



移动扫码阅读

宋琪,冉锐,吴晓东,等. 氨蒸发法制备用于甲烷干重整反应的高活性 Ni 催化剂[J]. 能源环境保护, 2021, 35(6): 18-25.

SONG Qi, RAN Rui, WU Xiaodong, et al. Preparation of highly-active Ni catalysts by ammonia evaporation method for dry reforming of methane[J]. Energy Environmental Protection, 2021, 35(6): 18-25.

氨蒸发法制备用于甲烷干重整反应的高活性 Ni 催化剂

宋琪,冉锐*,吴晓东,翁端

(清华大学材料学院,北京 100084)

摘要:采用氨蒸发法制备了以 KIT-6 介孔二氧化硅负载的 Ni 催化剂,并将其应用于甲烷干重整反应。通过调整氨水浓度并与浸渍法对比,考察了制备方法、工艺参数对催化剂稳定性和抗积碳性能的影响。经 ICP-OES、XRD、 N_2 等温吸脱附、TEM、 H_2 -TPR、Raman、TGA/DSC 等表征分析发现,使用氨蒸发法能够形成层状硅酸镍,促进 Ni 高度分散在介孔孔道内并有效防止积碳;采用浓度为 28% 和 20% 的氨水制备的催化剂样品具有优异的催化活性和抗积碳能力,在 700 °C 时的甲烷干重整反应中对 CH_4 和 CO_2 的转化率分别约为 85% 和 91%,几乎没有积碳;当氨水浓度降低至 10% 时,形成过量的层状硅酸镍以致孔结构破坏,反应后出现严重积碳;采用传统浸渍法导致 Ni 颗粒大量团聚堆积在载体外表面,同样出现严重积碳。

关键词: 甲烷干重整;氨蒸发法;介孔载体;高分散 Ni;限域效应

中图分类号: X511

文献标识码: A

文章编号: 1006-8759(2021)06-0018-08

Preparation of highly-active Ni catalysts by ammonia evaporation method for dry reforming of methane

SONG Qi, RAN Rui*, WU Xiaodong, WENG Duan

(School of Material Science and Technology, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: Ammonia evaporation method was employed to prepare Ni catalysts loaded on KIT-6 mesoporous silica for the dry reforming of methane. The influence of preparation method and process parameters on the stability and coke resistance of the catalysts were investigated, by comparing the catalysts prepared with different ammonia concentration as well as that with impregnation method. Characterization and analysis including ICP-OES, XRD, N_2 isothermal adsorption-desorption, TEM, H_2 -TPR, Raman and TGA/DSC were carried out. It was found that Ni phyllosilicate was formed by using ammonia evaporation method, which promoted the high dispersion of Ni in the mesopores and effectively prevented carbon deposition. Catalysts prepared with 28% and 20% ammonia presented excellent catalytic activity and coke resistance. The conversion of CH_4 and CO_2 in the methane dry reforming reaction at 700 °C was ca. 85% and ca. 91%, respectively, with almost no carbon deposition. When the ammonia concentration was reduced to 10%, the formation of excessive Ni phyllosilicate destroyed the mesoporous structure, leading to severe carbon deposition. The same situation happened to the catalyst prepared by impregnation method owing to the agglomeration of Ni particles on the external surface of the support.

Key Words: Dry reforming of methane; Ammonia evaporation method; Mesoporous support; Highly-dispersed Ni; Confinement effect

收稿日期: 2021-10-13; 责任编辑: 金丽丽

第一作者简介: 宋琪(1996-), 女, 内蒙古乌海人, 博士研究生, 主要从事镍基介孔甲烷干重整催化材料的开发。

E-mail: sq17@mails.tsinghua.edu.cn

通讯作者简介: 冉锐(1983-), 女, 贵州铜仁人, 副研究员, 主要从事环境催化材料研究。E-mail: ranr@tsinghua.edu.cn

0 前 言

随着化石能源这类不可再生能源的持续消耗和全球气候变暖的加剧,世界各国都在采取措施减少温室气体排放,我国也提出了力争在 2030 年实现碳达峰、2060 年实现碳中和的目标。甲烷干重整(DRM)反应($\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}_2 + 2\text{CO}$)是温室气体减排和资源化利用的一条重要路线^[1-3],其可以将两种主要的温室气体(CH_4 和 CO_2)转化为一种重要的化工原料——合成气(H_2 和 CO),它可以进一步用于生产液体燃料(费托合成)和其他化学品(二甲醚、甲醇和乙酸等)^[4-5]。用于该反应的主要催化剂有贵金属催化剂(Rh、Ru、Pt、Pd、Ir)和过渡金属催化剂(Co、Ni)^[6-7]。贵金属催化剂有优异的催化性能,但受限于原料稀少、成本高昂^[8]。相比于贵金属催化剂,Ni 基催化剂原料充足、廉价易得,在过渡金属催化剂中有较高的催化活性,被认为是最有前景的 DRM 催化剂之一^[9]。但与此同时,Ni 颗粒在高温下容易烧结长大,且抗积碳性能不够理想,难以满足应用要求^[10]。

许多研究表明,减小金属 Ni 的尺寸、提高 Ni 颗粒分散度、增强金属-载体相互作用有助于提高 Ni 催化剂的稳定性和抗积碳性能^[11-13]。其中,使用介孔载体和合适的制备方法是两种重要的手段。通过合适的方法将活性金属负载进入介孔载体的孔道内后,可以得到较强的金属-载体间相互作用,进而获得较小的金属颗粒尺寸、较高的分散度和较强的抗烧结能力,这被称为介孔载体的“限域效应”^[14-15]。许多文献都报道了使用介孔载体后 Ni 催化剂的催化活性和抗积碳性能有大幅提升^[16-18]。氨蒸发法是一种简便易行的制备方法,使用这种方法进行 Ni 负载,可通过形成层状硅酸镍(通常为 $\text{Ni}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ 或 $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$)^[19]增强金属-载体相互作用、促进 Ni 的分散,从而获得突出的催化性能^[20-21],但针对氨蒸发法制备的工艺参数优化少有报道。

本研究以 KIT-6 介孔二氧化硅为载体,调整氨蒸发制备过程中的氨水浓度,并与传统浸渍法制备的参比样品进行对比研究,分析制备工艺对介孔载体 Ni 基催化剂的影响,为具有优异稳定性和抗积碳性能 DRM 催化剂的高效制备提供借鉴方案。

1 材料和方法

1.1 催化剂的制备

KIT-6 介孔二氧化硅载体按如下步骤合成。将 6 g P123(美国 Sigma-Aldrich 公司)溶于 10 g 浓盐酸(37.5%,北京化工厂)和 200 g 去离子水中,40 ℃搅拌 8~10 h 后,加入 6 g 正丁醇(北京化工厂)并在 35 ℃搅拌 1 h。接下来,向溶液中逐滴加入 12.9 g 硅酸四乙酯(阿拉丁),在 35 ℃继续搅拌 24 h。之后将混合物转移至不锈钢高压水热釜中,在 80 ℃水热反应 24 h,然后冷却、抽滤、洗涤、干燥(80 ℃,24 h),空气气氛 550 ℃煅烧 6 h,最终获得 KIT-6 介孔载体。

Ni 在介孔载体上的负载采用氨蒸发法。将 0.495 5 g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (北京化工厂)溶于 150 g 去离子水,逐滴加入 20 mL 浓度分别为 28%、20%和 10%的氨水(现代东方),随后加入 1.0 g 前述合成的 KIT-6 载体,所得混合物在 50 ℃水浴加热 6 h 后过滤、洗涤,110 ℃干燥过夜,最后在空气气氛下 750 ℃煅烧 5 h,得到的样品依据氨水浓度的不同分别命名为 Ni/KIT-28AE、Ni/KIT-20AE 和 Ni/KIT-10AE。此外,使用相同的载体并采用等体积浸渍法制备了参比催化剂样品,命名为 Ni/KIT-IMP。

1.2 催化剂的表征

催化剂的 Ni 含量由电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)测定(美国 Varian Vista MPX 光谱仪),测定结果如表 1 所示,催化剂的实际 Ni 含量在 6%~9%(质量比)的范围。

X 射线衍射(XRD)光谱使用德国 Bruker D8 Advance A25 衍射仪($\text{Cu K}\alpha$ 射线源,管电压 40 kV,管电流 40 mA),以 6°/min 的速率和 0.02°的步长从 10°~90°进行连续扫描。小角度 XRD 光谱由日本 Rigaku D/Max-2500/PC 衍射仪以 0.02°的步长从 0.6°~5°采集。透射电子显微镜(TEM)图像在日本 JEM-2100 透射电镜上观察得到,加速电压 200 kV。

催化剂的比表面积、孔体积和孔径在北京精微高博 JW-BK122F 吸附仪上测定。取 0.1 g 左右的样品在 220 ℃脱气处理 1 h 后,开始 N_2 等温吸附脱附实验。随后采用 BET 方程计算比表面积,采用 BJH 模型计算累积孔体积和平均孔径。

H_2 程序升温还原(H_2 -TPR)实验在美国 Micromeritics AutoChem II 2920 型化学吸附仪上进

行。将 100 mg 样品装入 U 型管中,在 300 ℃ 氦气预处理 1 h 后,通入 50 mL/min 的 10% H_2/Ar ,以 10 ℃/min 的升温速率从 50 ℃ 升至 900 ℃,由热导检测器 (TCD) 检测 H_2 信号并以氧化银 (Ag_2O) 为标准计算 H_2 的消耗量。

使用法国 Horiba LabRam HR Evolution 光谱仪对反应后的样品进行拉曼光谱 (Raman) 分析。激光波长为 532 nm,功率 3.25 mW,扫描时间 120 s。对反应后的样品进行热重-差热分析 (瑞士 Mettler Toledo TGA/DSC 分析仪)。将样品放在氧化铝坩埚中,通入 50 mL/min 的空气气流,以 10 ℃/min 的速率从室温加热到 900 ℃,与此同时仪器中通有 20 mL/min 的 N_2 作为保护气。

1.3 催化剂的性能测试

催化剂的 DRM 反应活性和稳定性在内径为 4 mm 的常压固定床反应器上测定。每次反应中,将 100 mg 造粒后的催化剂 (40~60 目) 放入石英管中间,两端用石英棉固定。反应前,催化剂在 700 ℃ 下 50% H_2/N_2 (40 mL/min) 中原位还原 30 min。随后引入反应气氛 $CH_4/CO_2/N_2$,其体积比为 $CH_4:CO_2:N_2=1:1:2$,流量 40 mL/min,质量空速 (GHSV) 24 000 mL/(g_{cat}·h)。稳定性测试在 700 ℃ 下持续进行 15 h,所得产物使用气相色谱仪 (美国 Agilent 7890B) 进行分析。气相色谱仪装配有 TDX-01 和 HP-PLOT Q 两根色谱柱,分别与热导检测器 (TCD) 和火焰离子化检测器 (FID) 相连

接。 CH_4 和 CO_2 的转化率以及 H_2/CO 比根据以下公式分别计算:

$$X_{CH_4} = \frac{F_{CH_4,in} - F_{CH_4,out}}{F_{CH_4,in}} \times 100\% \quad (1)$$

$$X_{CO_2} = \frac{F_{CO_2,in} - F_{CO_2,out}}{F_{CO_2,in}} \times 100\% \quad (2)$$

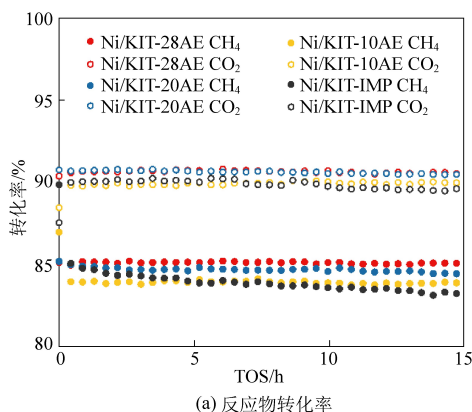
$$R_{H_2/CO} = F_{H_2,out} / F_{CO,out} \quad (3)$$

其中, F_{in} 和 F_{out} 分别代表反应物和产物中相应物质的浓度。

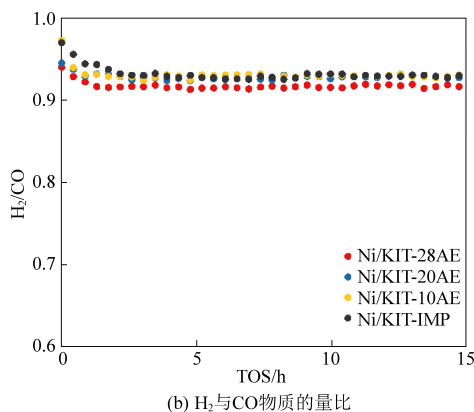
2 结果与讨论

2.1 催化剂的催化性能

不同氨水浓度制备得到的催化剂在 700 ℃ 时的甲烷干重整反应结果见图 1。从图 1(a) 可以看出,使用氨蒸发法制备的三个样品间活性差异不大,在 15 h 的反应过程中基本保持稳定。其中 28AE 和 20AE 样品的 CH_4 转化率约为 85%, CO_2 转化率约为 91%。10AE 样品的 CH_4 和 CO_2 转化率略低,分别为 84% 和 90%。使用浸渍法制备的样品 IMP,其 CH_4 转化率在反应期间出现了明显的下降,表明其稳定性较差。对于所有催化剂, CO_2 的转化率略高于 CH_4 的转化率,这是由于逆水煤气 (RWGS) 反应的发生^[17],该反应消耗 H_2 并生成 CO ,这同时会导致产物中 H_2 与 CO 的比值小于 1 (见图 1(b))。



(a) 反应物转化率



(b) H_2 与 CO 物质的量比

图 1 催化剂在 700 ℃ 时的甲烷干重整反应催化性能

Fig.1 Catalytic performance of the catalysts for DRM at 700 ℃

2.2 催化剂的结构与形貌

图 2(a) 和图 2(b) 分别为新鲜催化剂和反应后催化剂的 XRD 谱图。所有样品在 20°~30° 均表现出一个宽峰,这是无定形 SiO_2 的特征峰^[22]。在新鲜催化剂中,使用氨蒸发法制备的三个样品均呈现出 2θ 位于 34.1°、36.7° 和 60.5° 的层状硅酸

镍的特征峰 (PDF No. 49-1859), 它们的峰宽较宽、峰强较弱,表明层状硅酸镍晶粒细小,呈高分散状态^[21]。而使用浸渍法制备得到的样品 IMP, 呈现出 2θ 位于 37.2°、43.3°、62.9°、75.4° 和 79.4° 的 NiO 的特征峰 (PDF No. 47-1049), 其峰强而尖锐,表明 NiO 结晶程度较高,且晶粒尺寸较大。反

应后的样品均呈现出 2θ 位于 44.5° 、 51.7° 和 76.5° 的金属 Ni 的特征峰 (PDF No. 04-0850), 其中 28AE 和 20AE 样品的峰强较弱, 10AE 样品的峰强相比前两者有所增强, IMP 样品的峰强最强, 这

说明在 10AE 和 IMP 中, Ni 颗粒均有一定程度的烧结长大。同时, 在 10AE 和 IMP 中还观察到了位于 26.2° 的碳的特征峰, 表明两者积碳程度较为严重。

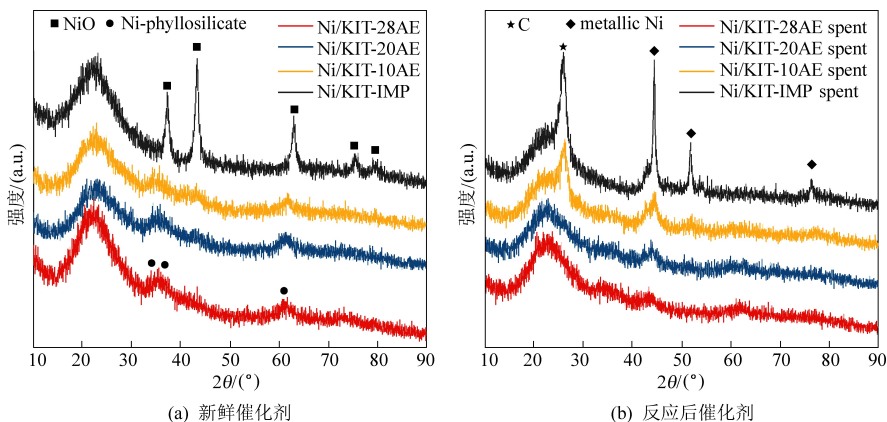


图 2 催化剂 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of catalysts

为了表征介孔孔道的有序程度, 本研究还对新鲜样品进行了小角度 XRD 分析, 如图 3 所示。通过对比不同样品与 KIT-6 载体的衍射峰可以看出, 使用浸渍法可以较好地保存 KIT-6 载体的有序六方介孔孔道, 而氨蒸发法对有序孔道有一定程度的破坏, 这可能是由于合成过程中氨水处理导致部分 KIT-6 转变成无定形的无序 SiO_2 , 或是 KIT-6 中骨架硅壁溶解形成层状硅酸镍^[23]。随着氨水浓度的降低, 破坏程度逐渐加重。

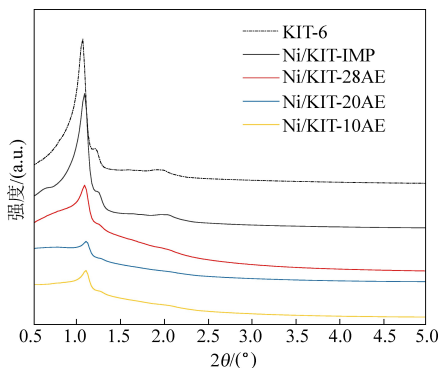


图 3 新鲜催化剂的小角度 XRD 图谱

Fig.3 Low-angle XRD patterns of the fresh catalysts

图 4(a) 和图 4(b) 分别为反应前后催化剂的 N_2 等温吸脱附曲线。KIT-6 介孔载体表现出典型的 IV 型吸附曲线 H1 型回滞环, 新鲜的 IMP 样品完好地保持了与载体相似的吸附曲线, 表明其结构完整性较高, 这与小角度 XRD 表征的结果一致。28AE、20AE 和 10AE 基本形成了 H1 型回滞环, 但 10AE 样品的回滞环变形严重, 说明 10AE 的孔结构出现部分坍塌和破坏。对应地, 表 1 给

出了载体和催化剂反应前后的比表面积、孔体积数据。负载 Ni 之后, 各催化剂的比表面积均有一定程度的下降, 28AE 和 20AE 样品的比表面积略低于 10AE 和 IMP, 说明 Ni 可能进入孔道造成比表面积减小。经过 15 小时 DRM 反应后, 使用氨蒸发法制备的三个样品的 N_2 等温吸脱附曲线没有明显变化, 而 IMP 样品的吸附曲线变化明显, 表明该样品出现了明显的孔道破坏。从表 1 也可以看出, 反应后 IMP 样品的比表面积和孔体积大幅下降, 结合反应后 XRD 的结果, 这可能是由于 Ni 的烧结长大和严重的积碳堵塞了介孔孔道。

图 5 为载体和新鲜催化剂的 TEM 图像。未负载 Ni 的 KIT-6 载体呈现出规则的六方介孔孔道。使用浸渍法负载的样品虽孔道结构保存完好, 但 NiO 颗粒有明显的团聚, 粒径在 20~70 nm 不等。使用氨蒸发法负载的样品看不见清晰的孔道, 而是形成了大量“松散”分布的纤维状微结构, 即层状硅酸镍^[20]。随着氨水浓度的降低, 形成的纤维状结构变得更粗、更长, 这可能是 10AE 样品孔道结构破坏严重的主要原因。

2.3 催化剂的程序升温还原

图 6 为新鲜催化剂的 H_2 -TPR 曲线, 用于表征催化剂的氧化还原性质和活性金属与载体的相互作用。对 H_2 -TPR 结果进行分峰拟合, 四个样品呈现出相似的还原过程, 其中 400°C (峰 I) 和 600°C (峰 II) 左右的峰分别对应于堆积在外表面的大颗粒 NiO 的还原和镶嵌在孔道内的小颗粒 NiO 的还原^[24-25]。此外, 氨蒸发法制备的样品在

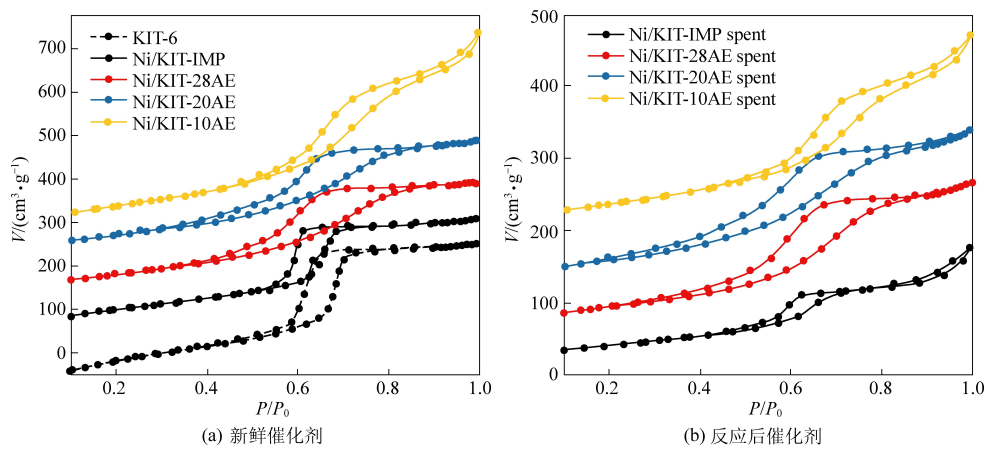


图 4 催化剂 N₂等温吸脱附曲线

Fig.4 N₂ adsorption-desorption isotherms of catalysts

表 1 载体和催化剂的物理化学性质

Table 1 Physico-chemical properties of the support and catalysts

催化样品	比表面积 [*] /(m ² ·g ⁻¹)	孔体积 [*] /(cm ³ ·g ⁻¹)	孔径 [*] /nm	Ni 负载量(质量比) ^{**} /%
KIT-6	554	0.66	5.5	—
Ni/KIT-IMP	379/148	0.51/0.29	5.2/4.7	6.4
Ni/KIT-28AE	293/160	0.50/0.38	5.2/5.7	8.3
Ni/KIT-20AE	266/167	0.52/0.42	5.7/5.2	9.0
Ni/KIT-10AE	358/207	0.84/0.49	5.3/5.2	8.4

* 由 N₂等温吸脱附测得,新鲜/反应后催化剂

** 由 ICP-OES 测得

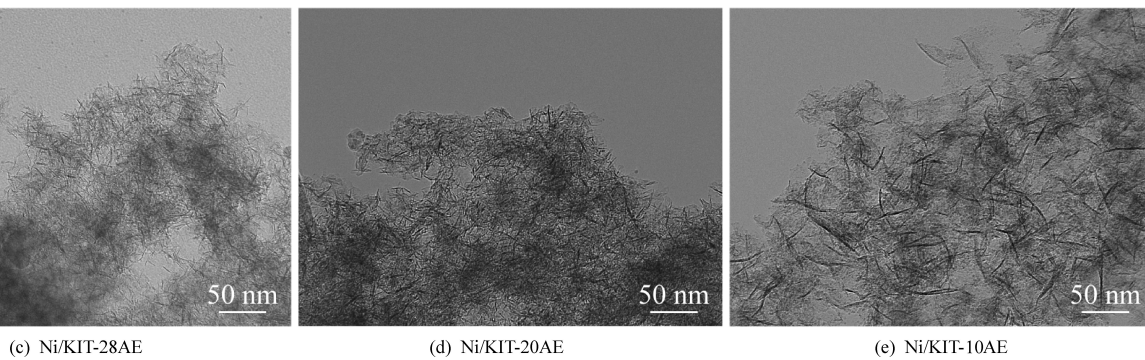
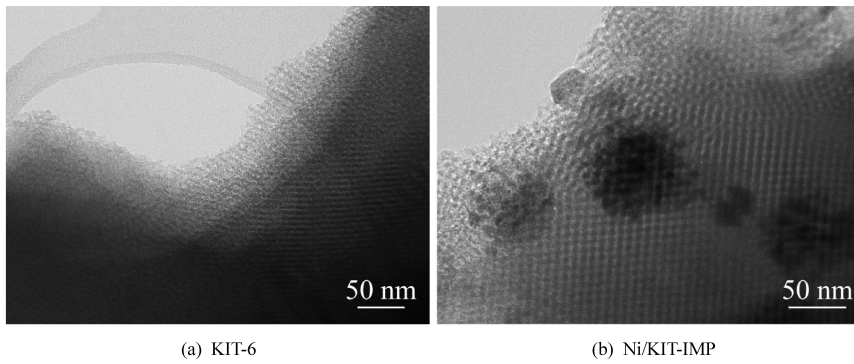


图 5 载体和新鲜催化剂的 TEM 图像

Fig.5 TEM images of the support and the fresh catalysts

700 ℃左右还有一个还原峰(峰Ⅲ),但在浸渍法 制备的样品的 H₂-TPR 曲线中并未观察到,这是

由于 700 ℃ 左右的还原峰归属于与载体相互作用很强的层状硅酸镍的还原^[22, 26], 如前 XRD 和 TEM 结果验证, 这类物相仅存在于氨蒸发法制备的样品中。不同还原峰的峰面积所占比例见表 2, IMP 样品中外表面大颗粒 NiO 的还原(峰 I)占比较高, 表明大部分 NiO 颗粒没有进入孔道, 与载体相互作用较弱。氨蒸发法制备的三个样品中, 10AE 样品层状硅酸镍的还原峰(峰 III)占比最高, 这再次表明该样品中 Ni 主要以层状硅酸镍形式存在, 与 TEM 观察到的结果一致。

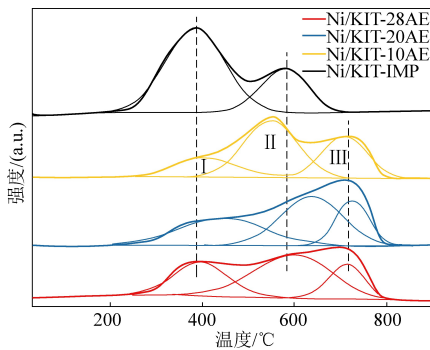


图 6 新鲜催化剂的 H_2 -TPR 曲线

Fig.6 H_2 -TPR curves of the fresh catalysts

表 2 H_2 -TPR 结果中不同峰面积的比例

Table 2 Proportion of different peaks in the H_2 -TPR curves

催化样品	峰 I / %	峰 II / %	峰 III / %
Ni/KIT-IMP	71.2	28.8	—
Ni/KIT-28AE	27.7	52.5	19.8
Ni/KIT-20AE	33.5	44.7	21.8
Ni/KIT-10AE	18.6	49.9	31.5

2.4 反应后催化剂的积碳表征

为了进一步研究催化剂样品间抗积碳性能的

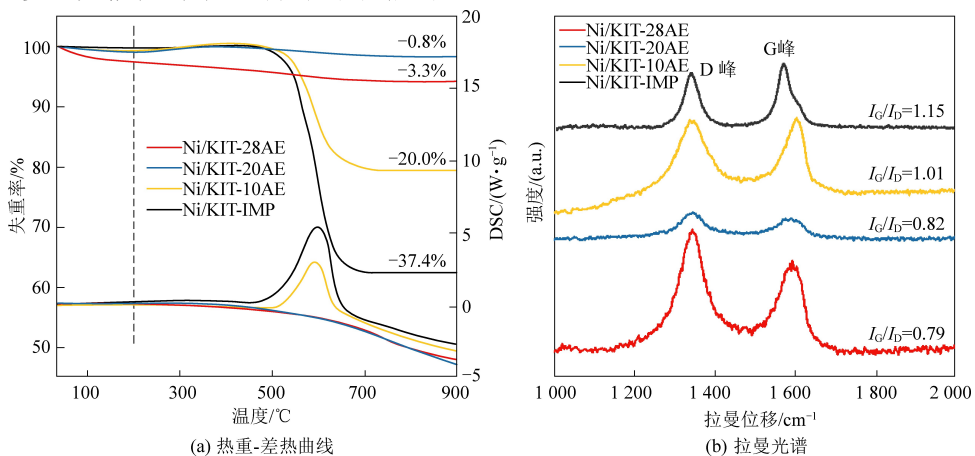


图 7 反应后催化剂的热重-差热曲线和拉曼光谱

Fig.7 The TGA/DSC curves and the Raman spectra of the spent catalysts

差异, 对反应后的催化剂进行了热重-差热和拉曼光谱分析, 结果如图 7 所示。催化剂的热失重主要是由升温过程中水分蒸发、杂质脱附(前两者多发生在 200 ℃ 以前)以及 DRM 反应中形成的碳物种的氧化引起的^[17], 因此以 200 ℃ 时的重量为基准重量计算失重率。从图 7(a)的热重-差热曲线可以发现, 28AE 和 20AE 样品几乎没有失重, 表明其优异的抗积碳性能, 这得益于介孔孔道的限域效应, 该效应能够提供阻碍碳纳米管生长的物理屏障^[22, 24]。IMP 样品的 TG 曲线在 500 ℃ 以上出现了显著的下落台阶, 到 700 ℃ 时其失重比例高达 37.4%, 表明这个样品在之前的 DRM 反应过程中积碳严重。10AE 样品同样表现出较多的失重, 其主要原因可能是孔结构的坍塌破坏和 Ni 颗粒在外表面的堆积。通过图 7(b)中的拉曼光谱可以分析碳物种的存在形态, 四个样品均呈现出分别位于 1 344 cm^{-1} 和 1 580 cm^{-1} 的两个峰, 这是典型的碳的拉曼峰。前者被称为 D 峰, 归属于活跃的无序碳, 易在反应过程中被消除; 后者被称为 G 峰, 归属于较稳定的有序石墨碳, 不易在反应过程中被消除^[27]。G 峰与 D 峰的强度比值(即 I_G/I_D)可以用来评估积碳的石墨化程度^[28], 比值越高的表明有更多石墨化积碳。分析发现, 28AE 和 20AE 的 I_G/I_D 值接近, IMP 的 I_G/I_D 值最高, 10AE 次之。这表明, 28AE 和 20AE 的积碳形态上石墨化程度低, 相对活跃, 容易反应; IMP 样品不仅积碳数量最多, 积碳成分中也有最高比例的石墨化积碳; 10AE 样品也有较多的积碳和较高比例的石墨化积碳。此二者的抗积碳性能较差, 这可能与 Ni 的团聚和孔结构的破坏有关。

影响积碳情况的一个重要因素是活性金属的尺寸^[29]。当表面碳浓度较高时,它们首先以活性金属为核心形核生长,将其包裹,随后碳原子沿着 C-Ni 界面不断扩散,逐渐生长为晶须碳^[30]。小尺寸的金属颗粒可以阻碍表面碳的形核,从而改变积碳类型。在本研究中,通过氨蒸发法将活性金属 Ni 负载在 KIT-6 介孔二氧化硅载体的孔道内后,一方面如前所述,介孔孔道提供了阻碍碳纳米管生长的物理屏障;另一方面,介孔孔道的空间限制和形成层状硅酸镍带来的强金属-载体相互作用有利于将 Ni 稳定在较小尺寸,这便是 28AE 和 20AE 样品抗积碳性能优异的原因,同时也是介孔载体限域效应的体现。对于 10AE,过粗过长的层状硅酸镍严重破坏了介孔载体的孔道结构,使其丧失了介孔载体限域效应的优势,表现出反应后 Ni 的烧结和严重积碳。而 IMP 样品由于采用浸渍法负载 Ni,大部分 Ni 颗粒没有进入介孔孔道内部,而是以团聚状的大颗粒分布在载体外表面,与载体相互作用较弱,因此出现最多的积碳,积碳的石墨化程度最高,反应后 Ni 更是进一步烧结长大。

3 结 论

利用氨蒸发法通过调整不同氨水浓度制备了 KIT-6 介孔二氧化硅载体负载的 Ni 催化剂,用于甲烷干重整反应。相较于传统浸渍法,使用高浓度氨水的氨蒸发法制备的催化剂中形成了颗粒细小的层状硅酸镍,促进了 Ni 分散在孔道内,增强了金属-载体间相互作用,有利于介孔载体充分发挥限域效应。但当氨水浓度调低,形成的层状硅酸镍增多、变粗变长,载体的孔结构遭到了严重破坏,抗积碳能力相较于传统浸渍法没有明显优势。

参考文献

- [1] Jiang C, Loisel E, Cullen D A, et al. On the enhanced sulfur and coking tolerance of Ni-Co-rare earth oxide catalysts for the dry reforming of methane [J]. *Journal of Catalysis*, 2021, 393: 215-229.
- [2] Lu Y, Guo D, Zhao Y, et al. Enhanced performance of xNi@yMo-HSS catalysts for DRM reaction via the formation of a novel SiMoO_x species [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 291: 120075.
- [3] Wu Z, Yang B, Miao S, et al. Latticestrained Ni-Co alloy as a high-performance catalyst for catalytic dry reforming of methane [J]. *ACS Catalysis*, 2019: 2693-2700.
- [4] Damaskinos C M, Zavašnik J, Djinović P, et al. Dry reforming of methane over Ni/Ce_{0.8}Ti_{0.2}O_{2-δ}: The effect of Ni particle size on the carbon pathways studied by transient and isotopic techniques [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 296: 120321.
- [5] Yentekakis I V, Goula G, Hatzisymeon M, et al. Effect of support oxygen storage capacity on the catalytic performance of Rh nanoparticles for CO₂ reforming of methane [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 243: 490-501.
- [6] Yentekakis I V, Panagiotopoulou P, Artemakis G. A review of recent efforts to promote dry reforming of methane (DRM) to syngas production via bimetallic catalyst formulations [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 296: 120120.
- [7] Lyu Y, Jocz J, Xu R, et al. Nickel speciation and methane dry reforming performance of Ni/Ce_xZr_{1-x}O₂ prepared by different synthesis methods [J]. *ACS Catalysis*, 2020, 10 (19): 11235-11252.
- [8] Zhang J, Li F. Coke-resistant Ni@SiO₂ catalyst for dry reforming of methane [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, 176-177: 513-521.
- [9] Marinho A L A, Rabelo-Neto R C, Epron F, et al. Embedded Ni nanoparticles in CeZrO₂ as stable catalyst for dry reforming of methane [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 268: 118387.
- [10] Dong J, Fu Q, Li H, et al. Reaction-induced strong metal-support interactions between metals and inert boron nitride nanosheets [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2020, 142 (40): 17167-17174.
- [11] Bian Z, Das S, Wai M H, et al. A review on bimetallic Nickel-based catalysts for CO₂ reforming of methane [J]. *ChemPhysChem*, 2017, 18 (22): 3117-3134.
- [12] Aramouni N A K, Touma J G, Tarboush B A, et al. Catalyst design for dry reforming of methane: Analysis review [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2018, 82: 2570-2585.
- [13] Wang H, Dong X, Zhao T, et al. Dry reforming of methane over bimetallic Ni-Co catalyst prepared from La (Co_xNi_{1-x})_{0.5}Fe_{0.5}O₃ perovskite precursor: Catalytic activity and coking resistance [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 245: 302-313.
- [14] Li Z W, Das S, Hongmanorom P, et al. Silica-based micro- and mesoporous catalysts for dry reforming of methane [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2018, 8 (11): 2763-2778.
- [15] Zhang X H, Zhang L, Peng H G, et al. Nickel nanoparticles embedded in mesopores of AISBA-15 with a perfect peasecod-like structure: A catalyst with superior sintering resistance and hydrothermal stability for methane dry reforming [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 224: 488-499.
- [16] 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.
- [17] Li K, Chang X, Pei C, et al. Ordered mesoporous Ni/La₂O₃

- catalysts with interfacial synergism towards CO₂ activation in dry reforming of methane [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 259: 118092.
- [18] Salazar Hoyos L A, Faroldi B M, Cornaglia L M. A coke-resistant catalyst for the dry reforming of methane based on Ni nanoparticles confined within rice husk-derived mesoporous materials [J]. *Catalysis Communications*, 2020, 135: 105898.
- [19] Lu Y, Guo D, Zhao Y, et al. Confined high dispersion of Ni nanoparticles derived from nickel phyllosilicate structure in silicalite-2 shell for dry reforming of methane with enhanced performance [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2021, 313: 110842.
- [20] Wang X, Zhu S, Wang S, et al. Ni nanoparticles entrapped in nickel phyllosilicate for selective hydrogenation of guaiacol to 2-methoxycyclohexanol [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2018, 568: 231-241.
- [21] Hongmanorom P, Ashok J, Zhang G, et al. Enhanced performance and selectivity of CO₂ methanation over phyllosilicate structure derived Ni-Mg/SBA-15 catalysts [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 282: 119564.
- [22] Das S, Ashok J, Bian Z, et al. Silica-Ceria sandwiched Ni core-shell catalyst for low temperature dry reforming of biogas: Coke resistance and mechanistic insights [J]. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2018, 230: 220-236.
- [23] Zhang Q, Wang M, Zhang T, et al. A stable Ni/SBA-15 catalyst prepared by the ammonia evaporation method for dry reforming of methane [J]. *RSC Advances*, 2015, 5 (114): 94016-94024.
- [24] Peng H, Zhang X, Han X, et al. Catalysts in Coronas: Asurface spatial confinement strategy for high-performance catalysts in methane dry reforming [J]. *ACS Catalysis*, 2019 (9): 9072-9080.
- [25] Wu P, Tao Y, Ling H, et al. Cooperation of Ni and CaO at interface for CO₂ reforming of CH₄: A combined theoretical and experimental study [J]. *ACS Catalysis*, 2019 (9): 10060-10069.
- [26] Bian Z, Kawi S. Sandwich-like Silica@Ni@Silica multicore-shell catalyst for the low-temperature dry reforming of methane: Confinement effect against carbon formation [J]. *ChemCatChem*, 2018, 10 (1): 320-328.
- [27] Song Q, Ran R, Li D, et al. Synthesis of highly-dispersed Ni/mesoporous Silica via an ammonia evaporation method for dry reforming of methane: Effect of the Ni loadings [J]. *Catalysis Surveys from Asia*, 2021, 25 (3): 312-323.
- [28] Zhang M, Zhang J, Zhou Z, et al. Effects of the surface adsorbed oxygen species tuned by rare-earth metal doping on dry reforming of methane over Ni/ZrO₂ catalyst [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 264: 118522.
- [29] Zhang T, Liu Z, Zhu Y-A, et al. Dry reforming of methane on Ni-Fe-MgO catalysts: Influence of Fe on carbon-resistant property and kinetics [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 264: 118497.
- [30] Wittich K, Krämer M, Bottke N, et al. Catalytic dry reforming of methane: Insights from model systems [J]. *ChemCatChem*, 2020 (12): 2130-2147.