

电场辅助 Ru/CeO₂ 催化剂低温催化氨分解制氢性能

朱 玲¹, 闫岸如^{2*}, 王肖博², 韩轶亮¹, 袁艳萍², 马淑芳¹, 王智勇^{1,2*}

(1. 陕西科技大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 北京工业大学 物理与光电工程学院, 北京 100124)

摘要: 为提升 Ru/CeO₂ 催化剂在低温下催化氨分解制氢性能, 探究电场辅助 Ru/CeO₂ 催化剂催化氨分解制氢机理, 采用草酸盐沉淀法和预浸渍法, 以草酸二铵一水合物、硝酸铈铵和乙酰丙酮钌为原料合成了钌基催化剂 (Ru/CeO₂), 在催化剂反应床有无电场的条件下, 考察了 Ru/CeO₂ 催化剂催化氨分解制氢的性能。采用 XRD、XPS、TEM、H₂-TPR、CO₂-TPD 和 NH₃-TPD 对电场处理前后 Ru/CeO₂ 催化剂进行了表征。结果表明, 在 400 °C、电流 10 mA、纯氨体积空速 3000 mL/(g_{cat}·h) 的条件下, Ru 理论负载量 (质量分数) 为 3% 的 3Ru/CeO₂ 在电场辅助下, 氨分解率达到 98.0%, 比无电场辅助下的氨分解率 (90.0%) 明显提高, 氨分解制氢表观活化能降低了 57.3 kJ/mol。电场增强了金属-载体间的相互作用, 增加了催化剂的中碱性和酸性位点, 提高了催化剂的电负性; 促进了 CeO₂ 载体向 Ru—N 键的反键轨道提供大量电子, 促进了 N₂ 脱附决速步骤, 从而增强了氨的吸附性; 还促进氧空位增加, 增强载体金属间的电子转移, 促进 Ru/CeO₂ 的 N₂ 脱附决速步骤。在电场辅助下, 3Ru/CeO₂ 催化的氨分解率 60 h 内降幅<3%, 与无电场辅助的降幅 (16%) 相比, 其稳定性明显提高。

关键词: 电场; 活化能; 纯氨分解; 酸碱度; 氧空位; 催化技术

中图分类号: TQ426 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2025) 11-2493-09

Electric field-assisted low-temperature decomposition of ammonia to hydrogen over ruthenium-based catalysts

ZHU Ling¹, YAN Anru^{2*}, WANG Xiaobo², HAN Yiliang¹, YUAN Yanping²,
MA Shufang¹, WANG Zhiyong^{1,2*}

(1. School of Materials Science & Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, Shaanxi, China; 2. School of Physics and Optoelectronic Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

Abstract: In order to improve the catalytic efficiency of Ru/CeO₂ catalysts for ammonia decomposition to hydrogen at low temperature and clarify the mechanism of this decomposition over electric field-assisted catalysts, Ru/CeO₂ catalysts were synthesized by oxalate precipitation method and pre-impregnation method using diammonium oxalate monohydrate, ammonium cerium(IV) nitrate, and ruthenium(III) acetylacetonate as precursors. The catalytic performance of Ru/CeO₂ catalysts for ammonia decomposition to hydrogen was evaluated in catalyst reaction bed applied with and without an external electric field. The Ru/CeO₂ catalysts before and after electric field treatment were characterized by XRD, XPS, TEM, H₂-TPR, CO₂-TPD and NH₃-TPD. Under the condition of 400 °C, current 10 mA and pure ammonia volumetric space velocity (GHSV) 3000 mL/(g_{cat}·h), the ammonia decomposition rate catalyzed by 3Ru/CeO₂ with a Ru theoretical load (mass fraction) of 3% with electric field reached up to 98.0%, obviously higher than that without electric field (90.0%), with the apparent activation energy for ammonia decomposition reduced 57.3 kJ/mol. The electric field enhanced the interaction between RuO₂ and CeO₂, increased the number of the basic and acidic sites of Ru, and improved the electron transfer between CeO₂ and Ru active sites. It also promoted the CeO₂ carrier to provide a large number of electrons to the antibonding orbital of Ru—N

收稿日期: 2024-11-25; 定用日期: 2025-01-03; DOI: 10.13550/j.jxhg.20240887

基金项目: 北京市教委科技计划一般项目 (KM20241005004); 北京市自然科学基金项目 (2254065)

作者简介: 朱 玲 (1997—), 男, 硕士生, E-mail: 220212202@sust.edu.cn。联系人: 闫岸如 (1988—), 女, 助理研究员, E-mail: yananru@bjut.edu.cn; 王智勇 (1970—), 男, 研究员, E-mail: zywang@bjut.edu.cn。

bonds, facilitated the N_2 desorption velocity step, and thus enhanced the NH_3 adsorption. Moreover, the electric field also promoted the increase of oxygen vacancy, enhanced the electron transfer between carrier metals, and improved the N_2 desorption rate of Ru/CeO_2 . With the assistance of electric field, the ammonia decomposition rate catalyzed by $3\text{Ru}/\text{CeO}_2$ decreased by less than 3% within 60 h, indicating significant enhancement in the stability of the catalyst since the decrease without electric field assistance was 16%.

Key words: electric field; activation energy; pure ammonia decomposition; acidity and alkalinity; oxygen vacancies; catalysis technology

在全球能源危机加剧和气候变化日益恶化的背景下,向清洁、可持续和稳定的能源体系过渡的必要性日益增强。氢能具有高质量的能量密度、零碳和广泛的可用性,被视为有前途的化石燃料替代品^[1-2]。然而,氢的规模应用受到其体积能量密度低、运输成本高、安全风险高等的阻碍^[3]。因此,亟需发展安全高效的储氢与现场制氢技术来应对氢能应用面临的挑战。氨(NH_3)是一种零碳储氢载体,具有 $108 \text{ kg } (\text{H}_2)/\text{m}^3 (\text{NH}_3)$ (20°C 、 0.86 MPa 的条件下)的高储氢密度、高安全性、成熟的储运技术等特点,被视为最具潜力的储氢载体^[4]。氨分解是一个吸热反应,通过一系列脱氢反应生成 N 原子和 H 原子,然后进行重组和解吸分别生成 N_2 和 H_2 ^[5]。但是,氨的完全分解通常需要 $>550^\circ\text{C}$ 的高温才能实现,这一过程产生的高能耗与风险限制了在线氨分解制氢技术的应用。因此,设计与制备较低温度下高效分解氨为 H_2 的催化剂至关重要。

氨分解过程包括氨的吸附、吸附氨的解离、 N_2 和 H_2 的形成和解吸,其中活性氮(N^*)的重组解吸是决速步骤^[6]。目前, Ru 是低温分解氨活性最高的金属,其配位作用能够提高对氨的吸附能力,同时降低重组 $\text{N}-\text{N}$ 键和氢脱附的能垒。有效的氢脱附能够避免表面氢的过度积累,保持催化剂的催化活性^[7]。不同温度下 Ru 催化剂催化氨分解的性能已被研究。 HUANG 等^[8]在 SiO_2 球体上包裹一层 N 掺杂薄碳作为催化剂载体,通过湿浸渍法将 Ru 纳米颗粒(NPs)锚定在载体上,制成 $\text{Ru}/\text{SiO}_2@\text{N-CS}$ 催化剂, 550°C 时,其催化氨的分解率为 94.5%。 GONG 等^[9]采用水热法在沸石(NaY)上分散负载 Ru 纳米颗粒,制成 $\text{Ru}@\text{NaY}$ 催化剂, 500°C 时,其催化氨的分解率为 92.7%。 WU 等^[10]采用溶胶-凝胶法和浸渍法制备了焦绿石型 $\text{Ru}/\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 催化剂, 450°C 时,其催化氨的分解率为 69.5%。但这些研究与实现低温下的氨分解仍有差距。

研究发现,外加电场(EF)辅助催化反应可以提升催化剂的低温活性,降低反应温度的同时提升反应效率。2009 年, SEKINE 等^[11]将外加电场辅助催化技术应用于乙醇的催化降解反应中, 300°C 时,无电场和外加电场时乙醇的分解率分别为 17.8%和

37.1%;当乙醇分解率均为 8%时,外加电场降低反应温度约 100°C ,因此,电场对催化反应的促进作用已引起人们的重视。2022 年, ZHAO 等^[12]将 EF 辅助催化技术用于贫甲烷(CH_4)催化燃烧, 256°C 下将 CH_4 的分解率由未加电场的 10%提高到外加电场的 90%;2023 年, WANG 等^[13]使用溶液燃烧法制备了 $\text{Ni}/\text{Ce}_{0.25}\text{Zr}_{0.75}\text{O}_2$ 催化剂,并用于分解氨制氢,在 300°C 、外加电场的条件下,氨的分解率达 60%,而无外加电场时,几乎不发生分解反应。在甲基环己烷脱氢和 CH_4 转化等反应中,也观察到 EF 辅助促进催化反应^[14]。电场是否起作用取决于电场与催化剂之间的协同作用,这种协同作用表现在电子转移与催化剂能隙的关系上^[15],只有半导体载体才能满足所需的物理性能^[16]。半导体材料 CeO_2 被广泛用作氨分解催化剂的载体, CeO_2 能够在不同的氧化态(Ce^{3+} 和 Ce^{4+})之间转换,通过提升电子给体促进 N_2 的脱附^[17],以 CeO_2 为载体负载 Ru ,能同时满足催化和 EF 的要求。

本文首先通过草酸盐沉淀法以及预浸渍法制备钉基催化剂(Ru/CeO_2),然后将 Ru/CeO_2 制成催化剂反应床,考察其催化氨分解制氢的性能,对比 Ru/CeO_2 在常规和 EF 条件下氨的分解率。以纯 CeO_2 为对照组,使用电场对 Ru/CeO_2 和 CeO_2 进行处理,通过 XRD 、 TEM 、 XPS 、 H_2 -TPR 等方法表征催化剂的物相组成、形貌和酸碱位点的变化,探究电场辅助氨分解的机理,以期低温下分解制氢催化剂的制备提供参考。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

草酸二铵一水合物 $[(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}]$,质量分数 99.8%],硝酸铈铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$,质量分数 99%],上海麦克林生化科技股份有限公司;乙酰丙酮钌($\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{O}_6\text{Ru}$,质量分数 97%),上海阿拉丁生化科技股份有限公司;丙酮($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$),北京益利精细化学品有限公司;浓硝酸(HNO_3 ,质量分数 65%),浓盐酸(HCl ,质量分数 37%),国药集团化学试剂有限公司;氢氟酸(HF ,质量分数 40%),北京益利

精细化学品有限公司; 纯氨 (体积分数 99.99%), 北京北氧联合气体有限公司; 去离子水, 自制。所有试剂均为 AR, 使用时无需进一步纯化。

D8 Advance 型 X 射线衍射仪 (XRD), 德国 Bruker 公司; EscaLab 250Xi 型 X 射线光电子能谱仪 (XPS), 美国 Thermo Fisher Scientific 公司; Agilent 5110 型电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-OES)、7890B 型气相色谱系统 (GC, 配备 TCD 检测器), 美国 Agilent 公司; AutoChem II 2920 型程序升温化学吸附分析仪 (TPD/TPR), 美国 Micromeritics 公司; H21 高压恒流电源, 杭州蓝仪电子有限公司; CS200 气体流量计, 北京七星华创电子股份有限公司; EMXplus 型电子顺磁共振仪 (EPR), 美国 Bruker 公司。

1.2 方法

1.2.1 CeO₂ 前驱体制备

将 341 mg (2.4 mmol) 草酸二铵一水合物分散在 5 mL 去离子水中, 超声分散 1 h, 得到草酸铵溶液。将 548 mg (1 mmol) 硝酸铈铵溶解在 5 mL 去离子水中, 超声分散 1 h, 得到硝酸铈铵溶液。然后, 将硝酸铈铵溶液迅速加入到草酸铵溶液中, 搅拌 5 h, 最后在 50 °C 下陈化 12 h, 得到白色沉淀物。用去离子水和无水乙醇各洗涤 2 次, 再经丙酮洗涤 1 次, 得到白色固体, 即 CeO₂ 前驱体。

1.2.2 钌基催化剂制备

将 0.272 g 上述步骤制成的 CeO₂ 前驱体加入到 20 mL 丙酮中超声分散 1 h, 得到悬浮液, 再加入乙酰丙酮钌 20 mg, 室温下搅拌 24 h (待丙酮完全挥发, 以促进 Ru 在载体前驱体上的预浸渍)。结束后, 将混合物在 80 °C 下干燥 12 h, 再放入管式炉中升温 (5 °C/min) 至 350 °C 煅烧 5 h, 自然冷却至室温后, 充分研磨, 即得 0.167 g 黑灰色 Ru 理论负载量 (质量分数) 为 3% 的 Ru 负载 CeO₂ 催化剂, 记为 3Ru/CeO₂。

按照 3Ru/CeO₂ 的制备方法和步骤, 调整乙酰丙酮钌质量分别为 0、6.67、13.34 mg, 分别得到 Ru 理论负载量为 0、1% 和 2% 的 Ru 负载 CeO₂ 催化剂, 记为 0Ru/CeO₂、1Ru/CeO₂、2Ru/CeO₂。

1.2.3 电场处理催化剂制备

为了表征电场对催化剂本征性质的影响, 将 200 mg Ru/CeO₂ 样品装入如图 1 所示的氨分解性能测试装置中。将样品用泡沫镍垫片固定在石英管反应器中间, 两端插入不锈钢电极, 电极的一端插入催化反应床, 另一端与导线相连接, 导线与高压直流电源相连接, 装置整体构成闭合回路。然后通入流速为 30 mL/min 纯氩气体, 管式炉升温至 300 °C, 调整电流为 10 mA, 保持 2 h, 得到催化剂 Ru/CeO₂ EF。

1.3 表征与测试

XRD 测试: 靶材 Cu, 管电压 40 kV, 管电流 100 mA, K_α 射线, λ=0.1541 nm, 扫描速率 2 (°)/min, 扫描范围 10°~90°。

ICP-OES 测试: 首先采用微波消解法对样品进行消解。准确称取 10 mg 催化剂样品 (精确至 0.1 mg), 置于聚四氟乙烯 (PTFE) 消解罐中。加入 1 mL 浓硝酸、3 mL 浓盐酸、1 mL 氢氟酸, 密封放在微波消解炉中, 在功率 1200 W 下升温 20 min 至 120 °C, 保持 5 min, 再升温 20 min 至 180 °C, 保持 30 min, 冷却至室温。将溶液转移到 25 mL 容量瓶中, 用去离子水定容后, 用电感耦合等离子体发射光谱仪测定其在 240~272 nm 处的发射光强度, 再根据钌金属元素质量浓度 (x, mg/L) - 发射光强度 (y, a.u.) 标准曲线方程: $y=3863.8682x+111.1251$ ($R^2=0.9999$), 得出上述消解溶液中钌的质量浓度。按照式 (1) 计算 Ru 质量分数。

$$\text{Ru 质量分数}/\%=(\rho \times V \times D)/(m \times 10^4) \quad (1)$$

式中: ρ 为消解溶液中钌的质量浓度, mg/L; V 为定容体积, mL; D 为稀释倍数; m 为样品质量, g。

TEM 测试: 放大倍数 1.1×10^6 倍, 加速电压 200 kV, 点分辨率 0.19 nm, 线分辨率 0.1 nm, 最小束斑尺寸 0.2 nm。

XPS 测试: 分析室真空度 $>5 \times 10^{-8}$ Pa, 制备室真空度 $>5 \times 10^{-7}$ Pa, 能量分辨率 >0.45 eV, 灵敏度 >2.5 MCPS@1.0 eV (MCPS 为每秒百万计数), 结合能扫描范围 0~1000 eV。全谱扫描, 通能 100 eV, 步长 1 eV。窄谱扫描, 通能 50 eV, 步长 0.1 eV。

EPR 测试: 用 EPR 进行催化剂表面氧空位的测定。取 50 mg 样品放置于 EPR 样品管中, 设置仪器磁场强度 3502 G、微波频率 9.83 GHz, 测试并记录 EPR 信号。

H₂-TPR 测试: 将 100 mg 样品置于 U 型石英管中, Ar 气氛, 以升温速率 10 °C/min 从室温程序升温至 300 °C 干燥预处理, Ar 气流 (50 mL/min) 吹扫 1 h, 冷却至 50 °C, 通入 H₂ 体积分数 10% 的 H₂/Ar 混合气 (50 mL/min) 0.5 h, 待基线稳定后, 样品在 H₂ 体积分数 10% 的 H₂/Ar 气流中以 10 °C/min 的升温速率升至 800 °C 脱附, 经 GC (TCD 检测器) 检测还原气体。

CO₂-TPD 测试: 将 100 mg 样品置于反应管中, 在 H₂ 体积分数 10% 的 H₂/Ar 混合气气氛中, 以 10 °C/min 的升温速率从室温程序升温至 450 °C 干燥预处理, 通入 H₂ 体积分数 10% 的 H₂/Ar 混合气 (50 mL/min) 还原 2 h, He 气流 (50 mL/min) 吹扫 1 h, 冷却至 50 °C, 通入体积分数 99.99% 的 CO₂ (50 mL/min) 1 h 至吸附饱和, 切换 He 气流 (30 mL/min) 吹扫 1 h,

以除去表面弱的物理吸附 CO_2 ，最后在 He 气氛下，以 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升至 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 脱附，经 GC（TCD 检测器）检测脱出气体。

NH_3 -TPD 测试：将 100 mg 样品置于反应管中，在 Ar 体积分数 10% 的 Ar/H_2 气氛中，以 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率从室温程序升温至 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥预处理， Ar 体积分数 10% 的 Ar/H_2 气流（ $30\sim 50\text{ mL}/\text{min}$ ）吹扫 2 h ，冷却至 $50\text{ }^\circ\text{C}$ ，通入氨体积分数 10% 的 NH_3/He 混合气（ $50\text{ mL}/\text{min}$ ） 1 h 至吸附饱和，切换 He 气流（ $50\text{ mL}/\text{min}$ ）吹扫 1 h ，以除去表面弱的物理吸附氨，最后在 He 气氛下，以 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升至 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 脱附，经 GC（TCD 检测器）检测脱出气体。

1.4 氨分解性能测试

氨分解性能测试装置示意图如图 1 所示。

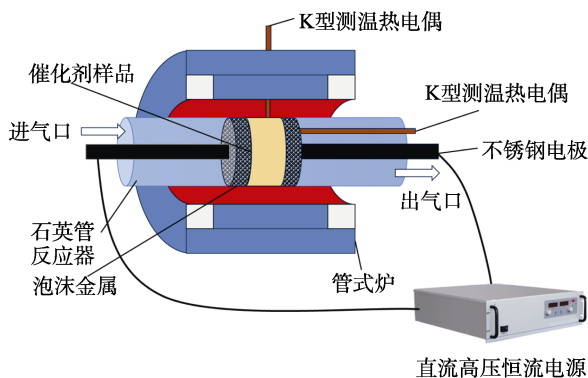


图 1 电场辅助氨分解装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of electric field-assisted ammonia decomposition device

为准确比较外加电场条件下各组催化剂在不同温度下的氨分解活性差异，消除焦耳热的影响，在催化剂床中插入热电偶以便检测实际的反应温度。氨分解测试温度范围为 $150\sim 550\text{ }^\circ\text{C}$ ，电流为 10 mA ，纯氨体积空速为 3000 或 $30000\text{ mL}/(\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{h})$ ，电压为 $0.1\sim 0.6\text{ kV}$ 。首先，称取 200 mg （ $40\sim 80$ 目）催化剂样品，固定在图 1 所示装置的反应床上；通入 H_2 体积分数 10% 的 H_2/Ar 混合气，流速为 $20\text{ mL}/\text{min}$ ；管式炉升温至 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 还原 2 h 。还原完毕，将通入气体切换为纯 Ar 气体，管式炉升温至 $550\text{ }^\circ\text{C}$ ；然后，接通电源，调节至 10 mA ，切换气体为纯氨，测量体积空速为 $3000\text{ mL}/(\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{h})$ 时氨气流速为 $10\text{ mL}/\text{min}$ ，体积空速为 $30000\text{ mL}/(\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{h})$ 时则氨气流速为 $100\text{ mL}/\text{min}$ 。通纯氨 0.5 h 后，经 GC（TCD 检测器）检测反应器出口氨气体积分数，然后管式炉降温至 $450\text{ }^\circ\text{C}$ ，保温 0.5 h 后继续测量，以此类推，依次测量。根据式（2）计算氨的分解率 $[X(\text{NH}_3)]$ 。

$$X(\text{NH}_3)/\% = (\varphi_{\text{in}} - \varphi_{\text{out}}) / \varphi_{\text{in}} \times 100 \quad (2)$$

式中： φ_{in} 和 φ_{out} 分别为进口氨气和出口氨气的体积

分数，%^[13]。

2 结果与讨论

2.1 催化剂对氨分解性能的影响

图 2a 为纯氨体积空速 $3000\text{ mL}/(\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{h})$ 、不同温度下， Ru/CeO_2 和外加电场（ $\text{Ru}/\text{CeO}_2\text{ EF}$ ）下的氨分解率。

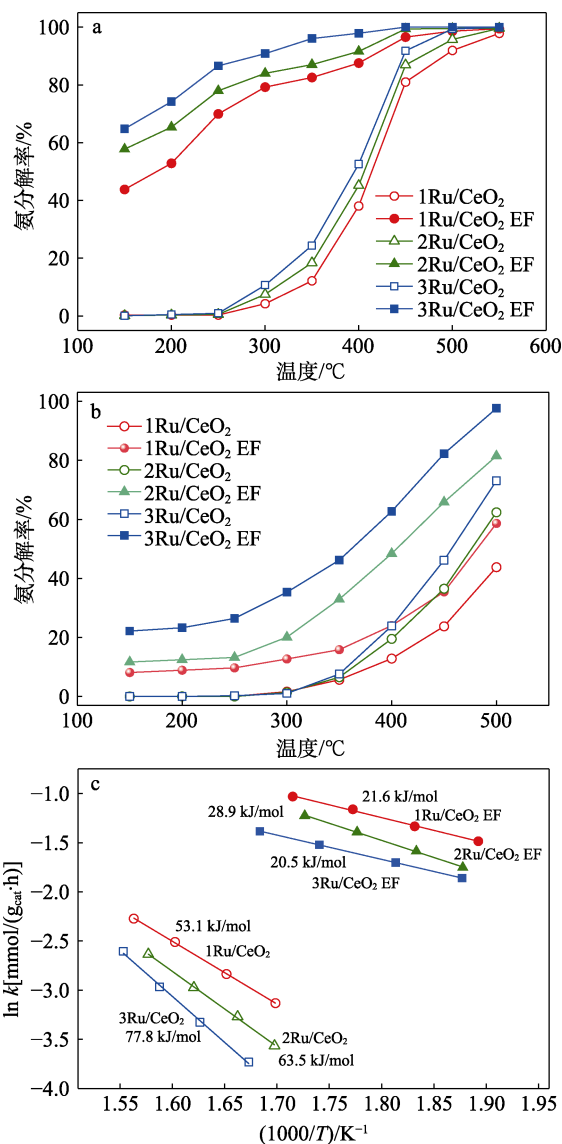


图 2 纯氨体积空速 $3000\text{ mL}/(\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{h})$ (a) 和 $30000\text{ mL}/(\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{h})$ (b) 时各组催化剂的氨分解率；纯氨体积空速 $30000\text{ mL}/(\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{h})$ 时各组催化剂的阿伦尼乌斯图 (c)

Fig. 2 NH_3 decomposition rates of each group catalysts with a pure ammonia volumetric space velocity of $3000\text{ mL}/(\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{h})$ (a) and $30000\text{ mL}/(\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{h})$ (b); Arrhenius plots for each group catalysts at a pure ammonia volumetric space velocity $30000\text{ mL}/(\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{h})$ (c)

由图 2a 可知，外加电场对催化剂的催化活性和氨的分解率有显著的影响。当温度 $\leq 250\text{ }^\circ\text{C}$ 时，无电场条件下，各组催化剂催化氨分解反应几乎不发生；而外加电场后， $250\text{ }^\circ\text{C}$ 时， $1\text{Ru}/\text{CeO}_2\text{ EF}$ 、

2Ru/CeO₂ EF 和 3Ru/CeO₂ EF 催化氨的分解率分别为 70.0%、78.0%和 85.6%; 450 °C时, 3Ru/CeO₂ EF 催化氨的分解率达 100.0%、400 °C时催化氨的分解率达 98.0%, 相较于无电场辅助下的氨分解率 (90.0%) 明显提高。外加电场后, 在相同的空速 [3000 mL/(g_{cat}·h)] 和温度下, 各组催化剂都获得更高的活性, 表明外加电场对催化剂催化氨分解反应有促进作用。在低温下, 外加电场对催化剂的活化作用更加明显, 150 °C时, 3Ru/CeO₂ EF 催化氨分解率达 64.0%, 1Ru/CeO₂ EF 催化氨分解率也达到了 43.7%。

图 2b 为纯氨体积空速为 30000 mL/(g_{cat}·h)、不同温度下, Ru/CeO₂ 和 Ru/CeO₂ EF 催化氨的分解率。由图 2b 可知, 相比体积空速为 3000 mL/(g_{cat}·h)时的氨分解率 (图 2a), 在 30000 mL/(g_{cat}·h)条件下, 电场辅助催化氨的分解率依然较高。450 °C时, 3Ru/CeO₂ EF 催化氨分解率为 82.2%, 其性能比文献^[18-19]更优异。

图 2c 为纯氨体积空速 30000 mL/(g_{cat}·h)时, Ru/CeO₂ 和 Ru/CeO₂ EF 下的阿伦尼乌斯图及其对应的表观活化能。从图 2c 可以看出, 3Ru/CeO₂ 催化的氨分解反应表观活化能最大, 为 77.8 kJ/mol, 经过电场处理后, 3Ru/CeO₂ EF 催化的氨分解反应表观活化能下降到 20.5 kJ/mol, 降低了 57.3 kJ/mol。1Ru/CeO₂ EF、2Ru/CeO₂ EF 较 1Ru/CeO₂、2Ru/CeO₂ 催化的氨分解反应表观活化能均相应下降, 表明电场对催化剂具有活化作用^[20]。电场条件下, 各催化剂催化的氨分解反应表观活化能的变化趋势与无电场条件下较相似, 表明电场在降低不同催化剂氨分解反应的表现活化能方面具有一致性, 因此, 各组催化剂在电场中催化氨分解活性均大幅提高。

2.2 催化剂微观形貌分析

图 3a、b 为 0Ru/CeO₂ 的 SEM 图, 图 3c、d 为 3Ru/CeO₂ 的 SEM 和 TEM 图。

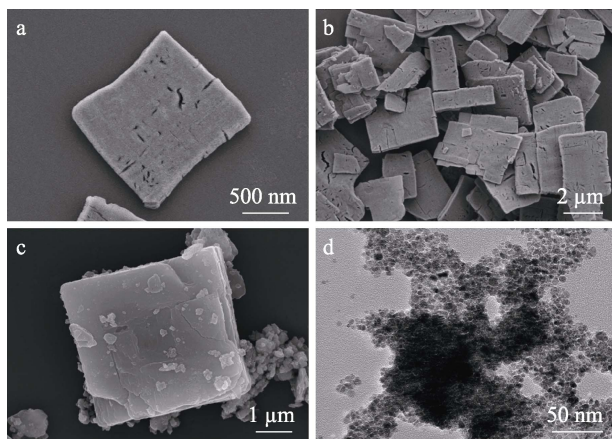


图 3 0Ru/CeO₂ 在不同放大倍数下的 SEM 图 (a、b); 3Ru/CeO₂ 的 SEM 图 (c) 和 TEM 图 (d)

Fig. 3 SEM images of 0Ru/CeO₂ (a, b) at different magnifications; SEM image (c) and TEM image (d) of 3Ru/CeO₂

由图 3a 和 b 可知, CeO₂ 颗粒呈扁平矩形片状形貌, CeO₂ 板是由二维薄片堆叠在一起组成的, 单个 CeO₂ 颗粒尺寸随机分布且存在大量的微孔, 这些微孔能够增加催化剂的比表面积, 为氨提供了更多的吸附位点, 从而提高了反应效率。

由图 3c 可知, 相比 0Ru/CeO₂, 添加 Ru 后, CeO₂ 的矩形形貌基本保持不变, 但 CeO₂ 载体上的微孔消失, 这可能是 Ru 的引入导致 CeO₂ 的晶体结构发生了变化, 从而影响微孔的存在。这种结构变化可能会提升催化剂的电子导电性和电子转移能力, 但降低了微孔的可用性^[21]。从图 3d 可以看出, 3Ru/CeO₂ 呈现海绵状形态, 这种独特的多孔结构可能增加催化剂的比表面积, 使其具有良好的孔隙结构和机械强度^[22], 促使催化剂在化学反应中能更好地与氨接触, 从而提升反应效率。

2.3 催化剂结构表征分析

图 4 为 0Ru/CeO₂、0Ru/CeO₂ EF、3Ru/CeO₂ 和 3Ru/CeO₂ EF 的 XRD 谱图。表 1 列出其晶格参数。

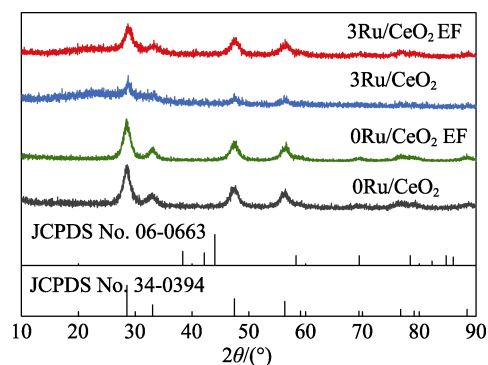


图 4 0Ru/CeO₂、0Ru/CeO₂ EF、3Ru/CeO₂ 和 3Ru/CeO₂ EF 的 XRD 谱图

Fig. 4 XRD patterns of 0Ru/CeO₂, 0Ru/CeO₂ EF, 3Ru/CeO₂ and 3Ru/CeO₂ EF

由图 4 可知, 0Ru/CeO₂、0Ru/CeO₂ EF、3Ru/CeO₂ 和 3Ru/CeO₂ EF 分别在 $2\theta=28.5^\circ$ 、 33.08° 、 47.5° 、 56.3° 出现了典型的 CeO₂ 萤石结构特征峰^[23], 分别对应 CeO₂ 的 (111)、(200)、(220)、(311) 晶面 (JCPDS No.34-0394)。经电场处理后, 0Ru/CeO₂ EF 与 0Ru/CeO₂ 的衍射峰相比未发生明显的改变, 说明 CeO₂ 载体在电场中具有一定的稳定性。3Ru/CeO₂ 中未观察到 Ru 的特征峰, 可能是 Ru 含量太低或高度分散, 而 3Ru/CeO₂ 较 0Ru/CeO₂ 的主衍射峰强度有所降低, 表明 CeO₂ 的结晶性降低, 可能是 Ru 的引入导致 CeO₂ 载体的结构重排^[24]。

从图 4 还可以看出, 3Ru/CeO₂ 和 3Ru/CeO₂ EF 的 (111) 晶面 ($2\theta=28.5^\circ$) 略微向更高衍射角偏移, 说明样品中发生了晶格收缩。并且在 CeO₂ 中浸渍 Ru 之后晶格常数降低 (表 1), 表明有一部分 Ru 纳

入到 CeO_2 晶格中, 原子半径较小的 Ru^{4+} (0.062 nm) 取代了 Ce^{4+} (0.094 nm), 形成 $\text{Ru}-\text{O}-\text{Ce}$ 结构, 表明 Ru/CeO_2 中产生了强金属-载体的相互作用和电子转移^[25]。

表 1 $0\text{Ru}/\text{CeO}_2$ 、 $0\text{Ru}/\text{CeO}_2$ EF、 $3\text{Ru}/\text{CeO}_2$ 和 $3\text{Ru}/\text{CeO}_2$ EF 的晶格常数

Table 1 Lattice constants of $0\text{Ru}/\text{CeO}_2$, $0\text{Ru}/\text{CeO}_2$ EF, $3\text{Ru}/\text{CeO}_2$ and $3\text{Ru}/\text{CeO}_2$ EF

	$0\text{Ru}/\text{CeO}_2$	$0\text{Ru}/\text{CeO}_2$ EF	$3\text{Ru}/\text{CeO}_2$	$3\text{Ru}/\text{CeO}_2$ EF
晶格常数/nm	0.542	0.542	0.540	0.540

经 ICP-OES 测定, $1\text{Ru}/\text{CeO}_2$ 、 $2\text{Ru}/\text{CeO}_2$ 、 $3\text{Ru}/\text{CeO}_2$ 的 Ru 质量分数分别为 0.91%、1.89%、2.83%, 与理论负载量 (1%、2%、3%) 相比偏差 (<10%) 较小, 符合预期。

2.4 催化剂程序升温分析

图 5a~c 分别为 $0\text{Ru}/\text{CeO}_2$ 、 $0\text{Ru}/\text{CeO}_2$ EF、 $3\text{Ru}/\text{CeO}_2$ 和 $3\text{Ru}/\text{CeO}_2$ EF 的 H_2 -TPR、 CO_2 -TPR 和 NH_3 -TPD 的曲线。

由图 5a 可知, $0\text{Ru}/\text{CeO}_2$ 的第 1 个还原峰位于 390 °C, 此时其表面大量的 Ce^{4+} 被还原成 Ce^{3+} , 同时含氧基团也被 H_2 还原, 结合 $0\text{Ru}/\text{CeO}_2$ 的 SEM 图 (图 3a、b) 可以看出, CeO_2 表面存在丰富的缺陷和微孔, 因此形成了较大的还原峰; 790 °C 的峰是由催化剂内部 Ce^{4+} 被还原成 Ce^{3+} 和晶格氧被还原释放所致^[26]。经电场处理后, $0\text{Ru}/\text{CeO}_2$ EF 的第 1 个还原峰在 200 °C 出现, 表明电场处理使 CeO_2 表面含氧基团的可还原性增强, 可能是经过电场处理后, 样品表面的氧化物含量增大; 542 °C 的峰是由于 Ce^{4+} 被还原成 Ce^{3+} 和部分晶格氧被还原释放^[27]。

从图 5a 还可以看出, 负载 Ru 后, $3\text{Ru}/\text{CeO}_2$ 在 88 °C 处的解吸峰可能是由吸附氧和 RuO_x 与 CeO_2 载体的强相互作用所致; 440 和 680 °C 的峰可能与 RuO_x 物种和 CeO_2 载体的弱相互作用有关^[28]。相比 $0\text{Ru}/\text{CeO}_2$, $3\text{Ru}/\text{CeO}_2$ 的峰面积减少, 可能是由样品的比表面积减小所致, 这与 CeO_2 负载 Ru 后微孔减少相符 (图 3c)。经电场处理后, $3\text{Ru}/\text{CeO}_2$ EF 在 125 °C 的峰可能是由 Ru 周围含氧基团被还原所致^[29], 180 °C 的还原峰是由 $3\text{Ru}/\text{CeO}_2$ 在 88 °C 的还原峰向高温偏移所致, 这可能是由于电场的电子流增强了 RuO_x 与 CeO_2 载体之间的强相互作用^[30]。

CO_2 -TPR 可测定催化剂样品的碱度, 碱度用来描述 CeO_2 载体和 Ru 的电子转移。N 物种的脱附是氨分解反应的决速步骤, 与电子从载体向 $\text{Ru}-\text{N}$ 键的反键轨道转移有关^[31]。由图 5b 可知, $0\text{Ru}/\text{CeO}_2$ 、 $0\text{Ru}/\text{CeO}_2$ EF、 $3\text{Ru}/\text{CeO}_2$ 和 $3\text{Ru}/\text{CeO}_2$ EF 的 CO_2 -TPD

曲线由若干解吸峰组成, 催化剂在 82、108 和 120 °C 的峰是由于表面吸附的羟基弱吸附 CO_2 形成的^[32]。 $0\text{Ru}/\text{CeO}_2$ 和 $3\text{Ru}/\text{CeO}_2$ 在 300 和 405 °C 出现的解吸峰对应中碱性位, 在 714 °C 的峰对应强碱性位^[33]。 $0\text{Ru}/\text{CeO}_2$ EF 在 500 °C、 $3\text{Ru}/\text{CeO}_2$ EF 在 420 °C 的峰面积分别超过 $0\text{Ru}/\text{CeO}_2$ 、 $3\text{Ru}/\text{CeO}_2$, 表明经电场处理后, Ru/CeO_2 碱度增强。这是因为, 电场促进载体向 $\text{Ru}-\text{N}$ 键的反键轨道提供大量电子, 从而增加其电负性, 促进 N_2 脱附决速步骤^[34-35]。结合 H_2 -TPR 曲线 (图 5a), 外加电场能促使 $3\text{Ru}/\text{CeO}_2$ 催化剂产生了大量的中碱性位点, 进一步促进决速步骤的 N_2 脱附^[36]。

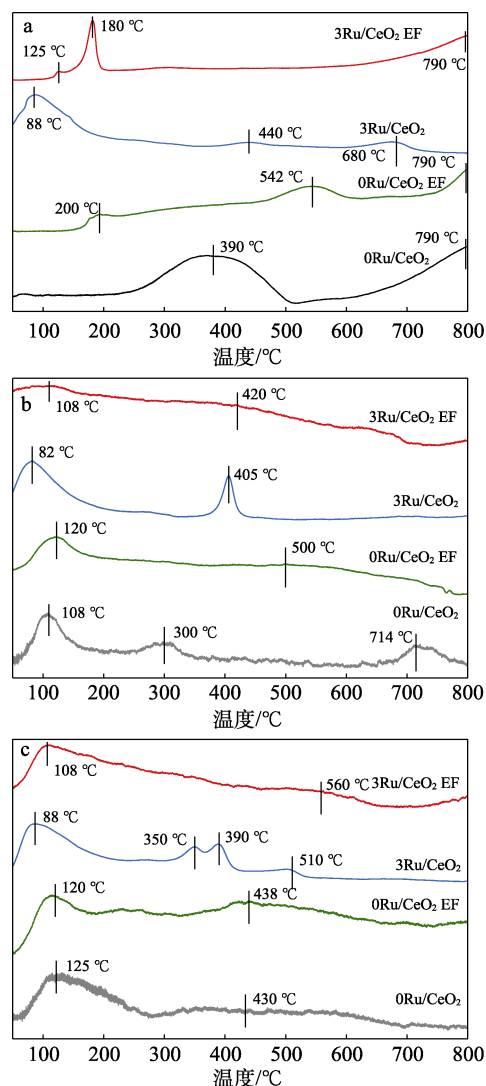


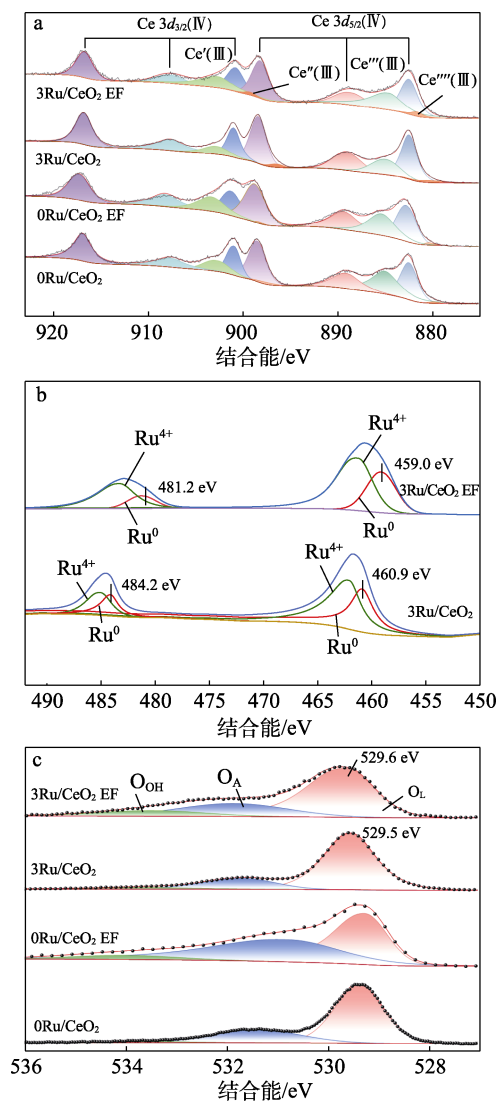
图 5 $0\text{Ru}/\text{CeO}_2$ 、 $0\text{Ru}/\text{CeO}_2$ EF、 $3\text{Ru}/\text{CeO}_2$ 和 $3\text{Ru}/\text{CeO}_2$ EF 的 H_2 -TPR (a)、 CO_2 -TPD (b) 和 NH_3 -TPD (c) 曲线
Fig. 5 H_2 -TPR (a), CO_2 -TPD (b), NH_3 -TPD (c) curves of $0\text{Ru}/\text{CeO}_2$, $0\text{Ru}/\text{CeO}_2$ EF, $3\text{Ru}/\text{CeO}_2$ and $3\text{Ru}/\text{CeO}_2$ EF

NH_3 -TPD 可测定催化剂样品的酸性位点。由图 5c 可知, $0\text{Ru}/\text{CeO}_2$ 、 $0\text{Ru}/\text{CeO}_2$ EF、 $3\text{Ru}/\text{CeO}_2$ 和 $3\text{Ru}/\text{CeO}_2$ EF 分别在 125、120、88 和 108 °C 的解吸峰是 Brønsted 酸位点吸附的氨脱附, 同时伴有弱吸

附氨的解吸^[37]。0Ru/CeO₂ 在 430 °C 存在解吸峰, 而 0Ru/CeO₂ EF 在此处的解吸峰偏移至 438 °C, 且峰面积增大, 表明其对氨的吸附能力增强。在 3Ru/CeO₂ 中观察到酸性位点的不同分布, 350、390 和 510 °C 处的解吸峰为吸附的氨和 Lewis 酸位点^[38-39], 3Ru/CeO₂ EF 在 560 °C 的宽峰峰面积大于 3Ru/CeO₂ 的峰面积, 表明经电场处理后, 3Ru/CeO₂ EF 的酸性位点增加, 对氨的吸附能力增强。相比 3Ru/CeO₂, 3Ru/CeO₂ EF 在 800 °C 处存在解吸峰, 表明氨与金属活性位点的强烈相互作用, 进一步证明电场条件下 Ru 催化剂对氨的活化能力^[40]。

2.5 XPS 分析

图 6 为 0Ru/CeO₂、0Ru/CeO₂ EF、3Ru/CeO₂ 和 3Ru/CeO₂ EF 的 XPS 谱图。表 2 为 XPS 表征的各物种含量和峰位。



a—Ce 3d 高分辨 XPS 谱图; b—Ru 3p 高分辨 XPS 谱图; c—O 1s 高分辨 XPS 谱图

图 6 0Ru/CeO₂、0Ru/CeO₂ EF、3Ru/CeO₂ 和 3Ru/CeO₂ EF 的 XPS 谱图

Fig. 6 XPS spectra of 0Ru/CeO₂, 0Ru/CeO₂ EF, 3Ru/CeO₂ and 3Ru/CeO₂ EF

表 2 XPS 表征的各物种含量

Table 2 Content of each species from XPS analysis

样品	活性物种含量占比/%			Ce ³⁺ 含量/%
	O _L	O _A	O _{OH}	
0Ru/CeO ₂	69.27	25.95	4.78	20.11
0Ru/CeO ₂ EF	47.09	46.53	6.39	25.58
3Ru/CeO ₂	74.73	20.11	5.16	22.60
3Ru/CeO ₂ EF	44.19	33.80	21.62	26.79

注: O_L 为晶格氧; O_A 为表面吸附氧; O_{OH} 为羟基基团氧; 活性物种含量占比根据 XPS 相应结合能处峰面积占比计算得到。

由图 6a 和表 2 可知, 经电场处理后, Ce³⁺ 含量升高, 这是由部分 Ce⁴⁺ 转化而来, Ce³⁺ 与 Ce⁴⁺ 之间的转化通常伴随着氧空位的形成和电子转移^[41]。

从图 6c 和表 2 可以看出, 0Ru/CeO₂ 和 3Ru/CeO₂ 经电场处理后, 0Ru/CeO₂ EF 和 3Ru/CeO₂ EF 的 O_L 含量降低, O_A 和 O_{OH} 含量增加。这是因为, 在电场作用下, O_L 转化为 O_A 和 O_{OH}, 增加了氧空位含量, 促进了电子转移, 进一步促进氨的分解^[42]。

从图 6b、c 可以看出, 经电场处理后的 3Ru/CeO₂ EF 的 Ru⁰ 结合能峰位 (459.0/481.2 eV) 小于 3Ru/CeO₂ (460.9/484.2 eV); 3Ru/CeO₂ EF 中的 O_L 峰向高结合能 (529.6 eV) 方向偏移, 表明电子从 CeO₂ 转移到 Ru, O 物种周围的电子密度降低, Ru 的电子云密度增加, 证实了 CO₂-TPD 结果中 CeO₂ 作为 Ru 的电子给体作用 (图 5b) ^[43], 电场能够有效地促进电子转移, 也解释了 NH₃-TPD 中酸性位点的增强和发生的电子修饰 (图 5c)。

2.6 EPR 分析

图 7 为 3Ru/CeO₂ 和 3Ru/CeO₂ EF 的氧空位 EPR 谱图。从图 7 可以看出, 经电场处理后, 3Ru/CeO₂ EF 较 3Ru/CeO₂ 的氧空位峰面积增大, 说明氧空位含量增大, 这与 XPS 表征结果一致 (图 6)。

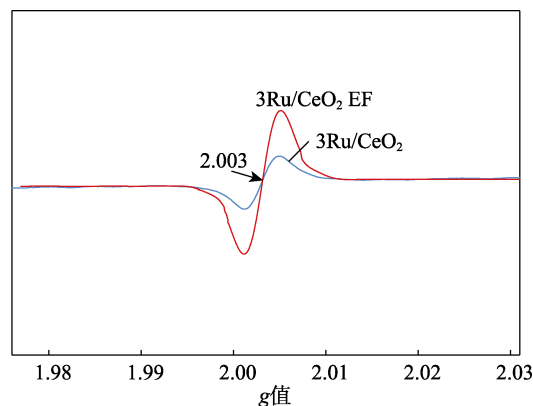


图 7 3Ru/CeO₂ 和 3Ru/CeO₂ EF 的 EPR 谱图

Fig. 7 EPR profiles of 3Ru/CeO₂ and 3Ru/CeO₂ EF

2.7 催化剂稳定性分析

图 8 为 3Ru/CeO₂ 和 3Ru/CeO₂ EF 的催化稳定性

测试结果。测试条件为温度 400 °C，电流 10 mA，纯氨体积空速 3000 mL/(g_{cat}·h)。

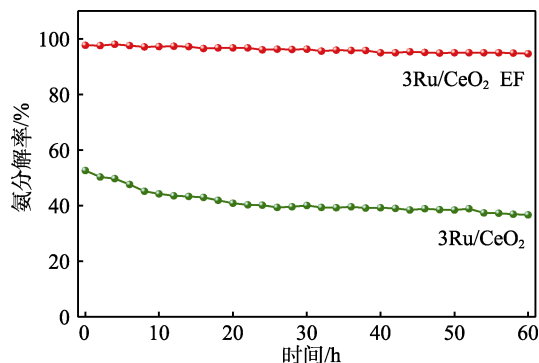


图 8 3Ru/CeO₂ 和 3Ru/CeO₂ EF 的催化稳定性
Fig. 8 Catalytic stability of 3Ru/CeO₂ and 3Ru/CeO₂ EF

从图 8 可以看出，3Ru/CeO₂ EF 催化的氨分解率高于 3Ru/CeO₂，且更稳定。3Ru/CeO₂ EF 催化的氨分解率 60 h 内降幅<3%，而 3Ru/CeO₂ 催化的氨分解率 60 h 内降幅为 16%。因为氨分解反应催化剂的稳定性与 H₂ 物种的脱附步骤有关^[44]，电场能促进 H₂ 在催化剂上的脱附，进而延长催化剂的寿命。

2.8 机理推测

图 9 为电场辅助 Ru/CeO₂ 催化剂催化氨分解制氢机理示意图。

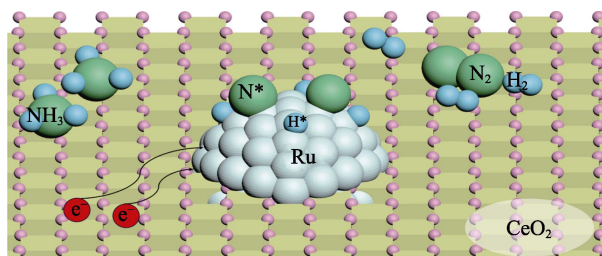


图 9 电场辅助 Ru/CeO₂ 催化氨分解制氢机理示意图
Fig. 9 Schematic diagram of mechanism of hydrogen production from ammonia decomposition catalyzed by electric field-assisted Ru/CeO₂ catalyst

如图 9 所示，外加电场促进 CeO₂ 载体向 Ru—N 键的反键轨道提供大量的电子（电子转移），增加了 Ru—N 键的电负性，促进 N₂ 脱附决速步骤，这是电场能促进氨分解反应进行的主要原因。电子转移过程促进 Ru/CeO₂ 催化剂的酸性点位增多，吸附氨的能力增强，氨分解效率进一步提高。

3 结论

通过草酸盐沉淀法和预浸渍法制备了 Ru/CeO₂ 催化剂，测试了外加电场对氨分解制氢的性能和理化特性的影响，推测了电场协同催化剂分解氨制氢机理。

(1) 电场对 Ru/CeO₂ 催化剂的催化氨分解制氢性能有极大的促进作用，并有效降低分解反应的表观活化能。在温度 400 °C，电流 10 mA，纯氨体积空速 3000 mL/(g_{cat}·h) 的条件下，3Ru/CeO₂ EF 催化氨的分解率达到 98.0%。

(2) 电场增强了金属-载体间的相互作用，催化剂的中碱性位点和酸性位点增多，催化剂电负性增加；电场能促进载体向 Ru—N 键的反键轨道提供大量电子，促进 N₂ 脱附决速步骤，并且增强氨吸附性；电场促进氧空位增加，增强载体金属间的电子转移，促进 Ru/CeO₂ 的 N₂ 脱附决速步骤。

(3) 3Ru/CeO₂ EF 催化的氨分解率 60 h 内降幅<3%。

本文通过电场辅助 Ru/CeO₂ 催化剂促进低温分解氨制氢极大地拓展了氨在低温下的使用场景，为后续在线制氢研究提供了一定的性能基础，有利于进一步拓展氨氢能源的使用场景。

参考文献：

- [1] LIU S Q, XIE S Y, WU S W, *et al.* Self-powered system for H₂ production and biomass upgrading[J]. *Advanced Functional Materials*, 2024, 34(31): 2404105.
- [2] YANG H M, YEO J H, KIM N I. Optimized global reaction mechanism for H₂+NH₃+N₂ mixtures[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2024, 73: 749-760.
- [3] SINGH G, RAMADDASS K, DASIREDDY V D B C, *et al.* Material-based generation, storage, and utilisation of hydrogen[J]. *Progress in Materials Science*, 2023, 135: 101104.
- [4] NI S D (倪士栋), WEI S L (魏胜利), DU Z H (杜振华), *et al.* Research progress and prospect on the performance of ammonia solid oxide fuel cells[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2024, 41(4): 750-760.
- [5] FENG S, GAO W B, WANG R Z, *et al.* Chemical looping ammonia decomposition mediated by alkali metal and amide pairs for H₂ production and thermal energy storage[J]. *Advanced Energy Materials*, 2024, 14(43): 2401252.
- [6] OJELLADE O A, ZAMAN S F. Ammonia decomposition for hydrogen production: A thermodynamic study[J]. *Chemical Papers*, 2020, 75: 57-65.
- [7] SU Z K, GUAN J Y, LIU Y Z, *et al.* Research progress of ruthenium-based catalysts for hydrogen production from ammonia decomposition[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2024, 51: 1019-1043.
- [8] HUANG Y Y, REEN H J, FANG H H, *et al.* Ru nanoparticles embedded in Ru/SiO₂@N-CS for boosting hydrogen production via ammonia decomposition with robust lifespan[J]. *Applied Surface Science*, 2024, 669: 160517.
- [9] GONG S F, DU Z X, TANG Y, *et al.* Encapsulation of Ru nanoparticles within NaY zeolite for ammonia decomposition[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2024, 88: 142-150.
- [10] WU Q, LI D X, YIN Z L, *et al.* Highly effective ruthenium catalyst support on La₂Zr₂O₇ for ammonia decomposition to CO_x-free hydrogen[J]. *Fuel*, 2025, 379: 133106.
- [11] SEKINE Y, TOMIOKA M, MAATSUKATA M, *et al.* Catalytic degradation of ethanol in an electric field[J]. *Catalysis Today*, 2009, 146(1/2): 183-187.
- [12] ZHAO X T, WANG Y N, ZHENG Z W, *et al.* Effect of electric field on Ce doped TiO₂: Lattice phase transition Pd valence distribution

- and enhancement of methane oxidation activity[J]. *Fuel*, 2022, 311: 122518.
- [13] WANG X C, ZHANG Z J, ZHOU G Z, *et al.* Synergistic effect between electric field and Ce-doped catalysts to promote hydrogen production from ammonia decomposition[J]. *Fuel*, 2023, 351: 128796.
- [14] ARORA D, RICHARD M, ZHU Y T, *et al.* A multipass catalytic reactor insert for continuous hydrogen generation from methylcyclohexane[J]. *Chemical Engineering and Processing-Process Intensification*, 2024, 201: 109822-109831.
- [15] MASLOV V, VERYASOV G, FOOURRÉ E, *et al.* Electric field-induced oxidative coupling of methane over lanthanum and cerium based catalysts[J]. *Catalysis Today*, 2023, 423: 114264.
- [16] ZHAO X T, WANG Y N, ZHENG Z W, *et al.* The interaction between Pd/CeO₂ crystal surface and electric field: Application to complete oxidation of methane[J]. *Separation and Purification Technology*, 2024, 339: 126663.
- [17] FANG B, WANG X, ZHANG S S, *et al.* Boosting electrochemical nitrogen fixation *via* regulating surface electronic structure by CeO₂ hybridization[J]. *Small*, 2024, 20(25): 2310168.
- [18] TONG Y J, QIN Y H, ZHENG X T, *et al.* Spherical mesoporous silica-supported Ru nanoparticles for ammonia decomposition[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2024, 53: 403-408.
- [19] LI Z R, GUO L, REN W C, *et al.* Hydrogen production from ammonia decomposition over Ru/Co-Al-LDOs catalysts prepared by a one-step synthesis method of co-precipitation[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2024, 93: 1000-1010.
- [20] ZHANG Z A, LI C T, DU X Y, *et al.* Deciphering exogenous electric field promoting catalysis from the perspectives of electric energy and electron transfer: A review[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 452: 139098.
- [21] HE Y C, MAO D S, GUO Q S, *et al.* Ru/CeO₂ catalyst derived from Ce-based MOF for highly efficient catalytic CO₂ methanation integrated with renewable hydrogen[J]. *Fuel Processing Technology*, 2024, 259: 108101.
- [22] SUZUKI K, KATO M, SUNAOSHI T, *et al.* Thermal and mechanical properties of CeO₂[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2018, 102(4): 1994-2008.
- [23] LUCENTINI I, COLLI G, LUZI C D, *et al.* Catalytic ammonia decomposition over Ni-Ru supported on CeO₂ for hydrogen production: Effect of metal loading and kinetic analysis[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 286: 119896.
- [24] LIN B Y, WU Y Y, FANG B Y, *et al.* Ru surface density effect on ammonia synthesis activity and hydrogen poisoning of ceria-supported Ru catalysts[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2021, 42(10): 1712-1723.
- [25] ZHOU J, XIA F, ZHANG C F, *et al.* Oxygen-induced activation of a ceria-supported Ru catalyst for enhancing ammonia synthesis activity[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2023, 62(15): 6142-6148.
- [26] LIU Y J, YANG C X, LI H Y, *et al.* Effect of sulfate-modified CeO₂ with different morphologies on NH₃-SCR[J]. *Journal of the Energy Institute*, 2024, 112: 101480.
- [27] SUN X C, YUAN K, HUA W D, *et al.* Weakening the metal-support interactions of M/CeO₂ (M = Co, Fe, Ni) using a NH₃-treated CeO₂ support for an enhanced water-gas shift reaction[J]. *ACS Catalysis*, 2022, 12(19): 11942-11954.
- [28] HE L L, REN Y H, FU Y Y, *et al.* Morphology-dependent catalytic activity of Ru/CeO₂ in dry reforming of methane[J]. *Molecules*, 2019, 24(3): 526-538.
- [29] HUANG H, DAI Q G, WANG X Y, *et al.* Morphology effect of Ru/CeO₂ catalysts for the catalytic combustion of chlorobenzene[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014, 158: 96-105.
- [30] LI C Y, SHI Y Y, ZHANG Z C, *et al.* Improving the ammonia synthesis activity of Ru/CeO₂ through enhancement of the metal-support interaction[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2022, 60: 403-409.
- [31] 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.
- [32] LI W, LIU P C, NIU R Y, *et al.* Influence of CeO₂ supports prepared with different precipitants over Ru/CeO₂ catalysts for ammonia synthesis[J]. *Solid State Sciences*, 2020, 99: 105983.
- [33] CAO Y W, ZHENG H, ZHU G L, *et al.* Ceria supported Ru⁰-Ru⁺ clusters as efficient catalyst for arenes hydrogenation[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2021, 32(2): 770-774.
- [34] LUCENTIINI I, GARCIA X, VENDRELL X, *et al.* Review of the decomposition of ammonia to generate hydrogen[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2021, 60: 18560-18611.
- [35] WANG Y X, WILDFIR C, KHAN T, *et al.* Effects of support and promoter on Ru catalyst activity in microwave-assisted ammonia synthesis[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 425: 130546.
- [36] IM Y, MUROYAM H, MATSU T, *et al.* Investigation on catalytic performance and desorption behaviors of ruthenium catalysts supported on rare-earth oxides for NH₃ decomposition[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, 47(76): 32543-32551.
- [37] AN J H, WANG Y H, ZHANG Z, *et al.* Linear-regioselective hydromethoxycarbonylation of styrene using Ru-clusters/CeO₂ catalyst[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2020, 41(6): 963-969.
- [38] ZHANG P, GUO R T, WU L J, *et al.* The enhancement of NH₃-SCR performance for CeO₂ catalyst by CO pretreatment[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2020, 27: 13617-13636.
- [39] ZHANG H L, DING L, LONG H M, *et al.* Influence of CeO₂ loading on structure and catalytic activity for NH₃-SCR over TiO₂-supported CeO₂[J]. *Journal of Rare Earths*, 2020, 38(8): 883-890.
- [40] KIM E, KIM Y, KIM T, *et al.* Hydrogen production by the catalytic decomposition of ammonia over a Ru/SiCeO_x catalyst: The synergistic effect of Si addition[J]. *Fuel*, 2023, 354: 129293.
- [41] TENG B S, MA C H, CHEN J Y, *et al.* Ru dispersed on oxygen-defect-rich CeO₂ nanorods for ammonia decomposition[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2024, 7(13): 15012-15024.
- [42] SHIN J, JUNG U, KIM J, *et al.* Elucidating the effect of Ce with abundant surface oxygen vacancies on MgAl₂O₄-supported Ru-based catalysts for ammonia decomposition[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2024, 340: 123234.
- [43] ZHANG K L, MENG Q L, WU H H, *et al.* Selective hydrodeoxygenation of aromatics to cyclohexanols over Ru single atoms supported on CeO₂[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2022, 144(45): 20834-20846.
- [44] WANG Z H, TANG X, WANG M L, *et al.* Ce-promoted Ni-NiO small ensemble constrained in an MgO catalyst for efficient hydrogen production through NH₃ decomposition[J]. *Chem Catalysis*, 2024, 4(5): 101000.