

# Fe 掺杂碳化钼催化 RWGS 反应性能研究

陈启航, 马 军, 储 伟\*

(四川大学化学工程学院, 四川 成都 610065)

**摘要:**通过使用蔗糖和钼酸钠为原料,提出了一种一步法合成 Fe 修饰的  $\alpha$ -MoC 催化剂,该催化剂用于  $\text{CO}_2$  加氢制 CO, Fe 掺杂显著提高了  $\alpha$ -MoC 的催化活性。研究表明, 5Fe/ $\alpha$ -MoC 催化剂在反应温度为 600°C、压力 0.1 MPa、 $\text{H}_2/\text{CO}_2$  摩尔比为 3:1、空速为 180 000 mL/(g·h) 时,  $\text{CO}_2$  转化速率达到 956 mmol/(g·h), CO 选择性在所有温度下均保持 96% 以上, 相比纯  $\alpha$ -MoC,  $\text{CO}_2$  转化率提高了 14%。通过 XRD、XPS、BET、SEM 和 HRTEM 等表征手段系统地研究了 Fe 掺杂对催化剂物化性质及催化性能的影响。

**关键词:**  $\text{CO}_2$  加氢;  $\alpha$ -MoC; 逆水煤气变换; 过渡金属碳化物

**中图分类号:** TQ426; O643.3

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2025)11-0226-05

**DOI:** 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.11.038

## Study on catalytic performance of Fe-doped molybdenum carbide in RWGS reaction

CHEN Qi-hang, MA Jun, CHU Wei\*

(School of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

**Abstract:** A one-step method is developed to synthesize Fe-modified  $\alpha$ -MoC catalysts by using sucrose and ammonium molybdate as precursors. As the modified catalysts are served for  $\text{CO}_2$  hydrogenation to CO, it can be found that Fe doping enhances the catalytic activity of  $\alpha$ -MoC significantly. Study indicates that the conversion rate of  $\text{CO}_2$  reaches 956 mmol/(g·h) over 5Fe/ $\alpha$ -MoC catalyst under 600°C, 0.1 MPa, a  $\text{H}_2/\text{CO}_2$  molar ratio of 3:1, and a GHSV of 180 000 mL/(g·h). The selectivity of CO always exceeds 96% under all experimental temperatures, showing a 14% higher than that over pure  $\alpha$ -MoC. The influences of Fe doping on the catalyst's physicochemical properties and catalytic performance are systematically studied by mean of XRD, XPS, BET, SEM, and HRTEM.

**Key words:**  $\text{CO}_2$  hydrogenation;  $\alpha$ -MoC; reverse water gas shift; transition metal carbides

过量的二氧化碳排放引发了严重的气候变化问题,因此,开发既经济又可持续的二氧化碳利用技术已成为科学界亟待解决的关键课题。通过逆水汽变换(RWGS)反应从  $\text{CO}_2$  中产生的 CO 可以在下游的费托合成中进一步转化为各种高价值的液体燃料和化学品<sup>[1]</sup>。然而,根据对 RWGS 反应的经济和技术评估,使用贵金属(铂、钌、铑和钯)<sup>[2-4]</sup>的反应由于成本高而不利于,使用过渡金属(Fe、Co 和 Ni)<sup>[5-6]</sup>的反应由于生成副产物甲烷而不利于,增加了下游分离成本。为了大规模实施 RWGS 反应转化  $\text{CO}_2$ ,迫切需要开发一种高活性、高选择性、高稳定性的催化剂体系。

最近的研究表明,过渡金属碳化物,尤其是碳化钼具有优异的  $\text{CO}_2$  加氢制 CO 催化活性和接近 100% 的选择性<sup>[7]</sup>。这是因为碳原子插入 Mo 原子间隙后增大了 Mo 原子间距离,使 Mo 原子 d 带中心与贵金属 Pt 相似,加上碳化钼对 C—H 和 O—H 键的催化活化作用与 Pt 相似,因此碳化钼也被称为类贵金属催化剂<sup>[8]</sup>。DFT 研究表明,碳化钼作为  $\text{CO}_2$

加氢催化剂具有更低的能垒,实验结果也表明碳化钼具有比过渡金属催化剂甚至贵金属催化剂更高的催化活性。基于碳化钼的研究表明,粒径、原子暴露比例和金属-碳化物界面都能够调节  $\text{CO}_2$  加氢反应活性和选择性。最近有研究发现纳米化的碳化钼相比于块体碳化钼不仅暴露了更多催化活性位点,还降低了反应活化能垒<sup>[9]</sup>。Posada-Pérez 等<sup>[10]</sup>发现表面 Mo 原子相比于 C 原子具有更高的催化活性。此外,Posada-Pérez 等<sup>[11]</sup>还通过 DFT 计算发现碳化钼不同晶面对  $\text{CO}_2$  解离能垒不同, $\beta$ - $\text{Mo}_2\text{C}(001)$  具有最低的  $\text{H}_2$  解离能力。

过渡金属碳化物是碳原子插入过渡金属原子层形成的间隙性金属间化合物,在活化 C—H、C—O 等反应中表现出类贵金属性质,表现出优异的催化活性<sup>[12]</sup>。得益于独特的电子结构和稳定的催化性能,TMCs 能够有效促进二氧化碳的转化反应,生成高价值的化学品。因此,TMCs 被认为是一种具有广泛应用前景的二氧化碳转化材料,尤其是在减少温室气体排放和促进绿色化学反应方面展现出巨大

收稿日期:2025-02-10;修回日期:2025-09-02

作者简介:陈启航(1998-),男,硕士生;储伟(1965-),男,博士,教授,博士生导师,主要从事催化材料与化学工艺研究,通讯联系人,chuwei1965@scu.edu.cn。

的潜力。

借助易碳化的 Fe 元素复合到碳化钼中,通过一步合成法制备了高活性  $x\text{Fe}/\alpha\text{-MoC}$  催化剂。考察了不同 Fe 负载量的  $\alpha\text{-MoC}$  催化剂的活性,通过 XRD、SEM、HRTEM 等表征分析其结构和形貌,利用  $\text{H}_2\text{-TPR}$ 、 $\text{CO}_2\text{-TPD}$ 、BET 等表征进行物理化学特性分析,并基于反应的动力学研究,优化催化剂设计,以期开发具有高活性、高稳定性的 RWGS 催化剂。

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂的制备

将四水合七钼酸铵和蔗糖按照 C:Mo 比例为 1:3.5 溶解于水中,加入预先计算好的硝酸铁溶液,目标是制备不同质量分数的  $x\text{Fe}/\alpha\text{-MoC}$  催化剂<sup>[13]</sup> (其中  $x = 1, 2, 5$  或 10, 对应 Fe 质量分数分别为 1%、2%、5% 和 10%)。将该混合溶液搅拌 30 min 后,在 130℃ 下烘箱加热 12 h,得到黑色焦糖泡沫。将泡沫研磨均匀后,置于立式炉中,在 500℃、40 mL/min 氢气气氛下还原处理,从而制备得到  $x\text{Fe}/\alpha\text{-MoC}$  催化剂。

### 1.2 催化剂的表征

利用天津先权公司 TP-5080 仪器测试氢气程序升温还原 ( $\text{H}_2\text{-TPR}$ )。在英国 Hiden DECRA 5080B 型质谱进行二氧化碳程序升温脱附 ( $\text{CO}_2\text{-TPD}$ ) 分析。在日本理学 Rigaku Miniflex 600 型 X 射线粉末衍射仪上表征样品的晶相结构。在美国 Thermo Scientific K-Alpha 型 X 射线光电子能谱仪上对催化剂进行 XPS 分析。

### 1.3 催化剂在 RWGS 中的催化性能评价

催化剂的性能评价在微型固定床石英管反应器中进行,石英管内径为 6 mm、外径为 8 mm。所有催化剂在评价前都需经过还原处理;称取 20 mg 催化剂和 1 g 石英砂(60~80 目)混合均匀后装入石英管中,在纯  $\text{H}_2$  (40 mL/min) 中以 10℃/min 升温至 500℃ 保持 3 h。随后降温至反应温度,通入反应气体 ( $\text{H}_2$  45 mL/min,  $\text{CO}_2$  15 mL/min), 气体空速 (GHSV) 为 180 000 mL/(g·h), 进行 RWGS 反应性能测试。反应温度范围设定为 250~600℃, 温度点间隔设置为 50℃, 在反应过程中, 反应温度稳定 30 min 后, 使用配有热导率检测器的在线气相色谱仪 (F70) 分析气体产物。 $\text{CO}_2$  转化率 ( $X_{\text{CO}_2}$ , %)、CO 选择性 ( $S_{\text{CO}}$ , %) 分别通过以下公式计算:

$$X_{\text{CO}_2}(\%) = [(n_{\text{CO}_2}^{\text{in}} - n_{\text{CO}_2}^{\text{out}}) / n_{\text{CO}_2}^{\text{in}}] \times 100\% \quad (1)$$

$$S_{\text{CO}}(\%) = [n_{\text{CO}}^{\text{out}} / (n_{\text{CO}}^{\text{out}} + n_{\text{CH}_4}^{\text{out}})] \times 100\% \quad (2)$$

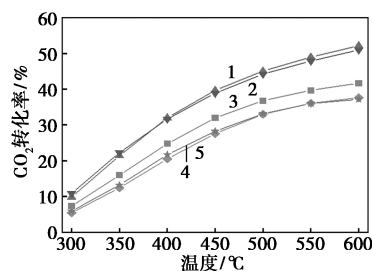
式中,  $n_{\text{CO}}^{\text{out}}$  和  $n_{\text{CO}_2}^{\text{out}}$  分别为出口气体中 CO 和  $\text{CO}_2$  的流量, 而  $n_{\text{CO}_2}^{\text{in}}$  则是进料气体中  $\text{CO}_2$  的流量。

## 2 结果与讨论

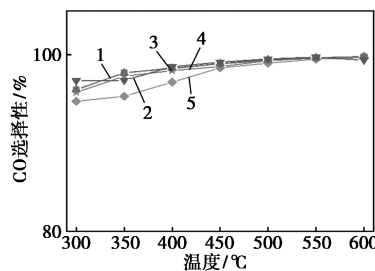
### 2.1 催化剂性能评价

评估了不同 Fe 负载量 (1%、2%、5%、10%) 的  $x\text{Fe}/\alpha\text{-MoC}$  催化剂在常压下进行逆水煤气变换反应的性能。反应温度为 250~600℃, 气体比例  $V(\text{H}_2):V(\text{CO}_2) = 3:1$ 、空速为 180 000 mL/(g·h)。主要测量指标包括  $\text{CO}_2$  转化率以及 CO 选择性, 结果如图 1 所示。

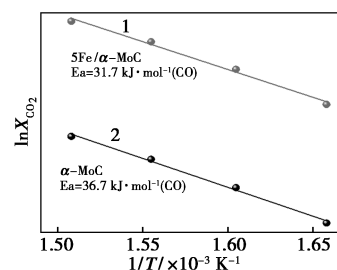
所有催化剂的  $\text{CO}_2$  转化率随着温度的升高而呈现上升趋势。在 Fe 负载量为质量分数 5% 以内, 随着 Fe 负载量的增加, 催化剂的活性逐渐提升, 在 Fe 负载量为质量分数 5% 时, 催化剂的  $\text{CO}_2$  转化率达到最高值, 在 600℃ 下达到了 956 mmol/(g·h)。



1—5Fe/ $\alpha\text{-MoC}$ ; 2—10Fe/ $\alpha\text{-MoC}$ ; 3—2Fe/ $\alpha\text{-MoC}$ ;  
4—1Fe/ $\alpha\text{-MoC}$ ; 5— $\alpha\text{-MoC}$   
(a)  $\text{CO}_2$  转化率



1—5Fe/ $\alpha\text{-MoC}$ ; 2—10Fe/ $\alpha\text{-MoC}$ ; 3—2Fe/ $\alpha\text{-MoC}$ ;  
4—1Fe/ $\alpha\text{-MoC}$ ; 5— $\alpha\text{-MoC}$   
(b) CO 选择性



1—5Fe/ $\alpha\text{-MoC}$ ; 2— $\alpha\text{-MoC}$   
(c) 活化能

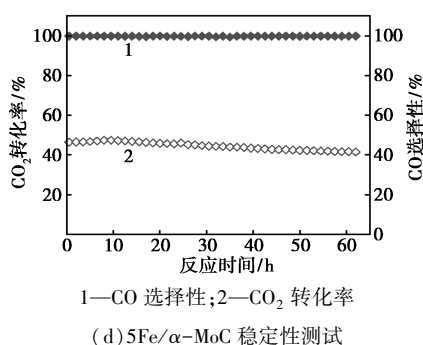


图 1 α-MoC 和 xFe/α-MoC 的活性、选择性、活化能以及稳定性测试结果

随着 Fe 负载量的继续增加, CO<sub>2</sub> 转化率变化趋于平稳, 表明进一步增加 Fe 负载量对 CO<sub>2</sub> 转化率的提升效果有限, 同时, 所有样品在测试温度范围内均表现出较高的 CO 选择性, 稳定保持在 94% 以上。具体来说, α-MoC 催化剂在 300℃ 时的 CO 选择性为 95%, 并且随着温度的逐渐升高, CO 选择性达到 99% 以上。这一趋势表明, α-MoC 催化剂具有较好的选择性, 且在较高温度下 CO 选择性进一步增强。相比于 α-MoC, xFe/α-MoC 具有更高的 CO 选择性, 在所有温度区间都达到了 96% 以上。这表明 Fe 的加入有助于增强催化剂的 CO 选择性, 可能是因为 Fe 在催化反应中起到了促进作用, 改善了催化剂的活性和选择性。

加入 Fe 后, α-MoC 催化剂的 CO 选择性得到进一步的提升。例如, Fe 负载量为质量分数 10% 的 10Fe/α-MoC 催化剂在 250℃ 时, CO 选择性便达到了 95%, 相比纯 α-MoC 催化剂, 选择性显著提高。这表明 Fe 的加入有助于增强催化剂的 CO 选择性, 可能是因为 Fe 在催化反应中起到了促进作用, 改善了催化剂的活性和选择性。

图 1(c) 中在对 α-MoC 和 5Fe/α-MoC 催化剂进行测试时, 采用阿伦尼乌斯曲线计算了碳化钼以及 5Fe/α-MoC 催化剂的 RWGS 反应表观活化能 ( $E_a$ )。α-MoC 和 5Fe/α-MoC 催化 CO<sub>2</sub> 加氢的活化能分别为 36.7、31.7 kJ/mol, 掺杂 Fe 显著降低了 CO<sub>2</sub> 加氢活化能, 有利于反应进行。

高稳定性是催化剂用于工业化的重要基础, 在对 5Fe/α-MoC 催化剂进行高温稳定性测试时, 催化剂被置于 600℃ 的反应条件下, 运行超过 60 h 以上。测试结果表明, 催化剂在整个测试过程中表现出良好的稳定性, CO<sub>2</sub> 转化率始终保持在 45% 左右, CO 选择性保持在 99% 以上。随着反应时间的增加, 催化剂稳定性没有明显衰退, 说明催化剂具有较高的

稳定性。

## 2.2 催化剂晶相分析

采用 XRD 分析了载体和催化剂的晶相结构, 结果如图 2 所示。对载体以及加入 Fe 后的催化剂进行 XRD 分析时, 观察到在特定的  $2\theta$  角度 (34.36°、37.98°、39.39° 和 61.62°) 出现明显的衍射峰。这些衍射峰位置与 α-MoC 的典型特征峰吻合, 且符合 (PDF#14—0457) 标准图谱, 且这些峰分别对应于 (111)、(200)、(220) 和 (311) 晶面, 归属于面心立方堆积 (fcc) 晶体结构<sup>[14]</sup>。Fe 的加入对 α-MoC 的晶体结构没有显著影响, XRD 图谱中显示其特征衍射峰的强度基本保持不变, 且未检测到铁或碳化铁的衍射信号。这表明 Fe 在载体上高度分散, 且负载量较低, 未形成明显的铁相或铁碳化物相, 因此对 α-MoC 的晶体结构未产生显著的干扰或变化。

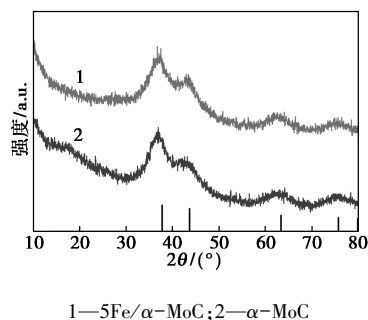
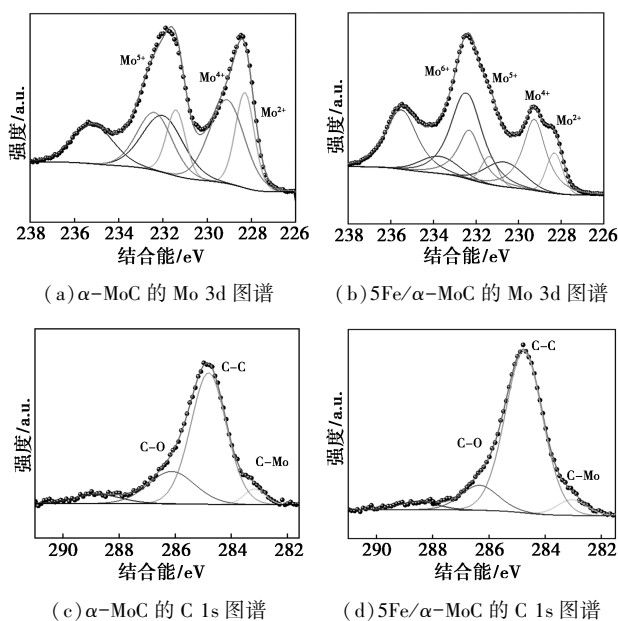


图 2 α-MoC 和 5Fe/α-MoC 的 XRD 图谱

## 2.3 XPS 分析

X 射线光电子能谱 (XPS) 用于表征 Fe 金属掺杂对 α-MoC 催化剂化学状态的影响。由于 XPS 数据是在非原位条件下采集的, 催化剂在还原后到转移至测试仪器之间的氧化过程可能会导致活性相的表征出现偏差, 相关结果见图 3。其中, Mo 3d 光谱被分裂为 3d<sub>5/2</sub> 和 3d<sub>3/2</sub> 峰<sup>[15]</sup>。根据 XPS 谱图的拟合结果, 表面存在不同氧化态的钼 (Mo), 其对应的特征峰分别展示了 Mo 的不同化学状态。如图 3(a) 所示, 首先, 对于 Mo<sup>2+</sup> 氧化态, 特征峰位于 228.3 eV (3d<sub>5/2</sub>) 和 231.4 eV (3d<sub>3/2</sub>)<sup>[16]</sup>, 这表明 Mo<sup>2+</sup> 的存在。其次, 对于 Mo<sup>4+</sup> 氧化态, 2 个峰分别位于 229.1 eV (3d<sub>5/2</sub>) 和 232.4 eV (3d<sub>3/2</sub>), 并且对应的物种为 MoO<sub>2</sub><sup>[17]</sup>。最后, Mo<sup>5+</sup> 氧化态的特征峰分别位于 232 eV (3d<sub>5/2</sub>) 和 235.2 eV (3d<sub>3/2</sub>)<sup>[18]</sup>, 对应的物种是 MoO<sub>x</sub>C<sub>y</sub>。

5Fe/α-MoC 的 Mo 3d XPS 谱图由 4 组双峰拟合组成, 每组双峰峰值对应不同的钼 (Mo) 氧化态。对于 Mo<sup>2+</sup> 氧化态, 特征峰分别出现在 228.3、231.4 eV

图 3  $\alpha$ -MoC 和 5Fe/ $\alpha$ -MoC 的 XPS 图谱

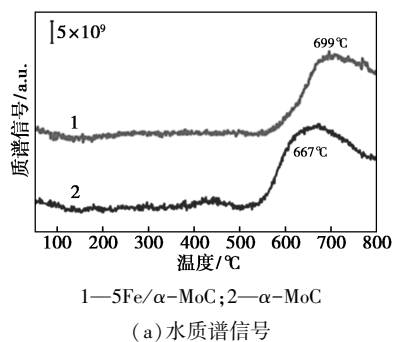
的位置;对于  $\text{Mo}^{4+}$  氧化态,双峰分别对应于 229.2、232.4 eV;  $\text{Mo}^{5+}$  氧化态则表现为 230.7、233.9 eV;最后  $\text{Mo}^{6+}$  氧化态的双峰出现在 232.4、235.6 eV<sup>[18]</sup>。

对分峰后的 Mo 物种进行分析,观察到 5Fe/ $\alpha$ -MoC 中 Mo 氧化物总量相对较高,而这些 Mo 氧化物总量与逆水煤气变换反应(RWGS)性能相关<sup>[8]</sup>,所以 5Fe/ $\alpha$ -MoC 催化性能表现更佳。此外,如图 3(b)所示,Mo 3d XPS 光谱在 5Fe/ $\alpha$ -MoC 上向更高结合能方向移动,与这些催化剂中较高比例的 Mo 氧化物一致。这种向高结合能的偏移可能归因于金属碳化物载体效应,导致电子从 Mo 向 Fe 转移<sup>[19]</sup>。

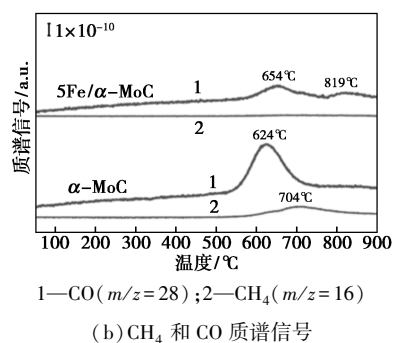
## 2.4 TPR 分析

为了评估催化剂还原性能,对  $\alpha$ -MoC 和 5Fe/ $\alpha$ -MoC 催化剂进行了氢气程序升温还原测试,结果见图 4。

图 4(a)的  $\text{H}_2\text{O}$  质谱信号:在还原过程中, $\text{H}_2\text{O}$  的产生主要来源于  $\text{MoO}_x$  物种的还原,氢气与催化剂中含有的晶格氧原子反应生成水。从图 4(a)中可以看出, $\alpha$ -MoC 催化剂的  $\text{H}_2\text{O}$  释放峰出现在大约



(a) 水质谱信号

(b)  $\text{CH}_4$  和 CO 质谱信号图 4  $\alpha$ -MoC 和 5Fe/ $\alpha$ -MoC 的  $\text{H}_2$ -TPR 图谱

667°C 的位置,而 5Fe/ $\alpha$ -MoC 催化剂的峰则出现于约 699°C。这表明,Fe 的加入使得  $\alpha$ -MoC 催化剂在还原过程中更为稳定,不容易发生水的生成,提高了催化剂的热稳定性。根据图 4(b),Fe 掺杂  $\alpha$ -MoC 催化剂的表现与纯  $\alpha$ -MoC 催化剂( $\alpha$ -MoC)在还原过程中的行为有所不同,如  $\text{CH}_4$  生成的变化。 $\alpha$ -MoC 催化剂在 704°C 时,检测到明显的  $m/z = 16$  ( $\text{CH}_4$ ) 宽峰,这意味着在该温度下, $\alpha$ -MoC 催化剂催化了甲烷( $\text{CH}_4$ )的生成。5Fe/ $\alpha$ -MoC 催化剂则在相同的实验条件下未检测到明显的  $\text{CH}_4$  峰。这表明,Fe 的掺杂改变了催化剂的选择性,使得它在还原过程中更倾向于生成 CO 而非  $\text{CH}_4$ 。这种现象可能是由于 Fe 元素的存在改变了催化剂的表面性质或电子结构,这种金属载体相互作用<sup>[3]</sup>抑制了甲烷生成的反应路径。对于  $\alpha$ -MoC 催化剂, $m/z = 28$  (CO) 的强峰出现在 624°C,而对于 5Fe/ $\alpha$ -MoC 催化剂,CO 的生成峰出现于 654、819°C 2 个较高的温度点。相比  $\alpha$ -MoC 催化剂,5Fe/ $\alpha$ -MoC 催化剂的 CO 生成温度有所上移,但耗氢总峰面积较小。

## 2.5 TPD 分析

催化剂对  $\text{CO}_2$  的有效吸附与活化是实现  $\text{CO}_2$  加氢高效转化的关键,而表面碱度对  $\text{CO}_2$  吸附和转化具有重要作用,能够通过增强吸附、促进反应来提升催化效果。通过对还原后催化剂进行  $\text{CO}_2$ -TPD 表征,进一步了解催化剂表面碱度,结果如图 5 所示。载体  $\alpha$ -MoC 在 607°C 的高温脱附峰归因于  $\alpha$ -MoC 表面的化学吸附引起的<sup>[20]</sup>。掺杂金属 Fe 后,催化剂出现 3 类脱附峰,表明金属 Fe 的加入显著提升了  $\alpha$ -MoC 的  $\text{CO}_2$  吸附能力。催化剂表面—OH 基团的弱碱性位点导致了低温下的弱脱附峰<sup>[5]</sup>。由前面 TEM 分析可知,Fe 可能以原子级形式均匀分散在  $\alpha$ -MoC 中, $\text{CO}_2$  易与 Fe 反应,从而形成金属碳酸盐,所以 760°C 的  $\text{CO}_2$  脱附峰是由于碳酸盐的分解反应造成的<sup>[6]</sup>。加入 Fe 后,载体的高温脱附

峰由 607°C 上升至 639°C, 这是因为金属 Fe 与  $\alpha$ -MoC 之间的金属载体相互作用强化了催化剂对 CO<sub>2</sub> 的吸附能力, 从而提高了 CO<sub>2</sub> 的活化能力。同时, 催化剂吸附面积增大, 表明其碱性位点增加<sup>[21]</sup>, 有利于 CO<sub>2</sub> 活化, 促进反应进行。

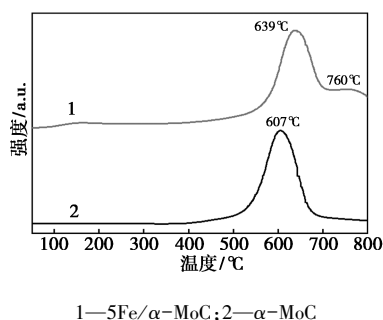


图 5  $\alpha$ -MoC 和 5Fe/ $\alpha$ -MoC 的 H<sub>2</sub>-TPD 图谱

### 3 结论

主要通过碳化法合成  $\alpha$ -MoC 催化剂和不同 Fe 掺杂量的 5Fe/ $\alpha$ -MoC 催化剂(其中  $x=1, 2, 5$  或 10, 分别对应 Fe 掺杂量为 1%、2%、5% 或 10%), 用于 RWGS 反应, 得到如下结论。

掺杂 Fe 后的  $x$ Fe/ $\alpha$ -MoC 催化剂具有更好的 RWGS 催化活性, 高度分散的 Fe 提高了催化剂的表面活性, 且增加了活性位点, 促进了反应的进行。Fe 与载体之间存在的相互作用使得催化剂稳定性更佳, 在 600°C 下对其进行 65 h 催化剂稳定性测试, CO 选择性保持 100% 不变, 催化剂活性略微下降几个点; 掺杂 Fe 后的  $x$ Fe/ $\alpha$ -MoC 催化剂上碱性位点数目增多, 对 CO<sub>2</sub> 的吸附能力增强, 有效促进了 CO<sub>2</sub> 的活化。由阿伦尼乌斯公式推导出来的掺杂 Fe 的 5Fe/ $\alpha$ -MoC 催化剂的表观活化能仅为 31.7 kJ/mol, 这进一步证实了该催化剂是逆水煤气转化反应的潜力巨大且高效的候选催化剂。

### 参考文献

- [1] Kang H, Ma J, Perathoner S, *et al.* Understanding the complexity in bridging thermal and electrocatalytic methanation of CO<sub>2</sub> [J]. *Chemical Society Reviews*, 2023, 52(11): 3627–3662.
- [2] Kang H, Ma L, Li S, *et al.* Oxygen vacancy-dependent chemical intermediates on Ru/MnO catalysts dictate the selectivity of CO<sub>2</sub> reduction [J]. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, 2024, 352: 124010.
- [3] Kattel S, Liu P, Chen J G. Tuning selectivity of CO<sub>2</sub> hydrogenation reactions at the metal/oxide interface [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(29): 9739–9754.
- [4] 士丽敏, 储伟, 陈慕华, 等. 挥发性有机化合物催化燃烧用铂基

催化剂的研究进展 [J]. *现代化工*, 2006, 26(5): 24–28.

- [5] Cai W, Chen Q, Wang F, *et al.* Comparison of the promoted CuZn-M<sub>x</sub>O<sub>y</sub> (M: Ga, Fe) catalysts for CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol [J]. *Catalysis Letters*, 2019, 149(9): 2508–2518.
- [6] Chen K, Fang H, Wu S, *et al.* CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol over Cu catalysts supported on La-modified SBA-15: The crucial role of Cu-LaO<sub>x</sub> interfaces [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 251: 119–129.
- [7] Cao S, Guan Z, Ma Y, *et al.* Synergizing mon clusters and Mo<sub>2</sub>C nanoparticles on oxidized carbon nanotubes boosting the CO<sub>2</sub> reduction activity [J]. *ACS Catalysis*, 2024, 14(14): 10939–10950.
- [8] Juneau M, Pope C, Liu R, *et al.* Support acidity as a descriptor for reverse water-gas shift over Mo<sub>2</sub>C-based catalysts [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2021, 620: 118034.
- [9] Cao S, Ma Y, Chu W, *et al.* High-density MoC<sub>x</sub> nanoclusters anchored on nanodiamond-derived nanocarbon as a robust CO<sub>2</sub> reduction catalyst for syngas production [J]. *Fuel*, 2022, 323: 124347.
- [10] Posada-Pérez S, Ramírez P J, Gutiérrez R A, *et al.* The conversion of CO<sub>2</sub> to methanol on orthorhombic  $\beta$ -Mo<sub>2</sub>C and Cu/ $\beta$ -Mo<sub>2</sub>C catalysts: Mechanism for admetal induced change in the selectivity and activity [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2016, 6(18): 6766–6777.
- [11] Posada-Pérez S, Viñes F, Valero R, *et al.* Adsorption and dissociation of molecular hydrogen on orthorhombic  $\beta$ -Mo<sub>2</sub>C and cubic  $\delta$ -MoC (001) surfaces [J]. *Surface Science*, 2017, 656: 24–32.
- [12] Deng Y, Ge Y, Xu M, *et al.* Molybdenum carbide: Controlling the geometric and electronic structure of noble metals for the activation of O—H and C—H bonds [J]. *Accounts of Chemical Research*, 2019, 52(12): 3372–3383.
- [13] Zhang M, Zhu Y, Yan J, *et al.* A Highly active molybdenum carbide catalyst with dynamic carbon flux for reverse water-gas shift reaction [J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2025, 64(6): e202418645.
- [14] Liu X, Kunkel C, Ramírez De La Piscina P, *et al.* Effective and highly selective CO generation from CO<sub>2</sub> using a polycrystalline  $\alpha$ -Mo<sub>2</sub>C catalyst [J]. *ACS Catalysis*, 2017, 7(7): 4323–4335.
- [15] Wan C, Regmi Y N, Leonard B M. Multiple phases of molybdenum carbide as electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction [J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2014, 53(25): 6407–6410.
- [16] 李鹏程. 铁掺杂碳化钼在芳香烃加氢反应中的应用 [D]. 北京: 北京化工大学, 2019.
- [17] Zhang Q, Pastor-Pérez L, Jin W, *et al.* Understanding the promoter effect of Cu and Cs over highly effective  $\beta$ -Mo<sub>2</sub>C catalysts for the reverse water-gas shift reaction [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 244: 889–898.
- [18] Fu J, Dong J, Si R, *et al.* Synergistic effects for enhanced catalysis in a dual single-atom catalyst [J]. *ACS Catalysis*, 2021, 11(4): 1952–1961.
- [19] Barr T L. The nature of the relative bonding chemistry in zeolites: An XPS study [J]. *Zeolites*, 1990, 10(8): 760–765.
- [20] Wang L, Cai J, Xie Y, *et al.* In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocrystals for CO<sub>2</sub> fixation: Atomic-level insight into the role of grain boundaries [J]. *iScience*, 2019, 16: 390–398.
- [21] 施冰梅, 储伟, 蔡国兵. Ce 改性 Ni/MnO<sub>x</sub> 催化剂用于甲烷干重整的研究 [J]. *现代化工*, 2024, 44(7): 199–204. ■