

聚光太阳能驱动二氧化碳甲烷化实验研究

孙帆^{1,2}, 辛宇^{2,3}, 邢学利^{2,3}, 洪慧^{2,3}, 娄佳慧^{2,3}

(1. 西安交通大学动力工程多相流国家重点实验室, 710049, 西安;

2. 中国科学院工程热物理研究所, 100190, 北京; 3. 中国科学院大学航空宇航学院, 100049, 北京)

摘要: 针对聚光光热驱动 CO₂ 甲烷化反应过程中聚光的作用机制尚不清晰的问题, 以具有优异反应活性及光热转换特性的 Ni/Al₂O₃ 催化剂为研究对象, 开展了聚光光热驱动和热驱动下的 CO₂ 甲烷化实验及机理研究。通过表观活化能测试、温度梯度实验及时间分辨的原位漫反射红外光谱实验, 探究了聚光在反应过程中的作用机制, 揭示了光热驱动 CO₂ 甲烷化的反应机理。结果表明, 与纯热驱动过程相比, 光热驱动在相同温度下表现出更佳的催化性能。光热驱动下 $w(\text{Ni})$ 为 15% 的 Ni/Al₂O₃ 催化剂在 350 °C 下可达到 86.8% 的 CO₂ 转化率, 达到峰值转化率所需的温度比纯热驱动过程降低了 25 °C。此外, 光热较热驱动过程的表观活化能降低了 25%, 且光致温度梯度进一步促进了 CO₂ 的转化。时间分辨的原位漫反射红外光谱实验结果表明, 聚光改善了 CO₂ 在催化剂表面的吸附, 促进了关键中间体的转变, 增强了 CO* 生成 CH₄ 的反应路径, 从微观动力学上促进了 CO₂ 的转化。该研究为认识聚光太阳能驱动 CO₂ 甲烷化过程中聚光的作用机制提供了新的思路。

关键词: 聚光太阳能; 二氧化碳; 甲烷化; 原位漫反射红外

中图分类号: TK519 **文献标志码:** A

DOI: 10.7652/xjtub202401008 **文章编号:** 0253-987X(2024)01-0089-10

Experimental Study on Concentrated Solar-Driven CO₂ Methanation

SUN Fan^{1,2}, XIN Yu^{2,3}, XING Xueli^{2,3}, HONG Hui^{2,3}, LOU Jiahui^{2,3}

(1. State Key Laboratory of Multiphase Flow in Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China;

2. Institute of Engineering Thermophysics, Chinese Academy of Science, Beijing 100190, China;

3. School of Aeronautics and Astronautics, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

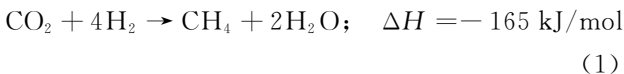
Abstract: This study investigates the mechanism of concentrated light in the photothermal CO₂ methanation process using a highly reactive Ni/Al₂O₃ catalyst with excellent photothermal conversion characteristics. Experimental investigations were performed under concentrated photothermal and thermal driven conditions to shed light on the reaction mechanism. Apparent activation energy tests, temperature gradient experiments and time-resolved in-situ diffuse reflectance infrared spectroscopy experiments were conducted, to gain insights into the process. The results demonstrate that the photothermal-driven process outperforms the thermal-driven process, exhibiting superior catalytic performance at the same temperature. Remarkably, a Ni/Al₂O₃ catalyst containing 15% mass fraction of Ni achieved an impressive CO₂ conversion rate of 86.8% at 350 °C under the photothermal-driven condition. Notably, the photothermal-driven process required a 25 °C lower temperature to achieve the highest CO₂ conversion rate compared to the thermal-driven

process. The apparent activation energy of the photothermal-driven process was reduced by 25%, and the concentrated light-induced temperature gradient further enhanced CO₂ conversion. Time-resolved in-situ diffuse reflectance infrared spectroscopy experiments showed that concentrated light improved CO₂ adsorption on the catalyst surface, promoted the transformation of key intermediates, and enhanced the reaction pathway of CO* to CH₄, thereby enhancing CO₂ conversion at a microscopic level. This study provides valuable insights into the role of concentrated light in CO₂ methanation driven by concentrated solar energy, shedding light on the underlying mechanism.

Keywords: concentrated solar; carbon dioxide; methanation; in-situ diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy

二氧化碳(CO₂)作为主要的温室气体,是引起全球变暖和气候变化的主要原因之一。根据国际能源署发布的“CO₂ Emissions in 2022”中的数据,2022年中国CO₂排放已达到121亿t,约占全球CO₂排放总量的30%^[1]。为积极应对CO₂的排放所引起的气候变化,亟待发展绿色低碳的可持续发展方案。每年到达地球表面的太阳辐射能约相当于130万亿t标准煤,利用太阳能将CO₂转化为燃料,实现资源化利用,是一种有前景的途径^[2]。这一过程可以实现CO₂的减排,同时将太阳能以化学能的形式储存,有望缓解能源需求。

近年来,我国西北地区高能耗产业的发展导致该地区的碳排放显著高于其他地区^[3],西北地区作为我国风能和太阳能资源最丰富的地区之一,为可再生能源驱动CO₂资源化利用提供了理想的条件。在西北地区可以通过就地捕集化石燃料燃烧所产生的CO₂,利用风能或太阳能发电驱动电解水制氢,然后通过聚光太阳能驱动CO₂甲烷化反应(ΔH 是化学反应焓变),反应式如下



最终将产物中的甲烷分离后输入天然气管网进行利用。此外,有研究表明,在太阳能资源丰富且CO₂排放较高的地区,上述过程在经济性上具有一定的竞争力^[4]。目前,我国在兰州建成了全球首套千吨级液态太阳能燃料合成示范项目,实现了工业级的太阳能转化为燃料化学能的重要突破。

基于光热转换的太阳能驱动的CO₂甲烷化,即光热协同催化CO₂甲烷化,最早由叶金花等^[5]于2014年提出,且逐渐成为研究热点^[6]。光热催化与传统光催化过程相比,能够显著提高反应速率和产物选择性。与传统热催化过程相比,光热催化过程又能有效地降低反应活化能并降低反应温度。尽管在上述领域已开展了大量研究工作,但聚光光热催

化过程中的聚光作用机理仍不清晰^[7-9]。因此,仍需结合原位时间分辨的表征手段进一步揭示。

本文采用在太阳能全光谱范围内具有优异光吸收特性和光热转换能力的Ni/Al₂O₃光热催化剂,开展了聚光光热和热驱动的CO₂甲烷化实验研究。通过表观活化能测试、温度梯度实验及时间分辨的原位漫反射红外实验,研究了聚光在反应过程中的作用机制,揭示了光热催化CO₂甲烷化的反应机理。

1 系统简介

1.1 实验系统

本实验系统由质量流量计、热电偶、石英玻璃管、Agilent Mirco 490型号气相色谱仪、300 W氙灯及加热炉组成,如图1所示。该系统可开展聚光光热(下文简称光热)和热驱动的CO₂甲烷化实验研究。玻璃反应管长度约为30 cm,为便于光照,中间区域设计为1 cm×1 cm×0.3 cm的长方体结构作为反应段,用于填充催化剂。实验中,在催化剂床层中间区域插入K型热电偶以实时监测反应温度。入口气体流量由质量流量计控制,并通过四通连接件进入玻璃反应管,出口气体经装有无水氯化钙的干燥管后由气袋收集,并使用气相色谱仪分析产物。氙灯配备全光谱反射片和凸透镜以实现聚光(2~30个聚光比),通过调节聚光比控制催化剂床层温度在250~450℃。采用平板式设计加热炉,通过比例积分微分(PID)控制器调节催化剂床层温度。

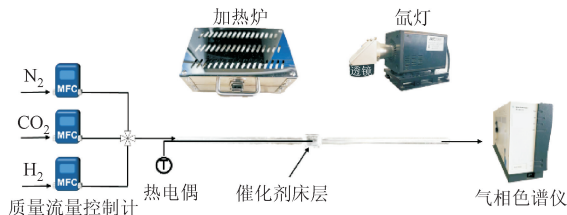


图1 本文实验系统示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the experimental system in this study

1.2 样品制备

本文采用湿浸渍法,合成了不同质量分数 Ni 负载的商用 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂进行实验研究。具体合成步骤如下:配置一定浓度的 $\text{Ni}(\text{NO})_3$ 水溶液,取 5 g $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 于上述溶液中,充分混合并超声处理 1 h 直至形成均匀分散的溶液,随后置于恒温烘箱中在 130°C 下干燥过夜。将得到的固体粉末充分研磨后置于马弗炉中在 350°C 下煅烧 2 h,得到 $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 材料。最后,将上述材料置于管式炉中,并在 H_2 体积分数为 15% 的 H_2/Ar 混合气体中、以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 550°C ,还原 2 h 以获得黑色的 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 材料。采用上述方法分别制备了 $w(\text{Ni})$ 为 5%、10%、15% 和 20% 的 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 材料。

1.3 样品表征

本文采用 Rigaku SmartLab 9 kW X 射线衍射仪($\text{Cu K}\alpha$ 射线, 40 kV, 200 mA),分析样品结晶的物质结构。采用 Agilent Carry 7000 紫外可见红外分光光度计,在 $200\sim 2\,500\text{ nm}$ 范围内测试样品的光吸收特性,使用漫反射积分球进行固体粉末样品测定,用 BaSO_4 作为光谱参比物质。采用 Micro-meritics ASAP 2020 plus 型号比表面积测试仪,测定样品比表面积及孔径分布。采用 Agilent IC-POES730 型号电感耦合等离子体发射光谱仪,测定样品中 Ni 的实际含量。

1.4 实验方案

在光热和热驱动条件下,分别对所制备的光热催化剂的 CO_2 甲烷化性能进行了评价,具体实验流程如下:首先,将少量石英棉置于反应段一侧,以防止材料移动,为紧密填充反应段,称取 200 mg 样品进行装填。反应前,通入 $30\text{ mL}/\text{min}$ 的 N_2 吹扫,随后打开氙灯对床层区域进行光照;待温度达到 250°C 后,切换气体为 $10\text{ mL}/\text{min}$ N_2 和 $20\text{ mL}/\text{min}$ H_2 再次对材料进行还原处理 5 min;随后切换气体为 $5\text{ mL}/\text{min}$ N_2 、 $5\text{ mL}/\text{min}$ CO_2 和 $20\text{ mL}/\text{min}$ H_2 进行反应;温度稳定后每 5 min 收集一次反应器出口气体并进行检测,每个温度点测试 30 min。调节氙灯输出功率,在 $250\sim 450^\circ\text{C}$ 范围内,每 25°C 为一个工况点,对样品的性能进行测试。热反应条件下的实验流程与聚光光热条件下的相同,此时利用加热炉来提供反应所需要的热量。

为避免传热传质影响活化能测试的准确性,在 $37\,500\text{ mL}/(\text{g}\cdot\text{h})^{-1}$ 的空速下,并控制 CO_2 转化率在 20% 以下,分别测试了光热和热驱动的表现活化能,各气体流量分别为 $25\text{ mL}/\text{min}$ N_2 、 $25\text{ mL}/\text{min}$

CO_2 和 $100\text{ mL}/\text{min}$ H_2 。在 $250\sim 275^\circ\text{C}$ 范围内,每 5°C 一个温度点,测试样品的反应性能,以 $1\,000/T$ 为横坐标、 $\ln(r(\text{CH}_4))$ 为纵坐标作图,其中 $r(\text{CH}_4)$ 为甲烷的生成速率,拟合得到的直线斜率即为一 E_a/R ,其中 R 的值近似取 8.314。

二氧化碳转化率 $X(\text{CO}_2)$ 和甲烷选择性 $S(\text{CH}_4)$ 分别通过以下公式计算

$$X(\text{CO}_2) = [n_{\text{in}}(\text{CO}_2) - n_{\text{out}}(\text{CO}_2)]/n_{\text{in}}(\text{CO}_2) \times 100\% \quad (2)$$

$$S(\text{CH}_4) = n_{\text{out}}(\text{CH}_4)/[n_{\text{out}}(\text{CH}_4) + n_{\text{out}}(\text{CO})] \times 100\% \quad (3)$$

式中: $n(\text{CH}_4)$ 、 $n(\text{CO})$ 、 $n(\text{CO}_2)$ 分别代表出口 CH_4 、 CO 和 CO_2 的物质的量;下标 in 表示进口;下标 out 表示出口。

1.5 原位漫反射红外实验

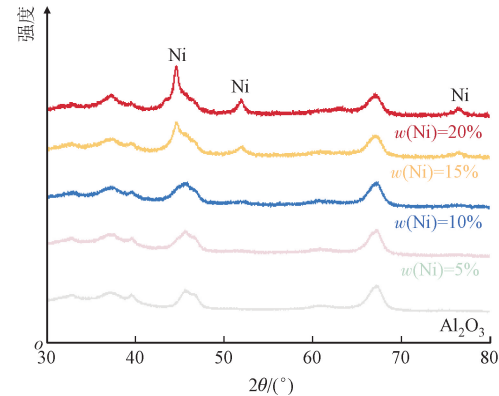
为进一步从微观角度揭示光对反应路径的影响,以 $w(\text{Ni})$ 为 15% 的 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 为研究对象,在光热和热驱动条件下,分别采集了不同温度下 CO_2 吸附谱图、反应谱图以及定温下的瞬态谱图,通过对比以探究光的微观作用机制。本文采用的红外光谱仪型号为 Bruker INVENIO S,配备有商用的漫反射附件及原位反应池。原位反应池的仓帽为定制的四视窗结构,侧面为 3 个间隔为 120° 的 ZnSe 视窗,顶部为紫外石英视窗,用于将光垂直照射在样品表面。典型的实验流程如下。

首先,将 50 mg 样品置于原位池中并压至表面平整,以 $30\text{ mL}/\text{min}$ 的总流量通入 H_2 体积分数为 10% 的 H_2/Ar 混合气体,升温至 350°C 并保持 1 h 对材料进行预处理,降温时在纯 Ar 氛围下持续吹扫 1 h 以去除材料表面的吸附物。随后在 Ar 氛围下,以 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 由室温升温至 450°C ,在 25、250、300、350、400 和 450°C 时分别采集背景光谱,随后降至室温。以 $30\text{ mL}/\text{min}$ 的总流量通入 CO_2 体积分数为 1% 的 CO_2/Ar 混合气体,在对应温度下采集光谱,得到不同温度下的 CO_2 吸附谱图。同样地,以 $3\text{ mL}/\text{min}$ CO_2 、 $12\text{ mL}/\text{min}$ H_2 和 $15\text{ mL}/\text{min}$ Ar 的流量将反应气体通入原位反应池,并在相应温度下采集红外光谱以得到不同温度下的反应谱图。在进行定温瞬态谱图采集时,首先在 Ar 氛围下升温至 350°C 采集背景谱图,以 $30\text{ mL}/\text{min}$ 的总流量通入 CO_2 、 H_2 、Ar 体积流量比为 1:4:5 的混合气体,在第 1、2、3、5、10、15 和 20 min 时采集红外谱图,随后切换至 H_2 体积分数为 10% 的 H_2/Ar 混合气体,以监测样品表面吸附 CO_2 的消耗情况。

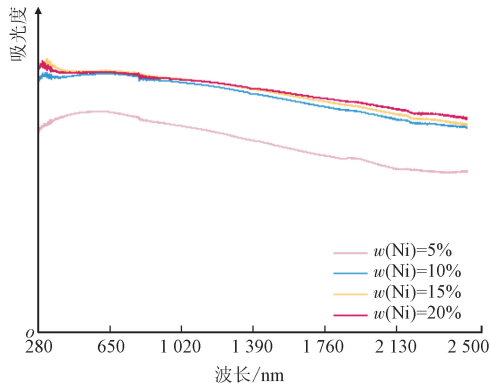
2 结果与讨论

2.1 表征结果

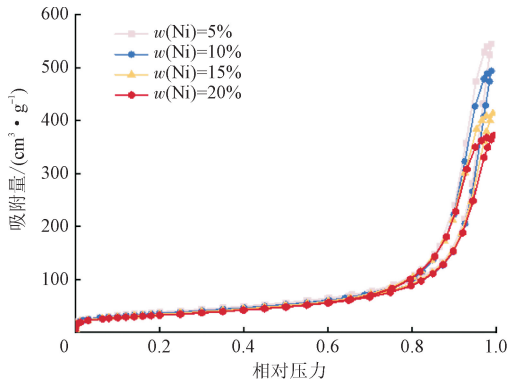
通过 X 射线衍射仪对不同 $w(\text{Ni})$ 负载的样品的晶体结构进行了表征,如图 2(a)所示。X 射线衍射谱图显示出了 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 Ni 的特征衍射峰,且与标准 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 衍射卡片(PDF # 50-0741)和标准 Ni 衍射卡片(PDF # 04-0850)对应良好。在 2θ 角为 44.51° 、 51.85° 和 76.37° 处的衍射峰分别对应于 Ni(111)晶面、Ni(200)晶面和 Ni(220)晶面,表明样品中 Ni 主要以 0 价形式存在。从图中还可以发现,随着 Ni 负载量的增大,对应于 Ni 的特征峰强度逐渐增大。此外,未发现其他特征峰的出现,表明 Ni 负载并未改变 Al_2O_3 的晶相。



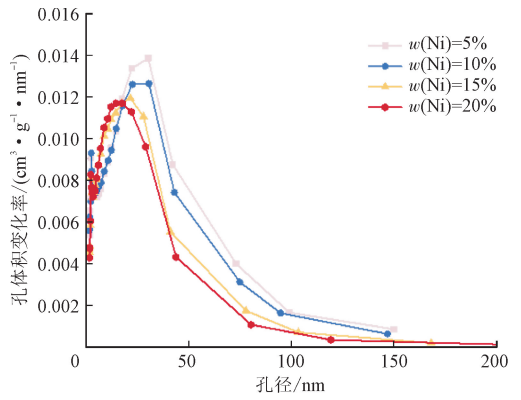
(a) X 射线衍射谱图



(b) 紫外可见漫反射吸收光谱



(c) N_2 等温吸附脱附曲线



(d) 孔径分布

图 2 不同 $w(\text{Ni})$ 的 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的表征

Fig. 2 Characterizations of $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts with different Ni mass fractions

样品的光吸收特性一定程度上决定了其光热协同反应的性能。由图 2(b)可知,不同 $w(\text{Ni})$ 负载的样品在紫外、可见和红外区域均表现出优异的光吸收特性,这也是Ⅷ族纳米金属颗粒的典型特征。此外,随着 Ni 负载量的增大,样品对光的吸收也逐渐变强。图 2(c)展示了不同样品在 -196°C 下记录的 N_2 等温吸附脱附曲线,由该曲线计算得到的不同样品的 BET(Brunauer-Emmett-Teller)比表面积已列于表 1。根据图 2(c)中相对压力为 0.6 以上的滞回曲线表明了样品中孔的存在,这也是商用 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 材料的典型孔隙特征^[10],图 2(d)给出了不同样品中的孔径分布情况。可以发现,随着 Ni 负载量的增大,样品的比表面积和孔径逐渐变小,这可能是由于 Ni 纳米颗粒与 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体之间存在较强的相互作用,且负载后 Ni 纳米颗粒堵塞了样品中的部分中孔。电感耦合等离子体质谱仪测试结果指出,样品中 Ni 实际含量与目标含量基本一致,如表 1 所示。

表 1 对催化剂进行电感耦合等离子体发射光谱仪测试和 N_2 吸附特性表征得到的结果

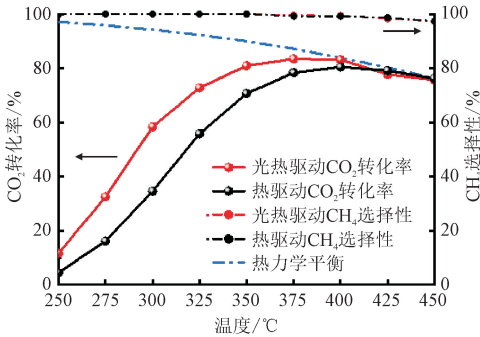
Table 1 The results of the characterization of catalysts by Inductively coupled plasma optical emission spectrometry and N_2 adsorption

$w(\text{Ni})/\%$		BET 比表面积 / $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$
目标	实际	
5	4.89	134.284
10	9.91	124.554
15	14.78	119.717
20	20.04	114.409

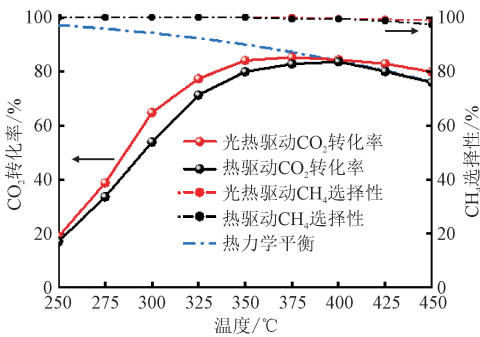
2.2 二氧化碳甲烷化实验结果

本文在光热及热驱动条件下分别测试了不同质量分数 Ni 负载样品的 CO_2 甲烷化性能,结果如图 3

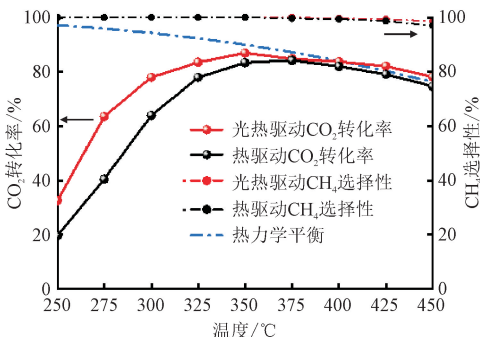
所示。当 Ni 的负载量一定时,随着反应温度的升高,CO₂ 转化率先增大随后沿着热力学转化极限曲线逐渐下降,CH₄ 选择性(生成物中 CH₄ 的占比)在 375 °C 后逐渐减小。这是因为,尽管温度较低时在热力学上有利于甲烷化反应的进行,但受动力学限制,CO₂ 转化率较低。随着温度的升高,动力学得到改善但热力学逐渐受限,且会发生逆水汽变换副反应,使得 CO₂ 转化率和 CH₄ 选择性都有所下降。在相同的反应温度下,随着 Ni 负载量的增大,CO₂ 转化率呈现先增大后减小的趋势。 $w(\text{Ni})$ 为 15% 的 Ni/Al₂O₃ 催化剂表现出最佳的反应性能,光热驱动下在 350 °C 时 CO₂ 转化率可达 86.8%。这是由于,随着负载量增大,反应活性位点逐渐增多,促进了 CO₂ 的转化。当 $w(\text{Ni})$ 进一步增大至 20% 时,反应活性下降,这可能是 Ni 纳米颗粒发生了团聚现象,使得活性位点被堵塞。



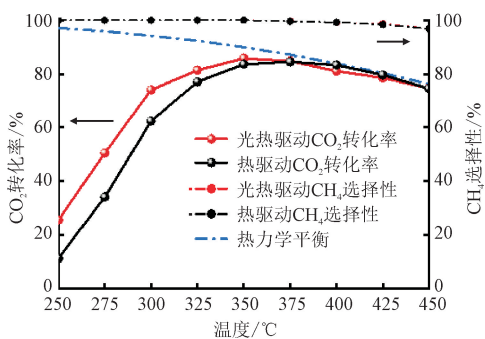
(a) $w(\text{Ni})$ 为 5%



(b) $w(\text{Ni})$ 为 10%



(c) $w(\text{Ni})$ 为 15%



(d) $w(\text{Ni})$ 为 20%

图 3 不同 $w(\text{Ni})$ 的 Ni/Al₂O₃ 催化剂在不同温度下光热及热驱动的二氧化碳甲烷化性能

Fig. 3 CO₂ methanation performance under photothermal and thermal-driven conditions at different temperatures on Ni/Al₂O₃ catalysts with different Ni mass fractions

对比光热及热驱动下的反应性能可以发现,在 350 °C 以前光热驱动的反应性能明显优于热驱动的,并且表现出更高的甲烷选择性,这表明聚光促进了 CO₂ 的转化。随着反应温度升高,两者的差距逐渐变小,这是因为在温度较高时,反应动力学得到了改善,光的促进作用逐渐被削弱。以上现象也表明聚光对反应的促进作用与温度之间存在一定的制约关系,值得在后续工作中进一步探究。此外,光热驱动过程达到峰值二氧化碳转化率时所需要的温度比热驱动过程降低了 25 °C。因此,相较于传统热驱动 CO₂ 甲烷化,聚光光热驱动有降低反应温度的潜力。

为揭示光热及热驱动下的反应活性存在差异的原因,测试得到了两者的表观活化能,拟合曲线的结果如图 4 所示,决定系数 R^2 均为 0.99。可以发现,光热(74.16 kJ/mol)较热驱动(92.7 kJ/mol)过程的表观活化能降低了约 25%,较低的活化能表明光热

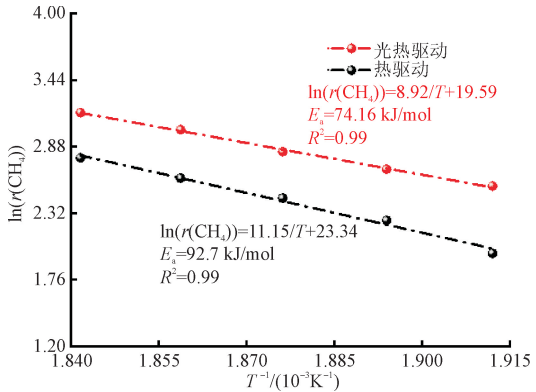


图 4 $w(\text{Ni})$ 为 15% 的 Ni/Al₂O₃ 上光热与热驱动的表现活化能阿雷尼乌斯图

Fig. 4 Arrhenius plot of photothermal and thermal-driven process on Ni/Al₂O₃ with Ni mass fraction of 15%

过程更容易激活二氧化碳分子^[11],因此该过程具有更高的反应活性。此外,有文献报道^[12],Ni 纳米颗粒在全光谱光照下产生的局域表面等离子体共振效应所激发的热电子也能够有效的激活 CO_2 ,使得催化活性提高。

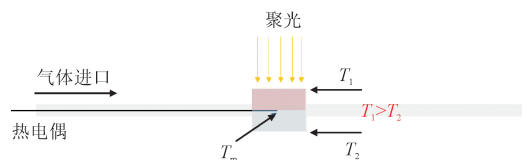
在热驱动反应中,用平板式的加热炉提供反应所需温度,材料内部温度分布均匀。在光热反应过程中,由于光的穿透深度有限,受光面的材料接受光照后吸收光子能量转化为热能,并通过热传导的方式使得床层温度提高,故在光照方向上不可避免地存在着温度梯度,如图 5(a)所示。其中, T_1 为床层上表面温度, T_2 为床层下表面温度, T_m 为测量温度。因此,为研究温度梯度对反应性能的影响,本文设计了单面加热实验,切断平板式加热炉的上侧加热,仅通过下侧加热为反应提供热量,从而在热驱动条件下使样品床层在垂直方向上产生温度梯度,实验结果如图 5(b)所示。在 $\omega(\text{Ni})$ 为 15% 的 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 上初步验证了温度梯度对于 CO_2 转化的促进作用,由于单面加热功率的限制,本文仅在 250 °C 和 275 °C 下测试了 CO_2 的转化率,结果表明,存在温度梯度后, CO_2 的转化率有约 3%~5% 的提升。由图 3 可知,在温度较低时, CO_2 转化率对温度变化较敏感。因此,尽管背光面温度低且反应速率较慢,但受光面反应速率更高,从而使得整体的 CO_2 转化率有所提升。Liu 等^[13-14]研究了光致温度梯度对于合成氨过程的影响,研究结果表明,由于受光面与背光

面存在着的温度差,其作为“热泵”可以改变反应平衡,使得合成氨速率有了较为可观的提升。

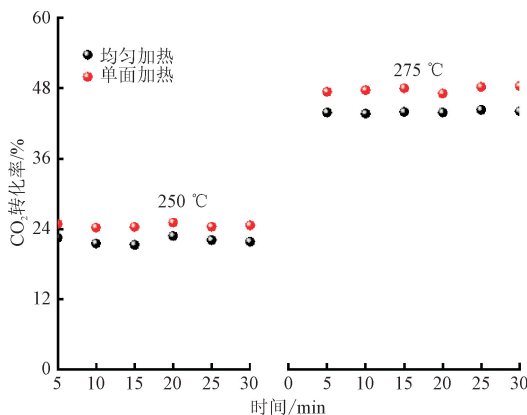
2.3 光的微观作用机理

为进一步从微观角度揭示光在 CO_2 甲烷化反应过程中的作用机理,开展了原位漫反射红外光谱实验。由于 $\omega(\text{Ni})$ 为 15% 的 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 表现出最佳的反应活性,因此原位红外实验均在该材料上进行。首先,探究了不同温度下在光热和热驱动下 CO_2 在材料表面的吸附特性,结果如图 6 所示,可以发现,两种工况下 CO_2 的吸附特性表现出明显的差异。根据文献^[11,15-16],1 800~2 100 cm^{-1} 范围内的特征峰可以归为吸附于 Ni 位点上的桥式 CO^* (1 882、1 840 和 1 935 cm^{-1})或线式 CO^* (2 000 和 2 038 cm^{-1}),位于 1 658、1 590、1 441、1 414、1 393 和 1 227 cm^{-1} 的特征峰对应于吸附于材料表面的碳酸氢盐(HCO_3^-),而 1 512、1 389 和 1 377 cm^{-1} 处的峰则对应于吸附的单齿碳酸盐(m-CO_3^{2-})。光热驱动时, CO_2 主要以 CO^* 、 m-CO_3^{2-} 及 HCO_3^- 的形式吸附于材料表面,如图 6(a)所示。随着温度的升高, CO^* 的峰强度逐渐增强,而 m-CO_3^{2-} 及 HCO_3^- 的峰强度逐渐减弱,表明有部分 m-CO_3^{2-} 及 HCO_3^- 转变成了 CO^* 。

如图 6(b)所示,热驱动时, CO_2 主要以 m-CO_3^{2-} 和 HCO_3^- 形式吸附于材料表面。随着反应温度升高, HCO_3^- 和 m-CO_3^{2-} 的峰强度逐渐下降,在 400 °C 左右逐渐出现桥式 CO^* 和线式 CO^* 的峰,表明有部分碳酸盐转变成了 CO^* 。对比可以发现,光热驱动时在 25 °C 时就出现了 CO^* 物质,而热驱动时在 400 °C 左右才能观察到该物质,说明热驱动时 CO_2 解离并以 CO^* 形式吸附于 Ni 位点是比较困难的,这也与以往研究一致^[10]。此外,大量研究表明,将 CO_2 活化为 CO^* 是 CO_2 甲烷化的决速步骤^[17-19],而线式 CO^* 是进一步转变为 CH_4 的关键

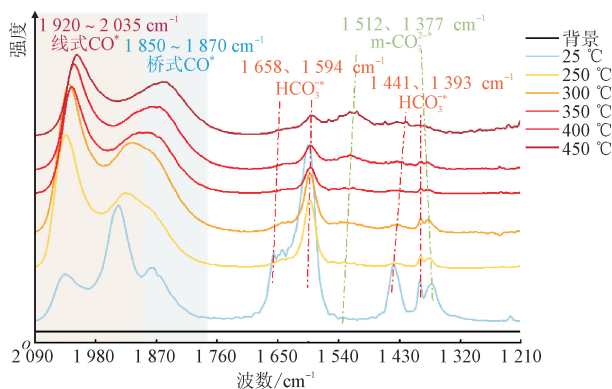


(a) 光热诱导温度梯度的产生示意图



(b) 均匀加热与单面加热条件下的二氧化碳转化率

图 5 聚光诱导温度梯度的影响



(a) 光热过程

Fig. 5 Effect of concentrated light-induced temperature gradient

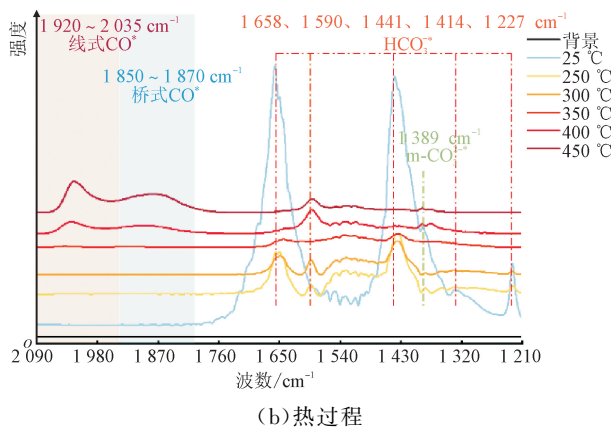


图 6 不同温度下 $w(\text{Ni})$ 为 15% 的 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上吸附的 CO_2 的原位漫反射红外光谱

Fig. 6 In-situ DFTIR spectra of CO_2 adsorbed on $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ with Ni mass fraction of 15%

中间体,因此光热驱动下更容易发生下一步的甲烷化反应。以上实验现象表明,在聚光的作用下, CO_2 能更容易被激活、解离并以 CO^* 形式吸附于表面活性位点,即引入的光能够改善 CO_2 在材料表面的吸附。

为进一步探究光热和热驱动下的 CO_2 甲烷化机理,开展了不同温度下的原位红外实验,结果如图 7 所示。图 7(a)展示了不同温度下在光热驱动下的原位红外谱图。 $3\ 300 \sim 3\ 800\ \text{cm}^{-1}$ 为典型的羟基(—OH)红外特征峰,表明反应中有水生成;在 $3\ 015$ 和 $1\ 302\ \text{cm}^{-1}$ 处观察到了较强的甲烷特征峰,同时 $1\ 800 \sim 2\ 100\ \text{cm}^{-1}$ 为吸附于表面 Ni 位点的线式 CO^* 或桥式 CO^* ;位于 $1\ 658$ 、 $1\ 595$ 和 $1\ 440\ \text{cm}^{-1}$ 处的峰则对应于材料表面吸附的 HCO_3^- ;在 $1\ 340\ \text{cm}^{-1}$ 处还检测到了桥式 HCOO^* 的峰^[15,20]。可以发现,随着反应温度的升高, CH_4^* 的峰越来越强,这是因为温度越高,反应速率越快,材料表面可被检测的甲烷也越多。此外,吸附的 HCO_3^- 逐渐减小,出现了新的桥式 HCOO^* 峰且强度随温度变化保持稳定,根据文献[16,21-22],甲酸是生成甲烷的另一关键中间物质。在 $1\ 800 \sim 2\ 100\ \text{cm}^{-1}$ 范围内,可以观察到随反应温度的升高,线式 CO^* 与桥式 CO^* 比例也呈现先增大后减小的趋势,线式 CO^* 在 $350 \sim 400\ ^\circ\text{C}$ 时达到最高的比例,随后开始下降,这说明,随着反应温度的升高,由 CO^* 变为 CH_4 的反应路径被抑制,这也与宏观实验上观察到的甲烷选择性下降一致。

图 7(b)为热驱动下不同温度的原位红外谱图。从中可以看出,在 H_2 存在的条件下, $250\ ^\circ\text{C}$ 时 CO_2 也能够较为容易的解离为 CO^* 。与图 7(a)对比可以发现,各物质的变化趋势较为一致。与光热驱动相比, HCO_3^- 和 m-CO_3^{2-} 向 CO^* 的转变更慢,且用于生成 CH_4^* 的线式 CO^* 比例更低。进一步表明,引入的光促进了反应的进行,增强了线式 CO^* 生成 CH_4 的反应路径。

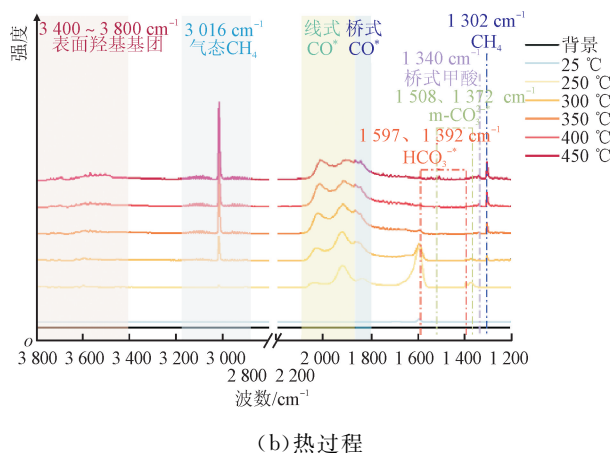
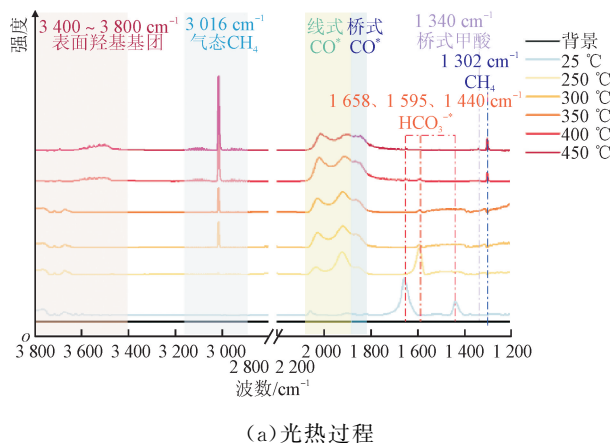
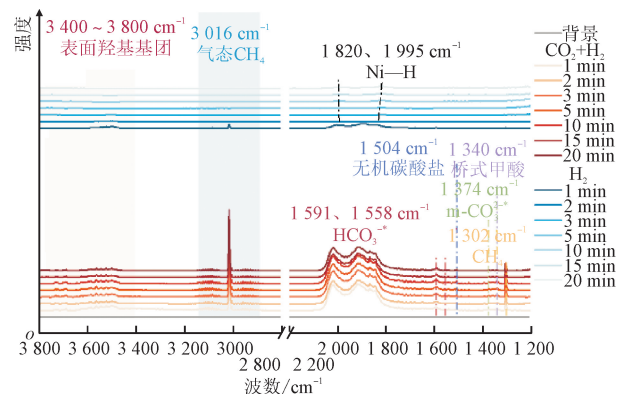


图 7 不同温度下 $w(\text{Ni})$ 为 15% 的 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上的二氧化碳甲烷化原位漫反射红外谱图

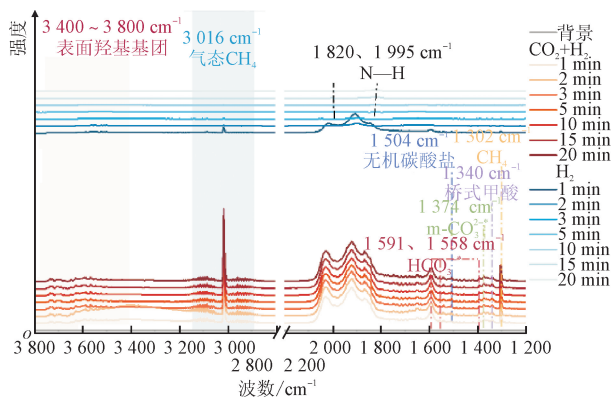
Fig. 7 In-situ DFTIR spectra recorded at different temperatures during CO_2 methanation on $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ with Ni mass fraction of 15%

为进一步分析光对微观反应路径的影响,在 $350\ ^\circ\text{C}$ 下采集了光热和热驱动下的瞬态原位红外谱图,如图 8 所示。结果表明在 20 min 以内反应就达到了稳态,各中间物质的红外特征峰都保持稳定。对比图 8(a)和 8(b)可以发现,与光热驱动相比较,热驱动下 HCO_3^- 和 m-CO_3^{2-} 峰强度随反应进行仍保持较高的强度,且线式 CO^* 的比例更低。切换

至 H_2 体积分数为 10% 的 H_2/Ar 的混合气体后,各中间物质的峰强度迅速减小,表明材料表面吸附的 CO_2 中间物质在被逐步消耗。光热驱动下各中间物质的消耗速度更快,且随着时间推移,在 1820 和 1995 cm^{-1} 处检测到了 $\text{Ni}-\text{H}$ 的峰,表明 H_2 可以在 Ni 活性位点活化解离^[23-24]。可以发现,材料表面 $-\text{OH}$ 也被迅速消耗,表明 $-\text{OH}$ 也参与了甲烷化反应。此外,桥式 HCOO^* 的出现也表明存在着甲酸生成甲烷的经典反应路径^[25-26]。因此,可以表明引入的光促进了线式 CO^* 的生成,增强了 CO^* 生成甲烷的微观路径,抑制了 CO 的生成,即光照能够改善微观反应动力学,促进 CO_2 的转化。



(a) 光热过程

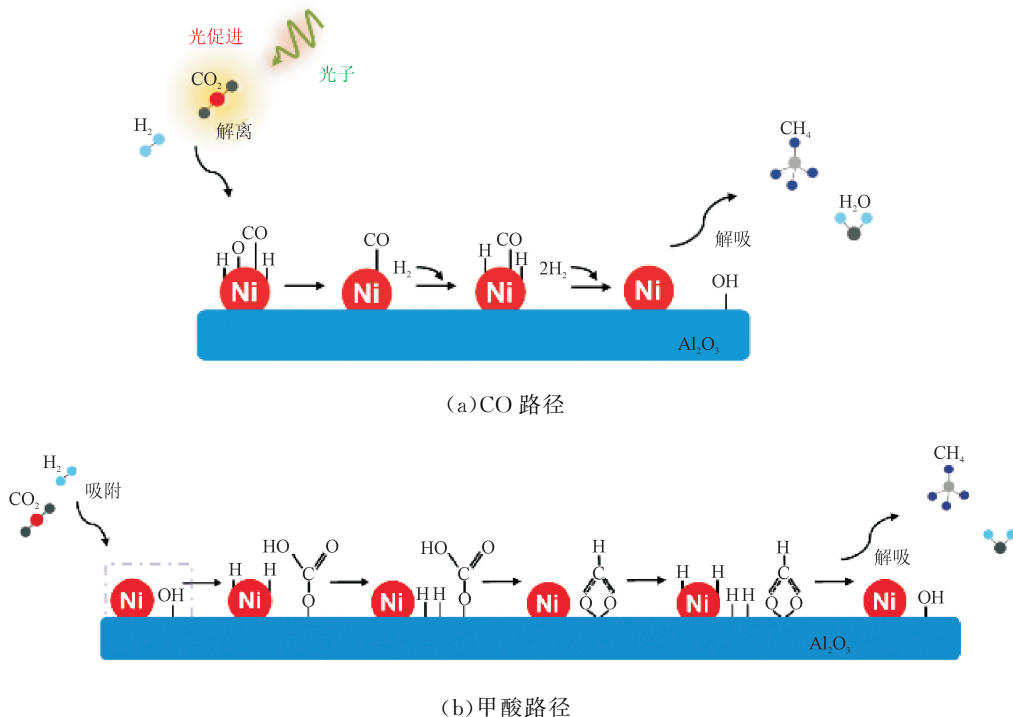


(b) 热过程

图 8 在 $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下 $w(\text{Ni})$ 为 15% 的 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上的瞬时原位漫反射红外光谱图

Fig. 8 The transient in-situ DFTIR spectra recorded at $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ on $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ with Ni mass fraction of 15%

结合上述原位红外实验结果,本文给出了 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 上聚光光热驱动二氧化碳甲烷化的微观反应路径,如图 9 所示。 CO 路径为主要的甲烷化反应路径,在光照作用下, Ni 纳米颗粒作为活化和解离 CO_2 和 H_2 的活性位点,将两者以 CO^* 及 H^* 形式吸附随后进一步反应生成 CH_4 。甲酸路径为次要的甲烷化反应路径, H_2 在 Ni 活性位点活化解离, CO_2 与表面羟基结合生成碳酸氢盐,两者缩合脱水并生成关键中间物甲酸,随后进一步与 H^* 反应生成 CH_4 。



(a) CO 路径

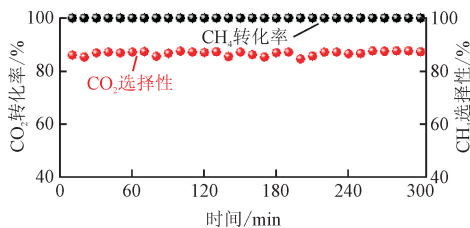
(b) 甲酸路径

图 9 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 上 CO_2 甲烷化的反应路径示意图

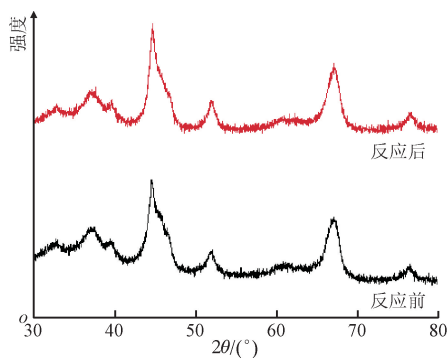
Fig. 9 Schematic diagram of the reaction pathway for CO_2 methanation on $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$

2.4 稳定性实验及表征

CO₂ 甲烷化材料的高耐久性是其能够进行应用的先决条件,因此在 $w(\text{Ni})$ 为 15% 的 Ni/Al₂O₃ 上、光热(350 ℃)条件下开展了 6 h 的稳定性实验,结果如图 10(a)所示。可以发现,材料在 6 h 内表现出良好的耐久性,CO₂ 转化率及 CH₄ 选择性均基本保持稳定。图 10(b)展示了反应前后样品的 X 射线衍射谱图,并未观察到其他晶相的出现,结果表明材料的结构保持稳定。



(a) 6 h 稳定性实验



(b) 反应前、后的 X 射线衍射谱图

图 10 350 ℃ 下 $w(\text{Ni})$ 为 15% 的 Ni/Al₂O₃ 催化剂上 CO₂ 甲烷化的稳定性测试

Fig. 10 Stability test of CO₂ methanation on Ni/Al₂O₃ with Ni mass fraction of 15% at 350 ℃

3 结 论

本文合成了具有优异光热转换特性的 Ni/Al₂O₃ 催化剂,并在聚光光热及热驱动条件下开展了二氧化碳甲烷化实验。实验结果表明光热相较于热驱动过程具有更高的催化活性,且在达到峰值 CO₂ 转化率时温度降低了 25 ℃ 左右。表观活化能测试表明聚光有效地降低了反应所需活化能,能够更容易地激活 CO₂ 分子。此外,聚光诱导产生的温度梯度进一步促进了 CO₂ 转化。在微观层面上,原位漫反射红外实验结果表明聚光的引入改善了 CO₂ 在材料表面的吸附,促进了关键中间体的转变,增强了 CO* 生成 CH₄ 的反应路径,抑制了 CO 的生成,在

微观的反应动力学上强化了二氧化碳的转化。本研究为认识聚光光热 CO₂ 甲烷化过程中光的作用机理提供了新的见解。

参考文献:

- [1] International Energy Agency. CO₂ emissions in 2022 [EB/OL]. (2022-03-02) [2023-07-06]. <https://www.iea.org/reports/co2-emissions-in-2022>.
- [2] ZHANG Fan, LI Yuehua, QI Mingyu, et al. Photothermal catalytic CO₂ reduction over nanomaterials [J]. Chem Catalysis, 2021, 1(2): 272-297.
- [3] 唐贵谦, 刘钰婷, 高文康, 等. 警惕大气污染和碳排放向西北迁移 [J]. 中国科学院院刊, 2022, 37(2): 230-237.
TANG Guiqian, LIU Yuting, GAO Wenkang, et al. Alert to the migration of air pollution and carbon emission to northwest China [J]. Bulletin of Chinese Academy of Sciences, 2022, 37(2): 230-237.
- [4] VOGT C, MONAI M, KRAMER G J, et al. The renaissance of the Sabatier reaction and its applications on earth and in space [J]. Nature Catalysis, 2019, 2(3): 188-197.
- [5] MENG Xianguang, WANG Tao, LIU Lequan, et al. Photothermal conversion of CO₂ into CH₄ with H₂ over group VIII nanocatalysts: an alternative approach for solar fuel production [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2014, 126(43): 11662-11666.
- [6] SONG Chuqiao, WANG Zhaohua, YIN Zhen, et al. Principles and applications of photothermal catalysis [J]. Chem Catalysis, 2022, 2(1): 52-83.
- [7] GOLOVANOV V, SPADARO M C, ARBIOL J, et al. Effects of solar irradiation on thermally driven CO₂ methanation using Ni/CeO₂-based catalyst [J]. Applied Catalysis: B Environmental, 2021, 291: 120038.
- [8] 付豪, 廉红蕾. CO₂ 甲烷化反应路径的研究进展 [J]. 燃料化学学报(中英文), 2023, 51(4): 428-443.
FU Hao, LIAN Honglei. Research progress on the reaction pathway of CO₂ methanation [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2023, 51(4): 428-443.
- [9] 何展军, 黄敏, 林铁军, 等. 光热催化甲烷干重整研究进展 [J]. 物理化学学报, 2023, 39(9): 2212060.
HE Zhanjun, HUANG Min, LIN Tiejun, et al. Recent advances in dry reforming of methane via photothermocatalysis [J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2023, 39(9): 2212060.
- [10] CÁRDENAS-ARENAS A, QUINDIMIL A, DAVÓ-QUINONERO A, et al. Isotopic and in situ DRIFTS study of the CO₂ methanation mechanism using Ni/

- CeO₂ and Ni/Al₂O₃ catalysts [J]. *Applied Catalysis: B Environmental*, 2020, 265: 118538.
- [11] XIE Yu, CHEN Jianjun, WU Xi, et al. Frustrated Lewis pairs boosting low-temperature CO₂ methanation performance over Ni/CeO₂ nanocatalysts [J]. *ACS Catalysis*, 2022, 12(17): 10587-10602.
- [12] LIU Huimin, DAO T D, LIU Lequan, et al. Light assisted CO₂ reduction with methane over group VIII metals: universality of metal localized surface plasmon resonance in reactant activation [J]. *Applied Catalysis: B Environmental*, 2017, 209: 183-189.
- [13] LI Xueqian, ZHANG Xiao, EVERITT H O, et al. Light-induced thermal gradients in ruthenium catalysts significantly enhance ammonia production [J]. *Nano Letters*, 2019, 19(3): 1706-1711.
- [14] LI Xueqian, EVERITT H O, LIU Jie. Confirming nonthermal plasmonic effects enhance CO₂ methanation on Rh/TiO₂ catalysts [J]. *Nano Research*, 2019, 12(8): 1906-1911.
- [15] XU Xianglan, LIU Li, TONG Yunyan, et al. Facile Cr³⁺-doping strategy dramatically promoting Ru/CeO₂ for low-temperature CO₂ methanation: unraveling the roles of surface oxygen vacancies and hydroxyl groups [J]. *ACS Catalysis*, 2021, 11(9): 5762-5775.
- [16] GUO Yu, MEI Sheng, YUAN Kun, et al. Low-temperature CO₂ methanation over CeO₂-supported Ru single atoms, nanoclusters, and nanoparticles competitively tuned by strong metal-support interactions and H-spillover effect [J]. *ACS Catalysis*, 2018, 8(7): 6203-6215.
- [17] WANG Gang, HE Chunting, HUANG Rong, et al. Photoinduction of Cu single atoms decorated on UiO-66-NH₂ for enhanced photocatalytic reduction of CO₂ to liquid fuels [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2020, 142(45): 19339-19345.
- [18] ZHU Xianglin, ZONG Huibin, PÉREZ C J V, et al. Supercharged CO₂ photothermal catalytic methanation: high conversion, rate, and selectivity [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2023, 62(22): e202218694.
- [19] WANG Jin, XIA Tong, WANG Lei, et al. Enabling visible-light-driven selective CO₂ reduction by doping quantum dots: trapping electrons and suppressing H₂ evolution [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, 57(50): 16447-16451.
- [20] SOLIS-GARCIA A, LOUVIER-HERNANDEZ J F, ALMENDAREZ-CAMARILLO A, et al. Participation of surface bicarbonate, formate and methoxy species in the carbon dioxide methanation catalyzed by ZrO₂-supported Ni [J]. *Applied Catalysis: B Environmental*, 2017, 218: 611-620.
- [21] JIA Xinyu, ZHANG Xiaoshan, RUI Ning, et al. Structural effect of Ni/ZrO₂ catalyst on CO₂ methanation with enhanced activity [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 244: 159-169.
- [22] WANG Xiang, HONG Yongchun, SHI Hui, et al. Kinetic modeling and transient DRIFTS-MS studies of CO₂ methanation over Ru/Al₂O₃ catalysts [J]. *Journal of Catalysis*, 2016, 343: 185-195.
- [23] SOLIS-GARCIA A, ZEPEDA T A, FIERRO-GONZALEZ J C. Spectroscopic evidence of the simultaneous participation of rhodium carbonyls and surface formate species during the CO₂ methanation catalyzed by ZrO₂-supported Rh [J]. *Applied Catalysis: B Environmental*, 2022, 304: 120955.
- [24] ZHU Shangqian, QIN Xueping, XIAO Fei, et al. The role of ruthenium in improving the kinetics of hydrogen oxidation and evolution reactions of platinum [J]. *Nature Catalysis*, 2021, 4(8): 711-718.
- [25] HASAN M, ASAKOSHI T, MUROYAMA H, et al. CO₂ methanation mechanism over Ni/Y₂O₃: an in situ diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopic study [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2021, 23(9): 5551-5558.
- [26] 张晓俐, 古芳娜, 苏发兵, 等. CO₂ 甲烷化镍基催化剂研究进展 [J]. *洁净煤技术*, 2022, 28(4): 1-17.
- ZHANG Xiaoli, GU Fangna, SU Fabing, et al. Research progress of nickel-based catalysts for carbon dioxide methanation [J]. *Clean Coal Technology*, 2022, 28(4): 1-17.

(编辑 杜秀杰)