

# La<sub>(1-x)</sub>Sr<sub>x</sub>NiO<sub>3</sub> 钙钛矿型催化剂的制备及其用于氨催化裂解产氢的研究

张颖玉, 张振东\*

(上海交通大学中英国际低碳学院, 上海 201306)

**摘要:**采用凝胶溶胶法制备了 Sr<sup>2+</sup> 掺杂的 La<sub>(1-x)</sub>Sr<sub>x</sub>NiO<sub>3</sub> (x 分别为 0、0.2、0.4、0.6、0.8) 的钙钛矿型催化剂, Sr<sup>2+</sup> 掺杂可以通过增强催化剂碱性和碱性位点数量、改善催化剂氧化还原行为提升催化剂活性。气相色谱分析结果表明, 当 x=0.4 时, 催化剂活性最高, 在裂解温度为 650℃、NH<sub>3</sub> 流速 37 500 mL/(h·g) 的 100% NH<sub>3</sub> 中, NH<sub>3</sub> 转换率可达 100%, 较 LaNiO<sub>3</sub> 催化作用下的 NH<sub>3</sub> 转换率提高了 5.12%。利用 Design Expert 软件对 La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>NiO<sub>3</sub> 进行合成条件优化发现, 在煅烧温度为 700℃、煅烧时间为 3.39 h、柠檬酸与硝酸盐的物质的量的比为 1.2 时催化剂催化活性最高, 600℃ 下 NH<sub>3</sub> 转换率达到 95.548%。

**关键词:** 钙钛矿型催化剂; 氨裂解制氢; Sr 掺杂

**中图分类号:** TK16

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2024)S2-0190-07

**DOI:** 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.S2.035

## Preparation of La<sub>(1-x)</sub>Sr<sub>x</sub>NiO<sub>3</sub> catalyst for ammonia cracking to produce hydrogen

ZHANG Hao-yu, CHONG Cheng-dong\*

(China-UK Low Carbon College, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 201306, China)

**Abstract:** A gel-sol method was used to prepare Sr<sup>2+</sup>-doped La<sub>(1-x)</sub>Sr<sub>x</sub>NiO<sub>3</sub> (x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8) perovskite catalyst. It was found that Sr<sup>2+</sup> doping can improve the catalyst activity by enhancing the basicity and the number of basic sites of the catalyst and improving the redox behavior of the catalyst. Gas chromatography analysis showed that when x = 0.4, the catalyst activity is the highest. At the cracking temperature of 650℃ and NH<sub>3</sub> flow rate of 37 500 mL/(h·g), the NH<sub>3</sub> conversion rate can reach 100%, which is 5.12% higher than the NH<sub>3</sub> conversion rate using LaNiO<sub>3</sub> as catalyst. Design Expert software was used to optimize the synthesis conditions of La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>NiO<sub>3</sub>, and it was found that the catalyst had the highest catalytic activity (95.548% at 600℃) when the calcination temperature was 700℃ and calcination time of 3.39 h, while the mass ratio of citric acid to nitrate was 1.2.

**Key words:** perovskite catalyst; ammonia cracking to produce hydrogen; Sr doping

利用氨代替氢完成储运并在应用终端将氨裂解制氢可以降低氢能的使用成本, 然而氨裂解制氢的高能耗明显降低了氨替代氢储运的经济优势<sup>[1]</sup>。催化剂是降低氨裂解制氢能耗的关键, 许多学者证明了单金属催化剂<sup>[2]</sup>、双金属催化剂<sup>[3]</sup>、碱金属酰胺催化剂<sup>[4]</sup>等各类催化剂都可以有效降低氨裂解反应活化能。

与其他催化剂相比, 钙钛矿型催化剂是一种新型氨裂解催化剂, 具有成本低、热稳定性好、价态多变等优势。Pinzón 等<sup>[5]</sup>首次采用自燃法合成不同钙钛矿型氧化物 LaBO<sub>3</sub> (B=Ni, Co) 用作氨裂解反应催化剂, 与 LaCoO<sub>3</sub> 相比, LaNiO<sub>3</sub> 是催化氨分解反应的

合适前驱体, 在柠檬酸与金属硝酸盐的物质的量的比为 1 时, 可以得到杂质少、理化性质好、碱度高的 LaNiO<sub>3</sub> 钙钛矿。当 LaNiO<sub>3</sub> 的煅烧温度为 650℃, 还原后产生小而分散良好的 Ni<sup>0</sup>, 从而提高催化剂的催化活性。Podila 等<sup>[6]</sup>用 Ce 部分取代 La, 通过提高催化剂的表面积、还原性并提供合适的碱度提升催化剂的催化活性, 特别是在较低温度下比相同条件下合成的 LaNiO<sub>3</sub> 的催化转化率高约 8%, 并在 50 h 内表现出优异的稳定催化性能。Im 等<sup>[7]</sup>合成了碱土金属铝酸盐化合物负载的 Ni 催化剂 Ni/AM-Al-O (AM 分别为 Mg、Ca、Sr、Ba), 发现 Sr 的强碱性降低了氨裂解反应中 H<sub>2</sub> 的吸附能, 增强了

收稿日期: 2024-03-14; 修回日期: 2024-07-22

基金项目: 上海市科委“科技创新行动计划”国际科技合作项目(23160712400)

作者简介: 张颖玉(1999-), 女, 硕士生, 研究方向为氨催化裂解, zhy990123@sjtu.edu.cn; 张振东(1984-), 男, 博士, 副教授, 研究方向为碳中和燃料制备与应用, 通讯联系人, ctchong@sjtu.edu.cn。

N<sub>2</sub> 的解吸能,最终明显提升了催化剂的催化活性。

因此,笔者研究了不同质量分数的 Sr 掺杂对 LaNiO<sub>3</sub>(*x* 分别为 0、0.2、0.4、0.6、0.8,下同)钙钛矿型催化剂的影响,通过 XRD、SEM-EDS、BET、H<sub>2</sub>-TPR 和 CO<sub>2</sub>-TPD 表征手段揭示了 Sr 掺杂对氨裂解反应的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

去离子水、La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O(≥99.9%)、Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(≥99.9%)、Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O(≥99.9%)、柠檬酸,均为分析纯。

Xpert Powder X 射线衍射仪(XRD);Gemini 300 扫描电子显微镜(SEM);Quadratorb SI 气体吸附仪(N<sub>2</sub>-TPD,CO<sub>2</sub>-TPD);Autosorb-iQ-C chemisorption 催化剂表面性质测定仪(H<sub>2</sub>-TPR);GC9720Plus 气相色谱仪(GC)。

### 1.2 催化剂的制备

硝酸盐与 0.961 g 柠檬酸溶于 50 mL 去离子水中,不断搅拌制备前驱体溶液。将配制好的前驱体溶液置于恒温加热器上,在 80℃、450 r/min 的条件下搅拌 2 h 后,将多余的水分蒸发制备出具有黏性的湿凝胶。然后,将湿凝胶转移至 120℃ 的烘箱中烘干 12 h,得到膨胀多孔干燥的干凝胶。随后,将干凝胶放到管式炉中,以 650℃ 的温度煅烧 3.5 h 并在温度上升至 200℃ 时停留 15 min,使柠檬酸充分逸出。最后,取出煅烧后的黑色粉末状的钙钛矿型催化剂,在陶瓷研钵中研磨得到足够细的粉末。

### 1.3 La<sub>(1-x)</sub>Sr<sub>x</sub>NiO<sub>3</sub> 系列催化剂的表征

利用 XRD 对合成的 La<sub>(1-x)</sub>Sr<sub>x</sub>NiO<sub>3</sub> 催化剂进行表征测试,分析其物相组成及其占比;利用 SEM-EDS 观察催化剂的表面形貌及原子分布;利用 N<sub>2</sub>-TPD 对催化剂进行表征测试,计算其表面积;利用 CO<sub>2</sub>-TPD 观察催化剂的碱性及碱性位点数量变化情况;利用 H<sub>2</sub>-TPR 表征催化剂的氧化还原行为。对氨裂解后的气体进行气相色谱分析,通过反应后气体中氢气的浓度计算氨气转换率。

### 1.4 催化剂的活性测试

催化剂的氨裂解实验共有还原实验、氨裂解实验两部分,实验均以 1 个竖直小型管式炉为反应器,反应器使用的石英管外径为 8 mm、内径为 5 mm、长度为 400 mm。H<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、NH<sub>3</sub> 气路独立控制流量并通过 1 个四通与其他气路及反应器相连,气管从反应器出来后直接通入气相色谱仪,通过气相色谱仪检

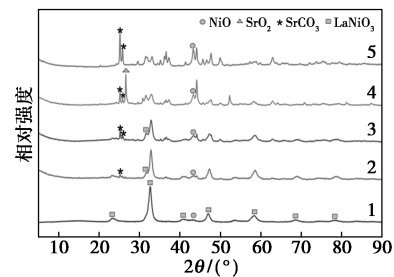
测反应后气体中的氢气含量并通过计算将其转换为氨气转换率。首先将 0.08 g 催化剂平铺在石英管 200 mm 处的石英棉上,550℃ 下,在 50 mL/min H<sub>2</sub> 和 50 mL/min N<sub>2</sub> 的混合气中,对催化剂进行 1 h 的气体还原,使钙钛矿中的活性组分钴离子还原成钴单质附着在催化剂表面,随后在氮气氛围里冷却至 300℃。将反应气体换为 NH<sub>3</sub>,在同一设备中进行氨裂解实验,使 50 mL/min NH<sub>3</sub> 从上至下流过石英管,连接反应尾管与气相色谱仪,温度每上升 50℃ 测试 1 次反应后气体中氢气含量直至反应温度达到 650℃,并计算氨转换率:

$$\text{NH}_3 \text{ 转换率 } \% = (\text{H}_{2\text{out}}/0.75) \times 100\% \quad (1)$$

## 2 实验结果及讨论

### 2.1 La<sub>(1-x)</sub>Sr<sub>x</sub>NiO<sub>3</sub> 系列催化剂的物相表征

La<sub>(1-x)</sub>Sr<sub>x</sub>NiO<sub>3</sub> 的 XRD 分析结果如图 1 所示,各相质量分数如表 1 所示。从图 1 中可以看出,溶胶-凝胶法制备出纯度非常高的 LaNiO<sub>3</sub> 相,催化剂中只有少量的 NiO<sub>x</sub> 相,主要归因为 LaNiO<sub>3</sub> 在制备过程中发生了晶格变形。La<sub>(1-x)</sub>Sr<sub>x</sub>NiO<sub>3</sub> 的 XRD 谱图中均显示出 LaNiO<sub>3</sub> 特征峰,但同时有 La<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub>、SrNiO<sub>3</sub>、NiO<sub>x</sub>、Ni<sub>1.875</sub>O<sub>2</sub>、SrCO<sub>3</sub> 相存在。此外,Sr<sup>2+</sup> 掺杂导致钙钛矿的晶体结构发生变化,LaNiO<sub>3</sub> 和 La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>Ni<sub>3</sub> 的晶体结构为菱面体,La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Ni<sub>3</sub> 的晶体结构为正交晶系,La<sub>0.4</sub>Sr<sub>0.6</sub>Ni<sub>3</sub> 和 La<sub>0.2</sub>Sr<sub>0.8</sub>Ni<sub>3</sub> 的晶体结构为四方晶系。从表 1 中可以看出,随着 Sr<sup>2+</sup> 的不断掺杂,钙钛矿各组分质量分数发生变化,LaNiO<sub>3</sub> 相质量分数逐渐减少,La<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub> 相、SrNiO<sub>3</sub> 相质量分数逐渐增多,而 NiO<sub>x</sub> 相质量分数先逐渐增加后减少,说明 Sr 在 Ni 基钙钛矿型催化剂中的溶解度是有限的。La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>NiO<sub>3</sub> 及 La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>NiO<sub>3</sub> 中具有催化作用的 LaNiO<sub>3</sub> 相和 NiO<sub>x</sub> 相质量分数超过 50%,而 La<sub>0.4</sub>Sr<sub>0.6</sub>NiO<sub>3</sub> 及 La<sub>0.2</sub>Sr<sub>0.8</sub>NiO<sub>3</sub> 质量分数组成中则以 SrCO<sub>3</sub> 杂质相为主。



1—LaNiO<sub>3</sub>; 2—La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>NiO<sub>3</sub>; 3—La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>NiO<sub>3</sub>;  
4—La<sub>0.4</sub>Sr<sub>0.6</sub>NiO<sub>3</sub>; 5—La<sub>0.2</sub>Sr<sub>0.8</sub>NiO<sub>3</sub>

图 1 La<sub>(1-x)</sub>Sr<sub>x</sub>NiO<sub>3</sub> 催化剂的 X 射线衍射图

表 1  $\text{La}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{NiO}_3$  催化剂的物相组成

|  | $w(\text{钙钛矿相})/\%$ | $w(\text{SrCO}_3)/\%$ | $w(\text{NiO}_x)/\%$ |
|--|---------------------|-----------------------|----------------------|
| $\text{LaNiO}_3$                             | 82.5                | 13.9                  | 3.5                  |
| $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_3$ | 54.2                | 35.6                  | 10.2                 |
| $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{NiO}_3$ | 38.2                | 49.4                  | 12.4                 |
| $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{NiO}_3$ | 26.7                | 56.4                  | 16.9                 |
| $\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{NiO}_3$ | 13.5                | 73.9                  | 12.6                 |

## 2.2 $\text{La}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ 系列催化剂的形貌特点与元素分布

$\text{La}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{NiO}_3$  催化剂的 SEM 图如图 2 所示。在扫描电子显微镜的放大倍数为  $50\times 10^3$  和  $5\times 10^3$  下分别采集了每种催化剂的图像。从图 2 中可以看出,钙钛矿型催化剂颗粒具有块状结构, $\text{Sr}^{2+}$  的掺杂导致催化剂在尺寸、形貌、孔隙大小方面出现差异。在高倍放大镜下, $\text{LaNiO}_3$  催化剂粒径较大,随着  $\text{Sr}^{2+}$  的掺杂,催化剂颗粒的尺寸逐渐减小,原因是  $\text{Sr}^{2+}$  的掺杂导致镍氧化态的增加 ( $\text{Ni}^{4+}$ ) 及氧空位的生成,导致催化剂颗粒体积的收缩,使催化剂颗粒尺寸不断减小。催化剂表面颗粒分布越来越分散且数量有逐渐增多的趋势,这是因为  $\text{Sr}^{2+}$  掺杂导致晶格变形

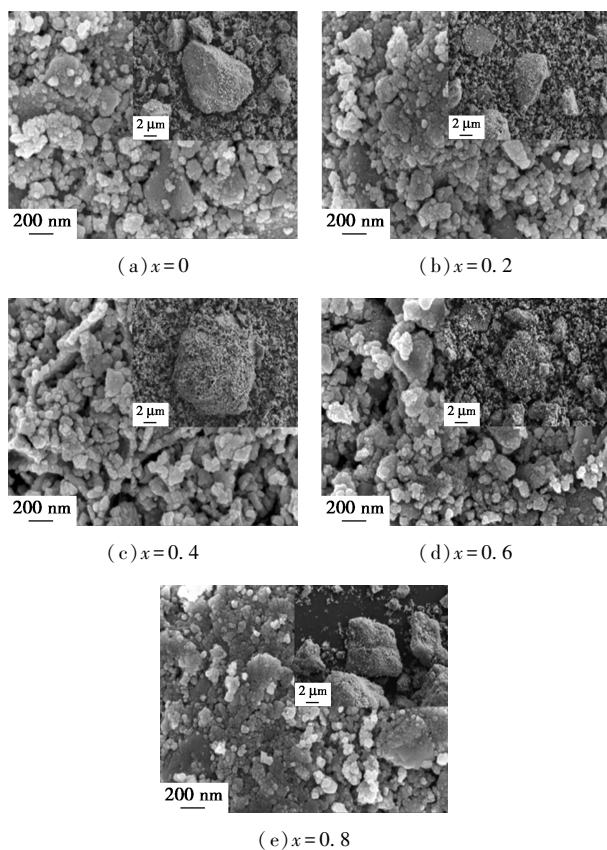


图 2  $\text{La}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{NiO}_3$  催化剂的 SEM 图像

从而在催化剂表面生成了许多  $\text{NiO}$  颗粒。同时, $\text{Sr}^{2+}$  的掺杂导致催化剂形貌的变化, $\text{LaNiO}_3$  催化剂整体呈现不规则的块状结构,随着  $\text{Sr}^{2+}$  的掺杂,催化剂颗粒之间的团聚现象越来越明显,当  $\text{Sr}^{2+}$  的掺杂质量分数为 0.8 时,催化剂表面呈现片状结构。这是因  $\text{Sr}^{2+}$  的掺杂导致钙钛矿晶体晶面间的生长速度出现差异,晶体在某一方向生长速度明显较快,最终呈现出片状结构。片状结构的出现将极大地降低催化剂的比表面积,有明显抑制催化剂活性的效果。

$\text{La}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{NiO}_3$  催化剂的 EDS 图如图 3 所示。从图 3 中可以看出,4 种元素在催化剂表面基本均匀分布, $\text{Ni}$  元素数量基本稳定,随着  $\text{Sr}^{2+}$  的不断掺杂,催化剂表面化学元素发生质量分数变化, $\text{La}$  元素逐渐减少,而  $\text{Sr}$  元素不断增加,同时,表面氧质量分数不断减少。

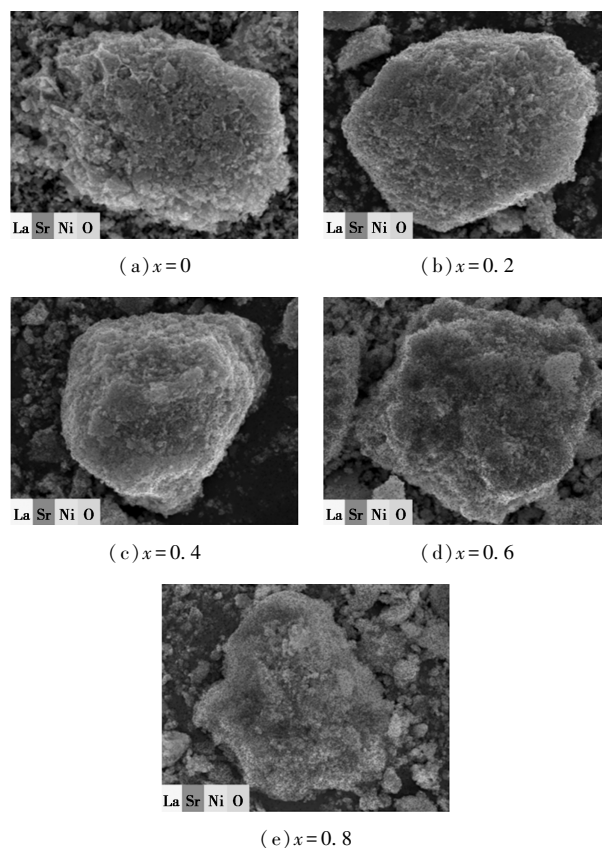


图 3  $\text{La}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{NiO}_3$  的元素分布图

$\text{La}$ 、 $\text{Sr}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{O}$  元素分布图如图 4 所示。从图 4 中可以看出,各元素在取样点的高倍镜下呈现均匀分布,随着  $\text{Sr}^{2+}$  的不断掺杂,催化剂表面  $\text{La}$  质量分数明显下降,而  $\text{Sr}$  质量分数明显增多。当  $\text{Sr}^{2+}$  的掺杂质量分数从 0.4 上升到 0.6 时, $\text{La}$  的图像亮度骤减而  $\text{Sr}$  的图像亮度骤增,这是因为  $\text{Sr}^{2+}$  的过度掺杂

导致钙钛矿相质量分数明显下降。

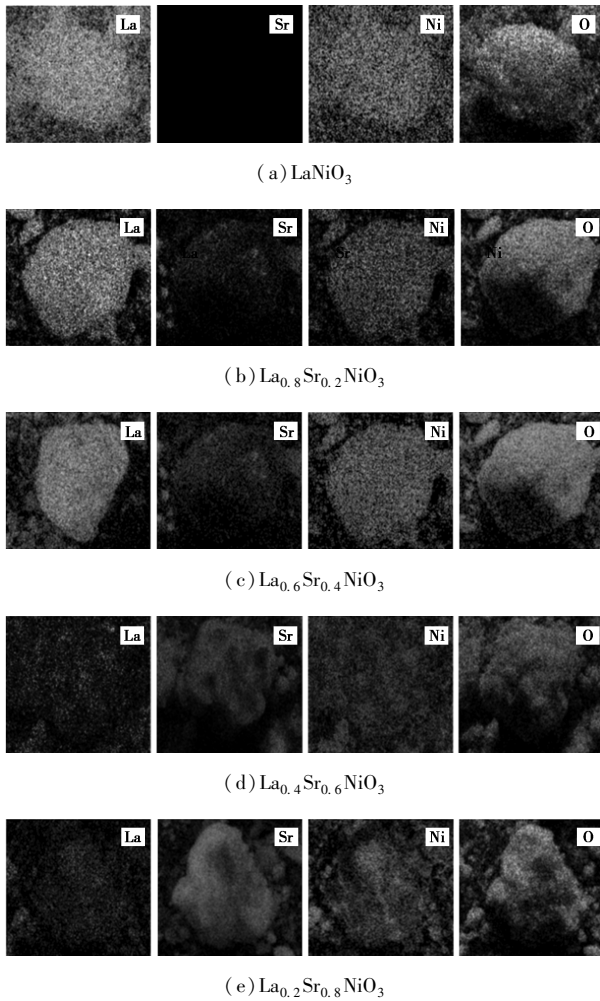


图 4 La、Sr、Ni、O 元素分布图

### 2.3 催化剂的形貌特性与结构表征

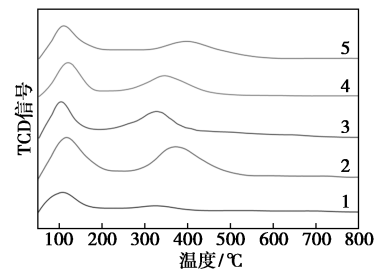
La<sub>(1-x)</sub>Sr<sub>x</sub>NiO<sub>3</sub> 的 BET 孔结构参数如表 2 所示。从表 2 中可以看出,随着 Sr<sup>2+</sup> 的掺杂,催化剂表面积呈现先增大后减小的趋势,其中 La<sub>0.4</sub>Sr<sub>0.6</sub>NiO<sub>3</sub> 催化剂比表面积最小。与比表面积最大的 La<sub>0.2</sub>Sr<sub>0.8</sub>NiO<sub>3</sub> 催化剂相比,La<sub>0.4</sub>Sr<sub>0.6</sub>NiO<sub>3</sub> 催化剂比表面减小约 29%,是导致 Sr<sup>2+</sup> 的掺杂质量分数超过 0.4 时催化剂催化活性下降的原因。

表 2 La<sub>(1-x)</sub>Sr<sub>x</sub>NiO<sub>3</sub> 的表面积、孔隙体积、孔径测试结果

| La <sub>(1-x)</sub> Sr <sub>x</sub> NiO <sub>3</sub> | 表面积/<br>(m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> ) | 孔隙体积/<br>(cc·g <sup>-1</sup> ) | 孔径/<br>nm |
|--|--|--------------------------------|-----------|
| x = 0.0  | 11.689                                     | 0.050                          | 3.709     |
| x = 0.2  | 13.342                                     | 0.051                          | 3.703     |
| x = 0.4  | 12.565                                     | 0.046                          | 3.708     |
| x = 0.6  | 9.446                                      | 0.032                          | 3.706     |
| x = 0.8  | 11.689                                     | 0.041                          | 3.929     |

### 2.4 催化剂的碱性与碱性位点分析

La<sub>(1-x)</sub>Sr<sub>x</sub>NiO<sub>3</sub> 催化剂的 CO<sub>2</sub>-TPD 图如图 5 所示。从图 5 中可以看出,所有催化剂都在低温区(100~250℃)和中温区(250~500℃)出现了分别代表弱碱性位点(100~250℃)和中等碱性位点(250~500℃)的 TCD 信号峰<sup>[8]</sup>,并且随着 Sr<sup>2+</sup> 的掺杂大部分 TCD 信号峰的位置不断向更高温度转移,说明 Sr<sup>2+</sup> 的掺杂使催化剂的碱性不断增强。随着 Sr<sup>2+</sup> 的不断掺杂,低温 TCD 信号峰面积先减小后增大,说明弱碱性位点数量先减少后增加<sup>[9]</sup>,减少是因为催化剂表面积的减小,而增加是因为 Sr<sup>2+</sup> 的过量掺杂导致 SrCO<sub>3</sub> 的大量出现破坏了原有的钙钛矿结构使催化剂的部分中等碱性位点变为弱碱性位点;而中温 TCD 峰面积大体呈现先增大后减小的趋势,说明中等碱性位点数量先增加后减少,说明 Sr<sup>2+</sup> 的适量掺杂有利于增加中等碱性位点的数量。

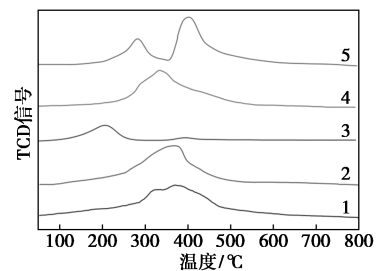


1—LaNiO<sub>3</sub>; 2—La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>NiO<sub>3</sub>; 3—La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>NiO<sub>3</sub>;  
4—La<sub>0.4</sub>Sr<sub>0.6</sub>NiO<sub>3</sub>; 5—La<sub>0.2</sub>Sr<sub>0.8</sub>NiO<sub>3</sub>

图 5 La<sub>(1-x)</sub>Sr<sub>x</sub>NiO<sub>3</sub> 催化剂的 CO<sub>2</sub>-TPD 图

### 2.5 La<sub>(1-x)</sub>Sr<sub>x</sub>CoO<sub>3</sub> 系列催化剂的氧化还原行为研究

La<sub>(1-x)</sub>Sr<sub>x</sub>CoO<sub>3</sub> 催化剂样品的 H<sub>2</sub>-TPR 曲线如图 6 所示。LaNiO<sub>3</sub> 催化剂耗氢量通常有 3 个峰,前 2 个峰与 Ni<sup>3+</sup> 被还原至 Ni<sup>2+</sup> 有关,后者与 Ni<sup>2+</sup> 转变为 Ni<sup>0</sup> 有关<sup>[6]</sup>。而 LaNiO<sub>3</sub> 催化剂在 280~460℃ 内只表现出 1 个交叠峰,峰值出现在温度 322℃ 和 370℃



1—LaNiO<sub>3</sub>; 2—La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>NiO<sub>3</sub>; 3—La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>NiO<sub>3</sub>;  
4—La<sub>0.4</sub>Sr<sub>0.6</sub>NiO<sub>3</sub>; 5—La<sub>0.2</sub>Sr<sub>0.8</sub>NiO<sub>3</sub>

图 6 La<sub>(1-x)</sub>Sr<sub>x</sub>NiO<sub>3</sub> 催化剂的 TPR 曲线

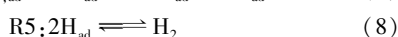
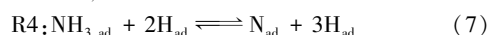
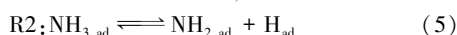
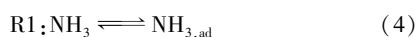
下。在 280~330℃ 之间的峰与钙钛矿发生部分还原使 LaNiO<sub>3</sub> 钙钛矿逐渐转变为 LaNiO<sub>2.5</sub> 钙钛矿有关,此时 Ni<sup>3+</sup> 被还原为 Ni<sup>2+</sup>。由于 La 几乎不能在 600℃ 以下被还原<sup>[10]</sup>,因此,330~460℃ 温度之间出现的峰与 Ni<sup>2+</sup> 转换为 Ni<sup>0</sup> 相关<sup>[11]</sup>,具体反应过程式为:



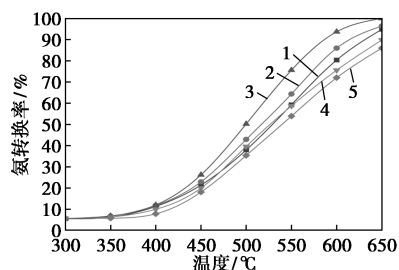
Sr<sup>2+</sup> 的掺杂使大部分 TCD 峰向更低的温度方向转移,说明催化剂中的 Ni<sup>4+</sup>→Ni<sup>3+</sup>→Ni<sup>2+</sup> 及 Ni<sup>2+</sup>→Ni<sup>0</sup> 的还原过程变得更加容易,当 x 从 0.4 增大至 0.8 时,各峰向更高温度下转移,说明 Sr<sup>2+</sup> 的过量掺杂导致催化剂更难还原,这是因为 Sr<sup>2+</sup> 的过量掺杂导致 SrCO<sub>3</sub> 杂质相的大量产生,碳酸盐不易被还原。当 Sr<sup>2+</sup> 开始掺杂时,TCD 峰面积先减小后增大,当 x = 0.4 时,TCD 峰面积最小,说明 La<sub>0.4</sub>Sr<sub>0.6</sub>NiO<sub>3</sub> 的还原耗氢量最少,催化剂更易还原。

### 2.6 催化剂在氨裂解实验中的催化活性测试

La<sub>(1-x)</sub>Sr<sub>x</sub>NiO<sub>3</sub> 催化剂对氨裂解反应催化性能的影响如图 7 所示。从图 7 中可以看出,催化剂活性实验在 300~650℃ 进行,由于 NH<sub>3</sub> 分解反应是吸热反应,所有制备样品的活性都随着温度的升高而增加<sup>[12]</sup>。采用 100% 的氨气以及 37 500 mL/(h·g) GHSV 的高流速进行实验,因此催化剂对应氨转换率与其他文献的研究结果相比普遍偏低。氨裂解机理如下:



其中:N 重组吸热反应 (R6) 是决定速率的关键步骤。



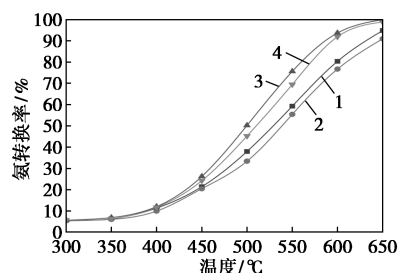
1—LaNiO<sub>3</sub>; 2—La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>NiO<sub>3</sub>; 3—La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>NiO<sub>3</sub>;  
4—La<sub>0.4</sub>Sr<sub>0.6</sub>NiO<sub>3</sub>; 5—La<sub>0.2</sub>Sr<sub>0.8</sub>NiO<sub>3</sub>

图 7 La<sub>(1-x)</sub>Sr<sub>x</sub>NiO<sub>3</sub> 催化剂催化 NH<sub>3</sub> 裂解反应的性能

从图 7 中还可以看出,所有催化剂的氨转换率都表现出在 300~400℃ 缓慢上升、400~600℃ 快速上升,催化剂催化活性排序为:La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>NiO<sub>3</sub>>La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>NiO<sub>3</sub>>LaNiO<sub>3</sub>>La<sub>0.4</sub>Sr<sub>0.6</sub>NiO<sub>3</sub>>La<sub>0.2</sub>Sr<sub>0.8</sub>NiO<sub>3</sub>。说明 Sr<sup>2+</sup> 的掺杂既可以对钙钛矿型催化剂的催化活性起到促进作用也可以起到抑制作用,关键在于是否有大量 SrCO<sub>3</sub> 的生成。Sr<sup>2+</sup> 的掺杂对于氨裂解反应的促进作用来源于 NiO 质量分数的不断增加、催化剂比表面积增大以及 Sr<sup>2+</sup> 掺杂导致 La<sub>(1-x)</sub>Sr<sub>x</sub>NiO<sub>3</sub> 的碱度和金属还原性提高。Sr<sup>2+</sup> 的掺杂对氨裂解反应的抑制作用是因为 Sr<sup>2+</sup> 的过度掺杂导致钙钛矿结构的逐渐减少并带来大量的 SrCO<sub>3</sub> 相。

当温度为 650℃ 时,La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>NiO<sub>3</sub> 催化剂催化下的氨转换率达到 100%,在 La<sub>0.2</sub>Sr<sub>0.8</sub>NiO<sub>3</sub> 与 LaNiO<sub>3</sub> 催化剂作用下的氨裂解转换率达 95% 左右,几乎将全部氨气转换为氢气和氮气。然而在 La<sub>0.4</sub>Sr<sub>0.6</sub>NiO<sub>3</sub>、La<sub>0.2</sub>Sr<sub>0.8</sub>NiO<sub>3</sub> 作用下的氨裂解转换率仍然达不到 90%,氨转换率随温度的变化还处于快速发展期。此外,与没有催化剂的氨裂解反应相比,La<sub>(1-x)</sub>Sr<sub>x</sub>NiO<sub>3</sub> 催化剂均对 NH<sub>3</sub> 裂解反应具有活性且极大地降低了相同条件下氨裂解温度。

将 Sr 掺杂下 Ni 基、Co 基催化活性最高的催化剂与 LaNiO<sub>3</sub> 和 LaCoO<sub>3</sub> 催化剂进行对比发现,Sr 掺杂对 LaNiO<sub>3</sub> 和 LaCoO<sub>3</sub> 催化剂催化活性具有明显提升作用且 La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>NiO<sub>3</sub> 催化剂的催化活性高于 La<sub>0.4</sub>Sr<sub>0.6</sub>CoO<sub>3</sub> 催化剂(如图 8 所示)。用 Ni 代替 Co,催化剂催化活性得到进一步提升,550℃ 时氨转换率从 69.50% 上升至 75.63%,并在 650℃ 时实现氨完全转换。



1—LaNiO<sub>3</sub>; 2—LaCoO<sub>3</sub>; 3—La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>NiO<sub>3</sub>; 4—La<sub>0.4</sub>Sr<sub>0.6</sub>NiO<sub>3</sub>

图 8 Sr 掺杂对 LaNiO<sub>3</sub> 与 LaCoO<sub>3</sub> 催化剂的影响

### 2.7 La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>NiO<sub>3</sub> 催化剂的合成条件优化

通过 Box-Behnken 设计进一步优化 La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>NiO<sub>3</sub> 催化剂的合成条件,使 La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>NiO<sub>3</sub> 催化剂具有更高的催化活性。以 600℃ 氨裂解率最大为优化目标,基于 Box-Behnken 原理,设计(17 次实验运行)

获得的结果以及使用响应面回归模型预测的结果如表3所示。

表3 氨裂解率的实验值与预测值

| 组别 | 煅烧温度(A)/°C | n(柠檬酸): n(硝酸盐) |     | 煅烧时间(C)/h | 氨转换率/%  |       |      |
|----|------------|----------------|-----|-----------|---------|-------|------|
|    |            | (B)            | (C) |           | 实验结果    | 预测结果  | 差率/% |
| 1  | 650        | 1.0            | 2   | 93.1689   | 91.4335 | 1.86  |      |
| 2  | 650        | 1.0            | 2   | 89.6963   | 91.4335 | 1.94  |      |
| 3  | 650        | 0.8            | 3   | 93.1157   | 91.1016 | 2.16  |      |
| 4  | 700        | 1.0            | 1   | 86.3733   | 85.7104 | 0.77  |      |
| 5  | 650        | 1.0            | 2   | 89.2356   | 91.4335 | 2.46  |      |
| 6  | 650        | 1.0            | 2   | 91.4400   | 91.4335 | 0.01  |      |
| 7  | 700        | 0.8            | 2   | 88.7113   | 87.9764 | 0.83  |      |
| 8  | 600        | 0.8            | 2   | 91.9220   | 93.2732 | 1.47  |      |
| 9  | 650        | 1.0            | 2   | 93.6267   | 91.4335 | 2.34  |      |
| 10 | 700        | 1.0            | 3   | 85.8267   | 88.5757 | 3.20  |      |
| 11 | 700        | 1.2            | 2   | 96.7119   | 95.3605 | -1.35 |      |
| 12 | 600        | 1.2            | 2   | 88.8444   | 89.5793 | 0.73  |      |
| 13 | 600        | 1.0            | 1   | 86.9767   | 84.2276 | -2.75 |      |
| 14 | 650        | 1.2            | 3   | 87.7467   | 86.3488 | -1.40 |      |
| 15 | 650        | 1.2            | 1   | 86.8267   | 88.8408 | 2.01  |      |
| 16 | 650        | 0.8            | 1   | 79.0000   | 80.3979 | 1.40  |      |
| 17 | 600        | 1.0            | 3   | 88.9112   | 89.5741 | 0.66  |      |

对 Box-Behnken 实验设计的结果进行多元回归分析,发现二次响应面回归模型是最佳估计量。因此,根据工艺参数(编码因子)预测氨裂解率的二次响应面回归模型为:

$$Y = 68.58 + 0.0908A + 0.6919B + 1.54C + 2.08AB - 0.4652AC - 2.47BC + 0.1738A^2 - 0.0884B^2 - 3.48C^2 \quad (10)$$

其中:Y为氨裂解率;A、B、C分别为煅烧温度、柠檬酸与硝酸盐的比例及煅烧时间。

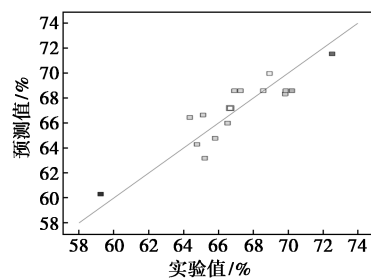
二次响应面回归模型的方差分析结果如表4所示。从表4中可以看出,该模型的F值为3.34,其p值小于0.1,表明该模型在预测氨转换率方面具有有效性。缺乏拟合的F值为2.79,相对于纯误差值而言并不显著。缺乏拟合F值的p值为0.1737,表明模型与实验数据吻合良好。确定系数(R<sup>2</sup>)为0.811,表明该模型可以解释氨转换率中81.1%的变异性。表明预测的氨转换率与 Box-Behnken 实验设计的值接近,证实了模型的可靠性。

表4 二次响应面回归模型的方差分析结果

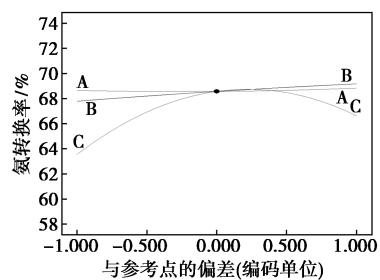
| 来源                | 系数      | 平方和    | 自由度 | 均方根    | F值     | p值     |
|-------------------|---------|--------|-----|--------|--------|--------|
| 模型                | 68.58   | 116.85 | 9   | 12.98  | 3.34   | 0.0631 |
| 煅烧温度(A)/°C        | 0.0908  | 0.066  | 1   | 0.066  | 0.017  | 0.9    |
| n(柠檬酸): n(硝酸盐)(B) | 0.6919  | 3.83   | 1   | 3.83   | 0.9844 | 0.3542 |
| 煅烧时间(C)/h         | 1.54    | 18.97  | 1   | 18.97  | 4.87   | 0.063  |
| AB                | 2.08    | 17.26  | 1   | 17.26  | 4.44   | 0.0732 |
| AC                | -0.4652 | 0.8657 | 1   | 0.8657 | 0.2225 | 0.6515 |
| BC                | -2.47   | 24.49  | 1   | 24.49  | 6.29   | 0.0405 |
| A <sup>2</sup>    | 0.1738  | 0.1273 | 1   | 0.1273 | 0.0327 | 0.8616 |
| B <sup>2</sup>    | -0.0884 | 0.0329 | 1   | 0.0329 | 0.0085 | 0.9293 |
| C <sup>2</sup>    | -3.48   | 51.06  | 1   | 51.06  | 13.12  | 0.0085 |
| 残差                |         | 27.23  | 7   | 3.89   |        |        |
| 缺乏拟合              |         | 18.42  | 3   | 6.14   | 2.79   | 0.1737 |
| 纯误差               |         | 8.81   | 4   | 2.2    |        |        |
| 数据相关性             |         | 144.09 | 16  |        |        |        |

从表4中可以看出,p<0.1代表模型项是可靠的,并且满足此标准的模型项是煅烧时间(C)、煅烧温度和柠檬酸与硝酸盐的比例(AB)、柠檬酸与硝酸盐的比例和煅烧时间(BC)、煅烧时间的二次效应(C<sup>2</sup>),上述因素是影响氨转换率的重要因素。

氨转换率预测值与实验值的比较及扰动图如图9所示。从图9(a)中可以直观地看到预测值与实验



(a) 氨转换率预测值与实验值的比较



(b) 扰动图

图9 氨转换率预测值与实验值的比较及其扰动图

数据的偏差大小,有助于判断预测模型的准确性。从图 9(b)中可以看出,各因素曲线的斜率有助于确定每个因素(工艺参数)的优先级及其影响。

从图 9(a)中还可以看出,实验数值离散点比较平均地分布在预测线两侧,除离预测线较远的 2 个实验值,其余 15 个离散点数值均与预测值差距较小,因此,该预测模型具备一定的准确性。图 9(b)所示的曲率反映了因素 A(煅烧温度)、B(柠檬酸与硝酸盐的比例)、C(煅烧时间)对氨转换率的影响。一般,扰动图中斜率越大的因素对氨裂解转换率具有更显著的影响。因此,煅烧时间(C)具有最大的曲率,即煅烧时间对氨转换率具有最显著的影响,而柠檬酸与硝酸盐的比例(B)和煅烧温度(A)与横轴几乎平行,对氨转换率影响不大。

最优回归模型结果表明,对于  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{NiO}_3$  催化剂最佳合成条件发生在煅烧温度为  $700^\circ\text{C}$ 、煅烧时间为 3.39 h、柠檬酸与硝酸盐的比例为 1.2,此时,  $600^\circ\text{C}$  的催化活性提升至 95.548%。

### 3 结论

采用溶胶-凝胶法制备了  $\text{La}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{NiO}_3$  催化剂,研究了  $\text{Sr}^{2+}$  掺杂对催化剂催化活性的影响。结果表明,  $x = 0.4$  时,催化剂催化活性最高,  $650^\circ\text{C}$  氨转换率达到 100%,催化活性提高的主要原因是催化剂中 Ni 更易被还原以及催化剂碱性更强、碱性位点更多。适量  $\text{Sr}^{2+}$  掺杂 ( $x \leq 0.4$ ) 可以提升催化剂的催化活性,然而过量的  $\text{Sr}^{2+}$  掺杂则会明显抑制催化剂的催化活性。 $\text{Sr}^{2+}$  掺杂对催化剂活性的提升是因为催化剂表面积的增加、碱性的增强、碱性位点的增多及氧化还原行为的改善。对  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{NiO}_3$  催化剂进行合成条件优化发现最优合成条件出现在煅烧温度为  $700^\circ\text{C}$ 、煅烧时间为 3.39 h、柠檬酸与硝酸盐的物质的量的比为 1.2 时,  $600^\circ\text{C}$  下氨转换率达到 95.548%,比原始条件合成的催化剂提升了 1.838%。

### 参考文献

[1] 赵晓东,文婕,于明伟,等.氨能源技术的开发及前景展望[J].

现代化工,2023,43(4):50-53,9.

- [2] Yao L H, Li Y X, Zhao J, *et al.* Core-shell structured nanoparticles ( $\text{M}@\text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{MgO}; \text{M}=\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Ru}$ ) and their application in  $\text{CO}_x$ -free  $\text{H}_2$  production via  $\text{NH}_3$  decomposition[J]. *Catalysis Today*, 2010, 158(3):401-408.
- [3] Srif A, Okura K, Okanishi T, *et al.* Hydrogen production by ammonia decomposition over Cs-modified  $\text{Co}_3\text{Mo}_3\text{N}$  catalysts[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 218:1-8.
- [4] Guo J, Wang P, Wu G, *et al.* Lithium imide synergy with 3d transition-metal nitrides leading to unprecedented catalytic activities for ammonia decomposition[J]. *Angewandte Chemie*, 2015, 127(10):2993-2997.
- [5] Pinzón M, Sánchez-Sánchez A, Sánchez P, *et al.* Ammonia as a carrier for hydrogen production by using lanthanum based perovskites [J]. *Energy Conversion and Management*, 2021, 246:114681.
- [6] Podila S, Driss H, Ali A M, *et al.* Influence of Ce substitution in  $\text{LaMO}_3$  ( $\text{M}=\text{Co}/\text{Ni}$ ) perovskites for  $\text{CO}_x$ -free hydrogen production from ammonia decomposition[J]. *Arabian Journal of Chemistry*, 2022, 15(1):103547.
- [7] Im Y, Muroyama H, Matsui T, *et al.* Ammonia decomposition over nickel catalysts supported on alkaline earth metal aluminate for  $\text{H}_2$  production[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45(51):26979-26988.
- [8] Wang T, Su M, Wang Q, *et al.* Effect of Ca on perovskite  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_3$  catalyst for  $\text{CO}_2$  hydrogenation-to-light hydrocarbons in a dielectric barrier discharge plasma reactor[J]. *Energy Technology*, 2023, 11(8):2300180.
- [9] Ma L H, Gao X H, Zhang J L, *et al.* Effects of metal doping on the catalytic performance of LaFe-based perovskites for  $\text{CO}_2$  hydrogenation to light olefins[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2023, 51(1):101-110.
- [10] Gao J, Hou Z, Guo J, *et al.* Catalytic conversion of methane and  $\text{CO}_2$  to synthesis gas over a  $\text{La}_2\text{O}_3$ -modified  $\text{SiO}_2$  supported Ni catalyst in fluidized-bed reactor[J]. *Catalysis Today*, 2008, 131:278-284.
- [11] Franchini C A, Aranzuez W, Duarte De Farias A M, *et al.* Ce-substituted  $\text{LaNiO}_3$  mixed oxides as catalyst precursors for glycerol steam reforming[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014, 147:193-202.
- [12] Bell T E, Ménard H, González C J M, *et al.* Hydrogen production from ammonia decomposition using  $\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  catalysts-insights into the effect of synthetic method[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45(51):27210-27220. ■

欢迎浏览《现代化工》网站 <http://www.xdhg.com.cn>