

Ni-Co 双金属催化剂上甲烷干重整反应研究进展

门小勇¹, 郭永乐², 李 荣¹, 宋旭东², 王 波¹, 苏曙光^{2*}

(1. 国家能源集团宁夏煤业有限责任公司甲醇分公司, 宁夏 灵武 750411;

2. 宁夏大学化学化工学院, 省部共建煤炭高效利用与绿色化工国家重点实验室, 宁夏 银川 750021)

摘要:综合近期多项相关研究,通过与单金属 Ni、Co 基催化剂对比,系统阐述了 Ni-Co 双金属催化剂在甲烷干重整反应中的研究进展,涵盖活性组分、载体、助剂、制备方法等对 DRM 反应性能的影响。揭示了 Ni-Co 双金属催化剂中合金相与 Ni/Co 比例对金属颗粒尺寸及分布的影响规律,阐明了金属-载体相互作用的调控机制以及积碳种类的变化机理。最后从传统热催化中催化剂及反应器优化与工艺的升级到新型光电与等离子体辅助催化 DRM,对未来的发展方向进行了展望,旨在为开发高性能的甲烷干重整催化剂提供参考。

关键词:甲烷干重整; Ni-Co 双金属; Ni/Co 比例; 金属-载体相互作用; 积碳

中图分类号: O643.32

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2026)08-0055-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.08.011

Recent advances in Ni-Co bimetallic catalysts for dry reforming of methane

MEN Xiao-yong¹, GUO Yong-le², LI Rong¹, SONG Xu-dong², WANG Bo¹, SU Wei-guang^{2*}

(1. Methanol Branch of China Energy Group Ningxia Coal Industry Co., Ltd., Lingwu 750411, China;

2. State Key Laboratory of High-efficiency Utilization of Coal and Green Chemical Engineering,

College of Chemistry and Chemical Engineering, Ningxia University, Yinchuan 750021, China)

Abstract: This review integrates findings from numerous recent studies to systematically elaborate on the research progress of Ni-Co bimetallic catalysts in dry reforming methane (DRM) in comparison with monometallic Ni and Co-based catalysts. The effects of active components, supports, promoters, and preparation methods on DRM performance are reviewed. The influences of the alloy phase and Ni/Co ratio in Ni-Co bimetallic catalysts on metal particle size and distribution are revealed. The modulation of metal-support interactions and the evolution mechanism of carbon deposition are also discussed. Furthermore, future research directions are outlooked, ranging from catalyst and reactor optimization as well as process upgrades in conventional thermal catalysis to novel photo-/electro- and plasma-assisted catalytic strategies. This review aims to provide valuable insights for the development of high-performance catalysts for dry reforming of methane.

Key words: dry reforming of methane; Ni-Co bimetallic; Ni/Co ratio; metal-support interaction; carbon deposition

随着全球工业化进程的加速,温室气体排放引发的环境问题日益严峻。二氧化碳(CO₂)作为主要的温室气体,其减排和有效资源化利用成为目前的研究焦点。甲烷干重整反应(DRM)因能够将CH₄和CO₂协同转化为高附加值的合成气,成为了实现碳资源循环利用与清洁能源生产的关键技术之一。开发高效稳定的 DRM 催化剂对构建低碳能源体系具有重要的战略意义。

基于热力学分析,DRM 是强吸热反应,且甲烷分子的正四面体结构以及二氧化碳分子中碳氧双键的存在使得 DRM 反应物分子特别稳定。因此,催化剂在 DRM 反应中起着关键的作用。目前,贵金

属催化剂(如 Ru、Rh、Pt 等)虽然具有优异的催化活性和稳定性,但成本高昂,限制了大规模应用^[1-3]。在非贵金属催化剂中, Ni 基和 Co 基催化剂因价格相对低廉、储量丰富且具有优异的催化活性而备受关注^[4-5]。然而,单金属 Ni 基催化剂易发生积碳和烧结现象,导致催化剂失活,单金属 Co 基催化剂存在结构敏感性和易氧化等问题。将 Ni 和 Co 结合形成双金属催化剂,二者可产生协同作用,显著提高 DRM 反应性能^[6]。

催化剂的性能在很大程度上取决于载体性质、制备工艺等多重因素。本文中结合近年来有关甲烷干重整 Ni、Co 基催化剂的研究,从制备方法的优化

收稿日期:2025-10-10;修回日期:2026-06-03

基金项目:宁夏煤业有限责任公司科研项目

作者简介:门小勇(1977-),男,本科,工程师,研究方向为化工生产及管理,15011901@ceic.com;苏曙光(1981-),男,博士,副研究员,研究方向为 CO₂ 高效催化转化等多相催化领域的基础研究与技术开发,通讯联系人,weiguangsu@nxu.edu.cn。

到载体的改性、金属比例的调控、助剂的选择,系统地分析了催化剂设计过程中,活性组分的尺寸及分布、金属-载体相互作用、酸碱性质、氧化还原性质等直接影响催化剂性能的因素,揭示了多种催化剂体系下不同的反应路径与失活机理,为设计高效稳定的 DRM 催化剂提供研究思路。

1 Ni 基催化剂

DRM 是强吸热反应,由于 Ni 的塔曼温度较低,在高温反应条件下, Ni 颗粒容易发生团聚和烧结,使催化剂的比表面积减小,活性位点减少,催化性能降低^[7]。除此之外,大量研究表明, Ni 的高活性使得在 DRM 过程中伴随着甲烷裂解等一系列的副反应,这些副反应产生的碳物种容易在催化剂表面沉积,覆盖活性位点,会进一步导致催化剂失活^[8-10]。

积碳的产生与 Ni 颗粒的大小、分散度以及反应温度等因素密切相关。较大的 Ni 颗粒更容易促进甲烷裂解,从而增加积碳的生成量。Ali 等^[11]通过溶液燃烧合成技术制备了 Ni/Al₂O₃ 纳米催化剂 (Ni-SCS),因镍铝尖晶石的形成与强金属-载体相互作用, Ni 颗粒尺寸更小且分散更加均匀,积碳量较传统浸渍法催化剂 (Ni-I) 降低近 50%,展现出优异的长期稳定性。Daoura 等^[12]采用一锅溶胶-凝胶法制备了 Ni@SBA-15 催化剂,其中活性组分 Ni 以高度分散的小颗粒或团簇存在,与载体相互作用强。在后续的性能测试中,该催化剂展现出较高的活性与稳定性, CH₄ 和 CO₂ 转化率接近热力学平衡值,且几乎无碳沉积和 Ni 烧结的问题。相较于传统浸渍法所制备的催化剂,其活性组分 Ni 被稳定地封装在载体中。俞择修等^[13]采用氨辅助沉淀法 (DP) 制备了 Ni/SiO₂-DP 催化剂。氨水在制备过程中不仅能催化 TEOS 水解生成 SiO₂,还可与镍离子络合避免生成氢氧化物沉淀,并在碱性环境下促进硅酸镍前驱体的形成。该结构增强了金属-载体间相互作用,提高了还原温度,使还原后 Ni 颗粒尺寸小于 5 nm,在 20 h 的 DRM 测试中, CH₄ 和 CO₂ 转化率保持稳定,且未观察到积碳和 Ni 颗粒烧结,表现出优异的抗烧结和抗积碳性能。以上研究均表明催化剂制备方法的优化可有效控制活性金属 Ni 的尺寸并促进其分散与稳定,提升 Ni 基催化剂的 DRM 性能。

载体作为催化剂的主要组成部分,其形貌结构与表面性质对活性组分的分布与稳定乃至反应物的吸附-脱附都有着重要的影响。Xu 等^[14]通过浸渍法制备了 Ni 含量为 10% 的 Ni/SiO₂ 和 Ni/Al₂O₃ 催

化剂,其中 Ni/SiO₂ 具有较高的初始活性 (CH₄ 转化率 78%, CO₂ 转化率 85%),但稳定性较差,反应 50 h 后分别降至 48% 和 63%。相反, Ni/Al₂O₃ 的初始活性较低 (CH₄ 转化率 60%, CO₂ 转化率 72%),但反应 50 h 后活性基本保持不变。SiO₂ 与 Ni 的相互作用较弱,活性相极易烧结积碳,而 Al₂O₃ 与 Ni 形成的尖晶石相虽然减少了部分的活性位点,但较强的金属-载体相互作用有效抑制了 Ni 的烧结与积碳。该研究明确了载体性质对 Ni 颗粒尺寸、金属-载体相互作用及抗积碳能力的作用机制。

李真薇等^[15]通过水热-浸渍法制备了不同形貌 (花状、片状和颗粒状) MgO 负载的 Ni 基催化剂,其中花状 MgO 负载的 Ni 基催化剂 (Ni/MgO-F) 在 800℃、空速 54 000 mL/(g·h) 的反应条件下反应 50 h 后, CO₂ 和 CH₄ 的平均转化率分别达 90.2% 和 82.3%,活性和稳定性显著优于片状和颗粒状载体负载的催化剂。相较于其他形貌的 MgO,花状 MgO 具有更高的比表面积和更丰富的多级孔结构,有利于 Ni 物种的分散和锚定, CO₂-TPD 显示其具有更多碱性位点,显著增强了 CO₂ 吸附活化能力,有效抑制了积碳的产生。该研究揭示了载体形貌通过调控金属分散性、碱性位点数量和 CO₂ 活化能力以提升 DRM 性能的微观机制,对 DRM 催化剂载体形貌的选择调控具有重要的参考意义。

2 Co 基催化剂

近年来, Co 基催化剂因优异的抗积碳性能受到了研究人员的广泛关注, Co 的活性与金属负载量密切相关。Escalante 等^[16]通过浸渍法制备了不同 Co 负载量的 Co/Ce/MgAl₂O₄ 催化剂,并系统评估了其在甲烷干重整反应中的性能。高钴含量 (质量分数 13%) 的催化剂 13Co/Ce/MgAl₂O₄ 表现出更高的 CH₄ 和 CO₂ 转化率。此外, 13Co/Ce/MgAl₂O₄ 催化剂在 550℃ 的温度下展现了优异的抗积碳能力。通过结构化设计,作者进一步开发了 FeCr 合金负载的 Co 基催化剂 (13CoM),该特殊结构因金属基底的高导热性和更强的金属-载体相互作用,在相同反应条件下活性显著优于 13Co/Ce/MgAl₂O₄。

载体的选择对 Co 基催化剂的性能有着极大的影响。Rodriguez-Gomez 等^[17]通过沉积-沉淀法制备了介孔 SBA-15 负载的单金属 Co 催化剂,并与 Ni 基及 Ni-Co 双金属体系进行对比研究。Co 基催化剂在还原后形成较大的颗粒且分布不均匀,主要位于 SBA-15 载体的外表面,且 Co 与 SBA-15 载体相

互作用较弱。在近 40 h 的 DRM 反应中,单金属 Co 基催化剂在 750℃ 的温度下完全无活性;而 Ni 基催化剂的 Ni 金属颗粒相对更小且嵌入了介孔通道内,DRM 催化性能较好(CH_4 转化率 62%, CO_2 转化率 74%)且活性无下降。此外,双金属 NiCo 催化剂因 Co 在反应中向颗粒表面偏析,活性组分与载体的相互作用被削弱,颗粒迅速烧结,活性下降明显。Park 等^[18]系统研究了不同载体(Al_2O_3 、 CeO_2 、 MgAl_2O_4 、 SiO_2 、 ZrO_2)对铝掺杂钴基催化剂(CoAl/M)在甲烷干重整中反应性能的影响。众多催化剂中, $\text{CoAl}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 表现出最优的催化活性(CH_4 转化率 87.7%, CO_2 转化率 93.8%)与稳定性,20 h 反应后失活率仅 0.1%。 MgAl_2O_4 载体因 Mg^{2+} 与 Co^{2+} 离子半径相近,可以促进 Co 与载体间的强相互作用,形成固溶体结构,有效平衡 CH_4 分解积碳与 CO_2 氧化消碳的速率,从而抑制积碳,提升稳定性。相较之下, $\text{CoAl}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 因钴氧化生成不可还原的 CoAl_2O_4 尖晶石相,导致活性位点损失,20 h 后失活率达 6.9%;而 CeO_2 载体虽具有氧存储能力,但表面氧物种迁移至活性金属相,加速了 Co 氧化失活。此外, SiO_2 载体因较弱的 CO_2 活化能力及低金属分散度,几乎无催化活性。以上研究揭示了金属-载体相互作用是决定 DRM 性能的关键因素,为 DRM 催化剂开发过程中载体与活性金属的选择匹配提供了理论依据。

助剂可改善催化剂的性能、提高反应选择性和活性,选择合适的助剂对催化剂的性能有着重要的影响。Park 等^[19]通过磷改性 Al_2O_3 负载 Co 制备 CoP_x/Al ($x=0\sim 4\%$) 催化剂。磷的引入会形成 AlPO_4 相,显著抑制 Co 与 Al_2O_3 表面反应生成不可还原的 CoAl_2O_4 尖晶石相,减少活性位点的不可逆损失。这种引入牺牲剂的策略可以有效保护活性组分,但其添加量对催化剂的性能也有极大的影响,适量磷的引入可以优化载体表面酸性位点与金属-载体的相互作用提升稳定性,而过量磷(质量分数 $>2\%$)则会导致载体孔道堵塞,比表面积和 Co 分散度下降使活性显著降低。随后 Park 团队^[20]又通过共浸渍法制备了不同 Al 负载量(质量分数 0~2%)的 Co/ZrO_2 催化剂。Al 的引入可以增强 Co 物种与载体间的相互作用,抑制活性 Co 的氧化和烧结,同时调节表面酸碱性质,减缓积碳速率。在 20 h 的 DRM 测试中,相较于 Co/ZrO_2 ,Al 的添加显著提升了 Co 基催化剂的活性和稳定性,尤其以质量分数 1% Al 修饰的 $\text{CoAl}(1)/\text{ZrO}_2$ 性能最佳,尽管仍有少量积碳

形成,但依旧表现出优异的 DRM 稳定性。

催化剂的制备条件影响着催化剂的微观结构、还原性及活性金属与载体之间的相互作用。Sun 等^[21]通过氮掺杂活性炭(AC-N)负载 Co 制备 $\text{Co}/\text{AC-N}$ 催化剂,系统探究了氮掺杂对甲烷干重整性能的影响。氮掺杂引入了吡啶氮和吡咯氮等 Lewis 碱性位点,有效提高 $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ 比例,增强 Co 物种的还原性。与未掺氮 Co/AC 相比, $\text{Co}/\text{AC-N}$ 活性相的烧结得到了有效抑制,提升了 DRM 稳定性。

通过优化制备方法,选择适配载体,添加不同助剂,单金属 Co 基催化剂的性能得到了显著的提高。然而,目前其 DRM 性能仍未达到工业化生产需求,依旧面临着活性金属烧结易氧化等问题的挑战。

3 Ni-Co 双金属催化剂

Ni 基催化剂对甲烷的 C—H 键裂解具有很高的催化活性,但易发生积碳现象,导致催化剂失活;Co 基催化剂则因对氧物种亲和力高,在反应中容易被氧化,同样影响催化性能和稳定性。近年来,双金属催化剂的设计与开发成为突破现有催化剂性能瓶颈的重要方向,许多学者对 Ni-Co 双金属催化剂做了深入研究。

活性金属合金化产生的协同效应,可以有效提高 DRM 反应的催化性能。Victor 等^[22]发现 Ni-Co 双金属催化剂形成的 NiCo_2O_4 尖晶石相可以在还原后生成 Ni-Co 合金,金属颗粒尺寸更小、还原性更强,在 DRM 的反应条件下始终保持完全还原态,而单金属 Ni 在高温下因 CO_2 吸附导致部分氧化。Liu 等^[23]发现 Ni-Co 双金属催化剂的还原峰温度远高于单金属催化剂,这表明 Ni-Co 合金与载体间存在强金属-载体相互作用,弱化了积碳与催化剂表面的结合强度。除此之外,双金属催化剂具有更多的碱性位点,可以促进 CO_2 吸附与积碳氧化清除。Kuppusamy 等^[24]通过溶胶-凝胶水热法与共浸渍法制备了 Ni-Co/KCC-1 双金属催化剂,历经长时间的稳定性测试后,Ni-Co 双金属催化剂的积碳量远低于单金属催化剂且积碳以易氧化消除的无定形碳为主,而非难处理的石墨碳。Siang 团队^[25]的研究也有相同的发现,这些无定形碳可以通过逆 Boudouard 反应被原位消除,从而减缓催化剂因积碳而导致的失活问题。以上研究均证实了 Ni-Co 双金属催化剂中双金属的协同效应可以多方位改善 DRM 催化剂的性能,为其他组合的双金属乃至三金属催化剂的开发打下了坚实基础。

近年来,许多 Ni-Co 双金属催化剂的相关研究都表明,Ni/Co 比例对 DRM 催化性能有着重要影响^[6]。一般来说,在镍基催化剂中添加少量钴,可以提高催化剂的稳定性。然而,钴含量过高会导致催化剂活性下降。因此,调控合适的 Ni/Co 比例对开发高效稳定的 DRM 催化剂有着重要意义。Xin 等^[26]通过尿素共沉淀法制备了 SBA-15 负载的一系列不同 Ni/Co 比例的双金属催化剂。当 Co/Ni 比小于 1 时,活性相高度分散且金属颗粒尺寸更小。由于 Ni-Co 合金抑制积碳生成以及 SBA-15 的孔道限域效应,在 50 h 的 DRM 测试中,其甲烷转化率始终稳定在 71% 左右。但当 Co/Ni 比大于 1 时,因金属 Co 的氧化,催化剂会快速失活。

San-José-Alonso 等^[27]系统研究了 Al₂O₃ 负载的 Ni、Co 及 Ni-Co 双金属催化剂在甲烷干重整反应中的性能与积碳行为。高 Co 含量的 Co(9) 和 NiCo(1~8) 催化剂表现出最佳的活性与稳定性,但积碳量却显著高于其他催化剂。这些积碳多数产生在较大的金属颗粒上,且积碳以纤维状存在,此类积碳仅部分包裹金属颗粒,多数活性位仍可参与反应。Turap 等^[28]通过浸渍法制备了 CeO₂ 负载的 Ni 单金属及不同 Co/Ni 比的 Co-Ni 双金属催化剂。Co 与 Ni 形成的合金相会弱化 H₂ 的化学吸附,抑制逆水煤气变换(RWGS)反应,同时促进表面氧物种的吸附,有效清除积碳。此外,Co 的引入增强了 CeO₂ 载体与金属间的强相互作用,提高了 Ce³⁺ 比例,从而促进 CO₂ 活化及氧空位生成。热重与拉曼光谱分析表明,双金属催化剂表面积碳以无定形碳为主,而单金属 Ni 催化剂则以惰性石墨碳为主,进一步解释了双金属稳定性提升的原因。除了上述工作之外,其他多项研究^[29-31]也有相似的发现,这些成果为开发高效稳定的 DRM 催化剂提供了新思路。

载体的选择及制备方法对催化剂性能也有着显著的影响。Phan 等^[32]首次采用羟基磷灰石(HAP)为载体,通过连续浸渍(SIWI)和共浸渍(COI)法制备了双金属 Ni-Co/HAP 催化剂。SIWI 法制备的催化剂在 700℃ 下初始 CH₄ 和 CO₂ 转化率分别为 78% 和 68%,经短暂失活后稳定在 68% 和 60%;而 COI 法制备的催化剂因 CaO 的生成及金属-载体强相互作用,CO 和 H₂ 选择性可达 90%。HAP 的碱性表面通过逆 Boudouard 反应显著抑制积碳,反应后催化剂表面主要形成低毒性的碳纳米管,且金属颗粒烧结程度较低。

Gao 等^[33]通过油胺(OAm)、油酸(OAc)有机配

体络合策略调控 Ni-Co 合金的结构,制备了 SiO₂ 负载的 Ni-Co 双金属催化剂。OAm、OAc 双配体的协同作用通过空间位阻效应防止了金属颗粒聚集,提升了合金的均匀性,平均粒径仅 3.1 nm,显著小于单金属 Ni 和 Co 催化剂。历经 30 h 的 DRM 测试后,双金属催化剂仍保持着稳定活性,且无积碳,而单金属 Ni 基催化剂因积碳和颗粒烧结导致活性下降。对比单一配体(OAm 或 OAc)合成的双金属催化剂,OAm、OAc 双配体体系因形成更均一的合金分布,展现出更高的抗积碳能力和稳定性。邹宗鹏^[34]采用微乳液反溶剂萃取策略,通过将 Ni 和 Co 前体限制在约 10 nm 的液滴中,成功制备了高分散的 Ni-Co/SiO₂ 双金属催化剂,实现了双金属的均匀分布与强相互作用。在 100 h 稳定性测试中,该催化剂保持了 88% 的 CH₄ 转化率和 91% 的 CO₂ 转化率,无明显积碳或氧化失活,反映出良好的动态碳-氧平衡能力。

Ou 等^[35]通过密度泛函理论与实验相结合,揭示了 Co 在 Ni 表面偏析对甲烷干重整中积碳的抑制机制。Co 偏析通过电子重新分布促进电荷向 CO₂ 转移,降低 CO₂ 直接解离的活化能,增强表面 O 和 OH 物种的生成,进而加速 CH 物种氧化与 C 物种消除。实验发现,Co 偏析使积碳量减少近 50%,石墨化程度降低,同时双金属催化剂稳定性显著提升。该研究从原子层面揭示了 Co 偏析通过优化电子结构与反应路径提升抗积碳性能的微观机理,为设计高效 Ni 基催化剂提供了理论指导。

4 结语与展望

对比 Ni、Co 基单金属催化剂,Ni-Co 双金属催化剂在甲烷干重整反应中展现出了显著优势。首先,双金属协同作用可调控金属分散度与颗粒尺寸,增强金属-载体相互作用,Ni-Co 合金化通过电子协同效应优化了活性位点的电子结构。其次,Co 的引入显著增强了 Ni 基催化剂的抗氧化能力,促进 CO₂ 吸附与活化,有效抑制积碳生成。然而,该体系在高温下金属颗粒的烧结问题尚未完全解决,长期运行中活性位点易被石墨类积碳覆盖,工业化放大过程中催化剂的稳定性仍需进一步优化。

未来 DRM 催化剂的优化应聚焦于多尺度设计与技术创新,一方面注重新型载体的开发,如高熵氧化物或多孔碳基材料,通过结构稳定性与氧迁移能力提升抗烧结性;另一方面通过机器学习与高通量计算辅助催化剂筛选,结合 DFT 模拟揭示合金比

例、载体缺陷、尺寸效应、电子耦合与反应路径的构效关系。此外, DRM 是强吸热反应, 反应过程涉及多种中间体的变化, 深入研究其反应路径有助于反应工艺的升级, 结合反应器的优化可进一步降低能耗与成本。

除了传统的热催化之外, 光催化与电催化等新兴技术在温和的反应条件下对于 DRM 都表现出了良好的催化效果, 其中等离子体辅助 DRM 技术已经实现了室温条件下高纯度 H_2 和 CO 的分离制备。这些新型技术的开发与优化, 再联合热催化技术, 可以大幅度推进 DRM 反应从实验室迈向工业应用, 实现 CH_4 与 CO_2 的高效资源化利用。

参考文献

- [1] Ahmad Y H, Mohamed A T, Kumar A, *et al.* Impact of trace noble metals on the catalytic performance of LaNiMgO towards methane dry reforming [J]. *Gas Science and Engineering*, 2025, 134: 205533.
- [2] Liang D F, Wang Y S, Wang Y L, *et al.* Dry reforming of methane for syngas production over noble metals modified M-Ni@S-1 catalysts (M=Pt, Pd, Ru, Au) [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2024, 51: 1002–1015.
- [3] Qu P F, Wang G C. A comprehensive mechanistic study for dry reforming of methane over CeO_2 -supported TM_4 clusters (TM= Ru, Pt, Co, Ni) [J]. *ACS applied materials & interfaces*, 2024, 16 (28): 65741–66806.
- [4] Abdullah B, Ghani N A A, Vo D N. Recent advances in dry reforming of methane over Ni-based catalysts [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2017, 162: 170–185.
- [5] 宋学伟, 陈再明, 龙涛, 等. 二氧化碳甲烷干重整催化剂的研究进展[J]. *现代化工*, 2024, 44 (10): 70–75.
- [6] Guo S W, Sun Y H, Zhang Y B, *et al.* Bimetallic nickel-cobalt catalysts and their application in dry reforming reaction of methane [J]. *Fuel*, 2024, 358: 130290.
- [7] Musa A A, Ijaz H, Ahmed T O, *et al.* Advances in catalytic dry reforming of methane (DRM): Emerging trends, current challenges, and future perspectives [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2023, 423: 138638.
- [8] Fariborz S, Amirhossein E, Leila B, *et al.* A review on recent advances in dry reforming of methane over Ni- and Co-based nanocatalysts [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, 47 (100): 42213–42233.
- [9] Tanimu A, Yusuf B O, Lateef S, *et al.* Dry reforming of methane: Advances in coke mitigation strategies via siliceous catalyst formulations [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2024, 12 (5): 113873.
- [10] Xu Z, Park E D. Recent advances in coke management for dry reforming of methane over Ni-based catalysts [J]. *Catalysts*, 2024, 14 (3): 176–216.
- [11] Ali S, Khader M M, Almarri M J, *et al.* Ni-based nano-catalysts for the dry reforming of methane [J]. *Catalysis Today*, 2020, 343: 26–37.
- [12] Daoura O, Fornasieri G, Boutros M, *et al.* One-pot prepared mesoporous silica SBA-15-like monoliths with embedded Ni particles as selective and stable catalysts for methane dry reforming [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 280: 119417.
- [13] 俞择修, 刘元俏, 金慧瑶, 等. 氨辅助沉淀法 Ni/SiO₂ 催化剂的甲烷干重整催化性能研究 [J]. *现代化工*, 2025, 45 (10): 148–153.
- [14] Xu Y, Du X, Li J, *et al.* A comparison of Al_2O_3 and SiO_2 supported Ni-based catalysts in their performance for the dry reforming of methane [J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2019, 47 (2): 199–208.
- [15] 李真薇, 李玉峰, 陈杰, 等. 载体形貌调控 Ni 基催化剂甲烷干重整反应性能的研究 [J]. *低碳化学与化工*, 2024, 49 (8): 57–65.
- [16] Escalante Y, Barroso M N, Tarditi A M, *et al.* Exploring the potential of cobalt-based catalysts in the methane dry reforming for sustainable energy applications [J]. *Molecular Catalysis*, 2024, 569: 114575.
- [17] Rodriguez-Gomez A, Pereñíguez R, Caballero A. Understanding the differences in catalytic performance for hydrogen production of Ni and Co supported on mesoporous SBA-15 [J]. *Catalysis Today*, 2018, 307: 224–230.
- [18] Park J, Yeo S, Chang T. Effect of supports on the performance of Co-based catalysts in methane dry reforming [J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2018, 26: 465–475.
- [19] Park J, Yeo S, Kang T, *et al.* Enhanced stability of Co catalysts supported on phosphorus-modified Al_2O_3 for dry reforming of CH_4 [J]. *Fuel*, 2018, 212: 77–87.
- [20] Park J, Yeo S, He O I, *et al.* Promotional effect of Al addition on the Co/ZrO₂ catalyst for dry reforming of CH_4 [J]. *Applied Catalysis A, General*, 2018, 562: 120–131.
- [21] Sun Y, Zhang G, Xu Y, *et al.* Catalytic performance of dioxide reforming of methane over Co/AC-N catalysts: Effect of nitrogen doping content and calcination temperature [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44 (31): 16424–16435.
- [22] Victor M, Gonzalez D, Rosa P, *et al.* In situ XAS study of synergic effects on Ni-Co/ZrO₂ methane reforming catalysts [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116 (4): 2919–2926.
- [23] Liu A, Praserttham S, Phatanasri S. Investigation on the increased stability of the Ni-Co bi-metallic catalysts for the carbon dioxide reforming of methane [J]. *Catalysis Today*, 2020, 358: 37–44.
- [24] Kuppusamy P, Samidurai U, Srinivasan G, *et al.* Highly coke resistant Ni-Co/KCC-1 catalysts for dry reforming of methane [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2023, 48 (31): 11727–11745.
- [25] Siang T J, Singh S, Omoregbe O, *et al.* Hydrogen production from CH_4 dry reforming over bimetallic Ni-Co/ Al_2O_3 catalyst [J]. *Journal of the Energy Institute*, 2017, 91 (5): 683–694.
- [26] Xin J N, Cui H J, Cheng Z M, *et al.* Bimetallic Ni-Co/SBA-15 catalysts prepared by urea co-precipitation for dry reforming of methane [J]. *Applied Catalysis A, General*, 2018, 554: 95–104.
- [27] San-José-Alonso D, Juan-Juan J, Illán-Gómez M J, *et al.* Ni, Co and bimetallic Ni-Co catalysts for the dry reforming of methane [J]. *Applied Catalysis A, General*, 2009, 371 (1): 54–59.
- [28] Turap Y, Wang I, Fu T, *et al.* Co-Ni alloy supported on CeO_2 as a bimetallic catalyst for dry reforming of methane [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45 (11): 6538–6548.

- [15] Liu C, Yu L, Zhao Y, *et al.* Recent advances in metal-organic frameworks for adsorption of common aromatic pollutants [J]. *Microchimica Acta*, 2018, 185: 342.
- [16] Abuzeyad O, El-Khawaga A, Tantawy H, *et al.* Merits photocatalytic activity of rGO/zinc copper ferrite magnetic nanocatalyst for photodegradation of methylene blue (MB) dye [J]. *Nanoscale Research Letters*, 2025, 20: 2.
- [17] Zhao W, Yang B. Fabrication of magnetic MnFe_2O_4 @HL composites with an in situ Fenton-like reaction for enhancing tetracycline degradation [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2024, 658: 997–1008.
- [18] Roostaei S, Ahmadi-Kashani M, Turki H, *et al.* Carbohydrate-assisted eco-friendly synthesis of $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{CoCo}_2\text{O}_4/\text{CeO}_2$ magnetic photocatalyst for efficient dye degradation [J]. *Solar Energy*, 2026, 304: 114216.
- [19] Song C, Liu Y, Ding G, *et al.* Synergistic adsorption-photocatalysis based on magnetic metal-organic framework nanoplateforms for organic pollutant removal [J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2022, 12 (5): 18930–18939.
- [20] Rushdi, Hardian R, Rusidi R, *et al.* Microplastic and organic pollutant removal using imine-functionalized mesoporous magnetic silica nanoparticles enhanced by machine learning [J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2025, 510: 161595.
- [21] Sun Y, Dai Y, Zhu X, *et al.* A nanocomposite prepared from bifunctionalized ionic liquid, chitosan, graphene oxide and magnetic nanoparticles for aptamer-based assay of tetracycline by chemiluminescence [J]. *Microchimica Acta*, 2020, 187: 63.
- [22] Sabouri Z, Sabouri M, Moghaddas S, *et al.* Design and preparation of amino-functionalized core-shell magnetic nanoparticles for photocatalytic application and investigation of cytotoxicity effects [J]. *Journal of Environmental Health Science and Engineering*, 2023, 21: 93–105.
- [23] Vinothkannan M, Karthikeyan C, Gnana Kumar G, *et al.* One-Pot green synthesis of reduced graphene oxide (RGO)/ Fe_3O_4 nanocomposites and its catalytic activity toward methylene blue dye degradation [J]. *Spectrochim. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2015, 136: 256–264.
- [24] Tan Q, Zhang W, Liu T, *et al.* Magnetically induced construction of core-shell architecture Fe_3O_4 @ TiO_2 -Co nanocomposites for effective photocatalytic degradation of tetracycline [J]. *New Journal of Chemistry (RSC)*, 2023, 47: 15951–15962.
- [25] Qu Y, Qin L, Liu X, *et al.* Magnetic Fe_3O_4 /ZIF-8 composite as an effective and recyclable adsorbent for phenol adsorption from wastewater [J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 294: 121169.
- [26] Ciarlantini C, Romano S, Amici G, *et al.* Synthesis and characterization of magnetic molecularly imprinted polymer sorbents (Fe_3O_4 @MIPs) for removal of tetrabromobisphenol A [J]. *International Journal of Molecular Sciences*, 2025, 26 (16): 7686.
- [27] Wang J, Zhang Q, Liu J, *et al.* Preparation and excellent adsorption of water pollution dyes over magnetic Fe_3O_4 /C nanoparticles with hollow grape cluster morphology [J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2020, 22: 196.
- [28] Wang X, Li H, Song Y, *et al.* Sn-MOF and Sn-MOF@ Fe_3O_4 composites for highly efficient photocatalytic degradation of rhodamine B [J]. *Polyhedron*, 2024, 255: 117130.
- [29] Mazarji M, Minkina T, Sushkova S, *et al.* Effect of nanomaterials on remediation of polycyclic aromatic hydrocarbons-contaminated soils: A review [J]. *Journal of Environmental Management*, 2021, 284: 112023. ■

(上接第 54 页)

- [23] Zhang Y, Qin J, Chen Z, *et al.* Efficient removal and recovery of phosphorus from industrial wastewater in the form of vivianite [J]. *Environmental Research*, 2023, 228: 115848.
- [24] 石佳田. 侧流强化生物除磷与磷回收耦合工艺性能优化研究 [D]. 西安: 西安理工大学, 2024.
- [25] Wu Z, Zheng Q, Zhang Y, *et al.* Phosphorus recovery from waste-activated sludge through vivianite crystallization enhanced by magnetic biochar [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2023, 392: 136294.
- [26] 李想. 诱导羟基磷酸钙结晶磷回收过程及产物质量控制研究 [D]. 南京: 东南大学, 2023.
- [27] 佟颖, 蒋绍坚, 康冰艳, 等. 废水中鸟粪石回收的机器学习预测和优化 [J]. *能源环境保护*, 2023, 37 (6): 79–88.
- [28] Li X, Hu X, Shen S, *et al.* Unravelling key factors controlling homogeneous crystallization during phosphorus recovery: From the perspective of crystallization kinetics [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2025, 490: 144782.
- [29] 王向阳. 剩余污泥焚烧灰分与盐卤协同资源化研究 [D]. 北京: 北京建筑大学, 2024.
- [30] Liu Y, Qu H. Design and optimization of a reactive crystallization process for high purity phosphorus recovery from sewage sludge ash [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2016, 4 (2): 2155–2162. ■

(上接第 59 页)

- [29] Abasaeed A E, Ibrahim A A, Fakeeha A H, *et al.* Ni-Co bimetallic catalysts supported on mixed oxides (Sc-Ce-Zr) for enhanced methane dry reforming [J]. *ChemistryOpen*, 2024, 13 (12): e202400086.
- [30] Küchen G, Olszok V, Kreitz B, *et al.* Spray-dried Ni-Co bimetallic catalysts for dry reforming of methane [J]. *ChemCatChem*, 2024, 16 (17): e202400371.
- [31] Duan X X, Pan J H, Yang X R, *et al.* Nickel-cobalt bimetallic catalysts prepared from hydrotalcite-like compounds for dry reforming of methane [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, 47 (58): 24358–24373.
- [32] Phan T S, Sane A R, de Vasconcelos B R, *et al.* Hydroxyapatite supported bimetallic cobalt and nickel catalysts for syngas production from dry reforming of methane [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 224: 310–321.
- [33] Gao X, Tan Z, Hidajat K, *et al.* Highly reactive Ni-Co/ SiO_2 bimetallic catalyst via complexation with oleylamine/oleic acid organic pair for dry reforming of methane [J]. *Catalysis Today*, 2017, 281: 250–258.
- [34] 邹宗鹏. 高效稳定甲烷干重整 Ni 基催化剂的制备及其构效关系研究 [D]. 成都: 四川大学, 2023.
- [35] Ou Z L, Ran J Y, Qiu H Y, *et al.* Understanding the role of Co segregation on the carbon deposition over Ni-Co bimetal catalyst in dry reforming of methane [J]. *Separation and Purification Technology*, 2024, 333: 125868. ■