

引用:汤云祥,张亚男,孔令恒,等. Ni 纳米颗粒负载 Al_2O_3 纳米片的光热耦合催化 CO_2 甲烷化性能研究[J]. 聊城大学学报(自然科学版),2025,38(4):587-595.

Citation:TANG Yunxiang, ZHANG Yanan, KONG Lingheng, ZHU Yaowei, ZHAO Xiaolei. Ni nanoparticles supported Al_2O_3 nanosheet for photo-thermal catalytic CO_2 methanation[J]. Journal of Liaocheng University (Natural Science Edition), 2025,38(4):587-595.

文章编号 1672-6634(2025)04-0587-09

DOI 10.19728/j.issn1672-6634.2024120013

Ni 纳米颗粒负载 Al_2O_3 纳米片的光热耦合 催化 CO_2 甲烷化性能研究

汤云祥,张亚男,孔令恒,朱耀威,赵晓蕾

(泰山学院 化学与化工学院,山东 泰安 271000)

摘要 光热耦合催化 CO_2 甲烷化是缓解温室效应和解决能源危机的一种有前景的策略,但在实现理想的转化效率和高选择性目标产物方面仍面临诸多挑战。为此提出了一种在 Al_2O_3 纳米片表面原位生长 Ni 纳米颗粒的方法,用于光热耦合催化 CO_2 加氢制 CH_4 。X 射线光电子能谱表明,Ni 纳米颗粒与 Al_2O_3 载体之间存在强烈的相互作用,电子能够高效地从 Ni 转移到 Al_2O_3 表面,从而促进反应物的吸附和活化。实验结果表明,在 300 °C 和光照下,Ni/ Al_2O_3 -3 催化剂表现出最高的 CO_2 加氢活性, CH_4 产率为 $32.4 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$,选择性高达 93.3%,其活性较传统浸渍法制备的 Ni- Al_2O_3 催化剂提高了 3.4 倍。此外,机理研究表明,Ni/ Al_2O_3 催化剂上的 CO_2 甲烷化反应遵循甲酸盐途径,光照能够有效促进反应物和中间物种的活化和转化,从而提高催化活性。

关键词 Ni 纳米颗粒; Al_2O_3 纳米片;光热耦合催化; CO_2 甲烷化

中图分类号 X701;O643.36

文献标志码 A

开放科学(资源服务)标识码(OSID)



本文含有增强出版内容。

Ni nanoparticles supported Al_2O_3 nanosheet for photo-thermal catalytic CO_2 methanation

TANG Yunxiang, ZHANG Yanan, KONG Lingheng,

ZHU Yaowei, ZHAO Xiaolei

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Taishan University, Tai'an 271000, China)

Abstract Photo-thermal catalytic CO_2 methanation is a promising strategy to mitigate the greenhouse effect and address the energy crisis. However, it still faces several challenges in achieving ideal conversion efficiency and high selectivity for target products. In this work, a method was proposed to in situ grow Ni nanoparticles on the surface of Al_2O_3 nanosheets for photo-thermal catalytic CO_2 hydrogenation to CH_4 . X-ray photoelectron spectroscopy reveals a strong interaction between the Ni nanoparticles and the Al_2O_3 support, allowing efficient electron transfer from Ni to the Al_2O_3 surface, which facilitates the adsorption

收稿日期:2024-12-23

基金项目:国家自然科学基金项目(52102290);山东省自然科学基金项目(ZR2023QB231)资助

通信作者:汤云祥,男,汉族,博士,讲师,研究方向:新能源材料,E-mail:yxt@tsu.edu.cn.

and activation of reactants. Experimental results show that the Ni/Al₂O₃-3 catalyst exhibits the highest CO₂ hydrogenation activity, with a CH₄ yield of 32.4 mmol · g⁻¹ · h⁻¹ and a selectivity of 93.3%, which is 3.4 times higher than that of the Ni-Al₂O₃ catalyst prepared by conventional impregnation. Moreover, mechanism studies manifest that the CO₂ methanation reaction on Ni/Al₂O₃ catalysts follows the formate pathway, and light irradiation effectively promotes the activation and conversion of reactants and intermediate, thereby enhancing catalytic activity.

Keywords Ni nanoparticles; Al₂O₃ nanosheets; photo-thermal catalysis; CO₂ methanation

0 引言

大气中二氧化碳(CO₂)浓度的持续增加对全球生态环境造成了严重影响,因此迫切需要开发高效的技术和策略,捕获和利用排放的 CO₂ 以减少环境污染^[1-2]。利用可再生能源产生的氢气(H₂)催化转化 CO₂ 为高附加值化学品,是一种有前景的 CO₂ 减排方法^[3-6]。在这些目标产品中,甲烷(CH₄)被认为是最具经济效益的产物之一。作为天然气的主要成分,CH₄ 具有高能量密度、易液化、便于储存和运输等显著优势,因此在能源生产和储存领域具有巨大的应用潜力。通过将 CO₂ 转化为 CH₄,不仅能够有效利用温室气体,还能提供一种清洁、可持续的能源解决方案,对减缓气候变化和推动能源转型具有重要意义^[7-8]。与传统的热催化或光驱动 CO₂ 加氢生产 CH₄ 相比,将热能和光能相结合的光热耦合催化过程克服了单一光驱动催化效率低和单一热催化反应条件苛刻的缺点,从而为在相对温和反应条件下高效转化 CO₂ 提供了新的途径^[9-10]。

目前,各种贵金属(如 Ru、Ir 和 Pd)以及非贵金属(如 Fe 和 Ni)负载的金属氧化物催化剂已广泛应用于 CO₂ 甲烷化反应中^[11-15]。与其他金属相比,Ni 因其优异的 H₂ 解离能力和较低的成本而更加具有吸引力。在光照下,由负载的纳米颗粒生成的热载流子通常具有比直接光激发产生的载流子更高的能量,能够驱动吸附在表面的分子发生氧化还原反应^[16-17]。此外,在催化剂上构建强金属-载体相互作用(SMSI)已被证明能够有效促进载流子的分离,进而提高反应效率^[18]。同时,SMSI 效应在防止活性位点聚集和促进氧空位生成方面也发挥着关键作用,也会进一步提高催化活性和稳定性^[19]。例如,Dai 等人通过光化学驱动方法制备了一种具有 SMSI 的 Pd/TiO₂ 催化剂,实现了优异的苯乙炔加氢性能。机理研究表明,SMSI 的构建不仅有助于光生载流子的生成和转移,还促进了 Ti³⁺ 物种和氧空位的形成,因此显著提高了催化加氢效率^[20]。Liu 等人设计了一种通过调控 SMSI 来实现高效 CO₂ 加氢的 Ni/ZrO₂ 催化剂。他们发现,SMSI 的调控显著增强了 Ni 纳米颗粒的局部电荷密度,促进了 CO₂ 和 H₂ 分子的吸附和活化,从而表现出更高的催化活性^[21]。这些研究表明,实现金属纳米颗粒与氧化物载体之间的强相互作用已成为合成高效负载催化剂的一种极具潜力的策略。然而,目前大多数已报道的金属基催化材料的制备过程仍主要依赖传统的湿浸渍法,这在金属与载体之间形成可控界面方面存在一定挑战^[22-23]。因此,为了构建具有 SMSI 的高效催化剂,亟需开发一种简单可控、具有广泛适用性的合成策略。

在本工作中,采用原位生长法制备了尺寸分布均匀的 Ni 纳米颗粒负载的 Al₂O₃ 纳米片复合材料,实现了优异的光热耦合催化 CO₂ 甲烷化性能。在全光谱照射下,由于局部表面等离子体共振(LSPR)效应,Ni 纳米颗粒生成的热电子会迁移至 Al₂O₃ 表面,促进 CO₂ 的吸附和活化。此外,Ni 纳米颗粒的光热效应能够提高活性位点周围的局部温度,从而加速反应动力学。为了进行对比,采用传统的浸渍法将 Ni 纳米颗粒负载到 Al₂O₃ 表面(Ni-Al₂O₃)。实验结果表明,Ni/Al₂O₃-3 催化剂在 300 °C 和光照条件下表现出优异的催化活性,CH₄ 产率为 32.4 mmol · g⁻¹ · h⁻¹,选择性高达 93.3%,比相同 Ni 负载量下的 Ni-Al₂O₃ 催化剂高出 3.4 倍(9.4 mmol · g⁻¹ · h⁻¹)。机理研究表明,Ni/Al₂O₃ 催化剂上 CO₂ 甲烷化反应遵循甲酸盐途径,光照有效促进了关键中间体的活化和转化,从而提高了反应活性。本研究为构建具有 SMSI 的非均相催化剂,以实现高效的光热耦合催化 CO₂ 转化提供了新的思路。

1 实验

1.1 催化剂制备

所有试剂均为分析纯,购自上海麦克林公司。(1) NiAl LDH 的制备:首先,将 0.5 mmol 的 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、5 mmol 的 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、2.5 mmol 的 NH_4F 和 10 mmol 的尿素分散到 30 mL 的甲醇溶液中,在室温下搅拌 1 h。然后将混合溶液转移到 100 mL 的不锈钢高压釜中,在 150 °C 下保温 12 h。冷却至室温后,产物通过离心收集,并在 70 °C 烘箱中干燥 12 h。通过调整 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的加入量(0.125、0.25、0.5 和 1 mmol),制备了一系列不同 NiAl 比的 NiAl LDH。(2) Ni/ Al_2O_3 复合材料的制备:将 NiAl LDH 前驱体粉末在 H_2/N_2 气氛($\phi(\text{H}_2) = 5\%$)中以 3 °C/min 的升温速率升温至 500 °C,并在 500 °C 下保持 2 h,得到 Ni/ Al_2O_3 复合材料。通过改变 Ni 前驱体的比例,制备了不同 Ni 负载的 Ni/ Al_2O_3 催化剂,分别命名为 Ni/ Al_2O_3 -1、Ni/ Al_2O_3 -2、Ni/ Al_2O_3 -3 和 Ni/ Al_2O_3 -4。同时,采用相似的制备方法合成了 Al_2O_3 ,仅未引入 Ni 前驱体。催化剂的制备过程如图 1 所示。(3) Ni- Al_2O_3 复合材料的制备:首先,将 200 mg 的 Al_2O_3 分散到 30 mL 的乙醇溶液中搅拌 1 h。然后,加入一定量的 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 至上述溶液中,在室温下继续搅拌 12 h。离心后将产物转移至烘箱中干燥过夜。最后,在 H_2/N_2 气氛($\phi(\text{H}_2) = 5\%$)下以 3 °C/min 的升温速率加热至 500 °C,并在此温度下煅烧 2 h,得到 Ni- Al_2O_3 复合材料。

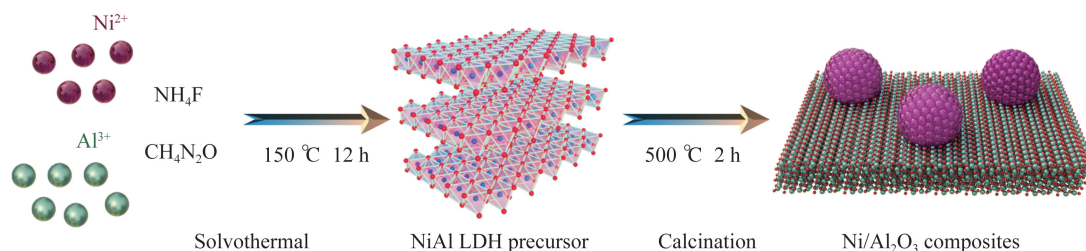


图 1 Ni/ Al_2O_3 复合材料的制备过程示意图

Fig. 1 Schematic preparation process of Ni/ Al_2O_3 composites

1.2 材料表征

采用德国布鲁克公司 D8 ADVANCE 型 X 射线粉末衍射仪(XRD)表征样品的物相组成。采用 FEI Talos F200X G2 透射电子显微镜(TEM)表征样品的微观结构和形貌。采用 Thermo ESCALAB 250XI 型 X 射线光电子能谱仪(XPS)表征样品的表面化学组成。采用美国 Micromeritics 公司生产的 AutoChem II 2920 型化学吸附仪对样品进行 CO_2 -TPD 测试。原位漫反射红外傅立叶变换光谱(In situ DRIFTS)测试和光热耦合催化 CO_2 加氢性能测试细节详见支撑材料。

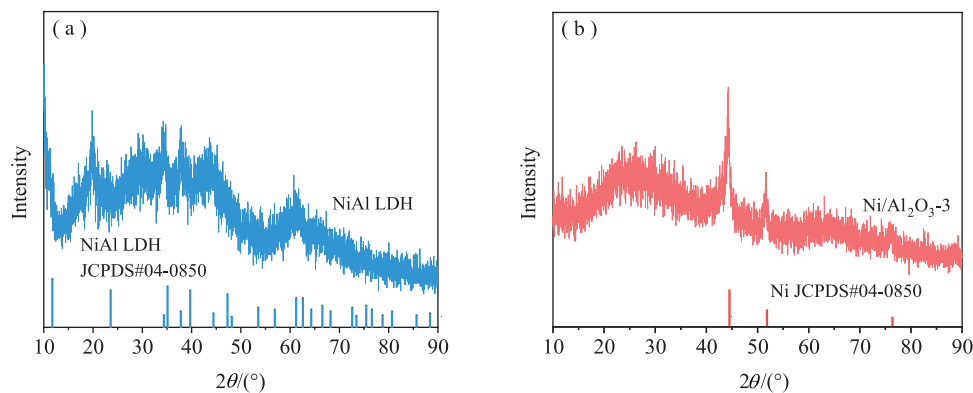
2 结果与讨论

2.1 物相和元素状态分析

催化剂的 XRD 图谱如图 1 所示。对于 NiAl-LDH,所有的衍射峰都与标准卡片 JCPDS No. 15-0087 的特征峰匹配良好,表明 NiAl-LDH 被成功制备^[24]。从 Ni/ Al_2O_3 -3 复合材料的 XRD 图谱中可以看出 Ni 纳米颗粒的衍射峰出现在 44.5°、51.85°和 76.4°,分别对应面心立方 Ni(JCPDS No. 04-0850)的(111)、(200)和(220)晶面^[25]。在 Ni/ Al_2O_3 -3 复合材料中,除了 Ni 的衍射峰外,未观察到 Al_2O_3 的特征峰,表明 Al_2O_3 载体为无定形态。

采用 XPS 分析了催化剂的表面化学组成及各组分之间的相互作用。从 Ni 纳米颗粒的 Ni 2p 核能级谱图中可以看到存在六个峰,其中位于 852.4 和 869.7 eV 处的峰对应于金属 Ni 的 Ni 2p_{3/2} 和 Ni 2p_{1/2} 轨道,位于 855.5 和 872.7 eV 处的峰归属于氧化态的 Ni,可能是由于储存过程中的表面轻微氧化所致。而位于 861.1 和 878.9 eV 的两个峰则属于 Ni^{2+} 的卫星峰[图 3(a)]^[26-27]。对于纯 Al_2O_3 ,Al 2p_{3/2} 和 Al 2p_{1/2} 的特征峰分别位于 74.6 和 75.7 eV,对应于 Al^{3+} ^[28]。而在 Ni/ Al_2O_3 -3 复合材料中,Al 2p_{3/2} 和 Al 2p_{1/2} 的结合

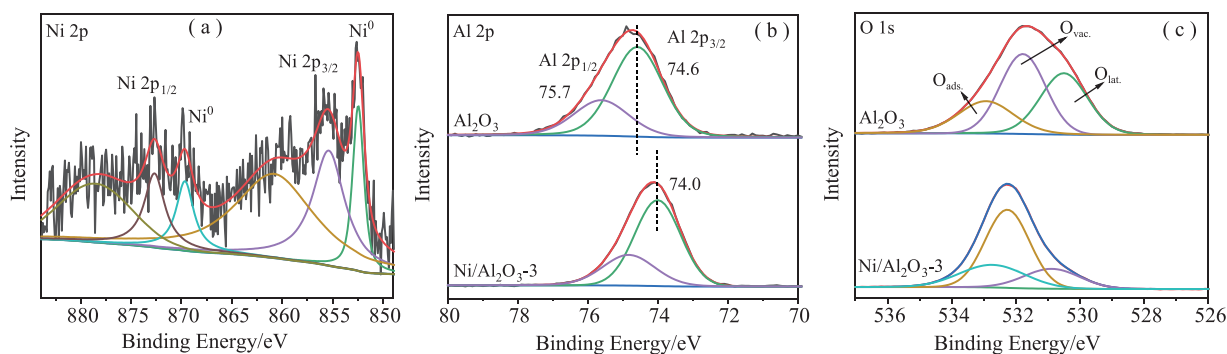
能移动至 74.0 和 74.9 eV, 这表明在 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-3}$ 中存在着由 Ni 纳米颗粒向 Al_2O_3 的电子转移, 进一步证实了 SMSI 效应的存在[图 3(b)]。 Al_2O_3 和 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-3}$ 的 O 1s 谱可以拟合为三种类型的氧物种, 分别对应于 530.5 eV 的晶格氧(O_{lat}), 531.8 eV 的空位氧(O_{vac})和 532.9 eV 的吸附氧(O_{ads})^[29-30]。与纯 Al_2O_3 相比, $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-3}$ 的 O 1s 谱中 O_{vac} 物种的峰面积更大, 表明 Ni 的存在促进了 Al_2O_3 中氧空位的形成[图 3(c)]。这些结果表明了在 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-3}$ 复合材料中 Ni 纳米颗粒与 Al_2O_3 载体之间存在着密切相互作用。



注: (a) NiAl LDH; (b) $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-3}$ 复合材料。

图 2 样品的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of samples



注: (a) Ni 2p; (b) Al 2p; (c) O 1s。

图 3 Al_2O_3 和 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-3}$ 复合材料的高分辨 XPS 能谱

Fig. 3 High-resolution XPS spectra of Al_2O_3 and $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-3}$ composite

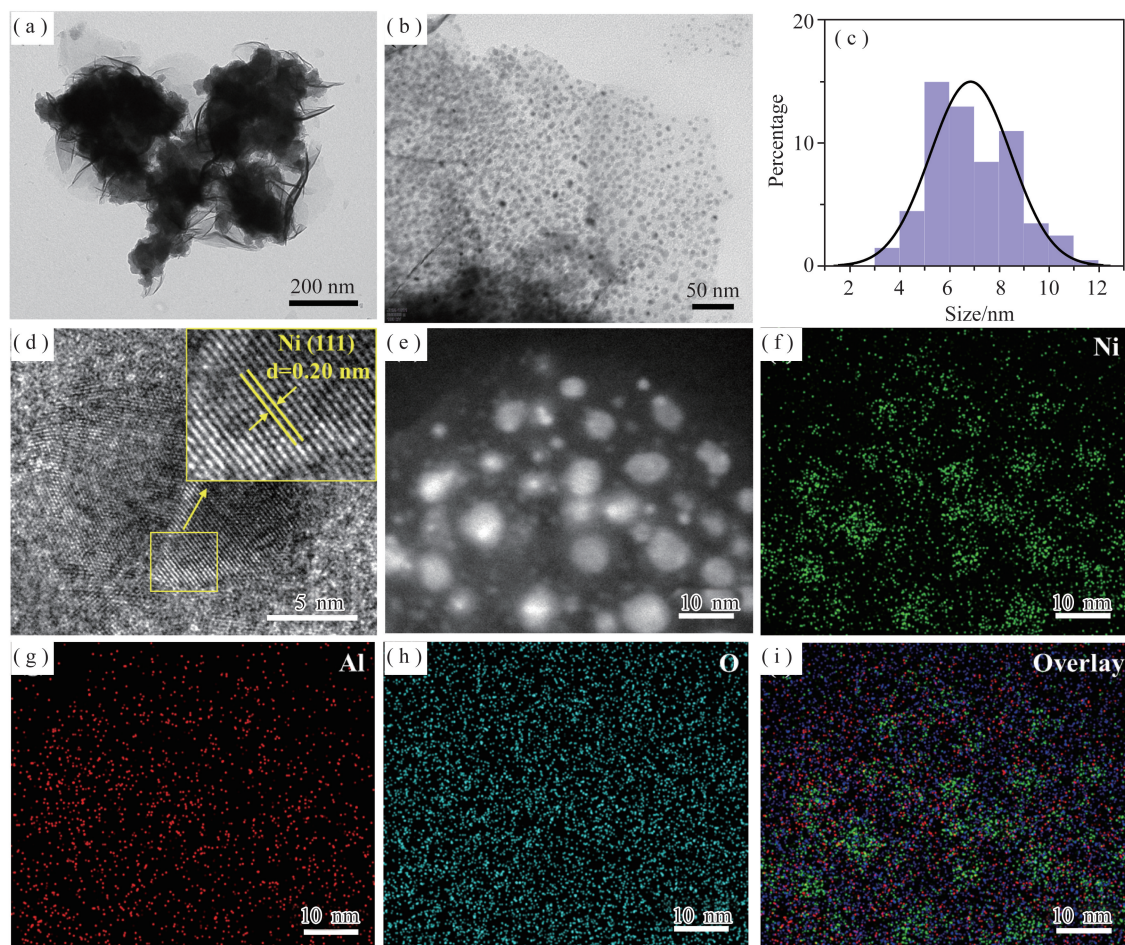
2.2 微观形貌分析

采用 TEM 和高分辨 TEM(HRTEM)观察了催化剂的微观结构和形貌, 如图 4 所示。从 NiAl LDH 的 TEM 图像中可以观察到其表面光滑呈纳米片状。 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的 TEM 图像显示, 该复合材料保留了 NiAl LDH 前驱体的片层状结构, 但在其表面生成了尺寸分布均匀的 Ni 纳米颗粒。通过尺寸统计, Ni 纳米颗粒的尺寸分布范围为 3~12 nm, 平均尺寸约为 6.9 nm。这表明 SMSI 效应通过在颗粒表面形成稳定的界面结构, 有效抑制了金属纳米颗粒的迁移与聚集。 HRTEM 图像中的 0.20 nm 晶格间距对应于 Ni 纳米颗粒的(111)晶面, 进一步证明 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合材料的成功制备。此外, 高角度环形暗场扫描 TEM(HAADF-STEM)和对应的能量分散 X 射线(EDX)元素映射图像进一步显示了 Ni 纳米颗粒在 Al_2O_3 载体上的均匀分布。

2.3 光热耦合催化 CO_2 加氢性能

为了评价 Al_2O_3 和 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合材料的催化性能, 在常压流动石英反应器中进行了光热耦合催化 CO_2 加氢实验。如图 5(a)所示, 由于纯 Al_2O_3 缺乏 H_2 解离所需的活性位点, 即使在 300 °C 和光照条件下, Al_2O_3 的 CO_2 加氢活性也几乎可以忽略不计。对于 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂, 随着反应温度的升高, 所有催化剂的

催化活性均稳步增加,表明 Ni 纳米颗粒是 CO_2 加氢的有效活性位点。在 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 和光照条件下, $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -1 催化剂表现出 $17.4\text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 的 CH_4 产生速率,对应的 CO_2 转化率为 8.7% 。随着 Ni 含量的增加, $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的催化活性逐渐提高,其中 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -3 表现出最高的催化活性, CH_4 产率高达 $32.4\text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, CO_2 转化率为 16.2% , 优于大多数文献中报道的催化剂(表 S1)。然而,进一步增加 Ni 的负载量导致 CH_4 产率下降,可能是因为过量的 Ni 纳米颗粒造成活性金属位点的团聚,从而降低了催化性能。值得注意的是,在 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 和光照条件下,所有 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂对 CH_4 的选择性均在 93% 以上。为了进行对比,通过传统浸渍-煅烧法制备了 $\text{Ni}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂,并对其催化活性进行测试,如图 5(d) 所示。实验结果表明, $\text{Ni}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的 CH_4 产率为 $9.4\text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, 远低于 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -3 催化剂, 这表明 Ni 纳米颗粒与 Al_2O_3 载体的 SMSI 在 CO_2 加氢反应过程中起着至关重要的作用。此外,为了研究光照对催化活性的影响,比较了黑暗和光照下的 CH_4 产率,结果如图 5(e) 所示。在 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 黑暗条件下, $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -3 催化剂的 CH_4 产生速率为 $7.7\text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ (约为光照条件下的 $1/4$), 表明光照可以显著提高热催化反应的催化活性。为了评估 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂在工业应用中的潜力,在 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 和光照条件下进行了 12 h 的长期稳定性测试。如图 5(f) 所示,在 12 h 的持续反应中, CH_4 的产率没有明显降低,表明 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂具有较高的稳定性。另外,表征了稳定性测试后 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的 XRD 和 TEM,进一步证明该催化剂在 CO_2 加氢反应过程中具有优异的稳定性[图 S1]。



注:(a) NiAl LDH 和(b) $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -3 的 TEM 图像;(c) Ni 纳米颗粒的尺寸分布直方图;(d) $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -3 的 HRTEM 图像;(e) $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -3 的 HAADF-STEM 图像以及(f~i) 对应的 EDX 元素分布图。

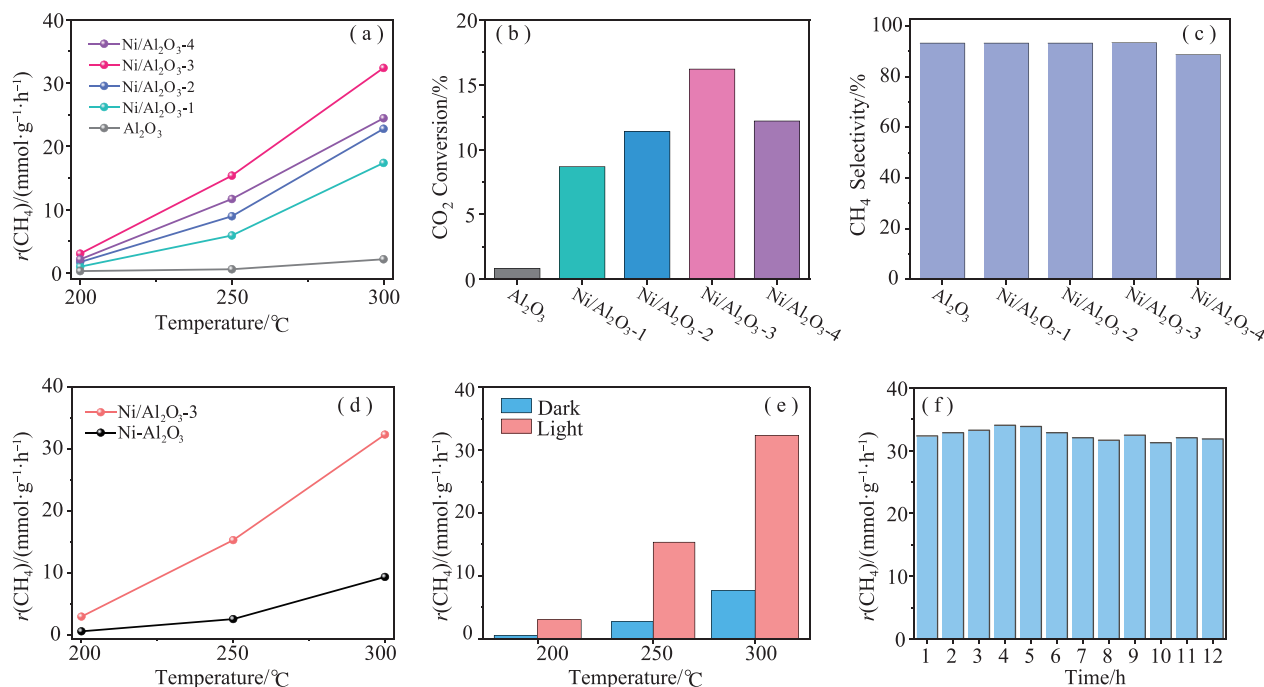
图 4 样品的 TEM 图像、粒径分布、HAADF-STEM 图像和元素分布图

Fig. 4 TEM images, particle size distribution, HAADF-STEM image and elemental mappings of samples

2.4 催化机理研究

为了揭示光热耦合催化 CO_2 加氢反应机理,进行了一系列实验表征和测试。首先,采用 CO_2 -TPD 研究

了 Al_2O_3 和 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂对 CO_2 的吸附行为,如图 6(a)所示。 CO_2 的解吸峰通常可分为 $50\sim 250\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $250\sim 450\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 以上三个不同的温度范围,分别对应轻度、中度和强 CO_2 吸附^[31]。纯 Al_2O_3 在 $236\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $402\text{ }^\circ\text{C}$ 处出现两个解吸峰,可以归因于 Al_2O_3 表面对 CO_2 分子的弱吸附和中等吸附。由于 Al_2O_3 表面存在大量氧空位, Al_2O_3 载体可以有效地吸附和活化 CO_2 。与 Al_2O_3 相比, $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂在 $100\sim 500\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内对 CO_2 的吸附能力显著提高,表明 Ni 纳米颗粒的引入促进了 CO_2 分子在催化剂表面的吸附和活化^[32]。有效的 CO_2 吸附通常是提高 CO_2 转化效率的重要前提之一。



注:(a) Al_2O_3 和 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂在光照和不同反应温度下的 CH_4 产生速率; Al_2O_3 和 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂在 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 和光照下的 (b) CO_2 转化率和(c) CH_4 选择性;(d) $\text{Ni}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -3 催化剂在光照和不同反应温度下的 CH_4 产生速率;(e) $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -3 催化剂在光照和黑暗下的 CH_4 产生速率;(f) $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -3 催化剂在 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 和光照下的稳定性测试。

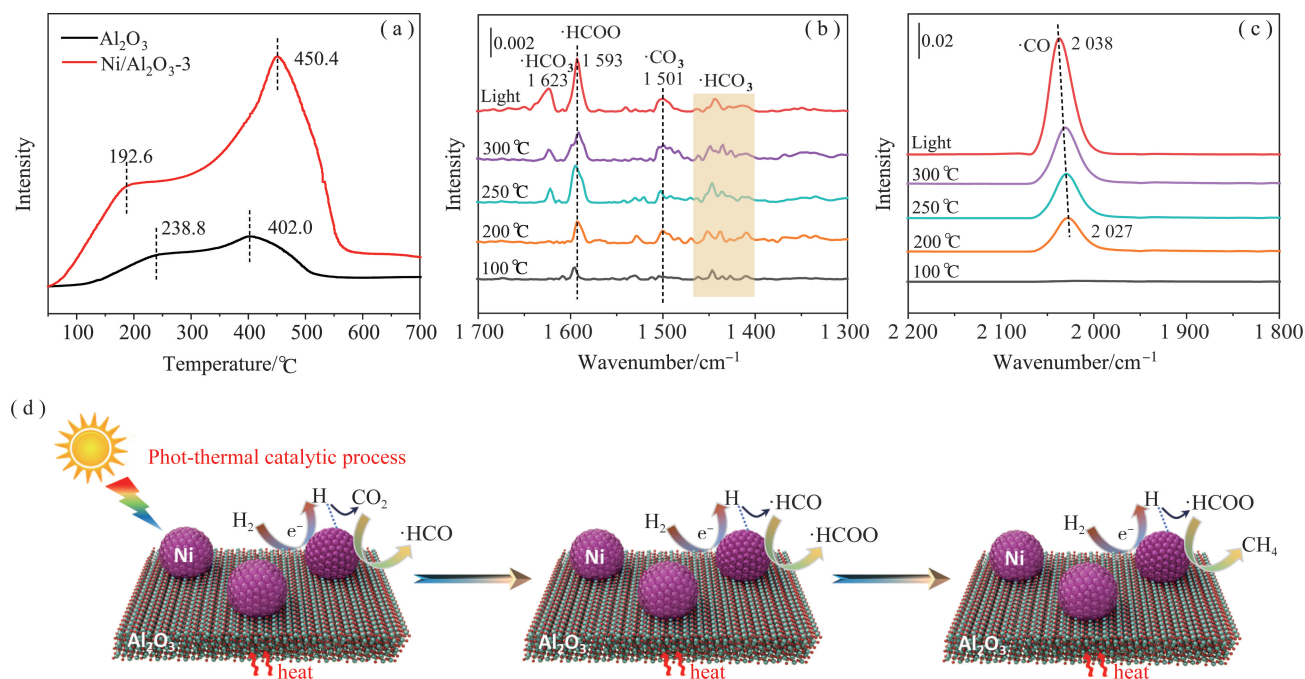
图 5 样品的催化性能

Fig. 5 Catalytic performance of samples

为了阐明光热耦合条件下 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上 CO_2 甲烷化过程中的关键中间体,进行了 in situ DRIFTS 测试。如图 6(b, c)所示,当 CO_2 和 H_2 在 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 下引入反应器时,可以观察到几个振动峰,分别位于 1593 cm^{-1} 和 $1410\sim 1470\text{ cm}^{-1}$ 处。其中, $1410\sim 1470\text{ cm}^{-1}$ 范围内的振动峰对应于碳酸氢盐 ($\cdot\text{HCO}_3$) 物种,表明 CO_2 首先被吸附并以 $\cdot\text{HCO}_3$ 的形式存在。 1593 cm^{-1} 处的吸收峰对应于甲酸盐 ($\cdot\text{HCOO}$) 的特征振动模式,说明 $\cdot\text{HCO}_3$ 进一步转化为了 $\cdot\text{HCOO}$ ^[12]。当温度升高至 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 时,在 1501 cm^{-1} 和 2027 cm^{-1} 处观察到两个新峰,分别对应于碳酸盐 ($\cdot\text{CO}_3$) 物种和 CO 在 Ni 纳米颗粒上的线性吸附 ($\cdot\text{CO}$),表明在 CO_2 加氢反应过程中形成了化学吸附的 CO ^[33-34]。随着温度升高到 $250\text{ }^\circ\text{C}$, $\cdot\text{CO}_3$ 、 $\cdot\text{HCO}_3$ 、 $\cdot\text{HCOO}$ 和 $\cdot\text{CO}$ 物种的峰强度逐渐增强,同时在 1623 cm^{-1} 处出现了一个新的 $\cdot\text{HCO}_3$ 吸收峰,表明高温促进了反应物的活化^[9]。当温度进一步升高至 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 1593 cm^{-1} 处 $\cdot\text{HCOO}$ 物种的峰强度显著降低,而其他物种的峰强度仍在增加,这表明 $\cdot\text{HCOO}$ 物种是 CH_4 生成的关键中间体^[35]。值得注意的是,与 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 时的光谱相比, $300\text{ }^\circ\text{C}$ 时 $\cdot\text{CO}$ 物种在 2027 cm^{-1} 处的峰向更高的频率区域移动,表明催化剂表面上 $\cdot\text{CO}$ 物种的吸附减弱。引入光照后,所有物种的峰强度均显著提高,表明光照能促进反应物和中间物种的活化和转化,从而提高了 CO_2 加氢效率。然而,在整个测试过程中没有观察到 CH_4 的信号,这可能是因为该反应状态下的催化活性较低。

根据上述分析,提出了 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上光热耦合催化 CO_2 甲烷化的反应机理。从图 6(d)中可以看

出, Ni 纳米颗粒和 Al_2O_3 载体都参与了 CO_2 甲烷化过程。Ni 和 Al_2O_3 分别是 H_2 和 CO_2 的吸附和活化位点。首先, CO_2 分子与催化剂表面的 OH^- 相互作用形成 $\cdot\text{HCO}_3$, 然后在 Ni/ Al_2O_3 界面上转化为 $\cdot\text{CO}_2$ 吸附态。随后, $\cdot\text{CO}_2$ 接受来自相邻 Ni 纳米颗粒溢出的 H 原子, 生成 $\cdot\text{HCOO}$ 中间体。根据以往的文献研究, $\cdot\text{HCOO}$ 可以被氢化为 $\cdot\text{HCOOH}$, 并进一步氢化为 $\cdot\text{H}_2\text{COOH}$ 。然后 $\cdot\text{H}_2\text{COOH}$ 连续分解生成 $\cdot\text{CH}_2$, $\cdot\text{CH}_2$ 进一步加氢生成 CH_4 ^[12,36]。此外, 光照下 CH_4 的产率更高可以归因于光诱导电子能够有效促进 H_2 的解离和 CO_2 的活化; 同时通过光热效应增加活性位点周围的局部温度, 提高反应动力学。



注: (a) Al_2O_3 和 Ni/ Al_2O_3 -3 催化剂的 CO_2 -TPD 图谱; (b, c) Ni/ Al_2O_3 -3 催化剂在黑暗和 300 °C 光照下的 in situ DRIFTS 光谱; (d) Ni/ Al_2O_3 催化剂光热耦合催化 CO_2 甲烷化反应机理示意图。

图 6 样品的 CO_2 -TPD 图谱、in situ DRIFTS 光谱和光热耦合催化 CO_2 甲烷化反应机理示意图
Fig. 6 CO_2 -TPD spectra, in situ DRIFTS spectra, and reaction mechanism for photo-thermal catalytic CO_2 methanation process of samples

3 结论

采用原位生长法合成了具有密切金属-载体相互作用的 Ni/ Al_2O_3 复合材料, 增强了金属活性位点与载体材料之间的相互作用, 促进了界面电荷转移效率。与通过传统浸渍-煅烧法制备的 Ni- Al_2O_3 相比, 该复合材料表现出优异的 CO_2 加氢性能。在 300 °C 和光照下, 最大 CH_4 产率为 $32.4 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, 选择性高达 93.3%, CO_2 转化率为 16.2%。与热催化反应相比, 光照条件下催化剂的光诱导载流子和局部光热效应促进了反应物和中间物种的活化和转化, 从而显著提高了催化活性。本研究提出了一种新颖的方法, 通过构建纳米颗粒与金属氧化物基质之间强相互作用的复合催化材料, 实现了在温和条件下 CO_2 的高效转化。

参 考 文 献

- [1] FANG S Y, RAHAMAN M, BHARTI J, et al. Photocatalytic CO_2 reduction[J]. Nature Reviews Methods Primers, 2023, 3(1): 61.
- [2] LEI T Y, WANG D P, YU X, et al. Global iron and steel plant CO_2 emissions and carbon-neutrality pathways[J]. Nature, 2023, 622: 514-520.
- [3] ZHANG D F, ZHANG D, WANG S K, et al. Synthesize magnetic ZnFe_2O_4 @C/ $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{S}$ catalysts with S-scheme heterojunction to achieve extraordinary hydrogen production efficiency[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2024, 657: 672-683.
- [4] KONG Z S, DONG J X, YU J H, et al. Photothermal-enhanced magnetic $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{S}$ /CoB Schottky heterojunction toward photocatalyt-

- ic hydrogen evolution[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 496: 153960.
- [5] 于佳慧, 姚欣彤, 苏萍, 等. $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9/\text{Mn}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{S}$ S型异质结的构筑及其光解水产氢性能研究[J]. *聊城大学学报(自然科学版)*, 2024, 37(1): 52-61.
- [6] LIU S L, HE Y M, FU W J, et al. Hetero-site cobalt catalysts for higher alcohols synthesis by CO_2 hydrogenation: a review[J]. *Journal of CO_2 Utilization*, 2023, 67: 102322.
- [7] YU Y, BIAN Z F, WANG J, et al. CO_2 hydrogenation to CH_4 over hydrothermal prepared ceria-nickel catalysts: performance and mechanism study[J]. *Catalysis Today*, 2023, 424: 113345.
- [8] KIRCHNER J, BAYSAL Z, KURETI S, et al. Activity and structural changes of Fe-based catalysts during CO_2 hydrogenation towards CH_4 -a mini review[J]. *ChemCatChem*, 2020, 12(4): 981-988.
- [9] TANG Y X, WANG H, GUO C, et al. Ruthenium-cobalt solid-solution alloy nanoparticles for enhanced photopromoted thermocatalytic CO_2 hydrogenation to methane[J]. *ACS Nano*, 2024, 18(17): 11449-11461.
- [10] YANG Z Y, ZHAO T T, HAO S Y, et al. Large-scale synthesis of multifunctional single-phase Co_2C nanomaterials[J]. *Advanced Science*, 2023, 10(19): 2301073.
- [11] ZHAI J X, XIA Z H, ZHOU B W, et al. Photo-thermal coupling to enhance CO_2 hydrogenation toward CH_4 over $\text{Ru}/\text{MnO}/\text{Mn}_3\text{O}_4$ [J]. *Nature Communications*, 2024, 15: 1109.
- [12] TANG Y X, ZHAO T T, HAN, H C, et al. Ir-CoO active centers supported on porous Al_2O_3 nanosheets as efficient and durable photo-thermal catalysts for CO_2 conversion[J]. *Advanced Science*, 2023, 10(15): 2300122.
- [13] CHOI H, OH S, PARK J Y. High methane selective Pt cluster catalyst supported on Ga_2O_3 for CO_2 hydrogenation[J]. *Catalysis Today*, 2020, 352: 212-219.
- [14] TANG X, SONG C Q, LI H B, et al. Thermally stable Ni foam-supported inverse CeAlO_x/Ni ensemble as an active structured catalyst for CO_2 hydrogenation to methane[J]. *Nature Communications*, 2024, 15: 3115.
- [15] ZHANG Z Z, CHEN B J, JIA L Y, et al. Unraveling the role of Fe_3C_2 in CH_4 formation during CO_2 hydrogenation over hydrophobic iron catalysts[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2023, 327: 122449.
- [16] MANJAVACAS A, LIU J G, KULKARNI V, et al. Plasmon-induced hot carriers in metallic nanoparticles[J]. *ACS Nano*, 2014, 8(8): 7630-7638.
- [17] ZHENG B Y, ZHAO H, MANJAVACAS A, et al. Distinguishing between plasmon-induced and photoexcited carriers in a device geometry[J]. *Nature Communications*, 2015, 6: 7797.
- [18] TAHIR B, ER P W, TAHIR M, et al. Tailoring metal/support interaction in 0D TiO_2 NPs/MPs embedded 2D MAX composite with boosted interfacial charge carrier separation for stimulating photocatalytic H_2 production[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2020, 8(6): 104529.
- [19] XIAO Z R, ZHANG X W, HOU F, et al. Tuning metal-support interaction and oxygen vacancies of ceria supported nickel catalysts by Tb doping for *n*-dodecane steam reforming[J]. *Applied Surface Science*, 2020, 503: 144319.
- [20] CHEN H, YANG Z Z, WANG X, et al. Photoinduced strong metal-support interaction for enhanced catalysis[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2021, 143(23): 8521-8526.
- [21] YE R P, MA L X, HONG X L, et al. Boosting low-temperature CO_2 hydrogenation over Ni-based catalysts by tuning strong metal-support interactions[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2024, 63(3): e202317669.
- [22] WANG C L, FANG S Y, XIE S H, et al. Thermo-photo catalytic CO_2 hydrogenation over Ru/TiO_2 [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8: 7390-7394.
- [23] LI P, ZHANG S L, XIAO Z R, et al. Ni- TiO_2 catalysts derived from metal-organic framework for efficient photo-thermal CO_2 methanation[J]. *Fuel*, 2024, 357: 129817.
- [24] LIU Y N, MA X H, JIN Z L. Engineering a $\text{NiAl-LDH}/\text{CoS}_x$ S-scheme heterojunction for enhanced photocatalytic hydrogen evolution [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 609: 686-697.
- [25] GENG S Z, JI Y J, SU J Q, et al. Homogeneous metastable hexagonal phase iridium enhances hydrogen evolution catalysis[J]. *Advanced Science*, 2023, 10(11): 2206063.
- [26] LIAN W, CHEN F, WU J, et al. Electronic structure engineering of RuNi alloys decrypts hydrogen and hydroxyl active site separation and enhancement for efficient alkaline hydrogen evolution[J]. *Small*, 2025, 21(7): 2570053.
- [27] LI X J, WAN H T, QI M Y, et al. Photocatalytic imines synthesis integrated with H_2 evolution over Ni doped $\text{Mn}_{0.25}\text{Cd}_{0.75}\text{S}$ catalyst [J]. *Molecular Catalysis*, 2024, 564: 114356.
- [28] XIANG R N, WANG S H, LIAO P S, et al. Electrocatalytic synthesis of pyridine oximes using in situ generated NH_2OH from NO species on nanofiber membranes derived from $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)}$ [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2023, 62(45): e202312239.

- [29] OU G, XU Y, WEN B, et al. Tuning defects in oxides at room temperature by lithium reduction[J]. *Nature Communications*, 2018, 9: 1302.
- [30] DONG C, QU Z P, QIN Y, et al. Revealing the highly catalytic performance of spinel CoMn_2O_4 for toluene oxidation: involvement and replenishment of oxygen species using in situ designed-TP techniques[J]. *ACS Catalysis*, 2019, 9(8): 6698-6710.
- [31] CHEN Y, ZHANG Y M, FAN G Z, et al. Cooperative catalysis coupling photo-/photothermal effect to drive Sabatier reaction with unprecedented conversion and selectivity[J]. *Joule*, 2021, 5(12): 3235-3251.
- [32] HUANG Z L, YUAN Y J, SONG M M, et al. CO_2 hydrogenation over mesoporous Ni-Pt/ SiO_2 nanorod catalysts: determining CH_4/CO selectivity by surface ratio of Ni/Pt[J]. *Chemical Engineering Science*, 2022, 247: 117106.
- [33] MORADZAMAN M, MUL G. Infrared analysis of interfacial phenomena during electrochemical reduction of CO_2 over polycrystalline copper electrodes[J]. *ACS Catalysis*, 2020, 10(15): 8049-8057.
- [34] LIN Y P, ZHU Y P, PAN X L, et al. Modulating the methanation activity of Ni by the crystal phase of TiO_2 [J]. *Catalysis Science & technology*, 2017, 7(13): 2813-2818.
- [35] KATTEL S, LIU P, CHEN J G, Tuning selectivity of CO_2 hydrogenation reactions at the metal/oxide interface[J]. *Journal of American Chemical Society*, 2017, 139(29): 9739-9754.
- [36] XU X L, TONG Y Y, HUANG J, et al. Insights into CO_2 methanation mechanism on cubic ZrO_2 supported Ni catalyst via a combination of experiments and DFT calculations[J]. *Fuel*, 2021, 283, 118867.

(责任编辑:蒲锡鹏)

(上接第 586 页)

- [24] 张菲. 稻壳灰负载二氧化钛光催化剂的固相合成和特性研究[D]. 南宁:广西大学,2013.
- [25] SAGADEVAN S, PAL K, KOTEESWARI P, et al. Synthesis and characterization of TiO_2 /graphene oxide nanocomposite[J]. *Journal of Materials Science Materials in Electronics*, 2017, 28(11):7892-7898.
- [26] 杜明霞,丁春艳,黄灵利,等. 包覆 ZrO_2 的介孔 SBA-15 涂敷纤维素衍生物手性固定相的制备及手性醇的直接拆分[J]. *聊城大学学报(自然科学版)*, 2012, 25(1):57-60.
- [27] LU H Y, DENG C X, YU Z M, et al. Synergistic degradation of fluorene in soil by dielectric barrier discharge plasma combined with $\text{P25}/\text{NH}_2\text{-MIL-125}(\text{Ti})$ [J]. *Chemosphere*, 2022, 296: 133950.
- [28] WANG H J, LI J, QUAN X, et al. Enhanced generation of oxidative species and phenol degradation in a discharge plasma system coupled with TiO_2 , photocatalysis[J]. *Applied Catalysis B:Environmental*, 2008, 83(1-2): 72-77.
- [29] GAO W, XU X Y, HAN X Q, et al. Synergistic catalysis induced by a multicomponent system constructed with combined DBD plasma, $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{FOD}$ and persulfate for trichloroethylene removal[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2024, 5(8):104822-104822.
- [30] 朱丹,陈培,江林,等. 介质阻挡放电等离子体去除水中敌草隆的降解机理[J]. *环境科学研究*, 2014, 27(11): 1360-1366.
- [31] 吴剑,何东,吴海锁,等. 等离子体协同二氧化钛降解四环素废水研究[J]. *水处理技术*, 2020, 46(12):83-88.
- [32] 刘行浩. 气液相等离子体协同石墨烯负载二氧化钛降解水中四环素研究[D]. 合肥:合肥工业大学,2018.
- [33] FENG J W, ZHENG Z, LUAN J F, et al. Degradation of diuron in aqueous solution by ozonation[J]. *Journal of Environmental Science and Health Part B*, 2008, 43 (7): 576-587.
- [34] PELEG M. The chemistry of ozone in the treatment of water[J]. *Water Research*, 1976, 10(5):361-365.
- [35] SILVA R C L, CARVALHO R J, CALFA B A. Kinetics and mass transfer of atrazine ozonation[J]. *Revista Ambiente & Água-An Interdisciplinary Journal of Applied Science*, 2010, 5(2):9-20.

(责任编辑:蒲锡鹏)

支撑材料

Supporting Information

Ni 纳米颗粒负载 Al_2O_3 纳米片的光热耦合催化 CO_2 甲烷化性能研究

Ni nanoparticles supported Al_2O_3 nanosheet for photo-thermal catalytic CO_2 methanation

汤云祥, 张亚男, 孔令恒, 朱耀威, 赵晓蕾

TANG Yunxiang, ZHANG Yanan, KONG Lingheng,
ZHU Yaowei, ZHAO Xiaolei

(泰山学院 化学与化工学院, 山东 泰安 271000)

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Taishan University, Tai'an 271000, China)

1 原位漫反射红外傅立叶变换光谱(In situ DRIFTS)测试

In situ DRIFTS 测试在配备 MCT 检测器的 Bruker Vertex 70 红外光谱仪上进行, 采用美国 Harrick 公司生产配有 CaF_2 窗片和加热管的高温常压原位反应池。首先将 10 mg 催化剂粉末装入反应池样品槽中, 反应池以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率加热至 300°C , 在 H_2/Ar 气氛 [$\phi(\text{H}_2) = 5\%$] 下活化 2 h。预处理完成后用 N_2 冲洗反应池 20 min, 记录背景光谱。随后, 将 CO_2 、 H_2 和 Ar 体积分数分别为 15%、45% 和 40% 的混合气体以 $20\text{ mL}/\text{min}$ 的流速引入反应池, 待达到稳态后采集光谱。为了研究光照对反应路径的影响, 使用配备有 300 W 氙灯(波长范围 $420\sim 780\text{ nm}$, 光强 $0.18\text{ W}/\text{cm}^2$)的光纤, 通过石英窗照射反应池, 并在 300°C 下采集光谱数据。

2 光热耦合催化 CO_2 加氢性能测试

在常压连续流固定床石英管反应器中评估了光热耦合 CO_2 加氢反应的活性。具体实验步骤如下: 首先, 将 50 mg 催化剂与 1.2 g 石英砂(粒径约 0.42 mm)混合, 以防止反应过程中纳米催化剂团聚导致的流动堵塞。然后, 将混合物填充到石英管反应器中, 并用石英棉固定反应器两端。接着, 将体积比为 1:4 的 CO_2 和 H_2 混合气以 $20\text{ mL}/\text{min}$ 的流速引入反应器。使用 300 W 氙灯($200\sim 1100\text{ nm}$, $2.0\text{ W}/\text{cm}^2$)通过石英窗从反应器侧面照射催化剂, 照射面积为 5.76 cm^2 。反应产物通过配备火焰电离检测器(FID)和导热检测器(TCD)的气相色谱仪在线检测。催化剂性能的评价公式如

收稿日期: 2024-12-23

基金项目: 国家自然科学基金项目(52102290); 山东省自然科学基金项目(ZR2023QB231)资助

通信作者: 汤云祥, 男, 汉族, 博士, 讲师, 研究方向: 新能源材料, E-mail: yxt@tsu.edu.cn.

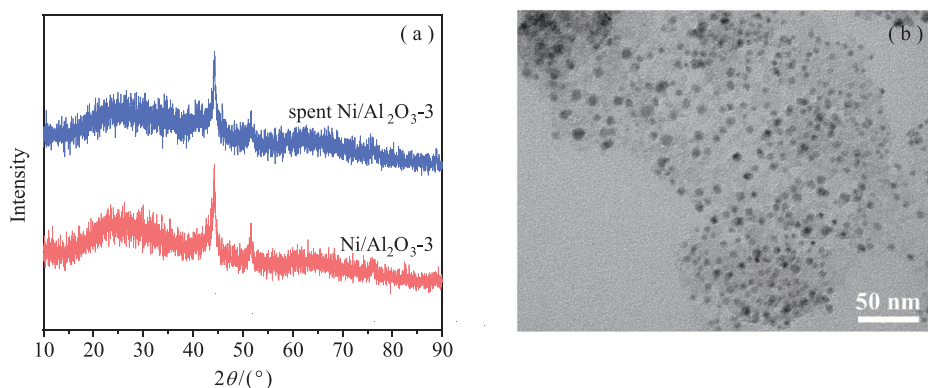
$$X(\text{CO}_2) = \frac{n(\text{CO}_2, \text{in}) - n(\text{CO}_2, \text{out})}{n(\text{CO}_2, \text{in})}, \quad (1)$$

$$S(\text{CH}_4) = \frac{n(\text{CH}_4)}{n(\text{CH}_4) + n(\text{CO}) + n(\text{CH}_3\text{OH})}, \quad (2)$$

$$r(\text{CH}_4) = \frac{v(\text{CO}_2) \times t \times X(\text{CO}_2) \times S(\text{CH}_4)}{V_m \times m}, \quad (3)$$

式中 $X(\text{CO}_2)$ 为 CO_2 的转化率, $S(\text{CH}_4)$ 为 CH_4 的选择性; $n(\text{CO}_2, \text{in})$ 和 $n(\text{CO}_2, \text{out})$ 分别代表入口和出口处的 CO_2 摩尔数; $n(\text{CH}_4)$ 、 $n(\text{CH}_3\text{OH})$ 和 $n(\text{CO})$ 分别代表产物中 CH_4 、 CH_3OH 和 CO 的摩尔数。 $r(\text{CH}_4)$ 为 CH_4 的产生速率, V_m 为气体的摩尔体积, t 为反应时间, m 为催化剂的质量。

3 实验结果



注: (a) $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-3}$ 催化剂 CO_2 加氢反应前后的 XRD 图谱; (b) $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-3}$ 催化剂 CO_2 加氢反应后的 TEM 图像。

图 S1 样品的 XRD 图谱和 TEM 图像

Fig. S1 XRD patterns and TEM image of samples

表 S1 光热耦合催化 CO_2 甲烷化催化剂的性能比较

Tab. S1 Performance comparison of photothermal coupled catalytic CO_2 methanation catalysts

催化剂	光源	温度/℃	CH_4 产率/($\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)	选择性(%)	文献
$\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-3}$	300 W Xe lamp 2.0 W/cm^2 , Full	300	32.4	93.3	本工作
$\text{Ru}/\text{Mg-CeO}_2$	2.9 W/cm^2 , Full	250	26	59	[S1]
Pt/LaCoO_3	300 W Xe lamp 1.2 W/cm^2 , 420~780	200	26.07	79	[S2]
$\text{Ag}_{24}\text{Au}/\text{meso-}\text{Co}_3\text{O}_4$	0.2 W/cm^2 , 350~780	240	23	61	[S3]
$\text{Co}_7\text{Cu}_1\text{Mn}_1\text{O}_x$	300 W Xe lamp 0.23 W/cm^2 , Full	200	14.5	85.3	[S4]
$\text{Ir}@ \text{UiO-66}$	300 W Xe lamp 2.3 W/cm^2 , Full	250	19.9	95	[S5]
Ni/CeO_2	300 W Xe lamp 420~780	290	1.32	/	[S6]

参 考 文 献

- [S1] ZHANG Z Y, LI T, SUN X L, et al. Efficient photo-thermal catalytic CO_2 methanation and dynamic structural evolution over Ru/Mg- CeO_2 single-atom catalyst[J]. Journal of Catalysis, 2024, 430: 115303.
- [S2] WANG L, QI Y, YANG Z, et al. Pt nanoparticles supported LaCoO_3 as highly efficient catalysts for photo-thermal catalytic CO_2 methanation[J]. Green Energy and Resources, 2023, 1(4): 100036.
- [S3] XIONG Y, LIU X, GU D, et al. Ag_{24}Au cluster decorated mesoporous Co_3O_4 for highly selective and efficient photothermal CO_2 hydrogenation[J]. Nano Research, 2022, 15: 4965-4972.
- [S4] HE Z H, LI Z H, WANG Z Y, et al. Photothermal CO_2 hydrogenation to hydrocarbons over trimetallic Co-Cu-Mn catalysts[J]. Green, Chemistry, 2021, 23: 5775-5785.
- [S5] TANG Y, YANG Z, GUO C, et al. Encapsulating Ir nanoparticles into UiO-66 for photo-thermal catalytic CO_2 methanation under ambient pressure[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2022, 10: 12157-12167.
- [S6] YANG Z, ZHENG D, YUE X, et al. The synergy of Ni doping and oxygen vacancies over CeO_2 in visible light-assisted thermal catalytic methanation reaction[J]. Applied Surface Science, 2023, 615: 156311.

(责任编辑:蒲锡鹏)