

CO₂加氢制CH₄/CO的负载型金属催化剂界面调控研究进展

何悦¹, 李瑞英²

(1. 浙江师范大学 化学与材料科学学院, 浙江 金华 321004; 2. 中国科学院 山西煤炭化学研究所, 山西 太原 030001)

摘要:为实现“双碳”目标以及缓解环境污染问题, CO₂利用成为了当前研究的热点之一。由于受到CO₂分子结构以及复杂的加氢路线限制, 开发高活性、高选择性的催化剂是CO₂高值化利用的关键。负载型金属催化剂因具有大比表面积和高分散度等优势, 在CO₂加氢制CH₄/CO反应中应用广泛。为提高催化剂的催化活性和产物选择性, 需要了解负载型金属催化剂在CO₂加氢制CH₄/CO反应过程中的界面调控作用。其中, 影响界面结构的因素包括金属结构、载体性质和金属-载体相互作用, 这些因素共同决定了催化剂催化性能。总结了CO₂加氢制CH₄/CO反应的热力学和机理, 重点综述了负载型金属催化剂的研究进展, 并讨论了负载型金属催化剂在CO₂加氢制CH₄/CO反应中的界面调控作用和催化剂未来的发展方向。

关键词: CO₂加氢; 界面调控; 反应机理; 负载型金属催化剂

中图分类号: TQ426; O643.36 文献标志码: A 文章编号: 2097-2547(2025)04-019-10

Research progress on interfacial modulation of supported metal catalysts for CO₂ hydrogenation to CH₄/CO

HE Yue¹, LI Ruiying²

(1. School of Chemistry and Materials Science, Zhejiang Normal University, Jinhua 321004, Zhejiang, China; 2. Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001, Shanxi, China)

Abstract: To achieve the goal of “dual carbon” and alleviate environmental pollution, utilization of CO₂ has become a focal point in current research. Due to the limitations of CO₂ molecular structure and the complexity of hydrogenation routes, the development of highly active and selective catalysts is crucial for achieving high-value utilization of CO₂. Supported metal catalysts are widely used in CO₂ hydrogenation to CH₄/CO reaction due to the advantages of large specific surface area and high dispersion. To enhance the catalytic activity and product selectivity of catalysts, it is essential to understand the role of interfacial modulation in supported metal catalysts during CO₂ hydrogenation to CH₄/CO reaction. The interfacial structure is influenced by metal structures, carrier properties and metal-carrier interactions, which determine the catalytic performance of catalysts. The thermodynamics and reaction mechanisms of CO₂ hydrogenation to CH₄/CO were summarized, with a focus on the research progress on supported metal catalysts. The interfacial modulation and future development direction of supported metal catalysts for CO₂ hydrogenation to CH₄/CO were discussed.

Keywords: CO₂ hydrogenation; interfacial modulation; reaction mechanism; supported metal catalysts

随着工业时代的快速发展, 化石资源的使用促进了人类社会的进步, 但对其过度开采导致能源枯竭, CO₂排放量日益增大。据《2024全球碳预算》报告, 2024年CO₂排放量预计达到416 × 10⁸ t, 比2023年增长10 × 10⁸ t^[1]。CO₂排放量的增大, 加剧了对环境的破坏和污染, 同时也引发了全球气候变化^[2-6]。为积极响应“双碳”目标和缓解环境污染的压力, 迫

切需要减小大气中CO₂含量, 通过对CO₂进行回收和利用是解决该问题的有效方法^[7-8]。在CO₂利用中, 以CO₂为原料与H₂反应是一种有效且可实行的策略, 产物为高附加值化学品, 如甲醇、CH₄或其他碳氢化学品等^[9-14]。在如今的工业生产中, CO₂加氢应用广泛, 以CO₂加氢制CH₄/CO为例, 制备得到的增值化学品为缓解能源危机和温室效应提供了一

收稿日期: 2024-12-15; 修回日期: 2025-01-17。

基金项目: 山西省基础研究计划青年项目(202403021222488)。

第一作者: 何悦(1999—), 硕士研究生, 研究方向为CO₂加氢催化剂设计, E-mail: 18903063285@163.com。

通信作者: 李瑞英(1995—), 博士后, 研究方向为工业催化, E-mail: liruiying@sxicc.ac.cn。

条有前景的路径。在逆水气变换(RWGS)反应中,CO₂转化为CO,CO可以进一步在费托合成中得到应用,如生产液化石油气或化石原料^[15]。Sabatier反应将CO₂转化为CH₄,CH₄可作为燃料、化工原料以及清洁能源^[16-19]。但由于CO₂具有结构稳定性,这为其转化为高附加值的化学品带来了一定的难度。催化剂可以大幅度提升反应速率和生产效率,因此开发高效催化剂是助力CO₂高值化利用的重要手段。深层次理解催化剂在反应中的作用,对CO₂加氢制CH₄/CO的工业应用具有重要意义。

目前主要有两类CO₂加氢非均相催化剂:氧化物型催化剂和沸石型催化剂^[20]。其中,负载型金属催化剂因具有高分散度、热稳定性以及电子转移和界面效应等优势,在CO₂加氢中应用广泛。影响催化反应活性、稳定性和产物选择性的因素包括CO结合性能、CO₂吸附活化性能、H₂解离性能以及载体的氧空位浓度等。因此,探究以上影响因素,对设计高效催化剂至关重要。XIE等^[21]通过设计金属的颗粒尺寸实现了对产物选择性的调控,但是CO产率较低。RAMIREZ等^[22]比较了Co负载在不同载体作用下的CH₄产率,发现Co/ZrO₂催化剂的CH₄产率最低。因此,需在催化反应活性和产物选择性方面找到平衡点,关注催化剂在界面调控的方法和原理。负载型金属催化剂的界面效应主要源于负载金属与载体之间的电子结构以及相邻组分之间的相互作用。催化剂中金属结构、载体性质以及金属-载体相互作用共同决定了催化性能。

本文综述负载型金属催化剂在CO₂加氢制CH₄/CO的研究进展,探讨影响界面效应的因素,包括金属结构、载体性质和金属-载体相互作用,揭示影响催化反应活性、稳定性和产物选择性的因素。此外,对未来研究中所面临的挑战以及需要突破的瓶颈进行分析,以期为高效制备CO₂加氢制CH₄/CO催化剂提供指导性建议。

1 CO₂加氢制CH₄/CO反应热力学和机理分析

1.1 反应热力学

RWGS反应(式(1))是吸热过程,反应条件为450~600℃、常压以及 $n(\text{H}_2)/n(\text{CO}_2)$ 小于3。但是高温条件下极容易出现催化剂颗粒团聚、氧化等,导致催化剂失活^[23-24]。 $n(\text{H}_2)/n(\text{CO}_2)$ 过大会促进CH₄生成,致使CO选择性降低。Sabatier反应(式(2))中,CH₄在低温高压的条件下更有利生成^[25]。化学反应

条件是催化剂催化CO₂加氢制CH₄/CO的研究热点^[26]。



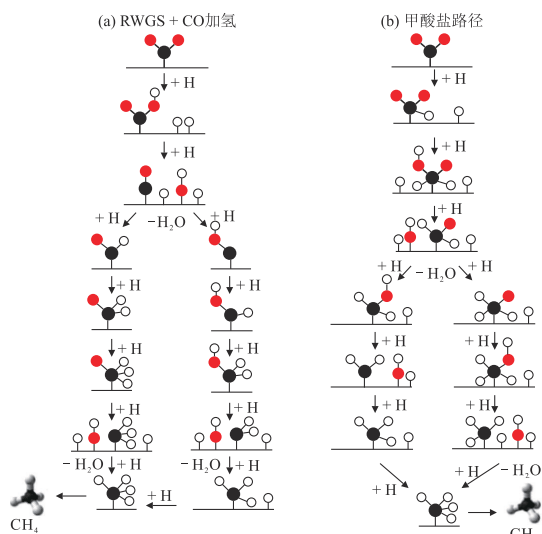
1.2 反应机理

CO₂加氢制CH₄/CO反应分为两个反应:生成CO的RWGS反应和生成CH₄的Sabatier反应。RWGS反应机理包括氧化还原机理和缔合机理(表1)^[23,27]。由表1可知,氧化还原机理中,CO₂吸附在催化剂表面被分解为CO*和O*,吸附H₂并进行解离,O*和分解的H₂反应后还原为H₂O,表面氧空位得以释放。缔合机理中,由于反应过程相对复杂,吸附在催化剂表面的CO₂和H₂相互作用生成甲酸盐或碳酸盐等一系列的中间体,经过分解最终产生CO。

表1 RWGS反应机理^[23,27]
Table 1 RWGS reaction mechanisms^[23,27]

机理类型	路径
氧化还原	$\text{H}_2(\text{g}) + 2^* \rightarrow 2\text{H}^*$
	$\text{CO}_2(\text{g}) + ^* \rightarrow \text{CO}_2^*$
	$\text{CO}_2^* + ^* \rightarrow \text{CO}^* + \text{O}^*$
	$\text{O}^* + \text{H}^* \rightarrow \text{HO}^* + ^*$
	$\text{HO}^* + \text{H}^* \rightarrow \text{H}_2\text{O}^* + ^*$
	$\text{H}_2\text{O}^* \rightarrow ^* + \text{H}_2\text{O}$
	$\text{CO}^* \rightarrow ^* + \text{CO}$
	$\text{H}_2(\text{g}) + 2^* \rightarrow 2\text{H}^*$
	$\text{CO}_2(\text{g}) + \text{O}^* \rightarrow \text{CO}_2^*$
	$\text{CO}_2^* + \text{H}^* \rightarrow \text{HCOO}^*(\text{COOH}^*) + ^*$
缔合	$\text{HCOO}^*(\text{COOH}^*) + ^* \rightarrow \text{HCO}^*(\text{COH}^*) + \text{O}^*$
	$\text{HCO}^*(\text{COH}^*) + ^* \rightarrow \text{CO}^* + \text{HO}^*$
	$\text{HCOO}^* + ^* \rightarrow \text{CO}^* + \text{HO}^*$
	$\text{H}^* + \text{HO}^* \rightarrow \text{H}_2\text{O}^* + ^*$
	$\text{H}_2\text{O}^* \rightarrow \text{H}_2\text{O} + ^*$
	$\text{CO}^* \rightarrow \text{CO} + ^*$

Sabatier反应机理见图1^[28]。第一种是RWGS + CO加氢反应路径,由RWGS路径生成的CO*与引入的H₂进一步反应生成H₂CO*等中间体,并发生C—O键断裂形成CH_x中间物种,进一步加氢生成CH₄。第二种是甲酸盐路径,不涉及CO*中间物种,甲酸盐等中间体发生C—O键断裂,并加氢生成CH₄。因此,CH₄选择性由中间物种C—O键的断裂以及H_xCO*加氢反应所决定。



黑球为 C, 红球为 O, 白球为 H。

图 1 Sabatier 反应机理^[28]

Fig. 1 Sabatier reaction mechanism^[28]

2 负载型金属催化剂的界面调控

金属-载体相互作用可以防止纳米颗粒聚集, 提高催化剂催化性能^[29]。金属-载体相互作用调控了活性位点的物理化学性质, 适当的界面调控作用可以提高催化反应活性、稳定性和产物选择性。

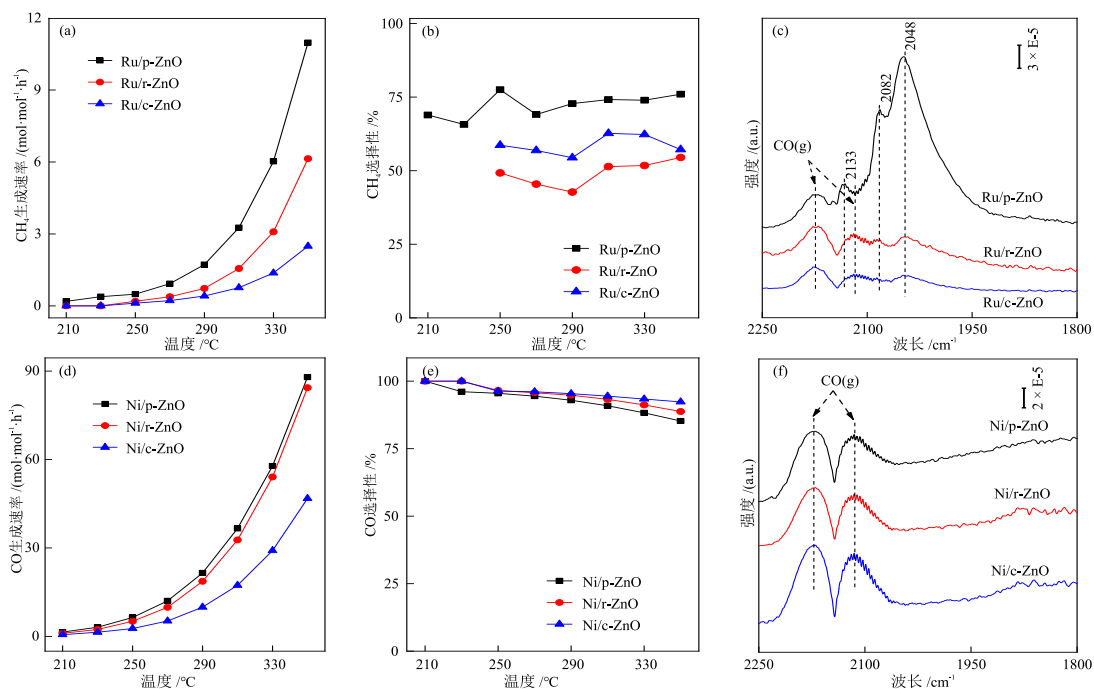
2.1 金属调控

负载型金属催化剂中, 金属充当的角色至关重要

要, 金属颗粒固定在载体表面, 提供了更大的比表面积和更多的活性位点, 是影响催化剂催化性能的主导因素。金属主要作为 H₂ 活化的活性位点影响催化反应活性和产物选择性, 也可以为 CO 中间体提供吸附位点影响产物选择性。此外, 调控金属颗粒的大小可改变电子结构, 促进 CO₂ 活化, 提高催化反应活性。在设计负载型金属催化剂上, 可以从金属类型、金属颗粒尺寸以及金属价态方面入手, 开发出更加高效的 CO₂ 加氢催化剂。

2.1.1 金属类型

金属类型可影响 CO 的结合程度, 对产物选择性具有主导作用。负载型金属催化剂中的金属分为两类: 一类是负载单金属(如贵金属 Pt、Pd 和 Au 等或非贵金属 Cu、Ni 和 Fe 等), 另一类是负载合金^[23]。WANG 等^[30]发现在负载贵金属 Ru 和 Rh 催化剂的催化下, CO₂ 加氢反应趋向生成 CH₄, 在负载非贵金属 Ni 和 Co 催化剂的催化下, 反应趋向生成 CO。QUINDIMIL 等^[31]比较了 Ru/Al₂O₃ 催化剂和 Ni/Al₂O₃ 催化剂在 CO₂ 加氢制 CH₄ 反应中的催化性能, 发现 Ru/Al₂O₃ 催化下的反应活性更高, 是由于 Ru 位点对 H₂ 的解离性能更强。LIAO 等^[32]研究了贵金属 Ru 和非贵金属 Ni 负载在 ZnO 载体上的催化剂的 CO₂ 加氢性能, 发现产物选择性由 CO 在金属上的吸附强弱所决定(图 2)。



r 代表纳米棒, c 代表纳米立方体, p 代表纳米片, 下同。

图 2 不同 Ru/ZnO 催化剂的 CH₄ 生成速率(a)、CH₄ 选择性(b)和 CO-DRIFTS 光谱(c), 以及不同 Ni/ZnO 催化剂的 CH₄ 生成速率(d)、CO 选择性(e)和 CO-DRIFTS 光谱(f)^[32]

Fig. 2 CH₄ formation rates (a), CH₄ selectivities (b) and CO-DRIFTS spectra (c) of different Ru/ZnO catalysts, and CH₄ formation rates (d), CO selectivities (e) and CO-DRIFTS spectra (f) of different Ni/ZnO catalysts^[32]

Ni位点较弱的CO吸附性能使得所有Ni/ZnO催化剂都具有较高的CO选择性。Ru/p-ZnO催化剂有更多的低配位Ru物种,具有更强的CO结合性能,提高了CH₄选择性,说明CO的结合性能能够决定产物选择性。

负载合金的催化剂中,第二金属的掺入会隔离活性位点,防止金属原子聚集,调节电子状态,调控反应中间物种结合性能、CO₂吸附性能和H₂解离性能。GUO等^[33]发现在RWGS反应中加入In-Ni双金属提高了CO选择性(99.8%)。YUAN等^[34]发现在Ni-Re催化剂和Ni催化剂中,CO₂在Re上被吸附,促进了C—O键断裂。WANG等^[35]发现在Ni/ZrO₂催化剂中加入Zn,可以调节CH₄和CO选择性。因此,

添加第二金属可以影响电子密度导致新的活性位点产生,在CO₂加氢反应中调控催化反应活性和产物选择性。

关于负载型金属催化剂催化CO₂加氢制CH₄/CO的部分研究成果见表2。由表2可知,负载型金属既充当H₂活化位点,同时也是CO中间体吸附位点。LIAO等^[32]指出金属的性质决定了H₂解离性能,很大程度上影响着催化剂催化性能。在催化体系当中加入第二金属也可以提升催化反应活性和稳定性,并调节产物选择性,主要是由于界面之间的电子结构和电子密度发生改变。因此,负载型金属催化剂在CO₂加氢制CH₄/CO中的界面效应强烈依赖于负载金属的性质。

表2 不同负载型金属催化剂催化CO₂加氢制CH₄/CO的研究成果

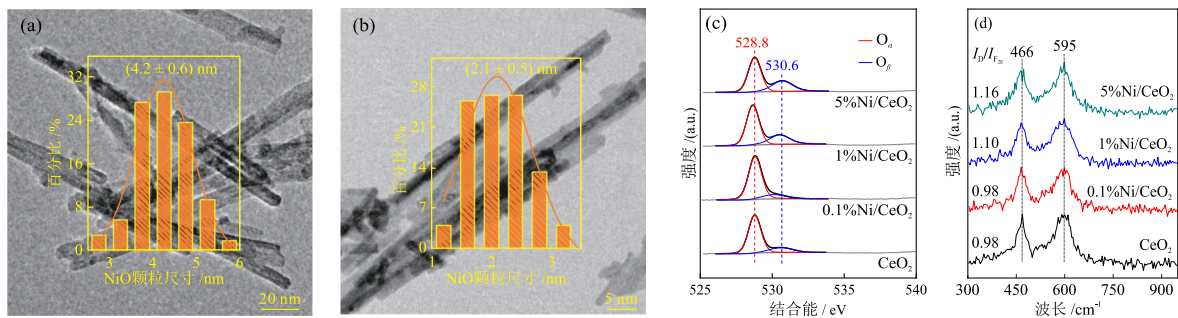
Table 2 Research results on catalytic CO₂ hydrogenation to CH₄/CO catalyzed by different supported metal catalysts

催化剂	n(H ₂):n(CO ₂)	温度/°C	CO ₂ 转化率/%	CO选择性/%	CH ₄ 选择性/%	金属调控作用	参考文献
Au/CeO ₂	3:1	600	50	100	0	Au调控电子结构,影响产物选择性	[36]
Pt/SiO ₂	1:4	400	12.1	100	0	Pt调控CO吸附性能,影响产物选择性	[37]
Ni/ZrO ₂	4:1	500	27.6	100	0	Ni调控CO ₂ 吸附性能,影响产物选择性	[38]
2%Pt-CeO ₂	4:1	290	27.1	100	0	Pt调控CO吸附性能,影响产物选择性	[39]
Cs/FeO	4:1	450	58	75	25	Fe调控CO吸附性能,影响产物选择性	[40]
10%Ni/CeO ₂	4:1	400	47.1	0	100	Ni调控氧空位浓度,提高催化反应活性	[41]
20%Ni/Al ₂ O ₃	4:1	400	68.52	3.19	96.81	Ni调控H ₂ 活化性能,提高催化反应活性	[42]

2.1.2 金属颗粒尺寸

优化金属颗粒尺寸可以促进CO₂吸附和活化,提高催化反应活性、稳定性和产物选择性。SIANG等^[43]通过浸渍法制备了不同Rh负载量的Rh/γ-Al₂O₃催化剂,发现随着Rh负载量增大,颗粒尺寸增大,金属-载体相互作用更强,CO₂吸附性能提高,催化反应活性提高。AITBEKOVE等^[44]发现在Ru/CeO₂催化剂中,在载体上负载Ru纳米颗粒,反应选择性生

成CH₄,颗粒尺寸大小调控了产物选择性。HAO等^[45]发现在CO₂加氢反应中,尺寸小的Ni/CeO₂催化剂催化CO₂加氢反应活性更高,但CH₄选择性低,证明尺寸较小的Ni金属颗粒与中间物种(bi-HCOO)相互作用更强,在活性氧作用下Ni与中间物种的相互作用降低了CO选择性。ZHENG等^[46]通过改变Ni负载量(质量分数为0.1%~5.0%)调控了Ni颗粒尺寸,制备了Ni/CeO₂催化剂,并将其用于CO₂加氢反应中,结果见图3。



$I_D/I_{F_{2g}}$ 为 595 cm⁻¹ 处缺陷诱导峰(D)与 466 cm⁻¹ 处立方萤石相特征峰(F_{2g})的强度比。

图3 5%Ni/CeO₂ (a)和1%Ni/CeO₂ (b)的TEM照片和Ni颗粒尺寸分布,以及5%Ni/CeO₂、1%Ni/CeO₂、CeO₂和0.1%Ni/CeO₂的O 1s XPS谱图(c)和Raman谱图(d)^[46]

Fig. 3 TEM images and Ni particle size distributions of 5%Ni/CeO₂ (a) and 1%Ni/CeO₂ (b), and O 1s XPS spectra (c) and Raman spectra (d) of 5%Ni/CeO₂, 1%Ni/CeO₂, CeO₂ and 0.1%Ni/CeO₂^[46]

XPS表征结果显示,催化剂表面氧空位浓度与Ni颗粒尺寸呈现正相关,将催化剂按照弱吸附氧

(O_β)峰面积与总峰面积的比由大到小排列依次为5%Ni/CeO₂ (34.7%)、1%Ni/CeO₂ (30.0%)、CeO₂

(18.3%)和0.1%Ni/CeO₂(14.1%)。Raman谱图中, I_D/I_G随负载Ni催化剂的Ni颗粒尺寸增大而增大,与XPS结果一致。实验结果表明,随着Ni颗粒尺寸增大,Ni/CeO₂催化剂催化下的反应活性和CH₄选择性明显提高,更大尺寸的Ni颗粒促进了氧空位产生,有利于CO₂吸附和活化,从而提高了催化反应活性。以上结果表明,调控金属颗粒尺寸可以促进CO₂活化和吸附,调控催化反应活性和产物选择性。

2.1.3 金属价态

金属价态影响产物选择性、催化反应稳定性和活性。ZHOU等^[47]发现Co基催化剂在CO₂加氢制CH₄反应中表现出高催化活性,而在CO₂加氢制CO反应中的产物选择性和稳定性较差。LIANG等^[48]通过原子层沉积法制备了Co/SBA-15(SBA-15为介孔SiO₂,Co质量分数为2.6%)催化剂,发现该催化剂在600℃下的CO选择性为99%,并在500h内保持稳定,归因于CoO_x与表面Si—OH键形成了Co²⁺—O—Si键,强Co²⁺—O—Si键可以防止Co²⁺被H₂还原,而在Co/SBA-15催化剂的催化下,反应趋向于生成CH₄(由于CoO_x薄膜部分被还原为金属Co)。WANG等^[49]采用水热法制备了SBA-15载体,并采用浸渍法负载了不同含量的Co,通过加入先驱体Na₂CO₃降低氢原子的覆盖率,稳定反应过程中的CoO,成功制备了Co²⁺和Co⁰,发现Co²⁺和Co⁰的反应路径不同导致产物选择性产生差异。原位红外光谱实验结果表明,甲酸在CoO表面呈现主导性吸附特征,同时观察到吸附于CoO活性位点的CO发生解离脱附,释放出气态CO。而在Co⁰位点上观察到的中间体为羧酸盐,随后解离成性能CO,进一步氢化为CH₄,Co⁰位点上CO和H₂的吸附和活化导致CH₄选择性高。MATSUO等^[50]制备了SrTi_{1-x}Mn_xO₃催化剂,并研究了氧空位浓度对反应活性的影响,发现当Mn取代率为20%时,SrTi_{1-x}Mn_xO₃催化剂表现出最高的活性。H₂-TPR和CO₂-TPO实验结果表明,Mn取代的SrTiO₃催化剂中,有一半氧空位是H₂还原产生的,氧空位为CO₂裂解的活性位点。MAKDEE等^[51]制备了Ni-Zr_xTi_{1-x}O₂催化剂用于催化CO₂加氢制CH₄反应。结果表明,Zr的加入使反应速率大幅提升,这是因为Zr的加入促使电子从Zr向Ni物种转移,改善了Ni-TiO₂载体相互作用,提高了Ni分散度,有利于H₂吸附和活化。此外,Zr加入引起的结构变化增强了催化剂碱性,从而增强了CO₂吸附。

金属价态主要调节了金属-载体相互作用,改变

了化学键的结合性能和CO吸附性能从而调节了产物选择性。

2.2 载体调控

载体在催化反应中不仅可以为金属提供支点使其附着,而且还可以提供活性位点。调控载体可以改变金属-载体相互作用,有助于分散负载金属和调整催化剂表面结构,另外载体也能够弱化非活性相的形成,因此载体主要影响催化反应活性和稳定性。在CO₂加氢制CH₄/CO中,金属氧化物具有优异的氧化还原性和适当的表面酸碱性,一般作为载体的第一选择,通过调控载体结构达到改变催化活性、稳定性和产物选择性的目的^[52-53]。

2.2.1 载体种类

目前常用的载体包含CeO₂、ZnO、TiO₂、Al₂O₃和Y₂O₃等。MUROYAMA等^[54]将Ni负载在不同的载体上制备了催化剂,并研究了其CO₂加氢反应催化性能,发现更多中等碱性位点的载体对催化活性具有促进作用(表3)。

表3 Ni负载在不同载体上的催化剂CO₂加氢反应催化性能^[54]
Table 3 Catalytic performances of supported Ni catalysts on different carriers for CO₂ hydrogenation reaction^[54]

催化剂	n(H ₂)/n(CO ₂)	温度/℃	CO ₂ 转化率/%	CH ₄ 选择性/%
Ni/Al ₂ O ₃	4	300	≈ 60	58
Ni/Y ₂ O ₃	4	300	≈ 77	76
Ni/ZrO ₂	4	300	≈ 75	75
Ni/La ₂ O ₃	4	300	≈ 17	16
Ni/CeO ₂	4	300	≈ 67	66
Ni/Sm ₂ O ₃	4	300	≈ 67	66

KATTAL等^[55]发现Pt/SiO₂催化剂的氧空位难以形成是因为Pt/SiO₂界面处对CO₂吸附较弱,而TiO₂(可还原载体)对CO₂吸附较强,氧空位更加容易形成,因此Pt/TiO₂催化剂催化下的反应活性更高。WANG等^[56]研究了不同碱性载体对金属Ru催化性能的影响,发现载体的氧空位和碱性对催化剂催化性能产生了明显的影响,其中Ru/CeO₂催化剂具有较高的CO₂转化率(86%)和CH₄选择性(100%),并且该催化剂存在丰富的氧空位和弱碱性位,具有优异的稳定性。作者利用原位红外实验证明了碱性位点不同,CO₂活化机制不同,其中b-HCOO⁻比m-HCOO⁻更容易生成CH₄。在载体的选择上,研究者更倾向于具有还原性的金属氧化物,载体能够稳定金属结构以及提供活性位点,在活化CO₂时,氧空位浓度高的载体具有更加优异的效果^[57-59]。

2.2.2 载体形貌

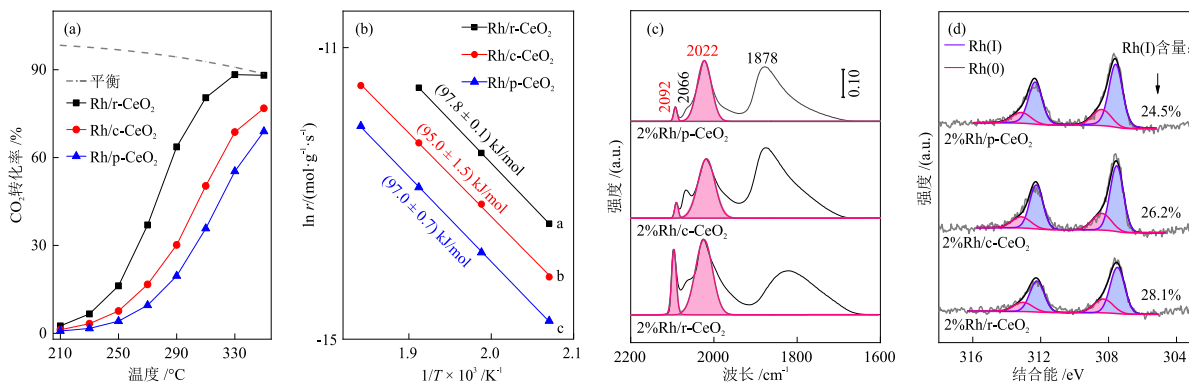
载体形貌影响载体还原性和氧空位浓度,进而起到调控催化反应活性的作用。WANG等^[60]成功制备了Ru/r-CeO₂、Ru/c-CeO₂和Ru/p-CeO₂催化剂并探究了氧空位浓度对CO₂加氢反应活性的影响,发现Ru/c-CeO₂催化剂的氧空位浓度更高,并且在Ru/c-CeO₂催化剂催化下,反应具有最高的反应速率,此外原位红外光谱表明在Ru/c-CeO₂催化剂中丰富的氧空位是CO₂活化的活性位点。LIAO等^[32]采用浸渍法合成了Ru/p-ZnO、Ru/r-ZnO和Ru/c-ZnO催化剂,发现在210~330 °C时,Ru/p-ZnO催化剂催化下的反应活性最高,Ru/c-ZnO催化剂催化下的反应活性最低,Ru/p-ZnO催化剂上存在更多的低配位Ru物种,导致更强的金属-载体相互作用。可见载体碱性、氧空位浓度、载体还原性以及载体形貌都会对催化反应活性产生影响。

2.3 金属-载体相互作用调控

研究者发现调节金属-载体相互作用可以提高催化反应性能,因金属-载体相互作用可以调控金属的几何结构和电子状态^[61-63]。金属-载体相互作用可以分为金属-载体电子相互作用(EMSI)和强金属-载体相互作用(SMSI)。

DAI等^[64]发现Ni/La₂O₂CO₃催化剂中,CO₃²⁻调控的EMSI提高了CO₂加氢反应的活性和稳定性。在长达120 h的CO₂加氢制CH₄反应中,Ni/La₂O₂CO₃催化剂的CO₂转化率和CH₄选择性都高于Ni/La₂O₃催化剂,说明在高温还原条件下,Ni-碳酸氧界面具有稳定性。采用稳定的反应中间体进行改性是调节负载型金属催化剂EMSI的可行策略。

LIAO等^[65]研究了Rh负载的不同形貌Rh/CeO₂催化剂(Rh质量分数为2%),发现在催化剂的催化下CO₂加氢反应活性由高到低为:Rh/r-CeO₂、Rh/c-CeO₂和Rh/p-CeO₂,但是其表观活化能接近,意味着在Rh/CeO₂催化剂催化下,催化反应活性可能与活性位点的密度不同有关,而不是与活性位点的内在结构有关。结果表明,催化反应活性由界面氧空位浓度决定,而界面氧空位浓度随CeO₂形貌的变化而变化(图4)。由图4(c)可知,位于2022 cm⁻¹和2092 cm⁻¹的峰归属于Rh(I)对CO的吸附峰,其强度随CeO₂形貌而变化。同时通过XPS实验结果推测,产生的Rh(I)是源于缺陷诱导的金属-载体相互作用,这种相互作用促进了从Rh到CeO₂的界面电荷转移,Rh(I)在CO₂加氢过程中不能被进一步氧化成高价态,从而达到提高CO₂加氢反应活性的目的。



r 为反应速率;Rh(I)含量为Rh(I)与总Rh峰面积比。

图4 Rh/r-CeO₂、Rh/c-CeO₂和Rh/p-CeO₂催化剂的CO₂转化率(a)、表观活化能(b)、CO-DRIFTS谱图(c)和Rh 3d XPS谱图(d)^[65]
Fig. 4 CO₂ conversion rates (a), apparent activation energies (b), CO-DRIFTS spectra (c) and Rh 3d XPS spectra (d) of Rh/r-CeO₂, Rh/c-CeO₂ and Rh/p-CeO₂ catalyst^[65]

TAUSTER等^[66]观察到TiO₂负载Pt催化剂在经历高温还原后表面吸附CO和H₂性能丧失,并发现在TiO₂载体和Pt之间存在强相互作用。REN等^[67]采用两种不同晶相的TiO₂载体,制备了Pd/TiO₂催化剂,成功证明SMSI与TiO₂载体的晶相结构有关(图5),其中锐钛矿型TiO₂负载Pd(Pd/A-TiO₂-R)在还原气氛中比金红石TiO₂负载Pd(Pd/R-TiO₂-R)具有更明显的SMSI。通过HRTEM观察到包封的Pd

纳米颗粒,表明两种催化剂还原特征不同。通过XPS观察到Pd/A-TiO₂-R催化剂的缺陷较多,只生成了Pd^{δ+},而Pd/R-TiO₂-R催化剂的缺陷较少,主要以Pd⁰形式存在,证明在A-TiO₂上更容易发生SMSI。Pd/R-TiO₂-R催化剂的CO吸附强度明显高于Pd/A-TiO₂-R催化剂,是因为Pd/A-TiO₂-R催化剂上TiO_{2-x}覆盖层的包覆,阻断了CO吸附位点。在CO₂加氢反应中,Pd/A-TiO₂-R催化剂的固有活性更好,但

CO₂转化率较低,这是因为Pd颗粒被TiO_{2-x}覆盖层包裹,限制了活性位点的数量,从而抑制了H₂活化。所以,Pd/A-TiO₂-R催化剂催化下的CO₂加氢反应活性受到抑制。采用具有不同晶相的载体可以实现

对CO₂加氢反应过程中SMSIs的调控,证实晶相工程能够调控界面电子传递和活性位点数量,从而调控催化反应活性和产物选择性,为制备高效的负载型金属催化剂提供了新思路。

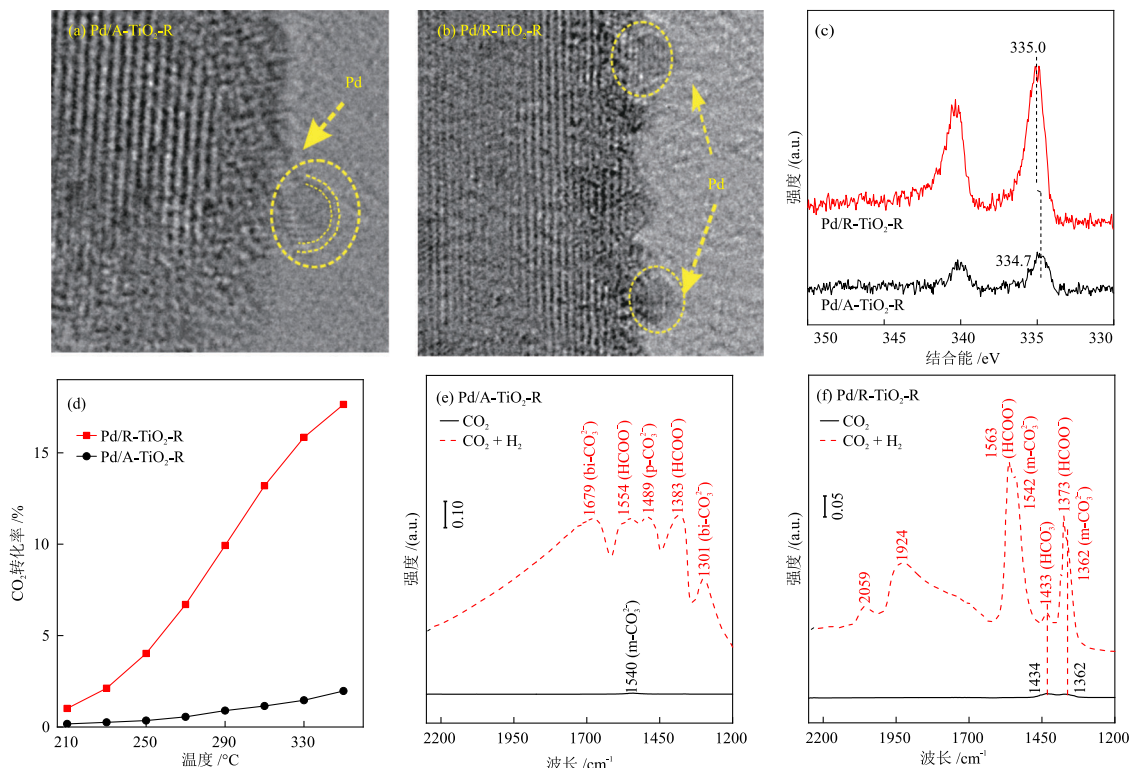


图5(e)和图5(f)中,黑色实线代表CO₂活化,红色虚线代表CO₂加氢。

图5 Pd/A-TiO₂-R和Pd/R-TiO₂-R催化剂的HRTEM照片((a)、(b))、XPS谱图(c)、CO₂转化率(d)和原位DRIFTS光谱图((e)、(f))^[67]
Fig. 5 HRTEM images ((a), (b)), XPS spectra (c), CO₂ conversion rates (d) and in situ DRIFTS spectra ((e), (f)) of Pd/A-TiO₂-R and Pd/R-TiO₂-R catalysts^[67]

3 结语与展望

将CO₂加氢转化为化学品是目前解决温室效应、海洋酸化等气候问题的主要途径之一。通过综述负载型金属催化剂在CO₂加氢制CH₄/CO反应中的最新研究进展,总结了影响CO₂加氢反应活性、稳定性和产物选择性的关键因素,为CO₂加氢反应中负载型金属催化剂的结构设计提供了借鉴。介绍了影响负载型金属催化剂界面结构的各种因素,包括金属类型、金属颗粒尺寸、金属价态、载体类型、载体形貌和金属-载体相互作用,具体如下:(1)通过调控负载金属类型、颗粒尺寸和价态的方式可调节催化反应活性和产物选择性。(2)调控载体本质上是改变活性位点的局部环境,不同载体的氧化还原性质、载体表面缺陷位点数量以及氧空位浓度都影响催化剂催化性能。(3)调控金属-载体相互作用本质上是调节催化剂中金属的电子结构和氧空位浓

度,从而调节催化反应活性和稳定性。本文讨论的金属、载体和金属-载体相互作用的调控属于电子效应的改变,活性物质的电子状态改变而引起的催化行为变化。在催化剂设计中,调控催化剂中金属和载体的电子效应是一项重要参考标准。

催化剂作用下CO₂加氢反应的工业应用仍然具有挑战性,其中,高反应温度、低CO₂转化率和催化剂稳定性差等都是重要原因。因此,为了开发出高性能的负载型金属催化剂,需加深对催化剂和反应界面的研究,并解决如下问题:(1)难以明确活性位点结构(如氧空位、金属表面或金属-载体的界面),故微观结构设计难以精确控制;(2)未充分理解负载型金属催化剂催化CO₂加氢反应的内在机制。针对以上问题,提出了如下建议:(1)探究活性位点数量和反应速率的函数关系,从而揭示真正的活性位点;理论上,可钝化特定的活性位点明确内在活性位点,例如采用惰性试剂对基团进行分析,再做催

化性能评定;(2)由于催化反应中的催化路径较为复杂,催化活性位点不同路径可能也会产生差异,可以建立模型催化系统,采用原位表征技术(例如 EXAFS 和原位红外光谱等)获得反应机理的详细信息,结合理论计算为实验进行合理补充。综上所述,CO₂加氢制 CH₄/CO 反应在工业的应用仍然具有广阔前景,开发高效稳定的负载型金属催化剂具有巨大潜力。

参考文献

- [1] KAUR J, SINGH S K, GUPTA R K, et al. Recent developments in polymeric adsorbents for CO₂ capture [J]. *ChemistrySelect*, 2025, 10: 1-23.
- [2] DAS S, SENGUPTA M, PATEL J, et al. A study of the synergy between support surface properties and catalyst deactivation for CO₂ reforming over supported Ni nanoparticles [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2017, 545: 113-126.
- [3] WANG C R, FANG Y H, LIANG G F, et al. Mechanistic study of Cu-Ni bimetallic catalysts supported by graphene derivatives for hydrogenation of CO₂ to methanol [J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2021, 49: 101542.
- [4] XU L L, YANG H M, CHEN M D, et al. CO₂ methanation over Ca doped ordered mesoporous Ni-Al composite oxide catalysts: The promoting effect of basic modifier [J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2017, 21: 200-210.
- [5] DIETRICH H M, RIGHETTO R D, KUMAR A, et al. Membrane-anchored HDCR nanowires drive hydrogen-powered CO₂ fixation [J]. *Nature*, 2022, 607: 823-830.
- [6] ABDEL-MAGEED A, WIESE K, HAUBLE A, et al. Steering the selectivity in CO₂ reduction on highly active Ru/TiO₂ catalysts: support particle size effects [J]. *Journal of Catalysis*, 2021, 401: 160-173.
- [7] LI B Y, DUAN Y H, LUEBKE D, et al. Advances in CO₂ capture technology: A patent review [J]. *Applied Energy*, 2013, 102: 1439-1447.
- [8] MELO C I, SZCZEPAŃSKA A, BOGEL-LUKASIK E, et al. Hydrogenation of carbon dioxide to methane by ruthenium nanoparticles in ionic liquid [J]. *ChemSusChem*, 2016, 9(10): 1081-1084.
- [9] LIN S Y, HE R, WANG W H, et al. Highly selective transformation of CO₂ + H₂ into *para*-xylene via a bifunctional catalyst composed of Cr₂O₃ and twin-structured ZSM-5 zeolite [J]. *Catalysts*, 2023, 13(7): 1080.
- [10] SAEIDI S, SAIDINA AMIN N A, RAHIMPOUR M R, et al. Hydrogenation of CO₂ to value-added products—A review and potential future developments [J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2014, 5: 66-81.
- [11] SONG C S. Global challenges and strategies for control, conversion and utilization of CO₂ for sustainable development involving energy, catalysis, adsorption and chemical processing [J]. *Catalysis Today*, 2006, 115(1/2/3/4): 2-32.
- [12] FU H, SUN S H, LIAN H L. Enhanced low-temperature CO₂ methanation over Ni/ZrO₂-Al₂O₃ catalyst: Effect of Al addition on catalytic performance and reaction mechanism [J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2023, 69: 102415.
- [13] OLAH G A, GOEPPERT A, PRAKASH G K S. Chemical recycling of carbon dioxide to methanol and dimethyl ether: From greenhouse gas to renewable, environmentally carbon neutral fuels and synthetic hydrocarbons [J]. *Journal of Organic Chemistry*, 2009, 74(2): 487-498.
- [14] MANABAYEVA A M, MÄKI-ARVELA P, ZUZANA V, et al. Dry reforming of methane over Ni-Fe-Al catalysts prepared by solution combustion synthesis [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2023, 62(29): 11439-11455.
- [15] CENTI G, PERATHONER S. Opportunities and prospects in the chemical recycling of carbon dioxide to fuels [J]. *Catalysis Today*, 2009, 148(3/4): 191-205.
- [16] SZAMOSVOLGYI A, PITO A, EFREMOVA A, et al. Optimized Pt-Co alloy nanoparticles for reverse water-gas shift activation of CO₂ [J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2024, 7(9): 9968-9977.
- [17] SHEN L, ZHANG W H, FENG Y F, et al. Revealing the promoting effect of Zn on Ni-based CO₂ hydrogenation catalysts [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2023, 11(15): 8248-8255.
- [18] WANG X, HONG Y C, SHI H, et al. Kinetic modeling and transient DRIFTS-MS studies of CO₂ methanation over Ru/Al₂O₃ catalysts [J]. *Journal of Catalysis*, 2016, 343: 185-195.
- [19] LU B W, LIU Y Y, INOUE M, et al. Mechanism study on dissociation of hydrogen and carbon dioxide towards carbon dioxide methanation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 492: 152021.
- [20] ARAKAWA H, ARESTA M, ARMOR J N, et al. Catalysis research of relevance to carbon management: Progress, challenges, and opportunities [J]. *Chemical Reviews*, 2001, 101(4): 953-996.
- [21] XIE S H, YE K L, DU J S, et al. Ru/MgO catalyst with dual Ru structure sites for efficient CO production from CO₂ hydrogenation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 487: 150486.
- [22] RAMIREZ D J, SANCHEZ P, KYRIAKOU V, et al. Effect of support nature on the cobalt-catalyzed CO₂ hydrogenation [J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2017, 21: 562-571.
- [23] SU X, YANG X L, ZHAO B, et al. Designing of highly selective and high-temperature durable RWGS heterogeneous catalysts: Recent advances and the future directions [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2017, 26(5): 854-867.
- [24] 王晓月, 张伟敏, 姚正阳, 等. 逆水煤气变换反应研究进展 [J]. *化工进展*, 2023, 42(3): 1583-1594.
- WANG X Y, ZHANG W M, YAO Z Y, et al. Research

- progress of reverse water gas shift reaction [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2023, 42(3): 1583-1594.
- [25] DU Y X, QIN C, XU Y F, et al. Ni nanoparticles dispersed on oxygen vacancies-rich CeO₂ nanoplates for enhanced low-temperature CO₂ methanation performance [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 418: 129402.
- [26] DZIADYK E, TRAWCZYNSKI J, SZYJA B M. The pathways of the CO₂ hydrogenation by NiCu/ZnO from DFT molecular dynamics simulations [J]. *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, 2020, 100: 107677.
- [27] 李鹏阳, 王改荣, 牛佳星, 等. 逆水煤气变换反应机理及催化剂研究进展[J]. *燃料化学学报(中英文)*, 2025, 53(1): 1-14.
- LI P Y, WANG G R, NIU J X, et al. Research progress on mechanism and catalysts for reverse water-gas shift reaction [J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2025, 53(1): 1-14.
- [28] 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.
- [29] LIN L L, LIU J J, LIU X, et al. Reversing sintering effect of Ni particles on γ -Mo₂N via strong metal support interaction [J]. *Nature Communications*, 2021, 12: 6978.
- [30] WANG H L, BOOTHARAJU M S, KIM J H, et al. Synergistic interactions of neighboring platinum and iron atoms enhance reverse water gas shift reaction performance [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2023, 145(4): 2264-2270.
- [31] QUINDIMIL A, DE-LA-TORRE U, PEREDA-AYO B, et al. Effect of metal loading on the CO₂ methanation: A comparison between alumina supported Ni and Ru catalysis [J]. *Catalysis Today*, 2020, 356: 419-432.
- [32] LIAO W Q, TANG C, ZHANG Z H, et al. Tuning activity and selectivity of CO₂ hydrogenation via metal-oxide interfaces over ZnO-supported metal catalysts [J]. *Journal of Catalysis*, 2022, 407: 126-140.
- [33] GUO J X, WANG Z Y, LI J L, et al. In-Ni intermetallic compounds derived from layered double hydroxides as efficient catalysts toward the reverse water gas shift reaction [J]. *ACS Catalysis*, 2022, 12(7): 4026-4036.
- [34] YUAN H J, ZHU X L, HAN J Y, et al. Rhenium-promoted selective CO₂ methanation on Ni-based catalyst [J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2018, 26: 8-18.
- [35] WANG Y N, FENG K, TIAN J M, et al. Atomically dispersed Zn-stabilized Ni³⁺ enabling tunable selectivity for CO₂ hydrogenation [J]. *ChemSusChem*, 2022, 15(7): e202102439.
- [36] WANG L C, KHAZZNEH T, WIDMANN D, et al. TAP reactor studies of the oxidizing capability of CO₂ on a Au/CeO₂ catalyst—A first step toward identifying a redox mechanism in the reverse water-gas shift reaction [J]. *Journal of Catalysis*, 2013, 301: 20-30.
- [37] LIU Y X, LI L W, ZHANG R Y, et al. Synergetic enhancement of activity and selectivity for reverse water gas shift reaction on Pt-Re/SiO₂ catalysts [J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2022, 63: 10212.
- [38] ZHAO K C, WANG W H, ZHEN H L. Highly efficient Ni/ZrO₂ catalysts prepared via combustion method for CO₂ methanation [J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2016, 16: 236-244.
- [39] GOGUET A, MEUNIER F, BREEN J, et al. Study of the origin of the deactivation of a Pt/CeO₂ catalyst during reverse water gas shift (RWGS) reaction [J]. *Journal of Catalysis*, 2004, 226(2): 382-392.
- [40] DAE H K, SANG W H, HYE S Y, et al. Reverse water gas shift reaction catalyzed by Fe nanoparticles with high catalytic activity and stability [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2015, 23: 67-71.
- [41] SIAKAVELAS G I, CHARISIOU N D, ALKHOORI S, et al. Highly selective and stable nickel catalysts supported on ceria promoted with Sm₂O₃, Pr₂O₃ and MgO for the CO₂ methanation reaction [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 282: 119562.
- [42] MA Y, LIU J, CHU M, et al. Cooperation between active metal and basic support in Ni-based catalyst for low-temperature CO₂ methanation [J]. *Catalysis Letters*, 2020, 150: 1418-1426.
- [43] SIANG T J, JALIL A A, FATAH N A A, et al. Tailoring Rh content on dendritic fibrous silica alumina catalyst for enhanced CO₂ capture in catalytic CO₂ methanation [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9(1): 104616.
- [44] AITBEKOVE A, WU L H, WRASMAN C J, et al. Low-temperature restructuring of CeO₂-supported Ru nanoparticles determines selectivity in CO₂ catalytic reduction [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140(42): 13736-13745.
- [45] HAO Z W, SHEN J D, LIN S X, et al. Decoupling the effect of Ni particle size and surface oxygen deficiencies in CO₂ methanation over ceria supported Ni [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 286: 119922.
- [46] ZHENG H, LIAO W Q, DING J Q, et al. Unveiling the key factors in determining the activity and selectivity of CO₂ hydrogenation over Ni/CeO₂ catalysts [J]. *ACS Catalysis*, 2022, 12(24): 15451-15462.
- [47] ZHOU G L, WU T, XIE H M, et al. Effects of structure on the carbon dioxide methanation performance of Co-based catalysts [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013, 38: 10012-10018.
- [48] LIANG H J, ZHANG B, GAO P, et al. Strong Co—O—Si bonded ultra-stable single atom Co/SBA-15 catalyst for selective hydrogenation of CO₂ to CO [J]. *Chem Catalysis*, 2022, 2(3): 610-621.
- [49] WANG M R, ZHANG G H, ZHU J, et al. Unraveling the tunable selectivity on cobalt oxide and metallic cobalt sites

- for CO₂ hydrogenation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 446: 137217.
- [50] MATSUO H, KOBAYASHI M, NANIWA S, et al. Hydrogenation of CO₂ over Mn-substituted SrTiO₃ based on the reverse Mars-van Krevelen mechanism [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2023, 127(19): 8946-8952.
- [51] MAKDEE A, KIDKHUNTHOD P, POO-ARPON Y, et al. Enhanced CH₄ selectivity for CO₂ methanation over Ni-TiO₂ by addition of Zr promoter [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2022, 10(3): 107710.
- [52] LI R, SHI H, SONG J L, et al. Magnetic dendritic KCC-1 nanosphere-supported cobalt composite as a separable catalyst for hydrogen generation from NaBH₄ hydrolysis [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2023, 48(65): 25315-25327.
- [53] DÍEZ-RAMÍREZ J, P. SÁNCHEZ P, KYRIAKOU V, et al. Effect of support nature on the cobalt-catalyzed CO₂ hydrogenation [J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2017, 21: 562-571.
- [54] MUROYAMA H, TSUDA Y, ASAKOSHI T, et al. Carbon dioxide methanation over Ni catalysts supported on various metal oxides [J]. *Journal of Catalysis*, 2016, 343: 178-184.
- [55] KATTAL S, YAN B H, CHEN J G, et al. CO₂ hydrogenation on Pt, Pt/SiO₂ and Pt/TiO₂: Importance of synergy between Pt and oxide support [J]. *Journal of Catalysis*, 2016, 343: 115-126.
- [56] WANG C F, LU Y L, ZHANG Y, et al. Ru-based catalysts for efficient CO₂ methanation: Synergistic catalysis between oxygen vacancies and basic sites [J]. *Nano Research*, 2023, 16: 12153-12164.
- [57] KATTEL S, LIU P, CHEN J G. Tuning selectivity of CO₂ hydrogenation reactions at the metal/oxide interface [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139: 9739-9754.
- [58] KHDARY N H, ALAYYAR A S, ALSARHAN L M, et al. Metal oxides as catalyst/supporter for CO₂ capture and conversion, review [J]. *Catalysts*, 2022, 12: 300.
- [59] JOMJAREE T, SINTUYA P, SRIFA A, et al. Catalytic performance of Ni catalysts supported on CeO₂ with different morphologies for low-temperature CO₂ methanation [J]. *Catalysis Today*, 2021, 375: 234-244.
- [60] WANG F, LI C M, ZHANG X Y, et al. Catalytic behavior of supported Ru nanoparticles on the {100}, {110} and {111} facet of CeO₂ [J]. *Journal of Catalysis*, 2015, 329: 177-186.
- [61] DU X R, TANG H L, QIAO B T. Oxidative strong metal-support interactions [J]. *Catalysts*, 2021, 11: 896.
- [62] TAYLOR W F, YATES D J C, SINFELT J H. Catalysis over supported metals. II. The effect of the support on the catalytic activity of nickel for ethane hydrogenolysis [J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1964, 68(10): 2962-2966.
- [63] GUO W, ZHAO G Q, HUANG Z X, et al. Strong metal-support interaction triggered by molten salts [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2024, 138: e202414516.
- [64] DAI Y H, XU M, WANG Q J, et al. Enhanced activity and stability of Ni/La₂O₃CO₃ catalyst for CO₂ methanation by metal-carbonate interaction [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 277: 119271.
- [65] LIAO W Q, YUE M N, CHEN J Y, et al. Decoupling the interfacial catalysis of CeO₂-supported Rh catalysts tuned by CeO₂ morphology and Rh particle size in CO₂ hydrogenation [J]. *ACS Catalysis*, 2023, 13(8): 5767-5779.
- [66] TAUSTER S J, FUNG S C. Strong metal-support interactions: Occurrence binary oxides of groups IIA-VB [J]. *Journal of Catalysis*, 1978, 55(1): 29-35.
- [67] REN D D, DING J Q, TANG C, et al. Titania-crystal-phase-engineered strong metal-support interactions and catalysis in CO₂ hydrogenation [J]. *Molecular Catalysis*, 2024, 560: 114122.