

## 碱土金属对锆基钙钛矿材料负载钌催化剂氨合成性能的影响

王自庆, 马运翠, 林建新\*, 王 榕, 魏可镁

福州大学化肥催化剂国家工程研究中心, 福建福州 350002

**摘要:** 采用柠檬酸络合法制备了含Ca, Sr和Ba的锆基钙钛矿材料, 负载Ru后用于催化氨合成反应; 研究了碱土金属对催化剂织构性能和载体材料表面碱性的影响, 并与催化剂活性相关联. 同时, 采用程序升温脱附技术对催化剂表面H<sub>2</sub>脱附性能进行了表征. 结果显示, 碱土金属对催化剂活性的促进顺序为Ba>Sr>Ca. 研究发现, 不同锆基碱土金属钙钛矿材料表面均具有较强的碱性位, 碱土金属的加入影响了载体碱性强度以及金属-载体的相互作用, 其中BaZrO<sub>3</sub>可有效抑制H<sub>2</sub>的吸附. 因此, Ru/BaZrO<sub>3</sub>催化剂表现出优异的氨合成活性.

**关键词:** 碱土金属; 钙钛矿; 锆; 钌催化剂; 氨合成

收稿日期: 2012-07-26. 接受日期: 2012-09-06. 出版日期: 2013-02-20.

\*通讯联系人. 电话: (0591)83731234-8102; 电子信箱: lin3jx@fzu.edu.cn

基金来源: 中国石油科技创新基金 (2010D-5006-0502); 国家科技支撑计划 (2007BAE08B02).

## Effect of alkali earth metals on performance of zirconium-based perovskite composite oxides supported ruthenium for ammonia synthesis

WANG Ziqing, MA Yuncui, LIN Jianxin\*, WANG Rong, WEI Kemei

National Engineering Research Center of Chemical Fertilizer Catalyst, Fuzhou University, Fuzhou 350002, Fujian, China

**Abstract:** Zirconium-based perovskite materials with different alkaline earth metals were synthesized by the citric acid method and used as supports for ruthenium catalysts to catalytic ammonia synthesis reaction. The effects of alkaline earth metals on the texture properties, basicity, and catalytic activity were discussed. Additionally, the desorption properties of H<sub>2</sub> on the surface of various catalysts were characterized by temperature-programmed desorption. The results showed that there were lots of strong basic sites appeared on the Ca, Sr, and Ba perovskite-style supports, and the order of activity was Ba > Sr > Ca. The addition of different alkaline earth metals not only affected the electron donating ability but also influenced the metal-support interaction as well as the adsorption-desorption properties of these catalysts. The adsorption of H<sub>2</sub> was inhibited significantly by the presence of BaZrO<sub>3</sub> and increased the number of active sites for dissociatively adsorbed N<sub>2</sub> which may be the major reason why the Ru/BaZrO<sub>3</sub> catalyst exhibited so high activity for ammonia synthesis.

**Key words:** alkaline earth metal; perovskite; zirconium; ruthenium catalysts; ammonia synthesis

Received 26 July 2012. Accepted 6 September 2012. Published 20 February 2013.

\* Corresponding author. Tel.: +86-591-83731234-8102; E-mail: lin3jx@fzu.edu.cn

This work was supported by the Innovation Fund of China National Petroleum Corporation (2010D-5006-0502) and the National Key Technology R&D Program (2007BAE08B02).

### 1. 前言

负载型钌催化剂作为一种高效的催化剂, 广泛应用于有机合成、工业催化和电催化等领域<sup>[1]</sup>. 其中活性炭(AC)负载钌基氨合成催化剂在20世纪末实现工业化应用; 但炭材料与钌的接触使得在氨合成条件下易

发生甲烷化反应, 影响了催化剂的稳定性<sup>[2]</sup>. 因此, 以高稳定性氧化物材料替代AC制备高活性钌基氨合成催化剂成为该领域研究热点; 所采用载体材料涉及现有的多数氧化物和其它新型纳米材料<sup>[3-6]</sup>.

碱金属和碱土金属是钌基氨合成催化剂最常见的助剂, 其作用机理一直被认为是强碱性分子可以改

变Ru表面的静电场,从而有利于N<sub>2</sub>的活化<sup>[7]</sup>. 助剂的促进作用还与载体性质密切相关,在氧化物载体上碱金属具有较强的促进作用,而在AC载体上碱土金属的促进作用更为明显. Aika等<sup>[5,8]</sup>的早期研究发现,以碱金属为钉基催化剂的助剂时,相应助催化效果按照Na<K<Cs<Rb的顺序递增;以碱土金属氧化物为载体的钉基催化剂的活性顺序为: Ru/CaO>Ru/MgO>Ru/BeO. 其后,该课题组又将碱土金属氧化物用作Ru/AC氨合成催化剂的助剂,也发现了相同的变化规律. 他们认为,碱土金属对催化剂活性促进程度的差异主要是由于它们碱性强度的差别所致,即载体碱性越强,催化剂活性越高. 近来,有关K和Ba助剂对反应气脱附性能的研究发现,碱金属和碱土金属的添加不仅可以影响载体材料的供电子能力,还会改变催化剂对反应气体的吸附-脱附性能<sup>[9,10]</sup>. 人们大多将碱金属和碱土金属对催化剂活性的影响归结为其供电子能力的不同,而系统研究碱土金属对催化剂表面反应气吸附-脱附性能文献较少<sup>[11~14]</sup>.

我们前期研究发现,碱土金属和过渡金属组成的钙钛矿材料具有较强的表面碱性,负载钉后也表现出优异的氨合成性能,特别是低温活性甚至优于高温高压条件下其它氧化物和纳米材料负载的钉催化剂<sup>[15]</sup>. 不同碱土金属对钙基钙钛矿材料结构的形成、表面性质的差异以及活性的影响规律尚未见文献报道. 根据钙钛矿结构形成的条件<sup>[16]</sup>,常见的钙基碱土金属钙钛矿材料主要有CaZrO<sub>3</sub>, SrZrO<sub>3</sub>和BaZrO<sub>3</sub>. 因此,本文先采用柠檬酸络合法制备上述碱土金属钙钛矿材料,再采用等体积浸渍法将K<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub>直接浸渍于其上,系统研究Ca, Sr和Ba对载体碱性强度及对反应气体吸附-脱附性能的影响,并与催化剂活性相关联,进一步阐明该类催化剂具有优异氨合成活性的机理.

## 2. 实验部分

### 2.1. 催化剂的制备

室温下,分别将Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>和Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>溶于Zr(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>溶液(1 mol/L)中,于333 K搅拌1 h,得到混合溶液,其中Zr与碱土金属的摩尔比为1:1;然后缓慢加入摩尔比为1:3的柠檬酸的乙二醇溶液,其中柠檬酸与阳离子的摩尔比为1:1;再置于353 K水浴处理4 h,以蒸发过量的水分,再于363 K加热4 h以促进混合物的凝胶化. 将得到的黄色凝胶置于393 K干燥12 h, 573 K焙烧1 h得到前驱体,再于1023 K焙烧5 h,即得到相

应的钙基钙钛矿载体材料CaZrO<sub>3</sub>, SrZrO<sub>3</sub>和BaZrO<sub>3</sub>. 将上述载体分别浸渍于一定量的K<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub>溶液中. 经无水乙醇还原后,在H<sub>2</sub>气氛中于773 K焙烧8 h即得到所需的催化剂Ru/CaZrO<sub>3</sub>, Ru/SrZrO<sub>3</sub>和Ru/BaZrO<sub>3</sub>. 催化剂中Ru的质量分数均为4%,催化剂粒度为12~16 μm.

### 2.2. 氨合成活性的测试

氨合成反应在四槽连续流动反应器中进行,催化剂装量2 ml. 将各种催化剂样品分别置于同一个反应器的不同反应槽中,在3 MPa,反应气H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>=3的混合气,空速10000 h<sup>-1</sup>的条件下同时进行反应. 催化剂活性以反应器出口气体中NH<sub>3</sub>的体积百分数表示. 测试前催化剂在常压下用反应气分别于473, 573, 673, 698和723 K活化2 h,然后在上述条件下稳定2 h,产物NH<sub>3</sub>用标准浓度稀硫酸吸收. 根据硫酸当量、吸收时间和剩余H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>的体积计算出口反应气中NH<sub>3</sub>的浓度. 催化剂的活性以单位质量催化剂上生成NH<sub>3</sub>的量来表示(ml/(g·h)). 计算公式为:  $r = S_V \cdot \varphi_{\text{NH}_3} \cdot V_{\text{cat}} / ((1 + \varphi_{\text{NH}_3}) \cdot m_{\text{cat}})$ . 其中, S<sub>V</sub>为氨合成反应空速(h<sup>-1</sup>), φ<sub>NH<sub>3</sub></sub>为出口反应气中NH<sub>3</sub>的浓度(%), V<sub>cat</sub>为催化剂的体积(ml), m<sub>cat</sub>为催化剂的质量(g).

### 2.3. 催化剂的表征

X射线衍射(XRD)测试在荷兰PANalytical公司Xpert Pro型粉末衍射仪上进行. 采用Co K<sub>α</sub>射线,管电压40 kV,管电流40 mA,扫描范围2θ=10°~100°,扫描速度0.2°/s. 所有晶粒大小均据谢乐公式算得.

在NovaWin2型气体吸附仪(美国Quantachrome公司)上测定样品的比表面积、孔体积和孔径分布. 称取一定量的样品,经523 K真空脱气预处理3 h,在液氮温度下进行吸附-脱附实验. 样品的比表面采用BET方程算得;比孔体积取p/p<sub>0</sub>=0.99时相应的吸附体积;孔径分布曲线由BJH法求出,由随机软件计算处理数据.

H<sub>2</sub>程序升温还原(H<sub>2</sub>-TPR)测试在美国Mciromeritics公司Autochem 2910型自动吸附仪上进行. 称取催化剂样品0.10 g置于玻璃反应器内,在723 K用高纯Ar气(30 ml/min)吹扫1 h,在Ar中降至室温,继续吹至基线平稳. 在10% H<sub>2</sub>-90% Ar混合气中程序升温至1023 K,还原气流量30 ml/min,升温速率10 K/min, TCD检测耗H<sub>2</sub>量.

CO<sub>2</sub>程序升温脱附(CO<sub>2</sub>-TPD)测试装置同H<sub>2</sub>-TPR. 称取样品60 mg置于玻璃反应器内,在He气流(25 ml/min)中升至773 K,吹扫1.5 h以脱除吸附在样品表面的杂质,然后降至323 K,再将He气流切换为CO<sub>2</sub>(30

ml/min)吸附1 h; 切换为He气(25 ml/min)吹扫样品以除去表面物理吸附和弱吸附的CO<sub>2</sub>后,再以10 K/min升温至1023 K,使吸附在样品表面的CO<sub>2</sub>脱附。

H<sub>2</sub>-TPD实验装置同上。称取催化剂样品0.12 g置于玻璃反应器内,在723 K用高纯H<sub>2</sub>(30 ml/min)吹扫2 h,再在高纯Ar(30 ml/min)中降至室温,继续吹至基线平稳。然后以10 K/min程序升温至1073 K, TCD检测H<sub>2</sub>脱附量。

### 3. 结果与讨论

#### 3.1. 催化剂的氨合成性能

图1为不同反应温度下Ru/CaZrO<sub>3</sub>, Ru/SrZrO<sub>3</sub>和Ru/BaZrO<sub>3</sub>催化剂上氨合成活性。可以发现,在较低温度时,以BaZrO<sub>3</sub>为载体时,催化剂活性远远高于其它两个,698 K时其上氨合成反应速率可以达到399 ml/(g·h),分别是催化剂Ru/CaZrO<sub>3</sub>和Ru/SrZrO<sub>3</sub>的3.0和2.3倍。可见,碱土金属对Ru基催化剂活性促进作用顺序为Ba>Sr>Ca。这与活性炭及其它氧化物为载体时一致<sup>[8,11,17]</sup>。

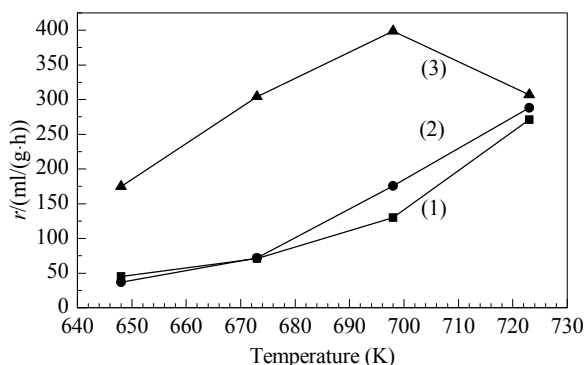


图1 不同碱土金属对Ru基催化剂氨合成性能的影响

Fig. 1. The effect of alkali earths on the catalytic activity of the catalysts for ammonia synthesis. (1) Ru/CaZrO<sub>3</sub>; (2) Ru/SrZrO<sub>3</sub>; (3) Ru/BaZrO<sub>3</sub>.

#### 3.2. 催化剂的物相与织构性能

图2为不同催化剂样品的XRD谱;其物相参数和织构参数见表1。由图可知,焙烧后样品的特征峰与CaZrO<sub>3</sub>, SrZrO<sub>3</sub>和BaZrO<sub>3</sub>标准谱图的一致(JCPDS 35-0790、74-2231和06-0399)。由此可见,经焙烧后已形成目标产物。同时,各催化剂上均未出现Ru的特征衍射峰。这可能是由于Ru在载体中已均匀分散或其含量过低而难以检测。

由表1可见,随着碱土金属原子序数的增加,相应样品的晶粒逐渐减小。这主要是因为碱土金属原子的

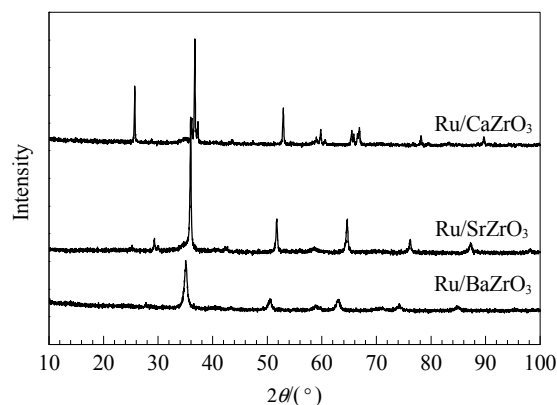


图2 不同催化剂的XRD谱

Fig. 2. XRD patterns of various catalysts.

表1 各钌基催化剂的物相参数和织构性质

Table 1 Textural properties of various Ru-based catalysts

Support	Phase property			Textural property		
	JCPDS	Crystallite size (nm)	Microstrain (%)	$A_{\text{BET}}/(\text{m}^2/\text{g})$	$V_{\text{pore}}/(\text{ml}/\text{g})$	$d_{\text{pore}}/(\text{nm})$
CaZrO <sub>3</sub>	35-0790	123.0	0.182	11.2	0.041	14.4
SrZrO <sub>3</sub>	74-2231	53.6	0.336	9.7	0.034	13.6
BaZrO <sub>3</sub>	06-0399	16.7	0.905	8.7	0.030	16.4

相对质量越大,其原子半径就越大,使其进入ZrO<sub>2</sub>体相的难度增大<sup>[18]</sup>。Ru/BaZrO<sub>3</sub>催化剂的晶格应力明显大于其它催化剂,较高的晶格应力有利于载体与活性组分的充分接触,使金属-载体相互作用增强。这与H<sub>2</sub>-TPR结果一致<sup>[19]</sup>。金属-载体间强相互作用有利于活性组分与载体间电子传递,从而提高催化剂活性<sup>[20]</sup>。

由表1还可以发现,高温焙烧后所得催化剂的比表面积和孔体积相对普遍偏小,但却具有优异的氨合成性能。近来, Antonelli 课题组<sup>[20]</sup>的研究发现,与MgO和Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等氧化物不同,具有多价态金属(Ti和Ta)的氧化物负载Ru在室温下就具有解离N<sub>2</sub>的能力,且Ba是最好的助剂,因而Ba-Ru/Ta催化剂表现出最优异的低温氨合成活性。他们同时还发现,该类催化剂表面氨合成反应机理与温度有关,低温下活化N<sub>2</sub>的速控步骤为被还原的低价态Ta对N<sub>2</sub>的活化;而高温下N<sub>2</sub>的活化才发生在Ru表面。Hu课题组<sup>[21]</sup>将Ru负载在BaCeO<sub>3</sub>表面用于氨合成反应,发现该催化剂具有优异的低温活性;但随着温度升高活性反而下降。这可能还与载体中Ce的多价态有关。因此,可以推测,本文催化剂优异的低温活性可能与载体中助剂种类以及Zr的多价态有关。具体的原因还有待进一步研究。

#### 3.3. 载体表面碱性强度

各载体的CO<sub>2</sub>-TPD谱示于图3. 可以看出, 各样品在低温和高温处均有CO<sub>2</sub>的脱附峰, 可分别归属为吸附在载体表面弱碱性位和强碱性位上CO<sub>2</sub>的脱附, 其峰位置和峰面积列于表2. 低温脱附峰为材料表面羟基对CO<sub>2</sub>的吸附, 对NH<sub>3</sub>合成活性基本没有影响, 可为活性组分提供电子的主要是中强碱性位. 可见钙基碱土金属钙钛矿上碱性强弱顺序为BaZrO<sub>3</sub>>SrZrO<sub>3</sub>>CaZrO<sub>3</sub>, 与碱土金属的碱性强弱顺序一致. 但是, 就中强碱性位的数量而言, BaZrO<sub>3</sub>>CaZrO<sub>3</sub>>SrZrO<sub>3</sub>, 与文献报道的Ca/ZrO<sub>3</sub>>Ba/ZrO<sub>3</sub>>Sr/ZrO<sub>3</sub>的顺序不同. 这可能是由于制备过程中焙烧温度和碱土金属存在的状态不同所致<sup>[18]</sup>. 综上所述, 催化剂的NH<sub>3</sub>合成性能与载体碱性数量的关系并不太大, 而与载体碱性强度的变化顺序一致. 即载体的碱性越强, 相应催化剂的活性越高. 这主要是因为强碱性载体可增加Ru粒子周围的电子密度, 促进N<sub>2</sub>的解离脱附, 因而催化剂上NH<sub>3</sub>合成反应速率大幅度提高<sup>[22,23]</sup>.

### 3.4. H<sub>2</sub>-TPR结果

图4为不同催化剂的H<sub>2</sub>-TPR谱. 可以发现, 催化剂Ru/CaZrO<sub>3</sub>和Ru/SrZrO<sub>3</sub>均只有一个还原峰, 分别为500和475 K, 高于其它氧化物负载的Ru催化剂. 其原因:

有: (1) 载体材料的比表面积较小, 不利于活性组分的分散, 使得粒子团聚变大, 从而增加了催化剂的还原难度; (2) 钙钛矿材料在H<sub>2</sub>气氛中容易被还原, 还原后的物种迁移到活性组分的表面, 将Ru粒子覆盖, 使还原温度升高. 但是, 这种变化过程可以提高载体与活性组分的接触面积, 使得金属-载体间的相互作用增强, 有利于电子从载体到Ru表面的传递<sup>[24,25]</sup>. 对于BaZrO<sub>3</sub>负载Ru粒子的还原, 其还原峰的温度和强度, 均都远远大于其它催化剂, 表明BaZrO<sub>3</sub>与Ru间的相互作用最强; 另外, 该催化剂还在400 K处出现一个明显的肩峰, 可归属为载体表面Ru物种的还原.

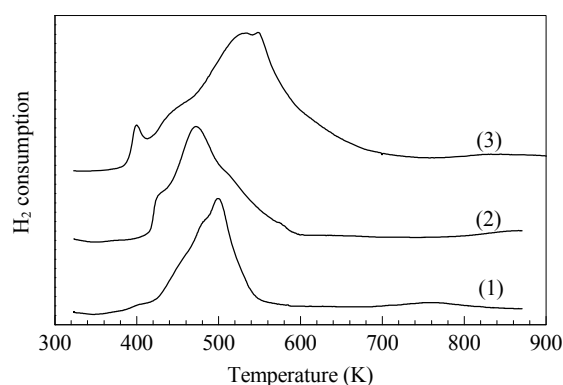


图4 不同催化剂的H<sub>2</sub>-TPR谱

Fig. 4. H<sub>2</sub>-TPR profiles of various catalysts. (1) Ru/CaZrO<sub>3</sub>; (2) Ru/SrZrO<sub>3</sub>; (3) Ru/BaZrO<sub>3</sub>.

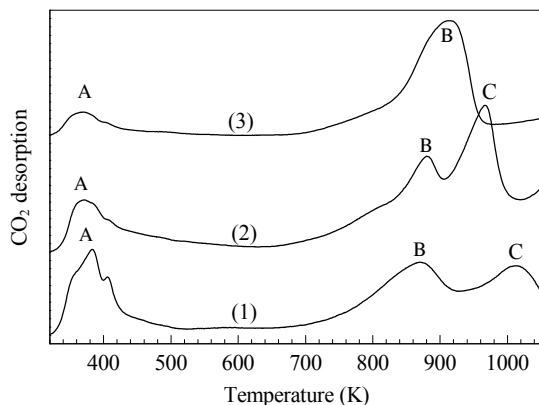


图3 不同载体材料的CO<sub>2</sub>-TPD谱

Fig. 3. CO<sub>2</sub>-TPD profiles of various support materials. (1) CaZrO<sub>3</sub>; (2) SrZrO<sub>3</sub>; (3) BaZrO<sub>3</sub>.

表2 不同载体材料的CO<sub>2</sub>-TPD的峰值温度和峰面积

Table 2 Peak temperature and peak area on CO<sub>2</sub>-TPD profile of various supports

Support	Peak temperature (K)			Peak area		
	A	B	C	A	B	C
CaZrO <sub>3</sub>	383	868	1013	0.329	0.310	0.215
SrZrO <sub>3</sub>	370	879	966	0.173	0.071	0.194
BaZrO <sub>3</sub>	366	909	—	0.067	0.587	—

### 3.5. 催化剂的化学吸附性能

N<sub>2</sub>在催化剂表面的解离吸附被认为是NH<sub>3</sub>合成反应发生的速控步骤, Ru催化剂表面H<sub>2</sub>和N<sub>2</sub>的竞争吸附是影响催化剂性能的一个主要因素<sup>[26]</sup>. 图5为反应气H<sub>2</sub>在催化剂表面的脱附性能. 由图可见, Ru/CaZrO<sub>3</sub>和Ru/SrZrO<sub>3</sub>催化剂表面存在两个明显的H<sub>2</sub>脱附峰: 低温脱附峰(<400 K)是Ru粒子表面H<sub>2</sub>的吸附, 与催化剂NH<sub>3</sub>合成性能基本无关; 400~800 K范围内的H<sub>2</sub>脱附峰是由载体性能决定的, 与催化剂性能密切相关<sup>[27,28]</sup>. Ru/BaZrO<sub>3</sub>催化剂只有低温峰, 说明它在高温基本不吸附H<sub>2</sub>. 这可能是由于还原后载体覆盖了其表面的Ru粒子, 降低了表面暴露Ru粒子的数目, 从而抑制H<sub>2</sub>的吸附; 也可能是由于BaZrO<sub>3</sub>载体负载Ru后抑制了催化剂对H<sub>2</sub>的吸附. 由低温脱附峰面积比较可以推测, 后者是主要的因素.

在Ru基氨合成催化剂表面, H<sub>2</sub>的吸附对N<sub>2</sub>的吸附具有强烈的抑制作用, 反应速率会随着H<sub>2</sub>分压的提高而降低. 在反应过程中, 吸附在催化剂表面的H<sub>2</sub>物种

会堵塞活性位,使得可用于活化 $N_2$ 的活性位数量降低<sup>[29-31]</sup>.因此,在常见的 $MgO$ 和 $Al_2O_3$ 体系中,通常添加稀土元素和碱土金属Ba来抑制催化剂对 $H_2$ 的吸附<sup>[27,32,33]</sup>,因而稀土金属氧化物被视为Ru基氨合成催化剂理想载体<sup>[2,34]</sup>.由图5还可以发现,钙钛矿型 $BaZrO_3$ 负载Ru也可以有效抑制 $H_2$ 在催化剂表面的吸附,使得更多的活性位用于 $N_2$ 的活化. Tauster等<sup>[35]</sup>在研究Ru/ $BaTiO_3$ 催化剂时发现,在还原性气氛中Ru的负载会促进载体表面 $Ti^{4+}$ 的还原,还原后得到的 $Ti^{3+}$ 极易与表面Ru粒子形成金属-载体强相互作用(SMSI).他们还发现,SMSI效应显著抑制 $H_2$ 在催化剂表面的吸附,提高了Ru与载体间的电子传递性能.可见与本文结果一致.同时还发现,在碱土金属中只有 $BaZrO_3$ 负载Ru才具有抑制 $H_2$ 吸附的效用.

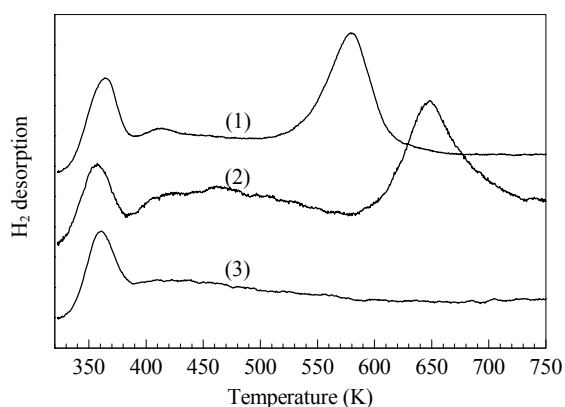


图5 不同催化剂的 $H_2$ -TPD谱

Fig. 5.  $H_2$ -TPD profiles of various catalysts. (1) Ru/ $CaZrO_3$ ; (2) Ru/ $SrZrO_3$ ; (3) Ru/ $BaZrO_3$ .

载体和助剂的供电子作用是 $N\equiv N$ 断裂的主要原因.因此,优异的载体材料必须具备较强的供电子和传导电子能力<sup>[36]</sup>.大量研究已经证实,将多价态金属氧化物或复合氧化物负载Ru用于 $NH_3$ 合成反应时,还原后载体材料会迁移到Ru粒子表面,从而降低活性组分的分散度<sup>[25,37,38]</sup>.在该过程中,虽然Ru粒子的暴露面积降低了,但在低价态载体物种与Ru的界面上会形成新的活性位,可以有效促进 $N_2$ 的活化,同样使得催化剂的活性和转化频率增加.近来,加拿大大学者<sup>[20,39,40]</sup>发现,还原态Ti和Ta在常温下就具有活化 $N_2$ 的能力,认为 $NH_3$ 合成的活性位并不是存在于Ru粒子表面,而是存在于Ru与还原态载体界面,低温下Ru的存在只是提供一个界面供电子传递,真正能够活化 $N_2$ 的活性中心则是还原态载体材料.

我们前期的研究<sup>[41]</sup>也发现,钙钛矿型 $BaZrO_3$ 载体材料在 $H_2$ 气氛中也可以被还原,尽管我们还不能确定是载体中Zr物种还是流动氧. Tauster等<sup>[35]</sup>已经证明,载体材料中过渡金属和流动氧甚至于表面吸附氧的还原都会在载体与活性组分间产生SMSI.由以上分析可以发现,Ru/ $BaZrO_3$ 催化剂也具有和Ru/ $BaTiO_3$ 相同的性能:吸附 $H_2$ 的能力差,活化 $N_2$ 的能力强.这正是Ru基 $NH_3$ 合成催化剂理想载体所具备的一个最重要的性质.同时我们还可以推测,与 $BaZrO_3$ , $BaCeO_3$ 具有同样钙钛矿结构和还原性能的 $BaTiO_3$ 也是Ru基 $NH_3$ 合成催化剂的理想载体材料.

#### 4. 结论

制备了三种钌基钙钛矿复合氧化物材料负载Ru后用于催化 $NH_3$ 合成反应,系统研究了Ca, Sr和Ba三种碱土金属对催化剂表面反应气体吸脱附性能的影响.结果表明,三种碱土金属对Ru催化剂的促进作用顺序为 $Ba > Sr > Ca$ ,碱土金属不仅影响载体的供电子能力,还影响催化剂中金属-载体相互作用和反应气在表面的吸附-脱附性能. Ru/ $BaZrO_3$ 催化剂中较强的晶格应力使得载体与活性组分的相互作用增强,从而有利于电子从载体到Ru表面的传递;同时,还有效抑制催化剂对 $H_2$ 的吸附,因而催化剂活性显著提高.

#### 参 考 文 献

- 1 Wang Z Q, Zhang L M, Lin J X, Wang R, Wei K M. *Chin J Catal* (王自庆, 张留明, 林建新, 王榕, 魏可镁. 催化学报), 2012, 33: 377
- 2 Luo X J, Wang R, Ni J, Lin J X, Lin B Y, Xu X J, Wei K M. *Catal Lett*, 2009, 133: 382
- 3 Liang C, Wei Z, Xin Q, Li C. *React Kinet Catal Lett*, 2004, 83: 39
- 4 Liang C, Li Z, Qiu J, Li C. *J Catal*, 2002, 211: 278
- 5 Aika K, Ohya A, Ozaki A, Inoue Y, Yasumori I. *J Catal*, 1985, 92: 305
- 6 Cai Y, Lin J D, Chen H B, Zhang H B, Guo D L, Liao D W. *Chin Chem Lett*, 2000, 11: 373
- 7 Moggi P, Predieri G, Maione A. *Catal Lett*, 2002, 79: 7
- 8 Aika K, Kawahara T, Murata S, Onishi T. *Bull Chem Soc Jpn*, 1990, 63: 1221
- 9 Han W F, Huo Ch, Liu H Zh. *J Chem Eng Chin Univ* (韩文锋, 霍超, 刘化章. 高校化学工程学报), 2002, 16: 565
- 10 Yang X L, Tang L P, Xia Ch G, Xiong X M, Mu X Y, Hu B. *J Mol Catal (China)* (杨晓龙, 唐立平, 夏春谷, 熊绪茂, 慕新元, 胡斌. 分子催化), 2012, 26: 1
- 11 Zheng X L, Fu W J, Yu Y B, Zhang Sh J, Xu J X, Wei K M. *J*

- Fuel Chem Technol* (郑晓玲, 傅武俊, 俞裕斌, 张淑娟, 许交兴, 魏可镁. 燃料化学学报), 2003, 31: 86
- 12 Lin J X, Zhang L M, Wang Z Q, Wang R, Wei K M. *J Fuel Chem Technol* (林建新, 张留明, 王自庆, 王榕, 魏可镁. 燃料化学学报), 2012, 40: 848
- 13 Kowalczyk Z, Jodzis S, Raróg W, Zieliński J, Pielaszek J. *Appl Catal A*, 1998, 173: 153
- 14 Kowalczyk Z, Jodzis S, Raróg W, Zieliński J, Pielaszek J, Presz A. *Appl Catal A*, 1999, 184: 95
- 15 Lin J X, Wang Z Q, Zhang L M, Ni J, Wang R, Wei K M. *Chin J Catal* (林建新, 王自庆, 张留明, 倪军, 王榕, 魏可镁. 催化学报), 2012, 33: 1075
- 16 Qian Y T. Introduction of Crystalline Chemistry. 3rd Ed. Hefei: University of Science and Technology of China Press (钱逸泰. 结晶化学导论. 第3版. 合肥: 中国科学技术大学出版社), 2009. 249
- 17 Aika K, Shimazaki K, Hattori Y, Ohya A, Ohshima S, Shiota K, Ozaki A. *J Catal*, 1985, 92: 296
- 18 Zhu Y X, Zhuang W, Jiang D E, Xie Y Ch. *Chin J Catal* (朱月香, 庄伟, 江德恩, 谢有畅. 催化学报), 2000, 21: 52
- 19 Günter M M, Ressler T, Jentoft R E, Bems B. *J Catal*, 2001, 203: 133
- 20 Yue C, Qiu L, Trudeau M, Antonelli D. *Inorg Chem*, 2007, 46: 5084
- 21 Yang X L, Tang L P, Xia C G, Xiong X M, Mu X Y, Hu B. *Catal Commun*, 2010, 11: 867
- 22 Yang X L, Tang L P, Xia C G, Xiong X M, Mu X Y, Hu B. *Chin J Catal* (杨晓龙, 唐立平, 夏春谷, 熊绪茂, 慕新元, 胡斌. 催化学报), 2012, 33: 447
- 23 You Z, Inazu K, Aika K, Baba T. *J Catal*, 2007, 251: 321
- 24 Iwamoto J, Itoh M, Kajita Y, Saito M, Machida K. *Catal Commun*, 2007, 8: 941
- 25 Izumi Y, Iwata Y, Aika K. *J Phys Chem*, 1996, 100: 9421
- 26 Kadowaki Y, Aika K. *J Catal*, 1996, 161: 178
- 27 Lin B, Wang R, Lin J, Ni J, Wei K. *Catal Lett*, 2011, 141: 1557
- 28 Lin B, Wang R, Yu X, Lin J, Xie F, Wei K. *Catal Lett*, 2008, 124: 178
- 29 Lin J D, Liao D W, Zhang H B, Wan H L, Cai Q R. *Chin J Catal* (林敬东, 廖代伟, 张鸿斌, 万惠霖, 蔡启瑞. 催化学报), 2010, 31: 153
- 30 Muhler M, Rosowski F, Hinrichsen O, Hornung A, Ertl G. *Stud Surf Sci Catal*, 1996, 101: 317
- 31 Urabe K, Aika K, Ozaki A. *J Catal*, 1976, 42: 197
- 32 Dahl S, Törnqvist E, Chorkendorff I. *J Catal*, 2000, 192: 381
- 33 Dahl S, Sehested J, Jacobsen C J H, Törnqvist E, Chorkendorff I. *J Catal*, 2000, 192: 391
- 34 Wang X Y, Ni J, Lin B Y, Wang R, Lin J X, Wei K M. *Catal Commun*, 2010, 12: 251
- 35 Tauster S J, Fung S C, Baker R T K, Horsley J A. *Science*, 1981, 211: 1121
- 36 Gao W J, Guo J Sh, Zhang H B, Pan X L, Bao X H. *Chin J Catal* (高伟洁, 郭静淑, 张洪波, 潘秀莲, 包信和. 催化学报), 2011, 32: 1418
- 37 Niwa Y, Aika K. *J Catal*, 1996, 162: 138
- 38 Lin J X, Zhang L M, Wang Z Q, Wang R, Wei K M. *Chin J Catal* (林建新, 张留明, 王自庆, 王榕, 魏可镁. 催化学报), 2012, 33: 536
- 39 Lezau A, Skadtchenko B, Trudeau M, Antonelli D. *Dalton Trans*, 2003: 4115
- 40 Yue Ch Y, Trudeau M, Antonelli D. *Chem Commun*, 2006: 1918
- 41 Wang Z Q, Lin J X, Wang R, Wei K M. *Chin J Inorg Chem* (王自庆, 林建新, 王榕, 魏可镁. 无机化学学报), 2012, in press

### Graphical Abstract

*Chin. J. Catal.*, 2013, 34: 361–366 doi: 10.3724/SP.J.1088.2013.20744

#### Effect of alkali earth mentals on performance of zirconium-based perovskite composite oxides supported ruthenium for ammonia synthesis

WANG Ziqing, MA Yuncui, LIN Jianxin\*, WANG Rong, WEI Kemei  
Fuzhou University

BaZrO<sub>3</sub> was an excellent support for Ru-based catalyst for ammonia synthesis compared with CaZrO<sub>3</sub> and SrZrO<sub>3</sub>, which could significantly inhibit the adsorption of H<sub>2</sub> and facilitate the cleavage of N<sub>2</sub>.

