

Research
Green Chemical Engineering—Article

FeNi/Al-Ce-O 催化剂上的乙烷干重整——组成诱导的金属-载体强相互作用

张涛, 刘志成, 叶迎春, 王毓, 杨贺勤, 高焕新, 杨为民*

State Key Laboratory of Green Chemical Engineering and Industrial Catalysis, Sinopec Shanghai Research Institute of Petrochemical Technology, Shanghai 201208, China

ARTICLE INFO

Article history:

Received 9 April 2020

Revised 27 October 2021

Accepted 2 November 2021

Available online 2 June 2022

关键词

乙烷干重整

金属-载体强相互作用

二氧化碳

氧化铈

氧空位

反应机理

摘要

在页岩气革命的背景下,乙烷干重整因其在化学原料生产和碳减排方面的潜力而受到广泛关注。本研究通过X射线光电子能谱、H₂程序升温还原和能量色散X射线谱等手段揭示了一种组成诱导的金属-载体强相互作用。氧化铈中Al的引入增强了金属与载体之间的相互作用,显著提高了Al-Ce-O载体表面FeNi活性组分的分散度,从而提升了FeNi/Al-Ce-O催化剂的乙烷干重整反应性能。随着载体中Al含量的增加,负载FeNi催化剂的乙烷和CO₂的转化率和转换频率(TOF)以及CO选择性和产率都呈现先增大后减小的趋势,与载体的理论有效表面积(TESA)的变化趋势相同。其中,Al含量为50%的FeNi/Ce-Al_{0.5}催化剂在873 K下具有最好的乙烷干重整反应性能。结合原位傅里叶变换红外光谱(FTIR)分析,Al的引入不仅增加了表面Ce³⁺和氧空位的含量,同时也促进了表面活性组分的分散,这进一步提升了负载FeNi催化剂的乙烷干重整性能。

© 2022 THE AUTHORS. Published by Elsevier LTD on behalf of Chinese Academy of Engineering and Higher Education Press Limited Company. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

1. 引言

工业革命以来,化石能源的大量使用和森林的过度砍伐导致了过量的二氧化碳排放,其被认为是全球气候变暖和海洋酸化的罪魁祸首[1–3]。近十年来,页岩气的开采掀起了新的全球能源革命,特别是在美国,页岩气已成为最重要的天然气来源。以CO₂作为一种弱氧化剂,可以将页岩气中第二丰富的组分乙烷(约占总含量的10%)转化为重要的化工原料[4]。通常乙烷和CO₂之间的反应通过两种不同的反应路径发生:①通过C–C键断裂将乙烷干重整(DRE)生产合成气(C₂H₆ + 2CO₂ → 4CO + 3H₂);②通过阻断C–C键的断裂将乙烷氧化脱氢

(ODHE)生产乙烯(C₂H₆ + CO₂ → C₂H₄ + CO + H₂O)[5–7]。合成气是一种氢气和一氧化碳的混合物,是燃料和重要的化工原料,通常通过天然气、液化气、石脑油等的蒸汽重整或者部分氧化生产[8–10]或者通过甲烷干重整(DRM)获得[11–14]。然而,上述几类反应都是强吸热过程,能耗高,且大多数甲烷干重整催化剂在超过1000 K的操作温度下会因结焦或者活性位点烧结而失活[6,15–17]。相比较而言,乙烷干重整的反应温度更低(比甲烷干重整低100 K以上),能够在更温和的反应条件下生产合成气并显著抑制催化剂失活,更具应用前景[5–6]。

镍基催化剂,特别是负载型镍催化剂,因其高催化活性而被广泛用于甲烷干重整反应[12,18–22]。由于镍基催

* Corresponding author.

E-mail address: yangwm.sshy@sinopec.com (W.-M. Yang).

化剂抗结焦性差且颗粒易烧结而导致失活, 已有报道通过将Ni与过渡金属 (Co、Ru、Pd、Pt) 合金化[21,23–25]、开发新型载体[26–28]或者使用碱金属阳离子作为助剂[29–31]来克服传统镍基催化剂易失活的缺点。乙烷干重整反应因其低于900 K的反应温度而受到广泛关注, 已经开发的催化剂体系包括三金属钙钛矿[32–33]、负载型Pt基双金属催化剂[5–6,17]和负载型Ni基复合催化剂[34–35]。此外, 研究表明金属-载体强相互作用 (SMSI) 对镍基催化剂的低碳烷烃干重整催化性能有显著影响。当使用二氧化铈 (CeO₂) 作为催化剂载体时, 由于其表面具有大量的氧空位, 表现出更强的金属-载体强相互作用, 这不仅改善了催化剂表面Ni物种的分散, 同时也增强了Ni与CeO₂载体之间的键合能力[36–37]。Liu等[38]报道了镍纳米粒子和部分还原的CeO₂载体之间的金属-载体强相互作用, CO₂在氧空位处吸附解离生成CO和活性氧, Ni与活性氧的协同作用降低了甲烷的C–H键的活化势垒, 在Ni/CeO₂催化剂表面生成CH_x (x = 2,3)物种, 使得甲烷的解离温度下降至700 K。Lustemberg等[39]进一步证明了Ce³⁺在C–H键解离中的重要作用, CeO₂载体上尺寸较小的Ni颗粒会经受更大的电子扰动, 使得第一次C–H键断裂的活化势垒降低。近期Xie等[40]研究了氧化物载体负载的Pt-Ni双金属催化剂中载体还原性对乙烷干重整反应的影响, 发现可还原CeO₂载体可以有效地活化CO₂, 并通过双功能Mars-van Krevelen氧化还原机理促进乙烷的解离, 使得PtNi/CeO₂催化剂的干重整性能显著提高。

此外, 低碳烷烃的干重整过程总是伴随着具有较低活化势垒的逆水煤气变换 (RWGS) 反应发生[13,17,40–41]。已有研究表明, 在CeO₂中引入Al元素会促进氧空位的形成, 通过氧空位增强对CO₂的活化和离解能力, 从而抑制逆水煤气变换反应[13,42]。据报道FeO_x也可以作为负载型Ni催化剂的助剂, 通过增加Ni的分散度并形成NiFe合金, 用于逆水煤气变换反应[43]和甲烷干重整反应[44]。近期, Yan等[45]通过改变FeNi活性成分的组成调控催化剂界面活性位点, 对乙烷氧化脱氢或乙烷干重整的选择性有很大影响。本研究采用具有高乙烯选择性的FeNi/CeO₂催化剂作为初始体系, 通过将Al引入CeO₂载体来调控金属活性组分的表面分布, 以获得高性能的乙烷干重整催化剂。

本文通过溶胶-凝胶法和浸渍法合成了一系列具有金属-载体强相互作用的FeNi/Al-Ce-O催化剂, 研究了稳态反应条件下负载型FeNi催化剂的乙烷干重整反应性能。通过X射线光电子能谱 (XPS)、H₂程序升温还原 (H₂-TPR) 和能量色散X射线光谱元素面扫描 (EDS mapping)

证实了表面活性组分与Al-Ce-O载体之间存在金属-载体强相互作用, 基于反应条件下的原位傅里叶变换红外 (FTIR) 光谱提出了一种可能的反应机理和负载型FeNi催化剂表面相应的吸附中间体。本工作建立了负载型FeNi催化剂催化性能与表面结构之间的关系, 将极大地促进相关催化体系的研究。

2. 实验部分

2.1. 催化剂制备

2.1.1. 试剂

实验所用试剂包括嵌段共聚物 Pluronic® F127 (EO106PO70EO106, $M_w = 12\ 600$, 美国Sigma-Aldrich)、九水合硝酸铁[Fe(NO₃)₃·9H₂O, 98.5%, 南京化学试剂有限公司]以及六水合硝酸铈[Ce(NO₃)₃·6H₂O, 99.0%]、九水合硝酸铝[Al(NO₃)₃·9H₂O, 99.0%]、六水合硝酸镍[Ni(NO₃)₂·6H₂O, 98.0%]、石英砂 (25~50目, 95.0%) 和无水乙醇 (99.7%), 以上试剂均购自国药集团化学试剂有限公司。所有试剂均按原样使用, 未进行进一步处理。

2.1.2. Al-Ce-O载体的合成

Al-Ce-O载体使用F127为模板, 通过溶胶-凝胶法结合乙醇溶剂蒸发诱导自组装 (EISA) 合成, 可以提供较大的比表面积和优异的催化性能[13,46–49]。在典型的合成中, 在室温下将1.6 g F127溶解在40 mL乙醇中, 在上述溶液中加入Al摩尔比在10%~90%之间 (每个样品依次增加10%) 的金属前驱体 [Ce(NO₃)₃·6H₂O 和 Al(NO₃)₃·9H₂O] 共 10.0 mmol 并剧烈搅拌。混合物用聚乙烯 (PE) 薄膜覆盖并在室温下搅拌至少5 h, 然后将均匀的溶胶转移到烘箱中并进行溶剂蒸发。先后在313 K和333 K老化24 h后, 将凝胶产物在373 K的烘箱中再干燥24 h, 随后将干凝胶在马弗炉中从室温缓慢升高到923 K (升温速率为2 K·min⁻¹), 在空气中煅烧4 h得到产物。CeO₂和Al₂O₃载体通过类似的方法合成, 仅将混合金属前驱体用10.0 mmol的Ce(NO₃)₃·6H₂O (4.34 g) 或Al(NO₃)₃·9H₂O (3.75 g)代替。最后将黄色或白色产物研磨成粉末。

2.1.3. 负载型FeNi双金属催化剂的合成

通过等体积浸渍法将活性组分负载在合成的CeO₂、Al₂O₃和Al-Ce-O载体上来制备负载型FeNi双金属催化剂[6,40,45]。在典型的合成中, 使用双金属共浸渍使两种金属之间的相互作用最大化。将101 mg Fe(NO₃)₃·9H₂O和83 mg Ni(NO₃)₂·6H₂O溶解在足以填充0.981 g相应金属氧

化物载体的孔隙的去离子水中得到前驱体溶液，载体孔体积通过氮气吸附实验测定。将前驱体溶液滴加到载体上并充分搅拌。双金属活性组分的负载量为 1.15 wt% Fe 和 0.40 wt% Ni，以获得 3:1 的 Fe/Ni 摩尔比。然后将催化剂在 353 K 下干燥 12 h，并在 723 K 下煅烧 4 h，从室温到 723 K 的升温速率为 $2 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ 。研究表明，Fe/Ni 摩尔比为 3:1 的 FeNi/CeO₂ 催化剂具有特殊的 Ni-FeO_x 界面位点而显示出高乙烯选择性[45]，本研究中采用 3:1 的 Fe/Ni 摩尔比将更好地反映 Al-Ce-O 载体表面金属-载体强相互作用对催化性能的调控作用。

2.2. 催化剂表征

粉末 X 射线衍射 (XRD) 分析在 Bruker D8 Advance SS 衍射仪 (Bruker Corporation, 美国) 上进行，工作电压为 40 kV，电流为 40 mA，狭缝 0.5° ， 2θ 扫描速度为 $2^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ ，Cu-K α 源波长为 0.15432 nm。使用 Micromeritics ASAP 2010 分析仪 (Micromeritics Instrument Corporation, 美国) 在 77 K 下测量氮气吸附-脱附等温线。Brunauer-Emmett-Teller (BET) 比表面积是样品在 373 K 和 623 K 连续真空脱气 3 h 后测量的。负载型 FeNi 催化剂的元素组成通过电感耦合等离子体原子发射光谱 (ICP-AES; Varian Vista AX, Varian Inc., 美国) 测定。²⁷Al 魔角自旋核磁共振 (MAS NMR) 测试在 Varian VNMR-400WB 核磁共振仪 (Varian Inc., 美国) 上进行，频率为 104.18 MHz，自旋速度为 10 000 Hz，弛豫延迟为 4 s。化学位移值是以 KAl(SO₄)₂·12H₂O 为标准的相对值。XPS 在 Thermo ESCALAB 250 光谱仪 (Thermo Fisher Scientific Inc., 美国) 上进行，采用单色 Al-K α X 射线源 (1486.6 eV, $1 \text{ eV} = 1.602176 \times 10^{-19} \text{ J}$)，分析仪通过能量 20 eV。使用 284.6 eV 处的 C 1s 线校准被测元素的结合能 (BE)。

H₂-TPR 实验在 Micromeritics AutoChem II 2920 化学吸附分析仪 (Micromeritics Instrument Corporation, 美国) 上进行。在典型的实验中，将 50 mg 催化剂放入 U 形石英管中，并在 $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的 He 气流中在室温下进行预处理。随后，程序升温还原实验在 10 vol% H₂/Ar 混合气中进行，空速为 $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ，从室温到 1173 K 的升温速率为 $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ 。脉冲 CO 化学吸附实验同样在 Micromeritics AutoChem II 2920 化学吸附分析仪上进行。150 mg 催化剂在 873 K 10 vol% H₂/Ar 气流中还原 30 min，还原后的催化剂在 He 气流中吹扫，直到温度降至 313 K。使用 10% CO/He (590 μL) 的气流脉冲，直到 CO 的峰面积恒定。如文献[17,33,45]中报道，催化剂的 CO 吸收量可以提供一种估算催化剂周转频率 (TOF) 的方法。

透射电子显微镜 (TEM)、高分辨透射电子显微镜 (HRTEM)、高角度环形暗场扫描透射电子显微镜 (HAADF-STEM) 和 EDS mapping 在球差校正的 FEI Talos F200X 透射电子显微镜 (Thermo Fisher Scientific Inc., 美国) 上完成，显微镜工作电压为 300 kV。

原位傅里叶变换红外 (FTIR) 光谱是在 Bruker Vertex 70V FTIR 光谱仪 (Bruker Corporation, 美国) 上使用不锈钢高真空透射红外池获得的。将样品压在钨网支架上，并在真空下以 $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ 的升温速率加热至 623~673 K，持续 2 h 以去除表面吸附的水。在钨网支持物冷却至室温后采集背景光谱。在反应条件下的典型原位红外实验中，在 373~873 K 的温度下将 1.0 mbar (1 mbar = 100 Pa) 的乙烷和 1.0 mbar 的 CO₂ 通入反应池并采集原位红外光谱。FeNi/Ce-Al_{0.5} 催化剂的原位 CO 吸附红外光谱是在 5.0 mbar (373~573 K) 和 1.0 mbar (673~873 K) 的 CO 压力下采集的。

2.3. 催化剂性能评价

使用 100 mg 催化剂 (20~40 目) 和 100 mg 石英砂的混合物，在常压连续流固定床石英管反应器 (内径为 7.5 mm) 上评价负载型 FeNi 双金属催化剂的催化性能。催化剂在 673 K 下用 $40 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ H₂ 原位预处理 1 h，然后以 $5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ 的升温速率将恒定的乙烷 (C₂H₆)、CO₂ 和氮气 (N₂) 加热至 873 K，总空速为 $40 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。C₂H₆、CO₂、N₂ 混合气体的体积比为 1:1:2。催化剂床层温度在 873 K 保持 8 h，并使用带有热导检测器 (TCD) 的气相色谱仪 (Agilent 6820B, Agilent Technologies, Inc., 美国) 在线分析出口气体组分。出口气流中的水通过冷凝器去除。N₂ 被用作内标以校正由于反应过程中的温度变化引起的体积效应。在 873 K 下进行无催化剂的空白实验，以评价反应器和系统对反应的贡献，结果表明其影响可以忽略不计。在本文中，物种 *i* 的稳态转化率 (*X*)、TOF、基于乙烷的选择性 (*S*) 和产率 (*Y*) 使用以下公式定义：

$$X_i = \frac{F_{i,\text{in}} - F_{i,\text{out}}}{F_{i,\text{in}}} \times 100\% \quad (1)$$

$$\text{TOF}_i = \frac{F_{i,\text{in}} \cdot X_i}{U_{\text{CO}} \cdot m_{\text{cat}}} \quad (2)$$

$$S_i = \frac{F_{i,\text{out}}}{F_{\text{C}_2\text{H}_6,\text{in}} - F_{\text{C}_2\text{H}_6,\text{out}}} \cdot \frac{N_{i,\text{C}}}{N_{\text{C}_2\text{H}_6,\text{C}}} \times 100\% (i \neq \text{CO}) \quad (3)$$

$$S_{\text{CO}} = 1 - \sum_{i \neq \text{CO}} S_i \times 100\% \quad (4)$$

$$Y_i = X_{\text{C}_2\text{H}_6} \cdot S_i \quad (5)$$

式中， F_{in} 和 F_{out} 为反应物的进出流量 ($\text{mol} \cdot \text{min}^{-1}$)； U_{CO} 为 CO 吸收量 ($\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$)； m_{cat} 为催化剂质量 (g)； N_{C} 为产

物中所含有的碳原子数。

3. 结果与讨论

3.1. 结构表征

催化剂的粉末X射线衍射及相应的JCPDS标准卡片如图1所示。FeNi/Ce-Al_x ($x \leq 70\%$)和FeNi/CeO₂催化剂的衍射峰对应CeO₂ ($Fm\bar{3}m$, JCPDS 75-0120)的萤石立方结构, 而FeNi/Al₂O₃催化剂的衍射峰与 η -Al₂O₃ ($Fd\bar{3}mS$, JCPDS 77-0396)一致。FeNi/Ce-Al_{0.9}催化剂则表现出明显的相分离, 含有CeO₂、 η -Al₂O₃和Al(OH)₃ [P1(1), JCPDS 24-0006]三组衍射峰。且在样品的衍射图像中没有观察到与Fe和Ni组分相关的峰。通过Scherrer方程[50]计算催化剂的平均晶粒尺寸如表1所示, 载体的平均晶粒尺寸随着Al含量的增加而显著减小, 这表明Al的引入提高了载体的抗烧结性[47]。通过来自TEM图像的纳米颗粒尺寸统计计算负载型FeNi催化剂的尺寸分布。负载型FeNi催化剂的TEM和HRTEM图像见附录A中的图S1和图S2。表1中FeNi/CeO₂和FeNi/Ce-Al_x ($10\% \leq x \leq 50\%$)催化剂的尺寸分布同相应的平均晶粒尺寸接近。如表1所示, 负载型FeNi催化剂的BET表面积与Al含量呈正相关。如图S2所示, 由于介孔结构的形成, FeNi/Ce-Al_x ($70\% \leq x \leq 90\%$)催化剂的平均晶粒尺寸变得更小, 这揭示了负载型FeNi催化剂尺寸分布与BET表面积之间的关系。在图S1和图S2中, 长度为3.12 Å、2.71 Å、1.91 Å和2.38 Å的晶格间距分别对应于CeO₂的(111)面、(200)面和(220)面以及 η -Al₂O₃的(311)面。由于FeNi/Ce-Al_{0.9}催化剂的结晶度差且相分离严重, 其晶格间距难以准确辨认。

为了进一步讨论催化剂的微观结构, 计算了负载型FeNi催化剂的微观应变和晶格参数, 结果列于表1。使用pseudo-Voigt曲线函数通过单线法分析XRD谱线展宽估算样品晶格中的微观应变(晶格应变)[51–52]。如图1所

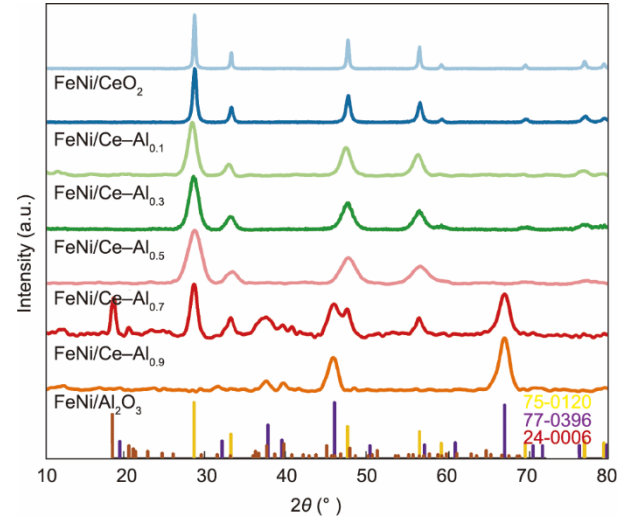


图1. 合成的负载型FeNi催化剂的XRD图谱。图中标出CeO₂ ($Fm\bar{3}m$, JCPDS 75-0120)、 η -Al₂O₃ ($Fd\bar{3}mS$, JCPDS 77-0396)和Al(OH)₃ [P1(1), JCPDS 24-0006]的标准JCPDS卡片作为参考。

示, 对于具有萤石立方结构的FeNi/CeO₂和FeNi/Ce-Al_x ($10\% \leq x \leq 70\%$)催化剂, 氧化物载体晶格中的微观应变随着Al含量的增加而增加, 以保持原有的晶体结构。在引入高含量的Al后, 由于相变的发生和微观应变减少, 氧化物载体的晶格畸变得得到缓解。此外, 表1还给出了通过Bragg定律计算得到的晶格参数。附录A中的图S4显示了FeNi/Ce-Al_x ($10\% \leq x \leq 50\%$)和FeNi/Al₂O₃催化剂的固态²⁷Al MAS NMR谱图。8 ppm和66 ppm处的谱峰分别表示八面体和四面体配位的Al³⁺, 而化学位移为38 ppm处的Al物种表示占据的CeO₂晶格的Al³⁺ [53]。FeNi/Ce-Al_{0.1}和FeNi/Ce-Al_{0.3}催化剂在38 ppm处峰强度的增加是Al³⁺占据CeO₂晶格的结果。FeNi/Ce-Al_{0.5}和FeNi/Al₂O₃催化剂谱图的相似性表明在具有高Al含量的FeNi/Ce-Al_x ($50\% \leq x \leq 90\%$)催化剂中, Al³⁺物种具有稳定的八面体配位。不考虑相变, 载体晶格参数的变化主要与两个因素有关: ①用Al³⁺代替Ce⁴⁺形成氧空位, 导致晶格收缩; ②晶胞中Ce⁴⁺向Ce³⁺转变使得离子半径减小, 这对于平衡晶胞中的

表1 负载型FeNi催化剂的平均晶粒尺寸(XRD尺寸)、晶体微观应变、晶格常数、TEM尺寸分布数据和BET表面积

Catalysts	XRD size (nm) ^a	Microstrain (%) ^{a,b}	Lattice parameter (Å) ^a	TEM size (nm)	S_{BET} (m ² ·g ⁻¹)
FeNi/CeO ₂	27.3	0.50	5.40(1)	31.8 ± 6.7	15.3
FeNi/Ce-Al _{0.1}	15.7	0.89	5.39(7)	17.0 ± 3.4	17.9
FeNi/Ce-Al _{0.3}	10.1	1.43	5.44(9)	11.6 ± 1.8	55.2
FeNi/Ce-Al _{0.5}	8.7	1.60	5.41(9)	8.6 ± 0.9	79.0
FeNi/Ce-Al _{0.7}	8.1	1.62	5.40(1)	—	96.5
FeNi/Ce-Al _{0.9}	5.8	1.07	7.90(6)	—	111.8
FeNi/Al ₂ O ₃	6.7	0.93	7.90(7)	—	125.5

^a Calculated (440) diffraction peaks for FeNi/Al₂O₃ and FeNi/Ce-Al_{0.9} and (111) diffraction peaks for other supported FeNi catalysts.

^b Estimated via the single line method for analysis of XRD line broadening using a pseudo-Voigt profile function.

电荷至关重要。因此，晶格参数的变化可以认为是表面氧空位产生和 Ce^{3+} 物种形成两个因素协同作用的结果。

3.2. 催化性能评价

FeNi/Al-Ce-O、FeNi/CeO₂和FeNi/Al₂O₃催化剂在873 K时的稳态催化性能如图2和图3所示。实验数据表明，氧化物载体的组成对负载型FeNi催化剂的乙烷干重整催化性能有重要影响。如图2(a)、(b)所示，负载型FeNi催化剂的乙烷和CO₂转化率与Al含量(0 ≤ x ≤ 50%)呈正相关，当Al含量超过50%时[如图3(a)、(b)]则观察到完全相反的趋势。在附录A的图S5中，产物CO的选择性也随着Al含量(0 ≤ x ≤ 30%)的增加而显著增加，而乙烯选择性相应降低。当Al含量在30%~90%之间变化时，FeNi/Al-Ce-O催化剂的CO选择性则稳定在96%~98%。如图2(c)和图3(c)所示，FeNi/Al-Ce-O催化剂的CO产率随着Al含量的增加表现出相同的先增加后减少的趋势。其中FeNi/Ce-Al_{0.5}催化剂具有最高的乙烷和CO₂转化率以

及CO选择性和产率，表现出最佳的乙烷干重整性能。由此可见，在CeO₂中引入Al元素可能会增强表面活性组分与Al-Ce-O载体之间的相互作用，从而进一步改变负载型FeNi催化剂的催化性能。

负载型FeNi催化剂在420~480 min的平均催化性能数据总结在表2中。经过几个小时的稳态反应后，负载型FeNi催化剂的乙烷和CO₂转化率、CO选择性和产率的相对顺序没有发生变化。FeNi/Ce-Al_{0.5}催化剂表现出最佳的乙烷干重整性能，乙烷转化率为11.7%，CO₂转化率为33.1%，CO产率为11.5%。根据CO吸收量计算负载型FeNi催化剂的转化频率(TOF)，FeNi/Ce-Al_{0.5}催化剂对乙烷和CO₂的TOF分别为47.1 min⁻¹和133.1 min⁻¹，同附录A的表S1中近期报道的乙烷干重整催化剂的催化性能比较，FeNi/Ce-Al_{0.5}催化剂具有与其他高性能乙烷干重整催化剂相近的高TOF和CO选择性，而转化率可能受限于较低的双金属活性组分负载量。Al含量高于50%的催化剂在该反应中显示出较低的乙烷和CO₂ TOF值，这表明

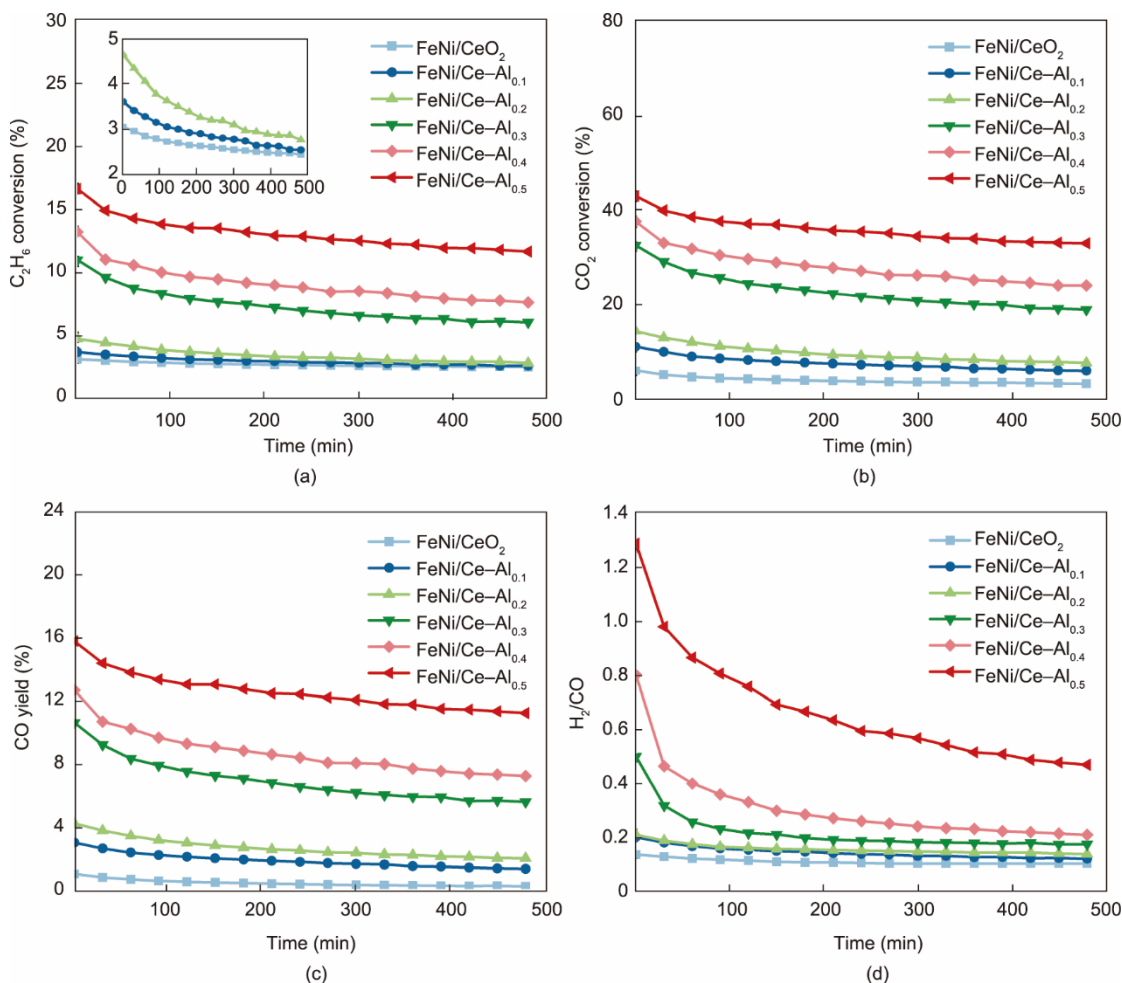


图2. FeNi/Ce-Al_x (10% ≤ x ≤ 50%)和FeNi/CeO₂催化剂稳态反应条件下的乙烷转化率(a)、CO₂转化率(b)、CO产率(c)和H₂/CO摩尔比(d)，反应温度为873 K，压力为1 atm (1 atm = 1.01325 × 10⁵ Pa)，空速为40 mL·min⁻¹ (C₂H₆:CO₂:N₂ = 1:1:2, GHSV = 24 000 mL·h⁻¹·g⁻¹)。

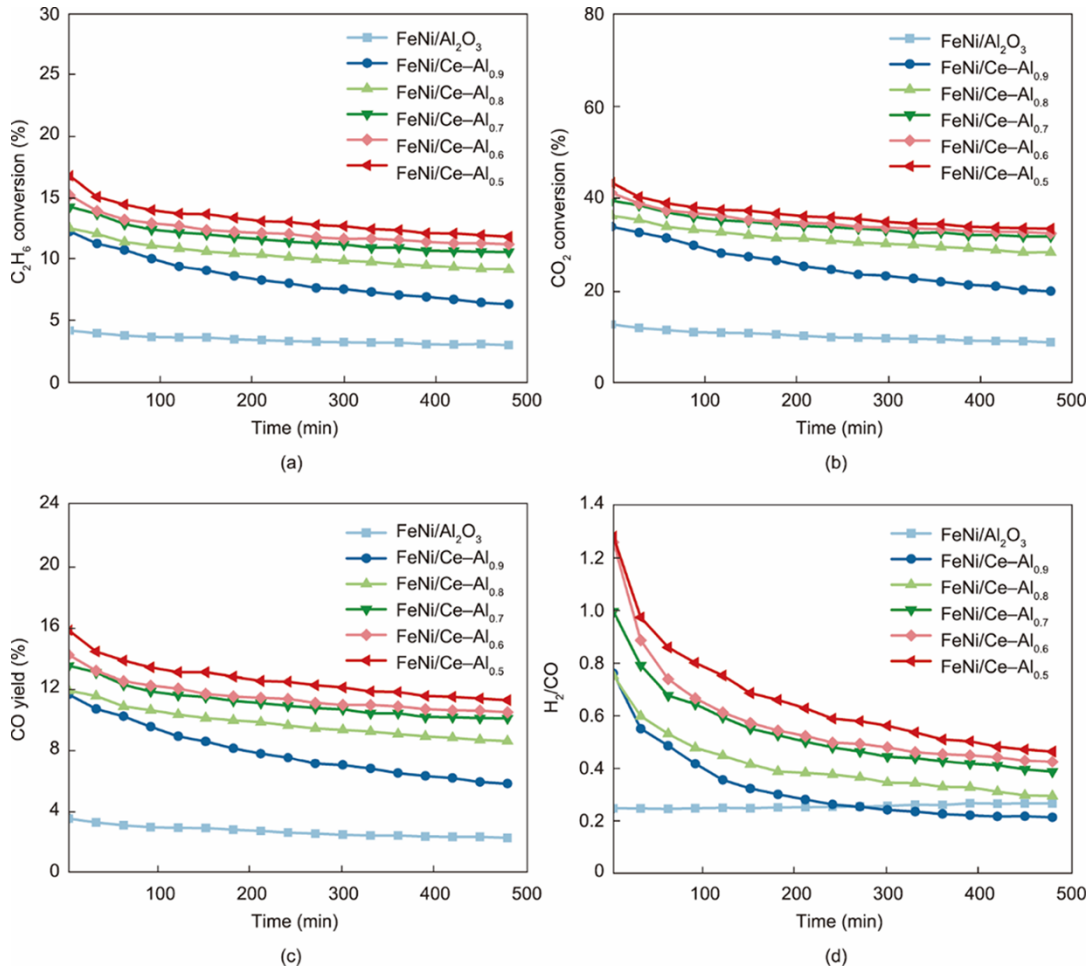


图3. FeNi/Ce-Al_x (50% ≤ x ≤ 90%)和FeNi/Al₂O₃催化剂稳态反应条件下的乙烷转化率 (a)、CO₂转化率 (b)、CO产率 (c)和H₂/CO摩尔比 (d), 反应温度为873 K, 压力为1 atm, 空速为40 mL·min⁻¹ (C₂H₆:CO₂:N₂ = 1:1:2, GHSV = 24 000 mL·h⁻¹·g⁻¹).

FeNi/Ce-Al_{0.5}催化剂乙烷干重整反应性能的提高不应简单地归因于Al含量的增加, 而是与表面活性组分和Al-Ce-O载体之间的相互作用有关。由于逆水煤气变换副反应的发生[33], 产物中H₂/CO摩尔比低于0.75。FeNi/Ce-Al_{0.5}催化剂具有最高的H₂/CO比, 说明Al的引入通过增强金属-载体强相互作用, 部分抑制了反应中的逆水煤气变换过程, 这也与FeNi/Al-Ce-O催化剂的表面氧空位有关。

3.3. 表面组成分析

通过XPS检测氢气还原后催化剂表面的元素组成和价态, FeNi/CeO₂、FeNi/Al-Ce-O和FeNi/Al₂O₃催化剂的典型Ce 3d和Al 2p核心能级谱图如附录A中的图S6 (a)、(b)所示。在数据处理过程中, 将样品在Ce 3d区域的复杂光谱通过去卷积分为10个峰, 计算样品中Ce³⁺和Ce⁴⁺的比例[54–55]。其中包含5个Ce 3d_{5/2}自旋轨道分裂峰 (ν^j: ν₀、ν、ν′、ν″和ν″′)和5个Ce 3d_{3/2}自旋轨道分裂峰 (uⁱ:

表2 负载型FeNi催化剂的CO吸收量和在873 K的稳态反应条件下420-480 min平均催化性能总结

Catalysts	CO uptake (μmol·g ⁻¹)	Conversion (%)		CO selectivity (%)	CO yield (%)	TOF (min ⁻¹)		H ₂ /CO
		C ₂ H ₆	CO ₂			C ₂ H ₆	CO ₂	
FeNi/CeO ₂	58.1	2.4	3.4	15.3	0.4	1.7	2.4	0.10
FeNi/Ce-Al _{0.1}	55.2	2.5	6.1	59.1	1.5	1.9	4.6	0.12
FeNi/Ce-Al _{0.3}	38.5	6.0	19.1	95.9	5.8	6.5	20.6	0.17
FeNi/Ce-Al _{0.5}	10.4	11.7	33.1	97.7	11.5	47.1	133.1	0.48
FeNi/Ce-Al _{0.7}	10.2	10.4	31.4	98.1	10.2	42.4	128.1	0.40
FeNi/Ce-Al _{0.9}	20.7	6.2	19.8	96.8	6.0	12.6	39.9	0.22
FeNi/Al ₂ O ₃	32.9	2.8	8.4	86.1	2.4	3.5	10.6	0.27

u_0 、 u 、 u' 、 u'' 和 u'''), 相应自旋轨道分裂对的峰面积、半峰全宽 (FWHM) 和结合能差在去卷积过程中固定为常数。峰位置标记在图 S6 (a) 中, 由下式计算样品中表面 Ce^{3+} 的相对含量, 结果列于表 3:

$$\frac{c_{Ce^{3+}}}{c_{Ce}} = \frac{I_{v_0} + I_v + I_{u_0} + I_{u'}}{\sum_i (I_v + I_{u'})} \times 100\% \quad (6)$$

式中, $c_{Ce^{3+}}$ 是 Ce^{3+} 的含量; I 是给定组分的峰面积。如表 3 所示, 随着 Al 含量的增加, 表面 Ce^{3+} 的相对含量显著增加。Shyu 等[56]报道了 Ce 3d 区域 u''' 峰的面积可用于描述样品中 Ce^{4+} 的相对含量。从表 3 可以看出, u''' 峰的面积与样品中 Al 含量呈负相关, 与前述结论一致。我们用下式定义负载型 FeNi 催化剂的理论有效表面积 (TESA, S_{eff}):

$$S_{eff} = S_{BET} \cdot P_{r, Ce^{3+}} \cdot P_{Ce} \quad (7)$$

式中, S_{BET} 为催化剂的 BET 表面积; $P_{r, Ce^{3+}}$ 为表面 Ce^{3+} 的相对含量; P_{Ce} 为表面 Ce 的总含量。根据表 3 的计算结果, 随着 Al 含量的增加, TESA 与乙烷和 CO_2 的转化率和 TOF 表现出相同的变化趋势, 说明乙烷和 CO_2 的反应活性与负载型 FeNi 催化剂表面 Ce^{3+} 物种的含量密切相关。此外, 在图 S6 (a) 中, 与 FeNi/ CeO_2 相比, FeNi/Al-Ce-O 催化剂 Ce 3d 核心能级的结合能随着 Al 含量的增加而缓慢下降; 而图 S6 (b) 中, 随着 Ce 含量的增加, FeNi/Al-Ce-O 催化剂的 Al 2p 核心能级具有比 FeNi/ Al_2O_3 更低的结合能, 表明相邻金属原子之间发生了电子转移。

表 3 表面 Ce^{3+} 的相对含量、 u''' 峰面积、表面 Ce 的总含量、TESA (S_{eff}) 以及负载型 FeNi 催化剂上 O 1s 核心能级的 O_{II}/O_I 比

Catalysts	Ce^{3+}/Ce (%)	u'''/Ce (%)	Ce/(Ce + Al) (%)	S_{eff} ($m^2 \cdot g^{-1}$)	O_{II}/O_I
FeNi/ CeO_2	19.5	12.9	100.0	3.0	0.32
FeNi/Ce- $Al_{0.1}$	22.4	10.9	78.9	3.2	0.35
FeNi/Ce- $Al_{0.3}$	23.9	10.8	69.5	9.2	0.41
FeNi/Ce- $Al_{0.5}$	34.4	9.4	56.6	15.4	0.49
FeNi/Ce- $Al_{0.7}$	38.1	8.8	35.6	13.1	0.73
FeNi/Ce- $Al_{0.9}$	52.5	4.4	12.1	7.2	0.97

附录 A 中的图 S7 显示了氢气还原的负载型 FeNi 催化剂的 O 1s 能级和 Fe 2p 能级的 XPS 光谱。在图 S7 (a) 中, 529.2 eV 和 531.7 eV 处的结合能分别对应于 Ce 基氧化物的晶格氧 (O_I) 和表面吸附的氧或羟基 (O_{II}) [41,57–58], Al_2O_3 的 O 1s 核心能级的结合能位于 530.9 eV [57]。表 3 中 O_{II}/O_I 的比例随着 Al 含量的增加而逐渐增加, 这表明 FeNi/Al-Ce-O 催化剂表面氧空位含量增加[13,41]。在图 S7 (b) 中, 负载型 FeNi 催化剂的 Fe 2p 核心能级结合能在 710.9 eV 和 724.0 eV 附近, 意味着表面 Fe 物种在反应过程

中被氧化成高价态的 Fe_2O_3 [57]。进一步使用拉曼光谱表征催化剂的表面氧空位。附录 A 中的图 S8 是由波长 532 nm 激光激发的负载型 FeNi 催化剂的拉曼光谱。波数 462 cm^{-1} 处的强峰代表萤石结构的 Ce-8O 振动单元的 F_{2g} 振动模式, 波数在 254 cm^{-1} 和 596 cm^{-1} 处的弱峰分别代表二阶横向声学 (2TA) 模式和氧空位的缺陷诱导 (D) 模式。 $I_D/I_{F_{2g}}$ 相对强度比反映了 Ce 基氧化物氧空位的含量[59–60]。如图 S8 所示, $I_D/I_{F_{2g}}$ 的强度比随 Al 含量的增加而略有增加, 这也表明 Al 的引入提高了表面氧空位的含量, 抑制了 FeNi/Al-Ce-O 催化剂表面的逆水煤气转化反应。综上, 在 CeO_2 载体中引入 Al 可以增加表面 Ce^{3+} 物种和氧空位的浓度, 显著提升 FeNi/Al-Ce-O 催化剂对乙烷干重整反应的催化性能。

3.4. 活性组分分析

负载型 FeNi 催化剂的 H_2 -TPR 曲线如图 4 所示。作为对比, Ce- $Al_{0.5}$ 载体负载的单金属催化剂和纯 CeO_2 载体的 H_2 -TPR 曲线如附录 A 中的图 S9 所示。通常 CeO_2 还原可分为两个阶段, 位于 600–800 K 之间的第一个宽峰是 CeO_x 物种的还原峰, 与表面氧空位和非化学计量比的 CeO_x 物种的形成有关, 大于 800 K 的第二个峰是体相 CeO_2 的还原峰[61–63]。如图 4 所示, 在表面活性组分负载后, FeNi/ CeO_2 催化剂在 550 K 处出现了一个强峰, 与表面活性成分和表面氢溢流引起的 CeO_2 载体的还原有关[64]。图 S9 中的单金属 Ni/Ce- $Al_{0.5}$ 催化剂在 600 K 附近的还原峰具有比 Fe/Ce- $Al_{0.5}$ 更低的还原截止温度, 这表明 Ce 基复合氧化物表面的 Ni 物种比 Fe 更容易发生还原。与 FeNi/ CeO_2 相比, FeNi/Al-Ce-O 催化剂还原峰展宽和截止温度升高也表明 Al 的引入显著增强了表面活性组分和氧化物载体之间的金属-载体强相互作用。

为了确定复合氧化物载体上表面活性组分的分布情况, 对三个代表性样品 FeNi/Ce- $Al_{0.1}$ 、FeNi/Ce- $Al_{0.5}$ 和 FeNi/Ce- $Al_{0.9}$ 进行了 EDS mapping 元素组成分布测试。如图 5 至图 7 所示, Ce 和 Al 总是在 FeNi/Al-Ce-O 催化剂表面均匀分布, 但 Fe 和 Ni 在 Al-Ce-O 载体表面的分布却大不相同。如图 5 中的 FeNi/Ce- $Al_{0.1}$ 催化剂表面观察到较小的双金属 FeNi 纳米颗粒, 类似结构已被证明在乙烷和二氧化碳的反应中对于产物乙烯具有高选择性[45]。如图 6 和图 7 所示, 随着载体中 Al 含量的增加, 表面 FeNi 活性组分的分布逐渐发生变化, 表现为表面 Fe 和 Ni 物种在 Al-Ce-O 载体上的分散性显著提高。即 Al 的引入增强了表面活性组分与复合氧化物载体之间的相互作用, 由于金属-载体强相互作用, 表面 Fe 和 Ni 物种随机且独立地分散在

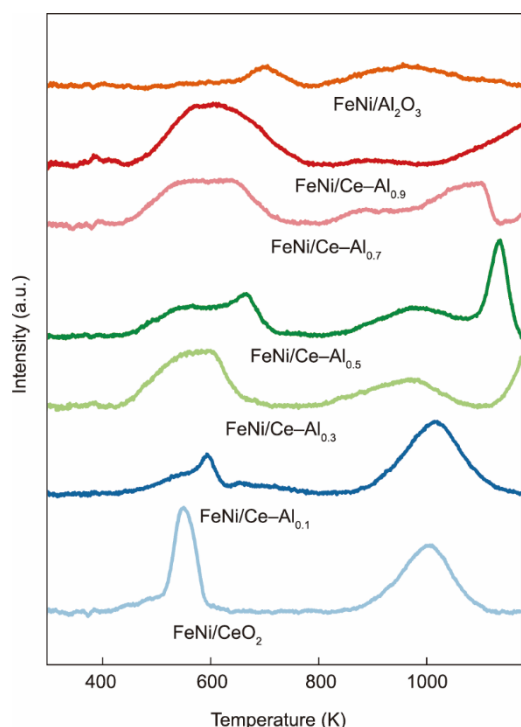


图4. 负载型FeNi催化剂在298~1173 K之间的H₂-TPR曲线。

载体表面，从而导致负载型FeNi催化剂表现出H₂-TPR峰展宽和还原截止温度升高。

3.5. 原位红外光谱分析

为了进一步研究乙烷干重整反应过程中的表面活性物种，在373~873 K的温度和2.0 mbar的总压力（C₂H₆:CO₂ = 1:1）下采集了三个代表性样品的原位红外光谱。FeNi/Ce-Al_{0.1}、FeNi/Ce-Al_{0.5}和FeNi/Ce-Al_{0.9}催化剂的原位红外光谱如附录A中的图S10至图S12所示。通过扣除室温、真空下对应样品的红外光谱，对所有光谱进行归一化。样品典型的红外光谱分为三个特征振动区域，下面将分别进行讨论。

图8中波数在3900~3500 cm⁻¹范围的原位红外光谱提供了表面羟基和碳酸盐物种的信息。3770~3790 cm⁻¹处的宽带和3706 cm⁻¹处的强谱带分别对应Al和Ce的单配位羟基（I型羟基）[65–68]。3732 cm⁻¹附近的谱带主要对应Al的II-A型羟基物种（双桥接羟基），也可能含有部分与表面Ce⁴⁺阳离子结合的末端羟基的贡献[65]。一般认为，3625 cm⁻¹附近的谱带是两个谱带的叠加：①3630 cm⁻¹是具有相邻的氧空位的Ce的II-B型羟基物种（O–Ce–OH–Ce–□）；②3619 cm⁻¹是表面吸附的碳酸氢盐（HCO₃⁻）物种，可以由3706 cm⁻¹处谱带的拖尾证实[67–68]。从图8中可以观察到，相应谱图中只有Ce的II-B型羟基物种而不含有II-A型羟基物种，说明FeNi/Al–Ce–O催化剂的表面含有

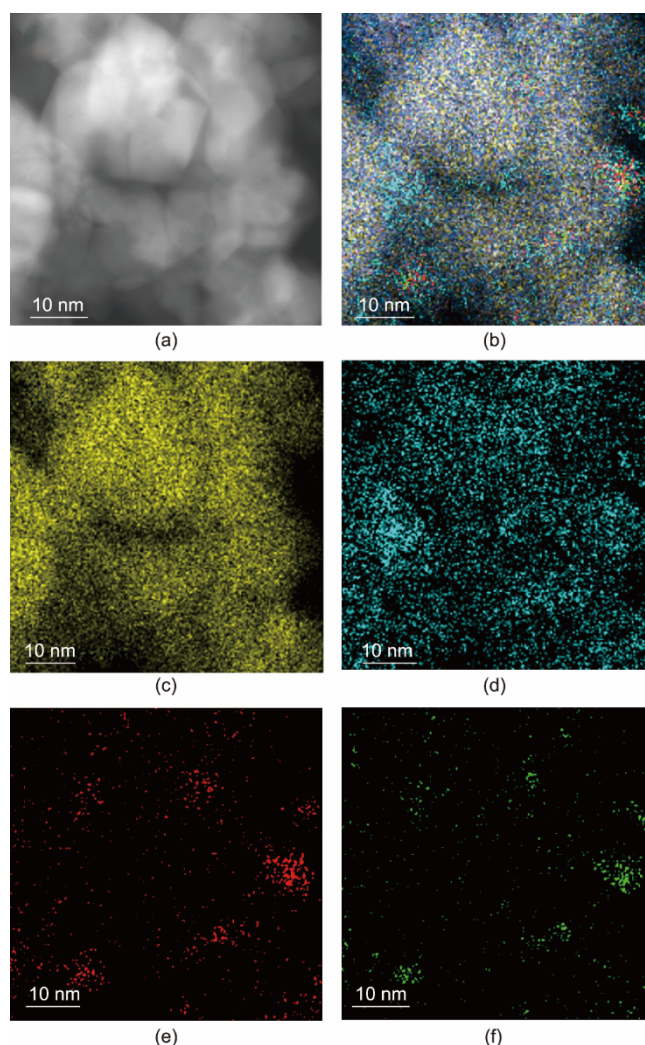


图5. 还原后的FeNi/Ce-Al_{0.1}催化剂的HAADF-STEM图像(a)和EDS元素面扫描图像：(b)叠加图、(c) Ce、(d) Al、(e) Fe和(f) Ni，比例尺为10 nm。

大量氧空位，在反应气氛下具有高活性。此外，3598 cm⁻¹处的谱带也可以分为两个谱带：3600 cm⁻¹处Ce的三重桥羟基物种（III型羟基）和3593 cm⁻¹处表面质子化的羧酸盐物种（–COOH）[67–70]。如图8(b)所示，随着反应温度的升高，FeNi/Ce-Al_{0.5}催化剂上–OH振动谱带强度明显降低，意味着H₂O生成量的减少，使其同其他负载型FeNi催化剂相比具有更低的逆水煤气转化反应活性和更高的H₂/CO比率。

波数在3150~2750 cm⁻¹区域的吸收谱带对应于表面吸附物种的C–H键伸缩振动。如图9所示，3005 cm⁻¹和2931 cm⁻¹附近的强宽谱带与气中的一系列甲基物种的反对称（ν_{as}）和对称（ν_s）C–H键伸缩振动有关[71]。该区域的C–H振动谱带表明有吸附的乙基（ν_{as,CH₃} 2970 cm⁻¹, ν_{as,CH₂} 2931 cm⁻¹, ν_{s,CH₃} 2880 cm⁻¹）[72–73]和乙醇（ν_{as,CH₃}

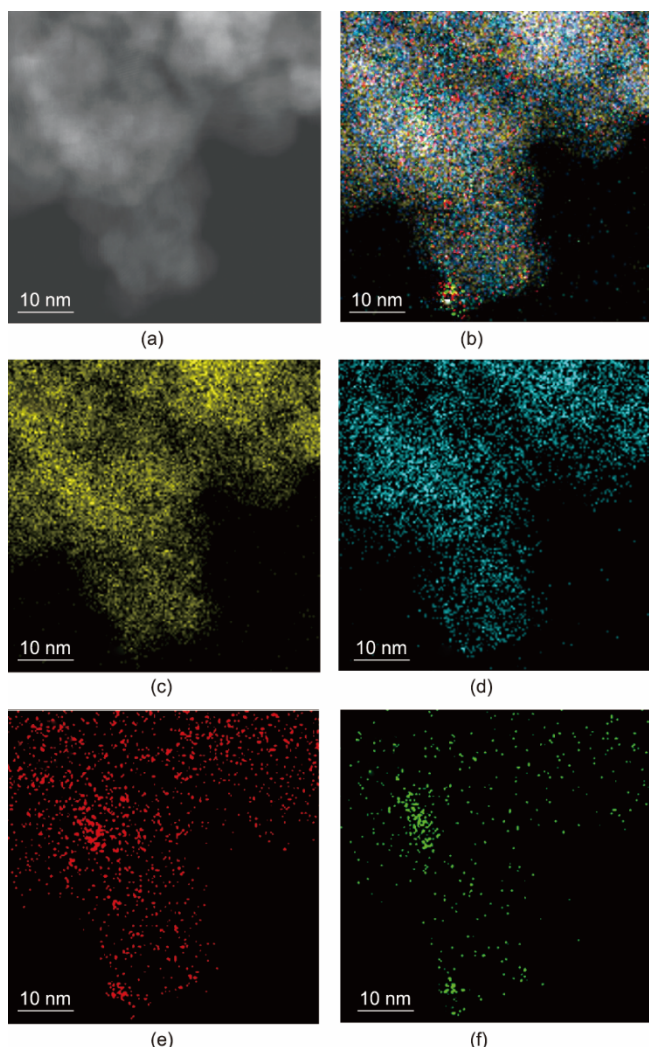


图 6. 还原后的 FeNi/Ce-Al_{0.5} 催化剂的 HAADF-STEM 图像 (a) 和 EDS 元素面扫描图像: (b) 叠加图、(c) Ce、(d) Al、(e) Fe 和 (f) Ni, 比例尺为 10 nm。

2977 cm^{-1} , $\nu_{\text{as,CH}_2}$ 2933 cm^{-1} , $\nu_{\text{s,CH}_3}$ 2878 cm^{-1}) 存在[73–75]。2953 cm^{-1} 处的尖峰对应于桥接甲酸盐物种的 C—H 振动谱带, 而位于 2895 cm^{-1} 处的另一个尖峰则对应双齿甲酸盐的 C—H 伸缩振动谱带[67,76–77]。在 373~873 K 的温度下, 三种催化剂在 3150~2750 cm^{-1} 波数范围内的原位红外光谱差异很小, 这意味着 FeNi/Al-Ce-O 催化剂在反应过程中产生了相近的表面 C—H 吸附物种, 在一定范围内与 Al 含量和反应温度无关。

附录 A 中的图 S13 是波数在 1800~1000 cm^{-1} 范围的原位红外光谱, 其吸附峰主要来自吸附在催化剂表面的类碳酸盐物种 (OCO) [67–68,77–79]。附录 A 中的表 S2 总结了吸附在负载型 FeNi 催化剂上的不同种类的碳酸盐、羧酸盐和甲酸盐物种的复杂谱带归属。相应类碳酸盐物种的吸收峰在图 10 的 FeNi/Al-Ce-O 催化剂的原位红外光谱中标记出来。图 10 (a) 中 FeNi/Ce-Al_{0.1} 催化剂的红外光谱

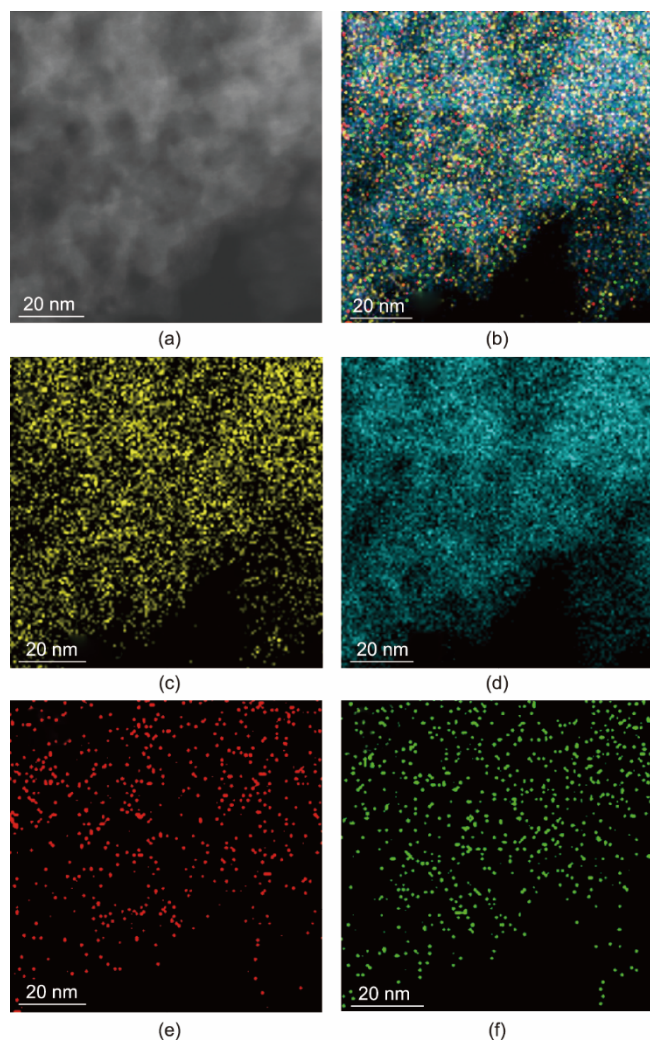


图 7. 还原后的 FeNi/Ce-Al_{0.9} 催化剂的 HAADF-STEM 图像 (a) 和 EDS 元素面扫描图像: (b) 叠加图、(c) Ce、(d) Al、(e) Fe 和 (f) Ni, 比例尺为 20 nm。

谱带分布与图 10 (b)、(c) 中其他两个样品的谱带分布非常相似, 只有 1430~1425 cm^{-1} 、1236~1217 cm^{-1} 和 1057~1050 cm^{-1} 三处有差别。作为比较, FeNi/Ce-Al_{0.5} 催化剂的 CO 吸附红外光谱如图 10 (d) 所示。图 10 (a)、(d) 中均缺少了 1430~1425 cm^{-1} 处的谱带, 可以被指认为乙烷的中间吸附物种。根据文献报道, 1580 cm^{-1} ($\nu_{\text{as,OCO}}$)、1429 cm^{-1} ($\nu_{\text{s,OCO}}$)、1306 cm^{-1} (δ_{CH_3}) 和 1026 cm^{-1} (ρ_{CH_3}) 是乙酸盐物种的特征吸收峰, 来自乙烷在 CeO₂ 表面的氧化产物[74]。由于表面乙酸盐物种的形成, 同 FeNi/Ce-Al_{0.1} 催化剂相比, FeNi/Ce-Al_{0.5} 和 FeNi/Ce-Al_{0.9} 催化剂 1430~1425 cm^{-1} 处的红外光谱强度有所上升。且 1660~1640 cm^{-1} 和 1230 cm^{-1} 处烯烃的 C=C 和 C—H 伸缩振动峰表明乙烯在 FeNi/Ce-Al_{0.1} 催化剂表面的形成和吸附, 而不是表面乙酸盐物种[80]。因此, 可以推断 FeNi/Al-Ce-O 催化剂产物选择性的变化是由表面中间吸附物种的改变所引起的。此

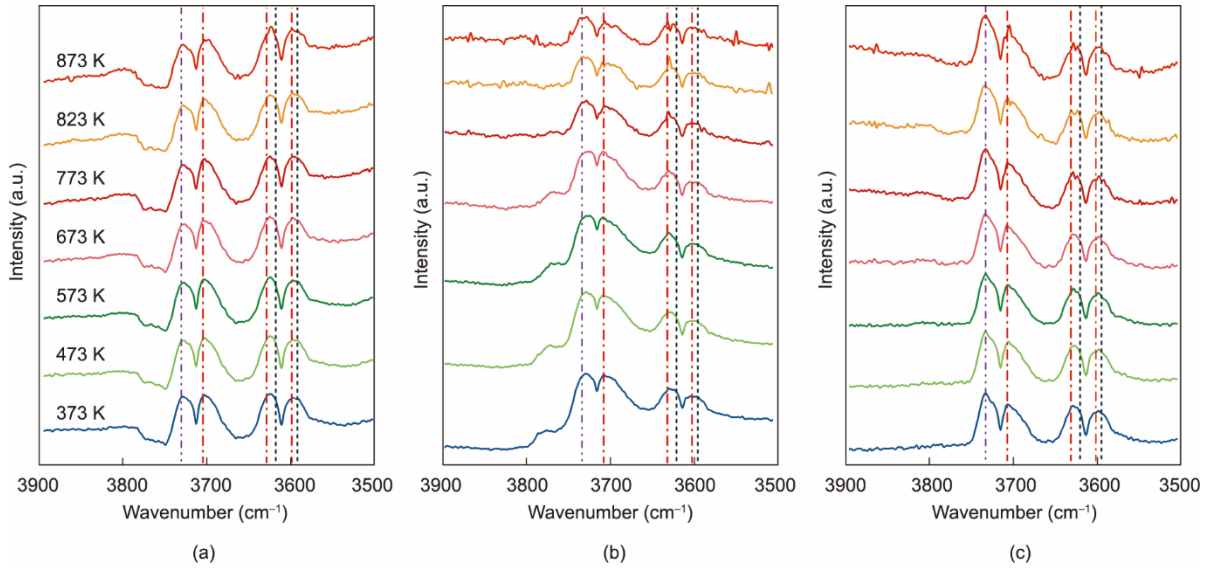


图8. FeNi/Ce-Al_{0.1} (a)、FeNi/Ce-Al_{0.5} (b) 和FeNi/Ce-Al_{0.9} (c) 催化剂在3900~3500 cm⁻¹波数范围内的原位红外光谱, 温度范围为373~873 K, 总压力为2.0 mbar (C₂H₆:CO₂ = 1:1)。

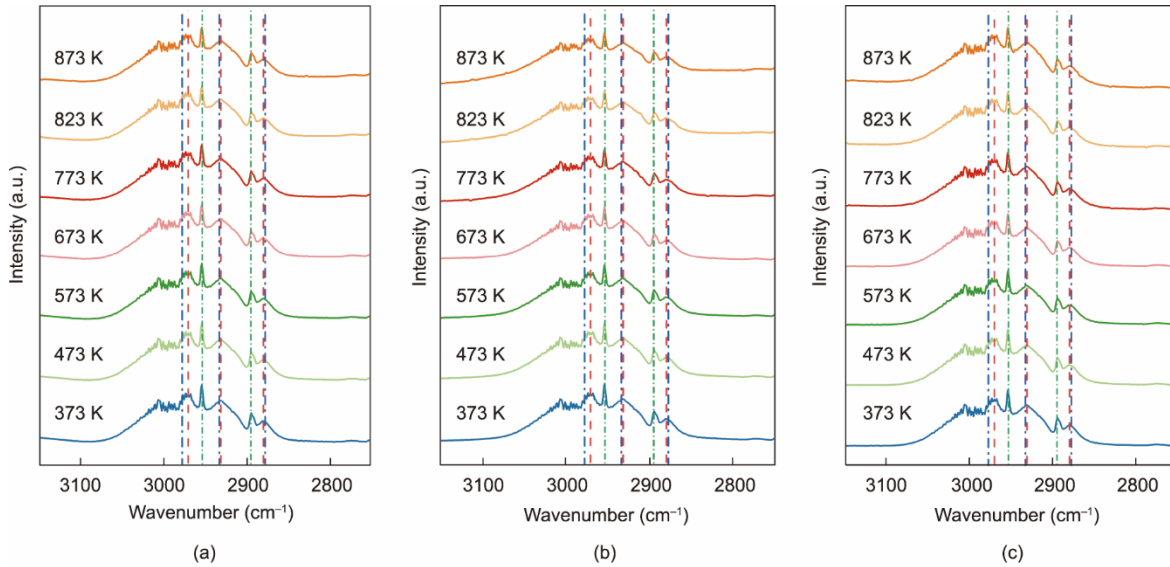


图9. FeNi/Ce-Al_{0.1} (a)、FeNi/Ce-Al_{0.5} (b) 和FeNi/Ce-Al_{0.9} (c) 催化剂在3150~2750 cm⁻¹波数范围内的原位红外光谱, 温度范围为373~873 K, 总压力为2.0 mbar (C₂H₆:CO₂ = 1:1)。

外, 图10 (a) 中673 K以下1057~1050 cm⁻¹处的谱带对应于双齿乙醇盐和甲醇盐物种的CO伸缩振动[74-75]。研究表明**C*₂H₅O中间体的形成对乙烷C—C键断裂和合成气产生有决定性作用[7], 在较高的反应温度下, FeNi/Ce-Al_{0.1}催化剂相应谱带强度的降低表明表面双齿乙醇盐物种在催化剂表面的吸附减弱, 从而有利于产物乙烯的生成。

3.6. 反应机理

基于上述讨论, 典型的FeNi/Al-Ce-O催化剂表面CO₂的催化循环过程如图11所示。气相中的CO₂首先吸附到表面羟基物种或氧空位上, 产生吸附的类碳酸盐物种, 如

碳酸氢盐和羧酸盐。同时, 乙烷吸附在金属态或氧化态的FeNi活性位点上并解离成乙基或乙氧基和一个氢原子。由于表面氢溢流, 吸附的碳酸氢盐或羧酸盐物种被还原为羧酸或甲酸盐物种, 它们通过可能的甲酰基中间体进一步分解为表面羟基或羰基物种[77]。在CO脱附进入气相后, 表面羟基物种或氧空位再生完成反应循环。乙烷的氧化涉及两条不同的路径, 取决于FeNi活性成分在表面的分散情况。研究表明, Fe和Ni活性组分在纯CeO₂载体上的共浸渍有利于生成双金属FeNi纳米颗粒, 可以抑制吸附的乙基或乙氧基物种的过度氧化, 提高产物乙烯的选择性[45]。CeO₂晶格中Al的引入不仅可以显著提高表面Ce³⁺物

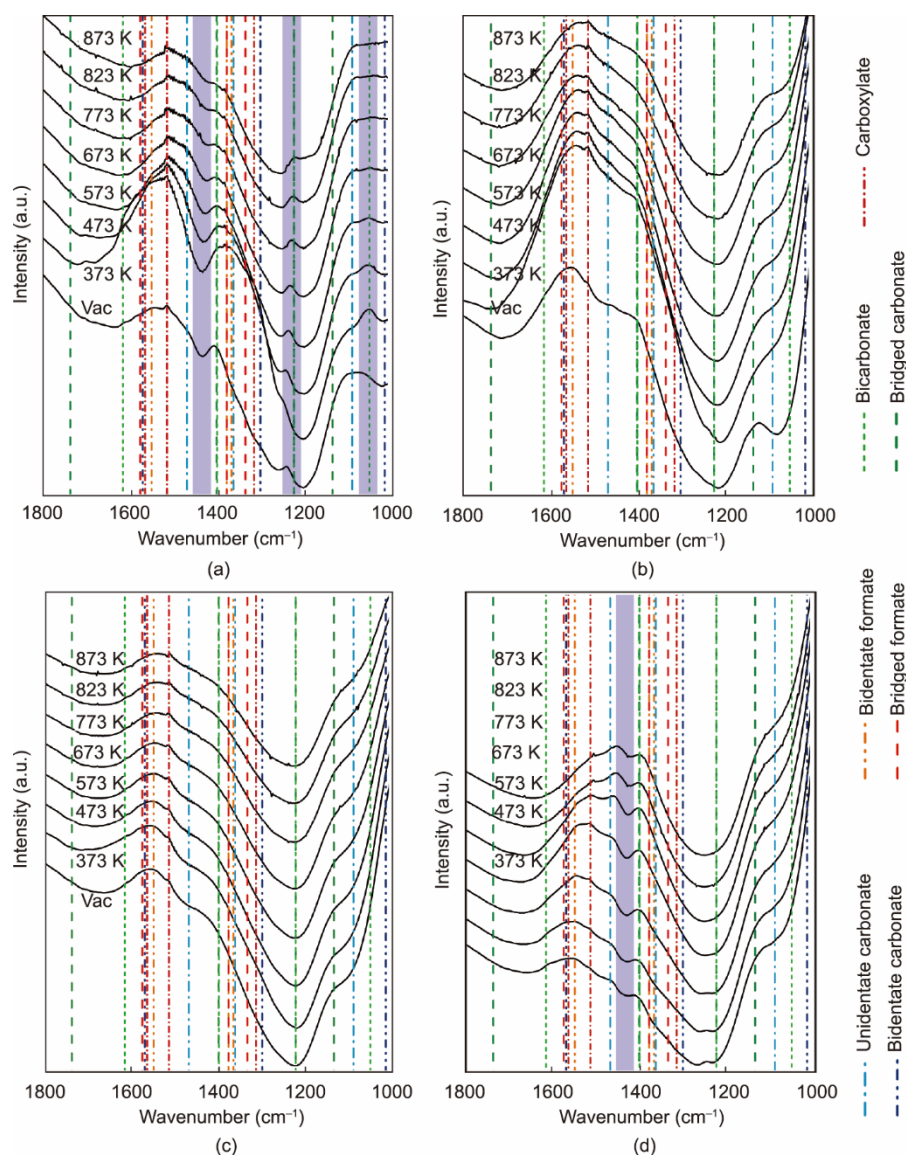


图10. FeNi/Ce-Al_{0.1} (a)、FeNi/Ce-Al_{0.5} (b) 和 FeNi/Ce-Al_{0.9} (c) 催化剂在 1800~1000 cm⁻¹ 波数范围内的原位红外光谱, 温度范围为 373~873 K, 总压力为 2.0 mbar (C₂H₆:CO₂ = 1:1); (d) FeNi/Ce-Al_{0.5} 催化剂在 1800~1000 cm⁻¹ 波数范围内的 CO 吸附原位红外光谱, 其中, 373~573 K 的 CO 压力为 5.0 mbar, 673~873 K 的 CO 压力为 1.0 mbar, Vac 表示真空状态。

种和氧空位的含量, 而且可以通过增强金属-载体强相互作用提高表面活性组分的分散度。FeNi 活性组分与 Al-Ce-O 载体之间相互作用的增强, 使得乙氧基和进一步的氧化产物的吸附变得更加稳定, 这对于 C—C 键断裂步骤至关重要。

4. 结论

通过溶胶-凝胶法和浸渍法合成了一系列 FeNi/Al-Ce-O 催化剂, 该催化剂对乙烷干重整反应表现出组成诱导的金属-载体强相互作用。Al-Ce-O 载体中的 Al 含量显著影响催化剂的金属-载体相界面结构, 决定了反应过程中的

催化性能。随着 Al 含量的增加, FeNi/Al-Ce-O 催化剂的乙烷和 CO₂ 转化率、CO 选择性和产率、TOF 均呈现先升后降的趋势, 与催化剂理论有效表面积 (TESA) 的变化趋势相同。FeNi/Ce-Al_{0.5} 催化剂具有最高的乙烷转化率 (11.7%)、CO₂ 转化率 (33.1%) 和 CO 产率 (11.5%), 表现出最佳的乙烷干重整性能。Ce 基复合氧化物载体中的表面氧空位部分抑制了 FeNi/Ce-Al_{0.5} 催化剂的逆水煤气转化反应, 使其同其他 FeNi/Al-Ce-O 催化剂相比具有更高的 H₂/CO 比。负载型 FeNi 催化剂的选择性取决于表面活性组分的分散情况。随着 Al-Ce-O 载体中 Al 含量的增加, 负载型 FeNi 催化剂上增强的 SMSI 促进了表面活性组分的分散, 稳定了 *C₂H₃O 吸附中间体, 导致 C—C 键断裂和合成

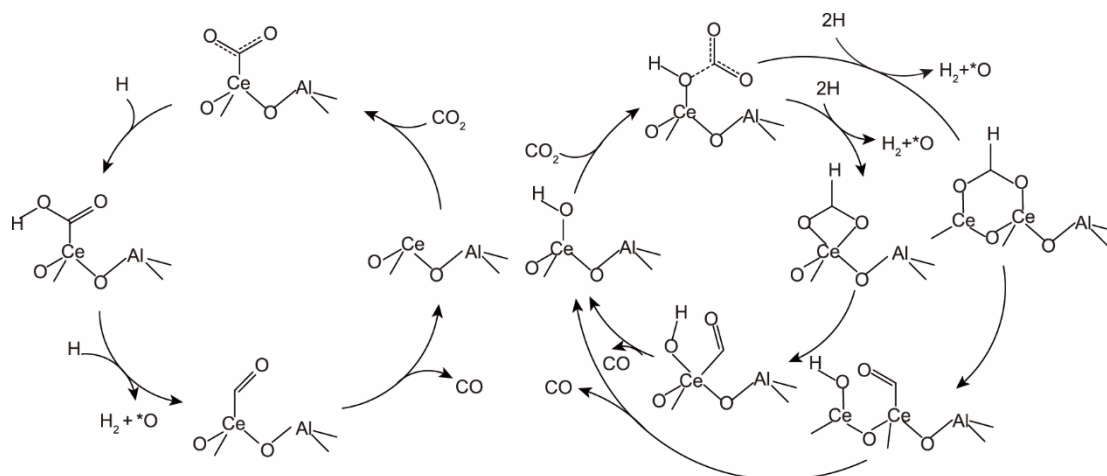


图 11. FeNi/Al-Ce-O 催化剂上 CO₂ 的典型催化循环。

气的产生。综上所述，在 CeO₂ 载体中引入 Al 不仅能够增加表面 Ce³⁺ 物种和氧空位的含量，而且能够促进表面活性组分的分散，有效地调节了负载型 FeNi 催化剂的催化性能。

致谢

本工作得到国家重点研发计划(2017YFB0702800)、国家自然科学基金项目(91434102, U1663221)和中国石油化工集团有限公司的资助,在此一并感谢。

Compliance with ethics guidelines

Tao Zhang, Zhi-Cheng Liu, Ying-Chun Ye, Yu Wang, He-Qin Yang, Huan-Xin Gao, and Wei-Min Yang declare that they have no conflicts of interest or financial conflicts to disclose.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.eng.2021.11.027>.

References

- [1] Knutson TR, Tuleya RE. Impact of CO₂-induced warming on simulated hurricane intensity and precipitation: sensitivity to the choice of climate model and convective parameterization. *J Clim* 2004;17(18):3477–95.
- [2] Hansen J, Sato M, Ruedy R, Lo K, Lea DW, Medina-Elizade M. Global temperature change. *Proc Natl Acad Sci USA* 2006;103(39):14288–93.
- [3] Hoegh-Guldberg O, Bruno JF. The impact of climate change on the world's marine ecosystems. *Science* 2010;328(5985):1523–8.

- [4] Mimura N, Takahara I, Inaba M, Okamoto M, Murata K. High-performance Cr/H-ZSM-5 catalysts for oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene with CO₂ as an oxidant. *Catal Commun* 2002;3(6):257–62.
- [5] Porosoff MD, Myint MNZ, Kattel S, Xie Z, Gomez E, Liu P, et al. Identifying different types of catalysts for CO₂ reduction by ethane through dry reforming and oxidative dehydrogenation. *Angew Chem Int Ed Engl* 2015; 54(51): 15501–5.
- [6] Myint MNZ, Yan B, Wan J, Zhao S, Chen JG. Reforming and oxidative dehydrogenation of ethane with CO₂ as a soft oxidant over bimetallic catalysts. *J Catal* 2016;343:168–77.
- [7] Kattel S, Chen JG, Liu P. Mechanistic study of dry reforming of ethane by CO₂ on a bimetallic PtNi(111) model surface. *Catal Sci Technol* 2018; 8(15): 3748–58.
- [8] Rostrup-Nielsen JR. Production of synthesis gas. *Catal Today* 1993; 18(4): 305–24.
- [9] Rostrup-Nielsen JR, Christensen TS, Dybkjaer I. Steam reforming of liquid hydrocarbons. *Stud Surf Sci Catal* 1998;113:81–95.
- [10] Bharadwaj SS, Schmidt LD. Catalytic partial oxidation of natural gas to syngas. *Fuel Process Technol* 1995;42(2–3):109–27.
- [11] Wang S, Lu GQ, Millar GJ. Carbon dioxide reforming of methane to produce synthesis gas over metal-supported catalysts: state of the art. *Energy Fuels* 1996;10(4):896–904.
- [12] Liu Z, Zhou J, Cao K, Yang W, Gao H, Wang Y, et al. Highly dispersed nickel loaded on mesoporous silica: one-spot synthesis strategy and high performance as catalysts for methane reforming with carbon dioxide. *Appl Catal B Environ* 2012;125:324–30.
- [13] Wang N, Shen K, Huang L, Yu X, Qian W, Chu W. Facile route for synthesizing ordered mesoporous Ni-Ce-Al oxide materials and their catalytic performance for methane dry reforming to hydrogen and syngas. *ACS Catal* 2013; 3(7): 1638–51.
- [14] Liu Z, Lustemberg P, Gutiérrez RA, Carey JJ, Palomino RM, Vorokhta M, et al. *In situ* investigation of methane dry reforming on metal/ceria(111) surfaces: metal-support interactions and C–H bond activation at low temperature. *Angew Chem Int Ed Engl* 2017;56(42):13041–6.
- [15] Pakhare D, Spivey J. A review of dry (CO₂) reforming of methane over noble metal catalysts. *Chem Soc Rev* 2014;43(22):7813–37.
- [16] Muraza O, Galadima A. A review on coke management during dry reforming of methane. *Int J Energy Res* 2015;39(9):1196–216.
- [17] Yan B, Yang X, Yao S, Wan J, Myint MNZ, Gomez E, et al. Dry reforming of ethane and butane with CO₂ over PtNi/CeO₂ bimetallic catalysts. *ACS Catal* 2016;6(11):7283–92.
- [18] Therdthianwong S, Therdthianwong A, Siangchin C, Yongprapat S. Synthesis gas production from dry reforming of methane over Ni/Al₂O₃ stabilized by ZrO₂. *Int J Hydrogen Energy* 2008;33(3):991–9.
- [19] Kambolis A, Matralis H, Trovarelli A, Papadopoulou C. Ni/CeO₂-ZrO₂ catalysts for the dry reforming of methane. *Appl Catal A Gen* 2010;377(1–2):16–26.
- [20] Zhang S, Muratsugu S, Ishiguro N, Tada M. Ceria-doped Ni/SBA-16 catalysts for dry reforming of methane. *ACS Catal* 2013;3(8):1855–64.
- [21] Ay H, Üner D. Dry reforming of methane over CeO₂ supported Ni, Co and Ni-Co catalysts. *Appl Catal B Environ* 2015;179:128–38.

- [22] Li X, Li D, Tian H, Zeng L, Zhao ZJ, Gong J. Dry reforming of methane over Ni/La₂O₃ nanorod catalysts with stabilized Ni nanoparticles. *Appl Catal B Environ* 2017;202:683–94.
- [23] Crisafulli C, Scirè S, Maggiore R, Minicò S, Galvagno S. CO₂ reforming of methane over Ni-Ru and Ni-Pd bimetallic catalysts. *Catal Lett* 1999;59(1):21–6.
- [24] San-José-Alonso D, Juan-Juan J, Illán-Gómez MJ, Román-Martínez MC. Ni, Co and bimetallic Ni-Co catalysts for the dry reforming of methane. *Appl Catal A Gen* 2009;371(1–2):54–9.
- [25] García-Diéguez M, Finocchio E, Larrubia MÁ, Alemany LJ, Busca G. Characterization of alumina-supported Pt, Ni and PtNi alloy catalysts for the dry reforming of methane. *J Catal* 2010;274(1):11–20.
- [26] Wen S, Liang M, Zou J, Wang S, Zhu X, Liu Li, et al. Synthesis of a SiO₂ nanofibre confined Ni catalyst by electrospinning for the CO₂ reforming of methane. *J Mater Chem A* 2015;3(25):13299–307.
- [27] Guo Y, Zou J, Shi X, Rukundo P, Wang Z. A Ni/CeO₂-CDC-SiC catalyst with improved coke resistance in CO₂ reforming of methane. *ACS Sustain Chem Eng* 2017;5(3):2330–8.
- [28] Guo Y, Li Y, Ning Y, Liu Q, Tian L, Zhang R, et al. CO₂ Reforming of methane over a highly dispersed Ni/Mg-Al-O catalyst prepared by a facile and green method. *Ind Eng Chem Res* 2020;59(35):15506–14.
- [29] Juan-Juan J, Román-Martínez MC, Illán-Gómez MJ. Effect of potassium content in the activity of K-promoted Ni/Al₂O₃ catalysts for the dry reforming of methane. *Appl Catal A Gen* 2006;301(1):9–15.
- [30] Pechimuthu NA, Pant KK, Dhingra SC. Deactivation studies over Ni-K/CeO₂-Al₂O₃ catalyst for dry reforming of methane. *Ind Eng Chem Res* 2007;46(6):1731–6.
- [31] Rezaei M, Alavi SM, Sahebdeifar S, Yan ZF. Effects of K₂O promoter on the activity and stability of nickel catalysts supported on mesoporous nanocrystalline zirconia in CH₄ reforming with CO₂. *Energy Fuels* 2008;22(4):2195–202.
- [32] Rodriguez G, Bedel L, Roger AC, Udron L, Carballo L, Kiennemann A. Dry reforming of ethane on trimetallic perovskites LaCo_xFe_{1-x}O₃; characterizations and reactivity. In: Liu CJ, Mallinson RG, Aresta M, editors. *Utilization of greenhouse gases*. Washington, DC: American Chemical Society; 2003. p. 69–82.
- [33] Zhao B, Yan B, Yao S, Xie Z, Wu Q, Ran R, et al. LaFe_{0.9}Ni_{0.1}O₃ perovskite catalyst with enhanced activity and coke-resistance for dry reforming of ethane. *J Catal* 2018;358:168–78.
- [34] Liu Y, Wu Y, Akhtamberdinova Z, Chen X, Jiang G, Liu D. Dry reforming of shale gas and carbon dioxide with Ni-Ce-Al₂O₃ catalyst: syngas production enhanced over Ni-CeO₂ formation. *ChemCatChem* 2018;10(20):4689–98.
- [35] Al-Mamoori A, Rowanghi AA, Rezaei F. Combined capture and utilization of CO₂ for syngas production over dual-function materials. *ACS Sustain Chem Eng* 2018;6(10):13551–61.
- [36] Du X, Zhang D, Shi L, Gao R, Zhang J. Morphology dependence of catalytic properties of Ni/CeO₂ nanostructures for carbon dioxide reforming of methane. *J Phys Chem C* 2012;116(18):10009–16.
- [37] Wang N, Qian W, Chu W, Wei F. Crystal-plane effect of nanoscale CeO₂ on the catalytic performance of Ni/CeO₂ catalysts for methane dry reforming. *Catal Sci Technol* 2016;6(10):3594–605.
- [38] Liu X, Grinter DC, Lustemberg PG, Nguyen-Phan TD, Zhou Y, Luo S, et al. Dry reforming of methane on a highly-active Ni-CeO₂ catalyst: effects of metal-support interactions on C-H bond breaking. *Angew Chem Int Ed Engl* 2016;55(26):7455–9.
- [39] Lustemberg PG, Ramírez PJ, Liu Z, Gutiérrez RA, Grinter DG, Carrasco J, et al. Room-temperature activation of methane and dry re-forming with CO₂ on Ni-CeO₂(111) surfaces: effect of Ce³⁺ sites and metal-support interactions on C-H bond cleavage. *ACS Catal* 2016;6(12):8184–91.
- [40] Xie Z, Yan B, Lee JH, Wu Q, Li X, Zhao B, et al. Effects of oxide supports on the CO₂ reforming of ethane over Pt-Ni bimetallic catalysts. *Appl Catal B Environ* 2019;245:376–88.
- [41] Wang N, Xu Z, Deng J, Shen K, Yu X, Qian W, et al. One-pot synthesis of ordered mesoporous NiCeAl oxide catalysts and a study of their performance in methane dry reforming. *ChemCatChem* 2014;6(5):1470–80.
- [42] Gao Q, Hao J, Qiu Y, Hu S, Hu Z. Electronic and geometric factors affecting oxygen vacancy formation on CeO₂(111) surfaces: a first-principles study from trivalent metal doping cases. *Appl Surf Sci* 2019;497:143732.
- [43] Yang L, Pastor-Pérez L, Gu S, Sepúlveda-Escribano A, Reina TR. Highly efficient Ni/CeO₂-Al₂O₃ catalysts for CO₂ upgrading via reverse water-gas shift: effect of selected transition metal promoters. *Appl Catal B Environ* 2018;232:464–71.
- [44] Kim SM, Abdala PM, Margossian T, Hosseini D, Foppa L, Armutlulu A, et al. Cooperativity and dynamics increase the performance of NiFe dry reforming catalysts. *J Am Chem Soc* 2017;139(5):1937–49.
- [45] Yan B, Yao S, Kattel S, Wu Q, Xie Z, Gomez E, et al. Active sites for tandem reactions of CO₂ reduction and ethane dehydrogenation. *Proc Natl Acad Sci USA* 2018;115(33):8278–83.
- [46] Morris SM, Fulvio PF, Jaroniec M. Ordered mesoporous alumina-supported metal oxides. *J Am Chem Soc* 2008;130(45):15210–6.
- [47] Yuan Q, Duan HH, Li LL, Li ZX, Duan WT, Zhang LS, et al. Homogeneously dispersed ceria nanocatalyst stabilized with ordered mesoporous alumina. *Adv Mater* 2010;22(13):1475–8.
- [48] Li ZX, Shi FB, Zhang T, Wu HS, Sun LD, Yan CH. Ytterbium stabilized ordered mesoporous titania for near-infrared photocatalysis. *Chem Commun* 2011;47(28):8109–11.
- [49] Sun J, Feng Q, Liu Q, Ji S, Fang Y, Peng X, et al. An Al₂O₃-coated SiC-supported Ni catalyst with enhanced activity and improved stability for production of synthetic natural gas. *Ind Eng Chem Res* 2018;57(44):14899–909.
- [50] Rose AJ. *Théorie et technique de la radiocristallographie*, par A. Guinier. *Bull Min* 1956;79(10):619–21. French.
- [51] de Keijser TH, Langford JI, Mittemeijer EJ, Vogels ABP. Use of the Voigt function in a single-line method for the analysis of X-ray diffraction line broadening. *J Appl Cryst* 1982;15(3):308–14.
- [52] Rai R, Triloki T, Singh BK. X-ray diffraction line profile analysis of KBr thin films. *Appl Phys A* 2016;122(8):774.
- [53] Sasikala R, Sudarsan V, Kulshreshtha SK. ²⁷Al NMR studies of Ce-Al mixed oxides: origin of 40 ppm peak. *J Solid State Chem* 2002;169(1):113–7.
- [54] Romeo M, Bak K, El Fallah J, Le Normand F, Hilaire L. XPS study of the reduction of cerium dioxide. *Surf Interface Anal* 1993;20(6):508–12.
- [55] Pfau A, Schierbaum KD. The electronic structure of stoichiometric and reduced CeO₂ surfaces: an XPS, UPS and HREELS study. *Surf Sci* 1994;321(1–2):71–80.
- [56] Shyu JZ, Weber WH, Gandhi HS. Surface characterization of aluminasupported ceria. *J Phys Chem* 1988;92(17):4964–70.
- [57] Moulder JF, Stickle WF, Sobol PE, Bomben KD. *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*. Chastain J, editor. Eden Prairie: Physical Electronics, Inc.; 1992.
- [58] Wang WW, Yu WZ, Du PP, Xu H, Jin Z, Si R, et al. Crystal plane effect of ceria on supported copper oxide cluster catalyst for CO oxidation: importance of metal-support interaction. *ACS Catal* 2017;7(2):1313–29.
- [59] Taniguchi T, Watanabe T, Sugiyama N, Subramani AK, Wagata H, Matsushita N, et al. Identifying defects in ceria-based nanocrystals by UV resonance Raman spectroscopy. *J Phys Chem C* 2009;113(46):19789–93.
- [60] Wu Z, Li M, Howe J, Meyer 3rd HM, Overbury SH. Probing defect sites on CeO₂ nanocrystals with well-defined surface planes by Raman spectroscopy and O₂ adsorption. *Langmuir* 2010;26(21):16595–606.
- [61] He D, Chen D, Hao H, Yu J, Liu J, Lu J, et al. Structural/surface characterization and catalytic evaluation of rare-earth (Y, Sm and La) doped ceria composite oxides for CH₃SH catalytic decomposition. *Appl Surf Sci* 2016;390:959–67.
- [62] Chen D, He D, Lu J, Zhong L, Liu F, Liu J, et al. Investigation of the role of surface lattice oxygen and bulk lattice oxygen migration of cerium-based oxygen carriers: XPS and designed H₂-TPR characterization. *Appl Catal B Environ* 2017;218:249–59.
- [63] Mierczynski P, Mierczynska A, Ciesielski R, Mosinska M, Nowosielska M, Czylikowska A, et al. High active and selective Ni/CeO₂-Al₂O₃ and Pd-Ni/CeO₂-Al₂O₃ catalysts for oxy-steam reforming of methanol. *Catalysts* 2018;8(9):380.
- [64] Karim W, Spreafico C, Kleibert A, Gobrecht J, VandeVondele J, Ekinici Y, et al. Catalyst support effects on hydrogen spillover. *Nature* 2017;541(7635):68–71.
- [65] Morterra C, Bolis V, Magnacca G. Surface characterization of modified aluminas. Part 4.—Surface hydration and Lewis acidity of CeO₂-Al₂O₃ systems. *J Chem Soc Faraday Trans* 1996;92(11):1991–9.
- [66] Zaki MI, Hasan MA, Al-Sagheer FA, Pasupulety L. In situ FTIR spectra of pyridine adsorbed on SiO₂-Al₂O₃, TiO₂, ZrO₂ and CeO₂: general considerations for the identification of acid sites on surfaces of finely divided metal oxides. *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp* 2001;190(3):261–74.
- [67] Pozdnyakova O, Teschner D, Wootsch A, Krohnert J, Steinhauer B, Sauer H, et al. Preferential CO oxidation in hydrogen (PROX) on ceria-supported catalysts, part I: oxidation state and surface species on Pt/CeO₂ under reaction conditions. *J Catal* 2006;237(1):1–16.
- [68] Pozdnyakova O, Teschner D, Wootsch A, Krohnert J, Steinhauer B, Sauer H, et al. Preferential CO oxidation in hydrogen (PROX) on ceria-supported catalysts, part II: oxidation states and surface species on Pd/CeO₂ under reaction conditions, suggested reaction mechanism. *J Catal* 2006;237(1):17–28.
- [69] Badri A, Binet C, Lavalley JC. An FTIR study of surface ceria hydroxy groups

- during a redox process with H_2 . *J Chem Soc Faraday Trans* 1996;92(23):4669–73.
- [70] Binet C, Daturi M, Lavalley JC. IR study of polycrystalline ceria properties in oxidised and reduced states. *Catal Today* 1999;50(2):207–25.
- [71] Raskó J, Kiss J. Adsorption and surface reactions of acetaldehyde on TiO_2 , CeO_2 and Al_2O_3 . *Appl Catal A Gen* 2005;287(2):252–60.
- [72] Trautmann S, Baerns M, Auroux A. In situ infrared spectroscopic and catalytic studies on the oxidation of ethane over supported palladium catalysts. *J Catal* 1992;136(2):613–6.
- [73] Zhang R, Wang H, Tang S, Liu C, Dong F, Yue H, et al. Photocatalytic oxidative dehydrogenation of ethane using CO_2 as a soft oxidant over Pd/ TiO_2 catalysts to C_2H_4 and syngas. *ACS Catal* 2018;8(10):9280–6.
- [74] Yee A, Morrison SJ, Idriss H. A study of the reactions of ethanol on CeO_2 and Pd/ CeO_2 by steady state reactions, temperature programmed desorption, and in situ FT-IR. *J Catal* 1999;186(2):279–95.
- [75] Yee A, Morrison SJ, Idriss H. A study of ethanol reactions over Pt/ CeO_2 by temperature-programmed desorption and in situ FT-IR spectroscopy: evidence of benzene formation. *J Catal* 2000;191(1):30–45.
- [76] Hwang K, Ihm S, Park J. Enhanced CeO_2 -supported Pt catalyst for water–gas shift reaction. *Fuel Process Technol* 2010;91(7):729–36.
- [77] Li C, Sakata Y, Arai T, Domen K, Maruya K, Onishi T. Adsorption of carbon monoxide and carbon dioxide on cerium oxide studied by Fourier-transform infrared spectroscopy. Part 2.—Formation of formate species on partially reduced CeO_2 at room temperature. *J Chem Soc Faraday Trans 1* 1989;85 (6):1451–61.
- [78] Li C, Sakata Y, Arai T, Domen K, Maruya K, Onishi T. Carbon monoxide and carbon dioxide adsorption on cerium oxide studied by Fourier-transform infrared spectroscopy. Part 1.—Formation of carbonate species on dehydroxylated CeO_2 , at room temperature. *J Chem Soc Faraday Trans 1* 1989;85(4):929–43.
- [79] Saw ET, Oemar U, Tan XR, Du Y, Borgna A, Hidajat K, et al. Bimetallic Ni–Cu catalyst supported on CeO_2 for high-temperature water–gas shift reaction: methane suppression via enhanced CO adsorption. *J Catal* 2014;314:32–46.
- [80] Heracleous E, Lemonidou AA, Lercher JA. Mechanistic features of the ethane oxidative dehydrogenation by in situ FTIR spectroscopy over a MoO_3/Al_2O_3 catalyst. *Appl Catal A Gen* 2004;264(1):73–80.