

# “碳中和”战略背景下制氢技术与“绿氢”还原 CO<sub>2</sub> 转化利用技术的进展、挑战及前景

华凯敏<sup>1,2</sup>, 季轩宇<sup>3</sup>, 陈志强<sup>3</sup>, 桑树勋<sup>1,2,4</sup>

(1. 中国矿业大学 江苏省煤基温室气体减排与资源化利用重点实验室, 江苏 徐州 221008; 2. 中国矿业大学 碳中和研究院, 江苏 徐州 221008; 3. 中国矿业大学 化工学院, 江苏 徐州 221116; 4. 中国矿业大学 资源与地球科学学院, 江苏 徐州 221116)

**摘要:** 人类对化石能源的过度依赖导致过量 CO<sub>2</sub> 排放与全球温室效应加剧, 成为 21 世纪人类社会所面临的巨大挑战之一. 新能源开发与 CO<sub>2</sub> 减排成为全球共同使命, 而制氢技术和利用氢气还原 CO<sub>2</sub> 制化学品技术因其负碳效益和经济潜力而备受关注. 本文分析了当前国内外制氢技术和 CO<sub>2</sub> 加氢还原技术的研究进展、挑战与前景. 其中我国绿氢制备与氢气还原 CO<sub>2</sub> 技术处于国际领先地位, 但仍面临成本高、转化率低、氢储运安全性和复杂催化体系等问题, 限制了商业化进程. 因此, 相较于传统光/电解水制绿氢, 开发低成本、高效率、无需储运的新型 CO<sub>2</sub> 加氢制高值化学品技术体系显得尤为重要. 生物质制绿氢耦合 CO<sub>2</sub> 还原联产多种精细化学品提供了一条独特的碳循环路径. 该技术在电催化、光催化和水热催化下, 通过生物质脱氢生成的绿氢直接还原 CO<sub>2</sub> 生成甲酸、甲醇等化学品 (CCU 范畴), 同时生物质氧化生成乙酸、乳酸等高值化学品. 该技术在反应器中仅需维持较低压力氢气, 避免了高压氢气的压缩与储运, 而且可兼容多种低品位能源 (低谷电能、太阳能、工业余热等), 实现 CO<sub>2</sub> 转化全流程高效率、低成本、无污染. 因此, 本文评述了近年来生物质“绿氢”还原 CO<sub>2</sub> 制高价值化学品的研究进展, 包括糖类、藻类、甘油、醇类、木质素等脱氢氧化耦合 CO<sub>2</sub> 还原的反应体系、机理及产物选择性, 深入讨论了影响反应性能的关键因素. 研究表明: 未来氢能在能源体系中发挥保障国家能源战略“接替”与“主力”作用, 本着模拟自然、加快地球碳循环的理念, 可再生且适于工业化应用的生物质作为 CO<sub>2</sub> 还原的氢供体极具前景. 通过电催化法、光催化法、水热法高效快速转化生物质废弃物以及 CO<sub>2</sub>, 不仅从本质上解决能源枯竭与 CO<sub>2</sub> 问题, 助力双碳目标的实现, 而且该技术具有显著经济效益, 具备工业化可行性, 为推进负碳技术的应用和发展提供新的理论与技术支撑.

**关键词:** 制氢技术; CO<sub>2</sub> 还原制高附加值化学品; 生物质绿氢; 光、电催化; 水热法; 碳循环

**中图分类号:** TD 98; TK 6 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-1964(2025)03-0680-18

## Progress, challenges, and prospects of hydrogen production technologies and CO<sub>2</sub> reduction and utilization with "green hydrogen" under the "carbon neutrality" strategy

收稿日期: 2024-12-02 修回日期: 2025-03-09 DOI: 10.13247/j.cnki.jcumat.20240568

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资金(2023QN1069)

通信作者: 桑树勋(1967—), 男, 河北省唐山市人, 教授, 博士生导师, 工学博士, 从事 CO<sub>2</sub> 地质封存、非常规油气地质与开发、碳中和地质技术等方面的研究.

E-mail: shxsang@cumt.edu.cn Tel: 0516-83592826

引用格式: 华凯敏, 季轩宇, 陈志强, 等. “碳中和”战略背景下制氢技术与“绿氢”还原 CO<sub>2</sub> 转化利用技术的进展、挑战及前景[J]. 中国矿业大学学报, 2025, 54(3): 680-697.

HUA Kaimin, JI Xuanyu, CHEN Zhiqiang, et al. Progress, challenges, and prospects of hydrogen production technologies and CO<sub>2</sub> reduction and utilization with "green hydrogen" under the "carbon neutrality" strategy[J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2025, 54(3): 680-697.

HUA Kaimin<sup>1,2</sup>, JI Xuanyu<sup>3</sup>, CHEN Zhiqiang<sup>3</sup>, SANG Shuxun<sup>1,2,4</sup>

(1. Jiangsu Key Laboratory of Coal-based Greenhouse Gas Control and Utilization, China University of Mining and Technology, Xuzhou, Jiangsu 221008, China; 2. Carbon Neutrality Institute, China University of Mining and Technology, Xuzhou, Jiangsu 221008, China; 3. School of Chemical Engineering and Technology, China University of Mining and Technology, Xuzhou, Jiangsu 221116, China; 4. School of Mineral Resources and Geosciences, China University of Mining and Technology, Xuzhou, Jiangsu 221116, China)

**Abstract:** The over-reliance of humanity on fossil fuels has resulted in excessive CO<sub>2</sub> emissions, exacerbating the global greenhouse effect and presenting one of the most critical challenges of the 21st century. The development of renewable energy and the reduction of CO<sub>2</sub> emissions have become a global imperative. Among various strategies, hydrogen production technologies and the utilization of hydrogen to convert CO<sub>2</sub> into valuable chemicals have garnered significant attention due to their potential for carbon negativity and economic benefits. This article provides a comprehensive analysis of the current research progress, challenges, and future prospects of hydrogen production technologies and CO<sub>2</sub> hydrogenation reduction techniques, both domestically and internationally. Notably, China has achieved a leading position in green hydrogen production and CO<sub>2</sub> reduction technologies. However, several challenges remain, including high costs, low conversion rates, safety concerns related to hydrogen storage and transportation, and the complexity of catalytic systems, all of which hinder the commercialization process. Consequently, there is a critical requirement to develop a novel CO<sub>2</sub> hydrogenation technology system that is cost-effective, highly efficient, and eliminates the need for hydrogen storage and transportation, as opposed to traditional methods such as photo/electrolysis of water for green hydrogen production. The integration of biomass-based green hydrogen production with CO<sub>2</sub> reduction to synthesize various fine chemicals offers a unique carbon cycle pathway. This technology leverages green hydrogen generated from biomass dehydrogenation through electrocatalytic, photocatalytic, and hydrothermal catalytic processes to directly reduce CO<sub>2</sub> into chemicals such as formic acid and methanol (classified under CCU). Simultaneously, it oxidizes biomass into high-valued chemicals like acetic acid and lactic acid. This approach only requires maintaining low-pressure hydrogen within the reactor, thereby avoiding the complexities associated with high-pressure hydrogen compression, storage, and transportation. Moreover, it is compatible with various low-grade energy sources (e. g. , off-peak electricity, solar energy, industrial waste heat) to achieve a highly efficient, low-cost, and pollution-free CO<sub>2</sub> conversion process. This article reviews recent advancements in the reduction of CO<sub>2</sub> to high-valued chemicals using biomass-derived green hydrogen, encompassing reaction systems, mechanisms, and product selectivity in the dehydrogenation and oxidation coupling of CO<sub>2</sub> reduction with sugars, algae, glycerol, alcohols, and lignin. It also discusses the key factors influencing reaction performance. Research indicates that hydrogen energy will play a pivotal role in ensuring the "replacement" and "dominance" of national energy strategies within future energy systems. Drawing inspiration from natural processes to accelerate the Earth's carbon cycle, the use of renewable biomass as a hydrogen donor for CO<sub>2</sub> reduction holds significant promise. The efficient and rapid conversion of biomass waste and CO<sub>2</sub> through electrocatalytic, photocatalytic, and hydrothermal methods not only addresses the fundamental issues of energy depletion and CO<sub>2</sub> emissions but also contributes to the realization of dual-carbon goals. This technology offers substantial economic benefits and industrial feasibility, providing new theoretical and technical support for advancing the application and development of negative carbon technologies.

**Key words:** Hydrogen production technology; CO<sub>2</sub> reduction to high value-added chemicals; biomass green hydrogen; photo/electric catalysis; hydrothermal method; carbon cycle

人类对化石能源的深度依赖以及由此导致的大气中温室气体浓度的屡创新高已成为全世界面临的困境,大量 CO<sub>2</sub> (温室气体的主要成分)排放引发的极端气候变化及其对地球的生态环境危害已成为 21 世纪最大挑战之一.为实现到本世纪末控制全球升温在 2 °C 内的目标,世界各国在全方位努力推动能源体系向化石能源低碳化、无碳化发展的同时大力发展 CO<sub>2</sub> 减排技术,如 CO<sub>2</sub> 捕获、利用与封存技术(CCUS)等<sup>[1-7]</sup>.

我国碳排放总量居全球首位,2022 年 CO<sub>2</sub> 排放量达 114.8 亿 t,其中 75% 来自化石能源消费<sup>[8]</sup>.为实现“双碳”目标,一方面,新能源技术革命与产业化备受重视并进一步提速发展,特别是太阳能、风能、地热能、潮汐能、氢能和生物质能等可再生或清洁能源有望成为主要能源.其中可再生能源具有广泛的应用前景,但利用太阳能、风能等可再生能源持续供能存在一定的不确定性,而氢能作为一种清洁、脱碳的可再生能源,具有燃烧热值高,对环境污染小等优点,被广泛地应用于工业、交通、商业等领域,在许多工业过程需要大量的氢作为原料,如氨和甲醇的生产、玻璃制造、食品加工、石油精炼和金属冶炼等<sup>[9]</sup>.因此氢能有望成为化石燃料的理想替代能源,是实现能源转型与碳中和目标的重要能源.在我国《氢能产业发展中长期规划(2021—2035 年)》明确将绿氢作为核心路径,计划到 2030 年可再生能源制氢量占比

超 50%<sup>[10]</sup>.

另一方面 CO<sub>2</sub> 减排势在必行,CO<sub>2</sub> 除被作为废弃物捕集与地质封存外,也正被重新认识作为一种重要的、来源广泛、廉价且易捕集的碳资源,可通过清洁能源(如氢能、太阳能、电能等)还原将其转化为燃料、化学品等高附加值资源实现碳的循环利用,在创造可观经济价值的同时缓解化石燃料深度依赖的难题,是改善地球碳循环与实现碳中和的根本途径<sup>[11-14]</sup>.基于上述背景,下文将系统阐述制氢技术、CO<sub>2</sub> 还原转化路径的最新进展与挑战,并结合技术经济性与全球实践经验,探讨其在碳中和目标下的规模化应用前景.

## 1 制氢技术研究现状

氢气作为一种可再生、清洁且高效的能源,具有资源丰富、来源广泛、高热值、无污染的燃烧特性、多样化利用方式以及良好安全性等众多优势,是实现能源转型和碳中和的重要动力.目前,氢气来源主要包括化石能源(煤炭、天然气)、工业副产氢、电/光解水、生物质制氢等,其工业化进程、关键进展与挑战如表 1 所示.2023 年我国氢气产量超 4 000 万 t,其中煤制氢占 62%,天然气制氢占 19%,工业副产氢占 14%,电解水制氢提升至 5% (其中绿氢占比 30%),生物质制氢等新兴技术占 0.5%,计划到 2030 年可再生能源制氢占比将达 15%,加速替代化石能源路径<sup>[9-10]</sup>.

表 1 不同制氢技术的工业化进程、关键进展与挑战<sup>[15-18]</sup>

Table 1 The industrialization process of different hydrogen production technologies, key advances and challenges

技术类型	工业化阶段	进展与挑战	代表案例/技术突破
化石燃料制氢	商业应用	成本低但碳排放高,需结合 CCUS 技术转型蓝氢	内蒙古煤制氢成本降至 0.34 元/Nm <sup>3</sup> (煤炭价格 200 元/t)
工业副产氢	商业应用	依赖焦炭、氯碱等产业,产能有限	焦炉煤气制氢成本低至 5~8 元/kg
电解水制氢	工业示范→商业应用初期	碱性电解槽技术成熟但效率低(60%~75%),需优化电价;PEM 电解技术响应快但依赖贵金属催化剂,成本高(50~60 元/kg).	国家能源集团宁夏项目通过碱性电解槽技术制氢效率达 75%,成本 18 元/kg
光解水/可再生能源耦合	概念阶段→基础研究	效率低(<10%),依赖光伏/风电成本下降	光氢储一体化项目(如国家能源集团如东 400 MW)综合效率达 68%
生物质制氢	基础研究→中试	原料供应不稳定,需开发高效催化剂	北京大学新型铂-铈催化剂实现乙醇低温(270°C)零碳排放制氢,联产乙酸

## 1.1 制氢方法

### 1) 化石燃料制氢

化石燃料制氢是当前工业制氢的主要生产方式。其中包含煤制氢与天然气制氢两类技术。煤制氢主要工艺是将煤与氧气或蒸汽混合,在高温下转化为以H<sub>2</sub>和CO为主的混合气,后经水煤气变换、脱除酸气、氢气提纯等流程,获得具有高纯度的氢气(“灰氢”)产品。我国煤炭资源丰富,煤炭制氢成本低廉,技术成熟,是目前最经济的大规模制氢技术之一。但该技术所需设备投资也会随着煤制氢规模的扩大而上升。更为重要地,大量CO<sub>2</sub>与含硫污染物的排放也是一大困扰,研究表明煤制氢技术每生产1 kg氢气排放20 kg二氧化碳,其碳足迹要远高于其他制氢方案,这无法满足国家低碳生产的要求<sup>[17]</sup>。

天然气制氢主要指甲烷在催化剂作用下与水蒸气反应产生氢气和CO<sub>2</sub>,该过程的适当压力和温度分别为13~20 bar和800~1 000 °C,在变换反应阶段后收集H<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>、诸如CO的杂质和未转化的CH<sub>4</sub>等混合物。CO<sub>2</sub>通过碱性溶液(通常是烷醇胺,例如甲基二乙醇胺)化学吸收捕获后从变换后的气体中分离出来,反应气随后通过变压吸附(PSA)进一步纯化,实现氢气的特定混合以供利用和分配。作为目前最常用的制氢方法,天然气重整生产了全球约一半的氢气供应。天然气制氢工艺成熟,规模化生产成本优势显著,是目前最经济的制氢方式之一。天然气制氢在短期内仍是主流选择(尤其在工业领域),但其依赖化石燃料和高碳排放的问题与全球能源转型目标相冲突。将CCS技术与化石能源制氢技术(煤制氢技术与天然气制氢技术)相结合能够大幅度减少化石燃料使用过程中的CO<sub>2</sub>排放量,在满足低成本、大规模制氢需求的同时大大减少碳排放量,以实现未来能源的可持续发展。如经CCS技术改造的煤炭制氢主要流程如下:首先,煤气化得到的合成气进行脱硫脱碳,获得纯度相对较好、浓度较高的CO<sub>2</sub>后,再进行CO<sub>2</sub>捕集、储运与封存。目前捕集技术主要为胺吸收法(如MDEA),已在电厂和化工厂成熟应用,但针对高纯度CO<sub>2</sub>捕集的优化仍需突破,如降低胺的降解率。而封存技术全球已有多个大型封存项目,但封存容量评估和长期监测技术需进一步完善。耦合CCUS之后煤制氢全生命周期的碳排放降低了81.72%,达到“蓝氢”标准<sup>[19]</sup>。综上,蓝氢凭借较低的成本(尤其在化石资源富集区)和成熟的技术基础,在短期能源转型中具有不

可替代的作用。在钢铁、化工等难以电气化领域,蓝氢可作为绿氢的补充,降低行业脱碳成本。国际能源署(IEA)指出2030年前蓝氢需满足全球40%的低碳氢需求,以填补绿氢规模化前的供应缺口。然而,蓝氢发展会显著增加制氢成本,高度依赖CCS技术进步、政策支持与公众认可。如目前蓝氢项目高度依赖国家的大规模补贴,未来需通过规模化应用降低CCS成本,并与绿氢形成互补,共同构建低碳氢能体系。

### 2) 工业副产氢

工业副产氢是指在化工、冶金等工业生产过程中,以副产品形式产生的氢气,通过提纯即可获得高纯度氢气。其主要来源包括氯碱工业、焦炉煤气、丙烷脱氢、轻烃裂解、合成氨弛放气等。以焦炉煤气制氢为例,典型流程如下:①原料预处理:脱硫、除尘、除焦油。②变压吸附(PSA):利用吸附剂选择性分离CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>等杂质,分离后氢气纯度可达99.99%。③液化或压缩:根据应用场景选择高压气态(20~35 MPa)或液态储运<sup>[15]</sup>。

作为当前我国第二大氢源,工业副产氢凭借低成本、易获取等优势,在氢能产业化初期发挥关键过渡作用。2023年,我国工业副产氢潜在供应量达800万t/a,实际利用约300万t,主要来自氯碱(42%)、焦炉煤气(35%)与丙烷脱氢(18%)等流程<sup>[10]</sup>。以山西焦化集团为例,其焦炉煤气制氢项目通过PSA提纯可将氢气纯度提升至99.999%,单位成本仅10.5元/kg<sup>[20-21]</sup>。此外工业副产氢的利用也能减少工业废气排放,符合循环经济。然而,工业副产氢依赖主工艺运行,其规模化利用仍受制于供应链稳定性,产能受化工产品需求波动影响。同时工业副产氢虽属“蓝氢”,但源头仍依赖化石能源(如焦化用煤),其实际碳排放存在争议。因此未来需通过工艺优化与标准制定实现绿色化转型。

### 3) 电解水制氢

电解水制氢是使用电和电解装置将水分子直接分解成氢和氧分子的过程,其中,阴极上发生析氢反应,阳极上则进行析氧反应。由于水的成本可以忽略不计,电解过程中氢气产量的价格很大程度上取决于电力成本。为了提高电导率并进而提高水电解制氢的总效率,溶解在水中的电解质成为关键。常见的技术类型有使用氢氧化钾电解液的碱性电解槽、使用固体聚合物膜电解液的质子交换膜电解槽(PEM)和固体氧化物电解(SOEC)。碱性电解水使用液态碱性电解质(如KOH),技术

成熟、成本低,但目前效率较低(60%~75%)。而 PEM 技术效率高(70%~80%)、响应快,但在酸性环境下使用贵金属催化剂(如铂基、铑基体系),成本偏高。SOEC 技术效率最高(85%~90%),但需在高温(700~1 000 ℃)运行,这使得材料耐久性差,目前该技术还处于研发阶段<sup>[16-18]</sup>。

电解水技术制取的氢气纯度高,可达 99.99% 以上,无需复杂提纯即可用于燃料电池等领域。若进一步耦合可再生能源(风电、光伏等)供电,可实现全生命周期无碳排放(绿氢),符合碳中和目标。考虑到可再生能源的波动性,可利用弃风弃光电力互补,实现“电-氢”耦合储能。适合分布式小规模制氢(如加氢站现场制氢),灵活性与适配性高。基于上述优势,2025 年全球电解槽装机量突破 2 GW,但国产化率不足 30%<sup>[18]</sup>。综上,电解水具有较高的理论转化效率,且生成的氢气纯度较高,然而目前在中国的氢能源结构中,电解水制氢仅占 1%,发展主要受限于成本较高<sup>[22]</sup>,其中电费约占总成本的 60%~70%<sup>[20, 23]</sup>。

#### 4) 光解水制氢

光解水制氢主要包括 3 个步骤:①光吸收:半导体材料吸收太阳光,其能带大小决定了吸收光的范围。②光生电荷迁移:吸收的光子激发电子从价带跃迁到导带,形成电子-空穴对。这些电荷需要有效分离并迁移到材料表面。③表面氧化还原反应:电子和空穴在材料表面与水分子反应,分别生成氢气和氧气。光解水制氢的核心在于光催化剂的设计与开发,这类催化剂需具备高光吸收效率、快速载流子分离、高表面催化活性以及优异的光化学稳定性。光解水制氢技术虽在材料与系统设计上取得突破,但效率、成本与稳定性仍是核心挑战。目前光电耦合催化制氢技术也正逐渐兴起。虽然光、电催化制氢技术尚未达到产氢效率 10% 的商业化标准,但它依然是绿氢制备领域的重要前沿研究方向<sup>[24]</sup>。未来需通过多学科协同创新,平衡技术性能与经济性,同时结合政策支持与规模化应用探索,方能在绿氢产业中占据重要地位。

#### 5) 生物质制氢

生物质制氢是一种利用植物残渣、农业废弃物、木材废料等废弃资源,通过热化学或生物化学过程将生物质中的氢元素释放并生成氢气的技术。生物质主要包括纤维素、木质素及其衍生物<sup>[25]</sup>。生物质因其节能减碳、废物利用、自然循环这三大特性被世界公认将在未来全球能源情景中发挥关键作用,且具有储量丰富、可再生、低污染、

用途广泛等优点,可用于热能、发电以及化学品和燃料的生产,在能源转型和实现碳中和目标中具有重要意义<sup>[26-27]</sup>。生物质制氢技术主要分为热化学和生化过程。热化学路线包括气化、热解。气化是在高温和少量氧或水蒸气环境中将生物质转化为含氢的合成气,其中,生物质在高温高压水热法下快速反应生成氢气和少量副产物;热解则在无氧条件下将生物质分解为氢气、焦油和生物炭;生物化学方法通过微生物或酶的催化作用实现产氢,其中厌氧发酵利用微生物将生物质转化为氢气和短链有机酸,光合生物制氢则利用光合细菌或藻类在光照条件下释放氢气。热化学过程往往更便宜,且热化学反应温度较高,更易实现较高的反应速率,通过气化或热解过程产生 H<sub>2</sub> 和 CO 混合物的富氢气流<sup>[28]</sup>。

在可再生能源富集区电解水制氢快速发展的同时,生物质制氢在规模化推广仍需突破原料收集效率、气化杂质控制等瓶颈,但其“资源-能源-农业”协同效应为特定场景提供独特价值。如生物质制氢在原料供应稳定、热电联产需求强的场景中展现出独特优势。如黑龙江秸秆制氢项目通过耦合区域生物质资源与供热需求,实现氢气成本 22 元/kg(含余热收益),较同期光伏电解水成本低 18%。内蒙古某牧区利用牛羊粪与秸秆气化制氢(200 t/a),同时产出生物炭改良土壤,实现综合收益 12 元/kg H<sub>2</sub>,较外购氢成本降低 40%。此类模式凸显生物质制氢在循环经济中的不可替代性。此外,生物质绿氢可进一步转化为氨气或醇类化合物,用于化工等领域,但亟需技术突破以进一步降低成本。

## 1.2 未来展望

在“碳中和”目标驱动下,全球主要经济体能源转型规划纷纷布局氢能技术,但在技术路线、政策支持及产业化进程等方面呈现差异化特征。如欧盟以绿氢主导,通过政策协同,依托北海风电和南欧光伏资源,大力发展电解水制氢技术,规划至 2030 年绿氢产能 1000 万 t/a。美国以蓝氢与绿氢并重,依托页岩气资源发展蓝氢,同时推进 PEM 电解水技术。我国在碱性电解槽产能(占全球 60%)、煤制氢成本(全球最低)及生物质制氢场景化应用(如秸秆制氢)处于全球领先水平。但 PEM 电解槽核心技术(催化剂、膜材料)依赖进口,绿氢规模化应用滞后于欧盟<sup>[22]</sup>。结合目前主流制氢技术经济性对比(如表 2 所示)。基于不同制氢技术经济性对比目前化石能源制氢受碳排放约束倒逼转

型。而绿氢制备呈现“多技术并行、场景化发展”格局：在风光资源富集区，电解水制氢依托快速降本占据主导；在生物质资源密集且供热需求强的区域，生物质制氢通过循环经济模式展现竞争力；光解水则需长期技术积累突破效率瓶颈。未来需通过政策引导，“因地制宜”选择技术路径，而非追求单一方案。我国在制氢技术领域的快速发展为未来的清洁能源格局奠定了坚实基础。未来，中国的制氢技术主要呈现以下几个重要的展望：

1) 化石燃料制氢技术成熟、成本低，在未来一段时间内仍将占据市场主导地位。随着碳中和目标的推进，其发展关键在于应积极推动与主流化石能源制氢技术相配套的 CCS/CCUS 技术，实现从灰氢向蓝氢的转型，并加大基础研究和应用示范力度，如果能为化石能源制氢过程中捕获的大量碳找到应用市场，并在碳捕集和封存的基础上实现资源化利用，蓝氢的价格有望进一步降低<sup>[29-30]</sup>。

2) 光催化和电催化制氢等新兴技术目前尚未达到大规模工业化应用的需求。其关键在于降低可再生能源电价，提升电解水制氢的效率，并推动材料创新与设备升级以降低整体制氢成本。这些技术依赖于高性能催化材料的开发和反应系统的优化，未来需加强基础研究以解决光电转化效率

低、催化剂稳定性不足等问题。同时通过示范项目的推广，推动实验室成果向实际应用转化，并为工业化提供技术储备和数据支持。其中，电解水与可再生能源发电耦合是未来实现绿氢大规模制取的主要路径。该模式不仅可以将风能、太阳能等波动性电力高效利用，还能推动能源系统脱碳化<sup>[29]</sup>。

3) 生物质制氢作为氢能产业链的重要环节，未来有望在氢燃料电池、分布式能源系统中得到广泛应用，尤其是在农村和林业地区，通过利用本地生物质废料实现就地制氢和消费。生物质制氢的优势在于其资源可再生性和碳中和潜力，因生物质在生长过程中吸收的二氧化碳与其转化过程中释放的二氧化碳基本持平。此外，制氢过程中副产物如生物炭和甲烷可以回收利用，提高整体资源利用效率。然而，这项技术也面临一些挑战，如气化过程中会产生焦油和杂质，需进一步净化；部分工艺（如厌氧发酵）的氢气产率不高，且热化学路线涉及高温高压设备，导致工艺复杂，成本较高。为提升技术可行性，未来可通过催化剂优化、微生物工程等方式提高能效，降低成本。随着碳中和目标的推进，以及政策与技术创新的支持，生物质制氢将成为氢能经济中的重要组成部分，助力绿色能源发展。

表 2 主流制氢技术经济性对比<sup>[16,30]</sup>

Table 2 Comparison of economic viability of mainstream hydrogen production technologies

技术类型	单位成本(元/kg)	成本敏感性因素	2030年预测成本(元/kg)
煤制氢(灰氢)	10~15	煤价	12~18(含碳税)
煤制氢+CCS(蓝氢)	18~25	CCS成本(200元/t CO <sub>2</sub> 封存)	15~20(技术降本)
碱性电解水(绿氢)	20~35	电价(0.15~0.3元/kW·h)	12~18(电价↓+效率↑)
PEM电解水(绿氢)	35~50	铂催化剂价格	25~30(贵金属替代)
生物质制氢	18~25	原料密度(秸秆收集成本80~150元/t)	15~20(气化效率↑)
光催化制氢	>100	太阳能转化效率(每+1%→-15元/kg)	50~80(效率突破)

## 2 氢气还原 CO<sub>2</sub> 转化利用技术

### 2.1 CO<sub>2</sub> 加氢制高附加值化学品技术研究现状

在制氢技术方兴未艾的同时，CO<sub>2</sub> 转化为高附加值化学品也成为碳中和战略的重中之重。CO<sub>2</sub> 不再被认为是副产品或有害废物，而是一种安全、经济、可再生的 C1 原料，可以从电厂或工厂的烟气中获得，也可以直接从大气中捕获，并通过形成 C—C, C—H, C—O 和 C—N 等偶联生成烯烃、甲酸、二甲醚(DME)、尿素、二甲基碳酸酯(DMC)、

醋酸、甲醇、甲烷、氨基甲酸酯、酯、内酯和聚合物(如聚碳酸酯、多元醇和聚氨酯)、燃料等(如图1所示)，其中一些已经实现了工业化<sup>[31]</sup>。然而 CO<sub>2</sub> 的化学性质非常稳定(C=O 键能达到 803 kJ/mol)，其自身动力学惰性和热力学稳定性导致 CO<sub>2</sub> 还原和转化需要大量的能量输入。因此，在反应过程中还原剂是不可或缺的，氢气(H<sub>2</sub>)作为一种高能物质，是符合绿色化学、助力 CO<sub>2</sub> 转化的最佳还原剂。化学家们通过电催化、光催化、热催化等方法成功将 CO<sub>2</sub> 加氢转化生产燃料、精细化学品和功能材料等高附加值产品，如一氧化碳、甲酸、甲醇、

高碳醇、有机酸、烯烃和烷烃等(图 2)<sup>[31-33]</sup>。

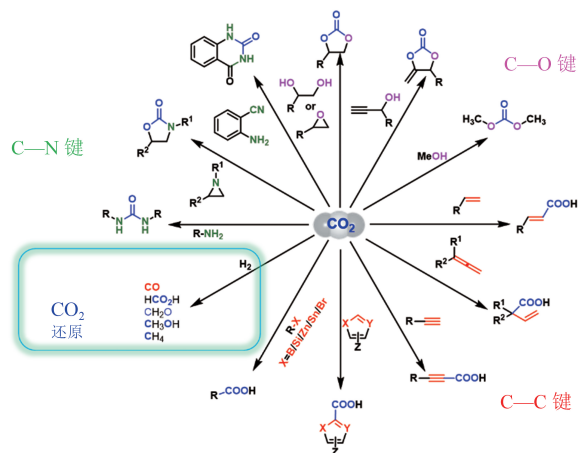


图 1 CO<sub>2</sub> 资源化利用技术路线

Fig 1 The roadmap of CO<sub>2</sub> resource utilization technology

电催化 CO<sub>2</sub> 还原直接利用可再生能源电力,在催化剂表面实现 CO<sub>2</sub> 与水转化为目标产物,无需依赖外部氢源<sup>[34]</sup>.其反应机理涉及到复杂的多质子耦合电子转移步骤<sup>[35]</sup>,具体而言在电解装置中,二氧化碳在阴极接受电子生成新的碳物种中间体,与此同时装置中产生的还原性氢与这些碳物种耦合生成目标产物,包括一氧化碳、甲酸、甲醛、甲醇、甲烷等.同时,析氢反应也会在电解装置中发生,与二氧化碳的还原转化产生竞争,导致额外的电能损失,降低电还原二氧化碳效率.因此,寻找合适的电化学催化剂来降低还原二氧化碳的过电势以提高反应的选择性和效率成为研究的关键之处.此外,电解质 pH、传质条件和催化剂表面结构对电位需求、C—C 键形成有显著影响.电催化 CO<sub>2</sub> 还原产物可控性强、反应速率高;但非常依赖清洁电力、规模化成本高(贵金属催化剂为主),且需解决电极腐蚀和长期稳定性问题<sup>[36-88]</sup>.如能突破效率与成本瓶颈,电催化在低碳化与分散式应用场景中潜力显著.早在 1962 年文献<sup>[39]</sup>就利用紫外线提供能量,在亚铁盐的参与下,成功地将 CO<sub>2</sub> 还原为甲酸和甲醛.此后,利用光能对二氧化碳进行转化的研究引起了科学界的广泛兴趣.而光催化二氧化碳转化的过程比较复杂,关于其机理的探索是研究的热点问题.总的来说,光催化是通过半导体材料上产生的电子-空穴对活化 CO<sub>2</sub>,这些光生电子和空穴将会分别参与到二氧化碳还原和水的氧化,在合适的半导体光催化剂作用下,光催化二氧化碳还原的产物主要有甲酸、一氧化碳、甲醛、甲醇、甲烷等<sup>[40]</sup>.但催化剂体相和表面的电子-空穴对重组会限制其催化效率,这很大程度上取决于半导体材料的捕光能力、光生载流子生

成和分离的效率、以及表面催化反应的热力学平衡<sup>[41]</sup>.因此,一个合适的光催化剂应该具有符合反应要求的能带结构,以保证其导带边缘比二氧化碳的还原电位更负并且其价带边缘比水的氧化电位更正.考虑到超电势的影响,光催化剂的实际带隙要比反应的理论值大些.然而,光催化剂的带隙过大,又会限制其对太阳光谱的有效利用.因而选择合适的光催化剂对于光催化还原二氧化碳是至关重要的.目前文献中常见的光催化剂主要涉及半导体基催化剂、金属有机框架(MOFs)、含有 C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 和 MoS<sub>2</sub> 的复合型催化剂等<sup>[42]</sup>.

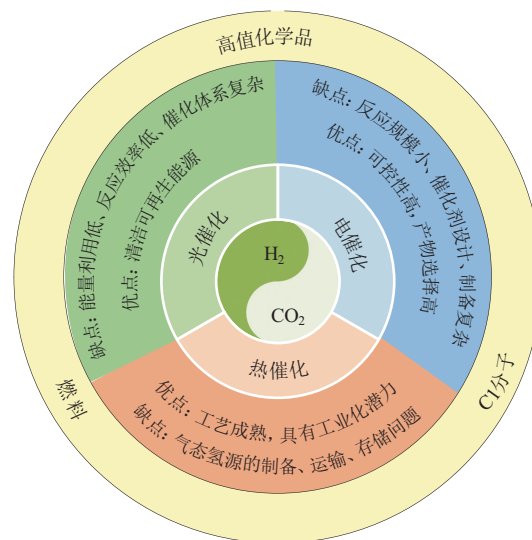


图 2 电催化、光催化、热催化 CO<sub>2</sub>

加氢还原制高值化学品各技术优劣势

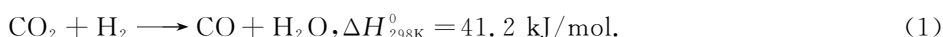
Fig 2 The advantages and disadvantages of each technology for the electrocatalytic, photocatalytic, and thermocatalytic hydrogenation and reduction of CO<sub>2</sub> to produce high-value chemicals

尽管电催化和光催化具有广阔的前景和潜力,但现阶段的技术仍不能充分满足大规模 CO<sub>2</sub> 转化的要求.相比之下,热催化反应过程中热能具有更高的能量密度、传质效率和催化效率,且热催化技术更为适配目前的工业体系,通过不同的催化剂体系和反应条件,可以生成甲烷、甲醇、长链烃类等多种产品.此外,基于工业催化的成熟技术,热催化领域更具工业化前景.热催化 CO<sub>2</sub> 加氢转化有几个重要反应,它们在 CO<sub>2</sub> 转化中既可以作为中间反应步骤,又可作为平行反应,产物的调控关键在于催化剂的结构设计和反应过程的调控:

#### 1) 逆水煤气变换(RWGS)

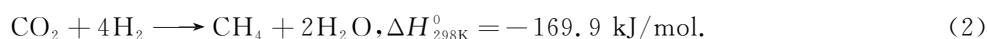
RWGS 是 CO<sub>2</sub> 转化的一个重要途径<sup>[31-32, 43-44]</sup>,属于吸热反应,其反应如式(1)所示,通过提高温度(500~750 °C)可将 CO<sub>2</sub> 还原为

CO, CO 又可作为中间物种通过 Fischer-Tropsch (FT) 反应进一步合成高附加值产品, 如烯烃、长链烷烃, 醇醛类含氧化合物等. 随着清洁燃料和大宗商品需求的日益增长, 强化了高效 RWGS 技术的重要性. RWGS 过程可以在高 CO<sub>2</sub> 排放行业(如水泥、炼钢、精炼厂)的现有基础设施中得到有利的实施. 其反应机理主要为还原氧化、甲酸盐介导和羧酸盐介导机制, 由于热力学限制, CH<sub>4</sub> 的生成



#### 2) CO<sub>2</sub> 甲烷化(Sabatier 反应)

甲烷(CH<sub>4</sub>)可作为燃料、液化天然气和化工原料, 满足可再生碳源和可持续生产工艺的要求, 因而引起了学术界和工业界对 CO<sub>2</sub> 加氢合成 CH<sub>4</sub> 的广泛关注<sup>[31-32, 46]</sup>. 此反应为放热反应(式(2)), 低温高压有利于 CH<sub>4</sub> 的生成. 大多数文献报道的催化剂主要为 Rh、Ru、Ni 基催化剂, 相比之下, Ni



#### 3) 甲酸的合成

甲酸(HCOOH)是最简单的羧酸, 溶于水和大多数极性有机溶剂, 甲酸的主要用途是用作防腐剂和牲畜饲料中的抗菌剂<sup>[31-32, 34]</sup>. 它的体积氢容量为 53 g/L, 超过了各种氢化物和压缩氢的体积容量(20~40 g/L), 因此也可以作为一种储氢载体. 然而, CO<sub>2</sub> 加氢合成甲酸是热力学不利的(如



#### 4) 碳氢化合物(长链)合成

CO<sub>2</sub> 加氢合成 C<sub>2+</sub> 碳氢化合物等清洁燃料和化学品是一种很有前景的方法(如式(4)和(5)), 该反应同样是放热反应, 首先 RWGS 反应生成 CO, CO 再通过 FT 路径生成碳氢化合物, 此机理也称为 CO<sub>2</sub>-FTS. 然而产物分布往往遵循 Anderson-Shultz-Flory(ASF)分布, 如何打破 ASF 分布而高选择性的获得低碳烯烃(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>)或液体燃料(C<sub>5</sub>-C<sub>22</sub>)还存在巨大的挑战<sup>[31-32, 48]</sup>. 目前大多数催化剂采用 Fe 基催化剂(K-FeZn、Na-Fe@C 等)或者甲醇催化剂偶联 SAPO-34 分子筛(In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> + SAPO-34、(CuO-ZnO)-Kaolin/SAPO-34 等)以高选择性获得低碳烯烃. 另外, 利用 FT 催化剂或甲醇催化剂与 HZSM-5 分子筛耦合可获得 C<sub>5+</sub> 化合物, 如 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/HZSM-5、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/HZSM-5、ZnZrO/HZSM-5 等<sup>[49]</sup>. 值得一提的是, 两种催化剂耦合的反应机理不同于传统的 CO<sub>2</sub>-FTS, 因此通过双功能协同作用可打破传统的 ASF 分布. 但是由于反应产物众多, 反应网络较为复杂, 需进一

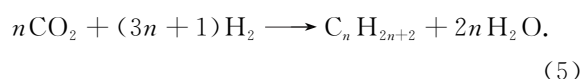
是一个竞争反应, 因此, 大量的研究设计了一系列贵金属和非贵金属催化剂用于提高 CO<sub>2</sub> 转化率和 CO 选择性. 其中, 贵金属催化剂包括 Ru, Pt 基催化剂, 非贵金属催化剂包括 Cu, Fe, Co, Ni, Mo<sub>2</sub>C, WC 基等. 另外, CO<sub>2</sub> 转化率在低温下(<350 °C)通常低于 10%, 因此, 仍需设计低温高效的催化剂匹配后续 FT 反应, 实现 CO<sub>2</sub> 直接转化为 C<sub>2+</sub> 碳氢化合物或含氧化合物<sup>[45]</sup>.

比贵金属催化剂更具成本优势和实用性. 然而, Ni 纳米颗粒在反应过程中容易烧结或聚集, 造成反应性能的急剧下降. 因此, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 水滑石等载体都被用于改进 Ni 纳米颗粒的分散度, 并提供一定的相互作用保证其稳定性, 而深入的原子和分子尺度的结构和机理研究仍需不断完善<sup>[31]</sup>.

式(3)所示), 往往需要加入有机或无机碱杂环氮化合物(如 NaOH、NaHCO<sub>3</sub>、咪唑、喹啉等)增加 CO<sub>2</sub> 在水中的溶解度, 使反应平衡向甲酸方向移动<sup>[47]</sup>. 目前, 大多数研究还限于均相体系, 少数多相催化体系成功实现了甲酸的合成, 如 Ru/TiO<sub>2</sub>, Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pd/C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, 但离实际应用还存在较大距离.



步对高效催化剂和反应机理进行深入的研究.

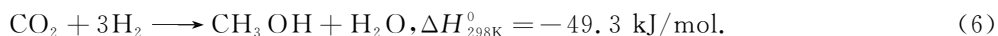


#### 5) 醇类化合物合成

诺贝尔化学奖获得者 George A. Olah 提出了“甲醇经济”的概念, 即用液态甲醇作为能量储存载体和绿色新能源, 甲醇的生产通过回收工业废气和大气中的 CO<sub>2</sub> 与 H<sub>2</sub> 反应, 以此缓解经济社会发展过程中的能源危机和气候变化的压力<sup>[31-33, 50]</sup>. 同样地, 我国科学家提出了“液态阳光”的愿景, 利用太阳能或风能等清洁能源作为能量输入, 将 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub> 转化为甲醇或乙醇等醇类, 醇类是化学工业中常用的溶剂和原材料, 可以合成烯烃、芳烃、生物柴油、甲胺、乙酸等众多化学品. 最重要的是, 甲醇、乙醇等可作为汽油添加剂、绿色燃料和储氢载体, 燃烧后 CO<sub>2</sub> 又释放到环境中, 经过再次捕获和转化实现闭合的碳循环, 实现 CO<sub>2</sub> 净零排放, 进而推动“碳中和”<sup>[51]</sup>. 综上 CO<sub>2</sub>

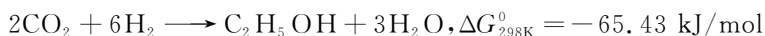
加氢合成醇类化合物在整个绿色生态循环系统和能源构架中具有重要作用和应用前景。

CO<sub>2</sub> 加氢合成甲醇为放热反应(式(6)),是一个热力学有利的过程,目前被广泛研究的催化剂主要为 Cu 基、贵金属基(Pd, Au, Pt 等)、金属氧化物催化剂(In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>, ZnZrO<sub>2</sub> 等),其中学术界和工业界研究最多的为 Cu-ZnO 基催化剂,它比贵金属成本低,反应条件比金属氧化物温和。Cu 和 ZnO 之间的协同效应或相互作用是获得高性能的关键,其中 Cu 被认为用于 H<sub>2</sub> 吸附和活化,而 ZnO 负责 CO<sub>2</sub> 吸附。因此,一些研究采用共沉淀法制备了 CuZn 合金或锌青孔雀石,增加了界面位点,并增强了 Cu-ZnO 的相互作用。CeO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SBA-15, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 等众多载体也用于提高 Cu-ZnO



在醇类化合物中高碳醇(如乙醇,丙醇,丁醇等)相比于甲醇具有无毒,能量密度高、蒸汽压和亲水性低等优点,可作为树脂、脂肪、蜡、醚、胶等溶剂,还可作为原料和中间体用于生产各种化学品、药品、洗涤剂、化妆品、防腐剂等。高碳醇作为液体燃料时,由于其分子结构简单,比其他燃料更容易实现完全燃烧,CO<sub>2</sub> 和烟雾等排放大幅度减少,且它们具有高辛烷值,内燃机可以在较高的压缩比下运行而不会发生爆震。这提高了燃料效率,减少汽油的消耗和 SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub>, CO 等污染物的排放,并在一定程度上抵消了与汽油相比的低能量密度劣势<sup>[54-55]</sup>。

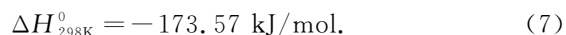
目前,CO<sub>2</sub> 加氢合成高碳醇还处于实验室探索阶段,面临诸多挑战。虽然 CO<sub>2</sub> 加氢合成高碳醇在热力学上是可行的,如乙醇合成(如式(7)所示)<sup>[56]</sup>,但是反应机理复杂,上述的反应都会平行发生或连续反应,其中 CH<sub>4</sub>, CO 等 C1 分子副产物较容易形成。目前接受的反应机理主要有 CO 介导



上述 CO<sub>2</sub> 转化中涉及的中间反应步骤是人工碳循环系统的关键部分,有望在清洁能源、化工和碳中和应用中发挥重要作用。当前氢气还原 CO<sub>2</sub> 资源化利用呈现“热催化主导、电催化追赶、光催化探索”的多元格局。热催化凭借其成熟度占据商业市场,电催化依托绿电耦合崭露头角,光催化则代表长远技术储备。如德国巴斯夫(BASF)在路德维希港建设 10 万 t/a 的热催化 CO<sub>2</sub> 制甲醇工业化示范,CO<sub>2</sub> 单程转化率 > 20%,甲醇选择性 > 99%。沙特利用沙漠光伏低价电力优势,与 Air

的分散度,并使其暴露更多的可用 Cu 面积。另外,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 ZrO<sub>2</sub> 等金属氧化物作为添加剂加入 Cu-ZnO 催化剂中能增加 CO<sub>2</sub> 吸附,因此工业中常采用 Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 或 Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> 催化剂<sup>[52]</sup>。目前对于真实的活性位点和反应机理还存在较大的争议,一些研究认为 CuZn 合金是催化活性位点,而另一些认为 Cu-ZnO 界面是催化活性位点,所以仍需一些接近真实反应条件的原位表征或理论模拟去剖析真正的活性位点<sup>[53]</sup>。值得注意的是,在 200 °C 以上,Cu 纳米颗粒对 H<sub>2</sub>O 较为敏感,容易在反应过程中烧结或团聚,因此低温甲醇催化剂或疏水型催化剂成为研发热点。近年来多项绿色甲醇工业示范项目得到论证,未来有望完成 CO<sub>2</sub> 加氢合成甲醇大规模工业应用。

路线,也称为 CO<sub>2</sub>-FTS,即通过逆水煤气反应(RWGS)生成 CO,一部分 CO 进一步通过 FTS 路径加氢生成 CH<sub>x</sub>, R-CH<sub>x</sub>, CH<sub>x</sub>O 等中间体,其余的 CO 插入到中间体中,或中间体之间通过 C-C 偶联生成醇。然而,精准控制 CO<sub>2</sub> 加氢反应中的 CO 插入、C-C 偶联和链增长还存在巨大挑战,同时由于甲烷化、RWGS 等竞争反应及不利的动力学和热力学因素的影响,导致高碳醇的选择性和收率较低<sup>[57]</sup>。在贵金属催化剂中,Rh 基催化剂的研究较为广泛,Rh 对 CO 具有较为合适的吸附和解离能力,配合一定的助剂在 CO<sub>2</sub> 加氢条件下能获得较高的乙醇选择性。除 Rh 金属外,Pt 基、Au 基、Pd 基催化剂也得到广泛的研究且获得较高的乙醇选择性。非贵金属中研究较多的为改性 Cu 基催化剂,研究者们通过在传统的 Cu 基甲醇催化剂中(如 CuZnAl 等)添加不同的金属助剂(碱金属、过渡金属等)和活性组分等对催化剂改性或改变载体等以获取更高的 C<sub>2+</sub> OH 选择性。



Products 合作,建设 4 GW 电解槽+CO<sub>2</sub> 捕集装置,实现绿氢耦合 CO<sub>2</sub> 年产 120 万 t 绿色甲醇,甲醇成本可压缩至 300 美元/t。中国在 CO<sub>2</sub> 热催化制甲醇与电催化甲酸合成领域已形成“理论创新—技术突破—工程示范”的完整链条,部分指标(如甲醇选择性、甲酸能耗)达到国际领先水平。其中“液态阳光项目”利用太阳能、风能等可再生能源制备绿氢,与工业排放或捕集的 CO<sub>2</sub> 催化合成甲醇(CH<sub>3</sub>OH),将可再生能源转化为液态燃料,实现“液态储氢+碳循环”的双重目标。未来需通

过规模化应用验证技术可靠性,并推动非贵金属催化剂、绿氢降本等关键环节突破,为全球碳中和提供“中国方案”<sup>[58]</sup>.上述项目均利用自身地域、发挥已有技术优势选择适配应用场景.未来需针对应用场景(集中式化工或分布式能源)选择适配路径,同时推动跨技术融合,如光电、光热协调催化体系,实现能效与经济的双重突破.

## 2.2 生物质绿氢耦合 CO<sub>2</sub> 还原制化学品技术研究现状

目前 CO<sub>2</sub> 还原制化学品普遍的低转化效率以

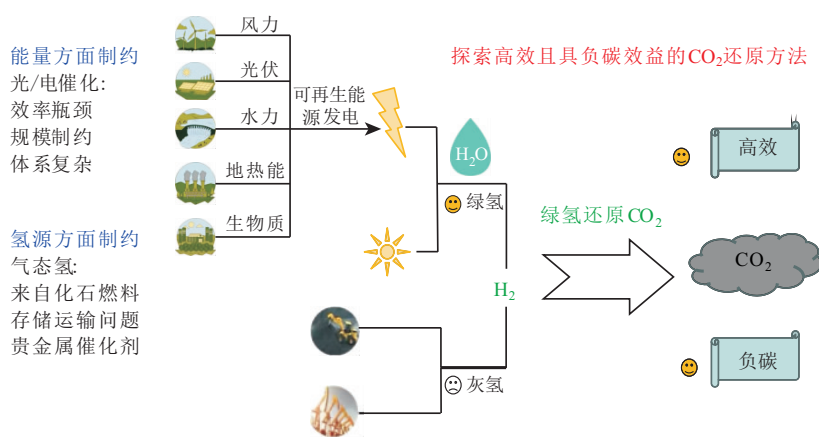


图3 开发适于工业化应用的清洁可再生的氢源耦合 CO<sub>2</sub> 还原制高值化学品

Fig 3 Develop a clean and renewable hydrogen source suitable for industrial application and couple it with CO<sub>2</sub> reduction to produce high-value chemicals

生物质能是太阳能以化学能形式储存在各种通过光合作用形成的有机体内的能量,是仅次于煤炭、石油和天然气的全球第四大能源.2004年美国能源部公布了系列源于生物质的具有开发价值的平台化合物<sup>[60]</sup>.这些平台化合物可通过生物转化法、热化学转化法及光电化学转化法生成具有特定功能性的精细化学品,转化过程中可能同时涉及到 C=O、C=C 键加氢,C—O 键氧化及裂解等,从而实现经济效益的增加.基于生物质及其衍生物含有高活性和还原性官能团(—OH,—CHO,—NH<sub>2</sub>),这些官能团可在温和的条件下产氢,这使得生物质成为理想的 CO<sub>2</sub> 还原的氢供体<sup>[53]</sup>,也因此利用生物质及其衍生物氧化脱氢耦合 CO<sub>2</sub> 加氢还原联产制备高附加值化学品成为一种极具吸引力的新型生物质利用耦合 CCU 策略,为 CO<sub>2</sub> 还原合成精细化学品提供了一条独特的碳循环路径.

通过生物质作为廉价氢源和反应驱动力,在电催化、光催化、水热法等方法下通过高效催化剂的设计,实现生物质与 CO<sub>2</sub> 两种废弃碳资源的高值化利用.与传统的加氢工艺相比,这种间接加氢策略可充

及对高品质能源(如高品质电能、热能等)的大量消耗限制了其大规模应用的可能性.此外,光/电解绿氢价格高昂,市场上仍然以从化石燃料中提取的灰氢为主导,这导致使用灰氢来还原 CO<sub>2</sub> 难以实现严格的负碳效益,且氢气的制备、储存和运输等复杂系统问题也没有得到适当解决<sup>[59]</sup>.为满足“碳中和”绿色可持续发展的需求,亟待开发清洁可再生且适于工业化应用的氢源或能量源(图3).

分利用天然丰富、廉价易得、无污染、可再生的废弃生物质作为还原剂,不仅实现理想的绿氢还原 CO<sub>2</sub> 转化,而且具有良好的负碳效应和经济效益(图4).此外,该技术不仅可通过原位氢的持续生成与消耗,在反应器中仅需维持较低压力氢气,避免了高压氢气的生产与储运,而且可兼容多种低品位能源(低谷电能、太阳能、工业余热等),实现 CO<sub>2</sub> 转化全流程高效率、低成本、无污染.

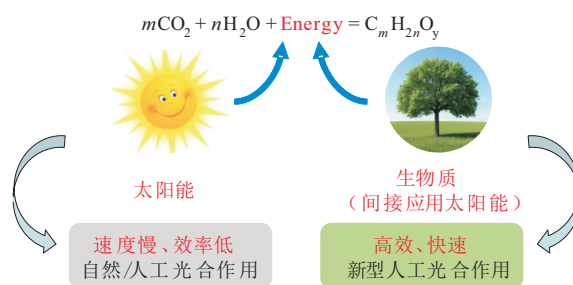


图4 新型人工光合作用:生物质作为清洁能源推动 CO<sub>2</sub> 还原转化

Fig 4 A new type of artificial photosynthesis:biomass as a clean energy source to promote the reduction and conversion of CO<sub>2</sub>

1)电催化生物质脱氢氧化耦合 CO<sub>2</sub> 加氢还原联产高值化学品

在传统的  $\text{CO}_2$  电化学还原体系中,  $\text{CO}_2\text{RR}$  通常在水溶液中进行, 并结合阴极的  $\text{CO}_2$  电还原和阳极的析氧反应(OER). 但阳极析氧反应动力学缓慢, 不仅会消耗大量能量(占总输入电能的 90%), 而且在很大程度上限制了阴极产物的生成, 成为影响  $\text{CO}_2$  电化学还原的主要瓶颈之一<sup>[61]</sup>. 此外, 阳极产物  $\text{O}_2$  经济价值较低, 通常直接排放到环境中, 这间接导致能量损失<sup>[62]</sup>. 研究表明通过向阳极电解液中引入各种还原物质来替换析氧反应, 可以显著降低阳极电位<sup>[63]</sup>. 如将阴极上  $\text{CO}_2$  电还原与阳极上生物质及其衍生物的氧化转化相耦合, 不仅可以降低体系能量输入, 而且在阳极上也可以获得高附加值化学品, 是一种生物质和  $\text{CO}_2$  协同转化固碳的新策略<sup>[58]</sup>.

生物质氧化与  $\text{CO}_2$  电还原的耦合体系的效率和稳定性主要取决于阴、阳极反应的效率和稳定性, 特别是催化剂的活性和稳定性. 催化剂对产物的选择性、电流密度大小、法拉第效率以及系统稳定性有着显著的影响. 在阴极  $\text{CO}_2$  的还原反应中, 选取优异的催化剂是实现  $\text{CO}_2$  高效转化的关键所在, 常用的阴极催化剂如贵金属(Au, Pd, Ag)、过渡金属(Fe, Co, Ni, Cu, Zn)及合金、金属氧化物( $\text{CuO}$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ )和杂原子掺杂的多孔碳材料等<sup>[64]</sup>. 一般通过设计不同的纳米结构电催化剂来提高  $\text{CO}_2$  电化学的催化效率. 通过调控材料的形貌、尺寸、晶界、比表面积、不同配位比和结构缺陷密度等, 均可显著提高各种电催化剂的反应活性<sup>[65]</sup>. 此外, 阳极也需要针对耦合生物质脱氢氧化化的反应体系特性来开发合适的催化剂. 在阴极处电化学  $\text{CO}_2$  还原的主要产物包括  $\text{HCOOH}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  和  $\text{CH}_3\text{COOH}$  等<sup>[66]</sup>. 在阳极处, 目前已开发可耦合的生物质种类较多, 如生物质衍生的糖类(葡萄糖、木糖、甘油等)、醇类(甲醇、乙醇、乙二醇、丁二醇、伯、仲苯甲醇以及伯、仲脂肪醇等)、醛类(糠醛、5-羟甲基糠醛、芳香醛等)以及生物质氧化解聚等. 糖类、醛类多脱氢氧化转化为有机酸, 而醇则转化为相应的羰基化合物.

然而相关研究还处于实验室阶段, 一方面催化剂在高速率电解过程中往往会发生团聚、活性物质相变、金属溶解等现象, 导致产物选择性迅速降低, 稳定性下降. 因此, 开发高效、稳定的催化剂是  $\text{CO}_2$  电还原规模化应用的关键. 另一方面生物质及其衍生物的氧化往往需要在强酸或强碱体系中进行, 因此提高催化剂和电极的耐酸性、耐碱性

是实现耦合体系稳定运行的重要前提. 此外, 对于采用离子交换膜的电解体系, 交换膜对于电解液中强酸、强碱应具有较好的耐腐蚀性, 因此提高膜的稳定性也是需要考虑的重要方面.

2) 光催化生物质脱氢氧化耦合  $\text{CO}_2$  加氢还原联产高值化学品

在生物质与  $\text{CO}_2$  的转化过程中使用理想的清洁能源作为驱动力至关重要. 在各种清洁能源中, 太阳能无疑是最具前景的选择. 与热化学技术和生物技术等相比, 利用太阳能的光催化技术具备环境友好、运行条件温和、成本低廉等显著优势. 高效利用太阳能来推动  $\text{CO}_2$  和生物质的耦合转化, 不仅有助于解决碳循环失衡和环境污染问题, 还能应对能源危机, 为可持续发展提供重要支持. 因此, 光催化技术成为当前研究的热点, 研究者们尤其关注光催化  $\text{CO}_2$  还原反应的机制阐释、光利用效率的提升, 以及工业规模应用的可行性<sup>[67-69]</sup>.

受自然光合作用的启发, 光催化生物质制化学品取得显著进展, 其中多种反应系统采用了能够生成氢气的体系. 通过将  $\text{CO}_2$  引入这些系统, 并利用光生电子和空穴的协同效应, 实现生物质脱氢氧化与  $\text{CO}_2$  氢化的耦合. 这种整合不仅提升了过程效率, 还兼顾了废弃生物质利用与  $\text{CO}_2$  减排双重解决方案. 其中  $\text{CO}_2$  加氢还原为如一氧化碳、甲烷、甲醇、乙烷和乙醇等, 生物质及其衍生物如甘油、苯甲醇、苄胺、乙醇、糠醇及 5-羟甲基糠醛则会脱氢氧化为乳酸、苯甲醛、N-亚苄基苄胺、乙醛、2,5-呋喃二醛、5-羟甲基糠酸(HMFCA)等高附加值产物<sup>[70-82]</sup>. 展现出在推动可持续化学和实现碳中和方面的巨大潜力. 鉴于该过程涉及还原和氧化半反应, 合理设计和构建生物质氧化与  $\text{CO}_2$  还原的活性位点, 并利用其协同催化效应, 对提升新型人工光合作用系统的性能至关重要.  $\text{CO}_2$  还原半反应活性位点的调控主要分为 2 部分: (1) 在光敏型半导体、异质结以及 Z 型催化剂中, 电子主要被半导体捕获, 因此主要通过缺陷工程及原子掺杂对半导体表面活性位点进行结构调控; 常见的金属掺杂主要有过渡金属(Cu, Mo, Fe, Ni 等)、碱金属(Ca, Sr, Ba 等)以及稀土金属(La, Ce, Gd, Er, Y 等). (2) 对于一步激发型的金属/半导体催化剂而言, 电子主要被金属共催化剂所捕获, 因此主要是对金属共催化剂的结构进行调控. 调控手段主要是通过控制其活性位点的电子和几何结构、组成、比例及结构(合金或核壳)从而实现局域配位环境及 d 带中心的调控, 改善催化性能. 光催化氧

化半反应机理有 2 种类型：自由基氧化和空穴直接氧化。其中，自由基氧化机理需要筛选具有更深价带位置的半导体去促使羟基自由基等活性物种生成，而空穴直接氧化则更多地依赖于活性位点的结构。氧化半反应主要是在半导体表面，通常，选取 TiO<sub>2</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、WO<sub>3</sub>、BiVO<sub>4</sub> 以及 CdS 等具有较正价带位置的半导体材料为有机分子特定官能团(C—H、C—OH、C—N 键)氧化半反应的发生提供较大的驱动力。

尽管已经取得了长足的进展，但是对于 CO<sub>2</sub> 还原与生物质氧化半反应之间的协同匹配控制研究较少。对光催化 CO<sub>2</sub> 还原反应而言，其还原与氧化半反应类似于串联反应，生物质有机分子氧化半反应为 CO<sub>2</sub> 还原半反应提供 H<sup>+</sup>，当 2 个半反应的速率不匹配时，会造成 CO<sub>2</sub> 还原效率的降低。因此，如何在强化还原和氧化半反应的基础上，最大化实现半反应之间的协同匹配成为提升 CO<sub>2</sub> 还原效率的关键。

### 3) 水热法生物质脱氢耦合还原 CO<sub>2</sub> 还原联产高值化学品

水热反应起源于地质学科，一般定义为在高温高压水(100~600 °C，2~50 MPa)中的反应。与常温水相比，亚临界状态下水热水(HTHP)表现出低密度、低黏度、低介电常数、高溶解度和离子积、水中氢键稀少微弱以及等温压缩性好等特性，这些特性使 HTHP 表现出类似非极性有机溶剂的良好溶解性，可充当绿色溶剂和反应物，有机分子在高温高压水中可分解生成新的物质，这使得在常温下难以发生的一些反应能够在水热条件下进行<sup>[83-86]</sup>。此外，HTHP 产生的 H<sup>+</sup> 使水相中 H<sup>+</sup> 离子浓度升高，可促进酸催化的反应；而 HTHP 中水分子间氢键的弱相互作用消除了界面间的传质阻力，同时高质量扩散速率和高效传热提高了反应速率，这在多相催化反应中具有显著优势<sup>[84,87]</sup>。综上，高温高压水独特的理化性质赋予了水热反应独特的优势，也因此被誉为 21 世纪具有良好工业化应用前景和可持续发展不可或缺的关键技术，并广泛应用于材料合成和废物处理等领域。

近年来有研究表明在天然的富含氢气的碱性热液喷口环境或海底高温高压水热环境中，溶解在水中的 CO<sub>2</sub>(HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) 在蛇纹石化作用下能形成有机分子，能生成长链碳氢化合物。这不仅预示了水热环境可激发还原态物质高效转化 CO<sub>2</sub> 的能力，为地球碳循环基础的碳化合物可持续还原提

供了有利条件，同时自然界的热液还原环境也被认为对生命起源和天然石油形成的非生命起源理论提供了有力支撑<sup>[88]</sup>。值得注意的是，在水热还原反应中，高温高压水能分解产生原位氢，可用于进一步的氢化反应，这也突显了在水热条件下进行 CO<sub>2</sub> 还原的潜力。因此，通过模拟地球化学上强大的热液喷口系统(高温高压水热环境)来还原 CO<sub>2</sub> 被视为可行的 CO<sub>2</sub> 固定方法。

水热法还原 CO<sub>2</sub> 是一种新型、绿色、高效的 CO<sub>2</sub> 还原策略，而选择合适的还原剂且提供适当的反应能量是实现水热 CO<sub>2</sub> 还原目标的关键。上海交通大学在这一领域进行了一系列开创性研究<sup>[88-105]</sup>，在水热条件下利用不同金属(Fe, Co, Mn, Zn, Al 等)作为还原剂，成功将 CO<sub>2</sub> 还原为 C1 或 C<sub>2+</sub> 产品。然而在反应过程中零价金属被氧化成相应的金属氧化物，被当量消耗。且这些原位形成的金属氧化物不能直接或间接还原为零价金属，从而阻碍了可持续过程的实现。因此，催化剂和生物质作氢供体是必要的。金属催化剂的引入能够显著提升反应性能，同时反应条件如时间、反应温度、pH 值和水填充比对水热 CO<sub>2</sub> 转化的影响。目前葡萄糖、醇和甘油等生物质衍生物，以及微藻等海洋生物质可支持可持续的 CO<sub>2</sub> 还原，显示了在水热条件下大规模实施 CO<sub>2</sub> 减排系统的前景(图 5)。

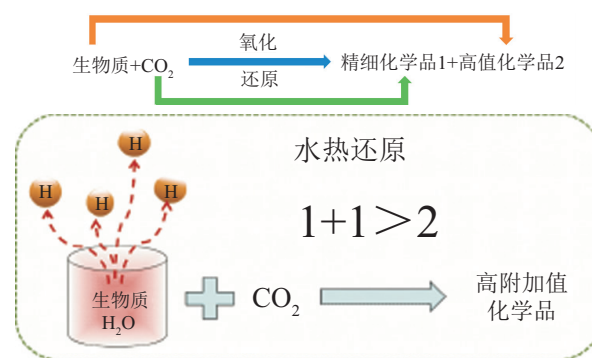


图 5 生物质水热还原 CO<sub>2</sub> 联产制高值化学品

Fig 5 Co-production of high-value chemicals through hydrothermal reduction of CO<sub>2</sub> with biomass

目前水热环境已显示出其对 CO<sub>2</sub> 和生物质转化的有效性，特别是在化学键的快速断裂和化学转化方面。其中，如何利用水热水的特性促进碳水化合物实现高效 CO<sub>2</sub> 还原是反应的关键。而 CO<sub>2</sub> 与生物质分子在气-固-液三相界面的吸附、活化和转化机理及相关活性位和反应中间体的表征与反应调控的研究仍然存在较大挑战。针对催化剂及催化机理，应进一步加强反应表界面过程的认识，

并侧重提高 CO<sub>2</sub> 还原转化的效率,这对制备适用于水热环境的高效双功能催化剂提出挑战。

### 3 结 论

综上,人类对化石燃料的持续消耗导致大气中 CO<sub>2</sub> 浓度不断上升,为了实现可持续发展,必须大规模发展氢能产业和开发高效的 CO<sub>2</sub> 还原技术。而 CO<sub>2</sub> 加氢还原具有净零/负碳排放的潜质,具有相对高的效率和选择性,然而使用稀有催化剂及反应效率瓶颈制约了其适用性,同时灰氢来自不可再生的化石燃料,绿氢成本高昂,使得这一方法在实现总体净零排放方面存在困难。

生物质是自然界中最丰富的可再生资源之一,如能将生物质制绿氢与 CO<sub>2</sub> 还原一锅法高效耦合,不仅可以降低 CO<sub>2</sub> 还原体系的能量输入,避免了成本高昂的氢气储运,而且可联产高附加值化学品。这种耦合过程也为可再生清洁能源驱动的 CO<sub>2</sub> 和生物质这 2 种废弃碳资源转化提供了新的思路,能减少对化石能源的依赖,推动绿色低碳循环经济发展。基于电催化、光催化、水热法实现生物质绿氢还原 CO<sub>2</sub> 反应快速、高效、节能降本优势等特点,在模块化、绿色化工等方面有显著优势,未来不仅能实现大规模 CO<sub>2</sub> 负碳排放,而且将推动化工产业的技术革新。

尽管目前电催化、光催化、水热法催化生物质脱氢氧化耦合 CO<sub>2</sub> 还原研究已取得重要进展,但相关工作仍处于中试至实验室阶段。尤其是低生物能利用率、催化效率不高、循环稳定性差和反应机理不明等限制了当前 CO<sub>2</sub> 与生物质协同转化利用研究的发展。因此从基础原理和放大应用的角度来看,至少需要从以下几个方面加强研究和开发:

1)随着碳中和的推进,全球能源体系正加速向低碳和无碳化转型,能源结构逐步转向以新能源为主。新能源已从资源补充上升为国家战略核心,氢能成为零碳能源革命的重点。全球氢能与 CO<sub>2</sub> 还原技术呈现“多极竞争、协同创新”格局。我国在 CO<sub>2</sub> 热催化制甲醇等领域已达到国际先进水平,液态阳光等示范项目更彰显了“风光电—绿氢—液态燃料”链条的本土化创新优势。中国需在巩固成本优势(如碱性电解槽、煤制氢+CCS)的同时,加速突破关键材料与技术标准瓶颈。如推动生物质制氢、CO<sub>2</sub> 制烯烃等特色技术纳入 ISO 体系,参与国际标准制定,提升话语权。布局海外绿氢产能,依托“一带一路”在风光资源富集国投资电解水项目,构建全球供应链。通过国际合作融入全球低碳产业链,最终实现从“技术跟

随”到“创新引领”的跨越。

2)在“碳中和”战略驱动下,制氢技术与 CO<sub>2</sub> 还原转化技术正加速从实验室走向规模化应用。当前,灰氢凭借成本优势仍占据主导地位,但蓝氢作为过渡路径,在化石能源富集区通过 CCS 技术集成展现出短期减排潜力;绿氢则依托电解水技术降本与可再生能源电力普及,逐步成为能源体系脱碳的核心动力。生物质制氢耦合 CO<sub>2</sub> 还原通过“资源-能源-环境”协同效应,为分布式碳循环提供了创新解决方案,但其商业化仍需突破原料供应、催化效率与系统集成瓶颈。如贵金属催化剂依赖、绿氢成本高以及跨技术协同不足等问题仍需通过材料革新、政策引导与国际合作破局。未来,需以技术经济性优化为核心,推动绿氢-CCUS 耦合系统、电催化 C<sub>2+</sub> 产物选择性调控等关键方向突破,同时加强国际标准制定与产能协作,构建兼具生态效益与产业竞争力的碳中和技术体系,为全球气候治理贡献中国智慧。

3)生物质绿氢与 CO<sub>2</sub> 还原耦合制备高值化学品是实现碳循环的关键路径,其核心挑战在于催化剂稳定性与多反应协同性。通过调控载体酸度/孔径、设计 MOFs 及单原子双功能催化剂,可提升传质效率与产物选择性;优化电解/光催化系统集成与反应器设计,则能降低能耗并推动规模化应用。在电催化路径中,开发异质结构阳极催化剂(如元素掺杂、助催化剂负载)以破解生物质难溶性瓶颈,改进电解池结构(如双极膜设计)并调控电流密度(200~300 mA/cm<sup>2</sup>)与温度(25~60 °C),可实现电能利用率>65%;同时,开发耐酸/碱膜分离技术,从复杂电解液中高效提取目标产物(如甲酸、乙酸)。在光催化路径中,设计金属/半导体双金属催化剂(如 Au-TiO<sub>2</sub>)平衡 CO<sub>2</sub> 还原与生物质氧化速率,利用 H<sup>+</sup> 原位供给提升效率,并耦合 CO<sub>2</sub> 捕集模块与光催化体系,实现废气直接转化,降低碳捕集能耗(<150 kWh/t)。在水热法路径中,采用 MOFs 限域活性位点或单原子催化剂(如 Fe-N-C)强化 C-C 偶联能力,推动 C<sub>2+</sub> 产物(如乙醇)合成,同时控制温度(200 °C 以下)与 pH 值(3~5),抑制副反应(如美拉德反应),提升还原效率至>80%。共性突破方向包括结合 DFT 与原位表征(如 XAS、原位 FTIR)揭示活性位点动态演变机制,针对碳水化合物/蛋白质差异开发组分选择性催化剂,以及利用水热反应自热效应或光热协同降低外部供能需求。该技术需以“催化剂-系统-理论”三位一体创新为核心,突破产物选择性、能耗与规模化瓶颈,最终构建“生物质废碳→绿氢→高值化学品”的闭环产业链。

## 参考文献:

- [1] GALADIMA A, MURAZA O. Catalytic thermal conversion of CO<sub>2</sub> into fuels: Perspective and challenges[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2019, 115:109333.
- [2] YU X, CATANESCU C O, BIRD R E, et al. Trends in research and development for CO<sub>2</sub> capture and sequestration[J]. *ACS Omega*, 2023, 8(13):11643-11664.
- [3] 桑树勋, 华凯敏, 屠坤坤, 等. 生物质能高效利用与二氧化碳捕集利用封存耦合技术体系(BECCS)的发展方向与研究进展[J]. *中国矿业大学学报*, 2023, 52(5): 845-867.
- SANG Shuxun, HUA Kaimin, TU Kunkun, et al. High-efficiency utilization of biomass energy and carbon capture, utilization, and storage (BECCS) coupled technology system: Development trends and research progress [J]. *Journal of China University of Mining & Technology*, 2023, 52(5): 845-867.
- [4] 徐敬尧, 张明旭, 李寒旭, 等. 氨法捕集燃煤电厂烟道气中CO<sub>2</sub>的试验研究[J]. *中国矿业大学学报*, 2012, 41(2):305-309.
- XU Jingyao, ZHANG Mingxu, LI Hanxu, et al. Experimental study on ammonia-based capture of CO<sub>2</sub> from flue gas in coal-fired power plants[J]. *Journal of China University of Mining & Technology*, 2012, 41(2): 305-309.
- [5] PAREKH A, CHATURVEDI G, DUTTA A. Sustainability analyses of CO<sub>2</sub> sequestration and CO<sub>2</sub> utilization as competing options for mitigating CO<sub>2</sub> emissions[J]. *Sustainable Energy Technologies and Assessments*, 2023, 55:102942.
- [6] VON DER ASSEN N, VOLL P, PETERS M, et al. Life cycle assessment of CO<sub>2</sub> capture and utilization: A tutorial review[J]. *Chemical Society Reviews*, 2014, 43(23): 7982-7994.
- [7] VALLURI S, CLAREMBOUX V, KAWATRA S. Opportunities and challenges in CO<sub>2</sub> utilization[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2022, 113:322-344.
- [8] 邹才能, 陈艳鹏, 熊波, 等. 碳中和目标下中国新能源使命[J]. *中国科学院院刊*, 2023, 38(1):48-58.
- ZOU Caineng, CHEN Yanpeng, XIONG Bo, et al. China's new energy mission under carbon neutrality goals[J]. *Bulletin of the Chinese Academy of Sciences*, 2023, 38(1):48-58.
- [9] 邹才能, 李建明, 张茜, 等. 氢能工业现状、技术进展、挑战及前景[J]. *天然气工业*, 2022, 42(4):1-20.
- ZOU Caineng, LI Jianming, ZHANG Xi, et al. Current status, technical progress, challenges, and prospects of the hydrogen energy industry [J]. *Natural Gas Industry*, 2022, 42(4):1-20.
- [10] 国家发改委. 国家发改委发布《氢能产业发展中长期规划(2021—2035年)》[J]. *稀土信息*, 2022, (4): 26-32.
- The National Development and Reform Commission. The national development and reform commission released the medium and long-term development plan for the hydrogen energy industry (2021—2035) [J]. *Rare Earth Information*, 2022, (4): 26-32.
- [11] 邹才能, 吴松涛, 杨智, 等. 碳中和战略背景下建设碳工业体系的进展、挑战及意义[J]. *石油勘探与开发*, 2023, 50(1):190-205.
- ZOU Caineng, WU Songtao, YANG Zhi, et al. Carbon neutrality strategy context: Progress, challenges, and significance of building a carbon industrial system [J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2023, 50(1): 190-205.
- [12] 邹才能, 薛华庆, 熊波, 等. “碳中和”的内涵、创新与愿景[J]. *天然气工业*, 2021, 41(8):46-57.
- ZOU Caineng, XUE Huaqing, XIONG Bo, et al. "Carbon neutrality": Connotation, innovation, and vision [J]. *Natural Gas Industry*, 2021, 41(8):46-57.
- [13] KUMAR T, ESWARI J S. Review and perspectives of emerging green technology for the sequestration of carbon dioxide into value-added products: An intensifying development [J]. *Energy & Fuels*, 2023, 37(5): 3570-3589.
- [14] SALEHIZADEH H, YAN N, FARNOOD R. Recent advances in microbial CO<sub>2</sub> fixation and conversion to value-added products [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 390:124584.
- [15] 陈健, 姬存民, 卜令兵. 碳中和背景下工业副产气制氢技术研究与应用[J]. *化工进展*, 2022, 41(3): 1479-1486.
- CHEN Jian, JI Cunmin, PU Lingbing. Research and application of hydrogen production technology from industrial by-product gas under the background of carbon neutrality [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2022, 41(3):1479-1486.
- [16] 徐硕, 余碧莹. 中国氢能技术发展现状与未来展望[J]. *北京理工大学学报(社会科学版)*, 2021, 23(6): 1-12.
- XU Shuo, YU Biying. Current situation and future prospects of hydrogen energy technology development in china [J]. *Journal of Beijing Institute of Technology (Social Sciences Edition)*, 2021, 23(6):1-12.
- [17] MEGIA P J, VIZCAINO A J, CALLES J A, et al. Hydrogen production technologies: From fossil fuels to

- ward renewable sources. A mini review[J]. *Energy & Fuels*, 2021, 35(20):16403-16415.
- [18] ZHAN T, BIE R, SHEN Q, et al. Application of electrolysis water hydrogen production in the field of renewable energy power generation[J]. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 2020, 598(1):012088.
- [19] LI G, ZHANG K, YANG B, et al. Life cycle analysis of a coal to hydrogen process based on ash agglomerating fluidized bed gasification [J]. *Energy*, 2019, 174: 638-646.
- [20] 北京金正纵横信息咨询有限公司. 中国氢能产业发展蓝皮书(2023)[M]. 2023.  
Beijing Jinzheng Zongheng Information Consulting Co., Ltd. The blue book on the development of China's hydrogen energy industry (2023)[M]. 2023.
- [21] 山西焦化股份有限公司. 山西焦化股份有限公司 2023 年年度报告[R]. 2024.  
Shanxi Coking Co., Ltd. Annual report of Shanxi Coking Co., Ltd. 2023[R]. 2024.
- [22] KRISHNAN S, KONING V, THEODORUS DE GRO-OT M, et al. Present and future cost of alkaline and PEM electrolyser stacks [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2023, 48(83):32313-32330.
- [23] 国家发改委. 氢能产业发展中长期规划(2021-2035 年)[R]. 2022.  
The National Development and Reform Commission. Medium- and long-term development plan for the hydrogen energy industry (2021-2035) [R]. 2022.
- [24] 陈新, 任李萍, 陈春迎, 等. 光伏驱动电解水制氢技术的研究进展与挑战[J]. *洁净煤技术*, 2024, 30(12): 38-55.  
CHEN Xin, REN Liping, CHEN Chunying, et al. Research progress and challenges of photovoltaic-driven water electrolysis hydrogen production technology[J]. *Clean Coal Technology*, 2024, 30(12): 38-55.
- [25] XU S, CHANSAI S, XU S, et al. CO poisoning of ru catalysts in CO<sub>2</sub> hydrogenation under thermal and plasma conditions: A combined kinetic and diffuse reflectance infrared fourier transform spectroscopy-mass spectrometry study[J]. *ACS Catalysis*, 2020, 10(21): 12828-12840.
- [26] PAL D B, SINGH A, BHATNAGAR A. A review on biomass based hydrogen production technologies[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, 47(3): 1461-1480.
- [27] HANNAH S S, JENNY Y Y. Uniting biological and chemical strategies for selective CO<sub>2</sub> reduction[J]. *Nature Catalysis*, 2021, 4:928-933
- [28] WEI F, SANG S, LIU S, et al. BECCS carbon-negative technologies based on biomass thermochemical conversion: A review of critical pathways and research advances[J]. *Fuel*, 2025, 390:134743.
- [29] BODDULA R, LEE Y Y, MASIMUKKU S, et al. Sustainable hydrogen production: Solar-powered biomass conversion explored through (photo)electrochemical advancements[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2024, 186:1149-1168.
- [30] NIKOLAIDIS P, POULLIKKAS A. A comparative overview of hydrogen production processes[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2017, 67: 597-611.
- [31] 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(19):11318-11345.
- [32] ATSBHA T A, YOON T, SEONGHO P, et al. A review on the catalytic conversion of CO<sub>2</sub> using H<sub>2</sub> for synthesis of CO, methanol, and hydrocarbons[J]. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, 2021, 44:101413.
- [33] CUI G, LOU Y, ZHOU M, et al. Review of mechanism investigations and catalyst developments for CO<sub>2</sub> hydrogenation to alcohols[J]. *Catalysts*, 2024, 14(4):232.
- [34] WANG W H, HIMEDA Y, MUCKERMAN J T, et al. CO<sub>2</sub> hydrogenation to formate and methanol as an alternative to photo- and electrochemical CO<sub>2</sub> reduction[J]. *Chemical Reviews*, 2015, 115(23):12936-12973.
- [35] GÖTTLE A J, KOPER M T M. Proton-coupled electron transfer in the electrocatalysis of CO<sub>2</sub> reduction: Prediction of sequential vs. concerted pathways using DFT [J]. *Chemical Science*, 2016, 8:458-465.
- [36] KORNIENKO N, ZHAO Y, KLEY C S, et al. Metal-organic frameworks for electrocatalytic reduction of carbon dioxide[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(44):14129-14135.
- [37] WANG W, SHANG L, CHANG G, et al. Intrinsic carbon-defect-driven electrocatalytic reduction of carbon dioxide[J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(19):1808276.
- [38] SUN L, REDDU V, FISHER A C, et al. Electrocatalytic reduction of carbon dioxide: Opportunities with heterogeneous molecular catalysts[J]. *Energy & Environmental Science*, 2019, 13:374-403.
- [39] GETOFF N. Reduktion der kohlensäure in wässriger lösung unter einwirkung von UV-Licht[J]. *Zeitschrift für Naturforschung B*, 1962, 17(2):87-90.
- [40] NGUYEN V H, NGUYEN B S, JIN Z, et al. Towards artificial photosynthesis: Sustainable hydrogen utilization for photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> to high-value renew-

- able fuels [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 402:126184.
- [41] WHITE J L, BARUCH M F, PANDER J E, et al. Light-Driven heterogeneous reduction of carbon dioxide: photocatalysts and photoelectrodes [J]. *Chemical Reviews*, 2015, 115(23):12888-12935.
- [42] LINGAMPALLI S R, AYYUB M M, RAO C N R. Recent progress in the photocatalytic reduction of carbon dioxide [J]. *ACS Omega*, 2017, 2(6):2740-2748.
- [43] POROSOFF M D, YANG X F, BOSCOBINI J A, et al. Molybdenum carbide as alternative catalysts to precious metals for highly selective reduction of CO<sub>2</sub> to CO [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2014, 53(26):6705-6709.
- [44] CHEN C S, CHENG W H, LIN S S. Mechanism of CO formation in reverse water-gas shift reaction over Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst [J]. *Catalysis Letters*, 2000, 68:45-48.
- [45] GONZÁLEZ-CASTAÑO M, DORNEANU B, ARELLANO-GARCÍA H. The reverse water gas shift reaction: A process systems engineering perspective [J]. *Reaction Chemistry & Engineering*, 2021, 6:954-976.
- [46] LI W, NIE X, JIANG X, et al. ZrO<sub>2</sub> support imparts superior activity and stability of Co catalysts for CO<sub>2</sub> methanation [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 220:397-408.
- [47] SORDAKIS K, TANG C, VOGT L K, et al. Homogeneous catalysis for sustainable hydrogen storage in formic acid and alcohols [J]. *Chemical Reviews*, 2017, 118(2):372-433.
- [48] LI W, WANG H, JIANG X, et al. A short review of recent advances in CO<sub>2</sub> hydrogenation to hydrocarbons over heterogeneous catalysts [J]. *RSC Advances*, 2018, 8:7315-7329.
- [49] YE R P, DING J, GONG W, et al. CO<sub>2</sub> hydrogenation to high-value products via heterogeneous catalysis [J]. *Nature Communications*, 2019, 10(1):5698.
- [50] SIMON ARAYA S, LISO V, CUI X, et al. A review of the methanol economy: The Fuel Cell Route [J]. *Energies*, 2020, 13(3):596.
- [51] SHIH C F, ZHANG T, LI J H, et al. Powering the future with liquid sunshine [J]. *Joule*, 2018, 2(10):1925-1949.
- [52] 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.
- [53] JIANG X, NIE X, GUO X, et al. Recent advances in carbon dioxide hydrogenation to methanol via heterogeneous catalysis [J]. *Chemical Reviews*, 2020, 120(15):7984-8034.
- [54] SURISSETTY V R, DALAI A K, KOZINSKI J. Alcohols as alternative fuels: An overview [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2011, 404(1):1-11.
- [55] 娄岩. 中国乙醇汽油和燃料乙醇市场供需现状 [J]. *国际石油经济*, 2019, 27(7):68-74.
- LOU Yan. Current situation of supply and demand in china's ethanol gasoline and fuel ethanol market [J]. *International Petroleum Economics*, 2019, 27(7):68-74.
- [56] LATSIOU A I, CHARISIOU N D, FRONTISTIS Z, et al. CO<sub>2</sub> hydrogenation for the production of higher alcohols: Trends in catalyst developments, challenges and opportunities [J]. *Catalysis Today*, 2023, 420:114179.
- [57] PRIETO G. Carbon dioxide hydrogenation into higher hydrocarbons and oxygenates: Thermodynamic and kinetic bounds and progress with heterogeneous and homogeneous catalysis [J]. *ChemSusChem*, 2017, 10(6):1056-1070.
- [58] CHEN J, HU C, LIU Y, et al. Promoting hydrogen transfer in electrochemical CO<sub>2</sub> reduction via a hydrogen on demand pathway [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2024, 64(12):e202422775.
- [59] FAYE O, SZPUNAR J, EDUOK U. A critical review on the current technologies for the generation, storage, and transportation of hydrogen [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, 47(29):13771-13802.
- [60] GÉRARDY R, DEBECKER D P, ESTAGER J, et al. Continuous flow upgrading of selected C2-C6 platform chemicals derived from biomass [J]. *Chemical Reviews*, 2020, 120(15):7219-7347.
- [61] LI R, XIANG K, PENG Z, et al. Recent advances on electrolysis for simultaneous generation of valuable chemicals at both anode and cathode [J]. *Advanced Energy Materials*, 2021, 11:2102292.
- [62] ZHAO X, DU L, YOU B, et al. Integrated design for electrocatalytic carbon dioxide reduction [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2020, 10(9):2711-2720.
- [63] YOU B, LIU X, LIU X, et al. Efficient H<sub>2</sub> evolution coupled with oxidative refining of alcohols via a hierarchically porous nickel bifunctional electrocatalyst [J]. *ACS Catalysis*, 2017, 7(7):4564-4570.
- [64] 张轩, 黄耀桢, 邵秀丽, 等. 结构化铜基催化剂电化学还原 CO<sub>2</sub> 为多碳产物研究进展 [J]. *化工进展*, 2021, 40(7):3736-3746.
- ZHANG Xuan, HUANG Yaozhen, SHAO Xiuli, et al. Research progress on the electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> to multi-carbon products over structured copper-based catalysts [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2021, 40(7):3736-3746.

- [65] WU Z Z, GAO F Y, GAO M R. Regulating the oxidation state of nanomaterials for electrocatalytic CO<sub>2</sub> reduction[J]. *Energy & Environmental Science*, 2021, 14(3):1121-1139.
- [66] BIRDJA Y Y, PÉREZ-GALLENT E, FIGUEIREDO M C, et al. Advances and challenges in understanding the electrocatalytic conversion of carbon dioxide to fuels[J]. *Nature Energy*, 2019, 4:732-745.
- [67] AKHUNDI A, NASERI A, ABDOLLAHI N, et al. Photocatalytic reforming of biomass-derived feedstock to hydrogen production[J]. *Research on Chemical Intermediates*, 2022, 48(5):1793-1811.
- [68] ZHANG Q, GU B, FANG W. Sunlight-driven photocatalytic conversion of furfural and its derivatives [J]. *Green Chemistry*, 2024, 26(11):6261-6288.
- [69] KIM D, SAKIMOTO K K, HONG D, et al. Artificial photosynthesis for sustainable fuel and chemical production [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, 54(11):3259-3266.
- [70] FAN J, YUE X, LIU Y, et al. An integration system derived from LDHs for CO<sub>2</sub> direct capture and photocatalytic coupling reaction[J]. *Chem Catalysis*, 2022, 2(3):531-549.
- [71] FAN J, ZHAO Y, WANG Q, et al. Process coupling of CO<sub>2</sub> reduction and 5-HMF oxidation mediated by defect-enriched layered double hydroxides [J]. *Dalton Transactions*, 2023, 52(7):1950-1961.
- [72] VERMA S, LU S, KENIS P J A. Co-electrolysis of CO<sub>2</sub> and glycerol as a pathway to carbon chemicals with improved techno-economics due to low electricity consumption[J]. *Nature Energy*, 2019, 4(6):466-474.
- [73] GAO M, ZHANG X, LI X, et al. Bifunctional photocatalyst with tailored interface scale for cooperative glycerol selective oxidation and H<sub>2</sub> evolution[J]. *AIChE Journal*, 2023, 69(8):e18112.
- [74] YUAN L, QI M Y, TANG Z R, et al. Coupling strategy for CO<sub>2</sub> valorization integrated with organic synthesis by heterogeneous photocatalysis[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, 60(39):21150-21172.
- [75] BARAN T, DIBENEDETTO A, ARESTA M, et al. Photocatalytic carboxylation of organic substrates with carbon dioxide at zinc sulfide with deposited ruthenium nanoparticles [J]. *ChemPlusChem*, 2014, 79(5):708-715.
- [76] CHEN Y, WANG M, MA Y, et al. Coupling photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction with benzyl alcohol oxidation to produce benzyl acetate over Cu<sub>2</sub>O/Cu[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2018, 8(8):2218-2223.
- [77] ZHANG R, WANG H, TANG S, et al. Photocatalytic oxidative dehydrogenation of ethane using CO<sub>2</sub> as a soft oxidant over Pd/TiO<sub>2</sub> catalysts to C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> and syngas[J]. *ACS Catalysis*, 2018, 8(10):9280-9286.
- [78] GUO Q, LIANG F, LI X B, et al. Efficient and selective CO<sub>2</sub> reduction integrated with organic synthesis by solar energy[J]. *Chem*, 2019, 5(10):2605-2616.
- [79] XU Y J. Cooperative syngas production and C-N bond formation in one photoredox cycle [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 60(14):7962-7970.
- [80] CHEN S, WANG H, KANG Z, et al. Oxygen vacancy associated single-electron transfer for photofixation of CO<sub>2</sub> to long-chain chemicals[J]. *Nature Communications*, 2019, 10(1):788.
- [81] LIU Z, MA J, GUO Y, et al. Photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction integrated with biomass selective oxidation via single-atom Ru and P dual sites on carbon nitride[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2024, 342:123429.
- [82] LIU Z, ZHANG J, LI X, et al. Simultaneous photocatalytic biomass conversion and CO<sub>2</sub> reduction over high crystalline oxygen-doped carbon nitride [J]. *iScience*, 2023, 26(8):107416.
- [83] LIU X, GUO Y, XU D H, et al. A review on recent advances in clean microalgal bio-oil production via catalytic hydrothermal deoxygenation[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, 366:132978.
- [84] TOOR S S, ROSENDAHL L, RUDOLF A. Hydrothermal liquefaction of biomass: A review of subcritical water technologies[J]. *Energy*, 2011, 36(5):2328-2342.
- [85] YOKO A, SEONG G, TOMAI T, et al. Utilization of sub- and supercritical water for nano-catalyst synthesis and waste and biomass processing[J]. *Waste and Biomass Valorization*, 2022, 13(1):51-66.
- [86] SHANDILYA M, RAI R, SINGH J. Review: Hydrothermal technology for smart materials[J]. *Advances in Applied Ceramics*, 2016, 115(6):354-376.
- [87] AKIZUKI M, FUJII T, HAYASHI R, et al. Effects of water on reactions for waste treatment, organic synthesis, and bio-refinery in sub and supercritical water[J]. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 2014, 117(1):10-18.
- [88] HE D, WANG X, YANG Y, et al. Hydrothermal synthesis of long-chain hydrocarbons up to C<sub>24</sub> with NaHCO<sub>3</sub>-assisted stabilizing cobalt[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2021, 118(51):e2115059118.
- [89] HE R, HU B, ZHONG H, et al. Reduction of CO<sub>2</sub> with H<sub>2</sub>S in a simulated deep-sea hydrothermal vent system [J]. *Chemical Communications*, 2019, 55(8):1056-1059.

- [90] HUO Z, HU M, ZENG X, et al. Catalytic reduction of carbon dioxide into methanol over copper under hydrothermal conditions[J]. *Catalysis Today*, 2012, 194(1): 25-29.
- [91] JIANG C, ZHONG H, YAO G, et al. One-step water splitting and NaHCO<sub>3</sub> reduction into hydrogen storage material of formate with Fe as the reductant under hydrothermal conditions[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42(27):17476-17487.
- [92] NI Z, ZHONG H, YANG Y, et al. One-step conversion of NaHCO<sub>3</sub> into formate and simultaneous synthesis of AlO(OH) from waste Al-can in water[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7(6): 5827-5834.
- [93] WANG X, YANG Y, WANG T, et al. In situ formed metal oxide/metal interface enhanced C-C coupling in CO<sub>2</sub> reduction into CH<sub>3</sub>COOH over hexagonal closed-packed cobalt[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2021, 9(3):1203-1212.
- [94] LIU X, ZHONG H, WANG C, et al. CO<sub>2</sub> reduction into formic acid under hydrothermal conditions: A mini review[J]. *Energy Science & Engineering*, 2022, 10(5): 1601-1613.
- [95] WANG X, YANG Y, ZHONG H, et al. In situ formed raney-Ni/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> catalyzed reduction of NaHCO<sub>3</sub> into acetate with Fe as reductant in water[J]. *Catalysis Today*, 2020, 350:136-141.
- [96] WANG X, YANG Y, ZHONG H, et al. Molecular H<sub>2</sub>O promoted catalytic bicarbonate reduction with methanol into formate over Pd<sub>0.5</sub>Cu<sub>0.5</sub>/C under mild hydrothermal conditions [J]. *Green Chemistry*, 2021, 23(1): 430-439.
- [97] YANG Y, ZHONG H, HE R, et al. Synergetic conversion of microalgae and CO<sub>2</sub> into value-added chemicals under hydrothermal conditions[J]. *Green Chemistry*, 2019, 21(6):1247-1252.
- [98] YAO G, DUO J, JIN B, et al. Highly-efficient and auto-catalytic reduction of NaHCO<sub>3</sub> into formate by in situ hydrogen from water splitting with metal/metal oxide redox cycle[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2017, 26(5):881-890.
- [99] ZENG X, HATAKEYAMA M, OGATA K, et al. New insights into highly efficient reduction of CO<sub>2</sub> to formic acid by using zinc under mild hydrothermal conditions: A joint experimental and theoretical study[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014, 16(37): 19836-19840.
- [100] ZHANG S, HUO Z, REN D, et al. Catalytic conversion of ethyl lactate to 1,2-propanediol over CuO[J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2016, 24(1): 126-131.
- [101] ZHONG H, GAO Y, YAO G, et al. Highly efficient water splitting and carbon dioxide reduction into formic acid with iron and copper powder[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 280:215-221.
- [102] ZHONG H, MA L, ZHU Y, et al. Hydrothermal conversion of microalgae and its waste residue after biofuel extraction to acetic acid with CuO as solid oxidant [J]. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2020, 157:104717.
- [103] ZHONG H, YAO H, DUO J, et al. Pd/C-catalyzed reduction of NaHCO<sub>3</sub> into CH<sub>3</sub>COOH with water as a hydrogen source [J]. *Catalysis Today*, 2016, 274: 28-34.
- [104] ZHU Y, YANG Y, WANG X, et al. Pd/C - catalyzed reduction of NaHCO<sub>3</sub> into formate with 2 - pyrrolidone under hydrothermal conditions[J]. *Energy Science & Engineering*, 2019, 7(3):881-889.
- [105] LI J, ZHU P, ZHONG H, et al. Hydrothermal reduction of NaHCO<sub>3</sub> into formate with protein-based biomass over Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocatalysts[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2021, 9(13): 4791-4800.

(责任编辑 全 腾)