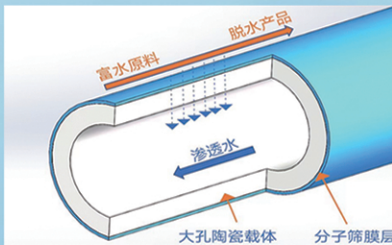
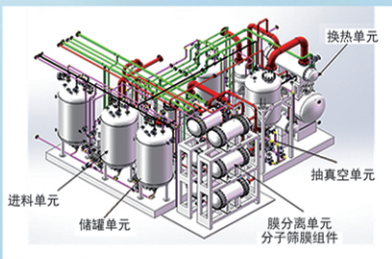




浙江汇甬新材料有限公司

微波合成第二代脱水膜



收率高、能耗低、连续脱水、无需再生

在如下领域的有机物脱水精制已有工业化应用

锂电池电解液溶剂及NMP生产、回收
BDO产业链、煤化工、石油化工精细化学品
制药行业、溶媒回收、燃料乙醇、超纯溶剂

广泛适用于醇类、醚类、酯类、酮类、苯系物、卤代烃的脱水精制



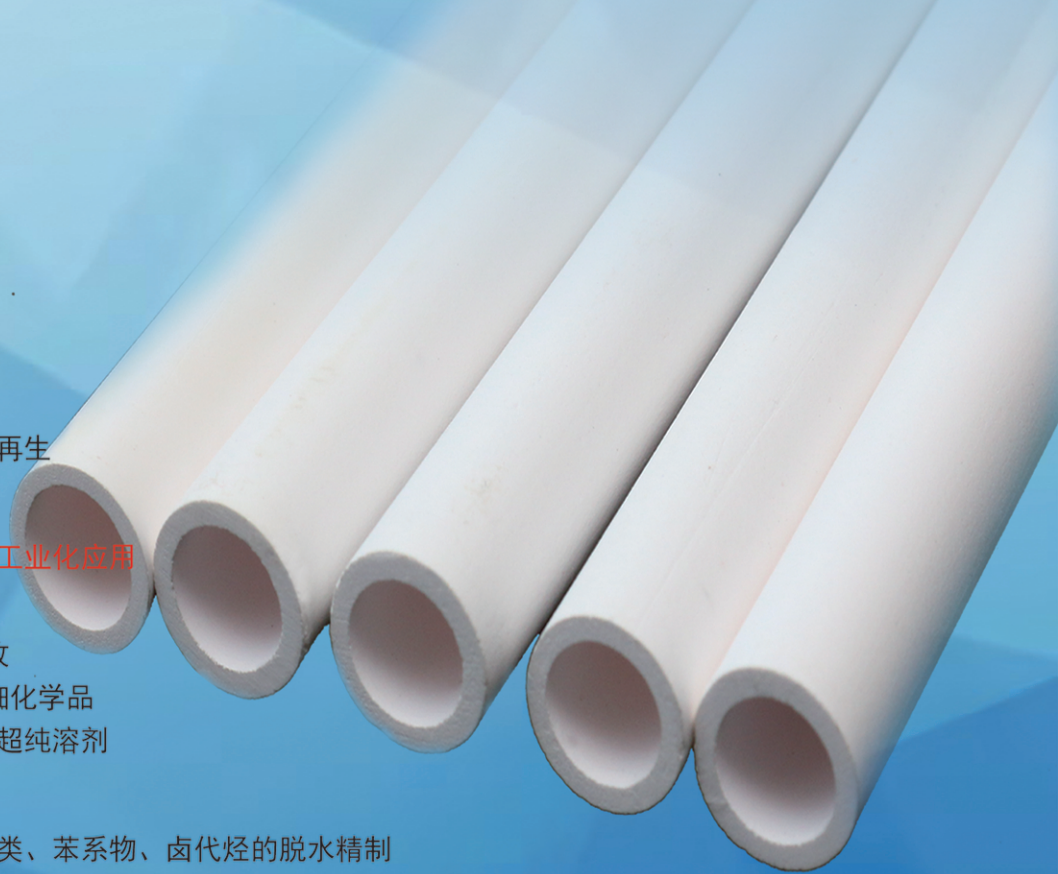
网址: www.hymater.com

固定电话: 0574-87648996

电话: 13396592011

地址: 浙江省宁波市江北高新园区庆丰路联东U谷国际港56号楼

国家自然科学基金二等奖 成果转化
IChemE全球 创新产品冠军
微波分子筛膜 脱水性能遥遥领先
共沸体系、热敏体系、含水有机物脱水精制换代技术



Fe 掺杂对 Ni-Fe/Al₂O₃ 催化 CO₂ 甲烷化性能的影响

覃毅^{1*}, 潘柳依^{1*}, 卢晨阳², 王颖侠¹, 牛梦龙³, 李冬^{1*}

(1. 西北大学 化工学院, 陕西 西安 710127; 2. 重庆大学 化学化工学院, 重庆 400044; 3. 西安石油大学 化学化工学院, 陕西 西安 710065)

摘要: 以纳米 Al₂O₃ 为载体、Ni(NO₃)₂·6H₂O 为镍盐前体、Fe(NO₃)₃·9H₂O 为铁盐前体, 通过水热法制备了前驱体, 再经 H₂ 还原制备了 Fe 掺杂的 Ni 基催化剂 (Ni-Fe/Al₂O₃)。采用 SEM、EDS、XRD、XPS 对其进行了表征, 利用固定床评价了 Ni-Fe/Al₂O₃ 催化 CO₂ 甲烷化的性能, 探究了 Fe 与 Ni 的协同作用及 Fe 掺杂对 CO₂ 甲烷化反应的影响。结果表明, 与未掺杂 Fe 的 Ni/Al₂O₃ 相比, 以 $n(\text{Ni}) : n(\text{Fe}) = 9 : 1$ 制备的 Ni-Fe/Al₂O₃ (金属负载量约为 Al₂O₃ 物质的量的 20%) 具有更优异的 CO₂ 甲烷化催化性能, 在 375 °C 下, CO₂ 转化率达到 84.2%, CH₄ 选择性达到 83.5%。密度泛函理论计算表明, Fe 的引入稀释了 Ni-Fe 表面并改变了 Ni 的电子性质, Ni-Fe/Al₂O₃ 表面不仅增强了对 CO₂ 的吸附, 提高了 CO₂ 的活化程度, 而且使 H₂ 的解离更容易, 有利于加氢反应的进行; 此外, Fe 的引入改变了 CO₂ 的反应途径, 使反应向 CH₄ 生成方向进行, 具体路径为: CO₂^{*}→HCOO^{*}→HCOOH^{*}→H₂COOH^{*}→H₂CO^{*}→H₃CO^{*}→CH₄^{*}。

关键词: CO₂ 加氢; 甲烷化; 双金属催化剂; 协同作用; 密度泛函理论; 催化技术

中图分类号: O643.36; TQ203.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2025) 01-0119-09

Effect of Fe-doping on catalytic performance of Ni-Fe/Al₂O₃ for CO₂ methanation

QIN Yi¹, PAN Liuyi^{1*}, LU Chenyang², WANG Yingxia¹, NIU Menglong³, LI Dong^{1*}

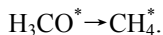
(1. School of Chemical Engineering, Northwest University, Xi'an 710127, Shaanxi, China; 2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China; 3. School of Chemistry and Chemical Engineering, Xi'an Shiyu University, Xi'an 710065, Shaanxi, China)

Abstract: Fe doped Ni based catalyst (Ni-Fe/Al₂O₃) was prepared from H₂ reduction of its precursor, which was synthesized *via* hydrothermal method using nano Al₂O₃ as carrier, Ni(NO₃)₂·6H₂O as nickel salt precursor, and Fe(NO₃)₃·9H₂O as iron salt precursor, and characterized by SEM, EDS, XRD and XPS. The catalytic performance of Ni-Fe/Al₂O₃ on CO₂ methanation was evaluated in a fixed bed, with the synergistic effect of Fe and Ni and the effect of Fe doping on CO₂ methanation were further explored. The results showed that compared with Ni/Al₂O₃ without Fe doping, Ni-Fe/Al₂O₃ (the metal load is 20% of the Al₂O₃ substance amount) exhibited better catalytic performance for CO₂ methanation. Under the conditions of Ni-Fe/Al₂O₃ prepared with $n(\text{Ni}) : n(\text{Fe}) = 9 : 1$ as catalyst and 375 °C, the CO₂ conversion rate reached 84.2%, and the CH₄ selectivity reached 83.5%. Density functional theory calculations indicated that the introduction of Fe diluted the surface of Ni-Fe and changed its electronic properties. The Ni-Fe surface not only enhanced the CO₂ adsorption on the catalyst surface and improved the CO₂ activation degree, but also made the H₂ dissociation easier, which was conducive to the progress of hydrogenation reactions. In addition, the introduction of Fe changed the reaction pathway of CO₂, making the reaction proceed in the direction of CH₄ formation. The specific pathway was CO₂^{*}→HCOO^{*}→HCOOH^{*}→H₂COOH^{*}→H₂CO^{*}→

收稿日期: 2024-01-18; 定用日期: 2024-03-04; DOI: 10.13550/j.jxhg.20240070

基金项目: 国家自然科学基金项目 (22308277); 陕西省自然科学基金基础研究计划项目 (2021JLM-19); 陕西省教育厅专项计划项目 (20JK0842); 陕西省重点研发计划项目 (2022GY-154); 重庆市博士后科学基金项目 (CSTB2022NSCQ-BHX0021)

作者简介: 覃毅 (2001—), 男, 硕士生, E-mail: 1154019683@qq.com。联系人: 潘柳依 (1990—), 女, 讲师, E-mail: panliuyi@nwu.edu.cn; 李冬 (1981—), 男, 教授, E-mail: lidong@nwu.edu.cn。



Key words: CO₂ hydrogenation; methanation; bimetallic catalysts; synergistic effect; density functional theory; catalysis technology

科技发展为人们带来便利的同时,也引发了一系列环境问题^[1]。预测 2023 年全球与能源相关的 CO₂ 排放总量将达 409 亿 t^[2]。减少 CO₂ 排放成为解决当前环境问题的重要举措,而将 CO₂ 转化为有价值的化学品是最可行且经济的方法。CO₂ 可被 H₂ 还原为多种基础化学品,如 CH₄^[3]、CO^[4]、CH₃OH^[5]、C₂H₄ (乙烯)^[6]、C₂H₆^[7]和 C₂H₅OH^[8]等。CH₄ 具有较高的能量密度^[9-10],是天然气的主要成分,具有较大的市场价值,因此将 CO₂ 转化为 CH₄ 是一种有效策略。

目前,CO₂ 甲烷化常用的贵金属催化剂有 Pd 基催化剂^[11-12]、Pt 基催化剂^[13-14]和 Ru 基催化剂^[15-16],它们虽拥有较高的催化活性以及产物选择性,但其昂贵的价格不适合工业化。因此,探索用于 CO₂ 甲烷化的非贵金属催化剂具有重要意义。Ni 基催化剂因氢解能力较强而备受关注,但其稳定性和产物选择性较低,容易过度加氢,因此需要对其进行改性^[17-19]。据报道,在 Ni 基催化剂中掺杂第二金属可提高其稳定性和产物选择性^[20-25]。LIANG 等^[26]发现,在 Ni 基催化剂中掺杂 Ru 可有效保护 Ni 不被氧化,从而保护活性位点,且所有 Ru 掺杂 Ni(111)表面形成碳活性物种(C*)的反应能垒均显著增加,表明 Ru 掺杂使 Ni(111)晶面的抗积炭性得到改善。YUAN 等^[27]用密度泛函理论研究了掺杂 Re 对 C—O 键断裂和对 CO₂ 甲烷化选择性的影响,结果表明,Re 的掺杂显著降低了 C—O 键断裂的能垒,Re 对 O 的强亲和力和能使 C—O 键更有效地断裂,从而提高 CH₄ 选择性。ZHANG 等^[28]对制备的 Ru₁Ni 单原子合金(Ru₁Ni SAA)催化剂进行的理论研究表明,CO₂ 的两个 O 原子可以分别吸附在 Ru 和 Ni 原子上,导致 CO₂ 解离为 CO 的能垒较低,促进了 CO₂ 的直接解离,并降低了后续反应的能垒,提高了 CO₂ 甲烷化的反应活性。已有研究证明,Fe 与 Ni 之间的协同作用可以显著增加催化剂的稳定性和产物选择性^[29-32],从而提高催化性能。REN 等^[33]制备了 Ni-M/ZrO₂ (M=Fe、Co、Cu),发现与 Ni-Co/ZrO₂ 和 Ni-Cu/ZrO₂ 相比,Ni-Fe/ZrO₂ 催化剂中 Ni 的分散度更高,Fe²⁺ 较强的给电子能力促进了 Ni 和 ZrO₂ 的还原,进而导致催化剂表面产生更多的活性位点,增强了对 H₂ 的吸附。KANG 等^[34]对 CO₂ 在 Ni₃Fe(111)晶面的吸附进行了理论研究,态密度结果表明,CO₂ 和 Ni₃Fe(111)晶面之间存在明显的轨道杂化,且吸附能比 Ni(111)晶面和 Cu(111)晶面上的吸附能更大,说明 CO₂ 在 Ni₃Fe(111)晶面能被更好地活化。MEBRAHTU

等^[35]用水热法制备了 Ni-Fe/Al₂O₃ 催化剂,表征数据表明,Ni 与 Fe 形成了 Ni-Fe 合金,增加了催化剂的表面分散度和比表面积,且 Fe 的促进作用使 Ni-Fe/Al₂O₃ 催化剂相对于商业催化剂(Ni/Al₂O₃) 具有更高的催化活性以及更低的失活率。以上研究均表明,Fe 作为第二金属掺杂会与 Ni 之间具有协同作用,然而,目前对反应物(CO 和相关物种)在双金属表面的吸附强度和反应机理还缺乏深入了解,这限制了高稳定性、高选择性双金属催化剂的制备和发展。

本文拟采用水热合成法制备 Ni/Al₂O₃ 和 Ni-Fe/Al₂O₃ 催化剂,结合实验与理论计算,对 CO₂ 在 Ni-Fe/Al₂O₃ 催化剂上的甲烷化机理进行研究,旨在探明 Ni-Fe 催化剂在 CO₂ 甲烷化反应中第二金属 Fe 对 Ni 的促进作用,以及 CO₂ 在 Ni-Fe 催化剂上的甲烷化加氢机理,以期高稳定性、高选择性双金属催化剂的制备和发展提供理论和实验参考。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

纳米 Al₂O₃ (质量分数>99.9%)、Ni(NO₃)₂·6H₂O (质量分数>98%)、Fe(NO₃)₃·9H₂O (质量分数>99.9%),西安凡星生物科技有限公司;H₂/N₂ (H₂、N₂ 体积分数分别为 20%、80%)、混合气(CO₂、H₂、N₂ 体积分数分别为 5%、20%、75%),陕西快特气体设备有限公司;去离子水,自制。

Zeiss Sigma 500 型场发射扫描电子显微镜(SEM),德国 Carl Zeiss 公司;D8 Advance 型 X 射线衍射仪(XRD),德国 Bruker 公司;K-Alpha+型 X 射线光电子能谱仪(XPS),美国 Thermo Fisher Scientific 公司;GC9790 II 型在线气相色谱仪(GC),浙江福立分析仪器股份有限公司;常压固定床石英管反应器,天津同远恒力科技有限公司。

1.2 制备方法

以纳米 Al₂O₃ 为载体,Ni(NO₃)₂·6H₂O 为镍盐前体,Fe(NO₃)₃·9H₂O 为铁盐前体,用水热法制备还原前 Ni-Fe/Al₂O₃。具体步骤如下:称取 1.007 g (3.46 mmol) 的 Ni(NO₃)₂·6H₂O 和 0.157 g (0.39 mmol) 的 Fe(NO₃)₃·9H₂O (金属负载量约为 Al₂O₃ 物质的量的 20%) 加入到 40 mL 去离子水中,待溶解后,再称取 2.000 g (19.6 mmol) 的 Al₂O₃,将其分散于上述溶液中,搅拌并超声处理 1 h;然后将混合液置于高压釜中密封后于 120 °C 老化 12 h,降至室温,抽滤,在 80 °C 下干燥 12 h;最后将得到的固体在 450 °C

空气氛围中焙烧 4 h, 制得还原前 Ni-Fe/Al₂O₃。采用上述相同步骤, 不加入 Fe(NO₃)₃·9H₂O, 制备得到还原前 Ni/Al₂O₃, 其中 $n(\text{Ni}) : n(\text{Fe}) = 9 : 1$ 。

1.3 表征

SEM 测试: 通过 SEM 观察样品的微观形貌, 并结合 EDS 分析样品表面的元素分布情况。XRD 测试: 电压 40 kV, 电流 40 mA, 扫描范围 10°~80°, 扫描速率为 10 (°)/min。XPS 测试: Al K_α 辐射为 X 射线源, 以结合能 284.8 eV 处校准的 C 1s 峰为参考峰。

1.4 催化性能评价

采用固定床 CO₂ 甲烷化反应评价了 Ni-Fe/Al₂O₃ 的催化性能。催化性能评价在 101.325 kPa 压力下, 采用内径为 6 mm 的反应管进行。先将 0.5 g 40~60 目的石英砂加入 0.05 g 还原前 Ni-Fe/Al₂O₃ 或 Ni/Al₂O₃ 中进行分散并装填至反应管中, 在 H₂/N₂ 气氛 (30 mL/min) 中对其进行还原 (450 °C, 2 h), 得到 Ni-Fe/Al₂O₃ 或 Ni/Al₂O₃ 催化剂。用混合气对催化剂进行催化性能测试, 气体流速 30 mL/min, 反应温度 200~450 °C。使用带有热导检测器 (TCD) 和毛细管柱的在线气相色谱仪对出口处的气体成分进行定量分析。加氢反应中, CO₂ 转化率和 CH₄ 选择性按式 (1) 和 (2) 计算。

$$\text{CO}_2 \text{ 转化率}/\% = \frac{n(\text{CO}_2, \text{in}) - n(\text{CO}_2, \text{out})}{n(\text{CO}_2, \text{in})} \times 100 \quad (1)$$

$$\text{CH}_4 \text{ 选择性}/\% = \frac{n(\text{CH}_4, \text{out})}{n(\text{CO}_2, \text{in}) - n(\text{CO}_2, \text{out})} \times 100 \quad (2)$$

1.5 理论计算

所有的建模都是使用 Materials Studio 程序中的 DMol³ 模块^[36]完成。使用密度泛函理论中的广义梯度近似 GGA-PBE^[37]方法, 该法可准确描述载体表面电子与有机物之间的相互作用。价电子波函数使用 DND 展开, Core treatment 采用全电子 All Election 基组, 积分精度选择 Medium 水平, 能量标准设置为 2×10^{-5} Ha (1 Ha=2625.5 kJ/mol), 受力标准设置为 4×10^{-4} Ha/nm, 位移收敛标准为 5×10^{-4} nm。使用 Complete LST/QST^[38]方法来搜索过渡态 (TS)。

吸附能 (E_{ads} , kJ) 定义如式 (3) 所示。

$$E_{\text{ads}} = E_{1/2} - (E_1 + E_2) \quad (3)$$

式中: $E_{1/2}$ 为催化剂吸附物质之后的总能量, kJ; E_1 为所吸附物质的能量, kJ; E_2 为催化剂的能量, kJ。

当 $E_{\text{ads}} > 0$ 时, 表示该反应为吸热反应, 不能自发进行; 当 $E_{\text{ads}} < 0$ 时, 表明该反应为放热反应, 可以自发进行, 且 E_{ads} 的绝对值越大, 表示吸附作用越强。

活化能垒 (E_a , kJ) 和反应能 (ΔE , kJ) 的定义如式 (4)、(5) 所示。

$$E_a = E_{\text{TS}} - E_{\text{IS}} \quad (4)$$

$$\Delta E = E_{\text{FS}} - E_{\text{IS}} \quad (5)$$

式中: E_{TS} 、 E_{IS} 、 E_{FS} 分别为过渡态、初始态 (IS) 和最终态 (FS) 的总能量, kJ。

图 1 为 Ni-Fe(111)晶面的俯视图。从图 1 可以看出, Ni 和 Ni-Fe 具有 3 层 3×3 的超晶胞, 下两层完全固定, 上一层松弛。表面的一个 Ni 原子被 Fe 原子取代, 可能的吸附位点为 Fe-top、Fe-bri、Fe-fcc、Fe-hcp、Ni-top、Ni-bri、Ni-fcc 和 Ni-hcp (后缀代表不同特征位点; top 为顶位; bri 为桥位; fcc 是 3 个原子中心, 但中心下方的第 2 层没有原子的位点; hcp 为中心下方有原子的位点), 建立了一个具有 1.5 nm 真空层的真空区, 以隔离周期性重复的层与层之间的相互作用。

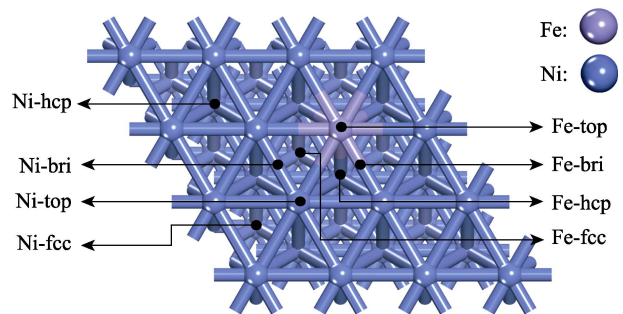


图 1 Ni-Fe(111)晶面的俯视图
Fig. 1 Top view of Ni-Fe(111) crystal face

2 结果与讨论

2.1 表征结果分析

图 2 为 Ni/Al₂O₃ 和 Ni-Fe/Al₂O₃ 的 SEM 和 EDS 图。可以看出, 与 Ni/Al₂O₃ 表面上的颗粒相比, Ni-Fe/Al₂O₃ 上的颗粒更多, 表面更加粗糙, 这说明可能形成了 Ni-Fe 合金。EDS 能谱图进一步表明了 Fe 原子的成功掺杂以及 Ni 和 Fe 原子在载体上的均匀分散。

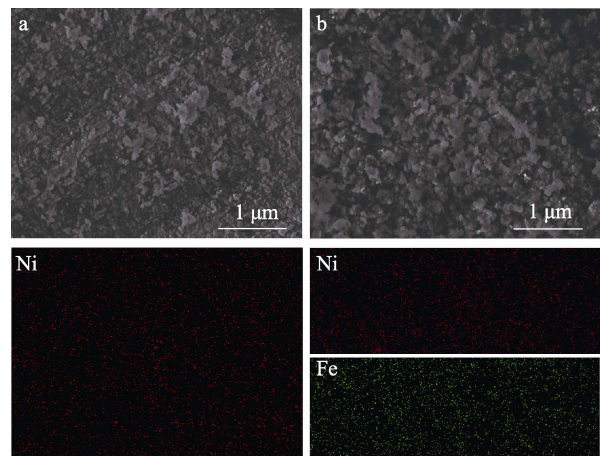


图 2 Ni/Al₂O₃ (a) 和 Ni-Fe/Al₂O₃ (b) 的 SEM 和 EDS 图
Fig. 2 SEM and EDS images of Ni/Al₂O₃ (a) and Ni-Fe/Al₂O₃ (b)

图 3 为 Ni/Al₂O₃ 和 Ni-Fe/Al₂O₃ 的 XRD 谱图。从图 3 可以看出, 2θ=43.6°、52.5°和 76.8°处峰分别对应于 Ni 的(111)、(200)和(220)晶面^[39]。(200)和(220)晶面信号的强度较弱,(111)面的信号较强,说明(111)面是主要的裸晶面,这与所建立的计算模型一致。因为 Fe 原子的半径大于 Ni 原子的半径,Ni-Fe 合金化后,峰向较低的角度偏移,这表明 Fe 原子进入 Ni 原子的晶格,形成了 Ni-Fe 合金^[40],这与 SEM 表征结果一致。

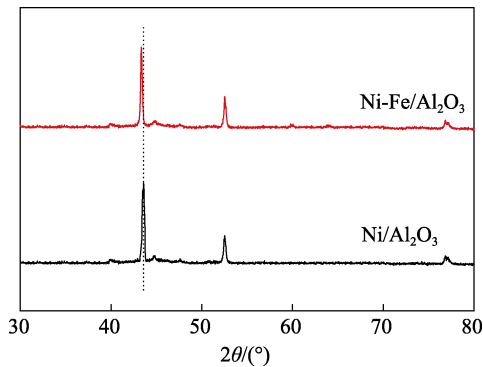


图 3 Ni/Al₂O₃ 和 Ni-Fe/Al₂O₃ 的 XRD 谱图
Fig. 3 XRD patterns of Ni/Al₂O₃ and Ni-Fe/Al₂O₃

图 4 为 Ni/Al₂O₃ 和 Ni-Fe/Al₂O₃ 的 Ni 2p 高分辨 XPS 谱图。从图 4 可以看出,Ni/Al₂O₃ 和 Ni-Fe/Al₂O₃ 的峰形基本相同,表明它们的组成相似。Ni/Al₂O₃ 谱图中,结合能 852.5 和 855.0 eV 处峰分别对应于 Ni⁰ 物种和 Ni²⁺ 物种,结合能 861.2 和 856.3 eV 处峰则对应于两个卫星峰。Ni-Fe/Al₂O₃ 谱图中,结合能 852.3 eV 处峰对应于 Ni⁰ 2p_{3/2},相比于 Ni/Al₂O₃,Ni⁰ 峰的面积有所增加,这说明引入 Fe 后更多的 Ni²⁺ 被还原为 Ni⁰,而更高的 Ni⁰ 含量能使 H₂ 更容易解离为 H 原子^[41]。该峰结合能向更低的方向移动了 0.2 eV,这种偏移是因为 Ni 的电负性(1.91)比 Fe 的电负性(1.83)更大,Fe 和 Ni 之间发生电荷转移^[42],所以结合能低于原来的状态,形成更稳定的 Ni-Fe 合金,使 Ni-Fe/Al₂O₃ 结构更加稳定。

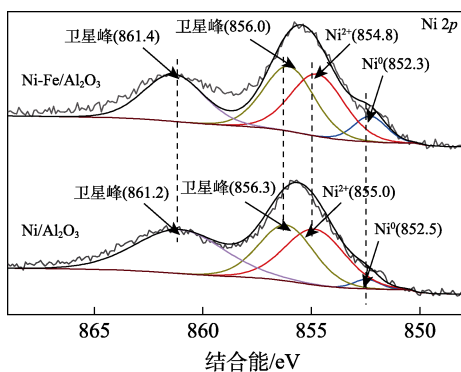
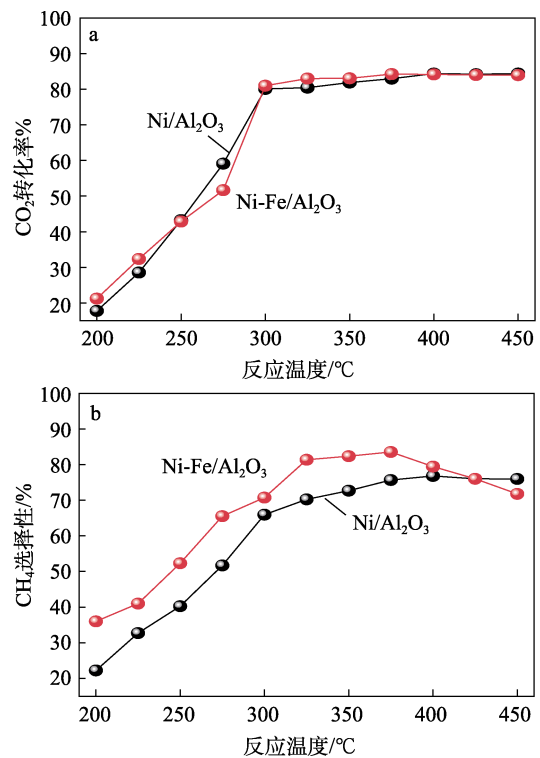


图 4 Ni/Al₂O₃ 和 Ni-Fe/Al₂O₃ 的 Ni 2p 高分辨 XPS 谱图
Fig. 4 High-resolution Ni 2p XPS spectra of Ni/Al₂O₃ and Ni-Fe/Al₂O₃

2.2 催化剂活性评价

图 5 为 Ni/Al₂O₃ 和 Ni-Fe/Al₂O₃ 对 CO₂ 甲烷化反应的催化活性评价结果。



a—CO₂ 转化率随温度的变化; b—CH₄ 选择性随温度的变化
图 5 Ni/Al₂O₃ 和 Ni-Fe/Al₂O₃ 的 CO₂ 甲烷化催化性能
Fig. 5 Catalytic performance of Ni/Al₂O₃ and Ni-Fe/Al₂O₃ for CO₂ methanation

从图 5a 可以看出,以 Ni/Al₂O₃ 和 Ni-Fe/Al₂O₃ 为催化剂,CO₂ 转化率均随反应温度的增加呈现先增大后稳定的趋势。温度在 200~300 °C 增加时,CO₂ 转化率急剧增加: Ni/Al₂O₃ 催化的 CO₂ 转化率从 17.8% 增加到 80.1%; Ni-Fe/Al₂O₃ 催化的 CO₂ 转化率从 21.2% 增加到 81.0%。温度在 300~450 °C 增加时,CO₂ 转化率变化平缓, Ni/Al₂O₃ 催化的 CO₂ 转化率仅从 80.1% 增加到 84.4%, Ni-Fe/Al₂O₃ 催化的 CO₂ 转化率仅从 81.0% 增加到 83.9%。Ni/Al₂O₃ 和 Ni-Fe/Al₂O₃ 催化的 CO₂ 转化率分别在 400 和 375 °C 达到最高,为 84.4% 和 84.2%。

从图 5b 可以看出,总体上, Ni-Fe/Al₂O₃ 表现出比 Ni/Al₂O₃ 更高的 CH₄ 选择性。Ni-Fe/Al₂O₃ 催化的 CH₄ 选择性随反应温度的升高呈现出先增大后减小的趋势,温度在 200~375 °C 增加时,CH₄ 选择性快速增加,从 36.0% 增加到最大值 83.5%,温度在 375~450 °C 增加时,CH₄ 选择性有所下降,从 83.5% 下降到 71.8%。Ni-Fe/Al₂O₃ 催化的 CH₄ 选择性仅在 450 °C 时(71.8%)比 Ni/Al₂O₃ 催化的 CH₄ 选择性(76.7%)低 4.9%,两者在 425 °C 表现出相等的 CH₄ 选择性(76.0%)。在 200~400 °C 时, Ni-Fe/Al₂O₃

催化的 CH₄ 选择性均高于 Ni/Al₂O₃。Ni-Fe/Al₂O₃ 具有更高的 CH₄ 选择性的原因在于, CH₄ 在 Ni-Fe/Al₂O₃ 上的吸附较弱, 更容易从其表面脱附。表明在 Ni/Al₂O₃ 中掺杂第二金属 Fe, 有利于 CO₂ 甲烷化反应的 CH₄ 选择性。

2.3 Ni(111)晶面和 Ni-Fe(111)晶面的吸附作用

对 CO₂ 和 CH₄ 在 Ni(111)晶面和 Ni-Fe(111)晶面的吸附模型进行了几何优化, 并对 CO₂ 在 Ni(111)晶面和 Ni-Fe(111)晶面上的优化后模型进行了差分电荷密度分析, 如图 6 所示。

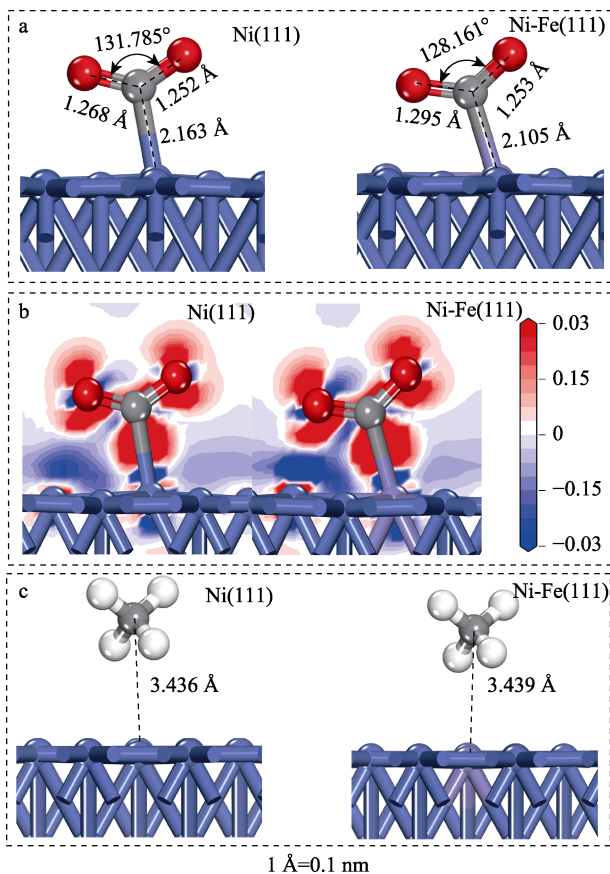


图 6 Ni(111)晶面和 Ni-Fe(111)晶面吸附 CO₂ 的侧视图 (a); 吸附 CO₂ 的差分电荷密度图 (b); 吸附 CH₄ 的侧视图 (c)

Fig. 6 Side view of Ni(111) and Ni-Fe(111) adsorbed CO₂ (a); Differential charge density plots of Ni(111) and Ni-Fe(111) adsorbed CO₂ (b); Side view of Ni(111) and Ni-Fe(111) adsorbed CH₄ (c)

图 6a 为 Ni(111)晶面和 Ni-Fe(111)晶面吸附 CO₂ 的侧视图。从图 6a 可以看出, CO₂ 分别吸附在 Ni(111)晶面和 Ni-Fe(111)晶面的 Ni-top 和 Fe-top 上, Ni-Fe(111)晶面对 CO₂ 的吸附 (吸附能 -0.76 eV) 强于 Ni(111)晶面 (吸附能 -0.68 eV), Ni(111)晶面上 CO₂ 的键角为 131.785°, Ni-Fe(111)晶面表面上 CO₂ 的键角为 128.161°。相比于 Ni(111)晶面, Ni-Fe(111)晶面吸附的 CO₂ 表现出更大的键角变化。此外, Ni-Fe(111)

晶面上 CO₂ 的 C—O 键总长为 0.2548 nm, Ni(111)晶面上的 CO₂ 的 C—O 键总长为 0.2520 nm, Ni-Fe(111)晶面表面上 C—O 键的总长增加了 0.0028 nm, 这表明 CO₂ 在 Ni-Fe(111)晶面上被更好地活化。Ni-Fe(111)晶面上 C—Fe 键的键长 (0.2105 nm) 小于 Ni(111)晶面上对应的 C—Ni 键的键长 (0.2163 nm), 表明 CO₂ 在 Ni-Fe(111)晶面的吸附比 Ni(111)晶面更稳定, 这将有利于 CO₂ 后续的反应。

图 6b 为 CO₂ 在 Ni(111)晶面和 Ni-Fe(111)晶面的吸附差分电荷密度示意图。从图 6b 可以看出, Ni(111)晶面和 Ni-Fe(111)晶面吸附 CO₂ 后, 电子均呈现从催化剂表面向 CO₂ 转移的趋势, 但相比于 Ni(111)晶面表面, Ni-Fe(111)晶面上的电子流失明显更多, 即有更多电子从 Ni-Fe(111)晶面转移到 CO₂ 上^[43], 这不仅有利于吸附构型的稳定, 还说明了 CO₂ 在 Ni-Fe(111)晶面上的活化程度高于 Ni(111)晶面。以上分析表明, Fe 的引入稀释了 Ni-Fe 表面并改变了 Ni 的电子性质, Ni-Fe/Al₂O₃ 表面增强了对 CO₂ 的吸附, 提高了 CO₂ 的活化程度。

图 6c 为 Ni(111)晶面和 Ni-Fe(111)晶面吸附 CH₄ 的侧视图。从图 6c 可以看出, Ni-Fe(111)晶面的吸附能为 -0.61 eV, Ni(111)晶面的吸附能 -0.64 eV, Ni-Fe(111)晶面对 CH₄ 的吸附弱于 Ni(111)晶面, 且 Ni-Fe(111)晶面上 Fe 原子与 CH₄ 的 C 原子距离为 0.3439 nm, Ni(111)晶面上对应的 Ni 原子与 CH₄ 的 C 原子距离为 0.3436 nm, 略近于 Ni-Fe(111)晶面, 表明 CH₄ 更容易从 Ni-Fe(111)晶面脱附, 这有利于 Ni-Fe 催化剂 CH₄ 选择性的提高, 这与前面所评价的 Ni/Al₂O₃ 和 Ni-Fe/Al₂O₃ 的 CO₂ 甲烷化催化性能结果一致。

2.4 反应机理

CO₂ 在催化剂表面的加氢是一个较为复杂的过程, 所涉及的反应较多。通过过渡态搜索计算了 Ni(111)晶面和 Ni-Fe(111)晶面上 H₂ 的解离和 CO₂ 加氢反应的活化能垒以及反应能, 以探索 CO₂ 在 Ni(111)晶面和 Ni-Fe(111)晶面的最佳反应路径。

图 7 为 H₂ 在 Ni(111)晶面和 Ni-Fe(111)晶面解离的活化能台阶图。

H₂ 在 Ni(111)晶面和 Ni-Fe(111)晶面的解离情况将直接影响 CO₂ 加氢反应的进行。从图 7 可以看出, H₂^{*} 分别吸附在 Ni(111)晶面和 Ni-Fe(111)晶面的 Ni-top 和 Fe-top 位点上, 吸附能分别为 -0.27 和 -0.25 eV, 表明 Ni-Fe(111)晶面对 H₂^{*} 的吸附能力与 Ni(111)晶面几乎相同。但 H₂^{*} 在 Ni-Fe(111)晶面解离的势垒为 0.50 eV, 低于 H₂^{*} 在 Ni(111)晶面的 0.74 eV, 表明 H₂^{*} 在 Ni-Fe(111)晶面上更容易解离并为反应提供更多 H^{*}^[44], 这有利于加氢反应的进行, 与前述的 XPS 分析结果一致。

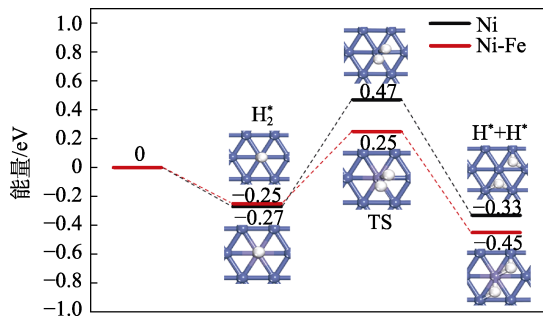


图 7 H₂ 在 Ni(111)晶面和 Ni-Fe(111)晶面解离的活化能台阶图

Fig. 7 Activation energy step diagram of H₂ dissociation on Ni(111) and Ni-Fe(111) crystal surfaces

图 8 为 CO₂ 在 Ni(111)晶面和 Ni-Fe(111)晶面反应的活化能台阶图，图 9 为其加氢反应过程，表 1 为加氢的相关反应的反应能与活化能垒数据。

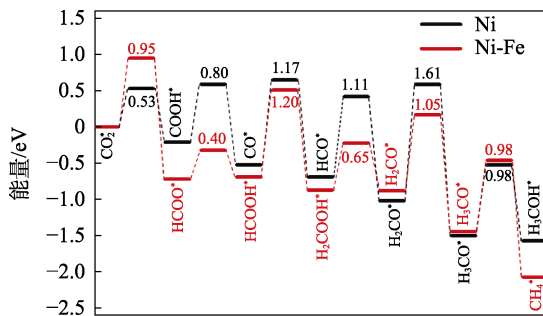


图 8 CO₂ 在 Ni(111)晶面和 Ni-Fe(111)晶面反应的活化能台阶图

Fig. 8 Activation energy step diagram of CO₂ reaction on Ni(111) and Ni-Fe(111) crystal surfaces

从图 8、图 9 和表 1 可以看出，在 Ni(111)晶面，CO₂*加氢可生成 HCOO*或 COOH*，HCOO*通过 C—Ni 键与表面连接，吸附在 Ni-top 位点上，而 COOH* 则通过两个 O—Ni 键来吸附在表面的 Ni-bri 位点。形成 HCOO*和 COOH*的活化能垒分别为 0.58 和 0.53 eV，表明 CO₂*加氢后更容易生成 COOH*而不是 HCOO*，因此 COOH*加氢的后续反应更容易发生（暂不进一步考虑 HCOO*的加氢）。COOH*可解离为 CO*和 OH*，或加氢生成 COHOH*，解离后的 CO*和 OH*均吸附在 Ni-bri 位点上，COHOH*则通过 C—Ni 键吸附在 Ni-top 位点上。生成 COHOH*的活化能垒（0.42 eV）虽然低于解离为 CO*的能垒（0.80 eV），但其反应能为 0.28 eV，在热力学上受到抑制^[45]，因此 COOH*更倾向于解离为 CO*。CO*可继续加氢生成 HCO*或 COH*，或是在 Ni(111)晶面脱附终止反应，HCO*吸附在 Ni-top 位点上，而 COH*吸附在 Ni-Fcc 位点。CO*加氢生成 HCO*和 COH*的活化能垒为 1.17 和 1.62 eV，且 COH*的反应能为 0.83 eV，因此 COH*的加氢在热力学和动力学

上均不利^[46]。CO*在 Ni(111)晶面的脱附能为 1.45 eV，高于生成 HCO*的活化能，因此 CO*加氢生成 HCO*更容易发生。HCO*进一步加氢生成 H₂CO*的活化能垒为 1.11 eV，远低于生成 HCOH*的活化能垒 1.59 eV，且生成 HCOH*的反应能为 0.51 eV，该反应在热力学上难以发生，因此 HCO*加氢生成 H₂CO*更有利。H₂CO*可进一步加氢形成 H₃CO*或 H₂COH*，这两种反应的活化能垒分别为 1.61 和 1.15 eV，生成 H₂COH*的活化能垒虽然低于 H₃CO*，但生成 H₂COH*的反应能为 0.14 eV，受到热力学的限制，因此不易发生。最后，H₃CO*可加氢生成 CH₄*或 H₃COH*，CH₄*与 H₃COH*均未与表面成键。生成 CH₄*的活化能垒为 1.87 eV，远高于生成 H₃COH*的活化能垒（0.98 eV），因此 H₃CO*更倾向于加氢形成 H₃COH*，这与前面催化剂的评价结果相吻合。

综上所述，Ni(111)晶面的 CO₂*加氢路径为 CO₂*→COOH*→CO*→HCO*→H₂CO*→H₃CO*→H₃COH*。

与 CO₂ 在 Ni(111)晶面的初步加氢相同，在 Ni-Fe(111)晶面上，CO₂*加氢后可生成 HCOO*或 COOH*，这两种分子均以 Fe-bri 位点吸附在 Ni-Fe(111)晶面上。由于生成 HCOO*的活化能垒低于生成 COOH*的活化能垒，且生成 COOH*的反应能为 0.08 eV，在热力学上受到抑制，因此仅讨论 HCOO*的后续反应步骤。HCOO*进一步加氢可生成 HCOOH*或 H₂COO*，在加氢形成 HCOOH*的过程中，H*向 HCOO*靠近并最终吸附于 O 原子上，H₂COO*则通过 O—Fe 键和 O—Ni 键吸附于 Fe-bri 位点上。生成 HCOOH*的活化能垒为 0.40 eV，远低于生成 H₂COO*的活化能垒 1.44 eV，因此在动力学上 HCOO*加氢为 HCOOH*更容易发生。HCOOH*通过克服 1.20 eV 的活化能垒加氢生成 H₂COOH*，随后 H₂COOH*跨越 0.65 eV 的能垒解离为 H₂CO*和 OH*，且 H₂CO*通过 O—Fe 键吸附于 Fe-bri 位点上。H₂CO*进一步加氢会生成 H₃CO*或 H₂COH*，生成 H₃CO*的活化能垒为 1.05 eV，低于生成 H₂COH*的活化能垒 1.39 eV，且生成 H₂COH*的反应能为 0.29 eV，在热力学上不利，因此，H₂CO*加氢更容易生成 H₃CO*。H₃CO*进一步加氢生成 CH₄*的活化能垒和反应能分别为 0.98 和 -0.63 eV，而生成 H₃COH*的活化能垒和反应能分别为 1.15 和 0.24 eV，因此，不论从动力学还是热力学的角度来看，H₃CO*都更容易加氢生成 CH₄*而非 H₃COH*。相比 Ni(111)晶面 CO₂*的加氢，Ni-Fe(111)晶面改变了 CO₂*的加氢路径，使其更倾向于通过 HCOO*的路径来生成 CH₄*。

综上所述，CO₂在 Ni-Fe(111)晶面的加氢路径为 CO₂*→HCOO*→HCOOH*→H₂COOH*→H₂CO*→H₃CO*→CH₄*。

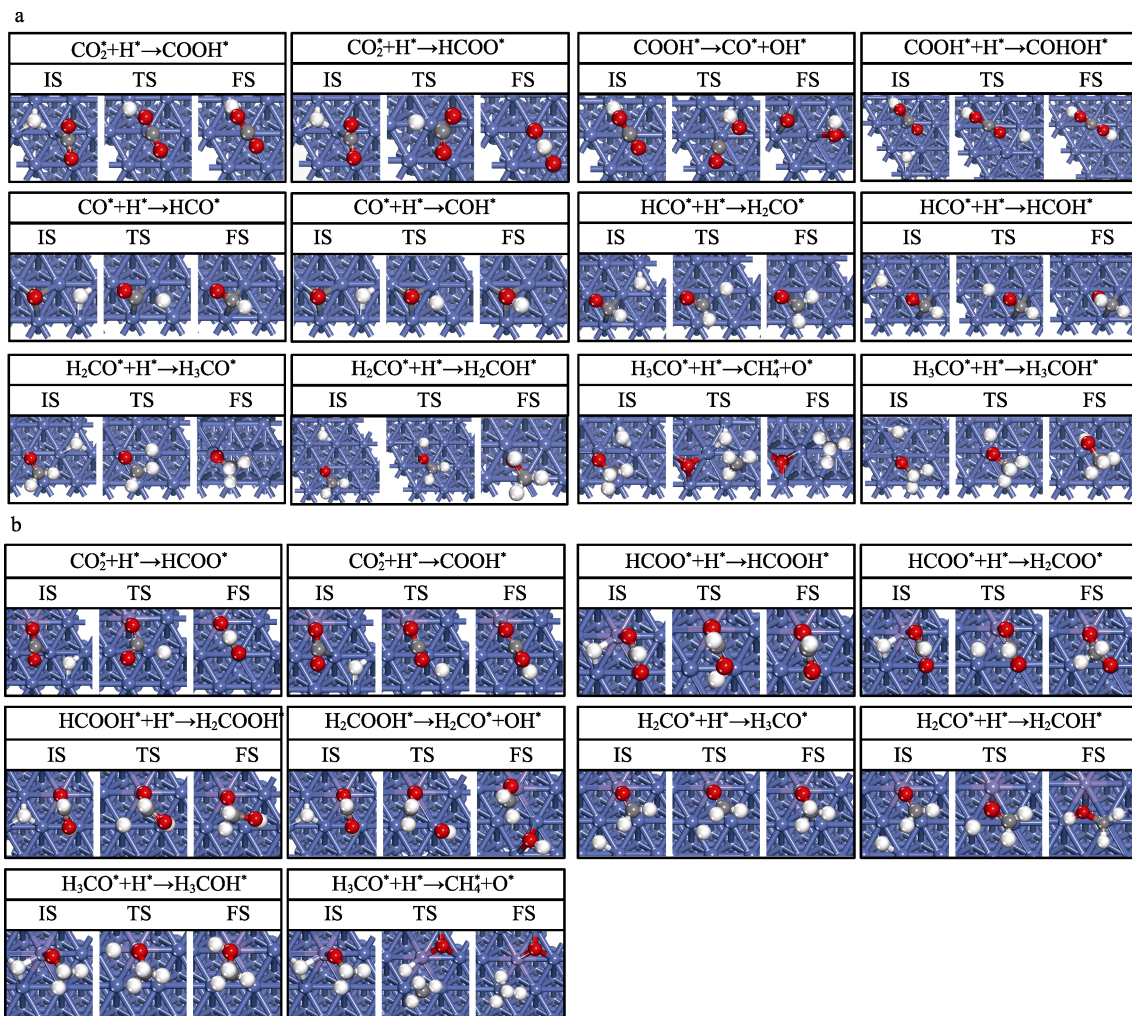


图 9 CO₂ 在 Ni(111)晶面 (a) 和 Ni-Fe(111)晶面 (b) 的反应过程
 Fig. 9 Reaction process of CO₂ on Ni (111) (a) and Ni-Fe(111) (b) crystal surfaces

表 1 CO₂ 在 Ni(111)晶面和 Ni-Fe(111)晶面加氢反应的反应能与活化能垒

Table 1 Reaction energy and activation energy barrier of CO₂ hydrogenation reaction on Ni(111) and Ni-Fe(111) crystal surfaces

Ni(111)晶面			Ni-Fe(111)晶面		
反应步骤	E _a /eV	ΔE/eV	反应步骤	E _a /eV	ΔE/eV
CO ₂ *+H* → HCOO*	0.58	-0.65	CO ₂ *+H* → HCOO*	0.95	-0.72
CO ₂ *+H* → COOH*	0.53	-0.21	CO ₂ *+H* → COOH*	1.13	0.08
COOH* → CO*+OH*	0.80	-0.31	HCOO*+H* → HCOOH*	0.40	0.03
COOH*+H* → COHOH*	0.42	0.28	HCOO*+H* → H ₂ COO*	1.44	0.13
CO*+H* → HCO*	1.17	-0.17	HCOOH*+H* → H ₂ COOH*	1.20	-0.18
CO*+H* → COH*	1.62	0.83	H ₂ COOH* → H ₂ CO*+OH*	0.65	-0.01
HCO*+H* → H ₂ CO*	1.11	-0.33	H ₂ CO*+H* → H ₃ CO*	1.05	-0.56
HCO*+H* → HCOH*	1.59	0.51	H ₂ CO*+H* → H ₂ COH*	1.39	0.29
H ₂ CO*+H* → H ₃ CO*	1.61	-0.48	H ₃ CO*+H* → H ₃ COH*	1.15	0.24
H ₂ CO*+H* → H ₂ COH*	1.15	0.14	H ₃ CO*+H* → CH ₄ *+O*	0.98	-0.63
H ₃ CO*+H* → CH ₄ *+O*	1.87	-0.74			
H ₃ CO*+H* → H ₃ COH*	0.98	-0.07			

注: E_a 为活化能; ΔE 为反应能。

3 结论

以纳米 Al_2O_3 为载体, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为镍盐前体, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 为铁盐前体, 用水热法制备前驱体, 再经 H_2 还原制备了 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Ni-Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂, 通过实验与理论相结合的方法, 探究了 $\text{Ni-Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 中第二金属 Fe 的掺杂对 CO_2 甲烷化的影响。结论如下:

(1) $\text{Ni-Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 具有比 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 更优异的催化性能, 在反应温度 $375\text{ }^\circ\text{C}$ 时, $\text{Ni-Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化的 CO_2 甲烷化反应 CO_2 转化率达到 84.2% , CH_4 选择性达到 83.5% 。Fe 的掺杂可使 $\text{Ni-Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 形成 Ni-Fe 合金, 使催化剂结构更稳定。

(2) Fe 的引入可以调节 Ni 的电子密度, 进而影响反应物 (CO_2) 以及产物 (CH_4) 的吸脱附, 不仅更好地活化了 CO_2 , 还增强了催化剂表面对 H_2 的解离过程, 有利于加氢反应的进行。其次, $\text{Ni-Fe}(111)$ 晶面减弱了 CH_4 的吸附, 有利于提高 CH_4 的选择性。

(3) $\text{Ni-Fe}(111)$ 晶面通过改变 CO_2 的反应途径提高了 CH_4 的选择性, $\text{Ni-Fe}(111)$ 晶面上 CO_2 的反应路径为 $\text{CO}_2^* \rightarrow \text{HCOO}^* \rightarrow \text{HCOOH}^* \rightarrow \text{H}_2\text{COOH}^* \rightarrow \text{H}_2\text{CO}^* \rightarrow \text{H}_3\text{CO}^* \rightarrow \text{CH}_4^*$ 。

参考文献:

- [1] DU F Y (杜方瑜), HE Y (贺友), SONG X A (宋心奥), *et al.* Research progress on catalysts for CO_2 hydrogenation to light olefins[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2023, 40(7): 1405-1413.
- [2] FRIEDLINGSTEIN P, O'SULLIVAN M, JONES M W, *et al.* Global carbon budget 2023[J]. *Earth System Science Data*, 2023, 15(12): 5301-5369.
- [3] RAY K, DEO G. A potential descriptor for the CO_2 hydrogenation to CH_4 over Al_2O_3 supported Ni and Ni-based alloy catalysts[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 218: 525-537.
- [4] NGUYEN D L T, KIM Y, HWANG Y J, *et al.* Progress in development of electrocatalyst for CO_2 conversion to selective CO production[J]. *Carbon Energy*, 2020, 2(1): 72-98.
- [5] CHEN J M, WANG Y J, WANG F L, *et al.* Photo-induced switching of CO_2 hydrogenation pathway towards CH_3OH production over $\text{Pt}@ \text{UiO}-66-\text{NH}_2(\text{Co})$ [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2023, 62(9): e202218115.
- [6] NAM D H, SHEKHAH O, OZDEN A, *et al.* High-rate and selective CO_2 electrolysis to ethylene *via* metal-organic-framework-augmented CO_2 availability[J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(51): 2207088.
- [7] NI B X, JIANG H, GUO W Y, *et al.* Tailoring the oxidation state of metallic TiO through $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{2+}$ regulation for photocatalytic conversion of CO_2 to C_2H_6 [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, 307: 121141.
- [8] LI M H, SONG N, LUO W, *et al.* Engineering surface oxophilicity of copper for electrochemical CO_2 reduction to ethanol[J]. *Advanced Science*, 2023, 10(2): 2204579.
- [9] ZHAO J, ZHANG P, YUAN T H, *et al.* Modulation of $^*\text{CH}_3\text{O}$ adsorption to facilitate electrocatalytic reduction of CO_2 to CH_4 over Cu-based catalysts[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2023, 145(12): 6622-6627.
- [10] CHENG S W, SUN Z H, LIM K H, *et al.* Emerging strategies for CO_2 photoreduction to CH_4 : From experimental to data-driven design[J]. *Advanced Energy Materials*, 2022, 12(20): 2200389.
- [11] LIU P G, HUANG Z X, GAO X P, *et al.* Synergy between palladium single atoms and nanoparticles *via* hydrogen spillover for enhancing CO_2 photoreduction to CH_4 [J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(16): 2200057.
- [12] AGARWAL S, SINGH A K. Electroreduction of CO_2 with tunable selectivity on Au-Pd bimetallic catalyst: A first principle study[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(9): 11313-11321.
- [13] SHI X J, HUANG Y, BO Y N, *et al.* Highly selective photocatalytic CO_2 methanation with water vapor on single-atom platinum-decorated defective carbon nitride[J]. *Angewandte Chemie*, 2022, 134(27): e202203063.
- [14] SUN N, ZHU Y X, LI M W, *et al.* Thermal coupled photocatalysis over Pt/g- C_3N_4 for selectively reducing CO_2 to CH_4 *via* cooperation of the electronic metal-support interaction effect and the oxidation state of Pt[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 298: 120565.
- [15] MA H Y, WANG G C. The effect of Ru-Ru coordination numbers on CO_2 methanation over Ru supported catalyst[J]. *Applied Surface Science*, 2022, 603: 154398.
- [16] WANG R, DU Y R, DING G R, *et al.* Encapsulation of Ru complexes into poly(ionic liquid) enables the methanation of CO_2 under mild conditions[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2022, 10(16): 5363-5373.
- [17] LI S R, GONG J L. Strategies for improving the performance and stability of Ni-based catalysts for reforming reactions[J]. *Chemical Society Reviews*, 2014, 43(21): 7245-7256.
- [18] SPANJERS C S, SIM R S, STURGIS N P, *et al.* *In situ* spectroscopic characterization of $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x/\text{ZnO}$ catalysts and their selectivity for acetylene semihydrogenation in excess ethylene[J]. *ACS Catalysis*, 2015, 5(6): 3304-3315.
- [19] FU B A, MCCUE A J, LIU Y N, *et al.* Highly selective and stable isolated non-noble metal atom catalysts for selective hydrogenation of acetylene[J]. *ACS Catalysis*, 2021, 12(1): 607-615.
- [20] DING X, YANG Y F, LI Z Y, *et al.* Engineering a nickel-oxygen vacancy interface for enhanced dry reforming of methane: A promoted effect of CeO_2 introduction into Ni/MgO [J]. *ACS Catalysis*, 2023, 13: 15535-15545.
- [21] YIN P, MENG H, WANG L, *et al.* Theoretical and experimental exploration of $\text{NiM}(111)$ ($\text{M}=\text{Fe}, \text{Co}, \text{Cu}, \text{Zn}$) bimetallic catalysts for the water-gas shift reaction[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2022, 10(31): 16610-16619.
- [22] ZHANG H, XU R Y, ANANTHANARASIMHAN J, *et al.* Destruction of biomass tar model compound in a rotating gliding arc plasma catalytic system: Contribution of typical transition metals in Ni-based bimetallic catalyst[J]. *Fuel*, 2022, 323: 124385.
- [23] MEI D H, SHEN X Q, LIU S Y, *et al.* Plasma-catalytic reforming of biogas into syngas over Ni-based bimetallic catalysts[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 462: 142044.
- [24] ZHANG T F, ZHENG P, GU F N, *et al.* The dual-active-site tandem catalyst containing Ru single atoms and Ni nanoparticles boosts CO_2 methanation[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2023, 323: 122190.
- [25] PRABHAKAR J K, APTE P A, DEO G. The kinetics of $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ and $\text{Ni-Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts for the CO_2 methanation reaction and the reasons for promotion[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 471: 144252.
- [26] LIANG X T, KANG L M, KE Q, *et al.* A comprehensive DFT study of CO_2 methanation on the Ru-doped $\text{Ni}(111)$ surface[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2022, 652: 129858.
- [27] YUAN H J, ZHU X L, HAN J Y, *et al.* Rhenium-promoted selective CO_2 methanation on Ni-based catalyst[J]. *Journal of CO_2 Utilization*, 2018, 26: 8-18.
- [28] ZHANG T F, ZHENG P, GAO J J, *et al.* Single-atom Ru alloyed with Ni nanoparticles boosts CO_2 methanation[J]. *Small*, 2023, 20(12):

- 2308193.
- [29] HE Y H, LIN H, DONG Y B, *et al.* Zeolite supported Fe/Ni bimetallic nanoparticles for simultaneous removal of nitrate and phosphate: Synergistic effect and mechanism[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 347: 669-681.
- [30] FAN C C, ZHAI X W, CHEN L, *et al.* Synthesis and electrocatalytic mechanism of ultrafine MFe₂O₄ (M: Co, Ni, and Zn) nanocrystallites: M/Fe synergistic effects on the electrochemical detection of Cu(II) and hydrogen evolution reaction performances[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 9(39): 22277-22290.
- [31] SCHOEN M A W, CALDERON O, RANDELL N M, *et al.* Local structural changes in polyamorphous(Ni,Fe)O_x electrocatalysts suggest a dual-site oxygen evolution reaction mechanism[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 9(22): 13252-13262.
- [32] CUI C C, LIU Y Y, MEHDI S, *et al.* Enhancing effect of Fe-doping on the activity of nano Ni catalyst towards hydrogen evolution from NH₃BH₃[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 265: 118612.
- [33] REN J, QIN X, YANG J Z, *et al.* Methanation of carbon dioxide over Ni-M/ZrO₂(M=Fe, Co, Cu) catalysts: Effect of addition of a second metal[J]. *Fuel Processing Technology*, 2015, 137: 204-211.
- [34] KANG L M, CHEN X, KE Q. Theoretical study on the synthesis of methane by CO₂ hydrogenation on Ni₃Fe(111) surface[J]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2021, 94: 104114.
- [35] MEBRAHTU C, ABATE S, CHEN S M, *et al.* Enhanced catalytic activity of iron-promoted nickel on γ -Al₂O₃ nanosheets for carbon dioxide methanation[J]. *Energy Technology*, 2018, 6(6): 1196-1207.
- [36] DELLEY B. From molecules to solids with the DMol³ approach[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2000, 113(18): 7756-7764.
- [37] PERDEW J P, BURKE K, ERNZERHOF M. Generalized gradient approximation made simple[J]. *Physical Review Letters*, 1996, 77(18): 3865.
- [38] GOVIND N, PETERSEN M, FITZGERALD G, *et al.* A generalized synchronous transit method for transition state location[J]. *Computational Materials Science*, 2003, 28(2): 250-258.
- [39] DONG H, LIU Q. Three-dimensional networked Ni-phyllsilicate catalyst for CO₂ methanation: Achieving high dispersion and enhanced stability at high Ni loadings[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8(17): 6753-6766.
- [40] CHEN Y, CHEN J. Selective hydrogenation of acetylene on SiO₂ supported Ni-In bimetallic catalysts: Promotional effect of In[J]. *Applied Surface Science*, 2016, 387: 16-27.
- [41] KIM M J, YOUN J R, KIM H J, *et al.* Effect of surface properties controlled by Ce addition on CO₂ methanation over Ni/Ce/Al₂O₃ catalyst[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45(46): 24595-24603.
- [42] YAO H D, PAN L Y, CUI L W, *et al.* Modulation of species adsorption to promote the semi-hydrogenation of C₂H₂ to C₂H₄ over Ni-based catalysts[J]. *Applied Surface Science*, 2024, 648: 159079.
- [43] CHEN Q, CHEN X, KE Q. Mechanism of CO₂ hydrogenation to methanol on the W-doped Rh(111) surface unveiled by first-principles calculation[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2022, 638: 128332.
- [44] TANG F Y, ZHANG G J, WANG L Q, *et al.* Unsymmetrically N, S-coordinated single-atom cobalt with electron redistribution for catalytic hydrogenation of quinolines[J]. *Journal of Catalysis*, 2022, 414: 101-108.
- [45] LIU L N, WANG C, XUE F, *et al.* DFT investigation of CO₂ hydrogenation to methanol over Ir-doped Cu surface[J]. *Molecular Catalysis*, 2022, 528: 112460.
- [46] LIU L N, SU X Y, ZHANG H, *et al.* Zirconia-modified copper catalyst for CO₂ conversion to methanol from DFT study[J]. *Applied Surface Science*, 2020, 528: 146900.
- (上接第 118 页)
- [7] TANG C S (汤昌盛). Study on oil displacing agent with temperature and salt resistance surfactant[D]. Xi'an: Xi'an Shiyou University (西安石油大学), 2021.
- [8] WAN X (万雪). Application of surfactants in tertiary oil recovery[J]. *Chemical Engineering and Equipment (化学工程与装备)*, 2021(8): 169-170.
- [9] ZHENG X B (郑宪宝). Study on temperature and salt resistant surfactant for oil displacement in low permeability reservoir[J]. *Journal of Petrochemical Universities (石油化工高等学校学报)*, 2021, 34(6): 70-75.
- [10] CHEN H (陈洪), ZHANG L (张兰), JIANG J F (蒋金芳), *et al.* Research on emulsification performance of sulfonate-based polymer surfactants[J]. *Drilling and Production Technology (钻采工艺)*, 2018, 41(2): 95-97, 109.
- [11] WANG J Q, LIU R Q, TANG Y W, *et al.* Synthesis of polycarboxylate viscosity reducer and the effect of different chain lengths of polyether on viscosity reduction of heavy oil[J]. *Polymers*, 2022, 14(16): 3367.
- [12] CAO Y P (曹玉朋), YANG W G (杨伟光), JIANG Y J (姜亚洁), *et al.* Synthesis and properties of a zwitterionic gemini surfactant[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38(2): 335-340.
- [13] LI Y C (李应成), BAO X N (鲍新宁), ZHANG W D (张卫东), *et al.* Research progress of surfactants for enhanced oil recovery at home and abroad[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2020, 37(4): 649-656, 664.
- [14] XIA J D (夏纪鼎), NI Y Q (倪永全). Surfactant and detergent chemistry and processing[M]. Beijing: China Light Industry Press (中国轻工业出版社), 1997.
- [15] LI X Y (李向阳), YANG Y X (杨玉喜). Present situation and development prospect of domestic nonionic surfactants[J]. *Detergent & Cosmetics (日用化学品科学)*, 2014, 37(2): 1-5, 10.
- [16] CHENG Y L (程云龙), SU J W (苏金未), FU Q (付强), *et al.* Preparation and performance evaluation of an anionic-nonionic surfactant type viscosity reducer[J]. *Petrochemical Technology (石油化工)*, 2023, 52(4): 513-518.
- [17] ZHAO S (赵帅), TIAN Y (田雨), ZHENG H X (郑皓轩), *et al.* Study on the adsorption pattern of nonionic surfactants on the surface of clay minerals[J]. *Applied Chemical Industry (应用化工)*, 2023, 52(9): 2728-2732.
- [18] DING Y H (丁亚慧), ZHOU Y X (周彦霞), YU Z G (于志刚), *et al.* Performance evaluation of viscosity-reducing oil washing system for offshore heavy oil[J]. *Contemporary Chemical Industry (当代化工)*, 2023, 52(7): 1641-1645.
- [19] China National Petroleum Corporation. Technical specification for surfactants for binary compound flooding: Q/SY 1583—2013[S]. Beijing: China Standard Press, 2013: 6.
- [20] ZHAO J H (赵健慧). Synthesis, performance evaluation of temperature-resistant and salinity-tolerant surfactant and its construction of oil flooding system[D]. Qingdao: China University of Petroleum (East China) [中国石油大学(华东)], 2015.
- [21] FEI G Q (费贵强), XIE P H (谢萍浩), WANG H H (王海花), *et al.* Preparation and properties of sulfonate high polymer surfactants[J]. *Applied Chemical Industry (应用化工)*, 2020, 49(1): 114-119.
- [22] GUO Y (郭宇). Synthesis and application of oil displacement system of temperature-resistant and salt-resistant high-efficiency composite surfactant[J]. *Fault-Block Oil & Gas Field (断块油气田)*, 2018, 25(2): 258-261.