氨辅助沉淀法 Ni/SiO_2 催化剂的甲烷干重整催化性能研究

俞择修[1],刘元俏[2],金慧瑶[1],黄礼智[1],刘亚丽[1],崔　莎[1],魏勤洪[1,3],刘　辉[4],王路辉[1,5*]
(1.浙江海洋大学石油化工与环境学院,浙江 舟山 316022; 2.山东雅美科技有限公司,山东 滨州 256500;
3.浙江海洋大学全省临港石化污染控制重点实验室,浙江 舟山 316022;
4.浙江海洋大学食品与药学学院,浙江 舟山 316022;
5.浙江海洋大学临港石油天然气储运技术国家地方联合工程研究中心,浙江 舟山 316022)

摘要:采用氨辅助沉淀法制备 Ni/SiO_2-DP 催化剂以及普通浸渍法制备 Ni/SiO_2-IM 催化剂。氨水参与 Ni/SiO_2-DP 催化剂的制备,在水溶剂环境下,其一方面催化正硅酸四乙酯水解缩合生成二氧化硅,另一方面与镍盐络合避免形成 $Ni(OH)_2$ 沉淀,同时碱性环境有利于形成硅酸盐结构,强金属-载体相互作用提高了催化剂的还原温度,促进金属镍颗粒在二氧化硅载体上的分散,还原后得到粒径小于 5 nm 的 Ni 颗粒。经过性能测试,Ni/SiO_2-DP 催化剂在 700℃下反应 20 h 后,二氧化碳和甲烷转化率以及 H_2/CO 体积比保持不变,同时在反应后没有发现 Ni 颗粒的迁移和生长,Ni 粒径没有明显增大,TG 测试没有检测到任何积炭。相比于 Ni/SiO_2-IM 催化剂,Ni/SiO_2-DP 催化剂具有优异的抗烧结性以及抗积炭性。

关键词:甲烷干重整;Ni/SiO_2;稳定性;抗积炭性
中图分类号:TQ426　　**文献标志码**:A　　**文章编号**:0253-4320(2025)10-0148-06
DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.10.024

Study on catalytic performance of Ni/SiO_2 catalyst prepared via ammonia-assisted precipitation for methane dry reforming

YU Ze-xiu[1], *LIU Yuan-qiao*[2], *JIN Hui-yao*[1], *HUANG Li-zhi*[1], *LIU Ya-li*[1], *CUI Sha*[1], *WEI Qin-hong*[1,3], *LIU Hui*[4], *WANG Lu-hui*[1,5*]
(1.School of Petrochemical Engineering & Environment, Zhejiang Ocean University, Zhoushan 316022, China;
2.Shandong Yamei Sci-Tech Co., Ltd., Binzhou 256500, China; 3.Zhejiang Key Laboratory of Pollution Control for Port-Petrochemical Industry, Zhejiang Ocean University, Zhoushan 316022, China;
4.Food and Pharmacy College, Zhejiang Ocean University, Zhoushan 316022, China;
5.United National-Local Engineering Laboratory of Harbor Oil & Gas Storage and Transportation Technology, Zhejiang Ocean University, Zhoushan 316022, China)

Abstract: In this study, Ni/SiO_2-DP catalysts are prepared via ammonia-assisted precipitation method, while Ni/SiO_2-IM catalysts are prepared by the conventional impregnation method. As ammonia water involves in the preparation of Ni/SiO_2-DP catalysts, it catalyzes the hydrolysis and condensation of tetraethyl orthosilicate to form silica in an aqueous environment, while complexes with nickel salt on the other hand to avoid the formation of $Ni(OH)_2$ precipitation. Furthermore, the alkaline environment is conducive to the formation of silicate structure. Strong metal-support interaction increases the reduction temperature of the catalyst, promotes the dispersion of metal nickel particles on the silica support, from which Ni particles with a size of less than 5 nm are obtained after the reduction. Through performance test, both the conversion rate of carbon dioxide to methane and the H_2/CO ratio in the products remain unchanged after MDR reaction over Ni/SiO_2-DP catalyst has performed at 700℃ for 20 h. No migration and growth of Ni particles are found after the reaction, the sizes of Ni particles do not increase significantly, and no carbon deposition is detected by the TG test. Compared with Ni/SiO_2-IM catalysts, Ni/SiO_2-DP catalysts have excellent resistances to sintering and carbon deposition.

Key words: methane dry reforming; Ni/SiO_2; stability; resistance to carbon deposits

甲烷和二氧化碳作为温室气体的主要组分,造成了气候变暖的能源环境问题。除此之外,二氧化碳的大量排放阻碍了碳中和转型的推进,因此要实现低碳目标,必须实现中国在2020年宣布的强化目标,即二氧化碳排放量在2030年达到峰值,到2060年实现净零排放。针对此种问题,许多研究者对甲

收稿日期:2025-02-03;**修回日期**:2025-08-12
基金项目:国家自然科学基金青年基金(22202180);舟山科技计划项目(2023C41003)
作者简介:俞择修(2000-),男,硕士生,研究方向为甲烷干重整,yuzexiu@zjou.edu.cn;王路辉(1981-),男,博士,教授,研究方向为碳一化学、多相催化、固体催化材料设计与合成,通讯联系人,wangluhui1008@zjou.edu.cn。

烷以及二氧化碳气体的催化转化进行了研究[1-2],其中甲烷干重整(DRM:$CH_4+CO_2 \longrightarrow 2CO+2H_2$,$\Delta H_{298K}=+247$ kJ/mol)反应减少温室气体排放的同时可以生成合成气(H_2 和 CO)用于合成有价值的有机化合物,如有机酸、醛、醚和醇[3-5]。

在甲烷干重整反应的研究中,贵金属催化剂虽具有优秀的催化性能[6-7],但其成本高而难以广泛应用于工业。近些年,由于镍基催化剂成本低、催化活性高等优点被广泛研究[8-9]。但是镍基催化剂存在容易烧结和积炭的缺点,可以通过增大载体比表面积[10]、分散活性金属位点[11]以及金属与载体间强相互作用[12]来改善其存在的缺点。SiO_2 由于其较大的比表面积及表面可调控性被广泛关注[13-14]。一系列 Ni/SiO_2 简单催化剂[15]以及一些新型结构催化剂,如核壳和介孔结构[16-18]催化剂被制备并研究。Das 等[19]在对比实验中采用氨蒸发法制备了 Ni/SiO_2 催化剂,在甲烷与二氧化碳进气比为 1、反应温度为 600℃ 的条件下产生了极其严重的积炭(58%)。同样 Dou 等[14]在对比实验中采用氨蒸发法制备了 Ni/SiO_2 催化剂用于 DRM 反应,在反应后也产生了较为严重的积炭(28%),且催化剂转化率只有 10%~20%。在相同的制备方法下,采用不同的溶剂种类、干燥条件以及碱浓度处理制备的催化剂的结构和催化性能会存在很大差异。因此,如何研究出一种有利于工业规模制备的 Ni/SiO_2 催化剂,值得深入探讨。

本文中,利用简单的氨辅助沉淀法,即经过合理碱浓度及制备条件改进的 Stober 方法制备出 Ni/SiO_2-DP 催化剂用于甲烷干重整反应研究,并采用一系列结构表征技术探究了此种制备方法对催化剂性能的影响。

1　实验部分

1.1　实验材料与试剂

实验中所用的六水合硝酸镍[$Ni(NO_3)_2\cdot 6H_2O$]和用于制备催化剂的正硅酸四乙酯($C_8H_{20}O_4Si$)均为分析纯,购自国药集团化学试剂有限公司。所用的商用二氧化硅(SiO_2)载体为试剂级,购自青岛邦凯高新技术材料有限公司。

1.2　催化剂的制备

首先将 9 mL 正硅酸四乙酯(TEOS)逐滴滴入到 100 mL 去离子水中,于 40℃ 水浴搅拌 30 min 后加入适量 $Ni(NO_3)_2\cdot 6H_2O$,1 h 后向该混合液中加入 18 mL 氨水,继续 40℃ 水浴 2 h,离心清洗后置于烘箱中,于 110℃ 恒温干燥 12 h,将干燥后的样品放在马弗炉中,以 2℃/min 的速率升温至 600℃ 焙烧 4 h,得到 Ni/SiO_2-DP 催化剂。在相同的焙烧条件下,采用普通浸渍法将 Ni 浸渍在商用 SiO_2 载体上制备出 Ni/SiO_2-IM 催化剂。2 种催化剂的 Ni 负载量均为 5%。

1.3　催化剂的表征

在 DK-2700BH 型 X 射线衍射仪(丹东浩元仪器有限公司)上,采用 Cu Kα 辐射对催化剂进行了 X 射线衍射(XRD)测试,扫描范围为 10~80°,扫描速率为 9°/min。采用 Autosorb-iQ-C 型全自动物理化学吸附仪器进行 BET 测试,测得样品在 300℃ 下脱气 6 h 后的比表面积和孔隙结构。样品的分散性通过 N_2O 氧化测定。将催化剂还原后使用 N_2O 气体氧化样品表面 Ni,之后按照第一次的还原方法再次进行还原,积分两次的还原峰面积并作比值即为样品的分散度。透射电子显微镜(TEM)表征在 JEOL JEM 2100F 型仪器上进行。Thermo Scientific K-Alpha 型 X 射线光电子能谱(XPS)使用 Al Kα 射线($h\nu=1486.6$ eV,12 kV,6 mA)检测表面元素的化学状态。电荷校正基于 C 1s=284.80 eV 的结合能。H_2 程序升温还原(H_2-TPR)测试采用 TP-5080 仪器(天津先权有限公司)进行。将催化剂从室温升至 900℃,升温速率为 10℃/min,记录还原 90 min 过程中的氢气消耗曲线。热重分析(TGA)和差热分析(DTA)测试使用 HCT-1 型热重分析仪(北京恒久仪器有限公司),温度范围设置为 25~900℃,升温速率设置为 10℃/min,空气流速为 30 mL/min。

1.4　催化剂的反应

在内径为 8 mm 的石英管反应器中测试 2 种催化剂在 600℃ 下的 DRM 性能。将 20 mg 催化剂置于总流速为 45 mL/min 的反应气氛中,反应器中 CO_2、CH_4 和 N_2 的流速比为 1∶1∶1,体积空速(*GHSV*)为 6×10^5 mL/g cat/h,催化剂两端用石英石棉固定。反应前,将 2 种催化剂置于 H_2 和 N_2 流速比为 1∶3、总流速为 40 mL/min 的还原气氛中,在 600℃ 下还原 90 min,然后将原料气导入反应器。使用配备 TDX-01 填充柱的气相色谱仪(GC-7900)和热导检测器(TCD),通过检测数据计算二氧化碳转化率(C_{CO_2},%)、甲烷转化率(C_{CH_4},%)以及氢碳比(H_2/CO)。

$$C_{CO_2}=[(F_{CO_2,in}-F_{CO_2,out})/F_{CO_2,in}]\times 100\% \quad (1)$$

$$C_{CH_4}=[(F_{CH_4,in}-F_{CH_4,out})/F_{CH_4,in}]\times 100\% \quad (2)$$

$$n(H_2)/n(CO)=(F_{H_2,out}/F_{CO,out})\times 100\% \quad (3)$$

其中，F_{in}为进入反应器的气体流量，mL/min；F_{out}为反应器出口尾气的气体流量，mL/min。

2 结果与讨论

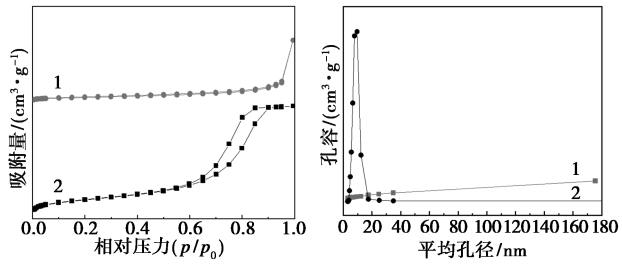
2.1 反应前催化剂表征

图 1 给出了 Ni/SiO_2-DP 和 Ni/SiO_2-IM 催化剂的 N_2 吸附-脱附等温线。Ni/SiO_2-DP 催化剂的等温线呈现出Ⅳ型等温线[20]及 H_3 型滞后环[21]，Ni/SiO_2-IM 催化剂的等温线呈现出Ⅳ型等温线及 H_1 型滞后环。同时在表 1 中可以看到经过 N_2O 氧化测试得出 Ni/SiO_2-DP 催化剂的分散度为 45%，Ni/SiO_2-IM 催化剂的分散度为 15%。Ni/SiO_2-DP 催化剂显示出更小的比表面积和孔体积以及更大的平均孔径，说明氨辅助沉淀法制备的催化剂虽然比表面积更小，但在氨水液相分散过程中将 Ni 更均匀地分散在 SiO_2 孔内，因此孔体积更小，分散度也更高。

表 1 Ni/SiO_2-DP/IM 催化剂和 SiO_2 载体的物理特性

催化剂	SiO_2(商用)	Ni/SiO_2-DP	Ni/SiO_2-IM
BET 比表面积①/($m^2 \cdot g^{-1}$)	344.1	82.7	320.6
孔容①/($cm^3 \cdot g^{-1}$)	0.8	0.4	0.8
平均孔径①/nm	10.2	25.5	10.2
Ni 分散度②/%		45	15
NiO 和 Ni 粒径③/nm			16.4,20.9
Ni 粒径④/nm		3.8	10.9

注：①由氮气吸附-脱附法测得；②由 N_2O 氧化法测得；③由 XRD 计算测得；④由 TEM 测得。

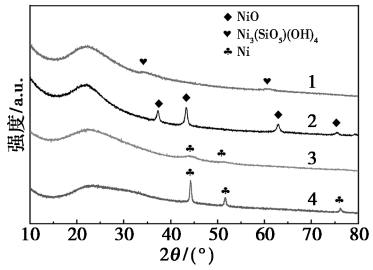


(a)氮气吸附-脱附等温线 (b)孔径分布图

1—Ni/SiO_2-DP 催化剂；2—Ni/SiO_2-IM 催化剂

图 1 各催化剂的氮气吸附-脱附等温线图和孔径分布图

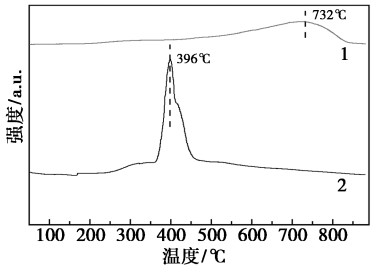
图 2 为新鲜和还原催化剂的 XRD 谱图。Ni/SiO_2-DP 和 Ni/SiO_2-IM 催化剂均在 22°处有一个归属于无定形二氧化硅的较宽衍射峰[21]。Ni/SiO_2-IM 催化剂在 37.3°、43.3°和 63.0°[11]出现归属于 NiO 相(111)、(200)和(220)晶面的衍射峰，经过 Scherrer 公式计算得出 NiO 粒径为 16.4 nm。而 Ni/SiO_2-DP 催化剂未观察到明显的 NiO 衍射峰，但在 34.1°和 36.7°处出现了归属于硅酸镍[$Ni_3(SiO_5)(OH)_4$]的(200)和(202)晶面衍射峰[22]，说明焙烧形成的 Ni/SiO_2-DP 催化剂中 Ni 物种主要存在于硅酸镍中。还原后的 Ni/SiO_2-DP 催化剂在 44.5°和 51.8°[23-24]处的衍射峰分别对应于 Ni 相(111)、(200)晶面。结果表明，硅酸镍被还原为小颗粒金属镍。还原后的 Ni/SiO_2-IM 催化剂的 XRD 谱图显示，在 44.5°、51.8°和 76°处的衍射峰分别对应于 Ni 相(111)、(200)和(220)晶面，经过还原后该催化剂的 Ni 粒径增大，为 20.9 nm。由此可知 Ni/SiO_2-DP 催化剂中形成的硅酸镍前驱体使得金属与载体的相互作用增强，从而促进 Ni 的分散，使 Ni 颗粒更小。



1—新鲜 Ni/SiO_2-DP 催化剂；2—新鲜 Ni/SiO_2-IM 催化剂；3—还原 Ni/SiO_2-DP 催化剂；4—还原 Ni/SiO_2-IM 催化剂

图 2 各催化剂的 XRD 图

用 H_2-TPR 研究了 2 种催化剂的还原，如图 3 所示。Ni/SiO_2-IM 催化剂在 350~450℃的低温还原峰归因于 NiO 还原为 Ni^0，呈现较低的金属与载体相互作用[25]。而对于 Ni/SiO_2-DP 催化剂，样品处于中低温区间的还原峰面积减少，只在 732℃左右呈现一个宽大的还原峰，与硅酸镍的还原有关，该物种是最难还原的。XRD 结果证明，Ni 主要是以 $Ni_3(SiO_5)(OH)_4$ 形式存在[24]，这种结构可以增强 Ni 与 SiO_2 间的相互作用，从而还原温度升高。

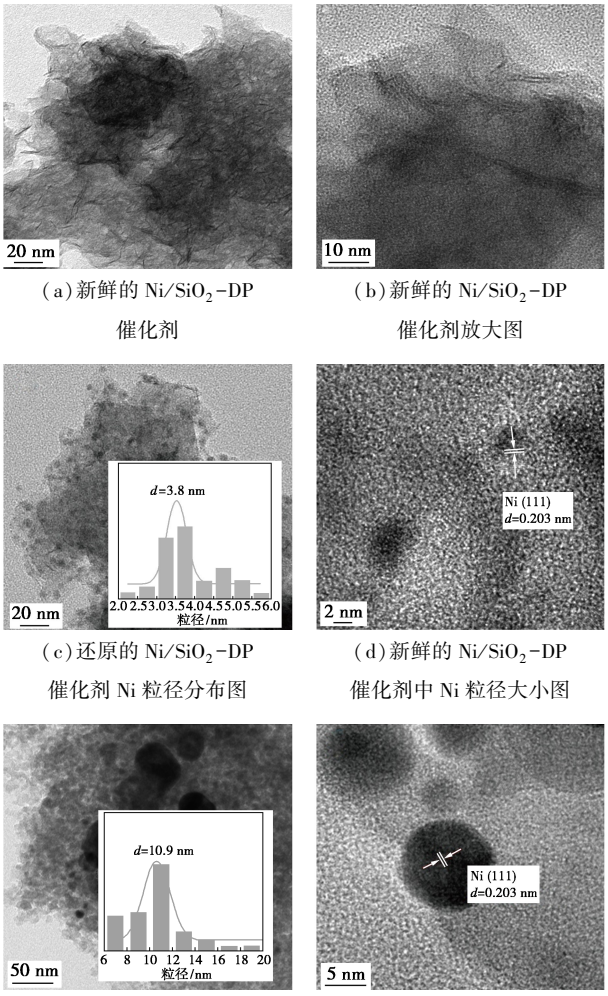


1—Ni/SiO_2-DP 催化剂；2—Ni/SiO_2-IM 催化剂

图 3 各催化剂的 H_2-TPR 图

图 4(a)、(b)为新鲜 Ni/SiO_2-DP 催化剂的 TEM 图。从 TEM 图可见在 SiO_2 的表面形成了细枝

状的结构,该结构特征证实了硅酸镍的存在[26]。Ni 物种参与形成硅酸镍后,Ni 颗粒与载体间的相互作用增强,导致形成的镍颗粒过小,因此难以观察到 NiO 的存在[24]。图 4(c)、(d)给出了还原后 Ni/SiO_2-DP 催化剂的 TEM 图。从 TEM 图可见,由氨辅助沉淀法合成的 Ni/SiO_2-DP 催化剂中 Ni 颗粒被均匀地分散在 SiO_2 表面,呈高度分散状态,这一微观形貌可以证明硅酸镍物种被还原为金属镍颗粒,与还原后催化剂的 XRD 结果相符合,经过粒径统计 Ni 平均粒径约为 3.8 nm。图 4(e)、(f)给出了 Ni/SiO_2-IM 催化剂的 TEM 图,可以清楚地观察到大颗粒 Ni 聚集在 SiO_2 表面,Ni 平均粒径约为 10.9 nm,小于 XRD 测试通过衍射峰计算出来的粒径,这是因为还原后的催化剂 Ni 颗粒分布极其不均匀。



(a)新鲜的 Ni/SiO_2-DP 催化剂　(b)新鲜的 Ni/SiO_2-DP 催化剂放大图

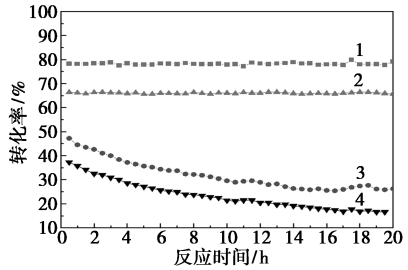
(c)还原的 Ni/SiO_2-DP 催化剂 Ni 粒径分布图　(d)新鲜的 Ni/SiO_2-DP 催化剂中 Ni 粒径大小图

(e)还原的 Ni/SiO_2-IM 催化剂 Ni 粒径分布图　(f)新鲜的 Ni/SiO_2-IM 催化剂 Ni 粒径大小图

图 4　各催化剂的 TEM 图以及 Ni 粒径分布图

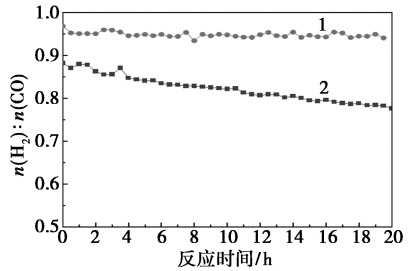
2.2　催化剂反应性能及反应后催化剂结构表征

图 5 显示了 2 种催化剂在 700℃高温条件下反应 20 h 的 CH_4 和 CO_2 转化率的比较图。开始时,Ni/SiO_2-DP 催化剂的 CH_4 和 CO_2 初始转化率分别为 66.8%和 78.85%。随着反应的进行,催化剂的活性没有发生变化。但是对于 Ni/SiO_2-IM 催化剂来说,CH_4 和 CO_2 的转化率从刚开始的 40%以及 50%左右,到 20 h 时下降至 20%左右。总而言之,Ni/SiO_2-DP 催化剂比 Ni/SiO_2-IM 催化剂的初始活性高 30%~50%的同时又能保持良好稳定性。这归因于此方法所制备出的催化剂以硅酸镍为前驱体,其活性金属小颗粒 Ni 在氨水络合作用下更加稳定地锚定在 SiO_2 载体上,使得催化剂在 700℃高温反应条件下不易迁移和烧结,因此催化性能更好。图中 2 种催化剂的 H_2/CO 比均小于 1,Ni/SiO_2-DP 催化剂呈现出更高一点的 H_2/CO 比。该结果的产生主要归因于反向水气变换反应(RWGS)[12](反向水气变换反应方程式为 $CO_2+H_2 \longrightarrow CO+H_2O$,$\Delta H_{298K}=-172$ kJ/mol),其次是其他副反应,如反向布多阿尔(Boudouard)反应(反向布多阿尔反应方程式为 $2CO \rightleftharpoons C+CO_2$)。



1—Ni/SiO_2-DP 催化剂的 CO_2 转化率;2—Ni/SiO_2-DP 催化剂的 CH_4 转化率;3—Ni/SiO_2-IM 催化剂的 CO_2 的转化率;4—Ni/SiO_2-IM 催化剂的 CH_4 转化率

(a)各催化剂的转化率



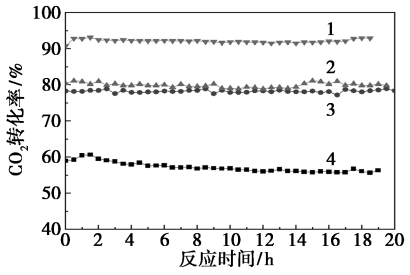
1—Ni/SiO_2-DP 催化剂;2—Ni/SiO_2-IM 催化剂

(b)各催化剂的 H_2/CO 比

图 5　各催化剂的催化性能

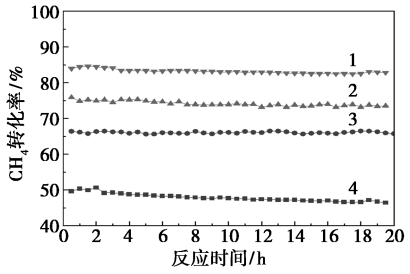
图 6 为 650~800℃温度范围内,不同反应温度下 Ni/SiO_2-DP 催化剂的 DRM 反应活性及稳定性测试结果。如图 6 所示,由于 DRM 反应是吸热反应,CH_4 和 CO_2 的转化率随反应温度升高而增大,在 800℃下 CH_4 和 CO_2 的初始转化率分别可达 83%

和 91%,且保持稳定。同时由于发生了逆水煤气变换反应,所以催化剂的 CO_2 转化率高于 CH_4 转化率[27]。由图 6(d)可以看出在反应温度为 750℃时 CH_4 和 CO_2 转化率的差异值最小,H_2/CO 值接近反应温度为 800℃下的比值,经过计算约为 1,为转化氢气的最有效比例。



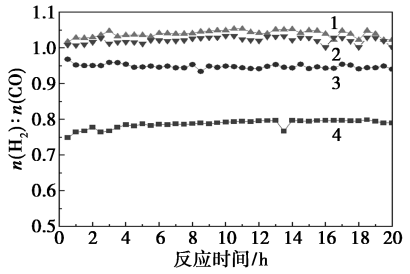
1—800℃;2—750℃;3—700℃;4—650℃

(a) CO_2 转化率



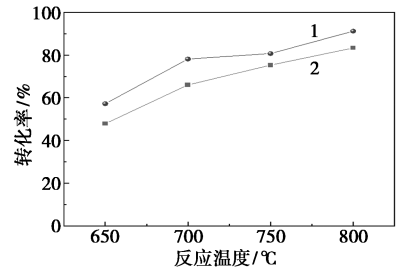
1—800℃;2—750℃;3—700℃;4—650℃

(b) CH_4 转化率



1—800℃;2—750℃;3—700℃;4—650℃

(c) $n(H_2)/n(CO)$

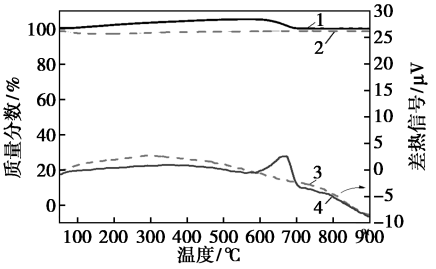


1—CO_2;2—CH_4

(d)不同温度转化率对比图

图 6 Ni/SiO_2-DP 催化剂在不同反应温度下的催化性能

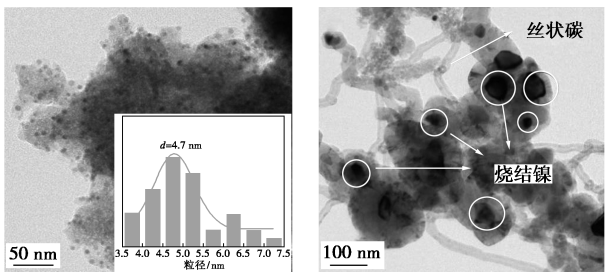
TGA 和 DTA 结果显示了 2 种催化剂在 DRM 反应 20 h 后的积炭情况,如图 7 所示。在流动的氧气气氛中,研究了 2 种催化剂上的碳积累数量。据观察,废 Ni/SiO_2-IM 催化剂在 600~700℃时表现出一定的失重(5.5%),DTA 曲线中有一个放热峰,表明失重是由于碳沉积物的氧化。废 Ni/SiO_2-DP 催化剂没有检测到失重,也没有观察到放热。这归因于 Ni/SiO_2-DP 催化剂在氨水分散过程中将镍颗粒均匀分散在 SiO_2 孔内,使得金属镍小颗粒高度分散,从而气体与活性位点接触较多,限制了大量积炭的产生。



1—Ni/SiO_2-IM 催化剂热重曲线;2—Ni/SiO_2-DP 催化剂热重曲线;3—Ni/SiO_2-DP 催化剂差热曲线;4—Ni/SiO_2-IM 催化剂差热曲线

图 7 各催化剂 20 h 稳定性测试后的热重-差热图

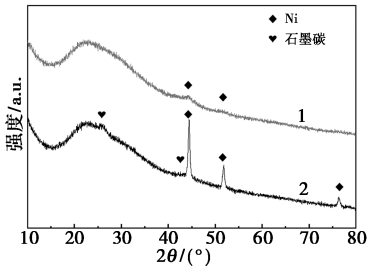
图 8 给出了 Ni/SiO_2-DP 和 Ni/SiO_2-IM 催化剂 20 h 稳定测试后的 TEM 图。如图 8(b)所示,在废 Ni/SiO_2-IM 催化剂上可以观察到 Ni 的烧结和大量的丝状碳,Ni 颗粒的烧结会显著减小金属颗粒表面积,减少与反应物分子相结合的活性位点,从而导致催化剂逐渐失活。丝状碳的生成会覆盖活性位点,严重时甚至阻塞反应器,导致催化反应速率显著降低。相比之下,废 Ni/SiO_2-DP 催化剂上没有观察到碳生长[图 8(a)],Ni 平均粒径约为 4.7 nm,与还原后催化剂中 Ni 平均粒径相似,这表明小颗粒的 Ni 在 DRM 反应过程中没有明显的生长和迁移,这归因于 Ni 颗粒与 SiO_2 载体的强相互作用。



(a) Ni/SiO_2-DP 催化剂 (b) Ni/SiO_2-IM 催化剂

图 8 20 h 稳定性测试的 TEM 图

图 9 为 Ni/SiO_2-DP 和 Ni/SiO_2-IM 催化剂 20 h 时稳定性测试后的 XRD 图。经过 20 h 的 DRM 反应后,在 $2\theta=26.1°$和 $42.0°$处观察到 2 个归因于废 Ni/SiO_2-IM 催化剂中的石墨碳衍射峰。Ni/SiO_2-IM 催化剂在 $2\theta=44.5°$和 $51.8°$处显示的衍射峰归因于 Ni,经过半峰宽计算得出 Ni 粒径为 21.12 nm,与还原催化剂的粒径相比出现了轻微的增大,由 TEM 图可以明显观察到一些接近于 50 nm 的大块 Ni 颗粒团聚,对于存在如此大粒径且分布不均匀的样品,XRD 粒径计算不具有有效性[28]。在废 Ni/SiO_2-DP 催化剂的 XRD 图谱中没有归因于石墨的衍射峰,也没有检测到明显的 Ni 颗粒衍射峰。



1—废 Ni/SiO_2-DP 催化剂;2—废 Ni/SiO_2-IM 催化剂

图 9　各催化剂 20 h 稳定性测试后的 XRD 图

3　结论

采用氨辅助沉淀法制备了 Ni/SiO_2-DP 催化剂,采用浸渍方法制备了 Ni/SiO_2-IM 催化剂,将 2 种催化剂用于 DRM 反应。Ni/SiO_2-DP 催化剂在 700℃下反应 20 h,催化剂活性保持稳定,在反应过程中 Ni 颗粒没有明显的迁移和生长,Ni 粒径没有明显增大,且反应后没有任何积炭,表明该催化剂具有优异的高温抗烧结性以及抗积炭性,这归因于氨水在水溶剂环境下与镍盐络合形成硅酸盐结构,使得金属-载体相互作用增强,促进小颗粒镍在二氧化硅载体上的分散。该催化剂的制备方法简便,有利于其在 DRM 工业化中应用,同时对设计制备高效稳定的 Ni 基催化剂具有一定的参考价值。

参考文献

[1] Xia W S,Hou Y H,Chang G,*et al*.Partial oxidation of methane into syngas (H_2+CO) over effective high dispersed Ni/SiO_2 catalysts synthesized by a sol-gel method[J].International Journal of Hydrogen Energy,2012,37(10):8343-8353.

[2] 张云,赵舜,张丽君,等.Ni/SiO_2 催化甲烷裂解制氢和纤维炭[J].燃料化学学报,2021,49(4):529-536.

[3] Wang F G,Xu L L,Shi W D.Syngas production from CO_2 reforming with methane over core-shell Ni@ SiO_2 catalysts[J].Journal of CO_2 Utilization,2016,16:318-327.

[4] Abdulrasheed A,Jalil A A,Gambo Y,*et al*.A review on catalyst development for dry reforming of methane to syngas:Recent advances [J].Renewable and Sustainable Energy Reviews,2019,108:175-193.

[5] Jang W J,Shim J O,Kim H M,*et al*.A review on dry reforming of methane in aspect of catalytic properties[J].Catalysis Today,2019,324:15-26.

[6] Pakhare D,Spivey J.A review of dry (CO_2) reforming of methane over noble metal catalysts[J].Chemical Society Reviews,2014,43(22):7813-7837.

[7] Das S,Shah M,Gupta R K,*et al*.Enhanced dry methane reforming over Ru decorated mesoporous silica and its kinetic study[J].Journal of CO_2 Utilization,2019,29:240-253.

[8] Shi Y,Tian 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.

[9] 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.

[10] Hao Z,Zhu Q,Jiang Z,*et al*.Characterization of aerogel Ni/Al_2O_3 catalysts and investigation on their stability for CH_4-CO_2 reforming in a fluidized bed[J].Fuel Processing Technology,2009,90(1):113-121.

[11] Yang J,Lu X,Han C,*et al*.Glycine-assisted preparation of highly dispersed Ni/SiO_2 catalyst for low-temperature dry reforming of methane[J].International Journal of Hydrogen Energy,2022,47(75):32071-32080.

[12] Wang L,Hu R,Liu H,*et al*.Encapsulated Ni@ La_2O_3/SiO_2 catalyst with a one-pot method for the dry reforming of methane[J].Catalysts,2019,10(1):38.

[13] Yang J,Gong D,Lu X,*et al*.Ni-CeO_2/SBA-15 catalyst prepared by glycine-assisted impregnation method for low-temperature dry reforming of methane[J].Crystals,2022,12(5):713.

[14] Dou J,Zhang R,Hao X,*et al*.Sandwiched SiO_2@ Ni@ ZrO_2 as a coke resistant nanocatalyst for dry reforming of methane[J].Applied Catalysis B:Environmental,2019,254:612-623.

[15] Zhan B R,Yao Y J,Shi H F,*et al*.Preparation of Ni/SiO_2 catalyst via novel plasma-induced micro-combustion method[J].Catalysis Today,2019,337:28-36.

[16] Erdogan B,Arbag H,Yasyerli N.SBA-15 supported mesoporous Ni and Co catalysts with high coke resistance for dry reforming of methane[J].International Journal of Hydrogen Energy,2018,43(3):1396-1405.

[17] Li L,Yao Y,Sun B,*et al*.Highly active and stable lanthanum-doped core-shell-structured Ni@ SiO_2 catalysts for the partial oxidation of methane to syngas[J].ChemCatChem,2013,5(12):3781-3787.

[18] Huang F,Wang R,Yang C,*et al*.Catalytic performances of Ni/mesoporous SiO_2 catalysts for dry reforming of methane to hydrogen [J].Journal of Energy Chemistry,2016,25(4):709-719.

[19] Das S,Ashok J,Bian Z,*et al*.Silica-Ceria sandwiched Ni core-shell catalyst for low temperature dry reforming of biogas:Coke resistance and mechanistic insights[J].Applied Catalysis B:Environmental,2018,230:220-236.

(下转第 161 页)

[10] 王恩文,雷绍民,张世春,等.矿物基多孔颗粒材料净化石英纯化废水研究[J].环境科学,2015,36(3):969-979.
[11] 张际亮.新型聚合物改性活性炭功能复合材料的制备及性能研究[D].镇江:江苏大学,2009.
[12] Schenck C V,Dillard J G,Murray J W.Surface analysis and the adsorption of Co(Ⅱ) on goethite[J].Journal of Colloid and Interface Science,1983,95(2):398-409.
[13] Hu C,Xing G,Han W,*et al*.Inhibiting demetalation of Fe—N—C via Mn sites for efficient oxygen reduction reaction in zinc-air batteries[J].Advanced Materials,2024,36(32):2405763.
[14] Kukunuri S,Noguchi H.In situ spectroscopy study of oxygen reduction reaction intermediates at the Pt/acid interface:Surface-enhanced infrared absorbance spectroscopy[J].The Journal of Physical Chemistry C,2020,124(13):7267-7273.
[15] 李万喜,杜意恩,郭芳,等.$CoFe_2O_4$-Co_3Fe_7 纳米粒子及 $CoFe_2O_4$/多孔碳的制备及其电磁性能研究[J].材料研究学报,2021,35(4):302-312.
[16] Dionigi F,Zeng Z,Sinev I,*et al*.In-situ structure and catalytic mechanism of NiFe and CoFe layered double hydroxides during oxygen evolution[J].Nature Communications,2020,11(1):2522.
[17] Li G,Wu Q,Wang S,*et al*.Promoting SO_2 resistance of a CeO_2(5)-WO_3(9)/TiO_2 catalyst for Hg0 oxidation via adjusting the basicity and acidity sites using a CuO doping method[J].Environmental Science & Technology,2020,54(3):1889-1897.
[18] Wang Y,Ban H,Wang Y,*et al*.Unraveling the role of basic sites in the hydrogenation of CO_2 to formic acid over Ni-based catalysts[J].Journal of Catalysis,2024,430:115357.
[19] Gao D,Fang F,Waterhouse G I N,*et al*.S,P modified CoFe-LDH derived CoFeS and CoFeP-400 catalysts efficiently catalyze the oxidation of HMF to FDCA[J].Catalysis Science & Technology,2024,14(5):1191-1200.
[20] 胡曦.硫促改性酸碱双功能水滑石催化剂的制备及其催化性能研究[D].南京:南京工业大学,2016.
[21] Wang S,Yuan F,Yang G,*et al*.In situ construction of CoFe-LDH by regulating the Co/Fe molar ratio for promoting oxygen evolution reaction[J].Molecular Catalysis,2022,525:112339.
[22] Hong W,Zou J,Zhao M,*et al*.Development of a five-chemical-probe method to determine multiple radicals simultaneously in hydroxyl and sulfate radical-mediated advanced oxidation processes[J].Environmental Science & Technology,2024,58(12):5616-5626.
[23] Kang J,Choi J,Lee D,*et al*.UV/persulfate processes for the removal of total organic carbon from coagulation-treated industrial wastewaters[J].Chemosphere,2024,346:140609.■

(上接第 147 页)

[12] Howard R,Zubko O,Bradley R,*et al*.Minocycline at 2 different dosages vs placebo for patients with mild alzheimer disease:A randomized clinical trial[J].JAMA Neurology,2020,77(2):164-174.
[13] Ren P,Chen J,Li B,*et al*.Nrf2 ablation promotes Alzheimer's disease-like pathology in APP/PS1 transgenic mice:The role of neuroinflammation and oxidative stress[J].Oxidative Medicine and Cellular Longevity,2020:3050971.
[14] Percário S,Da Silva-Barbosa A,Varela E L P,*et al*.Oxidative stress in Parkinson's disease:Potential benefits of antioxidant supplementation[J].Oxidative Medicine and Cellular Longevity,2020:2360872.
[15] Bijlsma J,De Bruijn W J C,Velikov K P,*et al*.Unravelling discolouration caused by ironflavonoid interactions:Complexation,oxidation,and formation of networks[J].Food Chemistry,2022,370:131292.
[16] Del Rio D,Rodriguez-Mateos A,Spencer J,*et al*.Dietary(poly)phenolics in human health:Structures,bioavailability,and evidence of protective effects against chronic diseases[J].Antioxidants & Redox Signaling,2013,18(14):1818-1892.
[17] 陈静,佟玲,刘志东,等.松果菊苷固体脂质纳米粒处方筛选的研究[J].天津中医药大学学报,2015,34(6):353-356.
[18] 薛志峰,张兵,陈静,等.松果菊苷固体脂质纳米粒的表征及体外细胞摄取评价[J].天津中医药大学学报,2019,38(3):290-295.
[19] Yang X,Ma C,Chen Z,*et al*.Single small molecule-assembled nanoparticles mediate efficient oral drug delivery[J].Nano Research,2019,12(10):2468-2476.
[20] Zhao Y,Liang M,Li X,*et al*.Bioengineered magnetoferritin nanoprobes for single-dosenuclear-magnetic resonance tumor imaging[J].ACS Nano,2016,10(4):4184-4191.■

(上接第 153 页)

[20] Tan J,Wang J,Zhang Z,*et al*.Highly dispersed and stable Ni nanoparticles confined by MgO on ZrO_2 for CO_2 methanation[J].Applied Surface Science,2019,481:1538-1548.
[21] Xu Y,Wu Y,Li J,*et al*.Combustion-impregnation preparation of Ni/SiO_2 catalyst with improved low-temperature activity for CO_2 methanation[J].International Journal of Hydrogen Energy,2021,46(40):20919-20929.
[22] Park J C,Lee H J,Bang J U,*et al*.Chemical transformation and morphology change of nickel-silica hybrid nanostructures via nickel phyllosilicates[J].Chemical Communications,2009,(47):7345.
[23] Liu W,Li L,Zhang X,*et al*.Design of Ni-ZrO_2@SiO_2 catalyst with ultra-high sintering and coking resistance for dry reforming of methane to prepare syngas[J].Journal of CO_2 Utilization,2018,27:297-307.
[24] Moogi S,Lee I G,Park J Y.Effect of La_2O_3 and CeO_2 loadings on formation of nickel-phyllosilicate precursor during preparation of Ni/SBA-15 for hydrogen-rich gas production from ethanol steam reforming[J].International Journal of Hydrogen Energy,2019,44(56):29537-29546.
[25] Wang F G,Han B L,Zhang L J,*et al*.CO_2 reforming with methane over small-sized Ni@SiO_2 catalysts with unique features of sintering-free and low carbon[J].Applied Catalysis B-Environmental,2018,235:26-35.
[26] 贺露露,陈欣,任远航,等.核壳结构 Ni@SiO_2 催化剂的制备及其在甲烷二氧化碳重整反应中的应用[J].复旦学报:自然科学版,2022,61(6):12.
[27] Peng H G,Zhang X H,Zhang L,*et al*.One-pot facile fabrication of multiple nickel nanoparticles confined in microporous silica giving a multiple-cores@ shell structure as a highly efficient catalyst for methane dry reforming[J].Chemcatchem,2017,9(1):127-136.
[28] 杨继亮,鲁新康,韩翠,等.甘氨酸辅助浸渍法制备高分散 Ni/SBA-15 低温甲烷干重整催化剂研究[J].化学试剂,2022,44(12):1789-1795.■