

Ni-CeO₂/SiO₂ 复合纳米簇催化 CO₂ 加氢制甲酸

罗娜娜, 刘红, 刘思源, 张莹, 王加升*

(大连理工大学 化工海洋与生命学院, 辽宁 盘锦 124221)

摘要: 为制备活性高、易分离且成本低的 Ni 基多相催化剂, 以六水合硝酸镍和六水合硝酸铈为原料、自制纳米 SiO₂ 为载体, 采用反相微乳液法制备了 Ni-CeO₂/SiO₂ 催化剂, 通过 SEM、TEM、XRD 和 XPS 对其微观形貌、结构组成、粒径分布和电子结构进行了表征。将 Ni-CeO₂/SiO₂ 用于催化 CO₂ 加氢制备甲酸的反应, 考察了反应条件对甲酸产率的影响。结果表明, Ni-CeO₂/SiO₂ 呈球形, 形貌规整, 平均粒径为 (60.7±2.6) nm, 活性组分 Ni-CeO₂ 平均粒径为 (1.5±0.4) nm, 属于纳米簇; Ni-CeO₂/SiO₂ 的 Ni、Ce 负载量 (以 SiO₂ 质量计, 下同) 分别为 2.5% 和 2.1%, 比表面积为 453 m²/g; 在浓度为 0.1 mol/L 的 KHCO₃ 水溶液为 CO₂ 源、反应温度 200 °C、反应时间 2 h、氢气压力 3 MPa 的条件下, Ni-CeO₂/SiO₂ 催化 CO₂ 加氢制备甲酸的最高产率为 77.8%。CeO₂ 的掺杂可促进 Ni 的分散, 且由于 Ni 与 CeO₂ 材料之间功函数的差异, 吸引 Ni 的电子, 产生由 Ni 流向 CeO₂ 的电子转移, 形成 Ni^{δ+}-(CeO₂)^{δ-} 异质结, 诱导 H₂ 异裂, 从而提高 Ni-CeO₂/SiO₂ 的催化活性。

关键词: 二氧化碳; 甲酸; 催化加氢; Ni 基催化剂; 纳米簇

中图分类号: O643.36; TQ225.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2025) 03-0587-07

Ni-CeO₂/SiO₂ nanoclusters catalyzing CO₂ hydrogenation to formic acid

LUO Nana, LIU Hong, LIU Siyuan, ZHANG Ying, WANG Jiasheng*

(School of Chemical Engineering, Ocean and Life Sciences, Dalian University of Technology, Panjin 124221, Liaoning, China)

Abstract: In order to prepare Ni-based heterogeneous catalyst with high activity, easy separation and low cost, Ni-CeO₂/SiO₂ catalyst was synthesized by reverse microemulsion method with nickel nitrate hexahydrate and cerium nitrate hexahydrate as raw materials and self-made nano-SiO₂ as support, characterized by SEM, TEM, XRD, and XPS for analyses on the microstructure, composition, particle size distribution and electronic structure, and further used to catalyze the hydrogenation of CO₂ to formic acid, with the effect of reaction conditions on formic acid yield evaluated. The results showed that Ni-CeO₂/SiO₂ exhibited a regular spherical morphology, an average particle size of (60.7±2.6) nm, and the active component Ni-CeO₂ of (1.5±0.4) nm, which belonged to nanoclusters. The Ni and Ce loading (based on the mass of SiO₂, the same below) of Ni-CeO₂/SiO₂ were 2.5% and 2.1%, respectively. The specific surface area was 453 m²/g. The formic acid yield reached 77.8% with 0.1 mol/L aqueous solution of KHCO₃ as CO₂ source at 200 °C and hydrogen pressure 3 MPa in 2 h. The introduction of CeO₂ promoted the dispersion of Ni, also induced the electron transfer from Ni to CeO₂ due to the difference of work function between Ni and CeO₂, forming a Ni^{δ+}-(CeO₂)^{δ-} hetero junction which could induce the H₂ heterocleavage, thereby improving the catalytic activity of Ni-CeO₂/SiO₂.

Key words: carbon dioxide; formic acid; catalytic hydrogenation; Ni-based catalysts; nanoclusters

随着社会工业化进程的加快和化石燃料的大量燃烧, 空气中 CO₂ 的含量逐年递增^[1]。而 CO₂ 的大

收稿日期: 2024-04-24; 定用日期: 2024-05-27; DOI: 10.13550/j.jxhg.20240338

基金项目: 国家自然科学基金项目 (22278063)

作者简介: 罗娜娜 (2000—), 女, 硕士生, E-mail: 2455732770@qq.com。联系人: 王加升 (1982—), 男, 副教授, E-mail: jswang@dlut.edu.cn。

量排放会造成一系列的环境问题,例如:温室效应、海洋酸化、海平面上升等^[2-3]。2020年9月,中国提出了2030年“碳达峰”与2060年“碳中和”的目标,为此需要减少CO₂排放,并捕集和利用CO₂。采用化学法将CO₂加氢合成甲酸、甲醇和甲烷等有机物是极富前景的CO₂资源化利用方法^[4-8]。合成产物中,甲酸可用于农药、橡胶和医药等工业,也能作为中间体继续合成其他有机物,还能直接用于甲酸燃料电池发电,用途极为广泛。因此,加氢合成甲酸是实现CO₂资源化利用的有效策略。

目前,CO₂加氢合成甲酸常用催化剂主要有均相和多相催化剂两类。均相催化剂催化活性高,但是不易分离回收,不利于工业生产^[9]。多相催化剂容易分离,但其中催化活性高的催化剂多为贵金属(Pd、Au、Ir等),成本高昂,难以大规模工业化应用^[10-13];而非贵金属多相催化剂成本低,但催化活性低,需要苛刻的反应条件,也不适合工业化^[14-15]。因此,开发催化活性高、易分离且成本低的非贵金属多相催化剂至关重要,其中Ni基催化剂备受关注^[16-17]。

目前,为了提高Ni基催化剂的活性,研究者主要从催化剂尺寸和组成两方面对催化剂进行改性。一方面,当催化剂尺寸在纳米簇范围(<2 nm)时^[18-19],催化活性会有显著提升;另一方面,引入第二组分,利用协同效应也可以提升催化活性^[20]。CeO₂具有良好的氧化还原性能,是稀土氧化物系列中活性较高的氧化物,因此常作为掺杂助剂来提升催化剂的催化性能^[21]。研究表明,Ni基催化剂掺杂的CeO₂会与Ni产生很强的协同作用,促进Ni活性物种的分散^[22]。

本文拟采用CeO₂掺杂Ni,制备粒径尺寸<2 nm的Ni-CeO₂纳米簇,然后使用SiO₂作为载体制备负载型Ni-CeO₂/SiO₂催化剂,并将其用于CO₂加氢制甲酸的反应中,评价催化剂的活性。以期CO₂加氢制甲酸催化剂研究提供参考,为CO₂资源化利用提供思路。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

聚乙二醇辛基苯基醚(Triton X-100)、六水合硝酸镍[Ni(NO₃)₂·6H₂O]、六水合硝酸铈[Ce(NO₃)₃·6H₂O],分析纯,磷酸,色谱纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;正己醇、环己烷、正硅酸四乙酯、甲酸、碳酸氢钠、碳酸钾、无水甲醇、碳酸氢钾、无水乙醇、碳酸钠,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;氨水(质量分数85%),分析纯,天津市大茂化学试剂有限公司;高纯H₂(质

量分数99%),H₂/N₂混合气(其中H₂体积分数5%),盘锦通宇气体公司。

Nova Nano SEM 450型扫描电子显微镜(SEM)、Tecnai G2 F30型透射电子显微镜(TEM),美国FEI公司;7000S型X射线多晶衍射仪(XRD),日本Shimadzu公司;BK100C型比表面及孔径分析仪(N₂吸附-脱附),北京精微高博仪器有限公司;7900型电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS),美国Agilent公司;ESCALAB 250Xi型X射线光电子能谱仪(XPS),美国Thermo Fisher Scientific公司;AVANCE II 400 MHz型核磁共振波谱仪(NMR),德国Bruker公司;STI-501型高效液相色谱仪(HPLC),赛智科技(杭州)有限公司;SK2200H型超声仪,上海科导超声仪器有限公司。

1.2 方法

1.2.1 催化剂制备

采用反相微乳液法制备Ni-CeO₂/SiO₂。室温下,向100 mL圆底烧瓶中加入Triton X-100(9 mL)、环己烷(24 mL)和正己醇(8 mL),搅拌形成均一透明的反相微乳液,然后加入浓度为0.5 mol/L的硝酸镍水溶液(0.805 mL)和浓度为0.5 mol/L的硝酸铈水溶液(0.805 mL),再将正硅酸四乙酯(1.8 mL)和氨水(0.8 mL)加入到体系中水解缩合2.5 h。反应结束后,加入无水乙醇(15 mL),搅拌15 min后超声(1400 W)10 min进行破乳,然后将体系以10000 r/min离心并用异丙醇洗涤离心3次。将得到的固体放入烘箱中100 °C干燥12 h,然后使用研钵研磨后放入管式炉中,以2 °C/min的升温速率升至550 °C下焙烧4 h,最后经H₂/N₂混合气在600 °C下还原2 h,即得粉末状催化剂0.5 g,记为Ni-CeO₂/SiO₂。

采用上述方法和步骤,不加硝酸镍溶液和硝酸铈溶液,制备的固体催化剂记为SiO₂;仅加入硝酸镍溶液,制备的固体催化剂记为Ni/SiO₂;仅加入硝酸铈溶液,制备的固体催化剂记为CeO₂/SiO₂。

1.2.2 甲酸标准曲线制作

配制不同浓度(0.025、0.050、0.100、0.150、0.200 mol/L)标准甲酸溶液,通过HPLC测定其对应的峰面积,以甲酸浓度为横坐标,对应的峰面积为纵坐标作图,得到甲酸的标准曲线(图1),经拟合得到峰面积-浓度方程: $y = 7 \times 10^7 x - 147059$ ($R^2 = 0.99913$)。

1.3 催化剂表征

ICP-MS测试:向5 mg样品中加0.5 mL王水,于60 °C下消解6 h,所得溶液加去离子水定容至25 mL,稀释一定倍数后进行测试。

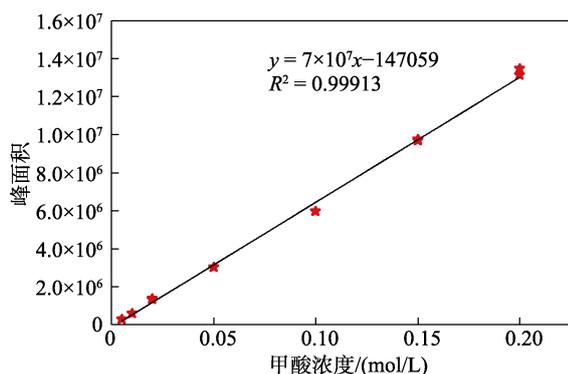


图1 甲酸的标准曲线

Fig. 1 Standard curve for formic acid

XRD测试:靶材Cu,管电压40 V,管电流40 mA, K_α射线, λ=0.1541 nm,扫描速率5 (°)/min,扫描范围20°~80°。SEM测试:低位二次电子(LEI)模式,工作电流20 μA,电子加速电压5.0 kV。N₂吸附-脱附测试:温度77 K。XPS测试:Al K_α射线源,结合能以C 1s (284.8 eV)校正。

1.4 催化剂性能测试

在75 mL高压釜中加入100 mg催化剂和浓度为0.1 mol/L的碳酸氢钾水溶液(10 mL),分别用N₂和H₂置换3次,然后向其中通入3 MPa的高纯H₂,待温度达到200 °C时开始计时。反应2.0 h后关闭加热,冷却至室温后放出气体。对釜内的反应液进行过滤后,使用HPLC对收集的反应液进行分析。

HPLC分析条件:紫外检测器,流动相为质量分数85%的磷酸水溶液和色谱纯甲醇(体积比1:1),流速0.8 mL/min。柱温40 °C,检测波长210 nm。

根据公式(1)结合甲酸标准曲线方程计算甲酸产率(%)。

$$\text{甲酸产率}/\% = \frac{\text{反应后甲酸的物质的量}}{\text{初始碳酸氢钠物质的量} \times 100} \quad (1)$$

1.5 氢氧交换实验

在高压釜中加入100 mg催化剂和10 mL去离子水,用D₂气(0.2 MPa)置换3次,然后充满D₂至0.5 MPa,在100 °C下搅拌36 h。冷却至室温后,收集反应的气相混合物,通过注射器转移至N₂净化过的含有550 μL氘代甲苯的核磁管中,在400 MHz下记录¹H NMR谱。

1.6 反应条件优化

以Ni-CeO₂/SiO₂为催化剂、浓度0.1 mol/L碳酸氢钠水溶液为CO₂源、H₂压力3 MPa、反应时间2.0 h,考察反应温度(50、100、150、175、200 °C)对甲酸产率的影响。

以Ni-CeO₂/SiO₂为催化剂、浓度0.1 mol/L碳酸氢钠水溶液为CO₂源、反应温度200 °C、反应时间2.0 h,考察H₂压力(1、2、3、4、5 MPa)对甲酸产率的影响。

以Ni-CeO₂/SiO₂为催化剂、浓度0.1 mol/L碳酸氢钠水溶液为CO₂源、H₂压力3 MPa、反应温度200 °C,考察反应时间(0.5、1.0、2.0、3.0、4.0 h)对甲酸产率的影响。

以Ni-CeO₂/SiO₂为催化剂、反应温度200 °C、H₂压力3 MPa、反应时间2.0 h,探究不同CO₂源(碳酸氢钠、碳酸氢钾、碳酸钠、碳酸钾配成浓度均为0.1 mol/L水溶液)对甲酸产率的影响。

2 结果与讨论

2.1 催化剂表征分析

图2为SiO₂的SEM图、TEM图和粒径分布图。从图2可以看出, SiO₂呈规则的球形,尺寸均匀,颗粒分散性好,平均粒径为(57.2±8.2) nm。

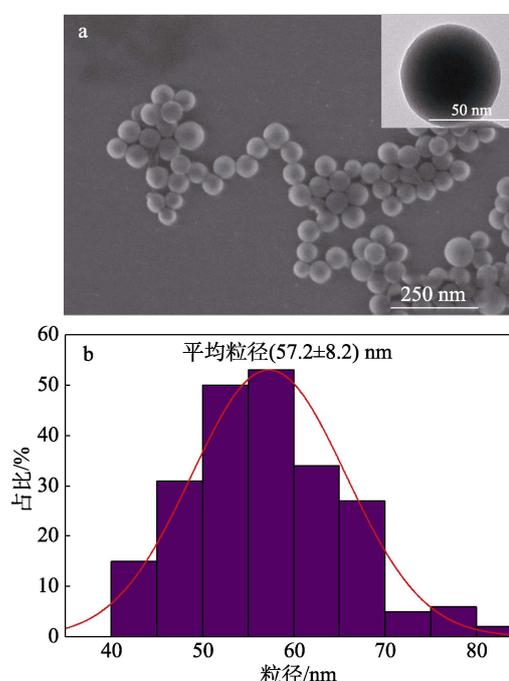
图2 SiO₂的SEM图(内插图为TEM图)(a)和粒径分布图(b)Fig. 2 SEM image (inset TEM image) (a) and size distribution (b) of SiO₂

图3为Ni/SiO₂的TEM图、粒径分布图、纳米Ni粒径分布图;图4为Ni-CeO₂/SiO₂的TEM图、粒径分布图、纳米Ni-CeO₂粒径分布图。

从图3、4可以看出,催化剂Ni/SiO₂(图3a)和Ni-CeO₂/SiO₂(图4a)均呈现规则的球形,与SiO₂的SEM图结果一致(图2a),表明载体SiO₂的形貌不受金属Ni和金属氧化物CeO₂掺杂的影响。Ni/SiO₂的平均粒径为(57.7±2.2) nm(图3b),纳米Ni的平均粒径为(1.3±0.4) nm(图3c),属于纳米簇范围;Ni-CeO₂/SiO₂的平均粒径为(60.7±2.6) nm(图4b),其中活性组分Ni-CeO₂的平均粒径为(1.5±

0.4) nm (图 4c), 也属于纳米簇范围。Ni/SiO₂ 的平均粒径较载体 SiO₂ 的平均粒径有所增大, 进一步掺杂 CeO₂ 后 Ni-CeO₂/SiO₂ 的平均粒径继续增加。这是因为, 核的半径增大, 所以材料尺寸增大。比较两种催化剂活性组分纳米 Ni (图 3c) 和 Ni-CeO₂ (图 4c) 的粒径分布可以看出, Ni-CeO₂ 的粒径分布更为集中, 表明 CeO₂ 的掺杂促进了 Ni 粒子的分散。

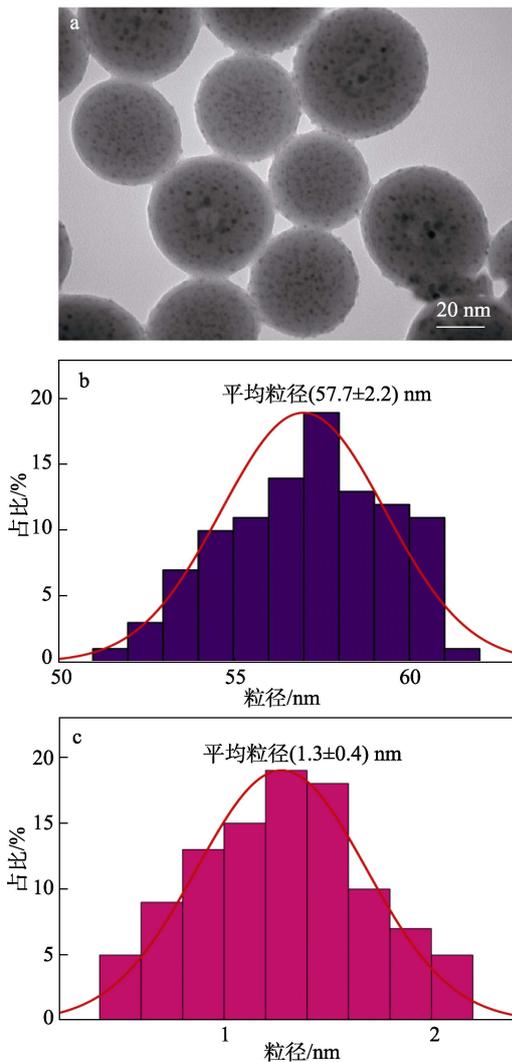


图 3 Ni/SiO₂ 的 TEM 图 (a)、粒径分布图 (b) 以及纳米 Ni 的粒径分布图 (c)

Fig. 3 TEM image (a) and particle size distribution (b) of Ni/SiO₂, as well as particle size distribution (c) of nano Ni

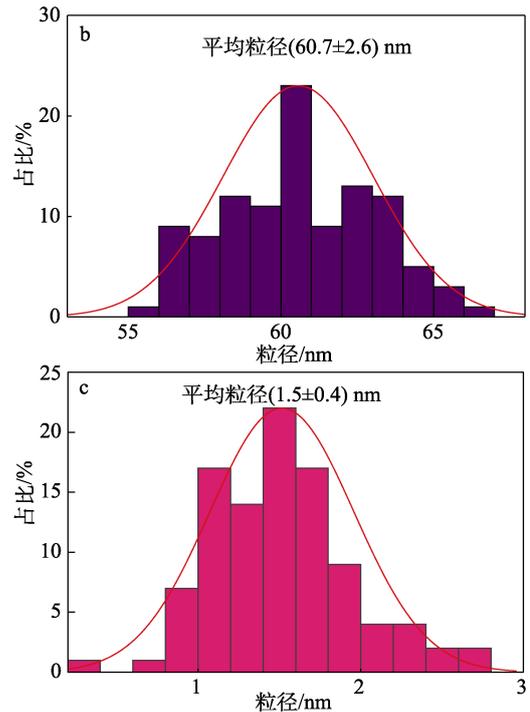
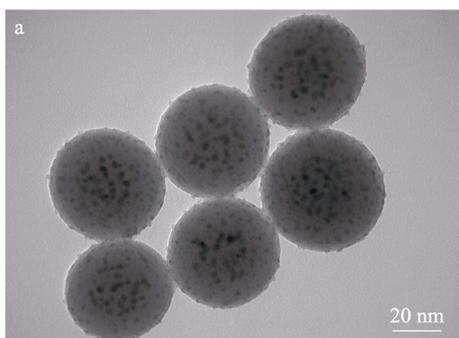


图 4 Ni-CeO₂/SiO₂ 的 TEM 图 (a)、粒径分布图 (b) 以及纳米 Ni-CeO₂ 的粒径分布图 (c)

Fig. 4 TEM image (a) and particle size distribution (b) of Ni-CeO₂/SiO₂, particle size distribution (c) of Ni-CeO₂

图 5 为 Ni-CeO₂/SiO₂、Ni/SiO₂、CeO₂/SiO₂、SiO₂ 的 XRD 谱图。

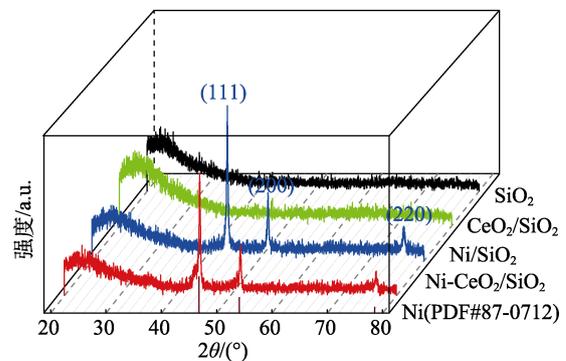


图 5 Ni-CeO₂/SiO₂、Ni/SiO₂、CeO₂/SiO₂、SiO₂ 的 XRD 谱图

Fig. 5 XRD patterns of Ni-CeO₂/SiO₂, Ni/SiO₂, CeO₂/SiO₂ and SiO₂

从图 5 可以看出, Ni/SiO₂ 的 XRD 谱图中 3 个特征峰与零价金属 Ni 标准卡片 (PDF#87-0712) 的 (111)、(200) 和 (220) 晶面特征峰所对应, 表明 Ni 元素以零价态存在; 掺杂 CeO₂ 后的 Ni-CeO₂/SiO₂ 中 Ni 同样以零价态存在, 表明 CeO₂ 的掺杂不影响 Ni 的价态; Ni-CeO₂/SiO₂ 和 CeO₂/SiO₂ 的 XRD 谱图中均没有发现 CeO₂ 特征峰, 这可能是因为, CeO₂ 的晶型尺寸太小且分散均匀, XRD 难以识别^[23]。

表 1 为 Ni-CeO₂/SiO₂、Ni/SiO₂、CeO₂/SiO₂、SiO₂ 的物性参数。

表 1 Ni-CeO₂/SiO₂、Ni/SiO₂、CeO₂/SiO₂、SiO₂ 物性参数
Table 1 Physical property parameters of Ni-CeO₂/SiO₂, Ni/SiO₂, CeO₂/SiO₂ and SiO₂

催化剂	元素质量分数/%		比表面积/ (m ² /g)	孔体积/ (cm ³ /g)	平均孔径 /nm
	Ni	Ce			
SiO ₂	0	0	546	0.943	5.7
Ni/SiO ₂	2.4	0	508	0.906	5.4
CeO ₂ /SiO ₂	0	2.8	502	0.873	5.4
Ni-CeO ₂ /SiO ₂	2.5	2.1	453	0.834	5.2

从表 1 可以看出, SiO₂ 的比表面积为 546 m²/g, 平均孔径为 5.7 nm, 孔体积为 0.943 cm³/g, 其作为载体, 具有大比表面积及孔体积, 可提供更多的活性位点, 改善活性组分的分散性, 负载更多的活性组分。Ni-CeO₂/SiO₂ 的比表面积为 453 m²/g, 未明显降低。Ni/SiO₂ 和 CeO₂/SiO₂ 的金属理论负载量(金属质量占载体 SiO₂ 质量的百分数, 下同)均为 2.5%, 实际负载量为 2.4% 和 2.8%, 与理论值接近; Ni-CeO₂/SiO₂ [m(Ni) : m(Ce) = 1 : 1] 的金属 Ni 和 Ce 的理论负载量均为 2.5%, 实际负载量为 2.5% 和 2.1%, 也与理论值接近。以上结果表明, 所制备的催化剂中金属均成功负载在载体上。

图 6 为 Ni-CeO₂/SiO₂、Ni/SiO₂ 和 CeO₂/SiO₂ 的 XPS 谱图。

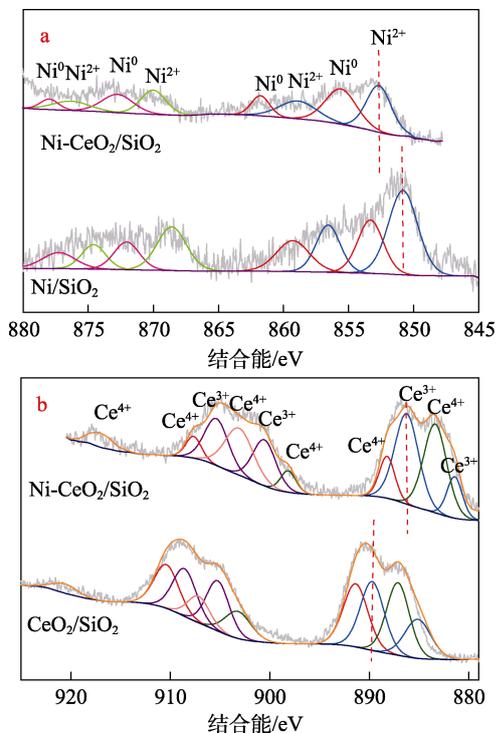


图 6 Ni-CeO₂/SiO₂、Ni/SiO₂ 中 Ni 2p (a) 和 Ce 3d 的 XPS 谱图 (b)

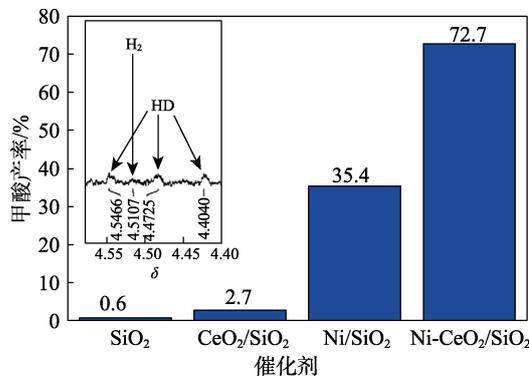
Fig. 6 XPS spectra of Ni 2p (a) and Ce 3d (b) in Ni-CeO₂/SiO₂ and Ni/SiO₂

从图 6 可以看出, Ni/SiO₂ 和 Ni-CeO₂/SiO₂ 的 Ni 2p 的 XPS 谱图中 (图 6a), Ni-CeO₂/SiO₂ 中 Ni

以 0 价 (对应结合能 856.3、862.0、873.2、879.0 eV) 和 +2 价 (853.3、859.3、870.8、876.1 eV) 共存, Ni/SiO₂ 中 Ni 以 0 价 (对应结合能 853.3、859.3、872.0、877.3 eV) 和 +2 价 (850.1、856.6、868.6、874.6 eV) 共存, 表明催化剂有部分表面 Ni 被氧化为 +2 价, 但因量少或粒径太小, 未显示 XRD 信号 (图 5)。相比 Ni/SiO₂, Ni-CeO₂/SiO₂ 中 Ni 的各峰结合能增大, 表明其电子密度减小, 电子向外转移。CeO₂/SiO₂ 和 Ni-CeO₂/SiO₂ 的 Ce 3d 的 XPS 谱图中 (图 6b), CeO₂/SiO₂ 中 Ce 以 +4 价 (885.5、889.8、901.6、905.6、908.8、919.0 eV) 和 +3 价 (883.5、888.1、903.6、907.0 eV) 共存; Ni-CeO₂/SiO₂ 中 Ce 以 +4 价 (883.4、888.2、898.2、903.1、907.7、917.1 eV) 和 +3 价 (881.4、886.3、900.6、905.4 eV) 共存^[23]。相比 Ce/SiO₂, Ni-CeO₂/SiO₂ 中 Ce 的各峰结合能降低, 表明 Ce 电子密度增大, 得到了部分电子。结果表明, Ni-CeO₂/SiO₂ 上 Ni 与 CeO₂ 之间存在由 Ni 到 CeO₂ 的电子转移现象, 形成了 Ni^{δ+}-(CeO₂)^{δ-} 异质结。

2.2 催化剂性能分析

图 7 为 Ni-CeO₂/SiO₂、Ni/SiO₂、CeO₂/SiO₂、SiO₂ 的催化性能结果。催化加氢反应的条件均为使用浓度 0.1 mol/L 的碳酸氢钠水溶液作为 CO₂ 源, 反应温度为 200 °C、反应中的 H₂ 压力为 3 MPa、反应时间为 2 h。



插图为氢氘交换实验 ¹H NMR 谱图

图 7 不同催化剂催化 CO₂ 加氢制备甲酸的产率

Fig. 7 Yield of CO₂ hydrogenation to formic acid with different catalysts

从图 7 可以看出, 以 SiO₂ 和 CeO₂/SiO₂ 为催化剂, 甲酸产率只有 0.6% 和 2.7%, 表明 Ni 是 CO₂ 催化加氢制备甲酸的主催化剂。Ni-CeO₂/SiO₂ 表现出最高的催化 CO₂ 制备甲酸的性能, 甲酸产率为 72.7%, 明显高于以 Ni/SiO₂ 为催化剂的甲酸产率 (35.4%), 表明 CeO₂ 掺杂显著提高了 Ni 基催化剂的催化活性。这是因为, CeO₂ 具有较高的功函数 (5.3 eV^[24]), 高于 Ni 的功函数 (4.5 eV^[25])。结合 XPS 谱图 (图 6) 的分析, 说明二者之间功函数的差异使电子由 Ni 向 CeO₂ 转移, 形成了 Ni^{δ+}-(CeO₂)^{δ-} 异质结。这种带

相反电荷的异质结构可以诱导 H_2 被异裂活化, 产生更活泼的 H^+ 和 H^- , 从而显著提升 Ni 基催化剂的催化性能^[26]。氢氘 (HD) 交换实验可通过 NMR 捕捉到 HD 气体的信号 (图 7 内插图), 因为只有 D_2 异裂产生的 D^- 才能和水中的 H^+ 产生 HD 气体, 以此证明 H_2 在催化反应过程中是以异裂方式被活化^[27]。

2.3 反应条件优化

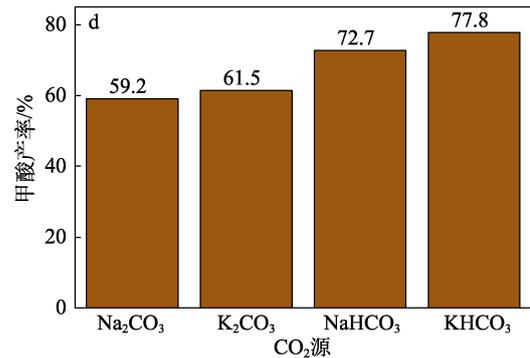
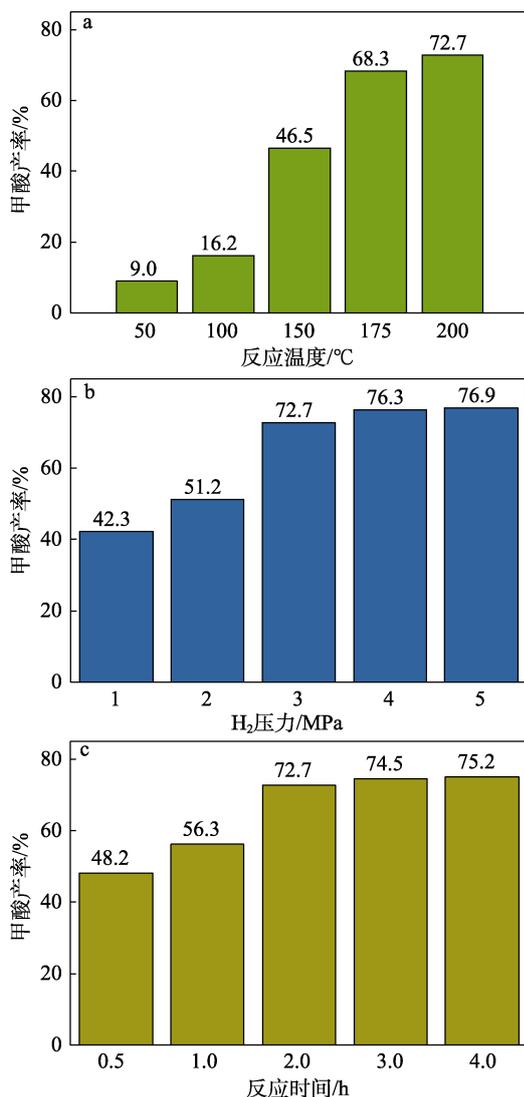
图 8 为反应条件对 Ni-CeO₂/SiO₂ 催化 CO₂ 加氢制备甲酸产率的影响。

2.3.1 反应温度的影响

从反应温度对甲酸产率的影响 (图 8a) 可以看出, 甲酸产率随反应温度 (50~200 °C) 的增加而增加。当温度 < 175 °C 时, 反应温度的变化对甲酸产率的影响较大; 当温度 > 175 °C 后, 反应温度的变化对甲酸产率的影响较小; 当反应温度为 200 °C 后, 产率达到 72.7%。考虑到能耗及安全性, 选择 200 °C 为优选温度。

2.3.2 H₂ 压力的影响

从 H₂ 压力对甲酸产率的影响 (图 8b) 可以看出, 甲酸产率随着 H₂ 压力 (1~5 MPa) 的升高而升高。



a—反应温度; b—H₂ 压力; c—反应时间; d—CO₂ 源

图 8 反应条件对 Ni-CeO₂/SiO₂ 催化 CO₂ 加氢制备甲酸产率的影响

Fig. 8 Effects of reaction conditions on yield of CO₂ hydrogenation to formic acid catalyzed by Ni-CeO₂/SiO₂

当 H₂ 压力 > 3 MPa 后, H₂ 压力的增长对甲酸产率增长的影响不明显。考虑到实验安全因素, 选择 3 MPa 为优选反应 H₂ 压力。

2.3.3 反应时间的影响

从反应时间对甲酸产率的影响 (图 8c) 可以看出, 甲酸产率随反应时间 (0.5~4.0 h) 的延长而增加。当反应时间为 2.0 h 时, 甲酸产率达到 72.7%, 继续延长反应时间, 甲酸产率增加不明显。考虑到经济性, 确定 2.0 h 为最佳反应时间。

2.3.4 CO₂ 源的影响

从 CO₂ 源对甲酸产率的影响 (图 8d) 可以看出, 相较于以碳酸盐为 CO₂ 源, 以碳酸氢盐为 CO₂ 源的甲酸产率较高; 相较于以钠盐为 CO₂ 源, 以钾盐为 CO₂ 源的甲酸产率较高。这可能是因为, 碳酸氢钾在水中的解离常数大于碳酸氢钠。因此, 碳酸氢钾更适合作为 CO₂ 源。在上述考察的最佳反应条件 (反应温度 200 °C、H₂ 压力 3 MPa、反应时间 2 h) 下, 甲酸产率达到 77.8%。

3 结论

本文采用反相微乳液法制备催化剂 Ni-CeO₂/SiO₂, 用于催化 CO₂ 加氢制甲酸反应, 结论如下:

(1) Ni、Ce 负载量分别为 2.5% 和 2.1% 的 Ni-CeO₂/SiO₂ 比表面积为 453 m²/g; 活性组分 Ni-CeO₂ 分散均匀, 形成平均粒径为 (1.5±0.4) nm 的纳米簇。

(2) CeO₂ 掺杂促进了 Ni 物种的分散, 同时吸引 Ni 的电子, 产生由 Ni 流向 CeO₂ 的电子转移, 形成 Ni^{δ+}-(CeO₂)^{δ-} 异质结, 从而促进 H₂ 异裂。

(3) 在浓度 0.1 mol/L 的碳酸氢钾水溶液作为 CO₂ 源, 反应温度 200 °C、反应时间 2 h、H₂ 压力为 3 MPa 的反应条件下, Ni-CeO₂/SiO₂ 催化 CO₂ 加氢制备甲酸的产率最高, 为 77.8%。

本文制备的 Ni-CeO₂/SiO₂ 作为一种活性高、易分离且成本低的非贵金属多相催化剂, 对 CO₂ 加氢制甲酸反应的工业化具有应用潜力。

参考文献:

- [1] HE J H (何江浩), CAI Y L (蔡玉林), QIN P (秦鹏). Spatial and temporal variations of carbon dioxide and its influencing factors[J]. Chinese Science Bulletin (科学通报) 2020(65): 194-202.
- [2] ZHENG L, OVEREEM I, WANG K, *et al.* Changing arctic river dynamics cause localized permafrost thaw[J]. Journal of Geophysical Research: Earth Surface, 2019, 124(9): 2324-2344.
- [3] LEE W J, LI C, PRAJITNO H, *et al.* Recent trend in thermal catalytic low temperature CO₂ methanation: A critical review[J]. Catalysis Today, 2021, 368: 2-19.
- [4] XU S P, NG J W, DU A J H, *et al.* Highly efficient TiO₂ nanotube photocatalyst for simultaneous hydrogen production and copper removal from water[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2011, 36(11): 6538-6545.
- [5] GALLO A, SNIDER J L, SOKARAS D, *et al.* Ni₅Ga₃ catalysts for CO₂ reduction to methanol: Exploring the role of Ga surface oxidation/reduction on catalytic activity[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2020. DOI: 10.1016/j.apcatb.2019.118369.
- [6] LIU Q G, YANG X F, LI L, *et al.* Direct catalytic hydrogenation of CO₂ to formate over a Schiff-base-mediated gold nanocatalyst[J]. Nature Communications, 2017, 8: 1-8.
- [7] 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.
- [8] CHIANG C L, LIN K S, CHUANG H W, *et al.* Conversion of hydrogen/carbon dioxide into formic acid and methanol over Cu/CuCr₂O₄ catalysts[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2017, 42: 23647-23663.
- [9] JANTKE D, PARDATSCHER L, DREES M, *et al.* Hydrogen production and storage on a formic acid/bicarbonate platform using water-soluble *n*-heterocyclic carbene complexes of late transition metals[J]. ChemSusChem, 2016, 9(19): 2849-2854.
- [10] SU J, LU M, LIN H F. High yield production of formate by hydrogenating CO₂ derived ammonium carbamate/carbonate at room temperature[J]. Green Chemistry, 2015, 17: 2769-2773.
- [11] PRETI D, RESTA C, SQUARCIALUPI S, *et al.* Carbon dioxide hydrogenation to formic acid by using a heterogeneous gold catalyst [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2011, 50: 12551-12554.
- [12] BAVYKINA A V, ROZHKO E, GOESTEN M G, *et al.* Shaping covalent triazine frameworks for the hydrogenation of carbon dioxide to formic acid[J]. ChemCatChem, 2016, 8: 2217-2221.
- [13] WANG J S (王加升), ZHANG Y (张莹), YE H Y (叶宏扬), *et al.* Subnano-Pd@SiO₂ nanospheres for catalyzing hydrogenation of aromatic nitro compounds to arylam[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2022, 39(12): 2492-2496.
- [14] TAKAHASHI H, LIU L H, YASHIRO Y, *et al.* CO₂ reduction using hydrothermal method for the selective formation of organic compounds[J]. Journal of Materials Science, 2006, 41: 1585-1589.
- [15] WANG T, REN D Z, HUO Z B, *et al.* A nanoporous nickel catalyst for selective hydrogenation of carbonates into formic acid in water [J]. Green Chemistry, 2017, 19: 716-721.
- [16] GAO R (高睿), HAN M L (韩美玲), HUANG L L (黄丽丽), *et al.* Synthesis and catalytic activity of hollow nano Ni@SiO₂ composites [J]. Fine Chemicals (精细化工), 2022, 39(1): 74-79.
- [17] WANG T, REN D Z, HUO Z B, *et al.* A nanoporous nickel catalyst for selective hydrogenation of carbonates into formic acid in water [J]. Green Chemistry, 2017, 19(3): 716-721.
- [18] LU Y Z, CHEN W. Sub-nanometre sized metal clusters: From synthetic challenges to the unique property discoveries[J]. Chemical Society Reviews, 2012, 41(9): 3594-3643.
- [19] HE C S, GONG L, ZHANG J, *et al.* Highly selective hydrogenation of CO₂ into formic acid on a nano-Ni catalyst at ambient temperature: Process, mechanisms and catalyst stability[J]. Journal of CO₂ Utilization, 2017, 19: 157-164.
- [20] WANG Z Q, LI G Y, LIU X Y, *et al.* Aqueous phase hydrogenation of acetic acid to ethanol over Ir-MoO_x/SiO₂ catalyst[J]. Catalysis Communications, 2014, 43: 38-41.
- [21] ABDULWAHAB K O, KHAN M M, JENNINGS J R. Doped ceria nanomaterials: Preparation, properties, and uses[J]. ACS Omega, 2023, 8(34): 30802-30823.
- [22] LIU J X, ZHAO Z, XU C M, *et al.* Structure, synthesis, and catalytic properties of nanosize cerium-zirconium-based solid solutions in environmental catalysis[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2019, 40(10): 1438-1487.
- [23] WEI Q H, MA Q X, ZUO P P, *et al.* Hollow structure and electron promotion effect of mesoporous Pd/CeO₂ catalyst for enhanced catalytic hydrogenation[J]. ChemCatChem, 2018, 10(5): 1019-1026.
- [24] KHISAMOV R K, SAFAROV I M, MULYUKOV R R, *et al.* Effect of grain boundaries on the electron work function of nanocrystalline nickel[J]. Physics of the Solid State, 2013, 55(1): 1-4.
- [25] ZHAO K, QI J, YIN H J, *et al.* Efficient water oxidation under visible light by tuning surface defects on ceria nanorods[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3(41): 20465-20470.
- [26] WANG J S, JIN H H, WANG W H, *et al.* Ultrasmall Ni-ZnO/SiO₂ synergistic catalyst for highly efficient hydrogenation of NaHCO₃ to formic acid[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12(17): 19581-19586.
- [27] ZHAO Y H, FENG X J, ZHANG S, *et al.* Hydrodebromination of aromatic bromides catalyzed by unsupported nanoporous gold: Heterolytic cleavage of hydrogen molecule[J]. ChemCatChem, 2020, 12(19): 4951-4957.