

铜基催化剂上 CO₂ 加氢制甲醇研究现状与展望赵挺¹, 高腾飞¹, 杨阳¹, 徐冬¹, 韩涛¹, 邓博文¹, 米尔根·扁布^{1,2}

(1. 国家能源集团新能源技术研究院有限公司, 北京 102209; 2. 华北电力大学, 北京 102206)

摘要: CO₂ 加氢制甲醇是一种重要的合成清洁燃料和绿色基础化工原料的技术, 也是一种有效的碳消纳技术, 是我国碳中和技术体系的重要组成部分, 具有显著的经济和环境意义。在 CO₂ 加氢制甲醇技术的研究中, 高活性、高甲醇选择性和高稳定性催化剂的开发至关重要。铜基催化剂受到学术界和工业界的广泛关注, 但由于 CO₂ 分子的化学惰性及易发生副反应, CO₂ 的活化和向甲醇产物的选择性转化极具挑战性, 目前仍存在 CO₂ 单程转化率低、甲醇选择性不足和催化剂易失活等关键问题。本文系统综述了铜基催化剂在 CO₂ 加氢制甲醇中的研究进展, 分析了 CO₂ 加氢制甲醇反应热力学与动力学, 以及反应机理; 阐述了催化剂的活性位点、各种载体和助剂的优势和局限; 讨论了反应气氛中水对催化剂及反应过程的影响, 最后对 CO₂ 加氢制甲醇用铜基催化剂的创新性研究提出展望, 旨在为高效铜基催化剂开发和反应过程与机理研究提供参考, 进而推动 CO₂ 加氢制甲醇技术的开发。

关键词: 二氧化碳; 甲醇; 铜基催化剂; 反应机理; 活性位点

中图分类号: X70; TQ426 **文献标志码:** A **文章编号:** 1006-6772(2025)03-0103-16

State of the art and perspectives in CO₂ hydrogenation to methanol over Cu based catalystsZHAO Ting¹, GAO Tengfei¹, YANG Yang¹, XU Dong¹, HAN Tao¹, DENG Bowen¹, MIRGEN Bianbu^{1,2}

(1. New Energy Technology Research Institute, China Energy, Beijing 102209, China; 2. North China Electric Power University, Beijing 102206, China)

Abstract: CO₂ hydrogenation to methanol is an important technology for synthesizing green fuels and basic chemical materials, as well as an effective carbon consumption technology and an important part of carbon neutrality technology system, which exhibits remarkably economic and environmental significance. The development of catalysts with high activity, high selectivity, and high stability is of great importance for the research of CO₂ hydrogenation to methanol technology. Copper-based catalysts have aroused a lot of attention from academia and industry. However, due to the chemical inertness of CO₂ and the easy side reactions, the activation of CO₂ and selective conversion to methanol are extremely challenging. Currently, there are still key challenges such as low CO₂ conversion, insufficient methanol selectivity, and catalyst deactivation. Herein, the recent research progresses of copper-based catalysts in CO₂ hydrogenation to methanol were systematically summarized. The reaction thermodynamics, kinetics, and reaction mechanism were analyzed. Catalyst active sites and the advantages/limitations of various carriers and promoters were elaborated. Besides, the influence of water in the reaction atmosphere on the catalyst and the reaction process were discussed. Finally, prospects for innovative research on copper-based catalysts for CO₂ hydrogenation to methanol were proposed. This review aims to provide insights for the development of efficient copper-based catalysts and the research on reaction processes and mechanisms, thereby promoting the development of CO₂ hydrogenation to methanol technology.

Key words: CO₂; methanol; Cu-based catalyst; reaction mechanism; active site

0 引言

全球变暖是人类共同面临的重大环境挑战, 其

主要原因是化石燃料的持续消费以及钢铁、水泥生产和石化精炼等工业活动导致全球大气中 CO₂ 浓度不断攀升。自 20 世纪 50 年代以来, 全球大气平均

收稿日期: 2025-01-28; 策划编辑: 白娅娜; 责任编辑: 李雅楠

DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.BB25012801

基金项目: 国家重点研发计划资助项目(2024YFB4006600)

作者简介: 赵挺(1996—), 男, 云南曲靖人, 工程师, 博士。E-mail: 20099679@ceic.com

通讯作者: 徐冬(1982—), 男, 辽宁 XX 盘锦人, 高级工程师, 博士。E-mail: dong.xu@chnenergy.com.cn

引用格式: 赵挺, 高腾飞, 杨阳, 等. 铜基催化剂上 CO₂ 加氢制甲醇研究现状与展望 [J]. 洁净煤技术, 2025, 31(3): 103-118.

ZHAO Ting, GAO Tengfei, YANG Yang, et al. State of the art and perspectives in CO₂ hydrogenation to methanol over Cu based catalysts [J]. Clean Coal Technology, 2025, 31(3): 103-118.



CO₂ 浓度由 280×10⁻⁶ 上升至 2024 年的 423.6×10⁻⁶^[1-2]，因此，实现 CO₂ 的控制是缓解温室效应的当务之急。近年来，CO₂ 捕集、利用与封存（CCUS）技术体系备受关注，被视为实现碳中和目标的主流技术方案^[3-4]。

碳利用技术包括将 CO₂ 用作油田驱油、清洗、制作碳酸饮料、灭火器原料等直接利用技术，以及将其转化为高附加值的产品和燃料等化学和/或生物利用技术^[5-8]。使用 CO₂ 作为生产燃料或产品的原料，有助于降低化石燃料的消耗，减少温室气体的排放，并有巨大的经济潜力。此外，通过 CO₂ 合成燃料和化学品，还能提高现有技术的碳效率，推动绿色可持续工艺的发展。由于 CO₂ 是含碳分子燃烧的最终产物，热力学稳定性高，吉布斯自由能 $\Delta_f G_{m, 298K}^{\ominus} = -394.4 \text{ kJ/mol}$ 。通过与高能分子如 H₂ 反应，CO₂ 可被氢化成多种热力学上稳定且附加值高的产物，是较为理想的 CO₂ 转化利用途径^[9]。主要产物包括甲醇、CO 和甲烷等 C1 产物，短链烯烃（C₂-C₄⁻）、芳烃、汽油（C₅-C₁₁ 烃）和柴油（C₁₀-C₂₀ 烃）等 C₂₊ 烃，以及 C₂₊ 含氧有机物。其中，以甲醇为代表的 C1 分子是最简单的 CO₂ 氢化产物，也是重要的基础化学品。此外，C1 分子生产其所需的能量相对较低，因此近年来将 CO₂ 氢化为 C1 产物成为 C1 化学中最受欢迎的研究领域之一^[10]。

甲醇是一种易于储存和运输的液体燃料，也是内燃机和燃料电池的优质燃料，被视为极具前景的传统化石燃料替代品^[11]。此外，它还是众多化学品的基础原料，可通过成熟的工业过程转化为高附加值的化学品或燃料，广泛应用于有机合成、农药、医药、涂料、汽车和国防工业，全球甲醇产能巨大，2023 年达到 1.84 亿 t，其中中国产能为 1.06 亿 t^[12-13]。OLAH 指出，甲醇是一种极具竞争力的替代能源，“甲醇经济”可作为应对油气时代过后能源问题的一条解决途径^[14-16]。近年来，“电解水产氢-CO₂ 加氢制甲醇”技术发展迅猛，将太阳的能量与 CO₂ 和水结合起来生产绿色液体燃料取得了长足的进步，并被形象地称作“液态阳光”。

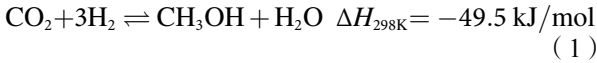
CO₂ 加氢制甲醇的转化途径包括热催化、光催化、电催化和生物催化，其中热催化过程可在高温高压下进行，具有较高的 CO₂ 加氢转化效率，而且热催化技术在化学工业中已有成熟的应用，因此 CO₂ 热催化加氢制甲醇技术的工业发展前景光明。这项技术的关键在于 CO₂ 转化催化剂研发，良好的催化剂需要满足（1）高活性：能够降低反应活化能提升 CO₂ 转化率，（2）高甲醇选择性：将 CO₂ 和 H₂ 靶向转化为甲醇，抑制副产物的生成，（3）高

稳定性：具备良好的活性稳定性和抗中毒性能。然而，当前 CO₂ 热催化加氢制甲醇技术仍面临着催化剂效率不足、成本高等重要挑战，亟待开发高效且成本低廉的催化剂。

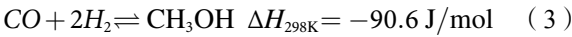
在 CO₂ 加氢制甲醇催化剂的开发中，铜基催化剂、贵金属体系催化剂（Pd/Au/Ag 基）、In₂O₃ 体系催化剂、ZnO-ZrO₂ 体系催化剂被广泛研究与报道^[18-22]。相较其他体系的催化剂，铜基催化剂由于其具有相对较高的低温活性与甲醇选择性，且价格便宜，在 CO₂ 加氢制甲醇反应研究中备受青睐，已有大量相关的研究对铜基催化剂物化性质及反应过程进行了解析。本综述通过对最新铜基催化剂上 CO₂ 加氢制甲醇的反应热力学与动力学、反应机理、不同催化剂的特点进行概述，深入了解催化剂的结构和表面性质及其在反应机理中的作用，以及如何进一步影响 CO₂ 加氢制甲醇的催化活性、选择性和稳定性。以期此综述能为理解 CO₂ 加氢制甲醇的反应机理提供有益信息，并为设计和合成新型高效、低成本催化剂提供见解，推动 CO₂ 催化加氢制甲醇技术开发。

1 反应热力学和动力学

现有研究认为 CO₂ 加氢制甲醇主要通过 2 种路径进行，一种是 CO₂ 氢化后直接生成甲醇，反应方程如式（1）所示：



另一种被广泛研究的是 CO₂ 先通过逆水煤气变换（RWGS）反应生成 CO，然后 CO 加氢生成甲醇，反应的 2 个步骤方程分别如式（2）和式（3）所示：



从反应方程可见，CO₂ 和 CO 的加氢反应是分子数减少的放热反应。图 1 展示了平衡 CO₂ 转化率和 CH₃OH 收率随温度、压力和 H₂/CO₂ 的变化规律。反应热力学性质决定了低温和高压更有利于 CH₃OH 的生成（图 1a、b）。而 RWGS 是吸热反应，反应温度的提升，将促进反应的进行（图 3c）。考虑到 CO₂ 分子的碳原子处于最高氧化态且 C=O 双键键能高达 799 kJ/mol，其化学惰性高，为达到客观的 CO₂ 活化和甲醇生成速率，不可避免地需要提高反应温度（通常高于 240 ℃）。然而在此甲醇合成条件下，RWGS 反应在热力学上变得非常容易，这一副反应不仅耗费氢气，且降低甲醇收率。

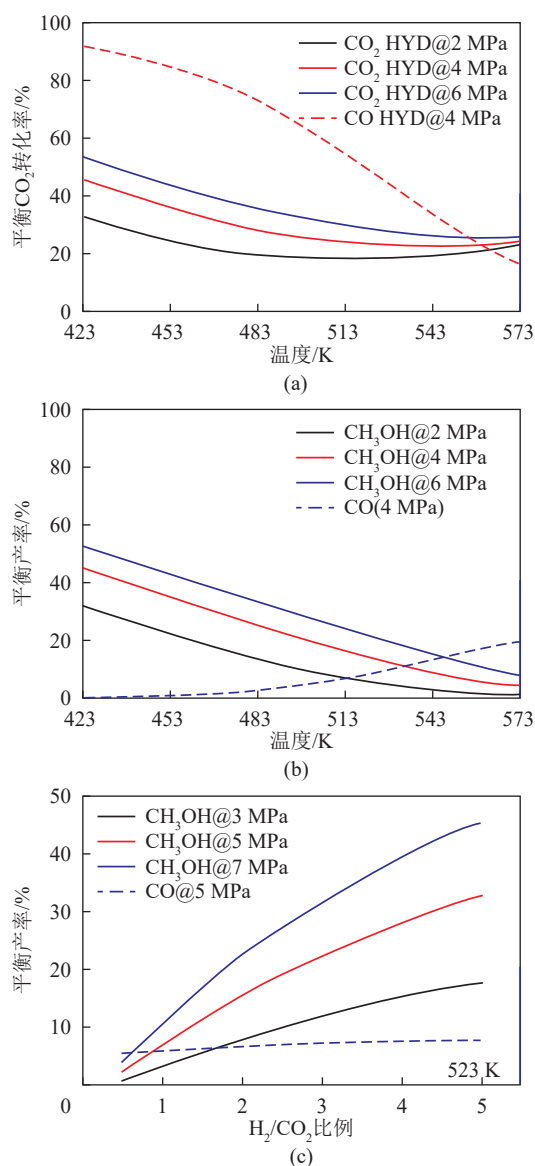


图 1 (a)CO₂/CO 平衡转化率和 (b, c) 产物平衡收率随温度、压力 (CO₂/H₂=1:3) 和 H₂/CO₂ 比的变化规律^[35]

Fig. 1 Equilibrium CO₂/CO conversion and (b, c) product yield as a function of temperature, pressure (CO₂/H₂ = 1:3), and H₂/CO₂ ratio^[35]

热力学分析明确了合适的反应条件与反应极限。随着聚焦催化剂的开发,低温高活性催化剂是更为理想的选择。已有研究报道了多种体系催化剂的反应性能,包括铜基催化剂、贵金属催化剂(Pd/Au/Ag/Pt 基)、复合金属催化剂等,其中铜基催化剂具有相对较好的低温反应活性和甲醇选择性^[23-29]。然而,为了尽可能接近反应的平衡极限,同时避免副反应的发生,我们迫切需要通过基于 CO₂ 加氢反应路径的理解来指导催化剂的合理设计,通过催化剂调控来优化生成甲醇过程的动力学。

反应动力学揭示各种物理、化学因素对反应速率的影响,而聚焦于催化剂这一因素,不同组成、

结构和化学态的催化剂上 CO₂ 加氢制甲醇反应路径不尽相同,此外各步骤的反应能垒具有显著差异,导致了甲醇生成的动力学各异。为获得更优的甲醇生成动力学,研究人员通过催化剂结构设计、晶面工程、缺陷工程、助剂掺杂等策略,调控催化剂对反应物及中间物种的吸附强度,从而降低(决速)步骤上的反应能垒,提升甲醇生成动力学^[30-32]。目前,人们已利用多种实验和理论研究手段,对 CO₂ 加氢制甲醇反应的动力学开展了相关研究。瞬态红外光谱、拉曼光谱等实验技术的突破,使得获取反应速率很快的过程的动力学信息变得容易。量子化学和分子动力学计算的发展,极大地促进了人们从电子结构层面深入理解反应机理揭示动力学。将多种实验手段和理论计算相结合,全面地分析 CO₂ 加氢制甲醇反应动力学,是未来的研究趋势之一^[33-34]。

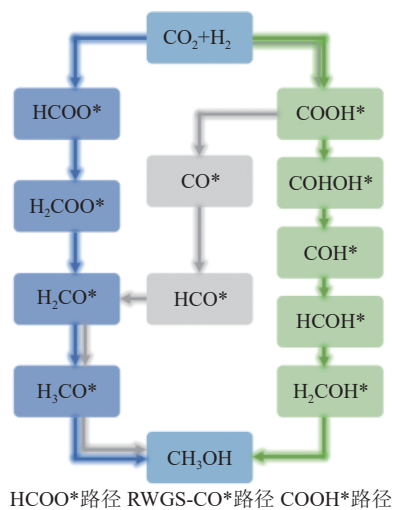
2 反应机理

在分子水平上理解 CO₂ 转化为甲醇的反应机理,对于合理设计高活性、高选择性和稳定的催化剂具有重要指导意义。尽管研究人员已经采用原位红外光谱、同位素标记、密度泛函理论(DFT)计算、动力学蒙特卡罗(KMC)模拟等手段对 CO₂ 加氢制甲醇机理进行了深入研究,然而,CO₂ 加氢制甲醇反应机理和关键反应中间体仍存在争论^[36-40]。CO₂ 的最高占据分子轨道,即 1π_g 轨道,主要位于靠近氧原子的位置,而其最低未占分子轨道,即 2π_u 轨道,则主要位于靠近碳原子的位置^[41]。因此,氧原子可以被视为弱电子供体(Lewis 碱),而碳原子则被视为弱电子受体(Lewis 酸)。在反应的初步氢化阶段,CO₂ 分子与质子和氢化物发生反应,分别转化为羧酸盐(COOH*)和甲酸盐(HCOO*)中间体,此外 CO₂ 的 C-O 键断裂或 COOH*解离成 CO*,导致了反应遵循不同的路径发生,主要反应路径如图 2 所示。

2.1 HCOO*路径

常见的 CO₂ 加氢制甲醇的 HCOO*路径为 CO₂ 通过与催化剂表面预吸附的 H 反应形成 HCOO*,再进一步依次氢化为二氧甲基(H₂COO*)、甲醛(H₂CO*)、甲氧基(CH₃O*)中间体,最终转化为 CH₃OH(图 2)^[42]。决速步骤通常发生在形成 H₂CO*前的部分,如 SHI 等^[43]通过 DFT 计算发现,Cu(211)表面上 CO₂ 加氢制甲醇决速步骤为 CO₂ 和 HCOO*氢化。

甲酸盐物种是这一反应路径上的关键中间体,在一些研究中被漫反射傅立叶变换红外光谱

图 2 CO_2 加氢制甲醇反应机理Fig. 2 Proposed reaction mechanisms for CO_2 hydrogenation to methanol

(DRIFTS)、同位素交换等实验所证明。KUNKE 等^[44]通过 H/D 交换实验探究了 Cu/ZnO/Al₂O₃ 催化剂上 CO_2 加氢制甲醇和 RWGS 的同位素效应,发现合成甲醇和 RWGS 均有强烈的热力学同位素效应,但 CO_2 加氢制甲醇的逆动力学同位素效应要大得多,并且 CO_2 加氢制甲醇与甲酸盐氢化 (CO_2 合成甲醇的决速步骤)的逆动力学同位素效应是一致的,因此合成甲醇和 RWGS 这 2 个反应的决速步骤不共用中间体,即 CO_2 合成甲醇不是通过连续的 RWGS 和 CO 氢化步骤进行,而是通过 HCOO* 路径发生。KIM 等^[45]通过 *in situ* DRIFTS 实验,在 Cu (111) 和 Cu (775) 箔表面系统地研究了台阶位点的反应机理,结果表明 CO_2 只能在共吸附的 H_2 诱导下解离,并转化为 CO、表面氧 (O^*) 和表面羟基 (HO^*),随后转化为碳酸盐 (CO_3^*)、碳酸氢盐 (HCO_3^*) 和 HCOO*。在台阶位置,甲酸盐物种被加热后转化为 CH_3O^* 和 CH_3OH 。此外,台阶位点可充当甲酸盐储库,向台阶位置供应甲酸盐。PALOMINO 等^[46]在 ZnO/Cu 反相催化剂上也发现反应遵循 HCOO* 路径, ZnO-Cu 界面有利于 CO_2 吸附,并可在 500 K 以上条件下稳定甲酸盐中间体。

除实验手段外, DFT 计算也被用于 HCOO* 路径反应机理的研究。REICHENBAC 等^[47]通过 DFT 计算研究了 ZnO/Cu 催化剂上 CO_2 加氢制甲醇的过程,计算结果表明反应通过 HCOO* 路径进行,并且不受 Cu 晶面的影响,但不同的 Cu 晶面会影响生成甲酸盐的动力学,与 ZnO/Cu (111) 相比, ZnO/Cu (100) 更有利于驱动反应生成甲酸盐。

盐,从而产生更优的反应性能。类似地, JO 等^[30]发现相比在 Cu (111) 台阶位,在 Cu (211) 台阶表面上 CO_2 氢化为 HCOO* 和 COOH* 中间体的动力学更有优势。

2.2 COOH* 路径

原位瞬态光谱技术及理论计算发现,由于初始氢化步骤的差异, CO_2 加氢制甲醇路径还可能以 COOH* 为关键中间体,被称作 COOH* 路径 (图 2)。GRACIANI 等^[48]报道了 Cu-CeO₂ 界面上 CO_2 通过 $\text{CO}_2^* \rightarrow \text{COOH}^* \rightarrow \text{CO}^* \rightarrow \text{CHO}^* \rightarrow \text{CH}_2\text{O}^* \rightarrow \text{CH}_3\text{O}^* \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}^*$ 逐步氢化生成甲醇,反应过程如图 3 所示。对比 Cu-CeO₂ 界面和金属 Cu (111) 表面上的反应路径,发现 Cu-CeO₂ 界面上更有利于形成 COOH* 中间体,而金属 Cu (111) 表面更有利于生成 HCOO* 中间体。因此氧化物载体和金属氧化物界面位点会调节 CO_2 活化、改变反应途径和动力学方,从而影响甲醇的选择性。进一步拓展载体材料, KATTEL 等^[38]通过 *in situ* DRIFTS、DFT 和 KMC 模拟组合技术探究了 Cu/TiO₂ 和 Cu/ZrO₂ 催化剂上的反应路径,结果表明尽管在 *in situ* DRIFTS 测试中检测到大量的 HCOO* 物种,但 DFT 计算发现在 Cu/TiO₂ 和 Cu/ZrO₂ 催化剂上 HCOO* 物种会毒害催化剂,在反应过程中成为“旁观者”,而 COOH* 路径在组合表征技术下都是有效的。

2.3 RWGS-CO* 路径

RWGS-CO* 路径先通过 RWGS 反应将 CO_2 通过 COOH* 中间体转化为 CO^* ,然后 CO^* 进一步氢化为 HCO*、 H_2CO^* 和 H_3CO^* 中间体,最终转化为 CH_3OH (图 2)。YANG 等^[49]采用 DFT 计算和 KMC 模拟研究了金属掺杂 Cu (111) 表面上 CO_2 加氢制甲醇的反应性能与机理。结果表明甲醇收率按以下顺序增加: Au/Cu (111) < Cu (111) < Pd/Cu (110) < Rh/Cu (112) < Pt/Cu (114) < Ni/Cu (111)。在 Au/Cu (111) 和 Cu (111) 上反应遵循 HCOO* 路径合成甲醇。掺杂 Pd、Rh、Pt 和 Ni 后 RWGS-CO* 路径被启动,这一路径比 HCOO* 路径具有更低的反应能垒 (图 4a),能够更高效地促进 Cu (111) 上甲醇的生成。进一步通过动力学分析表明, Cu (111) 上甲醇收率受 H_2COO^* 加氢能垒和 CO^* 结合能制约。因此,理想的铜基催化剂应该能够容易地进行 H_2COO^* 加氢,并适度地吸附 CO,其强度足以使 CO 加氢而 CO 不脱附,但足够弱以防止 CO 中毒。在这样的条件下,可促进反应通过 RWGS-CO* 途径高效合成甲醇。YANG 等^[50]通过 *in situ* DRIFTS 和 DFT 计算发

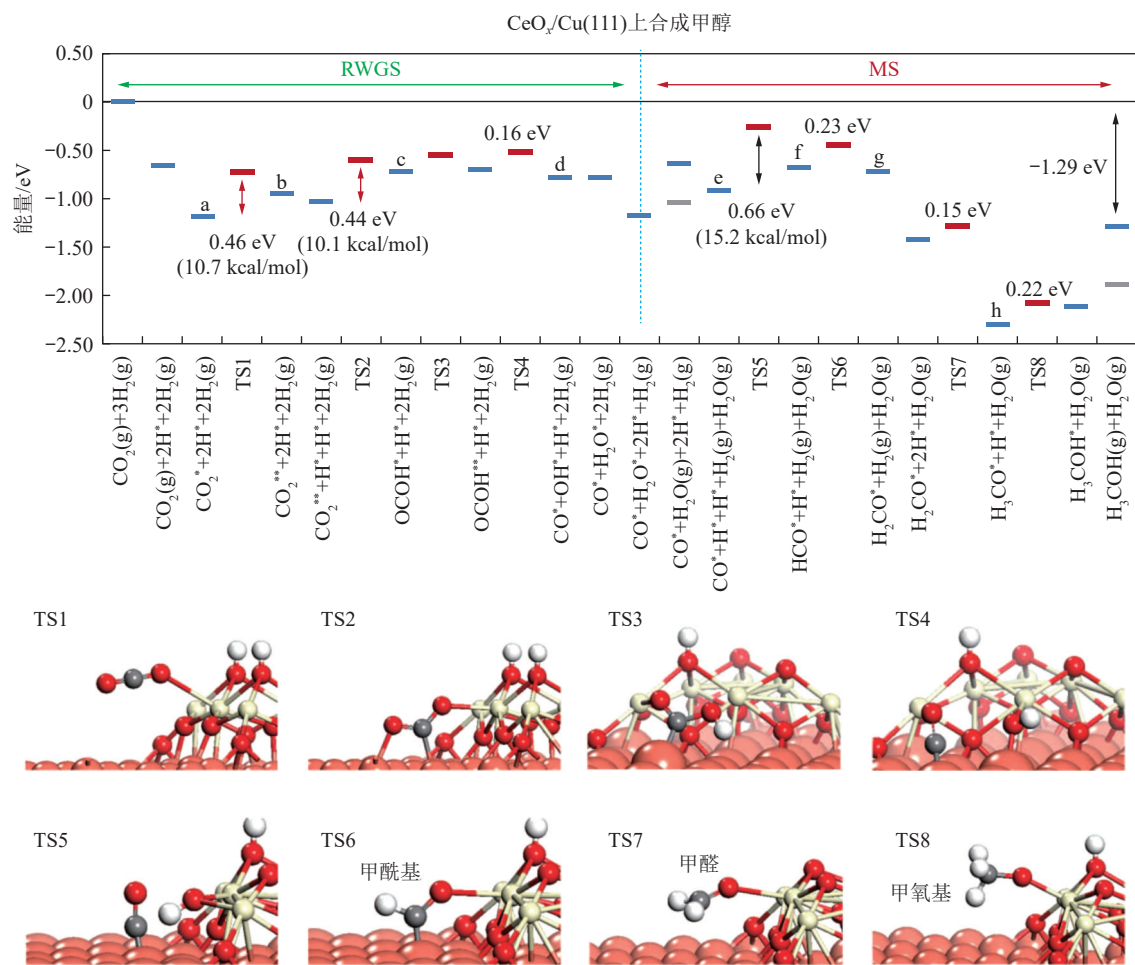
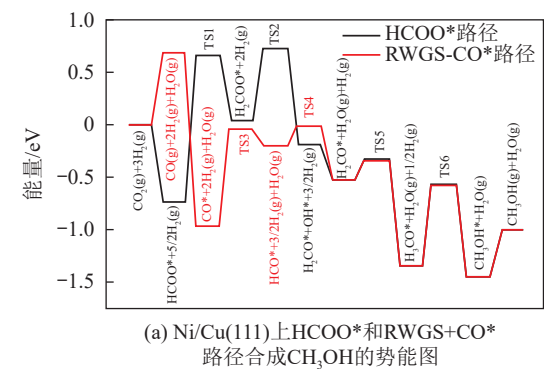
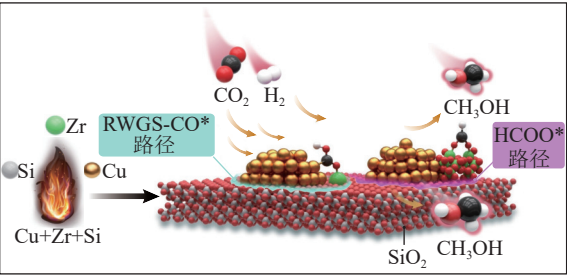


图 3 DFT 计算得出的 CeO_x/Cu(111)表面 CO₂ 加氢制甲醇的反应途径和对应的关键中间体^[48]

Fig. 3 Reaction pathways and corresponding key intermediates for CO₂ hydrogenation to methanol over CeO_x/Cu(111) surface predicted by DFT calculations^[48]



(a) Ni/Cu(111)上HCOO*和RWGS+CO* 路径合成CH₃OH的势能图



(b) Cu/Zr-SiO₂上HCOO*和RWGS+CO*路径示意图

图 4 CO₂ 加氢制甲醇 RWGS-CO* 路径^[49-50]

Fig. 4 RWGS-CO* of pathway CO₂ hydrogenation to methanol^[49-50]

现，反应中 CO₂ 在 Cu 与 ZrO₂ 纳米颗粒形成的界面位点只能通过 Zr-O-C-O-Zr 配位形成 HCOO* 中间体，反应遵循 HCOO* 路径。然而单原子 Zr 和 Cu 形成的活性位点对 CO₂ 吸附能力强，使得反应中 CO₂ 活化后，通过 Cu-C-O-Zr 配位形成 HOCO* 中间体，反应遵循 RWGS-CO* 路径，2 种位点上的反应路径示意图如图 4b 所示。2 种路径在不同 Zr 物种构建的活性位点上平行进行，突破了单一路径的限制。当 2 种路径贡献几乎均等时，Cu/Zr-SiO₂ 体系的反应性能达到最优。

3 CO₂ 加氢制甲醇用铜基催化剂

CO₂ 加氢制甲醇的活性及产物选择性受到多种因素的影响，除决定热力学平衡的温度和压力等反应条件外，还包括影响 CO₂/中间体的 C=O 键解离与氢化，以及中间体和产物解吸或进一步转化的活性位点、载体和助剂等因素。

3.1 活性位点

对于 CO₂ 加氢制甲醇用铜基催化剂，研究报道

普遍认为，Cu 的作用是提供活性位点，金属氧化物载体可以提升 Cu 的分散度。同时，载体和活性金属之间存在协同作用，共同形成活性中心^[51]。

3.1.1 单原子铜活性位点

单原子铜催化剂上反应位点均一，能为 CO₂ 加氢制甲醇过程提供一个近似均相反应的催化环境。ZHAO 等^[52] 通过共沉淀法，构筑了分散均匀且稳定的 Cu₁/ZrO₂ 催化剂。Cu₁/ZrO₂ 具有优异的催化性能，在 180 °C、3 MPa 条件下甲醇选择性 100%。催化剂结构解析表明，单原子 Cu 与 3 个氧原子配位。构-效关系研究表明，ZrO₂ 负载铜催化剂的表面铜物种结构对 CO₂ 加氢活性和选择性影响显著，对于 Cu₁/ZrO₂，配位不饱和的 Cu₁-O₃ 物种是反应活性位点，这种活性位点十分有利于氢气离解，并进一步促进 CO₂ 活化产生 HCOO* 关键中间体。在

Cu₁-O₃ 活性位点上，反应遵循 HCOO* 路径。相比之下，ZrO₂ 负载的小铜簇和/或纳米颗粒铜，在活化反应物分子后通过 RWGS 途径形成 CO；而大铜颗粒在低温下则几乎无法活化 CO₂，不同尺寸铜物种上反应机理示意图如图 5a 所示。HAN 等^[53] 通过原位还原的方法构筑了含有不同量 Cu 的三元 CuGaZrO_x 固溶体催化剂，催化剂结构分析表明 2CuGaZrO_x 里，铜物种呈单原子与 3 个氧原子配位（Cu₁-O₃），增加 Cu 物种的量后，5CuGaZrO_x、10CuGaZrO_x 中，铜物种呈铜簇/纳米颗粒。2CuGaZrO_x 具有最好的 CO₂ 加氢制甲醇催化性能，在 300 °C，CO₂ 转化率为 8.3%，甲醇选择性为 87%。随着铜负载量的增加，甲醇选择性急剧下降。因此，单原子铜有利于促进 CO₂ 选择性转化为甲醇，而铜簇/纳米颗粒更容易激活 RWGS 反应。

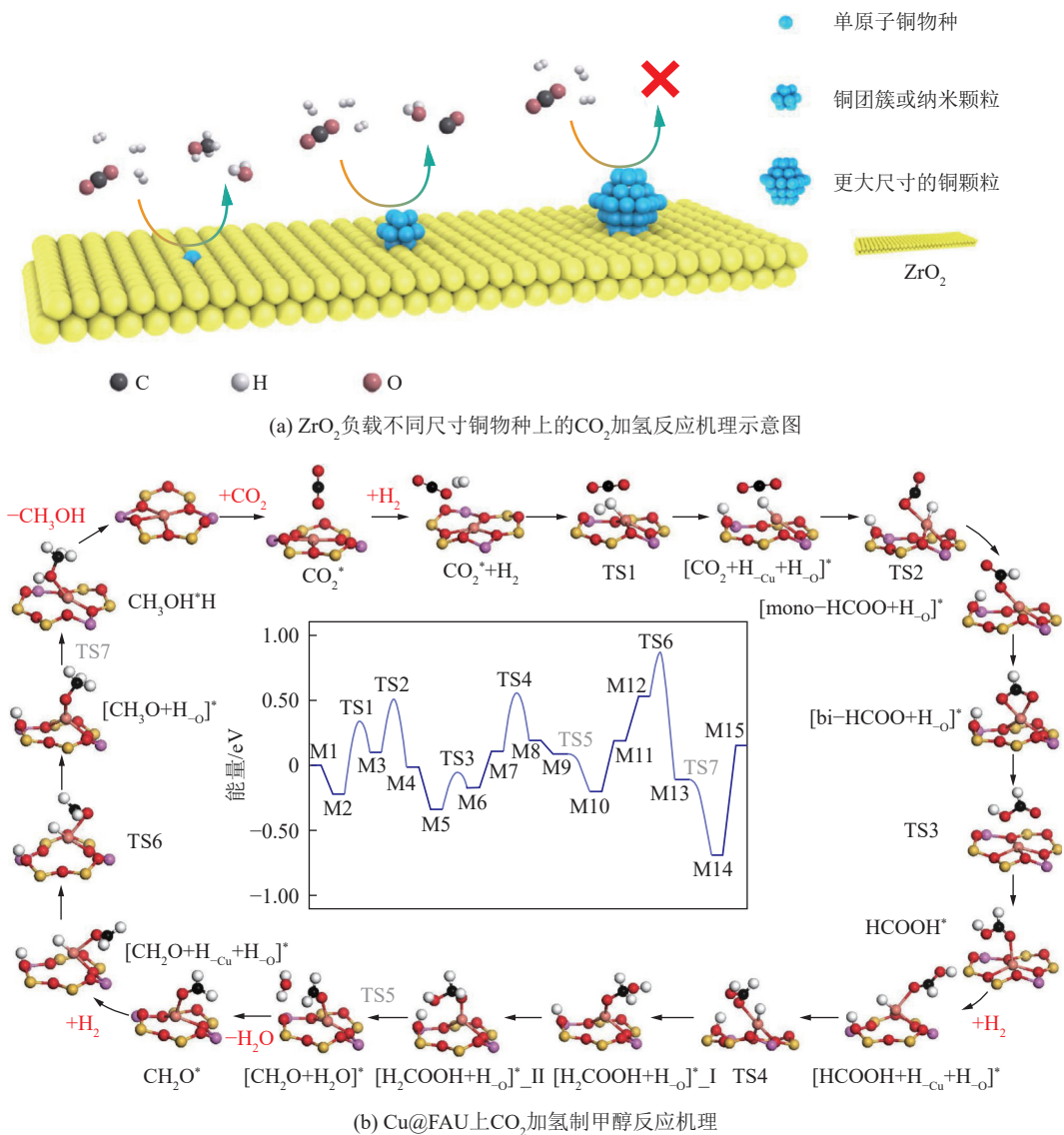


图 5 单原子铜催化剂上 CO₂ 加氢制甲醇反应机理^[52, 54]

Fig. 5 Reaction mechanism of CO₂ hydrogenation to methanol over single-atom copper catalysts^[52, 54]

此外, Ga 物种与 Cu₁-O₃ 位点相互作用, 有助于活化/解离 H₂, 促进反应氢化, 获得更高的甲醇产率。CHAI 等^[54] 通过配体保护水热法制备了 FAU 分子筛封装单核 Cu 催化剂 (Cu@FAU), Cu@FAU 在 240 °C 这一较低反应温度下, 实现甲醇时空产率 (STY_{CH₃OH}) 为 12.8 mmol/(g_{cat} · h), 同时甲醇选择性为 89.5%。反应机理如图 5b 所示, Cu@FAU 上全部反应步骤都发生在分子筛封装的 Cu^{δ+}-O²⁺ 路易斯酸碱对上, 反应过程与均相反应十分相似, 这种独特的均相反应机制使得催化剂能展现出优异的催化性能。此外, 这种封装单原子的策略, 还使得单原子铜具有高稳定性。以上研究研究表明, 单原子铜活性位点独特的几何和电子结构, 使得催化剂在甲醇选择性方面具有显著的优势。

3.1.2 界面活性位点

一般来说, 界面上有 2 种可能的活性位点, 但现有研究关于界面位点活性作用机制还存在争论。一种可能是 Cu 和 ZnO 在界面上的协同作用, 另一种可能是 Cu-Zn 表面合金作用。

GREELEY 等^[55] 通过常压 X 射线光电子能谱 (AP-XPS) 和球差校正高分辨透射电镜 (AC-HRTEM) 以及 DFT 计算等技术手段, 研究了工业 Cu/ZnO/Al₂O₃ 甲醇合成催化剂的原子结构, 确定了活性位点由锌原子修饰的台阶位铜构成。活性位点需满足 2 个特征: (1) 在铜表面存在台阶位, 包括位错和界面; (2) Cu 台阶位表面存在 Zn^{δ+}, 使得铜金属颗粒被 ZnO_x 部分覆盖。如图 6a 所示。在该活性位点上, 中间体结合作用强, 反应能垒低, 甲醇合成活性高。LUNKENBEIN 等^[56] 通过 HAADF-STEM 提供了更直接的工业 Cu/ZnO/Al₂O₃ 催化剂在还原活化过程中形成亚稳态“类石墨” ZnO 层 (GL-ZnO) 的视觉证据, 图 6b 展示了 GL-ZnO 的 HAADF-STEM 图像。GL-ZnO 通过与下方有缺陷和弯曲的 Cu 表面相互作用而实现结构稳定。

尽管从电镜照片上观察到 Cu 和 ZnO 界面, 然而活性位点是 Cu 和 ZnO 在界面处的协同作用, 其中 ZnO 作为结构改性剂、储氢剂或键活化的促进剂, 或是通过部分还原 ZnO 或金属 Zn 修饰 Cu 形成高活性的 ZnCu 合金, 然不明确。KATTEL 等^[57] 构建了 ZnCu 和 ZnO/Cu 模型催化剂, 并通过 XPS、DFT 计算和 KMC 模拟等手段, 揭示了 ZnCu 在反应条件下会发生表面氧化, 表面 Zn 转化为 ZnO, 使得具有相同 Zn 覆盖率的 ZnCu 与 ZnO/Cu 的活性相当 (图 7a), 即 ZnO/Cu 界面位点对反应性能起决定性作用。研究者还构筑了 ZnO/Cu/ZnO 双界面催化剂, 其反应活性显著高于

单界面催化剂 (图 7b), 验证了 ZnO/Cu 界面是活性位点。LAUDENSCHLEGER 等^[58] 针对 Cu/ZnO/Al₂O₃ 工业催化剂的金属铜纳米颗粒上锌物种的性质仍存在争议的问题, 搭建了高压脉冲装置, 在工业反应条件下研究 Cu/ZnO/Al₂O₃ 工业催化剂表面金属铜纳米颗粒上锌物种的化学态, 证实了 Cu/ZnO/Al₂O₃ 工业催化剂活性位点为 Cu⁰-Zn^{δ+} 界面。基于 ZnO-Cu 界面活性位点, PALOMINO 等^[46] 通过动力学测试和 AP-XPS 实验, 揭示了 ZnO-Cu 界面有利于 CO₂ 吸附和甲酸盐中间体稳定, 是实现 CO₂ 高效转化的关键。对于多元体系的催化剂, 界面活性位点则较为复杂。DHARMALINGAM 等^[59] 研究了 Cu/ZnO/ZrO₂/Al₂O₃ 催化剂上 CO₂ 加氢制甲醇反应的活性位点, DFT 计算表明 ZrO₂/Cu 界面是 CO₂ 吸附位点, 但微观动力学模型预测表明 ZnO/Cu 界面是活性中心。WANG 等^[60] 研究了 Cu-ZnO-ZrO₂ (CZZ) 催化剂上反应机理以及 CO₂ 吸附和活化过程中三元体系界面相互作用机制。结果表明, 在 CZZ 催化剂上 CO₂ 加氢过程遵循 HCOO* 路径, ZnO-ZrO₂ 具有比 Cu-ZnO 和 Cu-ZrO₂ 更高的 CO₂ 吸附性能和更有利的 CO₃* 物种氢化为 HCOO* 和 CH₃O* 中间体的性能, 更有利于反应的进行。可见, 在多元催化剂体系中, 活性相更为复杂, 对其理解仍是具有挑战性的。

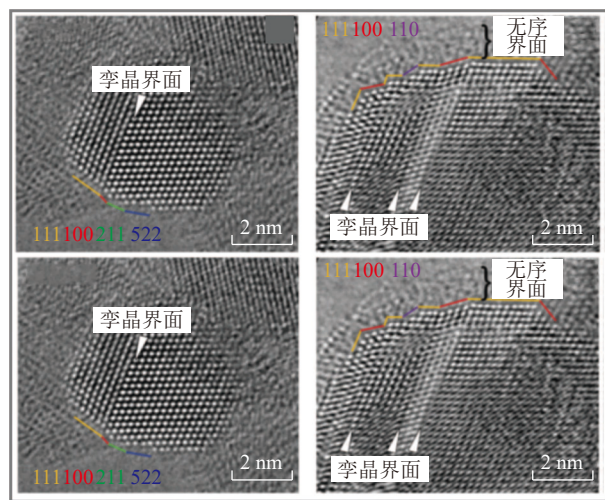
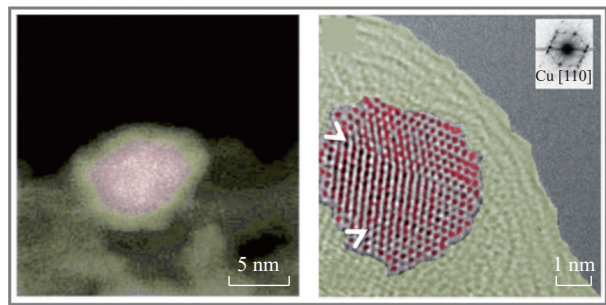
除 Cu/ZnO 界面的协同作用被报道外, 一些研究也提出了界面 CuZn 合金是反应活性位点。LUO 等^[61] 通过共沉法制备了 Cu-ZnO-ZrO₂ 催化剂, XRD、Raman、TEM 和 XPS 等表征结果证实, 催化剂表面形成的 CuZn 合金和 Cu-ZnO_x 界面是催化剂的活性物种。CHANG 等^[62] 探究了 ZnO 和 ZrO₂ 组成对 Cu/ZnO/ZrO₂ 催化剂结构和表面性能的影响, 发现 ZnO/ZrO₂ 值可调节 Cu-ZnO 强相互作用来影响 CuZn 界面合金的形成。而 CuZn 合金含量与 STY_{CH₃OH} 线性相关, 表明 CuZn 合金位点是 Cu/ZnO/ZrO₂ 催化剂的活性物种。

3.2 催化剂载体

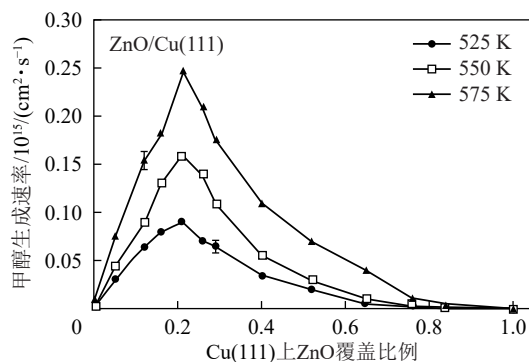
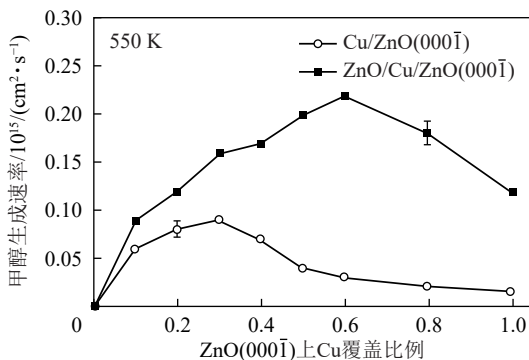
对于 CO₂ 加氢制甲醇用铜基催化剂, 合适的载体不仅能够提高活性位点的分散度, 增强催化剂的稳定性, 还可以与 Cu 物种之间形成金属-载体强相互作用 (SMSI), 调节 Cu 的电子性质, 从而显著提高催化性能。常用于 CO₂ 加氢制甲醇铜基催化剂的载体有 ZnO、ZrO₂、Al₂O₃、CeO₂ 以及其他载体如二氧化硅 (SiO₂)、分子筛、金属有机骨架 (Metal-organic framework, MOF) 等。

3.2.1 ZnO 载体

Cu-ZnO 催化剂在 CO₂ 加氢制甲醇中受到广泛

(a) Cu/ZnO/Al₂O₃中Cu颗粒的AC HRTEM图像(b) Cu/ZnO/Al₂O₃中GL-ZnO层的HAADF-STEM图像图 6 工业 Cu/ZnO/Al₂O₃ 催化剂的 HAADF-STEM 图像^[55-56]Fig. 6 HAADF-STEM images of industrial Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts^[55-56]

关注。ZnO 不仅可作为载体提高催化剂稳定性，还可以作为助剂或活性中心影响合成甲醇的活性和甲醇选择性。然而，关于 Cu/ZnO 催化剂，Cu-ZnO 的协同作用一直是研究者争论的焦点。TISSERAUD 等^[63]探究了 Cu-ZnO 体系催化剂的 Cu 和 Zn 的比例对反应性能的影响，结果表明元素质量比对甲醇产率的影响呈火山形，Zn/(Zn+Cu)=0.6 时具有最高的甲醇产率。TISSERAUD 等还探究了催化剂载体结构对甲醇选择性的影响，Cu@ZnO_x 核壳结构的催化剂对甲醇的选择性均为 100%，而 CuZnO_x 复合金属氧化物催化剂通过 RWGS 反应产生大量 CO。围绕 ZnO/Cu 催化剂的开发，MAHAPATRA 等^[64]通过扫描隧道显微镜 (STM) 和 XPS 研究了 Cu (111) 基底上单层 ZnO_x 覆盖层的生长模式，结果表明，Zn 沉积温度显著影响 ZnO 纳米粒子的生长模式、尺寸和形状。在 500~600 K 下，气相沉积 Zn 制备的 ZnO/CuO_x/Cu (111) 催化剂，ZnO 覆盖层呈现三角形岛状包围铜，形成不同深度的孔，其中深孔中形成的 ZnO-Cu 界面对合成甲醇活性具有决定性作用。HU 等^[65]在 Cu/ZnO 模型催化剂上，通过 XPS、高

(a) ZnO/Cu(111)上的甲醇生成速率与 ZnO 覆盖度的关系 ($P_{H_2}=4.5$ atm, $P_{CO_2}=0.5$ atm)(b) 550 K, $P_{CO_2}=0.5$ atm, $P_{H_2}=4.5$ atm 下, Cu/ZnO 和 ZnO/Cu/ZnO 的甲醇生成速率图 7 ZnO/Cu 和 ZnO/Cu/ZnO 的 CO₂ 加氢制甲醇性能^[57]Fig. 7 Performance of CO₂ hydrogenation to methanol for ZnO/Cu and ZnO/Cu/ZnO^[57]

灵敏度-低能离子散射谱 (HS-LEIS) 和 *in situ* FTIR 研究了 ZnO 与 Cu 的作用关系。发现在 H₂ 还原过程中，Cu 纳米粒子逐渐被高度缺陷的 ZnO_x 覆盖层包覆，形成的 Cu/ZnO_x 可有效地解离 H₂，促进 HCO₃* 或 CO* 物种转化为 HCOO*。

3.2.2 ZrO₂ 载体

ZrO₂ 表面存在氧空位和一定的碱性，有利于 CO₂ 吸附，且 ZrO₂ 还具有稳定性高的优点，是一种重要的 CO₂ 加氢制甲醇催化剂载体材料。ARENA 等^[66]在超声辅助下采用反向共沉淀法制备了一系列 Al₂O₃、ZrO₂ 和 CeO₂ 负载 Cu-ZnO 催化剂，探究了温度、压力和空速对催化剂的 CO₂ 加氢制甲醇活性、选择性的影响。结果表明催化剂在 T≤473 K 下主要生成甲醇，而在 T>473 K 时，可通过 RWGS 过程和甲醇分解形成 CO。Cu-ZnO/ZrO₂ 由于具有最大的比表面积和最佳的 Cu 分散性，甲醇产率最高，在 513 K、5.0 MPa 条件下甲醇时空收率为 1 200 g/(kg_{cat}·h)。ARENA 团队还采用相同的方法制备了一系列 Zn_{at}/Cu_{at}=0~3 的 Cu-ZnO/ZrO₂ 催化剂，进一步探究 Zn/Cu 对反应性能的影响，结果表明 Zn_{at}/Cu_{at}=0.3~0.8 是最优的配比^[67]。ZrO₂ 具有多种晶型，呈现不同的原子排布方式，与 Cu 结

合后形成不同的 Cu-ZrO 相互作用关系。TADA 等^[68]通过浸渍法制备了无定形 (a)、四方晶系 (t) 和单斜晶系 (m) ZrO₂ 负载 Cu 催化剂,发现 Cu/a-ZrO₂ 具有更高的活性。催化剂结构解析表明 a-ZrO₂ 载体更有利于生成 Cu-ZrO 界面活性位点,是其活性更高的原因。将 Cu/a-ZrO₂ 进一步负载到 KIT-6 分子筛上,制得的 Cu/a-ZrO₂/KIT-6 催化剂中铜纳米颗粒与 a-ZrO₂ 或 Cu_xZr_yO_z 紧密连接并高度分散,此外还具有较弱的甲醇吸附强度。因此相较 Cu/a-ZrO、Cu/m-ZrO₂ 和 Cu/t-ZrO₂/KIT-6, Cu/a-ZrO₂/KIT-6 具有更高的 CO₂ 加氢制甲醇活性和甲醇选择性^[69]。VERGARA 等^[70]选用 m-ZrO₂ 作为载体,负载上不同粒径 Cu。所得催化剂具有 2 种不同的甲醇活性位点,具有不同的反应活化能和反应级数。平均粒径大于 2 nm 时,反应活性主要与 Cu-Zr 界面活性位点的数量有关;粒径小于 2 nm 时,活性位点由单原子铜和 Cu 簇组成,Cu 和 ZrO₂ 之间的金属-载体相互作用对反应活性具有较大影响。CHANG 等^[71]选用 t-ZrO₂ 作为载体,探究不同含量氧空位的 t-ZrO₂ 负载 Cu 催化剂上的 CO₂ 加氢制甲醇性能及反应机理,发现氧空位多的催化剂表面更富电子,使其可通过单电子传递的方式低温活化 CO₂ 生成 COOH*物种,并且氧空位较多的 t-ZrO₂ 上吸附的 COOH*更易加氢生 HCOO*和 CH₃O*关键中间体,因此有利于生成甲醇。80CZ-OG 催化剂具有最佳的反应性能,在 200 °C, STY_{CH₃OH} 高达 550 g/(kg_{cat} · h)。在 ZrO₂ 中构建载体氧空位后,XIE 等^[72]发现会增强 Cu 和 ZrO₂ 之间的 SMSI,使电子从载体的缺陷位转移到金属 Cu,呈电中性甚至负电荷状态 Cu 纳米粒子为 H₂ 的解离提供高活性的位点。并且 ZrO₂ 中氧空位影响 CO₂ 吸附性能和甲醇选择性,CO₂ 中等强度吸附性能和甲醇选择性随氧空位浓度先增加后降低,Cu/₅₁ZrO₂-D 的氧空位浓度最适宜。

在 Cu/ZrO₂ 上,尽管催化剂体系已被 HCOO* 是关键中间体已被多数研究团队提出,但 HCOO* 中间体在催化剂上的转化位点尚不清楚。MEUNIER 等^[73]通过定量原位红外表征技术发现在 220 °C 和 0.3 MPa 反应条件下,Cu/ZrO₂ 上存在 3 种不同 HCOO* 中间体,其中 1 种分布在金属铜上,另外 2 种结合在 ZrO₂ 上。进一步通过标准曲线方法建立中间体的表面浓度与反应活性的联系,发现结合在 Cu 上的 HCOO* 占 7%,是能生成甲醇的唯一物种。因此,在 Cu/ZrO₂ 上,Cu 不仅起到活化 H₂ 的作用,还起到稳定关键中间体物种的作用。

3.2.3 Al₂O₃ 载体

在 CO₂ 加氢合成甲醇反应中,Al₂O₃ 作为催化剂载体,不仅可以增加催化剂的比表面积、提高催化剂的稳定性,还能提高 Cu 物种的分散度,此外,Al₂O₃ 表面羟基还可参与反应中间物种的形成。HU 等^[65]在 Cu/Al₂O₃ 模型催化剂上,通过 XPS、HS-LEIS 和 *in situ* FTIR 研究了 Al₂O₃ 与 Cu 物种的相互作用及对反应的促进机制,发现 Al₂O₃ 能很好地分散 Cu,稳定 Cu⁺;且具有较强的 CO₂ 吸附性能,其表面易形成大量的 HCO₃*种及 CO₃*物种,有利于 CO₂ 向 HCOO*、CH₃O*转化。LAM 等^[74]通过表面有机金属化学法在 Al₂O₃ 上负载了高分散的 2~4 nm 的 Cu 纳米颗粒,并通过光谱和 DFT 计算对反应过程进行分析。发现 Cu/Al₂O₃ 是一种高效的 CO₂ 加氢催化剂,Cu-Al₂O₃ 界面可以催化 CO₂ 加氢生成 CH₃OH 和 CO。此外 Al₂O₃ 的 Lewis 酸位点增加了反应路径,可促进 CH₃OH 和 HCOO*中间物种生成甲酸甲酯,以及甲酸甲酯分解为 CH₃OH 和 CO。可见 Al₂O₃ 这一种不可还原的 Lewis 酸性载体,能通过多条竞争反应途径来促进 CO₂ 氢化。SONG 等^[75]通过蒸发诱导自组装的策略调控不饱和 Al³⁺位点水合,制备出具有稳定结构羟基的 Cu/Al₂O₃ 催化剂,探究了 Al₂O₃ 不同位点上形成的羟基在 CO₂ 加氢反应中的作用。结果表明,Al^{VI}-T-OH 是生成 CH₃OH 的关键位点,而 Al^{IV}-T-OH 则容易生成副产物 C₂H₆O。DIVINS 等^[76]在反应条件下研究了 ZnO/Al₂O₃、γ-Al₂O₃ 和 SiO₂ 负载 3 nm 的 Cu 或 CuZn 纳米颗粒催化剂上纳米颗粒的结构演变机制。结果表明 CuZn 结构主要取决于载体,在 CuZn/Al₂O₃ 催化剂上 Zn 与 Al₂O₃ 结合形成尖晶石,阻碍 Zn²⁺在反应气氛下被还原;而在 CuZn/SiO₂ 上 ZnO 物种被反应气逐渐还原,形成 Zn-Cu 或 Zn-Zn 键。催化剂中 ZnO 物种的减少会导致甲醇产率下降,因此相比 SiO₂,Al₂O₃ 载体制备的催化剂具有更强的稳定性。

3.2.4 CeO₂ 载体

在 CO₂ 加氢制甲醇反应中,适量的氧空位已被证明能有效促进 CO₂ 活化。CeO₂ 是一种良好的储氧载体,有利于构筑催化剂氧缺陷,因此受到 CO₂ 加氢制甲醇催化剂研究领域的广泛关注。ZHU 等^[77]研究发现 Cu/CeO₂ 相比 Cu/SiO₂ 具有更高的甲醇选择性,原因是在 Cu/CeO₂ 上 HCOO*是 CO₂ 初始氢化的优选中间体,并且相比 Cu/SiO₂ 上更容易维持 HCOO*稳定,使得 Cu/CeO₂ 表面的 HCOO*物种覆盖了具有 RWGS 活性的铜表面位点,抑制副反应从而提升甲醇选择性。WANG 等^[78]

制备了一系列纳米立方体 (C)、纳米棒 (R) 和花瓣 (H) 状 CeO_2 负载 CuO 催化剂, 研究了 CeO_2 形貌对 CO_2 加氢制甲醇反应性能的影响, 催化剂甲醇产率依次上升顺序为: $\text{CuO/CeO}_2(\text{C}) < \text{CuO/CeO}_2(\text{R}) < \text{CuO/CeO}_2(\text{H})$ 。 $\text{CuO/CeO}_2(\text{H})$ 具有高活性可归因于其表面形成更小的铜物种粒径能促进 H_2 活化, 并且其丰富的 $\text{Cu}^{2+}\text{-O}_\text{v}\text{-Ce}_\text{x}$ 位点有利于关键中间体甲酸盐的生成。然而氧空位也存在一定的弊端, 尤其是 Cu/CeO_2 催化剂中存在过量的氧空位时, 容易发生 RWGS 反应, 导致 CO 副产物增加, 不利于甲醇生成。YAN 等^[79] 为了在 Cu/CeO_2 催化剂上实现高效转化 CO_2 同时抑制 RWGS 副反应, 采用金属态钨掺杂 CeO_2 制备了 $\text{Cu/CeW}_{0.25}\text{O}_2$ 催化剂。 W^0 在掺杂的氧化铈后形成 W^{6+} , 根据电荷平衡, 使得 Ce^{4+} 还原到 Ce^{3+} , 同时抑制生成氧空穴。由于大量 Ce^{3+} 的存在, 所得到的 $\text{Cu/CeW}_{0.25}\text{O}_2$ 界面让原先稳定的 HCOO^* 物种容易被进一步氢化为甲醇, 将 Cu/CeO_2 界面 CO_2 加氢的活性提高了一个数量级, 同时具有较高的甲醇选择性。

3.2.5 其他载体

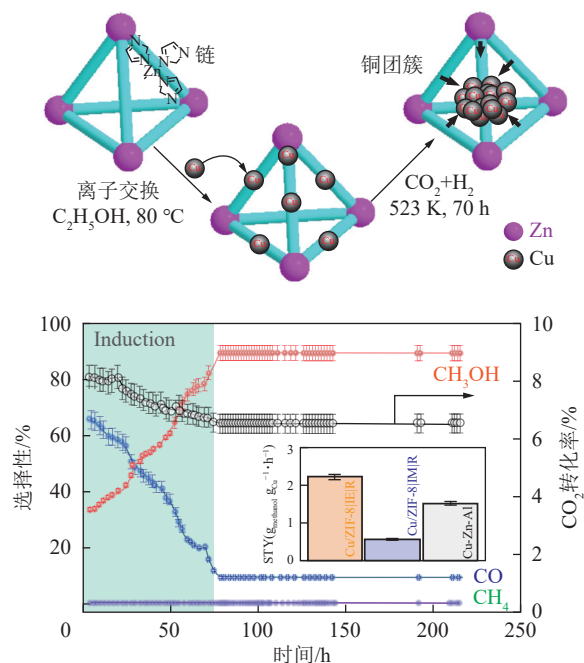
在 CO_2 加氢制甲醇反应中, 多孔 SiO_2 、分子筛、MOF 材料常可用于包覆铜基活性相, 制得封装型催化剂, 在催化反应中展现出限域效应。这类催化剂在反应中常展现出一些独特的性质, 如活性相分散均匀、活性相与载体材料间相互作用强烈、催化剂抗烧结性能出色等。

YANG 等^[80] 通过溶胶凝胶法制备了介孔 SiO_2 壳包覆 Cu 或 Cu/ZnO 纳米颗粒的核壳结构催化剂, 得益于介孔 SiO_2 壳的封装, 铜纳米粒子的平均尺寸被精确控制在约 5 nm, 并高度均匀分散。此外, 介孔 SiO_2 壳与活性组分的强相互作用提升了 Cu 物种的还原性, 使得封装型催化剂在 CO_2 加氢制甲醇反应中展现出远高于负载型催化剂的活性, 其中 Cu/ZnO@m-SiO_2 催化剂的 CH_3OH 收率最高, 在 270 $^\circ\text{C}$, $\text{STY}_{\text{CH}_3\text{OH}}$ 达到 153.9 g/(kg_{cat} · h)。同时核壳结构的催化剂中, 铜纳米颗粒还具有优异的抗烧结性能, 在 168 h 的稳定性测试中催化剂未见明显失活, 相比之下 Cu/m-SiO_2 催化剂在 40 h 反应后活性急剧下降。

分子筛材料具有丰富的孔结构以及较好的热稳定性, 能够有效分散和稳定活性组分。XU 等^[81] 采用浸渍法在纯硅 S-1 分子筛上负载 CeO_2 与 Cu , 制得的 CuCe/S-1 催化剂, 在 240 $^\circ\text{C}$, $\text{STY}_{\text{CH}_3\text{OH}}$ 为 87.23 g/(kg_{Cu} · h), 分别比 Cu/S-1 高出近 7 倍, 比 Cu/CeO_2 高 3 倍。机理研究表明, S-1 有助于提升负载的 CeO_2 颗粒的稳定性, 并能显著增强 Cu 和

CeO_2 之间的协同作用, 使得 Cu-CeO_2 界面具有丰富的氧空位和高含量的 Cu^+ 。增强 CO_2 的吸附同时抑制 CO 的形成, 因此 CuCe/S-1 催化剂具有跟高的甲醇产率。此外, 分子筛也是一种理想的封装材料。LIU 等^[82] 通过浸渍-溶胶-凝胶自燃烧组合策略合成了 $\text{Cu/ZnO/ZrO}_2@\text{SBA-15}$ 纳米复合催化剂, 电镜结果表明, 活性相高度分散在有序的介孔通道中和 SBA-15 表面。反应性能测试结果表明, $\text{Cu/Zn}=1$ 、总活性相负载量为 20 wt.% 的 $\text{Cu/ZnO/ZrO}_2@\text{SBA-15}$ 催化剂, 在 250 $^\circ\text{C}$, $\text{STY}_{\text{CH}_3\text{OH}}$ 可达 376 g/(kg_{cat} · h), 是 Cu/ZnO/ZrO_2 上 $\text{STY}_{\text{CH}_3\text{OH}}$ 的 37 倍, 并在连续 50 h 的测试中, 催化剂未失活。相比无封装的催化剂, SBA-15 介孔分子筛的封装作用增强了活性相与 H_2 和 CO_2 的相互作用, 因此活性更优异。

MOF 材料具有可调的元素组成及排列方式、还具有高孔隙率和易功能化等优点, 通过 MOF 材料还可实现多元封装型催化剂的构筑。VELISOJU 等^[83] 通过离子交换法制备出铜分散在 ZIF-8 上的前驱体, 进一步还原后 Cu 聚集成 ~ 14 nm 的颗粒并被封装在 ZIF-8 中, 形成过程示意图如图 8 所示。所得 $\text{Cu/ZIF-8}|\text{IE}|\text{R}$ 催化剂在 250 $^\circ\text{C}$ 、5 MPa 条件下, 甲醇选择性超过 90%, $\text{STY}_{\text{CH}_3\text{OH}}$ 为 2 270 g/(kg_{Cu} · h), 是工业 CuZnAl 催化剂甲醇产率的两倍多, 且反应 150 h 催化剂未见失活。构效关系研究表明, 催化剂具有高活性的原因一方面是包覆在 ZIF-8 中的 Cu 物种高度均匀分散, 提供了更多的反应活性位点; 另一方面受 ZIF-8 结构中 $-\text{OH}/\text{OH}_2$ 基团的作用, Cu 呈负电性, 使得 Cu 位点有更强的 CO_2 吸附和活化性能。此外, 在还原处理后, 铜位点被 ZIF-8 框架和 $-\text{OH}$ 基团固定在催化剂中, 使得催化剂具有较强的稳定性。CUI 等^[84] 在制备 CuZn-HKUST-1 双金属 MOF 作为牺牲剂的基础上, 通过水热法将其引入 Na-ZSM-5 分子筛的晶体中, 形成 $\text{Cu/ZnO}_x@\text{Na-ZSM-5}$ 催化剂。所得催化剂中 Cu/ZnO_x 纳米颗粒直径为 2 nm, 且高度分散。性能测试结果表明, $\text{Cu/ZnO}_x@\text{Na-ZSM-5}$ 催化剂在 250 $^\circ\text{C}$ 、3.0 MPa 的条件下, $\text{STY}_{\text{CH}_3\text{OH}}$ 为 44.88 g/(g_{Cu} · h), 远高于负载型 $\text{Cu/ZnO}_x/\text{Na-ZSM-5}$ 催化剂 (13.32 g/(g_{Cu} · h)) 和工业 $\text{Cu/ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂 (8.46 g/(g_{Cu} · h))。构效关系分析表明, Na-ZSM-5 分子筛限域效应促使活性相紧密结合, 避免界面分离, 从而提高了催化性能; 同时由于分子筛骨架对 Cu-ZnO_x 纳米粒子的隔离, 有效避免了活性相烧结, 使得催化剂具有优异的稳定性, 100 h 的稳定性测试中性能未见衰减。

图 8 Cu/ZIF-8|IE|R 的形成过程示意图及反应性能^[83]Fig. 8 Schematic formation process and reaction performance of Cu/ZIF-8|IE|R^[83]

3.3 催化剂助剂

对于 CO₂ 加氢制甲醇用铜基催化剂, 助剂本身尽管不具活性或活性很低, 但能显著改善催化剂的一些性质, 如活性物种的电子结构、Cu 颗粒尺寸、催化剂表面酸/碱性。

TOYIR 等^[85] 探究了助剂 Ga 对 Cu/ZnO 和 Cu/SiO₂(HD) 催化剂的 CO₂ 加氢制甲醇反应性能的影响, 引入 Ga 后 Cu/ZnO 催化剂活性、甲醇选择性和稳定性升高。然而, 当使用疏水性 SiO₂ 作为载体时, 引入 Ga 没有获得提升效果。Cu-Ga/ZnO(HS), 在 543 K、2 MPa 条件下达到 88% 的甲醇选择性和 378 g/(kg_{cat} · h) 的甲醇产率。催化性能提升的原因是 Ga₂O₃ 提高了 ZnO 表面的 Cu 物种分散度, 并提升了 Cu⁺ 物种的占比。LADERA 等^[86] 探究了 Ga 对 Cu-ZnO-ZrO₂ (CZZ) 反应性能的影响, 通过共沉法制备了不同含量 Ga 掺杂的 Ga_x-CZZ 催化剂, 也发现所得 Ga 掺杂的催化剂在 CO₂ 加氢制甲醇反应中, CO₂ 转化率和甲醇选择性更高, 其中 Ga 含量 3% 的促进效果最显著, 在 250 °C、4 MPa 下, STY_{CH₃OH} 高达 512 g/(kg_{cat} · h)。构效关系分析表明催化性能的提升归因于 Ga 使得 Cu 向催化剂表面偏析, 从而暴露出更多的活性位点, 并且使得 Cu⁰ 比例升高。NARKHEDE 等^[87] 将 Al³⁺、Ga³⁺ 和 In³⁺ 通过同晶置换法可控掺入到孔雀石结构中, 发现催化剂掺杂 Al³⁺ 和 Ga³⁺ 后甲醇生成速率分别提高了约 8 倍和约 5.4 倍, 其中 Al³⁺ 掺杂的催化剂的 STY_{CH₃OH} 高

达 855 g/(kg_{cat} · h)。掺杂 Al³⁺ 和 Ga³⁺ 后催化性能提升归因于掺入 ZnO 晶格的四面体位点的金属离子, 使得晶胞体积收缩, 导致 ZnO 结构形成氧缺陷, 提升了 ZnO 的可还原性。然而掺杂 In³⁺ 后, Cu 和 In 形成了合金, 不利于 Cu 分散, 从而对催化性能产生了不利影响。

稀土元素独特的 4f 层电子结构, 赋予其高 Lewis 酸性、多种配位几何结构以电子态调控灵活等优点。CHEN 等^[88] 探究了 La 对 SBA-15 负载 Cu 催化剂上 CO₂ 加氢反应的促进机制, 结果表明 La 不仅能增强 Cu 的分散性, 而且与 Cu 相互作用生成 Cu-LaO_x 界面显著增强 CO₂ 的吸附。在 Cu-LaO_x 界面, 反应主要遵循 HCOO* 路径, 并且抑制 CO₂ 还原为 *COOH 及 *COOH 分解为 CO, 从而促进生成甲醇。GAO 等^[89] 使用不同量 Y₂O₃ 改性类水滑石前驱体, 合成 Y₂O₃/Cu/ZnO/Al₂O₃ 催化剂。引入少量 Y₂O₃ 后, 提升了催化剂比表面积和 Cu 分散度, 并增强 Cu²⁺ 物种的还原性, 从而提高 CO₂ 加氢的催化活性。当 Y³⁺: (Al³⁺ + Y³⁺) = 0.1 时, Y₂O₃ 的促进效果最显著。然而, 当 Y³⁺: (Al³⁺ + Y³⁺) > 0.1 时, 过量的 Y₂O₃ 不利于 Cu 的分散, 并且削弱 Cu 和 ZnO 之间的相互作用, 使得 CO₂ 转化率下降。NOH 等^[90] 通过表面有机金属化学法合成一系列 SiO₂ 包覆不同金属中心的 Cu/M@SiO₂ 催化剂 (M = Ti、Zr、Hf、Nb、Ta), 研究了不同助剂在反应中的作用。揭示了助剂的 Lewis 酸位点存在对称的低能 d 轨道, 影响 M-O 键产生 π 键特性, 从而影响催化剂的 M-OCH₃ 的吸附焓, 即影响生成 CH₃OH 的关键中间体 CH₃O* 的稳定性。引入的助剂对催化剂的 Lewis 酸强度提升越显著, 越有利于增强 CH₃O* 稳定性, 从而改善甲醇产率, 因此助剂的酸性可作为催化剂设计的参考因素之一。

4 水的影响

水是 CO₂ 加氢制甲醇的产物之一, 同时也是常见的原料气杂质, 广泛存在于反应系统中, 研究水对反应过程及催化剂结构的影响具有重要意义。根据勒夏特列原理, 水作为二氧化碳加氢制甲醇的产物会抑制甲醇的合成。此外, 对于 CO₂ 加氢制甲醇铜基催化剂, 在长周期反应中, 水会使得铜和氧化锌团聚, 导致催化剂失活^[91-95]。PRAŠNIKAR 等^[96] 通过多点微动力学模型分析了 Cu/ZnO/Al₂O₃ 催化剂上 CO₂ 加氢制甲醇的反应动力学, 发现铜表面 ZnO_x 层覆盖率对活性的影响最大, CO 和甲醇可以诱导形成 ZnO_x 覆盖层, 而水会促进 ZnO 颗粒的生长, 导致 ZnO_x 层部分失活。FICHTL 等^[97] 考察了

甲醇合成过程中催化剂的失活动力学,结果表明失活过程中活化能恒定,因此主要失活机制是活性位点减少。而在反应气氛中引入水,会诱导 ZnO 流动使 Cu/ZnO 分离,从而破坏高活性催化剂所需的 SMSI 效应,并增加活性位点烧结,永久降低催化剂活性。为了提升铜基催化剂的水热稳定性,一方面可采用减少水的产生或者将水从体系中排除的策略,另一方面可采用提升催化剂的 Cu-ZnO 界面稳定性的策略。例如,LI 等^[98]通过物理混合疏水助剂,调控催化剂表面水分子的扩散,提高了铜物种的抗水氧化性能。LI 等^[99]通过添加 La₂O₃ 助剂提升 Cu-ZnO 之间的相互作用,提升了催化剂水热稳定性。

除了上述的负面作用,在一些催化体系中水可通过氢键、羟基和 H 转移等方式能够促进甲醇的合成。WU 等^[100]通过浸渍法制备了 Cu₁/ZnO 单原子模型催化剂,测试其在不同反应气氛下的 CO₂ 加氢制甲醇性能,结果如图 9 所示。CO₂ 的转化率和甲醇选择性随水含量的变化呈现火山型,最佳水含量为 0.11 vol.%。在 170 °C、3 MPa、CO₂:H₂=1:3 的反应条件下引入 0.11 vol.% 的水后,甲醇选择性立即上升到 99.1%,同时 CO₂ 的转化率呈火山型变化,反应约 3 h 时增幅可达 4.9%,随后 CO₂ 转化率开始下降。但在氢气原位还原后,催化剂再生,这一性能规律在商用甲醇合成催化剂上也测得相同的趋势。In situ DRIFTS 和理论计算揭示了促进机制是 H₂O 在 H 和 CO₂/中间体之间起着桥梁作用,促进 COOH* 和 CH₂O* 中间体的转化,提升催化活性。随着活性的提升,产生更多的水又会通过水汽变换过程消耗副产物 CO,进一步提高甲醇的选择性。ZHAO 等^[33]使用 DFT 计算揭示了在 Cu(111) 晶面上研究了 H₂O 对反应过程的影响机制。结果表明在 Cu(111) 晶面上 HCOO* 直接加氢生成 CH₃OH 势能很高,但 H₂O 促进 CO₂ 加氢生成 *trans*-COOH,再进一步氢化形成甲醇则更容易进行。研究者还通过同位素“滴定”的红外光谱-质谱连用研究了甲醇合成反应机理,揭示了在稳态反应条件下,铜基催化剂上甲醇合成过程中,反应路径是 H₂O 参与下的羧酸中间体路径,非甲酸盐物种可以通过 H₂ 和 H₂O 滴定而转化为甲醇^[33, 101]。XIE 等^[102]通过 DFT 计算揭示了在 PdCu (111) 表面,少量水的存在通过参与氢化过程改变“H 转移”机制,并使 CO₂ 转化为甲醇的决速步骤 HCOO*→HCOOH* 的活化能从 1.28 eV 降低到仅 0.58 eV。WANG 等^[103]发现 Cu-ZnO-ZrO₂ 催化剂上,水分子能促进 CH₃O* 的水解,进而促进甲醇合成。然而 H₂O 的形成和

CH₃O* 水解发生在催化剂的不同反应位点,通过构造三维有序大孔结构的催化剂增强水蒸气的解吸和扩散,增加 H₂O 和 CH₃O* 的碰撞频率,可有效提高甲醇选择性。尽管实验和理论计算均发现原料气或者反应生成的副产物水能促进甲醇的生成,但是 H₂O 本身还是 H₂O 的衍生物发挥的促进作用还尚不清楚。XU 等^[104]通过 DFT 计算得出,水分子在 Cu (211) 上通过 HCOO 和 COOH 路径活化 CO₂ 的自由能势垒高于预吸附了 H 和 OH/O 的表面的活化势垒,其原因是催化剂表面上的 O/OH 破坏甲酸盐稳定性,从而降低过渡态的能量,这项研究揭示了催化剂表面吸附的水分子衍生物对促进 CO₂ 加氢制甲醇的作用机制。

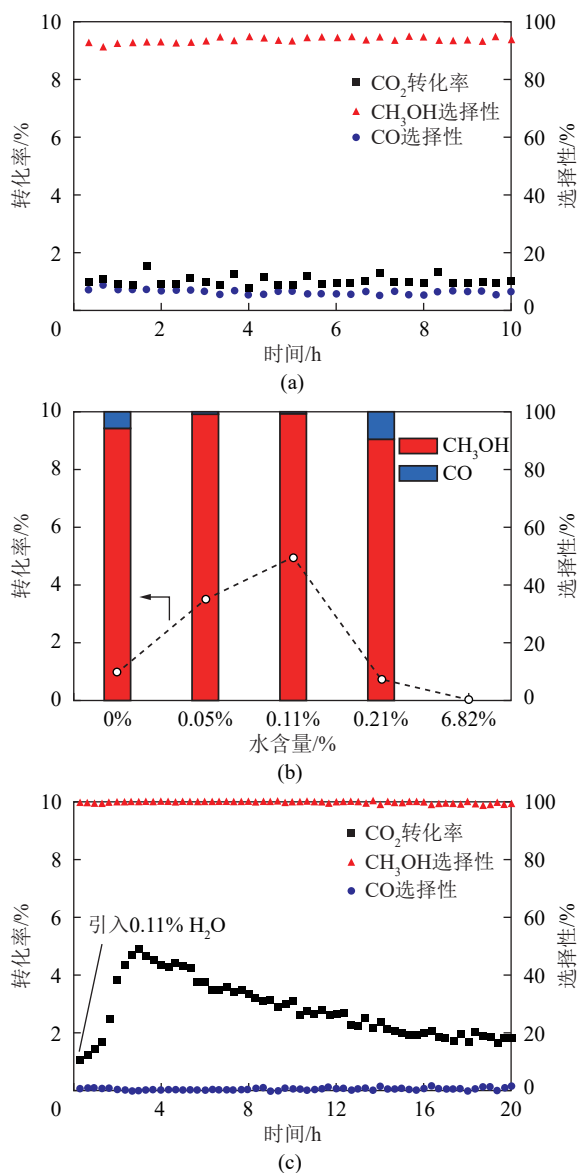


图 9 Cu₁/ZnO 的 CO₂ 加氢制甲醇性能^[100]

Fig. 9 Performance of CO₂ hydrogenation to methanol on Cu₁/ZnO^[100]

5 总结与展望

开发高效的铜基催化剂是 CO₂ 加氢制甲醇技术研究的重点。目前尽管围绕铜基催化剂已有大量的研究报道,但催化体系的活性、选择性和稳定性仍有很大的提高潜力,要实现二氧化碳基甲醇合成的大规模工业化,仍有一些问题需要解决。

1) 高选择性活性物种的识别与构筑。在反应中,对于活性位点的认识并没有统一,急需大量开展采用具有高活性位点分辨能力的(原位)表征研究,如 *in situ* TEM、AP XPS 和 *in situ* XAS 技术,揭示活性位点,活性组分、载体和助催化剂之间的相互作用,进而发展选择性加氢活性位点的构筑策略。

2) 反应机理的理解与动力学调控。二氧化碳转化为甲醇的本征反应机制仍存在争议,需加强原位/工况光谱技术、程序升温技术、同位素实验研究,以及结合 DFT 计算等技术识别和确认关键中间体,深入探索反应机理。基于反应机理的理解,指导催化剂设计来调控基元反应步骤,从而抑制副反应动力学。

3) 单原子催化剂的设计与制备。单原子铜催化剂结合了多相催化剂中活性位点易分离和均相催化剂中活性位点原子级定义的优点,在 CO₂ 加氢制甲醇反应中展现出优异的甲醇选择性,且其明确的活性位点为理解构效关系及反应机理提供了理想模型,但其制备与配位微环境调控仍是有挑战性的,急待开发高密度单原子催化剂的规模化制备技术。

4) 水的影响与高稳定催化剂的开发。反应气氛中水导致催化剂活性物种团聚而失活、适量的水的引入能够促进甲醇的生成均得到实验和理论计算的证明。但是 H₂O 在 CO₂ 加氢制甲醇中的作用机制还存在争议,急待在原子尺度上的深入研究。此外,采用合适的载体、掺入合适的结构助剂、构筑多孔结构以及采用限域策略提高铜基催化剂稳定性,同时发挥出水促进作用,是开发高效催化剂的潜在策略之一。

参考文献 (References):

[1] LIU Z, DENG Z, DAVIS S J, et al. Global carbon emissions in 2023[J]. *Nature Reviews Earth & Environment*, 2024, 5(4): 253–254.

[2] 薛耀, 李金昊, 杨志佳, 等. 太阳能直接驱动 CH₄ 和 CO₂ 干重整技术进展 [J]. *洁净煤技术*, 2024, 30(4): 21–40.

XUE Yao, LI Jinhao, YANG Zhijia, et al. Research progress in solar-driven CH₄ and CO₂ dry reforming technologies[J]. *Clean Coal Technology*, 2024, 30(4): 21–40.

[3] 翁小涵, 韩涛, 冯玮, 等. 负碳排放技术研究现状及进展 [J]. *洁*

净煤技术, 2024, 30(10): 159–174.

WENG Xiaohan, HAN Tao, FENG Wei, et al. Current status and progress of negative carbon emission technologies[J]. *Clean Coal Technology*, 2024, 30(10): 159–174.

[4] 徐冬, 张帅, 韩涛, 等. 煤电+CCUS 产业规模化发展政策激励 [J]. *洁净煤技术*, 2023, 29(4): 13–20.

XU Dong, ZHANG Shuai, HAN Tao, et al. Policy incentives for the large-scale development of coal power+CCUS industry[J]. *Clean Coal Technology*, 2023, 29(4): 13–20.

[5] GUO L J, PENG X P, WANG Q Q, et al. Research progress on carbon dioxide mineralization sequestration technology by tailings[J]. *Green and Smart Mining Engineering*, 2024, 1(3): 307–321.

[6] YE R P, DING J, GONG W B, et al. CO₂ hydrogenation to high-value products *via* heterogeneous catalysis[J]. *Nature Communications*, 2019, 10(1): 5698.

[7] NAVARRO-JAÉN S, VIRGINIE M, BONIN J, et al. Highlights and challenges in the selective reduction of carbon dioxide to methanol[J]. *Nature Reviews Chemistry*, 2021, 5(8): 564–579.

[8] MAJI S, DAS A, BHATT M M, et al. Metal-free organocatalytic S-formylation of thiols using CO₂[J]. *Nature Catalysis*, 2024, 7: 375–385.

[9] KHAN S, DAI X Y, ALI T, et al. Recent advances on photo-thermo-catalysis for carbon dioxide methanation[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2023, 48(64): 24756–24787.

[10] HU J T, CAI Y F, XIE J H, et al. Selectivity control in CO₂ hydrogenation to one-carbon products[J]. *Chem*, 2024, 10(4): 1084–1117.

[11] SUSHKEVICH V L, PALAGIN D, RANOCCHIARI M, et al. Selective anaerobic oxidation of methane enables direct synthesis of methanol[J]. *Science*, 2017, 356(6337): 523–527.

[12] 舒斌, 陈建宏, 熊健, 等. 碳中和目标下推动绿色甲醇发展的必要性分析 [J]. *化工进展*, 2023, 42(9): 4471–4478.

SHU Bin, CHEN Jianhong, XIONG Jian, et al. Necessity analysis of promoting the development of green methanol under the goal of carbon neutrality[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2023, 42(9): 4471–4478.

[13] 付楚芮, 李景乐. 我国绿色甲醇产业现状与发展展望 [J]. *煤质技术*, 2024, 39(5): 27–36.

FU Churui, LI Jingle. Green methanol industry status and development outlook[J]. *Coal Quality Technology*, 2024, 39(5): 27–36.

[14] FILOSA C, GONG X, BAVYKINA A, et al. Enabling the methanol economy: Opportunities and challenges for heterogeneous catalysis in the production of liquid fuels *via* methanol[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2023, 56(23): 3492–3503.

[15] OLAH G A. Beyond oil and gas: The methanol economy[J]. *Angewandte Chemie (International Ed)*, 2005, 44(18): 2636–2639.

[16] SURYA PRAKASH G K. George A. Olah (1927–2017)[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, 56(21): 5660–5661.

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

[18] SHI Y J, GU Q Q, ZHAO Y, et al. Local In-O-Pd Lewis acid-base pair boosting CO₂ selective hydrogenation to methanol[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 485: 150093.

- [19] GAO F F, UNIVERSITY F, WANG Y X, et al. Redox-mediated interfacial restructuring of supported In_2O_3 to drive CO_2 hydrogenation to methanol[J]. *ACS Catalysis*, 2025, 15(4): 2785–2795.
- [20] DE M AUGUSTO T, ROGER R B, PETROLINI D D, et al. Influence of electronic and structural properties on $\text{Au}/\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ catalysts for CO_2 hydrogenation to methanol[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2025, 505: 159750.
- [21] WANG J J, LI G N, LI Z L, et al. A highly selective and stable ZnO-ZrO_2 solid solution catalyst for CO_2 hydrogenation to methanol[J]. *Science Advances*, 2017, 3(10): e1701290.
- [22] ZHONG J W, YANG X F, WU Z L, et al. State of the art and perspectives in heterogeneous catalysis of CO_2 hydrogenation to methanol[J]. *Chemical Society Reviews*, 2020, 49(5): 1385–1413.
- [23] ZHOU S L, DAI Y, SONG Q, et al. Pd-based multi-site catalysts for selective CO_2 -to-methanol conversion[J]. *Inorganic Chemistry*, 2024, 63(52): 24601–24609.
- [24] FAYISA B A, XI Y S, YANG Y W, et al. Pt-modulated Cu/SiO_2 catalysts for efficient hydrogenation of CO_2 -derived ethylene carbonate to methanol and ethylene glycol[J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2022, 41: 366–373.
- [25] WANG J Y, ZHANG G H, ZHU J, et al. CO_2 hydrogenation to methanol over In_2O_3 -based catalysts: From mechanism to catalyst development[J]. *ACS Catalysis*, 2021, 11(3): 1406–1423.
- [26] BAHRUJI H, BOWKER M, HUTCHINGS G, et al. Pd/ZnO catalysts for direct CO_2 hydrogenation to methanol[J]. *Journal of Catalysis*, 2016, 343: 133–146.
- [27] ZHANG H, LIU P. Fine-tuning catalytic selectivity by modulating catalyst-environment interactions: CO_2 hydrogenation over Pd-based catalysts[J]. *Chem Catalysis*, 2025, 5(1): 101156.
- [28] TADA S, WATANABE F, KIYOTA K, et al. Ag addition to CuO-ZrO_2 catalysts promotes methanol synthesis via CO_2 hydrogenation[J]. *Journal of Catalysis*, 2017, 351: 107–118.
- [29] XIE G M, JIN R R, REN P J, et al. Boosting CO_2 hydrogenation to methanol by adding trace amount of Au into Cu/ZnO catalysts[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2023, 324: 122233.
- [30] JO D Y, LEE M W, HAM H C, et al. Role of the Zn atomic arrangements in enhancing the activity and stability of the kinked $\text{Cu}(2\ 1\ 1)$ site in CH_3OH production by CO_2 hydrogenation and dissociation: First-principles microkinetic modeling study[J]. *Journal of Catalysis*, 2019, 373: 336–350.
- [31] WU P P, YANG B. Significance of surface formate coverage on the reaction kinetics of methanol synthesis from CO_2 hydrogenation over Cu[J]. *ACS Catalysis*, 2017, 7(10): 7187–7195.
- [32] LIU L N, FAN F, BAI M M, et al. Mechanistic study of methanol synthesis from CO_2 hydrogenation on Rh-doped $\text{Cu}(111)$ surfaces[J]. *Molecular Catalysis*, 2019, 466: 26–36.
- [33] ZHAO Y F, YANG Y, MIMS C, et al. Insight into methanol synthesis from CO_2 hydrogenation on $\text{Cu}(111)$: Complex reaction network and the effects of H_2O [J]. *Journal of Catalysis*, 2011, 281(2): 199–211.
- [34] PINEDA M, STAMATAKIS M. Kinetic Monte Carlo simulations for heterogeneous catalysis: Fundamentals, current status, and challenges[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2022, 156(12): 120902.
- [35] JIANG X, NIE X W, GUO X W, et al. Recent advances in carbon dioxide hydrogenation to methanol via heterogeneous catalysis[J]. *Chemical Reviews*, 2020, 120(15): 7984–8034.
- [36] YE R P, MA L X, MAO J N, et al. A Ce-CuZn catalyst with abundant Cu/Zn-O_v-Ce active sites for CO_2 hydrogenation to methanol[J]. *Nature Communications*, 2024, 15(1): 2159.
- [37] JIN S, KWON C, BUGAEV A, et al. Atom-by-atom design of Cu/ZrO_x clusters on MgO for CO_2 hydrogenation using liquid-phase atomic layer deposition[J]. *Nature Catalysis*, 2024, 7: 1199–1212.
- [38] KATTEL S, YAN B H, YANG Y X, et al. Optimizing binding energies of key intermediates for CO_2 hydrogenation to methanol over oxide-supported copper[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(38): 12440–12450.
- [39] VERGARA T, GÓMEZ D, LACERDA DE OLIVEIRA CAMPOS B, et al. Disclosing the reaction mechanism of CO_2 hydrogenation to methanol over $\text{CuCeO}_x/\text{TiO}_2$: A combined kinetic, spectroscopic, and isotopic study[J]. *ACS Catalysis*, 2023, 13(22): 14699–14715.
- [40] GÓMEZ D, VERGARA T, ORTEGA M, et al. Interdependence between the extent of Ga promotion, the nature of active sites, and the reaction mechanism over Cu catalysts for CO_2 hydrogenation to methanol[J]. *ACS Catalysis*, 2024, 14(20): 15265–15278.
- [41] FREUND H J, ROBERTS M W. Surface chemistry of carbon dioxide[J]. *Surface Science Reports*, 1996, 25(8): 225–273.
- [42] GRABOW L C, MAVRIKAKIS M. Mechanism of methanol synthesis on Cu through CO_2 and CO hydrogenation[J]. *ACS Catalysis*, 2011, 1(4): 365–384.
- [43] SHI Y F, KANG P L, SHANG C, et al. Methanol synthesis from CO_2/CO mixture on Cu-Zn catalysts from microkinetics-guided machine learning pathway search[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2022, 144(29): 13401–13414.
- [44] KUNKES E L, STUDT F, ABILD-PEDERSEN F, et al. Hydrogenation of CO_2 to methanol and CO on $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$: Is there a common intermediate or not?[J]. *Journal of Catalysis*, 2015, 328: 43–48.
- [45] KIM Y, TRUNG T S B, YANG S N, et al. Mechanism of the surface hydrogen induced conversion of CO_2 to methanol at $\text{Cu}(111)$ step sites[J]. *ACS Catalysis*, 2016, 6(2): 1037–1044.
- [46] PALOMINO R M, RAMÍREZ P J, LIU Z Y, et al. Hydrogenation of CO_2 on $\text{ZnO}/\text{Cu}(100)$ and $\text{ZnO}/\text{Cu}(111)$ catalysts: Role of copper structure and metal-oxide interface in methanol synthesis[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2018, 122(2): 794–800.
- [47] REICHENBACH T, MONDAL K, JÄGER M, et al. Ab initio study of CO_2 hydrogenation mechanisms on inverse ZnO/Cu catalysts[J]. *Journal of Catalysis*, 2018, 360: 168–174.
- [48] GRACIANI J, MUDIYANSELAGE K, XU F, et al. Highly active copper-ceria and copper-ceria-titania catalysts for methanol synthesis from CO_2 [J]. *Science*, 2014, 345(6196): 546–550.
- [49] YANG Y X, WHITE M G, LIU P. Theoretical study of methanol synthesis from CO_2 hydrogenation on metal-doped $\text{Cu}(111)$ surfaces[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116(1): 248–256.
- [50] YANG M, YU J F, ZIMINA A, et al. Unlocking a dual-channel pathway in CO_2 hydrogenation to methanol over single-site

- zirconium on amorphous silica[J]. *Angewandte Chemie (International Ed)*, 2024, 63(4): e202312292.
- [51] XU D, HONG X L, LIU G L. Highly dispersed metal doping to ZnZr oxide catalyst for CO₂ hydrogenation to methanol: Insight into hydrogen spillover[J]. *Journal of Catalysis*, 2021, 393: 207–214.
- [52] ZHAO H B, YU R F, MA S C, et al. The role of Cu₁-O₃ species in single-atom Cu/ZrO₂ catalyst for CO₂ hydrogenation[J]. *Nature Catalysis*, 2022, 5: 818–831.
- [53] HAN X Y, XIAO T T, LI M S, et al. Synergetic interaction between single-atom Cu and Ga₂O₃ enhances CO₂ hydrogenation to methanol over CuGaZrO_x[J]. *ACS Catalysis*, 2023, 13(20): 13679–13690.
- [54] CHAI Y C, QIN B, LI B N, et al. Zeolite-encaged mononuclear copper centers catalyze CO₂ selective hydrogenation to methanol[J]. *National Science Review*, 2023, 10(7): nwad043.
- [55] GREELEY J P. Active site of an industrial catalyst[J]. *Science*, 2012, 336(6083): 810–811.
- [56] LUNKENBEIN T, SCHUMANN J, BEHRENS M, et al. Formation of a ZnO overlayer in industrial Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts induced by strong metal–support interactions[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, 54(15): 4544–4548.
- [57] 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.
- [58] LAUDENSCHLEGER D, RULAND H, MUHLER M. Identifying the nature of the active sites in methanol synthesis over Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts[J]. *Nature Communications*, 2020, 11(1): 3898.
- [59] DHARMALINGAM B C, Koushik V A, MUREDDU M, et al. Unravelling the role of metal-metal oxide interfaces of Cu/ZnO/ZrO₂/Al₂O₃ catalyst for methanol synthesis from CO₂: Insights from experiments and DFT-based microkinetic modeling[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2023, 332: 122743.
- [60] WANG Y H, KATTEL S, GAO W G, et al. Exploring the ternary interactions in Cu-ZnO-ZrO₂ catalysts for efficient CO₂ hydrogenation to methanol[J]. *Nature Communications*, 2019, 10(1): 1166.
- [61] LUO P C, SHI P X, YAN Z Q, et al. Ternary synergistic interaction of Cu-ZnO-ZrO₂ promoting CO₂ hydrogenation to methanol[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2025, 689: 120006.
- [62] CHANG X, ZI X H, LI J, et al. An insight into synergistic metal-oxide interaction in CO₂ hydrogenation to methanol over Cu/ZnO/ZrO₂[J]. *Catalysts*, 2023, 13(10): 1337.
- [63] TISSERAUD C, COMMINGES C, PRONIER S, et al. The Cu-ZnO synergy in methanol synthesis Part 3: Impact of the composition of a selective Cu@ZnO x core-shell catalyst on methanol rate explained by experimental studies and a concentric spheres model[J]. *Journal of Catalysis*, 2016, 343: 106–114.
- [64] MAHAPATRA M, KANG J D, RAMÍREZ P J, et al. Growth, structure, and catalytic properties of ZnO_x grown on CuO_x/Cu(111) surfaces[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2018, 122(46): 26554–26562.
- [65] HU J, LI Y Y, ZHEN Y P, et al. *In situ* FTIR and *ex situ* XPS/HS-LEIS study of supported Cu/Al₂O₃ and Cu/ZnO catalysts for CO₂ hydrogenation[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2021, 42(3): 367–375.
- [66] ARENA F, MEZZATESTA G, ZAFARANA G, et al. Effects of oxide carriers on surface functionality and process performance of the Cu-ZnO system in the synthesis of methanol *via* CO₂ hydrogenation[J]. *Journal of Catalysis*, 2013, 300: 141–151.
- [67] ARENA F, ITALIANO G, BARBERA K, et al. Basic evidences for methanol-synthesis catalyst design[J]. *Catalysis Today*, 2009, 143(1-2): 80–85.
- [68] 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 Catalysis*, 2018, 8(9): 7809–7819.
- [69] TADA S, KATAGIRI A, KIYOTA K, et al. Cu species incorporated into amorphous ZrO₂ with high activity and selectivity in CO₂-to-methanol hydrogenation[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2018, 122(10): 5430–5442.
- [70] VERGARA T, GÓMEZ D, WARMUTH L, et al. On the structure sensitivity of CO₂ hydrogenation over Cu/ZrO₂: Insights into the role of the support and the active sites[J]. *ACS Catalysis*, 2024, 14(18): 14127–14138.
- [71] CHANG H H, GAO F F, LUO A L, et al. Oxygen vacancy promoted carbon dioxide activation over Cu/ZrO₂ for CO₂-to-methanol conversion[J]. *Chemical Communications*, 2023, 59(49): 7647–7650.
- [72] XIE F J, LU F, TIAN Y, et al. Thermochromic-based bimodal sensor for strain-insensitive temperature sensing and synchronous strain sensing[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 471: 144504.
- [73] MEUNIER F C, DANSETTE I, PAREDES-NUNEZ A, et al. Cu-bound formates are main reaction intermediates during CO₂ hydrogenation to methanol over Cu/ZrO₂[J]. *Angewandte Chemie*, 2023, 135(29): e202303939.
- [74] LAM E, CORRAL-PÉREZ J J, LARMIER K, et al. CO₂ hydrogenation on Cu/Al₂O₃: Role of the metal/support interface in driving activity and selectivity of a bifunctional catalyst[J]. *Angewandte Chemie (International Ed)*, 2019, 58(39): 13989–13996.
- [75] SONG X W, YANG C S, LI X H, et al. On the role of hydroxyl groups on Cu/Al₂O₃ in CO₂ hydrogenation[J]. *ACS Catalysis*, 2022, 12(22): 14162–14172.
- [76] DIVINS N J, KORDUS D, TIMOSHENKO J, et al. operando high-pressure investigation of size-controlled CuZn catalysts for the methanol synthesis reaction[J]. *Nature Communications*, 2021, 12: 1435.
- [77] ZHU J D, SU Y Q, CHAI J C, et al. Mechanism and nature of active sites for methanol synthesis from CO/CO₂ on Cu/CeO₂[J]. *ACS Catalysis*, 2020, 10(19): 11532–11544.
- [78] WANG W W, ZHANG X Y, LEI B Y, et al. Exploring the nature of copper species: CeO₂ support shape effect and its influence on CO₂ hydrogenation to methanol[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 498: 155636.
- [79] YAN Y, WONG R J, MA Z R, et al. CO₂ hydrogenation to methanol on tungsten-doped Cu/CeO₂ catalysts[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, 306: 121098.
- [80] YANG H Y, GAO P, ZHANG C, et al. Core-shell structured Cu@m-SiO₂ and Cu/ZnO@m-SiO₂ catalysts for methanol synthesis from CO₂ hydrogenation[J]. *Catalysis Communica-*

- tions, 2016, 84: 56–60.
- [81] XU J, WANG K, ZHAO M, et al. Boosting CO₂ hydrogenation by synergistic incorporation of pure silica silicalite-1 zeolite and CeO₂ into Cu catalysts[J]. *Angewandte Chemie (International Ed)*, 2025: e202423438.
- [82] LIU C, HIROHARA M, MAEKAWA T, et al. Selective electro-oxidation of glycerol to dihydroxyacetone by a non-precious electrocatalyst–CuO[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 265: 118543.
- [83] VELISOJU V K, CERRILLO J L, AHMAD R, et al. Copper nanoparticles encapsulated in zeolitic imidazolate framework-8 as a stable and selective CO₂ hydrogenation catalyst[J]. *Nature Communications*, 2024, 15(1): 2045.
- [84] CUI W G, LI Y T, YU L, et al. Zeolite-encapsulated ultrasmall Cu/ZnO_x nanoparticles for the hydrogenation of CO₂ to methanol[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(16): 18693–18703.
- [85] TOYIR J, RAMÍREZ DE LA PISCINA P, FIERRO J L G, et al. Catalytic performance for CO₂ conversion to methanol of gallium-promoted copper-based catalysts: Influence of metallic precursors[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2001, 34(4): 255–266.
- [86] LADERA R, PÉREZ-ALONSO F J, GONZÁLEZ-CARBALLO J M, et al. Catalytic valorization of CO₂ via methanol synthesis with Ga-promoted Cu–ZnO–ZrO₂ catalysts[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2013, 142: 241–248.
- [87] NARKHEDE N, ZHENG H Y, ZHANG H C, et al. Group 13 metal doped Cu/ZnO catalysts from phase pure precursors via an isomorphous substitution route: Mechanistic insights into promotional effects for syngas hydrogenation to methanol[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2020, 10(21): 7386–7398.
- [88] CHEN K, FANG H, WU S, et al. CO₂ hydrogenation to methanol over Cu catalysts supported on La-modified SBA-15: The crucial role of Cu–LaOx interfaces[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 251: 119–129.
- [89] GAO P, ZHONG L S, ZHANG L N, et al. Yttrium oxide modified Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts via hydrotalcite-like precursors for CO₂ hydrogenation to methanol[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2015, 5(9): 4365–4377.
- [90] NOH G, LAM E, BREGANTE D T, et al. Lewis acid strength of interfacial metal sites drives CH₃ OH selectivity and formation rates on Cu-based CO₂ hydrogenation catalysts[J]. *Angewandte Chemie (International Ed)*, 2021, 60(17): 9650–9659.
- [91] ZHANG L J, YANG H Y, GAO P. Research progress in copper-based catalysts for methanol synthesis from CO₂ hydrogenation[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2024, 52(12): 1759–1773.
- [92] 喻健, 任所才, 刘斌, 等. 铜基甲醇催化剂失活因素及解决措施研究进展 [J]. *天然气化工 (C1 化学与化工)*, 2019, 44(1): 118–122.
- YU Jian, REN Suocai, LIU Bin, et al. Advances in deactivation and solutions of Cu-based methanol catalysts[J]. *Natural Gas Chemical Industry*, 2019, 44(1): 118–122.
- [93] 张卿源, 舒静. 铜基催化剂的失活再生研究进展 [J]. *化工科技*, 2019, 27(3): 65–69.
- ZHANG Qingyuan, SHU Jing. Progress in deactivation and regeneration of Cu based catalysts[J]. *Science & Technology in Chemical Industry*, 2019, 27(3): 65–69.
- [94] PRAŠNIKAR A, PAVLIŠIČ A, RUIZ-ZEPEDA F, et al. Mechanisms of copper-based catalyst deactivation during CO₂ reduction to methanol[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2019, 58(29): 13021–13029.
- [95] WANG M R, ZHANG G H, WANG H, et al. Understanding and tuning the effects of H₂O on catalytic CO and CO₂ hydrogenation[J]. *Chemical Reviews*, 2024, 124(21): 12006–12085.
- [96] PRAŠNIKAR A, JURKOVIĆ D L, LIKOZAR B. Reaction path analysis of CO₂ reduction to methanol through multisite microkinetic modelling over Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 292: 120190.
- [97] FICHTL M B, SCHLERETH D, JACOBSEN N, et al. Kinetics of deactivation on Cu/ZnO/Al₂O₃ methanol synthesis catalysts[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2015, 502: 262–270.
- [98] LI H J, FANG W, WANG L X, et al. Physical regulation of copper catalyst with a hydrophobic promoter for enhancing CO₂ hydrogenation to methanol[J]. *The Innovation*, 2023, 4(4): 100445.
- [99] LI S Z, ZHAO X, LI Y X, et al. CO₂ hydrogenation to methanol on Cu–ZnO/AlLaO with high activity and hydrothermal stability[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2025, 692: 120098.
- [100] WU W L, WANG Y N, LUO L, et al. CO₂Hydrogenation over copper/ZnO single-atom catalysts: Water-promoted transient synthesis of methanol[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2022, 61(48): e202213024.
- [101] YANG Y, MEI D H, PEDEN C H F, et al. Surface-bound intermediates in low-temperature methanol synthesis on copper: Participants and spectators[J]. *ACS Catalysis*, 2015, 5(12): 7328–7337.
- [102] NIE X W, JIANG X, WANG H Z, et al. Mechanistic understanding of alloy effect and water promotion for Pd–Cu bimetallic catalysts in CO₂ hydrogenation to methanol[J]. *ACS Catalysis*, 2018, 8(6): 4873–4892.
- [103] WANG Y H, GAO W G, LI K Z, et al. Strong evidence of the role of H₂O in affecting methanol selectivity from CO₂ hydrogenation over Cu–ZnO–ZrO₂[J]. *Chem*, 2020, 6(2): 419–430.
- [104] XU D Y, WU P P, YANG B. Essential role of water in the autocatalysis behavior of methanol synthesis from CO₂ hydrogenation on Cu: A combined DFT and microkinetic modeling study[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2019, 123(14): 8959–8966.