

Ni-Mg-Al 类水滑石衍生镍基催化剂的 制备及其氨分解性能

连敏丽, 苏佳欣, 黄鸿杨, 嵇玉寅, 邓海帆, 张 彤, 陈崇启, 李达林

(福州大学 化工学院, 化肥催化剂国家工程研究中心, 福州 350002)

摘 要: 氨分解作为一种很有前景的现场制氢技术, 关键在于开发出廉价、高性能的催化剂。本研究通过共沉淀法合成系列 $\text{Ni}_x\text{Mg}_{75-x}\text{Al}_{25}$ 类水滑石化合物(HTlc)作为前驱体, 经过焙烧和还原处理制备负载型高分散 Ni/Mg(Al)O 催化剂并用于氨分解制氢, 采用不同研究手段对样品进行了表征, 考察了 Ni 含量和氨还原对催化性能的影响。结果显示, HTlc 前驱体经过焙烧分解形成 Mg(Ni, Al)O 固溶体, Ni 物种与载体之间存在较强的相互作用, 经 750 °C 氨还原得到高分散 Ni 金属纳米颗粒, 其平均晶粒尺寸为 5.9~7.7 nm。质谱分析表明, 氨还原过程中无氮氧化物(NO_x)生成, 同时 750 °C 氨还原与氢还原催化剂的活性相当, 说明氨是一种合适的还原气。催化剂活性随着 Ni 含量和还原温度升高而增加。其中, 750 °C 氨还原 $\text{Ni}_{20}\text{Mg}_{55}\text{Al}_{25}$ 催化剂在 $30000 \text{ mL} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 、600 °C 下的氨转化率为 98%, 且在 100 h 反应过程中转化率保持不变, Ni 金属无明显烧结现象, 催化剂表现出良好的活性、稳定性和抗烧结性能。

关 键 词: 制氢; 氨分解; 镍催化剂; 类水滑石化合物

中图分类号: O643 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2025)01-0053-08

Supported Ni Catalysts from Ni-Mg-Al Hydrotalcite-like Compounds: Preparation and Catalytic Performance for Ammonia Decomposition

LIAN Minli, SU Jiaxin, HUANG Hongyang, JI Yuyin, DENG Haifan,
ZHANG Tong, CHEN Chongqi, LI Dalin

(National Engineering Research Center of Chemical Fertilizer Catalyst, College of Chemical Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350002, China)

Abstract: Ammonia decomposition is a promising approach for on-site hydrogen generation for fuel cells, and the development of a cost-effective and efficient catalyst is highly desired. In this study, a series of $\text{Ni}_x\text{Mg}_{75-x}\text{Al}_{25}$ hydrotalcite-like compounds (HTlc) with different Ni contents were synthesized by co-precipitation, followed by calcination and reduction treatments. Influences of Ni content and ammonia reduction on the catalytic performance for ammonia decomposition were investigated. The characterization results of the as-prepared samples showed that HTlc was decomposed into Mg(Ni, Al)O solid solution by calcination, which displayed a strong interaction between Ni species and support, while upon reduction with ammonia at 750 °C, well-dispersed Ni metal nanoparticles with an average crystallite size range of 5.9–7.7 nm were formed. No nitrogen oxides (NO_x) were produced during the

收稿日期: 2024-03-22; 收到修改稿日期: 2024-07-19; 网络出版日期: 2024-07-26

基金项目: 国家重点研发计划(2022YFB4002401); 国家自然科学基金(22378070)

National Key R&D Program of China (2022YFB4002401); National Natural Science Foundation of China (22378070)

作者简介: 连敏丽(1999–), 女, 硕士研究生. E-mail: 975216049@qq.com

LIAN Minli (1999–), female, Master candidate. E-mail: 975216049@qq.com

通信作者: 李达林, 研究员. E-mail: dalinli@fzu.edu.cn

LI Dalin, professor. E-mail: dalinli@fzu.edu.cn

NH₃ reduction process as indicated by mass spectrometry analysis, and the catalyst reduced with ammonia showed comparable activity with that reduced with hydrogen, suggesting that ammonia can be used as a reductant gas. The catalyst activity increased with the increase of Ni content and reduction temperature. Among the catalysts, the Ni₂₀Mg₅₅Al₂₅ catalyst reduced with ammonia at 750 °C showed the best activity, which afforded 98% ammonia conversion at 600 °C at a space velocity of 30000 mL·g_{cat}⁻¹·h⁻¹, and no evident deactivation was observed during a 100 h test, demonstrating good activity, stability, and sintering resistance.

Key words: hydrogen production; ammonia decomposition; nickel catalyst; hydrotalcite-like compound

由于化石能源的日益匮乏及其引起的环境污染问题逐渐加剧,绿色氢能源的开发和利用受到了广泛关注。氨(NH₃)作为一种储氢介质,具有氢含量高、无 CO_x 排放、易储运等特点,很适合于分布式、移动式现场制氢^[1-4]。目前氨分解催化剂主要有贵金属^[5-7]、过渡金属^[8-11]、双金属^[12-15]、氮化物、碳化物^[16-18]等。其中,钎催化剂具有最好的低温活性,但是贵金属的稀缺性和高昂成本使其难以大规模生产应用。镍催化剂是活性最好的非贵金属催化剂,具有良好的工业应用前景^[19],有望替代贵金属催化剂。

类水滑石化合物(Hydrotalcite-like compounds, HTlc)是一种结构可调的层状双金属氢氧化物,其化学通式为[M²⁺_{1-x}M³⁺_x(OH)₂](Aⁿ⁻)_{x/n}·mH₂O^[20]。HTlc通过热分解可得到热稳定性好、晶粒尺寸小、比表面积大的复合金属氧化物,经过适当还原可得到分散性较高的金属纳米颗粒,其对很多催化反应表现出优异的催化性能^[21-24]。如 Deng 等^[25]采用 5% H₂/Ar 在 500 °C 还原 Ni-Ca-Al HTlc 得到 CaAlO_x 负载镍金属颗粒(4.7 nm),在 6000 mL·g_{cat}⁻¹·h⁻¹、550 °C 条件下的氨转化率可达 99%。Sato 等^[26]采用 Ni-Mg-Al HTlc 衍生复合金属氧化物在 850 °C、H₂ 气氛下还原制得 Ni 催化剂,当 Mg:Al 摩尔比为 6:1 时催化剂的氨分解活性最好,在 30000 mL·g_{cat}⁻¹·h⁻¹、550 °C 条件下的氨转化率为 48%。

鉴于实际应用中用氢气还原催化剂时需要额外储备氢气,而氨是原料气,以氨作为还原气具有更好的实用性和可操作性。本工作通过共沉淀法合成系列 Ni_xMg_{75-x}Al₂₅ HTlc 作为前驱体,经过焙烧和氨还原处理制备负载型 Ni/Mg(Al)O 催化剂,结合多种表征技术和氨分解性能评价,考察 Ni 含量和氨还原条件对氨分解催化活性的影响。

1 实验方法

1.1 催化剂制备

采用共沉淀法合成 Ni_xMg_{75-x}Al₂₅ HTlc, x=5、10、

15、20、25(x%代表 Ni 摩尔百分数)。称取一定量的 Ni(NO₃)₂·6H₂O、Mg(NO₃)₂·6H₂O 和 Al(NO₃)₃·9H₂O 配制成混合溶液,逐滴加入至 Na₂CO₃ 溶液中并搅拌,同时滴加 NaOH 溶液维持溶液 pH=10.0±0.5。滴加完毕后,对所得悬浮液继续搅拌 1 h,室温下老化 24 h,经过滤、去离子水洗涤、干燥后,得到 HTlc 前驱体。再在 500 °C 空气气氛下焙烧前驱体 5 h,经研磨、压片、过筛得到 250~500 μm(30~60 目)颗粒。

1.2 催化剂表征

利用 Micrometrics ASAP 2020M 型全自动物理吸附仪测试氮气吸脱附曲线,在 250 °C 下真空脱气 2 h,在 -196 °C 下进行氮气吸附脱附,通过 Brunauer-Emmett-Teller(BET)法计算比表面积,通过 Barrett-Joyner-Halenda(BJH)法计算孔容和孔径。利用 χ²Pertpro 型粉末衍射仪测试 X 射线粉末衍射(XRD)谱图,采用 Co Kα 辐射源,入射波长为 0.1789 nm,电压为 40 kV,电流为 40 mA,扫描步长为 0.0167°,扫描范围为 2θ = 5°~100°。通过 S-4800 型场发射扫描电镜(SEM)观察前驱体形貌,电压为 5 kV,电流为 7 μA。利用 AutoChem2920 型全自动化学吸附仪进行氢气程序升温还原(H₂-TPR)和氨气程序升温还原(NH₃-TPR)。在 H₂-TPR 过程中,称取 100 mg 样品,在 Ar 气氛下升温至 500 °C 并吹扫 0.5 h,然后降温至 50 °C,在 10% H₂/Ar(30 mL·min⁻¹)气氛下升温至 950 °C,升温速率为 10 °C·min⁻¹,用热导检测器(TCD)检测 H₂ 信号。在 NH₃-TPR 过程中,氨气流速为 30 mL·min⁻¹,用质谱仪记录各种气体(包括 NH₃、N₂、H₂、H₂O)及可能生成的氮氧化物(如 N₂O、NO、NO₂)。利用 Tecnai G2 F30 型透射电镜(TEM)对还原催化剂的微观结构进行高角度环形暗场扫描透射电镜(HAADF-STEM)和能量色散 X 射线光谱(EDX)分析,并统计 Ni 金属粒径分布。

1.3 氨分解反应测试

采用常压固定床反应器评价催化剂的氨分解性能,由质量流量计控制气体流速。称取 50 mg 样品颗粒置于石英管(内径 5 mm)中,在纯 NH₃ 气氛下

(25 mL·min⁻¹)按程序升温至 750 °C 进行还原处理, 升温速率为 10 °C·min⁻¹, 保持 30 min, 然后降温至 350 °C, 在 350~650 °C 温度区间内每隔 25 °C 测试氨分解活性, 每个温度点保持 12 min。通过在线气相色谱(GC-9790、TCD)分析反应器出口气体 NH₃ 和 N₂ 浓度。根据公式(1)计算氨转化率(X_{NH_3}):

$$X_{\text{NH}_3} = \frac{n(\text{NH}_3)_{\text{in}} - n(\text{NH}_3)_{\text{out}}}{n(\text{NH}_3)_{\text{in}}} \quad (1)$$

其中, $n(\text{NH}_3)_{\text{in}}$ 为入口气体 NH₃ 的物质的量, $n(\text{NH}_3)_{\text{out}}$ 为出口气体 NH₃ 的物质的量。

为考察氨还原温度的影响, 分别在 600、650、700、750、800 °C 对样品进行还原处理, 并在 750 °C 用氢气(25 mL·min⁻¹)进行还原比较。保持氨气流速(25 mL·min⁻¹)不变, 在催化剂质量为 50、150、300 mg, 对应空速 30000、10000、5000 mL·g_{cat}⁻¹·h⁻¹ 条件下测试催化活性。在 30000 mL·g_{cat}⁻¹·h⁻¹、600 °C 条件下测试催化剂的长期稳定性, 反应时间 100 h, 每隔 1 h 采集一次数据。

2 结果与讨论

2.1 前驱体表征

Ni_xMg_{75-x}Al₂₅ HTlc 前驱体的 XRD 谱图如图 1(A) 所示, 所有前驱体均显示出典型的 HTlc 特征衍射峰, 位于 $2\theta = 13.4^\circ$ 、 26.7° 、 40.6° 、 45.8° 、 54.3° 、 71.6° 、 73.2° 处的衍射峰分别对应于 HTlc(003)、(006)、(012)、(015)、(018)、(110)、(113) 晶面

(Mg₆Al₂CO₃(OH)₁₆·4H₂O, JCPDS 00-014-0191), 未观察到 Mg(OH)₂、Al(OH)₃、Ni(OH)₂ 的衍射峰, 表明所有金属离子均形成 HTlc。根据 HTlc 层状结构特点可以推测 Ni²⁺、Mg²⁺、Al³⁺ 均匀分散于类水镁石层板中。利用布拉格方程计算晶格参数 $a = 2d_{110}$ 和 $c = 3d_{003}$, 结果列于表 1, 其中 d_{110} 为层板内金属阳离子之间的平均距离, 与金属阳离子半径有关; d_{003} 为层板厚度和插层间距之和, 与层板正电荷数量和层间阴离子的性质及其取向有关^[27]。由于 Ni²⁺(0.069 nm) 和 Mg²⁺(0.072 nm) 的离子半径相近, Ni²⁺ 对 Mg²⁺ 的同构取代对参数 a 无显著影响。此外, 三价金属离子与二价金属离子的比例不变, 故参数 c 也无明显变化。图 1(B) 是 HTlc 前驱体的 SEM 照片, 可观察到典型的 HTlc 片状形貌。电感耦合等离子体(ICP)分析结果显示, Ni、Mg、Al 含量与理论值基本一致(表 1)。

2.2 焙烧样品表征

图 2(A) 是 Ni_xMg_{75-x}Al₂₅ 焙烧样品的 XRD 谱图。所有样品均显示出类似 MgO 的特征衍射峰。与 MgO 标准卡片(JCPDS 00-004-0829)相比, 这些衍射峰向高角度偏移。这是由于离子半径较小的 Ni²⁺(0.069 nm) 和 Al³⁺(0.0535 nm) 进入 MgO 晶格形成 Mg(Ni, Al)O 固溶体, 引起晶胞收缩。此外, Mg(Ni, Al)O 固溶体的衍射峰强度较弱, 结晶度较低, 这可归因于 Al³⁺ 晶格取代掺杂抑制了晶粒烧结长大。Mg(Ni, Al)O 固溶体的形成意味着 Ni²⁺ 物种仍保持高度分散状态。

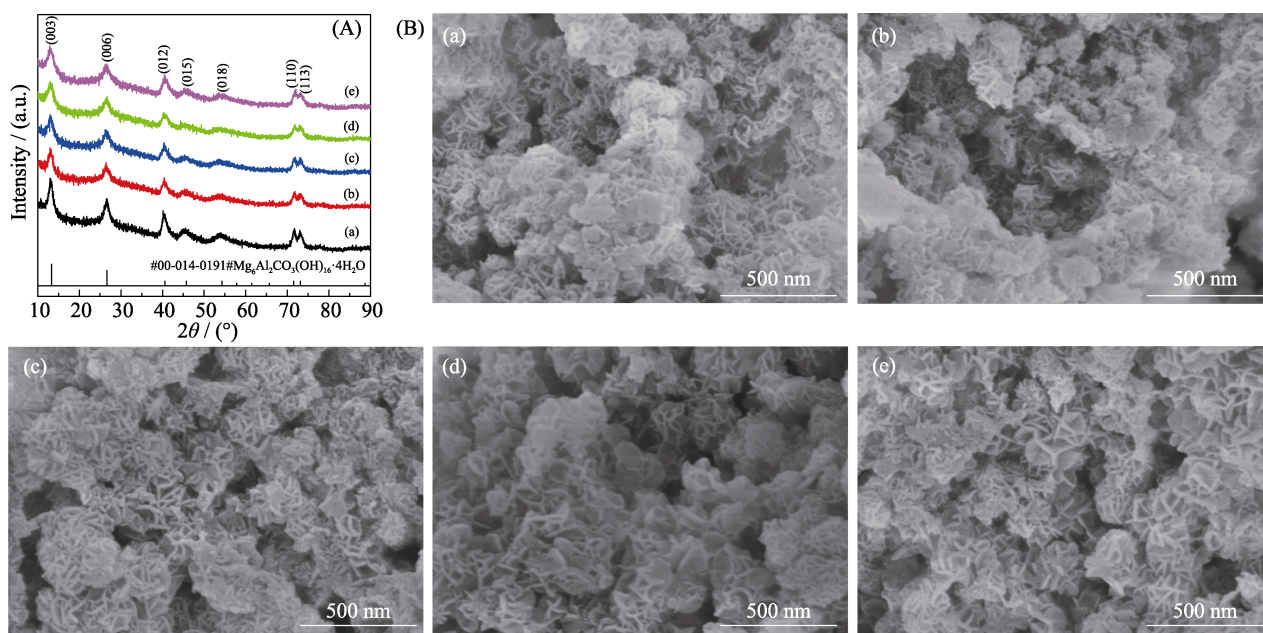


图 1 Ni_xMg_{75-x}Al₂₅ HTlc 前驱体的(A)XRD 谱图和(B)SEM 照片

Fig. 1 (A) XRD patterns and (B) SEM images of the as-synthesized Ni_xMg_{75-x}Al₂₅ HTlc precursors (a) Ni₅Mg₇₀Al₂₅-HTlc; (b) Ni₁₀Mg₆₅Al₂₅-HTlc; (c) Ni₁₅Mg₆₀Al₂₅-HTlc; (d) Ni₂₀Mg₅₅Al₂₅-HTlc; (e) Ni₂₅Mg₅₀Al₂₅-HTlc

表 1 $\text{Ni}_x\text{Mg}_{75-x}\text{Al}_{25}$ HTlc 前驱体的金属含量和晶格参数

Table 1 Metal contents and lattice parameters of the $\text{Ni}_x\text{Mg}_{75-x}\text{Al}_{25}$ HTlc precursors

Sample	Metal content/(%, in atom)			Lattice parameter/nm	
	Ni	Mg	Al	<i>a</i>	<i>c</i>
$\text{Ni}_5\text{Mg}_{70}\text{Al}_{25}$ -HTlc	5.5	68.1	26.4	0.306	2.344
$\text{Ni}_{10}\text{Mg}_{65}\text{Al}_{25}$ -HTlc	10.4	63.1	26.5	0.305	2.344
$\text{Ni}_{15}\text{Mg}_{60}\text{Al}_{25}$ -HTlc	15.9	58.4	25.7	0.306	2.344
$\text{Ni}_{20}\text{Mg}_{55}\text{Al}_{25}$ -HTlc	20.5	53.5	26.0	0.305	2.344
$\text{Ni}_{25}\text{Mg}_{50}\text{Al}_{25}$ -HTlc	25.6	48.9	25.5	0.305	2.347

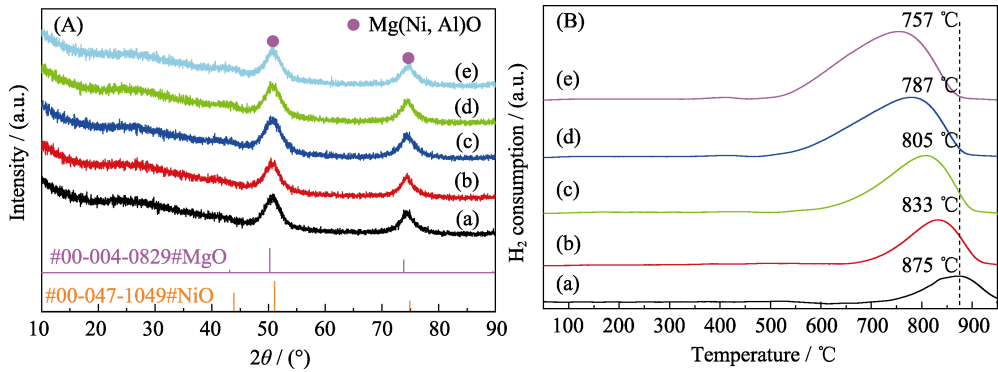


图 2 $\text{Ni}_x\text{Mg}_{75-x}\text{Al}_{25}$ 焙烧样品的(A)XRD 谱图和(B) H_2 -TPR 曲线
Fig. 2 (A) XRD patterns and (B) H_2 -TPR profiles of calcined $\text{Ni}_x\text{Mg}_{75-x}\text{Al}_{25}$
(a) $\text{Ni}_5\text{Mg}_{70}\text{Al}_{25}$; (b) $\text{Ni}_{10}\text{Mg}_{65}\text{Al}_{25}$; (c) $\text{Ni}_{15}\text{Mg}_{60}\text{Al}_{25}$; (d) $\text{Ni}_{20}\text{Mg}_{55}\text{Al}_{25}$; (e) $\text{Ni}_{25}\text{Mg}_{50}\text{Al}_{25}$

各样品的比表面积、孔容及孔径列于表 2。 N_2 吸脱附等温线为 IV 型等温线, 在 $p/p_0 = 0.5\sim 1.0$ 范围内出现 H3 型滞后环。所有样品均有较大的比表面积, 为 $173.0\sim 218.6\text{ m}^2\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$, 孔容为 $0.31\sim 0.45\text{ cm}^3\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$, 平均孔径为 $5.5\sim 7.5\text{ nm}$, 表明存在介孔结构。根据 XRD 结果和文献[28], Al^{3+} 晶格取代掺杂可以有效抑制 MgO 晶粒烧结, 从而增大比表面积。

为考察 Ni^{2+} 物种的还原行为及其与载体之间的相互作用, 对焙烧样品进行 H_2 -TPR 表征, 结果如图 2(B)所示。所有样品均出现一个 H_2 还原峰, 对应 $\text{Ni}^{2+}\rightarrow\text{Ni}^0$ 还原过程, 还原温度位于 $550\sim 900\text{ }^\circ\text{C}$, 远高于纯 NiO 的还原温度($250\sim 500\text{ }^\circ\text{C}$), 这归因于

$\text{Mg}(\text{Ni}, \text{Al})\text{O}$ 固溶体中 NiO 与 MgO 之间的强相互作用[26]。随着 Ni 含量增加, H_2 还原峰向低温偏移, 表明 Ni^{2+} 物种的还原性提高, 还原过程更容易进行。这是 Mg 含量减少导致 Ni 与 Mg 氧化物之间的相互作用减弱。

为考察 Ni^{2+} 物种的氨还原过程, 对 $\text{Ni}_{20}\text{Mg}_{55}\text{Al}_{25}$ 样品进行 NH_3 -TPR 表征, 并用质谱跟踪分析气体产物, 如图 3 所示。在整个 NH_3 -TPR 过程中仅检测到产物 N_2 、 H_2 和 H_2O 信号。当温度升至 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 左右时, NH_3 信号急剧下降, 而 H_2 和 N_2 信号骤升, 同时 H_2O 信号逐渐增强, 这表明 Ni^{2+} 物种开始还原为 Ni 金属, 同时催化氨分解反应。 Ni^{2+} 物种的还原过程可

表 2 焙烧样品的结构性质和还原催化剂中 Ni 金属晶粒尺寸

Table 2 Textural properties of the calcined samples and crystallite size of Ni metal in the reduced catalysts

Sample	Surface area/ ($\text{m}^2\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$)	Pore volume/ ($\text{cm}^3\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$)	Pore diameter/ nm	Ni crystal size/ nm
$\text{Ni}_5\text{Mg}_{70}\text{Al}_{25}$	197.3	0.45	7.5	7.7
$\text{Ni}_{10}\text{Mg}_{65}\text{Al}_{25}$	173.0	0.31	5.6	7.6
$\text{Ni}_{15}\text{Mg}_{60}\text{Al}_{25}$	217.4	0.36	5.6	5.9
$\text{Ni}_{20}\text{Mg}_{55}\text{Al}_{25}$	218.6	0.38	5.5	5.9
$\text{Ni}_{25}\text{Mg}_{50}\text{Al}_{25}$	204.4	0.43	7.0	6.7

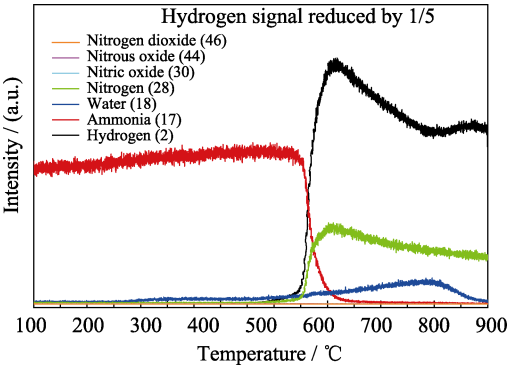


图 3 $\text{Ni}_{20}\text{Mg}_{55}\text{Al}_{25}$ 样品的 NH_3 -TPR 质谱分析
Fig. 3 Analysis of NH_3 -TPR mass spectrum for $\text{Ni}_{20}\text{Mg}_{55}\text{Al}_{25}$
Colorful figure is available on website

描述为: $\text{NH}_3 + \text{NiO} \rightarrow \text{Ni}^0 + 1/2\text{N}_2 + \text{H}_2\text{O} + 1/2\text{H}_2$ 。当温度 $>650^\circ\text{C}$ 时, NH_3 信号接近于零, NH_3 基本完全转化。随着温度升高, H_2O 信号增强, 在 780°C 左右达到峰值, 之后逐渐减弱, 在 900°C 时趋近平稳, Ni^{2+} 还原基本完成。比较 H_2O 质谱曲线与该样品的 H_2 -TPR 曲线可以看出, Ni^{2+} 物种的氨还原过程与氢还原过程大体相似。需要特别指出的是, 在 NH_3 -TPR 过程中未检测到 N_2O 、 NO 、 NO_2 等氮氧化物(NO_x 大气污染物), 因此氨气可作为还原气。

2.3 还原催化剂表征

图 4 是 750°C 氨还原 $\text{Ni}_x\text{Mg}_{75-x}\text{Al}_{25}$ 催化剂的 XRD 谱图, 位于 $2\theta = 52.2^\circ$ 、 61.0° 的衍射峰对应于 Ni 金属的(111)、(200)晶面(JCPDS 00-004-0850)。根据 Ni 金属(200)衍射峰的半高峰宽, 利用谢乐公式计算催化剂中 Ni 金属的平均晶粒尺寸为 $5.9\sim 7.7\text{ nm}$ (表 2)。

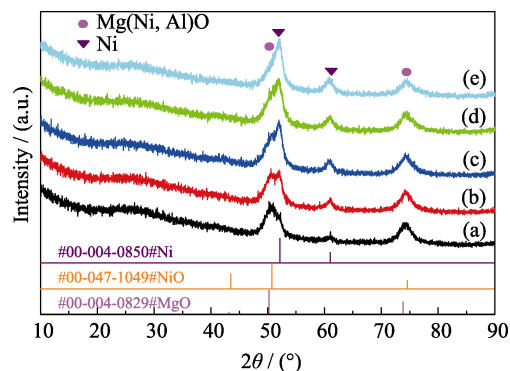


图 4 750°C 氨还原 $\text{Ni}_x\text{Mg}_{75-x}\text{Al}_{25}$ 催化剂的 XRD 谱图

Fig. 4 XRD patterns of $\text{Ni}_x\text{Mg}_{75-x}\text{Al}_{25}$ catalysts reduced at 750°C with NH_3

(a) $\text{Ni}_5\text{Mg}_{70}\text{Al}_{25}$; (b) $\text{Ni}_{10}\text{Mg}_{65}\text{Al}_{25}$; (c) $\text{Ni}_{15}\text{Mg}_{60}\text{Al}_{25}$; (d) $\text{Ni}_{20}\text{Mg}_{55}\text{Al}_{25}$; (e) $\text{Ni}_{25}\text{Mg}_{50}\text{Al}_{25}$

图 5 是 $\text{Ni}_{20}\text{Mg}_{55}\text{Al}_{25}$ 催化剂的 HAADF-STEM-EDX 图像, 可以看到 Mg、Al、O 均匀分布, 对

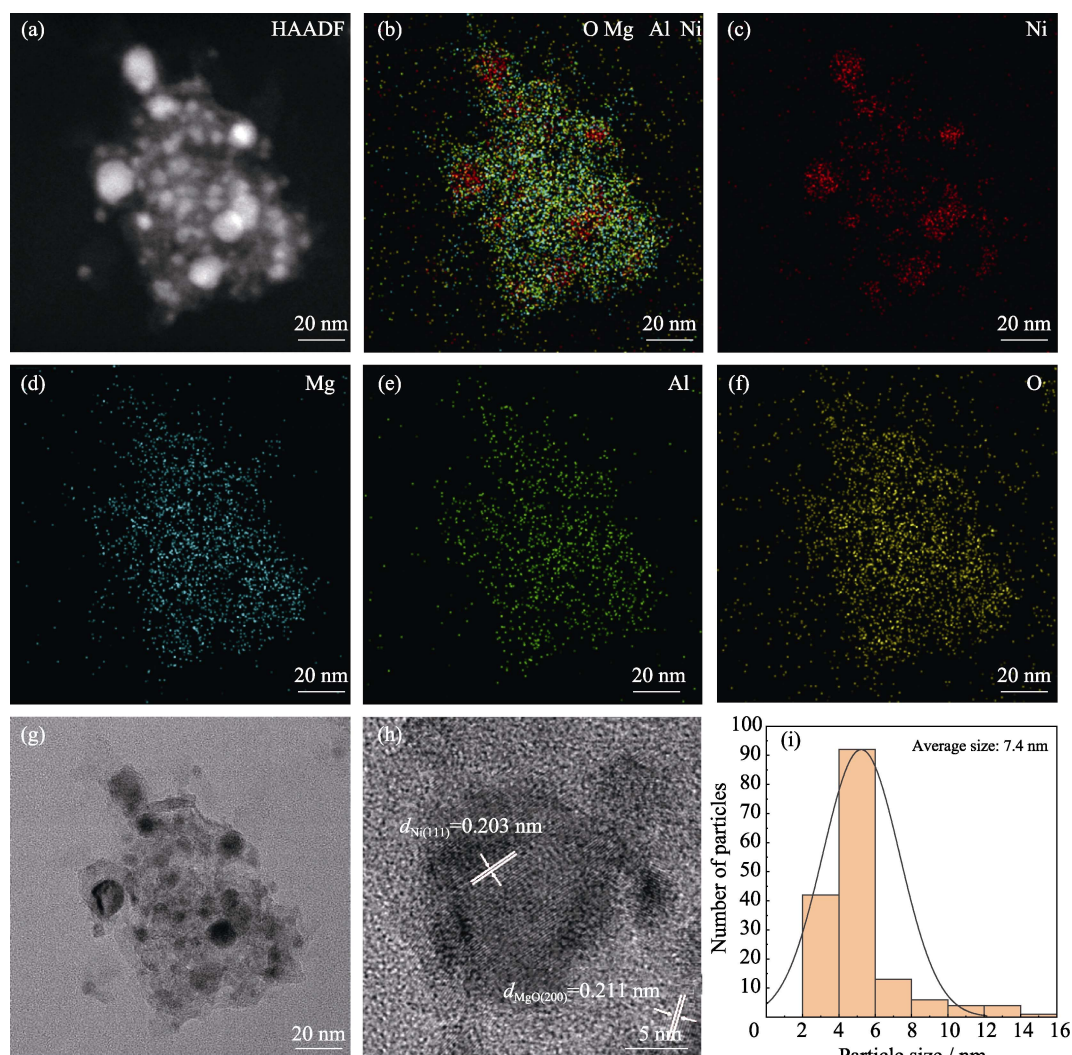


图 5 750°C 氨还原 $\text{Ni}_{20}\text{Mg}_{55}\text{Al}_{25}$ 催化剂的(a)HAADF-STEM 照片、(b~f)EDX 元素分布图、

(g, h)TEM 和 HRTEM 照片、(i)Ni 金属粒径分布图

Fig. 5 (a) HAADF-STEM image, (b-f) EDX elemental mappings, (g) TEM image, (h) HRTEM image, and (i) Ni particle size distribution for the $\text{Ni}_{20}\text{Mg}_{55}\text{Al}_{25}$ catalyst reduced at 750°C with NH_3

应 Mg(Al)O 载体, Ni 金属纳米颗粒分散在载体表面, 形成 Mg(Ni, Al)O 固溶体。在 HRTEM 照片(图 5(h)) 中, 晶面间距为 0.203、0.214 nm 的晶格条纹分别对应 Ni 金属 (111) 晶面、MgO(200) 晶面。通过 HAADF-STEM 照片统计 100 多个 Ni 金属颗粒粒径, 根据 $\sum n_i d_i^3 / \sum n_i d_i^2$ 计算 Ni 金属的平均粒径, 其中 d_i 为颗粒直径, n_i 为直径 d_i 的颗粒数量。粒径分布图(图 5(i))显示, 大部分 Ni 金属颗粒集中在 4~6 nm 之间, 平均粒径为 7.4 nm, 这与 XRD 结果基本一致。

根据上述表征结果, 小尺寸 Ni 金属纳米颗粒的形成可归因于 Ni^{2+} 物种的高度均匀分散及其与载体之间的强相互作用。首先, 在 Ni-Mg-Al HTlc 前驱体中, Ni^{2+} 与 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 呈原子级均匀分散。经过焙烧, HTlc 分解生成 Mg(Ni, Al)O 固溶体, Ni^{2+} 嵌入 MgO 晶格并保持高度分散状态, 避免了生成 NiO 或其它独立物相。其次, 由于 Mg(Ni, Al)O 固溶体的形成, NiO 与 MgO 之间存在很强的相互作用, 可有效抑制高温还原过程中 Ni 金属的团聚, 从而得到分散度高且热稳定性良好的 Ni 金属纳米颗粒。可见, Mg(Ni, Al)O 固溶体对高分散 Ni 金属纳米颗粒的形成起着重要作用。

2.4 氨分解性能

图 6 为 $\text{Ni}_x\text{Mg}_{75-x}\text{Al}_{25}$ 催化剂在 $30000 \text{ mL} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 条件下的氨分解活性测试结果。由于氨分解是一个吸热反应, 氨转化率通常随着反应温度升高而增加。Ni 含量和还原条件对催化活性有明显影响。如图 6(A)所示, 当 Ni 含量从 5% 增加到 20%, 氨分解活性逐渐提高, 但是当 Ni 含量继续增加到 25%, 活性有所下降。氨分解活性顺序为 $\text{Ni}_{20}\text{Mg}_{55}\text{Al}_{25} > \text{Ni}_{25}\text{Mg}_{50}\text{Al}_{25} > \text{Ni}_{15}\text{Mg}_{60}\text{Al}_{25} > \text{Ni}_{10}\text{Mg}_{65}\text{Al}_{25} > \text{Ni}_5\text{Mg}_{70}\text{Al}_{25}$, Ni 含量为 20% 时氨分解活性最佳。图 6(B) 是不同温度氨还原 $\text{Ni}_{20}\text{Mg}_{55}\text{Al}_{25}$ 催化剂的活性。当还原温度从 600 °C 升高至 750 °C, 催化剂活性逐渐提高, 这可归因于 Ni 还原程度的增加; 还原温度继续升高至 800 °C, 活性基本不变。因此, 适宜的氨还原温度为 750 °C。图 6(C) 比较了 750 °C 氨还原和氢还原 $\text{Ni}_{20}\text{Mg}_{55}\text{Al}_{25}$ 催化剂的活性, 两者的活性基本相当, 证明了以氨代替氢作为还原气的可行性。

进一步测试 $\text{Ni}_{20}\text{Mg}_{55}\text{Al}_{25}$ 催化剂在不同空速下的氨分解活性, 结果如图 7(A)所示。随着空速降低, 氨转化率逐渐升高。当空速为 5000、10000、30000 $\text{mL} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 时, 氨转化率分别在 550、575、600 °C 接近 100%。表 3 列举了部分镍催化剂的氨分解催化性能^[26, 29-34]。

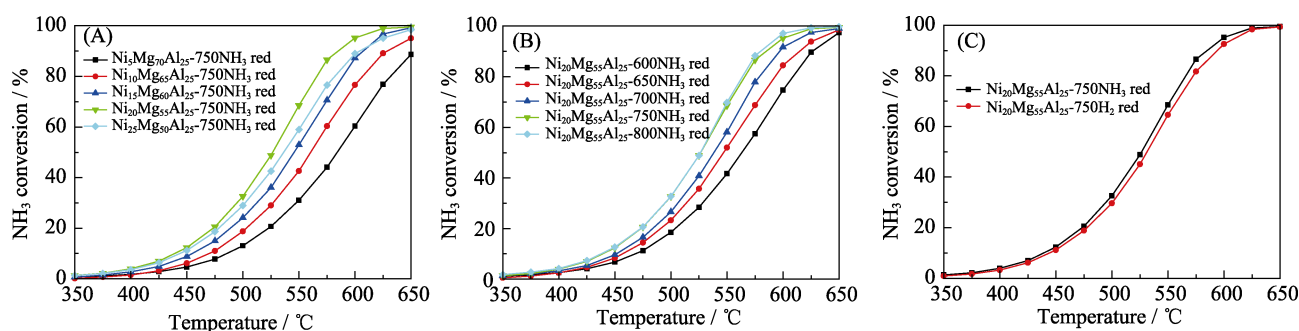


图 6 $\text{Ni}_x\text{Mg}_{75-x}\text{Al}_{25}$ 催化剂的氨分解活性

Fig. 6 Catalytic ammonia decomposition over the $\text{Ni}_x\text{Mg}_{75-x}\text{Al}_{25}$ catalysts
Influence of (A) Ni contents, (B) reduction temperature, and (C) reduction atmosphere

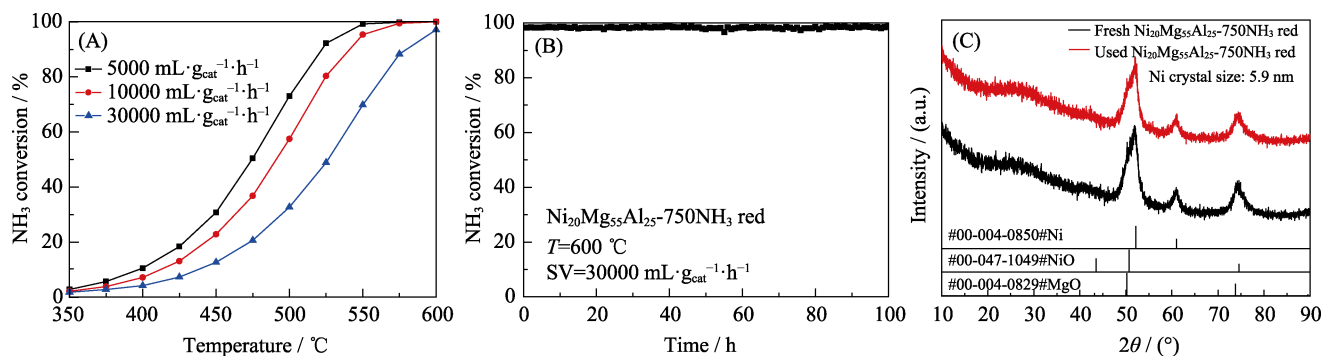


图 7 $\text{Ni}_{20}\text{Mg}_{55}\text{Al}_{25}$ 催化剂(A)在不同空速下的活性、(B)长期稳定性和(C)反应后 XRD 谱图

Fig. 7 (A) Catalytic activities at different space velocities and (B) long-term stability of $\text{Ni}_{20}\text{Mg}_{55}\text{Al}_{25}$ (pre-reduced with NH_3 at 750 °C), and (C) XRD patterns of the fresh and used $\text{Ni}_{20}\text{Mg}_{55}\text{Al}_{25}$

表 3 Ni 催化剂的氨分解性能

Table 3 Catalytic performance of Ni catalysts for ammonia decomposition

Catalyst	Feed gas	Space velocity/ (mL·g _{cat} ⁻¹ ·h ⁻¹)	Temperature/ ℃	NH ₃ conversion/ %	NH ₃ reaction rate/ (mmol·g _{cat} ⁻¹ ·min ⁻¹)	Ref.
Ni ₂₀ Mg ₅₅ Al ₂₅	Pure NH ₃	30000	550	68.5	15.3	This work
NiCe _{0.85} Zr _{0.15} O	Pure NH ₃	30000	550	63	14.1	[33]
Ni/cCeO ₂ (IMP)	Pure NH ₃	30000	550	51	11.4	[34]
Ni_MgAl(6:1)	Pure NH ₃	30000	550	48	10.7	[26]
Ni/MCM-41(TIE)	Pure NH ₃	30000	550	47.6	10.6	[31]
Ni/BaZrO ₃	Pure NH ₃	20000	550	62	9.2	[29]
Ni _{1.2} Ce _{0.1} Al	Pure NH ₃	45000	550	26	8.7	[32]
Ni/La ₂ O ₃	Pure NH ₃	6000	550	78.9	3.5	[30]

根据 550 ℃ 的氨分解反应速率, Ni₂₀Mg₅₅Al₂₅ 催化剂优于大多数文献报道的 Ni 催化剂。图 7(B) 是 Ni₂₀Mg₅₅Al₂₅ 催化剂在 30000 mL·g_{cat}⁻¹·h⁻¹、600 ℃ 条件下的长期稳定性测试结果。该催化剂表现出优异的长期稳定性, 在 100 h 反应过程中氨转化率始终保持在 98%。对经过长期稳定性测试的催化剂进行 XRD 分析, 如图 7(C)所示, 催化剂的物相没有发生变化, Ni 金属的晶粒尺寸为 5.9 nm, 无烧结现象, 表明该催化剂具有良好的抗烧结性能。这些优异的催化性能主要归结于氧化镁稳定的高分散 Ni 金属纳米颗粒。

3 结论

以 Ni_xMg_{75-x}Al₂₅ HTlc 为前驱体, 经 500 ℃ 焙烧、750 ℃ 氨还原得到高分散 Ni 金属纳米颗粒, 其平均晶粒尺寸为 5.9~7.7 nm。Ni₂₀Mg₅₅Al₂₅ 催化剂对氨分解反应表现出良好的活性、稳定性和抗烧结性能, 在 30000 mL·g_{cat}⁻¹·h⁻¹、600 ℃ 条件下, NH₃ 转化率可达 98%。催化剂中镁的主要作用是形成 Mg(Ni, Al)O 固溶体, 不仅保证了 Ni²⁺ 物种均匀分散, 而且增强了金属-载体相互作用, 从而有效抑制了高温还原反应过程中 Ni 金属的烧结长大。此外, 在催化剂氨还原过程中无氮氧化物生成, 氨还原和氢还原催化剂的活性相当, 说明氨是一种合适的还原气。

参考文献:

[1] LAN R, IRVINE J T S, TAO S. Ammonia and related chemicals as potential indirect hydrogen storage materials. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, **37**(2): 1482.

[2] SCHUTH F, PALKOVITS R, SCHLOGL R, *et al.* Ammonia as a possible element in an energy infrastructure: catalysts for ammonia decomposition. *Energy & Environmental Science*, 2012, **5**(4): 6278.

[3] WAN Z, TAO Y, SHAO J, *et al.* Ammonia as an effective hydrogen carrier and a clean fuel for solid oxide fuel cells. *Energy*

Conversion and Management, 2021, **228**: 113729.

[4] 王晓光, 韦永德, 张建, 等. 高效镍基氨分解催化体系中载体作用的研究. *石油学报(石油加工)*, 2006, **22**(5): 33.

[5] MAEDA A, HU Z, KUNIMORI K, *et al.* Effect of high-temperature reduction on ammonia decomposition over niobia-supported and niobia-promoted rhodium catalysts. *Catalysis Letters*, 1988, **1**(5): 155.

[6] JU X, LIU L, YU P, *et al.* Mesoporous Ru/MgO prepared by a deposition-precipitation method as highly active catalyst for producing CO_x-free hydrogen from ammonia decomposition. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, **211**: 167.

[7] 倪平, 储伟, 罗仕忠, 等. 钼修饰 Ir/SiO₂ 催化剂对氨分解促进作用的研究. *合成化学*, 2007, **15**(4): 407.

[8] PARKER L A, CARTER J H, DUMMER N F, *et al.* Ammonia decomposition enhancement by Cs-promoted Fe/Al₂O₃ catalysts. *Catalysis Letters*, 2020, **150**(12): 3369.

[9] MALEKI H, BERTOLA V. Co-Ce-Al-O mesoporous catalysts for hydrogen generation via ammonia decomposition. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2024, **51**: 267.

[10] XU J, YAN H, JIN Z, *et al.* Facile synthesis of stable MO₂N nanobelts with high catalytic activity for ammonia decomposition. *Chinese Journal of Chemistry*, 2019, **37**(4): 364.

[11] LI L, WU J, SHAO J, *et al.* Impacts of SiO₂ shell structure of Ni@SiO₂ nanocatalysts on their performance for catalytic decomposition of ammonia. *Catalysis Letters*, 2016, **147**(1): 141.

[12] SIMONSEN S B, CHAKRABORTY D, CHORKENDORFF I, *et al.* Alloyed Ni-Fe nanoparticles as catalysts for NH₃ decomposition. *Applied Catalysis A: General*, 2012, **447/448**: 22.

[13] ZANMAN S F, JOLAOSO L A, PODILA S, *et al.* Ammonia decomposition over citric acid chelated γ-Mo₂N and Ni₂Mo₃N catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, **43**(36): 17252.

[14] HE H, JIANG H, YANG F, *et al.* Bimetallic Ni₃Co_{10-3x}/CeO₂ as highly active catalysts to enhance mid-temperature ammonia decomposition: kinetics and synergies. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2023, **48**(13): 5030.

[15] PODILA S, DRISS H, ZAMAN S F, *et al.* MgFe and Mg-Co-Fe mixed oxides derived from hydrotalcites: highly efficient catalysts for CO_x free hydrogen production from NH₃. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, **45**(1): 873.

[16] PANSARE S S, TORRES W, GOODWIN J G. Ammonia decomposition on tungsten carbide. *Catalysis Communications*, 2007, **8**(4): 649.

[17] CHOI J G. Ammonia decomposition over vanadium carbide catalysts. *Journal of Catalysis*, 1999, **182**(1): 104.

[18] OTREMBIA T, FRENZEL N, LERCH M, *et al.* Kinetic studies on

- ammonia decomposition over zirconium oxynitride. *Applied Catalysis A: General*, 2011, **392**(1): 103.
- [19] LE T A, DO Q C, KIM Y, *et al.* A review on the recent developments of ruthenium and nickel catalysts for CO_x-free H₂ generation by ammonia decomposition. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2021, **38**(6): 1087.
- [20] TAKEHIRA K. Recent development of layered double hydroxide-derived catalysts—rehydration, reconstitution, and supporting, aiming at commercial application. *Applied Clay Science*, 2017, **136**: 112.
- [21] TAKEHIRA K. Autothermal reforming of CH₄ over supported Ni catalysts prepared from Mg-Al hydrotalcite-like anionic clay. *Journal of Catalysis*, 2004, **221**(1): 43.
- [22] SERRANOL A, RODRIGUEZ L, MUNOZ G, *et al.* Biogas reforming on La-promoted NiMgAl catalysts derived from hydrotalcite-like precursors. *Journal of Power Sources*, 2011, **196**(9): 4404.
- [23] BETCHAKU M, NAKAGAWA Y, TAMURA M, *et al.* Combination of hydrotalcite-like-compound-derived Ni-Fe/Mg/Al and ceria-supported Rh catalysts for fuel reforming in exhaust gas recirculation system of gasoline engine. *Fuel Processing Technology*, 2022, **225**: 107061.
- [24] YU X P, CHU W, WANG N, *et al.* Hydrogen production by ethanol steam reforming on NiCuMgAl catalysts derived from hydrotalcite-like precursors. *Catalysis Letters*, 2011, **141**(8): 1228.
- [25] DENG L, LIN H, LIU X, *et al.* Nickel nanoparticles derived from the direct thermal reduction of Ni-containing Ca-Al layered double hydroxides for hydrogen generation via ammonia decomposition. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, **46**(77): 38351.
- [26] SATO K, ABE N, KAWAGOE T, *et al.* Supported Ni catalysts prepared from hydrotalcite-like compounds for the production of hydrogen by ammonia decomposition. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, **42**(10): 6610.
- [27] SU Q, GU L, YAO Y, *et al.* Layered double hydroxides derived Ni_x(Mg_yAl_zO_n) catalysts: enhanced ammonia decomposition by hydrogen spillover effect. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, **201**: 451.
- [28] OLSBYE U, AKPORIAYE D, RYTTER E, *et al.* On the stability of mixed M²⁺/M³⁺ oxides. *Applied Catalysis A: General*, 2002, **224**(1): 39.
- [29] OKURA K, MIYAZAKI K, MUROYAMA H, *et al.* Ammonia decomposition over Ni catalysts supported on perovskite-type oxides for the on-site generation of hydrogen. *RSC Advances*, 2018, **8**(56): 32102.
- [30] MUROYAMA H, SABURI C, MATSUI T, *et al.* Ammonia decomposition over Ni/La₂O₃ catalyst for on-site generation of hydrogen. *Applied Catalysis A: General*, 2012, **443/444**: 119.
- [31] LI X, JI W, ZHAO J, *et al.* Ammonia decomposition over Ru and Ni catalysts supported on fumed SiO₂, MCM-41, and SBA-15. *Journal of Catalysis*, 2005, **236**(2): 181.
- [32] ZHENG W, ZHANG J, GE Q, *et al.* Effects of CeO₂ addition on Ni/Al₂O₃ catalysts for the reaction of ammonia decomposition to hydrogen. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2008, **80**(1/2): 98.
- [33] WU K, CAO C F, ZHOU C, *et al.* Engineering of Ce³⁺-O-Ni structures enriched with oxygen vacancies via Zr doping for effective generation of hydrogen from ammonia. *Chemical Engineering Science*, 2021, **245**: 116818.
- [34] LIU H, ZHANG Y, LIU S, *et al.* Ni-CeO₂ nanocomposite with enhanced metal-support interaction for effective ammonia decomposition to hydrogen. *Chemical Engineering Journal*, 2023, **473**: 145371.