



逆水煤气催化剂设计思路及研究进展

王寅杰^{1,3†}, 袁燕斌^{1†}, 王成涛^{1,2,3*}, 李航杰^{1,2}, 王亮^{1,2,3}, 肖丰收^{1,2,3*}

1. 浙江大学化学工程与生物工程学院, 杭州 310058

2. 浙江省白马湖实验室, 杭州 310051

3. 浙江大学宁波国际科创中心, 宁波 315100

†同等贡献

*通讯作者, E-mail: ctwang@zju.edu.cn; fsxiao@zju.edu.cn

收稿日期: 2025-03-24; 接受日期: 2025-05-08; 网络版发表日期: 2025-08-27

国家重点研发计划(编号: 2023YFB3508000)和国家自然科学基金(编号: 22293061)资助项目

摘要 通过逆水煤气变换(RWGS)反应将二氧化碳(CO₂)催化转化为较易活化的一氧化碳(CO), 然后采用合成气转化技术进一步转化为甲醇、低碳烯烃、芳烃以及航煤等化学品和燃料, 为CO₂资源高值化利用提供了潜在方法。然而, RWGS是吸热反应, 高温下有利于反应进行, 但同时催化剂易失活, 低温条件下催化剂活性低, 且容易被强放热的CO₂甲烷化反应取代。因此, 提高催化剂高温稳定性和低温下RWGS反应的活性是该类催化剂设计的关键。本文从RWGS反应机理出发, 总结了催化剂设计思路及构效关系, 围绕金属尺寸及晶面效应、金属与载体相互作用、封装结构催化剂设计以及碳化钨催化剂开发4个方面综述了RWGS催化剂的最新研究进展。研究表明, 平衡碳氧键解离和加氢能力对于提高RWGS转化率和选择性非常重要, 将为更高效的RWGS催化剂设计提供借鉴。

关键词 二氧化碳转化, 逆水煤气反应, 多相催化剂, 一氧化碳, 构效关系

1 引言

近年来, 全球能源需求的持续增长和化石燃料的过度使用导致了大量的二氧化碳(CO₂)排放, 进而引发了温室效应、气候变化和海洋酸化等一系列生态环境问题^[1~5]。因此, 如何有效减少大气中的CO₂浓度, 缓解全球环境问题成为关注重点。CO₂不仅是温室气体的主要成分之一, 同时也是一种储量丰富、无毒且廉价的碳资源。从可持续发展角度看, 将CO₂资源化利用, 不仅能够减少人为排放的CO₂, 还能促进能源结构的

低碳转型, 为解决经济、资源与环境之间的矛盾提供重要途径^[6~10]。

在CO₂资源化利用的技术路径中, 碳捕集、利用与封存(carbon capture, utilization, and storage, CCUS)技术被认为是一种重要的减排手段^[11~14]。其中, 碳捕集与封存(CCS)技术可以将CO₂封存于地下或海底, 有效减少CO₂的排放。值得注意的是, 《中国二氧化碳捕集利用与封存(CCUS)年度报告》中预测, 2030年我国CO₂捕集需求量达近1亿吨/年。其中, 封存能力占80%~90%, 剩余的上千万吨CO₂面临转化利用的需求。因

引用格式: Wang Y, Yuan Y, Wang C, Li H, Wang L, Xiao FS. Design idea and research progress of reverse water-gas shift catalysts. *Sci Sin Chim*, 2025, 55: 2664–2678, doi: 10.1360/SSC-2025-0086

此, 迫切需要发展CO₂碳捕集并将其转化为高附加值的化学品或燃料, 实现CO₂的高效利用. 考虑到CO₂分子本身热力学稳定性和动力学惰性导致其活化困难, 因此提出可以经过逆水煤气变换(reverse water-gas shift, RWGS)反应将CO₂催化转化为较易活化的CO分子, 然后再结合氢气(H₂), 通过费托合成过程或其他合成气转化技术(合成气制芳烃, 甲醇、乙醇等含氧化合物)将CO转化为液体燃料和各种高值化学品等^[15~20].

然而, RWGS反应在实际应用中仍面临诸多挑战. 首先, RWGS反应为吸热过程, 高温(> 500°C)有利于反应正向进行($\text{H}_2 + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$, $\Delta H_{298\text{K}}^0 = 41.1 \text{ kJ mol}^{-1}$), 但同时高温也会引发催化剂的团聚、氧化和积碳等失活行为, 降低催化效率, 而较低温度又很难获得满意的CO₂转化率和CO选择性^[21~24]. 其次, 在CO₂加氢反应过程中同时发生强放热的甲烷化反应($\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$, $\Delta H_{298\text{K}}^0 = -164.7 \text{ kJ mol}^{-1}$), 导致目标产物CO的选择性降低^[25~28]. 因此, 设计一种在高温下稳定且在低温下高效的催化剂是解决该问题的关键. 考虑到RWGS反应涉及到C–O键的断裂和H–O键的重组, 催化剂一方面需要具备优异的CO₂吸附活化能力以提升转化率, 另一方面还需要适中的C–O键断裂能力, 防止C–O键过度解离导致大量CH₄生成, 同时还要适当降低催化剂对CO的吸附强度, 从而有效抑制CO深度加氢生成CH₄, 提高CO选择性. 因此, 催化剂可以同时提高CO₂转化率和CO选择性. 在此基础上, 可以利用载体氧空位、金属-载体相互作用以及核壳结构等策略增强金属活性物种的高温稳定性.

关于RWGS反应, 一些专家学者已经发表了综述性文章. 例如, Ebrahimi等^[29]重点研究了铈基催化剂在CO₂活化中的作用, 揭示了CeO₂载体与活性金属之间的协同效应; Chen等^[30]提出了通过优化金属和氧化物催化剂的性能来提高CO选择性和产率的策略; Zhu等^[31]总结了负载型金属催化剂在提高RWGS反应性能方面的作用; Triviño等^[7]则汇总了RWGS催化机理方面的进展和工艺生产过程的新技术. 鉴于RWGS反应持续受到较高的关注度(图1), 特别是最近几年在催化剂合成以及催化性能方面不断取得创新和突破, 十分有必要对所取得的新进展进行总结. 本文从反应机理出发, 总结催化剂的设计思路, 以金属尺寸及晶面效应、金属与载体相互作用、封装结构催化剂以及碳化

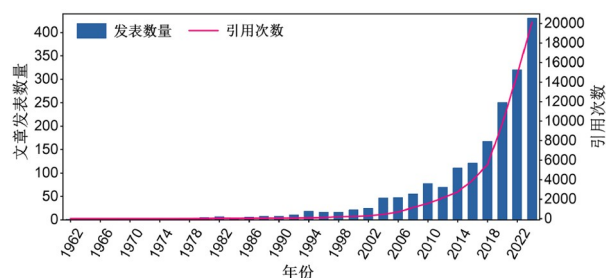


图1 (网络版彩图) 文章发表数量和引用频率. 绘制了1962~2024年RWGS研究的文章发表数量和相应的文章引用频率图表(数据来自ISI Web of science (Thomson Reuters)数据库, 检索时使用了“reverse water gas shift”和“RWGS”作为主题和标题)

Figure 1 (Color online) Article publications and citation frequency. The number of articles published and the corresponding article citation frequency are charted for the research on RWGS from 1962 to 2024 (data comes from ISI Web of Science (Thomson Reuters) database retrieved using “reverse water gas shift” and “RWGS” as the subject and title).

钼催化剂4个角度归纳总结RWGS催化剂的最新研究进展, 为更高效的RWGS反应过程提供更多借鉴.

2 反应机理

深入理解RWGS反应机理有助于解决高温条件下催化剂结构演化导致的性能下降, 以及低温环境下甲烷化副反应加剧等难题. 近年来, 研究人员结合先进的原位谱学表征、同位素示踪实验、稳态同位素瞬态动力学分析(SSITKA)实验以及分子动力学模拟等手段, 对催化剂表面重构以及吸附物种的动态行为进行了详细研究, 逐步揭示了RWGS反应的微观机制. 这些研究不仅深化了对反应路径的认识, 还为优化催化剂设计和反应条件提供了重要的理论依据.

目前, RWGS的反应机理主要被归纳为两种类型: 氧化还原机理和缔合机理. 这两种机理的主要区别在于H₂分子是否直接参与CO₂的还原过程, 且具体的反应路径往往取决于催化剂的类型和反应条件(图2). 氧化还原机理, 也称为解离机理, 其核心在于CO₂分子吸附于催化剂表面的可变价金属位点或金属氧化物的氧空位上, 随后C=O键发生断裂生成CO, 并伴随着H₂O分子的产生, 而催化剂表面则被H₂还原以维持反应的持续进行^[32~37]. 缔合机理则更为复杂, 通常涉及到含碳中间体的形成, 该机理最初针对Rh/CeO₂或Pt/CeO₂等金属/还原性载体催化剂而提出^[38,39]. 其反应路径根

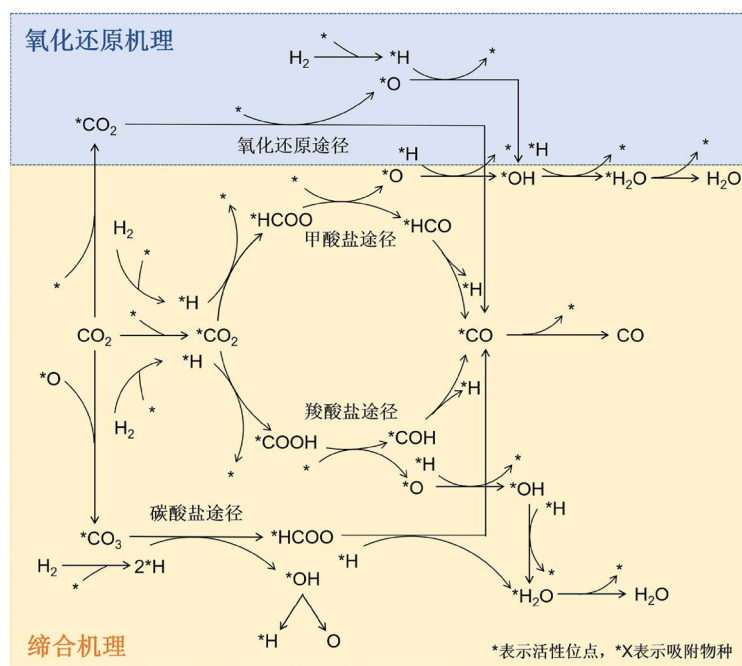


图2 (网络版彩图) RWGS反应机理示意图

Figure 2 (Color online) Scheme showing the reaction mechanisms of RWGS.

据中间体类型主要分为甲酸盐路径和羧酸盐路径。在甲酸盐路径中, CO_2 吸附于催化剂表面后, 与解离的H物种结合生成甲酸盐物种(*HCOO), 吸附的甲酸盐物种进一步加氢并分解CO, 而OH与表面的H物种反应生成 H_2O 完成整个反应过程^[40-43]。例如, Fan等^[42]发现, 在一锅固相法合成的 CuAl_2O_4 尖晶石催化剂上, 反应气氛下, Cu可以从尖晶石晶格中析出, 在重排尖晶石Al离子上形成表面羟基丰富的铜缺陷尖晶石。通过X射线光电子能谱(XPS)、原位漫反射红外傅里叶变换光谱(DRIFTS)、二氧化碳程序升温脱附(CO_2 -TPD)和 Al^{27} 魔角旋转核磁共振(MAS NMR)等表征表明, 单齿和双齿甲酸盐是生成CO的重要中间体, 特别是尖晶石八面体 Al^{IV} 上的单齿甲酸盐具有优异的解离性能, 更有助于CO的高效生成。

羧酸盐路径与甲酸盐路径类似, 区别在于吸附的 CO_2 与解离的H物种结合生成了羧酸盐物种(*COOH)^[44-46]。例如, Huang等^[44]报道了一种立方Cu纳米晶负载ZnO的催化剂(ZnO/c-Cu), 将催化剂的催化性能与各种Cu位点的密度关联发现, ZnO/c-Cu上裸Cu缺陷位是RWGS活性位点, 并在原位漫反射红外傅里叶变换光谱观察到了羧酸物种的信号($\sim 1535 \text{ cm}^{-1}$), 提出

RWGS反应应当遵循羧酸加氢途径。Kim等^[46]则通过傅里叶红外光谱(FTIR)和氢气程序升温还原(H_2 -TPR)实验同样发现, Pt/ TiO_2 的RWGS性能依赖于羧酸盐物种的形成。

除此之外, Goguet等^[39]通过稳态同位素瞬态动力学分析(SSITKA)等实验, 动态检测分析了Pt/ CeO_2 催化剂表面的吸附物种。结果表明, 尽管催化剂表面同时存在甲酸盐、羰基、碳酸盐等, 但碳酸盐是RWGS反应的主要中间体, 而非甲酸盐或羰基物种。Chen等^[47]则在 CO_2 连续氢化过程中观察到了甲酸盐和碳酸氢盐中间体的同时形成。

需要指出的是, RWGS反应涉及多个关键中间体, 反应路径复杂多变, 有时会同时存在多个反应路径, 且相互之间可以转变^[4,48-52]。Copéret等^[4]发现, 向Pt@ SiO_2 中添加Fe后, 其反应机理由甲酸盐途径的缔合机制变为氧化还原机制。Bobadilla等^[37]通过瞬态和稳态漫反射傅里叶变换红外光谱证明了Au/ Al_2O_3 催化剂通过甲酸盐途径进行RWGS反应。在低温下经历氧化还原途径形成羟基羰基中间体(OCOH), 然后进一步分解为CO和 H_2O , 而在较高温度下甲酸盐和碳酸盐物种则更加活跃, 主要发生甲酸盐和碳酸盐途径。

Szanyi等^[48]则发现, 随着温度的升高, Pd₁/TiO₂的反应机理从甲酸盐途径逐渐向羧酸盐途径转变。

综上所述, RWGS的反应路径受反应条件(反应温度、H₂分压等)、金属活性中心结构、载体氧空位浓度及酸性、助剂修饰等多种因素的影响。不同机理的存在和相互转换是催化体系对反应微环境的自适应响应, 本质上主要源自于催化剂结构多层次特性造成对CO₂分子的吸附活化方式的多样性。因此, 理解并认识反应机理的多样性对于设计高效催化剂十分关键。

3 催化剂设计思路

无论对于哪种RWGS反应机理, 催化剂均需满足以下功能: (1) 吸附CO₂并断裂其中一个碳氧键; (2) H₂解离与O/OH结合生成H₂O; (3) 脱附CO成为最终产物。因此, 一个高效的催化剂需要具有温和的碳氧键解离能力和较弱的CO吸附能力, 避免CO进一步解离或进一步加氢生成CH₄或甲醇。因此, 碳氧键解离和加氢之间的平衡是开发温和条件下高转化率和高选择性RWGS催化剂的关键因素。据此, 通过调控催化剂结构(如金属尺寸、形成合金、载体选择、助剂修饰、氧空位调控以及金属-载体相互作用等), 可以有效优化催化剂的碳氧键解离能力和H₂解离能力^[4,21,22,27,53-58]。

在强化CO₂吸附活化方面, Zhu等^[59]构筑WO_x/Pt界面位点, 增强了CO₂吸附和活化。在最佳W负载量(0.5 wt%)下, Pt-W/SiO₂上的本征反应速率和周转频率分别比400℃时Pt/SiO₂的本征反应速率和周转频率高约8和12倍, 具有100%的CO选择性, 表明WO_x对Pt的最佳覆盖创造了最佳的WO_x/Pt界面位点。Song和Guo等^[53]发现反应条件下相变引起的立方相In₂O₃ (c-In₂O₃)表现出比六方相(h-In₂O₃)更高的RWGS速率, 主要得益于金属氧化物相变促进了氧空位的形成, 提升了对CO₂的吸附和活化能力。Lu等^[21]报道了一种CeO₂-NiFe₂O₄复合催化剂, 添加一定量的CeO₂能够形成较高浓度的氧空位, 增强了CO₂吸附, 显著提高了催化剂活性。

在氢气活化与解离调控方面, Zhang等^[27]发现高温空气退火过程诱导TiO₂上的硫酸盐迁移到Ru/TiO₂界面, 能够促进氢物种从Ru位点向TiO₂载体转移, 抑制了Ru对CO中间体的进一步活化, 提高了CO的选择性。Liu等^[56]开发了一种Cu/CeO_x-MgO (表示为Cu/Ce_xMg_y)

催化剂, 将反应过程的氢活化和CO₂的还原进行分离。Cu纳米颗粒(Cu NPs)主要生成溢出活性氢物种, 表面丰富的Ce-[O_v]-Mg位点则增强了金属氧化物界面氢物种的迁移效率。最佳的Cu/Ce_{0.05}Mg_{0.95}催化剂在600℃高温和300000 mL g_{cat}⁻¹ h⁻¹超高空速条件下, 表现出接近热力学平衡的CO₂转化率和接近100%的CO选择性。

此外, 适当削弱催化剂的CO吸附能力, 有利于减少甲醇或甲烷副产物的生成, 提高CO选择性^[23,59-65]。例如, Jia等^[60]通过Ni与-OH之间的相互作用将较高负载量的Ni高度分散在羟基化的TiO₂上, 诱导Ni在锐钛矿TiO₂上形成丰富而稳定的Ni簇(~1 nm)。这种Ni团簇/TiO₂界面位点可以弱化CO吸附, 表现出较好的RWGS性能。Szent等^[64]采用多元醇的方法将Pt负载于介孔氧化锰上, 通过微观和表面敏感光谱表征结合密度泛函理论(DFT)模拟证实Pt/MnO界面处产生了边缘错位。在Pt纳米颗粒形成错排结构过程中, Pt的晶格膨胀削弱了Pt-CO键, 线式吸附的CO分子快速解吸提升了RWGS性能, 在400℃下, Pt/MnO催化剂的活性比Pt/SBA-15催化剂高10倍, CO选择性大于99%。Huang等^[65]则对合成了高度分散RuNi纳米合金岛(~1 nm)的一种孤岛策略进行了报道。原位DRIFTS和DFT计算结果表明, 这种RuNi纳米合金催化剂具有较弱的CO吸附能, 是提升RWGS性能的关键之一。

基于对RWGS机理的认识和对催化剂设计思路总结, 本文接下来将从金属尺寸及晶面效应、金属与载体相互作用、封装结构催化剂以及碳化钨催化剂4个方面归纳总结RWGS催化剂的最新研究进展。

4 金属尺寸及晶面效应

RWGS催化剂是一类典型的结构敏感型催化剂, 其催化性能与金属活性中心的尺寸、分散度、金属及其氧化物的暴露晶面等结构参数密切相关。研究表明, Ru^[66-68]、Rh^[69,70]、Pd^[71,72]、Pt^[73,74]、Re^[75]、Co^[28,76]、Ni^[77,78]等金属纳米颗粒(nanoparticles, NPs)在CO₂加氢反应中均表现出显著的尺寸依赖性(表1), 这种尺寸效应不仅反映了金属颗粒表面电子结构和几何结构的差异, 还揭示了活性位点与反应中间体之间的相互作用对反应路径的调控机制。因此, 精确调控NPs的尺寸和分散度, 可以有效优化RWGS催化剂的性能, 实现高CO₂转化率和CO选择性。

表 1 不同催化剂的金属尺寸与CO₂加氢产物选择性的联系

Table 1 Relationship between metal size of various catalysts and CO₂ hydrogenation products

催化剂	温度(℃)	压力(MPa)	金属尺寸	催化产物选择性(无标注余CH ₄)
Ru/CeO ₂ [66]	240	0.1	单原子	> 90% CO
			~2.6 nm	< 5% CO
			单原子	~ 100% CO
Ru/MgO [68]	450~600	0.1	单原子+少量原子团簇 < 0.3 nm	> 96% CO
			单原子+少量原子团簇 (0.2~0.4 nm)	> 88% CO
			单原子+少量原子团簇 (0.6~1.0 nm)	> 80% CO
			0.8~1.5 nm	< 60% CO
Rh/TiO ₂ -A [70]	—	0.1	1.00 nm (200℃)	100% CO (低温SMSI)
			1.31 nm (275℃)	
			1.41 nm (400℃)	< 40% CO (> 250℃时, CO < 5%)
			1.41 nm (200℃)	
Rh/TiO ₂ -P [70]			1.40 nm (275℃)	
			2.12 nm (400℃)	
Rh/TiO ₂ -R [70]			1.12 nm (200℃)	100% CO (200℃~250℃)
			1.51 nm (275℃)	76.2% CO (250℃~325℃, 颗粒增大)
			2.00 nm (400℃)	100% CO (> 325℃, 高温SMSI)
Pd/Al ₂ O ₃ [71]	240~320	0.1	单原子	87%~95% CO
			~2 nm	60%~78% CO
Pd/TiO ₂ [72]	400	0.1	单原子	100% CO
Pt/CeO ₂ [74]	400	0.1	单原子	> 98% CO
			1~2 nm	83% CO
			3~5 nm	32% CO
Re/TiO ₂ [75]	340	0.5	单原子~1 nm	利于CO生成
			> 1 nm	利于CH ₄ 生成
Co-CeO ₂ [28]	450	0.1	< 5 nm	100% CO
			> 10 nm	85% CO
			1.6 ± 0.3 nm	55% CO (~33% CH ₄ , 余CH ₃ OH)
Co/SiO ₂ [76]	230	2.5	2.1 ± 0.4 nm	~36% CO (45% CH ₄ , 余CH ₃ OH)
			3.0 ± 0.5 nm	~15% CO (76% CH ₄ , 余CH ₃ OH)
			单原子	100% CO
Ni _x Mg _{1-x} O [77]	300	3	11.2~11.8 nm	> 84.3% CO
Ni-Ag/SiO ₂ [78]	400	0.1	15.5 nm	35.0% CO

研究表明, 通过调控Ru颗粒的大小, 可以控制CO₂加氢选择性向逆水煤气反应方向进行^[66~68]. Liu等^[68]制备了Ru以单原子(Ru₁)和几个原子簇形式(Ru_{FAC})存在的Ru/MgO催化剂. 当Ru₁和Ru_{FAC}物种的尺寸在0.6~1.0 nm时, 500℃条件下CO收率高达38%. 瞬态CO₂加氢和程序升温表面反应(TPSR)结果表明, 在Ru₁位点上, CO₂遵循RWGS路径, 形成CO, 而在Ru_{FAC}上,

由于H₂解离能力的增加以及Ru-MgO界面吸附的单齿和双齿碳酸盐物种, CO₂主要发生甲烷化反应. Christopher等^[69]通过浸渍法制备了TiO₂负载的Rh催化剂, 并使用探针分子DRIFTS研究了催化剂上原子级分散Rh位点和Rh纳米颗粒(Rh NPs)的比例(图3a). 相较于未经处理的催化剂, 经HCl/H₂O₂处理浸出部分Rh NPs后, CO的转化频率(TOF)略有下降, 而CH₄的TOF显著降

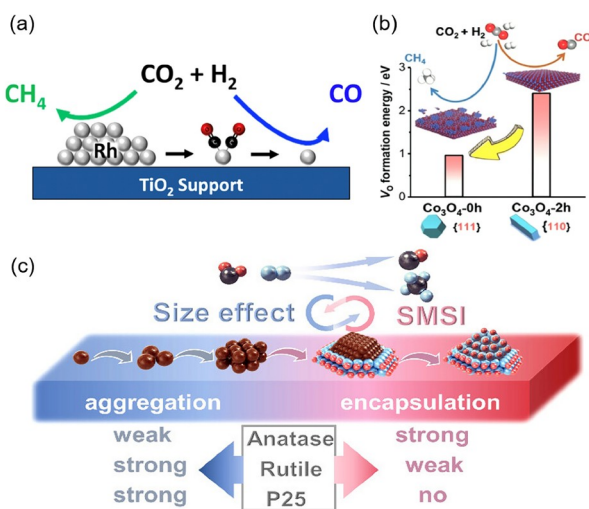


图 3 (网络版彩图) (a) Rh的分散性和CO₂加氢产物选择性的联系^[69]; (b) Co₃O₄不同晶面的暴露对CO₂加氢产物选择性的影响^[79]; (c) Rh/TiO₂中粒径与强金属载体相互作用的动态相互作用调控CO₂加氢选择性^[70]

Figure 3 (Color online) (a) Relationship between the dispersion of Rh and selectivity of CO₂ hydrogenation products ^[69]; (b) the influence of products selectivity for CO₂ hydrogenation on the exposure of crystal planes of Co₃O₄ ^[79]; (c) the dynamic interaction between particle size and strong metal carriers in Rh/TiO₂ regulates the selectivity of CO₂ hydrogenation ^[70].

低, 并且降低比例与其减少的Rh NPs含量相当, 表明Rh NPs优先催化形成CH₄, 而原子级分散的Rh位点有利于CO的产生。

除贵金属外, 非贵金属同样存在尺寸效应。Copéret等^[76]利用表面有机金属化学(SOMC)法合成了粒径在1.6~3.0 nm范围内的Co纳米颗粒, 并研究了Co基催化剂在CO₂加氢中的尺寸效应。小尺寸的Co纳米颗粒(1.6 nm)主要催化RWGS反应, 而较大的Co纳米颗粒(2.1~3.0 nm)则有利于甲烷化反应。Frei等^[77]采用固溶法, 在MgO结构内用Ni²⁺取代了1%~10%的Mg²⁺, 合成了Ni_xMg_{1-x}O。孤立的Ni原子具有RWGS活性, 但无法将CO进一步加氢为CH₄或甲醇, 这需要Ni团簇的存在。这种单原子Ni催化剂具有很好的稳定性, 在反应100 h后未发现Ni团簇或颗粒的形成。

研究表明, 具有不同纳米形貌的催化剂也可以通过其特有的几何效应和电子效应实现对CO₂加氢产物的定向调节^[53,79,80]。Gong等^[79]发现, 调控Co₃O₄暴露晶面会引起CO₂加氢产物的显著变化。不同的暴露晶面极大地影响了Co₃O₄的还原性和产生的氧空位, 造成

了稳态组成和产物选择性的差异(图3b)。由{111} + {001}晶面组成的菱形十二面体Co₃O₄-0h被深度还原为Co⁰和CoO, CO₂加氢产物主要为CH₄。而由{110} + {001}晶面组成的纳米棒状Co₃O₄-2h, 仅发生部分还原形成CoO, 产物主要为CO。这些差异归因于{111}晶面更易失去表面O而产生更多的O空位, 有利于*CH₃-O中C-O键断裂而形成CH₄。Dumesic等^[80]使用MoO_x修饰了Au/SiO₂, MoO_x优先沉积在Au NPs的配位不饱和位点上形成Au/MoO_x界面。在RWGS反应中, 这种界面位点的暴露使其比Au位点的活性高了一个数量级。

以上研究表明, CO₂加氢选择性对催化剂的金属颗粒尺寸和晶面结构非常敏感, 但在实际反应条件下催化剂结构可能发生动态演变和重构。最近, Yang等^[70]报道了晶体相介导的Rh/TiO₂催化剂动态尺寸稳定性和金属与载体之间的包封作用共同决定了CO/CH₄的选择性。利用原位表征技术, 作者阐明了Rh/TiO₂催化剂的动态粒径分布与金属-载体强相互作用之间的相互关系。在低反应温度范围内(225℃~275℃), 选择性依赖于Rh NPs尺度, 而在高反应温度范围内(350℃~400℃), 选择性依赖于金属与载体之间的封装作用。其中, 锐钛矿型TiO₂在低温范围内会促进形成较小的Rh颗粒, 并产生较强的金属-载体相互作用; 金红石型TiO₂有利于形成较大的颗粒, 但在高温下才会发生金属-载体强相互作用; P25型TiO₂则有利于形成较大的Rh颗粒且不会发生包覆现象。该工作报道了不同温度区间内关键影响因素的变化, 为优化反应条件提供了依据(图3c)。

上述结果表明, 二氧化碳加氢过程为结构敏感型反应。一般来讲, 当金属尺寸小于1.5 nm时, CO₂加氢更倾向于生成CO, 当金属尺寸大于1.5 nm时, CO₂加氢更容易生成CH₄。但由于CO₂加氢选择性不仅与金属尺寸有关, 在不同的反应条件和催化体系下, 金属尺寸对产物选择性的影响并没有明确的界限。从本质上讲, 金属尺寸的变化源自于表界面原子结构和电子性质的变化。小颗粒或单原子金属物种低配位数位点比例提高, 大颗粒金属物种高配数平面位点占优, 这种几何效应引起了底物分子的吸附类型变化, 同时颗粒尺度的变化使金属d轨道能级离散化, 引起了d带宽度改变和d带中心的位移, 从而改变了对底物分子的吸附强度。这种吸附活化态的改变, 深刻影响了反应路径以及最终的产物选择性。小尺寸金属物种还会强化与载体之

间的相互作用, 这种金属与载体之间的相互作用在 CO_2 加氢过程中同样扮演着关键角色。

5 金属与载体相互作用

RWGS反应主要发生在金属与载体的界面区域, 金属与载体之间的相互作用(metal-support interactions, MSIs)能够显著改变负载金属的电子结构和几何构型, 从而对其催化性能产生重要影响。为此, 通常采用减小金属颗粒尺寸、优化预处理条件以及调控载体性质等策略^[81~86], 最大化金属-载体的界面位置, 强化金属与载体之间的相互作用。该策略对于Rh、Ru和Ni等金属尤为重要, 因为这些金属在 CO_2 加氢反应中更有利于生成甲烷, 而通过MSIs的调控可以有效抑制甲烷化反应, 促进RWGS反应发生。

Ma等^[81]通过沉积-沉淀法制备了不同Ir负载量的Ir/CeO₂催化剂。负载量为0.7%和5%的Ir样品分别得到原子级分散的Ir物种和粒径约为1 nm的Ir颗粒, X射线吸收光谱(XAS)等实验表明, 由于与CeO₂载体的强相互作用(strong metal-support interaction, SMSI), 原子级分散的Ir物种和1 nm的Ir颗粒被部分氧化, 导致较高的CO选择性, 而粒径大于2.5 nm的Ir颗粒则具有较高的甲烷化活性。利用强相互作用的概念, Wei等^[82]和Fu等^[83]分别制备了Ni@TiO_{2-x}和Ru@MoO_{3-x}催化材料, 逆转了Ni和Ru金属甲烷化的特性, 实现了高效的RWGS活性。

Christopher等^[84]报道了一种吸附物诱导的金属载体强相互作用(adsorbate-mediated SMSI, A-SMSI), 在150℃~300℃, CO_2 -H₂(富 CO_2)氛围下, Rh/TiO₂和Rh/Nb₂O₅的Rh NPs表面形成了一层吸附物(HCO_x)。这种A-SMSI结构的催化剂表面包封层具有丰富的氧空位(O_v), 对反应物具有一定的渗透性, 但能够抵抗水对金属的氧化。同时, 电子转移抑制了Rh形成C-H键的能力, 在 CO_2 加氢反应中选择性的加氢为CO, 逆转了传统Rh催化剂中CH₄的产生。这种A-SMSI避免了高温特定气氛预处理环节以及不可透过性氧化物覆盖层对金属活性位点的钝化。在此基础上, He等^[85]报道了氧化物载体中氧空位初始浓度对SMSI和A-SMSI之间切换的调节作用, 证明了在Ru/TiO_{2-x}催化剂在反应条件下可以原位形成A-SMSI包封层, 避免了通常需要的富 CO_2 预处理。催化剂在RWGS过程中展示出优异的活

性、选择性和稳定性, 加深了对A-SMSI的理解。

除金属和载体的相互作用外, 氧化物纳米颗粒和氧化物载体之间也会产生强相互作用, 称为表面氧化物载体的相互作用(surface oxide-support interaction, SOSI)。这种氧化物NPs的动态迁移能够改变载体的表面特性, 从而实现结构的优化, 增强反应性能。Liu等^[86]发现TiO₂ NPs在高温H₂预处理时会自发分散在MnO_x表面, 形成TiO_x氧化物斑块。这种TiO_x斑块形成了氢溢流的传输通道, 有助于活性氢物种从Ru NPs中溢出, 从而在MnO表面形成更具活性的氢组分以显著提升 CO_2 还原制备CO的性能。与没有TiO_x的Ru/MnO_x催化剂相比, RWGS的催化性能提高了3.3倍。

近日, Huang等^[87]采用孤岛效应构筑了一种新型金属载体相互作用——合金载体相互作用(alloy-support interaction)。作者利用环境透射电子显微镜(ETEM), 在TiO₂负载的NiRu合金NPs上捕捉到一种界面重构现象——“撕裂效应”(图4)。在重复H₂还原过程中, 较小的合金NPs (1~2 nm)不会发生变化, 而较大的合金NPs (5~25 nm)会被载体TiO₂撕裂成更小的NPs, 且NiRu NPs在撕裂后仍保持合金结构。这种“撕裂效应”导致了合金NPs的再分散, 显著提高了 CO_2 加氢过程中CO的选择性。

总之, 金属与载体的相互作用不仅可以从几何层面创造新的界面位结构, 抑制金属物种烧结, 还可以在电子层面修饰金属活性位点, 调控CO吸附强度, 这些作用显著改善了RWGS反应中高温失活与低温活性不足的问题。除本节提到的经典强相互作用、吸附物诱导的强相互作用、氧化物纳米颗粒和氧化物载体之间的相互作用、合金与载体之间的相互作用外, 还有更多的金属与载体相互作用形式有待开发, 均有可能提升RWGS的催化性能。

6 封装结构催化剂

高温反应条件容易导致活性金属发生烧结、团聚以及积碳等问题。为解决这一难题, 研究人员设计了封装金属物种的策略^[88~90]。该策略不仅可以将金属活性位封装在特定的载体或结构中, 有效抑制金属颗粒的烧结和团聚, 而且该封装结构的约束空间可以调控金属的加氢能力, 削弱CO吸附强度, 显著提升催化剂的CO选择性, 同时能够使催化剂在长时间反应中保持优

异的稳定性^[22,91-93]. 表2总结了近些年封装结构催化剂在RWGS反应中的应用^[22,91-100].

Zeng等^[91]尝试将金属Ru NPs封装到介孔二氧化硅纳米线中, 合成了Ru@mSiO₂催化剂. 在氮气中煅烧获得了Ru NPs粒径为1~3 nm的Ru@mSiO₂催化剂, CO的选择性接近100%, 而在空气中煅烧Ru NPs粒径增长至5~20 nm, 更有利于CH₄的形成(图5a). 在400℃ (图5b)和500℃的RWGS寿命测试中, Ru NPs粒径为1~3 nm的Ru@mSiO₂保持着稳定的CO₂转化率和CO选择性, 反应后的催化剂中未观察到明显的颗粒烧结现象. 考虑到Cu NPs高温稳定性差的问题, O’Brien等^[22]构建了一种具有限域结构的CuO_x/SiO₂催化剂, 用于高温下的RWGS反应. 与传统的负载型Cu基催化剂相比, 在CO₂和H₂气氛中原位还原纯硅酸铜纳米管衍生的CuO_x/SiO₂催化剂在高温下表现出优异的RWGS活性和较强

的稳定性. 精细结构表征显示CuO_x/SiO₂催化剂具有独特的点核/棒壳结构, 抑制了Cu颗粒的聚集.

和氧化硅不同, 沸石分子筛材料具有规则微孔结构和可调的酸性, 近年来发展的固相合成法、晶种导向合成法以及有机配体保护合成法等实现了不同拓扑结构的沸石晶体对金属物种的成功封装^[90,101,102]. 研究发现, 沸石骨架优异的高温稳定性不仅能稳定金属纳米颗粒, 其孔道微环境的变化还能改善催化性能及产物分布^[92,103-105]. Xiao等^[92]利用晶种导向法合成了一类沸石封装Rh NPs的核壳催化材料, 在CO₂加氢反应中, Rh@S-1能够最大限度地抑制氢溢出, 并加速CO的脱附, 在高的CO₂转化率下表现出高CO选择性, 而Rh@ZSM-5在相同条件下表现出高CH₄选择性(图5c). 此外, 沸石的硅铝比、阳离子类型以及硅羟基含量均影响产物选择性, 这些结果证明在几乎不改变Rh纳米

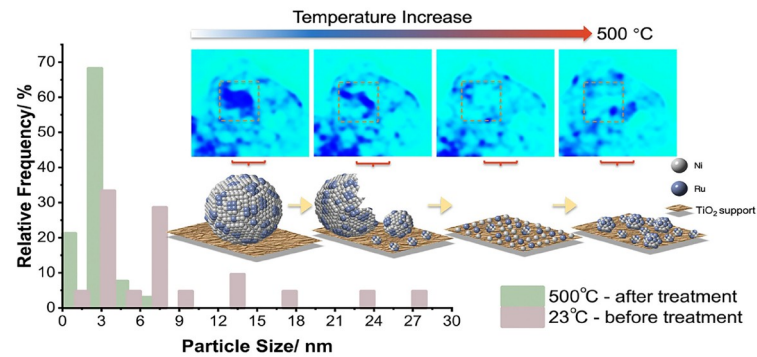


图 4 (网络版彩图) TiO₂载体上NiRu合金的“撕裂效应”^[87]
Figure 4 (Color online) “Tearing effect” of NiRu alloy on TiO₂ support [87].

表 2 封装结构催化剂在RWGS反应中的应用

Table 2 The application of fixed structure catalysts in RWGS reactions

催化剂	封装材料	温度(℃)	压力(Mpa)	CO ₂ 转化率(%)	CO选择性(%)	体系稳定性(h)
1.6%Ru@mSiO ₂ ^[91]	介孔SiO ₂ 纳米线	400	0.1	23.0	83.5	50
CuO _x /SiO ₂ ^[22]	SiO ₂	600	0.1	9.6	99	45
0.45wt%Rh@S-1 ^[92]	S-1沸石	400	1.0	17.9	91.5	150
2wt%In ₂ O ₃ -TiO ₂ ^[93]	In ₂ O ₃	400	0.1	16.2	100	120
H-SiO ₂ @Ru@SiO ₂ ^[94]	中空SiO ₂	400	0.1	3.7	99.3	30
Ni@C Hcs ^[95]	中空碳胶囊	450	0.1	36.16 ± 1.21	91.30 ± 2.35	72
NiCo@SiO ₂ ^[96]	SiO ₂	700	0.1	68	90	48
Pt-Pd _{NCS} @UIO-67 ^[97]	UIO-67	400	2.0	17.91	81.02	36
Ni-SAs/N-CNTs ^[98]	N-CNTs	500	0.1	31.1	99.3	100
UIO-67-Pt-PSF(N) ^[99]	UIO-67	280	0.1	> 5.3	> 97.2	52
Ni ₁₂ P ₅ @SBA-15 ^[100]	SBA-15	600	0.1	51.6	~100	36

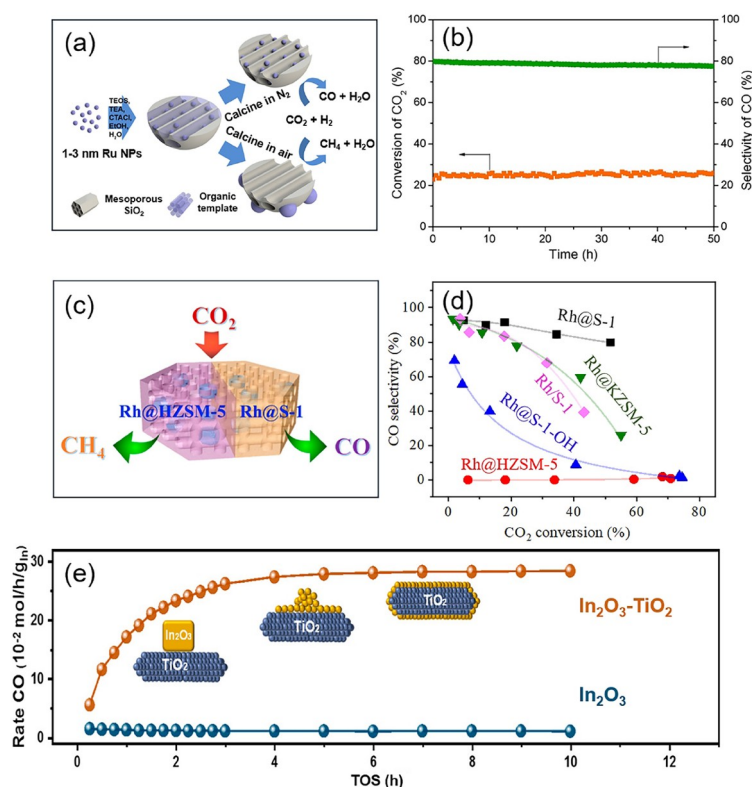


图 5 (网络版彩图) (a) N₂或空气中煅烧对Ru NPs和CO₂加氢产物选择性的影响及(b) 1~3 nm Ru@mSiO₂在400℃下的稳定性测试^[91]. (c) 沸石封装金属催化剂调控CO₂加氢选择性及(d) 催化性能^[92]. (e) In₂O₃和2 wt% In₂O₃-TiO₂催化剂性能对比^[93]

Figure 5 (Color online) (a) Effect of N₂ or air calcination on the selectivity of Ru NPs and CO₂ hydrogenation products and (b) stability test of the 1-3 nm Ru@mSiO₂ at 400°C ^[91]. (c) Zeolite fixed metal catalysts regulate CO₂ hydrogenation selectivity and (d) catalytic performance of various catalysts ^[92]. (e) Catalytic performance of pure In₂O₃ and 2 wt% In₂O₃-TiO₂ catalysts ^[93].

颗粒状态的前提下, 可以通过调变沸石分子筛的孔道微环境实现金属对加氢产物的灵活调控(图5d).

封闭的纳米空间通常对内部腔体中的化学反应具有显著影响, 然而对于开放的表面/界面的限域作用研究却比较少. 最近的研究表明, 含有配位不饱和位点 (coordinatively unsaturated sites, CUSs) 的亚稳客体纳米层可以稳定在开放的主体表面上, 说明开放的固体表面可以发挥类似于封闭的纳米空间的限制作用来稳定CUSs^[106-109]. 最近, Bao等^[93]在载体TiO₂的开放表面为In₂O₃创造了限域环境, 在CO₂加氢过程中诱导了TiO₂表面游离的In₂O₃ NPs自发转化为覆盖在TiO₂表面的InO_x覆盖层. 界面限制的亚稳态InO_x纳米层有利于表面氧空位的形成和CO₂的吸附, 而形成的In-O-Ti键抑制了界面限制的In₂O₃过度还原为In⁰, 从而稳定了In₂O₃的CUSs, 与纯In₂O₃相比, RWGS的活性和稳定性得以显著增强(图5e).

可以发现, 封装结构催化剂在RWGS这种高温反应过程中展现出优异的抗烧结性能. 与介孔氧化硅相比, 金属物种在沸石微孔道的限域环境中还表现出独特的催化选择性. 但是考虑到沸石晶化过程通常在强碱体系下完成, 而金属纳米颗粒自身表面能较高、团聚较快, 如何实现不同金属物种与沸石的可控封装是一项重要挑战. 除氧化硅和沸石外, 金属氧化物、碳纳米管、有机胶囊以及金属有机骨架材料也是封装结构催化剂的候选者. 总之, 封装结构催化剂合成需要准确控制金属的尺寸与落位, 同时还要兼顾材料的高温稳定性以及底物分子的传质问题.

7 碳化钨催化剂

过渡金属碳化物因其与贵金属相似电子特性, 展现出优异的H₂解离和C-O键断裂能力, 同时比贵金

属成本更低, 因此在RWGS反应中得到了广泛研究. 其中, 碳化钼(Mo_2C)作为一种高效的催化剂和分散金属的优良载体, 受到了特别关注^[110~116]. Shi等^[110]通过程序升温渗碳(temperature-programmed carburization, TPC)的方法制备了Cu/ $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ 催化剂. 相较于传统的氧化物负载Pt、Cu的催化剂, 1% Cu/ $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ 在RWGS测试中表现出了更好的催化活性和稳定性. 在600℃, 40 h的稳定性测试中保持了85%的初始活性, 6次稳定循环实验中没有明显失活. Cu和 $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ 界面促进了 CO_2 的解离活化, 同时Cu NPs和 $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ 载体的相互作用抑制了反应条件下Cu NPs的团聚.

需要注意的是, 碳化钼催化剂通常在较高温度(> 500℃)下才能表现出优异的催化活性. 然而在高温条件下, 碳化钼容易发生氧化和晶型转变从而导致活性降低. 为此, Fu等^[83,111,112]研究了RWGS反应中由气氛诱导的Mo基催化剂表面结构的动态演变. 研究人员在 MoO_3 催化剂中引入氢, 形成了 H_xMoO_y , 促进氧化钼还原为金属Mo, 该物种在RWGS反应中可以原位碳化并形成高活性碳化钼结构^[111]. 研究结果表明, 催化剂表面性质与反应微环境影响了碳化过程, O/Mo比越低, 越有利于碳化; 反应中 CO_2 转化率越高, 产物CO分压越高, 越有利于碳化. 其中, 表面O/Mo原子比最低的 H_xMoO_y 在600℃下实现了 $7544.6 \text{ mmol g}_{\text{catal}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ 的CO

生成速率(图6a, b), 在100 h稳定性测试中仅观察到2.3%的失活. 此外, 研究人员还发现氮化钼(MoN_x)的RWGS催化活性和结构演变之间存在动态响应, 揭示了 MoN_x 的表面结构高度依赖于反应产物(CO和 H_2O)的分压. 在低产物分压时, 表面会被 H_2O 氧化形成氧化钼(MoO_x)外层, 在高产物分压时, CO会诱导表面碳化使表面重组为活跃的 MoC_x . 在提升反应速率的同时产生更高的CO分压, 从而进一步促进 MoN_x 表面碳化, 提高RWGS反应速率^[112].

除碳化钼表面或者亚表面的动态结构变化外, Ma等^[113]还报道了RWGS反应中 $\alpha\text{-Mo}_2\text{C}$ 的体相和气体反应物之间的动态碳流动现象. 研究人员通过同位素程序升温反应(ITPR)分析和环境透射电子显微镜(ETEM)分析, 发现了在RWGS反应气氛下, $\alpha\text{-Mo}_2\text{C}$ 体相与催化剂表面和气相反应物之间的动态碳流循环. 这种循环是亚稳态 $\alpha\text{-Mo}_2\text{C}$ 催化剂能够在催化反应过程中保证结构稳定和优异催化活性的关键.

尽管已有报道称RWGS催化剂可以在较温和的条件下长期运行, 但在工业相关的工艺条件下开发稳定且100%选择性的催化剂是将该过程工业化面临的主要瓶颈. 最近, Farha等^[114]以蔗糖为碳源, 在500℃、 H_2 氛围下对四水合钼酸铵进行渗碳, 成功合成了纳米晶立方碳化钼($\alpha\text{-Mo}_2\text{C}$). 在所研究的整个温度和 CO_2/H_2

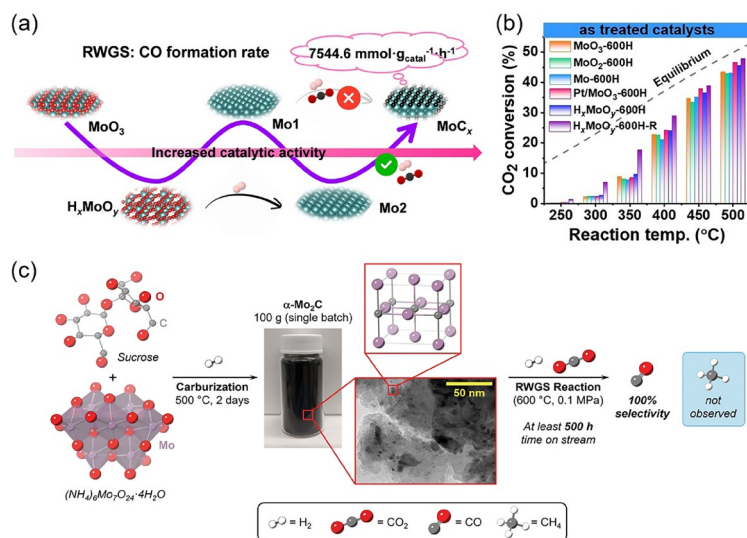


图 6 (网络版彩图) (a) MoO_3 在RWGS反应中的原位渗碳过程及(b) 处理过的催化剂上 CO_2 转化的催化活性^[111]. (c) 立方相 $\alpha\text{-Mo}_2\text{C}$ 的合成过程及其在RWGS中的催化性能^[114]

Figure 6 (Color online) (a) *In situ* carburization of the MoO_3 catalyst in RWGS reaction and (b) catalytic activity of CO_2 conversion over as-treated catalysts^[111]. (c) Schematic of $\alpha\text{-Mo}_2\text{C}$ synthesis process and its performance for RWGS reaction^[114].

比例范围内, 该催化剂对CO具有100%的选择性. 即使在利于甲烷化反应的条件下, 如富氢条件(CO_2/H_2 比为1:4)和低温条件(300°C), 也没有发生任何甲烷化反应. 在高空速、 600°C 的严苛条件下反应超过500 h后, 仍然保持初始的平衡转化率和CO选择性(图6c). 其高活性、选择性和稳定性归因于结晶相的纯度、弱的CO-Mo₂C作用和间隙氧原子.

此外, Sun等^[115]通过火焰喷雾热解(flame spray pyrolysis, FSP)法合成了Ir-MoO₃催化剂, 这种不饱和氧化钼(Mo₁₇O₄₇)在RWGS反应中表现出优异的催化活性, 无需渗碳预处理即可直接用于CO₂加氢制备CO. 该催化剂会在反应过程中进行原位渗碳直至达到动态平衡, 反应诱导生成的 α -MoC和表面渗碳生成的碳氧化钼(MoO_xC_y)是反应的关键活性位点. 结果显示, Ir-MoO₃催化剂在 600°C 和高空速条件下的CO选择性达到100%, 在达到2000 h的反应过程中没有性能衰减.

8 总结与展望

RWGS反应作为缓解CO₂排放和实现碳资源高效利用的关键技术, 在CO₂加氢制备高附加值化学品和燃料的过程中占据重要地位. 本综述分析了RWGS反应机理, 重点总结了催化剂设计思路, 并从金属尺寸与晶面效应、金属-载体相互作用、封装结构催化剂设计、碳化钼催化剂开发4个方面归纳整理了国内外RWGS催化剂的最新研究进展.

(1) 机理方面. RWGS反应主要遵循两种基本机理: 氧化还原机理和缔合机理. 其中, 缔合机理根据反应中间体的不同, 可进一步细分为甲酸盐路径、羧酸盐路径和碳酸盐路径等. 实际反应过程中可能同时存在多个反应路径, 且相互之间会发生转变, 这与反应条件和催化剂结构息息相关, 这种机理的多样性为催化剂设计和性能优化提供了丰富的理论基础和研究方向.

(2) 性能提升方面. 考虑到RWGS反应是吸热反应, 而甲烷化副反应是强放热反应. 因此, 高温($> 500^\circ\text{C}$)条件下有利于抑制甲烷化反应的发生, 并能够实现较高的CO₂转化率以及CO选择性. 但高温同时也会带来高能耗, 且对反应器材料和催化剂热稳定性要求较高. 相对照的是, 降低反应温度对催化剂稳定性友好, 但提高催化剂低温活性和CO选择性是该反应面临的关键挑战. 分析表明, 增强CO₂吸附强度并促进CO解吸

能够获得较高CO₂转化率和CO选择性.

为此, 在催化剂设计方面, 合成策略集中在调控金属活性中心尺寸及暴露晶面、制备金属合金、调节载体氧空位、构建新型表界面结构、强化金属与载体相互作用等方面. 一般认为, 较小尺寸的金属物种有利于RWGS反应, 对于甲烷化活性高的金属, 通过添加助剂形成特定表界面以及构筑金属载体强相互作用可以优化金属对CO的吸附强度, 提升CO选择性. 此外, 封装金属物种的策略可以提高金属物种的稳定性, 所形成的特殊限域空间可以进一步优化金属的加氢能力以及CO吸附能力, 从而提升RWGS性能. 更重要的是, 碳化钼催化剂在高温抗氧化以及晶相结构动态演化方面也取得突破性进展, 在高温、高空速、原料气宽氢碳比等苛刻条件下, 均展现出优异的RWGS性能, 为进一步工业化应用提供了有力借鉴.

未来, 对于高效RWGS催化剂及反应过程的开发仍需要关注以下6点: (1) 开发中低温($< 500^\circ\text{C}$)高效催化剂, 进一步通过优化金属活性位点、调控载体性质以及引入助剂等手段提升催化性能. 例如, 设计单原子合金、双金属合金以及高熵合金催化剂, 增强CO₂吸附活化, 加快CO脱附, 实现平衡转化下高CO选择性; (2) 提升高温条件下催化剂抗烧结、抗积碳能力, 发展更多的封装结构催化剂、挖掘更多金属-载体相互作用(MSI)以及利用机器学习方法高通量筛选抗烧结抗积碳助剂, 如碱金属或稀土氧化物等改善催化剂高温稳定性; (3) 在保证催化性能的前提下, 对催化剂进行放大与成型制备, 重点考虑合成工艺的简易性和可放大性, 原材料的成本控制和可持续性以及催化剂成型加工与反应器匹配性; (4) 发展工况条件下可视化原位表征技术, 结合先进的理论模拟及机器学习的方法, 揭示工况条件下催化剂的动态结构演变过程及关键中间体的形成及转移、速控步骤; (5) 开发新催化剂体系、新工艺、新反应器. 例如, 引入沸石分子筛膜、钙钛矿氧化物膜、聚合物膜等膜分离技术或新型变压分离技术, 选择性吸附或原位移除反应产物, 降低动力学和热力学限制, 突破RWGS性能. 采用非热等离子体或微波等离子体技术等, 产生高电磁场浓度, 引入高能电子与气体分子碰撞, 同时与催化剂协作, 实现更高的CO₂转化率和CO选择性; (6) 发展多功能催化技术和工艺耦合技术, 设计RWGS反应过程模块化单元, 开发撬装化反应器, 更好地与上游碳捕集、绿氢

制备及下游化学品合成技术(费托合成、甲醇合成等)相结合, 构建完整的CO₂资源化利用链条, 实现经济性与环境效益的双重提升.

RWGS反应作为CO₂资源化利用的关键技术具有

广阔应用前景, 通过在上述方向上的深入研究与创新, 未来有望开发出高效、稳定且经济的RWGS催化剂, 推动CO₂资源化利用技术的规模化应用, 为实现碳中和目标提供重要支撑.

参考文献

- 1 Yamamoto-Kawai M, McLaughlin FA, Carmack EC, Nishino S, Shimada K. *Science*, 2009, 326: 1098–1100
- 2 Wolf ET, Haqq-Misra J, Toon OB. *JGR Atmos*, 2018, 123: 11861–11874
- 3 Kintisch E. *Science*, 2014, 344: 569
- 4 Hansen C, Zhou W, Brack E, Wang Y, Wang C, Paterson J, Southouse J, Copéret C. *J Am Chem Soc*, 2024, 146: 27555–27562
- 5 Wang W, Wang S, Ma X, Gong J. *Chem Soc Rev*, 2011, 40: 3703–3727
- 6 Aresta M, Dibenedetto A, Angelini A. *Chem Rev*, 2013, 114: 1709–1742
- 7 Triviño MLT, Arriola Jr. NC, Kang YS, Seo JG. *Chem Eng J*, 2024, 487: 150369
- 8 Modak A, Bhanja P, Dutta S, Chowdhury B, Bhaumik A. *Green Chem*, 2020, 22: 4002–4033
- 9 Guo L, Guo X, He Y, Tsubaki N. *J Mater Chem A*, 2023, 11: 11637–11669
- 10 Nimmas T, Wongsakulphasatch S, Chanthanumataporn M, Vacharanukrauh T, Assabumrungrat S. *Curr Opin Green Sustain Chem*, 2024, 47: 100911
- 11 Zhang S, Liu L, Zhang L, Zhuang Y, Du J. *Appl Energy*, 2018, 231: 194–206
- 12 Liu X, Liu X, Zhang Z. *Renew Sustain Energy Rev*, 2024, 202: 114683
- 13 Daneshvar E, Wicker RJ, Show PL, Bhatnagar A. *Chem Eng J*, 2021, 427: 130884
- 14 Alcalde J, Flude S, Wilkinson M, Johnson G, Edlmann K, Bond CE, Scott V, Gilfillan SMV, Ogaya X, Haszeldine RS. *Nat Commun*, 2018, 9: 2201
- 15 Zhang B, Huang S, Li Y, Shen J, Tian X, Ding M. *Appl Catal B-Environ Energy*, 2025, 366: 125003
- 16 Fang W, Wang C, Liu Z, Wang L, Liu L, Li H, Xu S, Zheng A, Qin X, Liu L, Xiao FS. *Science*, 2022, 377: 406–410
- 17 Li J, He Y, Tan L, Zhang P, Peng X, Oruganti A, Yang G, Abe H, Wang Y, Tsubaki N. *Nat Catal*, 2018, 1: 787–793
- 18 Xu Y, Liu J, Wang J, Ma G, Lin J, Yang Y, Li Y, Zhang C, Ding M. *ACS Catal*, 2019, 9: 5147–5156
- 19 Zhang Z, Cheng S, Liu W, Chen B, Gao X, Wang P, Gao J, Tan Y, Dang S, Tu W. *Appl Catal B-Environ*, 2023, 338: 122985
- 20 Yu J, Liu T, Gu Q, Wang J, Han Y, Li G, Guo Q, Gu Y, Wu X, Gong X, Yang B, Mao D. *Angew Chem Int Ed*, 2024, 63: e202401568
- 21 Lu B, Han Z, Zhi X, Zhang L. *Chem Eng J*, 2024, 500: 156844
- 22 Jin R, Easa J, O'Brien CP. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, 13: 38213–38220
- 23 Liu Y, Li L, Zhang R, Guo Y, Wang H, Ge Q, Zhu X. *J CO₂ Util*, 2022, 63: 102128
- 24 Yang X, Su X, Chen X, Duan H, Liang B, Liu Q, Liu X, Ren Y, Huang Y, Zhang T. *Appl Catal B-Environ*, 2017, 216: 95–105
- 25 Ranjbar A, Aghamiri SF, Irankhah A. *Int J Hydrogen Energy*, 2023, 48: 19115–19125
- 26 Choi Y, Sim GD, Jung U, Park Y, Youn MH, Chun DH, Rhim GB, Kim KY, Koo KY. *Chem Eng J*, 2024, 492: 152283
- 27 Chen M, Liu L, Chen X, Qin X, Zhang J, Xie S, Liu F, He H, Zhang C. *Nat Commun*, 2024, 15: 9478
- 28 Wang L, Liu H, Chen Y, Yang S. *Int J Hydrogen Energy*, 2017, 42: 3682–3689
- 29 Ebrahimi P, Kumar A, Khraisheh M. *Catalysts*, 2022, 12: 1101
- 30 Chen X, Chen Y, Song C, Ji P, Wang N, Wang W, Cui L. *Front Chem*, 2020, 8: 709
- 31 Zhu M, Ge Q, Zhu X. *Trans Tianjin Univ*, 2020, 26: 172–187
- 32 Fujita S, Usui M, Takezawa N. *J Catal*, 1992, 134: 220–225
- 33 Zhang S, Liu X, Luo H, Wu Z, Wei B, Shao Z, Huang C, Hua K, Xia L, Li J, Liu L, Ding W, Wang H, Sun Y. *ACS Catal*, 2022, 12: 8544–8557
- 34 Guo J, Duchesne PN, Wang L, Song R, Xia M, Ulmer U, Sun W, Dong Y, Loh JYY, Kherani NP, Du J, Zhu B, Huang W, Zhang S, Ozin GA. *ACS Catal*, 2020, 10: 13668–13681
- 35 Zhu M, Tian P, Kurtz R, Lunkenbein T, Xu J, Schlögl R, Wachs IE, Han Y. *Angew Chem Int Ed*, 2019, 58: 9083–9087

- 36 Zhu M, Tian P, Ford ME, Chen J, Xu J, Han YF, Wachs IE. *ACS Catal*, 2010, 10: 7857–7863
- 37 Bobadilla LF, Santos JL, Ivanova S, Odriozola JA, Urakawa A. *ACS Catal*, 2018, 8: 7455–7467
- 38 Shido T, Iwasawa Y. *J Catal*, 1993, 141: 71–81
- 39 Goguet A, Meunier FC, Tibiletti D, Breen JP, Burch R. *J Phys Chem B*, 2004, 108: 20240–20246
- 40 Wang X, Hong Y, Shi H, Szanyi J. *J Catal*, 2016, 343: 185–195
- 41 Zhao P, Ma B, Tian J, Li X, Zhao C. *Chem Eng J*, 2024, 482: 148948
- 42 Kang HF, Liu YJ, Lu Y, Zhang P, Tang MX, Gao ZX, Ge H, Fan WB. *J Catal*, 2024, 432: 115427
- 43 Rabee AIM, Zhao D, Cisneros S, Kreyenschulte CR, Kondratenko V, Bartling S, Kubis C, Kondratenko EV, Brückner A, Rabeah J. *Appl Catal B-Environ*, 2023, 321: 122083
- 44 Li J, Wang D, Xiong W, Ding J, Huang W. *ACS Catal*, 2024, 14: 17413–17420
- 45 Lin TC, Nolen MA, Farberow CA, Kwon S, Bhan A. *J Catal*, 2025, 443: 115936
- 46 Kim SS, Park KH, Hong SC. *Fuel Process Tech*, 2013, 108: 47–54
- 47 Chen X, Su X, Duan H, Liang B, Huang Y, Zhang T. *Catal Today*, 2017, 281: 312–318
- 48 Chen L, Allec SI, Nguyen MT, Kovarik L, Hoffman AS, Hong J, Meira D, Shi H, Bare SR, Glezakou VA, Rousseau R, Szanyi J. *J Am Chem Soc*, 2023, 145: 10847–10860
- 49 Gu M, Dai S, Qiu R, Ford ME, Cao C, Wachs IE, Zhu M. *ACS Catal*, 2021, 11: 12609–12619
- 50 Chen L, Kovarik L, Szanyi J. *ACS Catal*, 2021, 11: 12058–12067
- 51 Su HY, Sun K, Liu JX, Ma X, Jian M, Sun C, Xu Y, Yin H, Li WX. *Appl Surf Sci*, 2021, 561: 149925
- 52 Pajares A, Prats H, Romero A, Viñes F, de la Piscina PR, Sayós R, Homs N, Illas F. *Appl Catal B-Environ*, 2020, 267: 118719
- 53 Wang J, Liu CY, Senftle TP, Zhu J, Zhang G, Guo X, Song C. *ACS Catal*, 2020, 10: 3264–3273
- 54 Wang W, Zhang Y, Wang Z, Yan J, Ge Q, Liu C. *Catal Today*, 2016, 259: 402–408
- 55 Kang X, Liu J, Xie Y, Wang D, Liu Q, Yu P, Tian C, Fu H. *Sci China Mater*, 2024, 67: 3579–3588
- 56 Li S, Liu X, Ma J, Xu F, Lyu Y, Perathoner S, Centi G, Liu Y. *ACS Catal*, 2025, 15: 3475–3486
- 57 Chen X, Su X, Liang B, Yang X, Ren X, Duan H, Huang Y, Zhang T. *J Energy Chem*, 2016, 25: 1051–1057
- 58 Singhvi C, Sharma G, Verma R, Paidi VK, Glatzel P, Paciok P, Patel VB, Mohan O, Polshettiwar V. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2025, 122: e2411406122
- 59 Bi W, Wang J, Zhang R, Ge Q, Zhu X. *ACS Catal*, 2024, 14: 11205–11217
- 60 Wang CX, Liu HX, Gu H, Li JY, Lai XM, Fu XP, Wang WW, Fu Q, Wang FR, Ma C, Jia CJ. *Nat Commun*, 2024, 15: 8290
- 61 Chen L, Kovarik L, Meira D, Szanyi J. *ACS Catal*, 2022, 12: 13492–13500
- 62 Kim G, Shin S, Choi Y, Kim J, Kim G, Kim KJ, Lee H. *JACS Au*, 2022, 2: 1115–1122
- 63 Shen H, Dong Y, Yang S, He Y, Wang Q, Cao Y, Wang W, Wang T, Zhang Q, Zhang H. *Nano Res*, 2022, 15: 5831–5841
- 64 Szentl I, Efremova A, Kiss J, Spi A, vri L, Halasi G, Haselmann U, Zhang Z, Morales-Vidal J, Ban K, Kukovecz , Lpez N, Knya Z. *Angew Chem Int Ed*, 2024, 63: e202317343
- 65 Zou S, Liang Y, Zhang X, Gu Q, Wang L, Sun H, Liao X, Huang J, Masri AR. *Angew Chem Int Ed*, 2025, 64: e202412835
- 66 Aitbekova A, Wu L, Wrasman CJ, Boubnov A, Hoffman AS, Goodman ED, Bare SR, Cargnello M. *J Am Chem Soc*, 2018, 140: 13736–13745
- 67 Guo Y, Mei S, Yuan K, Wang DJ, Liu HC, Yan CH, Zhang YW. *ACS Catal*, 2018, 8: 6203–6215
- 68 Xie S, Ye K, Du JS, Zhang X, Kim D, Loukusa J, Ma L, Ehrlich SN, Marinkovic NS, Yoreo JJD, Liu F. *Chem Eng J*, 2024, 487: 150486
- 69 Matsubu JC, Yang VN, Christopher P. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 3076–3084
- 70 Wang Z, Shu D, Chen H, Ding C, Wang J, Lv Y, Gu Q, Wang A, Yang B. *ACS Catal*, 2025, 15: 4101–4109
- 71 Wang X, Shi H, Kwak JH, Szanyi J. *ACS Catal*, 2015, 5: 6337–6349
- 72 Nelson NC, Chen L, Meira D, Kovarik L, Szanyi J. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59: 17657–17663
- 73 Liang H, Zhang B, Hong M, Yang X, Zhu L, Liu X, Qi Y, Zhao S, Wang G, van Bavel AP, Wen X, Qin Y. *Angew Chem Int Ed*, 2024, 63: e202318747
- 74 Wang H, Bootharaju MS, Kim JH, Wang Y, Wang K, Zhao M, Zhang R, Xu J, Hyeon T, Wang X, Song S, Zhang H. *J Am Chem Soc*, 2023, 145: 2264–2270
- 75 Yang B, Wang Y, Gao B, Zhang L, Guo L. *ACS Catal*, 2023, 13: 10364–10374

- 76 Zhou X, Price GA, Sunley GJ, Copéret C. *Angew Chem Int Ed*, 2023, 62: e202314274
- 77 Millet MM, Algara-Siller G, Wrabetz S, Mazheika A, Girgsdies F, Teschner D, Seitz F, Tarasov A, Levchenko SV, Schlögl R, Frei E. *J Am Chem Soc*, 2019, 141: 2451–2461
- 78 Chen K, He Z, Liu Z, Ragauskas AJ, Li B, Yuan Y. *ChemSusChem*, 2022, 15: e202201284
- 79 Yang C, Liu S, Wang Y, Song J, Wang G, Wang S, Zhao Z, Mu R, Gong J. *Angew Chem Int Ed*, 2019, 58: 11242–11247
- 80 Carrasquillo-Flores R, Ro I, Kumbhalkar MD, Burt S, Carrero CA, Alba-Rubio AC, Miller JT, Hermans I, Huber GW, Dumesic JA. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 10317–10325
- 81 Li S, Xu Y, Chen Y, Li W, Lin L, Li M, Deng Y, Wang X, Ge B, Yang C, Yao S, Xie J, Li Y, Liu X, Ma D. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56: 10761–10765
- 82 Xu M, He S, Chen H, Cui G, Zheng L, Wang B, Wei M. *ACS Catal*, 2017, 7: 7600–7609
- 83 Xin H, Lin L, Li R, Li D, Song T, Mu R, Fu Q, Bao X. *J Am Chem Soc*, 2022, 144: 4874–4882
- 84 Matsubu JC, Zhang S, DeRita L, Marinkovic NS, Chen JG, Graham GW, Pan X, Christopher P. *Nat Chem*, 2017, 9: 120–127
- 85 Li J, Zhang L, An X, Feng K, Wang X, He J, Huang Y, Liu J, Zhang L, Yan B, Li C, He L. *Angew Chem Int Ed*, 2024, 63: e202407025
- 86 Kang H, Zhu L, Li S, Yu S, Niu Y, Zhang B, Chu W, Liu X, Perathoner S, Centi G, Liu Y. *Nat Catal*, 2023, 6: 1062–1072
- 87 Zou S, Cao L, Zhang X, Chen C, Tada M, Muratsugu S, Tian R, Sun H, Li A, Han X, Liao X, Huang J, Masri AR. *Angew Chem Int Ed*, 2025, 64: e202425066
- 88 Tian H, Li X, Zeng L, Gong J. *ACS Catal*, 2015, 5: 4959–4977
- 89 Gao C, Lyu F, Yin Y. *Chem Rev*, 2021, 121: 834–881
- 90 Zhang Q, Gao S, Yu J. *Chem Rev*, 2023, 123: 6039–6106
- 91 Dou J, Sheng Y, Choong C, Chen L, Zeng HC. *Appl Catal B-Environ*, 2017, 219: 580–591
- 92 Wang C, Guan E, Wang L, Chu X, Wu Z, Zhang J, Yang Z, Jiang Y, Zhang L, Meng X, Gates BC, Xiao FS. *J Am Chem Soc*, 2019, 141: 8482–8488
- 93 Wang J, Li R, Zhang G, Dong C, Fan Y, Yang S, Chen M, Guo X, Mu R, Ning Y, Li M, Fu Q, Bao X. *J Am Chem Soc*, 2024, 146: 5523–5531
- 94 Tang R, Zhu Z, Li C, Xiao M, Wu Z, Zhang D, Zhang C, Xiao Y, Chu M, Genest A, Rupprechter G, Zhang L, Zhang X, He L. *ACS Mater Lett*, 2021, 3: 1652–1659
- 95 Wang M, Zhao B, Cheng C, Chen F, Sun M, Shi Y, Zhang B. *Chem Eng J*, 2023, 454: 140000
- 96 Price CAH, Pastor-Perez L, Reina TR, Liu J. *Catal Today*, 2022, 383: 358–367
- 97 Zhang H, Xu H, Li Y, Su Y. *Appl Mater Today*, 2020, 19: 100609
- 98 Wang D, Yuan Z, Wu X, Xiong W, Ding J, Zhang Z, Huang W. *ACS Catal*, 2023, 13: 7132–7138
- 99 Gutterød ES, Øien-Ødegaard S, Bossers K, Nieuwelink AE, Manzoli M, Braglia L, Lazzarini A, Borfecchia E, Ahmadigoltapeh S, Bouchevreau B, Lønstad-Bleken BT, Henry R, Lamberti C, Bordiga S, Weckhuysen BM, Lillerud KP, Olsbye U. *Ind Eng Chem Res*, 2017, 56: 13206–13218
- 100 Bao S, Liu T, Fu H, Xu Z, Qu X, Zheng S, Zhu D. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2023, 15: 45949–45959
- 101 Zhang J, Wang L, Zhang B, Zhao H, Kolb U, Zhu Y, Liu L, Han Y, Wang G, Wang C, Su DS, Gates BC, Xiao FS. *Nat Catal*, 2018, 1: 540–546
- 102 Wang Y, Wang C, Wang L, Wang L, Xiao FS. *Acc Chem Res*, 2021, 54: 2579–2590
- 103 Wang C, Wang L, Zhang J, Wang H, Lewis JP, Xiao FS. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 7880–7883
- 104 Wang C, Liu Z, Wang L, Dong X, Zhang J, Wang G, Han S, Meng X, Zheng A, Xiao FS. *ACS Catal*, 2018, 8: 474–481
- 105 Jin Z, Wang L, Zuidema E, Mondal K, Zhang M, Zhang J, Wang C, Meng X, Yang H, Mesters C, Xiao FS. *Science*, 2020, 367: 193–197
- 106 Li W, Sun L, Xie L, Deng X, Guan N, Li L. *Chin J Catal*, 2019, 40: 1255–1281
- 107 Yi Z, Lin L, Chang Y, Luo X, Gao J, Mu R, Ning Y, Fu Q, Bao X. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2022, 119: e2120716119
- 108 Zhang N, Miyazaki S, Qian Y, Jing Y, Toyao T, Shimizu K. *ACS Catal*, 2023, 13: 8503–8515
- 109 Belgamwar R, Verma R, Das T, Chakraborty S, Sarawade P, Polshettiwar V. *J Am Chem Soc*, 2023, 145: 8634–8646
- 110 Zhang X, Zhu X, Lin L, Yao S, Zhang M, Liu X, Wang X, Li YW, Shi C, Ma D. *ACS Catal*, 2017, 7: 912–918
- 111 Du X, Li R, Xin H, Fan Y, Liu C, Feng X, Wang J, Dong C, Wang C, Li D, Fu Q, Bao X. *Angew Chem Int Ed*, 2024, 63: e202411761
- 112 Xin H, Li R, Lin L, Mu R, Li M, Li D, Fu Q, Bao X. *Nat Commun*, 2024, 15: 3100
- 113 Zhang M, Zhu Y, Yan J, Xie J, Yu T, Peng M, Zhao J, Xu Y, Li A, Jia CJ, He L, Wang M, Zhou W, Wang R, Jiang H, Shi C, Rodriguez J, Ma D. *Angew Chem Int Ed*, 2025, 64: e202418645

- 114 Ahmadi Khoshooei M, Wang X, Vitale G, Formalik F, Kirlikovali KO, Snurr RQ, Pereira-Almao P, Farha OK. *Science*, 2024, 384: 540–546
- 115 Sun X, Yu J, Zada H, Han Y, Zhang L, Chen H, Yin W, Sun J. *Nat Chem*, 2024, 16: 2044–2053
- 116 Cao S, Guan Z, Ma Y, Xu B, Ma J, Chu W, Zhang R, Giambastiani G, Liu Y. *ACS Catal*, 2024, 14: 10939–10950

Design idea and research progress of reverse water-gas shift catalysts

Yinjie Wang^{1,3†}, Yanbin Yuan^{1†}, Chengtao Wang^{1,2,3*}, Hangjie Li^{1,2}, Liang Wang^{1,2,3}, Feng-Shou Xiao^{1,2,3*}

¹ College of Chemical & Biological Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China

² Zhejiang Baima Lake Laboratory, Hangzhou 310051, China

³ Ningbo Global Innovation Center, Zhejiang University, Ningbo 315100, China

†Equally contributed to this work.

*Corresponding authors (email: ctwang@zju.edu.cn; fsxiao@zju.edu.cn)

Abstract: Catalytic conversion of carbon dioxide (CO₂) into more reactive carbon monoxide (CO) via the reverse water-gas shift (RWGS) reaction, followed by transformation into methanol, low-carbon olefins, aromatics, and aviation fuels using syngas conversion technologies, offers a promising pathway for value-added utilization of CO₂. However, the RWGS reaction is endothermic and favorable for high temperatures, which is easy to deactivate at high temperatures. In contrast, the activity is relatively poor at low temperatures, which is strongly influenced by the exothermic CO₂ methanation. Therefore, the development of RWGS catalysts with both high-temperature stability and low-temperature activity is very important. In this review, we briefly summarized recent developments for the design of RWGS catalysts and structure-performance interplay, in particular to metal size and crystal surface effects, metal-support interactions, metal-fixed catalyst design, and molybdenum carbide catalyst. These studies suggest that balancing carbon-oxygen bond dissociation and hydrogenation capabilities are essential for developing RWGS catalysts with high conversion and excellent selectivity. This work will provide valuable insights and serve as a robust foundation for the rational design of a more efficient RWGS catalyst.

Keywords: carbon dioxide conversion, reverse water-gas shift reaction, heterogeneous catalyst, carbon monoxide, structure-performance relationship

doi: [10.1360/SSC-2025-0086](https://doi.org/10.1360/SSC-2025-0086)