

分类号: TQ113.2

单位代码: 10363

密 级: 公开

学 号: 2210630145

题 目 Ru/MgO 基氨合成催化剂的制备、调控及性能研究

英文并列

题 目 The Preparation, Regulation, and Performance of
Ru/MgO-Based Catalysts for NH₃ Synthesis

学生姓名:	汪顺生
校内导师:	蒯 龙
校外导师:	刘 俊
专业 (领域):	材料与化工
研究方向 (领域):	化学工程
论文答辩日期:	2024 年 05 月 29 日

安徽工程大学学位论文原创性声明

本人郑重声明：我恪守学术道德，崇尚严谨学风。所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已明确注明和引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品及成果的内容。论文为本人亲自撰写，我对所写的内容负责，并完全意识到本声明的法律后果由本人承担。

学位论文作者签名：汪顺生

日期：2024年05月29日

安徽工程大学学位论文版权使用授权书

学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅或借阅。本人授权安徽工程大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。

保密□，在_年解密后适用本版权书。

本学位论文属于

不保密☑。

学位论文作者签名：

汪顺生

日期：2024年05月29日

教师签名：

蒯龙

日期：2024年05月29日

Ru/MgO 基氨合成催化剂的制备、调控及性能研究

摘 要

NH_3 （氨）是生产化肥、染料和炸药的重要原料，近年来还被认为是一种很有前途的无碳燃料和氢能载体。目前，工业上使用 Fe（铁）基催化剂通过 Haber-Bosch 法进行 NH_3 的工业合成，但此工艺需要苛刻的反应条件（400-500 °C，15-30 MPa），能耗高、 CO_2 排放大。Ru（钌）基催化剂能够在相对温和条件下实现高效氨合成，对节能减碳具有重要意义。然而，Ru 属于贵金属，提升其活性和 Ru 利用率是工业应用的关键。针对上述挑战，本论文发展喷雾热解法合成 Ru-MgO 基催化剂，从助剂、分散特性以及 MgO 载体改性 3 个主要方面进行探究和优化。主要研究内容和结果如下：

（1）基于喷雾热解合成的 MgO 载体，采用浸渍法合成一系列不同 Ru 负载量的 Cs-Ba 双助剂复合催化剂（Cs-Ba-Ru/MgO-S），发现：1）Ba-Cs 双助剂原子优先分布在 Ru_{NPs} （Ru 纳米颗粒）周围，形成独特的核壳结构位点。在 400 °C、3 MPa 的较温和反应条件下，4%Cs-4%Ba-0.25%Ru/MgO 单位质量 Ru 氨合成速率高达 $5.6 \text{ mol}_{(\text{NH}_3)}/\text{g}_{(\text{Ru})}/\text{h}$ ；2）相较于单助剂的 Cs-Ru/MgO 以及 Ba-Ru/MgO 催化剂，Cs-Ba-Ru/MgO 催化剂氨合成性能分别提高 2.4 倍、1.4 倍；3）单位质量 Ru 氨合成速率与 Ru 颗粒尺寸之间呈现出“火山形”关系，最优的是以亚纳米分散为主的 Cs-Ba-(0.25~1%)Ru/MgO 催化剂，单位质量 Ru 氨合成速率高达 $4.0\sim5.6 \text{ mol}_{(\text{NH}_3)}/\text{g}_{(\text{Ru})}/\text{h}$ ，纳米 Cs-

Ba-(2.5~5%)Ru/MgO 及单原子分散 Cs-Ba-0.1%Ru/ MgO 催化剂的氨合成速率均显著下降, 低于 $3.0 \text{ mol}_{(\text{NH}_3)}/\text{g}_{(\text{Ru})}/\text{h}$ 。稳定性方面, 在经过八十个小时的氨合成反应后达到稳定状态, 反应 200 h 后, 活性保留率为 70%。

(2) 通过前驱体溶液的调配, 采用喷雾热解法合成一系列金属掺杂改性的 MgO 载体 ($\text{M}_{0.1}\text{-Mg}_{0.9}\text{O}$ 载体, M 为 La、Fe、Co、Ce 等 24 种金属元素, 0.9: 0.1 为掺杂元素与 Mg 元素的摩尔比), 再进而采用浸渍法合成一系列 Cs-Ba-Ru/ $\text{M}_{0.1}\text{-Mg}_{0.9}\text{O}$ 复合催化剂。经过性能测试结果对比, 发现掺杂镧系元素对改性载体有明显的改善效果, 其中 La 改善效果最为突出: 相同条件下, 4%Cs-4%Ba-0.25%Ru/La $_{0.1}$ -Mg $_{0.9}$ O 复合催化剂的氨合成速率比 4%Cs-4%Ba-0.25%Ru/MgO 高 25%。稳定性方面, 在经过三十个小时氨合成反应后达到了稳定状态, 反应 170 h 后, 活性保留率为 75%。

本论文在促剂、Ru 分散特性以及 MgO 载体改性 3 个主要方面对 Ru-MgO 基氨合成催化剂进行了系统研究, 不仅优化了催化剂活性, 还获得了一些发现和认识, 为制备温和条件下高活性的 Ru 基氨合成催化剂提供参考。

关键词: NH_3 合成, Ru-MgO 基催化剂, MgO 载体, Cs-Ba 双促剂, 掺杂改性

The Preparation, Regulation, and Performance of Ru/MgO-Based Catalysts for NH₃ Synthesis

ABSTRACT

NH₃ (ammonia) is an important raw material for producing fertilizers, dyes, and explosives, and in recent years, it has also been considered a promising carbon-free fuel and hydrogen carrier. Currently, the industrial synthesis of NH₃ uses an Fe (iron)-based catalyst through the Haber-Bosch process, which requires harsh reaction conditions (400-500 °C, 15-30 MPa), resulting in high energy consumption and substantial CO₂ emissions. Ru (ruthenium)-based catalysts can achieve efficient ammonia synthesis under relatively mild conditions, which is significant for energy saving and carbon reduction. However, Ru is a precious metal, and enhancing its activity and utilization rate is crucial for industrial application. In response to these challenges, this thesis develops a Ru-MgO based catalyst through spray pyrolysis, exploring and optimizing in three main areas: promoters, dispersion characteristics, and modifications of the MgO support. The main research contents and results are as follows.

(1) Based on MgO supports synthesized by spray pyrolysis, a series

of Cs-Ba dual-promoter composite catalysts with different Ru loadings (Cs-Ba-Ru/MgO-S) were synthesized using the impregnation method. The findings are as follows: 1) The Ba-Cs dual promoters preferentially distribute around Ru_{NPs} (ruthenium nanoparticles), forming unique core-shell structured sites. Under relatively mild reaction conditions at 400 °C and 3 MPa, the ammonia synthesis rate of 4%Cs-4%Ba-0.25%Ru/MgO per unit mass of Ru reached 5.6 $\text{mol}(\text{NH}_3)/\text{g}(\text{Ru})/\text{h}$; 2) Compared to the single-promoter Cs-Ru/MgO and Ba-Ru/MgO catalysts, the ammonia synthesis performance of the Cs-Ba-Ru/MgO catalyst increased by 2.4 times and 1.4 times, respectively; 3) The ammonia synthesis rate per unit mass of Ru exhibits a "volcano-shaped" relationship with the size of Ru particles. The optimal catalysts were the sub-nanometer dispersed Cs-Ba-(0.25~1%)Ru/MgO, which achieved an ammonia synthesis rate of 4.0~5.6 $\text{mol}(\text{NH}_3)/\text{g}(\text{Ru})/\text{h}$. In contrast, the rate significantly decreased for the nanometer Cs-Ba-(2.5~5%)Ru/MgO and the single-atom dispersed Cs-Ba-0.1%Ru/MgO, falling below 3.0 $\text{mol}(\text{NH}_3)/\text{g}(\text{Ru})/\text{h}$. In terms of stability, the catalyst reached a stable state after eighty hours of ammonia synthesis, and after 200 hours, the activity retention rate was 70%.

(2) By adjusting the precursor solution, a series of metal-doped modified MgO supports ($\text{M}_{0.1}\text{-Mg}_{0.9}\text{O}$ supports, where M represents 24 different metal elements such as La, Fe, Co, Ce, etc., with a molar ratio of

doping element to Mg element at 0.9:0.1) were synthesized using the spray pyrolysis method. Subsequently, a series of Cs-Ba-Ru/M_{0.1}-Mg_{0.9}O composite catalysts were synthesized using the impregnation method. Performance testing revealed that doping with lanthanide elements significantly improved the modified supports, with La showing the most prominent effect: under the same conditions, the ammonia synthesis rate of the 4%Cs-4%Ba-0.25%Ru/La_{0.1}-Mg_{0.9}O composite catalyst was 25% higher than that of the 4%Cs-4%Ba-0.25%Ru/MgO. In terms of stability, the catalyst reached a stable state after thirty hours of ammonia synthesis, and after 170 hours, the activity retention rate was 75%.

This thesis conducts a systematic study of Ru-MgO based ammonia synthesis catalysts focusing on three main aspects: the promoters, Ru dispersion characteristics, and modifications to the MgO support. Not only was the catalytic activity optimized, but some discoveries and insights were also gained, providing a reference for preparing highly active Ru-based ammonia synthesis catalysts under mild conditions.

Author: Shunsheng Wang (Materials and Chemical Engineering)

Supervisor: Prof. & Dr. Long Kuai

KEY WORDS: NH₃ synthesis, Ru-MgO-based catalysts, MgO support, Cs-Ba dual promoters, Doping modification.

目 录

Ru/MgO 基氨合成催化剂的制备、调控及性能研究	I
摘 要.....	I
第一章 绪论.....	3
1.1 引言.....	3
1.2 氨合成反应的理论基础.....	3
1.2.1 氨合成反应的活性金属.....	3
1.2.2 氨合成反应的热力学.....	5
1.2.3 氨合成反应的动力学.....	6
1.2.4 氨合成反应的结构敏感性.....	7
1.3 氨合成催化剂的研究现状.....	7
1.3.1 Fe 基氨合成催化剂.....	8
1.3.2 Ru 基氨合成催化剂	9
1.4 负载型 Ru 基氨合成催化剂的影响因素	10
1.4.1 Ru 前驱体	10
1.4.2 载体.....	11
1.4.3 促剂.....	12
1.5 选题依据、研究内容及创新点.....	13
1.5.1 选题依据	13
1.5.2 研究内容.....	14
1.5.3 创新点.....	14
第二章 双促剂 Cs-Ba-Ru/MgO 氨合成催化剂的制备及性能研究	16
2.1 实验部分.....	17
2.1.1 实验药品.....	17
2.1.2 实验仪器.....	17
2.1.3 实验气体.....	18
2.1.4 催化剂的制备.....	18
2.1.5 催化剂性能评价.....	20
2.1.6 催化剂的表征.....	21

2.2 结果与讨论.....	22
2.2.1 4%Cs-4%Ba-0.25%Ru/MgO-S 催化剂的表征及分析.....	22
2.2.2 促剂对 Ru/MgO 氨合成催化剂的影响	25
2.2.3 负载量对 Ru/MgO 氨合成催化剂的影响.....	28
2.2.4 稳定性测试.....	36
2.3 本章小结.....	38
第三章 双促剂 Cs-Ba-Ru/掺杂改性 MgO 氨合成催化剂的制备及性能研究	39
3.1 实验部分.....	40
3.1.1 实验药品.....	40
3.1.2 实验仪器.....	41
3.1.3 实验气体.....	41
3.1.4 催化剂的制备.....	41
3.1.5 催化剂性能评价	42
3.1.6 催化剂的表征.....	42
3.2 结果与讨论.....	42
3.2.1 掺杂元素及掺杂比例对氨合成催化剂的影响.....	42
3.2.2 4%Cs-4%Ba-0.25%Ru/ La _{0.1} Mg _{0.9} O _x -S 催化剂的表征及分析	44
3.2.3 负载量对 Ru/ La _{0.1} Mg _{0.9} O _x -S 氨合成催化剂的影响	48
3.2.4 稳定性测试.....	53
3.3 本章小结.....	56
第四章 总结与展望.....	57
参考文献.....	59
攻读硕士期间发表的论文和专利.....	70
致谢.....	71

第一章 绪论

1.1 引言

氨是化肥、染料和炸药生产中的重要原料，全球年产量超过一亿吨，对人类社会的进步与发展至关重要^[1-3]。近些年来，由于氨具备显著的高含氢量(17.7 wt%)和能量密度(3 kWh·kg⁻¹)，加之其在储存和运输过程中的便利性，氨的角色已经逐渐从传统的化学品制造领域扩展到未来能源系统中，作为一种关键的无碳能源载体受到广泛关注。在 20 世纪 60 年代，液态氨在高超音速 X-15 火箭飞机中被用作燃料^[4]。在 2018 年，首辆氨燃料汽车在澳大利亚由 Toyota 和 CSIRO 设计并进行了道路测试^[5]。

合成氨工业的发展不仅仅解决了全球人口增长所带来的粮食问题还奠定了多相催化科学和化学工程科学基础。自 20 世纪初 Haber-Bosch 工艺^[6-10]成功应用于工业合成氨以来，这一工艺经过超过一个世纪的技术迭代和优化，已经达到了相当成熟的水平。但该工艺使用 Fe 基催化剂，在高温（400-500 °C）和高压（15-30 MPa）下进行氨合成反应，这一过程在工业生产中对设备的要求较高，能量消耗较大，且合成每吨 NH₃ 会产生 1.5 吨 CO₂，占全球年能源消耗的 2%左右，带来了诸多高污染和高成本的问题，这些问题严重限制了合成氨产业的可持续发展^[11]。

因此，如何在较温和条件下，开发出具有高活性高稳定性的催化剂，成为了当前研究的一个重点方向，旨在解决合成氨过程中的能耗和环境污染问题，推动合成氨工业向更环保、更经济的方向发展^[12-13]。

1.2 氨合成反应的理论基础

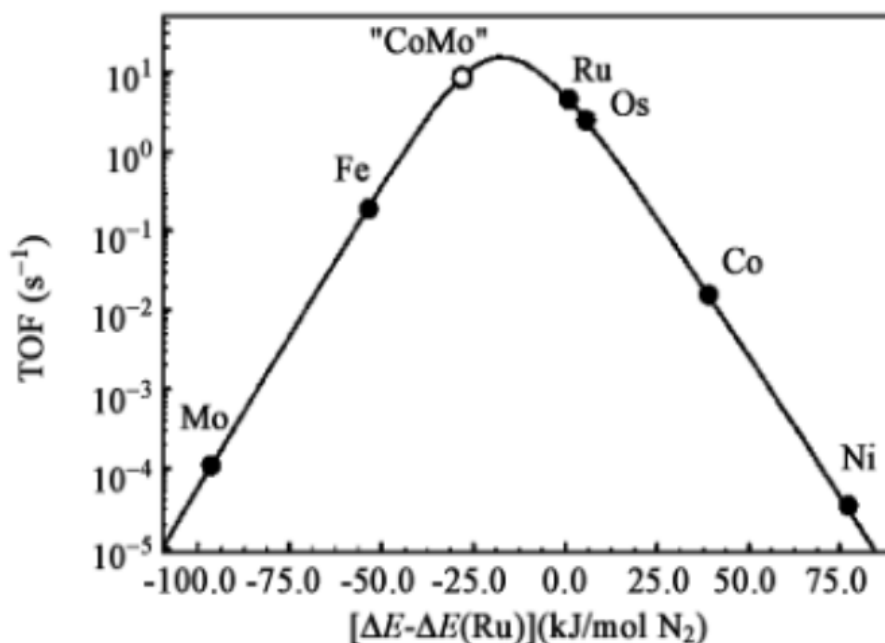
1.2.1 氨合成反应的活性金属

目前普遍认为，在氨合成反应中，决定反应速率的关键步骤是氮气（N₂）的解离活化，因为 N≡N 键键能高达 942 kJ/mol，是所有双原子分子中最高的^[14-15]。因此，降低 N₂ 的解离活化能是加快反应速率的关键，Haber 对能够活化 N₂ 的金属元素进行了筛选，并通过研究发现 Os、Ru、Fe、Co、U、Ni、Mo 等金属有利于降低 N₂ 的解离活化能，如表 1-1 所示^[16]。

表 1-1 降低 N_2 解离活化能的元素^[16]Table 1-1 Elements that reduce the dissociation activation energy of N_2 ^[16]

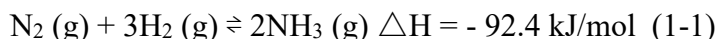
II A	IIIB		VIB	VII B		VIII	
				Mn	Fe	Co	Ni
Sr			Mo	Tc	Ru	Rh	
Ba	Ce		W	Re	Os	Ir	
		U					

如图 1-1 所示, Nørskov^[17]的研究发现, 不同活性金属的催化剂活性与对 N_2 的吸附能之间呈现出“火山型”曲线关系。从该曲线可以看出, CoMo 催化剂在氨合成反应中性能最佳, 然而由于其制备较为困难, 难以进行大规模生产和工业化应用^[18-20]。另外, Os 和 U 也具有良好的催化性能, 但它们含量稀少且价格昂贵, 因此成本较高。此外, Os 在反应过程中不稳定, 而 U 及其化合物容易受到氧气和水蒸气的毒化而丧失活性, 这些因素都不利于它们在大规模工业化生产中的应用^[21]。相比之下, 以 Ru 为活性组分的负载型 Ru 基催化剂展现出了诸多优势, 与其它活性金属催化剂相比, 具有低温低压下活性高、几乎不受产物浓度的影响、耐毒性高等特点^[22-25]。

图 1-1 氨合成反应中 N_2 在不同物质上转化频率和氮吸附势能的关系^[17]Figure 1-1 The relationship between the conversion frequency of N_2 on different substances and the nitrogen adsorption potential in the ammonia synthesis reaction^[17]

1.2.2 氨合成反应的热力学

氨合成是放热且体积减小的可逆反应，以下为氨合成的反应方程式：



由化学平衡原理可知，增大压力，平衡正移，有利于氨合成反应的进行；氨合成反应是放热反应，升高反应温度，平衡会向反方向移动，不利于氨合成反应的进行^[26]。Nielsen^[27]等对工业氨合成的热力学方面进行了系统总结，图 1-2 展示了工业氨合成过程中，不同温度和压力下的氨平衡浓度情况。

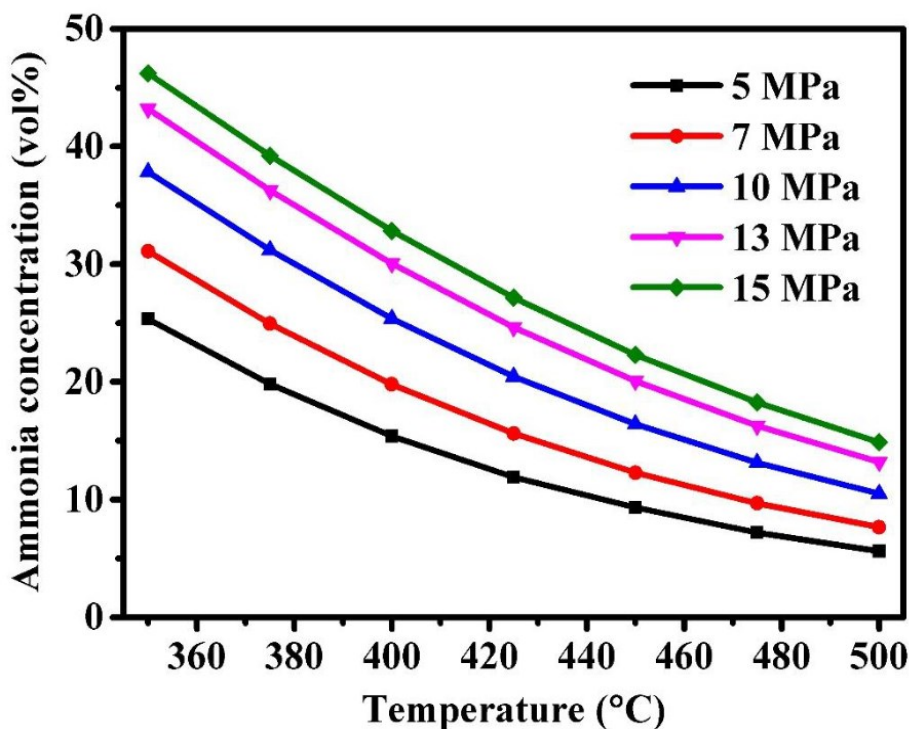


图 1-2 不同温度和压力下的氨平衡浓度^[27]

Figure 1-2 Ammonia equilibrium concentration at different temperatures and pressures^[27]

由图 1-2 知，降低温度、升高压力都可以提高氨的平衡浓度。然而，在工业生产中，不能追求低温或高压这两个极端。根据化学平衡原理可知，降低温度有利于平衡向氨合成方向进行，同时还有助于降低能耗，但是在较低温度下，催化剂的活性会受到限制，导致催化剂性能下降，从而影响氨合成反应速率，对工业生产不利^[28-29]。相同的情况也适用于提高压力，促进反应进行的同时也会增加能耗，并增加对设备的要求，从而提高工业成本，不利于大规模的氨合成生产。因此，针对这些挑战，开发出在温和条件下保持高活性高稳定性的催化剂显得至关重要^[23,24,30-32]。

1.2.3 氨合成反应的动力学

在反应过程中，气体流动状态、中间物种结构以及传质传热等物理过程和催化剂表面的化学反应过程都对反应具有重要影响^[33]。 N_2 和 H_2 生成 NH_3 的动力学过程需经历以下步骤^[34-37]：

- (1) N_2 、 H_2 分子扩散到催化剂的外表面；
- (2) N_2 、 H_2 分子从外表面扩散到内表面；
- (3) N_2 、 H_2 分子在内表面吸附解离；
- (4) 吸附解离的 N_2 、 H_2 分子在催化剂表面进行化学反应，生成 NH_3 ；
- (5) 生成的 NH_3 在内表面进行脱附；
- (6) 脱附的 NH_3 分子从内表面扩散到外表面；
- (7) NH_3 分子从外表面扩散到反应气流中。

其中，(1) 和 (7) 为外扩散过程，(2) 和 (6) 为内扩散过程，(3)、(4) 和 (5) 为化学反应动力学过程^[38]。由于氨合成反应是多相催化反应，其过程分析相对复杂，故需要了解每步反应在整个反应过程中的规律，以确定决速步骤^[39]。

对于氨合成反应的研究已进行了一个多世纪，其催化机理可以归纳为两类：解离式机理与缔合式机理，如表 1-2 所示^[40-43]。

表 1-2 解离式机理和缔合式机理^[40-43]

Table 1-2 Dissociative and associative mechanism^[40-43]

Dissociative mechanism	n	Associative mechanism	n
$N_2 + 2* \rightleftharpoons 2N^*$	1	$N_2 + * \rightleftharpoons N_2^*$	1
$H_2 + 2* \rightleftharpoons 2H^*$	3	$N_2^* + H_2 \rightleftharpoons N_2H_2^*$	1
$N^* + H^* \rightleftharpoons NH^* + *$	2	$N_2H_2^* + H_2 \rightleftharpoons N_2H_4^*$	1
$NH^* + H^* \rightleftharpoons NH_2^* + *$	2	$N_2H_4^* + H_2 \rightleftharpoons 2NH_3 + *$	1
$NH_2^* + H^* \rightleftharpoons NH_3 + 2*$	2	$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$	
$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$			

从表 1-2 中可以看到两种机理的详细过程，解离机理是首先要将 N_2 和 H_2 活化分解成为 N^* 和 H^* ，然后经过连续的复合步骤形成 NH_3 。缔合机理是将 N_2 活化为 N_2^* ，再连续加氢形成胂和二亚胺，最后通过分解反应形成 NH_3 ^[40]。目前，工业上氨合成反应的主要依据是解离式机理^[41-43]，决定反应速率的关键步

骤是氮气 (N_2) 的活化解离。

1.2.4 氨合成反应的结构敏感性

结构敏感性反应指的是当活性组分保持不变时, 催化剂结构的变化会影响反应速率^[44]。氨合成反应是典型的结构敏感型反应, 在 Fe 基氨合成催化剂中, 活性位点是由含有 C_7 原子的铁原子集合体组成^[45], Ru 基氨合成催化剂则是 B_5 活性位点^[46-47]。

Ru 基氨合成催化剂的 B_5 活性位点由五个钌原子构成, 在氨合成反应中扮演着至关重要的角色。研究表明, B_5 活性位点的数量与氨合成反应活性呈正相关关系^[48]。Jacobsen^[49-51]研究发现, 当 Ru 纳米颗粒大小控制在 1.8-2.5 nm 时, B_5 活性位点最多, 氨合成速率最高。如图 1-3 所示, 随着 Ru 颗粒尺寸的增大, B_5 活性位点逐渐减少。此外, 小于 1.0 nm 的晶体随着反应的进行逐渐消失, 这可能是因为反应过程中 Ru 纳米颗粒烧结形成更大的晶体。

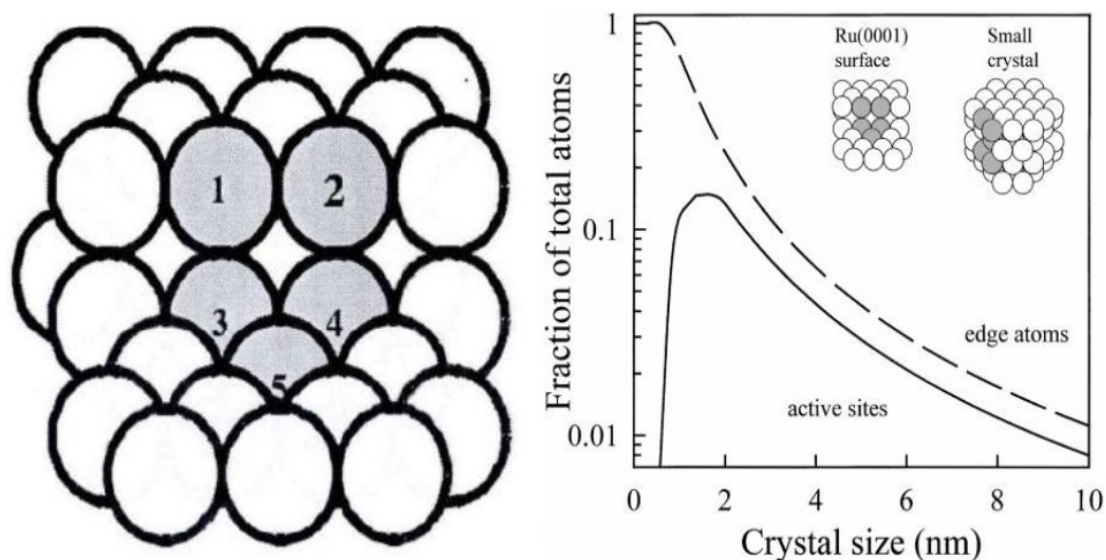


图 1-3 Ru 颗粒表面边缘原子数和活性位数的总占比与颗粒尺寸的关系^[49]

Figure 1-3 The relationship between the total proportion of edge atoms and active sites on the surface of Ru particles and particle size^[49]

1.3 氨合成催化剂的研究现状

催化在化工生产中扮演着“发动机”的角色, 极大地推动了产业革命和社会进步, 并解决了许多生活和生产中的难题。而催化剂又是催化反应中至关重要的关键性因素。催化剂可以区分为均相催化剂和多相催化剂, 在工业上目前

多相催化剂得到了广泛应用^[52]。合成氨反应，也被认为是多相催化领域中的领头羊反应。在过去的一个世纪里，人们对这一“领头羊反应”进行了大量的研究，这使得人们对氨合成催化剂的工业应用乃至多相催化的理解有了巨大的进步。而近一个世纪以来，成功应用于氨合成工业的催化剂主要是 Fe 基催化剂^[53-56]和第二代氨合成催化剂 Ru 基催化剂^[57-60]。

1.3.1 Fe 基氨合成催化剂

自二十世纪初 Haber-Bosch 工艺^[6-10]成功应用于合成氨工业以来，人们对 Fe 基氨合成催化剂各个方面进行了深入研究，Fe 基氨合成催化剂以及氨合成工艺不断被优化。至今，Fe 基氨合成催化剂仍然是工业生产中的主流氨合成催化剂。Fe 基氨合成催化剂的研究发展历程主要包括传统 Fe_3O_4 基催化剂和 Fe_{1-x}O 基催化剂^[61-62]。

传统 Fe_3O_4 基催化剂的以 Fe_3O_4 为原材料，辅以 Al、K、Ca、Mg 等金属氧化物为促剂，经过熔融、冷却、破碎和过筛等步骤制备而成^[61]。Almquist^[63]等人对 Fe 物种价态与氨合成活性的关系进行了研究，实验发现，当 Fe^{2+} 与 Fe^{3+} 摩尔比接近 0.5 时，催化剂表现出最高的氨合成活性。

Bridger^[64]等人也得到类似结论，他们制备了 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$ 双促剂 Fe 基氨合成催化剂，并发现当催化剂中 Fe^{2+} 与 Fe^{3+} 的摩尔比为 0.52 时，催化剂具有最高的氨合成活性。

以 Fe_3O_4 为母体的熔铁催化剂经过八十多年的发展，氨合成催化活性已经达到了瓶颈。因此要想继续提高 Fe 基催化剂的氨合成活性，就必须跳出 Fe_3O_4 体系。

1985 年，刘化章^[65]等人发现：随着 Fe^{2+} 与 Fe^{3+} 比值的变化，催化活性呈现一种“驼峰”型曲线，先增加后降低再增加最后降低的变化趋势。具体而言，当 Fe^{2+} 与 Fe^{3+} 比值为 0.5 时催化活性出现第一个峰值，而在 Fe^{2+} 与 Fe^{3+} 比值为 5~8 时会出现第二个峰值，由此提出维氏体结构的 Fe_{1-x}O 基催化剂具有更优异的氨合成催化活性。 Fe_{1-x}O 基催化剂的发现备受关注，国内外学者相继开发了诸多 Fe 基催化剂^[66-68]，这些研究成果如表 1-3 所示，标志着氨合成领域迈向了新的发展阶段。

表 1-3 工业上常用的铁基催化剂^[66-68]Table 1-3 Iron based catalysts commonly used in industry^[66-68]

组成	国外催化剂	
铁（钾、铝）系	ICI35-4; KMI; KMII;	A110-（1-6）; A110-3
	CAI;	
	C73-1-01; C73-1-02; S6-10	
铁钴系	ICI74-1	A201; NCA; NC
铁钴稀土系		A202
铁稀土系	C16	FA401; A203
氧化亚铁系		A 301; ZA-5

1.3.2 Ru 基氨合成催化剂

Fe 基氨合成催化剂经过逾百年的研究，各方面都进行了比较透彻的研究，氨合成工艺已相当成熟，但该工艺需要严格的反应条件（400-500 °C，15-30 MPa），并且合成每吨 NH₃ 产生 1.5 吨 CO₂，占全球年能源消耗的近 2%，导致严重的环境污染和较高的成本。为了减少环境影响和化石燃料的使用，氨合成工业需寻求新一代的催化剂。相较于 Fe 基催化剂，负载型 Ru 基催化剂具有低温低压下活性高^[22]、几乎不受产物浓度的影响^[23]、耐毒性高^[24]等特点，因此被称为第二代氨合成催化剂。

1972 年，Aika^[69]等学者使用 AC 为载体、K 为促剂，成功合成了 Ru-K/AC 催化剂。测试结果显示，相较于传统的 Fe 基氨合成催化剂，该催化剂表现出更高的氨合成催化活性。这一研究开辟了氨合成反应的新领域，并为后续的 Ru 基氨合成催化剂研究奠定了基础。

1979 年，英国 BP 公司和美国 Kellogg 公司合作研发了 Ru 基氨合成催化剂以及对应的氨合成工艺—KAAP 流程（Kellogg Advanced Ammonia Process），并于 1992 年将 Ru 基催化剂应用于 KAAP 流程，并于 1993 年成功进行工业化试验，这标志着首个非铁基催化剂合成氨工艺的诞生，对于合成氨的发展具有里程碑意义^[70-73]。

Liu^[74]等人采用浸渍沉淀法成功制备了一种 Ba-K-Ru/AC 催化剂，在温度 648 K、压力：10 MPa、空速：10000 h⁻¹的条件下，反应器出口氨浓度达到 20.4 vol%，远高于同时期 Ru 基催化剂。

虽然碳负载 Ru 基催化剂催化活性优异，但活性炭在氨合成反应条件下易发生甲烷化反应，导致载体流失，不利于工业化生产^[74-80]。因此又着眼于更加稳定的氧化物载体。目前，研究比较多的氧化物载体为 Al_2O_3 、 CeO_2 、 MgO 以及复合氧化物等^[81-85]。张新波^[85]等人制备了以 Al_2O_3 为载体的 Ru 基催化剂，实验发现，氨合成活性随着催化剂在制备过程中焙烧温度的升高而提高，原因在于载体的碱性随着焙烧温度的升高而逐渐增强，载体的碱性有利于氨合成反应的进行。

1.4 负载型 Ru 基氨合成催化剂的影响因素

性能良好的 Ru 基负载型催化剂通常由三种组分组成，即活性组分（Ru 团簇或纳米颗粒）、有助于分散活性位点的载体和通常为碱（土）金属的促剂^[86]（如图 1-4）。所以，这三者本身的性质以及相互作用都会对催化剂的催化性能产生不同影响。

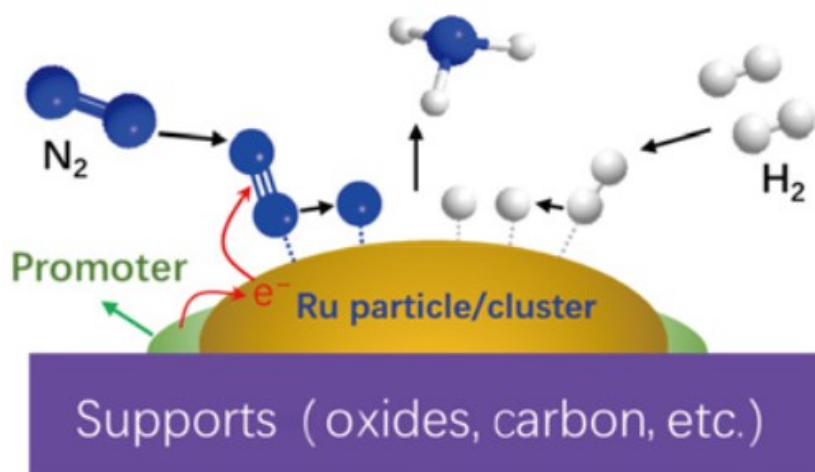


图 1-4 负载型 Ru 基催化剂的氨合成示意图^[86]

Figure 1-4 Diagram of the supported Ru-based catalysts for the ammonia synthesis^[86]

1.4.1 Ru 前驱体

活性金属 Ru 通常是通过不同的钌化合物负载在载体上。Ru 基氨合成催化剂常用的 Ru 前驱体有 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 、 RuCl_3 和 $\text{K}_2\text{Ru}(\text{CO})_{12}$ 等^[87-88]。 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 是无氯前驱体，Ru 为低价态且其易于活化、在载体表面分散度高^[89]，但是因为其毒性和易挥发性限制了应用； $\text{K}_2\text{Ru}(\text{CO})_{12}$ 会引入钾且钌钾原子比例固定，故也不是最佳选择。科研工作者大多选择水合氯化钌作为前驱体，因为其价格相对便

宜，性质稳定，易于被还原，可溶于水和部分有机溶剂^[90-91]。

Aika 等人^[92]采用不同的 Ru 前驱体制备了一系列 Al_2O_3 负载的 Ru 基催化剂，探究了 Ru 前驱体对催化剂催化活性的影响。测试结果表明， RuCl_3 作为前驱体制备的催化剂活性低于其他非 RuCl_3 外的钌前驱体，而各钌前驱体所制备的催化剂 Ru 分散度由小到大顺序为 $\text{K}_2\text{RuO}_4 < \text{RuCl}_3 < \text{Ru}(\text{acac})_3 < \text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3 < \text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 。此外，Luo 和 Wang^[93-94]等人分别报道了在使用 RuCl_3 作为前驱体制备 Ru 基催化剂的过程中，使用 AgNO_3 溶液去除氯离子。但除氯步骤的温度较低时，无法完全去除氯离子，从而造成氨合成性能下降。升高温度可以解决这一问题，但同时也需要考虑钌催化剂在高温下可能出现的烧结问题，这同样会导致催化剂性能下降。

1.4.2 载体

载体可以通过影响颗粒尺寸和形貌来影响暴露的活性位点的浓度，且催化剂载体也有可能影响负载金属的电子结构进而影响催化剂活性^[95]。故对于负载型 Ru 基氨合成催化剂，影响其催化性能的一大关键因素是载体。Ru 基氨合成催化剂使用的载体主要是碳载体^[96-98]和氧化物载体^[99-101]。

(1) 碳载体

活性炭具有比表面积大、孔结构丰富以及特殊的表面化学性质等优点^[102]，这有利于钌和促剂前驱体的分散，有效防止活性组分烧结，提高催化剂稳定性，另外还可以降低活性组分含量，减少催化剂制备成本^[103]。

在这方面，Jafari 等人开展了一系列对炭载体的不同处理方法的研究，如不处理（AC）、氢气处理（ACH）、先氢气处理再硝酸处理（ACHN），使用处理后的炭载体制备了一系列 Ru 基氨合成催化剂。测试结果表明，以先氢气处理再硝酸处理的方法制备的催化剂表现出更高的催化活性和稳定性。这一研究发现揭示了该处理方法具有较强的除氯除硫能力，为催化剂的性能提升提供了有效途径^[104]。

Zhou^[105]等人采用硬模板法制备介孔炭，以其为载体制备 Ru 基催化剂，通过调节 SiO_2 和 C 的比值来改变介孔炭的比表面积与孔结构，进而调控催化剂性能。实验发现，比表面积的增加可以提高氨合成催化剂的活性，这为进一步优化催化剂性能提供了重要思路。

然而, 尽管 Ru 是一种有效的氨合成催化剂, 但在氨合成反应条件下, 碳载体易发生甲烷化反应, 造成载体流失, 影响催化剂性能及使用寿命^[106-108]。这一现象限制了碳载体负载 Ru 基氨合成催化剂在工业上的广泛应用。因此, 研究人员正在积极探索改进炭载体结构以增强其稳定性和耐高温性能, 以期推动该类催化剂在工业领域的应用。

(2) 氧化物载体

尽管碳载体负载的 Ru 基氨合成催化剂在性能上表现出色, 但仍存在着一些应用上的缺陷。特别是在高温氨合成条件下, 碳载体易发生甲烷化, 导致载体流失, 从而导致催化剂失效。为了应对这一挑战, 研究人员开始将注意力转向金属氧化物。金属氧化物具有高稳定性和难以还原的特性, 这使得它们成为避免甲烷化反应的理想选择。目前, MgO、Al₂O₃、CeO₂ 等金属氧化物在氨合成反应中得到了广泛的研究^[109-111]。

Aika 等^[112]使用不同的金属氧化物作为载体, 发现催化剂活性的高低为 MgO > CaO > Al₂O₃ > Nb₂O₃ > TiO₂, 进一步的研究揭示了催化活性存在显著差异的原因主要与载体的酸碱性密切相关, 即与载体的电负性相关。具有较强碱性的载体(电负性较小)往往表现出更好的催化活性。这是因为碱性载体能够更有效地为氮气活化提供电子, 加快氨合成反应速率。

由于 MgO 具有较强的碱性, 其负载的 Ru 基催化剂性能优异, 被认为是理想的氧化物载体。Muhler 等^[113]研究 Ba 和 Cs 对 MgO 负载的 Ru 基氨合成催化剂的影响, 发现前者的活性和稳定性均更为优越。

随着研究的深入, 更多的金属氧化物被用于 Ru 基氨合成催化剂载体的研究, 如过渡金属氧化物(ZrO₂ 等)和稀土金属氧化物(La₂O₃、CeO₂ 等), 极大地丰富和完善了钌基催化剂的理论基础, 不仅为氨合成催化剂的设计和优化提供了新的思路, 也为实现更高效、更稳定的氨合成催化剂打下了坚实的基础^[114-117]。

1.4.3 促剂

普遍认为, 在 Ru 基氨合成催化剂中添加促剂是必要的, 否则催化剂的氨合成活性会受到影响并降低。相较于 Fe 基氨合成催化剂, Ru 基氨合成催化剂中促剂的添加更为重要^[118]。促剂在 Ru 基氨合成催化剂中主要分为电子促剂和

结构促剂两类。通过合理选择和添加促剂，可以有效地提高 Ru 基氨合成催化剂的活性和稳定性，从而实现更高效、更可靠的氨合成过程。常见的促剂主要包括碱金属^[119]、碱土金属^[120]以及稀土金属^[121]。

Aika 等人^[112]对不同促剂种类（碱金属、碱土金属以及稀土金属）对 MgO 负载 Ru 基氨合成催化剂的催化活性进行了深入探究。研究发现，Cs 促剂展现出了最为显著的促进效果。与不添加任何促剂相比，当 Cs 和 Ru 的比值为 1 时，催化活性是未添加 Cs 的 20 倍。

Larichev 等^[122]采用等体积浸渍法制备了一种 Cs-Ru/MgO 氨合成催化剂，深入探究了 Cs 对催化活性的影响以及反应机理。研究发现：Cs 的加入促使 RuO₂ 被还原成了更为活性的 Ru 颗粒，从而提高了催化剂的催化活性。此外，研究还发现，Cs 的加入有助于提高 Ru 金属的利用率和比表面积，进一步增强了催化剂的活性。

1.5 选题依据、研究内容及创新点

1.5.1 选题依据

贵金属 Ru 的稀缺属性限制着 Ru 基催化剂的商业化应用。减少 Ru 用量的关键在于提高单位质量 Ru 活性，其影响因素主要是 Ru 位点本征活性和 Ru 分散程度。其中，提升分散程度的途径是降低负载 Ru 尺寸以增加单位质量 Ru 具备的活性位点数量。然而，按照氧化物负载金属催化剂的特性，Ru 尺寸降低到一定尺度后，除了带来物理分散的变化之外，金属/载体强相互作用还会引起化学状态发生显著改变，从而导致 Ru 位点本征活性随之改变。因此，负载 Ru 的分散尺寸与 N₂ 分子活化能力对于氨合成速率很可能是相互制约的关系，明确这对关系并寻找平衡点成为单位质量 Ru 活性最大化以降低 Ru 用量的关键。

除了尺寸效应之外，碱金属（如 Cs）或碱土金属（如 Ba）促剂是获得高合成氨活性的必要组分。因此，以促剂-Ru/MgO 为基础研究负载 Ru 分散尺寸与 N₂ 分子活化能力及氨合成活性的关系具有重要意义。

此外，MgO 载体性质对于 Ru 基氨合成催化剂的影响缺乏相关的系统性研究，不同物理结构和化学性质的 MgO 如何影响活性金属颗粒尺寸、形貌以及暴露的活性位点浓度，如何对 MgO 载体进行掺杂改性，进而提高催化剂性能，仍然是亟需解决的问题。

1.5.2 研究内容

本论文提出喷雾热解法合成金属氧化物载体制备 Ru 基催化剂，主要研究内容如下：

(1) 基于喷雾热解合成的 MgO 载体，采用浸渍法合成一系列不同 Ru 负载量的 Cs-Ba-Ru/MgO-S 复合催化剂，发现：1) Ba-Cs 双促剂原子优先分布在 Ru_{NPs} 周围，并形成独特的核壳结构位点，在 400 °C、3 MPa 较温和条件下，4%Cs-4%Ba-0.25%Ru/MgO 单位质量 Ru 氨合成速率高达 5.6 mol_{(NH₃)/g(Ru)/h}；2) 相较于单促剂的 Cs-Ru/MgO 以及 Ba-Ru/MgO 催化剂，Cs-Ba-Ru/MgO 催化剂氨合成性能分别提高了 2.4 倍、1.4 倍；3) 单位质量 Ru 氨合成速率与 Ru 颗粒尺寸之间呈现出“火山形”关系，最优的是以亚纳米分散为主的 Cs-Ba-(0.25~1%)Ru/MgO 催化剂，单位质量 Ru 氨合成速率高达 4.0~5.6 mol_{(NH₃)/g(Ru)/h}，纳米 Cs-Ba-(2.5~5%)Ru/MgO 及单原子分散 Cs-Ba-0.1%Ru/MgO 催化剂的氨合成速率均显著下降，低于 3.0 mol_{(NH₃)/g(Ru)/h}。

(2) 改变前驱体溶液，利用喷雾热解法掺杂改性 MgO 载体合成一系列相同掺杂比例的 M_{0.1}Mg_{0.9}O_x-S 载体 (M 为 La、Fe、Co、Ce 等掺杂元素，0.9:0.1 为掺杂元素与 Mg 元素的摩尔比)，再采用浸渍法合成一系列 Cs-Ba-Ru/M_{0.1}Mg_{0.9}O_x-S 复合催化剂。经过性能测试结果对比，发现掺杂镧系元素对改性载体有明显的改善效果，其中镧改善效果最为突出，相同条件下，4%Cs-4%Ba-0.25%Ru/M_{0.1}Mg_{0.9}O_x-S 氨合成速率比 4%Cs-4%Ba-0.25%Ru/MgO-S 高 25%。

1.5.3 创新点

(1) 发现了 Ba-Cs 双促剂的协同效应，Ba-Cs 原子优先分布在 Ru_{NPs} 周围，并形成核壳结构位点，与单促剂 Ba-Ru/MgO 和 Cs-Ru/MgO 相比，更有效地提高了 Ru/MgO 的活性，双促剂 Cs/Ba-Ru/MgO 催化氨合成的活性分别是他们的 1.8 和 4.7 倍。

(2) 以双促剂为基础，通过改变活性组分 Ru 负载量来调节 Ru 分散尺寸，进而探究发现分散尺寸与本征活性的制约关系是分散尺寸与氨合成速率呈现火山型关系的根源。

(3) 通过喷雾热解法，在微米级别的超微液滴中进行反应制备新型多孔球

形 MgO 载体。利用喷雾热解法的优势，改变前驱液的组成，制备不同比例、不同元素掺杂的改性 MgO 载体，快速筛选催化性能更加优异的改性 MgO 载体。

本论文通过探索催化剂的活性金属负载量、促剂选择和载体改性等方面，为制备温和条件下高活性的钌基氨合成催化剂提供了一定认识和基础。

第二章 双促剂 Cs-Ba-Ru/MgO 氨合成催化剂的制备及性能研究

传统 Haber-Bosch 工艺^[6-10]使用 Fe 基催化剂，在严苛的反应条件下（400-500 °C、15-30 MPa）进行氨合成反应，这一过程在工业生产中对设备的要求较高，能量消耗较大，且合成每吨 NH₃ 会产生 1.5 吨 CO₂，占全球年能源消耗的 2%左右，带来了诸多高污染和高成本的问题。

Ru 基催化剂近来愈发得到关注，原因在于 Ru 基催化剂能够在温和条件下催化合成氨反应（350~400 °C；1~3 MPa），以降低合成氨过程碳排放或匹配“可再生能源制氢-合成氨”过程。其中，最典型的催化剂是 Ru/C 和 Ru/MgO，但 Ru/C 存在炭载体甲烷化反应造成的失活问题，而 MgO 为强碱性质，具有电子转移能力、稳定性好等优点，所以 Ru/MgO 催化剂更具应用潜力^[4-5]。

贵金属 Ru 的稀缺属性限制着 Ru 基催化剂的商业化应用。减少 Ru 用量的关键在于提高单位质量 Ru 活性，其影响因素主要是 Ru 位点本征活性和 Ru 分散程度。其中，提升分散程度的途径是降低负载 Ru 尺寸以增加单位质量 Ru 具备的活性位点数量。然而，按照氧化物负载金属催化剂的特性，Ru 尺寸降低到一定尺度后，除了带来物理分散的变化之外，金属/载体强相互作用还会引起化学状态发生显著改变，从而导致 Ru 位点本征活性随之改变。因此，负载 Ru 的分散尺寸与 N₂ 分子活化能力对于氨合成速率很可能是相互制约的关系，明确这对关系并寻找平衡点成为单位质量 Ru 活性最大化以降低 Ru 用量的关键。除了尺寸效应之外，碱金属（如 Cs）或碱土金属（如 Ba）促剂是获得高合成氨活性的必要组分。因此，以促剂-Ru/MgO 为基础研究负载 Ru 分散尺寸与 N₂ 分子活化能力及氨合成活性的关系具有重要意义。

本文采用喷雾热解法，制备 MgO-S 载体，并系统地对其负载的双促剂 Ru 基氨合成催化剂进行性能研究，相同条件下，MgO-S 载体负载 0.25% Ru 催化剂单位质量 Ru 氨合成性能比 MgO-C（商业 MgO）高 37%。此外，对本实验室原有的喷雾热解装置进行扩大化改造，改装后的生产装置由原来的 0.2 g/h 的生产率提高到 2 g/h。再采用浸渍法合成一系列不同 Ru 负载量的 Cs-Ba-Ru/MgO-S

复合催化剂和单促剂的 Cs-Ru/MgO-S 以及 Ba-Ru/MgO-S 复合催化剂。从中发现了 Ba-Cs 双促剂的协同效应, Ba-Cs 原子优先分布在 Ru_{NPs} 周围, 并形成核壳结构位点, 且相较于单一促剂 Ba 或 Cs, 更有效地提高了 Ru/MgO 的活性, 在此基础上, 经过研究发现单位质量 Ru 氨合成速率与 Ru 颗粒尺寸之间呈现出“火山形”关系, 其中, 4%Cs-4%Ba-0.25%Ru/MgO-S 在氨合成反应过程中具有优异的性能和 Ru 原子利用率: 单位质量 Ru 氨合成速率高达 5571 mmol_{(NH₃)/g(Ru)/h (氢氮比: 3/1, 温度: 673 K, 压力: 3.0 MPa, 空速: 96000 h⁻¹)。相同条件下进行稳定性测试, 在经过八十个小时的氨合成反应后达到稳定状态, 反应 200 h 后, 活性保留率为 70%。}

2.1 实验部分

2.1.1 实验药品

本章节所用到的药品都列于表 2-1, 包括分子式、规格以及产家。

表 2-1 实验药品

Table 2-1 The chemical reagents for this experiment

药品名称	分子式	规格	厂家
水合三氯化钌	RuCl ₃ ·nH ₂ O	AR	常州依鼎金属材料有限公司
硝酸镁	Mg(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	AR	国药集团化学试剂有限公司
硝酸钡	Ba(NO ₃) ₂	AR	国药集团化学试剂有限公司
硝酸铯	CsNO ₃	AR	国药集团化学试剂有限公司
石英砂	SiO ₂	AR	阿拉丁生化科技有限公司
葡萄糖	C ₆ H ₁₂ O ₆	AR	阿拉丁生化科技有限公司
果糖	C ₆ H ₁₂ O ₆	AR	阿拉丁生化科技有限公司
F-127	PEO ₁₀₆ PPO ₇₀ PEO ₁₀₆	分析纯	西格玛奥德里奇(上海)贸易有限公司

2.1.2 实验仪器

本章节所用到的实验仪器列于表 2-2, 包括仪器名称、型号以及厂家。

表 2-2 实验仪器一览表

Table 2-2 List of experimental instruments

名称	型号	厂家
电子天平	JA1003	力辰仪器科技有限公司
超声雾化器	Folee-W001	江苏富林医疗设备有限公司
干燥箱	DHG-9036A	上海精宏实验设备有限公司
管式炉	OTF-1200X	合肥科晶技术材料有限公司
箱式炉	KSL-1200X	合肥科晶技术材料有限公司
固定床试验装置	M-PJ-02	天津姚师傅科技有限公司
气相色谱	GC9790	浙江福立分析仪器股份有限公司

2.1.3 实验气体

本章节所用到的实验气体列于表 2-3，包括气体名称、分子式、纯度（或含量）以及厂家。

表 2-3 实验气体一览表

Table 2-3 The list of experimental gas

名称	分子式	纯度（或含量）	厂家
氢氩混合气	H ₂ /Ar	5%	宣城利源气业有限公司
氢气	H ₂	99.999%	宣城利源气业有限公司
氮气	N ₂	99.999%	宣城利源气业有限公司

2.1.4 催化剂的制备

（1）MgO-S 的制备

将 8 mmol Mg(NO₃)₃·6H₂O 加入 20 ml H₂O 中，再将上述 Mg(NO₃)₃ 溶液倒入雾化器中，超声雾化，在真空泵的作用下，引导生成的微雾滴通过管式炉，进行高温处理，温度 600 °C，在管式炉另一端收集得到白色粉末。将收集得到的粉末在 Air 气氛下，升温至 500 °C（2 °C/min），保持 2 h 后自然冷却至室温，得到 MgO-S。MgO-S 载体合成流程图如图 2-1 所示。



图 2-1 实验室搭建的克量级 MgO-S 载体喷雾热解合成装置图

Figure 2-1 Diagram of gram sized MgO-S carrier spray pyrolysis synthesis device built in the laboratory

(2) Cs-Ba-Ru/MgO-S 的制备

4%Cs-4%Ba-0.25%Ru/MgO-S 的制备：取 0.27 g 质量浓度为 0.37% 的 RuCl_3 溶液逐滴加入到 0.4 g 的 MgO-S 载体上，搅拌浸渍，而后在 5 vol.% H_2/Ar 混合气气氛下，升温至 400 °C (2 °C/min)，保持 2h 后自然冷却至室温，得到 0.25% Ru/MgO-S。称取 0.0223 g CsNO_3 、0.0289 g $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 溶解于水中，再将上述溶液逐滴加入到 0.35 g 的 0.25% Ru/MgO-S 上，搅拌浸渍，而后在 5 vol.% H_2/Ar 混合气气氛下，升温至 400 °C (2 °C/min)，保持 2 h 后自然冷却至室温，得到 4%Cs-4% Ba-0.25%Ru/MgO-S。催化剂合成流程图如图 2-2 所示。

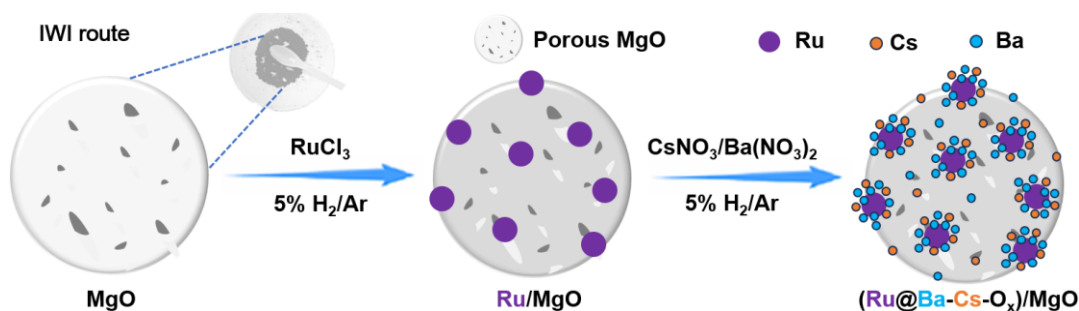


图 2-2 Cs-Ba-Ru/MgO 双促剂催化剂合成流程图

Figure 2-2 Process diagram for the synthesis of Cs-Ba-Ru/MgO dual-promoter catalysts

不同负载量的 Cs-Ba-Ru/MgO-S 复合催化剂的制备步骤相同，只需根据负载量调节加入的 RuCl_3 溶液质量即可。

不同促剂的 Cs-Ru/MgO-S、Ba-Ru/MgO-S 复合催化剂制备步骤亦同，只需

调节促剂质量即可。

(3) Cs-Ba-Ru/MgO-C (商业 MgO) 的制备

4%Cs-4%Ba-0.25%Ru/MgO-C 的制备：取 0.27 g 质量浓度为 0.37% 的 RuCl_3 溶液逐滴加入到 0.4 g 的商业 MgO (MgO-C) 载体上，搅拌浸渍，而后在 5 vol.% H_2/Ar 混合气气氛下，升温至 400°C ($2^\circ\text{C}/\text{min}$)，保持 2 h 后自然冷却至室温，得到 0.25%Ru/MgO-C。称取 0.0223 g CsNO_3 、0.0289 g $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 溶解于水中，再将上述溶液逐滴加入到 0.35 g 的 0.25%Ru/MgO-C 上，搅拌浸渍，而后在 5 vol.% H_2/Ar 混合气气氛下，升温至 400°C ($2^\circ\text{C}/\text{min}$)，保持 2 h 后自然冷却至室温，得到 4%Cs-4%Ba-0.25%Ru/MgO-C。

2.1.5 催化剂性能评价

取 0.25 g 催化剂与 10 mL 石英砂共同放入离心管中充分混匀，然后一同装入内径 10 mm，长度 45 cm 的钢管中（钢管中部偏下 5 cm 处有多微孔垫板），随后在固定床试验装置中对催化剂的氨合成性能进行测试。通入氢气（300 mL/min）、氮气（100 mL/min），压力设置为 3 MPa，以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率至 400°C ，在 400°C 、3 MPa、氢氮比为 3:1 的反应条件下，进行氨合成反应。使用气相色谱（载气为氮气，纯度为 99.999%，色谱柱为氨气分析柱，规格为直径 4 mm，长 3 m，前进样口温度为 50°C ，柱箱工作温度为 100°C ，TCD 检测器工作温度/电流为 $125^\circ\text{C}/50\text{ mA}$ ）对固定床试验装置排气中的氨气进行监测分析，分析出口氨的浓度，并以此计算氨合成速率，如图 2-3 所示。

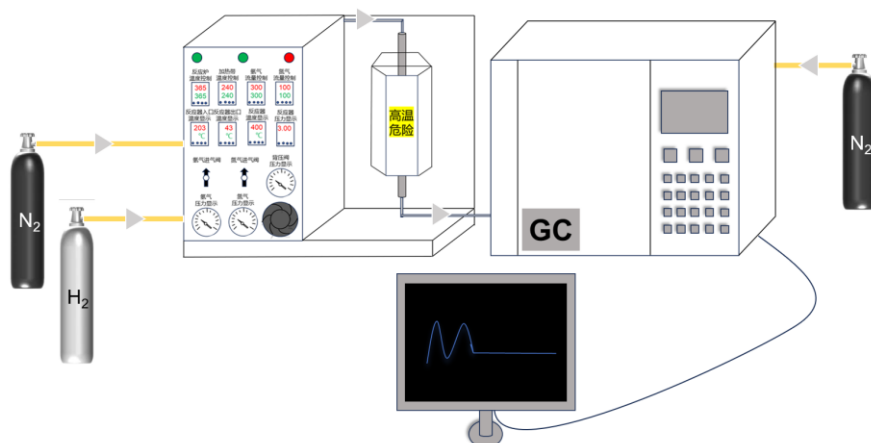


图 2-3 催化剂氨合成性能评价测试装置示意图

Figure 2-3 Schematic diagram of the catalyst ammonia synthesis performance evaluation test apparatus

2.1.6 催化剂的表征

(1) 扫描电子显微镜 (SEM)

对样品的微观形貌、内部组织等观察，对样品表面微区成分进行定性和半定量定量分析。使用 Gemini SEM 300 型扫描电子显微镜，最大放大倍数为 200 万倍。

(2) X-射线粉末衍射 (XRD)

测量样品的物相数据，用于分析样品物相结构与组成。采用丹东通达科技有限公司的 TD-3700 型 X 射线衍射仪，测试条件：扫描范围 $2\theta=10-80^\circ$ ，扫描速度 $5^\circ/\text{min}$ 。

(3) 透射电子显微镜 (TEM)

观察催化剂的表面形态、活性组分颗粒大小、分布状态等信息。采用 JEM-F200 型透射电子显微镜。测试样品制备：使用乙醇将样品粉末超声分散，少量多次，将溶液滴在铜网上，等待溶剂挥发。

(4) X 射线光电子能谱 (XPS)

测定电子的结合能来判断样品表面的化学性质和组成分析。本实验采用 X 射线光电子能谱仪（美国 ThermoFischer, ESCALAB Xi⁺）进行测试，所测电子结合能以 C 1s=284.80 eV 为内标进行荷电校正。

(5) 比表面积测试 (BET)

测定样品的比表面积、孔径分布等性质，采用 Micromeritics 公司的 ASAP 2020 仪器进行测试。称取约 0.1 g 样品，在 300 °C 下脱气处理 3 h，然后在 600 °C 下对样品进行 N₂ 吸脱附。

(6) CO₂-程序升温脱附表征 (CO₂-TPD)

采用美国麦克 2950 化学吸附仪进行测试。测试步骤：催化剂颗粒在 673 K 的 H₂/He (30 ml/min) 预处理 2 h，然后在 323 K 的 100% CO₂ (30 ml/min) 中暴露 1 h。弱吸附的 CO₂ 在 323 K 下用 He 吹扫 1 h 除去。在 He (30 ml/min) 下，随着温度升高到 973 K (10 K/min)，记录 CO₂-TPD 曲线。

(7) 球差校正电镜 (AC-TEM)

在 JEOL-JEM-ARM 200 F 仪器上进行了高角度环形暗场扫描透射电子显微镜成像 (HAADF-STEM)。可以拍出 5 nm、2 nm 以及 1 nm 的显微镜图片，对

于催化剂中原子的分布状态可以很直观的看到。

(8) 元素 mapping

使电子束在试样表面观察区扫描，所定义的兴趣元素在显示器上以不同颜色的点分别显示出分布图像，并且与采集的二次电子图象相对应，直观明了，点越多、亮度越亮，说明元素含量越高。

2.2 结果与讨论

2.2.1 4%Cs-4%Ba-0.25%Ru/MgO-S 催化剂的表征及分析

图 2-4 所示为 4%Cs-4%Ba-0.25%Ru/MgO-S 催化剂各阶段 XRD 图谱，自下而上分别是：浅蓝色为 MgO 标准 PDF 卡片；黑色为未经空气气氛高温焙烧的 MgO-S (MgO-S-BA)；红色为空气气氛高温焙烧后的 MgO-S (MgO-S-AA)，深蓝色为通过浸渍法在 MgO-S-AA 上浸渍活性金属 Ru，再在 5 vol.% H₂/Ar 混合气气氛高温焙烧后得到的中间体 Ru/MgO-S；绿色为在中间体 Ru/MgO-S 上浸渍促剂，再在 5 vol.% H₂/Ar 混合气气氛高温焙烧后得到的催化剂 Cs-Ba-Ru/MgO-S；紫色为氨合成反应性能测试后的催化剂 (Cs-Ba-Ru/MgO-S-AR)。

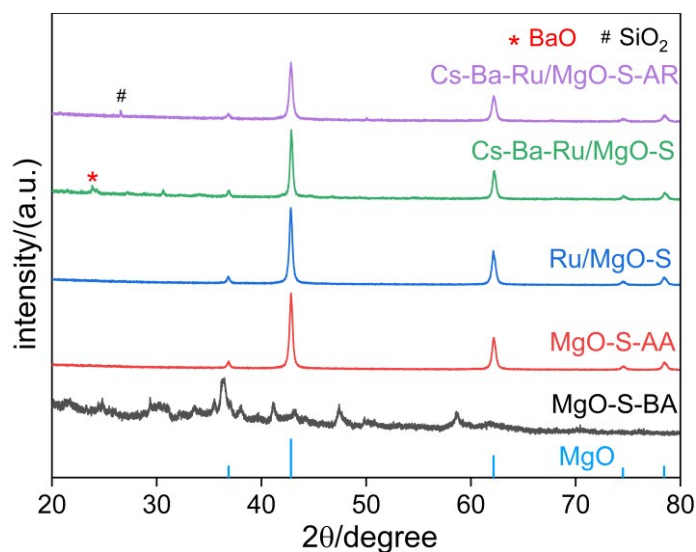


图 2-4 4%Cs-4%Ba-0.25%Ru/MgO-S 催化剂合成步骤产物的 XRD 图

Figure 2-4 XRD diagram of the product from the synthesis steps of the 4% Cs-4% Ba-0.25% Ru/MgO-S catalyst

MgO-S-BA 没有稳定的晶体结构。经空气气氛高温焙烧后的 MgO-S-AA 出现了明显的 MgO 特征峰。Ru-MgO-S XRD 图谱衍射峰与 MgO-S-AA 对比，无明显变化，未出现 Ru 的特征峰，这说明 Ru 很好的分散在 MgO 表面或者 Ru 的

含量很低。Cs-Ba-Ru-MgO-S XRD 图谱中出现了 BaO 的特征峰。而 Cs-Ba-Ru/MgO-S-AR 的 XRD 图谱中, BaO 的特征峰却消失了, 推测在氨合成反应过程中 BaO 发生羟基化。

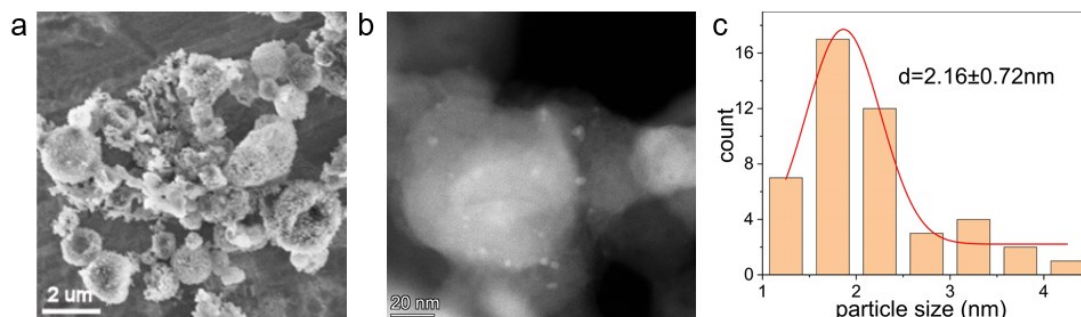


图 2-5 MgO-S 的 SEM 图(a), 4%Cs-4%Ba-0.25%Ru/MgO-S 催化剂反应后的 HAADF-STEM 低倍率图(b)和粒径分布图(c)

Figure 2-5 The SEM image of MgO-S (a), and the low-magnification HAADF-STEM image (c) and pore size distribution curve (d) of the 4%Cs-4%Ba-0.25%Ru/MgO-S catalyst after reaction

如图 2-5(a)所示, 产品的形貌是 1.5-2.5 μm 的多孔球形颗粒。从图 2-5(b)可以看出经过常规六小时氨合成反应(包括一个半小时的升温稳定时间)后, 活性金属 Ru 的分散情况依旧表现良好, 无团聚结块, 这与图 2-4 的 XRD 图谱结论一致。如图 2-5(c)的 Ru 粒径统计直方图, 可知 Ru 的平均粒径在 2.16 nm 左右, 这与使 B₅ 活性位点浓度最大化的 Ru 粒子最佳尺寸(1.8 ~ 2.5 nm)相对应。

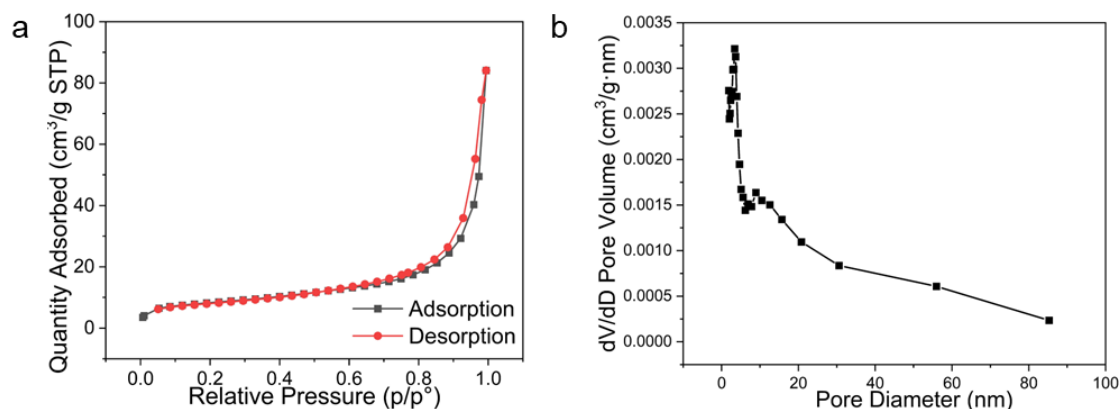


图 2-6 MgO-S 的吸脱附曲线(a)和孔径分布图(b)

Figure 2-6 The adsorption-desorption isotherm (a) and pore size distribution curve (b) of MgO-S

图 2-6 是通过喷雾热解法制备的 MgO-S 载体的相关 BET 测试结果, 比表面积为 28.6717 m²/g, 平均孔径大小为 16.3554 nm, 属于介孔。

从图 2-7 的 4%Cs-4%Ba-0.25%Ru/MgO-S 催化剂反应后 mapping 图中也可以看出 Ru 较好的分布在 MgO-S 载体上，没有团聚成较大的纳米颗粒，同时可以看到 Ba 物种主要分布在 RuNPs 周围，这与 Yaejun Baik^[123]等人揭示的 MgO 负载 BaO-Ru 界面促进 N₂ 分子活化的质子/电子对机制相一致，Ru 上化学吸附的 H 原子在 BaO-Ru 界面处缔合成 H⁺/e⁻对，其中非还原的 BaO 在强碱性条件下选择性捕获 H⁺，而在 Ru 上留下 e⁻，富电子 Ru^{δ-}位点（路易斯碱性）转移部分电子到 N₂ 分子的 π 反键轨道（路易斯酸性）以削弱 N≡N 键，促进 N₂ 分子活化。从图 2-5 的 mapping 图中可以看到相同负载量的促剂 Cs、Ba，其中 Cs 物种的分布较少，但仍然以 RuNPs 周围分布较多。这同样符合促剂-Ru 界面促进 N₂ 分子活化的质子/电子对机制，但由于 Cs 物种与 MgO 等碱性载体的亲和力低，且 Cs 物种的熔点较低，导致在合成氨实验的高温条件下容易造成 Cs 物种的浸出流失。

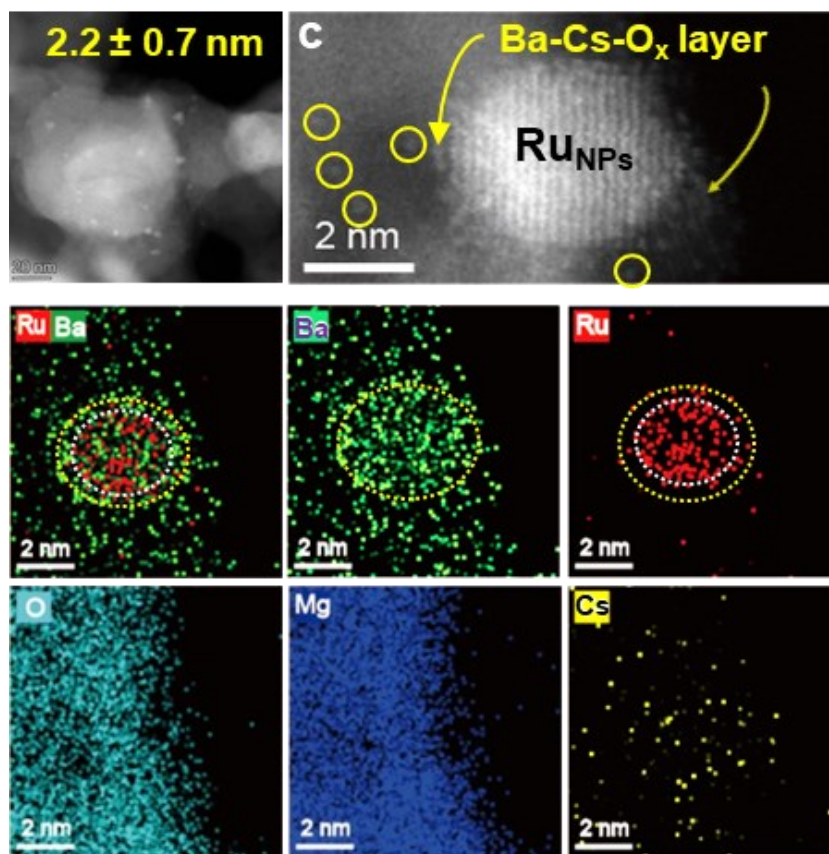


图 2-7 4%Cs-4%Ba-0.25%Ru/MgO-S 催化剂反应后 HAADF-STEM 和 mapping 图

Figure 2-7 The HAADF-STEM and mapping images of the 4%Cs-4%Ba-0.25%Ru/MgO-S catalyst after reaction

如图 2-8 所示，自上而下分别是：4%Cs-4%Ba-0.25%Ru/MgO-S 催化剂反应前、后 Ru 3d(a)和 O 1s(b) XPS 图谱。Ru 3d XPS 图谱中蓝色线条为 C 1s 和 Ru 3d_{3/2} 的重叠峰，因此在利用 XPS 研究 Ru 基催化剂时，一般以 Ru 3d_{5/2} 为研究对象。从图 2-8(a)可以看到反应前、后的 Ru 3d_{5/2} 的结合能分别为 280.5 eV、280.4 eV，结合能未发生明显变化，活性组分 Ru 为金属态纳米粒子 (Ru⁰)。如图 2-8(b) O 1s XPS 图谱所示，与反应前催化剂相比，经过常规氨合成反应后催化剂有更多的-OH 基团生成，推测 Ru 上化学吸附的 H 原子在促剂- Ru 界面上会发生 H⁺ / e⁻ 对的缔合，Ba/Cs 氧化物选择性捕获 H⁺，滴定其强碱性位点 (O²⁻)，形成额外的 Ba/Cs-OH 基团，这与图 2-4 XRD 图谱的推论相一致。

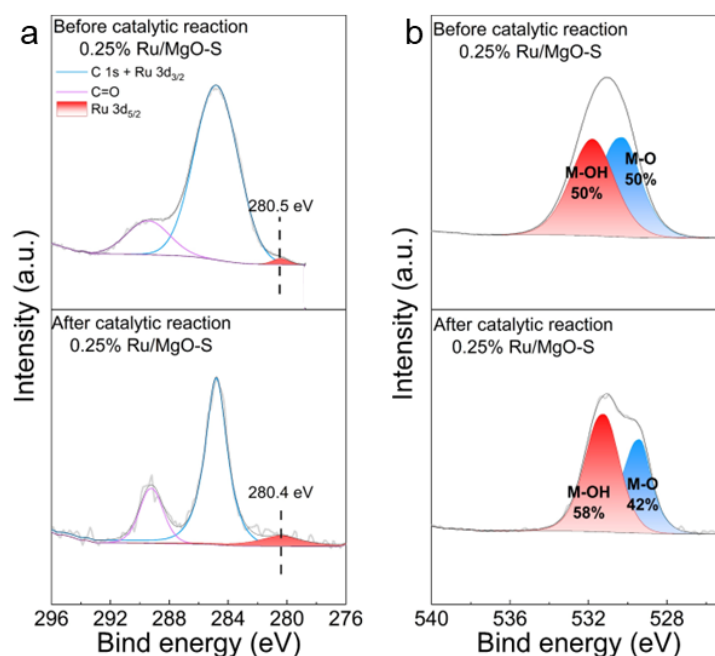


图 2-8 4%Cs-4%Ba-0.25%Ru/MgO-S 催化剂反应前后 Ru 3d(a)和 O 1s XPS 图(b)

Figure 2-8 The Ru 3d (a) and O 1s XPS spectra of the 4%Cs-4%Ba-0.25%Ru/MgO-S catalyst before and after the reaction

2.2.2 促剂对 Ru/MgO 氨合成催化剂的影响

对单/双促剂-Ru/MgO-S 氨合成反应性能进行了对比，如图 2-9 所示，不同 Ru 负载量的单/双促剂-Ru/MgO-S 催化剂氨合成性能差距趋势类似，双促剂 Cs/Ba-Ru/MgO 催化氨合成的活性明显优于单促剂 Ba-Ru/MgO 和 Cs-Ru/MgO，相同 0.25%Ru 负载量下双促剂催化剂分别是单促剂的 1.4 倍、2.4 倍，相同 1%Ru 负载量下双促剂催化剂分别是单促剂的 1.8 倍、4.7 倍。

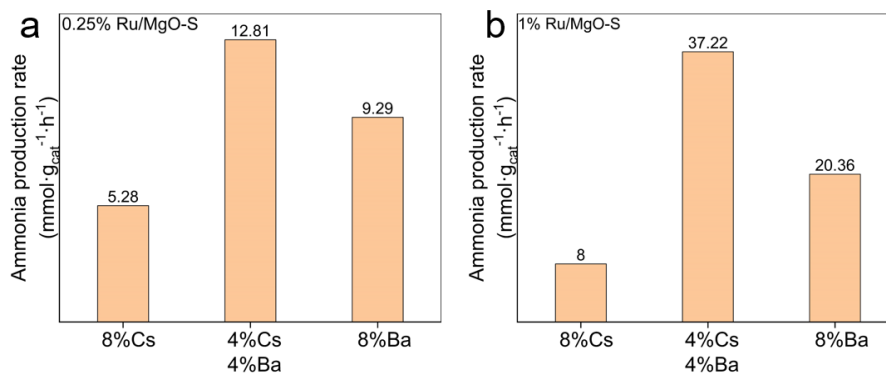


图 2-9 单/双促剂-0.25%Ru/MgO-S(a)、单/双促剂-1%Ru/MgO-S(b)氨合成速率对比图

Figure 2-9 The comparative plot of ammonia synthesis rates for single/dual promoter-0.25%Ru/MgO-S (a) and single/dual promoter-1%Ru/MgO-S (b)

为了进一步探索促剂对 Ru/MgO-S 氨合成催化剂的影响, 本文对单/双促剂-Ru/MgO-S 进行了一系列表征测试进行分析。

图 2-10 为单促剂-Ru/MgO-S 反应前后的 XRD 图谱, 自下而上分别是: 黑色线条为常规氨合成反应前单促剂 Cs-Ru/MgO-S 催化剂 (8%Cs-0.25%Ru/MgO-S), 红色线条为常规氨合成反应前单促剂 Ba-Ru/MgO-S 催化剂 (8%Ba-0.25% Ru/MgO-S), 蓝色线条为常规氨合成反应后单促剂 Cs-Ru/MgO-S 催化剂 (8% Cs-0.25%Ru/MgO-S-AR), 绿色线条为常规氨合成反应后单促剂 Ba-Ru/MgO-S 催化剂 (8%Ba-0.25%Ru/MgO-S-AR)。

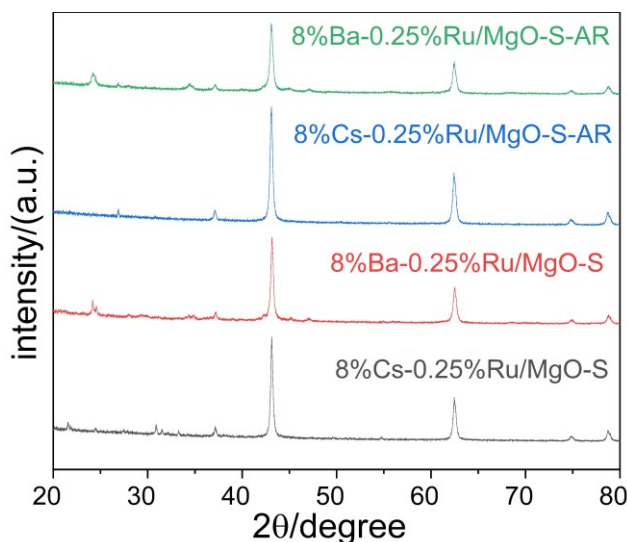


图 2-10 8%Ba-0.25%Ru/MgO-S 和 8%Cs-0.25%Ru/MgO-S 反应前后 XRD 图

Figure 2-10 The XRD patterns before and after the reaction of 8%Ba-0.25%Ru/MgO-S and 8%Cs-0.25%Ru/MgO-S

8%Ba-0.25%Ru/MgO-S 反应前后的 XRD 图谱（图 2-10）无明显变化，这与双促剂 4%Cs-4%Ba-0.25%Ru/MgO-S 反应前后的 XRD 图谱（图 2-4）有明显区别，BaO 的特征峰未消失，该现象说明单促剂 8%Ba-0.25%Ru/MgO-S 的 BaO 未能更好的选择性捕获 H^+ ，形成更多的 Ba-OH 基团，进而导致了单促剂 8%Ba-0.25%Ru/MgO-S 的氨合成活性明显低于双促剂催化剂。8%Cs-0.25%Ru/MgO-S 反应前后的 XRD 图谱（图 2-10）显示 Cs 物种的特征峰明显减少，这也与上文关于 Cs 物种分布的结论（图 2-7 mapping 图）一致，由于 Cs 物种低亲和性和低熔点，导致在合成氨实验高温条件下容易造成 Cs 物种的浸出流失。

图 2-11 为单/双促剂-0.25%Ru/MgO-S 催化剂反应后 He 预处理的 CO_2 -TPD 图(a)， H_2 预处理的 CO_2 -TPD 图(b)，自下而上分别为 8%Cs-0.25%Ru/MgO-S 、8%Ba-0.25%Ru/MgO-S 、4%Cs-4%Ba-0.25%Ru/MgO-S 催化剂。

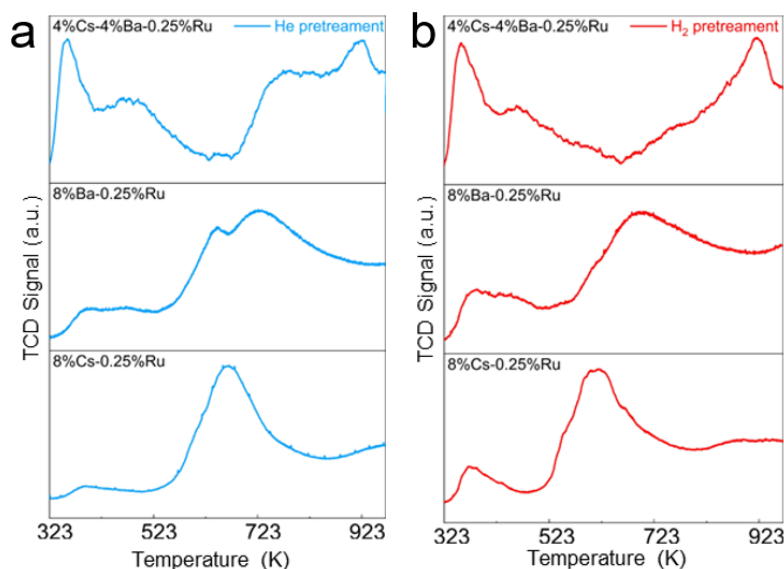


图 2-11 单/双促剂-0.25%Ru/MgO-S 催化剂反应后 He 预处理的 CO_2 -TPD 图(a)， H_2 预处理的 CO_2 -TPD 图(b)

Figure 2-11 The CO_2 -TPD profiles of He-pre-treated (a) and H_2 -pre-treated (b) single/dual promoter-0.25%Ru/MgO-S catalyst after reaction

如图 2-11 所示，323-423K 低温峰归属于 MgO 脱附的 CO_2 ，823-923 K 高温峰归属于从离散的促剂 Ba/Cs 物种氧化物脱附的 CO_2 ，而在 423-823 K 中温区间的峰归属于促剂-Ru 界面中脱附的 CO_2 。对比 He/ H_2 预处理后的 CO_2 -TPD 图谱(图 2-11-a、图 2-11-b)，所有催化剂在 423-823 K 中温区间的峰都有所消失，这是因为：经过六个小时的氨合成反应后，Ru 上化学吸附的 H 原子在促剂-Ru

界面上会发生 H^+ / e^- 对的缔合，促剂 Ba/Cs 氧化物选择性捕获 H^+ ，形成额外的 Ba/Cs-OH 基团。而在 H_2 预处理后，有部分的-OH 基团碱性位点被消除，表现在 CO_2 -TPD 图谱中即中温区间的部分峰消失。

2.2.3 负载量对 Ru/MgO 氨合成催化剂的影响

贵金属 Ru 的稀缺属性仍然限制着该类催化剂的应用，亟需发展低 Ru 催化剂。减少 Ru 用量的关键在于提高单位质量 Ru 活性，其影响因素主要是 Ru 位点本征活性和 Ru 分散程度。其中，提升分散程度的途径是降低负载 Ru 尺寸以增加单位质量 Ru 具备的活性位点数量。

基于此使用 MgO-S、MgO-C（商业 MgO）制备了不同 Ru 负载量的 4%Cs-4%Ba-Ru/MgO 复合催化剂，在氢氮比：3:1（300 mL/min：100 mL/min）、温度：673 K、压力：3.0 MPa、空速：96000 h^{-1} 的相同条件下进行氨合成反应试验，并对这些催化剂进行了一系列的表征与分析。

对不同负载量的 Ru/MgO 氨合成催化剂（未进行氨合成反应）进行了 XRD 测试，如图 2-12 所示，改变活性组分 Ru 的负载量，XRD 图谱未出现明显改变，随着负载量的增大，没有产生 Ru 物种的特征峰，Ru 依然很好的分散在 MgO 表面。

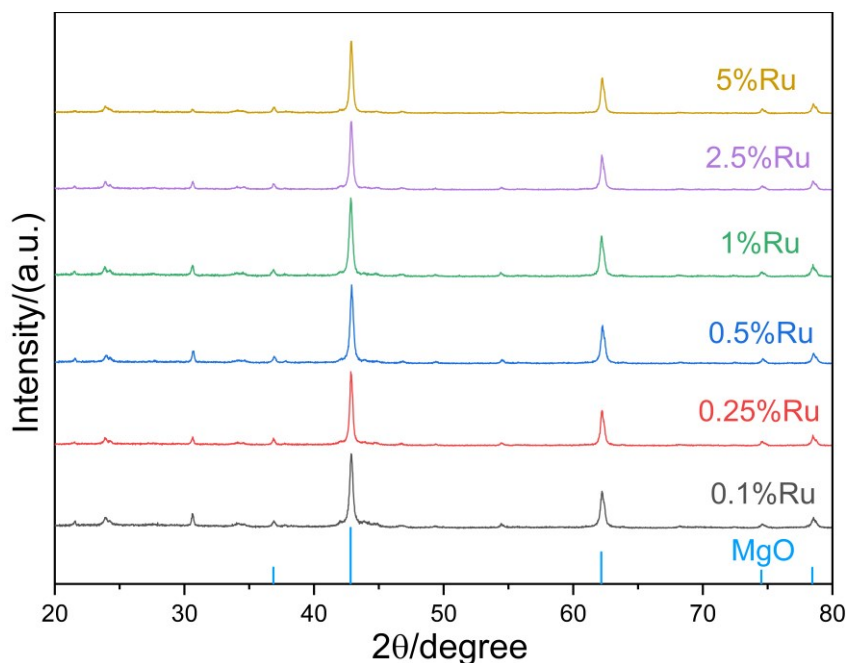


图 2-12 不同负载量 4%Cs-4%Ba-Ru/MgO-S 催化剂 XRD 图

Figure 2-12 The XRD patterns of 4%Cs-4%Ba-Ru/MgO-S catalysts with different loading amounts

图 2-13~图 2-17 分别为 5%、2.5%、1%、0.5%、0.1%不同负载量 4%Cs-4%Ba- Ru/MgO-S 催化剂反应后的 TEM 图或 HAADF-STEM 图、mapping 图和粒径直方图。从不同负载量的 mapping 图来看，Ru 很好的分散 MgO-S 载体表面，没有出现团聚结块。和 4%Cs-4%Ba-0.25%Ru/MgO-S 催化剂反应后的 mapping 图类似，Ba 物种主要分布在活性组分 Ru 的周围，分散在 MgO-S 载体上，而 Cs 物种以 MgO-S 表面为主，但分布较分散。

图 2-13 为 4%Cs-4%Ba-5%Ru/MgO-S 催化剂反应后的 TEM 图、mapping 图和粒径直方图，Ru 的粒径为 4.76 ± 1.67 nm，这与使 B₅ 活性位点浓度最大化的 Ru 粒子最佳尺寸(1.8 ~ 2.5 nm)相差较大，该催化剂的单位质量 Ru 氨合成速率相对较小。

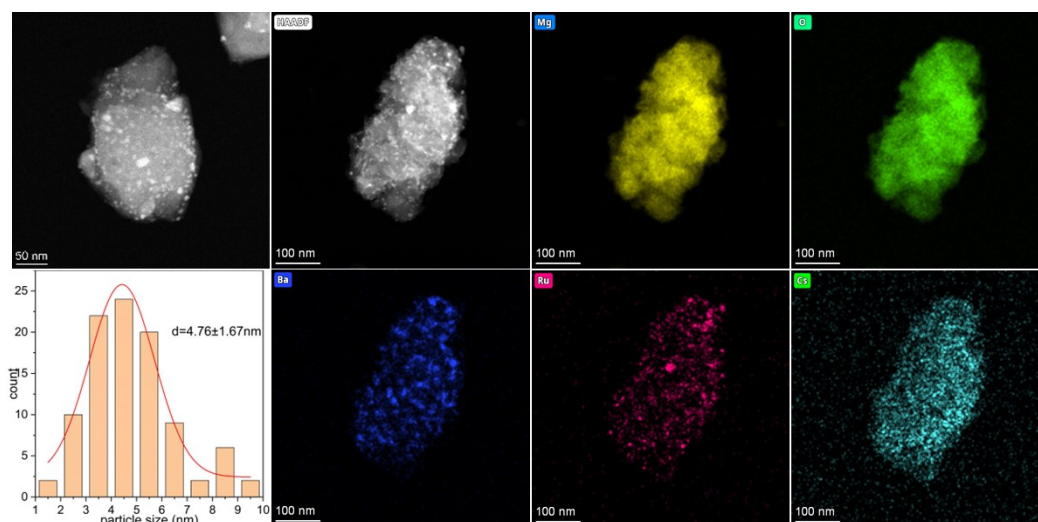


图 2-13 4%Cs-4%Ba-5%Ru/MgO-S 催化剂反应后 TEM 图、mapping 图和粒径直方图

Figure 2-13 The TEM image, mapping image, and particle size distribution histogram of 4%Cs-4%Ba-5%Ru/MgO-S catalyst after reaction

图 2-14 为 4%Cs-4%Ba-5%Ru/MgO-S 催化剂反应后的 TEM 图、mapping 图和粒径直方图，Ru 的粒径为 4.21 ± 1.39 nm，与使 B₅ 活性位点浓度最大化的 Ru 粒子最佳尺寸(1.8 ~ 2.5 nm)相差较大。

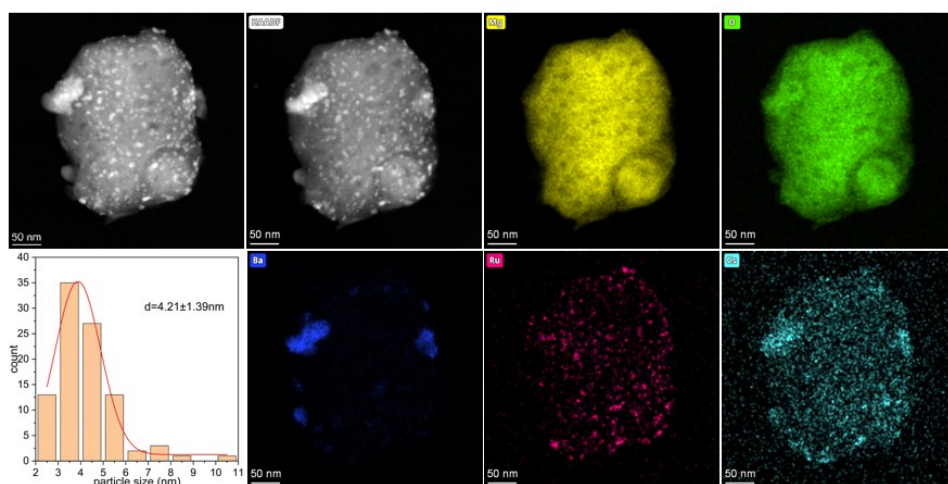


图 2-14 4%Cs-4%Ba-2.5%Ru/MgO-S 催化剂反应后 TEM 图、mapping 图和粒径直方图

Figure 2-14 The TEM image, mapping image, and particle size distribution histogram of 4%Cs-4%Ba-2.5%Ru/MgO-S catalyst after reaction

图 2-15 为 4%Cs-4%Ba-1%Ru/MgO-S 催化剂反应后的 TEM 图、mapping 图和粒径直方图，Ru 的粒径为 3.27 ± 1.52 nm，随着 Ru_{NPs} 粒径尺寸与使 B_5 活性位点浓度最大化的 Ru 粒子最佳尺寸(1.8 ~ 2.5 nm)差距的减小，催化剂的单位质量 Ru 氨合成速率增大。

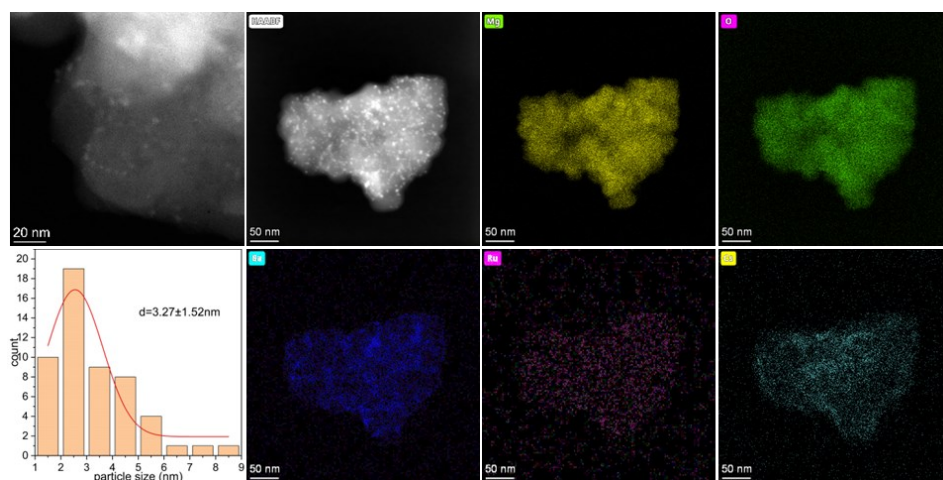


图 2-15 4%Cs-4%Ba-1%Ru/MgO-S 催化剂反应后 TEM 图、mapping 图和粒径直方图

Figure 2-15 The TEM image, mapping image, and particle size distribution histogram of 4%Cs-4%Ba-1%Ru/MgO-S catalyst after reaction

图 2-16 为 4%Cs-4%Ba-0.5%Ru/MgO-S 催化剂反应后的 TEM 图、mapping 图和粒径直方图，Ru 的粒径为 2.71 ± 0.66 nm，催化剂的单位质量 Ru 氨合成速率进一步增大。

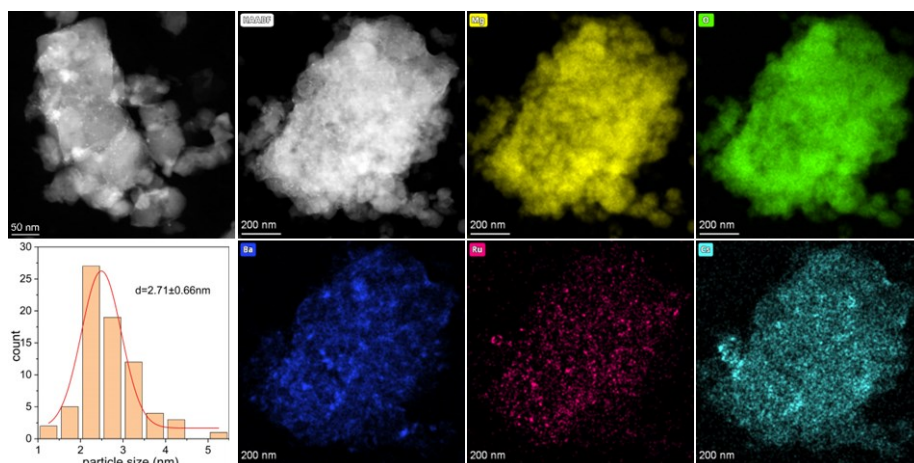


图 2-16 4%Cs-4%Ba-0.5%Ru/MgO-S 催化剂反应后 TEM 图、mapping 图和粒径直方图

Figure 2-16 The TEM image, mapping image, and particle size distribution histogram of 4%Cs-4%Ba-0.5%Ru/MgO-S catalyst after reaction

图 2-17 为 4%Cs-4%Ba-0.1%Ru/MgO-S 催化剂反应后的 HAADF-STEM 图、mapping 图和粒径直方图，属于单原子催化剂，催化剂的单位质量 Ru 氨合成速率反而降低。

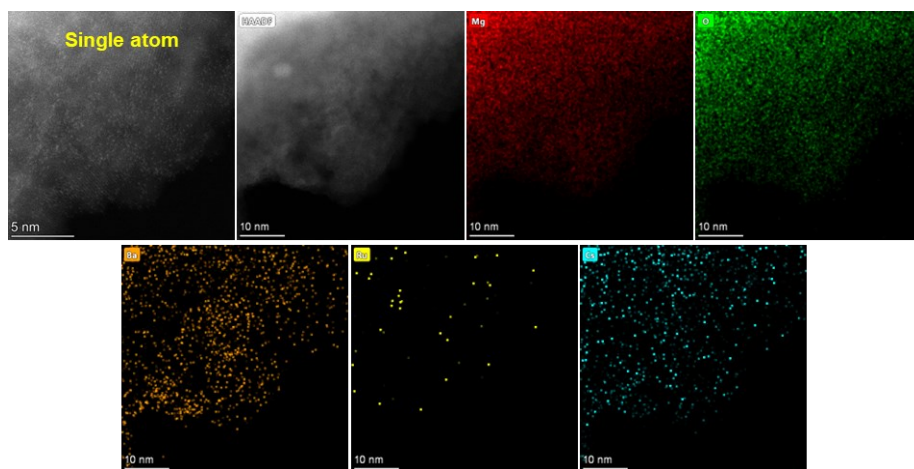


图 2-17 4%Cs-4%Ba-0.1%Ru/MgO-S 催化剂反应后 HAADF-STEM 图、mapping 图

Figure 2-17 The HAADF-STEM image, and mapping image of 4%Cs-4%Ba-0.1%Ru/MgO-S catalyst after reaction

为了更加直观的对比氨合成速率、活性组分颗粒尺寸与负载量的关系，绘制了 Ru 颗粒尺寸随负载量变化直方图 2-18(a)，MgO-S、MgO-C 负载不同 Ru 负载量催化剂性能测试结果图 2-18(b)。图 2-18(b)中，黑色线条为 MgO-C 负载不同 Ru 负载量催化剂的单位质量催化剂氨合成速率，红色线条为 MgO-S 负载不同 Ru 负载量催化剂的单位质量催化剂氨合成速率，洋红色线条为 MgO-C 负

载不同 Ru 负载量催化剂的单位质量 Ru 氨合成速率，蓝色线条为 MgO-S 负载不同 Ru 负载量催化剂的单位质量 Ru 氨合成速率。

如图 2-18(a)所示，随着 Ru 负载量的降低，活性金属 Ru 的颗粒尺寸也不断减小，4%Cs-4%Ba-0.1%Ru/MgO-S 催化剂更是达到单原子催化剂级别。如图 2-18(b)所示，随着 Ru 负载量的降低，单位质量催化剂氨合成速率在不断降低，而单位质量 Ru 氨合成速率先不断上升，0.25%Ru 负载量催化剂单位质量 Ru 氨合成速率达到最高，继续降低 Ru 负载量，达到单原子催化剂级别的 4%Cs-4%Ba-0.1%Ru/MgO-S 催化剂单位质量 Ru 氨合成速率又发生直线下降。

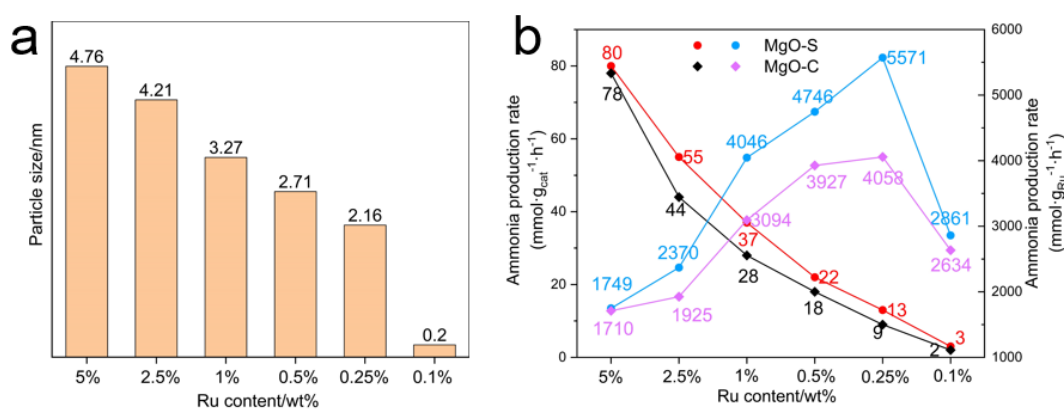


图 2-18 Ru 颗粒尺寸随负载量变化直方图(a)，MgO-S、MgO-C 负载不同 Ru 负载量催化剂性能测试结果图(b)

Figure 2-18 The histogram of Ru particle size as a function of loading amount (a), and the performance test results of catalysts with different Ru loading amounts on MgO-S and MgO-C supports (b)

通过改变负载量来调节 Ru 颗粒尺寸，发现单位质量 Ru 氨合成速率与分散尺寸确实呈现相互制约的火山型关系。最优的是亚纳米分散为主的 4%Cs-4%Ba-(0.25~1%)Ru/MgO 催化剂，单位质量 Ru 氨合成速率高达 4046~5571 mmol_{(NH₃)/g(Ru)/h}。当 Ru 尺寸降低到一定尺度后，除了带来物理分散的变化之外，金属/载体强相互作用还会引起化学状态发生显著改变，从而导致 Ru 位点本征活性随之改变。以分散极限单原子位点为例，虽然 Ru 的利用率达到理论最高值（100%），但是与金属态 Ru 纳米粒子（Ru⁰）相比，单原子 Ru 的配位状态亦随之发生本质变化。因其与 MgO 载体表面 O 原子配位而呈现氧化态（Ru^{δ+}）。然而，从 N₂ 分子活化的机制推测，呈氧化态的单原子 Ru^{δ+}位点可能

并不利于合成氨反应高效进行。 N_2 分子的键能高达 945 kJ/mol，通常是通过 π -反馈机制活化：富电子 Ru^δ -位点（路易斯碱性）转移部分电子到 N_2 分子的 π 反键轨道（路易斯酸性）以削弱 $\text{N}=\text{N}$ 键。但是，氧化态的单原子 $\text{Ru}^{\delta+}$ -位点属路易斯酸性，理论上难以通过 π -反馈机制活化 N_2 分子。分散尺寸与本征活性的制约关系就是分散尺寸与氨合成速率呈现火山型关系的根源。

以 4%Cs-4%Ba-0.1%Ru/MgO-S、4%Cs-4%Ba-0.25%Ru/MgO-S、4%Cs-4%Ba-1%Ru/MgO-S 三种不同 Ru 负载量的催化剂为典型，进一步深入研究。

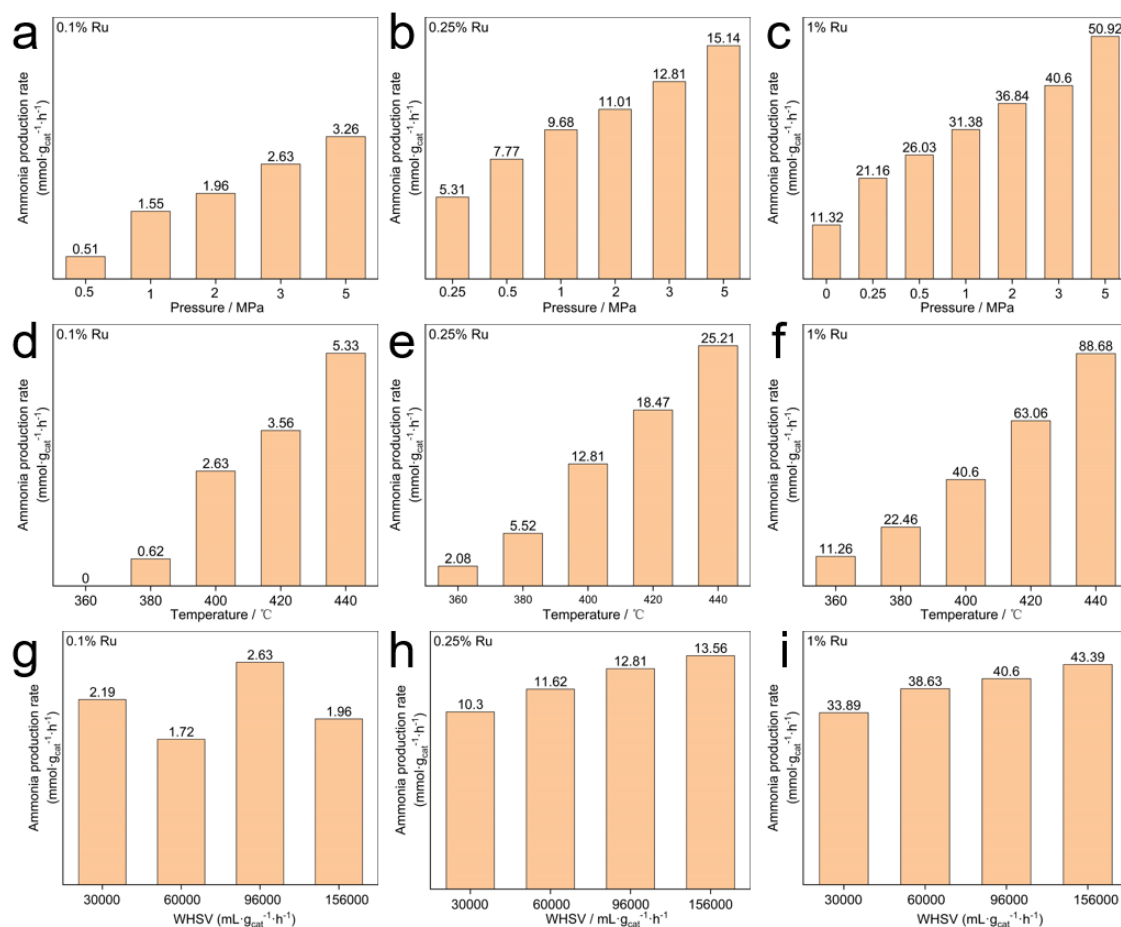


图 2-19 0.1%、0.25%、1%不同 Ru 负载量 4%Cs-4%Ba-Ru/MgO-S 催化剂在不同压力、不同温度、不同空速的氨合成速率图

Figure 2-19 The ammonia synthesis rates of 4%Cs-4%Ba-Ru/MgO-S catalysts with different Ru loading amounts (0.1%, 0.25%, 1%) at various pressures, temperatures, and gas hourly space velocities

图 2-19(a、b、c)为三种不同 Ru 负载量在相同温度、相同空速条件下，改变压力的氨合成反应速率变化图，增大压力，氨合成反应平衡向正反应方向进

行, 氨合成反应速率变大。图 2-19(d、e、f)为其它条件不变, 仅改变温度的氨合成反应速率变化图, 氨合成反应是放热反应, 根据化学平衡原理, 降低温度, 有利于反应进行, 但氨合成反应又是极度依赖催化剂的反应, 在较低的温度下, 催化剂无法活化, 故升高温度, 活化催化剂, 提高氨合成反应速率。图 2-19(g、h、i)为其它条件不变, 仅改变空速的氨合成反应速率变化图, 增大空速, 相当于增加了原料气, 反应平衡向有利于氨合成反应的方向移动, 但 Ru 负载量为 0.1% 的催化剂因不稳定而有所波动。

根据三种不同 Ru 负载量催化剂在其它条件相同, 改变温度后氨合成反应速率测试结果绘制了如图 2-20(a)所示的 Arrhenius 图。由图可知, 氨合成反应的表观活化能与活性金属 Ru 的负载量没有线性关系, 三种催化剂中 4%Cs-4%Ba-0.25%Ru/MgO-S 的表观活化能最低, 为 67.6 kJ/mol, 低于其它两种催化剂的 70.3 kJ/mol、83.4 kJ/mol, 这进一步表明分散尺寸与氨合成速率呈现火山型关系的原因就是分散尺寸与本征活性的制约关系。

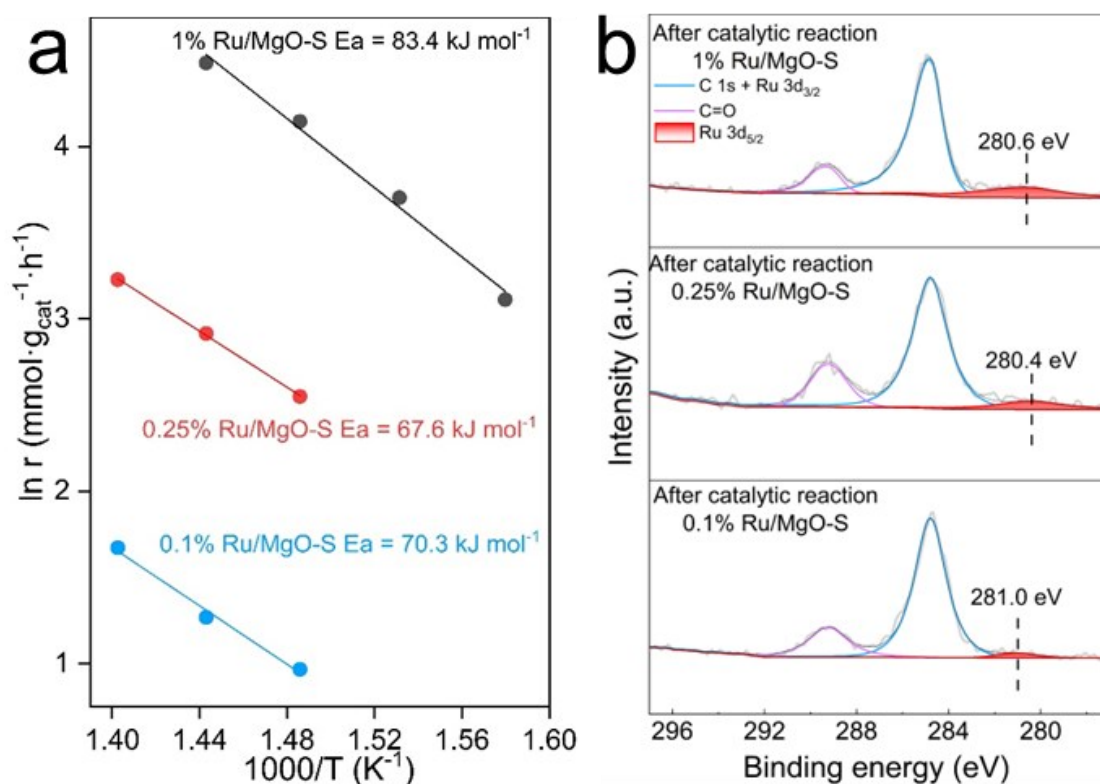


图 2-20 不同 Ru 负载量催化剂的阿伦尼乌斯图及表观活化能(a), 反应后 Ru 3d XPS 图(b)

Figure 2-20 The Arrhenius plot and apparent activation energy (a) of catalysts with different Ru loading amounts, and the Ru 3d XPS spectra after reaction (b)

如图 2-20(b)所示, 自下而上分别是催化剂 4%Cs-4%Ba-0.1%Ru/MgO-S、4%Cs-4%Ba-0.25%Ru/MgO-S、4%Cs-4%Ba-1%Ru/MgO-S 反应后的 Ru 3d XPS 图。进一步佐证了 4%Cs-4%Ba-0.1%Ru/MgO-S 为单原子催化剂, Ru 3d_{5/2} 的结合能为 281.0 eV, 再结合氨合成性能测试结果可知, 呈氧化态的单原子 Ru^{δ+}位点并不利于合成氨反应高效进行。

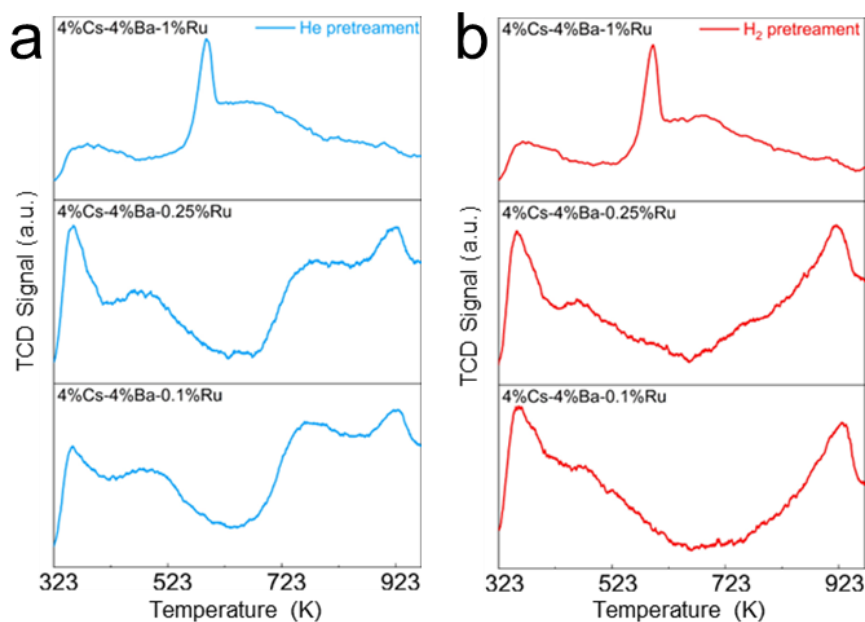


图 2-21 不同 Ru 负载量催化剂反应后 He 预处理的 CO₂-TPD 图(a), H₂ 预处理的 CO₂-TPD 图(b)

Figure 2-21 The CO₂-TPD profiles of catalysts with different Ru loading amounts after He pretreatment (a) and H₂ pretreatment (b) post-reaction

图 2-21 为不同 Ru 负载量催化剂反应后 He 预处理的 CO₂-TPD 图(a), H₂ 预处理的 CO₂-TPD 图(b), 自下而上分别为 4%Cs-8%Ba-0.1%Ru/MgO-S、4%Cs-4%Ba-0.25%Ru/MgO-S、4%Cs-4%Ba-1%Ru/MgO-S 催化剂。如图 2-21 所示 Ru 负载量为 0.1%、0.25%的两种催化剂经过不同气体 (He/H₂) 预处理后的 CO₂-TPD 图谱, 与单/双助剂-Ru/MgO-S 的情况类似, 经 H₂ 预处理后中温区间的归属于助剂-Ru 界面中脱附的 CO₂ 脱附峰因部分的-OH 基团碱性位点被消除而消失。4%Cs-4%Ba-1%Ru/MgO-S 的情况有所不同, 猜测是因为 Ru 含量的增加, 助剂-Ru 界面也随之增多, 相同条件的 H₂ 预处理并不能完全消除一些脱附峰的 -OH 基团碱性位点, 只能减弱其 CO₂ 脱附峰。

2.2.4 稳定性测试

本章节对 MgO-S 负载的双促剂 Ru 基氨合成催化剂稳定性性能也进行了探索, 选取 4%Cs-4%Ba-0.25%Ru/MgO-S 催化剂, 在氢氮比: 3:1 (300 mL/min: 100 mL/min)、温度: 673 K、压力: 3.0 MPa、空速: 96000 h^{-1} 的条件下通过氨合成反应速率来研究其稳定性。稳定性测试结果如图 2-22(a)所示, 在经过八十个小时的衰减后达到了稳定状态, 反应 200 h 后, 活性保留率达到 70%。

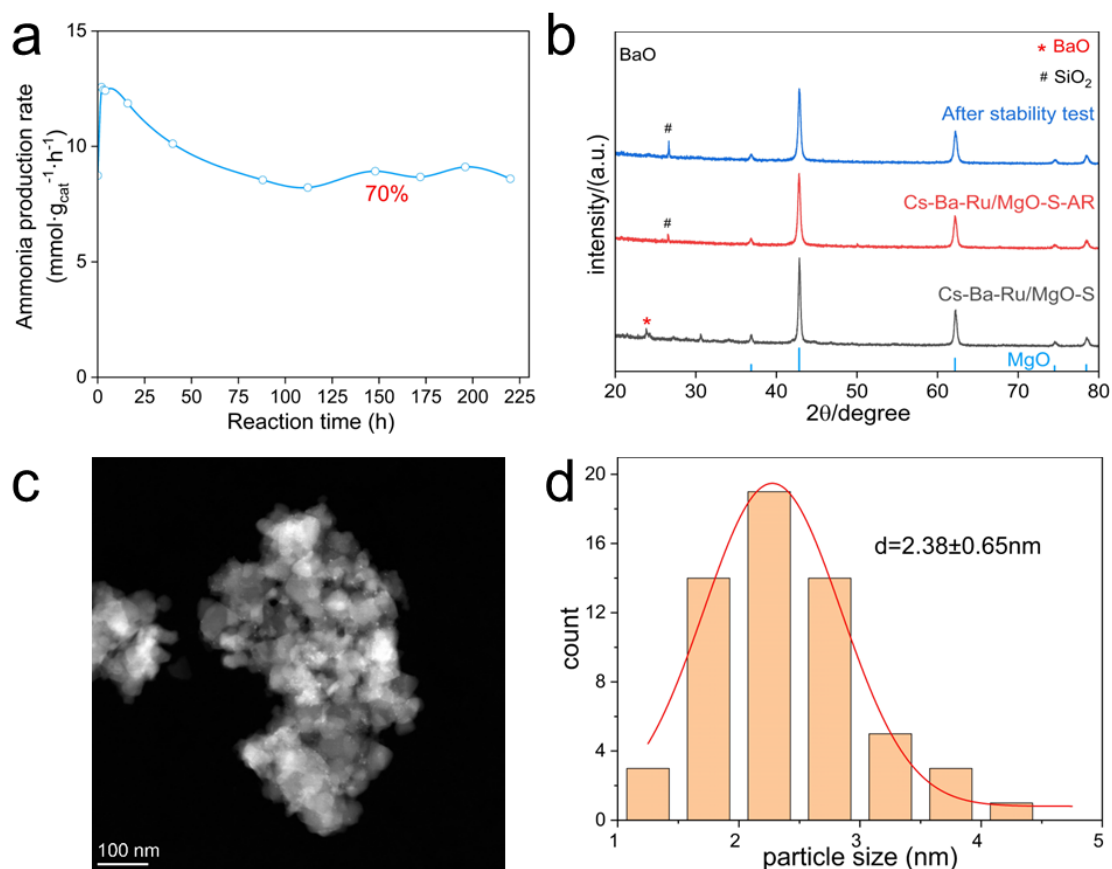


图 2-22 4%Cs-4%Ba-0.25%Ru/MgO-S 催化剂的稳定性性能测试结果图(a), 稳定性测试后催化剂的 XRD 图(b), TEM 图(c)和粒径分布图(d)

Figure 2-22 The stability performance test results (a) of the 4%Cs-4%Ba-0.25%Ru/MgO-S catalyst, XRD pattern (b) of the catalyst after stability testing, TEM image (c), and particle size distribution (d)

本文对稳定性测试结束后的催化剂进行了一系列表征, 进一步探索催化剂的物相结构、活性组分颗粒大小、化学组成等变化。如图 2-22(d)所示, 稳定性测试后的催化剂活性组分 Ru 颗粒粒径为 $2.38 \pm 0.65 \text{ nm}$, 平均粒径大小与常规六小时氨合成反应后的粒径 (图 2-5) 相比稍微有所增大。从图 2-22(c)可以看

出经过两百个小时的氨合成反应，活性金属 Ru 依然分散良好，没有出现明显的团聚结块。这与稳定性测试后 XRD 图谱表现一致，可以看出经过长时间氨合成反应依然未出现 Ru 物种的特征峰。与反应前催化剂 XRD 图谱相比，BaO 特征峰消失，说明和常规六小时氨合成反应后一样，在氨合成反应过程中 BaO 发生羟基化，导致 BaO 特征峰消失。

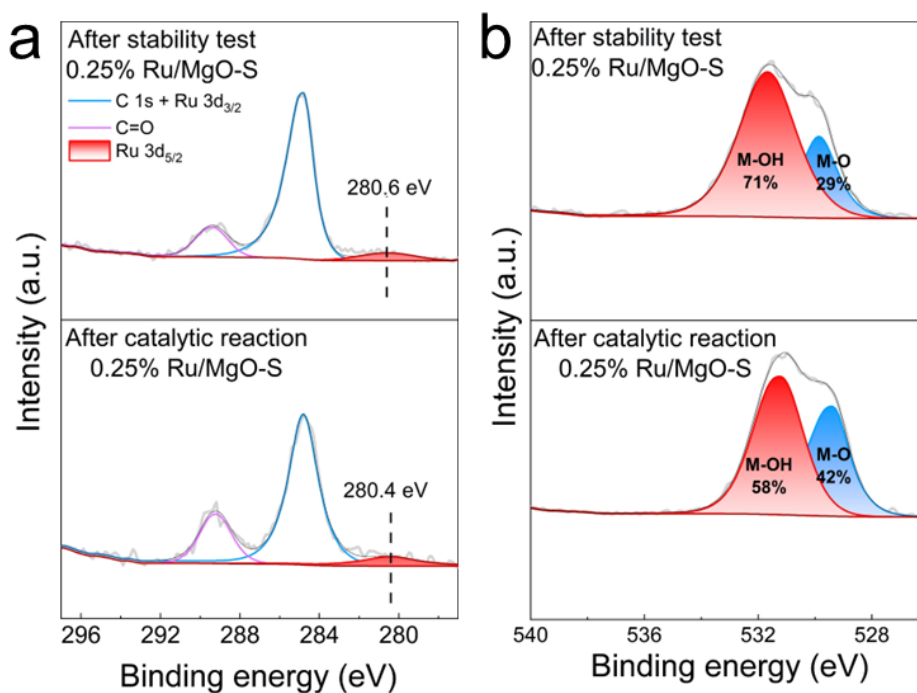


图 2-23 4%Cs-4%Ba-0.25%Ru/MgO-S 催化剂的稳定性测试后催化剂的 Ru 3d XPS 图谱(a), O 1s XPS 图谱(b)

Figure 2-23 Ru 3d XPS spectrum (a), O 1s XPS spectrum (b) of the 4%Cs-4%Ba-0.25%Ru/MgO-S catalyst after stability testing

图 2-23(b) O 1s XPS 图谱也说明了这一点，两百小时氨合成反应后催化剂有更多的-OH 基团生成，占比达到 71%，较常规六小时氨合成反应增加了 13%，这也与 MgO 负载促剂-Ru 界面促进 N_2 分子活化的质子/电子对机制相关推测一致。而图 2-23(a)Ru 3d_{5/2} 的结合能较常规六小时氨合成反应往左偏移了 0.2 eV，从 280.4 eV 增加到 280.6 eV，金属态 Ru 纳米粒子 (Ru^0) 往氧化态 ($Ru^{\delta+}$) 转变，测试结果氨合成速率也证实了，呈氧化态的单原子 $Ru^{\delta+}$ 位点可能并不利于合成氨反应高效进行。而且在长时间的氨合成反应高温条件下，更加容易造成 Cs 物种的浸出流失，降低氨合成反应速率。

2.3 本章小结

(1) 本章节通过喷雾热解法制备了一种新型 MgO 载体 (MgO-S)，再采用浸渍法先后浸渍活性金属 Ru 和促剂 Cs/Ba，合成了双促剂 Cs-Ba-Ru/MgO-S 催化剂。

(2) 发现了 Ba-Cs 双促剂的协同效应，Ba-Cs 原子优先分布在 RuNPs 周围，并形成核壳结构位点，且相较于单一促剂 Ba 或 Cs，更有效地提高了 Ru/MgO 的活性，与单促剂 Ba-Ru/MgO 和 Cs-Ru/MgO 相比，双促剂 Cs/Ba-Ru/MgO 催化氨合成的活性更加优异，再次证明了促剂-Ru 界面促进 N₂ 分子活化的质子/电子对机制，Ru 上化学吸附的 H 原子在促剂-Ru 界面处缔合成 H⁺/e⁻ 对，其中非还原的 Cs/BaO 在强碱性条件下选择性捕获 H⁺，而在 Ru 上留下 e⁻，富电子 Ru^{δ-} 位点（路易斯碱性）转移部分电子到 N₂ 分子的 π 反键轨道（路易斯酸性）以削弱 N≡N 键，促进 N₂ 分子活化。

(3) 以双促剂催化剂为基础，通过改变 Ru 负载量来调节 Ru 分散尺寸发现：单位质量 Ru 氨合成速率与分散尺寸呈现相互制约的火山型关系，最优的是亚纳米分散为主的 0.25~1% (Cs/Ba-Ru) /MgO 催化剂，单位质量 Ru 氨合成速率高达 4046~5571 mmol_(NH₃)/g_(Ru)/h（氮氢比：3/1，温度：673 K，压力：3.0 MPa，空速：96000 h⁻¹）。

本章在促剂和 Ru 分散特性 2 个方面对 Ru-MgO 基氨合成催化剂进行了系统研究，不仅优化了催化剂活性，还获得了一些发现和认识，为制备温和条件下高活性的 Ru 基氨合成催化剂提供参考。

第三章 双促剂 Cs-Ba-Ru/掺杂改性 MgO 氨合成催化剂的制备及性能研究

目前，工业上负载型催化剂使用最广泛，载体是影响其催化性能的关键因素。尤其是贵金属负载型催化剂，优异的载体既能提高反应速率又能减少贵金属用量。载体可能通过影响活性组分的颗粒尺寸和形貌来影响暴露的活性位点浓度，且载体也有可能影响活性金属的电子结构进而影响催化剂活性^[95,102]。

目前，已经工业化的 Ru 基氨合成催化剂使用的是碳载体。因为活性炭具有较大的比表面积、丰富的孔结构以及特殊的表面化学性质等优点，所以当活性炭作为 Ru 基氨合成催化剂的载体时，有利于活性组分 Ru 和促剂前驱体均匀地分散在载体表面，降低活性组分含量并防止活性组分烧结。但 Ru 同时也是碳加氢的催化剂，在高温氨合成条件下碳载体易发生甲烷化，导致载体流失，缩短催化剂的使用寿命，制约了碳载体负载 Ru 基氨合成催化剂在工业上的应用^[106-108]。

金属氧化物载体因具有高稳定难还原的特性而受到青睐，其中 MgO 为强碱性物质，具有电子转移能力、稳定性好等优点，所以 Ru/MgO 催化剂更具应用潜力，被认为是理想的氧化物载体^[109-111]。国内外学者对此进行了诸多研究，不仅制备了多种不同物理结构和化学性质的 MgO，还对 MgO 载体进行掺杂改性。但其主要是零星的掺杂研究，缺乏普适性的掺杂方法，没有系统性的元素掺杂对比分析，应用前景受限。而喷雾热解法可以普适性掺杂元素周期表中的金属元素，为系统性研究掺杂提供了条件。本文通过前驱体溶液的调配，进行了 La、Fe、Co、Ce 等 24 种金属元素的掺杂改性 MgO 对比分析。

喷雾热解法将液滴作为空间限域的微反应器，实现化学合成反应和物理组装过程的耦合，用一种新的方式完成无机合成反应，不仅获得介孔微球结构，并且在组分调控方面具有精准和简易的优势，通过前驱体溶液的调配进行组分调控，赋予了化学组分及催化功能的广阔的调控空间。本章节通过改变前驱体溶液，采用喷雾热解法掺杂改性 MgO 载体合成一系列相同掺杂比例的 $M_{0.1}Mg_{0.9}O_x$ -S 载体（M 为 La、Fe、Co、Ce 等掺杂元素，0.9: 0.1 为掺杂元素与 Mg 元素的摩尔比），再采用浸渍法合成一系列 Cs-Ba-Ru/ $M_{0.1}Mg_{0.9}O_x$ -S 复合催化剂。

经过性能测试结果对比,发现掺杂镧系元素对改性载体有明显的改善效果,其中镧改善效果最为突出,相同条件下,4%Cs-4%Ba-0.25%Ru/La_{0.1}Mg_{0.9}O_x-S 氨合成速率比 4%Cs-4%Ba-0.25%Ru/MgO-S 高 25%。

3.1 实验部分

3.1.1 实验药品

本章节所用的药品都列于表 3-1,包括化学分子式、规格以及产地。

表 3-1 实验药品

Table 3-1 The chemical reagents for this experiment

药品名称	化学分子式	规格	产家
水合三氯化钌	$\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	AR	常州铭鼎金属材料有限公司
硝酸铯	CsNO_3	AR	国药集团化学试剂有限公司
硝酸钡	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	AR	国药集团化学试剂有限公司
硝酸镁	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	AR	国药集团化学试剂有限公司
硝酸铈	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	AR	阿拉丁生化科技有限公司
硝酸铜	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	AR	国药集团化学试剂有限公司
硝酸铝	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	AR	国药集团化学试剂有限公司
硝酸镍	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	AR	阿拉丁生化科技有限公司
硝酸铬	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	AR	国药集团化学试剂有限公司
硝酸钴	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	AR	阿拉丁生化科技有限公司
硝酸铋	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	AR	阿拉丁生化科技有限公司
硝酸铒	$\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	AR	麦克林生化科技有限公司
硝酸镝	$\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	AR	麦克林生化科技有限公司
硝酸钙	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	AR	国药集团化学试剂有限公司
硝酸镧	$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	AR	阿拉丁生化科技有限公司
硝酸锌	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	AR	国药集团化学试剂有限公司

硝酸钾	KNO_3	AR	国药集团化学试剂有限公司
硝酸钕	$\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	AR	麦克林生化科技有限公司
硝酸钆	$\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$	AR	麦克林生化科技有限公司
硝酸铈	$\text{Ho}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	AR	麦克林生化科技有限公司
硝酸铟	$\text{In}(\text{NO}_3)_3$	AR	麦克林生化科技有限公司
硝酸锆	$\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	AR	国药集团化学试剂有限公司
硝酸镱	$\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	AR	麦克林生化科技有限公司
硝酸铁	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	AR	国药集团化学试剂有限公司
硝酸钇	$\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	AR	麦克林生化科技有限公司
硝酸镨	$\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	AR	麦克林生化科技有限公司
硝酸钐	$\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$	AR	麦克林生化科技有限公司
钛酸四丁酯	$\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Ti}$	AR	阿拉丁生化科技有限公司
石英砂	SiO_2	AR	阿拉丁生化科技有限公司

3.1.2 实验仪器

本章节所用的仪器与第二章节相同，详情见第二章表 2-2。

3.1.3 实验气体

本章节所用实验气体与第二章节相同，详情见第二章表 2-3。

3.1.4 催化剂的制备

(1) $\text{M}_a\text{Mg}_b\text{O}_x\text{-S}$ 的制备 (M 为 La、Fe、Co、Ce 等掺杂元素，a: b 为掺杂元素与 Mg 元素的摩尔比)

$\text{La}_{0.1}\text{Mg}_{0.9}\text{O}_x\text{-S}$ 的制备：将 7.2 mmol $\text{Mg}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 0.8 mmol $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 加入 20 ml H_2O 中，再将上述混合溶液倒入雾化器中，超声雾化，在真空泵的作用下，引导生成的微雾滴通过管式炉，进行高温处理，温度 600 °C，在管式炉另一端收集得到白色粉末。将白色粉末在 Air 气氛下，以 2 °C/min 的升温速率至 500°C，保持煅烧 2 h 后自然冷却至室温，得到 $\text{La}_{0.1}\text{Mg}_{0.9}\text{O}_x\text{-S}$ 。 $\text{La}_{0.1}\text{Mg}_{0.9}\text{O}_x\text{-S}$ 载体合成流程图如第二章节图 2-1 所示。

$M_{0.1}Mg_{0.9}O_x-S$ 的制备：将 $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 换为其它所需试剂，保持掺杂元素与 Mg 元素的摩尔比为 9：1，其它制备步骤与 $La_{0.1}Mg_{0.9}O_x-S$ 的制备过程相同。

$M_aMg_bO_x-S$ 的制备：更改前驱液中 $Mg(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 和 $M(NO_3)_x \cdot yH_2O$ 的摩尔比例，其它制备步骤与 $La_{0.1}-Mg_{0.9}O-S$ 的制备过程相同。

(2) $Cs-Ba-Ru/M_aMg_bO_x-S$ 的制备

制备步骤与第二章 $Cs-Ba-Ru/MgO-S$ 的制备过程相同。

3.1.5 催化剂性能评价

催化剂性能评价与第二章相同。

3.1.6 催化剂的表征

本章节表征仪器与第二章相同。

3.2 结果与讨论

3.2.1 掺杂元素及掺杂比例对氨合成催化剂的影响

通过改变前驱体溶液，利用喷雾热解法掺杂改性 MgO 载体合成一系列相同掺杂比例的 $M_{0.1}Mg_{0.9}O_x-S$ 载体（M 为 La、Fe、Co、Ce 等掺杂元素，0.9：0.1 为掺杂元素与 Mg 元素的摩尔比），再使用两步浸渍法合成一系列 $Cs-Ba-Ru/M_{0.1}Mg_{0.9}O_x-S$ 复合催化剂。如图 3-1 所示，黄色部分为已掺杂元素。

图 3-1 本文所掺杂的元素图（黄色背景标记）

Figure 1-1 Element diagram doped in this article (marked with a yellow background)

使用掺杂改性 $M_{0.1}Mg_{0.9}O_x-S$ 载体制备的催化剂进行氨合成反应试验，对其单位质量催化剂氨合成反应速率进行归一化，与 4%Cs-4%Ba-1%Ru/MgO-S 单位质量催化剂氨合成反应速率的比值如图 3-2 所示。蓝色为纯 MgO 载体制备的 4%Cs-4%Ba-1%Ru/MgO-S，以此为 1 进行筛选。其它颜色为掺杂改性载体制备的 Cs-Ba-Ru/ $M_{0.1}Mg_{0.9}O_x-S$ 催化剂。如图 3-2 所示，La、Sm、Gd、Dy、Er 等镧系元素掺杂改性载体制备的催化剂较优，其中镧的改善效果最为突出，初筛时，相同条件下 4%Cs-4%Ba-1%Ru/La $_{0.1}$ Mg $_{0.9}$ O $_x$ -S 单位质量催化剂氨合成速率比 4%Cs-4%Ba-1%Ru/MgO-S 高 41%。

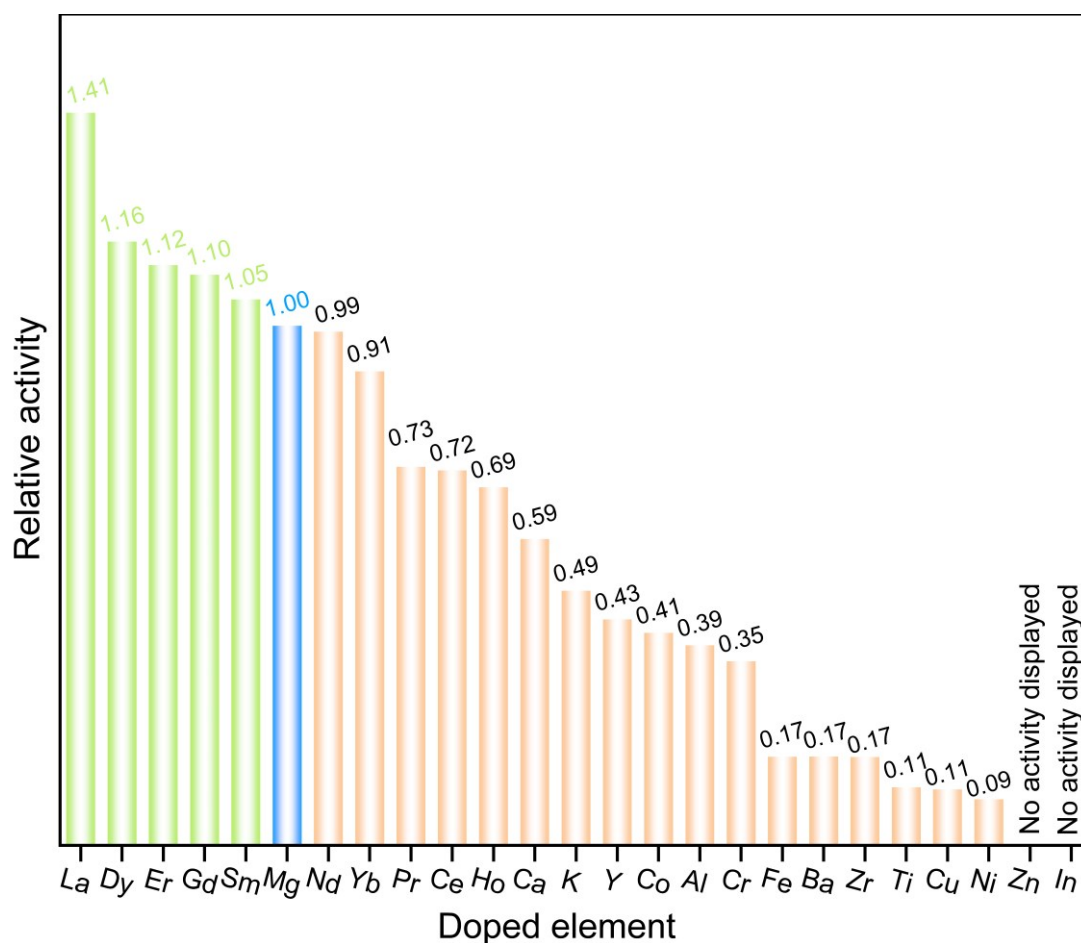


图 3-2 掺杂改性载体制备催化剂氨合成反应速率归一化结果图

Figure 3-2 Normalized results of ammonia synthesis reaction rate for catalysts prepared by doping modified carriers

对掺杂镧做进一步研究，改变前驱液中 La 和 Mg 的摩尔比，探索 La 不同掺杂比例改性后载体对催化剂氨合成反应性能的影响。如图 3-3 所示，氨合成反应速率与掺杂比例亦成火山型曲线，目前最好的掺杂比例为 Mg:La=9:1。

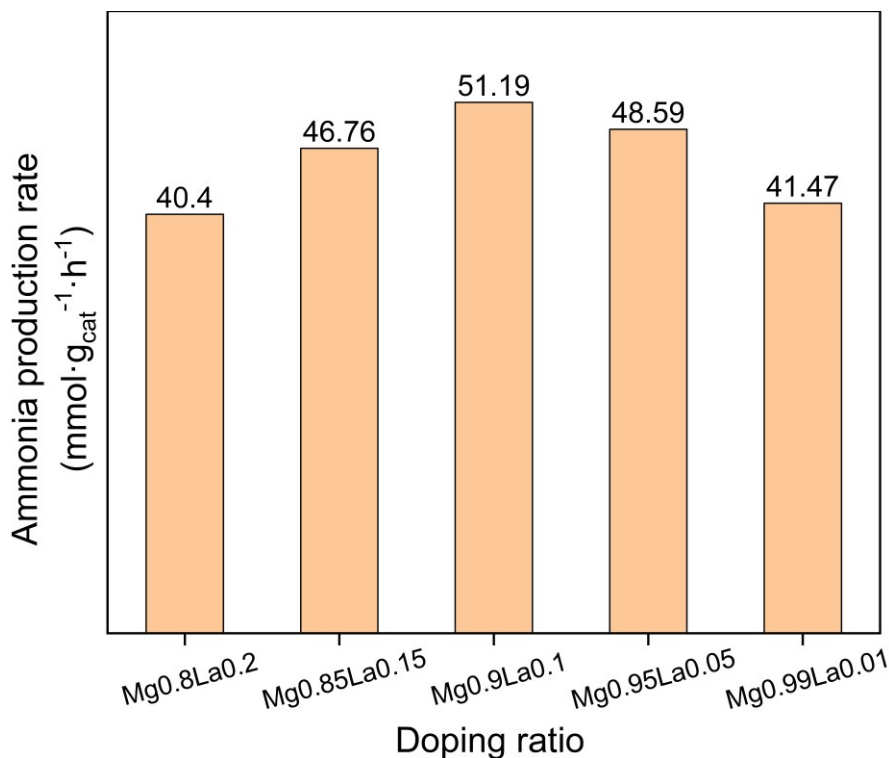


图 3-3 不同 La 掺杂比例的改性载体制备催化剂氨合成反应速率结果图

Figure 3-3 Result chart of ammonia synthesis reaction rate for catalysts prepared on modified carriers with different La doping ratios

基于此证实了喷雾热解法的普适性和廉价优势，从金属硝酸盐合成了一系列单组份金属氧化物和大量金属氧化物复合物，从前驱液的组成精准地控制产物元素比例。

3.2.2 4%Cs-4%Ba-0.25%Ru/ La_{0.1}Mg_{0.9}O_x-S 催化剂的表征及分析

图 3-4 所示为 4%Cs-4%Ba-0.25%Ru/La_{0.1}Mg_{0.9}O_x-S 催化剂各阶段 XRD 图谱，自下而上分别是：浅蓝色为 MgO 标准 PDF 卡片，橙色为 La₅O₇NO₃ 标准 PDF 卡片；黑色为未经空气气氛高温焙烧的 La_{0.1}Mg_{0.9}O_x-S (La_{0.1}Mg_{0.9}O_x-S-BA)；红色为空气气氛高温焙烧后的 La_{0.1}Mg_{0.9}O_x-S (La_{0.1}Mg_{0.9}O_x-S-AA)，深蓝色为通过浸渍法在 La_{0.1}Mg_{0.9}O_x-S-AA 上浸渍活性金属 Ru，再在 5 vol.% H₂/Ar 混合气气氛高温焙烧后得到的中间体 Ru/La_{0.1}Mg_{0.9}O_x-S；绿色为在中间体 Ru/La_{0.1}Mg_{0.9}O_x-S 上浸渍促剂 Cs、Ba，再在 5 vol.% H₂/Ar 混合气气氛高温焙烧后得到的催化剂 Cs-Ba-Ru/La_{0.1}Mg_{0.9}O_x-S；紫色为氨合成反应性能测试后的催化剂 (Cs-Ba-Ru/La_{0.1}Mg_{0.9}O_x-S-AR)；洋红色为 La₂O₃ 标准 PDF 卡片。

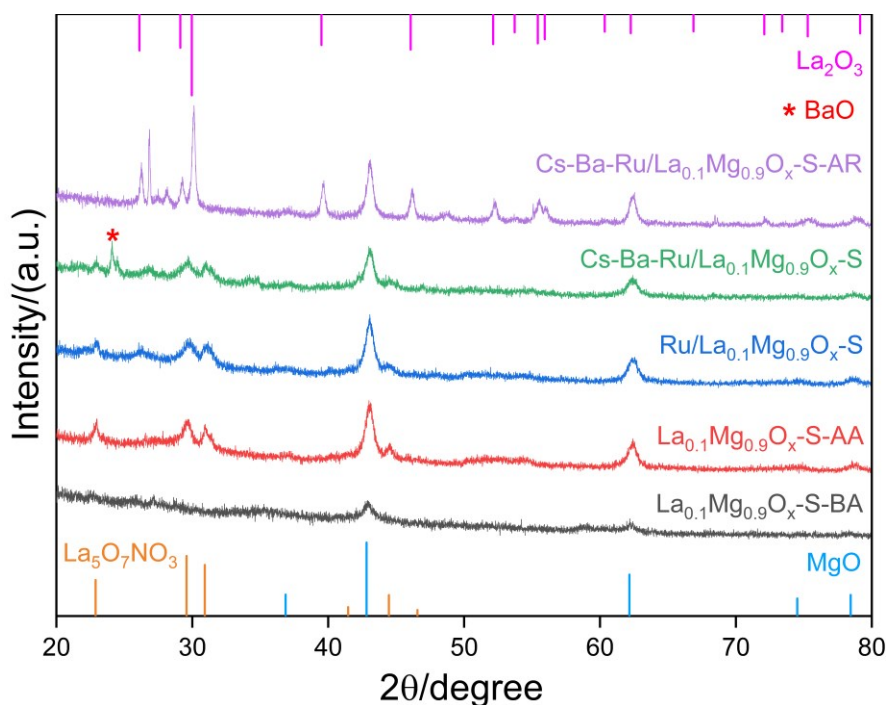


图 3-4 4%Cs-4%Ba-0.25%Ru/La_{0.1}Mg_{0.9}O_x-S 催化剂合成步骤产物的 XRD 图

Figure 3-4 XRD diagram of the product from the synthesis steps of the 4%Cs-4%Ba-0.25%Ru/La_{0.1}Mg_{0.9}O_x-S catalyst

从图 3-4 可以看出, 经过空气气氛高温焙烧后的 La_{0.1}Mg_{0.9}O_x-S-AA XRD 图谱不仅出现了 MgO 的特征峰, 还出现了 La 物种的特征峰, 经标准 PDF 卡片对比为 La₅O₇NO₃ 特征峰, 推测出现这种情况的原因是 MgO 颗粒尺寸较小, 在掺杂过程中, La 物种难于进入 MgO 内部, 而聚集在表面所导致的。在之后的浸渍活性金属 Ru 和促剂 Cs/Ba 的过程中, 都没有出现 Ru 的特征峰, 这说明 Ru 很好的分散在 MgO 表面或者 Ru 的含量很低。和图 2-4 Cs-Ba-Ru/MgO-S 的 XRD 图谱一样, 浸渍促剂后出现了 BaO 的特征峰, 且 BaO 特征峰在常规六小时氨合成反应后消失, 这与第二章的结论相一致, 在氨合成反应过程中 BaO 发生羟基化, 导致 BaO 特征峰消失。与此同时, La₅O₇NO₃ 特征峰也消失了, La 物种转化为 La₂O₃。

从图 2-4 和 3-4 的 XRD 图谱对比中, 可以发现经过 La 掺杂改性后载体中 MgO 的峰宽和强度发生变化, 这说明 MgO 的尺寸变小了, 这意味着载体可以更好地负载活性金属和锚定 Ru 颗粒, 通过载体-金属颗粒之间的相互作用来调节金属颗粒的电子和几何结构, 从而进一步提升催化剂性能。为了进一步证实这一结论, 本文对其它元素掺杂改性的载体也进行了 XRD 测试。如图 3-5 所

示, 自下而上分别是 MgO 标准卡片、纯 MgO、Cu 掺杂改性、Ca 掺杂改性、Dy 掺杂改性、La 掺杂改性后载体的 XRD 图谱。从中可以看出, 掺杂改性提高催化剂氨合成性能的元素 (如 La、Dy) XRD 图谱中 MgO 的尺寸较小, 更加有利于氨合成反应。

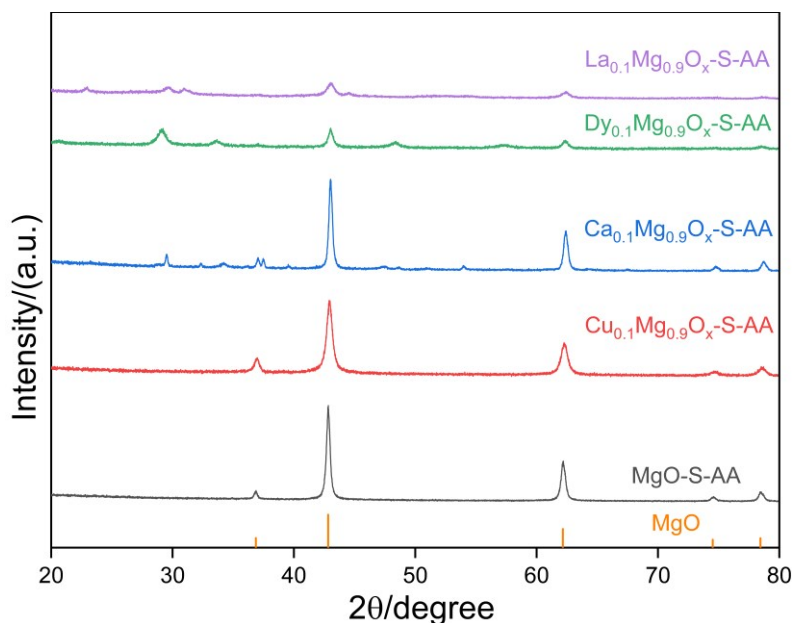


图 3-5 不同元素掺杂改性后载体的 XRD 图

Figure 3-5 XRD patterns of carriers after modification with different element doping

如图 3-6(a)所示, 产品的形貌是 1.5-2.5 μm 的多孔球形颗粒。图 3-6(b)和 3-6(c)是掺杂改性后载体 $\text{La}_{0.1}\text{Mg}_{0.9}\text{O}_x\text{-S}$ 的相关 BET 测试结果, 比表面积为 $27.4118 \text{ m}^2/\text{g}$, 平均孔径大小为 16.3353 nm , 属于介孔。

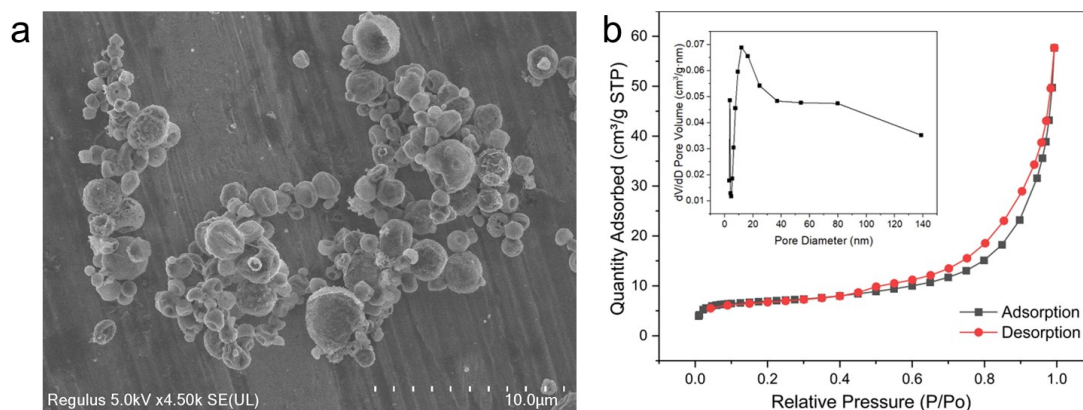


图 3-6 $\text{La}_{0.1}\text{Mg}_{0.9}\text{O}_x\text{-S}$ 的 SEM 图(a)、氮气吸脱附曲线(b)和孔径分布图(c)

Figure 3-6 The SEM image (a), the nitrogen adsorption-desorption isotherm (b) and pore size distribution curve (c) of $\text{La}_{0.1}\text{Mg}_{0.9}\text{O}_x\text{-S}$

由于 Ru 原子的 Z 衬度远小于 La 原子的 Z 衬度，因此在 TEM 图像中没有观察到与 Ru 纳米颗粒相关的清晰衬度。为了区分 Ru 物种和 La_2O_3 载体的分散性，对不同元素进行了 TEM mapping。从图 3-7 的 4%Cs-4%Ba-0.25%Ru/ $\text{La}_{0.1}\text{Mg}_{0.9}\text{O}_x$ -S 催化剂反应后 mapping 图中可以看出 Ru 较好的分布在 $\text{La}_{0.1}\text{Mg}_{0.9}\text{O}_x$ -S 载体上，没有团聚成较大的纳米颗粒，同时可以看到 Ba、Cs 物种也主要分布在 Ru 颗粒周围，这与 Yaejun Baik^[123]等人以及本文第二章节揭示的促剂-Ru 界面促进 N_2 分子活化的质子/电子对机制相一致，Ru 上化学吸附的 H 原子在促剂-Ru 界面处缔合成 H^+/e^- 对，其中非还原的 Cs/BaO 在强碱性条件下选择性捕获 H^+ ，而在 Ru 上留下 e^- ，富电子 Ru^δ -位点（路易斯碱性）转移部分电子到 N_2 分子的 π 反键轨道（路易斯酸性）以削弱 $\text{N}\equiv\text{N}$ 键，促进 N_2 分子活化。另外，可以看出 La 分布均匀，这是通过喷雾热解法进行掺杂改性的优势之一。

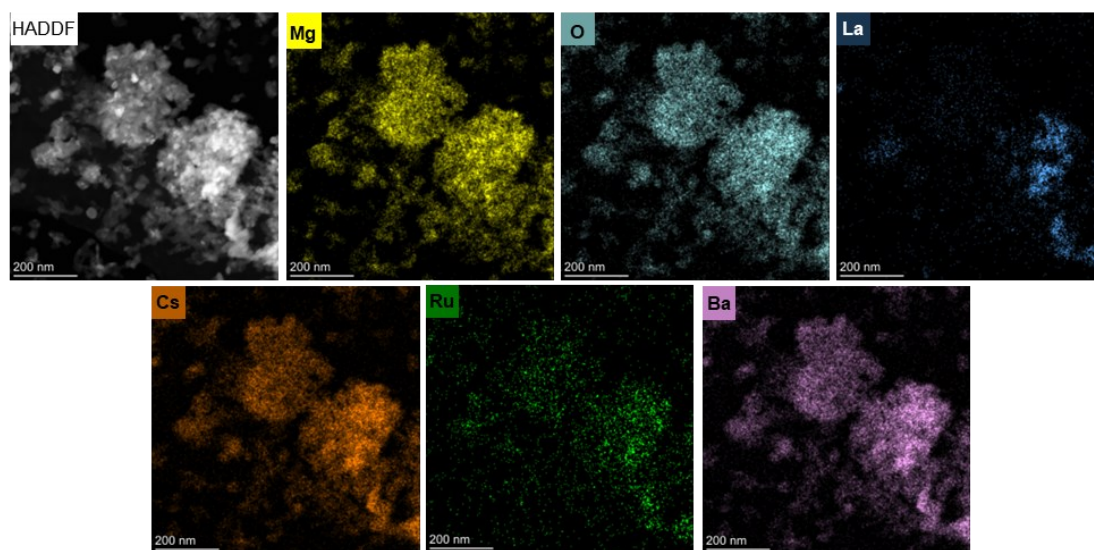


图 3-7 4%Cs-4%Ba-0.25%Ru/ $\text{La}_{0.1}\text{Mg}_{0.9}\text{O}_x$ -S 催化剂反应后 TEM 和 mapping 图

Figure 3-7 The TEM and mapping images of the 4%Cs-4%Ba-0.25%Ru/ $\text{La}_{0.1}\text{Mg}_{0.9}\text{O}_x$ -Scatalyst after reaction

如图 3-8 所示，自上而下分别是：4%Cs-4%Ba-0.25%Ru/ $\text{La}_{0.1}\text{Mg}_{0.9}\text{O}_x$ -S 催化剂反应前、后 Ru 3d(a)和 O 1s(b) XPS 图谱。从图 3-8(a)可以看到反应前、后的 Ru 3d_{5/2} 的结合能分别为 280.4 eV、279.9 eV，结合能向右发生偏移，结合能减小。这与 4%Cs-4%Ba-0.25%Ru/MgO-S 的 Ru 3d 图谱有所差别，猜测这是因为 La 掺杂改性的原因。在许多情况下，载体不仅仅是 Ru 基 NH_3 氨合成催化剂中活性位点的载体，也可以以电子方式影响活性位点或作为第二活性位点。La 物

种也遵循促剂-Ru 界面促进 N_2 分子活化的质子/电子对机制, La_2O_3 选择性捕获 H^+ , 而在 Ru 上留下 e^- , 富电子 Ru^δ 位点 (路易斯碱性) 转移部分电子到 N_2 分子的 π 反键轨道 (路易斯酸性) 以削弱 $N=N$ 键, 促进 N_2 分子活化。如图 3-8(b) 所示, 同样与 4%Cs-4%Ba-0.25%Ru/MgO-S 的 O 1s 图谱有所差别, 反应前后催化剂的-OH 基团占比相同, 未发生变化。

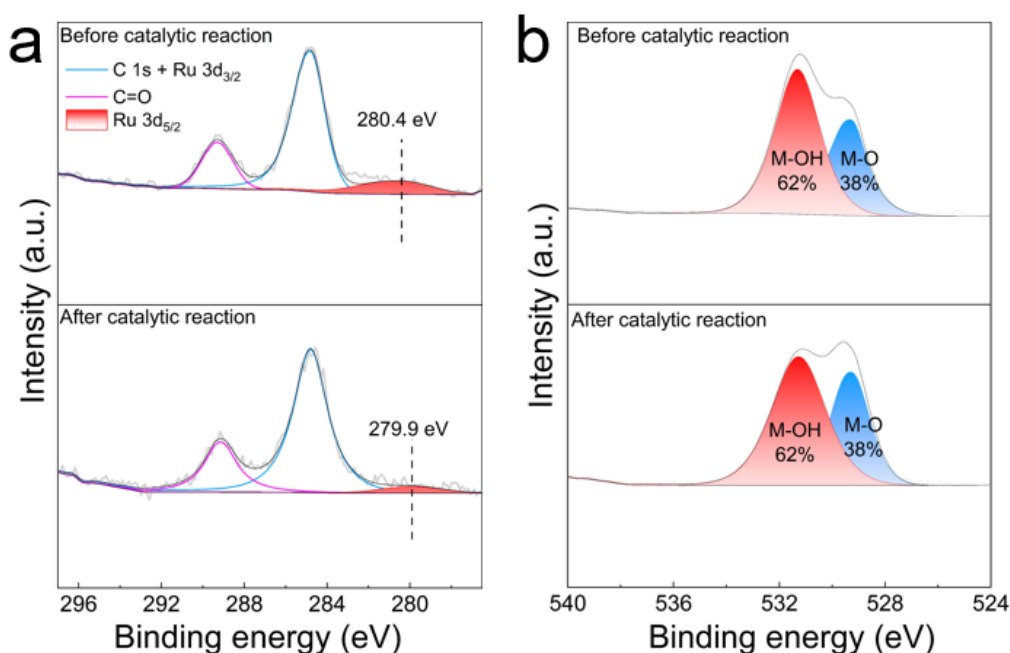


图 3-8 4%Cs-4%Ba-0.25%Ru/La_{0.1}Mg_{0.9}O_x-S 催化剂反应前后 Ru 3d(a)和 O 1s XPS 图(b)

Figure 3-8 The Ru 3d (a) and O 1s XPS spectra of the 4%Cs-4%Ba-0.25%Ru/La_{0.1}Mg_{0.9}O_x-S catalyst before and after the reaction

3.2.3 负载量对 Ru/ La_{0.1}Mg_{0.9}O_x-S 氨合成催化剂的影响

与第二章节的考虑相同, 本章节使用掺杂改性的 La_{0.1}Mg_{0.9}O_x-S 载体制备了不同 Ru 负载量的 4%Cs-4%Ba-Ru/La_{0.1}Mg_{0.9}O_x-S 复合催化剂, 在氢氮比: 3:1 (300 mL/min: 100 mL/min)、温度: 673 K、压力: 3.0 MPa、空速: 96000 h⁻¹ 的相同条件下进行氨合成反应试验, 并对这些催化剂进行了一系列的表征与分析。

对不同负载量的 4%Cs-4%Ba-Ru/La_{0.1}Mg_{0.9}O_x-S 氨合成催化剂 (未进行氨合成反应) 进行了 XRD 测试, 如图 3-9 所示, 改变活性组分 Ru 的负载量, XRD 图谱未出现明显改变, 随着负载量的增大, 依然没有产生 Ru 物种的特征峰, 说明 Ru 很好的分散在 MgO 表面。

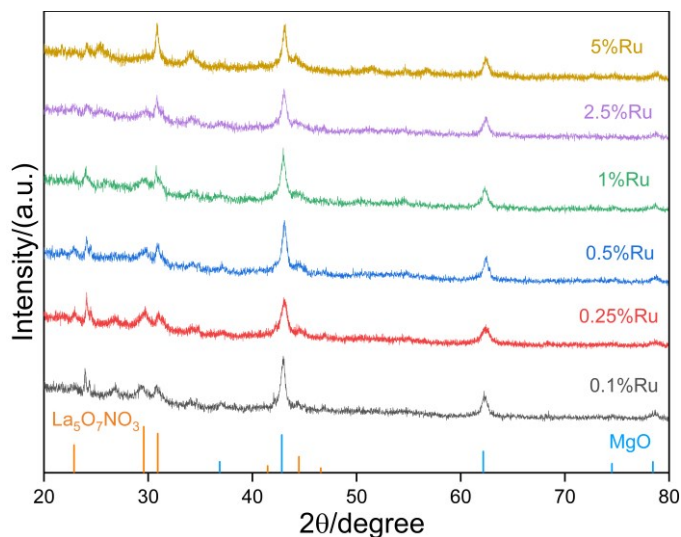


图 3-9 不同负载量 4%Cs-4%Ba-Ru/La_{0.1}Mg_{0.9}O_x-S 催化剂 XRD 图

Figure 3-9 The XRD patterns of 4%Cs-4%Ba-Ru/ La_{0.1}Mg_{0.9}O_x-S catalysts with different loading amounts

图 3-10 为 4%Cs-4%Ba-5%Ru/La_{0.1}Mg_{0.9}O_x-S 催化剂反应后的 TEM 图和 mapping 图，Ru 很好的分散 La_{0.1}Mg_{0.9}O_x-S 载体表面，没有出现团聚结块。Ba、Cs 物种优先分布在 Ru 颗粒周围，且可以看出 La 分布均匀。

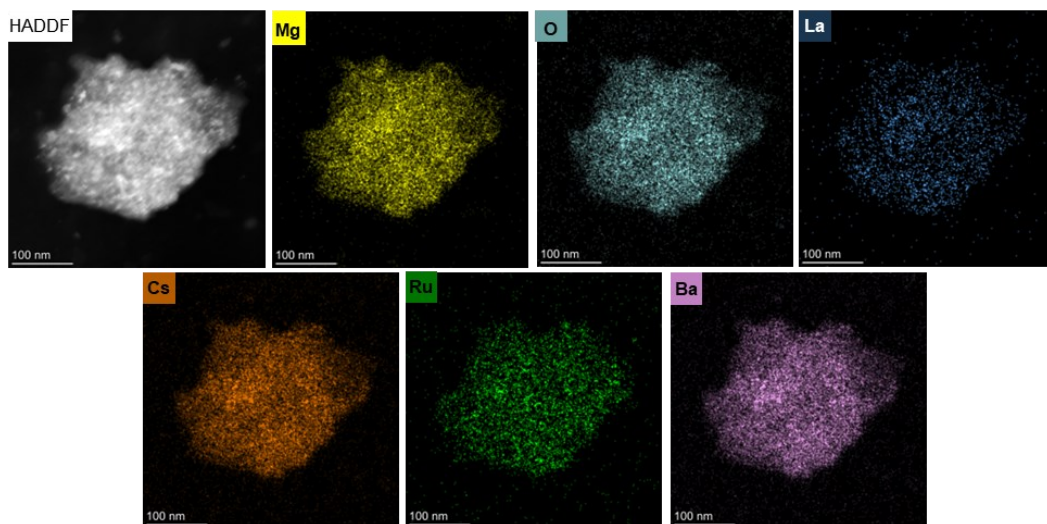


图 3-10 4%Cs-4%Ba-5%Ru/La_{0.1}Mg_{0.9}O_x-S 催化剂反应后 TEM 图和 mapping 图

Figure 3-10 The TEM image and mapping image of 4%Cs-4%Ba-5%Ru/La_{0.1}Mg_{0.9}O_x-S catalyst after reaction

图 3-11 为 4%Cs-4%Ba-2.5%Ru/La_{0.1}Mg_{0.9}O_x-S 催化剂反应后的 TEM 图和 mapping 图，与图 3-10 情况类似，Ru 很好的分散 La_{0.1}Mg_{0.9}O_x-S 载体表面。

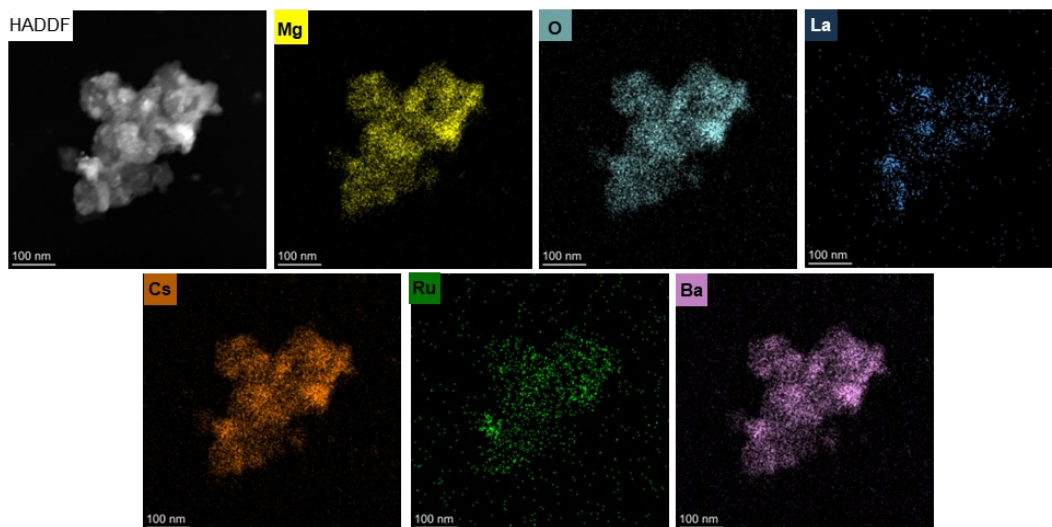


图 3-11 4%Cs-4%Ba-2.5%Ru/La_{0.1}Mg_{0.9}O_x-S 催化剂反应后 TEM 图和 mapping 图

Figure 3-11 The TEM image and mapping image of 4%Cs-4%Ba-2.5%Ru/La_{0.1}Mg_{0.9}O_x-S catalyst after reaction

图 3-12 为 4%Cs-4%Ba-1%Ru/La_{0.1}Mg_{0.9}O_x-S 催化剂反应后的 TEM 图和 mapping 图，与图 3-10 情况类似，Ru 很好的分散 La_{0.1}Mg_{0.9}O_x-S 载体表面。

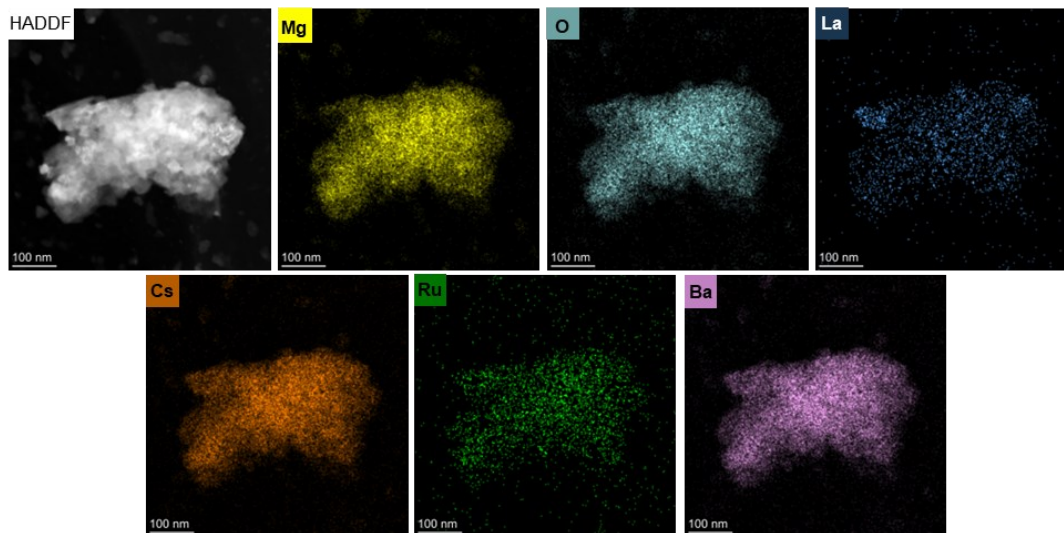


图 3-12 4%Cs-4%Ba-1%Ru/La_{0.1}Mg_{0.9}O_x-S 催化剂反应后 TEM 图和 mapping 图

Figure 3-12 The TEM image and mapping image of 4%Cs-4%Ba-1%Ru/La_{0.1}Mg_{0.9}O_x-S catalyst after reaction

图 3-13 为 4%Cs-4%Ba-0.5%Ru/La_{0.1}Mg_{0.9}O_x-S 催化剂反应后的 TEM 图和 mapping 图，与图 3-10 情况类似，Ru 很好的分散 La_{0.1}Mg_{0.9}O_x-S 载体表面，Ba、Cs 物种优先选择性分布在 Ru 颗粒周围，且 La 分布均匀。

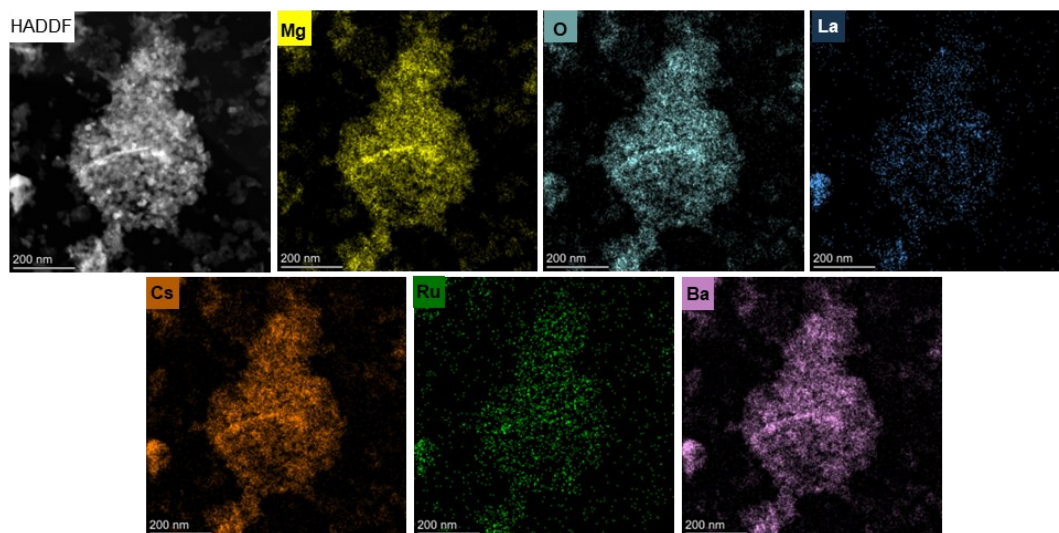


图 3-13 4%Cs-4%Ba-0.5%Ru/La_{0.1}Mg_{0.9}O_x-S 催化剂反应后 TEM 图和 mapping 图

Figure 3-13 The TEM image and mapping image of 4%Cs-4%Ba-0.5%Ru/La_{0.1}Mg_{0.9}O_x-S catalyst after reaction

图 3-14 为 4%Cs-4%Ba-0.1%Ru/La_{0.1}Mg_{0.9}O_x-S 催化剂反应后的 TEM 图和 mapping 图，属于单原子催化剂。

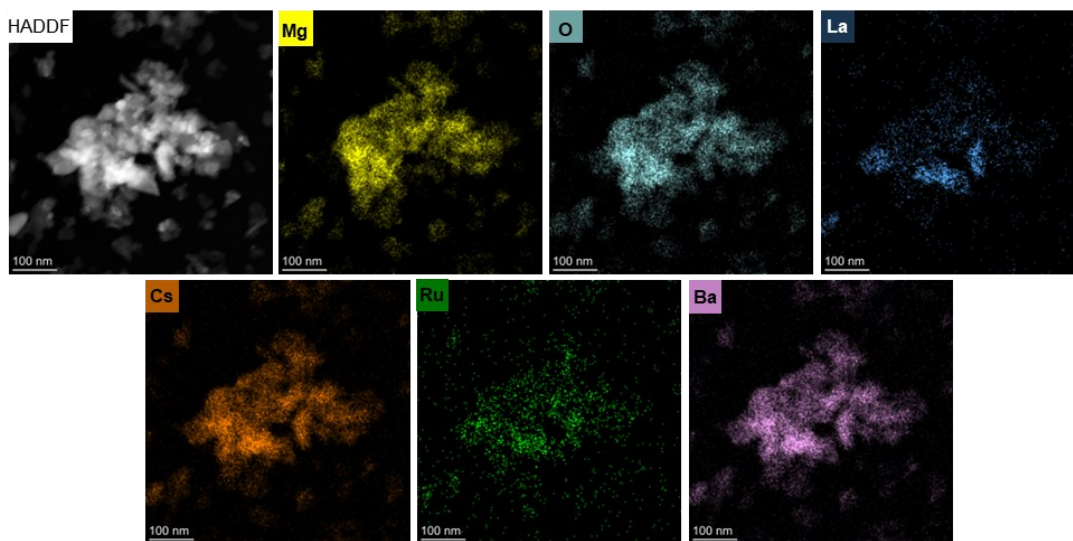


图 3-14 4%Cs-4%Ba-0.1%Ru/La_{0.1}Mg_{0.9}O_x-S 催化剂反应后 TEM 图和 mapping 图

Figure 3-14 The TEM image and mapping image of 4%Cs-4%Ba-0.1%Ru/La_{0.1}Mg_{0.9}O_x-S catalyst after reaction

为了更加直观的对比，绘制了 MgO-S、La_{0.1}Mg_{0.9}O_x-S 负载不同 Ru 负载量催化剂性能测试结果，如图 3-15(a)。图 3-15(a)中，黑色线条为 MgO-S 负载不同 Ru 负载量催化剂的单位质量催化剂氨合成速率，红色线条为 La_{0.1}Mg_{0.9}O_x-S 负载不同 Ru 负载量催化剂的单位质量催化剂氨合成速率，洋红色线条为 MgO-

S 负载不同 Ru 负载量催化剂的单位质量 Ru 氨合成速率，蓝色线条为 $\text{La}_{0.1}\text{Mg}_{0.9}\text{O}_x\text{-S}$ 负载不同 Ru 负载量催化剂的单位质量 Ru 氨合成速率。

如图 3-15 所示，两种不同载体制备的催化剂氨合成速率变化趋势相同，在相同条件下，随着 Ru 负载量的降低，单位质量催化剂氨合成速率在不断降低，而单位质量 Ru 氨合成速率先不断上升后降低，0.25% Ru 负载量催化剂单位质量 Ru 氨合成速率达到最高。从图 3-15 中可以看出， $\text{La}_{0.1}\text{Mg}_{0.9}\text{O}_x\text{-S}$ 载体制备的催化剂在 0.25% 和 0.5% Ru 负载量两种情况下单位质量 Ru 氨合成速率相差不多，与 MgO-S 载体相比，0.5% Ru 负载量的单位质量 Ru 氨合成速率提高了 44%，0.25% Ru 负载量提高了 26%。推测这是因为掺杂 La 使 MgO 的颗粒尺寸减小， $\text{La}_{0.1}\text{Mg}_{0.9}\text{O}_x\text{-S}$ 载体可以更好地负载活性金属和锚定 Ru 颗粒，使 0.25% Ru 负载量的催化剂中 Ru 颗粒尺寸进一步减小，向单原子催化剂靠拢。而因为呈氧化态的单原子 $\text{Ru}^{\delta+}$ 位点不利于合成氨反应高效进行，所以 0.25% Ru 负载量催化剂的单位质量 Ru 氨合成速率同比增长没有 0.5% Ru 负载量催化剂高。

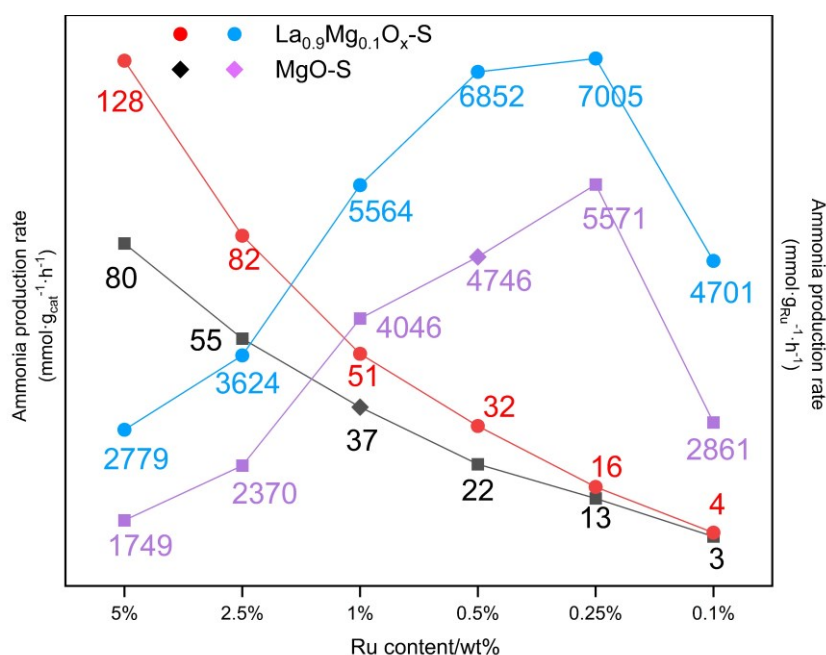


图 3-15 MgO-S 、 $\text{La}_{0.1}\text{Mg}_{0.9}\text{O}_x\text{-S}$ 负载不同 Ru 负载量催化剂性能测试结果图

Figure 3-15 Performance test results of catalysts with different Ru loadings supported on MgO-S and $\text{La}_{0.1}\text{Mg}_{0.9}\text{O}_x\text{-S}$ carriers

图 3-16 为 $\text{La}_{0.1}\text{Mg}_{0.9}\text{O}_x\text{-S}$ 负载不同 Ru 负载量催化剂氨合成反应后的 Ru 3d XPS 图谱，自上而下分别是 5%、2.5%、1%、0.5%、0.25%、0.1% Ru 负载量。0.5%、0.25% Ru 负载量催化剂 Ru 3d_{5/2} 的结合能最低，分别为 280.1 eV、279.9

eV, 比相同条件下 MgO-S 载体负载的 Ru 基催化剂低。这是因为掺杂的 La 物种也遵循促剂-Ru 界面促进 N_2 分子活化的质子/电子对机制, La_2O_3 选择性捕获 H^+ , 而在 Ru 上留下 e^- 。

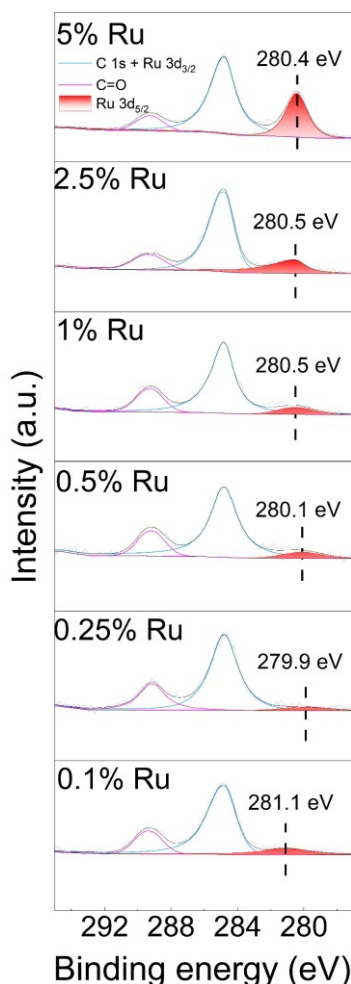


图 3-16 $La_{0.1}Mg_{0.9}O_x$ -S 载体不同 Ru 负载量催化剂反应后 Ru 3d XPS 图

Figure 3-16 Ru 3d XPS spectra of catalysts with different Ru loadings after reaction supported on $La_{0.1}Mg_{0.9}O_x$ -S carrier(b)

3.2.4 稳定性测试

本章节对 $La_{0.1}Mg_{0.9}O_x$ -S 负载的 Ru 基氨合成催化剂稳定性性能也进行了探索, 选取 4%Cs-4%Ba-0.25%Ru/ $La_{0.1}Mg_{0.9}O_x$ -S 催化剂, 在氢氮比: 3:1 (300 mL/min: 100 mL/min)、温度: 673 K、压力: 3.0 MPa、空速: 96000 h^{-1} 的条件下通过氨合成反应速率来研究其稳定性。稳定性测试结果如图 3-16(a)所示, 在经过三十个小时氨合成反应后达到了稳定状态, 反应 170 h 后, 活性保留率达到 75%。图 3-16(b) 可以看出经过长时间氨合成反应依然未出现 Ru 物种的特征

峰。与反应前催化剂 XRD 图谱相比, BaO 特征峰消失, 说明和常规六小时氨合成反应后一样, 在氨合成反应过程中 BaO 发生羟基化, 导致 BaO 特征峰消失。与 4%Cs-4%Ba-0.25%Ru/MgO-S 催化剂的稳定性测试结果图对比, $\text{La}_{0.1}\text{Mg}_{0.9}\text{O}_x$ -S 负载的 Ru 基氨合成催化剂更快达到稳定, 活性保留率也更高 5%。这说明掺杂 La 对 MgO-S 负载的 Ru 基氨合成催化剂稳定性有一定的改善效果, 局限的原因和 4%Cs-4%Ba-0.25%Ru/MgO-S 催化剂一样, 由于 Cs 物种与 MgO 等碱性载体的亲和力低, 且 Cs 物种的熔点较低, 导致在合成氨实验的高温条件下容易造成 Cs 物种的浸出流失。

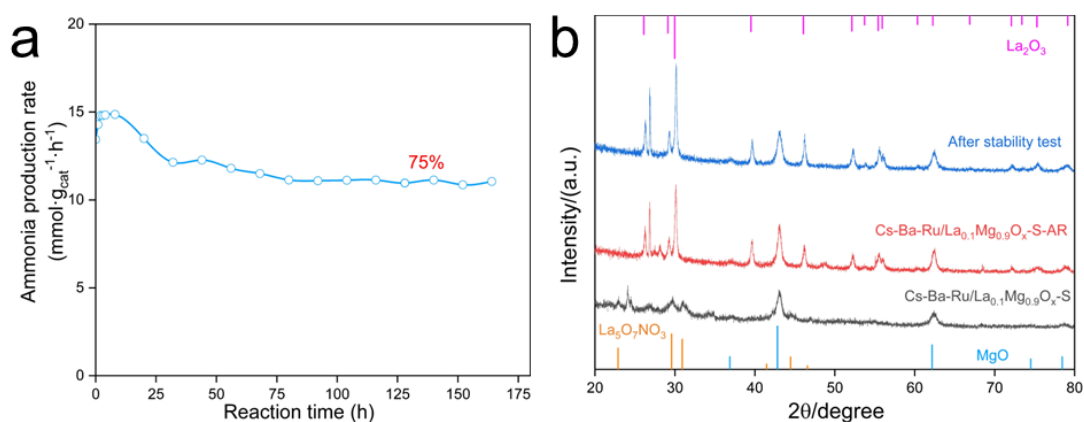


图 3-17 4%Cs-4%Ba-0.25%Ru/ $\text{La}_{0.1}\text{Mg}_{0.9}\text{O}_x$ -S 催化剂的稳定性性能测试结果图(a), 稳定性测试后催化剂的 XRD 图(b)

Figure 3-17 The stability performance test results (a) of the 4%Cs-4%Ba-0.25%Ru/ $\text{La}_{0.1}\text{Mg}_{0.9}\text{O}_x$ -S catalyst, XRD pattern (b) of the catalyst after stability testing

如图 3-18 所示, 自下而上分别是: 4%Cs-4%Ba-0.25%Ru/ $\text{La}_{0.1}\text{Mg}_{0.9}\text{O}_x$ -S 催化剂经过常规六小时氨合成反应后、稳定性性能测试后催化剂 Ru 3d(a)和 O 1s(b) XPS 图谱。从图 3-18(a)可以看到两者的 Ru 3d_{5/2} 的结合能分别为 279.9 eV、280.5 eV, 稳定性性能测试后催化剂结合能向左发生偏移, 结合能变大。从图 3-18(b)可以看出稳定性性能测试后催化剂的-OH 基团占比减少。这说明经过稳定性测试后, 催化剂/La-Ru 界面促进 N₂ 分子活化的质子/电子对机制遭到弱化, -OH 基团减少, 富电子 Ru^δ位点向氧化态 (Ru^{δ+}) 转变, 更少的电子转移部分电子到 N₂ 分子的 π 反键轨道 (路易斯酸性) 以削弱 N≡N 键, 促进 N₂ 分子活化, 进而导致催化剂氨合成性能降低。

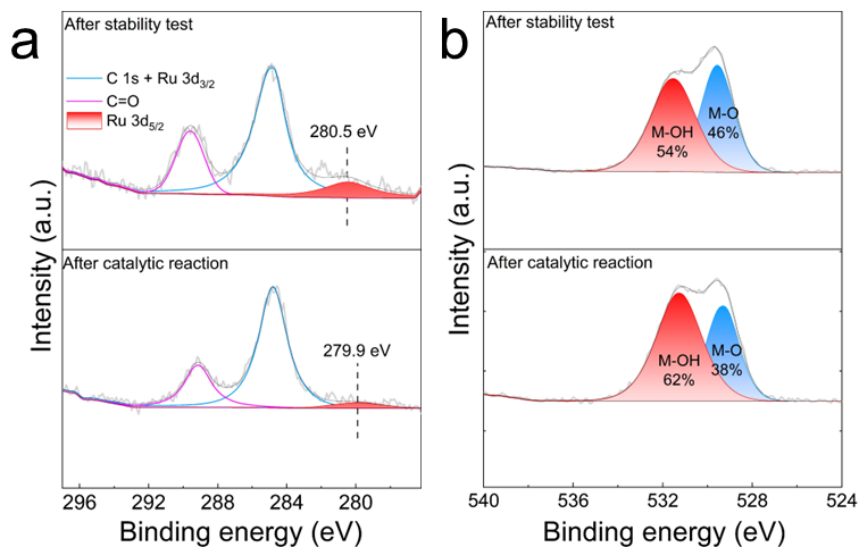


图 3-18 4%Cs-4%Ba-0.25%Ru/La_{0.1}Mg_{0.9}O_x-S 催化剂的稳定性测试后催化剂的 Ru 3d XPS 图谱(a), O 1s XPS 图谱(b)

Figure 3-18 Ru 3d XPS spectrum (a), O 1s XPS spectrum (b) of the 4%Cs-4%Ba-0.25%Ru/La_{0.1}Mg_{0.9}O_x-S catalyst after stability testing

图 3-19 为 4%Cs-4%Ba-0.25%Ru/La_{0.1}Mg_{0.9}O_x-S 催化剂稳定性测试后的 mapping 图。可以看出，经过 170 h 氨合成反应 Ru 依然很好的分散 La_{0.1}Mg_{0.9}O_x-S 载体表面，没有出现团聚结块。和常规氨合成反应后的 mapping 图类似，Ba、Cs 物种也主要分布在 Ru 颗粒周围，La 分布均匀。

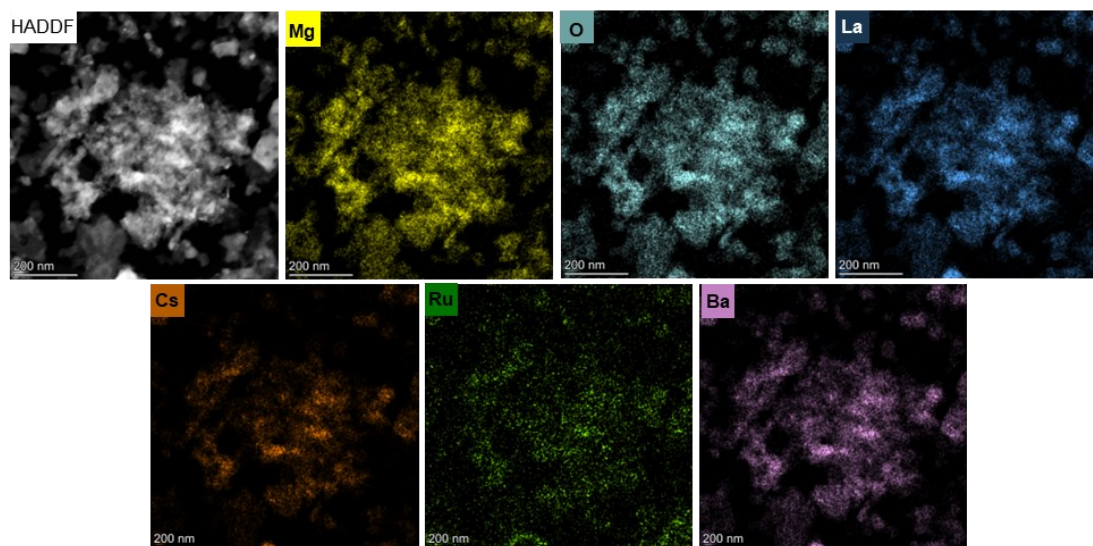


图 3-19 4%Cs-4%Ba-0.25%Ru/La_{0.1}Mg_{0.9}O_x-S 催化剂稳定性测试后 TEM 图和 mapping 图

Figure 3-19 The TEM image, mapping image, and particle size distribution histogram of 4%Cs-4%Ba-5%Ru/La_{0.1}Mg_{0.9}O_x-S catalyst after reaction

3.3 本章小结

(1) 进一步证实了喷雾热解法的普适性和廉价优势，从金属硝酸盐合成了一系列单组份金属氧化物和大量金属氧化物复合物，从前驱液的组成精准地控制产物元素比例。

(2) 与 MgO-S 负载的 Ru 基氨合成催化剂相比， $\text{La}_{0.1}\text{Mg}_{0.9}\text{O}_x\text{-S}$ 负载的 Ru 基氨合成催化剂在氨合成反应中表现出更加优越的催化性能，在相同条件下，其中 $4\%\text{Cs-}4\%\text{Ba-}0.25\%\text{Ru/La}_{0.1}\text{Mg}_{0.9}\text{O}_x\text{-S}$ 催化剂氨合成速率比 $4\%\text{Cs-}4\%\text{Ba-}0.25\%\text{Ru/MgO-S}$ 高 25%。

(3) 在氢氮比：3:1 (300 mL/min: 100 mL/min)、温度：673 K、压力：3.0 MPa、空速：96000 h^{-1} 的条件下， $\text{La}_{0.1}\text{Mg}_{0.9}\text{O}_x\text{-S}$ 负载的 Ru 基氨合成催化剂更快达到稳定，活性保留率也更高 5%。

掺杂 La 降低了 MgO 的颗粒尺寸，使载体可以提供更多的表面积负载活性金属和锚定 Ru 颗粒，从而进一步提升催化剂性能。这项作为低温低压氨合成催化剂的制备提供了一种路径。

第四章 总结与展望

针对传统 Fe 基催化剂高温高压反应条件所造成的高污染高成本的严重问题，本文主要对 Ru 基氨合成催化剂开展一系列探索工作。以双促剂为前提，通过改变 Ru 负载量来研究单位质量 Ru 氨合成速率与 Ru 颗粒尺寸之间的关系，并以此为基础，掺杂改性 MgO 载体，探索载体性质对 Ru 基氨合成催化剂的影响。主要研究内容如下：

(1) 基于喷雾热解合成的 MgO 载体，采用浸渍法合成一系列不同 Ru 负载量的 Cs-Ba-Ru/MgO-S 复合催化剂，发现：1) Ba-Cs 双促剂原子优先分布在 RuNPs 周围，并形成独特的核壳结构位点，在 400℃、3MPa 较温和条件下，4%Cs-4%Ba-0.25%Ru/MgO 单位质量 Ru 氨合成速率高达 $5.6 \text{ mol}_{(\text{NH}_3)}/\text{g}(\text{Ru})/\text{h}$ ；2) 相较于单促剂的 Cs-Ru/MgO 以及 Ba-Ru/MgO 催化剂，Cs-Ba-Ru/MgO 催化剂氨合成性能分别提高了 2.4 倍、1.4 倍；3) 单位质量 Ru 氨合成速率与 Ru 颗粒尺寸之间呈现出“火山形”关系，最优的是以亚纳米分散为主的 Cs-Ba-(0.25~1%)Ru/MgO 催化剂，单位质量 Ru 氨合成速率高达 $4.0\sim 5.6 \text{ mol}_{(\text{NH}_3)}/\text{g}(\text{Ru})/\text{h}$ ，纳米 Cs-Ba-(2.5~5%)Ru/MgO 及单原子分散 Cs-Ba-0.1%Ru/MgO 催化剂的氨合成速率均显著下降，低于 $3.0 \text{ mol}_{(\text{NH}_3)}/\text{g}(\text{Ru})/\text{h}$ 。

(2) 改变前驱体溶液，采用喷雾热解法掺杂改性 MgO 载体合成一系列相同掺杂比例的 $\text{M}_{0.1}\text{Mg}_{0.9}\text{O}_x\text{-S}$ 载体 (M 为 La、Fe、Co、Ce 等掺杂元素，0.9:0.1 为掺杂元素与 Mg 元素的摩尔比)，再采用两步浸渍法合成一系列 Cs-Ba-Ru/ $\text{M}_{0.1}\text{Mg}_{0.9}\text{O}_x\text{-S}$ 复合催化剂。经过性能测试结果对比，发现掺杂镧系元素对改性载体有明显的改善效果，其中镧改善效果最为突出，相同条件下，4%Cs-4%Ba-0.25%Ru/La_{0.1}Mg_{0.9}O_x-S 氨合成速率比 4%Cs-4%Ba-0.25%Ru/MgO-S 高 25%。

负载型 Ru 基氨合成催化剂通常由三种组分组成，即活性组分 (Ru 团簇或纳米颗粒)、载体和通常为碱 (土) 金属的促剂。在合成氨反应中促剂是必不可少的一环，促剂的筛选、单一使用或复合使用也越来越受到人们的关注。在许多情况下，载体不仅仅是 Ru 基氨合成催化剂中活性位点的载体，它也可以以电子方式影响活性位点或作为第二活性位点，进而提高催化剂性能。本文对促

剂以及 MgO 载体的研究为实现低温低压合成氨提供了一种新思路，为降低合成氨过程碳排放或匹配“可再生能源制氢-合成氨”过程的新型工业氨合成设备提供了一种新型催化剂。

参考文献

- [1] Wan Y, Xu J, Lv R. Heterogeneous electrocatalysts design for nitrogen reduction reaction under ambient conditions[J]. *Materials Today*, 2019, 27: 69-90.
- [2] Montoya J H, Tsai C, Vojvodic A, et al. The challenge of electrochemical ammonia synthesis: A new perspective on the role of nitrogen scaling relations[J]. *ChemSusChem*, 2015, 8(13): 2180-2186.
- [3] Liu H. Ammonia synthesis catalyst 100 years: Practice, enlightenment and challenge[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2014, 35(10): 1619-1640.
- [4] Wang J, Chen S, Li Z, et al. Recent advances in electrochemical synthesis of ammonia through nitrogen reduction under ambient conditions[J]. *ChemElectroChem*, 2020, 7(5): 1067-1079.
- [5] Giddey S, Badwal S P S, Munnings C, et al. Ammonia as a renewable energy transportation media[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, 5(11): 10231-10239.
- [6] Erisman J W, Sutton M A, Galloway J, et al. How a century of ammonia synthesis changed the world[J]. *Nature Geoscience*, 2008, 1(10): 636.
- [7] Perathoner S, Centi G. CO₂ recycling: A key strategy to introduce green energy in the chemical production chain[J]. *ChemSusChem*, 2014, 7(5): 1274-1282.
- [8] Bielawa H, Hinrichsen O, Birkner A, et al. The ammonia-synthesis catalyst of the next generation: Barium-promoted oxide-supported ruthenium[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2001, 40(6): 1061-1063.
- [9] Schlögl R. Catalytic synthesis of ammonia—a “never-ending story”?[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2003, 42(18): 2004-2008.
- [10] Marnellos G, Stoukides M. Ammonia synthesis at atmospheric pressure[J]. *Science*, 1998, 282(5386): 98-100.
- [11] 赵晏强, 李小春, 白冰, 等. 中国合成氨工业 CO₂ 排放现状及点源分布特征分析[J]. *环境污染与防治*, 2011, 33 (10): 101-105.
- [12] 刘化章. 关注合成氨工业的节能减排—新型高效催化剂的应用[J]. *化工进展*, 2009, 28:406.

- [13] 刘化章. 合成氨工业节能减排的分析[J]. 化工进展, 2011, 30(6): 1147-1157.
- [14] Hellman A, Honkala K, Remediakis I N, et al. Insights into ammonia synthesis from first-principles[J]. Surface Science, 2006, 600 (18): 4264-4268.
- [15] 杨晓龙, 胡斌, 夏春谷, 等. 钨基氨合成催化剂作用机理及氧化物体系研究[J]. 工业催化, 2010, 18 (3): 5-16.
- [16] Tour R. The direct synthetic ammonia process[J]. Industrial & Engineering Chemistry, 1920, 12(9): 844-852.
- [17] Jacobsen C J, Dahl S, Clausen B S, et al. Catalyst design by interpolation in the periodic table: Bimetallic ammonia synthesis catalysts[J]. Journal of the American Chemical Society, 2001, 123(34): 8404-8405.
- [18] Kojima R, Aika K. Cobalt molybdenum bimetallic nitride catalysts for ammonia synthesis: Part 1. Preparation and characterization[J]. Applied Catalysis A: General, 2001, 215(1-2): 149-160.
- [19] Kojima R, Aika K. Cobalt molybdenum bimetallic nitride catalysts for ammonia synthesis: Part 2. Kinetic study[J]. Applied Catalysis A: General, 2001, 218(1-2): 121-128.
- [20] Kojima R, Aika K. Cobalt molybdenum bimetallic nitride catalysts for ammonia synthesis: Part 3. Reactant gas treatment[J]. Applied Catalysis A: General, 2001, 219(1-2): 157-170.
- [21] Tsuji Y, Kitano M, Kishida K, et al. Ammonia synthesis over Co-Mo alloy nanoparticle catalyst prepared via sodium naphthalenide-driven reduction[J]. Chemical Communications, 2016, 52(100): 14369-14372.
- [22] Kowalczyk Z, Jodzis S, Sentek J. Studies on kinetics of ammonia synthesis over ruthenium catalyst supported on active carbon[J]. Applied Catalysis A: General, 1996, 138 (1): 83-91.
- [23] Burda C, Chen X, Narayanan R, et al. Chemistry and properties of nanocrystals of different shapes[J]. Chemical Reviews, 2005, 105(4): 1025-1102.
- [24] Harding C, Habibpour V, Kunz S, et al. Control and manipulation of gold nanocatalysis: Effects of metal oxide support thickness and composition[J]. Journal of the American Chemical Society, 2009, 131(2): 538-548.

- [25] 郑晓玲, 魏可镁. 第二代氨合成催化体系-钌系氨合成催化剂及其工业应用[J]. 化学进展, 2001, 13(06): 472.
- [26] Skúlason E, Bligaard T, Gudmundsdóttir S, et al. A theoretical evaluation of possible transition metal electro-catalysts for N_2 reduction[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2012, 14(3): 1235-1245.
- [27] Nielsen A, Kjaer J, Hansen B. Rate equation and mechanism of ammonia synthesis at industrial conditions[J]. Journal of Catalysis, 1964, 3(1): 68-79.
- [28] Shipman M A, Symes M D. Recent progress towards the electrosynthesis of ammonia from sustainable resources[J]. Catalysis Today, 2017, 286: 57-68.
- [29] Singh A R, Rohr B A, Schwalbe J A, et al. Electrochemical ammonia synthesis-the selectivity challenge[J]. ACS Catalysis, 2016, 7(1): 706-709.
- [30] Suryanto B H R, Du H-L, Wang D, et al. Challenges and prospects in the catalysis of electroreduction of nitrogen to ammonia[J]. Nature Catalysis, 2019, 2(4): 290-296.
- [31] Kyriakou V, Garagounis I, Vasileiou E, et al. Progress in the electrochemical synthesis of ammonia[J]. Catalysis Today, 2017, 286: 2-13.
- [32] Carreon M L. Plasma catalytic ammonia synthesis: state of the art and future directions[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2019, 52(48): 1361-1402.
- [33] Brown D E, Edmonds T, Joyner R W, et al. The genesis and development of the commercial BP doubly promoted catalyst for ammonia synthesis[J]. Catalysis Letters, 2014, 144(4): 545-552.
- [34] Zeng H S, Hihara T, Inazu K, et al. Effect of methanation of active carbon support on the barium-promoted ruthenium catalyst for ammonia synthesis[J]. Catalysis Letters, 2001, 76 (3-4): 193-199.
- [35] Dahl S, Törnqvist E, Chorkendorff I. Dissociative adsorption of N_2 on Ru (0001): a surface reaction totally dominated by steps[J]. Journal of Catalysis, 2000, 192(2): 381-390.
- [36] Dahl S, Sehested J, Jacobsen C J H, et al. Surface science based microkinetic analysis of ammonia synthesis over ruthenium catalysts[J]. Journal of Catalysis, 2000, 192(2): 391-399.

- [37] Rosowski F, Hinrichsen O, Muhler M, et al. The temperature-programmed desorption of N_2 from a Ru/MgO catalyst used for ammonia synthesis[J]. Catalysis Letters, 1996, 36(34): 229-235.
- [38] Jacobsen C J H, Dahl S, Hansen P L, et al. Structure sensitivity of supported ruthenium catalysts for ammonia synthesis[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2000, 163(1-2): 19-26.
- [39] Wang S, Ichihara F, Pang H, et al. Nitrogen fixation reaction derived from nanostructured catalytic materials[J]. Advanced Functional Materials, 2018, 28(50): 309-334.
- [40] Wang Z, Li Y, Yu H, et al. Ambient electrochemical synthesis of ammonia from nitrogen and water catalyzed by flower - like gold microstructures[J]. ChemSusChem, 2018, 11(19): 3480-3485.
- [41] Tang Y, Kobayashi Y, Masuda N, et al. Metal-dependent support effects of oxyhydridesupported Ru, Fe, Co catalysts for ammonia synthesis[J]. Advanced Energy Materials, 2018, 8(36): 72-81.
- [42] Yao Y, Wang H, Yuan X-Z, et al. Electrochemical nitrogen reduction reaction on ruthenium[J]. ACS Energy Letters, 2019, 4(6): 1336–1341.
- [43] Liu Q L, Wang S N, Chen G L, et al. Activating graphyne nanosheet via sp-hybridized boron modulation for electrochemical nitrogen fixation[J]. Inorganic Chemistry, 2019, 58(17): 11843-11849.
- [44] Qiu J-Z, Hu J, Lan J, et al. Pure siliceous zeolite-supported Ru single-atom active sites for ammonia synthesis[J]. Chemistry of Materials, 2019, 31(22): 9413-9421.
- [45] Spencer N D, Schoonmaker R C, Somorjai G A. Iron single crystals as ammonia synthesis catalysts: effect of surface structure on catalyst activity[J]. Journal of Catalysis, 1982, 74(1):129-135.
- [46] Fernández C, Pezzotta C, Gaigneaux E M, et al. Disclosing the synergistic mechanism in the catalytic activity of different-sized Ru nanoparticles for ammonia synthesis at mild reaction conditions[J]. Catalysis Today, 2015, 251: 88-95.
- [47] Hansen T W, Wagner J B, Hansen P L, et al. Atomic-resolution in situ

- p>transmission electron microscopy of a promoter of a heterogeneous catalyst[J]. Science, 2001, 294(5546): 1508-1510.
- [48] Fernández C, Sassoie C, Debecker D P, et al. Effect of the size and distribution of supported Ru nanoparticles on their activity in ammonia synthesis under mild reaction conditions[J]. Applied Catalysis A: General, 2014, 474: 194-202.
- [49] Guraya M, Sprenger S, Rarog-Pilecka W, et al. The effect of promoters on the electronic structure of ruthenium catalysts supported on carbon[J]. Applied Surface Science, 2004, 238(1-4): 77-81.
- [50] Shi W, Liu X, Zeng J, et al. Gas-solid catalytic reactions over ruthenium-based catalysts[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2016, 37(8): 1181-1192.
- [51] Davis R J. New perspectives on basic zeolites as catalysts and catalyst supports[J]. Journal of Catalysis, 2003, 216(1-2): 396-405.
- [52] Jianping Guo, Ping Chen. Catalyst: NH₃ as an energy carrier[J]., Chem, 2017, 3(5): 709-712.
- [53] Puspitasari P, Yahya N. Development of ammonia synthesis[C]. 2011 National Postgraduate Conference, 2011: 1-4.
- [54] Cherkasov N, Ibhadon A, Fitzpatrick P. A review of the existing and alternative methods for greener nitrogen fixation[J]. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 2015, 90: 24-33.
- [55] Kobozev N. A theory of the formation of catalytically active" ensembles" on surfaces[J]. Acta Physicochem USSR, 1938, 9: 805.
- [56] Dumesic J, Topsoe H, Boudart M. Surface, catalytic and magnetic properties of small iron particles: III. Nitrogen induced surface reconstruction[J]. Journal of Catalysis, 1975, 37(3): 513-522.
- [57] Rosowski F, Hornung A, Hinrichsen O, et al. Ruthenium catalysts for ammonia synthesis at high pressures: preparation, characterization, and power-law kinetics[J]. Applied Catalysis A: General, 1997, 151(2): 443-460.
- [58] Colmenares F, Meléndez S. Theoretical study of the Ru+N₂ molecular interaction[J]. Chemical physics letters, 2003, 380(3-4): 292-297.
- [59] Szmigiel D, Bielawa H, Kurtz M, et al. The kinetics of ammonia synthesis over

- rutheniumbased catalysts: The role of barium and cesium[J]. Journal of Catalysis, 2002, 205(1): 205-212.
- [60] Rossetti I, Pernicone N, Forni L. Promoters effect in Ru/C ammonia synthesis catalyst[J]. Applied Catalysis A: General, 2001, 208(1-2): 271-278.
- [61] Chen H B, Lin J D, Cai Y, et al. Novel multi-walled nanotubes-supported and alkalipromoted Ru catalysts for ammonia synthesis under atmospheric pressure[J]. Applied Surface Science, 2001, 180(3-4): 328-335.
- [62] Travis A S. The synthetic nitrogen industry in World War I: Its emergence and expansion[M]. Springer, 2015.
- [63] Almquist J A, Crittenden E D. A study of pure-iron and promoted-iron catalysts for ammonia synthesis[J]. Ind. Eng. Chem. 1926, 18(12): 1307-1309.
- [64] Bridger G L, Pole G R, Beinlich A W. Production and performance of ammonia-synthesis catalyst[J]. Chem Eng Progr, 1947, 43(6):291.
- [65] 刘化章, 李小年. 铁催化剂母体相组成的研究和 FeO 基氨合成催化剂的发现 [J]. 中国科学(B 辑), 1995, 25 (1): 1-6.
- [66] Czekajło Ł, Lendzion-Bieluń Z. Wustite based iron-cobalt catalyst for ammonia synthesis[J]. Catalysis Today, 2017, 286:114-117.
- [67] Pelka R. A method of determining nanoparticle size distribution in iron ammonia synthesis catalyst by measuring mass changes during the nitriding process[J]. Catalysis Today, 2017, 286:118-123.
- [68] Zhu Y F, Li X N, Ji D C, et al. Study on the carbon-methanation and catalytic activity of Ru/AC for ammonia synthesis[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2004, 12(3): 384-387.
- [69] Aika K-i, Hon H, Ozaki A, Activation of nitrogen by alkali metal promoted transition metal I. ammonia synthesis over ruthenium promoted by alkali metal[J]. Journal of Catalysis, 1972, 27 (3): 80-83.
- [70] BP CO LTD. Catalyst and process for the production of ammonia, UK, GB2087746[P]. 1982-06-03.
- [71] BP CO LTD. Preparing ammonia synthesis catalysts, UK,GB2034194[P]. 1980-06-04.

- [72] BP CO LTD. Catalyst for the production of ammonia, UK, GB2033776[P]. 1980-05-29.
- [73] Green M J. Preparation of formamides, UK, AU2041983[P]. 1984-05-03.
- [74] Li Y, Pan C, Han W, et al. An efficient route for the preparation of activated carbon supported ruthenium catalysts with high performance for ammonia synthesis[J]. *Catalysis Today*, 2011, 174(1):97-105.
- [75] Kołodyńska D, Krukowska J, Thomas P. Comparison of sorption and desorption studies of heavy metal ions from biochar and commercial active carbon[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 307: 353-363.
- [76] Lee J, Kim J, Hyeon T. Recent progress in the synthesis of porous carbon materials[J]. *Advanced Materials*, 2006, 18(16): 2073-2094.
- [77] Liang C, Wei Z, Xin Q, et al. Ammonia-treated activated carbon as support of Ru-Ba catalyst for ammonia synthesis[J]. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 2004, 83(1): 39-45.
- [78] Lin B, Qi Y, Guo Y, et al. Effect of potassium precursors on the thermal stability of promoted Ru/carbon catalysts for ammonia synthesis[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2015, 5(5): 2829-2838.
- [79] Forni L, Molinari D, Rossetti I, et al. Carbon-supported promoted Ru catalyst for ammonia synthesis[J]. *Applied Catalysis A: General*, 1999, 185(2): 269-275.
- [80] Zhou C H, Zhu Y F, Liu H Z. Effect of samarium on methanation resistance of activated carbon supported ruthenium catalyst for ammonia synthesis[J]. *Journal of Rare Earths*, 2010, 28(4): 552-555.
- [81] Wang X, Ni J, Lin B, et al. Highly efficient Ru/MgO-CeO₂ catalyst for ammonia synthesis[J]. *Catalysis Communications*, 2010, 12(4): 251-254.
- [82] Saito M, Itoh M, Iwamoto J, et al. Synergistic effect of MgO and CeO₂ as a support for ruthenium catalysts in ammonia synthesis[J]. *Catalysis Letters*, 2006, 106(3-4): 107-110.
- [83] Luo X, Wang R, Ni J, et al. Effect of La₂O₃ on Ru/CeO₂-La₂O₃ catalyst for ammonia synthesis[J]. *Catalysis Letters*, 2009, 133(3-4): 382.
- [84] Kadowaki Y, Aika K. Promoter effect of Sm₂O₃ on Ru/Al₂O₃ in ammonia

- synthesis[J]. *Journal of Catalysis*, 1996, 161(1): 178-185.
- [85] 张新波, 李小年, 霍超, 等. 氧化铝负载钌基氨合成催化剂的制备条件及载体改性[J]. *催化学报*, 2002, 23 (3): 207-213.
- [86] Yutong Gong, Hongchen Li, Can Li, et al. Insight into rare-earth-incorporated catalysts: The chance for a more efficient ammonia synthesis[J]. *Journal of Advanced Ceramics*, 2022, 11(10): 1499–1529.
- [87] 柴海芳, 韩文锋, 朱虹, 等. 氯对钌基氨合成催化剂的影响[J], *化学进展*, 2006, 18(10): 1262-1269.
- [88] Lin B, Wang R, Lin J, Ni J, et al. Effect of chlorine on the chemisorptive properties and ammonia synthesis activity of alumina-supported Ru catalysts[J]. *Catalysis Letters*, 2011, 141 (10): 1557-1568.
- [89] Rossetti I, Forni L. Effect of Ru loading and of Ru precursor in Ru/C catalysts for ammonia synthesis[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2005, 282(1-2): 315-320.
- [90] Inoue Y, Kitano M, Kishida K, et al. Efficient and stable ammonia synthesis by self-organized flat Ru nanoparticles on calcium amide[J]. *ACS Catalysis*, 2016, 6(11): 7577-7584.
- [91] Hinrichsen O, Rosowski F, Hornung A, et al. The kinetics of ammonia synthesis over Ru-based catalysts: The dissociative chemisorption and associative desorption of N_2 [J]. *Journal of Catalysis*, 1997, 165(1): 33-44.
- [92] Murata S, Aika K-i. Preparation and characterization of chlorine-free ruthenium catalysts and the promoter effect in ammonia synthesis: an alumina-supported ruthenium catalyst[J]. *Journal of Catalysis*, 1992, 136 (1): 110-117.
- [93] Rossetti I, Pernicone N, Forni L. Graphitised carbon as support for Ru/C ammonia synthesis catalyst[J]. *Catalysis Today*, 2005, 102-103: 219-224.
- [94] Ma Y, Lan G, Wang X, et al. Effect of nitrogen co-doping with ruthenium on the catalytic performance of Ba/Ru–N-MC catalysts for ammonia synthesis[J]. *RSC Advances*, 2019, 9(38): 22045-22052.
- [95] Zhu Y, Li X, Zhou C, Gao D, et al. Study on chemisorption and desorption of hydrogen and nitrogen on Ru-based ammonia synthesis catalyst [J]. *Chinese J.Chem Eng*, 2003, 11 (1): 15-18.

- [96] Ni J, Wang R, Lin J, Wei K, Ruthenium ammonium chloride as a precursor for the preparation of high activity catalysts for ammonia synthesis[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2009, 30 (3): 185-190.
- [97] Chen H-B, Lin J-D, Cai Y, et al. Novel multi-walled nanotubes-supported and alkali-promoted Ru catalysts for ammonia synthesis under atmospheric pressure[J]. Applied Surface Science, 2001, 180 (3-4): 328-335.
- [98] Li Z, Ammonia Synthesis on graphitic-nanofilament supported Ru catalysts[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2004, 211 (1-2): 103-109.
- [99] Xu Q-C, Lin J-D, Fu X-Z, et al. Effects of solvent stabilizer in the preparation of highly active potassium-promoted Ru/MgO catalysts for ammonia synthesis[J]. Catalysis Communications, 2008, 9(6): 1214-1218.
- [100] McClaine B. Isotopic Transient kinetic analysis of Cs-promoted Ru/MgO during ammonia synthesis[J]. Journal of Catalysis, 2002, 210 (2): 387-396.
- [101] Kadowaki Y, Aika K-i. Promoter effect of Sm_2O_3 on $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ in ammonia synthesis[J]. Journal of Catalysis, 1996, 161 (174): 178-185.
- [102] Forni L, Molinari D, Rossetti I, et al. Carbon-supported promoted Ru catalyst for ammonia synthesis[J]. Applied Catalysis A: General, 1999, 185: 269-275.
- [103] Rossetti I, Pernicone N, Forni L. Promoters effect in Ru/C ammonia synthesis catalyst[J]. Applied Catalysis A: General, 2001, 208: 271-278.
- [104] Jafari A, Saadatjou N, Sahebdehfar S. Influence of chemical treatments of activated carbon support on the performance and deactivation behavior of promoted Ru catalyst in ammonia synthesis[J]. Int J Hydrogen Energ, 2015, 40 (9): 3659-3671.
- [105] Zhou Y, Lan G, Zhou B, et al. Effect of pore structure of mesoporous carbon on its supported Ru catalysts for ammonia synthesis[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2013, 34(7): 1395-1401.
- [106] Kowalczyk Z, Krukowski M, Raróg-Pilecka W, et al. Carbon-based ruthenium catalyst for ammonia synthesis role of the barium and caesium promoters and carbon support[J]. Applied Catalysis A: General, 2003, 248(1-2): 67-73.
- [107] Song Z, Cai A, Hanson J C, et al. Structure and reactivity of Ru nanoparticles

- p supported on modified graphite surfaces: A study of the model catalysts for ammonia synthesis[J].
- Journal of the American Chemical Society*
- , 2004, 126: 8576-8584.
- [108] Figueiredo J L, Pereira M F R. The role of surface chemistry in catalysis with carbons[J]. *Catalysis Today*, 2010, 150(1-2): 2-7.
- [109] Gong B, Wang R, Lin B, et al. Preparation of carbon nanotubes (CNTs)-cordierite monoliths by catalytic chemical vapor deposition as catalyst supports for ammonia synthesis[J]. *Catalysis Letters*, 2007, 122(3-4): 287-294.
- [110] Baranowska K, Okal J. Bimetallic Ru-Re/ γ -Al₂O₃ catalysts for the catalytic combustion of propane: Effect of the Re addition[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2015, 499: 158-167.
- [111] Lin J, Zhang L, Wang Z, et al. The effect of Ag as a promoter for Ru/CeO₂ catalysts in ammonia synthesis[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2013, 366: 375-379.
- [112] Aika K-i, Takano T, Murata S, Preparation and characterization of chlorine-free ruthenium catalysts and the promoter effect in ammonia synthesis.:3.A magnesia supported ruthenium catalyst[J]. *Journal of Catalysis*, 1992, 136 (1): 126-140.
- [113] Seetharamulu P, Kumar V S, Padmasri A, et al. A highly active nano-Ru catalyst supported on novel Mg–Al hydrotalcite precursor for the synthesis of ammonia[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2007, 263(1-2): 253-258.
- [114] Iwamoto J, Itoh M, Kajita Y, et al. Ammonia synthesis on magnesia supported ruthenium catalysts with mesoporous structure[J]. *Catalysis Communications*, 2007, 8(6): 941-944.
- [115] Zhang L, Lin J, Ni J, et al. Highly efficient Ru/Sm₂O₃-CeO₂ catalyst for ammonia synthesis[J]. *Catalysis Communications*, 2011, 15(1): 23-26.
- [116] Ma Z, Zhao S, Pei X, 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.
- [117] Ma Z, Xiong X, Song C, et al. Electronic metal–support interactions enhance the ammonia synthesis activity over ruthenium supported on Zr-modified CeO₂

- catalysts[J]. RSC Advances, 2016, 6(56): 51106-51110.
- [118] 林建新, 张留明, 王自庆, 等. 助剂对 Ru/CeO₂ 催化剂的表面性质及氨合成性能的影响[J]. 燃料化学学报, 2012, 40(7): 848-854.
- [119] Seetharamulu P, Siva Kumar V, Padmasri A H, et al. A highly active nano-Ru catalyst supported on novel Mg–Al hydrotalcite precursor for the synthesis of ammonia[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2007, 263 (1-2): 253-258.
- [120] Lin B, Guo Y, Cao C, et al. Carbon support surface effects in the catalytic performance of Ba-promoted Ru catalyst for ammonia synthesis[J]. Catalysis Today, 2018, 316(15): 230-236.
- [121] Huo C, Xia Q-H. Efficient La–Ba–MgO supported Ru catalysts for ammonia synthesis[J]. Catalysis Letters, 2011, 141 (9): 1275-1281.
- [122] Larichev Y V. Effect of Cs⁺ promoter in Ru/MgO catalysts[J]. J Phys Chem C, 2011, 115 (3): 631-635.
- [123] Yaejun Baik, Minjae Kwen, Kyungho Lee, et al. Splitting of hydrogen atoms into proton–electron pairs at BaO–Ru interfaces for promoting ammonia synthesis under mild conditions[J]. Journal of the American Chemical Society, 2024, 146(10): 6409-7116.

攻读硕士期间发表的论文和专利

一、论文

1. Linlin Xiang¹, **Shunsheng Wang**¹ (Co-first author), Long Kuai*, Superior single-atom Pt/TiO₂ mesoporous microspheres via microdrops-confined pyrolysis/deposition for low-temperature CO oxidation, *Micropor. Mesopor. Mater.* **2024**, 362, 112809.
2. Li Liu, Ting Huang, Xiaoliang Yang, Shoujie Liu, **Shunsheng Wang**, Linlin Xiang, Gongming Wang* and Long Kuai*, Microdrop-confined synthesis and regulation of porous hollow Ir-based catalysts for the mass transfer-enhanced electrolysis of pure water, *Sci. Bull.* **2024**, 69, 1081-1090.
3. **Shunsheng Wang**, Xiaoliang Yang, Qishuai Zhu, and Long Kuai*, (2 nm-Ru_{NPs} Core)@(Subnano-BaCsO_x Layer): A Superior NH₃ Synthesis Sites on MgO, To be submitted.

二、专利

1. 蒯龙、**汪顺生**、陈昌雨、朱其帅, “一种花状原子级 Ru/MgO 高效合成氨催化剂及其制备方法”, 授权, 2024-05-10, 发明, 专利号: ZL 202310739970

三、获奖情况

1. 刘丽、陶庆妹、**汪顺生**, 第十届“挑战杯·华安证券”安徽省大学生课外学术科技作品竞赛, 省级二等奖
2. **汪顺生**、朱其帅, 安徽工程大学专利大赛优秀奖

致谢

时间如白驹过隙，转瞬即逝。回首研究生阶段学习之旅，仿佛昨日，却已历经漫漫征程。在这段时间里，我经历了无数的挑战和收获，感受到了成长和进步的喜悦。在即将完成学业之际，我想借此机会向所有曾经给予我支持和帮助的人表达感谢和祝福。

首先，我要衷心感谢我的研究生导师蒯龙老师。在整个读研期间，蒯龙老师给予了我悉心指导和无私支持。您的学识渊博、耐心细致的指导使我受益匪浅，您对我的鼓励和信任是我前进的动力。在研究过程中，您不仅给予了我充分的学术自由，还在关键时刻给予了及时的指导和帮助，使我得以顺利完成论文。更重要的是，在您身上，我学到了追求卓越、坚持不懈的品质，这将是我人生道路上宝贵的财富。在此衷心感谢您对我的教导和指引。

同时，要感谢实验室的小伙伴们，感谢宋娇娇、项琳琳、刘丽师姐在科研工作中给予我的指导和帮助，感谢朱其帅、许雯丽、傅锦杰、沈岁豹、乔巧等师弟师妹以及杨晓良老师在共同学习中给予的帮助。感谢室友邓光宇、花志雄、沈业鑫在三年同寝生活中给予的帮助。

另外，特别感谢我的未婚妻宋悦，很幸运能在刚开学的秋天里遇见她。感谢她在三年读研期间对我的支持和鼓励，给我紧张忙碌的科研生活增添了诸多欢乐。

在这里，我要向我的父母表示最诚挚的感谢。感谢父母的养育之恩和无私关爱，感谢父母这么多年以来一直给予的默默付出和支持。正是因为有他们，我才能没有后顾之忧的全身心投入学习。

最后，向那些一直关心我的亲人和朋友们表示真诚的感谢。

汪顺生

2024年5月