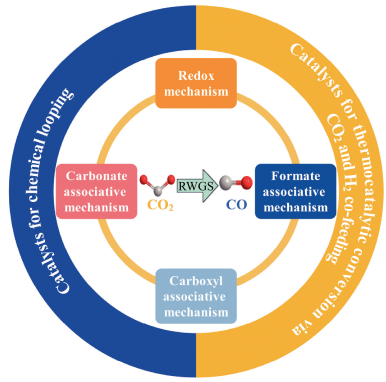
DOI: 10.3724/2097-213X.2024.JFCT.0004 **CSTR:** 32157.14.2097-213X.2024.JFCT.0045

逆水煤气变换反应机理及催化剂研究进展

李鹏阳[1]，王改荣[1]，牛佳星[1,2]，王小艾[1,2]，韩 星[1]，张彩东[1]，田志强[1,2]，李兰杰[1,2,*]

（1. 河北河钢材料技术研究院有限公司, 河北 石家庄 050023; 2. 河北省氢冶金低碳技术重点实验室, 河北 石家庄 050023）

摘 要: 逆水煤气变换（RWGS）反应是降低碳排放和实现碳资源利用的有效途径。CO_2 经逆水煤气变换反应转化为 CO, 并通过费托工艺制得烯烃化产品和醇类燃料, 对于改善环境以及改变未来能源结构具有重大意义。本综述总结了 RWGS 反应机理, 依据 CO_2 转化为 CO 路径中 H_2 是否直接参与还原反应, 分为氧化还原机理和缔合机理, 其中, 缔合机理包括甲酸盐、羧酸盐以及碳酸盐三种路径, 并介绍了近年来关于 RWGS 反应机理研究的最新发现; 其次综述了 RWGS 反应中的 CO_2 和 H_2 共进料热催化转化催化剂体系和化学循环催化剂体系的研究进展, 分析讨论了 Pt、Ni、Cu 等金属基催化剂和金属碳化物、磷化物催化材料的 RWGS 反应性能, 以及钙钛矿型储氧材料（OSM）在化学循环反应中的应用。最后, 针对目前存在的问题和未来可能的解决方案进行了讨论与展望, 以期为后续 RWGS 催化材料的研究提供一定的借鉴。



关键词: 逆水煤气变换; 二氧化碳; 一氧化碳; 反应机理; 催化剂

中图分类号: TQ511; O643.36 **文献标识码:** A

Research progress on mechanism and catalysts for reverse water-gas shift reaction

LI Pengyang[1], WANG Gairong[1], NIU Jiaxing[1,2], WANG Xiaoai[1,2], HAN Xing[1], ZHANG Caidong[1], TIAN Zhiqiang[1,2], LI Lanjie[1,2,*]

（1. *HBIS Materials Technology Research Institute*, *Shijiazhuang* 050023, *China*;
2. *Key Laboratory of Low Carbon Technology of Hydrogen Metallurgy in Hebei Province*, *Shijiazhuang* 050023, *China*）

Abstract: CO_2 emissions rapidly growth have led to the deterioration of the global environment, which seriously endangers the human living environment, effective measures must be taken to curb the continuous growth of CO_2 emissions. Reverse water-gas shift (RWGS) reaction is an effective way to reduce carbon emission and realize carbon resource utilization. CO_2 can be converted into CO via reverse water-gas shift reaction, followed by Fischer-Tropsch reaction to produce olefin chemicals and alcohol fuels, which have a great significance for improving the environment and changing the future energy structure. In this review, the RWGS reaction mechanisms were summarized firstly, mainly introducing the research progress of RWGS reaction mechanism latest findings in recent years; according to whether H_2 is directly involved in the reduction reaction in the path of CO_2 converted into CO, the redox mechanism and associative mechanism are divided; the associative mechanism includes formate, carboxylate and carbonate pathways. The RWGS reaction mechanisms are highly dependent on catalyst properties, different metal active sites and carriers can provide different mechanisms for RWGS, such as controlling the metal particle size can change CO_2 hydrogenation pathway and optimize product selectivity, the increase of catalyst surface alkalinity can promote the transition from redox mechanism to association mechanism, and the reaction mechanism of carbon vacancy and sulfur vacancy as active sites, etc. Then, the research progress of catalysts for thermocatalytic conversion via CO_2 with H_2 co-feeding and chemical looping in RWGS were reviewed. The RWGS reaction performance of metal-based catalysts such as Pt, Ni, Cu, etc. and metal carbide and phosphide materials were discussed, as well as the application of perovskite oxygen storage materials (OSM) in chemical looping reaction. At present, the research of RWGS catalysts mainly focuses on the improvement of catalytic performance, the activity, selectivity and stability of catalysts can be optimized by

Received: 2024-05-17； Revised: 2024-06-13

* Corresponding author. Tel: 15003240721, E-mail: lilanjie@hbisco.com.

The project was supported by Beijing-Tianjin-Hebei Basic Research Cooperation Special Project (E2021318022) and Hebei Natural Science Foundation (E2023318014, E2023318001).

京津冀基础研究合作专项（E2021318022）和河北省自然科学基金（E2023318014, E2023318001）资助

controlling the metal particle size and optimizing dispersibility, adding modifiers or alkaline accelerators, producing synergistic effects through metal alloying, increasing the oxygen vacancy on the carrier and improving the preparation method, etc. As the donor and acceptor of oxygen vacancy in RWGS-CL reaction, perovskite OSM avoid thermodynamic and kinetic constraints and eliminates the possibility of CO_2 methanation as a side reaction. Finally, the key research directions in reaction mechanism and catalyst of RWGS reaction are further anticipated. Based on the difference and diversity of RWGS reaction mechanism, the optimal pathway of RWGS reaction on different catalysts, the formation and transformation of key reaction intermediates, and the relationship between active sites and key reaction intermediates should be studied by combining various simulation calculation and characterization methods in the future, so as to provide theoretical guidance for catalyst design. The catalyst of RWGS have not yet been commercially applied, so catalysts with high efficiency and stable performance are still the focus of RWGS reaction research in the future. And, the development of new technologies addressing the shortcomings of thermocatalytic pathway is also very important, such as in-situ dewatering can be achieved through membranes, which reducing the thermodynamic equilibrium restriction. This review aims to provide some references for the subsequent research of RWGS catalytic materials.

Key words: reverse water-gas shift reaction; carbon dioxide; carbon monoxide; mechanism; catalyst

二氧化碳（CO_2）排放量的急剧增长导致全球环境恶化，严重危及人类生存环境[1]。2021 年全球大气中 CO_2 平均体积分数高达 $(4.1471\pm0.001)\times10^{-4}$，2022 年仅化石燃料燃烧和水泥生产的 CO_2 排放量就高达 36.1±0.3 Gt[2−3]，因此，必须采取有效手段遏制 CO_2 排放量的持续增长。中国基于国际责任和可持续发展的内在需求，提出“2030 年前实现碳达峰和 2060 年前实现碳中和”的远景目标。为实现这一目标，碳捕集和利用（CCU）技术有望成为实现碳中和的有效途径[4]，过程涉及排放源 CO_2 的捕集并将其转化为高值附加品，也可采用直接空气捕获技术，但低的 CO_2 浓度和高捕获成本阻碍了该技术的效率[5]。目前，大规模适用性和更高产率的 CCU 技术是首选的，由于 CO_2 具有高热力学稳定性，大多数 CCU 技术为能量密集型过程，需要高温高压的反应条件[6]，其中，RWGS 反应热力学更可行且具有良好的经济性，制得的 CO 可通过费托合成工艺进一步生产烯烃、碳氢化合物、醇类等化工产品[7−8]，与可再生能源电解产生的 H_2 结合利用，可为燃料生产提供一条绿色路线[9]。因此，RWGS 反应被认为是 CO_2 加氢转化中最具应用潜力与发展前景的途径。

目前，CO_2 加氢转化为 CO 存在两种路径即 RWGS 路径和逆水煤气变换化学循环（RWGS-CL）路径，RWGS 反应中化学计量的 CO_2 和 H_2 共同输入反应器并作用于金属基催化剂上，热力学限制在该反应起着重要作用，由于吸热性，该过程通常在高温（>600 ℃）下进行，已实现较高的 CO_2 转化率和 CO 选择性，副产物为甲烷、甲醇等[10−11]；RWGS-CL 路径催化材料采用金属氧化物或钙钛矿型 OSM，反应中催化剂作为氧载体经 H_2 还原生产氧空位，引入 CO_2 后被再氧化同时生成 CO，因 CO_2 和 H_2 的单独输入，此路径不仅解决了甲烷和其他副产物的形成问题，也提高了 CO 产量，明显推动了反应整体的平衡[12]。近年来，已报道了多篇关于 RWGS 反应研究的综述，Zhu 等[13] 讨论了负载型金属催化剂如何影响催化活性和 CO 选择性，以及过度金属如何调节 RWGS 反应，Chen 等[11] 提出的一项研究中讨论了如何提高负载型金属和金属氧化物催化剂性能，进而实现 CO 高产率的策略，王晓月等[1] 分析了 RWGS 反应机理，并得出可通过添加碱金属助剂、形成双金属合金、减小金属颗粒粒径以及优化金属-载体相互作用等手段提高 RWGS 催化剂性能的结论，可见众学者对 RWGS 反应的研究主要集中在催化剂性能的提升以及反应机理的研究，故克服 CO_2 高热稳定性、抑制甲烷等副产物的生成以及增强催化剂热稳定性仍是实现 RWGS 工业化面临的挑战。本工作介绍了 RWGS 反应机理以及近年来关于机理研究的最新发现，综述了 RWGS 反应中 CO_2 和 H_2 共进料热催化转化催化剂和化学循环催化剂的研究进展。

1 RWGS 反应机理

1.1 RWGS 反应机理的研究

反应机理的研究可为 RWGS 催化剂的设计、开发以及催化性能的提升提供理论支撑。一般认为，RWGS 遵循两种不同的反应机理：氧化还原机理和缔合机理[14]，两种机理的关键区别在于 H_2 分子是否直接参与 CO_2 还原反应[15]，氧化还原机理也称为解离机理，即 CO_2 吸附于催化剂中的可变

价金属位点或金属氧化物氧空位上被解离(C=O 断裂)为 CO, 随后 O 与 H 结合生成 H_2O, 此路径中为使 CO_2 能有效地再氧化催化剂表面, 催化剂必须被 H_2 还原[11,16−17]; 缔合机理过程为 CO_2 吸附于催化剂表面, 后与解离的 H 物种反应生成羧酸盐(*COOH)、甲酸盐(*HCOO)、碳酸盐(*CO_3)等中间体, 随后中间体进一步氢化得到 CO 和 H_2O[7,11], 缔合机理取决于所使用的催化剂类型和性质。表 1 总结了金属基催化剂上的不同 RWGS 反应机理。值得注意的是, 反应机理取决于反应所使用的特定催化体系, 且不仅限于上述两种机理。

表 1　金属基催化剂上的 RWGS 反应机理

Table 1　Reaction mechanisms of RWGS on metal-based catalysts

Redox pathway[7]	Formate associative pathway[11,18]	Carboxylate associative pathway[11,18]	Carbonate associative pathway[19]
$H_2(g)+2*\rightarrow 2*H$	$H_2(g)+2*\rightarrow 2*H$	$H_2(g)+2*\rightarrow 2*H$	$H_2(g)+2*\rightarrow 2*H$
$CO_2(g)+*\rightarrow *CO_2$	$CO_2(g)+*\rightarrow *CO_2$	$CO_2(g)+*\rightarrow *CO_2$	$CO_2(g)+*O\rightarrow *CO_3$
$*CO_2+*\rightarrow *CO+*O$	$*H+*CO_2\rightarrow *HCOO+*$	$*CO_2+*H\rightarrow *COOH+*$	$2*H+*CO_3\rightarrow *HCOO+*OH$
$*O+*H\rightarrow *OH+*$	$*HCOO+*\rightarrow *HCO+*O$	$*COOH+*\rightarrow *COH+*O$	$*OH\rightarrow *H+O$
$*OH+*H\rightarrow *H_2O+*$	$*HCO\rightarrow *CO+*H$	$*COH+*\rightarrow *CO+*H$	$*H+*HCOO\rightarrow *H_2O+*CO$
$*H_2O\rightarrow *+H_2O(g)$	$*H+*O\rightarrow *OH+*$	$*H+*O\rightarrow *OH+*$	$*H_2O\rightarrow *+H_2O(g)$
$*CO\rightarrow *+CO(g)$	$*H+*OH\rightarrow *H_2O+*$	$*H+*OH\rightarrow *H_2O$	$*CO\rightarrow *+CO(g)$
	$*H_2O\rightarrow *+H_2O(g)$	$*H_2O\rightarrow *+H_2O(g)$	
	$*CO\rightarrow *+CO(g)$	$*CO\rightarrow *+CO(g)$	

Note: "*" denotes the active sites; "*X" denotes adsorbed species.

1.2　RWGS 反应机理研究的最新发现

RWGS 反应机理高度依赖催化剂性质, 不同的金属活性位点、载体和催化剂特性都可为 RWGS 提供不同的机制途径。表 2 总结了 RWGS 反应机理研究的最新发现, 结果表明, 研究反应遵循的特定途径以及如何向替代途径转变对于提高和优化催化性能具有重要意义, 此外催化剂的电子性质和物理性质也都会影响催化性能, 甚至可决定哪种途径更受青睐。

表 2　RWGS 反应机理研究的最新发现

Table 2　Recent findings on RWGS reaction mechanism

Catalyst	Mechanistic Findings	Ref.
$Cu_xIn_y/M(M=ZrO_2, CeO_2)$	The synergistic effect between the active site and the support determines the pathway of CO_2 hydrogenation reaction, along with the formation of reaction intermediates.	[19]
c-In_2O_3	The catalytic activity depends on the crystal structure of the catalyst, which is influenced by its surface oxygen arrangement.	[20]
Pt/TiO_2	Depending on the metal particle size of the catalyst, the routes of CO_2 hydrogenation processes can differ, resulting in different product selectivity.	[21]
KnCuAlFe	The nature of active sites determines the reaction mechanism. While the redox pathway uses oxygen vacancy sites, the associative pathway can utilize both oxygen vacancies and surface basic sites.	[22]
K_2O-Fe_3O_4	Due to electronic effects regulated by charge transfer, increasing surface basicity can promote a change in the mechanism of CO_2 activation from redox to associative.	[23]
MoS_2	Catalytic activity can be enhanced by adjusting the sulfur vacancy type, leading to an improved CO_2 hydrogenation reaction route.	[24]
VC_x	The existence of surface carbon defects has a substantial impact on catalytic performance, including activity and stability.	[25]

Li 等[19] 认为, CO 的形成不依赖于金属, 而是依赖载体, 如图 1 所示, ZrO_2 上 Cu 和 In 存在协同作用并形成大量 CuIn-In_2O_3 界面位点, 遵循碳酸盐缔合路径, 与 Cu/ZrO_2 遵循的甲酸盐路径相比, 可导致更高的 CO 产量, 这也与使用 CuIn 合金影响 CO_2 加氢反应的结果一致[26]; CeO_2 上 In 的存在可增加 Cu 的聚集程度, 并占据载体上的氧空位, 致使 CuIn/CeO_2 活性降低, 相反 Cu/CeO_2 上 Cu 高度分散, 缺陷 CeO_2 间的丰富氧空位通过碳酸盐路径活化 CO_2。Wang 等[20] 则考察了反应性能对 In_2O_3

晶体结构和表面氧空位的依赖，密度泛函数理论(DFT)计算证明，羟基化的 c-In_2O_3(110) 表面更有利于 CO_2 的吸附以及 H_2 对氧空位形成的促进，作者提出了区别于氧化还原机制(步骤 a–e)的另一种途径(步骤 f–g)，如图 2 所示，H_2 在催化剂表面解离吸附(步骤 a、b)，后与表面氧结合形成氧空位和一个 H_2O 分子(步骤 c)，CO_2 吸附于氧空位上(步骤 d)，被解离形成 CO(步骤 e)的同时修复空位，或氧空位旁的 In 原子发生 H 吸附(步骤 f)，CO_2 在 H 原子的帮助下被还原为 CO(步骤 g)。

有研究证明，控制金属粒径可改变 CO_2 的加氢反应途径[27]。Chen 等[21]通过改变负载量调节 Pt 颗粒粒径，进而影响 CO 和 CH_4 的选择性，高 Pt 负载量导致的大金属颗粒可提供高电子密度，对 CO 形成强烈吸附并导致其过度氢化形成 CH_4，在 CO_2 连续氢化过程中可观察到甲酸盐和碳酸氢盐中间体的形成，相反金属颗粒较小且分散的 Pt 具有较低的电子密度，CO 会与其形成弱键且易解吸，此外原位傅里叶变换红外光谱(FT-IR)实验观察到具有弱吸附性的 Pt-O_v-Ti^{3+}位点峰。

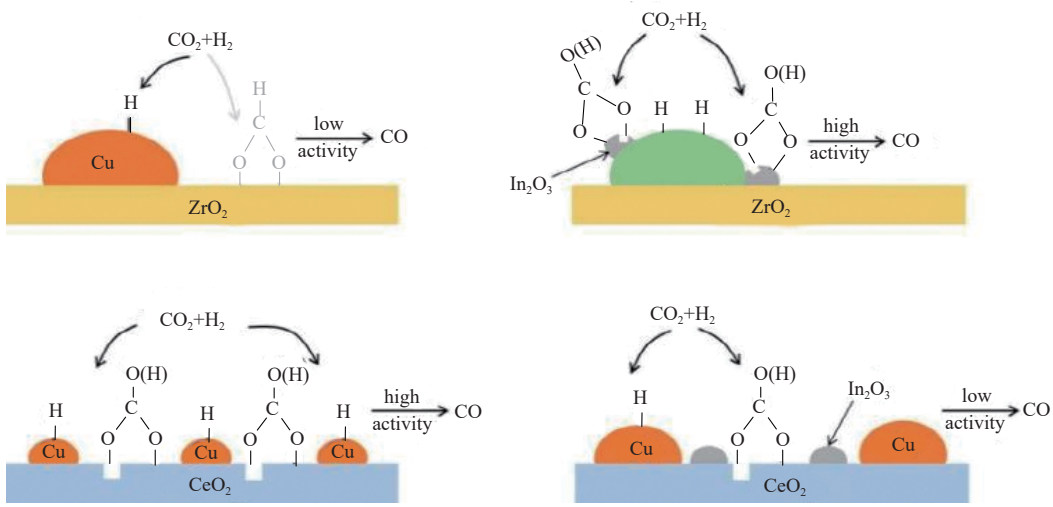


图 1 Cu/ZrO_2、CuIn/ZrO_2、Cu/CeO_2 和 CuIn/CeO_2 催化剂上 RWGS 反应机理示意图[19]

Figure 1 Schematic diagram of RWGS mechanism on Cu/ZrO_2, CuIn/ZrO_2, Cu/CeO_2 and CuIn/CeO_2[19]

(with permission from American Chemical Society)

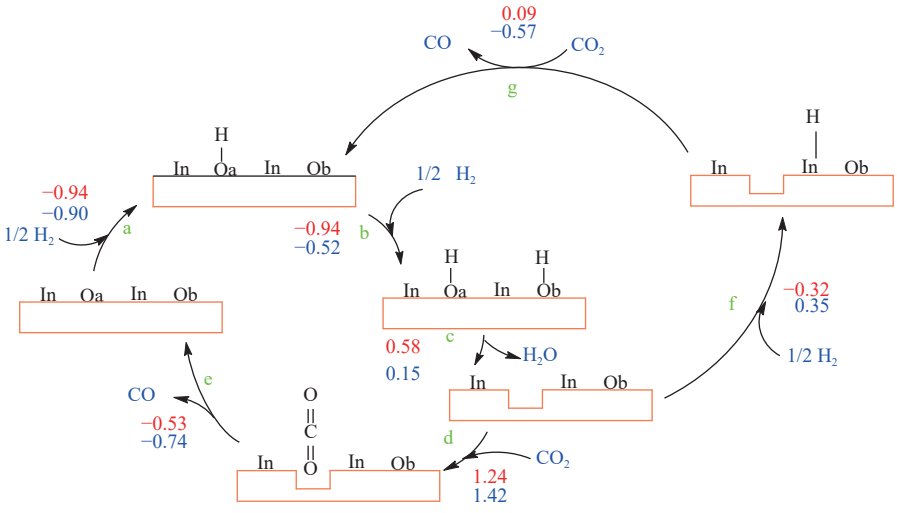


图 2 RWGS 在 c-In_2O_3 表面上的反应机理示意图[20]

Figure 2 RWGS mechanism on c-In_2O_3[20]

(with permission from American Chemical Society)

反应机理也取决于活性位点的性质，增加催化剂表面碱度可使氧化还原机理转变为缔合机理[22–23]，如氧化铁遵循氧化还原机理，经 Cu 改性后氧空位数量增加，氢解离能力增强，进一步添加

K 则能增加催化剂的碱性位点，使催化剂表面对酸性 CO_2 分子的吸附力增强，降低 CO_2 加氢得到中间体的激活势垒。如图 3 所示，Cu 修饰的 *n*CuAlFe 呈现出完美的线性趋势，证明氧化还原途径占主导地位，但经 K 修饰后催化剂都偏离了线性趋势线，证明除氧化还原途径外还存在缔合途径，高浓度的 K 会增加电子密度，覆盖阻断 Cu 纳米颗粒，进而降低催化剂的固有还原性，并抑制氢外溢，从 3KnCuAlFe 的活性低于 1KnCuAlFe 的结果可以看出，缔合机理可以利用氧空位和表面碱性位点作为活性位点[22]。

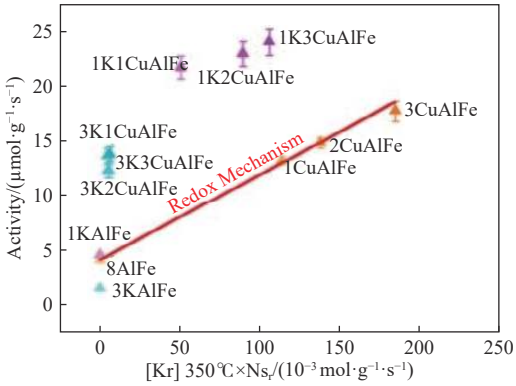


图 3　*n*CuAlFe 催化剂的 RWGS 活性与 $[k_r]_{350\,℃}\times Ns_r$ 的线性趋势图[22]

Figure 3　Linear trend plot of RWGS activities of *n*CuAlFe vs $[k_r]_{350\,℃}\times Ns_r$[22]
(with permission from American Chemical Society)

Su 等[24] 通过对比单层 MoS_2 上两种硫空位的类型和形态，对优选的机理途径提供了见解，MoS_2 的硫空位有两种类型，用配位数(CN)表示即基面上的三重 S 空位(CN=3)和 Mo 边缘上的桥 S 空位(CN=2)，经 DFT 计算和微观动力学建模发现，S 空位类型决定了优选的反应途径，调节 CN 或 S 空位类型可以影响催化剂的整体性能，如图 4(a)所示，基面上的三重 S 空位 MoS_2(001)-2v(CN=3)上，HCOO*或 COOH*中间体的形成和分解均具有较高的能垒(1.03−1.47 eV)，CO_2 直接离解的速率控制度值为负，表明氧化还原机制在 MoS_2(001)-2v 空位上比缔合机制更有利；另一方面，如图 4(b)所示，虽然 Mo 边缘桥 S 空位上 HCOO*或 COOH*的形成更容易(0.92 和 0.44 eV)，但分解为 HCO*和 COH*的高能垒却阻碍了 H 辅助 CO_2 活化的缔合途径，而 COOH*分解为 CO*的能垒较小(0.65 eV)，故羧酸盐缔合途径占主导地位，此外 Mo 边缘的桥 S 空位较低的配位数调节了关键中间体的相对吸附强度，这使得 CO_2 加氢速率提高了 7−11 个数量级，同时 Mo 边缘的低 H 覆盖率可阻碍 C−O 的过度裂解，提高 CO 选择性。Pajares 等[25] 通过溶胶-凝胶方法制备了两种 VC_x，一种是含有化学计量的 VC；另一种是具有 C 空位的 V_8C_7，并提出碳空位概念，认为 C 空位决定了 VC_x 的表面化学及其催化行为，研究发现，具有 C 空位的 V_8C_7 表现出更高的 CO_2 转化率、CO 选择性和较低的表观活化能，DFT 计算证明，C 空位对反应物分子的吸附更强，与 VC 相比，V_8C_7 的 H_2 和 CO_2 解离步骤的能垒分别降低~0.5 和~1 eV，且反应过程中表面 C 空位稳定存在。

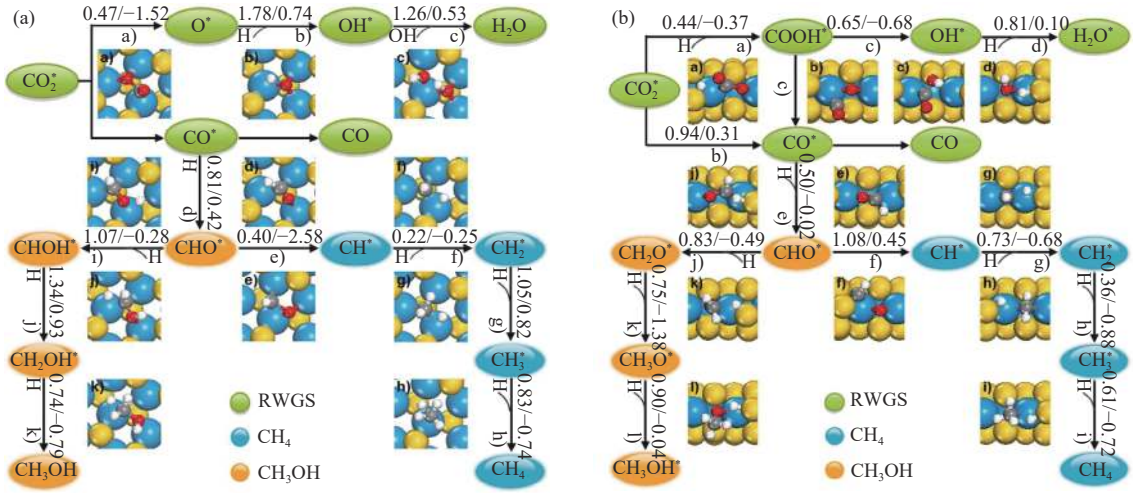


图 4　基面上的三重 S 空位(a)和 Mo 边缘的桥式 S 空位(b)的 CO 加氢途径示意图[24]

Figure 4　Schematic hydrogenation pathways using threefold S vacancies on basal plane (a) and bridge S vacancy on Mo edge (b)[24]
(with permission from Elsevier)

2 CO_2 和 H_2 共进料热催化转化催化剂体系

近年来，用于 RWGS 反应的金属基或金属氧化物催化剂受到了广泛的研究，特别是贵金属 Pt、过渡金属 Ni、Cu、Mo、Ce、Fe 等。另一方面，过渡金属碳化材料 Mo_2C、VC_x、WC 和磷化材料 NiP，因高热稳定性以及较高的氢解离、抑制 CO 过度吸附的能力，作为 RWGS 催化剂载体和活性相受到了广泛的关注。值得注意的是，RWGS 催化剂研究主要集中在抑制 CO_2 甲烷化和增强稳定性的同时提高 CO_2 转化率和 CO 的选择性上。表 3 列出了近年来 RWGS 反应中 CO_2 和 H_2 共进料下热催化转化催化剂的反应性能。

表 3 CO_2 和 H_2 共进料热催化转化催化剂的反应性能

Table 3 Reaction performance of catalysts of thermocatalytic conversion via CO_2 and H_2 co-feeding

Catalyst	Temperature /℃	CO_2:H_2 ratio	GHSV /(mL·g^{-1}·h^{-1})	CO_2 conversion /%	CO selectivity /%	Ref.
Pt/CeO_2	450	1:3	43200	35	98	[28]
Pt/NaZSM-5(Si/Al=15)	400	1:3	8000	32	86	[29]
Pt/NaZSM-5(Si/Al=100)				17	100	
$PtRe/SiO_2$	400	1:4	30000	24	97	[30]
$Pt\text{-}Fe/CeO_2$	380	1:3	192000	31.6	100	[31]
Ni/CeO_2-CaO	650	–	–	62	100	[32]
$Ni/Ga_2O_3/Al_2O_3$	450	1:4	15000	38.9	97.4	[33]
NiCu/saponite	500	1:4	15000	53	89	[34]
$Ni_{75}Cu_{25}/Al_2O_3$	550	1:1	192000	38	94	[35]
$Ni\text{-}Mo/SiO_2$	400	1:4	50000	23.6	93.8	[36]
NiAlIn3	500	1:4	30000	50.7	99.8	[37]
Cu-Al spinel	400	1:5	–	9.4	100	[38]
Cu/β-Mo_2C	600	1:1	6000	51	100	[39]
$15Cu/CeO_2$	600	1:3	400000	60	100	[40]
$CuIn/ZrO_2$	600	1:4	3000	48	100	[19]
Cu/CeO_2				68	100	
MoO_3/Ti_3AlC_2	550	1:4	15000	22	92	[41]
Au/TiO_2	350	1:3	3500	16.2	99.9	[42]
CeO_2	600	1:4	5000	66	100	[43]
LN-CeO_2-100	700	1:4	18000	54	100	[44]
Cu/β-Mo_2C	600	1:2	300000	40	99.2	[45]
WC	350	1:3	3636	24.3	88	[46]
K-WC				20.3	98.1	
V_8C_7	600	1:3	3000	45	100	[25]
Carbided Mo/CNTs	500	1:2	36000	38.08	96.57	[47]
Nitrided Mo/CNTs				39.61	98.58	
Fe_3O_4→Fe_3C	600	1:2	300000	35	>99%	[48]
Pt/Fe_3O_4→Pt/Fe_3C	500	1:3	576000	35	99.5	[49]
$Ni_{12}P_5/SiO_2$	600	1:4	36000	36.8	100	[50]
$Ni_{12}P_5$@SBA-15				51.6	99.6	
$Ni_{12}P_5\text{-}Al_2O_3$	600	1:4	12000	59.3	36.7	[51]
$Ni_{12}P_5\text{-}SiO_2$				49.8	88.3	
$Ni_{12}P_5$-CeAl				63.1	51.8	
$Ni_{12}P_5\text{-}SiO_2$	600	1:4	6000	44.8	91.8	[52]
$Ni_2P\text{-}SiO_2$				24.7	96.9	

2.1　Pt 催化剂

Pt 催化剂因具备低温催化 CO_2 转化性能被广泛用于催化 RWGS 反应, 但因高 CO 亲和力, 反应中会造成 CO 进一步加氢形成 CH_4[53]。通过提高金属分散度、减小金属粒径、改性载体等策略可提高 CO 选择性。Zhao 等[28] 发现, 金属高度分散的 Pt/CeO_2 于 200−450 ℃ 保持了 98% 左右的高 CO 选择性, 而具备团簇 Pt 和颗粒 Pt 的催化剂更有利于 CO_2 的转化, 这是因为较大 Pt 表面可导致 CO_2 和 CO 的更强吸附, 且 CO 会被过度氢化为 CH_4, 而原子分散的 Pt 对 CO 的吸附强度较弱。Seo 等[29] 调节了沸石载体上的受阻路易斯酸碱对(FLP)密度, 发现 Na 交换沸石中的 FLP 在反应初始阶段可选择性氢化 CO_2 的氧原子, 稳定中间体 HCOO*, 进而有助于提高 CO_2 转化率和 CO 选择性, 但 FLP 密度不能过高, 否则会成为沸石内扩散的屏障, 延缓中间体的解吸和扩散, 致使 CO 过度氢化为 CH_4。

Pt 与其他金属的合金化可产生协同效应, Pt-Re/SiO_2 相较 Pt/SiO_2 具有更高的 CO_2 转化率、CO 选择性和更低的活化能, 这是因为亲氧 ReO_x 物种能有效的覆盖和电子修饰改性 Pt 位点, 削弱 CO 的吸附强度; 其次 Pt-ReO_x 界面的活性位点可保持 CO_2 加氢和 C−O 断裂的平衡, 协同提高催化剂活性, 抑制 CH_4 的产生[30]。在 Pt/CeO_2 表面可控的加载 Fe 原子也可产生“双向协同效应”, 即 Fe 原子不仅作为启动子改变 Pt 原子的电荷密度, 还可被 Pt 原子产生的多余活性氢激活, 进而增强催化活性和稳定性[31]。

2.2　Ni 催化剂

Ni 是甲烷活化过程的基准催化剂, 但也被广泛用于 RWGS 反应研究。Sun 等[32] 利用溶胶-凝胶法制备了 Ni/CeO_2 并与吸附剂 CaO 物理混合, 将 CO_2 捕集与 RWGS 过程相结合, 研究发现, 高碱度使催化剂拥有较优的 CO_2 吸附性能, 良好 Ni 分散性利于 CO_2 的转化, 在 1−20 次循环吸附-解吸实验过程中, CaO 体积的膨胀和收缩改变了与 Ni/CeO_2 之间的距离, 故 CO_2 转化率呈现递增趋势(56.1%−62.0%)。

与 Pt 类似, Ni 也可与其他金属通过合金化或双金属的形式发挥协同效应, 譬如 Ni 与 Ga_2O_3 间的协同作用有利于 CO_2 的选择性氢化, 其中, Ni 是 H_2 的主要吸附位点, Ga_2O_3 促进 CO_2 的活化并抑制 H_2 的吸附, 而 Ni-Ga_2O_3 界面则优先催化 CO_2 加氢生成 CO, 并抑制甲烷化中间体的生成[33]。碳稳定皂石负载的 NiCu 催化剂表现出较高的催化性能, NiCu 合金作为活性相可抑制低温范围内占主导地位的 CO_2 甲烷化反应(Sabatier 过程), 同时紧密的双金属接触产生了电子丰富的 Ni-Cu 界面并有助于 CO_2 的吸附活化[34]。Ang 等[54] 认为, NiCu 合金中较高的 Cu 含量可提高 Ni 的还原性以及催化剂的中孔度, 进而增强催化活性, 但 Gioria 等[35] 却发现, 过量 Cu 的添加会导致催化剂烧结和活性表面积的损失, Cu 含量越高越明显, 故对于 CuNi 催化剂性能的提高, 最优 Cu 掺量是关键。

利用 MoO_x 通过几何覆盖和电子修饰改性 Ni 表面有助于削弱 CO 的吸附性能, 但改性剂掺量是关键, 若掺量较少即 Mo/Ni 为 0.1 时, 少量 MoO_x 有助于 CO_2 和 CO 的吸附活化, 产物更倾向于选择性转变为 CH_4(选择性~100%), 但改性剂掺量也不能过多, 最佳 Ni/Mo 为最佳比例为 1, 此时 MoO_x 起到促进 CO 解吸的作用, Zhang 等[36] 通过 FT 计算证实了这一点。同样, Guo 等[37] 也发现, 提高 Ni 基催化剂中的 In/Ni 比有利于提高 CO 选择性, 原因在于增大 In 掺量可对 Ni 位点形成隔离, 进而抑制中间体(CO*)的过度吸附。

2.3　Cu 催化剂

RWGS 反应中 Cu 基催化剂具备性能优异、CO 吸附性较弱以及成本低等优点, 但纯 Cu 催化剂易高温烧结[15,55], 可通过添加助剂或优化 Cu 分散性等方法改善烧结问题。有研究发现[38,56], 共沉淀法制备的 Cu-Al 尖晶石较浸渍制备的 Cu/Al_2O_3 具备更优异的 RWGS 反应活性, 这是因为尖晶石较高的反转度可导致更无序的晶体结构形成, 使阳离子被取代, 因此, 为了平衡正电荷, 表面会产生更多有利于 CO_2 吸附和活化的氧空位, 此外 DFT 计算也证明 Cu-Al 尖晶石表面氧空位形成能较低。

有效增强 Cu 的分散性并将其牢固锚定在载体上, 是解决 Cu 颗粒烧结团聚的关键, 张译文等[39] 采用程序升温碳化法合成了具有不同 Cu 负载量(1%、3%)的 Cu/β-Mo_2C, 研究发现, 低 Cu 负载量(1%)的催化剂制备过程中少量的 Cu^{2+}会与 β-Mo_2C 发生强相互作用, 抑制晶体沿基面生长的趋势, 降低粒子间的团聚概率[57], 进而致使 Cu(5 nm)均匀分散在 β-Mo_2C 表面, 但若 Cu 负载量增至 3%, 大量 Cu 会在 β-Mo_2C 表面发生团聚, 同时制备过程中过量 Cu^{2+}会溶解到 Mo_2C 晶格中, 并在碳化时发生烧结, 导致催化活性降低; 与纯 β-Mo_2C 相

比，负载 Cu 可增强 β-Mo_2C 的低温还原，加快表面氧物种迁移速率，进而产生更多氧空位，同时 β-Mo_2C 内外表面会形成大量二次堆积的微米级孔道，更有利于传质；动力学分析表明，1%Cu/β-Mo_2C 相较 β-Mo_2C、3%Cu/β-Mo_2C 具有更低的表观活化能（24.69 kJ/mol）。

虽然减少 Cu 负载量可起到优化金属分散性和克服烧结团聚现象的作用，但金属活性位点不足和催化活性差等问题也随之而来，因此，有必要在烧结条件下构建高活性、高稳定性的 Cu 催化剂。Liu 等[40] 发现，高 Cu 负载量 (15%) 下 CuCe 催化剂中具备足够稳定的 Cu 团簇，且高温（600 ℃）下 RWGS 反应性能优异，高温和还原气氛会导致 Ce 载体部分烧结，但 Cu-Ce 双金属间良好的相互作用可确保 Cu 以二维层状团簇和三维半球形团簇形式锚定在烧结的 CeO_2 表面并保持稳定，DFT 计算证明，反应过程中大量氧空位原位生成并循环消耗，与相邻的 Cu 簇形成协同催化效应，保证了高温条件下 CO_2 活化和活性中间体形成的稳定性。

Cu 基双金属催化剂因对 RWGS 反应的高活性和高选择性受到了广泛关注。Li 等[19] 考察了 In 对 Cu 催化剂的影响，以 ZrO_2 为载体且未添加金属 In 时，Cu 与单斜相 ZrO_2 缺乏电荷转移和强相互作用，所以不可避免的发生团聚，加入 In 后，还原过程中 Cu 与 In 会形成合金，进而使 Cu 分散性得到提高，并调节 Cu 的电子结构，增强催化剂的 H_2 解离能力，还原 In_2O_3 产生的氧空位又可促进 CO_2 的活化，故 CuIn/ZrO_2 上的 CO_2 转化率显著高于 Cu/ZrO_2；当以 CeO_2 为载体时且添加金属 In 时，Cu 和 In 分别以金属 Cu 和 In_2O_3 的形式存在，In 的引入阻碍了 Cu 在 CeO_2 上的分散，并降低部分还原的 CeO_2 的百分比，致使形成的氧空位数量减少，催化活性降低，而未加入 In 的 Cu/CeO_2 上 Cu 分散性更高，并与 CeO_{2-x} 之间发生电荷转移，形成高活性的 Cu-CeO_{2-x} 界面。因此，在设计用于 RWGS 反应的双金属催化剂时，应综合考虑催化剂的表面组成、活性相以及金属载体相互作用。

2.4 其他金属催化剂

MAX 相是层状的三元碳化物或氮化物，具有高热稳定性、韧性和延展性，是一种良好的导体。Ronda-Lloret 等[41] 考察了以 Ti_3AlC_2（MAX 相）为载体的 Mo 基催化剂在 RWGS 中的应用。研究发现，负载 MoO_3 后富含电子的 Ti_3AlC_2 至 MoO_3 的电荷转移效应增强了催化剂的氧化还原性，促进氧空位的形成，随后富含电子的 Mo 位点又通过电子转移 CO_2 反键轨道进而活化 CO_2，并削弱 C−O 键，使 CO_2 更易还原为 CO。

Au 基催化剂在低温条件下对 RWGS 反应具有较高的催化活性，但价格昂贵致使应用受限，为此 Rabee 等[42] 考察了具有极低 (<0.1%) 金含量的 Au/TiO_2 和 Au/ZrO_2 的 RWGS 反应性能，250 ℃ 时 Au/TiO_2 的催化活性为 Au/ZrO_2 的 10 倍，且 CO 选择性达 100%，研究证明，带部分负电荷的 $Au^{\delta-}$ 在 TiO_2 和 ZrO_2 上分别以纳米粒子和单位点的形式存在，前者界面区观察到 Ti^{4+}向 Ti^{3+}的转变，形成了具有活性的界面氧空位，即 $Au^{\delta-}$-O_v-Ti^{3+}位点，这也是 Au/TiO_2 相较 Au/ZrO_2 具有更优性能的主要原因。

稀土金属元素因资源丰富以及特殊的 4*f* 外电子层结构，在催化领域广受关注[58]。CeO_2 具有高储氧能力，在 Ce^{4+}与 Ce^{3+}转换过程中，CeO_2 会发生可逆地储存释放氧原子现象，形成的氧空位可作为反应的活性位点[59−60]，同时 CeO_2 可以以不同形态存在（立方体、棒状和八面体），故表面暴露的晶面也不同[61]。Iqbal 等[43] 通过反相微乳液法（RME）合成了高稳定性的纳米 CeO_2，并通过 RWGS 反应评价 CeO_2 的催化性能，实验证明，纳米 CeO_2 表现出的催化性能是目前报道关于纯 CeO_2 催化 RWGS 反应的最佳结果，表征发现，RME 合成的 CeO_2 粒径更小、形状均匀且粒径分布窄，在 RWGS 反应中不易团聚，此外 CeO_2 为截断八面体，表面以 (111) 面为主，虽然晶体平面比 (100) 面活性低，但比表面积稳定性的增强使其具有更稳定的催化性能，反应 100 h 后 CO_2 转化率也仅降低 16%。

Lu 等[44] 采用液氮冷冻的方法合成了 LN-CeO_2-*x* 催化剂（*x* 为 NaCe 物质的量比），研究发现，Na 掺杂于 CeO_2 中可诱导 Ce^{4+}向 Ce^{3+}的转化，促进氧空位的形成，进而提高活性位点数量，其中，LN-CeO_2-100 上氧空位最多，故活性最优。Cao 等[62] 认为，CeO_2 表面氧空位浓度和催化活性（CO_2 转化率）间存在火山型相关性，其中，CeO_2-200（数字为煅烧温度 200 ℃）上氧空位浓度最大，但催化活性却低于具有中等氧空位浓度的 CeO_2-300，通过动力学分析和原位技术发现，CeO_2 表面氧原子有助于 H_2 的活化，氧空位可加速 CO_2 的解离，而中等水平的氧空位缺陷能保持 H_2 活化和 CO_2 离解之间的平衡，使 CeO_2 获得最佳性能。

2.5　金属碳化物和磷化物催化剂

过渡金属碳化物常被用于催化 RWGS 反应，因较优的稳定性和催化性能倍受到关注[63]。β-Mo_2C 是一种典型的过渡金属碳化物，具有分散和稳定 Cu 颗粒的能力，已经得到证明的是 Cu 与 β-Mo_2C 间的强相互作用能有效促进负载 Cu 的分散并阻止 Cu 颗粒的团聚，同时形成的 Cu-Mo_2C 界面又可促进 Cu 物种有效且更稳定地对 CO_2 解离和活化，但 Cu 负载量过大会导致团聚[39,45]。

碳化钨（WC）与 Mo_2C 相似，在 CO_2 加氢方面有着较高的催化活性，但 WC 作为 RWGS 反应催化剂的研究报道较少。Morse 等[46]将 WC 负载于 γ-Al_2O_3 上并考察了碱金属（Na、K）对催化剂的促进作用。研究发现，碱金属促进的 WC 较未添加碱金属的 WC 性能更优，这可通过结构和电子效应来解释，一方面碱金属作为结构促进剂提高了 WC 的分散；另一方面碱金属作为电子促进剂增加了 WC 的渗碳程度，进而减少反应中间体的化学吸附，提高 CO 选择性，但同时也会抑制 CO_2 的化学吸附，造成 CO_2 转化率降低，而 Na 的抑制作用大于 K。

RWGS 反应中 CO_2 转化率和 CO 选择性通常与催化剂对氧和 CO 的亲和力直接相关，亲氧性越高 CO_2 转化率越高，CO 亲和力越高则越容易进一步加氢生成 CH_4。Rong 等[47]以 Mo/碳纳米管（CNT）为前驱体，通过碳化、氮化和磷酸化分别在 CNT 上制备了 β-Mo_2C、γ-Mo_2N 和 MoP，表征发现，上述三种催化剂中 Mo^{2+}含量分别为 22.7%、22.2% 和 34.9%，证明 β-Mo_2C/CNT 和 γ-Mo_2N/CNT 较 MoP/CNT 亲氧性更高，故 CO_2 解离能力更强，而 MoP/CNT 对 CO 亲和力较弱，故其对 CO 的选择性更高，γ-Mo_2N/CNT 次之，此外在 RWGS 反应过程中，β-Mo_2C 会转化为 MoC，但 γ-Mo_2N 足够稳定，综合考虑，γ-Mo_2N/CNT 性能最佳。

铁基催化剂（Fe_3O_4）在 RWGS 反应中会经历还原、氧化、渗碳动态过程，因此，将不可避免地转变为多项组分（Fe、Fe_2O_3、Fe_3C 等），进而对催化性能产生影响[48]。Chen 等[49]制备了 Pt/Fe_3O_4 催化剂，Pt 含量为 0.017%，结构性能研究表明，少量原位形成的 Pt 纳米颗粒通过氢溢流效益促进 Fe_3O_4 的还原过程，加快 Fe_3O_4 通过渗碳向 Fe_3C 相变的速率，Pt 和 Fe_3C 两者通过协同作用促进 CO_2 的活化，此外 RWGS 反应过程中，随着温度的升高，高分散的 Pt 会发生团聚，导致 CH_4 选择性提高，随着渗碳过程的加快，大 Pt 纳米颗粒被碳层包裹，CH_4 形成得以抑制，最终 Pt/Fe_3O_4 会转化为稳定的 Fe_3C@Pt@C 结构，其中，Fe_3C 表面为碳层覆盖的氧化层，Pt 纳米颗粒仍部分暴露以促进动态反应过程，独特的 Fe_3C@Pt@C 结构使催化剂表现出优异的催化性能。

磷酸盐材料因高热稳定性，也被用于研究 RWGS 反应，其中，NiP 表现出较高的 CO 选择性且能抑制竞争的 CO_2 甲烷化反应。Bao 等[50]采用浸渍-磷化法制备了 $Ni_{12}P_5/SiO_2$ 和 Ni_2P/SiO_2，又采用双溶剂法将 $Ni_{12}P_5$ 纳米颗粒限制在介孔 SiO_2 通道中制得 $Ni_{12}P_5$@SBA-15，研究发现，RWGS 反应中 Ni/SiO_2 上会形成强多键 CO（三键和桥键），CO 会过度氢化为 CH_4，而磷化 Ni 催化剂上仅存在线键 CO，DFT 计算证明，CO 在 $Ni_{12}P_5$ 和 Ni_2P 上的线性吸附明显弱于金属 Ni 上的多键吸附，且吸附的 CO_2 直接解离得到 CO，故 NiP_x 对 CO 选择性更高（100%）；与 Ni_2P 相比，$Ni_{12}P_5$ 中 Ni 向 P 的电子转移较少，使其具有更强的金属丰度，此外 $Ni_{12}P_5$ 相中属于 Ni 的 *d* 电子与 *p* 电子成键的相对比例小于 Ni_2P 相，这增强了 Ni 原子与 CO_2 的成键能力，因此催化活性更高；$Ni_{12}P_5$@SBA-15 则因限制效应和几何效应使 $Ni_{12}P_5$ 颗粒高度分散，并抑制其烧结，使催化活性和稳定性得到进一步增强。

Zhang 等[51]则考察了 NiP_x 催化剂载体（SiO_2、Al_2O_3、CeO_2-Al_2O_3）对催化活性和选择性的影响。研究发现，磷化后 SiO_2 上形成了 Ni_2P 相，其他两种载体上则形成 $Ni_{12}P_5$ 相，其中，SiO_2 会降低的 CO_2 吸附，抑制 CO_2 甲烷化，故 Ni_2P/SiO_2 表现出最高的 CO 选择性（80%）；$Ni_{12}P_5/Al_2O_3$ 和 $Ni_{12}P_5$/CeAl 则表现出不同温度下的反应切换行为，在 300−450 ℃ 下两种催化剂的甲烷化活性高，CH_4 选择性达 100%，高温下 RWGS 开始成为主导反应并接近热力学平衡，其中，$Ni_{12}P_5$/CeAl 性能优于 $Ni_{12}P_5/Al_2O_3$，一方面 CeAl 载体中 CeO_2 被还原产生活性氧空位，并促进电子向 Ni 位点的迁移，提高 $Ni_{12}P_5$ 相的稳定性；另一方面活性相 $Ni_{12}P_5$ 在 CeAl 表面的浓度（38%）高于 Al_2O_3 表面的浓度（26%）。

上述文献研究已经证明，NiP_x 相抑制了 CO_2 的甲烷化反应，但缺乏以不同 Ni/P 原子比 (0.5−2.4) 合成的 NiP_x 晶体结构对催化剂性能影响的研究，Hameed 等[52]给出结论，认为 NiP_x 晶相决定了 CO 选择性，300−800 ℃ 下顺序为 NiP>$Ni_{12}P_5$>Ni_2P>NiP_2，不同 NiP_x 晶相的催化活性不同，顺序为 $Ni_{12}P_5$>Ni_2P>NiP>NiP_2，其中，$Ni_{12}P_5$ 是最活跃且

最稳定的 NiP_x 相,因此,调整 Ni/P 原子比可调节 NiP_x 催化剂在 RWGS 反应中的催化性能。

3 化学循环 (CL) 催化剂体系

钙钛矿型氧化物是 RWGS-CL 中研究最广泛的催化剂,ABO_3 钙钛矿结构中,A 位点通常为掺杂的碱土金属(如镧系元素),B 位点为过渡金属,两者通过特定组合或部分取代形成富含晶格缺陷的催化剂[64]。氧化铁因在 CO_2 气氛下具备较高的再氧化能力,作为储氧材料(OSM)被广泛应用于 RWGS-CL 反应中,但再氧化过程中易烧结会导致催化剂快速失活,故氧化铁通常被其他金属氧化物改性或负载于 SiO_2、Al_2O_3 上形成钙钛矿型氧化物,进而改善热稳定性[65−66]。表 4 列出了近年来关于 RWGS 化学循环催化剂体系的最新研究。

钙钛矿型 OSM 在合成过程中高温处理会造成催化剂比表面积降低,因此,将复合材料负载于高比表面积载体上不失为一种解决此问题的有效方法。Brower 等[67] 在钙钛矿溶胶-凝胶前驱体溶液加入 SBA-15 制得了 $La_{0.75}Sr_{0.25}FeO_3$(LSF)/SBA-15,表征发现,与纯 LSF 相比,催化剂比表面积增加了 300% 且钙钛矿氧化物的晶粒粒径减小,700°C 下连续经六次化学循环,CO 产量可提高 10 倍。Shi 等[68] 则制备了 $La_{0.5}Ba_{0.5}FeO_3/SiO_2$(LBF/$SiO_2$),其中,LBF 负载量为 26.6%,表征发现,LBF 负载于 SiO_2 后形态发生变化,形成了较多的(111)晶面,导致 CO_2 吸附量增加,较纯 LBF 提高约 3.4 倍,CO 产率也提高 10 倍。

以金属氧化物为核,钙钛矿型复合氧化物为壳的核-壳型结构催化剂具备两者的双重优势,钙钛矿型复合氧化物具有耐热性,能有效避免被包裹金属氧化物的烧结,同时具有大量的晶格氧和较高的导电性,晶格氧可通过核-壳结构转移至金属氧化物核中,进而提高催化性能[69]。Lee 等[70] 为解决 Fe_2O_3 因烧结和团聚导致的失活问题,添加少量 $LaFeO_3$ 于 Fe_2O_3 中,$LaFeO_3$ 一方面起烧结屏障的作用,阻止金属阳离子在相邻颗粒之间的转移团聚,并通过改变氧化物生长方向来减轻柯肯达尔(Kirkendall)效应;另一方面增加催化剂的导电性,使氧离子的传导得到增强。Orsini 等[71] 则考察了 $Sr_2FeMo_{0.6}Ni_{0.4}O_{6-\delta}$ 在 RWGS-CL 中的结构演变和氧化还原特性。表征发现,温度高于 800 ℃ 时 H_2 还原会导致 Ni-Fe 合金析出并形成 $Sr_3FeMoO_{7-\delta}$(RP)相,反应过程中又通过后续的氧化还原循环形成 Ni-Fe 核和钙钛矿型氧化物壳的核-壳结构,这种结构的重排创造了新的 CO_2 吸附位点并抑制催化剂烧结,同时形成的 RP 相与 NiFe 合金存在协同作用,NiFe 合金颗粒促进 H_2 和 CO_2 的吸附和活化,RP 相则促进循环两步中氧的快速交换。Lee 等[72] 合成了金属氧化物为核,$La_{0.75}Sr_{0.25}FeO_3$ 为壳的 MeO_x@$La_{0.75}Sr_{0.25}FeO_3$(MeO_x=CeO_2、NiO、Co_3O_4、Co_3O_4-NiO)催化剂,研究发现,与纯 $La_{0.75}Sr_{0.25}FeO_3$ 相比,核壳结构的 OSM 有效提供了低温下易于再氧化的氧空位,除 CeO_2@LSF 外,其余三种 OSM 均在 RWGS-CL 中表现出较高的 CO 产率和稳定性,其中,Co_3O_4-NiO@LSF 具有最高的氧迁移速率,故性能最优,CeO_2@LSF 则因在反应条件下 CeO_2 核不能被完全还原,导致可还原氧量较低,故性能最低。利用相变也可增加 OSM 的氧容量,有效提高 RWGS-CL 中 CO 的产率,以尖晶石尖晶石型 OSM($Fe_{0.35}Ni_{0.65}O_x$)为例,通过表征和计算相图(CALPHAD)模拟证明,RWGS-CL 循环过程 Fe 在尖晶石态和金属态(FeNi 合金)之间振荡,并具备高氧化还原性[73]。

表 4 RWGS 化学循环催化剂的反应性能

Table 4 Catalytic performance of chemical looping catalysts for RWGS.

Catalyst	Temp. /℃	H_2 flow /(mL·min^{-1})	Time /min	H_2 conc. /%	Temp. /℃	GHSV /(mL·g^{-1}·h^{-1})	CO_2 conc. /%	CO yield /(mmol·g^{-1})	Ref.
$La_{0.75}Sr_{0.25}FeO_3$/SBA-15	700	50	20	10	700	40000	10	3.36	[67]
$La_{0.5}Ba_{0.5}FeO_3$/SiO_2	550	50	–	10	500	6000	10	2.45	[68]
Fe_2O_3-$LaFeO_3$	477	50	20	20	477	30000	20	12.3	[70]
$Sr_2FeMo_{0.6}Ni_{0.4}O_{6-\delta}$	850	500	5	2.7	850	750000	20	1.5	[71]
Co_3O_4-NiO@LSF	600	50	20	10	600	30000	10	1.68	[72]
Co_3O_4@LSF	600	50	20	10	600	30000	10	1.49	[72]
$Fe_{0.35}Ni_{0.65}O_x$	500	–	20	–	500	–	–	1.26	[73]
Cu-In_2O_3	500	100	30	10	500	–	10	4.8	[74]

Cu-In_2O_3 作为 OSM 表现出比钙钛矿型 OSM 和 Fe 基氧化物更高的 CO_2 裂解速率，其优异的催化性能源于高还原性和特殊的再氧化机制的相结合，其中，Cu 可促进 H_2 与氧化物表面的反应，故即使低温下 Cu-In 合金也仍保持高度还原状态，随时可被 CO_2 快速完成再氧化，这种特殊的氧化行为可归因于氧离子从合金表面到整体的快速迁移，以及 CnIn-In_2O_3 界面的优先氧化，但多次循环后 Cu-In_2O_3 出现耐久性问题，氧化速率经十次循环后降低约 47%[74]。

4　总结与展望

RWGS 反应是减少 CO_2 排放的有效途径，应用潜力巨大。本综述从 RWGS 反应机理和机理研究最新发现、RWGS 反应中 CO_2 和 H_2 共进料热催化转化催化体系及化学循环催化体系方面进行了总结与分析。RWGS 反应主要遵循氧化还原机理和缔合机理，依据反应中间体的不同，缔合机理又分为甲酸盐、羧酸盐、碳酸盐路径，此外，RWGS 反应机理高度依赖催化剂性质，不同金属活性位点、载体等都可提供不同的机制途径。RWGS 催化剂研究集中在催化性能提升上，通过控制金属粒径并优化分散性、添加改性剂或碱性促进剂、金属合金化产生协同效应、提高载体上的氧空位及改进制备方法等可优化改进催化剂活性、选择性及稳定性。钙钛矿型 OSM 作为 RWGS-CL 反应中氧空位的供体与受体，规避了热力学和动力学限制，消除了 CO_2 甲烷化作为副反应的可能性。

总结发现，不同催化剂性质为多种反应路径的发生创造了条件，这也增加了反应机理的研究难度。基于目前 RWGS 反应机理的差异性和多样性，未来应继续结合 DFT 计算、原位漫反射傅里叶变换红外光谱（DRIFTS）、动力学模型等技术手段研究不同催化剂上 RWGS 反应的优选路径、关键反应中间体的形成和变换，以及活性位点与关键反应中间体间的关系，为催化剂的设计提供理论指导。此外，RWGS 反应中催化中心与活性位点的配位环境是不断变化的，同时因金属基催化剂性质复杂，其上不同位置可能对反应的催化作用不同，这也使揭示反应机理的过程充满挑战性，为更好理解这一复杂动态过程，开发能在气体和高温条件下直接动态原位研究及纳米结构演变实时可视化的表征技术是关键。

RWGS 催化剂性能方面的研究已取得了较好的进展，但距将 RWGS 反应作为商业的 CO_2 稳定利用途径存在一定差距，故低温下具备高效、稳定性能的催化剂体系仍是未来 RWGS 反应研究的重点。相较于贵金属的资源稀缺、价格昂贵，过度金属 Fe、Cu 等具备大规模应用的潜力，应成为今后活性 RWGS 催化剂元素组成研究的热点，此外为满足实际工业要求，在考虑催化性能的同时也要兼顾机械冲击、光电场干预、应变等因素影响的研究，以及减少催化剂的热烧结和团聚现象。由于催化剂最终都会失活，因此，开发改进的再生策略也很重要。目前，大多数具有理想性能的催化剂需要复杂的合成路线，可能不适合商业用途，故有必要开发活性较高且易于合成的商业 RWGS 催化剂。

除反应机理和催化剂外，解决热催化途径缺点的新技术的开发也是非常重要的，膜技术已在其他工业上得到了应用，通过选择性吸附实现 H_2O 的原位脱除，降低热力学平衡限制，但因为膜易受污染影响性能，所以后期膜材料的维护处理成本会较高，此外也可将膜技术与现有工业设施相结合加以改进，实现热催化 RWGS 反应的工业化应用。

参考文献

[1] 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 Xiaoyue, ZHANG Weimin, YAO Zhengyang, et al. Research progress of reverse water gas shift reaction[J]. Chem Ind Eng Proc, 2023, **42**(3): 1583−1594.)

[2] LIU Z, DENG Z, DAVIS S, et al. Monitoring global carbon emissions in 2022[J]. Nat Rev Earth Env, 2023, **4**(4): 205−206.

[3] JAIN A K. Global carbon budget 2022[J]. Earth Sys Sci Data, 2022, **14**(11): 4811−4900.

[4] PAPALAS T, ANTZARAS A N, LEMONIDOU A A. Magnesite-derived MgO promoted with molten salts and limestone as highly-efficient CO_2 sorbent[J]. J CO_2 Util, 2021, **53**: 101725.

[5] SHI X, XIAO H, AZARABADI H, et al. Sorbents for the direct capture of CO_2 from ambient air[J]. Angew Chem Int Ed, 2020, **59**(18): 6984−7006.

[6] SAMANTA S, SRIVASTAVA R. Catalytic conversion of CO_2 to chemicals and fuels: The collective thermocatalytic/photocatalytic/electrocatalytic approach with graphitic carbon nitride[J]. Mater Adv, 2020, **1**(6): 1506−1545.

[7] JANGAM A, DAS S, DEWANGAN N, et al. Conversion of CO_2 to C1 chemicals: Catalyst design, kinetics and mechanism aspects of the reactions[J]. Catal Today, 2020, **358**: 3−29.

[8] CHEN X, SU X, LIANG B, et al. Identification of relevant active sites and a mechanism study for reverse water gas shift reaction over Pt/CeO_2 catalysts[J]. J Energy Chem, 2016, **25**(6): 1051−1057.
[9] ADELUNG S, MAIER S, DIETRICH R U. Impact of the reverse water-gas shift operating conditions on the power-to-liquid process efficiency[J]. Sustain Energy Techn, 2021, **43**: 100897.
[10] BOWN R M, JOYCE M, ZHANG Q, et al. Identifying commercial opportunities for the reverse water gas shift reaction[J]. Energy Technol, 2021, **9**(11): 2100554.
[11] CHEN X, CHEN Y, SONG C, et al. Recent advances in supported metal catalysts and oxide catalysts for the reverse water-gas shift reaction[J]. Front Chem, 2020, **8**: 709.
[12] MAITI D, HARE B J, DAZA Y A, et al. Earth abundant perovskite oxides for low temperature CO_2 conversion[J]. Energy Environ Sci, 2018, **11**(3): 648−659.
[13] ZHU M, GE Q, ZHU X. Catalytic reduction of CO_2 to CO via reverse water gas shift reaction: Recent advances in the design of active and selective supported metal catalysts[J]. Trans Tianjin Univ, 2020, **26**: 172−187.
[14] 黄艳, 王贵文, 杨龙, 等. CO_2 催化加氢制备 C1 产物的反应路径与催化剂研究进展[J]. 低碳化学与化工, 2024, **49**(3): 1−8.
(HUANG Yan, WANG Guilong, YANG Long, et al. Research progress in reaction pathways and catalysts of CO_2 catalytic hydrogenation to prepare C1 products[J]. Low-carbon Chem Chem Eng, 2024, **49**(3): 1−8.)
[15] MINE S, YAMAGUCHI T, TING K W, et al. Reverse water-gas shift reaction over Pt/MoO_x/TiO_2: Reverse Mars-van Krevelen mechanism via redox of supported MoO_x[J]. Catal Sci Technol, 2021, **11**(12): 4172−4180.
[16] BAHMANPOUR A M, SIGNORILE M, KROCHER O. Recent progress in syngas production via catalytic CO_2 hydrogenation reaction[J]. Appl Catal B: Environ, 2021, **295**: 120319.
[17] KIM S S, LEE H H, HONG S C. A study on the effect of support's reducibility on the reverse water-gas shift reaction over Pt catalysts[J]. Appl Catal A: Gen, 2012, **423**: 100−107.
[18] FORNERO E L, CHIAVASSA D L, BONIVARDI A L, et al. Transient analysis of the reverse water gas shift reaction on Cu/ZrO_2 and Ga_2O_3/Cu/ZrO_2 catalysts[J]. J CO_2 Util, 2017, **22**: 289−298.
[19] LI M, PHAM T H, KO Y, et al. Support-dependent Cu-In bimetallic catalysts for tailoring the activity of reverse water gas shift reaction[J]. ACS Sustainable Chem Eng, 2022, **10**(4): 1524−1535.
[20] WANG J, LIU C Y, SENFTLE T P, et al. Variation in the In_2O_3 crystal phase alters catalytic performance toward the reverse water gas shift reaction[J]. ACS Catal, 2019, **10**(5): 3264−3273.
[21] CHEN X, SU X, DUAN H, et al. Catalytic performance of the Pt/TiO_2 catalysts in reverse water gas shift reaction: Controlled product selectivity and a mechanism study[J]. Catal Today, 2017, **281**: 312−318.
[22] GU M, DAI S, QIU R, et al. Structure-activity relationships of copper-and potassium-modified iron oxide catalysts during reverse water-gas shift reaction[J]. ACS Catal, 2021, **11**(20): 12609−12619.
[23] TIAN P, GU M, QIU R, et al. Tunable carbon dioxide activation pathway over iron oxide catalysts: effects of potassium[J]. In Eng Chem Res, 2021, **60**(24): 8705−8713.
[24] SU H Y, SUN K, LIU J X, et al. Bridge sulfur vacancies in MoS_2 catalyst for reverse water gas shift: A first-principles study[J]. Appl Surf Sci, 2021, **561**: 149925.
[25] PAJARES A, PRATS H, ROMERO A, et al. Critical effect of carbon vacancies on the reverse water gas shift reaction over vanadium carbide catalysts[J]. Appl Catal B: Environ, 2020, **267**: 118719.
[26] SHI Z, TAN Q, TIAN C, et al. CO_2 hydrogenation to methanol over Cu-In intermetallic catalysts: Effect of reduction temperature[J]. J Catal, 2019, **379**: 78−89.
[27] WU H C, CHANG Y C, WU J H, et al. Methanation of CO_2 and reverse water gas shift reactions on Ni/SiO_2 catalysts: The influence of particle size on selectivity and reaction pathway[J]. Catal Sci Technol, 2015, **5**(8): 4154−4163.
[28] ZHAO Z, WANG M, MA P, et al. Atomically dispersed Pt/CeO_2 catalyst with superior CO selectivity in reverse water gas shift reaction[J]. Appl Catal B: Environ, 2021, **291**: 120101.
[29] SEO J C, PARK G, ARSHAD M W, et al. Active and selective reverse water-gas shift reaction over Pt/Na-Zeolite catalysts[J]. J CO_2 Util, 2022, **66**: 102291.
[30] LIU Y, LI L, ZHANG R, et al. Synergetic enhancement of activity and selectivity for reverse water gas shift reaction on Pt-Re/SiO_2 catalysts[J]. J CO_2 Util, 2022, **63**: 102128.
[31] WANG H, BOOTHARAJU M S, KIM J H, et al. Synergistic interactions of neighboring platinum and iron atoms enhance reverse water-gas shift reaction performance[J]. J Am Chem Soc, 2023, **145**(4): 2264−2270.
[32] SUN S, ZHANG C, GUAN S, et al. Ni/support-CaO bifunctional combined materials for integrated CO_2 capture and reverse water-gas shift reaction: Influence of different supports[J]. Sep Purif Technol, 2022, **298**: 121604.
[33] GONG J, CHU M, GUAN W, et al. Regulating the interfacial synergy of Ni/Ga_2O_3 for CO_2 hydrogenation toward the reverse water-gas shift reaction[J]. In Eng Chem Res, 2021, **60**(26): 9448−9455.
[34] NITYASHREE N, PRICE C A H, PASTOR-PEREZ L, et al. Carbon stabilised saponite supported transition metal-alloy catalysts for chemical CO_2 utilisation via reverse water-gas shift reaction[J]. Appl Catal B: Environ, 2020, **261**: 118241.
[35] GIORIA E, INGALE P, POHL F, et al. Boosting the performance of Ni/Al_2O_3 for the reverse water gas shift reaction through formation of CuNi nanoalloys[J]. Catal Sci Technol, 2022, **12**(2): 474−487.
[36] ZHANG R, WEI A, ZHU M, et al. Tuning reverse water gas shift and methanation reactions during CO_2 reduction on Ni catalysts via surface

modification by MoO_x[J]. J CO_2 Util, 2021, **52**: 101678.
[37] GUO J, WANG Z, LI J, et al. In-Ni intermetallic compounds derived from layered double hydroxides as efficient catalysts toward the reverse water gas shift reaction[J]. ACS Catal, 2022, **12**(7): 4026−4036.
[38] BAHMANPOUR A M, HEROGUEL F, KIHC M, et al. Essential role of oxygen vacancies of Cu-Al and Co-Al spinel oxides in their catalytic activity for the reverse water gas shift reaction[J]. Appl Catal B: Environ, 2020, **266**: 118669.
[39] 张译文, 戴咏川, 么志伟, 等. 程序升温碳化法一步合成 Cu/β-Mo_2C 催化剂及其 RWGS 反应性能研究[J]. 低碳化学与化工, 2023, **48**(4): 23−28.
(ZHANG Yiwen, DAI Yongchuan, YAO Zhiwei, et al. One step synthesis of Cu/β-Mo_2C catalyst by temperature programmed carbonization method and its performance in RWGS reaction[J]. Low-carbon Chem Chem Eng, 2023, **48**(4): 23−28.)
[40] LIU H X, LI S Q, WANG W W, et al. Partially sintered copper-ceria as excellent catalyst for the high-temperature reverse water gas shift reaction[J]. Nat Commun, 2022, **13**(1): 867.
[41] RONDA-LLORET M, YANG L, HAMMERTON M, et al. Molybdenum Oxide Supported on Ti_3AlC_2 is an Active Reverse Water-Gas Shift Catalyst[J]. ACS Sustainable Chem Eng, 2021, **9**(14): 4957−4966.
[42] RABEE A I, ZHAO D, CISNEROS S, et al. Role of interfacial oxygen vacancies in low-loaded Au-based catalysts for the low-temperature reverse water gas shift reaction[J]. Appl Catal B: Environ, 2023, **321**: 122083.
[43] IQBAL M W, YU Y, SIMAKOV D S A. Enhancing the surface area stability of the cerium oxide reverse water gas shift nanocatalyst via reverse microemulsion synthesis[J]. Catal Today, 2023, **407**: 230−243.
[44] LU B, ZHANG T, ZHANG L, et al. Promotion effects of oxygen vacancies on activity of Na-doped CeO_2 catalysts for reverse water gas shift reaction[J]. Appl Surf Sci, 2022, **587**: 152881.
[45] ZHANG X, ZHU X, LIN L, et al. Highly dispersed copper over β-Mo_2C as an efficient and stable catalyst for the reverse water gas shift (RWGS) reaction[J]. ACS Catal, 2017, **7**(1): 912−918.
[46] MORSE J R, JUNEAU M, BALDWIN J W, et al. Alkali promoted tungsten carbide as a selective catalyst for the reverse water gas shift reaction[J]. J CO_2 Util, 2020, **35**: 38−46.
[47] RONG Q, DING W, LIU G, et al. First comparison of catalytic CO_2 reduction to CO over molybdenum carbide, nitride and phosphide catalysts[J]. Catal Sci Technol, 2023, **13**(22): 6360−6365.
[48] LIU Y, MURTHY P R, ZHANG X, et al. Phase transformation of iron oxide to carbide and Fe_3C as an active center for the RWGS reaction[J]. New J Chem, 2021, **45**(47): 22444−22449.
[49] CHEN H, ZHAO Z, WANG G, et al. Dynamic phase transition of iron Oxycarbide facilitated by Pt nanoparticles for promoting the reverse water gas shift reaction[J]. ACS Catal, 2021, **11**(23): 14586−14595.
[50] BAO S, LIU T, FU H, et al. $Ni_{12}P_5$ confined in mesoporous SiO_2 with near-unity CO selectivity and enhanced catalytic activity for CO_2 hydrogenation[J]. ACS Appl Mater Inter, 2023, **15**(39): 45949−45959.
[51] ZHANG Q, PASTOR-PEREZ L, VILLORA-PICO J J, et al. Ni-Phosphide catalysts as versatile systems for gas-phase CO_2 conversion: impact of the support and evidences of structure-sensitivity[J]. Fuel, 2022, **323**: 124301.
[52] HAMEED G, GOKSU A, MERKOURI L P, et al. Experimental optimization of Ni/P atomic ratio for nickel phosphide catalysts in reverse water-gas shift[J]. J CO_2 Util, 2023, **77**: 102606.
[53] MATHEW T, SAJU S, RAVEENDRAN S N. Survey of heterogeneous catalysts for the CO_2 reduction to CO via reverse water gas shift[J]. Eng Solutions CO_2 Conv, 2021: 281−316.
[54] ANG M L, MILLER J T, CUI Y, et al. Bimetallic Ni-Cu alloy nanoparticles supported on silica for the water-gas shift reaction: activating surface hydroxyls via enhanced CO adsorption[J]. Catal Sci Technol, 2016, **6**(10): 3394−3409.
[55] CHEN C S, CHENG W H, LIN S S. Enhanced activity and stability of a Cu/SiO_2 catalyst for the reverse water gas shift reaction by an iron promoter[J]. Chem Commun, 2001, (18): 1770−1771.
[56] BAHMANPOUR A M, HEROGUEL F, KIHC M, et al. Cu-Al spinel as a highly active and stable catalyst for the reverse water gas shift reaction[J]. ACS Catal, 2019, **9**(7): 6243−6251.
[57] LIU Y, DING J, BI J, et al. Effect of Cu-doping on the structure and performance of molybdenum carbide catalyst for low-temperature hydrogenation of dimethyl oxalate to ethanol[J]. Appl Catal A: Gen, 2017, **529**: 143−155.
[58] 李永强, 朱华星. 铈基氧化物用于 VOCS 催化燃烧的研究进展[J]. 重庆工商大学学报 (自然科学版), 2016, **33**(2): 1−5.
(LI Yongqiang, ZHU Huaxing. Research progress in ceria based oxides for catalytic combustion of volatile organic compounds[J]. J Chongqing Technol Business Univ(Nat Sci Ed), 2016, **33**(2): 1−5.)
[59] BULFIN B, LOWE A J, KEOGH K A, et al. Analytical model of CeO_2 oxidation and reduction[J]. J Phys Chem C, 2013, **117**(46): 24129−24137.
[60] CHEN L, FLEMING P, MORRIS V, et al. Size-related lattice parameter changes and surface defects in ceria nanocrystals[J]. J Phys Chem C, 2010, **114**(30): 12909−12919.
[61] KOVACEVIC M, MOJET B L, VAN OMMEN J G, et al. Effects of morphology of cerium oxide catalysts for reverse water gas shift reaction[J]. Catal Lett, 2016, **146**: 770−777.
[62] CAO F, XIAO Y, ZHANG Z, et al. Influence of oxygen vacancies of CeO_2 on reverse water gas shift reaction[J]. J Catal, 2022, **414**: 25−32.
[63] POROSOFF M D, KATTEL S, LI W, et al. Identifying trends and descriptors for selective CO_2 conversion to CO over transition metal carbides[J]. Chem Commun, 2015, **51**(32): 6988−6991.
[64] PENA M A, FIERRO J L. Chemical structures and performance of perovskite oxides[J]. Chem Rev, 2001, **101**(7): 1981−2017.

[65] SHI H, BHETHANABOTLA V R, KUHN J N. Role of Ba in low temperature thermochemical conversion of carbon dioxide with $LaFeO_3$ perovskite oxides[J]. J CO_2 Util, 2021, **51**: 101638.
[66] CASTELLANOS-BELTRAN I J, PERREAULT L S, BRIDY N. Application of Ni-spinel in the chemical-looping conversion of CO_2 to CO via induction-generated oxygen vacancies[J]. J Phys Chem C, 2021, **125**(13): 7213−7226.
[67] BROWER J C, HARE B J, BHETHANABOTLA V R, et al. Mesoporous silica supported perovskite oxides for low temperature thermochemical CO_2 conversion[J]. ChemCatChem, 2020, **12**(24): 6317−6328.
[68] SHI H, BHETHANABOTLA V R, KUHN J N. Pelletized SiO_2-supported $La_{0.5}Ba_{0.5}FeO_3$ for conversion of CO_2 to CO by a reverse water-gas shift chemical looping process[J]. J Ind Eng Chem, 2023, **118**: 44−52.
[69] SHAFIEFARHOOD A, GALINSKY N, HUANG Y, et al. Fe_2O_3@$La_xSr_{1-x}FeO_3$ core-shell redox catalyst for methane partial oxidation[J]. ChemCatChem, 2014, **6**(3): 790−799.
[70] LEE M, KIM Y, LIM H S, et al. Low temperature CO_2 conversion facilitated by the preserved morphology of metal oxide-perovskite composite[J]. Chem Eng J, 2022, **437**: 135151.
[71] ORSINI F, FERRERO D, CANNONE S F, et al. Exsolution-enhanced reverse water-gas shift chemical looping activity of $Sr_2FeMo0._6Ni_{0.4}O_{6-\delta}$ double perovskite[J]. Chem Eng J, 2023, **475**: 146083.
[72] LEE M, KIM Y, LIM H S, et al. Reverse water-gas shift chemical looping using a core-shell structured perovskite oxygen carrier[J]. Energies, 2020, **13**(20): 5324.
[73] ROJAS J, SUN E, WAN G, et al. Iron-poor ferrites for low-temperature CO_2 conversion via reverse water-gas shift thermochemical looping[J]. ACS Sustainable Chem Eng, 2022, **10**(37): 12252−12261.
[74] MAKIURA J I, HIGO T, KUROSAWA Y, et al. Fast oxygen ion migration in Cu-In-oxide bulk and its utilization for effective CO_2 conversion at lower temperature[J]. Chem Sci, 2021, **12**(6): 2108−2113.

作者简介：



李鹏阳（1994），男，硕士，助理工程师，研究方向为 CO_2 资源化利用技术研究，1146001241@qq.com。



李兰杰（1983），男，博士，正高级工程师，研究方向为钒钛钢铁低碳冶金与新材料研发及产业化，lilanjie@hbisco.com。