

Ce掺杂CuO的氨分解制氢催化剂的探究

李胜虎

成都大学机械工程学院, 四川 成都

收稿日期: 2023年12月13日; 录用日期: 2024年1月18日; 发布日期: 2024年1月25日

摘要

氨分解制氢不含CO_x、SO_x、NO_x等有害物质, 是其他所有含碳资源制氢所不能比拟的。以水热法制备CuO载体, 并掺杂金属元素Ce, 通过浸渍法负载Ru, 制备出Ru/CuCe_x催化剂。通过X射线衍射(XRD)、H₂-程序升温还原(TPR)、CO₂-程序升温脱附(TPD)、NH₃-程序升温脱附(TPD)和原位漫反射红外傅里叶变换光谱(*in Situ* DRIFTS)进行表征。结果表明, Ce与Cu的摩尔比为12在450°C以上显示出更好的氨分解活性, 在600°C时氨分解转化率为99%。该催化剂活性高的归因于部分还原的CeO_{2-x}对Ru原子的供电子性能和催化剂低温下的高吸附量。各项表征表明, 碱性位点数量不是影响氨分解活性的主要因素, 而是活性组分与载体之间的相互作用; 提高反应温度可以促进氨分解, 减少中间产物amide (-NH₂)的生成。

关键词

氨分解, 浸渍法, 产氢, Ru/CuCe_x催化剂

Exploration of Ce-Doped CuO Catalyst for Ammonia Decomposition to Produce Hydrogen

Shenghu Li

School of Mechanical Engineering, Chengdu University, Chengdu Sichuan

Received: Dec. 13th, 2023; accepted: Jan. 18th, 2024; published: Jan. 25th, 2024

Abstract

Ammonia decomposition hydrogen production does not contain harmful substances such as CO_x, SO_x, and NO_x, which is unmatched by all other carbon-containing resources. The CuO support was prepared by hydrothermal method and the metal element Ce was doped. Ru was loaded by impregnation method to prepare Ru/CuCe_x catalyst. The samples were characterized by X-ray dif-

fraction (XRD), H₂-temperature-programmed reduction (TPR), CO₂-temperature-programmed desorption (TPD), NH₃-temperature-programmed desorption (TPD) and *in situ* diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy (*in situ* DRIFTS). The results showed that a molar ratio of 12 between Ce and Cu exhibited better ammonia decomposition activity above 450°C, with an ammonia decomposition conversion rate of 99% at 600°C. The high activity of this catalyst is attributed to the electron donating performance of partially reduced CeO_{2-x} towards Ru atoms and the high adsorption capacity of the catalyst at low temperatures. Various characterizations indicate that the number of alkaline sites is not the main factor affecting ammonia decomposition activity, but rather the interaction between the active component and the carrier; Raising the reaction temperature can promote ammonia decomposition and reduce the generation of intermediate product amide (-NH₂).

Keywords

Ammonia Decomposition, Impregnation Method, Hydrogen Production, Ru/CuCe_x Catalyst

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

目前, 全球 95% 以上的 H₂ 生产是通过化石燃料的蒸汽重整、气化或氧化获得的[1] [2]。为了满足日益严格的碳排放政策, 必须考虑到 CO₂ 捕获、储存和净化的高昂成本。氨分解制氢具有不含 CO_x、SO_x、NO_x 等有害物质的特点, 不会排放 CO₂, 不会危害生态平衡, 是其他含碳原料制氢所不能比拟的[3]。由于氨的氢含量高(重 17.8%, 体积密度为 121 kg H₂m⁻³, 10 bar), 且不含碳, 因此常被认为是化学储存的可行选择。它的能量密度为 13.6 GJ m⁻³, 这个值介于氢和汽油[4] [5] [6]之间。如果用可再生资源生产氨, 则整个制氢过程的碳足迹很低。氨气在 20°C 下、8.6 bar 的低压下便可液化, 因此运输和储存相对容易[7]。在安全问题上, 氢气的爆炸极限为 4%~75%, 氨气在空气中的爆炸极限较窄, 为 16%~25%, 低至 5 ppm 的浓度很容易被嗅觉检测到[8]。

NH₃ 的分解反应为吸热反应, $2\text{NH}_{3(\text{g})} \rightarrow \text{N}_{2(\text{g})} + 3\text{H}_{2(\text{g})}$ $\Delta H = 46.22 \text{ kJ/mol}$, 需要高的工作温度才能使氨分解反应完成, 从而产生纯度很高的氢[4]。分解反应需要的高温导致了能量供应的必要性, 因此, 正在开发适当的催化剂以在较低的温度下以高效率运行氨分解反应[9]。最近文献中已经出现了大量关于氨分解催化剂的研究, 有一个普遍的共识, 那就是 Ru 是氨分解反应活性最好的金属[10] [11] [12] [13] [14]。Ganley 等研究了 Al₂O₃ 颗粒上负载的许多金属, 他们报告了氨分解催化剂活性遵循的顺序: Ru > Ni > Rh > Co > Ir > Fe > Pt > Cr > Pd > Cu [15]。金属催化剂上氨分解反应机理目前得到了广泛的研究[15] [16], 普遍认为的是 NH₃ 开始吸附在金属活性位点上, 然后 NH₃ 分子上的 3 个 N-H 键开始逐步断裂, H 原子脱附在金属表面, 最后吸附在金属表面的 H 原子和 N 原子再分别重组脱附生成 H₂ 和 N₂。

CuO 作为氨常用的检测器, 在室温下对氨具有高灵敏性和选择性, 同时广泛用于氨的选择性氧化。众所周知, 二氧化铈(CeO₂)作为一种稀土氧化物, 可以产生丰富的氧空位, 与金属之间的具有强相互作用, 以及 Ce 元素可以在 Ce³⁺和 Ce⁴⁺之间变换。Ce 可以阻碍 Cu 的烧结, 在 CuO-CeO₂ 结合处形成强相互作用, 增强热稳定性[17]。因此, 将 Ce 掺杂至 CuO 用于氨的分解或许会显示出较好的性能。Wang 等采用表面活性剂模板法将活性 Cu 掺杂到 CeO₂ 中, 发现细小而高分散的 CuO 物种是 NH₃ 分子的主要吸附

位点, 在 CuO-CeO_2 催化剂中近表面区域化学态的快速变化和强电子态的相互作用下, $\text{NH}_{3(\text{ad})}$ 可被氧化活化为 NH_x 物种[18]。

因此, 本研究通过水热法制备了 CuCe_x 载体, 采用浸渍法将 Ru 负载于载体上, 制备了 Ru/CuCe_x 催化剂用于氨分解反应, 与 CuO 负载 Ru 相比, 掺杂 Ce 的 Ru/CuCe_x 催化剂具有高活性, 其中 Ru/CuCe_{50} 在 450°C 以下显示出较高活性, Ru/CuCe_{12} 在 450°C 以上表现出最高的氨分解活性。

2. 实验

2.1. 催化剂制备

2.1.1. 铜铈氧化物载体制备

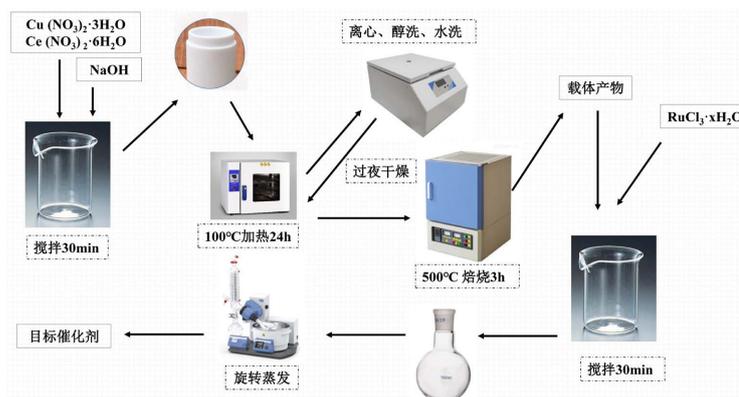


Figure 1. Preparation diagram of Ru/CuCe_x catalyst

图 1. Ru/CuCe_x 催化剂制备图

图 1 为催化剂制备流程图。具体操作如下: 称取 $4.0 \text{ mmol Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 溶解在 30 ml 去离子水中, 在搅拌下滴加 6 mol/L NaOH 水溶液, 搅拌 30 min ; 将溶液转移至聚四氟乙烯内衬的不锈钢高压反应釜中, 100°C 加热 24 h 。将沉淀通过离心, 去离子水和无水乙醇洗至中性; 得到的产物在 80°C 过夜干燥, 并以 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 500°C , 在 500°C 下煅烧 3 h 得到 CuO 。

不同摩尔比的 CuCe_x ($x = 0.5/1/5/12/50$) 制备, 称取计算量的 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 于烧杯中, 按照上述方法制备 CuCe_x 载体。

2.1.2. Ru/CuCe_x 催化剂制备

浸渍法制备 Ru/CuCe_x : 称取计算量的上述不同载体于 30 ml 的去离子水中; 量取计算量的 $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 于上述溶液中, 加搅拌子常温搅拌 30 min ; 去除搅拌子, 将溶液转移至旋转蒸发仪的烧瓶中, 用适量去离子水冲洗烧杯内壁残余溶液, 使用旋转蒸发仪去除水分, 待水分蒸干, 收集烧瓶内壁材料得到 Ru/CuCe_x 。

2.2. 催化剂的表征方法

X 射线衍射(XRD)使用 $\text{DX-2700B X-ray Diffractometer}$, 以 CuK 为辐射源, 电压为 40 KV , 电流为 30 mA , 扫描范围为 $5^\circ \sim 90^\circ$, 扫描速率为 $0.5^\circ/\text{min}$ 。

H_2 -TPR 表征是在沃德 VDSORB-91i 中进行的。在进行测试分析之前, 先将 100 mg ($20 \sim 40$ 目) 的样品置于 U 型石英管中, 并放置化学吸附仪器内; 设置 Ar 为除去样品中 H_2O 、 CO_2 等杂质的保护气, 同时对样品以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率从 30°C 升到 300°C 并保温 1 h 以达到充分去除吸附杂质的目的; 接着将温度降为 50°C 后将 Ar 换为 $10\% \text{ H}_2/\text{Ar}$ 的混合气, 其流速为 $30 \text{ ml}/\text{min}$; 最后化学吸附仪以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速

率从 50°C 升温至 600°C 进行催化剂的氢气升温还原。

NH₃-TPD 表征是在沃德 VDSORB-91i 中进行的。试验前, 100 mg 样品在 300°C 的 He 中脱气 30 min, 然后冷却至 100°C, 随后在 NH₃ 气流(1%, 20 ml/min)中吸附 40 min, 然后气体切换为 He, 流速 20 ml/min 进行吹扫, 最后在 He 中以 10°C/min 的速率从 100°C 升温到 600°C 进行催化剂的氨气升温脱附。

CO₂-TPD 表征是在沃德 VDSORB-91i 中进行的。在进行测试分析之前, 先将 100 mg (20~40 目)的样品置于 U 型石英管中, 并放置化学吸附仪器内。设置 He 为除去样品中 H₂O、CO₂ 等杂质的保护气, 同时对样品以 10°C/min 的升温速率从 30°C 升到 300°C 并保温 30 min; 然后以 10°C/min 的速率将温度降为 40°C, 将 He 切换为 CO₂, 其流速为 30 ml/min, 在 40°C 下吸附 60 min; 然后气体切换为 He, 流速 30 ml/min, 吹扫 60 min, 最后化学吸附仪以 10°C/min 的升温速率从 40°C 升温至 600°C 进行催化剂的二氧化碳升温脱附。

原位红外表征是在赛默飞(NICOLET Is50 FT-IR)光谱仪上采集一系列原位漫反射红外傅里叶变换光谱(In Situ DRIFTS), 扫描次数 32, 分辨率为 4 cm⁻¹。采用 1000 ppm 的 NH₃/Ar 进行原位红外表征, 测试前, 以 10°C/min 的速率升温到 300°C, 使用 Ar, 流速为 30 ml/min 进行吹扫 60 min; 随后, 以 10°C/min 的速率升温到 350°C 使用 H₂/Ar (10 ml/min)进行还原 60 min; 随后将气体切换为 Ar, 流速 30 ml/min 并在降温时进行背景采集, 每 50°C 为一个采集点; 随后从 100°C~300°C 进行催化剂的原位漫反射红外傅里叶变换光谱采集。

2.3. 催化剂活性评价方法

在常压固定床反应器上对催化剂进行氨分解活性测试。通常情况下, 0.1 g 催化剂(筛分 20~40 目)被放入内径为 8 mm 的不锈钢反应器。在 300°C 下 Ar 气氛下进行吹扫 1 h, 之后以 5°C/min 的速率升温至 350°C, 气体换为 10% H₂/Ar 进行 1 h 还原; 随后将气体换为 Ar, 并降温至 300°C 吹扫 30 min; 最后向反应器内通入 10% NH₃/Ar (50ml/min), 将反应器加热至所需温度, 用气相色谱仪(GC9790 II)对产物进行分析, 检测温度范围 300~600°C, 每 50°C 取一个活性测试点。氨气转化率计算 X_{NH_3} :

$$X_{NH_3} = \frac{A_{NH_3in} - A_{NH_3out}}{A_{NH_3in}} \times 100\%$$

X_{NH_3} 表示氨气的转化率, A_{NH_3in} 表示反应前氨气的峰面积, A_{NH_3out} 表示反应后氨气的峰面积。

3. 结果与讨论

3.1. 催化剂的活性评价结果

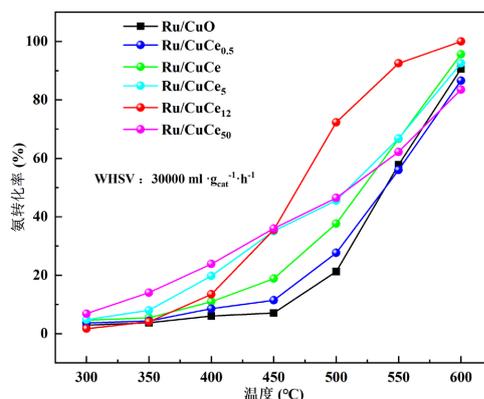


Figure 2. Ammonia decomposition conversion of Ru/CuCe_x catalyst
图 2. Ru/CuCe_x 催化剂的氨分解转化率

活性测试如图 2 所示,可以看出,Ce 的掺杂可以提高氨分解的转化率。同时 450℃ 是氨分解活性的一个温度转折点,450℃ 以下,氨分解的转化率顺序如下: Ru/CuCe₅₀ > Ru/CuCe₅ > Ru/CuCe₁₂ ≈ Ru/CuCe > Ru/CuCe_{0.5} ≈ Ru/CuO; 而 450℃ 以上, Ru/CuCe₁₂ 氨的转化率最高。氨分解活性不仅随掺杂量变化,同时还有反应温度的影响。在 WHSV 为 30,000 ml g_{cat}⁻¹·h⁻¹ 和温度达到 600℃ 时,氨的转化率可以达到 99%。

3.2. 催化剂的表征结果

3.2.1. XRD

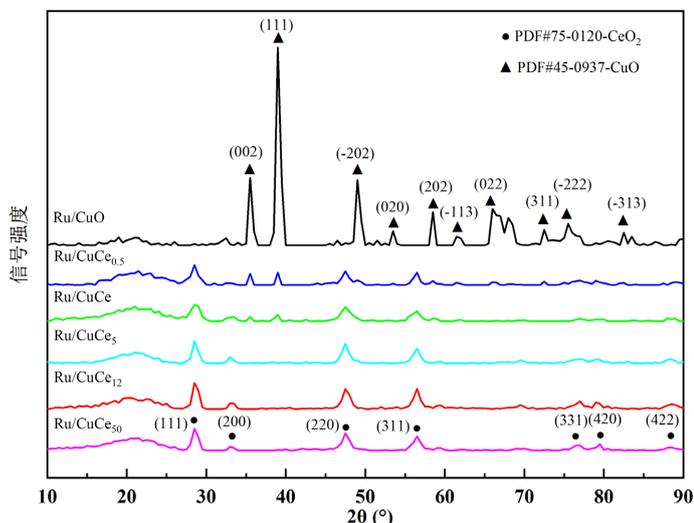


Figure 3. XRD spectra of Ru/CuCe_x catalyst
图 3. Ru/CuCe_x 催化剂的 XRD 图谱

Ru/CuCe_x 催化剂的 XRD 图谱如图 3 所示, Ru/CuO 可以检测到明显的 CuO 的衍射峰, 9 个明显的特征峰对应于 CuO 的(002)、(111)、(-202)、(020)、(202)、(-113)、(022)、(311)、(-222)、(-313)晶面, 衍射峰都较尖锐, 说明样品结晶性较好。而随着 Ce 掺杂量的增加, CeO₂ 的衍射峰强度逐渐增加, CuO 的衍射峰逐渐变得不明显, Ru/CuCe_{0.5}、Ru/CuCe 只能明显看出有(002)、(111)两个衍射峰; 当 Ce 与 Cu 的摩尔比为 5 时, 可以清晰看到, 与未掺杂的催化剂相比, CuO 的衍射峰已经几乎不显示, 取而代之的是 CeO₂ 的衍射峰, 且衍射峰并不尖锐。总体来说, 随着 Ce 掺杂量的增加, 载体中 CeO₂ 与 CuO 得到组合导致样品的结晶度下降, 逐步只显示出 CeO₂ 的衍射峰。未观察到 RuO₂ 或者 Ru 金属的衍射峰, 可能是 Ru 物种颗粒小于仪器检测, 或者是通过浸渍法较好的均匀分散负载在载体上。

3.2.2. H₂-TPR

Ru/CuCe_x 催化剂的 H₂-TPR 如图 4 所示, Ru/CuO 催化剂还原区域为 200~500℃, 如此较大的氢吸收范围说明不止是活性组分 Ru 的还原, 较高温度的还原峰归因于 Ru/CuO 中活性组分 Ru 与载体 CuO 之间的强相互作用。随着 Ce 的加入, 氢消耗峰逐渐往低温方向移动, 且峰面积在减少, 说明 Ce 的加入极大的改变了活性组分与载体的相互作用, 从而更容易被还原。Ru/CuCe₁₂ 在低温区域氢的消耗峰呈现出多峰的趋势, 说明低温区域的还原峰为高分散状态 Ru 物种的还原, 可以将其归因于 Ru 与载体的弱相互作用。

Ru/CuCe₅₀ 氢的消耗峰在 200~350℃, 趋于中高温区, 说明载体此时主要由 CeO₂ 为主导, Ce 的大量加入增强了 Ru 与载体的相互作用。CeO₂ 易于产生氧空位, Zhang 等的研究表明: 部分还原的 CeO_{2-x} 可以通过下列反应式传递电子给钌原子表面, 从而有利于氮的解离吸附, $Ce^{4+}(O^{2-})_{2-x} (e^-)_{2x} + Ru \rightarrow$

$\text{Ce}^{4+}(\text{O}^{2-})_{2-x} + \text{Ru}(\text{e}^-)_{2x}$; 并且部分还原的 CeO_{2-x} 表面与钌原子簇的界面上可以形成新的活性中心(SMSI)。
 H_2 -TPR 结果表明活性组分与载体之间的相互作用是影响氨分解活性的因素之一。

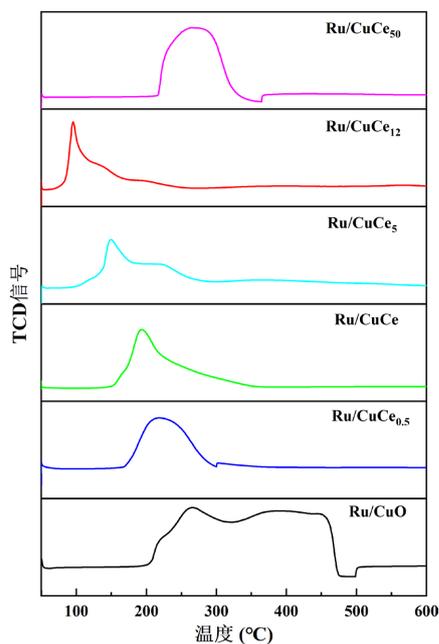


Figure 4. H_2 -TPR of Ru/CuCe_x catalyst
图 4. Ru/CuCe_x 催化剂的 H_2 -TPR 图

3.2.3. NH_3 -TPD

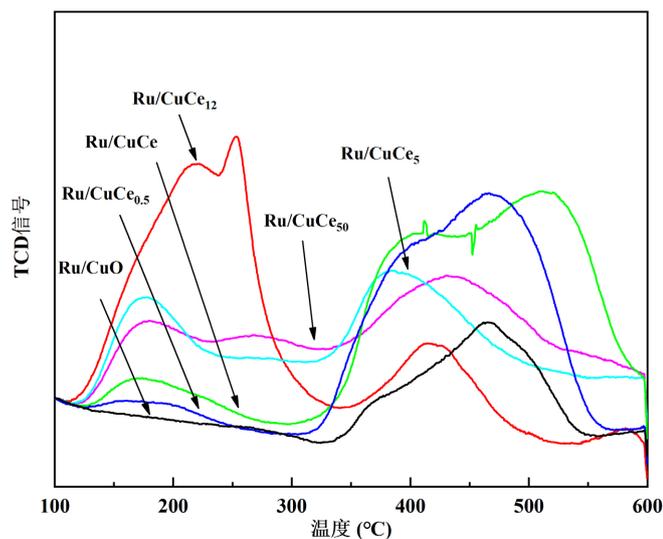


Figure 5. NH_3 -TPD of Ru/CuCe_x catalyst
图 5. Ru/CuCe_x 催化剂的 NH_3 -TPD

Ru/CuCe_x 催化剂的 NH_3 -TPD 如图 5 所示, NH_3 作为本反应唯一的反应物, 催化剂对其的吸附脱附能力可以直接影响催化剂在反应中的活性。脱附峰的温度代表酸性位点的强弱, 脱附峰的面积代表酸性位点的数量。Ru/CuO 有一个脱附峰, 位于 $350^\circ\text{C}\sim 550^\circ\text{C}$ 之间大量的强酸性位点。掺杂 Ce 后, 低温下 NH_3

脱附峰有明显变化, Ru/CuCe₅、Ru/CuCe₅₀ 低温和高温下有中等强度的脱附峰; Ru/CuCe_{0.5}、Ru/CuCe 低温下有较小的脱附峰, 而高温下脱附峰的峰面积大大增加, 说明这两种样品的 NH₃ 脱附峰主要位于高温。而 Ru/CuCe₁₂ 主要是低温下的脱附峰显著增加, 说明 Ce 的加入增加了弱酸性位点的密度, 而高温下的脱附峰略有下降。脱附量越多, 也代表吸附量越多, Ru/CuCe₁₂ 在低温下的高吸附量使得其在高温下有额外的 NH₃ 补充, 这可能是其高温下具有高活性的原因。

NH₃-TPD 结果表明, NH₃ 的吸附量可能是影响氨分解活性的因素之一。

3.2.4. CO₂-TPD

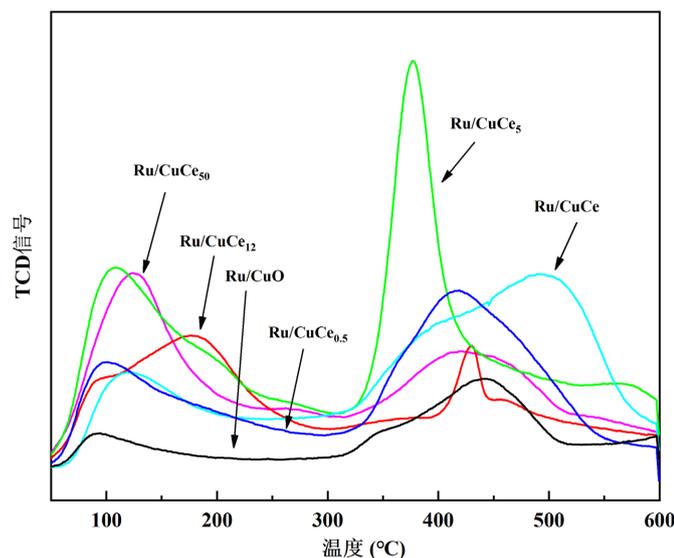


Figure 6. CO₂-TPD of Ru/CuCe_x catalyst
图 6. Ru/CuCe_x 催化剂的 CO₂-TPD 图

氨分解催化剂中, 催化剂的碱性有利于氨分解, 一般来说, 碱性越强, 催化剂活性越高。脱附温度表示碱性位点的强度, 脱附面积表示催化剂表面碱性位点的数量。本文采用 CO₂-TPD 表征催化剂表面碱性位点的分部情况。由图 6 可知, 每个催化剂主要存在三个 CO₂ 脱附峰, 分别在约 100°C、约 375°C、约 500°C。结果表明, 催化剂具有一定数量的弱碱性位点和强碱性位点, 对于不同含量的 Ce 掺杂来说, CO₂ 的脱附是不同的, Ru/CuCe₅、Ru/CuCe₅₀ 在低温下具有较高和较宽面积的脱附峰, 说明其弱碱性位点较多, 而高温下的脱附峰较低, 说明其强碱性位点较少, 其氨分解的活性测试也显示相同的趋势; Ru/CuCe₅ 在中高温下具有极高的 CO₂ 脱附量, 但其活性不是最高, 说明中碱性位点的数量对氨分解的活性基本没有什么影响。Ru/CuCe_{0.5}、Ru/CuCe 在高温下有较高的脱附量, 但其氨分解的活性并不突出, 说明强碱性位点在这个体系里并不是影响氨分解活性的主要原因。

CO₂-TPD 结果表明, 碱性位点的数量不是氨分解活性的主要影响因素。

3.2.5. 原位红外

为阐述反应过程中的吸附物种, 关键中间物种和反应路径; 探究反应过程中的反应机理。本文通过原位红外表征对 Ru/CuCe₁₂ 进行测试。对于催化剂 Ru/CuCe₁₂, 在 100°C 下进行 NH₃ 吸附, 记录不同时间的 NH₃ 吸附情况, 如图 7 所示。1210 cm⁻¹ 处的峰归因于 NH₃ 的 Lewis acid sites; 1360 cm⁻¹ 处的峰归因于 amide (-NH₂) 的摆动, 说明氨分解过程中的中间产物有 -NH₂ 生成。1402 cm⁻¹ 归因于单齿硝酸盐, 说明在

氨分解过程中有 N 吸附于催化剂表面的氧上，形成硝酸盐；1463 cm^{-1} 处的峰归因于 NH_3 吸附的 Brønsted acid sites；1600 cm^{-1} 是 NH_3 位于 Lewis acid sites 上化学吸附的非对称弯曲振动。3152、3314 cm^{-1} 处的峰都属于 NH_3 中 N-H 的伸缩振动。3654 cm^{-1} 处的峰归因于 O-H 的伸缩振动。说明氨脱附的氢可能吸附在催化剂表面的氧上。

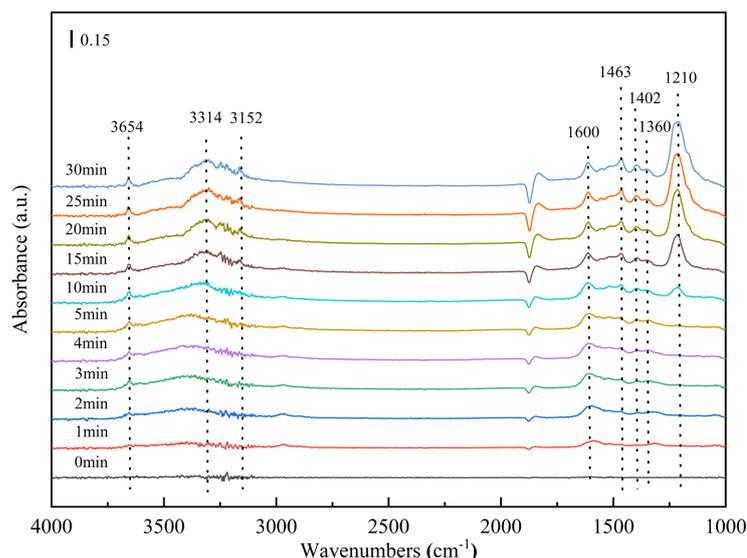


Figure 7. *In situ* DRIFTS diagram of Ru/CuCe₁₂ catalyst with NH_3 adsorption time at 100°C

图 7. Ru/CuCe₁₂ 催化剂在 100°C 下随 NH_3 吸附时间变化的 *In situ* DRIFTS 图

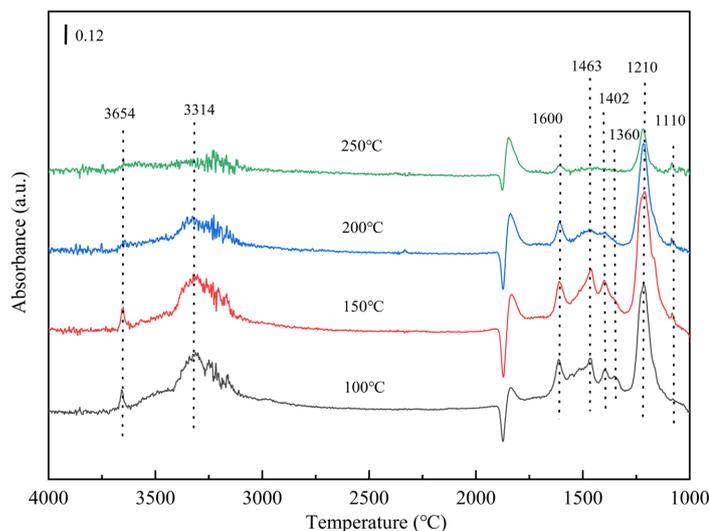


Figure 8. *In situ* DRIFTS of NH_3 adsorption on Ru/CuCe₁₂ catalyst at different temperatures

图 8. Ru/CuCe₁₂ 催化剂不同温度 NH_3 吸附的 *In situ* DRIFTS 图

图 8 是催化剂 Ru/CuCe₁₂，在 100°C、150°C、200°C、250°C 不同温度下的 NH_3 吸附情况。

随着温度的升高一个新峰生成，位于 1110 cm^{-1} ，将其归属于 NH_3 在 Lewis acid sites 上的化学吸附。1210 cm^{-1} 处的峰归因于 NH_3 的 Lewis acid sites。1360 cm^{-1} 处的峰归因于 amide ($-\text{NH}_2$) 的摆动，说明氨分解过程中的中间产物有 $-\text{NH}_2$ 生成，同时提高反应温度，amide 在减少，说明提高反应温度可以促进反应

的进行,减少中间产物的生成。1402 cm^{-1} 归因于单齿硝酸盐,说明在氨分解过程中有 N 吸附于催化剂表面的氧上,形成硝酸盐;1463 cm^{-1} 处的峰归因于 NH_3 吸附的 Brønsted acid sites;1600 cm^{-1} 是 NH_3 位于 Lewis acid sites 上化学吸附的非对称弯曲振动。3152、3314 cm^{-1} 处的峰都属于 NH_3 中 N-H 的伸缩振动。3654 cm^{-1} 处的峰归因于 O-H 的伸缩振动。说明氨脱附的氢吸附在催化剂表面的氧上。

由不同温度的 *In situ* DRIFTS 图可以看出,随着温度升高,所有的峰强都在逐渐减小,表明随着温度的升高 NH_3 分解率提高,Brønsted acid sites、Lewis acid sites 吸附了 H^+ 而逐步减少。Amide ($-\text{NH}_2$) 随温度升高而减少,说明中间物种减少,氨分解的更彻底了,提高温度有利于氨的分解。

4. 结论

本文通过水热法制备了一系列载体,通过浸渍法进行 Ru 的负载,制备出了 Ru/CuO 和 Ru/CuCe_x 催化剂。通过比较不同摩尔比的 Ce/Cu 的催化剂的催化性能,并进行了 X 射线衍射(XRD)、 H_2 - 程序升温还原(TPR)、 CO_2 - 程序升温脱附(TPD)、 NH_3 - 程序升温脱附(TPD)和原位漫反射红外傅里叶变换光谱(*In Situ* DRIFTS)进行表征:

1) 活性测试发现 Ru/CuCe₅₀ 在 450°C 以下表现出最高的氨分解活性;Ru/CuCe₁₂ 在 450°C 以上表现出最高的氨分解活性,在 600°C、常压条件下,Ru/CuCe₁₂ 氨分解转化率可以达到 99%,高于其他样品。

2) 综合各项表征结果表明 Ce 的掺杂可以改变 Cu 的结晶性;Ru/CuCe₁₂ 催化剂的表面氧更易被还原,部分还原的 CeO_{2-x} 可以提高对 Ru 的电子转移,说明 Ce 的加入能改变活性组分与载体之间的相互作用,而这是影响催化剂氨分解活性的主要因素;同时催化剂 Ru/CuCe₁₂ 在低温下表现出更强的氨吸附能力也可能影响其高温下的催化活性。碱性位点的数量不是影响氨分解活性的主要因素。

3) 原位漫反射红外傅里叶变换光谱结果表明,高温可以促进氨分解反应,减少中间产物 amide ($-\text{NH}_2$) 的生成;在反应过程中氨脱附的氢很有可能吸附在催化剂表面的 O 上,形成 OH;同时一些脱附完的 N 没有形成 N_2 脱离表面而是吸附在催化剂表面的 O 上形成硝酸盐,而提高反应温度有利于硝酸盐的减少,促进 N_2 的重组脱附。

4) 综合考虑催化剂活性组分与载体的相互作用和反应温度是影响氨分解催化剂活性的主要因素。

参考文献

- [1] Chai, S., Zhang, G., Li, G., *et al.* (2021) Industrial Hydrogen Production Technology and Development Status in China: A Review. *Clean Technologies and Environmental Policy*, **23**, 1931-1946. <https://doi.org/10.1007/s10098-021-02089-w>
- [2] Dasireddy, V.D.B.C. and Likozar, B. (2017) CO-Free Hydrogen Generation via Decomposition of Ammonia over Copper and Zinc-Based Catalysts. *Fuel*, **196**, 325-335. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.01.117>
- [3] Chen, C., Wu, K., Ren, H., *et al.* (2021) Ru-Based Catalysts for Ammonia Decomposition: A Mini-Review. *Energy & Fuels*, **35**, 11693-11706. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c01261>
- [4] Makepeace, J.W., Wood, T.J., Hunter, H.M.A., *et al.* (2015) Ammonia Decomposition Catalysis Using Non-Stoichiometric Lithium Imide. *Chemical Science*, **6**, 3805-3815. <https://doi.org/10.1039/C5SC00205B>
- [5] Luo, Y., Shi, Y., Liao, S., *et al.* (2019) Coupling Ammonia Catalytic Decomposition and Electrochemical Oxidation for Solid Oxide Fuel Cells: A Model Based on Elementary Reaction Kinetics. *Journal of Power Sources*, **423**, 125-136. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.03.064>
- [6] Jiang, L. and Fu, X. (2021) An Ammonia—Hydrogen Energy Roadmap for Carbon Neutrality: Opportunity and Challenges in China. *Engineering*, **7**, 1688-1691. <https://doi.org/10.1016/j.eng.2021.11.004>
- [7] Lan, R., Irvine, J.T.S. and Tao, S. (2012) Ammonia and Related Chemicals as Potential Indirect Hydrogen Storage Materials. *International Journal of Hydrogen Energy*, **37**, 1482-1494. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.10.004>
- [8] Zamfirescu, C. and Dincer, I. (2009) Ammonia as a Green Fuel and Hydrogen Source for Vehicular Applications. *Fuel Processing Technology*, **90**, 729-737. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2009.02.004>
- [9] Itoh, N., Oshima, A., Suga, E., *et al.* (2014) Kinetic Enhancement of Ammonia Decomposition as a Chemical Hydro-

- gen Carrier in Palladium Membrane Reactor. *Catalysis Today*, **236**, 70-76. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2014.02.054>
- [10] García-Bordejé, E., Armenise, S. and Roldán, L. (2014) Toward Practical Application of H₂ Generation from Ammonia Decomposition Guided by Rational Catalyst Design. *Catalysis Reviews*, **56**, 220-237. <https://doi.org/10.1080/01614940.2014.903637>
- [11] Bell, T.E. and Torrente-Murciano, L. (2016) H₂ Production via Ammonia Decomposition Using Non-Noble Metal Catalysts: A Review. *Topics in Catalysis*, **59**, 1438-1457. <https://doi.org/10.1007/s11244-016-0653-4>
- [12] Schüth, F., Palkovits, R., Schlögl, R., *et al.* (2012) Ammonia as a Possible Element in an Energy Infrastructure: Catalysts for Ammonia Decomposition. *Energy & Environmental Science*, **5**, 6278-6289. <https://doi.org/10.1039/C2EE02865D>
- [13] Mukherjee, S., Devaguptapu, S.V., Sviripa, A., *et al.* (2018) Low-Temperature Ammonia Decomposition Catalysts for Hydrogen Generation. *Applied Catalysis B: Environmental*, **226**, 162-181. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.12.039>
- [14] Yin, S.F., Xu, B.Q., Zhou, X.P., *et al.* (2004) A Mini-Review on Ammonia Decomposition Catalysts for On-Site Generation of Hydrogen for Fuel Cell Applications. *Applied Catalysis A: General*, **277**, 1-9. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2004.09.020>
- [15] Ganley, J.C., Thomas, F.S., Seebauer, E.G., *et al.* (2004) A Priori Catalytic Activity Correlations: The Difficult Case of Hydrogen Production from Ammonia. *Catalysis Letters*, **96**, 117-122. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2004.09.020>
- [16] Logadottir, A., Rod, T.H., Nørskov, J.K., *et al.* (2001) The Brønsted—Evans—Polanyi Relation and the Volcano Plot for Ammonia Synthesis over Transition Metal Catalysts. *Journal of Catalysis*, **197**, 229-231. <https://doi.org/10.1006/jcat.2000.3087>
- [17] Turco, M., Cammarano, C., Bagnasco, G., *et al.* (2009) Oxidative Methanol Steam Reforming on a Highly Dispersed CuO/CeO₂/Al₂O₃ Catalyst Prepared by a Single-Step Method. *Applied Catalysis B: Environmental*, **91**, 101-107. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2009.05.011>
- [18] Wang, Z., Qu, Z., Quan, X., *et al.* (2013) Selective Catalytic Oxidation of Ammonia to Nitrogen over CuO-CeO₂ Mixed Oxides Prepared by Surfactant-Templated Method. *Applied Catalysis B: Environmental*, **134-135**, 153-166. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.01.029>