

综述

MOFs 材料在 CO₂ 加氢制甲醇催化剂中的应用

郭海礁¹, 温彦博², 张 畅^{1*}, 王金意¹, 李 旭¹, 刘 蓉¹

(1. 中国华能集团清洁能源技术研究院有限公司, 北京 102209; 2. 甘肃华亭煤电股份有限公司煤制甲醇分公司, 甘肃 平凉 744100)

摘要: 作为最主要的温室气体, CO₂ 的大量排放引发了全球变暖等一系列环境问题。利用 CO₂ 加氢合成甲醇是实现 CO₂ 循环利用、解决环境问题的切实可行的途径。开发高效、高选择性的催化剂是实现 CO₂ 加氢制甲醇工业化应用的关键。近年来, 金属有机骨架 (MOFs) 材料由于其结构多样性、设计灵活性的特点在催化领域引起了广泛关注, MOFs 材料应用于 CO₂ 加氢制甲醇催化剂的合成, 可以有效解决目前 CO₂ 加氢制甲醇催化剂存在的反应选择性低、CO₂ 转化率低、合成速率低等一系列问题, 提高催化性能。综述了 CO₂ 加氢制甲醇 MOFs 材料催化剂的研究进展, 论述了 MOFs 材料应用于 CO₂ 加氢制甲醇催化剂的优势及合成方法, 评价了 MOFs 材料对不同的金属基催化剂的改善作用及存在的不足, 并对其应用的挑战和前景进行了讨论。

关键词: CO₂ 加氢; 甲醇合成; MOFs; 催化剂; 研究进展

中图分类号: X701; TQ223.1; TQ426 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2023) 02-0244-12

Application of MOFs materials in catalysts for CO₂ hydrogenation to methanol

GUO Haijiao¹, WEN Yanbo², ZHANG Chang^{1*}, WANG Jinyi¹, LI Xu¹, LIU Rong¹

(1. Huaneng Clean Energy Research Institute, China Huaneng Group Co., Ltd., Beijing 102209, China; 2. Coal to Methanol Branch of Gansu Huating Coal Power Co., Ltd., Pingliang 744100, Gansu, China)

Abstract: The massive emission of CO₂, one of the major greenhouse gases, has caused a series of environmental problems, such as global warming. CO₂ hydrogenation to methanol is a pragmatic way to realize CO₂ recycling and solve environmental problems, of which the development of efficient and highly selective catalysts is critical to realize its industrial applications. In recent years, metal-organic framework (MOFs) materials have attracted extensive attention in the field of catalysis due to their structural diversity and design flexibility. The application of MOFs in catalysts for methanol synthesis from CO₂/H₂ show improved catalytic performance and can effectively enhance methanol selectivity, CO₂ conversion rate and synthesis rate. In the current review, the research progress of MOFs catalysts for methanol synthesis from CO₂ hydrogenation was discussed, especially the advantages and synthesis methods of MOFs materials. Meanwhile, the improvement effect and shortcomings of MOFs materials on different metal-based catalysts were evaluated. Finally, the challenges and prospects of the application of MOFs catalysts in this field were discussed.

Key words: CO₂ hydrogenation; methanol synthesis; MOFs; catalysts; research progress

随着工业经济的快速发展和化石燃料使用量的日益增加, 人为排放的 CO₂ 造成大气中 CO₂ 含量逐

年增加, 导致了全球变暖、海洋酸化、极端天气等一系列环境问题。据政府间气候变化专门委员会

收稿日期: 2022-05-07; 定用日期: 2022-09-07; DOI: 10.13550/j.jxhg.20220442

基金项目: 天津市科技计划项目 (19ZXNCGX00030); 13 MW 制氢系统关键技术开发及示范 [TL-21-HJK01(L)]; 可再生能源电解制氢与煤制甲醇多能耦合技术研究 (HNKJ21-HF25)

作者简介: 郭海礁 (1996—), 女, 工程师, E-mail: guohj1996@163.com。联系人: 张 畅 (1991—), 女, 高级工程师, E-mail: c_zhang@qny.chng.com.cn。

(IPCC) 预测, 如不进行有效干预, 按目前速度, 大气中 CO₂ 体积分数到 2100 年可能达到 0.0950%^[1], 将对人类社会造成不可逆转的灾难性影响。控制 CO₂ 排放是国际社会应对气候变化的普遍共识和热点问题, CO₂ 捕集、利用和封存 (CCUS) 技术为现有工业系统提供了重要的减排途径。

在诸多 CO₂ 转化、利用的技术路线中, CO₂ 加氢制甲醇是最有发展前景的技术路线之一。根据国家科技部 2014 年发布的《中国 CO₂ 利用技术评估报告》, 2030 年, 中国 CO₂ 利用潜力总量为 2.5×10⁸ t, CO₂ 加氢制甲醇的综合减排量为 4.7 t CO₂/t 甲醇, 减排潜力达 5×10⁷ t/a, 是 CO₂ 利用量和产值最高的技术。从全生命周期碳足迹来看, 以 CO₂ 替代现有煤基原料的减排量和 CO₂ 直接利用减排量都十分可观。然而, 由于 CO₂ 具有较高的热稳定性和化学惰性, 制备具有高活性、高选择性和耐久性的 CO₂ 加氢催化剂是实现 CO₂ 加氢制甲醇工业化应用的一个重大挑战^[2]。

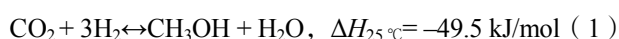
近年来, 金属有机骨架材料 (MOFs) 在合成 CO₂ 加氢制甲醇多相催化剂方面引起了广泛关注^[3]。MOFs 是一类由金属中心 (金属离子或金属簇) 和有机配体构成的多孔材料^[4]。MOFs 材料起初主要应用于包括 CO₂ 在内的高性能吸附^[5], 近 20 年来, 其在催化剂领域的应用引起了广泛兴趣^[6]。以前研究表明, CO₂ 加氢制甲醇催化剂具有结构敏感性, 催化性能与金属/金属氧化物界面的尺寸和组成密切相关^[7]。MOFs 材料在设计上具有很大的灵活性, 有助于通过对 MOFs 材料的结构进行调整以增强催化剂性能。此外, 由于其独特的孔/笼性质^[8], MOFs 材料的框架实现了封装金属纳米粒子的限制效应, 能够有效避免催化剂因聚集/团聚而失活^[9-10]。同时, MOFs 还具有较好的 CO₂ 吸附能力^[11], 在催化过程中, 会使活性催化位点附近的 CO₂ 浓度增加^[12], 从而提高 CO₂ 转化率。因此, MOFs 催化剂在 CO₂ 制甲醇应用中具有很大潜力。但目前对于高性能 CO₂ 加氢制甲醇的 MOFs 催化剂的研究还十分有限, 还存在很多问题需进一步探索。首先, MOFs 材料存在稳定性较差的缺点, 需关注高稳定性 MOFs 材料的设计与合成; 其次, MOFs 材料的制备过程较复杂, 对 MOFs 催化剂快速制备的研究目前还较欠缺, 限制了 MOFs 催化剂的大规模工业应用; 此外, MOFs 基材料在 CO₂ 加氢制甲醇反应中的催化机理尚不清楚, 需在反应过程中对 MOFs 催化剂进行详细表征和实时监测, 从而获得明确的催化反应机理, 为设计和合成高性能 MOFs 催化剂提供理论支撑。

为进一步推动 MOFs 材料在 CO₂ 加氢制甲醇催

化剂中的应用, 本文总结了目前 CO₂ 加氢制甲醇 MOFs 催化剂的研究进展, 讨论了 MOFs 催化剂在 CO₂ 加氢制甲醇应用中所面临的问题和挑战, 对 CO₂ 加氢制甲醇 MOFs 催化剂未来的发展前景进行了展望。

1 CO₂ 加氢制甲醇的机理

CO₂ 加氢制甲醇过程的主反应及主要的竞争反应 [逆水煤气变换 (RWGS)] 的反应式如式 (1) 和 (2) 所示^[4]:



甲醇合成为放热反应, 而竞争反应 RWGS 为吸热反应。因此, 较低的反应温度更有利于 CO₂ 加氢制甲醇的选择性提升。然而, CO₂ 中 C=O 键的激活和断裂需要大量能量, 因此, 从动力学角度, 甲醇合成反应的实现需要较高的温度, 一般为 200~300 °C^[13], 导致实际应用中甲醇合成反应的选择性降低^[11]。因此, 需要开发高性能催化剂, 以尽量降低甲醇合成反应温度区间, 抑制甲醇合成过程中副产物的产生, 提高反应的甲醇选择性。提高对 CO₂ 加氢制甲醇反应机制的理解对设计高活性、高选择性、高稳定性的催化剂具有重要意义^[14]。

CO₂ 加氢制甲醇的基元反应包括反应物在催化剂表面的吸附、反应物的解离、中间产物的形成和转化以及产物的脱除。已有研究表明, 在 CO₂ 加氢合成甲醇催化反应过程中, H₂ 在催化剂金属表面吸附并发生解离生成氢原子^[15], 生成的氢原子从催化剂金属表面传输到金属氧化物表面, 将吸附于金属氧化物上的 CO₂ 还原合成甲醇^[16]。对 CO₂ 加氢制甲醇的反应机制通常存在两种解释^[4,17]。第一种是催化剂表面的氢原子与 CO₂ 相互作用形成甲酸盐中间体 (HCOO*), HCOO* 经过两步氢化后转化为 H₂COOH*, 之后裂解生成 H₂CO* 和 *OH, H₂CO* 经过连续加氢依次生成 H₃CO*、H₂COH* 和 H₃COH^[18]。这一路径获得了大量的密度泛函理论 (DFT) 计算和实验的支持^[19-22]。另一种机制则是先形成羧基中间体 (COOH*)^[23], 羧基中间体加氢获得 HOCO*, 然后通过甲酰基 (HCO) 多步加氢生成甲醇^[19,24-26]。催化剂反应界面上实际发生的反应过程决定了反应能垒、速率和产物选择性, 研究表明, 催化剂中活性金属的分散程度、平均粒径、金属间相互作用、金属离子的价态等均会影响 CO₂ 加氢制甲醇反应的转化率、甲醇选择性和甲醇产率^[16,27-30]。对于不同的催化剂, 需从分子层面解析基元反应的动态过程, 以指导催化剂设计。

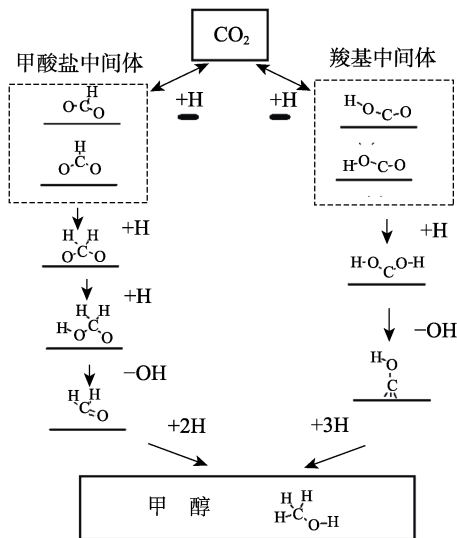


图 1 CO₂加氢制甲醇反应机制^[31]

Fig. 1 Mechanism of CO₂ hydrogenation to methanol^[31]

一般而言,催化剂应具有大量稳定的金属与金属氧化物活性位点及较强的 CO₂ 与 H₂ 吸附活化能力,以促进 CO₂ 加氢反应的进行。然而,在 CO₂ 加氢制甲醇的反应过程中,活性催化剂组分在高温下会发生凝聚与烧结^[32],导致催化剂比表面积和孔隙体积下降,减少了催化剂中金属与金属氧化物的活性位点,阻碍了反应物和产物的传质过程^[33-34],使催化剂性能下降。活性组分的烧结会导致活性位点的减少,这是催化剂失活的最主要问题^[35]。

目前,研究者已经对 CO₂ 加氢制甲醇催化剂进行了大量研究,但仍存在 CO₂ 单程转化率较低、甲醇选择性低和催化剂易失活等问题,因此,需要从对反应机理的深入理解出发,设计和开发低成本、具有高选择性、高活性和高稳定性的催化剂。基于 MOFs 材料在结构上的优势,其在 CO₂ 加氢制甲醇催化剂制备中的应用获得了人们的广泛关注。

2 CO₂加氢制甲醇MOFs材料催化剂的制备

CO₂ 加氢制甲醇 MOFs 材料催化剂通常存在两种制备方法^[36],一种是将 MOFs 材料作为载体,利用 MOFs 材料的多孔结构,将活性组分均匀分布在 MOFs 孔隙中。利用这种方法制得的 MOFs 催化剂既具有原始 MOFs 材料高的比表面积、丰富的孔隙率、可调节的形态和多样性的成分,还具有较高的催化活性。另一种方式是以 MOFs 材料作为前驱体,在不同条件下通过热解等方式产生多孔金属氧化物甚至碳材料^[37-38],热解的过程有可能使 MOFs 复合材料产生额外的活性中心,具有更好的导电性或其他特征。

2.1 MOFs 材料作为载体

以 MOFs 材料作为载体的催化剂合成方法通常

可分为两种,一种是通过将纳米催化剂前驱体或预先制备的金属纳米粒子添加到 MOFs 制备体系中,从而在合成 MOFs 期间将纳米粒子封装在 MOFs 框架中;另一种方法则是通过浸渍法将活性组分负载到 MOFs 材料的孔隙中^[39]。

RUNGTAWEEVORANIT 等^[40]首次将铜纳米晶体封装在 UiO-66 框架内合成了一种具有高选择性的催化剂。将预先制备的纳米粒子 (NPs) 添加到 MOFs 前体溶液中,在 65 °C 下加热 15 h 后将悬浮液在 N₂ 氛围中冷冻干燥 48 h,之后经过洗涤与真空干燥获得了具有良好性能的催化剂。BING 等^[41]以 Zr₆(μ₃-O)₄(μ₃-OH)₄(CO₂)₆ 为二级结构单元 (SUB)、2,2'-联吡啶-5,5'-二羧酸为连接体的 MOF 材料 (UiO-bpy) 作为 Cu/ZnO_x 催化剂的载体,首先将 Cu²⁺ 与金属有机骨架中的二吡啶 (bpy) 位点配位,然后通过二乙基锌 (ZnEt₂) 与二级结构单元上的 μ₃-OH 位点反应引入 Zn²⁺ (Zn@SUB),在以 H₂ 为还原剂的条件下,在 250 °C 下生成直径 <1 nm 的 CuZn 纳米粒子 (CuZn NPs)。这些纳米粒子被限制在配体形成的四面体/八面体结构中 (CuZn@UiO-bpy),从而防止了 Cu 纳米粒子的聚集,并避免了 Cu 纳米粒子与 ZnO_x 的分离 (图 2,其中 Zr₆(μ₃-O)₄(μ₃-OH)₄(CO₂)₆ 是 UiO-bpy 的原料)。

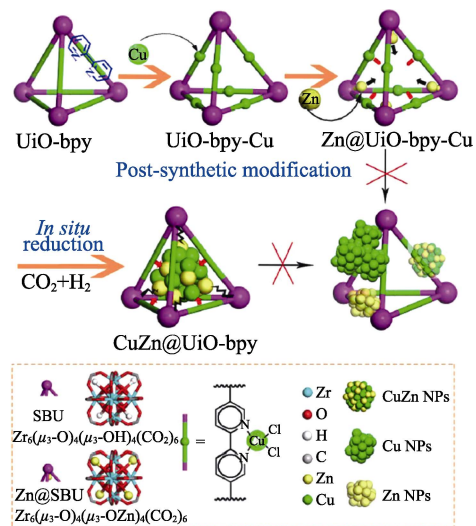


图 2 原位还原合成后金属化的 UiO-bpy 制备 CuZn@UiO-bpy 催化剂^[41]

Fig. 2 Preparation of CuZn@UiO-bpy via *in situ* reduction of post-synthetically metalated UiO-bpy

上述方法有助于在合成过程中实现对催化剂晶面与形貌的控制,从而获得具有可控功能的 MOFs 催化剂^[39]。但其合成过程复杂,且在合成过程中可能发生 MOFs 框架结构的坍塌。浸渍法作为一种常用的催化剂合成方法,已用于 CO₂ 加氢制甲醇 MOFs 催化剂的合成中。KOBAYASHI 等^[42]使用浸渍法在

ZIF-8、MIL-100 和 UiO-66 等一系列 MOFs 材料的框架内沉积铜前驱体乙酰丙酮铜制备了不同种复合催化剂, 并评估了其对于甲醇合成的催化性能。CHEN 等^[43]通过向拉瓦希尔骨架系列材料 (MIL) 溶液中添加 K₂PtCl₄ 和 NaBH₄ 水溶液并进行搅拌, 将获得的样品冲洗后在 60 °C 下真空干燥获得了具有更高选择性的 Pt₁@MIL。在浸渍合成过程中, MOFs 材料的孔隙率、金属与 MOFs 材料之间的相互作用、MOFs 材料的配体种类等关键因素均会对合成催化剂的性能产生影响, 上述因素的影响有待进一步探究。

2.2 MOFs 材料作为前驱体

以 MOFs 材料为前驱体, 在不同气氛下通过热解制备金属氧化物催化剂是 MOFs 材料在 CO₂ 加氢制甲醇催化剂中另一种常见的应用方式^[36]。热解过程中 MOFs 材料中的有机配体随温度上升缓慢分解, 有效防止前驱体向氧化物转化时金属氧化物的迅速聚集产生的烧结现象。

ZHANG 等^[44]以 ZIF-8 为牺牲模板, 通过一种新的“酸蚀自组装”方法制备了双金属 CuZn-BTC (BTC 为 1,3,5-苯三羧酸) 配位聚合物, 之后通过在空气中焙烧获得了新型催化剂 (CCZB-3) (图 3, 其中 CP nanorod 为配位聚合物纳米棒), 该合成方法不仅解决了 MOFs 材料浸渍法活性组分负载量低的问题, 而且制备了粒径更小、金属分散更均匀、保留了一定 MOFs 前体形貌的 Cu/ZnO 催化剂 CCZB-3。LIU 等^[45]通过将一水合乙酸铜分散在 UiO-66 溶液中并利用 NaBH₄ 溶液进行还原以获得 Cu@UiO-66 前体, 之后将 Cu@UiO-66 前体在 H₂ 氛围下还原 2 h, 获得了具有 3D 多孔结构的 Cu@ZrO_x 催化剂 (图 4)。

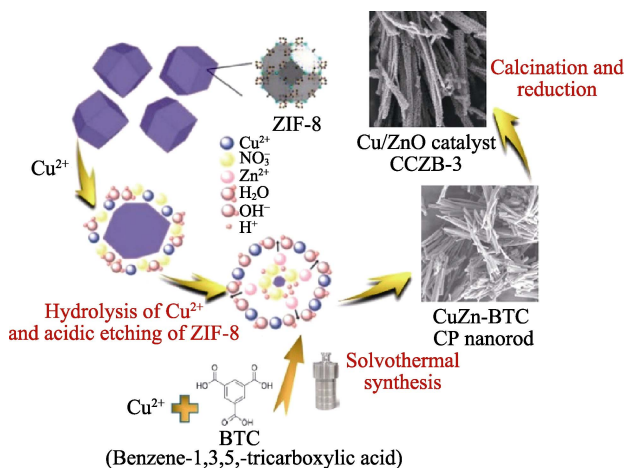


图 3 CCZB-3 催化剂制备机理示意图^[44]

Fig. 3 Schematic diagram of the formation mechanism of CuZn-BTC prepared with ZIF-8 as sacrificial template^[44]

在上述研究的启发下, 王艳秋等^[46]通过煅烧处理的方法制备了具有大量 Cu-ZrO₂ 界面活性中心的

催化剂 Cu@UiO-66。LI 等^[47]将 Pt 纳米粒子负载在 ZIF-8 中, 之后在 473 K 下用 H₂ 还原 12 h 获得了具有超小 PdZn 合金位点的 Pd-ZnO 催化剂。YIN 等^[48]受到甲醇合成活性与 Pd-Zn 合金界面相关性的启发, 将 ZIF-8 添加到 Pd²⁺ 溶液中获得 Pd@ZIF-8 复合物, 之后将获得的复合物在不同温度下煅烧获得了具有大量 Pd-ZnO 界面的新型催化剂。与上述方法类似的, HU 等^[49]将 Cu@ZIF-8 在空气中热解后获得了一种具有 ZnO/Cu 反构型的活性粉末催化剂, 这种方法通过增强金属-载体强相互作用 (SMSI) 获得了紧密的 Cu-ZnO 界面, 从而提高了甲醇合成速率和 TOF。LI 等^[50]引入了希夫碱作为桥, 将二次金属离子结合到 UiO-66 骨架中, 之后将 Cu@UiO-66 前体在 H₂ 氛围下还原 2 h, 得到 Cu 催化剂, 经原位重构最终获得了具有 3D 多孔结构的 Cu@ZrO_x 催化剂 (图 4)。

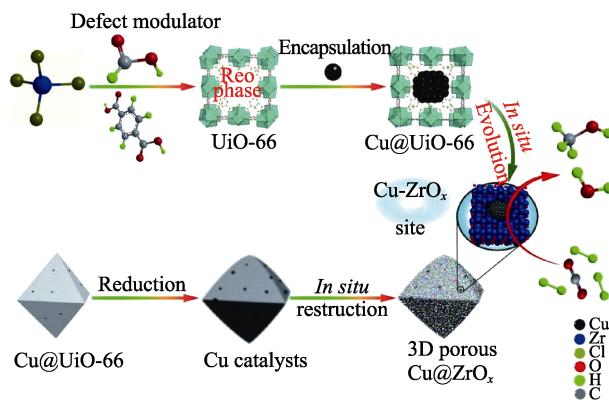


图 4 Cu@UiO-66 合成 3D 多孔 Cu@ZrO_x 催化剂示意图^[45]

Fig. 4 Illustration of synthesis and *in situ* evolution of Cu@UiO-66 to 3D porous Cu@ZrO_x framework catalyst^[45]

在 CO₂ 加氢制甲醇 MOFs 催化剂制备过程中, 以 MOFs 材料作为载体有助于保留 MOFs 材料本身的结构特性, 将 MOFs 材料的结构优势与负载的活性组分的优点相结合可提升催化剂的性能。通过将纳米催化剂前驱体或金属纳米粒子封装在 MOFs 框架内可以更好地实现对 MOFs 材料的尺寸与形貌的控制。然而, 由于预合成的活性金属晶体/纳米粒子需要在溶剂热合成过程中与 MOFs 材料混合, 在合成过程中容易发生 MOFs 框架的坍塌, 从而导致催化剂性能的下降, MOFs 材料的选择以及活性金属晶体/纳米粒子的合成条件对所合成催化剂的性能具有重要影响^[23]。与以 MOFs 材料作为载体的合成方法相比, 以 MOFs 材料作为前驱体在烧结过程中可能失去 MOFs 材料原本的结构特性, 且难以实现合成过程的精细设计与控制。但该方法具有合成过程相对简单的优势, 具有更大的工业化放大潜力。

此外, 经过热解获得的催化剂通常具有较好的热稳定性, 有助于在工业应用中实现长期稳定运行。对以 MOFs 材料为前驱体的催化剂, MOFs 材料的孔隙率、配体的种类、配体的连接方式和 MOFs 材料与金属之间的相互作用等因素均会影响催化剂的性能, 需要进一步进行研究。

3 MOFs 材料催化剂的性能

3.1 铜基催化剂

由于 MOFs 材料的本征优势, 将 MOFs 材料应用于 CO_2 加氢制甲醇催化剂中, 获得的新型催化剂通常具有甲醇选择性高、产率高和稳定性好等优点。其中, 研究最为广泛的是铜基 MOFs 材料催化剂。

3.1.1 MOFs 材料作为载体

RUNGTAWEEVORANIT 等^[40]将 Cu 纳米晶负载在锆基 MOFs 材料 [UiO-66、 $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{BDC})_6$, BDC 为 1,4-苯二甲酸酯] 中, 明显提高了催化剂的活性和选择性。通过将单晶体 Cu 封装在 UiO-66 中获得的新型催化剂 ($\text{Cu}\text{CuI}\text{O}-66$) 的性能明显优于传统的 $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂, 催化产率可达到传统催化剂的 8 倍, 并具有 100% 的甲醇选择性 (图 5)。催化剂表面结构的 X 射线光电子能谱 (XPS) 分析表明, 在 Cu 纳米晶的存在下, Zr 3d 结合能向低氧化态转移, 表明 Cu 纳米晶与 Zr 氧化物次级结构单元之间存在强烈的相互作用, 因此, 显著提高了 Cu 催化剂的活性。 $\text{Cu}\text{CuI}\text{O}-66$ 的高催化活性使 CO_2 加氢制甲醇反应在较低温度下即可实现较好的甲醇产率, 有助于甲醇选择性的提高。BING 等^[41]进一步探究了 CO_2 加氢制甲醇 MOFs 催化剂。以 UiO-bpy 金属有机骨架合成的 CuZn@UiO-bpy 催化剂中具有大量有助于 CH_3OH 生成的 Cu/ZnO_x 界面, 提高了催化剂的甲醇选择性。该 $\text{Cu}/\text{ZnO}_x/\text{MOF}$ 催化剂呈现出良好的活性、选择性以及稳定性, 在 250 °C 和 4 MPa 下, 空时产率为 2.59 $\text{g}_{\text{MeOH}}/(\text{kg}_{\text{Cu}}\cdot\text{h})$, 大大超过相同条件下商业 $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的空时产率 0.83 $\text{g}_{\text{MeOH}}/(\text{kg}_{\text{Cu}}\cdot\text{h})$; CuZn@UiO-bpy 在 200~250 °C 时对甲醇的选择性为 100%, 而 $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂在 250 °C 时对甲醇的选择性仅为 54.8%; CuZn@UiO-bpy 在 100 h 内具有很高的稳定性, 活性仅略微降低 (<10%), 相比之下, 商用 $\text{Cu}/\text{Zn}/\text{Al}$ 催化剂在 15 h 内活性降低了一半 (图 6)。Cu、 ZnO_x 和 Zr_6 促进了反应过程中 CuZn@UiO-bpy 催化剂对 H_2 和 CO_2 的吸附与活化。KOBAYASHI 等^[42]报道了一种新型的用于 CO_2 加氢制甲醇的被锆/铪基金属有机骨架材料覆盖的高活性铜纳米粒子 ($\text{Cu}/\text{Zr}-\text{UiO}-66$), $\text{Cu}/\text{Zr}-\text{UiO}-66$ 产生甲醇的速率是 $\text{Cu}/\gamma-\text{Al}_2\text{O}_3$ 的 70 倍, 在 UiO-66 中用 Hf^{4+} 替换 Zr^{4+}

使甲醇生产速率提高了 3 倍。此外, 该研究还探讨了取代基对催化活性的影响, 与 $\text{Zr}-\text{UiO}-66$ 或 $\text{Zr}-\text{UiO}66-\text{NH}_2$ 相比, $\text{Cu}/\text{Zr}-\text{UiO}-66-\text{COOH}$ 使甲醇产量提高了 3 倍。结果表明, 铜纳米粒子催化活性的提高取决于铜纳米粒子与 UiO-66 界面处的电荷转移程度。STAWOWY 等^[51]研究了 UiO-66 (Zr) 和 UiO-66 (Ce/Zr) 负载的 Cu 对 CO_2 加氢制甲醇的催化性能的影响。在温和的条件下, 发现 Ce 的加入将甲醇选择性从 UiO-66 (Zr) 的 3.5% 提高到 UiO-66 (Ce/Zr) 的 28.7%, 而不影响甲醇的合成速率。VAN 等^[52]制备了 $\text{Cu@UiO}-66$ 和 $\text{Cu,ZnO@UiO}-66$ 甲醇合成催化剂, 其中 $\text{Cu,ZnO@UiO}-66$ 具有较好的催化活性, 在以 CO_2 为原料加氢合成甲醇时, 甲醇产率为 153.9 $\mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$ 。

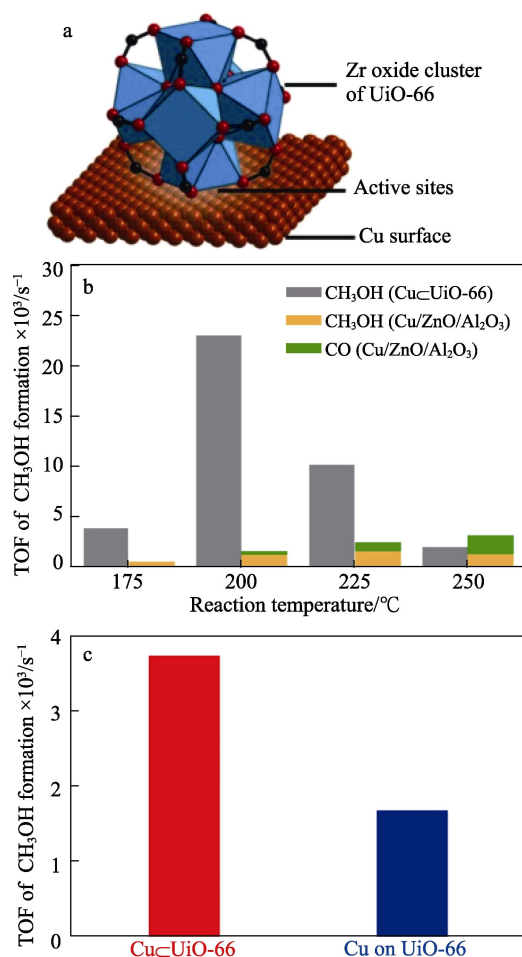


图 5 $\text{Cu}\text{CuI}\text{O}-66$ 催化剂活性位点示意图 (a); 不同反应温度下 $\text{Cu}\text{CuI}\text{O}-66$ 催化剂和 $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上甲醇转换频率 (TOF) (b); Cu 纳米粒子在 UiO-66 内和 UiO-66 上的初始甲醇转换频率 (c)^[40]

Fig. 5 Illustration of active sites of $\text{Cu}\text{CuI}\text{O}-66$ catalyst (a); Turnover frequency (TOF) of product formation over $\text{Cu}\text{CuI}\text{O}-66$ catalyst and $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst as various reaction temperature (b); Initial TOF of methanol formation over Cu on UiO-66 and Cu on Al_2O_3 (c)^[40]

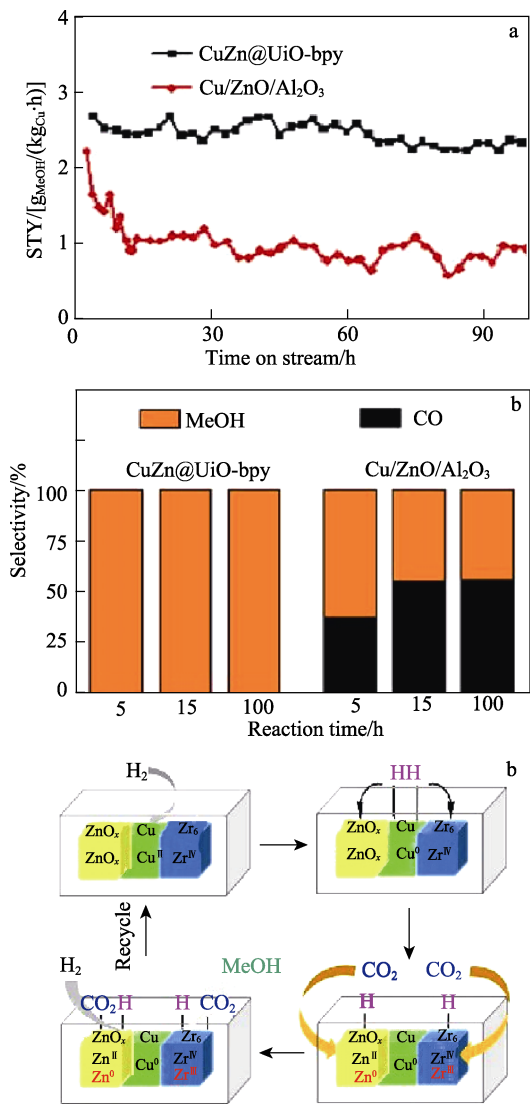


图 6 CH₃OH 的 STY 与反应时间的关系 (a); 甲醇选择性与反应时间的关系 (b); MOF 中的封装活性位点和表面位点在 CO₂ 加氢中的功能 (c) [41]

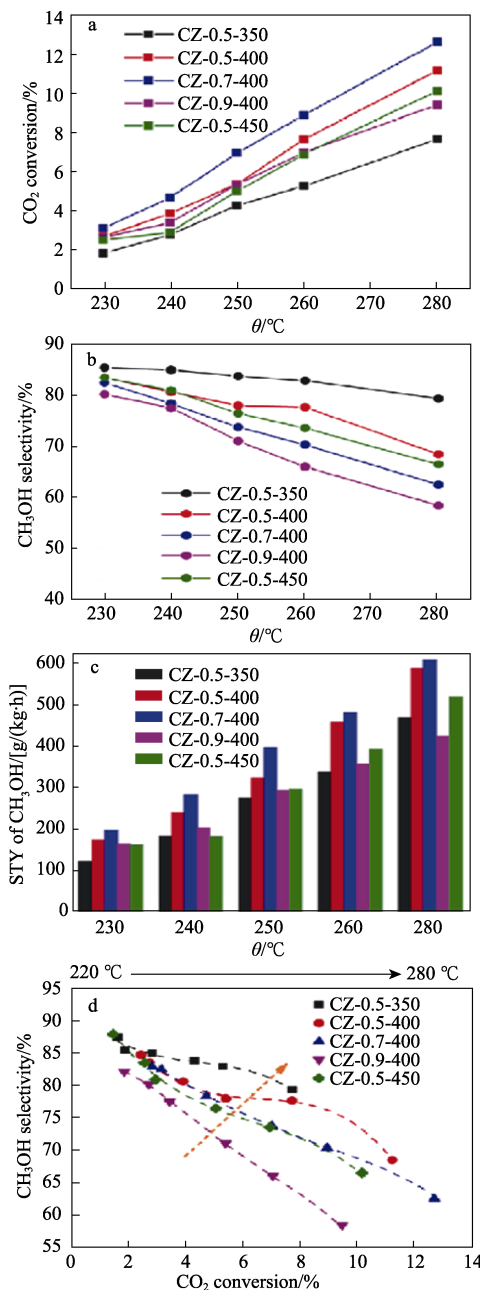
Fig. 6 STY of CH₃OH vs. reaction time on stream (a); Selectivity of product vs. reaction time (b); Schematic showing the encapsulated active sites in MOF and the functions of the various surface sites in catalytic CO₂ hydrogenation (c) [41]

3.1.2 MOFs 材料作为前驱体

LIU 等 [45] 通过原位重构尺寸受限的 Cu@UiO-66, 制备了一种三维多孔骨架结构, 且具有活性、选择性和稳定性铜催化剂。

其中, 性能最佳的 Cu-0.5-300 [0.5 和 300 分别为 Cu/Zr 物质的量比和催化剂合成温度 (°C)] 催化剂在 260 °C、4.5 MPa 下 CO₂ 的转化率为 13.1%, 甲醇选择性高达 78.8%, 甲醇时空产率 (STY) 为 796 g/(kg_{cat}·h)。该催化剂良好的性能得益于丰富的 Cu-ZrO_x 界面和稳定的 3D ZrO_x 框架。在反应过程中, 原位生成的 ZrO_x 物种由不稳定的 Zr 氧化物簇 (UiO-66 的构建单元) 或非晶态 ZrO₂ 演化为稳定

的四方相 ZrO₂, 并且具有大量的 Cu⁺-ZrO₂ 界面。Cu⁺-ZrO₂ 界面是催化剂性能良好的主要原因。王艳秋等 [46] 同样以 UiO-66 为前驱体, 将铜纳米粒子负载在 MOFs 材料孔隙内, 之后通过煅烧形成一种新型 Cu-ZrO₂ 纳米复合催化剂, 通过调节煅烧温度和活性金属粒径优化 Cu-ZrO₂ 活性界面, 结果表明, 当 Cu/Zr 物质的量比为 0.5, 焙烧温度为 400 °C 时, 获得的催化剂 CZ-0.5-400 性能最佳。CZ-0.5-400 催化剂在 280 °C 和 4.5 MPa 的反应条件下, 甲醇的 TOF 为 13.4/h, 甲醇时空产率为 587.8 g/(kg_{cat}·h), CO₂ 转化率为 12.6%, 甲醇选择性为 62.4%。原位漫反射傅里叶变换红外光谱 (DRIFTS) 和 XPS 测试表明, 该催化剂的良好活性主要是因为 Cu⁺-ZrO₂ 界面含有大量的 Cu⁺, Cu⁺-ZrO₂ 界面是 CO₂ 加氢制甲醇的活性中心, 起到了将在 Cu 表面解离的活性氢传输至 ZrO₂ 的作用 (图 7)。



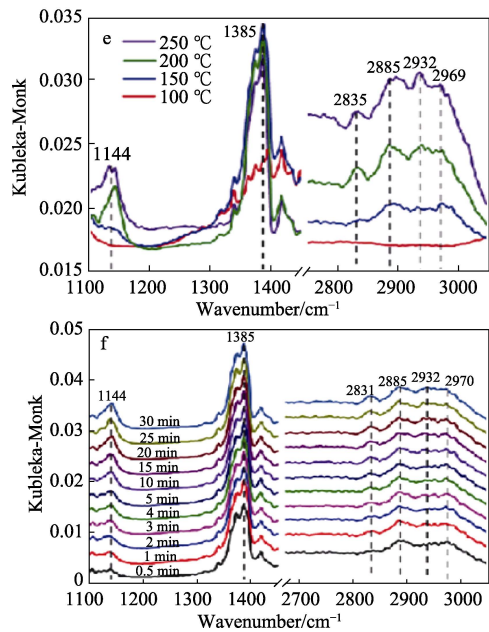


图 7 CO₂ 转化率 (a); 甲醇选择性 (b); 甲醇空时产率 (c); 甲醇选择性与 CO₂ 转化率的关系 (d); 100~250 °C 范围内 CO₂ 与 H₂ 共吸附原位 DRIFTS 谱图 (e); 200 °C 不同暴露时间下的动态红外光谱 (f)^[46]

Fig. 7 CO₂ conversion (a); Methanol selectivity (b); Methanol STY (c); Methanol selectivity as a function of CO₂ conversion at different temperature (d); *In situ* DRIFTS spectra of CO₂+H₂ co-adsorption taken at a reaction temperature range from 100 to 250 °C (e); Dynamic IR spectra with exposure time at 200 °C (f)^[46]

此外, ZrO₂ 的氧空位促进了 CO₂ 的吸附和活化。在以 UiO-66 为前驱体的催化剂中, 大量的 Cu-ZrO₂ 界面是催化剂具有良好性能的重要原因。由于传统催化剂中 Cu/ZnO 界面对 CO₂ 催化加氢具有重要作用, 有研究者以含有 Zn 的 MOFs 材料 ZIF-8 作为前驱体, 制备了新型 CO₂ 加氢制甲醇催化剂。叶海船^[53]在不同温度下通过焙烧制备了 ZIF-8 衍生的 CuO/ZnO 催化剂, 其中在 400 °C 下获得的 CuO/ZnO-400 催化剂具有良好的氧空位浓度, 提高了 CO₂ 吸附转化率。此外, 通过在 ZIF-8 制备过程中引入 Zr⁴⁺, 获得了具有更好的甲醇选择性的 Zr/ZIF-8 衍生的 CuO/ZnO-ZrO₂ 催化剂, 甲醇选择性由 CuO/ZnO 催化剂的 36.5% 提升至 45.7%。ZrO₂ 通过提高 CO₂ 活性并促进氢溢流过程, 从而促进了甲醇的合成。ZHANG 等^[44]以 ZIF-8 作为前驱体, 采用新的“酸蚀自组装”方法成功制备了新型双金属配位聚合物 CuZn-BTC。之后, 通过煅烧 CuZn-BTC, 然后在 H₂ 中还原, 制备了高分散性的 Cu/ZnO 催化剂, 并对 CO₂ 加氢制甲醇进行了测试。该催化剂由于具有充分且稳定的 Cu-ZnO 界面相互作用, 催化性能良好, 甲醇选择性不会随温度的升高而明显降低。这一合成方法在催化剂形成过程中阻止了 Cu 和 ZnO

纳米粒子的聚集, 从而使制得的催化剂具有大量稳定的 Cu-ZnO 界面活性中心, 因此, 该方法对合成高效催化剂具有重要意义。ZHAO 等^[54]以层状双氢氧化物 (LDH) 纳米片和 MOFs 纳米粒子为双固体前驱体, 合成了新型 CO₂ 加氢制甲醇催化剂。结果发现, 用丙酮预处理 LDH 可有效剥离片状结构, 增加比表面积, 并促进 Zn-BTC 纳米粒子的固定化, 从而显著改善 CO₂ 加氢性能 (在 200 °C 时甲醇选择性 >90%)。因此, 优化作为双固前驱体的 LDH/MOF 复合材料有助于新型高性能 CO₂ 加氢催化剂的制备。QI 等^[6]以双金属 MOFs 为模板合成了一种 Cu-ZnO/Al₂O₃ 催化剂 (Cu-ZnO^{MOF}CAI₂O₃), 并评价了 Cu-Zn@MOF 前体在甲醇合成体系中的作用。在 240 °C 和 3.0 MPa 的反应条件下, 相较于传统 Cu-ZnO^{NO₃}/Al₂O₃ 催化剂, Cu-ZnO^{MOF}CAI₂O₃ 具有高甲醇选择性 (86.9%)、高甲醇空时产率 [407.2 g_{MeOH}/(kg_{cat}·h)] 和高 CO₂ 转化率 (9.1%) 等优点。光谱表征 (TEM、XPS、EDX、DRIFTS) 与 N₂O 化学吸附以及 CO₂ 和 H₂ 的程序升温脱附相结合表明, 新型 Cu-ZnO^{MOF}CAI₂O₃ 催化剂表面 Cu 分散性更高、表面富集更多的 Cu-ZnO 界面位点, 因此, 其对 CO₂ 和 H₂ 的吸附和活化能力更强。

MOFs 材料可以改善传统铜基催化剂表面价态与结构、增加催化剂的活性位点、提高活性位点的分散程度, 有效提高了传统铜基催化剂的甲醇选择性和产率。但目前的研究中鲜少涉及关于催化剂中 Cu 组分与 MOFs 材料中金属组分相对含量对其催化性能的影响, 未来需进一步探讨催化剂中不同组分含量对催化剂性能的影响, 寻找最佳的组分配比, 揭示不同金属组分间的协同作用及活性反应的机理, 以获得活性更高的催化剂。

3.2 贵金属基催化剂

贵金属催化剂中研究最多的是 Pd 基催化剂, Pd 在高温情况下可以和 Zn 形成 PdZn 合金, PdZn 是 CO₂ 加氢合成甲醇的活性位, 因此, 高分散性的金属纳米粒子、小粒径的 PdZn 合金对于甲醇的选择性和产率至关重要, MOFs 材料可以更好地实现这点。

3.2.1 MOFs 材料作为载体

CHEN 等^[43]通过将 Pt 单原子和氧原子配位封装在 MIL-101 中获得了一种新型催化剂 (Pt₁@MIL), 在 150 °C、3.2 MPa 的条件下, Pt₁@MIL 催化 CO₂ 加氢的 TOF 达到 117/h, 是未将 Pt 单原子封装的原始催化剂 (Pt_n@MIL) 的 5.6 倍 (21/h)。此外, Pt₁@MIL 的甲醇选择性达到 90.3% 以上, 而 Pt_n@MIL 的选择性为 57.5%。

3.2.2 MOFs 材料作为前驱体

YIN 等^[48]通过裂解含钡的 MOFs 催化剂

Pd@ZIF-8 制备了一种新型 Pd-ZnO 催化剂。Pd@ZIF-8 经过热解, 有利于分布在 ZIF-8 孔隙结构中的亚纳米级 Pd 粒子形成具有强金属-载体相互作用(SMSI)的 Pd-ZnO 界面(图 8)。

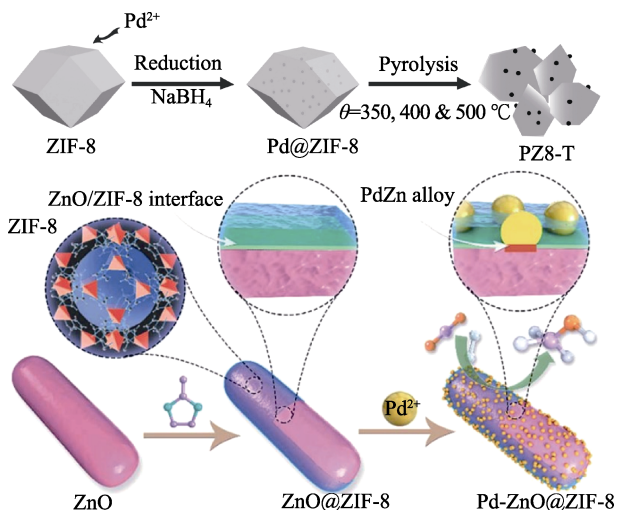


图 8 CO₂ 加氢制甲醇 PZ8-T 和 Pd-ZnO@ZIF-8 制备过程示意图^[47-48]

Fig. 8 Schematic illustration of the preparation process of PZ8-T and the preparation procedure of Pd-ZnO@ZIF-8 for CO₂ hydrogenation to methanol^[47-48]

ZnO 的多孔结构和高比表面积确保了 Pd 纳米粒子的高分散性。结果表明, 在热解温度为 400 °C 下制备的 PdZn 催化剂催化性能表现最好, 当反应温度为 270 °C、压力为 4.5 MPa 时, 甲醇产率可高达 0.65 g/(g_{cat}·h)。该催化剂的高催化活性主要因素在于氢气还原后形成的小尺寸 PdZn 合金粒子和 ZnO 上丰富的表面氧缺陷。PdZn 和 ZnO 之间的 SMSI 则确保了 PdZn 催化剂的长期稳定性。尹雅芝等^[55]首先合成了具有核壳结构的 ZnO@ZIF-8 载体, 之后将钯纳米粒子负载到 ZnO@ZIF-8 上, 通过在不同温度下煅烧制备了新型催化剂 PZZ8-T (*T* 为煅烧温度)。将 PZZ8-T 催化剂与在 ZnO 纳米棒上负载钯的催化剂 PZ 比较发现, 在反应温度为 290 °C 时, PZZ8-T 催化剂的甲醇时空产率为 0.465 g/(g_{cat}·h), 甲醇选择性在 67% 以上, 明显高于 PZ 催化剂的 32.8%。XPS 结果表明, 甲醇选择性与表面 PdZn 与 Pd 物质的量比呈线性关系, 表面 PdZn 相是 CO₂ 加氢制甲醇的活性中心, 新型催化剂 PZZ8-T 的合成方法使得 Pd 和 ZnO 之间的接触更为紧密, 因此体现出更好的催化性能。此外, XPS O 1s 光谱分析和电子顺磁共振结果表明, 氧空位和 ZnO 极性表面也在 CO₂ 活化中起着重要作用。TAN 等^[56]开发了一种 MOFs 模板法制备中空 In₂O₃ 纳米管 (h-In₂O₃), 之后在 h-In₂O₃ 上负载 Pd 制备了高效 CO₂ 加氢制甲醇催

化剂 h-In₂O₃/Pd。利用该方法合成的催化剂性能明显优于通过在 MIL-68(In) 外表面上负载 Pd 纳米粒子形成 MIL-68(In)@Pd 后煅烧制备获得的催化剂 In₂O₃@Pd。In₂O₃ 载体的形态对催化剂性能具有很大影响, 在 3 MPa 和 295 °C 条件下运行 >100 h, h-In₂O₃/Pd 催化剂维持稳定, CO₂ 转化率为 10.5%, 甲醇选择性为 72.4%, 甲醇时空产率为 0.53 g_{MeOH}/(g_{cat}·h)。结果发现, 通过不同的合成条件对 In₂O₃ 上 Pd 的不同电子性质进行微调是催化剂具有高活性和稳定性的原因。由于 In₂O₃ 的表面化学性质不同, h-In₂O₃/Pd 催化剂中 Pd²⁺ 的摩尔分数达到 67.6%, 是普通催化剂 In₂O₃@Pd (21.3%) 的 3.2 倍。密度泛函理论 (DFT) 计算表明, Pd 向 h-In₂O₃(222) 晶面提供更多的电子 (图 9), 导致 CO₂ 和 H₂ 在 h-In₂O₃/Pd 上的活化增强, 从而将 CO₂ 直接氢化为甲醇。

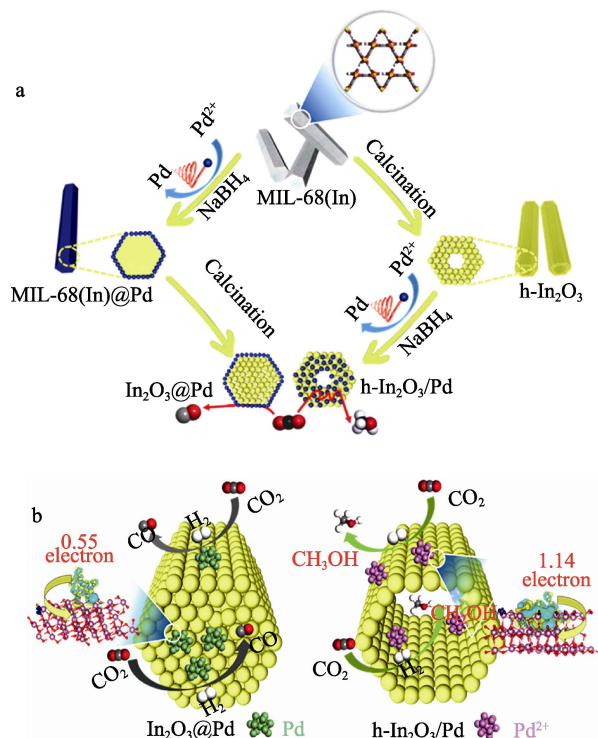


图 9 In₂O₃@Pd 和 h-In₂O₃/Pd 催化剂制备 (a) 及 Pd 电子特性示意图 (b)^[56]

Fig. 9 Schematic illustration of preparation of In₂O₃@Pd and h-In₂O₃/Pd catalysts (a) as well as Pd electronic properties (b)^[56]

贵金属催化剂的活性主要取决于金属合金的粒径与分散程度, MOFs 材料可以提高催化剂表面金属合金活性位点的密度, 提升催化性能。因此, 为保障催化效果, 需对金属合金在 MOFs 表面的分散程度的调控进行深入研究。此外, 未来可进一步研究利用 MOFs 材料制备 Pt 单原子高效催化剂, 单原子催化剂可以提高贵金属的原子利用率, 为新型高效催化剂的合成与应用提供新的思路。

3.3 其他金属基催化剂

3.3.1 MOFs 材料作为载体

ZHANG 等^[57]构建了含 Zn^{2+} -O- Zr^{4+} 位点的 Zr-MOF 催化剂 (MOF-808-Zn- x), 其中, $x = 1、2、3、4$ 代表不同的 Zn 负载 (图 10)。

MOF-808-Zn-4 催化剂在 250 °C 条件下的时空产率高达 190.7 $mg_{MeOH}/(g_{Zn} \cdot h)$, CO_2 加氢的甲醇选择性 >99%、催化活性在 100 h 内保持稳定。机理研究表明, Zn^{2+} 位点负责 H_2 活化, 而开放的 Zr^{4+} 位点负责 CO_2 活化, 因此, Zn^{2+} -O- Zr^{4+} 位点对 CO_2 吸附和转化至关重要。根据红外光谱、原位漂移光谱和密度泛函计算结果, 甲酸盐是 MOF-808-Zn-4 转化 CO_2 的关键中间体。

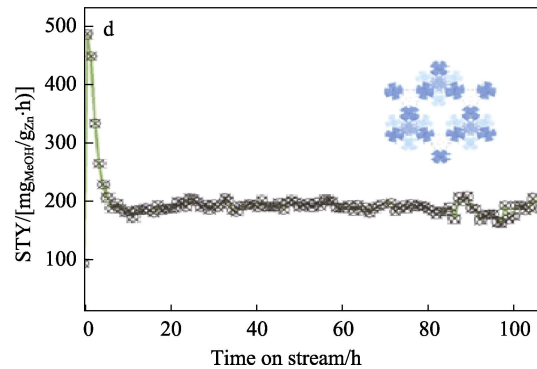
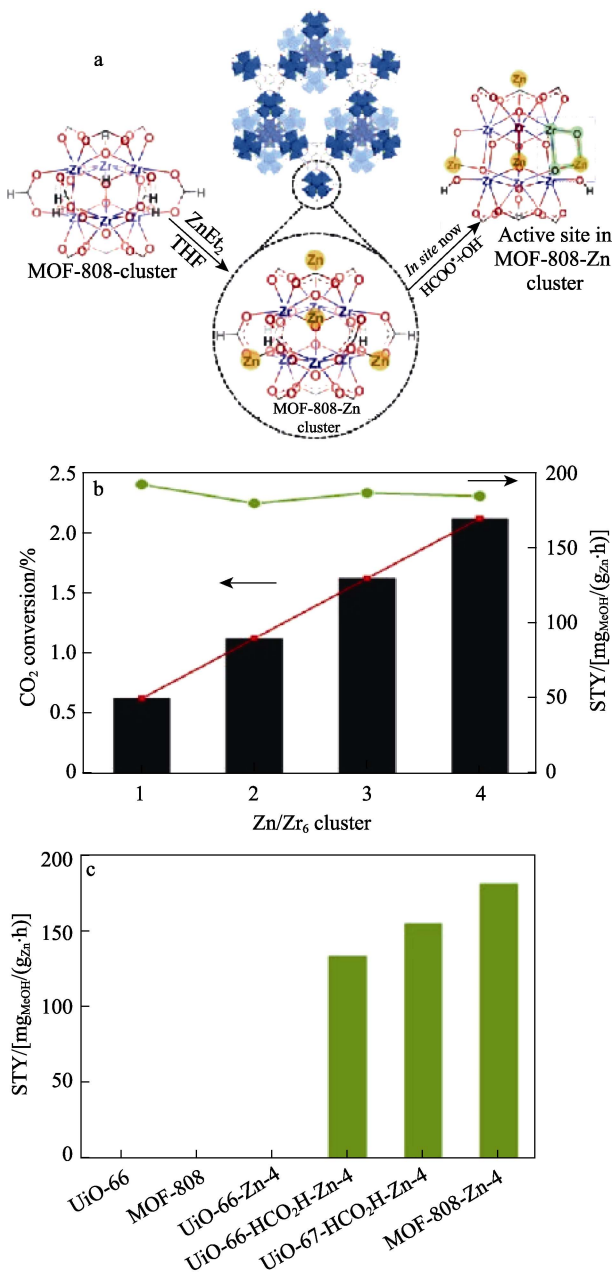


图 10 MOF-808-Zn 合成与 Zr^{4+} -O- Zn^{2+} 活性中心 (a); MOF-808-Zn 催化性能 (b、c); MOF-808-Zn-4 的甲醇选择性与反应时间的关系 (d)^[57]

Fig. 10 Scheme showing the synthesis of MOF-808-Zn and the active site of Zr^{4+} -O- Zn^{2+} (a); Catalytic performance of MOF-808-Zn (b、c); Relationship between selectivity of methanol and reaction time (d)^[57]

3.3.2 MOFs 材料作为前驱体

PUSTOVARENKO 等^[58]通过对铜浸渍 ZIF-67 (Co) 复合材料进行分步热处理 (热解后煅烧) 制备了一种具有纳米结构的材料 $In_2O_3@Co_3O_4$ 。在 $In_2O_3@Co_3O_4$ 催化 CO_2 加氢制甲醇过程中, 催化剂发生重组, 从具有非晶态 In_2O_3 壳层的 Co_3O_4 转化为被非晶态 CoO_x 和 In_2O_3 氧化物覆盖的 $Co_3InC_{0.75}$ 。通过调节 ZIF-67 的织构特性和 In 的负载量, 可以优化诱导时间、甲醇产率和选择性。 $n(In) : n(Co) = 3 : 4$ 为最佳物质的量比, 获得的催化剂在 300 °C 时, 甲醇的产率最高, 为 0.65 $g_{MeOH}/(g_{cat} \cdot h)$, 在 250 °C 时, 甲醇的选择性为 87%。

目前, 对除铜、贵金属外其他金属 MOFs 催化剂的研究还十分有限。在现有研究中, Zr、In 与 MOFs 材料结合获得了具有良好催化性能的 CO_2 加氢制甲醇催化剂, 未来可进一步探究 Zr、In 基 MOFs 催化剂在提高 CO_2 加氢制甲醇选择性与产率的潜力。

表 1 总结了以往研究中 CO_2 加氢制甲醇 MOFs 催化剂的性能。金属-载体相互作用是决定催化剂性能的主要因素^[59], 金属与载体的相互作用会直接影响活性中心的微观结构和电荷分布、气相组分的吸附性能以及表面元素反应的反应性。目前, 对 CO_2 加氢制甲醇 MOFs 催化剂的研究主要集中在 Cu 基催化剂和贵金属基催化剂两类。对于铜基催化剂, Cu/ZnO 与 Cu/ZrO₂ 界面在 CO_2 加氢制甲醇催化方面表现出优异性能^[60], 研究者利用含 Zr、Zn 的 MOFs 材料开发出具有良好表现的铜基催化剂。此外, Cu/CeO₂ 在高效 CO_2 加氢制甲醇中具有良好的潜力^[61], STAWOWY 等^[51]通过在 Zr 基 MOFs 材料中引入 Ce 提高了催化剂的选择性, 未来有待于探究更多含 Ce

的 MOFs 材料在 CO₂ 加氢制甲醇催化剂中的应用。对于贵金属基催化剂, 目前研究最为广泛的是 Pd 基催化剂, PdZn 是甲醇合成的关键活性点位, 利用 ZIF-8 负载贵金属 Pd 制备的催化剂在甲醇选择性与

产率上均具有良好的表现。有研究者发现了中空 In₂O₃ 纳米管在 Pd 催化剂中的良好表现, 未来 Pd/In₂O₃ 的相互作用对于 CO₂ 加氢制甲醇的催化性能有待进一步探究。

表 1 CO₂ 加氢制甲醇 MOFs 催化剂Table 1 MOFs catalysts for CO₂ hydrogenation to methanol

MOFs 种类	催化剂	反应条件	CO ₂ 转化率/%	甲醇选择性/%	甲醇产率	参考文献
UiO	Cu@UiO-66	175 °C、1 MPa	—	100	TOF 3.7×10 ³ /s	[40]
	CuZn@UiO-bpy	250 °C、4 MPa、空速 18000/h	3.3	100	2.59 g _{MeOH} /(kg _{cu} ·h)	[41]
	CZ-0.5-400	280 °C、4.5 MPa	12.6	62.4	587.8 g/(kg _{cat} ·h)	[46]
	Cu@UiO-66	260 °C、4.5 MPa	13.1	78.8	796 g/(kg _{cat} ·h)	[45]
	Cu/Hf-UiO-66	260 °C、2.02 MPa	—	>95	373.2 μmol/g _{Cu} ·h	[42]
	Cu/ZnO@UiO-66	—	—	—	153.9 μmol/(g·h)	[52]
ZIF	Pd-ZnO	270 °C、4.5 MPa	13.6	56.2	0.65 g/(g _{cat} ·h)	[48]
	PZZ8-T	290 °C、4.5 MPa	—	>67	0.465 g/(g _{cat} ·h)	[55]
	CCZB-3	260 °C、4.5 MPa	20.9	58.2	TOF 0.0358/s	[44]
	In ₂ O ₃ @Co ₃ O ₄	250 °C、5.0 MPa	—	87	0.65 g _{MeOH} /(g _{cat} ·h)(300 °C)	[58]
MIL	Pt ₁ @MIL	150 °C、3.2 MPa	—	>90.3	TOF 117/h	[43]
	h-In ₂ O ₃ /Pd	295 °C、3.0 MPa	10.5	72.4	0.53 g _{MeOH} /(g _{cat} ·h)	[56]
Cu-BTC	Cu-ZnO ^{MOF} @Al ₂ O ₃	240 °C、3.0 MPa	9.1	86.9	407.2 g _{MeOH} /(kg _{cat} ·h)	[6]
MOF-808	MOF-808-Zn	250 °C、4.0 MPa	—	>99	190.7 mg _{MeOH} /(g _{Zn} ·h)	[57]

注: “—” 为未给出。

4 CO₂ 加氢制甲醇 MOFs 催化剂设计与催化机理研究

MOFs 基催化剂 CO₂ 加氢合成甲醇机理的研究有助于理解催化剂结构与催化性能之间的关系, 可以为高性能新型催化剂的合成提供指导。但由于 MOFs 材料结构复杂, 目前 MOFs 基催化剂 CO₂ 加氢合成甲醇的机理研究相对较少^[23]。HAN 等^[62]采用原位红外光谱技术对通过热解负载 Cu 的 Zr-MOF 制备的 Cu@ZrO₂ 催化 CO₂ 加氢制甲醇的反应中间体和反应机理进行了研究。原位傅里叶变换红外光谱表明, Cu@ZrO₂ 催化 CO₂ 加氢制甲醇的反应路径为 HCOO* 路径。Cu 与 ZrO₂ 在界面上的协同作用是该催化反应的关键, CO₂ 在 Cu-ZrO₂ 界面的载体表面碱性位点上吸附/活化形成碳酸盐, 而 H₂ 在 Cu 位点解离形成 Cu—H。氢原子溢出到金属-载体界面区域的载体表面, 并与含碳中间体反应, 生成 HCOO*、CH₂O*、CH₃O* 和 CH₃OH。该研究为设计高性能催化剂以及理解 CO₂ 加氢制甲醇的机理和活性中心提供了指导。YE 等^[63]使用 DFT 计算设计了一种 CO₂ 加氢制甲醇的 MOFs 催化剂, 该催化剂通过向具有良好稳定性, 并且可以相对容易地进行功能化的金属有机骨架 UiO-67 中嵌入具有催化活性的 Lewis 官能团, 获得了新型催化剂 UiO-67-(NBF₂)₄。计算结果表明, 这种新型催化剂有助于 H₂ 的异构化分

解, 产生氢化物和 H 原子, 从而促进了 CO₂ 一系列的加氢过程: CO₂*→HCOOH*→CH₂(OH)₂*→CH₂O*→CH₃OH* 合成甲醇。此外, 该催化剂与 H₂ 的结合强度高于 CO₂, 从而可以防止 CO₂ 对于催化剂中 Lewis 酸碱位点的毒害。ZHANG 等^[64]利用 DFT 计算了改性 MOF-74 的 CO₂ 吸附和 H₂ 解离特性, 并对其上 CO₂ 加氢制甲醇的第一步进行了初步研究。计算结果表明, 在研究的 14 种 M-MOF-74 (M=Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Fe、Ru、Os、Ni、Co) 材料上, 存在 3 种类型的 CO₂ 吸附位。当碳原子和氧原子都与金属位相互作用时, CO₂ 更容易被激活。发现 5 种 M-MOF-74 (M=Zr、Hf、Mo、W、Os) 材料具有更好的 CO₂ 活化性能。之后, 通过分析 H₂ 的吸附和解离特性, 发现 W-MOF-74 和 Os-MOF-74 中的不饱和金属位点具有独特的 H₂ 解离和 CO₂ 活化能力。此外, 还研究了 W-MOF-74 和 Os-MOF-74 上 CO₂ 加氢和质子化的反应性。与 Os-MOF-74 相比, W-MOF-74 在 CO₂ 加氢反应中表现出更好的性能, 吸附在 W 金属位上的 CO₂ 更倾向于生成 HCOO* 中间体。基于这些结果, 具有 H₂ 解离功能的 W-MOF-74 被认为具有优异的 CO₂ 加氢活性。GOTTERD 等^[65]通过稳态和瞬态动力学研究, 结合红外光谱和 DFT 建模, 详细研究了嵌入 Pt 纳米粒子的 Zr 基 UiO-67 MOF 催化剂催化 CO₂ 加氢的机理以及 UiO-67 骨架的作用。DFT 计算表明, 甲

醇的形成发生在 Pt 纳米粒子和缺陷 Zr 节点之间的界面处,且通过吸附的 CO₂ 和相邻 Pt 纳米粒子溢出的氢之间的反应在 Zr 节点处形成 HCOO* 中间体。因此, Pt 纳米粒子和缺陷 Zr 节点之间的强协同作用是甲醇合成活性增强的原因。瞬态结果表明, 甲酸盐的氢化是甲醇形成途径中的限速步骤, 表面甲酸盐物种的含量由连接物分离产生的 Zr 位点的数量决定。研究者通过理论计算等方法探究了 MOFs 催化剂催化 CO₂ 加氢制甲醇过程中反应物的吸附与解离特性, 为开发新型 CO₂ 加氢制甲醇高效催化剂提供了一定的参考。

5 结束语与展望

当前, 中国是 CO₂ 排放第一大国, 近几年, 中国 CO₂ 排放的增长量占世界同期 CO₂ 排放增长量的一半以上。中国 CO₂ 排放量较快增长的态势将越来越受到国际社会的关注。随着习总书记“2030 年碳达峰, 2060 年碳中和”口号的提出, 中国作为能源消耗和碳排放大国, 在全球减少温室气体排放的行动中将扮演着日益重要的角色。CO₂ 加氢制甲醇对实现 CO₂ 减排, 并生产具有高附加值的产品具有重要意义, 高活性、高选择性和高稳定性的催化剂是实现 CO₂ 加氢制甲醇的工业化应用的关键。本文综述了近年来 MOFs 材料在 CO₂ 加氢制甲醇催化剂中的应用, MOFs 材料在 CO₂ 加氢制甲醇催化反应中表现出良好的性能。将 Cu 纳米粒子负载到 MOFs 中, 相较于传统催化剂可以大幅度提升催化剂的甲醇选择性, 甲醇产率也有了显著提高, 由于 MOFs 材料独特的孔道结构, 限制了催化剂中活性组分的聚集, 从而极大缓解了传统 Cu 基催化剂的失活问题, 提高了催化剂的稳定性; 对于贵金属催化剂, MOFs 材料的引入可以更好地实现催化剂小粒径、高分散性的合成要求, 并获得更好的催化选择性与产率, 同时, 单原子高效催化剂的合成提高了贵金属的利用效率; 部分金属氧化物可与 MOFs 材料之间形成独特的活性位点, 从而提高催化性能。因此, 相较于传统催化剂, MOFs 材料催化剂在甲醇选择性和产率上具有优势, 为开发高性能的新型 CO₂ 加氢制甲醇催化剂提供了更多可能, 在实现 CO₂ 加氢制甲醇工业化应用方面具有潜力。

在 CO₂ 加氢制甲醇 MOFs 材料催化剂未来的发展中, 以下 4 个方面的研究非常关键:

(1) 探究催化剂组分含量对于 MOFs 材料催化剂性能的影响, 通过改变合成过程中原料配比, 寻找最佳原料配比以获得更高性能的催化剂;

(2) 开发更简单高效的 MOFs 材料合成方法,

目前 MOFs 材料的合成工序较为复杂, 难以实现大规模生产, 开发出更好的 MOFs 材料合成策略可以为 CO₂ 加氢制甲醇 MOFs 材料催化剂的工业化应用提供良好的基础;

(3) 加强对 MOFs 材料催化剂设计的理论研究, 可结合 DFT 等理论计算探究 MOFs 材料结构对 CO₂ 加氢反应过程的影响, 通过计算选择更适用于 CO₂ 加氢制甲醇反应体系的 MOFs 材料, 为高效催化剂的合成提供指导;

(4) MOFs 材料催化剂与 CO₂ 电催化加氢结合具有应用潜力。MOFs 基电催化剂在 CO₂ 电化学转化方面具有潜力, 高孔隙率与可设计的结构有助于向催化位点均匀提供质子, 并实现反应路径的调节。

参考文献:

- [1] DING M, FLAIG R W, JIANG H L, *et al.* Carbon capture and conversion using metal-organic frameworks and MOF-based materials[J]. *Chemical Society Reviews*, 2019, 48(10): 2783-828.
- [2] SONG Q W, ZHOU Z H, HE L N. Efficient, selective and sustainable catalysis of carbon dioxide[J]. *Green Chemistry*, 2017, 19(16): 3707-3728.
- [3] CENTI G, QUADRELLI E A, PERATHONER S. Catalysis for CO₂ conversion: A key technology for rapid introduction of renewable energy in the value chain of chemical industries[J]. *Energy & Environmental Science*, 2013, 6(6): 1711-1731.
- [4] DIN I U, SHAHARUN M S, ALOTAIBI M A, *et al.* Recent developments on heterogeneous catalytic CO₂ reduction to methanol[J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2019, 34: 20-33.
- [5] GHANBARI T, ABNISA F, WAN M. A review on production of metal organic frameworks (MOF) for CO₂ adsorption[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 707: 135090-135113.
- [6] QI T Q J, ZHAO Y M, CHEN S Y, *et al.* Bimetallic metal organic framework-templated synthesis of a Cu-ZnO/Al₂O₃ catalyst with superior methanol selectivity for CO₂ hydrogenation[J]. *Molecular Catalysis*, 2021, 514: 111870-111884.
- [7] GRABOW L C, MAVRIKAKIS M. Mechanism of methanol synthesis on Cu through CO₂ and CO hydrogenation[J]. *ACS Catalysis*, 2011, 1(4): 365-384.
- [8] LEE J Y, FARHA O K, ROBERTS J, *et al.* Metal-organic framework materials as catalysts[J]. *Chemical Society Reviews*, 2009, 38(5): 1450-1459.
- [9] LIANG B L, MA J G, SU X, *et al.* Investigation on deactivation of Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst for CO₂ hydrogenation to methanol[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2019, 58(21): 9030-9037.
- [10] HERMES S, SCHRÖTER M K, SCHMID R, *et al.* Metal@MOF: Loading of highly porous coordination polymers host lattices by metal organic chemical vapor deposition[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2010, 44(38): 6237-6241.
- [11] LIN D F (林代峰), ZHANG Z (张臻), LUO Y J (罗永晋), *et al.* Research advances on catalysts for hydrogenation of carbon dioxide to methanol[J]. *Modern Chemical Industry (现代化工)*, 2021, 41(6): 11-16.
- [12] FANG X, MEN Y H, WU F, *et al.* Promoting CO₂ hydrogenation to methanol by incorporating adsorbents into catalysts: Effects of hydrotalcite[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 378: 122052-122062.
- [13] CHE Y F (车轶菲), LI T (李涛), ZHANG H T (张海涛). Intrinsic kinetics of hydrogenation of CO₂ towards methanol on a Cu/ZnO/Al₂O₃ modified catalyst[J]. *Journal of East China University of Science and Technology (华东理工大学学报)*, 2020, 46(3): 326-333.
- [14] SAEIDI S, NAJARI S, HESSEL V, *et al.* Recent advances in CO₂ hydrogenation to value-added products—Current challenges and

- future directions[J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2021, 85: 100905.
- [15] FISHER I A, WOO H C, BLL A T. Effects of zirconia promotion on the activity of Cu/SiO₂ for methanol synthesis from CO/H₂ and CO₂/H₂[J]. *Catalysis Letters*, 1997, 44(1): 11-17.
- [16] ARENA F, ITALIANO G, BARBERA K, *et al.* Solid-state interactions, adsorption sites and functionality of Cu-ZnO/ZrO₂ catalysts in the CO₂ hydrogenation to CH₃OH[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2008, 350(1): 16-23.
- [17] WANG Y (王彦), WANG X Y (王晓月), CAO R W (曹瑞文), *et al.* Research progress of reaction mechanism of carbon dioxide hydrogenation to methanol[J]. *Journal of Liaoning Petrochemical University (辽宁石油化工大学学报)*, 2020, 40(4): 11-20.
- [18] KATTEL S, RAMIREZ P, CHEN J G, *et al.* Active sites for CO₂ hydrogenation to methanol on Cu/ZnO catalysts[J]. *Science*, 2017, 355(6331): 1296-1299.
- [19] ZONG J W, YANG X F, WU Z L, *et al.* State of the art and perspectives in heterogeneous catalysis of CO₂ hydrogenation to methanol[J]. *Chemical Society Reviews*, 2020, 49(5): 1385-1413.
- [20] DROJKOVA N, SANGORRIN V S, ORINAK A, *et al.* Recent developments in heterogeneous catalysts modelling for CO₂ conversion to chemicals[J]. *ChemCatChem*, 2019, 12(7): 1802-1825.
- [21] YANG Y X, EVANS J, RODRIGUEZ J A, *et al.* Fundamental studies of methanol synthesis from CO₂ hydrogenation on Cu(111), Cu clusters, and Cu/ZnO(0001)[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2010, 12(33): 9909-9917.
- [22] RMIER K, LIAO W C, TADA S, *et al.* CO₂-to-methanol hydrogenation on zirconia-supported copper nanoparticles: Reaction intermediates and the role of the metal-support interface[J]. *Angewandte Chemie*, 2017, 56(9): 2358-2363.
- [23] JIANG X, NIE X W, GUO X W, *et al.* Recent advances in carbon dioxide hydrogenation to methanol *via* heterogeneous catalysis[J]. *Chemical Reviews*, 2020, 120(15): 7984-8034.
- [24] KATTEL S, YAN B H, YANG Y X, *et al.* Optimizing binding energies of key intermediates for CO₂ hydrogenation to methanol over oxide-supported copper[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(38): 12440-12450.
- [25] GRACIANI J, MUDIYANSELAGE K, XU F, *et al.* Highly active copper-ceria and copper-ceria-titania catalysts for methanol synthesis from CO₂[J]. *Science*, 2014, 345(6196): 546-550.
- [26] CLARKE D B, BELL A T. An infrared study of methanol synthesis from CO₂ on clean and potassium-promoted Cu/SiO₂[J]. *Journal of Catalysis*, 1995, 154(2): 314-328.
- [27] DIN I U, SHAHARUN M S, SUBBARAO D, *et al.* Synthesis, characterization and activity pattern of carbon nanofibers based copper/zirconia catalysts for carbon dioxide hydrogenation to methanol: Influence of calcination temperature[J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 274: 619-628.
- [28] DASIREDDY V D B C, LIKOZAR B. The role of copper oxidation state in Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts in CO₂ hydrogenation and methanol productivity[J]. *Renewable Energy*, 2019, 140: 452-460.
- [29] KHOBRADE R, ROSKARIC M, ŽERJAV G, *et al.* Exploring the effect of morphology and surface properties of nanoshaped Pd/CeO₂ catalysts on CO₂ hydrogenation to methanol[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2021, 627: 118394-118410.
- [30] FREI M S, CAPDEVILA C M, GARCIA M R, *et al.* Mechanism and microkinetics of methanol synthesis *via* CO₂ hydrogenation on indium oxide[J]. *Journal of Catalysis*, 2018, 361: 313-321.
- [31] YANG Y, MIMS C A, MEI D H, *et al.* Mechanistic studies of methanol synthesis over Cu from CO/CO₂/H₂/H₂O mixtures: The source of C in methanol and the role of water[J]. *Journal of Catalysis*, 2013, 298(1): 10-17.
- [32] JADHAV S G, VAIDYA P D, BHANAGE B M, *et al.* Catalytic carbon dioxide hydrogenation to methanol: A review of recent studies[J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2014, 92(11): 2557-2567.
- [33] WATANABE T T. The stability of Cu/ZnO-based catalysts in methanol synthesis from a CO₂-rich feed and from a CO-rich feed[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2001, 25: 235-240.
- [34] SUN J T, METCALFE I S, SAHIBZADA M. Deactivation of Cu/ZnO/Al₂O₃ methanol synthesis catalyst by sintering[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1999, (38): 3868-3872.
- [35] VU T T N, DESGAGNÉS A, ILIUTA M C. Efficient approaches to overcome challenges in material development for conventional and intensified CO₂ catalytic hydrogenation to CO, methanol, and DME[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2021, 617: 118119.
- [36] ZHANG W Z (张维中), WEN Y L (温月丽), SONG R P (宋榕鹏), *et al.* Research progress of metal-organic framework materials in catalytic reaction of carbon dioxide hydrogenation[J]. *Natural Gas Chemical Industry: C1 Chemistry and Chemical Industry (天然气化工: C1 化学与化工)*, 2020, 45(1): 113-119.
- [37] KOO W T, CHOI S J, KIM S J, *et al.* Heterogeneous sensitization of metal-organic framework driven metal@metal oxide complex catalysts on oxide nanofiber scaffold toward superior gas sensors[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(40): 13431-13437.
- [38] JIANG H L, BO L, LAN Y Q, *et al.* From metal-organic framework to nanoporous carbon: Toward a very high surface area and hydrogen uptake[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(31): 11854-11857.
- [39] NOH H, KUNG C W, ISLAMOGLU T, *et al.* Room temperature synthesis of an 8-connected Zr-based metal-organic framework for top-down nanoparticle encapsulation[J]. *Chemistry of Materials A Publication of the American Chemistry Society*, 2018, 30(7): 2193-2197.
- [40] RUNGTAWEEVORANIT B, BAEK J, ARAUJO J R, *et al.* Copper nanocrystals encapsulated in Zr-based metal-organic frameworks for highly selective CO₂ hydrogenation to methanol[J]. *Nano Letters*, 2016, 16(12): 7645-7649.
- [41] BING A, ZHANG J, KANG C, *et al.* Confinement of ultrasmall Cu/ZnO_x nanoparticles in metal-organic frameworks for selective methanol synthesis from catalytic hydrogenation of CO₂[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(10): 3834-3840.
- [42] KOBAYASHI H, TAYLOR J M, MITSUKA Y, *et al.* Charge transfer dependence on CO₂ hydrogenation activity to methanol in Cu nanoparticles covered with metal-organic framework systems[J]. *Chemical Science*, 2019, 10(11): 3289-3294.
- [43] CHEN Y Z, LI H L, ZHAO W H, *et al.* Optimizing reaction paths for methanol synthesis from CO₂ hydrogenation *via* metal-ligand cooperativity[J]. *Nature Communications*, 2019, 10(1): 1-8.
- [44] ZHANG C, LIAO P Y, WANG H, *et al.* Preparation of novel bimetallic CuZn-BTC coordination polymer nanorod for methanol synthesis from CO₂ hydrogenation[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2018, 215: 211-220.
- [45] LIU T K, HONG X L, LIU G L, *et al.* *In situ* generation of the Cu@3D-ZrO_x framework catalyst for selective methanol synthesis from CO₂/H₂[J]. *ACS Catalysis*, 2020, 10(1): 93-102.
- [46] WANG Y Q (王艳秋), ZHONG Z X (钟子欣), LIU T K (刘唐康), *et al.* Cu@UiO-66 derived Cu⁺-ZrO₂ interfacial sites for efficient CO₂ hydrogenation to methanol[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica (物理化学学报)*, 2020, 37(5): 2007089-2007099.
- [47] LI X L, LIU G L, XU D, *et al.* Confinement of subnanometric PdZn at a defect enriched ZnO/ZIF-8 interface for efficient and selective CO₂ hydrogenation to methanol[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7: 23878-23885.
- [48] YIN Y Z, HU B, LI X L, *et al.* Pd@zeolitic imidazolate framework-8 derived PdZn alloy catalysts for efficient hydrogenation of CO₂ to methanol[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 234: 143-152.
- [49] HU B, YIN Y Z, ZHONG Z X, *et al.* Cu@ZIF-8 derived inverse ZnO/Cu catalyst with sub-5 nm ZnO for efficient CO₂ hydrogenation to methanol[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2019, 9(10): 2673-2681.
- [50] LI W, WANG K C, WANG, HUANG J J, *et al.* M₂O₇-ZrO₂(M=Zn, Co, Cu) solid solutions derived from Schiff base-bridged UiO-66 composites as high-performance catalysts for CO₂ hydrogenation[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(36): 33263-33272.
- [51] STAWOWY M, CIESIELSKI R, MANIECKI T, *et al.* CO₂ hydrogenation to methanol over Ce and Zr containing UiO-66 and Cu/UiO-66[J]. *Catalysts*, 2019, 10(1): 39-55.