

文章编号:1007-9432(2017)03-0327-07

NiMn 双金属与 MgO 载体间的相互作用 对氢气解离的影响

秦桥云¹, 王宝俊¹, 李 凯¹, 刘红艳^{1,2}

(1. 太原理工大学 煤科学与技术山西省和教育部重点实验室, 太原 030024;

2. 山西大同大学 化学与环境工程学院, 山西 大同 037009)

摘 要:采用密度泛函理论,在电子水平上研究了 NiMn 双金属与 MgO 载体间的相互作用以及这种相互作用对 H 原子吸附和 H₂ 解离的影响,并把所得结果与 Ni/MgO 上相应的结果作比较。研究过程中分别采用完美的和有缺陷的 MgO 载体负载 Ni₂Mn₂ 簇,构建了两种催化剂模型。结果表明,表面有缺陷的 MgO 与活性组分 Ni₂Mn₂ 间的相互作用大于完美面 MgO 与活性组分间的相互作用,H 原子在有缺陷的 MgO 负载的 Ni₂Mn₂ 催化剂上的吸附能大于完美面 MgO 负载的 Ni₂Mn₂ 催化剂上的吸附能,并且有缺陷的 MgO 负载的 Ni₂Mn₂ 催化剂更有利于 H₂ 解离;与 Ni₄ 负载的 MgO 上金属与载体间相互作用相比较,添加第二种金属 Mn 会使活性组分与 MgO 载体间的相互作用减弱,吸附 H 原子的能力增强,但是不利于 H₂ 解离。此结果为通过加入第二种金属或改变载体来调变金属-载体间相互作用进而改变催化剂性能的实验研究提供了理论线索。

关键词:双金属催化剂;MgO 载体;密度泛函理论(DFT);氢吸附;氢气解离;NiMn 双金属

中图分类号:O643.322 **文献标识码:**A **DOI:**10.16355/j.cnki.issn1007-9432tyut.2017.03.008

Influence of Interaction Between NiMn Bimetal and MgO Support on H₂ Dissociation

QIN Qiaoyun¹, WANG Baojun¹, LI Kai¹, LIU Hongyan^{1,2}

(1. Key Laboratory of Coal Science and Technology of Ministry of Education and Shanxi Province,

Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China;

2. College of Chemistry and Environmental Engineering,

Shanxi Datong University, Datong Shanxi 037009, China)

Abstract: Density functional theory has been employed to investigate the interaction between NiMn bimetal and MgO support, further to investigate the influence of the interaction on H adsorption and H₂ dissociation, and the results were compared with those on Ni/MgO. Two catalyst models, i. e., perfect and defective MgO supported Ni₂Mn₂ clusters were built to represent the modeling catalyst. The results show that the interaction of defective MgO and active component Ni₂Mn₂ is stronger than that between perfect MgO and active component Ni₂Mn₂, and the adsorption of H on defective Ni₂Mn₂/MgO is stronger than that on perfective one, and further, H₂ dissociation is favorable on defective Ni₂Mn₂/MgO compared that on perfect Ni₂Mn₂/MgO. Compared to MgO supported Ni₄, the addition of a second metal Mn makes the interaction be-

收稿日期:2017-04-02

基金项目:国家自然科学基金资助项目(21276171,1506120,21576178);山西省回国留学人员基金项目(2016-104)

通讯作者:王宝俊(1964—),男,博士,教授,博士生导师,主要从事计算化学在煤化工中的应用研究,(E-mail) wangbaojun@tyut.edu.cn

引文格式:秦桥云,王宝俊,李凯,等. NiMn 双金属与 MgO 载体间的相互作用对氢气解离的影响[J]. 太原理工大学学报,2017,48(3): 327-333.

tween active component and MgO support decrease, correspondingly, the ability of H adsorption is increased while the ability of H₂ dissociation is reduced. This study provides the theoretical clue for experimental preparation to modify the interaction of metal and support through addition a second metal, further to tune the catalyst performance.

Key words: bimetal catalyst; MgO support; density functional theory(DFT); hydrogen adsorption; hydrogen dissociation; NiMn bimetal

近年来,负载型催化剂中金属与载体间的相互作用因其对催化剂性能的显著影响而引起研究者的重视。通常情况下,金属-载体间相互作用存在于过渡金属负载到氧化物载体上的催化剂中,如,过渡金属 Ni 负载到 MgO^[1-2]、Al₂O₃^[3] 和 SiO₂^[4] 上。到目前为止,诸多关于金属-载体相互作用的研究主要从金属间成键、特殊的形貌结构以及电荷转移等方面解释这种现象,并且认为电荷转移对金属-载体间相互作用的影响非常重要。这种载体对金属相互作用的电荷修饰作用,使金属粒子在载体表面的形貌发生较大变化,诱发特有的催化活性和化学吸附性能。另外,金属-载体间较强的相互作用会使金属活性组分稳定存在,不易使活性组分聚集烧结而导致失活^[5]。

通常使用 H 和 H₂ 作为探针分子来检查催化剂性能。H 吸附和 H₂ 解离或形成广泛地存在于 Ni 基催化剂催化的反应中,如,CO 甲烷化,CO₂ 甲烷化,CH₄/CO₂ 重整,CH₄/H₂O 重整^[6-8]。负载型 Ni 基催化剂对于上述反应具有高活性。然而,炭沉积严重阻碍了其工业化发展。为了提高催化剂的催化性能和抗积炭性能,需对催化剂进行改性,例如,添加第二金属和改性载体以调节金属与载体间相互作用,以进一步提高催化剂性能^[9-10]。在 Ni 基催化剂中添加第二种金属 Mn 后,催化剂表现出优异的性能,可抑制甲烷 CO₂ 重整过程中的炭沉积^[11-12]。双金属催化剂表现出来的良好催化性能,不仅因为 Ni 与第二金属之间的协同作用,而且因为添加第二种金属活性组分后可以调节金属-载体间相互作用。但是实验很难量化金属-载体间的相互作用,需要借助理论计算。密度泛函理论(Density functional theory,DFT)可以阐明金属与载体间的电子转移、界面详细结构并且量化金属-载体间的相互作用^[13-14]。WANG et al^[15] 计算出金属(金属 = Ni, Pd, Pt, Cu)在完美 MgO(100)表面上的结合能为 79.42, 105.34, 195.21, 72.31 kJ/mol, 缺陷面 MgO 载体与金属间的相互作用分别为 107.84, 249.55, 356.14, 79.84 kJ/mol。

本文拟研究在 Ni/MgO 催化剂中添加第二种

金属 Mn 之后,双金属 NiMn 与载体 MgO 之间的相互作用,然后借助探针 H 以及 H₂ 来研究这种金属-载体相互作用对 H 吸附以及 H₂ 解离的影响。希望通过研究,给实验提供理论线索。

1 计算方法和模型

1.1 计算方法

在本研究中,所有的密度泛函理论计算在 Materials Studio 8.0 软件包中 Castep 模块下完成^[16-17]。计算中采用的交换相关泛函为广义梯度近似(GGA)和 PBE 泛函进行结构优化,设定平面波基组的截断能为 340 eV,费米拖尾效应为 0.10 eV。由于 NiMn 有磁性,为了能够准确描述有磁性的体系,采用自旋极化的方法。数值积分采用程序中的 Medium 水平。结构优化中,其收敛精度设置为每原子 2.0×10^{-6} eV,能量的收敛标准为每原子 2.0×10^{-5} eV,原子间相互作用力的收敛标准为 0.5 eV/nm,位移的收敛标准为 2×10^{-4} nm。系统总能量和电荷密度在 Brillouin 区积分的 Monkhorst-Pack 网格参数为 $2 \times 2 \times 1$ 。采用安全线性同步/二次线性同步方法(Complete linear synchronous transit and quadratic synchronous transit, Complete LST/QST)搜索反应的过渡态。

金属-载体之间的相互作用可以粗略地用结合能来表示。双金属活性组分与载体间的结合能 E_{bin} 计算公式如下:

$$E_{\text{bin}} = E(\text{Ni}_2\text{Mn}_2/\text{MgO}) - E(\text{Ni}_2\text{Mn}_2) - E(\text{MgO}). \quad (1)$$

式中: $E(\text{Ni}_2\text{Mn}_2/\text{MgO})$ 为双金属 Ni₂Mn₂ 负载到载体 MgO 上后整个体系的总能量; $E(\text{Ni}_2\text{Mn}_2)$ 和 $E(\text{MgO})$ 分别为负载后孤立的双金属活性组分 Ni₂Mn₂ 和载体 MgO 的能量。

小分子的吸附能 E_{ads} 计算公式如下:

$$E_{\text{ads}} = E(\text{ads}/\text{Ni}_2\text{Mn}_2/\text{MgO}) - E(\text{Ni}_2\text{Mn}_2/\text{MgO}) - E(\text{ads}). \quad (2)$$

式中: $E(\text{ads}/\text{Ni}_2\text{Mn}_2/\text{MgO})$ 为吸附物种吸附到催化剂上的总能量; $E(\text{ads})$ 为吸附物种在气相中的总能量。

另外,活化能垒计算公式如下:

$$E_a = E_{TS} - E_R. \quad (3)$$

式中, E_R 和 E_{TS} 分别为反应物和过渡态时的能量。

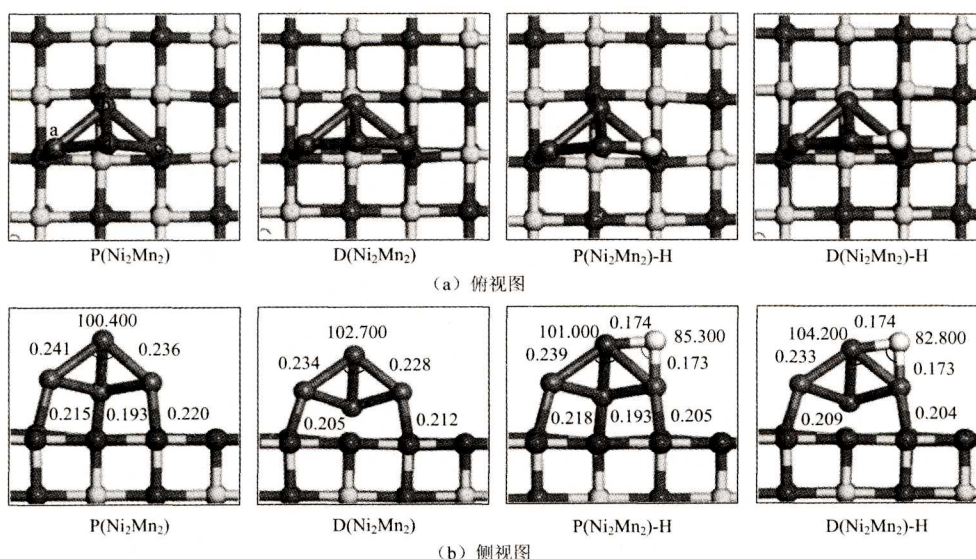
1.2 模型的构建

选用 MgO(001)面作为研究对象的载体。这是因为, MgO 热稳定性好, 在大量实验研究中被作为载体; 同时, MgO 表面的 O 缺陷易于形成, 与完美面相比, 有缺陷的载体与金属间的相互作用会有所不同。另外, (001)面相对稳定且结构简单规整, 易于研究^[18-22]。

对于 MgO 负载的 Ni 基双金属催化剂, 调变金属-载体的相互作用以便改变催化剂性能的研究甚少。关于活性组分与 MgO 结构的作用、金属和 MgO 之间的电子转移等研究也很少。GATE et al^[23] 研究了负载型金属簇的合成、结构表征和催化作用, 制备了 $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}]$ 沉积在多孔 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 或 $[\text{HIr}_4(\text{CO})_{11}]$ 沉积在 MgO 上的 Ir_4 簇催化剂样品^[24-25]。同时, 四个原子四面体结构的团簇是最小

的可以呈现三维结构的最稳定构型, 并且可以用来研究金属-金属和金属-载体间相互作用。因此, 研究模型为 MgO(001)负载的四面体金属团簇结构。

通过测试模型厚度的影响及周期性边界条件, 确定 MgO(001)面为四层模型, $p(2 \times 2)$ 超胞。采用 1.2 nm 的真空层将超胞隔开, 确保相邻两层周期性的相互作用足够小, 以便消除相邻作用的影响。为了体现真实反应中催化剂的性质, 固定底面两层 MgO, 上面两层 MgO 和金属活性组分弛豫。对于有缺陷的 MgO 模型, 可以将 MgO 表面与活性组分相连的一个 O 原子移除, 形成 O 空缺。根据前面的研究方法^[26], 用四个金属原子代表活性组分 Ni; 当第二种金属 Mn 加入后, 设定模型中 $n(\text{Ni}) : n(\text{Mn})$ 为 1 : 1。优化 Ni_2Mn_2 在完美和有缺陷 MgO 上的可能结构, 得到最稳定的完美的和有缺陷的 $\text{Ni}_2\text{Mn}_2/\text{MgO}$ 催化剂模型, 如图 1 所示, 分别表示为 $\text{P}(\text{Ni}_2\text{Mn}_2)$ 和 $\text{D}(\text{Ni}_2\text{Mn}_2)$ 。为了区分不同位置的金属原子, 将它们分别标记为 a, b, c, d。



红色为氧原子, 绿色为镁原子, 蓝色为镍原子, 紫色为锰原子, 白色为氢原子

图 1 完美和有缺陷的 $\text{Ni}_2\text{Mn}_2/\text{MgO}$ 最稳定构型及其吸附 H 原子的稳定构型(键长单位: nm)

Fig. 1 The most stable configurations of the perfect and defective $\text{Ni}_2\text{Mn}_2/\text{MgO}$ and H adsorption on $\text{Ni}_2\text{Mn}_2/\text{MgO}(001)$

2 结果与讨论

2.1 Ni_2Mn_2 活性组分与载体 MgO 间的相互作用

结合能可以粗略反映金属与载体间的相互作用。首先计算了双金属 Ni_2Mn_2 与载体 MgO 间的结合能, 列于表 1。为了比较, 也列出了 Ni_4 与 MgO 间的结合能。显然, $\text{D}(\text{Ni}_2\text{Mn}_2)$ 中的结合能比 $\text{P}(\text{Ni}_2\text{Mn}_2)$ 中的结合能更强, 且缺陷面载体转移到活性组分的电荷比完美面转移到活性组分的电荷多, 这与 $\text{P}(\text{Ni}_4)$ 与 $\text{D}(\text{Ni}_4)$ 之间的结合能大小一

表 1 活性组分 Ni_2Mn_2 , Ni_4 ^[26] 与 MgO(001)载体间的结合能 E_{bin} 及其电荷转移

Table 1 The binding energy between Ni_2Mn_2 or Ni_4 ^[26] and MgO(001) as well as transferred charges

项目	$\text{P}(\text{Ni}_2\text{Mn}_2)$	$\text{D}(\text{Ni}_2\text{Mn}_2)$	$\text{P}(\text{Ni}_4)$	$\text{D}(\text{Ni}_4)$
E_{bin}/eV	-2.61	-3.98	-3.21	-4.70
金属簇得到的 Hirshfeld 电荷/e	-0.09	-0.22	-0.23	-0.37

致^[26]。另一方面, 添加第二种金属 Mn 后, 金属与载体间的相互作用减弱, 相应地, 载体转移到活性组分的电荷也减少。

2.2 H 原子在 Ni₂Mn₂/MgO 上的吸附

用 H 原子作为探针原子来研究金属-载体间的相互作用。研究了不同吸附位的 H 吸附,最稳定的吸附构型如图 1 所示,相应的结构参数标注于图中。表 2 中列出 H 在 Ni₂Mn₂/MgO 上的吸附能以及相应的电荷转移。可以看出,H 原子在 P(Ni₂Mn₂)上的吸附能小于 H 原子在 D(Ni₂Mn₂)上的吸附能,这与 H 原子在 Ni₄/MgO 上的吸附是相反的;另一方面,H 原子在完美的和有缺陷的 Ni₂Mn₂/MgO 上的吸附能分别大于相应的 H 原子在完美的和有缺陷的 Ni₄/MgO 上的吸附能^[26]。相应地,从基底转移到 H 原子上的电荷也增多。这说明添加第二种

表 2 H 原子在 Ni₂Mn₂/MgO 及 Ni₄/MgO^[26] 上的
吸附能 E_{ads} 及相应的电荷转移

Table 2 The adsorption energies E_{ads} of
H atom on Ni₂Mn₂/MgO and Ni₄/MgO as
well as transferred Hirshfeld charges

项目		P(Ni ₂ Mn ₂)	D(Ni ₂ Mn ₂)	P(Ni ₄)	D(Ni ₄)
E_{ads}/eV		-3.84	-3.99	-2.95	-2.84
Hirshfeld 电荷/ e	H	-0.13	-0.13	-0.10	-0.06
	Ni ₂ Mn ₂ or Ni ₄	0	-0.14	-0.13	-0.31

金属 Mn 降低了金属与载体间的相互作用,进而增强了基底对 H 原子的吸附能力。进一步分析发现,当有 H 原子吸附时,从基底 Ni₂Mn₂/MgO 转移到吸附物 H 的电荷多于从基底 Ni₄/MgO 转移到吸附物 H 的电荷;这即是在 Ni₄/MgO 中添加 Mn 后 H 吸附能力增强的原因。

为了进一步理解 Ni₂Mn₂/MgO 上 H 吸附的作用机制,通过分波态密度(PDOS)分析活性组分 Ni₂Mn₂ 与吸附物种 H 原子的成键性质。Ni₂Mn₂/MgO 上 H 吸附时,H 原子的 s -轨道和 Ni₂Mn₂ 的 s 、 p 和 d -态的 PDOS 如图 2 所示。该图显示了 H 原子的 s -轨道与 NiMn 原子的 s 、 p 和 d -轨道主要在一 7.00~4.50 eV 范围内发生的强烈混合。对于有缺陷的 Ni₂Mn₂/MgO 上的 H 吸附,有缺陷的 MgO 负载 Ni₂Mn₂ 时费米能级左侧附近的 NiMn 的 s 、 p 和 d -轨道和 H 的 s -轨道的峰重叠面积大于 H 吸附在完美 Ni₂Mn₂/MgO 的峰重叠面积,说明 H 原子与有缺陷基底的相互作用更强。此结果与 H 在 Ni₂Mn₂/MgO 上的吸附能大小以及电荷转移结果一致。

2.3 H₂ 在 Ni₂Mn₂/MgO 上的解离

对 H₂ 在 Ni₂Mn₂/MgO 上的多种吸附构型进行了研究,得到最稳定的吸附构型,如图 3 所示,相应的结构参数标注于图上。由图 3 可以看出,H₂ 吸附在

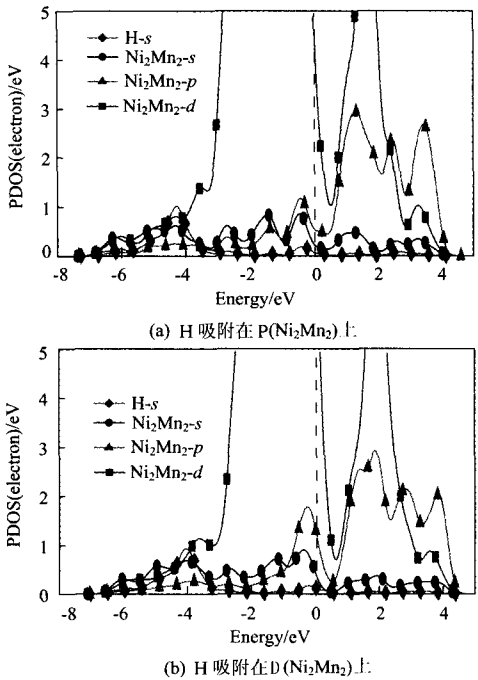


图 2 H 原子吸附在 Ni₂Mn₂/MgO 上时
H 原子与 Ni₂Mn₂ 的 PDOS 图

Fig. 2 The PDOS for H atom and Ni₂Mn₂ cluster
when H atom adsorbed on Ni₂Mn₂/MgO

活性组分 d 位置的 Ni 原子上方。孤立的 H₂ 分子的优化 H—H 键长度为 0.075 nm,吸附在 P(Ni₂Mn₂) 和 D(Ni₂Mn₂) 上,H—H 键的长度分别为 0.087 nm 和 0.085 nm. H₂ 在 P(Ni₂Mn₂) 和 D(Ni₂Mn₂) 上的吸附能分别为 -0.48 eV 和 -0.29 eV。可以看出,H₂ 在完美 MgO 表面负载 Ni₂Mn₂ 上的吸附能大于其在缺陷 MgO 负载的 Ni₂Mn₂ 表面的吸附能。比较 H₂ 在 Ni₄/MgO 表面的吸附能和 H₂ 吸附的键长,可以得出,将 Mn 加至 Ni₄/MgO 后,H₂ 在催化剂表面的吸附能增大,并且趋向于化学吸附。而我们先前的研究表明,H₂ 吸附在 Ni₂Co₂/MgO 表面是物理吸附^[26];也就是说,Ni/MgO 催化剂中加入 Co 以后,H₂ 的吸附并没有趋向于化学吸附。

当吸附在 P(Ni₂Mn₂) 和 D(Ni₂Mn₂) 上的顶位的 d 位置 Ni 原子上的 H₂ 解离成两个 H 原子时,过渡态结构如图 3 所示。在 P(Ni₂Mn₂) 表面,H₂ 解离的活化能垒为 0.73 eV,反应热为 -0.65 eV。在 D(Ni₂Mn₂) 上 H₂ 解离的相应的活化能和反应热分别为 0.53 eV 和 -1.06 eV。显然,H₂ 在 D(Ni₂Mn₂) 上解离的活化能低于在 P(Ni₂Mn₂) 上解离的活化能,此结果与 H₂ 在 Ni₄/MgO 上解离的结果一致^[26]。另一方面,Mn 的添加使 H₂ 解离的活化能增加。H₂ 解离的最终状态应为 H 和 H 的共吸附,如图 3 所示。两个 H 原子在 P(Ni₂Mn₂) 和

D(Ni₂Mn₂)上的共吸附能分别为-7.80 和-8.12 eV,列于表 3.可以看出,D(Ni₂Mn₂)上两个 H 原子的共吸附能大于其在 P(Ni₂Mn₂)上的共吸附能,此结果与 Ni₄/MgO 上两个 H 原子共吸附的结果一致,但是电荷转移量变化不明显。另一方面, Ni₂Mn₂/MgO 上两个 H 原子的共吸附能大于 Ni₄/

MgO 上两个 H 原子的共吸附能, Ni₂Mn₂/MgO 转移到两个 H 原子上的电荷总量也大于 Ni₄/MgO 上转移的电荷总量;这说明,当把 Mn 加入到 Ni/MgO 催化剂中时,金属与载体之间的相互作用降低,而两个 H 原子的共吸附能增大。

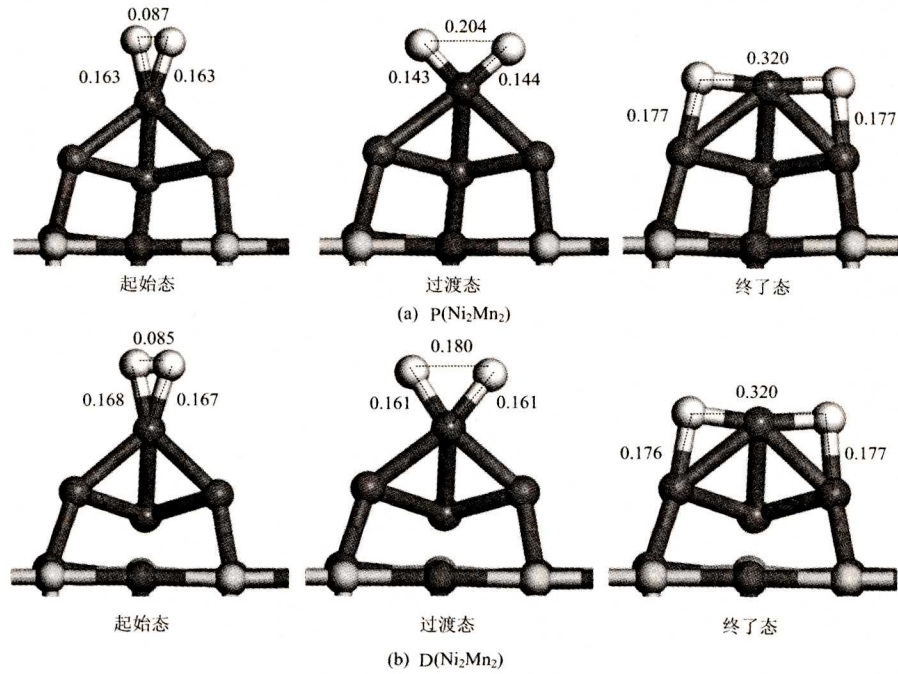


图 3 H₂ 在 P(Ni₂Mn₂), D(Ni₂Mn₂) 上解离的初始状态、过渡态和最终状态的几何结构侧视图(键长单位: nm)

Fig. 3 Side view of the geometry structures of the initial state, transition state, and final state for H₂ dissociation on P(Ni₂Mn₂) and D(Ni₂Mn₂)

表 3 两个 H 原子在 Ni₂Mn₂/MgO 和 Ni₄/MgO^[26] 上的共吸附能 E_{co-ads} 和相应的转移电荷

Table 3 The coadsorption energies E_{co-ads} for 2H atoms coadsorbed on Ni₂Mn₂/MgO and Ni₄/MgO as well as transferred Hirshfeld charges

项目		P(Ni ₂ Mn ₂)	D(Ni ₂ Mn ₂)	P(Ni ₄)	D(Ni ₄)
$E_{\text{co-ads}}/\text{eV}$		-7.80	-8.12	-6.29	-6.35
Hirshfeld 电荷/ e	2H	-0.22	-0.22	-0.18	-0.19
	Ni ₂ Mn ₂ or Ni ₄	-0.07	-0.07	-0.06	-0.23

从上述结果可以得出,添加 Mn 来调变 Ni/MgO 催化剂中金属-载体相互作用,导致 H₂ 解离的活化能垒提高,即不利于 H₂ 的解离。此结果与添加 Co 到 Ni/MgO 中的结果不一致;也就是说,Co 添加到 Ni/MgO 后, H₂ 解离的活化能降低^[26]。

2.4 H₂ 在 Ni₂Mn₂/MgO 上解离的 PDOS 分析

为了更好地理解负载型 NiMn 双金属催化剂上 H₂ 的解离过程,对 H₂ 解离过程进行了 PDOS 分析,如图 4 所示。

对于 H₂ 吸附的初始反应状态,在 P(Ni₂Mn₂) 和 D(Ni₂Mn₂) 上 H₂ 的 s-轨道和 Ni₂Mn₂ 簇的 s-, d-轨道重叠峰的位置约为-8.50 eV,表明 H₂ 与 Ni₂Mn₂ 之间有相互作用。在吸附解离过程中, H₂ 轨道的峰向费米能级移动。在过渡状态时, P(Ni₂Mn₂) 上 H₂ 的 s-轨道与 Ni₂Mn₂ 簇的 s-, d-轨道的重叠面积大于初始状态,重叠峰值在-3.50 eV 左右;而 D(Ni₂Mn₂) 上 H₂ 的 s-轨道与 Ni₂Mn₂ 簇的 s-, d-轨道的重叠面积也大于初始状态,但是重叠峰值在-4.50 eV 左右。显然 P(Ni₂Mn₂) 上重叠峰的上移大于 D(Ni₂Mn₂) 上,说明 H₂ 在 P(Ni₂Mn₂) 上解离的活化能高于在 D(Ni₂Mn₂) 上解离的活化能,这与前面计算的活化能结果一致。当 H₂ 完全解离生成两个共吸附的 H 原子时,两个 H 原子与活性组分在-4.00 eV 的能级附近有更强的键合状态,表明两个 H 原子最终共吸附状态为化学吸附。

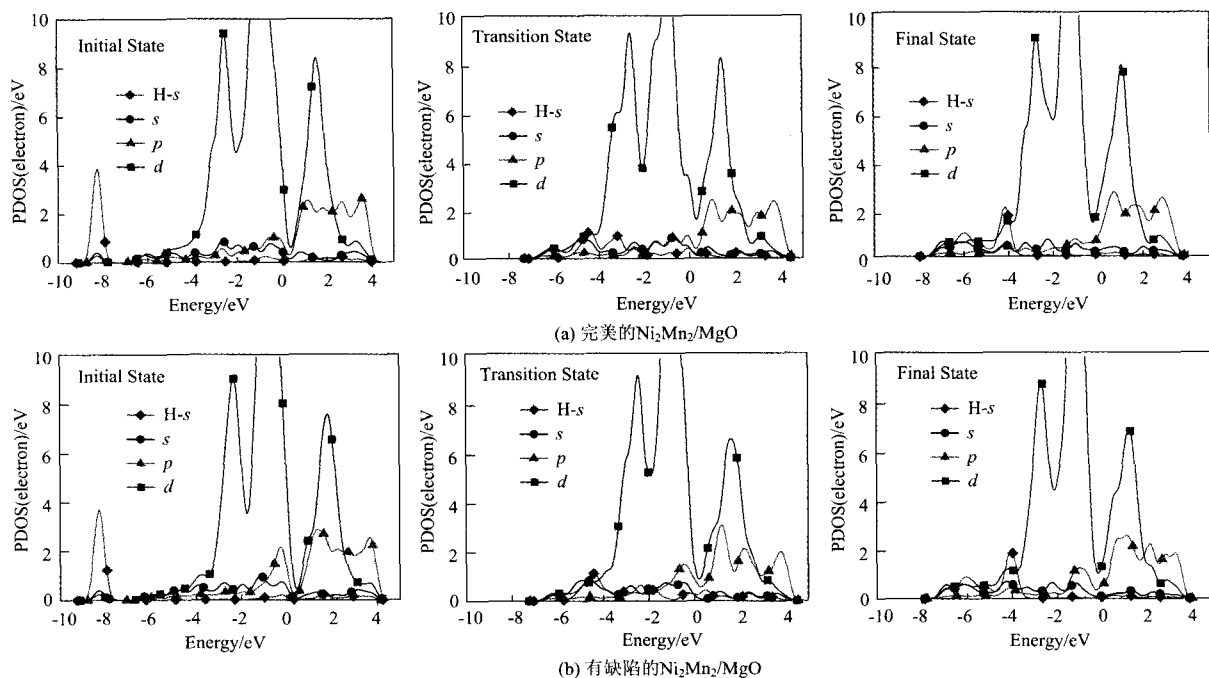


图 4 在 $\text{Ni}_2\text{Mn}_2/\text{MgO}$ 上 H_2 解离过程中 Ni_2Mn_2 和 H_2 的 PDOS 图

Fig. 4 The PDOS for Ni_2Mn_2 and H_2 in initial, transition and final states in H_2 dissociation process on $\text{Ni}_2\text{Mn}_2/\text{MgO}$

3 结论

在本工作中,基于 DFT 方法在电子水平上研究了 Ni_2Mn_2 与完美和有缺陷的 $\text{MgO}(001)$ 间的相互作用及该相互作用对 H 吸附和 H_2 解离的影响,得到了如下结论:

1) Ni_2Mn_2 与有缺陷 MgO 的相互作用大于 Ni_2Mn_2 和完美面 MgO 的相互作用;这表明氧空位的存在增加了 Ni_2Mn_2 与 MgO 表面之间的相互作用。

同时,有缺陷的 MgO 负载的 Ni_2Mn_2 催化剂比完美 MgO 负载的 Ni_2Mn_2 催化剂上 H 原子的吸附能力较强, H_2 解离能力也较强;说明改变载体,就能改变 $\text{Ni}_2\text{Mn}_2/\text{MgO}$ 催化剂上物种的吸附和解离能力。

2) 当向 Ni/MgO 催化剂中加入 Mn 时,金属-载体相互作用减弱,催化剂对 H 的吸附能力增强,但是催化剂上 H_2 解离能力降低。这说明在 Ni/MgO 催化剂中加入第二种金属 Mn,可以改变催化剂上物种的吸附能力和解离能力。

参考文献:

- [1] USMAN M. Microemulsion based synthesis of Ni/MgO catalyst for dry reforming of methane[J]. Rsc Adv, 2016, 6(44): 38277-38289.
- [2] HU Y H, Ruckenstein E. Binary MgO -based solid solution catalysts for methane conversion to syngas[J]. Catal Rev, 2002, 44(3): 423-453.
- [3] HOSSAIN M M, SEDOR K E, DE LASA H I. Co-Ni/ Al_2O_3 oxygen carrier for fluidized bed chemical-looping combustion: desorption kinetics and metal-support interaction[J]. Chem Eng Sci, 2007, 62(18): 5464-5472.
- [4] TOMIYAMA S, TAKAHASHI R, SATO S. Preparation of Ni/SiO_2 catalyst with high thermal stability for CO_2 -reforming of CH_4 [J]. Appl Catal A Gen, 2003, 241(1): 349-361.
- [5] 王锐, 刘雪斌, 陈燕馨, 等. 金属-载体相互作用对 CH_4/CO_2 重整反应中 Rh 基催化剂抗积炭性能的影响[J]. 催化学报, 2007, 28(10): 865-869.
WANG Rui, LIU Xuebin, CHEN Yanxin, et al. Effect of metal-support interaction on coking resistance of Rh-based catalysts in CH_4/CO_2 reforming [J]. Chinese J Catal, 2007, 28(10): 865-869.
- [6] CAO D B, LI Y W, WANG J, et al. Mechanism of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ support in CO_2 reforming of CH_4 : a density functional theory study [J]. J Phys Chem C, 2010, 115(1): 225-233.
- [7] MIAO B, MA S S K, WANG X, et al. Catalysis mechanisms of CO_2 and CO methanation[J]. Catal Sci Technol, 2016, 6(12): 4048-4058.
- [8] FAJIN J L C, GOMES J R B, DS CORDEIRO M N. Mechanistic study of carbon monoxide methanation over pure and rhodi-

- um-orruthenium-doped nickel catalysts[J]. *J Phys Chem C*, 2015, 119(29):16537-16551.
- [9] CRNIVEC I G O, DJINOVIC P, ERJAVEC B, et al. Effect of synthesis parameters on morphology and activity of bimetallic catalysts in CO₂-CH₄ reforming[J]. *Chem Eng J*, 2012, 207(10):299-307.
- [10] 阎瑞霞, 刘红艳, 王宝俊. NiMn 双金属和 γ -Al₂O₃ 的相互作用及对 CO₂ 吸附的影响[J]. *煤炭转化*, 2012, 35(4):84-88.
YAN Ruixia, LIU Hongyan, WANG Baojun. Interaction of NiMn with γ -Al₂O₃ surface and effects on the adsorption of CO₂ coal conversion, 2012, 35(4):84-88.
- [11] YAO L, ZHU J, PENG X, et al. Comparative study on the promotion effect of Mn and Zr on the stability of Ni/SiO₂ catalyst for CO₂ reforming of methane[J]. *Int J Hydrogen Energ*, 2013, 38(18):7268-7279.
- [12] SEOK S H, CHOI S H, PARK E D, et al. Mn-promoted Ni/Al₂O₃ catalysts for stable carbon dioxide reforming of methane [J]. *J Catal*, 2002, 209(1):6-15.
- [13] VALDEN M, LAI X, GOODMAN D W. Onset of catalytic activity of gold clusters on titania with the appearance of non-metallic properties[J]. *Science*, 1998, 281(5383):1647-1650.
- [14] KIM H Y, LEE H M, HENKELMAN G. CO oxidation mechanism on CeO₂-supported Au nanoparticles[J]. *J Am Chem Soc*, 2012, 134(3):1560-1570.
- [15] WANG Y, FLOREZ E, MONDRAGON F, et al. Effects of metal-support interactions on the electronic structures of metal atoms adsorbed on the perfect and defective MgO(100) surfaces [J]. *Surf Sci*, 2006, 600(9):1703-1713.
- [16] SVELLE S, TUMA C, ROZANSKA X, et al. Quantum chemical modeling of zeolite-catalyzed methylation reactions; toward chemical accuracy for barriers[J]. *J Am Chem Soc*, 2008, 131(2):816-825.
- [17] VAN SPEYBROECK V, VAN DER MYNSBRUGGE J, VANDICHEL M, et al. First principle kinetic studies of zeolite-catalyzed methylation reactions[J]. *J Am Chem Soc*, 2010, 133(4):888-899.
- [18] YANG Z, WU R, ZHANG Q, et al. Adsorption of Au on an O-deficient MgO(001) surface[J]. *Phys Rev B*, 2002, 65(15):155407(1-8).
- [19] ZHU J, FARMER J A, RUZYCKI N, et al. Calcium adsorption on MgO(100): energetics, structure, and role of defects[J]. *J Am Chem Soc*, 2008, 130(7):2314-2322.
- [20] MI Y Y, WANG S J, DONG Y F, et al. Evolution of fermi level position and schottky barrier height at Ni/MgO(001) interface[J]. *Surf Sci*, 2005, 599(1):255-261.
- [21] MATVEEV A V, NEYMAN K M, PACCHIONI G, et al. Density functional study of M₄ clusters (M=Cu, Ag, Ni, Pd) deposited on the regular MgO(001) surface[J]. *Chem Phys Letters*, 1999, 299(6):603-612.
- [22] LOPEZ N, PANIAGUA J C, ILLAS F. Controlling the spin of metal atoms adsorbed on oxide surfaces; Ni on regular and defective sites of the MgO(001) surface [J]. *J Chem Phys*, 2002, 117(20):9445-9451.
- [23] GATES B C. Supported metal clusters; synthesis, structure, and catalysis [J]. *Chem Rev*, 1995, 95:511-522.
- [24] ARGO A M, ODZAK J F, LAI F S, et al. Observation of ligand effects during alkene hydrogenation catalysed by supported metal clusters[J]. *Nature*, 2002, 415(6872):623-626.
- [25] XU Z, XIAO F S, PURNELL S K, et al. Size-dependent catalytic activity of supported metal clusters[J]. *Nature*, 1994, 372(6504):346-348.
- [26] LI K, LIU H, ZHANG R, et al. Interaction between bimetal cluster NiCo₂ and MgO and its effect on H adsorption and H₂ dissociation; A DFT study [J]. *Appl Surf Sci*, 2016, 390:7-16.

(编辑:张红霞)