广西科学 Guangxi Sciences 2010, 17(1): 75~ 79

# 掺杂氧化物对 Ni-ZrQ-Al2Q催化剂的性能影响\* The Effect of the Oxide Doping on the Property of Ni-ZrQ-Al2O3 Catalyst

陈俭省,李 凝\*\*,刘金聚 CHEN Jian-sheng, LI Ning<sup>\*\*</sup>, LIU Jin-ju

(桂林理工大学材料与化学工程系,广西桂林 541004)

(1. Department of Material and Chemical Engineering, Guilin Institute of Technology, Guilin, Guangxi, 541004, China)

摘要:用水热合成法分别制备 Ni-ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和 Ni-M<sub>x</sub>O<sub>y</sub>-ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂,并用 X RD H<sub>2</sub>-TPR H<sub>2</sub>-TPD和 CO<sub>2</sub>-TPD方法对对催化剂的晶相结构、活性中心、表面酸碱性等进行表征,同时以 CO<sub>2</sub>重整 CH<sub>6</sub>反应为探针考察 催化剂的活性及稳定性。结果表明,在 Ni-ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂中掺杂不同的金属氧化物 M<sub>x</sub>O<sub>2</sub>能改变催化剂的晶 相结构,对催化剂表面活性和碱性中心有一定程度的调控作用。掺杂 BaO CeO<sub>2</sub>和 K<sub>2</sub>O 后的催化剂反应的初活 性明显增加,在 850<sup>°</sup>C时,使 CH<sub>6</sub>的转化率分别达到 92.31%、90.29% 和 90.06%, CO<sub>2</sub>的转化率分别达到 94.37%、 93.94% 和 93.22%。800<sup>°</sup>C条件下反应 100h后,Ni-BaO-ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂上的 CH<sub>4</sub>转化率基本上维持在 85%。 关键词:掺杂氧化物 二氧化碳 甲烷 重整

中图法分类号: 063.32 文献标识码: A 文章编号: 1005-9164(2010) 01-0075-05

Abstract Hydrothermal method was applied to prepare Ni-ZrO<sub>2</sub>-AbO<sub>3</sub> and Ni-M<sub>x</sub>O<sub>y</sub>-ZrO<sub>2</sub>-AbO<sub>3</sub>. Crystalline structures, active centers and alkalinity of the catalysts were characterized by XRD, H2-TPR, H2-TPD and CO<sub>2</sub>-TPD. The CO<sub>2</sub> reforming of CH4 reaction was chosen to investigate the catalytic activity and stability of the catalysts. The results show that the phase of every ingredient in the catalysts which was prepared by hydrothermal method is singleness. The results of the activity of catalytic show that the activity of Ni-BaO-ZrO<sub>2</sub>-AbO<sub>3</sub>, Ni-CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-AbO<sub>3</sub> and Ni-K<sub>2</sub>O-ZrO<sub>2</sub>-AbO<sub>3</sub> in the beginning of the reaction was better than others at 850<sup>°</sup>C, CH4 conversion rate was reached 92. 31%, 90. 29% and 90. 06% respectively, and CO<sub>2</sub> conversion rate was reached 93. 22%. The results of the stability of catalytic show that the Ni-BaO-ZrO<sub>2</sub>-AbO<sub>3</sub> catalyst displays higher stability than others for CO<sub>2</sub> reforming of CH4: CH4 conversion rate was maintained 85% after reacted 100h at 800<sup>°</sup>C.

Key words doped oxide, carbon dioxide, methane, reforming

CO2和 CH是温室效应的主要气体 CO2重整 CH反应对综合利用 CH4 CO3 保护环境和制备合成 气(CO: H2= 1: 1)均具有重要的意义。CO2重整 CH4 反应的研究关键是开发高活性及高稳定性的催化剂。 贵金属 Pd Ru Rh等<sup>[1-4]</sup>催化剂在 CO2重整 CH4反 应中具有较好的活性和稳定性,但是成本太高,工业

收稿日期: 2009-07-09

\*\* 通讯作者。

广西科学 2010年 2月 第 17卷第 1期

应用受到限制。因此,国内外催化学者都聚焦于 Ni基 催化剂的研究 Ni基催化剂虽然具有较高的初活性, 但容易积碳而失活 如何提高 Ni基催化剂的抗积碳 性,是目前研究的热点 催化剂学者从催化剂的制备 方法 掺杂不同的氧化物等方面来改善 Ni基催化剂 的催化剂性能。如刘水刚等<sup>[5]</sup>用溶胶 凝胶法制备介 孔 Ni /CaO-ZrO<sub>2</sub>纳米复合物,使 CH的转化率达到 8‰,反应 50h 后活性基本上保持不变;赵虹等<sup>[6]</sup>用 溶胶 凝胶法制备了 La<sup>2</sup>Ni CO1\* O4钙钛矿型复合氧 化物,当 x 在 0. 倒 1. 0之间时, CH4和 CO4的转化率 趋向平衡转化率,变化趋势相对缓和;李凝等<sup>[7-9]</sup>用 浸渍沉淀法制备了 ZrO<sub>2</sub> /AbO4纳米负载型的复合载

作者简介: 陈俭省 (1984-),男,硕士研究生,主要从事催化材料与多相催化研究。

<sup>\*</sup> 广西科学基金项目 (桂科自 0728217), 广西科学研究与技术开发计 划项目 (桂科能 0842003)资助

体,通过控制 ZrOa的负载量制备 Ni/ZrO2/AbO3,在 CO2重整 CH4反应中,反应 100h,活性未见明显下降。 王越等<sup>[10]</sup>用钡改性 Ni-AbO3催化剂,用于甲烷部分 氧化制取合成气反应中,掺杂后的催化剂在 800<sup>°</sup>C反 应 15h, CH4转化率基本维持在 95%,而未掺杂的从 92%下降至 85%。刘凤丽等<sup>[11]</sup>在 Ni-AbO3中掺杂 MgO和 CeO2,正交试验结果表明 MgO 的加入能降 低催化剂体系的反应性能,而 CeO2则增加反应活性。 崔月华等<sup>[12]</sup>发现 La2O3作为助剂可以使高温氢的数 量增多且稳定性有所提高 本文利用水热合成法分别 合成了 Ni-ZrO2-AbO3催化剂及 Ni-MaO4-ZrO2-AbO3 催化剂,并用 X RD He-TPR He-TPD和 CO2-TPD等 方法对对催化剂的晶相结构 活性中心、表面酸碱性 等进行表征,同时以 CO3重整 CH4反应为探针考察了 催化剂的活性及稳定性。

1 试验部分

## 1.1 催化剂制备

称取一定量的 Ni(NO<sup>a</sup>)<sup>2</sup> 6 He O ZrOC<sup>1</sup> 8 He O Al(NO<sup>a</sup>)<sup>3</sup> 9 He O, 用去离子水溶解后, 滴加氨水使混 合溶液的 pH值约为 10, 加入适量丙三醇<sup>[13]</sup>, 搅拌 30 min后将混合悬浊液放入体积为 100 ml的高压釜 中, 11<sup>5</sup><sup>C</sup>下恒温 24 h, 自然冷却至室温, 开釜取出混 合液体, 然后将其在 70<sup>C</sup>的水浴中蒸至粘糊状, 于 120<sup>C</sup>下烘干, 600<sup>C</sup>下空气中焙烧 6 h 得到样品记为 Ni-ZA,粉碎, 压片过筛, 取 40~60 目颗粒备用

按照一定比例称取 Ni(NO<sub>3</sub>)<sup>2</sup> 6H<sub>0</sub> ZrOCh<sup>-</sup> 8H<sub>2</sub>Q Al(NO<sub>3</sub>)<sup>3</sup> 9H<sub>2</sub>Q Ba(NO<sub>3</sub>)<sup>2</sup> (或 Mg(NO<sub>3</sub>)<sup>2</sup> Ce (NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> MnSO<sub>4</sub>和 K<sub>2</sub>NO<sub>3</sub>,其中掺杂 MnSO<sub>4</sub>,洗涤除 SO<sub>4</sub>-(用 Ba<sup>2</sup> 检验)),制备出的样品 记为 Ni-Ba-ZA, Ni-Mg-ZA, Ni-Ce-ZA, Ni-Mn-ZA, Ni-La-ZA, Ni-K-ZA 所有样品中 ZrO<sub>2</sub>: AhO<sub>3</sub>= 4, 10 (质量比),掺杂氧化物的量为: M<sub>x</sub>Oy: ZrO<sub>2</sub>: AhO<sub>3</sub>= 1; 4; 10(质量比) NiO的质量分数为 10%。

1.2 催化剂表征

X射线衍射 (XRD)采用荷兰 PANalytical B V. 公司 X<sup>'</sup>Pert PRO X衍射仪进行测试 实验条件:铜靶,管电压  $45_k$ V,管电流  $55_m$  A,扫描速率 1°/min,扫描范围  $\mathcal{D}=10^{\circ} \approx 80^{\circ}$ , $\lambda=0.154$ nm

H2-TPR CO2-TPD实验在天津先权公司生产的 TP-5000多用吸附仪上进行,称取 0. 1g40~60目的催 化剂装于反应管内,在 N2(30ml/min)中升温至  $500^{\rm C}$ ,恒温半小时后,冷却至室温,通入 10% H2/N2 混合气(40ml/min),基线走平之后,以 10<sup>°</sup>C /min速率 升温至 750<sup>°</sup>C,记录 H2-TPR曲线,750<sup>°</sup>C 恒温半小时, 并在 H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>混合气中降至室温,切换 N<sub>2</sub>(40ml/min) 于 120<sup>C</sup>吹扫至基线平直并降至室温,然后以 10<sup>C</sup> / min速率升温至 550<sup>C</sup>,记录 H<sub>2</sub>-T PD曲线 最后在 N<sub>2</sub> 中冷却至室温。室温下吸附 CO<sub>2</sub> 30min后, N<sub>2</sub>(40ml/ min)于 120<sup>C</sup>吹扫至基线平直并降至室温,然后以 10<sup>C</sup> /min速率升温至 550<sup>C</sup>,记录 CO<sub>2</sub>-TPD曲线 1.3 催化剂活性评价

取 40~ 60目样品 0. 200g和 0. 200g石英砂混合均 匀装入 U型反应管,然后在 U型反应管中装入石英 砂封堵进口和出口。室温下氮气吹扫 30min,于 75°C 中氢气(30ml/min)中还原 1h,之后切换氮气吹扫 10min之后于氮气氛围中冷却至 65°C,切换成 CO<sub>2</sub> / CH混合气(比例 1: 1,流速为 40ml/min)进行反应,气 相色谱在线检测, TDX-01色谱柱, TCD检测器。

## 2 结果与分析

#### 2.1 不同助剂对催化剂晶相结构的影响

图 1显示,各样品中除 Ni-Ce-ZA之外分别在 2)= 30.3、35.3、50.6、60.2处出现四方相 ZrO2(t-ZrO2)的特征衍射峰,没有出现单斜相 ZrO2(m-ZrO2) 的特征衍射峰;在 2)= 19.17、37.0、45.8、66.6处 出现  $\gamma$ -Ab O3的特征衍射峰,均没有出现掺杂氧化物 的特征衍射峰,这可能是因为氧化物的掺杂量较少, 且高度分散于 ZrO2-Ab O3复合载体中,并与 Zr<sup>4</sup> 发生 同晶 取代形成类质同相体 <sup>[14]</sup>。Ni-Ce-ZA 样品中发 现,在 2)= 29.2、33.5、48.4及 58.3处出现特征衍 射峰与 t-ZrO2的特征衍射峰相比有些偏移,经查 JCPDS标准卡,这些峰应归属于 Ce Zr14 O3的特征衍 射峰,表明在 ZrO2-AbO3复合载体中掺杂 CeO2可以



图 1 不同助剂的 Ni-ZA催化剂的 X RD

Fig. 1 XRD patterns of Ni-ZA catalysts doped by different additives

△: Y-Al₂O<sub>3</sub>; ○: t-ZrO<sub>2</sub>; \* : Zr<sub>x</sub> Ce<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>; □: NiO; ■: Ni Al₂O<sub>4</sub>
 1. Ni-ZA, 2 Ni-Ba-ZA, 3. Ni-Mg-ZA, 4. Ni-Ce-ZA, 5. Ni-Mn-ZA, 6. Ni-La-ZA, 7. Ni-K-ZA

Guangxi Sciences, Vol. 17 No. 1, February 2010

改变 ZrO<sub>2</sub>的晶相结构,形成了铈锆固溶体<sup>[15]</sup>; Ni-ZA, Ni-La-ZA和 Ni-K-ZA的 XRD 谱图中出现 NiAbO4特征衍射峰( $\mathcal{D}$ = 44.  $6^{\circ}$ )但是峰强度较弱,表 明催化剂中生成了少量的镍铝固溶体。掺杂 BaO MgO CeO2和 MnO2的催化剂样品中没有出现 NiAlO4类固溶体,表明 BaO MgO CeO2和 MnO2的加 入,能阻止 NiO与 AbO3形成固溶体 在  $\mathcal{D}$ = 37.  $5^{\circ}$ 处 出现 NiO的特征衍射峰,峰形弥散,表明 NiO以微晶 或单分子层分布。

2.2 催化剂的 HP-TPR分析

图 2显示,没有掺杂的 Ni-ZA催化剂出现两个耗 氢峰,其峰值分别为 33℃和 62℃。低温峰应归属于 Ni-ZA催化剂中与载体相互作用较弱或游离态 NiO 微晶的还原,该部分活性中心在反应中虽然表现出较 好的初活性,但是容易发生迁移和聚集而失活<sup>[16]</sup>;高 温峰应归属于催化剂中与载体相互作用较强的镍铝 固溶体物种的还原<sup>[10]</sup>。掺杂氧化物的催化剂均在 37℃和 46℃之间出现一个明显的还原峰。峰温与未 掺杂的催化剂的低温峰相比均有一定的提高,表明掺 杂氧化物的引入增强了 Ni物种与载体之间的相互作 用,这种强相互作用有利于提高金属的分散度和抗烧 结能力,使其在反应中表现出更高的活性和稳定 性<sup>[9]</sup>。





Fig. 2  $H_2$ -TPR patterns of Ni ZA catalysts doped by different additives

1. Ni–ZA, 2. Ni–Ba–ZA, 3. Ni–Mg–ZA, 4. Ni–Ce–ZA, 5. Ni– Mn–ZA, 6. Ni–La–ZA, 7. Ni–K–ZA

## 2.3 催化剂的 Ha-TPD分析

图 3显示, Ni-ZA分别在 173<sup>C</sup>和 243<sup>C</sup>处出现 I<sup>A</sup> 脱附峰,表明 Ni-ZA催化剂样品中形成了两种不同 的活性中心,低温峰面积较大,这类活性中心主要是 催化剂中与载体作用较弱的 NiO还原所形成的。掺 杂氧化物之后的各催化剂样品的 I<sup>A</sup>-T PD 谱图中均 出现一个较为明显的 IB脱附峰,其中掺杂 BaO CeO2 和 K2O的样品的 IB脱附面积较大,峰温较高,表明这 些氧化物的加入能提高催化剂的活性中心数 掺杂 MgO MnOs La2Os的催化剂样品 HB脱附峰较低,这 些活性中心在反应过程中容易发生迁移和聚集而形 成较大的 Ni晶粒,使催化剂表面活性中心数减少。



图 3 不同助剂的 Ni-ZA催化剂的 H2-TPD

Fig. 3  $H_2$ -TPD patterns of Ni-ZA catalysts doped by different additives

1. Ni–ZA, 2. Ni–Ba–ZA, 3. Ni–Mg–ZA, 4. Ni–Ce–ZA, 5. Ni– Mn–ZA, 6. Ni–La–ZA, 7. Ni–K–ZA

#### 2.4 催化剂的 CO<sub>2</sub>-TPD分析

从图 4中可以看出样品 Ni-ZA在 337<sup>C</sup>处出现一 个 CO:脱附峰、氧化物 BaO加入后,样品在 356<sup>C</sup>处 出现一个 CO:脱附峰,与样品 Ni-ZA相比,峰温提 高,表明 BaO的加入可以有效地改善催化剂的表面 碱性。MgO和 MnO:的加入使得催化剂的 CO:脱附峰 的峰温有所下降,表明催化剂的碱性有所减弱。加入 CeO:后的催化剂在 260<sup>C</sup>和 398<sup>C</sup>处出现了两个 CO2 脱附峰,低温峰应归属于催化剂载体中的晶格缺陷吸 附的 CO:脱附峰,高温峰应该归属于碳酸盐分解脱附 峰<sup>[17]</sup>。La:O:和 K2O加入后,催化剂均出现了两个不 同的 CO:脱附峰,且高温峰的面积明显大于低温峰面 积,这表明 La:O和 K2O的加入可以提高催化剂吸附 CO:的能力。CO:的吸附能力的提高,表明催化剂在 CO:重整 CH:反应中的消炭作用的增强,对提高催化



Fig. 4  $CO_2$ -TPD patterns of Ni-ZA catalysts doped by different additives

1. Ni-ZA, 2 Ni-Ba-ZA, 3. Ni-Mg-ZA, 4. Ni-Ce-ZA, 5. Ni-Mn-ZA, 6. Ni-La-ZA, 7. Ni-K-ZA

广西科学 2010年 2月 第 17卷第 1期

剂的稳定性是有益的。

2.5 不同助剂对催化剂的活性及稳定性的影响

图 5结果表明, CH和 CO2的转化率随反应温度 的升高而增大,因为 CO2重整 CH是吸热反应,高温 有利于反应。在反应过程中部分 CO2同时参与了逆水 煤气变换反应,将重整反应生成的部分 HF转化为 CO 和 H2O<sup>[18]</sup>,因而 CO2的转化率要高于 CH4的转化率。 在相同反应温度条件下,催化剂的活性顺序为: Ni-Ba-ZA> Ni-K-ZA> Ni-Ce-ZA> Ni-ZA> Ni-Mg-ZA > Ni-La-ZA> Ni-Mn-ZA 催化剂的结构与性质 酸 碱性和载体与金属组分的相互作用都会影响催化剂 的反应活性 选择性和抗积碳性能 通过催化剂 肚-TPR分析结果可以得知,含有 BaQ CeOa K2O的催 化剂 H还原温度较高,活性组分与载体之间有较强 的相互作用,在反应过程中不易烧结,从而得到了较 好的效果。在 850<sup>°</sup>C时, CH4的转化率分别达到了 92.31%、90.29%和90.06%, CO2的转化率达到了 94. 37%、93. 94%和93. 22%。而 MgO MnO和 La2O3 的添加对反应的活性影响不大,这与文献[11所得的 结果相同



图 5 不同助剂的 Ni-ZA催化剂 CH<sub>4</sub>(a)和 CO<sub>2</sub>(b)的转 化率随温度变化情况

Fig. 5  $CH_4(a)$  and  $CO_2(b)$  conversion rates versus reaction temperature over Ni–ZA catalysts doped by different additives

■: Ni–ZA, ●: Ni–Ba–ZA, A: Ni–Mg–ZA,  $\triangledown$ : Ni–Ce–ZA,  $\bigcirc$ : Ni–Mn–ZA,  $\Diamond$ : Ni–La–ZA,  $\times$ : Ni–K–ZA

根据以上的实验结果,选取 Ni-Ba-ZA, Ni-ZA和 Ni-Mn-ZA做稳定性试验,试验结果如图 6所示

图 6结果表明,各催化剂均具有较强的稳定性,反

应 100h 后 Ni-Ba-ZA和 Ni-ZA催化剂的 CH和 CO2 的转化率几乎没有发生变化,只有 Ni-Mn-ZA催化剂 的 CH和 CO2转化率均下降了近 2%。H2-TPR的结果 表明 Ni-Ba-ZA的还原温度明显高于其他催化剂的 还原温度,NiO的还原温度的高低反映了活性组分与 载体之间相互作用的强弱,较强的相互作用,在反应 过程中能减少活性组分的迁移和烧结,从而具有较高 的初活性 李春林等<sup>[17]</sup>研究表明较弱的 CO2高温脱 附峰无法提供足够多的氧物种消炭,从而易失活 CO2-TPD结果表明 Ni-Ba-ZA具有较强的 CO2吸附 能力,吸附的 CO2具有消炭作用,减少了因积碳而导 致的催化剂失活<sup>[10]</sup>。



图 6  $C H_4(a)$ 和  $CO_2(b)$ 的转化率与时间的关系 (80°C)

Fig. 6  $CH_4(a)$  and  $CO_2(b)$  conversion versus reaction time over Ni-based catalysts at  $800^{\circ}$ 

■: Ni-Ba-Z A,● : Ni-ZA;▲: Ni-Mn-ZA

#### 3 结论

在 Ni-ZrO<sub>2</sub> -Ab O<sub>2</sub>催化剂中掺杂不同的金属氧化 物 M<sup>x</sup>O<sub>2</sub>能改变催化剂的晶相结构 对催化剂表面活 性和碱性中心有一定程度的调控作用,掺 BaO CeO<sub>2</sub> 和 K<sub>2</sub>O 的催化剂反应初活性明显地增加,在 85<sup>o</sup>C 时, CH<sub>4</sub>的转化率分别达到 92.31%、90.29%和 90.06%, CO<sub>2</sub>的转化率达到 94.37%、93.94%和 93.22%。80<sup>o</sup>C条件下反应 100h 后, Ni-BaO-ZrO<sub>2</sub>-AbO3催化剂上的 CH转化率基本上维持在 85%。

#### 参考文献:

[1] Masatoshi Nagai, Keita Nakahira. CO2 reforming of

methane on Rh / Ab O3 catalyst [ J]. Chemical Engineering Science, 2007, 62(18-20): 4998-5000.

- [2] Să nchez M D, Moreno M S. Characterization of carbon nanofibers produced in the reforming of CH4 with CO<sub>2</sub> over supported Pd [J]. Today Catalysis, 2008, 133– 135 842-845.
- [3] Robert M Rioux, Anderson L Marsh, J S, et al.
  Oxidation and reforming reactions of CH<sub>4</sub> on a stepped Pt (5 5 7) single crystal[J]. Catalysis Today, 2007, 123(1-4): 265-275.
- [4] Min Yang, Helmut Papp. CO<sub>2</sub> reforming of methane to syngas over highly active and stable Pt /MgO catalysts
   [J]. Catalysis Today, 2006, 115(1-4): 199-204.
- [5] 刘水刚,李军平.介孔 Ni /CaO-ZrO2纳米复合物催化甲烷和二氧化碳重整 [J].催化学报,2007(11): 1019-1023.
- [6] 赵虹,郭建军,楼辉.溶胶凝胶法合成 La2Nic CO(1-x) O4
  及其在 CH4/CO重整反应中的应用 [J].浙江大学学报: 理学版,2005(05): 554-557.
- [7] 李凝, 王鹏, 王强. Ni /ZrO<sub>2</sub> / Al<sub>2</sub> O<sub>3</sub>催化剂在 CO重整 CH<sub>4</sub> 反应中催化性能研究 [J]. 化工技术与开发, 2008(03): 1-4.
- [8] 李凝,罗来涛.负载型纳米 ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>复合载体的制备 和表征及其 Ni/ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化性能的研究[J].分子催 化,2005(05): 366-370.
- [9] 李凝,罗来涛,欧阳燕.纳米 ZrO<sub>2</sub> /Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>复合载体及 Ni / ZrO<sub>2</sub> / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂的性能研究 [J]. 催化学报, 2005 (09): 775-779.
- [10] 王越,叶季蕾,段月华,等.钡改性的 Ni // -AbO3催化剂

用于甲烷部分氧化的研究 [J].燃料化学学报,2005 (12): 750-754.

- [11] 刘凤丽,刘建周,刘军,等. Mg Ce修饰纳米 Ab 0:6负载 Ni催化剂对 CH, CO:重整反应制合成气的影响 [J]. 应用化工,2006(04): 263-266.
- [12] 崔月华,徐恒泳,葛庆杰,等.Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> A Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中的高 温脱附氢促进 CH<sub>4</sub> /CO<sub>2</sub>重整反应的初活性 [J].催化学 报,2006(08): 659-663.
- [13] 高龙柱,陈洪龄,徐南平.低温水热合成四方相纳米二 氧化锆[J].化工学报,2005(03):551-554.
- [14] 庞松,侯书恩,张涛,等.Y20和 CeO2复合掺杂 ZrO2纳 米晶的制备与表征 [J].中国稀土学报,2007,25(6): 755.
- [15] Hyun-Seog Roh, Potdar H S, Jun Ki-Won-Carbon dioxide reforming of methane over co-precipitated NiCeO<sub>2</sub>, NiZrO<sub>2</sub> and NiCeZrO<sub>2</sub> catalysts [J]. Catalysis Today, 2004(93-95): 39-44.
- [16] Oh Young-Sam, Roh Hyun-Seog, Jun Ki-Won, et al. A highly active catalyst, Ni/Ce-ZrO<sub>2</sub> θ-AbO<sub>3</sub>, for on-site H<sub>2</sub> generation by steam methane reforming pretreatment effect [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2003, 28(12): 1387-1389.
- [17] 李春林,伏义路,卞国柱.不同方法制备的 Ni/ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>-AbO<sub>3</sub>催化剂对 CHa-CO<sub>2</sub>重整反应的催化性能 [J].催化学报,2003(03): 197-192.
- [18] 黄传敬,郑小明,费金华.甲烷二氧化碳重整至合成气镍.钴双金属催化剂[J].应用化学,2001(09): 741-745.

(责任编辑:尹 闯)

### DNA中鸟嘌呤形成"堤坝"助细胞长寿

端粒是染色体末端的 DNA重复序列,在正常细胞中,端粒会随着细胞分裂而逐渐缩短,细胞分裂次数越多,其端粒磨损越多,寿命越短。

最近,意大利科学家拍摄到了鸟嘌呤的"战斗舞蹈"。这些鸟嘌呤由直线排列转变成4个一组,然后聚集在一起,构成类似古罗马军队龟甲阵的"堤坝"。当鸟嘌呤形成"堤坝"后,即可以起到保护端粒的作用。他们还发现, 只要给予简单的化学刺激,比如在细胞中加入盐或者抽出盐,就可以对鸟嘌呤的排列进行控制。这一发现表明, 鸟嘌呤既在细胞老化过程中也在肿瘤细胞繁殖中起关键作用。正常情况下,鸟嘌呤可维持端粒长度,延长细胞 寿命,而在肿瘤细胞中鸟嘌呤也能维持其端粒的长度,这样肿瘤细胞就可以继续繁殖。如果更清楚地了解鸟嘌 呤排列形态和组合机制,可以为研制治疗肿瘤或延年益寿的药物开辟新道路。

(据科学网)