

Cu-Ni@NiPSNTs 芯鞘结构催化剂制备及其 催化 CO₂ 加氢性能研究

岳海荣, 靳博晗, 唐思扬, 刘长军
(四川大学化学工程学院, 成都, 610065)

摘要: CO₂ 催化加氢制低碳醇高效稳定的铜基催化剂制备是该过程的难点, 本文开展了高效稳定的 Cu-Ni@NiPSNTs 芯鞘结构催化剂制备、表征和催化剂在 CO₂ 加氢合成甲醇和乙醇反应性能研究。结果表明, 水热合成过程的溶液浓度对纳米管的性质影响显著, 纳米管内铜的负载量决定着催化剂的活性位形成和数量, 该催化剂具有很好的乙醇选择性, 归结于鞘结构对反应物和中间产物起到空间限域作用, 提高反应物在管内停留时间, 有利于碳链增长的反应发生, 从而提升乙醇的选择性。

关键词: 二氧化碳转化; 催化加氢; 铜基催化剂; 芯鞘结构; 硅酸盐

中图分类号: TQ225.5

Cu-Ni@NiPSNTs Core-Sheath Nanocatalyst for Catalytic CO₂ Hydrogenation

YUE Hairong, JIN Bohan, TANG Siyang, LIU Changjun

(School of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu, 610065)

Abstract: The preparation of highly efficient and stable copper based catalysts is one of the key issues for the catalytic hydrogenation of CO₂ to low carbon alcohols. This paper reported the preparation, characterization and activity test of the Cu-Ni@NiPSNTs core-sheath nano-catalysts in the hydrogenation of CO₂ to methanol and ethanol. The results showed that the concentration of the solution in the hydrothermal synthesis significantly effected the properties of the nanotubes, while the loading of copper nanoparticles in the NiPSNTs determined the formation and surface density of active sites. This catalyst exhibited excellent selectivity of ethanol in the CO₂ hydrogenation, which, may be attributed to the spatial confinement of the sheath structures, to improve residence time of reactants and intermediates in the tubes, facilitate carbon chain growth reaction, and thus enhance the selectivity of ethanol.

Key words: CO₂ conversion; catalytic hydrogenation; copper based catalyst; core-sheath structure; silicates

0 引言

CO₂ 催化加氢反应是实现碳资源循环利用和氢能化学储存的重要过程, 被认为是 CO₂ 减排及资源化利用有效途径之一, 研究工作成为一大热点^[1]。CO₂ 加氢合成低碳醇(甲醇、乙醇等)近年来在能源和化工领域的研究价值逐步凸现, 这是由于 C₁—C₅ 低碳醇具有很高的辛烷值, 可替代毒性较大的四乙基铅和尚有争议的甲基叔丁基醚(MTBE)作燃料添加剂^[2]。因此, CO₂ 加氢制醇类燃料可作为战略储备, 特别是在一些水能、风能丰富的地区, 利用太阳能或风能解决廉价氢气的来源后, 应用该技术作为能量转化和存储方式, 将具有明显的经济和社会效益^[3,4]。

CO₂ 催化加氢反应的关键是催化剂的开发, 目前 CO₂ 催化加氢催化剂通常为多相体系,

基金项目: Doctoral Program of Higher Education of China (20130181120065)

作者简介: 岳海荣 (1983-), 男, 副教授、硕导, CO₂ 转化利用. E-mail: hryue@scu.edu.cn

主要可以分为铜、贵金属 (Rh、Pd、Ru) 以及双金属 (Cu-Ru、Cu-Co、Cu-Mn) 为活性组分的负载型催化剂^[5-6]。由于铜作为活性组分既能活化氢气又对 C=O 具有活性, 相对于 Rh 等贵金属价格低廉, Cu 基催化剂在 CO₂ 催化加氢中广泛应用, 特别是在 CO₂ 加氢制甲醇方面已有大量文献报道^[7]。第二金属的引入可有效提升催化剂的催化反应性能。常丽萍^[8]等人对负载 Ni-Cu 的不同载体的催化剂进行了二氧化碳催化氢化研究, 发现 Ni 的存在对 CH₃OH 的生成活性有所改善。钟顺和等^[9]在研究 Cu-Ni 双金属催化剂的加氢性能时, 认为 Cu-Ni 合金是主要的活性中心。陈彤等^[10]人研究了 Cu-Ni 双金属催化剂上 Ni 的引入对 CO₂ 的加氢反应的作用, 证实了 Ni 物种可抑制 CO₂ 逆变换生成 CO 的活性, 从而提高 CH₃OH 的收率和选择性。

由于 CO₂ 化学惰性高, 热力学上适当的提高反应温度有利于活化 CO₂ 分子, 提高反应速度。研究表明, 在一定温度范围内 (350℃ 以下), 提高温度和反应压力有利于 CO₂ 加氢生成低碳醇。然而, 高温反应氛围下活性金属 Cu 容易发生迁移烧结, 改变催化剂的结构特征, 减少活性金属表面积, 致使催化剂失活, 降低催化剂的稳定性^[11]。因此, 设计构筑特殊形貌结构和表面化学性质的新型 Cu 基催化剂, 通过空间限域效应使 Cu 纳米颗粒高度分散, 既能提高催化剂表面 Cu 活性组分的可利用数量, 又能使 Cu 活性组分在高温反应氛围保持稳定, 从而有效提升 CO₂ 加氢反应活性和稳定性^[12]。

本研究通过水热合成法制备硅酸镍纳米管, 然后经湿法浸渍在纳米管内负载铜纳米颗粒, 形成铜纳米颗粒负载于硅酸镍纳米管内的芯鞘结构催化剂, 考察了水热过程的溶液浓度对硅酸镍纳米管的形成的影响, 研究了铜纳米颗粒的引入量对催化剂的表面性质、晶体结构以及 CO₂ 催化加氢性能的影响。

1 实验部分

1.1 催化剂制备

硅酸镍纳米管(NiPSNTs)的制备: 通过水热合成法制备硅酸镍纳米管。称量 0.475g NiCl₂·6H₂O 加入 75 ml 去离子水和 4ml Na₂SiO₃ 溶液 (M=0.5), 磁力搅拌 10min 后加入 5.8g NaOH, 继续搅拌 10min, 将搅拌均匀的悬浮液转移到聚四氟乙烯水热釜中, 置于干燥箱中, 于 210℃ 水热 24h 后取出, 冷却至室温, 沉淀经离心水洗、乙醇洗后在 80℃ 下干燥 2h, 得到 NiPSNTs 样品^[13]。

考察了混合物的浓度对鞘结构形成的影响, 浓度条件的考察是基于 NiCl₂·6H₂O、Na₂SiO₃ 和 NaOH 等加入的量恒定不变, NiCl₂·6H₂O /Na₂SiO₃ 溶液 (M=0.5) /NaOH=0.475g /4ml/5.8g, 温度为 210℃, 调节去离子水用量, 水的加入量分别为 30%、45%、60%、75%、90%。

铜负载硅酸镍芯鞘结构催化剂制备: 通过湿法浸渍法制备铜-硅酸镍纳米管。首先配置一定浓度的 Cu(NO₃)₂ 乙醇溶液, 将干燥好的硅酸镍纳米管浸渍到溶液中, 超声 30min, 使得硅酸镍纳米管填满 Cu(NO₃)₂ 乙醇溶液, 然后过滤水洗, 去除管外表面负载的 Cu(NO₃)₂ 溶液, 然后 80℃ 下真空干燥 2h, 450℃ 下焙烧 4h, 得到的样品命名为 Cu-Ni@NiPSNTs。根

75 据不同的铜溶液的浓度，得到不同负载量的 Cu-Ni@ NiPSNTs，标记为 Cu-Ni@ NiPSNTs-x% (x 表示溶液的浓度)。

Cu-Ni@ NiPSNTs 催化剂的还原：由于在氢气氛围下，硅酸镍的还原温度较高，在 650~700℃，而氧化铜纳米颗粒的还原温度在 200~300℃，还原后的铜纳米颗粒在温度超过 500℃时，催化剂表面的铜纳米颗粒容易发生烧结，导致活性组分分散度降低。采用 NaBH₄ 80 可将硅酸镍部分还原为金属镍，同时能将氧化铜完全还原为金属铜。因此，在反应前，先采用 NaBH₄ 将催化剂中的氧化铜和部分硅酸镍还原出来，经干燥后放入反应器中采用氢气预处理还原暴露空气中部分氧化的镍和铜组分。

1.2 催化剂表征

1.2.1 扫描电镜测试 (SEM)

85 催化剂的 SEM 测试是在采用日本电子(JEOL)生产的 JSM-7500F 型场发射扫描电子显微镜。取少许粉末样品分散在导电胶上，喷金进行测试。加速电压：0.1kV-30kV；分辨率：1.0nm(15kV)，1.4nm(1kV)；放大倍数：x25-x800000。

1.2.2 透射电镜测试 (TEM)

90 催化剂的 TEM 测试是在美国 FEI 公司生产的 Tecnai G2 F20 S-TWIN 型场发射透射电子显微镜上进行的。测试前将样品超声分散于无水乙醇中，然后滴在有分散膜的铜栅网上进行测试分析。加速电压：20~200 kV；信息极限分辨率：£0.14 nm；STEM 分辨率：0.20nm；FEG 最小束斑 £ 0.3nm；相机常数：30~4500 mm；电子束最大会聚角：±13°；远程操作接口，自动光阑接口；电子枪：FEG，能量分辨率 £ 0.7eV；点分辨率：0.24 nm；Cs (mm) / Cc (mm) 1.2 / 1.2；TEM 放大倍数：60~1000kx；样品最大倾角：±40°。

1.2.3 傅立叶变换红外吸收光谱(FT-IR)

FTIR 光谱分析采用美国 ThermoFisher 公司的 Nicolet 6700 红外光谱仪，KBr 压片，扫描范围 4000~400cm⁻¹，分辨率为 4cm⁻¹，扫描次数 32 次。

1.2.4 X 射线衍射 (XRD)

100 采用 Rigaku D/Max-2500v/pc 型 X 射线衍射仪 (日本理学公司) 对催化剂的体相性质进行分析，Cu K α 特征衍射辐射，石墨单色滤光片，狭缝 SS/DS10°，工作电压 40kV，电流 200 mA，扫描范围 2 θ =10~90°。

1.2.5 比表面积及孔分布测试 (N₂-adsorption)

105 采用 ASAP-2020 化学吸附仪 (美国 Micromeritics 公司) 进行催化剂的比表面积及孔径分布测定。样品量约 200mg，分析前置于样品管中，在惰性气体吹扫的情况下，先在 363K 下处理 1h，再升温到 573K 下预处理 4h。在液氮环境 (77K) 下以高纯氮 (≥ 99.999%) 进行吸附，比表面积采用 BET 方法进行计算。

1.2.6 程序升温还原(TPR)

110 采用美国 Micromeritics Instrument 公司全自动程序升温化学吸附(Atuochem II 2920)进行分析, 样品重量为 50mg, 用氮气在 473K 下吹扫 0.5h 后降至室温, 再切换成 5%H₂/N₂ 混合气进行程序升温还原, 程序升温速率为 10K/min, 热导检测器记录出峰信号。

1.3 催化剂性能评价

115 通入反应气 (H₂:CO₂:N₂=54:18:20, 体积比), 反应气空速为 3600ml/gcat/h, 反应条件为 2.5Mpa, 250°C。升温前, 先将气体通入气相色谱在线分析反应气, 然后程序升温至反应温度, 稳定约 300min 后, 将尾气通入气相色谱在线分析, 并在气液分离器下部取样口取液体样品进行分析。

120 Cu/SiO₂-N 催化剂的二氧化碳加氢反应性能评价在连续固定床-气相色谱联用装置上进行。催化剂装填量为 1.5g, 反应压力 2.5MPa, 反应温度 250°C 左右, 进气比 V(CO₂):V(H₂):V(N₂)=10:30:4。反应前预先在 300°C 下用氢气还原 4h。管式反应器长 350mm, 内径 8mm, 反应尾气在反应温度 250°C 下均是气体, 与未反应完全的反应气混合经保温尾气管后进入气相色谱进行在线检测。反应分析装置主要是一具有 TCD 和 FID 双检测器的气相色谱仪, TCD 检测器用来检测 CO₂、CO、N₂, FID 检测器用来检测 CH₄、CH₃OH 和 C₂H₅OH。由分析结果可定性定量计算产物种类和 CO₂ 转化率和对应产物的选择性、收率等数据。

CO₂ 的转化率用 N₂ 内标法计算, 忽略产物中微量甲烷, 其他产物一氧化碳、甲醇和乙醇的计算公式如下:

$$125 \quad C_{\text{CO}_2} = 1 - \frac{A_{\text{CO}_2}^{\text{out}} / A_{\text{N}_2}^{\text{out}}}{A_{\text{CO}_2}^{\text{in}} / A_{\text{N}_2}^{\text{in}}}$$

$$S_{\text{CO}} = \frac{f_{\text{CO}} \cdot A_{\text{CO}}^{\text{out}} \cdot (1 - X_{\text{CO}_2})}{f_{\text{CO}_2} \cdot A_{\text{CO}_2}^{\text{in}} \cdot X_{\text{CO}_2}}$$

$$S_{\text{CH}_3\text{OH}} = (1 - S_{\text{CO}}) \cdot \frac{f_1^* A_1}{f_1^* A_1 + f_2^* A_2}$$

$$S_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = (1 - S_{\text{CO}}) \cdot \frac{f_2^* A_2}{f_1^* A_1 + f_2^* A_2}$$

130 其中, f 为 TCD 检测时气体的相对校正因子 (以 N₂ 为基准); f₁^{*} 和 f₂^{*} 分别为 FID 检测时甲醇和乙醇的相对校正因子 (以 C₂H₅OH 为基准)。

2 实验结果与讨论

2.1 制备条件对 NiPNTs 鞘结构形貌的影响

135 前期研究表明, 硅酸盐纳米管的形成是由片状硅酸盐结构卷曲而来, 并且制备过程的实验控制条件如镍前驱体浓度、水热温度等因素能够对纳米管的晶体结构、微观形貌等参数进行调控^[14]。考察了水热溶液浓度对鞘结构形成的影响。浓度条件的考察是基于 Na₂SiO₃、NaOH 和 NiCl₂·6H₂O 等加入的量恒定不变, 改变加入水的量 (20%~90%) 改变溶液浓度,

制备的催化剂 SEM 表征结果如图 1 所示。

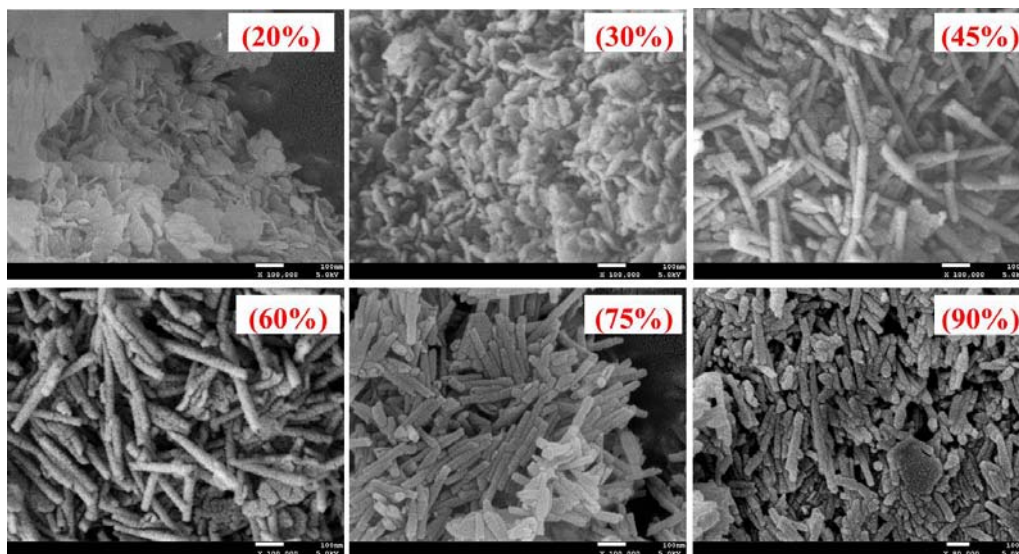


图 1 不同浓度下制备的硅酸镍纳米管样品的 SEM 图

Fig. 1 SEM image of NiPSNTs with different concentration

140

145

150

从 SEM 表征图可以看出，水热温度为 210℃ 时，当水的加入量（20% 与 30%）较小时，制备的 $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ 材料大多以片状结构形式存在，而没有形成管状结构，这是由于硅酸盐层状结构中，单个硅氧四面体与临近两个硅氧四面体共享顶角的两个氧原子，并在空间中无限伸展而形成二维的片状，浓度过高时，形成的 $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ 片状结构比较厚，不易发生片层弯曲，从而不能形成管。同时，由于形成的片状材料比表面积较大，容易吸附发生聚集，形成大的片层堆积的颗粒，在空间上也限制了其从片状卷曲成管状的可能性。随着用水量的增加，悬浮液被稀释，形 $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ 结晶生长从三维生长向二维生长转变，形成片状 $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ 结构较薄，并且面积增大，在水热高温条件下受到弯曲应力，容易发生卷曲形成管状 $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ，因水加入量 75% 的样品所示的 SEM 图中 $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ 纳米管具有规整的管状结构，分散性较好，所含杂质明显少于 45% 样品。然而，当进一步提高用水量，形成的 $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ 纳米管的形貌变差，图中 90% 样品中可见，片状 $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ 增多，且管的长度变小，这是因为浓度低， $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ 结合到一起的概率小，形成较薄、较小的片状结构，导致形成的管状结构其长度也较短，100nm 以下长度的硅酸镍纳米管居多。

155

因此，将加水量为 75%，水热温度为 210℃ 制备的硅酸镍纳米管样品经 450℃ 焙烧后制备的定样品为形貌结构较为均一的管状材料，管壁由片状材料卷曲而形成的多壁结构，硅酸镍纳米管两端开口，内径约为 15nm 左右，长度约为 200-500nm。

2.2 铜纳米颗粒封装形貌结构

160

对焙烧收的 NiPNTs（图 2（a））样品进行了 TEM 表征，结构表明，形成的 NiPNTs 结构在 450℃ 的高温焙烧以后仍然比较稳定。为考察 Cu-Ni@NiPNTs 芯鞘结构纳米催化剂在高温二氧化碳加氢反应的催化反应性能和限域效应的影响，须采用有效的方法将金属铜纳米颗粒均匀的引入到硅酸镍管内的通道中。目前，将金属纳米颗粒引入到小的纳米管内（如碳纳

米管, 氧化硅纳米管等) 较为成熟的技术有湿法浸渍 (IWI)、化学气相沉积 (CVD) 和电
化学模板合成 (ETS)。本研究采用简单易操作的湿法浸渍法, 利用毛细作用力将铜溶液引
入管内, 在洗去表面浸渍的溶液制备 Cu-Ni@NiPNTs 芯鞘结构纳米催化剂, 制得样品的 TEM
图如图 2 (b) 所示, 从图中可以看出, 仅在样品的管内能观察到铜纳米粒子。

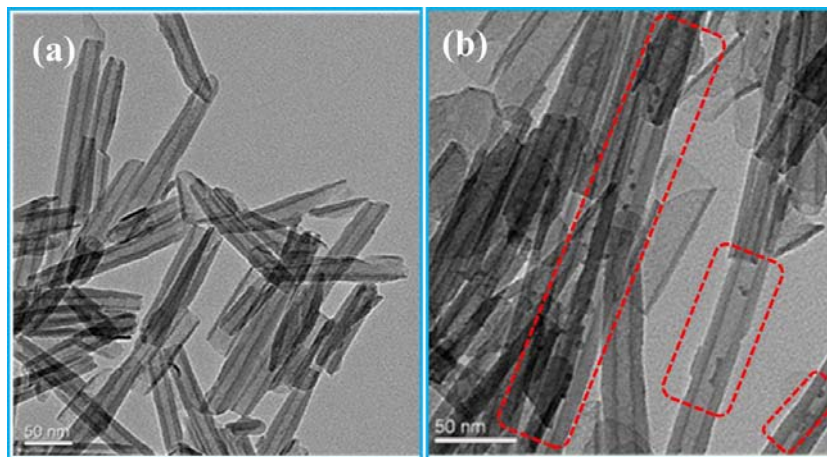


图 2 制备的 PNTs 与 Cu-Ni@PNTs (20%Cu) 催化剂样品的透射电子显微镜图

Fig. 2 The TEM images of the PNTs and Cu-Ni@PNTs (20%Cu) samples

进一步考察了铜粒子的引入量对 Cu-Ni@NiPNTs 芯鞘结构纳米催化剂的形貌和活性位
分布的影响, 通过对比图 2 (b)与图 3, 发现当硝酸铜的溶液浓度低时(10%Cu), 经焙烧之后
的纳米管中 CuO 纳米颗粒 (图 3a) 较少。而溶液浓度较高时 (50%), 如图 (图 3b) 所示,
管口被 CuO 堵塞, 可见在浸渍过程中硝酸铜在管口聚集, 限制了硝酸铜在管中间段的沉积,
铜纳米颗粒分散度较差, 因此适当的铜引入量 (如 20%) 能提供较大量的铜活性组分数量
同时具有较好分散度。

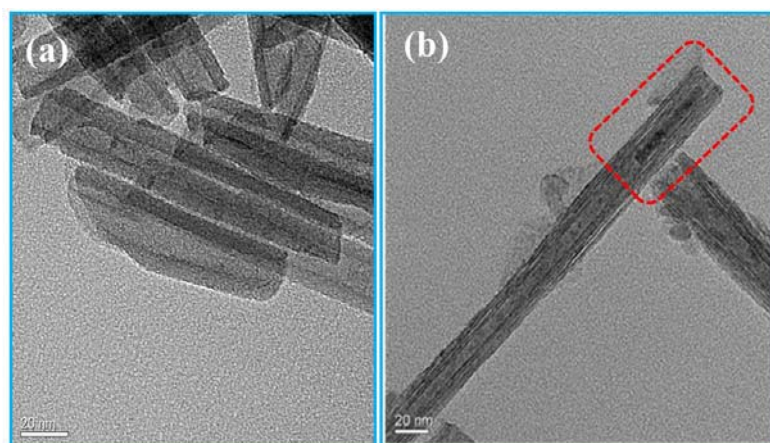


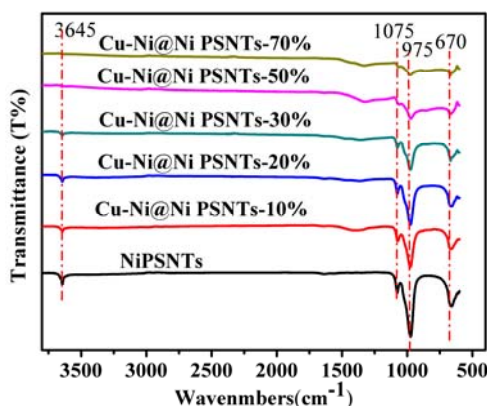
图 3 Cu-Ni@NiPSNTs 芯鞘结构催化剂的 TEM 图 (a) 10%Cu 和 (b) 50% Cu

Fig.3 TEM images of Cu-Ni@NiPSNTs (a-10%Cu ,b-50% Cu)

2.3 不同铜含量的催化剂 FTIR 表征

傅里叶变换红外光谱表征可用来证实层状硅酸镍结构的形成。FTIR 表征结果 (图 4)
显示, 样品 FTIR 图谱中在 975 cm^{-1} 处出现强峰, 1075 cm^{-1} 处出现较强峰, 二者为 Si-O 特

征峰。670 cm^{-1} 处的峰为硅酸盐的特征峰，证实硅酸镍的形成。3645 cm^{-1} 处特征峰为表面 OH。由于表征均采用 NaBH_4 还原后的样品，说明经 NaBH_4 还原后层状结构有一定影响，但结构保持完整，随着铜引入量的增加，管结构破坏影响越大。

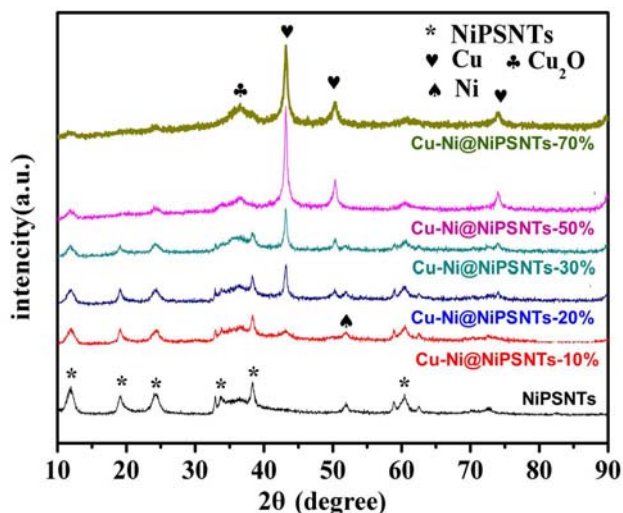


185 图 4 还原后 Cu-Ni@NiPSNTs 芯鞘结构催化剂的 FTIR 谱图
Fig. 4 FTIR spectra of reduced Cu-Ni@NiPSNTs catalysts

2.4 催化剂的晶体结构

通过对 NaBH_4 还原后的催化剂样品与硅酸镍纳米管进行 XRD 表征（图 5），发现随着铜引入量增加，层状结构破坏程度变大。2 θ =43° 处出现强烈的 Cu (111) 衍射峰，并且浸渍量越大，峰强度越大，说明铜物种的分散度差。2 θ =51° 出现的 Ni (200) 衍射峰为铜镍合金，随着 Cu 引入量越大，铜镍合金的量就越多，但分散度有所降低。因此选择具有较高的铜镍合金含量和较高分散度的 20%引入量样品进行活性测试。

190



195 图 5 还原后的 Cu-Ni@NiPSNTs 芯鞘结构催化剂的 XRD 谱图
Fig. 5 XRD spectra of Cu-Ni@NiPSNTs catalysts

2.5 催化剂的还原能力

图 6 为 NaBH_4 还原后 Cu-Ni@NiPSNTs 芯鞘结构催化剂的 H_2 -TPR 图谱。由图可以看出该催化剂经 NaBH_4 还原后，在 190°C、480°C、640°C 处分别有还原峰，分别代表 Cu_2O & CuO 、

200

Cu&NiO、NiO。进一步说明，Cu-Ni@NiPSNTs 芯鞘结构催化剂经 NaBH₄ 还原后，存在着不同价态的铜物种，镍物种，还有铜镍合金。

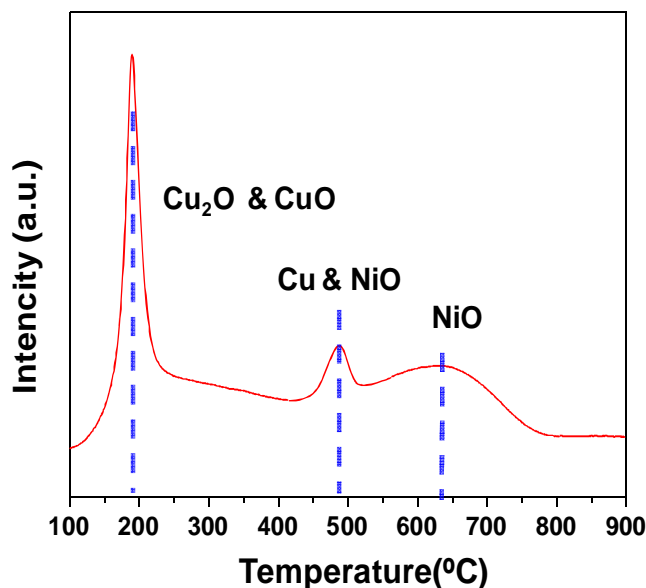


图 6 还原后铜-硅酸镍纳米芯鞘结构催化剂的 H₂-TPR 谱图

Fig. 6 H₂-TPR spectra of reduced Cu-NiPSNT catalyst

2.6 催化剂 CO₂加氢反应性能

205

催化剂的性能评价结果如图 7 所示，与制备的实验室前期制备的常规催化剂进行性能对比，乙醇的收率大大提高，其原因是因为芯鞘结构催化剂的壳层提供的空间限域效应，有利于鞘内的反应物和中间产物分子局部浓度富集，中间产物经历较长的停留时间才能扩散出管外，有利于链增长反应，从而生成乙醇^[15]。

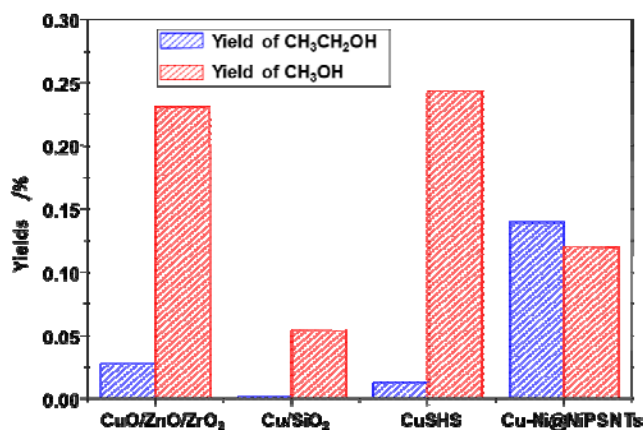


图 7 催化剂的甲醇和乙醇的收率对比

Fig. 7 Comparison of ethanol and methanol Yield over the catalysts

210

3 结论

通过水热合成制备的硅酸镍鞘材料，再湿法浸渍负载铜纳米颗粒制备的 Cu-Ni@NiPSNTs

215 纳米材料经 NaBH_4 还原, 可得到铜、镍活性组分高分散的镍铜双金属芯鞘结构催化剂, 纳米管合成过程中溶液的浓度对纳米管的性质影响较大, 铜的引入量决定着催化剂的活性位形成和数量。该催化剂具有较好的乙醇选择性, 可归结于鞘结构对反应物和中间产物的空间限域作用, 提高反应物在管内停留时间, 有利于碳链增长的反应发生, 从而提升较高乙醇的选择性。

220 致谢

感谢教育部高等学校博士学科点专项科研基金新教师基金项目(20130181120065)资助。

[参考文献] (References)

- [1] Tollefson J., World looks ahead post- Copenhagen [J], Nature, 2009, 462: 966-967.
- 225 [2] Li, Y., He, D., Ge, S., Zhang, R., Zhu, Q., Effects of CO_2 on synthesis of isobutene and isobutane from $\text{CO}_2/\text{CO}/\text{H}_2$ reactant mixtures over zirconia-based catalysts[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2008,80: 72-80.
- [3] Goldemberg, J., Ethanol for a sustainable energy future[J]. Science, 2007, 315: 808-810.
- [4] 靳治良, 钱玲, 吕功煊, 二氧化碳化学-现状及展望[J], 化学进展, 2010, 22: 1102-1115.
- 230 [5] James J Spivey, Adefemi Egbibi, Heterogeneous catalytic synthesis of ethanol from biomass-derived syngas[J]. Chemical Society Reviews, 2007. 36(9), 1514-1528.
- [6] Marc D. Porosoff, Jinguang G. Chen, Trends in the catalytic reduction of CO_2 by hydrogen over supported monometallic and bimetallic catalysts[J]. Journal of Catalysis, 2013. 301, 30-37.
- [7] N. J. Brown, J. Weiner, K. Hellgardt, et al., Phosphinate stabilised ZnO and Cu colloidal nanocatalysts for CO_2 hydrogenation to methanol[J]. Chemical Communications, 2013. 49(94), 11074-11076.
- 235 [8] 常丽萍, 钟顺和, 谢克昌. 二氧化碳催化氢化 Ni, Cu 间的相互作用及不同担体的影响[J]. 燃料化学学报, 1994, 22(2): 170~175.
- [9] 钟顺和, 王希涛, 宓立新. 等. $\text{SnO}_2\text{-SiO}_2$ 负载 Cu、Ni 催化剂的 CO_2 加氢反应性能[J]. 燃料化学学报, 2001, 29(2): 154-158.
- 240 [10] 陈彤, 王仁国, 张国民, 等. Cu-Ni 双金属催化剂上 CO_2 的加氢反应. 分子催化[J]. 2000, 14(1): 51-54.
- [11] Yue H, Zhao Y, Zhao L, Lv J, Wang S, Gong J, et al. Hydrogenation of dimethyl oxalate to ethylene glycol on a Cu/SiO₂/cordierite monolithic catalyst: Enhanced internal mass transfer and stability[J]. AIChE J. 2012;58:2798-809.
- 245 [12] Yue H, Zhao Y, Zhao S, Wang B, Ma X, Gong J. A copper-phyllsilicate core-sheath nanoreactor for carbon-oxygen hydrogenolysis reactions[J]. Nat Commun. 2013;4:2339.
- [13] Wang X, Zhuang J, Chen J, Zhou K, Li Y. Thermally Stable Silicate Nanotubes[J]. Angew Chem Int Edit. 2004;43:2017-20.
- [14] Yang Y, Liang Q, Li J, Zhuang Y, He Y, Bai B, et al. Ni₃Si₂O₅(OH)₄ multi-walled nanotubes with tunable magnetic properties and their application as anode materials for lithium batteries[J]. Nano Research. 2011;4:882-90.
- 250 [15] Pan X, Fan Z, Chen W, Ding Y, Luo H, Bao X. Enhanced ethanol production inside carbon-nanotube reactors containing catalytic particles[J]. Nat Mater. 2007;6:507-11.