

Research  
Green Chemical Engineering—Article

## 用于CO甲烷化的Ni/CeO<sub>2</sub>催化剂还原过程重构行为调控研究

曹昕宇<sup>a</sup>, 浦天成<sup>a,b</sup>, Bar Mosevitzky Lis<sup>b</sup>, Israel E. Wachs<sup>b</sup>, 彭冲<sup>c,\*</sup>, 朱明辉<sup>a,\*</sup>, 胡永康<sup>d</sup>

<sup>a</sup> State Key Laboratory of Chemical Engineering, School of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China

<sup>b</sup> Operando Molecular Spectroscopy and Catalysis Research Laboratory, Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Lehigh University, Bethlehem, PA 18015, USA

<sup>c</sup> Department of Instrument Science and Engineering, School of Electronic Information, Electrical Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China

<sup>d</sup> Dalian Research Institute of Petroleum and Petrochemicals, SINOPEC, Dalian 116045, China

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 19 January 2021

Revised 30 April 2021

Accepted 17 August 2021

Available online 8 December 2021

#### 关键词

镍-氧化铈催化剂

催化活化

结晶性

甲烷化

原位谱学

### 摘要

还原预处理是活化负载型金属催化剂的重要步骤,但很少受到关注。本研究发现负载型镍催化剂的重构过程对预处理条件非常敏感。与使用氢气的传统活化方式相比,用合成气活化催化剂可以产生具有多晶结构的负载型镍纳米颗粒,其中包含丰富的晶界。独特的活化方式使得催化剂上CO吸附得到增强,提高了CO甲烷化率。通过操纵活化条件来调整催化剂结构的策略也可以被用于指导其他负载型金属催化剂的理性设计。

© 2021 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

CO甲烷化是合成气制甲烷(CH<sub>4</sub>)的一个重要反应,其中,合成气可以从煤、生物质和有机废物的气化中获得[1–2]。镍基催化剂已广泛用于该甲烷化反应,其中,金属Ni<sup>0</sup>为活性中心。因此,在反应之前需要进行还原预处理(催化剂活化步骤),以将新鲜催化剂中的NiO<sub>x</sub>转化为金属Ni<sup>0</sup>。催化剂表面的Ni<sup>0</sup>位点的数量是催化活性的关键指标之一。这些位点与许多关键的基元反应步骤相关联,如C—O键断裂、CH<sub>x</sub>氢化和CH<sub>4</sub>离解[3–5]。因此,得到更多的金属Ni<sup>0</sup>位点是设计负载型镍催化剂的有效途径。

目前已发表的改善负载型镍催化剂性能的策略集中在合成上,例如,开发新的制备方法[6–12],调节载体的性

质[13–15],以及添加其他掺杂元素[16]。这些方法通常用于构造分散度高且热稳定的镍纳米颗粒,从而生成更多反应位面,或增强某些基元步骤的动力学。此外,最近的研究表明,气体环境和温度对镍基催化剂的表面形态有影响。例如,发现在甲烷重整期间引入氧化气体(如CO<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>O),可通过从六方氮化硼纳米片载体演化的BO<sub>x</sub>薄层,封装镍纳米颗粒[17]。将负载的Ni/SiO<sub>2</sub>催化剂暴露于800 °C的CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>或CH<sub>4</sub>环境中,产生了表面的Ni<sub>3</sub>C相,该相显示出电子结构的改变和弱键合线性CO吸附能力的增强[18]。然而,活化条件对催化剂性能的影响通常被忽略。根据文献,氢通常被用作还原剂,还原过程中分压、温度和持续时间共同调控还原程度和粒径分布[19–20]。

在本工作中,我们研究了还原气氛对负载型Ni/CeO<sub>2</sub>

\* Corresponding authors.

E-mail addresses: pengchong@dlut.edu.cn (C. Peng), minghui@ecust.edu.cn (M. Zhu).

催化剂结构的影响。用原位 X 射线衍射 (XRD) 和高分辨率透射电镜 (HR-TEM) 测定了金属镍纳米颗粒的晶体结构和表面形貌。用原位拉曼光谱 (Raman)、准原位 X 射线光电子能谱 (XPS) 和准原位高灵敏度低能离子散射 (HS-LEIS) 分析了催化剂的化学状态。表面物种用原位漫反射红外傅里叶变换光谱 (DRIFTS) 探测。我们首次报道了 Ni/CeO<sub>2</sub> 的表面结构可以通过在 CO 甲烷化反应气体 (CO/H<sub>2</sub>) 中活化来进行调控, 从而改善 CO 甲烷化反应的催化性能。

## 2. 材料和方法

### 2.1. 催化剂合成

碳酸铵溶液[30%; 阿拉丁试剂(上海)有限公司]作为沉淀剂, 使用共沉淀法合成 CeO<sub>2</sub> 载体。将硝酸铈六水合物[99.95%, 0.928 g; 阿拉丁试剂(上海)有限公司]溶于 150 mL 去离子水中。在持续搅拌的过程中, 滴加碳酸铵溶液(将 4.8 g 碳酸铵溶于 50 mL 去离子水中)。将所得浆液静置 12 h 并抽滤。将固体在 60 °C 下进一步干燥 12 h, 最后在 500 °C 空气中煅烧 4 h。

采用初湿浸渍法合成负载型 Ni/CeO<sub>2</sub> 催化剂。将硝酸镍六水合物[Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, 98%, 0.779 g; 中国国药控股有限公司]溶于 500 μL 去离子水中。然后将溶液缓慢加入到制备的 1.8 g CeO<sub>2</sub> 粉末中, 连续搅拌 1 h 以形成浆液。将混合物干燥(60 °C, 12 h)并在空气中煅烧(500 °C, 4 h)制备催化剂。NiO 的标称质量负载为 10 wt%。我们通过电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)分析确定 Ni 的实际含量为 8.3 wt%。

### 2.2. 催化剂活化

采用两种催化剂预处理条件来活化负载的 Ni/CeO<sub>2</sub> 催化剂。还原条件分别是: ① NiCe-H: 60% H<sub>2</sub>/40% N<sub>2</sub> (Air Liquide S. A., 法国), 50 SCCM (标准状态下, 1 SCCM = 1 mL·min<sup>-1</sup>), 450 °C, 2 h; ② NiCe-CO: 60% H<sub>2</sub>/20% CO/20% N<sub>2</sub> (Air Liquide S. A., 法国), 50 SCCM, 450 °C, 2 h。

### 2.3. 催化剂表征

使用透射电子显微镜(TEM, 在 200 kV 的电压下操作; FEI Tecnai G2 F20 S-Twin, FEI Company, 美国)表征催化剂的形貌。能量色散 X 射线光谱(EDS)用于元素分析。

原位拉曼光谱在 Horiba LabRam HR 光谱仪 (Horiba,

Ltd., 日本)上收集, 该光谱仪配备波长为 514 nm 的可见激光激发(光源: He-Cd)、50 倍长的工作距离物镜 (Olympus BX-30-LWD, Olympus Corp., 日本)、单级单色仪和电荷耦合器件 (CCD) 检测器 (Horiba CCD-3000V)。将催化剂活化 2 h 并在 450 °C 下 CO 甲烷化 1 h, 每 15 min 收集一次光谱。

原位 XRD 分析在具有在 40 kV 和 40 mA 下操作的 CuKα 射线源 (λ = 0.154 nm) 的 Bruker D8 ADVANCE X 射线粉末衍射仪 (Bruker Corp., 美国) 上进行。催化剂在 450 °C Ar 中处理并在不同条件下活化。然后从 20°~80° 收集 XRD 图案, 分辨率为 0.02°。

通过配备有单色 AlK 辐射源 [1486.6 eV (1 eV = 1.602176×10<sup>-19</sup> J), 通过能量为 20.0 eV] 的 Thermo ESCALAB 250Xi 光谱仪 (Thermo Fisher Scientific, 美国) 收集准原位 XPS 光谱。预处理室用于催化剂活化。然后将预处理室抽空, 并将样品在真空中快速转移到分析室中而不与空气接触。

用配备有双环面分析仪的 Qtac 100 HS-LEIS 光谱仪 (ION-TOF, 德国) 分析表面元素分布。样品通过在 2000 psi (1 psi = 6.894757×10<sup>3</sup> Pa) 的坩埚内被压缩成 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末来制备并用于分析。将沉淀装入预处理室, 在 10% O<sub>2</sub>/Ar 环境中在 450 °C 的温度下脱水 1 h, 并在两种条件下活化: ① 1:1 H<sub>2</sub>/Ar 和 ② 1:3 CO:H<sub>2</sub> 在 350 °C 下保持 2 h。然后, 将沉淀物转移到分析室以避免空气接触。使用 4 keV 的 He<sup>+</sup> 作为探针离子源, 使用 0.5 keV 的 Ar<sup>+</sup> 进行溅射。

H<sub>2</sub> 程序升温还原 (TPR) 在连接到在线热导检测器 (TCD) 的 Autosorb-TP-5080-B (天津市先权仪器有限公司) 上进行。温度以 10 °C·min<sup>-1</sup> 的速度升至 800 °C, 与 10% H<sub>2</sub>/Ar 在 30 sccm 的流速下保持 30 min。

通过使用 Micromeritics AutoChem II 测量化学吸附的氢分子的量来估计金属 Ni 的表面积。催化剂在 450 °C 下在 Ar 中预处理并在不同条件下活化。然后, 用 Ar 吹扫催化剂以除去物理吸附的 H<sub>2</sub>, 冷却至室温, 进行 H<sub>2</sub> 化学吸附脉冲。

原位 DRIFTS 实验在配备有漫反射池 (Harrick Praying Mantis, Harrick Scientific Products Inc., 美国) 的 PerkinElmer Frontier 傅里叶变换红外 (FT-IR, PerkinElmer, Inc., 美国) 光谱仪上进行。将约 50 mg 催化剂加载到反应池中。首先在 450 °C 的不同处理条件下活化催化剂。随后, 将温度控制在 300 °C, 并将气流切换至 CO 甲烷化反应气体 1 h。在反应期间每分钟收集原位 DRIFTS 光谱。

## 2.4. 稳态活性测试

在固定床微反应器中测试CO甲烷化性能：将100 mg催化剂粉末置于石英管中，在不同气氛下活化后，切换至50 sccm的20% CO/60% H<sub>2</sub>/20% N<sub>2</sub>，在200~450 °C的温度下进行CO甲烷化反应。所有活性测试均在30 000 mL·g<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>或1 500 000 mL·g<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>的气体空速（GHSV）下进行。采用在线气相色谱法（使用上海锐敏GC 2060气相色谱仪）分析气体产物。使用5A分子筛和Porapak T柱（Sigma-Aldrich Inc., 美国）进行气体分离。通过TCD检测H<sub>2</sub>；碳氢化合物、CO<sub>2</sub>和CO由配备甲烷转化炉的火焰离子化检测器（FID）检测。

## 3. 结果和讨论

将负载的Ni/CeO<sub>2</sub>催化剂在450 °C下还原2 h，并评估CO甲烷化反应的活性。选择了两种不同的活化气氛：60% H<sub>2</sub>/40% N<sub>2</sub>和20% CO/60% H<sub>2</sub>/20% N<sub>2</sub>；还原催化剂分别表示为NiCe-H和NiCe-CO。NiCe-H催化剂在200 °C和30 000 mL·g<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>的条件下，CH<sub>4</sub>的产率和CO的产率分别为146.3 mmol·g<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>和31.8 mmol·g<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup> [图1 (a)和附录A中的表S1]。相比之下，NiCe-CO对CO甲烷化反应更为活跃，相同反应条件下，CH<sub>4</sub>的产率为163.0 mmol·g<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>。在较高的GHSV下，催化活性的改善变得更加明显。与NiCe-H (95.8 mmol·g<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>)相比，NiCe-CO (121.8 mmol·g<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>)的CH<sub>4</sub>产率提高了约30%。

还原是激活催化剂的必要步骤，未还原的催化剂对CO甲烷化反应的活性可以忽略不计。两种活化催化剂在24 h内表现出非常稳定的性能[图1 (b)]，这意味着不同的活化条件可能导致催化剂结构发生某种不可逆的变化。我们还评估了活化条件对Ni/CeO<sub>2</sub>催化剂上CO甲烷化反应的影响，该催化剂具有较高的标称NiO负载量(50wt%)。由反应物活化的催化剂仍显示出更好的性能(附录A中的表S2)。

我们分析了负载Ni/CeO<sub>2</sub>催化剂在不同预处理后的形貌。其表面积和孔隙率似乎较为接近(附录A中的图S1、图S2、表S3)，表明上述结构变化最有可能与负载的金属镍纳米颗粒相关。NiCe-H催化剂的HR-TEM图像显示具有Ni(111)位面(0.21 nm)晶格条纹的较大的纳米颗粒(图2)。根据EDS图谱，金属镍纳米颗粒的平均尺寸约为21.6 nm。有趣的是，虽然从EDS图谱中获得的NiCe-CO的表观粒径(18.7 nm)与氢处理的催化剂较为接近，但这些Ni<sup>0</sup>颗粒呈多晶状态，具有纳米尺寸的颗粒(平均直径为7.9 nm)。用原位XRD进一步探测活化前后Ni/CeO<sub>2</sub>

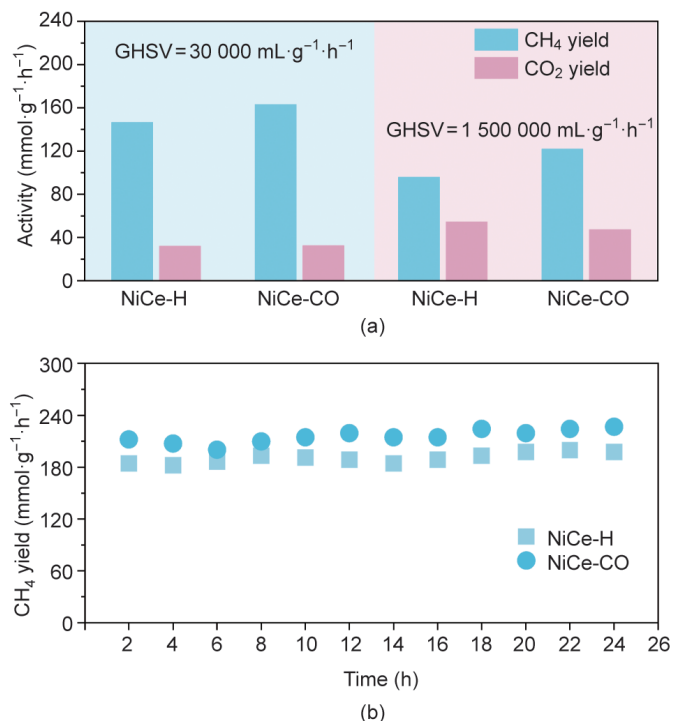


图1. (a) 不同预处理方法的负载Ni/CeO<sub>2</sub>催化剂上CH<sub>4</sub>和CO的产率；(b) 不同预处理方法的负载Ni/CeO<sub>2</sub>催化剂上的24 h稳定性测试[反应条件： $P = 1.0 \text{ atm}$ ,  $T = 200 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{GHSV} = 30\,000 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ ,  $n(\text{H}_2):n(\text{CO}) = 3:1$ ].

的体结构，发现CeO<sub>2</sub>相位于28.3°、32.7°、46.9°和55.8° [图3 (a)]。根据CeO<sub>2</sub>(111)衍射峰，使用Scherrer方程确定CeO<sub>2</sub>的晶粒尺寸为11.8 nm。对于NiCe-H (12.5 nm)和NiCe-CO (11.8 nm)，它几乎保持不变。对于新催化剂，可以检测到NiO相，其在43.1°处具有微小的NiO(200)峰，对应于20.9 nm的晶粒尺寸(附录A中的图S3)。NiCe-H在44.0°处有一个衍射峰，这是Ni(111)相的特征峰。Ni的晶粒尺寸为22.6 nm。然而，NiCe-CO很难检测到与金属镍相关的衍射峰，这与HR-TEM结果一致。

通过时间分辨原位拉曼光谱还跟踪了催化剂在活化和反应期间的结构演变。尖峰位于约460 cm<sup>-1</sup>处为F<sub>2g</sub> band，而位于约590 cm<sup>-1</sup>的宽峰为缺陷诱导模式(D band) [图3 (b)] [21–23]。F<sub>2g</sub> band的位置在某种程度上与CeO<sub>2</sub>中的缺陷位(即氧空位)数量有关。该位置还可能受到晶格应变和颗粒尺寸的影响[16,23–24]。Ni/CeO<sub>2</sub>的活化产生了氧空位，更强的D band和发生红移的F<sub>2g</sub> band证明了这一点。在CO甲烷化反应期间，这些氧缺陷似乎相当稳定，D band的强度几乎保持不变。

积碳表现在1357 cm<sup>-1</sup>处的D band和1585 cm<sup>-1</sup>处的G band。这些物质在活化过程中通过CO和H<sub>2</sub>的混合物形成[25]。已有大量文献记录了含CO气氛中碳物种的形成。例如，通过5% Co/He活化Pt/Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，产生了用于费-托



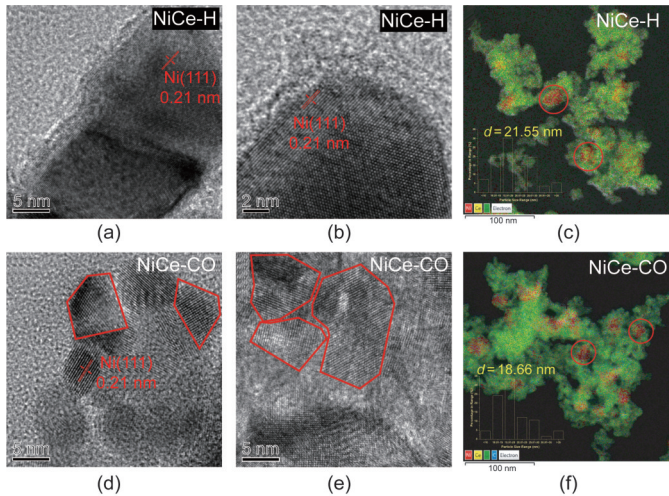


图2. NiCe-H [ (a) ~ (c) ]和NiCe-CO [ (d) ~ (f) ]的HR-TEM图像和EDS面扫图像。

合成的微孔碳壳[26]。有趣的是，氢活化的催化剂(NiCe-H)处于CO甲烷化反应条件下时，即使气体环境和温度与NiCe-CO的活化方法相同，都不会产生任何碳物种。此外，积碳的能带强度在反应阶段保持恒定。我们推测，碳物种的形成仅伴随着在CO/H<sub>2</sub>环境中NiO向金属Ni纳米颗粒的相变。这样的特征可以解释如上所示的CO甲烷化期间优异的长期稳定性(无积碳形成)。

用准原位XPS进一步研究了催化剂表面区域的化学状态。新鲜Ni/CeO<sub>2</sub>在855.0 eV (85%)下表现出主要由Ni<sup>2+</sup>物种贡献的Ni 2p光谱，在853.2 eV (15%)下有少量的Ni<sup>0</sup>物种[图4 (a)]。新鲜催化剂中的Ni<sup>0</sup>物种可能是由于具

有氧缺陷的CeO<sub>2-x</sub>和NiO之间的电子相互作用。活化后，金属Ni<sup>0</sup>物种的含量显著增加，NiCe-H和NiCe-CO分别达到60%和66%。Ce 3d信号的XPS光谱揭示了Ce<sup>4+</sup>位点[Ce3d<sup>9</sup>4f<sup>0</sup>O2p<sup>6</sup> (μ'''和ν''')、Ce3d<sup>9</sup>4f<sup>1</sup>O2p<sup>5</sup> (μ''和ν'')、Ce3d<sup>9</sup>4f<sup>2</sup>O2p<sup>4</sup> (μ'和ν')]以及Ce<sup>3+</sup>位点[Ce3d<sup>9</sup>4f<sup>2</sup>O2p<sup>5</sup> (μ<sub>0</sub>和ν<sub>0</sub>)和Ce3d<sup>9</sup>4f<sup>1</sup>O2p<sup>6</sup> (μ'和ν')] [27]。与原位拉曼结果一致，预处理分别将NiCe-H和NiCe-CO的氧空位数提高到43%和46%。然而，活性Ni/CeO<sub>2</sub>催化剂的相应O 1s光谱显示无差异(附录A中的图S4)。总的来说，我们的XPS结果表明，两种活化方法都能还原催化剂，还原程度和表面元素分布相似(附录A中的表S4)。我们还对Ni/CeO<sub>2</sub>催化剂进行了H<sub>2</sub>-TPR分析，两种活性催化剂显示了可比较的H<sub>2</sub>吸收，这与XPS结果保持一致(附录A中的图S5)。

Ni和CeO<sub>2</sub>的表面氧化态不受活化过程中添加CO的影响；因此，我们假设NiCe-CO优异的CO甲烷化性能与金属镍纳米颗粒的多晶性质有关。多晶纳米颗粒含有晶界，通常具有优异的催化活性[28–30]。通过原位DRIFTS分析探讨了催化剂的表面条件。催化剂被活化后，用Ar吹扫，随后切换为反应气体。在300 °C下引入CO甲烷化反应物后，我们通过CO与表面羟基的相互作用观察到表面甲酸盐物种，并通过CO<sub>2</sub>副产物的再吸附观察到表面碳酸盐物种(附录A中的图S6) [31]。线性吸附的\*CO物种逐渐累积，从约2140 cm<sup>-1</sup>到2050 cm<sup>-1</sup>略有红移[图5 (a)和(b)] [31]。在CO/H<sub>2</sub>混合物活化期间也会形成\*CO物

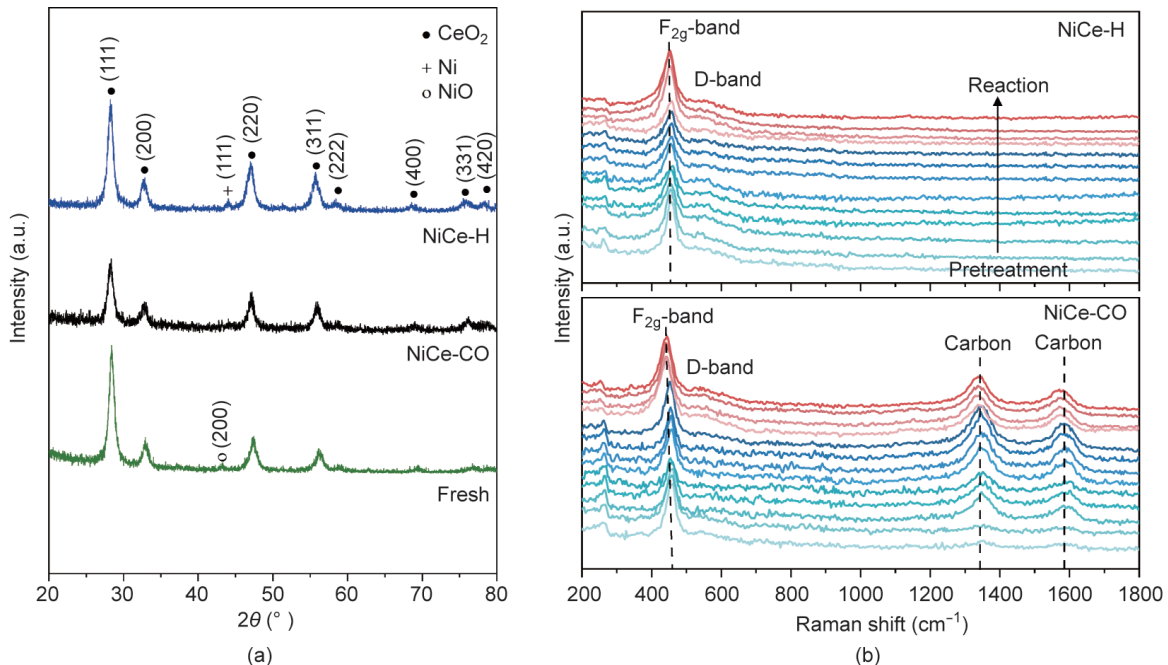


图3. (a) 负载Ni/CeO<sub>2</sub>催化剂原位XRD图像；(b) NiCe-H和NiCe-CO活化过程和反应过程的时间分辨的原位拉曼光谱图像。

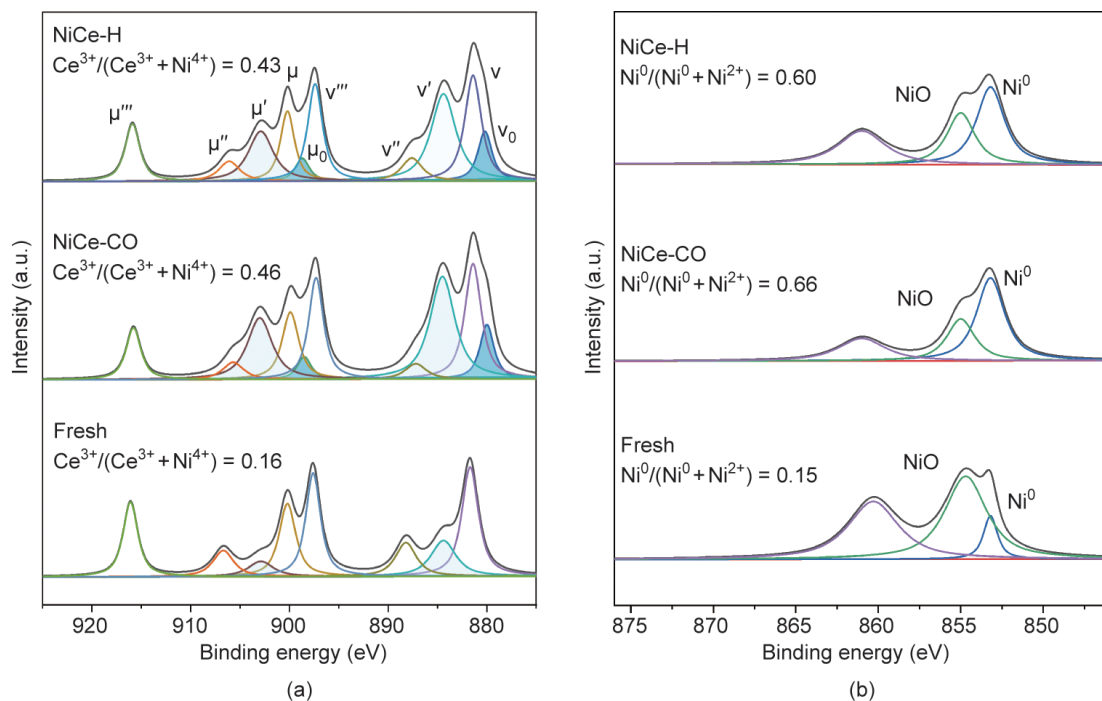


图4. 不同预处理方法的负载Ni/CeO<sub>2</sub>催化剂上准原位XPS图像。(a) Ce 3d区域；(b) Ni 2p区域。

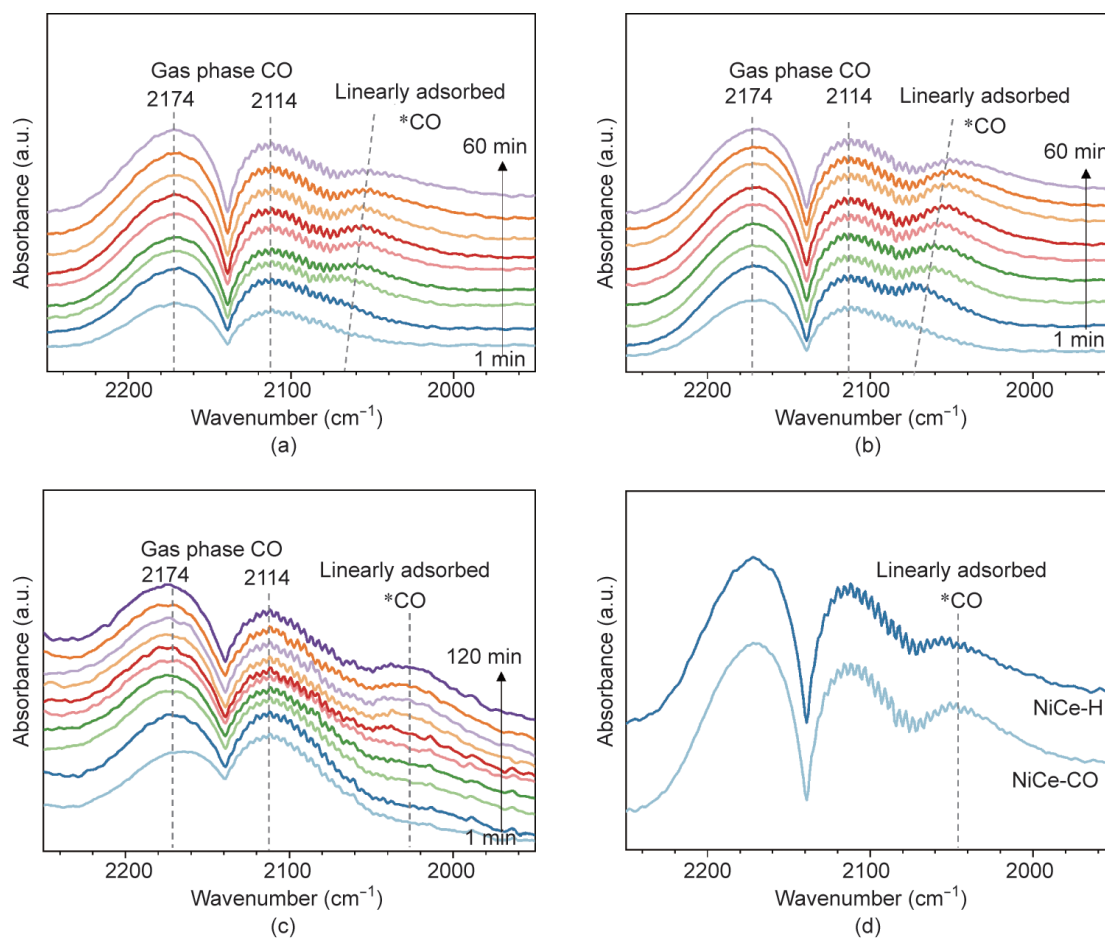


图5. NiCe-H (a) 和 NiCe-CO (b) 在 300 °C 反应条件下的原位 DRIFTS 图像；(c) Ni/CeO<sub>2</sub> 催化剂在 CO/H<sub>2</sub> 活化过程中的原位 DRIFTS 图像；(d) NiCe-H 和 NiCe-CO 在 300 °C 反应条件下反应 60 min 后的 IR 对比图像。

种,但没有明显的峰移[图5(c)].在反应的初始阶段,\*CO信号的红移很可能与Ar吹扫期间产生的轻度氧化镍表面的还原有关.NiCe-CO的\*CO物种的红外(IR)峰值强度似乎远高于NiCe-H的峰值强度[图5(d)],这表明有更多的CO吸附位点(即暴露的Ni<sup>0</sup>位点)[32].与NiCe-H(0.85 m<sup>3</sup>·g<sup>-1</sup>)相比,NiCe-CO(1.24 m<sup>3</sup>·g<sup>-1</sup>)在H<sub>2</sub>化学吸附过程中的H<sub>2</sub>吸附量更大,这进一步证明了NiCe-CO有更多的CO吸附位点(附录A中的图S7).

这些数据表明活性Ni/CeO<sub>2</sub>催化剂的构效关系.在活化过程中,NiO被还原为金属Ni,这为C—O键断裂和CH<sub>4</sub>氢化提供了活性位点[3–4].在CO/H<sub>2</sub>活化Ni/CeO<sub>2</sub>的过程中,碳物种沉积在催化剂表面上.同时,Ni在NiCe-CO样品中的颗粒呈现出多晶形态,晶粒尺寸为纳米级.目前的研究结果表明,在CO/H<sub>2</sub>中活化后,Ni<sup>0</sup>位面的分布存在差异,这一点尚待报道.但是,之前有许多研究描述了反应期间气体分子/表面吸附质与催化剂表面之间的相互作用[33–36].我们假设此实验中的情况是由于积碳在镍纳米颗粒的不同位置引入了各向异性晶格应变[37–39].这些碳物种可能覆盖一部分金属镍纳米颗粒,但是从准原位HS-LEIS对NiCe-H和NiCe-CO的最外层表面的Ni原子分析来看,催化剂仍含有大量的Ni<sup>0</sup>位点(附录A中的图S8).除非形成聚合碳或致密有序石墨层,否则这些碳物种通常是多孔的,对催化活性的影响较小[40].反应物活化催化剂的多晶性质导致许多晶界显示出更大的CO吸附容量和更高的表观甲烷化活性.然而,镍晶界处CO甲烷化反应的本征反应动力学尚未被阐明,需要进一步详细的动力学和理论分析.

## 4. 结论

总之,我们发现不同的预处理条件会影响负载型Ni/CeO<sub>2</sub>催化剂的表面结构.与使用氢气的传统活化方法不同,在CO/H<sub>2</sub>混合气体中对催化剂进行预处理,会产生多晶镍纳米颗粒,这些纳米颗粒具有丰富的晶界和更大的CO吸附容量,有利于CO甲烷化.多晶镍纳米颗粒的形成可能与表面上的碳沉积有关.本研究提供了一种通过调控活化条件来优化催化剂结构的新策略.

## 致谢

本研究由国家自然科学基金(22078089和22122807)、上海市自然科学基金(21ZR1425700)、上海高校特聘教授

(东方学者)项目和上海市青年科技英才杨帆计划(19YF1410600)资助.理海大学的研究得到了能源材料酸性气体诱导演化理解和控制中心(UNCAGE-ME)的支持,该中心是由美国能源部、科学办公室、基础能源科学办公室(DE-SC0012577)资助的能源前沿研究中心.

## Compliance with ethics guidelines

Xinyu Cao, Tiancheng Pu, Bar Mosevitzky Lis, Israel E. Wachs, Chong Peng, Minghui Zhu, and Yongkang Hu declare that they have no conflict 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.2021.08.023>.

## References

- [1] Liu J, Cui D, Yao C, Yu J, Su F, Xu G. Syngas methanation in fluidized bed for an advanced two-stage process of SNG production. *Fuel Process Technol* 2016; 141:130–7.
- [2] Rönisch S, Schneider J, Matthischke S, Schlüter M, Götz M, Lefebvre J, et al. Review on methanation—from fundamentals to current projects. *Fuel* 2016;166: 276–96.
- [3] Bligaard T, Nørskov JK, Dahl S, Matthisen J, Christensen CH, Sehested J. The Brønsted–Evans–Polanyi relation and the volcano curve in heterogeneous catalysis. *J Catal* 2004;224(1):206–17.
- [4] van Meerten RZC, Vollenbroek JG, de Croon MHJM, van Nisselrooy PFMT, Coenen JWE. The kinetics and mechanism of the methanation of carbon monoxide on a nickel–silica catalyst. *Appl Catal* 1982;3(1):29–56.
- [5] Tsiouriari VA, Verykios XE. Carbon and oxygen reaction pathways of CO<sub>2</sub> reforming of methane over Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts studied by isotopic tracing techniques. *J Catal* 1999;187(1):85–94.
- [6] Tian H, Li Z, Feng G, Yang Z, Fox D, Wang M, et al. Stable, high-performance, dendrite-free, seawater-based aqueous batteries. *NatCommun*2021;12(1):237.
- [7] Pan F, Yang Y. Designing CO<sub>2</sub> reduction electrode materials by morphology and interface engineering. *Energy Environ Sci* 2020;13(8):2275–309.
- [8] Chee SW, Arce-Ramos JM, Li W, Genest A, Mirsaidov U. Structural changes in noble metal nanoparticles during CO oxidation and their impact on catalyst activity. *Nat Commun* 2020;11:2133.
- [9] Beniya A, Higashi S, Ohba N, Jinnouchi R, Hirata H, Watanabe Y. CO oxidation activity of non-reducible oxide-supported mass-selected few-atom Pt singleclusters. *Nat Commun* 2020;11:1888.
- [10] Liu Q, Yang H, Dong H, Zhang W, Bian B, He Q, et al. Effects of preparation method and Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> promoter on CO methanation by a mesoporous NiO–Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. *New J Chem* 2018;42(15):13096–106.
- [11] Liu Q, Tian Y. One-pot synthesis of NiO/SBA-15 monolith catalyst with a three-dimensional framework for CO<sub>2</sub> methanation. *Int J Hydrogen Energy* 2017; 42(17):12295–300.
- [12] Zhang J, Xin Z, Meng X, Tao M. Synthesis, characterization and properties of anti-sintering nickel incorporated MCM-41 methanation catalysts. *Fuel* 2013; 109:693–701.
- [13] Kamata H, Tian ZQ, Izumi Y, Choong CKS, Chang J, Schreyer M, et al. Dispersed and high loading Ni catalyst stabilized in porous SiO<sub>2</sub> matrix for substituted natural gas production. *Catal Today* 2018;299:193–200.



- [14] Ebadi A, Tourani S, Khorasheh F. Synthesis of highly dispersed nanosized NiO/MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for the production of synthetic natural gas with enhanced activity and resistance to coke formation. *Ind Eng Chem Res* 2018;57(38):12700–14.
- [15] Lin X, Lin L, Huang K, Chen X, Dai W, Fu X. CO methanation promoted by UV irradiation over Ni/TiO<sub>2</sub>. *Appl Catal B Environ* 2015;168–169:416–22.
- [16] Zhu M, Tian P, Cao X, Chen J, Pu T, Shi B, et al. Vacancy engineering of the nickel-based catalysts for enhanced CO<sub>2</sub> methanation. *Appl Catal B Environ* 2021;282:119561.
- [17] Dong J, Fu Q, Li H, Xiao J, Yang B, Zhang B, et al. Reaction-induced strong metal–support interactions between metals and inert boron nitride nanosheets. *J Am Chem Soc* 2020;142:17167–74.
- [18] Galhardo TS, Braga AH, Arpini BH, Szanyi J, Gonçalves RV, Zornio BF, et al. Optimizing active sites for high CO selectivity during CO<sub>2</sub> hydrogenation over supported nickel catalysts. *J Am Chem Soc* 2021;143(11):4268–80.
- [19] Kokka A, Ramantani T, Petala A, Panagiotopoulou P. Effect of the nature of the support, operating and pretreatment conditions on the catalytic performance of supported Ni catalysts for the selective methanation of CO. *Catal Today* 2020;355:832–43.
- [20] Du G, Lim S, Yang Y, Wang C, Pfefferle L, Haller G. Methanation of carbon dioxide on Ni-incorporated MCM-41 catalysts: the influence of catalyst pretreatment and study of steady-state reaction. *J Catal* 2007;249(2):370–9.
- [21] Yang C, Yang J, Duan X, Hu G, Liu Q, Ren S, et al. Roles of photo-generated holes and oxygen vacancies in enhancing photocatalytic performance over CeO<sub>2</sub> prepared by molten salt method. *Adv Powder Technol* 2020;31(9):4072–81.
- [22] Kosacki I, Petrovsky V, Anderson HU, Colomban P. Raman spectroscopy of nanocrystalline ceria and zirconia thin films. *J Am Ceram Soc* 2002;85:2646–50.
- [23] Wu Z, Li M, Howe J, Meyer HM, Overbury SH. Probing defect sites on CeO<sub>2</sub> nanocrystals with well-defined surface planes by Raman spectroscopy and O<sub>2</sub> adsorption. *Langmuir* 2010;26(21):16595–606.
- [24] Spanier JE, Robinson RD, Zhang F, Chan SW, Herman IP. Size-dependent properties of CeO<sub>2</sub> nanoparticles as studied by Raman scattering. *Phys Rev B* 2001;64:245407.
- [25] Dresselhaus MS, Jorio A, Hofmann M, Dresselhaus G, Saito R. Perspectives on carbon nanotubes and graphene Raman spectroscopy. *Nano Lett* 2010;10:751–8.
- [26] Jalama K, Ma W, Jacobs G, Sparks D, Qian D, Davis BH. Fischer–Tropsch synthesis over Pt/Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst: improvement in catalyst stability by activation with diluted CO. *Appl Catal A Gen* 2020;602:117645.
- [27] Bêche E, Charvin P, Perarnau D, Abanades S, Flamant G. Ce 3d XPS investigation of cerium oxides and mixed cerium oxide (Ce<sub>x</sub>Ti<sub>y</sub>O<sub>2</sub>). *Surf Interface Anal* 2008;40(3–4):264–7.
- [28] Mariano RG, McKelvey K, White HS, Kanan MW. Selective increase in CO<sub>2</sub> electroreduction activity at grain-boundary surface terminations. *Science* 2017;358(6367):1187–92.
- [29] Feng X, Jiang K, Fan S, Kanan MW. Grain-boundary-dependent CO<sub>2</sub> electroreduction activity. *J Am Chem Soc* 2015;137(14):4606–9.
- [30] Chen Z, Wang T, Liu B, Cheng D, Hu C, Zhang G, et al. Grain-boundary-rich copper for efficient solar-driven electrochemical CO<sub>2</sub> reduction to ethylene and ethanol. *J Am Chem Soc* 2020;142(15):6878–83.
- [31] Jia X, Zhang X, Rui N, Hu X, Liu C. Structural effect of Ni/ZrO<sub>2</sub> catalyst on CO<sub>2</sub> methanation with enhanced activity. *Appl Catal B Environ* 2019;244:159–69.
- [32] Tang H, Su Y, Zhang B, Lee AF, Isaacs MA, Wilson K, et al. Classical strong metal–support interactions between gold nanoparticles and titanium dioxide. *Sci Adv* 2017;3:1–9.
- [33] Tao F, Grass ME, Zhang Y, Butcher DR, Renzas JR, Liu Z, et al. Reaction-driven restructuring of Rh–Pd and Pt–Pd core–shell nanoparticles. *Science* 2008;322(5903):932–4.
- [34] Lee AF, Ellis CV, Naughton JN, Newton MA, Parlett CMA, Wilson K. Reaction-driven surface restructuring and selectivity control in allylic alcohol catalytic aerobic oxidation over Pd. *J Am Chem Soc* 2011;133(15):5724–7.
- [35] Chen S, Abdel-Mageed AM, Dyballa M, Parlinska-Wojtan M, Bansmann J, Pollastri S, et al. Raising the CO<sub>2</sub> methanation activity of a Ru/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst by activated modification of metal–support interactions. *Angew Chem Int Ed* 2020;59(50):22763–70.
- [36] van Deelen TW, Hernández Mejía C, de Jong KP. Control of metal–support interactions in heterogeneous catalysts to enhance activity and selectivity. *Nat Catal* 2019;2(11):955–70.
- [37] Chaudhri MM. Subsurface strain distribution around Vickers hardness indentations in annealed polycrystalline copper. *Acta Mater* 1998;46(9):3047–56.
- [38] Ghosh R, Basak D, Fujihara S. Effect of substrate-induced strain on the structural, electrical, and optical properties of polycrystalline ZnO thin films. *J Appl Phys* 2004;96(5):2689–92.
- [39] Adelong R, Aktas OC, Franc J, Biswas A, Kunz R, Elbahri M, et al. Straincontrolled growth of nanowires within thin-film cracks. *Nat Mater* 2004;3(6):375–9.
- [40] Zhang Y, Cao C, Zhang C, Zhang Z, Liu X, Yang Z, et al. The study of structure-performance relationship of iron catalyst during a full life cycle for CO<sub>2</sub> hydrogenation. *J Catal* 2019;378:51–62.