

加热和光照条件下 Ru/TiO₂ 催化二氧化碳甲烷化研究

陈术清^{1,2}, 吕功煊¹

(1. 中国科学院 兰州化学物理研究所, 兰州 730000; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘 要: 本研究利用浸渍法制备了 Ru/TiO₂ 催化剂, 并在光照和加热两种条件下考察了其催化二氧化碳与氢的反应, 发现催化剂在两种条件下均可引发显著的甲烷化反应($\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$)。结果显示, 在光照和加热 (150~350℃) 条件下, CH₄ 为唯一含 C 产物。而在更高温度的加热条件下 (>400℃) 除了生成 CH₄ 外, 还产生少量 CO 副产物, 表明反应温度对产物选择性有显著影响。随着反应温度由 150℃ 升高到 550℃, 对于不同负载量的担载 Ru 催化剂, CO₂ 转化率均先增加后降低, 其中在 Ru 负载量为 1.5wt% Ru/TiO₂ 催化剂上 CO₂ 转化率在 350℃ 时达到最高, 为 77.58%。而在温度 >400℃ 条件下, CO 的选择性也随反应温度的升高而逐渐增加。综合反应结果和 XRD、XPS 和 N₂ 吸附-脱附等表征结果, 发现二氧化碳与氢在光照和加热条件下 (150~550℃) 反应机制不同。在光照条件下, 光激发电子首先被金属 Ru 捕获, 进而将吸附在金属 Ru 上的二氧化碳还原, 活性物种经由 RuC 中间体形成 CH₄。而加热条件下 (150~550℃), H₂ 先被 Ru 活化成氢原子, 氢原子还原吸附在催化剂表面的 CO₂ 形成 RuC 中间体, 最后 RuC 中间体进一步加氢生成 CH₄。虽然在两种反应条件下经历相同的中间体, 但是中间体的形成路径不同, 即反应物 CO₂ 被活化的方式不同, 因而产物选择性不同。

关 键 词: 光催化; 加热; CO₂ 加氢; Ru

中图分类号: O643 文献标识码: A

CO₂ Methanation over Ru/TiO₂ Catalysts under UV Irradiation and Heating

CHEN Shu-Qing^{1,2}, LÜ Gong-Xuan¹

(1. Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: CO₂ hydrogenation was carried out over Ru/TiO₂ catalysts prepared by wet impregnation method. It was found that CO₂ methanation ($\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$) could be catalyzed by Ru/TiO₂ both under UV irradiation and heating. Results showed that CH₄ was the only C-contained product under UV irradiation in temperature range from 150–350℃, while both CH₄ and CO (minor product) were formed at temperature higher than 400℃ under heating conditions. This indicated that reaction temperature affected obviously on selectivities of products. For all the catalysts with different Ru loadings, CO₂ conversion increased firstly and then decreased from 150℃ to 550℃, and corresponding maximum value of CO₂ conversion of 77.58% was achieved at 350℃ over 1.5wt% Ru/TiO₂ catalysts. Further increasing of reaction temperature over 400℃ led to the increase of CO selectivity. Based on reaction data, XRD, XPS and N₂ adsorption-desorption characterization results, we found that CO₂ hydrogenation

收稿日期: 2014-04-11; 收到修改稿日期: 2014-06-24

基金项目: 国家重点基础研究发展规划项目(973 计划, 2009CB22003); 国家高技术研究发展计划项目(863 计划, 2012AA051501); 国家自然科学基金(21173242, 21433007)

National Key Basic Research Development Planning Project (973 Program, 2009CB22003); National High Technology Research and Development Projects (863 Program, 2012AA051501); National Natural Science Foundation of China (21173242, 21433007)

作者简介: 陈术清(1986–), 女, 硕士研究生. E-mail: chenshuqing139@163.com

通讯作者: 吕功煊, 研究员. E-mail: gxlu@lzb.ac.cn

occurred in different ways under UV irradiation and heating conditions (150–550°C). Under UV irradiation, excited electrons were firstly trapped by Ru site and then these electrons reduced CO₂ species, which was adsorbed on Ru surface to form CH₄ *via* RuC intermediate. However, under heating condition (150–550°C), H₂ was first decomposed into H atoms over Ru site, then the adsorbed CO₂ species on Ru site was reduced by H atoms to form RuC intermediate. Finally, RuC reacted with H atoms to produce CH₄. Although CO₂ hydrogenation was taken place *via* same intermediate under UV irradiation and heating conditions, the RuC intermediate was formed in different ways, *i.e.*, the activation of CO₂ was induced in the different routes, therefore the different selectivities of products were obtained under UV irradiation and heating at temperature higher than 400°C consequently.

Key words: photocatalytic; heating; CO₂ hydrogenation; Ru

二氧化碳作为廉价和丰富的碳资源, 如何将其转化利用, 引起了人们广泛的关注^[1]。二氧化碳催化加氢可将二氧化碳转化为 CO、CH₄ 等产物, 这些物质既是主要的化工产品, 又是重要的能源载体, 因此二氧化碳加氢近年来已成为催化领域的新热点。

研究表明, 贵金属负载的氧化物催化剂在常压加热条件下可以高效催化二氧化碳加氢生成甲烷的 Sabatier 反应, 常见的催化剂是 Al₂O₃、TiO₂、SiO₂ 和 ZrO₂ 等氧化物为载体负载了 Ru、Rh 和 Ni 等活性组分的催化剂^[2]。在加热加压条件下, 二氧化碳与氢气反应可以经由 Fischer-Tropsch (FT) 合成过程生成烃和含氧化合物, 典型的催化剂是 Fe 基^[3]和 Co 基^[4]催化剂, 载体以 Al₂O₃、TiO₂、SiO₂ 和分子筛为主^[5], 并适当添加 K^[6]、Re^[7]、Mn^[8]等助剂以提高催化剂的活性、选择性和稳定性。近年来又发现, 如果反应由光照驱动, 则光催化 CO₂ 加氢可直接利用光能, 无需耗费其它辅助能源, 因而被认为是最具前景的 CO₂ 转化方法之一^[9–12]。光照条件下, 其 CO₂ 加氢催化剂多是半导体化合物, 如 TiO₂^[13–14], 其中 TiO₂ 因其成本低、催化活性高、化学稳定性高、抗氧化能力强、安全无毒以及无二次污染等优点被广泛应用。然而由于 TiO₂ 本身光生电子空穴复合率高, 导致光催化活性较低^[15–16]。贵金属沉积^[17–21]作为一种有效的方法常用来提高 TiO₂ 的活性。然而, 对于加热条件下的 CO₂ 加氢机理也没有统一论, 主要分为两种观点, 一是二氧化碳首先转化成一氧化碳, 然后一氧化碳甲烷化^[22–23]; 另外一种观点是二氧化碳直接甲烷化而不经历一氧化碳中间体^[24]。光催化 CO₂ 加氢的机理同样也存在分歧。Lo^[25]和 Dimitrijevic^[26]等认为二氧化碳经由甲酸中间体加氢生成甲烷。而 Zhang^[19]和 Varghese^[27]等认为二氧化碳经由一氧化碳中间体生成甲烷。

此外, Ru 催化剂是二氧化碳加氢甲烷化反应中最具最高活性的催化剂之一。有研究报道^[28–29], TiO₂、

Al₂O₃、SiO₂ 等氧化物载体负载 Ru 催化剂的二氧化碳甲烷化性能, 发现 Ru/TiO₂ 表现出较高的活性, 但其催化对产物选择性的影响及其反应机理并不清楚。本研究采用由 70%锐钛矿和 30%金红石组成的 TiO₂ 作为催化剂载体 (平均颗粒尺寸 30 nm), 分别在光照和加热条件下研究了 Ru/TiO₂ 催化二氧化碳加氢反应对产物选择性的影响, 并探讨了相关反应机理。

1 实验方法

1.1 试剂与仪器

本研究以 TiO₂ (Degussa 公司, 比表面积 50 m²/g, 70%锐钛矿, 30%金红石, 粒径约 30 nm, 商品牌号 P25) 为催化剂载体。三氯化钌(RuCl₃·xH₂O)为分析纯, 使用前未作进一步纯化处理。H₂、N₂ 和 CO₂ 的纯度 ≥ 99.99%。

X 射线衍射(XRD)分析在 Rigaku D/Max 2400X 射线粉末衍射仪上进行, Cu 靶、加速电压 40 kV、电流 30 mA; 热重分析(TG)在 STA449C 热分析仪上进行, 升温速率 10 °C/min; 低温 N₂ 吸附-脱附实验在美国 Micromeritics 公司 ASAP 2010 型自动吸附测定仪上进行, 采用 BET 法计算样品的比表面积。XPS 分析在英国 VG ESCA LAB 210 型光电子能谱仪上进行, MgKα 辐射为激发源, 样品的结合能以碳峰 C1s (E_b=285.10 eV) 为内标进行荷电校正。

1.2 Ru 负载 TiO₂ (Ru/TiO₂) 的制备

Ru/TiO₂ 通过氢气热还原法制备^[30], 具体步骤如下: 将 2.0 g P25 TiO₂ 粉末和一定量 (0.5%、1.0%、1.5%、2.0% Ru) 的 RuCl₃·xH₂O 水溶液在混合搅拌条件下浸渍 24 h, 120°C 烘干 24 h。将产物在 500°C 空气气氛下煅烧 4 h。在 CO₂ 加氢反应前, 将得到的 Ru/TiO₂ 在 50%的 H₂/N₂ (总流速 60 mL/min) 气氛中 500°C 还原 3 h, 得到 Ru/TiO₂, 记作 Ru/P25。

1.3 光照条件下 CO₂ 加氢反应

光照条件下的 CO₂ 加氢反应在一个容积约为 120 mL 的带有平面窗口的石英反应瓶中进行, 瓶口用硅橡胶密封, 有效的光照面积约为 12 cm²。200 W 高压汞灯作为紫外光光源。0.3 g Ru/TiO₂ 催化剂置于反应瓶中, 氩气置换 40 min 除去瓶内空气。加入 10 mL CO₂ 和 40 mL H₂ 反应混合气。为了使反应能够更好地进行, 反应前应尽量使催化剂均匀地分散在石英瓶内壁上。光照一定时间后反应产物通过气相色谱(GC112A)检测, 检测器为氢火焰检测器, 氮气为载气。

1.4 加热条件下 CO₂ 加氢反应

加热条件下的 CO₂ 加氢反应在常压固定床连续流动反应器(外径 8 mm)中进行, 管式炉加热, 升温速率为 10℃/min。反应温度范围从 150 到 550℃, 测试温度间隔为 50℃, 稳定 30 min 后取样分析。催化剂用量 300 mg。原料气组成为 80% H₂ 和 20% CO₂, N₂ 为平衡气。使用气相色谱仪(13X 分子筛, 热导检测器)对反应后的气体进行定量分析。在本实验中, 检测到了 CH₄ 和 CO 两种产物。加氢反应活性用 CO₂ 转化率和产物选择性表示。CH₄ 选择性表示为 S_{CH_4} 。稳定性实验条件为 H₂:CO₂=4:1, $T=350\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P=10^5\text{ Pa}$ 用于稳定性实验之后的 1.5% Ru/P25 催化剂记作 Ru/P25 (used)。

2 结果与讨论

2.1 Ru/TiO₂ 的表征

2.1.1 XRD 表征

图 1 给出了不同 Ru 负载量的 Ru/P25 催化剂的 XRD 图谱。从图 1 可以看出, 所有样品在 2 θ 为 25.3°、37.9°、48.1°处出现的衍射峰, 归属为锐钛矿型 TiO₂ 特征峰, 而在 2 θ 为 27.5°、36.1°、54.4°处

出现的强度相对较弱的衍射峰归属为金红石型 TiO₂ 特征峰^[31]。这些结果说明担载钌之后各催化剂均较好地保持了 P25 TiO₂ 的原有晶形结构。图 1 的内图为局部放大以后的图谱。谱中 39.2°、42.3°和 44.0°处的衍射峰对应于单质 Ru 的衍射峰^[32]。较低的 Ru 含量导致 Ru 在催化剂表面呈高度分散状态, 以至于 Ru 粒子太小而不能全部被检测到, 故 Ru 的衍射峰强度较小。

2.1.2 N₂ 吸附-脱附分析

利用 N₂ 吸附-脱附技术对催化剂的比表面积和孔结构进行了分析, 结果如表 1 所示。从表中可以看出, 与纯载体 P25 相比, 担载钌之后催化剂的比表面积略有下降, 这是由于担载钌所导致。与纯载体 P25 相比, 担载钌之后催化剂的孔容孔径降低很多, 这是由于浸渍、干燥和焙烧过程中一部分钌进入到了催化剂的孔中, 催化剂颗粒发生团聚, 造成孔容孔径下降。但是 Ru 的负载量非常低, 未对比表面积产生很大影响。与新鲜的 1.5% Ru/P25 样品相比, 稳定性试验之后的 Ru/P25 (used) 的比表面积略有降低, 说明催化剂在反应过程中没有发生明显烧结, 表明催化剂的活性和稳定性良好。

2.1.3 XPS 分析

XPS 分析结果如图 2 所示。图中显示的 280.1 eV 与金属 Ru 的 3d_{5/2} 相对应^[33]。Ru 和氧化态的 Ru 的 XPS 峰通常与碳的 XPS 峰距离很近, 所以有时很难与碳峰区分开。本实验显示 C1s 峰位于 284.8 eV。这些结果说明分散于 P25 TiO₂ 表面的 Ru 晶粒是以 Ru⁰ 价态存在, 这与 XRD 表征结果一致, 表明 Ru 物种得到了充分还原。经过稳定性实验的催化剂也显示钌为零价, 这说明催化剂稳定性良好, 没有明显失活。

2.1.4 TG-DSC 分析

图 3 为经过稳定性实验之后的 1.5% Ru/P25(used) 催化剂在空气气氛下的热重曲线。由 TG 曲线可以看出, 经过热重分析催化剂的质量下降了 2.91%,

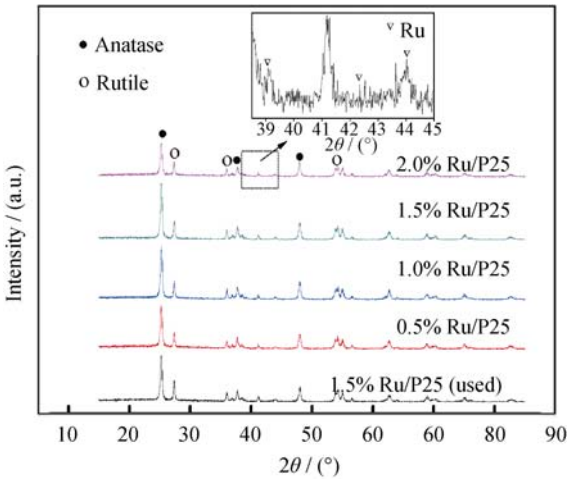


图 1 Ru/P25 催化剂的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of Ru/P25 samples

表 1 载体及 Ru/P25 催化剂的物理化学性质

Table 1 Physicochemical properties of the support and Ru/P25 catalysts

Catalyst	S_{BET} /(m ² ·g ⁻¹)	V_{pore} /(cm ³ ·g ⁻¹)	D_{pore} /nm
P25	50.5	0.54	44.4
0.5%Ru/P25	48.3	0.26	21.5
1.0%Ru/P25	45.7	0.25	21.9
1.5%Ru/P25	49.7	0.28	22.6
2.0%Ru/P25	46.6	0.24	21.0
1.5%Ru/P25 (used) ^a	46.8	0.23	21.2

^a 1.5% Ru/P25 used in the stability test

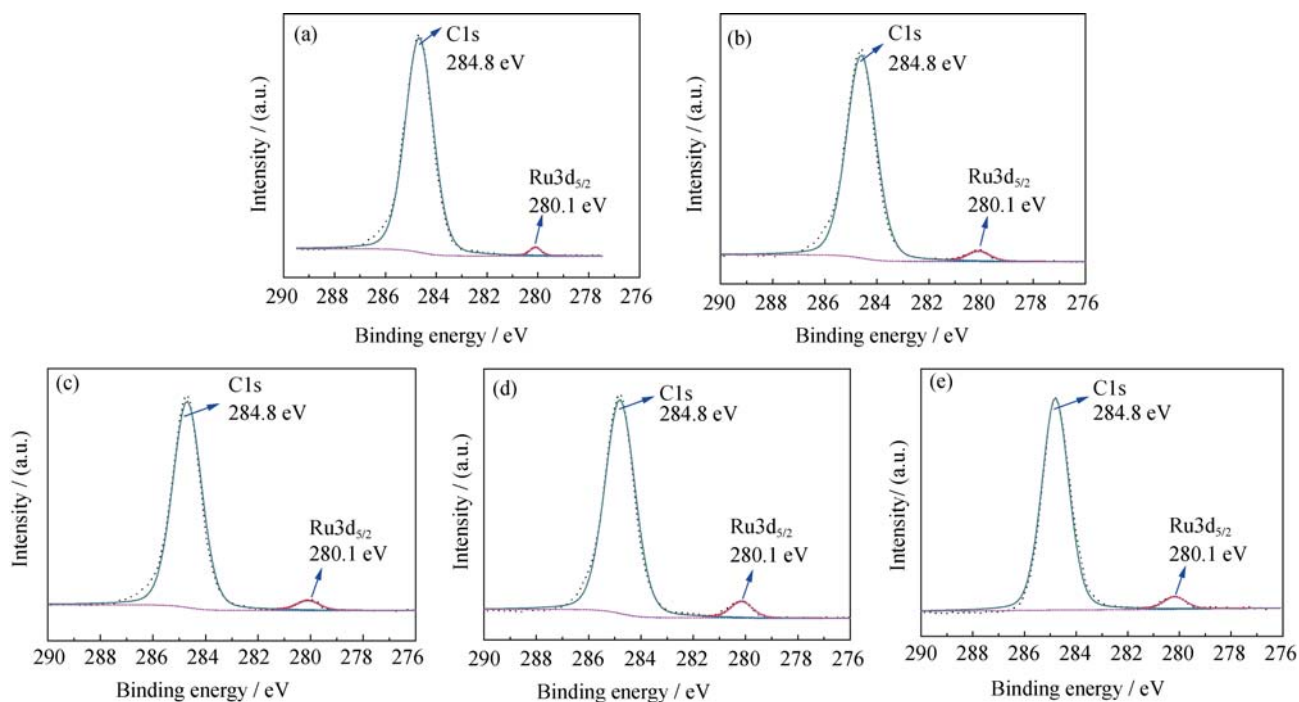


图 2 Ru/P25 催化剂的 XPS 图谱

Fig. 2 XPS spectra of Ru/P25

(a) 0.5% Ru/P25; (b) 1.0% Ru/P25; (c) 1.5% Ru/P25; (d) 2.0% Ru/P25; (e) 1.5% Ru/P25 (used)

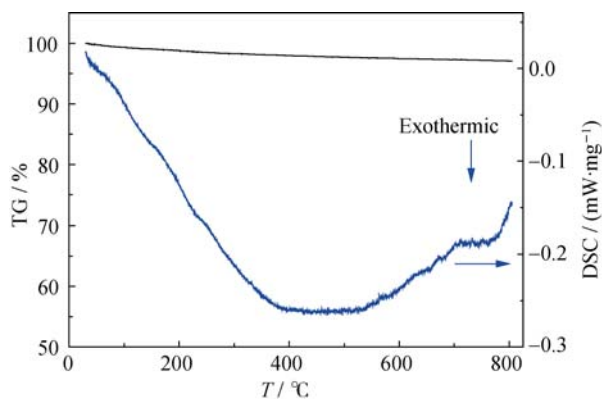


图 3 1.5% Ru/P25 (used) 的热重分析曲线

Fig. 3 Thermal analysis (TG-DSC) curves of 1.5% Ru/P25 (used)

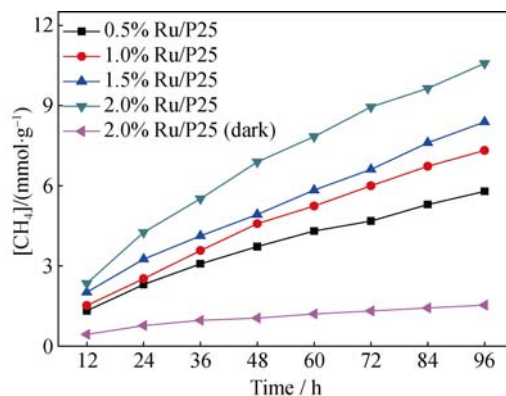
催化剂失重的主要原因可能为积碳的燃烧和催化剂表面以及晶格所吸附物质的脱附。DSC 曲线中 450°C 处的放热峰是积碳燃烧和催化剂中的 TiO₂ 由锐钛矿型向金红石型转变放热的结果。

2.2 光照条件下 Ru/TiO₂ 催化 CO₂ 加氢反应活性

对 2.0% Ru/P25 催化剂进行了对照试验, 结果表明在无 CO₂ 或无催化剂或催化剂未还原的条件下没有检测到产物。无光照时, 虽然 2.0% Ru/P25 催化剂有活性, 但是与光照条件下相比, 甲烷产率很

低。这与文献报道的结果相似^[34]。

P25 TiO₂ 和未还原的 Ru/P25 均没有光催化活性, 而 Ru/P25 却有较高的活性, 这表明了金属 Ru 对于还原 CO₂ 起了重要作用。由于金属 Ru 的功函数高于 TiO₂, 使得光激发的电子容易由载体迁移到 Ru 金属表面, 而空穴仍留在 TiO₂ 价带上。光生电子和空穴得以有效分离, 提高了光催化剂的催化效率。图 4 显示了不同担载量的 Ru/P25 光催化 CO₂ 加氢产甲烷的时间变化曲线。对于四种担载量的催化剂来说, 甲烷产率均随光照时间的延长而增加。而且甲

图 4 0.5%~2.0% Ru/P25 催化剂上 CH₄ 产率随光照时间变化曲线Fig. 4 Variation of CH₄ yield with UV irradiation time over 0.5%~2.0% Ru/P25 at ambient temperature (H₂/CO₂ = 4:1)

烷产率随着 Ru 负载量的增加而增加, 这一方面是由于增加 Ru 的负载为光催化反应的进行提供了更多的表面活性位, 另一方面可能是因为 Ru 金属促进了光生电子-空穴的分离。2.0% Ru/P25 显示出最高的活性, 光照 96 h 时甲烷含量达到 10.58 $\mu\text{mol/g}$ 。

2.3 加热条件下 Ru/TiO₂ 催化 CO₂ 加氢反应活性

不同温度下 Ru/P25 催化剂上二氧化碳转化率、甲烷及一氧化碳选择性随温度变化情况如图 5 所示, 从图中可以看出, 对于不同负载量的催化剂来说, 二氧化碳的转化率均随温度的升高而增加, 达到最大值后随温度升高而下降。对于 0.5% 和 1.0% Ru/P25 来说, 二氧化碳转化率最大值出现在 400 $^{\circ}\text{C}$, 而 1.5% 和 2.0% Ru/P25 的二氧化碳转化率最大值出现在 350 $^{\circ}\text{C}$ 。这是由于负载量增加提供了更多的 Ru 活性位, 在更低的温度时促进了二氧化碳的转化。上述催化剂产 CH₄ 活性从高到低的顺序依次为: 1.5% Ru/P25 > 2.0% Ru/P25 > 1.0% Ru/P25 > 0.5% Ru/P25, 1.5% Ru/P25 催化剂的二氧化碳转化率最高, 为 77.58%。随着 Ru 负载量的增加, 2.0% Ru/P25 活性反而下降, 可能是由于当 Ru 的量达到一定程度以后就会在催化剂表面形成团聚, 表面活性位相对减少, 而导致光催化剂的效率降低。在温度低于 350 $^{\circ}\text{C}$ 时, 甲烷是唯一的反应产物。当温度高于 400 $^{\circ}\text{C}$ 时, 开始出现一氧化碳副产物。说明此时逆水煤气变换反应开始发生。而此时 CH₄ 选择性随温度升高而下降, 副产物 CO 的选择性开始随温度升高而增加, 这可能是因为高温有利于逆水汽变换反应的发生, 导致 CO 选择性升高。

上述的实验结果表明, 1.5% Ru/P25 催化剂在 350 $^{\circ}\text{C}$ 时表现较好的催化活性。因此本研究在此条件下进行了 50 h 的寿命实验以考察催化剂的稳定性。二氧化碳转化率、甲烷和一氧化碳选择性随时间变化如图 6 所示。从图中可以看出, 在 50 h 的实验时间内, 二氧化碳的转化率基本在 76% 上下波动, 催化剂未有明显失活。在整个反应过程中产物只有甲烷。说明 1.5% Ru/P25 催化剂在该实验条件下显示出较好的稳定性。

2.4 光照和加热条件对 CO₂ 加氢反应活性和产物选择性的影响

对比图 4 和图 5 可以看出, 光照条件下 CO₂ 加氢反应产物只有甲烷, 而加热条件下在低温时 (<350 $^{\circ}\text{C}$) 产物只有甲烷, 说明低温时甲烷化反应是唯一的反应; 高温时 (>400 $^{\circ}\text{C}$) 除了甲烷, 还有少量一氧化碳生成, 且随着温度的升高, 一氧化碳的选择性逐渐增加。关于在加热条件下 Ru 催化 CO₂ 加氢反应的机理, 一种是经由表面碳^[35-37], 另一种是

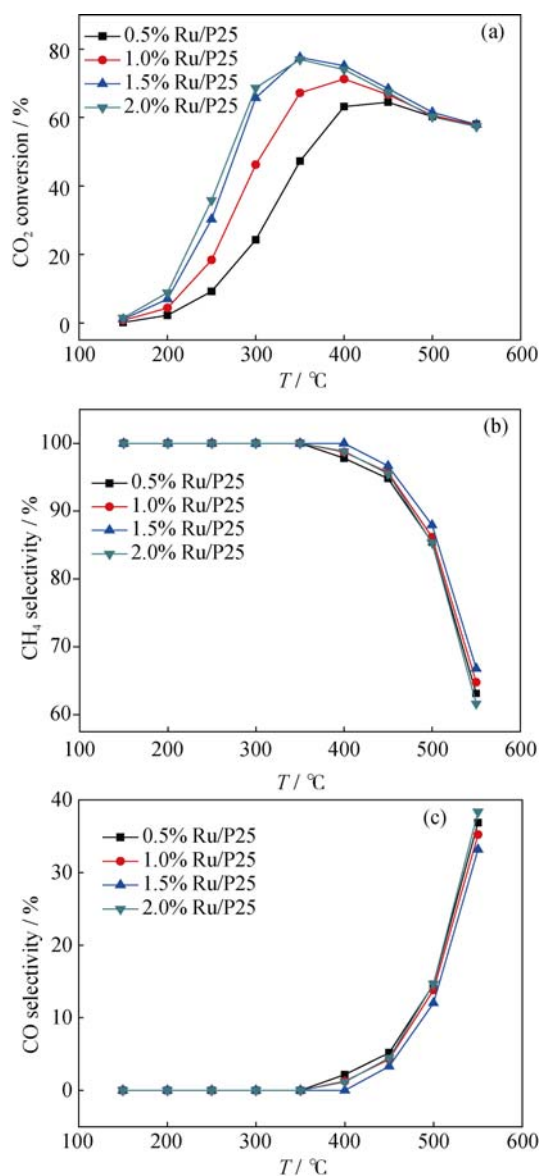


图 5 不同温度下 0.5%~2.0% Ru/P25 催化剂上 CO₂ 转化率 (a)、CH₄ 选择性 (b) 和 CO 选择性 (c)

Fig. 5 Conversion of CO₂ (a), CH₄ selectivity (b) and CO selectivity (c) over the 0.5%~2.0% Ru/P25 catalyst at different temperatures Reaction conditions: 0.3 g catalyst; H₂: CO₂=4: 1; T=350 $^{\circ}\text{C}$; P=10⁵ Pa

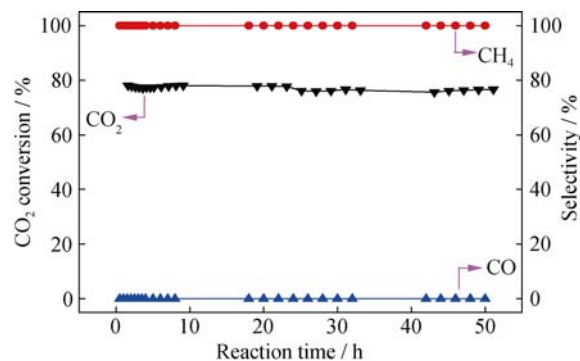


图 6 1.5% Ru/P25 催化剂的稳定性实验

Fig. 6 Stability test for CO₂ hydrogenation over 1.5% Ru/P25. Reaction conditions: 0.3 g catalyst; H₂: CO₂=4: 1; T=350 $^{\circ}\text{C}$; P=10⁵ Pa

经由一氧化碳中间体^[38-39]。通过对已经过稳定性实验的 1.5% Ru/TiO₂ 催化剂进行热重分析(图 3), 发现 Ru 催化剂在热重分析过程中存在失重现象, 推测在催化剂表面形成了少量的积碳, 且因低温时产物只有甲烷, 而无 CO 生成, 这表明催化机理为表面碳机制。结合相关文献^[20], 本研究认为在光照和加热条件下 CO₂ 加氢可能按以下机理进行: 在光照条件下, 光电子由载体迁移到 Ru 金属表面并还原已经吸附在 Ru 金属表面的 CO₂, 经由 RuC 中间体形成 CH₄; 在加热条件下, H₂ 被 Ru 活化成氢原子, 氢原子还原吸附在催化剂表面的 CO₂, 经历 RuC 中间体生成 CH₄。随着反应温度的升高, CO₂ 和 H₂ 的活化分数增加, 使 CO₂ 转化率和 CH₄ 选择性升高。当反应温度达到 400℃ 后, 逆水气反应开始, 产生 CO。逆水气变换反应是吸热反应, 所以升高温度有利于逆水气变换反应的发生, 导致 CO 选择性升高。同时 CO₂ 甲烷化为放热反应, 高温不利于该反应进行, 因此升高温度导致 CO₂ 转化率和 CH₄ 选择性降低。综上所述, 本研究条件下的 CO₂ 加氢在两种条件下经历相同的中间体, 但是中间体的形成路径却不相同, 即反应物 CO₂ 被活化的方式不同。光照条件下, 光激发电子由载体迁移到金属表面, 进而还原吸附在金属表面的 CO₂ 形成 RuC。而加热条件下, 金属 Ru 活化氢原子, 氢原子还原吸附在金属表面的 CO₂ 形成 RuC。

3 结论

在 Ru/TiO₂ 催化剂上光照和加热均可引发显著的甲烷化反应。在光照和加热(150~350℃)条件下, CH₄ 为唯一含 C 产物, 而在更高温度的加热条件下, (>400℃)除了生成 CH₄ 外, 还产生少量 CO 副产物, 表明反应温度对产物选择性有显著影响。随着反应温度由 150℃ 升高到 550℃, CO₂ 转化率均先增加后降低, 其中 1.5% Ru/TiO₂ 催化剂上 CO₂ 转化率在 350℃ 时达到最高, 为 77.58%。随着反应温度的升高, CO 的选择性逐渐增加, 例如 1.5% Ru/TiO₂ 催化剂上, 反应温度由 350℃ 升高到 550℃ 时, CO 选择性由 0 增加到 33.18%。在光照条件下, CH₄ 是唯一的产物。结合 XRD、XPS 和 N₂ 吸附-脱附等表征结果, 发现二氧化碳与氢在光照和加热条件下反应机制不同。在光照条件下, 光激发电子首先被金属 Ru 捕获, 进而将吸附在金属 Ru 上的二氧化碳还原, 活性物种经由 RuC 中间体形成 CH₄, 而加热条件下, H₂ 先被 Ru 活化成氢原子, 氢原子还原吸附在催化剂表面的 CO₂, 反应物种经历 RuC 中间体生成 CH₄。虽

然在两种条件下 CO₂ 加氢经历相同的中间体, 但是中间体的形成路径不同, 即反应物 CO₂ 被活化的方式不同, 因而产物分布不同。

参考文献:

- [1] MIKKELSEN M, JORGENSEN M, KREBS F C. The teraton challenge. a review of fixation and transformation of carbon dioxide. *Energy Environ. Sci.*, 2010, **3**: 43–81.
- [2] WANG W, WANG S P, MA X B, *et al.* Recent advances in catalytic hydrogenation of carbon dioxide. *Chem. Soc. Rev.*, 2011, **40**(7): 3703–3727.
- [3] DING M Y, YANG Y, WU B S, *et al.* Study of phase transformation and catalytic performance on precipitated iron-based catalyst for Fischer-Tropsch synthesis. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2009, **303**: 65–71.
- [4] KHODAKOV A Y, WEI C, PASCAL F. Advances in the development of novel cobalt Fischer-Tropsch catalysts for synthesis of long-chain hydrocarbons and clean fuels. *Chem. Rev.*, 2007, **107**: 1692–1744.
- [5] BORG Ø, ERI S, BLEKKAN E A, *et al.* Fischer-Tropsch synthesis over γ -alumina-supported cobalt catalysts: Effect of support variables. *J. Catal.*, 2007, **248**: 89–100.
- [6] ZHAO G Y, ZHANG C H, QIN S D, *et al.* Effect of interaction between potassium and structural promoters on Fischer-Tropsch performance in iron-based catalysts. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2008, **286**: 137–142.
- [7] BORG Ø, HAMMER N, ERI S, *et al.* Fischer-Tropsch synthesis over un-promoted and Re-promoted γ -Al₂O₃ supported cobalt catalysts with different pore sizes. *Catal. Today*, 2009, **142**: 70–77.
- [8] DORNER R W, HARDY D R, WILLIAMS F W, *et al.* K and Mn doped iron-based CO₂ hydrogenation catalysts: detection of KAlH₄ as part of the catalyst's active phase. *Appl. Catal. A: General*, 2010, **373**: 112–121.
- [9] HE XUE-ZHI, LI BING-JIE, WU ZHI-JIAN, *et al.* The preparation of layered double metals hydroxides Zn(Cu)/Al-LDHs and the photocatalytic reduction of CO₂. *J. Mol. Catal. (China)*, 2013, **27** (1): 70–75.
- [10] KONG X Q, TANG X J, XU S, *et al.* Preparation CuO-ZnO/Al₂O₃ by Sol-Gel auto-combustion method and its catalytic property for methanol synthesis from CO₂ hydrogen. *J. Mol. Catal. (China)*, 2013, **27**(2): 159–165.
- [11] ZHANG Y J, DENG J L, ZHANG S J, *et al.* Investigation on CuO-ZnO-Al₂O₃/HZSM-5 catalyst for synthesis of dimethyl ether from CO₂ hydrogen. *J. Mol. Catal. (China)*, 2013, **27**(3): 235–241.
- [12] ROY S C, VARGHESE O K, PAULOSE M. Toward solar fuels: photocatalytic conversion of carbon dioxide to hydrocarbons. *ACS Nano*, 2010, **4**(3): 1259–1278.
- [13] DONG H Z, YIN X H, SUI D D, *et al.* Calculation of CO₂ adsorption on SrTiO₃(100) with density functional theory. *J. Mol. Catal. (China)*, 2012, **26**(6): 554–559.
- [14] XIE S J, WANG Y, ZHANG Q H. Photocatalytic reduction of CO₂ with H₂O: significant enhancement of the activity of Pt-TiO₂ in CH₄ formation by addition of MgO. *Chem. Commun.*, 2013, **49**:

- 2451–2453.
- [15] FUJISHIMA A, HONDA K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature*, 1972, **238**(5358): 37–38.
- [16] NOZIK A J. Photoelectrolysis of water using semiconducting TiO₂ crystals. *Nature*, 1975, **257**(5525): 383–386.
- [17] INOUE T, FUJISHIMA A, KONISHI S. Photoelectrocatalytic reduction of carbon dioxide in aqueous suspensions of semiconductor powders. *Nature*, 1979, **277**: 637–638.
- [18] KONG D. Electrodeposited Ag nanoparticles on TiO₂ nanorods for enhanced UV visible light photoreduction CO₂ to CH₄. *Appl. Surf. Sci.*, 2013, **277**: 105–110.
- [19] ZHANG Q H, HAN W D, HONG Y J. Photocatalytic reduction of CO₂ with H₂O on Pt-loaded TiO₂ catalyst. *Catal. Today*, 2009, **148**: 335–340.
- [20] THAMPI K R, KIWI J, GRATZEL M. Methanation and photo-methanation of carbon dioxide at room temperature and atmospheric pressure. *Nature*, 1987, **327**: 506–508.
- [21] LI X K, ZHUANG Z J, LI W. Photocatalytic reduction of CO₂ over noble metal-loaded and nitrogen-doped mesoporous TiO₂. *Appl. Catal. A: General*, 2012, **429–430**: 31–38.
- [22] YU K P, YU W Y, KUO M C, *et al.* Pt/titania-nanotube: a potential catalyst for CO₂ adsorption and hydrogenation. *Appl. Catal. B: Environ.*, 2008, **84**: 112–118.
- [23] JACQUEMIN M, BEULS A, RUIZ P. Catalytic production of methane from CO₂ and H₂ at low temperature: insight on the reaction mechanism. *Catal. Today*, 2010, **157**: 462–466.
- [24] SCHILD C, WOKAUN A, BAIKER A. On the mechanism of CO and CO₂ hydrogenation reactions on zirconia-supported catalysts: a diffuse reflectance FTIR study Part II. Surface species on copper/zirconia catalysts: implications for methanol synthesis selectivity. *J. Mol. Catal.*, 1990, **63**: 243–254.
- [25] LO C C, HUNG C H, YUAN C S. Photoreduction of carbon dioxide with H₂ and H₂O over TiO₂ and ZrO₂ in a circulated photocatalytic reactor. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2007, **91**: 1765–1774.
- [26] DIMITRIJEVIC N M, VIJAYAN B K, POLUEKTOV O G. Role of water and carbonates in photocatalytic transformation of CO₂ to CH₄ on titania. *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**: 3964–3971.
- [27] VARGHESE O K, PAULOS M, LATEMPA T J, *et al.* High-rate solar photocatalytic conversion of CO₂ and water vapor to hydrocarbon fuels. *Nano Lett.*, 2009, **9**(2): 731–737.
- [28] ABE T, TANIZAWA M, WATANABE K, *et al.* CO₂ methanation property of Ru nanoparticle-loaded TiO₂ prepared by a polygonal barrel-sputtering method. *Energy Environ. Sci.*, 2009, **2**: 315–321.
- [29] JIANG QI, ZHU ZHI-CHEN, HUANG ZHONG-TAO. The catalytic activity of supported Ru catalyst for the methanation of CO₂. *Journal of South China University of Technology (Natural Science)*, 1996, **24**(12): 109–114.
- [30] LI BO, LU GONG-XUAN. Cosensitized TiO₂ with different dyes for water splitting to hydrogen under visible light—structural similarity of dyes and their dual promoting effect. *J. Mol. Catal (China)*, 2013, **27**(4): 181–191.
- [31] WU YU-QI, LU GONG-XUAN, ZHOU QUAN, *et al.* Hydrogen production by Pt/TiO₂ photocatalytic reforming of ethanol. *J. Mol. Catal (China)*, 2004, **16**(2): 101–106.
- [32] ZHEN WEN-LONG, LI BO, LU GONG XUAN, *et al.* Enhancing catalytic activity and stability for CO₂ methanation on Ni-Ru/ γ -Al₂O₃ via modulating impregnation sequence and controlling surface active species. *RSC Adv.*, 2014, **4**: 16472–16479.
- [33] ELMASIDES C, KONDAKIDES D I, GRULNERT W, *et al.* XPS and FTIR study of Ru/Al₂O₃ and Ru/TiO₂ catalysts: reduction characteristics and interaction with a methane-oxygen mixture. *J. Phys. Chem. B.*, 1999, **103**: 5227–5239.
- [34] ZHAI Q G, XIE S J, FAN W Q. Photocatalytic conversion of carbon dioxide with water into methane: Platinum and Copper(I) Oxide co-catalysts with a core-shell structure. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2013, **52**: 5776–5779.
- [35] FRESE K W, LEACH S. Electrochemical reduction of carbon dioxide to methane, methanol, and CO on Ru electrodes. *J. Electrochem. Soc.*, 1985, **132**: 259–260.
- [36] WISE H, MCCARTHY J G. Thermodynamic properties of surface carbon on Ruthenium. *Surface Sci.*, 1983, **133**: 311–320.
- [37] SOLYMOSI F, ERDOHELYI A, KOCIS M. Methanation of CO₂ on supported Ru catalysts. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1981, **77**(1): 1003–1012.
- [38] PRAIRIE M R, RENKEN A, HIGHFIELD J G, *et al.* A fourier transform infrared spectroscopic study of CO₂ methanation on supported ruthenium. *J. Catal.*, 1991, **129**(1): 130–144.
- [39] MICHEL MARWOOD, RALF DOEPPER, ALBERT RENKEN. *In-situ* surface and gas phase analysis for kinetic studies under transient conditions The catalytic hydrogenation of CO₂. *Appl. Catal. A: General.*, 1997, **151**: 223–246.