

中图分类号: TQ426.81

单位代码: 10425  
学 号: S17030439



中國石油大學

# 硕士学位论文

China University of Petroleum Master Degree Thesis

## 高分散镍基催化剂的制备及其 CO<sub>2</sub> 加氢催化 反应性能研究

### Synthesis of Highly Dispersed Nickel-based Catalyst with Promising Application in Catalytic Hydrogenation of Carbon- dioxide

学科专业: 化学工程与技术  
研究方向: 石油与天然气加工  
作者姓名: 白爽  
指导教师: 王有和 副教授  
张颖 副教授

二〇二〇年五月

**Synthesis of Highly Dispersed Nickel-based Catalyst with  
Promising Application in Catalytic Hydrogenation of Carbon-  
dioxide**

A Thesis Submitted for the Degree of Master

**Candidate: Bai Shuang**

**Supervisor: Assoc. Prof. Wang Youhe**

College of Chemical Engineering  
China University of Petroleum (East China)

## 关于学位论文的独创性声明

本人郑重声明：所呈交的论文是本人在指导教师指导下独立进行研究工作所取得的成果，论文中有关资料和数据是实事求是的。尽我所知，除文中已经加以标注和致谢外，本论文不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含本人或他人为获得中国石油大学（华东）或其它教育机构的学位或学历证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对研究所做的任何贡献均已在论文中作出了明确的说明。

若有不实之处，本人愿意承担相关法律责任。

学位论文作者签名：白爽 日期：2020年5月28日

## 学位论文使用授权书

本人完全同意中国石油大学（华东）有权使用本学位论文（包括但不限于其印刷版和电子版），使用方式包括但不限于：保留学位论文，按规定向国家有关部门（机构）送交、赠送和交换学位论文，允许学位论文被查阅、借阅和复印，将学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，采用影印、缩印或其他复制手段保存学位论文，授权但不限于清华大学“中国学术期刊(光盘版)电子杂志社”用于出版和编入 CNKI《中国知识资源总库》等系列数据库。（保密的学位论文在解密后适用本授权书）

学位论文作者签名：白爽 日期：2020年5月28日

指导教师签名：王有和 日期：2020年5月28日

## 摘 要

步入 21 世纪以来，能源和环保问题一直是社会所关心的两大问题。因为人类社会对化石燃料的依赖性太强，CO<sub>2</sub> 气体的排放量逐年增加，已造成了非常明显的温室效应。因此，近年来如何将 CO<sub>2</sub> 通过化学的方法转化为有价值的产物已成为研究者关注的热点。通过 CO<sub>2</sub> 加氢合成 CH<sub>4</sub>，不仅可以实现碳资源的循环利用，而且可以有效缓解天然气供需矛盾，该反应的关键在于开发设计出高效、可重复、价格低廉的镍基催化剂。本论文针对镍基负载型催化剂低温活性差的问题，从金属活性组分分散状态及载体方面进行了研究，通过一步溶剂热成功制备出了具有优异催化活性的高分散镍基催化剂。整体研究思路如下：

采用浸渍法将 Ni 分别负载在  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 CeO<sub>2</sub> 载体上，考察不同载体对催化剂性能的影响。研究发现，相比于  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，以 CeO<sub>2</sub> 为载体时催化剂活性更高。在优选出了载体 CeO<sub>2</sub> 的基础上，通过两步浸渍法制备出了纳米块状及纳米棒状的 Ni/CeO<sub>2</sub>-NC、Ni/CeO<sub>2</sub>-NR 催化剂。材料表征及 CO<sub>2</sub> 甲烷化反应结果表明，镍在 Ni/CeO<sub>2</sub>-NC 表面形成的颗粒更为均匀、分散度更高，在反应温度为 350℃ 时，催化剂 Ni/CeO<sub>2</sub>-NC 的 CO<sub>2</sub> 转化率达 82.95%，产物中 CH<sub>4</sub> 选择性 100%。

采用一步溶剂热法制备得到了高分散镍基催化剂 Ni/CeO<sub>2</sub>-SAC 和 Ni/CeO<sub>2</sub>-NCC，考察了镍金属分散度对催化剂活性的影响。XRD 及 TEM 表征结果显示，两种催化剂的镍物种均以高度分散的状态负载于氧化铈载体上。XPS 及 H<sub>2</sub>-TPR 表征结果显示，两种催化剂均形成了大量的氧空位，且具有适宜的金属-载体相互作用，催化剂在 CO<sub>2</sub> 加氢制甲烷体系中均表现出了优异的催化活性。在反应温度为 260℃ 时，0.92% Ni/CeO<sub>2</sub>-SAC 的 CO<sub>2</sub> 转化率达 79.54%，产物中 CH<sub>4</sub> 选择性达 100%，其低温活性超过了贵金属催化剂 1% Ru/CeO<sub>2</sub>-Im。在反应温度为 320℃ 时，5.50% Ni/CeO<sub>2</sub>-NCC 的 CO<sub>2</sub> 转化率达 89.13%，产物中 CH<sub>4</sub> 选择性达 100%。

**关键词：**二氧化碳甲烷化，非贵金属镍，氧化铈，高分散催化剂

# Synthesis of Highly Dispersed Nickel-based Catalyst with Promising Application in Catalytic Hydrogenation of Carbon-dioxide

Bai Shuang(Chemical Engineering & Technology)

Directed by Prof. Wang Youhe

## Abstract

Since entering into the 21st century, energy and environmental protection issues have been two major issues of concern to society. CO<sub>2</sub> emissions have increased year by year, which has caused a very obvious greenhouse effect. Therefore, how to convert CO<sub>2</sub> into valuable products by chemical methods has become a hot spot for researchers in recent years. The synthesis of CH<sub>4</sub> through the hydrogenation of CO<sub>2</sub> can not only realize the recycling of carbon resources, but also effectively alleviate the contradiction between supply and demand of natural gas. The key to this reaction is to develop and design an efficient, repeatable, and inexpensive nickel-based catalyst.

Ni was loaded on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CeO<sub>2</sub> support by impregnation method, and the effects of different support on the catalyst performance were investigated. The study found that, compared to  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, the catalyst activity is higher when CeO<sub>2</sub> is used as a support. On the basis of optimizing the support CeO<sub>2</sub>, the Ni/CeO<sub>2</sub>-NC and Ni/CeO<sub>2</sub>-NR catalysts in the form of nanocubes and nanorods were prepared by the two-step impregnation method. Material characterization and CO<sub>2</sub> methanation reaction results show that nickel particles formed on the Ni/CeO<sub>2</sub>-NC surface are more uniform and dispersed. When the reaction temperature is 350 °C, the CO<sub>2</sub> conversion rate of 5% Ni/CeO<sub>2</sub>-NC reaches 82.95%, the selectivity of CH<sub>4</sub> in the product is 100%.

Highly dispersed nickel-based catalysts Ni/CeO<sub>2</sub>-SAC and Ni/CeO<sub>2</sub>-NCC were prepared by one-step solvothermal method, and the effect of nickel metal dispersion on the catalyst was investigated. XRD and TEM characterization results show that the nickel species of both catalysts are supported highly dispersed on the surface of cerium oxide. XPS and H<sub>2</sub>-TPR characterization results show that both catalysts contain a large amount of oxygen vacancies

and have suitable metal-support interactions. The catalysts have shown excellent catalytic activity in the CO<sub>2</sub> methanation reaction. At a reaction temperature of 260 °C, the CO<sub>2</sub> conversion rate of 0.92% Ni/CeO<sub>2</sub>-SAC reached 79.54%, the selectivity of CH<sub>4</sub> in the product reached 100%, and its low-temperature activity exceeded the precious metal catalyst 1% Ru/CeO<sub>2</sub>-Im. When the reaction temperature is 320 °C, the CO<sub>2</sub> conversion rate of 5.50% Ni/CeO<sub>2</sub>-NCC reaches 89.13%, and the CH<sub>4</sub> selectivity in the product reaches 100%.

**Key words:** CO<sub>2</sub> methanation, nickel, CeO<sub>2</sub>, highly dispersed catalyst

# 目 录

摘 要.....	i
Abstract.....	ii
第一章 绪论.....	1
1.1 研究背景.....	1
1.2 CO <sub>2</sub> 甲烷化反应简介.....	1
1.2.1 CO <sub>2</sub> 甲烷化反应热力学.....	2
1.2.2 CO <sub>2</sub> 甲烷化反应机理.....	3
1.3 CO <sub>2</sub> 加氢制甲烷催化剂.....	5
1.3.1 活性金属的影响.....	6
1.3.2 Ni 基催化剂中载体的影响.....	7
1.4 原子级分散催化剂的定义及特点.....	10
1.4.1 原子级分散催化剂的定义.....	10
1.4.2 原子级分散催化剂的特点.....	10
1.5 原子级分散催化剂的制备方法.....	11
1.5.1 质量分离软着陆法.....	11
1.5.2 共沉淀法.....	11
1.5.3 浸渍法.....	12
1.5.4 原子层沉积法.....	12
1.5.5 甲酰胺液相溶剂法.....	13
1.6 本论文研究目的及主要研究内容.....	14
第二章 实验部分.....	15
2.1 实验试剂.....	15
2.2 实验仪器和设备.....	15
2.3 催化剂制备.....	16
2.3.1 浸渍法制备镍基催化剂.....	16
2.3.2 “两步法”浸渍制备 Ni/CeO <sub>2</sub> -NC、Ni/CeO <sub>2</sub> -NR.....	16
2.3.3 一步溶剂热法制备高分散镍基催化剂.....	17
2.4 催化剂表征方法.....	18

2.4.1 X-射线衍射 (XRD)	18
2.4.2 透射电子显微镜 (TEM)	18
2.4.3 ICP-MS 表征	18
2.4.4 X-射线光电子能谱 (XPS)	18
2.4.5 低温 N <sub>2</sub> 吸附-脱附	18
2.4.6 氢气程序升温还原 (H <sub>2</sub> -TPR)	19
2.4.7 二氧化碳程序升温脱附 (CO <sub>2</sub> -TPD)	19
2.4.8 同步辐射表征 (XAFS)	19
2.5 催化剂二氧化碳甲烷化性能评价	19
2.4.1 反应设备	19
2.4.2 反应流程	20
2.4.3 分析方法	21
<b>第三章 浸渍法制备镍基催化剂及其 CO<sub>2</sub> 甲烷化反应性能评价</b>	<b>23</b>
3.1 引言	23
3.2 催化剂表征结果分析	23
3.2.1 X-射线衍射分析	23
3.2.2 透射电子显微镜分析	25
3.3 催化剂性能测试	26
3.4 小结	28
<b>第四章 溶剂热法制备高分散镍基催化剂及其 CO<sub>2</sub> 甲烷化反应性能评价</b>	<b>29</b>
4.1 引言	29
4.2 催化剂的表征结果分析	29
4.2.1 ICP-MS 表征结果分析	29
4.2.2 X-射线衍射结果分析	29
4.2.3 透射电子显微镜分析	30
4.2.4 X-射线吸收精细结构分析	31
4.2.5 X 射线电子能谱结果分析	32
4.2.6 N <sub>2</sub> 物理吸附-脱附表征结果分析	35
4.2.7 H <sub>2</sub> -TPR 表征结果分析	36
4.2.8 CO <sub>2</sub> -TPD 表征结果分析	38



4.3 催化剂性能测试.....	39
4.4 小结.....	41
<b>第五章 结论与展望 .....</b>	<b>42</b>
5.1 结论.....	42
5.2 展望.....	42
<b>参考文献.....</b>	<b>43</b>
<b>攻读硕士学位期间取得的学术成果 .....</b>	<b>50</b>
<b>致 谢.....</b>	<b>51</b>

# 第一章 绪论

## 1.1 研究背景

步入 21 世纪以来能源和环保问题是人类最为关心的两大问题，由于全世界范围内对化石燃料的依赖性仍然很强，造成 CO<sub>2</sub> 的排放量逐年增加。今日，世界气象组织最新数据表明，全球大气 CO<sub>2</sub> 浓度已上升至 80 万年以来的最高水平。大气中 CO<sub>2</sub> 含量的超标已对我们赖以生存的环境带来了一系列的问题，如全球变暖、海平面上升及冰川融化等。目前降低大气中 CO<sub>2</sub> 的方法主要有：节能减排，开发绿色能源及化学固定；其中通过化学固定的方法将 CO<sub>2</sub> 转化为有价值的化学产物，从而将 CO<sub>2</sub> 气体“变废为宝”是最有收益的选择。通过化学固定的方法，CO<sub>2</sub> 可以被转化成多种有价值的产物，如甲酸、甲醇及甲烷等。其中 CO<sub>2</sub> 甲烷化反应被视为最有前景的方法，因为它有着如下的优点：

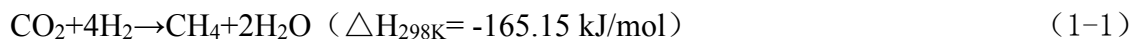
- (1) 甲烷是一种非常重要的化工原料，可以合成出许多其他化学品，例如炭黑、一氧化碳、乙炔、氢氰酸及甲醛等；
- (2) 单位体积内甲烷的燃烧热值比氢气高；
- (3) 甲烷在存储及运输过程中较氢气更为安全；
- (4) CO<sub>2</sub> 甲烷化反应条件温和，在低温、常压的反应条件下即可进行；因此 CO<sub>2</sub> 甲烷化过程具有极大的商业应用潜力。

目前 CO<sub>2</sub> 甲烷化反应的研究主要集中在催化剂上，大多数第 8 族金属对该反应均有催化作用。整体而言贵金属催化剂的催化活性远高于非贵金属催化剂，具体活性顺序为：Rh、Ru、Ir>Pt、Pd>Ni>Co>Fe；但是由于贵金属资源有限，价格昂贵且不利于回收而不适合大规模应用。而非贵金属价格低廉且活性仍有进一步提高的空间。在这些非贵金属中由于过渡金属 Ni 的催化活性最好而成为了替代贵金属的最佳选择。通过对镍基催化剂进行合理的设计及优化，可使其活性能够进一步提高。催化剂研究的最终目的为开发设计出具有高催化活性及高选择性的催化剂<sup>[1]</sup>。对负载型催化剂而言，催化活性与其表面金属颗粒尺度有着非常直接的关系，催化活性会随着金属颗粒尺度的减小而增加。在纳米团簇催化剂中，大小约 2-3nm 的金属活性组分在载体表面上以高度分散的形式存在，进而在许多种反应中表现出了较高的催化活性<sup>[2-4]</sup>。

## 1.2 CO<sub>2</sub> 甲烷化反应简介

甲烷 (CH<sub>4</sub>) 是最简单的 C1 有机化合物，也是非常重要的化工原材料。作为天然气的主要组成部分，与其他化石能源相比较，甲烷具有更高的燃烧热值 (890.31 kJ/mol)，且燃烧过程清洁安全，仅生成二氧化碳和水。早在 20 世纪初法国化学家 Paul Sabatier 就

提出可通过 CO<sub>2</sub> 加氢反应得到产物甲烷。该反应过程为将 CO<sub>2</sub> 与 H<sub>2</sub> 按照一定比例混合后通入固定床反应器中, 在合适的反应温度及压力下与催化剂表面发生反应生产 CH<sub>4</sub> 和 H<sub>2</sub>O 的过程, 具体反应方程式如下:



### 1.2.1 CO<sub>2</sub> 甲烷化反应热力学

根据 GAO 等人<sup>[5-7]</sup>的研究发现, CO<sub>2</sub> 甲烷化反应除了上述反应外还有可能发生其他副反应, 例如 CO<sub>2</sub> 的还原反应、CO 的甲烷化和还原反应、水煤气变换反应、CH<sub>4</sub> 裂解反应、CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 重整反应及 CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 逆重整反应等, 具体可能发生的反应见表 1。

表 1-1 二氧化碳甲烷化反应中可能发生的其他化学反应<sup>[5-7]</sup>

Table1-1 Possible reactions involved in CO<sub>2</sub> methanation<sup>[5-7]</sup>

反应方程式	$\Delta H$ (kJ/mol)	反应类型
$\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	-206.1	CO 甲烷化反应
$\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	-165.0	CO <sub>2</sub> 甲烷化反应
$2\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{CO}_2$	-247.3	CO <sub>2</sub> 甲烷化逆反应
$2\text{CO} \rightleftharpoons \text{C} + \text{CO}_2$	-172.4	
$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{CO}_2$	-41.2	水煤气变换反应
$\text{CH}_4 \rightleftharpoons \text{C} + 2\text{H}_2$	74.8	甲烷裂解反应
$\text{CO} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{C} + \text{H}_2\text{O}$	-131.3	CO 还原反应
$\text{CO}_2 + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{C} + 2\text{H}_2\text{O}$	-90.1	CO <sub>2</sub> 还原反应
$2\text{CO} + \text{CH}_4 \rightleftharpoons 3\text{C} + 2\text{H}_2\text{O}$	-298.3	
$\text{CO}_2 + \text{CH}_4 \rightleftharpoons 2\text{C} + 2\text{H}_2\text{O}$	-15.3	
$3\text{CO}_2 + \text{CH}_4 \rightleftharpoons 4\text{CO} + 2\text{H}_2\text{O}$	329.6	
$\text{CO}_2 + \text{CH}_4 \rightleftharpoons 2\text{CO} + 2\text{H}_2$	247.2	CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> 重整反应
$n\text{CO} + (2n+1)\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{C}_n\text{H}_{2n} + 2n\text{H}_2\text{O}$		
$n\text{CO} + 2n\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{C}_n\text{H}_{2n} + n\text{H}_2\text{O}$		

由表 1-1 可知, 除 CH<sub>4</sub> 裂解反应和 CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 重整反应为吸热过程外其他反应均为放热过程, 因而 CO<sub>2</sub> 甲烷化过程为必然伴随着强放热。由 CO<sub>2</sub> 甲烷化反应的热力学性质表 1-2<sup>[8]</sup>可知, 在反应温度为 800K 之前 CO<sub>2</sub> 甲烷化反应的  $\Delta G$  均为负值, 且温度越低, 其  $\Delta G$  函数值越大, 表明低温有利于 CO<sub>2</sub> 甲烷化反应的进行, 因此 CO<sub>2</sub> 甲烷化反应温度一般选择在 200-450℃<sup>[9, 10]</sup>。同时由反应平衡常数与反应温度之间的关系可知, 平衡常数会随着反应温度的升高而降低, 表明低温时反应有利于向 CH<sub>4</sub> 转化。

综上所述，CO<sub>2</sub> 甲烷化反应在热力学上为强放热过程，且反应的 ΔG 及平衡常数 K<sub>p</sub> 会随着反应温度的升高而降低，由此可知，低温有利于 CO<sub>2</sub> 甲烷化反应的进行。

表 1-2 二氧化碳加氢制甲烷反应过程中的热力学数据<sup>[8]</sup>

Table1-2 Thermodynamic data of CO<sub>2</sub> methanation<sup>[8]</sup>

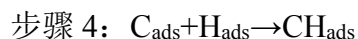
温度 K	ΔH (kJ/mol)	ΔG (kJ/mol)	LogK <sub>p</sub>
300	-152.6	-113.3	19.7
400	-170.1	-95.3	12.4
500	-174.8	-76.0	7.9
600	-179.0	-55.8	4.9
700	-182.8	-35.0	2.6
800	-186.2	-13.7	0.8
900	-188.7	8.0	-0.47
1000	-191.0	30.0	-1.57

### 1.2.2 CO<sub>2</sub> 甲烷化反应机理

虽然 CO<sub>2</sub> 甲烷化是一个相对简单的反应过程，但目前对该反应的机理却尚未形成统一观点<sup>[9, 10]</sup>，主要分歧是中间产物的不同。目前关于 CO<sub>2</sub> 甲烷化反应的机理存在两种观点，第一种观点认为 CO<sub>2</sub> 分子首先在催化剂表面转化为 CO，之后按照 CO 甲烷化反应的路径形成 CH<sub>4</sub>。另一种观点则认为，CO<sub>2</sub> 甲烷化反应的中间产物为碳酸盐、甲酸盐等物种。

#### (1) CO 中间态机理

Choe 等人<sup>[11]</sup>根据 (111) 晶面的 Ni 金属表面的原子叠加和电子-分子轨道理论提出了 CO<sub>2</sub> 甲烷化反应的中间态产物是 CO 的理论。作者认为 CO<sub>2</sub> 首先转化成 CO，然后再形成表面 C 物种。具体反应步骤包括 C 物种的形成(步骤 1, 3)和 C 物种的甲烷化(步骤 4-6)。Fizharfis<sup>[12]</sup>等基于活化能理论研究发现了 CO<sub>2</sub> 分解需要 1.27 eV，CO 分解需要 2.97 eV，生成亚甲基需要 0.52 eV，生成甲烷需要 0.50 eV，生成次甲基需要 0.72 eV，从而认为步骤 2 中一氧化碳的分解是该反应的决速步骤。





CO<sub>2</sub> 甲烷化反应机理的第二种观点认为该过程中间产物主要为碳酸盐、甲酸盐等物种。持有这一观点的人认为在有些催化剂的反应体系当中不能用 Tokio 等人<sup>[15]</sup>在探索 CO<sub>2</sub> 甲烷化反应机理发现许多不能用 CO 当做中间体来解释的实验现象, 如果 CO 为中间产物, 那么从理论上分析 CO 甲烷化的反应速率应当比 CO<sub>2</sub> 甲烷化的反应速率更快。然而实验结果显示, 在以 Ni、Ru 为活性组分的催化剂中相比于 CO, CO<sub>2</sub> 能够在相对较低的反应温度下获得产物甲烷, 而且 CO<sub>2</sub> 甲烷化反应过程中存在较快的催化反应速率, 同时具有较低的表现活化能。这是一个非常好的开端, 接下来随着表征手段的飞跃式提高, 尤其是出现了原位红外光谱的分析手段, 让我们能够更加清楚地知道了中间产物具体是什么物种。

Schild 等人<sup>[16]</sup>利用原位红外光谱研究分析了在二氧化碳甲烷化过程中于催化剂 Ni/ZrO<sub>2</sub> 表面上分子的共吸附现象。根据表征结果, 在 1350 cm<sup>-1</sup> 和 1600 cm<sup>-1</sup> 的位置观察到了分别为甲酸盐物种和碳酸盐物种两个特征峰。然而在谱图中却未发现气态一氧化碳的吸收特征峰。因此作者对该反应过程进行了推断, 催化剂表面的二氧化碳直接转化成了表面吸附的碳酸根和甲酸根的中间态产物, 这些碳酸根和甲酸根再进一步加氢最终生成了甲烷。

Pan 等<sup>[17]</sup>人分别研究了二氧化碳甲烷化反应于催化剂 Ni/Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> 和 Ni/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面上的中间态产物。结果发现, 两种催化剂除了碱性位不同, 且催化活性相差较大。催化剂 Ni/Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> 的 CO<sub>2</sub> 甲烷化活性更好, 这可能归因于催化剂中有弱及中强两种碱性位, 而催化剂 Ni/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 则具有的是弱和强两种碱性位。在甲烷化过程中, CO<sub>2</sub> 首先会在催化剂 Ni/Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> 的中等强度碱性位点上吸附、活化形成单齿配位碳酸盐, 接着单齿配位碳酸盐会向单齿配位甲酸盐发生转化, 该单齿配位甲酸盐的加氢反应速率高于由碳酸氢盐形成的双齿配位甲酸盐的加氢反应速率。而在催化剂 Ni/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的强碱性位上, 二氧化碳反而没有参与甲烷化反应。这一结果说明, 当催化剂中含有较多中等强度的碱性位点时, 有利于中间态产物单齿配位甲酸盐的形成而催化活性更好。

### 1.3 CO<sub>2</sub> 加氢制甲烷催化剂

大多数第 8 族金属对 CO<sub>2</sub> 甲烷化反应均有催化作用, 其中贵金属催化剂具有较高活性, 而非贵金属金属催化剂活性稍差, 具体活性顺序为: Rh、Ru、Ir>Pt、Pd>Ni>Co>Fe。但是由于贵金属储量少, 价格昂贵且重复利用困难, 不适合大规模应用, 而非贵金属具有储量多、价格低等优势, 且催化活性仍有进一步提升的空间。

### 1.3.1 活性金属的影响

#### (1) 贵金属催化剂

##### Ru 基催化剂:

众多实验结果表明 Ru 基催化剂在 CO<sub>2</sub> 甲烷化反应中具有比其他金属更加优异的低温催化效果,但由于价格昂贵很难满足工业化生产的大规模使用,研究证实 Ru 基催化剂的催化效果很大程度上依赖于载体种类的选择,常用的载体有 SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>、MgO 等。

Gabfiella 等人<sup>[18]</sup>制备了贵金属催化剂 3% Ru / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,并在常压条件下进行了 CO<sub>2</sub> 甲烷化反应性能研究,结果表明该催化剂具有非常优异的催化活性,在反应温度为 350℃ 时,CO<sub>2</sub> 转化率及 CH<sub>4</sub> 选择性均超过 85%,且在反应温度为 400℃ 时,CO<sub>2</sub> 转化率接近热力学平衡数值。根据红外 IR 表征结果,在催化剂表面观察到了羰基物种和甲酸物种。由此得出反应中间产物非 CO,而是经历了碳酸盐路径。该作者还制备了 20% Ni / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 并在相同条件下进行了 CO<sub>2</sub> 甲烷化反应评价<sup>[19]</sup>,结果表明在空速为 15000 h<sup>-1</sup>、反应温度为 300℃ 时,贵金属 3% Ru / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 CH<sub>4</sub> 选择性达到了 96%,催化活性远远超过非贵金属 20% Ni / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。

CeO<sub>2</sub> 由于金属 Ce 易变价而产生氧空位,因而常被用作 CO 氧化、水煤气变换反应及 CO 加氢等反应的载体。Wang 等人<sup>[20]</sup>为利用氧化铈载体的这一特性,首先通过水热法<sup>[21]</sup>制备出纳米块状 (nanocube) 的 CeO<sub>2</sub> 载体,接着采用共沉淀法将金属 Ru 负载到载体上制备出了 3% Ru/CeO<sub>2</sub>-NC,根据 CO<sub>2</sub> 甲烷化性能测试结果,该催化剂表现出了优异的低温催化活性,在反应温度 250℃ 时 CO<sub>2</sub> 转化率达 80%,CH<sub>4</sub> 选择性 100%。

##### Pd 基催化剂

贵金属 Pd 能够将氢气分子分解为可利用的氢原子,并将 H 原子转移到催化剂表面上的碳酸盐上来提供氢原子<sup>[22, 23]</sup>。Jung-Nam Park 等人<sup>[24]</sup>通过反向微乳液合成的技术路线混合了 Pd 和 Mg,并进行了 CO<sub>2</sub> 甲烷化性能测试。结果表明,在 450℃ 的反应条件下,CO<sub>2</sub> 转化率达到 59%,产物中甲烷选择性达到了 95%。

##### Pt 基催化剂:

由于贵金属 Pt 催化剂价格昂贵、且不利于回收,不利于工业化生产,因此 Pt 基催化剂在 CO<sub>2</sub> 甲烷化反应中的研究也相对较少。Kuo 等人<sup>[25]</sup>采用水热合成法制备出了 Pt/Tnt 并应用在 CO<sub>2</sub> 甲烷化反应中。负载 Pt 后钛纳米管其许多性质也发生了变化,例如 CO<sub>2</sub> 吸附能力明显变强等。反应结果表明,在反应温度为 100℃ 时即可获得较高收率的

产物 CH<sub>4</sub>。

## (2) 非贵金属催化剂

### Ni 基催化剂:

因具有高活性、价格低廉等优点,镍基催化剂被广泛运用在该反应体系中。Ocampo 等人<sup>[26]</sup>制备了负载量从 5%提高至 15%的催化剂 Ni / Ce<sub>0.72</sub>Zr<sub>0.28</sub>O<sub>2</sub>, 探究了镍金属负载量对催化活性的影响。CO<sub>2</sub> 反应结果表明, 催化剂的活性会随 Ni 金属的负载量的提高呈先增大再减小的趋势, 当负载量为 10%时催化活性最好。作者认为该催化剂活性较好的原因是 Ce<sub>0.72</sub>Zr<sub>0.28</sub>O<sub>2</sub> 载体储氧能力较强, 有利于提高活性金属 Ni 的分散性。

Zhou 等人<sup>[27]</sup>首先通过水热法<sup>[21]</sup>制备出了分别为纳米块状 (nanocubs) 及纳米棒状 (nanorods) 的两种氧化铈载体, 再由浸渍法制备得到催化剂 5% Ni/CeO<sub>2</sub>-NC 和 5% Ni/CeO<sub>2</sub>-NR。反应结果表明, 5% Ni/CeO<sub>2</sub>-NR 的催化活性要明显优于 5% Ni/CeO<sub>2</sub>-NC, 且产物中甲烷选择性也比较稳定, 在 200-250℃的范围内 CH<sub>4</sub> 一直稳定在 95%以上。原位红外光谱 (DRIFTS) 测试结果表明, 两种催化剂在 CO<sub>2</sub> 甲烷化反应中经历了甲酸盐路径。

### Co 基催化剂:

Zhou 等人<sup>[28]</sup>采用氢还原法制备了介孔 Co / KIT-6 和 Co/meso-SiO<sub>2</sub> 催化剂, 重点考察了载体对催化活性的影响。结果表明 Co / KIT-6 催化剂表现出了更高的催化活性, 在反应温度 280℃时, CO<sub>2</sub> 转化率为 48.9%, 产物中甲烷选择性已达 100%, 这归因于 Co / KIT-6 催化剂存在较大比表面积(368.9 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>)和高度有序的介孔结构。

Li 等人<sup>[29]</sup>采用 ZIF-67 为前驱体制备了 Co 基多孔碳催化剂, 结果表明该催化剂低温活性较高且在反应过程中能够有效地抑制金属烧结, 在催化剂空速为 72000 h<sup>-1</sup>, 反应温度为 270℃时, CO<sub>2</sub> 转化率可达 52.5%, 产物中 CH<sub>4</sub> 选择性为 99.2%。

## 1.3.2 Ni 基催化剂中载体的影响

载体的种类和性质会影响活性相的存在状态(表面形貌、金属分散度和主要暴露的晶面等)以及催化剂的吸附和催化性质<sup>[30]</sup>。目前, CO<sub>2</sub> 甲烷化反应的催化剂载体主要为氧化物负载型催化剂, 例如 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>、CeO<sub>2</sub> 等。除此之外还有一些如海泡石、高岭土和铝酸钙水泥等不常见的载体。

### (1) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载体



$\text{Al}_2\text{O}_3$  是在工业上常用的一种载体, 具有价格低廉、良好的孔结构及较大的比表面积等优点, 但该体系中活性金属镍物种易烧结、易积碳而失活。因此制备过程中常需要添加稀土元素或碱金属进行调变以改善催化剂的活性及稳定性。 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  表面上的 Al 离子和 O 离子均具有很强的剩余成键能力, 易与活性金属中的  $\text{O}^{2-}$  和  $\text{Ni}^{2+}$  相互作用成键, 促使 NiO 在催化剂载体表面上的高分散。在反应前的预处理过程 (氢气还原) 中, 载体表面的氧化镍物种会被还原成细小的镍晶粒。与此同时, 由于载体  $\text{Al}_2\text{O}_3$  与 Ni 金属的强相互作用还可以阻止在高温的反应过程中镍晶粒的聚集长大, 保证了其催化剂表面上的镍金属的稳定性。仲华等<sup>[31]</sup>发现当金属镍的负载量较低时,  $\text{Ni}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  的活性要明显高于  $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  的催化活性, 当金属 Ni 在  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  上的负载量小于 1% 时, 催化剂几乎没有活性。由此可知, 不同结构的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  镍基负载型催化剂的活性大有不同。因此, 要想获得甲烷化活性较好的催化剂, 必须选择合适的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  结构形态、活性金属含量及制备方法。Jozwiak<sup>[33]</sup>等制备了 5%  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂, 并进行了  $\text{CO}_2$  甲烷化反应的稳定性测试, 结果在  $\text{CO}_2$  甲烷化反应连续进行 2 周后,  $\text{CO}_2$  转化率下降了 20%。值得一提的是,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  与 NiO 较强的作用力可能还会形成难以还原的镍铝尖晶石结构, 因而在催化剂预处理环节中难以将活性金属 NiO 全部还原为 Ni 而降低催化剂活性<sup>[32]</sup>。因此, 要想获得甲烷化活性较好的催化剂, 必须选择合适的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  结构形态、活性金属含量及制备方法。

## (2) $\text{SiO}_2$ 载体

$\text{SiO}_2$  具有较大的比表面积, 但是在  $\text{CO}_2$  甲烷化反应体系中用  $\text{SiO}_2$  当做催化剂载体的报道较少。Fujita 等人<sup>[34]</sup>的研究结果表明, 相比于  $\text{CO}_2$  甲烷化反应,  $\text{Ni}/\text{SiO}_2$  在 CO 甲烷化中的催化活性更好一些, 但  $\text{CH}_4$  选择性较差。Shi<sup>[35,36]</sup>等人的报道也有类似的结果, 作者制备了高分散  $\text{Ni}/\text{SiO}_2$  催化剂并进行了相应的催化剂活性评价测试, 结果表明该催化剂在 CO 甲烷化反应中表现出了超高活性。上述研究成果为  $\text{SiO}_2$  载体的进一步研究打下了良好的基础。虽然  $\text{SiO}_2$  载体具有较大的比表面积和良好的孔结构等优点, 但是一个好的  $\text{CO}_2$  甲烷化催化剂的关键在于其金属活性组分与载体之间相互作用, 呈现较好的协同关系; 另外, 由于  $\text{CO}_2$  甲烷化反应是个强放热反应, 而  $\text{Ni}/\text{SiO}_2$  催化剂不耐高温, 因此在反应过程中会出现活性金属团聚、烧结等情况而失活。因此, 若选用  $\text{SiO}_2$  作为载体, 常常需要在其中添加其他载体来组成复合载体。

## (3) $\text{ZrO}_2$ 载体

ZrO<sub>2</sub> 为过渡金属氧化物，是近年来研究较多的氧化物载体之一。由于该载体具有对二氧化碳的吸附能力及特殊的碱性位点，而被广泛地运用在该反应体系中。ZrO<sub>2</sub> 存在单斜晶型（m）、四方晶型（t）和立方晶型（c）等 3 种晶型。不同晶型的 ZrO<sub>2</sub> 载体对催化剂的活性影响较大。使用无定型 Ni-Zr 合金作为前驱体制备的 Ni/t-ZrO<sub>2</sub> 催化剂在 CO<sub>2</sub> 甲烷化反应中表现出非常高的催化活性，并且催化活性随着 t-ZrO<sub>2</sub> 含量的增加而提高<sup>[36]</sup>。

Chen 等人<sup>[38]</sup>制备出了单斜晶型（m）和四方晶型（t）ZrO<sub>2</sub> 为载体的镍基催化剂，并进行了 CO<sub>2</sub> 甲烷化反应性能测试，结果显示 Ni/m-ZrO<sub>2</sub> 催化剂表面上具有更多的 H<sub>2</sub> 吸附位点进而表现出了更高的催化活性。Zhao 等人<sup>[39]</sup>和 Takano 等人<sup>[40]</sup>通过实验得出了在 ZrO<sub>2</sub> 中引入 Ni 后，会使得单斜晶型（m）的 ZrO<sub>2</sub> 转变为四方晶型（t）。此外，当 ZrO<sub>2</sub> 和其它的载体制备成复合载体时催化活性会进一步得到改善，例如常见的复合载体 CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub><sup>[41, 42]</sup>、ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[43]</sup>。其中，CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 的复合载体因具有独特的氧化还原性质、优异的热稳定性，被认为是二氧化碳甲烷化反应中最有前景的催化剂载体之一。CeO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> 中两种氧化物的质量比也非常重要，Ocampo 等<sup>[44]</sup>人研究了氧化铈加入比例对复合载体 CeO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> 催化活性的影响。结果显示，CeO<sub>2</sub> 的比例为 60% 时，所得到的催化剂具有最高的催化活性。催化剂中除了载体组成的影响，不同的制备方法也会对催化活性产生影响。Ashok 等人<sup>[42]</sup>分别采用蒸氨法、等体积浸渍法和沉积沉淀法制备了 3 组 Ni/CeZr 催化剂的对比样品。反应结果表明用蒸氨法制备的 Ni/CZ-AE 催化剂具有最高的 CO<sub>2</sub> 甲烷化活性。Pan 等人<sup>[45]</sup>对 Ni/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 催化剂表面的碱性位点进行了相关的研究，认为中等强度碱性位点有利于单配位甲酸盐的形成及随后的甲烷化反应的发生。Dong 等人<sup>[37]</sup>制备了 1.6% Ni/ZrO<sub>2</sub> 催化剂，并进行了一系列的评价测试。根据测试结果，在含有氢气较多的反应体系中可实现二氧化碳和一氧化碳的甲烷化反应。但与 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 或 SiO<sub>2</sub> 等载体不同，ZrO<sub>2</sub> 载体由于比表面积较小，在高温条件下容易发生团聚。此外 ZrO<sub>2</sub> 价格较昂贵，因此通常需要对该体系催化剂进行改性再投入到其他应用。

#### （4） CeO<sub>2</sub> 载体

CeO<sub>2</sub> 载体具有特殊的储氧能力，加入 ZrO<sub>2</sub> 形成的二元复合载体可以明显提高镍基催化剂的活性。但是当 CeO<sub>2</sub> 单独选作载体时也表现出非常高的催化活性。CeO<sub>2</sub> 中的金属易于变价（从 Ce<sup>4+</sup> 还原为 Ce<sup>3+</sup>），在制备过程中易产生出较多的氧空位。氧空位的存在对 CO<sub>2</sub> 甲烷化过程非常有利，它可以“抓捕”反应气体 CO<sub>2</sub>，从而对后续的 CO<sub>2</sub> 活化起着非常重要的作用，因此越来越多的人也开始研究氧化铈这一非常有特点的催化剂。Tada 等人<sup>[46]</sup>为考察了 Ni 金属负载于不同的氧化物载体时，对 CO<sub>2</sub> 甲烷化反应活性的影

响。作者分别制备了 Ni/CeO<sub>2</sub>、Ni/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Ni/TiO<sub>2</sub> 和 Ni/MgO 四种 Ni 基负载型催化剂并进行了二氧化碳甲烷化反应性能测试。根据结果，在上述 4 种不同载体的 Ni 基催化剂当中活性最高的样品为 Ni/CeO<sub>2</sub>，尤其是它的低温催化活性。Ni/CeO<sub>2</sub> 催化剂有如此高的催化活性要归因于其表面氧空位的存在，这使得该催化剂对 CO<sub>2</sub> 吸附能力远超出其他载体。Zhou 等人<sup>[47]</sup>为研究了不同方法制备出的 Ni/CeO<sub>2</sub> 催化剂在二氧化碳甲烷化反应当中的性能差异，作者通过硬模板法、软模板法和沉淀法制备了三种不同结构的 CeO<sub>2</sub> 载体，随后基于以上 3 种载体通过浸渍法制备得到了三种 Ni/CeO<sub>2</sub> 催化剂。CO<sub>2</sub> 甲烷化性能测试结果发现，采用硬模板法制备的催化剂性能最为优异。导致该催化剂具有较高催化活性的原因可能是因其具有较丰富的介孔结构从而有着较大的比表面积。Konishcheva 等人<sup>[48]</sup>和 Gao 等人<sup>[49]</sup>考察了当在 Ni/CeO<sub>2</sub> 引入氯离子时对催化活性的改变情况，结果发现引入氯离子时会明显地降低催化剂对二氧化碳的吸附，影响反应气体在反应位点的碰撞，从而不利于 CO<sub>2</sub> 甲烷化反应的进行。

## 1.4 原子级分散催化剂的定义及特点

### 1.4.1 原子级分散催化剂的定义

早在 2011 年，中科院大连化物所的张涛课题<sup>[50]</sup>组与清华大学李隽教授及美国亚利桑那大学刘景月教授进行学术合作，采用共沉淀法制备出了原子级分散的催化剂 Pt/FeO<sub>x</sub>，在国际上首次提出了“原子级分散催化剂”的概念。所谓原子级分散催化剂就是将活性金属“打散”，使其全部按单个的原子负载于催化剂载体上，而不存在同原子的“金属-金属”键。

### 1.4.2 原子级分散催化剂的特点

在原子级分散催化剂出现之前，许多人都致力于研究纳米团簇（nano-cluster）催化剂。该催化剂中，活性金属在载体表面上以高度分散的纳米团簇形式存在，金属颗粒尺度约 2-3nm。正是由于其金属活性组分的高度分散，可以充分利用其催化活性位点，金属纳米团簇催化剂在许多反应当中表现出了超高的活性<sup>[2-4]</sup>。而作为金属负载型催化剂高度分散的最终极限，原子级分散的催化剂又产生了许多独有的特点，例如非常高的表面 Gibbs 能、极强的金属-载体之间的作用力及高度不饱和配位环境等。此外，由于纳米颗粒或纳米团簇催化剂中可能同时存在着多种活性中心，进而在反应中可能会出现副反应而导致反应选择性较低。对原子级分散催化剂而言，所有活性金属都将均一地负载在催化剂表面上，只有一种金属活性位点，因而在反应中具有较高的催化活性及选择性。

综上，原子级分散催化剂具有以下特点：（1）高活性（2）高选择性（3）高稳定性（4）有机地结合了均相/非均相催化剂的优势。

## 1.5 原子级分散催化剂的制备方法

### 1.5.1 质量分离软着陆法

质量分离软着陆法首先通过高温将金属气化，接着通过质谱仪设定对金属离子进行筛选，只允许通过特定质量的金属离子，再将其负载到载体表面。要想使用该方法制备原子级分散催化剂，只需将质谱仪设定为筛选出具有单个原子质量的金属并将其负载到合适的载体上即可。不过该方法对仪器要求太高，需要超高真空的环境，普通实验室很难满足。与之带来的就是催化剂的合成成本太高，不利于大批量生产。

最早是 Abbet 课题组<sup>[51]</sup>通过该方法将  $\text{Pd}_n$  团簇( $1 \leq n \leq 30$ )负载到了 (100) 晶面的载体  $\text{MgO}$  上，用于乙炔三聚制苯反应。想从金属-载体之间的相互作用力及金属颗粒尺寸来解释纳米团簇级催化剂的高活性。作者发现当  $n=1$ ，即  $\text{Pd}$  以原子级分散的形式负载于载体  $\text{MgO}$  时，催化活性非常高。在反应温度为 300K 的条件下即可得到苯，比其他催化剂的反应温度降低了不少，这说明  $\text{Pd}$  原子级分散的催化剂具有非常高的催化活性。

### 1.5.2 共沉淀法

共沉淀法是指将所需的多种金属前驱体溶解在水中，形成均匀的金属离子溶液。接着在溶液中加入合适的共沉淀剂，使各组分同时沉淀形成组分均一的混合物，再经抽滤、干燥及焙烧等过程得到最终催化剂的办法。共沉淀法是制备同时含有多种金属催化剂的重要方法。该方法有着以下几个优点：制备过程相对简单、制备周期短及便于催化剂的批量生产。要想通过此方法制备单原子催化剂，则需要对溶液离子浓度、温度及 pH 进行精准调控，同时还需控制好共沉淀剂的加入量和加入速度。

张涛课题组采用该方法成功制备出了原子级分散的催化剂  $\text{Pt/FeO}_x$ <sup>[52]</sup>。作者首先将金属前驱体氯铂酸和硝酸铁溶解于去离子水中，严格将温度控制在  $50^\circ\text{C}$ ，同时调节  $\text{pH}=8$ 。随后在该碱性环境下滴定加入共沉淀剂六水合碳酸钠，经沉淀反应后得到的混合物经过抽滤、洗涤和干燥， $400^\circ\text{C}$  空气氛围下焙烧 5h 最终得到  $\text{Pt/FeO}_x$  原子级分散的催化剂。随后张涛课题组又采用相同的办法制备出了  $\text{Ir}$  原子级分散的催化剂  $\text{Ir/FeO}_x$ <sup>[53]</sup>，这些催化剂在  $\text{CO}$  氧化、水煤气变换、 $\text{NO}$  还原等反应中均表现出了非常好的催化活性。

### 1.5.3 浸渍法

浸渍法是指将载体浸入到含有活性金属前驱体的溶液中，活性金属离子会在催化剂载体表面达到一个吸附平衡，接下来对样品进行干燥、高温焙烧、反应前预活化等处理最终得到催化剂的一个过程。浸渍法广泛地应用于金属负载型催化剂的制备，想要通过此方法制备原子级分散的催化剂通常需要预先对载体进行特别处理，使载体表面能够生成缺陷位从而提高金属原子与载体之间的相互作用力。浸渍法合成原子级分散的催化剂的方法虽然相对简单，但同时也会受到金属负载量的限制，通常将金属负载量控制在 1% 以内，防止其在高温焙烧或者还原的过程中金属发生团聚而长成颗粒。

中国科学院大连化物所张涛院士课题组早在 2011 年在《Nature Chemistry》上首次发表 Pt 原子级分散的催化剂时使用的就是浸渍法<sup>[52]</sup>。具体为将氯铂酸和硝酸铁的前驱体在碳酸钠的碱性溶液中进行共沉淀，接着将干燥好的样品放置于马弗炉中，400℃焙烧 5 h，随后在氢气氛围下 200℃还原 0.5 h，最终得到原子级分散的催化剂。

### 1.5.4 原子层沉积法

原子层沉积法是一种将金属以“原子膜”的形式层层堆积镀在基底表面上的方法。该方法目前广泛地应用于包括材料合成、催化剂制备等各个领域<sup>[54, 55]</sup>。原子层沉积法具体为首先将金属有机物进行高温气化，同氧化（或还原）性气体依次交替着以脉冲地形式通入反应腔。在特定的温度下，金属有机物前驱体会化学吸附在基底表面，从而沉积形成金属或者是金属氧化物。通过原子层沉积法制备催化剂可以保证所沉积的金属以精准的厚度沉积在载体表面上，因此通过此方法制备原子级分散的催化剂时可以得到精确的金属原子层厚度的催化剂。但是该方法也有一定的局限性，原子层沉积法并不适用于所有基底。要想使用该方法，基底表面必须具备一定的活化能，以保证前驱物可在其表面进行化学吸附。Sun 等<sup>[56]</sup>利用原子层沉积法成功地制备出了 Pt/石墨烯原子级分散的催化剂，制备示意图如下：

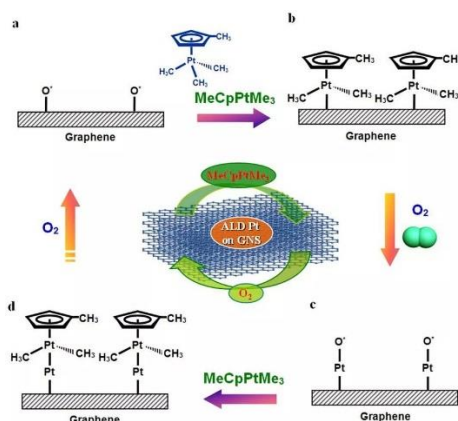


图 1-2 原则层沉积法制备 Pt 原子级分散的催化剂过程示意图

Fig1-2 Schematic diagram of the process of preparing Pt single atom catalyst by ALD method

### 1.5.5 甲酰胺液相溶剂法

Zhang 等人<sup>[57]</sup>提出了一种适用于电催化领域的制备原子级分散的催化剂（SAEC）的普适性方法。该方法使用廉价且低毒的甲酰胺（ $\text{CH}_3\text{NO}$ ）作为碳源和氮源，利用其特殊的自缩合（或碳化）反应成功制备出了多种金属的原子级分散催化剂，且负载量可达 3-6 wt%。该方法的提出为催化剂的性能优化、结构化和大批量制备提供了良好的契机。具体制备过程为将过渡金属盐加入到甲酰胺溶剂中，利用甲酰胺中氮原子对金属的螯合及自缩合反应可以使金属原子级分散。作者利用该方法成功合成出七种单金属（Fe、Co、Ni、Mn、Zn、Mo 和 Ir），一种双金属（Fe/Co）和一种三金属（ZnFeCo）原子级分散的金属氮碳材料。所得的原子级分散的金属氮碳材料对各种载基底（例如活性炭、石墨烯、碳纳米管及炭黑等）均具有非常好的兼容性，可以在基底表面形成薄膜式负载，负载厚度大约 1-2 nm。将所得的原子级分散的金属氮碳材料负载在如石墨烯、碳纳米管等导电基底上，可不经焙烧而直接使用，且显示出非常高的催化活性。其中碳纳米管负载的 FeNC 和 NiNC 催化剂对  $\text{O}_2$  还原反应（ORR）和  $\text{CO}_2$  还原反应（ $\text{CO}_2\text{RR}$ ）的性能测试当中表现出了超高的活性。该方法提供了制备多种单一金属、双金属原子级分散催化剂的新思路。

综上所述，目前制备原子级分散催化剂常见的方法包括质量分离软着陆法、共沉淀法、浸渍法及原子层沉积法等。就原子级分散催化剂的制备方法而言，目前普遍存在以下问题：（1）制备成本高，不利于大批量生产（2）金属负载量较低，通常不超过 0.5%（3）制备工艺复杂，难以重复。

## 1.6 本论文研究目的及主要研究内容

镍基催化剂催化活性高且价格低廉被广泛用于加氢反应体系当中，但该催化剂低温活性差，而高温容易发生金属团聚、积碳等问题而导致催化剂失活。本论文针对上述问题，通过对金属 Ni 颗粒尺寸、分散状态及载体的研究，提升镍基催化剂在 CO<sub>2</sub> 甲烷化反应中的催化性能，开发得到具有优异催化性能 Ni 高分散催化剂的制备方法及其工艺条件。论文主要研究内容如下：

(1) 探讨载体对催化性能的影响：首先采用浸渍法制备了 Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Ni/CeO<sub>2</sub>，根据 CO<sub>2</sub> 甲烷化反应测试结果，优选出适宜的载体 CeO<sub>2</sub>。在此基础上，考察载体形貌对催化活性的影响，通过两步浸渍法制备得到了不同形貌的催化剂 Ni/CeO<sub>2</sub>-NC 和 Ni/CeO<sub>2</sub>-NR，考察了镍纳米颗粒的分散状态对催化活性的影响。

(2) 在上述研究基础上，以氧化铈为载体，通过一步溶剂法制备出了高分散镍基催化剂 5.50% Ni/CeO<sub>2</sub>-NCC 和 0.92% Ni/CeO<sub>2</sub>-SAC，考察了镍物种尺度及分散度对催化性能的影响。

## 第二章 实验部分

### 2.1 实验试剂

实验中所用到的试剂及药品见表 2-1。

表 2-1 实验试剂  
Table2-1 Experiment alreagents

药品名称	分子式	级别纯度	生产厂家
六水合硝酸铈	Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	分析纯	阿拉丁试剂（上海）有限公司
无水氯化镍	NiCl <sub>2</sub>	分析纯	阿拉丁试剂（上海）有限公司
氯化钌	RuCl <sub>3</sub>	分析纯	阿拉丁试剂（上海）有限公司
氢氧化钠	NaOH	分析纯	上海沃凯生物技术有限公司
大孔氢氧化铝	Al(OH) <sub>3</sub>	---	烟台恒辉化工有限公司
甲酰胺	CH <sub>3</sub> NO	分析纯	
去离子水	H <sub>2</sub> O	----	中国石油大学（华东）
无水乙醇	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	分析纯	西陇化工股份有限公司
氧化铈	CeO <sub>2</sub>	分析纯	阿拉丁试剂（上海）有限公司
氮气	N <sub>2</sub>	99.999%	青岛昊福顺工贸有限公司
氢气	H <sub>2</sub>	99.999%	青岛昊福顺工贸有限公司
反应气	Ar+CO <sub>2</sub> +H <sub>2</sub>		青岛安泰科气体有限公司

### 2.2 实验仪器和设备

实验中所用到的仪器见表 2-2。

表 2-2 实验仪器  
Table2-2 Experimental equipments

仪器名称	型号	生产商
电子分析天平	AUW220D	SHIMADZU 有限公司
磁力电动搅拌器	JJ-3	青岛市富华仪器有限公司
电热鼓风干燥箱	DHG-9245A	青岛市富华仪器有限公司
离心机	TGL-10B	青岛市富华仪器有限公司
超声波清洗器	KQ3200E	青岛市富华仪器有限公司



真空干燥箱	DZF-6020	山东省龙口市科技有限公司
程序升温马弗炉	SX <sub>2</sub>	山东省龙口市科技有限公司
粉末压片机	769YP-15A	青岛市科器高兴技术公司
固定床常压微反装置	反应内径 8mm	青岛捷天电子设备有限公司
X-射线衍射仪	X'PertPROMPD	荷兰帕纳科公司
X 射线光电子能谱仪	PHI5000 VersaProbe	Ulvac-Phi, Japan
场发射透射电子显微镜	JEM-2100UHR	JEOL 公司
低温 N <sub>2</sub> 物理吸附仪	TRISTAR 3000	Micromeritics, USA
化学吸附仪	AutoChem II	Micromeritics, USA
电感耦合等离子体发射光谱仪	ICP-OES(720ES)	安捷伦公司

## 2.3 催化剂制备

### 2.3.1 浸渍法制备镍基催化剂

通过浸渍的方法制备 5% Ni/CeO<sub>2</sub>-Im、5% Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Im 及作为对比样品的贵金属催化剂 1% Ru/CeO<sub>2</sub>-Im，其中 Im 代表浸渍法。具体过程如下：称取 0.232 g 的 NiCl<sub>2</sub> 放入烧杯，加入 30 mL 去离子水并不停搅拌直到 NiCl<sub>2</sub> 全部溶解形成 Ni 金属盐离子溶液。称取 2.0 g 载体 CeO<sub>2</sub> 移入镍金属盐溶液中，边搅拌边加热直至所有水完全蒸发。将样品放至烘箱，在 80 °C 下干燥过夜。随后将干燥好的样品放入马弗炉，程序升温速率设置为 5 °C/min，达到 500 °C 时恒温焙烧 3 h，即可得到 5% Ni/CeO<sub>2</sub>-Im 催化剂。

5% Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Im 和 1% Ru/CeO<sub>2</sub>-Im 的制备过程与上述类似。在制备 5% Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Im 时使用 2.0 g 载体  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，而制备 1% Ru/CeO<sub>2</sub>-Im 时所需的 RuCl<sub>3</sub> 为 0.041 g。除此之外，其他药品用量及过程与上述过程完全相同。

### 2.3.2 “两步法”浸渍制备 Ni/CeO<sub>2</sub>-NC、Ni/CeO<sub>2</sub>-NR

首先通过水热法<sup>[21]</sup>制备出了纳米块状 (nanocubes) 及纳米棒状 (nanorods) 的载体 CeO<sub>2</sub>，再通过浸渍法制备得到了催化剂 2% Ni/CeO<sub>2</sub>-NC、5% Ni/CeO<sub>2</sub>-NC、2% Ni/CeO<sub>2</sub>-NR 及 5% Ni/CeO<sub>2</sub>-NR，其中 NC 和 NR 分别代表纳米块状 (nanocubes) 和纳米棒状 (nanorods)。具体制备过程如下：

#### (1) 载体 CeO<sub>2</sub>-NC 和 CeO<sub>2</sub>-NR 的制备

称取 4.0 g 的 Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O 及 16.8 g 的 NaOH 溶于 70 mL 去离子水当中，并在

室温下搅拌 30 min。随后将溶液移入到聚四氟乙烯(PTFE)容器,密封在不锈钢高压釜,在 180°C 的高温下进行水热反应 24 h。待高压反应釜自然冷却至室温,用去离子水离心洗涤两次,最后将样品置于 80°C 的烘箱中干燥过夜,得到纳米块状氧化铈载体(表示为 CeO<sub>2</sub>-NC,下文中的纳米块状氧化铈皆用 CeO<sub>2</sub>-NC 表示)。

纳米棒状氧化铈(CeO<sub>2</sub>-NR)的制备与上述方法类似,所有药品用量均相同,仅需将水热反应的温度调整为 100°C,水热反应时间依然是 24 h。待高压反应釜自然冷却至室温,用去离子水离心洗涤两次,最后将样品置于 80°C 的烘箱中干燥过夜,即可得到纳米棒状的氧化铈载体(表示为 CeO<sub>2</sub>-NR,下文中的纳米棒状氧化铈皆用 CeO<sub>2</sub>-NR 表示)。

### (2) 催化剂 Ni/CeO<sub>2</sub>-NC 及 Ni/CeO<sub>2</sub>-NR 的制备

称取 0.14 g 的 NiCl<sub>2</sub> 放入烧杯,加入 30 mL 去离子水并不停搅拌直到 NiCl<sub>2</sub> 全部溶解形成 Ni 金属盐离子溶液,此时溶液呈淡绿色。称取 1.2 g 载体 CeO<sub>2</sub>-NC 加入到镍金属盐溶液中,加入磁子,边搅拌边加热直至所有水完全蒸发,将样品放至烘箱干燥过夜。接下来将干燥好的样品放入马弗炉,程序升温速率设置为 5 °C/min,达到 500°C 时恒温焙烧 3h,即可得到 5% Ni/CeO<sub>2</sub>-NC 催化剂。在制备样品 2% Ni/CeO<sub>2</sub>-NC 时,除了将 NiCl<sub>2</sub> 用量改为 0.054 g 外,其余药品用量及制备过程完全与上述过程相同。

样品 Ni/CeO<sub>2</sub>-NR 的制备与上述过程类似,所有药品用量均一样,仅将所需的载体替换为 CeO<sub>2</sub>-NR,得到 2% Ni/CeO<sub>2</sub>-NR 及 5% Ni/CeO<sub>2</sub>-NR。

### 2.3.3 一步溶剂热法制备高分散镍基催化剂

通过溶剂热法制备得到了高分散催化剂 5.50% Ni/CeO<sub>2</sub>-NCC 和 0.92% Ni/CeO<sub>2</sub>-SAC,其中 NCC 代表纳米团簇分散的催化剂(nano cluster catalyst),详细制备过程如下:

#### (1) 催化剂 0.92% Ni/CeO<sub>2</sub>-SAC 的制备:

称取 0.045 g 的 NiCl<sub>2</sub> 及 0.980 g 的 Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O 加入烧杯中,量取 60 mL 的某含氮有机溶剂 NOC(Nitrogenous Organic Compounds)加入装有两种前驱体的烧杯中。室温下搅拌 30min,随后将混合液体转移到聚四氟乙烯(PTFE)容器,密封在不锈钢高压反应釜中。将反应釜放入烘箱,在 180°C 的高温下反应 12 h。待反应釜自然冷却至室温,用去离子水离心洗涤三次,无水乙醇洗涤一次,将洗涤完呈粘稠状的固体放入电热鼓风干燥箱中,80°C 恒温干燥过夜。最后,将干燥好的样品放入马弗炉,程序升温速率设置为 5 °C/min,达到 450°C 时恒温焙烧 3 h,即可得到 0.92% Ni/CeO<sub>2</sub>-SAC 催化剂。

#### (2) 催化剂 5.50% Ni/CeO<sub>2</sub>-NCC 的制备:

催化剂 5.50% Ni/CeO<sub>2</sub>-NCC 的制备过程与上述类似，将 NiCl<sub>2</sub> 和 Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O 的用量改为 0.260 g 和 0.690 g。除此之外，其他药品用量及过程与上述过程完全相同。

## 2.4 催化剂表征方法

催化剂采用 XRD、XPS、HRTEM、低温 N<sub>2</sub> 吸附-脱附、ICP-MS、CO<sub>2</sub>-TPD、H<sub>2</sub>-TPR 等表征手段来分析催化剂晶体结构、比表面积、表面金属价态及催化剂还原能力等信息。

### 2.4.1 X-射线衍射 (XRD)

粉末 X 射线衍射用来进行物相表征，表征所用仪器为帕纳科公司生产的 Xpert Pro Alphas Diffractometer 型 X 射线衍射仪。操作条件如下：操作电流和操作电压分别为 30 mA 和 40 kV，射线源为 Cu-K $\alpha$  射线，衍射角度 0°-80°，扫描速率为 2°/min。通过分析不同样品在 XRD 谱图上的衍射特征峰，探究催化剂样品的物相以及结晶度。

### 2.4.2 透射电子显微镜 (TEM)

通过透射电镜(JEM-2100UHR)对催化剂形貌进行观察。具体制样过程为：将研磨好的催化剂粉末分散在无水乙醇中，得到分散均匀的悬浮液。随后将悬浮液滴在铜网上，干燥后进行分析。

### 2.4.3 ICP-MS 表征

催化剂中金属元素的含量由 ICP-MS 表征测得。仪器高频发射功率设 1.3 kW，采用氦气作为辅助气体，流量分别为 1.5 L/min，蠕动泵的泵速设置为 10 rpm，每次进样的时间为 20 s，稳定时间设定为 15 s， $\lambda_{Ti}=336.122$  nm。制样过程：称取 30 mg 催化剂后溶解在 10 mL 混合酸中，使用去离子水将其稀释至 50 mL。

### 2.4.4 X-射线光电子能谱 (XPS)

采用日本 Ulvac-Phi 公司的 PHI 5000 Versa Probe 光电分析仪对催化剂进行 XPS 表征，激发光源为单色的能量为 18 W 的 Al K $\alpha$  光源，通过能为 46.85 eV，测试角度为 45°，并将 C 的 1s 轨道结合能为 284.8 eV 作为参考来测定其他元素的结合能。

### 2.4.5 低温 N<sub>2</sub> 吸附-脱附

采用 Tristar 3000 多功能物理吸附仪对催化剂进行低温 N<sub>2</sub> 吸附-脱附分析。测试前需要对催化剂进行干燥处理，随后将装有催化剂的样品管装入仪器上。以高纯氮气为吸附

质, 伴随着压力的变化, 在 77 K 下分析氮气在样品表面吸附量的变化, 做出样品的氮气吸附-脱附等温线。使用 BET 方程, 采用相对压力  $P/P_0$  为 0.05-0.25 来计算比表面积。孔径由 BJH 等温线吸附分支确定。

#### 2.4.6 氢气程序升温还原 ( $H_2$ -TPR)

采用美国 Micromeritics 公司生产的 AutoChemII 化学吸附仪对催化剂进行氢气程序升温还原表征, 测定催化剂表面金属镍及其他物种的还原性能。测试步骤如下: 称取 100 mg 左右的样品装入仪器中的 U 型石英管, 使用氩气在 200℃ 下吹扫处理 1 h, 随后降温到 50℃。接着将氩气切换为  $H_2$ -Ar 混合气 ( $H_2$  的体积分数为 10%), 设定程序升温速率为 5 °C/min, 升温过程中 TCD 检测器将会记录耗氢气信号。

#### 2.4.7 二氧化碳程序升温脱附 ( $CO_2$ -TPD)

采用美国 Micromeritics 公司生产的 AutoChemII 化学吸附仪对催化剂进行二氧化碳程序升温脱附表征, 用来测定催化剂表面碱性位点及反应气  $CO_2$  的吸附-脱附能力。测试步骤如下: 称取 0.1 g 左右催化剂样品装入仪器中的 U 型石英管, 使用氩气在 200 °C 下吹扫处理 1 h, 目的为除去催化剂表面可能吸附的杂质以获得干净的催化剂表面, 随后降温到 30 °C。切换成  $CO_2$  气体吹扫 45 min, 使催化剂吸附  $CO_2$ 。然后切换成氩气进气, 在 He 气氛下吹扫 30 min; 最后以 10 °C/min 的升温速率由 50℃ 升至 800℃, 最终会得到一条二氧化碳脱附信号随温度变化的曲线。

#### 2.4.8 同步辐射表征 (XAFS)

采用 X 射线吸收精细结构谱分析: 在中科院高能物理研究所 1W1B 站线荧光模式下测试 Ni K 边 XAFS 光谱, 同时在透射模式下测试了标样氧化镍 (NiO)、Ni 箔。最后利用 ATHENA 软件对扩展 X 射线精细结构 (EXAFS) 进行了数据处理。

### 2.5 催化剂二氧化碳甲烷化性能评价

#### 2.4.1 反应设备

催化剂的  $CO_2$  甲烷化反应性能测试在固定床反应器中进行。固定床反应器流程图如 2-1 所示, 反应装置整体由进气通道、固定床反应器及产物出口通道 3 个部分组成。该装置有两路进气系统, 均配有质量流量计以控制气体流速, 一路进气口为催化剂的预还原气路 (图中的氢气气路), 另一路为催化剂反应气气路。气体产物由三通阀来控制排空或采样。中间的固定床反应器由加热炉、石英管及热电偶组成, 中加热炉的控温为 0-

600℃，石英管外径为 10 mm、内径为 8 mm，测定温度的热电偶放置在石英管及加热炉间隙。

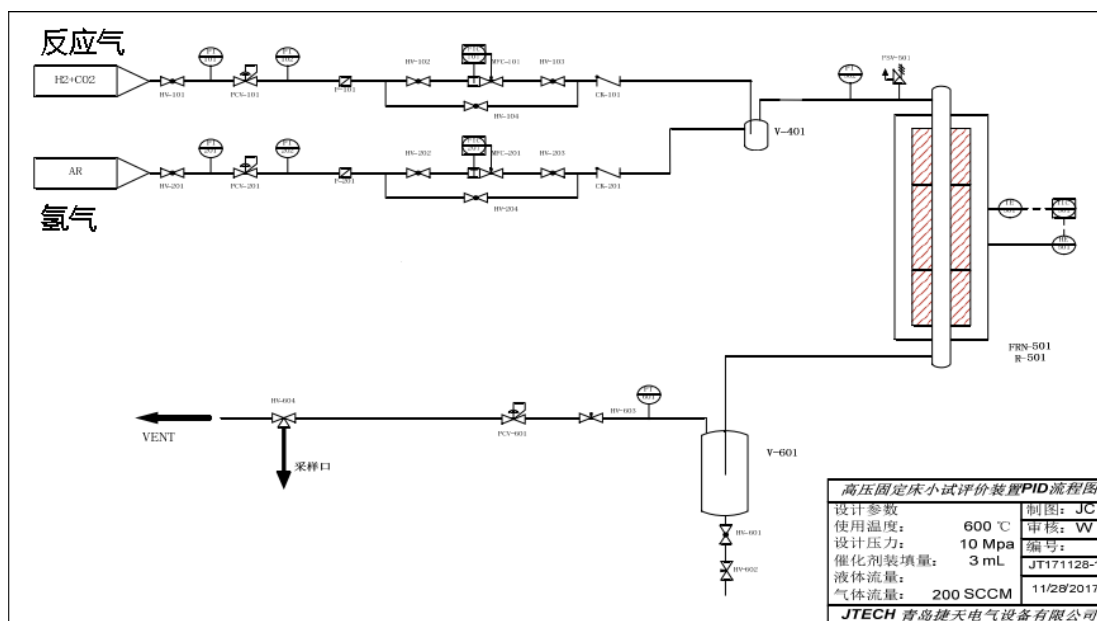


图 2-1 CO<sub>2</sub> 甲烷化反应流程图

Fig2-1 CO<sub>2</sub> methanation evaluation setup with fixed-bed reactor

#### 2.4.2 反应流程

催化剂在反应之前需要进行氢气预活化过程，采用器内还原的方式。催化剂填装方法如图 2-2 所示，在固定床反应器的石英管内放入一根用来固定催化剂的小石英套管，套管上方依次放置石英棉、石英砂、石英棉、催化剂、石英棉、石英砂，其中石英砂填装高度约 1-2 cm，催化剂用量为 0.5 g（20-60 目）。打开反应装置中的氢气还原气路，压力调节为常压，氢气进气流量设置为 30 mL/min，设置反应器程序升温速率为 5 °C/min，待温度达到 460℃时，恒温还原 45 min。催化剂还原完停止加热，继续通入氢气将温度降至反应温度。



图 2-2 催化剂在反应管中的填装情况示意图

Fig2-2 Catalyst loading in the reaction tube

催化剂在完成氢气还原过程后进行 CO<sub>2</sub> 甲烷化反应性能测试，待温度降至反应温度，关闭氢气还原气路，打开反应气气路，通过质量流量计将流量调节 30 mL/min，稳定 30 min 后通过气体采样袋取样。为考察催化剂的低温反应活性，实验选取反应温度为 200℃、230℃、260℃，依次间隔 30℃ 直至 380℃，待温度降至反应温度，关闭氢气还原气路，打开反应气气路，通过质量流量计将流量调节 30 mL/min，稳定 30 min 后通过气体采样袋收集气体产物。

### 2.4.3 分析方法

反应气由 CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub> 及 Ar 组成，其中 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub> 为反应气，Ar 为内标气。气瓶中 H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub>=4: 1，反应气 (CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>) 体积分数为 80%，其余 20% 为 Ar。反应产物由气体采样袋接取，利用炼厂气色谱 TCD 检测器及 FID 检测器分别测定分析 CO<sub>2</sub> 转化率及产物中 CH<sub>4</sub> 选择性，具体分析方法如下：

#### (1) CO<sub>2</sub> 转化率的计算

由于反应气瓶中的 Ar 为惰性气体，在该反应体系中并不参与反应，在反应前后其绝对量保持不变，因此将其作为内标物。而反应气 CO<sub>2</sub> 由于参与反应为 CH<sub>4</sub> 等产物提供碳源，在反应后其绝对含量会减少。因此可以通过反应前后的 CO<sub>2</sub> 与 Ar 的比值变化来计算 CO<sub>2</sub> 转化率。利用气体采样袋直接从反应气瓶中接取未参与甲烷化反应的气体，注入炼厂气色谱分析，由炼厂气色谱的 TCD 检测器分析可得反应气瓶中的 CO<sub>2</sub> 与 Ar 的比值为 1.08，即  $A_{CO_2}^{in} / A_{Ar}^{in} = 1.08$ ，以后将以此数值作为标准进行分析计算转化率，具体计算 CO<sub>2</sub> 转化率方法如下：

色谱峰面积 (A) 是由气体的浓度 (W) 和物质的绝对摩尔校正因子 (f) 决定的，即：

$$f = W / A \quad (2-1)$$

反应前后 Ar 的物质的量不变，即：

$$F_{in} \cdot W_{Ar}^{in} = F_{out} \cdot W_{Ar}^{out} \quad (2-2)$$

CO<sub>2</sub> 的转化率公式为：

$$X_{CO_2} = \frac{N_{CO_2}^{in} - N_{CO_2}^{out}}{N_{CO_2}^{in}} = \frac{F_{in} \cdot W_{CO_2}^{in} - F_{out} \cdot W_{CO_2}^{out}}{F_{in} \cdot W_{CO_2}^{in}} \quad (2-3)$$

根据公式 (2-1)、(2-2) 和 (2-3) 可得：

$$X_{CO_2} = 1 - \frac{F_{out} \cdot W_{CO_2}^{out}}{F_{in} \cdot W_{CO_2}^{in}} = 1 - \frac{W_{CO_2}^{out} / W_{Ar}^{out}}{W_{CO_2}^{in} / W_{Ar}^{in}} = 1 - \frac{A_{CO_2}^{out} / A_{Ar}^{out}}{A_{CO_2}^{in} / A_{Ar}^{in}} \quad (2-4)$$

式中： $A_{Ar}^{out}$ 、 $A_{CO_2}^{out}$ 代表经反应后的气体产物中  $CO_2$  和 Ar 由色谱 TCD 检测器测出的信号谱图上的峰面积。 $A_{CO_2}^{in}$ 、 $A_{Ar}^{in}$ 则表示原料气中  $CO_2$ 、Ar 的 TCD 检测器测得的信号谱图上的峰面积。由前述内容  $A_{CO_2}^{in} / A_{Ar}^{in} = 1.08033$ ，因此  $CO_2$  的转化率公式可简写为：

$$X_{CO_2} = 1 - \frac{A_{CO_2}^{out} / A_{Ar}^{out}}{1.08033} \quad (2-5)$$

以 2% Ni/CeO<sub>2</sub>-NC 在 350℃ 下的反应为例，由炼厂气色谱中的 TCD 检测器检测可得  $A_{CO_2}^{out} = 413956.3$ ， $A_{CO_2}^{in} / A_{Ar}^{in} = 1.08033$ ，因此由式 (2-5) 计算得到：

$$X_{CO_2} = 1 - \frac{395576.5 / 726136}{1.08033} = 0.4793$$

## (2) CH<sub>4</sub> 选择性的计算

将气体产物直接注入炼厂气色谱进行分析，直接根据色谱 FID 检测器结果得出。

## 第三章 浸渍法制备镍基催化剂及其 CO<sub>2</sub> 甲烷化反应性能评价

### 3.1 引言

为确定更适合 CO<sub>2</sub> 甲烷化反应的催化剂载体, 首先通过浸渍法分别在  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 及 CeO<sub>2</sub> 上负载镍金属制备了 5% Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Im、5% Ni/CeO<sub>2</sub>-Im 及作为对比样品的 1% Ru/CeO<sub>2</sub>-Im, 并进行了 CO<sub>2</sub> 甲烷化反应性能评价。经比较后优选出了合适的载体 CeO<sub>2</sub>, 在此基础上, 通过两步浸渍法得到形貌为纳米立方体(nanocubes)及纳米棒状(nanorods)的催化剂 Ni/CeO<sub>2</sub>-NC 和 Ni/CeO<sub>2</sub>-NR。结合催化剂表征及反应性能评价结果, 探讨了以氧化铈为载体的活性金属镍纳米颗粒分散状态对催化活性的影响。

### 3.2 催化剂表征结果分析

#### 3.2.1 X-射线衍射分析

图 3-1 中(a)、(b)、(c)分别为样品 5% Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Im、5% Ni/CeO<sub>2</sub>-Im 及 1% Ru/CeO<sub>2</sub>-Im 的 XRD 谱图。由图 3-1 (a) 可知, 样品 5% Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Im 中存在 3 个较强的峰, 分别位于  $2\theta=37^\circ$ 、 $45^\circ$  及  $66^\circ$  的位置, 根据文献<sup>[58]</sup>可知, 这 3 个峰归属于  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的特征峰; 图中未显示出有关镍物种的特征峰, 可能归因于载体  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 比表面积较大, 负载的镍物种分散较好所致。图 3-1 (b) 为催化剂 5% Ni/CeO<sub>2</sub>-Im 的 XRD 谱图。在 XRD 图谱中呈现出了 CeO<sub>2</sub> 的萤石型氧化物结构的衍射特征峰, 在  $2\theta$  位置为  $28.5^\circ$ ,  $33.1^\circ$ ,  $47.5^\circ$ ,  $56.3^\circ$ ,  $59.1^\circ$  和  $69.4^\circ$  的特征峰分别归属于 (111), (200), (220), (311), (222) 及 (400) 氧化铈晶面<sup>[59]</sup>。在谱图中除了载体 CeO<sub>2</sub> 的特征峰外, 在  $2\theta$  为  $37.3^\circ$ ,  $43.3^\circ$  和  $62.9^\circ$  出现了 NiO 物种的特征峰(图中用★标注), 分别对应于 NiO 的(111)、(200)和(220)晶面(JCPDS 44-1159), 3 个特征峰的峰强度较弱, 说明 NiO 晶粒的尺度较小, NiO 在载体表面分散较好。图 3-1 (c) 为 1% Ru/CeO<sub>2</sub>-Im 的 XRD 谱图, 图中只呈现出了载体 CeO<sub>2</sub> 的衍射特征峰, 未观察到金属 Ru 的特征峰, 因为 Ru 负载量较低, 其在表面分散度较好。



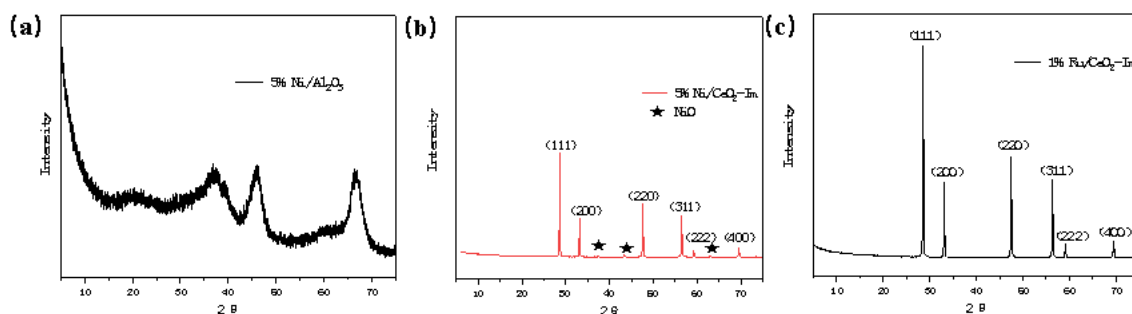


图 3-1 (a) 5% Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Im, (b) 5% Ni/CeO<sub>2</sub>-Im, (c) 1% Ru/CeO<sub>2</sub>-Im 的 XRD 谱图

Fig3-1 XRD patterns of the catalyst (a) 5% Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Im, b) 5% Ni/CeO<sub>2</sub>-Im, (c) 1% Ru/CeO<sub>2</sub>-Im 的 XRD

图 3-2 为样品 2% Ni/CeO<sub>2</sub>-NC、2% Ni/CeO<sub>2</sub>-NR、5% Ni/CeO<sub>2</sub>-NC 及 5% Ni/CeO<sub>2</sub>-NR 的 XRD 谱图。图中同样呈现出了 CeO<sub>2</sub> 的萤石型氧化物结构的衍射峰特征<sup>[59]</sup>。除此之外，在高负载量的样品 5% Ni/CeO<sub>2</sub>-NC 及 5% Ni/CeO<sub>2</sub>-NR 的 XRD 谱图中可以看到位于  $2\theta=37.3^\circ$ 、 $43.3^\circ$  及  $62.9^\circ$  处的 NiO 物种的特征峰（图中已用☆标注），分别对应于 NiO 的(111)、(200)及(220)晶面（JCPDS 44-1159），微小的 NiO 的特征峰能够说明 NiO 晶粒较小。而在低负载量样品 2% Ni/CeO<sub>2</sub>-NC 和 2% Ni/CeO<sub>2</sub>-NR 的 XRD 谱图中除载体氧化铈的特征峰外，没有观察到任何有关镍物种的特征峰。

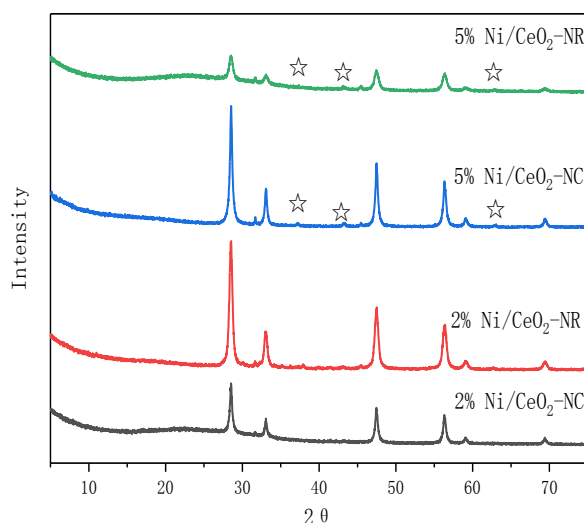


图 3-2 2% Ni/CeO<sub>2</sub>-NC、2% Ni/CeO<sub>2</sub>-NR、5% Ni/CeO<sub>2</sub>-NC 及 5% Ni/CeO<sub>2</sub>-NR 的 XRD 谱图

Fig3-2 XRD patterns of the catalyst 2% Ni/CeO<sub>2</sub>-NC、2% Ni/CeO<sub>2</sub>-NR、5% Ni/CeO<sub>2</sub>-NC and 5% Ni/CeO<sub>2</sub>-NR

### 3.2.2 透射电子显微镜分析

图 3-3 是 2% Ni/CeO<sub>2</sub>-NC 和 5% Ni/CeO<sub>2</sub>-NC 的 TEM 图，由图可知，载体氧化铈为纳米立方块状结构，其长度在 40-60 nm 之间。图 3-3 (b) 和 3-3 (d) 显示负载在 CeO<sub>2</sub> 纳米立方体表面上的氧化镍颗粒分布均匀，大小约 8nm。金属 Ni 的载量由 2% 提高至 5% 后没有发生明显的聚集现象，仍然能够较好地分散于载体表面。

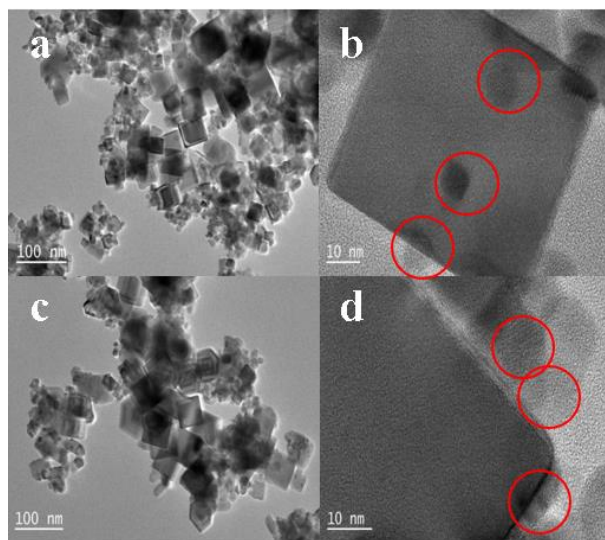


图 3-3 样品 2% Ni/CeO<sub>2</sub>-NC 及 5% Ni/CeO<sub>2</sub>-NC 的 TEM 图

Fig3-3 TEM images of the catalyst 2% Ni/CeO<sub>2</sub>-NC and 5% Ni/CeO<sub>2</sub>-NC

图 3-4 为样品 2% Ni/CeO<sub>2</sub>-NR 及 5% Ni/CeO<sub>2</sub>-NR 的 TEM 图。由图可知载体 CeO<sub>2</sub> 呈纳米棒状结构，棒的直径约为 10-20 nm，长度约为数十纳米。图 3-4 (d) 可知，纳米棒状氧化铈表面存在部分氧化镍团聚的现象。金属镍在纳米块状氧化铈表面分散较好，而纳米棒状氧化铈表面稍差。

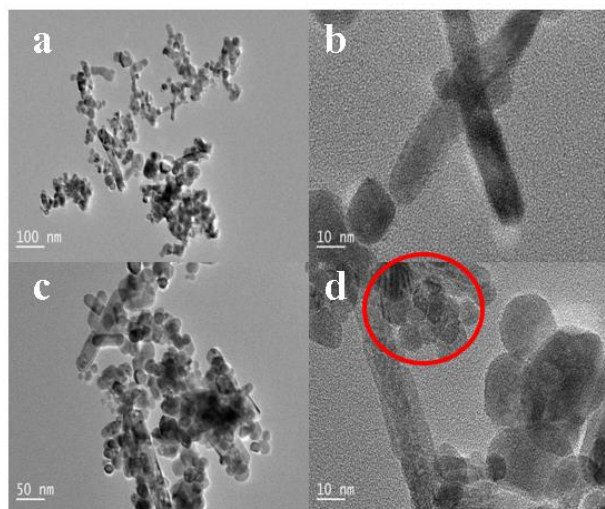


图 3-4 样品 2% Ni/CeO<sub>2</sub>-NR 及 5% Ni/CeO<sub>2</sub>-NR 的 TEM 图

Fig3-4 TEM images of the catalyst 2% Ni/CeO<sub>2</sub>-NR and 5% Ni/CeO<sub>2</sub>-NR

### 3.3 催化剂性能测试

采用浸渍法制备的 3 种催化剂 5% Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Im、5% Ni/CeO<sub>2</sub>-Im 和 1% Ru/CeO<sub>2</sub>-Im 的 CO<sub>2</sub> 甲烷化反应性能评价如图 3-5 所示。由图 3-5 (a) 可知, 1% Ru/CeO<sub>2</sub>-Im 样品的催化性能最好, 该催化剂在反应温度为 230℃ 时 CO<sub>2</sub> 转化率达 30.18%, 并且随着反应温度的升高 CO<sub>2</sub> 转化率明显提高, 反应温度为 320℃ 时, CO<sub>2</sub> 转化率达到最大值 86.31%。继续提高反应温度时, 由于热力学平衡限制, 其 CO<sub>2</sub> 转化率稍微有所降低, 在反应温度为 380℃ 时, CO<sub>2</sub> 转化率下降至 83.26%。5% Ni/CeO<sub>2</sub>-Im 样品在低温范围的 CO<sub>2</sub> 甲烷化活性与 Ru 基催化剂相比明显较差, 其 CO<sub>2</sub> 转化率在 320℃ 前不超过 30%, 反应温度为 320℃ 时其 CO<sub>2</sub> 转化率才有明显地增长, 反应温度为 380℃ 时, CO<sub>2</sub> 转化率达到最大值 83.42%。而 5% Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Im 样品的 CO<sub>2</sub> 甲烷化催化性能很差, 290℃ 时 CO<sub>2</sub> 转化率最高仅为 10.94%。

图 3-5 (b) 为 3 种催化剂的 CH<sub>4</sub> 选择性随反应温度变化的曲线, 测试结果表明, 甲烷选择性最高的样品为 1% Ru/CeO<sub>2</sub>-Im, 在反应温度为 200-380℃ 范围内产物中 CH<sub>4</sub> 选择性一直稳定在 100%, 没有其他副产物的生成。5% Ni/CeO<sub>2</sub>-Im 样品在反应温度为 280℃ 时, CH<sub>4</sub> 选择性为 95.57%, 随着反应温度的升高, CH<sub>4</sub> 选择性增加, 从 350℃ 开始 CH<sub>4</sub> 选择性一直稳定在 100%。5% Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Im 样品的 CH<sub>4</sub> 选择性最差。

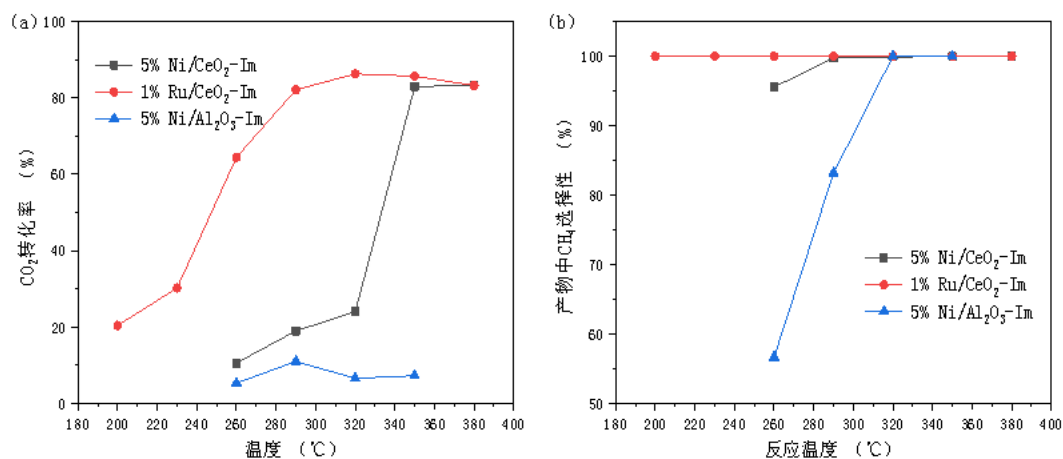


图 3-5 催化剂的 CO<sub>2</sub> 甲烷化性能: (a)CO<sub>2</sub> 转化率及 (b) 产物中 CH<sub>4</sub> 选择性

Fig3-5 (a) CO<sub>2</sub> conversion and (b) CH<sub>4</sub> selectivity of the catalyst

采用两步浸渍法制备得到的催化剂 2% Ni/CeO<sub>2</sub>-NC、5% Ni/CeO<sub>2</sub>-NC、2% Ni/CeO<sub>2</sub>-NR 及 5% Ni/CeO<sub>2</sub>-NR 的 CO<sub>2</sub> 甲烷化反应性能评价如图 3-6 所示。由图 3-6 (a) 可知, 在反应温度为 260-350℃ 的范围内, 4 个样品的 CO<sub>2</sub> 转化率均随反应温度的升高而提高, Ni/CeO<sub>2</sub>-NC 样品的催化性能均优于 Ni/CeO<sub>2</sub>-NR 样品, 这是因为氧化镍颗粒在 CeO<sub>2</sub>-NC

表面分布更为均匀，而在  $\text{CeO}_2\text{-NR}$  表面有团聚现象而影响了催化位点的有效数量。其中 5% Ni/ $\text{CeO}_2\text{-NC}$  的催化活性最高，反应温度为  $260^\circ\text{C}$  时， $\text{CO}_2$  转化率为 41.98%，继续增加反应温度至  $350^\circ\text{C}$  时， $\text{CO}_2$  转化率高达 83.41%，但是与贵金属催化剂 1% Ru/ $\text{CeO}_2\text{-Im}$  相比，其催化活性仍有较大差距。

图 3-6 (b) 为  $\text{CH}_4$  选择性随反应温度变化的曲线，由图可知，Ni/ $\text{CeO}_2\text{-NC}$  样品的  $\text{CH}_4$  选择性远高于 Ni/ $\text{CeO}_2\text{-NR}$ ，从初始反应温度  $260^\circ\text{C}$  至  $350^\circ\text{C}$ ，产物中的  $\text{CH}_4$  选择性始终稳定在 100%，没有其他副产物生成。进一步说明 Ni 颗粒在载体表面的分散度对催化剂的催化性能有重要影响。

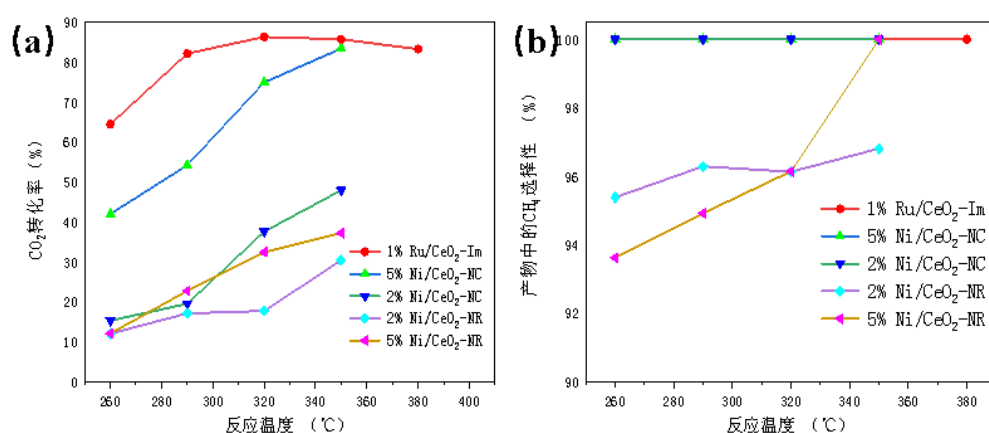
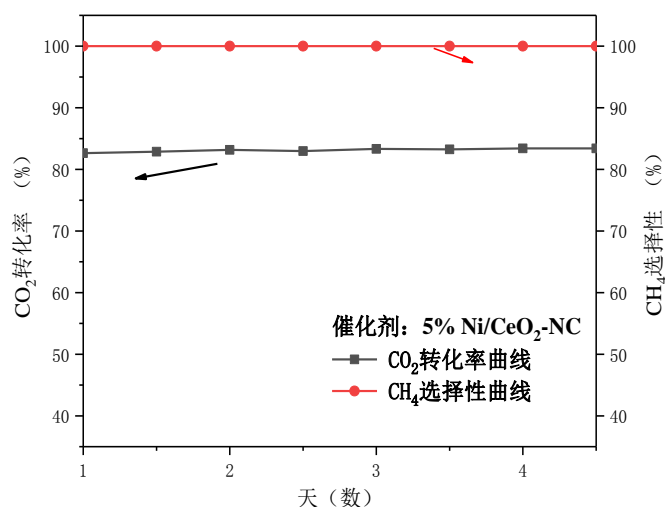


图 3-6 催化剂的  $\text{CO}_2$  甲烷化性能: (a)  $\text{CO}_2$  转化率及 (b) 产物中的  $\text{CH}_4$  选择性

Fig3-6 (a)  $\text{CO}_2$  conversion and (b)  $\text{CH}_4$  selectivity of the catalyst

稳定性是考察催化剂性能非常重要的指标之一，实验通过催化剂连续循环反应的测试方式考察了催化剂的稳定性，催化剂 5% Ni/ $\text{CeO}_2\text{-NC}$  在微反装置中共经历了 4 次“升温、活化、反应及降温”的循环过程，每次循环保持在  $350^\circ\text{C}$  反应 6h，结果如图 3-7 所示。由图可知，催化剂的  $\text{CO}_2$  转化率一直稳定在 80% 以上，目标产物  $\text{CH}_4$  则是从一开始便稳定在 100%，因此 5% Ni/ $\text{CeO}_2\text{-NC}$  拥有较好的耐高温稳定性。

图 3-8 催化剂 5% Ni/CeO<sub>2</sub>-NC 的循环稳定性测试曲线Fig3-8 Lifetime test for the catalysts 5% Ni/CeO<sub>2</sub>-NC

### 3.4 小结

(1) 为确定适合的载体，通过浸渍法制备了 5% Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Im 和 5% Ni/CeO<sub>2</sub>-Im，并进行了 CO<sub>2</sub> 甲烷化反应性能评价。根据结果，无论是 CO<sub>2</sub> 转化率还是 CH<sub>4</sub> 选择性，5% Ni/CeO<sub>2</sub>-Im 都比 5%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Im 的催化活性更高，造成这一差别的原因可能是催化剂载体表面的酸碱性差别。载体  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在焙烧后其表面呈弱酸性，而载体 CeO<sub>2</sub> 经焙烧后表面呈碱性并且会释放出较多氧空位，这将有利于吸附 CO<sub>2</sub> 气体，这使得 CO<sub>2</sub> 在 CeO<sub>2</sub> 表面更容易被活化使其有利于向甲烷转化。这说明 Ni/CeO<sub>2</sub> 体系在 CO<sub>2</sub> 甲烷化反应中有着比较合适的化学吸附位点。

(2) 以氧化铈为载体，探究了 Ni 纳米颗粒在不同形貌氧化铈表面的分散状态及其对催化剂活性的影响：通过浸渍法制备得到了 2%Ni/CeO<sub>2</sub>-NC、5%Ni/CeO<sub>2</sub>-NC、2%Ni/CeO<sub>2</sub>-NR 及 5%Ni/CeO<sub>2</sub>-NC，材料表征及反应评价结果表明，Ni 纳米颗粒在 CeO<sub>2</sub> 纳米立方体表面具有更好的分散状态，而在 CeO<sub>2</sub> 纳米棒表面较易团聚，因而 Ni/CeO<sub>2</sub>-NC 催化剂性均表现出了较好的催化性能，其中催化剂 5% Ni/CeO<sub>2</sub>-NC 在反应温度为 350℃ 时 CO<sub>2</sub> 转化率达到 83.41%，产物中甲烷选择性始终稳定在 100%。

## 第四章 溶剂热法制备高分散镍基催化剂及其 CO<sub>2</sub> 甲烷化反应性能评价

### 4.1 引言

前一章的实验结果表明 Ni 物种在氧化铈表面的分散状态对 CO<sub>2</sub> 甲烷化催化性能具有重要影响, 因此在本章中, 实验继续以氧化铈为载体, 进一步提高 Ni 物种的分散度, 采用一步溶剂热法制备高分散镍基催化剂进而提升其催化反应性能。

### 4.2 催化剂的表征结果分析

#### 4.2.1 ICP-MS 表征结果分析

对所得样品 Ni/CeO<sub>2</sub>-SAC 和 Ni/CeO<sub>2</sub>-NCC 进行了 ICP-MS 表征, 其结果如表 4-1 所示, 两个样品的实际金属负载量分别为 0.92% 及 5.50%, 因此我们将两个样品命名为 0.92% Ni/CeO<sub>2</sub>-SAC 及 5.50% Ni/CeO<sub>2</sub>-NCC。

表 4-1 样品的 ICP-MS 表征结果

Table 4-1 ICP results of the catalysts

样品编号	样品重量 (g)	测试元素	稀释倍数	样品元素含量 (mg/kg)	Ni 金属实际负载量 (%)
Ni/CeO <sub>2</sub> -SAC	0.0235	Ni	100	8268.6	0.92
	0.0235	Ce	100	319257.4	
Ni/CeO <sub>2</sub> -NCC	0.0171	Ni	100	38996.0	5.50
	0.0171	Ce	100	215293.0	

#### 4.2.2 X-射线衍射结果分析

图 4-1 为样品 0.92% Ni/CeO<sub>2</sub>-SAC 及 5.50% Ni/CeO<sub>2</sub>-NCC 的 XRD 谱图。由图可知, 样品 0.92% Ni/CeO<sub>2</sub>-SAC 的 XRD 图谱中呈现出了 CeO<sub>2</sub> 的萤石型结构峰特征, 在 2θ 为 28.5°, 33.1°, 47.5°, 56.3°, 59.1° 和 69.4° 处的特征峰分别对应于 CeO<sub>2</sub> (111), (200), (220), (311), (222) 及 (400) 晶面<sup>[59]</sup>。谱图中除了载体 CeO<sub>2</sub> 的特征峰外, 并没有呈现有关 Ni 物种的特征峰, 由此可以初步判断 Ni 物种在氧化铈载体上分散较好, 焙烧过程中并没有发生活性金属 Ni 团聚的现象。在 5.50% Ni/CeO<sub>2</sub>-NCC 的 XRD 谱图中, 除了典型的 CeO<sub>2</sub> 特征峰之外, 在 2θ 为 37.3°, 43.3° 及 62.9° 处出现了微小的 NiO 物种的衍射特征峰 (图中用★标注), 分别对应于 NiO 的(111)、(200)及(220)晶面面 (JCPDS 44-1159), 该衍射峰强度很小, 说明 NiO 晶粒较小, 分散度较高。



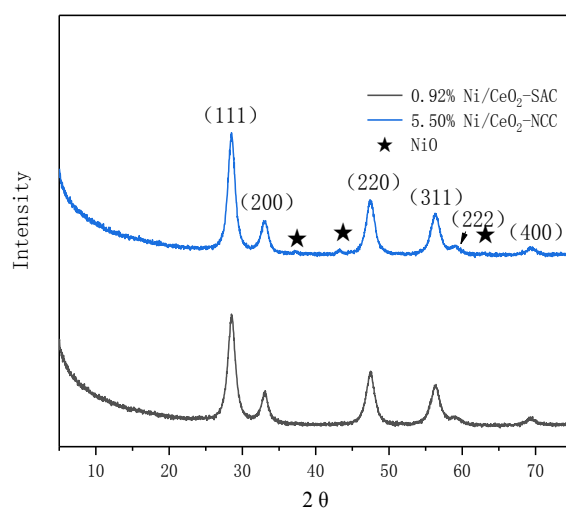


图 4-1 催化剂 0.92% Ni/CeO<sub>2</sub>-SAC 和 5.50% Ni/CeO<sub>2</sub>-NCC 的 XRD 谱图

Fig4-1 XRD patterns of the catalyst 0.92% Ni/CeO<sub>2</sub>-SAC and 5.50% Ni/CeO<sub>2</sub>-NCC

#### 4.2.3 透射电子显微镜分析

图 4-2 为样品 0.92% Ni/CeO<sub>2</sub>-SAC 的 TEM 图，由图 4-2 (a) 可知该样品整体形貌呈空心结构，且并没有观察到 Ni 颗粒的存在。图 4-2 (b) HRTEM 显示出间距分别为 0.19nm 及 0.31nm 两种晶格条纹，分别归属于 CeO<sub>2</sub> (2 2 0) 及 (1 1 1) 晶面。除此之外，没有观察到任何有关 Ni 物种的晶格条纹，说明在该样品中 Ni 物种的尺度非常小，高度分散于载体表面，这也与 XRD 表征结果相一致。

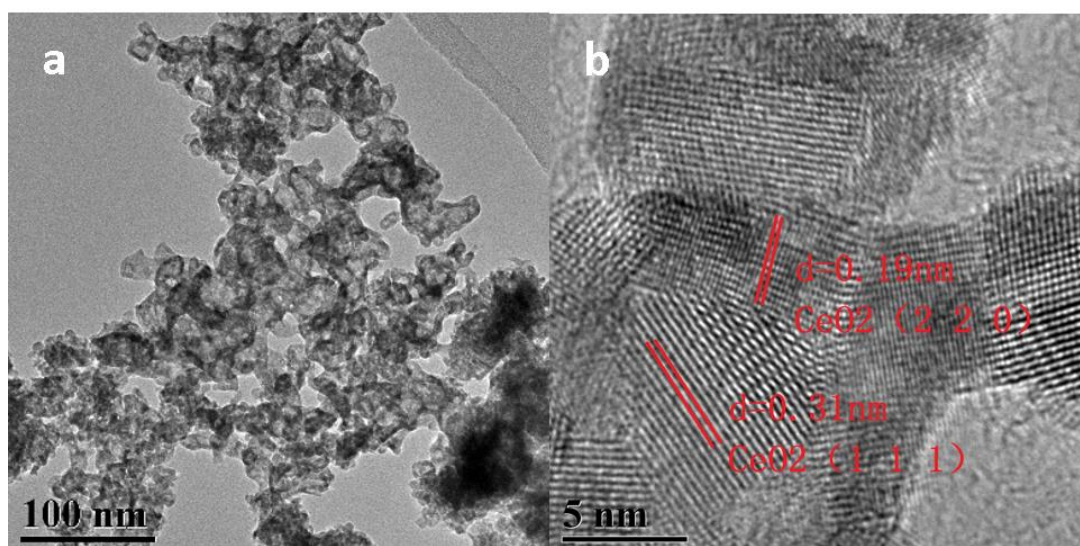


图 4-2 样品 0.92% Ni/CeO<sub>2</sub>-SAC 的 HR-TEM 图

Fig4-2 HR-TEM images of the catalyst 0.92% Ni/CeO<sub>2</sub>-SAC

图 4-3 为样品 5.50% Ni/CeO<sub>2</sub>-NCC 的 TEM 图，图 4-3 (a) 表明随着 Ni 金属负载量的提高，催化剂整体形貌发生了较大变化，从空心块状结构变成了直径约 10nm、长度数百纳米的纳米棒状结构。同时，载体表面未观察到 Ni 颗粒的存在。HRTEM 图（图 4-3 (b)）中呈现 3 种晶格条纹，间距分别为 0.19nm、0.27nm 及 0.31nm，经对比，该晶格条纹归属于 CeO<sub>2</sub> (2 2 0)、(2 0 0) 及 (1 1 1) 晶面。除此之外，未观察到任何 Ni 物种的晶格条纹，说明在该样品中镍的尺度非常小，结合 XRD 谱图呈现出非常小的 NiO 特征衍射峰，可以初步判定，实验所制备的样品为高分散 Ni 纳米团簇催化剂。

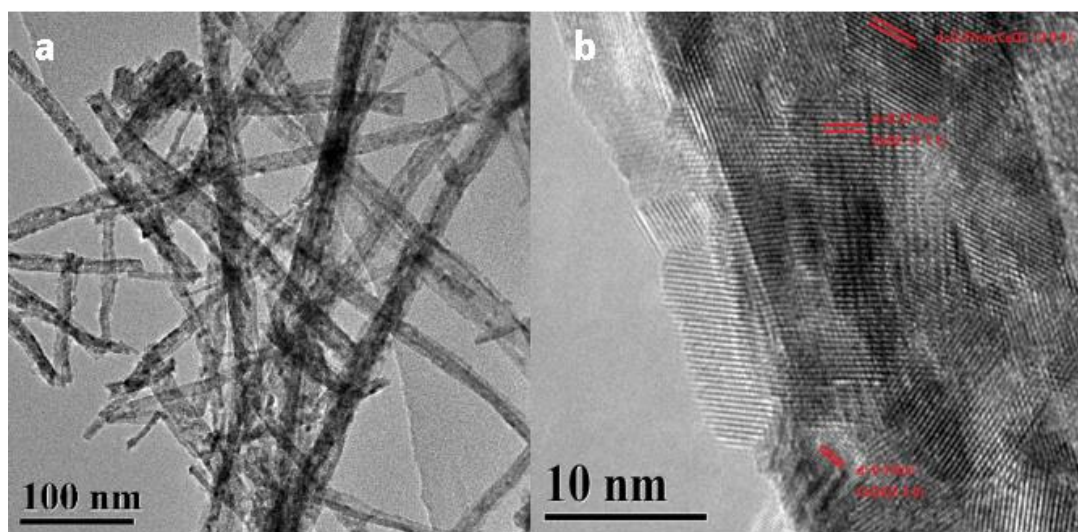


图 4-3 样品 5.50% Ni/CeO<sub>2</sub>-NCC 的 HR-TEM 图

Fig4-3 HR-TEM images of the catalyst 5.50% Ni/CeO<sub>2</sub>-NCC

#### 4.2.4 X-射线吸收精细结构分析

为得到原子级分散的 Ni 位点的局域原子结构信息特征，我们对催化剂 5.50% Ni/CeO<sub>2</sub>-NCC 进行了 K 吸收边的 x 射线吸收精细结构(XAFS)测试，结果如图 4-4 所示。测试结果中加入了标准 Ni 箔和 NiO 作为对照，用来判断催化剂 5.50% Ni/CeO<sub>2</sub>-NCC 中 Ni 物种的价态。由 Ni 的 K 边 XANES 谱图 4-4 (a) 可知，5.50% Ni/CeO<sub>2</sub>-NCC 的近边吸收能峰强度和位置与标准 Ni 箔的峰强度和位置明显不同，但与 NiO 相似，这表明催化剂 5.50% Ni/CeO<sub>2</sub>-NCC 中的镍主要以 Ni<sup>2+</sup>的形式存在。与此同时，5.50% Ni/CeO<sub>2</sub>-NCC 的特征峰的强度比 NiO 稍微高一些，表明在该催化剂中还同时存在部分 Ni<sup>3+</sup><sup>[60]</sup>，这很可能源自与氧原子的高度配位。为得到更详细的 Ni 原子配位信息，我们对 5.50% Ni/CeO<sub>2</sub>-NCC 的 XAFS 数据进行了傅里叶变换，得到了 FT-EXAFS 谱图，如图 4-4 (b) 所示。由图可知样品 5.50% Ni/CeO<sub>2</sub>-NCC 在 1.7Å 和 2.5Å 处存在两种特征峰，其中 1.7Å 处的特征峰归因为催化剂中的 Ni-O 键，根据文献此处的特征峰为单原子形式存在的 Ni 物种



[60, 61]; 而 2.5Å 处的特征峰归属于催化剂中存在的 Ni-O-Ni 键, 即以纳米团簇形式存在 Ni 物种[60, 61]。谱图上并没有显示催化剂中含有位于 2.1Å 位置的 Ni-Ni 键的特征峰, 由此可知, 催化剂 5.50% Ni/CeO<sub>2</sub>-NCC 表面上的镍主要以纳米团簇的形式存在, 同时还有一部分镍可能是以原子级分散的形式存在于载体表面。进而我们初步推断低负载量的催化剂 0.92% Ni/CeO<sub>2</sub>-SAC 可能是含有原子级分散 Ni 物种的催化剂, 后续还需要对其进行进一步表征和分析加以证实。

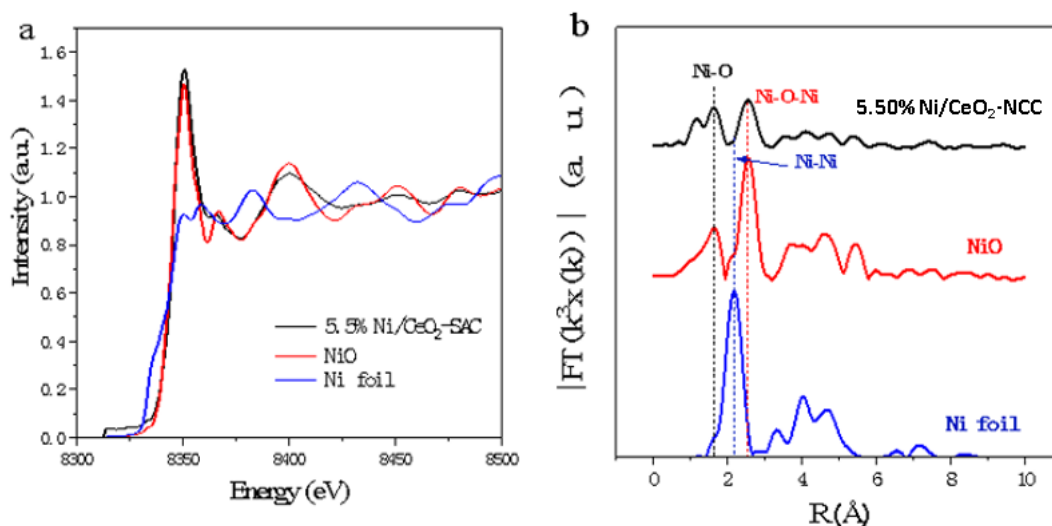


图 4-4 催化剂 5.50% Ni/CeO<sub>2</sub>-NCC 的 (a) Ni K 边 XANES 谱图及 (b) 傅里叶变换的 FT-EXAFS 谱图

Fig4-4 (a) XANES spectra at the Ni K-edge of the Ni foil, NiO, and 5.50% Ni/CeO<sub>2</sub>-NCC  
(b) FTs of the EXAFS spectrum of the Ni foil, NiO, and 5.50% Ni/CeO<sub>2</sub>-NCC

#### 4.2.5 X 射线电子能谱结果分析

通过 XPS 表征可以分析样品 0.92% Ni/CeO<sub>2</sub>-SAC 和 5.50% Ni/CeO<sub>2</sub>-NCC 表面金属 Ni 的价态。如图图 4-5 所示, 两种催化剂的 Ni 2P<sub>3/2</sub> 谱图可以均可以拟合为 3 个峰, 分别为 Ni 金属卫星峰、Ni<sup>2+</sup>特征峰及 Ni<sup>3+</sup>特征峰, 并没有在 852eV 左右发现 Ni<sup>0</sup> 的特征峰。相比于样品 5.50% Ni/CeO<sub>2</sub>-NCC, 0.92% Ni/CeO<sub>2</sub>-SAC 的峰位整体向高结合能端发生位移, 说明高分散状态下 Ni 物种可能与载体之间存在某种相互作用。

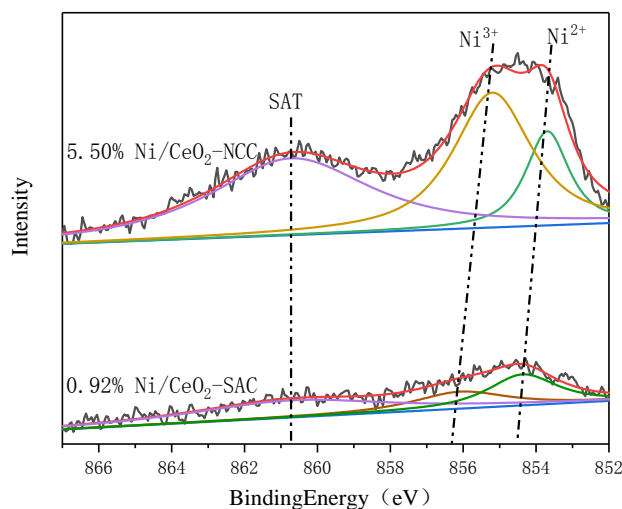


图 4-5 催化剂 0.92% Ni/CeO<sub>2</sub>-SAC 和 5.50% Ni/CeO<sub>2</sub>-NCC 的 Ni2pXPS 谱图

**Fig4-5 The XPS result of the catalyst 0.92% Ni/CeO<sub>2</sub>-SAC and 5.50% Ni/CeO<sub>2</sub>-NCC for Ni2p**  
 Ce3d XPS 谱图如图 4-6 所示，图中的峰标记为“v”和“u”是指自旋-轨道耦合分别为 3d<sub>5/2</sub> 和 3d<sub>3/2</sub> 的峰<sup>[59, 62]</sup>。3d<sub>5/2</sub> 的 5 个峰分别为 v<sub>1</sub>(881.5eV)、v<sub>2</sub>(882.3eV)、v<sub>3</sub>(884.1eV)、v<sub>4</sub> (888.5eV) 和 v<sub>5</sub> (897.8eV)，而 3d<sub>3/2</sub> 的 5 个峰分别为 u<sub>1</sub> (898.7eV)、u<sub>2</sub> (900.7eV)、u<sub>3</sub> (903.1eV)、u<sub>4</sub> (907.3eV) 及 u<sub>5</sub> (916.6eV)。其中，代表 Ce<sup>3+</sup> 的特征峰分别为 v<sub>1</sub>、v<sub>3</sub>、u<sub>1</sub> 及 u<sub>3</sub>，而 Ce<sup>4+</sup> 特征峰分别为 v<sub>2</sub>、v<sub>4</sub>、v<sub>5</sub>、u<sub>2</sub>、u<sub>4</sub> 及 u<sub>5</sub>，共 6 个峰。通过峰面积，利用如下公式计算催化剂表面 Ce<sup>3+</sup> 的含量：<sup>3+</sup>

$$C_{Ce^{3+}} = \frac{C(Ce^{3+})}{C(Ce^{3+}) + C(Ce^{4+})}$$

其中  $Ce^{3+} = v_1 + v_3 + u_1 + u_3$ ， $Ce^{4+} = v_2 + v_4 + v_5 + u_2 + u_4 + u_5$ 。计算结果如表 4-2 所示。

表 4-2 催化剂表面 Ce 原子分布 XPS 数据

Table4-2 Ce<sup>3+</sup> concentration based on XPS analysis.

催化剂	0.92% Ni/CeO <sub>2</sub> -SAC	5.50% Ni/CeO <sub>2</sub> -NCC
催化剂表面 Ce <sup>3+</sup> 含量 (%)	32.7	28.1

CeO<sub>2</sub> 载体中 Ce<sup>3+</sup> 的含量越高，则存在的氧空位越多，氧空位的存在会促进自由电子从金属镍及载体氧化铈的界面向 Ni 表面移动，使活性金属 Ni 表面电子密度增加，从而提高 Ni 的催化加氢性能<sup>[63, 64]</sup>，同时含有较多氧空位的 CeO<sub>2</sub> 载体有利于 CO<sub>2</sub> 分子的吸附剂活化，从而有效提高催化性能<sup>[65]</sup>。根据计算结果可知，0.92% Ni/CeO<sub>2</sub>-SAC 中 Ce<sup>3+</sup> 含量为 32.7%，而 5.50% Ni/CeO<sub>2</sub>-NCC 中 Ce<sup>3+</sup> 含量为 28.1%，因此两个样品中均含

有大量的氧空位。其中,样品 0.92% Ni/CeO<sub>2</sub>-SAC 中氧空位含量明显多于 5.50% Ni/CeO<sub>2</sub>-NCC。因此催化剂 0.92%Ni/CeO<sub>2</sub>-SAC 中活性 Ni 物种与载体 CeO<sub>2</sub> 之间有着更好的协同作用,从而共同促进 CO<sub>2</sub> 向产物甲烷的转化。

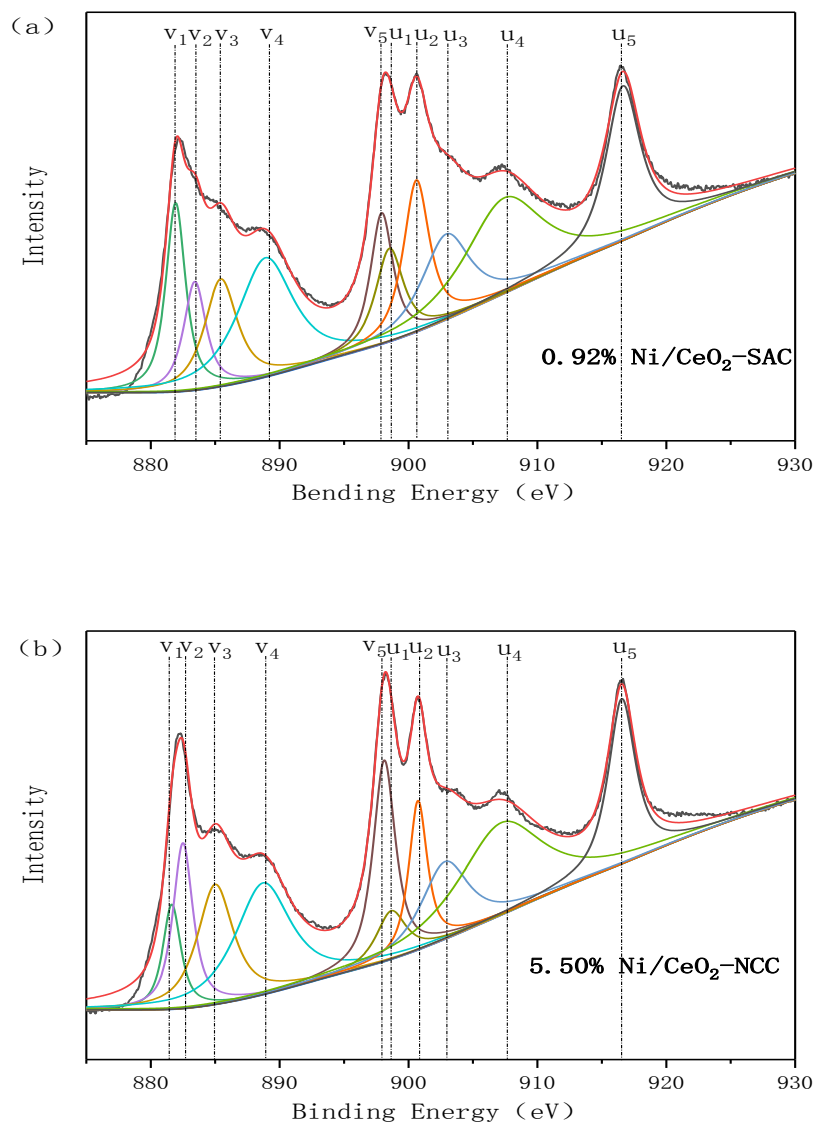


图 4-6 催化剂 (a) 0.92% Ni/CeO<sub>2</sub>-SAC 和 (b) 5.50% Ni/CeO<sub>2</sub>-NCC 的 Ce3d XPS 谱图

Fig4-6 The XPS result of the catalyst 0.92% Ni/CeO<sub>2</sub>-SAC and 5.50% Ni/CeO<sub>2</sub>-NCC for Ce3d

图 4-7 为催化剂 0.92% Ni/CeO<sub>2</sub>-SAC 和 5.50% Ni/CeO<sub>2</sub>-NCC 的 O1s XPS 谱图,图中存在两种不同位置的峰。位于 529 eV 附近的峰代表与金属阳离子结合而形成的晶格氧 (CeO<sub>2</sub> 和 NiO), 而位于 531.4 eV 附近的峰代表催化剂表面的吸附氧, 是催化剂表面存在的氧空位吸附了含氧物种 (例如水蒸气或 CO<sub>2</sub>) 所致<sup>[66,67]</sup>。通过计算催化剂 O1s 谱图中晶格氧和表面吸附氧的峰面积, 对催化剂氧空位进行了定量分析, 其结果如表 4-3

所示。由表可知，催化剂 0.92% Ni/CeO<sub>2</sub>-SAC 的表面氧比例达到了 45.94%，而 5.50% Ni/CeO<sub>2</sub>-NCC 的表面氧比例为 23.31%。这说明催化剂 0.92% Ni/CeO<sub>2</sub>-SAC 的表面吸附了大量的含氧物种，进一步表明该催化剂表面含有较多的氧空位，这与前述分析 Ce3d XPS 的结论相一致。

表 4-3 催化剂的 O1s 谱图定量分析数据

Table4-3 The O1s XPS analysis of the catalysts

催化剂	晶格氧峰面积	表面氧峰面积	表面氧比例 (%)
0.92% Ni/CeO <sub>2</sub> -SAC	52022.04	44202.27	45.94
5.50% Ni/CeO <sub>2</sub> -NCC	124410.00	37811.13	23.31

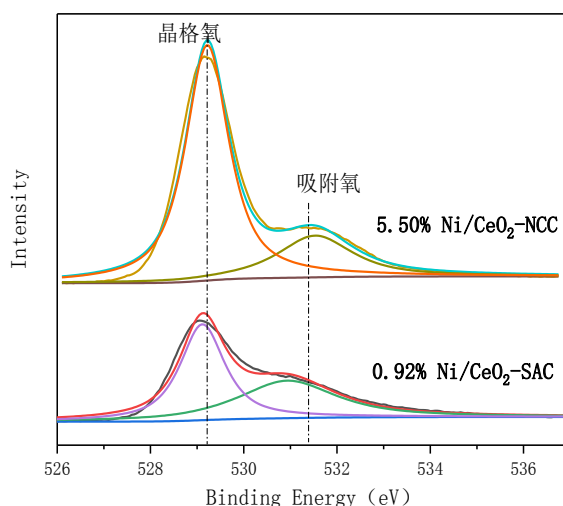


图 4-7 催化剂 0.92% Ni/CeO<sub>2</sub>-SAC 和 5.50% Ni/CeO<sub>2</sub>-NCC 的 O1s XPS 谱图

Fig4-7 The XPS result of the catalyst 0.92% Ni/CeO<sub>2</sub>-SAC and 5.50% Ni/CeO<sub>2</sub>-NCC for O1s

#### 4.2.6 N<sub>2</sub> 物理吸附-脱附表征结果分析

对所得的两个催化剂进行了 N<sub>2</sub> 物理吸附-脱附表征，结果如表 4-4 所示，催化剂 0.92% Ni/CeO<sub>2</sub>-SAC 的比表面积为 126.06 m<sup>2</sup>/g，催化剂 5.50% Ni/CeO<sub>2</sub>-NCC 的比表面积为 63.32 m<sup>2</sup>/g，且孔容和平均孔径均有所减小。由前述 HRTEM 表征可知，随着 Ni 金属负载量的提高，催化剂整体形貌发生了很大的变化，从空心结构变成了直径约 10nm、长度数百纳米的纳米棒状结构，因此材料形貌的变化对比表面产生了较大影响，从而比表面积的减小也可能导致其表面镍金属分散的情况不如 0.92/CeO<sub>2</sub>-SAC。

表 4-4 0.92% Ni/CeO<sub>2</sub>-SAC 和 5.50% Ni/CeO<sub>2</sub>-NCC 的比表面积信息Table 4-4 The BET surface areas ( $S_{\text{BET}}$ ) of 0.92% Ni/CeO<sub>2</sub>-SAC and 5.50% Ni/CeO<sub>2</sub>-NCC

催化剂	比表面积(m <sup>2</sup> /g)	孔体积 (cm <sup>3</sup> /g)	平均孔径 (nm)
0.92% Ni/CeO <sub>2</sub> -SAC	126.06	0.11	3.76
5.50% Ni/CeO <sub>2</sub> -NCC	63.33	0.07	4.70

#### 4.2.7 H<sub>2</sub>-TPR 表征结果分析

H<sub>2</sub>-TPR 表征可以分析催化剂是否易于被还原及活性物种与载体相互作用等信息。催化剂 0.92% Ni/CeO<sub>2</sub>-SAC、5.50% Ni/CeO<sub>2</sub>-NCC 及 5% Ni/CeO<sub>2</sub>-Im 的 H<sub>2</sub>-TPR 谱图如图 4-8 所示。由图可知, 0.92% Ni/CeO<sub>2</sub>-SAC 和 5.50% Ni/CeO<sub>2</sub>-NCC 中存在 3 种还原峰, 分别为  $\alpha_1$  峰 (225°C)、 $\alpha_2$  峰 (275°C) 及  $\gamma$  峰 (380°C), 而样品 5% Ni/CeO<sub>2</sub>-Im 中仅出现一个较明显的  $\beta$  峰 (325°C)。 $\alpha_1$  峰是催化剂表面氧空位上吸附的可被还原的含氧物种的还原峰, 例如 CO<sub>2</sub>、O<sub>2</sub><sup>[68, 69]</sup>。在一步法制备 Ni/CeO<sub>2</sub>-SAC 样品的过程中 Ni<sup>2+</sup> 进入 CeO<sub>2</sub> 晶格中替换部分 Ce<sup>4+</sup>, 形成 Ce<sub>x</sub>Ni<sub>y</sub>O, 在 H<sub>2</sub>-TPR 谱图中出现的  $\alpha_2$  峰为 Ce<sub>x</sub>Ni<sub>y</sub>O 中的 Ni 金属的还原峰, 同时这个过程也会释放出较多氧空位<sup>[70]</sup>。 $\beta$  峰为游离的 NiO 或与载体 CeO<sub>2</sub> 结合较弱的 NiO 的还原峰,  $\gamma$  峰为与载体结合稍强的 NiO 的还原峰。通过与催化剂 5% Ni/CeO<sub>2</sub>-Im 对比可知催化剂 0.92% Ni/CeO<sub>2</sub>-SAC 和 5.50% Ni/CeO<sub>2</sub>-NCC 氧空位含量更多, 与前述 Ce3d XPS 及 O1s XPS 表征结果相一致。另外, 这两个催化剂中还存在与载体 CeO<sub>2</sub> 作用力适中的氧化镍物种, 使得 Ni 物种易于还原的同时不易迁移, 从而避免活性金属团聚。而浸渍法制备的样品 5% Ni/CeO<sub>2</sub>-Im 的谱图中含有微小的  $\alpha_1$  峰和较大的  $\beta$  峰, 从而导致该样品低温活性较差, 并且反应过程 Ni 物种容易团聚而失活。

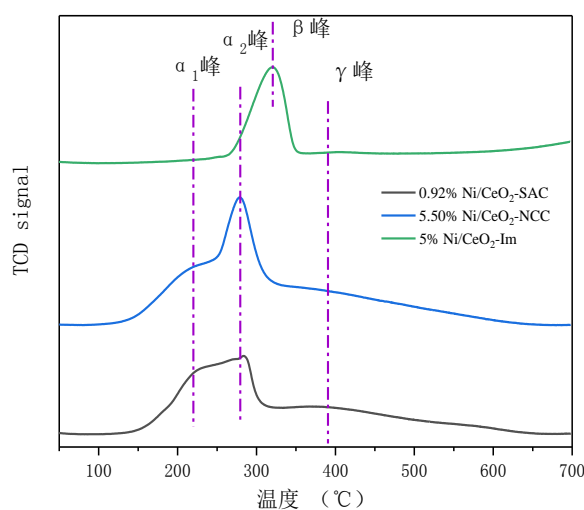


图 4-8 催化剂 0.92% Ni/CeO<sub>2</sub>-SAC、5.50% Ni/CeO<sub>2</sub>-NCC 及 5% Ni/CeO<sub>2</sub>-Im 的 H<sub>2</sub>-TPR 谱图

Fig4-8 H<sub>2</sub>-TPR profiles for the catalysts 0.92% Ni/CeO<sub>2</sub>-SAC、5.50% Ni/CeO<sub>2</sub>-NCC and 5% Ni/CeO<sub>2</sub>-Im

对样品 0.92% Ni/CeO<sub>2</sub>-SAC 和 5.50% Ni/CeO<sub>2</sub>-NCC 的 H<sub>2</sub>-TPR 谱图进一步分析，结果图 4-9 和表 4-5 所示。根据分峰结果计算出的各类还原峰的峰面积表明催化剂 0.92% Ni/CeO<sub>2</sub>-SAC 的 α<sub>1</sub> 峰面积为 3.812，远高于催化剂 5.50% Ni/CeO<sub>2</sub>-NCC 的 2.691，这说明催化剂 0.92% Ni/CeO<sub>2</sub>-SAC 表面含有更多的氧空位，进一步说明催化剂 0.92% Ni/CeO<sub>2</sub>-SAC 的低温反应活性可能好于催化剂 5.50% Ni/CeO<sub>2</sub>-NCC。

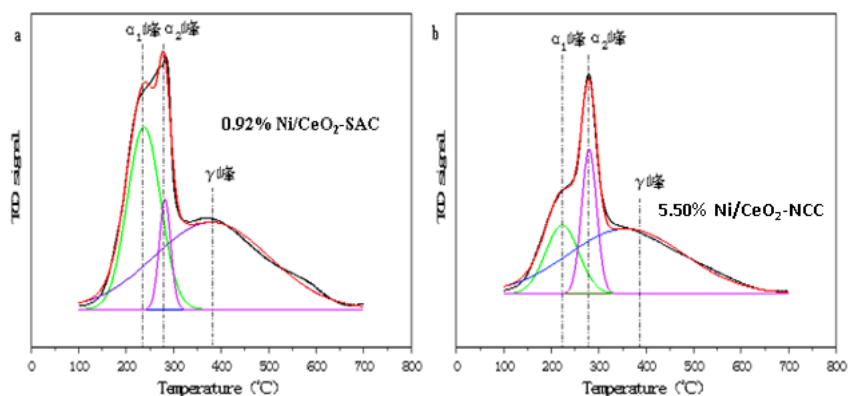


图 4-9 0.92% Ni/CeO<sub>2</sub>-SAC 及 5.50% Ni/CeO<sub>2</sub>-NCC 的 H<sub>2</sub>-TPR 详细分峰谱图

Fig4-9 Detailed peak spectrum of H<sub>2</sub>-TPR for 0.92% Ni/CeO<sub>2</sub>-SAC and 5.50% Ni/CeO<sub>2</sub>-NCC

表 4-5 0.92% Ni/CeO<sub>2</sub>-SAC 及 5.50% Ni/CeO<sub>2</sub>-NCC 的 H<sub>2</sub>-TPR 数据Table4-5 H<sub>2</sub>-TPR results of 0.92% Ni/CeO<sub>2</sub>-SAC and 5.50% Ni/CeO<sub>2</sub>-NCC

催化剂	$\alpha_1$ 峰	$\alpha_2$ 峰	$\gamma$ 峰
0.92% Ni/CeO <sub>2</sub> -SAC	3.812	0.796	6.236
5.50% Ni/CeO <sub>2</sub> -NCC	2.691	2.571	8.750

#### 4.2.8 CO<sub>2</sub>-TPD 表征结果分析

为了探究催化剂 0.92%Ni/CeO<sub>2</sub>-SAC 及 5.50%Ni/CeO<sub>2</sub>-NCC 对 CO<sub>2</sub> 的相对吸附含量和吸附强度的信息,进行了 CO<sub>2</sub>-TPD 表征,结果如图 4-10 所示。谱图中在 50-300℃和 300-500℃位置处分别出现了两个较宽的 CO<sub>2</sub> 脱附峰,分别归因于催化剂表面的弱碱性位点和中等碱性位点<sup>[71]</sup>。在二氧化碳甲烷化反应体系中,虽然弱碱性位点和中等碱性位点均对二氧化碳的吸附和活化有利,但是弱吸附位点活化 CO<sub>2</sub> 的能力远高于中等碱性位点和强碱性位点<sup>[72]</sup>。通过计算催化剂表面弱碱性位点和中等碱性位点脱附峰的峰面积,对催化剂表面的碱性位点数量进行定量分析,其结果如表 4-6 所示。由表可知,相比于纯氧化铈载体,负载了镍后催化剂表面的弱碱性位点数量大大提升,而中等碱性位点数量没有太大变化。催化剂 0.92%Ni/CeO<sub>2</sub>-SAC 和 5.50%Ni/CeO<sub>2</sub>-NCC 的弱碱性位点峰面积较纯氧化铈载体均有有大幅提高,分别达到了 1179.11 和 929.84,进一步说明高分散 Ni 及催化剂更易于吸附并活化 CO<sub>2</sub> 分子。

表 4-6 催化剂的 CO<sub>2</sub>-TPD 定量分析数据Table4-6 CO<sub>2</sub>-TPD results of the catalysts

催化剂	弱碱性位点峰面积	中等碱性位点峰面积	总峰面积
纯 CeO <sub>2</sub> 载体	187.31	228.48	415.79
0.92%Ni/CeO <sub>2</sub> -SAC	1179.11	213.97	1393.08
5.50%Ni/CeO <sub>2</sub> -NCC	929.84	287.12	1216.96

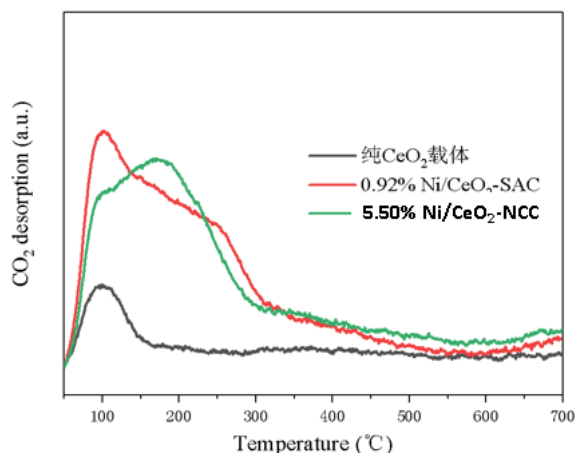


图 4-10 催化剂 0.92% Ni/CeO<sub>2</sub>-SAC 和 5.50% Ni/CeO<sub>2</sub>-NCC 的 CO<sub>2</sub>-TPD 谱图

Fig4-10 CO<sub>2</sub>-TPD profiles of the catalysts 0.92% Ni/CeO<sub>2</sub>-SAC and 5.50% Ni/CeO<sub>2</sub>-NCC

### 4.3 催化剂性能测试

催化剂 0.92% Ni/CeO<sub>2</sub>-SAC 和 5.50% Ni/CeO<sub>2</sub>-NCC 的 CO<sub>2</sub> 甲烷化反应性能评价结果如图 4-11 及 4-12 所示，并与贵金属催化剂 1% Ru/CeO<sub>2</sub>-Im 及浸渍法所得催化剂 5% Ni/CeO<sub>2</sub>-Im 的甲烷化反应性能进行了对比。图 4-11 为催化剂的 CO<sub>2</sub> 转化率随反应温度变化曲线，由图可知：

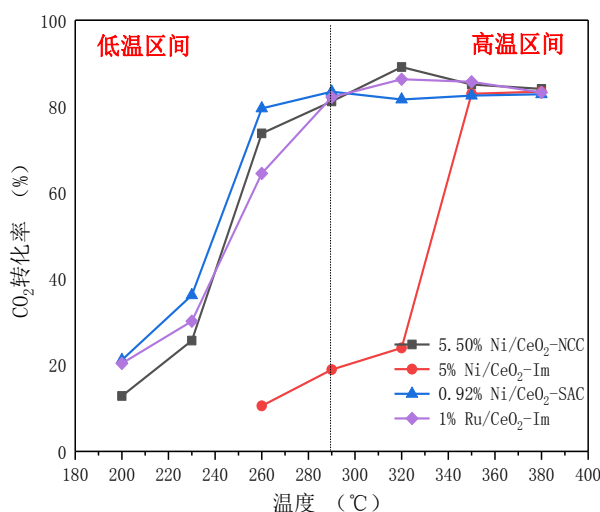


图 4-11 催化剂的 CO<sub>2</sub> 转化率随反应温度变化曲线

Fig4-11 The catalytic performance : CO<sub>2</sub> conversion

在低反应温度区间（200-290℃）内，催化性能最好的样品为催化剂 0.92% Ni/CeO<sub>2</sub>-SAC，在反应温度为 260℃时其 CO<sub>2</sub> 转化率已接近 80%，其催化性能超过贵金属催化剂 1% Ru/CeO<sub>2</sub>-Im；在高反应温度区间（290-380℃），催化能最好的样品为 5.50% Ni/CeO<sub>2</sub>-



NCC，反应温度为 350℃时 CO<sub>2</sub> 转化率达 89.13%。催化剂 0.92% Ni/CeO<sub>2</sub>-SAC 的催化活性稍有下降。

图 4-12 为 CH<sub>4</sub> 选择性随反应温度变化的曲线，由图可知催化剂 0.92% Ni/CeO<sub>2</sub>-SAC 及 5.50% Ni/CeO<sub>2</sub>-NCC 的甲烷选择均性较高。初始反应温度 200℃时，两种催化剂的甲烷选择性分别为 98.63%及 98.84%，反应温度升高至 230℃时，其甲烷选择性均达到 100%，且随着反应温度的继续提高，甲烷选择性保持稳定。

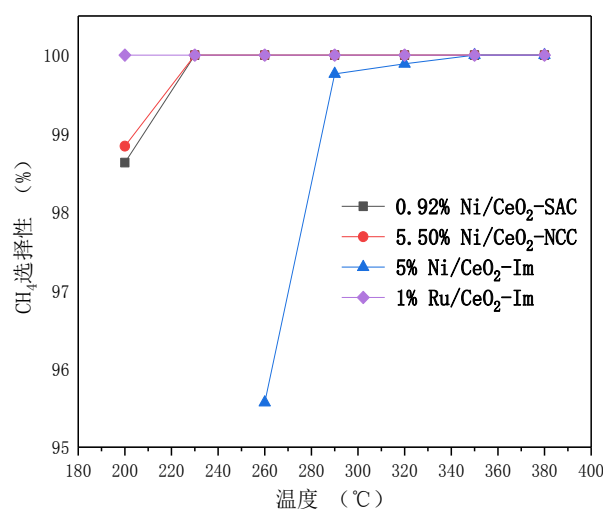


图 4-12 催化剂的 CH<sub>4</sub> 选择性随反应温度变化的曲线

Fig4-12 The catalytic performance : CH<sub>4</sub> selectivity

稳定性是考察催化剂性能非常重要的指标之一，实验通过催化剂连续循环反应的测试方式考察了催化剂的稳定性，0.92% Ni/CeO<sub>2</sub>-SAC 和 5.50% Ni/CeO<sub>2</sub>-NCC 在微反装置中共经历了 4 次“升温、活化、反应及降温”的循环过程，两种催化剂每次循环保持在 290℃及 320℃反应 6h，结果如图 4-13 所示。由图可知，两种高分散镍基催化剂的 CO<sub>2</sub> 转化率一直稳定在 80%以上，目标产物 CH<sub>4</sub> 则是从一开始便稳定在 100%，因此两种催化剂均拥有较好的耐高温稳定性。

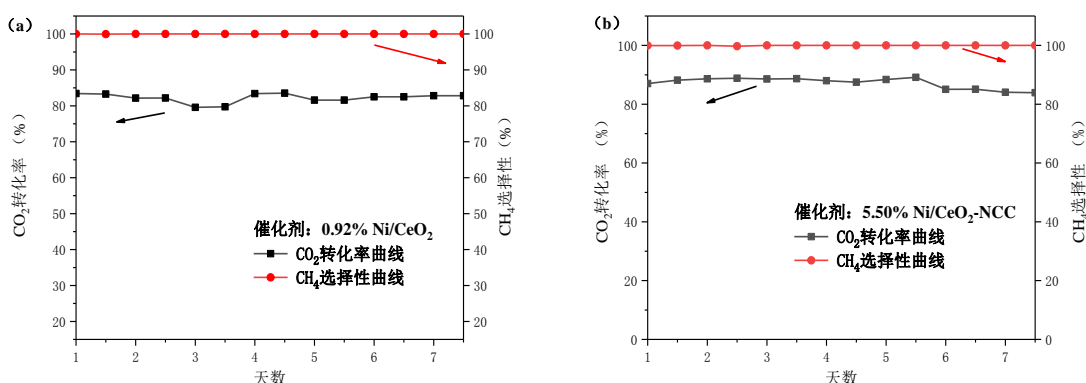


图 4-13 催化剂 0.92% Ni/CeO<sub>2</sub>-SAC 和 5.50% Ni/CeO<sub>2</sub>-NCC 的循环稳定性测试曲线

Fig4-13 Lifetime test for the catalysts 0.92% Ni/CeO<sub>2</sub>-SAC and 5.50% Ni/CeO<sub>2</sub>-NCC

#### 4.4 小结

本章中采用一步溶剂热法制备出了两种不同分散度的 Ni 基负载型催化剂 0.92%Ni/CeO<sub>2</sub>-SAC 和 5.50%Ni/CeO<sub>2</sub>-NCC，材料表征及 CO<sub>2</sub> 甲烷化反应性能测试结果表明，得出以下结论：

(1) XRD、HRTEM 和 XAFS 表征结果证实本研究所采用的溶剂热体系成功制备出了高分散的 Ni 基负载型催化剂，其中 5.50% Ni/CeO<sub>2</sub>-NCC 催化剂中 Ni 物种以纳米团簇结构高度分散于载体 CeO<sub>2</sub> 表面，0.92% Ni/CeO<sub>2</sub>-SAC 催化剂中 Ni 物种具有更高的分散度，有可能形成了原子级分散 Ni 物种，但需要进一步分析证实。

(2) XPS、H<sub>2</sub>-TPR 及 CO<sub>2</sub>-TPD 表征结果表明，Ni 物种的高度分散有利于载体表面氧空位的形成，并可促进 Ni 物种与载体间的相互作用，从而为 CO<sub>2</sub> 分子的吸附活化提供更为有效的活性位点。

(3) CO<sub>2</sub> 甲烷化反应性能测试结果表明两种催化剂均具有非常高的催化活性，Ni 纳米团簇级分散的 CO<sub>2</sub> 甲烷化反应性能与贵金属催化剂 1%Ru/CeO<sub>2</sub>-Im 的性能非常接近，催化剂 0.92%Ni/CeO<sub>2</sub>-SAC 表现出良好的低温催化活性，反应温度为 260℃时 CO<sub>2</sub> 转化率接近 80%，产物中 CH<sub>4</sub> 选择性为 100%，催化剂 5.50% Ni/CeO<sub>2</sub>-NCC 在反应温度为 350℃时 CO<sub>2</sub> 转化率达 89.13%，CH<sub>4</sub> 选择性为 100%；同时两个催化剂均表现出了良好的催化稳定性。

## 第五章 结论与展望

### 5.1 结论

本论文制备出了高分的 Ni 基负载型催化剂，该催化剂在 CO<sub>2</sub> 甲烷化反应中表现出优异的催化性能，主要结论如下：

(1) 载体形貌对于 Ni 颗粒的分散及催化剂性能有较大影响。实验分别得到以纳米块状及纳米棒状 CeO<sub>2</sub> 为载体的催化剂 Ni/CeO<sub>2</sub>-NC 和 Ni/CeO<sub>2</sub>-NR，表征结果显示 Ni 纳米颗粒在 CeO<sub>2</sub> 纳米块表面具有更好的分散状态，颗粒尺寸也更加均匀，并在 CO<sub>2</sub> 甲烷化反应性能评价中显示出更好的催化性能，CO<sub>2</sub> 转化率在反应温度 350℃ 时达到了 82.95%。

(2) 实验采用一步溶剂热法在制备出了高分散催化剂 0.92% Ni/CeO<sub>2</sub>-SAC 及 5.50% Ni/CeO<sub>2</sub>-NCC，材料表征及反应性能评价结果表明，高分散的 Ni 物种与载体 CeO<sub>2</sub> 间存在较好的相互作用，有利于载体 CeO<sub>2</sub> 表面氧空位的形成，可为 CO<sub>2</sub> 分子的吸附与活化提供更为有效的位点，进而有利于 CO<sub>2</sub> 在催化剂表面的加氢反应过程，所得两个催化剂在 CO<sub>2</sub> 甲烷化反应中均表现出了良好催化活性、选择性及稳定性。

### 5.2 展望

本论文以减小活性金属颗粒尺寸、提高其分散度为主要内容，针对 Ni 基负载型催化剂进行了研究，制备得到了高分散的 Ni 基催化剂，并在 CO<sub>2</sub> 甲烷化反应中表现出了优异的性能，但因此次疫情尚有许多工作及数据没有及时补充，该材料的形成机理、CO<sub>2</sub> 甲烷化反应中的催化作用机理等均未进行研究，今后还需在以下几个方面继续展开研究：

(1) Ni 原子在 CeO<sub>2</sub> 表面分散状态对其微观电子环境的影响：通过进一步考察 Ni 前驱物添加量，研究 Ni 原子、Ni 亚纳米团簇至 Ni 纳米颗粒的演变过程，通过 XPS、H<sub>2</sub>-TPR 及 XAFS 等分析手段探究 Ni 物种与载体 CeO<sub>2</sub> 的键合状态，明确不同尺度 Ni 物种微观电子环境特点。

(2) 采用原位红外光谱 (DRIFTS) 分析测定不同反应条件下催化剂的表面吸附物种，明确原子级分散 Ni 基催化剂在 CO<sub>2</sub> 加氢制甲烷过程中的作用机理，并结合理论计算建立 Ni 原子分散状态与其催化性能的关系，为非贵金属原子级分散催化剂的开发提供一定轮依据。

## 参考文献

- [1] 靳永勇, 郝盼盼, 任军, 等. 单原子催化——概念、方法与应用[J]. 化学进展, 2015, 027(012):1689-1704.
- [2] Boyen H G, Kästle G, Weigl F, et al. Oxidation-Resistant Gold-55 Clusters [J]. *Cheminform*, 2002, 297(5586): 1533-1536.
- [3] Uzun A, Ortalan V, Hao Y, et al. Nanoclusters of Gold on a High-Area Support: Almost Uniform Nanoclusters Imaged by Scanning Transmission Electron Microscopy[J]. *Acs Nano*, 2009, 3(11):3691-3695.
- [4] Kaden W E, Wu T, Kunkel W A, et al. Electronic Structure Controls Reactivity of Size-Selected Pd Clusters Adsorbed on TiO<sub>2</sub> Surfaces [J]. *Science*, 2009, 326(5954): 826-829.
- [5] Gao J, Wang Y, Ping Y, et al. A thermodynamic analysis of methanation reactions of carbon oxides for the production of synthetic natural gas [J]. *RSC advances*, 2012, 2(6): 2358-2368.
- [6] 左玉帮, 刘永健, 李江涛, 等. 合成气甲烷化制替代天然气热力学分析[J]. 化学工业与工程, 2011, 028(006):47-53.
- [7] Nikoo M K, Amin N. Thermodynamic analysis of carbon dioxide reforming of methane in view of solid carbon formation [J]. *Fuel Processing Technology*, 2011, 92(3): 678-691.
- [8] Mills G A, Steffgen F W. Catalytic methanation [J]. *Catalysis Reviews*, 1974, 8(1): 159-210.
- [9] Schaaf T, Grünig J, Schuster M R, et al. Methanation of CO-storage of renewable energy in a gas distribution system [J]. *Energy, Sustainability and Society*, 2014, 4(1):1-14.
- [10] Su X, Xu J, Liang B, et al. Catalytic carbon dioxide hydrogenation to methane: A review of recent studies [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2016, 25(4): 553-565.
- [11] Choe S J, Kang H J, Kim S J, et al. Adsorbed carbon formation and carbon hydrogenation for CO<sub>2</sub> methanation on the Ni (111) surface: ASED-MO study [J]. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 2005, 26(11): 1682-1688.

- [12]Fitzharris W D, Katzer J R, Manogue W H. Sulfur deactivation of nickel methanation catalysts [J]. 76(2): 369-384.
- [13]Aziz M, Jalil A, Triwahyono S, et al. Methanation of carbon dioxide on metal-promoted mesostructured silica nanoparticles [J]. Applied Catalysis A: General, 2014, 486:115-122.
- [14]Karelovic A, Ruiz P. CO<sub>2</sub> hydrogenation at low temperature over Rh/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts: Effect of the metal particle size on catalytic performances and reaction mechanism [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2012, 113:237-249.
- [15]Iizuka T, Tanaka Y, Tanabe K. Hydrogenation of CO and CO<sub>2</sub> over rhodium catalysts supported on various metal oxides [J]. Journal of Catalysis, 1982, 76(1): 1-8.
- [16]Schild C, Wokaun A, Koeppl R A, et al. Carbon dioxide hydrogenation over nickel/zirconia catalysts from amorphous precursors: On the mechanism of methane formation [J]. The Journal of Physical Chemistry, 1991, 95(16): 6341-6346.
- [17]Pan Q, Peng J, Sun T, et al. Insight into the reaction route of CO<sub>2</sub> methanation: Promotion effect of medium basic sites [J]. Catalysis Communications, 2014, 45:74-78.
- [18]Garbarino G, Bellotti D, Finocchio E, et al. Methanation of carbon dioxide on Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Catalytic activity and infrared study [J]. Catalysis Today, 2016, S0920586115007683.
- [19]Garbarino G, Bellotti D, Riani P, et al. Methanation of carbon dioxide on Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts at atmospheric pressure: Catalysts activation, behaviour and stability [J]. International journal of hydrogen energy, 2015, 40(30): 9171-9182.
- [20]Wang F, He S, Chen H, et al. Active site dependent reaction mechanism over Ru/CeO<sub>2</sub> catalyst toward CO<sub>2</sub> methanation [J]. Journal of the American Chemical Society, 2016, 138(19): 6298-6305.
- [21]Mai H X, Sun L D, Zhang Y W, et al. Shape-selective synthesis and oxygen storage behavior of ceria nanopolyhedra, nanorods, and nanocubes [J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2005, 109(51): 24380-24385.
- [22]Mitsuka M, Ohba T, Fukuda T, et al. Martensitic transformation in FePd alloy revealed by synchrotron radiation [J]. Materials Science and Engineering: A, 2006,

438:332-335.

[23] Albers P, Pietsch J, Parker S F. Poisoning and deactivation of palladium catalysts [J]. *Journal of Molecular Catalysis A Chemical*, 2001, 173(1-2): 275-286.

[24] Park J N, Mcfarland E W. A highly dispersed Pd-Mg/SiO<sub>2</sub> catalyst active for methanation of CO<sub>2</sub> [J]. 266(1): 92-97.

[25] Yu K P, Yu W Y, Kuo M C, et al. Pt/titania-nanotube: A potential catalyst for CO<sub>2</sub> adsorption and hydrogenation [J]. 84(1-2): 112-118.

[26] Ocampo F, Louis B, Roger A C. Methanation of carbon dioxide over nickel-based Ce<sub>0.72</sub>Zr<sub>0.28</sub>O<sub>2</sub> mixed oxide catalysts prepared by sol-gel method [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2009, 369(1-2): 90-96.

[27] Bian Z, Chan Y M, Yu Y, et al. Morphology dependence of catalytic properties of Ni/CeO<sub>2</sub> for CO<sub>2</sub> methanation: a kinetic and mechanism study [J]. *Catalysis Today*, 2018:S0920586118305455.

[28] Zhou G, Wu T, Xie H, et al. Effects of structure on the carbon dioxide methanation performance of Co-based catalysts [J]. *International journal of hydrogen energy*, 2013, 38(24): 10012-10018.

[29] Li W, Zhang A, Jiang X, et al. Low temperature CO<sub>2</sub> methanation: ZIF-67-derived Co-based porous carbon catalysts with controlled crystal morphology and size [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, 5(9): 7824-7831.

[30] Vance C K, Bartholomew C H. Hydrogenation of carbon dioxide on group viii metals: III, Effects of support on activity/selectivity and adsorption properties of nickel [J]. 7(2): 169-177.

[31] 仲华, 徐国林. 二氧化碳甲烷化催化剂的研究 I. 活性组分及担载量的选择 [J]. *哈尔滨师范大学自然科学学报*, 2001, 17(6): 54-59.

[32] 张成. CO 与 CO<sub>2</sub> 甲烷化反应研究进展 [J]. *化工进展*, 2007, (09): 61-65.

[33] Jozwiak W, Maniecki T. The activity of metal (Co, Ni, Ru, Pd) catalysts in the methanation of carbon dioxide [J]. *Przemysl Chemiczny*, 2003, 82(8-9): 714-716.

[34] Fujita S I, Takezawa N. Difference in the selectivity of CO and CO<sub>2</sub> methanation reactions [J]. *Chemical Engineering Journal*, 1997, 68(1): 63-68.

- [35] Shi P, Liu C J. Characterization of Silica Supported Nickel Catalyst for Methanation with Improved Activity by Room Temperature Plasma Treatment [J]. 2009,133(1-2): 112-118.
- [36] Yamasaki M, Habazaki H, Asami K, et al. Effect of tetragonal ZrO<sub>2</sub> on the catalytic activity of Ni/ZrO<sub>2</sub> catalyst prepared from amorphous Ni-Zr alloys [J]. Catalysis Communications,2006, 7(1): 24-28.
- [37] Liu Q, Dong X, Mo X, et al. Selective catalytic methanation of CO in hydrogen-rich gases over Ni/ZrO<sub>2</sub> catalyst [J]. Journal of Energy Chemistry,2008, 17(3): 268-272.
- [38] Chen M, Guo Z, Zheng J, et al. CO<sub>2</sub> selective hydrogenation to synthetic natural gas (SNG) over four nano-sized Ni/ZrO<sub>2</sub> samples: ZrO<sub>2</sub> crystalline phase & treatment impact [J]. 能源化学 (英文版) ,2016, 25(6): 1070-1077.
- [39] Zhao K, Wang W, Li Z. Highly efficient Ni/ZrO<sub>2</sub> catalysts prepared via combustion method for CO<sub>2</sub> methanation [J]. Journal of CO<sub>2</sub> Utilization,2016, 16:236-244.
- [40] Takano H, Shinomiya H, Izumiya K, et al. CO<sub>2</sub> methanation of Ni catalysts supported on tetragonal ZrO<sub>2</sub> doped with Ca<sup>2+</sup> and Ni<sup>2+</sup> ions [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2015, 40(26): 8347-8355.
- [41] Pan Q, Peng J, Sun T, et al. CO<sub>2</sub> methanation on Ni/Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> catalysts for the production of synthetic natural gas [J]. Fuel Processing Technology, 2014, 123(1): 166-171.
- [42] Ashok J, Ang M L, Kawi S. Enhanced activity of CO<sub>2</sub> methanation over Ni/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> catalysts: Influence of preparation methods [J]. Catalysis Today, 2016:S092058116304850.
- [43] Liu Q, Gu F, Gao J, et al. Coking-resistant Ni-ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for CO methanation [J]. Journal of Energy Chemistry, 2014, 23(6): 761-770.
- [44] Ocampo F, Louis B, Kiwi-Minsker L, et al. Effect of Ce/Zr composition and noble metal promotion on nickel based Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> catalysts for carbon dioxide methanation [J]. 2011,392(1-2): 36-44.
- [45] PAN Q, Peng J X, Sun T J, et al. Insight into the reaction route of CO<sub>2</sub> methanation: Promotion effect of medium basic sites [J]. 2014

- [46]Tada S, Shimizu T, Kameyama H, et al. Ni/CeO<sub>2</sub> catalysts with high CO<sub>2</sub> methanation activity and high CH<sub>4</sub> selectivity at low temperatures [J]. International Journal of Hydrogen Energy,2012, 37(7): 5527-5531.
- [47]Zhou G L, Liu H R, Cui K K, et al. Methanation of carbon dioxide over Ni/CeO<sub>2</sub> catalysts: Effects of support CeO<sub>2</sub> structure[J]. International journal of hydrogen energy, 2017, 42(25):16108-16117.
- [48]Konishcheva M V, Potemkin D I, Badmaev S D, et al. On the Mechanism of CO and CO<sub>2</sub> Methanation Over Ni/CeO<sub>2</sub> Catalysts [J]. Topics in Catalysis,2016, 59(15-16): 1424-1430.
- [49]Gao Z, Zhang S, MA H, et al. Surface composition change of chlorine-doped catalyst Ni (Cl<sub>x</sub>) /CeO<sub>2</sub> in methanation reaction [J]. 稀土学报(英文版),2017 ,35(10): 977-983.
- [50]Qiao B, Wang A, Yang X, et al. Single-atom catalysis of CO oxidation using Pt<sub>1</sub>/FeO<sub>x</sub> [J]. Nature Chemistry, 2011, 3(8): 634-641.
- [51]Abbet S, Sanchez A, Heiz U, et al. Acetylene cyclotrimerization on supported size-selected Pd<sub>n</sub> clusters (1 ≤ n ≤ 30): one atom is enough! [J]. Journal of the American Chemical Society, 2000, 122(14): 3453-3457.
- [52]Qiao B, Wang A, Yang X, et al. Single-atom catalysis of CO oxidation using Pt<sub>1</sub>/FeO<sub>x</sub> [J]. Nature chemistry, 2011, 3(8): 634.
- [53]Lin J, Wang A, Qiao B, et al. Remarkable performance of Ir<sub>1</sub>/FeO<sub>x</sub> single-atom catalyst in water gas shift reaction [J]. Journal of the American Chemical Society, 2013, 135(41): 15314-15317.
- [54]陈彩营. 原子层沉积法制备金属氧化物纳米材料及其性能研究 [D]; 太原理工大学, 2014.
- [55]Yan H, Cheng H, Yi H, et al. Single-Atom Pd<sub>1</sub>/Graphene Catalyst Achieved by Atomic Layer Deposition: Remarkable Performance in Selective Hydrogenation of 1,3-Butadiene [J]. Journal of the American Chemical Society,2015, 137(33): 10484-10487.
- [56]Sun S, Zhang G, Gauquelin N, et al. Single-atom catalysis using Pt/graphene achieved through atomic layer deposition [J]. Scientific reports, 2013, 3(1): 1-9.



- [57]Zhang G, Jia Y, Zhang C, et al. A general route via formamide condensation to prepare atomically dispersed metal–nitrogen–carbon electrocatalysts for energy technologies [J]. *Energy & Environmental Science*, 2019, 12(4): 1317-1325.
- [58]Shang X, Wang X, Nie W, et al. Facile strategy for synthesis of mesoporous crystalline  $\gamma$ -alumina by partially hydrolyzing aluminum nitrate solution [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(45): 23806-23814.
- [59]Du X, Zhang D, Shi L, et al. Morphology Dependence of Catalytic Properties of Ni/CeO<sub>2</sub> Nanostructures for Carbon Dioxide Reforming of Methane [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116(18): 10009–10016.
- [60]Zhao C, Dai X, Yao T, et al. Ionic Exchange of Metal-Organic Frameworks to Access Single Nickel Sites for Efficient Electroreduction of CO<sub>2</sub> [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(24): 8078-8081.
- [61]Görlin M, Araujo J F D, Schmies H, et al. Tracking Catalyst Redox States and Reaction Dynamics in Ni-Fe Oxyhydroxide Oxygen Evolution Reaction Electrocatalysts: The Role of Catalyst Support and Electrolyte pH [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(5): 2070-2082.
- [62]Lopez J M, Gilbank A L, Garcia T, et al. The prevalence of surface oxygen vacancies over the mobility of bulk oxygen in nanostructured ceria for the total toluene oxidation[J]. *Applied Catalysis B-environmental*, 2015: 403-412.
- [63]Torrentemurciano L, Gilbank A L, Puertolas B, et al. Shape-dependency activity of nanostructured CeO<sub>2</sub> in the total oxidation of polycyclic aromatic hydrocarbons[J]. *Applied Catalysis B-environmental*, 2013: 116-122.
- [64]Naganuma T, Traversa E. Stability of the Ce<sup>3+</sup> valence state in cerium oxide nanoparticle layers [J]. *Nanoscale*, 2012, 4(16): 4950-4953.
- [65]Wang F, Wei M, Evans D G, et al. CeO<sub>2</sub>-based heterogeneous catalysts toward catalytic conversion of CO<sub>2</sub>[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2016, 4(16): 5773-5783.
- [66]Liu L, Yao Z, Deng Y, et al. Morphology and Crystal–Plane Effects of Nanoscale Ceria on the Activity of CuO/CeO<sub>2</sub> for NO Reduction by CO[J]. *Chemcatchem*, 2011, 3(6): 978-989.

- [67] Wang N, Qian W, Chu W, et al. Crystal-plane effect of nanoscale CeO<sub>2</sub> on the catalytic performance of Ni/CeO<sub>2</sub> catalysts for methane dry reforming[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2016, 6(10): 3594-3605.
- [68] Nematollahi B, Rezaei M, Lay E N, et al. Preparation of highly active and stable NiO–CeO<sub>2</sub> nanocatalysts for CO selective methanation[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015, 40(27): 8539-8547.
- [69] 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: 220-236.
- [70] Tang K, Liu W, Li J, et al. The Effect of Exposed Facets of Ceria to the Nickel Species in Nickel-Ceria Catalysts and Their Performance in a NO + CO Reaction.[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(48): 26839-26849.
- [71] Bian L, Zhang L, Xia R, et al. Enhanced low-temperature CO<sub>2</sub> methanation activity on plasma-prepared Ni-based catalyst[J]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2015: 1189-1194.
- [72] Lee S M, Lee Y H, Moon D H, et al. Reaction Mechanism and Catalytic Impact of Ni/CeO<sub>2-x</sub> Catalyst for Low-Temperature CO<sub>2</sub> Methanation[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2019.

## 攻读硕士学位期间取得的学术成果

[1] 一种活性金属在载体中呈原子级分散的负载型催化剂及其制备方法和用途, 国际专利申请号: PCT/CN2019/092290, 申请人: 张国新、张颖、孙晓明、白爽、陈建雯

[2] 一种金属呈原子级分散的金属-氮碳材料、其制备方法及其用途, 国内专利申请号: 201910541097.X, 申请人: 张国新、张颖、孙晓明、白爽、陈建雯

## 致 谢

时光匆匆，三年研究生生活转瞬即逝，我也即将离开校园这片沃土，踏入社会。进入阎子峰教授的课题组，我感受到了浓浓的学术氛围与探索求知的精神；亲自做实验，锻炼了我的动手能力与自主操作能力；学习新的物理化学表征手段，我了解了多种分析手法，见识了多种表征仪器，学到了丰富的表征知识；处理实验数据，从刚开始的一头雾水、无从下手到后来有条不紊游刃有余，我掌握了更多分析问题，解决问题的能力，毕业论文的撰写，令我的逻辑思维能力和表达能力的得到了锻炼。这一切都是有了老师同学的热心帮助，才使我的实验研究得以顺利进展。

首先，最要感谢的人还是孙晓明老师和我的导师张颖老师及张国新老师，感谢三位老师对我的关心和悉心指导。在日常学习中，张老师能时时关注我的研究进展情况，定期组织总结汇报，并且在我实验遇到瓶颈的时候耐心和我一起分析解决问题，使我的研究得以顺利进行。与张老师接触的三年里，我感受到了张老师作为一名学者，严谨治学的态度与灵活善思的创新能力；作为一名导师，对学生关心爱护和认真负责的态度。此外，我要感谢课题组中其师兄师姐的帮助和关心，令我可以圆满完成实验。感谢学校仪器分析中心的各位老师们在样品分析等工作中给予我的指导和帮助。

感谢我的父母对我的关心与爱护，期待与信任，让我在成长之路上能够走得如此安心与坚定，让我能够走向更广阔的未来；感谢我的她，潘女士在我失落悲伤时对我的鼓励与支持，在我成功喜悦时与我分享和庆祝。你们是最坚强的后盾。

最后，再次感谢母校石大给予了我一个如此好的平台，让我能够学到丰富夯实的专业知识，使我能在知识的高山上攀登，探索；让我遇到热情友善的老师和同学，对我的成长给予了无私的帮助，让我拥有一个如此美好难忘的研究生生涯。