



移动扫码阅读

李超凡, 杜学森, 苏小军, 等. Co 基分子筛催化剂氨分解性能及反应机制的研究 [J]. 能源环境保护, 2025, 39(4): 167-177.

LI Chaofan, DU Xuesen, SU Xiaojun, et al. Co-Based Molecular Sieve Catalysts for Ammonia Decomposition: Performance and Reaction Mechanism [J]. Energy Environmental Protection, 2025, 39(4): 167-177.

# Co 基分子筛催化剂氨分解性能及反应机制的研究

李超凡<sup>1,2</sup>, 杜学森<sup>1,2,\*</sup>, 苏小军<sup>1,2</sup>, 陈金飞<sup>1,2</sup>, 陈艳容<sup>1,2</sup>

(1. 重庆大学 能源与动力工程学院, 重庆 400044; 2. 重庆大学 低品位能源利用技术及系统教育部重点实验室, 重庆 400044)

**摘要:** 氨分解制氢面临  $\text{NH}_3$  转化率的问题, 需要提高氨分解催化剂的活性。分子筛具有较大的比表面积和丰富的孔隙结构, 可以作为氨分解催化剂的良好载体, 从而提高氨分解的活性。然而, 目前对于分子筛载体性质对氨分解的影响规律尚不明确。因此, 选用了 3 种在氨分解领域广泛应用的分子筛载体: ZSM-5、SBA-15 和 MCM-41, 采用等体积浸渍法制备了一系列 Co 基分子筛催化剂。探究了不同分子筛载体(ZSM-5、SBA-15、MCM-41)Co 基催化剂对氨分解制氢反应的影响, 结果表明, Co 基分子筛载体催化剂的氨分解活性依次为  $\text{Co/SBA-15} > \text{Co/MCM-41} > \text{Co/ZSM-5}$ , Co/SBA-15 具有最佳的氨分解活性。采用 BET、XRD、SEM、 $\text{H}_2$ -TPR 和  $\text{NH}_3$ -TPD 等表征手段分析 Co 基催化剂的物理化学性质, 揭示了分子筛载体负载前后变化及其对氨分解性能的影响。通过对 Co 基分子筛催化剂的比表面积、孔结构、金属晶粒尺寸、表面形貌、催化剂颗粒粒径、氧化还原能力和酸性位点的研究发现: 载体的比表面积、孔结构、催化剂颗粒粒径和酸性位点数量及强度对催化剂氨分解活性影响较大; 载体的氧化还原能力以及不同分子筛载体负载金属的晶粒尺寸影响较小。结合催化活性和表征结果, 发现氨分解催化剂的载体应具备以下特点: 较大的比表面积、丰富的孔道结构, 并且具有适当尺寸(5~10 nm)的孔径、较小的催化剂颗粒粒径、较少的酸性位点数量以及较弱的酸性强度。氨分解反应的活性位点为金属态, 在反应之前对催化剂进行  $\text{H}_2$  还原处理可以增加氨分解反应的活性位点, 从而有效提高氨分解活性。与其他 2 种分子筛催化剂相比, Co/SBA-15 催化剂具有较低的表现活化能, 对氨分解反应具有较低的反应能垒。此外, Co/SBA-15 催化剂还表现出优异的催化稳定性和可重复性。最后, 通过对 Co/SBA-15 催化剂进行 in situ DRIFT 实验, 发现其表面富集了  $-\text{NH}$  和  $-\text{NH}_2$  的中间产物, 表明氨分解反应的限速步骤可能为吸附态 N 原子的重组脱附。阐明了催化剂载体的理化性质对氨分解制氢反应性能的影响规律, 为选择合适的氨分解催化剂载体提供了一定的理论指导。

**关键词:** Co 基催化剂; 氨分解; 制氢; 分子筛载体; SBA-15

中图分类号: X511

文献标识码: A

文章编号: 2097-4183(2025)04-0167-11

## Co-Based Molecular Sieve Catalysts for Ammonia Decomposition: Performance and Reaction Mechanism

LI Chaofan<sup>1,2</sup>, DU Xuesen<sup>1,2,\*</sup>, SU Xiaojun<sup>1,2</sup>, CHEN Jinfei<sup>1,2</sup>, CHEN Yanrong<sup>1,2</sup>

(1. School of Energy and Power Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China; 2. Key

收稿日期: 2024-03-18

修回日期: 2024-04-22

接受日期: 2024-04-24

DOI: 10.20078/j.eep.20240505

基金项目: 国家重点研发计划政府间国际科技创新合作专项(2021YFE0110800)

第一作者: 李超凡(1999—), 男, 河南安阳人, 硕士研究生, 主要研究方向为氨催化分解。E-mail: 418773668@qq.com

\*通讯作者: 杜学森(1987—), 男, 浙江温州人, 教授, 主要研究方向为氨氢结合储能、等离子体催化能源转化和燃烧污染物控制等。

E-mail: xuesendu@cqu.edu.cn

*Laboratory of Low-Grade Energy Utilization Technologies and Systems, Ministry of Education of PRC, Chongqing University, Chongqing 400044, China)*

**Abstract:** Hydrogen production via ammonia decomposition faces challenges due to low  $\text{NH}_3$  conversion, and the activity of ammonia decomposition catalysts requires improvement. Molecular sieves, with their large specific surface areas and well-developed pore structures, can serve as excellent carriers for ammonia decomposition catalysts to enhance their activity. However, the influence of molecular sieve carrier properties on ammonia decomposition remains unclear. Therefore, three types of molecular sieve carriers widely used in ammonia decomposition, namely ZSM-5, SBA-15, and MCM-41, were selected, and a series of Co-based molecular sieve catalysts were prepared by the equal-volume impregnation method. This work investigated the effect of Co-based catalysts with different molecular sieve carriers (ZSM-5, SBA-15, MCM-41) on hydrogen production from ammonia decomposition. The catalytic activity of the Co-based molecular sieve catalysts followed the order:  $\text{Co/SBA-15} > \text{Co/MCM-41} > \text{Co/ZSM-5}$ . Co/SBA-15 exhibited the best ammonia decomposition activity. The physicochemical properties of the Co-based catalysts were analyzed using characterization techniques including BET, XRD, SEM,  $\text{H}_2$ -TPR, and  $\text{NH}_3$ -TPD to reveal the changes in the molecular sieve carriers before and after loading and their effects on ammonia decomposition performance. The specific surface area, pore structure, surface morphology, catalyst particle size, and acidic sites were found to significantly influence the ammonia decomposition activity. In contrast, the redox capacity of the carriers and the metal grain size had a lesser impact. Based on the catalytic activity and characterization results, we concluded that an ideal carrier for an ammonia decomposition catalyst should possess a high specific surface area, a well-developed pore structure with an appropriate pore size, and a low density of weak acidic sites. The active sites of the ammonia decomposition reaction were associated with the metallic cobalt state, and  $\text{H}_2$  reduction treatment of the catalyst prior to the reaction could increase the number of active sites, thereby effectively improving its ammonia decomposition activity. Meanwhile, the Co/SBA-15 catalyst exhibited a lower apparent activation energy for ammonia decomposition compared to the other two catalysts. Additionally, the Co/SBA-15 catalyst exhibited excellent catalytic stability and reproducibility. Finally, in situ DRIFTS experiments on the Co/SBA-15 catalyst revealed the enrichment of  $-\text{NH}$  and  $-\text{NH}_2$  intermediates on its surface, indicating that the rate-limiting step in the ammonia decomposition reaction might be the recombinative desorption of adsorbed N atoms. This study elucidates how the physicochemical properties of catalyst carriers influence ammonia decomposition performance and provides theoretical guidance for selecting catalyst carriers for this reaction.

**Keywords:** Co-based catalysts; Ammonia decomposition; Hydrogen production; Molecular sieve carriers; SBA-15

## 0 引 言

氨具有高  $\text{H}_2$  体积密度 ( $108 \text{ kg H}_2/\text{m}^3 \text{ NH}_3$ ) 和质量密度 ( $17.6\% \text{ H}_2$ )<sup>[1-4]</sup>、温和条件下易液化 ( $0.1 \text{ MPa}$  下凝点为  $-33.4 \text{ }^\circ\text{C}$  或  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  下液化压力为  $0.8 \text{ MPa}$ )<sup>[5-8]</sup> 的优点,使其成为优良的  $\text{H}_2$  储运载体。氨分解后仅产生  $\text{H}_2$  和  $\text{N}_2$  ( $2\text{NH}_3 \rightleftharpoons 3\text{H}_2 + \text{N}_2$ ), 可以为质子交换膜燃料电池 (PEMFC) 提供稳定的

无  $\text{CO}_x$  氢源,有效避免了 Pt 催化剂中毒现象<sup>[9-11]</sup>。随着对 PEMFC 的深入研究及其快速发展,人们对氨分解生成无  $\text{CO}_x$  氢气的关注日益增加。

贵金属 Ru 基催化剂一般被认为在氨分解反应中具有较高的催化活性<sup>[12-14]</sup>。尤其以碳纳米管作为载体的 Ru 催化剂对氨分解反应具有较高的催化活性<sup>[15]</sup>,但 Ru 催化剂昂贵的成本限制了其大规模工业应用。以  $\text{Fe}$ <sup>[16]</sup>、 $\text{Co}$ <sup>[17]</sup> 和  $\text{Ni}$ <sup>[18]</sup> 为代表的

过渡金属,因其储量丰富和价格低廉,被认为是贵金属氨分解催化剂的理想替代。GANLEY 等<sup>[19]</sup>通过实验研究发现氨分解反应中,不同的金属活性顺序依次为 Ru>Co>Fe,其中 Co 基催化剂表现出媲美贵金属的氨分解催化活性。随后,一系列关于 Co 基氨分解催化剂被陆续报道<sup>[20]</sup>,这些结果证实了 Co 基催化剂独特的氨分解催化活性,但是与 Ru 基催化剂相比,其低温活性仍然较低。

载体作为催化剂的重要组成之一,其种类、比表面积、孔隙结构、粒径尺寸、氧化还原能力和酸性等物理化学性质都对催化剂的氨分解活性有着重要影响。HU 等<sup>[21]</sup>采用浸渍法制备了不同 SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 比的 Fe/ZSM-5 催化剂用于氨分解反应,研究发现 Fe 和 ZSM-5 之间存在的强相互作用使得催化剂上的 Fe 物种更加分散,同时丰富多孔的结构也使得 ZSM-5 载体具有高催化活性。DUAN 等<sup>[22]</sup>制备了不同原子比的 Co-Mo/MCM-41 催化剂,以 MCM-41 的孔道充当纳米反应器,发现其促进了 Co-Mo 双金属之间的协同效应,使得催化剂表现出卓越的催化活性。WU 等<sup>[23]</sup>合成了具有可调结构性质的 SBA-15 载体负载 Ni 用于氨分解反应,得益于其良好的结构特性和高 Ni 负载量, Ni/SBA-15 表现出优异的催化活性和稳定性。基于前人的研究,本研究采用具有比表面积更大和孔道结构更丰富的硅铝分子筛作为载体,通过优化载体结构进一步提升 Co 基催化剂的氨分解活性。

本文选用 3 种用于氨分解领域的分子筛载体: ZSM-5、SBA-15 和 MCM-41。采用等体积浸渍法制备了一系列 Co 基分子筛催化剂,并通过实验测试氨分解活性。采用 BET(比表面积和孔结构)、XRD(X 射线粉末衍射)、SEM(场发射扫描电子显微镜)、H<sub>2</sub>-TPR(氢气程序升温还原)和 NH<sub>3</sub>-TPD(氨气程序升温脱附)等表征手段分析催化剂样品的物理化学性质,以揭示分子筛载体负载前后变化及其对氨分解性能的影响。最后对不同分子筛 Co 基催化剂的表观活化能进行测定,并且对 Co/SBA-15 进行 in situ DRIFTS(原位漫反射傅里叶红外光谱)实验,揭示其氨分解反应机理。

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂制备

利用六水硝酸钴为前驱体,分别以 ZSM-5、SBA-15 和 MCM-41 为载体,采用等体积浸渍法制备了 3 种不同分子筛载体的 Co 基催化剂(Co/

ZSM-5、Co/SBA-15 和 Co/MCM-41)。在制备过程中,取一定量的分子筛载体,根据其饱和吸水量配置一定量的金属组分溶液。通过调整金属前驱体的加入量,控制催化剂上的金属负载量为 10%(质量分数)。混合均匀后,将样品放入超声波振荡器中振荡 30 min。随后,将所得样品在室温下静置 12 h,在干燥箱中 110 °C 干燥 12 h。将干燥后的样品放入马弗炉中,在空气气氛下 540 °C 煅烧 5 h。煅烧后的样品经过压制筛分至 20~40 目,并在 H<sub>2</sub> 气氛中 600 °C 还原 3 h,最终得到催化剂样品。

### 1.2 催化剂表征测试

使用 Micromeritics 公司的 ASAP 2460 分析仪,在-196 °C 下对样品进行比表面积和孔径分布的分析。通过 BET 法和 BJH 法,分别计算了样品的比表面积和孔径分布。使用日本 Rigaku Ultima IV X 射线粉末衍射仪对样品进行晶体结构物相分析,XRD 图谱的测量范围为 10°<2θ<90°,扫描速度为 5 (°)/min。使用捷克 Tescan MIRA3 场发射扫描电子显微镜,分析样品的结构形貌。使用 PX200A 化学吸附仪进行 H<sub>2</sub>-TPR 测试,以测量催化剂样品的氧化还原能力以及各金属物种的分布。使用天津鹏翔科技公司 PX200A 化学吸附仪进行 NH<sub>3</sub>-TPD,测量催化剂样品的酸性位点分布以及酸性能力。使用美国 Thermo fisher 公司的 Nicolet 50 光谱仪进行 in situ DRIFTS 测试。

### 1.3 催化剂活性测试

在大气压下,采用内径为 8 mm 的连续流石英管固定床反应器,测试催化剂样品的氨分解活性。实验中,将 0.2 g 催化剂样品置于石英管反应器中央,并利用石英棉进行固定支撑。随后,通入 2% NH<sub>3</sub>/N<sub>2</sub> 混合气体,流速为 100 mL/min,相应的空速为 30 000 mL·g<sub>cat</sub><sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>,入口流量由质量流量控制器进行控制。催化剂活性测试的温度范围设定在 400 °C 至 600 °C 之间,每隔 25 °C 进行一次测试。催化剂活性的稳定性测试则在 475 °C 至 500 °C 的温度范围内进行,空速 30 000 mL·g<sub>cat</sub><sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>。在反应过程中,选用 H<sub>2</sub> 作为载气,并借助配备了热导检测器(TCD)的气相色谱仪(GC7900,联众仪器,中国)对反应尾气的气体成分进行分析。催化剂的催化活性由 NH<sub>3</sub> 转化率来描述,NH<sub>3</sub> 转化率(X<sub>NH<sub>3</sub></sub>,%)由式(1)计算:

$$X_{\text{NH}_3} = \frac{(A_{\text{NH}_3,\text{in}} - A_{\text{NH}_3,\text{out}})}{A_{\text{NH}_3,\text{in}}} \times 100\% \quad (1)$$

式中,A<sub>NH<sub>3</sub>,in</sub>和A<sub>NH<sub>3</sub>,out</sub>分别表示单位时间内入口和

出口的氨摩尔量,  $\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$ 。每个数据点是在反应稳定 30 min 后, 取 3 次测量结果的平均值。空白实验表明, 在 600 °C 时, 氨的转化率低于 1%。H<sub>2</sub> 的生成速率由式(2)计算:

$$R_{\text{H}_2} = \frac{3 \times 60 \times F_{\text{NH}_3, \text{in}} \times X_{\text{NH}_3}}{2 \times 22.4 \times m_c} \quad (2)$$

式中,  $F_{\text{NH}_3, \text{in}}$  为入口氨气流速,  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ;  $m_c$  为催化剂质量, g;  $R_{\text{H}_2}$  为 H<sub>2</sub> 生成速率,  $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ , 表示每克催化剂每小时生成 H<sub>2</sub> 的摩尔数。

为了消除扩散作用的影响, 催化剂动力学测试采用小颗粒的催化剂样品(60~80 目), 并且反应所用催化剂的质量降至 0.1 g, 保持空速为 60 000  $\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ , 通过催化剂床层的气体总流量为 100  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , 反应气体包括 NH<sub>3</sub> 和 N<sub>2</sub>。动力学稳态测试温度区间为 390~430 °C。

催化剂上氨分解制氢反应的表观活化能( $E_a$ , kJ/mol)计算公式如下:

$$E_a = -R \times \frac{\partial \ln r}{\partial \left( \frac{1000}{T} \right)} \quad (3)$$

式中,  $T$  为反应温度, K;  $R$  为摩尔气体常数, 8.314  $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ;  $r$  为氨分解制氢反应的反应速率,  $\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 表征

#### 2.1.1 BET

对经 H<sub>2</sub> 还原处理的 Co/ZSM-5、Co/SBA-15、Co/MCM-41 催化剂及其相应的纯载体进行氮气吸脱附测试。测试结果如图 1 和表 1 所示, 催化

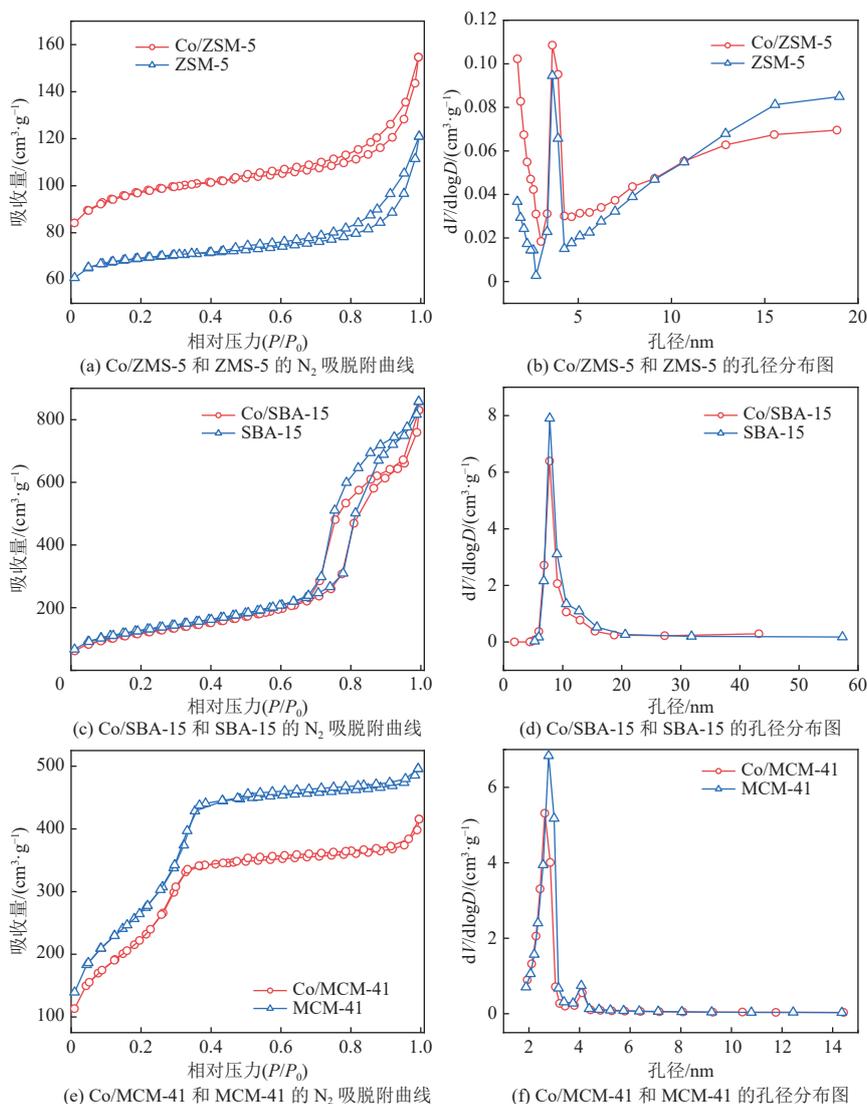


图 1 不同分子筛 Co 基催化剂的 N<sub>2</sub> 吸脱附曲线和孔径分布图

Fig. 1 N<sub>2</sub> adsorption and desorption curves and pore size distributions of different molecular sieve Co-based catalysts

剂的比表面积依次为 MCM-41>Co/MCM-41>SBA-15>Co/SBA-15>Co/ZSM-5>ZSM-5。值得注意的是,在负载金属 Co 后,Co/SBA-15 和 Co/MCM-41 催化剂的比表面积略有下降,然而 Co/ZSM-5 催化剂的比表面积却表现出上升趋势。这一现象可能是由于 Co/ZSM-5 催化剂在 H<sub>2</sub> 还原过程中,孔道结构发生了变化,大孔变介孔,孔径减小而孔体积增大。根据 IUPAC(国际纯粹与应用化学联合会)分类,Co/ZSM-5 的 N<sub>2</sub> 吸脱附等温曲线属于 IV 型,并且在相对压力  $P/P_0$  为 0.6 至 1.0 范围内观察到明显的 H3 型回滞环,这些特征表明催化剂中形成了片状颗粒堆积的介孔结构<sup>[21]</sup>。图 1(b)表明 Co/ZSM-5 催化剂中存在微孔、介孔和大孔,在负载金属 Co 经 H<sub>2</sub> 还原后微孔数目增加,大孔数目减少,进一步证实了 H<sub>2</sub> 还原对 ZSM-5 孔道结构的显著影响。Co/SBA-15 催化剂的 N<sub>2</sub> 吸脱附等温曲线属于 IV 型和 H1 型回滞环,这表明催化剂中形成了显著的介孔结构<sup>[24]</sup>。图 1(d)显示,Co/SBA-15 催化剂孔径主要分布在 5~10 nm 之间,表明其主要由均匀介孔构成。Co/MCM-41 催化剂的 N<sub>2</sub> 吸脱附等温曲线属于 IV 型和 H4 型回滞环,这表明催化剂中形成了狭缝状微孔。孔径分布图显示,该催化剂具有较为均匀的孔径,主要集中在 2~4 nm 之间。经 H<sub>2</sub> 还原后,Co/MCM-41 催化剂的孔径分布曲线向微孔方向略有偏移,进一步证明了 H<sub>2</sub> 还原对孔道结构的影响。

表 1 不同分子筛 Co 基催化剂的 BET 表征结果

Table 1 BET characterization results of different molecular sieve Co-based catalysts

催化剂	比表面积/(m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	孔容/(cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )	孔径/nm
ZSM-5	264.49	0.19	10.52
Co/ZSM-5	368.59	0.24	7.53
SBA-15	470.44	1.33	9.98
Co/SBA-15	442.85	1.28	10.61
MCM-41	971.21	0.77	2.86
Co/MCM-41	813.56	0.64	2.94

### 2.1.2 XRD

通过 X 射线粉末衍射技术对经过 H<sub>2</sub> 还原处理的 Co/ZSM-5、Co/SBA-15、Co/MCM-41 催化剂及其相应的纯载体进行物相和晶体结构分析,XRD 谱图结果如图 2 所示。在 Co/ZSM-5 和 ZSM-5 的 XRD 谱图中观察到多个清晰的晶体衍射峰,这些峰对应于 ZSM-5 分子筛的标准衍射峰

(PDF#44-0003),证明了样品具有良好的结晶性。此外,在  $2\theta=44.2^\circ$  处观察到金属 Co(PDF#15-0806)的(111)和(220)晶面的特征衍射峰,证明金属 Co 已成功负载到 ZSM-5 分子筛表面,并在 H<sub>2</sub> 还原后以金属形态存在。在 Co/SBA-15 和 SBA-15 的 XRD 谱图中观察到一个位于  $2\theta=21.6^\circ$  的宽峰,归属于 SiO<sub>2</sub>(PDF#270-0605),该结果表明气相 SiO<sub>2</sub> 在 SBA-15 分子筛中以无定形态存在。Co/SBA-15 在  $2\theta=44.2^\circ$  处也观察到金属 Co 的特征衍射峰,但其峰强度相对较弱。与 Co/SBA-15 的结果类似,Co/MCM-41 和 MCM-41 的 XRD 谱图上同样出现了 SiO<sub>2</sub> 和金属 Co( $2\theta=44.2^\circ$  和  $75.8^\circ$ )的特征衍射峰,金属 Co 特征峰强度大小依次为 Co/MCM-41>Co/ZSM-5>Co/SBA-15,这表明在 MCM-41 和 ZSM-5 上负载的金属 Co 具有较高的结晶度和较大的颗粒尺寸。

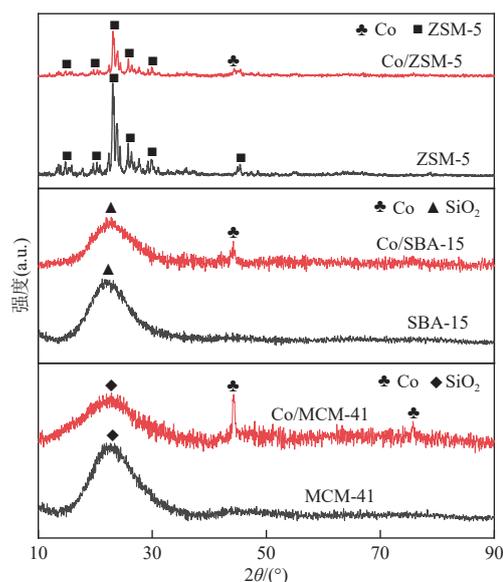


图 2 不同分子筛 Co 基催化剂的 XRD 谱图  
Fig. 2 XRD patterns of different Co-based molecular sieve catalysts

### 2.1.3 SEM

为了深入探究催化剂的表面形貌以及微观结构,采用扫描电子显微镜对经 H<sub>2</sub> 还原处理的 Co/ZSM-5、Co/SBA-15、Co/MCM-41 催化剂进行观察,并且得到催化剂颗粒的粒度分布,如图 3 所示。由 Nano Measurer 1.2 软件随机选取 200 个催化剂颗粒,统计其颗粒大小得到催化剂粒度分布图,并通过多次测量取平均值的方法消除数据误差。SEM 图像表明 Co/ZSM-5 催化剂主要由大小不一的片状纳米颗粒堆积组成,这种堆积方式使

得催化剂表面微孔、介孔和大孔并存,与 BET 分析结果吻合。由 Co/SBA-15 催化剂的 SEM 图像可知,其主要由圆筒状纳米颗粒组成,催化剂表面存在细长的管道状孔道结构,孔径分布均匀。然而粒度分布表明催化剂颗粒的尺寸分布较广,这

可能归因于圆筒状纳米颗粒长度的不一致性。在 Co/MCM-41 催化剂的 SEM 图像中,观察到主要由球状颗粒的结构组成,其表面存在狭缝状的微孔和介孔结构。粒度分布图表明,Co/MCM-41 催化剂的颗粒大小分布较为集中,颗粒较为均匀。

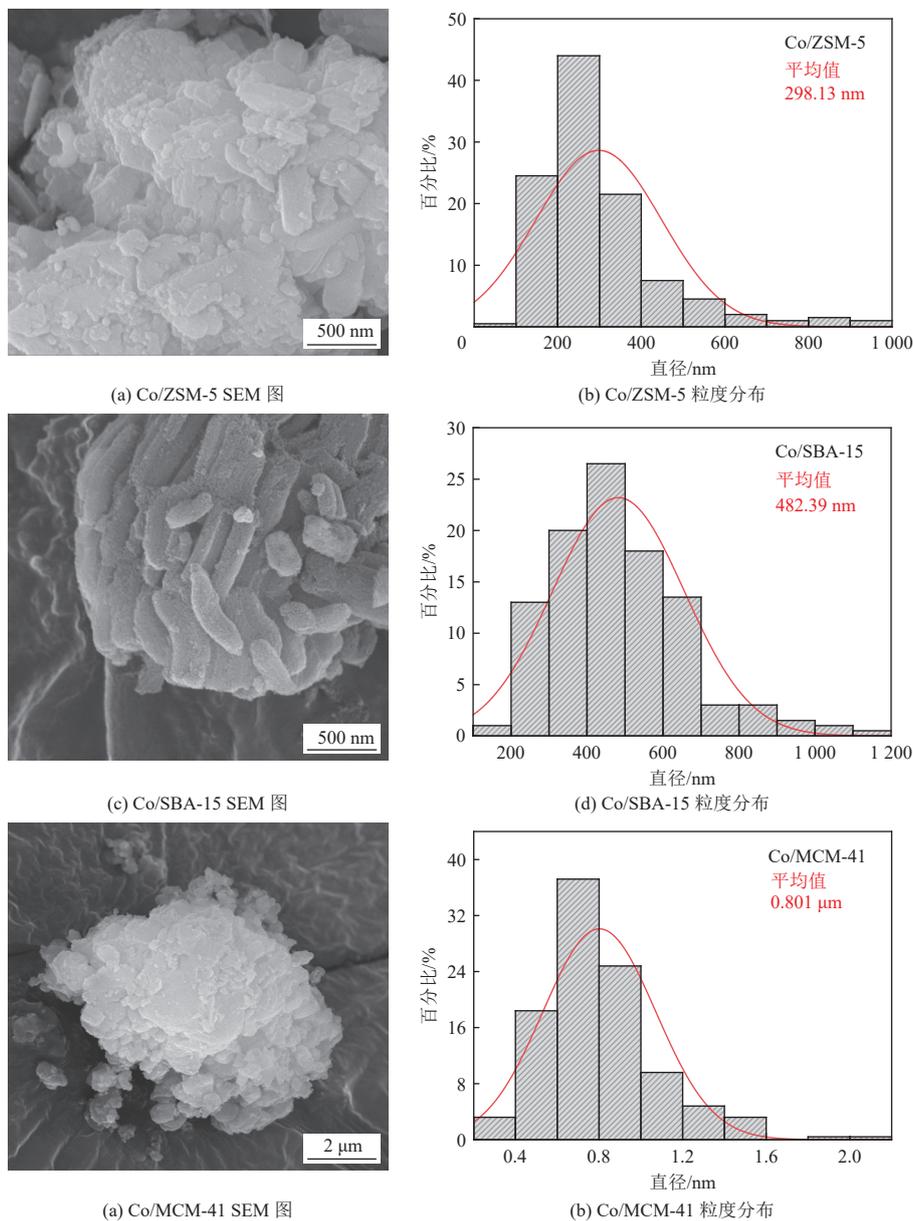


图 3 不同分子筛 Co 基催化剂的 SEM 图及粒度分布

Fig. 3 SEM images and particle size distributions of molecular sieve Co-based catalysts

### 2.1.4 H<sub>2</sub>-TPR

为了探究不同分子筛载体的 Co 基催化剂的氧化还原特性,以及氨分解制氢反应对催化剂氧化还原能力的影响,对反应前后的 Co/ZSM-5、Co/SBA-15、Co/MCM-41 催化剂进行了 H<sub>2</sub> 程序升温还原测试并得到了相应的 H<sub>2</sub>-TPR 曲线,如图 4

所示。测试所用的新鲜催化剂是指未经过 H<sub>2</sub> 还原处理的催化剂,反应后催化剂是指经过氨分解反应的催化剂。在新鲜 Co/ZSM-5 催化剂上观察到 411 °C 和 474 °C 处的 2 个还原峰,分别对应于 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 到 CoO 的还原和 CoO 到金属 Co 的还原。由文献可知,Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 到 CoO 的还原相对容易,CoO

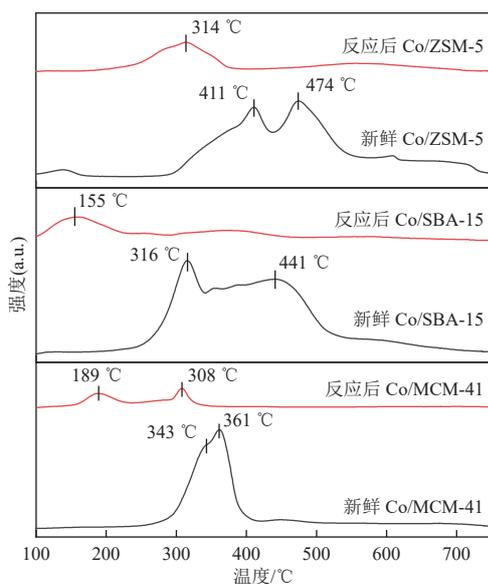


图4 不同分子筛 Co 基新鲜催化剂和反应后催化剂的  $H_2$ -TPR 曲线

Fig. 4  $H_2$ -TPR profiles of different molecular sieve Co-based fresh catalysts and spent catalysts

到金属 Co 的还原较为困难<sup>[12]</sup>。在反应后 Co/ZSM-5 催化剂上只观察到 314 °C 处的一个还原峰, 并且峰面积减小。这一现象表明  $Co_3O_4$  和大部分的 CoO 在反应过程中被还原, 只留下少部分的 CoO。由 CoO 的还原峰向低温偏移可知, 剩下的 CoO 颗粒氧化能力增强, 这主要是因为金属颗粒尺寸减小且分布均匀, 使其更容易被还原。在新鲜 Co/SBA-15 催化剂上观察到 316 °C 和 441 °C 处的 2 个还原峰, 分别对应于  $Co_3O_4$  到 CoO 的还原和 CoO 到金属 Co 的还原, 其中 441 °C 处的宽峰表明金属粒径大小不一, 对应的还原温度不集中。在反应后 Co/SBA-15 催化剂的 115 °C 处观察到一个小的还原峰, 并且在 300~500 °C 范围内未观察到还原峰。这一观察结果表明绝大部分的  $Co_3O_4$  和 CoO 在反应过程中被还原。115 °C 处的小还原峰可能是催化剂样品在转移过程中被空气轻微氧化所致。在新鲜的 Co/MCM-41 催化剂上观察到 343 °C 和 361 °C 处的 2 个还原峰, 分别归属于  $Co_3O_4$  到 CoO 的还原和 CoO 到金属 Co 的还原。其中位于 361 °C 的还原峰相较于另外 2 种催化剂向低温偏移, 这一现象表明金属 Co 与 MCM-41 载体之间的相互作用增强了 CoO 氧化能力, 促进了 CoO 到金属 Co 的还原。在反应后 Co/MCM-41 催化剂的 189 °C 和 308 °C 处观察到 2 个小而尖的还原峰。其中 189 °C 处的还原峰是由于空气中氧气的轻微氧化, 308 °C 处的还原峰对应剩余

少部分 CoO 的还原。另外, 308 °C 处的还原峰小而尖, 这表明剩余的 CoO 颗粒大小均匀, 还原温度较为集中。

### 2.1.5 $NH_3$ -TPD

$NH_3$  为碱性分子, 多项研究表明催化剂的酸碱性是影响氨分解制氢性能的重要因素之一。为研究催化剂表面的酸性位点强度, 对经  $H_2$  还原处理的 Co/ZSM-5、Co/SBA-15 和 Co/MCM-41 催化剂进行  $NH_3$  程序升温脱附,  $NH_3$ -TPD 曲线如图 5 所示。酸性位点的强弱按照催化剂上  $NH_3$  脱附峰的温度依次分为弱酸位 (<250 °C)、中酸位 (250~400 °C) 和强酸位 (>400 °C)。由图 5 可知, 催化剂的酸性位点强度依次为 Co/ZSM-5 > Co/MCM-41 > Co/SBA-15。Co/ZSM-5 催化剂的酸性位点强度最大, 主要为弱酸位点和强酸位点, 其酸性位点强度也远大于其他 2 种催化剂。Co/SBA-15 和 Co/MCM-41 催化剂酸性位点强度较低。

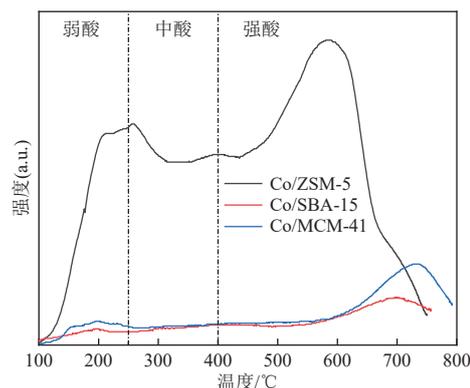


图5 不同分子筛 Co 基催化剂的  $NH_3$ -TPD 曲线  
Fig. 5  $NH_3$ -TPD profiles of different molecular sieve Co-based catalysts

## 2.2 $NH_3$ 分解催化剂的催化性能

本文研究了不同分子筛载体 Co 基催化剂的氨分解性能, 氨分解性能评估主要基于  $NH_3$  转化率和  $H_2$  产率, 测试结果如图 6 所示。不同分子筛载体 Co 基催化剂的氨分解活性依次为 Co/SBA-15 > Co/MCM-41 > Co/ZSM-5。Co/SBA-15 和 Co/MCM-41 催化剂表现出较高的氨分解活性, 领先于 Co/ZSM-5 催化剂, 主要是因为这 2 种催化剂的比表面积远大于 Co/ZSM-5 催化剂, 为  $NH_3$  在催化剂表面的氨分解反应提供了更大的接触面积, 并且使更多的金属 Co 转化为有效的活性位点。Co/MCM-41 的比表面积大于 Co/SBA-15, 但其氨分解活性却小于 Co/SBA-15, 可见催化剂的比表面积不是氨分解活性的决定性因素。由催化

剂的孔径分布和 SEM 图可知, Co/MCM-41 催化剂主要由微孔和介孔结构组成, 孔径过小(2~4 nm)导致金属 Co 可能未进入孔道而是留在载体表面。载体表面的金属 Co 结晶度较高, 分散性较差, 无法转化为更多的有效活性位点, 从而使得催化活性下降。Co/MCM-41 催化剂 XRD 谱图中明显的金属 Co 晶体衍射峰, 进一步证实了金属 Co 在催化剂表面结晶, 由 Scherrer 公式计算得出催化剂表面金属 Co 的晶粒尺寸大约为 40~50 nm。然而, 由于拍摄尺度问题, 在 SEM 图中催化剂表面未观察到明显的金属 Co 颗粒。

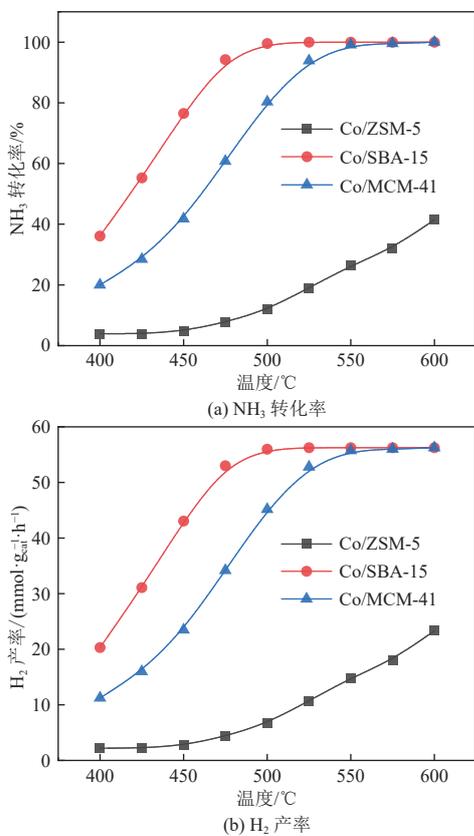


图 6 不同分子筛 Co 基催化剂的 NH<sub>3</sub> 转化率和 H<sub>2</sub> 产率  
Fig. 6 NH<sub>3</sub> conversion and H<sub>2</sub> yield of different molecular sieve Co-based catalysts

Co/SBA-15 催化剂主要由介孔组成, 孔径均匀, 主要集中在 5~10 nm, Co 金属颗粒可以进入催化剂孔道中, 金属颗粒更小, 分散性良好, 这使得更多的金属 Co 颗粒转化为有效活性位点, 提高了催化剂的氨分解活性。此外, Co/SBA-15 催化剂 XRD 谱图中的金属 Co 晶体衍射峰的峰强度小于 Co/MCM-41, 这表明金属 Co 在 SBA-15 载体表面的金属颗粒尺寸更小, 分布更加均匀。同时, 根据 NH<sub>3</sub>-TPD 测试结果 (图 5), Co/ZSM-5、Co/SBA-15

和 Co/MCM-41 催化剂的酸性强度与其氨分解活性呈反比。这一结果与文献报道一致, 在热催化氨分解反应中, 中性和碱性载体通常表现出更高的氨分解活性。

### 2.3 H<sub>2</sub> 还原对氨分解反应的影响

根据文献报道, 氨分解反应中的活性位点一般为金属态, 而不是金属氧化物<sup>[12]</sup>。目前, 关于 H<sub>2</sub> 还原对催化剂氨分解性能影响的研究较少。本节探讨了 H<sub>2</sub> 还原对氨分解制氢反应的影响。经 H<sub>2</sub> 还原处理后的催化剂分别命名为 Co/ZSM-5-UR、Co/SBA-15-UR 和 Co/MCM-41-UR, 未经 H<sub>2</sub> 还原处理的催化剂分别命名为 Co/ZSM-5、Co/SBA-15-UR 和 Co/MCM-41-UR。测试结果如图 7(a) 所示, 所有测试催化剂在 500 °C 的 NH<sub>3</sub> 转化率依次为 Co/SBA-15 ≥ Co/SBA-15-UR > Co/MCM-41 > Co/MCM-41-UR > Co/ZSM-5 > Co/ZSM-5-UR。由测试结果可知, 对于同一种催化剂, 经 H<sub>2</sub> 还原后催化

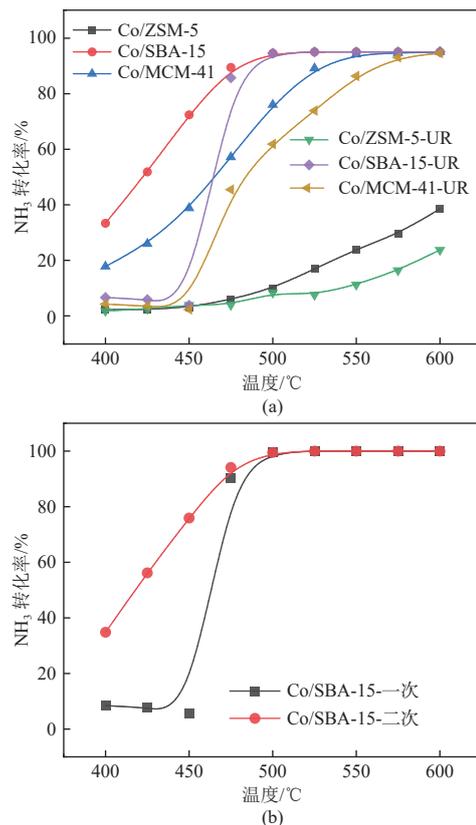


图 7 (a) 不同分子筛 Co 基还原催化剂和未还原催化剂的 NH<sub>3</sub> 转化率, (b) Co/SBA-15 催化剂一次反应和二次反应的 NH<sub>3</sub> 转化率  
Fig. 7 (a) NH<sub>3</sub> conversion of different molecular sieve Co-based reduced and unreduced catalysts and (b) NH<sub>3</sub> conversion of first and second reactions with Co/SBA-15 catalyst

剂的氨分解活性普遍高于未经  $H_2$  还原的催化剂。此外,经多次实验验证,所有未经  $H_2$  还原的催化剂的  $NH_3$  转化率先降低后迅速提高,这一现象是因为氨分解反应初期催化剂主要为金属氧化物,参与氨分解反应的有效活性位点较少, $NH_3$  转化率较低。随着反应时间增加以及反应温度的提高, $NH_3$  分解生成的  $H_2$  将金属氧化物还原为金属态,此时参与氨分解反应的有效活性位点增加, $NH_3$  转化率相应迅速提高。这一现象证实了氨分解反应中活性位点一般为金属态。因此,本研究在氨分解反应前对催化剂进行  $H_2$  还原处理,把催化剂中金属氧化物直接还原为金属态,增加氨分解反应的有效活性位点,从而提高催化剂的氨分解性能。另外,由于本节实验测试中  $NH_3$  分解产生的  $H_2$  会与催化剂中金属氧化物发生反应,因此不能通过  $NH_3$  转化率直接推算  $H_2$  产率, $NH_3$  转化率和  $H_2$  产率必须单独测量,受实验室条件限制,本节实验仅测量了  $NH_3$  转化率。

为了进一步证明  $H_2$  对氨分解反应的影响,对 Co/SBA-15-UR 催化剂设计二次程序升温实验并测量  $NH_3$  转化率。Co/SBA-15-UR 催化剂的一次实验和二次实验分别命名为 Co/SBA-15-一次和 Co/SBA-15-二次。实验结果如图 7(b) 所示,Co/SBA-15-一次催化剂的  $NH_3$  转化率与 Co/SBA-15-UR 催化剂相同,均为先降低后迅速提升。然而 Co/SBA-15-二次催化剂的  $NH_3$  转化率与经过  $H_2$  还原的 Co/SBA-15 催化剂的  $NH_3$  转化率相同,这表明二次氨分解实验中催化剂的氨分解活性恢复,而且经过多次实验验证后结果一致。这一现象进一步证实了氨分解反应中活性位点为金属态,而非金属氧化物。

#### 2.4 Co/SBA-15 催化剂的稳定性

催化剂的稳定性是决定催化剂性能的一个重要因素。对氨分解活性最高的 Co/SBA-15 催化剂进行稳定性测试,以评估其在氨分解反应中的稳定性。实验结果如图 8 所示,该催化剂在  $500\text{ }^\circ\text{C}$  表现出约 99.6% 的  $NH_3$  转化率和  $56.0\text{ mmol}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$  的  $H_2$  产率,在  $475\text{ }^\circ\text{C}$  同样展现出约 93.0% 的  $NH_3$  转化率和  $52.5\text{ mmol}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$  的  $H_2$  产率。在给定反应温度下,Co/SBA-15 催化剂的  $NH_3$  转化率和  $H_2$  产率仅出现了 0.5% 和  $0.2\text{ mmol}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$  左右的波动,这表明 Co/SBA-15 催化剂具有良好的催化稳定性。此外,Co/SBA-15 催化剂经过  $500\text{ }^\circ\text{C}$  (20 h) 至  $475\text{ }^\circ\text{C}$  (20 h) 至  $500\text{ }^\circ\text{C}$  (20 h) 的温

度循环后,其催化活性表现出良好的重现性。研究进一步表明,Co/SBA-15 催化剂不仅具有高效的催化活性,还具备优异的稳定性和可重现性。

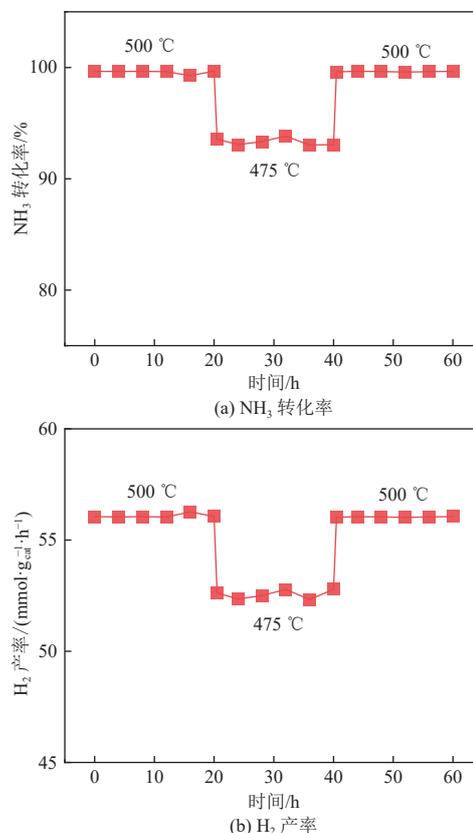


图 8 Co/SBA-15 催化剂  $NH_3$  分解反应稳定性测试  
Fig. 8 Stability test of  $NH_3$  decomposition reaction of Co/SBA-15 catalysts

### 3 Co 基分子筛催化剂的反应机理研究

#### 3.1 Co 基分子筛催化剂的表观活化能

为了进一步研究不同分子筛载体 Co 基催化剂在氨分解制氢反应中反应过程的影响,本节通过设计实验测试了不同分子筛载体 Co 基催化剂在氨分解反应中的表观活化能。通过反应流速增加为  $200\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  以及填充催化剂减少至  $0.1\text{ g}$ ,以减小  $NH_3$  转化率至动力学区间。选取  $390$ 、 $400$ 、 $410$ 、 $420$  和  $430\text{ }^\circ\text{C}$  5 个温度点,通过将反应速率对数与  $(1000/T)$  的函数关系绘制成图表,根据阿伦尼乌斯定律计算反应的表观活化能。测试结果如图 9 所示,Co/SBA-15、Co/MCM-41 和 Co/ZSM-5 催化剂的表观活化能分别为  $75.88$ 、 $86.67$  和  $92.10\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。相较于另外 2 种催化剂,Co/SBA-15 催化剂拥有较小的表观活化能,这表明 Co/SBA-15 催化剂对于氨分解制氢反应具有较

低的反应能垒, 氨分解制氢反应在 Co/SBA-15 催化剂上更容易发生。

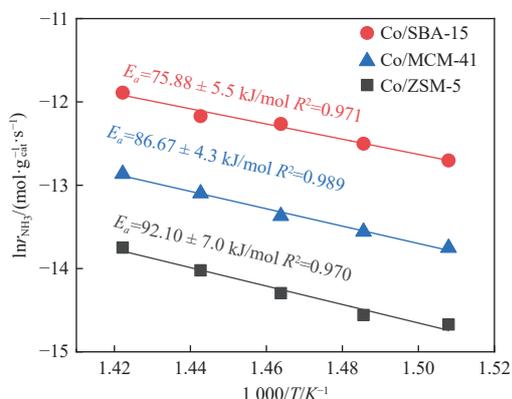


图 9 不同分子筛 Co 基催化剂的阿伦尼乌斯图

Fig. 9 Arrhenius plots for different molecular sieve Co-based catalysts

### 3.2 Co/SBA-15 的 in situ DRIFTS 实验

据文献报道, NH<sub>3</sub> 在催化剂表面的分解通常是由 NH<sub>3</sub> 的逐步脱氢过程组成, 催化剂产生吸附态 N 原子和 H 原子, 然后吸附态 N 原子和 H 原子从催化剂表面重新结合并解离吸附。目前关于氨分解机理的研究主要集中在速率控制步骤上, 其中主要包括 NH<sub>3</sub> 的第一次脱 H 步骤和催化剂表面吸附态 N<sub>2</sub> 原子的重组脱附 2 种情况。学者们对于氨分解反应速控步骤的研究尚无公认的结论, 速控步骤取决于具体的催化剂和反应条件。

本节对 NH<sub>3</sub> 在 Co/SBA-15 催化剂表面的吸附进行了 in situ DRIFTS 实验, 观察氨分解反应中 Co/SBA-15 催化剂表面反应中间产物官能团的变化以探究氨分解反应的速控步骤。不同温度下与 NH<sub>3</sub> 接触而吸附在催化剂上的物种的 in situ DRIFTS 光谱如图 10 所示。在 300 °C 下与 NH<sub>3</sub> 接触后, 在 1 373、1 328、1 299 和 1 254 cm<sup>-1</sup> 观察到 4 个吸收峰。其中在 1 373 cm<sup>-1</sup> 附近的吸收峰归属于—NH, 在 1 328、1 299 和 1 254 cm<sup>-1</sup> 附近的 3 个吸收峰来源于酰胺(—NH<sub>2</sub>)的拉伸或弯曲<sup>[25]</sup>。当温度升高至 350 °C, 在 1 352 cm<sup>-1</sup> 和 1 320 cm<sup>-1</sup> 附近观察到 2 个吸收峰, 分别代表—NH 和—NH<sub>2</sub> 基团<sup>[26-28]</sup>。随着温度的提升, —NH 的吸收峰强度增大, —NH<sub>2</sub> 吸收峰强度减小, 这一现象表明, —NH<sub>2</sub> 经脱氢后生成了一—NH。在 375 °C 下, 未观察到明显的吸附峰, 这表明—NH 和—NH<sub>2</sub> 进一步脱氢生成吸附态 N 原子。上述结果表明, 300 °C 下吸附态 NH<sub>3</sub> 经过脱氢解离生成了一—NH 和—NH<sub>2</sub> 等反应中间态物种。

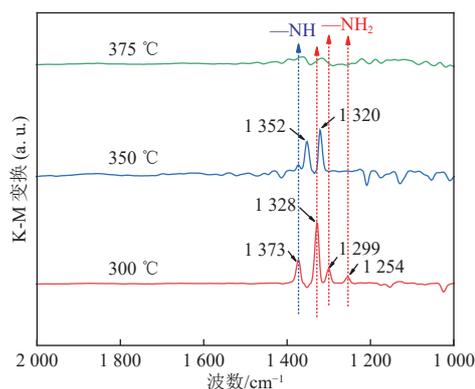


图 10 在氨分解反应中不同温度下 Co/SBA-15 催化剂的 in situ DRIFTS 光谱

Fig. 10 In situ DRIFTS spectra of the Co/SBA-15 catalyst at different temperatures in ammonia decomposition reaction

通过 Co/SBA-15 催化剂的 in situ DRIFT 光谱(图 10)可以看出, 在 300 °C 时已经能够检测到—NH 和—NH<sub>2</sub> 官能团的吸收峰。这表明 NH<sub>3</sub> 分解反应的第一个脱氢步骤在较低反应温度下即可进行, 因此该步骤不是该反应的速控步骤。这一结果与镍基催化剂上 NH<sub>3</sub> 分解的理论计算结果相吻合。因此, 在 Co/SBA-15 催化剂上 NH<sub>3</sub> 分解反应的速控步骤可能是吸附态 N 原子的重组解吸。

## 4 结 论

本文所研究的分子筛载体中, 不同分子筛 Co 基催化剂的氨分解活性依次为 Co/SBA-15>Co/MCM-41>Co/ZSM-5。表征结果显示, 具有较大比表面积、丰富的孔道结构并且尺寸合适(5~10 nm)的孔径、较小的催化剂颗粒粒径、较少的酸性位点数量及较弱的酸性强度载体更利于氨分解反应。催化剂的活性位点为金属态, 反应前对催化剂进行 H<sub>2</sub> 还原处理可以有效提高其氨分解活性。稳定性测试显示 Co/SBA-15 催化剂具有优异的催化稳定性和可重现性。相较于其他 2 种分子筛催化剂, Co/SBA-15 催化剂具有最低的表现活化能, 其对氨分解反应具有较低的反应能垒。最后, 利用 in situ DRIFT 研究发现 Co/SBA-15 催化剂表面富集—NH 和—NH<sub>2</sub> 中间产物, 氨分解反应的速控步骤可能是吸附态 N 原子的重组脱附。本文基于对不同分子筛载体的实验研究, 厘清了催化剂载体的理化性质对氨分解制氢反应性能的影响规律, 为氨分解催化剂载体的选择提供一定指导。

## 参考文献 (References):

- [1] SUN Shangcong, JIANG Qiuqiao, ZHAO Dongyue, et al. Ammonia as hydrogen carrier: Advances in ammonia decomposition catalysts for promising hydrogen production[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2022, 169: 112918.
- [2] SCHÜTH F, PALKOVITS R, SCHLÖGL R, et al. Ammonia as a possible element in an energy infrastructure: Catalysts for ammonia decomposition[J]. *Energy & Environmental Science*, 2012, 5(4): 6278–6289.
- [3] MAKHLOUFI C, KEZIBRI N. Large-scale decomposition of green ammonia for pure hydrogen production[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, 46(70): 34777–34787.
- [4] LAMB K E, DOLAN M D, KENNEDY D F. Ammonia for hydrogen storage; A review of catalytic ammonia decomposition and hydrogen separation and purification[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44(7): 3580–3593.
- [5] YIN Shuangfeng, ZHANG Qinhuai, XU Boqing, et al. Investigation on the catalysis of CO<sub>x</sub>-free hydrogen generation from ammonia[J]. *Journal of Catalysis*, 2004, 224(2): 384–396.
- [6] BOISEN A, DAHL S, NØRSKOV J K, et al. Why the optimal ammonia synthesis catalyst is not the optimal ammonia decomposition catalyst[J]. *Journal of Catalysis*, 2005, 230(2): 309–312.
- [7] CHRISTENSEN C H, JOHANNESSEN T, SØRENSEN R Z, et al. Towards an ammonia-mediated hydrogen economy?[J]. *Catalysis Today*, 2006, 111(1-2): 140–144.
- [8] CECHETTO V, DI FELICE L, GALLUCCI F. Advances and perspectives of H<sub>2</sub> production from NH<sub>3</sub> decomposition in membrane reactors[J]. *Energy & Fuels*, 2023, 37(15): 10775–10798.
- [9] ZAMFIRESCU C, DINCER I. Ammonia as a green fuel and hydrogen source for vehicular applications[J]. *Fuel Processing Technology*, 2009, 90(5): 729–737.
- [10] YU Xingwen, CHENG Long, LIU Yuanyue, et al. A membraneless direct isopropanol fuel cell (DIP AFC) operated with a catalyst-selective principle[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2018, 122(25): 13558–13563.
- [11] GARCÍA BORDEJÉ E, ARMENISE S, ROLDÁN L. Toward practical application of H<sub>2</sub> generation from ammonia decomposition guided by rational catalyst design[J]. *Catalysis Reviews*, 2014, 56(2): 220–237.
- [12] MUKHERJEE S, DEVAGUPTAPU S V, SVIRIPA A, et al. Low-temperature ammonia decomposition catalysts for hydrogen generation[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 226: 162–181.
- [13] CHEN Chongqi, WU Kai, REN Hongju, et al. Ru-based catalysts for ammonia decomposition: A mini-review[J]. *Energy & Fuels*, 2021, 35(15): 11693–11706.
- [14] SU Tianxu, GUAN Bin, ZHOU Jiefei, et al. Review on Ru-based and Ni-based catalysts for ammonia decomposition: Research status, reaction mechanism, and perspectives[J]. *Energy & Fuels*, 2023, 37(12): 8099–8127.
- [15] WANG S J, YIN S F, LI L, et al. Investigation on modification of Ru/CNTs catalyst for the generation of CO<sub>x</sub>-free hydrogen from ammonia[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2004, 52(4): 287–299.
- [16] VARISLI D, KORKUSUZ C, DOGU T. Microwave-assisted ammonia decomposition reaction over iron incorporated mesoporous carbon catalysts[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 201: 370–380.
- [17] HUANG Chuanqing, YU Yingzhi, TANG Xiaoyue, et al. Hydrogen generation by ammonia decomposition over Co/CeO<sub>2</sub> catalyst: Influence of support morphologies[J]. *Applied Surface Science*, 2020, 532: 147335.
- [18] LUCENTINI I, SERRANO I, SOLER L, et al. Ammonia decomposition over 3D-printed CeO<sub>2</sub> structures loaded with Ni[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2020, 591: 117382.
- [19] GANLEY J C, THOMAS F S, SEEBAUER E G, et al. A priori catalytic activity correlations: The difficult case of hydrogen production from ammonia[J]. *Catalysis Letters*, 2004, 96(3): 117–122.
- [20] HAN Xi, HU Minghao, YU Junchao, et al. Dual confinement of LaCoO<sub>x</sub> modified Co nanoparticles for superior and stable ammonia decomposition[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2023, 328: 122534.
- [21] HU Zhongpan, CHEN Lei, CHEN Chong, et al. Fe/ZSM-5 catalysts for ammonia decomposition to CO<sub>x</sub>-free hydrogen: Effect of SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ratio[J]. *Molecular Catalysis*, 2018, 455: 14–22.
- [22] DUAN Xuezhi, QIAN Gang, ZHOU Xingguai, et al. MCM-41 supported CoMo bimetallic catalysts for enhanced hydrogen production by ammonia decomposition[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 207: 103–108.
- [23] WU Zewei, XIONG Jing, WANG Cunwen, et al. Supporting high-loading Ni on SBA-15 as highly active and durable catalyst for ammonia decomposition reaction[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2023, 48(12): 4728–4737.
- [24] LI Xiukai, JI Weijie, ZHAO Jing, et al. Ammonia decomposition over Ru and Ni catalysts supported on fumed SiO<sub>2</sub>, MCM-41, and SBA-15[J]. *Journal of Catalysis*, 2005, 236(2): 181–189.
- [25] DO Q C, KIM Y, LE T A, et al. Facile one-pot synthesis of Ni-based catalysts by cation-anion double hydrolysis method as highly active Ru-free catalysts for green H<sub>2</sub> production via NH<sub>3</sub> decomposition[J]. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, 2022, 307: 121167.
- [26] XIE Shangzhi, LI Lulu, JIN Lijian, et al. Low temperature high activity of M (M = Ce, Fe, Co, Ni) doped M-Mn/TiO<sub>2</sub> catalysts for NH<sub>3</sub>-SCR and in situ DRIFTS for investigating the reaction mechanism[J]. *Applied Surface Science*, 2020, 515: 146014.
- [27] LIU Zhiming, FENG Xu, ZHOU Zizheng, et al. Selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub> over novel Fe-Ni-Ti catalyst[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2018, 57(22): 7458–7465.
- [28] LIU Zhiming, LIU Haiyan, FENG Xu, et al. Ni-Ce-Ti as a superior catalyst for the selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub>[J]. *Molecular Catalysis*, 2018, 445: 179–186.