

文章编号: 1001-3555(2022)02-0190-09

纳米催化剂在 CO₂ 加氢制甲醇中的研究进展

李贵贤, 田 涛, 张 琪, 李晗旭, 董 鹏, 李红伟

(兰州理工大学 石油化工学院 甘肃省低碳能源化工重点实验室, 甘肃 兰州 730050)

摘要: 为减缓温室效应, 将 CO₂ 转换成高附加值的甲醇是减少 CO₂ 排放的有效途径, 而高效催化剂是 CO₂ 加氢制甲醇反应规模化的关键。可调控合成的具有量子尺寸效应的纳米催化剂在该反应上具有独特的优势。因此我们深入探讨了反应机理, 综述了纳米材料在 CO₂ 加氢制甲醇中的研究进展, 最后给出了高效催化剂可能的发展方向。

关键词: 温室效应; CO₂ 加氢制甲醇; 纳米催化剂; 反应机理

中图分类号: O643.32

文献标志码: A

DOI: 10.16084/j.issn1001-3555.2022.02.010

二氧化碳的排放急剧增加, 导致的气候变化和全球变暖对人类来说已经成为一项巨大挑战。鉴于此, 我国提出“碳中和”和“碳达峰”远景目标。甲醇(CH₃OH)是工业化学品的关键原料, 可进一步转化为高分子替代液体燃料^[1], 利用可再生的氢能源将温室气体 CO₂ 还原成高附加值的甲醇是实现“碳中和”的有效途径^[2]。2010 年, 液化空气研发有限公司和鲁奇有限公司报道了工业 Cu/ZnO/Al₂O₃ 催化剂 CO₂ 单程转化率在 35%~45% 之间, 催化剂在投产的前 100 h 内略有失活, 在随后的 600 h 内保持稳定运行, 甲醇的时空产率(STY)约为 0.6 kg · L_{cat}⁻¹ · h⁻¹。2019 年, 中石油与大连化学物理研究所合作开展了 CO₂ 制甲醇中试, CO₂ 转化率大于 20%, 甲醇选择性为 70%^[3]。目前在工业上应用广泛的 Cu-Zn 催化剂, 仍然存在转化率、选择性较低, 寿命短的短板^[4]。因此, 高效催化剂的研究始终是 CO₂ 加氢制甲醇的关键, 而纳米材料因其量子尺寸效应在催化反应中有着独特的优势。我们探讨了 CO₂ 加氢制甲醇的机理研究, 综述了纳米材料在 CO₂ 加氢制甲醇中的应用并给出研发高效催化剂可能的方向。

1 CO₂ 加氢制甲醇机理研究

了解反应机理是制备高效催化剂的关键, 现有关于 CO₂ 制甲醇合成机理大部分都是建立在 Cu 基催化剂的基础上^[5-8], 按照反应途径及中间关键体上的区别可划为 3 类: HCOO* 为关键中间体甲酸盐

(HCOO*)机理^[8-12]、CO 为关键中间体的 RWGS (逆水煤气) 机理^[13-14, 6, 15-17]及 HCOOH* 为关键中间体 trans-HOCO* 机理^[18-20](如图 1)。

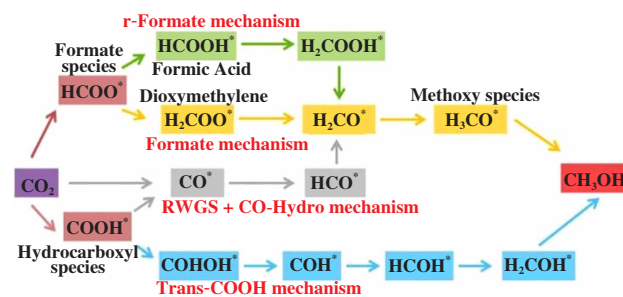


图 1 CO₂ 加氢制甲醇反应机制^[3]

Fig.1 Proposed reaction mechanisms for methanol synthesis from CO₂ hydrogenation^[3]

在早期探索中, Yoshihara 等^[21]在 CO₂ 制甲醇反应后, 发现 Cu 催化剂表面上被一整层吸附的甲酸盐覆盖, 且未检测到其他含碳或氧的化合物, 这也有力证明了在二氧化碳制甲醇的过程中, HCOO* 是关键中间体^[22]。在以甲酸盐为中间体的路径中, CO₂ 首先与表面 H 原子反应生成 HCOO, 然后 HCOO 加氢生成二甲醚(H₂COO), 随后进一步加氢生成甲氧基(H₃CO), 最终生成甲醇(CH₃OH)^[23]。因此, Yao 等^[24]推测的两个 RDS (决速步骤): 吸附的 CO₂ 加氢生成甲酸盐中间体和甲氧基中间体加氢生成甲醇。Gogate 等^[25]通过同位素标记、示踪研究、表征和协同分析, 也表明甲酸盐是第一个反应中间体, 随后依次氢化为 H₂CO、H₃CO 及 CH₃OH。

收稿日期: 2021-11-02; 修回日期: 2022-01-25.

基金项目: 甘肃省自然科学基金(21JR7RA774); 甘肃省优秀研究生“创新之星”项目(2021CXZX-458) (The Natural Science Foundation of Gansu Province, China (21JR7RA774); The Project of Outstanding Graduate Student Innovation Star of Gansu Province, China (2021CXZX-458)).

作者简介: 李贵贤, 男, 博导, 从事绿色催化方向研究 (LI Gui-xian, Man, PH.D. advisor, engaged in the green catalysis research, E-mail:lgxwyf@163.com).

Kattel 等^[7]则通过 DFT 计算表明甲醇通过甲酸盐路径合成优先于 RWGS 途径, 这是因为 RWGS+CO 氢化路径上, CO 为主要中间体, CO 结合较弱, 阻碍了进一步氢化成 *HCO。

在 CO₂ 加氢制甲醇的反应中, 往往伴随着 RWGS 反应的发生, 产物 CO 和 H₂O 又为 CO₂ 加氢制甲醇的机理研究提供了新的思路。有研究者证明了 CO 是 CO₂ 制甲醇的关键中间体(RWGS 机理), 而不是 CO₂ 直接氢化得到的 HCOO, 这也有效地解释了副产物 CO 的形成^[26]。Tao 等^[14]采用 DFT 研究 CO₂ 加氢合成甲醇的反应机理时, 分别讨论了两种路线即 CO 路线和 HCOOH 路线, 其结果表明 CO 为中间体的 RWGS 机理更有优势, 因为中间产物 trans-HOCO → HCOOH 的放热量约为 371.92 kJ/mol 而 trans-HOCO → CO 的放热量为 394.76 kJ/mol, 后者的形成能垒更低。Zhang 等^[15]通过 DFT 计算, 发现 CO₂ 直接解离为 CO 和 O 在 Cu(111) 面的势垒要比 CO₂ 加氢为 COOH 在 Cu(211) 势垒低, 因此 HCOO 被认为是旁观者, 反应机理是以 CO 为中间体的 RWGS 机理(如图 2 所示), CO 和甲酸盐的生成动力学障碍都低, 但 CO 才是进一步氢化的中间体^[27]。

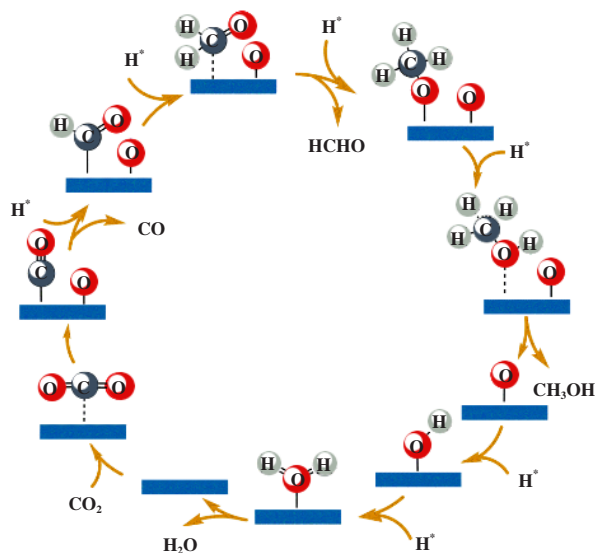


图2 CO₂在铜团簇和扩展表面上加氢制甲醇的反应机理^[15]

Fig.2 Reaction mechanism of CO₂ hydrogenation to methanol on Cu cluster and extended surfaces^[15]

Zhao 等^[19]探究 H₂O 在 CO₂ 加氢制甲醇的反应网络中的作用时, 发现甲酸盐在 Cu(111) 上直接加氢合成甲醇是不可行的, 因为其进一步氢化能垒较高, 且 H₂O 的存在会使 CO₂ 加氢生成 trans-

COOH 在动力学上比甲酸盐更有利。Tao 等^[14]的研究也证明了这点, trans-COOH 在构型上相比 cis-COOH 更有优势, 能垒更低。在 trans-COOH 机理里, CO₂ 加氢生成 trans-COOH, trans-COOH 随后通过二羟基亚甲基卡宾(COHOH)中间体转化为羟基亚甲基(COH), 然后通过 3 个连续氢化步骤形成羟亚甲基(HCOH)、羟甲基(H₂COH)和甲醇^[3]。更重要的是, 其再次强调光谱观察到的表面物种通常不是关键反应中间体, 而是旁观者。

尽管 Cu 基催化剂在 CO₂ 加氢制甲醇工业化上有了广泛的应用, 非铜基活性组分如 Zn^[7,25,28-30]、Zr^[31-35]、In^[36-38]、Pd^[39-41]等金属也在该反应上有着不俗的催化活性, 其中 In 基催化剂因其对 CO₂ 制甲醇反应上的高选择性而备受关注^[42-43]。Ye 等^[9]通过 DFT 计算, 认为在理想的 In₂O₃ 表面上, CO₂ 加氢生成甲酸盐物种比质子化生成重碳酸盐物种更有利, 并且 CO₂ 加氢制甲醇是在 In₂O₃ (110) 表面上通过 HCOO* 机理进行的。Frei 等^[44]在研究 CO₂ 在氧化铟催化下制备甲醇的反应机理时, 将实验与计算结合, 提出在 In₂O₃ 的 (111) 表面, H₂ 活化产生 H^{δ-} 氢化物并转移到化学吸附的 CO₂ 产生的甲酸盐(CHOO-)上, 表面的 H^{δ-} 替代转移合成了 COOH, 后续的质子因为较高的吉布斯自由能而无法转移形成甲酸(ΔG=1.95 eV), 随后第二个 H₂ 分子被异质吸附到与化学吸附的甲酸中间体相邻的 In-O 对上, 伴随着较低的活化能(ΔG=0.29 eV) H^{δ-} 再次插入到中间体上形成 CH₂OOH (图 3 红色路径), 接下来便出现两种路径:

1. 与表面位置结合的 CH₂OOH 的 O 被质子化 (图 3 栗色路径)
2. 其羟基质子化生成 CH₂O 和 H₂O (图 3 橙色路径)

途径 1: CH₂OOH 质子化生成 CH₂(OH)₂, 吸附第 3 个 H₂ 分子后, 羟基从中间体解离, 填补空位。同时伴随着质子相表面氧转移产生物理吸附的甲醛。甲醛与氢化物反应活化能可以忽略, 很容易生成甲醇, 最后甲醇被质子化后解析出来。

途径 2: CH₂OOH 解离成 CH₂O 和 OH-, OH- 质子化形成水并解析出来。第 3 个 H₂ 分子在化学吸附的甲醛旁边的 In-O 对上解离, H^{δ-} 转移到 CH₂O 形成甲醇, 最后自发解吸。总而言之, In₂O₃ 催化的 CO₂ 加氢反应机理可归纳为氢化物-质子转移, 其作用方式与含受阻路易斯酸碱对的氧化物的相似。

基于 DFT 计算结果,控制选择性的反应步骤与竞争反应活化能之差为 0.23 eV, 与 0.29 eV 的实验结果

比较吻合。

在 CO₂ 加氢制甲醇反应中,谁是参与者,谁是

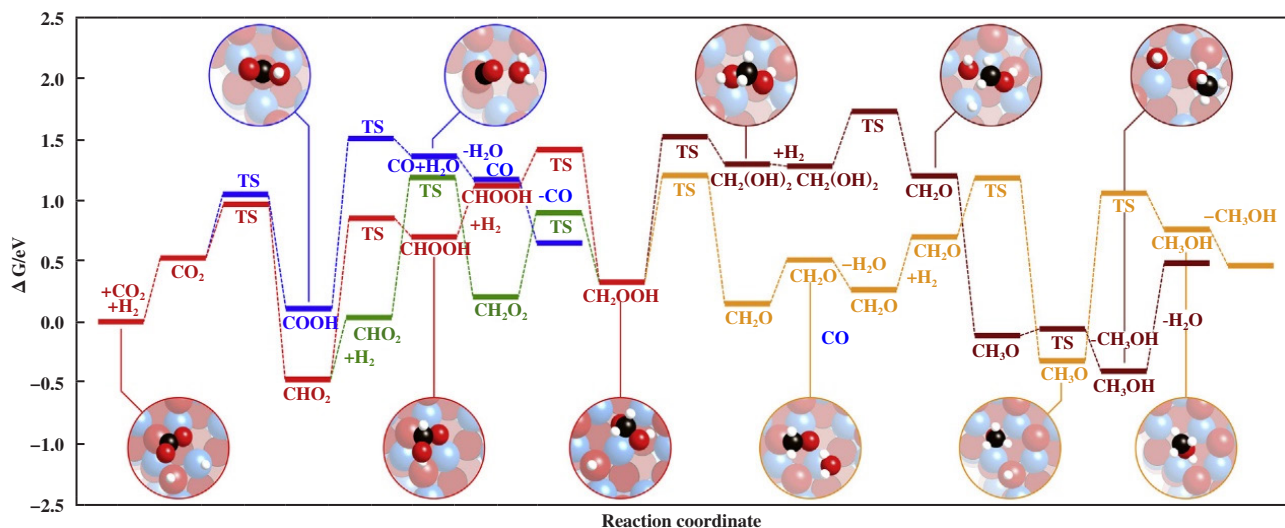


图3 具代表性的CO₂加氢反应吉布斯能量分布图^[44]

Fig.3 Gibbs energy profile for the hydrogenation of CO₂ through the most representative paths

(The hydrogenation of CO₂ to CH₂OOH is shown in red; The two possible routes to CH₃OH from this species are depicted in orange and maroon; The alternative formation of CH₂OOH from CHO₂ through the co-adsorption of two H₂ molecules is shown in green; The RWGS reaction is marked in blue. Conditions: P=5 MPa and T=300 °C

In (blue), O (red), C (black), and H (white) TS=transition state^[44]

旁观者一直存在争议,有研究表明该过程可能为多途径同时作用或以操作条件变化而轮换。Studi等^[5]的研究发现,Cu的CO覆盖率可高达0.1 mL,而Zn的掺杂会使CO氢化位点失活,CO的覆盖率几乎为零,且通过微量热测量实验表明,ZnO改性的Cu催

剂上CO结合较弱,而Zn导致CO₂加氢显著增强。Gaikwad等^[45]则发现温度对反应途径有着重要影响,甲醇在180 °C下是由CO₂直接加氢生成的,而在260 °C以上,甲醇是由逆水煤气变换反应生成的CO中间体,再次加氢合成的(如图4)。

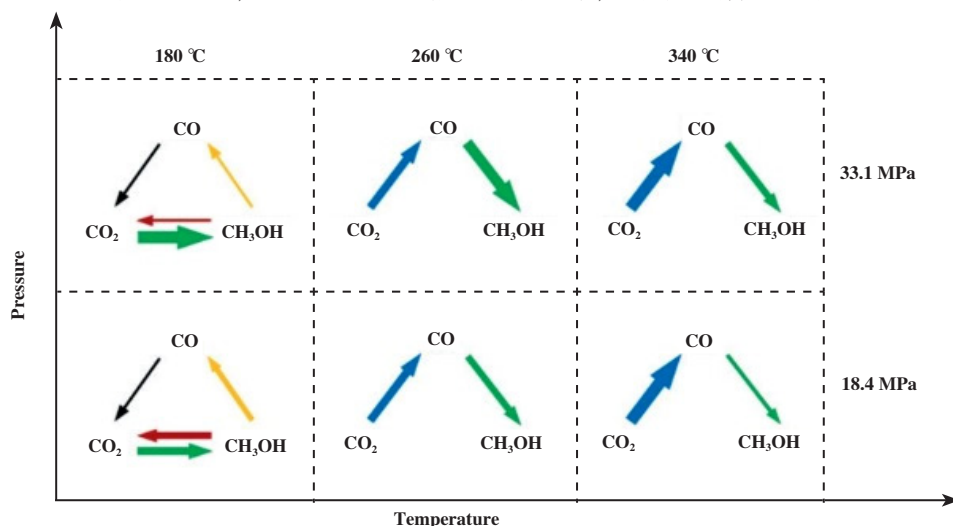


图4 不同反应条件下,Cu/ZnO/Al₂O₃催化剂上高压CO₂加氢的主要反应途径^[45]

箭头的宽度显示一个物种向其他物种转化的数量

Fig.4 Major reaction path ways in high-pressure CO₂ hydrogenation over Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst at different reaction conditions

The width of the arrow shows the amount of one species transformation to others^[45]

综上所述, 尽管对不同金属催化的 CO₂ 制甲醇的催化机理有了较多的研究和报道, 然而就催化 CO₂ 加氢制甲醇中何者为参与者, 何者为旁观者, 即反应后包覆催化剂的是关键中间体还是不参与甲醇合成的中间体, 仍然没有明确。

2 纳米材料在 CO₂ 加氢制甲醇中的应用

Zhang 等^[15]采用 DFT 和微观动力学模拟系统的研究了 Cu 团簇的大小对反应物和反应中间体结合强度的影响及 CO₂ 加氢过程中基本步骤的活化能垒。结果表明中等大小的 Cu₁₉ 团簇表现出最高加氢活性, 这可归因于适度的 CO₂ 覆盖率和低的 CO₂ 解离能垒。此外, 最佳的活性与反应中间体的键合强度有关。Cu 颗粒尺寸效应来源于反应中间产物吸附能的变化, 这可能与 Cu 团簇的 d 带位置有关, d 带中心的上移通常会加强金属与中间体之间的键合作用, 从而影响 CO₂ 还原活性。Karelovic 等^[46]的实验结果对 Zhang 等^[15]关于粒径的研究给予了佐证, Karelovic 等^[46]采用(W/O)微乳液法调控合成了 Cu 的不同平均粒径(4~36 nm)的 Cu/SiO₂ 纳米催化剂, 对比了粒径大小对 CO₂ 制甲醇过程的影响。结果表明大颗粒下(>10 nm)甲醇和 CO 形成的本征速率比小颗粒(约 4 nm)高 3 倍。由观察到的类似动力学参数和 H/D 动力学同位素效应表明, 表面活性位点具有类似的拓扑结构, 而阶跃边缘中心可能是甲醇和 CO 催化活性中心, 该活性位点随着粒径的增加而增加, 实验结果还表明 CO/CH₃OH 的生成速率比与 H₂ 分压成反比。

Sharma 等^[47]研究了 TiO₂ 纳米晶负载的 Cu 在 CO₂ 加氢制甲醇反应上的催化性能。研究者分别采用水热合成法(HT)和初始浸渍法(IMP)合成了 5%Cu-TiO₂, Cu 粒径平均分别为 3.8 和 15.2 nm。200 °C 和 3.0 MPa 下, Cu-TiO₂HT 催化剂表现出优异的催化活性、CO₂ 转化率(~9.4%)和甲醇选择性(~96%), Cu-TiO₂IMP 催化剂的 CO₂ 转化率低(~6%), CO 选择性高(~40%)。相对于较大的 Cu 颗粒(活化势垒 127 kJ/mol), 较小 Cu 团簇上的 Cu-TiO₂ 界面以较小的 CO₂ 活化势垒(93 kJ/mol)通过 COOH 中间体为 CO₂ 活化提供了一个低障碍路径。随着 Cu 负载量的增加, Cu 颗粒尺寸增大(金属弥散减小), 活性 Cu 物种数量减少, 导致 CO₂ 转化率降低。当温度从 200 升高到 300 °C 时, CO₂ 转

率增加, 但对甲醇的选择性降低, 对 CO 的选择性增加。这是因为 RWGS 反应是吸热反应, 在高温下更容易发生。DFT 计算结果表明, CO₂ 直接加氢生成 HCOO 在动力学和热力学上都优于 COOH, 然而, H₂CO 物种(甲酸途径中的中间物种)的低稳定性表明 HCOO 物种会在铜表面聚集导致甲醇产率有限。尽管甲酸盐在动力学上有利, 但它很可能在 CO₂ 加氢途径中扮演旁观者的角色, 原位 DRIFTS 分析中观察到的双齿甲酸盐进一步支持了这种结论, 即甲酸不太可能参与甲醇的形成。

Jiang 等^[12]考虑到 CeO₂ 的晶面与其形貌密切相关, 采用水热合成法制备了棒状、立方体、多面体和八面体 4 种不同形貌的 CeO₂ 作为 Pd 金属的载体, 创建载体-金属界面位置, 并通过氧空位浓度、碱度或酸度等改变表面性质。H₂ 在钯上的活化是很容易的, H₂ 可以自发离解并在钯簇上形成两个吸附原子, 相比之下, CO₂ 的活化要困难得多, 通常需要离解的氢原子的辅助。CO₂ 的活化被认为是决定 CO₂ 加氢催化活性的因素, 而氧空位是 CO₂ 活化的活性位点。一方面, 由于路易斯酸的性质, 氧空位可以通过路易斯酸碱相互作用, 与 CO₂ 中 O 原子的非成键电子相互作用; 另一方面表面氧空位有利于二氧化碳吸附和活化。此外, CO₂ 的活化不仅与氧空位的数目有关, 而且与它们的反应活性有关, 但这两个因素总是以反比的方式变化。不同形状的 CeO₂ 具有不同的晶面, 从而表现出氧空位密度的变化, 其中棒状 CeO₂ 作为载体的 Pd/CeO₂-R 催化剂的催化活性最高, 达到了最高的时空产率 1.3 mmol · g_{cat}⁻¹ · h⁻¹。这可以归因于棒状 CeO₂ 具有最高的氧空位密度和最多的氧空位, 并且 Pd 还促进了 CeO₂-R(110)面氧空位的形成和较高的氧迁移率。

Rui 等^[37]报道了一种 In₂O₃ 负载的 Au 催化剂表现出优异 CO₂ 加氢制甲醇催化性能。225 °C 下选择性达到 100%, 275 °C 下选择性为 70%, 300 °C 时达到 67.8%, 产率达到 0.47 g_{MeOH} · g_{cat}⁻¹ · h⁻¹。利用时间分辨 X 射线衍射(TR-XRD)、环境压力 X 射线光电子能谱(AP-XPS)和 X 射线吸收光谱(XAS)进行原位表征, 证实了金属与载体之间的强相互作用导致了具有活性的 Au^{δ+}-In₂O_{3-x} 界面, 而 Au^{δ+}-In₂O_{3-x} 界面位点是高效催化 CO₂ 活化并加氢生成甲醇的关键, 而不是 CO 的生成。Au 与 In₂O₃ 载体之间的强相互作用使其较于其他氧化物载体负载 Au 性能高出近 20 倍, Au-In₂O₃ 键合有利于贵金属的分散, 并

防止其在高温反应条件下的烧结.这也是目前 Au 催化 CO₂ 制甲醇性能最佳的报道.

Gutter 等^[48]将 Pt 纳米颗粒负载在 UiO Zr-MOFs 材料上,通过稳态和瞬态同位素交换实验和 DFT 计算研究了 Pt-MOF 界面的 Zr 缺陷节点的动态作用及 H₂O 对 CO₂ 加氢反应的影响.结果表明,甲醇和甲烷生成速率随 Zr 节点缺陷数量增加而增加,与更多的表面中间体数量联系起来.CO 的生成速率几乎不随缺陷密度变化,表明 CO 的限速步骤发生在 Pt 纳米颗粒上,而甲醇和甲烷的生成发生在 Pt-Zr 节点界面上,在脱水节点上甲醇和甲烷的生成速率均高于水合节点.瞬态实验表明,H₂O 的引入使大量甲醇从催化剂中脱附,而水的去除会引起再吸附,且没有观察到 H 从 H₂O 转移到解吸的甲醇,说明解吸的原因是竞争吸附.虽然水的加入促进了甲醇的脱附,但水并不改变甲醇的稳态反应速率,而对 CH₄ 的生成有明显的抑制作用,这表明水可以提高反应对甲醇的选择性.

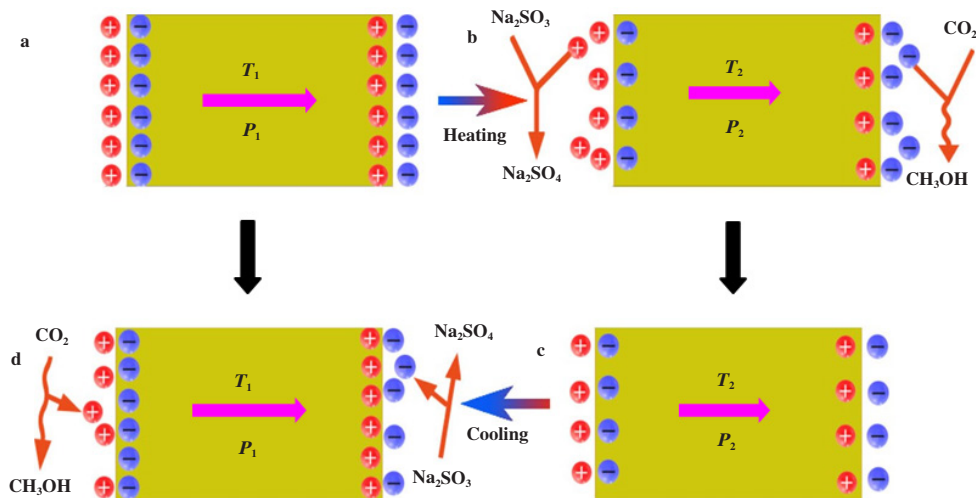
纳米材料粒径小,表面能较高,极易团聚失活.因此,Cui 等^[49]采用水热合成法将 CuZn-HKUST-1 纳米颗粒包封于 Na-ZSM-5 中,优化后的 Cu/ZnO_x@Na-ZSM-5 催化剂的甲醇时空产率(STY_{MeOH})为 44.88 g_{MeOH} · g_{Cu}⁻¹ · h⁻¹,远高于相同条件下负载型的 Cu/ZnO_x/Na-ZSM-5 催化剂的 13.32 g_{MeOH} · g_{Cu}⁻¹ · h⁻¹ 和工业 Cu/ZnO/Al₂O₃ 催化剂(8.46 g_{MeOH} · g_{Cu}⁻¹ · h⁻¹).更重要的是,商业 Cu/ZnO/Al₂O₃ 催化剂在 100 h 的寿命测试中损失了一半的 STY_{MeOH},而包封的 Cu/ZnO_x@Na-ZSM-5 催化剂活性几乎没变.这可归因于后者的空间限制为活性相提供了紧密环境,有效避免了 Cu-ZnO_x 界面的分离,同时还避免了活性相团聚造成的失活,再次证明了限制效应在制备高效稳定催化剂中的重要性.

Hu 等^[50]采用水热合成制备了 MoS₂ 纳米片催化 CO₂ 制甲醇,在 180 °C 条件下,该催化剂的 CO₂ 转化率为 12.5%,甲醇选择性达到了 94.3%,催化剂寿命测试表明,催化剂的活性或甲醇选择性在 3000 h 内没有衰退迹象.通过高灵敏度低能离子散射光谱(HS-LEIS)、X 射线光电子能谱(XPS)、原位 X 射线吸收近边结构(XANES)谱、原位电子顺磁共振(EPR)谱结果表明 H₂ 预处理还原脱除 S 导致 S 空位的形成和配位不饱和 Mo 原子的暴露,而 S 空位是影响 CO₂ 加氢制甲醇催化剂活性的关键因素,且平面内 S 空位抑制 CO₂ 深度加氢生成甲烷,从而

驱动 CO₂ 选择性加氢生成甲醇.研究者设计不同 S 空位浓度的 MoS₂ 纳米片催化剂,实验结果也支持该结论.为进一步研究 S 空位对甲醇选择性的影响,设计合成了一种边缘活性中心丰富且 S 空位密度大于 FL-MoS₂ 的纳米孔 MoS₂ 催化剂(NP-MoS₂),但 FL-MoS₂ 始终表现出更高的甲醇选择性.此外还采用 ³¹P 魔角旋转核磁共振(MASNMR)和 DFT 计算证明了面内 S 空位密度与甲醇生成速率之间呈线性相关,进一步验证了面内 S 空位比边缘 S 空位更有利于 CO₂ 加氢合成甲醇,边缘 S 空位导致甲烷的生成.

CO₂ 还原制备甲醇往往需要高温高压的操作条件(200~250 °C, 5~10 MPa).Xiao 等^[51]首次报道了利用热电材料从温度变化中收集能量,在接近于室温条件下实现 CO₂ 还原制甲醇.采用水热合成法制备了 Bi₂WO₆ 纳米板,在黑暗环境下,NaHCO₃ 溶液上悬浮催化剂粉末,通入高纯度 CO₂ 后密封,在一定温度范围下变换温度搅拌加热.20 次热循环后甲醇产率达到 20.5 μmol · g⁻¹,CH₄ 和 CO 产率分别为 11 和 0.20 μmol · g⁻¹,具有较高的甲醇选择性,研究者通过类比光催化工程电子和空穴对催化效率的影响,加入了 Na₂SO₃ 以提供负电荷,20 次热循环后甲醇产率达到 55.0 μmol · g⁻¹,产率提升了 2.5 倍.恒定温度下几乎不能检测到甲醇或其他产物,且甲醇产率随温度变换范围的增大而增加,这归因于较大温度范围内可以产生更多的热释电荷,从而获得了更好的热释电催化效果.通过 DFT 等理论计算推测出催化机理(如图 5),a: 催化剂温度不变,其自发极化与束缚电荷达到平衡;b: 温度的迅速上升打破了平衡,从而引起了 CO₂ 还原反应;c: 在 CO₂ 还原反应后,建立了新的平衡;d: 当温度下降时,相反的电荷转移,导致新的 CO₂ 减排过程.这也为后续较低操作环境下 CO₂ 还原制甲醇提供了思路.

Meng 等^[52]通过调节与性能相关的电子-金属-载体相互作用(EMSI)制备了高活性高选择性分散均匀的 InNi₃C_{0.5}/ZrO₂ 纳米催化剂,InNi₃C_{0.5} 平均粒径在 16.0 ± 0.5 nm. InNi₃C_{0.5} 表现出强烈的 ZrO₂ 载体依赖性,InNi₃C_{0.5}/SiO₂ 催化剂的甲醇选择性高达 90%,而 CO₂ 转化率仅为 2.5%,远低于热力学平衡转化率的 11.6%. InNi₃C_{0.5}/m-ZrO₂ (m 为单斜晶系)实现了 11.2% 的 CO₂ 转化率及 85.4% 的甲醇选择性,而纯 ZrO₂ 和 SiO₂ 的 CO₂ 转化率均不超过 0.7%.

图 5 热释电 Bi_2WO_6 纳米板热催化 CO_2 还原机理研究^[51]Fig.5 The mechanism of pyro-catalytic CO_2 reduction induced by pyroelectric Bi_2WO_6 nanoplate^[51]

$\text{InNi}_3\text{C}_{0.5}$ 和 ZrO_2 形成了一种特殊的 EMSI, 从而提高了催化剂活性, 而 EMSI 显示出很强的 ZrO_2 依赖性. 进一步研究发现 EMSI 增强了 $\text{InNi}_3\text{C}_{0.5}$ 的电子密度, 且氧空位密度得到了改善, EMSI 与富含氧空位的可还原氧化物紧密相关. 因此研究者采用 Fe_2O_3 来负载 $\text{InNi}_3\text{C}_{0.5}$ 纳米颗粒, 最优条件下, CO_2 转化率达到 18.8%, 甲醇选择性达到 92.8%, 而且拥有极好的催化寿命, 测试 500 h 后未发现烧结和 FeC_x 物质, 但这种与催化性能相关的 EMSI 的性质仍不清楚.

综上所述, 对 CO_2 加氢制甲醇这种结构敏感型反应, 纳米催化剂因其量子尺寸效应有着独特的优势. 此外, 优异的催化活性似乎都离不开活性金属与载体之间的相互作用, 这种相互作用的内在机理却不明了. 同时, 研究者还实现了温和操作条件下 CO_2 还原制甲醇, 这也为实现低能耗的绿色催化提供了路径.

3 结语

鉴于中国“碳中和、碳达峰”的远景目标, 利用纳米材料将温室气体 CO_2 进一步加氢制备成高附加值的甲醇是一条非常有前景和实际意义的路线. 当前最佳的纳米催化剂实现了 18.8% 的 CO_2 转化率和 92.8% 甲醇选择性(尚未工业化), 且有报道实现了较低温下 CO_2 加氢制甲醇, 但反应过程中的多金属催化剂的活性位点和催化机理的研究, 如何进一步兼顾反应中 CO_2 转化率及甲醇选择性仍是重大挑战. 鉴于此, 未来 CO_2 加氢制甲醇催化剂的研

究关键可能包括几点:

(1) 活性位点和 CO_2 加氢制甲醇的机理研究. 明确活性位点及活性组分、助活性组分和载体之间的相互作用, 解析活性中心的几何和电子结构为高选择性和高活性的高效催化剂的制备有指导意义. 此外, 尽管现在对该反应机理的研究在理论计算和实验表征上有较多报道, 但仍然没有解释何为关键中间体, 何为旁观者, 内在催化机理尚不明确. 因此采用原位分析技术及 DFT 计算等检测技术与理论计算相结合来探索关键中间体及甲醇合成路线的研究工作仍是难点.

(2) 纳米催化剂的制备方法. 纳米材料在 CO_2 加氢制甲醇中表现出优异的催化性能, 但纳米材料的粒径及活性界面影响着催化活性, 纳米颗粒粒径越小越容易结合反应物和反应中间体, 纳米颗粒粒径增大后 CO 、 OH 、 O 的吸附能显著降低, 许多报道已证明活性位点可能存在拓扑结构. 因此, 粒径和形态可控的纳米催化剂的制备也是关键.

(3) 多组分高效催化剂的探索. 工业应用广泛的 Cu 基催化剂, 催化活性、选择性和寿命仍不理想, 而许多研究表明 Ce、Zr 等活性金属在 CO_2 加氢制甲醇上表现出不俗的催化性能, 因此, 利用多活性组分或金属载体之间的相互作用, 加速高效纳米催化剂的开发, 以调节转化率和选择性不能兼顾的矛盾. 此外, 降低反应对高温高压的操作要求, 采用经济环保的 CO_2 还原方式以实现低能耗、高质量的绿色催化目标.

参考文献：

- [1] a. Nadeem S, Mumtaz A, Alnarabiji M S, *et al.* Highly porous Zr-MCM-48 immobilized Cu-porphyrin for photocatalytic reduction of CO₂ to methanol in a slurry reactor[J]. *J Mater Sci- Mater Electron*, 2021, **32**(17): 22060–22075.
b. Pan Yin-yin(潘茵茵), Song Guang-jie(宋广杰), Xue Kuan-rong(薛宽荣), *et al.* The development of hydroformylation of alkenes and alkynes with syngas substitutes(非合成气法烯烃、炔烃氢甲酰化研究进展)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2021, **35**(2): 166–177.
c. Liang Zhi-ming(梁志铭), Nie Xiao-wa(聂小娃), Guo Xin-wen(郭新闻), *et al.* DFT Insight into the effect of ni doping on hydrocarbons synthesis from CO₂ hydrogenation over Fe catalyst(镍掺杂对Fe催化剂上CO₂加氢制烃影响的理论计算研究)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2020, **34**(4): 293–303.
d. Qi Zhi-fu(祁志福), Zhuo Zuo-xi(卓佐西), Hu Chen-hui(胡晨晖), *et al.* Synthesis of hollow-structured ZSM-5 using silicalite-1 as seeds(以纯硅 silicalite-1 为晶种制备空心结构ZSM-5沸石分子筛)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2021, **35**(6): 495–502.
- [2] a. Wang Jiang-tao(王江涛), Lu Xiao-bin(鹿晓斌). Together development of “methanol economy” and “hydrogen economy” driven by CO₂ utilization(CO₂促进“甲醇经济”与“氢经济”共同发展)[J]. *Mod Chem Ind*(现代化工), 2021, **41**(07): 14–18+25.
b. He Yu-mei(何玉梅), Liu Bing(刘冰), Li Jin-lin(李金林). The study of CO₂ hydrogenation activity over Ce_xZr_{1-x}O₂/Co/C-N catalysts(Ce_xZr_{1-x}O₂/Co/C-N催化CO₂加氢性能研究)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2021, **35**(6): 561–570.
c. Hou Zhen-jiang(侯振江), Zhao Yu(赵鹍), Dong Peng(董鹏), *et al.* Progress of synthesis of styrene by toluene - methanol side chain alkylation(甲苯-甲醇侧链烷基化合成苯乙烯的研究进展)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2021, **35**(2): 188–199.
d. Zhang Jun-jie(张俊杰), Tursun Yalkunjan(亚力昆江·吐尔逊), Talifu Dilinuer(迪丽努尔·塔力甫), *et al.* In situ synthesis of Ru doped hollow BiOBr microsphere as an efficient photocatalyst for photocatalytic CO₂ reduction and organic pollutant degradation(Ru掺杂BiOBr空心微球的原位合成及其光催化CO₂还原和有机污染物降解性能研究)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2020, **34**(1): 8–18.
- [3] Zhong J, Yang X, Wu Z, *et al.* State of the art and perspectives in heterogeneous catalysis of CO₂ hydrogenation to methanol[J]. *Chem Soc Rev*, 2020, **49**(5): 1385–1413.
- [4] Guil-López R, Mota N, Llorente J, *et al.* Methanol synthesis from CO₂: A review of the latest developments in heterogeneous catalysis[J]. *Materials*, 2019, **12**(23): 3902.
- [5] Studt F, Behrens M, Kunkes E L, *et al.* The mechanism of CO and CO₂ hydrogenation to methanol over Cu-based catalysts[J]. *Chem Cat Chem*, 2015, **7**(7): 1105–1111.
- [6] Grabow L C, Mavrikakis M. Mechanism of methanol synthesis on Cu through CO₂ and CO hydrogenation[J]. *ACS Catal*, 2011, **1**(4): 365–384.
- [7] Kattel S, Ramírez P J, Chen J G, *et al.* Active sites for CO₂ hydrogenation to methanol on Cu/ZnO catalysts[J]. *Science*, 2017, **355**(6331): 1296–1299.
- [8] Yang Y, Evans J, Rodriguez J A, *et al.* Fundamental studies of methanol synthesis from CO₂ hydrogenation on Cu(111), Cu clusters, and Cu/ZnO(000) [J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2010, **12**(33): 9909.
- [9] Ye J, Liu C, Ge Q. DFT Study of CO₂ adsorption and hydrogenation on the In₂O₃ surface[J]. *J Phys Chem C*, 2012, **116**(14): 7817–7825.
- [10] Huš M, Dasireddy V D B C, StrahŠtefančić N, *et al.* Mechanism, kinetics and thermodynamics of carbon dioxide hydrogenation to methanol on Cu/ZnAl₂O₄ spinel-type heterogeneous catalysts[J]. *Appl Catal B: Environ*, 2017, **207**(15): 267–278.
- [11] Hong Q J, Liu Z P. Mechanism of CO₂ hydrogenation over Cu/ZrO₂(212) interface from first-principles kinetics Monte Carlo simulations[J]. *Surf Sci*, 2010, **604**(21/22): 1869–1876.
- [12] Jiang F, Wang S, Liu B, *et al.* Insights into the influence of CeO₂ crystal facet on CO₂ hydrogenation to methanol over Pd/CeO₂ catalysts[J]. *ACS Catal*, 2020, **10**(19): 11493–11509.
- [13] Phongamwong T, Chantaprasertporn U, Witton T, *et al.* CO₂ hydrogenation to methanol over CuO-ZnO-ZrO₂-SiO₂ catalysts: Effects of SiO₂ contents[J]. *Chem Eng J*, 2017, **316**(15): 692–703.
- [14] Tao X, Wang J, Li Z, *et al.* Theoretical study on the reaction mechanism of CO₂ hydrogenation to methanol[J]. *Comput Theor Chem*, 2013, **1023**(1): 59–64.
- [15] Zhang X, Liu J X, Zijlstra B, *et al.* Optimum Cu

- nanoparticle catalysts for CO₂ hydrogenation towards methanol[J]. *Nano Energy*, 2018, **43**: 200–209.
- [16] Wang W, Wang S, Ma X, *et al.* Recent advances in catalytic hydrogenation of carbon dioxide[J]. *Chem Soc Rev*, 2011, **40**(7): 3703.
- [17] Gonçalves R V, Vono L L R, Wojcieszak R, *et al.* Selective hydrogenation of CO₂ into CO on a highly dispersed nickel catalyst obtained by magnetron sputtering deposition: A step towards liquid fuels[J]. *Appl Catal B: Environ*, 2017, **209**(15): 240–246.
- [18] Li Y, Chan S H, Sun Q. Heterogeneous catalytic conversion of CO₂: A comprehensive theoretical review [J]. *Nanoscale*, 2015, **7**(19): 8663–8683.
- [19] Zhao Y F, Yang Y, Mims C, *et al.* Insight into methanol synthesis from CO₂ hydrogenation on Cu(111): Complex reaction network and the effects of H₂O[J]. *J Catal*, 2011, **281**(2): 199–211.
- [20] Behrens M, Studt F, Kasatkin I, *et al.* The active site of methanol synthesis over Cu/ZnO/Al₂O₃ industrial catalysts[J]. *Science*, 2012, **336**(6083): 893–897.
- [21] Yoshihara J, Campbell C T. Methanol synthesis and reverse water-gas shift kinetics over Cu(110) model catalysts: Structural sensitivity[J]. *J Catal*, 1996, **161**(2): 776–782.
- [22] Wang Meng-lin(王梦琳). Controlled synthesis of metal nanocrystals for improved catalytic performance toward CO₂ hydrogenation(金属纳米晶催化剂的可控合成及其二氧化碳加氢催化性能研究)[D]. Hefei(合肥): University of Science and Technology of China(中国科学技术大学), 2019.
- [23] Kanuri S, Roy S, Chakraborty C, *et al.* An insight of CO₂ hydrogenation to methanol synthesis: Thermodynamics, catalysts, operating parameters, and reaction mechanism [J]. *Int J Energy Res*, 2022, **46**(5): 5503–5522.
- [24] Yao L, Shen X, Pan Y, *et al.* Synergy between active sites of Cu-In-Zr-O catalyst in CO₂ hydrogenation to methanol [J]. *J Catal*, 2019, **372**(4): 74–85.
- [25] Gogate M R. Methanol synthesis revisited: Reaction mechanisms in CO/CO₂ hydrogenation over Cu/ZnO and DFT analysis[J]. *Pet Sci Technol*, 2019, **37**(5): 603–610.
- [26] Porosoff M D, Yan B, Chen J G. Catalytic reduction of CO₂ by H₂ for synthesis of CO, methanol and hydrocarbons: Challenges and opportunities[J]. *Energy Environ Sci*, 2016, **9**(1): 62–73.
- [27] Kuhl K P, Cave E R, Abram D N, *et al.* New insights into the electrochemical reduction of carbon dioxide on metallic copper surfaces[J]. *Energy Environ Sci*, 2012, **5**(5): 7050.
- [28] Kunkes E L, Studt F, Abild-Pedersen F, *et al.* Hydrogenation of CO₂ to methanol and CO on Cu/ZnO/Al₂O₃: Is there a common intermediate or not?[J]. *J Catal*, 2015, **328**: 43–48.
- [29] Zabilskiy M, Sushkevich V L, Newton M A, *et al.* Copper-zinc alloy-free synthesis of methanol from carbon dioxide over Cu/ZnO/faujasite[J]. *ACS Catal*, 2020, **10**(23): 14240–14244.
- [30] Marcos F C F, Lin L, Betancourt L E, *et al.* Insights into the methanol synthesis mechanism via CO₂ hydrogenation over Cu-ZnO-ZrO₂ catalysts: Effects of surfactant/Cu-Zn-Zr molar ratio[J]. *J CO₂ Util*, 2020, **41**: 101215.
- [31] Rungtaweeworant B, Baek J, Araujo J R, *et al.* Copper nanocrystals encapsulated in Zr-based metal-organic frameworks for highly selective CO₂ hydrogenation to methanol[J]. *Nano Lett*, 2016, **16**(12): 7645–7649.
- [32] Zhan H J, Shi X Y, Tang B, *et al.* The performance of Cu/Zn/Zr catalysts of different Zr/(Cu+Zn) ratio for CO₂ hydrogenation to methanol[J]. *Catal Commun*, 2021, **149**(15): 106264.
- [33] Tada S, Kayamori S, Honma T, *et al.* Design of interfacial sites between Cu and amorphous ZrO₂ dedicated to CO₂-to-methanol hydrogenation[J]. *ACS Catal*, 2018, **8**(9): 7809–7819.
- [34] Wang Y H, Gao W G, Wang H, *et al.* Structure – activity relationships of Cu-ZrO₂ catalysts for CO₂ hydrogenation to methanol: Interaction effects and reaction mechanism [J]. *RSC Adv*, 2017, **7**(14): 8709–8717.
- [35] Stawowy M, Ciesielski R, Maniecki T, *et al.* CO₂ Hydrogenation to methanol over Ce and Zr containing UiO-66 and Cu/UiO-66 [J]. *Catalysts*, 2019, **10**(1): 39.
- [36] Wang J, Zhang G, Zhu J, *et al.* CO₂ Hydrogenation to methanol over In₂O₃ -based catalysts: From mechanism to catalyst development[J]. *ACS Catal*, 2021, **11**(3): 1406–1423.
- [37] Rui N, Zhang F, Sun K, *et al.* Hydrogenation of CO₂ to methanol on a Au^{δ+}-In₂O_{3-x} catalyst[J]. *ACS Catal*, 2020, **10**(19): 11307–11317.
- [38] Jia X, Sun K, Wang J, *et al.* Selective hydrogenation of CO₂ to methanol over Ni/In₂O₃ catalyst[J]. *J Energy Chem*, 2020, **50**(11): 409–415.
- [39] Liu J, Qiao Q, Chen X, *et al.* PdZn bimetallic nanoparticles for CO₂ hydrogenation to methanol: Performance and mechanism[J]. *Coll Surf A*, 2021, **622**(5): 126723.
- [40] Wu P, Zaffran J, Yang B. Role of surface species

- interactions in identifying the reaction mechanism of methanol synthesis from CO₂ hydrogenation over intermetallic PdIn(310) steps[J]. *J Phys Chem C*, 2019, **123**(22): 13615–13623.
- [41] Frei M S, Mondelli C, Garc í a-Muelas R, *et al.* Atomic-scale engineering of indium oxide promotion by palladium for methanol production via CO₂ hydrogenation[J]. *Nat Commun*, 2019, **10**(1): 3377.
- [42] Tsoukalou A, Abdala P M, Stoian D, *et al.* Structural evolution and dynamics of an In₂O₃ catalyst for CO₂ hydrogenation to methanol: An operando XAS-XRD and in situ TEM study[J]. *J Am Chem Soc*, 2019, **141**(34): 13497–13505.
- [43] Ye J, Liu C, Mei D, *et al.* Active oxygen vacancy site for methanol synthesis from CO₂ hydrogenation on In₂O₃ (110): A DFT study[J]. *ACS Catal*, 2013, **3**(6): 1296–1306.
- [44] Frei M S, Capdevila-Cortada M, Garc í a-Muelas R, *et al.* Mechanism and microkinetics of methanol synthesis via CO₂ hydrogenation on indium oxide[J]. *J Catal*, 2018, **361**: 313–321.
- [45] Gaikwad R, Reymond H, Phongprueksathat N, *et al.* From CO or CO₂: Space-resolved insights into high-pressure CO₂ hydrogenation to methanol over Cu/ZnO/Al₂O₃ [J]. *Catal Sci Technol*, 2020, **10**(9): 2763–2768.
- [46] Karelovic A, Galdames G, Medina J C, *et al.* Mechanism and structure sensitivity of methanol synthesis from CO₂ over SiO₂-supported Cu nanoparticles[J]. *J Catal*, 2019, **369**: 415–426.
- [47] Sharma S K, Banerjee A, Paul B, *et al.* Combined experimental and computational study to unravel the factors of the Cu/TiO₂ catalyst for CO₂ hydrogenation to methanol [J]. *J CO₂ Util*, 2021, **50**: 101576.
- [48] Gutterød E S, Pulumati S H, Kaur G, *et al.* Influence of defects and H₂O on the hydrogenation of CO₂ to methanol over Pt nanoparticles in UiO-67 metal-organic framework [J]. *J Am Chem Soc*, 2020, **142**(40): 17105–17118.
- [49] Cui W G, Li Y T, Yu L, *et al.* Zeolite-encapsulated ultra-small Cu/ZnO_x nanoparticles for the hydrogenation of CO₂ to methanol[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, **13**(16): 18693–18703.
- [50] Hu J, Yu L, Deng J, *et al.* Sulfur vacancy-rich MoS₂ as a catalyst for the hydrogenation of CO₂ to methanol[J]. *Nat Catal*, 2021, **4**(3): 242–250.
- [51] Xiao L, Xu X, Jia Y, *et al.* Pyroelectric nanoplates for reduction of CO₂ to methanol driven by temperature-variation[J]. *Nat Commun*, 2021, **12**(1): 318.
- [52] Meng C, Zhao G, Shi X R, *et al.* Oxygen-deficient metal oxides supported nano-intermetallic InNi₃C_{0.5} toward efficient CO₂ hydrogenation to methanol[J]. *Sci Adv*, 2021, **7**(32): 6012.

Recent Advances of Nanomaterials in Hydrogenation of CO₂ to Methanol

LI Gui-xian, TIAN Tao, ZHANG Qi, LI Han-xu, DONG Peng, LI Hong-wei

(College of Petrochemical Engineering, Lanzhou University of Technology, Key Laboratory of Low Carbon Energy and Chemical Engineering of Gansu Province, Lanzhou 730050, China)

Abstract: To mitigate the greenhouse effect, CO₂ was converted into high value-added methanol, which was an effective way to reduce CO₂ emissions. The efficient catalyst was the key to the large-scale reaction of CO₂ hydrogenation to methanol. The nanocatalysts with quantum size effect was synthesized by modulation and that owned unique advantages in this reaction. Therefore, the reaction mechanism was discussed in depth in this paper, the research progress of nanomaterials in the hydrogenation of CO₂ to methanol was reviewed, and the possible development direction of efficient catalysts was proposed.

Key words: greenhouse effect; hydrogenation of CO₂ to methanol; nanocatalysts; reaction mechanism