

CO₂ 加氢制醇类催化剂的设计制备及性能研究进展

崔国庆^{*,†} 胡溢场[†] 娄颖洁 周明霞 李宇明
王雅君 姜桂元 徐春明^{*}

(中国石油大学(北京) 重质油全国重点实验室 北京 102249)

摘要 CO₂ 作为一种可循环再生的 C₁ 资源和氧资源, 具有储量丰富、廉价易得、安全无毒等诸多优点, 可以通过多相热催化技术转化为醇类等高值化学品和燃料, 引起了学术研究与产业应用领域研究者的广泛关注. 其中, 设计与制备兼具高活性、高选择性和高稳定性的 CO₂ 加氢催化剂是关键挑战. 近年来, 关于 CO₂ 加氢合成醇类的催化剂结构设计已有许多研究报道, 并在典型的金属基和氧化物基催化剂上均取得了显著的进步. 因此, 本综述详细分析了 CO₂ 加氢制甲醇和乙醇等醇类化学品的基元反应步骤、反应机理等, 并从各类活性金属、金属氧化物、碳化物和硫化物等组成的结构特点、催化性能及构效关系等方面进行了归纳和分析, 阐释了目前 CO₂ 加氢制醇类领域面临的主要挑战, 并对未来的发展趋势进行了展望.

关键词 CO₂ 加氢; 醇类; 催化剂; 结构设计; 反应机理

Research Progress on the Design, Preparation and Properties of Catalysts for CO₂ Hydrogenation to Alcohols

Cui, Guoqing^{*,†} Hu, Yiyang[†] Lou, Yingjie Zhou, Mingxia Li, Yuming
Wang, Yajun Jiang, Guiyuan Xu, Chunming^{*}

(State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, China University of Petroleum (Beijing), Beijing 102249)

Abstract CO₂, as one of the most important renewable C₁ resource and oxygen resource, has the advantages of abundant reserves, low price, safe and non-toxic, etc. CO₂ can be converted into high-value chemicals and fuels such as alcohols with the help of the heterogeneous thermal-catalytic technologies, which have attracted widespread attention and developed rapidly in both academic research and industrial applications. In particular, the design and preparation of the catalysts with satisfactory catalytic CO₂ hydrogenation performance (high activity, selectivity and stability) at mild condition still remain a huge challenge. In recent years, the structural design of catalysts for CO₂ hydrogenation to alcohols has been widely reported, in which great advances have been achieved in the metal-based and metal oxide-based catalysts. In this review, the basic reaction steps and reaction mechanism for the hydrogenation reaction of carbon dioxide to methanol, ethanol and other C₂₊ alcohols are overviewed in details. The structural characteristic, catalytic performance and structure-activity relationship are analyzed and categorized from the perspective of metals, metal oxide, metal carbide and metal sulfide components. Finally, the challenges and potential research directions of CO₂ hydrogenation to alcohols are elucidated and prospected in the future.

Keywords CO₂ hydrogenation; alcohols; catalyst; structure design; reaction mechanism

1 引言

煤、石油、天然气等化石资源的开发与利用, 为人类文明的进步和社会经济发展做出了巨大贡献, 但也导致了日益严峻的气候变化以及环境污染等问题. 尤其是在使用过程中释放了大量 CO₂ 气体, 这导致了大气中 CO₂ 浓度不断增加. 截至 2022 年 6 月, 大气二氧化碳浓度平均值达到了 827 mg/m³ 的历史峰值, 是工业革命前 550 mg/m³ 的约 1.5 倍. 研究表明, 大气中激增的二氧化碳不仅引起了全球变暖和海平面上升等温室效应, 更造

成了海水酸化和极端天气等问题. 为此, 人们提出了碳捕集、利用与封存(Carbon Capture, Use and Storage, CCUS)技术^[1]作为应对全球气候变化的关键技术之一, 该技术受到了世界各国的高度重视. 其中, CO₂ 的合理利用是核心思想, 这不仅能将生产过程中排放的 CO₂ 进行循环再利用, 更能有效减少碳循环中新增的 CO₂ 排放. 同时, CO₂ 是一种储量丰富、廉价易得、安全无毒的可再生 C₁ 资源和氧资源. 因此, 如何转化利用 CO₂ 引起了国内外研究者的广泛关注与重视. 研究发现通过催化

* E-mail: cui@cup.edu.cn; xcm@cup.edu.cn

† These authors contributed equally to this work

Received April 10, 2023; published July 3, 2023.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 22109177), and the Fundamental Research Funds for the Central Universities (No. 2462020BJRC008).

项目受国家自然科学基金(No. 22109177)和中央高校基本科研业务费专项资金(No. 2462020BJRC008)资助.

转化等方法, 可以将 CO_2 转化为高附加值的化学品, 这不仅有助于缓解环境问题, 更能实现 CO_2 的资源化利用, 具有重要的研究意义和环保、经济价值, 符合经济社会生态的可持续发展要求。

在众多转化途径中, 利用 CO_2 作为碳源和氧源与氢气反应制备高值化学品的主要技术包括: 热催化法、光催化法、电催化法、生物催化法和光电催化法等。其中, 热催化 CO_2 转化技术由于催化性能高、反应条件易控制等优势, 具有大规模工业化应用前景, 在过去几十年已经受到了广泛关注。随着可再生能源(太阳能、风能等)利用技术的迅速发展^[2], 通过电解水等途径产生大量的“绿氢”与 CO_2 反应, 生产有价值的燃料和化学品, 如醇类^[3]、羧酸类^[4]、烯烃^[5]、芳烃^[6]和液体燃料^[7]等。其中, 醇类化学品, 包括甲醇、乙醇等高级醇(C_2+ 醇), 不仅作为最重要的化工原料之一被广泛用于农药、医药、化工、建材、汽车等行业; 还可用作燃料、提高辛烷值的燃料添加剂和储能材料等, 是一种具有良好发展前景的清洁能源。因此, 利用“绿氢”等氢源, 在一定温度和压力下, 将 CO_2 加氢为高附加值醇类化合物的方法, 是一项兼具工业应用和学术研究价值的 CCUS 技术。然而, CO_2 是一种非极性线性对称分子, 其碳氧双键键能高达约 $728 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 具有热力学稳定、动力学惰性的特点, 化学性质十分稳定。因此, 在催化 CO_2 加氢转化为甲醇和乙醇等 C_2+ 醇反应中, 一直存在 CO_2 催化活化难、 $\text{C}-\text{O}$ 键耦合路径的不可控等诸多问题, 所以如何高效催化 CO_2 转化为醇类化学品仍面临着巨大的挑战。

近 5 年来, 国内外学者围绕 CO_2 加氢制醇类反应做出了许多开创性的研究工作, 包括新型高效催化剂的开发、原位表征实验和理论计算研究中间物种、反应器的设计等。其中, 许多优秀的研究结果表明, 催化剂设计与制备是一种有效的优化方法, 它可以改善 CO_2 加氢制醇类的反应性能。鉴于此, 本文将从 CO_2 分子活化加氢制甲醇和乙醇等 C_2+ 醇的基元反应步骤、反应机理等进行总结分析, 重点综述了各类活性金属、金属氧化物、碳化物和硫化物等组分的催化特点与催化作用机制, 并阐释了目前 CO_2 加氢面临的主要挑战以及潜在研究方向, 旨在为后续 CO_2 加氢制醇类化学品的催化剂设计开发提供指导。

2 催化反应分析

2.1 CO_2 加氢制甲醇

CO_2 加氢合成甲醇涉及的主要反应如表 1 所示。从热力学上分析, CO_2 加氢制甲醇反应是一个分子数减少的放热过程, 适宜在低温和高压的条件下进行反应。然而, 从动力学角度考虑, 低温会导致化学反应速率降低, 同时需要较高温度来活化解离 CO_2 分子。由于逆水汽变换反应是吸热反应, 高温有利于促进 CO_2 加氢生成 CO ^[8], 而 CO 可以作为中间产物进一步加氢转化为甲醇。

此外, 活性氢物种是先与 CO_2 分子中的氧原子反应还是碳原子反应仍然存在着争议。活化的 CO_2 中碳原子先加氢会产生甲酸盐物种(HCOO^* , *代表吸附态, 下同), 而活化的 CO_2 氧原子先加氢则会生成羧基物种(COOH^*)。因此, 在 CO_2 加氢过程中可能涉及多种中间体及其相应的基元反应步骤, 导致 CO_2 制甲醇反应机理的复杂与多样性, 明确关键中间体是分析和认识反应机理的关键。尽管国内外学者对 CO_2 加氢合成甲醇的反应过程进行了大量研究, 但对于分子水平上的中间物种和反应机理的确定仍然受到广泛的研究争论。目前, 文献报道中间物种主要有甲酸盐、羧基、 CO 、甲酰基、甲醛、甲氧基、碳酸盐等中间体^[9-14], 形成了甲酸盐路径、羧基路径和直接路径等三种主要反应路线。下面将对这一方面进行详细阐述。

表 1 CO_2 加氢合成甲醇的主副反应式和反应焓

Table 1 The main-side reaction equations and reaction enthalpy of CO_2 hydrogenation to methanol

反应名称	反应式	$\Delta H_{298\text{K}}^\circ / (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$
CO_2 加氢制甲醇	$\text{CO}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	-49.5
逆水汽变换反应	$\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	+41.2
CO 加氢制甲醇	$\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$	-90.4

2.1.1 甲酸盐路径

甲酸盐路径一般是指 CO_2 分子首先在催化剂表面通过 Eley-Rideal^[15]或 Langmuir-Hinshelwood^[16]机理与 H^* 物种反应生成甲酸盐物种(HCOO^*)。然后, HCOO^* 物种上的 C 原子先加氢生成二氧亚甲基(H_2COO^*), 或者由 HCOO^* 物种上的 O 原子上先加氢生成甲酸物种(HCOOH^*), 随后 H_2COO^* 或 HCOOH^* 解离生成甲醛(H_2CO^*)中间体, 再进一步加氢生成甲氧基(H_3CO^*)中间体, 最后加氢转化为甲醇, 按中间体的不同分为甲酸盐(HCOO)机理和 r- HCOO 机理, 如图 1 所示。

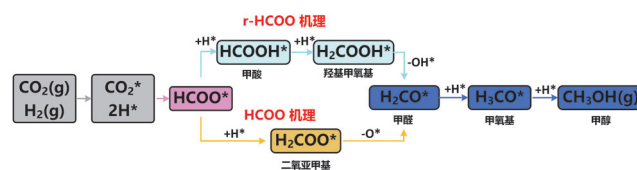


图 1 甲酸盐路径示意图

Figure 1 Schematic illustration of the formate path

Hensen 等^[17]通过理论计算发现 CO_2 在 $\text{Cu}_{14}/\text{CeO}_2$ 催化剂上形成甲酸盐的活化势垒(0.56 eV)明显低于 CO_2 直接解离(0.82 eV)或者生成羧基(0.84 eV)的能垒, 同时原位红外实验观察到了甲酸盐的特征峰, 表明甲酸盐是 $\text{Cu}_{14}/\text{CeO}_2$ 催化剂上 CO_2 加氢的初始中间体。Li 等^[18]同样在 $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 ZnZrO_x 催化剂 CO_2 加氢的原位红外实验中发现了属于 HCOO^* 和 H_3COO^* 中间物种的特征峰。在切换到氢气后, 发现 HCOO^* 物种发生加氢反

应并逐渐减少,表明 HCOO^* 是主要中间物种. 通过 HCOOH-TPSR (Temperature Programmed Surface Reaction) 实验表明 HCOO^* 的稳定性与 CO_2 加氢制甲醇的选择性一致,证明了 HCOO^* 中间体的关键作用. Olsbye 等^[19]在 UiO-67-Pt 催化剂上利用 H/D 和 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 同位素交换的稳态和瞬态动力学实验,表明甲酸盐加氢过程是 CO_2 加氢合成甲醇的速控步骤. 研究者们采用理论计算和多种原位表征技术,发现在部分 Cu 基^[20]、 Pd 基^[10,21]、合金^[9,22-23]和金属氧化物^[24-25]等催化剂上遵循甲酸盐机理.

在甲酸盐机理的基础上,研究者发现在 CO_2 加氢形成甲酸盐物种后, HCOO^* 中间体的 O 原子会优先加氢为甲酸(HCOOH^*)物种, HCOOH^* 进一步加氢产生羟基甲氧基(H_2COOH^*),随后发生 C-O 断裂脱去羟基(OH^*)生成 H_2CO^* ,进一步加氢得到 H_3CO^* 和甲醇,一般表示为 r-HCOO^* 机理^[11,26]. 目前,学者们已经在一些 Cu 基、 CuZn 和 PdCu 等催化剂上证明了 r-HCOO^* 机理的存在及其重要性. Song 等^[11]通过密度泛函理论(DFT)计算研究表明, CO_2 在 $\text{PdCu}(111)$ 催化剂表面遵循甲酸盐路径. 因为相比于 HCOO^* 加氢为 H_2COO^* , HCOO^* 形成 HCOOH^* 具有更低的能垒. 随后, HCOOH^* 通过加氢反应生成 H_2COOH^* 、 CH_2O^* 和 CH_3O^* 中间体,最终在催化剂表面生成 CH_3OH , 如图 2 所示. Li 等^[27]通过原位漫反射红外技术研究 Cd/TiO_2 催化剂时发现, HCOO^* 和 HCOOH^* 物种是合成甲醇的关键中间体. Huang 等^[28]通过 DFT 计算发现 CO_2 在 $\text{Pd/In}_2\text{O}_3$ 催化剂经 HCOOH^* 中间体生成甲醇的反应路径在热力学和动力学上更有利,表明 CO_2 主要通过 HCOOH^* 路径生成甲醇.

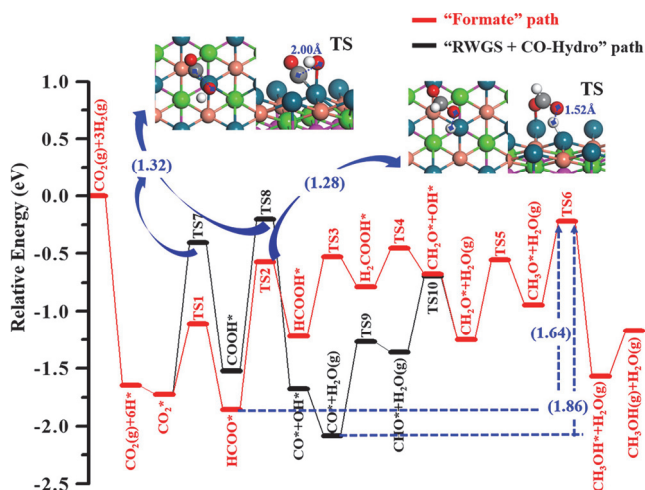


图 2 CO_2 加氢制甲醇的能量图^[11]

Figure 2 Energy profiles of CO_2 hydrogenation to methanol^[11]

此外,研究者发现 HCOO^* 中间体会优先在 C 原子上加氢为 H_2COO^* 物种,而不是 HCOOH^* 物种. Sun 等^[29]通过 DFT 在具有氧空位的 $c\text{-In}_2\text{O}_3(110)$ 表面研究发现,线性吸附结构 In-CO_2^* 可以与吸附在 In 位点的 H^* 物种依次加氢为 HCOO^* 和 H_2COO^* ,然后 H_2COO^* 解离和加

氢形成 H_2CO^* 、 H_3CO^* 和甲醇,并提出该路径速率控制步骤(RDS)为 HCOO^* 加氢生成 H_2COO^* (约 1.54 eV). 而且作者认为 CO_2 在 $c\text{-In}_2\text{O}_3(111)$ 和 $h\text{-In}_2\text{O}_3(104)$ 表面加氢具有与 $c\text{-In}_2\text{O}_3(110)$ 相同的路径,但表现出更小的 RDS 能垒,分别是约 0.64 eV 和约 0.88 eV,更有利于甲醇的生成,并通过实验证实了上述 DFT 结果. Upadhyayula 等^[30]通过对 SiO_2 负载的 Ga_3Ni_5 催化剂上 CO_2 加氢合成甲醇过程进行动力学分析,同样发现该反应的速率控制步骤为 HCOO^* 加氢生成 H_2COO^* ,并主要遵循甲酸盐机理.

2.1.2 羧基路径

在 CO_2 加氢制甲醇反应中,除甲酸盐中间体外,研究者还发现 H^* 物种可以直接在 CO_2 分子的 O 原子上加氢生成羧基(COOH^*),通常表示为羧基路径. 其中, COOH^* 脱去羟基转化为 CO^* 物种,类似于逆水汽变换 (Reverse water gas shift, RWGS) 反应. CO^* 中间体连续加氢产生甲酰基 HCO^* 、 H_2CO^* 和 H_3CO^* 物种,最终加氢生成甲醇,如图 3 所示. 在该路径中产生的 CO^* 物种可以有效解释 CO 副产物的形成. 近年来,研究者在不同载体负载的铜基催化剂,如 Cu/ZrO_2 ^[23]、 Cu/TiO_2 ^[31]、 $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ ^[32] 等和部分贵金属基催化剂上均发现了 CO^* 物种的存在.

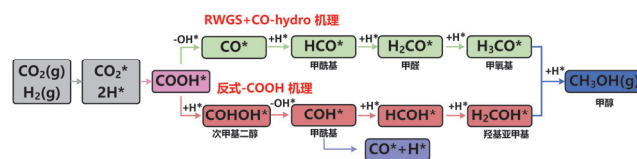


图 3 羧基路径示意图

Figure 3 Schematic illustration of the carboxyl path

Liu 等^[33]通过 DFT 计算发现,在 In_2O_3 负载 Ni 的催化剂上, Ni 与 In_2O_3 之间界面处的氧空位不仅促进了 CO_2 吸附,还减少了 COOH^* 和 CO^* 等中间体形成的活化能垒,使得 CO_2 更有利于通过羧基路径加氢为甲醇. Rodriguez 等^[34]将 CeO_2 纳米颗粒沉积于 $\text{Cu}(111)$ 表面,采用 XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) 和 DRIFTS (Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy) 研究了 CO_2 加氢合成甲醇的反应机理,发现甲酸盐的量随 CeO_2 覆盖率增加而增加,但催化活性随羧酸的量的减少而降低. 因此,作者认为甲酸盐只是该反应的“旁观者”, COOH^* 才是关键中间体, CO_2 经 RWGS 路径生成 CO , 进一步加氢合成甲醇. Mims 等^[35]通过同位素示踪的瞬态表面反应实验也得出了类似的结论,甲酸盐是吸附在 Cu/SiO_2 催化剂表面的“旁观”物种,并不能与 H 物种反应转化为甲醇. 结合 DFT 结果表明,在 Cu/SiO_2 催化剂上, CO_2 加氢合成甲醇主要遵循羧基路径的反应机理. 此外,不同的催化活性中心可能影响 CO_2 加氢制甲醇的反应路径. Gaudry 等^[14]通过比较 $\text{Pd}(111)$ 和 $\text{PdZn}(111)$ 催化剂,发现在 PdZn 上更容易形成甲酸盐

中间体,而在Pd上有利于生成羧基中间体.

在羧基路径中,有学者发现 COOH^* 上的O原子先发生加氢生成 COHOH^* ,再脱羟基形成羰基(HCO^*),最后连续加氢为 H_2CO^* 、 H_3CO^* 和甲醇. Mei等^[12]采用DFT在Cu(111)表面上研究发现, CO_2 通过氢转移作用在动力学上更容易生成 COOH^* , COOH^* 经 COHOH^* 中间体转化为 COH^* ,再通过连续加氢生成 HCOH^* 、 H_2COH^* 和甲醇. 该过程的速控步骤是 COHOH^* 分解为 COH^* 和 OH^* ,仅具有0.68 eV的势垒,远低于甲酸机理约1.17 eV的势垒. Tang等^[36]利用DFT在 $\text{Ga}_3\text{Ni}_5(221)$ 催化剂上研究表明,在所有的 CO_2 加氢制甲醇反应路径中, CO_2 经 COOH^* 加氢为 COHOH^* 路径具有最低的活化能垒(图4).

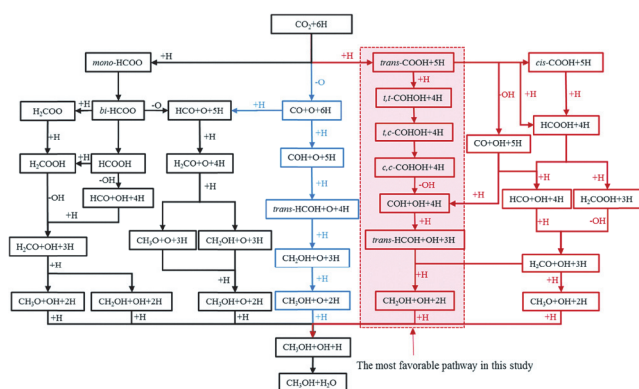


图4 CO_2 加氢生成 CH_3OH 的反应路径^[36]

Figure 4 The possible pathways of CO_2 hydrogenation to CH_3OH ^[36]

2.1.3 直接路径

直接路径是指 CO_2 不经过甲酸盐和羧基等中间体,直接活化解离为 O^* 物种和 CO^* 中间体,进一步连续加氢生成 HCO^* 、 H_2CO^* 和 H_3CO^* 物种,最后形成甲醇,如图5所示. Liu等^[13]采用理论计算研究发现,在 $\text{Pt}_4/\text{In}_2\text{O}_3$ 催化剂上 CO_2 经甲酸盐路径和羧基路径合成甲醇均具有较高的能垒. 相比之下, CO_2 经 CO^* 物种直接加氢生成甲醇具有更低的活化能垒. Ding等^[37]在 $\text{Mo}_3\text{S}_4@/\text{ions-ZSM-5}$ 催化剂上也发现了 CO_2 直接解离生成 CO^* 中间体具有更低的活化能垒(0.29 eV),低于 CO_2 加氢生成 COOH^* (0.98 eV)或 HCOO^* (0.43 eV)中间体的能垒.

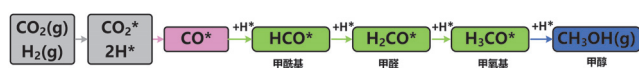


图5 直接路径示意图

Figure 5 Schematic illustration of the direct path

2.2 CO_2 加氢合成 C_2 醇

自1985年以来,人们对利用 CO_2 加氢合成乙醇等 C_2 醇所涉及的催化剂和反应机理以及反应过程的优化等开展了大量的研究工作. 结果表明, CO_2 加氢制 C_2 醇反应是一个复杂的过程,一般包含 CO_2 加氢生成 CO 、

烷烃、烯烃、甲醇、乙醇和 C_2 醇等反应,如图6所示^[38]. 在热力学上与合成甲醇类似, CO_2 加氢制 C_2 醇也是一个分子数减少的强放热反应,低温和高压的反应条件更有利于反应进行. 但在反应过程中通常需要采用较高温度才能使得 CO_2 分子活化,而高温会导致烷烃和 CO 等副产物的产生. 此外,由于多种不同浓度的中间物种共存、C—C键形成的高能垒和不可控性、复杂的中间体及其匹配难等问题, CO_2 加氢制 C_2 醇的反应路线在动力学上比合成甲醇更复杂,其反应机理仍然没有达成共识.

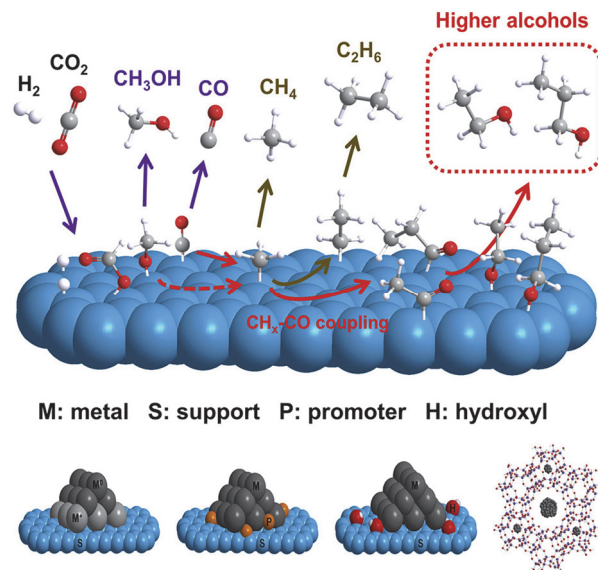


图6 热催化 CO_2 加氢合成 C_2 醇的示意图^[38]

Figure 6 Schematic graph of thermal catalytic CO_2 hydrogenation to C_2 alcohols^[38]

近年来,人们利用理论计算和先进的原位表征技术等研究发现 CO_2 加氢制 C_2 醇反应的关键步骤是C—O解离和插入、C—C偶联和C—H形成等过程,并形成了以 CO 插入为主要反应机理的认识. 同时,经典的 CO 插入机理主要包括 CO 活化和C—C耦合两个过程,前者通过 CO 非解离和解离活化分别形成 $^*\text{CO}$ 和 $^*\text{CH}_x$ 物种;后者基于生成的 $^*\text{CH}_x$ 产物经过C—C偶联反应生成 C_2 醇产物. 这两个过程都存在多种基元反应,根据 $^*\text{CH}_x$ 物种来源将合成 C_2 醇的反应过程分成3种主要路径. 一般将 CO_2 通过RWGS产生的 $^*\text{CO}$ 物种解离及加氢得到 $^*\text{CH}_x$ 物种,称为 CO 介导路径;如果 $^*\text{CH}_x$ 物种主要来自甲酸盐路径(HCOO^*)的甲氧基(H_3CO)中C—O键的解离形成,通常认为是甲酸盐介导路径;如果通过甲醇解离为 CH_3^* 物种,这可视为甲醇介导路径. 大量文献表明,催化剂的组成、助剂、载体以及所用反应器的类型都会在很大程度上决定最佳的反应路径^[39].

2.2.1 CO 介导路径

目前,大多数文献报道称 CO 介导路径是 CO_2 加氢制 C_2 醇的主要反应路线,被视为 CO_2 加氢生成 CO 反

应和合成气转化为 C_2 +醇反应的组合^[40], 主要步骤包括 CO_2 通过 RWGS 反应生成 CO, 吸附解离的 CO 和 H_2 反应形成烷基($*CH_3$ 或 $*CH_3-(CH_2)_n$)物种, 随后未解离的 CO 与烷基发生插入反应(包括 CO 插入到烷基或烷基插入到 CO 等)生成 $CH_3CH_2O^*$, $CH_3CH_2O^*$ 加氢生成乙醇或者继续与烷基偶联进一步加氢形成 C_2 +醇。

Arakawa 等^[40]通过原位红外在 Rh/SiO₂ 催化剂表面发现 CO 同时以线式和桥式吸附在 Rh 物种上。而在 Li 修饰的 Rh/SiO₂ 催化剂上, 观察到 Rh 位点具有更多 CO 桥式吸附、更少氢物种吸附, 削弱了氢的吸附和抑制了 CO_2 加氢到 CH_4 , 从而促使 CO 更容易插入到 CH_3 -Rh 键中形成乙醇。结合乙醇和 CO 等产物, 表明 CO_2 通过 $*CO$ 中间物种生成了乙醇。Gong 等^[41]利用理论计算和原位红外实验在 CuCo 合金上发现 CO_2 经 $*CO$ 中间体加氢成甲烷、甲醇和乙醇等产物。通过 $*CH_2O$ 物种加氢为 $*CH_3O$ 是合成甲醇的主要路线, 通过 $*CH_2O$ 中 C—O 键解离为 $*CH_2$ 的路径是合成乙醇的速控步骤, 二者之间存在竞争反应的关系。作者通过改变 Co 的偏析程度调控了 $*CO$ 与 Co 的相互作用, 使更多电子从 Co 转移到 $*CH_2O$ 上, 促进 $*CH_2O$ 物种解离为 $*CH_2$, 通过 CO 插入 $*CH_2$ 形成 $*CH_2CO$, 进一步加氢形成乙醇。Liu 等^[42]采用原位 DRIFTS 对 Cs 修饰的 CuFeZn 催化剂进行 CO_2 加氢制 C_2 +醇研究。结果发现, 随着反应时间的增加, 先观察到了吸附 CO^* 物种的特征峰, 随后才依次出现了 CH_3CHO^* 和 $CH_3CH_2O^*$ 中间体, 再结合 H_2 气氛的甲醇蒸汽重整实验, 表明经由 RWGS 生成的 CO, 形成了 $C(H)O^*$ 和 CH_3 中间体, 并通过 CH_3CHO^* 中间体插入 $C(H)O^*$, 再进行加氢合成 C_2 +醇, 如图 7 所示。

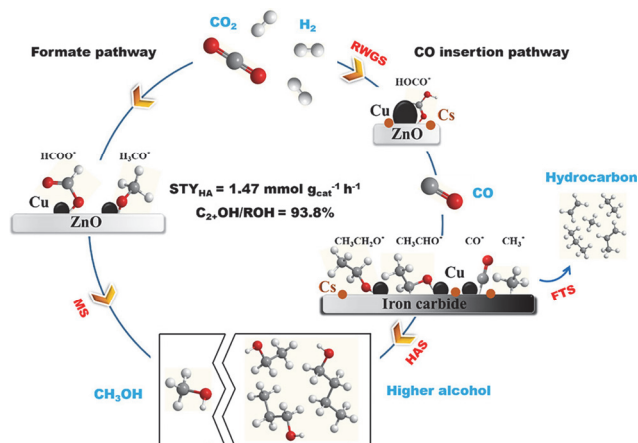


图 7 CO 介导路径示意图^[42]

Figure 7 Schematic illustration of the CO mediated pathway^[42]

2.2.2 甲酸盐介导路径

CO_2 在催化剂表面进行吸附活化形成甲酸盐, 进一步与 CH_x 物种反应生成 CH_3COO^* 中间体, 再经过 C—O 键断裂和加氢形成 C_2 +醇, 一般被称为甲酸盐介导路径。Xiao 等^[43]采用原位 DRIFTS 和 NMR (Nuclear Magnetic Resonance) 研究发现, CO_2 在 CoNiAlO_x 的表面 CoO 相上

通过吸附和活化形成了 $*HCOO$ 中间体, 然后在 CoNi 合金相上加氢为 $*CH_x$ 。而且, $HCOO^*$ 和 CH_x^* 中间体的特征峰强度随着 CH_3COO^* 和 $C_2H_5O^*$ 中间体的增加而减小, 作者认为 CH_x^* 插入到 $HCOO^*$ 物种反应生成 CH_3COO^* 中间体, CO_2 遵循甲酸盐介导路径加氢为乙醇。Liu 等^[44]在 Cs/Cu/ZnO 催化剂上通过 DFT 和 KMC (Kinetic Monte Carlo) 研究也提出了同样的观点, Cs 修饰的催化剂表面具有独特结构的活性位点, 促进了 CO_2 的吸附活化作用, 使 $HCOO^*$ 通过甲酸盐路径分解为 CHO^* 的能垒低于 CO^* 加氢为 CHO^* 的能垒, 从而具有更高的乙醇产率(图 8)。

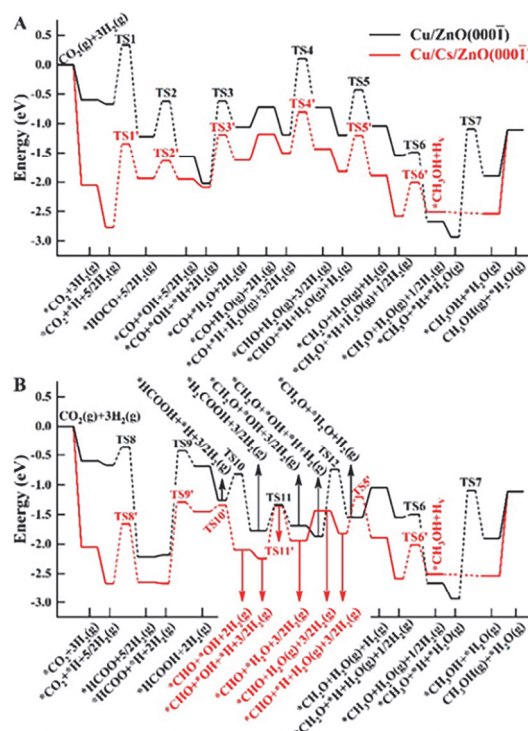


图 8 CO_2 通过(A) RWGS+CO 加氢路径和(B)甲酸盐路径合成甲醇的势能图^[44]

Figure 8 Potential energy diagram for CO_2 hydrogenation to methanol by (A) RWGS + CO-hydrogenation pathway and (B) formate pathway^[44]

2.2.3 甲醇介导路径

甲醇介导路径一般是指 CO_2 加氢为甲醇中间体, 进一步脱羟基形成 CH_x^* 中间体, 再与 CO^* 或 $HCOO^*$ 中间体进行插入反应形成 C—C 键, 重复上述过程可以增长碳链, 最后加氢得到 C_2 +醇产物。

Han 等^[45]采用同位素标记实验探究了 Pt/Co₃O₄ 催化剂上 CO_2 加氢制 C_2 +醇的反应机理, 向反应器中加入 $^{13}CH_3OH$ 后, 除乙醇 ($m/z = 46$) 外, 还发现了归属为 $^{13}CH_3CH_2OH$ 或 $CH_3^{13}CH_2OH$ 的特征峰 ($m/z = 47$), 表明甲醇的 C 原子在给定条件下可以转移成乙醇, 作者认为乙醇中的 C 可能来自于甲醇。同时, 他们还结合 D_2O 实验表明水可以质子化甲醇, 使其形成 CH_3^* 、 OH^* 和 H^* (或 H_2O) 物种, CH_3^* 与 CO^* 或者 $HCOO^*$ 偶联形成 CH_3COO^* 中间体, 进一步加氢获得乙醇。Ding 等^[46]结合

原位红外、核磁和同位素实验研究了 CO_2 加氢制乙醇反应机理, 发现催化剂表面吸附的乙酸具有较高的脱附能垒, 只能加氢生成乙醇, 表明该反应以乙酸为中间产物. DFT 计算表明, 相比于通过 CH_3O^* 分解为 CH_3^* 中间体, CH_3OH 经 C—O 键断裂形成 CH_3^* 物种更容易, 这说明 CO_2 加氢形成的甲醇容易转化为 CH_3^* , 因而在反应产物中难以检测到甲醇. 并且, 吸附在铜表面台阶位上的 CO_2^* 与 CH_3^* 通过 C—C 偶联形成 H_3COO^* 的能垒较小, 反应速度较快, 从而容易进一步加氢生成乙醇, 如图 9 所示.

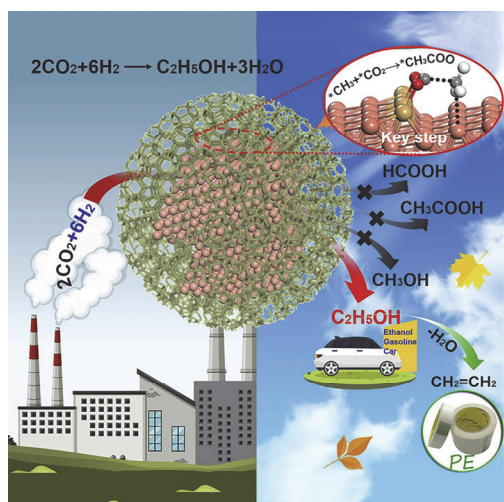


图9 甲醇介导路径示意图^[46]

Figure 9 Schematic illustration of the methanol mediated pathway^[46]

3 催化剂设计与制备

3.1 金属催化剂

基于 CO_2 分子的弱电子供体和强电子受体等特性, CO_2 的活化通常需要使用催化剂将电子输入到 CO_2 分子的最低未占有分子轨道, 在轨道能量变化的作用下使 CO_2 分子从直线型变为弯曲线, 促进电子转移和下一步反应. 近年来, 以金属为主要活性组分的金属催化剂受到广泛关注并成为了一类重要的工业催化剂, 因为它具有独特的金属键, 既可以通过空轨道接受电子又可以提供电子以活化惰性的 CO_2 分子. 20 世纪 60 年代帝国化学工业公司(ICI)首次将 $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ 催化剂用于 CO_2 加氢制甲醇反应^[47], 之后逐步形成了以 $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ 为主的 Cu 基催化剂、 Pd/ZnO 等贵金属催化剂和其他金属催化剂等三大类用于 CO_2 加氢制醇类的金属基催化剂.

3.1.1 铜基催化剂

Cu 作为 3d 区的过渡金属元素, 具有 $3d^{10}4s^1$ 结构, 但 3d 和 4s 轨道电子能量非常接近, 导致铜物种的化合价丰富可调(如 0、+1、+2 和 +3 价等). 研究表明, 铜具有储量丰富、价格低廉等优势, 并在催化 CO_2 加氢反应中, 具有温和解离能力、适中的吸附活化 CO_2 的碳

氧键的能力, 可以有效抑制 CO_2 加氢产生甲烷等副反应^[48]. 因此, 以 Cu 为主要活性组分的铜基催化剂在 CO_2 加氢制醇类化学品等领域受到广泛关注. 近年来, 科研工作者致力于研究铜基催化剂的改性方法, 包括优化制备方法、添加其他金属、改变载体、引入助剂等, 用以促进活性金属 Cu、助剂和载体的协同催化作用, 从而提升 CO_2 加氢的催化性能, 部分结果如表 2 和表 3 所示.

对于金属催化剂来说, 催化剂的制备方法是提高其催化性能的重要一环. 除传统的共沉淀法、水热法、凝胶法等外, 近年来许多研究者采用新式的催化剂制备方法对铜基催化剂进行改性, 获得了优异的催化性能. Lei 等^[49]以柠檬酸、草酸或尿素为燃料, 通过燃烧和机械研磨法制备了六种不同的 $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ 催化剂. 其中, 以柠檬酸为燃料的催化剂具有较大暴露的铜表面积和较小的粒径, 表现出的 CO_2 加氢转化率最高(14.6%). 而且, 随着柠檬酸用量增加, 催化活性也逐渐提高到 16.2%, 作者将其归因于暴露出了更多的铜表面积. 优化催化剂制备方法除了可以增加暴露的铜表面积, 还可以提高 Cu 的分散度和 Cu^+ 物种的含量. Sun 等^[50]分别通过火焰喷射热解(FSP)和蒸氨法(AE)制备了 Cu/SiO_2 催化剂(图 10), 实验结果表明, 在 FSP 过程中可以形成扭曲的 Cu—O—Si 结构, 具有 5 倍以上的 Cu^+ 物种, 在相同的 CO_2 转化率下, 使甲醇选择性从 AE-Cu/SiO₂ 的 31.5%显著提高至 FSP-Cu/SiO₂ 的 79.3%. 进一步研究表明, 丰富的 Cu^+ 物种有助于抑制 CO 解吸, 并通过 CO^* 中间体, 经 RWGS+CO-Hydro 路径加氢生成 CH_3OH .

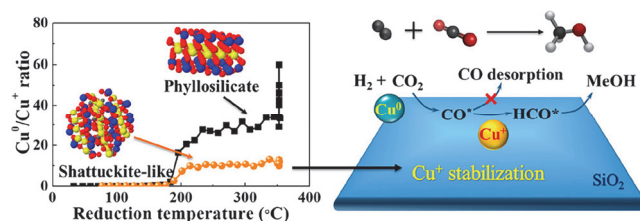


图10 CO_2 在 Cu/SiO_2 催化剂上加氢制甲醇反应示意图^[50]

Figure 10 Schematic illustration of CO_2 hydrogenation to methanol over Cu/SiO_2 ^[50]

Dasireddy 等^[51]通过共沉淀、超声辅助、溶胶-凝胶和固态法制备了一系列 $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ 催化剂. 在催化 CO_2 加氢制甲醇实验中, 发现以超声辅助法制备的 CZA-US 在 250 °C 下表现出了高达 13.4% 的 CO_2 转化率, 远高于传统沉淀法的 7.5%. 作者认为, 这是由于 Cu 金属颗粒的分散性和 Cu^+/Cu^0 的含量比的增加, 进而提高了表观 CH_3OH 产率. Tsang 等^[52]采用 AMOST (Aqueous Miscible Organic Solvent Treatment) 方法合成了薄层的 CuZnGa 水滑石作为前体, 经煅烧后制得了负载型铜基催化剂. 在相当的 Cu 负载量下, LDH30Ga 催化剂显示出高的甲醇产率($0.59 \text{ gMeOH} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$), 并显著高于商用 $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ 催化剂($0.38 \text{ gMeOH} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)以及来自常

规方法合成的 CZG 样品($0.32 \text{ g}_{\text{MeOH}} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$), 如图 11 所示. 作者认为 AMO-LDH 前驱体可以保持其超薄的层状形态, 容易获得具有分散良好、高暴露表面积 of Cu 基纳米催化剂.

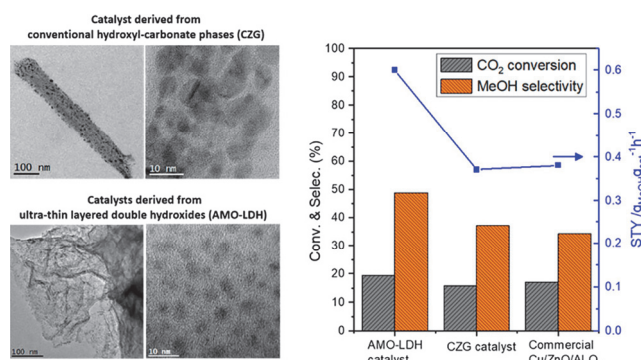


图 11 CZG 和 AMO-LDH 催化剂的 TEM 图像及其催化 CO₂ 加氢制甲醇的性能比较图^[52]

Figure 11 TEM images of CZG and AMO-LDH catalysts, the catalytic performance of CO₂ hydrogenation to methanol on various catalysts^[52]

载体的表面特性也是影响负载型铜基催化剂表面活性金属分散和活性物种结构等的重要因素. 研究者也围绕铜基催化剂载体(如 CeO₂、ZrO₂、SiO₂、分子筛和 MOFs 等)、活性位点的构建及其对 CO₂ 加氢制甲醇的影响规律进行了深入研究.

Le-Phuc 等^[53]采用具有不同表面积($130 \sim 280 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)和孔径分布($3 \sim 11 \text{ nm}$)的 γ -Al₂O₃ 制备了 CuO/ZnO/Al₂O₃ 催化剂. 结果表明, CuO 的晶粒尺寸和催化剂的比表面积并不是影响甲醇产率的关键因素. 甲醇的产率受到氧化铝的孔径影响较大, 并在 5 nm 左右的孔径时表现出最高的甲醇产率($0.108 \text{ g}_{\text{MeOH}} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$). 作者将其归因于合适的载体孔径可以增加 CuO 与 ZnO 直接接触形成活性中心的可能性, 从而提高 CuO 的还原性和甲醇产率. Duan 等^[54]采用共沉淀法合成了具有不同 In 含量的 CuZnAlIn 水滑石基催化剂. 结果表明, 相较于不含 In 的催化剂, 含 In 催化剂表现出更高的甲醇选择性和长时间稳定性, 这表明铜-金属氧化物相互作用稳定了 Cu 颗粒和 Zn-Al 混合氧化物相, 抑制催化剂的失活. Li 等^[55]进一步采用等体积浸渍法将 Cu、ZnO 和 CeO_x 分散在 SBA-15 中(图 12), 揭示了三元催化剂的协同作用. 与共沉淀法制备的催化剂相比, 甲醇和 CO 的时空产率均提高 5 倍以上. 作者认为 Cu 是活化氢的活性位点, ZnO 和 CeO_x 是促进剂, 对 CO₂ 具有良好的吸

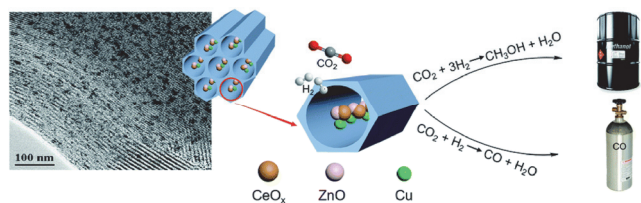


图 12 CO₂ 在 SBA-15 负载 Cu-ZnO-CeO_x 催化剂上加氢反应示意图^[55]
Figure 12 Schematic graph of CO₂ hydrogenation on SBA-15 supported Cu-ZnO-CeO_x^[55]

附和活化能力. 同时, CeO_x 促进 Cu 纳米颗粒的分散和甲醇的生成, ZnO 则促进 CeO_x 的分散和 CO 的生成, 含氧空位的 Ce 对 CO₂ 的活化和转化也有增强作用.

Arena 等^[56]以 Al₂O₃、ZrO₂ 和 CeO₂ 为载体对 Cu/ZnO 基催化剂进行改性, 研究发现 ZrO₂ 具有最大的表面积和孔体积, 增加了铜的暴露表面积, 而且能在金属-氧化物界面形成丰富的氧空位, 增强了 CO₂ 吸附能力, 从而使得催化剂实现最大的甲醇产率. 研究者还通过调控 ZrO₂ 掺入量及其形貌结构等特性, 进一步发挥金属-载体协同催化作用. Wang 等^[57]通过共沉淀法制备了不同 Zr 掺入量的 CuZnAlZr 催化剂, 结果表明, 适量 Zr 可以增加催化剂的表面积和 Cu 分散度, 提高了 CO₂ 加氢活性. 同时, 他们发现氧化锆可以抑制 CH₃O* 中间体的分解, 有利于其加氢生成甲醇, 在 250°C 时甲醇收率达到 $1.376 \text{ mg}_{\text{MeOH}} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$. Li 等^[58]通过调变 Al₂O₃ 和 ZrO₂ 的质量比制备了一系列具有不同微观结构和表面性能的 Cu-ZnO/Al₂O₃-ZrO₂ 催化剂. 研究发现在 Al₂O₃ 和 ZrO₂ 质量比为 80% 时, 甲醇的时空产率最高, 而且具有最大的活性 Cu 表面积和 CO₂ 吸附界面, 从而促进了 CO₂ 的转化. 此外, 载体中添加的 ZrO₂ 赋予催化剂强碱性表面, 较小的 Cu 颗粒增加了 Cu 与 ZnO 的界面的相互作用, 提高了对甲醇的选择性. Tan 等^[59]结合同步辐射和原位红外实验以及理论计算研究, 发现在无定形 ZrO₂ 负载的低含量 Cu 催化剂中具有丰富的单原子 Cu₁-O₃ 位点(图 13), 可以有效促进 CO₂ 加氢生成 HCOO* 中间体, 从而提升催化活性并实现 100% 的甲醇选择性. 当 Cu 含量增加到质量分数 4% 以上会形成 Cu 团簇或纳米颗粒, 会发生 RWGS 反应生成副产物 CO. 进一步提高 Cu 的含量或以单斜 ZrO₂ 为载体的铜基催化剂具有较大的 Cu 颗粒, 基本没有催化活性.

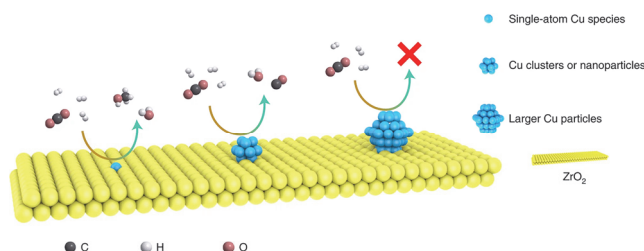


图 13 CO₂ 在不同 Cu/ZrO₂ 催化剂上加氢反应示意图^[59]

Figure 13 Schematic graph of CO₂ hydrogenation on the different Cu/ZrO₂ catalysts^[59]

SiO₂ 载体一般具有大的比表面积、表面可调控的羟基及沸石的孔道限域效应等, 其负载的 Cu 催化剂在 CO₂ 加氢制甲醇表现出良好的催化性能. Kawi 等^[60]采用不同 H₂ 还原温度的方式调控 Cu-SiO₂ 催化剂表面羟基物种, 获得了优异的 CO₂ 加氢活性, 并通过原位 CO₂ 加氢的红外实验, 证明了这种羟基物质可以促进 CO₂ 吸附在 Cu⁺ 位点, 形成二配位甲酸盐的关键中间体, 从而提升合成甲醇性能. Müller 等^[61]利用等体积浸渍法将 MoO₂CT_x 负载在 SiO₂ 上, 利用 SiOH 接枝 Cu 物种, 制备

了具有界面结构的单原子 $\text{Cu}/\text{Mo}_2\text{CT}_x/\text{SiO}_2$ 催化剂, 该催化剂表现出了优异的甲醇生成速率 ($2.5 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{Cu}}^{-1}$), 这是传统 Cu/SiO_2 催化剂上甲醇生成速率 ($0.41 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{Cu}}^{-1}$) 的 6 倍 (图 14). 通过原位红外实验和理论计算等研究, 发现在 $\text{Cu}/\text{Mo}_2\text{CT}_x$ 界面具有丰富的 Lewis 酸位点, 促进了甲酸盐 (HCOO^*) 和甲氧基 (H_3CO^*) 中间体的形成, 从而提升了甲醇生成速率和选择性.

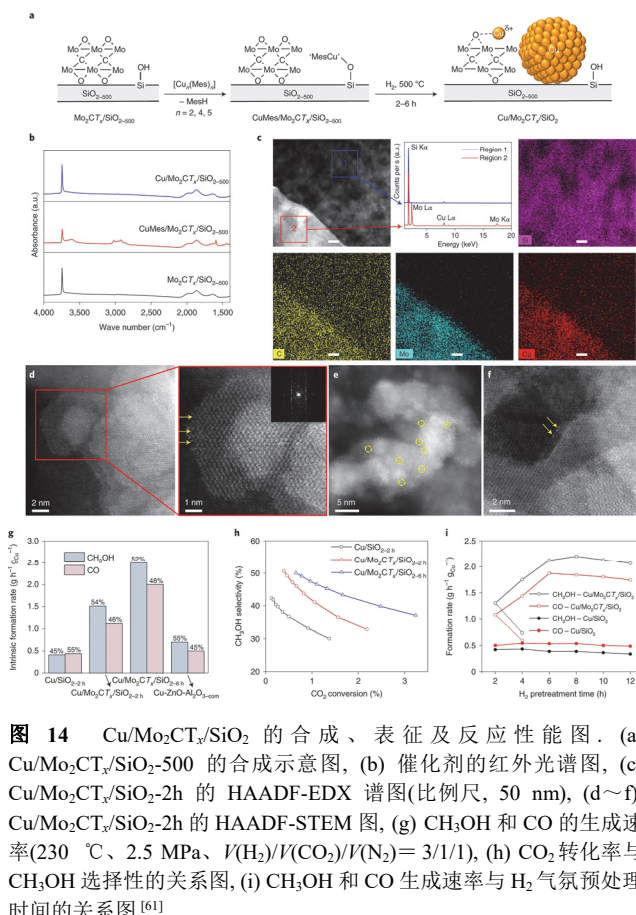


图 14 $\text{Cu}/\text{Mo}_2\text{CT}_x/\text{SiO}_2$ 的合成、表征及反应性能图. (a) $\text{Cu}/\text{Mo}_2\text{CT}_x/\text{SiO}_2$ -500 的合成示意图, (b) 催化剂的红外光谱图, (c) $\text{Cu}/\text{Mo}_2\text{CT}_x/\text{SiO}_2$ -2h 的 HAADF-EDX 谱图 (比例尺, 50 nm), (d~f), $\text{Cu}/\text{Mo}_2\text{CT}_x/\text{SiO}_2$ -2h 的 HAADF-STEM 图, (g) CH_3OH 和 CO 的生成速率 (230°C , 2.5 MPa, $V(\text{H}_2)/V(\text{CO}_2)/V(\text{N}_2) = 3/1/1$), (h) CO_2 转化率与 CH_3OH 选择性的关系图, (i) CH_3OH 和 CO 生成速率与 H_2 气氛预处理时间的关系图^[61]

Figure 14 Synthesis, characterization and activity of $\text{Cu}/\text{Mo}_2\text{CT}_x/\text{SiO}_2$ catalyst. (a) Schematic of the synthesis of $\text{Cu}/\text{Mo}_2\text{CT}_x/\text{SiO}_2$ -500. (b) Infrared spectra of $\text{Mo}_2\text{CT}_x/\text{SiO}_2$ -500. (c) HAADF-EDX of $\text{Cu}/\text{Mo}_2\text{CT}_x/\text{SiO}_2$ -2h. Scale bar, 50 nm. (d~f) HAADF-STEM of $\text{Cu}/\text{Mo}_2\text{CT}_x/\text{SiO}_2$ -2h. (g) Intrinsic formation rates of CH_3OH and CO (230°C , 2.5 MPa, $V(\text{H}_2)/V(\text{CO}_2)/V(\text{N}_2) = 3/1/1$). (h) Dependence of CH_3OH selectivity on CO_2 conversion by varying contact time. (i) Formation rates of CH_3OH and CO on $\text{Cu}/\text{Mo}_2\text{CT}_x/\text{SiO}_2$ pretreated in H_2 for varying reduction times^[61]

此外, 许多研究者将 Cu 和沸石、有机多孔骨架等多孔材料结合形成复合催化剂, 在 CO_2 加氢制醇类反应中也表现出优异的催化性能. Ding 团队^[46]将 Cu 纳米颗粒嵌入到 Na-Beta 沸石骨架中制备了 $\text{Cu}@\text{Na-Beta}$ 催化剂, 在 300°C 、 $12000 \text{ mL} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 和 2.1 MPa 条件下, CO_2 加氢生成乙醇的选择性高达约 79%, 乙醇产率约为 14%. 作者认为, 铜的台阶位点是 $\text{Cu}@\text{Na-Beta}$ 催化剂的活性中心, 促使 CO_2 与表面甲基反应形成的乙酸, 并进一步加氢生成乙醇; 而沸石则有效抑制了甲醇、甲酸和乙酸的脱附. 沸石不仅能对一些物种的吸脱附产生重

要影响, 还能促进金属的分散性. Din 等^[62]通过沉积沉淀法合成了沸石负载 Cu-Co 双金属催化剂, 表现出 Cu 和 Co 金属高分散性, 使甲醇的合成速率达到了 $25.6 \text{ g} \cdot \text{kg}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$.

金属-有机框架(MOFs)作为一种新兴的多孔材料, 具有可调节的多样化的周期性结构、比表面积大、孔隙率均匀等优点, 不仅可以用作催化剂载体来负载金属纳米粒子等客体, 还能以 MOFs 中金属离子或金属簇作为活性位点等, 在众多领域尤其是多相催化领域表现出广泛的应用前景. Wang 等^[63]将不同比例的 Cu 和 Zn 双金属引入 MOFs 中, 通过焙烧等预处理制备了一系列 Cu/ZnO 催化剂, 表现出不同浓度的表面氧空位种, 进而调控了 Cu-ZnO 界面, 促进了 H_2 和 CO_2 的吸附和活化, 使最优催化剂在 210°C 、4 MPa 和 $16000 \text{ mL} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 下, 得到了 6.3% 的 CO_2 转化率, 甲醇选择性约为 80%, 甲醇 STY 为 $0.29 \text{ g} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$. Lin 课题组^[64]采用含有 Zr_6 簇金属连接点及 Zn^{2+} 离子后修饰的 UiO-bpy 为前体, 利用 MOFs 结构对 Cu 和 ZnO_x 的分散作用, 通过原位还原制得了超小的 Cu/ZnO_x 纳米粒子. 该催化剂在 250°C 和 4 MPa 条件下, 甲醇选择性为 100%, 甲醇产率为 $2.59 \text{ g}_{\text{MeOH}} \cdot \text{kg}_{\text{Cu}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, 高于相同条件下的商业 $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂 ($0.83 \text{ g}_{\text{MeOH}} \cdot \text{kg}_{\text{Cu}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$). 作者认为, Cu/ZnO_x 纳米颗粒与配体上的 bpy 部分以及 Zr_6 -SBU 之间的强相互作用稳定了这些超小纳米颗粒, 并防止了 Cu NPs 的团聚以及 Cu 和 ZnO_x 之间的相分离, 而且催化剂中 0 价 Zn 和 +3 价的 Zr 物种促进了 CO_2 的吸附活化加氢. Na 等^[65]将 ZIF-8 衍生的 ZnO 用于 Cu 基催化剂的载体, 引入了 C 修饰, 这种 C 修饰起到了桥梁的作用增强催化剂的氢溢流, 促进了甲醇选择性和甲醇产量.

研究者采用许多改性剂修饰铜基催化剂, 通过增加暴露的 Cu 表面积、Cu 的分散度和碱性位点的数量等方法, 提高 CO_2 加氢性能. Moon 等^[66]在共沉淀法制备的 $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂中添加 La、Ce 和 Sm 作为助剂. 发现 La 助剂可以促使铜粒径变小和增加铜的分散度, 并提高铜催化剂的抗烧结性能, 从而使得催化剂具有最高的 CO_2 转化率. Ozdemir 等^[67]通过研究 Cr 和 Mg 助剂对 $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的影响. 结果发现, 单独添加 Mg 或 Cr 助剂并不会提高甲醇的产率, 但共添加 Cr 和 Mg 助剂可以促进 Cu 的分散、减小 Cu 的粒径、增大 Cu 表面积, 从而提高甲醇的产率. Li 等^[68]通过微波辅助技术合成了一系列 Ga 或 Fe 助剂修饰的 Cu 基催化剂, 也得到了相似的结论. Ga 催化剂表现出最高的 CO_2 转化率 (15.9%) 和甲醇产率 ($4.24 \text{ mol} \cdot \text{kg}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$). 但 Fe 促进了 CO_2 的转化, 并增加了 C_2 +含氧化合物 (乙醇、正丙醇) 的选择性. 这表明在 Cu 基催化剂中添加 K、Fe 和 Zn 等助剂改性, 不仅可以提高 CO_2 加氢为甲醇的产率, 还能促进 CO_2 加氢直接转化为 C_2 +醇.

Chen 和其同事^[69]采用共沉淀法将不同含量的 Fe 引

入 K/Cu-Zn 催化剂中, 结果发现, 随着铁浓度的增加, CO_2 的转化率、 C_2 醇的时空产率和选择性都表现出先增大后减小的规律. 作者认为添加适量 Fe 促进了 Cu-Fe 和 Zn-Fe 的相互作用及其协同作用, 提高了铜的分散、铁碳化物活性中心的数量, 使 C_2 醇选择性达 36.67%, 总醇 STY 为 $0.17 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$. Liu 等^[42]在具有不同 Cs 掺杂量的 $\text{Cu}_{0.8}\text{Zn}_{1.0}\text{Fe}_{1.0}$ 催化剂上也发现了类似结果. 在较低 Cs 掺杂量时, 主要产物为甲醇; 随着 Cs 含量的增高, C_2 醇的产率先升高后降低, 并在质量分数 3% 的 Cs 含量时产率达到最大值 $36.6 \text{ mg} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, C_2 醇的占比为 82.1%. 这是由于过量 Cs 抑制了 CO 加氢转化为 C_2 醇的能力, 使 CO 选择性增加, 降低了总醇的选择性(图 15).

表 2 最近报道的部分铜基催化剂的 CO_2 加氢合成甲醇性能表

Table 2 Summary of catalytic performance of CO_2 hydrogenation to methanol on Cu-based catalysts

催化剂	温度/ $^{\circ}\text{C}$	压力/ MPa	GHSV/ ($\text{mL} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)	H_2/CO_2	CO_2 转化率/%	甲醇 选择性 a /%	甲醇 STY/ ($\text{mg} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)	参考文献
CuZnAl-C-1.0	240	3.0	3600	3	14.6	63.6	120	[49]
CuZnAl-O-1.0	240	3.0	3600	3	12.1	62.6	100	[49]
CuZnAl-U-1.0	240	3.0	3600	3	3.2	53.9	22	[49]
AE-Cu/SiO ₂	190	3.0	2040	3	1.4	52.8	30 ($\text{mg} \cdot \text{g}_{\text{Cu}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)	[50]
FSP-Cu/SiO ₂	190	3.0	2040	3	5.2	79.3	168 ($\text{mg} \cdot \text{g}_{\text{Cu}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)	[50]
Cu/ZnO/Al ₂ O ₃	250	2.0	2000	3	13.4	13	9.28 ($\text{mg} \cdot \text{mL}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)	[51]
CuZnGa-LDH	270	4.5	18000	3	—	—	590	[52]
CuZnGa-LDH-ww	270	4.5	18000	3	—	—	320	[52]
CZG5Ga	270	4.5	18000	3	—	—	370	[52]
CuZn/Al-M	280	0.5	36000	3	3.1	28.6	105	[53]
CuZn/Al-N	280	0.5	36000	3	2.8	24.5	83	[53]
Cu/Al-M	280	0.5	36000	3	0.2	8.4	2	[53]
2CuZnAl-In3	250	3.0	30000	3	—	35	134.4	[54]
$\text{Cu}_{0.5}\text{Zn}_{0.4}\text{Ce}_{0.1}/\text{SBA-15}$	260	3.0	1200	3	6.5	—	—	[55]
$\text{Cu}_{0.5}\text{Zn}_{0.4}\text{Ce}_{0.1}/\text{MCM-41}$	260	3.0	1200	3	2.2	—	—	[55]
$\text{Cu}_{0.5}\text{Zn}_{0.4}\text{Ce}_{0.1}/\text{SiO}_2$	260	3.0	1200	3	2.8	—	—	[55]
$\text{Cu}_{0.5}\text{Zn}_{0.4}\text{Ce}_{0.1}$	260	3.0	1200	3	13.9	—	—	[55]
CuZnAlZr	250	3.0	54000	3	14.2	57.2	1376	[57]
Cu-ZnO/Al ₂ O ₃ -ZrO ₂	200	5.0	7800	3	8.4	94	201.6	[58]
CuZnZr-1	180	3.0	—	3	1.61	100.0	—	[59]
CuZnZr-1.5	180	3.0	—	3	2.42	100.0	—	[59]
CuZnZr-2	180	3.0	—	3	2.75	100.0	—	[59]
CuZnZr-2.5	180	3.0	—	3	3.87	100.0	—	[59]
CuZnZr-4	180	3.0	—	3	4.37	89.22	—	[59]
CuZnZr-8	180	3.0	—	3	6.26	83.41	—	[59]
CuZnZr-12	180	3.0	—	3	6.67	82.74	—	[59]
CuZnZr-15	180	3.0	—	3	6.50	82.97	—	[59]
Cu-SiO _{2p}	225	3.0	—	3	3.5	77	140	[60]
Cu/SiO _{2-2h}	230	2.5	—	3	—	45	0.41 ($\text{g} \cdot \text{g}_{\text{Cu}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)	[61]
Cu/Mo ₂ CT _x /SiO _{2-2h}	230	2.5	—	3	—	54	1.5 ($\text{g} \cdot \text{g}_{\text{Cu}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)	[61]
Cu/Mo ₂ CT _x /SiO _{2-6h}	230	2.5	—	3	—	52	2.5 ($\text{g} \cdot \text{g}_{\text{Cu}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)	[61]
CuZnO-MOF-74-350	190	4.0	4000	3	7.5	78.2	80	[63]
CuZnO-MOF-74-350	210	4.0	16000	3	6.3	79.6	290	[63]
CuZnO-MOF-74-350	240	4.0	16000	3	14.5	54.0	450	[63]
Cu-ZnO@UiO-bpy	250	4.0	18000	3	3.3	100	2.59 ($\text{g}_{\text{MeOH}} \cdot \text{kg}_{\text{Cu}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)	[64]
Cu/ZnO/Al ₂ O ₃	250	4.0	4000	3	≈ 22	43.7	—	[66]
Cu-La/ZnO/Al ₂ O ₃	250	4.0	4000	3	≈ 25	43.3	—	[66]
Cu-Sm/ZnO/Al ₂ O ₃	250	4.0	4000	3	≈ 22	41.4	—	[66]
Cu/ZnO/Al ₂ O ₃	270	3.0	—	3	—	93.5 ^b	490	[67]
Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ -Mg	270	3.0	—	3	—	78.5 ^b	—	[67]
Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ -Mg-Cr1	270	3.0	—	3	—	97.7 ^b	520	[67]
Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ -Mg-Cr2	270	3.0	—	3	—	98.3 ^b	530	[67]
CuZnGa	270	3.0	—	3	15.9	—	135.7	[68]
CuZnFe	270	3.0	—	3	13.2	—	46.4	[68]

^a CO 计入醇选择性计算; ^b CO 不计入醇选择性计算.

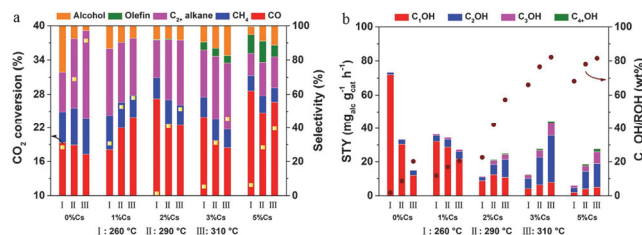


图 15 (a) CO_2 转化率(黄色正方形)和 CO 、 CH_4 、 C_2 烷烃、烯烃和醇在所有含碳产物中的总选择性, (b) 在不同 $x\%\text{Cs-C}_{0.9}\text{F}_{0.1}\text{Z}_{1.0}$ 催化剂上 STY 中醇的分布和 C_2 醇在总醇中的重量分数^[42]

Figure 15 (a) CO_2 conversion (yellow square) and overall product selectivity toward CO , CH_4 , C_2 alkanes, olefins, and alcohols (in all carbon products), (b) distribution of alcohols in STY and weight fraction of C_2 OH in total alcohols over different $x\%\text{Cs-C}_{0.9}\text{F}_{0.1}\text{Z}_{1.0}$ catalysts^[42]

表3 最近报道的部分铜基催化剂的 CO₂ 加氢制 C₂₊醇性能表Table 3 Summary of catalytic performance of CO₂ hydrogenation to C₂₊OH alcohols on Cu-based catalysts

催化剂	温度/ °C	压力/ MPa	GHSV/ (mL·g _{cat} ⁻¹ ·h ⁻¹)	H ₂ /CO ₂	CO ₂ 转化率/%	C ₂₊ 醇 选择性 ^a /%	C ₂₊ 醇 STY/ (mg·g _{cat} ⁻¹ ·h ⁻¹)	C ₂₊ OH/ROH (w/o)	参考文献
Cs-Cu _{0.2} Fe _{1.0} Zn _{1.0}	330	5.0	4500	3	—	13.8	36.2	—	[42]
Cs-Cu _{0.5} Fe _{1.0} Zn _{1.0}	330	5.0	4500	3	—	17.9	64.5	—	[42]
Cs-Cu _{0.8} Fe _{1.0} Zn _{1.0}	330	5.0	4500	3	36.6	19.8	73.4	93.8	[42]
Cs-Cu _{0.9} Fe _{1.0} Zn _{1.0}	330	5.0	4500	3	—	17.2	51.7	—	[42]
Cs-Cu _{0.9} Fe _{1.0} Zn _{1.0}	310	5.0	4500	3	23.7	17.4	36.6	82.1	[42]
Cu@Na-Beta	300	1.3	12000	3	7.9	≈100 ^b	258	—	[46]
CuZnK _{0.15}	300	6.0	5000	3	25.1	10.91(总醇)	0.04 (g·mL ⁻¹ ·h ⁻¹)	36.3	[69]
CuZnFe _{0.25} K _{0.15}	300	6.0	5000	3	33.6	23.64(总醇)	0.10 (g·mL ⁻¹ ·h ⁻¹)	77.7	[69]
CuZnFe _{0.5} K _{0.15}	300	6.0	5000	3	42.3	36.67(总醇)	0.17 (g·mL ⁻¹ ·h ⁻¹)	87.1	[69]
CuZnFe _{0.75} K _{0.15}	300	6.0	5000	3	45.1	27.11(总醇)	0.14 (g·mL ⁻¹ ·h ⁻¹)	85.6	[69]
CuZnFe _{1.0} K _{0.15}	300	6.0	5000	3	36.1	26.76(总醇)	0.11 (g·mL ⁻¹ ·h ⁻¹)	84.3	[69]
CuZnFe _{1.5} K _{0.15}	300	6.0	5000	3	33.8	22.44(总醇)	0.06 (g·mL ⁻¹ ·h ⁻¹)	82.3	[69]

^a CO 计入醇选择性计算; ^b CO 不计入醇选择性计算.

结合原位 DRIFTS 实验表明 Cu-ZnO 会催化 CO₂ 转化为 CO*物种, Cu-Fe₇C₃ 则促进 CO 解离形成表面烷基中间体, Cs 助剂有利于 CO 和烷烃的插入反应, 三者协同作用实现了较高的 C₂₊醇产率.

3.1.2 贵金属催化剂

与 Cu 基催化剂相比, 贵金属基催化剂(如 Pd^[70]、Pt^[71]、Rh^[72]、Au^[73]、Ir^[74]等)具有强的氢气解离能力和良好的稳定性, 并且易与金属形成合金或与氧化物形成金属-氧化物界面而具有很高的 CO₂ 加氢性能, 受到国内外学者的广泛关注和重视. 近年来, 研究者们利用各种载体(如 ZnO、In₂O₃、Ga₂O₃、CeO₂、CNT、MOF、SBA-15 和 SiC 等)、促进剂(如 K、Mg 和 Ca 等)和制备方法等进一步提高 CO₂ 加氢制醇类的反应性能, 部分研究结果如表 4 和表 5 所示.

Pd 基催化剂具有较好 CO₂ 加氢的活性, 是该反应中最常用的贵金属催化剂之一. Tadahiho 等^[75]研究了不同载体对 Pd 催化剂的影响, 发现 Pd/Ga₂O₃ 和 Pd/ZnO 催化剂具有最佳的甲醇生成选择性和 TOF (Turnover Frequency)值. 这表明载体种类可以改变该反应中活性中心 Pd 的催化活性和选择性. 此外, 载体的形貌结构也会影响 Pd 基催化剂的反应性能. Liu 等^[70]通过共沉淀法将 Pd 负载不同形貌的 CeO₂ 载体上. 性能评价结果表明, 棒状的 2Pd/CeO₂-R 催化剂具有最大甲醇产率(1.3 mmol·g_{cat}⁻¹·h⁻¹), 远高于其他形貌的 CeO₂ 载体. 结合 DFT 和实验研究, 结果表明棒状 CeO₂ 暴露的(110)和(111)晶面具有低的空位形成能, 表现出最高的表面氧空位密度和数量, 从而促进了 CO₂ 吸附活化, 并遵循甲酸路径形成甲醇.

Manrique 等^[76]向 Pd/SiO₂ 催化剂中添加 Zn 和 Ga 助剂, 发现在 Pd-Zn/SiO₂ 催化剂上, 甲醇的转换频率和选择性均提高了 10 倍以上, 作者认为 PdZn 合金是主要活性位点. Van Bokhoven 等^[77]使用原位和操作条件下的 XAFS (X-ray Absorption Fine Structure)、XRD (X-ray diffraction)和时间分辨的同位素标记实验, 证明了 Pd-Zn 合金与 ZnO 相接触的界面位点是 CO₂ 高效合成甲

醇的主要活性位点. 此外, 通过改进催化剂制备方法也能改善 PdZn 基催化剂的活性位点(图 16). Liu 等^[78]通过在 ZnO 纳米棒上外延生长 ZIF-8 涂层的方法合成了一系列 Pd-ZnO@ZIF-8 催化剂, 证明了 PdZn 合金与表面缺陷富集 ZnO 之间的协同催化, 获得了高的甲醇产率(19.8 g·g_{Pd}⁻¹·h⁻¹). 同时, ZIF-8 的厚度与甲醇产量呈“火山型”关系, 作者认为这是 PdZn 合金位点和 ZnO 缺陷之间需要一个适当平衡来优化活性.

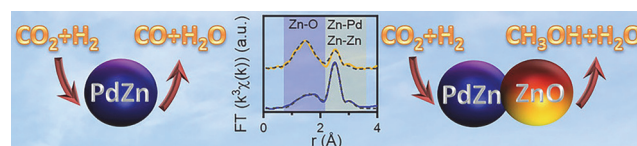
图 16 Pd-Zn 及 Pd-Zn/ZnO 催化 CO₂ 加氢机理示意图^[77]

Figure 16 Schematic illustration of catalytic CO₂ hydrogenation mechanism over Pd-Zn alloy and Pd-Zn/ZnO interface^[77]

研究者还通过调变 Pd 基双金属的原子比例来改变几何和电子结构, 从而提升 CO₂ 加氢反应性能. Song 课题组^[79]采用共浸渍法制备了具有不同 Pd/(Pd+Cu)原子比的催化剂. 结合 DFT 和实验结果表明, 在 Pd/(Pd+Cu)为 0.33 时, 合金表面形成了 Pd-Pd-Pd 三角形结构的位点, 使 CO₂ 转化为 HCOO* 的势垒最低, 从而获得了良好的 CO₂ 转化率和高的甲醇选择性(图 17). Huang

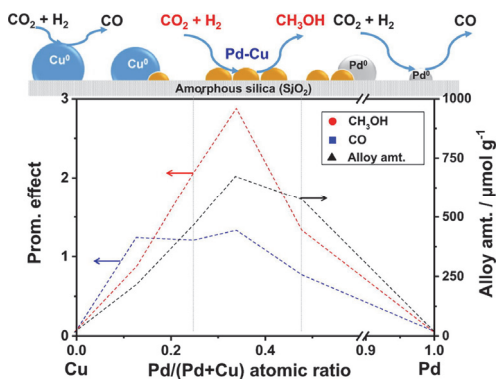
图 17 Pd/Cu 比与 CO₂ 加氢合成甲醇性能关系示意图^[79]

Figure 17 Schematic illustration of the relationship between Pd/Cu ratio and methanol synthesis performance^[79]

等^[80]通过湿化学方法合成了具有不同 Pd 含量的 Pd-Cu 有序合金. 其中, Pd₂Cu 催化剂在 200 °C 和 3.2 MPa 条件下, 表现出 359.0 h⁻¹ 的 TOF 值和 92% 的乙醇选择性. 结合 DRIFTS 研究, 证明了 Pd₂Cu 具有较高的表面 Pd 原子比, 降低了*CO 的覆盖率, 从而避免了因为*CO 强吸附而导致的催化剂中毒, 提高乙醇的产率和选择性. Fiordaliso 等^[81]也在 Pd₂Ga/SiO₂ 催化剂上利用 Pd₂Ga 金属间化合物作为主要活性组分增强了甲醇产率.

除 Pd 基催化剂外, 研究表明 Pt 基催化剂在低温催化 CO₂ 加氢反应中受到广泛关注. Toyao 等^[82]通过逐步浸渍法制备了 Pt/MoO_x/TiO₂ 催化剂, 在 150 °C 下反应 48 h 后, 甲醇产率可达到 73%. 结合原位 XAFS 和性能结果, 表明 Pt 和 MoO_x 物种的协同作用是实现 CO₂ 低温加氢合成甲醇的关键. Olsbye 等^[71]将 Pt 纳米颗粒嵌入到 UiO-67 的 MOF 材料中, 在 170 °C 下实现了 CO₂ 加氢生成甲醇. 结合同位素稳态、瞬态动力学、原位红外和 DFT 研究, 表明氢气在 Pt 纳米颗粒上吸附活化, 氢溢流到吸附的 CO₂ 上, 在缺陷 Zr 节点处形成甲酸盐物种, 进一步在界面处加氢为甲醇. 该结果强调了 Pt 纳米颗粒与缺陷 Zr 节点的强相互作用对于低温甲醇形成的重要性. Han 等^[83]在釜式反应器的水溶液中利用 Pt 和 Co₃O₄ 的相互作用在 140~200 °C 获得了高的 C₂+醇选择性, 认为水和金属催化剂的协同效应促进了 CO₂ 加氢合成 C₂+醇.

由于单原子催化剂具有原子级分散、可形成独特活性位等特点, 在 CO₂ 加氢中也表现出优异性能. Zeng 等^[84]在金属有机框架 MIL-101 上构筑了 Pt 单原子催化剂, 在 150 °C 和 3.2 MPa 条件下获得 117 h⁻¹ 的 TOF 值, 同时甲醇的选择性为 90.3%, 均远高于 Pt 颗粒基催化剂. 结合原位红外和 DFT, 发现 Pt 单原子在 CO₂ 加氢反应中会形成 Pt-OH 活性中心体, 可以作为氢源直接与 CO₂ 反应形成 HCOO* 中间体, 生成的 HCOO* 中间体易于加氢形成甲醇. 而 Pt 颗粒催化剂在 CO₂ 加氢反应中会形成 Pt-H 活性中心体, 与 CO₂ 反应形成 COOH* 中间体, 生成的 COOH* 中间体更易于脱羟基形成 CO. 这表明了单原子 Pt 催化剂不仅可以形成独特的反应路径, 还能降低反应的活化能. Zeng 等^[85]进一步在 MoS₂ 上构建了近邻 Pt 单原子(Pt-S-Pt), 将其作为反应物和中间产物的吸附位点, 并且形成了单中心近邻原子协同催化, 比 Pt 颗粒具有更低的反应活化能, 使 CO₂ 经甲酸中间产物高效加氢转化为甲醇(图 18).

此外, Rh 基催化剂在有机反应中被发现具有良好的 C-H 键活化和 C-C 键插入等优点, 因此近年来也常被用于多相热催化 CO₂ 加氢反应. Liu 等^[86]采用沉积沉淀法制备了 Rh/In₂O₃ 催化剂, 结果显示 CO₂ 转化率为 17.1%, 甲醇选择性为 56.1%, 对应甲醇产率为 0.5448 g_{MeOH}·h⁻¹·g_{cat}⁻¹. 作者认为高度分散的 Rh 促进了氢的解离吸附, 使得氢溢流到 In₂O₃ 表面氧空位上, 促进了 CO₂ 的吸附和活化. 随后将 ZrO₂ 引入 Rh/In₂O₃ 催化剂中^[87], 发现 ZrO₂ 抑制了 In₂O₃ 的体相还原, 优化和稳定了氧空

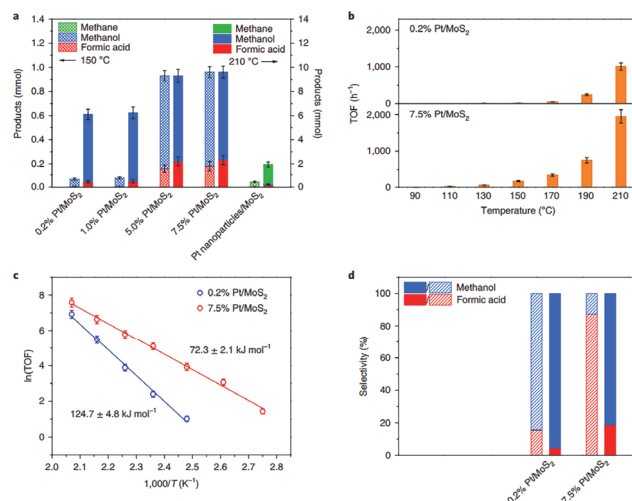


图 18 Pt/MoS₂ 在 CO₂ 加氢反应中的催化性能. (a) 不同 Pt 负载量的 Pt/MoS₂ 和纳米颗粒的 Pt/MoS₂ 产物分布比较图. (b) 0.2%Pt/MoS₂ 和 7.5%Pt/MoS₂ 的 TOFs 图. (c) 0.2% 的 Pt/MoS₂ 和 7.5% 的 Pt/MoS₂ 的 Arrhenius 谱图. (d) 0.2% 的 Pt/MoS₂ 和 7.5% 的 Pt/MoS₂ 的产物的选择性图^[85]

Figure 18 Catalytic CO₂ hydrogenation performance on Pt/MoS₂ catalyst. (a) Comparison of products obtained by Pt/MoS₂ with different Pt loadings and Pt nanoparticles/MoS₂. (b) Comparison of TOFs with 0.2%Pt/MoS₂ and 7.5%Pt/MoS₂. (c) The Arrhenius plots of 0.2%Pt/MoS₂ and 7.5%Pt/MoS₂. (d) Comparison of selectivity of products obtained by using 0.2%Pt/MoS₂ and 7.5%Pt/MoS₂^[85]

位物种, 使甲醇选择性和产率分别提高到 66.5% 和 0.684 g_{MeOH}·h⁻¹·g_{cat}⁻¹. Gong^[72]课题组利用 Rh 纳米颗粒和 TiO₂ 纳米棒的强相互作用合成了高分散的 Rh 基催化剂, 在 250 °C、3 MPa 下 CO₂ 加氢反应中表现出 15% 的活性和较高的乙醇选择性(32%). 作者将其归于高分散 Rh 纳米颗粒和 TiO₂ 表面高密度羟基的协同作用使甲醇质子化, 促进甲醇解离成*CH_x, 从而有利于 CO 插入*CH_x 中生成 CH₃CO*, CH₃CO* 加氢生成乙醇. Liu 等^[88]通过将单原子 Rh 嵌入到 Ti 掺杂的 CeO₂ 载体上的方法合成了 Rh₁/CeTiO_x 单原子催化剂, 最终得到了 99.1% 的乙醇选择性和 493.1 h⁻¹ 的 TOF 值. 实验表征和 DFT 计算表明, Ti 掺杂 CeO₂ 和单原子 Rh 的协同催化作用产生了氧空位-Rh 的路易斯酸碱对, 促进了 CO₂ 的吸附和活化, 使 CH_xOH* 和 COOH* 中 C-O 键易于断裂而形成 CH_x* 和 CO* 物种, 随后 C-C 偶联并加氢生成乙醇, 进一步证明了通过改变载体结构性质、单原子位点与载体之间的协同催化等策略对设计高效 CO₂ 加氢催化剂的意义.

3.1.3 其他金属催化剂

除了常见的铜基催化剂和贵金属基催化剂, 还有 Co 和 Mo 基催化剂等也有良好的 CO₂ 加氢性能, 如表 6 所示. Co 基催化剂因具有优异的 C-O 解离活化和 C-C 偶联能力也常被用作 CO 或 CO₂ 加氢合成醇类的活性金属组分之一^[89-91]. 通常利用 Co 和 CoO_x 的协同作用提高催化活性, Co 负责催化 CO 解离和加氢形成*CH_x 中间体, CoO_x 用于 CO 的非解离吸附, 在界面处可促进 CO

表4 最近报道的 CO₂ 加氢合成甲醇的部分贵金属催化剂性能表Table 4 Summary of catalytic performance of CO₂ hydrogenation to methanol on the noble metal based catalysts

催化剂	温度/ °C	压力/ MPa	GHSV/ (mL·g _{cat} ⁻¹ ·h ⁻¹)	H ₂ /CO ₂	CO ₂ 转化率/%	甲醇 选择性 ^a /%	甲醇 STY/ (mg·g _{cat} ⁻¹ ·h ⁻¹)	参考文献
Pd/SiO ₂	220	0.8	—	3	—	3	—	[76]
Pd-Ga/SiO ₂	220	0.8	—	3	—	12	—	[76]
Pd-Zn/SiO ₂	220	0.8	—	3	—	30	—	[76]
2%Pd/CeO ₂ -R	240	3.0	6000	3	4.6	25.9	22.8	[70]
2%Pd/CeO ₂ -R	240	5.0	2000	3	5.9	47.7	17.9	[70]
2%Pd/CeO ₂ -P	240	3.0	2000	3	—	—	9.5	[70]
2%Pd/CeO ₂ -C	240	3.0	2000	3	—	—	5.0	[70]
2%Pd/CeO ₂ -O	240	3.0	2000	3	—	—	2.5	[70]
PdZn/SiO ₂	260	3.0	30000	3	2.6	11.2	30	[77]
PdZn/Al ₂ O ₃	260	3.0	30000	3	4.4	6.0	27	[77]
PdZn/ZnO/SiO ₂	260	3.0	30000	3	3.6	49.8	184	[77]
PdZn/ZnO/SiO ₂	260	3.0	30000	3	3.3	65.3	443	[77]
Pd-ZnO@ZIF-8	250	4.5	19200	3	6.6	79	360	[78]
Pd-ZnO@ZIF-8	270	4.5	19200	3	9.3	74	470	[78]
Pt(3)/Mo22x(30)/TiO ₂	150	6.0	—	5	—	66	—	[82]
UiO-67-Pt(2.7wt%)	170	0.8	—	6	1.5	19	—	[71]
Rh/In ₂ O ₃	250	5.0	21000	4	4.0	82.0	188.2	[86]
Rh/In ₂ O ₃	275	5.0	21000	4	9.3	72.6	385.3	[86]
Rh/In ₂ O ₃	300	5.0	21000	4	17.1	56.1	544.8	[86]

^a CO 计入醇选择性计算。表5 最近报道的 CO₂ 加氢合成 C₂₊醇类的部分贵金属催化性能表Table 5 Summary of catalytic performance of CO₂ hydrogenation to C₂₊OH alcohols on the noble metal based catalysts

催化剂	温度/ °C	压力/ MPa	GHSV/ (mL·g _{cat} ⁻¹ ·h ⁻¹)	H ₂ /CO ₂	CO ₂ 转化率/%	C ₂₊ 醇 选择性 ^a /%	C ₂₊ 醇 STY/ (mmol·g _{cat} ⁻¹ ·h ⁻¹)	参考文献
0.43%Pd ₂ Cu NPs/P25	200	3.2	—	3	—	78.7(乙醇) ^b	13.5 (mmol·g _{cat} ⁻¹ ·h ⁻¹)	[80]
1.23%Pd ₂ Cu NPs/P25	200	3.2	—	3	—	92.0(乙醇) ^b	41.5 (mmol·g _{cat} ⁻¹ ·h ⁻¹)	[80]
2.45%Pd ₂ Cu NPs/P25	200	3.2	—	3	—	96.1(乙醇) ^b	86.7 (mmol·g _{cat} ⁻¹ ·h ⁻¹)	[80]
4.91%Pd ₂ Cu NPs/P25	200	3.2	—	3	—	95.9(乙醇) ^b	103.5 (mmol·g _{cat} ⁻¹ ·h ⁻¹)	[80]
RhFeLi/TiO ₂ NRs-400 °C	250	3.0	6000	3	21.4	14.6	—	[72]
RhFeLi/TiO ₂ NRs-500 °C	250	3.0	6000	3	15.7	31.3	—	[72]
RhFeLi/TiO ₂ NRs-600 °C	250	3.0	6000	3	6.6	12.6	—	[72]
RhFeLi/TiO ₂ Com	250	3.0	6000	3	4.5	15.7	—	[72]
Rh ₁ /CeTiO _x	250	3.0	—	3	6.32	99.1	5.75 (mmol·g _{Rh} ⁻¹ ·h ⁻¹)	[88]
Au/TiO ₂	200	6.0	—	3	—	—	282.5 (mmol·g _{Au} ⁻¹ ·h ⁻¹)	[73]

^a CO 计入醇选择性计算; ^b CO 不计入醇选择性计算。表6 最近报道的 CO₂ 加氢合成 C₂₊醇类的部分其他金属催化剂的催化性能表Table 6 Summary of catalytic performance of CO₂ hydrogenation to C₂₊OH alcohols on the other metal based catalysts

催化剂	温度/ °C	压力/ MPa	GHSV/ (mL·g _{cat} ⁻¹ ·h ⁻¹)	H ₂ /CO ₂	CO ₂ 转化率/%	C ₂₊ 醇 选择性 ^b /%	C ₂₊ OH/ROH (w/w)	参考文献
CoAlO _x -600	140	4.0	—	3	—	92.1	95.6	[43]
Mo/SiO ₂	250	1.6	—	1	—	34	70.6	[92]
CoMoS	340	10.4	0.43 (kg·kg _{cat} ⁻¹ ·h ⁻¹)	3	32	6.0 ^a	—	[95]
Mo ₁ Co ₁ K _{0.6}	320	5.0	3000	3	23.5	8.9	11	[96]
Mo ₁ Co ₁ K _{0.6} -AC-18%	320	5.0	3000	3	8.1	12.9	27	[96]
Mo ₁ Co ₁ K _{0.6} -AC-9%	320	5.0	3000	3	8.1	1.2	6	[96]
Mo ₁ Co ₁ K _{0.6} -AC-9%	320	5.0	3000	3	23.4	5.8	8	[96]
Mo ₁ Co _{0.3} K _{0.9} -AC-12%	320	5.0	3000	3	23.7	10.0	12	[96]
Mo ₁ Co _{0.3} K _{0.9} -AC-15%	320	5.0	3000	3	24.2	6.7	8	[96]

^a CO 计入醇选择性计算; ^b CO 不计入醇选择性计算。

插入 *CH_x 形成乙醇^[89]。Xiao 等^[43]报道了一种 Co 和 CoO 物种共存的 CoAlO_x 催化剂, 提出了通过 CH_x 中间体插入甲酸盐中形成乙酸盐的反应路径, 在 140 °C 的釜式反应器中, 乙醇选择性和产率分别为 92.1% 和 0.444 mmol·g⁻¹·h⁻¹。作者进一步将 Ni 加入 CoAlO_x 催化剂中形成 CoNi 合金相。结果发现其加速了 *CH_x 中间产物的生成, 抑制了甲烷化副反应, 使乙醇产率在 200 °C 时达到

了 15.8 mmol·g_{cat}⁻¹ (釜式反应器中 12 h), 选择性为 85.7%^[90]。

Mo 基催化剂易于形成 MoO₃ 等物种, 能够有效促进 CO₂ 分子的活化加氢^[92-96]。Takashi 等^[92]将 K 促进的 Mo/SiO₂ 催化剂应用到 CO₂ 加氢, 并认为 CO₂ 可以将 Mo 氧化成中间氧化态从而提高醇类选择性。研究表明, CoMo 双金属基催化剂兼具 Co 和 Mo 基催化剂的优点,

在 CO_2 加氢反应中表现出优异催化性能. Zhang 等^[94]以 ZIF-67 为前驱体合成了 N 掺杂 C 负载的 Mo-Co-C-N 催化剂, 研究表明氮的碱性位点通过促进 CO_2 吸附而提高催化剂催化活性, 利用 Mo 和 Co 的比例的调变以及煅烧温度形成了更多的氧空位, 提高了甲醇选择性, 使甲醇的产率高达 $3.3 \text{ mmol} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$. Nieskens 等^[95]报道了 CoMoS 催化剂在 340°C 和 10.4 MPa 的固定床反应器中获得了 32% 的 CO_2 转化率和 5.5% 的乙醇选择性. Ma 等^[96]通过逐步浸渍法制备了活性炭负载的 Mo-Co-K 硫化物催化剂, 利用煅烧抑制了硫的流失, 有利于 Mo^{4+} 物质的形成, 从而提高了总醇和 C_2 -醇的选择性. 结果表明, 优化后的 $\text{Mo}_1\text{Co}_{0.3}\text{K}_{0.9}/\text{AC}$ 催化剂, CO_2 总转化率达到 23.7%, 总醇和 C_2 -醇的选择性分别达到了 83.2% 和 10.0%.

3.2 金属氧化物催化剂

金属氧化物催化剂通常为复合金属氧化物, 即多组分金属氧化物, 包括固溶体、杂多酸、混晶等结构. 一般来说, 金属氧化物的催化活性主要来自于其可调变的价态、组分间的相互作用等, 同时其具有高的熔点、强的耐热性以及良好的抗中毒和稳定性, 是一类具有开发潜力的催化材料^[97-98].

3.2.1 In_2O_3 基催化剂

In_2O_3 基催化剂通常利用热诱导形成的氧空位吸附活化 CO_2 、H 诱导形成的金属位点活化解离 H_2 , 从而获得优异的 CO_2 加氢性能^[99]. Ge 等^[100]通过 DFT 计算在具有氧空位的 In_2O_3 催化剂上研究了 CO_2 加氢合成甲醇的催化循环过程, 包括 CO_2 在氧空位的吸附和活化、 HCOO^* 中间体的形成、 CH_3OH 的脱附以及通过 H_2 还原又重新生成了氧空位, 回到了初始过程, 如图 19 所示. 部分 In_2O_3 基催化剂的 CO_2 加氢合成醇类性能如表 7 所示.

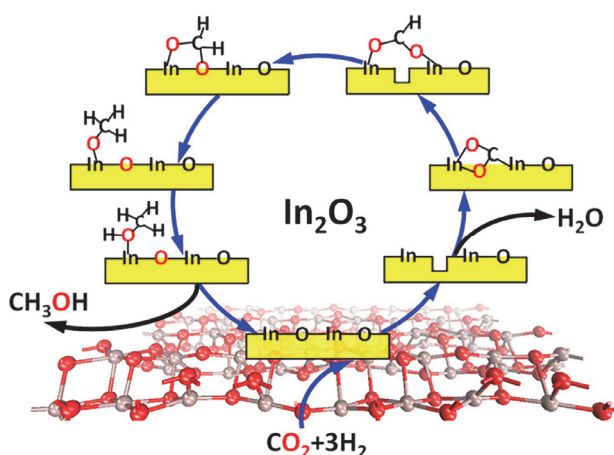


图 19 In_2O_3 基催化剂 CO_2 加氢合成甲醇机理及催化循环示意图^[100]
Figure 19 Schematic illustration of mechanism and catalytic cycle of CO_2 hydrogenation to methanol over In_2O_3 -based catalyst^[100]

Pérez-Ramírez 等^[99]将 ZrO_2 引入到 In_2O_3 催化剂上, 获得了 100% 的甲醇选择性和 1000 h 稳定性. 结合 EPR (Electron Paramagnetic Resonance) 和 TPD (Temperature Programmed Desorption) 等实验表征, 发现掺入 ZrO_2 后提高了氧空位的数量、抑制了 In_2O_3 颗粒的烧结. 因此作者认为催化剂表面氧空位是催化 CO_2 转化为甲醇的关键.

Pérez-Ramírez 等^[101]进一步研究了 ZrO_2 载体对 In_2O_3 的几何、电子和界面效应的影响. 结果表明, 相比于 CeO_2 、 Al_2O_3 和四方 ZrO_2 等载体, 单斜 ZrO_2 负载的 In_2O_3 基催化剂形成了更多的氧空位, 从而获得了更高的甲醇产率. Müller 等^[102]利用原位 XAS (X-ray absorption spectroscopy)、XRD 和 TEM (Transmission Electron Microscope) 在合成甲醇过程中研究了 In_2O_3 催化剂的结构演变和动力学, 结果表明 In_2O_3 表面的氧空位在活化期间形成, 并在反应过程中明显下降, 证明了氧空位为主要活性位. 但 In_2O_3 在反应中还原形成的 In^0 物种是造成催化剂失活的主要原因, 而且再生后的 In_2O_3 粒径增大了一倍, 难以再次利用.

优化氧化物催化剂制备方法可以提高氧空位的浓度, 从而提升 CO_2 加氢合成甲醇的反应性能. Zhao 等^[103]通过简单的混合热溶剂法在薄毡 Al_2O_3 及 Al 纤维上制备了具有原位结构且形貌可控的六方相 In_2O_3 , 通过优化尿素含量获得了具有最高含量的氧空位和强碱性位点的 In_2O_3 基催化剂, 在 325°C 时甲醇产率高达 $0.20 \text{ g}_{\text{MeOH}} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$. Han 等^[104]通过调变 In_2O_3 和 ZrO_2 的含量控制了 CO_2 加氢产物分布(图 20). 结果表明, 在较低 In 负载量下形成了具有铟-氧化锆界面的 In_x/ZrO_2 催化剂, 界面处生成的 HCOO^* 易于与邻近的 ZrO_2 相互作用分解为 CO , 获得了高达 80% 的 CO 选择性. 而在较高 In 负载量时以 In_x/ZrO_2 为主要组分. In 为 HCOO^* 和 H_3CO^* 提供解离吸附氢和键合位点, 对 HCOO^* 和 H_3CO^* 的键合强度合适, HCOO^* 更容易加氢为 H_3CO^* 而不是分解为 CO , 使甲醇选择性达到了 68.2%. Sun 等^[29]采用 DFT 计算发现 CO_2 在六方 $h\text{-In}_2\text{O}_3(104)$ 表面具有三重的氧桥联键, 进而有利于 CO_2 吸附并经 HCOO^* 路径生成 CH_3OH . 基于此, 作者制备了一系列具有不同晶相和不同暴露晶面的 In_2O_3 催化剂, 结果表明, $h\text{-In}_2\text{O}_3(104)$ 催

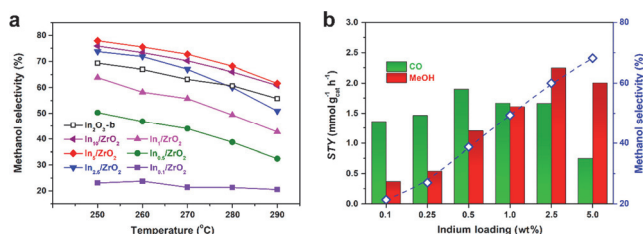


图 20 (a) 甲醇选择性与温度的关系图. (b) 280°C 时在 In_x/ZrO_2 催化剂上 CO 和甲醇的 STY 和甲醇选择性^[104]

Figure 20 (a) Methanol selectivity as a function of temperature. (b) STY of CO and methanol and methanol selectivity at 280°C over In_x/ZrO_2 ^[104]

表7 最近报道的 CO₂ 加氢合成甲醇类的部分 In₂O₃ 基催化剂的催化性能表Table 7 Summary of catalytic performance of CO₂ hydrogenation to methanol alcohols on the In₂O₃ based catalysts

催化剂	温度/ °C	压力/ MPa	GHSV/ (mL·g _{cat} ⁻¹ ·h ⁻¹)	H ₂ /CO ₂	CO ₂ 转化率/%	甲醇 选择性 ^a /%	甲醇 STY/ (mg·g _{cat} ⁻¹ ·h ⁻¹)	参考文献
In ₂ O ₃ /ZrO ₂	300	5.0	16000	4	—	100	—	[99]
In ₂ O ₃ /m-ZrO ₂	280	5.0	24000	4	4.8	84	270	[101]
In ₂ O ₃ /t-ZrO ₂	280	5.0	24000	4	0.5	82	40	[101]
In ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃	280	5.0	24000	4	0.5	80	40	[101]
In ₂ O ₃ /CeO ₂	280	5.0	24000	4	0.4	82	30	[101]
In ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃ /Al-fiber	325	4.0	21600	3	4.4	67.6	200	[103]
In ₂ O ₃ -IWI/Al ₂ O ₃ /Al-fiber	325	4.0	21600	3	4.3	36.8	110	[103]
In _{0.1} /ZrO ₂	280	5.0	24000	4	1.1	21.3	14	[104]
In _{0.25} /ZrO ₂	280	5.0	24000	4	1.2	27.0	17	[104]
In _{0.5} /ZrO ₂	280	5.0	24000	4	1.9	38.7	42	[104]
In ₁ /ZrO ₂	280	5.0	24000	4	2.0	49.3	50	[104]
In _{2.5} /ZrO ₂	280	5.0	24000	4	2.5	60.0	87	[104]
In ₅ /ZrO ₂	280	5.0	24000	4	1.8	68.2	71	[104]
In ₁₀ /ZrO ₂	280	5.0	24000	4	1.4	66.0	56	[104]
c-In ₂ O ₃ -S	300	5.0	9000	3	12.0	71.9	265.6	[29]
h-In ₂ O ₃ -R	300	5.0	20000	3	5.1	95.1	332.8	[29]
h-In ₂ O ₃ -R	300	5.0	9000	6	17.6	92.4	—	[29]
h-In ₂ O ₃ /Pd	235	3.0	19200	3	—	100	170	[105]
h-In ₂ O ₃ /Pd	295	3.0	19200	3	—	72.4	530	[105]
h-In ₂ O ₃ /Pd	295	3.0	24000	3	—	74	570	[105]
In ₂ O ₃	300	5.0	21000	4	8.9	61	326	[74]
Ir/In ₂ O ₃ -1	300	5.0	21000	4	11.6	73	512	[74]
Ir/In ₂ O ₃ -5	300	5.0	21000	4	14.2	71	608	[74]
Ir/In ₂ O ₃ -10	300	5.0	21000	4	17.7	71	765	[74]
Pt/film/In ₂ O ₃	30	0.1	—	3	37.0	62.6	354.88	[106]
Cu _{0.25} -In _{0.75} -Zr _{0.5} -O	250	2.5	18000	3	1.48	79.7	—	[107]
Au/ZrO ₂	300	5.0	21000	4	14.8	70.1	590	[108]
Au/In ₂ O ₃ -ZrO ₂	300	5.0	21000	4	26.0	13.3	200	[108]
In ₂ O ₃ /SiO ₂	300	5.0	7500	4	—	24	—	[109]
In:Pt(2:1)/SiO ₂	300	5.0	7500	4	—	61	—	[109]
In:Pt(1:1)/SiO ₂	300	5.0	7500	4	—	42	—	[109]
In:Pt(1:2)/SiO ₂	300	5.0	7500	4	—	23	—	[109]

^a CO 计入醇选择性计算。

剂表面的缺陷可以有效稳定中间物种,从而表现出 17%的单程 CO₂ 转化率和 92.4%的甲醇选择性。

In₂O₃ 作为活性组分具有良好的催化性能,而将其作为载体来负载其他活性组分时,也表现出很好的催化活性。当引入其他金属活性组分后,可以促进 H₂ 的解离吸附,并为 CO₂ 的吸附和加氢提供丰富的表界面位点,进一步提高 In₂O₃ 催化剂的活性。Zhan 等^[105]使用 MIL-68(In)纳米棒作为模板合成了 h-In₂O₃/Pd 催化剂,在 295 °C 和 3MPa 下获得了 10.5%的 CO₂ 转化率、72.4%的甲醇选择性以及 0.53 g_{MeOH}·h⁻¹·g_{cat}⁻¹ 甲醇产率。实验表征和 DFT 计算表明, Pd 沉积在 h-In₂O₃ 纳米管的表面上时,适度的金属-载体相互作用会使 Pd 向 In₂O₃ 提供更多的电子,形成较高比例的 Pd²⁺,促进了 H₂ 的吸附和表面氧空位的形成,提高了催化反应性能。Pan 等^[106]将 Pt/film/In₂O₃ 催化剂放在介质阻挡放电(DBD)等离子体反应器进行 CO₂ 加氢性能测试。结果表明,在 30 °C 和 0.1 MPa 条件下, CO₂ 转化率为 37%, 甲醇选择性为 62.6%, 远高于使用传统高温 H₂ 还原法制备的 Pt/In₂O₃ 和商用 CuZnAl 催化剂。作者认为, In₂O₃ 上分散良好的 Pt 促进了 CO₂ 吸附活化为甲氧基, DBD 等离子体的高能电子在常压和室温下提供了将 CO₂ 转化为甲醇所需的

能量。

研究表明, 活性金属组分在 In₂O₃ 催化剂上的负载量变化会显著影响甲醇的选择性。Liu 等^[74]采用等体积浸渍法制备了 Ir/In₂O₃ 催化剂, 发现随着 Ir 负载量增加, CO₂ 加氢制甲醇的性能也显著提高(图 21), 在质量分数 10%的 Ir 负载量时, 甲醇选择性和产率分别为 71%和 0.765 g_{MeOH}·h⁻¹·g_{cat}⁻¹。结合 DFT 和原位红外表征结果表明, 在 Ir 和 In₂O₃ 之间形成了界面活性位, 增加并稳定了活化 CO₂ 所需的氧空位, 使反应遵循了 RWGS 路径, 不同于 In₂O₃ 的甲酸路径, 从而提高了 CO₂ 加氢性能。Liu 等^[110]进一步调变了铼(Re)在 In₂O₃ 上的负载量, 并研究其对 CO₂ 加氢反应性能的影响。结果发现, 原子分散的 Re 在 In₂O₃ 表面晶格中稳定了氧空位, 在氢吸附作用下形成了 H^{δ+}, 促进了 CO₂ 加氢合成甲醇。而在质量分数 10%的 Re 负载量下, Re 纳米团簇诱导 H^δ 的形成, 导致更多的甲烷的产生。Li 等^[111]将少量 Pt 掺到 In₂O₃ 可形成原子分散的 Ptⁿ⁺ 物种, 将甲醇选择性从 72.2% (In₂O₃)提高到 91.1% (0.58% (w) Pt/In₂O₃)。而 In₂O₃ 上的 Pt 纳米颗粒主要促进 CO₂ 加氢发生了逆水气变换反应, 生成了副产物 CO。Witoon 等^[112]报道了一种新型 K-Co 促进 In₂O₃ 催化剂用于 CO₂ 加氢制 C₂₊醇。结果发现该催

化剂上 C_2+OH 的时空产率为 $169.6 \text{ g} \cdot \text{kg}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, C_2+OH 在总醇中的分布为 87.4%. 其主要原因是, $K\text{-Co}$ 促进的 In_2O_3 样品产生了 $K\text{-O-Co}$ 物种, 该物种可以显著减少弱 H_2 吸附数量, 加强了吸附 H 的相互作用, 从而使得 CO 可以在 $C_x\text{H}_y$ 加氢生成烃之前插入到 $C_x\text{H}_y$ 中, 形成 C_2+ 醇. 除此之外, In_2O_3 与其他金属结合形成多元金属间化合物或混合氧化物, 如 Cu-In-Zr-O [107], $\text{Au/In}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ [108], $\text{Pd/In}_2\text{O}_3$ [109] 等, 也显示出较好的甲醇选择性和时空产率.

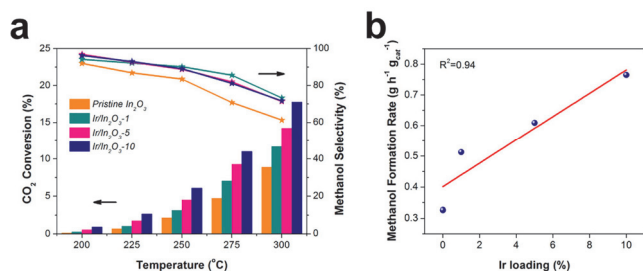


图 21 (a) In_2O_3 和 $\text{Ir/In}_2\text{O}_{3-x}$ 催化剂 CO_2 转化率和甲醇选择性随温度的变化. (b) 甲醇形成速率随 Ir 负载量的变化 [74]

Figure 21 Comparison of (a) CO_2 conversion and methanol selectivity as a function of temperature over In_2O_3 and $\text{Ir/In}_2\text{O}_{3-x}$ catalysts, (b) methanol formation rate as a function of different Ir loadings [74]

3.2.2 固溶体催化剂

由于 ZnO 、 ZrO_2 和 In_2O_3 等在 CO_2 加氢具有良好的活性, 而且其原子间容易形成 MZrO_x ($\text{M}=\text{Zn}$ 和 Ga 等) 固溶体, 表现出优异的 CO_2 加氢性能, 是 CO_2 加氢合成 C_2+ 醇的一条新思路, 部分结果如表 8 所示.

Li 研究组 [113] 制备了 ZnO-ZrO_2 固溶体催化剂, 表现出高的甲醇生成速率 ($7.75 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)、87% 的甲醇选择性和 550 h 的稳定性. 作者认为 Zn^{2+} 以高分散性进入 ZrO_2 的晶格中, 促使 H_2 和 CO_2 的吸附和活化发生在 Zr-Zn 位点的界面上, 而不是单独发生在单个位点上, 二者的协同效应在催化性能和稳定性增强中起着至关重要的作用. 随后他们筛选了 16 种不同的固溶体 [114], 如图 22 所示, 发现 Cd 和 Ga 与 ZrO_x 表现出强烈的协同效应, 从而产生高的催化活性和甲醇选择性. Witoon 等 [115] 对 $\text{ZnO}_x/\text{ZrO}_2$ 固溶体催化剂的煅烧温度进行了研究, 结果表明, 发现随着焙烧温度从 600°C 升高到 1000°C , 弱碱性位点的数量逐渐减小. 所以, 在 600°C 焙烧温度下具有最多的弱碱性位点数量, 反应温度为 300°C 时的甲醇选择性最高. Zhan 等 [116] 通过席夫碱改性的 UiO-66 八面体的热解制备了 ZnO-ZrO_2 、 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-ZrO}_2$ 、 CuO-ZrO 等 Zr 基固溶体, 其最大 CO_2 转化率分别为 5.8%、11.4% 和 22.5%, 主要产物选择性分别为 70% 的甲醇、92.5% 的甲烷及 86.7% 的 CO . 此外, 作者结合原位漫反射红外傅里叶变换光谱表征认为, C_1 产物选择性的显著差异主要取决于 Zr 基固溶体中 $^*\text{HCOO}$ 、 $^*\text{CH}_3\text{O}$ 和 $^*\text{CO}$ 中间物质的平衡.

研究表明, 通过掺杂其他金属构建多元固溶体进一步提高 CO_2 加氢反应性能. Li 等 [117] 研究了在 ZnZrO_x 固溶体中加入 Ga 对 CO_2 加氢反应的促进作用. 结果发现, GaZnZrO_x 催化剂具有更高的 CO_2 转化率和甲醇时空产率, 并结合 EPR 和 DRIFTS 实验证明了 GaZnZrO_x 提升了 H_2 和 CO_2 吸附活化的能力. Du 等 [118] 通过添加 Al 、 Cr 、 Fe 或 Mg 进一步提高性能, 合成了三元 ZnO-ZrO_2 基固溶体, 其中 3Mg-ZnO-ZrO_2 在 3.0 MPa 和约 2000 h^{-1} 的体积空速下, 即使在 320°C 下也能保持 81.5% 的甲醇选择性.

在固溶体的基础上, 研究者通过引入活性金属组分制备负载型催化剂等方法也可以有效提高催化性能. Wang 等 [119] 利采用共沉淀法制备了 Pd/ZnZr 催化剂, 在 320°C 、 5 MPa 下, 其甲醇选择性为 87%, 时空产率为 $735 \text{ mg}_{\text{MeOH}} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, 显著高于二元 ZnZr 固溶体 ($434 \text{ mg}_{\text{MeOH}} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$), 作者认为 Pd 掺杂使 Pd^{2+} 在 ZrO_2 晶格形成了 PdZn 合金, 产生了更多的氧空位, 增强了 CO_2 的吸附和活化能力并生成了更多的 $^*\text{HCOO}$ 物种, 从而促进了甲醇的合成. Yan 等 [120] 制备了一种 Pd 原子级分散的 Pd-ZnZrO_x 固溶体催化剂, 发现相比于 ZnZrO_x 具有更多的氧空位. 并结合动力学和原位 DRIFTS 研究表明, Pd 促进了 H_2 在 ZnZrO_x 上的活化解离和 $^*\text{HCOO}$ 物种的形成, 从而在 CO_2 加氢合成甲醇反应中具有比 ZnZrO_x 更高的活性和稳定性. Liu 等 [87] 采用沉积沉淀法使 Rh 高度分散于 $\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 固溶体表面. 结果表明, ZrO_2 稳定了 In_2O_3 的氧空位, 从而增强了 CO_2 的吸附和活化. 高度分散的 Rh 催化剂显著提高了 $\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 载体的加氢能力. 与 $\text{Rh/In}_2\text{O}_3$ 相比, $\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 负载的 Rh 催化剂表现出明显更高的活性和高甲醇选择性. 在 300°C 和

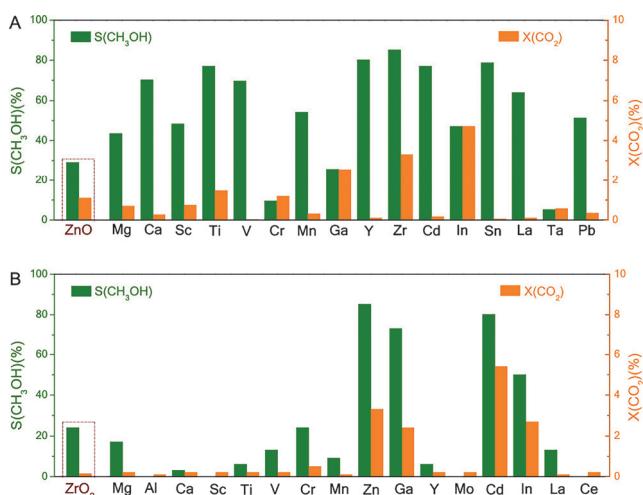


图 22 (A) $11.5\% \text{ZnM}_x\text{O}_x$ ($\text{M}_x=\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sc}, \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Ga}, \text{Y}, \text{Zr}, \text{Cd}, \text{In}, \text{Sn}, \text{La}, \text{Ta}, \text{Pb}$) 和 (B) $11.5\% \text{M}_x\text{ZrO}_x$ ($\text{M}_x=\text{Mg}, \text{Al}, \text{Ca}, \text{Sc}, \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Zn}, \text{Ga}, \text{Y}, \text{Mo}, \text{Cd}, \text{In}, \text{La}, \text{Ce}$) 的甲醇选择性和 CO_2 转化率 [114]

Figure 22 Methanol selectivity and CO_2 conversions for (A) $11.5\% \text{ZnM}_x\text{O}_x$ ($\text{M}_x=\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sc}, \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Ga}, \text{Y}, \text{Zr}, \text{Cd}, \text{In}, \text{Sn}, \text{La}, \text{Ta}, \text{Pb}$) and (B) $11.5\% \text{M}_x\text{ZrO}_x$ ($\text{M}_x=\text{Mg}, \text{Al}, \text{Ca}, \text{Sc}, \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Zn}, \text{Ga}, \text{Y}, \text{Mo}, \text{Cd}, \text{In}, \text{La}, \text{Ce}$) [114]

表 8 最近报道的 CO₂ 加氢合成甲醇类的部分固溶体催化剂的催化性能表Table 8 Summary of catalytic performance of CO₂ hydrogenation to methanol alcohols on the solid-solution catalysts

催化剂	温度/ ℃	压力/ MPa	GHSV/ (mL·g _{cat} ⁻¹ ·h ⁻¹)	H ₂ /CO ₂	CO ₂ 转化率/%	甲醇 选择性 ^a /%	甲醇 STY/ (mg·g _{cat} ⁻¹ ·h ⁻¹)	参考文献
13%ZnO-ZrO ₂	300	2.0	24000	3	3.4	87	248	[113]
11.5%CdZrO _x	300	2.0	24000	3	5.5	≈80	—	[114]
11.5%GaZrO _x	300	2.0	24000	3	2.4	≈80	—	[114]
CP-PdZnZr	320	5.0	30000	3	8.1	87.5	735	[119]
3Al-C-ZnO-ZrO ₂	320	3.0	—	—	11.4	81.3	—	[118]
3Cr-C-ZnO-ZrO ₂	320	3.0	—	—	10.7	73.2	—	[118]
3Fe-C-ZnO-ZrO ₂	320	3.0	—	—	10.8	77.0	—	[118]
3Mg-C-ZnO-ZrO ₂	320	3.0	—	—	12.9	81.5	—	[118]
Rh/ZrO ₂	300	5.0	21000 (cm ³ ·g _{cat} ⁻¹ ·h ⁻¹)	—	65.5	0.2	6	[87]
Rh/In ₂ O ₃ -ZrO ₂	275	5.0	21000 (cm ³ ·g _{cat} ⁻¹ ·h ⁻¹)	—	11.9	80.9	550	[87]
Rh/In ₂ O ₃ -ZrO ₂	300	5.0	21000 (cm ³ ·g _{cat} ⁻¹ ·h ⁻¹)	—	18.1	66.5	684	[87]

^a CO 计入醇选择性计算。

5 MPa 下, Rh/In₂O₃-ZrO₂ 催化剂的 CO₂ 转化率为 18.1%, 甲醇产率为 0.684 g_{MeOH}·g_{cat}⁻¹·h⁻¹, 均高于 Rh/In₂O₃ 和 In₂O₃ 催化剂。

3.3 其他催化剂

除了金属和金属氧化物催化剂外, 金属硫化物、金属碳化物等材料具有独特的物理化学性质受到了越来越多的关注。其中, 硫化钼为代表的金属硫化物催化剂具有丰富可调的结构特性、可控的电子性质和组成等优势, 在 CO₂ 加氢制备醇类反应中表现出优异催化性能。部分催化剂研究结果如表 9、10 所示。Deng 等^[121]制备了 MoS₂ 纳米片催化剂, 并通过多种原位光谱和理论计算表明边缘的硫空位容易使 CO₂ 加氢为甲烷; 而面内的硫空位可以抑制甲烷化过程, 促进 CO₂ 加氢为甲醇, 并在 180 °C、5 MPa 反应条件下, CO₂ 转化率约为 12.5%, 甲醇选择性高达 94.3% 和 3000 h 的稳定性。Zeng 等^[122]制备了一种由单层 MoS₂ 纳米片组装为立方体盒状催化剂, 并能通过 ZnS 空间约束作用抑制 MoS₂ 的生长, 提高少层甚至单层 MoS₂ 的稳定性。作者认为这种盒状结构的 MoS₂ 具有更多的面内硫空位和更少的边缘硫空位, 而且 MoS₂ 纳米片周围的 ZnS 抑制了反应分子接近边缘硫空位, 从而提高目标产物甲醇的选择性。在 260 °C 和 5 MPa 下获得了 9% 的 CO₂ 转化率、67.3% 的甲醇选择性和 0.93 g_{MeOH}·g_{MoS₂}⁻¹·h⁻¹ 的甲醇时空产率。此外, 沸石可以为活性组分提供大的比表面积从而负载更多的 MoS₂。Ding 等^[37]通过两步固体反应方法合成 Mo₃S₄@ions-ZSM-5 催化剂, 硫化钼簇([Mo₃S₄]⁴⁺)被限制在 ZSM-5 分子筛的沸石笼中, 在 180 °C 和 4 MPa 下, 使 CO₂ 转化率达到了 10.2%, 甲醇选择性达 98%。

金属碳化物主要是指碳原子进入了铁、钴、镍等金属的晶格中, 与碳形成了二元化合物。当金属与间歇碳原子形成合金后, 金属原子间距增大, d 带收缩, 使金属原子核外电子局域化, 促进反应物分子的吸附, 提高催化反应性能。研究发现, Co₂C 具有良好的金属性, 能够吸附 CO 而不能解离 CO^[123], 使其表现出优异的 CO 插入能力, 促进了 C—C 的形成, CO 或 CO₂ 合成高级醇中

表现出广泛应用前景。Sun 等^[124]制备了 Al₂O₃、ZnO、SiO₂、AC、Si₃N₄ 和 TiO₂ 等不同载体负载 Na 修饰的 Co₂C 催化剂, 通过 XRD、XPS、Raman 等表征手段发现, Co₂C 负载在 SiO₂ 和 Si₃N₄ 载体上时具有强相互作用, 可通过 CO 诱导表面的 Co₂C 再生重构, 表现出高的乙醇选择性 (62.8%) 和稳定性 (300 h)。此外, 碱金属作为活性金属的给电子体, 具有可调的电负性, 可以提高 CO₂ 的转化率和产物选择性^[125]。Sun 课题组^[126]进一步研究发现 Na 与 Co₂C 之间存在相互作用, 促进了 Co₂C 分散并减少了粒径, 抑制了 CO 的解离活化, 从而有利于 C—C 偶联形成乙醇。通过优化 Na 含量, 发现含质量分数 2% 的 Na 催化剂中, Na 与 Co₂C 具有合适的相互作用, 表现出 12.5% 的醇选择性。此外, N、S 等杂原子掺杂可以形成不同的氮化物和硫化物等, 促进二氧化碳吸附活化。Wu 等^[127]制备了一系列具有不同碳化温度的氮硫共掺杂碳包覆 Mo₂C@NSC-T 催化剂。作者认为, 氮原子和硫原子形成的碱性位有利于催化剂表面 CO₂ 的富集, Mo₂C 与 MoS₂ 的协同催化作用使其在 800 °C 的碳化温度时, CO₂ 的转化率为 16.7%, 甲醇的选择性达到 90.5%, 甲醇 STY 为 0.405 g_{MeOH}·g_{cat}⁻¹·h⁻¹。Wu 等^[93]以三聚氰胺苯甲酸盐和三聚氰胺磷酸盐的混合盐为前驱体, 通过改变前驱体的组成和碳钼比, 采用程序升温碳化的方法制备了一系列 N、P 掺杂型 C@Mo₂C 催化剂, 在 220 °C、3.0 MPa 的条件下, CO₂ 转化率和甲醇选择性分别可以达到 12.2% 和 52.2%。作者认为, 引入的 N、P 杂原子可以作为较强的 Lewis 碱性位, 通过偶极-偶极相互作用和酸-碱中和作用, 促进了二氧化碳的吸附活化; 同时会产生电子离域效应, 有利于氢气分子的吸附活化及溢流到活化的 CO₂ 上。

碳化物不仅能做活性相, 还可以作为分散金属的载体, 具有抗烧结性。Thompson 等^[128]合成了一系列 Mo₂C 负载 Cu、Pd、Co 和 Fe 等不同金属催化剂。结果发现, 相比于 Mo₂C 催化剂, 负载金属后的催化剂具有更高的催化性能。其中, Cu 和 Pd 有利于甲醇的生成, 而 Co 和 Fe 促进了乙醇和 C₂₋₄ 碳氢化合物的产生 (图 23)。

表9 最近报道的 CO₂ 加氢合成甲醇的部分其他催化剂的催化性能表Table 9 Summary of catalytic performance of CO₂ hydrogenation to methanol on the other catalysts

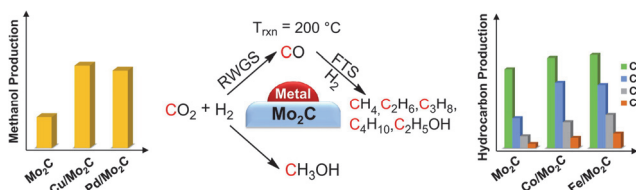
催化剂	温度/ °C	压力/ MPa	GHSV/ (mL·g _{cat} ⁻¹ ·h ⁻¹)	H ₂ /CO ₂	CO ₂ 转化率/%	甲醇 选择性 a/%	甲醇 STY/ (mg·g _{cat} ⁻¹ ·h ⁻¹)	参考文献
FL-MoS ₂	180	5.0	3000	3	12.5	94.3	—	[121]
FL-MoS ₂	180	5.0	15000	3	2.5	96.4	130	[121]
FL-MoS ₂	240	5.0	15000	3	11.0	81.4	490	[121]
FL-MoS ₂	260	5.0	15000	3	15.3	70.1	600	[121]
<i>h</i> -MoS ₂ /ZnS	240	5.0	15000	4	7.2	74.6	220	[122]
<i>h</i> -MoS ₂ /ZnS	260	5.0	15000	4	9.0	67.3	250	[122]
MoS ₂	180	4.0	1200	—	0.3	54	0.64	[37]
MoS ₂ /NaZSM-5	180	4.0	1200	—	0.4	63	1	[37]
Mo ₃ S ₄ @NaZSM-5	180	4.0	1200	—	10.2	98	39.5	[37]
β-Mo ₂ C	220	3.0	7500	3	8.4	9.7	0.2	[127]
Mo ₂ C@NSC-700	220	3.0	7500	3	16.0	62.0	266	[127]
Mo ₂ C@NSC-800	220	3.0	7500	3	16.7	90.5	405	[127]
Mo ₂ C@NSC-900	220	3.0	7500	3	17.0	84.2	383	[127]
β-Mo ₂ C	150	2.0	7200	3	3.25	60	—	[130]
Cu/Mo ₂ C	150	2.0	7200	3	5	70	—	[130]
Cs/Mo ₂ C	150	2.0	7200	3	3	50	—	[130]
Cu/Cs-Mo ₂ C	150	2.0	7200	3	4	55	—	[130]

a CO 计入醇选择性计算。

表10 最近报道的 CO₂ 加氢合成 C₂+醇类的部分其他催化剂的催化性能表Table 10 Summary of catalytic performance of CO₂ hydrogenation to C₂+OH alcohols on the other catalysts

催化剂	温度/ °C	压力/ MPa	GHSV/ (mL·g _{cat} ⁻¹ ·h ⁻¹)	H ₂ /CO ₂	CO ₂ 转化率/%	C ₂ +醇 选择性 a/%	C ₂ +OH/ROH (w/%)	参考文献
Na-Co/SiO ₂	250	5.0	4000	3	18.82	9.54(总醇)	62.81	[124]
Na-Co/Si ₃ N ₄	250	5.0	4000	3	17.75	9.19(总醇)	62.43	[124]
0.5%Na-Co/SiO ₂	250	5.0	6000	3	40.0	0.1(总醇)	—	[126]
1%Na-Co/SiO ₂	250	5.0	6000	3	33.7	3.4(总醇)	—	[126]
2%Na-Co/SiO ₂	250	5.0	6000	3	21.5	12.5(总醇)	—	[126]
5%Na-Co/SiO ₂	250	5.0	6000	3	16.5	9.9(总醇)	—	[126]
Mo ₂ C	200	4.0	—	3	—	16	—	[128]
Co/Mo ₂ C	200	4.0	—	3	—	25	—	[128]
Pd/Mo ₂ C	200	4.0	—	3	—	11	—	[128]
Cu/Mo ₂ C	200	4.0	—	3	—	14	—	[128]
Fe/Mo ₂ C	200	4.0	—	3	—	16	—	[128]

a CO 计入醇选择性计算。

图23 CO₂ 在 M/Mo₂C 催化剂上加氢反应过程示意图^[128]Figure 23 Schematic illustration of catalytic CO₂ hydrogenation process on the M/Mo₂C catalyst^[128]

此外, 金属可以与金属碳化物载体之间形成相互作用, 能够有效增强催化性能. Rodriguez 等^[129]通过 DFT 计算发现 Cu/ δ -Mo₂C 催化剂中 Cu 促进了 CO₂ 解离成 CO* 和 O* 物种, δ -Mo₂C 促进了 CO 转化为甲醇, 从而提升了催化活性、选择性和稳定性. 而且, 调变碳化物中的金属/碳的比例能显著影响反应活性, 抑制催化剂失活. Rodriguez-Ramos 等^[130]进一步将 Cu 和 Cs 引入到 β -Mo₂C, 发现 Cu、Cs 与 Mo₂C 之间形成了相互作用, Cs 的加入有利于 Mo⁰ 相的形成, 降低了甲醇选择性; 但引入的铜物种提高了催化活性和甲醇选择性.

4 结论与展望

随着可再生能源技术的不断发展, 通过“绿氢”与 CO₂ 热催化加氢生产醇类等高附加值的燃料和化学品具有重要的发展前景, 这为实现“碳达峰”和“碳中和”的双碳目标提供了一种新的策略. 近 3 年来, 研究人员在催化 CO₂ 加氢制醇类化学品的理论以及实践方面取得重要进展. 基于此, 本文详细综述了通过合理的催化剂设计制备以提高 CO₂ 加氢合成甲醇、乙醇等 C₂+醇的催化性能的研究进展. 首先, 简要介绍了 CO₂ 加氢合成甲醇、CO₂ 加氢制乙醇等 C₂+醇两个反应的特点, 从热力学和动力学角度进行了详细分析. 其次, 详细分析了甲醇合成的主要反应路径包括甲酸盐路径、羧基路径和直接路径等三种, 指出了三者的关键区别在于活化的 CO₂ 是先在 O 原子还是先在 C 原子上进行加氢反应, 进一步分析了合成 C₂+醇的关键步骤是 C—O 解离和插入、C—C 偶联和 C—H 形成等过程, 讨论了以 CO 插入为主要反应机理, 以 CO 介导、甲酸盐介导、甲醇介导的 3 种主要反应路径. 然后, 重点从金属催化剂、金属氧化物、碳化物和硫化物等催化剂的设计与制备方面对 CO₂

加氢制醇类反应性能影响进行了介绍和评述. 从催化剂设计角度出发, 分别讨论了铜基、贵金属、 In_2O_3 基、固溶体、金属碳化物和硫化物等催化剂的结构设计调控策略, 合理设计的催化剂能够有效增加活性位的暴露表面积、提高载体氧空位浓度和调变金属-载体相互作用等, 进而调控中间体的类型及其吸附强度, 从而实现催化反应性能的显著提高. 然而, 但 CO_2 加氢制醇类反应体系中还存在以下几个方面的主要机遇与关键挑战:

(1) 新型催化剂的精细设计与可控制备. 目前传统的 Cu 基等廉价金属催化剂仍存在稳定性较差, 仍需进一步设计高稳定的活性 Cu 结构, 保持良好活性的基础上增强催化剂稳定性; 贵金属催化剂具有较高的活性和醇类选择性, 但由于成本高, 可以通过降低负载量等方式降低成本, 而且多个研究表明单原子的贵金属催化剂表现出良好的催化性能; 金属氧化物、碳化物和硫化物催化剂的活性较低, 但醇类的选择性较高, 可以考虑通过设计制备合理催化剂, 结合活性金属组分与金属氧化物、碳化物和硫化物催化剂的优点, 同时提高催化剂的活性和选择性等.

(2) 合理利用 DFT 和原位/操作条件的表征技术, 尤其是先进的原位/操作光谱技术(红外、紫外和拉曼等)、原位/操作 X 射线技术(XPS、XAFS 等)和原位电镜(TEM、STEM 等)在微介观尺度上监测分析反应过程中催化剂结构的演变^[131], 通过理论计算技术分析催化反应过程的 CO_2 的吸附/脱附、热力学、动力学和反应路径等, 深入研究催化 CO_2 加氢制醇类反应活性位、结构-性能关系和反应机理, 加深对活性组分、载体和助剂之间相互作用的理解认识, 从而精准设计与构筑高效活性位点, 合理设计制备催化剂.

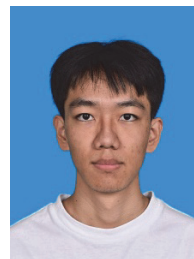
(3) 近年的研究表明, 对催化剂的制备方法、催化反应条件、催化反应器的设计等^[132]进行优化设计及结构创新, 也是提高催化反应性能的一个重要策略. 尤其是开发适宜工业化生产的高效、绿色、廉价和稳定的 CO_2 加氢制醇类的催化剂及相匹配的催化反应器, 可以为实现 CO_2 加氢制备醇类的工业化规模应用奠定坚实基础.

作者简介



崔国庆, 博士, 硕士生导师, 2020 年 6 月在北京化工大学获得化学工程与技术博士学位, 师从段雪教授和卫敏教授. 2020 年至今在中国石油大学(北京)重质油全国重点实验室从事能源催化方面的研究工作, 目前, 已在 *Nat. Commun.*、

Angew. Chem. Int. Ed.、*ACS Catal.*、*Appl. Catal. B: Environ.*、*J. Catal.* 和《化工学报》等期刊发表研究论文 20 余篇, 获 2021 年中国分析测试协会科学技术奖(CAIA 奖)一等奖 1 项等.



胡溢汤, 中国石油大学(北京)在读研究生, 2021 年 6 月于中国石油大学(北京)化学工程与环境学院获得能源化学工程学士学位, 主要研究方向为二氧化碳的热催化转化与高效利用.



徐春明, 教授, 博士生导师, 中国科学院院士, 重质油全国重点实验室主任, 碳中和未来技术学院院长, 山东石油化工学院院长, 国家杰出青年基金获得者, “全国优秀教师”称号获得者, 国家“万人计划”百千万工程领军人才, 国家自然科学基金创新研究群体项目负责人, 全国优秀教师, 北京市教学名师, 北京市课程思政教学名师, 国家级教学团队负责人, 中国化工学会副理事长. 主要致力于重油高效转化和清洁油品生产、新能源技术等研究, 主持国家重点研发、国家基金委创新研究群体、重点基金等 20 余个项目, 获国家技术发明二等奖 1 项, 国家科技进步二等奖 2 项, 中国石油和化学工业联合会技术发明特等奖 1 项, 省部级一等奖 8 项等, 发表高水平论文 300 余篇, 撰写专著 4 部, 授权国际发明专利 36 件、中国发明专利 102 件, 其中实施转化 48 件等.

References

- [1] Yan, J.; Zhang, Z. *Appl. Energy* **2019**, *235*, 1289.
- [2] An, P.; Zhang, Q.; Yang, Z.; Wu, J.; Zhang, J.; Wang, Y.; Li, Y.; Jiang, G. *Acta Chim. Sinica* **2022**, *80*, 1629 (in Chinese). (安攀, 张庆慧, 杨状, 武佳星, 张佳颖, 王雅君, 李宇明, 姜桂元, 化学学报, **2022**, *80*, 1629.)
- [3] Zhu, J.; Cannizzaro, F.; Liu, L.; Zhang, H.; Kosinov, N.; Filot, I. A. W.; Rabeah, J.; Brueckner, A.; Hensen, E. J. M. *ACS Catal.* **2021**, *11*, 11371.
- [4] Pandey, P. H.; Pawar, H. S. *J. CO₂ Util.* **2020**, *41*, 101267.
- [5] Xu, Y.; Zhai, P.; Deng, Y.; Xie, J.; Liu, X.; Wang, S.; Ma, D. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 21736.
- [6] Tian, H.; Jiao, J.; Zha, F.; Guo, X.; Tang, X.; Chang, Y.; Chen, H. *Catal. Sci. Technol.* **2022**, *12*, 799.
- [7] Gao, P.; Zhang, L.; Li, S.; Zhou, Z.; Sun, Y. *ACS Cent. Sci.* **2020**, *6*, 1657.
- [8] Li, W. H.; Wang, H. Z.; Jiang, X.; Zhu, J.; Liu, Z. M.; Guo, X. W.; Song, C. S. *RSC Adv.* **2018**, *8*, 7651.
- [9] Fujitani, T.; Nakamura, I.; Uchijima, T.; Nakamura, J. *Surf. Sci.* **1997**, *383*, 285.
- [10] Collins, S. E.; Baltanás, M. A.; Bonivardi, A. L. *J. Catal.* **2004**, *226*, 410.

- [11] Nie, X.; Jiang, X.; Wang, H.; Luo, W.; Janik, M. J.; Chen, Y.; Guo, X.; Song, C. *ACS Catal.* **2018**, *8*, 4873.
- [12] Zhao, Y.; Yang, Y.; Mims, C.; Peden Charles, H. F.; Li, J.; Mei, D. *J. Catal.* **2011**, *281*, 199.
- [13] Sun, K.; Rui, N.; Shen, C.; Liu, C.-j. *J. Phys. Chem. C* **2021**, *125*, 10926.
- [14] Brix, F.; Desbuis, V.; Piccolo, L.; Gaudry, E. *J. Phys. Chem. Lett.* **2020**, *11*, 7672.
- [15] Li, Y.; Chan, S. H.; Sun, Q. *Nanoscale*. **2015**, *7*, 8663.
- [16] Niu, J.; Liu, H.; Jin, Y.; Fan, B.; Qi, W.; Ran, J. *Int. J. Hydrog. Energy*. **2022**, *47*, 9183.
- [17] Zhu, J.; Su, Y.; Chai, J.; Muravev, V.; Kosinov, N.; Hensen, E. J. M. *ACS Catal.* **2020**, *10*, 11532.
- [18] Tang, C.; Tang, S.; Sha, F.; Han, Z.; Feng, Z.; Wang, J.; Li, C. *J. Phys. Chem. C* **2022**, *126*, 10399.
- [19] Gutterod, E. S.; Lazzarini, A.; Fjermestad, T.; Kaur, G.; Manzoli, M.; Bordiga, S.; Svelle, S.; Lillerud, K. P.; Skulason, E.; Oien-Odegaard, S.; Nova, A.; Olsbye, U. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 999.
- [20] Rasmussen, P. B.; Kazuta, M.; Chorkendorff, I. *Surf. Sci.* **1994**, *318*, 267.
- [21] Liao, F.; Wu, X.-P.; Zheng, J.; Li, M. M.-J.; Kroner, A.; Zeng, Z.; Hong, X.; Yuan, Y.; Gong, X.-Q.; Tsang, S. C. E. *Green. Chem.* **2017**, *19*, 270.
- [22] Nakamura, I.; Fujitani, T.; Uchijima, T.; Nakamura, J. *Surf. Sci.* **1998**, *400*, 387.
- [23] Yang, Y.; White, M. G.; Liu, P. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 248.
- [24] Hong, Q.-J.; Liu, Z.-P. *Surf. Sci.* **2010**, *604*, 1869.
- [25] Wang, J.; Li, G.; Li, Z.; Tang, C.; Feng, Z.; An, H.; Liu, H.; Liu, T.; Li, C. *Sci. Adv.* **2017**, *3*, e1701290.
- [26] Higham, M. D.; Quesne, M. G.; Catlow, C. R. A. *Dalton. T.* **2020**, *49*, 8478.
- [27] Wang, J.; Meeprasert, J.; Han, Z.; Wang, H.; Feng, Z.; Tang, C.; Sha, F.; Tang, S.; Li, G.; Pidko, E. A.; Li, C. *Chinese. J. Catal.* **2022**, *43*, 761.
- [28] Cai, Z.; Huang, M.; Dai, J.; Zhan, G.; Sun, F.-L.; Zhuang, G.-L.; Wang, Y.; Tian, P.; Chen, B.; Ullah, S.; Huang, J.; Li, Q. *ACS Catal.* **2022**, *12*, 709.
- [29] Dang, S.; Qin, B.; Yang, Y.; Wang, H.; Cai, J.; Han, Y.; Li, S.; Gao, P.; Sun, Y. *Sci. Adv.* **2020**, *6*, eaaz2060.
- [30] Ahmad, K.; Upadhyayula, S. *Int. J. Hydrog. Energy*. **2020**, *45*, 1140.
- [31] Kattel, S.; Yan, B.; Yang, Y.; Chen, J. G.; Liu, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 12440.
- [32] Gaikwad, R.; Bansode, A.; Urakawa, A. *J. Catal.* **2016**, *343*, 127.
- [33] Shen, C.; Bao, Q.; Xue, W.; Sun, K.; Zhang, Z.; Jia, X.; Mei, D.; Liu, C.-j. *J. Energy. Chem.* **2022**, *65*, 623.
- [34] Graciani, J.; Mudiyansele, K.; Xu, F.; Baber, A. E.; Evans, J.; Senanayake, S. D.; Stacchiola, D. J.; Liu, P.; Hrbek, J.; Fernandez Sanz, J.; Rodriguez, J. A. *Science*. **2014**, *345*, 546.
- [35] Yang, Y.; Mei, D.; Peden, C. H. F.; Campbell, C. T.; Mims, C. A. *ACS Catal.* **2015**, *5*, 7328.
- [36] Tang, Q.; Shen, Z.; Huang, L.; He, T.; Adidharma, H.; Russell, A. G.; Fan, M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19*, 18539.
- [37] Liu, G.; Liu, P.; Meng, D.; Zhao, T.; Qian, X.; He, Q.; Guo, X.; Qi, J.; Peng, L.; Xue, N.; Zhu, Y.; Ma, J.; Wang, Q.; Liu, X.; Chen, L.; Ding, W. *Nat. Commun.* **2023**, *14*, 513.
- [38] Xu, D.; Wang, Y.; Ding, M.; Hong, X.; Liu, G.; Tsang, S. C. E. *Chem.* **2021**, *7*, 849.
- [39] Zheng, J.-n.; An, K.; Wang, J.-m.; Li, J.; Liu, Y. *J. Fuel. Chem. Technol.* **2019**, *47*, 697.
- [40] Kusama, H.; Okabe, K.; Sayama, K.; Arakawa, H. *Catal. Today* **1996**, *28*, 261.
- [41] Liu, S.; Yang, C.; Zha, S.; Sharapa, D.; Studt, F.; Zhao, Z. J.; Gong, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202109027.
- [42] Xu, D.; Ding, M.; Hong, X.; Liu, G.; Tsang, S. C. E. *ACS Catal.* **2020**, *10*, 5250.
- [43] Wang, L.; Wang, L.; Zhang, J.; Liu, X.; Wang, H.; Zhang, W.; Yang, Q.; Ma, J.; Dong, X.; Yoo, S. J.; Kim, J. G.; Meng, X.; Xiao, F. S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 6104.
- [44] Wang, X.; Ramirez, P. J.; Liao, W.; Rodriguez, J. A.; Liu, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 13103.
- [45] He, Z.; Qian, Q.; Ma, J.; Meng, Q.; Zhou, H.; Song, J.; Liu, Z.; Han, B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 737.
- [46] Ding, L.; Shi, T.; Gu, J.; Cui, Y.; Zhang, Z.; Yang, C.; Chen, T.; Lin, M.; Wang, P.; Xue, N.; Peng, L.; Guo, X.; Zhu, Y.; Chen, Z.; Ding, W. *Chem.* **2020**, *6*, 2673.
- [47] Zhong, J.; Yang, X.; Wu, Z.; Liang, B.; Huang, Y.; Zhang, T. *Chem. Soc. Rev.* **2020**, *49*, 1385.
- [48] Bagger, A.; Ju, W.; Varela, A. S.; Strasser, P.; Rossmeisl, J. *Chemphyschem.* **2017**, *18*, 3266.
- [49] Lei, H.; Hou, Z.; Xie, J. *Fuel.* **2016**, *164*, 191.
- [50] Yu, J.; Yang, M.; Zhang, J.; Ge, Q.; Zimina, A.; Pruessmann, T.; Zheng, L.; Grunwaldt, J.-D.; Sun, J. *ACS Catal.* **2020**, *10*, 14694.
- [51] Dasireddy, V. D. B. C.; Likoza, B. *Renew. Energy*. **2019**, *140*, 452.
- [52] Li, M. M. J.; Chen, C.; Ayvahi, T.; Suo, H.; Zheng, J.; Teixeira, I. F.; Ye, L.; Zou, H.; O'Hare, D.; Tsang, S. C. E. *ACS Catal.* **2018**, *8*, 4390.
- [53] Le-Phuc, N.; Van Tran, T.; Thuy, P. N.; Nguyen, L. H.; Trinh, T. T. *React. Kinet. Mech. Cat.* **2017**, *124*, 171.
- [54] Stangeland, K.; Chamssine, F.; Fu, W.; Huang, Z.; Duan, X.; Yu, Z. *J. CO₂ Util.* **2021**, *50*, 101609.
- [55] Hu, X.; Zhao, C.; Guan, Q.; Hu, X.; Li, W.; Chen, J. *Inorg. Chem. Front.* **2019**, *6*, 1799.
- [56] Arena, F.; Mezzatesta, G.; Zafarana, G.; Trunfio, G.; Frusteri, F.; Spadaro, L. *Catal. Today* **2013**, *210*, 39.
- [57] Li, H.; Wang, L.; Gao, X.; Xiao, F.-S. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2022**, *61*, 10446.
- [58] Guo, Q.; Li, S.; Li, J.; Hu, Y.; Duanmu, C. *ACS Appl. Energy. Mater.* **2021**, *4*, 8311.
- [59] Zhao, H.; Yu, R.; Ma, S.; Xu, K.; Chen, Y.; Jiang, K.; Fang, Y.; Zhu, C.; Liu, X.; Tang, Y.; Wu, L.; Wu, Y.; Jiang, Q.; He, P.; Liu, Z.; Tan, L. *Nat. Catal.* **2022**, *5*, 818.
- [60] Jangam, A.; Hongmanorom, P.; Ming, H.; Jeffry Poerjoto, A.; Xi, S.; Borgna, A.; Kawi, S. *ACS Appl. Energy. Mater.* **2021**, *4*, 12149.
- [61] Zhou, H.; Chen, Z.; López, A. V.; López, E. D.; Lam, E.; Tsoukalou, A.; Willinger, E.; Kuznetsov, D. A.; Mance, D.; Kierzkowska, A.; Donat, F.; Abdala, P. M.; Comas-Vives, A.; Copéret, C.; Fedorov, A.; Müller, C. R. *Nat. Catal.* **2021**, *4*, 860.
- [62] Din, I. U.; Alotaibi, M. A.; Alharthi, A. I.; Al-Shalwi, M. N.; Alshehri, F. *Fuel.* **2022**, *330*, 125643.
- [63] Han, C.; Zhang, H.; Li, C.; Huang, H.; Wang, S.; Wang, P.; Li, J. *Appl. Catal. A-Gen.* **2022**, *643*, 118805.
- [64] An, B.; Zhang, J.; Cheng, K.; Ji, P.; Wang, C.; Lin, W. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 3834.
- [65] Ye, H.; Na, W.; Gao, W.; Wang, H. *Energy Technol.* **2020**, *8*, 2000194.
- [66] Song, H.-t.; Fazeli, A.; Kim, H. D.; Eslami, A. A.; Noh, Y. S.; Saeidabad, N. G.; Moon, D. J. *Fuel.* **2021**, *283*, 118987.
- [67] Ay, S.; Ozdemir, M.; Melikoglu, M. *Chem. Eng. Res. Des.* **2021**, *175*, 146.
- [68] Cai, W.; Chen, Q.; Wang, F.; Li, Z.; Yu, H.; Zhang, S.; Cui, L.; Li, C. *Catal. Lett.* **2019**, *149*, 2508.
- [69] Li, S.; Guo, H.; Luo, C.; Zhang, H.; Xiong, L.; Chen, X.; Ma, L. *Catal. Lett.* **2013**, *143*, 345.
- [70] Jiang, F.; Wang, S.; Liu, B.; Liu, J.; Wang, L.; Xiao, Y.; Xu, Y.; Liu, X. *ACS Catal.* **2020**, *10*, 11493.
- [71] Gutterod, E. S.; Lazzarini, A.; Fjermestad, T.; Kaur, G.; Manzoli, M.; Bordiga, S.; Svelle, S.; Lillerud, K. P.; Skulason, E.; Oien-Odegaard, S.; Nova, A.; Olsbye, U. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 999.
- [72] Yang, C.; Mu, R.; Wang, G.; Song, J.; Tian, H.; Zhao, Z.-J.; Gong, J. *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 3161.
- [73] Wang, D.; Bi, Q.; Yin, G.; Zhao, W.; Huang, F.; Xie, X.; Jiang, M. *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 14226.
- [74] Shen, C.; Sun, K.; Zhang, Z.; Rui, N.; Jia, X.; Mei, D.; Liu, C.-j. *ACS Catal.* **2021**, *11*, 4036.
- [75] Tadai, F.; Isao, N. *B. Chem. Soc. Jpn.* **2002**, *75*, 1393.
- [76] Manrique, R.; Jiménez, R.; Rodríguez-Pereira, J.; Baldo vino-Medrano, V. G.; Karelavic, A. *Int. J. Hydrog. Energy*. **2019**, *44*, 16526.
- [77] Zabilskiy, M.; Sushkevich, V. L.; Newton, M. A.; Krumeich, F.; Nachttegaal, M.; van Bokhoven, J. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 17053.
- [78] Li, X.; Liu, G.; Xu, D.; Hong, X.; Tsang, S. C. E. *J. Mater. Chem. A* **2019**, *7*, 23878.
- [79] Jiang, X.; Nie, X.; Wang, X.; Wang, H.; Koizumi, N.; Chen, Y.; Guo, X.; Song, C. *J. Catal.* **2019**, *369*, 21.
- [80] Bai, S.; Shao, Q.; Wang, P.; Dai, Q.; Wang, X.; Huang, X. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 6827.
- [81] Fiordaliso, E. M.; Sharafutdinov, I.; Carvalho, H. W. P.; Grunwaldt, J.-D.; Hansen, T. W.; Chorkendorff, I.; Wagner, J. B.; Damsgaard, C. D. *ACS Catal.* **2015**, *5*, 5827.
- [82] Toyao, T.; Kayamori, S.; Maeno, Z.; Siddiki, S. M. A. H.; Shimizu, K.-i. *ACS Catal.* **2019**, *9*, 8187.

- [83] He, Z.; Qian, Q.; Ma, J.; Meng, Q.; Zhou, H.; Song, J.; Liu, Z.; Han, B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 737.
- [84] Chen, Y.; Li, H.; Zhao, W.; Zhang, W.; Li, J.; Li, W.; Zheng, X.; Yan, W.; Zhang, W.; Zhu, J.; Si, R.; Zeng, J. *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 1885.
- [85] Li, H.; Wang, L.; Dai, Y.; Pu, Z.; Lao, Z.; Chen, Y.; Wang, M.; Zheng, X.; Zhu, J.; Zhang, W.; Si, R.; Ma, C.; Zeng, J. *Nat. Nanotechnol.* **2018**, *13*, 411.
- [86] Wang, J.; Sun, K.; Jia, X.; Liu, C.-j. *Catal. Today* **2021**, *365*, 341.
- [87] Lu, Z.; Wang, J.; Sun, K.; Xiong, S.; Zhang, Z.; Liu, C.-j. *Green Chem. Eng.* **2022**, *3*, 165.
- [88] Zheng, K.; Li, Y.; Liu, B.; Jiang, F.; Xu, Y.; Liu, X. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e2022109.
- [89] Chen, T.-y.; Su, J.; Zhang, Z.; Cao, C.; Wang, X.; Si, R.; Liu, X.; Shi, B.; Xu, J.; Han, Y.-F. *ACS Catal.* **2018**, *8*, 8606.
- [90] Wang, L.; He, S.; Wang, L.; Lei, Y.; Meng, X.; Xiao, F.-S. *ACS Catal.* **2019**, *9*, 11335.
- [91] Pei, Y.; Ding, Y.; Zang, J.; Song, X.; Dong, W.; Zhu, H.; Wang, T.; Chen, W. *Chinese. J. Catal.* **2015**, *36*, 252.
- [92] Takashi, T.; Atsushi, M.; Hiro-o, T. *Chem. Lett.* **1985**, *14*, 593.
- [93] Geng, W.; Liu, F.; Han, H.; Xiao, L.; Wu, W. *J. Fuel. Chem. Technol.* **2017**, *45*, 458 (in Chinese). (耿文浩, 刘飞, 韩寒, 肖林飞, 吴伟, 燃料化学学报, **2017**, *45*, 458.)
- [94] Zhang, Y.; He, Y.; Cao, M.; Liu, B.; Li, J. *Fuel* **2022**, *325*, 124854.
- [95] Nieskens, D. L. S.; Ferrari, D.; Liu, Y.; Kolonko, R. *Catal. Commun.* **2011**, *14*, 111.
- [96] Liu, S.; Zhou, H.; Zhang, L.; Ma, Z.; Wang, Y. *Chem. Eng. Technol.* **2019**, *42*, 962.
- [97] Ait Ahsaine, H.; Zbair, M.; BaQais, A.; Arab, M. *Catalysts* **2022**, *12*, 450.
- [98] Shinde, G. Y.; Mote, A. S.; Gawande, M. B. *Catalysts* **2022**, *12*, 94.
- [99] Martin, O.; Martin, A. J.; Mondelli, C.; Mitchell, S.; Segawa, T. F.; Hauert, R.; Drouilly, C.; Curulla-Ferre, D.; Pérez-Ramírez, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 6261.
- [100] Ye, J.; Liu, C.; Mei, D.; Ge, Q. *ACS Catal.* **2013**, *3*, 1296.
- [101] Frei, M. S.; Mondelli, C.; Cesarini, A.; Krumeich, F.; Hauert, R.; Stewart, J. A.; Curulla Ferré, D.; Pérez-Ramírez, J. *ACS Catal.* **2020**, *10*, 1133.
- [102] Tsoukalou, A.; Abdala, P. M.; Stoian, D.; Huang, X.; Willinger, M.-G.; Fedorov, A.; Müller, C. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 13497.
- [103] Chen, P.; Tao, L.; Zhu, J.; Zhao, G.; Liu, Y.; Lu, Y. *Energy Technol.* **2019**, *7*, 1800747.
- [104] Chen, T.-y.; Cao, C.; Chen, T.-b.; Ding, X.; Huang, H.; Shen, L.; Cao, X.; Zhu, M.; Xu, J.; Gao, J.; Han, Y.-F. *ACS Catal.* **2019**, *9*, 8785.
- [105] Cai, Z.; Dai, J.; Li, W.; Tan, K. B.; Huang, Z.; Zhan, G.; Huang, J.; Li, Q. *ACS Catal.* **2020**, *10*, 13275.
- [106] Men, Y.-L.; Liu, Y.; Wang, Q.; Luo, Z.-H.; Shao, S.; Li, Y.-B.; Pan, Y.-X. *Chem. Eng. Sci.* **2019**, *200*, 167.
- [107] Yao, L.; Shen, X.; Pan, Y.; Peng, Z. *J. Catal.* **2019**, *372*, 74.
- [108] Lu, Z.; Sun, K.; Wang, J.; Zhang, Z.; Liu, C. *Catalysts* **2020**, *10*, 1360.
- [109] Snider, J. L.; Streibel, V.; Hubert, M. A.; Choksi, T. S.; Valle, E.; Upham, D. C.; Schumann, J.; Duyar, M. S.; Gallo, A.; Abild-Pedersen, F.; Jaramillo, T. F. *ACS Catal.* **2019**, *9*, 3399.
- [110] Shen, C.; Sun, K.; Zou, R.; Wu, Q.; Mei, D.; Liu, C.-j. *ACS Catal.* **2022**, *12*, 12658.
- [111] Han, Z.; Tang, C.; Wang, J.; Li, L.; Li, C. *J. Catal.* **2021**, *394*, 236.
- [112] Witton, T.; Numpilai, T.; Nijpanich, S.; Chanlek, N.; Kidkhunthod, P.; Cheng, C. K.; Ng, K. H.; Vo, D.-V. N.; Ittisanronnachai, S.; Wattanakit, C.; Chareonpanich, M.; Limtrakul, J. *Chem. Eng. J.* **2022**, *431*, 133211.
- [113] Wang, J.; Li, G.; Li, Z.; Tang, C.; Feng, Z.; An, H.; Liu, H.; Liu, T.; Li, C. *Sci. Adv.* **2017**, *3*, e1701290.
- [114] Wang, J.; Tang, C.; Li, G.; Han, Z.; Li, Z.; Liu, H.; Cheng, F.; Li, C. *ACS Catal.* **2019**, *9*, 10253.
- [115] Temvutitirojn, C.; Poo-arporn, Y.; Chanlek, N.; Cheng, C. K.; Chong, C. C.; Limtrakul, J.; Witton, T. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2020**, *59*, 5525.
- [116] Li, W.; Wang, K.; Huang, J.; Liu, X.; Fu, D.; Huang, J.; Li, Q.; Zhan, G. *ACS Appl. Mater. Inter.* **2019**, *11*, 33263.
- [117] Sha, F.; Tang, C.; Tang, S.; Wang, Q.; Han, Z.; Wang, J.; Li, C. *J. Catal.* **2021**, *404*, 383.
- [118] Fang, X.; Xi, Y.; Jia, H.; Chen, C.; Wang, Y.; Song, Y.; Du, T. *J. Ind. Eng. Chem.* **2020**, *88*, 268.
- [119] Huang, C.; Wu, Z.; Luo, H.; Zhang, S.; Shao, Z.; Wang, H.; Sun, Y. *ACS Appl. Energ. Mater.* **2021**, *4*, 9258.
- [120] Lee, K.; Anjum, U.; Araújo, T. P.; Mondelli, C.; He, Q.; Furukawa, S.; Pérez-Ramírez, J.; Kozlov, S. M.; Yan, N. *Appl. Catal. B-Environ.* **2022**, *304*.
- [121] Hu, J.; Yu, L.; Deng, J.; Wang, Y.; Cheng, K.; Ma, C.; Zhang, Q.; Wen, W.; Yu, S.; Pan, Y.; Yang, J.; Ma, H.; Qi, F.; Wang, Y.; Zheng, Y.; Chen, M.; Huang, R.; Zhang, S.; Zhao, Z.; Mao, J.; Meng, X.; Ji, Q.; Hou, G.; Han, X.; Bao, X.; Wang, Y.; Deng, D. *Nat. Catal.* **2021**, *4*, 242.
- [122] Zhou, S.; Zeng, H. C. *ACS Catal.* **2022**, *12*, 9872.
- [123] Pei, Y.-P.; Liu, J.-X.; Zhao, Y.-H.; Ding, Y.-J.; Liu, T.; Dong, W.-D.; Zhu, H.-J.; Su, H.-Y.; Yan, L.; Li, J.-L.; Li, W.-X. *ACS Catal.* **2015**, *5*, 3620.
- [124] Zhang, S.; Liu, X.; Shao, Z.; Wang, H.; Sun, Y. *J. Catal.* **2020**, *382*, 86.
- [125] Yang, Q.; Kondratenko, V. A.; Petrov, S. A.; Doronkin, D. E.; Saraçi, E.; Lund, H.; Arinchtin, A.; Kraehnert, R.; Skrypnik, A. S.; Matvienko, A. A.; Kondratenko, E. V. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202116517.
- [126] Zhang, S.; Wu, Z.; Liu, X.; Shao, Z.; Xia, L.; Zhong, L.; Wang, H.; Sun, Y. *Appl. Catal. B-Environ.* **2021**, *293*, 120207.
- [127] Han, H.; Geng, W.; Xiao, L.; Wu, W. *J. Taiwan Inst. Chem. E* **2019**, *95*, 112.
- [128] Chen, Y.; Choi, S.; Thompson, L. T. *J. Catal.* **2016**, *343*, 147.
- [129] Posada-Pérez, S.; Ramírez, P. J.; Evans, J.; Viñes, F.; Liu, P.; Illas, F.; Rodríguez, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 8269.
- [130] Dongil, A. B.; Zhang, Q.; Pastor-Pérez, L.; Ramírez-Reina, T.; Guerrero-Ruiz, A.; Rodríguez-Ramos, I. *Catalysts* **2020**, *10*, 1213.
- [131] Li, Y.-M.; Liu, Z.-Y.; Zhang, Q.-Y.; Wang, Y.-J.; Cui, G.-Q.; Zhao, Z.; Xu, C.-M.; Jiang, G.-Y. *Pet. Sci.* **2023**, *20*, 559.
- [132] Wu, D.; Deng, K.; Hu, B.; Lu, Q.; Liu, G.; Hong, X. *ChemCatChem* **2019**, *11*, 1598.

(Cheng, B.)