

用于逆水煤气变换的尖晶石催化剂研究进展

康荷菲¹, 耿蕊¹, 张亮亮², 刘雅杰¹

(1. 晋中学院 化学化工系, 山西 晋中 030619; 2. 晋中学院 材料科学与工程系, 山西 晋中 030619)

摘要: CO₂加氢制高附加值含碳化合物是实现碳资源循环利用的关键路径, 其中逆水煤气变换(RWGS)反应是重要的中间步骤, 对促进 CO₂资源深度利用具有重要意义。热力学分析表明, 高温有利于 RWGS 反应, 但高温环境对催化剂的稳定性提出了严苛要求。近年来, 尖晶石催化剂因具有高热稳定性、活性点位可设计以及制备工艺简单等优点在 RWGS 反应中展现出良好应用前景。综述了面向 RWGS 反应的尖晶石催化剂(Cu 基尖晶石和其他金属尖晶石催化剂)研究进展, 分析了尖晶石催化剂构效关系, 主要包括金属阳离子、表面氧空位和碱性位点等对催化行为的影响机制, 提出了 RWGS 反应机理, 展望了该领域亟需解决的关键问题。分析表明, 活性金属与氧空位对 H₂ 和 CO₂ 的活化起到主要作用, 催化剂碱性位点对促进 CO₂ 吸附与活化也有重要贡献, 尖晶石晶面结构对 CO₂ 和 CO 吸附表现出偏好性和定向调控性。尖晶石催化剂催化 RWGS 反应机理为氧化还原机理与中间体机理, Cu-Al 尖晶石催化剂主要遵循中间体机理, 其他尖晶石催化剂如 AFe₂O₄ (A = Ni, Cu 或 Zn) 和 ZnCr₂O₄ 遵循氧化还原机理。

关键词: 逆水煤气变换; 尖晶石催化剂; 构效关系; 反应机理

中图分类号: TQ426; O614 文献标志码: A 文章编号: 2097-2547(2026)04-001-10

Research progress on spinel catalysts for reverse water gas shift

KANG Hefei¹, GENG Rui¹, ZHANG Liangliang², LIU Yajie¹

(1. Department of Chemistry and Chemical Engineering, Jinzhong University, Jinzhong 030619, Shanxi, China;

2. Department of Materials Science and Engineering, Jinzhong University, Jinzhong 030619, Shanxi, China)

Abstract: The synthesis of high-value-added carbon compounds via CO₂ hydrogenation is recognized as a critical pathway for achieving carbon resource recycling, in which the reverse water gas shift (RWGS) reaction serves as an essential intermediate step, playing a significant role in promoting the deep utilization of CO₂ resources. Thermodynamic analysis indicates that high temperatures are favorable for the RWGS reaction, whereas high-temperature imposes stringent requirements on catalyst stability. In recent years, spinel catalysts have shown promising potential in the RWGS reaction due to their high thermal stability, tunable active sites and simple preparation processes. The research progress on spinel catalysts (Cu-based and other metal spinel catalysts) for RWGS reaction was summarized. The structure-activity relationships of spinel catalysts were analyzed, mainly including the influence mechanisms of metal cations, surface oxygen vacancies and basic sites on catalytic behaviors. The RWGS reaction mechanisms were proposed, and the key issues that urgently need to be addressed in this field were discussed. It is demonstrated that the activation of H₂ and CO₂ is mainly facilitated by active metals and oxygen vacancies. CO₂ adsorption and activation are also promoted by basic sites. In addition, the spinel crystal structure exhibits preference and directional regulation for CO₂ and CO adsorption. The RWGS reaction mechanisms catalyzed by spinel catalysts are redox mechanism and the associative mechanism. Cu-Al spinel catalysts mainly follow the associative mechanism, while other spinel catalysts such as AFe₂O₄ (A = Ni, Cu or Zn) and ZnCr₂O₄ spinel catalysts follow the redox mechanism.

Keywords: reverse water gas shift; spinel catalysts; structure-activity relationships; reaction mechanisms

工业革命以来, 化石燃料燃烧导致大气中 CO₂ 浓度激增, 引发全球气候变化等严峻环境问题。为

实现我国“双碳”重大战略目标, 亟需发展高效、低能耗的 CO₂ 转化技术。作为化石燃料燃烧的主要产

收稿日期: 2025-10-09; 修回日期: 2025-11-13。

基金项目: 国家自然科学基金(22202093); 山西省高等学校青年学术带头人项目(2024Q038); 晋中学院青年英才项目(jzxyqnyc202401); 来晋工作优秀博士科研资助项目(JUD2024041)。

第一作者: 康荷菲(1990—), 博士, 讲师, 研究方向为尖晶石材料的制备及在催化反应中的应用, E-mail: kanghefei@163.com。

通信作者: 刘雅杰(1989—), 博士, 教授, 研究方向为尖晶石材料的制备及在催化反应中的应用, E-mail: liuyjchem@126.com。

物,CO₂是一种安全、无毒且经济的C1资源^[1],可通过催化加氢将其转化为高附加值化学品,如CO^[2-3]、CH₄^[4]、CH₃OH^[5-6]、C₂H₅OH^[7]、HCOOH^[8]、二甲醚(DME)^[9]、汽油^[10]、烯烃^[11]和芳烃^[12]等。其中,逆水煤气变换(RWGS)反应(CO₂ + H₂ ⇌ CO + H₂O, ΔH_{298 K}⁰ = 41.2 kJ/mol)可将CO₂转化为合成气(CO + H₂),后者是费托合成和甲醇合成等重要化工过程的原料。然而,全球超过69%的合成气生产仍依赖煤炭(图1)^[13],这不符合我国能源结构绿色转型的总体思路。随着可再生能源与电解水制氢技术的发展,利用“绿氢”进行RWGS反应可实现碳资源循环利用。

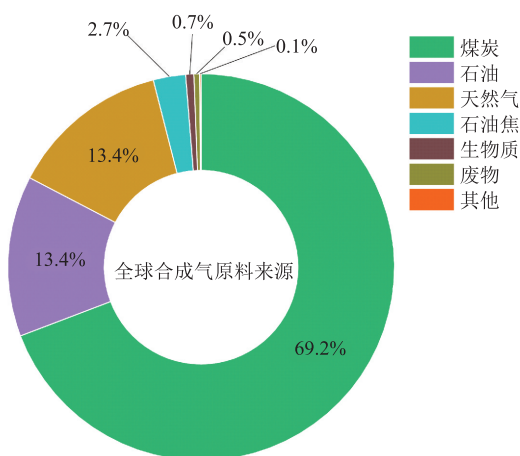
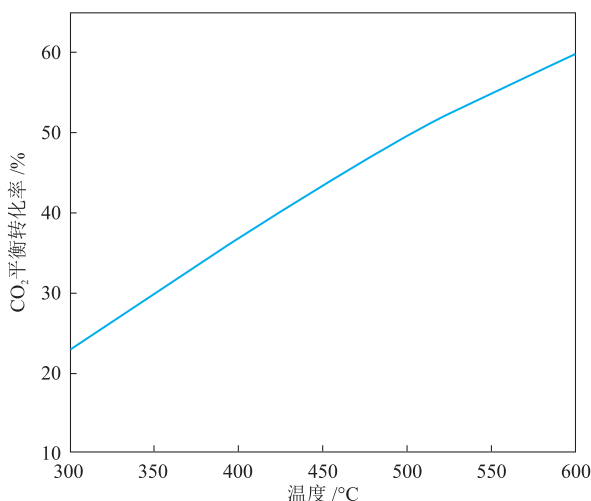


图1 全球合成气原料来源^[13]

Fig. 1 Global syngas feedstock sources^[13]

RWGS反应是一种中度吸热反应,CO₂平衡转化率随反应温度升高而增大(图2)^[14]。



$p = 0.1 \text{ MPa}, n(\text{H}_2)/n(\text{CO}_2) = 3/1$ 。

图2 CO₂平衡转化率随温度的变化^[14]

Fig. 2 Changes of CO₂ equilibrium conversion rates with temperatures^[14]

该反应体系主要存在两个副反应,即甲醇合成与CO₂甲烷化。产物选择性受反应温度、压力和 $n(\text{H}_2)/n(\text{CO}_2)$ 的共同影响^[15-16]。高温有利于目标产物CO生成,中低温导致副产物CH₄选择性上升,低压有利于抑制副产物CH₄生成, $n(\text{H}_2)/n(\text{CO}_2)$ 过高会促进副产物CH₄生成,高压、低温则会促进甲醇生成。因此,高温、低压以及适合的 $n(\text{H}_2)/n(\text{CO}_2)$ 是获得高CO产率的前提条件。

目前,已报道的RWGS反应催化剂按活性金属种类主要可分为贵金属(Pt、Rh等)以及非贵金属(Cu、Ni和Fe等)两类。贵金属催化剂虽表现出优良的催化活性,但成本较高、加氢性能较强,易导致过度加氢生成CH₄,且CO选择性低。因此,近年来研究人员多致力于开发低负载量、高分散度的负载型贵金属催化剂^[16-17],如单原子催化剂,以抑制CO₂甲烷化并提高CO选择性。然而,该类催化剂的制备工艺通常复杂、成本较高,且在高浓度CO环境中易发生金属中毒,导致催化活性下降^[18]。非贵金属催化剂因加氢性能不同,其改性策略也不同。对加氢性能较强的Ni基催化剂,改性重点在于实现金属高分散化^[19-21]。对于具有中等加氢性能的Cu基催化剂,当前研究主要聚焦于提升其高温反应稳定性,主要措施有添加助剂、优化载体等^[22]。例如,CHEN等^[23-24]通过添加助剂Fe改性Cu/SiO₂催化体系抑制了Cu烧结;戴卉等^[25]通过在载体MoO₃中掺杂Ti、Ca和Ce有效提升了负载型Cu基催化剂催化活性;ZHANG等^[26]和张译文等^[27]发现Cu/ β -Mo₂C催化剂的催化活性和稳定性较掺杂前都得到提升。

按金属种类总结了RWGS反应的主要催化剂,其中多为负载型金属/金属氧化物催化剂,活性金属依赖于催化剂载体的稳定作用,在反应过程中,活性金属往往容易烧结失活。相比之下,尖晶石金属氧化物(AB₂O₄)因其热稳定性强、活性点位可设计和合成重复性高等特点,逐渐成为RWGS催化剂研究的热点。尖晶石属于立方晶系,空间群为Fd3m,其氧离子骨架形成四面体和八面体空隙,可容纳不同价态金属阳离子(如Cu²⁺、Mg²⁺、Al³⁺和Fe³⁺等),构成正、反或混合型尖晶石结构^[28-30],具体见图3^[28]。该类尖晶石催化剂不仅物理化学性质稳定、耐高温烧结^[31],还可通过调节A、B位金属种类与合成条件灵活调控其电子结构、表面性质^[32]和金属-载体相互作用^[14],抑制活性组分聚集,促进高分散金属颗粒形成^[14,33-35]。此外,尖晶石催化剂制备方法多样(固相法^[36]、共沉淀法^[37-38]、水热/溶剂热合成法^[39]、溶胶凝

胶法^[40]、火焰喷雾热解法^[41]、溶液燃烧法^[42]和静电纺丝法^[43]等),原料成本较低,环境友好^[44-45],并具备良好的再生性能^[46],具有较高的工业化潜力。

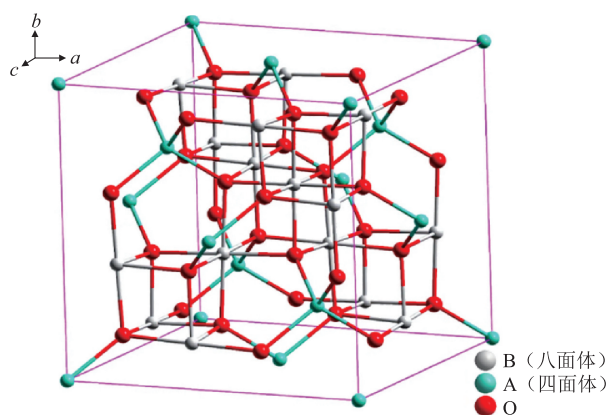


图3 尖晶石金属氧化物的基本晶体结构^[28]

Fig. 3 Fundamental crystal structure of spinel metal oxide^[28]

本文系统梳理尖晶石催化剂在RWGS反应中的研究进展,包括尖晶石催化剂的制备方法、催化性能、构效关系和反应机理,旨在为该领域的深入研究提供理论参考。

1 用于RWGS反应的尖晶石催化剂制备和催化性能

根据金属类别,将尖晶石催化剂分为Cu基尖晶石催化剂和其他金属尖晶石催化剂,本节将主要从催化剂制备方法和催化性能两方面,综述近年来报道的用于RWGS反应的尖晶石催化剂研究。

1.1 Cu基尖晶石催化剂

Cu基尖晶石催化剂具有高CO选择性,是RWGS反应中研究最为广泛的尖晶石催化剂之一。通常,Cu基尖晶石的制备分为前驱体合成和前驱体焙烧,目前已报道的应用于RWGS反应的合成前驱体方法主要有共沉淀法、浸渍法两种液相法和固相法等。合成方法对尖晶石催化剂的比表面积和尖晶石含量有显著影响,在相同的焙烧温度下,采用固相法合成的Cu基尖晶石催化剂比表面积远大于液相法^[47-48]。采用浸渍法合成的前驱体经过焙烧后倾向于生成表面尖晶石^[49],而以共沉淀法和固相法合成的前驱体更易生成尖晶石含量较高的体相尖晶石^[50]。此外,合成方法对Cu基尖晶石催化剂的晶相组成、孔道结构和氧空位等性质也有显著影响。总之,制备方法的不同导致了催化剂物化性质和催化性能的差异。

潘敏慧等^[51]以相同的Cu源(硝酸铜)和Mn源

(硝酸锰),分别采用共沉淀法和水热法合成了前驱体,发现在600℃焙烧后,前者形成了纯Cu-Mn尖晶石,后者生成了CuO/Mn₂O₃/Mn₃O₄/CuMn₂O₄复合氧化物,采用水热法合成的具有Cu-Mn尖晶石结构的复合催化剂具有丰富的孔道结构和氧空位。研究人员采用共沉淀结合H₂热处理的方法合成了一系列具有表面Cu-Al尖晶石结构的催化剂,在温度600℃、压力0.1MPa和空速300000mL/(g·h)反应条件下用于催化RWGS反应,发现其转换频率(TOF)达到17.9×10⁻⁵mol/(g·s)(1g催化剂作用1s转换的CO₂物质的量),且稳定性测试结果显示,连续运行40h后其催化活性没有明显下降^[52-53]。YE等^[54]采用共沉淀法合成了Cu-Al尖晶石前驱体,并研究了不同焙烧温度(600~1000℃)对尖晶石催化剂晶体结构、表面性质以及RWGS反应催化性能的影响。结果表明,焙烧温度对Cu-Al尖晶石结构和表面氧空位有重大影响,当焙烧温度高于800℃时,生成了完整的尖晶石结构,但同时高温导致催化剂表面氧空位含量减小、催化活性降低;当焙烧温度低于800℃时,表面氧空位含量增大,然而游离CuO相含量增大,导致催化活性降低;在500℃、0.1MPa和空速60000mL/(g·h)反应条件下,800℃焙烧制成的Cu-Al尖晶石催化剂表现出最优的催化性能,CO₂转化率达62.7%,CO选择性达100%,TOF达11.2×10⁻⁵mol/(g·s)。KIM等^[55]也得到了类似的结论,发现在800℃下焙烧制成的Cu-Al尖晶石催化剂催化性能较优,在温度320℃、压力3.0MPa和空速10000mL/(g·h)反应条件下,CO₂转化率为34.3%,CO选择性为98.7%。

除共沉淀法以外,浸渍法也常用于制备Cu-Al尖晶石前驱体。MA等^[49]通过浸渍法制备了前驱体,并在900℃下焙烧合成了Cu-Al尖晶石催化剂,发现Cu-Al尖晶石催化剂比负载型催化剂催化活性更高,原因是尖晶石表面Cu与新产生的Al₂O₃之间有强相互作用,H₂还原后生成的Cu粒子尺寸较小、活性更高,Cu负载量为3%(质量分数)时CO₂转化率最高。WANG等^[3]采用浸渍法制备了Cu-Al尖晶石前驱体,并通过微流化床热重-质谱联用技术(MFB-TGA-MS)系统评价了Cu-Al尖晶石催化剂RWGS反应催化性能,发现在800℃、20%CO₂和30%H₂(百分数均为体积分数)反应条件下,CO₂转化率达43.67%,CO选择性达100%。

本研究团队KANG等^[14]通过高能球磨和固相焙烧的方法合成了计量尖晶石CuAl₂O₄和具有尖晶

石结构的Cu-Al固溶体催化剂,未经预还原处理,将其直接应用于RWGS反应。结果显示,在温度400 °C、压力0.1 MPa和空速9960 mL/(g·h)反应条件下,TOF = 1.90×10^{-5} mol/(g·s),稳定性测试结果表明催化剂催化活性在180 h内保持稳定。

另有研究人员对Cu-Al尖晶石催化剂表面进行了改性研究。BAHMANPOUR等^[53]制备了沉积SiO₂保护层的Cu/CuAl₂O₄/Al₂O₃催化剂(本文CuAl₂O₄同Cu-Al),发现在温度450 °C、压力0.1 MPa和空速15000 mL/(g·h)反应条件下,含有SiO₂保护层的Cu/CuAl₂O₄/Al₂O₃催化剂的CO₂转化率有明显提升。HU等^[56]通过碱(NaOH溶液)选择性刻蚀CuAl₂O₄尖晶石催化剂,发现在温度300 °C、压力0.1 MPa和空速60000 mL/(g·h)反应条件下,原始催化剂的CO₂转化率约为12%,经过0.75 mol/L碱处理后,CO₂转化率提升至约18%。MA等^[49]通过浸渍法在CuAl₂O₄尖晶石催化剂中分别掺杂了Zn、Ce、Zr和La,发现掺杂Ce的CuAl₂O₄尖晶石催化剂催化性能最佳,在600 °C、0.1 MPa和40000 mL/(g·h)反应条件下,其CO₂转化率达51.4%(接近热力学平衡值),且连续运行300 h后活性仅衰减20%。YE等^[54]对掺杂Co、Zn、Mg和Fe的Cu-Al尖晶石催化剂进行了RWGS催化性能评价。结果表明,在温度300~500 °C、压力0.1 MPa和空速60000 mL/(g·h)反应条件下,Zn、Mg和Fe掺杂均降低了CO₂转化率,但对CO选择性没有影响,适量Co掺杂显著提升了催化性能,但过量掺杂Co会导致CO选择性显著下降。本研究团队刘雅杰等^[57]通过高能球磨法,以杂质(Na、Fe、Si和S)含量不等的4种拟薄水铝石及氢氧化铜为原料,制备了Cu-Al尖晶石固溶体催化剂,在温度300 °C、压力0.1 MPa和空速9960 mL/(g·h)反应条件下评价了其RWGS催化性能,发现杂质含量最小的拟薄水铝石合成的催化剂具有最高的CO₂转化率(约为14.1%),硅含量最大的催化剂的CO₂转化率约为10.5%,含有少量Na和Fe的催化剂也呈现较低催化活性,而前驱体中的S杂质对催化活性无明显影响,原因在于在焙烧过程中S已逸出。

总之,受原料来源、前驱体制备方法和催化剂焙烧条件等因素的影响,用于RWGS反应的不同Cu基尖晶石催化剂的CO₂转化率和产物选择性变化较大,但催化稳定性总体较好。

1.2 其他金属尖晶石催化剂

除了Cu-Al尖晶石催化剂,研究人员还对其他金属尖晶石催化剂进行了研究。BAHMANPOUR等^[31]

采用共沉淀法合成了Co-Al尖晶石催化剂,评价了其RWGS催化性能。结果表明,在250~400 °C温度区间,Co-Al尖晶石催化剂的CO选择性可达100%,但催化活性相比Cu-Al尖晶石催化剂较低。例如,400 °C时TOF(Co-Al尖晶石) = 0.051×10^{-5} mol/(g·s),而TOF(Cu-Al尖晶石) = 0.233×10^{-5} mol/(g·s)。

KIM等^[58]采用共沉淀法合成了介孔双金属尖晶石催化剂MAl₂O₄(M = Mg、Co、Cu或Zn),在温度300~400 °C、压力2.0 MPa和空速10080 mL/(g·h)反应条件下,研究了其RWGS反应催化性能。结果表明,随着反应温度升高,各催化剂的CO₂转化率均会升高,其中CuAl₂O₄的RWGS催化性能最优。例如,在300 °C时,各催化剂按照CO₂转化率由高到低排列为CuAl₂O₄(25.8%)、CoAl₂O₄(16.5%)、ZnAl₂O₄(7.0%)和MgAl₂O₄(5.1%),同时CuAl₂O₄的CO选择性也高达96.8%。虽然在350~400 °C温度范围内CoAl₂O₄的CO₂转化率较CuAl₂O₄更高,但CO选择性较低,主要产物为CH₄(选择性82.7%~85.3%)。

NAVARRO等^[59]采用共沉淀法制备了尖晶石铁氧体催化剂AFe₂O₄(A = Ni、Cu或Zn),并在温度400~700 °C、压力0.1 MPa和空速60000 mL/(g·h)反应条件下评价了其RWGS催化性能。结果表明,各催化剂的CO选择性均高于99%,仅NiFe₂O₄在低温区产生少量CH₄,总体上各催化剂按照CO₂转化率由大到小排列为NiFe₂O₄、CuFe₂O₄和ZnFe₂O₄。在CO₂加氢过程中,Fe基尖晶石催化剂会因还原、氧化和渗碳作用导致结构变化,生成Fe、Fe₂O₃和Fe₃C等多项组分,这是影响CO选择性的关键因素^[60]。

CASTELLANOS-BELTRAN等^[61]通过感应热等离子体反应器合成了NiFe₂O₄催化剂,并对比了化学循环的加热方式(常规/感应)和共进料方式对合成的NiFe₂O₄催化剂RWGS反应催化性能的影响。结果表明,在350~450 °C、常压条件下,化学循环加热的催化剂可实现CO选择性近100%,但相比常规加热,感应加热凭借其磁响应特性可实现催化剂快速升温,10 min可升到指定反应温度,虽然反应启动时间显著缩短,但温度分布显著不均,400 °C时该方法的CO产量(1.37 μmol/g)低于传统加热的CO产量(1.78 μmol/g)。在H₂和CO₂同时进料、温度400 °C和感应加热条件下,CO产量增大至7.74 μmol/g,且随着循环次数增大,催化剂催化活性持续上升。通过程序升温光焯实验分析,H₂和CO₂同时进料、反应温度高于460 °C(高温区)时,该催化剂才能够实现CO选择性达到100%。

HOU等^[62]创新性地利用电镀污泥合成了多金属掺杂的 ZnCr_2O_4 尖晶石催化剂,评价了其RWGS催化性能,发现在温度 $400\sim 600\text{ }^\circ\text{C}$ 、压力 0.1 MPa 和空速 4080 h^{-1} 条件下,该催化剂在 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 时催化性能最优, CO_2 转化率为 45.88% , CO 选择性为 99.69% ,并稳定运行 100 h 。

通过对比 Zn-Fe (同 ZnFe_2O_4)^[59]、 Zn-Cr (同 ZnCr_2O_4)^[62]、 Zn-Al (同 ZnAl_2O_4)^[58]尖晶石催化剂RWGS反应催化性能发现,当A位金属 Zn 保持不变、B位金属为 Fe 或 Cr 时, CO 选择性分别高于 90% 或 99% ;而B位金属为 Al 时, CO 选择性较低。当B位金属 Al 保持不变,A位金属为 Cu 或 Zn 时,反应路径倾向于RWGS反应^[58];而A位金属为 Co 时,反应条件对产物选择性影响很大,常压下 CO 选择性可达 100% ^[31],高压

2.0 MPa 下 CO 选择性仅约为 17% ,而 CH_4 选择性超 80% ,反应路径转向甲烷化^[58]。综上可知,RWGS反应的产物选择性受尖晶石催化剂种类和反应条件的共同影响。

尖晶石催化剂RWGS反应催化性能对比见表1。当前,尖晶石催化剂主要为二元 Cu 基尖晶石,非 Cu 基尖晶石的RWGS催化活性低于 Cu 基尖晶石催化剂。尖晶石催化剂前驱体的制备方法主要有共沉淀法、浸渍法及固相反应法等传统方法,未来可探索新型制备工艺以提高尖晶石催化剂催化性能。在组分调控方面,对于掺杂元素的作用机制及非 Cu 基尖晶石催化剂的催化行为研究尚不充分,未来可探索多金属尖晶石催化剂的构筑以及其RWGS催化性能。

表1 尖晶石催化剂RWGS反应催化性能对比

Table 1 Comparison of catalytic performances of spinel catalysts for RWGS reaction

催化剂	制备方法 ^①	反应温度/ $^\circ\text{C}$	反应压力/ MPa	空速/ $(\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1})$	CO_2 转化率/ $\%$	CO 选择性/ $\%$
CuAl_2O_4 ^[31]	IMP	800	0.1		43.67	100
9CuCeAl-600 ^[49]	IMP	600	0.1	40000	48.90	100
9CuCeAl-900 ^[49]	IMP	600	0.1	40000	51.40	100
$\text{CuAl}_2\text{O}_4\text{-800}$ ^[54]	CP	500	0.1	60000	62.70	100
$\text{Cu}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{-Al}$ ^[54]	CP	500	0.1	60000	71.00	100
$\text{CuAl}_2\text{O}_4\text{-800}$ ^[55]	CP	400	3.0	10000	34.3	98.7
CuAl_2O_4 ^[56]	CP	400	0.1	60000	37.72	100
MgAl_2O_4 ^[58]	CP	$300\sim 400$	2.0	10080	$5.1\sim 8.5$	$95.9\sim 99.6$
CoAl_2O_4 ^[58]	CP	$300\sim 400$	2.0	10080	$16.5\sim 45.7$	$19.5\sim 17.2$
CuAl_2O_4 ^[58]	CP	$300\sim 400$	2.0	10080	$25.8\sim 38.6$	$96.8\sim 87.0$
ZnAl_2O_4 ^[58]	CP	$300\sim 400$	2.0	10080	$7.0\sim 23.7$	$90.6\sim 78.1$
ZnCr-2 ^[62]	CP	550	0.5	$4080^{\text{②}}$	55.39	99.68
ZnCr_2O_4 ^[62]	CP	550	0.5	$4080^{\text{②}}$	24.28	≈ 65
$\text{CuMn-ZnCr}_2\text{O}_4$ ^[62]	CP-IMP	550	0.5	$4080^{\text{②}}$	50.35	92.93
CuAl_2O_4 ^[57]	SP	300	0.1	9960	14.1	99.5

注:①IMP为浸渍法,CP为共沉淀法,SP为固相法;②单位为 h^{-1} 。

2 用于RWGS反应的尖晶石催化剂构效关系

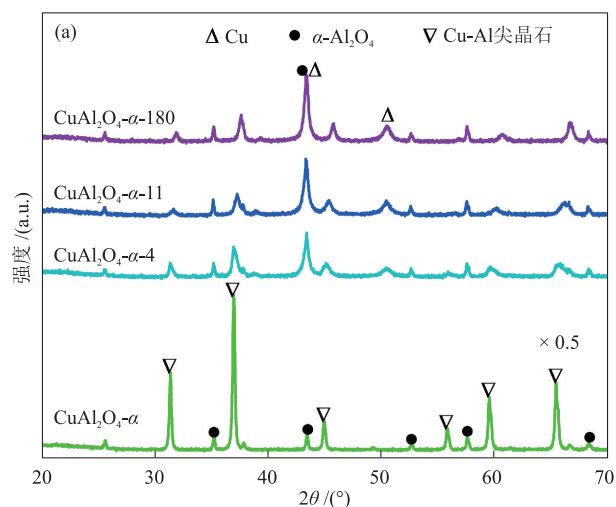
RWGS反应取决于 CO_2 和 H_2 活化、中间体生成与解离等,尖晶石催化剂的表面性质(氧空位含量、碱性位点分布和晶面结构)是当前研究的重点,以上性质直接影响催化剂催化性能,其中,尖晶石催化剂的可调变性为精准调节以上性质提供了可能。

通常认为,活性金属起到了活化 H_2 的作用,金属粒子分散度会显著影响反应活性。催化剂的尖晶石结构能够显著提升催化稳定性,然而目前尖晶石中的金属粒子如何影响反应活性仍存在争议。

以 Cu 基尖晶石为例,BAHMANPOUR等^[52]研究认为尖晶石中的 Cu^{2+} 在RWGS反应过程中不会被还原为 Cu^0 ,而双配位 Cu^{2+} 是反应的关键活性点位,由于尖晶石晶格通过强金属-载体相互作用固定孤立 Cu^{2+} ,抑制了 Cu 迁移与烧结,因此显著提升了 Cu 基尖晶石催化剂催化活性和稳定性。另有BAHMANPOUR等^[53]认为表面的非尖晶石 Cu 是关键活性中心,孤立 Cu^{2+} 与 CuAl_2O_4 存在强相互作用,通过二氧化硅保护层可有效抑制焙烧过程中 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 烧结与相变,从而维持材料的大比表面积,同时阻断 Cu^{2+} 迁移通道,确保高度分散的 Cu^{2+} 稳定存在于表面。然而,研究人员发现尖晶石中的 Cu^{2+} 在RWGS反应气氛下可以被还

原^[49,59,63],经H₂还原后,新形成的缺陷尖晶石结构能够有效锚定和稳定被还原的金属Cu颗粒,从而获得超细Cu颗粒,显著提升了催化剂催化活性和稳定性^[49]。

本研究团队KANG等^[14]采用固相法合成了纯体相结构的Cu-Al尖晶石催化剂CuAl₂O₄- α ,发现在未经预还原的条件下,其在RWGS反应中表现出显著的“缓释”行为。随着反应进行,Cu从尖晶石晶体中逐渐释放,形成高活性Cu纳米粒子(图4(a)),该动态释放与重构过程实现了活性位持续补充与更新,从而显著提升催化剂长周期运行稳定性。而且,配位状态不同的尖晶石Cu²⁺的还原性能也不同,长时间反应后仍有部分尖晶石Cu²⁺未被还原(图4(b))。在Cu-Mg-Al尖晶石体系中得到了类似的结论。



JOUTSUKA等^[63]对比了不同Cu掺杂量(物质的量分数)的MgAl₂O₄尖晶石催化剂(Mg_{1-x}Cu_xAl₂O₄),发现低Cu掺杂量($x = 0.13 \sim 0.2$)时生成含有短键型Cu八面体配位[CuO₆]_s(两根Cu—O键长为2.01 Å,其余4根为2.14 Å,1 Å = 0.1 nm)的反尖晶石结构,经H₂还原后可生成粒径小于10 nm的Cu纳米颗粒;高Cu掺杂量($x = 0.87$)时生成含有长键型Cu八面体配位[CuO₆]_{el}(两根Cu—O键长为2.20 Å,其余4根为1.99 Å)及长键型Cu八面体配位[CuO₄]_i的混合正/反尖晶石,H₂还原后形成大粒径Cu颗粒(76 nm)。密度泛函理论(DFT)计算证实,低Cu掺杂量时,[CuO₆]_s中的氧电负性更强(Bader电荷为-1.60~-1.54),Cu—O键离子性强,利于低温还原。

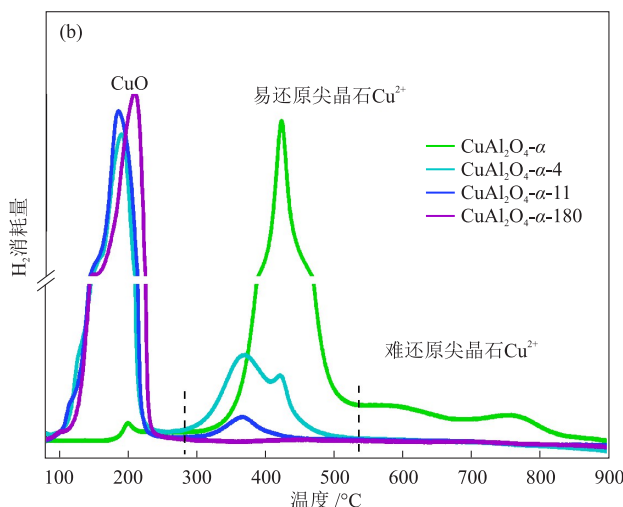


图4 CuAl₂O₄- α 催化剂的XRD谱图(a)和H₂-TPR曲线(b)^[14]

Fig. 4 XRD patterns (a) and H₂-TPR curves (b) of CuAl₂O₄- α catalysts^[14]

氧空位是活化CO₂的重要因素。BAHMANPOUR等^[31]对比研究了Cu-Al尖晶石与Co-Al尖晶石催化剂,发现Cu-Al尖晶石催化剂的反转程度较高、结构更加无序,导致其表面形成了更多的氧空位,这与Cu-Al尖晶石催化剂催化活性更高一致。HU等^[56]通过O 1s XPS谱图表征了CuAl₂O₄尖晶石催化剂表面的氧空位含量,发现碱(NaOH溶液)选择性刻蚀CuAl₂O₄尖晶石表面可以增大表面氧空位含量,其催化活性也得到了显著提升。基于此,通过控制合成条件以实现尖晶石结构与氧空位的共存是合成尖晶石催化剂的重中之重,例如,通过调控Cu-Al尖晶石前驱体的焙烧温度可实现氧空位含量与尖晶石结构完整性的平衡。YE等^[54]发现低温(< 800 °C)焙烧时,催化剂中CuO相含量大,其还原后转化为Cu₂O,导致催化剂催化活性较低;高温(> 800 °C)

焙烧后生成的尖晶石结构更完整,但氧空位急剧减少;800 °C焙烧时,尖晶石结构完整性与氧空位含量平衡最优,此时催化剂RWGS催化性能最高(500 °C时CO₂转化率62.7%,CO选择性100%)。类似的结论在其他金属尖晶石体系中也得到了验证。NAVARRO等^[59]对比了AFe₂O₄(A = Ni、Cu或Zn)尖晶石铁氧体催化剂,发现A为Cu、Ni时形成的反尖晶石结构增大了氧空位含量,因此CuFe₂O₄和NiFe₂O₄催化剂催化活性显著高于形成了正型尖晶石的ZnFe₂O₄催化剂。本研究团队KANG等^[14]研究了不同反应时间的Cu-Al尖晶石催化剂,发现在RWGS反应过程中,尖晶石中的Cu²⁺逐渐缓释,从计量尖晶石物相转变成缺陷尖晶石物相,尖晶石骨架结构发生了Al重排,部分骨架中Al离子从六配位变成了四配位,随着Cu²⁺缓释程度增大,氧空位含量也增大。

尖晶石的晶面结构对 CO_2/CO 吸附行为具有重要影响。WU等^[64]通过DFT计算研究了过渡金属(Fe、Co或Ni)掺杂 CuAl_2O_4 尖晶石的 CO_2/CO 吸附行为,发现:(1)晶面吸附具有偏好性,所有掺杂体系中, CO_2 分子在(110)晶面的吸附强度普遍高于(100)晶面,这是因为(110)晶面具有更多暴露的低配位原子和缺陷位点(如台阶边缘),提供了更强的 CO_2 结合位点,而(100)晶面对CO分子的吸附强度更强;(2)掺杂元素具有定向调控性,Ni和Co掺杂均能促进(110)晶面对 CO_2 的吸附,表明其具有促进 CO_2 活化的潜力,Fe和Ni掺杂则倾向于削弱CO吸附,有助于产物CO的及时脱附避免过度加氢;(3)Co掺杂显著促进了氧空位形成,Fe、Ni掺杂抑制了氧空位形成。

此外,碱性位点对 CO_2 吸附活化也是至关重要的。KIM等^[58]对比了一系列 MAl_2O_4 ($\text{M} = \text{Mg}$ 、 Co 、 Cu 或 Zn)尖晶石催化剂,发现强碱性位点密度与 CO_2 转化率正相关,当强碱性位点密度增大时,在300~400 °C范围内, CO_2 转化率呈线性升高趋势,而且,只有足够强的碱性位点才能有效活化 CO_2 , CuAl_2O_4 因强碱性位点密度最大(123.6 mmol/g)表现出最高的RWGS反应催化性能。

在RWGS反应中,尖晶石催化剂的构效关系可能源于活性位点化学状态、氧空位含量、晶面效应以及表面碱性分布等微观特征的协同或竞争作用,这些因素对其催化活性和稳定性的具体贡献仍需系统研究。关于活性中心的本质仍存争议,例如,Cu基尖晶石上孤立 Cu^{2+} 与非尖晶石 Cu^0 的作用、表面碱性位和氧空位含量的作用。造成这些争议的原因一方面是采用的表征技术不同,比如表征氧空位的方法有O 1s XPS谱图、拉曼光谱和DFT等,采用不同表征方法所得结果可能存在差异;另一方面可能归结于研究体系的不同。在未来的研究中,有必要综合运用不同表征技术,更全面地了解催化剂的构效关系。

3 尖晶石催化剂催化RWGS反应机理

目前研究认为,尖晶石催化剂催化RWGS反应机理可分为氧化还原机理和中间体机理^[65-66]。这两种机理的关键区别在于解离的H物种是否参与生成具有反应活性的中间体^[67]。

BAHMANPOUR等^[52]通过DFT计算了 CuAl_2O_4 (100)表面的双配位铜离子(Cu 2f)上的 H_2 解离过程。结果表明, H_2 在Cu 2f上的解离能垒仅为0.25 eV,且解

离后的H可自发迁移至邻近的三配位氧(O 3f)。作者通过原位DRIFTS实验观察到了甲酸盐中间体,认为在该Cu-Al尖晶石上,RWGS反应按照中间体机理进行。基于缓释催化方法,本研究团队KANG等^[14]通过原位DRIFTS实验证实 CuAl_2O_4 遵循中间体机理, H_2 和 CO_2 可以被Cu纳米粒子和表面羟基协同催化,生成单齿和双齿甲酸盐中间体,最终解离生成产物CO。位于尖晶石六配位 Al^{VI} 上的单齿甲酸盐 Al^{VI} 具有优异的解离性能,容易解离生成CO,对于RWGS反应的贡献较大(图5)。

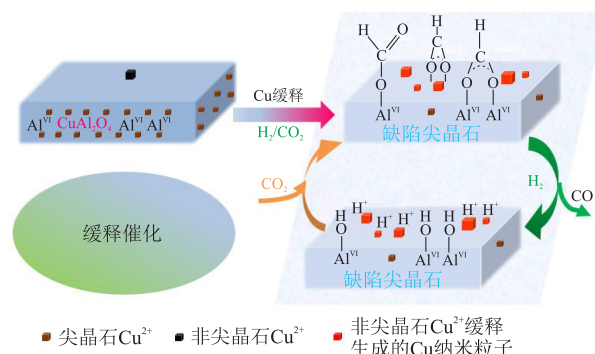


图5 Cu-Al尖晶石缓释催化RWGS反应机理示意图^[14]

Fig. 5 Schematic diagram of sustained release catalytic mechanism of Cu-Al spinel catalysts for RWGS reaction^[14]

然而,HU等^[56]发现不同温度时 CuAl_2O_4 催化剂催化RWGS反应机理不同:在低温区(≤ 350 °C),催化活性提升与氧空位含量增大密切相关,表明此时由氧空位主导的中间体机理(如形成碳酸盐或甲酸盐中间体)是主要反应机理;在高温区(> 350 °C),催化活性随氧空位含量的变化趋缓,此时催化剂遵循金属活性位驱动的氧化还原机理。此外,基于尖晶石铁氧体催化剂 AFe_2O_4 ($\text{A} = \text{Ni}$ 、 Cu 或 Zn),RWGS反应路径遵循B位铁离子主导的氧化还原机理^[59]。类似地,在多金属掺杂的 ZnCr_2O_4 尖晶石体系中也倾向于氧化还原机理,表征结果显示,CO以C端吸附的方式结合,吸附能较低,因而脱附温度较低,有利于产物CO快速脱附,避免其进一步氢化为副产物。在低 $n(\text{H}_2)/n(\text{CO}_2)$ 时,催化剂的CO选择性仍能维持在99.97%,说明 CO_2 分子倾向于在金属-氧化物界面直接发生解离,即氧化还原路径,而不是经历逐步氢化的中间体路径^[62]。

综上所述,尖晶石催化剂催化RWGS反应机理主要有氧化还原机理和中间体机理,Cu-Al尖晶石催化剂主要遵循中间体机理,其他尖晶石催化剂,如 AFe_2O_4 ($\text{A} = \text{Ni}$ 、 Cu 或 Zn)和 ZnCr_2O_4 遵循氧化还原机制。

4 结语与展望

RWGS反应是将CO₂转化为合成气的关键过程,对实现碳资源循环利用和“双碳”目标具有重要意义。本文系统综述了尖晶石催化剂在RWGS反应中的研究进展,得到如下主要结论。

(1)尖晶石催化剂催化性能与制备方法紧密相关。制备方法和后处理工艺显著影响尖晶石催化剂的晶相组成、比表面积、氧空位含量和活性金属分散度,进而影响其催化活性和稳定性。

(2)Cu基尖晶石催化剂(尤其是Cu-Al尖晶石催化剂)是目前研究最广泛、催化性能最突出的尖晶石催化剂,其适中的加氢性能是高CO选择性的关键因素,通过掺杂、表面修饰或优化合成工艺,可进一步抑制烧结、提高活性位点分散度和稳定性。

(3)构效关系研究主要集中在能够活化CO₂的氧空位、碱性位和晶面结构上。尖晶石催化剂催化RWGS反应机理主要有中间体机理和氧化还原机理。

尽管关于尖晶石催化剂在RWGS反应中的研究取得了显著进展,但其实际工业化应用仍面临诸多挑战,建议在以下三方面进行重点研究。

(1)解析尖晶石催化剂活性位点的本质,结合原位表征技术(如原位XAFS、环境TEM和近常压XPS)和理论计算,实时追踪尖晶石催化剂在工况反应气氛下尖晶石的结构演变、价态变化和活性位点变化,明确关键活性物种及构效关系。

(2)深入研究反应机理。对于尖晶石催化剂,A位或B位金属不同,反应路径可能截然不同,结合原位表征技术、同位素示踪、瞬态响应实验和DFT计算技术,揭示不同尖晶石催化剂的详细反应网络、决速步及中间体演化规律,建立机理模型,为催化剂理性设计提供理论指导。

(3)探索机器学习在尖晶石催化剂设计和性能预测中的应用,以及尖晶石催化剂在光电催化等新兴CO₂转化技术中的应用。

参考文献

- [1] MODAK A, GHOSH A, BHAUMIK A, et al. CO₂ hydrogenation over functional nanoporous polymers and metal-organic frameworks [J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2021, 290: 102349.
- [2] AI X, XIE H M, CHEN S M, et al. Highly dispersed mesoporous Cu/γ-Al₂O₃ catalyst for RWGS reaction [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, 47(33): 14884-14895.
- [3] WANG S H, CAI J Z, WANG I, et al. An experimental and kinetic modeling study of CO₂ hydrogenation to CO over Cu-Al catalyst utilizing MFB-TGA-MS [J]. *Carbon Capture Science & Technology*, 2024, 10: 100163.
- [4] PARASTAEV A, MURAVEV V, HUERTAS OSTA E, et al. Boosting CO₂ hydrogenation via size-dependent metal-support interactions in cobalt/ceria-based catalysts [J]. *Nature Catalysis*, 2020, 3(6): 526-533.
- [5] TADA S, OTSUKA F, FUJIWARA K, et al. Development of CO₂-to-methanol hydrogenation catalyst by focusing on the coordination structure of the Cu species in spinel-type oxide Mg_{1-x}Cu_xAl₂O₄ [J]. *ACS Catalysis*, 2020, 10(24): 15186-15194.
- [6] SONG L X, WANG H, WANG S, et al. Dual-site activation of H₂ over Cu/ZnAl₂O₄ boosting CO₂ hydrogenation to methanol [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2023, 322: 122137.
- [7] DA SILVA A H M, VIEIRA L H, SANTANTA C S, et al. Ethanol formation from CO₂ hydrogenation at atmospheric pressure using Cu catalysts: Water as a key component [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, 324: 122221.
- [8] CHIANG C L, LIN K S, CHUANG H W. Direct synthesis of formic acid via CO₂ hydrogenation over Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 172: 1957-1977.
- [9] HONG Z, JIN Y X, WANG S Y, et al. Enhanced catalytic stability of non-stoichiometric Cu-Al spinel catalysts for dimethyl ether synthesis from syngas: Effect of coordination structure [J]. *Fuel Processing Technology*, 2023, 247: 107772.
- [10] GAO P, LI S G, BU X N, et al. Direct conversion of CO₂ into liquid fuels with high selectivity over a bifunctional catalyst [J]. *Nature Communications*, 2017, 9(10): 1019-1024.
- [11] VISCONTI C G, MARTINELLI M, FALBO L, et al. CO₂ hydrogenation to lower olefins on a high surface area K-promoted bulk Fe-catalyst [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 200: 530-542.
- [12] NI Y M, CHEN Z Y, FU Y, et al. Selective conversion of CO₂ and H₂ into aromatics [J]. *Nature Communications*, 2018, 9: 3457.
- [13] BAHMANPOUR A M, SIGNORILE M, KRÖCHER O. Recent progress in syngas production via catalytic CO₂ hydrogenation reaction [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 295: 120319.
- [14] KANG H F, LIU Y J, LU Y, et al. Exploring the sustained release catalysis of CuAl₂O₄ spinel for highly effective CO₂ conversion to CO [J]. *Journal of Catalysis*, 2024, 432: 115427.
- [15] 吕扬平, 张耀远, 王瑞浦, 等. 逆水汽变换反应铜基催化剂研究进展[J]. *工业催化*, 2024, 32(5): 1-17.
- [16] LV Y P, ZHANG Y Y, WANG R P, et al. Recent progress on Cu-based catalysts for reverse water gas shift reaction [J]. *Industrial Catalysis*, 2024, 32(5): 1-17.
- [17] CHEN X D, SU X, SU H Y, et al. Theoretical insights and the corresponding construction of supported metal catalysts for highly selective CO₂ to CO conversion [J]. *ACS Catalysis*, 2017, 7(7): 4613-4620.
- [17] MATSUBU J C, YANG V N, CHRISTOPHER P. Isolated metal active site concentration and stability control catalytic CO₂ reduction selectivity [J]. *Journal of the American*

- Chemical Society, 2015, 137(8): 3076-3084.
- [18] GOGUET A, MEUNIER F, BREEN J, et al. Study of the origin of the deactivation of a Pt/CeO catalyst during reverse water gas shift (RWGS) reaction [J]. *Journal of Catalysis*, 2004, 226(2): 382-392.
- [19] LU B W, KAWAMOTO K. Preparation of mesoporous CeO₂ and monodispersed NiO particles in CeO₂, and enhanced selectivity of NiO/CeO₂ for reverse water gas shift reaction [J]. *Materials Research Bulletin*, 2014, 53: 70-78.
- [20] WANG L H, LIU H, LIU Y, et al. Effect of precipitants on Ni-CeO₂ catalysts prepared by a co-precipitation method for the reverse water-gas shift reaction [J]. *Journal of Rare Earths*, 2013, 31(10): 969-974.
- [21] WANG L H, ZHANG S X, LIU Y. Reverse water gas shift reaction over Co-precipitated Ni-CeO₂ catalysts [J]. *Journal of Rare Earths*, 2008, 26(1): 66-70.
- [22] XU W, RAMÍREZ P J, STACCHIOLA D, et al. The carburization of transition metal molybdates (M_xMoO₄, M = Cu, Ni or Co) and the generation of highly active metal/carbide catalysts for CO₂ hydrogenation [J]. *Catalysis Letters*, 2015, 145(7): 1365-1373.
- [23] CHEN C S, CHENG W H, LIN S S. Study of iron-promoted Cu/SiO₂ catalyst on high temperature reverse water gas shift reaction [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2004, 257(1): 97-106.
- [24] CHEN C S, CHENG W H, LIN S S. Enhanced activity and stability of a Cu/SiO₂ catalyst for the reverse water gas shift reaction by an iron promoter [J]. *Chemical Communications*, 2001, (18): 1770-1771.
- [25] 戴卉, 蒋洋洋, 周昌健. Cu/MoX 催化剂的 RWGS 反应催化性能研究[J]. *低碳化学与化工*, 2025, 50(2): 31-37.
DAI H, JIANG Y Y, ZHOU C J. Study on catalytic performances of Cu/MoX catalysts in RWGS reaction [J]. *Low-Carbon Chemistry and Chemical Engineering*, 2025, 50(2): 31-37.
- [26] ZHANG X, ZHU X B, LIN L L, et al. Highly dispersed copper over β -Mo₂C as an efficient and stable catalyst for the reverse water gas shift (RWGS) reaction [J]. *ACS Catalysis*, 2016, 7(1): 912-918.
- [27] 张译文, 戴咏川, 么志伟, 等. 程序升温碳化法一步合成 Cu/ β -Mo₂C 催化剂及其 RWGS 反应性能研究[J]. *低碳化学与化工*, 2023, 48(4): 23-28.
ZHANG Y W, DAI Y C, YAO Z W, et al. One step synthesis of Cu/ β -Mo₂C catalyst by temperature programmed carbonization method and its performance in RWGS reaction [J]. *Low-Carbon Chemistry and Chemical Engineering*, 2023, 48(4): 23-28.
- [28] OREGÉ J I, WEI J, GE Q, et al. Spinel-structured nanocatalysts: New opportunities for CO₂ hydrogenation to value-added chemicals [J]. *Nano Today*, 2023, 51: 101914.
- [29] ZHAO Q, YAN Z H, CHEN C C, et al. Spinels: Controlled preparation, oxygen reduction/evolution reaction application, and beyond [J]. *Chemical Reviews*, 2017, 117(15): 10121-10211.
- [30] BRIK M G, SUCHOCKI A, KAMINSKA A. Lattice parameters and stability of the spinel compounds in relation to the ionic radii and electronegativities of constituting chemical elements [J]. *Inorganic Chemistry*, 2014, 53(10): 5088-5099.
- [31] BAHMANPOUR A M, HÉROGUELA F, KILIÇA M, et al. Essential role of oxygen vacancies of Cu-Al and Co-Al spinel oxides in their catalytic activity for the reverse water gas shift reaction [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 266: 118669.
- [32] DASIREDDY V D B C, ŠTEFANČIČ N S, LIKOZAR B. Correlation between synthesis pH, structure and Cu/MgO/Al₂O₃ heterogeneous catalyst activity and selectivity in CO₂ hydrogenation to methanol [J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2018, 28: 189-199.
- [33] LIU L, LIN Y J, HU Y R, et al. ZnAl₂O₄ spinel-supported PdZn _{β} catalyst with parts per million Pd for methanol steam reforming [J]. *ACS Catalysis*, 2022, 12(4): 2714-2721.
- [34] OKAL J, ZAWADZKI M. Combustion of propane over novel zinc aluminate-supported ruthenium catalysts [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2011, 105(1/2): 182-190.
- [35] BAE Y G, HONG J S. Enhancement of surface morphology and catalytic kinetics of NiAl₂O₄ spinel-derived Ni catalyst to promote dry reforming of methane at low temperature for the direct application to a solid oxide fuel cell [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 446: 136978.
- [36] LIU Y J, KANG H F, HOU X N, et al. Sustained release catalysis: Dynamic copper releasing from stoichiometric spinel CuAl₂O₄ during methanol steam reforming [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2023, 323: 122043.
- [37] SONG H Q, LAUDENSCHLEGER D, CAREY J J, et al. Spinel-structured ZnCr₂O₄ with excess Zn is the active ZnO/Cr₂O₃ catalyst for high-temperature methanol synthesis [J]. *ACS Catalysis*, 2017, 7(11): 7610-7622.
- [38] LIU X L, WANG M H, YIN H R, et al. Tandem catalysis for hydrogenation of CO and CO₂ to lower olefins with bifunctional catalysts composed of spinel oxide and SAPO-34 [J]. *ACS Catalysis*, 2020, 10(15): 8303-8314.
- [39] CHOI Y H, RA E C, KIM E H, et al. Sodium-containing spinel zinc ferrite as a catalyst precursor for the selective synthesis of liquid hydrocarbon fuels [J]. *ChemSusChem*, 2017, 10(23): 4764-4770.
- [40] ZHANG Z Q, YIN H R, YU G D, et al. Selective hydrogenation of CO₂ and CO into olefins over sodium- and zinc-promoted iron carbide catalysts [J]. *Journal of Catalysis*, 2021, 395: 350-361.
- [41] PIRIYASURAWONG K, PANPRANOT J, MEKASUWANDUMRONG O, et al. CO₂ hydrogenation over FSP-made iron supported on cerium modified alumina catalyst [J]. *Catalysis Today*, 2021, 375: 307-313.
- [42] GUO L S, LI J, ZENG Y, et al. Heteroatom doped iron-based catalysts prepared by urea self-combustion method for efficient CO₂ hydrogenation [J]. *Fuel*, 2020, 276: 118102.
- [43] ELISHAV O, SHENER Y, BEILIN V, et al. Electrospun Fe-Al-O nanobelts for selective CO₂ hydrogenation to light olefins [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(22): 24855-24867.

- [44] IANOŞ R, BĂBUŢĂ R, PĂCURARIU C, et al. Combustion synthesis of ZnAl_2O_4 powders with tuned surface area [J]. *Ceramics International*, 2017, 43(12): 8975-8981.
- [45] OSAKI T. Synthesis of $\text{Zn}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ spinels at low temperature and atmospheric pressure [J]. *Journal of Materials Science*, 2017, 53(5): 3250-3266.
- [46] QING S J, HOU X N, LIU Y J, et al. Strategic use of CuAlO_2 as a sustained release catalyst for production of hydrogen from methanol steam reforming [J]. *Nature Communications*, 2018, 54(86): 12242-12245.
- [47] LIU Y J, QING S J, HOU X N, et al. Temperature dependence of Cu-Al spinel formation and its catalytic performance in methanol steam reforming [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2017, 7(21): 5069-5078.
- [48] 李光俊, 郝宏娟, 张素红, 等. 尖晶石 CuM_2O_4 ($M = \text{Al}, \text{Fe}, \text{Cr}$) 催化甲醇重整反应的特性[J]. *燃料化学学报*, 2012, 40(12): 1466-1471.
LI G J, XI H J, HANG S H, et al. Catalytic characteristics of spinel CuM_2O_4 ($M = \text{Al}, \text{Fe}, \text{Cr}$) for the steam reforming of methanol [J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2012, 40(12): 1466-1471.
- [49] MA N, WANG X T, LIU X M, et al. Highly dispersed antisintering Cu catalyst from Cu-Al spinel oxide obtained by using surface solid reaction for reverse water-gas shift [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2023, 62(13): 5533-5542.
- [50] 刘雅杰, 庆绍军, 侯晓宁, 等. Cu-Al 尖晶石的合成及非等温生成动力学分析[J]. *燃料化学学报*, 2020, 48(3): 338-348.
LIU Y J, QING S J, HOU X N, et al. Synthesis of Cu-Al spinels and its non-isothermal formation kinetics analysis [J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2020, 48(3): 338-348.
- [51] 潘敏慧, 王威威, 陈婷. CuMn_2O_4 尖晶石催化剂制备及其 CO_2 加氢反应性能研究[J]. *山东化工*, 2025, 54(10): 38-45.
PAN M H, WANG W W, CHEN T. Preparation of CuMn_2O_4 spinel catalyst and its performance in CO_2 hydrogenation reactions [J]. *Shandong Chemical Industry*, 2025, 54(10): 38-45.
- [52] BAHMANPOUR A M, HÉROGUEL F, KILIÇ M, et al. Cu-Al spinel as a highly active and stable catalyst for the reverse water gas shift reaction [J]. *ACS Catalysis*, 2019, 9(7): 6243-6251.
- [53] BAHMANPOUR A M, LE MONNIER B P, DU Y P, et al. Increasing the activity of the $\text{Cu}/\text{CuAl}_2\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst for the RWGS through preserving the Cu^{2+} ions [J]. *Chemical Communications*, 2021, 57(9): 1153-1156.
- [54] YE Z H, ZHAO J J, ZHENG J Y, et al. Surface oxygen vacancy regulation and active metal doping for Cu-Al based spinel catalysts synthesis toward high-efficiency reverse water-gas shift reaction [J]. *Catalysis Today*, 2025, 443: 114968.
- [55] KIM Y, KIM Y, YEOM H, et al. Consequence of controlled hydrogen spillover on $\text{FeK}/\text{CuAl}_2\text{O}_4$ in CO_2 hydrogenation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 493: 152614.
- [56] HU M, HU H Y, TANG S Q, et al. Enhanced CuAl_2O_4 catalytic activity via alkalization treatment toward high CO_2 conversion during reverse water gas shift reaction [J]. *Catalysts*, 2022, 12(12): 1511.
- [57] 刘雅杰, 康荷菲, 鲁晔, 等. 铝源对 Cu-Al 尖晶石物化性质和逆水煤气变换性能的影响[J]. *燃料化学学报(中英文)*, 2024, 52(6): 809-819.
LIU Y J, KANG H F, LU Y, et al. Effect of Al source on the physicochemical properties of Cu-Al spinel catalysts and the catalytic performance for reverse water gas shift [J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2024, 52(6): 809-819.
- [58] KIM Y S, KWON S D, SONG Y H, et al. Catalytic CO_2 hydrogenation using mesoporous bimetallic spinel oxides as active heterogeneous base catalysts with long lifetime [J]. *Journal of CO_2 Utilization*, 2020, 36: 145-152.
- [59] NAVARRO J C, HURTADO C, GONZALEZ-CASTAÑO M, et al. Spinel ferrite catalysts for CO_2 reduction via reverse water gas shift reaction [J]. *Journal of CO_2 Utilization*, 2023, 68: 102356.
- [60] LIU Y, MURTHY P R, ZHANG X, et al. Phase transformation of iron oxide to carbide and Fe_3C as an active center for the RWGS reaction [J]. *New Journal of Chemistry*, 2021, 45(47): 22444-22449.
- [61] CASTELLANOS-BELTRAN I J, PERREAULT L, BRAIDY N. Application of Ni-spinel in the chemical-looping conversion of CO_2 to CO via induction-generated oxygen vacancies [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2021, 125(13): 7213-7226.
- [62] HOU H, HOU L M, YU Q, et al. Electroplating sludge-derived multiple-metal-doped spinel with superior CO selectivity in reverse water-gas-shift reaction [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2022, 10(6): 2214-2223.
- [63] JOUTSUKA T, HAMAMURA R, FUJIWARA K, et al. Understanding the structure of Cu-doped MgAl_2O_4 for CO_2 hydrogenation catalyst precursor using experimental and computational approaches [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, 47(50): 21369-21374.
- [64] WU R D, LI L, LU Z H, et al. DFT insights into doping and oxygen vacancy effects on CO and CO_2 adsorptions over CuAl_2O_4 spinel surfaces [J]. *Journal of Catalysis*, 2024, 434: 115502.
- [65] 李鹏阳, 王改荣, 牛佳星, 等. 逆水煤气变换反应机理及催化剂研究进展[J]. *燃料化学学报(中英文)*, 2025, 53(1): 1-14.
LI P Y, WANG G R, NIU J X, et al. Research progress on mechanism and catalysts for reverse water-gas shift reaction [J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2025, 53(1): 1-14.
- [66] 侯章贵, 吴冲冲, 张斯然. 二氧化碳逆水煤气变换的研究进展[J]. *无机盐工业*, 2024, 56(11): 105-115.
HOU Z G, WU C C, ZHANG S R. Research progress of CO_2 conversion via reverse water-gas shift reaction [J]. *Inorganic Chemicals Industry*, 2024, 56(11): 105-115.
- [67] CHEN X D, SU X, LIANG B L, et al. Identification of relevant active sites and a mechanism study for reverse water gas shift reaction over Pt/CeO_2 catalysts [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2016, 25(6): 1051-1057.