

Ni/MCF 催化剂的改性及其催化甲烷二氧化碳重整反应性能研究

姜潘颖, 申东阳, 李 娜, 武 敏, 李金林*, 李 琳*

(中南民族大学 催化转化与能源材料化学教育部重点实验室 催化材料科学湖北省重点实验室, 湖北 武汉 430074)

摘 要: 本工作针对甲烷二氧化碳重整反应中 Ni 基催化剂的烧结和积炭问题, 利用 2-甲基咪唑与 Ni^{2+} 形成金属-有机框架结构 (MOFs), 以 MOFs 为前驱体, 在氮化改性的介孔泡沫硅 (MCF) 载体上构建了金属-载体相互作用较强的 Ni 基催化剂。XRD、TEM、BET、 H_2 -TPR、XPS、TG 等表征结果表明, 通过高温程序氮化法对 MCF 载体进行 N 掺杂改性能够提高活性金属的分散度、降低粒径、增强金属-载体相互作用力、降低催化剂还原度、增强金属-载体电子相互作用力、增加催化剂表面高价态 $\text{Ni}^{\delta+}$ 的含量。通过 2-甲基咪唑与 Ni^{2+} 络合的方式改性催化剂前驱体为三维的金属-有机框架结构, 经高温空气煅烧后, 在催化剂表面形成了嵌入的块状结构的硅酸镍物种, 硅酸镍物种中的活性金属主要以高价态 $\text{Ni}^{\delta+}$ 的形式存在, 高分散于催化剂表面表现出了强的金属-载体相互作用力。N 掺杂改性 MCF 载体与 2-甲基咪唑改性催化剂前驱体两种改性叠加对催化剂性能的提高更为显著。700 °C 时, Ni/N-MCF-MI 催化剂表现出优异的 DRM 催化性能, 其 CH_4 和 CO_2 的转化率分别为 78% 和 83%, 且反应 10 h 性能稳定, 具有良好的抗积炭和抗烧结能力。

关键词: 甲烷二氧化碳重整; 三维前驱体; MCF; 氮化

中图分类号: O643

文献标识码: A

Modification of Ni/MCF catalyst and its catalytic performance for dry reforming of methane

JIANG Panying, SHEN Dongyang, LI Na, WU Min, LI Jinlin*, LI Lin*

(Key Laboratory of Catalysis and Energy Materials Chemistry of Ministry of Education & Hubei Key Laboratory of Catalysis and Materials Science, South-Central Minzu University, Wuhan 430074, China)

Abstract: Dry Reforming of Methane (DRM) to efficiently produce synthesis gas (H_2/CO), an important chemical raw material. Ni-based catalyst has been widely studied due to its abundant reserves, low price and certain catalytic performance, and is a common DRM reaction catalyst with industrialization prospects. However, under the reaction conditions of high temperature (>700 °C) and carbon-containing sources (CH_4 and CO_2), Ni-based catalysts tend to be deactivated due to sintering and carbon deposition. At present, the sintering and carbon deposition problems of Ni-based catalysts have not been solved. In this work, aiming at the sintering and carbon deposition of Ni-based catalyst in the dry reforming of methane reaction, firstly, mesoporous foam-based silicon MCF support with high specific surface area and abundant pores was synthesized and supported with nickel catalyst. The MCF support was modified by temperature program nitridation with alkaline additives to synthesize N-MCF support and supported with nickel catalyst. Ni dispersion is good on N-MCF and MCF. Ni-based catalysts with strong metal-support interaction were constructed on nitrogenous modified mesoporous silicon foams (MCF) with MOFs as precursor using 2-methylimidazole and Ni^{2+} to form MOFs. XRD, TEM, SEM, BET, H_2 -TPR, XPS, TG and other characterization results show that The N doping modification of MCF support by high temperature program nitriding method can improve the dispersion of active metal, reduce the particle size, enhance the metal- support interaction force, reduce the catalyst reduction degree, enhance the metal- support electron interaction force, and increase the content of high price state $\text{Ni}^{\delta+}$ on the catalyst surface. The catalyst precursor was modified into a three-dimensional metal-organic framework structure by complexing 2-methylimidazole with Ni^{2+} . After calcination by high temperature air, an embedded massive nickel silicate species was formed on the catalyst surface. The active metals in nickel silicate species mainly exist in the form of high price $\text{Ni}^{\delta+}$ and are highly dispersed on the catalyst surface, showing strong metal- support

Received: 2024-05-28; Revised: 2024-07-05

* Corresponding author. Tel: 027-67842922, E-mail: jinlinli@aliyun.com, lilinchem@126.com.

The project was supported by the National Key Research and Development Program of China (2022YFB4101201), the National Science Foundation of China (U22A20394) and Supported by the Fund for Academic Innovation Teams of South-Central Minzu University (XTZ24013).

国家重点研发计划 (2022YFB4101201), 国家自然科学基金 (U22A20394) 和中南民族大学学术创新团队经费项目 (XTZ24013) 资助

interaction force, which makes the active metals of the catalyst have good dispersion and small particle size. When the stability test is conducted at 700 °C, the Ni/MCF-MI catalyst shows excellent DRM catalytic performance. The conversion rates of CH₄ and CO₂ were 72% and 73% respectively, and the reaction performance was stable for 10 h. The Ni/N-MCF-MI catalyst with N doping modified MCF support and 2-methylimidazole modified catalyst precursor showed the best DRM catalytic performance. Under the stability test at 700 °C, the conversion rates of CH₄ and CO₂ were 78% and 83%, respectively, and the reaction performance was stable for 10 h. After the reaction, the weight loss of Ni/N-MCF-MI catalyst is 16%, the weight loss rate is the lowest, and there is no obvious sintering, agglomeration and growth of active metal nanoparticles. N doping modified MCF support and 2-methylimidazole modified catalyst precursor can both improve the dispersion of active metal, reduce particle size, and enhance the metal-support interaction force. The catalyst modified with both N additive and 2-methylimidazole has the best DRM catalytic performance and certain advantages of inhibiting the growth of carbon nanotubes and the agglomeration and sintering of Ni particles.

Key words: dry reforming of methane; 3D precursors; MCF; nitridation

环境与能源是人类文明发展的基础依托和前进驱动力,能源消费结构的调整和转型是当前全球能源与环境产业的重要战略方针。化石能源的使用在推动经济发展的过程中带来石油资源枯竭、碳排放超标、温室效应严峻和海平面升高等诸多能源危机和环境污染方面的问题^[1-6]。其中,如何应对因温室气体排放而导致的全球变暖问题,引发人们的广泛思考,甲烷(CH₄)和二氧化碳(CO₂)是温室气体的主要成分,其化学转化利用可有效推动能源经济可持续发展。

甲烷二氧化碳催化重整(DRM, Dry Reforming of Methane)技术能有效地将两种温室气体CH₄和CO₂转化为等物质的量比的合成气(H₂+CO),在碳资源经济和低碳环保领域占据重要战略地位。然而该反应在化学反应热力学上极具挑战,为活化极具稳定性的C₁小分子—CH₄和CO₂,反应需要在高温(一般>700 °C)下进行,导致催化剂容易因为烧结和积炭等原因失活,使得DRM的工业化发展受到一定限制^[7-10]。对于DRM反应,贵金属催化剂(Rh、Ru、Pd、Pt)具有高活性、高稳定性以及高氢碳比等催化性能,但是因其稀缺的资源和高昂的成本工业化应用受到限制。相反,以Ni为代表的非贵金属基催化剂(Ni、Co、Cu)既具备一定的催化性能,而且在自然界中储量丰富、价格低廉,在工业化中具有广阔的发展前景^[11-13],然而高温下由于甲烷裂解以及一氧化碳歧化带来的积炭引起的失活是镍基催化剂应用的主要障碍。此外DRM反应的应用也因高能耗而受到限制^[14-17]。因此,开发或改性一种具备高活性和高稳定性的Ni基催化剂,在碳资源经济 and 环境保护领域具有重要意义。

应对Ni基催化剂低活性和稳定性问题的常见三种解决方案是:活性金属改性,如:通过控制催化剂制备方法调控Ni纳米粒子的粒径、分散以及金属-载体之间的相互作用力;载体结构调控,如:介孔硅材料孔道结构的调控衍生介孔泡沫硅MCF、SBA系列载体的应用;助剂效应,如添加碱性助剂促进CO₂的吸附解离并抑制积炭现象^[18-22]。在DRM反应中,催化剂活性中心的粒径、分散与金属-载体相互作用力会直接影响催化剂初始活性和稳定性。活性金属粒径越小、分散度越高并具有一定金属-载体相互作用力的催化剂,其活性、稳定性越高^[23-24]。值得一提的是载体和助剂的结构设计直接关系到催化剂活性中心的物理和化学状态。近百年来,硅、铝类材料作为载体被广泛应用到多相催化领域,是目前工业生产最成熟的两类催化剂载体^[25-26]。其中,Al₂O₃载体具备高热稳定性和丰富的酸碱位,但是较强的酸性导致在DRM反应中催化剂积炭现象严重,此外过渡金属如Ni与Al₂O₃之间的相互作用力过强,会形成难还原物种,如镍铝尖晶石,导致催化剂活性中心减少,催化活性降低^[27-29]。介孔SiO₂载体因其一定的化学惰性和可调控孔道结构具备载体应用优势。介孔泡沫硅MCF的孔道呈3D结构,孔隙丰富,比表面积大,常用做于纳米载体材料。Qian等^[30]采用模板法合成了高比表面MCF并负载了Rh金属催化剂,其研究发现,在MCF上Ru分散度极高,催化性能优异,催化剂上CH₄解离出来的H*吸附在桥氧位,形成硅醇基团和CH_xO(x=2、3),DRM反应机理研究提供重要证据。Fang等^[31]通过改性浸渍法,在Fe、Co和Ni等金属盐溶液中引入2-甲基咪唑(2-MI)有机物助剂,制备出

ZIF-67@KIT-6 催化剂,该方法新颖地在催化剂前驱体中引入了金属-有机框架结构,使过渡金属良好分散在 KIT-6 载体上,为 CO 氧化、CO₂ 加氢以及 CH₄ 重整反应等领域提供了催化剂结构设计思路。

本研究针对甲烷二氧化碳重整反应中 Ni 基催化剂的烧结和积炭问题,设计并合成高比表面积的介孔泡沫硅 MCF 载体,利用 2-甲基咪唑与 Ni²⁺ 形成金属-有机框架结构(MOFs),以 MOFs 为前驱体对催化剂进行结构改性,通过程序升温氮化对 MCF 载体进行碱性助剂改性,在氮化改性的 N-MCF 载体上构建了金属-载体相互作用较强的 Ni 基催化剂,将其应用于甲烷二氧化碳重整反应,为高活性高稳定 Ni 基催化剂的设计提供思路。

1 实验部分

1.1 实验原料

本实验所采用的试剂六水合硝酸镍(Ni(NO₃)₂·6H₂O, ≥99.9%)、2-甲基咪唑(C₄H₆N₂)、P123(PTA, 99%)、购买自阿拉丁试剂公司。正硅酸四乙酯(C₈H₂₀O₄Si ≥ 99.0%, AR(沪试))和苯(≥95.0%, CP(沪试))购买自国药试剂。

1.2 催化剂的制备

1.2.1 载体的制备

介孔泡沫硅 MCF 载体的制备:以正硅酸四乙酯(TEOS)为硅源,三嵌段共聚物 P123 为模板剂,苯为乳化剂,通过水热法合成 MCF 载体,具体步骤如下:在 35 °C 水浴下,将 20.0 g P123 溶于 700 mL 的 2 mol/L HCl 水溶液中,搅拌 2 h,然后滴加 4.0 g 苯,继续搅拌 2 h 后,接着缓慢加入 42.0 g TEOS 并继续搅拌 24 h。然后将所得悬浮液转移至不锈钢晶化罐内,于 100 °C 烘箱内晶化 24 h。经布氏漏斗过滤、蒸馏水洗涤和干燥处理,然后将收集得到的白色粉末,在马弗炉中 550 °C 空气焙烧 12 h 成型,在使用前,载体于管式炉中在 800 °C 下空气煅烧 5 h,所有煅烧过程升温速率皆是 2 °C/min,所得产品记为 MCF。

N-MCF 载体的制备:将 MCF 制备过程中的管式炉煅烧气氛切换为 NH₃,载体于 NH₃ 管式炉中在 800 °C 下空气煅烧 5 h,控制 NH₃ 流量为 30 mL/min,所有煅烧过程升温速率皆是 2 °C/min,所得产品记为 N-MCF。

1.2.2 催化剂的制备

采用浸渍法制备负载量为 6% 的系列 Ni 基催化剂。

Ni/MCF-H₂O 催化剂的制备:将 Ni(NO₃)₂·6H₂O 溶于一定量的水中配制成前驱液,然后将前驱液通过旋转蒸发过程浸渍到载体 MCF 上,得到催化剂前驱体,对前驱体进行 80 °C, 12 h 干燥和 500 °C, 6 h 的空气煅烧处理得到产品。

Ni/MCF-MI 催化剂的制备:在前驱液中加入少量 2-甲基咪唑(2-MI),控制 Ni/2-MI 物质的量比为 1:4,其他条件与上述过程保持一致。

Ni/N-MCF-MI 催化剂的制备:在前驱液中加入少量 2-MI,控制 Ni/2-MI 物质的量比为 1:4,然后将前驱液通过旋转蒸发过程浸渍到载体 N-MCF 上,其他条件与上述过程保持一致。

1.3 催化剂的表征

1.3.1 X 射线粉末衍射(XRD)

催化剂物相结构由 Bruker-D8 型号 X 射线粉末衍射仪进行检测分析。该型号仪器配备有 VANTEC-1 型检测器, X 射线源为 Cu-Kα (λ=1.54056 Å),工作环境电压为 38 kV,大角扫描 10°–80°,小角测试为 0.2°–5°。采用国际粉末衍射标准联合会的标准 XRD 数据资料(JCPDS)进行物相分析, NiO (PDF no. 47-1049), Ni (PDF no. 70-0989)。各催化剂上活性金属平均晶粒尺寸大小采用谢乐方程由 XRD 谱图最强的衍射峰进行计算。

1.3.2 透射电子显微镜(TEM)

催化剂形貌结构由 FEI Tecnai G² 20 型号透射电子显微镜进行检测分析,测试电压为 20–200 kV。

1.3.3 扫描电子显微镜(SEM)

催化剂形貌结构由日本 Hitachi SU 8000 型号场发射扫描电进行测试分析,工作电压为 30 kV。测试前先采用无水乙醇制样,将少量样品在超声辅助下分散于乙醇中,利用石英毛细管取样液滴至石英载玻片上进行干燥和装搭,等待测试进行。

1.3.4 氮气物理吸附-脱附

系列样品的比表面积和孔道结构参数在美国 Quantachrom 公司生产的 Autosorb-1-C-TCD-MS 氮气物理吸附-脱附仪上进行测试分析。测试前首先真空条件下进行 300 °C 脱气处理,以去除杂质气体。采用 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 模型计

算比表面积,通过 Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 模型计算孔径分布。

1.3.5 氢气程序升温还原 (H₂-TPR)

催化剂的还原性质由 Zeton Altamira AMI-200 多功能仪器进行测试分析。测试前将 0.05 g 催化剂置于装置中的 U 型管内,于 150 ℃ 在 Ar (30 mL/min) 气氛下吹扫净化 1 h,然后降温到 50 ℃。接下来进行程序升温,在 10% H₂/Ar (30 mL/min) 混合气下,以 10 ℃/min 升温速率从 50 ℃ 升温到 800 ℃ 并保持 30 min。输出信号由热导池检测器 (Thermal conductivity detector, TCD) 进行记录。

1.3.6 X 射线光电子能谱 (XPS)

催化剂表面元素分析由 VG Multilab 2000 型号 X 射线光电子能谱仪进行测试分析。仪器使用 Al-Kα 靶,能量分辨率为 0.47 eV (Ag 3d_{5/2}),荷电校正方法为碳外标法 (C 1s, 284.8 eV)。

1.3.7 热重分析

采用美国生产的型号为 TA Q600 的热重分析仪,空气气氛下对样品碳含量进行表征。具体结果根据催化剂失重量,来计算催化剂反应前后积炭量。测试过程为称取样品质量 5–10 mg 于坩埚,在空气气氛下升温,测试温度为 50–800 ℃,根据催化剂失重量来绘制 TG 曲线。

1.4 催化剂性能评价

1.4.1 催化剂的活性测试

催化剂活性评价在不锈钢固定床反应器 (不锈钢,内径 12 mm) 上进行。将 0.2 g 催化剂用 2.0 g SiC 稀释,反应常压下进行,反应空速 GHSV=36000 mL/(g·h),CH₄/CO₂=1,反应前先对催化剂进行还原,在 N₂ (30 mL/min) 气氛下以 1.6 ℃/min 升温至 550 ℃,然后切 H₂ (30 mL/min) 还原 3 h。活性评价温度为 450–700 ℃,催化剂的 CH₄ 转化率和 CO₂ 转化率以及氢碳比 H₂/CO 比的计算式如下:

$$\text{CH}_4\text{转化率: } x_{\text{CH}_4} = \frac{(F_{\text{CH}_4,\text{in}} - F_{\text{CH}_4,\text{out}})}{F_{\text{CH}_4,\text{in}}} \times 100\% \quad (1)$$

$$\text{CO}_2\text{转化率: } x_{\text{CO}_2} = \frac{(F_{\text{CO}_2,\text{in}} - F_{\text{CO}_2,\text{out}})}{F_{\text{CO}_2,\text{in}}} \times 100\% \quad (2)$$

$$\text{氢碳比: } \frac{\text{H}_2}{\text{CO}} = \frac{F_{\text{H}_2,\text{out}}}{F_{\text{CO},\text{out}}} \quad (3)$$

式中: $F_{\text{CH}_4,\text{in}}$ 、 $F_{\text{CO}_2,\text{in}}$ 代表原料反应气中 CH₄ 和 CO₂ 的流量 (mL/min), $F_{\text{CH}_4,\text{out}}$ 、 $F_{\text{CO}_2,\text{out}}$ 、 $F_{\text{H}_2,\text{out}}$ 、 $F_{\text{CO},\text{out}}$

代表产物中 CH₄、CO₂、H₂、CO 的流量 (mL/min)。

1.4.2 催化剂的稳定性测试

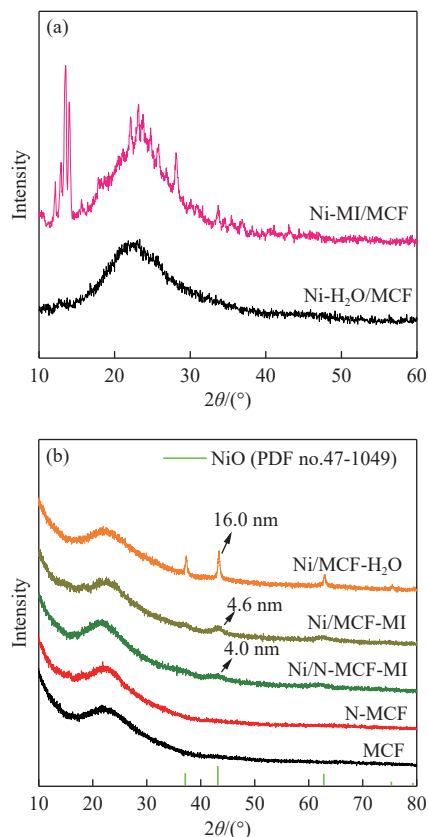
催化剂稳定性评价在不锈钢固定床反应器 (不锈钢,内径 12 mm) 上进行。称取 0.2 g 催化剂,反应常压下进行,反应空速 GHSV=36000 mL/(g·h),CH₄/CO₂/N₂=1:1:2,反应前先对催化剂进行还原,在 N₂ (30 mL/min) 气氛下以 1.6 ℃/min 升温至 550 ℃,然后切 H₂ (30 mL/min) 还原 3 h。稳定性测试温度在 700 ℃ 下反应 10 h,催化剂的 CH₄ 转化率和 CO₂ 转化率以及氢碳比 H₂/CO 比同上。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征

2.1.1 催化剂的 XRD 表征

载体、催化剂前驱体与催化剂的 XRD 谱图如图 1 所示。如图 1 (a) 显示的是 Ni/MCF-H₂O 催化的前驱体 Ni-H₂O/MCF, 以及 Ni/MCF-MI 催化剂的前驱体 Ni-MI/MCF 的 XRD 谱图。其中, Ni-H₂O/MCF 未表现出明显的晶体特征衍射峰, Ni-MI/MCF 则出现明显的 ZIF 结构特征衍射峰,与参考文献一致^[32]。结果表明, 2-甲基咪唑与 Ni²⁺ 在水溶液中络合并形成了三维的金属-有机框架结构。图 1 (b) 显示的是载体与催化剂的 XRD 谱图。所有催化剂在 37.2° (111)、43.3° (200)、62.9° (220) 衍射角位置均有 NiO 特征衍射峰, 由此可知, 催化剂上负载了面心立方结构的 NiO, 其中, 43.3° (200) 处为最高特征衍射峰^[33]。在 XRD 谱图中, 衍射峰半峰宽越小, 峰强度越强, 峰形越尖锐则表明平均晶粒尺寸越大, 分散度越差。反之则平均晶粒尺寸越小, 一般晶粒尺寸与活性金属粒径呈正相关。本系列催化剂的最高特征衍射峰强度规律为 Ni/MCF-H₂O > Ni/MCF-MI > Ni/N-MCF-MI, 通过谢乐方程计算得到的 NiO 晶粒尺寸分别为 16.0 nm > 4.6 nm > 4.0 nm, 结果表明, 首先 MCF 载体的 N 助剂掺杂有助于催化剂形成较小的 NiO 颗粒, 有利于活性金属粒径的减小和分散度的提高; 其次在浸渍液中引入的 2-甲基咪唑会和 Ni²⁺ 络合形成三维金属-有机框架结构, 经空气煅烧成型后得到分散性良好、粒径较小的 NiO 颗粒, 从而得到更细小的 Ni 纳米颗粒。



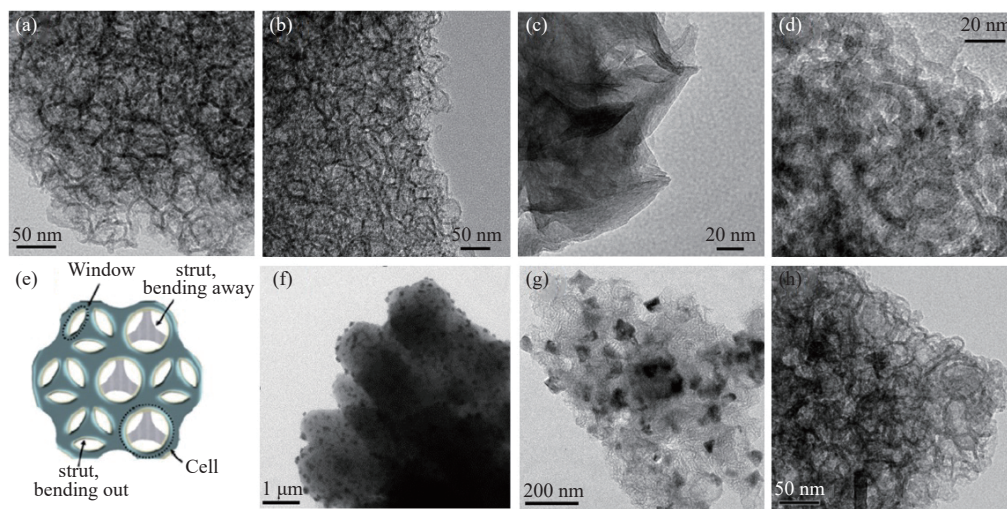
(a): precursors; (b): supports and catalysts.

图1 样品的 XRD 谱图

Figure 1 XRD patterns of samples

2.1.2 催化剂的 TEM 表征

图2是载体和催化剂前驱体的 TEM 图像。由图2(a)可知, MCF 载体具有丰富的泡沫状介孔结构, 孔道结构有窗口孔和球型孔两种类型, MCF 孔结构模型见图2(e)。通过程序升温氮化后制得的 N-MCF 载体仍具有泡沫状介孔结构, 载体存在一定程度的结构坍塌现象。高比表面积、孔结构丰富是催化剂载体必备的性质, 载体丰富的孔道结构能增强毛细现象, 有利于金属盐溶液进入孔道内部结构, 促进 Ni 的分散, 抑制金属烧结长大。图2(c)是 Ni/MCF-MI 催化剂的前驱体 Ni-MI/MCF, 从图2(c)中看到, Ni^{2+} 与 2-甲基咪唑络合形成的三维片层结构。该结构属于金属-有机框架结构 (MOFs), MOFs 的结构理论上使得 Ni 原子具有优异的原子级分散度, 但其结晶度受到浸渍条件的影响, 结构规整性受到一定限制^[34]。图2(d)是 Ni/MCF-H₂O 催化剂的前驱体 Ni-H₂O/MCF, MCF 载体上负载少量 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 后, 载体结构无明显变化。图2(f)–(h)是催化剂的 TEM 图像, Ni/MCF-H₂O 催化剂上 NiO 有轻微的小颗粒团聚现象。图2(f)、(g)分别对应于 2-甲基咪唑改性后的催化剂 Ni/N-MCF-MI 和 Ni/MCF-MI, 2-甲基咪唑助剂会与 Ni^{2+} 会络合成 MOFs, 经空气煅烧成型后, 产生规则块状结构, 载体结构发生明显的变化。



(a): MCF; (b): N-MCF; (c): Ni-MI/MCF; (d): Ni-H₂O/MCF; (e): the model of MCF; (f): Ni/N-MCF-MI; (g): Ni/MCF-MI; (h): Ni/MCF-H₂O.

图2 载体、催化剂前驱体和催化剂的 TEM 图像

Figure 2 TEM images of supports, precursors and catalyst

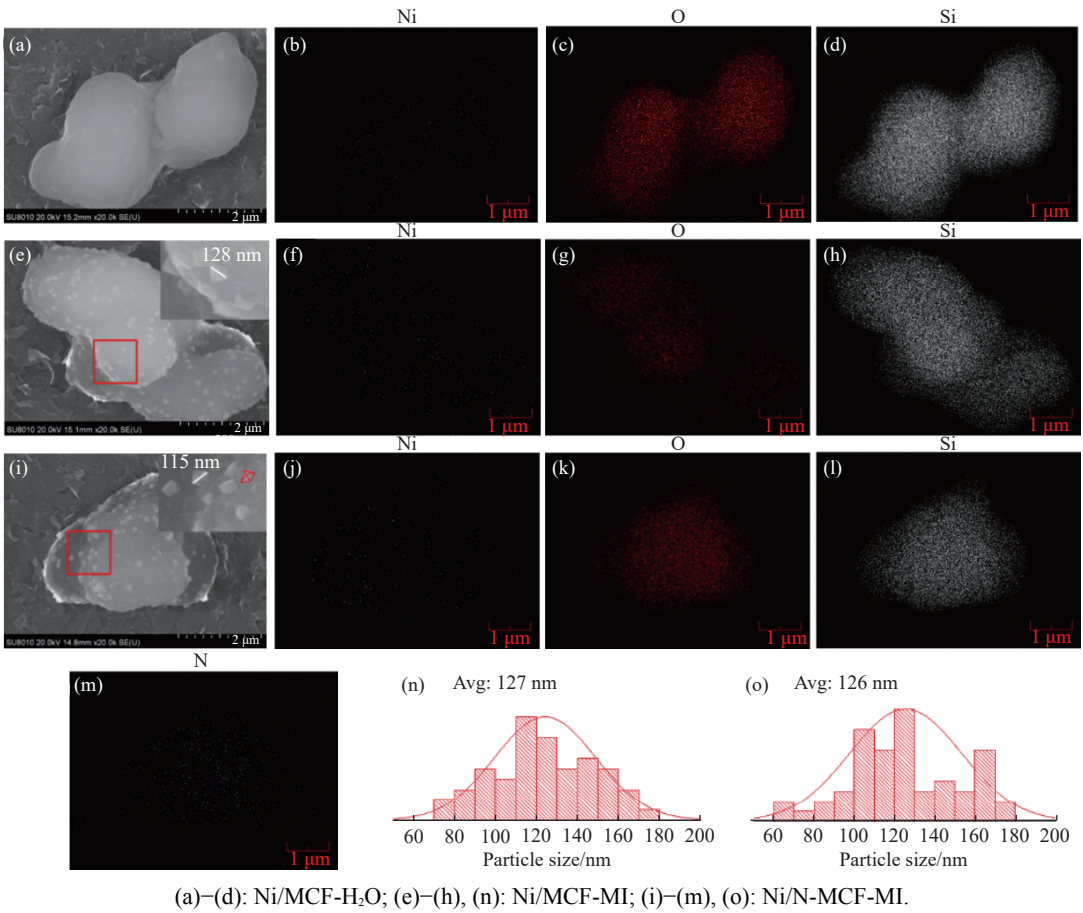
2.1.3 催化剂的 SEM 表征

图3是催化剂的 SEM 表征。由图3(a)可知, Ni/MCF-H₂O 催化剂表面无明显块状结构, 图3(b)–

(d)显示催化剂上 Ni(粉色)、O(红色)和 Si(白色)元素分布均匀。由图3(e)可知, Ni/MCF-MI 催化剂表面存在明显块状结构, 图3(f)–(h)显示催化剂

上 Ni、O 和 Si 元素分布均匀。经程序升温氮化后,图 3(j)–(m) 显示 Ni/N-MCF-MI 催化剂中成功引入了 N 元素且与 Ni、O 和 Si 分布均匀,由图 3(i) 可知, Ni/N-MCF-MI 催化剂表面存在明显块状结构。与 Ni/MCF-H₂O 催化剂相比, 2-甲基咪唑助剂引入改性催化剂前驱体结构, 使 Ni/MCF-MI 和 Ni/N-MCF-MI 催化剂表面形成了高度分散的嵌入的块状结构的硅酸镍物种, 图 3(n)、(o) 显示硅酸

镍的平均粒径分别是 127 和 126 nm。结合催化剂的 XRD、TEM 和 SEM 表征可知, MCF 载体的氮化改性成功, N 助剂的存在能减小活性金属粒径, 提高其分散度。在浸渍液中引入有机助剂 2-甲基咪唑对前驱体进行改性, 能形成三维片层结构, 经高温空气煅烧成型后, 活性金属与载体形成了粒径在 60–180 nm, 平均粒径在 126 nm 内的嵌入的块状结构物种并具有高度分散性。



(a)–(d): Ni/MCF-H₂O; (e)–(h), (n): Ni/MCF-MI; (i)–(m), (o): Ni/N-MCF-MI.

图 3 催化剂的 SEM-EDS 与粒径分布

Figure 3 SEM-EDS images and particle size distribution of catalysts

2.1.4 催化剂的氮气物理吸附分析

图 4 为催化剂的氮气物理吸附-脱附曲线, 表 1 为催化剂比表面积和孔结构参数。MCF 载体经程序升温氮化为 N-MCF 后, 比表面积下降 1%, 其双孔结构仍稳定存在。负载活性组分并经过二次高温煅烧成型后, 催化剂会因为活性金属进入孔道和载体坍塌导致比表面积下降。对比 2-甲基咪唑改性后的催化剂 Ni/MCF-MI 和 Ni/N-MCF-MI, 2-甲基咪唑的引入, 改变了催化剂的比表面积和

平均孔径。Ye 等^[35] 报道表明, 碱性制备条件下, Ni(NO₃)₂ 与 SiO₂ 载体在高温煅烧过程中会形成块状硅酸镍, 增强 Ni-SiO₂ 之间的相互作用力。2-甲基咪唑和 N-MCF 均为含 N 的碱性材料, 结合 TEM、SEM 和氮气物理吸附-脱附结果可知, 2-甲基咪唑改性催化剂前驱体后, 在高温下, 促使催化剂表明形成嵌入的块状结构, 改变了 MCF 载体的物理结构参数, 如降低比表面积和平均孔径, 该结构在掺 N 碱性助剂的载体 (N-MCF) 上更明显。

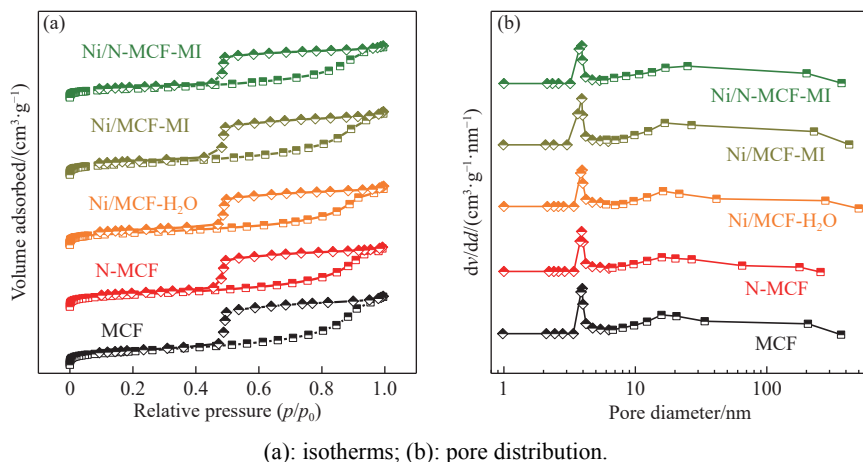


图 4 催化剂的氮气物理吸附-脱附曲线
Figure 4 Nitrogen physics adsorption-desorption

表 1 催化剂比表面积和孔结构参数

Table 1 Specific surface area and pore structure parameters of catalysts

Catalyst	$S_{\text{BET}}^a/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$d_{\text{Window}}^b/\text{nm}$	$d_{\text{Cell}}^c/\text{nm}$	$d_{\text{Avg}}^d/\text{nm}$	$v^e/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$
MCF	443.1	3.3	9.7	8.2	1.2
N-MCF	403.1	3.3	9.4	7.7	1.0
Ni/MCF-H ₂ O	379.7	3.3	10.0	7.8	0.9
Ni/MCF-MI	360.6	3.2	10.0	8.9	1.1
Ni/N-MCF-MI	286.1	3.1	10.1	9.3	1.0

^a: BET surface area; ^b: BJH desorption average pore width (4V/A); ^c: BJH adsorption average pore width(4V/A); ^d: Total adsorption average pore width(4V/A by BET); ^e: BJH desorption cumulative volume.

2.1.5 催化剂的 H₂-TPR 分析

图 5 和表 2 为催化剂的 H₂-TPR 表征结果。一般 Ni/SiO₂ 催化剂的 H₂-TPR 可分为三个温区, 低温区 (L)、中温区 (M) 和高温区 (H), 分别对应 H₂ 气氛下, 与载体相分离的块状自由 NiO→Ni⁰ 的还原 (包含 Ni³⁺ 的还原为 Ni²⁺ 的温区), 良好分散的小颗粒 NiO→Ni⁰ 的还原峰以及与载体具有强相互作用力的硅酸镍物种的还原峰。Zhang 等^[36] 报道, 二氧化硅负载的 Ni 基催化剂的 H₂-TPR 三个温区分别在 350、450 和 550 °C 左右, 且会随着金属-载体相互作用力的提高而向高温区移动。由图 5 可知, 载体掺 N 会使催化剂的还原峰向高温区移动, 在 2-甲基咪唑改性催化剂上体现得更明显。Ni/MCF-MI 催化剂的高温区位于 530 °C 左右, 归属于硅酸镍的还原峰, Ni/N-MCF-MI 催化剂的高温区位于 585 °C 左右, 较 Ni/MCF-MI 催化剂提高了 55 °C, 三种催化剂的高温区还原峰峰面积比的顺序为: Ni/N-MCF-MI > Ni/MCF-MI > Ni/MCF-H₂O (0.53 > 0.47 > 0.42)。在 MCF 载体中引入 N 元

素提高了 Ni 物种还原所需的温度, 提高了金属-载体相互作用力。2-甲基咪唑改性催化剂后, 还原峰向高温区移动更明显, 这表明, 通过 2-甲基咪唑与 Ni²⁺ 络合成的金属-有机框架结构的前驱体煅烧成型的催化剂制备方法, 能极大地提高金属-载体相互作用力^[37-40]。

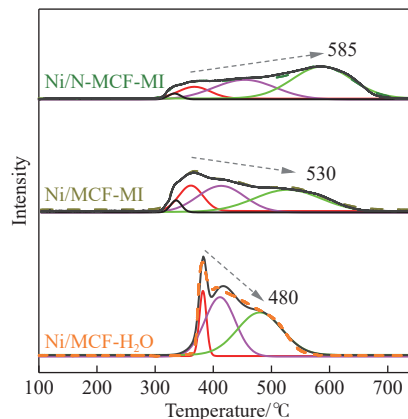


图 5 新鲜催化剂的 H₂-TPR 谱图
Figure 5 H₂-TPR patterns of fresh catalysts

表 2 新鲜催化剂的 H₂-TPR 数据
Table 2 H₂-TPR date of fresh catalysts

Catalyst	L-temp./℃	M-temp./℃	H-temp./℃	H/(L+M+H)
Ni/MCF-H ₂ O	380	410	480	0.42
Ni/MCF-MI	360	420	530	0.47
Ni/N-MCF-MI	360	455	585	0.53

2.1.6 催化剂的 XPS 分析

图 6 和表 3 是还原后催化剂的 XPS 谱图。由图 6 可知, 在 855 eV 附近的峰归属于 Ni 2p_{3/2}, 在 873 eV 附近的峰归属于 Ni 2p_{5/2}, 其中, Ni/MCF-H₂O 催化剂的 Ni 2p_{3/2} 分为二价 Ni²⁺和较高价的 Ni^{δ+} (2< δ <3), 其 Ni^{δ+}/(Ni²⁺ + Ni^{δ+}) 比在系列催化剂中最低为 0.49。经 2-甲基咪唑改性催化剂前驱体后, Ni/MCF-MI 催化剂的 Ni^{δ+}/(Ni²⁺ + Ni^{δ+}) 比值有所提高, 达到 0.68, 2-甲基咪唑改性后的催化剂 Ni 2p_{3/2} 峰面积高于未经 2-甲基咪唑改性催化剂的 Ni 2p_{3/2} 峰面积, 这表明, 在前驱体构建过程中引入 2-甲基咪唑, 提高了 Ni 元素在催化剂表面的分散度。进一步对载体进行 N 掺杂改性, 经氮化改性后的 Ni/N-MCF-MI 催化剂的 Ni^{δ+}/(Ni²⁺ + Ni^{δ+}) 比值进一步提高到 0.76, 氮化改性提高了 Ni 元素在催化剂表面的分散度, 从金属-载体相互作用力的角度分析, 催化剂的 Ni 2p_{3/2} 中的 Ni^{δ+}含量有如下规律: Ni/N-MCF-MI > Ni/MCF-MI > Ni/MCF-H₂O。Ni^{δ+}含量越多, 则表明催化剂中活性金属与载体之间的电子相互作用越强。结合 XRD、TEM、SEM、H₂-TPR、XPS 的表征结果, Ni/MCF-MI 和 Ni/N-MCF-

MI 催化剂表面形成了高度分散的嵌入的块状结构的、无定形的 Ni 的硅酸盐物种, 形成较强的金属-载体相互作用。N 掺杂改性 MCF 载体与 2-甲基咪唑改性催化剂前驱体两种改性叠加对催化剂金属-载体相互作用的提高更为显著。

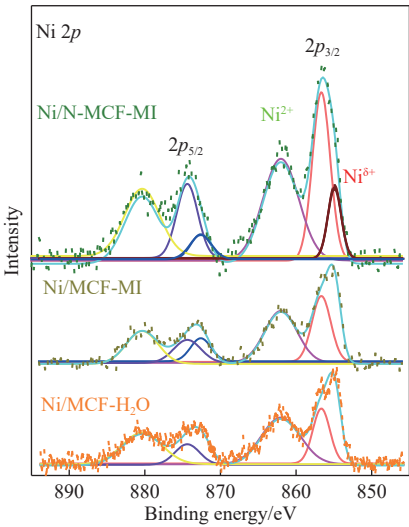


图 6 还原后催化剂的 XPS 谱图
Figure 6 XPS patterns of reduced catalysts

表 3 还原后催化剂的 XPS 参数
Table 3 XPS parameters of reduced catalysts

Cat.	Ni ²⁺ /eV	Ni ^{δ+} /eV	Ni ^{δ+} /(Ni ²⁺ + Ni ^{δ+})
Ni/MCF-H ₂ O	854.9	856.7	0.49
Ni/MCF-MI	854.9	856.7	0.68
Ni/N-MCF-MI	854.9	856.7	0.76

2.2 催化性能测试

2.2.1 催化剂活性测试

催化剂活性评价在固定床反应器上进行, 反应空速 GHSV=36000 mL/(g·h), CH₄/CO₂=1, 450–700 ℃, 于常压下进行, 反应前先对催化剂进行还原, 在 N₂ (30 mL/min) 气氛下以 1.6 ℃/min 升温至 550 ℃, 然后切 H₂ (30 mL/min) 还原 3 h。图 7 是催化剂活性评价结果, 随着温度的升高, CH₄ 和 CO₂ 的转化率以及 H₂/CO 会逐渐升高, 这是由于甲

烷二氧化碳重整反应强吸热的化学反应热力学和动力学本质决定的, 其中, H₂/CO 的变化是由逆水煤气变换副反应引起的。在相同温度下, 本系列催化剂的活性规律如下: Ni/N-MCF-MI > Ni/MCF-MI > Ni/MCF-H₂O。传统的以 Ni(NO₃)₂ 的水溶液为浸渍液制备的 Ni/MCF-H₂O 催化剂, 其活性金属粒径最大、分散性最差, 金属-载体相互作用力最弱, 在此基础上对载体进行掺 N 改性制得 Ni/N-MCF-MI 催化剂, Ni/N-MCF-MI 催化剂上 Ni 物种以嵌入

的块状结构形式存在,具有良好的分散度,Ni的粒径最小,De等^[41]指出,DRM反应中活性金属Ni粒径大小对于催化剂活性表现具有重要意义,小粒径金属Ni纳米粒子上催化剂的反应物分子转化

频率更高。Ni/N-MCF-MI催化剂表现出强的金属-载体相互作用力以及含有丰富的碱性N助剂,在催化剂活性测试中表现出最高活性。

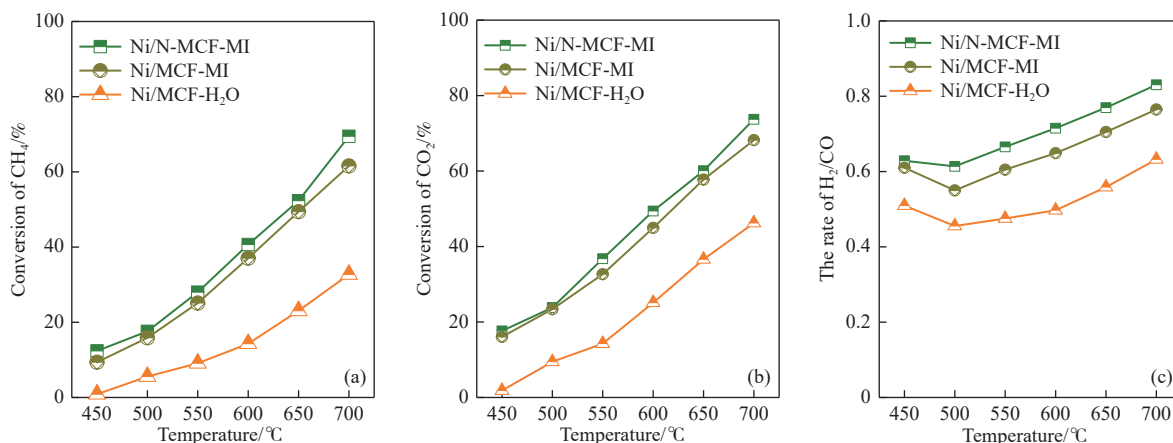


图7 催化剂的活性评价

Figure 7 Activity test of catalysts

2.2.2 催化剂稳定性测试

催化剂 700 °C 稳定性评价在固定床反应器上进行,反应空速 GHSV=36000 mL/(g·h), CH₄/CO₂/N₂=1:1:2, 于常压下进行测试,反应前先对催化剂

进行还原,在 N₂ (30 mL/min) 气氛下以 1.6 °C/min 升温至 550 °C,然后切 H₂ (30 mL/min) 还原 3 h。后在 N₂ (30 mL/min) 气氛下以 1.6 °C/min 升温至 700 °C。图 8 是催化剂 700 °C 稳定性评价结果。

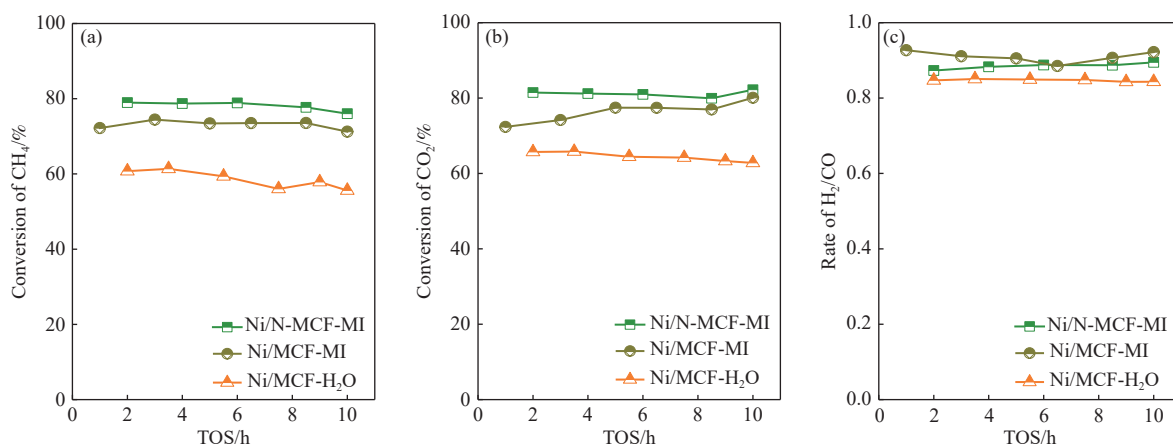


图8 催化剂的 700 °C 稳定性评价

Figure 8 Activity test of catalysts at 700 °C: (a) CH₄ conversion, (b) CO₂ conversion, (c) H₂/CO

Ni/N-MCF-MI在反应条件下表现出 78% CH₄ 初始转化率和 83% CO₂ 初始转化率, Ni/MCF-MI 催化剂在反应条件下表现出 72% CH₄ 初始转化率和 73% CO₂ 初始转化率, Ni/MCF-H₂O 催化剂在反应条件下表现出 61% CH₄ 初始转化率和 67% CO₂ 初始转化率, 其中, Ni/N-MCF-MI、Ni/MCF-MI 催化剂皆表现出优异的稳定性, 10 h 内未有失活现象。根据表征的结果, Ni/MCF-MI 催化剂出

色的稳定性和中等的 CH₄、CO₂ 转化率可归结于两方面, 一方面在浸渍液中引入 2-甲基咪唑会和 Ni²⁺ 络合形成三维金属-有机框架结构, 在经过高温空气煅烧后得到分散性良好、粒径较小的金属纳米颗粒, NiO 的晶粒尺寸由 16 nm 下降至 4.6 nm; 另一方面催化剂表面形成了嵌入的块状结构的硅酸镍物种, 硅酸镍物种中的活性金属主要以高价态 Ni³⁺ 的形式存在高分散于催化剂表面, 表现出了

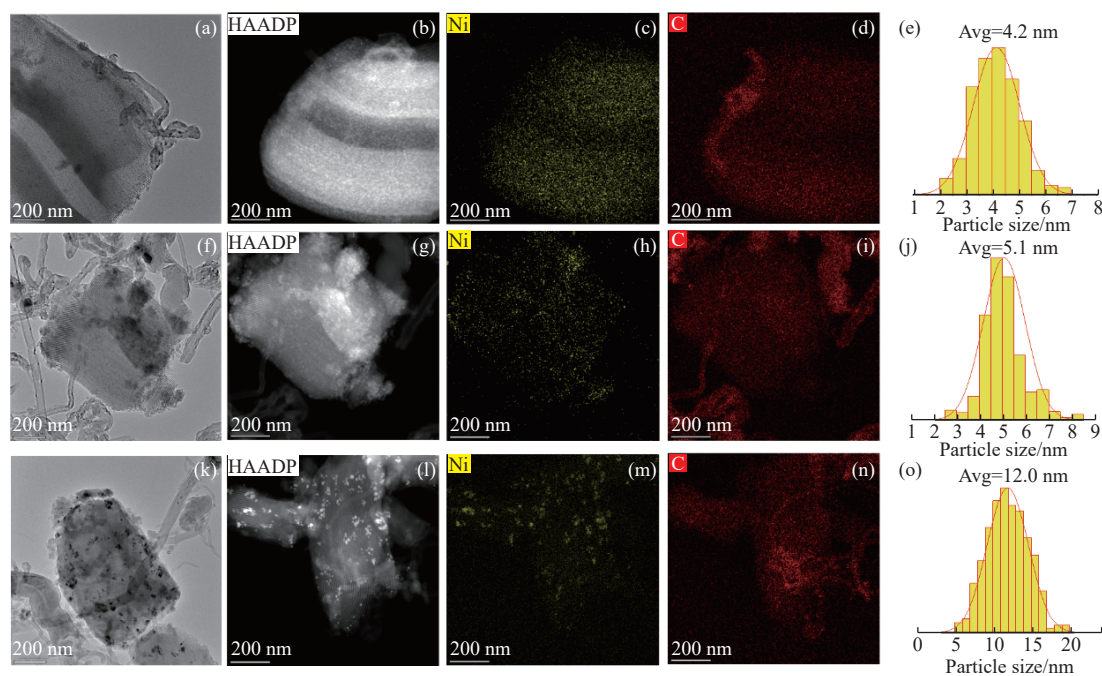
强的金属-载体相互作用力。Ni/N-MCF-MI 催化剂出色的稳定性和最高的 CH_4 、 CO_2 转化率, 原因归结如下: 首先通过高温程序氮化法对 MCF 载体进行 N 掺杂改性能够提高活性金属的分散度、降低粒径, NiO 的晶粒尺寸由 4.6 nm 进一步减小至 4 nm; 其次在 MCF 载体中引入 N 元素可以增强金属-载体相互作用力, 最后氮化改性提高 Ni 在催化剂表面的分散度, 增加催化剂表面高价态 Ni^{2+} 的含量, N 掺杂改性 MCF 载体与 2-甲基咪唑改性催化剂前驱体两种改性叠加使得催化剂表现出最佳的催化性能。Ni/MCF- H_2O 催化剂在反应条件下表现出 61% CH_4 初始转化率和 67% CO_2 初始转化率, 10 h 存在轻微的失活, 10 h 内催化剂的甲烷和二氧化碳转化失活率分别为 5% 和 3%。由于存在逆水煤气变换反应, 三种催化剂的 H_2/CO 均略低于 1。为此, 对反应后催化剂进行 TEM、TG 表征对催化剂积炭情况进行分析。

2.3 反应后催化剂的积炭分析

2.3.1 反应后催化剂的 TEM 表征

图 9 是甲烷二氧化碳干重整 700 °C 稳定性测试反应后催化剂的 TEM 表征结果。甲烷二氧化碳重整反应常见积炭有无定型碳和石墨碳和碳纳米管三种类型的积炭, 积炭通过覆盖活性位点, 阻碍反应物进一步在催化剂上吸附解离。从图 9

(a)–(d) 可以看出, 反应后的 Ni/N-MCF-MI 催化剂有少量的碳纳米管, 无明显活性金属纳米粒子烧结、团聚以及长大的现象, Ni 仍然保持良好分散, Ni/N-MCF-MI 催化剂反应后形貌没有明显变化, 图 9 (e) 显示反应后 Ni/N-MCF-MI 催化剂粒径统计结果为 4.2 nm, 在 700 °C 稳定性测试中表现出优异的稳定性和最高的 CH_4 、 CO_2 转化率。从图 9 (f)–(i) 可以看出, 反应后的 Ni/MCF-MI 催化剂有大量的碳纳米管出现, 碳纳米管缠绕催化剂, 积炭最为严重, 但无明显活性金属纳米粒子团聚现象, Ni 颗粒轻微长大, 金属烧结现象较弱, 图 9 (j) 显示反应后 Ni/MCF-MI 催化剂粒径统计结果为 5.1 nm, 在 700 °C 稳定性测试中表现出优异的稳定性和中等的 CH_4 、 CO_2 转化率。从图 9 (k)–(n) 可以看到, 反应后的 Ni/MCF- H_2O 催化剂出现一定量的碳纳米管, 载体结构被碳纳米管破坏, 可以看出, Ni 颗粒大量团聚, 活性金属烧结现象严重, 图 9 (o) 显示反应后 Ni/MCF- H_2O 催化剂粒径统计结果为 12.0 nm, 在 700 °C 稳定性测试中存在明显催化失活现象, 表现出较差的稳定性和最低的 CH_4 、 CO_2 转化率。N 掺杂改性 MCF 载体与 2-甲基咪唑改性催化剂前驱体两种改性叠加可以有效抑制反应过程中催化剂的烧结和积炭现象, 从而使得催化剂表现出最佳的 DRM 催化性能。



(a)–(d), (e): Ni/N-MCF-MI; (f)–(i), (j): Ni/MCF-MI; (k)–(n), (o): Ni/MCF- H_2O .

图 9 反应后催化剂的 TEM-EDS 与粒径分布

Figure 9 TEM-EDS images and particle size distribution of spent catalysts

2.3.2 反应后催化剂的 TG 表征

通过 TG 表征甲烷二氧化碳干重整 700 °C 稳定性后的催化剂积炭量, 反应后催化剂在 500–700 °C 质量减少归因于积炭的燃烧, 图 10 (a) 显示反应后 Ni/MCF-MI 催化剂失重较为严重, 反应后产生大量碳纳米管, 失重高达 83%; 反应后 Ni/MCF-H₂O 催化剂失重达到 39%, DRM 稳定性测

试中同样产生碳纳米管, 结合 TEM 表征表明, Ni/MCF-H₂O 催化剂中 Ni 颗粒尺寸较大, 反应后 Ni/MCF-H₂O 催化剂的 Ni 颗粒大量团聚, 活性金属烧结现象严重, 从而影响催化剂的稳定性; 反应后 Ni/N-MCF-MI 催化剂失重达到 16%, 表明有少量的碳纳米管出现, Ni/N-MCF-MI 兼顾最优异的反应性能和最低的失重率。

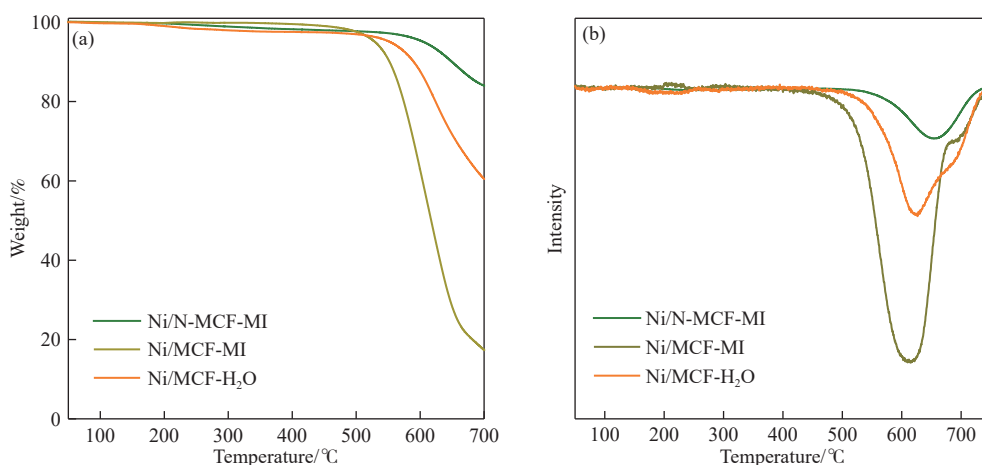


图 10 反应后催化剂积炭分析
Figure 10 Carbon analysis of spent catalysts

根据图 10 (b) 的 DTG 结果进行分析, 在 600 °C 左右出现的燃烧峰是表明石墨碳的存在, 600 °C 以上燃烧峰表明高度结晶化的碳管的存在。反应后 Ni/N-MCF-MI 催化剂存在少量的高度结晶化的碳纳米管, 反应后 Ni/MCF-H₂O 催化剂存在较多的高度结晶化的碳纳米管, 而反应后 Ni/MCF-MI 催化剂上石墨碳是在反应中生成的主要类型, 而且反应后 Ni/MCF-MI 催化剂具有最低温度的燃烧峰。

对于反应后 Ni/MCF-MI 催化剂, 虽然失重高达 83%, 反应后产生大量碳纳米管, 但是催化剂稳定性依旧良好, 没有失活的迹象。分析原因主要在以下两个方面, 一方面, 反应后 Ni/MCF-MI 催化剂上积炭主要是石墨碳, 而且反应后 Ni/MCF-MI 催化剂具有最低温度的燃烧峰; 另一方面, 反应后 Ni/MCF-MI 催化剂无明显活性金属纳米粒子团聚现象, 金属烧结现象较弱。对于反应后 Ni/MCF-H₂O 催化剂, 反应后 Ni/MCF-H₂O 催化剂失重达到 39%, 表现出较差的稳定性和 DRM 反应性能, 分析原因主要在以下两个方面, 一方面, 反应后 Ni/MCF-H₂O 催化剂存在大量的高度结晶化的碳纳米管; 另一方面, 反应后 Ni/MCF-H₂O 催化

剂 Ni 颗粒大量团聚, 活性金属烧结现象严重。采用程序升温氮化法对介孔泡沫硅载体 MCF 进行了 N 碱性助剂改性后在浸渍液中引入 2-甲基咪唑, 能够显著提高催化剂的抗烧结和抗积炭能力, TG、DTG 结果与反应后 TEM 图像结果相一致。反应后 Ni/N-MCF-MI 催化剂失重为 16%, 无明显活性金属纳米粒子烧结、团聚以及长大的现象。N 碱性助剂改性 MCF 载体、2-甲基咪唑改性两种改性方法均能提高活性金属的分散度、降低粒径、增强金属-载体相互作用力, 在活性测试和稳定性测试中表现出较好的 CH₄、CO₂ 转化率, 但两种改性方法叠加制得的 Ni/N-MCF-MI 催化剂具有最好的抗烧结和积炭能力。

3 结论

本研究通过改性催化剂载体和前驱体, 制备了 Ni/N-MCF-MI、Ni/MCF-MI 和 Ni/MCF-H₂O 催化剂, 并应用于甲烷二氧化碳重整反应。采用程序升温氮化法对介孔泡沫硅载体 MCF 进行了 N 碱性助剂改性。此外, 通过在浸渍液中引入 2-甲基咪唑与 Ni²⁺ 络合形成三维金属-有机框架结构, 对催化剂前驱体进行结构设计与改性。MCF 载体的 N 掺杂改性能提高活性金属的分散度、降低粒

径, 增强金属-载体相互作用力, 降低催化剂还原度, 增强金属-载体电子相互作用力, 增加催化剂表明高价态 Ni^{2+} 的含量。此外, 经研究发现, 2-甲基咪唑改性前驱体后, 在催化剂表面形成了具备一定结晶度的金属-有机框架结构, 在经过高温空气煅烧后, 催化剂表面形成了嵌入的块状结构的硅酸镍物种, 硅酸镍物种中的活性金属主要以高价态 Ni^{2+} 的形式存在高分散于催化剂表面, 表现出了强的金属-载体相互作用力。本系列催化剂的活性规律为 $\text{Ni/N-MCF-MI} > \text{Ni/MCF-MI} > \text{Ni/MCF-H}_2\text{O}$, 700 °C 稳定性测试中反应性能规律为 $\text{Ni/N-MCF-MI} > \text{Ni/MCF-MI} > \text{Ni/MCF-H}_2\text{O}$, 其中, Ni/N-

MCF-MI 、 Ni/MCF-MI 催化剂皆表现出优异的稳定性, 10 h 内未有失活现象, $\text{Ni/MCF-H}_2\text{O}$ 催化剂 10 h 存在轻微的失活。此外对 700 °C 稳定性测试反应后催化剂进行了 TEM、TG 表征, 结果发现, 同时具备 N 助剂改性与 2-甲基咪唑改性的催化剂具备一定的抑制碳纳米管生长以及抑制 Ni 颗粒团聚、烧结的优势。研究表明, N 碱性助剂改性 MCF 载体、2-甲基咪唑改性催化剂前驱体均能提高活性金属分散度、增强金属-载体相互作用力, 两种改性方法叠加催化性能更好, 使得 Ni/N-MCF-MI 催化剂具有最好的抗烧结和积炭能力, 表现出最优的 DRM 反应性能。

参考文献

- [1] LIU L, LIANG Q, SHUAI Y. Common driving forces of provincial-level greenhouse gas and air pollutant emissions in China[J]. *Sci Technol*, 2023, **57**(14): 5806–5820.
- [2] JORDA G, MARBA N, BENNETT S, et al. Ocean warming compresses the three-dimensional habitat of marine life[J]. *Nat Ecol Evol*, 2020, **4**(1): 109–114.
- [3] DAVIDALLEN, ARVINDRAVIKUMAR, et al. Challenges of monitoring, measuring, reporting, and verifying greenhouse gas emissions from natural gas systems[J]. *ACS Sustainable Res Manage*, 2024, **1**(1): 10–12.
- [4] WANG S, YANG L. Mineral resource extraction and resource sustainability: Policy initiatives for agriculture, economy, energy, and the environment[J]. *Resour Policy*, 2024, **89**: 104657.
- [5] XUE L, ZHANG W, ZHENG Z, et al. Measurement and influential factors of the efficiency of coal resources of China's provinces: Based on Bootstrap-DEA and Tobit[J]. *Energy*, 2021, **221**: 119763.
- [6] 申东阳. Ni/MCF 催化剂的结构改性及其催化甲烷二氧化碳重整反应性能研究[D]. 武汉: 中南民族大学, 2020.
(SHEN Dongyang. The structural construction of Ni/MCF catalysts for carbon dioxide reforming of methane[D]. Wuhan: South-Central University for Nationalities, 2020.)
- [7] SHI Y, TANG X, DENG Z, et al. Review and outlook of confined Ni catalysts for the dry reforming of methane reaction[J]. *Energy Fuels*, 2024, **38**(3): 1633–1656.
- [8] WANG L, WANG F. Design strategy, synthesis, and mechanism of Ni catalysts for methane dry reforming reaction: Recent advances and future perspectives[J]. *Energy Fuels*, 2022, **36**(11): 5594–5621.
- [9] YEE J, HARRY H, HALIM N, et al. Dry reforming of methane on cobalt catalysts: DFT-Based insights into carbon deposition versus removal[J]. *J Phys Chem C*, 2021, **125**(40): 21902–21913.
- [10] ZHANG X, DENG J, LAN T, et al. Coking- and Sintering-resistant Ni nanocatalysts confined by active BN edges for methane dry reforming[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2022, **14**(22): 25439–25447.
- [11] GANGARAJULA Y, HONG F, LI Q, et al. Operando induced strong metal-support interaction of Rh/CeO₂ catalyst in dry reforming of methane[J]. *Appl Catal B: Environ*, 2024, **343**: 123503.
- [12] LIANG D, WANG Y, WANG Y, et al. Dry reforming of methane for syngas production over noble metals modified M-Ni@S-1 catalysts (M = Pt, Pd, Ru, Au)[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2024, **51**: 1002–1015.
- [13] LIM Z, TU J, ZHOU F, et al. Unlocking exceptional diffusion of porous Ni@SiO₂ nanocapsule catalysts for enhanced dry reforming of methane[J]. *Appl Catal B: Environ*, 2024, **350**: 123891.
- [14] CAO D, LUO C, TAN Z, et al. Carbon deposition properties and regeneration performance of La₂NiO₄ perovskite oxide for dry reforming of methane[J]. *J Environ Chem Eng*, 2023, **11**(5): 111022.
- [15] CUI T, CHEN Q, ZHANG Y, et al. Understanding the mechanism of carbon deposition of Ni₃Co catalysts for methane dry reforming[J]. *Appl Surf Sci*, 2022, **599**: 154002.
- [16] CHAGHOURI M, CIOTONEA C, ALI M M, et al. Deposition precipitation derived Ni-Co active sites for enhanced dry reforming of methane performances[J]. *Catal Today*, 2024, **429**: 114458.
- [17] HAN C, ZHU X, CHEN B, et al. A strategy of constructing the Ni@silicalite-1 catalyst structure with high activity and resistance to sintering and carbon deposition for dry reforming of methane[J]. *Fuel*, 2024, **355**: 129548.
- [18] CHEN S, ZAFFRAN J, YANG B, et al. Descriptor design in the computational screening of Ni-based catalysts with balanced activity and stability for dry reforming of methane reaction[J]. *ACS Catal*, 2020, **10**(5): 3074–3083.
- [19] JIN B, WANG K, YU H, et al. Engineering oxygen vacancy-rich CeO₂ overcoating onto Ni/Al₂O₃ by atomic layer deposition for bi-reforming of methane[J]. *Chem Eng J*, 2023, **459**: 141611.
- [20] YANG J, LU X, HAN C, et al. Glycine-assisted preparation of highly dispersed Ni/SiO₂ catalyst for low-temperature dry reforming of

- methane[J]. ScienceDirect, 2022, **47**(75): 32071–32080.
- [21] AMIN R, LIU B, ULLAH S, et al. Study of coking and catalyst stability over CaO promoted Ni-based MCF synthesized by different methods for CH₄/CO₂ reforming reaction[J]. ScienceDirect, 2017, **42**(34): 21607–21616.
- [22] FERNANDO V, MAZIVIERO, DULCE M. A. MELO, et al. Influence of Mn, Mg, Ce and P promoters on Ni-X/Al₂O₃ catalysts for dry reforming of methane[J]. J Energy Inst, 2024, **113**: 101523.
- [23] ZHAO R, DU X, CAO K, et al. Highly dispersed Fe-decorated Ni nanoparticles prepared by atomic layer deposition for dry reforming of methane[J]. ScienceDirect, 2023, **48**(74): 28780–28791.
- [24] RAO Q, ZHANG J, YANG T, et al. Nickel-modified perovskite-supported iron oxide oxygen carrier for chemical looping dry reforming of methane for syngas production[J]. Chem Eng J, 2024, **485**: 150033.
- [25] CHEN L, KIM HOONG NG, et al. Hydrothermally synthesized tremella-like monometallic Ni/SiO₂ for effective and stable dry reforming of methane (DRM) to syngas[J]. Process Saf Environ Prot, 2024, **183**: 244–259.
- [26] KOSARI K, ASKARI S, et al. Strong coke-resistivity of spherical hollow Ni/SiO₂ catalysts with shell-confined high-content Ni nanoparticles for methane dry reforming with CO₂[J]. Appl Catal B: Environ, 2022, **310**: 121360.
- [27] LI Y, HUANG S, LU B, et al. The performances of Ni-MgO@ γ -Al₂O₃ for steam methane reforming prepared by freeze-drying technology[J]. Int J Hydrogen Energy, 2024, **60**: 729–739.
- [28] BABAKOUHI R, ALAVI S M, REZAEI M, et al. Hydrogen production through combined dry reforming and partial oxidation of methane over the Ni/Al₂O₃-CeO₂ catalysts[J]. Int J Hydrogen Energy, 2024, **60**: 503–514.
- [29] KIM J, SEO J, JANG W, et al. Effect of Sr Incorporation and Ni Exsolution on Coke Resistance of the Ni/Sr-Al₂O₃ Catalyst for Dry Reforming of Methane[J]. ACS Sustainable Chem Eng, 2023, **11**(49): 17415–17424.
- [30] QIAN L, CAI W, ZHANG L, et al. The promotion effect of hydrogen spillover on CH₄ reforming with CO₂ over Rh/MCF catalysts[J]. Appl Catal B: Environ, 2015, **164**: 168–175.
- [31] FANG R, TIAN P, YANG X, et al. Encapsulation of ultrafine metal-oxide nanoparticles within mesopores for biomass-derived catalytic applications[J]. Chem Sci, 2018, **9**(7): 1854–1859.
- [32] DAOURA O, DAHER S, et al. Influence of the swelling agents of siliceous mesocellular foams on the performances of Ni-based methane dry reforming catalysts[J]. ScienceDirect, 2018, **43**(36): 17205–17215.
- [33] MA Q, GUO L, FANG Y, et al. Combined methane dry reforming and methane partial oxidization for syngas production over high dispersion Ni based mesoporous catalyst[J]. Fuel Process Technol, 2019, **188**: 98–104.
- [34] CHEN L, JIANG Y, HUO H, et al. Metal-organic framework-based composite Ni@MOF as heterogeneous catalyst for ethylene trimerization[J]. Appl Catal A: Gen, 2020, **594**(25): 117457.
- [35] YE R, GONG W, SUN Z, et al. Enhanced stability of Ni/SiO₂ catalyst for CO₂ methanation: Derived from nickel phyllosilicate with strong metal-support interactions[J]. Energy, 2019, **188**(1): 116059.
- [36] ZHANG G, LIU J, XU Y, et al. A review of CH₄-CO₂ reforming to synthesis gas over Ni-based catalysts in recent years(2010-2017)[J]. Int J Hydrogen Energy, 2018, **43**(32): 15030–15054.
- [37] KIM W Y, JANG J S, RA E C, et al. Reduced perovskite LaNiO₃ catalysts modified with Co and Mn for low coke formation in dry reforming of methane[J]. Appl Catal A: Gen, 2019, **575**: 198–203.
- [38] OK SUNG JEON, HYESUNG LEE, et al. Strong metal-support interaction to proliferate the dry reforming of methane performance by in situ reduction[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2022, **14**(10): 12140–12148.
- [39] SHAO J, LI C, FEI Z, et al. MOFs-derived Ni@ZrO₂ catalyst for dry reforming of methane: Tunable metal-support interaction[J]. Mol Catal, 2024, **558**: 14028.
- [40] ALDOGHACHI A, HIN T Y, et al. Development of highly stable Ni-doped zeolitic imidazole framework (ZIF-67) based catalyst for CO₂ methanation reaction[J]. Int J Hydrogen Energy, 2024, **57**: 1474–1485.
- [41] DE S, ZHANG J, LU R, et al. Ni-based bimetallic heterogeneous catalysts for energy and environmental applications[J]. Energy Environ Sci, 2016, **9**(11): 3314–3347.