at high pressure[J]. Catal Sci Technol, 2013, 3(3): 767 − 778.

[63] SHARMA S K, PAUL B, PAL R S, et al. Influence of indium as a promoter on the stability and selectivity of the nanocrystalline Cu/CeO_2 catalyst for CO_2 hydrogenation to methanol[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13(24): 28201 − 28213.

[64] SUN X C, JIN Y F, CHENG Z Z, et al. Dual active sites over Cu-ZnO-ZrO_2 catalysts for carbon dioxide hydrogenation to methanol[J]. Journal of Environmental Sciences (China), 2023, 131: 162 − 172.

[65] XIAO S, ZHANG Y F, GAO P, et al. Highly efficient Cu-based catalysts via hydrotalcite-like precursors for CO_2 hydrogenation to methanol[J]. Catalysis Today, 2017, 281: 327 − 336.

[66] RAMLI M Z, SYED-HASSAN S S A, HADI A. Performance of Cu-Zn-Al-Zr catalyst prepared by ultrasonic spray precipitation technique in the synthesis of methanol via CO_2 hydrogenation[J]. Fuel Processing Technology, 2018, 169: 191 − 198.

[67] DONG X S, LI F, ZHAO N, et al. CO_2 hydrogenation to methanol over Cu/ZnO/ZrO_2 catalysts prepared by precipitation-reduction method[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2016, 191: 8 − 17.

[68] CAO W P, KANG J, FAN G L, et al. Fabrication of porous ZrO_2 nanostructures with controlled crystalline phases and structures via a facile and cost-effective hydrothermal approach[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2015, 54(51): 12795 − 12804.

[69] RUI N, ZHANG F, SUN K H, et al. Hydrogenation of CO_2 to methanol on a $Au^{\delta+}$–In_2O_3–x catalyst[J]. ACS Catalysis, 2020, 10(19): 11307 − 11317.

[70] KOIZUMI N, JIANG X, KUGAI J, et al. Effects of mesoporous silica supports and alkaline promoters on activity of Pd catalysts in CO_2 hydrogenation for methanol synthesis[J]. Catalysis Today, 2012, 194(1): 16 − 24.

[71] CHOI E J, LEE Y H, LEE D W, et al. Hydrogenation of CO_2 to methanol over Pd–Cu/CeO_2 catalysts[J]. Molecular Catalysis, 2017, 434: 146 − 153.

[72] VU T T N, DESGAGNÉS A, ILIUTA M C. Efficient approaches to overcome challenges in material development for conventional and intensified CO_2 catalytic hydrogenation to CO, methanol, and DME[J]. Applied Catalysis A: General, 2021, 617:

118119.

[73] LIU P, NØRSKOV J K. Ligand and ensemble effects in adsorption on alloy surfaces[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2001, 3(17): 3814 − 3818.

[74] JIANG X, KOIZUMI N, GUO X W, et al. Bimetallic Pd–Cu catalysts for selective CO_2 hydrogenation to methanol[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2015, 170-171: 173 − 185.

[75] LIU L N, YAO H D, JIANG Z, et al. Theoretical study of methanol synthesis from CO_2 hydrogenation on $PdCu_3$(111) surface[J]. Applied Surface Science, 2018, 451: 333 − 345.

[76] LIU L N, FAN F, JIANG Z, et al. Mechanistic study of Pd–Cu bimetallic catalysts for methanol synthesis from CO_2 hydrogenation[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2017, 121(47): 26287 − 26299.

[77] QIN B, LI S G. First principles investigation of dissociative adsorption of H_2 during CO_2 hydrogenation over cubic and hexagonal In_2O_3 catalysts[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2020, 22(6): 3390 − 3399.

[78] ZHANG M H, DOU M B, YU Y Z. 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.

[79] YE J Y, LIU C J, GE Q F. DFT study of CO_2 adsorption and hydrogenation on the In_2O_3 surface[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2012, 116(14): 7817 − 7825.

[80] MARTIN O, MARTÍN A J, MONDELLI C, et al. Indium oxide as a superior catalyst for methanol synthesis by CO_2 hydrogenation[J]. Angewandte Chemie (International Ed in English), 2016, 55(21): 6261 − 6265.

[81] DOU M B, ZHANG M H, CHEN Y F, et al. Theoretical study of methanol synthesis from CO_2 and CO hydrogenation on the surface of ZrO_2 supported In_2O_3 catalyst[J]. Surface Science, 2018, 672-673: 7 − 12.

[82] DANG S S, GAO P, LIU Z Y, et al. Role of zirconium in direct CO_2 hydrogenation to lower olefins on oxide/zeolite bifunctional catalysts[J]. Journal of Catalysis, 2018, 364: 382 − 393.

[83] AKKHARAPHATTHAWON N, CHANLEK N, CHENG C K, et al. Tuning adsorption properties of $Ga_xIn_{2-x}O_3$ catalysts for enhancement of methanol synthesis activity from CO_2 hydrogenation at high reaction temperature[J]. Applied Surface Science, 2019, 489: 278 − 286.

[84] SHARAFUTDINOV I, ELKJÆR C F, DE CARVALHO H W P, et al. Intermetallic Compounds of Ni and Ga as Catalysts for The Synthesis of Methanol[J]. Journal of Catalysis, 2014, 320: 77 − 88.

[85] STUDT F, SHARAFUTDINOV I, ABILD-PEDERSEN F, et al. Discovery of a Ni-Ga catalyst for carbon dioxide reduction to methanol[J]. Nature Chemistry, 2014, 6: 320 − 324.

[86] WANG J J, TANG C Z, LI G N, et al. High-performance $MaZrO_x$ (Ma = Cd, Ga) solid-solution catalysts for CO_2 hydrogenation to methanol[J]. ACS Catalysis, 2019, 9(11): 10253 − 10259.

[87] HAN Z, TANG C, SHA F, et al. CO_2 hydrogenation to methanol on ZnO-ZrO_2 solid solution catalysts with ordered mesoporous structure[J]. Journal of Catalysis, 2021, 396: 242 − 250.

[88] AMENOMIYA Y. Methanol synthesis from $CO_2 + H_2$ II. Copper-based binary and ternary catalysts[J]. Applied Catalysis, 1987, 30(1): 57 − 68.

[89] SAMSON K, ŚLIWA M, SOCHA R P, et al. Influence of ZrO_2 structure and copper electronic state on activity of Cu/ZrO_2 catalysts in methanol synthesis from CO_2[J]. ACS Catalysis, 2014, 4(10): 3730 − 3741.

[90] LI K Z, CHEN J G. CO_2 hydrogenation to methanol over ZrO_2-containing catalysts: insights into ZrO_2 induced synergy[J]. ACS Catalysis, 2019, 9(9): 7840 − 7861.

[91] GRACIANI J, MUDIYANSELAGE K, XU F, et al. Catalysis. Highly active copper-ceria and copper-ceria-titania catalysts for methanol synthesis from CO_2[J]. Science, 2014, 345(6196): 546 − 550.

[92] TAN Q Q, SHI Z S, WU D F. CO_2 hydrogenation to methanol over a highly active Cu–Ni/CeO_2–nanotube catalyst[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2018, 57(31): 10148 − 10158.

[93] DIN I U, SHAHARUN M S, NAEEM A, et al. Carbon nanofibers based copper/zirconia catalysts for carbon dioxide hydrogenation to methanol: effect of copper concentration[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 334: 619 − 629.

[94] WANG G N, CHEN L M, SUN Y H, et al. Carbon dioxide hydrogenation to methanol over Cu/ZrO_2/CNTs: effect of carbon surface chemistry[J]. RSC Advances, 2015, 5(56): 45320 − 45330.

[95] AKBARZADEH O, MOHD ZABIDI N A, HAMIZI N A, et al. Effect of pH, acid and thermal treatment conditions on Co/CNT catalyst performance in fischer–tropsch reaction[J]. Symmetry, 2019, 11(1): 50.

[96] SUN Y H, CHEN L M, BAO Y F, et al. Roles of nitrogen species on nitrogen-doped CNTs supported Cu-ZrO_2 system for carbon dioxide hydrogenation to methanol[J]. Catalysis Today, 2018, 307: 212 − 223.

[97] CUI W G, ZHANG G Y, HU T L, et al. Metal-organic framework-based heterogeneous catalysts for the conversion of C1 chemistry: CO, CO_2 and CH_4[J]. Coordination Chemistry Reviews,

2019, 387: 79 − 120.

[98] HOU S L, DONG J, ZHAO B. Formation of C-X bonds in CO_2 chemical fixation catalyzed by metal-organic frameworks[J]. Advanced Materials, 2020, 32(3): e1806163.

[99] ZHAO F G, FAN L L, XU K J, et al. Hierarchical sheet-like Cu/Zn/Al nanocatalysts derived from LDH/MOF composites for CO_2 hydrogenation to methanol[J]. Journal of CO_2 Utilization, 2019, 33: 222 − 232.

[100] KUBOVICS M, TRIGO A, SÁNCHEZ A, et al. Role of graphene oxide aerogel support on the CuZnO catalytic activity: enhancing methanol selectivity in the hydrogenation reaction of CO_2[J]. ChemCatChem, 2022, 14(18): e202200607.

[101] RODRIGUEZ J A, LIU P, GRACIANI J, et al. Inverse oxide/metal catalysts in fundamental studies and practical applications: a perspective of recent developments[J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2016, 7(13): 2627 − 2639.

[102] WU C Y, LIN L L, LIU J J, et al. Inverse ZrO_2/Cu as a highly efficient methanol synthesis catalyst from CO_2 hydrogenation[J]. Nature Communications, 2020, 11: 5767.

[103] TISSERAUD C, COMMINGES C, PRONIER S, et al. The Cu–ZnO synergy in methanol synthesis Part 3: impact of the composition of a selective Cu@ZnO core–shell catalyst on methanol rate explained by experimental studies and a concentric spheres model[J]. Journal of Catalysis, 2016, 343: 106 − 114.

[104] AN B, ZHANG J Z, CHENG K, et al. Confinement of ultrasmall Cu/ZnO_x nanoparticles in metal-organic frameworks for selective methanol synthesis from catalytic hydrogenation of CO_2[J]. Journal of the American Chemical Society, 2017, 139(10): 3834 − 3840.

特约专家介绍



王玉琪(1974—)，教授，博士，博士生导师， Vebleo 协会会士、国际氢能学会 (IAHE) 会员、中国化工学会微化工专委会委员、陕西省化工学会环境保护委员会委员、西安市绿色氢能一体化技术重点实验室主任。作为主持人承担国家自然科学基金面上项目 (22078262、21276209)、陕西省重大科技创新项目、省重点研发计划、省自然科学基金、省教育厅产业化项目、西安市科技局项目等 30 余项。目前已发表学术论文 170 余篇，授权国家专利 20 余件。获得“陕西省科学技术奖(2018-3-033-R1)”“陕西高等学校科学技术二等奖”“陕西石化青年科技突出贡献奖”“西安市第 14 届自然科学优秀论文一等奖”等奖励 20 余项，指导学生获“互联网+”大赛全国银奖(省金奖)、全国创客大赛一等奖等 20 余项奖励。

(责任编辑：饶莉)