

ZnZrO_x 固溶体催化剂热催化二氧化碳加氢制甲醇的研究进展

徐佳豪¹, 朱盛华¹, 杨天逸¹, 程福昌¹, 王斌¹, 曹晏维¹, 李华博², 梁金花², 任晓乾^{1*}

(1.南京工业大学化工学院, 江苏南京 211816; 2.南京工业大学生物与制药工程学院, 江苏南京 211816)

摘要:综述了 ZnZrO_x 固溶体催化剂在二氧化碳加氢制甲醇中的反应机理, 以及不同制备方法或金属元素掺杂对其表面活性位分布、氧空位浓度及 H₂ 解离能力的调控。最后, 对 ZnZrO_x 固溶体催化剂在 CO₂ 加氢制甲醇方面面临的挑战及未来的发展方向进行展望, 以期为之后 ZnZrO_x 催化体系用于 CO₂ 加氢领域的进一步研究提供参考。

关键词:二氧化碳; 加氢; 固溶体; 甲醇

中图分类号: X701

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2026)06-0047-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.06.009

Research progress on ZnZrO_x solid solution catalyst in thermocatalytic hydrogenation of carbon dioxide to methanol

XU Jia-hao¹, ZHU Sheng-hua¹, YANG Tian-yi¹, CHENG Fu-chang¹, WANG Bin¹, CAO Yan-wei¹, LI Hua-bo², LIANG Jin-hua², REN Xiao-qian^{1*}

(1. College of Chemical Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 211816, China;

2. College of Biotechnology and Pharmaceutical Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 211816, China)

Abstract: This review elucidates the reaction mechanisms of ZnZrO_x solid solution catalysts in CO₂ hydrogenation to methanol, as well as the regulation of surface active site distribution, oxygen vacancy concentration, and hydrogen dissociation capability through various preparation methods and metal doping. Finally, the challenges and future development directions of ZnZrO_x solid solution catalysts in CO₂ hydrogenation to methanol are prospected, aiming to provide references for further research on the ZnZrO_x catalytic system in the field of CO₂ hydrogenation.

Key words: carbon dioxide; hydrogenation; solid solution; methanol

二氧化碳(CO₂)的过量排放造成全球各地的异常高温,引起世界范围的广泛关注。根据世界气象组织发布的《2024年全球气候状况》报告,2015—2024年将成为有记录以来最暖的10年,极端天气正在对世界各地的社会和经济造成严重影响^[1]。为应对这一紧迫局面,捕获、储存和转化CO₂来抑制CO₂的排放量已迫在眉睫。

CO₂可以作为理想的碳源,通过光催化、热催化和电催化等技术合成各种高附加值产品,如甲醇、低碳烯烃、芳烃等^[2]。其中甲醇是最简单的C₁液体产品,并且在各种CO₂加氢反应路线中,甲醇也被认为是其他化学品的起始原料,处于CO₂加氢的核心。但CO₂加氢合成甲醇的反应存在热力学限制,同时CO₂分子具有较高的稳定性,反应的转化通常需要大量能量^[3]。因此设计高活性和低成本催化剂是主要挑战。目前,用于CO₂加氢制甲醇的催化剂主要有铜基、氧化铟(In₂O₃)基以及ZnZrO_x固溶

体3种催化剂^[4]。传统的铜基催化剂体系在CO₂加氢方面的活性有限,而且活性相的水诱导烧结导致其稳定性不足^[5]。与之相比的氧化铟(In₂O₃)基催化剂,由于In₂O₃表面经活化后产生大量氧空位,使其在甲醇选择性方面优于Cu基催化剂,但仍面临CO₂转化率较低和成本较高的问题^[6]。ZnZrO_x作为双组分催化材料中的一个特殊案例,其单独的ZnO或ZrO₂都不是理想的单一催化材料,但当两者结合时,形成了一个活性体系。固溶体结构提供了Zn位点活化H₂和Zr位点活化CO₂的双重活性中心,这使得ZnZrO_x在催化活性和甲醇选择性方面表现优于铜基催化剂,特别是在300℃高温的情况下^[4,7]。本文中从ZnZrO_x固溶体催化剂在CO₂加氢制甲醇中的反应机理及其金属元素掺杂或制备方法对CO₂加氢制备甲醇中的催化性能的影响进行综述,并对ZnZrO_x固溶体催化剂在CO₂选择性加氢制甲醇方面存在的挑战与发展方向进行展望。

收稿日期:2025-08-27;修回日期:2026-04-06

基金项目:江苏省自然科学基金面上项目(BK20231259)

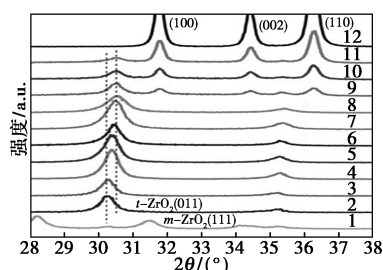
作者简介:徐佳豪(2000-),男,硕士生;任晓乾(1973-),男,博士,教授,研究方向为工业催化,通讯联系人,xqren@njtech.edu.cn。

1 ZnZrO_x 催化 CO₂ 加氢制甲醇

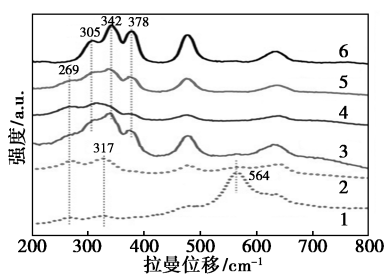
固溶体催化剂用于 CO₂ 加氢制甲醇反应,最早由李灿院士团队提出^[7]。固溶体是在某一组元为溶剂的晶体点阵中溶入溶质原子,形成均匀混合的固态溶体,最大的特点就是晶体结构类型保持不变。由于溶质原子的溶入,固溶体的点阵会发生畸变,产生固溶强化等性能的变化^[8]。李灿院士团队通过共沉淀法制备了 ZnO-ZrO₂ 固溶体催化剂,在 5.0 MPa、

24 000 mL/(g·h)、H₂/CO₂ = 3 : 1、320℃ 的反应条件下,该催化剂的甲醇选择性高达 86%,CO₂ 单程转化率超过 10%,并且在更高温度下具有抗烧结能力。通过 X 射线衍射[图 1(a)]和拉曼光谱表征[图 1(b)]证实了 ZnO-ZrO₂ 固溶体结构的形成^[7]。当 ZnO 含量达到 50% 时,样品中的 ZnO 相被检测到,表明只有当 ZnO 含量低于 50% 时,才可能形成 ZnO-ZrO₂ 固溶体。

ZnZrO_x 固溶体催化剂在 CO₂ 加氢制甲醇反应中的优异性能源于其独特的电子结构与活性位点协同作用机制。Wang 等^[9]通过 XPS 和 DFT 计算发现,Zr 向 Zn 转移电子,形成富电子的 Zn 位点,这种电子转移促进了 H₂ 的解离,生成更多的氢化物物种。同时,通过增强 CO₂ 吸附能力,诱导了双齿碳酸盐/碳酸氢盐的形成。这种电子重构作用提升甲酸盐(HCOO*)与甲氧基(CH₃O*)中间体的稳定性,从而最终实现了甲醇高选择性和高产率。Zhou 等^[10]基于四方相 ZrO₂(101) 表面,替换 Zr 为 Zn 并引入氧空位,设计了 ZnD9 缺陷模型。计算结果表明,CO₂ 在 Zn 掺杂的 ZrO₂(101) 表面以碳酸盐构型强吸附并显著活化。如图 2 所示,CO₂ 加氢生成甲醇的路径主要有 2 条:一是通过双齿碳酸氢盐中间体(bi-HCOO*)的路径(能垒 1.11 eV);二是通过三齿碳酸氢盐中间体(tri-HCOO*)的路径(能垒 0.76 eV),后者因动力学优势成为主导路径。值得注意的是,Zn 掺杂引发的表面氧空位具有双重功能:一方面促进 H₂ 解离生成活性 H 物种,另一方面通过稳定 CO₂ 吸附抑制 COOH* 中间体形成,从而有效阻断 CO 副产物生成通道。



1—ZrO₂; 2—5% Zn; 3—10% Zn; 4—13% Zn; 5—17% Zn; 6—20% Zn; 7—25% Zn; 8—33% Zn; 9—50% Zn; 10—67% Zn; 11—80% Zn; 12—ZnO
(a) ZnO-ZrO₂ 的 XRD 图谱



1—13% Zn-325 nm×1/20; 2—13% Zn-266 nm; 3—13% Zn; 4—10% Zn×1/3; 5—5% Zn×1/5; 6—ZrO₂×1/10
(b) ZnO-ZrO₂ 的拉曼光谱

图 1 ZnO-ZrO₂ 催化剂的结构表征

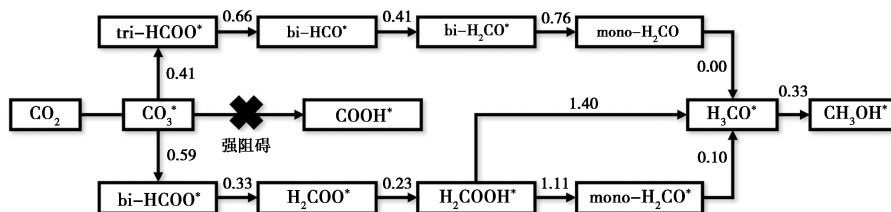


图 2 D9 缺陷 Zn/ZrO₂(101) 表面上 CO₂ 加氢制甲醇的反应网络

Tang 等^[11]通过 HCOOH 程序升温表面反应,同样证明了 ZnZrO_x 催化 CO₂ 加氢制甲醇的反应符合 HCOO* 反应机理。更稳定的 HCOO* 中间体导致更高的甲醇选择性,并减少了 CO 的生成。研究表明,H 物种迁移速率是反应的速率控制步骤,通过增加 H₂ 活化位点密度、提升 H 迁移效率并缩短 H₂ 活化位点与 CO₂ 加氢位点的空间距离,可以有效提高催

剂剂的甲醇合成选择性。Feng 等^[12]通过 DFT 计算对比了 ZnZrO_x 与 ZrO₂ 催化剂在碳酸盐加氢生成甲酸盐及后续甲醇合成中的反应机制。研究表明,ZnZrO_x 的热力学途径更为有利,其中甲酸盐加氢生成甲氧基是 ZnZrO_x 的速率决定步骤,关键能垒为 1.49 eV,远低于 ZrO₂ 的 2.30 eV。Zn 位点通过促进 H₂ 活化和 C—H 键形成,协同相邻 Zr 位点稳定

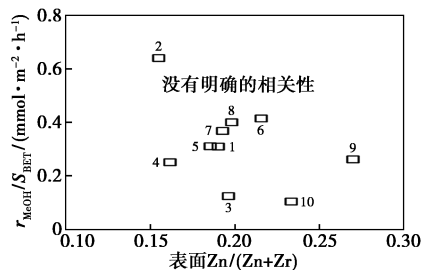
中间体,这种不对称的 Zn-O-Zr 结构环境有效加速了碳酸盐转化及甲酸盐后续加氢过程,最终提升甲醇合成效率。

进一步对催化剂组成和热稳定性的机理进行研究可以为工业应用提供关键数据支撑。Redekop 等^[13]研究了 ZnZrO_x 的热稳定性边界,发现 ZnZrO_x 催化剂在 $300\sim 350^\circ\text{C}$ 的反应条件下表现出良好的稳定性。然而,当反应温度超过 550°C 时, ZnO 团簇会生长并在 ZrO_2 基体中重新分布, Zn 物种发生迁移并挥发,导致活性位点密度降低,从而使甲醇选择性下降。Wang 等^[14]通过构建不同 Zn 含量的 ZnZrO_x 催化剂,揭示了活性位点密度与催化性能之间的非线性关系。在 $5\%\sim 40\%$ ZnO 负载范围内,催化剂呈现出孤立 Zn-O-Zr 位点、 $(\text{Zn})-\text{O}-\text{Zr}-\text{O}-(\text{Zn})$ 双位点、 $(\text{Zn})-\text{O}-(\text{Zn})$ 团簇 3 种结构形态。对于最优的 $20\% \text{ZnO-ZrO}_2$ 催化剂,其表面的 $(\text{Zn})-\text{O}-\text{Zr}-\text{O}-(\text{Zn})$ 结构有效降低了氢气的解离能垒。其中, Zn 位点负责 H_2 的活化,而 ZrO_2 则作为 CO_2 吸附和后续加氢的有效位点。两者的相互作用引导反应向甲醇生产的方向进行,其活化势垒比孤立的锌位点和双核锌位点 $[(\text{Zn})-\text{O}-(\text{Zn})$ 构型]低得多。

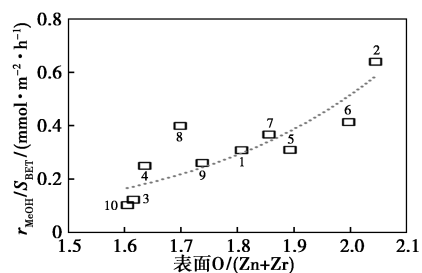
2 ZnZrO_x 催化剂制备方法的影响

催化剂的结构对其性能有着重要影响,而不同的制备方法则会显著改变催化剂的结构,进而影响催化性能。Lee 等^[15]研究了不同合成条件对 ZnZrO_x 催化剂结构及其在 CO_2 加氢制甲醇过程中催化性能的影响。通过改变干燥方法(如冻干、环境凝胶干燥)、煅烧温度、球磨时间及添加剂(如 PVA、碳黑模板)等参数,研究发现制备的催化剂表面氧含量与比表面积存在显著差异。采用 PVA 辅助共沉淀法合成的催化剂兼具高比表面积与适度氧含量,甲醇生成速率达 $8.0 \text{ mmol}/(\text{g}\cdot\text{h})$,而硬模板法虽获得最大比表面积,但由于表面氧匮乏,导致催化活性最低。图 3 为表面 Zn 含量和表面晶格氧含量对催化活性的影响,可以看出表面 Zn 含量与活性没有明确的相关性,而催化剂表面晶格氧(O^{2-})含量是决定活性的关键因素,富氧表面通过 $\text{Zn}^{2+}-\text{O}^{2-}$ 位点促进 H_2 异裂活化,而 H_2 活化是 ZnZrO_x 催化剂的速率决定步骤。Mao 等^[16]的研究同样证实了晶格氧浓度与甲醇选择性呈现显著线性关系。Mao 等通过固相研磨法制备了不同晶格氧含量的 ZnZrO_x 固溶体催化剂,在 $320 \text{ r}/\text{min}$ 研磨速度下制备的 ZnZrO_x 催化剂具有最高的晶格氧含量,同时也显示

出最高的甲醇选择性。



(a) $r_{\text{MeOH}}/S_{\text{BET}}$ 与表面 $\text{Zn}/(\text{Zn}+\text{Zr})$ 的关系



(b) $r_{\text{MeOH}}/S_{\text{BET}}$ 与表面 $\text{O}/(\text{Zn}+\text{Zr})$ 的关系

图 3 ZnZrO_x 催化剂面积归一化活性($r_{\text{MeOH}}/S_{\text{BET}}$)与表面元素的关系

使用火焰喷雾热解(FSP)技术可以在金属氧化物颗粒上沉积较高的金属负载,形成小尺寸的金属颗粒,这种方法制备的催化剂通常具有更高的比表面积和金属分散性,这是其他制备方法难以实现的。Araújo 等^[17]研究了火焰喷雾热解法与共沉淀法(CP)制备的 ZnZrO_x 催化剂在 CO_2 加氢制甲醇中的性能差异。研究发现, 5ZnZrO_x (摩尔分数 $5\% \text{ Zn}$) 催化剂实现了高甲醇时空产率,较共沉淀法提升近 70% 。FSP 通过高温快速淬灭过程不仅使高浓度的 Zn^{2+} 位点均匀分散在 ZrO_2 表面晶格表面,并抑制了锌元素进入 ZrO_2 载体的体相。这种表面分散的 Zn^{2+} 与周围的 Zr-O 位点形成协同作用,促进氧空位生成,有助于甲酸盐路径生成甲醇,同时甲醇选择性稳定在 80% 。与共沉淀法相比,FSP 制备的催化剂有更大的比表面积,从而暴露更多的活性位点。Šot 等^[18]对比了 FSP 法与表面有机金属化学(SOMC)制备的 ZnO-ZrO_2 材料,结果表明,FSP 法制备的 ZnO-ZrO_2 混合氧化物在纳米颗粒间形成了紧密的界面,其中 Zn^{2+} 高度分散于 ZrO_2 表面,表现出优异的甲醇选择性。相比之下,SOMC 法制备的负载模式较为单一,难以构建出活性界面,导致甲醇选择性较低。

Issaraporn 等^[19]考察了通过水热合成法制备的 ZnZrO_x 催化剂在不同 pH 下对 CO_2 加氢制甲醇催化性能的影响。调节 pH 在 $7\sim 10$ 范围内合成催化剂,

发现碱性 ($\text{pH} = 10$) 条件下的催化剂表现出最优的 CO_2 转化率和甲醇选择性, 原因在于高 pH 有助于促进四方相 ZrO_2 ($t\text{-ZrO}_2$) 的形成并增强 Zn^{2+} 的有效掺杂, 进一步提升催化剂表面氧含量与碱性位点密度, 强化了 CO_2 吸附和 H_2 异裂活化能力。而中性条件则导致单斜相 ZrO_2 ($m\text{-ZrO}_2$) 占比增加, 活性显著降低。

Song 等^[20] 报道了通过使用金属-有机框架 (MOFs) 衍生的 ZnZrO_x 固溶体纳米颗粒催化剂来提升 CO_2 加氢制甲醇的性能。与传统的共沉淀法制备的催化剂相比, ZnZrO_x 纳米颗粒催化剂具有更均匀的金属分散和显著的 CO_2 催化性能。MOFs 衍生的制备方法赋予 ZnZrO_x 纳米颗粒独特的结构优势: 高温煅烧过程中, MOFs 骨架的限域作用确保了 Zn/Zr 原子水平均匀分散, 并与四方相 ZrO_2 形成强电子相互作用。同时, 均匀分散的 $\text{Zn}^{2+}\text{-O-Zr}^{4+}$ 固溶位点有效抑制了 CO 副产物的生成, 并防止了高温下 ZnO 相分离。

Sha 等^[21] 通过蒸氨法制备了 ZnZrO_x 固溶体催化剂, 甲醇产率是共沉淀法的 1.6 倍。这 2 种方法均形成 Zn-Zr 固溶体结构, 但 $\text{ZnZrO}_x\text{-RA}$ 表面富集更高浓度的 Zn-OH 物种, 而 CP 样品以 Zn-O-Zr 键合为主。 Zn-OH 通过增强 CO_2 吸附活化与 H_2 解离能力, 优化了甲酸盐路径的动力学过程, 使催化剂表面 HCOO^- 中间体生成量较 CP 法提高 50%。此外, Zn-OH 在高氢压环境下更易转化为 CH_3O^* 活性物种, 从而使得蒸氨法制备的催化剂在低温下对甲醇合成更高效。

3 ZnZrO_x 催化剂金属掺杂的影响

金属促进是增强氧化物催化剂氢化能力的常用策略, 其中金属纳米颗粒或掺杂剂能够与氧化物上的活性位点产生界面协同作用, 进而提升催化性能。

Xu 等^[22] 采用共沉淀法制备了 CuZnZrO_x 固溶体催化剂用于 CO_2 加氢制甲醇的研究, 结果表明, 微量 Cu 掺杂显著提升了催化活性, 催化性能是未掺杂 ZnZrO_x 催化剂的 4 倍。这是由于高度分散的 Cu 通过氢溢流效应强化了 H_2 解离能力, 有效促进甲酸盐中间体向甲氧基的转化。然而, 研究还发现过量的 Cu ($>0.5\%$) 会削弱 Cu-ZnZrO_x 相互作用, 导致活性位聚集并且促进逆水煤气反应。Song 等^[23] 的研究进一步证实了这一观点, 微量铜的掺杂促进了 ZnO-ZrO_2 固溶体结构的形成, Cu 物种高度分散并与载体形成强相互作用。与传统 $\text{Cu}/\text{ZnO}/$

Al_2O_3 催化剂相比, 该固溶体催化剂在高温区 ($>250^\circ\text{C}$) 仍保持高甲醇选择性。 ZnO-ZrO_2 固溶体通过调控铜物种的分散状态和界面结构, 有效抑制逆水煤气副反应 (RWGS), 同时增强活性位点的热稳定性。Araújo 等^[24] 通过火焰喷雾热解法制备了一系列不同金属掺杂 (Re 、 Co 、 Au 、 Ni 、 Rh 、 Ag 、 Ir 、 Ru 、 Pt 、 Pd 和 Cu) 的 ZnZrO_x 催化剂, 研究了不同金属助剂对 ZnZrO_x 固溶体催化剂性能的促进作用。其中摩尔分数 0.5% Cu 掺杂的催化剂可使甲醇时空产率达 $0.55 \text{ g}/(\text{g}\cdot\text{h})$, 较未掺杂体系提升 120%, 是所有金属掺杂中性能最优的甚至超越传统 Pd 掺杂催化剂。DFT 计算发现, 在最优的 $\text{Cu}_2\text{-Zn}_5\text{ZrO}_x$ 结构中, Cu 的引入进一步增强了 H_2 裂解能力, 该结构促使反应物在相邻的 Cu 和 ZnZrO_x 位点被有效活化, 彻底避免了中间体的长距离迁移, 从而提升了整体活性。

Sha 等^[25] 和 Hussain 等^[26] 通过实验和第一性原理计算系统研究了 Ga 掺杂对 ZnZrO_x 固溶体催化剂在 CO_2 加氢制甲醇中的促进作用。 Ga 的引入显著增强了 H_2 的吸附与解离能力, Ga 掺杂后, H_2 脱附容量较 ZnZrO_x 提高近 1 倍。EPR 和 XPS 表征结果证实, Ga 掺杂诱导了更多氧空位 [$\text{O}_v/(\text{O}_L+\text{O}_v)$] 由 36.1% 增至 40.7%, 从而增强了 CO_2 的吸附活化。 Ga 通过优化 Zn-O-Zr 活性位点的电子结构, 促进了 CO_2 在 $\text{Ga-Zn/ZrO}_2(101)$ 表面通过甲酸盐路径加氢生成甲醇的过程。这一过程不仅提高了反应效率, 还在维持高甲醇选择性的同时, 显著提升催化性能。

Zhou 等^[27] 通过在 ZnZrO_x 固溶体催化剂中引入适量的 In_2O_3 以促进催化性能, 研究表明, 铟物种的引入促进了氢的活化, 增加了表面氢的可用性, 并通过氢溢流效应将表面氢转移到活性位点, 从而促进了 HCOO^* 中间体的形成, 显著提升了 CO_2 加氢制甲醇的性能。然而, 当引入更多铟物种时, CO_2 转化率略有增加, 但甲醇选择性显著下降。原因在于额外的铟物种进入 ZrO_2 晶格, 形成了更多的 In 掺杂 $t\text{-ZrO}_2(101)$ 表面导致甲醇选择性降低。

Pd 作为一种 H_2 解离能力很强的金属, 常被用于 CO_2 加氢催化剂的改性。Huang 等^[28] 通过共沉淀法制备了 Pd 修饰的 ZnZrO_x 固溶体催化剂。 Pd^{2+} 嵌入 ZrO_2 晶格形成 PdZn 合金, PdZn 合金能促进 H_2 解离为活性 H , 并溢流至氧空位, 从而加速甲酸盐中间体生成, 提升合成甲醇路径的效率。Lee 等^[29] 同样采用 Pd 掺杂策略优化 ZnZrO_x 固溶体催

化加氢性能。通过共沉淀法, Lee 成功制备了原子级分散 Pd 的 ZnZrO_x 固溶体催化剂 (Pd-ZnZrO_x), 在 5 MPa、593 K、质量分数 0.6% Pd 掺杂的条件下, 甲醇时空产率达到 0.69 g/(g·h), 较未掺杂 ZnZrO_x 提升 25%。图 4 为质量分数 0.6% Pd 以原子级分散形式取代 Zn/Zr 位点形成 Pd—O 键合结构, 该催化剂表面氧空位密度增加了 30%, CO₂ 吸附容量提升至 22.8 μmol/m²。机理研究表明, Pd 掺杂提高了 HCOO 中间体的生成速率, 并在 573 K 下, CH₃O 物种稳定存在时间延长了 50%。原子级 Pd 的引入使 H₂ 在 Zn 位点的异裂解离能降低了 0.9 eV, 表面 H 覆盖率增加 70%, 氢溢流效应显著。随着研究的深入, Lee 等^[30] 将负载于碳纳米管的钯 (Pd/CNT) 与 ZnZrO_x 固溶体催化剂的物理混合制备了 Pd/CNT+ZnZrO_x 催化剂, 甲醇时空产率比之前的 Pd-ZnZrO_x 催化剂有所提升。CNT 通过高效氢溢流功能, 将 Pd 活化 H₂ 生成的活性氢 (H*) 输送至 ZnZrO_x 表面。显著提升了氢吸附容量 39 μmol/g, 较 Pd/ZnZrO_x 的吸附容量 4.1 μmol/g 提升近 10 倍, 有效克服了氧化物表面 H 覆盖率低及迁移能垒高的瓶颈。

表 1 不同制备方法或金属掺杂的 ZnZrO_x 催化剂加氢制甲醇性能

催化剂	反应温度/ ℃	反应压力/ MPa	反应空速/ (mL·g ⁻¹ ·h ⁻¹)	n(H ₂): n(CO ₂)	CO ₂ 转化率/ %	甲醇选择性/ %	合成方法
ZnZrO _x ^[7]	320	5.0	24000	3:1	10.0	86.0	共沉淀
ZnZrO _x ^[15]	320	5.0	24000	3:1	8.2	85.9	PVA 辅助共沉淀
ZnZrO _x ^[16]	325	5.0	24000	3:1	5.2	72.2	固相研磨
ZnZrO _x ^[17]	320	5.0	24000	4:1	7.5	82.0	火焰喷雾热解
ZnZrO _x ^[18]	230	2.5	—	3:1	—	85.0	火焰喷雾热解
ZnZrO _x ^[18]	230	2.5	—	3:1	—	64.0	表面有机金属化学法
ZnZrO _x ^[19]	250	2.0	600	3:1	3.4	85.0	水热法
ZnZrO _x ^[20]	300	3.0	24000	3:1	3.0	78.0	MOFs 衍生
ZnZrO _x ^[21]	280	5.0	24000	3:1	3.0	78.0	蒸氨法
CuZnZrO _x ^[22]	290	4.5	10800	3:1	9.5	86.0	共沉淀
CuZnZrO _x ^[23]	250	5.0	12000	3:1	17.7	84.1	共沉淀
CuZnZrO _x ^[24]	300	5.0	24000	4:1	5.0	89.0	火焰喷雾热解
GaZnZrO _x ^[25]	320	5.0	24000	3:1	8.8	87.5	共沉淀
InZnZrO _x ^[27]	330	5.0	24000	3:1	13.0	68.0	溶胶-凝胶法
PdZnZrO _x ^[28]	320	5.0	30000	3:1	8.1	87.0	共沉淀
PdZnZrO _x ^[29]	320	5.0	24000	4:1	17.0	60.0	共沉淀
Pd/CNT+ZnZrO _x ^[30]	320	2.0	24000	4:1	20.0	67.0	物理混合

4 结语

面对日益严峻的气候变化挑战和实现碳中和目标的迫切需求, 将温室气体 CO₂ 加氢转化为高附加值燃料或化学品已成为全球能源转型与碳资源循环利用的关键路径。ZnZrO_x 固溶体催化剂表现出良

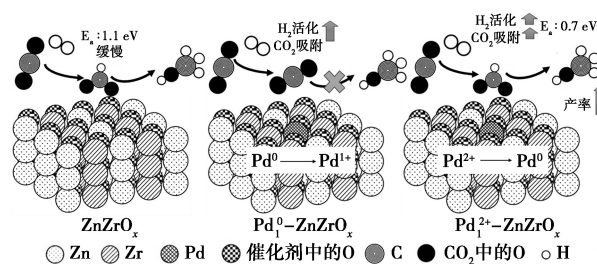


图 4 原子分散 Pd 促进剂对 ZnZrO_x 催化 CO₂ 加氢制甲醇的影响

将不同制备方法或金属掺杂的 ZnZrO_x 催化剂催化性能汇总至表 1。可以看出, 纯 ZnZrO_x 虽然具有较高的甲醇选择性, 但 CO₂ 转化率低, 导致甲醇的时空产率较低。研究人员通过改变制备方法调控活性界面结构, 发现晶格氧通过 Zn²⁺-O²⁻ 位点促进 H₂ 异裂活化, 是反应速率的关键。但改变制备方法对其性能的提升并不明显。与之相比, 将金属元素掺杂到 ZnZrO_x 催化剂中以促进 CO₂ 的活化和 H₂ 的解离能力仍是目前提高 ZnZrO_x 催化活性的主要手段。在众多金属中, 微量 Cu 掺杂对催化活性的提升尤为明显。

好的 CO₂ 吸附能力、热稳定性, 并能够有效提高反应的催化活性和选择性, 在 CO₂ 加氢制甲醇反应中受到广泛关注。但在 CO₂ 加氢过程, ZnZrO_x 催化剂仍然面临一些挑战。首先, 现有催化剂在低温下存在活性不足的问题, 可以通过构筑多孔结构以及采用限域策略, 制备具有更好分散度和抗烧结性的催

化剂,或者引入超分散金属助剂如原子尺度的单原子催化剂,提升催化剂在低温下的活性。其次,虽然目前有众多研究表明,ZnZrO_x符合甲酸盐路径,并且双活性位点协同的作用带来了优秀的催化性能。但对于添加金属助剂后的 M/ZnZrO_x的催化机理、反应路径、活性位点等尚缺乏深入认知。因此,可以采用原位表征技术(如原位红外光谱、原位 XPS、原位电镜)和 DFT 计算结合现有实验数据进一步研究反应机理,从而为设计新型 M/ZnZrO_x提供理论指导。

参考文献

- [1] 温馨,韩东.全球变暖加速:2024 年再成最热年份[J].生态经济,2025,41(2):1-4.
- [2] Yang H,Zhang C,Gao P,*et al.*A review of the catalytic hydrogenation of carbon dioxide into value-added hydrocarbons[J].Catalysis Science & Technology,2017,7(20):4580-4598.
- [3] Ren M,Zhang Y,Wang X,*et al.*Catalytic hydrogenation of CO₂ to methanol:A review[J].Catalysts,2022,12(4):403.
- [4] Araújo T P,Mitchell S,Pérez-Ramírez J.Design principles of catalytic materials for CO₂ hydrogenation to methanol[J].Advanced Materials,2024,36(48):2409322.
- [5] Wang J,Zhang G,Zhu J,*et al.*CO₂ hydrogenation to methanol over In₂O₃-based catalysts:From mechanism to catalyst development[J].ACS Catalysis,2021,11(3):1406-1423.
- [6] 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 Catalysis,2013,3(6):1296-1306.
- [7] 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.
- [8] 纳薇,左俊怡,杨学磊,等.固溶体催化剂在 CO₂ 加氢制甲醇反应中的应用[J].精细化工,2021,38(12):2415-2421.
- [9] Wang X,Yao Z,Guo X,*et al.*Modulating electronic interaction over Zr-ZnO catalysts to enhance CO₂ hydrogenation to methanol[J].ACS Catalysis,2023,14(12):508-521.
- [10] Zhou S,Li S.Insights into the high activity and methanol selectivity of the Zn/ZrO₂ solid solution catalyst for CO₂ hydrogenation[J].The Journal of Physical Chemistry C,2020,124(50):27467-27478.
- [11] Tang C,Tang S,Sha F,*et al.*Insights into the selectivity determinant and rate-determining step of CO₂ hydrogenation to methanol[J].The Journal of Physical Chemistry C,2022,126(6):10399-10407.
- [12] Feng Z,Tang C,Zhang P,*et al.*Asymmetric sites on the ZnZrO_x catalyst for promoting formate formation and transformation in CO₂ hydrogenation[J].Journal of the American Chemical Society,2023,145(23):12663-12672.
- [13] Redekop E A,Cordero-Lanzac T,Salusso D,*et al.*Zn redistribution and volatility in ZnZrO_x catalysts for CO₂ hydrogenation[J].Chemistry of Materials,2023,35(24):10434-10445.
- [14] Wang J,Li S,Liu W,*et al.*The synergetic effect of dual active sites in ZnO-ZrO₂ catalyst for CO₂ hydrogenation to methanol[J].CCS Chemistry,2024,6(12):2996-3007.
- [15] Lee K,Dickieson M P,Jung M,*et al.*Structure sensitivity of ZnZrO_x catalysts in CO₂ hydrogenation to methanol:Significance of surface oxygen content and synthesis strategy[J].ACS Catalysis,2024,14(2):3074-3089.
- [16] Mao X,Zhang Y,Xu Y,*et al.*The lattice oxygen determines the methanol selectivity in CO₂ hydrogenation over ZnZrO_x catalysts[J].Catalysis Science & Technology,2024,14(2):419-430.
- [17] Araújo T P,Morales-Vidal J,Zou T,*et al.*Design of flame-made ZnZrO_x catalysts for sustainable methanol synthesis from CO₂[J].Advanced Energy Materials,2023,13(14):2204122.
- [18] Šot P,Noh G,Weber I C,*et al.*The influence of ZnO-ZrO₂ interface in hydrogenation of CO₂ to CH₃OH[J].Helvetica Chimica Acta,2022,105(3):e202200007.
- [19] Issaraporn R,Gustavo A S A,Nattawut O,*et al.*Hydrothermal synthesis of ZnZrO_x catalysts for CO₂ hydrogenation to methanol:The effect of pH on structure and activity[J].RSC Sustainability,2024,2(10):3798-3805.
- [20] Song J,Chen B,Bian J,*et al.*ZnZrO_x nanoparticles derived from metal-organic frameworks as superior catalysts to boost CO₂ hydrogenation to methanol[J].ACS Applied Nano Materials,2024,7(8):19677-19687.
- [21] Sha F,Tang S,Tang C,*et al.*The role of surface hydroxyls on ZnZrO solid solution catalyst in CO₂ hydrogenation to methanol[J].Chinese Journal of Catalysis,2023,45:162-173.
- [22] Xu D,Hong X,Liu G.Highly dispersed metal doping to ZnZr oxide catalyst for CO₂ hydrogenation to methanol:Insight into hydrogen spillover[J].Journal of Catalysis,2020,393(12):207-214.
- [23] Song F,Cheng W,Yu Y,*et al.*Copper-doped ZnO-ZrO₂ solid solution catalysts for promoting methanol synthesis from CO₂ hydrogenation[J].Royal Society Open Science,2023,10(6):221213.
- [24] Araújo T P,Giannakakis G,Morales-Vidal J,*et al.*Low-nuclearity CuZn ensembles on ZnZrO_x catalyze methanol synthesis from CO₂[J].Nature Communications,2024,15(1):3101.
- [25] Sha F,Tang C,Tang S,*et al.*The promoting role of Ga in ZnZrO_x solid solution catalyst for CO₂ hydrogenation to methanol[J].Journal of Catalysis,2021,404(10):383-392.
- [26] Hussain S,Liu T,Hou L,*et al.*First principles investigations of structural and electronic properties of Ga-doped ZnZrO_x solid solutions for catalytic reduction of CO₂[J].Molecular Catalysis,2023,537(1):112941.
- [27] Zhou Z,Wei Z,Zhang J,*et al.*Indium-promoted ZnZrO_x solid solution catalyst for CO₂ hydrogenation to methanol[J].Industrial & Engineering Chemistry Research,2024,63(20):9026-9037.
- [28] Huang C,Wu Z,Luo H,*et al.*CO₂ hydrogenation to methanol over PdZnZr solid solution:Effects of the PdZn alloy and oxygen vacancy[J].ACS Applied Energy Materials,2021,4(9):9258-9266.
- [29] Lee K,Anjum U,Araújo T P,*et al.*Atomic Pd-promoted ZnZrO_x solid solution catalyst for CO₂ hydrogenation to methanol[J].Applied Catalysis B:Environmental,2022,304(12):120994.
- [30] Lee K,Mendes P C D,Jeon H,*et al.*Engineering nanoscale H supply chain to accelerate methanol synthesis on ZnZrO_x[J].Nature Communications,2023,14(1):819. ■