

RuNi 双活性组分负载型 TiO₂ 催化 CO₂ 甲烷化反应研究

郭 艳¹, 许传芝¹, 王 嘉¹, 牛建中¹, 郭佳星², 王新承^{2*}

(1. 中国科学院兰州化学物理研究所, 羰基合成与选择氧化国家重点实验室, 甘肃 兰州 730000;
2. 北京石油化工学院化学工程学院, 北京 102617)

摘要:采用共沉淀法制备了一种 RuNi 双金属负载型催化剂 (RuNi/TiO₂), 通过 XRD、BET、TEM 及 H₂-TPR 表征确定了催化剂的组成及还原性质。考察了 RuNi/TiO₂ 催化剂对 CO₂ 甲烷化反应活性的影响, 并对反应温度、RuNi 负载量等反应条件进行了优化。结果表明, 相较 Ru 或 Ni 单组分负载的 TiO₂ 催化剂, 双金属负载显著提高了其催化活性, CO₂ 转化率达到了 80% 以上, 甲烷选择性接近 100%, 且 RuNi/TiO₂ 催化时反应速率达到了 0.55 mol CO₂/(g Ru)·h。同时, 通过原位傅里叶红外光谱探究了以 H₂O 为还原剂时紫外光照射条件下 CO₂ 甲烷化反应机制。

关键词: RuNi/TiO₂; CO₂ 甲烷化; 光催化

中图分类号: O643

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2021)06-0110-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2021.06.023

RuNi dual active components supported TiO₂ catalyst for CO₂ methanation

GUO Yan¹, XU Chuan-zhi¹, WANG Jia¹, NIU Jian-zhong¹, GUO Jia-xing², WANG Xin-cheng^{2*}

(1.State Key Laboratory for Oxo Synthesis and Selective Oxidation, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China; 2.School of Chemical Engineering, Beijing Institute of Petrochemical Technology, Beijing 102617, China)

Abstract: RuNi bimetallic supported catalyst (RuNi/TiO₂) is prepared by co-precipitation method. The composition and reduction properties of the catalyst are determined by XRD, BET, TEM and H₂-TPR characterizations, and the catalytic activity of RuNi/TiO₂ catalyst for CO₂ methanation is investigated. Results show that the bimetallic supported catalyst shows a significant higher catalytic activity than Ru or Ni single-component supported TiO₂ catalyst. CO₂ conversion rate over RuNi/TiO₂ catalyst exceeds 80%, methane selection closes to 100%, and the reaction speed reaches 0.55 mol CO₂/(g Ru)⁻¹·h⁻¹. Reaction temperature, RuNi loading amount and other reaction conditions are also optimized. Furthermore, the mechanism of CO₂ methanation under UV irradiation with H₂O as the reducing agent is explored through in-situ Fourier infrared spectroscopy.

Key words: RuNi/TiO₂; CO₂ methanation; photocatalysis

CO₂ 的减排及资源化一直是科学界的研究热点。在自然界中, 植物利用光合作用使 CO₂ 转化为碳水化合物^[1]。然而, 人工光合作用却难以复刻该过程, 原因在于 CO₂ 的活化所需温度及催化条件比较苛刻。近年来, CO₂ 加氢合成甲烷、甲醇、甲醛等有机物的反应引起了广泛关注^[2]。

CO₂ 甲烷化是目前实现其资源化最行之有效的技术之一。CO₂ 活化困难, 其甲烷化一般需要较高的反应温度, 但是经电子给体活化后可与还原剂 H₂ 进行甲烷化反应。该反应在热力学上低温更有利, 但在动力学上低温反应速率低。因此, 高活性催化剂的开发是提高 CO₂ 甲烷化效率的关键^[3]。CO₂

甲烷化反应催化剂活性组分以Ⅷ族金属(如 Ni、Co、Rh、Ru、Pd 等)为主, 载体主要为氧化物(如 SiO₂、ZrO₂、TiO₂、Al₂O₃ 等)^[4]。其中, Ni 基催化剂因具有高 CO₂ 甲烷化活性及较低的工业化成本而受到广泛关注^[5-8]。Tada 等^[9]系统探究了载体对 Ni 催化剂催化 CO₂ 甲烷化的影响, 发现 Ni/CeO₂>Ni/Al₂O₃>Ni/TiO₂>Ni/MgO。而采用沉淀-沉积的方法将 Ni 纳米颗粒负载到 TiO₂ 载体上后 Ni 呈高分散状态, Ni-Ni 配位数较低, 从而暴露更多的活性位点^[10]。此外, 贵金属 Rh、Ru 为活性组分的催化剂也表现出良好的 CO₂ 甲烷化性能, 在较宽的反应温度范围内, Ru 比 Ni 的热稳定更佳^[11]。Ru/TiO₂ 在加热和

收稿日期: 2020-07-06; 修回日期: 2021-04-06

基金项目: 国家自然科学基金(21908009); 北京市自然科学基金(2184101)

作者简介: 郭艳(1984-), 女, 硕士, 助理工程师, 研究方向为光谱学表征分析, guoyan@licp.cas.cn; 王新承(1988-), 男, 博士, 副教授, 研究方向为催化新材料及生物质化工, 通讯联系人, wxcnathan@126.com。

光照条件下均可实现 CO₂ 的甲烷化^[12]。在光照条件下的产物只有甲烷,而在加热条件下低温段(<400℃)只有甲烷,高温段(>400℃)则会生成部分 CO。双活性组分催化剂在催化过程中能够表现出明显的协调效应,从而提高催化剂的性能。实际上,Ru-Ni/TiO₂ 用于 CO 甲烷化反应已见报道^[13]。Ru 掺杂到 Ni-Al 氧化物载体上能够增强 Ni 组分的还原性,提高 CO 甲烷化选择性。而在光照条件下能够有效避免 CO 的生成。

因此,笔者采用共沉淀法制备了 RuNi 双金属负载型 TiO₂ 催化剂,考察了反应温度、RuNi 负载量等因素对 CO₂ 甲烷化反应的影响。同时采用原位傅里叶变换红外光谱的方法探究了光照条件下 CO₂ 与 H₂ 的反应机制。

1 实验部分

1.1 催化剂制备

将 1.03 g RuCl₃ 与 24.8 g Ni(NO₃)₂·6H₂O 溶解于 100 mL 去离子水形成水溶液,于室温下持续搅拌 1 h;向混合溶液中加入 94.5 g TiO₂ 粉末,先于室温下搅拌 0.5 h;然后将温度升高至 40℃,逐滴加入 1 N Na₂CO₃ 调节 pH 至 8.5 使 2 种金属盐共沉淀后继续搅拌 1 h;再升温至 80℃ 搅拌 2 h,经过滤后,用去离子水充分洗涤至滤出液呈中性,最后于真空 60℃ 烘干 12 h,得到沉淀物;沉淀物置于还原性气氛中,以 10℃/min 的升温速率程序升温至 400℃,并在该还原温度下高温还原,再于还原性气氛中冷却至室温,即得 Ru 负载量为 0.5%、Ni 负载量为 5% 的 RuNi 双金属负载催化剂。

1.2 催化剂表征

利用日本理学株式会社生产的 D/Max-2600/PC 型强力转靶 X 射线衍射仪进行 XRD 分析;利用美国 Micromeritics 公司生产的 ASPA2020 型物理吸附仪进行比表面积测定;利用日本 JEOL JEM-2100 型透射电镜表征催化剂形貌。H₂-TPR(QIC-20, Hiden):准确称取 0.10 g 40~60 目催化剂,在 N₂(30 mL/min)气氛下 500℃ 预处理 1 h,降至室温,切换为 40 mL/min 的 H₂-Ar 混合气以 8℃/min 速率升温至 800℃。

1.3 催化剂性能评价(固定床法)

催化剂活性评价在常压石英管(8 mm 内径)固定床反应器上进行。为降低反应温度及物料浓度梯度对反应的影响,反应过程中,1.0 g 催化剂首先与 1 mL 惰性石英砂均匀混合后装填到反应管中。反

应器温度通过床层上、中、下三处热电偶进行测量。催化剂在 H₂ 气氛中经 400℃ 前处理 5 h 后,通入反应气,CO₂ 体积分数为 15%、H₂ 体积分数为 60% 及 Ar 体积分数为 25%,流量控制在 40 mL/min,反应温度控制在 150~350℃。通过气相色谱分析反应产物结构(GC, Shimadzu, 2014C, TCD 检测器)。CO₂ 转化率按照反应结束后 CO₂、H₂ 及 CH₄ 的摩尔分数来计算。

1.4 原位光催化实验

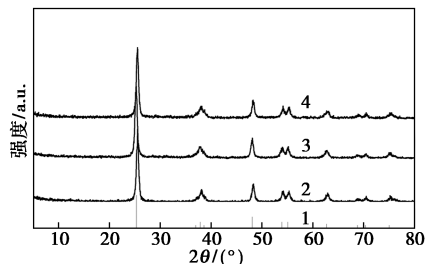
原位光催化反应在自主研发的体积为 100 mL 三孔光催化透射反应池中进行,将样品压成 20 mg 以下的自支撑薄片,并置于与光路夹角为 45° 的样品架中,利用 Bruker Vertex 70 红外光谱仪进行分析。反应前先用 H₂ 于 400℃ 还原催化剂 15 min,然后降到室温连续通入含水汽的 CO₂ 30 min(同时进气出气吹扫),光照前稳定体系压力至 0.8 MPa,采集背景,室温下利用紫外光照射并连续采谱,实时监测光照后 CO₂ 转化体系变化。

2 结果与讨论

2.1 催化剂表征

2.1.1 XRD 表征

催化剂的 XRD 表征结果如图 1 所示。



1—TiO₂ PDF#21-1272; 2—Ru/TiO₂; 3—RuNi/TiO₂; 4—Ni/TiO₂

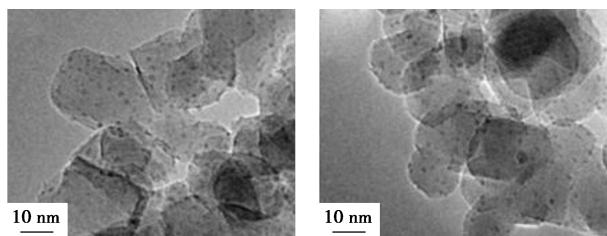
图 1 催化剂的 XRD 表征结果

注:活性组分 Ru 质量分数为 0.5%,Ni 质量分数为 5.0%。

由图 1 中可以看出,由于微量负载元素,几乎检测不到负载元素相关物种的晶型存在,一方面源于催化剂活性组分的高度分散性;另一方面在催化剂表面形成的是非晶相结构,或者是催化剂上负载的元素没有达到检测的最低量度。对比催化剂的 XRD 表征结果,在 2θ 为 25.281(101)、37.8(004)、48.049°(200) 和 62.688°(204) 处存在四方晶型锐钛矿(PDF#21-1272),因此,载体 TiO₂ 主要成分是四方晶型锐钛矿。

2.1.2 TEM 表征

H₂ 还原后的样品 TEM 表征结果如图 2 所示。



(a) Ru/TiO₂

(b) RuNi/TiO₂

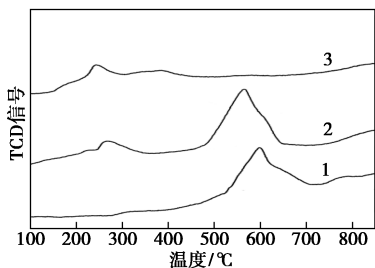
图 2 H₂ 还原后的样品 TEM 表征结果

注:活性组分 Ru 质量分数为 0.5%,Ni 质量分数为 5.0%。

由表 2 中可以看出,TiO₂ 是典型的层状结构,表面能够看到明显的金属 Ru 或 Ni 颗粒,呈高度分散状态。由 BET 结果可知,催化剂比表面积为 50~60 m²/g,相较 TiO₂ 载体比表面积略有下降。

2.1.3 H₂-TPR 表征

TiO₂ 负载 Ru 或 Ni 所得催化剂的 H₂-TPR 表征结果如图 3 所示。



1—Ni/TiO₂;2—RuNi/TiO₂;3—Ru/TiO₂

图 3 催化剂的 H₂-TPR 谱图

注:活性组分 Ru 的质量分数为 0.5%,Ni 的质量分数为 5.0%。

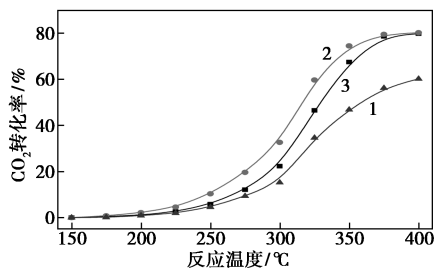
含 Ru 催化剂在 220℃ 附近的峰型归属于 Ru 氧化物的还原峰,而 Ni 在 550℃ 附近的还原峰归属于 NiO 向金属 Ni 的还原。由图 3 可知,RuNi 共负载的双金属负载型 TiO₂ 催化剂中 NiO 的还原峰向低温迁移,因此,Ru 的存在提高了 Ni 的还原性。可能的原因是:NiO 颗粒粒径效应,由于较大的 NiO 颗粒与载体相互作用减弱,在低温下具有更强的还原性;RuNi 双金属团簇或合金的生成,Ru 被 Ni 包围后提高了 Ni 的还原性;H₂ 从 Ru 表面溢出到 Ni 表面,促进了 NiO 的还原。

2.2 催化剂性能评价

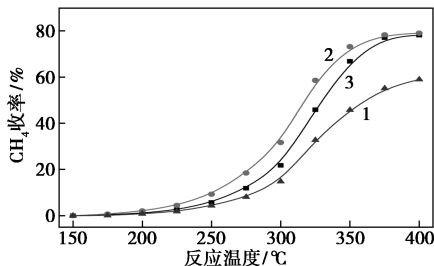
2.2.1 反应温度对 CO₂ 甲烷化的影响

以 Ru/TiO₂、RuNi/TiO₂ 及 Ni/TiO₂ 为催化剂时,反应温度对 CO₂ 转化率和甲烷收率的影响图 4 所示。

由图 4 中可以看出,含 Ru 催化剂的活性明显优于 Ni 负载催化剂,CO₂ 在 400℃ 下的转化率最高达到了 80% 左右。并且,RuNi 双组分催化剂的反应速率明显高于 Ru 单组分催化剂,二者最终得到的



(a) 对 CO₂ 转化率的影响



(b) 对甲烷收率的影响

1—Ni/TiO₂;2—RuNi/TiO₂;3—Ru/TiO₂

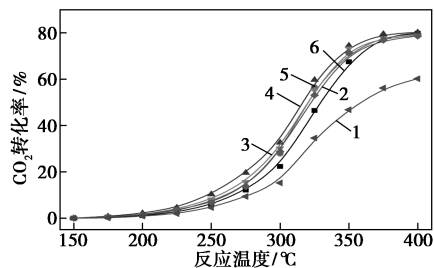
图 4 反应温度对 CO₂ 转化率和甲烷收率的影响

注:活性组分质量分数为 5.5%。

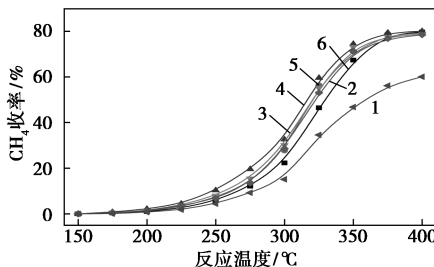
CO₂ 转化率基本一致。通过计算可得,225℃ 时 CO₂ 的转化速率达到 0.55 mol CO₂/(g Ru)·h,与文献 [14] 中报道的 TiO₂-Al₂O₃ 双载体型 Ru 催化剂相当。因此,Ni 的存在一定程度上提高了催化剂的活性。

2.2.2 Ni 质量分数对 CO₂ 甲烷化的影响

Ni 质量分数对 CO₂ 甲烷化的影响如图 5 所示。



(a) 对 CO₂ 转化率的影响



(b) 对甲烷收率的影响

1—Ni-TiO₂;2—Ru/20% Ni-TiO₂;3—Ru/10% Ni-TiO₂;4—Ru/5% Ni-TiO₂;5—Ru/2.5% Ni-TiO₂;6—Ru/TiO₂

图 5 Ni 质量分数对 CO₂ 转化率和甲烷收率的影响

注:Ru 质量分数为 0.5%。

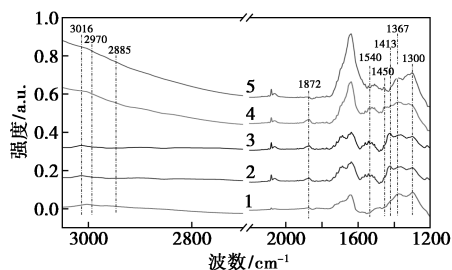
从图5中可以看出,Ni质量分数对催化剂性能影响显著。当Ni质量分数在0~20%的范围内增长时,CO₂转化率在各反应温度下均表现出先升高后下降的趋势。并且在Ni质量分数为5%时最佳。不含Ru的Ni单组分催化剂性能最差。因此,在该催化剂作用过程中,Ru为主要的活性组分。Ni的作用可能表现在2个方面:一方面作为活性组分参与到CO₂转化反应中;另一方面,Ni的存在影响了Ru的电子状态,二者的相互作用提高了Ru的催化能力。从图4与图5的甲烷收率结果可知,CO₂转化过程中甲烷选择性较高,接近100%,与文献[15]中报道的Ni为活性组分的不同催化剂载体结果一致,说明催化剂载体的改变不会影响Ni催化CO₂甲烷化的选择性。

2.3 紫外光照条件下原位红外光谱分析

以H₂O为氢供体将CO₂光催化还原为CH₄,不仅可以有效减轻CO₂引起的温室效应,而且可以将太阳能转化为化学能,因此引起全世界的关注^[7-8]。通常,该过程涉及2个主要的半反应:H₂O氧化提供H⁺(2H₂O+4H⁺→O₂+4H⁺)和H⁺电还原CO₂(CO₂+8H⁺+8e⁻→CH₄+2H₂O)^[16]。CO₂分子中的C=O键能(750 kJ/mol)远高于其他化学键能,如C—H键(411 kJ/mol)和C—C键(336 kJ/mol),因此,其是一种极其稳定的分子,也由此限制了其催化活性。并且,8电子还原反应不可避免地会伴随发生2电子还原反应(CO₂+2H⁺+2e⁻→CO+H₂O)和析氢反应(2H⁺+2e⁻→H₂),从而影响CH₄产物选择性^[17]。因此,为进一步研究TiO₂载体的光电效应对CO₂甲烷化的影响,采用Operando原位红外光谱分析的手段,将带有水蒸气的湿CO₂气氛通入定制三孔透射样品池中,原位检测紫外光照射条件下催化剂的红外光谱特征,对以水为氢供体的光催化CO₂转化反应进行了探讨。

在未光照条件下,观察到单齿碳酸盐(1 610、1 514 cm⁻¹和1 367 cm⁻¹)和双齿碳酸盐(1 630、1 413 cm⁻¹和1 300 cm⁻¹)。光照后,光谱图上出现了双齿碳酸盐及吸附态CO₂⁻物种(1 540、1 450 cm⁻¹),说明紫外光照射能够促进CO₂分子在催化剂表面的吸附。为进一步探究H₂O对活化的CO₂形态及其反应性能的影响,在UV-Vis照射下以H₂O为还原剂进行了CO₂-FT-IR表征,结果如图6所示。由图6可知,光照一定时间后,有CH₄(3 016 cm⁻¹)和C₂H₆(2 970 cm⁻¹和2 885 cm⁻¹)产生。值得注意的

是,随着反应的进行,观察到CO吸附态物种特征峰(1 950~1 800 cm⁻¹),由此可以推断,CH₄的生成途径是卡宾途径(CO₂→CO₂⁻→CO→C*→CH₁*→CH₂*→CH₃*→CH₄)^[18]。



1—未光照 0.5 h;2—光照 0.5 h;3—光照 1.0 h;
4—光照 1.5 h;5—光照 2.0 h

图6 紫外光照射下以H₂O为还原剂的CO₂-FTIR表征结果

3 结论

以TiO₂为载体,采用共沉淀法制备了RuNi双活性组分催化剂(RuNi/TiO₂),Ru、Ni分散性较好,催化剂比表面积相较纯TiO₂载体略有下降。活性评价结果表明,相较单活性组分TiO₂催化剂,双金属负载显著提高了其催化活性,随着反应温度的升高,CO₂转化率和CH₄收率均呈明显的上升趋势。当Ru质量分数为0.5%、Ni质量分数为5%时,CO₂转化率和CH₄收率最佳,分别为80.5%和近100%,相应反应速率能够达到0.55 mol CO₂/(g Ru)·h。

参考文献

- [1] 林江辉,王琼,王捷,等.生物质合成气甲烷化机理及催化体系研究进展[J].化工学报,2018,69(5):1819-1828.
- [2] 李军,崔风霞,李荣.二氧化碳还原技术研究进展[J].精细石油化工,2017,34(2):75-82.
- [3] Aziz M A A, Jalil A A, Triwahyono S, et al. CO₂ methanation over heterogeneous catalysts: Recent progress and future prospects[J]. Green Chem, 2015, 17(5): 2647-2663.
- [4] 卢红选,秦榜辉,孙鹏鹏,等.负载型钨/铝钛复合载体上的二氧化碳甲烷化反应[J].分子催化,2005,19(1):27-30.
- [5] 刘伦,王文权.天然气合成工艺的研究进展[J].四川化工,2020,(1):21-24.
- [6] 孙树玲,蒋艳聪,冀洪英,等.负载量对金属骨架衍生制备的Ni/Al₂O₃催化活性的影响[J].广东化工,2019,3(46):27-28.
- [7] 刘华平,叶素芳,孔丽萍,等.镍基催化剂的二氧化碳甲烷化催化性能[J].化工生产与技术,2015,22(6):41-49.
- [8] 李丽波,徐国林.二氧化碳甲烷化催化剂制备方法的研究[J].哈尔滨师范大学自然科学学报,2003,19(3):53-56.

量—OH 存在会使这些成分发生质子化, $\text{ClCH}_2\text{COO}^-$ 附着在钢表面使其带负电, 质子化的成分与带负电的钢表面通过静电引力发生物理吸附成膜而包覆, 在 ClCH_2COOH 溶液介质中, $\text{ClCH}_2\text{COO}^-$ 的“架桥”作用对钢与 WGHE 间的物理吸附产生主要影响, 这有别于无机酸体系中吸附机理。另外, 多酚类、黄酮类、多糖类及胡桃醌类等物质中含有大量的 O, O 的孤对电子可与 Fe 的 d 轨道产生配位键形成配合物, 进而吸附在钢表面产生缓蚀效果从而抑制钢腐蚀。

3 结论

WGHE 在不同温度下对冷轧钢在 0.5 mol/L ClCH_2COOH 溶液中的缓蚀效果良好, η_w 随着 WGHE 质量浓度的增大而升高。WGHE 在钢表面的吸附是自发吸附, 且服从 Langmuir 吸附等温式, 吸附行为是物理和化学吸附共同作用的吸附方式。Nyquist 图谱呈单一容抗弧, 随着 WGHE 质量浓度的增大, 容抗弧半径增大, 腐蚀反应速率降低。SEM 形貌表征显示, WGHE 对钢的缓蚀作用较好。从农林废弃物核桃青皮中提取制备的 WGHE 作为钢铁酸洗缓蚀剂不仅增加了核桃产业的附加值, 而且作为绿色环保型缓蚀剂应用前景广泛。

参考文献

- [1] 王杨松, 王英丹, 于帅, 等. 金属防腐及其防腐措施的研究[J]. 辽宁化工, 2020, 49(3): 315-318.
- [2] 董瀚, 廉心桐, 胡春东, 等. 钢的高性能化理论与技术进展[J]. 金属学报, 2020, 56(4): 558-582.
- [3] Raja P B, Ismail M, Ghoreishiamiri S, et al. Reviews on corrosion inhibitors: A short view [J]. Chemical Engineering Communications, 2016, 203: 1145-1156.
- [4] Verma C, Ebenso E E, Bahadur I, et al. An overview on plant

extracts as environmental sustainable and green corrosion inhibitors for metals and alloys in aggressive corrosive media [J]. Journal of Molecular Liquids, 2018, 266: 577-590.

- [5] Qiang Y J, Zhang S T, Tan B C, et al. Evaluation of Ginkgo leaf extract as an eco-friendly corrosion inhibitor of X70 steel in HCl solution [J]. Corrosion Science, 2018, 133: 6-16.
- [6] Asadi N, Ramezanadeh M, Bahlakeh G, et al. Utilizing lemon balm extract as an effective green corrosion inhibitor for mild steel in 1 M HCl solution: A detailed experimental, molecular dynamics, Monte Carlo and quantum mechanics study [J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2019, 95: 252-272.
- [7] 张富, 李向红. 空心莲子草提取物对冷轧钢在 HCl 溶液中的缓蚀性能[J]. 腐蚀与防护, 2020, 41(7): 30-36.
- [8] 张永成, 马佳乐, 唐玉荣, 等. 我国核桃初加工现状与分析 [J]. 食品工业, 2020, 41(7): 198-202.
- [9] Li X H, Deng S D. Cassava starch graft copolymer as an eco-friendly corrosion inhibitor for steel in H_2SO_4 solution [J]. Korean J Chem Eng, 2015, 32: 2347-2354.
- [10] Mobin M, Rizvi M. Adsorption and corrosion inhibition behavior of hydroxyethylcellulose and synergistic surfactants additives for carbon steel in 1 M HCl [J]. Carbohydrate Polymers, 2017, 156: 202-214.
- [11] 曹楚南. 腐蚀电化学原理(第二版) [M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 235-238.
- [12] Zhao J M, Chen G H. The synergistic inhibition effect of oleic-based imidazoline and sodium benzoate on mild steel corrosion in a CO_2 -saturated brine solution [J]. Electrochimica Acta, 2012, 69: 247-255.
- [13] Fadhil A A, Khadom A A, Liu H F, et al. (S) 6 Phenyl 2, 3, 5, 6 tetrahydroimidazo [2, 1 b] thiazole hydrochloride as corrosion inhibitor of steel in acidic solution: Gravimetric, electrochemical, surface morphology and theoretical simulation [J]. Journal of Molecular Liquids, 2019, 276: 503-518.
- [14] Aramaki K, Hagiwara N, Nishihara H. The synergistic effect of anions and the ammonium cation on the inhibition of iron corrosion in acid solution [J]. Corrosion Science, 1987, 27: 487-497.
- [15] Li X H, Deng S D, Lin T, et al. Inhibition action of triazolyl blue tetrazolium bromide on cold rolled steel corrosion in three chlorinated acetic acids [J]. Journal of Molecular Liquids, 2019, 274: 77-89.
- [16] 娄丽, 杨霞, 朱佳敏. 核桃青皮主要活性物质及提取工艺研究进展 [J]. 贵州科学, 2020, 38(2): 17-20. ■

(上接第 113 页)

- [9] Tada S, Shimizu T, Kameyama H, et al. Ni/CeO₂ catalysts with high CO₂ methanation activity and high CH₄ selectivity at low temperatures [J]. Int J Hydrogen Energy, 2012, 37(7): 5527-5531.
- [10] Liu J, Li C, Wang F, et al. Enhanced low-temperature activity of CO₂ methanation over highly-dispersed Ni/TiO₂ catalyst [J]. Catal Sci Technol, 2013, 3(10): 2627-2633.
- [11] Upham D C, Derk A R, Sharma S, et al. CO₂ methanation by Ru-doped ceria: The role of the oxidation state of the surface [J]. Catal Sci Technol, 2015, 5(3): 1783-1791.
- [12] 陈术清, 吕功焯. 加热和光照条件下 Ru/TiO₂ 催化二氧化碳甲烷化研究 [J]. 无机材料学报, 2014, 29(12): 1287-1293.
- [13] Tada S, Kikuchi R, Takagaki A, et al. Study of RuNi/TiO₂ catalysts for selective CO methanation [J]. Appl Catal B Environ, 2013, 140-141: 258-264.

- [14] Xu J, Lin Q, Su X, et al. CO₂ methanation over TiO₂-Al₂O₃ binary oxides supported Ru catalysts [J]. Chinese J Chem Eng, 2016, 24(1): 140-145.
- [15] Muroyama H, Tsuda Y, Asakoshi T, et al. Carbon dioxide methanation over Ni catalysts supported on various metal oxides [J]. J Catal, 2016, 343: 178-184.
- [16] Fan J, Cheng L, Liu Y, et al. Insight into synergetic mechanism of Au@Pd and oxygen vacancy sites for coupling light-driven H₂O oxidation and CO₂ reduction [J]. J Catal, 2019, 378: 164-175.
- [17] Stolarczyk J K, Bhattacharyya S, Polavarapu L, et al. Challenges and prospects in solar water splitting and CO₂ reduction with inorganic and hybrid nanostructures [J]. ACS Catal, 2018, 8(4): 3602-3635.
- [18] Habisreutinger S N, Schmidt-Mende L, Stolarczyk J K. Photocatalytic reduction of CO₂ on TiO₂ and other semiconductors [J]. Angew Chemie-Int Ed, 2013, 52(29): 7372-408. ■