

3 光催化分解水的应用探索

光催化分解水制氢因其工艺简单、易操作及直接投资成本低等优点,被认为是未来实现规模化太阳能制氢有希望的途径之一。但是,光催化过程极其复杂,涉及光催化剂捕光产生光生电子和空穴、光生电荷分离和迁移以及光生电荷参与的氧化和还原反应。整个过程经历3个重要环节:捕光,光生电荷分离及界面转移,表面光催化反应。尽管目前纳米颗粒光催化剂的水分解效率尚低,研究人员已开始尝试进行未来可规模化应用的探索。Domen 研究组^[12]提出了光催化完全分解水规模化应用的平板反应器模型(图4^[12]),该模型采用密封的平板反应池,主要由上层有机玻璃板、水层、光催化剂层、垫片层和下层有机玻璃板构成,反应池顶端有气体收集出口。采用金属 Al 掺杂的 SrTiO₃作

为吸光半导体材料(SrTiO₃:Al),在 RhCrO_x作为助催化剂时,光催化剂在 365 nm 处的完全分解水量子效率可达到 56%,并在 331 K 温度条件下,STH 达到 0.6%。在模拟太阳光照射测试下,该光催化剂经过 1300 h 的持续照射后,其平均 STH 效率可以保持在 0.3% 以上。此平板反应池产生的 H₂ 和 O₂ 混合共存,需要额外增加 H₂ 和 O₂ 分离装置,H₂ 和 O₂ 的分离仍然存在一定的技术挑战和成本问题。此外,所采用的 SrTiO₃ 基光催化剂仅能吸收紫外光,限制了其太阳能转化利用效率。该研究组^[12]又构建了 BiVO₄/Au/SrTiO₃:La,Rh 固体 Z 机制分解水体系,在 419 nm 处的表观量子效率达到了 30% 以上,STH 效率为 1.1%。虽然距离规模化应用要求的效率还有差距,但是与以往绝大多数半导体光催化剂相比已经有了数量级的飞跃。

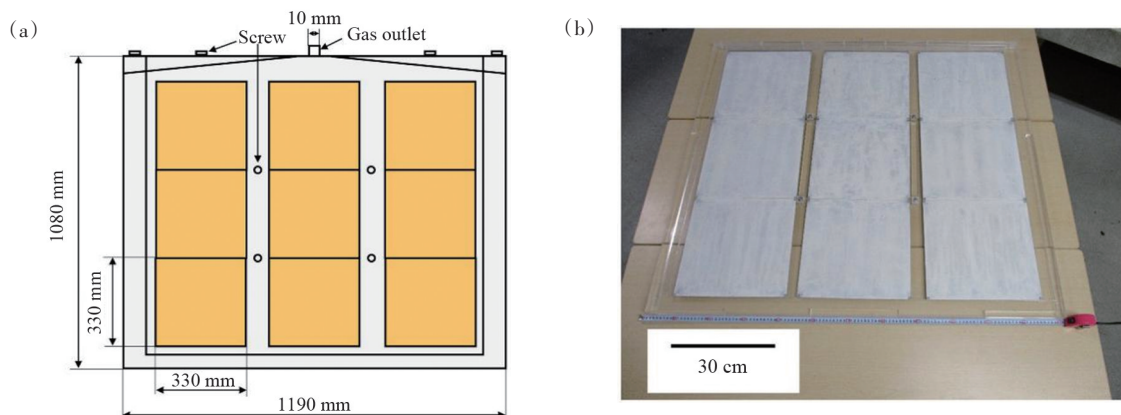


图4 太阳能光催化完全分解水的平板反应装置实例^[12]

李灿研究组^[3-4]从自然光合作用原理获得启发,借鉴了农场大规模种植庄稼的思路,提出了规模化太阳能储存利用的氢农场(hydrogen farm project, HFP)策略(图5),避免了 H₂ 和 O₂ 分离等问题,且反应器无需密封,便于规模化应用。绿色植物光合作用的第一步是叶绿体利用太阳能将水分解为 O₂ 和还原性氢物种(即绿色植物光合作用并不直接放出 H₂),同时把能量储存在还原型烟酰胺腺嘌呤二核苷酸磷酸(NADPH)和三磷酸腺苷(ATP)中,储存的能量参与碳固定反应。对应地,HFP策略的

第一步利用半导体光催化剂进行水氧化反应放出 O₂,同时将捕获的太阳能储存在特定储能介质(如可溶性离子对)中,储能介质从氧化态转化至还原态,这一过程无需密封和气体收集,具有实现规模化太阳能捕获和储存利用的可行性,这一步类似于自然光合作用的“光反应”。HFP策略的第二步是将含有还原态储能介质的溶液收集并集中产氢,这一步可在电催化或光电催化电解池中进行,同时将还原态储能介质转化至氧化态循环利用,这一步近似于自然光合作用的“暗反应”。此外,储能介质中

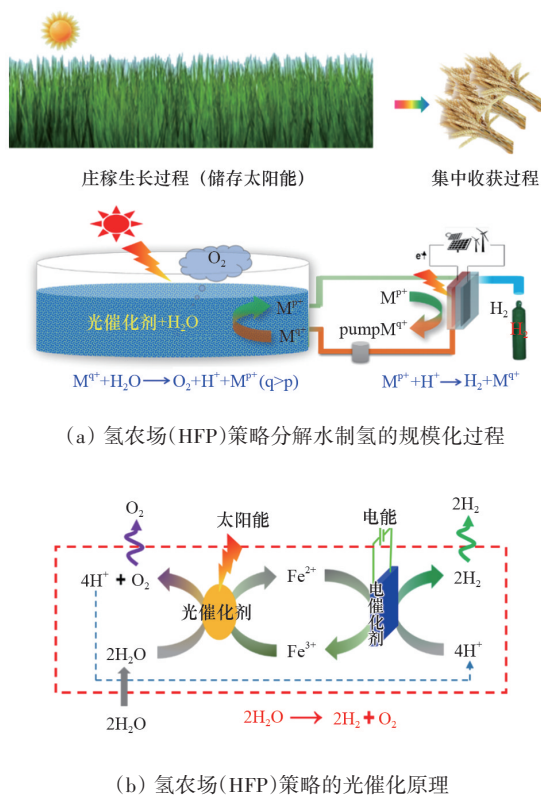


图5 规模化太阳能分解水制氢的“氢农场”策略示意

储存的太阳能除了用于产氢之外,还可以与 CO_2 还原、 N_2 还原合成氨等反应耦合起来,制备燃料或化学物质。

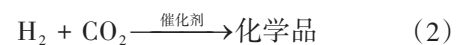
HFP中水氧化反应是通过半导体材料的光催化过程来实现(主要的储能步骤),第二步放氢过程在很小的过电势下即可实现。HFP策略暗合了自然光合作用中光反应和暗反应的原理,类似于农场大规模种植庄稼,即大面积播种利用植物的光合作用储存并收集太阳能,待庄稼成熟后集中收割粮食(储存的太阳能)。

实现HFP策略有2个关键:一是发展高效水氧化光催化剂;二是抑制储能介质氧化态和还原态之间的逆反应。本研究组在初期的探索中采用暴露晶面可控调变的 BiVO_4 光催化剂作为水氧化光催化剂,在 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 离子对作为储能介质的条件下,水氧化量子效率可高达60%以上。同时,利用 BiVO_4 光催化剂不同暴露晶面之间独特的电荷分离特性,将氧化反应和还原反应在不同暴露晶面上实现空间上的分开, $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 离子对之间的逆反应得到有

效抑制。并利用 BiVO_4 光催化剂进行了户外真实太阳光照射条件下的试验,成功验证了HFP策略的可行性。HFP策略有效避免了 H_2 和 O_2 混合问题,同时该策略对光催化剂能带结构要求较低,热力学上仅需满足储能离子对存在条件下的水氧化反应即可,未来具有广阔的应用前景。

4 人工光合成太阳燃料

光催化直接还原 CO_2 制备燃料和化学品面临诸多挑战,距离可规模化应用较为遥远。其实,直接进行一步 CO_2 和水的转化反应,并不符合自然光合作用的原理,且在光(电)催化体系面临气液固三相共存的问题,目前来看,并不是未来规模化太阳燃料合成最为理想的途径。从前面提到的人工光合成的总反应式($\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \xrightarrow{\text{光催化剂}} \text{化学品} + \text{O}_2$)来看,该反应又可分解为下面2个反应的串行:



即可以先通过光催化分解水反应制备 H_2 ,再进行 CO_2 加氢反应合成燃料和化学品。分解水反应是热力学爬坡反应,是太阳能储存的过程,相当于自然光合作用中的“光反应”;而 CO_2 催化加氢生成燃料和化学品的反应是热力学自发进行的反应,这个过程相当于自然光合作用中的“暗反应”。人工光合成也可模拟自然光合过程,利用“光反应”过程储存太阳能,再通过“暗反应”过程合成燃料及化学品等。

广义来讲,人工光合成包括所有利用“光反应”储存的太阳能来制备各类化学物质的反应。人工光合成未来的一个重要发展方向将是合成生物学,即在太阳能作用下,由空气中 CO_2 和 N_2 合成氨基酸、蛋白质、糖和核酸等人类生命活动不可缺少的基本物质,将是更具挑战的科学难题。对比自然光合作用过程,人工光合成中的“光反应”和“暗反应”过程可用图6来描述。自然光合作用中的“光反应”是利用叶绿体在光照下将水分解为 O_2 和还原性氢物种,同时把能量储存在NADPH和ATP中,

“暗反应”则是利用还原性氢物种和 NADPH、ATP 进行 CO_2 固定反应合成糖类物质；人工光合成的“光反应”是利用光催化剂将水分解为 O_2 、高能质子和电子，“暗反应”是利用高能质子和电子进行产氢、甲醇及氨等燃料制备以及合成氨基酸等各类反应。

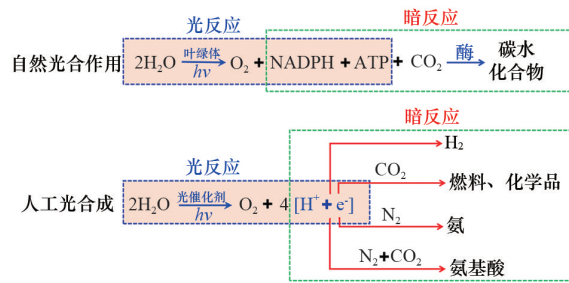


图6 人工光合成中的“光反应”与“暗反应”

太阳燃料(solar fuels)是所有利用太阳能生产的燃料的总称,包括 H_2 、 CO 、 CH_4 等气体燃料,以及甲醇、乙醇为代表的液体燃料。由于气体燃料大规模储存和运输较为困难,液态燃料更具优势。液态太阳燃料(liquid solar fuels),俗称“液态阳光”(liquid sunshine),指利用太阳能将水和 CO_2 转化为甲醇等液态燃料。

George A. Olah 等^[13]曾提出“甲醇经济”(methanol economy)的概念,是指以液体甲醇为能源载体替代化石燃料,作为能源和合成烃类等化学品的原料。甲醇作为一种能量储备载体,可直接作为燃料或燃料添加剂(如汽油中添加甲醇等)应用,且方便运输;同时,甲醇也可以作为合成烃类等化学品的原料。“甲醇经济”包含的主要内容有:(1)用现存天然气作为原料,通过新的更方便的途径转化为甲醇;(2)利用工业废气 CO_2 通过催化加氢生产甲醇,最终目标是以大气中的 CO_2 作为碳源;(3)甲醇和二甲醚用来作为便利的交通燃料,直接应用于内燃机或燃料电池中;(4)以甲醇作为原料进行碳氢化合物等化学品的生产。

以 CO_2 为原料制取甲醇的技术中,最为关键的问题是 H_2 的来源。若 H_2 从化石资源获取,则制氢过程本身会排放大量的 CO_2 ;若从太阳能分解水制

氢获取(通过光催化、光电催化、光伏+电催化等途径),则制氢的过程是环境友好的。太阳能分解水制取的 H_2 和空气中捕获的 CO_2 ,进一步通过催化过程转化为甲醇(即液态太阳燃料过程生产甲醇),甲醇作为液体燃料消耗后产生的 CO_2 又可以循环利用,这样形成一个完整的碳平衡循环。该过程具有非常广阔的应用前景和重要的社会意义(图7)。

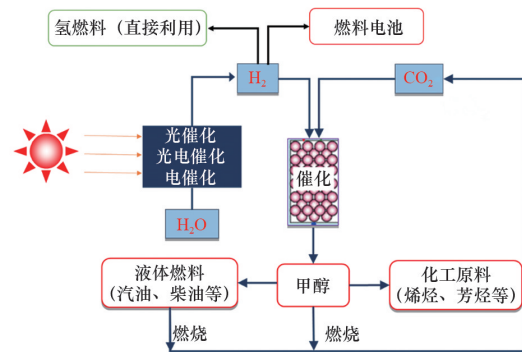


图7 太阳能分解水制氢与 CO_2 资源化利用的耦合

“液态太阳燃料”合成的关键在于攻克2项核心技术:其一是高效低成本太阳能分解水制氢,主要通过太阳能光催化、光电催化和可再生电能(如光伏发电等)电解水制氢等;其二是实现高选择性、高活性、低能耗 CO_2 催化加氢制甲醇。李灿研究组^[14]发展了具有自主知识产权的、高效稳定的分解水电催化剂,能量转换效率可达80%以上;发现了高活性、高选择性的 CO_2 加氢制甲醇的固溶体 ZnO-ZrO_2 催化剂,并于2018年7月在中国西部启动了千吨级液态太阳燃料的工业化示范项目。该项目已于2020年1月成功试车,是全球范围首个直接太阳燃料规模化合成的尝试。作为一种化学储能的形式,它解决了可再生能源间歇性和能源使用的随机性问题。太阳燃料合成可将分散的太阳能收集、长期储存,适应随机的能源应用市场需求。粗略估算,每吨太阳燃料甲醇相当于储存约1万 $\text{kW}\cdot\text{h}$ 的电能,利用太阳能生产100万t甲醇储存的电能相当于100亿 $\text{kW}\cdot\text{h}$ 。

此外,太阳燃料甲醇也是一个理想的储氢分子,有助于解决氢燃料电池氢源的制、储、运、加技术的安全问题,使燃料电池技术成为真正意义上的

可持续清洁能源技术。可以借助太阳燃料技术建设“液态阳光”加氢站,解决加氢站建设中氢的储存和运输问题。同时,氢来自于可再生能源,实现了燃料电池全流程绿色清洁和CO₂零排放。此外,还可扩展为其他化学储氢路线(如利用甲苯、氨等作为储氢载体),并且与加油站、甲醇站等并存,适合社区和现行加油站使用,这将是未来加氢站最具优势的发展方向。

图8展示了未来液态太阳燃料的生产和供给路线,利用太阳能驱动整个CO₂参与的产业链循环,整个产业链条包括CO₂捕获、太阳能分解水制氢、CO₂催化转化、液态太阳燃料储存、运输和分配等,最后是终端用户使用,液态太阳燃料供能后排放的CO₂被回收再利用,形成完整的循环。未来规模化液态太阳燃料的生产和应用,将从根本上改善人类赖以生存的环境,具有重大而深远的社会生态意义。

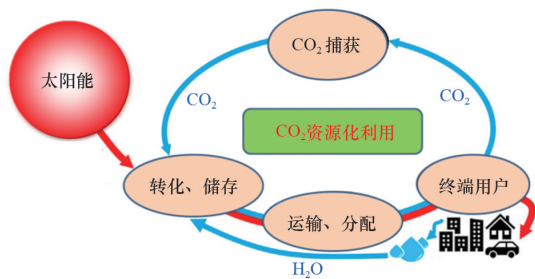


图8 液态太阳燃料的“制、储、运、用”示意

5 结论

人工光合成太阳燃料的研究是一个极具挑战性的课题,是化学科学领域的“哥德巴赫猜想”式的难题,涵盖一系列非常关键的基础科学问题,是基础科学领域的大科学难题,涉及化学、物理、生物和材料等多学科,并派生基础科学领域的交叉前沿研究课题。人工光合成太阳燃料又是能源颠覆性变革的基础,直接关系能源、气候变化与生态环境,催生能源新兴产业、从根本上缓解中国面临的能源安全和生态环境等问题。此外,仿习自然光合作用基本过程,人工光合成太阳燃料中的“光反应”和“暗

反应”耦合的研究将推进光电效应和合成生物学等领域的发展,未来有望在相关领域产生重大基础科学成果。中国在人工光合成领域已有较好的研究基础,前期研究取得了重要进展,但此领域方兴未艾,国际竞争非常激烈,亟需整合优势力量、聚焦核心科学问题。相信经过我们不懈的努力,一定能够占领国际人工光合成基础科学领域的制高点。

参考文献(References)

- [1] Pinaud B A, Benck J D, Seitz L C, et al. Technical and economic feasibility of centralized facilities for solar hydrogen production via photocatalysis and photoelectrochemistry[J]. *Energy & Environmental Science*, 2013, 6(7): 1983–2002.
- [2] Wang Q, Hisatomi T, Jia Q X, et al. Scalable water splitting on particulate photocatalyst sheets with a solar-to-hydrogen energy conversion efficiency exceeding 1%[J]. *Nature Materials*, 2016, 15(6): 611–615.
- [3] 李灿, 李仁贵, 赵越, 等. 一种规模化太阳能光催化-光电催化分解水制氢的方法: CN107012474A[P]. 2017-08-04.
- [4] Zhao Y, Ding C M, Zhu J, et al. A hydrogen farm strategy for scalable solar hydrogen production with particulate photocatalysts[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 132(24): 9740–9745.
- [5] Kim T W, Choi K S. Nanoporous BiVO₄ photoanodes with dual-layer oxygen evolution catalysts for solar water splitting[J]. *Science*, 2014, 343(6174): 990–994.
- [6] Liu G J, Ye S, Yan P L, et al. Enabling an integrated tantalum nitride photoanode to approach the theoretical photocurrent limit for solar water splitting[J]. *Energy & Environmental Science*, 2016, 9(4): 1327–1334.
- [7] Liu B, Feng S J, Yang L F, et al. Bifacial passivation of n-silicon metal-insulator-semiconductor photoelectrodes for efficient oxygen and hydrogen evolution reactions[J]. *Energy & Environmental Science*, 2020, 13: 221–228.
- [8] Cheng W H, Richter M H, May M M, et al. Monolithic photoelectrochemical device for direct water splitting with 19% efficiency[J]. *ACS Energy Letters*, 2018, 3(8): 1795–1800.
- [9] Bonke S A, Wiechen M, MacFarlane D R, et al. Renewable fuels from concentrated solar power: Towards practical artificial photosynthesis[J]. *Energy & Environmental*

- Science, 2015, 8(9): 2791–2796.
- [10] Jia J Y, Seitz L C, Benck J D, et al. Solar water splitting by photovoltaic–electrolysis with a solar–to–hydrogen efficiency over 30%[J]. Nature Communications, 2016, 7: 13237.
- [11] Hisatomi T, Takanabe K, Domen K. Photocatalytic water–splitting reaction from catalytic and kinetic perspectives[J]. Catalysis Letters, 2015, 145(1): 95–108.
- [12] Goto Y, Hisatomi T, Wang Q, et al. A particulate photo-catalyst water–splitting panel for large–scale solar hydrogen generation[J]. Joule, 2018, 2(3): 509–520.
- [13] 治 A. 奥拉, 阿兰·戈佩特, G. K. 苏耶·普拉卡西. 跨越油气时代: 甲醇经济[M]. 胡金波, 译. 北京: 化学工业出版社, 2007.
- [14] Wang J, Li G, Li Z, et al. A highly selective and stable ZnO–ZrO₂ solid solution catalyst for CO₂ hydrogenation to methanol[J]. Science Advances, 2017, 3(10): e1701290.

Perspectives on artificial photosynthesis for solar fuels production

LI Rengui, LI Can*

Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, State Key Laboratory of Catalysis,
Dalian National Laboratory for Clean Energy, Dalian 116023, China

Abstract Artificial photosynthesis for solar fuels production is considered to be an energy disruptive technology in the future, which can fundamentally change the current situation of excessive utilization on fossil fuels. In addition, artificial photosynthesis is an interdisciplinary science involving many fields such as chemistry, physics, materials and biology, and is also a key scientific problem in fundamental science that attracts increasing worldwide interest. In this paper we briefly introduce the concept and key reactions of artificial photosynthesis and focus on the discussion of scalable solutions to solar hydrogen production via water splitting and corresponding technical feasibility analysis. Then we present an introduction and technique routes of liquid solar fuels (e.g. methanol), as well as their potential applications. Finally, we propose a feasible solution to mimic natural artificial process via the coupling of 'light reaction' and 'dark reaction' for large-scale solar fuels production.

Keywords artificial photosynthesis; solar hydrogen production via water splitting; solar fuels ●



(责任编辑 王志敏)

CO₂选择性加氢制甲醇非铜基催化剂研究进展

沙峰^{1,2}, 韩哲^{1,2}, 汤驰洲², 唐珊², 王集杰², 李灿^{2*}

1. 南开大学材料科学与工程学院, 天津 300350

2. 中国科学院大连化学物理研究所, 催化基础国家重点实验室, 洁净能源国家实验室(筹), 大连 116023

摘要 综述了CO₂选择性加氢制甲醇非铜基催化剂的研究进展, 着重讨论了负载型金属催化剂、双金属催化剂、固溶体催化剂、氧化铜基催化剂。分析表明, 以M_aZrO_x (M_a=Zn, Ga, Cd)固溶体催化剂为代表的新兴复合氧化物催化剂及In₂O₃基催化剂, 可同时实现高甲醇选择性、高甲醇收率、良好稳定性, 极具大规模工业化应用前景。

关键词 CO₂; 甲醇; 液态阳光; 多相催化

自工业革命以来, 随着全球工业化进程的加快, 人类对能源的需求与使用量日益增加, 大气中温室气体浓度亦随之迅速上升。CO₂是引起全球气候变化最主要的温室气体之一, 也是国际温室气体排放评价的关键指标。最新资料表明, 大气中CO₂的浓度已从工业化前的 2.80×10^{-4} 上升到2020年的 4.10×10^{-4} 。由于大气中CO₂等温室气体浓度迅猛增加, 全球变暖进程明显加快, 若不加以有效控制, 将会带来不可估量的损失。因此, 控制全球CO₂排放量, 将大气中的温室气体浓度稳定在较低

水平, 是摆在全人类面前的一项紧迫任务。2015年12月12日在巴黎气候变化大会上通过的《巴黎协定》为2020年以后全球应对气候变化行动作出安排, 主要目标是将全球平均气温上升幅度控制在2℃以内, 并努力将温度上升幅度限制在1.5℃以内。

近年来, 很多国家已经开始把CO₂的排放控制纳入环境污染防治法的调整范围, 并且采取了相应的措施限制其排放; 但每年排放的CO₂仍高达数百亿吨。据相关统计, 在过去30年全球碳排放的增

收稿日期: 2020-10-15; 修回日期: 2020-10-20

基金项目: 国家自然科学基金项目(21802139)

作者简介: 沙峰, 博士研究生, 研究方向为CO₂加氢制甲醇, 电子信箱: fsha@dicp.ac.cn; 李灿(通信作者), 研究员, 中国科学院院士, 研究方向为催化材料、催化反应和光谱表征, 电子信箱: canli@dicp.ac.cn

引用格式: 沙峰, 韩哲, 汤池州, 等. CO₂选择性加氢制甲醇非铜基催化剂研究进展[J]. 科技导报, 2020, 38(23): 113-127; doi: 10.3981/j.issn.1000-7857.2020.23.012

量中,40%来自于煤炭燃烧,31%来自于石油的使用,剩下的29%来自于天然气的使用^[2]。因此,对主要CO₂排放源排出的CO₂进行分离、回收和利用是减排CO₂的一种有效控制方法。碳捕集与封存(carbon capture and storage, CCS)是一种新兴技术的组合,可将煤、化工、燃煤(气)电厂等高碳排放行业产生的CO₂进行捕集,然后将其注入地下深部适宜地层或废弃油、气、煤田中进行永久性封存,以减少CO₂向大气中的排放^[3]。CCS为大规模减少CO₂排放提供了可行的方法,但它也面临着CO₂分离所需高成本、CO₂泄漏以及存储时间不确定等经济、技术方面的考验。相比之下,碳捕集与利用(carbon capture and utilization, CCU)更具经济效益和实际操作性^[4]。CCU通过化学转化实现CO₂的资源化利用,不仅可以减少CO₂排放来降低其对环境的影响,而且还可利用CO₂作为碳资源合成高附加值的能源、材料和化工产品,这对缓解经济、资源与环境三者之间的矛盾具有重要意义。

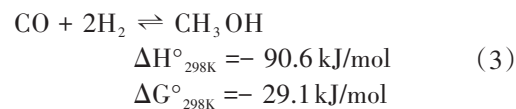
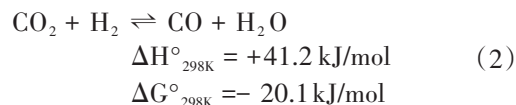
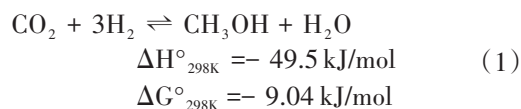
利用太阳能等可再生能源通过光催化、光电催化或电解水生产的绿氢将全球排放的CO₂转化为甲醇和水,即太阳燃料合成,不仅可以实现CO₂的减排利用,亦可将可再生能源储存于液体燃料,进而实现零碳排放。甲醇是一种重要的平台化合物,可通过甲醇制烯烃(methanol-to-olefins, MTO)、甲醇制芳烃(methanol-to-aromatics, MTA)、甲醇制烃类(methanol-to-hydrocarbons, MTH)等工艺进一步转化为低碳烯烃、芳烃、汽油等高附加值化学品和燃料^[5-7]。同时,甲醇也是一种方便储存和转移的液体燃料,甲醇衍生燃料的市场需求已从2011年的6%增加到2016年的22%^[8]。此外,甲醇还可用作储氢载体,有助于解决氢燃料电池氢源的制、储、运、加技术,使燃料电池技术成为真正意义上的可持续清洁能源技术。因此,用绿氢将CO₂转化为甲醇对于解决CO₂排放和能源紧缺问题极具经济价值和工业化应用前景。

高活性、高选择性的催化剂是实现CO₂加氢制甲醇的关键。CO₂加氢制甲醇的催化剂大致可分为铜基催化剂、贵金属催化剂和复合氧化物催化

剂。尽管铜基催化剂是研究最广泛的一类催化剂,但其在反应条件下容易失活(Ostwald熟化效应和颗粒迁移),严重降低甲醇收率。贵金属催化剂在低反应温度下可获得较高的甲醇选择性。近年来,以M_aZrO_x(M_a=Zn, Ga和Cd)固溶体为代表的复合氧化物催化剂具有较高的甲醇选择性和甲醇收率,并且具有良好的稳定性。鉴于铜基催化剂催化CO₂加氢制甲醇已有许多报道和总结,本文主要综述非铜基催化剂催化CO₂加氢制甲醇的研究进展。首先从CO₂加氢制甲醇热力学出发,然后讨论负载型金属催化剂、双金属催化剂及复合氧化物催化剂的设计和进展,以期合理设计具有高活性、高选择性和良好稳定性的甲醇合成催化剂提供参考。

1 CO₂加氢制甲醇热力学分析

CO₂加氢制甲醇主要包含3个反应,CO₂加氢制甲醇(反应式1)、CO₂加氢制CO即逆水气变换反应(反应式2)和CO加氢制甲醇(反应式3)。反应式2与反应式1互为竞争反应,是导致甲醇选择性降低的主要原因。



甲醇合成反应(反应式1和3)是分子数目减少且放热的反应,因而低温高压有利于甲醇合成,但低温不利于CO₂活化从而影响反应效率。竞争性的逆水气变化反应是一个等体积、吸热反应,故高温有利于CO生成。综上可知,甲醇合成受限于反应平衡和热力学。另一方面,高H₂/CO₂摩尔比有利于提高CO₂平衡转化率和甲醇选择性。Bansode等^[9]的实验结果表明,在保持其他条件不变的情况下将H₂/CO₂摩尔比率从3增大至10,CO₂的转化率和甲醇的选择性分别可从37%和72%增大至95%

和98%,CO₂转化率和甲醇选择性的显著提升得益于高H₂分压增大了反应速率。

2 负载型金属催化剂

2.1 Pd系催化剂

Pd系催化剂在CO₂加氢制甲醇中表现出较优越的活性和选择性。为进一步提高催化剂的活性和选择性,通常改变载体来修饰Pd的电子状态以调整CO₂的吸附和活化。目前,载体种类主要包括氧化物(如Ga₂O₃、ZnO、In₂O₃)、碳材料和硅材料等。

Pd/Ga₂O₃催化剂是一类被广泛研究的催化剂。早在1995年,Fujitani等^[10]研究了不同载体对Pd系催化剂催化甲醇合成的影响,实验的结果表明,Pd/Ga₂O₃催化剂具有最高的甲醇收率,是Cu/ZnO催化剂的2倍,其原因可能是Ga₂O₃稳定了适量的Pdⁿ⁺(0 < n < 2)。随后,研究者们对Pd/Ga₂O₃催化体系进行了持续性研究,发现Pd/Ga催化剂主要通过双功能途径将CO₂加氢为甲醇^[11-14]。吸附在Ga₂O₃表面的反应中间体从碳酸盐(或碳酸氢盐)物种加氢至甲酸盐物种(单齿、双齿、桥联模式)、亚甲基双氧基、甲氧基逐步生成甲醇,而加氢反应步骤所需的氢物种则由Pd金属颗粒的氢溢流供应。

Pd/ZnO催化剂常用于CO₂加氢制甲醇。反应产物的选择性取决于载体类型、制备方法以及Pd前驱体种类。同时,Pd在高温、还原氛围内易与ZnO形成PdZn合金,PdZn合金作为甲醇合成的活性中心,能显著影响催化活性和甲醇选择性。Iwasa等^[15]发现,Pd负载于ZnO较负载于Ga₂O₃、In₂O₃、SiO₂、MgO和ZrO₂表现出更高的催化活性和甲醇选择性,良好的催化活性和甲醇选择性归因于PdZn合金的形成。Díez-Ramírez等^[16]在常压下研究了还原温度、煅烧条件、金属负载量、Pd前驱体种类对Pd/ZnO催化剂的影响。结果表明,较高的还原温度和Pd负载量有助于形成更多的PdZn合金颗粒,从而导致更高的甲醇收率;当采用不易溶的Pd前驱体以及快速煅烧处理时,Pd易变为大块颗粒而不是形成合金,进而抑制甲醇合成。Bahruji等^[17]借助化学气相浸渍法研究了PdZn合金催化剂的形

成以进一步研究其在CO₂加氢反应中的活性。结果表明,负载于TiO₂上的PdZn合金分散更为均匀且具有更小的粒径,致使甲醇收率可高达1730 mmol/(kg·h)(即每千克催化剂每小时生成1730 mmol甲醇)。Zaman研究组^[18-19]采用溶胶凝胶方法制备了PdZn/CeO₂催化剂并优化了催化剂组成以获得更多的PdZn合金。当Pd/Zn比例接近1:1时,PdZn合金可最大化获得。在温和的反应条件下,该催化剂对CO₂加氢制甲醇表现出良好的催化活性,甲醇选择性高达95%,CO₂转化率高达14%,接近反应温度下的热力学平衡转化率。Ca修饰后的Ca-PdZn/CeO₂催化剂在CO₂转化率为7.7%的情况下可将甲醇的选择性进一步提升至100%。如此优秀的催化活性可归因于PdZn合金出色的H₂裂解能力和CeO₂载体上氧空位的增加,如图1^[19]所示。

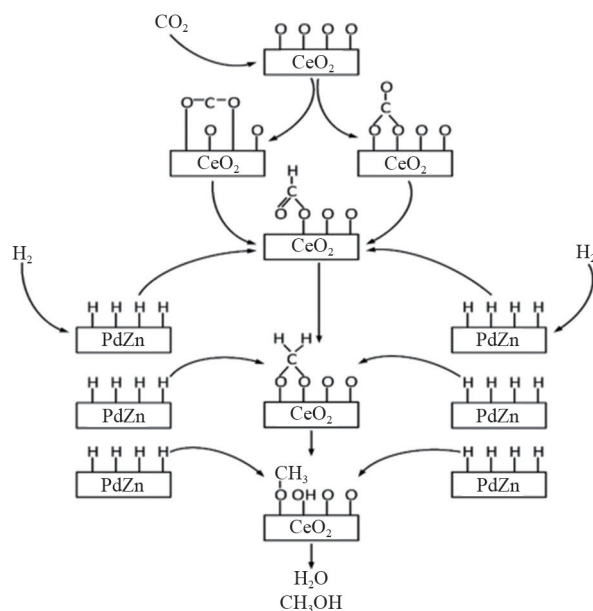


图1 Ca-PdZn/CeO₂催化剂上CO₂加氢制甲醇的反应机理

Pd/In₂O₃催化剂是一类十分具有潜力的催化剂。In₂O₃作为载体可以提供大量的表面、体相氧空位,促进CO₂的吸附和活化,进而提升甲醇收率。Frei等^[20]采用共沉淀法(CP)和浸渍法(DI)制备了Pd/In₂O₃催化剂,并在553 K和5 MPa下比较了2种催化剂对CO₂加氢制甲醇的性能。结果表明,Pd/In₂O₃(CP)中的Pd可取代In₂O₃中的In,致使其他Pd在表面沉积形成小团簇,小尺寸的Pd团簇能够促

进氢气的活化,从而提高甲醇收率并实现了长达500 h的稳定性。Pd/In₂O₃(DI)中的Pd则在表面团聚形成Pd纳米颗粒,Pd纳米颗粒有利于逆水气变化反应从而降低甲醇的选择性,如图2^[20]所示。Rui等^[21]发现In₂O₃负载的高分散Pd纳米颗粒可以显著提升H₂解离-吸附能力,为氢化步骤提供氢物种,并且促进氧空位生成,该催化剂在300 °C和5 MPa下使得CO₂转化率>20%,甲醇选择性>70%。Zhang研究组^[22]报道了SBA-15上高度分散的Pd/In₂O₃催化剂表现出优异的催化活性,甲醇选择性为83.9%,CO₂转化率为12.6%,并且在260 °C、5 MPa以及气体空速(gas hourly space velocity, GHSV)为1.5万 ml/(g·h)的反应条件下连续运行120 h无明显失活。分析其原因,一方面,Pd物种不仅促进了In₂O₃表面形成更多的氧空位,而且显著提高了H₂的吸附和解离能力;另一方面,SBA-15高度有序的介孔结构提供了一个较大的比表面,促进了活性中心分散,进而提升了催化性能。

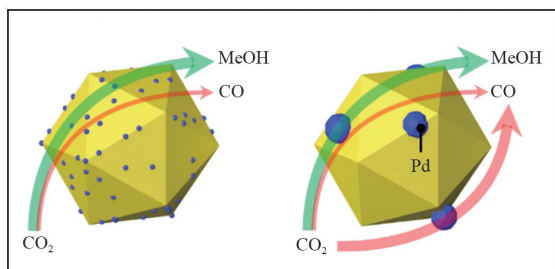
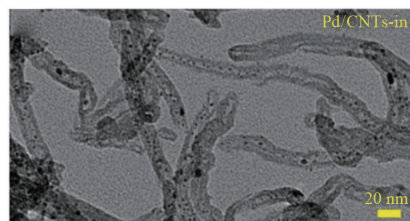


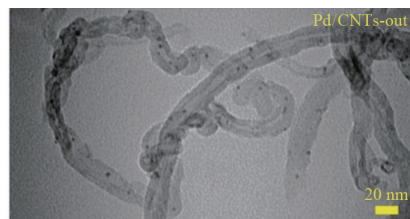
图2 Pd在Pd/In₂O₃(CP)和Pd/In₂O₃(DI)中的作用示意

Pd负载于碳纳米管(CNT)在CO₂加氢制甲醇反应中也表现出较好的催化性能。CNT可作为Pd/ZnO催化剂的载体,Pd修饰的CNT则可用作Pd/Ga₂O₃催化剂的载体和助剂^[23-24]。CNT能够致使催化剂表面具有催化活性的Pd⁰物种相对含量增加。Pd修饰的CNT不仅能够增加Pd⁰物种的相对含量,而且还能提升H₂的吸附活化能力,进一步维持催化剂表面上活性氢物种的稳态浓度。Pd⁰物种与甲醇的形成密切相关,高稳态浓度的活性氢物种则有助于提高CO₂加氢速率。Wang等分别在CNT的内部和外部引入Pd纳米颗粒(Pd/CNTs-in和Pd/CNTs-out),并研究了2种催化剂在CO₂加氢制甲醇

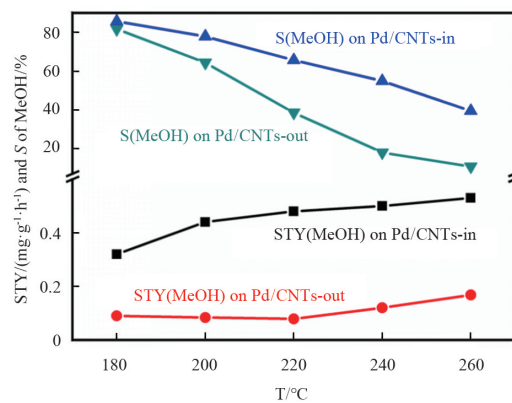
反应中的性能(图3)^[25]。在2 MPa,H₂/CO₂=3:1,GHSV为1200 ml/(g·h)的反应条件下,Pd/CNTs-in催化剂的CO₂转化率是Pd/CNTs-out催化剂的1.3倍,Pd/CNTs-in催化剂的甲醇选择性是Pd/CNTs-out催化剂的3.6倍(图3(c))。分析其原因,CNT内部和外部的通道结构以及电子密度不同,这导致CNT内部的Pd纳米颗粒尺寸略小,Pd⁰种类更多,H₂分压高于外部。这项工作表明,Pd⁰-Pd^{δ+}双位点协同催化CO₂加氢成甲醇,其中Pd⁰活化H₂,Pd^{δ+}物种活化CO₂,CNT内部较高的H₂分压进一步提升加氢速率。



(a) 还原Pd/CNTs-in催化剂的TEM图片和颗粒尺寸分布



(b) 还原Pd/CNTs-out催化剂的TEM图片和颗粒尺寸分布



(c) 两种催化剂上的甲醇时空收率(STY)和选择性(S)

图3 还原Pd/CNTs-in催化剂

Pd负载于介孔硅材料有望进一步改善甲醇合成性能。介孔材料特有的均匀孔结构可提供均一

的反应环境,稳定内部的Pd和金属氧化物纳米粒子。先前的研究表明,Pd/SiO₂对CO₂加氢制甲醇没有活性^[26],但添加碱性助剂后可以提升甲醇合成活性^[27]。Song研究组^[28]研究了介孔SiO₂载体和碱性助剂对甲醇合成的协同作用。结果表明,介孔材料MCM-41和SBA-15中的介孔可以用作模版,促进小粒径Pd⁰纳米颗粒形成,致使甲醇合成活性高于无定形SiO₂负载的Pd催化剂,添加K、Mg、Ca后可进一步增强活性。

2.2 Pt系催化剂

Pt由于具有良好的加氢活性而被用于研究CO₂加氢制甲醇,引入助剂和提高Pt分散度可进一步改善其催化性能。Shao等^[29]发现,使用双金属羰基氢化物为前驱体制备的PtW/SiO₂和PtCr/SiO₂双金属催化剂对甲醇合成具有较高的选择性和较长时间的稳定性,而常规浸渍制备的单金属催化剂几乎没有活性,双金属催化剂的产物主要是CO而不是甲醇。作为助剂,W和Cr与Pt之间的相互作用可以抑制Pt的烧结并提供完整的双金属活性位点,从而实现高催化活性和高甲醇选择性。

Han等^[30]在共沉淀制备的Pt/In₂O₃催化剂上研究了Pt含量对CO₂加氢性能的影响。CO₂转化率随Pt含量增加逐渐增大,甲醇选择性则随Pt含量增加呈现先升高后降低的变化趋势。Pt以高度分散的Ptⁿ⁺形式嵌入In₂O₃晶格,促进氧空位形成,有助于CO₂活化。在加氢反应过程中,不稳定的Ptⁿ⁺物种会被还原形成Pt纳米颗粒,而稳定的Ptⁿ⁺物种仍维持原有状态且高度分散。Pt纳米颗粒和Ptⁿ⁺物种均能够促进H₂活化,但Pt纳米颗粒主要促进逆水气变换反应导致甲醇选择性降低,而高度分散的Ptⁿ⁺物种则作为路易斯酸位点促进H₂异裂进而提升甲醇选择性。

Pan研究组^[31]制备了Pt纳米颗粒高度分散的Pt/film/In₂O₃催化剂,并在0.1 MPa和30℃下获得37.0%的CO₂转化率和62.6%的甲醇选择性,这对常温常压下CO₂加氢制甲醇有所启发。催化剂中的薄膜(film)组分不仅可以抑制Pt纳米离子团聚,而且还有助于催化剂和CO₂之间的电子转移,与高度分散的Pt纳米颗粒共同促进CO₂的吸附以及增

强CO₂加氢至甲醇的能力。

Sun等^[32]采用沉积-沉淀法制备了Pt/In₂O₃催化剂,比较了Pt/In₂O₃和In₂O₃2种催化剂对CO₂加氢制甲醇的催化性能。当反应温度低于225℃时,甲醇的选择性可维持在100%,而在275℃和300℃下降至74%和54%。与In₂O₃催化剂相比,Pt/In₂O₃催化剂的活性和稳定性均得到了极大的提高。其原因是小颗粒尺寸的Pt在In₂O₃表面具有良好的分散性,并且能与In₂O₃发生强金属-载体相互作用,这种强金属-载体相互作用能够抑制In₂O₃的过度还原,从而提高了催化剂的稳定性。

2.3 Au/Ag系催化剂

Au也可用于CO₂加氢制甲醇。Au负载于ZnO、ZrO₂、CeO₂、ZnO-TiO₂、ZnO/ZrO₂、CeO_x/TiO₂等单一或混合载体对甲醇合成均有活性。Au的颗粒尺寸对甲醇收率有影响,一般来说,具有小颗粒尺寸的Au催化剂表现出较高的甲醇收率^[33-34]。除了Au纳米颗粒尺寸的大小,Au催化剂的活性也取决于载体类型。

Hartadi等^[35]采用沉积沉淀法制备了Au/TiO₂、Au/ZrO₂、Au/ZnO和Au/Al₂O₃4种催化剂,在0.5 MPa和220~240℃的温度范围内研究了4种催化剂对甲醇合成的活性和选择性。为排除Au颗粒尺寸的影响,4种催化剂中的Au平均粒径均控制在2.4~2.9 nm。结果表明,活性从高到低的排序为Au/ZrO₂>Au/ZnO>Au/TiO₂≈Au/Al₂O₃,Au/ZnO催化剂表现出最高的甲醇选择性(>50%)。此外,研究者还在Au/ZnO催化剂上研究了Au纳米颗粒的尺寸效应,结果发现,活性随着粒径的减小而显著增加,但选择性也随之降低,这种活性和选择性的差异归结于载体固有的性质。Vourros等^[36]发现负载于ZnO和CeO₂上的Au纳米颗粒对甲醇具有高度选择性,TiO₂和Fe₂O₃基催化剂的产物为CO或CH₄,而Au/Al₂O₃在所研究的温度范围内几乎没有活性。由此可看出,Au纳米颗粒必须与特定的可还原性金属氧化物结合方可获得较高的甲醇合成速率。Chen研究组^[37]发现,Au/CeO_x/TiO₂催化剂中金属-氧化物界面处的电子可发生极化行为,这可以促进CO₂的吸附和活化,进而提高了对甲醇的选择性,这意味

着催化剂中的局部电子性质和结构对 CO_2 加氢有重要影响。

Ag 催化剂在 CO_2 加氢合成甲醇中的研究相对较少。Ag 通常在催化剂中扮演助剂角色,从而影响催化性能。Grabowski 等^[38]研究了 Ag/ZrO_2 和 $\text{Ag}/\text{ZrO}_2/\text{ZnO}$ 催化剂中 ZrO_2 的晶相和 Ag 的电子状态。结果表明, ZrO_2 中的氧空位可以加强热力学不稳定的 $t\text{-ZrO}_2$ 晶相和 Ag^+ 的稳定性, $t\text{-ZrO}_2$ 晶相和 Ag^+ 是甲醇合成的活性中心, 甲醇合成速率随 $t\text{-ZrO}_2$ 相和 Ag^+ 含量的增加而增大。

3 双金属催化剂

双金属催化剂是一类重要的甲醇合成催化剂。相较于单金属催化剂, 双金属催化剂具有特定的协同作用, 可以对其活性组分的电子、几何、化学性质进行调控, 进而增强催化性能。双金属催化剂主要有合金和金属间化合物 (intermetallic compounds, IMCs) 2 类。合金催化剂具有低温加氢的潜力, 但合金催化剂中的金属原子比率易受催化剂制备过程中的金属组成和还原条件影响, 以至于难以获得具有均匀原子比率的理想合金催化剂。IMCs 具有优势: (1) 统一、稳定的几何、电子结构; (2) 活性金属的电子结构可被相邻的原子修饰^[39]。因此,

IMCs 催化剂不易受制备条件的影响, 能够获得具有均匀原子比、可控、稳定的双金属催化剂^[40]。Pd-Ga、PdIn、NiGa IMCs 已用于甲醇合成, 并且具有高催化活性和甲醇选择性。

Manrique 等^[41]基于 CO_2 加氢合成甲醇研究了 Ga 和 Zn 对 Pd 催化剂的促进作用。为消除 Pd 尺寸效应的影响, 在浸渍制备过程将单金属 (Pd/SiO_2) 和 IMCs 催化剂 ($\text{Pd-Ga}/\text{SiO}_2$ 和 $\text{Pd-Zn}/\text{SiO}_2$) 的平均粒径控制在 9~12 nm。催化结果表明, 甲醇选择性从 3% (Pd/SiO_2) 分别增加至 12% ($\text{Pd-Ga}/\text{SiO}_2$) 和 30% ($\text{Pd-Zn}/\text{SiO}_2$), 其原因可能是双金属的催化剂形成了 Pd_2Ga IMCs 和 PdZn IMCs。研究进一步表明, PdGa IMCs 的形成是提升甲醇合成活性的主要原因^[42]。单独的 Pd 和 Ga_2O_3 对甲醇合成均没有催化活性。相较于 Pd/SiO_2 催化剂, $\text{Pd-Ga}/\text{SiO}_2$ 催化剂则能显著加快甲醇合成速率, 提高甲醇选择性, 详细的表征结果表明, 甲醇合成活性提升的主要原因是 Pd_2Ga IMCs 的形成, 而不是 Pd 和 Ga_2O_3 之间的协同作用。如图 4^[42]所示, 催化剂表面的 Ga_2O_3 浓度会影响催化性能。当表面 Ga_2O_3 浓度较低时, Ga_2O_3 能包裹覆盖 Pd 进而减弱 Pd 催化活性 (图 4(a)); 当表面 Ga_2O_3 浓度较高时, Ga_2O_3 会包裹覆盖 Pd-Ga 活性位点, 导致催化活性降低。

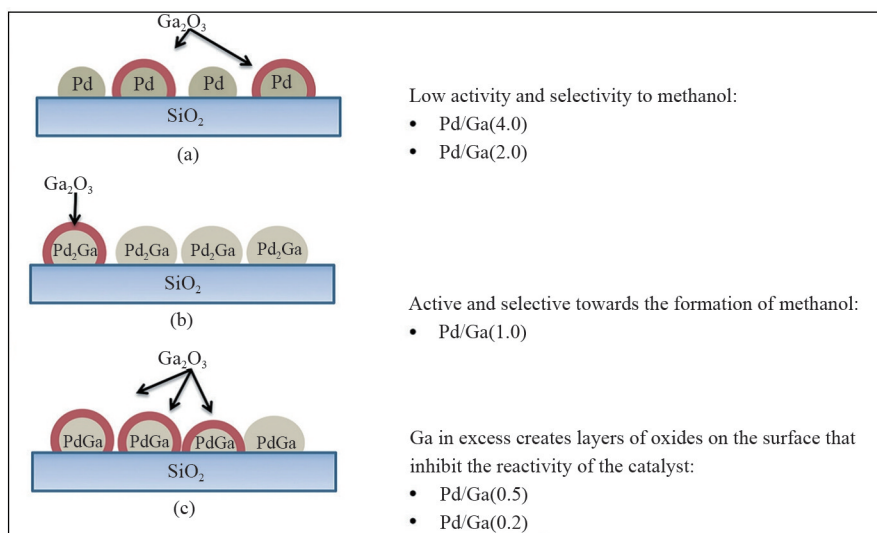


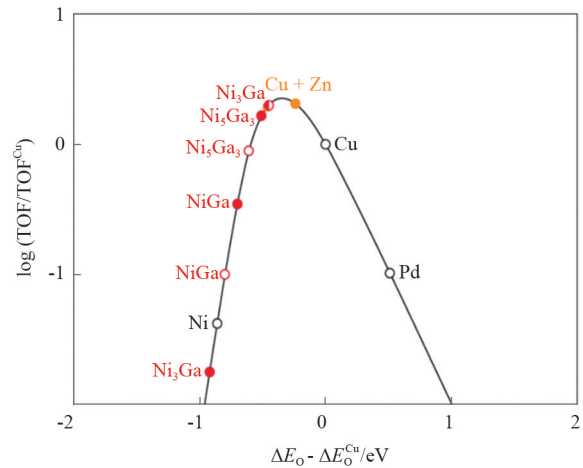
图4 Ga_2O_3 含量对 Pd-Ga 催化剂活性的影响以及相应的催化活性趋势

Behrens 研究组^[43]发现在还原 PdZnAl 和 PdMg-Ga 的前驱体后可获得平均直径 ≤ 6 nm 的 PdZn 和 Pd₂Ga IMCs, 而还原 PdMgAl 的前驱体后仅仅获得 Pd 纳米颗粒。PdZn 和 Pd₂Ga IMCs 的形成有利于甲醇合成, PdZnAl 和 PdMgGa 2 种催化剂的甲醇合成活性相似, 分别为 17.6 和 18.7 $\mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{min})$, 是 PdMgAl 催化剂活性 [0.65 $\mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{min})$] 的约 30 倍。Collins 等^[44]发现 Pd-Ga IMCs 不稳定, 暴露在空气下会被 Ga₂O₃ 包裹覆盖。Pd-Ga IMCs 主要吸附裂解 H₂ 并溢流至 Ga 位点, 使得反应中间体从碳酸(碳酸氢盐)物种逐步加氢至甲酸盐物种、甲氧基物种、甲醇。同时, Pd-Ga IMCs 也能抑制甲醇分解产生 CO。Cardona-Martinez 等^[45]也报道了甲醇合成催化活性随 Pd-Ga IMCs 含量的增加而提升。

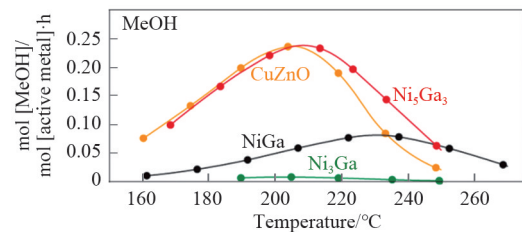
Snider 等^[46]根据理论计算和实验结果报道了 Pd-In IMCs 和 In₂O₃ 同时存在会进一步提升甲醇合成活性和选择性。相较于 In/SiO₂ 或 Pd/SiO₂ 催化剂, InPd/SiO₂ 双金属催化剂能增强催化活性, 但催化剂中同时含有 Pd-In IMCs 和 In₂O₃ 会进一步提升催化活性, 甲醇合成活性最高。这种促进效应并不仅仅局限于贵金属体系, 在非贵金属 In-Ni/SiO₂ 体系也存在类似促进作用。

Nørskov 研究组^[47]首先预测了 Ni-Ga IMCs 的催化活性, 然后与 Cu-Zn、Cu、Ni、Pd 等基准催化剂进行比较(图 5)。随后, 研究者合成并测试了一系列具有不同 Ni/Ga 比的 Ni-Ga/SiO₂ 催化剂。结果表明, Ni₅Ga₃/SiO₂ 催化剂表现出较好的活性和甲醇选择性。与传统的 Cu/ZnO/Al₂O₃ 催化剂相比, Ni₅Ga₃/SiO₂ 表现出相同或更好的甲醇合成成本征活性, 并且 CO 的生成量也大大降低(图 5(b)、(c))。由于 Ni₅Ga₃ IMCs 表现最高的活性和甲醇选择性, 后续的工作主要集中于 Ni₅Ga₃ IMCs 的合成与表征^[48]。研究结果表明, 在流动态的氢气氛围下直接还原相应的硝酸盐即可制备出具有不同相和组成的 Ni-Ga IMCs。在硝酸盐分解时, 高度分散的 Ni(II) 纳米微晶可作为 Ni 和 Ga₂O₃ 进一步还原的中心, 金属态的 Ga 随后掺入 Ni 晶格中形成 Ni-Ga IMCs, 一定化学计量比的 Ni-Ga IMCs 始终是通过 Ni 物种含量丰富的 Ni-Ga 相形成。最近研究结果表明, 当 Ni-

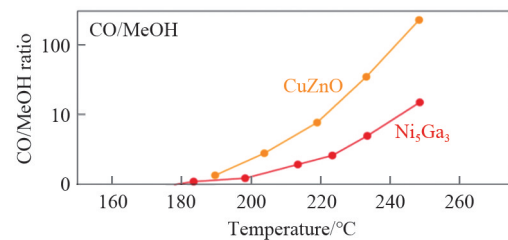
Ga IMCs 暴露在空气中时, Ga 可在纳米颗粒的表面形成氧化态的壳层, 这种壳层结构可将金属态的 Ni-Ga IMCs 包裹在内^[49]。加氢活性结果表明, 氧化态壳层包裹的 Ni₅Ga₃ 比完全还原的 Ni₅Ga₃ 具有更高的甲醇活性, 这得益于 Ga 物种丰富的表面以及 Ga₂O₃ 和 Ni₅Ga₃ IMCs 之间的协同作用。



(a) CO₂加氢制甲醇理论活性火山曲线



(b) Ni₅Ga₃ 催化剂和 Cu/ZnO/Al₂O₃ 催化剂甲醇收率对比



(c) Ni₅Ga₃ 催化剂和 Cu/ZnO/Al₂O₃ 催化剂 CO/MeOH 对比

图 5 CO₂加氢制甲醇理论活性火山曲线及催化剂对比

Tang 等^[50]利用密度泛函理论(DFT)计算研究了 Ni-Ga IMCs 上 CO₂ 加氢制甲醇的反应机理。研究表明, 所有参与氢化过程的反应中间体都倾向于键合表面 Ni 位点(O 原子除外), H₂ 在 Ga₃Ni₅ (221)

表面上的解离吸附能自发进行且高度放热, Ga的引入能进一步促进 H_2 的解离吸附。最近研究结果表明, Ga-Ni团簇的尺寸对甲醇合成亦有影响^[51]。Ga-Ni团簇的大小影响加氢过程中限速步骤的活化能垒, 在所研究的 Ga_3Ni_5 、 Ga_6Ni_{10} 、 $Ga_{12}Ni_{20}$ 、 $Ga_{15}Ni_{25}$ 、 $Ga_{24}Ni_{40}$ 纳米团簇中, Ga_6Ni_{10} 具有最低的活化能垒。此外, 具有增强电子转移能力的载体亦能降低活化能垒。

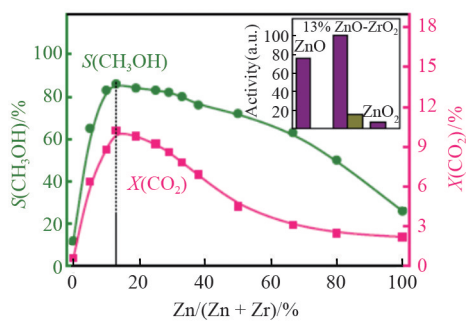
4 复合氧化物催化剂

最近, 以固溶体为代表的复合氧化物催化剂悄然兴起, 并迅速发展。据报道, M_aZrO_x ($M_a=Zn, Ga, Cd$)固溶体催化剂和 In_2O_3 基氧化物催化剂不仅具有高催化活性、高甲醇选择性以及良好的稳定性, 而且还具有工业化应用前景。

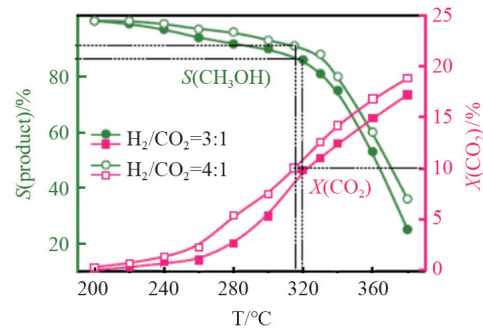
4.1 固溶体催化剂

Wang等^[52]发现 $ZnO-ZrO_2$ 金属氧化物是一种具

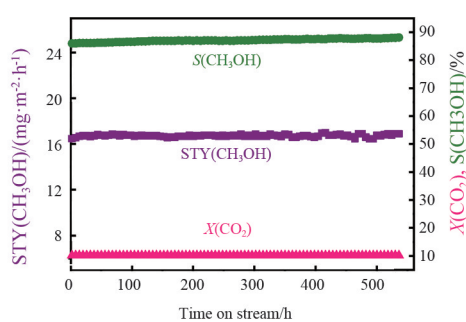
有高选择性、良好稳定性的甲醇合成催化剂。如图6(a)所示, 随着Zn含量的增加, $ZnO-ZrO_2$ 催化剂的 CO_2 转化率和甲醇选择性均先增大后减小, $13\%ZnO-ZrO_2$ 呈现出最高的 CO_2 转化率和甲醇选择性。相较于机械混合的 $13\%ZnO-ZrO_2$, 共沉淀制备的 $13\%ZnO-ZrO_2$ 的催化活性大约高出6倍, 这说明ZnO和 ZrO_2 两组分之间存在着很强的协同效应。反应温度升高, CO_2 转化率增加, 甲醇选择性降低。值得注意的是, 即使温度升高至 $320^\circ C$, CO_2 的单程转化率为10%的情况下甲醇的选择性仍可维持在86%(图6(b))。高压、高GHSV、高 H_2/CO_2 比均有利于甲醇选择性增高。更重要的是, 在近似工业条件下(5 MPa, $320^\circ C$, $H_2/CO_2=3:1$, GHSV为2.4万 $mL/(g\cdot h)$), 该催化剂耐高温烧结, 连续运行500 h仍然稳定, 并且在硫化物(SO_2 或 H_2S)存在下也无明显失活(图6(c)和(d)), 表现出了良好的工业化应用前景。



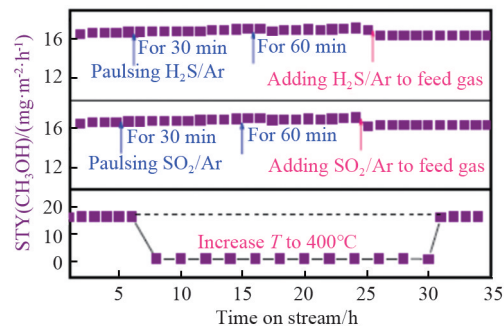
(a) Zn/(Zn+Zr)摩尔比例对催化性能的影响



(b) 反应温度和 H_2/CO_2 计量比对催化活性的影响



(c) 催化剂稳定性测试

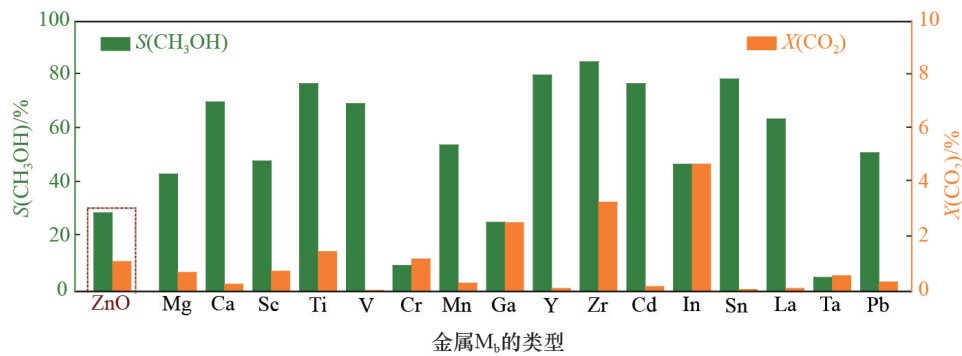


(d) 催化剂对硫化物的稳定性测试

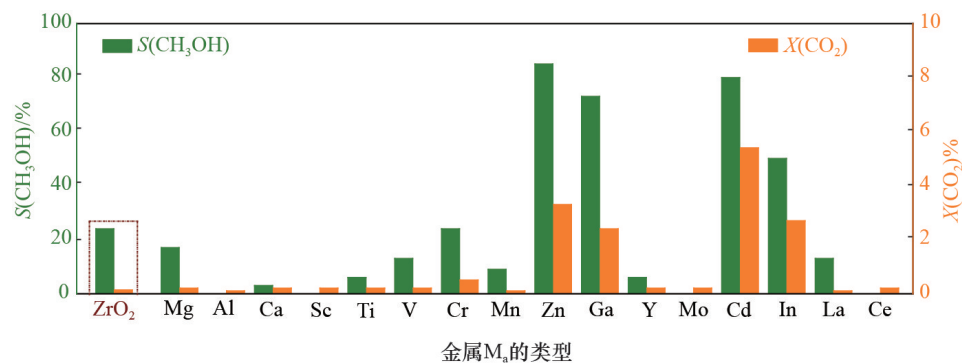
图6 催化性能及稳定性测试

X射线衍射、高分辨透射电镜、X射线光电子能谱等结果表明, ZnO-ZrO_2 以固溶体形式存在, 并且Zn通过取代Zr而掺入 ZrO_2 晶格。催化剂的固溶体结构特征提供了Zn和Zr双活性中心反应位点, H_2 和 CO_2 分别在Zn位和原子相邻的Zr位上活化, 这在 CO_2 加氢过程中表现出了协同作用, 从而可高选择性地生成甲醇。原位红外-质谱同位素实验及理论计算结果表明, 表面 HCOO^* 和 H_3CO^* (*代表吸附活化的物种)是反应主要的活性中间物种。其反应路径如下: H_2 在Zn位点上吸附和解离, CO_2 吸附在不饱和配位Zr位点上, 活化的 CO_2^* 物种氢化为 HCOO^* 物种, HCOO^* 物种进一步氢化为 H_2COO^* 物种。 H_2COO^* 物种在被 OH^* 基团质子化后形成 H_2COOH^* 物种, 随后C—O键发生断裂形成结合在Zn位点上的 OH^* 物种和结合在Zr位点上 H_2CO^* 物种, H_2CO^* 进一步氢化为 H_3CO^* , H_3CO^* 质子化后形成甲醇。

随后, 研究者详细研究了ZnO基和 ZrO_2 基复合氧化物催化剂, 发现除了 ZnZrO_x 之外还存在其他具有良好催化性能的复合金属氧化物催化剂^[53]。如图7^[53]所示, 大多数 ZnM_bO_x ($M_b=\text{Mg, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Ga, Y, Zr, Cd, In, Sn, La, Ta, Pb}$)催化剂的甲醇选择性高于ZnO, 而 CO_2 转化率则在很大程度上取决于 M_b 的类型。对于 $M_a\text{ZrO}_x$ ($M_a=\text{Mg, Al, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Zn, Ga, Y, Mo, Cd, In, La, Ce}$)催化剂, 大都与 ZrO_2 的催化活性类似, 但 ZnZrO_x 、 GaZrO_x 、 CdZrO_x 催化剂表现出良好的催化性能, 这表明 $M_a\text{ZrO}_x$ ($M_a=\text{Zn, Ga, Cd}$)固溶体是一类良好的甲醇合成催化剂。 H_2 和 CO_2 分别在 M_a 位和原子相邻的Zr位上活化, 两者的协同作用增强了 H_2 的活化能力并进一步提高了 CO_2 加氢制甲醇的选择性和活性。总之, 固溶体催化剂有望替代金属基催化剂, 为开发高活性、高选择性、新型的甲醇合成催化剂提供了新思路。



(a) 11.5% ZnM_bO_x ($M_b=\text{Mg, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Ga, Y, Zr, Cd, In, Sn, La, Ta, Pb}$)催化剂



(b) 11.5% $M_a\text{ZrO}_x$ ($M_a=\text{Mg, Al, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Zn, Ga, Y, Mo, Cd, In, La, Ce}$)

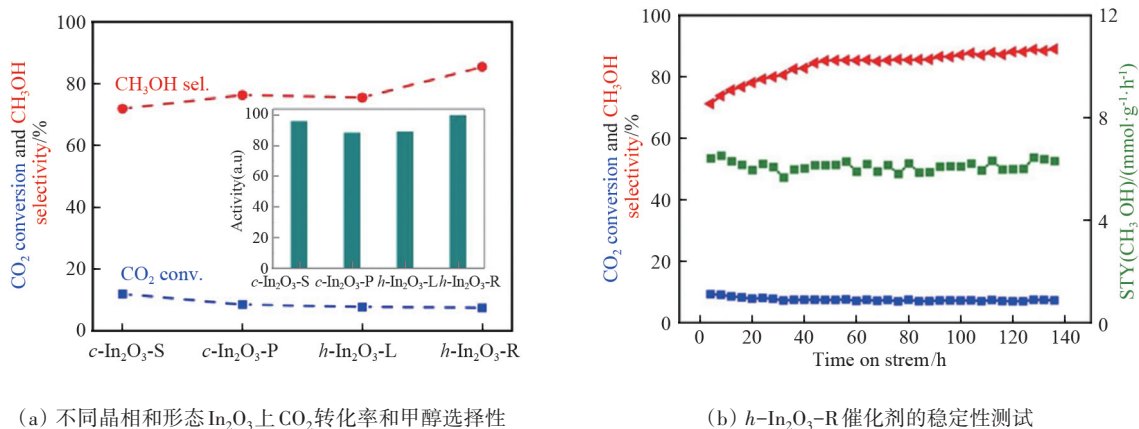
图7 2类催化剂上的甲醇选择性和 CO_2 转化率

Zhan 研究组^[54]制备了 $M_xO_y-ZrO_2$ ($M=Zn, Co, Cu$) 固溶体催化剂并测试了对 CO_2 加氢反应的性能, 结果表明 $Co_3O_4-ZrO_2$ 、 $CuO-ZrO_2$ 、 $ZnO-ZrO_2$ 的产物分别是甲烷、CO 和甲醇。Cao 研究组^[55]发现由微反应合成法制备的 $ZnO/t-ZrO_2$ 催化剂具有更均匀的固溶体结构和丰富的氧空位缺陷, 致使催化剂具有较好的催化活性、热稳定性及再生性。Witton 研究组^[56]报道 ZrO_2 载体的煅烧温度会影响 ZnO_x/ZrO_2 固溶催化剂的相组成、结晶度和吸附性能。由此可看出, 固溶体的表面性质和晶体结构对其催化活性有影响, 这在很大程度上取决于固溶体催化剂的制备方法。

4.2 In_2O_3 基催化剂

Ge 研究组^[57]通过理论计算发现, In_2O_3 (110) 表面的氧空位有助于 CO_2 活化和后续的氢化, 并且能够稳定反应中间体。Liu 研究组^[58]证明单独的 In_2O_3

也是一种甲醇合成催化剂。Müller 研究组^[59]发现 In_2O_{3-x} 是甲醇合成的活性相, 而 In^0 则导致催化剂失活。2020 年, Dang 等^[60]在理论计算的指导下成功地设计了具有更高催化活性的 In_2O_3 纳米催化剂。计算结果表明, 六方相 In_2O_3 (104) 表面具有最佳的催化活性, 基于计算结果, 研究者制备了具有不同形态立方相 In_2O_3 ($c-In_2O_3$) 和六方相 In_2O_3 ($h-In_2O_3$) 纳米颗粒, 并在温度 $300^\circ C$, 压力 5.0 MPa, GHSV 为 $9000 \text{ mL}/(\text{g}\cdot\text{h})$, $H_2/CO_2=3:1$ 的反应条件下测试了 2 种催化剂 CO_2 加氢制甲醇反应中的性能。加氢结果表明, 催化性能与 In_2O_3 纳米颗粒的形状有关, 如图 8^[60]所示, 暴露更多 (104) 晶面的 $h-In_2O_3-R$ 纳米颗粒表现出最高的活性和甲醇选择性以及良好的稳定性, 证实了理论预测, 该研究可为计算机辅助合理设计高效甲醇合成催化剂开辟新途径。



(a) 不同晶相和形态 In_2O_3 上 CO_2 转化率和甲醇选择性

(b) $h-In_2O_3-R$ 催化剂的稳定性测试

图 8 各种 In_2O_3 上 CO_2 加氢的催化性能

Martin 等开发了一种性能优异的 In_2O_3/ZrO_2 催化剂, 该催化剂对甲醇的选择性非常高, 具有出色的催化活性, 并且在近似工业条件下 (5 MPa, $300^\circ C$, $H_2/CO_2=4:1$, GHSV 为 1.6 万 $\text{mL}/(\text{g}\cdot\text{h})$) 运行 1000 h 不失活, 结果如图 9 所示^[61]。深入分析后发现, In_2O_3 颗粒中的氧空位为活性中心, 氧空位的产生和消失对催化活性极为重要。在原料气中引入 CO 或使用 ZrO_2 载体可增加活性氧空位的数量, ZrO_2 载体也可以防止 In_2O_3 相烧结而维持催化剂良好的稳定性。最近的一项工作表明, 作为载体的单

斜相 ZrO_2 在 In_2O_3 催化 CO_2 加氢制甲醇中表现出两种独特的促进作用^[62]。一方面, 单斜相 ZrO_2 承载的 In_2O_3 可发生外延取向, 确保了活性氧化物的高度分散; 另一方面, 单斜相 ZrO_2 和 In_2O_3 之间的晶格不匹配, 会导致拉伸应变, 有利于 In_2O_3 表面上形成更多且可能不同的氧空位, 活性氧化物的高度分散和更多数量的氧空位进一步提升催化活性。Chen 等^[63]在近似工业条件下使用 In_x/ZrO_2 催化剂证明了甲醇选择性可通过改变 In_2O_3 负载量进行调控, 这与催化剂表面 In_2O_3 物种有关。Chou 等^[64]发现

$\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ 催化剂引入 Y 或 La 后可提高甲醇选择性, 甲醇在 Y(La)- $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ 催化剂上的甲醇选择性比在 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ 催化剂上的甲醇选择性约高出 20%。

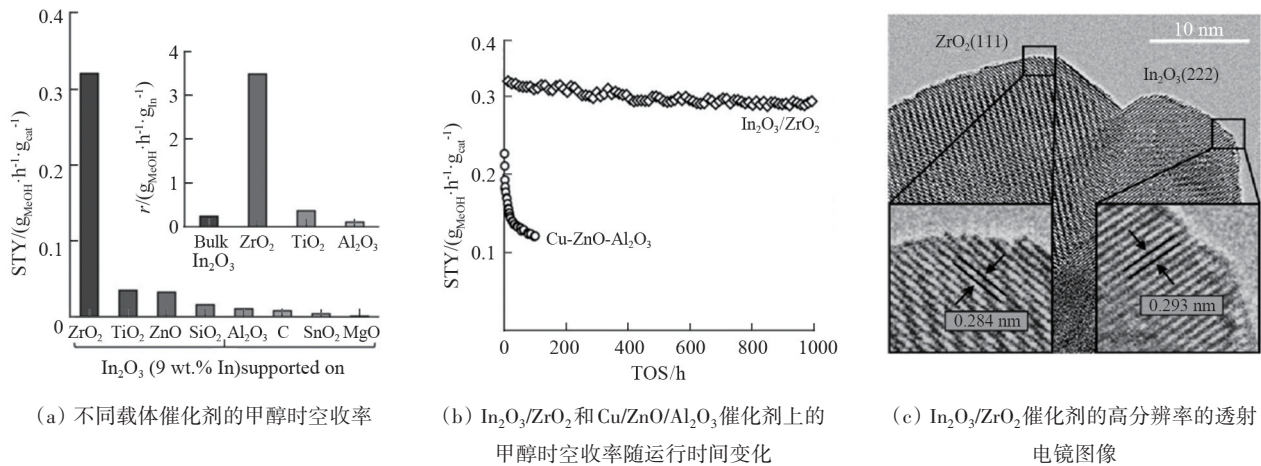


图9 载体对 In_2O_3 催化剂上甲醇时空收率的影响以及催化剂稳定性结果

5 结论

本文对非铜基 CO_2 加氢制甲醇催化剂进行了总结, 着重讨论了负载型金属催化剂、双金属催化剂以及复合氧化物催化剂的研究进展。负载型贵金属催化剂可在较低的反应温度下实现高甲醇选择性, 但甲醇收率低, 而且甲醇选择性取决于载体类型、金属前驱体和制备方法。双金属合金和金属间化合物催化剂可以实现活性组分电子、几何、化学性质的调控, 但容易受预处理过程干扰以至于难以获得具有理想、均匀原子比的催化剂。以 M_aZrO_x ($\text{M}_a=\text{Zn}, \text{Ga}, \text{Cd}$) 固溶体催化剂为代表的新兴复合氧化物催化剂及 In_2O_3 基催化剂, 可同时实现高甲醇选择性、高甲醇收率、良好稳定性, 极具大规模工业化应用前景。

尽管 CO_2 加氢制甲醇取得了较大的进展, 但仍待许多问题解决后方能实现大规模工业化应用。

1) 受限于热力学, CO_2 加氢制甲醇的单程转化率较低。尽管高温能够活化 CO_2 , 但竞争性的逆水气变换反应会进一步降低甲醇选择性。热力学表明甲醇在低温下合成更为有利, 故迫切需要开发甲醇低温合成催化剂。一方面, 要在低温下克服 CO_2 活化能垒; 另一方面, 要基于活性位点的性质和活

性组分、助剂、载体之间的相互作用等基础研究设计催化剂。近年来, 纳米科学技术的发展使得设计具有定向纳米结构、微调催化剂组成、修饰催化剂表面从而制备出具有更高活性和选择性的催化剂成为可能。

2) 需要进一步深入研究反应机理, 确认活性位点、反应中间体以及它们在反应条件下的变化以期作为催化剂设计提供理论依据和指导。为进一步在反应条件下获得可靠结果, 需要发展对活性位点和反应中间体具有高灵敏度的原位操作技术和设备。同时, 还应设计简化的模型催化体系, 以加深对活性位点和结构-活性关系的理解。

3) 催化剂的稳定性如对水、硫化物、氯化物的耐受性也是一个值得关注的研究方向。硫化物和氯化物一般会作为甲醇合成的副产物, 水在反应条件下会导致催化剂失活。与 CO_2 共存于烟道气, 会导致催化剂中毒而失活。这可从两方面深入研究, 一方面是研究催化剂在这些物质中的失活机理, 从而为催化剂设计提供理论依据; 另一方面是设计带有疏水性质的催化剂或与膜反应器等其他方式进行耦合, 选择性地移除产物中的副产物及原料中多余的成分, 以保护催化剂免受失活。

参考文献 (References)

- [1] Trends in atmospheric carbon dioxide[EB/OL]. [2020-10-15]. <https://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/global.html>.
- [2] Aresta M, Dibenedetto A, Angelini A. Catalysis for the valorization of exhaust carbon: From CO₂ to chemicals, materials, and fuels. Technological use of CO₂[J]. *Chemical Reviews*, 2014, 114(3): 1709-1742.
- [3] 张丽君. 二氧化碳捕集与地下埋存国际进展[J]. *国土资源情报*, 2007, 11: 16-21.
- [4] 马铭婧, 郝凤明, 凌江华, 等. 二氧化碳矿物封存技术研究进展[J]. *生态学杂志*, 2019, 38(12): 3854-3863.
- [5] Li Z, Qu Y, Wang J, et al. Highly selective conversion of carbon dioxide to aromatics over tandem catalysts[J]. *Joule*, 2019, 3(2): 570-583.
- [6] Li Z, Wang J, Qu Y, et al. Highly selective conversion of carbon dioxide to lower olefins[J]. *ACS Catalysis*, 2017, 7(12): 8544-8548.
- [7] Gao P, Li S, Bu X, et al. Direct conversion of CO₂ into liquid fuels with high selectivity over a bifunctional catalyst[J]. *Nature Chemistry*, 2017, 9(10): 1019-1024.
- [8] Jiang X, Nie X, Guo X, et al. Recent advances in carbon dioxide hydrogenation to methanol via heterogeneous catalysis[J]. *Chemical Reviews*, 2020, 120: 7984-8034.
- [9] Bansode A, Urakawa A. Towards full one-pass conversion of carbon dioxide to methanol and methanol-derived products[J]. *Journal of Catalysis*, 2014, 309: 66-70.
- [10] Fujitani T, Saito M, Kanai Y, et al. Development of an active Ga₂O₃ supported palladium catalyst for the synthesis of methanol from carbon dioxide and hydrogen[J]. *Applied Catalysis A: General*, 1995, 125(2): L199-L202.
- [11] Collins S, Briand L, Gambaro L, et al. Adsorption and decomposition of methanol on gallium oxide polymorphs [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2008, 112(38): 14988-15000.
- [12] Chiavassa D, Collins S, Bonivardi A, et al. Methanol synthesis from CO₂/H₂ using Ga₂O₃-Pd/silica catalysts: Kinetic modeling[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2009, 150(1): 204-212.
- [13] Collins S, Baltanús M, Bonivardi A. An infrared study of the intermediates of methanol synthesis from carbon dioxide over Pd/β-Ga₂O₃[J]. *Journal of Catalysis*, 2004, 226(2): 410-421.
- [14] Chiavassa D, Barrandeguy J, Bonivardi A, et al. Methanol synthesis from CO₂/H₂ using Ga₂O₃-Pd/silica catalysts: Impact of reaction products[J]. *Catalysis Today*, 2008, 133/134/135: 780-786.
- [15] Iwasa N, Suzuki H, Terashita M. Methanol synthesis from CO₂ under atmospheric pressure over supported Pd catalysts[J]. *Catalysis Letters*, 2004, 96(1): 75-78.
- [16] Díez-Ramírez J, Valverde J, Sánchez P, et al. CO₂ hydrogenation to methanol at atmospheric pressure: Influence of the preparation method of Pd/ZnO catalysts[J]. *Catalysis Letters*, 2016, 146(2): 373-382.
- [17] Bahruji H, Bowker M, Jones W, et al. PdZn catalysts for CO₂ hydrogenation to methanol using chemical vapour impregnation (CVD)[J]. *Faraday Discussions*, 2017, 197: 309-324.
- [18] Ojelade O, Zaman S, Daous M, et al. Optimizing Pd:Zn molar ratio in PdZn/CeO₂ for CO₂ hydrogenation to methanol[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2019, 584: 117185.
- [19] Malik A, Zaman S, Al-Zahrani A, et al. Development of highly selective PdZn/CeO₂ and Ca-doped PdZn/CeO₂ catalysts for methanol synthesis from CO₂ hydrogenation [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2018, 560: 42-53.
- [20] Frei M, Mondelli C, García-Muelas R. Atomic-scale engineering of indium oxide promotion by palladium for methanol production via CO₂ hydrogenation[J]. *Nature Communications*, 2019, 10(1): 3377.
- [21] Rui N, Wang Z, Sun K, et al. CO₂ hydrogenation to methanol over Pd/In₂O₃: Effects of Pd and oxygen vacancy[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 218: 488-497.
- [22] Jiang H, Lin J, Wu X. Efficient hydrogenation of CO₂ to methanol over Pd/In₂O₃/SBA-15 catalysts[J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2020, 36: 33-39.
- [23] Liang X, Dong X, Lin G, et al. Carbon nanotube-supported Pd-ZnO catalyst for hydrogenation of CO₂ to methanol[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009, 88(3): 315-322.
- [24] Kong H, Li H, Lin G, et al. Pd-Decorated CNT-Promoted Pd-Ga₂O₃ catalyst for hydrogenation of CO₂ to methanol[J]. *Catalysis Letters*, 2011, 141(6): 886.
- [25] Wang J, Lu S, Li J, et al. A remarkable difference in CO₂ hydrogenation to methanol on Pd nanoparticles supported inside and outside of carbon nanotubes[J]. *Chemical Communications*, 2015, 51(99): 17615-17618.
- [26] Erdöhelyi A, Pásztor M, Solymosi F. Catalytic hydrogenation

- tion of CO₂ over supported palladium[J]. *Journal of Catalysis*, 1986, 98(1): 166–177.
- [27] Gotti A, Prins R. Basic metal oxides as co-catalysts in the conversion of synthesis gas to methanol on supported palladium catalysts[J]. *Journal of Catalysis*, 1998, 175(2): 302–311.
- [28] Koizumi N, Jiang X, Kugai J, et al. Effects of mesoporous silica supports and alkaline promoters on activity of Pd catalysts in CO₂ hydrogenation for methanol synthesis[J]. *Catalysis Today*, 2012, 194(1): 16–24.
- [29] Shao C, Fan L, Fujimoto K, et al. Selective methanol synthesis from CO₂/H₂ on new SiO₂-supported PtW and PtCr bimetallic catalysts[J]. *Applied Catalysis A: General*, 1995, 128(1): L1–L6.
- [30] Han Z, Tang C Z, Wang J J, et al. Atomically dispersed Pt^{nt} species as highly active sites in Pt/In₂O₃ catalysts for methanol synthesis from CO₂ hydrogenation[J]. *Journal of Catalysis*, 2020, doi: 10.1016/j.jcat.2020.06.018.
- [31] Men Y L, Liu Y, Wang Q Q, et al. Highly dispersed Pt-based catalysts for selective CO₂ hydrogenation to methanol at atmospheric pressure[J]. *Chemical Engineering Science*, 2019, 200: 167–175.
- [32] Sun K H, Rui N, Zhang Z T, et al. A highly active Pt/In₂O₃ catalyst for CO₂ hydrogenation to methanol with enhanced stability[J]. *Green Chemistry*, 2020, 22(15): 5059–5066.
- [33] Wu C Y, Zhang P, Zhang Z F, et al. Efficient hydrogenation of CO₂ to methanol over supported subnanometer gold catalysts at low temperature[J]. *ChemCatChem*, 2017, 9(19): 3691–3696.
- [34] Sakurai H, Haruta M. Synergism in methanol synthesis from carbon dioxide over gold catalysts supported on metal oxides[J]. *Catalysis Today*, 1996, 29(1): 361–365.
- [35] Hartadi Y, Widmann D, Behm R J. CO₂ hydrogenation to methanol on supported Au catalysts under moderate reaction conditions: Support and particle size effects[J]. *ChemSusChem*, 2015, 8(3): 456–465.
- [36] Vourros A, Garagounis I, Kyriakou V. Carbon dioxide hydrogenation over supported Au nanoparticles: Effect of the support[J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2017, 19: 247–256.
- [37] Yang X F, Kattel S, Senanayake S D, et al. Low pressure CO₂ hydrogenation to methanol over gold nanoparticles activated on a CeO_x/TiO₂ Interface[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(32): 10104–10107.
- [38] Grabowski R, Słoczyński J, Śliwa M, et al. Influence of polymorphic ZrO₂ phases and the silver electronic state on the activity of Ag/ZrO₂ catalysts in the hydrogenation of CO₂ to methanol[J]. *ACS Catalysis*, 2011, 1(4): 266–278.
- [39] Furukawa S, Komatsu T. Intermetallic compounds: Promising inorganic materials for well-structured and electronically modified reaction environments for efficient catalysis[J]. *ACS Catalysis*, 2017, 7(1): 735–765.
- [40] Choi H, Oh S, Trung-Tran S, et al. Size-controlled model Ni catalysts on Ga₂O₃ for CO₂ hydrogenation to methanol[J]. *Journal of Catalysis*, 2019, 376: 68–76.
- [41] Manrique R, Jiménez R, Rodríguez-Pereira J, et al. Insights into the role of Zn and Ga in the hydrogenation of CO₂ to methanol over Pd[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44(31): 16526–16536.
- [42] Manrique R, Rodríguez-Pereira J, Rincón-Ortiz S, et al. The nature of the active sites of Pd–Ga catalysts in the hydrogenation of CO₂ to methanol[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2020, 10(19): 6644–6658.
- [43] Ota A, Kunkes E, Kasatkin I, et al. Comparative study of hydrotalcite-derived supported Pd₂Ga and PdZn intermetallic nanoparticles as methanol synthesis and methanol steam reforming catalysts[J]. *Journal of Catalysis*, 2012, 293: 27–38.
- [44] Collins S, Delgado J, Mira C, et al. The role of Pd–Ga bimetallic particles in the bifunctional mechanism of selective methanol synthesis via CO₂ hydrogenation on a Pd/Ga₂O₃ catalyst[J]. *Journal of Catalysis*, 2012, 292: 90–98.
- [45] Oyola-Rivera O, Baltanús M, Cardona-Martínez N. CO₂ hydrogenation to methanol and dimethyl ether by Pd–Pd₂Ga catalysts supported over Ga₂O₃ polymorphs[J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2015, 9: 8–15.
- [46] Snider J, Streibel V, Hubert M, et al. Revealing the synergy between oxide and alloy phases on the performance of bimetallic In–Pd catalysts for CO₂ hydrogenation to methanol[J]. *ACS Catalysis*, 2019, 9(4): 3399–3412.
- [47] Studt F, Sharafutdinov I, Abild-Pedersen F, et al. Discovery of a Ni–Ga catalyst for carbon dioxide reduction to methanol[J]. *Nature Chemistry*, 2014, 6(4): 320–324.
- [48] Sharafutdinov I, Elkjær C F, de Carvalho H W P, et al. Intermetallic compounds of Ni and Ga as catalysts for the synthesis of methanol[J]. *Journal of Catalysis*, 2014,

- 320: 77–88.
- [49] Gallo A, Snider J, Sokaras D, et al. Ni₅Ga₃ catalysts for CO₂ reduction to methanol: Exploring the role of Ga surface oxidation/reduction on catalytic activity[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 267: 118369.
- [50] Tang Q L, Shen Z M, Huang L, et al. Synthesis of methanol from CO₂ hydrogenation promoted by dissociative adsorption of hydrogen on a Ga₃Ni₅ (221) surface[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2017, 19(28): 18539–18555.
- [51] Tang Q L, Ji W C, Russell C K, et al. Understanding the catalytic mechanisms of CO₂ hydrogenation to methanol on unsupported and supported Ga–Ni clusters[J]. *Applied Energy*, 2019, 253(1): 113623.
- [52] Wang J, Li G, Li Z, et al. A highly selective and stable ZnO–ZrO₂ solid solution catalyst for CO₂ hydrogenation to methanol[J]. *Science Advances*, 2017, 3(10): e1701290.
- [53] Wang J, Tang C, Li G, et al. High-performance M_aZrO_x (M_a=Cd, Ga) solid-solution catalysts for CO₂ hydrogenation to methanol[J]. *ACS Catalysis*, 2019, 9(11): 10253–10259.
- [54] Li W, Wang K, Huang J, et al. M_xO_y–ZrO₂ (M=Zn, Co, Cu) solid solutions derived from schiff base-bridged UiO-66 composites as high-performance catalysts for CO₂ hydrogenation[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(36): 33263–33272.
- [55] Wang X, Wang Y, Yang C, et al. A novel microreaction strategy to fabricate superior hybrid zirconium and zinc oxides for methanol synthesis from CO₂[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2020, 595: 117507.
- [56] Temvuttirojn C, Poo-arporn Y, Chanlek N, et al. Role of calcination temperatures of ZrO₂ support on methanol synthesis from CO₂ hydrogenation at high reaction temperatures over ZnO_x/ZrO₂ catalysts[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2020, 59(13): 5525–5535.
- [57] Ye J Y, Liu C J, Mei D H, et al. Active oxygen vacancy site for methanol synthesis from CO₂ hydrogenation on In₂O₃(110): A DFT study[J]. *ACS Catalysis*, 2013, 3(6): 1296–1306.
- [58] Sun K, Fan Z, Ye J, et al. Hydrogenation of CO₂ to methanol over In₂O₃ catalyst[J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2015, 12: 1–6.
- [59] Tsoukalou A, Abdala P, 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]. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, 141(34): 13497–13505.
- [60] Dang S S, Qin B, Yang Y, et al. Rationally designed indium oxide catalysts for CO₂ hydrogenation to methanol with high activity and selectivity[J]. *Science Advances*, 2020, 6(25): eaaz2060.
- [61] Martin O, Martín A, Mondelli C, et al. Indium oxide as a superior catalyst for methanol synthesis by CO₂ hydrogenation[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 55(21): 6261–6265.
- [62] Frei M, Mondelli C, Cesarini A, et al. Role of zirconia in indium oxide-catalyzed CO₂ hydrogenation to methanol[J]. *ACS Catalysis*, 2020, 10(2): 1133–1145.
- [63] Chen T, Cao C, Chen T, et al. Unraveling highly tunable selectivity in CO₂ hydrogenation over bimetallic In–Zr oxide catalysts[J]. *ACS Catalysis*, 2019, 9(9): 8785–8797.
- [64] Chou C Y, Lobo R F. Direct conversion of CO₂ into methanol over promoted indium oxide-based catalysts [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2019, 583: 117144.

Research progress of non-copper-based catalysts for selective hydrogenation of carbon dioxide to methanol

SHA Feng^{1,2}, HAN Zhe^{1,2}, TANG Chizhou², TANG Shan², WANG Jijie², LI Can^{2*}

1. School of Materials Science and Engineering, Nankai University, Tianjin 300350 China

2. Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, State Key Laboratory of Catalysis, Dalian National Laboratory for Clean Energy, Dalian 116023 China

Abstract Carbon dioxide is one of the most important greenhouse gases that cause global climate change. Reducing carbon dioxide emissions and converting it to chemicals and fuels with high-value are of great significance for sustainable development. Carbon dioxide hydrogenation to methanol utilizing green hydrogen produced from renewable resources such as solar energy is one of the important ways to solve the greenhouse effect and develop green energy. In recent years, non-copper-based catalysts represented by solid solutions have developed rapidly, showing good industrial application prospects. This paper reviews the research progress of non-copper-based catalysts for selective hydrogenation of carbon dioxide to methanol, with focuses on supported metal catalysts, bimetallic catalysts, solid solution catalysts, and indium oxide-based catalysts, so as to provide references for the design of efficient and stable methanol synthesis catalysts.

Keywords carbon dioxide; methanol; liquid sunlight; heterogeneous catalysis ●



(责任编辑 王志敏)