

文章编号:0253-2328(2025)03-0256-11

二氧化碳加氢制甲醇铜基双金属催化剂研究进展

马小龙¹, 谢贵明¹, 白张君¹, 王周君^{1,2*}

(1. 宁夏大学 化学化工学院, 宁夏 银川 750021; 2. 北京化工大学 化学工程学院, 北京 100029)

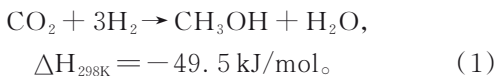
摘要:CO₂与基于可再生能源获取的“绿氢”(H₂)通过加氢催化反应生成甲醇,是当前最受关注的碳循环利用技术之一。在该反应中,铜(Cu)基催化剂是目前研究较为广泛的催化体系。近年来的研究结果显示,构建双金属催化体系是提升甲醇合成性能的有效策略。为推动Cu基双金属催化剂在甲醇合成反应中的工业化应用,文中系统地综述该领域的研究现状,主要包括双金属催化剂的构筑方法和结构表征技术,Cu基双金属催化剂在甲醇合成反应中的应用以及该领域面临的挑战与机遇。旨在深入理解Cu基双金属催化剂在甲醇合成反应中的促进机制,为新型高效Cu基甲醇合成催化剂的研制提供理论基础和技术参考。

关键词:CO₂; Cu; 双金属; 甲醇; 转化

分类号:(中图)TU43; O344

文献标志码:A

化石燃料的大规模消耗不仅加剧了能源危机,同时排放大量温室气体^[1-3]。CO₂是主要的温室气体,其在大气中的浓度,相比工业革命前(约1750年)增长已超过50%^[4]。在此背景下,全球多个国家均已提出在21世纪中叶实现“碳中和”战略目标^[5]。通过催化反应将CO₂转化为高附加值化学品,不仅可降低大气中CO₂的浓度,还能生成重要的化工基础原料^[6-8]。同时,甲醇作为关键的C₁平台分子,在化工生产和清洁能源领域具有重要的应用价值。因此,将CO₂与基于可再生能源获得的“绿氢”(H₂)通过热催化反应生成甲醇(式1),被认为是最具发展前景的碳循环利用技术之一^[9-10]。



尽管CO₂加氢制甲醇研究已取得显著进展,但高性能且经济可行催化剂的开发仍是该技术大规模应用的主要瓶颈之一^[11-12]。按照活性组分划分,目前广泛研究的催化剂主要包括铜(Cu)^[13-14]、贵金属(Pd^[15]、Au^[16]等)、氧化铟(In₂O₃)^[17-18]和固溶体(ZnZrO_x等)催化体系^[19-20]。其中,Cu基催化剂具

有相对低廉的价格、温和的催化条件和良好的活性等特点,受到广泛关注^[21-22]。然而,目前Cu基催化剂在甲醇合成中展现的催化性能未达到工业应用要求。因此,亟需开发新型制备策略,以优化Cu基催化剂表面结构特性,进而提升Cu基催化剂的甲醇合成性能。

由两种活性金属组成的双金属催化剂,因金属间存在独特的协同作用,被广泛用于不同催化领域^[23-25]。研究结果显示,引入第二活性金属构筑的Cu基双金属催化剂,可调节Cu基催化剂的几何效应和电子结构,进而显著提升Cu基双金属催化剂的甲醇合成性能^[26-28]。尽管Cu基双金属催化剂在CO₂加氢制甲醇领域已取得许多具有应用前景的研究成果,但目前针对该研究方向的系统性综述鲜有报道。

文中对Cu基双金属催化剂在CO₂加氢制甲醇中的研究进行系统综述:首先,介绍Cu基双金属催化剂的构筑方法;其次,对Cu基双金属催化剂结构的表征手段进行阐述;接着,重点讨论Cu基双金属催化剂在CO₂加氢制甲醇中的应用;最后,对当前

收稿日期:2025-07-15

基金项目:国家自然科学基金资助项目(22408186, 22378017)

作者简介:马小龙(2002—),男,硕士研究生,主要从事CO₂加氢制甲醇中高效Cu基催化剂的设计与制备,(电子信箱)1622763661@qq.com。

*通信联系人:王周君(1983—),男,教授,博士,主要从事能源与环境化工领域的多相催化应用基础研究,(电子信箱)wangzj@mail.buct.edu.cn。

引用格式:马小龙,谢贵明,白张君,等.二氧化碳加氢制甲醇铜基双金属催化剂研究进展[J].宁夏大学学报(自然科学版中英文),2025,46(3):256-266.

Cu基双金属催化剂的研究现状进行总结,并提出面临的挑战与机遇。在深入理解Cu基双金属催化剂在CO₂加氢制甲醇中的促进机制基础上,促进实用催化体系的有效研制。

1 Cu基双金属催化剂的构筑方法

1.1 浸渍法

浸渍法,通过金属前驱体溶液与载体接触,使活性组分负载至载体的孔道或表面,可最大限度地减少负载金属的损失量^[29-32]。例如,Jiang等^[29]通过共浸渍法,将Pd,Cu两种活性金属负载至SiO₂载体上,制备出PdCu/SiO₂双金属催化剂。Tada等^[30]将第二活性金属Ag通过浸渍法负载至Cu/ZrO₂上,制备出AgCu/ZrO₂双金属催化剂。Tan等^[31]采用共浸渍法,将Ni,Cu引入CeO₂纳米管,制备出NiCu/CeO₂双金属催化剂。此外,Wang等^[32]通过共浸渍法制备AuCu/CeO₂双金属催化剂。

1.2 共沉淀法

共沉淀法是指在特定条件下,将两种或两种以上组分前驱体通过沉淀剂同时沉淀,再经过洗涤、干燥及焙烧等过程,制备组分均一纳米催化剂的方法。该方法中沉淀剂、沉淀过程的pH值和温度(*t*)是影响催化剂结构的关键因素^[33-34]。例如,Xie等^[33]报道了一种共沉淀法制备AuCu/ZnO双金属催化剂。该实验中,沉淀剂为Na₂CO₃,沉淀过程的pH=7、*t*=70 °C。同时,Xie等^[34]在上述相同的共沉淀条件下,合成出一种无载体的CuIn双金属催化剂。

1.3 沉积-沉淀法

沉积-沉淀法的制备过程与共沉淀法较为相

似。不同的是,沉积-沉淀法是在沉淀剂的作用下,将活性金属前驱体溶液中的金属阳离子沉积在已合成的载体上^[35-38]。例如,Choi等^[35]在Na₂CO₃沉淀剂的作用下,将Pd,Cu沉积负载至CeO₂载体上,进而制备出PdCu/CeO₂双金属催化剂。Din等^[36]以氨水为沉淀剂,在pH=8、*t*=85 °C的沉淀过程下,通过沉积-沉淀法合成CoCu/沸石双金属催化剂。Mosrati等^[37]采用沉积-沉淀法,以NaOH为沉淀剂,制备出AuCu/ZnO双金属催化剂。此外,Jim等^[38]以Na₂CO₃为沉淀剂,采用沉积-沉淀法制备出CoCu/In₂O₃双金属催化剂。

1.4 其他方法

除上述较为常见的构筑方法外,文献中还报道了其他的Cu基双金属催化剂的合成方法。例如,Zhao等^[39]借助原子层沉积技术,将第二金属Ni沉积至CuO/γ-Al₂O₃上,制备出NiCu/γ-Al₂O₃双金属催化剂。该方法通过特定的原子层沉积装置,在臭氧气氛、压力为130 Pa、*t*=150 °C的条件下制备。Hu等^[40]通过多元醇热还原法合成PdCu/ZnO双金属催化剂,即在N₂气氛、*t*=198 °C的条件下,以一缩二乙二醇为还原剂,将Pd,Cu负载至载体上。Shi等^[41]采用两步水热法制备限域CuIn@SiO₂双金属催化剂,即先通过第一次水热反应合成聚乙烯吡咯烷酮(PVP)包覆的CuIn双金属前体,再经第二次水热反应引入SiO₂,最终得到CuIn@SiO₂双金属催化剂。Xie等^[42-43]基于金属有机骨架材料(metal organic frameworks, MOFs)孔道结构的可调性,分别制备出以MOFs为前体衍生的AuCu/ZnO双金属催化剂(图1)、以MOFs为限域载体构筑的AuCu@Zr-MOFs双金属催化剂。

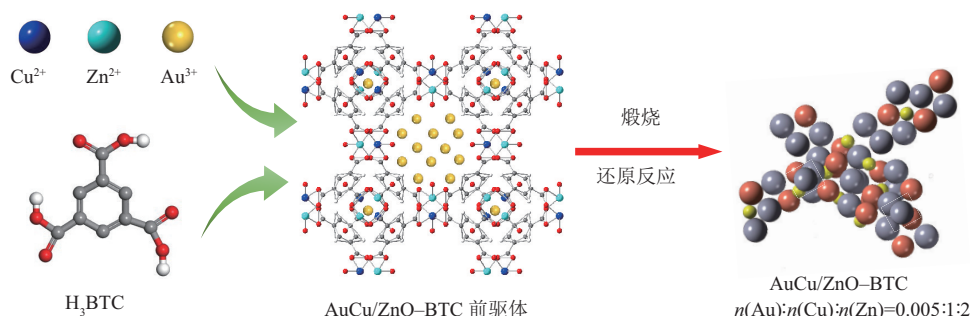


图1 以MOFs为前体衍生AuCu/ZnO双金属催化剂的制备路线^[42]

总体而言,在甲醇合成反应中,常见的Cu基双金属催化剂的构筑方法主要有浸渍法、共沉淀法及沉积-沉淀法。上述3种方法的制备过程简易,但所合成的双金属催化剂的结构难以调控。同时,虽然通过原子层沉积法、多元醇热还原法、两步水热法

及MOFs材料辅助法等方法,可成功制备出Cu基双金属催化剂,但这些方法的制备步骤复杂,且某些制备条件较为特殊。因此,开发工艺简单且能调控Cu基双金属催化剂结构的新型构筑方法,仍是当前该领域研究的重要内容。

2 Cu基双金属催化剂的结构表征

解析双金属催化剂结构是理解和优化双金属催化剂性能的关键。目前,表征Cu基双金属催化剂结构的技术主要有X-射线衍射(X-ray diffraction, XRD)、透射电子显微镜(transmission electron microscope, TEM)、X-射线光电子能谱(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)、X-射线吸收精细结构(X-ray absorption fine structure, XAFS)等。

2.1 XRD

通过分析XRD谱图中活性金属晶格衍射峰的位移变化,可确认双金属物相。其中,引入的第二

金属,通过晶格应变使主体金属的晶格参数发生变化,从而使主体金属特征衍射峰发生位移^[44-46]。例如,Taylor等^[44]发现在PtCu/Al₂O₃双金属催化体系中,随着Pt含量增加,金属Cu(111)所对应的衍射峰向更低的 2θ 偏移,进而证明Pt-Cu合金形成。Ren等^[45]分析XRD数据,发现Cu₃Au中金属(111)的衍射峰位于Au(111)、Cu(111)的衍射峰之间,显示Au-Cu合金存在(图2(a))。相似地,Shen等^[46]分析AuCu催化体系的XRD谱图,发现相比于Au单金属催化剂,AuCu双金属催化剂中Au(111)的衍射峰向更高的 2θ 偏移,证实Au-Cu合金形成。

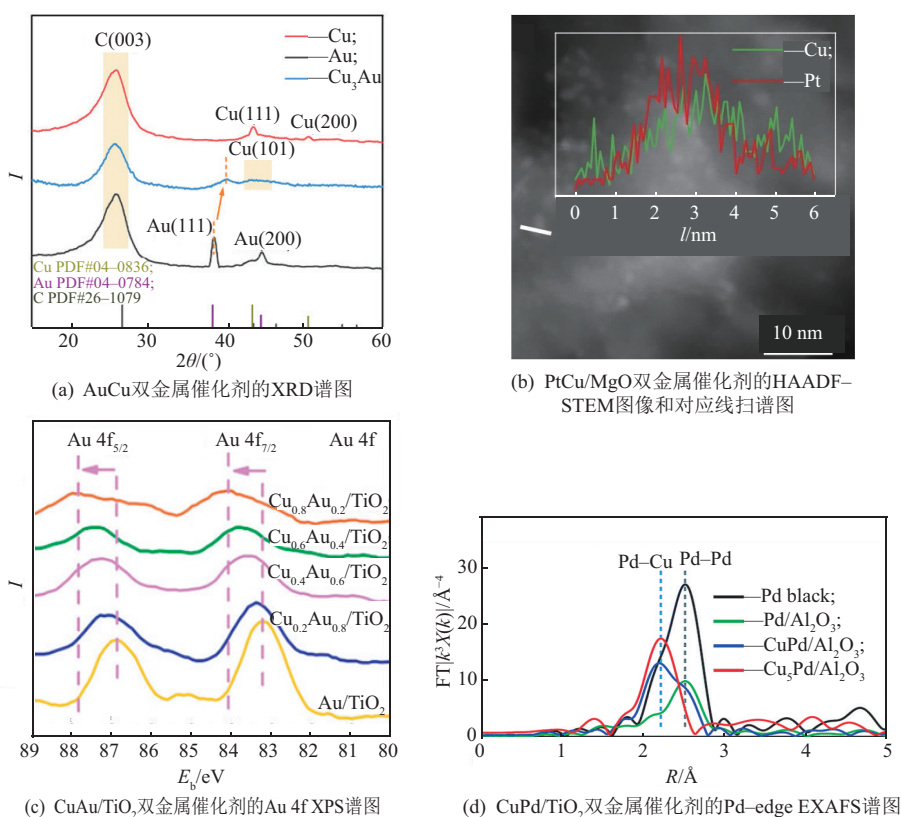


图2 双金属催化剂的结构表征技术^[44,47-49]

2.2 TEM

TEM图像可以直观地显示催化材料的形貌和微观结构,其中,高角度环形暗场-扫描透射电子显微镜像(high angle angular dark field-scanning transmission electron microscopy, HAADF-STEM)所对应的能量色散X-射线光谱(energy dispersive X-ray spectroscopy, EDX)中的元素映射(elemental mapping)和线扫描(line-scan),是分析双金属结构及其分布特征的有效技术^[47,50-51]。例如,Kim等^[50]通过元素映射技术发现,在CoCu双金属催化剂中,Co、Cu元素图像均匀重叠,显示Co-Cu合金形成。Li

等^[47]在线扫描图像中发现,Pt、Cu元素分布曲线高度重叠,显示在PtCu/MgO催化剂中存在Pt-Cu合金(图2(b))。此外,Xu等^[51]在CoCu双金属催化剂的线扫谱图像中发现,Co、Cu元素图像较为相似,但Cu的特征信号峰强度显著低于Co,这显示Cu以高度分散的形式负载于Co纳米颗粒上。

2.3 XPS

XPS是解析催化剂表面元素组成和电子结构的主要技术手段之一,主要根据双金属组分特征峰的位移规律,揭示双金属间的电子转移情况,进而给出双金属结构的电子特性^[45,48,52]。例如,Yu等^[48]

分析 AuCu/TiO₂催化体系的 XPS 谱图,发现与 Au 单金属催化剂相比,AuCu 双金属催化剂中的 Au 4f 特征峰向更高的结合能偏移(图 2(c))。相反地,相比于 Cu 单金属催化剂,AuCu 双金属催化剂中的 Cu 2p 特征峰向更低的结合能偏移(数据见原始文献)。这一相反的偏移显示,Au-Cu 合金中电子从 Au 转移至 Cu。Shu 等^[52]分析 NiCu/C 双金属催化剂的 XPS 谱图,发现该双金属催化剂中 Ni 2p 的结合能高于 Ni/C 单金属催化剂中的,而 Cu 2p 的结合能低于 Cu/C 单金属催化剂中的,这显示电子从 Ni 转移至 Cu。此外,Ren 等^[45]通过 XPS 分析发现,相比于单金属 Au 催化剂,AuCu 双金属催化剂中 Au 4f 向更高的结合能偏移,而相比于单金属 Cu 催化剂,其 Cu 2p 向更低的结合能偏移,这一相反的偏移证明 Au-Cu 合金形成。

2.4 XAFS

XAFS 技术可从原子尺度分析催化材料的局部电子结构和原子配位环境,包括 X-射线吸收近边结构(X-ray absorption near-edge structure, XANES)谱图和扩展 X-射线吸收精细结构(extended X-ray absorption fine structure, EXAFS)谱图^[49-50,53]。例如, Kim 等^[50]分析 CoCu 双金属体系的 XANES 谱图,发现双金属催化剂中 Cu K-edge 吸收峰强度高于单金属 Cu,而 Co K-edge 吸收峰强度低于单金属 Co。同时,双金属中 Cu K-edge 边前峰强度低于单金属 Cu,且其 Co K-edge 边前峰强度高于单金属 Co,这显示 Cu-Co 合金中电子从 Cu 转移到 Co。Xing 等^[49]分析 CuPd/Al₂O₃ 双金属催化剂的 Pd K-edge EXAFS 谱图,发现在 $N(\text{Cu}):N(\text{Pd})=1:1$ 的催化剂中出现 Pd-Pd、Pd-Cu 键,而在 $N(\text{Cu}):N(\text{Pd})=5:1$ 的催化剂只出现 Pd-Cu 键,显示形成了 Pd-Cu 单原子合金结构(图 2(d))。此外,Zhang 等^[53]的研究结果显示,在 Cu K-edge EXAFS 谱图中,2.1, 2.5, 2.9 Å 处出现的特征峰分别归属 Cu-Cu、Cu-Au 和 Cu-Au-Cu 键,确认 Au-Cu 合金存在。

综上所述,通过 XRD 图谱可以准确分析双金属催化剂的物相结构,且测试过程简易,但不适用于金属含量较低或分散度较高的双金属催化剂。TEM 图像可以直观显示双金属的微观结构及其空间分布,但所观测的区域有限,可能无法反映样品的整体特征。XPS 技术可测定金属表面的元素价态和电子结构,但金属与催化剂中其他元素的特征峰可能存在重叠的现象,这对双金属结构分析产生干扰。XAFS 分析方法可以精准监测双金属的电子结构和配位环境,但对测试设备要求高,且数据解析较为复

杂。因此,需要根据双金属催化剂的组成,采用多种表征技术,从而全面解析双金属催化剂的结构。

3 Cu 基双金属催化剂在 CO₂ 加氢制甲醇中的应用

目前,研究较为广泛的 Cu 基甲醇合成催化剂,主要包括 PdCu、AuCu 及 NiCu 等体系,上述催化剂的性能比较见表 1。由表 1 可知,不同 Cu 基双金属催化剂的甲醇合成性能有差异,主要是由不同的催化成分和催化反应条件引起的。以下对部分 Cu 基双金属催化剂在甲醇合成中的应用进行分析。

3.1 PdCu 双金属催化剂

Jiang 等^[29]通过共浸渍法制备 PdCu/SiO₂ 双金属催化剂,并将该催化剂用于 CO₂ 加氢制甲醇反应。性能评价结果显示,Pd 的引入显著提高了 Cu/SiO₂ 催化剂的甲醇合成性能,其中,当 $N(\text{Pd}):N(\text{Pd}-\text{Cu})=0.34$ 的双金属催化剂表现出最佳的催化活性(图 3(a))。在双金属催化剂的 XRD 谱图中,观察到 PdCu₃ 所对应的衍射峰,显示 Pd-Cu 合金的形成(图 3(b))。此外,密度泛函理论(density functional theory, DFT)的计算结果显示,Pd-Cu 合金的形成,有助于降低 CO₂、H₂ 的吸附能,增强反应物的吸附能力(图 3(c)),同时降低关键中间体甲酸根(HCOO*)的形成能,促进 HCOO* 生成(图 3(d)),从而提升了甲醇的合成性能^[54]。Choi 等^[35]将沉积-沉淀法合成的 PdCu/CeO₂ 双金属催化剂用于甲醇合成。研究结果显示,Pd 的添加,有效提高了 Cu 的分散度,使其生成更多活性位点,从而显著提高了甲醇的生成速率。Liu 等^[55]借助 DFT 计算,探究 PdCu 双金属催化剂在 CO₂ 加氢制甲醇中的催化机理。研究结果显示,在 Cu(111) 表面添加 Pd 原子,可以调节逆水煤气反应(reverse water-gas shift, RWGS) 路径中 HCO* 和 CO* 的吸附构型,优化吸附物种与金属位点间的相互作用,进而促进甲醇生成。此外, Hu 等^[40]采用多元醇热还原法,制备出了甲醇合成性能较高的 PdCu/ZnO 双金属催化剂。表征结果显示,引入 Pd 产生的氢溢流效应,促进了 Cu-ZnO 界面上活性位点的形成。

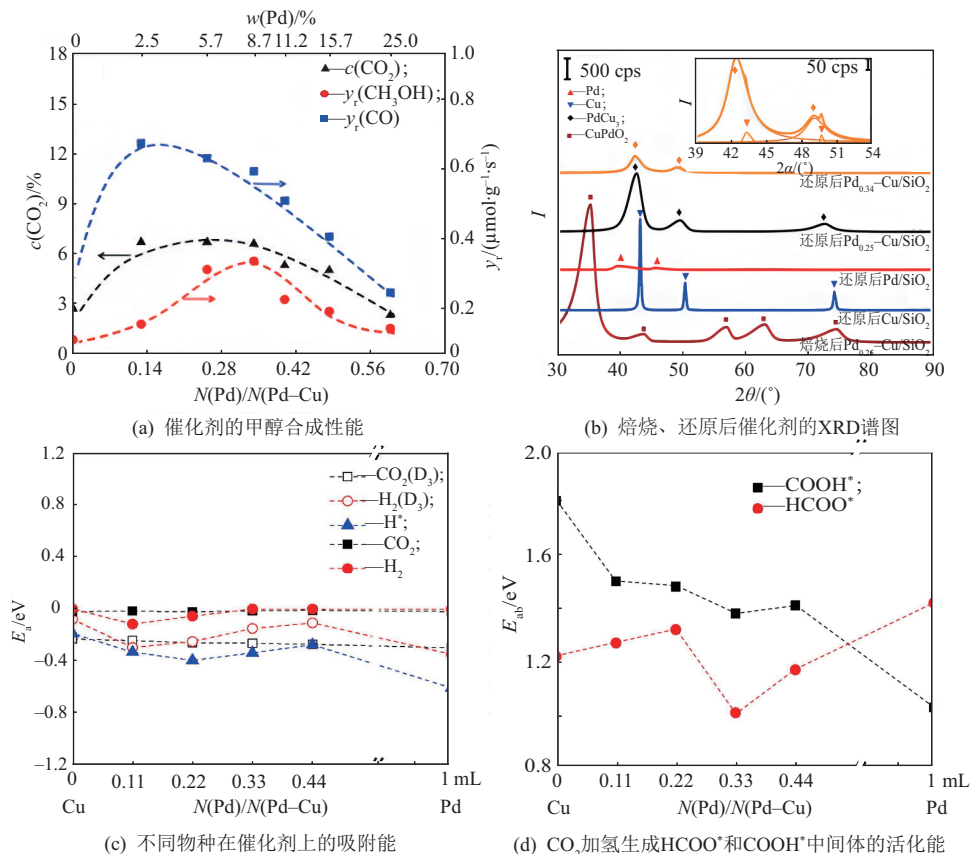
3.2 AuCu 双金属催化剂

Wang 等^[32]采用共浸渍法制备 Au-Cu/CeO₂ 双金属催化剂,并将其用于甲醇合成反应。实验结果显示,Au 的引入,可促进 CO₂、H₂ 活化,进而提升甲醇合成性能。Xie 等^[33]的研究结果显示,通过共沉淀法引入微量 Au,可有效提高 Cu/ZnO 催化剂的甲醇合成性能(图 4(a))。在 AuCu/ZnO 双金属催化

表 1 不同 Cu 基双金属催化剂的甲醇合成性能

Cu 基双金属催化剂	$v_m/(L \cdot h^{-1} \cdot g^{-1})$	p/MPa	$t/^\circ C$	$y_{M, st}/(g \cdot kg^{-1} \cdot h^{-1})$	文献
Pd(0.34)-Cu/SiO ₂	3 600	4.1	250	35.8	[29]
1Pd-10Cu/CeO ₂	3 000	3.0	270	180.8	[35]
Pd-CZ-0.01	10 800	4.5	230	207.0	[40]
Au-Cu/CeO ₂	—	3.0	240	34.0	[32]
Au _{0.005} Cu/ZnO	24 000	3.0	250	314.4	[33]
AuCu/ZnO-BTC	24 000	3.0	250	359.0	[42]
AuCu@UiO-66-EDTA	24 000	3.0	250	165.4	[43]
Cu ₉₃ Au ₇ /ZnO	—	5.0	200	219.4	[37]
ALD-NiCu ₈ /γ-Al ₂ O ₃	3 600	2.0	250	96.0	[39]
CuNi ₂ /CeO ₂ -NT	6 000	3.0	260	579.2	[31]
Ag(10)/CuZr-1	3 600	1.0	230	10.7	[30]
CuIn@SiO ₂	7 500	3.0	280	209.6	[41]
Cu ₂₅ In ₇₅	15 000	4.0	260	143.5	[34]
5Cu5CoZ	—	3.0	190	25.6	[36]
Co-Cu/In ₂ O ₃	15 000	5.0	300	311.0	[38]

注:表中 $v_m, p, t, y_{M, st}$ 分别代表反应的质量空速、压强、温度和甲醇时空产率。

图 3 PdCu/SiO₂ 双金属催化剂在甲醇合成中的应用^[29,54]

剂的 HAADF-STEM、EDX 图像上,可观察到与 Au、Cu 元素相似分布特征,显示存在 Au-Cu 合金(图 4(b))。分析 O 1s XPS 谱图,发现 Au 的引入增加了 Cu/ZnO 的氧空位(O_v)浓度(图 4(c))。表征与 DFT 计算结果显示,两种催化剂都遵循甲酸盐反应

路径;氧空位修饰的 Cu-ZnO 界面为甲醇合成的活性位点,Au 的引入丰富了氧空位和界面处的浓度,生成了更多的活性位点,进而促进了甲醇的生成(图 4(d))。Xie 等^[42]采用 MOFs 为前体的方法,构筑甲醇合成性能更高的 AuCu/ZnO 双金属催化剂。

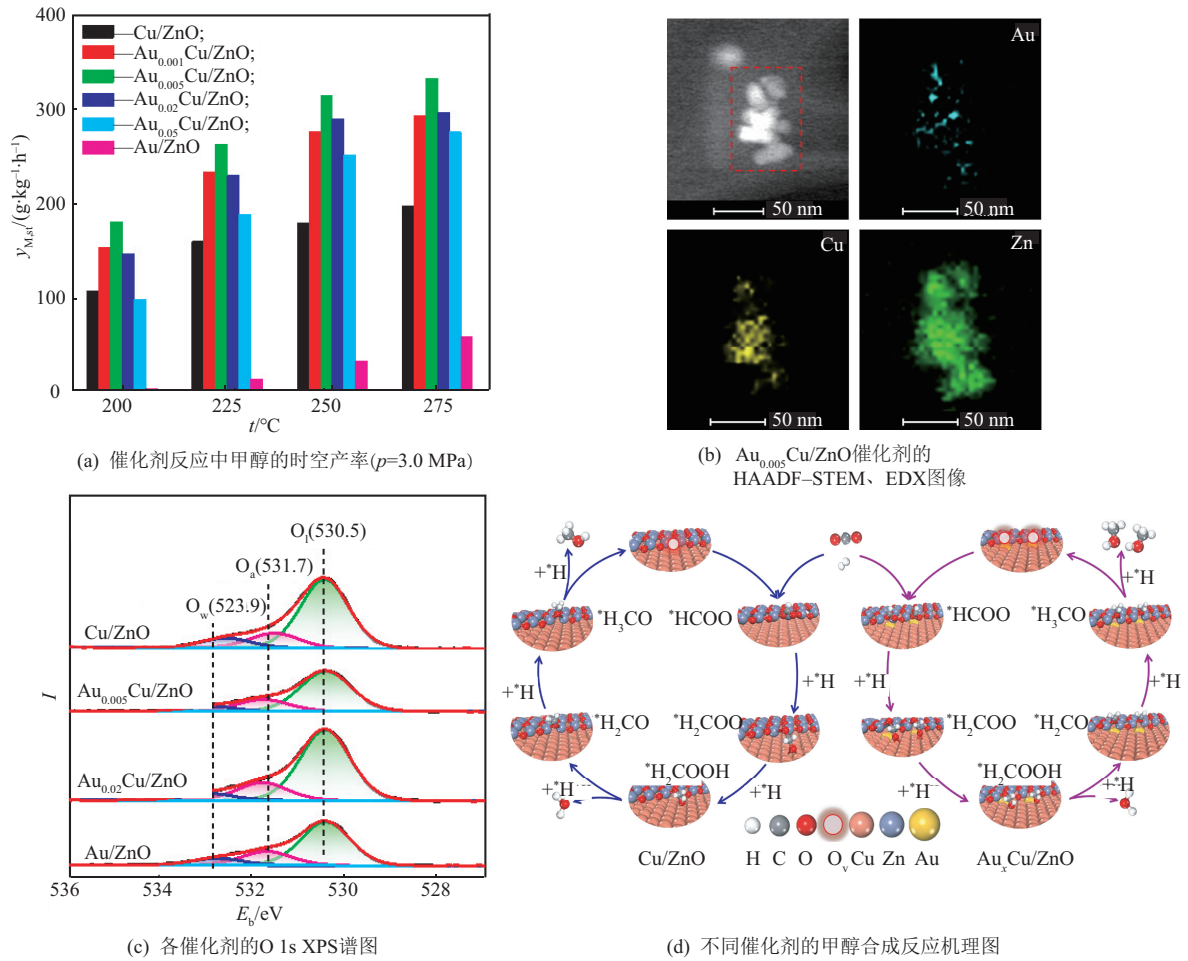


图 4 AuCu/ZnO 双金属催化剂在 CO₂ 加氢制甲醇中的应用^[33]

研究结果显示,该催化剂的高性能与其更小的金属粒径、更高的氧空位浓度密切相关。同时,采用乙二醇四乙酸(EDTA)修饰的 MOFs 为基底的策略,合成了性能优异的限域 AuCu 双金属催化剂。该催化剂中的限域结构降低了金属粒径且增加了氧空位浓度,进而提高了甲醇的合成性能^[43]。此外, Mosrati 等^[37]报道一种沉积-沉淀法合成 AuCu/ZnO 双金属催化剂,并将其用于水中 CO₂ 加氢制甲醇反应。研究结果显示,添加 Au,调节了 Au-Cu 合金中表面暴露 Cu 的电子结构,进而改善了甲醇的合成性能。

3.3 NiCu 双金属催化剂

Zhao 等^[39]采用原子层沉积技术合成 NiCu/ γ -Al₂O₃ 双金属催化剂,并将该催化剂用于 CO₂ 加氢制甲醇。相比浸渍法制备的 NiCu/ γ -Al₂O₃ 双金属催化剂,该方法制备的 NiCu/ γ -Al₂O₃ 双金属催化剂中金属分散性更高,且 Ni、Cu 之间存在较强相互作用,使催化剂表现出较好的甲醇合成性能。Tan 等^[31]通过共浸渍法制备出甲醇合成性能优异的 NiCu/CeO₂ 双金属催化剂,其中,当 $N(\text{Ni}):N(\text{Cu})=2:1$ 时,该催化

剂的催化性能最佳(图 5(a))。NiCu/CeO₂ 双金属催化剂的 XRD 谱图显示, NiCu 双金属催化剂在 43.4° ~ 44.5° 呈现 Ni-Cu 合金所对应的衍射峰,但该衍射峰强度较弱,可能是因为高的金属分散性或低的金属负载量(图 5(b))。双金属催化剂在氢气程序升温还原(H₂-TPR)曲线中更低的金属还原峰表明, Ni、Cu 之间存在协同作用,进而提高了催化剂中金属的分散性(图 5(c))。此外,基于实验表征结果和相关文献,作者得出 Ni-Cu/CeO₂ 双金属催化剂可能的反应机理: NiCu 双金属催化剂遵循 RWGS 反应路径; Ni-Cu 合金的形成,促进了 CO 的吸附和后续的加氢反应,从而提高了甲醇的生成速率(图 5(d))。此外, Ren 等^[56]借助近常压 XPS 表征技术对 NiCu 双金属催化剂在 CO₂ 加氢制甲醇中的催化机理进行研究,结果显示,在 Ni/Cu(111) 催化剂上,活化的 CO₂ 与 Ni 表面吸附的氧原子(来源于 CO₂ 的解离)反应生成 CO₃*。随后, CO₃* 通过加氢反应生成 HCOO*。最后, HCOO* 再逐步经加氢反应生成甲醇。

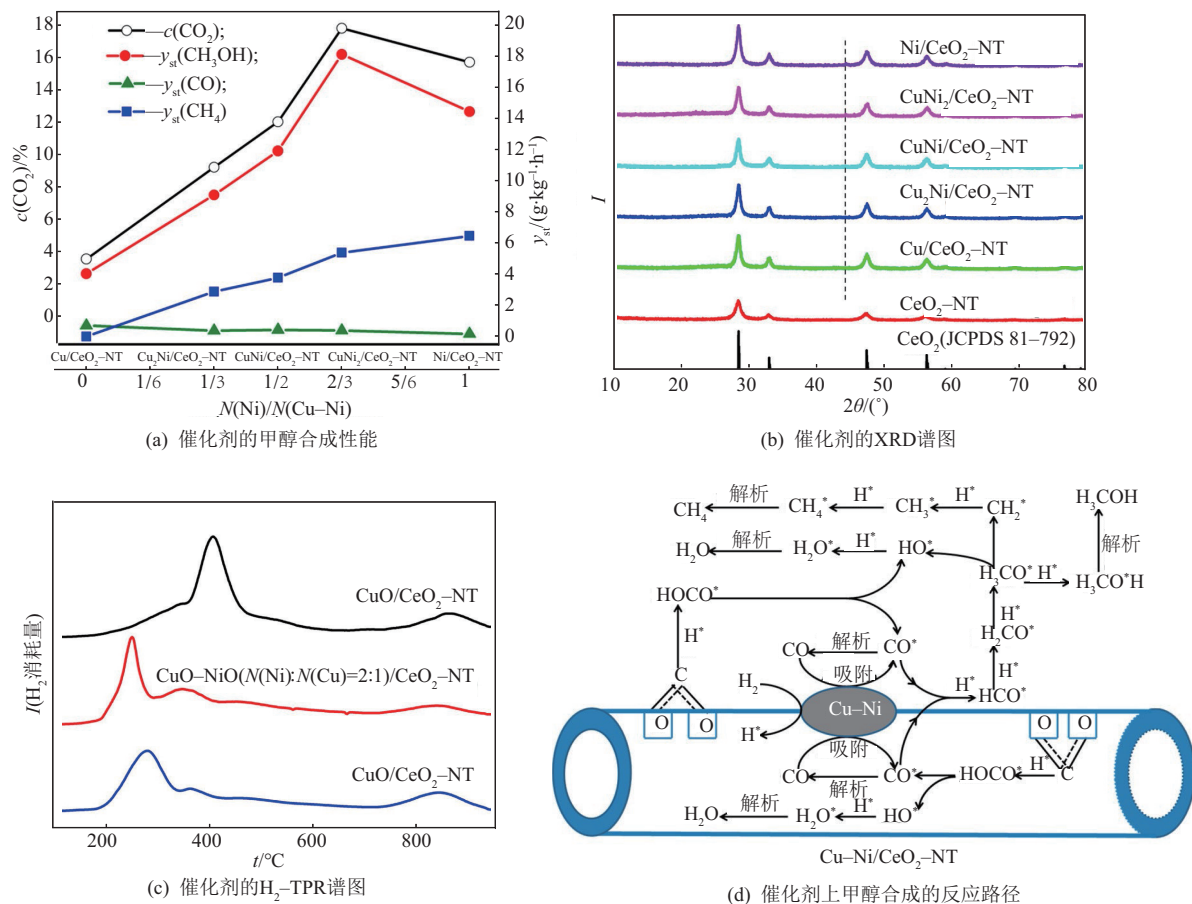


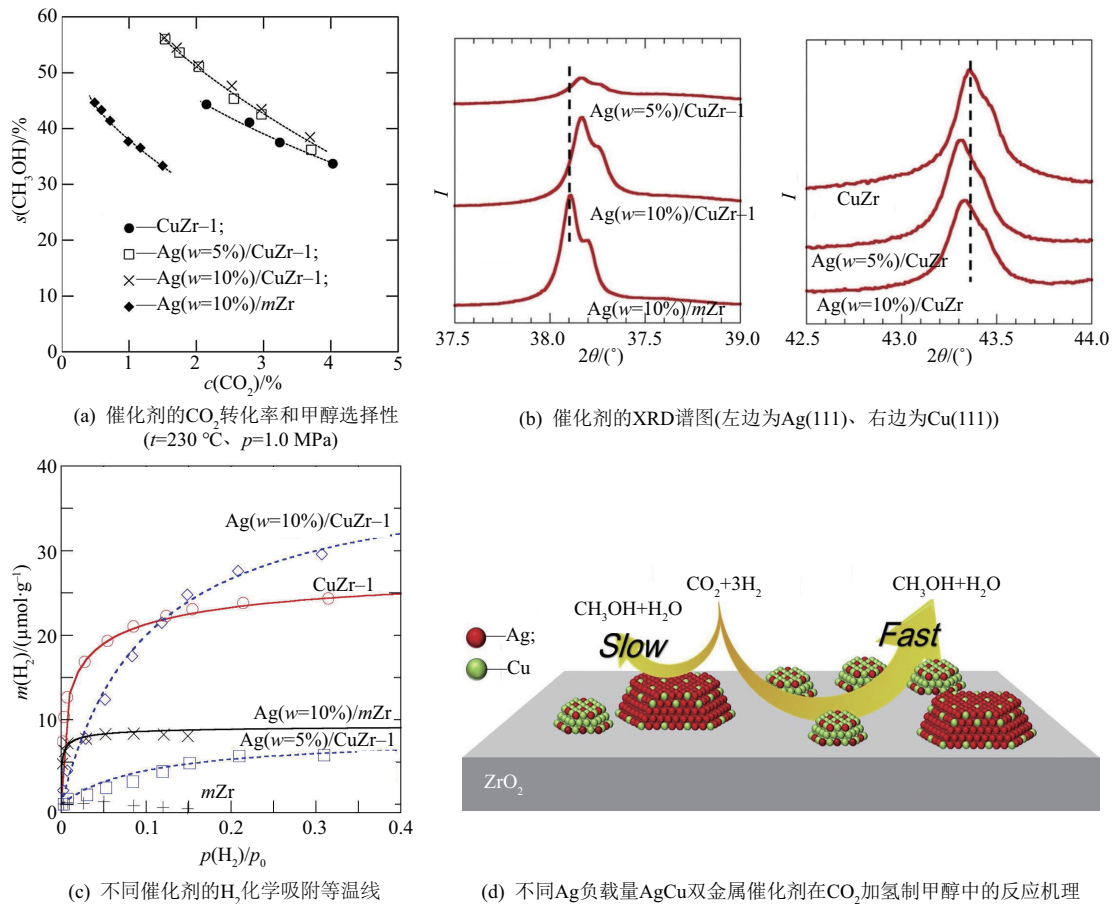
图 5 NiCu/CeO₂ 双金属催化剂在甲醇合成中的应用^[31]

3.4 其他 Cu 基双金属催化剂

Tada 等^[30]采用浸渍法在 Cu/ZrO₂ 催化剂上引入 Ag 合成出的 AgCu/ZrO₂ 催化剂,显著提升了甲醇的合成性能(图 6(a))。相比于 Ag/ZrO₂, AgCu/ZrO₂ 中 Ag(111) 所对应的 XRD 衍射峰向更高的 2θ 偏移;而相比于 Cu/ZrO₂, AgCu/ZrO₂ 中 Cu(111) 所对应的衍射峰向更低的 2θ 偏移,以上结果显示 Ag-Cu 合金形成(图 6(b))。H₂ 化学吸附等温线显示, H₂ 在 AgCu/ZrO₂ 催化剂上吸附后没有发生解离,而在 Cu/ZrO₂、Ag/ZrO₂ 催化剂上吸附后发生了解离,即 Ag-Cu 合金的形成改变了 H₂ 的吸附和活化方式,因而提高了甲醇的合成性能(图 6(c))。此外,分析不同 Ag 负载量 AgCu 双金属催化剂的性能和表征结果,发现富 Cu 合金在甲醇合成中是主要活性位点(图 6(d))。Shi 等^[41]通过两步水热反应合成限域 CuIn@SiO₂ 双金属催化剂,发现丰富 Cu₂In-In₂O₃ 界面的形成促进了 CO₂ 的吸附和活化,进而提高了甲醇的生成速率。Xie 等^[34]通过共沉淀法制备无载体的 CuIn 双金属催化剂,发现 In 的添加可改善 Cu 的分散性,进而促进了 H₂ 的吸附和活化,使该催化剂表现出优异的甲醇选择性。Din 等^[36]分析共沉淀

法制备的 CoCu/沸石双金属催化剂,发现该催化剂的高甲醇合成性能与其中 Co、Cu 之间的相互作用密切相关。Jin 等^[38]采用沉积-沉淀法合成出甲醇合成性能优异的 CoCu/In₂O₃ 双金属催化剂,发现该催化剂中 Co、Cu 之间的相互作用,有助于 In₂O₃ 中氧空位的生成,进一步促进了甲酸盐反应路径中 HCOO* 转化为甲氧基(CH₃O*),从而提升了甲醇合成性能。

因此,构筑双金属催化体系可有效提升 Cu 基催化剂在 CO₂ 加氢制甲醇中的催化性能。在构-效关系方面,引入 Pd,改善了反应物的吸附与活化、优化了反应中间体的吸附方式和促进了活性位点生成;添加 Au,可促进反应物的吸附,提高金属分散性、氧空位浓度和调节金属的电子结构;引入 Ni,可改善金属分散性和优化反应中间体的吸附与活化。此外,引入 Ag,可调变 H₂ 的吸附与活化方式;添加 In,有助于反应物的吸附和活化。CoCu 双金属催化剂中 Co、Cu 之间的相互作用,是提高甲醇合成性能的关键。同时,在大多数双金属催化体系中^[30-31, 33-34, 37-43],双金属以合金形式存在,且合金形成与甲醇合成性能提升密切相关。基于上述分

图 6 AgCu/ZrO₂双金属催化剂在CO₂加氢制甲醇中的应用^[30]

析发现,当前双金属催化剂在甲醇合成反应中的催化机理尚不明确,仍需借助先进原位表征和相关理论计算方法,对双金属催化剂的反应机制进行深入解析。

4 结论

在CO₂加氢制甲醇中,构筑双金属催化体系,是提升Cu基催化剂甲醇合成性能的有效策略。为深入理解Cu基双金属催化剂在甲醇合成中的促进机制,文中综述该反应中Cu基双金属催化剂的构筑方法、结构表征及其催化机理研究。

1) 催化剂构筑方面。浸渍法、共沉淀法和沉积-沉淀法是目前较常见的Cu基催化剂的构筑方法。其中,浸渍法是通过金属前驱体溶液与载体相接触,使活性组分负载至载体的孔道或表面;共沉淀法是将两种或两种以上的组分前驱体通过沉淀剂同时进行沉淀;沉积-沉淀法是将活性金属前驱体溶液中的金属阳离子沉积在已合成的载体上。这3种构筑方法的制备过程简单,但难以精准调控双金属的结构。因此,开发兼具简易性与精准性的构筑方法,是该领域的重要研究方向。纳米合成与

新材料领域的最新研究成果,有望为新型高效催化体系的开发提供更多策略。

2) 结构表征方面。尽管XRD、TEM、XPS和XAFS等技术可用于双金属结构解析,但各种技术仍存在一定的局限性。同时,催化剂的结构在反应过程中是动态变化的。因此,在采用多种表征方法进行准确分析双金属结构的同时,还需借助近常压XPS、原位XAFS及CO漫反射傅里叶变换红外光谱(diffuse reflexions infrared Fourier transformations spectroscopy, DRIFTS)等表征技术,以深入解析双金属结构在反应过程中的动态演变,进而明确双金属催化剂的真实活性位点。此外,目前的原位表征手段多在常压或者真空状态下运行,与高压反应条件存在“压力”鸿沟,后续需要研发适用于高压条件的先进表征手段,实现高压反应条件下对催化剂结构的精确表征。

3) 催化机理研究方面。目前已报道多种新型高性能Cu基双金属催化剂(如PdCu、AuCu、NiCu、AgCu、CoCu及CuIn等),但有关Cu基双金属催化剂在CO₂加氢制甲醇中的催化机理尚不明晰。因此,需要通过原位DRIFTS等相关表征方法,实时

监测工况条件下催化剂表面物种的形成和转化。同时,结合 DFT 计算模拟分子活化转化路径,深入分析 Cu 基双金属催化剂在 CO₂ 加氢制甲醇中的催化机理。此外,还可通过机器学习构建预测模型,快速筛选最优反应路径和关键中间体,加速高效催化剂的设计并深化对复杂反应网络的理解。

尽管 Cu 基双金属催化剂在甲醇合成中表现出显著优势,但目前研究中仍面临诸多挑战,如转化率与选择性难以同时优化,难以满足工业上高甲醇产率需求。同时,还需考虑工艺方面面临的强放热反应导致的床层热点控制和产物分离能耗高等工程问题。未来可结合先进原位表征、理论计算及人工智能等技术,深入揭示 Cu 基双金属催化剂在甲醇合成中的内在催化机制,为开发高性能且经济可行的 Cu 基双金属催化剂提供理论基础;通过改进反应器设计、优化操作参数、开发节能型分离工艺及完善整体工艺路线,推动 CO₂ 加氢制甲醇技术的工业化进程。

参考文献:

- [1] WANG Zhoujun, SONG Hui, LIU Huimin, et al. Coupling of solar energy and thermal energy for carbon dioxide reduction: Status and prospects [J]. *Angewandte Chemie: International Edition*, 2020, 59: 8016-8035.
- [2] RA E C, KIM K Y, KIM E H, et al. Recycling carbon dioxide through catalytic hydrogenation: Recent key developments and perspectives [J]. *ACS Catalysis*, 2020, 10: 11318-11345.
- [3] WANG Ligang, WANG Dingsheng, LI Yadong. Single-atom catalysis for carbon neutrality [J]. *Carbon Energy*, 2022, 4(6): 1021-1079.
- [4] KEELING R. Scripps institution of oceanography [EB/OL]. (2023-07-28) [2025-07-01]. <https://keeling-curve.ucsd.edu/>.
- [5] GUTERRES A. Carbon neutrality by 2050: The world's most urgent mission [EB/OL]. (2020-12-11) [2025-07-01]. <https://www.un.org/sg/en/content/sg/articles/2020-12-11/carbon-neutrality-2050-the-world%E2%80%99s-most-urgent-mission>.
- [6] LEE B, LEE H, LIM D, et al. Renewable methanol synthesis from renewable H₂ and captured CO₂: How can power-to-liquid technology be economically feasible? [J]. *Applied Energy*, 2020, 279: 115827. DOI: 10.1016/j.apenergy.2020.115827.
- [7] XIE Guiming, WANG Xiaorui, LI Xianfeng, et al. Oxygen vacancy-boosted thermocatalytic CO₂ hydrogenation: Engineering strategies, promoting effects and mediating mechanisms [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2024, 99: 393-408.
- [8] 虎雅荣,李三秀,彭娟. 海参状 Cu₂O/Cu@N-C 的制备及电化学还原 CO₂ 制甲酸盐 [J]. *宁夏大学学报(自然科学版)*, 2024, 45(4): 379-388.
- [9] ZHANG Xinbao, ZHANG Guanghui, SONG Chunshan, et al. Catalytic conversion of carbon dioxide to methanol: Current status and future perspective [J]. *Frontiers in Energy Research*, 2021, 8: 621119. DOI: 10.3389/fenrg.2020.621119.
- [10] XIE Guiming, BAI Xingyang, MAN Yi, et al. High-performance Al-doped Cu/ZnO catalysts for CO₂ hydrogenation to methanol: MIL-53(Al) source-enabled oxygen vacancy engineering and related promoting mechanisms [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 480: 148195. DOI:10.1016/j.cej.2023.148195.
- [11] JIANG Xiao, NIE Xiaowa, GUO Xinwen, et al. Recent advances in carbon dioxide hydrogenation to methanol via heterogeneous catalysis [J]. *Chemical Reviews*, 2020, 120(5): 7984-8034.
- [12] ZHONG Jiawei, YANG Xiaofeng, WU Zhilian, et al. State of the art and perspectives in heterogeneous catalysis of CO₂ hydrogenation to methanol [J]. *Chemical Society Reviews*, 2020, 49(5): 1385-1413.
- [13] YAN Yong, WONG R J, MA Zhirui, et al. CO₂ hydrogenation to methanol on tungsten-doped Cu/CeO₂ catalysts [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, 306: 121098. DOI: 10.1016/j.apcatb.2022.121098.
- [14] XIE Guiming, BAI Xingyang, NIU Yanrui, et al. Using Zn-MOFs as partial Zn source to prepare Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts for methanol synthesis via CO₂ hydrogenation [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2025, 99: 966-973.
- [15] SONG Jimin, LIU Sihang, YANG Chengsheng, et al. The role of Al doping in Pd/ZnO catalyst for CO₂ hydrogenation to methanol [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 263: 118367. DOI: 10.1016/j.apcatb.2019.118367.
- [16] CHEN Shilong, ABDEL-MAGEED A M, MOCHIZUKI C, et al. Controlling the O-vacancy formation and performance of Au/ZnO catalysts in CO₂ reduction to methanol by the ZnO particle size [J]. *ACS Catalysis*, 2021, 11(15): 9022-9033.
- [17] SHEN Chenyang, SUN Kaihang, ZHANG Zhitao, et al. Highly active Ir/In₂O₃ catalysts for selective hydrogenation of CO₂ to methanol: Experimental and theoretical studies [J]. *ACS Catalysis*, 2021, 11(7): 4036-4046.
- [18] SUN Kaihang, SHEN Chenyang, ZOU Rui, et al. Highly active Pt/In₂O₃-ZrO₂ catalyst for CO₂ hydrogenation to methanol with enhanced CO tolerance: The effects of ZrO₂ [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2023, 320: 122018. DOI: 10.1016/j.apcatb.2022.122018.
- [19] SHA Feng, TANG Chizhou, TANG Shan, et al.

- The promoting role of Ga in ZnZrO_x solid solution catalyst for CO₂ hydrogenation to methanol [J]. *Journal of Catalysis*, 2021, 404: 383-392.
- [20] TADA S, OCHIAI N, INOSHITA H K, et al. Active sites on Zn_xZr_{1-x}O_{2-x} solid solution catalysts for CO₂-to-methanol hydrogenation [J]. *ACS Catalysis*, 2022, 12(13): 7748-7759.
- [21] HAN Xiaoyu, XIAO Tiantian, LI Maoshuai, 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.
- [22] CHEN Ziyang, WEN Jinjun, ZENG Yu, et al. The origin of the mediocre methanol selectivity of Cu/ZnO-based catalysts for methanol synthesis from CO₂ hydrogenation [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2024, 340: 123192. DOI: 10.1016/j.apcatb.2023.123192.
- [23] WANG Xiaorui, JIN Rongrong, YAN Wangwei, et al. An Al₂O₃-supported NiFe bimetallic catalyst derived from hydrotalcite precursors for efficient CO₂ methanation [J]. *Catalysis Today*, 2022, 402: 38-44.
- [24] HUANG Jing, DAI Jiawei, ZHU Jiannan, et al. Bimetallic Au-Cu gradient alloy for electrochemical CO₂ reduction into C₂H₄ at low overpotential [J]. *Journal of Catalysis*, 2022, 415: 134-141.
- [25] HE Chengxuan, GONG Yalin, LI Songting, et al. Single-atom alloys materials for CO₂ and CH₄ catalytic conversion [J]. *Advanced Materials*, 2024, 36(16) : 2311628. DOI:10.1002/adma.202311628.
- [26] LI M M J, TSANG S C E. Bimetallic catalysts for green methanol production via CO₂ and renewable hydrogen: A mini-review and prospects [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2018, 8: 3450-3464.
- [27] GAO Jia, SONG Fujiao, LI Yue, et al. Cu₂In nanoalloy enhanced performance of Cu/ZrO₂ catalysts for the CO₂ hydrogenation to methanol [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2020, 59 (27) : 12331-12337.
- [28] GAO Biao, WEN Zhang, WANG Yifu, et al. Recent advances in alloy catalysts for CO₂ hydrogenation to methanol [J]. *ChemCatChem*, 2024, 16(19) : e202400814. DOI:10.1002/cctc.202400814.
- [29] JIANG Xiao, KOIZUMI N, GUO Xinwen, et al. Bimetallic Pd-Cu catalysts for selective CO₂ hydrogenation to methanol [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, 170/171: 173-185.
- [30] TADA S, WATANABE F, KIYOTA K, et al. Ag addition to CuO-ZrO₂ catalysts promotes methanol synthesis via CO₂ hydrogenation [J]. *Journal of Catalysis*, 2017, 351: 107-118.
- [31] TAN Qingqing, SHI Zhisheng, WU Dongfang. CO₂ hydrogenation to methanol over a highly active Cu-Ni/CeO₂-nanotube catalyst [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2018, 57(31): 10148-10158.
- [32] WANG Weiwei, TONGO D W K, SONG Lixin, et al. Effect of Au addition on the catalytic performance of CuO/CeO₂ catalysts for CO₂ hydrogenation to methanol [J]. *Topics in Catalysis*, 2021, 64: 446-455.
- [33] XIE Guiming, JIN Rongrong, REN Pengju, et al. Boosting CO₂ hydrogenation to methanol by adding trace amount of Au into Cu/ZnO catalysts [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2023, 324: 122233. DOI:10.1016/j.apcatb.2022.122233.
- [34] XIE Shangzhi, LUO Xintian, ZHAO Jijian, et al. Synergistic effect of copper and indium species for highly selective CO₂ hydrogenation to methanol [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2024, 12 (49): 17925-17935.
- [35] CHOI E J, LEE Y H, LEE D-W, et al. Hydrogenation of CO₂ to methanol over Pd-Cu/CeO₂ catalysts [J]. *Molecular Catalysis*, 2017, 434: 146-153.
- [36] DIN I U, ALOTAIBI M A, ALHARTHI A I, et al. Green synthesis approach for preparing zeolite based Co-Cu bimetallic catalysts for low temperature CO₂ hydrogenation to methanol [J]. *Fuel*, 2022, 330: 125643. DOI:10.1016/j.fuel.2022.125643.
- [37] MOSRATI J, ISHIDA T, MAC H, et al. Low-temperature hydrogenation of CO₂ to methanol in water on ZnO-supported CuAu nanoalloys [J]. *Angewandte Chemie: International Edition*, 2023, 62: e202311. DOI:10.1002/anie.202311340.
- [38] JIN Zepu, WANG Likang, GUO Junxin, et al. Cu-Co/In₂O₃ bimetallic catalysts for improved methanol synthesis: Synergistic effect in CO₂ hydrogenation [J]. *Energy Fuels*, 2025, 39(2): 1262-1270.
- [39] ZHAO Fuzhen, GONG Miao, CAO Kun, et al. Atomic layer deposition of Ni on Cu nanoparticles for methanol synthesis from CO₂ hydrogenation [J]. *ChemCatChem*, 2017, 9(19): 3772-3778.
- [40] HU Bing, YIN Yazhi, LIU Guoliang, et al. Hydrogen spillover enabled active Cu sites for methanol synthesis from CO₂ hydrogenation over Pd doped CuZn catalysts [J]. *Journal of Catalysis*, 2018, 359: 17-26.
- [41] SHI Zhisheng, TAN Qingqing, WU Dongfang. A novel core-shell structured CuIn@SiO₂ catalyst for CO₂ hydrogenation to methanol [J]. *AIChE Journal*, 2019, 65(3): 1047-1058.
- [42] XIE Guiming, BAI Xingyang, YU Fei, et al. Oxygen vacancy engineering in MOF-derived AuCu/ZnO bimetallic catalysts for methanol synthesis via CO₂ hydrogenation [J]. *Catalysis Today*, 2024, 434: 114702. DOI:10.1016/j.cattod.2024.114702.
- [43] XIE Guiming, BAI Xingyang, NIU Yanrui, et al. Highly dispersed AuCu nanoparticles confined in Zr-MOFs for efficient methanol synthesis from CO₂ hydrogenation [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2024, 16(51): 70626-70633.

- [44] TAYLOR M J, BEAUMONT S K, ISLAM M J, et al. Atom efficient PtCu bimetallic catalysts and ultra dilute alloys for the selective hydrogenation of furfural [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 284: 119737. DOI:10.1016/j.apcatb.2020.119737.
- [45] REN Qinghui, HAO Leilei, YANG Jiangrong, et al. Promoting electrocatalytic semihydrogenation of alkynols to alkenols over a bimetallic CuAu alloy catalyst [J]. *ACS Catalysis*, 2024, 14(8): 5675-5684.
- [46] SHEN Lingqin, SUN Luyao, DOUTHWAITE M, et al. Hollow Au₁Cu₁ (111) bimetallic catalyst promotes the selective electrochemical conversion of glycerol into glycolic acid [J]. *ACS Catalysis*, 2024, 14(15): 11343-11351.
- [47] LI Yunan, GUO Lingling, DU Meng, et al. Unraveling distinct effects between CuO_x and PtCu alloy sites in Pt-Cu bimetallic catalysts for CO oxidation at different temperatures [J]. *Nature Communications*, 2024, 15: 5598. DOI:10.1038/s41467-024-49968-6.
- [48] YU Yangyang, DONG Xing'an, CHEN Peng, et al. Synergistic effect of Cu single atoms and Au-Cu alloy nanoparticles on TiO₂ for efficient CO₂ photoreduction [J]. *ACS Nano*, 2021, 15(9): 14453-14464.
- [49] XING Feiling, JEON J, TOYAO T, et al. A Cu-Pd single-atom alloy catalyst for highly efficient NO reduction [J]. *Chemical Science*, 2019, 36: 8292-8298.
- [50] KIM K Y, JANG W, BYUN W J, et al. Highly efficient layered double hydroxide-derived bimetallic Cu-Co alloy catalysts for the reverse water-gas shift reaction [J]. *ACS Catalysis*, 2024, 14: 7020-7031.
- [51] XU Junyuan, HAN Xinyu, ZHU Lihua, et al. Revealing the intrinsic relationship between nano/electronic structure of CuCo/NC (NC derived from ZIF-67) and their catalytic performance for furfural selective hydrogenation [J]. *Journal of Catalysis*, 2025, 447: 116140. DOI: 10.1016/j.jcat.2025.116140.
- [52] SHU Riyang, LIN Yuankai, ZHOU Linxuan, et al. Enhanced lignin hydrogenolysis through synergy-induced bimetallic NiCu catalyst for chemocatalytic production of aromatic monomers [J]. *Chemical Engineering Science*, 2024, 286: 119654. DOI: 10.1016/j.ces.2023.119654.
- [53] ZHANG Yuanzheng, CHEN Xiang, WANG Weilai, et al. Electrocatalytic nitrate reduction to ammonia on defective Au₁Cu (111) single-atom alloys [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, 310: 121346. DOI:10.1016/j.apcatb.2022.121346.
- [54] JIANG Xiao, NIE Xiaowa, WANG Xiaoxing, et al. Origin of Pd-Cu bimetallic effect for synergetic promotion of methanol formation from CO₂ hydrogenation [J]. *Journal of Catalysis*, 2019, 369: 21-32.
- [55] LIU Lingna, FAN Fei, JIANG Zhao, et al. Mechanistic study of Pd-Cu bimetallic catalysts for methanol synthesis from CO₂ hydrogenation [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2017, 121: 26287-26299.
- [56] REN Yinjuan, XIN Chunyu, HAO Zhongkai, et al. Probing the reaction mechanism in CO₂ hydrogenation on bimetallic Ni/Cu(100) with near-ambient pressure X-ray photoelectron spectroscopy [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 12: 2548-2554.

Recent Advances on Copper-Based Bimetallic Catalysts for CO₂ Hydrogenation to Methanol

MA Xiaolong¹, XIE Guiming¹, BAI Zhangjun¹, WANG Zhoujun^{1,2*}

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Ningxia University, Yinchuan 750021, China;

2. College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Methanol synthesis via CO₂ hydrogenation using renewable energy-derived “green” H₂ is one of the most promising carbon recycling technologies. Among various catalytic systems, Cu-based catalysts have been extensively studied, wherein the construction of bimetallic catalysts is recognized as an effective strategy to enhance their methanol synthesis performance. To promote the industrial application of Cu-based bimetallic catalysts in methanol synthesis, this paper systematically reviews the current status in this field by introducing the construction methods of bimetallic catalysts, elaborating the structural characterization techniques for bimetallic catalysts, focusing on the application of Cu-based bimetallic catalysts in methanol synthesis, and analyzing the challenges and opportunities faced by this field. This work aims to provide fundamental insights into the promotion mechanisms of Cu-based bimetallic catalysts in methanol synthesis, offering theoretical foundations and technical references for developing high-efficiency Cu-based methanol synthesis catalysts.

Key words: carbon dioxide; copper; bimetallic; CH₃OH; conversion

(责任编辑 高继红)