

有机胺调控 CeO₂ 载体及其催化合成氨性能的研究

王伟刚, 王 鹏, 王 爽*

(太原理工大学环境科学与工程学院, 山西 晋中 030600)

摘要:利用 3 种不同的有机胺[乙胺(EA)、乙二胺(EDA)、三乙胺(TEA)]调节溶液的 pH, 通过共沉淀法制备 3 种具有不同表面氧空位浓度的二氧化铈(CeO₂)载体, 通过优化载体的合成条件以及添加不同种类助剂进一步提升其构筑催化剂的氨合成性能。结果表明, 利用 EDA 调节溶液的 pH \approx 11, 铈源以逐滴的方式加入、前驱体焙烧温度为 500 $^{\circ}$ C 时, 制备的载体 CeO₂-EDA-500-11-j 所构筑的钌基催化剂性能最佳, 在加入 4% 的 Cs 助剂后, 催化剂 4% Cs-2.5% Ru/CeO₂-EDA-500-11-j 在 450 $^{\circ}$ C、3 MPa、 $n(\text{H}_2)/n(\text{N}_2)=3$ (60 mL/min) 的测试条件下, 氨合成的催化活性可达 25.5 mmol/(g \cdot h)。XPS 和 H₂-TPR 测试结果表明, 2.5% Ru/CeO₂-EDA-500-11-j 催化剂中的 CeO₂ 具有较高的 Ce³⁺ 浓度、较多的氧空位和适当的碱位密度, 是获得较高氨合成活性的重要因素。

关键词:合成氨; 二氧化铈; 共沉淀法; 有机胺; 钌基催化剂

中图分类号: X703.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2022)10-0200-09

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.10.039

Regulation of CeO₂ carrier by organic amines and study on its catalytic performance in ammonia synthesis

WANG Wei-gang, WANG Peng, WANG Shuang*

(College of Environmental Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Jinzhong 030600, China)

Abstract: Through using ethylamine (EA), ethylenediamine (EDA), and triethylamine (TEA) respectively to adjust the pH of solution, and three kinds of cerium dioxide (CeO₂) carriers with different surface oxygen vacancy concentrations are prepared by co-precipitation method. In addition, the performance of the catalyst in ammonia synthesis is further improved by optimizing the synthetic conditions of the carriers and adding different additives into the catalyst. It is found that Ru-based catalyst has the best performance as it is supported by CeO₂-EDA-500-11-j prepared under the conditions that the pH of the solution is adjusted to around 11 by EDA, cerium source is added drop by drop, and the precursor is calcined at 500 $^{\circ}$ C. The catalytic activity of 4% Cs-2.5% Ru/CeO₂-EDA-500-11-j in ammonia synthesis reaches 25.5 mmol/(g \cdot h) under the conditions of 450 $^{\circ}$ C, 3 MPa, and $n(\text{H}_2)/n(\text{N}_2)=3$ (60 mL \cdot min⁻¹). XPS and H₂-TPR test results show that CeO₂ in 2.5% Ru/CeO₂-EDA-500-11-j catalyst has higher concentration of Ce³⁺, more oxygen vacancies and appropriate base density, which are important factors for obtaining higher activity in ammonia synthesis.

Key words: synthetic ammonia; CeO₂; co-precipitation method; organic amine; ruthenium-based catalyst

在工业中, N₂ 固定使用的 Haber-Bosch 工艺通常需要高温 (400 ~ 500 $^{\circ}$ C) 和高压 (20 ~ 40 MPa) 条件^[1-4], 氮气和氢气在铁催化剂表面进行^[5], 造成了高能耗、高污染^[6-8]。在 Haber-Bosch 工艺中, 钌基催化剂在温和条件下具有优异的活性, 是最有可能取代传统铁基催化剂的^[9-11]。钌基催化剂为负载型催化剂, 通常用于负载钌的载体主要有炭材料^[12-14]、沸石分子筛^[15-16]、电子化合物^[17-19]、氧化物^[20-22]等。炭载体虽传输电子能力强、比表面积大, 但易甲烷化; 分子筛虽然稳定性好, 但酸性位点多; 电子化合物虽传输电子能力强, 但制备方法复杂; 而金属氧化物相对便宜、稳定性高, 在低压下也

有很高的活性。研究表明, 金属氧化物中的二氧化铈(CeO₂)因其电子传递能力强、稳定性好、氧空位可逆(Ce³⁺/Ce⁴⁺)、储氧容量大、氧空位丰富、与强金属载体(SMSI)协同作用、易于大量合成、成本低而成为最有效的钌基催化剂载体之一^[23-24]。

在 CeO₂ 载体的制备过程中加入不同的沉淀剂, 对生成的 CeO₂ 表面的氧空位起着重要作用^[25-26]。魏等^[25]分别利用 K₂CO₃、KHCO₃、(NH₄)₂CO₃、KOH、NH₄HCO₃ 和 NH₃·H₂O 6 种不同的沉淀剂合成了 6 种具有不同表面氧空位浓度的 CeO₂ 载体, 由于沉淀剂对钌离子和铈离子的共沉淀有显著的影响, 会影响载体 CeO₂ 表面氧的还原。催化结果表明, 由

收稿日期: 2021-10-28; 修回日期: 2022-08-04

作者简介: 王伟刚 (1988-), 男, 硕士研究生, 研究方向为环境与能源催化, 920112723@qq.com; 王爽 (1982-), 女, 博士, 教授, 研究方向为金属-有机多孔材料的合成与性质及金属-有机多孔材料的水热与溶剂热合成、结构表征与性质研究, 50310372@qq.com。

NH₄HCO₃ 沉淀剂制备的 CeO₂ 构筑的钌基催化剂具有最高的氨合成活性,这主要归因于钌粒子分散度高和 CeO₂ 表面氧更易还原。刘等^[26] 分别以 C₁₂H₂₉NO(TPAOH)、C₂H₈N₂(EDA) 和 NaOH 为沉淀剂,在水热条件下制备了 3 种具有不同表面氧空位浓度的 CeO₂ 载体,催化实验表明,Ru/CeO₂-TPAOH 催化剂具有更高的催化活性,这归因于 TPAOH 沉淀剂对 CeO₂ 载体表面氧空位浓度的影响,使得制备的催化剂载体中产生大量的氧空位,从而促进了电子向活性金属 Ru 的传递。

此外,pH 和煅烧温度等制备条件对 CeO₂ 载体的物化性质也有重要的影响。刘等^[27] 通过调变 KOH 的量,制备了具有不同碱性位点的 CeO₂ 载体,研究了 CeO₂ 表面碱度对钌基催化剂合成氨的影响。结果表明,当溶液的 pH=11 时构筑的 CeO₂ 载体在负载 1.25% Ru 后,在 3.8 MPa、450℃、 $n(\text{H}_2)/n(\text{N}_2)=3$ (60 mL/min) 的测试条件下,氨合成活性可达 7.04 mmol/(g·h)。Ogura 等^[28] 研究了载体的煅烧温度和催化剂的还原温度对 CeO₂ 复合多元金属载体构筑的钌基催化剂的氨合成性能的影响。研究表明,使用比钌基催化剂还原温度更高的温度对 CeO₂ 载体进行煅烧,有利于增强金属-载体间的相互作用。

笔者以乙胺(EA)、乙二胺(EDA)和三乙胺(TEA)3种有机胺调节溶液 pH≈11,通过共沉淀法制备了3种 CeO₂ 载体,同时,结合等体积浸渍法制备了一系列钌基催化剂,并在温和条件下进行了氨合成性能研究。此外,还探究了合成过程中溶液的最适 pH、前驱体的最佳煅烧温度、不同的钌源加入方式及钌的最佳负载量等条件对催化剂最终性能的影响。最后,通过一系列的表征手段对催化剂进行了相关的物理化学性质研究。

1 试剂与仪器

1.1 试剂

所有试剂均从商业渠道购买,未经进一步纯化;六水硝酸钌(Ⅲ)(Ce(NO₃)₃·6H₂O,99.5%)和乙酰丙酮钌(C₁₅H₂₁O₆Ru,分析纯),上海阿拉丁生化科技股份有限公司生产;草酸铵(C₂H₈N₂O₄,分析纯)、乙胺(C₂H₇N,60-70%水溶液)、乙二胺(C₂H₈N₂,分析纯)和三乙胺(C₆H₁₅N,分析纯),上海国药集团化学试剂有限公司生产;实验所用气体均为高纯度(99.999%),安旭鸿云科技发展有限公司生产。

1.2 仪器

AR124CN 电子分析天平,奥豪斯仪器(上海)有限公司生产;PHOT-9070A 电热恒温鼓风干燥箱,上海精宏实验设备有限公司生产;CPX3800H-C 超声波清洗器,昆山市超声仪器有限公司生产;H1850 离心机,湖南湘仪离心机仪器有限公司生产;10~100 μL/100~1 000 μL 移液器,大龙兴创实验仪器有限公司生产;DF-101s 集热式恒温加热磁力搅拌器,巩义市予华仪器有限公司生产;Lindberg/Blue M 马弗炉,赛默飞世尔科技有限公司生产;Rigaku MiniFlex II 粉末 X 射线衍射仪,日本理学公司生产;TriStar II 3020 物理吸附仪,麦克莫瑞提克仪器有限公司生产;Hitachi SU8010 扫描电子显微镜,日立公司生产;JEM-2100F 高分辨透射电子显微镜,日立电子 JOFL 生产;ESCALAB 250Xi X 射线光电子能谱仪,英国 VG Scientific 公司生产;Autochem II 2920 全自动小型化学吸附仪,麦克莫瑞提克仪器有限公司生产;AZ-HPD-300-10 高压微分反应实验装置,天津奥展科技有限公司生产。

2 实验部分

2.1 CeO₂ 载体的制备

CeO₂-EDA-500-11-j 的合成方法:称取 0.868 4 g Ce(NO₃)₃·6H₂O 溶于 15 mL 去离子水中,再称取 1.421 1 g (NH₄)₂C₂O₄ 溶于 35 mL 去离子水中,将上述 2 种溶液分别在 600 r/min 转速、常温搅拌 0.5 h,然后再将 Ce(NO₃)₃·6H₂O 水溶液逐滴加入到 (NH₄)₂C₂O₄ 的水溶液中,控制滴加速度在 10~15 min。将得到的混合溶液在 600 r/min 转速、常温搅拌 1 h,再以 1 mL/min 的速度向混合溶液中逐滴加入 EDA,调节溶液的 pH≈11,用蒸馏水和乙醇离心洗涤(8 000 r/min、6 min)至 pH≈7。将样品转移至烘箱中,在 85℃ 下干燥 12 h,最后在马弗炉中以 5℃/min 升温速率至 500℃ 并焙烧 6 h,冷却至室温后得到 CeO₂-EDA-500-11-j。

CeO₂-EA-500-11-j 和 CeO₂-TEA-500-11-j 的合成方法:CeO₂-EDA-500-11-j 和 CeO₂-TEA-500-11-j 的合成方法与 CeO₂-EDA-11-j 的合成方法相类似,只是将其中的 EDA 分别替换为 EA 和 TEA。

CeO₂-EDA-500-11-h 的合成方法:称取 0.868 4 g Ce(NO₃)₃·6H₂O 溶于 15 mL 去离子水中,再称取 1.421 1 g (NH₄)₂C₂O₄ 溶于 35 mL 去离子水中,将上述 2 种溶液分别在转速 600 r/min、常温搅拌

0.5 h, 然后再将 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 水溶液迅速倒入 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 水溶液中, 将得到的混合溶液在转速 600 r/min、常温搅拌 1 h, 后序操作与 $\text{CeO}_2\text{-EDA-500-11-j}$ 合成相同。

$\text{CeO}_2\text{-EDA-600-11-j}$ 的合成方法: $\text{CeO}_2\text{-EDA-600-11-j}$ 合成方法与 $\text{CeO}_2\text{-EDA-500-11-j}$ 的合成方法相类似, 只是将前驱体的煅烧温度改为 600°C 焙烧。

$\text{CeO}_2\text{-EDA-500-10-j}$ 和 $\text{CeO}_2\text{-EDA-500-12-j}$ 的合成方法: $\text{CeO}_2\text{-EDA-500-10-j}$ 和 $\text{CeO}_2\text{-EDA-500-12-j}$ 的合成方法与 $\text{CeO}_2\text{-EDA-500-11-j}$ 的合成方法相类似, 只是将溶液的 pH 分别调节为 10 和 12。

2.2 Ru/CeO₂ 催化剂的制备

通过等体积浸渍法制备了一系列 $X\%$ Ru/CeO₂-EDA-11-j 催化剂: 将 $\text{CeO}_2\text{-EDA-11-j}$ 浸泡在乙酰丙酮钌的乙醇溶液中并超声 20 min, 室温下自然干燥 12 h。转移至 120°C 烘箱中干燥 12 h, 将得到的粉末状固体在 450°C 下以 5°C/min 的升温速率在 60 mL/min 的 H₂ 中还原 4 h, 在氢气气氛下冷却至室温, 得到 $X\%$ Ru/CeO₂-EDA-500-11-j 催化剂, 根据钌质量分数的不同将催化剂分别命名为 $X\%$ Ru/CeO₂-EDA-11-j ($X = 1.5, 2.5, 3.5$)。此外, 依照上述方法, 还制备了催化剂 2.5% Ru/CeO₂-EA-500-11-j、2.5% Ru/CeO₂-TEA-500-11-j、2.5% Ru/CeO₂-EDA-500-11-h、2.5% Ru/CeO₂-EDA-600-11-j、2.5% Ru/CeO₂-EDA-500-10-j、2.5% Ru/CeO₂-EDA-500-12-j、2% K-2.5% Ru/CeO₂-EDA-500-11-j、2% Ba-2.5% Ru/CeO₂-EDA-500-11-j、2% Cs-2.5% Ru/CeO₂-EDA-500-11-j、4% Cs-2.5% Ru/CeO₂-EDA-500-11-j 和 6% Cs-2.5% Ru/CeO₂-EDA-500-11-j。

2.3 催化剂活性的测定

在氨合成反应中, 在固定床高压微分不锈钢反应管 (AZ-HPD-300-10 型, 内径 $\Phi = 8$ mm) 中进行催化剂的催化活性与稳定性测试。每次筛选大小约为 20~40 目的催化剂 150 mg 进行实验测试。在压力为 3 MPa、反应气 $n(\text{H}_2)/n(\text{N}_2) = 3$ 、总流速为 60 mL/min、质量空速 $WHSV = 24\ 000$ mL/(g·h) 的条件下进行反应。反应前先将样品在 N₂ 氛围 (30 mL/min)、150°C 下预处理 1 h, 以除去催化剂表面存在的水分等, 然后切换为氮氢混合气 [$n(\text{H}_2)/n(\text{N}_2) = 3$], 以 5°C/min 的升温速率分别在 200、300、400°C 和 500°C 下活化 2 h。降到测试温度, 压

力升至 3.0 MPa 待其稳定 2 h 后开始测试。测试过程中, 温度控制在 375~450°C 范围内, 升温速率为 5°C/min, 每隔 25°C 进行一次测试, 升温后将其稳定 2 h 后进行催化活性测试。氨合成速率采用已知浓度为 0.1 mol/L 的稀硫酸与出口尾气进行化学滴定测定 (刚果红作为指示剂)。

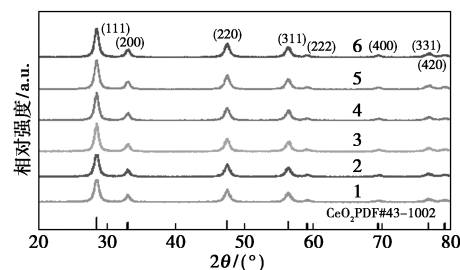
2.4 催化剂的表征

在 2θ 为 20~80° 范围内, 采用 Cu-K α 辐射 (30 kV、15 mA、 $\lambda = 0.154\ 18$ nm) 的 Rigaku Mini Flex II 台式粉末 X 射线衍射仪对样品进行 XRD 分析。利用日立 SU8010 扫描电子显微镜 (SEM) 观察 CeO₂ 载体和 Ru/CeO₂ 催化剂的形貌。利用 JEM-2100F 高分辨透射电子显微镜 (HRTEM) 观察活性金属 Ru 的晶格和分散性。利用 TriStar II 3020 多通道气体吸附仪在 -196°C 下测试了材料的孔径分布和氮气吸附脱附曲线。每次试验测试前先将样品在 150°C、真空条件下脱气 3 h 以除去吸附在样品中的气体、水分和杂质等。根据 Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 方法计算样品的孔径分布。利用 Al-K α (1 486.6 eV) 为 X 射线激发源的 ESCALAB250 光谱仪采集 X 射线光电子能谱 (XPS)。H₂-程序升温还原 (H₂-TPR) 测试在美国麦克默瑞提克公司生产的 Autochem II 2920 型化学吸附仪上进行。每次试验测试前先将 50 mg 样品用 Ar 流 (30 mL/min) 以 10°C/min 的速率升温至 150°C 并吹扫 1 h 以除去样品表面水分与杂质, 然后冷却到 50°C, 再通入 10% H₂/Ar 混合气 (30 mL/min), 以 10°C/min 的速率升温至 900°C。通过 TCD 检测器收集氢脱附量信号。

3 结果与分析

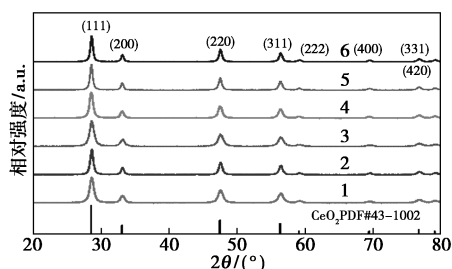
3.1 X-射线粉末衍射分析

不同条件下合成的 CeO₂ 载体及相应的 2.5% Ru/CeO₂ 催化剂的 XRD 谱图如图 1 所示。



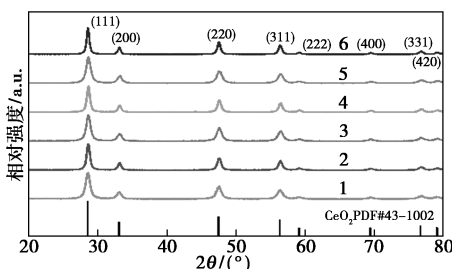
1— $\text{CeO}_2\text{-EA-500-11-j}$; 2—2.5% Ru/CeO₂-EA-500-11-j;
3— $\text{CeO}_2\text{-EDA-500-11-j}$; 4—2.5% Ru/CeO₂-EDA-500-11-j;
5— $\text{CeO}_2\text{-TEA-500-11-j}$; 6—2.5% Ru/CeO₂-TEA-500-11-j

(a) 加入不同沉淀剂制备的 CeO₂ 载体及其构筑的钌基催化剂的 XRD 图谱



1—CeO₂-EDA-500-11-j; 2—2.5% Ru/CeO₂-EDA-500-11-j;
3—CeO₂-EDA-500-11-h; 4—2.5% Ru/CeO₂-EDA-500-11-h;
5—CeO₂-EDA-600-11-j; 6—2.5% Ru/CeO₂-EDA-600-11-j

(b) 不同煅烧温度制备的 CeO₂ 载体及其构筑的钌基催化剂的 XRD 图谱



1—CeO₂-EDA-500-10-j; 2—2.5% Ru/CeO₂-EDA-500-10-j;
3—CeO₂-EDA-500-11-j; 4—2.5% Ru/CeO₂-EDA-500-11-j;
5—CeO₂-EDA-500-12-j; 6—2.5% Ru/CeO₂-EDA-500-12-j

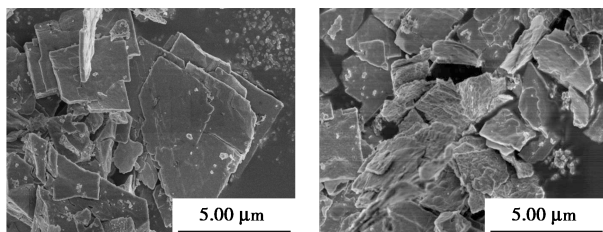
(c) 不同 pH 制备的 CeO₂ 载体及其构筑的钌基催化剂的 XRD 图谱

图 1 不同 CeO₂ 载体及其构筑的钌基催化剂的 XRD 图谱

由图 1 可知, 2θ 为 28.60、33.10、47.50、56.30、59.10、69.40、76.70° 和 79.10° 的特征峰归属于 (111)、(200)、(220)、(311)、(222)、(400)、(311) 和 (420) 立方萤石结构的晶面。未检测到其他杂质的特征峰, 说明成功合成了高纯度的氧化铈。负载钌的催化剂均未检测到 Ru 物种的衍射峰, 这是由于钌的质量分数低或分散性好, 或者催化剂中金属以非晶相的形式存在。

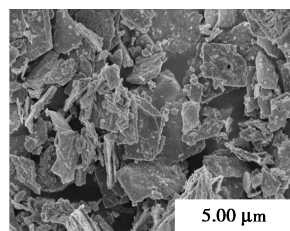
3.2 扫描电子显微镜和高分辨透射电镜分析

CeO₂ 载体以及相应的 2.5% Ru/CeO₂ 催化剂的 SEM 图分别如图 2、图 3 所示。

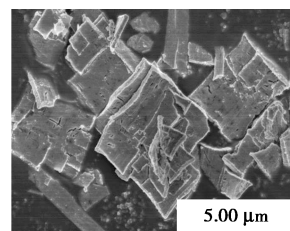


(a) CeO₂-EA-500-11-j

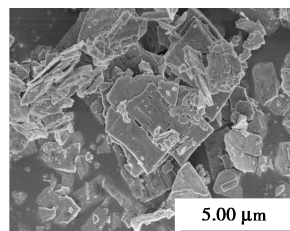
(b) CeO₂-EDA-500-11-j



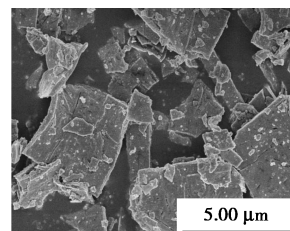
(c) CeO₂-TEA-500-11-j



(d) 2.5% Ru/CeO₂-EA-500-11-j

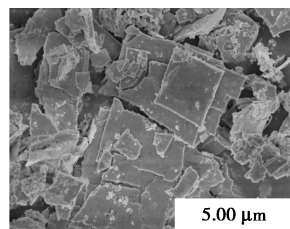


(e) 2.5% Ru/CeO₂-EDA-500-11-j

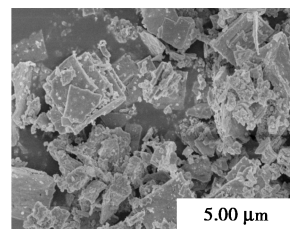


(f) 2.5% Ru/CeO₂-TEA-500-11-j

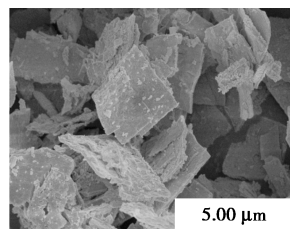
图 2 各种 CeO₂ 的 SEM 图



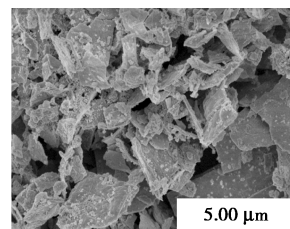
(a) CeO₂-EDA-500-11-h



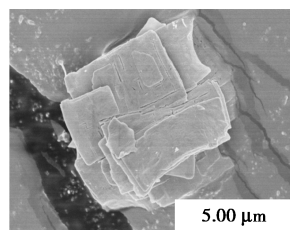
(b) 2.5% Ru/CeO₂-EDA-500-11-h



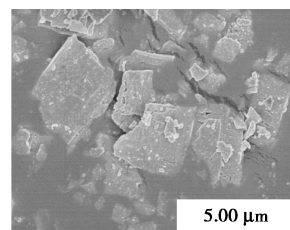
(c) CeO₂-EDA-600-11-j



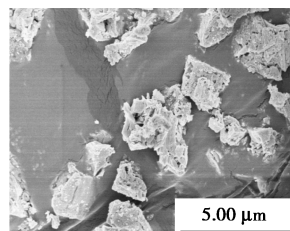
(d) 2.5% Ru/CeO₂-EDA-600-11-j



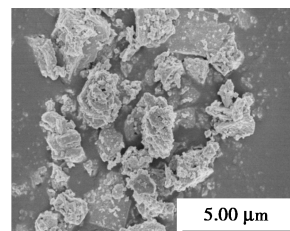
(e) CeO₂-EDA-500-10-j



(f) 2.5% Ru/CeO₂-EDA-500-10-j



(g) CeO₂-EDA-500-12-j



(h) 2.5% Ru/CeO₂-EDA-500-12-j

图 3 各种 CeO₂ 构筑的催化剂的 SEM 图

从图 2 中可以看出,加入不同有机胺制备的 CeO_2 表面均较粗糙,并出现不同程度的坍塌。由负载钌后的 SEM 图可以看出,由于钌的负载导致 CeO_2 的形貌遭到了不同程度的破坏。其中,加入 EDA 调节 pH 制得的 $\text{CeO}_2\text{-EDA-500-11-j}$ 载体在负载钌后制备的催化剂 $2.5\% \text{ Ru/CeO}_2\text{-EDA-500-11-j}$ 的坍塌程度最为严重。不同的钌源加入方式、前驱体煅烧温度以及 pH 条件下构筑的载体及催化剂也都出现类似的情况,如图 3 所示。

SEM-EDS 用于表征活性金属 Ru 元素在催化剂中的分布情况,如图 4 所示。 $2.5\% \text{ Ru/CeO}_2\text{-EDA-500-11-j}$ 催化剂的 HRTEM 图如图 5 所示。从图 4 中可以看出,5 种催化剂中的 Ru、O、Ce 元素都均匀地分布,说明制备的催化剂元素的分散性较好。结合图 5(a)可进一步证实 Ru 的分散性较好。通过对图 5(b)中的晶格间距的测量可知,晶格条纹间距为 0.31、0.27 nm 和 0.19 nm,分别对应于 CeO_2 的(111)、(100)和(110)晶面,说明加入 EDA

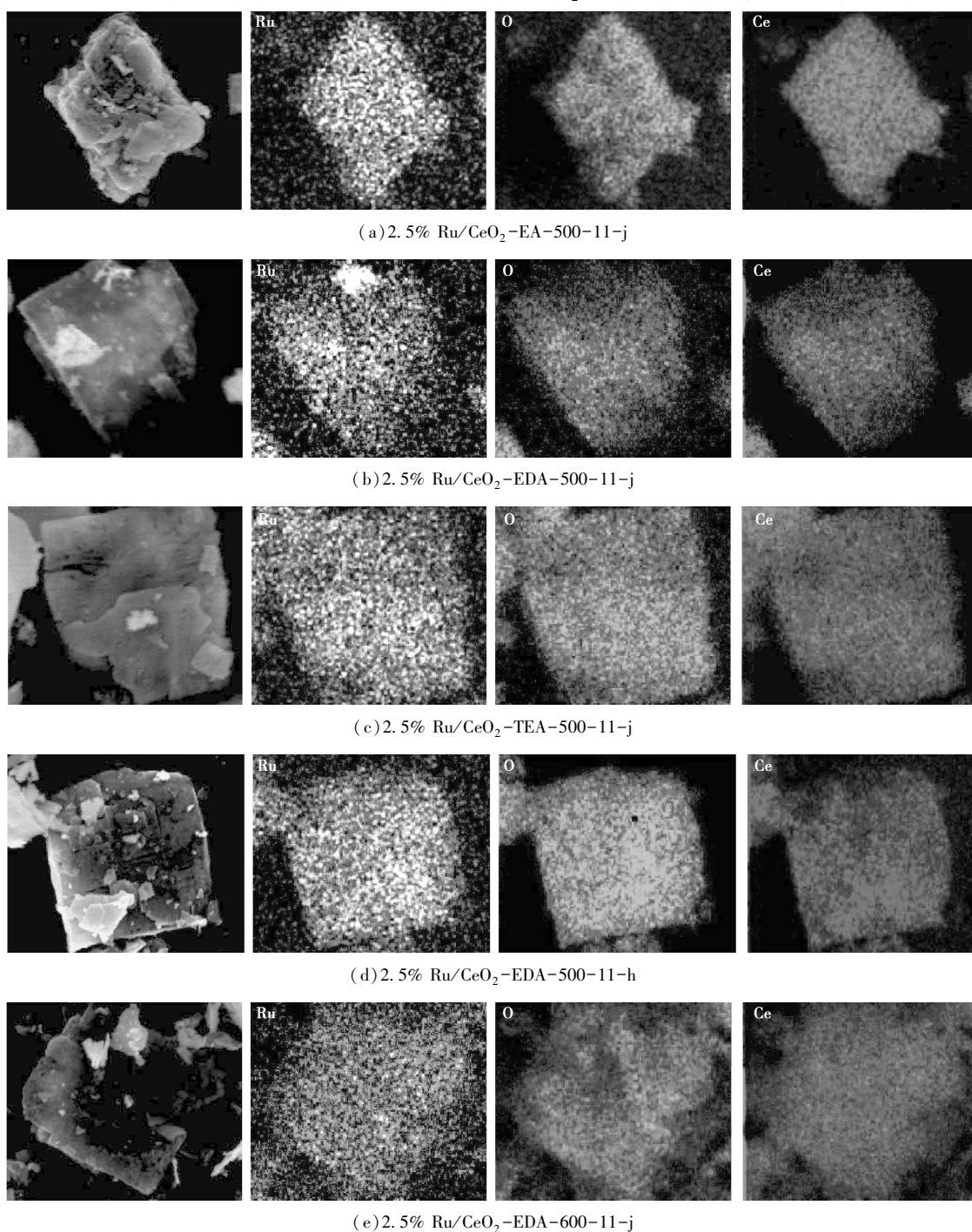


图 4 $2.5\% \text{ Ru/CeO}_2$ 催化剂的 SEM 和 EDS 元素分布图

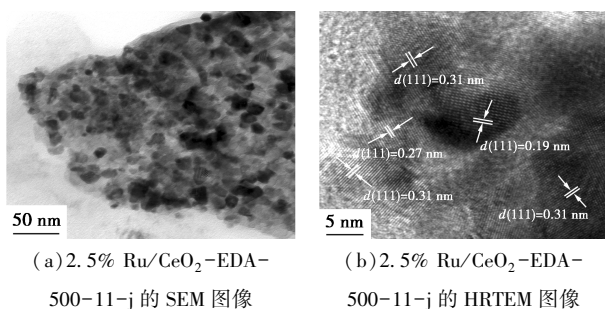
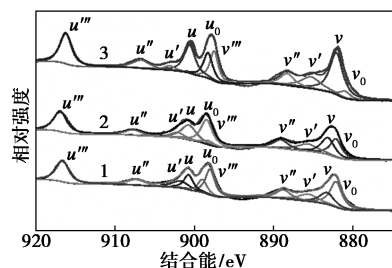


图 5 2.5% Ru/CeO₂-EDA-500-11-j 催化剂的 HRTEM 图像

制备的 CeO₂ 暴露了大量活性晶面。

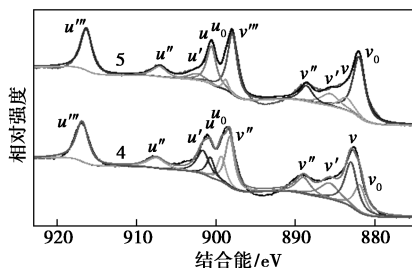
3.3 X-射线光电电子能谱

各催化剂的高分辨率 XPS 光谱图如图 6 所示。由图 6(a) 和图 6(b) 可知, Ce 3d 轨道的峰由 10 个拟合峰组成, 其中在 v_0 、 v' 、 u_0 、 u' 附近的峰属于 Ce³⁺ 物种的特征峰, 而 v 、 v'' 、 v''' 、 u 、 u' 、 u''' 附近出现的峰属于 Ce⁴⁺ 物种的特征峰。5 种催化剂中都存在 2 种价态的铈物种, 各种价态的质量分数是由峰的面积比得到。用 $\delta = \text{Ce}^{3+} / (\text{Ce}^{3+} + \text{Ce}^{4+})$ 表示样品中 Ce³⁺ 的质量分数, δ 值越大, 说明还原的 Ce³⁺ 越多, 越有利于提升催化剂的催化活性。不同条件制备的 CeO₂ 载体及其构筑的钌基催化剂的 XPS 数据如表 1 所示。由表 1 可知, 2.5% Ru/CeO₂-EDA-500-11-j 的 δ 值最高, 这与催化反应结果一致。



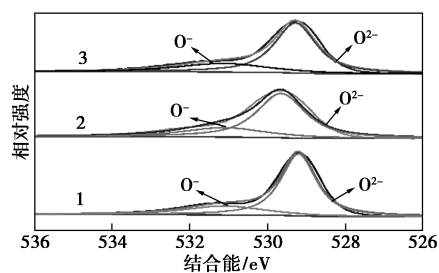
1—2.5% Ru/CeO₂-EA-500-11-j; 2—2.5% Ru/CeO₂-EDA-500-11-j; 3—2.5% Ru/CeO₂-TEA-500-11-j

(a) 催化剂的 Ce 3d 光谱

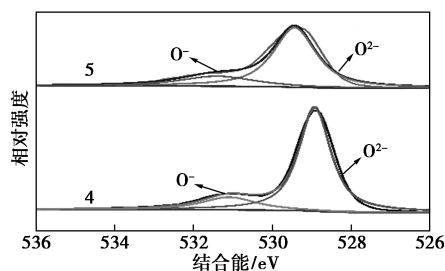


4—2.5% Ru/CeO₂-EDA-600-11-j; 5—2.5% Ru/CeO₂-EDA-500-11-h

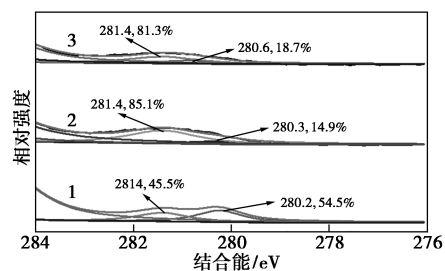
(b) 催化剂的 Ce 3d 光谱



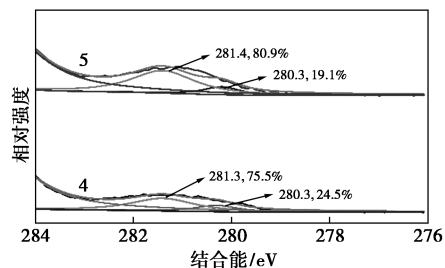
1—2.5% Ru/CeO₂-EA-500-11-j; 2—2.5% Ru/CeO₂-EDA-500-11-j; 3—2.5% Ru/CeO₂-TEA-500-11-j
(c) 催化剂的 O 1s 光谱



4—2.5% Ru/CeO₂-EDA-600-11-j; 5—2.5% Ru/CeO₂-EDA-500-11-h
(d) 催化剂的 O 1s 光谱



1—2.5% Ru/CeO₂-EA-500-11-j; 2—2.5% Ru/CeO₂-EDA-500-11-j; 3—2.5% Ru/CeO₂-TEA-500-11-j
(e) 催化剂的 Ru 3d 光谱



4—2.5% Ru/CeO₂-EDA-600-11-j; 5—2.5% Ru/CeO₂-EDA-500-11-h
(f) 催化剂的 Ru 3d 光谱

图 6 催化剂的高分辨率 XPS 光谱

由图 6(c) 和图 6(d) 可知, 在 532.1 ~ 532.8 eV (O_2^-)、531.1 ~ 531.8 eV (O^-) 和 529.3 ~ 529.7 eV (O^{2-}) 的峰分别对应于表面化学吸附氧、氧空位和与金属阳离子结合的晶格氧的特征峰。表面氧空位的数量可以通过 $\gamma = \text{O}^- / \text{O}^{2-}$ 的比例粗略估计, 一般

表 1 不同条件制备的 CeO₂ 载体及其构筑的钌基催化剂的 XPS 数据

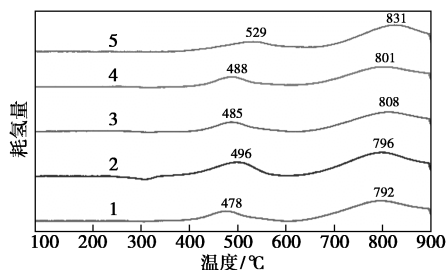
样品	$w(\text{Ce}^{3+})/w(\text{Ce}^{4+})$		$\delta/\%$	$\gamma/\%$	$w(\text{Ru}^0)/w(\text{Ru}^{4+})$	
	%	%			%	%
2.5% Ru/CeO ₂ -EA-500-11-j	38.9	61.1	38.9	29.0	54.5	45.5
2.5% Ru/CeO ₂ -EDA-500-11-j	45.2	54.8	45.2	38.7	14.9	85.1
2.5% Ru/CeO ₂ -TEA-500-11-j	40.2	59.8	40.2	36.3	18.7	81.3
2.5% Ru/CeO ₂ -EDA-500-11-h	39.6	60.4	39.6	36.1	19.1	80.9
2.5% Ru/CeO ₂ -EDA-600-11-j	39.4	60.6	39.4	21.2	24.5	75.5

来说,高的 O⁻/O²⁻ 比更有利于提高催化剂的活性。通过计算 3 种催化剂的 γ 值得出其大小顺序为: 2.5% Ru/CeO₂-EDA-500-11-j > 2.5% Ru/CeO₂-TEA-500-11-j > 2.5% Ru/CeO₂-EDA-500-11-h > 2.5% Ru/CeO₂-EDA-600-11-j > 2.5% Ru/CeO₂-EA-500-11-j, 这与催化反应结果相符。

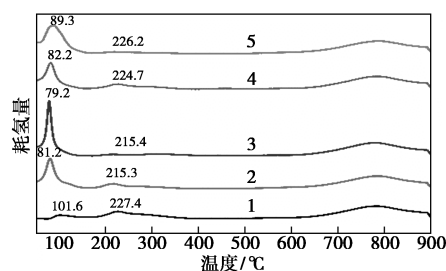
催化剂的 Ru 射线光电子能谱得到了一个与 Ru3d_{5/2} 和 Ru3d_{3/2} 对应的双态。由图 6(e) 和图 6(f) 可知,在 280.3 eV 附近处的 Ru 3d_{5/2} 峰归属于 Ru 金属的特征峰,而在结合能为 281.4 eV 附近出现的是 Ru⁴⁺ 的峰。5 种催化剂 Ru⁰/(Ru⁴⁺+Ru⁰) 的比值分别为 54.5%、14.9%、18.7%、19.1% 和 24.5%,说明 2.5% Ru/CeO₂-EA-500-11-j 催化剂表面有更多的金属钌粒子,见表 1。另一方面,在 2.5% Ru/CeO₂-EDA-500-11-j 催化剂中,有更丰富的 Ru⁴⁺ 与氧化铈相互作用形成 Ru—O—Ce 键,从而可以观察到更高的氧化钌比例,故而具有更高的催化活性。

3.4 H₂-程序升温还原分析

CeO₂ 载体及其构筑的钌基催化剂的 H₂-TPR 谱图如图 7 所示,详细数据如表 2 所示。



1—CeO₂-EA-500-11-j; 2—CeO₂-EDA-500-11-j;
3—CeO₂-TEA-500-11-j; 4—CeO₂-EDA-500-11-h;
5—CeO₂-EDA-600-11-j
(a) CeO₂ 载体的 H₂-TPR 谱图



1—2.5% CeO₂-EA-500-11-j; 2—2.5% CeO₂-EDA-500-11-j; 3—2.5% CeO₂-TEA-500-11-j; 4—2.5% CeO₂-EDA-500-11-h; 5—2.5% CeO₂-EDA-600-11-j
(b) CeO₂ 载体构筑的钌基催化剂的 H₂-TPR 谱图

图 7 CeO₂ 载体及其构筑的钌基催化剂的 H₂-TPR 谱图

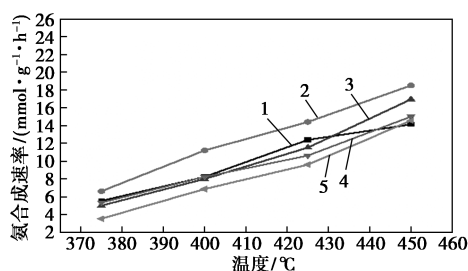
从图 7(a) 中可以看出, CeO₂-EA-500-11-j、CeO₂-EDA-500-11-j、CeO₂-TEA-500-11-j、CeO₂-EDA-500-11-h 和 CeO₂-EDA-600-11-j 在 500°C 附近的还原峰归属于 CeO₂ 表面氧的还原,在 800°C 附近的峰归属于 CeO₂ 晶格氧的还原特征峰。从图 7(b) 中可以看出,当负载钌后,还原峰在 50~150°C 的低温区出现,加入 EDA 调节 pH 制备的载体 CeO₂-EDA-500-11-j 在 79.2°C 出现的还原峰归因于 Ru⁴⁺ 向 Ru 的还原,并且 CeO₂ 表面氧的还原峰向低温区偏移,说明表面活性金属钌的负载促进了 CeO₂ 表面氧的还原。催化剂在低于 350°C 的耗氢量顺序为: 2.5% Ru/CeO₂-EDA-500-11-j > 2.5% Ru/CeO₂-TEA-500-11-j > 2.5% Ru/CeO₂-EDA-500-11-h > 2.5% Ru/CeO₂-EDA-600-11-j > 2.5% Ru/CeO₂-EA-500-11-j, 这与催化反应测试结果一致。

表 2 不同 CeO₂ 载体构筑的钌基催化剂的 H₂-TPR 数据

样品	峰温度/°C		耗氢量/(cm ³ ·g ⁻¹)		总的耗氢量
	Peak 1	Peak 2	n1	n2	
2.5% Ru/CeO ₂ -EA-500-11-j	101.6	227.4	0.61	1.61	2.22
2.5% Ru/CeO ₂ -EDA-500-11-j	81.2	215.3	2.92	0.94	3.86
2.5% Ru/CeO ₂ -TEA-500-11-j	79.2	215.4	2.9	0.27	3.17
2.5% Ru/CeO ₂ -EDA-500-11-h	82.2	224.7	1.88	1.08	2.96
2.5% Ru/CeO ₂ -EDA-600-11-j	90.3	226.2	2.52	0.31	2.83

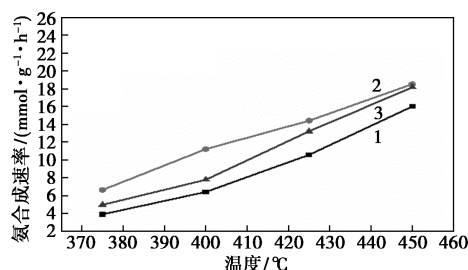
3.5 催化剂的催化性能评价

在 450°C、3 MPa、H₂/N₂ = 3 (60 mL/min) 的反应条件下,所制备的催化剂的氨合成活性如图 8 所示。



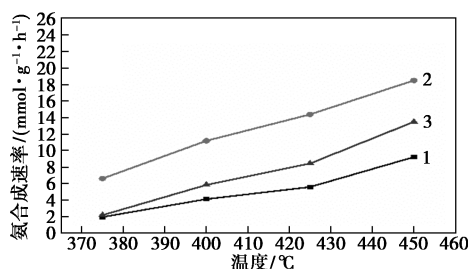
1—2.5% Ru/CeO₂-EA-500-11-j; 2—2.5% Ru/CeO₂-EDA-500-11-j; 3—2.5% Ru/CeO₂-TEA-500-11-j; 4—2.5% Ru/CeO₂-EDA-500-11-h; 5—2.5% Ru/CeO₂-EDA-600-11-j

(a) 氨合成速率



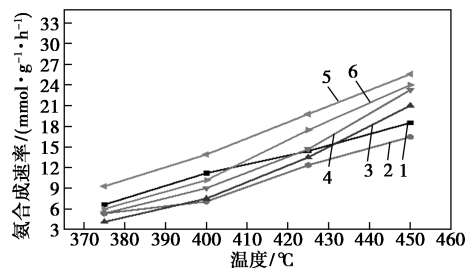
1—2.5% Ru/CeO₂-EDA-500-10-j; 2—2.5% Ru/CeO₂-EDA-500-11-j; 3—2.5% Ru/CeO₂-EDA-500-12-j

(b) 氨合成速率



1—1.25% Ru/CeO₂-EDA-500-11-j; 2—2.5% Ru/CeO₂-EDA-500-11-j; 3—3.5% Ru/CeO₂-EDA-500-11-j

(c) 氨合成速率



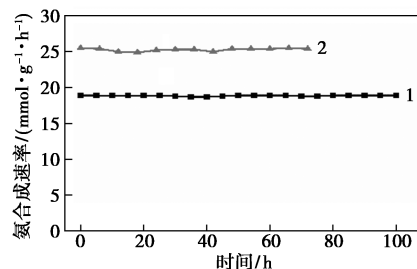
1—2.5% Ru/CeO₂-EDA-500-11-j; 2—2% K-2.5% Ru/CeO₂-EDA-500-11-j; 3—2% Ba-2.5% Ru/CeO₂-EDA-500-11-j; 4—2% Cs-2.5% Ru/CeO₂-EDA-500-11-j; 5—4% Cs-2.5% Ru/CeO₂-EDA-500-11-j; 6—6% Cs-2.5% Ru/CeO₂-EDA-500-11-j

(d) 氨合成速率

图 8 钌基催化剂的催化活性

从图 8(a) 中可以看出, 2.5% Ru/CeO₂-EDA-

500-11-j 催化活性为 18.5 mmol/(g·h), 说明加入 EDA 制备的载体构筑的催化剂的氨合成活性最好, 此外, 铈源以逐滴方式加入, 并且前驱体在 500℃ 下煅烧制得的催化剂催化性能最好; 从图 8(b) 中可以看出, 利用 EDA 调节溶液 pH ≈ 11 制备的载体负载钌后的催化性能最好; 从图 8(c) 中可以看出, 当钌的负载量为 2.5% 时, 催化剂的氨合成活性最高; 从图 8(d) 中可以看出, 添加 4% Cs 助剂时, 4% Cs-2.5% Ru/CeO₂-EDA-500-11-j 催化剂的氨合成活性可以达到 25.5 mmol/(g·h)。此外, 对催化剂 2.5% Ru/CeO₂-EDA-11-j 及催化剂 4% Cs-2.5% Ru/CeO₂-EDA-500-11-j 分别进行了 100 h 和 72 h 的稳定性测试, 结果如图 9 所示。由图 9 中可以看出, 在 3 MPa、450℃、H₂/N₂ = 3 (60 mL/min) 的测试条件下连续反应, 未观察到明显的活性损失, 证明这 2 个催化剂均具有高的催化稳定性。



1—2.5% Ru/CeO₂-EDA-500-11-j;
2—4% Cs-2.5% Ru/CeO₂-EDA-500-11-j

图 9 催化剂 2.5% Ru/CeO₂-EDA-500-11-j 和 4% Cs-2.5% Ru/CeO₂-EDA-500-11-j 的催化稳定性

4 结论

在 CeO₂ 载体制备的过程中考察了不同有机胺的种类、pH、不同的铈源添加方式、前驱体煅烧温度等对其构筑的钌基催化剂在温和条件下氨合成性能的影响, 对性能最优的 2.5% Ru/CeO₂-EDA-500-11-j 催化剂, 考察了不同种类助剂及助剂添加量对催化剂催化性能的影响。XPS 和 H₂-TPR 表征结果表明, 2.5% Ru/CeO₂-EDA-500-11-j 催化剂中的 CeO₂ 载体拥有大量的氧空位, 氧空位的存在增强了氮的吸附, 因此, 对氨合成活性有较大的影响, 此外, 金属钌和二氧化铈间的强相互作用, 也是 2.5% Ru/CeO₂-EDA-500-11-j 催化剂有高的氨合成活性的原因之一。

参考文献

- [1] Foster S L, Bakovic S, Duda R D, *et al.* Catalysts for nitrogen reduction to ammonia[J]. *Nature Catalysis*, 2018, 1(7): 490–500.
- [2] Tang Y, Kobayashi Y, Masuda N, *et al.* Metal-dependent support effects of oxyhydride-supported Ru, Fe, Co catalysts for ammonia synthesis[J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(36): 1801772.
- [3] Schlögl R. Catalytic synthesis of ammonia—A “never-ending story”? [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2003, 42(18): 2004–2008.
- [4] Vojvodic A, Medford A J, Studt F, *et al.* Exploring the limits: A low-pressure, low-temperature Haber-Bosch process [J]. *Chemical Physics Letters*, 2014, 598: 108–112.
- [5] 林炳裕, 王榕, 林建新, 等. 氨合成催化剂的研究进展[J]. *化学进展*, 2007, 19(11): 1662–1670.
- [6] Liu H. Ammonia synthesis catalyst 100 years: Practice, enlightenment and challenge [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2014, 35(10): 1619–1640.
- [7] Li H Q, Bao W J, Xiu C H, *et al.* Energy conservation and circular economy in China's process industries [J]. *Energy*, 2010, 35(11): 4273–4281.
- [8] 刘化章. 合成氨工业: 过去, 现在和未来——合成氨工业创立 100 周年回顾, 启迪和挑战 [J]. *化工进展*, 2013, 32(9): 1995–2005.
- [9] Kitano M, Inoue Y, Sasase M, *et al.* Self-organized ruthenium-barium core-shell nanoparticles on a mesoporous calcium amide matrix for efficient low-temperature ammonia synthesis [J]. *Angewandte Chemie*, 2018, 130(10): 2678–2682.
- [10] Zhou Y P, Ma Y C, Lan G J, *et al.* A highly stable and active mesoporous ruthenium catalyst for ammonia synthesis prepared by a RuCl₃/SiO₂-templated approach [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2019, 40(1): 114–123.
- [11] Kim S Y, Lee H W, Pai S J, *et al.* Activity, selectivity, and durability of ruthenium nanoparticle catalysts for ammonia synthesis by reactive molecular dynamics simulation: The size effect [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(31): 26188–26194.
- [12] Ma Y C, Lan G J, Fu W Z, *et al.* Role of surface defects of carbon nanotubes on catalytic performance of barium promoted ruthenium catalyst for ammonia synthesis [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2020, 41: 79–86.
- [13] Nishi M, Chen S Y, Takagi H. A mesoporous carbon-supported and Cs-promoted Ru catalyst with enhanced activity and stability for sustainable ammonia synthesis [J]. *ChemCatChem*, 2018, 10(16): 3411–3414.
- [14] Lin B Y, Guo Y J, Cao C F, *et al.* Carbon support surface effects in the catalytic performance of Ba-promoted Ru catalyst for ammonia synthesis [J]. *Catalysis Today*, 2018, 316: 230–236.
- [15] Davis R J. New perspectives on basic zeolites as catalysts and catalyst supports [J]. *Journal of Catalysis*, 2003, 216(1–2): 396–405.
- [16] Qiu J Z, Hu J B, Lan J G, *et al.* Pure siliceous zeolite-supported Ru single-atom active sites for ammonia synthesis [J]. *Chemistry of Materials*, 2019, 31(22): 9413–9421.
- [17] Kitano M, Inoue Y, Yamazaki Y, *et al.* Ammonia synthesis using a stable electride as an electron donor and reversible hydrogen store [J]. *Nature Chemistry*, 2012, 4(11): 934–940.
- [18] Hattori M, Mori T, Arai T, *et al.* Enhanced catalytic ammonia synthesis with transformed BaO [J]. *ACS Catalysis*, 2018, 8(12): 10977–10984.
- [19] Li J, Wu J Z, Wang H Y, *et al.* Acid-durable electride with layered ruthenium for ammonia synthesis: Boosting the activity via selective etching [J]. *Chemical Science*, 2019, 10(22): 5712–5718.
- [20] Lin B Y, Heng L, Fang B Y, *et al.* Ammonia synthesis activity of alumina-supported ruthenium catalyst enhanced by alumina phase transformation [J]. *ACS Catalysis*, 2019, 9(3): 1635–1644.
- [21] 杨冬丽, 林敬东, 黄桂玉, 等. Ru/MgO 基合成氨催化剂 [J]. *厦门大学学报*, 2009, 48(5): 699–703.
- [22] Ni J, Jing B Q, Lin J X, *et al.* Effect of rare earth on the performance of Ru/MgAl-LDO catalysts for ammonia synthesis [J]. *Journal of Rare Earths*, 2018, 36(2): 135–141.
- [23] Ma Z W, Zhao S L, Pei X P, *et al.* New insights into the support morphology-dependent ammonia synthesis activity of Ru/CeO₂ catalysts [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2017, 7(1): 191–199.
- [24] Lin B Y, Liu Y, Heng L, *et al.* Morphology effect of ceria on the catalytic performances of Ru/CeO₂ catalysts for ammonia synthesis [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2018, 57(28): 9127–9135.
- [25] 罗小军, 王榕, 倪军, 等. 沉淀剂种类对 Ru/CeO₂ 氨合成催化剂结构和性能的影响 [J]. *化学学报*, 2009, 67(22): 2573–2578.
- [26] Li W, Liu P C, Niu N Y, *et al.* Influence of CeO₂ supports prepared with different Organic amines over Ru/CeO₂ catalysts for ammonia synthesis [J]. *Solid State Sciences*, 2020, 99: 105983.
- [27] Liu P C, Niu R Y, Li W, *et al.* Effect of CeO₂ support basicity on the catalytic activity of Ru/CeO₂ catalyst for ammonia synthesis [J]. *Journal of Molecular Catalysis (China)*, 2018, 32(4): 349–358.
- [28] Ogura Y, Asai T, Sato K, *et al.* Effect of calcination and reduction temperatures on the catalytic activity of Ru/La_{0.5}Ce_{0.5}O_{1.75} for ammonia synthesis under mild conditions [J]. *Energy Technology*, 2020, 8(6): 2000264. ■