

钴-镁协同纳米洋葱碳催化剂的制备及低温催化 氨分解制氢性能

薛新燕^{1,2}, 张晓卫^{1,2}, 鲁恒^{1,2}, 李世杰^{1,2}, 张卫珂^{1,2}, 曾少华^{2,3}

(1. 太原理工大学 材料科学与工程学院, 太原 030024; 2. 中新国际联合研究院, 广州 510555; 3. 南洋理工大学 机械与航空航天工程学院, 新加坡 639798)

摘要: 氨分解制氢作为一种极具前景的氢气制备方法, 其关键在于开发具有高活性、高选择性和低成本的中低温催化剂。本研究以甲烷 850 °C 裂解制氢副产物纳米洋葱碳(CNOs)为载体, 采用均匀沉积沉淀法负载活性金属钴(Co), 并引入碱金属氧化镁(MgO)作助剂, 成功制备了高性能氨分解催化剂。通过系统研究酸洗及钾(K)活化处理对CNOs 载体形貌的调控作用, 深入探究了其对催化剂性能的影响机制。多种表征与化学吸附实验证实, 催化剂碱性强度与其氨分解性能呈正相关。引入 CNOs 显著提升了催化剂的电子导电性, 并促进了 Co_2MgO_4 纳米颗粒在载体上的均匀分散。这种均匀分散增加了碱性活性位点的暴露度, 从而增强了催化剂表面对氨分子的吸附能力。酸洗处理在 CNOs 表面引入了更多含氧官能团, 这些官能团可作为锚定位点, 与 Co^{2+} 或 Mg^{2+} 形成强化学键(配位键或离子键), 进而稳定 Co_2MgO_4 颗粒。这种强相互作用提高了金属氧化物的还原难度, 导致其还原温度升高。催化性能测试表明, CNOs、MgO、K 和 Co 的协同作用显著优化了催化剂的结构特性、金属粒径及催化性能。在一系列合成催化剂中, $\text{Co}_2\text{Mg/K-CNO}$ 展现出最优的氨分解催化活性, 在 $12000 \text{ mL} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 、550 °C 条件下氨转化率为 99.6%。

关键词: 氨分解; 催化剂; 纳米洋葱碳; 酸洗; 碱度; 金属-载体相互作用

中图分类号: O643 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2026)04-0500-09

Co-Mg Synergistic Carbon Nano Onions Catalyst: Preparation and Low-temperature Catalytic Hydrogen Production from Ammonia Decomposition

XUE Xinyan^{1,2}, ZHANG Xiaowei^{1,2}, LU Heng^{1,2}, LI Shijie^{1,2}, ZHANG Weike^{1,2}, CHAN Siewhwa^{2,3}

(1. School of Material Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China; 2. Sino-Singapore International Joint Research Institute (SSIJRI), Guangzhou 510555, China; 3. School of Mechanical and Aerospace Engineering, Nanyang Technological University, Singapore 639798, Singapore)

Abstract: Decomposition of ammonia for hydrogen production is a promising method, but still needs developing low-cost, highly active and selective catalysts which can operate at moderate temperatures. In this study, carbon

收稿日期: 2025-05-15; 收到修改稿日期: 2025-09-23; 网络出版日期: 2025-10-17

基金项目: 山西省自然科学基金(202103021224071); 海事转型计划创新孵化基金(SMI-2023-MTP-02)

Natural Science Foundation of Shanxi Province (202103021224071); Maritime Transformation Programme White Space (SMI-2023-MTP-02)

作者简介: 薛新燕(2000–), 女, 硕士研究生. E-mail: 17336334425@163.com

XUE Xinyan (2000–), female, Master candidate. E-mail: 17336334425@163.com

通信作者: 张卫珂, 副教授. E-mail: zhangweike@tyut.edu.cn

ZHANG Weike, associate professor. E-mail: zhangweike@tyut.edu.cn

nano-onions (CNOs), a byproduct of methane pyrolysis at 850 °C, were used as a support for loading active metal cobalt (Co) *via* a uniform deposition-precipitation method. Additionally, magnesium oxide (MgO) was introduced as a promoter to prepare a high-performance ammonia decomposition catalyst. An investigation was conducted on the effects of acid washing and potassium (K) activation treatments on morphology of the CNOs support and catalyst performance with in-depth exploration of their influence mechanisms. Various characterization and chemical adsorption experiments confirmed a positive correlation between basicity strength of the catalyst and its ammonia decomposition performance. It was revealed that incorporation of CNOs significantly enhanced electronic conductivity of the catalyst and facilitated uniform dispersion of Co_2MgO_4 nanoparticles on the support. This uniform dispersion increased the exposure of basic active sites, thereby enhancing the catalyst's ability to adsorb ammonia molecules. The acid washing treatment introduced more oxygen-containing functional groups on the CNOs surface which acted as anchoring sites to form strong chemical bonds (coordination or ionic bonds) with Co^{2+} or Mg^{2+} , thus stabilizing Co_2MgO_4 particles. These strong chemical bonds increased the reduction difficulty of the metal oxides, leading to an elevated reduction temperature. Catalytic performance tests demonstrated that the synergistic effect of CNOs, MgO, K, and Co significantly optimized structural characteristics, metal particle size and catalytic performance of the catalyst. Among a series of synthesized catalysts, $\text{Co}_2\text{Mg/K-CNO}$ exhibited the best catalytic activity for ammonia decomposition, achieving a conversion rate of 99.6% at 550 °C and a space-time yield of $12000 \text{ mL} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$.

Key words: ammonia decomposition; catalyst; carbon nano-onion; acid washing; alkalinity; metal-support interaction

全球能源结构正面临着转型, 以传统化石燃料为主的能源面临着能源枯竭、供需不平衡、环境污染等难题, 因此开发经济环保的新型能源势在必行^[1-3]。绿氢来自可持续能源, 其生产和使用过程中不会产生任何有害物质, 成为最具潜力的新型能源。然而, 氢气较低的体积密度导致其大规模储运困难、安全性差、成本高^[4-6]。氨气具有安全性高、零碳氧化物排放、储氢密度高、易液化储存运输与生产储运及供给工艺成熟设备完善等优势, 因此氨作为新型储氢载体受到广泛关注。相较于传统的天然气蒸汽重整制氢, 氨分解制氢技术可得到高纯度氢气, 且不含污染物, 对燃料电池没有毒害作用, 因此成为燃料电池的理想氢源^[7-9]。然而, 氨分解制氢也存在分解后的氨微量残留, 需要高温条件来维持反应等问题^[10], 因此开发高效的氨分解催化剂势在必行。

钌基催化剂因其适宜的 Ru-N 结合能而成为氨分解的最佳催化剂, 但稀缺性和高昂的价格极大地阻碍了其发展^[11]。铁、钴和镍等非贵金属储量丰富、成本低廉且性能优越, 已成为氨分解催化剂的重要候选材料。Zhang 等^[12]研究了以商业碳纳米管(CNTs)为载体的铁纳米颗粒的氨分解性能, 其中 2.8%(质量分数)铁负载的催化剂表现出较高活性。另一方面, 以 CNTs 为载体时, Co 的氨分解性能优于 Fe。在 Co 和 Ni 基体系中, 决定催化剂活性的主要因素是金属的还原性和粒径。减小颗粒尺寸将明显增强金属-

载体相互作用, 从而提高反应效率。Yin 等^[13]报道了 Ru 基催化剂在氨分解过程中的金属-载体相互作用。研究表明, 氨分解活性顺序依次为 $\text{Ru/CNTs} > \text{Ru/MgO} > \text{Ru/TiO}_2 > \text{Ru/Al}_2\text{O}_3 > \text{Ru/ZrO}_2 > \text{Ru/AC}$ (活性炭), 其中以 CNTs 为载体的钌基催化剂展现出更佳的分散性及显著提升的电子传导能力, 证实 CNTs 载体相较传统材料具有明显优势。

CNOs 是一种新型碳材料, 具有多壳层结构, 能够提供丰富的活性位点。相较于 CNTs, 其更有助于金属纳米颗粒的分散与稳定。同时, CNOs 的层间空间可限制金属颗粒生长, 减小催化剂粒径, 避免发生烧结现象。基于此, 本研究将甲烷在 850 °C 催化裂解制氢的副产物 CNOs 作为氨分解催化剂载体负载活性金属 Co, 既能降低成本又经济环保。此外, 引入碱土金属氧化物 MgO 作为助剂, 以促进协同效应, 提升催化活性; 并且选择 K 作为助剂, 进一步增强催化剂载体的碱度。通过多方面构建催化体系, 实现降低成本与提高效率的双重目标。

1 实验方法

1.1 催化剂制备

采用化学气相沉积法制备 CNOs^[14]。称取 20 g CNOs, 用 500 mL 盐酸(1 mol/L)超声分散均匀, 得到类似墨水的浆液。均匀搅拌 24 h 后, 真空过滤, 用去离子水洗涤至中性, 然后在 120 °C 电鼓风恒温干

干燥箱中干燥过夜, 得到 CNO'。在 200 mL 碳酸钾溶液(1 mol/L)中加入 10 g CNOs(CNO'), 在 95 °C 下剧烈搅拌 24 h, 真空过滤, 然后在 120 °C 下干燥 4 h, 最后在 350 °C 马弗炉(升温速率为 5 °C/min)中煅烧 2 h, 得到固体粉末, 记作 K-CNO(K-CNO')。

采用均匀沉积沉淀法制备基于强金属-载体相互作用的氨分解催化剂。将 11.64 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、5.12 g $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 36 g 尿素溶解在蒸馏水中, 然后加入 2.84 g CNOs(CNO'、K-CNO 或 K-CNO')。在 95 °C 下剧烈搅拌 24 h, 通过尿素水解诱导 Co 和 Mg 析出。然后用去离子水洗涤并离心, 直到上清液达到中性。将得到的粉末在 120 °C 下干燥 4 h, 随后在 500 °C 马弗炉(升温速率为 2 °C/min)中煅烧 4 h, 最终得到固体粉末, 记作 $\text{Co}_2\text{Mg}/\text{CNO}$ 、 $\text{Co}_2\text{Mg}/\text{CNO}'$ 、 $\text{Co}_2\text{Mg}/\text{K-CNO}$ 和 $\text{Co}_2\text{Mg}/\text{K-CNO}'$ 。

1.2 催化剂表征

使用 JK-BK 122F 型比表面积及孔径分析仪测试样品在 77 K 下的 N_2 吸附等温线, 并分别用 Brunauer-Emmett-Teller(BET)和 Barrett-Joyner-Halend (BJH)方法计算样品的比表面积和孔径分布。通过 N_2 吸附等温线的解吸分支计算得出孔径分布。测试前, 所有样品均在 300 °C 下进行 3 h 的真空脱气预处理。采用日本津岛 XRD-6100 型粉末 X 射线衍射仪(XRD)测试样品的相结构信息, 工作电压 40 kV, 电流 40 mA, 辐射源 Cu $K\alpha$, 波长 0.1543 nm, 扫描速度 10 (°)/min, 扫描范围 $2\theta=10^\circ\sim90^\circ$ 。采用 Thermo Scientific ESCALAB250Xi 型 X 射线光电子能谱仪(XPS)测试催化剂表面的元素组成和化学价态, 使用单色 Al $K\alpha$ 辐射(150 W, 1486.6 eV), 元素的结合能由 C1s 峰(284.8 eV)进行校准。采用 SU86800 型扫描电子显微镜(SEM)观察样品表面形貌, 拍摄前先对催化剂粉末进行喷金处理。采用 JEM F200 型透射电子显微镜(TEM)观察, 加速电压为 200 kV, 将还原后的催化剂粉末分散到无水乙醇中, 超声 30 min, 制成均匀分散液, 然后将分散液滴在铜网上, 烘干后进行拍摄。采用 PCA-1200 型化学吸附分析仪进行 H_2 程序升温还原(H_2 -TPR)测试。称取约 100 mg 样品, 在 120 °C 下干燥 30 min 后, 冷却至 50 °C。随后在 50 mL/min 10%(体积分数) H_2/Ar 混合气氛中吸附 30 min, 待基线稳定后, 以 10 °C/min 速率升温至 800 °C 进行脱附, 并通过热导检测器(TCD)监测还原气体。采用 Quantachrome-ET3000 型分析仪进行 CO_2 程序升温脱附(CO_2 -TPD)测试。称取约 100 mg 样品, 在 500 °C 下用 30 mL/min 10%(体积分数) H_2/Ar 混合气氛还原 1 h, 然后切换至 He

气氛冷却至 50 °C。在 50 °C 下 CO_2 化学吸附至饱和后, 在 He 气氛下以 10 °C/min 速率升温至 800 °C, 并通过 TCD 获得信号。

1.3 催化剂性能评价

根据实际情况选择是否对催化剂进行 H_2 还原。在 500 °C 下, 采用流量为 30 mL·min⁻¹ 的 50%(体积分数) H_2/Ar 混合气氛对催化剂进行还原处理 2 h, 然后降至室温。采用常压固定床反应器进行催化剂活性实验。催化性能评价温度范围为 400~600 °C。催化剂样品装载在由石英棉支撑的石英管中心, 出口处设置酸洗瓶(稀硫酸溶液), 以吸附未反应的 NH_3 , 后端连接干燥装置, 确保尾气以干燥状态进入气相色谱仪, 避免损伤仪器。采用质量流量计调节入口气体流量, 采用皂膜流量计测量出口处 N_2 和 H_2 的流量。利用公式(1~3)计算氨转化率(X_{NH_3})、氢生成速率(r)和氨分解反应表观活化能(E_a)。每个温度测试 5 次, 取平均值。

$$X_{\text{NH}_3} = \frac{Q_{\text{H}_2} \times k}{M_{\text{NH}_3} \times 1.5} \quad (1)$$

式中, Q_{H_2} 为尾气中 H_2 所占比例(%), k 为尾气实时流量(mL·min⁻¹, 由皂膜流量计测得), M_{NH_3} 代表进气端 NH_3 流量(mL·min⁻¹, 由质量流量计控制)。

$$r = \frac{1.5 \times X_{\text{NH}_3} \times \frac{M_{\text{NH}_3}}{22.4}}{m} \quad (2)$$

式中, m 为活性金属负载量(g)。根据阿伦尼乌斯公式计算得出。

$$\ln r = -\frac{E_a}{RT} + \ln k_0 \quad (3)$$

式中, k_0 为指前因子, T 为热力学温度(K), R 为摩尔气体常数(8.314 J·mol⁻¹·K⁻¹)。

2 结果与讨论

2.1 比表面积和孔结构分析

所有样品的 N_2 吸附-脱附等温线(图 1(a))均表现为 IV 型等温线特征, 并伴有 H3 滞后环^[15], 表明样品具有无序孔隙结构和介孔材料特征。具体表现为最初形成单分子层吸附, 随后发展为多层吸附, 当相对压力达到约 0.8 时开始出现毛细凝结现象。这种介孔结构有利于反应物和产物在催化剂内部运输。此外, 图 1(b)显示, 样品孔径在 4~17 nm 之间, 证实了它们属于介孔材料。

样品的比表面积和孔结构参数如表 1 所示。以

K-CNO 为载体的催化剂比表面积较大, 这得益于 K-CNO 本身的大比表面积和独特结构特性, 表明 K-CNO 有效改善了催化剂的物理结构。相反, 未负载的 Co_2Mg 催化剂比表面积较小, 表明缺乏此类载体结构可能限制活性位点的充分暴露和反应物的可及性。

2.2 物相结构分析

图 2(a)为催化剂的 XRD 图谱。 Co_2Mg 催化剂在 $2\theta=19.08^\circ$ 、 31.38° 、 36.90° 、 44.84° 、 59.30° 和 65.48° 处有明显的特征衍射峰, 对应于尖晶石结构 Co_2MgO_4 的(111)、(220)、(311)、(400)、(511)和(440)晶面。此外, 其他 CNOs 负载的催化剂也表现出尖晶

石结构。 $2\theta\approx 26^\circ$ 处的衍射峰则归因于石墨碳的存在。

经过 500°C 还原处理后, Co_2MgO_4 被还原为 CoO 和 MgO , 在 $2\theta=36.68^\circ$ 、 42.61° 和 61.84° 处的特征衍射峰分别对应于 CoO 的(111)、(200)和(220)晶面(图 2(b))。相比之下, 其他含有 CNOs 载体的催化剂被还原为单原子 Co 和 MgO 。单原子 Co 的衍射峰位于 $2\theta=44.21^\circ$ 、 51.52° 和 75.85° , 与单原子 Co 的(111)、(200)和(220)晶面对应。上述结果表明, 加入 CNOs 增强了 Co 与载体的相互作用, 促进了 Co 的还原。

2.3 元素组成分析

$\text{Co}2\text{p}$ 反卷积 XPS 谱图(图 3(a))显示, 在

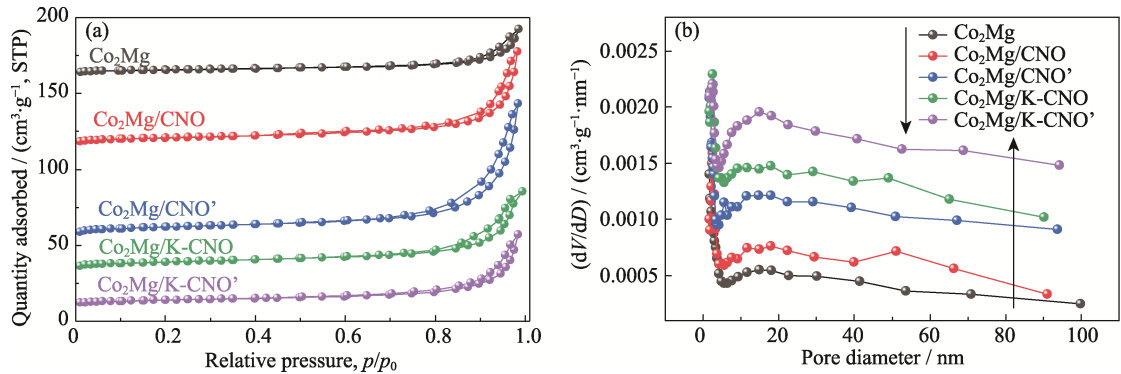


图 1 不同催化剂的 N_2 吸附-解吸等温线(a)和孔径分布(b)
Fig. 1 N_2 adsorption-desorption isotherms (a) and pore size distributions (b) of different catalysts

表 1 不同催化剂的比表面积和孔结构参数

Table 1 Specific surface area and pore structure parameters of different catalysts

Catalyst	BET specific surface area/ ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	Micropore volume/ ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	Micropore area/ ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	Average pore size/nm	Co content/% (in mass)
Co_2Mg	12.7434	0.002212	6.0318	14.6403	50
$\text{Co}_2\text{Mg/CNO}$	23.4634	0.002876	6.0278	19.4730	29
$\text{Co}_2\text{Mg/CNO}'$	23.4880	0.003788	8.6815	20.0063	29
$\text{Co}_2\text{Mg/K-CNO}$	28.5727	0.002307	4.8487	18.2552	29
$\text{Co}_2\text{Mg/K-CNO}'$	34.8266	0.002539	8.6815	17.6383	29

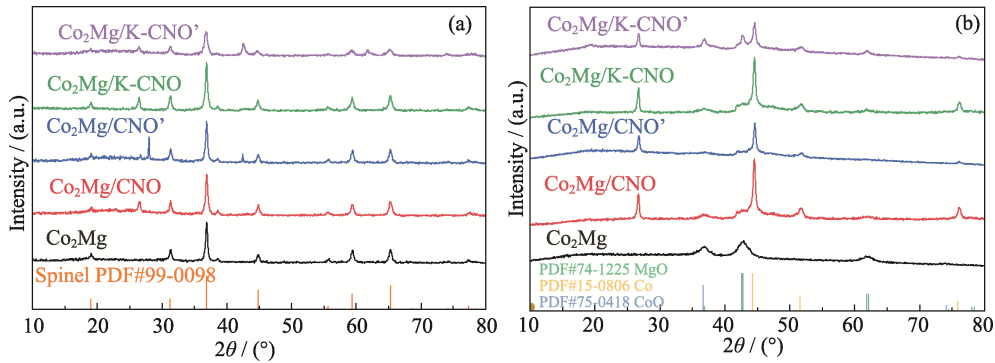
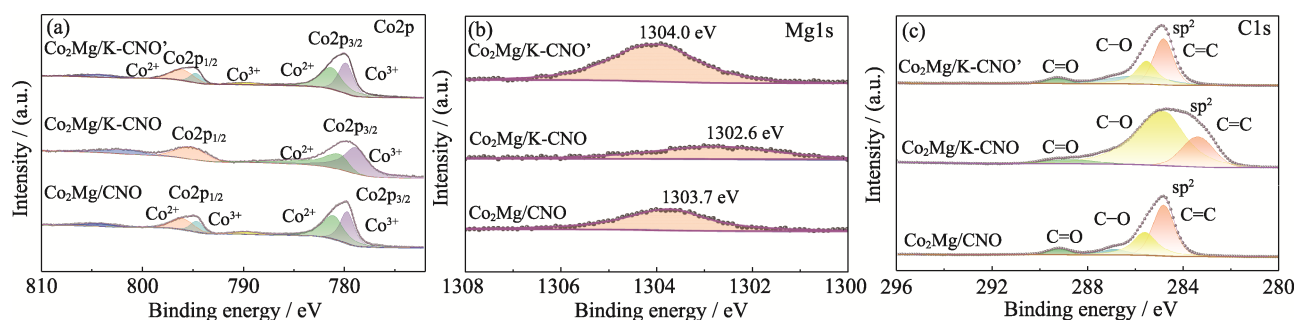


图 2 催化剂在 500°C 还原前(a)、后(b)的 XRD 图谱
Fig. 2 XRD patterns of catalysts before (a) and after (b) reduction at 500°C

图 3 $\text{Co}_2\text{Mg}/\text{CNO}$ 、 $\text{Co}_2\text{Mg}/\text{K-CNO}$ 和 $\text{Co}_2\text{Mg}/\text{K-CNO}'$ 的 XPS 谱图Fig. 3 XPS spectra of $\text{Co}_2\text{Mg}/\text{CNO}$, $\text{Co}_2\text{Mg}/\text{K-CNO}$ and $\text{Co}_2\text{Mg}/\text{K-CNO}'$ (a) $\text{Co}2\text{p}$; (b) $\text{Mg}1\text{s}$; (c) $\text{C}1\text{s}$

(779.04 ± 0.30) 和 (794.06 ± 0.50) eV 处存在两个主峰, 归属于 $\text{Co}2\text{p}_{3/2}$ 与 $\text{Co}2\text{p}_{1/2}$ 的 Co^{3+} 和 Co^{2+} 特征峰。790 和 802~805 eV 处出现的振荡卫星峰, 进一步证实了催化剂中存在 Co^{2+} 与 Co^{3+} 。 Co^{2+} 与 Co^{3+} 的比例可反映催化剂的氧化还原性能, 这对催化活性十分关键, 尤其是在氨分解等反应中^[16]。 Co^{3+} 能够参与氧化还原循环, 增强催化活性, 而 Co^{2+} 有助于提高催化剂结构的稳定性。根据 Co^{2+} 与 Co^{3+} 峰面积比可知, 以 K-CNO 为载体时, Co^{3+} 数量增加, Co^{2+} 数量减少, 催化剂性能增强。 $\text{Mg}1\text{s}$ 和 $\text{C}1\text{s}$ 的 XPS 谱图(图 3(b, c)) 显示, 引入 K 促进了电子转移, 并直接影响了 C-O 键的数量; C-O 键减少说明载体表面含氧基团被还原。K 提供的电子转移至载体, 削弱 C-O 键强度, 促进氧物种脱附。在 K 的作用下, Mg 的主峰由 1303.7 eV 转移至 1302.6 eV, 表明 Mg 原子周围的电子云密度增大。这是由于 K 作为强电正性元素(电离能低), 向邻近的 Mg 物种提供电子(电子由 K 转移至 Mg), 使

Mg 呈现富电子态。

2.4 催化剂形貌分析

图 4 为催化剂的 SEM 照片, 可以看出 CNOs 大小比较均匀。此外, CNOs 的多层同心石墨烯结构导致层间间隙和更多的表面缺陷, 从而增大了比表面积, 有利于活性金属 Co 原子的分散, 使 CNOs 成为负载活性金属的合适选择。

$\text{Co}_2\text{Mg}/\text{CNO}$ 的 SEM 照片表明, Co_2MgO_4 颗粒负载到 CNOs 上, 但粒径较大且分布不均匀。当以 CNO' 、K-CNO 和 K-CNO' 为载体时, Co_2MgO_4 颗粒分布更均匀。这可能是由于酸洗过程在 CNOs 表面引入了 $-\text{C}=\text{O}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$ 等基团, 增强了其亲水性, 从而促进了 Co_2MgO_4 颗粒在 CNOs 表面均匀分布。

碱活化反应产生气体, 通过造孔作用增大了 CNOs 的比表面积, 使 Co_2MgO_4 颗粒分布更加均匀。这与 $\text{Co}_2\text{Mg}/\text{CNO}$ 和 $\text{Co}_2\text{Mg}/\text{K-CNO}$ 的比表面积测

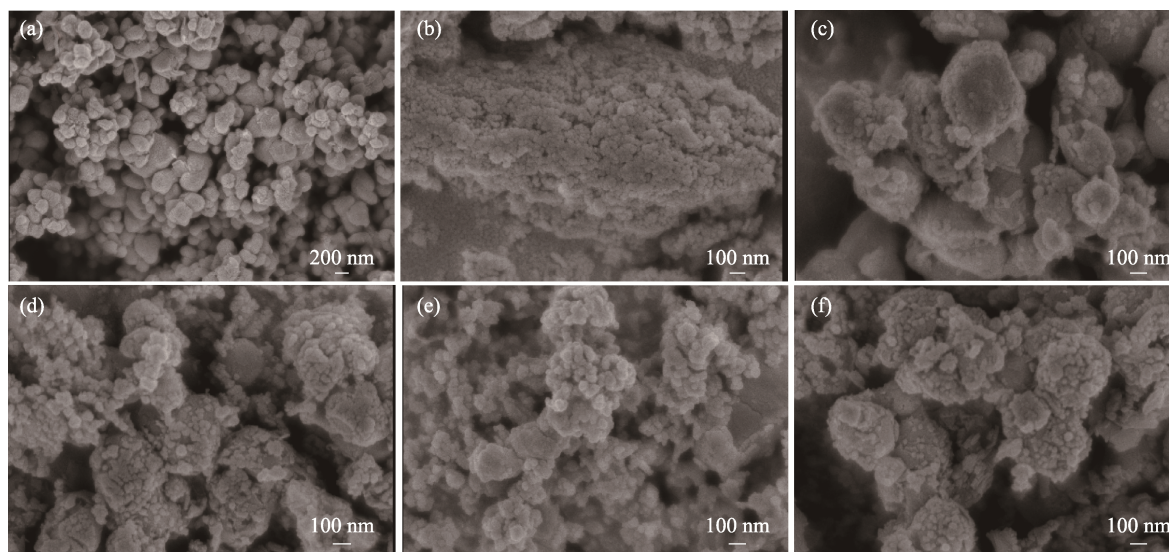


图 4 催化剂的 SEM 照片

Fig. 4 SEM images of catalysts

(a) CNOs; (b) Co_2MgO_4 ; (c) $\text{Co}_2\text{Mg}/\text{CNO}$; (d) $\text{Co}_2\text{Mg}/\text{CNO}'$; (e) $\text{Co}_2\text{Mg}/\text{K-CNO}$; (f) $\text{Co}_2\text{Mg}/\text{K-CNO}'$

试结果一致。酸洗后先通过碱活化去除杂质, 引入官能团, 再利用碱蚀刻扩大孔洞, 使 Co_2MgO_4 粒径分布最小、最均匀。

$\text{Co}_2\text{Mg/K-CNO}'$ 催化剂表面的 Co_2MgO_4 纳米颗粒均匀分布在碳基体上, Co_2MgO_4 纳米颗粒的粒径为 5~40 nm, 平均粒径约为 19 nm(图 5(a))。晶格间距 $d=0.204$ 、 0.214 和 0.246 nm 的晶格条纹与金属 Co 的(111)晶面和金属 MgO 的(200)、(111)晶面的相匹配(图 5(b))。

2.5 氢气程序升温还原

H_2 -TPR 曲线(图 6(a))显示几个明显的还原峰。第一个峰出现在低温区(250~350 $^{\circ}\text{C}$), 对应于 Co_3O_4 还原为 CoO。在中温区域(350~500 $^{\circ}\text{C}$), 出现了一个 CoO 向金属 Co 转化的还原峰^[17-18]。500 $^{\circ}\text{C}$ 以上的高温还原峰归因于碳载体的气化, 而 600 $^{\circ}\text{C}$ 以上的峰可能表明混合氧化物的还原。钴氧化物所需的还原温度较高, 可能是由于其与 MgO 的强相互作用^[19]。

催化剂的还原温度从小到大依次为 $\text{Co}_2\text{Mg/K-CNO}' < \text{Co}_2\text{Mg/K-CNO} < \text{Co}_2\text{Mg/CNO}'$, 当以处理过的 CNOs 作为载体时, 催化剂还原温度均升高。这一现象可归因于金属与载体之间的强相互作用, 以及酸洗或碱活化处理在 CNOs 表面引入了更多的含

氧官能团。这些官能团作为锚点, 通过与 Co^{2+} 或 Mg^{2+} 形成强化学键(如配体键或离子键)来稳定 Co_2MgO_4 颗粒, 使金属氧化物更难被还原, 从而导致更高的还原温度。在比表面积和分散性方面, 处理后的 CNOs 具有更大的比表面积和更均匀的孔隙结构, 促进了 Co_2MgO_4 颗粒的分散。减小粒径有助于增加金属氧化物与载体的接触面积, 增强相互作用, 进一步抑制还原过程。同时, 处理过程去除了 CNOs 表面杂质, 形成了更有序的碳结构。这种结构稳定性抑制了金属氧化物在载体表面的迁移和团聚, 保持了更紧密的界面键合, 从而延缓了还原过程。

值得注意的是, 以 CNOs 为载体的催化剂在高温区域(>400 $^{\circ}\text{C}$)表现出宽峰拖尾现象, 而这一现象在 Co_2Mg 中并未出现。这表明拖尾峰不是由于 Co 和 Mg 的协同还原行为, 也不是由于 Co_3O_4 中 Co^{3+} 的逐步还原。相反, 这种行为可能是由于金属-载体强相互作用, 其中 CNOs 的 sp^2 杂化结构可能会通过电子效应限制 Co_2MgO_4 还原, 并且 CNOs 的导电性可以稳定 Co^{3+} , 进一步延缓其还原。

2.6 二氧化碳程序升温脱附

碱度在制备高性能氨分解催化剂中起着至关重要的作用^[20]。 CO_2 -TPD 曲线(图 6(b))显示, CO_2 在 100~200 $^{\circ}\text{C}$ 范围内解吸, 表明存在弱碱性位点,

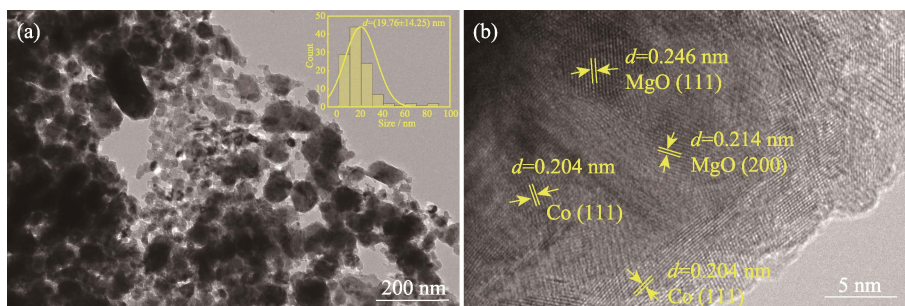


图 5 $\text{Co}_2\text{Mg/K-CNO}'$ 的 TEM 照片(a)和高分辨率 TEM(HRTEM)照片(b)
Fig. 5 TEM (a) and HRTEM (b) images of $\text{Co}_2\text{Mg/K-CNO}'$

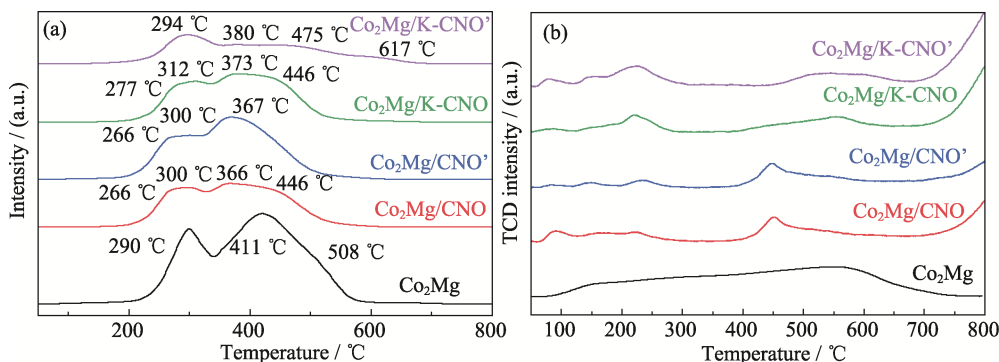


图 6 催化剂的 H_2 -TPR (a)和 CO_2 -TPD (b)曲线
Fig. 6 H_2 -TPR (a) and CO_2 -TPD (b) profiles of catalysts

400 °C 以上的脱附峰属于强碱性位点,而在 200~400 °C 温度范围内的脱附峰属于中等碱性位点。弱碱性位点主要来源于与晶格结合的游离羟基,这些位点表现出 Brønsted 碱的特性。而中等和强碱性位点则来源于三配位或四配位的氧离子(O^{2-}),这些位点体现出路易斯碱的特性^[21]。在氨分解过程中,强碱性位点能够促进电子转移和增强 N_2 解吸。

如图 6(b)所示, Co_2Mg 催化剂同时具有弱碱性和强碱性位点。值得注意的是,引入 CNOs 作为载体显著增加了中等碱性位点的数量。此外, $Co_2Mg/K-CNO'$ 催化剂强碱性位点对应的温度高于其他 4 种催化剂,表明 $Co_2Mg/K-CNO'$ 催化剂与 CO_2 的相互作用最弱,但 $Co_2Mg/K-CNO'$ 催化剂的解吸峰面积最大,表明碱性位点的表面浓度最高。因此, $Co_2Mg/K-CNO'$ 催化剂具有良好的碱性位点特性,适用于促进氨分解。

对比 $Co_2Mg/K-CNO$ 、 Co_2Mg/CNO 和 $Co_2Mg/K-CNO'$ 、 Co_2Mg/CNO' 的 CO_2 -TPD 曲线可知,在载体上引入 K 促进剂后,强碱性位点温度升高,解吸峰面积增大,说明引入 K 提高了碱性位点的表面浓度,进一步提高了催化剂的催化性能。

2.7 催化剂氨分解活性

如图 7(a)所示,以 CNOs 为载体的催化剂表现出

比 AC 载体更高的催化活性。此外,引入助剂 MgO 进一步提升了催化性能,表明 CNOs 载体与 Mg 协同作用有助于增强催化剂的活性。 CNO 、 $K-CNO$ 、 CNO' 、 $K-CNO'$ 负载催化剂在氨分解反应中的催化活性如图 7(b)所示。各载体经过 K 活化后氨转化率都有所提升,这表明引入 K 显著提高了催化活性。 $Co_2Mg/K-CNO'$ 表现出最高的氨转化率,450 °C 时氨转化率达到 88.9%。图 7(c)展示了以 $K-CNO'$ 为载体时,不同 Co-Mg 比例催化剂的氨转化率。

不同催化剂的氨转化率、氢生成速率和活化能如图 8 所示。催化剂的氢生成速率和氨转化率趋势一致,表明这两个过程之间存在很强的关系。这些催化剂的活化能大小顺序依次为 $Co_2Mg/K-CNO' < Co_2Mg/K-CNO < Co_2Mg/CNO' < Co_2Mg/CNO < Co_2Mg$ 。活化能越小,反应越容易进行,整体产氢效率越高。 $Co_2Mg/K-CNO'$ 催化剂活化能最小,表明它比其他催化剂更容易将氨分解成氢。

$Co_2Mg/K-CNO'$ 在空速 $GHSV = 12000 \text{ mL} \cdot g_{cat}^{-1} \cdot h^{-1}$ 、550 °C 条件下的氨转化率为 99.6%,并且在 $GHSV = 600 \text{ mL} \cdot g_{cat}^{-1} \cdot h^{-1}$ 、500 °C 条件下能够连续稳定运行 90 h,氨转化率保持在 99.7% 左右(图 9),表现出优异的稳定性和持续的催化活性。如表 2 所示,该催化剂的性能参数显著优于同类非贵金属催化剂,具有突出的竞争优势。

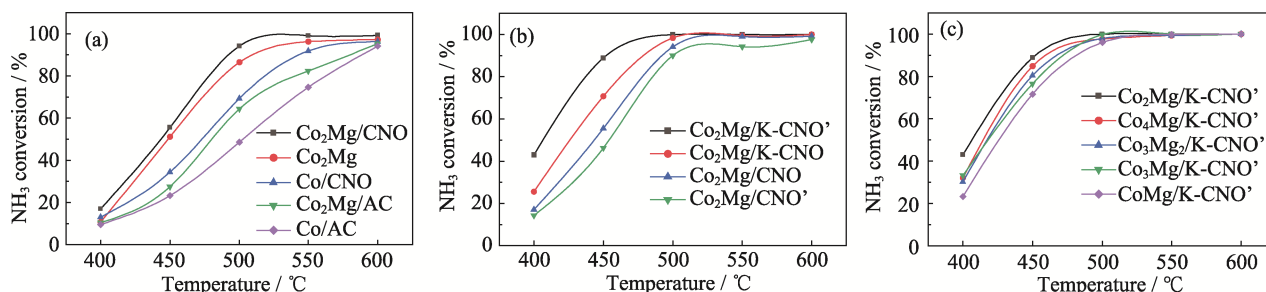


图 7 催化剂氨分解活性对比

Fig. 7 Comparison of catalytic activity for ammonia decomposition

(a) Co-Mg synergy; (b) K-activated carriers; (c) Different ratios of Co-Mg

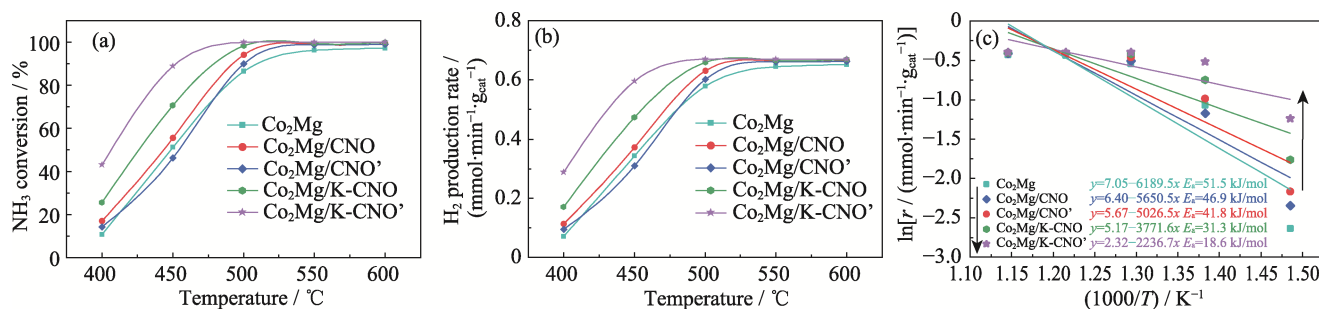


图 8 催化剂的氨转化率(a)、氢生成速率(b)、活化能(c)

Fig. 8 Ammonia conversion (a), hydrogen generation rate (b) and activation energy (c) of catalysts

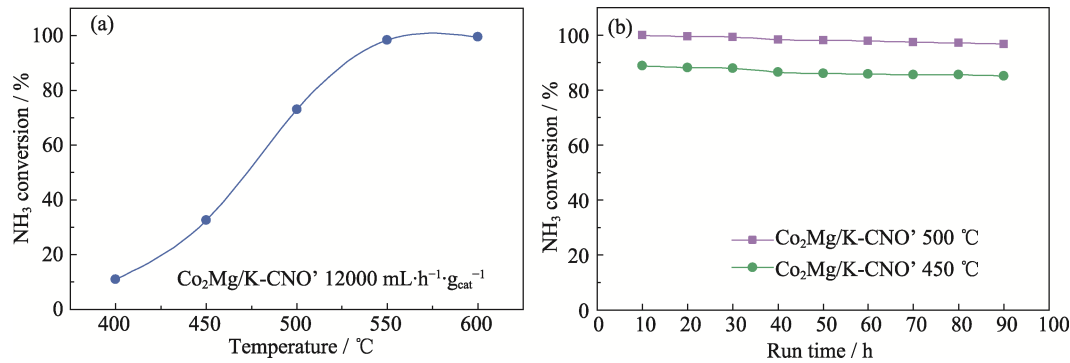


图 9 Co₂Mg/K-CNO' 的氨转化率(a)、长期稳定性(b)
Fig. 9 Ammonia conversion (a) and long-term stability (b) of Co₂Mg/K-CNO'

表 2 Co 基催化剂氨分解性能

Table 2 Catalytic performance of Co-based catalysts for ammonia decomposition

Catalyst	Temperature/°C	GHSV/(mL·g _{cat} ⁻¹ ·h ⁻¹)	NH ₃ conversion/%	Ref.
Co ₂ Mg/K-CNO'	550	12000	99.6	This work
20CoNaTi-NT	550	6000	41	[22]
35%Co/SiC-700	550	30000	78.3	[23]
CoO _x @C-700A	500	15000	55	[24]
90CoAl	500	30000	37.8	[25]
Co/CNTs	500	6000	61	[26]
Co-Mo/SiO ₂ -Cap	500	6000	20	[27]
Co/CeO ₂	500	6000	62	[28]
26Co-CAT(A)	500	6000	58	[29]
Fe/CNTs	500	6000	15	[26]
Co/MWCNTs	500	6000	74.6	[30]

3 结论

本研究采用均匀沉积沉淀法合成 Co₂MgO₄ 和 Co₂Mg/CNO 系列催化剂用于氨分解反应制无 CO_x 氢。XRD 结果显示, 活性金属 Co 与助剂 MgO 形成钴镁尖晶石结构, 活性测试结果表明载体 CNOs 与助剂 MgO 相互作用提升了催化剂活性。XPS 和 CO₂-TPD 分析表明, CNOs 提高了电子导电性, 使 Co₂MgO₄ 纳米颗粒均匀分布, 提高了碱性位点的数量和氨吸附能力。H₂-TPR 测试显示, 酸洗处理在 CNOs 表面引入含氧官能团, 其与 Co²⁺或 Mg²⁺通过形成强化学键来稳定 Co₂MgO₄ 颗粒, 提高还原温度。CO₂-TPD 测试表明, 引入 CNOs 能够增加中等碱性位点数量, 加入 K 助剂进一步提高碱性位点表面浓度, 增强催化性能。CNOs、MgO、K 和 Co 协同作用, 共同调控催化剂的结构、粒径和性能。稳定性测试显示, Co₂Mg/K-CNO' 在 500 °C 下能够连续稳定运行 90 h, 无明显失活, 具备工业化应用潜力。

参考文献:

[1] SUN Y H, SHEN C Q, LAI Q W, *et al.* Tailoring magnesium based materials for hydrogen storage through synthesis: current state of the art. *Energy Storage Materials*, 2018, **10**: 168.

[2] SIKIRU S, OLADOSU T L, AMOSA T I, *et al.* Hydrogen-powered horizons: transformative technologies in clean energy generation, distribution, and storage for sustainable innovation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2024, **56**: 1152.

[3] AL-GHUSSAIN L. Global warming: review on driving forces and mitigation. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 2019, **38**(1): 13.

[4] LE P A, TRUNG V D, NGUYEN P L, *et al.* The current status of hydrogen energy: an overview. *RSC Advances*, 2023, **13**(40): 28262.

[5] PASHCHENKO D. Green hydrogen as a power plant fuel: what is energy efficiency from production to utilization? *Renewable Energy*, 2024, **223**: 120033.

[6] FELDERHOFF M, WEIDENTHALER C, VON HELMOLT R, *et al.* Hydrogen storage: the remaining scientific and technological challenges. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2007, **9**(21): 2643.

[7] METKEMEIJER R, ACHARD P. Comparison of ammonia and methanol applied indirectly in a hydrogen fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, 1994, **19**(6): 535.

[8] LAMB K E, DOLAN M D, KENNEDY D F. Ammonia for hydrogen storage; a review of catalytic ammonia decomposition

- and hydrogen separation and purification. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, **44**(7): 3580.
- [9] MUKHERJEE S, DEVAGUPTAPU S V, SVIRIPA A, *et al.* Low-temperature ammonia decomposition catalysts for hydrogen generation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, **226**: 162.
- [10] LIANG D T, FENG C, XU L, *et al.* Promotion effects of different methods in CO_x-free hydrogen production from ammonia decomposition. *Catalysis Science & Technology*, 2023, **13**(12): 3614.
- [11] LIU Y, LI X, ZHANG D Q, *et al.* A general route to prepare low-ruthenium-content bimetallic electrocatalysts for pH-universal hydrogen evolution reaction by using carbon quantum dots. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, **59**(4): 1718.
- [12] ZHANG J, COMOTTI M, SCHÜTH F, *et al.* Commercial Fe- or Co-containing carbon nanotubes as catalysts for NH₃ decomposition. *Chemical Communications*, 2007(19): 1916.
- [13] YIN S F, XU B Q, NG C F, *et al.* Nano Ru/CNTs: a highly active and stable catalyst for the generation of CO_x-free hydrogen in ammonia decomposition. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2004, **48**(4): 237.
- [14] ZHANG X W, LU H, LI S J, *et al.* NiTiO₃ enhanced Ni/TiO₂ strong metal support interaction catalyst towards effective methane catalytic decomposition for hydrogen production with CO_x-free. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2025, **147**: 482.
- [15] SCHAETZEL P, FAVRE É, THOMAS S, *et al.* A simple mechanistic multilayer model for the rigorous description of Brunauer-Emmett-Teller type isotherms. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2021, **60**(34): 12545.
- [16] CHEN B F, LI F B, HUANG Z J, *et al.* Carbon-coated Cu-Co bimetallic nanoparticles as selective and recyclable catalysts for production of biofuel 2,5-dimethylfuran. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, **200**: 192.
- [17] NIELSEN D, GAO Q, JANSSENS T V W, *et al.* Cu-speciation in dehydrated CHA zeolites studied by H₂-TPR and *in situ* EPR. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2023, **127**(27): 12995.
- [18] YING Q J, WANG X Q, LIU Y, *et al.* Rational design of a novel core-shell Cu-ZSM-5@Ru/S-I tandem catalyst for the catalytic combustion of dichloromethane. *ACS ES&T Engineering*, 2023, **3**(7): 1013.
- [19] TABASSUM H, MUKHERJEE S, CHEN J J, *et al.* Hydrogen generation via ammonia decomposition on highly efficient and stable Ru-free catalysts: approaching complete conversion at 450 °C. *Energy & Environmental Science*, 2022, **15**(10): 4190.
- [20] PINZÓN M, SÁNCHEZ-SÁNCHEZ A, SÁNCHEZ P, *et al.* Ammonia as a carrier for hydrogen production by using lanthanum based perovskites. *Energy Conversion and Management*, 2021, **246**: 114681.
- [21] GUO X H, LI Y, SHI R J, *et al.* Co/MgO catalysts for hydrogenolysis of glycerol to 1,2-propanediol. *Applied Catalysis A: General*, 2009, **371**(1/2): 108.
- [22] LARA-GARCÍA H A, MENDOZA-NIETO J A, PFEIFFER H, *et al.* CO_x-free hydrogen production from ammonia on novel cobalt catalysts supported on 1D titanate nanotubes. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, **44**(57): 30062.
- [23] XU R J, YIN F X, ZHANG J, *et al.* Preparation of Co/SiC catalyst and its catalytic activity for ammonia decomposition to produce hydrogen. *Catalysis Today*, 2024, **437**: 114774.
- [24] LI L, JIANG R Y, CHU W, *et al.* Cobalt nanoparticles embedded in a porous carbon matrix as an efficient catalyst for ammonia decomposition. *Catalysis Science & Technology*, 2017, **7**(6): 1363.
- [25] ZHANG Z S, FU X P, WANG W W, *et al.* Promoted porous Co₃O₄-Al₂O₃ catalysts for ammonia decomposition. *Science China Chemistry*, 2018, **61**(11): 1389.
- [26] LI Y P, WEN J, ALI A M, *et al.* Size structure-catalytic performance correlation of supported Ni/MCF-17 catalysts for CO_x-free hydrogen production. *Chemical Communications*, 2018, **54**(49): 6364.
- [27] SPATOLISANO E, PELLEGRINI L A, DE ANGELIS A R, *et al.* Ammonia as a carbon-free energy carrier: NH₃ cracking to H₂. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2023, **62**(28): 10813.
- [28] GOU H P, LI W B, YANG Y F, *et al.* Porous skeleton-stabilized Co/N-C coated separator for boosting lithium-ion batteries stability and safety. *Journal of Power Sources*, 2021, **499**: 229933.
- [29] ALAMOUDI O M, KHAN W U, HANTOKO D, *et al.* Catalytic activity of Co/ γ -Al₂O₃ catalysts for decomposition of ammonia to produce hydrogen. *Fuel*, 2024, **372**: 132230.
- [30] ZHANG H, ALHAMED Y A, CHU W, *et al.* Controlling co-support interaction in Co/MWCNTs catalysts and catalytic performance for hydrogen production via NH₃ decomposition. *Applied Catalysis A: General*, 2013, **464**: 156.