

助剂P对Ni-Al-O催化剂乙烷氧化脱氢性能的影响

李东^{1,2} 宋佳欣^{1,2} 孔莲^{*2} 赵震^{*1,2}

(¹中国石油大学(北京)重油国家重点实验室,北京 102249)

(²沈阳师范大学化学化工学院,能源与环境催化研究所,沈阳 110034)

摘要: 通过一锅水热法制备了一系列磷改性Ni-Al-O催化剂(P_x-Ni-Al-O),以O₂为氧化剂,评价了系列催化剂的乙烷氧化脱氢制乙烯性能。结果表明,助剂P的掺入不仅可以减小NiO晶粒的尺寸,还影响了Ni和Al之间的相互作用。在350~475 °C的温度范围内,P改性Ni-Al-O催化剂上乙烯选择性均高于未改性的催化剂,且适量P的引入还可以提高乙烷转化率。当反应温度为475 °C时,P_{0.15}-Ni-Al-O催化剂上乙烯选择性和收率分别为61.4%和31.9%。此外,P改性后的催化剂表现出较强的抗积碳性能,连续反应22 h不失活。

关键词: 水热法; 助剂P; Ni-Al-O催化剂; 乙烷氧化脱氢

中图分类号: O643.36 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2023)04-0637-12

DOI: 10.11862/CJIC.2023.023

Effect of P promoter on the oxidative dehydrogenation of ethane over Ni-Al-O catalysts

LI Dong^{1,2} SONG Jia-Xin^{1,2} KONG Lian^{*2} ZHAO Zhen^{*1,2}

(¹State Key Laboratory of Heavy Oil, China University of Petroleum, Beijing 102249, China)

(²College of Chemistry and Chemical Engineering, Institute of Catalysis for Energy and Environment, Shenyang Normal University, Shenyang 110034, China)

Abstract: A series of phosphorus-modified Ni-Al-O catalysts (P_x-Ni-Al-O) were prepared by the one-pot hydrothermal method. The performance of the oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene over series catalysts was evaluated by using O₂ as an oxidant. The results showed that the P incorporation can not only reduce the crystallite sizes of NiO, but also affect the interaction between Ni and Al. In the temperature range of 350-475 °C, the selectivities towards ethylene over P-modified Ni-Al-O catalysts were higher than those over the unmodified catalyst, and the addition of the appropriate amount of P could also improve the ethane conversion. The selectivity and yield of ethylene over the P_{0.15}-Ni-Al-O catalyst were 61.4% and 31.9% at 475 °C, respectively. Moreover, the P-modified catalyst showed a strong resistance to carbon deposition and remained the catalytic performance for 22 h after a continuous reaction.

Keywords: hydrothermal method; promoter P; Ni-Al-O catalyst; oxidative dehydrogenation of ethane

近年来,原油价格波动较大,天然气可采储量增加,页岩气、可燃冰等勘探和开采速度加快,这促使研究者将目光转向了如何高效地将这些资源中

丰富的低碳烷烃转化为低碳烯烃的研究^[1-2]。乙烯作为重要的化工原料,可以用于合成多种精细化学品、聚乙烯塑料等。截至2018年底,全球乙烯的需

收稿日期:2022-09-22。收修改稿日期:2023-01-10。

国家自然科学基金项目(No.92145301,91845201,22002093)、辽宁省教育厅科研项目(No.LQN202006)、中国石油大学(北京)重质油国家重点实验室、沈阳师范大学能源与环境催化工程技术研究中心、辽宁省高校科技重大平台、辽宁省油气资源高效转化与清洁利用重点实验室和辽宁省油气资源高效转化与清洁利用工程研究中心资助。

*通信联系人。E-mail: zhenzhao@cup.edu.cn, zhaozhen@synu.edu.cn, konglian0907@163.com

求量每年约 1.75 亿吨,但仍以每年 500 万~600 万吨的速度逐年增加。目前,乙烯的生产主要是通过石脑油、乙烷的蒸汽裂解,这是极其耗能且对生产设备有较高要求的工艺过程^[3-4]。相较于热裂解路线,乙烷氧化脱氢制乙烯(ODHE)反应不受热力学平衡的限制,且催化剂在 O₂^[5-6]、CO₂^[7-8]和 N₂O^[9-10]等氧化剂的存在下也可避免积碳失活,反应还可以在较低的反应温度下进行,因而被认为是一条节能环保且低成本的工艺路线。但是在临氧条件下,乙烷和乙烯容易发生深度氧化反应生成 CO_x,这就使得高活性与高选择性难以同时获得。因此,如何提高乙烯的收率仍是 ODHE 反应进一步应用所面临的重难点。

近年来, NiO 基催化剂因其良好的低温 ODHE 性能而从众多催化剂体系中脱颖而出^[11-13]。早在 1994 年, Martin 等就发现了 NiO 可以在较低温度催化乙烷转化为乙烯^[14]。至此以后,有关 NiO 基催化剂应用于 ODHE 反应报道如雨后春笋般涌现出。研究表明,体相 NiO 催化剂中富含非选择性的氧物种,但其乙烯选择性较差,而助剂改性则是一种行之有效的提高 NiO 催化剂上乙烯选择性的方法。然而,制备方法^[13,15]和助剂种类^[11,16]对 NiO 基催化剂的 ODHE 性能有明显的影响。比如, Heracleou 等研究发现在 Ni-M 复合金属氧化物中 Mⁿ⁺ 离子的价态对其物理化学性质和催化性能影响较大:低价态/等价态离子掺杂会增加 NiO 中非化学计量氧物种的量,而高价态离子作为电子供体,可以减少 NiO 中亲电 O⁻ 物种的含量,还可以增强与氧的键合能力^[9,16-20]。Ni-M-O 催化剂中亲电氧物种的含量与乙烯选择性存在明显的相关性,亲电氧物种的含量越高,乙烯选择性越低,反之。尽管大量的努力被付出,目前仍只有 Ni_{0.85}Nb_{0.15}O_x 催化剂获得了较高的乙烯收率, 400 °C 时乙烯产率约 46%。近来, Zhou 等发现以层状双金属氢氧化物(LDH)为前驱体有利于提高 Ni₃Al-MO 催化剂中 NiO 的分散度和良好的 Al³⁺ 离子掺入,从而提高孤立亲电 O⁻ 物种的含量^[9,21]。以 N₂O 为氧化剂时,可以获得约 100% 的乙烯选择性。考虑到 Ni-Al-O 体系的制备简单性和可观的 ODHE 性能,我们拟通过加入一些合适的助剂来进一步提高其催化剂性能。早期的研究发现,非金属 P 改性可以提高相关催化剂的低碳烷烃氧化脱氢活性和产物选择性^[22-29]。比如, Maiti 等^[30]通过密度泛函理论(DFT)计算表明,表面磷化 SiO₂ 和 Al₂O₃ 中存在的 P 可将乙烷氧化脱氢速控步的活化势垒降低约 41.84 kJ·

mol⁻¹。针对纳米 Co₃O₄ 催化剂, P 的加入可以大大减小其晶粒尺寸,从而使得改性后的催化剂具有更高的丙烷转化率和丙烯选择性^[22]。也有研究发现添加一定的 P 可以降低 NiO 中 O⁻ 物种的浓度和迁移率,从而影响了其 ODHE 性能^[28]。

上述研究表明,助剂 P 的添加有望对 Ni-Al-O 催化体系的 ODHE 性能产生积极的影响。我们采用一锅水热法成功制备了 P 改性 Ni-Al-O 催化剂,并以 O₂ 作为氧化剂对其进行了 ODHE 反应性能评价。系统考察了 P 掺杂量对催化剂结构和催化性能的影响,同时对比研究了未改性和改性催化剂之间性能的差异,以期研制高性能 NiO 基催化剂提供新的思路。

1 实验部分

1.1 试剂

本实验所用的试剂均是分析纯,均未进一步纯化。六水合硝酸镍(Ni(NO₃)₂·6H₂O)、无水乙醇(EtOH)、聚乙二醇 4000(PEG-4000)、磷酸二氢铵(NH₄H₂PO₄)和硝酸(HNO₃)均购自国药集团化学试剂有限公司;异丙醇铝(Al(O-*i*-Pr)₃)购于上海阿拉丁生化科技股份有限公司。

1.2 P_x-Ni-Al-O 催化剂的制备

采用水热法制备了系列 P 掺杂的 P_x-Ni-Al-O 催化剂(Ni、Al 物质的量之比为 0.8; P、Ni 物质的量之比分别为 0、0.05、0.15 和 0.25),具体制备过程如下:首先称取 2.0 g PEG-4000 和 2.3 g Ni(NO₃)₂·6H₂O 加入到 20 mL EtOH 中,搅拌形成澄清透明的绿色溶液,记为 A 溶液。同时将 2.0 g Al(O-*i*-Pr)₃ 和 3.2 mL HNO₃ 加入另外的 20 mL EtOH 中,搅拌至透明澄清溶液,记为 B 溶液。将 A 溶液缓慢滴加到 B 溶液中,混合均匀后加入计算量的 NH₄H₂PO₄,继续于室温反应 4 h,然后将上述混合溶液转入水热反应釜中于 100 °C 晶化 48 h。所得的产物通过离心、反复洗涤后于 80 °C 烘箱中干燥 12 h,然后在 550 °C 焙烧 6 h (升温速率 1 °C min⁻¹)得到 P_x-Ni-Al-O 催化剂,其中 *x* 代表 P、Ni 物质的量之比。

1.3 催化剂的 ODHE 性能评价

在常压下的固定床反应系统(南京皓尔普)上对系列 P_x-Ni-Al-O 催化剂的 ODHE 性能进行了测试。具体测试过程:将 300 mg 催化剂(60~80 目)和 700 mg 石英砂混合后装入石英反应管(内径 id=6 mm),然后引入反应混合气(V_{N₂}:V_{O₂}:V_{C₂H₆}=8:1:1,总流量 F_{total}=

30 mL·min⁻¹) 在 350~475 °C 范围内(每 25 °C 采一次样) 进行 ODHE 性能评价。采用安捷伦气相色谱仪(GC Angilent technology 7890 B)对反应物和产物进行在线分析, Porapak Q 和 MolSieve 5A 色谱柱配以热导检测器(TCD)对 O₂、N₂、CO 和 CO₂ 进行分析, HP-FFAP 和 HP-PLOT Q 色谱柱配备氢火焰离子化检测器(FID)对 C₂H₆ 和 C₂H₄ 进行分析。石英砂和空管在 475 °C 并没有明显的反应活性, 表明在此温度下气相反应可以忽略不计。

1.4 催化剂表征

广角 X 射线衍射(XRD)分析在日本理学 RIGAKU Ultima IV 型 X 射线衍射仪上进行, 辐射源为 Cu K α 射线($\lambda=0.154\ 06\ \text{nm}$), 管电压和管电流分别为 40 kV 和 40 mA, 扫描角度 10°~90°, 扫描速度 5 (°)·min⁻¹, 扫描范围 $2\theta=10^\circ\sim90^\circ$ 。在 Micromeritics ASAP 2460 型物理吸附仪上对催化剂的表面积和孔结构进行了测试。首先, 将 150 mg 样品于 300 °C 真空预处理 3 h, 然后用 N₂ 做吸附质, 在 -196 °C 进行吸附, 再分别采用 BET(Brunauer-Emmett-Teller)和 BJH(Barrett-Joyner-Halenda)方法计算样品的比表面积和孔径。采用 Thermo Fisher 公司的 X 射线光电子能谱仪(XPS, X 射线源: Al K α)对 P、Ni 和 O 的价态进行了分析。选择 285.0 eV 的 C1s 作为 Ni2p、O1s 和 P2p 结合能分析的内标。催化剂的形貌在 ZEISS Gemini 300 场发射扫描电子显微镜(SEM)上进行表征, 工作电压 5.00 kV。

氢气-程序升温还原/氧气-程序升温氧化(H₂-TPR/O₂-TPO)实验在天津先权 TP-5080D 自动多用吸附仪上进行, 采用热导检测器。将 50 mg 催化剂在 300 °C Ar 气氛下预处理 30 min 后降至室温, 切入 10% H₂-Ar/2% O₂-He 气体(30 mL·min⁻¹)吹扫直至基线平稳, 再以 10 °C·min⁻¹ 的升温速率升至目标温度。

在天津先权 TP-5080D 全自动多用吸附仪上进

行了 NH₃ 程序升温脱附(NH₃-TPD)实验。100 mg 样品首先在 He 气(30 mL·min⁻¹)中于 300 °C 预处理 30 min, 然后降温至 50 °C 后切换为吸附气体(30 mL·min⁻¹), 直至吸附饱和后切入 He 吹扫 1 h, 然后以 10 °C·min⁻¹ 的速率升温到目标温度开始脱附, 使用热导检测器进行检测。

准原位 Raman 光谱(*in-situ* Raman)表征在 Horiba LabRam HR Evolution 拉曼光谱仪上进行, 采用 50×物镜进行激光共聚焦, 波长为 325 nm, 扫描范围为 100~2 000 cm⁻¹。在测试之前, 拉曼光谱仪用硅片校准。具体操作如下: 首先将适量的催化剂置于原位拉曼池中, 并在 425 °C 纯 N₂ 气氛(30 mL·min⁻¹)中预处理 30 min, 除去催化剂表面吸附的水分和多余杂质。然后, 切换到氧化气氛(O₂/N₂, 1:9, V/V), 再切换为还原气氛(C₂H₆/N₂, 1:9, V/V)进行测试, 每一步稳定一段时间后采集谱图。

2 结果与讨论

2.1 催化性能评价

表 1 总结了在 350 和 450 °C 时系列 P_x-Ni-Al-O 催化剂催化 ODHE 反应性能。可以看出, 在给定的反应条件下空管的反应可以忽略不计。将 P 改性 Ni-Al-O 催化剂应用于 ODHE 反应, 350 °C 时仅有 C₂H₄ 和 CO₂ 产生, 而温度为 450 °C 时还有痕量的 CH₄ 生成。未加 P 改性的 Ni-Al-O 催化剂具有良好的乙烷氧化活性, 但是产物中 CO₂ 的占比相对较高。随着 P 元素的添加, P_x-Ni-Al-O 催化剂上乙烷转化率变化不大, 但是乙烯选择性明显提高, 尤其是低温条件下乙烯选择性提高幅度较大(76.6% → 90.5%)。当 $x=0.15$ 时, 乙烷转化率达到最大值; 继续增加 x , 乙烷转化率降低, 而乙烯选择性反而增加。

图 1A~1C 显示了不同 P 含量的 P_x-Ni-Al-O 催化剂上 ODHE 性能随反应温度的变化关系, 随着温度

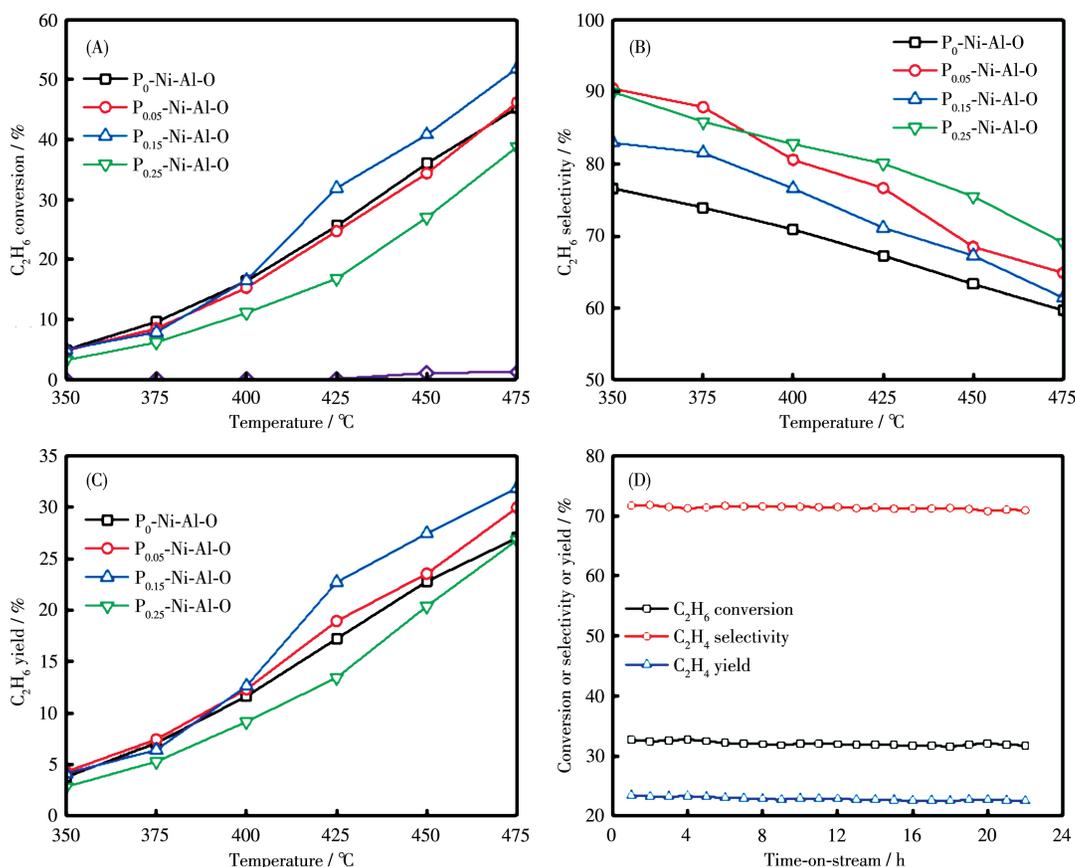
表 1 350 和 450 °C 时 P_x-Ni-Al-O 催化剂的 ODHE 反应性能
Table 1 ODHE reaction performance of P_x-Ni-Al-O catalysts at 350 and 450 °C

Sample	350 °C					450 °C				
	Conv. / %	Sel. of C ₂ H ₄ / %	Sel. of CO ₂ / %	Sel. of CH ₄ / %	Yield of C ₂ H ₄ / %	Conv. / %	Sel. of C ₂ H ₄ / %	Sel. of CO ₂ / %	Sel. of CH ₄ / %	Yield of C ₂ H ₄ / %
Blank	—	—	—	—	—	1.0	3.8	96.2	0	0.04
P ₀ -Ni-Al-O	4.9	76.6	26.1	0	3.8	36.0	63.3	36.6	0.1	22.8
P _{0.05} -Ni-Al-O	4.8	90.5	9.5	0	4.3	34.4	68.5	31.3	0.2	23.6
P _{0.15} -Ni-Al-O	5.0	83.0	17.0	0	4.2	41.0	67.0	33.0	0	27.5
P _{0.25} -Ni-Al-O	3.6	90.0	10.0	0	3.2	27.0	75.5	24.4	0.1	20.4

的升高,乙烷转化率增大,而乙烯选择性降低。如图1A所示,在整个温度范围内,相较于纯的 P_0 -Ni-Al-O催化剂, $P_{0.05}$ -Ni-Al-O和 $P_{0.25}$ -Ni-Al-O催化剂上乙烷转化率略微降低;而 $P_{0.15}$ -Ni-Al-O催化剂在 $T > 400$ °C后乙烷转化率反而优于 P_0 -Ni-Al-O催化剂,当 $T=475$ °C时,获得最高乙烷转化率(51.9%)。此外,P改性后的催化剂上乙烯选择性有所提高,特别是当反应温度较低时提升效应更明显(图1B)。总的来说,P改性Ni-Al-O催化剂由于具有更高的乙烯选择性,因而提高了乙烯的产率, $P_{0.15}$ -Ni-Al-O催化剂在475 °C时获得了31.9%的乙烯收率(图1C)。图1D绘制了在425 °C下测定的 $P_{0.15}$ -Ni-Al-O催化剂上ODHE性能随时间的变化关系图。该催化剂的初始乙烷转化率和乙烯选择性分别为31.9%和71.2%,结果

显示在22 h的运行时间内,乙烷的转化率和乙烯的选择性基本保持稳定,表明该催化剂具有较好的催化稳定性。

图2A呈现了温度对 $P_{0.15}$ -Ni-Al-O催化剂上产物分布的影响。由图可知,乙烷转化率随温度升高急剧增大,说明高温有利于乙烷C—H键的活化与转化;但是乙烯选择性则呈现相反的趋势,温度越高,副产物 CO_2 的产量越大,甚至在高于425 °C时生成了痕量的甲烷,这可能是乙烷在高温下发生了裂解反应。同时结合表1所列的数据可以得出,在相同测试条件下,不同P含量的 P_x -Ni-Al-O催化剂上甲烷分布无较大的改变,说明该副产物甲烷可能仅是温度驱使的产物,而与催化剂种类没有明显的相关性。



Reaction conditions: Reaction temperature=425 °C, $V_{C_2H_6}:V_{O_2}:V_{N_2}=1:1:8$, $W/F=0.6$ g·mL⁻¹·s

(where W/F is the contact time, W is mass, F is the total gas flow)

图1 P_x -Ni-Al-O催化剂上催化性能随温度变化的关系图:乙烷转化率(A);乙烯选择性(B);乙烯收率(C);425 °C时 $P_{0.15}$ -Ni-Al-O催化剂催化性能与反应时间的关系图(D)

Fig.1 Relationship between the catalytic performance and temperature over P_x -Ni-Al-O catalyst: C_2H_6 conversion (A); C_2H_4 selectivity (B); C_2H_4 yield (C); Effect of reaction time on the ODHE performance over $P_{0.15}$ -Ni-Al-O catalyst at 425 °C (D)

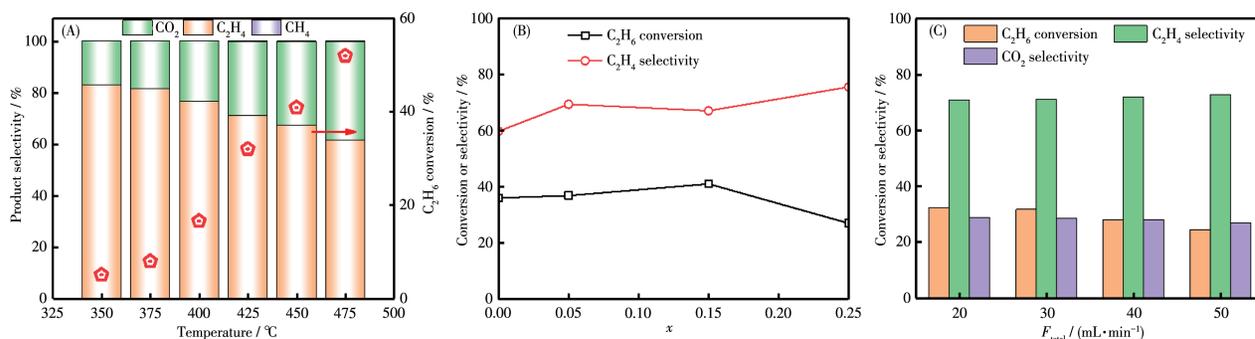


图2 反应温度对 $P_{0.15}$ -Ni-Al-O催化剂产物分布的影响(A); 450 °C时P含量对 P_x -Ni-Al-O催化剂ODHE性能的影响(B); 425 °C时不同空速下 $P_{0.15}$ -Ni-Al-O催化剂催化ODHE性能(C)

Fig.2 Effect of reaction temperature on product distribution over $P_{0.15}$ -Ni-Al-O catalyst (A); Effect of P contents on ODHE performance over P_x -Ni-Al-O catalysts at 450 °C (B); ODHE performance over $P_{0.15}$ -Ni-Al-O catalyst at 425 °C at different space velocities (C)

P掺杂量对 P_x -Ni-Al-O催化剂ODHE性能的影响呈现在图2B中,结果显示乙烷转化率和乙烯选择性与P的掺杂量密切相关。P的引入有助于乙烯选择性的提高,从63.3%提高至75.5%;但是过量的P反而会使得乙烷转化率减小,从36.0%减小至27.0%。实验结果表明:适量的P引入可以有效地提升Ni-Al-O催化剂上乙烯选择性,但过量的P加入则会抑制催化剂活化乙烷的能力,25%的P改性可以获得高的乙烯收率。

为了进一步考察 P_x -Ni-Al-O催化剂在高空速下的运行能力,我们调变了反应气的体积比,在425 °C时测试了 $P_{0.15}$ -Ni-Al-O催化剂在不同空速条件下的ODHE性能,并将结果绘制于图2C中。如图所示,随着反应空速增大,乙烷转化率从32.4%降低至24.5%,而乙烯选择性略微增加(70.9% → 72.8%),CO₂选择性也由28.9%降低至27.0%,整个反应过程没有CO生成。从这些数据可以得出,P改性Ni-Al-O催化剂即使在较高空速条件下也可以获得良好的催化结果。

2.2 催化剂的表征

不同P掺杂量的 P_x -Ni-Al-O的XRD图如图3所示。对于所有样品,均只观察到归属于立方NiO的衍射峰,其中 $2\theta=36.8^\circ$ 、 43.6° 和 63.5° 处衍射峰分别对应(101)、(012)和(110)晶面,未检测到P、Al及其氧化物所对应的衍射峰,表明P和Al物种可能是进入到NiO晶格中或以无定型和高分散的形式存在于NiO的表面或晶格中^[30]。值得注意的是,随着P的加入,归属于NiO的衍射峰强度降低且逐渐宽化,表明P的添加不仅影响了Ni-Al-O的结晶度,还改变了样

品中NiO的晶粒尺寸。表2列出了Jade软件直接计算的NiO的晶粒尺寸,可以看出P掺杂在一定程度上抑制了NiO颗粒的生长,从而减小了NiO的颗粒尺寸;且不同P含量的样品呈现出不同的晶粒尺寸, $P_{0.15}$ -Ni-Al-O催化剂具有最小的NiO晶粒尺寸,仅为23 nm。

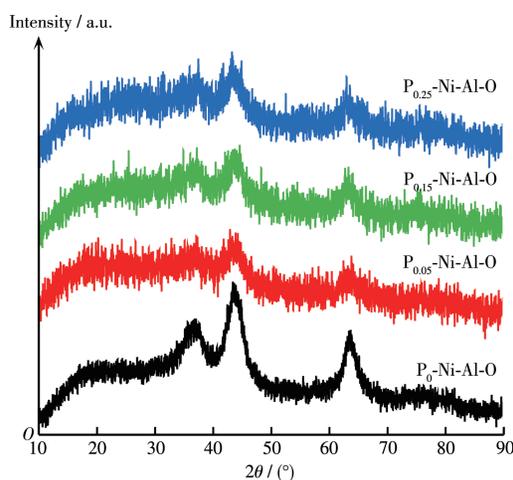
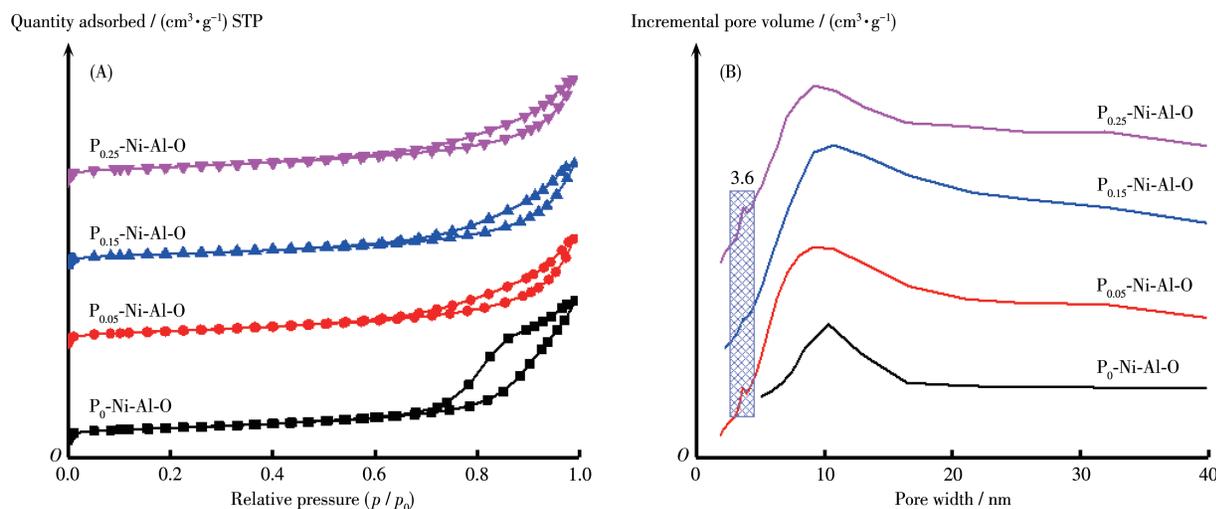


图3 不同P掺杂量的 P_x -Ni-Al-O催化剂的广角XRD图
Fig.3 Wide-angle XRD patterns of P_x -Ni-Al-O catalysts with different P contents

为了分析 P_x -Ni-Al-O催化剂的比表面积和孔结构,进行了N₂吸附-脱附表征,相应的结果如图4所示。从图4A的吸附-脱附等温线可知:所有样品均在 $p/p_0=0.7\sim 1.0$ 处呈现出IV型等温线和H3型回滞环,这意味着所合成的催化剂具有由颗粒堆积而成的介孔结构。随着P掺杂量的增加,滞后环所包围的面积减小,且逐渐被拉长,表明P改性后的催化剂表面是不规则的。另外,从孔径分布曲线(图4B)可

表2 P_x -Ni-Al-O 催化剂的物理化学性质Table 2 Physical and chemical properties of P_x -Ni-Al-O catalysts

Sample	Specific surface area / ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Pore volume / ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	Average pore size / nm	Average crystalline size / nm
P_0 -Ni-Al-O	293	1.3	12.1	34
$P_{0.05}$ -Ni-Al-O	300	1.0	12.0	29
$P_{0.15}$ -Ni-Al-O	305	1.0	11.8	23
$P_{0.25}$ -Ni-Al-O	315	0.9	11.3	31

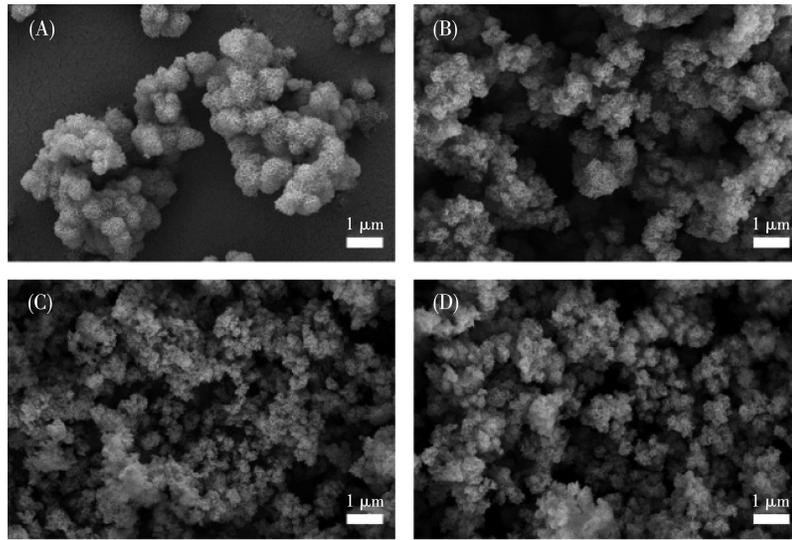
图4 P_x -Ni-Al-O 催化剂的 N_2 吸附-脱附等温线 (A) 和孔径分布 (B)Fig. 4 N_2 adsorption-desorption isotherms (A) and pore size distributions (B) of P_x -Ni-Al-O catalysts

知除纯的 P_0 -Ni-Al-O 外,所有 P_x -Ni-Al-O 催化剂的孔径分布都较宽,且在 3.6 nm 出现一个新的孔分布,说明催化剂中形成了 2 种孔结构,表明 P 元素的引入对催化剂的孔道结构有一定的影响。 P_x -Ni-Al-O 催化剂的比表面积、平均孔径和孔体积计算结果如表 2 所示。在所有催化剂中纯的 P_0 -Ni-Al-O 比表面积最小($293 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$),平均孔径最大(12.1 nm)。随着 P 掺杂量的增加,样品的比表面积略微增大, $P_{0.25}$ -Ni-Al-O 催化剂的比表面积最大,为 $315 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$;但是孔径和孔容则出现了轻微的下。上述结果表明 P 的掺杂似乎可以在一定程度上抑制 NiO 颗粒的生长,而 P 改性后催化剂表面积的增大可能是由 NiO 晶粒尺寸的减小引起的。一般来说,大的比表面积和小的晶粒有利于活性位点与反应物的相互作用,一定程度上可以提高催化剂的 ODHE 性能。

为了获得 P 改性 Ni-Al-O 的微观形貌信息,对其进行了 SEM 表征,如图 5 所示。纯的 P_0 -Ni-Al-O 催化剂具有花状的球形结构,而这种球形结构又是由大量表面粗糙的纳米片堆积而成(图 5A);掺杂 P 之后,样品仍然保持了球形的花状形貌,但发生了严

重团聚,且花球的直径随着 P 掺杂量的增加明显减小(图 5B~5D),花簇的直径大小顺序为 P_0 -Ni-Al-O > $P_{0.05}$ -Ni-Al-O > $P_{0.25}$ -Ni-Al-O > $P_{0.15}$ -Ni-Al-O。这种直径更小的多级结构可以为反应物的吸附和产物的脱附提供足够的活性位点,并可以使气体高效地扩散,从而提高产物的选择性。

为了研究 P 掺杂对 Ni-Al-O 催化剂还原性的影响,对系列 P_x -Ni-Al-O 催化剂进行了 H_2 -TPR 分析(测试温度范围:100~950 $^{\circ}\text{C}$),结果如图 6 所示。由图可得,所有催化剂主要存在 2 个还原峰:一个是低温区较弱的氢耗峰,一个是高温区强的宽峰,表明样品中主要存在 2 种氧物种。对于纯的 P_0 -Ni-Al-O 催化剂,其主要的还原峰位于 689 $^{\circ}\text{C}$,该峰归属于 Ni—O—Al 的还原^[31],此温度明显高于文献报道的体相 NiO 的还原温度(约 400 $^{\circ}\text{C}$)^[32],这可能是由于 Al^{3+} 离子进入到了 NiO 的晶格中形成了 Ni-Al 固溶体,从而使得 NiO 更难还原。而对于 P 改性的 Ni-Al-O 催化剂,可以发现还原温度有所降低且峰宽更大,表明 Ni-Al-O 催化剂经 P 改性之后氧物种的还原能力变强,且峰强度也有所变化,低温峰强度增加,而高温



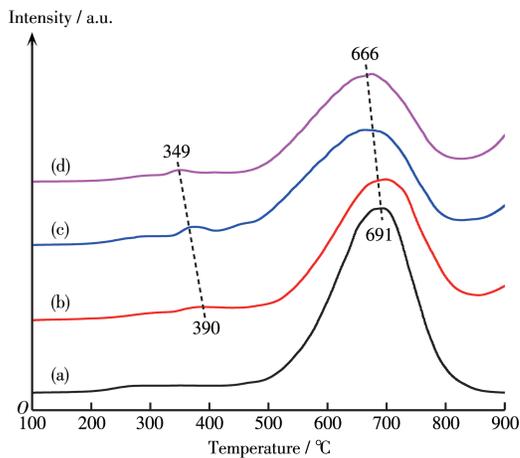
(A) P₀-Ni-Al-O; (B) P_{0.05}-Ni-Al-O; (C) P_{0.15}-Ni-Al-O; (D) P_{0.25}-Ni-Al-O

图5 P_x-Ni-Al-O催化剂的低倍SEM照片

Fig.5 SEM images with a low magnification of P_x-Ni-Al-O catalysts

还原峰强度减弱。P改性Ni-Al-O催化剂在低温的氢耗峰可归属于Ni—O—Ni的还原,随着P掺杂量从0.05增加至0.25,该还原峰温度从390℃偏移至349℃,可能是由于过多P的引入使得P与Al之间产生了竞争作用,从而破坏了NiO和Al₂O₃之间的强相互作用;高温还原峰温度也从691℃偏移到666℃,说明P掺杂可使Ni-Al-O催化剂中晶格氧的还原性增强,这可能是由于催化中形成了磷酸铝物种。与P_x-Ni-Al-O催化剂的ODHE性能相关联可以发现,主峰还原温度越低,乙烯选择性越好。上述结果表明了掺杂P可以调变NiO的还原性,改变催化剂中氧物种的分布,从而影响了催化剂的ODHE性能。

样品的酸碱性会影响其对反应物的吸附以及产物的脱附,因此对系列P_x-Ni-Al-O催化剂进行了NH₃-TPD表征,图7呈现了获得的NH₃-TPD曲线。所有的催化剂均出现了2个明显的氨脱附峰,100~300℃范围内的氨脱附峰可以归结为弱酸位点,300~700℃区间的峰则归属于中强酸位点的氨脱附峰。研究发现,P引入后对Ni-Al-O催化剂的酸性有显著的影响。总体而言,P掺杂后归属于中强酸位点的氨脱附峰向高温方向偏移,这可能是由于适量的磷酸二氢铵水解后在催化剂表面形成了弱的磷羟基(中强B酸中心);且随着P掺杂量的增加,样品表面强酸位点先增多后减少,可能的原因是过多磷酸盐物种的形成覆盖了部分的酸中心。酸性表面



(a) P₀-Ni-Al-O; (b) P_{0.05}-Ni-Al-O; (c) P_{0.15}-Ni-Al-O; (d) P_{0.25}-Ni-Al-O

图6 P_x-Ni-Al-O催化剂的H₂-TPR曲线

Fig.6 H₂-TPR profiles of P_x-Ni-Al-O catalysts

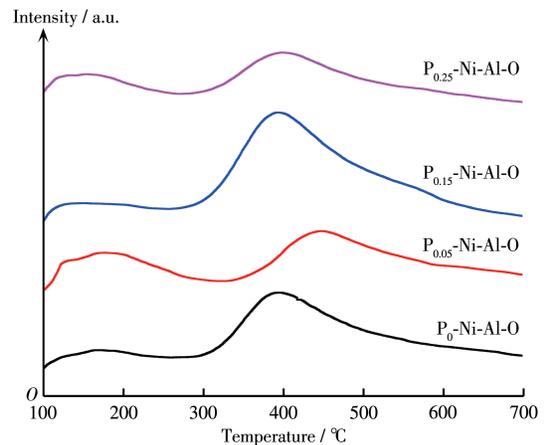


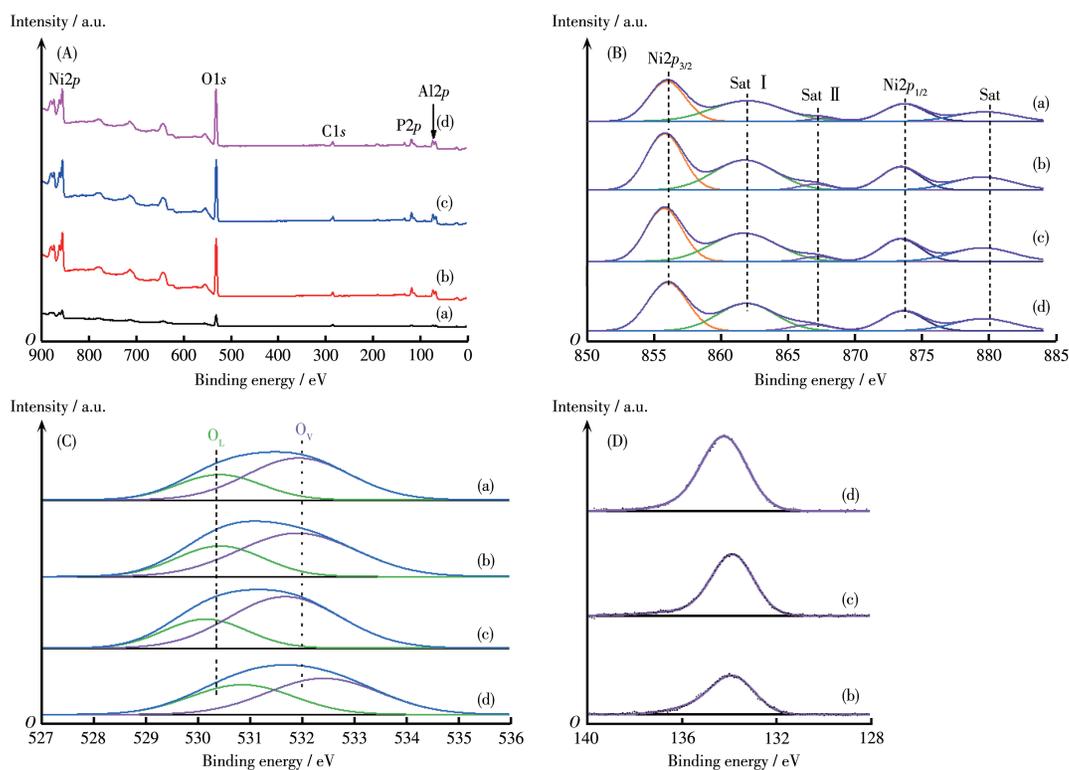
图7 P_x-Ni-Al-O催化剂的NH₃-TPD曲线

Fig.7 NH₃-TPD profiles of P_x-Ni-Al-O catalysts

更容易活化乙烷C—H键,这与催化剂上乙烷转化率的趋势一致($P_{0.15}$ -Ni-Al-O $>P_0$ -Ni-Al-O $>P_{0.05}$ -Ni-Al-O $>P_{0.25}$ -Ni-Al-O)。

为了获得催化剂表面各种元素的组成以及电子信息,我们进行了XPS表征,结果如图8所示。从图8A可以看出,随着P掺杂量的增加,样品中P元素的谱峰增强,说明通过水热法成功将P元素掺杂到了Ni-Al-O催化剂中。所有 P_x -Ni-Al-O催化剂的Ni2p XPS谱图中均有5个信号峰(图8B)。在纯的 P_0 -Ni-Al-O中,856.0 eV的XPS主峰属于表面的 Ni^{2+} 物种^[33-34];而861.9和867.8 eV处的信号峰则分别是卫星峰I (Sat I)和卫星峰II (Sat II),Sat I常被认为是催化剂表面的 Ni^{2+} -OH、 Ni^{3+} 亦或是 Ni^{2+} 阳离子空穴的非化学计量的Ni物种^[35],Sat II则与配体-金属之间的电荷跃迁相关^[36]。催化剂经P改性后(掺杂量为0.05和0.15),这3个信号峰均向低结合能方向偏移,这说明P的引入减弱了Ni和Al之间的相互作用,这与 H_2 -TPR表征结果相吻合。因此,可用Sat I与主峰的峰面积比值(I_1/I_{main})来衡量所合成催化剂的非化学计量性^[37]。从表3所列的数据可以看出,与纯的 P_0 -Ni-Al-O催化剂相比,P掺杂减小了该比

值,表明P改性Ni-Al-O催化剂中非化学计量性减弱。一般来讲,NiO基催化剂中非化学计量物种(通常认为是非选择性的物种)含量越高,越有利于乙烷直接燃烧生成 CO_2 ,但会降低乙烯选择性^[16]。因此,降低催化剂的非化学计量性,可以一定程度上提高产物的选择性。这与 P_x -Ni-Al-O催化剂的ODHE性能评价结果相吻合,乙烯选择性遵循 $P_{0.25}$ -Ni-Al-O $>P_{0.05}$ -Ni-Al-O $>P_{0.15}$ -Ni-Al-O $>P_0$ -Ni-Al-O。上述结果表明了P掺杂可以调控Ni-Al-O催化剂的非化学计量性,从而调变了催化剂的性能。图8C给出了系列 P_x -Ni-Al-O催化剂中O1s的XPS谱图。纯的 P_0 -Ni-Al-O催化剂的O1s谱峰是不对称的,因此可拟合为2个信号峰,结合能分别位于530.4和531.9 eV。这表明该催化剂表面存在2种氧物种,前者被定义为晶格氧物种(O_L),主要来源于NiO晶格^[38];后者被认为是表面的吸附氧物种(O_V),可能来源于 Al_2O_3 或NiO表面的羟基,或者表面的碳酸盐^[39-40]。可以看出,当P掺杂量为0.25时,这2个信号峰向高结合能方向移动,这可能是NiO与P之间产生了强的作用;而P含量相对低时,P和Al之间相互竞争作用反而削弱了NiO与Al或NiO与P之间的相互作



(A) Full spectra; (B) Ni2p; (C) O1s; (D) P2p; (a) P_0 -Ni-Al-O; (b) $P_{0.05}$ -Ni-Al-O; (c) $P_{0.15}$ -Ni-Al-O; (d) $P_{0.25}$ -Ni-Al-O

图8 P_x -Ni-Al-O催化剂的XPS谱图

Fig.8 XPS spectra of P_x -Ni-Al-O catalysts

表3 P_x-Ni-Al-O催化剂的XPS分析
Table 3 XPS analysis of P_x-Ni-Al-O catalysts

Catalyst	Ni2p _{3/2}				O1s		
	Main peak / eV	Sat. I peak / eV	Sat. II peak / eV	I ₁ /I _{main}	O _L	O _V	O _V /O _L ratio
P ₀ -Ni-Al-O	856.0	861.9	867.8	0.99	530.4	531.9	2.0
P _{0.05} -Ni-Al-O	855.8	861.8	867.4	0.89	530.4	531.9	1.9
P _{0.15} -Ni-Al-O	855.7	861.7	867.4	0.95	530.2	531.7	2.4
P _{0.25} -Ni-Al-O	856.0	861.9	867.2	0.85	530.9	532.4	0.6

^a Calculated by XPS analysis.

用。同时可以看到,P掺杂使得归属于O_L和O_V物种的峰面积发生了较大的变化,P掺杂量低于0.15时,P改性前后的Ni-Al-O催化剂中O_V/O_L的比值变化不明显,当P掺杂量为0.25时,O_V/O_L的比值急剧降低至0.6,表明此时催化剂中晶格氧含量增加。通常认为晶格氧是影响选择性的氧物种,因而其含量越高产物选择性越好。结合催化性能评价结果可以发现,P_{0.25}-Ni-Al-O催化剂确实具有较高的乙烯选择性。但是,我们还可以发现O_V/O_L比值与P_x-Ni-Al-O催化剂上乙烯选择性并没有呈现完美的线性关系,说明除了氧物种还有其他因素影响了催化剂的性能。图8D给出了P2p的XPS谱图,所有样品均在约133.5 eV处出现一个归属于磷酸根物种的谱峰,且随着P含量的增加,峰强度逐渐增强;但是结合能仅略微向高能方向移动,可能表明在这些催化剂中P元素的价态相同。

催化剂的稳定性是评价催化剂性能的指标之一,通过图1D可知P改性后的Ni-Al-O催化剂具有较好的稳定性。为了探究其具有较好催化稳定性的原因,我们对反应前后的催化剂进行了N₂吸附-脱附表征(图9A)以及O₂-TPO实验(图9B)。从图9A可

以看出,反应前后催化剂的吸附-脱附等温线形状基本保持不变,表明经过活性评价后催化剂的介孔结构依旧保持完整,没有出现积碳堆积所造成的孔隙堵塞的情况,这说明催化剂具有较好的结构稳定性。对比反应后P₀-Ni-Al-O和P_{0.15}-Ni-Al-O催化剂的O₂-TPO曲线可知,反应后的这2个催化剂均出现了2个CO₂峰(对应的是无定形碳的氧化峰)^[41],但是峰的强度和峰温有明显的差别。与Ni-Al-O相比,P改性Ni-Al-O催化剂上CO₂峰的温度向低温偏移(504 °C → 466 °C, 308 °C → 263 °C),且峰面积显著减小,表明改性后的催化剂具有更好的抗积碳性能。

为了进一步研究纯的P₀-Ni-Al-O和P_{0.15}-Ni-Al-O催化剂在氧化和还原气氛中结构的变化,采用原位拉曼表征对这2个催化剂进行了表征,图10呈现了其分别在O₂/N₂和C₂H₆/N₂气氛中结构的变化。在整个测试范围内没有观察到其他归属于NiO的拉曼峰,可能是由于Ni-Al固溶体的形成且在反应气氛中键长和键角的分布展宽。将P₀-Ni-Al-O和P_{0.15}-Ni-Al-O催化剂暴露在425 °C的还原性气氛中,随着反应时间的延长,这2个催化剂的原位拉曼光谱出现了明显的不同。可以看到P改性和未改性催化剂均

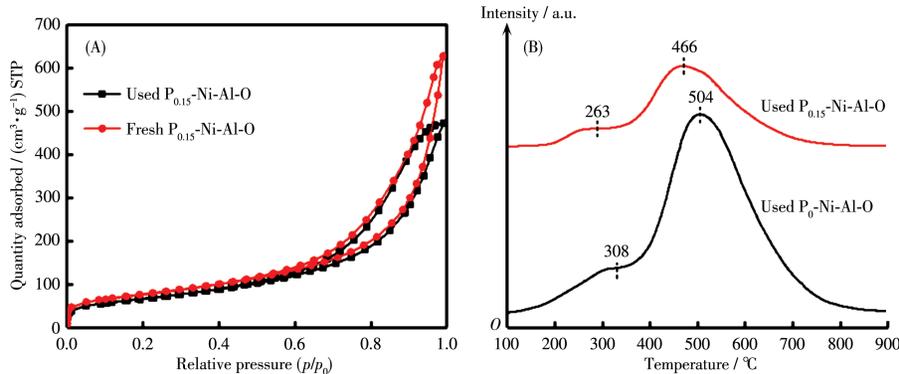


图9 新制备和使用后的P_{0.15}-Ni-Al-O催化剂的N₂吸附-脱附等温线(A);反应后P₀-Ni-Al-O和P_{0.15}-Ni-Al-O催化剂的O₂-TPO曲线(B)

Fig.9 (A) N₂ adsorption-desorption isotherms of as-prepared and used P_{0.15}-Ni-Al-O catalysts; (B) O₂-TPO profiles of P₀-Ni-Al-O and P_{0.15}-Ni-Al-O catalysts after the reaction

在 1551 cm^{-1} 处出现了归属于 sp^2 键合的石墨相碳的伸缩振动峰(G峰),表明催化剂表面发生了碳物种的沉积,但是该峰的强度和出现的时间有所不同。未改性的Ni-Al-O催化剂在暴露45 min后开始出现碳物种的沉积,且随着时间的延长,峰强度越高;而P改性的Ni-Al-O催化剂在反应90 min后才开始缓慢地出现G峰,甚至时间延长至120 min,碳物种的拉曼峰

强度无明显的变化,表明P掺杂可以极大地提高催化剂抗积碳的能力,使其具有更好的催化稳定性。

催化剂物相变化是催化反应中一个重要的参数,因此我们采用原位XRD表征对 $P_{0.15}$ -Ni-Al-O 催化剂在氧化和还原气氛中的结构变化进行了表征。图11显示了该催化剂在 O_2/He 、 C_2H_6/He 和 $O_2/C_2H_6/He$ 气氛中的原位XRD图。对比图11A、11B和11C

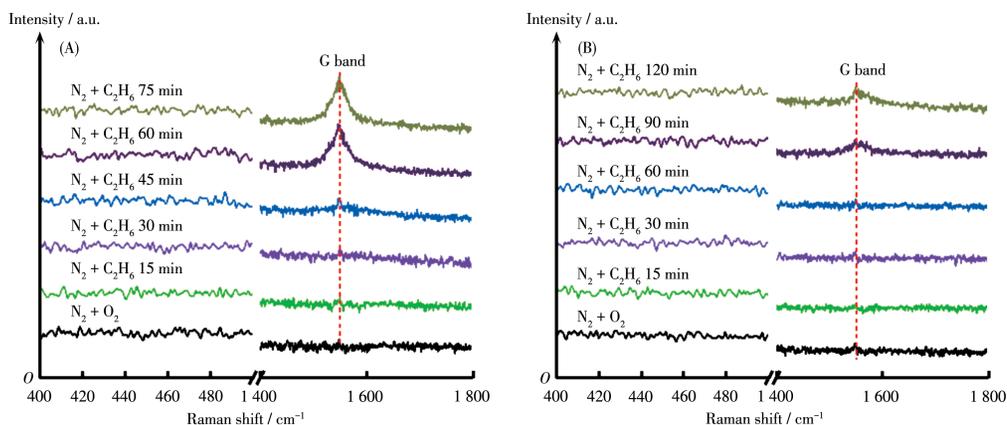
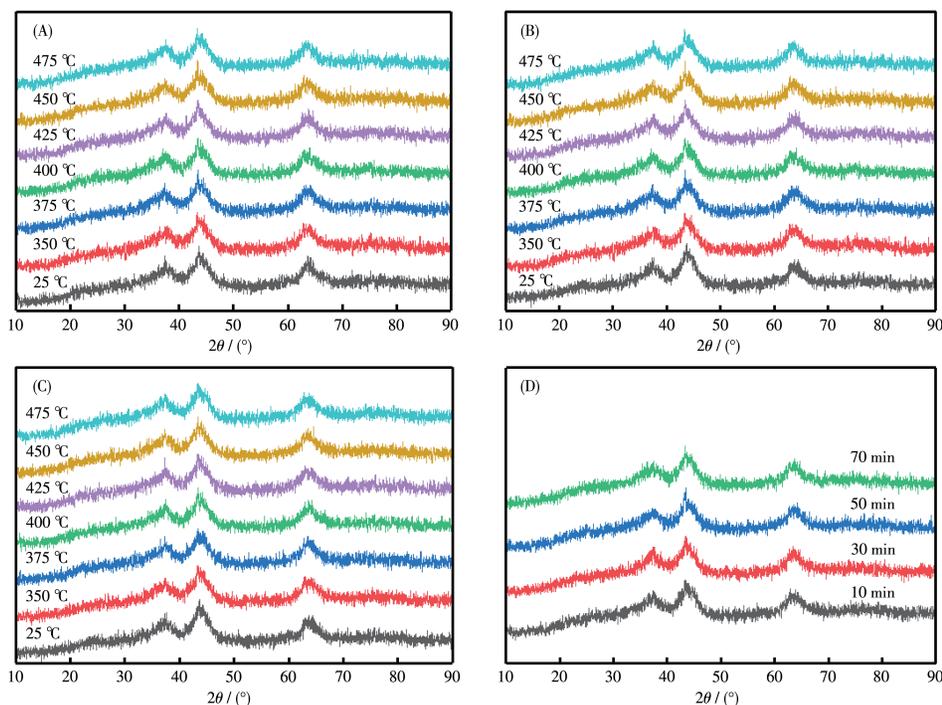


图10 P_0 -Ni-Al-O (A)和 $P_{0.15}$ -Ni-Al-O (B)催化剂的原位拉曼光谱

Fig.10 *In-situ* Raman spectra of P_0 -Ni-Al-O (A) and $P_{0.15}$ -Ni-Al-O (B) catalysts



(A) O_2 : $3\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, He: $24\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$; (B) C_2H_6 : $3\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, He: $24\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$; (C) C_2H_6 : $3\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, O_2 : $3\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, He: $24\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$;
(D) C_2H_6 : $3\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, O_2 : $3\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, He: $24\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$

图11 $P_{0.15}$ -Ni-Al-O催化剂的原位XRD图: (A) O_2/He 气氛; (B) C_2H_6/He 气氛; (C) $C_2H_6/O_2/He$ 气氛; (D) $C_2H_6/O_2/He$ 气氛中不同时间的XRD图

Fig.11 *In-situ* XRD patterns of $P_{0.15}$ -Ni-Al-O catalyst: (A) O_2/He atmosphere; (B) C_2H_6/He atmosphere; (c) $C_2H_6/O_2/He$ atmosphere; (D) XRD patterns at different times in $C_2H_6/O_2/He$ atmosphere

发现,相同反应时间条件下无论是在氧化性气氛、还原性气氛,亦或是反应气氛中,所有的催化剂均出现3个NiO的衍射峰($2\theta=36.8^\circ$ 、 43.6° 和 63.5° ,分别对应NiO的(101)、(012)和(110)晶面),并未检测到P、Al及其氧化物所对应的衍射峰。另外,随着温度的升高,在这3种气氛中也没有出现新的物相的衍射峰,表明所制备的催化剂结构是稳定的,因而P改性催化剂的性能提高并不是由相转变引起的。从图11D还可以看出,催化剂在反应气氛中维持70 min仍未出现新的衍射峰,进一步说明催化剂具有较好的稳定性。

3 结 论

利用一锅水热法成功制备了P改性的Ni-Al-O催化剂,适量的P掺杂可以改善纯的P₀-Ni-Al-O催化剂的乙烷氧化脱氢性能。与P₀-Ni-Al-O催化剂相比,P_x-Ni-Al-O催化剂具有更优的乙烯选择性和良好的催化稳定性。在475℃时,P_{0.15}-Ni-Al-O催化剂获得较好的催化性能(乙烷转化率为51.9%,乙烯收率为31.9%);且22 h的连续反应过程中乙烷转化率和乙烯选择性基本不变。通过P对Ni-Al-O催化剂的改性研究可以发现,助剂P的引入可以增大催化剂的比表面积,同时减小NiO的晶粒尺寸,还可以增加Ni-O物种的还原性和减少催化剂的非化学计量性,从而提高了乙烯的选择性。与P₀-Ni-Al-O催化剂相比,P改性Ni-Al-O催化剂具有更好的抗积碳性能,在反应过程中不易形成积碳物种,从而使得催化剂具有良好的催化活性和反应稳定性。

参考文献:

- [1]Najari S, Saeidi S, Concepcion P, Dionysiou D D, Bhargava S K, Lee A F, Wilson K. Oxidative dehydrogenation of ethane: Catalytic and mechanistic aspects and future trends. *Chem. Soc. Rev.*, **2021**,**50**(7): 4564-4605
- [2]Li G M, Liu C, Cui X J, Yang Y H, Shi F. Oxidative dehydrogenation of light alkanes with carbon dioxide. *Green. Chem.*, **2021**,**23**(2): 689-707
- [3]Choudhary V R, Mulla S A R. Coupling of thermal cracking with non-catalytic oxidative conversion of ethane to ethylene. *AIChE J.*, **1997**,**43**(6):1545-1550
- [4]Solsona B, Concepción P, Nieto J M L, Dejoz A, Agouram S, Soriano M D, Tottes V, Jiménez J J, Castellón E R. Nickel oxide supported on porous clay heterostructures as selective catalysts for the oxidative dehydrogenation of ethane. *Catal. Sci. Technol.*, **2016**,**6**(10): 3419-3429
- [5]Cotillo M H, Unsihuay D, Santolalla-Vargas C E, Doig A P, Kou R S, Picasso G. Catalysts based on Ni-Fe oxides supported on γ -Al₂O₃ for the oxidative dehydrogenation of ethane. *Catal. Today*, **2020**,**356**:312-321
- [6]RuiHerrera Y, Chen J E, Li H C, Cathy Y H. Generalized mechanistic framework for ethane dehydrogenation and oxidative dehydrogenation on molybdenum oxide catalysts. *ACS Catal.*, **2020**,**10**(12):6952-6968
- [7]葛欣, 孙清, 沈俭一. Cr/CeO₂体系及其对乙烷脱氢反应催化性能的研究. *无机化学学报*, **2004**(8):987-990
GE X, SUN Q, SHEN J Y. A Study on Cr/CeO₂ catalysts and their catalytic performance for dehydrogenation of ethane. *Chinese J. Inorg. Chem.*, **2004**(8):987-990
- [8]Song G Z, Wang Q, Yang L, Liao D H, Li S. Oxidative dehydrogenation of ethane with CO₂ over Mo/LDO catalyst: The active species of Mo controlled by LDO. *Catalysts*, **2022**,**12**(5):493
- [9]Zhou Y L, Wei F F, Lin J, Li L, Li X Y, Qi H F, Pan X L, Liu X Y, Huang C D, Lin S, Wang X D. Sulfate-modified NiAl mixed oxides as effective C-H bond-breaking agents for the sole production of ethylene from ethane. *ACS Catal.*, **2020**,**10**(14):7619-7629
- [10]Zhou Y L, Lin J, Li L, Tian M, Li X Y, Pan X L, Chen Y, Wang X D. Improving the selectivity of Ni-Al mixed oxides with isolated oxygen species for oxidative dehydrogenation of ethane with nitrous oxide. *J. Catal.*, **2019**,**377**:438-448
- [11]Solsona B, Concepción P, Demicol B, Hernández S, Delgado J J, Calvino J J, Nieto J M L. Selective oxidative dehydrogenation of ethane over SnO₂-promoted NiO catalysts. *J. Catal.*, **2012**,**295**:104-114
- [12]Heracleous E, Lemonidou A A. Ni-Me-O mixed metal oxides for the effective oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene - effect of promoting metal Me. *J. Catal.*, **2010**,**270**(1):67-75
- [13]Zhu H B, Rosenfeld D C, Harb M, Anjum D H, Hedhili M N, Ould-Chikh S, Basset J M. Ni-M-O (M=Sn, Ti, W) catalysts prepared by a dry mixing method for oxidative dehydrogenation of ethane. *ACS Catal.*, **2016**,**6**(5):2852-2866
- [14]Ducarme V, Martin G A. Low temperature oxidative dehydrogenation of ethane over Ni-based catalysts. *Catal. Lett.*, **1994**,**23**:97-101
- [15]Santander J, López E, Díez A, Dennehy M, Pedrera M, Tonetto G. Ni-Nb mixed oxides: One-pot synthesis and catalytic activity for oxidative dehydrogenation of ethane. *Chem. Eng. J.*, **2014**,**255**:185-194
- [16]Heracleous E, Lemonidou A A. Ni-Nb-O mixed oxides as highly active and selective catalysts for ethene production via ethane oxidative dehydrogenation. Part I: Characterization and catalytic performance. *J. Catal.*, **2006**,**237**(1):162-174
- [17]Heracleous E, Delimitis A, Nalbandian L, Lemonidou A A. HRTEM characterization of the nanostructural features formed in highly active Ni-Nb-O catalysts for ethane ODH. *Appl. Catal. A-Gen.*, **2007**,**325**(2):220-226
- [18]Heracleous E, Lee A F, Wilson K, Lemonidou A A. Investigation of Ni-based alumina-supported catalysts for the oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene: Structural characterization and reactivity studies. *J. Catal.*, **2005**,**231**(1):159-171

- [19] Gaab S, Machli M, Find J, Grasselli R K, Lercher J A. Oxidative dehydrogenation of ethane over novel Li/Dy/Mg mixed oxides: Structure-activity study. *Top. Catal.*, **2003**, **23**(1):151-158
- [20] Kong L, Li D, Zhao Z, Li J M, Zhao L L, Fan X Q, Xiao X, Xie Z A. Preparation, characterization, and catalytic performance of rod-like Ni-Nb-O catalysts for the oxidative dehydrogenation of ethane at low temperature. *Catal. Sci. Technol.*, **2019**, **9**(13):3416-3425
- [21] Skoufa Z, Xantri G, Heracleous E. A study of Ni-Al-O mixed oxides as catalysts for the oxidative conversion of ethane to ethylene. *Appl. Catal. A-Gen.*, **2014**, **471**:107-117
- [22] Lin X Z, Li G C, Huang C J, Weng W Z, Wan H L. P-modified cobalt oxide: A novel and effective catalyst for oxidative dehydrogenation of propane. *Chin. Chem. Lett.*, **2013**, **24**(9):789-792
- [23] Ivan S B, Popescu I, Fecheté I, Garin F, Pârvulescu V I, Marcu I C. The effect of phosphorus on the catalytic performance of nickel oxide in ethane oxidative dehydrogenation. *Catal. Sci. Technol.*, **2016**, **6**(18):6953-6964
- [24] Ko J, Muhlenkamp J A, Bonita Y, LiBretto N J, Miller J T, Hicks J C, Schenider W F. Experimental and computational investigation of the role of P in moderating ethane dehydrogenation performance over Ni-based catalysts. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2020**, **59**(28):12666-12676
- [25] Maiti A, Govind N, Kung P, Smith D K, Miller J E, Zhang C, Whitwell G. Effect of surface phosphorus on the oxidative dehydrogenation of ethane: A first-principles investigation. *J. Chem. Phys.*, **2002**, **117**(17):8080-8088
- [26] El-Idrissi J, Kacimi M, Bozon-Verduraz F, Ziyad M. Oxidative dehydrogenation of ethane over Cr/TiO₂ modified by phosphorus. *Catal. Lett.*, **1998**, **56**(4):221-225
- [27] Singh, R P, Banares M, Deo G. Effect of phosphorous modifier on V₂O₅/TiO₂ catalyst: ODH of propane. *J. Catal.*, **2005**, **233**(2):388-398
- [28] Khatib S J, Fierro J L G, Bañares M A. Effect of phosphorous additive on the surface chromium oxide species on alumina for propane oxidation to propylene. *Top. Catal.*, **2009**, **52**(10):1459-1469
- [29] Bai Z, Li P, Liu L P, Xiong G. Oxidative dehydrogenation of propane over MoO_x and PO_x supported on carbon nanotube catalysts. *ChemCatChem*, **2012**, **4**(2):260-264
- [30] Gao X X, Wang J, Xu A J, Jia M L. Oxidative dehydrogenation of propane over Ni-Al mixed oxides: Effect of the preparation methods on the activity of surface Ni(II) species. *Catal. Lett.*, **2021**, **151**(2):497-506
- [31] Liu Y M, Cong P J, Doolen R D, Guan S H, Markov V, Woo L, Zeyß S, Dingerdissen U. Discovery from combinatorial heterogeneous catalysis: A new class of catalyst for ethane oxidative dehydrogenation at low temperatures. *Appl. Catal. A-Gen.*, **2003**, **254**(1):59-66
- [32] Li J H, Li R G, Wang C C, Huang C J, Weng W Z, Wan H L. Oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene over mesoporous Ni-based catalysts. *Chin. J. Catal.*, **2009**, **30**(8):714-716
- [33] Solsona B, Nieto J M L, Concepción P, Dejoz A, Lvars F, Vázquez M I. Oxidative dehydrogenation of ethane over Ni-W-O mixed metal oxide catalysts. *J. Catal.*, **2011**, **280**(1):28-39
- [34] Zhu H B, Rosenfeld D C, Anjum D H, Sangaru S S, Saih Y, Chikh S O, Basset J M. Ni-Ta-O mixed oxide catalysts for the low temperature oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene. *J. Catal.*, **2015**, **329**:291-306
- [35] Biju V, Khadar M A. Electronic structure of nanostructured nickel oxide using Ni2p XPS analysis. *J. Nanopart. Res.*, **2002**, **4**(3):247-253
- [36] Veenendaal M A V, Sawatzky G A. Nonlocal screening effects in 2p X-ray photoemission spectroscopy core-level line shapes of transition metal compounds. *Phys. Rev. Lett.*, **1993**, **70**(16):2459-2462
- [37] Zhu H B, Dong H L, Laveille P, Saih Y, Caps V, Basset J M. Metal oxides modified NiO catalysts for oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene. *Catal. Today*, **2014**, **228**:58-64
- [38] Wang C, Cui X B, Liu J Y, Zhou X, Cheng X Y, Sun P, Hu X L, Li X W, Zheng J, Lu G Y. Design of superior ethanol gas sensor based on Al-doped NiO nanorod-flowers. *ACS Sens.*, **2016**, **1**(2):131-136
- [39] Stoyanova M, Konova P, Nikolov P, Naydenov A, Christoskova S, Mehandjiev D. Alumina-supported nickel oxide for ozone decomposition and catalytic ozonation of CO and VOCs. *Chem. Eng. J.*, **2006**, **122**(1/2):41-46
- [40] Iwamoto M, Yoda Y, Egashira M, Seiyama T. Study of metal oxide catalysts by temperature programmed desorption chemisorption of oxygen on nickel oxide. *J. Phys. Chem.*, **1976**, **80**(18):1989-1994
- [41] Shi Z J, Lian Y F, Liao F H, Zhou X H, Gu Z N, Zhang Y G, Lijima S. Purification of single-wall carbon nanotubes. *Solid State Commun.*, **1999**, **112**(1):35-37