Ni-Ir/SiO₂光热协同催化甲烷干重整探索

周瑞明¹, 孙嘉明², 张金强³, 王亮⁴, 刘朋¹, 朱跃钊¹, 孙红旗³, 蒋怡晨¹, 陈海军^{1*}

1. 南京工业大学机械与动力工程学院, 南京 211816

2. 南京工业大学能源科学与工程学院, 南京 211816

3. 埃迪斯科文大学工程技术学院, 珀斯 6027, 澳大利亚

4. 中国石化集团金陵石化有限公司, 南京 210033

*通讯作者, E-mail: chenjh@njtech.edu.cn

收稿日期: 2021-01-19; 接受日期: 2021-05-06; 网络版发表日期: 2021-10-08

国家自然科学基金(编号: 51676096)、国家重点研发计划(编号: 2018YFB1502903, 2018YFB1502900)和江苏省教育厅高校自然科学基金重大项目(编号: 17KJA470004)资助

摘要 光热协同催化可有效降低甲烷干重整(DRM)反应温度并提高反应效率. 开发新型高效光热催化剂并探索其催化机理是当下研究的重点. 本文采用自限域策略制备了镍铱双金属催化剂(Ni-Ir/SiO₂), 并对其物化性质及光热催化DRM性能进行了研究. 结果表明, 双金属粒径小于3.5 nm且均匀分布于基底之上. 超小镍铱双金属的构建可显著增强催化剂对光的吸收. 同时, 金属间电场增强效应可有效促进热电子激发, 实现甲烷与二氧化碳分子的活化, 特别是其在低于热力学平衡温度下的解离. 此外, 体系外部加热可进一步提升DRM反应速率. 在700℃和光照强度5 W/cm²条件下, H₂产率达861 mmol/(g h), 与纯贵金属基催化剂相当. 该催化剂在光热催化DRM反应体系中表现出较好的可重复性.

关键词 甲烷干重整(DRM), 光热协同, 局域表面等离子体共振, 双金属催化剂

1 引言

随着气候问题日益严峻, “碳中和”已成为全球共识. 甲烷和二氧化碳重整反应(DRM)将温室气体(二氧化碳和甲烷)转化为合成气, 在改善气候问题的同时, 可有效缓解能源危机. 但是, 作为强吸热反应, DRM过程会消耗大量能量; 同时反应过程中涉及的高温 and 压力条件使其对设备有严格要求. 因此, 亟待开发新型DRM催化体系实现温和条件下的转化. 将太阳能引入热催化DRM体系(即光热催化DRM)是近年来国际研

究的热点之一. 一方面利用金属等离子体共振效应(LSPR)激发的热载流子驱动甲烷和二氧化碳分子的活化, 另一方面金属颗粒可为热催化DRM提供活性位点, 从而实现光热协同催化^[1-3]. 该策略既为反应提供了可再生能源降低反应条件, 又能较大幅度提高反应效率^[4-6], 受到各国科学家的青睐. 因此, 开发高效光热催化剂, 深入研究反应机理, 是这一新兴领域当前的研究重点^[3,4].

IB族金属, 如Au、Ag或Cu, 在可见光区表现出明显的LSPR特性, 使其在可见光照射下表现出较高的光

引用格式: Zhou R, Sun J, Zhang J, Wang L, Liu P, Zhu Y, Sun H, Jiang Y, Chen H. Photo-thermo catalytic dry reforming of methane over Ni-Ir/SiO₂ catalyst. *Sci Sin Chim*, 2021, 51: 1539–1548, doi: 10.1360/SSC-2021-0008

催化活性。然而这类金属价格昂贵且热驱动DRM反应性能较差,因此IB族单金属催化剂很难应用于光热催化DRM体系中^[7-9]。非贵金属Ni是典型的DRM热催化剂,同时镍金属颗粒在可见光区域表现出的LSPR可将太阳能转换为低能热载流子或热用于DRM催化^[10-12]。Liu等^[12]考察了不同负载量的Ni基单金属催化剂在光热DRM中的反应性能发现,反应温度在550℃下,随着光强逐步升至1.2 W/cm²,各催化剂性能皆有不同程度的提升;此外,Ni颗粒大小可影响催化剂的光吸收能力及表面电场强度^[13],对于调控电子带间跃迁能力及提升光热催化能力打下理论基础。然而,Ni基催化剂在高温下极易出现积碳及烧结等问题,严重影响其稳定性。

双金属催化剂相比单金属催化剂具有独特的几何和电子结构,在催化DRM反应中表现出优于单金属催化剂的催化性和稳定性^[14-17]。在传统热催化DRM领域,构筑镍基双金属催化剂应用更为广泛,如Ni-Fe/MgAl₂O₄、Ni-Mo/SBA-15、Ni-Co/Al₂O₃和Ni-Pt/Al₂O₃^[18-21]等。本课题组^[22]前期利用顺序浸渍过程中自限域的策略制备了超小金属颗粒的Ni-Ir/SiO₂双金属催化剂。该催化剂相比Ni/SiO₂和Ir/SiO₂单金属催化剂性能及稳定性均有不同程度的提升。此外,Ni-Ir双金属体系的构建可有效抑制逆水煤气副反应的发生,有效提升反应产物中的H₂/CO比。然而该催化剂在光热催化DRM体系中的应用尚未报道,光热催化反应机理也有待探究。

本文基于前期设计的Ni-Ir/SiO₂双金属催化剂,评价了其光热协同催化DRM反应性能,考察了波长及光照强度对催化剂性能的影响,对Ni、Ir双金属光热催化中的协同作用进行了分析并推测出合理的反应机理。

2 实验部分

2.1 催化剂制备

本文使用的主要原料和试剂如表1所示。

(1) 载体制备

采用溶胶-凝胶法制备载体SiO₂。将12.5 g环氧乙烷溶解于125 g浓度为1 mol/L的硝酸中。向溶液中加入81.25 g正硅酸四乙酯,室温下密封搅拌30 min后,在40℃烘箱中干燥2.5天。将得到的白色凝胶切成小于5 mm的小块,用水洗涤后用浓度为0.045 mol/L的氨水清洗,随后再次水洗至pH为7;得到的样品在40℃烘箱中干燥24 h后继续在100℃下干燥12 h;将得到的凝胶在600℃下焙烧12 h。焙烧结束后,研磨并存放于真空干燥器中。

(2) 催化剂制备

Ni/SiO₂(Ir/SiO₂)催化剂的制备:以Ni/SiO₂为例,将17.5 mg Ni(NO₃)₂·6H₂O (6 mg Na₂IrCl₆·6H₂O)溶解于50 mL水中,随后加入500 mg上述制得的SiO₂,室温下搅拌10 h使其充分分散;然后蒸干水分并干燥过夜,将得到的固体充分研磨后置于马弗炉中550℃下煅烧5 h;最后将煅烧后的粉末在H₂ (20 mL/min)氛围700℃ (Ir/SiO₂为400℃)下还原1 h。

Ni-Ir/SiO₂催化剂的制备:将17.5 mg Ni(NO₃)₂·6H₂O溶解于50 mL水中,然后将500 mg SiO₂分散其中,室温下搅拌10 h后蒸干水分并干燥过夜。将得到的固体研磨后置于马弗炉中,550℃下煅烧5 h;随后将其分散到溶解6 mg Na₂IrCl₆·6H₂O的水溶液中,搅拌10 h后蒸干水分并干燥过夜,将得到的固体研磨后置于马弗炉中550℃下煅烧5 h;最后在H₂ (20 mL/min)氛围下400℃还原1 h。

表 1 实验原料和试剂

Table 1 Materials and reagents used in this work

试剂名称	规格/型号	生产厂家
氩气	99.99%	南京创达特种气体有限公司
氢气		
原料气(CH ₄ 、CO ₂ 和Ar)	CH ₄ (48%)/CO ₂ (48%)/Ar (4%)	
Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O Na ₂ IrCl ₆ ·6H ₂ O 正硅酸乙酯 聚环氧乙烷	A.R.	Aladdin试剂(上海)有限公司
硝酸	50%~52%	国药集团化学试剂有限公司

制备得到Ni/SiO₂、Ir/SiO₂和Ni-Ir/SiO₂催化剂, 催化剂中金属负载量如表S1(网络版补充材料)所示.

2.2 表征

载体和催化剂的晶体结构通过X射线衍射(XRD)进行分析, 仪器型号为日本Rigaku Smartlab公司的Ultima-IV. 测试条件为Cu K α 衍射源, 扫描范围为10°~80°, 步长为0.02°, 扫描速度为10°/min. 样品中元素价态分析使用的仪器型号是美国Thermo Scientific公司的scalab 250Xi, 以Alka ($h\nu=1486.6$ eV)为激发源, 测试结果经C 1s进行荷电校正, 背景扣除方式为Sheirly. 催化剂表面活性金属的粒径及分散度通过投射电子显微镜(TEM)进行分析, 所用仪器型号为日本电子株式会社的JEM2010, 加速电压为200 kV. 高倍透射电子显微镜图片(HR-TEM)和STEM-EDX mapping图片在日本株式会社所生产的FEI TALOS F200上进行拍摄. 催化剂对光的响应能力测试通过紫外可见分光光度计分析, 所用仪器型号为美国PerkinElmer公司的LAMB-DA950, 波长范围为200~800 nm, 衬底为硫酸钡.

2.3 光热催化实验

光热催化DRM反应在常压固定床反应器中进行(图1). 将30 mg催化剂均匀地铺在石英滤膜上. 反应前用Ar吹扫2 h以除去空气. 将H₂ (20 mL/min)通入反应器, 以10 °C/min的升温速率升至400 °C还原1 h, 进行催化剂预活化. 待催化剂冷却至常温, 再次通入Ar 2 h以排净H₂. 之后将原料气(CH₄/CO₂/Ar=48%/48%/4%, 流

速20 mL/min)通入反应器, 设置条件后进行光热催化测试. 实验光源由CEL-PF300-T8氙灯系统提供, 该系统属高光功率全波段光源, 波长连续分布, 有效光谱范围为380~780 nm.

热催化性能测试温度为400~700 °C (步长为100 °C); 光热催化性能测试温度为300~700 °C (步长为200 °C), 光谱范围为380~780 nm, 光强为0.04~5 W/cm². 气体成分由气相色谱仪(GC, Agilent 7820A, 美国)在线分析^[22].

3 结果与讨论

3.1 催化剂物化性质

对本文制备的负载型单、双金属催化剂微结构进行表征^[22], 结果如图2所示. 金属Ir与SiO₂基底间相互作用力差^[22], 因此在高温煅烧过程中Ir颗粒极易团聚(图2a). 相反, Ni金属颗粒因与基底间强的相互作用使其均匀分布在基底SiO₂上, 平均粒径为1.9 nm (图2b和图S1, 网络版补充材料). 因此本文先将Ni颗粒负载在基底表面, 利用Ni金属颗粒间形成的限域空间阻止Ir在高温下的团聚. 从图2c可以看出, 与Ir单金属催化剂中的大颗粒不同, 所制备的Ni-Ir/SiO₂粒径小于3.5 nm, 且分布较均匀, 平均粒径为1.7 nm (图2c). 此外, 未观察到Ir颗粒的团聚. 该结果表明利用顺序浸渍过程中的自限域策略可成功制备超小且高分散的双金属催化剂. 由Ni-Ir/SiO₂的高分辨率的透射电子显微镜(HR-TEM)图(图2d)可以看出双金属催化剂中存在两种不

图1 光热催化DRM实验流程简图(网络版彩图)

Figure 1 Digram of the photo-thermo catalytic DRM test rig (color online).

图 2 催化剂物化性质表征图谱. Ir/SiO₂ (a)和Ni/SiO₂ (b)的透射电子显微镜图; (c) Ni-Ir/SiO₂高角环形暗场像-扫描透射电子显微镜图; (d) Ni-Ir/SiO₂高分辨率透射电子显微镜图; (e) XPS谱图; (f) UV-Vis谱图(网络版彩图)

Figure 2 Results of catalyst characterizations. TEM image of (a) Ir/SiO₂ and (b) Ni/SiO₂; (c) high-angle annular dark-field STEM image (HAADF-STEM) of Ni-Ir/SiO₂; (d) HR-TEM image of Ni-Ir/SiO₂; (e) XPS spectra; (f) UV-Vis spectra (color online).

同的晶格间距, 分别为0.20和0.22 nm, 对应Ni和Ir纳米颗粒的(111)晶面, 证实表面Ni和Ir金属单质的存在^[23,24].

从XPS图谱(图2e和图S2)中同样可以观察到, 经过氢气还原后的催化剂, 金属均为零价态. 添加Ir元素后, 属于Ni的特征峰向高结合能移动, 证实双金属间具有一定程度的相互作用^[22].

双金属体系的构建也可影响催化剂对光的吸收. 图2f为金属基催化剂及SiO₂基体的紫外可见光吸收谱图. SiO₂带隙较宽, 因此在波长300~800 nm区域内基本无光的吸收. 实验制备的单、双金属基催化剂在整个光谱范围内均有吸收: 在可见光波段380~600 nm范围内吸收效果最强; 在600~800 nm波段, 随着波长的增大, 吸收效果稍有下降. 此外, 双金属催化剂的吸光能力明显优于各单金属催化剂, 表明双金属间相互作用可促进催化剂对光的吸收.

3.2 催化性能

基于催化剂较好的可见光响应能力, 对制备的催化剂进行热催化与光热催化性能比较, 催化性能如图

3和图S3所示. 热催化所需的反应温度较高, 600℃以上才能突破热力学限制产生催化效果^[25]. 与热催化相比, 光热协同催化存在明显的性能提升, 特别是在中低温阶段. Ni/SiO₂在光照及光热(加热300℃)条件下均未发现H₂产生; 随着加热温度提升至500和700℃, H₂产率分别迅速增至56.4和285.8 mmol/(g h) (图3b). Ir/SiO₂在光照及光热(加热300℃)条件下, 其H₂产率分别为0.6和3.0 mmol/(g h), 性能优于Ni/SiO₂; 但是, 随着加热温度提升至500℃以上, H₂产率却明显低于Ni/SiO₂. 这可能是由于Ir金属热催化DRM性能较差, 高温条件下热的贡献较少导致. 将双金属催化剂Ni-Ir/SiO₂与假想的单金属催化剂性能之和(Ni/SiO₂+Ir/SiO₂)进行对比, Ni-Ir/SiO₂在光照及光热(加热300℃)条件下皆表现出明显的催化活性, H₂产率分别为20.7和68.7 mmol/(g h), 而相同条件下仅Ir/SiO₂具有微弱的催化活性; 随着加热温度提升至500和700℃, Ni-Ir/SiO₂的H₂产率分别达到206和861 mmol/(g h), 是对应单金属催化剂性能之和的2.9倍和2.5倍. 该性能可与当前报道过的纯贵金属基催化剂性能相媲美(表S2). 同等条件下CO的产率高于H₂产率, 证明光热DRM过程中同样

图 3 各催化剂光热/热催化性能对比. (a) 甲烷转化率; (b) 氢气产率(PT表示光热催化, T表示热催化, Ni/SiO₂+Ir/SiO₂为假想的Ni/SiO₂与Ir/SiO₂的催化性能之和); 反应条件为原料气: CH₄/CO₂/Ar = 48%/48%/4%, 原料气流量: 20 mL/min, 催化剂质量: 30 mg, 温度: 300~700 °C, 光强: 5 W/cm² (网络版彩图)

Figure 3 Comparison of photo-thermo/thermal catalytic performances of prepared catalyst. (a) Methane conversion; (b) H₂ production rate (PT represents photo-thermo catalysis, T represents thermal catalysis, Ni/SiO₂+Ir/SiO₂ is the sum of the catalytic performances of Ni/SiO₂ and Ir/SiO₂). Reaction conditions: raw gas: CH₄/CO₂/Ar = 48%/48%/4%, feed gas flow rate: 20 mL/min, catalyst mass: 30 mg, temperature: 300~700 °C, light intensity: 5 W/cm² (color online).

伴随逆水煤气变换反应的发生.

因此, 光照和升温均有利于该反应的进行. 以下对光及双金属协同对催化性能的提升进行进一步分析.

(1) 光的促进作用

通过光热催化性能和热催化性能的差值, 考察光对催化的促进作用. 由Ni-Ir/SiO₂光热催化与热催化的差值(图4a, b)可知, 光的引入对Ni-Ir/SiO₂的性能提升极为明显, 在室温条件下(RT)即可对甲烷和二氧化碳分子进行活化. 这归因于LSPR产生的高能热载流子可突破热力学限制. 但光的引入对CO₂和CH₄转化有明显区别. 随着温度升高, CO₂转化率增量逐步增加, 在500 °C下达到35%左右, 并保持不变; 而CH₄转化率增量在温度超过300 °C后, 接近线性加速增长, 至700 °C下达到35%左右. 这可能是在较低温度及光照辅助条件下即可高效促进CO₂活化; 而CH₄的活化难度较大, 其高效活化需要更高的能量^[26].

H₂和CO产率增量高于转化率增量(图4c, d)是由于光的加入可以促进产物解离, 同时抑制副反应, 提高H₂和CO的选择性.

(2) 双金属协同作用

将双金属的光热催化性能扣除对应单金属的性能之和, 则可以得到双金属的协同效果, 以及双金属的协同对光热协同的促进. 光热协同催化及不同加热温度下, Ni-Ir/SiO₂与Ni/SiO₂、Ir/SiO₂催化性能的差值(图4)

表明, 在相同条件下, 双金属催化剂性能均优于单金属催化剂性能叠加. 由于双金属体系光照条件下金属间电场显著增强^[27], 因此更多高能电子被激发并最终参与到DRM反应中. 此外, 从CO₂及CH₄转化率增量的变化可以看出, 温度升高明显促进CH₄的活化, 而对CO₂转化率的提升作用减弱, 这表明在相对高温下, 双金属协同作用主要通过促进CH₄活化, 进而促进DRM反应的进行. 随着温度升高, 双金属催化剂对产率的提升作用越发明显, 在700 °C下H₂和CO产率增量分别达到30.3%和28.1%, 也从侧面说明此时逆水煤气副反应对DRM体系的影响减弱.

综上所述, 在光热催化体系中, 光和热会产生协同作用, 共同促进CH₄和CO₂分子的活化, 同时抑制副反应的发生. 此外, 双金属催化剂金属间电场增强效应诱导更多高能热载流子参与到DRM反应中, 催化效果明显优于单金属催化剂的叠加. Ni-Ir/SiO₂双金属催化剂在加热温度700 °C, 5 W/cm²光照下H₂产率达861 mmol/(g h), 明显高于已报道的贵金属催化剂.

3.3 光热协同催化机理探索

3.3.1 波长和光强的影响

为进一步考察光照对DRM光热催化性能提高的效果, 对Ni-Ir/SiO₂在不同光照条件下的催化性能进行测试. 如图5所示为反应物转化率与入射光波长和光强

图 4 催化剂性能增量。(a) 二氧化碳转化率; (b) 甲烷转化率; (c) 氢气产率; (d) 一氧化碳产率(X_{PT} 为Ni-Ir/SiO₂光热催化产率及转化率, X_T 为Ni-Ir/SiO₂热催化产率及转化率; X' 为Ni/SiO₂与Ir/SiO₂光热催化性能和; S_{PT} 为Ni-Ir/SiO₂光热催化选择性, S_T 为Ni-Ir/SiO₂热催化选择性); 反应条件为温度: 300~700°C, 全谱光强: 5 W/cm² (网络版彩图)

Figure 4 Increment of catalyst performances. (a) CO₂ conversion; (b) CH₄ conversion; (c) H₂ production rate; (d) CO production rate (X_{PT} represents Ni-Ir/SiO₂ photo-thermo catalytic yield and conversion rate, X_T represents Ni-Ir/SiO₂ thermal catalytic yield and conversion rate; X' represents the yield of Ni/SiO₂ and Ir/SiO₂ photo-thermo catalytic performance; S_{PT} represents Ni-Ir/SiO₂ photo-thermo catalytic selectivity, S_T represents Ni-Ir/SiO₂ thermal catalytic selectivity). Reaction conditions: temperature: 300~700°C, light intensity: 5 W/cm² (color online).

的关系图。与热催化相比, Ni-Ir/SiO₂在不同波长光照下, 催化性能均显著提高(图5a), 表明光照可有效提高DRM的反应效率。当使用单色光进行光热催化DRM时, 甲烷转化率相比热催化有小幅提升。420 nm单色光下甲烷转化率增量相比380 nm单色光下更为明显。由于不同单色片下光强度也有差异(表S3), 因此入射光强和光的能量均可影响甲烷和二氧化碳的活化。在不同截止滤光片中可观察到同样的结论(图5b)。当入射光波长大于420 nm时, 甲烷转化率增量相比于在入射光波长大于490 nm时更大, 但两者均低于全光谱照射下的甲烷转化率增量, 同样表明光的波长和强度对甲烷转化有一定的影响。由于在420和500 nm单色

光下光强相同, 因此考察了波长对DRM催化的影响。在420 nm单色光下甲烷转化率增量明显高于500 nm单色光下的增量, 从而证明光的能量越高, 激发产生高能热载流子概率越大, 从而更易促进甲烷的转化。图5c中虚线代表特定波长下转化率增速。从斜率来看, 380 nm单色光和420 nm单色光的斜率大于全光谱, 验证了较短波段对DRM促进作用最大, 随着波长增大促进作用不断减小。此外, 单位光强下380和420 nm单色光下甲烷转化率增量与图5a中规律相反, 间接说明光强也是影响甲烷活化的因素之一。从上述UV-Vis的测试结果来看, 在波长大于350 nm, 双金属均有明显的吸光性能, 380~450 nm吸收最强, 然后逐步减弱, 一直

图 5 光照对催化性能的影响及协同机理. (a) 光的波长对甲烷和二氧化碳转化的影响; (b) 入射光波长和强度对甲烷转化率增量的影响; (c) 不同滤光片下单位光强甲烷转化率增量; (d) 双金属光热协同机理图. 反应条件为催化剂: Ni-Ir/SiO₂, 温度: 700°C, 光强: 0.04~5 W/cm² (网络版彩图)

Figure 5 Effect of light on catalytic performance. (a) Effects of the wavelength of incident light on methane and CO₂ conversion; (b) effects of the wavelength and intensity of incident light on the increment of CH₄ conversion; (c) increment of CH₄ conversion per light intensity at different light filters; (d) proposed synergy effect of photothermal catalysis with bimetal catalyst. Reaction conditions: catalyst: Ni-Ir/SiO₂, temperature: 700°C, light intensity: 0.04~5 W/cm² (color online).

延伸到约800 nm. 该规律与光对甲烷转化的规律一致, 充分证明该催化剂具有较为突出的可见光催化能力. 在长波长光照下仍能表现出较为显著的甲烷二氧化碳重整能力. 综合上述实验数据, 提出双金属光热催化中的协同机理(图5d). LSPR是金属光催化的主要原因, 光照射至金属纳米颗粒表面, 所触发的金属LSPR效应会激发产生热电子, 这些热电子具有较高能量, 可以直接促进CH₄和CO₂的高效活化, 加快反应进行^[2,11,12].

同时部分能量较低的热载流子经非辐射性淬灭生成热间接参与到DRM反应中. 此外, 当体系中外部的热可突破DRM热力学限制时, 热催化和光催化同时进

行, 二者共同促进甲烷和二氧化碳的转化. 在双金属催化剂中协同作用同样存在. 结合上述来看, 形成双金属后, 显著强化了催化剂对紫外区和380~800 nm可见光区的吸收, 特别是380~450 nm波段的吸收最强. 同时, 在Ni和Ir金属间电场强度增强, 可有效促进高能热载流子的产生以及参与到DRM反应中.

3.3.2 光热协同的可重复性

图6为有无光照条件下Ni-Ir/SiO₂的反应物转化率以及产物产率的变化. 以H₂产率为例, 在热催化和光热催化条件下, H₂产率分别为12%和47%, 光照的引入可

图6 光热协同催化的可重复性. (a) 二氧化碳转化率; (b) 甲烷转化率; (c) 氢气产率; (d) 一氧化碳产率. 反应条件为催化剂: Ni-Ir/SiO₂, 温度: 700℃, 全谱光强: 5 W/cm² (网络版彩图)

Figure 6 The reproducibility of photo-thermo catalysis. (a) CO₂ conversion; (b) CH₄ conversion; (c) H₂ production rate; (d) CO production rate. Reaction conditions: catalyst: Ni-Ir/SiO₂, temperature: 700℃, light intensity: 5 W/cm² (color online).

有效将H₂的产率提高3倍, 通过交替改变光照条件, 该现象可重复出现. 证明该反应过程处于相对稳定的状态, 并且光照对于催化性能的提高是一个可重复的过程.

3.4 稳定性

初步测定了催化剂稳定性, 结果如图7所示. 在光热催化的条件下, CO₂初始转化率为80.5%, 经过16 h后下降至56.7%, 而CH₄转化率从71.5%降到41.5%. 与热催化相比, 光热催化稳定性相对较好. 对催化剂活性下降原因进行探究. 从高倍透射电子显微镜图看出(图S4), 经光热催化和热催化过程后, 金属的尺寸均有明显的增大, 分别增大至3.69和4.12 nm. 反应后催化剂也进行了热重分析(图S5), 经热催化后催化剂相比于经光热催化后的催化剂失重较为明显. 原因可能是光热协同可以促进产物的解离, 减小结焦的形成. 因此, 光热催化一方面可以减缓金属颗粒的变大, 另一方面可

降低积碳产生, 从而提高催化剂稳定性能.

4 结论

(1) 制备了一种粒径小于3.5 nm且分布均匀(平均为1.4~2.0 nm)的Ni-Ir/SiO₂双金属催化剂.

(2) 该催化剂用于DRM反应, 在加热温度700℃和5 W/cm²光照条件下, H₂产率最高可达861 mmol/(g h), 明显高于报道的贵金属催化剂; 在光照与辅助加热条件下, 光和热会产生协同作用, 共同促进CH₄和CO₂分子的活化, 同时可抑制副反应的发生, 提高H₂/CO比值. 此外, 双金属催化剂中金属间电场增强效应可促进高能热载流子激发, 其催化效果明显优于单金属催化剂的叠加.

(3) 380 nm单色光和420 nm单色光对催化性能的促进作用最大, 和UV-Vis的测试结果基本一致; 双金

图 7 催化剂稳定性: (a) CO₂, (b) CH₄. 反应条件为催化剂: Ni-Ir/SiO₂, 温度: 700°C, 光强: 5 W/cm² (网络版彩图)

Figure 7 Stability of catalyst: (a) CO₂, (b) CH₄. Reaction conditions: catalyst: Ni-Ir/SiO₂, temperature: 700°C, light intensity: 5 W/cm² (color online).

属的协同作用, 促进了350~800 nm可见光区的吸收, 强化了光热协同, 提高了催化性能.

(4) 光照对催化性能的提升是一个稳定可重复过程.

补充材料

本文的补充材料见网络版chemcn.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据和图表, 作者对其学术质量和内容负责.

参考文献

- Zhang X, Zhang L, Deng B, Jin J, Xu C, Zhang Y. *Catal Commun*, 2020, 138: 105955
- Yang YY, Zhang XG, Niu CG, Feng HP, Qin PZ, Guo H, Liang C, Zhang L, Liu HY, Li L. *Appl Catal B-Environ*, 2019, 264: 118465
- Pan F, Xiang X, Deng W, Zhao H, Feng X, Li Y. *ChemCatChem*, 2018, 10: 940–945
- Tian J, Li H, Zeng X, Wang Z, Huang J, Zhao C. *Chin J Catal*, 2019, 40: 1395–1404 (in Chinese) [田井清, 李浩成, 曾馨, 王子春, 黄骏, 赵晨. 催化学报, 2019, 40: 1395–1404]
- Pakhare D, Spivey J. *Chem Soc Rev*, 2014, 43: 7813–7837
- Zhang J, Li Y, Zhao X, Zhang H, Wang L, Chen H, Wang S, Xu X, Shi L, Zhang LC, Veder JP, Zhao S, Nealon G, Wu M, Wang S, Sun H. *ACS Nano*, 2020, 14: 17505–17514
- Liu H, Meng X, Dao TD, Zhang H, Li P, Chang K, Wang T, Li M, Nagao T, Ye J. *Angew Chem*, 2015, 127: 11707–11711
- Song H, Meng X, Dao TD, Zhou W, Liu H, Shi L, Zhang H, Nagao T, Kako T, Ye J. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 10: 408–416
- Liu H, Li M, Dao TD, Liu Y, Zhou W, Liu L, Meng X, Nagao T, Ye J. *Nano Energy*, 2016, 26: 398–404
- Zuo Z, Liu S, Wang Z, Liu C, Huang W, Huang J, Liu P. *ACS Catal*, 2018, 8: 9821–9835
- Zhang Q, Mao M, Li Y, Yang Y, Huang H, Jiang Z, Hu Q, Wu S, Zhao X. *Appl Catal B-Environ*, 2018, 239: 555–564
- Liu H, Meng X, Dao TD, Liu L, Li P, Zhao G, Nagao T, Yang L, Ye J. *J Mater Chem A*, 2017, 5: 10567–10573
- Liu H, Song H, Meng X, Yang L, Ye J. *Catal Today*, 2019, 335: 187–192
- Myint MNZ, Yan B, Wan J, Zhao S, Chen JG. *J Catal*, 2016, 343: 168–177
- Liu XW, Wang DS, Peng Q, Li YD. *Sci Sin-Chim*, 2014, 44: 85–99 (in Chinese) [刘向文, 王定胜, 彭卿, 李亚栋. 中国科学: 化学, 2014, 44: 85–99]
- Wu T, Zhang Q, Cai W, Zhang P, Song X, Sun Z, Gao L. *Appl Catal A-General*, 2015, 503: 94–102
- Phan TS, Sane AR, Rêgo de Vasconcelos B, Nzihou A, Sharrock P, Grouset D, Pham Minh D. *Appl Catal B-Environ*, 2018, 224: 310–321
- Theofanidis SA, Galvita VV, Poelman H, Marin GB. *ACS Catal*, 2015, 5: 3028–3039
- Huang T, Huang W, Huang J, Ji P. *Fuel Processing Tech*, 2011, 92: 1868–1875

- 20 Xu L, Wang F, Chen M, Zhang J, Yuan K, Wang L, Wu K, Xu G, Chen W. *ChemCatChem*, 2016, 8: 2536–2548
- 21 Gould TD, Montemore MM, Lubers AM, Ellis LD, Weimer AW, Falconer JL, Medlin JW. *Appl Catal A-General*, 2015, 492: 107–116
- 22 Wang L, Zhang J, Huang J, Cui Q, Zhu Y, Chen H. *Energy Fuels*, 2020, 34: 111–117
- 23 Brown AL, Winter H, Goforth AM, Sahay G, Sun C. *Nanoscale Res Lett*, 2018, 13: 208
- 24 Li X, Li D, Tian H, Zeng L, Zhao ZJ, Gong J. *Appl Catal B-Environ*, 2017, 202: 683–694
- 25 Yu T, Yuan Q, Lu J, Ding J, Lu Y. *Appl Energy*, 2017, 185: 1994–2004
- 26 Wang CC, Liu F, Shi ZJ. *Sci Sin Chim*, 2020, 50: 756–765 (in Chinese) [王长城, 刘烽, 施章杰. 中国科学:化学, 2020, 50: 756–765]
- 27 Liu H, Meng X, Dao TD, Zhang H, Li P, Chang K, Wang T, Li M, Nagao T, Ye J. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54: 11545–11549

Photo-thermo catalytic dry reforming of methane over Ni-Ir/SiO₂ catalyst

Ruiming Zhou¹, Jiaming Sun², Jinqiang Zhang³, Liang Wang⁴, Peng Liu¹, Yuezhao Zhu¹, Hongqi Sun³, Yichen Jiang¹, Haijun Chen^{1*}

¹ School of Mechanical and Power Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 211816, China

² School of Energy Science and Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 211816, China

³ School of Engineering, Edith Cowan University, Perth 6027, Australia

⁴ Sinopec Jinling Company, Nanjing 210033, China

*Corresponding author (email: chenhj@njtech.edu.cn)

Abstract: Photo-thermo catalysis can effectively reduce the reaction temperature of dry reforming of methane (DRM) and increase the reaction efficiency. The development of a new type of high-efficiency photo-thermo catalyst and the exploration of its catalytic mechanism are the focuses of current research. A self-confinement strategy was used to prepare nickel-iridium bimetallic catalyst (Ni-Ir/SiO₂). Catalyst physicochemical properties and photo-thermo catalytic performances on DRM were both studied. The results show that the bimetal nanoparticle has an average size of less than 3.5 nm and is evenly distributed on the substrate. The light absorption ability of the constructed ultra-small nickel-iridium bimetal is significantly enhanced. At the same time, the electrical field is also enhanced to effectively promote the hot electron excitation and realize its activation of methane and carbon dioxide molecules, especially their dissociation below the thermodynamic equilibrium temperature. In addition, the external heating of the system can further improve DRM reaction rate. Under the conditions of 700°C and light intensity of 5 W/cm², the H₂ yield reaches 861 mmol/(g h), equivalent to that of the pure noble metal-based catalysts. Also, the catalyst shows good repeatability in the photo-thermo catalytic DRM reaction.

Keywords: dry reforming of methane, photo-thermo, LSPR, bimetallic catalyst

doi: [10.1360/SSC-2021-0008](https://doi.org/10.1360/SSC-2021-0008)