



Research
Green Chemical Engineering—Article

复合镍基催化剂催化 CO₂ 光热甲烷化反应中氧化铈和氧化钛的助催化作用

Ee Teng Kho, Salina Jantarang, Zhaoke Zheng, Jason Scott*, Rose Amal*

Particles and Catalysis Research Laboratory, School of Chemical Sciences and Engineering, The University of New South Wales, Sydney, NSW 2052, Australia

ARTICLE INFO

Article history:

Received 24 January 2017

Revised 5 April 2017

Accepted 27 April 2017

Available online 17 May 2017

关键词

光热

二氧化碳还原

镍

氧化铈

氧化钛

摘要

太阳能驱动二氧化碳 (CO₂) 转化为燃料是解决 CO₂ 减排和快速增长的世界能源需求的理想方案。本文利用光照辐射镍基负载催化剂床层引发加热效应以促进 CO₂ 的转化, 研究了不同组成的氧化铈-氧化钛复合氧化物载体及其对光热 CO₂ 转化的影响。提高光热 CO₂ 甲烷化活性的两个至关重要的因素分别是: ①优化的镍颗粒负载对于高活性催化面积及用于加热催化床层的更高的光吸收能力是必需的; ②载体上的缺陷位对于促进 CO₂ 吸附及随后的活化是必需的。载体中的钛对维持掺杂氧化铈的氧化铈上的氧空位缺陷起着关键作用。当氧化铈和氧化钛混合比例理想时, 再结合高光吸收以及稳定的还原状态, 有利于 CO₂ 吸附及随后高效光热 CO₂ 甲烷化反应的发生。

© 2017 THE AUTHORS. Published by Elsevier LTD on behalf of the Chinese Academy of Engineering and Higher Education Press Limited Company. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

1. 引言

循环利用二氧化碳 (CO₂) 合成燃料是解决 CO₂ 排放以及全球能源增长需求的有效途径。然而在没有高能量消耗的情况下, CO₂ 的热力学稳定性为其高效转化带来了巨大挑战, 而且这种能量消耗通常是由化石燃料提供的热量。因此对绿色可持续能源的需求成为利用太阳能供热以实现可再生催化循环 CO₂ 的主要驱动力。

太阳能供热主要依赖于吸收太阳辐射后增强的原子振动能, 利用这一原理, 将太阳光聚焦便可获得高温。而局域表面等离子体共振 (LSPR) 现象的发生促进了光热催化反应, 后者已在催化应用领域引起了广泛的关注 [1–5]。导体材料表面的自由电子在与具有特定波长的电磁波相互作用时引发的共振, 会导致等离子体粒子附近

强热能的损耗。如果将等离子体材料 (如金属) 耦合催化能力, 那么局部热点有助于反应分子的活化, Wang 等 [6] 在使用氧化铈负载金催化剂研究 CO₂ 还原的工作中已证实这一点。虽然光辐射加热方面没有经过明确讨论, 但 Meng 等 [7] 在 CO₂ 加氢过程中成功地论证了一个类似的光热概念, 发现在光照条件下催化剂床层温度可达到约 400 °C; 另一个有趣发现是, 在负载相同活性金属的情况下可还原氧化物 (氧化钛) 载体与绝缘氧化物载体相比表现出更高的 CO₂ 转化率。

利用可还原氧化物载体耦合金属活性组分来强化催化活性的例子非常常见。除了参比铜/锌氧化物催化剂, 可还原氧化物载体如氧化钛、氧化铈也广泛用于 CO₂ 催化研究 [8–10], 这是因为在利用这些氧化物时会形成金属-氧化物活性界面。对于 CO₂ 还原反应, 如 CO₂ 制甲醇

* Corresponding author.

E-mail address: jason.scott@unsw.edu.au; r.amal@unsw.edu.au

过程, Graciani等[11]和Yang等[12]分别以氧化铈-氧化钛二元复合载体负载铜和金为催化剂, 论证了活性界面促进反应的作用。氧化铈和氧化钛的组合被证实可稳定氧化铈还原物种($\text{CeO}_x, x < 2$)[13–15], 而这些氧化铈还原物种有利于表面金属的分散[16,17]以及金属-氧化物界面处金属纳米颗粒的表面电荷再分布[12], 进而促进了 CO_2 的吸附和活化。

在我们之前的低温甲烷蒸气重整反应研究中[18], 曾利用氧化铈-氧化钛颗粒独特的氧化还原性能, 研究了不同组成及合成路径下材料性质对重整反应的影响。作为上述研究的延伸, 我们将氧化铈-氧化钛负载镍基催化剂用于 CO_2 甲烷化反应性能研究。在蒸气重整反应研究中[18], CO_2 转化所需的能量是以热的形式提供的, 与之相反, 甲烷化反应是在光热反应体系中操作完成, 即利用光辐射驱动 CO_2 还原。在前面的研究工作中, 根据催化剂活性和选择性定义, 对氧化铈-氧化钛负载镍颗粒催化剂的重要性质, 如比表面积、催化剂形貌、载体结晶度、镍颗粒尺寸、载体及镍颗粒还原性进行了表征。在本文中, 由于反应体系中利用了光辐射, 因此通过紫外可见近红外光谱技术(UV-Vis-NIR)对材料的光学性质进行测定。此外, 由于 CO_2 甲烷化反应和蒸气重整反应相反, 采用了一些与甲烷化过程更相关的分析技术, 如二氧化碳和氢气的程序升温脱附(temperature-programmed desorption, TPD), 而为了加深对催化本质的认识, 也进行了X射线光电谱(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)及镍颗粒尺寸分析。

2. 实验部分

2.1. 催化剂制备

2.1.1. 氧化铈-氧化钛复合氧化物合成

氧化铈-氧化钛复合氧化物($x\text{Ce}-y\text{Ti}$)是通过文献报道的溶胶-凝胶法合成的[18]。简单来说, 先称取一定量的硝酸铈(Aldrich)溶解于20 mL的无水乙醇中, 再向此溶液中加入0.36 mL浓硝酸(Ajax)酸化, 在 $300 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 磁力搅拌的条件下将上述酸化溶液逐滴加入含有10 mL钛酸四丁酯(Sigma-Aldrich)和60 mL无水乙醇的混合溶液中。老化48 h后在马弗炉中以 $1 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的升温速率升温至 $550 \text{ }^\circ\text{C}$ 并保持3 h, 将焙烧产物研磨成粉末。将这些纯净载体记为 $x\text{Ce}-y\text{Ti}_\text{SG}$, 其中, x 和 y 分别表示氧化铈和氧化钛的相对摩尔比, 而SG表示溶胶-凝胶法。本文研究了三种不同摩尔比的混合氧化物, $x:y$ 分别为

20:80、50:50和80:20, 单独的氧化钛(TiO_2_SG)和氧化铈(CeO_2_SG)载体也按照上述流程制备。

2.1.2. $x\text{Ce}-y\text{Ti}$ 载体上镍的浸渍

为制备10 wt%镍负载量的催化剂, 先将1 g载体 $x\text{Ce}-y\text{Ti}_\text{SG}$ 加入5 mL超纯水中 (Millipore, Milli-Q $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$), 然后将一定量硝酸镍 (Univar) 溶解于上述悬浮液中。在磁力搅拌条件下用加热板蒸发多余液体, 然后在 $110 \text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱中过夜烘干, 最后在 $60 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 空气气氛下以 $5 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 速率加热到 $400 \text{ }^\circ\text{C}$ 并保持3 h。

为了活化催化剂, 将焙烧后的催化剂 $\text{NiO}/x\text{Ce}-y\text{Ti}_\text{SG}$ 在 $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 10 vol% H_2/Ar 气氛下以 $5 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率加热到 $400 \text{ }^\circ\text{C}$ 并保持1 h, 得到还原后的催化剂 $\text{Ni}/x\text{Ce}-y\text{Ti}_\text{SG}$ 。

2.2. 催化剂表征

紫外可见近红外吸收光谱在Shimadzu UV-3500 UV-Vis-NIR分光光度计上测定。透射电镜(transmission electron microscopy, TEM)图像在Philips CM200 FEG TEM上测定, 操作电压为200 kV。制样程序是先将催化剂样品超声分散在甲醇中, 然后滴加至碳涂覆的铜网上。程序升温脱附实验在AutoChem 2910(Micromeritics)上进行。称取50 mg样品, 在 $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的10 vol% H_2/Ar 气氛下以 $5 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率升温至 $400 \text{ }^\circ\text{C}$ 并原位还原1 h, 然后在此气氛下降至室温。对于 H_2 -TPD来说, 上述样品在10 vol%的 H_2/Ar 气氛下继续吹扫1 h, 然后切换为 $20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的Ar吹扫0.5 h, 最后以 $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率升温至 $700 \text{ }^\circ\text{C}$ 。对于 CO_2 -TPD来说, 样品在还原和冷却后, 首先切换为 $20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的He吹扫0.5 h, 然后切换为 $20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的 CO_2 吹扫1 h, 再次切换为He气氛吹扫0.5 h后以 $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率升温至 $700 \text{ }^\circ\text{C}$ 。还原后催化剂的表面元素及氧化状态分析是在带有单铬Al-K α X光源的X射线光电能谱仪(Thermo Scientific ESCALAB 250Xi)上测定, 操作电压和电流分别为13 kV和12 mA。

2.3. 催化剂活性评价

光热反应是在间歇式玻璃反应器中进行, 反应器体积为 540 cm^3 , 如图1所示。0.1 g还原后催化剂被转移到一块玻璃纤维滤纸并分布到直径为1.5 in (注: 1 in = 2.54 cm)的圆形区域。在反应之前, 先将反应体系排空, 然后分别充入约15 kPa CO_2 和60 kPa H_2 , 相当于3 mmol CO_2 和12 mmol H_2 。反应过程中通过气体循环泵使反应器

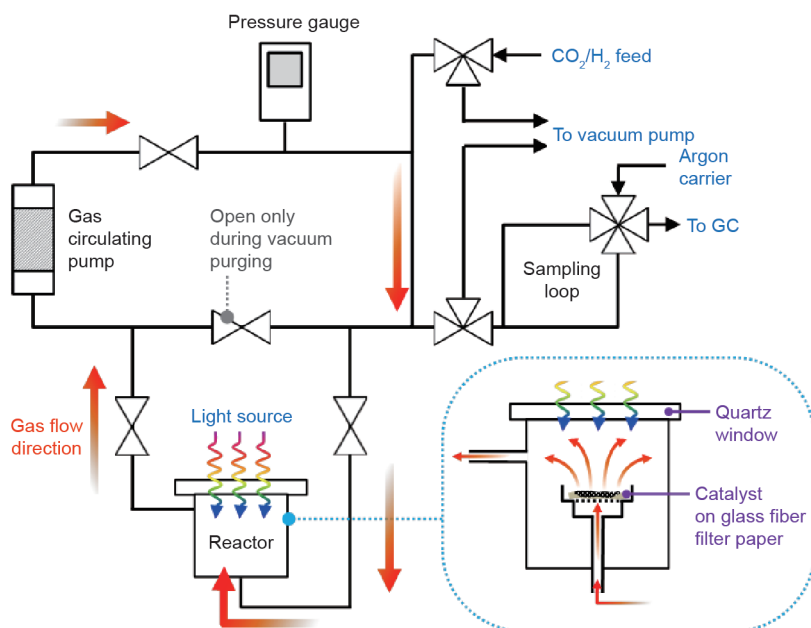


图1. 间歇式CO₂甲烷化光热反应器示意图(插图是反应器内部细节图, GC代表气相色谱)。

内的气体循环以保持反应器内的气体含量恒定, 并利用300 W氙气灯 (Oriel) 透过石英窗口从上面照射催化剂床层。周期性地取样并在配有Carboxen-1010 PLOT毛细管柱(Sigma-Aldrich)及火焰电离检测器的气相色谱仪 (Shimadzu, GC-2010 Plus)上分析。

3. 结果与讨论

3.1. 材料表征

3.1.1. 结构特性与晶体结构

催化剂的结构特性及晶体结构已在文献[18]中讨论过。除了之前测定的比表面积, 如TiO₂_SG的比表面积 $< 3 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 、20Ce-80Ti_SG的比表面积为 $58 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 、50Ce-50Ti_SG的比表面积为 $35 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 、CeO₂_SG的比表面积为 $74 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 还测定了80Ce-20Ti_SG的比表面积为 $49 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。晶体学研究发现80Ce-20Ti_SG的晶体结构类似于50Ce-50Ti_SG, 都是均匀的氧化铈立方晶格掺杂钛离子(见补充材料中的图S1), 而没有发现镍合并进氧化铈-氧化钛载体。由于浸渍镍之后的焙烧和还原的热处理温度(400 °C)不足以诱导类钛酸盐晶相的形成, 因此上述结果也是可预料的。

3.1.2. 紫外可见近红外吸收光谱

在纯净载体及还原后的催化剂上进行了紫外可见近红外吸收光谱测定, 如图2所示。单相氧化物[图2(a)的TiO₂_SG、图2(e)的CeO₂_SG]的吸收谱图主要位于紫

外光区域, 这也可由它们与文献报道相同的带隙能量3.0 eV和3.2 eV反映[19,20]。除了载体80Ce-20Ti_SG被证实基本没有可见光吸收(带隙能量为3.0 eV)外, 其他含有氧化铈和氧化钛的氧化物都可观测到明显红移。对于20Ce-80Ti_SG[图2(b)]和50Ce-50Ti_SG[图2(c)]来说, 其吸光范围已经扩展到500 nm, 经计算这两个复合氧化物相应的带隙能量都是2.6 eV。在波长大于600 nm后, 所有载体都没有光谱吸收。

在还原镍物种的存在下, 所有催化剂的紫外可见近红外光谱的吸收强度都比对应的纯载体要强(镍负载样品的轮廓没有补偿), 这在近红外区域尤其明显, 还可观察到镍负载样品还原后呈黑色外观而纯净载体呈白色或黄色外观。除去可见近红外吸收增强外, 还原镍纳米颗粒上并没有观测到明显的等离子体吸收峰(这在金或银纳米颗粒上较常见)。这和其他文献报道一致, 并常归因于镍金属吸收范围更宽的特性[21]。尽管如此, 对于富含氧化铈的样品来说, 宽范围内的可见近红外吸收有利于产生热量来驱动催化转化。

3.1.3. 镍颗粒尺寸分布

不同载体上的镍颗粒尺寸分布是通过统计TEM图像中200个镍颗粒后得到的(图3)。样品Ni/TiO₂_SG[图3(a)]和Ni/20Ce-80Ti_SG[图3(b)]颗粒尺寸范围较宽, 金属簇分布在几纳米到60多纳米之间, 而氧化铈含量高的载体促进镍颗粒的分散。样品Ni/50Ce-50Ti_SG和Ni/CeO₂_SG拥有较好的镍颗粒尺寸, 平均粒径分别为

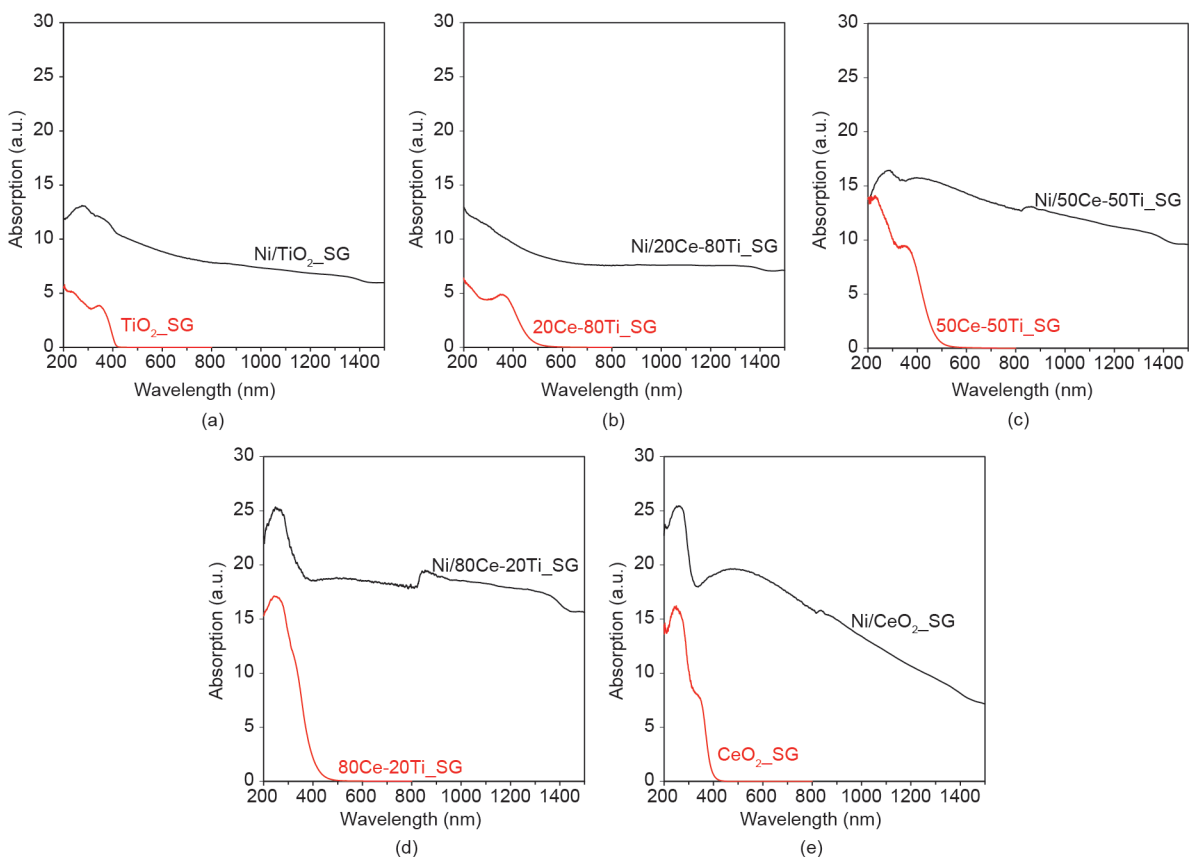


图2. 溶胶凝胶法合成的氧化铈-氧化钛复合氧化物(红线)及其负载镍基催化剂[(a) Ni/TiO₂_SG、(b) Ni/20Ce-80Ti_SG、(c) Ni/50Ce-50Ti_SG、(d) Ni/80Ce-20Ti_SG、(e) Ni/CeO₂_SG, 黑线]的紫外可见近红外吸收光谱(无补偿)。

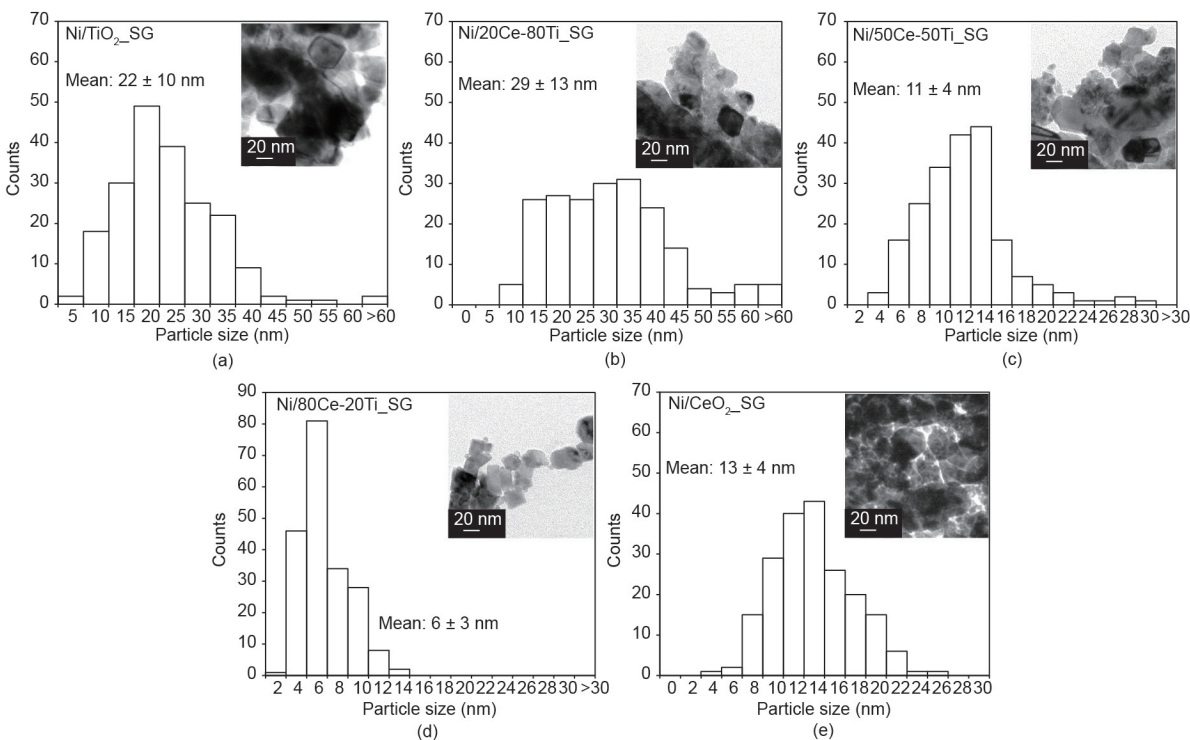


图3. 溶胶凝胶法合成具有不同铈钛含量的氧化铈-氧化钛复合载体负载镍颗粒尺寸分布图。插图是相应的TEM图像，而颗粒尺寸分布是经200次计数统计后得到的。

11 nm和13 nm，而样品Ni/80Ce-20Ti_SG展现出最窄的镍颗粒分布 (< 20 nm) 及最小的镍颗粒尺寸 (平均6 nm)。

上述结果说明载体中氧化铈含量越高越有利于镍颗粒的分散，这和很多文献报道的载体中铈能够促进金属分散

的结果一致[22–28]。

镍颗粒分布结果还和UV-Vis-NIR吸收光谱结果一致，根据镍颗粒尺寸结果，可预期后三个载体负载镍基催化剂的光吸收比Ni/TiO₂_SG和Ni/20Ce-80Ti_SG强，因为金属颗粒尺寸越大，散射效应越强，光的吸收效率就越低[29]。而事实的确如此，在所有样品的紫外可见近红外吸收光谱中，Ni/50Ce-50Ti_SG、Ni/80Ce-20Ti_SG和Ni/CeO₂_SG在紫外、可见光、近红外区域内的光吸收能力更强(图2)。

3.1.4. H₂-TPD

已还原镍基催化剂的氢气脱附如图4所示。由于Ni/TiO₂_SG没有明显的氢气脱附峰，说明其在室温下并没有氢气吸附。Ni/50Ce-50Ti_SG、Ni/80Ce-20Ti_SG和Ni/CeO₂_SG只在低温区域(< 350 °C)有氢气脱附峰，而Ni/20Ce-80Ti_SG在低温(< 350 °C)和高温(350~600 °C)区域都有氢气脱附峰。通过计算低温脱附峰的相对面积可知，催化剂中铈含量越高，氢气吸附能力越强。根据文献报道，H₂-TPD曲线中的低温脱附峰对应于金属表面氢原子的脱附，峰面积的大小则预示了催化剂表面暴露的镍原子比例[30–32]。基于这一认识，图4中的脱附曲线反映了镍颗粒分散度遵循如下顺序：Ni/TiO₂_SG < Ni/20Ce-80Ce_SG < Ni/50Ce-50Ti_SG ~ Ni/CeO₂_SG < Ni/80Ce-20Ti_SG。H₂-TPD谱图中的半定量结果与图3

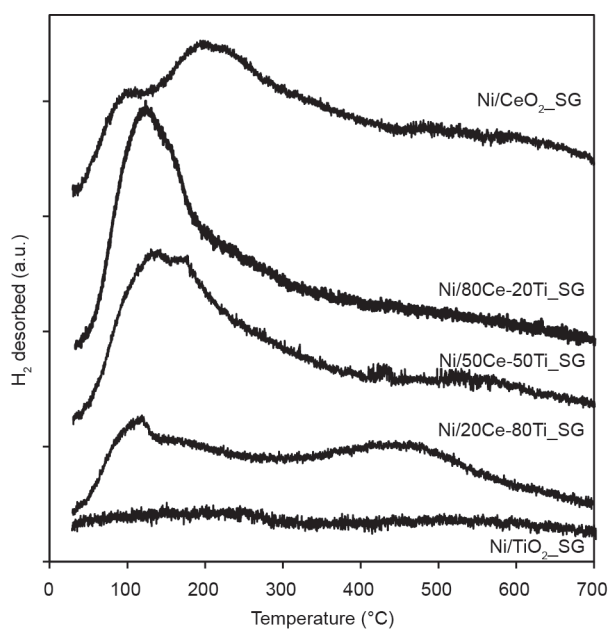


图4. 溶胶凝胶法合成的不同组成的氧化铈-氧化钛复合氧化物载体负载镍基催化剂在不同温度下的氢气脱附量谱图(所有样品的氢气吸附均在室温下操作完成)。

中镍颗粒尺寸分布的结果一致。

3.1.5. CO₂-TPD

通过CO₂-TPD技术可评估CO₂与金属/金属氧化物样品的键合程度。如图5所示，即使不含金属镍，含铈金属氧化物载体也能显著地吸附CO₂，而TiO₂_SG和Ni/TiO₂_SG在室温下则基本观测不到CO₂的吸附。

作为一种弱Lewis酸，CO₂能吸附到金属氧化物的碱性位上[33]。由图5可知，金属氧化物的吸附容量随着铈含量的增加而增加，表明金属铈的出现增加了金属氧化物表面的Lewis碱性。Lewis碱的定义是物质提供电子对的能力，因此上述现象表明铈的出现增加了Ce-Ti氧化物上提供电子对的能力，从而促进了CO₂的吸附。氧化铈的一个已知特性是其在还原性气氛下拥有的还原性及丰富的缺陷位，因此还原氧化镍的预还原处理会同时还原催化剂表面的氧化铈，这会创造富电子的缺陷位，有利于CO₂的键合。图5中的结果表明铈的出现对于促进缺陷位的形成及CO₂的吸附十分重要。考虑到大部分吸附的CO₂在相对较低的温度(≤ 120 °C)下脱附，因而认为这些常温下吸附形成的物质并非牢固结合到催化剂表面。

考虑到还原金属镍表面缺乏CO₂的强吸附，又由于其吸热本性，可以确定CO₂在Ni(111)活性位上基本没有吸附[34–36]。由于{111}面的热力学稳定性，在浸渍法合成的金属镍样品中，Ni(111)通常也是主要晶面，这可由X射线衍射结果证明([18]，见补充材料中的图S1)。因此这一对比结果揭示了富铈载体主要提供了利于CO₂活化的吸附位。

3.1.6. XPS 元素分析

5个预还原催化剂表面的元素检测如补充材料中的图S2所示。在样品Ni/TiO₂_SG上发现镍(Ni2p)、氧(O1s)和钛(Ti2p)的相应峰，而在样品Ni/CeO₂_SG上则出现镍(Ni2p)、氧(O1s)和铈(Ce3d)的相应峰。所有样品中都出现了碳(C1s)的信号的原因是由于大气中含有碳。

虽然可预料到在复合氧化物负载催化剂上会检测到铈和钛的相关峰，但样品Ni/20Ce-80Ti_SG的铈信号很弱(表1)，表明催化剂表面的铈含量极少。而对于样品Ni/20Ce-80Ti_SG和Ni/50Ce-50Ti_SG来说，表面铈含量也低于各自的理论含量。上述现象以及样品Ni/20Ce-80Ti_SG的理论铈含量最低，都证明铈的检测信号分辨率不足。

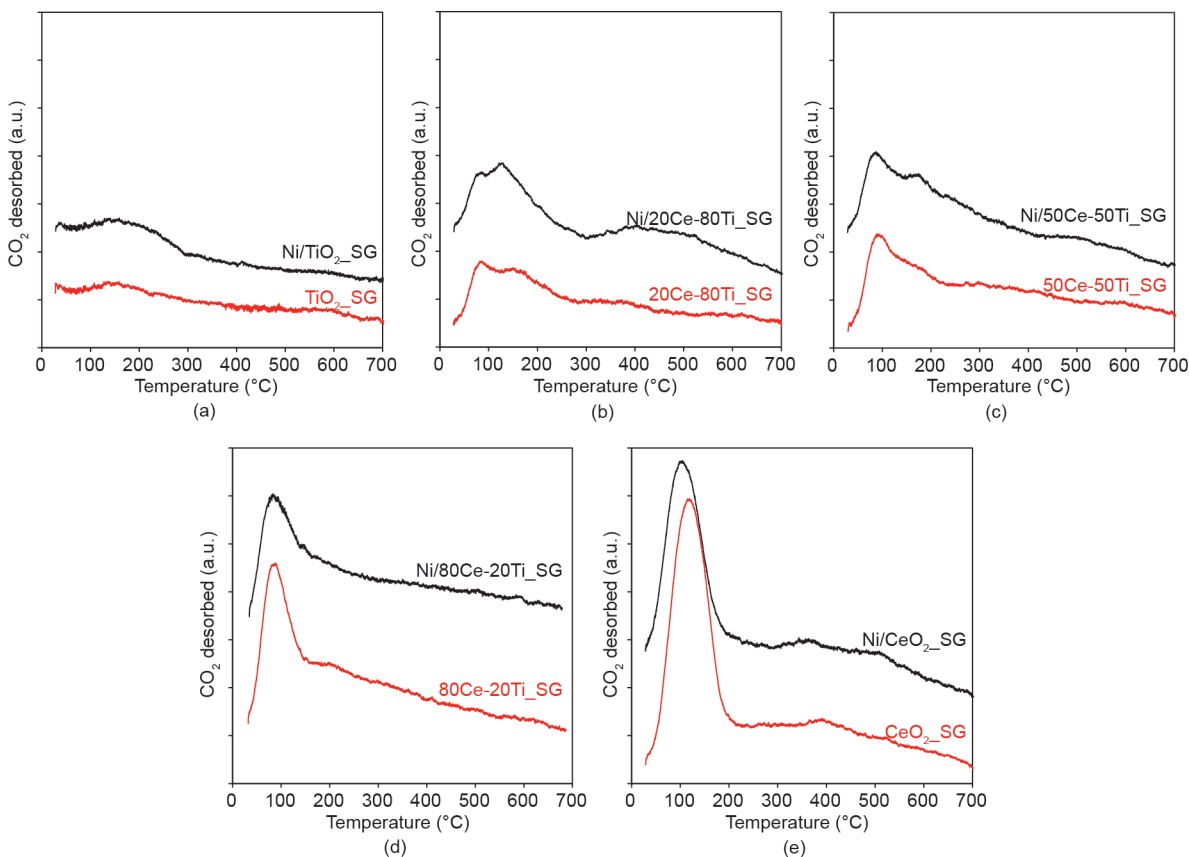


图5. 溶胶凝胶法合成具有不同含量的氧化铈-氧化钛复合载体(红线)及其负载镍基催化剂[(a) Ni/TiO₂_SG、(b) Ni/20Ce-80Ti_SG、(c) Ni/50Ce-50Ti_SG、(d) Ni/80Ce-20Ti_SG、(e) Ni/CeO₂_SG, 黑线]上的CO₂随温度脱附图(CO₂吸附在常温下完成)。

表1 表面物种百分比及分别基于852.6 eV、854.6 eV、856.1 eV 特征峰的Ni⁰、Ni²⁺和Ni³⁺物种的原子分布表

Catalyst	Surface Ce species ^a (%)	Distribution of surface Ni species		
		Ni ⁰ (%)	Ni ²⁺ (%)	Ni ³⁺ (%)
Ni/TiO ₂ _SG	—	18	44	38
Ni/20Ce-80Ti_SG	2.8 (4)	25	46	29
Ni/50Ce-50Ti_SG	6.2 (10)	23	46	31
Ni/80Ce-20Ti_SG	17.9 (16)	12	55	33
Ni/CeO ₂ _SG	20.0	9	54	37

^a Overall surface concentration. The expected surface concentration based on nominal Ce:Ti ratios (using the surface concentration found for Ni/CeO₂_SG as the reference) are given in the brackets.

样品的Ni2p_{3/2}谱图如图6所示, 每个Ni2p峰可分解为4个小峰, 表明所有样品表面的镍再氧化为不同的氧化态。除了861 eV的伴峰, Ni2p_{3/2}谱中的结合能852.6 eV、854.6 eV和856.1 eV分别归结为Ni⁰、Ni²⁺和Ni³⁺[37]。考虑到各自XRD谱图中金属镍信号的相对强度, 以及XPS元素分析中的穿透深度只有表面几纳米, 表面氧化层下的体相镍原子簇应该还保持在还原金属状态。这种钝化很可能是由样品传输过程中暴露在空气中的氧氛围引起的。

比较样品Ni/50Ce-50Ti_SG、Ni/80Ce-20Ti_SG和

Ni/CeO₂_SG的Ce3d谱图(图7)可发现立方氧化铈晶格中钛的存在有利于还原处理后氧化铈表面缺陷位的保持。Ce3d谱图解释如下: u和v峰分别对应于3d_{3/2}和3d_{5/2}状态, 由于从O2p满电子轨道到Ce4f空轨道的电子转移, 使得u/v和u'/v'双峰具有重组特征[38,39]。u'''/v'''双峰表示Ce⁴⁺状态的光电子发射, 而u'/v'双峰表示Ce³⁺状态(如还原态氧化铈)。除了u'/v'双峰, u₀/v₀双峰的存在同样代表着氧空穴的存在[38,40]。图7中的Ce3d谱图表明Ce⁴⁺出现在所有富铈样品(Ni/50Ce-50Ti_SG、Ni/80Ce-20Ti_SG和 Ni/CeO₂_SG)中。尽管在检测的三个样品中都检测

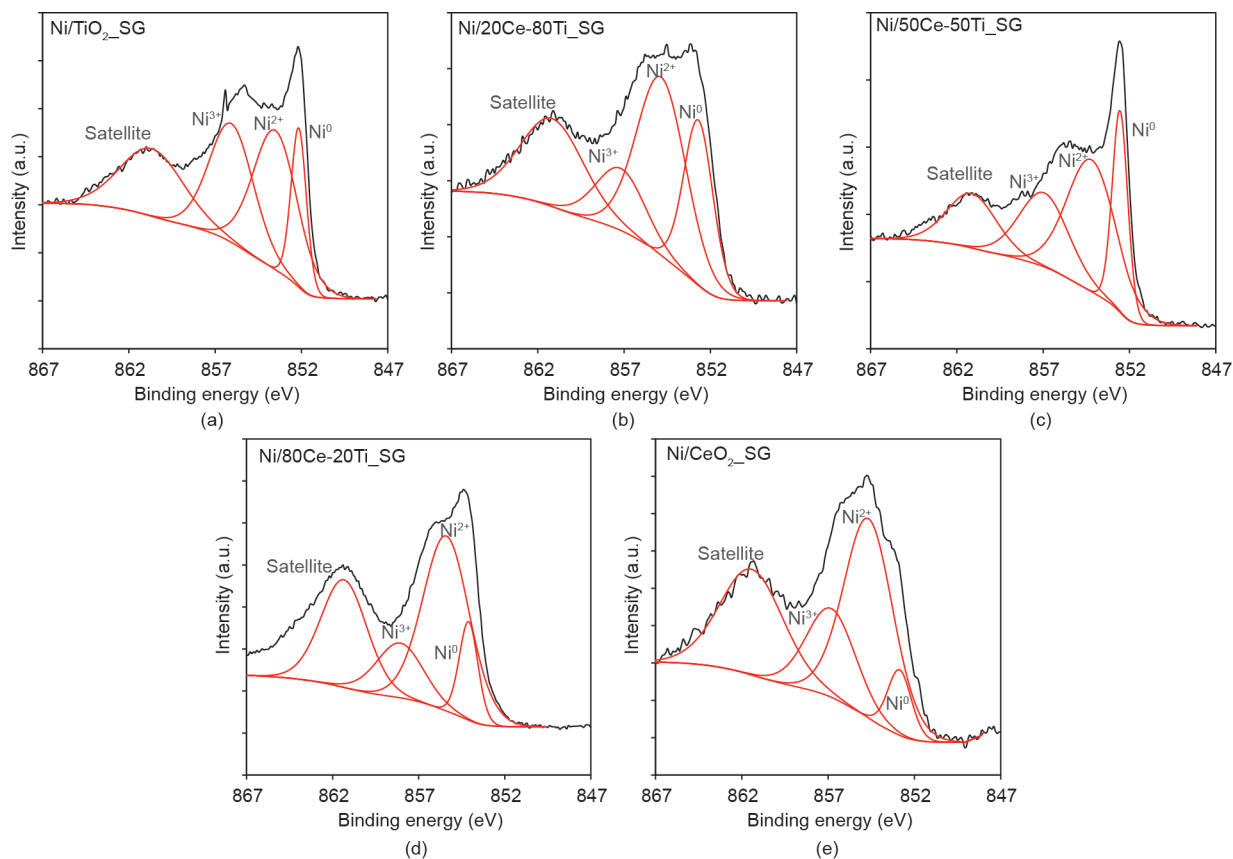


图6. 样品Ni/TiO₂_SG(a)、Ni/20Ce-80Ti_SG(b)、Ni/50Ce-50Ti_SG(c)、Ni/80Ce-20Ti_SG(d)和Ni/CeO₂_SG(e)的XPS Ni2p谱图(黑线, 相应的拟合分解峰为红线)。

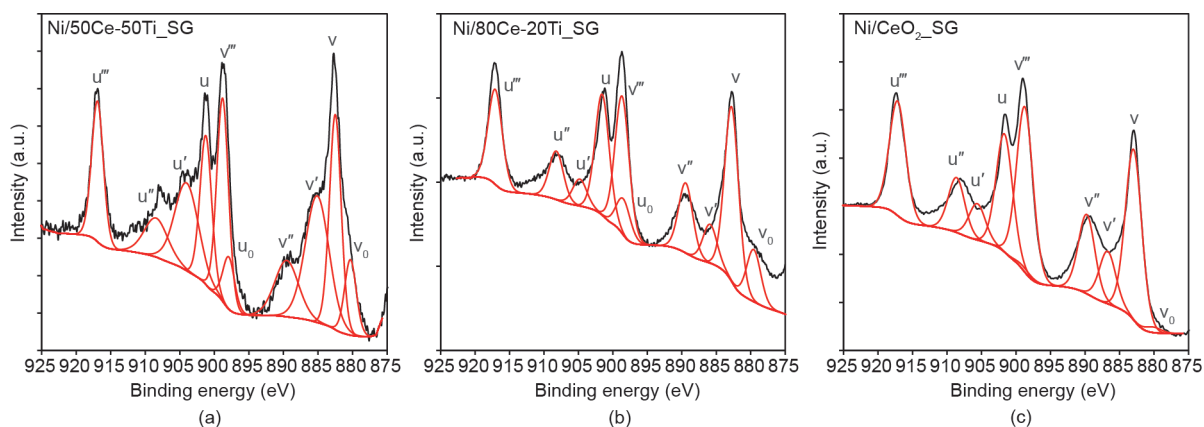


图7. 样品 Ni/50Ce-50Ti_SG(a)、Ni/80Ce-20Ti_SG(b)和Ni/CeO₂_SG(c)的Ce3d谱图(黑线, 相应的拟合分解峰为红线)。由于表面铈含量较低导致峰型分辨率较低, 因此样品Ni/20Ce-80Ti_SG的Ce3d谱图没有列出; u''/v''双峰代表Ce³⁺的状态, u'''/v'''双峰代表Ce⁴⁺的状态, 而u₀/v₀双峰代表氧空穴的存在)。

到Ce³⁺还原峰(u''/v''双峰), 但只在样品Ni/50Ce-50Ti_SG和Ni/80Ce-20Ti_SG上检测到氧空穴。这一现象说明在铈立方晶格中引入钛后表面氧空位增加, 因而具有更大的电子密度。

但是这一现象和前面的CO₂-TPD实验结果是冲突的, 因其发现CeO₂_SG比50Ce-50Ti_SG和80Ce-20Ti_SG具有更大的表面电子密度。这一明显矛盾可通过重

新审视实验过程来解释。在CO₂-TPD实验中, 催化剂原位还原并保存在惰性氮气流下, 而在XPS分析中催化剂虽然也进行了预还原, 但在催化剂样品制备和分析过程中涉及暴露于非惰性条件下(虽然有限), 即接触了大气中的氧气。这可由前面的Ni2p谱图结果证明, 在催化剂还原后的样品转移过程中发生了表面钝化。尽管CeO₂_SG在氢气还原处理后具有更高的还原度, 但是一经暴

露在空气中，相比于50Ce-50Ti_SG其表面更易快速再氧化。考虑到这一点，上述结果是合理的，同时表明氧化铈晶格中钛的存在以保持氧空位稳定性的重要性。

Rodriguez和同事曾在CeO_x/TiO₂复合材料的工作中研究了钛对氧化铈表面特性的影响[13–15]。他们的工作，无论是理论还是实验研究，都表明TiO₂的存在有利于Ce³⁺物种的稳定性(从而产生更大的Ce³⁺物种形成趋势)。而本文的结果表明钛更偏好氧空位物种而非Ce³⁺，这种比较也凸显了混合氧化物结构对材料电子特性的影响。虽然本文中使用的氧化铈-氧化钛活性氧化物由钛离子掺杂的氧化铈晶格组成，而文献[13–15]将CeO_x纳米粒子置于TiO₂基底上，形成的是隔离的Ti和Ce氧化物物相。然而出于CO₂转化目的，这两种情况都表明将氧化铈与氧化钛结合在一起的策略是有利的。

3.2. 光热 CO₂ 甲烷化活性

催化剂活性以甲烷产出的形式展现，如图8所示。在测试的5种催化剂中，Ni/50Ce-50Ti_SG和Ni/80Ce-20Ti_SG明显表现出更好的甲烷生产性能，而Ni/80Ce-20Ti_SG表现出最快的CO₂转化速率。虽然催化剂Ni/50Ce-50Ti_SG和Ni/80Ce-20Ti_SG分别在90 min和180 min实现CO₂完全转化，但其他催化剂在180 min内基本没有转化。通过计算甲烷的生成速率(表2)，发现催化剂Ni/50Ce-50Ti_SG和Ni/80Ce-20Ti_SG比其他催化剂的活性高出两个数量级。由于CO₂的无效转化，其他三个催化剂被证实并无甲烷产生，而在所有催化剂测试中也没有检测到其他产物。

虽然在活性半导体上已证实H₂气氛下纯光催化CO₂还原是可行的，但即便长时间反应，其转化率通常限定在微摩尔的效率[2,41–44]。因此，为了实现与Ni/50Ce-50Ti_SG和Ni/80Ce-20Ti_SG一样的转化速率，必须利用热能。从文献结果可知为获得有效的甲烷化活性，一般要求反应温度大于200 °C [45]。正如前面所讨论的，较小的镍颗粒有助于可见光及近红外吸收，从而引发催化剂床层的初始光热加热。虽然Ni/TiO₂_SG和Ni/20Ce-80Ti_SG差的催化活性最有可能源自它们较大的镍颗粒尺寸，但是在比较了紫外可见近红外吸收光谱、颗粒尺寸分布及TPD结果后发现，基于上述讨论Ni/CeO₂_SG应该有类似于Ni/50Ce-50Ti_SG的CO₂甲烷化活性。此外CO₂-TPD结果也显示在所测试催化剂中，CeO₂_SG负载催化剂具有最高的CO₂吸附能力。但是由XPS结果可知，一旦暴露在大气条件下Ni/CeO₂_SG的表面缺陷位很容易快速地再氧化，因此即便CO₂-TPD结果表明Ni/CeO₂_

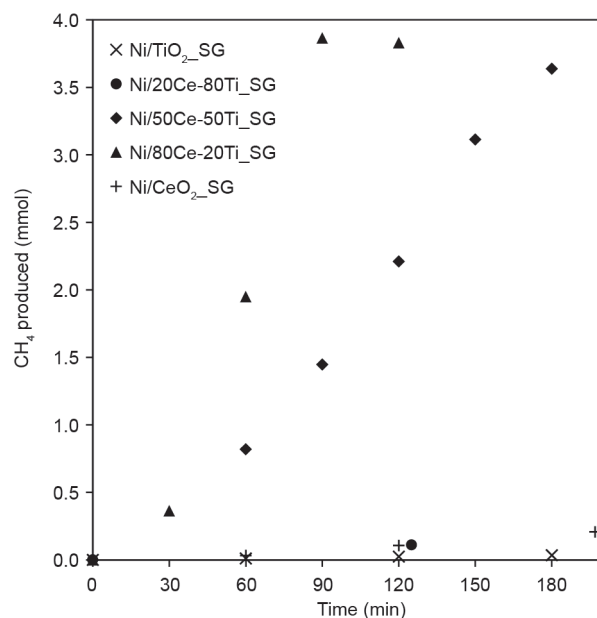


图8. 溶胶凝胶法合成氧化铈-氧化钛复合氧化物负载镍基催化剂上甲烷产生量随时间变化图。约15 kPa CO₂ (≈ 3 mmol) 和60 kPa H₂ (≈ 12 mmol) 加入反应体系，催化床层(0.1 g 还原催化剂)用300 W 氙气灯照射。

表2 负载镍基催化剂上甲烷的生成速率

Catalyst	CH ₄ production rate (mmol·(g _{cat} ·h) ⁻¹)
Ni/TiO ₂ _SG	0.1
Ni/20Ce-80Ti_SG	0.5
Ni/50Ce-50Ti_SG	10.6
Ni/80Ce-20Ti_SG	17.0
Ni/CeO ₂ _SG	0.7

Approximately 15 kPa of CO₂ (about 3 mmol) and 60 kPa of H₂ (about 12 mmol) were initially fed into the reactor system, and the catalyst bed (containing 0.1 g reduced catalyst) was illuminated with a 300 W xenon lamp.

SG具有最高的CO₂吸附能力，但由于活性催化剂需要在还原装置和甲烷化反应器之间转移，在暴露于大气后，其CO₂吸附位点(氧空位)的不稳定性会最终导致其优势丧失。尽管小的镍颗粒拥有高效的光吸收能力从而给催化剂床层加热，但是缺乏有效的CO₂吸附活性位导致Ni/CeO₂_SG催化性能较差。相反，无论是否暴露于大气条件下，Ni/50Ce-50Ti_SG和Ni/80Ce-20Ti_SG都拥有高效的光吸收能力并保持氧空位不变。Ni/80Ce-20Ti_SG比Ni/50Ce-50Ti_SG展现出更优越的转化速率也进一步强调了镍颗粒尺寸对氧化铈-氧化钛负载催化剂光热活性的重要性。

4. 结论

在光照条件下检测了氧化铈-氧化钛负载镍基催化剂还原CO₂的性能。镍负载于载体后的催化剂在可见及近红外区域表现出更强的吸光能力。相比于氧化钛含

量较高的载体，氧化铈含量越高的载体在可见及近红外区域表现出更高的吸收度，这可归因于氧化铈的出现促使了镍颗粒的分散。这一部分增加的太阳光吸收会给催化剂床层带来更多的加热能量，反过来促进CO₂甲烷化活性。此外，氧化铈含量的增加会促进CO₂的吸附，这反过来又促进了镍还原阶段氧化铈表面缺陷的产生。虽然氧化钛被证明不利于镍的分散及CO₂吸附，但它在稳定载体氧空穴类缺陷方面具有重要的作用，从而在光热甲烷化过程中更好地维持CO₂的吸附能力。在本文中，除了证明氧化铈提高表面金属分散度的重要性，还证明了在立方氧化铈晶格中钛的存在有利于氧空穴类缺陷的稳定。这些特性对于由光照驱动的CO₂高效转化为甲烷是必不可少的，这可由Ni/50Ce-50Ti₂SG和Ni/80Ce-20Ti₂SG远超其他催化剂的性能以及甲烷化速率随氧化铈含量的增加而进一步升高(如从50Ce:50Ti到80Ce:20Ti)来证明。这些结果证明了研制复合金属氧化物载体并有效利用各个组分特性，以将其应用于光热催化反应系统的重要性。

Acknowledgements

This work was financially supported by the Australian Research Council under the Laureate Fellowship Scheme (FL140100081). The authors would also like to acknowledge the facilities provided by the Solid State and Elemental Analysis Unit of the UNSW Mark Wainwright Analytical Center.

Compliance with ethics guidelines

Ee Teng Kho, Salina Jantarang, Zhaoke Zheng, Jason Scott, and Rose Amal declare that they have no conflict of interest or financial conflicts to disclose.

Supplementary Information

<http://engineering.org.cn/EN/10.1016/J.ENG.2017.03.016>
Figs. S1,S2

References

- [1] Kale MJ, Avanesian T, Xin H, Yan J, Christopher P. Controlling catalytic selectivity on metal nanoparticles by direct photoexcitation of adsorbate-metal bonds. *Nano Lett* 2014;14(9):5405–12.
- [2] Zhang X, Chen Y, Liu R, Tsai DP. Plasmonic photocatalysis. *Rep Prog Phys* 2013;76(4):046401.
- [3] Lou Z, Wang Z, Huang B, Dai Y. Synthesis and activity of plasmonic photocatalysts. *ChemCatChem* 2014;6(9):2456–76.
- [4] Cheng H, Fuku K, Kuwahara Y, Mori K, Yamashita H. Harnessing single-active plasmonic nanostructures for enhanced photocatalysis under visible light. *J Mater Chem A* 2015;3(10):5244–58.
- [5] Jiang R, Li B, Fang C, Wang J. Metal/semiconductor hybrid nanostructures for plasmon-Enhanced applications. *Adv Mater* 2014;26(31):5274–309.
- [6] Wang C, Ranasingha O, Natesakhawat S, Ohodnicki PR, Andio M, Lewis JP, et al. Visible light plasmonic heating of Au-ZnO for the catalytic reduction of CO₂. *Nanoscale* 2013;5(15):6968–74.
- [7] Meng X, Wang T, Liu L, Ouyang S, Li P, Hu H, et al. Photothermal conversion of CO₂ into CH₄ with H₂ over Group VIII nanocatalysts: An alternative approach for solar fuel production. *Angew Chem* 2014;126(43):11662–6. German.
- [8] Trovarelli A, Deleitenburg C, Dolcetti G, Lorca J. CO₂ methanation under transient and steady-state conditions over Rh/CeO₂ and CeO₂-promoted Rh/SiO₂: The role of surface and bulk ceria. *J Catal* 1995;151(1):111–24.
- [9] Sakurai H, Haruta M. Carbon dioxide and carbon monoxide hydrogenation over gold supported on titanium, iron, and zinc oxides. *Appl Catal A* 1995;127(1–2):93–105.
- [10] Wang W, Wang S, Ma X, Gong J. Recent advances in catalytic hydrogenation of carbon dioxide. *Chem Soc Rev* 2011;40(7):3703–27.
- [11] Graciani J, Mudiyansele K, Xu F, Baber AE, Evans J, Senanayake SD, et al. Highly active copper-ceria and copper-ceria-titania catalysts for methanol synthesis from CO₂. *Science* 2014;345(6196):546–50.
- [12] Yang X, Kattel S, Senanayake SD, Boscoboinik JA, Nie X, Graciani J, et al. Low pressure CO₂ hydrogenation to methanol over gold nanoparticles activated on a CeO_x/TiO₂ interface. *J Am Chem Soc* 2015;137(32):10104–7.
- [13] Park JB, Graciani J, Evans J, Stacchiola D, Ma S, Liu P, et al. High catalytic activity of Au/CeO_x/TiO₂(110) controlled by the nature of the mixed-metal oxide at the nanometer level. *Proc Natl Acad Sci USA* 2009;106(13):4975–80.
- [14] Park JB, Graciani J, Evans J, Stacchiola D, Senanayake SD, Barrio L, et al. Gold, copper, and platinum nanoparticles dispersed on CeO_x/TiO₂(110) surfaces: High water-gas shift activity and the nature of the mixed-metal oxide at the nanometer level. *J Am Chem Soc* 2010;132(1):356–63.
- [15] Graciani J, Plata JJ, Sanz JF, Liu P, Rodriguez JA. A theoretical insight into the catalytic effect of a mixed-metal oxide at the nanometer level: The case of the highly active metal/CeO_x/TiO₂(110) catalysts. *J Chem Phys* 2010;132(10):104703.
- [16] Farmer JA, Campbell CT. Ceria maintains smaller metal catalyst particles by strong metal-support bonding. *Science* 2010;329(5994):933–6.
- [17] Cargnello M, Doan-Nguyen VV, Gordon TR, Diaz RE, Stach EA, Gorte RJ, et al. Control of metal nanocrystal size reveals metal-support interface role for ceria catalysts. *Science* 2013;341(6147):771–3.
- [18] Kho ET, Lovell E, Wong RJ, Scott J, Amal R. Manipulating ceria-titania binary oxide features and their impact as nickel catalyst supports for low temperature steam reforming of methane. *Appl Catal A* 2017;530:111–24.
- [19] Serpone N, Lawless D, Khairutdinov R. Size effects on the photophysical properties of colloidal anatase TiO₂ particles: Size quantization versus direct transitions in this indirect semiconductor? *J Phys Chem* 1995;99(45):16646–54.
- [20] Chen HJ, Chang HY. Synthesis of nanocrystalline cerium oxide particles by the precipitation method. *Ceram Int* 2005;31(6):795–802.
- [21] Rahman MM, Im SH, Lee JJ. Enhanced photoresponse in dye-sensitized solar cells via localized surface plasmon resonance through highly stable nickel nanoparticles. *Nanoscale* 2016;8(11):5884–91.
- [22] Bereketidou O, Goula M. Biogas reforming for syngas production over nickel supported on ceria-alumina catalysts. *Catal Today* 2012;195(1):93–100.
- [23] Wootsch A, Descorme C, Duprez D. Preferential oxidation of carbon monoxide in the presence of hydrogen (PROX) over ceria-zirconia and alumina-supported Pt catalysts. *J Catal* 2004;225(2):259–66.
- [24] Li Y, Wang X, Xie C, Song C. Influence of ceria and nickel addition to alumina-supported Rh catalyst for propane steam reforming at low temperatures. *Appl Catal A* 2009;357(2):213–22.
- [25] De Rogatis L, Montini T, Casula MF, Fornasiero P. Design of Rh@Ce_{0.2}Zr_{0.8}O₂-Al₂O₃ nanocomposite for ethanol steam reforming. *J Alloys Compd* 2008;451(1–2):516–20.
- [26] Cuauhtémoc I, Del Angel G, Torres G, Bertin V. Catalytic wet air oxidation of gasoline oxygenates using Rh/γ-Al₂O₃ and Rh/γ-Al₂O₃-CeO₂ catalysts. *Catal Today* 2008;(133–5):588–93.
- [27] Amjad UES, Vita A, Galletti C, Pino L, Specchia S. Comparative study on steam and oxidative steam reforming of methane with noble metal catalysts. *Ind Eng Chem Res* 2013;52(44):15428–36.
- [28] Vita A, Cristiano G, Italiano C, Pino L, Specchia S. Syngas production by methane oxy-steam reforming on Me/CeO₂ (Me = Rh, Pt, Ni) catalyst lined on cordierite monoliths. *Appl Catal B* 2015;162:551–63.
- [29] Jain PK, Lee KS, El-Sayed IH, El-Sayed MA. Calculated absorption and scattering properties of gold nanoparticles of different size, shape, and composition: Applications in biological imaging and biomedicine. *J Phys Chem B* 2006;110(14):7238–48.
- [30] Boudjahem AG, Monteverdi S, Mercy M, Bettahar MM. Nanonickel particles supported on silica. Morphology effects on their surface and hydrogenating properties. *Catal Lett* 2004;97(3):177–83.
- [31] Boudjahem A, Monteverdi S, Mercy M, Bettahar MM. Study of nickel catalysts supported on silica of low surface area and prepared by reduction of nickel acetate in aqueous hydrazine. *J Catal* 2004;221(2):325–34.
- [32] Cesteros Y, Salagre P, Medina F, Sueiras J. Synthesis and characterization

- of several Ni/NiAl₂O₄ catalysts active for the 1,2,4-trichlorobenzene hydrodechlorination. *Appl Catal B* 2000;25(4):213–27.
- [33] Bal R, Tope BB, Das TK, Hegde SG, Sivasanker S. Alkali-loaded silica, a solid base: Investigation by FTIR spectroscopy of adsorbed CO₂ and its catalytic activity. *J Catal* 2001;204(2):358–63.
- [34] Wang SG, Cao DB, Li YW, Wang J, Jiao H. Chemisorption of CO₂ on nickel surfaces. *J Phys Chem B* 2005;109(40):18956–63.
- [35] Falconer JL, Zağli AE. Adsorption and methanation of carbon dioxide on a nickel/silica catalyst. *J Catal* 1980;62(2):280–5.
- [36] Edmonds T, Pitkethly R. The adsorption of carbon monoxide and carbon dioxide at the (111) face of nickel observed by leed. *Surf Sci* 1969;15(1):137–63.
- [37] Grosvenor AP, Biesinger MC, Smart RSC, McIntyre NS. New interpretations of XPS spectra of nickel metal and oxides. *Surf Sci* 2006;600(9):1771–9.
- [38] Reddy BM, Khan A, Yamada Y, Kobayashi T, Loridant S, Volta JC. Structural characterization of CeO₂-TiO₂ and V₂O₅/CeO₂-TiO₂ catalysts by Raman and XPS techniques. *J Phys Chem B* 2003;107(22):5162–7.
- [39] Sinha AK, Suzuki K. Preparation and characterization of novel mesoporous ceria-titania. *J Phys Chem B* 2005;109(5):1708–14.
- [40] Rynkowski J, Farbotko J, Touroude R, Hilaire L. Redox behaviour of ceria-titania mixed oxides. *Appl Catal A* 2000;203(2):335–48.
- [41] Habisreutinger SN, Schmidt-Mende L, Stolarczyk JK. Photocatalytic reduction of CO₂ on TiO₂ and other semiconductors. *Angew Chem Int Ed* 2013;52(29):7372–408.
- [42] Navalón S, Dhakshinamoorthy A, Álvaro M, Garcia H. Photocatalytic CO₂ reduction using non-titanium metal oxides and sulfides. *ChemSusChem* 2013;6(4):562–77.
- [43] Teramura K, Iguchi S, Mizuno Y, Shishido T, Tanaka T. Photocatalytic conversion of CO₂ in water over layered double hydroxides. *Angew Chem* 2012;124(32):8132–5. German.
- [44] Lo CC, Hung CH, Yuan CS, Wu JF. Photoreduction of carbon dioxide with H₂ and H₂O over TiO₂ and ZrO₂ in a circulated photocatalytic reactor. *Sol Energy Mater Sol Cells* 2007;91(19):1765–74.
- [45] Tada S, Shimizu T, Kameyama H, Haneda T, Kikuchi R. Ni/CeO₂ catalysts with high CO₂ methanation activity and high CH₄ selectivity at low temperatures. *Int J Hydrogen Energ* 2012;37(7):5527–31.