

Ni/Al₂O₃ 催化剂的制备 及其催化 NH₃ 分解性能研究

韩 建^{1,2*}, 孔熙瑞^{1,2}, 张立波^{1,2}

(1. 中国科学院新疆理化技术研究所, 新疆 乌鲁木齐 830011; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要:以 Ni(NO₃)₂·6H₂O、Al(NO₃)₃·9H₂O 和 Na₂CO₃ 为原料, 采用共沉淀法制备了不同摩尔比的 Ni/Al₂O₃ 催化剂。并用单点 BET、XRD、TPR、TPSR 以及化学吸附方法对催化剂的结构及氨分解反应的催化活性进行表征。结果表明, 与 Al₂O₃ 载体复合的 NiO 材料的催化活性明显高于纯 NiO 的催化活性。镍的摩尔分数为 20% 相对应的 NiAl 催化剂的 Ni 的分散度最大并且催化活性最高。当 9.7% NH₃/He 混合气流速控制在 10 mL/min 且反应温度为 600℃ 时, 该材料的氨转化率为 96.1%。

关键词: Ni/Al₂O₃; 共沉淀法; 催化性能; 氨分解

中图分类号: O643

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2019)03-0127-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2019.03.028

Preparation of Ni/Al₂O₃ catalyst and its catalytic performance in ammonia decomposition

HAN Jian^{1,2*}, KONG Xi-rui^{1,2}, ZHANG Li-bo^{1,2}

(1. Xinjiang Technical Institute of Physics & Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Urumqi 830011, China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: A series of Ni/Al₂O₃ catalysts with different molar ratios are prepared by co-precipitation method using Ni(NO₃)₂·6H₂O, Al(NO₃)₃·9H₂O and Na₂CO₃ as raw materials. Single-point BET, XRD, TPR, TPSR and H₂-chemisorption are used to characterize the structure of the prepared catalyst and its catalytic activity in ammonia decomposition. The results indicate that the catalytic activity of the NiO material composited with Al₂O₃ supporter is significantly higher than that of pure NiO catalysts. The catalyst containing 20% of nickel in molar has the largest dispersion of Ni and the highest catalytic activity and the ammonia conversion rate over this catalyst can reach 96.1% when the flow rate of 9.7% NH₃/He mixture gas is controlled at 10 mL·min⁻¹ and the reaction temperature is set at 600°C.

Key words: Ni/Al₂O₃; coprecipitation; catalytic performance; ammonia decomposition

近年来,氨作为储氢的媒介已经引起了人们极大的兴趣^[1]。此外,通过公认的 Haber-Bosch 工艺可以容易地实现氨的再生^[2-4]。由于氨分解过程所产生的氨是唯一的惰性副产物,从而能够满足质子交换膜燃料电池(PEMFC)的需求,同时避免了使用含碳原料产生的氢中普遍存在的 CO_x 对电极的毒害作用^[5-7]。

至今已有多种催化剂用于氨分解。钌是单金属中活性最高的催化剂材料,如负载在多壁碳纳米管上的钌是活性最高的催化剂^[8-9]。然而,Ru 的高成本和有限的可用性阻碍了其大规模应用。因此,有必要开发基于非贵金属的廉价高活性催化剂^[10]。大量的相关研究表明,Ni 基催化剂被认为是最有前

景的材料^[11-12],如 Ni/Al₂O₃^[13]、Ni/SiO₂^[14]、Ni/rare-earth oxides^[15-16]、Ni/CNFs^[17-18]。

对于氨分解反应,催化剂的活性与镍颗粒的尺寸有关,颗粒尺寸小且分散度大,则催化剂的活性好。通过将催化剂材料负载到其他载体材料可增强活性组分的分散性和反应催化剂的表面积。在氨分解催化剂体系中也观察到这种现象。在催化领域中,由于 Al₂O₃ 是比表面积很大的载体材料,并且具有化学性质稳定、吸附能力强、抗压、耐磨损的优点^[19],所以该材料是一种广泛使用的载体材料。然而,载体通常对催化剂的活性有很大的影响,主要影响金属镍颗粒的尺寸以及金属与载体的相互作用^[20]。通过改进催化剂的制备条件,可以提高活性

收稿日期:2018-07-01;修回日期:2019-01-11

基金项目:国家自然科学基金(21373267)

作者简介:韩建(1992-),男,硕士研究生,研究方向为催化化学,通讯联系人,wlmqhanjian@163.com。

组分在载体上的分散度,致使载体与活性中心的相互作用强度分布均匀,从而使催化剂具有更高的催化活性。

笔者采用共沉淀法制备了不同摩尔比的 NiO/Al₂O₃ 催化剂^[20],并通过单点 BET、XRD、TPR、TPSR 以及化学吸附手段对所制备的催化剂进行结构与性能表征。

1 实验部分

1.1 实验试剂与仪器

试剂: Ni(NO₃)₂·6H₂O、Al(NO₃)₃·9H₂O、Na₂CO₃,均为分析纯,天津市河东区红岩试剂厂生产;高纯 He、高纯 Ar、高纯 N₂、20.05% N₂/He 混合气、10% H₂/Ar 混合气、25% H₂/Ar 混合气与 9.7% NH₃/He 混合气,乌鲁木齐鑫天意矿业有限公司生产。

仪器:单点 BET、氢气化学吸附、H₂-TPR、NH₃-TPSR 在衢州市沃德仪器有限公司生产的 VDSorb-91x 程序升温化学吸附仪上进行;质谱仪,HPA220 型,德国普发真空技术有限公司生产。

1.2 催化剂制备

称取一定量的 Ni(NO₃)₂·6H₂O 和 Al(NO₃)₃·9H₂O 并溶解在 25 mL 去离子水中,得到 C_{Ni} = x mmol、C_{Al} = (12.5-x) mmol 的混合硝酸盐溶液。用去离子水配制 0.25 mol/L 的 Na₂CO₃ 溶液,并与混合硝酸盐溶液混合,磁力搅拌 30 min,得到沉淀物。洗涤沉淀并在 120℃ 下烘干 12 h 后,400℃ 下煅烧 4 h 得到 NiO/Al₂O₃ 材料。将样品标记为 x% NiAl,x% 是过渡金属的摩尔分数(%)。

1.3 催化剂表征

1.3.1 X 射线衍射(XRD)

利用德国 Bruker D8-ADVANCE 型 X 射线衍射仪对催化剂进行表征,辐射源为 Cu_{Kα},工作电压为 40 kV。

1.3.2 单点 BET

在高纯 He 气氛中(流速为 20 mL/min),将 25 mg 样品以 20℃/min 的速率由室温升温至 300℃ 并保温 1 h,然后自然冷却至室温。BET 过程中,载气为 20.05% N₂/He 混合气,流速为 15 mL/min;脉冲气为高纯 N₂,流速为 15 mL/min;样品在液氮温度下吸附 N₂,然后在室温下脱附,以此进行 5 次循环,时间周期为 5 min。

1.3.3 氢气化学吸附实验

在高纯 He 气氛中(流速为 20 mL/min),将 25~

100 mg 样品以 20℃/min 的速率由室温升温至 300℃ 并保温 1 h。待样品冷却至室温后,将气氛切换至 25% H₂/Ar 混合气(流速为 30 mL/min),将样品升温至 700℃ 并保温 2 h,然后通入 Ar 气吹扫 0.5 h 使材料降温,Ar 气流速为 30 mL/min。随后在室温下进行氢气化学吸附实验,载气为高纯 Ar,流速为 15 mL/min;脉冲气为 10% H₂/Ar 混合气,流速为 15 mL/min;吸附实验进行 8 次,时间周期为 4 min,将 TCD 作为检测器。

1.3.4 程序升温还原(H₂-TPR)

在高纯 He 气氛中(流速为 20 mL/min),将 25 mg 样品以 20℃/min 的速率由室温升温至 300℃ 并保温 1 h,自然冷却至室温。然后切换至 10% H₂/Ar 混合气(流速为 30 mL/min)从室温升至 900℃ 进行还原,将 TCD 作为检测器。

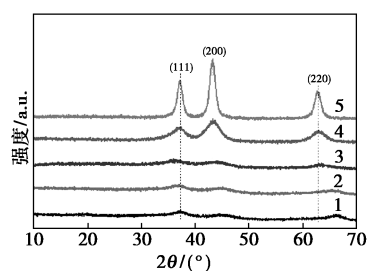
1.3.5 程序升温表面反应(NH₃-TPSR)

样品参照 1.3.3 中所述的方法进行还原处理。然后在流速为 10 mL/min 的 9.7% NH₃/He 气氛中将样品升温至 700℃ 进行表面反应实验,并通过质谱仪跟踪检测表面反应。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的物相分析

不同负载量的 NiAl 以及 NiO 的 XRD 谱图如图 1 所示。



1—10% NiAl; 2—20% NiAl; 3—40% NiAl;
4—80% NiAl; 5—100% Ni

图 1 不同负载量的催化剂 XRD 谱图

由图 1 可以看出,利用共沉淀法制备的 NiO 的衍射峰与标准卡片(JCPDS No.44-1159)相吻合,并且不存在其他衍射峰,说明所制备的 NiO 粉末不含有其他杂质。通过对比 NiO 与不同负载量的 NiAl 样品的衍射峰位置可以发现,80% NiAl 的衍射峰相对于纯 NiO 没有偏移,但是 10% NiAl、20% NiAl 和 40% NiAl 的衍射峰相对于纯 NiO 稍有偏移,这是由于镍铝氧化物组成的化合物或镍与氧化铝之间的强相互作用导致 NiO 相晶格发生畸变。此外,由于样

品中含有游离的 NiO, 且其组分比的增加会削弱金属与载体的相互作用, 所以随着 NiO 摩尔分数的增大, (111)、(200) 以及 (220) 面所对应的衍射峰强度逐渐增大。

2.2 单点 BET 表征

利用单点 BET 法表征不同负载量催化剂的比表面积还原前后的变化情况, 结果如表 1 所示。

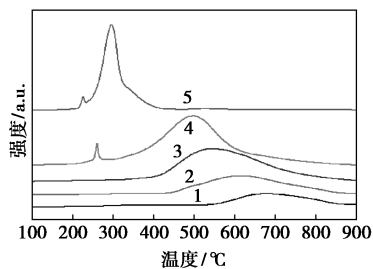
表 1 在程序升温还原前后不同负载量的催化剂的比表面积的变化

	TPR 前的比表面积/ (m ² ·g ⁻¹)	TPR 后的比表面积/ (m ² ·g ⁻¹)
10% NiAl	435.17	293.07
20% NiAl	418.13	281.08
40% NiAl	401.42	215.08
80% NiAl	330.89	58.51
100% Ni	157.61	—

从表 1 中可以看出, 摩尔分数逐渐增大的 NiO 逐渐占据了 Al₂O₃ 表面的活性位点, 从而导致样品比表面积逐渐减小。当催化剂样品经升温还原后, 氧化态的镍经氢气还原后生成的金属 Ni 在高温下发生团聚, 并且与 Al₂O₃ 发生相互作用, 从而导致材料比表面积显著减小。

2.3 程序升温还原 (H₂-TPR)

通过程序升温还原来研究催化剂的还原能力以及金属与载体相互作用的强弱。经 400℃ 煅烧后得到的不同负载量催化剂的 TPR 曲线如图 2 所示。



1—10% NiAl; 2—20% NiAl; 3—40% NiAl;
4—80% NiAl; 5—100% Ni

图 2 不同负载量催化剂的 TPR 曲线

由图 2 可以看出, 纯 NiO 在 225℃ 有 1 个还原峰, 并且 80% NiAl 在 261℃ 也有 1 个还原峰, 这可归因于残余的硝酸镍的分解。对于纯 NiO 而言, NiO 还原为 Ni 的还原峰为 296℃。此外, 随着 NiO 摩尔分数的增加, 还原峰从高温向低温方向移动, 即还原峰的温度逐渐减小。因此, 催化剂被完全还原

时所需要的温度逐渐降低, 金属与载体的相互作用逐渐减弱。

2.4 氢气化学吸附实验

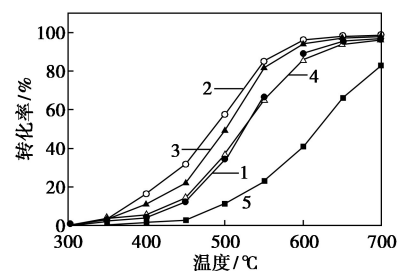
活性组分在载体上的分散程度会影响催化剂活性。为了准确测定镍成分在 Al₂O₃ 上的分散情况, 利用氢气脉冲化学吸附法对样品进行表征, 结果如表 2 所示。从表 2 可以得出, 不同负载量的催化剂经 700℃ 还原后, 其分散度在 11.70%~1.32% 之间。并且, 当镍的负载量从 10% 增加到 20% 时, 其分散度呈增大趋势, 并在 20% 时达到最大; 其负载量从 20% 增加到 80% 时, 分散度明显减小。此外, 由于游离的氧化镍经还原后产生的 Ni 原子与氧化物的相互作用较弱, 含量较少的载体无法有效固定 Ni 成分, Ni 原子进而发生了团聚, 所以 80% NiAl 在 700℃ 下还原后分散度最小。

表 2 不同负载量的催化剂经 700℃ 还原后的分散度

催化剂	10% NiAl	20% NiAl	40% NiAl	80% NiAl
分散度/%	5.45	11.70	6.51	1.32

2.5 程序升温表面反应 (NH₃-TPSR)

不同负载量的 NiAl 催化剂经 700℃ 还原处理后, 在室温下通入 9.7% NH₃/He 混合气, 流速为 10 mL/min, 待基线走平后对样品程序升温, 升温速率为 20℃/min, 脱附过程中所产生的物质由质谱检测。不同负载量的 NiAl 催化剂经程序升温表面反应后所得到的结果如图 3 所示。



1—10% NiAl; 2—20% NiAl; 3—40% NiAl;
4—80% NiAl; 5—100% Ni

图 3 不同负载量的催化剂催化氨分解反应的活性

由图 3 可以看出, 与载体 Al₂O₃ 复合的催化剂活性明显高于纯镍催化剂样品。当反应温度较低时 (小于 400℃), 氨的转化率较低, 并且随着 Ni 摩尔分数的增加而缓慢增加。当温度高于 500℃ 时, 镍摩尔分数从 10% 增加到 20% 时, 氨的转化率显著增大; 该温度段下镍摩尔分数从 20% 增加到 80% 时,

氨的转化率却发生降低,但是依然高于 10% NiAl 的转化率。这是因为随着镍摩尔分数的增加,催化剂中 Ni 原子由于间距减小从而团聚程度大,导致比表面积减小,这一结果与 H₂-TPR、单点 BET 以及氢气脉冲化学吸附的结果相一致。20% NiAl 催化剂的催化氨分解性能最好。对于 20% NiAl 催化剂而言,反应温度为 500℃ 时,氨的转化率为 57.5%;反应温度为 550℃ 时,氨的转化率为 85.1%;反应温度为 600℃ 时,氨的转化率为 96.1%。

3 结论

通过共沉淀法制备了一系列不同镍铝摩尔比的催化剂,并对其催化氨分解反应性能进行了研究。结果表明,所制备的催化剂比较纯净,没有其他杂质存在。10% NiAl、20% NiAl 和 40% NiAl 催化剂金属与载体的相互作用较强。对于催化氨分解反应而言,与载体 Al₂O₃ 复合的催化剂的催化活性明显高于纯镍的催化活性。其中,20% NiAl 催化剂比表面积大,金属与载体的相互作用较强,金属分散度最大,催化氨分解的活性最高。对于 20% NiAl 催化剂而言,将 9.7% NH₃/He 混合气流速控制在 10 mL/min,当反应温度为 600℃ 时,氨的转化率为 96.1%。因此,这对便携式氢源燃料电池的发展具有重要的意义。

参考文献

- [1] Ju X, Liu L, Yu P, *et al.* Mesoporous Ru/MgO prepared by a deposition-precipitation method as highly active catalyst for producing CO_x-free hydrogen from ammonia decomposition[J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2017, 211: 167-175.
- [2] Schüth F, Palkovits R, Schlögl R, *et al.* Ammonia as a possible element in an energy infrastructure: Catalysts for ammonia decomposition[J]. *Energy & Environmental Science*, 2012, 5(4): 6278-6289.
- [3] Bell T E, Torrente-Murciano L. H₂ production via ammonia decomposition using non-noble metal catalysts: A review[J]. *Topics in Catalysis*, 2016, 59(15-16): 1438-1457.
- [4] Doh H, Kim H Y, Kim G S, *et al.* Influence of cations substitutions based on ABO₃ perovskite materials, Sr_{1-x}Y_xTi_{1-y}Ru_yO_{3-δ}, on ammonia dehydrogenation[J]. *Acs Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, 5(10): 9370-9379.
- [5] GarcãA-Bordejã © E, Armenise S, Roldã N L. Toward practical application of H₂ generation from ammonia decomposition guided by rational catalyst design[J]. *Catalysis Reviews*, 2014, 56(2): 220-237.
- [6] Gil M V, Feroso J, Pevida C, *et al.* Production of fuel-cell grade H₂, by sorption enhanced steam reforming of acetic acid as a model compound of biomass-derived bio-oil[J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2016, 184: 64-76.
- [7] Su Q, Gu L, Yao Y, *et al.* Layered double hydroxides derived Ni_x(Mg_yAl_zO_n) catalysts: Enhanced ammonia decomposition by hydrogen spillover effect[J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2017, 201: 451-460.
- [8] Varisli D, Korkusuz C, Dogu T. Microwave-assisted ammonia decomposition reaction over iron incorporated mesoporous carbon catalysts[J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2017, 201: 370-380.
- [9] Yin S F, Xu B Q, Zhu W X, *et al.* Carbon nanotubes-supported Ru catalyst for the generation of CO_x-free hydrogen from ammonia[J]. *Catalysis Today*, 2004, s93-95(9): 27-38.
- [10] Srifa A, Okura K, Okanishi T, *et al.* Hydrogen production by ammonia decomposition over Cs-modified Co₃Mo₃N catalysts[J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2017, 218: 1-8.
- [11] Yin S F, Xu B Q, Zhou X P, *et al.* A mini-review on ammonia decomposition catalysts for on-site generation of hydrogen for fuel cell applications[J]. *Applied Catalysis A General*, 2004, 277(1-2): 1-9.
- [12] Plana C, Armenise S, Monzón A, *et al.* Ni on alumina-coated cordierite monoliths for in situ generation of CO-free H₂, from ammonia[J]. *Journal of Catalysis*, 2012, 275(2): 228-235.
- [13] Ganley J C, Thomas F S, Seebauer E G, *et al.* A priori catalytic activity correlations: The difficult case of hydrogen production from ammonia[J]. *Catalysis Letters*, 2004, 96(3-4): 117-122.
- [14] Choudhary T V, Sivadinarayana C, Goodman D W. Catalytic ammonia decomposition: CO_x-free hydrogen production for fuel cell applications[J]. *Catalysis Letters*, 2001, 72(3-4): 197-201.
- [15] Okura K, Okanishi T, Muroyama H, *et al.* Ammonia decomposition over nickel catalysts supported on rare-earth oxides for the on-site generation of hydrogen[J]. *Chemcatchem*, 2016, 8(18): 2988-2995.
- [16] Okura K, Okanishi T, Muroyama H, *et al.* Additive effect of alkaline earth metals on ammonia decomposition reaction over Ni/Y₂O₃ catalysts[J]. *Rsc Advances*, 2016, 6(88): 85142-85148.
- [17] Yin S F, Zhang Q H, Xu B Q, *et al.* Investigation on the catalysis of CO_x-free hydrogen generation from ammonia[J]. *Journal of Catalysis*, 2004, 224(2): 384-396.
- [18] Zhang H, Alhamed Y A, Kojima Y, *et al.* Structure and catalytic properties of Ni/MWCNTs and Ni/AC catalysts for hydrogen production via ammonia decomposition[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, 39(1): 277-287.
- [19] Lu Y, Wang H, Liu Y, *et al.* Novel microfibrillar composite bed reactor: High efficiency H₂ production from NH₃ with potential for portable fuel cell power supplies[J]. *Lab on A Chip*, 2007, 7(1): 133-140.
- [20] Gu Y Q, Jin Z, Zhang H, *et al.* Transition metal nanoparticles dispersed in alumina matrix as active and stable catalysts for CO_x-free hydrogen production from ammonia[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(33): 17172-17180. ■