

# 甲醇氧化羰基化用多孔炭负载纳米Cu催化剂研究进展

王佳君<sup>1,2</sup>, 高新梅<sup>1,2</sup>, 李婉君<sup>1,2</sup>, 薛彦峰<sup>1,2</sup>

(1. 太原工业学院 生物质绿色甲醇转化及氢能利用厅市共建山西省重点实验室培育基地, 山西 太原 030008;  
2. 太原工业学院 化学与化工系, 山西 太原 030008)

**摘要:** 甲醇氧化羰基化合成碳酸二甲酯(DMC)是煤炭清洁高效利用的重要技术路线。基于多孔炭负载纳米Cu催化剂良好的催化性能,从多孔炭形貌及孔结构、缺陷结构和助剂等对催化性能的影响出发进行了综述,重点探讨了多孔炭纳米Cu催化剂高分散性、高纯度和缺电子性质与DMC高效合成之间的构效关系。目前,多孔炭纳米Cu催化剂仍面临若干关键挑战:在合成方面,难以有效克服Cu颗粒的本征团聚与氧化倾向;在结构调控方面,缺乏对Cu位点缺电子程度的定量界定与优化阈值。此外,现有研究在催化剂长效稳定性评估与反应机理深入解析方面仍存在明显不足。面向未来,多孔炭纳米Cu催化剂的发展应聚焦于精准调控,如通过前驱体工程与价态源头控制,实现活性位点的理性构建,结合电子结构描述符建立定量化构效关系;进一步借助反应气氛构建动态自稳定机制,并通过理论与实验的深度融合系统阐明真实反应路径,最终实现催化剂的高效稳定运行。

**关键词:** 甲醇氧化羰基化;碳酸二甲酯;多孔炭负载纳米Cu催化剂;构效关系

中图分类号:TQ42 文献标志码:A 文章编号:2097-2547(XXXX)XX-001-13

## Research progress of nano-Cu catalysts supported on porous carbons for methanol oxidative carbonylation

WANG Jiajun<sup>1,2</sup>, GAO Xinmei<sup>1,2</sup>, LI Wanjun<sup>1,2</sup>, XUE Yanfeng<sup>1,2</sup>

(1. Shanxi Key Laboratory of Biomass-based Green Methanol Conversion and Hydrogen Utilization, Taiyuan Institute of Technology, Taiyuan 030008, Shanxi, China; 2. Department of Chemistry and Chemical Engineering, Taiyuan Institute of Technology, Taiyuan 030008, Shanxi, China)

**Abstract:** The oxidative carbonylation of methanol to synthesize dimethyl carbonate (DMC) is an important technological route for the clean and efficient utilization of coal. Based on the excellent catalytic performance of nano-Cu catalysts supported on porous carbons, the effects of the morphologies and pore structures, defects and additives on the catalytic performance were reviewed. The structure-activity relationship between the high dispersion, high purity and electron-deficient property of nano-Cu catalysts and the efficient synthesis of DMC was mainly discussed. At present, the nano-Cu catalysts supported on porous carbons still face several key challenges: In terms of synthesis, it is difficult to effectively overcome the intrinsic agglomeration and oxidation tendency of Cu particles. In terms of structural regulation, there is a lack of quantitative definition and optimization threshold for the degree of electron deficiency of Cu sites. In addition, the existing research still has obvious deficiencies in the long-term stability assessment of catalysts and the in-depth analysis of reaction mechanisms. Looking to the future, the development of the nano-Cu catalysts supported on porous carbons should focus on precise regulation. For example, the rational construction of active sites can be achieved through precursor engineering and source control of valence states. And the quantitative structure-performance relationship can be established using electronic structure descriptors. Further, a dynamic self-stabilizing mechanism can be constructed in the reaction atmosphere, and the real reaction path should be systematically clarified through the deep integration of theory and experiment. Ultimately, the high efficiency and long-term stability of the catalysts can be achieved.

**Keywords:** methanol oxidative carbonylation; dimethyl carbonate; nano-Cu catalysts supported on porous carbons; structure-performance relationship

收稿日期: 2025-10-10; 修回日期: 2025-11-26。

基金项目: 山西省基础研究计划(自由探索类)青年科学研究项目(202303021222302);山西省高等学校科技创新计划(2023L336)。

第一作者: 王佳君(1992—),博士,讲师,研究方向为碳一化学与化工,E-mail:wangjiajun@tit.edu.cn。

近年来,碳酸二甲酯(DMC)作为一种绿色化学品,在新能源电池电解液、环保溶剂和聚碳材料合成等领域应用广泛<sup>[1]</sup>。在DMC合成方法中,以甲醇、CO和O<sub>2</sub>为主要原料的甲醇氧化羰基化法因具有热力学优势、原子利用率高和绿色环保等特点,成为煤化工清洁利用的重要技术路径<sup>[2]</sup>。随着光电催化还原CO<sub>2</sub>制甲醇和CO技术的突破,该过程有望实现负碳排放,这对实现“双碳”目标具有重要意义。

以反应过程中甲醇的物态为依据,甲醇氧化羰基化工艺可划分为液相和气相两种反应体系。其中,液相反应体系由意大利Enichem公司开发并使用CuCl粉末作为催化剂(第一代催化剂),该催化剂具有较高的DMC选择性(>99%),但反应过程中因游离Cl流失会导致催化剂寿命较短,同时存在生成HCl导致的设备腐蚀问题,这些问题是制约该催化剂发展的关键技术瓶颈<sup>[3]</sup>。针对此问题,王公应等<sup>[4]</sup>在CuCl催化剂中引入含氮有机杂环配体作缓蚀剂开发了CuMP催化剂。结果表明,使用CuMP催化

剂可有效解决设备的腐蚀问题,同时该催化剂的使用寿命可达1000 h以上。CuMP催化剂已经实现了工业化生产。KING等<sup>[5]</sup>开发了Cu<sup>+</sup>/Y离子交换型催化剂(第二代催化剂),利用Y分子筛的酸性位点代替Cl<sup>-</sup>与Cu<sup>+</sup>配位,从根本上解决了Cl<sup>-</sup>流失问题。然而,该催化剂仅适用于气相反应体系,其DMC选择性较低,反应过程中有二甲氧基甲烷(DMM)、二甲基醚(DME)和甲酸甲酯(MF)等副产物生成,分离工艺繁琐。研究人员将无氯二价铜源浸渍于大比表面积的活性炭(AC)表面,并利用外部还原剂或活性炭自身的还原性,成功制备了纳米Cu负载型催化剂(第三代催化剂),该催化剂以低价态的Cu(Cu<sub>2</sub>O或Cu<sup>0</sup>)为主要活性物种,兼具气相与液相反应的适用性,且在液相反应中表现出优异的DMC选择性(>95%),但由于Cu<sup>2+</sup>的还原过程较为复杂,Cu物种价态通常为混合价态,这对催化剂的构效分析提出了挑战<sup>[6-7]</sup>。对典型甲醇氧化羰基化催化剂进行了对比,结果见表1。

表1 典型甲醇氧化羰基化催化剂对比

Table 1 Comparison of typical catalysts for methanol oxidative carbonylation

典型催化剂及其制备方法	应用条件	优势	劣势	工业应用
第一代催化剂 CuCl催化剂:Enichem公司技术	120~140 °C、20~40 bar <sup>①</sup> 和O <sub>2</sub> 体积分数<4%	工艺简单,催化剂成本低,DMC选择性高(>99%)	Cl <sup>-</sup> 易流失导致催化寿命短,腐蚀问题突出	意大利Enichem公司于1983年建成了1.2×10 <sup>4</sup> t/a连续式工业生产装置
第一代催化剂 CuMP催化剂:向CuCl体系引入有机杂环配体		解决了Cl <sup>-</sup> 流失导致的设备腐蚀问题	寿命较短(约1000 h)	王公应团队于2006年建成了100 t/a的催化剂生产装置,并于2020年建成了6×10 <sup>4</sup> t/a规模的DMC生产装置
第二代催化剂 Cu <sup>+</sup> /Y离子交换型催化剂:NaY分子筛与铜氨溶液离子交换后在约650 °C下高温活化	DOW气相反应工艺: 100~130 °C、10~30 bar	从根本上解决了Cl <sup>-</sup> 流失问题,催化剂耐受温度高	仅适用于气相反应,DMC选择性较低(60%~70%),副产物含甲缩醛、甲酸甲酯和二甲基醚等,催化剂失活快	尚未实现工业化
第三代催化剂 Cu/AC:多孔炭浸渍Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 溶液后,在N <sub>2</sub> 气氛、350 °C下低温焙烧	液相反应与气相反应条件均适用	从根本上解决了Cl <sup>-</sup> 流失问题,液相反应DMC选择性高(>95%)	Cu物种为混合价态,催化剂失活快	尚未实现工业化

注:①1 bar = 0.1 MPa。

目前,研究人员对CuCl催化剂作用下的甲醇氧化羰基化合成DMC反应机理达成了共识,该机理揭示了以Cu<sup>+</sup>位点为活性中心,甲醇经历脱氢氧化为CH<sub>3</sub>O再被CO还原的路径<sup>[8]</sup>,同时Cl<sup>-</sup>配体通过桥连关键中间体并介导自由基转移,对生成CH<sub>3</sub>OCO中间体至关重要<sup>[9]</sup>。基于上述理论,研究人员针对Cu<sup>+</sup>/Y离子交换型催化剂的作用机理进行了研究,提出了详细的基元反应步骤,即CH<sub>3</sub>OH首先吸附在Cu<sup>+</sup>位点上并解离形成CH<sub>3</sub>O-Cu中间体,随后CO插

入该中间体生成CH<sub>3</sub>OCO-Cu,CH<sub>3</sub>OCO-Cu与另一个CH<sub>3</sub>O结合形成目标产物DMC(简称“CH<sub>3</sub>OCO-Cu路径”)<sup>[5]</sup>。研究人员还发现虽然DMC也可经CO直接插入CH<sub>3</sub>O-Cu-OCH<sub>3</sub>这一路径生成,但该路径的反应能垒远高于CH<sub>3</sub>OCO-Cu路径,因此CH<sub>3</sub>OCO-Cu路径被认为是生成DMC的主要路径。此外,该路径中CO插入CH<sub>3</sub>O-Cu形成CH<sub>3</sub>OCO-Cu的步骤是整个反应的速控步骤<sup>[10]</sup>。以上述基元反应为基础,研究人员利用密度泛函理论(DFT)计算研究了多孔

炭负载纳米Cu催化剂作用下的甲醇氧化羰基化合成DMC反应机理(简称“nano-Cu/AC催化机理”)。该机理指出在反应过程中, O<sub>2</sub>的存在可明显降低CH<sub>3</sub>OH氧化脱氢过程的能垒<sup>[11]</sup>,且在Cu<sub>2</sub>O或Cu<sup>0</sup>表面,CO只能从气相中通过Eley-Rideal(E-R)机制插入CH<sub>3</sub>O-Cu形成CH<sub>3</sub>OCO-Cu,反应活化能较高<sup>[12]</sup>。近年来,顺序进料实验研究结果对nano-Cu/AC催化机理提出了挑战。研究人员通过调控CH<sub>3</sub>OH + O<sub>2</sub>和CO两股进料的顺序发现,在多孔炭负载纳米Cu<sup>0</sup>催化剂表面未观察到CO与CH<sub>3</sub>O的竞争吸附现象,CO仅能通过E-R机制从气相中插入CH<sub>3</sub>O-Cu,该结果与DFT计算结果相符。然而,在多孔炭负载纳米Cu<sub>2</sub>O催化剂表面,CO与CH<sub>3</sub>O存在明显的竞争吸附现象,使CO能够以吸附态形式插入CH<sub>3</sub>O-Cu,即可遵循Langmuir-Hinshelwood(L-H)机制完成CH<sub>3</sub>OCO-Cu中间体的生成,同时CO在Cu<sub>2</sub>O表面的弱吸附使催化剂的本征活性更高。因此,Cu<sup>+</sup>位点是比Cu<sup>0</sup>位点更高效的催化活性中心<sup>[13]</sup>。这与理论计算中发现略带正电的Cu<sup>δ+</sup>表面较Cu<sup>0</sup>表面的反应能垒更低的结果一致<sup>[14]</sup>。

近年来,关于甲醇氧化羰基化反应的综述已有较多报道<sup>[3,15-16]</sup>,研究人员主要梳理了从第一代催化剂到第三代催化剂的发展脉络,总结了多孔炭织构性质和表面性质对纳米Cu形成及表现活性的影响。然而,现有综述或未能完整涵盖第三代催化剂的前沿发展趋势,或主要是从表现活性与制备过程出发,对催化剂本征性质(尤其是Cu物种的电子结构)与催化性能之间的构效关系总结仍显不足。鉴于此,本综述在系统综述多孔炭负载纳米Cu催化剂研究进展的基础上,聚焦其关键调控策略(图1),重点总结并分析催化剂结构(特别是电子结构)对其催

化性能的影响机制,以期揭示深层构效关系,并为甲醇氧化羰基化用催化剂的理性设计与机理研究提供参考。

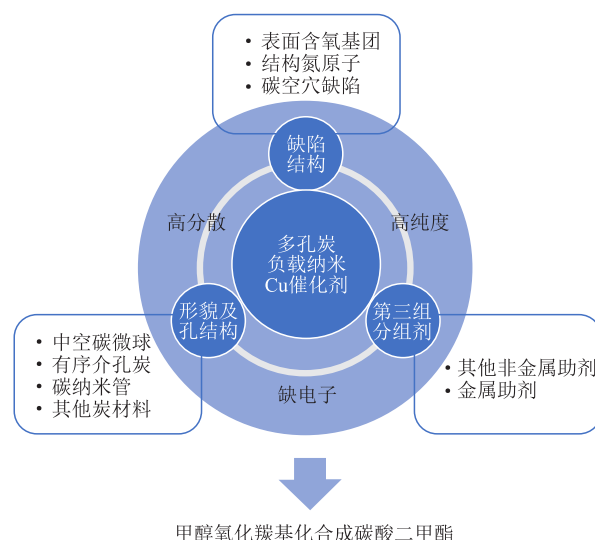
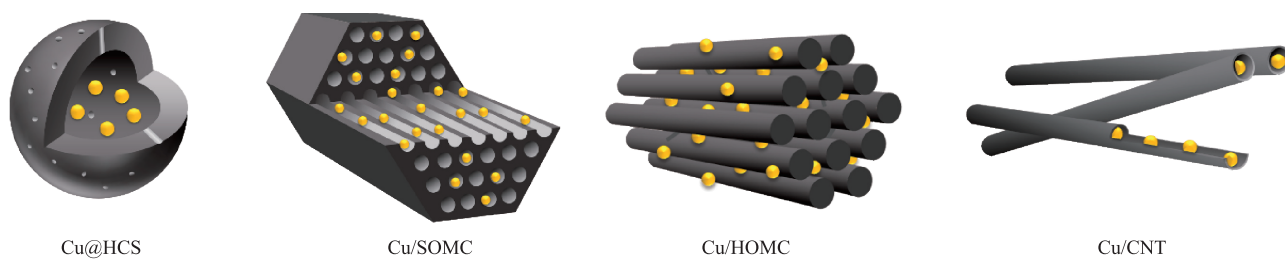


图1 甲醇氧化羰基化用多孔炭负载纳米Cu催化剂的调控策略

Fig. 1 Regulation strategies of nano-Cu catalysts supported on porous carbons for methanol oxidative carbonylation

## 1 多孔炭形貌和孔结构对催化性能的影响

由于Cu具有较高的表面能、较低Hüttig温度和Tammann温度,其在热解过程中存在强烈的团聚本征倾向。在设计和优化负载型Cu催化剂过程中,可考虑选用具有独特形貌和孔结构的多孔炭,如中空碳微球(HCS)、有序介孔炭(OMC)和碳纳米管(CNT)等作为催化剂载体(图2),利用多孔炭较大的比表面积和孔道限域效应,可有效抑制Cu颗粒的迁移烧结,从而提升Cu物种的分散性和稳定性<sup>[13]</sup>。



SOMC和HOMC分别为软模板法和硬模板法制备的有序多孔炭。

图2 不同多孔炭负载纳米Cu催化剂的结构模型<sup>[13]</sup>

Fig. 2 Structural models of nano-Cu catalysts supported on porous carbons<sup>[13]</sup>

### 1.1 中空碳微球

中空碳微球如同天然的“微反应器”,其空腔不仅能对金属活性中心起到限域与稳定作用,还能促

进反应物富集与扩散,体现出协同增效的催化优势。研究人员分别以油酸为软模板剂和造孔剂,引导酚醛树脂(PF)自组装并碳化,制备了空心碳微

球,希望通过空腔限域作用抑制Cu颗粒团聚和流失,但因所得空心碳微球比表面积有限( $370 \text{ m}^2/\text{g}$ )和具有微孔主导的孔结构,导致Cu颗粒严重团聚(粒径 $30\sim 55 \text{ nm}$ )。通过KOH扩孔和优化酚醛树脂比例,研究人员将空心碳微球的壳层从 $70 \text{ nm}$ 减小至 $15 \text{ nm}$ ,这有效改善了反应物扩散性能,提升了催化活性<sup>[17-18]</sup>。HAO等<sup>[19]</sup>采用油酸铜复合物作为多功能前驱体,成功制备了Cu@Carbon(图3)。该催化剂的Cu颗粒尺寸减小至 $20 \text{ nm}$ 左右,但其液相反应DMC时空产率仅 $194 \text{ mg}/(\text{g}\cdot\text{h})$ 。FU等<sup>[20]</sup>通过增大油酸用量直接构建了富含介孔的壳层结构,然后结合超声辅助技术将 $\text{Cu}_2\text{O}$ 颗粒(尺寸为 $2.0 \text{ nm}$ 左右)限域在壳层介孔中,该策略不仅实现了Cu颗粒的高度分散,还使催化剂的气相反应时空产率达到 $218.4 \text{ mg}/(\text{g}\cdot\text{h})$ ,显著优于颗粒位于空腔内或外表面的催化剂。

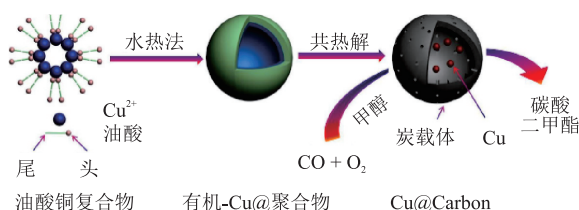


图3 油酸铜复合物作前驱体制备Cu@Carbon过程示意图<sup>[19]</sup>  
Fig. 3 Schematic diagram of process for preparing Cu@Carbon using copper oleate complex as precursor<sup>[19]</sup>

## 1.2 有序介孔炭

有序介孔炭具有较大的比表面积,以及高度有序、孔径可调的介孔结构,是较理想的金属催化剂载体。研究人员采用硬模板法制备了HOMC,其比表面积为 $1254 \text{ m}^2/\text{g}$ ,显著大于软模板法制备的SOMC( $675 \text{ m}^2/\text{g}$ ),同时HOMC具有三维连通的有序介孔结构,高度分散于孔道中的Cu纳米颗粒尺寸仅 $2.9 \text{ nm}$ ,而小尺寸Cu纳米颗粒有利于体相 $\text{CuO}$ 还原形成纯相 $\text{Cu}_2\text{O}$ (图4)。因此,Cu/HOMC的催化性能优于Cu/SOMC但逊于 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{AC}$ <sup>[21]</sup>。

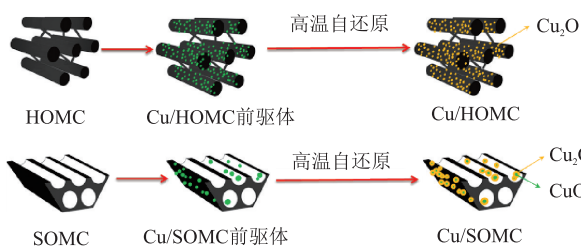


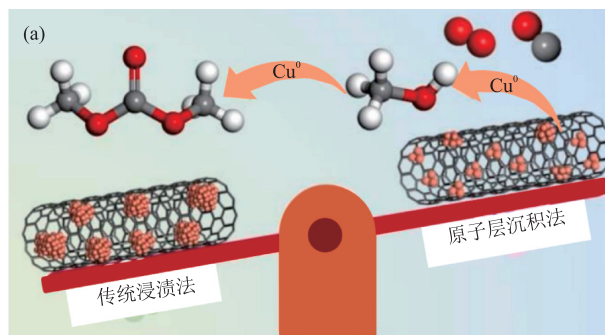
图4 Cu/HOMC和Cu/SOMC制备过程示意图<sup>[21]</sup>

Fig. 4 Schematic diagram of preparation processes of Cu/HOMC and Cu/SOMC<sup>[21]</sup>

WANG等<sup>[22]</sup>通过调节SBA-15硬模板的晶化温度,可控制备了孔径为 $3.6\sim 5.1 \text{ nm}$ 的有序介孔炭载体。结果表明,随着有序介孔炭载体孔径增大,介孔对Cu物种的限域作用变弱,导致Cu颗粒在反应过程中易烧结和氧化,催化剂的稳定性降低。

## 1.3 碳纳米管

碳纳米管因其独特的介孔结构和优异的导电性,以及内部富电子、外表面缺电子的特性,也是理想的金属催化剂载体之一。研究人员发现Cu纳米颗粒如果主要分散在载体的外表面,对于OMC而言,Cu纳米颗粒只能部分限域在其介孔孔道中,但对于碳纳米管而言,则能严格限域在其介孔通道中。这主要归因于碳纳米管中石墨片层具有扭曲的 $\pi$ 电子云分布,这会导致碳纳米管内外存在电位差,进而赋予纳米Cu催化剂独特的电子限域微环境。在这种环境下,碳纳米管负载纳米Cu催化剂可表现出更好的抗团聚性能<sup>[23]</sup>。ZHAO等<sup>[24]</sup>发现当碳纳米管管径为 $2\sim 5 \text{ nm}$ 时,受毛细凝聚效应影响,Cu前驱体的传质效率显著提升,形成的 $\text{Cu}_2\text{O}$ 颗粒(尺寸为 $3.0 \text{ nm}$ 左右)分散度高,初始催化活性较好,催化剂的液相反应DMC时空产率达 $2.2 \text{ g}/(\text{g}\cdot\text{h})$ ;碳纳米管管径为 $5\sim 10 \text{ nm}$ 时,所得催化剂可在Cu-碳纳米管载体作用力与颗粒表面能之间取得平衡,表现出最佳抗团聚性能。DU等<sup>[25]</sup>以二-(六氟乙酰丙酮)合铜(II)和 $\text{O}_3$ 为原料,利用原子层沉积(ALD)法的表面自限生长机制,在碳纳米管表面沉积制备了超低Cu负载量( $0.21\%$ ,无特别说明均为质量分数)的Cu纳米团簇,其尺寸为 $0.48 \text{ nm}$ 左右(图5)。作者发现ALD法制备

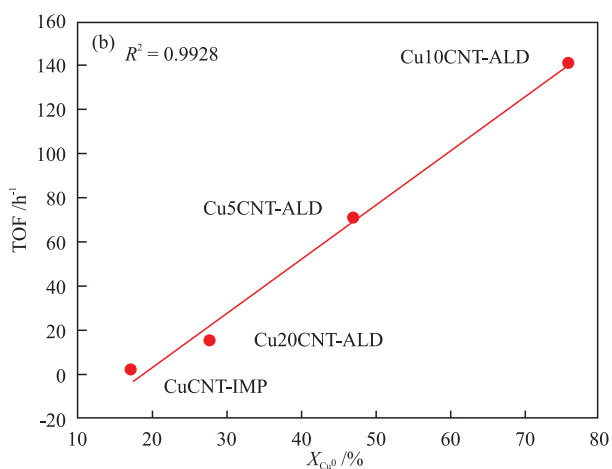


$R^2$ 为决定系数; $X_{\text{Cu}^0}$ 为催化剂表面 $\text{Cu}^0$ 物质的量分数。

图5 ALD法和IMP法制备Cu/CNT的对比<sup>[25]</sup>

Fig. 5 Comparison of Cu/CNT prepared by ALD method and IMP method<sup>[25]</sup>

的 $\text{Cu}_{10}/\text{CNT-ALD}$ 的DMC转化频率(TOF)高达 $141.0 \text{ h}^{-1}$ ,是传统浸渍法制备催化剂(Cu-CNT-IMP)的14倍,且经过4次循环使用后几乎没有出现明显失活。



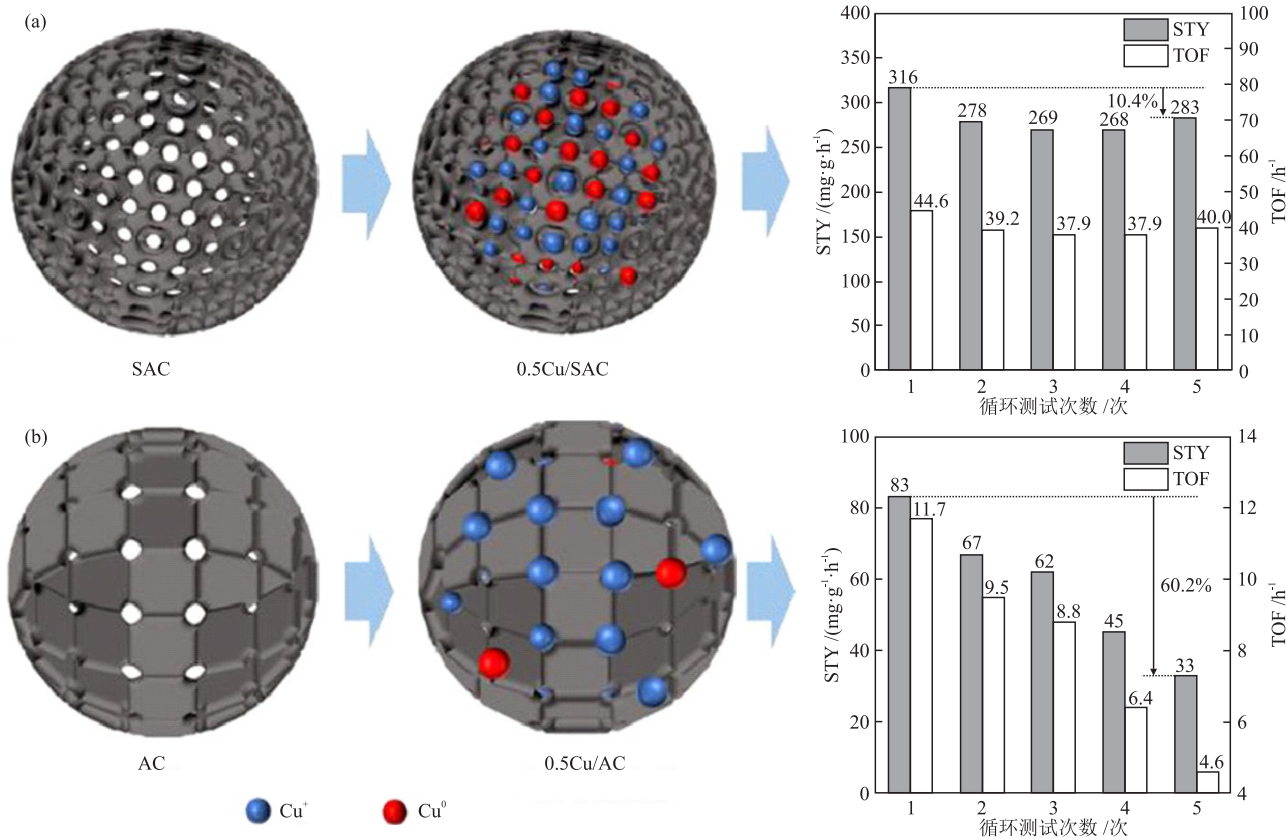
$R^2$ 为决定系数; $X_{Cu^0}$ 为催化剂表面 $Cu^0$ 物质的量分数。

图5 ALD法和IMP法制备Cu/CNT的对比<sup>[25]</sup>(续)

Fig. 5 Comparison of Cu/CNT prepared by ALD method and IMP method<sup>[25]</sup> (continued)

### 1.4 其他多孔炭

随着多孔炭种类的日益丰富和造孔工艺的不断成熟,越来越多的多孔炭材料被用作纳米Cu催化剂的重要载体,广泛应用于催化甲醇氧化羰基化反应。例如,SHI等<sup>[26]</sup>采用超声辅助技术将炭黑颗粒作为分散剂嵌插到石墨烯片层中,增大了石墨烯层间距,为Cu颗粒的分散提供了更大的有效比表面积,从而提高了催化剂的催化活性。REN等<sup>[27]</sup>以煤沥青为前驱体,经 $KNO_3$ 氧化和KOH活化制备了一种超级活性炭(SAC),其比表面积为 $2403\text{ m}^2/\text{g}$ 左右,平均孔径为 $1.87\text{ nm}$ 左右。结果表明,以该样品制备的纳米Cu催化剂表现出良好的催化性能(图6),当Cu负载量为 $0.49\%$ 时,Cu颗粒尺寸为 $2.2\text{ nm}$ 左右,催化剂的催化活性较传统商业活性炭(比表面积约 $1297\text{ m}^2/\text{g}$ )负载纳米Cu催化剂更高。



STY为DMC时空产率。

图6 超级活性炭与传统活性炭负载纳米Cu催化剂对比<sup>[27]</sup>

Fig. 6 Comparison of nano-Cu catalysts supported on super activated carbon and traditional activated carbon<sup>[27]</sup>

综上所述,多孔炭载体凭借其丰富的孔内比表面积,能够为Cu纳米颗粒提供充足的负载位点;并且尺寸 $3\sim 5\text{ nm}$ 的介孔结构所产生的物理限域效应,可为Cu颗粒迁移提供理想的几何屏障。在两方面共同作用下,显著提高了Cu颗粒在热解制备过程中的迁移势垒,从而有效抑制其生长与团聚。尽管空

间限域策略在稳定金属颗粒方面效果显著,但也一定程度限制了反应物与产物的分子扩散,会对传质过程造成不利影响。综合比较发现,采用硬模板法制备的有序介孔炭因具备三维联通的介孔孔道结构,在具备强限域效应的同时,也保障了良好的传质效率。此外,单一采用空间限域策略抑制Cu颗粒

团聚生长,难以完全抑制Cu颗粒的不均匀分布,而将化学位点锚定与刚性孔道的空间限域作用进行协同耦合,是更加有效的抑制Cu颗粒团聚生长策略。

## 2 多孔炭缺陷结构对催化性能的影响

Cu颗粒在多孔炭上的生长遵循两个关键步骤,在初始浸渍阶段,具有Lewis酸性的 $\text{Cu}^{2+}$ 前驱体被多孔炭表面的Lewis碱性位点化学捕获并成核;后续热处理阶段,当温度超过Hüttig温度时,表面Cu迁移团聚,若进一步超过Tammann温度,则体相原子会剧烈运动导致颗粒显著粗化。然而,多孔炭的缺陷结构能够提供孤对电子或未成对电子作为强Lewis碱性位点,与 $\text{Cu}^{2+}$ 形成稳定的化学配位环境。配位作用一方面可通过提供高密度锚定位点,大幅提升成核密度,进而促进初始分散;另一方面,配位作用形成的强配位键构成了抑制原子迁移的能量势垒,从而在热处理过程中有效阻碍了表面扩散与体相烧结。二方面共同作用实现了Cu颗粒的高分散性与尺寸稳定性。因此,构建多孔炭缺陷结构,如表面含氧基团、结构氮原子掺杂等外赋缺陷(图7)<sup>[13]</sup>和碳空穴等本征缺陷,可为Cu纳米颗粒提供化学锚定位点,进而提高Cu物种的分散性和稳定性。

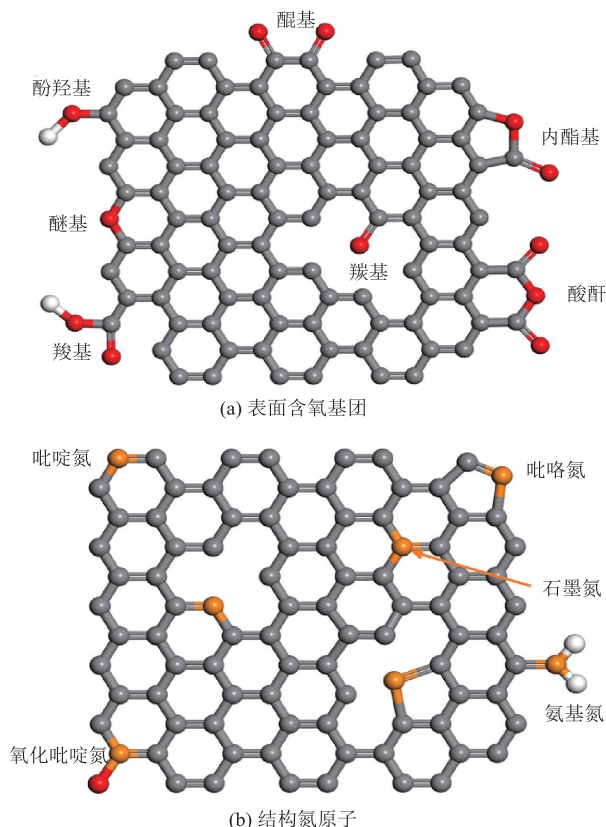


图7 多孔炭典型外赋缺陷模型<sup>[13]</sup>

Fig. 7 Models of typical external defects of porous carbons<sup>[13]</sup>

## 2.1 表面含氧基团对催化性能的影响

表面氧化处理通过引入含氧官能团既改善了多孔炭亲水性,又增强了催化剂的金属-载体电子相互作用,是优化负载型催化剂催化性能的有效策略。YAN等<sup>[28]</sup>发现 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{MCM-41}$ 无催化活性,而 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{石墨烯}$ 和 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{AC}$ 的催化性能则随表面含氧基团数量增大而提高。特别是使用 $\text{HNO}_3$ 氧化AC,能够增大其表面酚羟基、内酯基和羧基数量,使催化剂催化性能显著提升。ZHANG等<sup>[29-30]</sup>系统研究了炭载体表面含氧基团对Cu催化剂催化性能的影响。结果表明,增大含氧官能团数量,可使Cu颗粒尺寸减小至12 nm,催化剂的气相反应DMC产率可提升至229 mg/(g·h)。表面羧酸、酸酐等不稳定基团虽不利于Cu颗粒的稳定(图8),但对提升催化剂的催化活性有积极作用。为实现炭材料表面含氧基团的可控引入,可采用预填充硼氧化物( $\text{BO}_x$ )的策略制备有序介孔炭,然后用酸洗消除 $\text{BO}_x$ ,在原空位形成大量表面含氧基团。少量添加 $\text{H}_3\text{BO}_3$ ,形成的含氧基团以羟基为主,随 $\text{H}_3\text{BO}_3$ 添加量增大,含氧基团以羰基为主,而表面形成羟基更有利于提高催化剂的本征活性<sup>[13]</sup>。SHI等<sup>[26]</sup>将炭黑颗粒嵌插到还原石墨烯片层中,发现炭黑颗粒表面丰富的含氧基团有利于提高Cu与载体间作用力,从而提高催化剂稳定性。REN等<sup>[27]</sup>研究了超级活性炭表面含氧基团与催化剂稳定性的关系,发现超级活性炭表面丰富的羰基有助于提高催化剂的稳定性,催化剂循环使用5次后失活率仅10.4%。研究人员通过理论计算发现,与羧基和羟基等含氧官能团相比,羰基与 $\text{Cu}_4$ 团簇的结合能更高,更利于Cu物种的分散和稳定<sup>[31]</sup>。

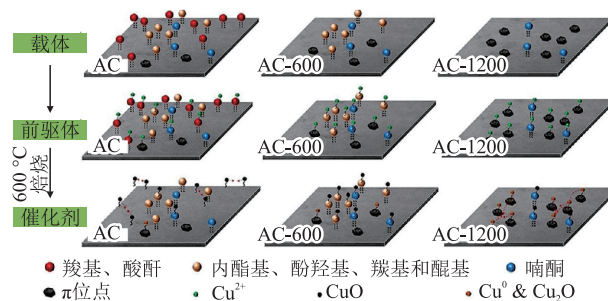


图8 多孔炭表面含氧基团对纳米Cu形成的影响示意图<sup>[30]</sup>

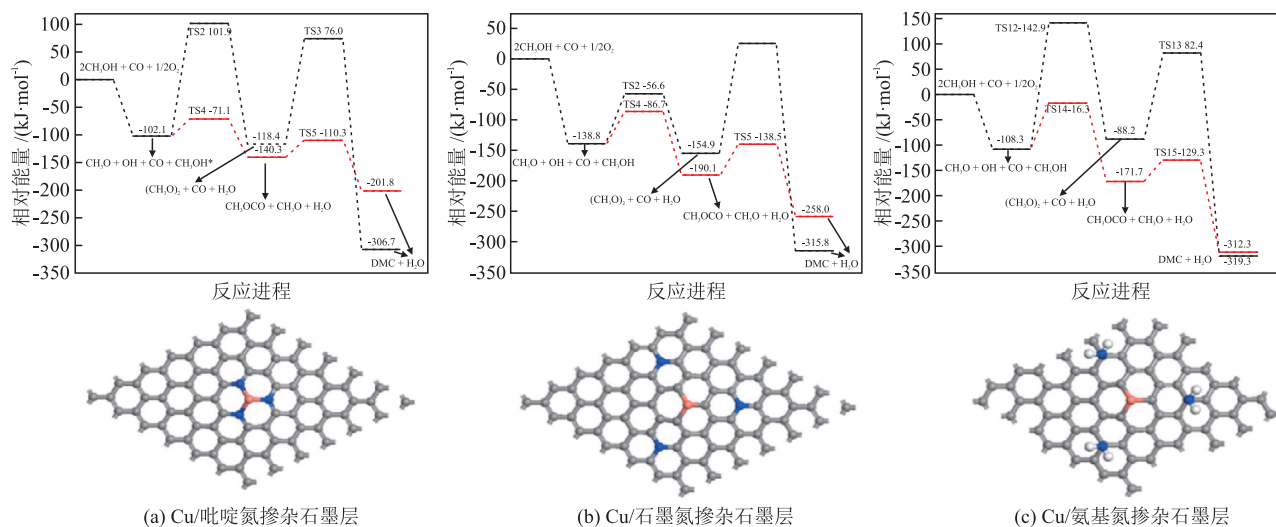
Fig. 8 Schematic diagrams of effects of surface oxygen-containing groups on formation of nano-Cu on porous carbons<sup>[30]</sup>

## 2.2 结构氮原子对催化性能的影响

多孔炭的氮物种能以孤对电子作为Lewis碱位点,与过渡金属形成强相互作用<sup>[32]</sup>。ZHANG等<sup>[33]</sup>预氧化碳纳米管后,在高温下使用三聚氰胺作为修饰

剂制备了富氮碳纳米管(NCNT)。结果表明,以NCNT为载体可显著提升Cu催化剂的分散性和稳定性,使其在反应中表现出优异的抗团聚、抗流失及抗氧化性能。SHI等<sup>[34]</sup>以1,10-邻二氮菲为氮源对石墨烯材料进行后处理,并以醋酸铜为Cu源,成功制备了氮掺杂石墨烯包覆的Cu纳米颗粒。随后,将该复合颗粒负载于碳粉表面,制得的催化剂表现出优异的催化性能;进一步研究发现通过后处理掺杂氮时,受限于高温下氨基的挥发性,最终所得样品的氮掺杂量(质量分数,下同)较低,仅少量氮被有效保留并以吡啶氮、吡咯氮等形式存在于碳骨架中。研究人员以3-氨基酚衍生的氮掺杂碳微球可实现高达7.2%的氮掺杂量,并且随碳化温度升高,载体中吡啶氮和石墨氮占比(原子比)增大,吡咯氮占比减小,在吡啶氮和石墨氮总占比最大的碳微球制备的催化剂中,Cu颗粒分散度最好(粒径为7.4 nm左右),其液相反应DMC时空产率可达无氮碳微球载体负载纳米Cu催化剂的7.3倍<sup>[35]</sup>。ZHAO等<sup>[36]</sup>分别以碳酸氢钠、 $\alpha$ -纤维素和草酸铵作为活化剂、碳源和氮源,经共碳化制备了一种氮掺杂多级孔炭材料(NHPC),并通过调控原料比、反应

条件等优化了NHPC组成。结果表明,当NHPC中吡啶氮和石墨氮总物质的量分数相对最高时所得Cu催化剂的催化性能最好,其液相反应时空产率为19.16 g/(g·h)。SHI等<sup>[37]</sup>研究催化剂构效关系时发现吡啶氮能显著增强Cu<sub>4</sub>团簇与多孔炭载体间的电子转移作用,且Cu<sub>4</sub>-吡啶氮的结合能(922.7 kJ/mol)较Cu<sub>4</sub>-石墨碳(723.1 kJ/mol)更高,Cu<sub>4</sub>与吡啶氮之间的强相互作用可显著提高Cu颗粒分散度,同时将CO插入步骤的活化能从89.6 kJ/mol降至67.5 kJ/mol,从而大幅提升催化本征活性。HAN等<sup>[38]</sup>通过理论计算发现虽然吡啶氮、氨基氮和石墨氮均能增强Cu-载体相互作用(结合能依次升高),但仅吡啶氮和石墨氮可降低反应活化能,氨基氮反而会提高反应活化能(图9),因此认为多孔炭中吡啶氮和石墨氮是能促进DMC形成的有效氮物种。ZHANG等<sup>[39]</sup>使用ZIF-8碳化衍生的多孔炭为载体(氮质量分数18.4%),制备的负载型纳米Cu催化剂的TOF值为28.5 h<sup>-1</sup>。然而,作者进一步研究*n*(吡咯氮)/*n*(吡啶氮)对DMC产率的影响时发现,当*n*(吡咯氮)/*n*(吡啶氮) = 3.1时催化剂的催化活性最好,因此认为多孔炭中的吡咯氮也能促进DMC形成。



TS代表过渡态。

图9 石墨层骨架氮原子种类对Cu催化剂作用下DMC合成反应各步骤相对能量的影响<sup>[38]</sup>

Fig. 9 Effects of nitrogen atom types in graphene skeletons on relative energy of each step in DMC synthesis reaction catalyzed by Cu catalyst<sup>[38]</sup>

PEI等<sup>[40]</sup>以草酸铵、柠檬酸钾和柠檬酸镁为前驱体,制备了氮掺杂炭纳米片(NCNS),Cu颗粒尺寸约11 nm,在反应温度下,NCNS的缺陷结构被再次活化,驱动纳米Cu粒子进一步重构形成了包含9个左右Cu单原子的纳米团簇或Cu单原子,这些结构可与缺陷结构紧密结合,明显提升了催化剂的抗流失与抗团聚性能。受此启发,LI等<sup>[41]</sup>利用ZIF

结构中Zn<sup>2+</sup>在热解蒸发时暴露的未配位氮原子位点,锚定Cu<sup>2+</sup>前驱体制备了低Cu负载量的Cu<sub>0.2</sub>/NC催化剂(图10)。作者利用像差校正的暗场扫描透射电镜技术证实制备的催化剂为单原子或小团簇的Cu颗粒,该催化剂具有良好的催化性能,其液相DMC时空产率可达3249 mg/(g·h)。此外,该催化剂的孤立位点和载体中吡啶氮能与石墨氮间形成

的强化学键,显著提高了催化剂稳定性,其失活率仅(5.8 ± 4.0)%。SUN等<sup>[42]</sup>发现单原子Cu的反应活化能(73.5 kJ/mol)较Cu<sub>4</sub>团簇(92.7 kJ/mol)、Cu(111)晶面(93.9 kJ/mol)和Cu<sub>2</sub>O(111)晶面(161.9 kJ/mol)均更低。

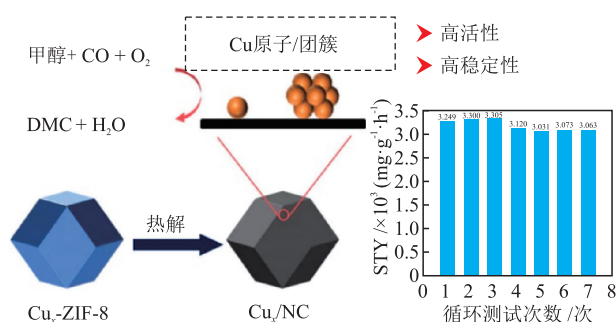


图10 Cu<sub>x</sub>/NC催化剂制备过程示意图及Cu<sub>0.2</sub>/NC催化性能<sup>[41]</sup>

Fig. 10 Schematic diagram of preparation process of Cu<sub>x</sub>/NC catalysts and catalytic performance of Cu<sub>0.2</sub>/NC<sup>[41]</sup>

### 2.3 碳空穴缺陷对催化性能的影响

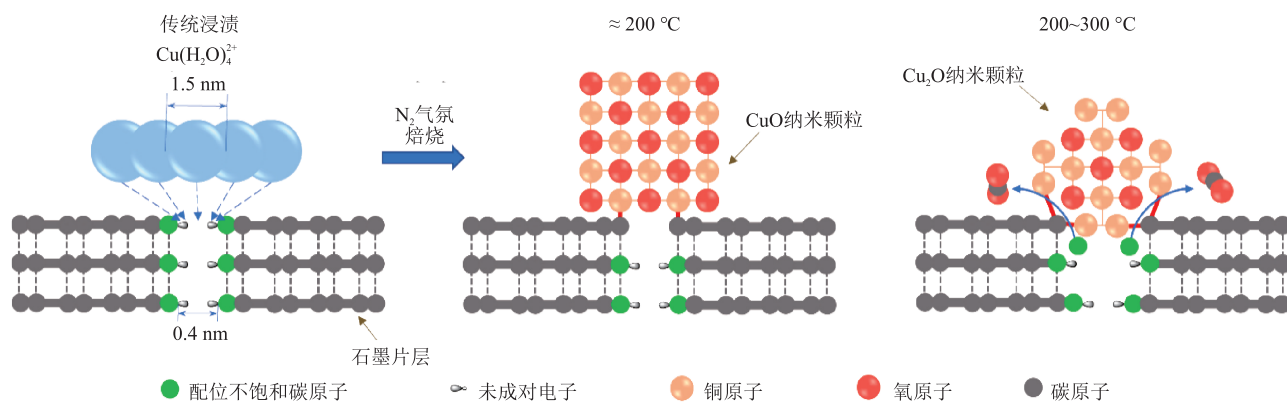
对比了多孔炭负载纳米Cu催化剂的物化性质

和催化性能,结果见表2。富含微孔的活性炭载体虽不利于Cu颗粒分散,但Cu/AC的Cu<sup>+</sup>物质的量分数高达98%左右,而其他催化剂中Cu<sup>+</sup>物质的量分数明显较低(40%~80%),且Cu/AC较其他催化剂具有更高的TOF。WANG等<sup>[43]</sup>制备了富含微孔的介孔炭(MMC),以MMC为载体的Cu催化剂的DMC液相时空产率达3.9 g/(g·h),优于Cu<sub>2</sub>O/AC。作者进一步结合实验与理论分析,提出了多孔炭微孔结构中碳空穴缺陷上富含低配位碳原子在Cu物种落位、自还原以及催化反应过程中的作用机制(图11)。具体而言,低配位碳原子上的悬挂键呈负电位,可诱导Cu<sup>2+</sup>亲电攻击实现高分散落位;增大低配位碳原子数量不仅能提高CuO与C自还原反应初期的反应速率,还可促进固-固反应由反应控制转变为扩散控制时期的晶相转变,形成高纯度Cu<sub>2</sub>O活性相;配位不饱和碳原子可增强炭载体吸电子性能,诱导Cu<sub>2</sub>O活性物种产生电荷偏移,从而降低Cu<sup>+</sup>活性物种电荷密度,提高催化剂的本征活性。

表2 多孔炭负载纳米Cu催化剂物化性质及催化性能对比

Table 2 Comparison of physical-chemical properties and catalytic performances of nano-Cu catalysts supported on porous carbons

催化剂	Cu负载量 /%	Cu颗粒尺寸 /nm	物质的量分数 /%			平均时空产率/(mg·g <sup>-1</sup> ·h <sup>-1</sup> )		TOF /h <sup>-1</sup>	参考文献
			Cu <sup>2+</sup>	Cu <sup>+</sup>	Cu <sup>0</sup>	气相	液相		
Cu@C-0.12	8.0	30~55	0	0	100		193	2.04	[17]
Cu@A-HCS	8.0	18 ± 2	0	0	100		1000	8.6	[17]
Cu@HCS-5	7.4	5.5	0	0	100		2504	23.8	[18]
Cu@Carbon	6.56	20	0	0	100		194	2.09	[19]
Cu@HCS-2-u	9.4	2.0	39.8	60.2	0	218.4		6.7	[20]
9Cu/HOMC	8.7	2.9	18.9	81.1	0	161.0		8.3	[21]
9Cu/SOMC	8.4	6.0	53.6	46.4	0	135.5			[21]
Cu/CNT(2-5)	7.1	3.0	55.5	15.4	29.1		2200	32.6	[24]
Cu10/CNT-ALD	0.21	0.48	24.2	0	75.8		588	141.0	[25]
Cu/rGO-CB	7.12	20.3	25.1	45.9	29.0		2334		[26]
0.5Cu/SAC	0.49	2.2	44.8	24.8	30.4		316	44.6	[27]
Cu/AC-4	9.7	12	44.5	28.3	27.2	229		50.4	[29]
Cu/NCNT200	7.8	2.6	70.8		29.2		1789.6	17.6	[33]
Cu@NG/C-700	8.6	15.2	24.4	24.4	51.2		1881		[34]
Cu@NHCSs-3	9.8	7.4	0	0	100		1528	11.0	[35]
Cu/NHPC <sub>154</sub> -400 <sub>10</sub>	12.28	4.3					19160		[36]
Cu/NG-10	7.0	7.5	0	43.7	56.3		1665	16.9	[37]
Cu/NCs-1000*	4.0							28.5	[39]
Cu/NCNS-8	10.3	11	0	35.7	64.3		3227		[40]
Cu <sub>0.2</sub> /NC	1.20		59.5	16.2	24.2		3249	34	[41]
Cu/MMC-3	11.4	3.3	11.9	88.1	0		3900	89.1	[43]
Cu/AC	11.0	10.6	2.2	97.8	0		1600	114.5	[43]
Cu/MC	5.0	5.6					342.4		[44]
Cu/MS	5.0	3.8					495.1		[44]
CuO <sub>x</sub> @PC-2		75.7	45.8	37.9	16.3		1295		[45]

图 11 碳空穴缺陷对纳米Cu催化剂形成及稳定作用示意图<sup>[43]</sup>Fig. 11 Schematic diagrams of effects of carbon vacancy defects on formation and stabilization of nano-Cu catalysts<sup>[43]</sup>

综上所述,多孔炭载体表面的缺陷结构不仅可通过其孤对电子或未成对电子作为化学锚定位点,在强相互作用下实现 $\text{Cu}^{2+}$ 的高度分散与稳定固定,还能通过具有吸电子效应的缺陷(如表面羧基、吡啶氮、石墨氮和碳空位)诱导铜物种的电子向载体迁移,形成缺电子态的活性中心,从而显著提升催化剂的本征活性。然而,目前关于Cu物种缺电子程度与其本征活性之间的定量构效关系仍不明确。因此,未来研究首先应依托原位表征与理论计算,建立缺电子程度的直接量化指标,并揭示其与反应能垒的关联。其次,可尝试直接采用含有吡啶、咪唑和卟啉等吸电子基团的前驱体作为碳源,在多孔炭载体中精准构建吸电子缺陷,进而定向制备高效纳米Cu催化剂。

### 3 助剂对催化性能的影响

#### 3.1 非金属助剂对催化性能的影响

尽管研究人员对含氧基团和结构氮原子等非金属组分对纳米Cu催化剂作用下甲醇氧化羰基化的作用机制已有较深入认识,然而其他非金属助剂对催化性能的调控作用与机理研究仍较少。REN等<sup>[44]</sup>在使用软模板合成有序介孔炭时引入了TEOS,制备了嵌入 $\text{SiO}_2$ 的有序介孔载体(MSC),MSC具有尺寸为5.8 nm的介孔通道,可负载尺寸为3.8 nm左右的Cu颗粒,虽然该催化剂的液相反应DMC产率仅495 mg/(g·h),但表现出良好的稳定性。作者用理论计算证实Cu- $\text{SiO}_2$ 相互作用强于Cu-C相互作用,Cu- $\text{SiO}_2$ 相互作用能有效降低反应能垒。LI等<sup>[45]</sup>以聚乙烯吡咯烷酮(PVP)修饰的铜-二茂铁(Cu-BTC)为前驱体,经热解制备了 $\text{CuO}_x@PC$ 。结果表明,PVP与 $\text{Cu}^{2+}$ 具有较强的相互作用,这能抑制 $\text{Cu}^{2+}$ 过

度还原,从而形成Cu-Cu<sub>2</sub>O异质结,提高DMC时空产率。此外,PVP- $\text{Cu}^{2+}$ 强相互作用还能抑制 $\text{Cu}^{2+}$ 在反应过程中发生团聚。DING等<sup>[46]</sup>认为副产物水积聚在催化剂表面会加速含氧反应气氛下Cu物种的氧化,从而导致其失活。通过嵌插三乙氧基甲基硅烷(MTES)对Cu/AC进行疏水改性能够改善其催化性能。表面疏水层明显增大了样品的水接触角,提高了样品的疏水性能,同时没有降低催化剂的甲醇吸附性能(图12),催化剂失活率由29.2%(改性前)降低至11.9%(改性后)。鉴于研究人员对其他非金属元素的相关研究尚不充分,本文从 $\text{SiO}_2$ 、PVP和MTES疏水改性3个角度对其他非金属助剂的影响进行了概述,旨在作为非金属助剂研究的补充,为提升催化剂稳定性提供思路。

#### 3.2 金属助剂对催化性能的影响

利用金属助剂诱导的电子与几何协同效应,可有效调控活性位点微环境。在Cu/AC中添加质量分数为0.15%的Li助剂,可增强Cu-载体相互作用并促进CuO向Cu<sup>0</sup>的还原,使催化剂的DMC产率由412.3 mg/(g·h)(未添加Li助剂)提升至540.6 mg/(g·h)<sup>[47]</sup>。SHI等<sup>[41]</sup>利用 $\text{LiNO}_3$ 辅助制备了少层石墨烯(Li质量分数为0.2%),显著增大了样品的比表面积并改善了其Cu分散性,表面稳定的 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 能促进Cu向载体发生电子转移,进而降低反应活化能,使催化剂的TOF从15.3 h<sup>-1</sup>提升至24.4 h<sup>-1</sup>。REN等<sup>[48]</sup>发现Rh助剂有利于提高Cu表面CO的竞争吸附性能,进而降低反应活化能,这理论上可促进DMC生成。研究人员分析了Ce助剂对Cu<sub>2</sub>O/AC催化性能的调控机制,发现预先引入适量Ce助剂有利于增强Cu与载体之间的相互作用,提高催化活性,而引入过量Ce助剂会明显降低DMC选择性<sup>[49-50]</sup>。

目前,针对金属助剂对催化性能影响的研究普

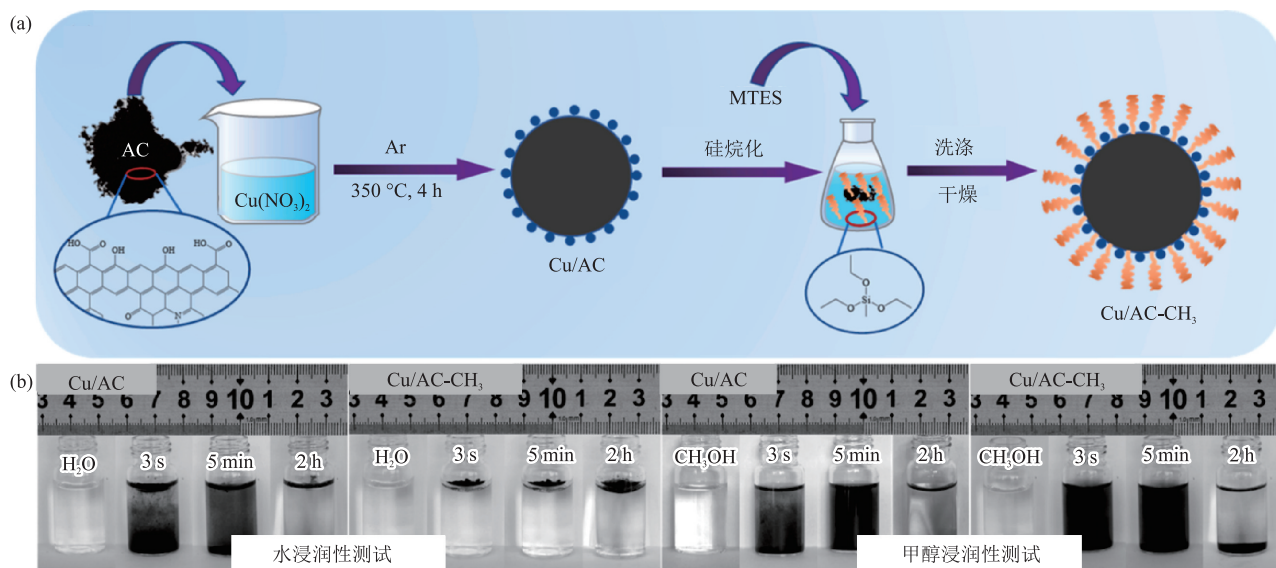


图 12 Cu/AC 疏水改性示意图(a)及水和甲醇浸润性测试结果(b)<sup>[46]</sup>

Fig. 12 Schematic diagram of hydrophobic modification of Cu/AC (a) and test results of water and methanol wettabilities (b)<sup>[46]</sup>

遍存在以下局限：(1)金属助剂添加量偏低，影响了构效关系分析的准确性；(2)理论研究未能充分考虑实际反应体系中甲醇在金属助剂表面发生副反应的干扰。如 SUN 等<sup>[51]</sup>在研究 CoZn-ZIF 衍生炭材料负载纳米 Cu 催化剂时发现，随着 Co 含量增大，载体中总含氮量降低，而吡啶氮和石墨氮等关键氮物种含量则随 Co 含量增大表现出先增后减的趋势，催化性能也随之呈现“火山型”变化趋势。然而，WANG 等<sup>[52]</sup>发现基于 Co-ZIF 衍生物载体的非均相 Co 基催化剂也具有优异的甲醇氧化羰基化催化性能。这说明通过合理调控催化剂结构或优化反应条件，其他金属助剂同样有望在甲醇氧化羰基化中发挥积极作用，这对拓展金属助剂在催化体系中的应用有积极作用。

#### 4 结语与展望

本文综述了多孔炭负载纳米 Cu 催化剂的调控策略，包括多孔炭材料形貌及孔结构、缺陷结构和助剂等对多孔炭负载纳米 Cu 催化剂催化性能的影响规律。开发具有高分散和缺电子特性的多孔炭负载纳米 Cu 催化剂已成为实现甲醇氧化羰基化高效催化的重要策略。然而，实现该目标仍存在以下难点：(1)无法保证 Cu 颗粒分布的均一性。由于 Cu 具有较高的表面能和较低的 Hüttig 温度及 Tammann 温度，其在热解过程中具有强烈的团聚本征倾向。尽管采用介孔空间限域、构建缺陷等策略能够增强 Cu 与多孔炭载体之间的相互作用，但仍难以完全抑

制 Cu 颗粒的不均匀分布。例如在制备氮掺杂多孔炭负载的 Cu 单原子催化剂时，催化剂中仍不可避免地存在 Cu 纳米团簇。现有方法在热力学方面仍不足以完全抑制 Cu 的团聚倾向，构建单一类型的活性位点时仍需在动力学控制方面寻求突破。(2)活性 Cu 物种的合成存在不可控性与固有结构的不稳定性。甲醇氧化羰基化制 DMC 的活性中心是低价态 Cu 物种 (Cu<sup>+</sup> 或 Cu<sup>0</sup> 物种)，这些活性物种通常由 Cu<sup>2+</sup> 前驱体还原制得，但其还原动力学过程复杂，各价态转变过程 (如 Cu<sup>2+</sup> → Cu<sup>+</sup>、Cu<sup>2+</sup> → Cu<sup>0</sup> 和 Cu<sup>+</sup> → Cu<sup>0</sup>) 的能垒接近，导致还原路径难以分离，最终产物为多种价态 Cu 物种的混合物。尽管在多孔炭负载纳米 Cu 催化剂的制备中，通过构建炭空穴缺陷能够引入更多还原性碳原子，进而有效提升 Cu<sup>+</sup> 物种纯度，但产物中仍不可避免地存在部分 Cu<sup>0</sup> 物种。此外，Cu<sub>2</sub>O 和 Cu<sup>0</sup> 物种在空气中易氧化，导致催化剂保存困难，这也对催化剂的实际应用产生了不利影响。(3)Cu 位点缺电子特征的量化参数较缺乏。通过构建多孔炭载体氮掺杂或炭空穴等缺陷可诱导 Cu 的电子向载体迁移，形成缺电子的 Cu<sup>+</sup> 或 Cu<sup>0</sup> 物种，这被认为是提升催化剂本征活性的关键。然而，当 Cu 物种以完全缺电子的 Cu<sup>2+</sup> 物种形式存在时，其本征活性反而显著降低。因此，确定最优的缺电子程度 (即调控的阈值)，仍是亟待解决的核心科学问题。

此外，当前研究还存在以下不足：(1)催化剂稳定性差、寿命短是其规模化生产和工业应用面临的首要挑战。Cu 物种在反应过程中团聚、流失及氧化

是导致催化剂失活的关键原因。目前,通过构建介孔限域空间和缺陷结构等策略,已能有效抑制Cu的迁移团聚和流失。然而,在甲醇氧化羰基化反应气氛中, $O_2$ 的存在是一把“双刃剑”,其在Cu表面的吸附虽能促进甲醇脱氢生成关键的甲氧基中间体,但也不可避免地会导致活性Cu物种( $Cu^+/Cu^0$ 物种)被深度氧化为惰性的 $Cu^{2+}$ 物种,从而引发不可逆的失活。(2)机理研究目前主要局限于理论计算层面。现有关于多孔炭负载纳米Cu催化甲醇氧化羰基化反应机理的认识,大多沿袭自早期针对 $CuCl$ 、 $Cu^+/Y$ 等催化体系提出的基元反应步骤。研究过程中通常先构建理论模型,并依据预设的反应路径搜索过渡态,进而分析反应过程的能量变化,缺乏针对实际多孔炭负载纳米Cu催化剂表面结构、活性中心微环境及反应过程中结构动态演变的深入实验验证。这种依赖于既有机理推演的研究方式,可能导致对实际催化行为理解的偏差,难以全面揭示该催化体系下的真实反应机制。

针对以上科学问题及技术瓶颈,未来可考虑从催化理论、催化剂制备和催化反应方面实现突破:(1)协同化学位点锚定及空间限域策略,实现Cu颗粒均匀分散。分子级预构强配位的Cu-有机前驱体(如Cu-吡啶、Cu-卟啉),在热解过程中使预构型分子向目标结构直接转化,这能极大提高Cu位点的保留率。此外,协同采用具有三维刚性结构的大分子(如金属有机框架)作为前驱体,利用其刚性的孔道结构在热解初期提供更强的空间限制作用,进而有效阻碍Cu颗粒的迁移生长。(2)从源头控制Cu价态,规避复杂价态转变。如不使用无机 $Cu^{2+}$ 盐,而是合成含Cu(I)的有机金属配合物(如Cu-膦配合物)作为前驱体,以避免热解过程中复杂的价态转变,从源头上解决混合价态Cu物种的干扰。(3)计算电子结构描述符,关联催化活性,并精准构建吸电子缺陷。如利用DFT计算分析寻找与催化反应能垒相关的电子结构描述符(如d带中心、Bader电荷),通过精确计算Cu的净电荷作为缺电子程度的直接量化指标,建立其与反应能垒的线性关系。直接采用含吡啶、咪唑和卟啉等吸电子基团的前驱体作碳源,在多孔炭载体中精准构建吸电子缺陷,定向制备高效纳米Cu催化剂。(4)建立反应气氛下的动态稳定关系。除可采用现有的表面疏水处理排除水对Cu氧化的促进作用,还可通过优化反应物料配比(如气氛组成),使反应气氛本身构成“动态的氧化-还原平衡环境”,持续地将被过度氧化形成的 $Cu^{2+}$ 物

种重新还原为 $Cu^+$ 物种,实现反应过程中的“自愈合”稳定。(5)理论与实验结合,多维度论证反应机制。借助新的理论计算方法,结合反应动力学分析、原位Raman和同位素标记等方法,通过不断的“提出假设、理论计算、实验验证和机理修正”过程,解释催化剂的实际作用机制。

### 参考文献

- [1] PYO S H, PARK J H, CHANG T S, et al. Dimethyl carbonate as a green chemical [J]. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 2017, 5: 61-66.
- [2] TAN H Z, WANG Z Q, XU Z N, et al. Review on the synthesis of dimethyl carbonate [J]. *Catalysis Today*, 2018, 316: 2-12.
- [3] HUANG S Y, YAN B, WANG S P, et al. Recent advances in dialkyl carbonates synthesis and applications [J]. *Chemical Society Reviews*, 2015, 44(10): 3079-3116.
- [4] 王公应, 王越, 黄涛, 等. 一种甲醇液相氧化羰基化合成碳酸二甲酯催化剂: 1114496C [P]. 2003-07-16.  
WANG G Y, WANG Y, HUANG T, et al. A catalyst for the liquid-phase oxidative carbonylation of methanol to produce dimethyl carbonate: 1114496C [P]. 2003-07-16.
- [5] KING S T. Reaction mechanism of oxidative carbonylation of methanol to dimethyl carbonate in Cu-Y zeolite [J]. *Journal of Catalysis*, 1996, 161(2): 530-538.
- [6] 李忠, 文春梅, 王瑞玉, 等. 醋酸铜热解制备无氯 $Cu_2O/AC$ 催化剂及其催化氧化羰基化[J]. *高等学校化学学报*, 2009, 30(10): 2024-2031.  
LI Z, WEN C M, WANG R Y, et al. Chloride-free  $Cu_2O/AC$  catalyst prepared by pyrolysis of copper acetate and catalytic oxycarbonylation [J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2009, 30(10): 2024-2031.
- [7] 王瑞玉, 李忠, 郑华艳, 等. 无氯Cu/AC催化剂的制备及其催化气相甲醇氧化羰基化反应性能[J]. *催化学报*, 2010, 31(7): 851-856.  
WANG R Y, LI Z, ZHENG H Y, et al. Preparation of chlorine-free Cu/AC catalyst and its catalytic properties for vapor phase oxidative carbonylation of methanol [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2010, 31(7): 851-856.
- [8] ROMANO U, TESEL R, MAURI M M, et al. Synthesis of dimethyl carbonate from methanol, carbon monoxide, and oxygen catalyzed by copper compounds [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development*, 1980, 19(3): 396-403.
- [9] RAAB V, MERZ M, SUNDERMEYER J. Ligand effects in the copper catalyzed aerobic oxidative carbonylation of methanol to dimethyl carbonate (DMC) [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2001, 175(1): 51-63.
- [10] ZHANG Y H, BELL A T. The mechanism of dimethyl carbonate synthesis on Cu-exchanged zeolite Y [J]. *Journal of Catalysis*, 2008, 255(2): 153-161.
- [11] ZHANG R G, LIU H Y, LING L X, et al. A DFT study on

- the formation of  $\text{CH}_3\text{O}$  on  $\text{Cu}_2\text{O}(111)$  surface by  $\text{CH}_3\text{OH}$  decomposition in the absence or presence of oxygen [J]. *Applied Surface Science*, 2011, 257(9): 4232-4238.
- [12] ZHANG R G, SONG L Z, WANG B J, et al. A density functional theory investigation on the mechanism and kinetics of dimethyl carbonate formation on  $\text{Cu}_2\text{O}$  catalyst [J]. *Journal of Computational Chemistry*, 2012, 33(11): 1101-1110.
- [13] 王佳君. 多孔炭材料负载纳米 $\text{Cu}_2\text{O}$ 结构调控及催化甲醇氧化羰基化反应的研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2022.
- WANG J J. Structural regulation of nano  $\text{Cu}_2\text{O}$  catalyst supported on porous carbon materials for catalyzing the methanol oxidative carbonylation reaction [D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2022.
- [14] SHI R N, ZHAO J X, QUAN Y H, et al. Fabrication of few-layer graphene-supported copper catalysts using a lithium-promoted thermal exfoliation method for methanol oxidative carbonylation [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(27): 30483-30493.
- [15] ZHAO P Y, YAN J F, SHAN B Q, et al. Copper nanoparticles control of carbon supported copper catalysts for dimethyl carbonate synthesis: A short review [J]. *Molecular Catalysis*, 2023, 536: 112910.
- [16] WANG D, SHI F, WANG L T. A review of catalysts for synthesis of dimethyl carbonate [J]. *Catalysts*, 2024, 14(4): 259.
- [17] WANG J, HAO P P, SHI R N, et al. Fabrication of yolk-shell  $\text{Cu}@C$  nanocomposites as high-performance catalysts in oxidative carbonylation of methanol to dimethyl carbonate [J]. *Nanoscale Research Letters*, 2017, 12: 481.
- [18] SHI R N, WANG J, ZHAO J X, et al. Cu nanoparticles encapsulated with hollow carbon spheres for methanol oxidative carbonylation: Tuning of the catalytic properties by particle size control [J]. *Applied Surface Science*, 2018, 459: 707-715.
- [19] HAO P P, REN J, YANG L L, et al. Direct and generalized synthesis of carbon-based yolk-shell nanocomposites from metal-oleate precursor [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 283: 1295-1304.
- [20] FU T J, WANG X, ZHENG H Y, et al. Effect of Cu location and dispersion on carbon sphere supported Cu catalysts for oxidative carbonylation of methanol to dimethyl carbonate [J]. *Carbon*, 2017, 115: 363-374.
- [21] WANG X, FU T J, ZHENG H Y, et al. The influence of the pore structure in ordered mesoporous carbon over the formation of Cu species and their catalytic activity towards the methanol oxidative carbonylation [J]. *Journal of Materials Science*, 2016, 51: 5514-5528.
- [22] WANG J J, YANG L, FU T J, et al. The confinement effects of ordered mesoporous carbon on copper nanoparticles for methanol oxidative carbonylation [J]. *New Journal of Chemistry*, 2022, 46: 2980-2988.
- [23] ZHANG G Q, YAN J F, WANG J J, et al. Effect of carbon support on the catalytic performance of Cu-based nanoparticles for oxidative carbonylation of methanol [J]. *Applied Surface Science*, 2018, 455: 696-704.
- [24] ZHAO D, ZHANG G Q, YAN L F, et al. Carbon nanotube-supported Cu-based catalysts for oxidative carbonylation of methanol to methyl carbonate: Effect of nanotube pore size [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2020, 10(8): 2615-2626.
- [25] PENG L L, WU S P, ZHANG N, et al. Facile fabrication of highly efficient Cu/CNT catalysts by ALD technique for methanol oxidative carbonylation [J]. *Fuel*, 2025, 400: 135682.
- [26] SHI R N, REN M J, LI H X, et al. Graphene supported Cu nanoparticles as catalysts for the synthesis of dimethyl carbonate: Effect of carbon black intercalation [J]. *Molecular Catalysis*, 2018, 445: 257-268.
- [27] REN X J, QUAN Y H, YANG W, et al. Highly efficient super activated carbon supported ultra-low loading copper catalyst for the oxidative carbonylation of methanol to dimethyl carbonate [J]. *Molecular Catalysis*, 2022, 531: 112694.
- [28] YAN B, HUANG S Y, WANG S P, et al. Catalytic oxidative carbonylation over  $\text{Cu}_2\text{O}$  nanoclusters supported on carbon materials: The role of the carbon support [J]. *ChemCatChem*, 2014, 6(9): 2671-2679.
- [29] ZHANG G Q, LI Z, ZHENG H Y, et al. Influence of the surface oxygenated groups of activated carbon on preparation of a nano Cu/AC catalyst and heterogeneous catalysis in the oxidative carbonylation of methanol [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, 179: 95-105.
- [30] ZHANG G Q, LI Z, ZHENG H Y, et al. Influence of surface oxygenated groups on the formation of active Cu species and the catalytic activity of Cu/AC catalyst for the synthesis of dimethyl carbonate [J]. *Applied Surface Science*, 2016, 390: 68-77.
- [31] WANG J, SHI R N, HAO P P, et al. Influence of oxygen-containing groups of activated carbon aerogels on copper/activated carbon aerogels catalyst and synthesis of dimethyl carbonate [J]. *Journal of Materials Science*, 2018, 53(3): 1833-1850.
- [32] SONG M Y, YANG D S, SINGH K P, et al. Nitrogen-doped hollow carbon spheres with highly graphitized mesoporous shell: Role of Fe for oxygen evolution reaction [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 191: 202-208.
- [33] ZHANG G Q, ZHAO D, YAN J F, et al. The promotion and stabilization effects of surface nitrogen containing groups of CNT on Cu-based nanoparticles in the oxidative carbonylation reaction [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2019, 579: 18-29.
- [34] SHI R N, ZHAO J X, QUAN Y H, et al. Carbon-supported nitrogen-doped graphene-wrapped copper nanoparticles: an effective catalyst for the oxidative carbonylation of methanol [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2021, 60(7): 2944-2953.
- [35] LI H X, ZHAO J X, SHI R N, et al. Remarkable activity of

- nitrogen-doped hollow carbon spheres encapsulated Cu on synthesis of dimethyl carbonate: Role of effective nitrogen [J]. *Applied Surface Science*, 2018, 436: 803-813.
- [36] ZHAO W Q, ZOU S, BAI Y S, et al. Nitrogen-doped, hierarchical porous carbonsupported copper catalysts for methanol oxidative carbonylation: The effect of nitrogen species [J]. *New Journal of Chemistry*, 2025, 49: 17534-17545.
- [37] SHI R N, ZHAO J X, LIU S S, et al. Nitrogen-doped graphene supported copper catalysts for methanol oxidative carbonylation: Enhancement of catalytic activity and stability by nitrogen species [J]. *Carbon*, 2018, 130: 185-195.
- [38] HAN X X, SUN W, ZHAO C F, et al. Synthesis of dimethyl carbonate on single Cu atom embedded in N-doped graphene: Effect of nitrogen species [J]. *Molecular Catalysis*, 2017, 443: 1-13.
- [39] ZHANG J P, LIU X Y, CHEN W K, et al. N configuration control of N-doped carbon for stabilizing Cu nanoparticles: The synergistic effects on oxy-carbonylation of methanol [J]. *Carbon*, 2020, 158: 836-845.
- [40] PEI Y L, QUAN Y H, WANG X H, et al. Surface reconstruction induced highly efficient N-doped carbon nanosheet supported copper cluster catalysts for dimethyl carbonate synthesis [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, 300: 120718.
- [41] LI W J, GAO S L, LAI C B, et al. Robust and recyclable single-atom and cluster-like Cu-based catalysts for methanol oxidative carbonylation to dimethyl carbonate [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2025, 13: 11637-11651.
- [42] SUN W, SHI R N, WANG X H, et al. Density-functional theory study of dimethyl carbonate synthesis by methanol oxidative carbonylation on single-atom Cu<sub>4</sub>/graphene catalyst [J]. *Applied Surface Science*, 2017, 425: 291-300.
- [43] WANG J J, FU T J, MENG F H, et al. Highly active catalysis of methanol oxidative carbonylation over nano Cu<sub>2</sub>O supported on micropore-rich mesoporous carbon [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, 303: 120890.
- [44] REN J, HAO P P, SUN W, et al. Ordered mesoporous silica-carbon-supported copper catalyst as an efficient and stable catalyst for catalytic oxidative carbonylation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 328: 673-682.
- [45] LI W J, GAO S L, LAI C B, et al. Preparation of CuO<sub>x</sub>@PC derived from Cu-BTC with polyvinylpyrrolidone and the catalytic performance for oxidative carbonylation of methanol to dimethyl carbonate [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2024, 314: 128759.
- [46] DING P F, MENG F H, WANG L P, et al. Enhanced stability of Cu/AC catalyst with modified hydrophobic layer for methanol oxidative carbonylation to dimethyl carbonate [J]. *Surfaces and Interfaces*, 2024, 50: 104467.
- [47] 任军, 王冬蕾, 裴永丽, 等. 助剂含量对CuLi/AC催化剂结构及甲醇氧化羰基化反应性能的影响[J]. *高等学校化学学报*, 2013, 34(11): 2594-2600.
- REN J, WANG D L, PEI Y L, et al. Effects of lithium content on the structural properties and catalytic activities of CuLi/AC catalysts in the oxidative carbonylation of methanol to dimethyl carbonate [J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2013, 34(11): 2594-2600.
- [48] REN J, YANG J Z, WANG W, et al. A DFT study of DMC formation on Rh-doped Cu/AC surfaces [J]. *International Journal of Quantum Chemistry*, 2015, 115(13): 853-858.
- [49] 郑华艳, 郭天玉, 李忠, 等. 浸渍顺序对CuCe/AC催化剂结构和性能的影响[J]. *无机化学学报*, 2013, 29(12): 2575-2581.
- ZHENG H Y, GUO T Y, LI Z, et al. Effect of impregnation strategy on structure and catalytic performance of CuCe/AC catalyst [J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2013, 29(12): 2575-2581.
- [50] 齐君, 郭天玉, 郑华艳, 等. 助剂Ce对合成DMC的无氯Cu/AC催化剂结构和性能的影响[J]. *天然气化工—C1化学与化工*, 2014, 39(3): 10-15.
- QI J, GUO T Y, ZHENG H Y, et al. Effect of additive Ce on structure and catalytic performance of the Cl-free Cu/AC catalyst for synthesis of dimethyl carbonate [J]. *Natural Gas Chemical Industry*, 2014, 39(3): 10-15.
- [51] SUN C M, MENG F H, WANG J J, et al. CoZn-ZIF-derived carbon-supported Cu catalyst for methanol oxidative carbonylation to dimethyl carbonate [J]. *New Journal of Chemistry*, 2022, 46: 7452-7463.
- [52] WANG L P, MENG F H, DING P F, et al. Highly active and selective ZIF-derived cobalt catalyst for methanol conversion to dimethyl carbonate [J]. *Applied Organometallic Chemistry*, 2024, 38(7): e7537.