

DOI: 10.11949/0438-1157.

## MOF 衍生碳基催化剂的甲烷干重整性能研究

陈子朝, 何方书, 杨扬, 陈汉平, 杨海平

(华中科技大学煤燃烧与低碳利用全国重点实验室, 湖北 武汉 430074)

**摘要:** 甲烷干重整 (DRM) 是将甲烷和二氧化碳两种温室气体转化为合成气的重要途径。以金属有机骨架 (MOF) 为前驱体合成了典型的  $\text{NiXMg}_2\text{@C}$  ( $X = \text{Co}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Cu}$ ) 催化剂, 并评估了其 DRM 催化反应性能。结果表明, Co 的掺杂可以显著提升  $\text{NiMg@C}$  催化剂的活性, 其  $\text{CH}_4$  和  $\text{CO}_2$  转化率分别提高了 7.16% 和 3.77%, 但长期稳定性欠佳。Mn 和 Fe 的掺入可以显著提高催化剂稳定性, 可主要归因于催化剂抗积碳能力的增强。Cu 的催化活性较弱, 其掺杂使得  $\text{CH}_4$  和  $\text{CO}_2$  转化率均有所下降。该研究为 DRM 催化剂的开发提供了一种新的思路。

**关键词:** 甲烷; 合成气; 金属有机骨架; 催化剂; 活性; 稳定性

中图分类号: TQ426; O643

文献标志码: A

文章编号: 0438-1157 (XXXX) XX-0001-11

## Study on MOF-derived carbon-based catalysts for dry reforming of methane

CHEN Zizhao, HE Fangshu, YANG Yang, CHEN Hanping, YANG Haiping

(State Key Laboratory of Coal Combustion, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, Hubei, China)

**Abstract:** Dry reforming of methane (DRM) is an important pathway for converting two greenhouse gases, methane and carbon dioxide, into syngas. Typical  $\text{NiXMg}_2\text{@C}$  ( $X = \text{Co}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Cu}$ ) catalysts were synthesized using metal-organic frameworks (MOFs) as precursors, and their catalytic performance in DRM was evaluated. Results revealed that Co doping significantly enhanced the activity of the  $\text{NiMg@C}$  catalyst, increasing  $\text{CH}_4$  and  $\text{CO}_2$  conversions by 7.16% and 3.77%, respectively; however, its long-term stability was unsatisfactory. Conversely, the incorporation of Mn and Fe significantly improved catalyst stability, which was primarily attributed to enhanced coking resistance. The introduction of Cu resulted in lower catalytic activity, leading to a decrease in both  $\text{CH}_4$  and  $\text{CO}_2$  conversions. This study provides a new strategy for the development of efficient DRM catalysts.

**Keywords:** methane; syngas; metal-organic frameworks; catalyst; activity; stability

### 引言

全球能源结构转型和“双碳”(碳达峰、碳中和)目标的推进,迫切要求减少对化石能源的依赖和降低温室气体排放<sup>[1-2]</sup>。甲烷干重整反应 (DRM) 因其能同时转化两种强效温室气体并生产具有高附加

值的合成气而备受关注,具有显著的环保与经济价值<sup>[3-4]</sup>。因此,DRM 反应如何高效、可持续地进行,对于实现资源循环利用和减少温室气体排放具有重大战略意义<sup>[5]</sup>。

尽管 DRM 反应前景广阔,但其工业化应用仍面临严峻挑战,这主要是因为高温下催化剂容易失

收稿日期: 2026-01-08 修回日期: 2026-04-27

通信作者: 杨海平 (1977—), 女, 博士, 教授, yhp2002@163.com

第一作者: 陈子朝 (1997—), 男, 博士研究生, 903307351@qq.com

基金项目: 国家杰出青年科学基金 (52125601); 华中科技大学交叉研究支持计划 (2023JCXY004)

引用本文: 陈子朝, 何方书, 杨扬, 陈汉平, 杨海平. MOF 衍生碳基催化剂的甲烷干重整性能研究[J]. 化工学报, XXXX, XX(XX): 1–11

Citation: CHEN Zizhao, HE Fangshu, YANG Yang, CHEN Hanping, YANG Haiping. Study on MOF-derived carbon-based catalysts for dry reforming of methane[J]. CIESC Journal, XXXX, XX(XX): 1–11

活。其中贵金属催化剂虽然具有优异的催化活性以及良好的稳定性,但是其高昂的成本和有限的储量限制了其大规模工业应用<sup>[6-7]</sup>。镍基催化剂因为其较低的成本和较高的催化活性受到了人们广泛的关注<sup>[8-10]</sup>。Kim等<sup>[11]</sup>使用简单的水热法制备了Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂,并在800℃的条件下进行了DRM催化活性测试,其CH<sub>4</sub>初始转化率达到86%。然而,单一的Ni基催化剂在DRM反应过程中容易产生积碳和烧结,严重时甚至导致催化剂稳定性失活<sup>[12]</sup>。为了提高催化剂的稳定性,研究者们开发了各种方法,其中添加第二组分对活性金属进行改性,可以改善催化剂活性成分的分布以及反应物的吸附和转化,从而提高催化剂的反应性能<sup>[13-15]</sup>。Guo等<sup>[16]</sup>发现单独的Ni活性位点容易产生碳沉积,然而将Ni与Co合金化后显示出更好的抗结焦能力,同时Ni-Co合金可以抑制金属颗粒的烧结。Shahnazi等<sup>[17]</sup>发现在Ni/凹凸棒催化剂中掺入Mn后,可以增加催化剂在DRM过程中的稳定性,同时有助于沉积碳的去除。Zhang等<sup>[18]</sup>发现La促进的NiLa催化剂比未添加La的Ni催化剂表现出更高的低温活性,La作为促进剂增加了碱性位点的数量,并促进了CO<sub>2</sub>在催化剂上的吸附和转化。Velisoju等<sup>[19]</sup>发现Ni与Zn的合金化可以产生强金属载体相互作用以及额外的氧空位,与不含Zn的催化剂相比,催化剂表现出更好的稳定性,且初始活性提高了15%。虽然双金属催化剂在DRM反应中表现出良好的稳定性,但如何控制纳米颗粒的大小,提高活性金属的分散性,从而进一步提高催化活性仍是需要解决的问题。

金属有机框架材料(MOFs)作为一种新型的多孔材料,是一种极具潜力的自牺牲模板和前驱体,可用于制备多孔碳负载的高度分散金属催化剂<sup>[20-21]</sup>。事实上,在过去的十年中,MOFs已经被用作非均相催化剂合成的牺牲模板,这可以通过惰性气氛下的热处理来实现<sup>[22]</sup>。与传统催化剂制备方法相比,以MOF为前驱体制备催化剂一方面可以获得高度分散的金属纳米颗粒,从而提高活性金属的利用效率,另一方面MOF热解碳可以作为屏障,防止活性金属积碳和烧结,同时降低CH<sub>4</sub>向核心金属的扩散速率<sup>[23]</sup>。由于母体MOF的固有特征,所得固体的性能远远超过传统合成方法制备材料的性能<sup>[24]</sup>。

鉴于此,本研究设计了一种简单的方法合成了一系列MOF-74衍生的NiXMg<sub>2</sub>-MOF(X = Mn, Co, Cu, Fe)催化剂,选择Mn、Co、Cu和Fe作为第二金属

主要由于MOF-74前驱体严格要求与二价金属阳离子配位,因此选择这四种金属以确保成功构建同构的多金属MOF前驱体,另一方面这四种金属也是DRM反应中的常见助剂。我们通过XRD、BET、H<sub>2</sub>-TPR、TEM、XPS表征了MOF衍生催化剂的理化性质,并通过原位质谱仪和固定床反应器测试了不同催化剂的DRM反应性能,明确了不同金属掺杂对DRM反应活性和稳定性的影响,并通过热重分析仪对催化剂的积碳特性进行了研究,为设计高效稳定的MOF@C催化剂提供了科学依据。

## 1 实验材料和方法

### 1.1 材料

六水合硝酸镍(Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O)、六水合硝酸钴(Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O)、九水合硝酸铁(Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O)、四水合硝酸锰(Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O)、六水合硝酸锌(Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O)、六水合硝酸镁(Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O)、2,5-二羟基对苯二甲酸(H<sub>4</sub>DOBDC)购自上海阿拉丁生物科技有限公司,N,N-二甲基甲酰胺、无水乙醇购自国药集团有限公司,所有化学试剂均未经额外纯化直接使用。

### 1.2 催化剂制备方法

本研究所使用的催化剂是以MOF为模板热解制备的。按1:1:2的摩尔比称取总计6 mmol的金属前驱体(即1.5 mmol的Ni盐、1.5 mmol的掺杂金属盐X以及3.0 mmol的Mg盐)与1.875 mmol配体H<sub>4</sub>DOBDC,将金属盐和配体在磁力搅拌的条件下溶解在含有125 ml DMF, 7.5 ml水和7.5 ml乙醇的混合溶液中,混合搅拌4 h后,并置于超声中分散20 min。然后将混合溶液转移到200 ml水热釜中,在120℃下保持24 h,离心、洗涤、干燥后,获得含有不同金属的MOF材料。将其在800℃N<sub>2</sub>氛围下热解4 h,以获得MOF衍生C载体催化剂。

### 1.3 催化剂表征方法

催化剂晶体结构使用通过ARL Equinox 3500型X射线衍射仪进行测量(XRD, Thermo Fisher, French)。采用Cu靶Kα射线,管电压40 kV,管电流30 mA,同步采集0°-90° 2θ全谱,确定了样品的物相组成和晶相结构。样品的比表面积和孔径分布通过表面积和孔隙度分析仪(ASAP2020HD88, Micromeritics, USA)测量。样品首先在真空条件下300℃下脱气6 h,然后在-196℃下测试吸附脱附等

温线。采用 Brunauer-Emmett-Teller 模型计算得到比表面积,采用 Barrett-Joyner-Halenda 方法计算得到孔径分布可孔体积。在 BELCAT-A 仪器(日本)上进行了 H<sub>2</sub>-TPR 实验,将约 100 mg 样品装入反应管中,在 He 气氛下,300℃吹扫 2h,冷却至 50℃。通入 10% H<sub>2</sub>/He 混合气(30 ml/min),以 10℃/min 的升温速率将催化剂加热至 850℃,用 TCD 记录吸收信号。采用在线气质谱仪(PM-QMS,上海荆谱若有限公司)对催化剂进行了程序升温表面反应(TPSR)测试,以评估催化剂的动态激活特性,测试通入总流量为 25 ml/min 的混合反应气(其中 CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>=1:1:3),从室温升温至 800℃实时监测气相产物的信号变化。采用 X 射线光电子能谱仪(XPS, AXIS SUPRA+, Japan)分析催化剂表面的元素价态和组成,采用单色 Al Kα 射线作为辐射源(15 kV、10 mA、150 W),研究样品的表面元素组成和价态信息,以石墨在 284.8 eV 处的 C1s 峰为基准,对其结合能进行了标定。采用 FEI Tecnai G2 F20 S-Twin 型透射电子显微镜(TEM)观察催化剂样品的形貌结构。通过热重分析仪(TGA, Pyris1 TGA, PerkinElmer Instruments, USA)测量了反应后催化剂的失重百分比,分别称取 10 mg 反应前后的样品置入氧化铝坩埚中,在空气气氛中以 10℃/min 的升温速率从室温升到 850℃,记录样品的失重曲线,催化剂积碳含量按照下述公式 4 计算得出。

$$m_{\text{积碳}} = 10x \quad (1)$$

$$a = \frac{m_{\text{碳载体}}}{10 - 10x} \quad (2)$$

$$b = \frac{m_{\text{积碳}} + m_{\text{碳载体}}}{10} = \frac{10x + (10 - 10x)a}{10} \quad (3)$$

$$x = \frac{b - a}{1 - a} \quad (4)$$

其中,  $a$  代表反应前催化剂的失重百分比,  $b$  代表反应后催化剂的失重百分比,  $m_{\text{积碳}}$  代表 10 mg 反应后催化剂中积碳的质量,  $m_{\text{碳载体}}$  代表反应后催化剂中 MOF 碳载体的质量,  $x$  代表积碳的含量百分比。

#### 1.4 甲烷干重整催化反应性能评价

甲烷干重整反应的催化活性评价在常压石英管固定床连续反应器中进行。在内径为 8 mm 石英管反应器中装载 100 mg(经压片筛分至 40-60 目)与 500 mg 石英砂(40-60 目)的石英砂均匀混合的颗粒。反应温度为 700℃,反应气体为 CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> 和 N<sub>2</sub> 的混合气体,分别通过相应的质量流量计控制,总流量为 50 ml/min,空速为 30000 ml/(g·h),其中 CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>=1:1:3。测试催化剂在 700℃下干重整反应

的稳定性,每 1 h 一组,共测试 12 h。用配备 TCD 检测器的气相色谱仪在线监测反应后的气体。CH<sub>4</sub> 和 CO<sub>2</sub> 的转化率和 H<sub>2</sub> 与 CO 的摩尔比分别由公式 5 和式 6 计算。

$$X_{\text{CH}_4} = \frac{\left(C_{\text{CH}_4}/C_{\text{N}_2}\right)_{\text{进口}} - \left(C_{\text{CH}_4}/C_{\text{N}_2}\right)_{\text{出口}}}{\left(C_{\text{CH}_4}/C_{\text{N}_2}\right)_{\text{进口}}} \times 100\% \quad (5)$$

$$X_{\text{CO}_2} = \frac{\left(C_{\text{CO}_2}/C_{\text{N}_2}\right)_{\text{进口}} - \left(C_{\text{CO}_2}/C_{\text{N}_2}\right)_{\text{出口}}}{\left(C_{\text{CO}_2}/C_{\text{N}_2}\right)_{\text{进口}}} \times 100\% \quad (6)$$

$$H_2/CO = \frac{(H_2)_{\text{出口}}}{(CO)_{\text{出口}}} \quad (7)$$

其中,  $C_i$  代表气相色谱检测到的各气体组分的浓度或峰面积,  $X_{\text{CH}_4}$  代表甲烷转化率,  $X_{\text{CO}_2}$  代表二氧化碳的转化率。

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 催化剂理化结构表征

图 1 为含有不同金属的 MOF 衍生碳基催化剂在 N<sub>2</sub> 中热解前后的 XRD 谱图。可以看到热解前 MOF 的 XRD 谱图与模拟得到的谱图衍射峰基本一致,表明合成的 MOF 具有良好的晶相。而当将 MOF 在 N<sub>2</sub> 氛围下进行热解后,催化剂的 XRD 峰和母体 MOF 表现出明显的不同,MOF 在 6.8° 和 11.8° 位置处的两个衍射峰消失,表明有机连接剂在热解后被去除,模板脱除成功。热解后的所有催化剂表现出相似的 XRD 谱图,对于 NiMg@C 催化剂,仅观察到金属 Ni 的特征衍射峰,说明 MgO 的颗粒高度分散且尺寸较小。当掺入金属 Co、Mn、Fe 后,未检测到 Co、Mn、Fe 的特征衍射峰,且衍射峰发生不同程度的偏移,这表明 Co、Mn、Fe 原子成功掺入 Ni 晶格,形成金属合金, Mn 原子半径最大,其掺入引起晶格膨胀最显著,导致峰位向左偏移最多, Fe 次之, Co 与 Ni 半径最接近,偏移最小;而 NiCuMg<sub>2</sub>@C 样品中同时出现 Ni 和 Cu 的特征衍射峰,且 Ni 峰位未发生偏移,这主要因为 Ni 与 Cu 未能形成均匀固溶体,而是各自形成独立晶相。

图 2 为不同合金催化剂的 N<sub>2</sub> 吸附脱附等温线以及孔径分布图。所有催化剂在等温线方面都表现出相似的变化,呈现 IV 型等温线和 H3 型回滞环,这一特点与之前其他研究学者的研究结果相一致<sup>[25-26]</sup>。BET 表面积测试结果表明,在 NiMg@C 催化剂中掺入其他金属后,催化剂的比表面积均有所增



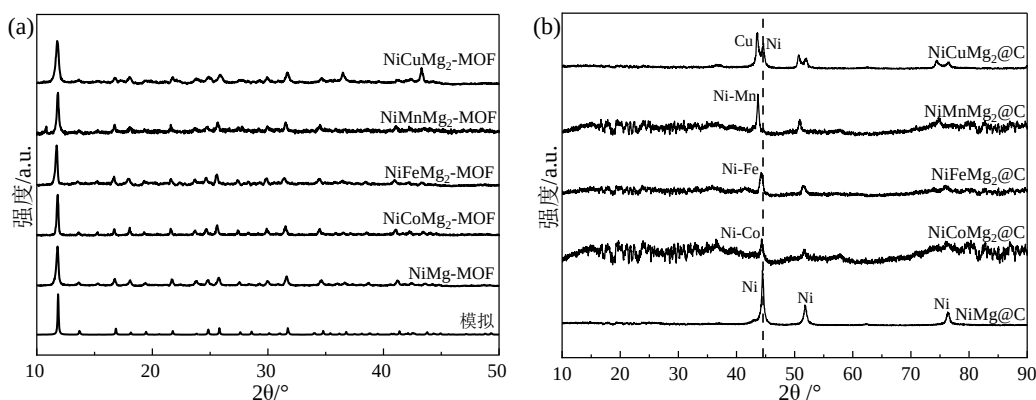
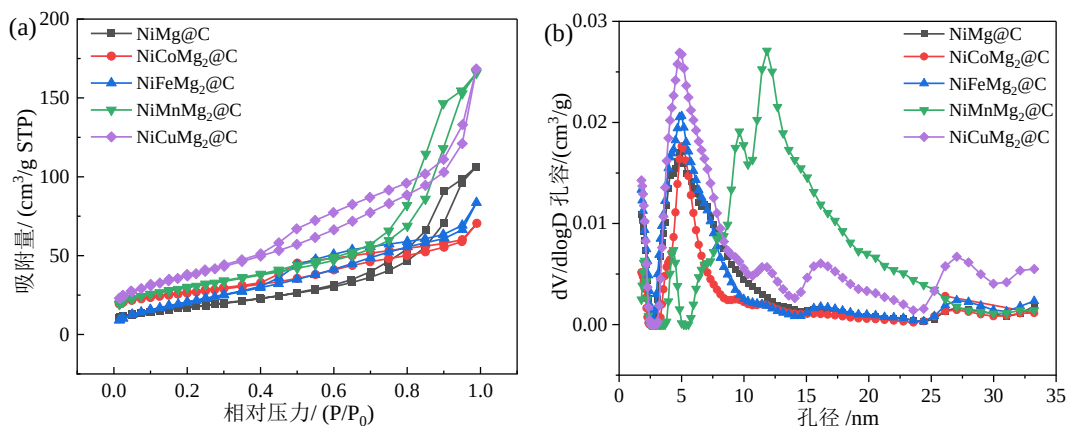


图1 MOFs衍生碳基催化剂(a)热解前及(b)热解后XRD谱图

Fig.1 XRD patterns of MOF-derived carbon-based catalysts (a) before pyrolysis and (b) after pyrolysis

大,表明 Co/Fe/Mn/Cu 的掺杂有助于产生更多孔隙,其中 NiCuMg<sub>2</sub>@C 催化剂表现出最大的比表面积,MOF 前驱体在高温处理过程中产生的大量介孔可能是产生大表面积的原因。较大的比表面积可以为催化反应提供较多的活性反应位点,并且可以有效的分散催化剂表面的活性组分,从而增强催化剂的催化效率。BJH 计算得出的孔容、孔径结果于表 1, 其中 NiMg@C、NiCoMg<sub>2</sub>@C、NiFeMg<sub>2</sub>@C、NiCuMg<sub>2</sub>@C 均呈现~3.82 nm 集中孔径分布,表明这

些金属的掺杂未改变微孔骨架;而 NiMnMg<sub>2</sub>@C 呈现 11.99 nm 大孔径,且孔容增至 0.175 cm<sup>3</sup>/g,这主要因为 Mn<sup>2+</sup> 高温迁移引发的局部烧结。此外,根据孔径分布特性可以看到,催化剂孔径主要由介孔和微孔组成,其中 Co/Fe/Cu 的掺入使得介孔区半峰变宽,峰高变高,这可能是由于金属的掺杂引起晶格畸变,从而形成梯度孔径,而催化剂中丰富的微介孔结构有利于形成丰富的反应位点,为其在催化反应中的应用奠定了坚实的基础。

图2 MOFs衍生碳基催化剂孔隙结构特性(a)N<sub>2</sub>吸附脱附等温线(b)孔径分布Fig. 2 Pore structure characteristics of MOF-derived carbon-based catalysts: (a) N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherms and (b) pore size distributions

通过 H<sub>2</sub>-TPR 分析了五种 MOF@C 催化剂的还原特性,结果如图 3 所示。仅 NiMg@C 与 NiCuMg<sub>2</sub>@C 催化剂呈现三重还原峰,而 NiCoMg<sub>2</sub>@C、NiFeMg<sub>2</sub>@C、NiMnMg<sub>2</sub>@C 催化剂均为双峰。对于 NiMg@C 催化剂,低温处的 α<sub>1</sub> 峰对应表面弱相互作用的游离 NiO 颗粒还原,中温处的 α<sub>2</sub> 峰可归因于助剂 Mg 或载体 C 存在中等强相互作用的 NiO 物种的

还原,高温处的 α<sub>3</sub> 峰则来自进入 MgO 晶格内部形成的难以还原的 NiO-MgO 固溶体或具有强金属-载体相互作用的物种;而 NiCuMg<sub>2</sub>@C 的三重还原峰则是由 Cu-Ni 相分离特性主导,由于 Cu<sup>2+</sup> 弱 MSI 特性及低还原电势,其还原温度较低,因此 α<sub>1</sub> 峰反映了 CuO 优先还原,α<sub>2</sub> 峰则源自 Cu 诱导氢溢流促进 NiO 的低温还原,α<sub>3</sub> 峰归因于 Ni-O-Mg 界面相的 Ni<sup>2+</sup> 还

表1 MOFs衍生碳基催化剂的比表面积、平均孔容和孔径  
Table 1 Specific surface area, average pore volume, and pore size of MOF-derived carbon-based catalysts

| 催化剂                    | 比表面积/(m <sup>2</sup> /g) | 平均孔容/(cm <sup>3</sup> /g) | 平均孔径/nm |
|------------------------|--------------------------|---------------------------|---------|
| NiMg@C                 | 62.42                    | 0.16                      | 3.85    |
| NiCoMg <sub>2</sub> @C | 84.92                    | 0.08                      | 3.82    |
| NiFeMg <sub>2</sub> @C | 125.96                   | 0.12                      | 3.82    |
| NiMnMg <sub>2</sub> @C | 106.19                   | 0.175                     | 11.99   |
| NiCuMg <sub>2</sub> @C | 160.26                   | 0.24                      | 3.82    |

原。而对于 NiCoMg<sub>2</sub>@C、NiFeMg<sub>2</sub>@C、NiMnMg<sub>2</sub>@C 催化剂,谱图发生了明显变化, $\alpha_1$ 峰消失,且 $\alpha_2$ 、 $\alpha_3$ 峰显著向高温方向移动,其中含 Co 样品的 $\alpha_3$ 峰甚至在 600°C 以上。 $\alpha_1$ 峰的消失表明本易还原的表面游离 Ni 物种被结合进了更稳定的晶格结构, $\alpha_2$ 、 $\alpha_3$ 峰还原温度的升高则是由于 Co/Mn/Fe 与金属 Ni 形成均一固溶体,取代了部分 Ni 位点,这种混合氧化物结构的晶格能较高,且 Co、Fe、Mn 与 Ni 之间存在强烈的电子相互作用,稳定了 Ni<sup>2+</sup>物种,抑制了其向金属态的转化,导致还原难度增加。这种掺杂不仅造成了晶格畸变,还增强了金属氧化物与载体间相互作用,使得晶格氧更难被夺取,从而宏观上表现为还原温度的剧烈升高。

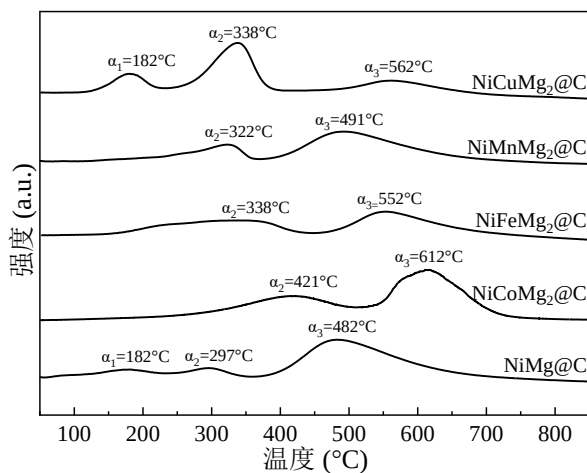


图3 MOFs衍生碳基催化剂的H<sub>2</sub>-TPR谱图

Fig. 3 H<sub>2</sub>-TPR profiles of MOF-derived carbon-based catalysts

采用 XPS 进一步研究了催化剂表面电子结构,如图 4 所示。在 Ni 2p 谱图中,所有样品均显示出金属态 Ni<sup>0</sup>和氧化态 Ni<sup>2+</sup>及其卫星峰的特征衍射。与 NiMg@C 催化剂相比,引入金属 Fe、Mn 后,Ni<sup>0</sup>的结合能向高结合能方向发生了明显的偏移,证实了合金化过程中强烈的金属间电子相互作用。由于电

负性的差异,电子从 Ni 向 Fe 或 Mn 物种发生了转移,导致表面 Ni 活性位点处于适度的缺电子状态,这种缺电子的 Ni 中心能够有效削弱对碳中间物种的过度吸附,从而从源头上有效抑制了 CH<sub>4</sub> 的深度裂解和初始积碳的成核。不仅如此,掺杂金属还深刻改变了表面氧物种的分布状态,如 O 1s 谱图所示,所有样品的 O 1s 谱图均可去卷积拟合为三个特征峰,分别归属于结合能在 529.8 eV 附近的晶格氧(O<sub>L</sub>)、531.5 eV 附近的氧空位或表面缺陷氧(O<sub>V</sub>)以及 533.2 eV 附近的表面吸附氧或羟基物种(O<sub>A</sub>)。相较于 NiMg@C 表面大量滞留的静态缺陷氧,具有丰富氧化还原特性的 Fe 和 Mn 的掺入,使得晶格氧特征峰面积显著增大。这种高强度晶格氧的出现,标志着催化剂表面 Mars-van Krevelen 氧化还原循环被成功激活,Fe 和 Mn 物种充当了动态的“活性氧池”,能够提供高迁移率的晶格氧溢流至邻近的 Ni 位点,将已生成的微量碳物种迅速气化消除,随后留下的氧空位再通过解离吸附气相 CO<sub>2</sub> 得到快速补充再生,从而提升催化剂的抗积碳能力。

## 2.2 催化剂在线质谱分析

为了探究催化剂在 DRM 反应中的起始反应温度与动态激活过程,我们开展了程序升温质谱(TPSR-MS)测试,气体产物的在线析出特性如图 5 所示。从图中可知 NiMg@C 催化剂表现出 300–350°C 率先出现同步的 CH<sub>4</sub> (m/z=16) 与 CO<sub>2</sub> (m/z=44) 消耗及 H<sub>2</sub> (m/z=2)、CO (m/z=28) 生成,这可能是因为位于催化剂表面与载体间弱相互作用的 NiO,其在反应初期被还原为活性 Ni,催化 CH<sub>4</sub> 与 CO<sub>2</sub> 反应,而 NiCoMg<sub>2</sub>@C、NiFeMg<sub>2</sub>@C、NiMnMg<sub>2</sub>@C 催化剂的初始反应温度延迟至 350–400°C,这主要因为 Ni 与掺入金属形成的固溶体延迟了活性 Ni 生成,因此导致反应的起始温度延后。NiCuMg<sub>2</sub>@C 催化剂表现出最低的起始反应温度,这可能是由于 Cu 占据了催化剂的表面,其对 CH<sub>4</sub> 的解离能力较弱,因此抑制了低温的催化活性,随着反应温度的升高,Cu 的氢溢流效应激活被碳覆盖的 Ni 位点,从而激活了 DRM 反应。此外在 NiMg@C 催化剂在温度高于 660°C 时 H<sub>2</sub> 信号骤降且 CH<sub>4</sub> 和 CO<sub>2</sub> 信号回升,这可能因为 NiMg@C 催化剂出现了一定程度的失活,这主要由于 NiMg@C 催化剂的积碳或烧结导致的,而掺入 Co/Fe/Mn/Cu 的催化剂均未观察到此现象。

## 2.3 甲烷干重整催化性能评价

在 DRM 反应条件下,对五种 MOF@C 催化剂进

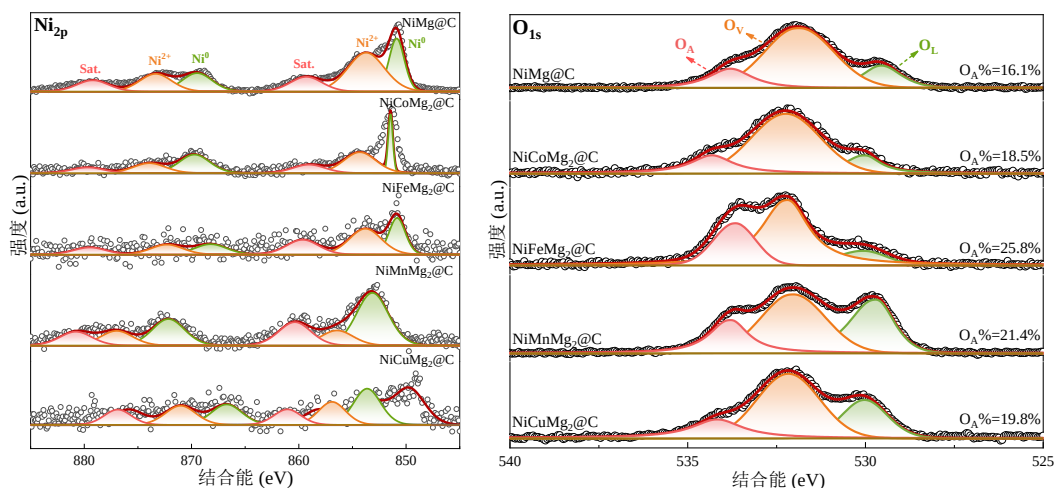


图4 MOFs衍生碳基催化剂Ni 2p和O 1s的XPS光谱

Figure 4 XPS spectra of Ni 2p and O 1s for the MOF-derived carbon-based catalyst

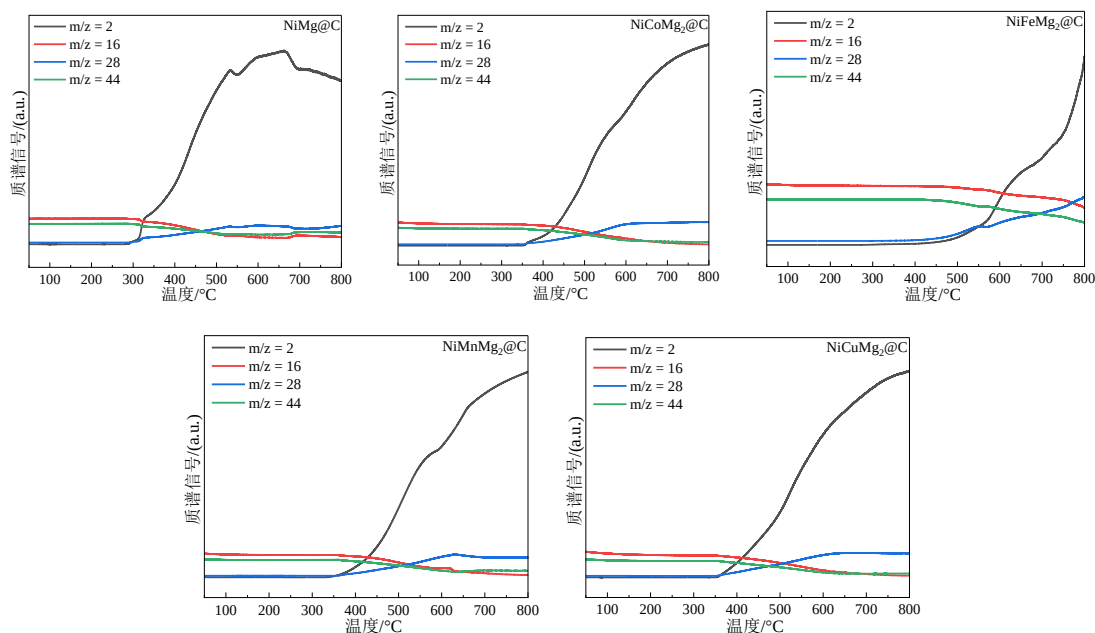


图5 MOFs衍生碳基催化剂DRM气氛下气体析出特性

Fig. 5 Gas evolution characteristics of MOF-derived carbon-based catalysts under DRM atmosphere

行了12 h的催化稳定性测试,如图6所示。从图中可以发现对于未掺入其他金属的NiMg@C催化剂,其具有较高的初始CH<sub>4</sub>和CO<sub>2</sub>转化率,分别为72.07%和79.89%,但随反应的进行,CH<sub>4</sub>转化率和CO<sub>2</sub>转化率逐渐降低,经12 h连续反应后,其分别降至62.58%和75.32%,这表明NiMg@C催化剂发生了明显的失活,这与质谱的检测结果也是一致的。当掺入Co后,其初始CH<sub>4</sub>和CO<sub>2</sub>转化率都出现了明显的提高,分别达到了79.24%和83.67%,并有最高的H<sub>2</sub>/CO比,达到了1.04,这表明与单金属Ni相比,Ni-

Co合金能更好地活化CH<sub>4</sub>和CO<sub>2</sub>,但在DRM反应过程中,CH<sub>4</sub>转化率仍出现了一定程度的下降,但因NiCoMg<sub>2</sub>@C催化剂初始活性较高,在12 h的DRM反应后,其仍表现出最佳的CH<sub>4</sub>转化率和CO<sub>2</sub>转化率。而当掺入金属Mn/Fe后,其初始CH<sub>4</sub>和CO<sub>2</sub>转化率出现一定程度的降低,其中CH<sub>4</sub>转化率下降幅度较小,这是因为Mn和Fe对于CH<sub>4</sub>和CO<sub>2</sub>的裂解能力弱于金属Ni,其掺入降低了Ni的相对含量从而削弱了对CH<sub>4</sub>和CO<sub>2</sub>的解离,但相较于NiMg@C催化剂,催化剂稳定性出现了明显提升,其中NiFeMg<sub>2</sub>@C催化剂

表现出最佳的稳定性,在12 h的DRM反应后, $\text{CH}_4$ 转化率和 $\text{CO}_2$ 转化率仅下降了4.05%和3.26%,这可能是因为Fe和Mn具有很强的氧化还原能力,其掺入促进了积碳的氧化消除。掺入Cu后 $\text{CH}_4$ 、 $\text{CO}_2$ 转化率和出现了大幅下降,这是因为Ni-Cu双金属催化剂的催化活性较弱<sup>[27]</sup>,因此其表现出较低的 $\text{CH}_4$

和 $\text{CO}_2$ 转化率,同时反应产物也表现出较低的 $\text{H}_2/\text{CO}$ 比,这表明发生了严重的副反应,例如逆水煤气反应,导致合成气氢碳比较低。在稳定性方面,其稳定性优于 $\text{NiMg@C}$ 和 $\text{NiCoMg}_2\text{@C}$ 催化剂,但弱于 $\text{NiMnMg}_2\text{@C}$ 和 $\text{NiFeMg}_2\text{@C}$ 催化剂,表明Cu的掺入对催化剂稳定性的提升并不显著。

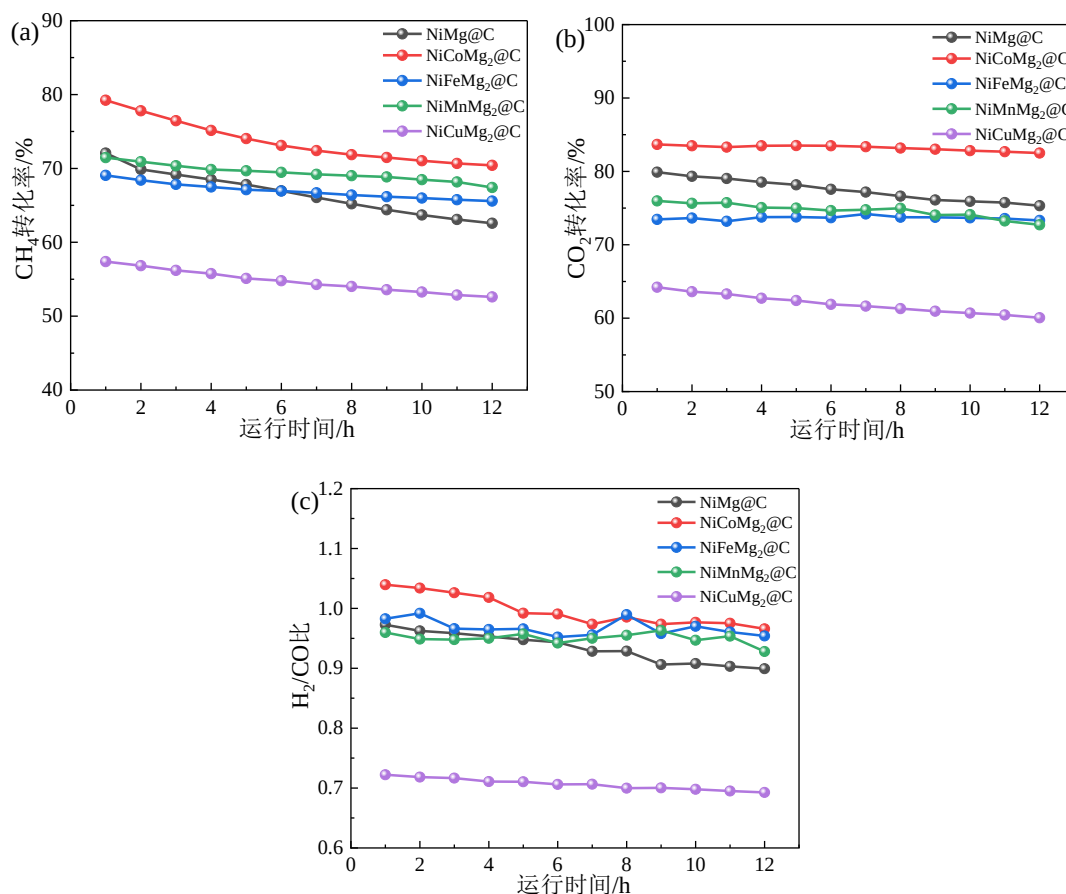


图6 不同衍生碳基催化剂在700°C的DRM反应中的(a)  $\text{CH}_4$ 转化率 (b)  $\text{CO}_2$ 转化率 (c)  $\text{H}_2/\text{CO}$ 比

Fig. 6 (a)  $\text{CH}_4$  conversion, (b)  $\text{CO}_2$  conversion, and (c)  $\text{H}_2/\text{CO}$  ratio of different MOF-derived carbon-based catalysts in DRM reaction at 700°C

选择活性最高的 $\text{NiCoMg}_2\text{@C}$ 催化剂,在保证Ni和Co总摩尔量一定的情况下,进一步研究了Ni和Co的摩尔比对DRM催化活性的影响,如图7所示。可以看到随着Ni/Co摩尔比的减小, $\text{CH}_4$ 和 $\text{CO}_2$ 转化率以及产物的 $\text{H}_2/\text{CO}$ 比均呈现出先增大后减小的趋势,当Ni/Co摩尔比为1:1时(即 $\text{NiCoMg}_2\text{@C}$ 催化剂), $\text{CH}_4$ 和 $\text{CO}_2$ 表现出最大的转化率,这表明催化剂中掺入等量的Ni和Co能达到最佳的协同作用。

## 2.4 甲烷干重整反应后催化剂的结构和积碳分析

利用TEM分析了 $\text{NiCoMg}_2\text{@C}$ 催化剂反应前后的形貌特征和颗粒大小,如图8和图9所示。从图

8-a中可以观察到,对于反应前的催化剂黑色金属纳米颗粒均匀分散在碳载体上,通过测量金属粒径发现NiCo合金颗粒粒径主要集中在20 nm以下,这表明金属纳米颗粒在载体上的分散较好,且粒径较小,较小的催化剂颗粒有望提供更多的活性位点,证明了以MOF作为模板可以有效地增强金属的分散性,减小其纳米颗粒尺寸。而当经过12 h的DRM反应后,由图8-b可以看到,催化剂周围观察到了明显的丝状碳,这是因为在DRM反应过程中, $\text{CH}_4$ 在Ni活性位点上裂解产生C和 $\text{H}_2$ ,而C来不及消除从而慢慢长成丝状碳,这些积碳会使Ni活性位点失



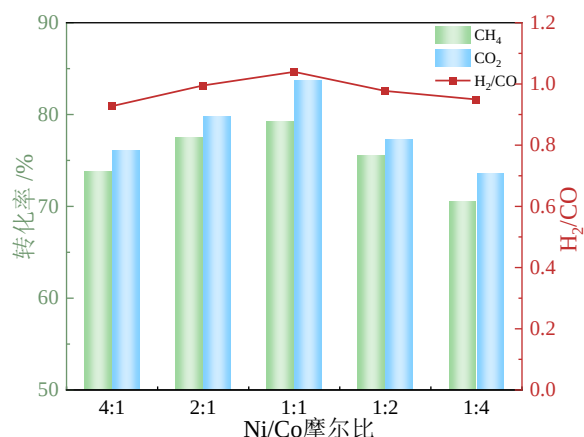


图7 不同Ni/Co摩尔比催化剂的初始CH<sub>4</sub>转化率和CO<sub>2</sub>转化率

Fig. 7 Initial CH<sub>4</sub> conversion and CO<sub>2</sub> conversion for catalysts with different Ni/Co molar ratios

活<sup>[28]</sup>。此外还观察到相较于被载体包围的活性金属,未被载体包裹的孤立的活性金属周围产生的积碳更为严重,这表明由MOF热解产生的C可以在一定程度上保护活性金属,使催化剂的抗积碳性能得到提升。从图9可以看到,活性金属粒径分布明显变宽,其中甚至部分活性金属粒径大于30 nm,这表明活性金属在反应过程中发生了一定程度的烧结,这表明积碳和烧结是导致NiCoMg<sub>2</sub>@C催化剂活性下降的主要原因。

对反应前和反应12 h的催化剂在空气氛围下进行了热重分析,以分析催化剂的积碳情况,如图10所示。其中反应前的催化剂的失重主要是由于

MOF热解碳载体的氧化,从图10中可以看到,反应前的催化剂在350℃前失重曲线均呈现出往上的趋势,这是因为除MgO外活性金属大部分以金属单质的形式存在,在空气氛围下,温度的升高使活性金属被氧化生成金属氧化物导致催化剂质量增加,其中NiCoMg<sub>2</sub>@C催化剂质量增加最为明显,最高增长至109.07%。随后催化剂开始失重,其中NiFeMg<sub>2</sub>@C催化剂失重最小。对于反应后催化剂,催化剂的失重除了碳载体的氧化外,还包含了DRM反应过程中产生积碳的氧化,因此根据下列公式计算了催化剂中积碳的含量。

催化剂的积碳含量如表2所示,其中NiMg@C催化剂在12 h的DRM反应后产生了最多的积碳,积碳含量达到了55.36%,NiCoMg<sub>2</sub>@C和NiCuMg<sub>2</sub>@C催化剂的积碳含量也分别达到了51.26%和49.36%,这些催化剂在12 h的DRM反应中均出现了明显的活性下降,这表明积碳可能是活性下降的主要原因。当掺入Fe和Mn后积碳含量出现了明显的减少,NiFeMg<sub>2</sub>@C和NiMnMg<sub>2</sub>@C催化剂的积碳分别下降至6.51%和5.51%,表明Mn和Fe的掺入可以显著增加催化剂的抗积碳性能。这是由于Mn的氧化物具有氧化还原特性,可在反应中释放晶格氧,促进积碳的气化反应<sup>[29]</sup>。而Fe具有出色的氧化还原性能<sup>[30]</sup>,Tomishige等<sup>[31]</sup>发现Ni-Fe的合金化会减少表面Ni原子的数量,从而削弱了对碳氢化合物的活化,但另一方面Fe的存在增加了氧化物的覆盖率,可以抑制积碳的沉积。

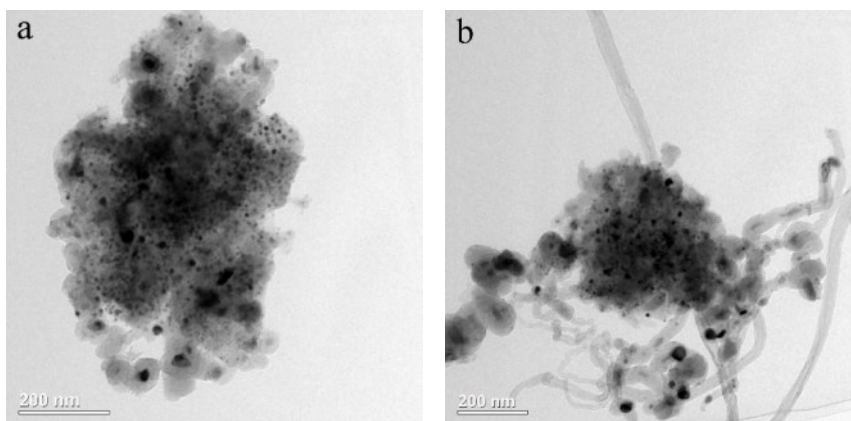


图8 NiCoMg<sub>2</sub>@C催化剂(a)反应前和(b)反应后的TEM图像

Fig. 8 TEM images of the NiCoMg<sub>2</sub>@C catalyst (a) before reaction and (b) after reaction

## 2.5 与其他文献结果对比

为了进一步评估催化剂的性能,我们将选择最高反应活性NiCoMg<sub>2</sub>@C催化剂与文献报道的NiCo

基催化剂进行了对比,如表2所示。尽管不同文献间的测试条件(如反应温度、金属负载量、空速等)存在客观差异,难以进行绝对的比较,但仍可以看



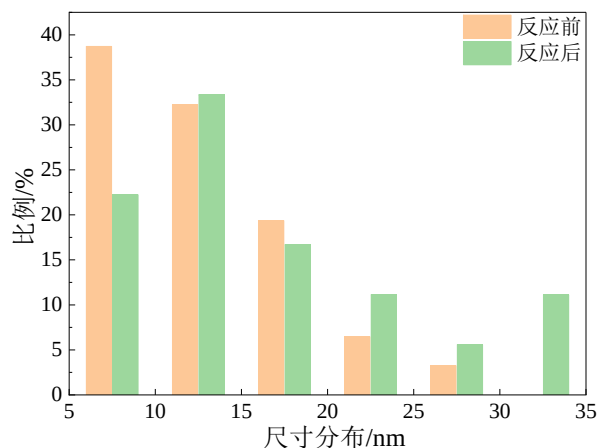


图9 NiCoMg<sub>2</sub>@C催化剂反应前和反应后催化剂活性金属的粒径分布

Fig. 9 Particle size distributions of active metals in the NiCoMg<sub>2</sub>@C catalyst before and after reaction

出,本研究制备的NiCoMg<sub>2</sub>@C催化剂表现出了极具竞争力的催化活性,但其反应后的积碳量仍相对较

表2 MOFs衍生碳基催化剂(a)反应前和(b)反应后催化剂的积碳含量

Table 2 Carbon deposition content of MOF-derived carbon-based catalysts (a) before reaction and (b) after reaction

| 催化剂                    | 失重 (100℃-850℃) |        | 积碳含量   |
|------------------------|----------------|--------|--------|
|                        | 反应前            | 反应后    |        |
| NiMg@C                 | 9.80%          | 59.74% | 55.36% |
| NiCoMg <sub>2</sub> @C | 16.38%         | 59.24% | 51.26% |
| NiFeMg <sub>2</sub> @C | 15.63%         | 21.12% | 6.51%  |
| NiMnMg <sub>2</sub> @C | 22.24%         | 26.53% | 5.51%  |
| NiCuMg <sub>2</sub> @C | 9.45%          | 54.14% | 49.36% |

高,然而,这一局限性可以通过掺杂Fe或Mn得到解决(NiFeMg<sub>2</sub>@C和NiMnMg<sub>2</sub>@C的积碳量大幅降低),这不仅揭示了不同二价金属在调控活性与稳定性方面的差异化作用,也进一步凸显了本研究系统性探究多金属组合策略的必要性。

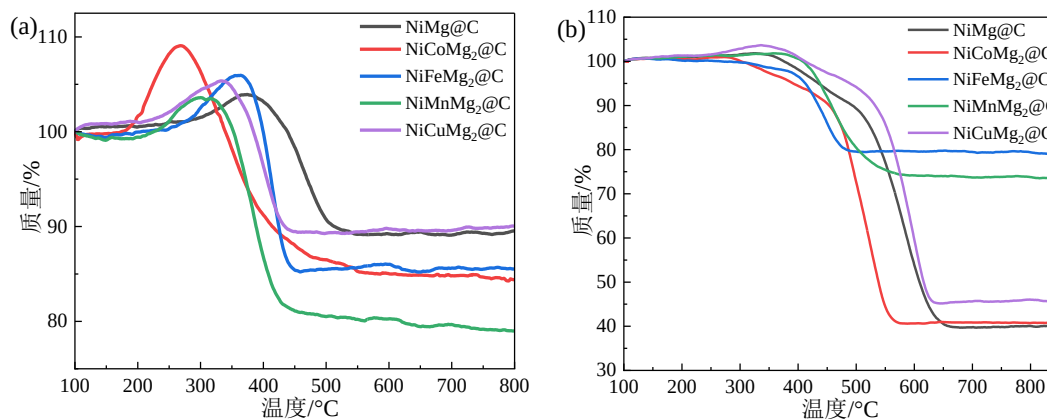


图10 MOFs衍生碳基催化剂(a)反应前和(b)反应后催化剂的热重曲线

Fig. 10 TG curves of MOF-derived carbon-based catalysts (a) before reaction and (b) after reaction

表2 NiCo催化剂在DRM反应中的催化效果以及失活情况

| 催化剂                                                     | 初始CH <sub>4</sub> 转化率(%) | 最终CH <sub>4</sub> 转化率(%) | 时间(h) | 温度(°C) | 积碳(wt.%) | 空速(mL h <sup>-1</sup> g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup> ) | 参考文献 |
|---------------------------------------------------------|--------------------------|--------------------------|-------|--------|----------|--------------------------------------------------------|------|
| NiCoMg <sub>2</sub> @C                                  | 79                       | 75                       | 12    | 700    | 55       | 30000                                                  | 本工作  |
| NiCo@C/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                   | 52                       | 42                       | 8     | 700    |          | 60000                                                  | [32] |
| NiCo@C                                                  | 65                       | 61                       | 10    | 750    | 20       | 18000                                                  | [33] |
| Ni <sub>0.2</sub> Co <sub>0.3</sub> @S-2                | 69                       | 68                       | 20    | 700    | 0        | 20000                                                  | [34] |
| NiCo/CeO <sub>2</sub> -ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> | 76                       | 75                       | 8     | 700    | 38       | 18,000                                                 | [35] |
| Ni-Co/CeO <sub>2</sub>                                  | 78                       | 62                       | 5     | 700    | 26       |                                                        | [36] |
| Ni <sub>4</sub> Co <sub>1</sub> /SBA-15                 | 78                       | 71                       | 4     | 750    | 4        | 36000                                                  | [37] |
| Ni <sub>0.05</sub> -Co <sub>0.1</sub> /lignite          | 72                       | 69                       | 4     | 650    | 29       | 2400                                                   | [38] |
| Ni <sub>15</sub> Co <sub>7</sub> /SBA-15                | 75                       | 74                       | 200   | 700    | 29       | 25000                                                  | [39] |
| Ni <sub>3</sub> Co <sub>3</sub> /KCC-1                  | 80                       | 80                       | 8     | 700    | 15       | 36000                                                  | [40] |

### 3 结 论

本研究以 MOF 为前驱体合成了五种 MOF 衍生的 MOF@C 催化剂,研究了 Co、Fe、Mn、Cu 四种不同金属掺入对 NiMg@C 催化剂理化性质以及 DRM 反应性能的影响。研究结果表明,除 Cu 外其他三种金属均可以与 Ni 形成均匀的合金相,第二种活性金属组分的掺入使得催化剂比表面积增大,金属载体间相互作用增强。活性测试结果表明, NiCoMg<sub>2</sub>@C 催化剂比 NiMg@C 催化剂具有更高的反应活性,其初始 CH<sub>4</sub> 和 CO<sub>2</sub> 转化率达到 79.24% 和 83.67%, Ni-Co 合金能更好地活化 CH<sub>4</sub> 和 CO<sub>2</sub>, 后续催化剂活性的下降可归因于催化剂积碳和烧结。NiFeMg<sub>2</sub>@C 和 NiMnMg<sub>2</sub>@C 催化剂虽然活性略有减弱,但其表现出良好的稳定性,热重分析结果表明,其产生的积碳相较于 NiMg@C 催化剂分别减少了 48.85% 和 49.85%,可归因于金属间强电子相互作用诱导的 Ni 位点缺电子态抑制了 CH<sub>4</sub> 的过度裂解,且表面富集的活性晶格氧通过 Mars-van Krevelen 循环有效加速了积碳的氧化消除。Cu 的掺入未能与 Ni 形成金属合金,且 Cu 的催化活性较弱,因此表现出最弱的催化活性。这些研究结果表明,以 MOF 为模板可以为 DRM 催化剂的合成提供一个新的视角,一方面,未来可尝试开发 Ni-Co-Fe 或 Ni-Co-Mn 等三元合金体系,以实现高活性的同时具有良好的抗积碳性能,另一方面,需进一步评估该系列催化剂在更严苛实际工业条件,如含微量杂质的真实沼气气氛下的应用潜力。这将为开发面向实际工业应用的新一代高效稳定 DRM 催化剂奠定坚实基础。

### 参考文献

- [1] 李光浩. Ni 基催化剂的制备及其在甲烷-二氧化碳催化干重整反应的研究[D]. 青岛: 青岛大学, 2024.  
Li G H. Preparation of Ni-based catalysts and their application in the catalytic dry reforming of methane and carbon dioxide[D]. Qingdao: Qingdao University, 2024.
- [2] 王振, 张耀远, 吴芹, 等. 甲烷干重整用 Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基催化剂研究进展[J]. 化工进展, 2025, **44**(9): 4979-4998.  
Wang Z, Zhang Y Y, Wu Q, et al. Development of Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - based catalysts for the dry reforming of methane[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2025, **44**(9): 4979-4998.
- [3] 何展军, 黄敏, 林铁军, 等. 光热催化甲烷干重整研究进展[J]. 物理化学学报, 2023, **39**(9): 28-40.  
He Z J, Huang M, Lin T J, et al. Recent advances in dry reforming of methane *via* photothermocatalysis[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2023, **39**(9): 28-40.
- [4] Zhang X, Xu Y, Liu Y, et al. A novel Ni - MoCxOy interfacial catalyst for syngas production *via* the chemical looping dry reforming of methane[J]. Chem, 2023, **9**(1): 102-116.
- [5] 赵林洲, 郑燕娥, 李孔斋, 等. Ce<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>O<sub>y</sub> 氧载体在化学链甲烷重整耦合 CO<sub>2</sub> 还原中的应用[J]. 化工学报, 2021, **72**(8): 4371-4380.  
Zhao L Z, Zheng Y E, Li K Z, et al. Application of Ce<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>O<sub>y</sub> oxygen carriers in chemical-looping reforming of methane coupled with CO<sub>2</sub> reduction[J]. CIESC Journal, 2021, **72**(8): 4371-4380.
- [6] 杨桐, 冉景煜, 黄鑫, 等. Co-Ni/MgO 催化剂上低温甲烷二氧化碳干重整研究[J]. 工程热物理学报, 2024, **45**(6): 1735-1742.  
Yang T, Ran J Y, Huang X, et al. Dry reforming of low temperature methane CO<sub>2</sub> over co-Ni/MgO catalysts[J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2024, **45**(6): 1735-1742.
- [7] Gao X Y, Li J Y, Zheng M D, et al. Recent progress in anti-coking Ni catalysts for thermo-catalytic conversion of greenhouse gases [J]. Process Safety and Environmental Protection, 2021, **156**: 598-616.
- [8] 陈子健. 制备不同稀土氧化物负载 Ni 催化剂用于甲烷二氧化碳重整制氢[D]. 南昌: 南昌大学, 2023.  
Chen Z J. Preparation of Ni catalysts supported by different rare earth oxides for hydrogen production by methane carbon dioxide reforming[D]. Nanchang: Nanchang University, 2023.
- [9] Sheng K F, Luan D, Jiang H, et al. Ni<sub>3</sub>Co<sub>3</sub> nanocatalyst supported by ZrO<sub>2</sub> hollow sphere for dry reforming of methane: synergetic catalysis by Ni and co in alloy[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, **11**(27): 24078-24087.
- [10] Liang T Y, Lin C Y, Chou F C, et al. Gas-phase synthesis of Ni - CeOx hybrid nanoparticles and their synergistic catalysis for simultaneous reforming of methane and carbon dioxide to syngas [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2018, **122**(22): 11789-11798.
- [11] Kim W Y, Lee Y H, Park H, et al. Coke tolerance of Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanosheet catalyst for dry reforming of methane[J]. Catalysis Science & Technology, 2016, **6**(7): 2060-2064.
- [12] 王明智, 张秋林, 张腾飞, 等. Ni 基甲烷二氧化碳重整催化剂研究进展[J]. 化工进展, 2015, **34**(8): 3027-3033, 3039.  
Wang M Z, Zhang Q L, Zhang T F, et al. Advance in Ni-based catalysts for the carbondioxide reforming of methane[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2015, **34**(8): 3027-3033, 3039.
- [13] Alhassan A M, Hussain I, Taialla O A, et al. Advances in catalytic dry reforming of methane (DRM): Emerging trends, current challenges, and future perspectives[J]. Journal of Cleaner Production, 2023, **423**: 138638.
- [14] 闫金彪, 王莎, 张华荣. 甲烷干重整制氢催化剂抗积碳性能研究进展[J]. 上海工程技术大学学报, 2023, **37**(1): 1-6, 40.  
Yan J B, Wang S, Zhang H R. Research progress of carbon deposition resistance of catalyst for dry reforming of methane to hydrogen[J]. Journal of Shanghai University of Engineering Science, 2023, **37**(1): 1-6, 40.
- [15] 石美琳, 赵连达, 邓行健, 等. 催化甲烷重整工艺的研究进展[J]. 化工学报, 2024, **75**(S1): 25-39.  
Shi M L, Zhao L D, Deng (H/X) J, et al. Research progress on catalytic methane reforming process[J]. CIESC Journal, 2024, **75**(S1): 25-39.
- [16] Guo S W, Sun Y H, Zhang Y B, et al. Bimetallic Nickel-Cobalt

- catalysts and their application in dry reforming reaction of methane[J]. *Fuel*, 2024, **358**: 130290.
- [17] Shahnazi A, Firoozi S. Mesoporous  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$  perovskite with enhanced catalytic performance and coke resistance synthesized via glycine-assisted spray pyrolysis for methane dry reforming[J]. *Molecular Catalysis*, 2023, **547**: 113320.
- [18] Zhang L J, Bian L, Zhu Z T, et al. La-promoted Ni/Mg-Al catalysts with highly enhanced low-temperature  $\text{CO}_2$  methanation performance[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, **43**(4): 2197–2206.
- [19] Velisoju V K, Virpurwala Q J S, Attada Y, et al. Overcoming the kinetic and deactivation limitations of Ni catalyst by alloying it with Zn for the dry reforming of methane[J]. *Journal of CO2 Utilization*, 2023, **75**: 102573.
- [20] Khan I S, Mateo D, Shterk G, et al. An efficient metal – organic framework-derived nickel catalyst for the light driven methanation of  $\text{CO}_2$ [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, **60**(51): 26476–26482.
- [21] Chen T T, Wang F F, Cao S, et al. *In situ* synthesis of MOF-74 family for high areal energy density of aqueous nickel – zinc batteries[J]. *Advanced Materials*, 2022, **34**(30): 2201779.
- [22] Zhang H G, Hwang S, Wang M Y, et al. Single atomic iron catalysts for oxygen reduction in acidic media: particle size control and thermal activation[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, **139**(40): 14143–14149.
- [23] Chen Z Z, Yan S, Yang G, et al. MOF-derived carbon-based catalysts with enhanced anti-coking property for the dry reforming of methane[J]. *Carbon Capture Science & Technology*, 2024, **12**: 100244.
- [24] Yao Y G, Huang Z N, Xie P F, et al. Carbothermal shock synthesis of high-entropy-alloy nanoparticles[J]. *Science*, 2018, **359**(6383): 1489–1494.
- [25] Feng X Q, Wang K, Zhou M X, et al. Metal organic framework derived Ni/ $\text{CeO}_2$  catalyst with highly dispersed ultra-fine Ni nanoparticles: Impregnation synthesis and the application in  $\text{CO}_2$  methanation[J]. *Ceramics International*, 2021, **47**(9): 12366–12374.
- [26] Liu P, Chen C Z, Zhou M H, et al. Metal – organic framework-derived Ni-based catalyst for the hydrotreatment of triolein into green diesel[J]. *Sustainable Energy & Fuels*, 2021, **5**(6): 1809–1820.
- [27] le Saché E, Reina T R. Analysis of Dry Reforming as direct route for gas phase  $\text{CO}_2$  conversion. The past, the present and future of catalytic DRM technologies[J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2022, **89**: 100970.
- [28] Helveg S, López-Cartes C, Sehested J, et al. Atomic-scale imaging of carbon nanofibre growth[J]. *Nature*, 2004, **427**(6973): 426–429.
- [29] Li W S, Jie X Y, Wang C Z, et al.  $\text{MnO}_x$ -promoted, coking-resistant nickel-based catalysts for microwave-initiated  $\text{CO}_2$  utilization[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2020, **59**(15): 6914–6923.
- [30] Kim S M, Abdala P M, Margossian T, et al. Cooperativity and dynamics increase the performance of NiFe dry reforming catalysts [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, **139**(5): 1937–1949.
- [31] Tomishige K, Li D L, Tamura M, et al. Nickel – iron alloy catalysts for reforming of hydrocarbons: preparation, structure, and catalytic properties[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2017, **7**(18): 3952–3979.
- [32] Liang T Y, Senthil Raja D, Chin K C, et al. Bimetallic metal – organic framework-derived hybrid nanostructures as high-performance catalysts for methane dry reforming[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, **12**(13): 15183–15193.
- [33] Khan I S, Ramirez A, Shterk G, et al. Bimetallic metal-organic framework mediated synthesis of Ni-co catalysts for the dry reforming of methane[J]. *Catalysts*, 2020, **10**(5): 592.
- [34] Wang J Y, Fu Y, Kong W B, et al. Investigation of atom-level reaction kinetics of carbon-resistant bimetallic NiCo-reforming catalysts: combining microkinetic modeling and density functional theory[J]. *ACS Catalysis*, 2022, **12**(8): 4382–4393.
- [35] Movasati A, Alavi S M, Mazloom G. Dry reforming of methane over  $\text{CeO}_2$ - $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  supported Ni and Ni-Co nano-catalysts[J]. *Fuel*, 2019, **236**: 1254–1262.
- [36] Ay H, Üner D. Dry reforming of methane over  $\text{CeO}_2$  supported Ni, Co and Ni – Co catalysts[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, **179**: 128–138.
- [37] Erdogan B, Arbag H, Yasyerli N. SBA-15 supported mesoporous Ni and Co catalysts with high coke resistance for dry reforming of methane[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, **43** (3): 1396–1405.
- [38] Tang W, Cao J P, Chen C C, et al. Lignite-char-supported highly dispersed ultrasmall Ni-Co alloy for stably dry reforming of methane at low temperature[J]. *Chemical Engineering Science*, 2023, **281**: 119165.
- [39] Chaghouri M, Ciotonea C, Mohamad Ali M, et al. Deposition precipitation derived Ni-Co active sites for enhanced dry reforming of methane performances[J]. *Catalysis Today*, 2024, **429**: 114458.
- [40] Palanichamy K, Umasankar S, Ganesh S, et al. Highly coke resistant Ni – Co/KCC-1 catalysts for dry reforming of methane[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2023, **48**(31): 11727–11745.