

铜基 CO₂ 加氢合成甲醇催化剂研究进展

骆行岚*, 龚宏喜

(湖北荟煌科技股份有限公司, 湖北 黄冈 438300)

摘要:系统调研近年来相关研究成果,从催化剂活性组分协同作用、载体改性机制、助剂调控效应及制备工艺优化 4 个维度,综述铜基催化剂的研究进展,为新型高效催化剂的设计与工业化应用提供参考。

关键词:铜基催化剂;CO₂ 加氢;甲醇合成;载体改性;助剂调控

中图分类号:TQ426

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2026)S2-0034-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.S2.007

Progress in research on copper-based catalysts for CO₂ hydrogenation to synthesize methanol

LUO Xing-lan*, GONG Hong-xi

(Hubei Huihuang Science & Technology Co., Ltd., Huanggang 438300, China)

Abstract: This paper systematically reviews recent relevant research findings, summarizing the progress of copper-based catalysts from four dimensions: the synergistic effect of catalyst active components, the mechanism of carrier modification, the effects of auxiliary agent regulation, and the optimization of preparation processes. This review aims to provide a reference for the design and industrial application of novel and efficient catalysts.

Key words: copper-based catalysts; CO₂ hydrogenation; methanol synthesis; carrier modification; auxiliary agent control

在我国“双碳”战略目标引领下,CO₂ 的高效转化与利用已成为能源化工领域的研究热点。在众多 CO₂ 转化路径中,CO₂ 加氢制甲醇技术因独特优势备受关注。甲醇作为重要的化工原料与清洁燃料,可广泛应用于有机合成、燃料电池等领域,实现碳资源的高值化利用;该反应同时消耗 CO₂ 与氢气(H₂),兼具环保与能源节约双重属性,展现出广阔的工业化应用前景。然而,该技术的规模化推广仍面临诸多挑战:CO₂ 分子具有高化学稳定性,需在特定催化剂作用下才能实现高效活化;同时,反应过程中易发生逆水煤气变换(RWGS)等副反应,降低甲醇选择性。因此,开发高性能催化剂是突破技术瓶颈的核心^[1]。

催化剂作为 CO₂ 加氢制甲醇反应的核心,直接决定反应活性、选择性与稳定性。铜锌铝(Cu/ZnO/Al₂O₃,CZA)催化剂因催化活性高、成本低廉、制备工艺成熟,成为当前工业应用最广泛的体系。该催化剂的组分结构、表面电子性质及界面相互作用对催化性能具有决定性影响。近年来,国内外学者围

绕铜基催化剂的活性位点调控、载体改性、助剂掺杂及制备工艺优化等方面展开大量研究,为催化剂性能提升提供了丰富的理论与实验依据。本文中重点综述铜基催化剂的关键研究进展,聚焦活性组分协同机制、载体与助剂的调控作用,以期新型催化剂的设计与开发提供参考。

1 甲醇生产路线

国际可再生能源署(IRENA)在 2021 年发布的《创新场景:可再生甲醇》报告(图 1)中明确指出,仅生物质循环利用制甲醇与绿电制绿氢再合成甲醇 2 种路径,可生产“绿色甲醇”。当前 CO₂ 加氢制甲醇技术主要通过 2 类工艺实现低碳生产:一是以可再生能源电解水制取的“绿氢”为原料,与生物质来源或直接空气碳捕集(DAC)技术捕获的 CO₂ 合成甲醇,该过程碳排放接近零,产物被称为“绿色甲醇”;二是通过天然气重整工艺配合碳捕集技术生产“蓝氢”,与捕获的 CO₂ 合成“蓝色甲醇”。2 类甲醇均被认定为低碳燃料与化工原料,而 CO₂ 加氢制

收稿日期:2026-04-07;修回日期:2026-06-13

基金项目:湖北省科技计划项目(2025EHA073)

作者简介:骆行岚(1987-),男,硕士,助理研究员,研究方向为甲烷化、甲醇合成、净化剂等催化剂产品与应用技术研发,通讯联系人,luoxinglan2008@126.com。

甲醇技术是其核心制备路径。

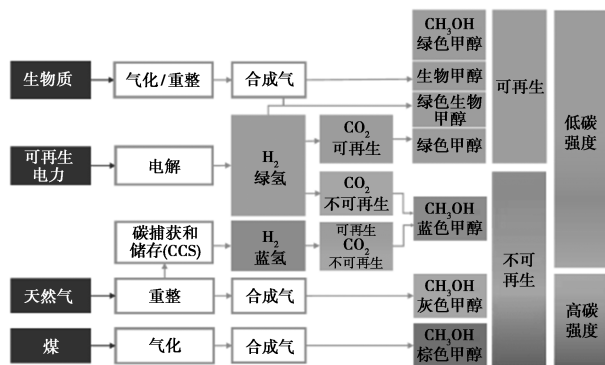
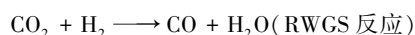


图1 IRENA 关于不同类型甲醇的定义

2 CO₂ 加氢合成甲醇原理

CO₂ 加氢合成甲醇的反应路径主要分为两步法与一步法,其中一步法为当前主流工艺^[2]。

两步法通过逆水煤气反应(RWGS)将 CO₂ 与 H₂ 先转化为含 CO 和 H₂ 的合成气,再采用传统合成气制甲醇工艺生产甲醇。合成气制甲醇技术已实现工业化成熟应用,反应方程式如下:



一步法直接以 CO₂ 和 H₂ 为原料,经压缩、合成、气体分离、精馏等单元直接制备甲醇,反应方程式如下:

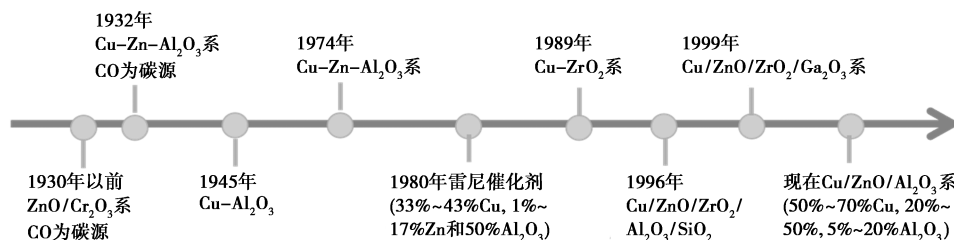
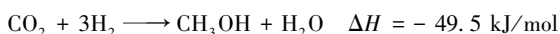


图3 铜基 CO₂ 合成甲醇催化剂的演变

3.1 催化剂活性组分

在 Cu-Zn-Al 催化剂体系中,各组分通过协同作用构建高效活性中心,其功能分工、电子相互作用及动态结构演变对催化性能起决定性作用。

Cu 作为核心活性组分,其价态与存在形式直接调控反应路径选择性。Silva 等^[4]的研究证实,催化活性源于双功能活性位点:金属态 Cu⁰ 团簇主导 CO₂ 直接加氢的甲酸盐路径,通过吸附活化 H₂ 生成活性氢物种,促进甲酸盐中间体加氢转化;氧化态 Cu⁺ 位点则负责 RWGS 反应主导的 CO 加氢路径,为 CO 中间体转化提供活性中心。

该反应为放热反应,需在催化剂作用下降低反应能垒。目前,一步法的典型操作条件为温度 200~300℃、压力 5~10 MPa,而传统合成气制甲醇的操作温度为 210~350℃、压力 5~8 MPa,且入塔气中 CO₂ 浓度需控制在 2%~5%。当前,Lurgi、Mitsui、碳循环国际(CRI)冰岛示范工厂及中科院大连化物所等机构,均已开发成熟的 CO₂ 直接加氢制甲醇工艺。二氧化碳合成甲醇典型工艺流程如图2所示。

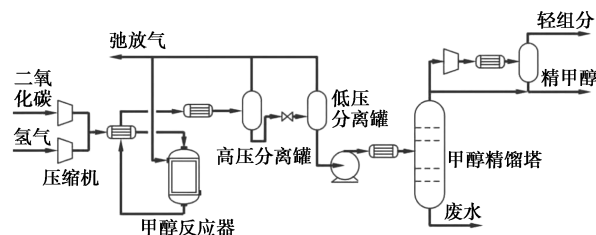


图2 典型 CO₂ 合成甲醇的工艺流程

3 铜基 CO₂ 加氢合成甲醇催化剂

铜基催化剂是 CO₂ 加氢制甲醇的主流体系,其中 Cu/ZnO/Al₂O₃ 是应用最广泛的商业催化剂。该催化剂由英国帝国化学工业(ICI)于 20 世纪 60 年代研发,反应条件为 200~300℃、5~10 MPa。铜基催化剂的高活性源于 Cu 对 CO₂ 的强吸附能力及对 H₂ 的高效活化作用:Cu 可将 H₂ 活化为原子态 H,使 CO₂ 在温和条件下与 H 反应生成甲酸盐中间体,再通过 Eley-Rideal 机制加氢生成甲醇^[3]。

Zn 组分的核心作用体现在与 Al₂O₃ 的相互作用及对 Cu 活性位点的调控。Zn 可融入 Al₂O₃ 晶格形成 ZnAl₂O₄ 尖晶石结构,该结构既能稳定 Cu⁺ 物种,避免其过度还原或氧化,又能提供额外的 CO₂ 活化位点(如表面碳酸盐物种),提升催化活性与反应动力学速率^[5]。此外,Zn 与 Cu 的相互作用是形成高效活性界面的关键:还原活化过程中,少量 Zn 融入 Cu 晶格形成 CuZn 合金,Cu 表面产生氧空位及无序 ZnO_x 覆盖层;而在反应条件下,CuZn 合金因热力学不稳定性,锌物种重新氧化为 Zn²⁺,最终形成 Cu-ZnO 界面位点,这种具有可控缺陷密度的

动态 $\text{Cu}^0\text{-ZnO}_x$ 界面集合,被认为是催化剂的核心活性中心^[6]。

Al_2O_3 不仅作为载体发挥结构支撑作用,更通过与 Cu、Zn 的协同作用调控催化性能。研究表明, Al_2O_3 能在还原条件下稳定 Cu^+ 活性位点,避免其转化为惰性 Cu^0 或高价 Cu 物种,且其含量与甲醇产率呈正相关。同时, Al_2O_3 与 Zn 形成的 ZnAl_2O_4 尖晶石结构,可优化催化剂电子结构与表面性质,强化 CO_2 吸附与活化能力,为各组分协同作用提供结构基础。

综上,Cu-Zn-Al 催化剂的高活性源于多组分协同作用:Cu 提供加氢活性位点,Zn 调控活性界面结构与电子性质, Al_2O_3 稳定活性物种并优化表面环境,三者共同构建的动态活性中心与协同反应路径,是 CO_2 高效转化为甲醇的核心保障。

3.2 催化剂载体

载体在铜基催化剂体系中具有关键作用:不仅能增强结构稳定性,通过调控活性组分颗粒尺寸提升活性位点分散度,还可调节 Cu 物种的电子性质,与 Cu 形成强金属-载体相互作用(SMSI),全面优化催化性能^[7]。目前,铜基催化剂的载体主要包括传统氧化物载体与新型功能载体,其结构特性与催化作用机制如下。

3.2.1 氧化铝(Al_2O_3)载体

Al_2O_3 因结构稳定性优异,成为铜基甲醇合成催化剂中应用最广泛的载体。不仅能有效支撑 Cu 和 Zn 活性组分,促进二者以小颗粒或单原子形式分散,增加活性位点数量,且表面酸碱性可调控 CO_2 的吸附与活化过程;同时, Al_2O_3 中的氧空位能够调节 Cu 和 Zn 的电子态,影响活性组分与反应物分子的相互作用强度。Xiao 等^[8]的研究证实, Al_2O_3 的稳定结构可显著提升催化剂的长周期运行稳定性,且铝元素能促进锌酸盐孔雀石相在前驱体共沉淀与老化过程中的形成,表面酸碱性直接影响甲醇合成选择性。张凡等^[9]的系统研究表明,以氢氧化铝作为含铝前驱体,更适合制备高性能 Cu/ZnO/ Al_2O_3 催化剂,且铝添加量需通过优化平衡活性位点暴露与结构稳定性。

3.2.2 氧化锆(ZrO_2)载体

ZrO_2 凭借独特的疏水性、表面碱性、高热稳定性(还原与氧化气氛中均稳定),以及高比表面积与半导体性能,使 Cu-ZrO₂ 基催化剂展现出优异催化性能。Luo 等^[10]通过调控 Cu/Zn 摩尔比优化 Cu-ZnO-ZrO₂ 三元体系的协同作用,发现催化剂高活性

源于表面形成的 CuZn 合金及紧密结合的 Cu-ZnO_x 界面,且 ZnO 与 ZrO_2 的相互作用可显著促进氧空位生成,强化 CO_2 吸附与活化,并稳定甲酸盐中间体。Samson 等^[11]认为 Cu-ZnO-ZrO₂ 体系中四面体结构的 ZrO_2 具有丰富氧空位,Cu 离子易嵌入 ZrO_2 晶格形成稳定的 Cu^+ ,且 Cu^+ 或 Cu^{2+} 离子可补偿晶格空位的负电荷,有利于四方相 $\text{ZrO}_2(t\text{-ZrO}_2)$ 的稳定,从而促进甲醇生成。

3.2.3 氧化铈(CeO_2)载体

CeO_2 因出色的氧化还原能力和丰富的氧空位缺陷,成为近年来 CO_2 吸附与活化领域的新型高效载体,作为添加剂可显著提升 Cu/ZnO 催化剂的催化活性与甲醇收率。王威威课题组^[12]研究发现,CuO-CeO₂ 相互作用具有形态依赖性, $\text{Cu}^{2+}\text{-O}_v\text{-Ce}_x$ 物种(O_v 为氧空位)中氧缺位与羟基数量的增加,有助于促进甲酸盐的生成与加氢转化,增强催化剂对 CO_2 和 H_2 的共吸附与共活化能力,显著提升甲醇产率。Rodriguez 等^[13]的研究进一步阐明, CeO_2 表面丰富的碱性位点有利于 CO_2 物理吸附,氧空位可有效激活 CO_2 中 $\text{C}=\text{O}$ 双键的反应活性,促进碳酸盐等中间体形成;同时, CeO_2 可发生 $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ 可逆价态转换,利于金属与载体间的电荷转移,调控界面结构并抑制 Cu 颗粒团聚,提升催化稳定性。

3.2.4 二氧化硅(SiO_2)载体

SiO_2 具有高比表面积、优异的孔隙结构、高热稳定性和良好的分散性能,但与金属活性组分的相互作用相对较弱。在 Cu/ZnO 基催化剂中引入少量 SiO_2 ,可有效抑制 ZnO 的结晶生长。李聪敏课题组^[14]对不同 SiO_2 含量的 CuZnO/ SiO_2 -x% 催化剂的研究表明,甲醇时空产率(STY)与 SiO_2 含量存在显著相关性,且 Cu 与 Si 之间存在“Cu 向 Si 转移电子”的电子相互作用,证实 SiO_2 与其他组分的协同电子效应参与活性界面的形成。Iwasaki 等^[15]结合催化活性测试与 X 射线吸收精细结构(XAFS)分析,揭示了 Al_2O_3 和 SiO_2 添加剂的作用机制:Al/Si 掺杂可诱导 ZnO 晶格畸变,生成氧空位并增强 CO_2 吸附与活化;当 Al/Si 比例适宜时(如 CZA₁₉S₂ 样品),可平衡固溶体形成与表面活性位点暴露,避免过量添加剂覆盖 Cu 活性位点或形成非活性相。该研究首次明确氧空位数量与催化活性呈正相关,证实氧空位在甲醇合成中的关键作用。

3.2.5 金属有机骨架(MOF)材料载体

MOF 是一类由金属离子簇与多齿有机连接体

自组装形成的高度结晶纳米多孔材料,其独特的酸碱性和高比表面积、金属纳米粒子稳定能力及协同功能,使其在 CO₂ 加氢制甲醇反应中展现出巨大应用潜力。王艳秋等^[16]以 UiO-66(苯二甲酸锆)作为 ZrO₂ 前驱体,将 Cu 纳米颗粒限制在 UiO-66 的孔隙/缺陷内,构建了 Cu/ZrO₂ 纳米复合催化剂,该催化剂在反应中表现出优异的反应活性。Duma 等^[17]通过将 Cu 纳米晶体包裹在 Zr 基 MOF 中制备 Cu-UiO-66 催化剂,与传统 Cu/ZnO/Al₂O₃ 催化剂相比,在 175℃ 下可实现 100% 的甲醇选择性,且甲醇合成活性提升 8 倍,凸显了 MOF 载体的独特优势。

3.2.6 其他载体

除上述主流载体外,ZnAl₂O₄、介孔氧化铝、Y₂O₃、硅沸石、石墨烯等材料也被用于铜基催化剂的载体研究,且在催化活性、选择性、稳定性等特定方面表现出优异性能,为载体的多元化选择提供了更多可能。例如,苏慧锋等^[18]的研究表明,ZnAl₂O₄ 载体可通过与 Cu 的强相互作用提升催化剂稳定性;樊钰佳^[19]以石墨烯为载体制备的铜基催化剂,因石墨烯的高导电性与高比表面积,显著提升了 CO₂ 加氢活性。

3.3 助剂改性

助剂的引入可调控催化剂表面性质、优化微观结构、抑制副反应发生,还能与活性组分产生相互作用并构建表面缺陷位点,进而有效提升催化性能。针对铜基催化剂的助剂改性研究,主要集中在金属助剂、稀土助剂、碱助剂及卤素助剂等类型,作用机制如下。

金属助剂(Mn、Zr、Y 等)通过调控活性组分分散度与电子性质提升催化性能。Zhang 等^[20]以 Cu/ZnO/Al₂O₃ 为基础催化剂,系统调控 Mn 助剂掺杂量,发现 Mn 的加入可减小 Cu 与 ZnO 的晶粒尺寸,在 Cu/ZnO/Al₂O₃-2% Mn 催化剂中形成更多 Cu-ZnO_x 活性位点;同时,Mn 改性后的催化剂展现出优良的还原性能、优异的 CO₂ 吸附能力及适宜的 Cu⁺/Cu⁰ 比例,该比例可促进甲氧基的稳定与转化,提升甲醇生成量。Liu 等^[21]通过共沉淀法制备不同 Zr 含量的 Zr 掺杂 CZA 催化剂,发现 Zr 的掺杂可形成 ZrO_x/Cu₂O 界面,显著增强反应中间体的吸附能力,降低关键基元反应的能垒;同时,Zr 可有效抑制 CuO 和 ZnO 纳米颗粒的聚集,促进 Cu 的分散并增加催化剂表面碱性位点总数,优化 Cu⁰/Cu⁺ 比例,推动 CO₂ 加氢反应正向进行。

稀土助剂(Ce 等)通过调控氧空位与界面相互

作用优化催化性能。李炆轩等^[22]分别采用浸渍法和原位沉淀法制备 Ce 掺杂型 CZA 催化剂,结果表明,提高 Ce 掺杂量可增强 Cu 与 Ce 的相互作用,促使催化剂表面生成更多氧空位(O_v)、Cu^{δ+} 及 Ce³⁺;其中,浸渍法可实现 Ce 在催化剂孔道内的均匀分散,更利于 Ce 与其他活性物种形成 SMSI 作用,进一步增加 Ce³⁺ 和氧空位数量,高效实现 CO₂ 的活化与转化。

碱助剂与卤素助剂通过调控表面酸碱性与副反应路径提升选择性。Corda 等^[23]阐明了 CZA 催化剂中卤素含量对甲醇选择性的调控机制,证实溴元素可通过显著抑制 RWGS 反应及甲醇分解为 CO 的副反应,大幅提升甲醇选择性。黄兆雄等^[24]的系统研究发现,弱碱性助剂可同步增加催化剂表面强碱性位与 ZnO_x 位点的数量,协同促进 CO₂ 的活化与转化,且 ZnO_x 位点对提升 CO₂ 转化率的作用更为显著。

4 制备方法对催化剂结构与表面性质的影响

催化剂的制备方法直接影响其晶体结构、微观形貌、活性组分分散度及界面相互作用,进而调控催化性能。目前,铜基催化剂的制备方法主要包括共沉淀法、浸渍法、溶胶-凝胶法等传统方法,以及机械研磨法、3D 打印法等新型合成技术,其中共沉淀法应用最为广泛。

共沉淀法的关键工艺参数(如沉淀温度、pH、老化时间)对催化剂性能具有显著影响。沉淀温度是核心调控因素:低温沉淀利于催化剂前体形成绿铜锌矿物种,易得到晶粒尺寸更小的催化剂;较高沉淀温度则有助于前体形成类孔雀石晶相,同时生成更多的 Cu-O-Zn 活性位点,该类位点被证实具有优异的 CO₂ 加氢反应活性。李通等^[25]的研究进一步证实,沉淀温度通过调控前驱体物相组成,间接影响还原后催化剂的活性位点数量与分布。

新型制备方法通过创新合成策略优化催化剂结构。Chen 等^[26]开发了简便的机械研磨法,实现了 Cu@沸石咪唑骨架-8(ZIF-8)衍生 Cu/ZnO 催化剂的快速合成,该方法通过机械力诱导金属离子与有机配体的协同组装,提升了 Cu 物种的分散度与稳定性。Wang 等^[27]采用蒸氨法将 Cu 物种沉积于 ZnAl₂O₄ 尖晶石载体表面,制备得到 Cu/ZnAl₂O₄ 催化剂;与湿浸渍法相比,蒸氨法制备的样品中 Cu 物种分散性更优,铜的比表面积显著提升,且 Cu 与 ZnAl₂O₄ 载体间形成更强的相互作用,催化剂表面

碱性位点分布得到优化,对CO₂的吸附与活化能力大幅增强。Guan等^[28]借助数字光处理(DLP)3D打印技术,结合光聚合方法制备了具有螺旋面结构的全组分CuO-ZnO-ZrO₂催化剂,该催化剂因独特的三维结构提升了传质效率,在CO₂加氢制甲醇反应中表现出优异的稳定性与活性。

5 结语

绿色甲醇的规模化制备是我国落实“双碳”战略的重要路径,未来需开展更为系统深入的理论研究与技术探索:一方面,借助原位表征技术(如原位XAFS、原位红外光谱)与理论计算(DFT、微观动力学模拟),明确活性中心本质与反应机理;另一方面,开发新型多功能载体与助剂,优化制备工艺,实现催化剂活性、选择性与稳定性的协同提升;同时,推动催化剂从实验室研究向工业化应用转化,解决工业放大过程中的传质、传热及催化剂失活等问题,为CO₂加氢制甲醇技术的规模化推广提供技术支撑。

参考文献

- [1] 邵斌,孙哲毅,章云,等.二氧化碳转化为合成气及高附加值产品的研究进展[J].化工进展,2022,41(3):1136-1151.
- [2] 申展,王怡然,潘云翔,等.Cu基CO₂加氢制甲醇催化剂新型设计策略[J].化学反应工程与工艺,2025,41(1):58-69.
- [3] 何聂燕,李学琴,刘鹏,等.二氧化碳加氢合成甲醇技术现状与催化剂研究进展[J].洁净煤技术,2025,31(2):198-206.
- [4] Silva S L, Bertuzzi A, Rodrigues F T E, et al. Identification of transient intermediates and active species in atomic CZA catalysts for CO₂ hydrogenation to methanol[J]. Journal of the American Chemical Society, 2025, 147(47):43295-43316.
- [5] Ye J, Dimitratos N, Rossi L M, et al. Hydrogenation of CO₂ for sustainable fuel and chemical production[J]. Science, 2025, 387(6737):eadn9388.
- [6] Liu X, Luo J, Wang H, et al. In situ spectroscopic characterization and theoretical calculations identify partially reduced ZnO_{1-x}/Cu interfaces for methanol synthesis from CO₂[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2022, 61(23):e202202330.
- [7] Sun X, Yan B. Emerging strategies in engineering Cu-ZnO interfacial sites for CO₂-to-methanol: Mechanistic advances, challenges, and opportunities[J]. ACS Catalysis, 2025, 15(21):18282-18304.
- [8] Xiao K, Wang Q, Qi X, et al. For better industrial Cu/ZnO/Al₂O₃ methanol synthesis catalyst: A compositional study[J]. Catalysis Letters, 2017, 147:1581-1591.
- [9] 张凡,刘媛,狄伟,等.含铝前驱体对Cu/ZnO/Al₂O₃合成甲醇催化剂性能的影响[J].中国科学:化学,2017,47(11):1326-1334.
- [10] Luo P, Shi P, Yan Z, et al. Ternary synergistic interaction of Cu-ZnO-ZrO₂ promoting CO₂ hydrogenation to methanol[J]. Applied Catalysis A: General, 2025, 689:120006.
- [11] Samson K, Sliwa M, Socha R P, et al. Influence of ZrO₂ structure and copper electronic state on activity of Cu/ZrO₂ catalysts in methanol synthesis from CO₂[J]. ACS Catalysis, 2014, 4:3730-3741.
- [12] Wang W W, Zhang X, Lei B, 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.
- [13] Rodriguez J A, Grinter D C, Liu Z, et al. Ceria-based model catalysts: Fundamental studies on the importance of the metal-ceria interface in CO oxidation, the water-gas shift, CO₂ hydrogenation, and methane and alcohol reforming[J]. Chemical Society Reviews, 2017, 46:1824-1841.
- [14] Yan Z, Xu C, Guo X, et al. Modulating CuSi electronic interaction to enhance CO₂ hydrogenation to methanol[J]. Chemical Engineering Journal, 2025, 525(1):169872.
- [15] Iwasaki K, Ashida Y, Matsumura D, et al. Cu/ZnO catalysts integrated with Al₂O₃ and/or SiO₂ for methanol synthesis: Deciphering the additive-induced boost in catalytic performance by XAFS[J]. Journal of CO₂ Utilization, 2025, 97:103111.
- [16] 王艳秋,钟子欣,刘唐康,等.Cu@UiO-66衍生的Cu⁺-ZrO₂界面位点用于高效催化CO₂加氢制甲醇(英文)[J].物理化学学报,2021,37(5):183-193.
- [17] Duma Z G, Dyosiba X, Moma J, et al. Thermocatalytic hydrogenation of CO₂ to methanol using Cu-ZnO bimetallic catalysts supported on metal-organic frameworks[J]. Catalysts, 2022, 12(4):401.
- [18] 苏慧锋,李宁焱,王保坤,等.载体对Cu基CO₂加氢制甲醇催化剂的性能影响[J].当代化工,2025,54(5):1047-1053.
- [19] 樊钰佳.石墨烯为载体的铜基催化剂应用于二氧化碳加氢合成甲醇反应[D].杭州:浙江大学,2016.
- [20] Zhang Z, Cheng S, Liu W, et al. Unraveling the regulation of Mn in Cu-ZnO_x formation during methanol synthesis from syngas over Cu/ZnO/Al₂O₃-Mn catalysts[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2023, 338:122985.
- [21] Liu Y, Cui L, Liu C, et al. Enhanced CO₂ hydrogenation to methanol over Cu-ZnO-Al₂O₃ catalyst modified with zirconium: Experimental and theoretical insights[J]. Chemical Engineering Journal, 2025, 511:162221.
- [22] 李焱轩,王斌,李晶,等.Ce掺杂对CuZnAl催化剂CO₂加氢合成甲醇催化性能的影响[J].低碳化学与化工,2025,50(7):1-9.
- [23] Corda M, Chernyak S A, Marinova M, et al. Selective CO₂ hydrogenation to methanol by halogen deposition over a Cu-based catalyst[J]. ACS Catalysis, 2024, 14(23):17244-17252.
- [24] 黄兆雄,任璐,郑利斌,等.碱助剂对MIL-68(Al)负载CuZnAl催化剂CO₂加氢制甲醇催化性能的影响[J].低碳化学与化工,2025,50(5):101-109.
- [25] 李通,李妮娜,李延鹏,等.沉淀温度对二氧化碳加氢制甲醇催化剂结构及其性能的影响研究[J].无机盐工业,2026,58(2):117-124.
- [26] Chen F, Liu S, Huang H, et al. Fast synthesis of Cu@zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) derived Cu/ZnO catalysts via a facile mechanical grinding method for CO₂ hydrogenation to methanol[J]. Chemical Science, 2025, 16(5):2273-2286.
- [27] Wang S, Song L, Qu Z. Cu/ZnAl₂O₄ catalysts prepared by ammonia evaporation method: Improving methanol selectivity in CO₂ hydrogenation via regulation of metal-support interaction[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 469:144008.
- [28] Guan P, Zhao Y, Wu Y, et al. One-step calcination strategy of 3D printing CuO-ZnO-ZrO₂ catalysts for CO₂ hydrogenation using digital light processing (DLP)[J]. Materials Today Sustainability, 2025, 29:101086. ■