

氨辅助浸渍法制备抗烧结 Ni/SiO₂ 催化剂 及其甲烷二氧化碳重整反应的性能

万吉纯, 朱孔涛, 翁维正*, 楚沙沙, 郑燕萍, 黄传敬, 万惠霖

(厦门大学化学化工学院, 固体表面物理化学国家重点实验室, 醇醚酯化工清洁生产国家
工程实验室, 福建 厦门 361005)

摘要: 以硝酸镍为前驱盐, 商品 SiO₂ 为载体, 采用氨水辅助浸渍法通过改变 $n(\text{NH}_3)/n(\text{Ni})$ 制备了系列 Ni/SiO₂ 催化剂, 并将其应用于甲烷二氧化碳重整 (DRM) 制合成气反应, 实验结果表明: 在浸渍过程中加入氨水可显著改善 Ni/SiO₂ 的 DRM 反应活性、稳定性和抗积碳性。进一步的表征结果表明, 随着氨水添加量的增加, 催化剂活性相分散度提高, 当 $n(\text{NH}_3)/n(\text{Ni}) \geq 6$ 后, 经 800 °C 焙烧后催化剂上 NiO 物种的平均粒径小于 5 nm。通过改变氨水, SiO₂, 前驱盐的浸渍顺序发现只有用硝酸镍与一定浓度的氨水配成的混合溶液浸渍 SiO₂ 才能获得具有良好分散度的 Ni/SiO₂ 催化剂。氨水与 Ni 形成镍氨络合物能够避免在浸渍过程中生成 Ni(OH)₂ 沉淀, 进而有利于 Ni 物种在 SiO₂ 表面的均匀分散。氨水所形成的碱性环境还可使载体表面 Si-O 物种部分溶解或“软化”, 进而促进 Ni 物种与载体表面 Si-O 物种的相互作用, 在后续的焙烧过程中生成与 SiO₂ 具有较强相互作用的镍物种以及表面镍硅酸盐物种。这些物种具有良好的抗烧结性能, 可防止 Ni 物种在高温下团聚并在 600 °C 以上通 H₂ 还原后得到分散性良好且具有较强抗烧结性能的金属 Ni 颗粒。

关键词: Ni/SiO₂; 氨水辅助浸渍; 抗烧结; 镍硅酸盐; 甲烷二氧化碳重整

中图分类号: O 643.36⁺¹ **文献标志码:** A

甲烷二氧化碳重整 (DRM) 制合成气反应是利用甲烷和二氧化碳这两种重要的含碳资源的一个有效途径, 对缓解能源危机, 减轻温室气体排放等具有重要意义^[1-2]。目前用于 DRM 反应的催化剂主要有 3 类, 其中, 负载型贵金属催化剂虽然催化活性高, 稳定性好但是价格昂贵^[3-6]; 金属硫化物或氧化物等虽然价格低廉但是常压下相比于 Ni 基催化剂反应速率更慢且易于失活^[7-8], 需要在高压下反应; 负载型非贵金属催化剂, 尤其是 Ni 基催化剂价格便宜, 催化活性高, 但在反应条件下容易发生烧结和积碳, 导致催化剂失活^[9-10]。如果能够解决

Ni 基催化剂的烧结和积碳问题,将有助于推动 DRM 反应的工业化进程。为此人们针对负载型 Ni 基催化剂烧结和积碳性能的改进做了大量研究。主要工作集中于载体的影响^[11-12],助剂的作用^[13],等离子体处理和光催化还原等制备技术的创新^[14-15]以及特殊形貌的负载型催化剂的研制^[16-18]。此外因氨水能够与镍盐络合,促进 Ni 在载体表面的分散,通过蒸氨法或氨辅助法制备高分散 Ni/SiO₂ 催化剂也有不少报道^[19-22]。张慧玲等^[19]通过蒸氨法制备了针对苯甲酸氢化反应具有高性能的纳米 Ni/mSiO₂-AE 催化剂,相对传统浸渍法, Ni/mSiO₂-AE 催化剂具有更强的抗烧结性能。张秋林等^[20]以 SBA-15 为载体,通过蒸氨法制备了高分散 Ni/SBA-15 催化剂并应用于 DRM 反应,研究发现镍硅酸盐的存在是促使 Ni 与载体作用紧密并保持高分散的重要原因。杨美华等^[21]通过氨水辅助法,以 Stöber 硅球为载体,经高温焙烧和通氢还原后制备了活性相均匀分散的 Ni/SiO₂ 催化剂,并认为氨水与前驱盐在浸渍过程中形成了 [Ni(NH₃)₆]²⁺防止 Ni 盐以 Ni(OH)₂ 形式沉积,且能软化硅球表面促进 Ni 与载体间的结合,并用多种表征手段证明了镍硅酸盐的存在。巩金龙等^[22]通过蒸氨法制备了活性相与载体作用更强的 Ni/SiO₂ 催化剂,进一步表征发现氨水的加入促进了层状镍硅酸盐的生成,从而促进 Ni 与载体之间的相互作用。为了更深入地了解氨水在浸渍法制备 Ni/SiO₂ 催化剂的作用机制,本研究以 Ni(NO₃)₂·6H₂O 为前驱盐,商品 SiO₂ 为载体,通过在浸渍过程中添加不同浓度氨水制备了系列 Ni/SiO₂ 催化剂,并考察其 DRM 反应性能,在此基础上采用 X 射线衍射 (XRD),透射电镜 (TEM),X 射线光电子能谱 (XPS),Brunauer-Emmett-Teller BET 测试,(原位)红外光谱 (*in situ* IR),程序升温还原 (H₂-TPR),热重 (TG) 等对相关催化剂进行了表征,探究了催化剂的制备机制。

1 实验部分

1.1 试剂

Ni(NO₃)₂·6H₂O (分析纯,广东光华科技股份有限公司),SiO₂ (35~60 目,孔径 6 nm, Sigma-Aldrich 公司),浓氨水 (分析纯,国药集团化学试剂有限公司),高纯 H₂ (体积分数 99.999%)、高纯 Ar (体积分数 99.999%)、高纯 N₂ (体积分数 99.999%)、高纯 O₂ (体积分数 99.995%)、CH₄ (体积分数 99.9%)、CO₂ (体积分数 99.99%) (林德气体有限公司)。

1.2 样品的制备和标注

1.2.1 Ni/SiO₂ 催化剂的制备

称取 14.84 g Ni(NO₃)₂·6H₂O,加入适量去离子水溶解后定容到 100 mL,配成 Ni 含量为

0.029 35 g/mL 的硝酸镍水溶液。

称取 5 份 110 °C 烘干的 SiO₂ (每份 1.0 g)。按 5%Ni/SiO₂ (5%为 Ni 的质量分数,下同) 的计量移取配制的硝酸镍水溶液于 100 mL 坩锅中, 再按 $n(\text{NH}_3)/n(\text{Ni})$ 分别为 0, 2, 4, 6, 8 的比例加入浓氨水并用去离子水稀释使溶液总体积为 20 mL, 最后将称取的 5 份 SiO₂ 分别加入各份溶液中。另取一个 100 mL 坩锅, 按 5%Ni/SiO₂ 的计量加入硝酸镍水溶液, 用浓氨水定容至 20 mL 后加入 1.0 g SiO₂。将上述混合物放置(浸渍) 12 h 后于 110 °C 油浴上蒸干, 所得固体于 50 mL/min 的 $V(\text{O}_2):V(\text{N}_2)=21:79$ 气氛下由室温以 10 °C/min 的速率升温至 800 °C 焙烧 2 h, 自然降温后得到的催化剂标注为 $x\%\text{Ni}/\text{SiO}_2-n\text{NH}_3-800$, 其中 x 表示催化剂中 Ni 的质量分数, n 表示 NH₃ 与 Ni 的摩尔比, 800 表示焙烧温度为 800 °C。以去离子水和浓氨水制备的催化剂分别标注为 $x\%\text{Ni}/\text{SiO}_2-800$ 和 $x\%\text{Ni}/\text{SiO}_2-c\text{NH}_3-800$ 。

1.2.2 NH₃ H₂O 处理的 SiO₂ 载体的制备

取 6 份 110 °C 烘干的 SiO₂ (每份 1.0 g) 分别装入 6 个 100 mL 坩锅中, 按制备不同 $n(\text{NH}_3)/n(\text{Ni})$ 比的 5%Ni/SiO₂ 催化剂时的氨水浓度加入浓氨水和去离子水, 浸渍 12 h 后于 110 °C 油浴上蒸干, 所得 SiO₂ 载体标记为 SiO₂($n\text{NH}_3$)-110。用浓氨水浸渍处理的 SiO₂ 载体记为 SiO₂($c\text{NH}_3$)-110, 用去离子水浸渍处理的对照样品记为 SiO₂-110。110 表示样品的蒸干温度为 110 °C

1.2.3 镍氨络合物样品的制备

称取 9.9 g Ni(NO₃)₂·6H₂O 于 100 mL 坩锅中, 加入 20 mL 浓氨水 (13.3 mol/L) 充分搅拌溶解并放置 12 h 后于 110 °C 油浴上蒸干得到不含 SiO₂ 载体的样品 Ni-8NH₃-110, 其中 8 表示 NH₃ 和 Ni 的摩尔比, 110 表示蒸干温度为 110 °C)

1.3 DRM 反应性能评价

DRM 反应性能评价在内径 6 mm 的微型固定床石英反应器上进行。反应器用电炉加热, 由固定在石英管外壁的 K 型热电偶测温, 宇电 708P 程序控温仪控温。催化剂 (100.0 mg) 先在 50 mL/min 的高纯 H₂) 气流中以 10 °C/min 的速率升至 600 °C 并恒温还原 1 h, 经高纯 Ar 吹扫后以 10 °C/min 的速率升至 750 °C 并于同温下切入 $V(\text{CH}_4):V(\text{CO}_2):V(\text{N}_2)=47:47:6$ (N₂ 为内标气) 的原料气 (空速=40000 mL/(g h)), 20 min 后采第一个样, 之后每隔 1 h 采样一次。反应尾气依次经冰-水和乙醇-液氮冷阱冷却除去水后由配有 TDX-01 (3 m) 和 5A 分子筛 (3 m) 色谱柱的 GC2060 气相色谱仪 (上海锐敏仪器有限公司) 在线分析, 载气为高纯 Ar。TDX-01 柱后接热导池 (TCD) 和火焰离子 (FID) 检测器, 用于检测 H₂、N₂、CO、

CH₄ 和 CO₂; 5A 分子筛柱后接 TCD 检测器, 用于检测 H₂、N₂、CH₄、CO。将 3 个检测器的数据关联即可获得校正后的反应尾气中各组分的峰面积。反应结束后让催化剂在高纯 Ar 气吹扫下快速冷却至室温用于积碳含量分析。CH₄ 和 CO₂ 转化率按下列公式计算。

$$\eta(\text{CH}_4) = \left[1 - \frac{\varphi_{\text{in}}(\text{N}_2) \times \varphi_{\text{out}}(\text{CH}_4)}{\varphi_{\text{out}}(\text{N}_2) \times \varphi_{\text{in}}(\text{CH}_4)} \right] \times 100\% \quad 1$$
$$\eta(\text{CO}_2) = \left[1 - \frac{\varphi_{\text{in}}(\text{N}_2) \times \varphi_{\text{out}}(\text{CO}_2)}{\varphi_{\text{out}}(\text{N}_2) \times \varphi_{\text{in}}(\text{CO}_2)} \right] \times 100\% \quad 2$$

式中 $\varphi_{\text{in}}(\text{N}_2)$ 、 $\varphi_{\text{in}}(\text{CH}_4)$ 、 $\varphi_{\text{in}}(\text{CO}_2)$ 为原料气中 N₂、CH₄、CO₂ 的体积分数, $\varphi_{\text{out}}(\text{N}_2)$ 、 $\varphi_{\text{out}}(\text{CH}_4)$ 、 $\varphi_{\text{out}}(\text{CO}_2)$ 、 $\varphi_{\text{out}}(\text{CO})$ 、 $\varphi_{\text{out}}(\text{H}_2)$ 为尾气中 N₂、CH₄、CO₂、CO、H₂ 的体积分数。

1.4 催化剂的表征

热重分析在德国耐驰仪器公司的 TG209F1 热重分析仪上进行, 样品在流速为 20 mL/min 的 V(O₂):V(N₂)=21:79 气流下从室温以 10 °C/min 的速率升至 900 °C。

样品的比表面积由 Micromeritics 公司的 Tristar 3000 型物理吸附仪在液氮温度下测试。测定前, 样品先在 300 °C 下抽真空预处理 3 h。

样品的常规傅里叶红外光谱表征在美国热电公司的 Nicolet Avatar 330 型傅里叶变换红外光谱仪上进行, 取少量样品与 KBr 按 1:100 质量比混合, 研磨均匀后压制直径为 13 mm 的薄片, 室温测试, 谱图分辨率为 4 cm⁻¹, 扫描范围为 4000 ~ 800 cm⁻¹, 扫描次数为 32 次。

原位红外光谱表征在配有原位红外样品池和液氮冷却的 MCT-A 检测器的 Nicolet Nexus 型傅里叶变换红外光谱仪上进行, 将研细的催化剂粉末压制直径 13 mm 的薄片, 放入原位池中部的陶瓷样品架上。样品在流速为 50 mL/min 的模拟空气 (V(O₂):V(N₂)=21:79) 中, 以 10 °C/min 的速率升温至 110 °C 并恒温一段时间后连续采谱, 直到获得稳定的光谱, 将该光谱扣除同条件下摄取的空池背景谱即为样品的红外光谱, 其他摄谱条件与常规测试相同。

X 射线粉末衍射在 Rigaku Ultima IV 上进行, 以 Cu K α ($\lambda=0.154\ 06\ \text{nm}$) 为辐射源, 管电压 35 kV, 管电流 15 mA, 石墨单色器滤光, 扫描范围为 10 ~ 90°, 扫描速率为 20 (°)/min。每个样品均在相同条件下扫描 8 次, 以提高 XRD 图的信噪比。

高分辨透射电镜表征在 Philips FEI Tecnai 20 型高分辨透射电子显微镜上进行, 分辨率为 0.1 nm, 加速电压为 200 kV。取少量粉末样品分散在 1.5 mL 无水乙醇中, 经超声分散后, 用喷有碳膜的铜网捞取浊液 5 次, 随后自然晾干, 备用。对每个样品上的金属颗粒做粒径统计和加权平均, 测量约 300 个颗粒的尺寸后, 绘制粒径分布图并计算出纳米颗粒的平均粒径。

X 射线光电子能谱表征在 Omicron Sphera II Hemispherical 能谱仪上进行的, X 射线辐射

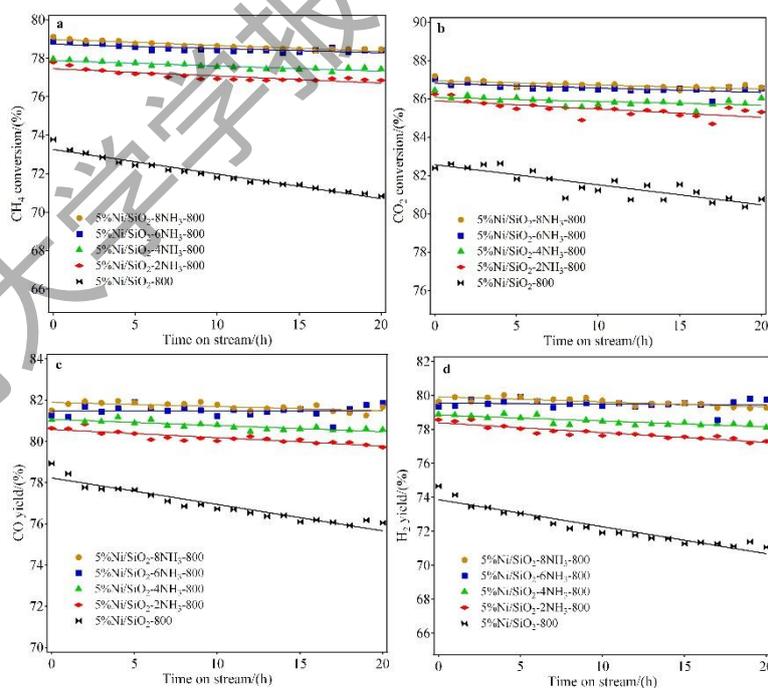
源为 Al K α (1 486.6 eV, 300 W), 步长为 0.2 eV, 以样品上 Si-1s 的结合能 ($E_b=103.3$ eV) 为内标校正其他元素的结合能。

程序升温还原实验在自行搭建的装置上进行, 以 20 mL/min $V(\text{H}_2):V(\text{Ar})=5:95$ 为载气和还原气, 上海海欣 GC-950 气相色谱仪的 TCD 为检测器。用乙醇-液氮冷阱除去还原生成的水。样品(100.0 mg)先在 $V(\text{O}_2):V(\text{Ar})=5:95$ 的混合气流(30 mL/min)或纯氢气流(30 mL/min)中分别升温至 500 $^{\circ}\text{C}$ 或 600 $^{\circ}\text{C}$ 处理 15 min 或 2 h 并在相同气氛下降至 25 $^{\circ}\text{C}$ 。切入 H_2/Ar 混合气吹扫至基线平稳后以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 900 $^{\circ}\text{C}$ 。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的 DRM 反应性能评价

图 1 为浸渍过程添加不同浓度氨水制备的 Ni/SiO₂ 催化剂在 750 $^{\circ}\text{C}$ 下催化 DRM 反应的 CH₄ 和 CO₂ 转化率及 CO 和 H₂ 得率随时间的变化情况。由图可知, 当 $n(\text{NH}_3)/n(\text{Ni})$ 为 2 时, 催化剂的甲烷和 CO₂ 转化率以及合成气得率均显著高于未加氨水制备的催化剂, 且在 20 h 的反应时间内催化性能下降的幅度较小, 说明氨水的加入能显著提高以硝酸镍为前驱盐制备的 Ni/SiO₂ 催化剂的 DRM 反应活性和稳定性。继续增大 $n(\text{NH}_3)/n(\text{Ni})$ (由 2 增至 8) 后, CH₄ 和 CO₂ 转化率及 CO 和 H₂ 得率有所提升, 但增幅显著减小。



(a) 甲烷转化率; (b)二氧化碳转化率; (c)CO 得率; (d) H₂ 得率。

图 1 5%Ni/SiO₂- n NH₃-800 催化剂的 DRM 反应

Fig.1 DRM reaction over the 5%Ni/SiO₂- n NH₃-800 catalysts

图 2 为浸渍过程添加不同量氨水制备的 Ni/SiO₂ 催化剂于 750 °C 下催化 DRM 反应 20 h 后的 TG 图。由于 DRM 反应的原料和产物均为还原性气氛，反应条件下催化剂上的 Ni 物种主要为还原态，在 V(O₂):V(N₂)=21:79 气流中升温至 200 °C 以上时，Ni 物种被氧化，导致样品质量略有增加。升温至 500 °C 以上后，制备时未加氨水的催化剂出现明显的失重，该失重过程对应于催化剂上积碳物种的氧化^[17,23]，相比之下，制备时添加氨水的系列催化剂上均未出现较大的失重，说明添加氨水可有效改善 Ni/SiO₂ 催化剂在 DRM 反应中的抗积碳性能。

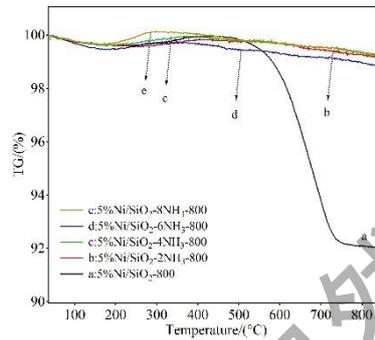


图2 DRM反应后的5%Ni/SiO₂-*n*NH₃-800催化剂的TG图

Fig.2 TG profiles of the 5%Ni/SiO₂-*n*NH₃-800 catalysts after the DRM reaction

2.2. 催化剂的表征

为探明添加氨水对 Ni/SiO₂ 催化剂表面性质的影响，对 5%Ni/SiO₂-*n*NH₃-800 系列催化剂进行 BET 测试，结果如表 1 所示。随着 *n*(NH₃)/*n*(Ni) 由 2 增至 8，催化剂的比表面积逐渐减小，孔体积和孔径均逐渐增大，说明氨水的加入影响了催化剂表面孔隙结构。浓氨水浸渍的 5%Ni/SiO₂-*c*NH₃-800 的比表面积和孔体积最小，且孔径较 5%Ni/SiO₂-8NH₃-800 略有减小，其原因与前者经 800 °C 焙烧后表面生成了较大量的镍硅酸盐物种有关，将在后续章节中对这一物种做进一步表征和讨论。

表1 5%Ni/SiO₂-*n*NH₃-800系列催化剂的BET表征结果

Tab. 1 BET surface area and pore properties of the 5%Ni/SiO₂-*n*NH₃-800 catalysts

Catalyst	BET 表面积 / (m ² · g ⁻¹)	孔体积 / (cm ³ · g ⁻¹)	平均孔径 / nm
5%Ni/SiO ₂ -800	414	0.80	6.3
5%Ni/SiO ₂ -2NH ₃ -800	414	0.86	6.8
5%Ni/SiO ₂ -4NH ₃ -800	364	0.86	7.7
5%Ni/SiO ₂ -6NH ₃ -800	350	0.88	8.4
5%Ni/SiO ₂ -8NH ₃ -800	341	0.90	8.7
5%Ni/SiO ₂ - <i>c</i> NH ₃ -800	304	0.76	8.0

除表面积和孔隙结构外，影响 Ni/SiO₂ 催化剂性能的另一重要因素是 Ni 物种在载体表面的分散度。图 3 为 5%Ni/SiO₂-*n*NH₃-800 系列催化剂的 XRD 图。随着氨水添加量的增加，NiO 特征衍射峰 ($2\theta=37^\circ$, 43° 和 63°) [24] 的强度逐渐减小，当 $n(\text{NH}_3)/n(\text{Ni}) \geq 6$ 后，NiO 的衍射峰基本消失。由谢乐公式 [25] 可知，衍射峰越尖锐，粒子的粒径越大，Ni 物种的分散度越差，说明氨水的加入显著提高了 Ni 物种的分散度。

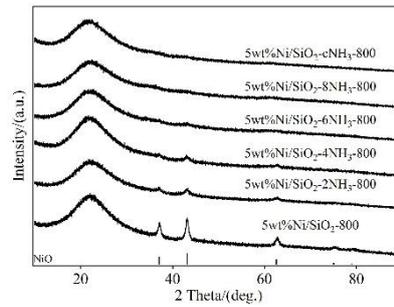


图3 5%Ni/SiO₂-*n*NH₃-800系列催化剂的XRD图

Fig.3 XRD patterns of the 5%Ni/SiO₂-*n*NH₃-800 catalysts

为更直观地了解氨水的加入对催化剂上 Ni 物种分散度的影响，对 5%Ni/SiO₂-*n*NH₃-800 系列催化剂进行了 TEM 表征，如图 4 所示，随着氨水添加量的增大，焙烧后催化剂上 NiO 物种的平均粒径逐渐减小，粒径分布变窄，与 XRD 的测试结果一致。

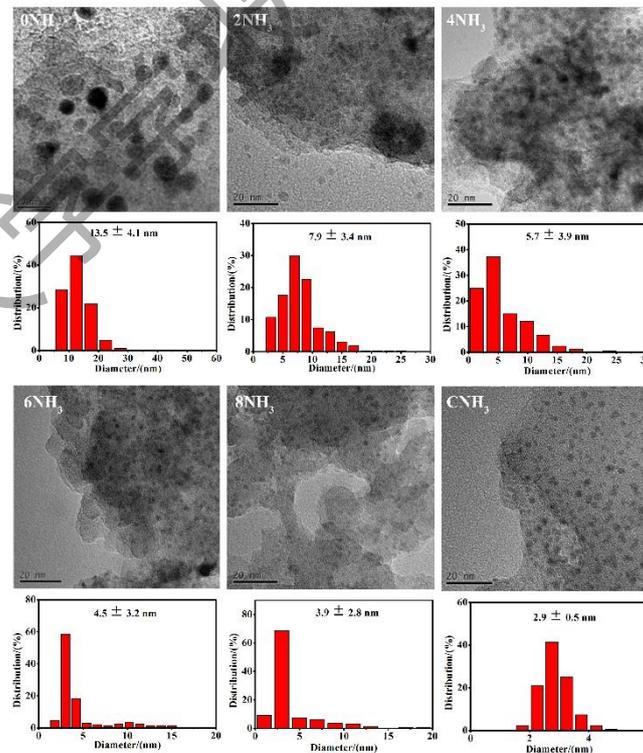


图4 5%Ni/SiO₂-*n*NH₃-800系列催化剂的TEM照片

Fig.4 TEM images of the 5%Ni/SiO₂-*n*NH₃-800 catalysts

从反应20 h后的5%Ni/SiO₂-800和5%Ni/SiO₂-8NH₃-800催化剂的TEM表征结果（图5）可以看出，水溶液浸渍的5%Ni/SiO₂-800催化剂上Ni的平均粒径增大至约20 nm，而添加氨水浸渍的5%Ni/SiO₂-8NH₃-800催化剂上Ni的平均粒径仍保持在4 nm左右，进一步说明浸渍时加入氨水显著改善了Ni物种的分散度和抗烧结性能。

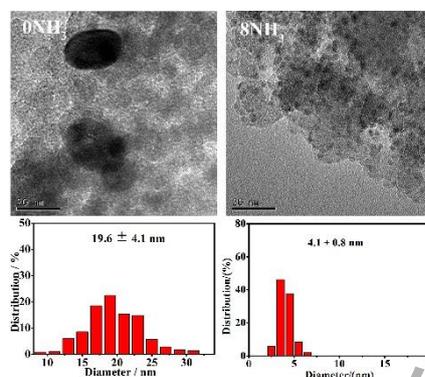


图 5 DRM 反应后 5%Ni/SiO₂-800 和 5%Ni/SiO₂-8NH₃-800 催化剂的 TEM 照片

Fig.5 TEM images of the 5%Ni/SiO₂-800 and 5%Ni/SiO₂-8NH₃-800 catalysts after DRM reaction

为了探究浸渍过程中 SiO₂ 表面在氨水的作用下所发生的变化，对不同浓度氨水处理的 SiO₂ 样品进行了 BET 表征，结果如表 2 所示。经氨水处理后的 SiO₂ 比表面积显著减小，孔径显著增大，进一步说明经氨水浸渍后，SiO₂ 载体表面性质发生了改变。

表2 不同浓度氨水浸渍处理后的SiO₂载体的BET表征结果

Tab. 2 BET surface area and pore properties of the SiO₂ pretreatment with NH₃ H₂O of different concentrations

Catalyst	NH ₃ H ₂ O 浓度 / (mol · L ⁻¹)	BET 表面积 / (m ² · g ⁻¹)	孔体积 / (cm ³ · g ⁻¹)	平均孔径 / nm
SiO ₂ -110	0	470	0.89	6.2
SiO ₂ (4NH ₃)-110	0.18	351	0.93	8.6
SiO ₂ (cNH ₃)-110	12.1	277	0.92	10.6

图6为不同浓度氨水处理后SiO₂载体的常规红外光谱，图中位于1095 cm⁻¹的谱峰为Si-O-Si的非对称伸缩振动吸收峰^[26]；965 cm⁻¹附近的谱峰为Si-OH的弯曲振动吸收峰^[27]；802和470 cm⁻¹处的谱峰分别对应于Si-O-Si的对称伸缩和弯曲振动^[28]。与未经处理的SiO₂的红外谱峰相比可以看出，经氨水处理后，载体SiO₂表面与Si-OH弯曲振动相关的红外吸收峰（960 cm⁻¹）出现了红移，而与体相Si-O骨架振动吸收相关的谱峰（1 095，802和470 cm⁻¹）的位置均未出现明显变化，说明氨水主要作用于载体表面的Si-O键而对体相Si-O的影响较小。这是由于NH₃ H₂O提供的碱性环境能够软化载体表层SiO₂，从而促进Ni与载体之间的结合，经焙烧后生成与载体作用更强的镍物种，这一结果也与文献的报道一致^[21]。

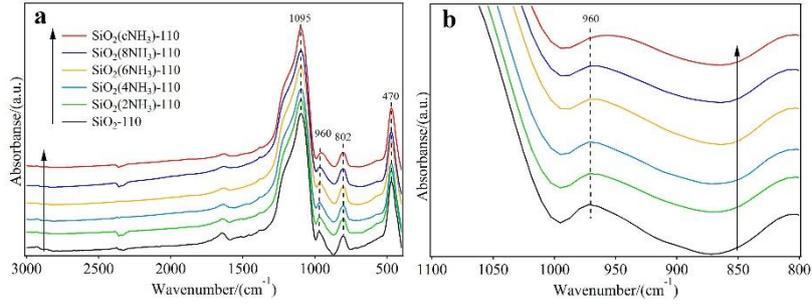


图6 不同浓度氨水处理后的SiO₂的常规红外光谱(a)和960 cm⁻¹附近谱峰的局部放大图(b)

Fig.6 IR spectra of the SiO₂ pretreated with NH₃ H₂O of different concentrations(a), magnification of the spectra at 960 cm⁻¹(b)

为探究浸渍过程中氨水与Ni²⁺的络合作用对Ni/SiO₂催化剂上Ni物种分散度的影响,制备了5%Ni/SiO₂-800 (纯H₂O浸渍制备的催化剂), 5%Ni/SiO₂-cNH₃-800 (添加浓氨水浸渍制备的催化剂) 和5%Ni/SiO₂(cNH₃)-800 (SiO₂先经浓氨水浸渍处理并于110 °C烘干后再与前驱盐的水溶液浸渍制备的催化剂) 并进行了XRD表征, 结果如图7(a)所示。5%Ni/SiO₂-cNH₃-800催化剂上无明显的NiO特征衍射峰, 而5%Ni/SiO₂(cNH₃)-800和5%Ni/SiO₂-800催化剂上均出现了明显的NiO特征衍射峰, 说明只有当氨水与硝酸镍共存时才能有效促进Ni物种在SiO₂上的分散。图7(b)为浸渍过程中添加不同浓度氨水制备的5%Ni/SiO₂-nNH₃-110系列样品的原位红外光谱。图中位于3 737 cm⁻¹的红外峰为SiO₂表面自由羟基伸缩振动吸收峰^[29-32], 位于3 240 cm⁻¹的谱带对应于N-H键的伸缩振动^[27], 从图中可以看出, 浸渍时未加入氨水的5%Ni/SiO₂-110样品上并未出现N-H的红外吸收峰。而在Ni(NO₃)₂·6H₂O与氨水共浸渍制备的5%Ni/SiO₂-nNH₃-110样品上均出现与N-H键振动相关红外吸收峰 (对应镍氨络离子中的N-H键^[33]), 说明共混浸渍时生成了镍氨络合物, 能够避免在样品的制备过程中生成Ni(OH)₂沉淀^[21], 进而有利于Ni物种在SiO₂表面的均匀分散。

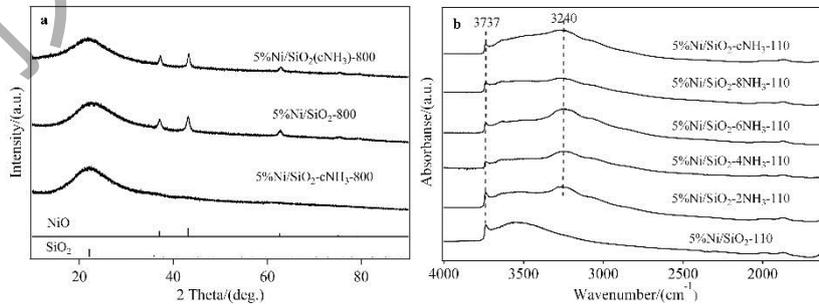


图7 5%Ni/SiO₂-cNH₃-800, 5%Ni/SiO₂-800, 5%Ni/SiO₂(cNH₃)-800催化剂的XRD图(a)和

5%Ni/SiO₂-nNH₃-110系列催化剂原位红外光谱(b)

Fig.7 XRD patterns of 5%Ni/SiO₂-cNH₃-800, 5%Ni/SiO₂-800, and 5%Ni-SiO₂(cNH₃)-800 catalysts (a) and *in situ* IR spectra of the 5%Ni/SiO₂-nNH₃-110 catalysts(b)

为获得镍氨络合物在焙烧过程的分解温度，对 5%Ni/SiO₂-8NH₃-110 催化剂（图 8（a））和未加 SiO₂ 载体制备的 Ni-8NH₃-110 样品（图 8（b））进行 TG 表征。随着温度的升高，图 8(a)和 8(b)中的样品均逐渐失重（主要因为水分散失和镍氨络合物的分解）。温度高于 320 ℃ 后，二者的质量均不再出现明显变化，说明镍氨络合物基本分解完全。

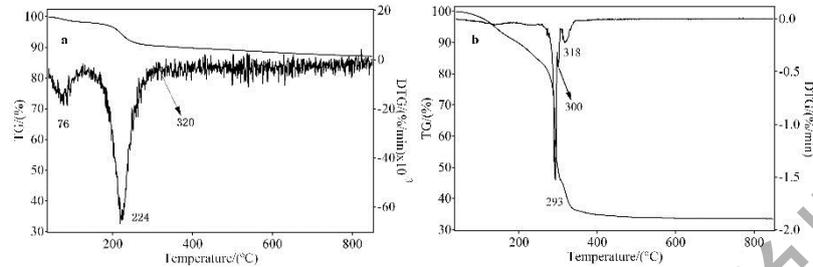


图8 5%Ni/SiO₂-8NH₃-110(a)和 Ni-8NH₃-110(b)样品的TG-DTG图
Fig.8 TG-DTG profiles of the 5%Ni/SiO₂-8NH₃-110 (a) and Ni-8NH₃-110 samples(b)

为进一步探究氨水加入促进 Ni 物种分散的本质原因，我们对不同 $n(\text{NH}_3)/n(\text{Ni})$ 的 5%Ni/SiO₂- n NH₃-800 催化剂进行了 H₂-TPR 表征。由图 9（a）可知，随 $n(\text{NH}_3)/n(\text{Ni})$ 比的增加，催化剂上 Ni 物种的还原峰温逐渐向高温方向移动，且出现了位于 800 ℃ 附近的高温还原峰，该峰的面积随 $n(\text{NH}_3)/n(\text{Ni})$ 比的增加逐渐增大。根据相关文献可将 800 ℃ 附近的还原峰归属为镍硅酸盐的还原^[21,34]，说明氨水的加入促进了与载体相互作用较强的镍物种以及镍硅酸盐物种的生成。在 DRM 反应前，Ni/SiO₂ 催化剂均于 600 ℃ 下用纯氢还原 2 h。从经 600 ℃ 纯氢还原 2 h 后催化剂的 H₂-TPR 图（图 9（b））可以看出，即使对具有最高还原峰温的 5%Ni/SiO₂-8NH₃-800 催化剂（含有较多与 SiO₂ 具有强相互作用的镍物种和镍硅酸盐物种），已有 ≥85% 的 Ni 物种被还原为金属镍，比同温下 H₂-TPR 表征测得的还原度要高得多，这是因为纯氢的还原能力比 H₂-TPR 实验用的 V(O₂):V(N₂)=21:79 混合气要强得多。此外 DRM 反应的原料和产物均为还原性气氛，在 750 ℃ 的反应条件下，催化剂上少量未还原的镍硅酸盐物种可进一步被还原，进而保证催化剂上有足够的还原态 Ni 物种参与催化 DRM 反应。

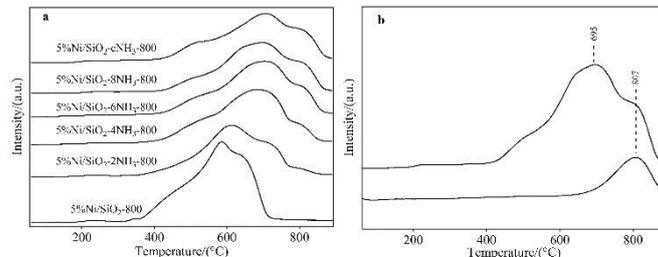


图9 5%Ni/SiO₂- n NH₃-800催化剂(a)以及氧化态（上）和经600 ℃纯氢还原2 h后（下）的 5%Ni/SiO₂-8NH₃-800(b)的H₂-TPR图

Fig.9 H₂-TPR profiles of the 5%Ni/SiO₂- n NH₃-800(a) and the 5%Ni/SiO₂-8NH₃-800 samples(b) in oxidation state (upper) and after reducing with pure H₂ at 600 ℃ for 2 h (lower)

为了获得样品上存在镍硅酸盐的进一步实验证据,对相关催化剂进行了 TEM 和 XPS 表征。从 5%Ni/SiO₂-6NH₃-800 和 5%Ni/SiO₂-8NH₃-800 催化剂的 TEM 照片(图 10(a), 10(b))可以看出,这两个样品上均出现了与文献^[22]报道的镍硅酸盐 TEM 照片(图 10(c))形貌相似的棍状物质,进一步支持了氨水的加入有利于镍硅酸盐的生成的观点。

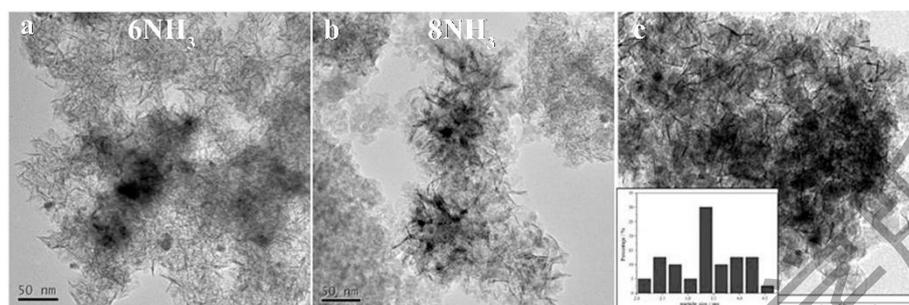


图10 5%Ni/SiO₂-6NH₃-800(a), 5%Ni/SiO₂-8NH₃-800(b)和文献^[22]中镍硅酸盐TEM照片(c)

Fig.10 TEM images of 5%Ni/SiO₂-6NH₃-800 (a) , 5%Ni/SiO₂-8NH₃-800 (b),and the nickel phyllosilicate from reference^[22] (c)

从2%Ni/SiO₂-cNH₃-800和5%Ni/SiO₂-800催化剂的XPS表征结果(图11)可以看出。在纯水中浸渍的5%Ni/SiO₂-800上可观察到结合能位于854.6 eV左右的晶相NiO^[35-36]物种和位于856.7 eV处的镍硅酸盐物种^[37]的XPS峰,以及位于862.0 eV的Ni-2P_{3/2}的卫星峰^[37]。在添加浓氨水浸渍制备的2%Ni/SiO₂-cNH₃-800上,镍硅酸盐物种(856.7 eV)的XPS峰强度显著高于5%Ni/SiO₂-800,说明氨水加入除有助于生成与载体相互作用较强的Ni物种外还促进了镍硅酸盐的生成,进而提高了Ni物种在SiO₂上的分散度和抗烧结性能。根据相关文献报道,DRM反应条件下Ni/SiO₂催化剂失活的主要原因为金属活性相的烧结和表面积碳^[38],添加氨水浸渍制备的Ni/SiO₂上Ni物种与载体作用更为紧密,因而具有更好的分散性和抗烧结性能。经高温H₂还原后,这些镍物种可转化为分散性良好且具有较强抗烧结性能的金属Ni颗粒^[21-22],这些因素均有助于提高Ni/SiO₂催化剂DRM反应活性和稳定性,高分散的Ni物种还有助于抑制积碳的生成,使催化剂表现出更优的DRM反应性能。

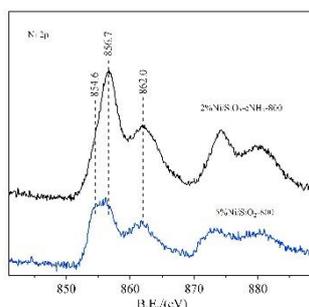


图11 2%Ni/SiO₂-cNH₃-800和5%Ni/SiO₂-800催化剂的XPS谱图

Fig.11 XPS profiles of 2%Ni/SiO₂-cNH₃-800 and 5%Ni/SiO₂-800 catalysts

3 结 论

在浸渍过程中添加氨水可显著提升以硝酸镍为前驱盐, 商品SiO₂为载体通过浸渍法制备的负载型Ni/SiO₂催化剂的DRM反应活性, 稳定性和抗积碳性能。研究表明只有用硝酸镍与一定浓度的氨水配成的混合溶液浸渍SiO₂才能获得具有良好分散度的Ni/SiO₂催化剂。混合液中的镍氨络合物能够避免在浸渍过程中生成Ni(OH)₂沉淀, 进而有利于Ni物种在SiO₂表面的均匀分散。氨水所形成的碱性环境还可使载体表面Si-O物种部分溶解或“软化”, 进而有利于Ni物种在后续的焙烧过程中与载体表面的Si-O物种作用生成与载体具有较强相互作用的镍物种以及表面镍硅酸盐物种, 这些物种具有良好的抗烧结性能, 可防止Ni物种在高温下团聚并在高温通H₂还原后得到分散性良好且具有较强抗烧结性能的金属Ni颗粒, 进而改善Ni/SiO₂催化剂的DRM反应性能。

参考文献:

- [1] ESTIFAEI P, HAGHIGHI M, BABALUO A, et al. The beneficial use of non-thermal plasma in synthesis of Ni/Al₂O₃-MgO nanocatalyst used in hydrogen production from reforming of CH₄/CO₂ greenhouse gases[J]. Journal of Power Sources, 2014, 257: 364-373.
- [2] SONG C S. Global challenges and strategies for control, conversion and utilization of CO₂ for sustainable development involving energy, catalysis, adsorption and chemical processing[J]. Catalysis Today, 2006, 115(1-4): 2-32.
- [3] PAKHARE D, WU H Y, NARENDRA S, et al. Characterization and activity study of the Rh-substituted pyrochlores for CO₂ (dry) reforming of CH₄[J]. Applied Petrochemical Research, 2013, 3: 117-129.
- [4] JABBOUR K, CASALE S, ESTEPHANE J, et al. Promotional effect of Ru on the activity and stability of Co/SBA-15 catalysts in dry reforming of methane[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2014, 39: 7780-7787.
- [5] SHI C, ZHANG P. Role of MgO over γ -Al₂O₃-supported Pd catalysts for carbon dioxide reforming of methane[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2015, 170-171: 43-52.
- [6] HASSAN N E, KAYDOUH M N, GEAGEA H, et al. Low temperature dry reforming of methane on rhodium and cobalt based catalysts: active phase stabilization by confinement in mesoporous SBA-15[J]. Applied Catalysis A: General, 2016, 520: 114-121.
- [7] OSAKI T, HORIUCHI T, SUZUKI K, et al. Catalyst performance of MoS₂ and WS₂ for the CO₂-reforming of CH₄ suppression of carbon deposition[J]. Applied Catalysis A: General, 1997, 155(2): 229-238.

- [8] KRYLOV O V, MAMEDOV A K, MIRZABEKOVA S R, Interaction of carbon dioxide with methane on oxide catalysts[J]. *Catalysis Today*, 1998, 42: 211-215.
- [9] THERDTHIANWONG S, SIANGCHIN C, THERDTHIANWONG A. Improvement of coke resistance of Ni/Al₂O₃ catalyst in CH₄/CO₂ reforming by ZrO₂ addition[J]. *Fuel Processing Technology*, 2008, 89: 160-168.
- [10] ZHANG J S, LI F X, Coke-resistant Ni@SiO₂ catalyst for dry reforming of methane[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, 176: 513-521.
- [11] ZHANG R J, XIA G F, LI M F, et al. Effect of support on catalytic performance of Ni-based catalyst in methane dry reforming[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2015, 43(11): 1359-1365.
- [12] RUCKENSTEIN E, HU Y H. Role of support in CO₂ reforming of CH₄ to syngas over Ni catalysts[J]. *Journal of Catalysis*, 1996, 162: 230-238.
- [13] AL-FATESH A A, FAKEEHA A, ABASAEED A. Effects of selected promoters on Ni/ γ -Al₂O₃ catalyst performance in methane dry reforming[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2011, 32(10): 1604-1609.
- [14] LI D H, LI X, BAI M G, TAO X M, et al. CO₂ reforming of CH₄ by atmospheric pressure glow discharge plasma: A high conversion ability[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009, 34(1): 308-313.
- [15] RODRIGUEZ J L, VALENZUELA M A, POLA F, et al. Photodeposition of Ni nanoparticles on TiO₂ and their application in the catalytic ozonation of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2012, 353-354: 29-36.
- [16] RODRIGUEZ-GOMEZ A, PERENIGUEZ R, CABALLERO A. Nickel particles selectively confined in the mesoporous channels of SBA-15 yielding a very stable catalyst for DRM reaction[J]. *Journal of Physical Chemistry B*: 2018, 122(2): 500-510.
- [17] YANG W W, LIU H M, LI Y M, et al. Properties of yolk-shell structured Ni@SiO₂ nanocatalyst and its catalytic performance in carbon dioxide reforming of methane to syngas[J]. *Catalysis Today*, 2016, 259: 438-445.
- [18] LI W Z, ZHAO Z K, WANG G R. Modulating morphology and textural properties of ZrO₂ for supported Ni catalysts toward dry reforming of methane[J]. *AIChE Journal*, 2017, 63(7): 2900-2915.
- [19] ZHANG H L, GAO X J, MA Y Y, et al. A highly dispersed and stable Ni/mSiO₂-AE nanocatalyst for benzoic acid hydrogenation[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2017, 7:5993-5999.
- [20] ZHANG Q L, WANG M Z, ZHANG T F, et al. A stable Ni/SBA-15 catalyst prepared by the ammonia evaporation method for dry reforming of methane[J]. *RCS Advances*, 2015, 5: 94016-94024.
- [21] YANG M H, JIN P, FAN Y R, et al. Ammonia-assisted synthesis towards a phyllosilicate-derived

- highly-dispersed and long-lived Ni/SiO₂ catalyst[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2015, 5(12): 5095-5099.
- [22] ZHANG C X, YUE H R, HUANG Z Q, et al. Hydrogen production via steam reforming of ethanol on phyllosilicate-derived Ni/SiO₂: enhanced metal-support interaction and catalytic stability[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2013, 1, 161-173.
- [23] PAN Y X, LIU C J, SHI P. Preparation and characterization of coke resistant Ni/SiO₂ catalyst for carbon dioxide reforming of methane[J]. *Journal of Power Sources*, 2008, 176: 46-53.
- [24] THOMASSEN L. An X-ray investigation of the system Cr₂O₃-NiO[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1940, 62(5): 1134-1136.
- [25] 谢贻华. 以乙酰丙酮盐为前驱体的高分散 SiO₂ 负载金属催化剂的制备、表征及其甲烷部分氧化制合成气催化性能[D]. 厦门: 厦门大学, 2015: 41-42.
- [26] CHETTY E C, MADDILA S, SOUTHWAY C, et al. Ozone initiated Ni/Metal oxide catalyzed conversion of 1,2-Dichlorobenzene to mucochloric acid in aqueous solutions[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2012, 51: 2864-2873.
- [27] WANG X G, K. LIN K S, CHENG S F, Direct synthesis and catalytic applications of ordered large pore aminopropyl-functionalized SBA-15 mesoporous materials[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2005, 109: 1763-1769.
- [28] 陈和生, 孙振亚, 邵景昌. 八种不同来源二氧化硅的红外光谱特征研究[J]. *硅酸盐通报*, 2011, 30(4): 934-937.
- [29] MCDONALD R S. Study of the interaction between hydroxyl groups of aerosil silica and adsorbed non-polar molecules by infrared spectrometry[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1957, 79(4): 850-854.
- [30] MCDONALD R S. Surface functionality of amorphous silica by infrared spectroscopy[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1958, 62(10): 1168-1178.
- [31] DAVYDOV V Y, KISELEV A V, ZHURAVLEV L T. Study of the surface and bulk hydroxyl groups of silica by infra-red spectra and D₂O-exchange[J]. *Transactions of the Faraday Society*, 1964, 60: 2254-2264.
- [32] BASILA M R. Hydrogen bonding interaction between adsorbate molecules and surface hydroxyl groups on silica[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1961, 35(4): 1151-1158.
- [33] 高志峰. 镍氨络合物电极金属镍研究[D]. 杭州: 浙江工业大学, 2003: 12-13.
- [34] HE S F, JING Q S, YU W J, et al. Combination of CO₂ reforming and partial oxidation of methane to produce syngas over Ni/SiO₂ prepared with nickel citrate precursor[J]. *Catalysis Today*, 2009, 148: 130-133.

- [35] NEFEDOV V I, FIRSOV M N, SHAPLYGIN I S, et al. Electronic structures of MRhO₂, MRh₂O₄, RhMO₄ and Rh₂MO₆ on the basis of X-ray spectroscopy and ESCA data[J]. J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom, 1982, 26: 65-78.
- [36] SHALVOY R B, REUROFT P J, DAVIS B H, et al. Characterization of coprecipitated nickel on silica methanation catalysts by X-ray photoelectron spectroscopy[J]. Journal of Catalysis, 1979, 56: 336-348.
- [37] DIMOS K, PANAGIOTOPOULOS I, TSOUFIS T, et al. Effect of [Fe(CN)₆]⁴⁻ substitutions on the spin-flop transition of a layered nickel phyllosilicate[J]. Langmuir, 2012, 28, 10289-10295.
- [38] HAN J W, KIM C, PARK J S, et al. Highly coke-resistant Ni nanoparticle catalysts with minimal sintering in dry reforming of methane[J]. ChemSusChem, 2014, 7: 451-456.

Preparation of sinter-resistant Ni/SiO₂ catalyst using ammonia-assisted impregnation method and its performance in CO₂ reforming of methane

WAN Jichun, ZHU Kongtao, WENG Weizheng*, CHU Shasha, ZHENG Yanping, HUANG Chuanjing, WAN Huilin

(State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surface, National Engineering Laboratory for Green Chemical Productions of Alcohols-Ethers-Esters, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: Ni/SiO₂ catalysts were prepared with ammonia-assisted impregnation method using Ni(NO₃)₂·6H₂O, NH₃·H₂O and commercial SiO₂ as precursors. The catalysts were applied to dry reforming of methane (DRM) to syngas reaction. It is found that addition of ammonia can significantly improve the activity and stability as well as coke resistance ability of the catalysts for the reaction. Further characterization indicates that dispersion of the active phase in the catalysts increases with the increase of the amount of ammonia addition in the impregnation step. When $n(\text{NH}_3):n(\text{Ni})$ molar ratio in the impregnation solution equals to 6 or above, the NiO species with average particle size less than 5 nm can be achieved after calcination in air at 800 °C. It is also

found that highly dispersed Ni/SiO₂ catalysts can only be obtained when SiO₂ is impregnated with a solution containing both nickel nitrate and ammonia with $n(\text{NH}_3):n(\text{Ni})$ molar ratio higher than 6. The formation of nickel-ammonia complex plays an important role in preventing the formation of Ni(OH)₂ precipitation in the impregnation step, thus facilitating the uniform dispersion of Ni species on the surface of SiO₂. The alkaline environment caused by ammonia can also partially dissolve or "soften" the Si-O species on the surface of the support, and thereby facilitate the formation of the Ni species with strong interaction with SiO₂ as well as Ni-silicate species by the interaction/reaction of Ni and Si-O species on the surface of the SiO₂ in the calcination step. Formation of these species prevents Ni from sintering at high temperature. These species will further transform to well-dispersed and sinter-resistant Ni particles on SiO₂ after reduction by H₂ at temperature above 600 °C.

Key words: Ni/SiO₂; ammonia-assisted impregnation; sinter-resistant; Ni-silicate; dry reforming of methane