

Rh/CeO₂ 催化剂中 Rh 的负载量对其 CO₂ 加氢生成甲醇 和乙醇产物选择性的影响

郑珂, 刘冰, 胥月兵, 刘小浩*

(江南大学 化学与材料工程学院, 江苏 无锡 214122)

摘要: 将 CO₂ 捕获并通过加氢转化为醇类等高值化学品是实现 CO₂ 减排和碳资源循环利用的重要途径之一。本文对 Rh/CeO₂ 催化剂在 CO₂ 加氢反应中的性能进行了研究, 并结合 XRD、Raman、H₂-TPR、CO₂-TPD、CO-DRIFTS 和 XPS 等表征方法, 揭示了 Rh 负载量 (0.1%–2.0%) 对其 CO₂ 加氢活性和产物选择性的影响。结果表明, 在 3.0 MPa、250 °C 的反应条件下, Rh 负载量为 0.1% 时 Rh/CeO₂ 催化剂上 CO₂ 加氢产物以乙醇为主。随着 Rh 含量的增加, CO₂ 转化率增加, 但乙醇选择性降低; 当 Rh 负载量为 2.0% 时, 产物以甲醇为主。对于 Rh 负载量不同的催化剂上的 CO₂ 加氢反应, 其产物选择性的差异与催化剂中 Rh 的存在形式和电子性质有关; 原子分散的 Rh⁺ 有利于稳定 CO*, CO* 与 CH₃* 进行 C–C 偶联形成乙醇, 而金属态的 Rh 团簇则容易促成 CO* 加氢生成甲醇。

关键词: CO₂ 加氢; 甲醇; 乙醇; 氧空位; Rh 单原子; Rh 团簇

中图分类号: O643.38

文献标识码: A

Effect of Rh loading on the selectivity to methanol and ethanol in the hydrogenation of CO₂ over the Rh/CeO₂ catalyst

ZHENG Ke, LIU Bing, XU Yuebing, LIU Xiaohao*

(School of Chemical and Material Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

Abstract: The capture and hydrogenation of CO₂ into high-value chemicals such as alcohols is one of the important ways to reduce CO₂ emission and achieve carbon resource recycling. In this work, the catalytic performance of Rh/CeO₂ catalyst in the CO₂ hydrogenation was investigated; with the help of various characterization methods including XRD, Raman, H₂-TPR, CO₂-TPD, CO-DRIFTS and XPS, the influence of Rh loading (0.1%–2.0%) on the catalytic activity of Rh/CeO₂ and product selectivity in the CO₂ hydrogenation was revealed. The results indicate that for the hydrogenation of CO₂ at 250 °C and 3.0 MPa over the Rh/CeO₂ catalysts, ethanol is the major product at a low Rh loading of 0.1%. With the increase of Rh loading, the conversion of CO₂ increases, but accompanied by a decrease in the selectivity to ethanol; when the Rh loading reaches 2.0%, the main product turns to be methanol. It seems that the difference of various Rh/CeO₂ catalysts with different Rh loadings in the product selectivity for the CO₂ hydrogenation is ascribed to their difference in the structural and electronic properties of Rh; atomically dispersed Rh⁺ species favor the stabilization of CO* and its subsequent C–C coupling with CH₃* to form ethanol, whereas metallic Rh clusters facilitate the hydrogenation of CO* to produce methanol.

Key words: CO₂ hydrogenation; methanol; ethanol; oxygen vacancies; single Rh atom; Rh cluster

随着社会经济的快速发展, 人类对化石燃料 (煤炭、石油和天然气) 的大规模开采与利用, 导致大气中二氧化碳 (CO₂) 浓度持续上升, 进而引发了全球变暖、海平面升高等一系列环境问题。为了应对 CO₂ 给人类生存与发展带来的危害, 中国在 2020 年提出了“双碳目标”, 旨在降低碳排放量, 实现碳资源的循环利用。另一方面, 由于具有无毒和廉价易得等优点, CO₂ 也是一种极具应用潜力

的化工原料。CO₂ 加氢可以生产许多高价值化学品, 包括低碳烯烃^[1–2]、甲酸^[3]、芳烃^[4–5]、二甲醚^[6]、甲醇^[7–9] 和乙醇^[10–11] 等。其中, 甲醇和乙醇是最有前景的两种 CO₂ 加氢产物。甲醇是工业上一种重要的平台分子, 可用于生产低碳烯烃和芳烃等^[12–13], 还可用作溶剂、“绿色”甲醇直接作为燃料等^[14]; 而乙醇在生活中常被用作消毒剂和溶剂, 也是一种理想的替代燃料^[15]。然而, 由于 CO₂ 的化学惰性

Received: 2024-03-01; Revised: 2024-03-22

* Corresponding author. Tel: 13506186720, Fax: (+086)510-8591-7763, E-mail: liuxh@jiangnan.edu.cn.

The project was supported by the National Key Research and Development program of China (2023YFB4103201) and the National Natural Science Foundation of China (22379053).

国家重点研发计划 (2023YFB4103201) 和国家自然科学基金 (22379053) 资助

本文的英文电子版由 Elsevier 出版社在 ScienceDirect 上出版 (<http://www.sciencedirect.com/science/journal/18725813>)

以及复杂的反应网络,实现二氧化碳高效转化得到特定的醇类产物仍具有挑战性。

氧化物负载的金属催化剂在 CO₂ 加氢合成醇类产物的反应中得到广泛应用^[16-18]。在众多氧化物载体中,二氧化铈(CeO₂)具有丰富的氧空位,有利于二氧化碳的吸附、活化。另外,CeO₂与负载金属之间存在强相互作用,有利于提高负载金属的分散性^[19]。在前期的工作中,研究了多种助剂(La、Zr、Cr、Ca、Co、Cd、Zn、Bi和K)对Pd/CeO₂催化CO₂加氢合成甲醇的影响,结果表明,Zr的添加可以掺入到CeO₂晶格中,形成更多的氧空位和高度分散的Pd物种,从而提升催化活性和甲醇选择性^[20]。此外,实验室还构筑了以CeO₂为载体的双钨位点-纳米“蓄水”膜反应器,实现了二氧化碳在温和条件下连续流一步无副反应高效稳定制乙醇^[10]。尽管CeO₂负载的Pd催化剂已在CO₂加氢反应中得到了广泛的研究,但对于Rh负载量对CO₂加氢催化活性和产物选择性的影响缺乏系统的研究。

本实验以CeO₂为载体,通过热原子法制备了具有不同Rh含量的Rh/CeO₂催化剂,探究了Rh负载量对催化剂反应活性和选择性的影响,并结合XRD、Raman、H₂-TPR、CO₂-TPD、CO-DRIFTS和XPS等表征手段揭示了Rh负载量对氧空位、活性位点的存在形式和电子性质,以及CO₂加氢反应性能的影响。

1 实验部分

1.1 实验试剂

乙酰丙酮铑(Rh(acac)₃, AR, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司);硝酸铈六水合物(AR, Ce(NO₃)₃·6H₂O, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司);聚环氧丙烷-氧化聚乙烯(P123, AR, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司);尿素(Co(NH₂)₂, AR, 上海国药集团有限公司);硝酸(HNO₃, AR, 上海国药集团有限公司);丙酮(C₃H₈O, AR, 上海国药集团有限公司);乙醇(AR, 上海泰坦科技股份有限公司)。

1.2 催化剂的制备

CeO₂载体通过水热法进行制备。具体合成流程如下:将2.32 g P123、0.4 mL硝酸和5.586 g尿素溶解在40 mL乙醇中,在50℃下剧烈搅拌,得到溶液A;将4.038 g硝酸铈(III)六水合物和0.4 mL硝酸溶解在40 mL乙醇中,在50℃下剧烈搅拌,得到溶液B。随后,将两种溶液混合并转移到250 mL的水热釜中,在80℃下水热反应48 h,然后升温至120℃水热反应5 h。待水热釜冷却至

室温后,将水热产物过滤并用乙醇洗涤,在120℃下干燥过夜,并在400℃马弗炉中焙烧4 h,得到CeO₂载体。

$x\%$ Rh/CeO₂ ($x=0.1$ 、 0.5 、 2.0) 催化剂通过热原子法进行制备。将化学计量的乙酰丙酮铑分散在丙酮中,然后将所制备的CeO₂载体分散到此溶液中,在40℃的动态真空下缓慢蒸发溶剂。将所得固体在80℃下干燥过夜,并在800℃的空气气氛下焙烧10 h,得到 $x\%$ Rh/CeO₂ 催化剂。

1.3 催化剂的表征

X射线衍射(XRD)在德国Bruker公司生产的D8 PHASER衍射分析仪上进行测试,采用Cu-K α 射线,光管功率为2.2 kW,5°–80°扫描,扫描速率为5(°)/min。

拉曼光谱(Raman)在Renishaw InVia仪器上进行测试,使用532 nm的单频率激光线。

催化剂中Rh含量在PerkinElmer Avio 200型电感耦合等离子体发射光谱仪上进行测试。

氢气程序升温还原(H₂-TPR)在配备有TCD检测器的TP-5076装置上进行测试。将100 mg催化剂在Ar(30 mL/min)气氛下加热至300℃处理30 min,以去除催化剂表面的杂质。冷却至室温后,将气体切换成10% H₂/Ar(30 mL/min)。待基线稳定0.5 h后,以10℃/min的加热速率将样品从30℃加热至800℃,记录此过程中的TCD信号。

CO₂-程序升温脱附(CO₂-TPD)在Microtrac BELCAT II仪器上进行测试。将150 mg催化剂在5% H₂/N₂(30 mL/min)下300℃处理1 h,随后在Ar气氛中冷却至50℃;将气体切换为10% CO₂/Ar,吸附30 min后切换为He,吹扫30 min以去除物理吸附的CO₂;最后在He气氛下升温至800℃,记录CO₂-TPD曲线。

CO吸附原位红外(CO-DRIFTS)在德国Bruker Tensor 27 FT-IR光谱仪上进行测试。将150 mg催化剂在5% H₂/N₂(30 mL/min)下300℃处理1 h,冷却至室温后,用He(30 mL/min)将催化剂吹扫30 min,采集背景。然后用1% CO/Ar(30 mL/min)在催化剂表面吸附30 min,再用He吹扫30 min以去除物理吸附的CO后,采集谱图。分辨率为4 cm⁻¹,扫描64次。

X射线光电子能谱(XPS)在英国Kratos公司生产的Axis supra X射线光电子能谱仪上进行测试,测试真空度为4×10⁻⁷ Pa,激发源采用Al-K α 射线($h\nu=1486.6$ eV),工作电压为14.6 kV,灯丝电流为13.5 mA。根据碳谱内标(C 1s = 284.8 eV)对其

他元素结合能进行校正。

1.4 DFT 计算方法

应用 VASP 进行自旋极化 DFT 计算^[21], 采用 DFT+U 方法处理 Ce 4f 轨道并设定 $U_{\text{eff}}=5.0 \text{ eV}$ ^[22], 投影增强波 (PAW) 方法用于处理价电子间的相互作用^[23], 截断动能为 400 eV。原子间作用力的收敛标准设定为 0.03 eV/Å, 采用爬升图像轻推弹性带 (CI-NEB) 方法进行过渡态搜索和确定^[24-25]。所有过渡态均经过频率验证, 吸附能 (E_{ads}) 根据以下公式计算:

$$E_{\text{ads}} = E_{(\text{adsorbate}+\text{surface})} - E_{(\text{adsorbate})} - E_{(\text{surface})} \quad (1)$$

式中: $E_{(\text{adsorbate}+\text{surface})}$ 为分子吸附在表面的总能量, $E_{(\text{adsorbate})}$ 和 $E_{(\text{surface})}$ 分别为气相中自由吸附分子和模型表面能量。

1.5 催化剂性能评价

CO_2 加氢反应在 100 mL 间歇式高压反应釜中进行。反应前, 将催化剂在氢气气氛 (30 mL/min) 下于 300 °C 处理 1 h, 降至室温后再用 1% O_2/N_2 钝化处理 1 h。然后将 30 mg 催化剂和 20 mL 水加入反应釜中, 用 1.0 MPa 合成气 ($V(\text{CO}_2):V(\text{H}_2)=1:3$) 对反应釜内空气置换三次, 再充入合成气至 3.0 MPa, 升温至 250 °C, 在 400 r/min 的转速下反应 5 h。反应结束后, 将反应釜在冰水浴中进行冷却降温至常温。气相产物通过 Agilent GC 7820A 气相色谱仪在线分析, 该色谱仪配备有热导检测器 (TCD) 和氢离子火焰检测器 (FID), 色谱柱为 Poropak Q 柱 (两根)、6ft PQ/8ft 5A 柱 (一根) 以及一根 Restek Rt-Q-Bond 毛细管柱。液相产物采用德国 Bruker AVANCE III HD 400 核磁共振光谱仪进行分析。 CO_2 转化率和产物选择性根据以下公式进行计算:

$$\text{CO}_2 \text{ conversion } (\%) = \frac{[\text{CO}_2]_{\text{b}} - [\text{CO}_2]_{\text{a}}}{[\text{CO}_2]_{\text{b}}} \times 100\% \quad (2)$$

$$\text{Selectivity of } C_i (\%) = \frac{[C_i] \times i}{[\text{CO}_2]_{\text{b}} - [\text{CO}_2]_{\text{a}}} \times 100\% \quad (3)$$

式中: $[\text{CO}_2]_{\text{b}}$ 和 $[\text{CO}_2]_{\text{a}}$ 分别表示反应之前和之后的 CO_2 摩尔量, C_i 表示产物的摩尔量, i 表示 $[C_i]$ 中的碳原子数。

时空收率 (STY) 根据以下公式计算:

$$\text{STY } (\%) = \frac{x_{\text{CO}_2} \times S \times n_{\text{CO}_2}}{t \times m_{\text{catal}}} \times 100\% \quad (4)$$

式中: x_{CO_2} 表示 CO_2 的转化率, S 表示产物的选择性, n_{CO_2} 表示 CO_2 的量, t 表示反应时间, m_{catal} 表示催化剂质量。

2 结果与讨论

2.1 催化剂表征

2.1.1 XRD 分析

采用 XRD 对 CeO_2 载体和 Rh/CeO₂ 催化剂进行物相结构分析。如图 1 所示, CeO_2 载体在 $2\theta=28.7^\circ$ 、 33.2° 、 47.6° 、 56.5° 、 59.1° 和 69.4° 处表现出明显的衍射峰, 分别对应于萤石 CeO_2 (PDF#34-0394) 的 (111)、(200)、(220)、(311)、(222) 和 (400) 晶面^[26]。Rh/CeO₂ 催化剂表现出相似的衍射峰, 说明引入的 Rh 物种没有改变催化剂的晶体结构。另外, 在 Rh/CeO₂ 催化剂的 XRD 谱图中未检测到归属为 Rh 物种的特征衍射峰, 这可能是由于 Rh 物种的高分散性或负载量低于 XRD 的检测限。

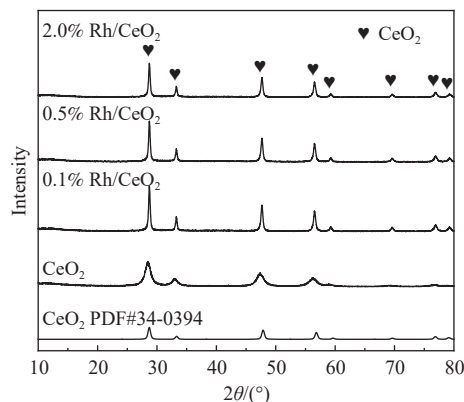


图 1 不同催化剂的 XRD 谱图

Figure 1 XRD patterns of different catalysts

2.1.2 Raman 分析

采用拉曼光谱对 CeO_2 载体和 Rh/CeO₂ 催化剂结构进行分析。如图 2 所示, CeO_2 载体在 460 cm^{-1} 处显示出一个较强的峰, 归属为 CeO_2 晶格的局部对称振动模式 (F_{2g})^[27]。对于 Rh/CeO₂ 催化剂, 其在相同位置也显示出强的 Raman 峰, 进一步证实了引入的 Rh 物种没有改变催化剂的晶体结构。

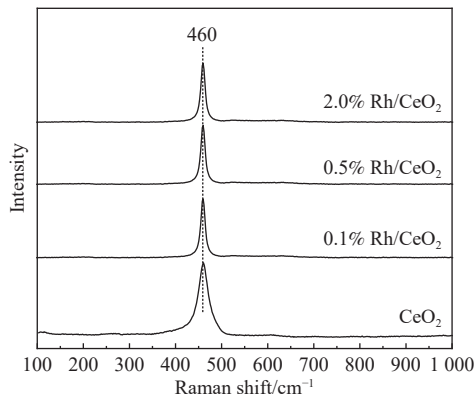


图 2 不同催化剂的 Raman 谱图

Figure 2 Raman spectra of different catalysts

2.1.3 ICP 分析

采用 ICP 对催化剂中 Rh 的含量进行定量分析, 结果如表 1 所示, 可以看到催化剂中 Rh 的实际含量与理论值基本一致。

表 1 催化剂中的 Rh 含量
Table 1 Rh contents in various Rh/CeO₂ catalysts

Entry	Catalyst	Rh content w/%
1	0.1% Rh/CeO ₂	0.14
2	0.5% Rh/CeO ₂	0.55
3	2.0% Rh/CeO ₂	1.92

2.1.4 H₂-TPR 分析

采用 H₂-TPR 对 CeO₂ 载体以及 Rh/CeO₂ 催化剂的还原行为进行测试。如图 3 所示, CeO₂ 载体表现出两个还原峰。其中, 位于 350–450 °C 的峰归属于表面 CeO₂ 的还原, 而位于 450–600 °C 的峰归属于体相 CeO₂ 的还原^[28]。在 CeO₂ 载体上负载 Rh 以后, 在低于 200 °C 出现的新峰归属于 Rh 物种的还原^[29]。对于 0.1% Rh/CeO₂ 催化剂, Rh 物种的还原峰很弱且还原温度更高, 表明 0.1% Rh/CeO₂ 催化剂中的 Rh 物种较难还原。这主要归因于催化剂中 Rh 和 CeO₂ 载体之间具有较强的相互作用, 抑制了 Rh 物种的还原。随着 Rh 负载量的增加, Rh 物种的还原峰逐渐增强, 且 CeO₂ 还原峰向低温偏移, 还原峰面积逐渐增加。前者归因于 Rh 负载量的增加导致 Rh 的分散性降低, 使得 Rh 与 CeO₂ 载体之间的相互作用减弱, 进而促进了 Rh 物种的还原。后者归因于金属 Rh 物种的氢溢流效应, 促进了 CeO₂ 载体的还原。

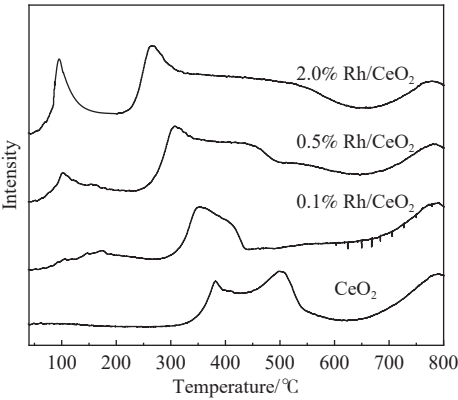


图 3 不同催化剂的 H₂-TPR 谱图
Figure 3 H₂-TPR profiles of different catalysts

2.1.5 CO₂-TPD 分析

为了研究 Rh/CeO₂ 催化剂对 CO₂ 的吸附能力, 对其进行了 CO₂-TPD 测试。如图 4 所示, 所有催化

剂在 200 °C 以下显示出一个较强的峰, 归属为 CO₂ 的物理吸附。随着 Rh 含量的增加, 350–600 °C 出现了一个新峰, 归属为较强的 CO₂ 化学吸附。另外, 该峰的峰面积随 Rh 含量的增加而增加, 说明增加 Rh 负载量有利于提高 CO₂ 的吸附活化, 这可能与更多的氧空位的形成有关。结合 H₂-TPR 结果, Rh 负载量的增加促进了 CeO₂ 载体的还原, 有利于形成更多氧空位, 进而增强对 CO₂ 的吸附与活化^[30]。

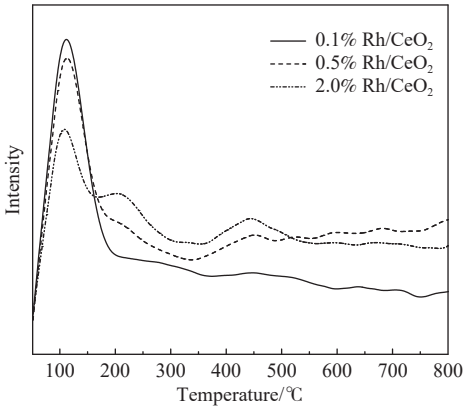


图 4 不同催化剂的 CO₂-TPD 谱图
Figure 4 CO₂-TPD profiles of different catalysts

2.1.6 CO-DRIFTS 分析

为了探究不同催化剂 Rh 物种的存在形式, 本实验以 CO 为探针分子, 对不同催化剂进行了原位 CO 吸附漫反射傅里叶红外变换光谱 (*in-situ* CO-DRIFTS) 表征。如图 5 所示, 对于 0.1% Rh/CeO₂ 催化剂, 2085 和 2012 cm⁻¹ 处的峰可归属为带正电荷的 Rh⁺(CO)₂ 二羰基物种的对称和不对称拉伸振动^[31–32]。

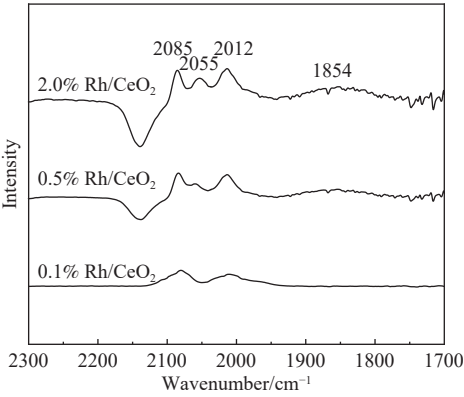


图 5 不同催化剂的原位 CO 吸附漫反射红外光谱谱图
Figure 5 *In-situ* CO-DRIFT spectra of various catalysts

该结果表明, 0.1% Rh/CeO₂ 催化剂中, Rh 物种以正价原子态 (Rh⁺) 形式分散在 CeO₂ 表面上。而

对于 0.5% Rh/CeO₂ 和 2.0% Rh/CeO₂ 催化剂,除上述两个振动峰外,在 2055 和 1854 cm⁻¹ 处还观察到两个新峰的出现,这两个峰分别归属于金属态 Rh 团簇上线性和桥式吸附的 CO 振动峰^[31]。因此,对于较高 Rh 负载量的 0.5% Rh/CeO₂ 和 2.0% Rh/CeO₂ 催化剂, Rh 物种以金属态的团簇形式存在为主。

2.1.7 XPS 分析

采用 XPS 探究了不同催化剂表面组成与电子状态,结果如图 6 所示。图 6(a)为催化剂的 Ce 3d

XPS 谱图,可以将 Ce 3d 拟合为八个峰,其中,标记为 u 和 v 的峰分别归属于 Ce 3d_{5/2} 和 Ce 3d_{3/2} 自旋轨道分量。根据峰位置,可将标记为 u' 和 v' 的谱带归属于 Ce³⁺,而其余六个谱带归属于 Ce⁴⁺^[33]。Ce³⁺物种的含量可以用于衡量催化剂中氧空位浓度。基于上述拟合峰面积,本工作计算了不同催化剂中 Ce³⁺物种含量,结果如表 2 所示。所得 Ce³⁺含量遵循以下顺序:2.0% Rh/CeO₂>0.5% Rh/CeO₂>0.1% Rh/CeO₂,说明高载量 Rh 催化剂氧空位浓度更高,与前文 H₂-TPR 结果一致。

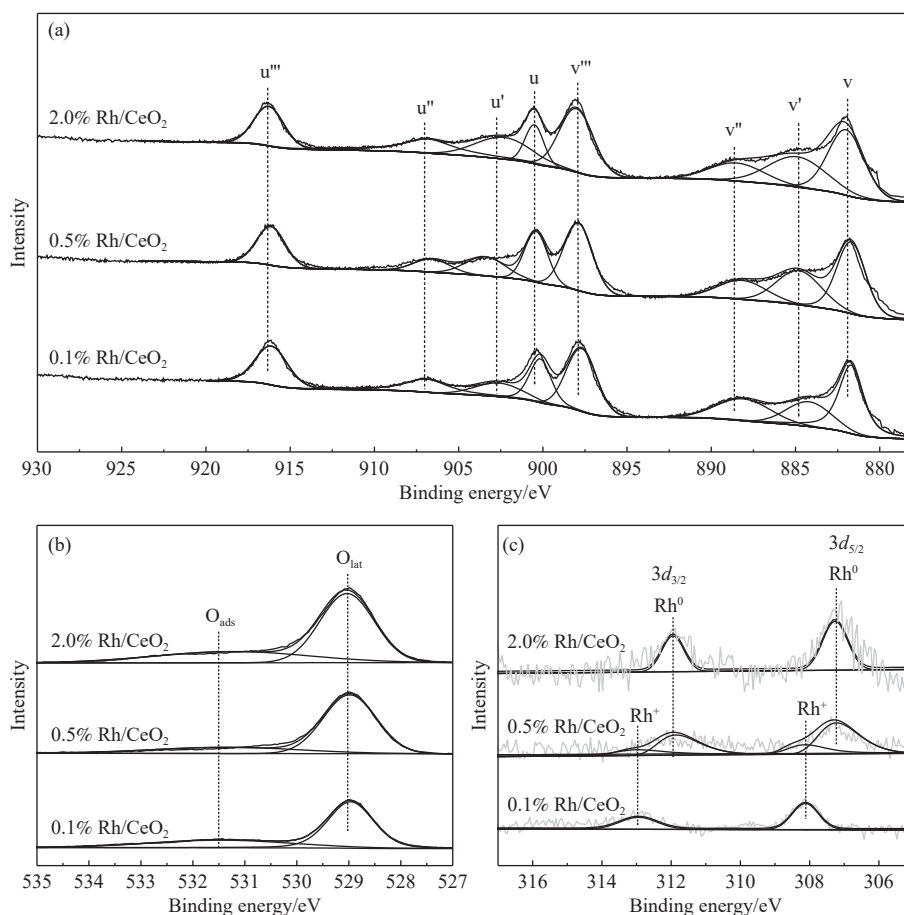


图 6 不同还原后催化剂的 Ce 3d(a)、O 1s(b)和 Rh 3d(c) XPS 谱图

Figure 6 Ce 3d (a), O 1s (b) and Rh 3d (c) XPS spectra of various reduced catalysts

表 2 由 XPS 计算出催化剂表面组分的含量

Table 2 Surface composition of various catalysts calculated from their XPS spectra

Catalyst	Ce ³⁺ /(Ce ³⁺ +Ce ⁴⁺) (%)	O _{ads} /(O _{ads} +O _{lat}) (%)
0.1% Rh/CeO ₂	17.3	28.6
0.5% Rh/CeO ₂	21.4	30.2
2.0% Rh/CeO ₂	23.6	31.7

催化剂的氧空位浓度也可以通过 O 1s XPS 来进一步表征,结果如图 6(b)所示。所得 O 1s 光谱可拟合为两部分,其中,结合能位于 529.1 eV 处的

峰归属于晶格氧(O_{lat}),结合能位于 531.4 eV 处的峰归属于表面吸附氧(O_{ads})^[34]。根据 O 1s 光谱结果,表面氧空位含量可以通过 O_{ads}/(O_{ads}+O_{lat}) 计算得到。如表 2 所示,随着 Rh 负载量的升高,氧空位含量也随之增加,与 Ce 3d XPS 的结果一致。

图 6(c)为催化剂的 Rh 3d XPS 谱图。对于 0.1% Rh/CeO₂ 催化剂,其在结合能位于 308.2 和 312.9 eV 处显示出两个峰,归属于 Rh⁺物种^[35]。当 Rh 负载量增加到 0.5% 时,除上述两个峰外,307.1 和 311.8 eV 处出现两个新峰,归属于 Rh⁰ 物种。这

表明 0.5% Rh/CeO₂ 催化剂中, Rh 物种以 Rh⁰ 和 Rh⁺ 两种价态形式存在。而当 Rh 负载量进一步增加时, 在 2.0% Rh/CeO₂ 催化剂中仅有 Rh⁰ 峰出现, 说明 2.0% Rh/CeO₂ 催化剂中的 Rh 物种以金属态的形式存在。上述现象可能与 Rh 物种和 CeO₂ 载体之间不同的相互作用有关。对于高载量的 Rh 催化剂, 与载体表面距离较远的 Rh 与载体之间的相互作用较弱, 因此, 容易被还原为金属态。而原子分散的 Rh 与 CeO₂ 载体的相互作用较强, 抑制了 Rh 物种的还原。

2.2 催化剂反应性能评价

在 250 °C 和 3 MPa 下, 在 H₂/CO₂ 体积比为 3 的条件下对不同催化剂的 CO₂ 加氢反应性能进行了测试, 结果如图 7 所示。从图 7(a) 可以看出, CeO₂ 载体几乎没有催化活性。在 CeO₂ 载体上负载 Rh 后, Rh/CeO₂ 催化剂的 CO₂ 转化率明显增加, 并得到了包括 CO、CH₄、甲醇和乙醇在内的四种

产物。显然, Rh 的负载量对 Rh/CeO₂ 催化剂的反应活性和产物选择性有较大的影响。0.1% Rh/CeO₂ 催化剂的 CO₂ 转化率为 3.2%, 甲醇选择性为 22.2%, 乙醇选择性为 74.3%。随着 Rh 负载量的升高, 反应活性进一步提高, 这是因为高载量的 Rh 催化剂上含有更多的氧空位, 这有利于 CO₂ 的吸附活化, 同时, 更多的 Rh 位点提供吸附解离氢也有利于加氢。从图 7(b) 可以清晰观察到, 乙醇时空产率 (STY) 随 Rh 负载量的增加而降低, 而甲醇 STY 值的变化趋势则相反。0.1% Rh/CeO₂ 催化剂达到了最高的乙醇产率 (2.16 mmol/(g·h)), 2.0% Rh/CeO₂ 催化剂达到了最高的甲醇产率 (7.69 mmol/(g·h))。从图 8 可以看出, 0.1% Rh/CeO₂ 催化剂中的乙醇时空收率和 2.0% Rh/CeO₂ 催化剂中的甲醇时空收率优于大部分文献中报道的催化结果, 体现了 0.1% Rh/CeO₂ 和 2.0% Rh/CeO₂ 催化剂分别在 CO₂ 加氢合成乙醇和甲醇中的优越性。

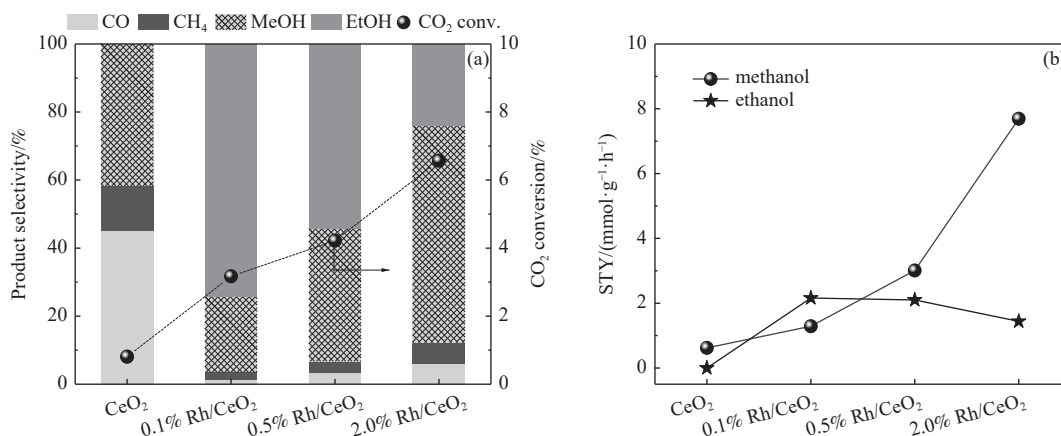


图 7 不同催化剂上 CO₂ 加氢反应催化性能(a)和甲醇与乙醇产率变化(b)

Figure 7 Catalytic performance of various Rh/CeO₂ catalysts in the CO₂ hydrogenation
(a): CO₂ conversion and product selectivity; (b): space-time yield (STY) of ethanol and methanol.

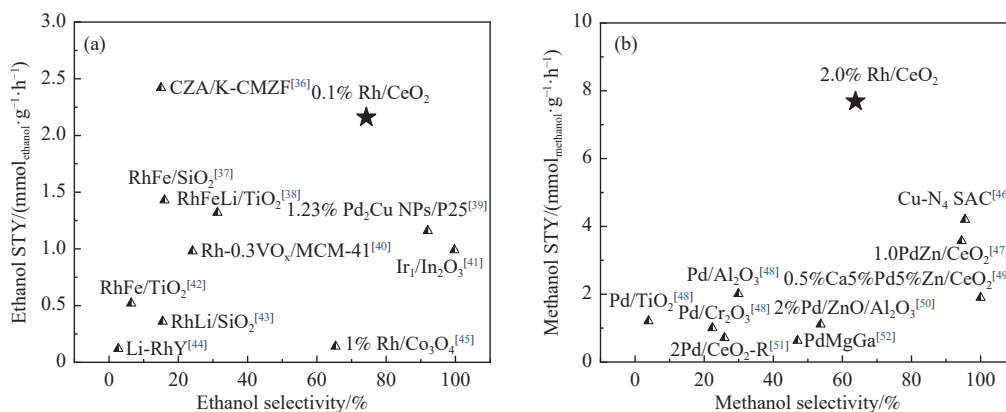


图 8 0.1% Rh/CeO₂ 催化剂上乙醇(a)和 2.0% Rh/CeO₂ 催化剂上甲醇(b)的时空产率与文献报道的催化剂的比较^[36-52]

Figure 8 Comparison of the space-time yield of ethanol over 0.1% Rh/CeO₂ (a) and that of methanol over 2.0% Rh/CeO₂ (b) for the CO₂ hydrogenation obtained in this work with those over other catalysts reported in literature^[36-52]

CO_2 加氢产物选择性的差异与催化剂中 Rh 的存在形式和电子性质有关。由图 7(a)可知,随着 Rh 负载量的增加, CH_4 选择性上升,说明 Rh 含量的增加导致催化剂的加氢能力增强,过强的加氢能力会导致 CO^* 更倾向于加氢去形成甲醇,而较弱的加氢能力有利于稳定 CO^* 与 CH_3^* 进行 C-C 偶联反应。Rh 位点的电子性质是影响催化性能的重要因素。从前面表征结果可知,0.1% Rh/CeO₂ 催化剂实现了 Rh 物种的原子级分散, Rh 与 CeO₂ 载体具有较强相互作用,因此,0.1% Rh/CeO₂ 中的 Rh 物种以 Rh^+ 形式存在。而 0.5% Rh/CeO₂ 和 2.0% Rh/CeO₂ 催化剂中的 Rh 以团簇形式存在,且随 Rh 载量增加, Rh 与载体相互作用逐渐减弱,金属态 Rh 含量逐渐增加。相比于氧化态的 Rh^+ 物种,金属态 Rh 物种的 *d* 轨道电子云密度更高,更有利于活化 H_2 与 CO^* 物种,进而促进表面吸附 CO^* 的加氢。相比之下, Rh^+ 位点更有利于 CO 的稳定^[53-54]。因此,0.1% Rh/CeO₂ 催化剂更倾向于通过 CO^* 与 CH_3^* 的 C-C 偶联和加氢反应形成乙醇,而 2.0% Rh/CeO₂ 催化剂难以稳定 CO^* 物种,进而倾向于形

成甲醇产物。

为了进一步验证 Rh 原子(Rh SA)和 Rh 团簇(Rh NPs)对于 CO^* 加氢以及 C-C 偶联能力的差异,本工作构建了 CeO₂ 负载的 Rh 单原子以及 Rh 团簇模型,采用密度泛函理论(DFT)计算了 CO^* 加氢与 C-C 偶联的反应能垒。如图 9(a)所示,由图 9(a)可以看出,在 Rh 团簇上 CO 加氢的能垒低于 Rh 单原子,进一步说明在 Rh 团簇上具有更强的 CO^* 加氢能力,这使得 CO^* 中间体无法在 Rh 团簇位点上面稳定存在,不利于其与 CH_3^* 的 C-C 偶联。相比之下,单原子 Rh 有利于稳定 CO^* 物种。此外, C-C 偶联是形成乙醇必不可少的关键步骤,因此,计算了 Rh 单原子和 Rh 团簇上进行 C-C 偶联的能力,从图 9(b)可以看出,在 Rh 单原子位点上 CH_3^* 与 CO^* 偶联的能垒远低于 Rh 团簇上的偶联能垒(0.72 vs 1.37 eV),说明在 Rh 单原子催化剂上更容易发生 C-C 偶联以生成乙醇,而 Rh 团簇上难以发生偶联过程,从而降低了对乙醇的选择性。

为了研究催化剂的稳定性,将反应后的催化剂进行回收,并用于下一次催化反应,结果如图 10 所示。

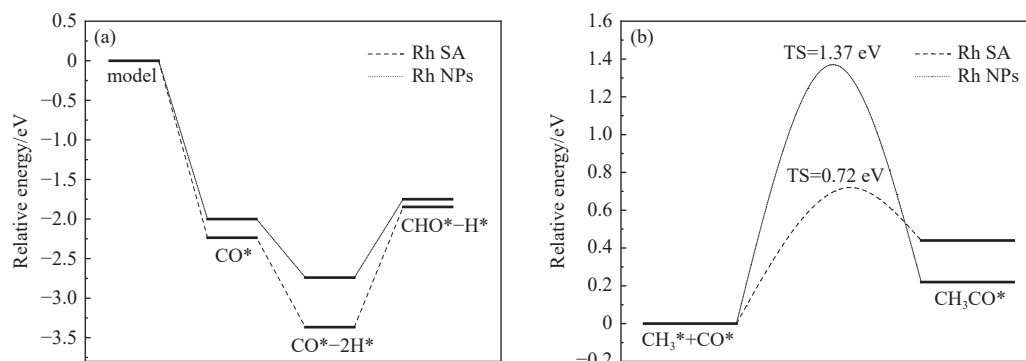


图 9 不同模型上 CO 加氢(a)和 C-C 偶联能力(b)对比

Figure 9 Comparison of the Rh single atoms (Rh SA) and Rh nanoparticles (Rh NPs) in their ability for the CO hydrogenation (a) and C-C coupling ability (b)

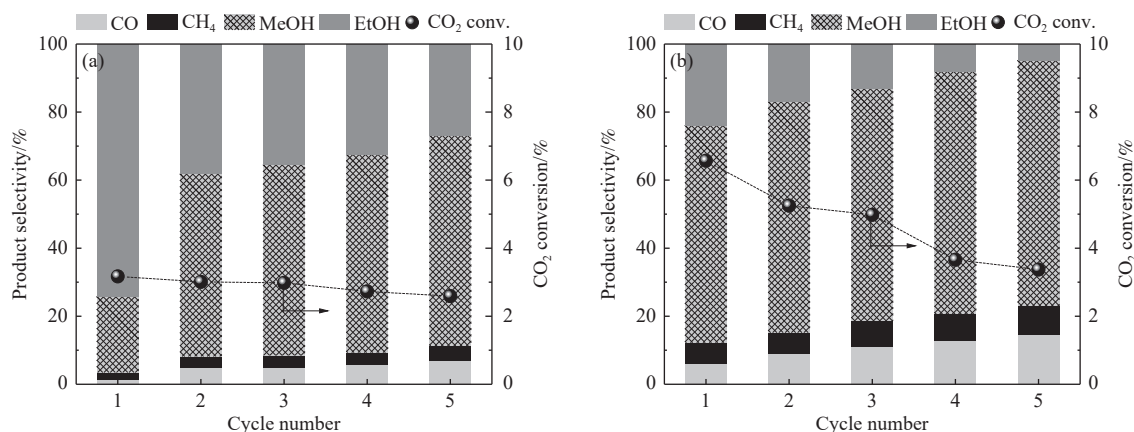


图 10 0.1% Rh/CeO₂(a)和 2.0% Rh/CeO₂(b)催化剂的循环性能

Figure 10 Recycled tests of 0.1% Rh/CeO₂ (a) and 2.0% Rh/CeO₂ (b) catalysts for the CO_2 hydrogenation; five runs were conducted and the catalyst was recycled after reaction for 5 h

在五次循环测试中, 0.1% Rh/CeO₂ 和 2.0% Rh/CeO₂ 催化剂的活性和选择性都发生了变化, 这是由于反应过程中活性位点发生聚集造成的。此外, 活性的降低还有一部分原因可能是因为在催化剂回收过程中难以将催化剂完全收集。因此, 开发一种高活性、高选择性和高稳定性 Rh 基二氧化碳加氢反应催化剂是后续研究的重点目标。

3 结 论

本工作以 CeO₂ 为载体, 通过热原子法制备了不同 Rh 含量的 Rh/CeO₂ 催化剂, 研究了 Rh 负载量对催化剂 CO₂ 加氢反应性能的影响。结果表明, 随着 Rh 负载量的增加, Rh/CeO₂ 催化剂上的 CO₂ 转化率增加, 这与增加的氧空位浓度, 以及更多的 Rh 位点提供吸附解离氢有利于 CO₂ 的吸附加氢

有关。同时, 乙醇产率随 Rh 含量的升高而降低, 而甲醇产率随 Rh 含量的升高而增加。结合催化剂表征与理论计算, 这种不同催化性能主要归因于催化剂中不同的 Rh 存在形式和电子性质。其中, 原子分散的 Rh 位点与载体具有较强相互作用, 表现为+1 价氧化态, 这有利于 CO*中间体的稳定, 同时促进 CO*与 CH₃*物种发生 C-C 偶联和加氢反应形成乙醇。而当 Rh 含量进一步增加时, 催化剂中的 Rh 以团簇形式存在, 这削弱了其 CeO₂ 载体的相互作用, 使得金属态 Rh 含量大幅提高。金属态 Rh 具有更强的加氢能力, 导致表面吸附的 CO*中间体更倾向于加氢形成甲醇。本工作强调了活性位点的存在形式和电子状态对 CO₂ 加氢反应活性和产物选择性的影响。

参考文献

- [1] LIU B, GENG S, ZHENG J, et al. Unravelling the new roles of Na and Mn promoter in CO₂ hydrogenation over Fe₃O₄-based catalysts for enhanced selectivity to light α -olefins[J]. ChemCatChem, 2018, **10**(20): 4718–4732.
- [2] 李梦婷, 段胜阳, 陈泓坤, 等. 二氧化碳加氢制备低碳烯烃用铁基催化剂的研究进展[J]. 辽宁化工, 2023, **52**(9): 1359–1361. (LI Mengting, DUAN Shengyang, CHEN Hongkun, et al. Research progress of iron-based catalysts for CO₂ hydrogenation to low-carbon olefins[J]. Liaoning Chem Ind, 2023, **52**(9): 1359–1361.)
- [3] PENG G, SIBENER S J, SCHATZ G C, et al. CO₂ hydrogenation to formic acid on Ni(111)[J]. J Phys Chem C, 2012, **116**(4): 3001–3006.
- [4] XU Y, SHI C, LIU B, et al. Selective production of aromatics from CO₂[J]. Catal Sci Technol, 2019, **9**(3): 593–610.
- [5] NI Y, CHEN Z, FU Y, et al. Selective conversion of CO₂ and H₂ into aromatics[J]. Nat Commun, 2018, **9**(1): 3457.
- [6] LIU C, KANG J, HUANG Z-Q, et al. Gallium nitride catalyzed the direct hydrogenation of carbon dioxide to dimethyl ether as primary product[J]. Nat Commun, 2021, **12**(1): 2305.
- [7] CHEN J, ZHANG D, LIU B, et al. Photoinduced precise synthesis of diatomic Ir₂Pd₂In₂O₃ for CO₂ hydrogenation to methanol via angstrom-scale-distance dependent synergistic catalysis[J]. Angew Chem Int Ed, 2024, **63**(13): e202401168.
- [8] YANG C, PEI C, LUO R, et al. Strong electronic oxide-support interaction over In₂O₃/ZrO₂ for highly selective CO₂ hydrogenation to methanol[J]. J Am Chem Soc, 2020, **142**(46): 19523–19531.
- [9] 庄会栋, 白绍芬, 刘欣梅, 等. Cu/ZrO₂ 催化剂的结构及其 CO₂ 加氢合成甲醇催化反应性能[J]. 燃料化学学报, 2010, **38**(4): 462–467. (ZHUANG Huidong, BAI Shaofen, LIU Xinmei, et al. Structure and performance of Cu/ZrO₂ catalyst for the synthesis of methanol from CO₂ hydrogenation[J]. J Fuel Chem Technol, 2010, **38**(4): 462–467.)
- [10] CHEN J, ZHA Y, LIU B, et al. Rationally designed water enriched nano reactor for stable CO₂ hydrogenation with near 100% ethanol selectivity over diatomic palladium active sites[J]. ACS Catal, 2023, **13**(10): 7110–7121.
- [11] 张力婕, 韩爱国. CO₂ 加氢制乙醇反应机理及催化剂研究进展[J]. 低碳化学与化工, 2022, **47**(3): 8–17. (ZHANG Lijie, HAN Aiguo. Research progress on reaction mechanism and catalyst of CO₂ hydrogenation to ethanol[J]. Nat Gas Chem Ind, 2022, **47**(3): 8–17.)
- [12] MA K, ZHAO S, DOU M, et al. Enhancing the stability of methanol-to-olefins reaction catalyzed by SAPO-34 zeolite in the presence of CO₂ and oxygen-vacancy-rich ZnCeZrO_x[J]. ACS Catal, 2024, **14**(2): 594–607.
- [13] LIU C, USLAMIN E A, KHRAMENKOVA E, et al. High stability of methanol to aromatic conversion over bimetallic Ca, Ga-modified ZSM-5[J]. ACS Catal, 2022, **12**(5): 3189–3200.
- [14] OLAH G A. After oil and gas: Methanol economy[J]. Catal Lett, 2004, **93**(1/2): 1–2.
- [15] PANG J, ZHENG M, ZHANG T. Synthesis of ethanol and its catalytic conversion[J]. Adv Catal, 2019, **64**: 89–191.
- [16] BAHARUJI H, BOWKER M, HUTCHINGS G, et al. Pd/ZnO catalysts for direct CO₂ hydrogenation to methanol[J]. J Catal, 2016, **343**: 133–146.
- [17] BEHRENS M, STUDDT F, KASATKIN I, et al. The active site of methanol synthesis over Cu/ZnO/Al₂O₃ industrial catalysts[J]. Science, 2012, **336**(6083): 893–897.
- [18] LOU Y, JIANG F, ZHU W, et al. CeO₂ supported Pd dimers boosting CO₂ hydrogenation to ethanol[J]. Appl Catal B: Environ, 2021, **291**: 120122.
- [19] MONTINI T, MELCHIONNA M, MONAI M, et al. Fundamentals and catalytic applications of CeO₂-based materials[J]. Chem Rev, 2016,

- 116(10): 5987–6041.
- [20] JIANG F, JIANG F, WANG S, et al. Catalytic activity for CO₂ hydrogenation is linearly dependent on generated oxygen vacancies over CeO₂-supported Pd catalysts[J]. *ChemCatChem*, 2022, **14**(16): e202200422.
- [21] KRESSE G, FURTHMÜLLER J. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set[J]. *Comp Mater Sci*, 1996, **6**(1): 15–50.
- [22] LIU B, LIU J, XIN L, et al. Unraveling reactivity descriptors and structure sensitivity in low-temperature NH₃-SCR reaction over CeTiO_x catalysts: A combined computational and experimental study[J]. *ACS Catal*, 2021, **11**(13): 7613–7636.
- [23] BLÖCHL P E. Projector augmented-wave method[J]. *Phys Rev B*, 1994, **50**(24): 17953–17979.
- [24] HENKELMAN G, JÓNSSON H. Improved tangent estimate in the nudged elastic band method for finding minimum energy paths and saddle points[J]. *J Phys Chem*, 2000, **113**(22): 9978–9985.
- [25] HENKELMAN G, UBERUAGA B P, JÓNSSON H. A climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths[J]. *J Phys Chem*, 2000, **113**(22): 9901–9904.
- [26] HU Z, LIU X, MENG D, et al. Effect of ceria crystal plane on the physicochemical and catalytic properties of Pd/ceria for CO and propane oxidation[J]. *ACS Catal*, 2016, **6**(4): 2265–2279.
- [27] HUANG H, DAI Q, WANG X. Morphology effect of Ru/CeO₂ catalysts for the catalytic combustion of chlorobenzene[J]. *Appl Catal B: Environ*, 2014, **158–159**: 96–105.
- [28] SAKPAL T, LEFFERTS L. Structure-dependent activity of CeO₂ supported Ru catalysts for CO₂ methanation[J]. *J Catal*, 2018, **367**: 171–180.
- [29] LI X, QIN T, LI L, et al. One-pot synthesis of acetals by tandem hydroformylation-acetalization of olefins using heterogeneous supported catalysts[J]. *Catal Lett*, 2021, **151**: 2638–2646.
- [30] LU X, WANG W, WEI S, et al. Initial reduction of CO₂ on perfect and O-defective CeO₂ (111) surfaces: Towards CO or COOH? [J]. *RSC Adv*, 2015, **5**(118): 97528–97535.
- [31] MATSUBU J C, YANG V N, CHRISTOPHER P. Isolated metal active site concentration and stability control catalytic CO₂ reduction selectivity[J]. *J Am Chem Soc*, 2015, **137**(8): 3076–3084.
- [32] YATES JR J, DUNCAN T, WORLEY S, et al. Infrared spectra of chemisorbed CO on Rh[J]. *J Phys Chem*, 1979, **70**(3): 1219–1224.
- [33] HE H, DAI H, AU C. Defective structure, oxygen mobility, oxygen storage capacity, and redox properties of RE-based (RE= Ce, Pr) solid solutions[J]. *Catal Today*, 2004, **90**(3/4): 245–254.
- [34] ZHANG G, HAN W, DONG F, et al. One pot synthesis of a highly efficient mesoporous ceria-titanium catalyst for selective catalytic reduction of NO[J]. *RSC Adv*, 2016, **6**(80): 76556–76567.
- [35] CHEN Y, ZHANG H, MA H, et al. Direct conversion of syngas to ethanol over Rh-Fe/ γ -Al₂O₃ catalyst: Promotion effect of Li[J]. *Catal Lett*, 2018, **148**: 691–698.
- [36] XU D, YANG H, HONG X, et al. Tandem catalysis of direct CO₂ hydrogenation to higher alcohols[J]. *ACS Catal*, 2021, **11**(15): 8978–8984.
- [37] KUSAMA H, OKABE K, SAYAMA K, et al. Ethanol synthesis by catalytic hydrogenation of CO₂ over Rh-Fe/SiO₂ catalysts[J]. *Energy*, 1997, **22**(2/3): 343–348.
- [38] YANG C, MU R, WANG G, et al. Hydroxyl-mediated ethanol selectivity of CO₂ hydrogenation[J]. *Chem Sci*, 2019, **10**(11): 3161–3167.
- [39] BAI S, SHAO Q, WANG P, et al. Highly active and selective hydrogenation of CO₂ to ethanol by ordered Pd-Cu nanoparticles[J]. *J Am Chem Soc*, 2017, **139**(20): 6827–6830.
- [40] WANG G, LUO R, YANG C, et al. Active sites in CO₂ hydrogenation over confined VO_x-Rh catalysts[J]. *Sci Chin Chem*, 2019, **62**(12): 1710–1719.
- [41] YE X, YANG C, PAN X, et al. Highly selective hydrogenation of CO₂ to ethanol via designed bifunctional Ir1-In₂O₃ single-atom catalyst[J]. *J Am Chem Soc*, 2020, **142**(15): 19001–19005.
- [42] GOGATE, M, DAVIS, R. Comparative study of CO and CO₂ hydrogenation over supported Rh-Fe catalysts[J]. *Catal Commun*, 2010, **11**(10): 901–906.
- [43] KUSAMA H, OKABE K, SAYAMA K, et al. CO₂ hydrogenation to ethanol over promoted Rh/SiO₂ catalysts[J]. *Catal Today*, 1996, **28**(3): 261–266.
- [44] KITAMURA BANDO K, SOGA K, KUNIMORI K, et al. Effect of Li additive on CO₂ hydrogenation reactivity of zeolite supported Rh catalysts[J]. *Appl Catal A: Gen*, 1998, **175**(1/2): 67–81.
- [45] HE Z, QIAN Q, MA J, et al. Water-enhanced synthesis of higher alcohols from CO₂ hydrogenation over a Pt/Co₃O₄ catalyst under milder conditions[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2016, **55**(2): 737–741.
- [46] YANG T, MAO X, ZHANG Y, et al. Coordination tailoring of Cu single sites on C₃N₄ realizes selective CO₂ hydrogenation at low temperature[J]. *Nat Commun*, 2021, **12**(1): 6022.
- [47] OJELADE O A, ZAMAN S F, DAOUS M A, et al. Optimizing Pd: Zn molar ratio in PdZn/CeO₂ for CO₂ hydrogenation to methanol[J]. *Appl Catal A: Gen*, 2019, **584**: 117185.
- [48] FUJITANI T, SAITO M, KANAI Y, et al. Development of an active Ga₂O₃ supported palladium catalyst for the synthesis of methanol from carbon dioxide and hydrogen[J]. *Appl Catal A: Gen*, 1995, **125**(2): 199–202.

- [49] MALIK A S, ZAMAN S F, AL-ZAHRANI, et al. Development of highly selective PdZn/CeO₂ and Ca-doped PdZn/CeO₂ catalysts for methanol synthesis from CO₂ hydrogenation[J]. *Appl Catal A: Gen*, 2018, **560**: 42–53.
- [50] XU J, SU X, LIU X, et al. Methanol synthesis from CO₂ and H₂ over Pd/ZnO/Al₂O₃: Catalyst structure dependence of methanol selectivity[J]. *Appl Catal A: Gen*, 2016, **514**: 51–59.
- [51] JIANG F, WANG S, LIU B, et al. Insights into the influence of CeO₂ crystal facet on CO₂ hydrogenation to methanol over Pd/CeO₂ catalysts[J]. *ACS Catal*, 2020, **10**(19): 11493–11509.
- [52] OTA A, KUNKES E L, KASATKIN I, et al. Comparative study of hydrotalcite-derived supported Pd₃Ga and PdZn intermetallic nanoparticles as methanol synthesis and methanol steam reforming catalysts[J]. *J Catal*, 2012, **293**: 27–38.
- [53] KAWAI M, UDA M, ICHIKAWA M. The electronic state of supported rhodium catalysts and the selectivity for the hydrogenation of carbon monoxide[J]. *J Phys Chem*, 1985, **89**(9): 1654–1656.
- [54] ZHANG F, ZHOU W, XIONG X, et al. Selective hydrogenation of CO₂ to ethanol over sodium-modified rhodium nanoparticles embedded in zeolite silicalite-1 [J]. *J Phys Chem C*, 2021, **125**(44): 24429–24439.