

Ce 改性 Ni/MnO_x 催化剂 用于甲烷干重整的研究

施冰梅, 储伟*, 蔡国兵
(四川大学化学工程学院, 四川 成都 610065)

摘要:采用氧化还原沉淀法制备了系列 $x\text{Ce}(100-x)\text{MnO}_x$ (简记为 $x\text{C}(100-x)\text{M}$, x 分别为 0、10%、30%、50%、80%、100%) 复合氧化物, 通过浸渍法负载 Ni 制备 Ni/ $x\text{C}(100-x)\text{M}$ 系列催化剂。以 CH₄ 干重整反应制合成气为模型反应, 研究 Ce 与 Mn 质量比对 Ni/CeMnO_x 催化剂活性的影响。结果表明, 在 Ni/MnO_x 催化剂中引入 Ce 助剂, 提高了催化剂的比表面积和表面碱性位点数量, 改善了催化剂的还原能力。在系列 Ni/CeMnO_x 催化剂中, Ce 与 Mn 质量比对反应活性有着显著的影响, Ce 质量分数的增加有利于提高 CH₄ 和 CO₂ 转化率, 在反应温度为 700°C 和 $V(\text{CH}_4)/V(\text{CO}_2)=1:1$ 的条件下, Ni80C20M 催化剂的 CH₄ 和 CO₂ 转化率相对较高, CH₄ 转化率为 73.90%, CO₂ 转化率为 79.38%。

关键词: 甲烷干重整; 合成气; Ni 基催化剂; Ce 助剂; 复合氧化物

中图分类号: TQ426; TE665.3

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2024)07-0199-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.07.035

Ce-modified Ni/MnO_x catalysts for methane dry reforming

SHI Bing-mei, CHU Wei*, CAI Guo-bing

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

Abstract: $x\text{Ce}(100-x)\text{MnO}_x$ ($x = 0\%, 10\%, 30\%, 50\%, 80\%$, and 100% , respectively), a series of composite oxides, are prepared via the redox precipitation method. Ni/CeMnO_x series catalysts are then prepared by loading Ni onto $x\text{Ce}(100-x)\text{MnO}_x$ through the impregnation method. The dry reforming reaction of CH₄ to syngas is served as a model reaction to study the influence of the mass ratio of Ce/Mn on the activity of Ni/CeMnO_x catalysts. It is found that the addition of Ce additives into Ni/MnO_x catalysts increases the specific surface area and the number of surface basic sites, as well as improves the reduction ability of the catalysts. Additionally, Ce addition improves the catalysts' reduction ability. In the Ni/CeMnO_x series catalysts, the mass ratio of Ce to Mn significantly impacts the reaction activity. The higher Ce mass fraction is beneficial for enhancing the conversion rates of CH₄ and CO₂. Notably, at 700°C and $V(\text{CH}_4)/V(\text{CO}_2)=1:1$, the conversion rates of CH₄ and CO₂ over Ni80Ce20Mn catalyst are relatively high, 73.90% and 79.38%, respectively.

Key words: methane dry reforming; syngas; Ni-based catalyst; Ce additives; composite oxides

温室气体中 CH₄ 和 CO₂ 带来的环境问题引起人们的广泛关注。CH₄ 干重整技术可以将 CH₄ 和 CO₂ 进行转化制合成气, 所获得的合成气是后续费托工艺生产高附加值化学产品的基础原料^[1-2]。Ni 基催化剂价格低廉且具有与贵金属基催化剂相近的催化活性而受到人们的重视和研究^[3]。CH₄ 干重整反应是一个吸热反应, 需要在高温下才能获得较好的反应活性, 但 Ni 纳米颗粒在高温下容易发生烧结和积碳, 从而导致催化剂快速失活^[4]。为此, 如何提高 Ni 基催化剂的抗积碳和抗烧结是 CH₄ 干重整研究的关键。通过选用具有氧化还原性质、碱性或与 Ni 发生强相互作用的载体如 CeO₂ 和 CeZrO₂ 等, 可以有效地减缓催化剂的烧结和积碳^[5-8]。

MnO_x 因具有多价态而易发生氧化还原的理化性质, 在 VOCs、CO 氧化、脱硝、CH₄ 干重整等反应中被广泛用作载体、助剂或催化剂^[9]。Dong 等^[10] 报道在 MnO₂ 中掺杂 Ni 可以提高 MnO₂ 的还原能力、晶格氧浓度和晶格氧迁移, 从而提高反应活性。王宁等^[11] 报道 Mn 的存在提高了 Co/CeZrO_x 催化剂晶格氧浓度和表面氧空位的迁移。由于 MnO_x 在焙烧过程中容易烧结, 需要通过过渡金属元素或稀土金属元素等对其进行改性以提高其稳定性和催化活性, 其中 Ce 是改性 MnO_x 使用最多的稀土元素^[12-13]。CeO₂ 是一种具有丰富氧空位和氧迁移的碱性氧化物, 被广泛用作助剂和载体^[14-15]。Arena 等^[16] 以 CO 催化氧化为反应模型研究了 Ce 的掺杂

收稿日期: 2023-11-07; 修回日期: 2024-04-27

作者简介: 施冰梅 (1996-), 女, 硕士生, 研究方向为甲烷转化催化剂, 1921346478@qq.com; 储伟 (1965-), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事催化材料与化学工艺研究, 通讯联系人, chuwei1965@scu.edu.cn。

对 MnCeO_x 催化剂的影响,实验结果发现与未改性的 MnO_x 相比,Ce 的掺杂提高了 MnO_x 的比表面积、分散性、催化剂还原性以及热稳定性。万杰等^[17]采用水热法合成了不同 Ce/Mn 比例的纳米棒 $\text{CeO}_2-\text{MnO}_x$ 系列催化剂,并将其用于氯苯完全催化氧化实验,研究发现当 Ce/Mn 摩尔比为 1:8 时, $\text{CeO}_2-\text{MnO}_x$ 催化剂具有最佳的催化活性和优异的稳定性, $\text{CeO}_2-\text{MnO}_x$ 系列催化剂之间的强相互作用能促进 $(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+})\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ 的氧化还原循环,提高了氧空位浓度和氯苯的转化率。

笔者通过引入 Ce 来调控 Ni/ MnO_x 催化剂的组成和结构,研究 Ce/Mn 质量比对 Ni/ CeMnO_x CH_4 干重整催化剂活性的影响。通过 XRD、XPS、TG 等手段研究 Ce 改性对 Ni/ MnO_x 催化剂的晶相、还原能力和表面碱性位点数量的影响以及 Ni-Ce-Mn 三元离子之间的协同作用。

1 实验部分

1.1 催化剂制备

1.1.1 氧化还原沉淀法制备系列 CeMnO_x 复合氧化物

将一定量的 KMnO_4 溶于 100 mL 去离子水配成溶液 A。将一定量的 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于 100 mL 去离子水配成溶液 B。将 B 溶液和 1 mol/L KOH 逐滴加入 A 溶液中,调节 pH 到 7.5~8.5。然后在 60℃ 下老化 2 h。过滤、去离子水洗涤 3 次后将固体干燥过夜。干燥后的样品在马弗炉中 400℃ 焙烧 6 h 得到 $x\text{Ce}(100-x)\text{MnO}_x$ (x 分别为 0%、10%、30%、50%、80%、100%) 复合氧化物,将其标记为 $x\text{C}(100-x)\text{M}$ 。

1.1.2 浸渍法制备 10% Ni/ CeMnO_x 催化剂

将一定量 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶解在适量体积的 H_2O 中,接着加入 2.0 g CeMnO_x 复合氧化物,室温下搅拌 30 min,老化 3 h,放入 60℃ 烘箱干燥过夜。干燥后的样品在马弗炉中 600℃ 焙烧 6 h 得到 Ni/ $x\text{C}(100-x)\text{M}$ 催化剂。

1.2 催化剂的表征

利用 X-射线衍射仪(XRD, Rigaku Ultima IV)、X 射线光电子能谱仪(XPS, XSAM800)、氢气程序升温还原(H_2 -TPR, TP-5080)和热重分析仪(TG, HCT-4 微机差热天平)等对催化剂的组成、结构和氧化还原性质进行表征,探讨 Ni/ CeMnO_x 催化剂与 CH_4 干重整反应之间的构效关系。

1.3 性能研究

在微型固定床反应器中进行了催化剂的 CH_4

干重整活性测试。将 100 mg 催化剂与 500 mg 石英砂混合后装入内径为 10 mm 的不锈钢管中。在反应前,催化剂在 N_2 气流中升温至 600℃,然后切换为 30 mL/min H_2 还原 2 h。还原结束后在 N_2 流中将反应炉温度升至 700℃,并切换为 50 mL/min 40% CH_4 /40% CO_2 /20% N_2 。反应后气体经过冷凝装置进入配有热导检测器(TCD)的 SP-7890 气相色谱进行分析。 CH_4 转化率、 CO_2 转化率、CO 选择性、 H_2 选择性和 H_2/CO 比的计算式分别为:

$$X_{\text{CH}_4} = [(n_{\text{CH}_4,\text{in}} - n_{\text{CH}_4,\text{out}})/n_{\text{CH}_4,\text{in}}] \times 100\% \quad (1)$$

$$X_{\text{CO}_2} = [(n_{\text{CO}_2,\text{in}} - n_{\text{CO}_2,\text{out}})/n_{\text{CO}_2,\text{in}}] \times 100\% \quad (2)$$

$$S_{\text{CO}} = \{[(n_{\text{CH}_4,\text{in}} + n_{\text{CH}_4,\text{out}}) + (n_{\text{CO}_2,\text{in}} - n_{\text{CO}_2,\text{out}})] / (n_{\text{CH}_4,\text{in}} + n_{\text{CO}_2,\text{out}})\} \times 100\% \quad (3)$$

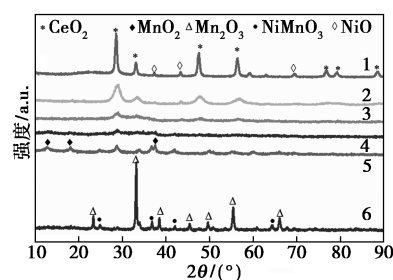
$$S_{\text{H}_2} = [(n_{\text{CH}_4,\text{in}} - n_{\text{CH}_4,\text{out}})/2n_{\text{CH}_4,\text{in}}] \times 100\% \quad (4)$$

$$\text{H}_2/\text{CO} = F_{\text{H}_2,\text{out}}/F_{\text{CO},\text{out}} \quad (5)$$

2 结果与讨论

2.1 Ni/ CeMnO_x 催化剂的结构与吸附分析

焙烧后样品的 XRD 谱图如图 1 所示。从图 1 中可以看出,NiM 样品中观察到 Mn_2O_3 (PDF# 71-0636) 和 NiMnO_3 (PDF# 75-2089) 的衍射峰,并没有观察到 NiO,说明 NiM 催化剂中 Ni 主要以 NiMnO_3 为主。随着 Ce 质量分数的增加, Mn_2O_3 和 NiMnO_3 的衍射峰开始消失,说明载体的结晶度较差,NiO (PDF# 78-0423) 的衍射峰信号逐渐出现, CeO_2 (PDF# 34-0394) 的衍射峰信号逐渐增强,说明 Ce 质量分数的增加,提高了 CeO_2 的结晶度。其中在 Ni10C90M 样品中观察到 MnO_2 (PDF# 71-0636) 的弱衍射峰信号,说明 Ce 的掺杂使部分 MnO_x 以 MnO_2 形式存在。焙烧后样品的孔结构参数如表 1 所示。从表 1 可知,与 NiM 样品相比,系列 Ni/ $x\text{C}(100-x)\text{M}$ 催化剂的比表面积和孔容随着 Ce 质量分数的增加而增加,其中 Ni80C20M 具有相对较大的比表面积和孔容。



1—NiC; 2—Ni80C20M; 3—Ni50C50M; 4—Ni30C70M;
5—Ni90C10M; 6—NiM

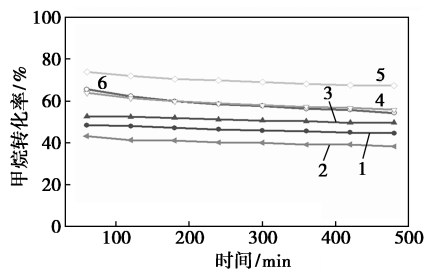
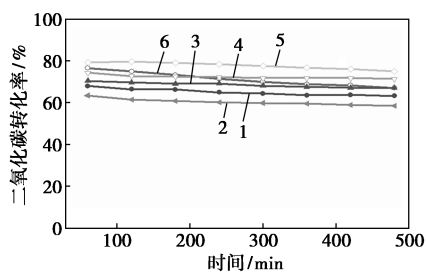
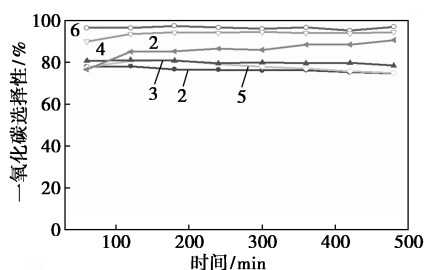
图 1 焙烧后样品的 XRD 谱图

表1 焙烧后样品的孔结构参数

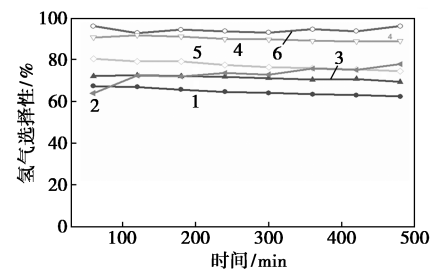
催化剂	比表面积/ (m ² ·g ⁻¹)	孔容/ (cm ³ ·g ⁻¹)	平均孔径/ nm
NiM	11.52	0.1437	28.03
Ni10C90M	29.00	0.1126	14.14
Ni30C70M	41.01	0.1593	19.74
Ni50C50M	56.47	0.2096	16.63
Ni80C20M	70.63	0.2730	15.89
NiC	36.87	0.1145	10.58

2.2 Ni/CeMnO_x 催化剂的甲烷干重整活性

在700℃和 $V(\text{CH}_4)/V(\text{CO}_2) = 1:1$ 条件下,通过固定床反应器考察了系列Ni/ $x\text{C}(100-x)\text{M}$ 催化剂在CH₄干重整中的活性,结果如图2所示。从图2中可以看出,在NiCM催化剂中,CeMn质量比对反应活性有着明显的影响,CH₄和CO₂转化率随着Ce质量分数的增加而提高,其中当Ce质量分数在80%时,Ni80C20M拥有相对较高的CH₄和CO₂转化率,CH₄转化率为73.90%,CO₂转化率为79.38%,其CH₄转化率比Ni10C90M提高了41.49%,CO₂转

(a) CH₄ 转化率(b) CO₂ 转化率

(c) CO 选择性

(d) H₂ 选择性

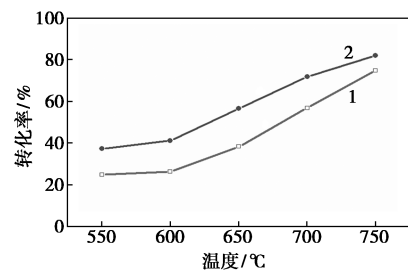
1—NiM;2—Ni10C90M;3—Ni30C70M;4—Ni50C50M;
5—Ni80C20M;6—NiC

图2 CH₄催化活化干重整反应随在线时间的变化情况

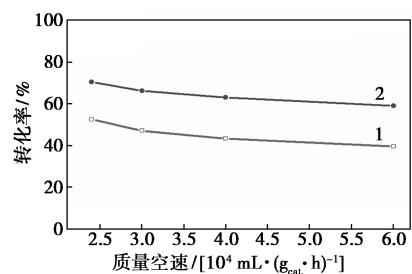
化率比Ni10C90M提高了20.06%。在反应过程中CO₂转化率始终高于CH₄转化率,这是因为在CH₄干重整中一直伴随着逆水气变换反应^[18]。

2.3 反应温度和空速对反应活性的影响

温度和质量空速对Ni30C70M催化CH₄干重整反应活性的影响如图3所示。从图3(a)中可以看出,CH₄转化率随着温度的升高而升高,这是因为CH₄干重整反应是吸热反应,高温有利于反应的进行^[19]。从图3(b)中可以看出,在700℃下,CH₄和CO₂转化率随质量空速的增加而下降,这与反应气与催化剂表面活性位点的接触时间变短和吸附反应物的量减少有关^[20]。



(a) 温度



(b) 质量空速

1—CH₄ 转化率;2—CO₂ 转化率

图3 温度和质量空速对Ni30C70M催化CH₄干重整反应活性的影响

2.4 催化剂表面元素分析及价态分析

为了进一步了解系列 $\text{Ni}_x\text{C}(100-x)\text{M}$ 催化剂的表面组成和氧化状态,采用 XPS 对还原后的系列 $\text{Ni}_x\text{C}(100-x)\text{M}$ 催化剂中 Ni2p、Mn2p、Ce3d 和 O1s 进行分析,结果如图 4 所示。

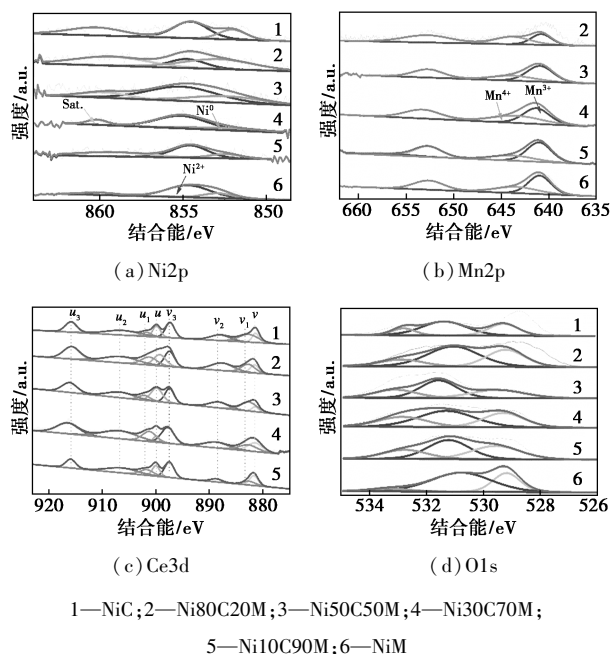


图 4 还原后 $\text{Ni}_x\text{C}(100-x)\text{M}$ 催化剂的 XPS 谱图

从图 4(a)中可以看出,在 852.03~852.91 eV、854.54~855.10 eV 和 859.21~860.22 eV 观察到的峰信号归属于 Ni、 Ni^{2+} 和 Ni^{2+} 的行星峰^[21-22]。与 NiM 催化剂相比,NiCM 催化剂中 Ni 的结合能向低结合能偏移,说明 Ce 的掺杂诱导电子从载体向 Ni 转移,增强了 Ni 和载体之间的相互作用力。 Ni^0 是 CH_4 干重整反应的活性位点, Ni^0 质量分数越高,反应活性越强^[23],为此对峰进行拟合处理并计算了 Ni^0 的质量分数,结果如表 2 所示。从表 2 可知,还原后的 Ni80C20M 催化剂表面 Ni^0 质量分数相对较高,为 41.49%,与活性结果相符合。从图 4(b)中可以看出,结合能在 640.76~641.33 eV、643.47~643.85 eV 和 652.62~652.79 eV 分别归属于 Mn^{3+} 、 Mn^{4+} 和 Mn^{4+} 的行星峰^[21-22]。Ce3d XPS 区域一般包含 8 不同 Ce 氧化态(Ce^{3+} 和 Ce^{4+})及其 4f 构型峰。从图 4(c)中可以看出, $\text{Ni}_x\text{C}(100-x)\text{M}$ 催化剂上 Ce3d XPS 光谱显示了 4 个峰,对应于 Ce^{4+} 的 2 对自旋轨道分裂双重特征。 u 和 v 分别代表 $\text{Ce}3d_{5/2}$ 和 $\text{Ce}3d_{3/2}$ 自旋轨道分裂,其中标签为 u, u_2, u_3, v, v_2 和 v_3 的峰归因于 Ce^{4+} 物种,而命名为 v_1 和 u_1 的峰归因于 Ce^{3+} ^[4,24]。从图 4(d)中可以看出,O1s 光谱中

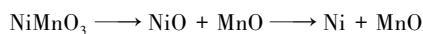
可以拟合成 3 个峰。结合能在 -529.50、-531.22 eV 和 -532.80 eV 附近的 3 个峰分别归属于晶格氧、表面吸附氧和水的吸附氧^[25]。晶格氧迁移产生的氧空位有利于活化 CO_2 和消除积碳^[26-27]。从表 2 可知,NiCM 催化剂晶格氧浓度比 NiM 高,说明 Ce 的掺杂有利于提高催化剂的晶格氧浓度。

表 2 通过 XPS 计算出 $\text{Ni}_x\text{C}(100-x)\text{M}$ 催化剂中不同价态的 Ni 和 O_α 含量

催化剂	$w(\text{Ni}^0)/\%$	$w(\text{Ni}^{2+})/\%$	$\text{O}_\alpha/(O_\alpha+O_\beta+O_\omega)/\%$
NiM	18.50	69.86	29.13
Ni10C90M	15.44	49.53	35.38
Ni30C70M	18.93	69.59	29.68
Ni50C50M	27.31	57.66	30.49
Ni80C20M	41.49	19.13	32.64
NiC	20.74	44.95	31.40

2.5 催化剂的氧化还原性质和 CO_2 -TPD 分析结果

为进一步了解催化剂表面上的还原性质,采用 H_2 -TPR 对系列 $\text{Ni}_x\text{C}(100-x)\text{M}$ 催化剂进行了测试,结果如图 5(a)所示。从图 5(a)中可以看出,从 233℃到 440℃的还原峰依赖于 NiO 的还原程度以及 Ni 和 CeO_2 之间的相互作用力强度。温度低于 280℃的还原峰归于化学吸附氧的还原,在 280~440℃的还原峰一部分是 NiC 表面上 NiO 的还原;另一部分是与 CeO_2 具有强相互作用力的 NiO 还原引起^[28]。通过 XRD 分析可知,NiM 中主要存在 NiMnO_3 和 Mn_2O_3 两种氧化物。根据文献^[29]可知, NiMnO_3 还原过程如下:



NiM 中第 1 个还原峰归于第 1 步(NiMnO_3 还原后生成 NiO 和 MnO);第 2 个还原峰是由第 2 步(NiO 还原成 Ni)或者 Mn_2O_3 还原成 MnO 引起。而在温度 >500℃观察到 Ni50C50M 和 Ni80C20M 存在宽的还原峰是表面 CeO_2 发生还原且还原峰朝着低温转移,这是因为部分 Mn 掺杂促进了 CeO_2 的还原。与 NiM 催化剂相比, Ni10C90M、Ni30C70M、Ni50C50M 和 Ni80C20M 催化剂没有观察到明显的 2 个还原峰,说明 Ce 的掺杂提高了锰氧化物的还原性质。这些催化剂的还原温度朝着低温偏移,其中 Ni80C20M 催化剂的还原峰温度最低,大约在 345℃,说明在这些催化剂中, Ni80C20M 催化剂的 NiO 更容易被还原,与 XPS 结果相符合。

采用 CO_2 -TPD 对系列 $\text{Ni}_x\text{C}(100-x)\text{M}$ 催化剂

进行 CO₂ 吸附能力分析,结果如图 5(b)所示。从图 5(b)中可以看出,CO₂-TPD 分布曲线一般在低温(50~200℃)、中等温度(200~400℃)和高温(>400℃)有 3 个明显的解吸峰,分别对应着 Brønsted 碱性位点(表面-OH 组)、中等强度的 Lewis 酸碱位点和强碱性位点^[21,28]。制备的催化剂在 400℃ 以下有着明显的解吸峰,说明这些催化剂更多地为弱碱性位点和中等强度碱性位点。通过积分计算可得,在系列 Ni_xC(100-x)M 催化剂的 CO₂-TPD 分布曲线中,与 NiM 催化剂相比,Ce 的掺杂提高了 NiCM 催化剂的碱性位点,其中 Ni80C20M 催化剂表面总碱性位点的峰面积最大,这可以为 CO₂ 提供更多的吸附位点。

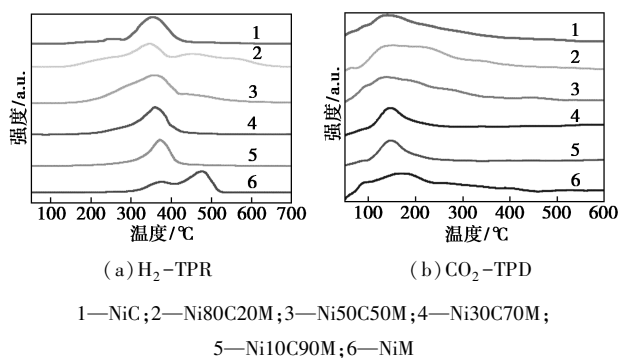


图 5 系列 Ni_xC(100-x)M 催化剂的 H₂-TPR 和 CO₂-TPD 分布曲线

2.6 反应后样品的微观结构和热重结果

为了考察催化剂表面沉积碳的形貌,采用 TEM 对其进行分析,结果如图 6 所示。从图 6 可知,CH₄ 干重整反应后使 NiC、NiM、Ni30C70M 和 Ni80C20M 催化剂表面有着丰富的丝状碳。部分丝状碳呈现卷曲的形状,这些卷曲的丝状碳互相缠绕。为了进一步了解催化剂表面积碳情况,采用 TG 对系列已使用 Ni_xC(100-x)M 催化剂进行了测试,结果如图 7 所示。从图 7 中可以看出,反应 8 h 后,催化剂的失重率大小为: Ni10C90M<Ni30C70M<NiM<Ni50C50M<Ni80C10M<NiC,其中 Ni10C90M 和 NiC 的失重率分别为 1.18% 和 56.46%,说明 Mn 在一定程度上可以减少积碳的生成,有利于提高催化剂的稳定性。

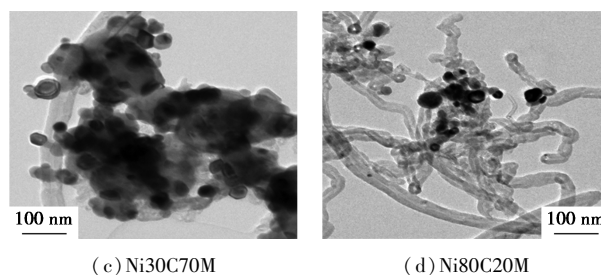
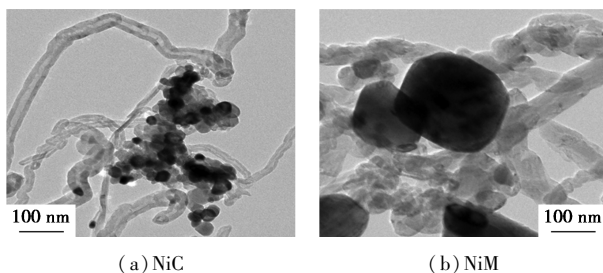


图 6 已使用催化剂的 TEM 图

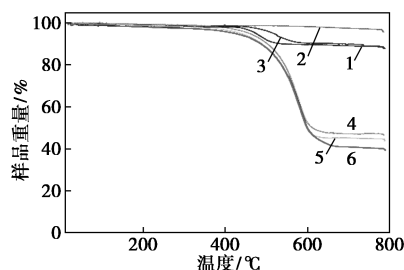


图 7 已使用催化剂的热重分布曲线

3 结论

通过氧化还原沉淀法和浸渍法制备了 Ni/_xC(100-x)M 系列催化剂,将其应用于 CH₄ 干重整反应制合成气中,以研究 CeMn 质量比对催化剂活性的影响。在 NiCM 系列催化剂中,Ce 质量分数对反应活性有着显著的影响,CH₄ 和 CO₂ 转化率随着 Ce 质量分数的提高而提高,其中在 700℃ 和 V(CH₄):V(CO₂)为 1 的条件下,Ni80C20M 催化剂有着较高的 CH₄ 转化率和 CO₂ 转化率,而 Ni10C90M 催化剂有着较低的 CH₄ 和 CO₂ 转化率,CH₄ 转化率为 38.30%,CO₂ 转化率为 58.56%。XRD、XPS 和 TG 等表征结果可知:与未改性的 Ni/MnO_x 催化剂相比,采用 Ce 改性后的 Ni/MnO_x 催化剂中 NiO 更容易还原且提高了表面碱性位点数量,提高了催化剂表面活性位点 Ni⁰ 的质量分数并促进 CO₂ 吸附,从而提高了反应活性。

参考文献

- [1] Abbas M, Eom H S, Byun J Y, *et al.* Dry reforming of methane using a novel microreactor fabricated from stacking of stainless steel wire-mesh support catalysts [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2023, 418: 138044.
- [2] Wang S, Wang Y, Yao L, *et al.* Temperature hysteresis in dry reforming of methane on Ni/SBA-15 catalyst: Low temperature activity originated from the synergy of Ni⁰ and carbon nanotubes [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2023, 333: 122756.

- [3] Akri M, Zhao S, Li X, *et al.* Atomically dispersed nickel as coke-resistant active sites for methane dry reforming[J]. *Nature Communications*, 2019, 10(1): 5181.
- [4] Han K, Yu W, Xu L, *et al.* Reducing carbon deposition and enhancing reaction stability by ceria for methane dry reforming over Ni@SiO₂@CeO₂ catalyst[J]. *Fuel*, 2021, 291: 120182.
- [5] Marinho A L A, Rabelo-Neto R C, Epron F, *et al.* Embedded Ni nanoparticles in CeZrO₂ as stable catalyst for dry reforming of methane[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 268: 118387.
- [6] Wu J, Gao J, Lian S, *et al.* Engineering the oxygen vacancies enables Ni single-atom catalyst for stable and efficient C—H activation[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, 314: 121516.
- [7] Wang S, Lu G Q, Millar G J. Carbon dioxide reforming of methane to produce synthesis gas over metal-supported catalysts: State of the art[J]. *Energy & Fuels*, 1996, 10(4): 896–904.
- [8] 士丽敏, 储伟, 陈慕华, 等. 挥发性有机化合物催化燃烧用铂基催化剂的研究进展[J]. *现代化工*, 2006, 26(5): 24–28.
- [9] Sui C, Zeng S, Ma X, *et al.* Research progress of catalytic oxidation of volatile organic compounds over Mn-based catalysts—A review[J]. *Reviews in Inorganic Chemistry*, 2023, 43(1): 1–12.
- [10] Dong Y, Zhao J, Zhang J Y, *et al.* Synergy of Mn and Ni enhanced catalytic performance for toluene combustion over Ni-doped α -MnO₂ catalysts [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 388: 124244.
- [11] Wang N, Chu W, Zhang T, *et al.* Manganese promoting effects on the Co-Ce-Zr-O_x nano catalysts for methane dry reforming with carbon dioxide to hydrogen and carbon monoxide [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 170: 457–463.
- [12] Qi K, Xie J, Fang D, *et al.* Performance enhancement mechanism of Mn-based catalysts prepared under N₂ for NO_x removal: Evidence of the poor crystallization and oxidation of MnO_x [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2017, 38(5): 845–851.
- [13] Francesco, Arena. Multipurpose composite MnCeO_x catalysts for environmental applications [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2014, 4: 1890–1898.
- [14] Daza C E, Kiennemann A, Moreno S, *et al.* Dry reforming of methane using Ni-Ce catalysts supported on a modified mineral clay[J]. *Applied Catalysis A General*, 2009, 364(1/2): 65–74.
- [15] Tu P H, Sakamoto M, Sasaki K, *et al.* Synthesis of flowerlike ceria-zirconia solid solution for promoting dry reforming of methane[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, 47(100): 42171–42184.
- [16] Arena F, Di Chio R, Fazio B, *et al.* Probing the functionality of nanostructured MnCeO_x catalysts in the carbon monoxide oxidation: Part I. Influence of cerium addition on structure and CO oxidation activity[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 210: 14–22.
- [17] Wan J, Tao F, Shi Y, *et al.* Designed preparation of nano rod shaped CeO₂-MnO_x catalysts with different Ce/Mn ratios and its highly efficient catalytic performance for chlorobenzene complete oxidation: New insights into structure-activity correlations[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 433: 133788.
- [18] Li X, Li D, Tian H, *et al.* Dry reforming of methane over Ni/La₂O₃ nanorod catalysts with stabilized Ni nanoparticles [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 202: 683–694.
- [19] Shi C, Wang S, Ge X, *et al.* A review of different catalytic systems for dry reforming of methane: Conventional catalysis-alone and plasma-catalytic system [J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2021, 46: 101462.
- [20] Mirzaei F, Rezaei M, Meshkani F. Coprecipitated Ni-Co bimetallic nanocatalysts for methane dry reforming[J]. *Chemical Engineering & Technology*, 2014, 37(6): 973–978.
- [21] Wang Y, Zhao Q, Li L, *et al.* Dry reforming of methane over Ni-ZrO_x catalysts doped by manganese: On the effect of the stability of the structure during time on stream [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2021, 617: 118120.
- [22] Gao F, Tang X, Yi H, *et al.* Novel Co- or Ni-Mn binary oxide catalysts with hydroxyl groups for NH₃-SCR of NO_x at low temperature [J]. *Applied Surface Science*, 2018, 443: 103–113.
- [23] Zhang Y, Zeng R, Zu Y, *et al.* Low-temperature dry reforming of methane tuned by chemical speciations of active sites on the SiO₂ and γ -Al₂O₃ supported Ni and Ni-Ce catalysts [J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2022, 48: 76–90.
- [24] Ginting E, Du L, Zhou J. Morphology and electronic properties of Ni supported on Mn-doped CeO₂ (1 1 1) thin films [J]. *Applied Surface Science*, 2020, 514: 145850.
- [25] Arena F, Trunfio G, Fazio B, *et al.* Nanosize effects, physicochemical properties, and catalytic oxidation pattern of the redox-precipitated MnCeO_x system [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113(7): 2822–2829.
- [26] Wang Y, Chan Y S, Zhang R, *et al.* Insights into the contribution of oxygen vacancies on CO₂ activation for dry reforming of methane over ceria-based solid solutions [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 481: 148360.
- [27] Yang J, Hu S, Shi L, *et al.* Oxygen Vacancies and Lewis acid sites synergistically promoted catalytic methane combustion over perovskite oxides [J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 55(13): 9243–9254.
- [28] Zhou R, Mohamedali M, Ren Y, *et al.* Facile synthesis of multi-layered nanostructured Ni/CeO₂ catalyst plus in-situ pre-treatment for efficient dry reforming of methane [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, 316: 121696.
- [28] Ouaguenouni H S, Benadda A, Kiennemann A, *et al.* Preparation and catalytic activity of nickel-manganese oxide catalysts in the reaction of partial oxidation of methane [J]. *Comptes rendus-Chimie*, 2009, 12(6/7): 740–747. ■