

# 碳修饰 Co/ZrO<sub>2</sub> 催化剂的构筑及在逆水煤气反应中的应用

樊成<sup>1</sup>, 常飞祥<sup>1</sup>, 俞择修<sup>1</sup>, 熊彦茹<sup>1</sup>, 钱伟赛<sup>2</sup>, 王泽哲<sup>1</sup>, 魏勤洪<sup>1\*</sup>

(1. 浙江海洋大学石油化工与环境学院, 浙江舟山 316022;

2. 浙江海洋大学船舶与海运学院, 浙江舟山 316022)

**摘要:**通过浸渍法和高温碳化法制备的氮掺杂碳表面修饰的 Co/ZrO<sub>2</sub> 催化剂在逆水煤气变换反应(RWGS)中表现出对 CO 的高选择性。利用多种表征手段对催化剂的结构和电性质进行分析,并探讨了氮掺杂碳的引入对催化剂比表面积、表面碱性和 CO 选择性的影响。结果表明,Co/ZrO<sub>2</sub>@NC-3h 700 催化剂在对 H<sub>2</sub> 吸附解离的同时,保证了充分的 CO<sub>2</sub> 吸附,有效地减少了副产物 CH<sub>4</sub> 的产生。在 600°C 苛刻温度条件下,经过 24 h 活性测试,Co/ZrO<sub>2</sub>@NC-3h 700 催化剂的 CO<sub>2</sub> 转化率和 CO 选择性分别维持在 35% 和 94%,产物 CO 选择性高于 Co/ZrO<sub>2</sub>。

**关键词:**逆水煤气; Co/ZrO<sub>2</sub> 催化剂; 氮掺杂碳; CO 选择性

中图分类号: TQ426

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2024)08-0121-07

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.08.023

## Construction of Co/ZrO<sub>2</sub> catalyst via carbon modification strategy and its application in reverse water gas shift reaction

FAN Cheng<sup>1</sup>, CHANG Fei-xiang<sup>1</sup>, YU Ze-xiu<sup>1</sup>, XIONG Yan-ru<sup>1</sup>, QIAN Wei-sai<sup>2</sup>,  
WANG Ze-zhe<sup>1</sup>, WEI Qin-hong<sup>1\*</sup>

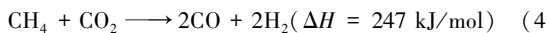
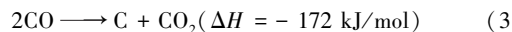
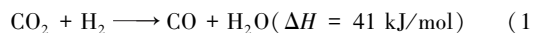
(1. School of Petrochemical Engineering & Environment, Zhejiang Ocean University, Zhoushan 316022, China;

2. School of Naval Architecture and Maritime, Zhejiang Ocean University, Zhoushan 316022, China)

**Abstract:** Nitrogen-doped carbon surface modified Co/ZrO<sub>2</sub> catalysts prepared by impregnation and high-temperature carbonization methods show high selectivity for CO in reverse water gas shift reaction (RWGS). The structural and electrical properties of the catalyst are analyzed by means of various characterization methods, and the effects of the addition of nitrogen-doped carbon on specific surface area, surface alkalinity and CO selectivity of the catalyst are studied. Studies results show that Co/ZrO<sub>2</sub>@NC-3h 700 catalyst ensures sufficient CO<sub>2</sub> adsorption and effectively reduces the production of CH<sub>4</sub> while adsorbing and dissociating H<sub>2</sub>. The conversion of CO<sub>2</sub> and the selectivity of CO over Co/ZrO<sub>2</sub>@NC-3h 700 catalyst are maintained at 35% and 94%, respectively after 24 h of activity test at 600°C. The selectivity of CO over the catalyst is higher than that over Co/ZrO<sub>2</sub>.

**Key words:** reverse water gas shift; Co/ZrO<sub>2</sub> catalyst; nitrogen-doped carbon; CO selectivity

CO<sub>2</sub> 是造成全球气候变暖的 6 种温室气体之一,为了减少 CO<sub>2</sub> 的排放,解决日益严峻的全球气候问题,中国政府制定“双碳”目标,促使能源结构向低碳或无碳转型,助力“碳中和”目标早日实现。能源活动是 CO<sub>2</sub> 等温室气体的主要排放源,约占我国 CO<sub>2</sub> 排放量的 86.8%,因此如何最小限度排放温室气体与最大限度吸收温室气体,实现“双碳”目标,是值得研究的课题。由于逆水煤气反应(RWGS)可将 CO<sub>2</sub> 转化为具有高附加值的 CO 而备受关注,其具体化学反应式如下:



RWGS 是将二氧化碳(CO<sub>2</sub>)加氢转化为甲醇、低碳烯烃、芳烃以及汽油等高附加值化学品和燃料的关键步骤,对于实现 CO<sub>2</sub> 资源化利用具有重要意义<sup>[1]</sup>。尽管 RWGS 有其独特的优势,但开发具有高 CO 选择性的稳定催化剂难度较高。从热力学角度看,逆水煤气变换反应是一个典型的双分子吸热反应,所以在反应过程中提高温度有利于 RWGS 反应

收稿日期:2024-03-18;修回日期:2024-06-07

基金项目:国家自然科学基金青年基金(22202180)

作者简介:樊成(2000-),男,本科生,研究方向为催化剂的制备,2857278966@qq.com;魏勤洪(1987-),男,博士,副教授,研究方向为碳一化学、多相催化、固体催化材料设计与合成、多孔炭催化材料制备,通讯联系人,weiqinhong@zjou.edu.cn。

平衡向生成 CO 的方向移动。从动力学角度看,较高的反应速率需要较高的反应温度,然而金属催化剂很容易在高温下因团聚或积碳而失活,从而严重降低催化剂的使用寿命,因此开发高 CO 选择性与耐高温的 RWGS 催化剂成为该领域的研究重点。通常贵金属如铂(Pt)<sup>[2]</sup>、钌(Ru)<sup>[3]</sup>、金(Au)<sup>[4]</sup>和过渡金属 Fe<sup>[5]</sup>、Cu<sup>[6]</sup>、Co<sup>[7]</sup>、Ni<sup>[8]</sup>对 RWGS 均具有催化活性。因为 Co 基催化剂具有廉价易得以及较高活性的特点,所以相对其他催化剂更受青睐。

通过调控金属与载体之间的相互作用<sup>[9-11]</sup>、表面氧空位<sup>[9-11]</sup>、表面积和颗粒尺寸<sup>[11]</sup>,可以较好地提高 CO 选择性以及催化剂在高温环境的抗烧蚀性能。Liu 等<sup>[9]</sup>采用沉积沉淀法(DP)制备了 Cu-CeO<sub>2</sub> 催化剂,Cu-CeO<sub>2</sub> 催化剂在高温反应条件下,构建了足够稳定的铜团簇活性位点。大量的原位生成和消耗的表面氧空位与相邻的铜团簇形成协同效应,促进反应进程。Xu 等<sup>[10]</sup>采用硬模板法制备了不同 Ce/Co 摩尔比的 CeO<sub>2-x</sub> 和 CeCo 复合催化剂,二氧化碳分子可以有效地氢化为甲烷分子或 CO 分子。有序双峰介孔结构、表面氧空位和金属 Co 具有协同作用可有效促进二氧化碳加氢反应。表面氧空位和金属 Co 充当了催化二氧化碳加氢反应的主要活性物质。当反应温度为 400℃ 时,CeCO<sub>3</sub> 复合催化剂的二氧化碳反应速率和甲烷选择性分别可达到  $4.10 \times 10^{-5} \text{ mol}/(\text{gcat} \cdot \text{s})$  和 93.3%,这是由于其有序的双峰介孔结构,形成了大量的表面氧空位和金属钴活性位点。Wang 等<sup>[11]</sup>采用共沉淀法制备了不同比例的 CeO<sub>2</sub>/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂。In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和氧化铈之间的协同作用使 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub> 催化剂对 RWGS 的活性高于纯 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。Ren 等<sup>[12]</sup>采用浸渍法和高温碳化法制备了氮掺杂碳表面改性的 Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂,通过氮掺杂碳材料与 Ni 之间的电子相互作用,调节活性组分 Ni 的电子分布,减缓了 CH<sub>4</sub> 在 DRM 反应中的裂解速率,从而表现出优异的抗积炭性能。综上所述,通过调控金属与载体之间的相互作用、表面氧空位和颗粒尺寸对提高催化活性具有重要意义,但部分实验环节需要采用精密的制备工艺和特殊的设备,这会增加研究的复杂性和成本。另外温度、压力、反应时间等过程较为繁琐,容易受到外界环境的影响,进而导致催化剂可重复性差。

本课题组的前期实验发现,氮掺杂碳可以调节金属的电子结构,以此影响催化剂的活性与选择性<sup>[13-14]</sup>,为了考察氮掺杂碳材料对 Co 基催化剂在 RWGS 反应性能中的影响,笔者采用浸渍法和高温

碳化法制备了氮掺杂碳改性的 Co/ZrO<sub>2</sub> 催化剂,并利用 CO<sub>2</sub> 程序升温脱附(CO<sub>2</sub>-TPD)、X 射线衍射(XRD)、拉曼(Raman)光谱、X 射线光电子能谱(XPS)、透射电镜(TEM)等表征方法来探究氮掺杂碳的引入对 Co/ZrO<sub>2</sub> 催化剂在逆水煤气反应中催化性能的影响机制。

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料与试剂

六水硝酸钴[Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O]、三羟甲基氨基甲烷(C<sub>4</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>3</sub>),均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产;碳源盐酸多巴胺(C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>2</sub>·HCl)、载体 ZrO<sub>2</sub>,均为分析纯,阿拉丁试剂(上海)有限公司生产。

### 1.2 催化剂的制备

采用浸渍法制备 Co/ZrO<sub>2</sub> 催化剂。具体方法为:称取 1.097 5 g Co/(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 溶于 1.5 mL 去离子水中,超声 5 min 至完全溶解。将硝酸钴水溶液逐滴加到 2.0 g ZrO<sub>2</sub> 载体中超声 30 min,随后在室温条件下浸渍 24 h。浸渍完成后,置于 80℃ 的烘箱中过夜烘干,随后将其充分研磨,得到粉红色粉末,然后将其置于马弗炉,以 5℃/min 速率升温升至 550℃,并在该温度下焙烧 2 h,最终制得 Co/ZrO<sub>2</sub> 催化剂。

取 2.5 g 上述制备好的 Co/ZrO<sub>2</sub> 催化剂加入到 50 mL 的 Tris 缓冲溶液(由 0.1 g 三羟甲基氨基甲烷与 50 mL 的去离子水混合配置而成)中,搅拌状态下向上述溶液中加入 0.5 g 盐酸多巴胺继续搅拌 3 h,经过滤、洗涤和干燥后,将得到的粉末在玛瑙中充分研磨,随后将其放在 N<sub>2</sub> 气氛下的管式炉中,并以 5℃/min 速率升温至目标温度(600、700、800℃)并保持 2 h,最终得到碳修饰的 Co/ZrO<sub>2</sub>@NC-3h<sub>x</sub> (<sub>x</sub> 分别为 600、700、800℃)催化剂。

### 1.3 催化剂的表征

利用丹东方圆仪器有限公司生产的 DX-2700 型 X 射线衍射仪测试分析样品物相组成。测试条件为:Cu-Kα(λ=0.154 nm),管电压为 40 kV,管电流为 30 mA,扫描范围为 10~80°,扫面速率为 1.2(°)/min。

利用美国康塔公司生产的康塔 AUTOSORB IQ 全自动比表面及孔隙度分析仪分析比表面积、总孔体积、平均孔径。样品预处理是将样品置于真空中并在 300℃ 保持 3 h,以去除表面吸附的杂质和水分。吸附等温线测量时,将预处理好的催化剂

样品放置于加好液氮的杜瓦瓶中,液氮温度设置为 77.35 K。

利用美国 Thermo Fischer 公司生产的 Thermo ESCALAB 250XI 光电子能谱仪测试分析样品化学成分、表面电子结构。其中测试在真空环境下进行,分析室真空度 80 Pa,激发源采用 Al K $\alpha$  射线( $h\nu = 1486.6$  eV),工作电压为 12.5 kV,灯丝电流为 16 mA,并进行 10 次左右循环的信号累加。通能(Passing-Energy)为 30 eV,步长为 0.1 eV。

利用 Horiba Scientific Lab RAM HR Evolution 型拉曼光谱仪测试分析表面碳结构,波长为 532 nm,同时保证分辨率和灵敏度。

利用北京彼奥德电子技术有限公司生产的 PCA-1200 型化学吸附分析仪测试分析表面碱性强度。先将 0.1 g 待测样品在 He 气氛下以 10°C/min 速率升温至 400°C 并保持 30 min 进行脱水。完成脱水降至室温后以 50 mL/min 速率通入纯 CO<sub>2</sub> 并保持 1 h,随后用 He 以 50 mL/min 速率吹扫 30 min。吹扫完物理吸附的 CO<sub>2</sub> 后,开始程序升温脱附,以 10°C/min 速率升温至 800°C,吹扫气 He 速率为 50 mL/min,分析仪载气为 He,流量为 20 mL/min,柱温为 80°C。

利用美国 FEI 公司生产的 FEI Tecnai F20 型透射电子显微镜分析催化剂外貌、晶格条纹、晶格间距、石墨碳层,制样溶剂为乙醇,超声时间为 5 min。

#### 1.4 催化剂在 RWGS 反应中的性能测试

催化剂在逆水煤气反应中的性能测试在天津大学北洋化工实验设备公司生产的微型反应装置上进行,称取 50 mg(50~100 目)催化剂装入内径 8 mm 的石英管反应器,上下两端分别塞入一定量的石英棉进行固定,在一个标准大气压下进行 RWGS 催化性能测试,并采用 K 型热电偶实时监测催化剂的温度。对比样催化剂在 33.4% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>(30 mL/min) 氛围下,以 10°C/min 速率升温至 600°C 还原 1 h,随后调节至反应温度并通入反应气进行 RWGS 反应性能测试。氮掺杂碳催化剂在纯 N<sub>2</sub> 氛围下,以 10°C/min 速率升温至反应温度后开启反应气进行反应性能测试。反应气 CO<sub>2</sub> 与 H<sub>2</sub> 流速相等,均为 50 mL/min。活性测试分别在不同条件下进行,在 50% H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>(100 mL/min) 反应气体流速下,400、500、600°C 各反应 2 h。为考察催化剂在苛刻环境下的 CO 选择性<sup>[6]</sup>,在 66.67% H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>(75 mL/min) 流速下,400、500、600°C 各反应 2 h。350~750°C 每间隔 50°C 反应 1 h 并采样进样,反应气为 50% H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>

(100 mL/min)。

为考察催化剂在高温下的抗烧结能力,在 600°C 的苛刻环境下对其进行长达 24 h 稳定性测试<sup>[6]</sup>,反应气为 50% H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>(100 mL/min)。反应管流出气经冷阱(冰水混合物,0°C 左右)除水后流至附带有电动六通阀进样器(30 min/次)的 G5 型气相色谱仪内,产出气用气相色谱进行检测,色谱柱型号为 TDX-01,检测器为热导池检测器(TCD)。

CO<sub>2</sub> 转化率( $C_{CO_2}$ ,%)、CO 选择性( $S_{CO}$ ,%) 和 CH<sub>4</sub> 选择性( $S_{CH_4}$ ,%) 的计算式分别为:

$$C_{CO_2} = [(F_{CO_2,in} - F_{CO_2,out}) / F_{CO_2,in}] \times 100\% \quad (5)$$

$$S_{CO} = [F_{CO,out} / (F_{CO_2,in} - F_{CO_2,out})] \times 100\% \quad (6)$$

$$S_{CH_4} = [F_{CH_4,out} / (F_{CO_2,in} - F_{CO_2,out})] \times 100\% \quad (7)$$

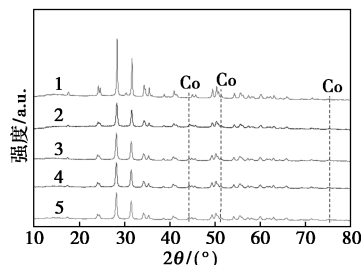
式中: $F_{CO_2,in}$  为进入反应炉的 CO<sub>2</sub>, mL/min;  $F_{CO_2,out}$  为流出反应炉的 CO<sub>2</sub>, mL/min;  $F_{CO,out}$  为流出反应炉的 CO, mL/min;  $F_{CH_4,out}$  为流出反应炉的 CH<sub>4</sub>, mL/min。

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂表征

#### 2.1.1 XRD 分析

通过 XRD 衍射仪对反应前催化剂的物相结构进行分析,以探究氮掺杂碳材料对 Co 基催化剂的影响,结果如图 1 所示。从图 1 中可以看出,在 33.3% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>(30 mL/min) 的氛围下,Co/ZrO<sub>2</sub> 催化剂经过 600°C 还原 60 min 后,氧化态钴被还原为 Co<sup>0</sup>,经高温碳化后的 Co/ZrO<sub>2</sub>@NC-3h<sub>x</sub> 催化剂也检测到 Co<sup>0</sup> 的存在。Co<sup>0</sup> 特征衍射峰分别出现在 44.2°、51.5° 和 75.8°<sup>[15]</sup>,分别对应 Co<sup>0</sup> 的(111)、(200)和(220)晶面(PDF#97-004-4989)。XRD 谱图中未检测到碳峰与氧化态钴,这是由于碳与氧化态钴质量分数极少,超出了 XRD 的检测极限。



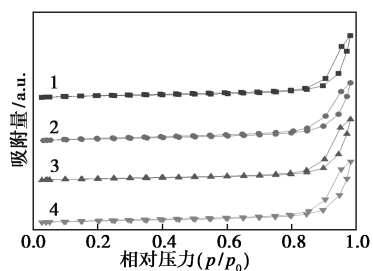
1—ZrO<sub>2</sub>; 2—Co/ZrO<sub>2</sub>; 3—Co/ZrO<sub>2</sub>@NC-3h 600;  
4—Co/ZrO<sub>2</sub>@NC-3h 700; 5—Co/ZrO<sub>2</sub>@NC-3h 800

图 1 还原后与碳化后催化剂的 XRD 谱图

#### 2.1.2 N<sub>2</sub> 吸/脱附分析

通过 N<sub>2</sub> 吸/脱附实验得到催化剂的比表面积和

孔结构等参数,结果如图 2 和表 1 所示。从图 2 和表 1 中可以看出,所有催化剂样品均出现了 H3 型回滞环<sup>[16]</sup>,表明均为介孔结构,并且不同碳化温度改性的 Co/ZrO<sub>2</sub> 催化剂并未表现出明显的总孔体积变化。H3 型回滞环是片状颗粒的非刚性聚集体的典型特征,如某些黏土。并且,该类型材料孔隙没有完全被孔凝聚物填充。Co/ZrO<sub>2</sub> 催化剂比表面积为 16.7 m<sup>2</sup>/g,平均孔径为 3.2 nm,经氮掺杂碳改性后比表面积有所提高,平均孔径降低,总孔体积未有明显变化,这是因为表面石墨碳具有大量的微小孔隙。具体来说,Co/ZrO<sub>2</sub>@NC-3h 700 相对于 Co/ZrO<sub>2</sub> 催化剂比表面积提高至 22.4 m<sup>2</sup>/g,平均孔径降至 2.4 nm。此外,随着碳化温度的提高,比表面积逐渐降低,平均孔径逐渐变大。因此,氮掺杂碳改性有助于增大催化剂比表面积。



1—Co/ZrO<sub>2</sub>; 2—Co/ZrO<sub>2</sub>@NC-3h 600;  
3—Co/ZrO<sub>2</sub>@NC-3h 700; 4—Co/ZrO<sub>2</sub>@NC-3h 800

图 2 N<sub>2</sub> 物理吸-脱附曲线

表 1 不同催化剂的结构参数

催化剂	结构参数		
	比表面积 <sup>①</sup> / (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	平均孔径 <sup>①</sup> / nm	总孔体积 <sup>①</sup> / (cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )
Co/ZrO <sub>2</sub>	16.7	3.2	1.35
Co/ZrO <sub>2</sub> @NC-3h 600	27.5	1.9	1.31
Co/ZrO <sub>2</sub> @NC-3h 700	22.4	2.4	1.37
Co/ZrO <sub>2</sub> @NC-3h 800	20.2	2.7	1.35

注:①由 N<sub>2</sub> 吸/脱附测试获得。

### 2.1.3 X 射线光电子能谱分析(XPS)

Co/ZrO<sub>2</sub> 和 Co/ZrO<sub>2</sub>@NC-3h 700 催化剂的 XPS Co 2p 谱图如图 3 所示。从图 3 中可以看出,Co/ZrO<sub>2</sub> 和 Co/ZrO<sub>2</sub>@NC-3h 700 催化剂表面均存在 Co<sup>2+</sup> 和 Co<sup>3+</sup> 光电子峰<sup>[17-19]</sup>。这是由于催化剂表面的 Co<sup>0</sup> 在室温下被氧化并富集在催化剂表面所致。在 Co/ZrO<sub>2</sub> 催化剂的 Co 2p 光谱中出现了 Co<sup>0</sup> 的光电子峰(779.2 eV)。而在 Co/ZrO<sub>2</sub>@NC-3h

700 催化剂的 Co 2p 光谱中,Co<sup>0</sup> 的光电子峰强度弱于 Co/ZrO<sub>2</sub>,这是因为氮掺杂碳与 Co<sup>δ+</sup> 发生了电子相互作用,导致部分 Co<sup>δ+</sup> 向更低的价态转变<sup>[12]</sup>。

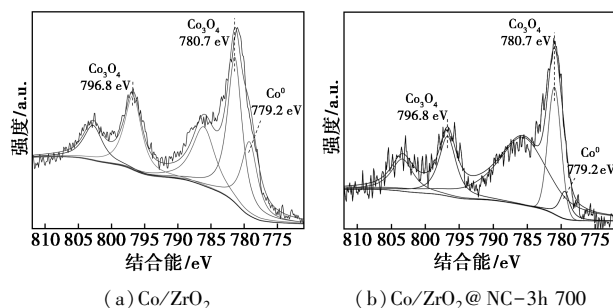
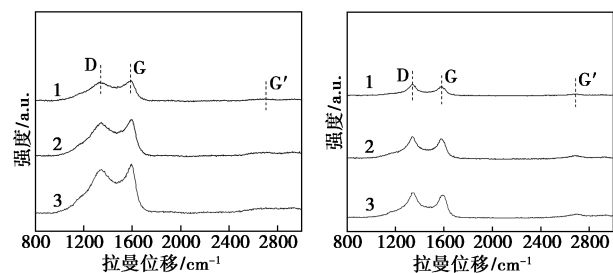


图 3 Co/ZrO<sub>2</sub> 和 Co/ZrO<sub>2</sub>@NC-3h 700 催化剂的 XPS Co 2p 谱图

根据文献<sup>[17,20]</sup>中的报道,Co<sup>0</sup> 有助于提高逆水煤气变换反应中副产物 CH<sub>4</sub> 的选择性。因此,适度调节催化剂中 Co<sup>0</sup> 的含量可以有效降低副产物 CH<sub>4</sub> 的选择性。氮掺杂碳改性的 Co/ZrO<sub>2</sub> 催化剂通过调节金属 Co 的电子结构,使催化剂形成更少量的 Co<sup>0</sup>,从而降低了 CH<sub>4</sub> 的选择性。

### 2.1.4 拉曼光谱分析

为探究不同碳化温度对氮掺杂碳材料缺陷程度、石墨度等特性的影响以及氮掺杂碳改性 Co/ZrO<sub>2</sub> 催化剂表面碳层在逆水煤气变换反应后的变化情况,对碳化后和反应后的 Co/ZrO<sub>2</sub>@NC-3h x 催化剂进行了拉曼光谱表征,结果如图 4 所示。



(a) 碳化后催化剂拉曼谱图 (b) 反应后催化剂的拉曼谱图  
1—Co/ZrO<sub>2</sub>@NC-3h 600; 2—Co/ZrO<sub>2</sub>@NC-3h 700;  
3—Co/ZrO<sub>2</sub>@NC-3h 800

图 4 碳化后与反应后 Co/ZrO<sub>2</sub>@NC-3h x 催化剂的拉曼谱图

从图 4 中可以看出,Co/ZrO<sub>2</sub>@NC-3h x 催化剂在拉曼光谱中显示出 D 与 G 2 个特征峰,分别位于 1 356 cm<sup>-1</sup> 和 1 586 cm<sup>-1</sup> 处<sup>[22]</sup>。而在 2 700 cm<sup>-1</sup> 处未观察到代表碳层厚度的特征峰 G',表明氮掺杂碳材料的引入量非常微小。G 峰代表催化剂表面的石墨化程度<sup>[24]</sup>,I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> 代表石墨碳的缺陷程度<sup>[25]</sup>。而

Co/ZrO<sub>2</sub>@ NC-3h *x* 催化剂 D 峰的出现,表明引入的碳材料具有一定的缺陷,碳层结构缺陷是氮的掺杂导致的<sup>[21]</sup>。另外,随着碳化温度的提高,催化剂的石墨化程度也在逐渐提高,表明作为碳源的盐酸多巴胺在 800℃ 更容易分解。此外有研究表明,氮的掺杂会改变碳材料的局域电子排布,使其变成具有导电性质的半导体。这导致半导体(氮掺杂碳)与导体 Co 发生电子相互作用,进而改变 Co 的电子结构和产物的选择性。

逆水煤气变换反应过程遵循氧化还原机理和含氧中间体机理<sup>[27]</sup>,两部分机理基元反应步骤中均有 CO<sub>2</sub> 与 H<sub>2</sub> 活化裂解产生的游离氧(O\*)和游离氢(H\*)存在,文献[23]中,在高温下石墨碳会被 O\* 氧化或与 H\* 反应生成 CH<sub>x</sub>\*。从图 4(b)中可以看出,反应后 D 峰与 G 峰均减小,表明部分石墨碳在逆水煤气变换反应中被中间产物消耗。

### 2.1.5 拉曼光谱分析

通过 TEM 对还原后 Co/ZrO<sub>2</sub> 和碳化后 Co/ZrO<sub>2</sub>@ NC-3h 700 催化剂的外貌、元素组成、氮掺杂碳材料进行测试分析,结果如图 5 所示。由图 5(a)和图 5(b)可知,高温碳化后催化剂的外貌、粒径大小、元素分布未产生明显变化。从图 5(d)中可以清晰地看到一层超薄碳层覆盖在元素表面,表明氮掺杂碳材料的成功引入。

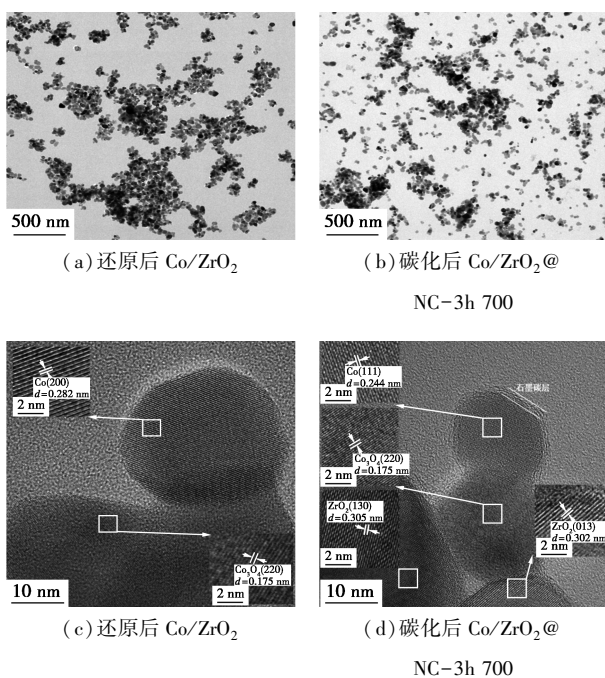
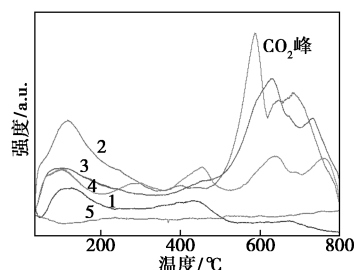


图 5 Co/ZrO<sub>2</sub> 催化剂和 Co/ZrO<sub>2</sub>@ NC-3h 700 催化剂的 TEM 照片

### 2.1.6 CO<sub>2</sub> 程序升温脱附 (CO<sub>2</sub>-TPD)

催化剂表面碱性越强则吸附 CO<sub>2</sub> 的能力也就越强,而对反应物分子的吸附是活化的前提,因此,催化剂表面碱性强弱对于提高催化剂催化活性至关重要。通常 CO<sub>2</sub>-TPD 峰在室温~300℃ 为弱碱性位点,300~500℃ 为中等碱性位点,500℃ 及以上为强碱性位点<sup>[27-28]</sup>。为了考察催化剂对 CO<sub>2</sub> 的吸附能力,对催化剂进行了 CO<sub>2</sub> 程序升温脱附实验,结果如图 6 所示。从图 6 中可以看出,在弱碱性位点与强碱性位点,其碱性强度依次为 Co/ZrO<sub>2</sub>@ NC-3h 600>Co/ZrO<sub>2</sub>@ NC-3h 700>Co/ZrO<sub>2</sub>@ NC-3h 800>Co/ZrO<sub>2</sub>;在中等碱性位点,其碱性强度依次为 Co/ZrO<sub>2</sub>@ NC-3h 800>Co/ZrO<sub>2</sub>@ NC-3h 700=Co/ZrO<sub>2</sub>@ NC-3h 600>Co/ZrO<sub>2</sub>。因此,Co/ZrO<sub>2</sub>@ NC-3h 600 催化剂吸附 CO<sub>2</sub> 能力最强,高于其他催化剂,这是由于 Co/ZrO<sub>2</sub>@ NC-3h 600 催化剂表面具有更多比表面积和孔隙的石墨碳<sup>[21]</sup>,能够为吸附 CO<sub>2</sub> 分子提供充分的表面积和吸附位点。因此,氮掺杂碳的引入可以显著提高催化剂对 CO<sub>2</sub> 的吸附能力。由于氮掺杂碳改性催化剂较强的 CO<sub>2</sub> 吸附能力以及较弱的 H<sub>2</sub> 异裂能力,从而有效减少了 CO<sub>2</sub> 的过度加氢,减少了副产物 CH<sub>4</sub> 的生成。



1—Co/ZrO<sub>2</sub>;2—Co/ZrO<sub>2</sub>@ NC-3h 600;3—Co/ZrO<sub>2</sub>@ NC-3h 700;  
4—Co/ZrO<sub>2</sub>@ NC-3h 800;5—ZrO<sub>2</sub>

图 6 CO<sub>2</sub>-TPD 谱图

### 2.2 RWGS 催化性能分析

不同碳化温度催化剂分别在 400、500、600℃ 3 个温度点下进行 6 h 的逆水煤气变换反应测试,每个温度点反应 2 h,其催化性能如表 2 所示。从表 2 中可以看出,反应前,Co/ZrO<sub>2</sub> 催化剂在 33.3% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 混合气(30 mL/min)氛围下,以 10℃/min 升温速率升至 600℃,并在此温度还原 1 h。逆水煤气反应产物为 CO、CH<sub>4</sub>、H<sub>2</sub>O,目标产物为 CO,CH<sub>4</sub> 是 CO<sub>2</sub> 甲烷化副反应的产物,即 CO<sub>2</sub> 过度加氢的产物。催化剂催化 CO<sub>2</sub> 的能力与反应温度成正比,这是因为逆水煤气是吸热反应,提高温度有助于反应平衡向

利于 CO<sub>2</sub> 转化的反向移动。催化转化 CO<sub>2</sub> 能力最强的是 Co/ZrO<sub>2</sub>@NC-3h 700 催化剂,其明显强于 600℃ 与 800℃ 碳化的对照催化剂。在 400℃ 反应条件下,Co/ZrO<sub>2</sub>@NC-3h 600 显著强于 Co/ZrO<sub>2</sub>@NC-3h 800 催化剂,但在 500℃ 与 600℃ 反应条件下,二者催化 CO<sub>2</sub> 能力相当。从催化剂的 CO 选择性可知,Co/ZrO<sub>2</sub>@NC-3h 700 在 500℃ 与 600℃ 的选择性稍弱于另外 2 组催化剂,在 400℃ 反应条件下低于 Co/ZrO<sub>2</sub>@NC-3h 800,但因 Co/ZrO<sub>2</sub>@NC-3h 800 在 400℃ 反应条件下 CO<sub>2</sub> 转化率较低,因此其在低温下不具有催化逆水煤气变换反应优势。

表 2 Co/ZrO<sub>2</sub>@NC-3h x 的 CO<sub>2</sub> 加氢催化性能

催化剂	400℃		500℃		600℃	
	CO <sub>2</sub> 转化 率/%	CO 选择 性/%	CO <sub>2</sub> 转化 率/%	CO 选择 性/%	CO <sub>2</sub> 转化 率/%	CO 选择 性/%
Co/ZrO <sub>2</sub> @NC-3h 600	12	68	19	90	26	99
Co/ZrO <sub>2</sub> @NC-3h 700	20	70	29	85	38	88
Co/ZrO <sub>2</sub> @NC-3h 800	6	85	20	95	26	99

Co/ZrO<sub>2</sub> 与 Co/ZrO<sub>2</sub>@NC-3h 700 的 CO<sub>2</sub> 加氢催化性能如表 3 所示。从表 3 中可以看出,Co/ZrO<sub>2</sub> 催化剂 CO<sub>2</sub> 转化率高于 Co/ZrO<sub>2</sub>@NC-3h 700,结合 XPS 分析结果可知,Co/ZrO<sub>2</sub> 具有更多的 Co<sup>0</sup>,而 Co<sup>0</sup> 能够实现氢气分子的异裂<sup>[20]</sup>,充分异裂后的氢原子与 CO<sub>2</sub> 反应,从而实现较高的 CO<sub>2</sub> 转化率。而高于 500℃ 时,Co/ZrO<sub>2</sub> 的 CO<sub>2</sub> 转化率优势明显缩小,这是因为 Co/ZrO<sub>2</sub> 催化剂部分活性组分在高温下烧结<sup>[6]</sup>,而 Co/ZrO<sub>2</sub>@NC-3h 700 在高温苛刻环境下具有更为优异的抗烧结性能。低于 500℃ 反应条件下,Co/ZrO<sub>2</sub>@NC-3h 700 拥有相对更高的 CO 选择性,表明氮掺杂碳有效调节了元素 Co 的电子结构,从而抑制了 CO<sub>2</sub> 的过度加氢,减少了副产物 CH<sub>4</sub> 的生成。

表 3 Co/ZrO<sub>2</sub> 与 Co/ZrO<sub>2</sub>@NC-3h 700 催化剂的 CO<sub>2</sub> 加氢催化性能

350℃	催化剂	Co/ZrO <sub>2</sub>	Co/ZrO <sub>2</sub> @NC-3h 700
		CO <sub>2</sub> 转化 率/%	CO 选择 性/%
400℃	CO <sub>2</sub> 转化 率/%	10	3
	CO 选择 性/%	62	8
450℃	CO <sub>2</sub> 转化 率/%	19	7
	CO 选择 性/%	62	88
400℃	CO <sub>2</sub> 转化 率/%	22	15
	CO 选择 性/%	66	88

500℃	CO <sub>2</sub> 转化 率/%	27	23
	CO 选择 性/%	76	89
550℃	CO <sub>2</sub> 转化 率/%	30	28
	CO 选择 性/%	85	89
600℃	CO <sub>2</sub> 转化 率/%	35	33
	CO 选择 性/%	92	94
650℃	CO <sub>2</sub> 转化 率/%	38	37
	CO 选择 性/%	97	98
700℃	CO <sub>2</sub> 转化 率/%	43	41
	CO 选择 性/%	100	99
750℃	CO <sub>2</sub> 转化 率/%	48	44
	CO 选择 性/%	100	100

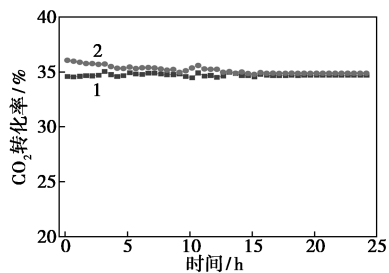
在逆水煤气变换反应中反应气 V(H<sub>2</sub>):V(CO<sub>2</sub>) 高于 1:1 时,反应将朝着有利于 CO<sub>2</sub> 甲烷化的方向进行,从而 CO 选择性严重降低<sup>[6]</sup>。为考察 Co/ZrO<sub>2</sub>@NC-3h 700 在苛刻反应气体体积比下的催化性能,将其在 66.7% H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>(75 mL/min) 气体比例下进行反应,CO<sub>2</sub> 转化率和 CO 选择性结果如表 4 所示。从表 4 中可以看出,Co/ZrO<sub>2</sub> 的 CO<sub>2</sub> 转化率高于 Co/ZrO<sub>2</sub>@NC-3h 700,但 CO 选择性却显著低于 Co/ZrO<sub>2</sub>@NC-3h 700,表明 Co/ZrO<sub>2</sub> 较多的 Co<sup>0</sup> 活化裂解氢分子,使活化后的 H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub> 体积比高于 1:1,从而 CO<sub>2</sub> 转化率提高,CO 选择性降低。其催化性能与 XPS 表征讨论结果一致。

表 4 Co/ZrO<sub>2</sub> 与 Co/ZrO<sub>2</sub>@NC-3h 700 催化剂的 CO<sub>2</sub> 加氢催化性能

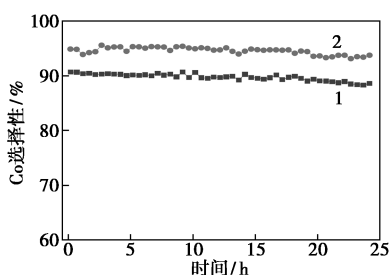
催化剂	V(H <sub>2</sub> ):V(CO <sub>2</sub> )=50/25					
	400℃		500℃		600℃	
	CO <sub>2</sub> 转化 率/%	CO 选择 性/%	CO <sub>2</sub> 转化 率/%	CO 选择 性/%	CO <sub>2</sub> 转化 率/%	CO 选择 性/%
Co/ZrO <sub>2</sub>	32	29.5	40	44	47	75
Co/ZrO <sub>2</sub> @NC-3h 700	14	59.0	31	82	41	96

逆水煤气变换反应是典型的双分子吸热反应,需要在较高的温度下才能进行,然而金属催化剂在高温下易因烧结或积碳而失去活性。为考察氮掺杂碳改性 Co/ZrO<sub>2</sub> 催化剂在高温下的抗烧结性与稳定性,对其进行了长达 24 h 的稳定性测试,结果如图 7 所示。催化剂质量为 50 mg,50% H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>(100 mL/min),反应温度为 600℃。由图 7 中可以看出,在 600℃ 高温苛刻环境下,氮掺杂碳改性 Co/ZrO<sub>2</sub> 催化剂的 CO

选择性维持在 94%, 高于 Co/ZrO<sub>2</sub>。



(a) CO<sub>2</sub> 转化率



(b) CO 选择性

1—Co/ZrO<sub>2</sub>; 2—Co/ZrO<sub>2</sub>@NC-3h 700

图 7 Co/ZrO<sub>2</sub> 与 Co/ZrO<sub>2</sub>@NC-3h 700 稳定性测试结果

### 3 结论

采用浸渍法与高温碳化法制备了 Co/ZrO<sub>2</sub> 与 Co/ZrO<sub>2</sub>@NC-3h *x* 催化剂,研究了氮掺杂碳材料的引入对 Co/ZrO<sub>2</sub> 催化剂电子结构、表面物理结构、酸碱性和 RWGS 反应性能的影响,主要结论如下:

(1) Co/ZrO<sub>2</sub> 成功引入氮掺杂碳材料后,通过金属 Co 与半导体(氮掺杂碳材料)之间的电子相互作用,有效地改变了部分金属 Co 的电子结构。而少量 Co<sup>0</sup> 可以有效减少与 CO<sub>2</sub> 反应的 H<sup>\*</sup> 数量,防止 CO<sub>2</sub> 过度加氢,降低副产物 CH<sub>4</sub> 的选择性,进而提高了 CO 的选择性。在 600℃ 长达 24 h 的 RWGS 活性测试后,Co/ZrO<sub>2</sub>@NC-3h 700 催化剂的 CO 选择性为 94%,高于 Co/ZrO<sub>2</sub> 催化剂的 88%。

(2) 氮掺杂碳材料的引入提高了催化剂的比表面积,增强的催化剂的表面碱度,为 CO<sub>2</sub> 的吸附活化提供了更广阔的接触面积与吸附位点。充分活化后的 CO<sub>2</sub> 与 H<sup>\*</sup> 反应,减少了由于 H<sup>\*</sup> 比例过高而造成副产物 CH<sub>4</sub> 的生成。

### 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.  
[2] M J C, Z S, D L, *et al.* Adsorbate mediated strong metal support in-

teractions in oxide supported Rh catalysts [J]. Nature Chemistry, 2017, 9: 120-127.

- [3] Z R, W A, Z M, *et al.* Tuning reverse water gas shift and methanation reactions during CO<sub>2</sub> reduction on Ni catalysts via surface modification by MoO<sub>x</sub> [J]. Journal of CO<sub>2</sub> Utilization, 2021, 52: 101678.  
[4] W L C, K T, W D, *et al.* TAP reactor studies of the oxidizing capability of CO<sub>2</sub> on an Au/CeO<sub>2</sub> catalyst—A first step toward identifying a redox mechanism in the reverse water-gas shift reaction [J]. Journal of Catalysis, 2013, 302: 20-30.  
[5] K D H, H S W, Y H S, *et al.* Reverse water gas shift reaction catalyzed by Fe nanoparticles with high catalytic activity and stability [J]. Industrial & Engineering Chemistry, 2015, 23: 67-71.  
[6] L L, Y S, L Z, *et al.* In situ characterization of Cu/CeO<sub>2</sub> nanocatalysts for CO<sub>2</sub> hydrogenation: Morphological effects of nanostructured ceria on the catalytic activity [J]. ACS Catalysis, 2018, 122(24): 12934-12943.  
[7] B V I, K A E, K A L, *et al.* Carbon dioxide reduction with hydrogen on Fe, Co supported alumina and carbon catalysts under supercritical conditions [J]. Molecules, 2021, 26: 2883.  
[8] Z Y Z, Z Y H, G F, *et al.* Enhanced catalytic activity of CO<sub>2</sub> hydrogenation to CO over sulfur-containing Ni/ZrO<sub>2</sub> catalysts: Support size effect [J]. New Journal of Chemistry, 2022, 46: 22332-22340.  
[9] K A, J T S, P T H, *et al.* Partially sintered copper-ceria as excellent catalyst for the high-temperature reverse water gas shift reaction [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2021, 9(19): 12063-12070.  
[10] X S Y, X F Q, X H M, *et al.* Effect of structure and composition on the CO<sub>2</sub> hydrogenation properties over bimodal mesoporous CeCo composite catalyst [J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 375: 122023.  
[11] W W, Z Y, W Z Y, *et al.* Reverse water gas shift over In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub> catalysts [J]. Catalysis Today, 2016, 259: 402-408.  
[12] 任永旺,王一泽,常飞祥,等.氮掺杂碳改性 Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的甲烷干重整反应性能研究 [J]. 低碳化学与化工, 2023, 48(3): 49-55.  
[13] W J S, W Q H, M Q X, *et al.* Constructing Co@N-doped graphene shell catalyst via Mott-Schottky effect for selective hydrogenation of 5-hydroxymethylfurfural [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2020, 263: 118339.  
[14] W Q H, W J S, S W Z, *et al.* Atomically dispersed Fe<sup>8+</sup> anchored on nitrogen-rich carbon for enhancing benzyl alcohol oxidation through Mott-Schottky effect [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2021, 292: 120195.  
[15] 曹忠,刘宁,崔莎,等.助剂对 Co/SiO<sub>2</sub> 催化剂逆水煤气变换反应催化性能的影响 [J]. 低碳化学与化工, 2023, 48(6): 24-29.  
[16] 王传琴.  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 负载 Ni 基催化剂的制备及其催化甲烷干重整的研究 [D]. 南宁: 广西大学, 2022.  
[17] L Y H, Z Z, L W, *et al.* Single-atom Co-N-C catalysts for high-efficiency reverse water-gas shift reaction [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2023, 324: 122298.  
[18] P K, U S, G S, *et al.* Highly coke resistant NiCo/KCC-1 catalysts for dry reforming of methane [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2023, 48(34): 11727-11745.

(下转第 134 页)

- catalysts for hydrogen production through water electrolysis[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2021, 46(63): 32284–32317.
- [6] Zhang B W, Yang G, Li C J, *et al.* Phase controllable fabrication of zinc cobalt sulfide hollow polyhedra as high-performance electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction[J]. Nanoscale, 2018, 10(4): 1774–1778.
- [7] Jin H Y, Wang J, Su D F, *et al.* In situ cobalt-cobalt oxide/n-doped carbon hybrids as superior bifunctional electrocatalysts for hydrogen and oxygen evolution[J]. Journal of the American Chemical Society, 2015, 137: 2688–2694.
- [8] Chen C, Kang Y J, Huo Z Y, *et al.* Highly crystalline multimetallic nanoframes with three-dimensional electrocatalytic surfaces[J]. Science, 2014, 343(6177): 1339–1343.
- [9] Seh Z W, Kibsgaard J, Dickens C F, *et al.* Combining theory and experiment in electrocatalysis: Insights into materials design[J]. Science, 2017, 355(6321): 146.
- [10] Seitz L C, Dickens C F, Nishio K, *et al.* A highly active and stable  $\text{IrO}_x/\text{SrIrO}_3$  catalyst for the oxygen evolution reaction[J]. Science, 2016, 353(6303): 1011–1014.
- [11] Wang H, Min S X, Ma C, *et al.* Synthesis of single-crystal-like nanoporous carbon membranes and their application in overall water splitting[J]. Nature Communication, 2017, 8(1): 13592.
- [12] Zhu Y P, Ma T Y, Jaroniec M, *et al.* Self-templating synthesis of hollow  $\text{Co}_3\text{O}_4$  microtube arrays for highly efficient water electrolysis[J]. Angewandte Chemie, 2017, 129(5): 1344–1348.
- [13] Rao Y, Wang Y, Ning H, *et al.* Hydroxalite-like  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  nanosheets in situ grown on nickel foam for overall water splitting[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(49): 33601–33607.
- [14] Regmi Y N, Wan C, Duffee K D, *et al.* Nanocrystalline  $\text{Mo}_2\text{C}$  as a bifunctional water splitting electrocatalyst[J]. ChemCatChem, 2015, 7(23): 3911–3915.
- [15] Yin Z X, Sun Y, Zhu C L, *et al.* Bimetallic Ni-Mo nitride nanotubes as highly active and stable bifunctional electrocatalysts for full water splitting[J]. Journal of Material Chemistry A, 2017, 26(5): 13648–13658.
- [16] Bai Y J, Fang L, Xu H T, *et al.* Strengthened synergistic effect of metallic  $\text{M}_x\text{P}_y$  ( $\text{M}=\text{Co}, \text{Ni}, \text{and Cu}$ ) and carbon layer via peapod-like architecture for both hydrogen and oxygen evolution reactions[J]. Small, 2017, 13(16): 1603718.
- [17] Kim J H, Shin K, Kawashima K, *et al.* Enhanced activity promoted by  $\text{CeO}_x$  on a  $\text{CoO}_x$  electrocatalyst for the oxygen evolution reaction[J]. ACS Catalysis, 2018, 8(5): 4257–4265.
- [18] Zhu Y N, Chen B Q, Cheng T S, *et al.* Deposit amorphous Ni-Co-BRE ( $\text{RE}=\text{Ce}, \text{Gd}$  and  $\text{Nd}$ ) on nickel foam as a high performance and durable electrode for hydrogen evolution reaction[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2020, 878: 114552.
- [19] 朱安进. 镍基电极催化剂的制备及其析氢性能研究[D]. 上海: 东华大学, 2022.
- [20] Luo Q, Peng M Y, Sun X P, *et al.* Efficient electrochemical water splitting catalyzed by electrodeposited NiFe nanosheets film[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2016, 41(21): 8785–8792.
- [21] Torabinejad V, Aliofkhaei M, Assareh S, *et al.* Electrodeposition of Ni-Fe alloys, composites, and nano coatings—A review[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 691: 841–859.
- [22] Ullal Y, Hegde A C. Electrodeposition and electro-catalytic study of nanocrystalline Ni-Fe alloy[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2014, 39(20): 10485–10492.
- [23] Adolph F, Lowenheim. Electroplating: Fundamentals of surface finishing[M]. New York: McGraw-Hill, 1978.
- [24] 赵静, 陈必清, 景欣欣等. 氯化胆碱-尿素体系中电沉积 Ni-Fe-Sm 析氢催化电极研究[J]. 功能材料, 2022, 53(6): 6085–6111.
- [25] Oliveira F G S, Santos L P M, Silva R B D, *et al.*  $\text{Fe}_x\text{Ni}_{(1-x)}$  coatings electrodeposited from choline chloride-urea mixture: Magnetic and electrocatalytic properties for water electrolysis[J]. Materials Chemistry and Physics, 2022, 279: 125738.
- [26] Wan W J, Liu X J, Li H Y, *et al.* 3D carbon framework-supported CoNi nanoparticles as bifunctional oxygen electrocatalyst for rechargeable Zn-air batteries[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2019, 240: 193–200.
- [27] Zhang F, Ji R J, Liu Y H, *et al.* A novel nickel-based honeycomb electrode with microtapered holes and abundant multivacancies for highly efficient overall water splitting[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2020, 276: 119141. ■
- [19] C F X, W Y Z, Y H T, *et al.* Electronic structure modulation of metallic Co via N-doped carbon shell and Cu-doping for enhanced semi-hydrogenation of phenylacetylene to styrene[J]. Separation and Purification Technology, 2024, 338(19): 126463.
- [20] L H J, Z B, G P, *et al.* Strong Co-O-Si bonded ultra-stable singleatom Co/SBA-15 catalyst for selective hydrogenation of  $\text{CO}_2$  to CO[J]. Chemical Catalysis, 2022, 2: 610–621.
- [21] 柯萍, 曾丹林, 邢辉, 等. 氮掺杂改性碳材料的研究进展[J]. 应用化工, 2020, 49(7): 1818–1822.
- [22] W D D, L P, M T J, *et al.* Coking can enhance product yields in the dry reforming of methane[J]. ACS Catalysis, 2022, 12: 8352–8362.
- [23] W J Y, F Y, K W B, *et al.* Investigation of atom-level reaction kinetics of carbon-resistant bimetallic NiCo-reforming catalysts: Combining microkinetic modeling and density functional theory[J]. ACS Catalysis, 2022, 12(8): 4382–4393.
- [24] H T, F T, F T X, *et al.* Effect of carbonization temperature on the structural changes of woodceramics impregnated with liquefied wood[J]. Carbon, 2002, 40(5): 761–765.
- [25] G C, H K, L M, *et al.* New insights on the structural evolution of biomass char upon pyrolysis as revealed by the Raman spectroscopy and elemental analysis[J]. Carbon, 2017, 119: 519–521.
- [26] W J, Y R W, S J, *et al.* Catalytic hydrogenation of  $\text{CO}_2$  to isoparaffins over Fe-based multifunctional catalysts[J]. ACS Catalysis, 2018, 8(11): 9958–9967.
- [27] 周桂林, 艾鑫.  $\text{CO}_2$  加氢逆水煤气变换 (RWGS) 催化剂研究进展[J]. 重庆工商大学学报(自然科学版), 2023, 40(1): 8–14.
- [28] L H R, X S Y, Z G L, *et al.*  $\text{CO}_2$  hydrogenation to methane over Co/KIT-6 catalysts: Effect of Co content[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 351: 65–73. ■

(上接第127页)