CeO_2 在逆水煤气变换中的催化机理与性能研究进展

于 跃*,王宗宝,贺业亨,孟闪茹,许皓南
(中国石油天然气股份有限公司石油化工研究院,北京 102206)

摘要:阐述了 CeO_2 作为多功能催化剂参与逆水煤气变换的作用机理与性能。CeO_2 表面氧空位被认为是 CO_2 分子的吸附与活化的关键位点,且其能够通过强金属-载体相互作用有效调控活性中心。列举了近年来基于 CeO_2 的催化剂体系的最新进展,包括其本征形貌调控以及过渡金属和贵金属(如 Cu、Ni、Pt、Ru)掺杂调变策略。重点探讨了 CeO_2 基催化剂的结构-性能关系及其催化特性,并为高效 CO_2 转化技术的研发提供理论依据。

关键词:逆水煤气变换;多相催化剂;二氧化铈;二氧化碳;合成气
中图分类号:X701 **文献标志码**:A **文章编号**:0253-4320(2026)11-0081-05
DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.11.015

Research progress of the catalytic mechanisms and performance of CeO_2 in the reverse water gas shift reaction

*YU Yue**, *WANG Zong-bao*, *HE Ye-heng*, *MENG Shan-ru*, *XU Hao-nan*
(Petrochemical Research Institute of PetroChina, Beijing 102206, China)

Abstract: This review provides a comprehensive analysis of the mechanistic functions and catalytic efficiency of CeO_2 as a multifunctional catalyst in the reverse water gas shift (RWGS) reaction. The surface oxygen vacancies of CeO_2 are identified as active sites for the adsorption and activation of CO_2 molecules, while its ability to modulate active centers through strong metal-support interactions is extensively discussed. This review summarizes recent advances in CeO_2-based catalyst systems, encompassing strategies such as morphology control and doping with transition metals and noble metals (e.g., Cu, Ni, Pt, Ru). A particular focus is placed on elucidating the structure-performance relationships and catalytic characteristics of these CeO_2-based catalysts. Finally, this work aims to provide a theoretical foundation for the development of efficient CO_2 conversion technologies.

Key words: reverse water gas shift reaction; heterogeneous catalyst; CeO_2; CO_2; synthesis gas

全球应对气候变化的紧迫性主要源于人类活动导致的温室气体排放大幅增加,这凸显了减少源自化石燃料的 CO_2 排放的紧迫性和必要性。从长远发展趋势来看,可再生能源有望逐步取代化石能源,然而太阳能、风能和水力等主要可再生能源普遍具有波动性和间歇性等属性。如何高效应对和缓解可再生能源输出的不稳定性,已成为推动能源结构转型过程中亟需解决的核心技术问题。“电转气”(power-to-gas,P2G)技术是一种具有前景的解决方案,这项技术通过将电能以化学能的形式储存在分子键中,实现了能量的有效储存[1]。将夜间产生的多余风电等绿色能源转化为可储存的化学能,不仅有助于缓解可再生能源发电时的波动性,还能为电力系统提供调峰与应急保障等支持。

利用这种可再生能源生产的绿氢,可将 CO_2 转化为燃料和化学品,该路径通过构建人工碳循环替代化石燃料,显著降低净碳排放。目前 CO_2 还原主要有3种技术途径:热催化转化、光化学还原和电化学还原。光化学与电化学还原方法虽具有低温操作和原位产氢等优点,但效率和产能仍存在一定局限性。CO_2 的热催化转化过程通常在高温条件下进行,具有较高的反应速率,并且便于实现工业规模扩展,因此备受研究关注。

近几十年来,研究者已对多种热催化 CO_2 转化路径开展了系统研究,如 CO_2 甲烷化过程,可用于生产可再生天然气。在不同催化剂和反应条件下,CO_2 可通过逆水煤气变换反应(RWGS)生成合成气(CO 与 H_2),该反应能够高效地将二氧化碳和氢气转化为一氧化碳和水,为生产合成气和多种高附加值化学品提供了灵活且可控的路径,包括 CO 甲烷化、甲醇合成以及费托(Fischer-Tropsch,FT)合成。逆水煤气转化技术正在成为绿色化学、低碳能源及

收稿日期:2026-01-13;**修回日期**:2026-08-27
基金项目:中国石油与天然气股份有限公司项目
作者简介:于跃(1994-),女,博士,工程师,研究方向为碳一化工及相关催化剂,通讯联系人,yuyue010@petrochina.com.cn。

可持续发展领域的研究和应用热点。

二氧化铈(CeO_2)作为一种重要的稀土金属氧化物,在逆水煤气变换(RWGS)反应催化体系中展现出多功能的催化角色,这主要源于其独特的储氧能力和可调的氧化还原特性。CeO_2 的晶体结构为面心立方萤石型,核心催化特性来自于 Ce^{4+}/Ce^{3+} 氧化还原电对的可逆转换以及伴随的氧空位形成与消除过程。在 RWGS 反应条件下,CeO_2 表面能够通过 Ce^{4+} 还原为 Ce^{3+} 形成氧空位,这些空位可作为 CO_2 分子吸附和活化的活性位点。这一独特的氧化还原柔性使 CeO_2 在 RWGS 反应中既能作为活性组分直接催化反应,也能作为载体或助剂与金属组分产生协同效应,极大地丰富了 CeO_2 基催化剂的设计维度和应用前景。

前人研究已对包括贵金属和过渡金属在内的多种 RWGS 催化剂进行了深入探讨[2-4]。为进行更具深度的机理剖析与体系归纳,本报告将特别聚焦于以二氧化铈(CeO_2)为基础构成的催化体系,旨在系统梳理 CeO_2 在调控反应路径、提升催化性能方面的核心规律与最新进展。

1 逆水煤气变换反应机理

1.1 逆水煤气变换反应机理类型

在不同条件下,CO_2 催化加氢可导向多种产物,包括一氧化碳(CO)、甲烷(CH_4)、甲醇(CH_3OH)以及其他高附加值化学品。在逆水煤气变换反应条件下,CO_2 甲烷化和甲醇重整是其 2 个最主要的竞争反应。理解反应的内在机理对于筛选具有优化潜力的高效材料至关重要,有助于加速新型催化剂材料的开发。

目前,逆水煤气变换反应的机理仍在深入研究之中。根据催化剂类型、反应条件(如温度、压力及 CO_2/H_2 比例)的不同,反应路径和反应级数可能存在差异。目前广为接受的 RWGS 反应机制主要包括 3 种:CO_2 被活性金属位点直接还原,生成金属氧化物和 CO,金属氧化物随后被氢还原再生为金属态,此机制通常发生在具有强氧空位形成能力的金属氧化物催化剂上[5-6];反应经由活性甲酸盐中间体($HCOO^*$)进行,该中间体进一步分解产生羟基和 CO[6];也有研究提出,羧基($COOH^*$)可作为关键反应中间体主导反应路径,甲酸仅作为吸附物种[7]。另有研究指出甲酸盐甚至会阻塞活性位点而非作为中间体,例如 Ge-Cu(111)晶面由于甲酸盐路径速控步骤活化能大幅上升而被禁阻,反而提高了甲醇选择性[8]。

1.2 CeO_2 参与的逆水煤气变换反应机理

逆水煤气变换在 CeO_2 催化剂上的反应路径强烈依赖于 CeO_2 的表面特性及其与金属组分的相互作用方式。CeO_2 作为催化剂载体在 RWGS 反应中表现出显著优势,这主要归因于其与金属活性组分之间的强金属-载体相互作用以及界面协同效应。这种相互作用不仅能稳定金属纳米颗粒甚至单原子物种,还可通过电子转移调变金属的电子结构,优化催化性能。Wang 等[6]研究发现在含氧空位的纯 CeO_2 体系中,CO_2 优先吸附于氧空位并遵循氧化还原反应路径,其速控步骤为 C═O 键的断裂;而在单原子 Ni 负载的 Ni/CeO_2 催化剂中,CO_2 则倾向于在界面氧位点吸附并通过甲酸盐路径进行反应,其中甲酸盐中间体($HCOO^*$)的分解为反应速控步骤。电子结构分析表明,Ni 的 d 轨道与 CO_2 的 O 原子 p 轨道间存在强杂化作用,这是提升 Ni/CeO_2 催化活性的关键因素。

Goguet 等[9]提出在 $Pt-CeO_2$ 催化剂上,RWGS 反应的主要中间体是表面碳酸盐。CO_2 与 CeO_2 载体的氧空位结合生成碳酸盐,直接解离或迁移到铂-氧化铈界面形成铂羰基中间体后释放 CO。实验检测到催化剂表面吸附有甲酸盐,但该中间体不是 CO 生成的主要途径。有其他研究报道[10],在暴露的 Pt 原子簇上,反应的主要中间体为甲酸。$Pt^{\delta+}-O-Ce^{3+}$ 位点与氧空位之间的双向协同效应可高效解离 H_2,产生的活性氢原子溢流至邻近的 Ce^{3+} 位点形成 $Ce^{3+}-OH$ 中间体,而 CO_2 分子在相邻的氧空位处被吸附和活化形成 $HCOO^*$ 中间体生成 CO。Pt 与 CeO_2 载体间的强相互作用降低了铂原子的电子密度,有效削弱了 CO 在铂位点上的吸附,从而促进了产物 CO 的脱附。

Ziemba 等[11]阐述了 $Au/CeO_2(111)$ 催化剂在逆水煤气变换反应中的关键机制。研究揭示,氧空位浓度与催化性能之间存在显著构效关系,但氧空位缺陷浓度并非决定反应速率的主要原因。反应主要遵循由 Au 原子驱动的缔合机制,而氧化还原路径并非主导反应途径。H_2 首先在 Au 原子上分步解离,并通过甲酸盐或碳酸盐中间体实现 CO_2 的还原。在还原态 CeO_2 表面,CO_2 更倾向于经碳酸中间体路径转化,而在低缺陷表面则优先通过甲酸中间体实现还原。此外,经 H_2 预处理所形成的高还原性表面能显著提升催化活性。与纯 CeO_2 体系相比,$Au/CeO_2(111)$ 催化剂中的氧化还原机制在低温

条件（≤250℃）下作用显著减弱，这主要归因于 Au 原子对 H_2 分子的高效活化能力；而分子氢在裸露的 CeO_2(111)表面仅表现出极弱的相互作用。

Chen 等[12]研究了 Ru/CeO_2 单原子催化剂在逆水煤气变换反应中独特的温度敏感型反应机理。理论计算与微观动力学模拟表明，CO_2 主要通过直接解离路径进行活化和还原，在低温条件下以 $Ru(OH)_3$-(OH)为优势活性中心，其表面羟基通过增强 Ru 原子向 CO_2 反键轨道的电子转移，从而促进 CO_2 解离。而在高温区，氧空位的形成与修复循环则是反应的关键，CO_2 中的 1 个 O 原子会填补氧空位，将 Ce^{4+} 还原为 Ce^{3+}，C═O 键被活化发生断裂，气相中的 H_2 则与催化剂表面的晶格氧反应生成 H_2O。

Rabee 等[5]研究了 Fe 修饰的 CeO_2 负载单原子 Cu 催化剂（$Fe/CuCeO_2$）上逆水煤气变换反应的协同催化机制。多种原位表征技术表明，反应主要通过氧化还原路径进行，即 CO_2 在氧空位处捕获电子形成 CO_2 自由基中间体，随后分解为 CO，而整个反应过程中并未检测到甲酸盐中间体。Fe 的引入不仅稳定了铜单原子位点，且与 Cu 活性位点的协同作用促进了 Cu^+向 Cu^{2+}的再氧化过程以及 Ce^{4+}的还原能力，从而大幅提升了催化活性。

2　逆水煤气变换反应催化剂

2.1　过渡金属催化剂

过渡金属基催化剂因价格低廉且可提供与贵金属相近的催化活性，在 RWGS 反应中受到广泛关注[2]。铜基催化剂具有在低温下仍能表现出较高活性及对 CO 的高选择性等优势，然而当 H_2/CO_2 比例较低时，CO_2 在纯净铜金属表面难以解离，因此大量研究聚焦于不同载体和助剂对铜催化性能的协同调控。例如，当采用弱相互作用的碳材料作为载体时，碱金属助剂（原子分数 9% K 或 Na）能够与 Cu 活性中心产生强相互作用，从而在 180～260℃的较低温度和高达 4 MPa 的压力下，将 CO_2 转化率提升约 3 倍，且在富氢（H_2∶CO_2 = 9∶1）的高压反应环境中，催化剂对 CO 的选择性仍能保持接近 100%，说明碱金属作为助剂抑制了甲醇和甲烷等副产物的生成[13]。有报道称，无载体的氧化铁在 600℃、常压、*GHSV* = 6 000 mL/(h·g)、H_2/CO_2 = 1 的条件下反应 19 h，CO_2 转化率稳定在 31%，且对 CO 的选择性始终保持 100%[14]。近期，Shen 等[15]使用非晶态的 FeAl 氧化物作为前驱体，借助反应过程中的原位高温诱导结晶生成了富铁的尖晶石结构（Fe_3O_4-$FeAl_2O_4$）。这种原位转化方法使该催化剂在 600℃下，CO_2 转化率能长期（>150 h）维持在接近热力学平衡附近，且抗烧结和抗积碳能力较好。

Mo 基催化剂，尤其是碳化钼（MoC_x），因展示出类似贵金属的电子结构特征以及优异的抗积碳性能，在逆水煤气变换反应领域受到广泛关注。Du 等[16]研究揭示了 Mo 基催化剂在逆水煤气变换反应条件下原位活化机制，反应条件下自发地将 MoO_x 原位转化为高活性的碳化钼（MoC_x）相，并且在 MoO_x 中掺杂微量 Pt 可以显著加速碳化过程，从而暴露高活性位点。通过这种方法制备的 MoO_3 催化剂在 600℃下的 CO 生成速率甚至超越了贵金属催化剂，100 h 后仅表现出 2.3%的轻微失活。

2.2　贵金属催化剂

贵金属催化剂（Pt、Pd、Au、Ru 和 Rh）在反应中表现出优异的活性和稳定性[3]，尤其在高温条件下抗烧结和抗积碳能力更为突出。在 Pt/TiO_2 催化剂中，当 Pt 负载量为质量分数 1%时，在 400℃、空速 6 000 mL/(h·g)、原料气组成为 $CO_2/H_2/N_2$ = 45/45/10 的条件下，可实现 20%的 CO_2 转化率和 95%的 CO 选择性，Pt-Ov-Ti^{3+}位被认定为 RWGS 反应的活性中心[17]。Szenti 等[18]报道了一种高性能的 Pt/MnO 催化剂，在 673 K 的反应温度下，CO_2 反应速率相较于传统的 Pt/SBA-15 催化剂提升了约 10 倍，同时对目标产物 CO 的选择性超过 99%。MnO 与 Pt 之间的相互作用使晶格发生畸变，并引起 Pt 晶格膨胀，这种相互作用降低了其电子密度，使产物 CO 在该 Pt 位点上吸附强度被有效削弱，促进了产物 CO 的脱附。

2.3　氧化铈催化剂

氧化铈（CeO_2）作为一种催化材料被广泛使用，也常作为催化剂载体或助剂，用于包括氧化、还原以及涉及加氢和脱氢的催化过程等多种反应。CeO_2 因高储氧能力而在催化领域广为人知，并被广泛用作催化剂载体。氧空位被认为是 CeO_2 基材料的关键点[6]，氧空位的数量及其相应的活性决定了 CO_2 还原效率。CeO_2 可呈现多种形貌，分别暴露不同的晶面，且各晶面的还原能力以及产生的活性位点活性有所不同[19]。纯 CeO_2 本身具有一定的 RWGS 催化活性，但本征活性受限于氧空位形成能和比表面积等因素，当 CeO_2 与其他金属材料掺杂时，表现出独特的协同效应，从而提升催化性能。研究发现，金属掺杂 CeO_2 增强了还原性并增加了氧空位数量，

因此掺杂的 CeO_2 催化剂可能表现出更高的催化活性,即更高的转化率。

2.3.1 无掺杂 CeO_2 作为 RWGS 催化剂

无掺杂的 CeO_2 催化性能的核心限制在于本征氧空位浓度和形成能力不足,氧空位形成能较大,限制了其对 CO_2 和 H_2 的吸附与活化效率[20]。Kovacevic 等[19]研究了不同形貌 CeO_2(纳米立方体、纳米棒和纳米颗粒)上的 RWGS 反应。在 580℃、常压条件下,发现纳米立方体活性显著更高,这归因于其暴露的(100)晶面相较于纳米棒和纳米颗粒的(111)面具有更高的本征反应活性。Liu 等[21]通过水热法合成了 CeO_2 纳米立方体、纳米棒和纳米八面体,并在固定床微反应器、常压、$H_2/CO_2=1$、400~800℃范围内进行催化剂性能评价。所有催化剂对 CO 的选择性均为 100%,其中 CeO_2(100)面的纳米立方体转化率最高:800℃时 CO_2 转化率为 45%,但 500℃时仅 5%(该温度及 $H_2/CO_2=1$ 条件下平衡转化率为 30%)。利用不同催化剂制备手段,如反向微乳液法[22],可将高含量的 CeO_2 活性相高度分散于 $\gamma-Al_2O_3$ 载体上,从而在原子尺度上精准调控了催化剂的初始结构,该催化剂在 600℃ 和 8 000 mL/(h·g)的空速下,对 CO 的选择性达到 100%,且 CO_2 转化率接近该条件下的热力学平衡值,并展现出优异的抗积碳能力和结构稳定性。

2.3.2 过渡金属掺杂

对于非贵金属体系,Cu/CeO_2 催化剂是最具代表性的研究系统之一。通过将高度分散的 Cu 物种负载于空心球形 CeO_2 载体上,可显著提升 Cu 的分散度和稳定性,同时利用 $Cu-CeO_2$ 界面处的氢溢流效应增强反应动力学[23]。类似地,Ni/CeO_2 体系也展现出优异性能,当 NiO 与 CeO_2 的摩尔比低于 7% 时,Ni 物种以单分散原子形式存在,此时催化剂对 CO 的选择性可达 100%,CO_2 转化率高达 50.9%[24]。Mordekovitz 等[25]研究了 Ca 和 Ti 掺杂 CeO_2 表面吸附气体的相互作用。在 450~700℃、常压、$H_2/CO_2=1$、空速 72 000 mL/(h·g)的条件下,纯 CeO_2 在 700℃时最高转化率为 20%,500℃时仅为 3%(平衡值 30%)。只有 $Ce_{0.88}Ti_{0.12}O_2$ 因还原性增强而表现出略高的 CO_2 转化率(700℃时为 23%)。低 Ni 负载量(<3%)的 NiO/CeO_2 催化剂在 RWGS 中表现出 100%的 CO 选择性[26]。Lu 等[26]在常压、400~900℃、$H_2:CO_2=1$、$GHSV=14\ 400$ mL/(h·g)的条件下对该体系进行了测试,随着 NiO 负载量增加,CO_2 转化率逐渐提高,但当 Ni 负载高于质量分数 3%时开始生成副产物甲烷,而当温度继续升高至 900℃时,CO 选择性可接近 100%,且不同催化剂间的转化率差异缩小。

密度泛函理论计算表明[20],过渡金属掺杂能有效促进 CeO_2 中氧空位的形成,改变 CeO_2 的电子结构。Fe、Co、Ni 和 Cu 等过渡金属掺杂的 CeO_2 催化剂在 RWGS 反应中表现出不同的产物选择性倾向。其中 Fe 掺杂 CeO_2 在 600℃时 CO_2 转化率超过 56%,且对 CO 的选择性达 100%,Cu 掺杂体系也表现出接近 100%的 CO 选择性,但转化率相对较低。而 Co 和 Ni 掺杂催化剂则倾向于催化甲烷化副反应,特别是当负载量较高时。这种选择性差异源于不同掺杂元素对 CeO_2 电子结构的调变方式不同,以及由此导致的 CO_2 吸附强度和中间体分解路径的差异。

2.3.3 贵金属掺杂

贵金属掺杂提升 RWGS 性能的核心机理存在共性,主要归结于对 CeO_2 表面电子和结构性质的 2 方面调控。贵金属掺杂能够向 CeO_2 晶格注入电子,促使更多的 Ce^{4+} 还原为 Ce^{3+},从而在能量上促进氧空位形成与稳定。这种效应在铂、钌等强电子修饰能力的金属上尤为显著。氧空位不仅是 CO_2 分子的主要吸附和活化位点,其形成能与催化剂的还原能力直接相关。贵金属的引入可改变 CeO_2 表面的电荷分布和电子态密度,调节反应物分子的吸附强度。对于逆水煤气变换反应,催化剂需具有适中的 CO_2 吸附能以利于 C—O 键断裂和较低的氧空位形成能,贵金属掺杂能协同优化这 2 个关键描述符。

Xie 等[10]研究了一种采用新型铂前体制备的高性能 Pt_{FEc}/CeO_2 催化剂,通过构建独特的双重活性位点协同体系,形成了与 CeO_2 载体强相互作用的、全暴露的铂簇,进而生成了富含氧空位的活性位点。这种结构的设计赋予了催化剂低温催化性能,即在 350℃的较低温度下,CO_2 转化率达到 29.2%,已接近该温度下的热力学平衡极限值(30.0%)。除了在表面修饰贵金属,贵金属助剂在固溶体催化剂中也可构建独特的活性位点,Jiang 等[27]构建了一种三元固溶体催化剂,将微量的钌掺杂进 $Ce_{0.7}Fe_{0.3}O_{2-\delta}$ 固溶体中,构建了独特的 Fe-Ru-氧空位三元活性中心。Ru 的引入极大地促进了 CO_2 和 H_2 的解离以及 H_2O 的生成,而 Ce-Fe 固溶体主体会促进 CO 的脱附,并在 200℃低温条件下观测到逆水煤气变换活性。该催化剂在约 450℃

时实现了 326 mmol/(h·g)的 CO 生成速率、接近 100%的 CO 选择性和 21%的产率。

3　结论与展望

通过合理的结构设计，CeO_2 基催化剂在反向水煤气变换中能够实现高 CO_2 转化率、近 100%的 CO 选择性以及优异的稳定性。综合来看，有效的 CeO_2 基催化剂需具有低氧空位形成能以实现表面还原，以及适中 CO_2 吸附能以促进 C═O 键断裂的活性位点。随着先进原位表征技术和理论计算方法的不断发展，对 CeO_2 基催化剂的结构与性能关系的理解将日益深入。未来 CeO_2 基催化剂的发展方向可由以下几个方面继续深入：精准调控 CeO_2 的表面和界面结构，通过原子级掺杂、形貌控制和缺陷工程优化氧空位的形成与稳定；设计多元复合催化体系，利用不同组分间的协同效应实现功能互补，促进 CO_2 和 H_2 活化，实现高效催化；以及探索反应条件下催化剂结构的动态演化规律，利用反应诱导重构构建更加活跃且稳定的活性位点。此外，CeO_2 基催化剂的规模化制备技术和长期稳定性研究也是实现其工业应用的关键。

参考文献

[1] Zhang X, Bauer C, Mutel C L, *et al*. Life cycle assessment of power-to-gas: Approaches, system variations and their environmental implications[J]. Applied Energy, 2017, 190: 326-338.

[2] Torres-Sempere G, González-Arias J, Penkova A, *et al*. CO_2 Conversion via low-temperature RWGS enabled by multicomponent catalysts: Could transition metals outperform Pt? [J]. Topics in Catalysis, 2025, 68(1): 114-125.

[3] Vieira L H, Rasteiro L F, Santana C S, *et al*. Noble metals in recent developments of heterogeneous catalysts for CO_2 conversion processes[J]. ChemCatChem, 2023, 15(14): e202300493.

[4] Pahija E, Panaritis C, Gusarov S, *et al*. Experimental and computational synergistic design of Cu and Fe catalysts for the reverse water-gas shift: A review[J]. ACS Catalysis, 2022, 12(12): 6887-6905.

[5] Rabee A I M, Abed H, Vuong T H, *et al*. CeO_2-supported single-atom Cu catalysts modified with Fe for RWGS reaction: Deciphering the role of Fe in the reaction mechanism by in situ/operando spectroscopic techniques[J]. ACS Catalysis, 2024, 14(14): 10913-10927.

[6] Wang X, Xia W, Zhang Y, *et al*. Unraveling the reaction mechanism of the reverse water-gas shift reaction over Ni/CeO_2 and CeO_{2-x} catalysts[J]. Catalysts, 2025, 15(11): 1028.

[7] Madon R J, Braden D, Kandoi S, *et al*. Microkinetic analysis and mechanism of the water gas shift reaction over copper catalysts[J]. Journal of Catalysis, 2011, 281(1): 1-11.

[8] 周文武，韦晓艺，徐梦宇，等. 单原子 Ge 助剂修饰 Cu(111)晶面上 CO_2 加氢制甲醇的机理研究[J]. 无机化学学报, 2023, 39(7): 1261-1274.

[9] Goguet A, Meunier F C, Tibiletti D, *et al*. Spectrokinetic investigation of reverse water-gas-shift reaction intermediates over a Pt/CeO_2 catalyst[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2004, 108(52): 20240-20246.

[10] Xie J, Feng Y, Wang X, *et al*. Fully exposed platinum clusters for the efficient reverse water-gas shift reaction at low temperatures[J]. Applied Catalysis B: Environment and Energy, 2025, 373: 125341.

[11] Ziemba M, Weyel J, Hess C. Elucidating the mechanism of the reverse water-gas shift reaction over Au/CeO_2 catalysts using operando and transient spectroscopies[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2022, 301: 120825.

[12] Chen L, Filot I A W, Hensen E J M. Elucidation of the reverse water-gas shift reaction mechanism over an isolated Ru atom on CeO_2(111)[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2023, 127(41): 20314-20324.

[13] Barberis L, Versteeg C I, Meeldijk J D, *et al*. K and Na promotion enables high-pressure low-temperature reverse water gas shift over copper-based catalysts[J]. ACS Catalysis, 2024, 14(12): 9188-9197.

[14] Kim D H, Han S W, Yoon H S, *et al*. Reverse water gas shift reaction catalyzed by Fe nanoparticles with high catalytic activity and stability[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2015, 23: 67-71.

[15] Shen J, Tian X, Ding M. Structurally stabilized spinel-type Fe-Al catalyst for the reverse water-gas shift reaction[J]. Chemical Engineering Journal, 2025, 525: 170357.

[16] Du X, Li R, Xin H, *et al*. In-situ dynamic carburization of Mo oxide with unprecedented high CO formation rate in reverse water-gas shift reaction[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2024, 63(51): e202411761.

[17] 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]. Catalysis Today, 2017, 281: 312-318.

[18] Szenti I, Efremova A, Kiss J, *et al*. Pt/MnO interface induced defects for high reverse water gas shift activity[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2024, 63(8): e202317343.

[19] 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]. Catalysis Letters, 2016, 146(4): 770-777.

[20] Yu Y, Xia W, Yu A, *et al*. Transition-metal-doped CeO_2 for the reverse water-gas shift reaction: An experimental and theoretical study on CO_2 adsorption and surface vacancy effects[J]. ChemSusChem, 2025, 18(2): e202400681.

[21] Liu Y, Li Z, Xu H, *et al*. Reverse water-gas shift reaction over ceria nanocube synthesized by hydrothermal method[J]. Catalysis Communications, 2016, 76: 1-6.

[22] Kandasamy K, Yu Y, Iqbal M W, *et al*. Hindering nanoparticle growth in reverse microemulsion synthesized CeO_2/γ-Al_2O_3 reverse water gas shift catalyst[J]. Chemical Engineering Research and Design, 2024, 201: 579-592.

(下转第 92 页)

及叠层光电器件中的多功能应用,以推动其在清洁能源领域的实际转化。

参考文献

[1] Tian L,Li Z,Wang P,*et al*.Carbon quantum dots for advanced electrocatalysis[J].Journal of Energy Chemistry,2021,55:279-294.

[2] Xu X,Ray R,Gu Y,*et al*.Electrophoretic analysis and purification of fluorescent single-walled carbon nanotube fragments[J].Journal of the American Chemical Society,2004,126(40):12736-12737.

[3] Sun Y P,Zhou B,Lin Y,*et al*.Quantum-sized carbon dots for bright and colorful photoluminescence[J].Journal of the American Chemical Society,2006,128(24):7756-7757.

[4] Ghosh S,Yadav R.Future of photovoltaic technologies:A comprehensive review[J].Sustainable Energy Technologies and Assessments,2021,47:101410.

[5] Desmond L J,Phan A N,Gentile P.Critical overview on the green synthesis of carbon quantum dots and their application for cancer therapy[J].Environmental Science:Nano,2021,8(4):848-862.

[6] Lee T,Won S,Park Y,*et al*.Oxygen-less carbon nanodots with an absolute quantum yield of 80% for display applications[J].ACS Applied Nano Materials,2021,4(3):2462-2469.

[7] Biazar N,Poursalehi R,Delavari H.Optical and structural properties of carbon dots/TiO_2 nanostructures prepared via DC arc discharge in liquid[C].AIP Conference Proceedings,AIP Publishing LLC,2018,1920(1):020033.

[8] Wang X,Feng Y,Dong P,*et al*.A mini review on carbon quantum dots:Preparation,properties,and electrocatalytic application[J].Frontiers in Chemistry,2019,7:671.

[9] Shorgar N,Bhati I,Jhalora P.Laser ablation synthesis of quantum dots[M].Quantum dots.Elsevier,2023:53-75.

[10] Pho Q H,Lin L L,Rebrov E V,*et al*.Process intensification for gram-scale synthesis of N-doped carbon quantum dots immersing a microplasma jet in a gas-liquid reactor[J].Chemical Engineering Journal,2023,452:139164.

[11] Rocco D,Moldoveanu V G,Feroci M,*et al*.Electrochemical synthesis of carbon quantum dots[J].Chem Electro Chem,2023,10(3):e202201104.

[12] Rasal A S,Yadav S,Yadav A,*et al*.Carbon quantum dots for energy applications:A review[J].ACS Applied Nano Materials,2021,4(7):6515-6541.

[13] Jia Z,Hu J,Lu P,*et al*.Carbon quantum dots from carbohydrate-rich residue of birch obtained following lignin-first strategy[J].Bioresource Technology,2024,408:131206.

[14] Khan Z M S H,Saifi S,Aslam Z,*et al*.A facile one step hydrothermal synthesis of carbon quantum dots for label-free fluorescence sensing approach to detect picric acid in aqueous solution[J].Journal of Photochemistry and Photobiology A:Chemistry,2020,388:112201.

[15] Nammahachak N,Aup-Ngoen K K,Asanithi P,*et al*.Hydrothermal synthesis of carbon quantum dots with size tunability via heterogeneous nucleation[J].RSC Advances,2022,12(49):31729-31733.

[16] Kong J,Wei Y,Zhou F,*et al*.Carbon quantum dots:Properties,preparation,and applications[J].Molecules,2024,29(9):2002.

[17] Feng H,Liu J,Mu Y,*et al*.Hybrid ultrafiltration membranes based on PES and MOFs@ carbon quantum dots for improving anti-fouling performance[J].Separation and Purification Technology,2021,266:118586.

[18] Kumar P,Bhatt G,Kaur R,*et al*.Synthesis and modulation of the optical properties of carbon quantum dots using microwave radiation[J].Fullerenes,Nanotubes and Carbon Nanostructures,2020,28(9):724-731.

[19] Architha N,Ragupathi M,Shobana C,*et al*.Microwave-assisted green synthesis of fluorescent carbon quantum dots from Mexican Mint extract for Fe^{3+} detection and bio-imaging applications[J].Environmental Research,2021,199:111263.

[20] Park S W,Kim T E,Jung Y K.Glutathione-decorated fluorescent carbon quantum dots for sensitive and selective detection of levodopa[J].Analytica Chimica Acta,2021,1165:338513.

[21] Chen Q,Pan H,Chen Z,*et al*.Cobalt coordinated carbon quantum dots boosting the performance of NiCo-LDH for energy storage[J].Journal of Colloid and Interface Science,2024,655:110-119.

[22] Wang C,Sun Q,Yang M,*et al*.Preparation of highly luminescent nitrogen-doped carbon quantum dots and their detection of tetracycline antibiotics[J].Colloids and Surfaces A:Physicochemical and Engineering Aspects,2022,653:129982.

[23] Riaz S,Khan F,Raza Z A,*et al*.N,S-doped carbon quantum dot for long persistence phosphor assisted all-weather solar cells[J].Materials Today Energy,2023,37:101375.

[24] Rasal A S,Chen Y H,Dehvari K,*et al*.Efficient quantum-dot-sensitized solar cells with improved stability using thixotropic polymer/nanoparticles-based gel electrolyte[J].Materials Today Energy,2021,19:100615.

[25] Geleta T A,Imae T.Nanocomposite photoanodes consisting of p-NiO/n-ZnO heterojunction and carbon quantum dot additive for dye-sensitized solar cells[J].ACS Applied Nano Materials,2021,4(1):236-249.

[26] Sharif N F M,Shafie S,Ab Kadir M Z A,*et al*.TiO_2 photoelectrode band gap modification using carbon quantum dots (CQDs) for dye-sensitised solar cells (DSSCs)[J].Key Engineering Materials,2022,908:265-270.

[27] Duan J,Zhao Y,He B,*et al*.Efficiency enhancement of bifacial dye-sensitized solar cells through bi-tandem carbon quantum dots tailored transparent counter electrodes[J].Electrochimica Acta,2018,278:204-209.

[28] Zhang Y,Zhao Y,Duan J,*et al*.S-doped CQDs tailored transparent counter electrodes for high-efficiency bifacial dye-sensitized solar cells[J].Electrochimica Acta,2018,261:588-595.

[29] Shejale K P,Jaiswal A,Kumar A,*et al*.Nitrogen doped carbon quantum dots as Co-active materials for highly efficient dye sensitized solar cells[J].Carbon,2021,183:169-175.■

(上接第 85 页)

[23] Zhang B,Huang S,Li Y,*et al*.Highly dispersed Cu on hollow spherical CeO_2:An efficient and stable catalyst for the RWGS reaction[J].Applied Catalysis B:Environment and Energy,2025,366:125003.

[24] Wang X,Xia W,Zhang Y,*et al*.Tailoring CeO_2 catalysts via oxygen vacancies and Ni loading:Boosting RWGS reaction performance and uncovering underlying mechanisms[J].Molecular Catalysis,2026,589:115615.

[25] Mordekovitz Y,Shelly L,Rosen B A,*et al*.Surface properties of Ca,Ti-doped CeO_2 and their influence on the reverse water-gas shift reaction[J].Journal of the American Ceramic Society,2021,104(5):2337-2347.

[26] Lu B,Kawamoto K.Preparation of mesoporous CeO_2 and monodispersed NiO particles in CeO_2,and enhanced selectivity of NiO/CeO_2 for reverse water gas shift reaction[J].Materials Research Bulletin,2014,53:70-78.

[27] Jiang H,Wang L,Wang C,*et al*.Accelerating reverse water gas shift reaction through synergistic CO_2 and H_2 activation on Ru-Fe-(VO-in-CeO_2) ternary catalytic centers[J].Nano Letters,2025,25(9):3579-3587.■