

文章编号: 1004-1656(2010) 02-0198-06

液相还原 Ru/CNTs催化氨分解性能研究

武小满^{*}, 李学峰¹, 张鸿斌²

(1 许昌学院化学化工学院, 河南 许昌 461000)

2 厦门大学化学化工学院固体表面物理化学国家重点实验室, 福建 厦门 361005)

关键词: 钌/碳纳米管; 液相化学还原沉积; 氨分解制氢

中图分类号: O643 文献标识码: A

Catalytic performance for ammonia decomposition on Ru/CNTs nano-material prepared by polyol reduction-deposition method

WU Xiaoman^{*}, LI Xue-feng¹, ZHANG Hong-bin²

(1 School of Chemistry and Chemical Engineering Xuchang University, Xuchang 461000, China)

2 State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces College of Chemistry and Chemical Engineering Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract A series of metallic Ru/CNTs were prepared using glycol reduction-deposition method. The results of TEM and XRD showed that metal Ru nanoparticles were quite uniform in shape and size (2~4 nm) and well dispersed on the CNTs surface. The NH₃-decomposition conversion over Ru/CNTs catalyst prepared through ethylene glycol reduction-deposition was about 1.6 times as high as that of Ru/CNTs catalyst prepared by conventional incipient wetness method under the same reaction condition. The results demonstrated that NH₃ decomposition over the Ru/CNTs catalyst using glycol reduction-deposition method with the Ru_x⁰-crystallite size at 3~4 nm displayed the highest reaction activity. While Ru_x⁰ particle size came down to 2 nm and below, the conversion of NH₃ decomposition was markedly dropped. Noticeably, the promoter of K enhanced remarkably catalytic activity of Ru/CNTs prepared using conventional incipient wetness method but few effect of ones prepared using glycol reduction-deposition method.

Key words Ru/carbon nanotubes; glycol reduction-deposition method; NH₃ decomposition

近年来各国对环境保护日益关注, 为了减少甚至消除汽车、小型发电站等带来的污染, 供给质子膜燃料电池 (PEMFC) 的现场制氢技术的研究受到关注。以含碳物质如甲醇、甲烷制得的氢气中不可避免含有 CO_x (x = 1, 2), 微量 CO_x 就会严重毒化电极, 而氨分解制氢环境友好, 经燃料电池单元综合利用后, 尾气仅为 N₂ 和 H₂O 并可直接排空, 全过程不会产生有害气体, 因此成为燃料电池用氢技术研究的热点。作为第二代氨合成催化剂的活性组分, 纳米金属钌也是氨分解催化剂的研

究重点^[1]; 目前大部分的氨分解 Ru 催化剂主要采用浸渍法制得^[1-3]。多元醇液相化学还原法^[4-6]是近年来新发展起来的纳米金属催化剂材料制备方法, 因具有工艺简单, 结果易重复, 产物的粒径及其分布、形貌、纯度易控等特点而倍受人们的关注。另一方面, 碳纳米管 (CNTs) 是一类新奇的碳素纳米材料, 近年来被用作新型催化剂载体或促进剂的研究与日俱增, 应用研究主要集中在液相和气相的选择加氢、脱氢、氢解等过程。Sep 等^[7]综述了 CNTs 在催化领域应用中的进展, 认为其催

收稿日期: 2009-05-20 修回日期: 2009-11-16

基金项目: 国家自然科学基金项目 (20473063 和 20590364) 资助; 校内青年科研基金 (2009070) 资助

联系人简介: 武小满 (1977-), 女, 副教授, 主要研究方向: 纳米材料和催化化学。Email: xmawu77@yahoo.com.cn

化活性和选择性显示出令人鼓舞的前景。

本文即采用乙二醇液相化学还原沉积法将少量 Ru 负载分散到 CNTs 上,制得一类 Ru 修饰碳纳米管复合材料,利用 TEM、XRD 等技术对其进行观测表征,并以氨分解制氢作探针反应,考察了不同制备方法所得 Ru/CNTs 及添加碱 碱土金属离子助剂对氨分解转化率的影响,并讨论了 CNTs 载体促进作用的本质。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

$\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (昆明贵金属研究所), CNTs (自制), 乙二醇, 丙酮, KOH, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 等试剂均为分析纯。液氨 (厦门合成氨肥厂), 还原气 (厦门林德气体有限公司), GC-950 型气相色谱仪 (上海海欣)。

1.2 Ru/CNTs 的制备

CNTs 按前文^[8]报道的方法制备。所制得 CNTs 粗产物在 363 K 温度下经浓硝酸浸渍回流处理 24 h, 后经洗涤、383 K 温度下烘干, 备用。

Ru/CNTs 的制备分别采用浸渍法和乙二醇液相还原沉积法。具体操作如下: (1) 取适量 $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, 以丙酮为溶剂, 等容浸渍于经纯化处理的 CNTs 上, 干燥后于 673 K 纯 H_2 气流下处理 4 hr 所得样品记为

$x\%$ Ru/CNTs (actone 简称 a); (2) 称取计量 $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 溶于乙二醇中, 加入 CNTs 形成均匀悬浮液, 油浴回流搅拌加热至一定温度, 维持此温度直至悬浮液的颜色变为浅黄棕色时立即取出, 冷却, 多余的乙二醇用 0.5 M 的 NaNO_3 溶液洗涤, 固体部分用去离子水抽滤洗净, 干燥, 所得样品记为 $x\%$ Ru/CNTs (oil-assisted heating polyol process oh); (3) 依方法 (2) 配制相同的悬浮液, 720 W 下微波断续加热 2 min 后取出冷却, 去离子水抽滤洗净, 干燥, 所得样品记为 $x\%$ Ru/CNTs (microwave-assisted heating polyol process mh)。

1.3 碱 碱土离子型助剂促进的钌基催化剂的制备

取一定量 KOH 或 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 溶于适量去离子水中, 等容浸渍于经 H_2 在 673 K 还原处理后的不同制备方法最佳修饰量 Ru/CNTs 上, 超声 30 min 过夜静置后烘干备用, 所得样品分别记为 $x\%$ (K_2Ru_x)/CNTs ($x\%$ 为质量分数吸附)。

1.4 表征

TEM 观测在 TECNA I F30 型透射电镜上进行。试样的物相分析在 X' Peat PRO X 射线衍射仪上进行。

1.5 催化性能测试

氨分解反应活性评价在常压固定床连续流动反应器-GC 组合系统上进行。催化剂用量 0.10 g, 原料气为纯氨, 空速 (GHSV) 为 30000 mL/(h · g), 反应前, 前驱态催化剂先经低氢还原气 (25% H_2 + 75% Ar 流速为 60 mL/min) 按一定升温程序进行原位预还原, 最高还原温度 673 ~ 573 K, 还原结束后降至反应所需温度, 切换为纯氨原料气进行反应。反应物和产物由配备有 TCD 检测器的 GC-950 型气相色谱仪作在线分析, 色谱柱填充 Porapak Qs (USA 产品), 用于检测 N_2 、 NH_3 , 氨的转化率采用内部归一法计算。

2 结果与讨论

2.1 Ru/CNTs 的 TEM 分析

图 1 示出经不同方法制得 Ru/CNTs 的 TEM 图像。由图可见, 浸渍法所制 5% Ru/CNTs (a) (图 1(a)) 上 Ru 微粒分散较均匀, 但尺寸分布较广, 粒径约为 4 ~ 10 nm; 采用乙二醇油浴还原沉积得到的 4% Ru/CNTs (图 1(b)) 上 Ru 微粒的粒径小且尺寸均匀, 绝大部分在 3 ~ 4 nm 范围, 但小粒径的 Ru 微粒易聚积在一起, 说明尽管 CNTs 经浓硝酸处理后表面已产生较多含氧基团, 但含氧基团的分布相对来说还不是很均匀, 油浴加热还原沉积 Ru 的速度较缓和, 导致 Ru 晶粒大多在缺陷位较多的地方沉积; 利用微波辐射加热后, 由于还原沉积 Ru 的速度大大提高, 其分散性也相应改善, 如图 1(c) 所示, Ru 微粒约在 2 nm 左右; 为进一步提高 Ru 在 CNTs 上的分散性, 在微波加热还原的条件下, 添加适量分散剂 PVP (聚乙烯吡咯烷酮) 到乙二醇-金属前驱盐悬浮液中, 结果 (图 1(d)(e)) 表明, Ru 微粒在 CNTs 上高度分散, 在形状与粒度上都相当均匀, Ru 粒径 ~ 2 nm。这些 TEM 测试结果表明, 采用乙二醇化学还原沉积尤其是微波辅助加热的方法可以将少量 Ru 均匀地沉积分散在 CNTs 表面上, 得到一种高度分散的复合 CNTs 材料 Ru/CNTs。

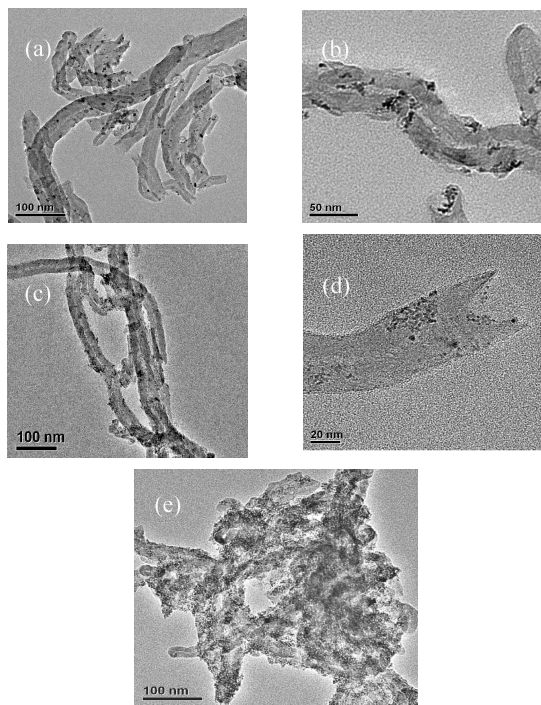


图 1 Ru/CNTs 的 TEM 图像

Fig 1 TEM pictures of Ru/CNTs

a) 5% Ru/CNTs (oh); b) 4% Ru/CNTs (oh);
c-d) 4% Ru/CNTs (mh); e) PVP-4% Ru/CNTs (mh)

2.2 Ru/CNTs 的 XRD 表征

图 2 (a) 为 CNTs 试样的 XRD 谱图, $2\theta = 26.1^\circ$ 、 43.1° 、 53.5° 和 77.4° 处的衍射峰分别系源于 (002)、(100)、(004) 和 (110) 晶面^[8-9]。图 2 (b-e) 示出的是不同方法所得 Ru/CNTs 试样的 XRD 谱, 在 38.4° 、 44.0° 、 58.3° 、 69.4° 和 78.4° 处出现不属于 CNTs 的弱峰。经查对相关手册, 可知它们主要系来自金属态 Ru 微晶的贡献。由图可看出, 在浸渍法制备的样品上 Ru 的特征衍射峰较为明显, 但强度很弱并有所宽化, 乙二醇油浴还原的样品上相应的 Ru 衍射峰更加微弱, 微波还原的样品上甚至已观察不到金属 Ru 的特征峰。利用 Scherrer 公式, 可估算出 (b) 样品上相应金属 Ru 微晶的粒径大小与从 TEM 结果估算的相吻合。Scherrer 公式计算平均晶粒度一般适用 5~100 nm 之间, 粒度小于 5 nm, 衍射峰过宽就不能准确测量。(c) 样品上的 Ru 特征峰由于过宽已不能准确测量其半峰宽, (d) (e) 样品上则可能由于 Ru 粒径过小 (小于 4 nm) 观察不到其相应衍射峰, 故都无法利用 Scherrer 公式直接来计算其晶粒度。与 TEM 结果相联系, 间接可表明乙二醇液相还原沉积于 CNTs 表面的金属 Ru 微晶相当细小, 分散度较高。

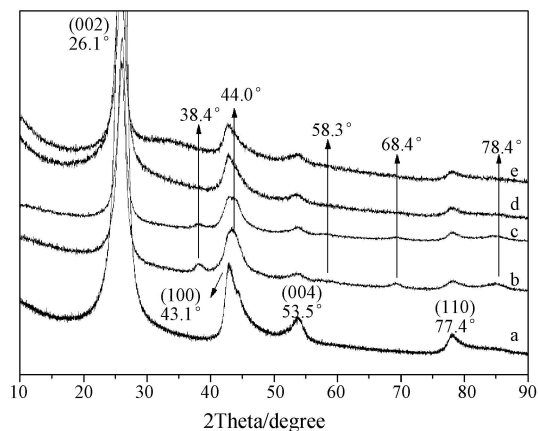


图 2 Ru/CNTs 的 XRD 谱图

Fig 2 XRD patterns of Ru/CNTs

a) CNTs; b) 5% Ru/CNTs (oh); c) 4% Ru/CNTs (oh);
d) 4% Ru/CNTs (mh); e) PVP-4% Ru/CNTs (mh);

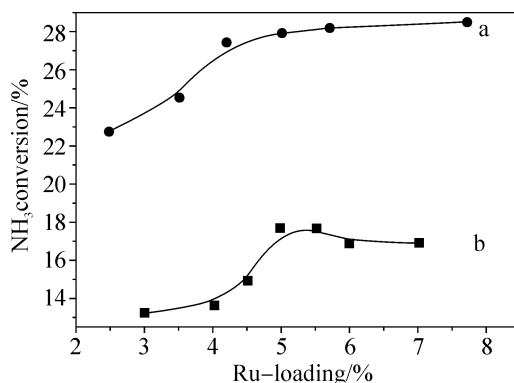


图 3 不同钌负载量催化剂上氨分解制氢反应活性

Fig 3 NH_3 conversion as a function of Ru

loading on CNTs (a) Ru/CNTs (oh); (b) Ru/CNTs (mh) at 0.4 MPa, 723 K, GHSV = 30000 mL/(h·g)

2.3 Ru/CNTs 催化氨分解活性

图 3 为浸渍法和乙二醇油浴加热还原制备的 Ru/CNTs 上氨分解制氢反应活性比较。可以看出, 浸渍法制备的 Ru/CNTs (a) 上, 当 Ru 负载量为 5% 时氨转化率达到最大值, 17.6%, 此后随着 Ru 负载量继续增加氨转化率转而缓慢下降; 乙二醇油浴加热还原制得的 Ru/CNTs (oh) 上催化行为与浸渍法所得样品相比有明显变化。在还原活化温度降低 100 K, 且与前相同的反应条件 (0.4 MPa, 723 K, GHSV = 30000 mL/(h·g)) 下, 氨的转化率显著提高。负载量达到 4% 前氨转化率增幅较大, 此后随着 Ru 负载量继续增加增幅变得很小; 综合考虑, 本文选择 4% Ru 修饰量为宜; 此时, 4% Ru/CNTs (oh) 上氨转化率可达 27.4%, 约为同条件下 5% Ru/CNTs (a) 上的 ~1.6 倍, 表明采用乙二醇油浴液相还原法显著提高了 Ru/CNTs 对氨分

解制氢的催化活性,这与 Ru 在 CNTs 上能形成均匀的 3~4 nm 微晶(参见其 TEM 结果)有密切关系。

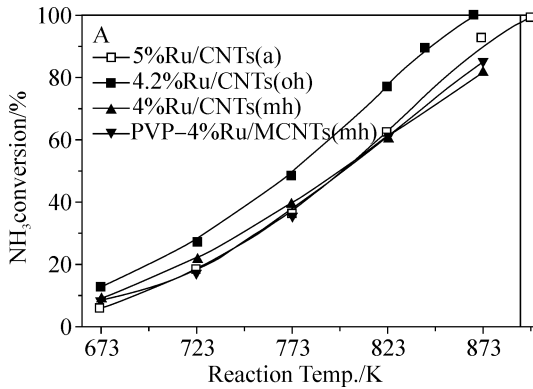


图 4 Ru 催化剂上氨分解转化率与温度的关系

Fig 4 NH₃ conversion as a function of reaction temperature over Ru based catalysts at 0.4 MPa, 723 K, GHSV = 30000 mL/(hr g)

图 4 所示为不同方法制备 Ru/CNTs 催化剂随温度变化的氨分解活性。可以看出,随着温度升高,四种催化剂上的氨分解转化率单调增大,~870 K 时,4% Ru/CNTs(oh) 催化剂上氨转化率接近 100%,比 Ru/CNTs(a) 上这个温度(900 K)降低了 30 K。值得注意的是,尽管由 TEM 和 XRD 表征结果可知,采用微波还原及添加适量 PVP 可以大大改善 Ru 在 CNTs 上的分散度,获得更小粒度的纳米 Ru 金属颗粒,但 4% Ru/CNTs(mh) 及 PVP-4% Ru/CNTs(mh) 上氨分解活性并不比 4.2% Ru/CNTs(oh) 上高,低温时甚至低于 Ru/CNTs(a) (结果如图 4 所示)。这种现象可能系由于氨分解反应的高度结构敏感性所致,催化剂的催化活性强烈受活性金属晶粒大小和分散度的影响。Pilecka 等^[10]对活性炭负载 Ru 催化剂的氨分解活性进行研究,发现过度分散的 Ru 具有较低的反应活性,例如,平均粒径为 8 nm 和 1.2 nm 的 Ru/C 催化剂的 TOF 值分别为 0.46 s⁻¹和 0.06 s⁻¹,前者为后者的 8 倍。此现象在 Jacobsen^[11]实验组 Ru/MgAl₂O₄ 氨合成反应上也有发现,他们认为钌基氨合成反应受所谓“B₅-sites”活性位数目的限制,最适宜的钌晶粒大小为 1.8~2.5 nm,此时存在最高浓度的 B₅ 活性位。本文实验结果则表明氨分解反应最适宜钌晶粒为 3~4 nm,≤2 nm 时氨分解转化率明显下降。

2.4 碱 碱土离子型助剂对 Ru/CNTs 基催化剂上氨分解反应性的影响

碱 碱土金属由于其优良的电子给予/传递能

力对 Ru 基氨合成/氨分解催化反应具有促进作用是众所周知的,但在两个可逆的反应中,不同助剂促进作用大小顺序并不一致。Yin 等^[12]研究表明,在氨分解制氢反应中不同助剂修饰的催化剂活性如下排列: K-Ru > Na-Ru > Li-Ru > Ce-Ru > Ba-Ru > La-Ru > Ca-Ru > Ru, 而 Liang^[13]等的研究表明不同促进剂在 Ru/AC 上的氨合成催化反应的促进顺序为: Ba(NO₃)₂ > KOH > KNO₃, 即氨分解中活性较低的 Ba 却在合成氨中表现出比 K 和 Cs 更高的促进效果,它在氨催化分解中同时起电子助剂和结构助剂的双重作用,验证了 Boisen^[14]的观点:最佳的氨合成催化剂不是最合适的氨分解催化剂。

2.4.1 等容浸渍法制 Ru/CNTs 基催化剂上促进剂的影响 实验结果表明,碱金属钾盐 KOH 对氨分解反应的促进效果很明显,由图 5 可以看出,对 K-Ru/CNTs 样品, K/Ru 最佳摩尔比为 2,记为 8.9% (K₂Ru₄)/CNTs, 0.4 MPa, 723 K, GHSV_{100% NH₃} = 30000 mL/(hr g) 反应条件下氨气转化率可达 47%,为相同反应条件下 5% Ru/CNTs(a) 催化剂上的 2.8 倍;与氨合成反应中不同, Ru 催化剂上碱金属钡盐 Ba(NO₃)₂ 对氨分解反应促进作用很小,与 Yin 等^[45]的研究结果相似,两种助剂对氨分解反应的促进顺序与它们的电负性大小顺序相一致。

表 1 5% Ru/CNTs(a) 催化剂上氨分解活性

Table 1 NH₃ conversion over 5% Ru/CNTs(a) catalysts

Catalysts	Reaction Temp. (K)	NH ₃ Conver. (%)
8.9% (K ₂ Ru ₄)/CNTs	723	47.0
	823	90.2
	841	100
5% Ru/CNTs	723	17.6
	823	62.3

at 0.4 MPa GHSV = 30000 mL/(hr g)

表 1 示出浸渍法制备的添加及未添加 K 助剂的两种催化剂上氨分解制氢的部分活性数据。可知,在 0.4 MPa, 30000 mL/(hr g) 的条件下, 8.9% (K₂Ru₄)/CNTs 催化剂上氨分解转化率在 840 K 就可达 100%,这个温度分别比由乙二醇油浴还原 4% Ru/CNTs(oh) (870 K) 和等容浸渍制得 5% Ru/CNTs(a) 催化剂上 100% NH₃ 分解所需温度(900 K)又降低 30 K, 60 K。

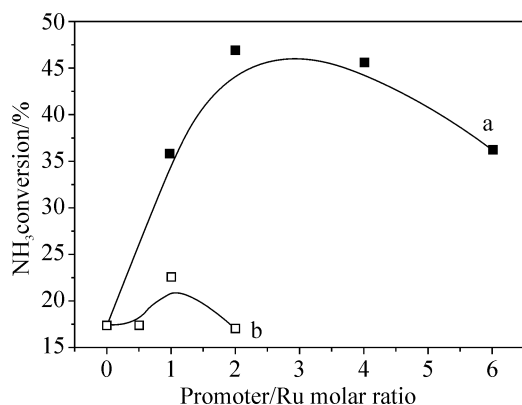


图 5 不同 promoter/Ru 摩尔比促进的钌基催化剂氨分解反应活性

Fig 5 NH_3 conversion as a function of the ratio of promoter to Ru loading on CNTs
a) K-Ru/CNTs b) Ba-Ru/CNTs

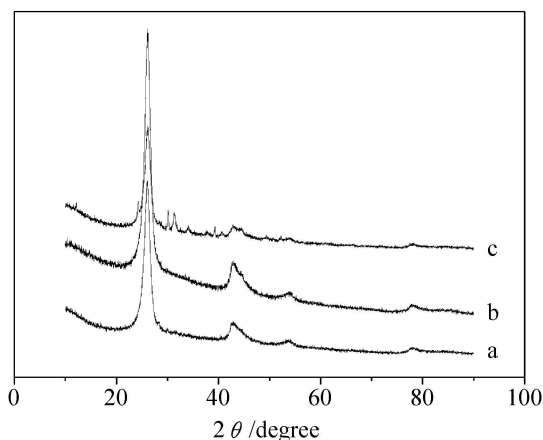


图 6 K-Ru/CNTs 催化剂的 XRD 谱图

Fig 6 XRD patterns of K-Ru/CNTs catalysis
a) K/Ru=1 b) K/Ru=2 c) K/Ru=4

图 6 为 K-Ru/CNTs 不同 K/Ru 比的 XRD 谱图。

对 K-Ru/CNTs K/Ru = 4 时出现了明显的新晶相; 新晶相具体组成正在进一步研究中, 但实验结果已表明出现的新晶相对氨分解反应不利。

2.4.2 乙二醇液相还原法制 Ru/CNTs 基催化剂上促进剂的影响 由 2.3 部分的实验结果可知乙二醇油浴及微波还原方法制备的 Ru/CNTs 大大提高了金属 Ru 在碳纳米管上的分散度, Ru 晶粒的大小可达 2~4 nm, 氨分解活性也显著提高。但实验结果表明 4% Ru/CNTs (oh) 催化剂上钾的修饰对氨分解反应并没有表现出明显的促进作用, 0.4 MPa, 723 K, GHSV = 30000 mL/(h·g) 反应条件下 K₂Ru₁/CNTs (oh) 催化剂上氨气转化率仅为 48%, 且催化活性也不稳定, 随反应时间延长有明显下

降迹象。

由表 2 可以看出, 添加 KOH 助剂后, Ru 基催化剂的比表面积大幅度减小, 变化率为 46.4~50.2%, 平均孔径则显著增大, 变化率为 46.4~49.6%。BET 和平均孔径的明显变化暗示 KOH 助剂占据了大量的活性位, 导致较小的微孔消失; 另一方面 K 在进一步分散 Ru 活性相的同时可能也会覆盖部分细小 Ru 晶粒; Ru/CNTs (oh) 上 Ru 晶粒很细且易在 CNTs 缺陷位堆积, 使 Ru 晶粒在反应过程中容易烧结团聚; 上述几个因素对结构敏感性的氨分解反应都大为不利。但浸渍催化剂上 Ru 晶粒由于较大不易被覆盖, 可以与 K 离子助剂充分接触, 故氨分解活性明显提高。

表 2 KOH 促进的 Ru 基催化剂比表面积和平均孔径对比

Table 2 Surface area and average Pore of Ru-based catalysis promoted by KOH

Sample	Surface area (m ² /g)	Change(%)	Average Pore Diameter (nm)	Change(%)
CNTs	125.1	-	11.3	-
4% Ru/CNTs (oh)	123.4	-1.4	10.6	-6.2
7.4% (K ₂ Ru ₁)/CNTs (oh)	67.0	-46.4	16.5	+46.0
5% Ru/CNTs (a)	120.7	-3.5	10.7	-5.3
8.9% (K ₂ Ru ₁)/CNTs (a)	62.3	-50.2	16.9	+49.6

3 结论

1) 采用乙二醇液相还原法可制备尺寸均匀的金属 Ru 修饰 CNTs 复合材料。改变油浴加热方式

为微波辐射加热, 可显著提高 CNTs 上钌的分散度和尺寸均匀性。Ru₀ 微晶平均晶粒度为 2~4 nm。

2) 在相同反应条件下, 经乙二醇油浴液相还原沉积制备的 4% Ru/CNTs (oh) 催化剂上氨气转化率为等容浸渍法制备的对应物 5% Ru/CNTs (a)

上相应值的 1.6 倍;且前者催化 100% NH_3 分解所需温度比后者降低 30 K。具有很好的应用前景。此外,氨分解反应具有结构敏感性,钌微晶粒径在 3~4 nm 的 Ru/CNTs 对氨分解制氢的催化性能最佳;≤2 nm 时氨分解转化率明显下降。

3) 钾离子型助剂对氨分解反应的促进效果很明显。但值得注意的是, KOH 对浸渍型 Ru/CNTs

的催化性能有明显提高,约提高 1.8 倍,而对液相还原 Ru/CNTs 的催化性能有不利影响。根据影响的可能原因,下一步工作的重点为细化液相还原制备条件,调控 Ru_k^0 微晶平均晶粒度在一个适宜的范围,并具有较好的分散度,以期钾离子型助剂对 Ru/CNTs (oh) 有一较好的催化促进作用。

参考文献:

- [1] Yin S F, Zhang Q H, Xu B Q, et al Investigation on the catalysis of CO_x-free hydrogen generation from ammonia [J]. *J Catal*, 2004, 224(2): 384-396
- [2] Garcí a Garcí a F R, Ma Y H, Rodrí guez Ramos J et al High purity hydrogen production by low temperature catalytic ammonia decomposition in a multifunctional membrane reactor [J]. *Catal Comm*, 2008, 9(3): 482-486
- [3] Li L, Zhu Z H, Yan Z F, et al Catalytic ammonia decomposition over Ru/carbon catalysts The importance of the structure of carbon support [J]. *Appl Catal A: Gen*, 2007, 320: 166-172
- [4] Miyazaki A, Balint J A, Ika K, et al Preparation of Ru nanoparticles supported on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and its novel catalytic activity for ammonia synthesis [J]. *J catal*, 2001, 204(2): 364-371
- [5] Chen W X, Lee J Y, Liu Z L Preparation of PtRu nanoparticles supported on carbon nanotubes by microwave-assisted heating polyol process [J]. *Mater Lett*, 2004, 58(25): 3166-3169
- [6] Kuribara L K, Chow G M, Schoen P E Nanocrystalline metallic powders and films produced by polyol method [J]. *Nanostm Mater*, 1995, 5(6): 607-613
- [7] Sep P, Corrias M, Kalck P A Carbon nanotubes and nanofibers in catalysis [J]. *Appl Catal A: Gen*, 2003, 253(2): 337-358
- [8] Chen P, Zhang H B, Lin G D, et al Growth of carbon nanotubes by catalytic decomposition of CH_4 or CO on a Ni/MgO catalyst [J]. *Carbon*, 1997, 35(10-11): 1495-1501
- [9] 周振华, 武小满, 王毅, 等. 氢气在碳纳米管基材料上的吸附-脱附特性 [J]. *物理化学学报*, 2002, 18(8): 692-698
- [10] Raróg P, Ileck W, Sznigiel D, Komoricki A, et al Catalytic properties of small ruthenium particles deposited on carbon Ammonia decomposition studies [J]. *Carbon*, 2003, 41(3): 589-591
- [11] Jacobsen C J H, Dahl S, Hansen P L, et al Structure sensitivity of supported ruthenium catalysts for ammonia synthesis [J]. *J Mol Catal A: Chem.*, 2000, 163(1-2): 19-26
- [12] Yin S F, Xu B Q, Zhou X P, et al A mini review on ammonia decomposition catalysts for on-site generation of hydrogen for fuel cell applications [J]. *Appl Catal A: Gen*, 2004, 277(1-2): 1-9
- [13] Liang C H, Wei Z B, Xin Q, et al Ammonia synthesis over Ru/C catalysts with different carbon supports promoted by barium and potassium compounds [J]. *Appl Catal A: Gen*, 2001, 208(1-2): 193-201
- [14] Boisen A, Sørensen D, Nørskov J K, et al Why the optimal ammonia synthesis catalyst is not the optimal ammonia decomposition catalyst [J]. *J Catal*, 2005, 230(2): 309-312

(责任编辑 童冬梅)