



厦门大学学报(自然科学版)

Journal of Xiamen University(Natural Science)

ISSN 0438-0479,CN 35-1070/N

《厦门大学学报(自然科学版)》网络首发论文

题目: Ni和Ce前驱体对Ni-CeO₂/SiO₂催化剂的甲烷部分氧化制合成气性能的影响
作者: 赵芝莹, 郑芳芳, 翁维正, 黄传敬, 万惠霖
收稿日期: 2019-07-08
网络首发日期: 2019-10-30
引用格式: 赵芝莹, 郑芳芳, 翁维正, 黄传敬, 万惠霖. Ni和Ce前驱体对Ni-CeO₂/SiO₂催化剂的甲烷部分氧化制合成气性能的影响. 厦门大学学报(自然科学版). <http://kns.cnki.net/kcms/detail/35.1070.N.20191030.1144.007.html>



网络首发: 在编辑部工作流程中, 稿件从录用到出版要经历录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿等阶段。录用定稿指内容已经确定, 且通过同行评议、主编终审同意刊用的稿件。排版定稿指录用定稿按照期刊特定版式(包括网络呈现版式)排版后的稿件, 可暂不确定出版年、卷、期和页码。整期汇编定稿指出版年、卷、期、页码均已确定的印刷或数字出版的整期汇编稿件。录用定稿网络首发稿件内容必须符合《出版管理条例》和《期刊出版管理规定》的有关规定; 学术研究成果具有创新性、科学性和先进性, 符合编辑部对刊文的录用要求, 不存在学术不端行为及其他侵权行为; 稿件内容应基本符合国家有关书刊编辑、出版的技术标准, 正确使用和统一规范语言文字、符号、数字、外文字母、法定计量单位及地图标注等。为确保录用定稿网络首发的严肃性, 录用定稿一经发布, 不得修改论文题目、作者、机构名称和学术内容, 只可基于编辑规范进行少量文字的修改。

出版确认: 纸质期刊编辑部通过与《中国学术期刊(光盘版)》电子杂志社有限公司签约, 在《中国学术期刊(网络版)》出版传播平台上创办与纸质期刊内容一致的网络版, 以单篇或整期出版形式, 在印刷出版之前刊发论文的录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿。因为《中国学术期刊(网络版)》是国家新闻出版广电总局批准的网络连续型出版物(ISSN 2096-4188, CN 11-6037/Z), 所以签约期刊的网络版上网络首发论文视为正式出版。

Ni 和 Ce 前驱体对 Ni-CeO₂/SiO₂ 催化剂的甲烷部分氧化制合成气性能的影响

赵芝莹, 郑芳芳, 翁维正[✉], 黄传敬, 万惠霖

(厦门大学化学化工学院, 固体表面物理化学国家重点实验室, 醇醚酯化工清洁生产国家工程实验室, 福建 厦门 361005)

✉通信作者 wzwen@xmu.edu.cn

摘要 以不同 Ni 和 Ce 的化合物为前驱体、商品 SiO₂ 为载体, 采用浸渍法制备了一系列 Ni/SiO₂、CeO₂/SiO₂ 和 Ni-CeO₂/SiO₂ 催化剂, 对 CeO₂ 在 SiO₂ 载体上的分散情况进行了表征, 在此基础上进一步探究了不同前驱体制备的 CeO₂/SiO₂ 对 Ni 的稳定情况以及 Ni-CeO₂/SiO₂ 催化剂的甲烷部分氧化 (methane partial oxidation, POM) 制合成气的反应性能, 并考察了 Ni 物种与 CeO₂ 之间的相互作用。研究发现, 以 Ce(NO₃)₃ 或 Ce(NO₃)₃ 添加柠檬酸 (CA) 制备的 CeO₂/SiO₂ 样品的 H₂-TPR 谱图中均同时出现了表面 CeO₂ 和体相 CeO₂ 物种的还原峰, 而以 Ce(CH₃COO)₃ 制备的 CeO₂/SiO₂ 样品上则主要含表面 CeO₂ 物种。不同前驱体制备的 1%Ni/SiO₂ 催化剂的 POM 反应稳定性均较差。向 1%Ni/SiO₂ 中添加 CeO₂ 后, 以硝酸盐或硝酸盐添加柠檬酸制备的 1%Ni-10%CeO₂/SiO₂ 催化剂的 POM 反应稳定性均显著提高, 说明相关样品上的 CeO₂ 物种可以较好地稳定催化剂上的 Ni 物种, 防止其在反应条件下烧结。通过 H₂-TPR 表征可知, 对于以 Ce(NO₃)₃ 或 Ce(NO₃)₃ 添加柠檬酸制备的 1%Ni-10%CeO₂/SiO₂ 催化剂, Ni 物种的还原峰温均有所提高, 说明相关样品上的 CeO₂ 与 Ni 物种之间存在较强的相互作用。而与以 Ni(CH₃COO)₂ 为前驱体制备的 1%Ni/SiO₂ 相比, 以 Ni(CH₃COO)₂ 和 Ce(CH₃COO)₃ 为前驱体制备的 1%Ni-10%CeO₂/SiO₂ 催化剂的 POM 反应稳定性并未得以显著改善, 其原因可能是该催化剂上的 CeO₂ 与 Ni 物种之间的相互作用较弱, 不利于稳定镍物种。

关键词 Ni-CeO₂/SiO₂; 前驱体; 甲烷部分氧化; 合成气

DOI: 10.6043/j.issn.0438-0479.201907006

Effects of nickel and ceria precursors on the performance of Ni-CeO₂/SiO₂ catalysts in methane partial oxidation to syngas

ZHAO Zhiying, ZHENG Fangfang, WENG Weizheng[✉], HUANG Chuanjing, WAN Huilin

(State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surface, National Engineering Laboratory for Green Chemical Productions of Alcohols-Ethers-Esters, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract Ni/SiO₂, CeO₂/SiO₂ and Ni-CeO₂/SiO₂ samples were prepared with an impregnation method using different Ni and Ce compounds as precursors and commercial SiO₂ as a supporter. We studied the dispersion of CeO₂ on SiO₂ surface in details and we found that there were both surface and bulk reduction peaks of CeO₂ prepared with Ce(NO₃)₃ and citric acid in H₂-TPR profiles. However, CeO₂ prepared with Ce(CH₃COO)₃ dominantly possessed the surface reduction peak in H₂-TPR profiles. Based on the results above, POM performance of Ni-CeO₂/SiO₂ catalysts and the interaction between NiO and CeO₂ were further studied. Through experiments, it was found that the POM performance of 1%Ni/SiO₂ catalysts prepared with different precursors was quite poor, especially the stability. When adding CeO₂ to 1%Ni/SiO₂ catalysts, the POM performance (particularly the stability) of the 1%Ni-10%CeO₂/SiO₂ catalysts prepared with acetate achieved a considerable improvement. H₂-TPR results showed that the reduction peak of Ni species for the 1%Ni-10%CeO₂/SiO₂-NO₃ and 1%Ni-10%CeO₂/SiO₂-CA catalysts shifts to higher temperatures compared to the 1%Ni/SiO₂-NO₃ and 1%Ni/SiO₂-CA catalysts. This means that there was a strong interaction between NiO and CeO₂ on these two catalysts. Therefore, CeO₂ could stabilize Ni species under reaction conditions. But the interaction between NiO and CeO₂ on the 1%Ni-10%CeO₂/SiO₂-Ac catalyst was relatively weak according to the H₂-TPR results. As a result, Ni species cannot be stabilized very well by CeO₂.

Key words Ni-CeO₂/SiO₂; precursors; methane partial oxidation; syngas

收稿日期: 2019-07-08

基金项目: 国家自然科学基金(21473144, 21872111); 教育部创新研究团队项目(IRT_14R31)

网络首发时间: 2019-10-30 13:06:51 网络首发地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/35.1070.N.20191030.1144.007.html>

甲烷部分氧化 (methane partial oxidation, POM) 制合成气是天然气优化利用的龙头反应之一, 因而倍受人们的关注^[1-2]。该反应是一个温和的放热过程, 产物中 H_2 与 CO 比值接近 2, 可直接用于后续的甲醇和费托合成等过程, 此外, 氧气的存在使反应中产生的积碳能以 CO 或 CO_2 的形式去除掉^[3-4]。在 POM 制合成气反应的催化剂中, 负载型 Ni 基催化剂因活性与贵金属 Rh 相当且价格低廉, 是最具工业应用前景的催化剂之一^[5-9]。但 Ni 基催化剂在 POM 反应条件下易烧结、积碳, 进而导致催化剂失活, 提高 Ni 基催化剂的稳定性对其工业化应用具有重要意义。

CeO_2 是一种具有萤石结构的稀土氧化物, Ce^{4+} 和 Ce^{3+} 价态可相互转化, 具有良好储存和释放氧的能力^[10-11], 是机动车尾气净化、 CO 选择性氧化、水汽变换和甲烷催化燃烧等催化剂的重要组成部分^[12-18], 也常被用于稳定分散的贵金属物种, 以提高其抗烧结性能^[19-20]。许多研究结果表明, CeO_2 的加入可增强金属与载体之间的相互作用, 进而提高金属活性组分的分散度^[7, 21-22]。Tang 等^[23]研究发现, 负载在 CeO_2 纳米棒上的 Ni 和 Ru 在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 的甲烷二氧化碳重整反应中仍能保持原子级分散, 金属与载体之间形成的 Ni-O-Ce 和 Ru-O-Ce 键对单原子的稳定起到了关键作用。但体相 CeO_2 的比表面积较小, 为了增大表面 CeO_2 物种的比例并改善其机械强度, 人们通常将其负载在 SiO_2 或 Al_2O_3 等高比表面积的载体上, 以更充分地发挥其优良的催化性能^[24-25]。Xie 等^[26]研究了介孔 SiO_2 负载的 NiCe/m SiO_2 催化剂在甲烷二氧化碳重整反应中的性能, 发现 CeO_2 的加入提高了表面氧物种的活性和可移动性, 减少了积碳的生成。在热分解的过程中, Ni^{2+} 嵌入 CeO_2 晶格中, 形成了 Ni-Ce-O 物种, Ni 与 CeO_2 之间的强相互作用限制了 Ni 颗粒的长大, 促进了高分散 Ni 纳米粒子的生成, 进而提高了催化剂的性能。Duarte 等^[27]向 Rh/ Al_2O_3 中加入 CeO_2 后, Rh/ CeO_2 - Al_2O_3 催化剂的甲烷水蒸气重整反应性能明显提升, 在 CeO_2 - Al_2O_3 的稳定作用下, Rh 物种在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 下反应 48 h 后粒径仍能保持在 2 nm 以下。

浸渍法是制备负载型催化剂常用的方法之一, 该方法具有操作简单、成本低、金属利用率高等优点。然而, 金属前驱体的性质会显著影响活性组分在载体上的分散情况。例如, Monteiro 等^[28]以 $PdCl_2$ 、 $Pd(NO_3)_2$ 和 $Pd(acac)_2$ 为前驱体, 采用浸渍法制备了一系列 Pd/ Al_2O_3 催化剂, 研究发现在以 $Pd(NO_3)_2$ 为前驱体制备的催化剂上 Pd 的分散度只有 16%, 而以 $PdCl_2$ 和 $Pd(acac)_2$ 为前驱体制备的催化剂中 Pd 的分散度高达 51%, 且更有利于 CO 的低温反应。为了探究不同前驱体对 Ni- CeO_2 / SiO_2 上 Ni 物种的分散情况以及 Ni 与 CeO_2 间相互作用的影响, 本研究以不同 Ce 和 Ni 的化合物为前驱体, 采用浸渍法制备了一系列的 CeO_2 / SiO_2 和 Ni/ SiO_2 样品。通过 X 射线衍射 (XRD)、透射电子显微镜 (TEM) 和氢气程序升温还原 (H_2 -TPR) 等对 CeO_2 和 Ni 物种在 SiO_2 载体上的分散情况进行了表征和讨论。在此基础上, 进一步考察了以不同前驱体制备的 Ni- CeO_2 / SiO_2 催化剂的 POM 制合成气的反应性能, 以及 Ni 与 CeO_2 之间的相互作用。

1 实验部分

1.1 试剂

SiO_2 (35~60 目) 购自 Sigma-Aldrich 公司; $Ce(CH_3COO)_3 \cdot H_2O$, 分析纯, 购自上海笛柏试剂; $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 、 $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 、 $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ 、一水合柠檬酸、浓硝酸和无水乙醇, 均为分析纯, 购自国药集团化学试剂有限公司; O_2/N_2 (体积比 21:79)、 H_2 (体积分数 99.99%)、 O_2/Ar (体积比 1:4) 和 N_2 (体积分数 99.999%) 均购自福州新航气体有限公司; 高纯 Ar (体积分数 99.999%)、 O_2/Ar (体积比 5:95)、 H_2/Ar (体积比 5:95) 和 CH_4 (体积分数 99.9%) 均购自林德气体有限公司。

1.2 催化剂的制备

1.2.1 SiO_2 载体的预处理

将 SiO_2 载体浸泡在 20% 的硝酸溶液中 24 h, 期间搅拌 3~5 次, 之后用蒸馏水洗涤至中性, 在 $110\text{ }^\circ\text{C}$ 下烘干后备用。取部分预处理的 SiO_2 载体于 20 mL/min $V(O_2):V(N_2) = 21:79$ 气流中以 $1\text{ }^\circ\text{C/min}$ 的速率升温至 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧 2 h, 所得的载体标记为 SiO_2 -800。

1.2.2 Ni-CeO₂/SiO₂ 催化剂的制备

1) 以硝酸盐和柠檬酸为前驱体

称取 0.651 2 g Ni(NO₃)₂·6H₂O 和 1.770 g Ce(NO₃)₃·6H₂O 分别溶于适量蒸馏水中, 定容至 250 mL 备用。其中, Ni 和 Ce 的质量浓度分别为 0.525 7 和 2.262 mg/mL。

按需移取一定体积的 Ni(NO₃)₂·6H₂O 或/和 Ce(NO₃)₃·6H₂O 溶液于 20 mL 蒸馏水中, 并按 $n(\text{Ni}):n(\text{柠檬酸}) = 1:1$ 和 $n(\text{Ce}):n(\text{柠檬酸}) = 1:1$ 的比例加入相应量的一水合柠檬酸。加入 0.50 g 经 110 °C 烘干的 SiO₂, 并在室温下静置 24 h。在 80 °C 加热除去溶剂后, 将所得固体于 20 mL/min V(O₂):V(N₂) = 21:79 气流中以 1 °C/min 的速率升温至 800 °C 焙烧 2 h, 所得的催化剂标记为 x%Ni-y%CeO₂/SiO₂-CA-800, 其中 x 和 y 分别为样品中 Ni 和 CeO₂ 的质量分数。

2) 以其他盐类为前驱体

按需移取一定体积的 Ni(NO₃)₂·6H₂O 或/和 Ce(NO₃)₃·6H₂O 溶液于 20 mL 蒸馏水中, 再向其中加入 0.50 g 经 110 °C 烘干的 SiO₂, 并在室温下静置 24 h。在 80 °C 加热除去溶剂后, 将所得固体于 20 mL/min V(O₂):V(N₂) = 21:79 气流中以 1 °C/min 的速率升温至 800 °C 焙烧 2 h, 所得的催化剂标记为 x%Ni-y%CeO₂/SiO₂-NO₃-800。

按照同样的方法, 以 Ni(CH₃COO)₂·4H₂O 和 Ce(CH₃COO)₃·H₂O 为前驱体制备相应的催化剂, 所得催化剂标记为 x%Ni-y%CeO₂/SiO₂-Ac-800。所用 Ni(CH₃COO)₂ 溶液中 Ni 的质量浓度为 31.25 mg/mL, Ce(CH₃COO)₃ 溶液中 Ce 的质量浓度为 2.296 mg/mL。

注: 为了在较短的反应时间内比较出各催化剂性能的差异, 我们将 Ni 的负载量设为 1%。此外, 文献报道^[29-32]当稀土氧化物的负载量为 8%~15% 时, 稀土氧化物可以较好地分散在载体 SiO₂ 表面, 但若稀土氧化物的负载量过高, 则会堵塞载体 SiO₂ 的孔道, 导致载体的比表面积急剧下降。所以, 本文中 CeO₂ 的负载量设为 10%。

1.3 POM 反应性能评价

催化剂的 POM 制合成气的反应性能评价实验在微型固定床流动反应装置上进行。催化剂 (42.0 mg) 在 700 °C 的 H₂ 中预还原 60 min 后, 于同温下切换成 V(CH₄):V(O₂):V(Ar) = 2:1:4 原料气 (空速 = 1 × 10⁵ mL/(g·h)) 进行反应。原料气比例和反应尾气组成用配有热导检测器 (TCD) 和 TDX-02 填充柱 (3 m) 的上海海欣 GC-950 型气相色谱仪在线分析, 载气为高纯 Ar。柱温、汽化室和热导检测器的温度均为 110 °C, 电流为 70 mA。采用乙醇/液氮浴为冷阱除去 H₂O, 原料气流速用皂沫流量计测定。CH₄ 的转化率, CO 和 H₂ 的选择性参照文献^[33]中所列的公式进行计算。

1.4 催化剂的表征

催化剂的比表面积采用 BET 方法在 Micromeritics Tristar 3000 物理吸附仪上测定。测定前, 样品 (约 0.2 g) 在 300 °C 下抽真空预处理 2 h。然后以氮气为吸附质, 在液氮温度下吸附, 测定样品的比表面积、孔径和孔容。

催化剂的体相组成及结构采用日本理学 (Rigaku) 公司生产的多晶粉末 XRD 仪测定。以 Cu K_α (λ = 0.154 06 nm) 为辐射源, 电压为 40 kV, 电流为 30 mA, 扫描区间为 10 ~90 °, 扫描速度为 5 (°)/min。实验采用在相同条件下连续采谱 4 次的方法以提高谱图的信噪比。

H₂-TPR 实验在自行搭建的 TPR-气相色谱 (上海海欣 GC-950) 装置上进行。以 20 mL/min V(H₂):V(Ar) = 5:95 为载气和还原气, 以 20 mL/min V(O₂):V(Ar) = 5: 95 为氧化气。还原过程中生成的水用液氮和乙醇调制的固-液混合物为冷阱冷却除去, 升温过程中 H₂ 的消耗量由热导检测器测量。新鲜样品 (100.0 mg) 在氧化气中升温至 400 °C 处理 30 min 后降至 20 °C, 再切入还原气吹扫至基线平稳, 最后以 10 °C/min 的速率升温至 900 °C, 得到催化剂的 TPR 谱图。

催化剂活性组分的颗粒大小及形貌观察在 Phillips FEI Tecnai 20 型高分辨 TEM 上进行, 加速电压为 200 kV, 分辨率为 0.1 nm。取少量粉末样品于 5 mL 无水乙醇中, 超声分散 2 h 后, 用喷有碳膜的铜网捞取浊液 10 次, 随后自然晾干, 备用。对每个样品上的金属颗粒做粒径统计和加权平均, 测量约 300 个颗粒的尺寸后, 绘制粒径分布图并计算出纳米颗粒的平均粒径。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的物化表征

2.1.1 BET 测试

表 1 为不同样品的比表面测试结果。由表中数据可知, 与 SiO_2 -800 样品相比, 1%Ni/ SiO_2 -800 催化剂的比表面积和孔容积变化不大, 这可能是因为 Ni 的负载量较小。而负载了 CeO_2 后, 10% CeO_2 / SiO_2 -800 和 1%Ni-10% CeO_2 / SiO_2 -800 催化剂的比表面积和孔容积较 SiO_2 -800 样品明显减小, 说明较高负载量 CeO_2 的引入堵塞了一部分孔道, 导致催化剂的比表面积减小。

表1 催化剂的比表面积 (S_{BET})、孔容和孔径
Tab. 1 Specific surface area (S_{BET}), pore volume and aperture of the catalysts

催化剂	$S_{\text{BET}} / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	孔容/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔径/ nm
SiO_2	473	0.85	7.22
SiO_2 -800	460	0.82	7.10
10% CeO_2 / SiO_2 - NO_3 -800	414	0.76	5.60
10% CeO_2 / SiO_2 -Ac-800	388	0.70	5.50
10% CeO_2 / SiO_2 -CA-800	360	0.65	5.61
1%Ni/ SiO_2 - NO_3 -800	436	0.81	7.46
1%Ni/ SiO_2 -Ac-800	451	0.76	6.77
1%Ni/ SiO_2 -CA-800	433	0.80	7.40
1%Ni-10% CeO_2 / SiO_2 - NO_3 -800	375	0.68	7.21
1%Ni-10% CeO_2 / SiO_2 -Ac-800	376	0.69	7.36
1%Ni-10% CeO_2 / SiO_2 -CA-800	375	0.67	7.12

2.1.2 XRD 表征

除了比表面积和孔结构以外, 催化剂上各物种的分散情况也是影响反应性能的重要因素。图 1 为不同前驱体制备的 Ni-CeO₂/ SiO_2 -800 样品的 XRD 谱图。由图 1 (a) 可以看出, 以 $\text{Ce}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ 为前驱体制得的样品上 CeO_2 物种的衍射峰强度最弱; 而以 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 为前驱体制得的样品上 CeO_2 物种的衍射峰强度最强, 说明 10% CeO_2 / SiO_2 - NO_3 -800 上的 CeO_2 在 SiO_2 载体表面的分散度相对较差。对比图 1 (b) 和图 (c) 可知, 不论是否添加 CeO_2 , 以柠檬酸制备的催化剂上均未出现 NiO 的晶相衍射峰, 说明该催化剂上的 NiO 在 SiO_2 载体上的分散性较好; 以 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 为前驱体制备的催化剂在未添加 CeO_2 时出现了明显的 NiO 衍射峰 ($2\theta = 37.2^\circ, 43.3^\circ, 62.9^\circ, 75.4^\circ$ 和 79.4° , PDF: No. 00-047-1049), 加入 CeO_2 后, NiO 的衍射峰强度明显减小, 说明 CeO_2 的加入有助于 NiO 的分散^[26]; 但以 $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 为前驱体制备的催化剂在掺入 CeO_2 后, NiO 的衍射峰强度反而增强。

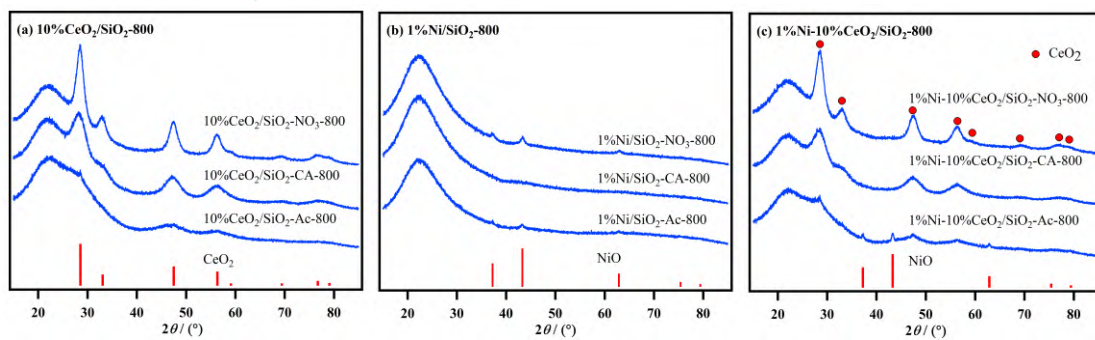
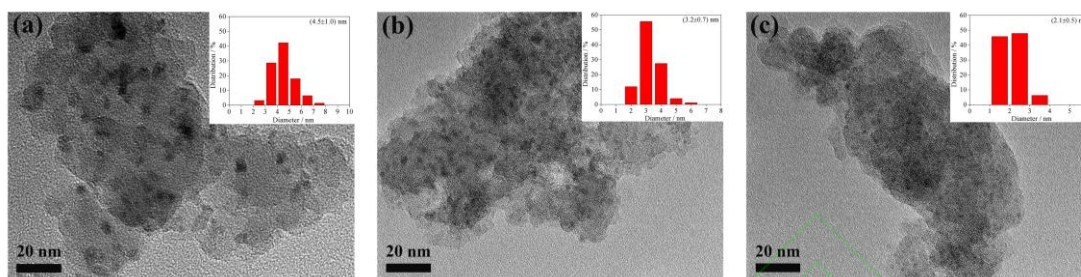


图 1 不同前驱体制备的催化剂的 XRD 谱图
Fig. 1 XRD patterns of the catalysts prepared by different precursors

2.1.3 TEM 表征

为了更直观地了解 NiO 和 CeO₂ 在载体上的分散情况,对催化剂进行了 TEM 表征。图 2 为不同前驱体制备的 10%CeO₂/SiO₂-800 样品的 TEM 图和粒径分布图。由图可知,10%CeO₂/SiO₂-NO₃-800 样品上 CeO₂ 的平均粒径最大,约为 4.5 nm,10%CeO₂/SiO₂-Ac-800 样品上 CeO₂ 的平均粒径最小,约为 2.1 nm,这与上述 XRD 的表征结果相符。

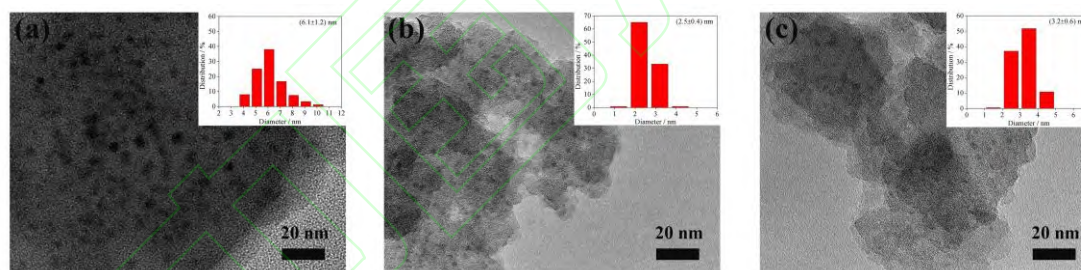


(a) 10%CeO₂/SiO₂-NO₃-800; (b) 10%CeO₂/SiO₂-CA-800; (c) 10%CeO₂/SiO₂-Ac-800

图 2 不同前驱体制备的 10%CeO₂/SiO₂-800 样品的 TEM 图和 CeO₂ 粒径分布图

Fig. 2 TEM images of the 10%CeO₂/SiO₂-800 samples prepared by different precursors and particle size distribution of CeO₂

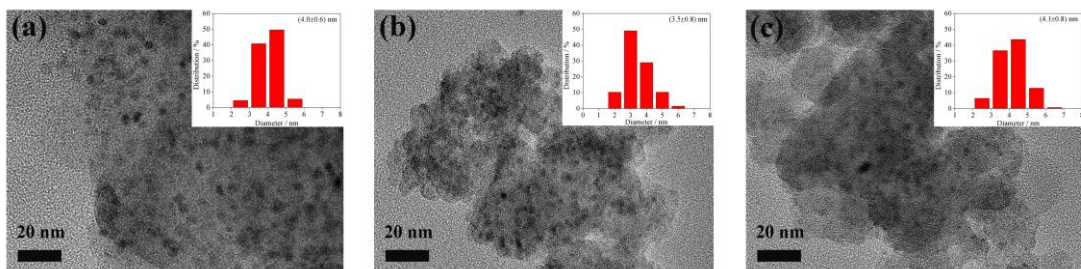
图 3 和图 4 分别为以 3 种前驱体制备的 1%Ni/SiO₂-800 和 1%Ni-10%CeO₂/SiO₂-800 催化剂的 TEM 图和 NiO 粒径分布图。由图可知,未加 CeO₂ 时,1%Ni/SiO₂-CA-800 和 1%Ni/SiO₂-Ac-800 催化剂上 NiO 的平均粒径都较小,分别为 2.5 和 3.2 nm,而 1%Ni/SiO₂-NO₃-800 催化剂上 NiO 的平均粒径均相对较大。加入 CeO₂ 后,以醋酸盐或添加柠檬酸制备的催化剂上 NiO 的平均粒径变化不大,约为 3~4 nm,而以硝酸盐制备的催化剂上 NiO 的平均粒径显著减小,说明 CeO₂ 不仅有助于提高 NiO 的分散度,还可稳定 NiO,防止其在高温条件下团聚,这与上述 XRD 表征结果相符。



(a) 1%Ni/SiO₂-NO₃-800; (b) 1%Ni/SiO₂-CA-800; (c) 1%Ni/SiO₂-Ac-800

图 3 不同前驱体制备的 1%Ni/SiO₂-800 催化剂的 TEM 图和 NiO 的粒径分布图

Fig. 3 TEM images of the 1%Ni/SiO₂-800 catalysts prepared by different precursors and particle size distribution of NiO



(a) 1%Ni-10%CeO₂/SiO₂-NO₃-800; (b) 1%Ni-10%CeO₂/SiO₂-CA-800; (c) 1%Ni-10%CeO₂/SiO₂-Ac-800

图 4 不同前驱体制备的 1%Ni-10%CeO₂/SiO₂-800 催化剂的 TEM 图和 NiO 的粒径分布图

Fig. 4 TEM images the 1%Ni-10%CeO₂/SiO₂-800 catalysts prepared by different precursors and particle size distribution of NiO

2.1.4 H₂-TPR

为了考察催化剂上 NiO 与 CeO₂ 以及 SiO₂ 载体之间相互作用, 对催化剂进行了 H₂-TPR 表征。图 3 (a) 为不同前驱体制备的 10%CeO₂/SiO₂-800 样品的 H₂-TPR 谱图。参考相关文献^[34]可知, 位于 500~600 °C 的还原峰归属于表面 CeO₂ 物种的还原, 高于 700 °C 的还原峰归属于体相 CeO₂ 物种的还原。10%CeO₂/SiO₂-Ac-800 样品只在 566 °C 处出现了一个与表面 CeO₂ 相关的还原峰; 而 10%CeO₂/SiO₂-NO₃-800 样品上除了在 500~600 °C 范围出现与表面 CeO₂ 相关的还原峰外, 还在 788 °C 处出现了与体相 CeO₂ 相关的还原峰, 说明 10%CeO₂/SiO₂-NO₃-800 样品上 CeO₂ 物种的分散情况较 10%CeO₂/SiO₂-Ac-800 样品差。而 10%CeO₂/SiO₂-CA-800 样品上 CeO₂ 的分散情况介于上述两者之间, 这与 XRD 和 TEM 的表征结果一致。

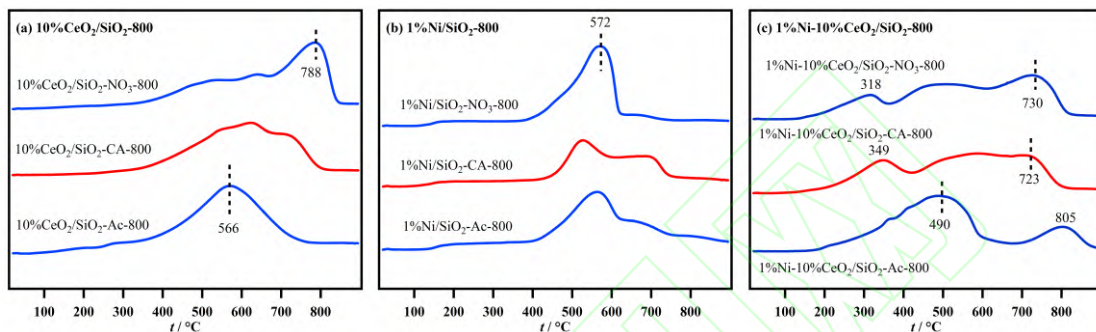


图 5 不同前驱体制备的催化剂的 H₂-TPR 谱图
Fig. 5 H₂-TPR profiles of the catalysts prepared by different precursors

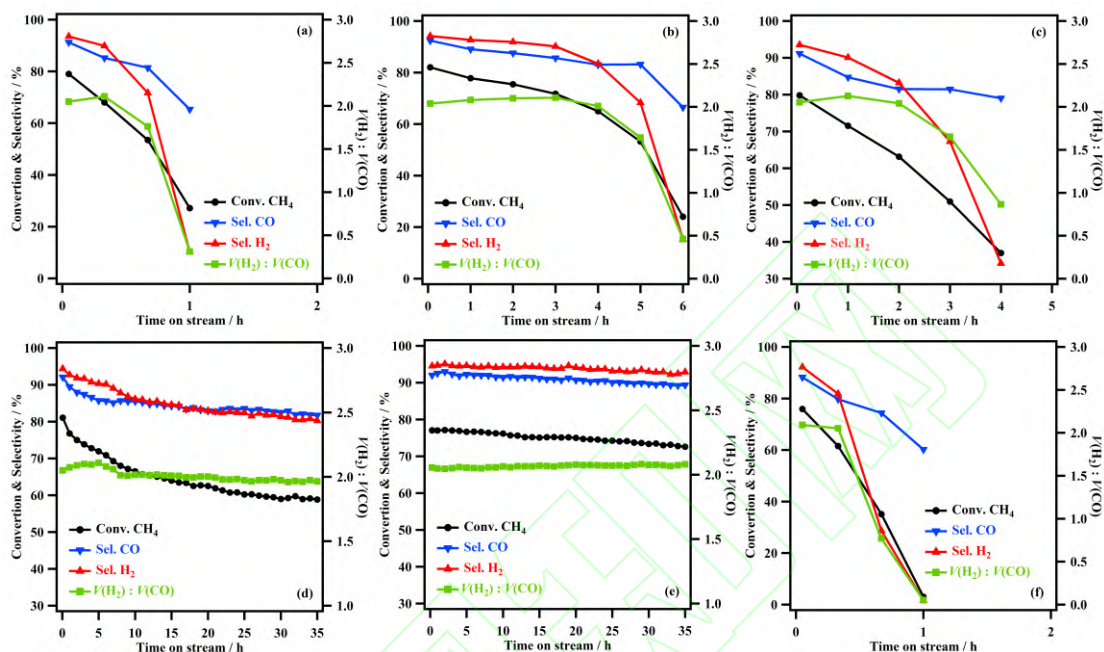
图 5 (b) 为不同前驱体制备的 1%Ni/SiO₂-800 催化剂的 H₂-TPR 谱图。与 1%Ni/SiO₂-CA-800 和 1%Ni/SiO₂-Ac-800 催化剂相比, 1%Ni/SiO₂-NO₃-800 催化剂上 Ni 物种的还原峰温整体偏低, 最高还原峰温出现在 572 °C 附近, 说明该催化剂上的 Ni 物种与 SiO₂ 载体之间的相互作用相对较弱, 这与该催化剂上 Ni 物种的分散性较差是一致的。

图 5 (c) 为不同前驱体制备的 1%Ni-10%CeO₂/SiO₂-800 催化剂的 H₂-TPR 谱图。结合相关文献^[35-36]以及上述 H₂-TPR 和 XRD 的表征结果可以推断: 在图 5 (c) 中, 位于 650~850 °C 之间的还原峰归属于与 CeO₂ 相互作用较强的 NiO 和 CeO₂ 的共同还原峰 (或者 Ni-Ce 固溶体的还原峰)。但不同前驱体制备的催化剂上 NiO 与 CeO₂ 相互作用的强弱不同, 其中 1%Ni-10%CeO₂/SiO₂-Ac-800 催化剂上 NiO 与 CeO₂ 的相互作用较弱 (XRD 图中该样品上 NiO 的晶相衍射峰较强), NiO 的还原峰主要出现在 400~500 °C 之间, 而 650~850 °C 之间的还原峰主要为 CeO₂ 的还原; 但对于 1%Ni-10%CeO₂/SiO₂-NO₃-800 和 1%Ni-10%CeO₂/SiO₂-CA-800 催化剂, NiO 与 CeO₂ 的相互作用较强 (XRD 图中这两个样品上均未检测到 NiO 的晶相衍射峰), 位于 650~850 °C 之间的还原峰主要源于与 CeO₂ 相互作用较强的 NiO 或 Ni 与 CeO₂ 形成的 Ni-Ce 固溶体的还原峰, 而位于 300~400 °C 之间的还原峰归属于与 CeO₂ 相互作用较弱的 NiO 以及表面 CeO₂ 物种的还原。

2.2 POM 反应性能评价

图 6 为不同前驱体制备的 1%Ni/SiO₂-800 和 1%Ni-10%CeO₂/SiO₂-800 催化剂的 POM 反应性能。由图可知, 未添加 CeO₂ 时, 各 1%Ni/SiO₂-800 催化剂的 POM 反应性能 (特别是稳定性) 均较差, 其中添加柠檬酸制备的催化剂稳定性相对较好, 这与其含有较多与 SiO₂ 作用较强的 Ni 物种是一致的。加入 CeO₂ 后, 1%Ni-10%CeO₂/SiO₂-NO₃-800 和 1%Ni-10%CeO₂/SiO₂-CA-800 催化剂的 POM 反应性能 (特别是稳定性) 均有所提高。例如, 1%Ni/SiO₂-CA-800 催化剂在 6 h 反应时间内, CH₄ 的转化率由 81% 降至 22%, H₂ 的选择性由 94% 降至 15%; 而 1%Ni-10%CeO₂/SiO₂-CA-800 催化剂在反应 35 h 后, CH₄ 的转化率仍保持在 70% 左右。从 H₂-TPR 的表征结果可以看出, 10%CeO₂/SiO₂-NO₃-800 和 10%CeO₂/SiO₂-CA-800 上除了含有表面 CeO₂ 物种外还存在部分体相 CeO₂ 物种, 两者共存可能更有利于增强 CeO₂ 与镍物种之间的相互作用, 防止其在高温反应条件下烧结, 进而提高催化剂的 POM 反应

活性和稳定性^[26]。相比之下, 1%Ni-10%CeO₂/SiO₂-Ac-800 催化剂的 POM 反应稳定性没有得到明显改善, 这可能是由于 10%CeO₂/SiO₂-Ac-800 上的 CeO₂ 物种主要是表面 CeO₂ 物种, 与同时含有表面和体相 CeO₂ 物种的 1%Ni-10%CeO₂/SiO₂-NO₃-800 和 1%Ni-10%CeO₂/SiO₂-CA-800 等体系相比, 1%Ni-10%CeO₂/SiO₂-Ac-800 上的 CeO₂ 与镍物种之间的相互作用较弱, 不利于稳定镍物种。这也与 1%Ni-10%CeO₂/SiO₂-Ac-800 的 XRD 图上出现较强的 NiO 物种衍射峰的实验结果是一致的。



(a) 1%Ni/SiO₂-NO₃-800; (b) 1%Ni/SiO₂-CA-800; (c) 1%Ni/SiO₂-Ac-800;

(d) 1%Ni-10%CeO₂/SiO₂-NO₃-800; (e) 1%Ni-10%CeO₂/SiO₂-CA-800; (f) 1%Ni-10%CeO₂/SiO₂-Ac-800

图 6 不同前驱体制备的催化剂的 POM 反应性能

Fig. 6 POM performance of the catalysts prepared by different precursors

上述催化剂经 700 °C 的 POM 反应后在 Ar 气氛中降至室温, 然后对反应后的催化剂作进一步表征。图 7 为不同前驱体制备的 1%Ni/SiO₂-800 和 1%Ni-10%CeO₂/SiO₂-800 催化剂经 POM 反应后的 XRD 图, 图 8 和图 9 分别为不同前驱体制备的 1%Ni/SiO₂-800 和 1%Ni-10%CeO₂/SiO₂-800 催化剂经 POM 反应后的 TEM 照片和 Ni 物种的粒径分布图。由图 7 (a) 可知, 经过 1 h 的 POM 反应后, 1%Ni/SiO₂-NO₃-800 催化剂上出现了明显的 NiO 的晶相衍射峰, NiO 的平均粒径也由 6.1 nm 增大至 12.2 nm, 出现了明显的团聚 (图 8 (a))。在图 7 (b) 中, 1%Ni-10%CeO₂/SiO₂-NO₃-800 和 1%Ni-10%CeO₂/SiO₂-CA-800 催化剂经过 35 h 的 POM 反应后, 催化剂上 NiO 的晶相衍射峰均较弱。从图 9 (a) 和图 9 (b) 中也可以看出反应后 NiO 的平均粒径仍保持在 5 nm 以内, 这可能是由于相关催化剂上的表面 CeO₂ 物种和体相 CeO₂ 物种共存更有利于增强 CeO₂ 与镍物种之间的相互作用, 防止镍物种在高温反应条件下烧结。但 1%Ni-10%CeO₂/SiO₂-Ac-800 催化剂经过 1 h 的 POM 反应后不但出现了 NiO 的晶相衍射峰, 还出现了金属 Ni 的晶相衍射峰 ($2\theta = 44.5^\circ, 51.8^\circ$ 和 76.4° , PDF: No. 00-004-0850), Ni 物种的平均粒径 (图 9 (c)) 也增长至 38.3 nm, 这可能是由于 10%CeO₂/SiO₂-Ac-800 上的 CeO₂ 物种主要是表面 CeO₂ 物种, 1%Ni-10%CeO₂/SiO₂-Ac-800 上的 CeO₂ 与镍物种之间的相互作用较弱, 不利于稳定镍物种, 从而使镍物种在反应过程中出现显著的烧结, 进而导致 POM 反应性能下降。

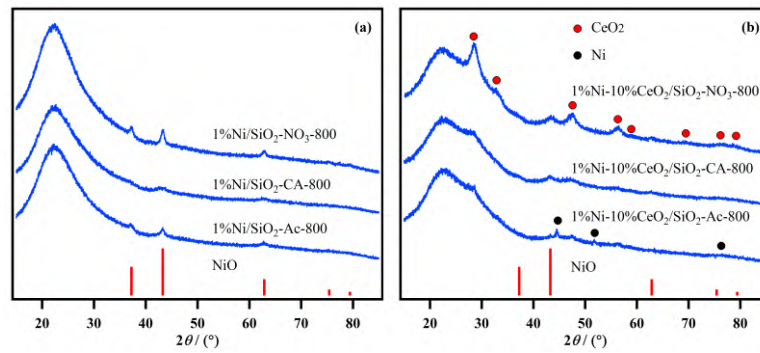
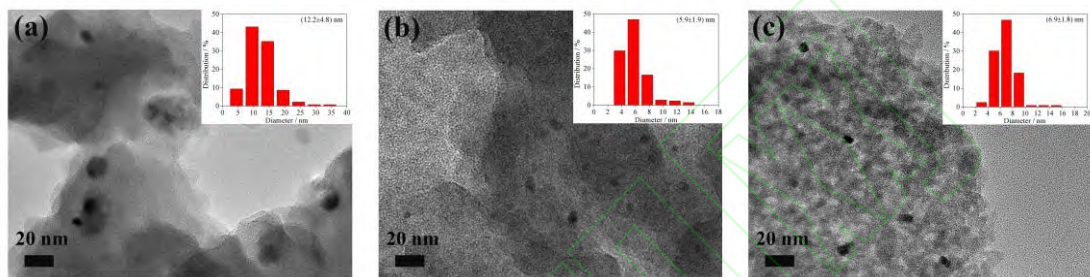


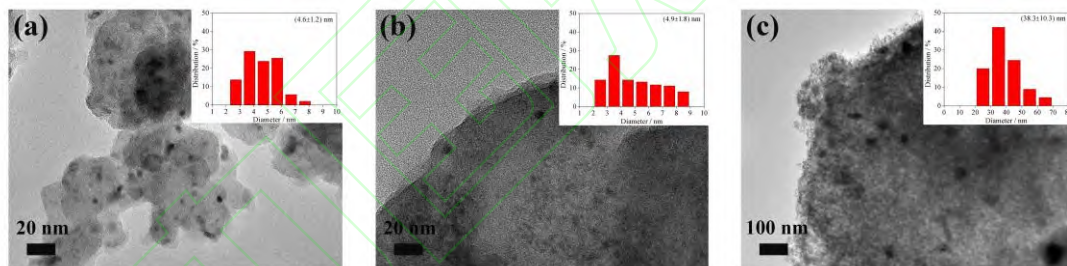
图 7 1%Ni/SiO₂-800 (a)和 1%Ni-10%CeO₂/SiO₂-800 (b)催化剂经 POM 反应后的 XRD 谱图
Fig. 7 XRD patterns of 1%Ni/SiO₂-800 (a) and 1%Ni-10%CeO₂/SiO₂-800 (b) catalysts after POM reaction



(a) 1%Ni/SiO₂-NO₃-800; (b) 1%Ni/SiO₂-CA-800; (c) 1%Ni/SiO₂-Ac-800

图 8 1%Ni/SiO₂-800 催化剂经 POM 反应后的 TEM 照片和 Ni 物种的粒径分布图

Fig. 8 TEM images of the 1%Ni/SiO₂-800 catalysts and particle size distribution of the Ni species after POM reaction



(a) 1%Ni-10%CeO₂/SiO₂-NO₃-800; (b) 1%Ni-10%CeO₂/SiO₂-CA-800; (c) 1%Ni-10%CeO₂/SiO₂-Ac-800

图 9 1%Ni-10%CeO₂/SiO₂-800 催化剂经 POM 反应后的 TEM 照片和 Ni 物种的粒径分布图

Fig. 9 TEM images of the 1%Ni-10%CeO₂/SiO₂-800 catalysts and particle size distribution of the Ni species after POM reaction

3 结论

以不同 Ni 和 Ce 的化合物为前驱体, 采用浸渍法制备了 10%CeO₂/SiO₂, 1%Ni/SiO₂ 和 1%Ni-10%CeO₂/SiO₂ 等样品。研究发现, 以 Ce(NO₃)₃ 或 Ce(NO₃)₃ 添加柠檬酸 (CA) 制备的 CeO₂/SiO₂ 样品的 H₂-TPR 谱图中均同时出现了表面 CeO₂ 和体相 CeO₂ 物种的还原峰, 而以 Ce(CH₃COO)₃ 制备的 CeO₂/SiO₂ 样品上则主要含表面 CeO₂ 物种。以此为基础, 进一步探究了不同前驱体制备的 CeO₂/SiO₂ 对 Ni 物种的稳定情况以及 Ni-CeO₂/SiO₂ 催化剂的 POM 反应性能。研究表明, 不同前驱体制备的 1%Ni/SiO₂ 催化剂的 POM 反应稳定性均较差。向 1%Ni/SiO₂ 中添加 CeO₂ 后, 以硝酸盐或硝酸盐添加柠檬酸制备的 1%Ni-10%CeO₂/SiO₂ 催化剂的 POM 反应稳定性均显著提高, 说明相关样品上的 CeO₂ 物种可以较好地稳定催化剂上的 Ni 物种, 防止其在反应条件下烧结。通过 H₂-TPR 表征可知, 对于以 Ce(NO₃)₃ 或 Ce(NO₃)₃ 添加柠檬酸制备的 1%Ni-10%CeO₂/SiO₂ 催化剂, Ni 物种的还原峰温均有所提高, 说明相关样品上的 CeO₂ 与 Ni 物种之间存在较强的相互作用。而与以 Ni(CH₃COO)₂ 为前驱体制备的 1%Ni/SiO₂ 相比, 以 Ni(CH₃COO)₂ 和 Ce(CH₃COO)₃ 为前驱体制备的 1%Ni-10%CeO₂/SiO₂ 催化剂

的 POM 反应稳定性并未得以显著改善,其原因可能是该催化剂上的 CeO₂ 与 Ni 物种之间的相互作用较弱,不利于稳定镍物种。

参考文献:

- [1] CHOUDHARY T V, CHOUDHARY V R. Energy-efficient syngas production through catalytic oxy-methane reforming reactions[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2008, 47 (10): 1828-1847.
- [2] KORUP O, GOLDSMITH C F, WEINBERG G, et al. Catalytic partial oxidation of methane on platinum investigated by spatial reactor profiles, spatially resolved spectroscopy, and microkinetic modeling[J]. *Journal of Catalysis*, 2013, 297: 1-16.
- [3] BOULLOSA-EIRAS S, ZHAO T J, VANHAECKE E, et al. Partial oxidation of methane to synthesis gas on Rh/Zr_xCe_{1-x}O₂-Al₂O₃[J]. *Catalysis Today*, 2011, 178 (1): 12-24.
- [4] ASENCIOS Y J O, NASCENTE P A P, ASSAF E M. Partial oxidation of methane on NiO-MgO-ZrO₂ catalysts[J]. *Fuel*, 2012, 97: 630-637.
- [5] AU C T, WANG H Y, WAN H L. Mechanistic studies of CH₄/O₂ conversion over SiO₂-supported nickel and copper catalysts[J]. *Journal of Catalysis*, 1996, 158 (1): 343-348.
- [6] LI L, HE S C, SONG Y Y, et al. Fine-tunable Ni@porous silica core-shell nanocatalysts: synthesis, characterization, and catalytic properties in partial oxidation of methane to syngas[J]. *Journal of Catalysis*, 2012, 288: 54-64.
- [7] CHOUDHARY V R, MAMMON A S, SANSARE S D. Selective oxidation of methane to CO and H₂ over Ni/MgO at low temperatures[J]. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 1992, 31 (9): 1189-1190.
- [8] TORNIAINEN P M, CHU X, SCHMIDT L D. Comparison of monolith-supported metals for the direct oxidation of methane to syngas[J]. *Journal of Catalysis*, 1994, 146 (1): 1-10.
- [9] WANG Y L, LI Q, WENG W Z, et al. Catalytic behaviors and stability of Y₂O₃-modified Ni/SiO₂ for partial oxidation of methane into synthesis gas[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2016, 32 (11): 2776-2784.
- [10] YAO H C, YUYAO Y F. Ceria in automotive exhaust catalysts[J]. *Journal of Catalysis*, 1984, 86 (2): 254-265.
- [11] TROVARELLI A. Catalytic properties of ceria and CeO₂-containing materials[J]. *Catalysis Reviews*, 1996, 38 (4): 439-520.
- [12] TABAKOVA T, AVGOUROPOULOS G, PAPAVALIIOU J, et al. CO-free hydrogen production over Au/CeO₂-Fe₂O₃ catalysts: part 1. impact of the support composition on the performance for the preferential CO oxidation reaction[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2011, 101 (3): 256-265.
- [13] TABAKOVA T, MANZOLI M, PANEVA D, et al. CO-free hydrogen production over Au/CeO₂-Fe₂O₃ catalysts: part 2. impact of the support composition on the performance in the water-gas shift reaction[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2011, 101 (3-4): 266-274.
- [14] FU Q, SALTSBURG H, Flytzani-Stephanopoulos M. Active nonmetallic Au and Pt species on ceria-based water-gas shift catalysts[J]. *Science*, 2003, 301 (5635): 935-938.
- [15] DAI Q G, BAI S X, LOU Y, et al. Sandwich-like PdO/CeO₂ nanosheet@HZSM-5 membrane hybrid composite for methane combustion: self-redispersion, sintering-resistance and oxygen, water-tolerance[J]. *Nanoscale*, 2016, 8 (18): 9621-9628.
- [16] MATSUMOTO S. Recent advances in automobile exhaust catalysts[J]. *Catalysis Today*, 2004, 90 (3/4): 183-190.
- [17] LIU L J, CAO Y, SUN W J, et al. Morphology and nanosize effects of ceria from different precursors on the activity for NO reduction[J]. *Catalysis Today*, 2011, 175 (1): 48-54.
- [18] CHEN J Y, WANYAN Y J, ZENG J X, et al. Surface engineering protocol to obtain an atomically dispersed Pt/CeO₂ catalyst with high activity and stability for CO oxidation[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6 (11): 14054-14062.
- [19] JONES J, XIONG H F, DELARIVA A T, et al. Thermally stable single-atom platinum-on-ceria catalysts via atom trapping[J]. *Science*, 2016, 353 (6295): 150-154.
- [20] VARGA E, PUSZTAI P, OSZKÓ A, et al. Stability and temperature-induced agglomeration of Rh nanoparticles supported by CeO₂[J]. *Langmuir*, 2016, 32 (11): 2761-2770.
- [21] SINGHA R K, SHUKLA A, YADAV A, et al. Effect of metal-support interaction on activity and stability of Ni-CeO₂ catalyst for partial oxidation of methane[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 202: 473-488.
- [22] TAPIA-PARADA K, VALVERDE-AGUILAR G, MANTILLA A, et al. Synthesis and characterization of Ni/Ce-SiO₂ and Co/Ce-TiO₂ catalysts for methane decomposition[J]. *Fuel*, 2013, 110: 70-75.
- [23] TANG Y, WEI Y C, WANG Z Y, et al. Synergy of single-atom Ni₁ and Ru₁ sites on CeO₂ for dry reforming of CH₄[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, 141 (18): 7283-7293.
- [24] KĘPIŃSKI L, WOŁCYRZ M. Spreading and phase transformations in highly dispersed CeO₂/SiO₂ and Pd/CeO₂/SiO₂ systems[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 1997, 131 (1): 121-130.
- [25] STRUNK J, VINING W C, BELL A T. Synthesis of different CeO₂ structures on mesoporous silica and characterization of their reduction properties[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115 (10): 4114-4126.
- [26] XIE T, ZHAO X Y, ZHANG J P, et al. Ni nanoparticles immobilized Ce-modified mesoporous silica via a novel sublimation-deposition strategy for catalytic reforming of methane with carbon dioxide[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015, 40 (31): 9685-9695.
- [27] DUARTE R B, KRUMEICH F, VAN BOKHOVEN J A. Structure, activity, and stability of atomically dispersed Rh in methane steam reforming[J]. *ACS Catalysis*, 2014, 4 (5): 1279-1286.
- [28] MONTEIRO R S, DIEGUEZ L C, SCHMAL M. The role of Pd precursors in the oxidation of carbon monoxide over Pd/Al₂O₃ and Pd/CeO₂/Al₂O₃ catalysts[J]. *Catalysis Today*, 2001, 65 (1): 77-89.
- [29] 郑芳芳. 以乙酰丙酮盐为前驱体的高分散、抗烧结负载型金属催化剂的制备和表征及其甲烷部分氧化制合成气性能[D]. 厦门: 厦门大学, 2017.
- [30] BENSALAM A, BOZON-VERDURAZ F, DELAMAR M, et al. Preparation and characterization of highly dispersed silica-supported ceria[J]. *Applied Catalysis A: General*, 1995, 121: 81-93.
- [31] STRUNK J, VINING W C, BELL A T. Synthesis of different CeO₂ structures on mesoporous silica and characterization of their reduction properties[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115: 4114-4126.
- [32] LUO J J, CHU W, XU H Y, et al. Low-temperature CO oxidation over CuO-CeO₂/SiO₂ catalysts: effect of CeO₂ content and carrier porosity[J]. *Journal of Natural Gas Chemistry*, 2010, 19: 355-361.
- [33] LIU Y, HUANG F Y, LI J M, et al. In situ Raman study on the partial oxidation of methane to synthesis gas over Rh/Al₂O₃ and Ru/Al₂O₃ catalysts[J]. *Journal of Catalysis*, 2008, 256 (2): 192-203.
- [34] TROVARELLI A, DELEITENBURG C, DOLCETTI G, et al. CO₂ methanation under transient and steady-state conditions over Rh/CeO₂ and CeO₂-promoted Rh/SiO₂: The role of surface and bulk ceria[J]. *Journal of Catalysis*, 1995, 151 (1): 111-124.

- [35] PALMA V, RUOCCO C, MELONI E, et al. Renewable hydrogen from ethanol reforming over CeO_2 - SiO_2 based catalysts[J]. *Catalysts*, 2017, 7 (8): 226-241.
- [36] SUN L Z, TAN Y S, ZHANG Q D, et al. Effects of Y_2O_3 -modification to $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts on autothermal reforming of methane with CO_2 to syngas[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013, 38 (4): 1892-1900.

