乙醇蒸汽重整制氢镍基催化剂的尺度效应与构效关系

王拓^{①②}, 田昊^{①②}, 张成喜^{①②}, 巩金龙^{①②*}

① 天津大学化工学院, 绿色合成与转化教育部重点实验室, 天津 300072;

② 天津化学化工协同创新中心, 天津 300072

* 联系人, E-mail: jlgong@tju.edu.cn

2015-08-19 收稿, 2015-09-30 接受, 2015-11-05 网络版发表

国家自然科学基金(21222604, 21376169)和教育部高等学校博士学科点专项科研基金(博导类)(20120032110024)资助

摘要 考察了Ni基催化剂镍颗粒尺度与乙醇蒸汽重整活性、稳定性的构效关系. 通过改良Stöber法制备了镍颗粒尺度可控的Ni@SiO₂壳核型催化剂, 研究了具有不同镍颗粒尺度的Ni@SiO₂壳核型催化剂, 发现催化剂乙醇转化频率随着镍颗粒尺度的增加而增加, 当镍颗粒尺寸达到30 nm以上时, 变化不再明显. 镍颗粒尺度对催化剂稳定性也有影响. 镍颗粒尺度越大, 催化剂积碳速率越快, 稳定性越差. 结果表明, 适当的镍颗粒尺度对催化剂活性和稳定性均至关重要.

关键词

Ni 基催化剂
壳核型催化剂
乙醇蒸汽重整
催化剂颗粒尺度效应
构效关系

随着21世纪经济和社会的快速发展和全球能源需求的急剧增加, 传统化石能源被大量使用, 导致了诸多环境问题, 如酸雨、臭氧空洞以及全球气候变暖等. 因此, 开发和利用绿色高效的新型能源成为全球关注的焦点. 得益于清洁、高效的特点, 氢能的开发和应用正逐步成为新能源开发和利用的热点^[1]. 传统工业制氢主要是基于天然气蒸汽重整, 该工艺对化石燃料高度依赖, 故能耗巨大且造成CO₂等温室气体的大量排放. 近年来, 生物质能源的开发与利用为氢能产业的发展提供了新的契机. 以生物质乙醇为原料生产氢气, 具有原料可再生和无污染等特点, 符合当代社会可持续发展的理念, 是开发和利用清洁新型能源的重要方向和手段^[2,3].

设计和开发高性能、低成本的催化剂是生物质乙醇蒸汽重整制氢反应亟待解决的关键问题. Ni基催化剂具有较强的C-C断键能力及较低廉的成本, 广泛用于蒸汽重整过程, 在乙醇蒸汽重整过程中表现出优良的反应活性及对氢气的选择性^[4]. 在非均相催化反应中, 研究金属催化剂的催化能力与金属颗粒尺度之间的关系对指导催化剂的理性设计意义重大^[5-7]. 然而, 目前针对Ni基催化剂在乙醇蒸汽重整

中镍颗粒尺度及形貌效应的考察还相对较少, 金属镍颗粒尺寸与乙醇蒸汽重整能力的关系尚不明确. 此困境主要是由于镍金属在蒸汽重整反应条件下容易烧结长大, 且合成粒径可控、尺寸较小的镍金属催化剂存在难度. 以往的工作中, 通过调变载体或前驱体的方式可以对镍金属催化的尺度效应进行一定程度的研究, 但这种催化剂合成方法无法避免载体效应以及前驱体残留对催化剂活性的影响, 也无法实现对金属镍颗粒的可控制备^[8-10].

本文采用改良Stöber法制备具有壳核结构的Ni@SiO₂催化剂, 通过前期调变NiO粒径以达到最终调变催化剂中的Ni粒径的目标. 合成过程中所采用的载体以及前驱体均保持一致, 同时Ni粒径也方便可调. 具有包覆型结构的壳核催化剂可以保证催化剂在反应中不发生金属烧结, 可以最真实地反映镍颗粒尺度与乙醇蒸汽重整活性和稳定性之间的构效关系. 此外, 还深入考察了镍颗粒尺度对于乙醇蒸汽重整中Ni基催化剂积碳速率的影响.

1 实验

(i) NiO颗粒的制备. 首先, 5.8 g Ni(NO₃)₂·6H₂O

引用格式: 王拓, 田昊, 张成喜, 等. 乙醇蒸汽重整制氢镍基催化剂的尺度效应与构效关系. 科学通报, 2015, 60: 3230-3238

Wang T, Tian H, Zhang C X, et al. Particle size effect and structure-function relationship of Ni-based steam reforming catalysts (in Chinese). Chin Sci Bull, 2015, 60: 3230-3238, doi: 10.1360/N972015-00950

<https://engine.scichina.com/doi/10.1360/N972015-00950>

溶于80 mL去离子水中配置 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液. 660 mg聚乙二醇($M_w=20000$)和2 g NaOH溶于200 mL去离子水中, 配置碱溶液. 使用恒压滴液漏斗在10 min内将 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液逐滴加入碱溶液中, 所得溶液在室温下搅拌1 h. 得到的沉淀用去离子水和乙醇洗涤数次, 直至无离子存在, 随后在50℃下干燥24 h. 得到的NiO分别称取0.2 g, 在300, 400, 500, 550, 600℃下空气焙烧2 h, 所得样品分别命名为NiO-300, NiO-400, NiO-500, NiO-550和NiO-600.

(ii) 壳核型 $\text{Ni}@\text{SiO}_2$ 催化剂的制备. 聚乙烯吡咯烷酮(PVP, $M_w=30000$)1 g溶于100 mL乙醇, 加入制备好的NiO颗粒, 搅拌12 h, 然后加入10 mL氨水, 将该悬浮液超声30 min. 随后将悬浮溶液加入到含1.5 mL硅酸乙酯(TEOS)的20 mL乙醇溶液中, 搅拌1 h后, 离心分离得到催化剂. 用去离子水和乙醇多次洗涤, 保证洗干净离子. 随后, 催化剂在80℃下干燥6 h, 600℃下空气焙烧4 h, 即得到催化剂前驱体. 该前驱体反应前需原位还原, 催化剂分别命名为 $\text{Ni}@\text{SiO}_2$ -300, $\text{Ni}@\text{SiO}_2$ -400, $\text{Ni}@\text{SiO}_2$ -500, $\text{Ni}@\text{SiO}_2$ -550和 $\text{Ni}@\text{SiO}_2$ -600.

(iii) 催化剂表征. 用TriStar 3000型物理吸附仪(美国Micromeritics公司)测定所制备催化剂的比表面、孔径以及孔容等物理性质. 根据催化剂比表面积确定具体每次测量样品的用量(200~500 mg). 样品分析前需进行预处理: 在氩气吹扫下, 90℃下保持1 h, 然后再升温至300℃下预处理4 h. 在液氮温度下以高纯氮进行 N_2 物理吸附, 每个压力点平衡时间10 s, 用Brunauer-Emmett-Teller(BET)方法计算得到比表面积, 用Barrett-Joyner-Halenda(BJH)方法处理脱附曲线, 计算催化剂孔性质.

Tecnai G2 F20型场发射透射电子显微镜(TEM, 荷兰FEI公司)的工作电压为200 kV. 首先将待测样品制成粉末; 对于需还原后观察的样品(如镍催化剂), 先研磨后还原, 再使用惰性气体进行保护. 取微量待测样品, 使用大功率超声使待测样品粉末均匀分散于乙醇溶液中, 然后适当调节浓度至悬浮液呈均匀透明状态. 将待测样品悬浮液滴加至200目铜网上, 置于滤纸上自然干燥, 等待分析测试.

用Rigaku C/max 2500型X射线衍射仪(XRD, 日本理学)进行XRD分析, Cu靶, 工作电流为200 mA, 电压为40 kV, 扫描角度为 $10^\circ \sim 85^\circ$, 角速度为 $0.15^\circ/\text{s}$. 采用JADE 6软件对所得数据进行晶相结构分析, Ni

金属颗粒大小通过谢乐公式计算.

程序升温还原(H_2 -TPR)在美国Micromeritics公司的AutoChem 2920型全自动化学吸附仪上进行. 粉末样品50 mg, 先在氩气气氛下于200℃预处理1 h后降至室温, 然后切换为10%(体积百分比) H_2 -Ar混合气(30 mL/min), 以 $10^\circ/\text{min}$ 的升温速率升温至800℃, 最后降至室温. 用热导池检测气体并记录测试信号. H_2 化学吸附测试: 粉末样品200 mg, 首先在10%(体积百分比) H_2 -Ar混合气(30 mL/min)、一定温度下还原1 h, 然后在氩气氛围下吹扫30 min, 降至50℃后进行 H_2 脉冲吸附. 每次脉冲 H_2 -Ar混合气的体积为0.5082 mL, 直至热导池检测到的峰面积不变.

热重分析(TG)在STA449F3型热重分析仪(德国NETZSCH公司)上进行. 称取20 mg反应后催化剂样品, 在空气气氛下从常温升温至750℃, 气体流量为100 mL/min, 升温速率为 $10^\circ/\text{min}$.

拉曼光谱(英国RENISHAW公司)分析用以表征反应后催化剂积碳的石墨化程度, 激发光波长为514.5 nm, 功率为1 mW.

(iv) 催化反应性能评价. 在微型常压固定床反应装置上进行催化剂测试. 反应器为内衬石英玻璃管, 催化剂颗粒尺寸为20~40目, 装填量为0.05 g, 加入1 mL石英砂(20~40目)对催化剂进行混合稀释, 催化剂床层之上另装填0.5 mL石英砂, 测温热电偶在石英套管的保护下插入催化剂床层. 反应开始前, 催化剂在设定温度下在线还原1 h, 还原气氛为10%(体积百分比) H_2/N_2 . 通过反应器后的气体产物经高温分流器分成2股, 其中一股在保温条件下进入气相色谱(美国Agilent 7890A). 用氢火焰离子检测器(FID)对 CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 , CH_3OH , CH_3CHO , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, CH_3COOH , CH_3COCH_3 等有机产物在线分析, H_2 , N_2 , CO , CH_4 及 CO_2 等气体产物和内标物用热导池检测器(TCD)在线分析.

原料的转化率及产物选择性是催化剂活性的重要指标. 乙醇蒸汽重整制氢反应中, 反应物为 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 和 H_2O , 产物为 H_2 和 CO , CO_2 , CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 , CH_3CHO 和 CH_3COCH_3 等含碳产物, 产物体系相对复杂. 由于水在蒸汽重整反应中严重过量, 本催化剂评价系统不检测原料 H_2O , 原料转化率 X_{EtOH} 以 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 为基准计算(式(1)). 根据理想乙醇蒸汽重整反应方程式的化学计量比, 1 mol $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 进料可以最多产生6 mol H_2 , 实际检测到的 H_2 摩尔流率与此相比

可以得到产物氢气的产率 S_{H_2} (式(2)). 含碳产物的生成量 S_j 以反应转化的乙醇量为基准, 用所有含碳产物的含碳量计算(式(3)).

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

$$S_{H_2} = \frac{F_{H_2}}{6 \times (F_{EtOH, in} - F_{EtOH, out})} \times 100\%, \quad (2)$$

$$S_j = \frac{F_j \times i}{\sum (F_j \times i)}, \quad (3)$$

其中, $F_{EtOH, in}$ 和 $F_{EtOH, out}$ 分别表示反应器进、出口乙醇的摩尔流速(mol/h), F_{H_2} 和 F_j 分别代表反应器出口 H_2 和含碳产物(CO , CO_2 , CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 , CH_3COCH_3 , CH_3CHO 及 CH_3COOH)的摩尔流速(mol/h), i 为对应含碳产物分子中的碳原子数.

此外, 引入比活性来比较不同镍含量催化剂的活性, 用乙醇转化频率(TOF)评价乙醇转化能力, 用产物生成速率(P)评价催化剂制氢能力(式(4)和(5)).

$$TOF = \frac{F_{EtOH, in} \times X_{EtOH}}{N_{active, Ni}}, \quad (4)$$

$$P = \frac{F_j}{N_{active, Ni}}, \quad (5)$$

其中, $N_{active, Ni}$ 表示催化剂中活性镍含量(m^2).

2 结果与讨论

2.1 壳核型Ni@SiO₂催化剂的表征

采用 N_2 物理吸附对Ni@SiO₂催化剂的比表面及孔分布情况进行了测试, 结果如表1及图S1, S2所示. 结果表明, Ni@SiO₂催化剂是典型的介孔材料, 回滞环类型随着NiO焙烧温度的升高从D型逐渐变成B型, 即孔的类型从锥形孔向裂缝孔转变. 对于孔分布情况, 催化剂除在微孔区域有孔分布之外, 在介孔区域

同时具有3种孔分布区域, 可能与壳核催化剂的形貌相关. 催化剂的比表面在NiO焙烧温度低于550℃时相差不大, 但是温度达到600℃后急剧下降, 这主要是由于600℃焙烧后的Ni粒径很大, Ni颗粒与壳层之间形成了很多大孔, 导致催化剂中的介孔孔径分布变大(图S2), 进而比表面变小.

NiO@SiO₂催化剂的形貌通过TEM进行了表征(图S3), 以验证是否形成壳核型形貌. 从图S3中可以看出, 各催化剂均形成了良好的壳核型形貌. 镍颗粒粒径统计结果(表1)表明, 随着焙烧温度的增高, NiO颗粒粒径逐渐增大, 所制备的NiO@SiO₂催化剂的NiO核粒径也逐渐增大, 形成了6~38 nm的均匀粒径梯度.

对所制备的NiO@SiO₂催化剂进行了 H_2 -TPR表征(图1(a)), 以考察催化剂的还原温度以及镍颗粒与载体之间的相互作用. 谱图中主要有2个还原峰, 较低还原温度的谱峰是催化剂中NiO的主体还原峰, 而较高温度的肩峰则可以归属为与载体SiO₂有较强相互作用的NiO的还原峰. 2个还原峰的还原峰温均随着NiO焙烧温度的增大而升高, 且高温处峰面积减小, 低温处峰面积增大, 主要是随着NiO颗粒的增大, NiO与载体接触面减小(图S3), 金属载体相互作用减弱, 进而NiO颗粒更易被还原, 还原峰温向低温偏移.

用XRD对还原后的Ni@SiO₂催化剂进行了物相表征(图1(b)), 从图中可以看出, 仅有Ni和无定形SiO₂的晶相, 且Ni的衍射峰随着NiO焙烧温度的升高而变强. 对Ni(111)晶面通过谢乐方程计算镍的晶粒大小(表1), 与NiO颗粒尺度规律一致, Ni粒径随NiO焙烧温度增高从6.5 nm增大到44 nm. 对所获得的Ni@SiO₂催化剂进一步进行了TEM表征(图2). SiO₂包覆镍颗粒的壳核形貌没有因还原被破坏, Ni粒径较小时颗粒粒径分布较窄, 而当粒径变大时粒径分布较

表1 Ni@SiO₂催化剂物化性质

Table 1 Physico-chemical properties of Ni@SiO₂ catalysts

样品	BET 表面积 (m ² /g)	平均孔径 (Å)	孔容 (cm ³ /g)	NiO 粒(nm) ^{a)}	Ni 粒径(nm) ^{b)}	晶粒大小 (nm) ^{c)}	S_H (m ² /g) ^{d)}	N_2 吸附 (mL/kg) ^{e)}
Ni@SiO ₂ -300	218	79.1	0.33	6.4±2.2	6.8±1.7	6.5	3.78	132.6
Ni@SiO ₂ -400	231	95.4	0.21	13.0±3.6	13.5±4.0	20.3	0.85	152.7
Ni@SiO ₂ -500	228	104.1	0.15	24.7±8.9	22.7±6.9	26.8	0.68	169.1
Ni@SiO ₂ -550	246	94.6	0.31	32.6±8.1	32.6±9.6	29.1	0.46	159.5
Ni@SiO ₂ -600	120	183.1	0.23	38.0±8.5	40.0±13.4	44.0	0.38	157.3

a), b) 从 TEM 中随机抽取 50 个颗粒确定. c) Ni 晶粒大小根据谢乐方程由 XRD 中 Ni (111)晶面确定. d) 活性 Ni 表面积由 H_2 化学吸附确定. e) N_2 吸附量由 N_2 静态吸附确定

图1 (网络版彩色)(a) $\text{NiO}@\text{SiO}_2$ 的 TPR 谱图; (b) $\text{Ni}@\text{SiO}_2$ 催化剂的 XRD 谱图
Figure 1 (Color online) (a) TPR profiles of $\text{NiO}@\text{SiO}_2$; (b) XRD patterns of $\text{Ni}@\text{SiO}_2$

宽. 各催化剂的粒径统计结果见表1, 颗粒尺度从 $\text{Ni}@\text{SiO}_2$ -300 的 6.8 nm 逐渐增大到 $\text{Ni}@\text{SiO}_2$ -600 的 40 nm, 形成了很好的颗粒尺度间隔, 为尺度效应考察奠定了基础. 同时, 采用 H_2 化学吸附表征了催化剂的活性镍表面积(表1), 随着镍粒径的增大, 镍表面积逐渐减小, 与 XRD 及 TEM 表征结果相符. 与 Ni 核粒径分布趋势相同, SiO_2 层的厚度从约 15 nm 逐渐增

大到约 50 nm. 虽然 SiO_2 包覆层的传质阻力会对催化性能产生一定影响, 但从表1中可以看出, H_2 化学吸附测得的金属 Ni 活性表面积的变化规律与 TEM 观察所得的 Ni 颗粒粒径分布规律一致, 且 N_2 化学吸附的结果也表明 SiO_2 层的平均孔道尺寸在 10 nm 左右, 远大于反应物分子, 故本研究中 SiO_2 层对反应物传质的影响并不显著, 无需单独考察.

图2 $\text{Ni}@\text{SiO}_2$ 催化剂的 TEM 图. (a) $\text{Ni}@\text{SiO}_2$ -300; (b) $\text{Ni}@\text{SiO}_2$ -400; (c) $\text{Ni}@\text{SiO}_2$ -500; (d) $\text{Ni}@\text{SiO}_2$ -550; (e) $\text{Ni}@\text{SiO}_2$ -600
Figure 2 TEM images of $\text{Ni}@\text{SiO}_2$ catalysts. (a) $\text{Ni}@\text{SiO}_2$ -300; (b) $\text{Ni}@\text{SiO}_2$ -400; (c) $\text{Ni}@\text{SiO}_2$ -500; (d) $\text{Ni}@\text{SiO}_2$ -550; (e) $\text{Ni}@\text{SiO}_2$ -600

2.2 壳核型Ni@SiO₂催化剂活性测试

对所制备的Ni@SiO₂催化剂分别进行了乙醇蒸汽重整制氢的活性测试(图3). 从Ni@SiO₂-550的结果来看(图3(d)), 乙醇转化率随着反应温度的升高呈直线上升, 转化率从40%(350℃)升高到接近100%(600℃); H₂选择性与CO₂选择性则随着反应温度的升高而增大, 与热力学规律相符. CH₄选择性在400℃达到最大, 而CO选择性则在此温度下最小, 这主要是由于在该温度下甲烷化和水汽变换活性均较高. CH₃CHO选择性随着反应温度升高而逐渐减小, 主要是由于Ni颗粒C-C断键能力随反应温度升高逐渐增强. 其他催化剂随反应温度变化规律与NiO@SiO₂-550一致, 在此不进行赘述. 对比各催化剂在350℃下的活性数据(图3(f))可以看出, 乙醇转化率随着NiO焙烧温度的升高而逐渐降低, 主要是因为随着焙烧温度升高, 镍粒径增大, 催化剂中镍表面减小, 活性逐渐下降. H₂, CO₂, CO及CH₄的选择性均随NiO焙烧温度的升高而减小, 而CH₃CHO的选择性则随着焙烧温度升高而增大, 可以归因于催化剂C-C断键能力逐渐变小, 乙醇只能转化成C₂或C₃等高碳产物, 无法进一步转化, 进而H₂以及C₁产物选择性均减小.

2.3 壳核型Ni@SiO₂催化剂稳定性测试

为了更好地考察Ni@SiO₂催化剂, 进行了高空速高温反应条件下的乙醇蒸汽重整稳定性测试(图4). 结果表明, Ni@SiO₂-300催化剂最稳定, 在50 h的稳定性测试中一直保持100%的转化率, 同时H₂产率以及各含C产物选择性也很稳定, H₂产率一直在4.2 mol/mol左右. 同时, 未发现C₂产物的生成, 说明催化剂一直保持着极强的C-C断键能力. 随着NiO焙烧温度的升高, 其他各催化剂的活性下降越来越明显, Ni@SiO₂-400在反应50 h后仅有85%左右的乙醇转化率, 而Ni@SiO₂-600催化剂则下降到仅有60%的转化率. 各产物选择性也开始波动, 一个明显的现象就是CH₃CHO的选择性越来越高, 说明催化剂中活性镍表面损失导致C-C断键能力下降.

2.4 壳核型Ni@SiO₂催化剂稳定性测试后的表征

为了探究各催化剂稳定性差异的原因, 对反应后的催化剂进行了表征. 通过XRD考察了反应后催化剂的物相(图4(f)), 与反应前的催化剂对比, 除了Ni与无定形SiO₂的晶相之外, 谱图中出现了石墨碳的晶相, 而积碳也正是各催化剂失活的主要原因. 采用谢乐方程分析Ni(111)晶面, 粒径计算结果见表S1,

图3 (网络版彩色)Ni@SiO₂乙醇蒸汽重整活性测试结果. 反应条件: 常压, 乙醇进料空速5 (g h)/mol, 乙醇在进料中含量4.2%. (a) Ni@SiO₂-300; (b) Ni@SiO₂-400; (c) Ni@SiO₂-500; (d) Ni@SiO₂-550; (e) Ni@SiO₂-600; (f) Ni@SiO₂催化剂350℃下转化率和选择性对比图

Figure 3 (Color online) Ethanol steam reforming reactivity test on Ni@SiO₂ catalysts. Reaction conditions: 1 atm, ethanol space velocity, 5 (g h)/mol, ethanol in feed gas, 4.2%. (a) Ni@SiO₂-300; (b) Ni@SiO₂-400; (c) Ni@SiO₂-500; (d) Ni@SiO₂-550; (e) Ni@SiO₂-600; (f) conversions and selectivity comparisons on Ni@SiO₂ catalysts at 350℃

图 4 (网络版彩色)Ni@SiO₂ 催化剂稳定性测试. 反应条件: 常压, 600℃, 乙醇进料空速 4.1 (g h)/mol, 乙醇在进料中含量 4.1%. (a) Ni@SiO₂-300; (b) Ni@SiO₂-400; (c) Ni@SiO₂-500; (d) Ni@SiO₂-550; (e) Ni@SiO₂-600; (f) Ni@SiO₂ 催化剂反应后的 XRD 谱图

Figure 4 (Color online) Stability test on Ni@SiO₂ catalysts. Reaction conditions: 1 atm, 600℃, ethanol space velocity, 4.1 (g h)/mol, ethanol in feed gas, 4.1%. (a) Ni@SiO₂-300; (b) Ni@SiO₂-400; (c) Ni@SiO₂-500; (d) Ni@SiO₂-550; (e) Ni@SiO₂-600; (f) XRD patterns of Ni@SiO₂ catalysts after stability test

各催化剂依然保持着反应前的粒径, 并未发生烧结长大, 这也是考察镍尺度对重整稳定性影响的前提.

通过TEM考察了各催化剂反应后的形貌(图S4). 结果显示, 各催化剂依然具有反应前的壳核形貌, 不同的是在壳层外面形成了碳纳米管, 这与XRD中出现石墨碳晶相结果一致. 对比各催化剂形貌, 发现碳纳米管数量随着NiO焙烧温度升高而增多, 且积碳物由壳层较多转移到Ni核表面较多. TEM中Ni颗粒的粒径分布图见图S4, 粒径统计结果见表S1. 各催化剂的粒径分布在反应后未发生烧结长大, 与反应前粒径分布相一致, 也与XRD结果相符.

H₂化学吸附测试了反应后催化剂的活性镍表面积(表S1). 反应后催化剂的活性镍表面积也是随着NiO焙烧温度的升高而减小, 但反应后的活性镍表面积相比反应前减小了很多, 而催化剂中镍颗粒尺寸未发生变化(TEM及XRD结果), 因此镍表面的减小主要是因为催化剂表面的积碳, 这也是催化剂失活严重的主要原因.

通过TG测试了反应后催化剂的积碳情况(图S5). 催化剂表面的积碳总量随着NiO焙烧温度的升高而增大, 催化剂积碳速率也随NiO焙烧温度的升高而增大. 统计失重峰的峰温可知(图S5(b)), 失重峰峰温随

着NiO焙烧温度的升高而增大, 说明积碳的石墨化程度越来越高, 也即所形成的积碳越难消除.

通过对催化剂进行拉曼光谱分析进一步表征了催化剂表面积碳的性质(图S6). 反应后催化剂主要有2个拉曼峰(1340和1580 cm⁻¹), 分别是D峰和G峰, 也即无定形碳和石墨碳的吸收峰, 而D峰和G峰的比值(I_D/I_G)大小则可以表征催化剂表面积碳石墨化程度的高低^[11]. 分析结果(表S2)表明, I_D/I_G随NiO焙烧温度的升高而减小, 也即说明积碳的石墨化程度随NiO焙烧温度的升高而增强, 与TG结果相符.

2.5 镍尺度对催化剂活性及稳定性的影响

(i) 镍尺度与催化剂活性之间的构效关系. 由于Ni@SiO₂系列催化剂中仅有Ni粒径大小有区别, 且反应前后Ni尺度未变, 因此用来考察镍尺度对催化剂活性和稳定性的影响较为妥当. 通过计算单位镍表面催化剂上的TOF, 考察了TOF与催化剂中镍颗粒尺度之间的关系(图5(a)). 在考察的Ni尺度范围内, TOF随着镍颗粒尺度的增大先增大, 当达到一定尺度(30 nm)后, TOF增长趋于缓慢. 同时考察了H₂生成速率与催化剂镍尺度的关系(图5(b)), 从结果可以看出H₂生成速率也随着镍粒径的增大而增大.

图 5 (网络版彩色)Ni@SiO₂ 乙醇蒸汽重整性能与镍尺度关系图。(a) TOF; (b) H₂ 生成速率; (c) TOF 与 N₂ 吸附量关系; (d) 积碳性质

Figure 5 (Color online) Ethanol steam reforming performance of Ni@SiO₂ on Ni size. (a) TOF; (b) H₂ yield rate; (c) TOF and N₂ adsorption amount relation; (d) carbon deposition properties

对重整体系中TOF与Ni尺度之间的关系有3种观点: TOF随着镍尺度的增大而增大; TOF不受镍尺度影响; TOF随着镍尺度的增大而减小. Frusteri等人^[9]在研究碱助剂对Ni/MgO催化剂乙醇蒸汽重整制氢活性的工作中考察了镍尺度对TOF的影响, 结果发现TOF在其考察的尺度范围内随着镍尺度的增长而呈指数型增长. 增长规律与本文结果有相似之处, 但由于其镍尺度调变是通过助剂改性实现, 因此无法避免助剂对催化剂活性的影响. Baudouin等人^[10]在考察镍尺度对甲烷干气重整活性的影响时发现, 当镍尺度在8 nm以下时, TOF不随镍尺度的变化而变化. 他们通过调变负载量和前驱体实现镍尺度的调变, 因此无法排除负载量和前驱体的影响. 为了详细探究催化剂尺度效应的根源, 研究人员对镍基催化剂进行了更深入的表征. Bengaard等人^[12]在研究烷烃重整中发现Ni(211)晶面的台阶缺陷位是重整的活性中心, 该台阶缺陷位可以通过N₂化学吸附量来表征. 因此, 我们测试了各催化剂的N₂吸附量(表1). N₂吸附量随着NiO焙烧温度的升高先增大, 之后变化不明显. 将N₂吸附量关联TOF, 得到图5(c), 从图中可以看出, TOF与N₂吸附量呈线性增长关系, 说明催化剂的活性中心也是N₂吸附的吸附位, 即Ni(211)晶面的台阶缺陷位就是乙醇蒸汽重整制氢的活性中心. 随着烧结过程中Ni粒径的增大, Ni(211)晶面台阶缺陷位也

随之增大, 在Ni的粒径较大时台阶缺陷位数量变化不再明显. 尽管实验结果显示乙醇蒸汽重整的活性随Ni(211)晶面台阶缺陷位的增加而提高, 但增加的台阶缺陷位对催化剂的稳定性会产生不利影响, 在下文中将会进行讨论.

(ii) 镍尺度对催化剂稳定性的影响. 镍基催化剂失活主要由2个因素导致: 镍金属烧结以及催化剂表面积碳. 由于Ni@SiO₂催化剂具有壳核型包覆结构, 可以防止镍颗粒在高温反应后烧结, 因此该催化剂失活的主要原因是催化剂表面的积碳. 结合表1和图4可知, 催化剂的稳定性随着镍尺度的增大而下降, 催化剂中镍尺度越大, 催化剂越不稳定, 催化剂中C-C断键能力下降越快, 反应产物中C₂以上产物的选择性越高. 因此, 制备具有高分散镍负载型催化剂对催化剂稳定性的提高也很有帮助.

2.6 镍尺度对积碳速率的影响

Ni@SiO₂催化剂镍颗粒尺度对反应积碳速率的影响如图5(d)所示. 催化剂中镍颗粒的尺度越大, 催化剂表面积碳速率越高, 成指数增长的趋势. 催化剂表面的积碳类型以DTG峰值温度来表征, 温度越高, 代表积碳的石墨化程度越高. 由图5(d)可知, 催化剂表面积碳石墨化程度随着镍尺度的增大而增高. Bengaard等人^[12]在研究镍催化剂表面积碳的工作中

也发现了相同的现象,即镍颗粒尺度越大,催化剂表面的积碳速率越快.通过密度泛函理论(DFT)计算,他们认为石墨型积碳需要在足够多的镍原子形成的Ni(211)晶面的半六角形上才能形成,并将最初形成的半六角形石墨原子堆称为石墨岛.镍簇中原子数目越多,所形成的石墨岛稳定性越高,也即石墨碳越易形成,计算所得积碳形成所需的最小镍簇长度为2.5 nm,也就是只有当催化剂中镍颗粒的尺度大于2.5 nm时,镍表面才能成核形成石墨岛,并进一步形成积碳.这一理论正好解释了我们的研究结果,积碳形成速率随镍尺度的增加而加快.同时该理论认为积碳是在Ni(211)晶面上形成,前文也用N₂吸附实验证明了Ni@SiO₂催化剂中的Ni(211)晶面台阶缺陷位含量随着NiO焙烧温度的升高(也即镍尺度的增大)而增加,也是催化剂积碳速率随着镍尺度增大而加快的原因.

3 结论

通过改良 Stöber 法制备了具有包覆结构的

Ni@SiO₂壳核型催化剂,并通过调变核体NiO的尺度最终实现了镍尺度的控制,获得了具有一定尺度分布间隔的镍催化剂.在获得具有稳定镍尺度的壳核催化剂基础上,研究了镍尺度与催化剂活性及稳定性之间的构效关系.结果表明,催化剂中Ni(211)晶面台阶缺陷位的含量随着镍尺度的增加而增加;镍达到30 nm以上变化不再明显.而催化剂的乙醇转化频率与此变化规律一致,说明Ni(211)晶面是乙醇蒸汽重整制氢的活性晶面.镍尺度对镍基催化剂稳定性也有较大影响,镍尺度越大,稳定性越差,失活主要原因是催化剂表面的积碳覆盖了活性位.同时考察了镍尺度与催化剂积碳速率之间的关系,验证了镍基催化剂石墨岛理论,镍尺度越大,催化剂积碳速率越快.在获得高TOF及稳定性的原则上,镍基催化剂的尺度控制尤为必要,适当的镍尺度对催化剂活性和稳定性均至关重要.本文对简单核壳型催化剂的研究方法也可用于研究其他金属催化剂中活性金属催化作用的构效关系,如Co@SiO₂, Fe@SiO₂等金属@氧化物的催化剂体系.

参考文献

- 1 Momirlan M, Veziroglu T N. Current status of hydrogen energy. *Renew Sust Energ Rev*, 2002, 6: 141–179
- 2 Davidson S D, Zhang H, Sun J, et al. Supported metal catalysts for alcohol/sugar alcohol steam reforming. *Dalton Trans*, 2014, 43: 11782
- 3 Zanchet D, Santos J B O, Damyanova S, et al. Toward understanding metal-catalyzed ethanol reforming. *ACS Catal*, 2015, 5: 3841–3863
- 4 Li S, Gong J. Strategies for improving the performance and stability of Ni-based catalysts for reforming reactions. *Chem Soc Rev*, 2014, 43: 7245–7256
- 5 Lopez N. On the origin of the catalytic activity of gold nanoparticles for low-temperature CO oxidation. *J Catal*, 2004, 223: 232–235
- 6 Bezemer G L, Bitter J H, Kuipers H P, et al. Cobalt particle size effects in the Fischer-Tropsch reaction studied with carbon nanofiber supported catalysts. *J Am Chem Soc*, 2006, 128: 3956–3964
- 7 da Silva A L M, den Breejen J P, Mattos L V, et al. Cobalt particle size effects on catalytic performance for ethanol steam reforming—Smaller is better. *J Catal*, 2014, 318: 67–74
- 8 Kim J H, Suh D J, Park T J, et al. Effect of metal particle size on coking during CO₂ reforming of CH₄ over Ni-alumina aerogel catalysts. *Appl Catal A*, 2000, 197: 191–200
- 9 Frusteri F, Freni S, Chiodo V, et al. Steam reforming of bio-ethanol on alkali-doped Ni/MgO catalysts: Hydrogen production for MC fuel cell. *Appl Catal A*, 2004, 270: 1–7
- 10 Baudouin D, Rodemerck U, Krumeich F, et al. Particle size effect in the low temperature reforming of methane by carbon dioxide on silica-supported Ni nanoparticles. *J Catal*, 2013, 297: 27–34
- 11 Fajardo H V, Probst L F D. Production of hydrogen by steam reforming of ethanol over Ni/Al₂O₃ spherical catalysts. *Appl Catal A*, 2006, 306: 134–141
- 12 Bengaard H S, Nørskov J K, Sehested J, et al. Steam reforming and graphite formation on Ni catalysts. *J Catal*, 2002, 209: 365–384

Particle size effect and structure-function relationship of Ni-based steam reforming catalysts

WANG Tuo^{1,2}, TIAN Hao^{1,2}, ZHANG ChengXi^{1,2} & GONG JinLong^{1,2}

¹ Key Laboratory for Green Chemical Technology of Ministry of Education, School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China;

² Collaborative Innovation Center of Chemical Science and Engineering, Tianjin 300072, China

This paper describes the structure-function relationship between the particle size and the activity and stability of Ni based steam reforming catalysts. Based on a modified Stöber method, the particle size of Ni@SiO₂ core-shell catalysts can be finely controlled. By exploring Ni@SiO₂ core-shell catalysts with different Ni particle sizes, it is found that the turnover frequency (TOF) of ethanol increase with increasing Ni particle size, reaching a maximum after Ni particles are larger than 30 nm. The particle size of Ni also affects the stability of the catalyst. With larger Ni particle size, a more pronounced coking is observed, jeopardizing the stability of the catalyst. Our study shows that an appropriate Ni particle size is critical to the activity and stability of steam reforming catalysts.

Ni based catalyst, core-shell catalyst, ethanol steam reforming, particle size effect, structure-function relationship

doi: 10.1360/N972015-00950

补充材料

图 S1 Ni@SiO₂ 催化剂 N₂ 吸附等温线

图 S2 Ni@SiO₂ 催化剂孔分布曲线图

图 S3 NiO@SiO₂ 催化剂的 TEM 图

图 S4 反应后 Ni@SiO₂ 催化剂的 TEM 图

图 S5 Ni@SiO₂ 催化剂 TG, DTG 曲线分析图

图 S6 反应后 Ni@SiO₂ 催化剂拉曼光谱图

表 S1 反应后 Ni@SiO₂ 催化剂物化性质

表 S2 拉曼光谱分析表

本文以上补充材料见网络版 csb.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.