

液相还原制备钌 碳纳米管及催化氨分解性能*

武小满¹, 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)

摘要:通过乙二醇液相还原法将少量金属 Ru 沉积在碳纳米管 (简称 CNTs) 上, TEM、XRD 表征结果表明, 该法明显提高了 Ru 在 CNTs 上的分散度, Ru 微晶的粒径在 3~4 nm。氨分解反应结果表明, 采用乙二醇液相还原法在降低 Ru 负载量的同时还明显提高了 Ru/CNTs 的催化氨分解活性。在 0.4 MPa、773 K、空速 $GHSV_{100\% NH_3} = 30\,000\text{ mL}/(\text{h} \cdot \text{g})$ 反应条件下, 在液相还原法制备的 4.2% Ru/CNTs 催化剂上氨分解转化率可达 48.5%, 约为同条件下浸渍法所得 5% Ru/CNTs 的 1.3 倍, 液相还原最佳配比 5.7% Ru/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的 1.2 倍。表观活化能测试结果显示用 CNTs 代替 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 作为载体或分散相并不引起所负载 Ru 催化剂上 NH_3 分解制 H_2 反应的表现活化能发生明显变化。

关键词:物理化学; 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 **文章编号:** 1004-0676(2010)03-0001-06

Preparation of Ru/CNTs Nano-material by Polyol Reduction-deposition Method and Its Catalytic Performance for Ammonia Decomposition

WU Xiaoman¹, LI Xuefeng¹, ZHANG Hongbin²

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Xuchang University, Xuchang 461000, Henan

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

Abstract Nowadays catalytic decomposition of ammonia is regarded as a method to obtain CO-free hydrogen for its application in proton exchange membrane fuel cell. In this paper, with carbon nano-tubes (as CNTs) as substrate, a series of metallic Ru/CNTs were prepared using glycol reduction-deposition method which enhanced markedly dispersion of Ru on CNTs with the Ru_n⁰-crystallite size at 3~4 nm characterized through TEM and XRD. Under reaction conditions of 0.4 MPa, 773 K and $GHSV_{100\% NH_3} = 30\,000\text{ mL}/(\text{h} \cdot \text{g})$, the observed NH_3 -decomposition conversion over the 4.2% Ru/CNTs catalyst (prepared through ethylene-glycol reduction-deposition) reached 48.5%, which was about 1.2 times as high as that of the 5.7% Ru/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst prepared by the same method, and about 1.3 times as high as that of the 5% Ru/CNTs catalyst prepared by conventional incipient wetness method. Over the 4% Ru/CNTs catalyst, 100% of NH_3 -decomposition was attained at 870 K; while over 5% Ru/CNTs prepared by conventional incipient wetness method, the reaction temperature as high as 900 K was required for the same (100%) conversion. At 870 K, the observed NH_3 -decomposition conversion was only 81.7% over the 5.7% Ru/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst. It was experimentally also found that using the CNTs in place

* 收稿日期: 2009-10-13

基金项目: 国家重点基础研究发展规划“973”项目(2005CB221400), 国家自然科学基金项目(20473063和 20590364)。

第一作者简介: 武小满, 女, 博士, 副教授, 从事催化化学研究及教学工作。E-mail: xianwu77@yahoo.com.cn

of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ as support of the metal Ru-catalyst did not cause a marked change in the apparent activation energy (E_a) for the reaction of NH_3 -decomposition to yield H_2 .

Key words physical chemistry Ru/carbon nanotubes glycol reduction-deposition method NH_3 decomposition

廉价的可持续生产的氢被公认为是实现燃料电池规模化应用的首要问题,近年来由于 NH_3 具有较高的储氢密度、完备的生产技术和运输技术、低廉的价格、分解后无 NO_x 等优点,其分解制氢技术越来越受到广泛的关注^[1-2]。作为第二代氨合成催化剂的最佳活性组分,纳米金属钌也是氨分解催化剂的研究重点^[2];目前氨分解 Ru 催化剂大多采用浸渍法制备,所得钌微粒粒径大而不均匀,且研究主要集中于动力学或碱/碱土金属促进方面^[3-7],对催化剂制备方面的研究较少。多元醇液相化学还原法^[8-10]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。

碳纳米管(CNTs)是一类新奇的碳素纳米材料,作为一种催化剂载体或促进剂,较一些常规载体材料(Al_2O_3 、 SiO_2 和 AC等)更具特色。因此近年来被用作新型催化剂载体或促进剂的研究与日俱增,主要应用研究领域较集中在液相和气相的选择加氢、脱氢、氢解等过程。但将其用作氨分解催化剂载体/分散相报道较少。

本文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,记为 $x\% \text{Ru/CNTs}$ ($x\%$ 为质量百分数,下同)。将其用于氨分解制氢反应,以期具有较好的催化活性,同时以常规浸渍法制备同类 Ru/CNTs 、 $\text{Ru}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为参比样。并讨论了 CNT 载体促进作用的本质。

1 实验部分

CNTs 按文献[11]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 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 0.7067 g $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (昆明贵金属研究所, $\geq 35\%$),以丙酮(或水)为溶剂,采用等容浸渍法负载于经纯化处理后的 0.5000 g CNTs 上,干燥后于 673 K 纯 H_2 气流下处

理 4 h,改变 CNTs 的质量即可得一系列不同 Ru 含量的样品,记为 $x\% \text{Ru/CNTs}$ (acetone 简称 a 或 water 简称 w);②称取 0.2440 mg $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 溶于 50 mL 乙二醇中后,将 1.700 g CNTs 加入钌-乙二醇溶液中形成均匀的悬浮液,油浴回流搅拌加热至 433 K,维持此温度直至溶液的颜色变为浅黄棕色时立即取出,冷却,固体部分用去离子水抽滤洗净,干燥。改变 CNTs 的质量即可得一系列不同 Ru 含量的样品,记为 $x\% \text{Ru/CNTs}$ (oil-assisted heating polyol process oh)。作为参比样的 $\text{Ru}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 制备条件分别同上①②操作。所得钌修饰碳纳米管上 Ru 的实际含量采用原子吸收光谱法或电感耦合等离子体发射光谱法测定。

TEM 观测在 FEI 公司 TECNA I F30 型透射电镜上进行。试样的物相分析在荷兰 PANalytical 公司 X'Peat PRO X 射线衍射仪上进行,工作电流 30 mA,工作电压 40 kV, $\text{CuK}\alpha$ 辐射,测试速度 0.008~0.016 degree/step 10~20 s/step

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 空速 $\text{GHSV}_{100\% \text{NH}_3} = 30000 \text{ mL}/(\text{h} \cdot \text{g})$,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 检测器的岛津 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 分散相的 TEM 图像。由图 1 可见,浸渍法所制 5% Ru/CNTs (a) (图 1a) 上 Ru 微晶分散较均匀,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 4.2% Ru/CNTs (图 1b) 上 Ru 微粒的粒径小且尺寸均匀,绝大部分在 3~4 nm。而浸渍法所制的 Ru 在

γ - Al_2O_3 (图 1c) 形成的 Ru 晶粒大小不均匀, 约为 6 ~ 13 nm, 采用乙二醇还原沉积法后, Ru 微晶明显变小, 约为 2~7 nm。由上述 TEM 图像可看出, 相比较

而言, 2 种方法所得 Ru/分散相上均以 Ru 在碳纳米管上所得微晶分散度更高, 尺寸均匀细小, 为其具有较高的催化活性提供了良好的基础。

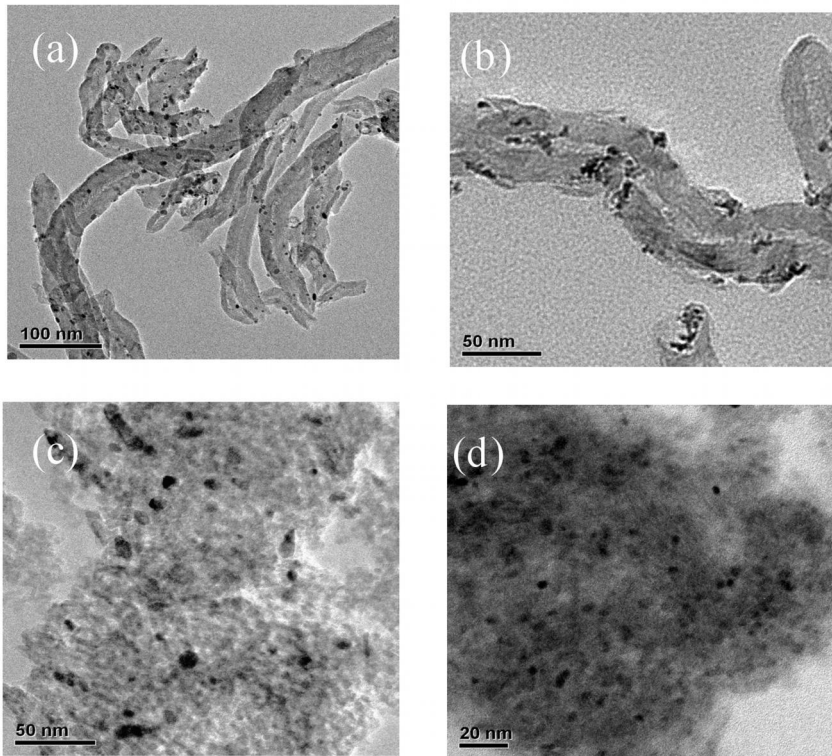


图 1 Ru基催化剂的 TEM 图像

Fig 1 TEM pictures of Ru- based catalysts

(a 5% Ru/CNTs(a), b 4% Ru/CNTs(oh), c 5% Ru/ γ - Al_2O_3 (w),
d 5% Ru/ γ - Al_2O_3 (oh))

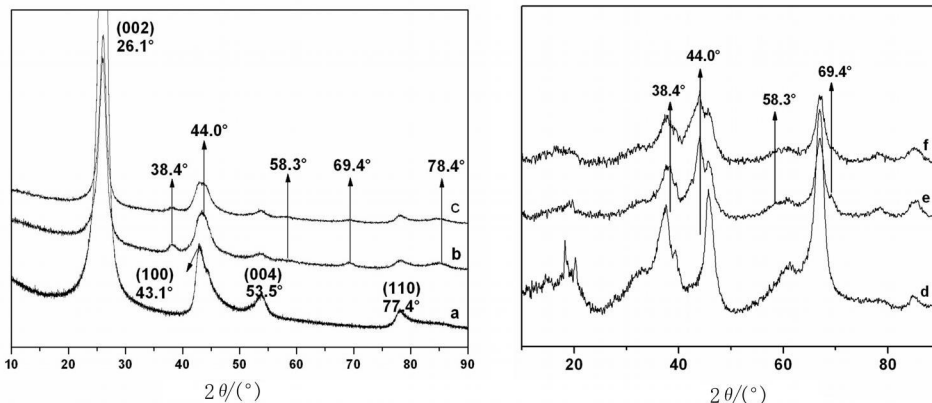


图 2 Ru基催化剂的 XRD 谱图比较

Fig 2 XRD patterns of Ru- based catalysts

(a CNTs, b 5% Ru/CNTs(a), c 4% Ru/CNTs(oh), d γ - Al_2O_3 ,
e 5% Ru/ γ - Al_2O_3 (w), f 5% Ru/ γ - Al_2O_3 (oh))

2.2 Ru/CNTs的 XRD 表征

图 2 所示为不同方法所得 Ru/分散相的 XRD 谱图比较。对于 Ru/CNTs 样品, 在 $2\theta = 38.4^\circ, 44.0^\circ, 58.3^\circ, 69.4^\circ$ 和 78.4° 处出现不属于 CNTs 的弱峰。经查对相关手册, 可知它们主要来自金属态 Ru 微晶的贡献。由图 2 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, 表明乙二醇液相还原沉积于 CNTs 表面的金属 Ru 微晶相当小, 分散度很高。利用 Scherrer 公式, 可估算出相应金属 Ru 微晶的粒径大小与从 TEM 结果估算的相吻合。Ru/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上 XRD 结果与前者规律相同。

2.3 Ru/CNTs的催化性能测试

本文实验部分已提及, 浸渍法制备的 Ru/CNTs 复合材料分别采用去离子水和丙酮作为前驱盐的溶剂。优化结果表明, 以丙酮为溶剂制得的 Ru/CNTs (a) 上氨的转化率明显高于以去离子为溶剂的相应样品 Ru/CNTs(w); 相同反应条件下在对比物 Ru/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上则有相反的结果, 即 Ru/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (w) > Ru/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (a)。这可能与 2 种分散相的极性强弱有关。图 3 为浸渍法和乙二醇油浴加热还原制备的 Ru/CNTs 及相应对比物 Ru/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 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 5.0% 时达到最大值, 17.6%, 此后随着 Ru 负载量继续增加氨分解转化率转

而缓慢下降; 在 Ru/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (w) 上有相同规律, 看来, Ru 负载量以 5.0% 为宜, 且 3% Ru/CNTs (a) 和 3% Ru/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (w) 对氨分解制氢催化活性相当。可能是由于 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($217\text{ m}^2/\text{g}$) 的比表面积约为 CNTs ($124\text{ m}^2/\text{g}$) 的 1.8 倍, 致使在 Ru/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (w) 上氨分解转化率随 Ru 负载量增加只有缓慢的改变。

乙二醇还原制得的 Ru/CNTs 复合材料对氨分解反应的催化行为与浸渍法相比大不相同。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 , $\text{GHSV}_{100\% \text{NH}_3} = 30000\text{ mL}/(\text{h}\cdot\text{g})$) 下, 氨的转化率显著提高。Ru/CNTs (oh) 上氨分解转化率先随 Ru 修饰量由 0 逐步增加而上升, Ru 修饰量达到 4.2% 前增幅较大, 此后随着 Ru 负载量继续增加氨分解转化率增幅变得很小; 综合考虑, 选择 4.2% Ru 修饰量为宜; Ru/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (oh) 上规律相似, 选择 5.7% Ru 修饰量为宜。此时, 4.2% Ru/CNTs (oh) 上氨分解转化率可达 27.4%, 约为同条件下 3% Ru/CNTs (a) (17.6%) 的 1.6 倍, 4.0% Ru/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (oh) (21.8%) 的 1.3 倍, 5.7% Ru/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (oh) (23.2%) 的 1.2 倍。结果表明采用乙二醇化学还原沉积法在降低 Ru 负载量的同时还明显提高了 Ru/CNTs 对氨分解制氢的催化活性, 具有良好的经济效益, 这与 Ru 在 CNTs 上能形成均匀的约 4 nm 微晶有密切关系。

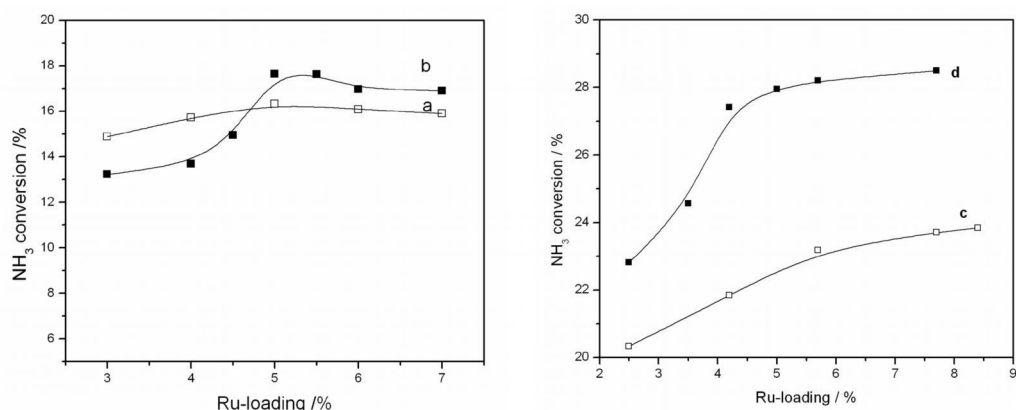


图 3 不同钌负载量催化剂上氨分解制氢反应活性

Fig 3 NH_3 conversion as a function of Ru loading

(0.4 MPa , 723 K , $\text{GHSV}_{100\% \text{NH}_3} = 30000\text{ mL}/(\text{h}\cdot\text{g})$; a Ru/CNTs (a),

b Ru/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (w), c Ru/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (oh), d Ru/CNTs (oh))

图 4 所示为不同方法制备的 Ru/CNTs 催化剂及其对应物 Ru/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上随温度变化的氨分解制氢

活性。可以看出, 随着温度升高, 4 种催化剂的氨分解转化率单调增大, 但 Ru/CNTs 较之 Ru/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

对温度的影响更敏感,即在 Ru/CNTs 上相同升温区段氨的转化率增值更大,这与 CNTs 本身的特性有关。在约 870 K, 4 % Ru/CNTs(oh) 催化剂的氨转化率接近 100%, 比 Ru/CNTs(a) 上这个温度 (900 K) 降低了 30 K, 而在 870 K 时 Ru/ γ -Al₂O₃(oh) 和 Ru/ γ -Al₂O₃(w) 上的相应值分别只及 81.7%、77.8%。

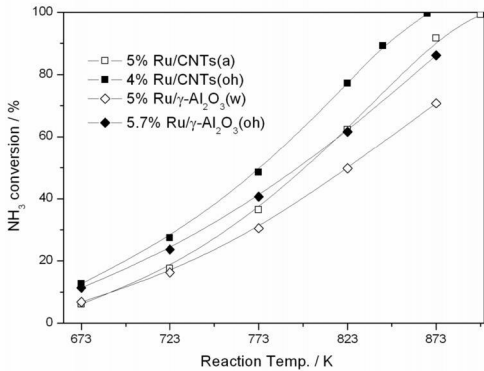


图 4 Ru 催化剂上氨分解转化率与温度的关系
Fig 4 NH₃ conversion as a function of reaction temperature over Ru- based catalysts (Q 4 MPa GH SV_{100% NH₃} = 30000 mL/(h·g))

图 5 为 4 % Ru/CNTs(oh) 催化剂上氨分解反应稳定性评价结果。结果显示在 80 h 操作时间内催化剂的氨分解转化率保持在约 27% 的水平, 活性无明显下降趋势。表明这类催化剂具有较高的操作稳定性。

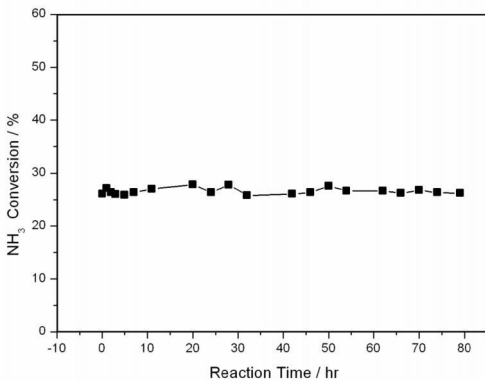


图 5 4 % Ru/CNTs(oh) 催化剂上氨分解反应操作稳定性评价结果
Fig 5 Operation stability of NH₃ decomposition lasting 80 h over 4 % Ru/CNTs(oh) (Q 4 MPa 723 K, GH SV_{100% NH₃} = 30000 mL/(h·g))

- 催化剂上氨分解反应的表现活化能研究。结果显示用 CNTs 代替 γ -Al₂O₃ 作为载体或分散相并不引起所负载 Ru 催化剂上 NH₃ 分解制 H₂ 反应的表现活化能发生明显变化。

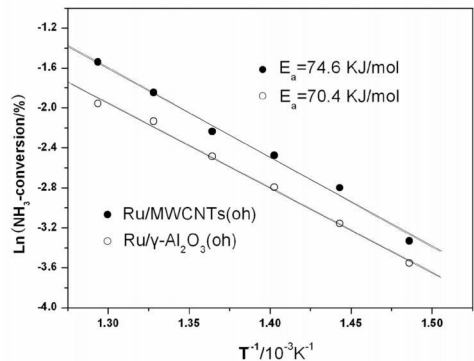
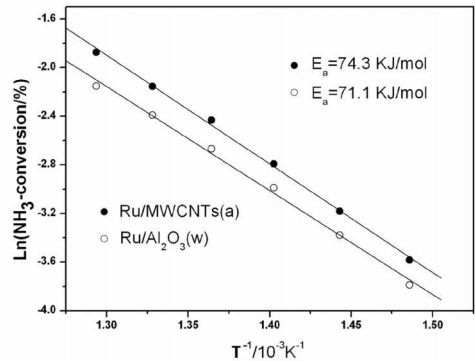


图 6 Ru- 催化剂上氨分解制 H₂ 反应的表现活化能

Fig 6 Arrhenius plots of NH₃ decomposition over Ru- based catalysts (Q 4 MPa 673~ 773K, GH SV_{100% NH₃} = 240000 mL/(h·g))

碳纳米管负载 Ru 催化剂对氨分解所表现出的优异的催化性能显然同这种载体材料特定的结构和性质密切相关。从催化化学的角度考虑, CNTs 具吸引力的特性, 除显而易见高的机械强度, φ^2 -C 构成的表面, 类石墨结构的管壁, 以及纳米级的内管腔外, 碳纳米管对氢强而可逆的吸附-脱附性能以及可期产生的促进“氢溢流”的作用也很值得注意^[12]。碳纳米管对氢这种既强而又可逆的吸附-脱附性能, 使得作为载体的它容易接受在 Ru 活性位上生成、溢流过来的氢吸附物种。于是可以预期, 在氨分解反应条件下, 碳纳米管负载催化剂 Ru 活性位上氨分子分解生成的吸附氢将相当容易“溢流”、转移到碳纳米管上, 并在碳纳米管上脱附为 H₂ (CNTs 上的

图 6 所示为乙二醇液相还原及负载法制备 Ru

原子态吸附氢偶联成 $H_2(a)$ 随后脱附成 $H_2(g)$ 可期待 Ru 活性位上离子态吸附氢 (H^- 和 H^+ 或 $H^{\delta-}$ 和 $H^{\delta+}$) 的偶联、脱附来得容易), Ru 活性位上吸附氢得以更快地疏散、转移将有利于氨进一步脱氢, 于是提高了氨分解制氢的效率。

3 结 论

采用乙二醇液相还原沉积法明显提高了 Ru 在 CNTs 上的分散度, 在降低 Ru 负载量的同时还明显提高了 Ru/CNTs 的催化氨分解活性。4.2% Ru/CNTs(oh) 上氨分解转化率约为同条件下浸渍法制备的 3% Ru/CNTs(a) 的 1.6 倍, 以及最佳负载量为 5.7% Ru/ $\gamma-Al_2O_3$ (oh) 的 1.2 倍。表观活化能测试结果显示用 CNTs 代替 $\gamma-Al_2O_3$ 作为载体或分散相并不引起所负载 Ru 催化剂上 NH_3 分解制 H_2 反应的表观活化能发生明显变化。碳纳米管负载 Ru 催化剂对氨分解所表现出的优异的催化性能与碳纳米管促进“氢溢流”的作用有密切关系。

参考文献:

- [1] Choudhary T V, Sivadinayana C, Goodman D W. Catalytic ammonia decomposition: CO_x-free hydrogen production for fuel cell applications[J]. Catal Lett 2001, 72 (3/4): 197-201
- [2] 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
- [3] Li Z L, Liang C H, Wang D Z, et al. Kinetics study of the effect of oxygen on ammonia decomposition on Ru[J]. Chin J Catal 2004 25(1): 1-2
- [4] 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
- [5] Kerker A, Klugaard S K, Fehrmann R. Catalytic ammonia decomposition over ruthenium nanoparticles supported on nano-Titanates[J]. Catal Lett 2009, 130(3/4): 541-546
- [6] Pyrz W, Vijay R, Binz J et al. Characterization of K-promoted Ru catalysts for ammonia decomposition discovered using high-throughput experimentation[J]. Top Catal 2008 50(1/4): 180-191.
- [7] García-García F R, Guerrero-Ruiz A, Rodríguez-Ramos I. Role of B₃-type sites in Ru catalysts used for the NH₃ decomposition reaction[J]. Top Catal 2009, 52(6/7): 758-764
- [8] Miyazaki A, Balint I, Aika K, et al. Preparation of Ru nanoparticles supported on $\gamma-Al_2O_3$ and its novel catalytic activity for ammonia synthesis[J]. J Catal 2004 204(2): 364-371
- [9] 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
- [10] Kurbara L K, Chow G M, Schoen P E. Nano-crystalline metallic powders and films produced by polyol method[J]. Nanostu Mater 1995, 5(6): 607-613
- [11] Chen P, Zhang H B, Lin G D, et al. Growth of carbon nanotubes by catalytic decomposition of CH₄ or CO on a Ni-MgO catalyst[J]. Carbon 1997, 35(10/11): 1495-1501
- [12] 陈书贵, 周金梅, 张鸿斌, 等. 碳纳米管负载 / 促进 Cu-Cr 催化剂上甲醇分解制氢 [J]. 厦门大学学报: 自然科学版, 2003, 42(2): 133-138