doi: 10.20237/j.issn.1007-7545.2026.11.009

Ru/CeO_2改性及催化合成氘代氨性能研究

陈霖，李文盛，吴旺，刘子寒，张杜超，刘伟锋

(中南大学 冶金与环境学院，长沙 410083)

摘要：为开发氘代氨合成催化剂，本文以Ru/CeO_2为研究对象，在H_2/N_2体系下筛选载体形貌、助剂种类及负载量，并在D_2/N_2体系下验证所选催化剂的氘代氨合成性能。结果表明，纳米棒状CeO_2负载的Ru催化剂在所考察形貌中具有最高活性。综合催化活性及原料用量，选定Cs和Ru负载量(质量分数)均为2%的Cs2Ru2Ce-nr催化剂。在催化剂质量空速(Weight hourly space velocity，WHSV)为24 L/(g·h)、D_2与N_2的体积比$V(D_2)/V(N_2)$=1、450 ℃、8 MPa条件下，出口气体氘代氨体积分数达到4.15%，氘气转化率为11.96%。本研究为Ru/CeO_2催化剂在氘代氨合成的应用中提供了试验依据。

关键词：氘代氨；Ru/CeO_2；载体形貌；铯助剂；氧空位

中图分类号：O643.36　　**文献标志码：**A　　**文章编号：**1007-7545(2026)11-2375-13

引用格式：陈霖，李文盛，吴旺，等. Ru/CeO_2改性及催化合成氘代氨性能研究[J]. 有色金属(冶炼部分)，2026(11): 2375-2387. DOI: 10.20237/j.issn.1007-7545.2026.11.009.

Chen Lin, Li Wensheng, Wu Wang, et al. Modification of Ru/CeO_2 Catalysts and Their Performance in Deuterated Ammonia Synthesis[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2026(11): 2375-2387. DOI: 10.20237/j.issn.1007-7545.2026.11.009.

氘代氨有独特的核量子效应和稳定的化学键。它在半导体器件制造、化学分析和氘代药物合成等领域应用广泛[1-3]。氘代氨传统采用同位素交换法[4]、金属氮化物水解法[5]等方法制备。近年来，随着对氘代氨需求量的快速增长，其基于Haber-Bosch(H-B)方法合成受到广泛关注。但是，该工艺存在反应条件苛刻(400~500 ℃、15~30 MPa)和能耗高等问题[6-8]。因此，亟需开发温和条件下的高性能催化剂。

Ru基催化剂因温和条件下具备更高的活性，被公认为是铁基催化剂后最具发展潜力的第二代氨合成催化剂[9-11]。但是，由于Ru对H的吸附能力较强，导致催化剂表面用于N_2活化的活性位点长时间被H占据，产生严重的氢抑制效应，从而显著降低催化剂的活性[9,12]。针对该问题，许多研究聚焦于使用助剂改性[13-14]、载体筛选[15-16]等手段进行催化剂结构设计，以调控Ru活性位点的电子结构，优化其对反应气体的吸附-解离特性，缓解氢抑制效应，进而提升催化活性。其中，CeO_2负载的Ru基催化剂因其独特的电子结构、可逆的Ce^{4+}/Ce^{3+}氧化还原能力和优异的储氢能力，引起了人们的极大兴趣。Niwa等[17]的研究证实，部分还原的CeO_2会向Ru提供电子，改变Ru的电子结构，显著促进催化剂活性提升。进一步研究发现，CeO_2的调控作用与载体微观形貌高度相关[18]：不同形貌CeO_2可选择性暴露不同晶面，直接决定载体表面氧空位形成能力与缺陷结构，进而改变活性金属的化学状态与金属-载体相互作用强度，最终影响催化性能。Ma等[18]系统研究了CeO_2晶面效应与Ru基催化剂性能之间的构效关系。结果表明，与暴露(100)和(111)晶面的催化剂相比，暴露(110)晶面的Ru/CeO_2催化剂具有最高的氧空位比例，因而展现出最优异的催化性能。

本文面向D_2/N_2体系下直接合成氘代氨的应用，

收稿日期：2026-10-14　　**修回日期：**2026-10-17　　**录用日期：**2026-10-19

基金项目：中南大学研究生校企联合创新项目(1053320232907)；国家重点研发计划项目(2024YFC3908203)

作者简介：陈霖(1982—)，男，博士，副教授

©Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy) Editorial Department 2026. This is an open access article under the CC-BY-NC-ND 4.0 License.

采用先筛选、后验证的研究路线：首先，在H_2/N_2体系下，比较不同形貌CeO_2负载Ru催化剂的氨合成活性，进一步筛选助剂种类及Cs、Ru负载量，并考察所选催化剂的反应条件；随后，在D_2/N_2体系下，验证其氘代氨合成性能。同时，结合XRD、N_2吸附-脱附、XPS、Raman和H_2-TPR表征，讨论催化性能与载体织构、表面化学状态及金属-载体相互作用的关系。

1 试验部分

1.1 催化剂制备

催化剂制备试剂为三水合氯化钌($RuCl_3\cdot 3H_2O$，分析纯)、六水合硝酸铈($Ce(NO_3)_3\cdot 6H_2O$，分析纯)、抗坏血酸($C_6H_8O_6$，分析纯)、二水合草酸($H_2C_2O_4\cdot 2H_2O$，分析纯)、硝酸钡($Ba(NO_3)_2$，分析纯)、六水合硝酸镨($Pr(NO_3)_3\cdot 6H_2O$，分析纯)、硝酸铯($CsNO_3$，分析纯)、六水合硝酸镧($La(NO_3)_3\cdot 6H_2O$，分析纯)、硝酸钾(KNO_3，分析纯)、聚乙烯吡咯烷酮($(C_6H_9NO)_n$，分析纯)、六亚甲基四胺($C_6H_{12}N_4$，分析纯)，试验溶液用水为去离子水。本文采用四种合成CeO_2载体及一种市售CeO_2载体，分别为纳米粉末(Ce-p)、纳米棒状(Ce-nr)、纳米立方体(Ce-nc)和类球形(Ce-c)，以及Ce-ss(市售CeO_2，呈不规则块状形貌)，配置10 mL一定浓度的三水合氯化钌和一定浓度的硝酸盐混合溶液，将1 g载体粉末加入溶液搅拌2 h后，静置12 h，静置结束后干燥得到固体，将固体置于管式电阻炉中，通入50 mL/min H_2，保持温度500 ℃，2 h，进行还原，得到催化剂Z*z*Ru*x*Ce-*y*(Z表示助剂的种类(K、Cs、Ba、La、Pr)，*z*表示助剂的质量分数，*x*表示Ru的质量分数，*y*表示载体的类型)。

1)纳米粉末CeO_2(Ce-p)

将3.027 9 g六水合硝酸铈和0.224 g六亚甲基四胺溶于80 mL 50%乙醇溶液中得到溶液A，将溶液A置于恒温水浴锅，70 ℃恒温搅拌，搅拌速度600 r/min，搅拌2 h，等待溶液冷却后，将沉淀物分别使用去离子水和乙醇洗涤抽滤3次，得到沉淀物B。沉淀物B经干燥后，置于马弗炉中，设置温度500 ℃，焙烧2 h后得到纳米粉末Ce-p。

2)纳米棒状CeO_2(Ce-nr)

将3.027 9 g六水合硝酸铈溶于20 mL去离子水中得到溶液A，将22.4 g氢氧化钠溶于40 mL去离子水中得到溶液B，将溶液A和B混合搅拌0.5 h后得到白色浑浊液体C，将浑浊液体C振荡8 h后，加入100 mL聚四氟乙烯内衬不锈钢反应釜中。将装有浑浊液体C的反应釜放入干燥箱中100 ℃保温24 h。反应结束并冷却至室温后，将所得到的沉淀物分别使用去离子水和乙醇洗涤抽滤3次，得到沉淀物D。沉淀物D经干燥后，置于马弗炉中，设置温度500 ℃，焙烧2 h后得到纳米棒状Ce-nr。

3)纳米立方体CeO_2(Ce-nc)

将3.027 9 g六水合硝酸铈溶于20 mL去离子水中得到溶液A，将9.6 g氢氧化钠溶于40 mL去离子水中得到溶液B，将溶液A和B混合搅拌0.5 h后得到白色浑浊液体C，将浑浊液体C振荡8 h后，加入100 mL聚四氟乙烯内衬不锈钢反应釜中。将装有浑浊液体C的反应釜放入干燥箱中150 ℃保温12 h。反应结束并冷却至室温后，将所得到的沉淀物分别使用去离子水和乙醇洗涤抽滤3次，得到沉淀物D。沉淀物D经干燥后，置于马弗炉中，设置温度500 ℃，焙烧2 h后得到纳米立方体Ce-nc。

4)类球形CeO_2(Ce-c)

将3.027 9 g六水合硝酸铈和0.666 g聚乙烯吡咯烷酮溶于60 mL 25%乙醇溶液中得到溶液A，将溶液A搅拌0.5 h后得到白色浑浊液体B，将浑浊液体B振荡8 h后，加入100 mL聚四氟乙烯内衬不锈钢反应釜中。将装有浑浊液体B的反应釜放入干燥箱中100 ℃保温24 h。反应结束并冷却至室温后，将所得到的沉淀物分别使用去离子水和乙醇洗涤抽滤3次，得到沉淀物C。沉淀物C经干燥后，置于马弗炉中，设置温度500 ℃，焙烧2 h后得到类球形Ce-c。

1.2 催化剂表征

分别采用帕纳科Empyrean 2型X射线衍射仪、麦克ASAP 2460吸附仪、JEOL JSM-6360LV场发射扫描电镜、赛默飞FEI Talos F200S高分辨透射电镜、Micromeritics AutoChem Ⅱ 2920化学吸附仪、VG SCIENTA R3000光电子能谱仪以及Thermo Scientific DXR3拉曼光谱仪，对样品的物相结构、孔结构、微观形貌、还原性能、表面元素价态和晶体缺陷结构进行系统表征。

1.3 催化剂活性测试

催化剂反应活性测试装置为管式固定床反应器(内径11.8 mm)。为降低试验成本，在催化剂筛选中，采用H_2作为反应气体，筛选获得最优催化剂后，再采用D_2测试氘代氨合成性能。称取0.2 g过40~60目标准筛的催化剂和0.8 g过40~60目标准筛的氧化硅，充分混合后，置于反应装置支撑平台上。设置反应器温度、压力、反应气体比例及气体总流量等条件进

行反应。等待反应稳定后，使用一定浓度的H_2SO_4溶液对反应后气体进行洗气，指示剂为甲基红(1 g/L)。将洗气后的硫酸溶液用一定浓度的氢氧化钠溶液进行滴定，依据滴定结果计算得出催化剂活性r、出口气体NH_3浓度$c(NH_3)$、H_2转化率$X(H_2)$：

$$r=2\times10^4\times\frac{2\times c(H_2SO_4)\times V(H_2SO_4)-c(NaOH)\times V(NaOH)}{t\times m_{cat}}$$

$$c(NH_3)(\%)=\frac{2\times c(H_2SO_4)\times V(H_2SO_4)-c(NaOH)\times V(NaOH)}{t\times 22.4\times v_{out}}\times 60$$

$$X(H_2)(\%)=\frac{2\times c(H_2SO_4)\times V(H_2SO_4)-c(NaOH)\times V(NaOH)}{t\times 22.4\times v_{H_2,in}}\times 60\times 1.5$$

式中，$c(H_2SO_4)$为洗气用H_2SO_4浓度(mol/L)；$V(H_2SO_4)$为洗气用H_2SO_4体积(mL)；$c(NaOH)$为滴定用NaOH浓度(mol/L)；$V(NaOH)$为滴定消耗NaOH体积(mL)；t为洗气时间(min)；v_{out}为出口端气体流速(mL/min)；m_{cat}为使用催化剂质量(g)；$v_{H_2,in}$为进气端H_2气流速(mL/min)。

2　结果与讨论

2.1　催化剂的表征分析

2.1.1　结构表征

图1(a)和图1(b)分别为不同形貌CeO_2载体及不同形貌CeO_2负载钌基催化剂的XRD谱。负载Ru前后样品的XRD谱并无明显区别，均在2θ为28.55°、33.08°、47.48°、56.33°、69.40°、76.69°、79.06°处出现衍射峰，这些峰均归属于萤石结构立方相CeO_2(JCPDF卡片：34-0394)。这说明Ru负载并不影响材料的晶格结构。此外，Ru负载后的XRD谱并未出现与Ru物相相关的衍射峰。这可能是由于Ru负载的含量较低、粒径极小以及分散度较高，导致XRD无法检测到Ru的相关物相。

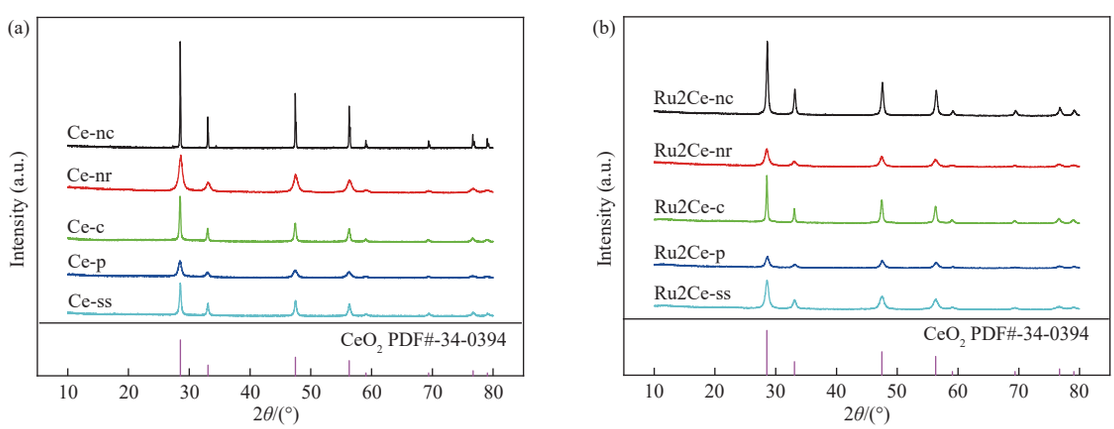


图1　不同形貌CeO_2载体及对应催化剂还原样的XRD谱：(a)不同形貌CeO_2载体；(b)不同形貌CeO_2负载钌基催化剂

Fig. 1　XRD patterns of CeO_2 supports with different morphologies and the corresponding reduced catalysts: (a) CeO_2 supports; (b) Ru catalysts supported on CeO_2

图2为所制备Ce-nr体系催化剂的XRD谱。由图2可知，Ru负载和Cs掺杂并不会影响材料的XRD衍射峰产生的位置。衍射峰2θ分别位于28.55°、33.08°、47.48°、56.33°、69.40°、76.69°、79.06°处，都对应了萤石结构立方相CeO_2(JCPDF卡片：34-0394)。可以观察到，在负载和掺杂处理后的催化剂XRD谱中，均未检测到Ru和Cs相关物相的衍射峰。这可能是由于所引入的元素高度分散、含量较少，导致XRD谱无法出现显著的相关物相的衍射峰。

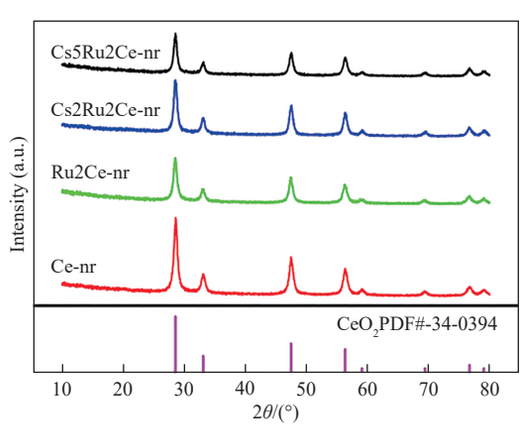


图2　Ce-nr体系催化剂还原样的XRD谱

Fig. 2　XRD patterns of the reduced catalysts in the Ce-nr series

图3(a)为所制备不同形貌载体对应催化剂的氮气吸附-脱附等温曲线。所制备样品的氮气吸附-脱附等温曲线均表现为典型的Ⅳ型吸附-脱附等温曲

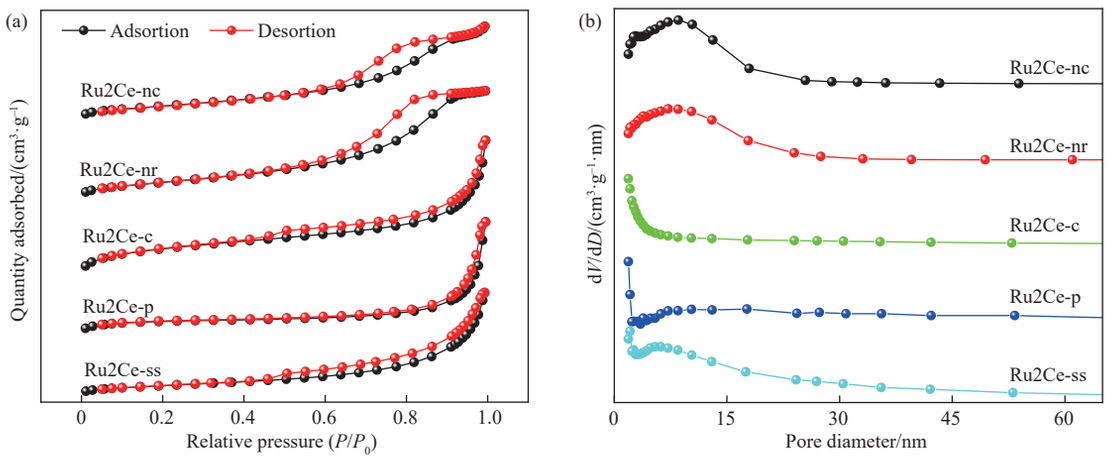


图3 不同形貌载体对应催化剂还原样的BET表征图谱:(a)氮气吸附-脱附等温曲线;(b)BJH孔径分布曲线

Fig. 3 BET characterization of the reduced catalysts supported on CeO_2 with different morphologies: (a) Nitrogen adsorption-desorption isotherms; (b) BJH pore size distributions

线:在低压(P/P_0≤0.4)时,吸附量随压力增加缓慢上升,对应N_2分子在载体孔壁单层-多层吸附;在相对高压(0.4<P/P_0<0.9)时,由于毛细管凝聚现象,吸附量出现跃迁,出现等温线滞后环。其中,Ru2Ce-nc和Ru2Ce-nr出现的滞后环属于H1型滞后环:有饱和的吸附平台,说明材料孔径分布较均匀,孔道之间连通性良好。Ru2Ce-c、Ru2Ce-p及Ru2Ce-ss则属于H3型滞后回环:滞后回环宽且无明显饱和吸附平台,在较高相对压力区域未表现出任何的吸附限制,表明该材料孔结构不规整,孔道之间连通性较差。如图3(b)所示,所制备材料的孔径分布主要处于2~50 nm的介孔范围。其中,Ru2Ce-nc、Ru2Ce-nr、Ru2Ce-c的孔径分布曲线分布集中,孔径均一,而Ru2Ce-p、Ru2Ce-ss孔径分布宽化,孔径尺寸不均匀。

结合表1中的织构参数进行分析,纳米棒形貌的Ru2Ce-nr表现出最优的织构性能,其比表面积和总孔容分别达到66.202 0 m^2/g和0.136 5 cm^3/g,远高于其他形貌载体催化剂。Ru2Ce-nc具有与Ru2Ce-nr相近的孔径,但总孔容仅为其一半。Ru2Ce-c比表面积为44.067 5 m^2/g,但孔径最小,仅为4.696 5 nm。Ru2Ce-ss和纳米颗粒形貌的Ru2Ce-p则表现出较差的织构性能,比表面积分别仅为17.80 m^2/g和10.803 1 m^2/g,其中,Ru2Ce-p的总孔容仅为0.025 3 cm^3/g。

表1 不同形貌载体对应催化剂的织构特性参数

Table 1 Textural properties of the catalysts supported on CeO_2 with different morphologies

样品	比表面积/($m^2\cdot g^{-1}$)	孔径/nm	总孔容/($cm^3\cdot g^{-1}$)
Ru2Ce-nc	30.972 6	8.592 6	0.066 5
Ru2Ce-nr	66.202 0	8.250 3	0.136 5
Ru2Ce-c	44.067 5	4.696 5	0.051 7
Ru2Ce-p	10.803 1	9.377 9	0.025 3
Ru2Ce-ss	17.800 1	13.350 0	0.059 4

总体而言,Ru2Ce-nr具有最高的比表面积和孔容,适中的介孔分布。这有利于Ru活性位点的高度分散和反应物/产物的传质。

图4(a)为所制备的Ce-nr体系催化剂的BET检测图,其氮气吸附-脱附等温曲线均为Ⅳ型等温曲线,并且滞后环均为H1型滞后环,这表明所有样品都具有介孔结构。图4(b)为样品的BJH脱附曲线计算的孔径分布,所有样品的孔径处于2~50 nm的范围内,Ce-nr和Cs5Ru2Ce-nr的孔径分布较为宽泛,而Ru2Ce-nr和Cs2Ru2Ce-nr的孔径分布则较为集中分布在7 nm左右。这进一步说明所有样品均具有介孔结构。

如表2所示,随着Ru的负载和Cs的掺杂,样品的比表面积呈现单调下降趋势。在Cs掺杂过多时(Cs5Ru2Ce-nr),样品比表面积出现了显著下降(54.285 1~35.833 3 m^2/g),这可能是过多的Cs导致的样品在还原过程中烧结团聚。样品的孔径则随着Ru的负载和Cs的掺杂及过量呈现Ce-nr(24.046 4 nm)>Ru2Ce-nr(8.250 3 nm)≈Cs2Ru2Ce-nr(8.690 0 nm)<Cs5Ru2Ce-nr(24.951 2 nm)的“V”型变化趋势。从中可以发现,低含量Cs仅轻微改变催化剂的织构特性,而高含量Cs则会导致晶粒严重团聚和均一性下降,使织构特性显著恶化。样品的总孔容则随着Ru的负载和Cs的掺杂及过量呈现也同样呈现“V”型变化趋势。

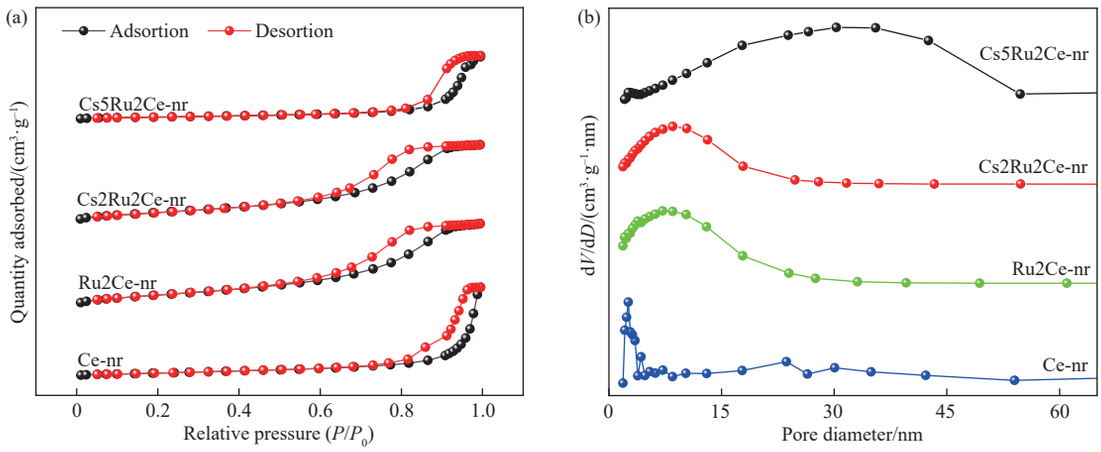


图 4　Ce-nr 体系催化剂还原样的 BET 表征图谱：(a) 氮气吸附-脱附等温曲线；(b)BJH 孔径分布曲线

Fig. 4　BET characterization of the reduced catalysts in the Ce-nr series: (a) Nitrogen adsorption-desorption isotherms; (b) BJH pore size distributions

表 2　Ce-nr 体系催化剂的织构特性参数

Table 2　Textural properties of the catalysts in the Ce-nr series

样品	比表面积/($m^2 \cdot g^{-1}$)	孔径/nm	总孔容/($cm^3 \cdot g^{-1}$)
Cs5Ru2Ce-nr	35.833 3	24.951 2	0.223 5
Cs2Ru2Ce-nr	54.285 1	8.690 0	0.117 9
Ru2Ce-nr	66.202 0	8.250 3	0.136 5
Ce-nr	76.746 0	24.046 4	0.461 3

2.1.2　化学特性表征

图 5 为所制备的 Ce-nr 体系催化剂 XPS 图，所有谱图均以 C 1s(284.8 eV) 为基准进行结合能校准。图 5(a) 的 Ce 3d 光谱可拟合为 10 个特征峰，其中，两对 Ce $3d_{5/2}$ 峰(879.93 eV 和 884.27 eV) 及其对应的 Ce $3d_{3/2}$ 特征峰属于 Ce^{3+} 物种，其他 6 个峰均属于 Ce^{4+} 物种[19]。图 5(b) 的 Ru 3d 光谱可解析为 7 个峰，位于 280.79 eV 的 Ru $3d_{5/2}$ 峰及其对应的 Ru $3d_{3/2}$ 峰属于金属 Ru(Ru^0)，位于 281.98 eV 的 Ru $3d_{5/2}$ 峰及其对应的 Ru $3d_{3/2}$ 峰属于氧化态 Ru(Ru^{n+})[20]；其他峰则属于 C 1s 的干扰。图 5(c) 的 O 1s 光谱可在 528.98 eV 和 531.53 eV 处分为两个峰，分别对应晶格氧(O_L) 和空位氧(O_V)[21]。

如图 5(d) 所示，加入 Cs(5%，质量分数，下同) 没有明显改变 $Ce^{3+}/(Ce^{3+}+Ce^{4+})$ 比例，但使 $Ru^0/(Ru^0+Ru^{n+})$ 的比例从 0.41 显著提升至 0.63。这可能是因为 Cs 作为电子助剂，改变了 Ru 的电子结构，促进了金属 Ru(Ru^0) 的形成与稳定，从而提高了 $Ru^0/(Ru^0+Ru^{n+})$ 的比例。与未加 Cs 的催化剂(Ru2Ce-nr) 相比，Cs 添加量为 2% 时，O_V/O_L 的比例从 0.55 大幅提高到 0.96、$Ce^{3+}/(Ce^{3+}+Ce^{4+})$ 比例从 0.22 提升至 0.29。这是因为，适量的 Cs 能调控金属-载体相互作用，形成 Ru^0-Ov-Ce^{3+} 活性界面，进而诱导产生更多的表面氧空位和 Ce^{3+}。过量的 Cs(5%) 会覆盖催化剂表面的活性位点，不利于 Ru^0-O_V-Ce^{3+} 活性界面形成和稳定，从而导致 O_V/O_L 和 $Ce^{3+}/(Ce^{3+}+Ce^{4+})$ 比例降低。

XPS 分析结果表明，Cs2Ru2Ce-nr 催化剂表面的金属 Ru^0 和氧空位明显增多。高含量的 Ru^0 为合成反应中 N≡N 键的解离提供了充足的活性位点；丰富的氧空位能强化界面电子转移效应，促进反应中间体的吸附和活化。这两种结构变化能协同优化了金属-载体强相互作用。

为进一步探究催化剂的局部结构及缺陷性质，将所制备的 Ce-nr 体系催化剂进行 Raman 光谱分析。如图 6(a) 所示，Ce-nr 在 460 cm^{-1} 处出现一个属于萤石结构 CeO_2 的振动模式 F2g 的尖锐的主峰，在 250、587、1 180 cm^{-1} 处出现了分别属于二阶横声模(2TA)、缺陷诱导模(D) 和二阶纵光学模(2LO) 的三个弱峰[21-23]。Ru 的负载和 Cs 的掺杂，均使材料的峰位置发生红移，这可能源于元素掺杂引起的晶格微膨胀。此外，在 695 cm^{-1} 处出现一个新的较弱的特征峰，该峰可归属于 Ru^0-O_V-Ce^{3+} 界面的特征振动[19]。与此同时，250 cm^{-1} 位置的峰渐渐变得尖锐，而属于 587 cm^{-1} 和 1 180 cm^{-1} 位置的峰相对强度增强。

图 6(b) 展示了两个峰强度比的变化。一个是氧空位缺陷相关峰与主体 F2g 峰的强度比($I_{(587+1180)}/I_{460}$)，另一个是 695 cm^{-1} 界面特征振动峰与 F2g 峰的强度比(I_{695}/I_{460})。负载 Ru 后，I_{695}/I_{460} 开始出现，同时 $I_{(587+1180)}/I_{460}$ 比例从 0.12 增大至 0.43。这表明，引入 Ru 不仅形成了 Ru^0-O_V-Ce^{3+} 活性界面，还明显提高了 CeO_2 载体的氧空位比例。在加入 Cs 助剂后，I_{695}/I_{460} 与 $I_{(587+1180)}/I_{460}$ 都进一步提高。当 Cs 含量为 2% 时，

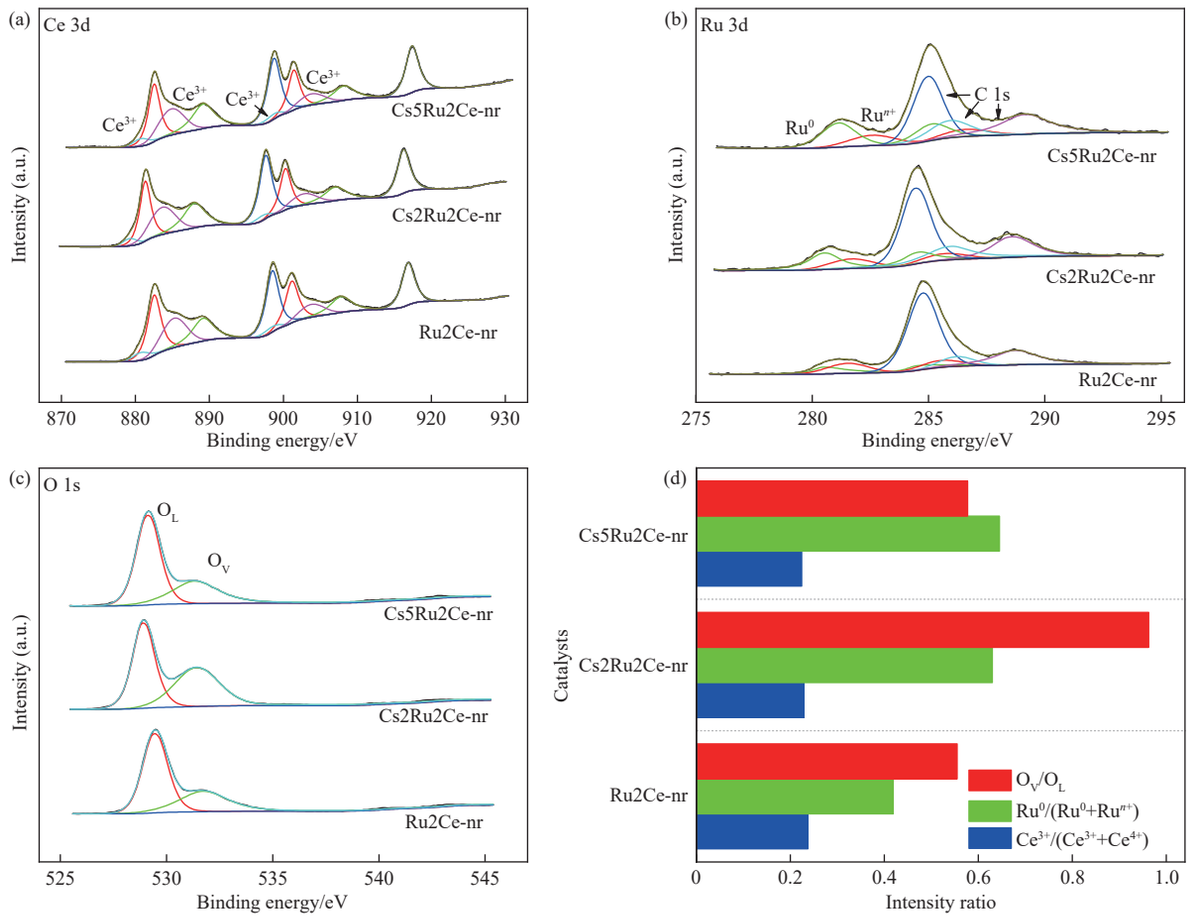


图5　Ce-nr体系催化剂还原样的XPS谱图：(a) Ce 3d谱图；(b) Ru 3d谱图；(c) O 1s；(d)谱图 $Ce^{3+}/(Ce^{3+}+Ce^{4+})$、$O_V/O_L$和$Ru^0/(Ru^0+Ru^{n+})$强度比

Fig. 5　XPS spectra of the reduced catalysts in the Ce-nr series: (a) Ce 3d; (b) Ru 3d; (c) O 1s; (d) Intensity ratios of $Ce^{3+}/(Ce^{3+}+Ce^{4+})$, O_V/O_L and $Ru^0/(Ru^0+Ru^{n+})$

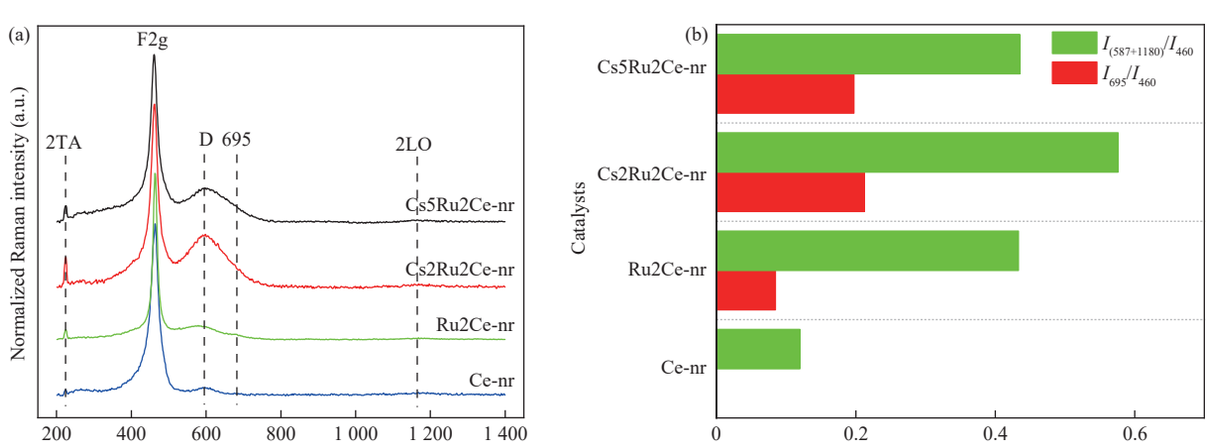


图6　Ce-nr体系催化剂还原样的Raman光谱表征：(a) Raman光谱图；(b) I_{695}/I_{460}和$I_{(587+1180)}/I_{460}$强度比

Fig. 6　Raman characterization of the reduced catalysts in the Ce-nr series: (a) Raman spectra; (b) Intensity ratios of I_{695}/I_{460} and $I_{(587+1180)}/I_{460}$

I_{695}/I_{460}和$I_{(587+1180)}/I_{460}$都达到最大值0.21和0.57。出现这种现象有两个可能的原因：第一，Cs是强电子供体，它能优化Ru的电子状态，促进Ru^0-Ov-Ce^{3+}界面键的形成与稳定；第二，Cs能增强金属-载体间的电子转移，这会进一步诱导并稳定CeO_2表面的氧空位。

以上拉曼光谱的分析结果，和XPS得到的表面元素化学状态信息完全一致。两者共同证明，Cs和Ru能协同调控CeO_2载体的结构。它们同时优化了载体的缺陷浓度和界面结构，最终提高了催化剂的性能。

使用H_2-TPR进一步对Ce-nr体系催化剂的氧化还原行为以及金属-载体相互作用进行分析。结果如图7所示。随着还原温度的升高，Ce-nr出现了两个还原峰，分别是位于508 ℃归属于CeO_2表面氧的还原峰(峰Ⅲ)和位于775 ℃归属于CeO_2晶格氧的还原峰(峰Ⅳ)[24]。随着Ru的负载(Ru2Ce-nr)，原本归属于CeO_2表面氧的还原峰(峰Ⅲ)消失，这可能是由于在Ru上面吸附解离H_2产生的活性氢发生氢溢流效应，使CeO_2表面氧在更低温度下被还原，并与Ru物种的还原峰合并。而在301 ℃位置出现了还原峰(峰Ⅱ)，该还原峰可归属于具有强金属-载体相互作用的Ru^0-OV-Ce^{3+}活性界面的还原过程[25-26]。将2%的Cs掺杂进催化剂后，可以明显发现，在位于182 ℃处出现的是归属于弱金属-载体相互作用产生的高度分散RuO_x物种的还原峰(峰Ⅰ)[26]，同时，峰Ⅱ的强度变强，且峰位置出现位置变为354 ℃。这表明，调控Cs的掺杂量能够实现强、弱金属-载体相互作用还原峰共存。当Cs掺杂量增加至5%时，原本位于301 ℃的还原峰Ⅱ完全消失，且还原峰Ⅰ强度明显减弱。这说明过多的Cs的引入会削弱金属-载体相互作用，与先前Raman分析结果一致。

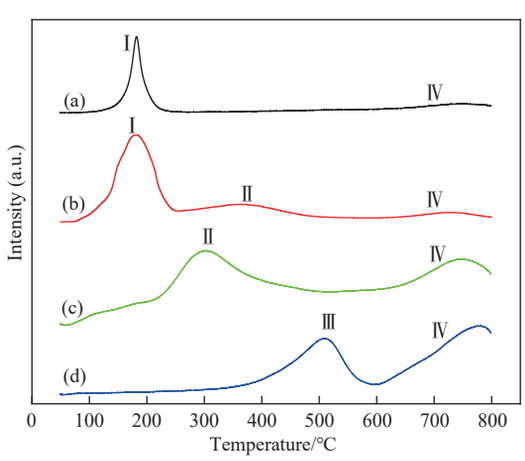


图7　Ce-nr体系催化剂未还原样H_2-TPR图谱：(a) Cs5Ru2Ce-nr；(b) Cs2Ru2Ce-nr；(c) Ru2Ce-nr；(d) Ce-nr

Fig. 7　H_2-TPR profiles of the unreduced samples in the Ce-nr series: (a) Cs5Ru2Ce-nr; (b) Cs2Ru2Ce-nr; (c) Ru2Ce-nr; (d) Ce-nr

对H_2-TPR结果进行标定分析，计算每个峰所耗氢量如表3所示。结果表明，随着Ru的负载显著提升了载体的CeO_x物种的可还原性，使之在H_2-TPR测试中总耗氢量增大(Ce-nr：0.830 6→Ru2Ce-nr：1.857 9)。适量Cs助剂的引入则可进一步强化活性金属的还原能力(Ru2Ce-nr：0.962 7(峰Ⅰ+峰Ⅱ)→Cs2Ru2Ce-nr：1.223 7(峰Ⅰ+峰Ⅱ)))。对于所有含Ru样品，Ru物种对应还原峰(峰Ⅰ+峰Ⅱ)的氢消耗量之和显著大于理论Ru基催化剂中Ru还原所需的耗氢量。这是由于在形成稳定Ru^0-Ov-Ce^{3+}界面后，活性氢从该界面溢流到了载体上，促使CeO_2表面氧在低温还原，额外消耗H_2导致了耗氢量的提升。这也从定量角度印证了Ru^0-Ov-Ce^{3+}界面的形成及其介导的氢溢流效应的存在。当Cs掺杂量为2%时，归属于强、弱金属-载体相互作用的还原峰同时存在，且耗氢量均进一步提升。这表明适量的Cs能够同时稳定两种相互作用状态的Ru物种，实现Ru^0-Ov-Ce^{3+}界面浓度的最大化，并进一步增强氢溢流效应。过量Cs的掺杂(5%)导致峰Ⅱ耗氢量下降为0，而峰Ⅰ耗氢量大幅减少。该结果定量证明过量Cs促使金属-载体相互作用由强向弱的转变。

表3　Ce-nr体系催化剂未还原样的H_2-TPR还原峰氢气消耗量及理论耗氢量对比

Table 3　Comparison of hydrogen consumption at H_2-TPR reduction peaks and theoretical hydrogen consumption for the unreduced samples in the Ce-nr series　/(mmol·g^{-1})

样品	理论H_2消耗量*	峰Ⅰ	峰Ⅱ	峰Ⅲ	峰Ⅳ
Cs5Ru2Ce-nr		0.697 1	—	—	0.595 7
Cs2Ru2Ce-nr	0.396 0	0.816 5	0.407 2	—	0.407 2
Ru2Ce-nr		—	0.962 7	—	0.895 2
Ce-nr	—	—	—	0.374 5	0.456 0

注：*Ru基催化剂中Ru还原所需的理论H_2消耗量。

2.2　催化剂性能及优化

2.2.1　载体形貌对催化剂性能的影响

图8(a)~(e)展示了通过调控合成条件所制备的四种不同形貌和市售所得CeO_2载体的SEM图像。它们分别呈现规则的纳米立方体(Ce-nc)、纳米棒(Ce-nr)、类球形(Ce-c)、不规则纳米颗粒(Ce-p)以及不规则块状体(Ce-ss)。

图8(f)对比了不同形貌CeO_2负载Ru催化剂的催化性能，并以市售CeO_2作为参比催化剂载体。在催化剂质量空速WHSV=60 L/(g·h)(每小时通

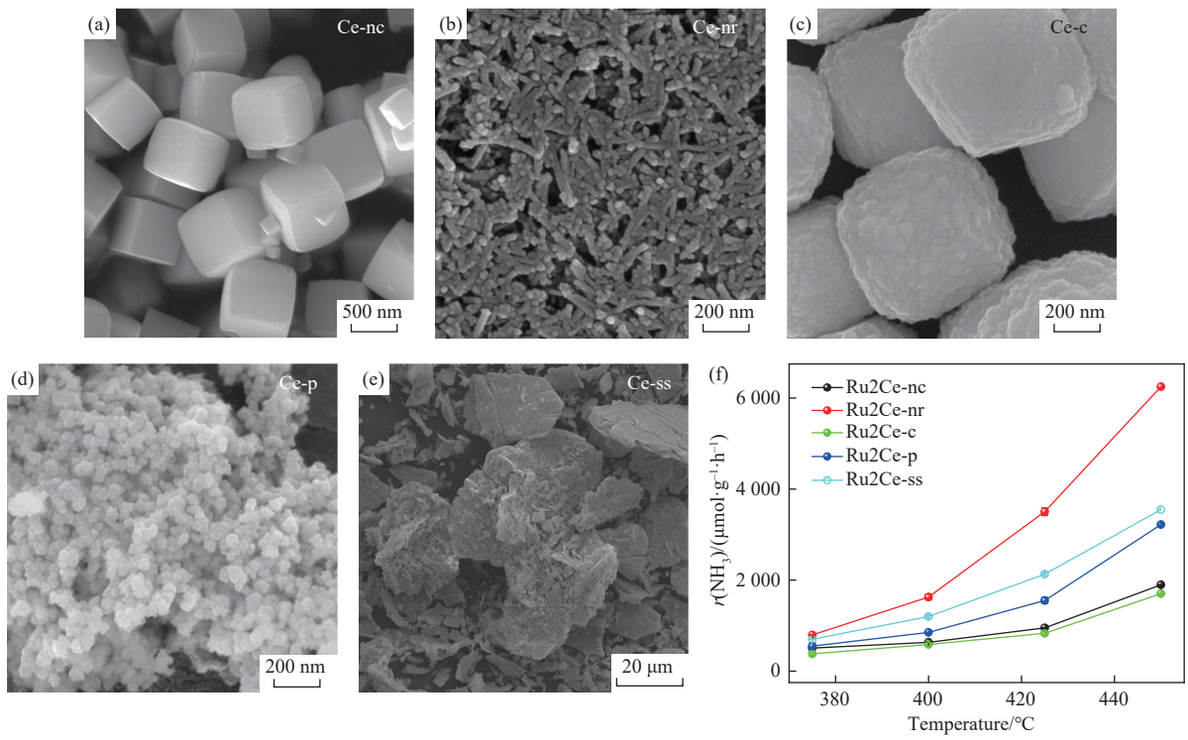


图 8　不同形貌 CeO_2 载体的 SEM 图及对应 Ru 基催化剂性能图：(a) Ce-nc；(b) Ce-nr；(c) Ce-c；(d) Ce-p；(e) Ce-ss；(f) 不同形貌 CeO_2 载体对应 Ru 基催化剂性能图

反应条件：WHSV=60 L/(g·h)、$V(H_2)/V(N_2)$=3、P=1 MPa、T=375~450 ℃

Fig. 8　SEM images of CeO_2 supports with different morphologies and catalytic performance of the corresponding Ru catalysts: (a) Ce-nc; (b) Ce-nr; (c) Ce-c; (d) Ce-p; (e) Ce-ss; (f) Catalytic performance

Reaction conditions: WHSV=60 L/(g·h), $V(H_2)/V(N_2)$=3, P=1 MPa and T=375—450 ℃

过单位质量催化剂的气体体积)、$V(H_2)/V(N_2)$=3、1 MPa条件下，在375~450 ℃的范围内，所有催化剂的活性都随温度升高而提高，且催化剂的活性和CeO_2载体的形貌密切相关。活性从高到低依次为：Ru2Ce-nr>Ru2Ce-ss>Ru2Ce-p>Ru2Ce-nc>Ru2Ce-c。除Ru2Ce-nr外，其余合成的载体负载的Ru催化剂活性均低于市售CeO_2负载的参比催化剂；在450 ℃反应条件下，Ru2Ce-nr的合成活性较Ru2Ce-ss提升了约76%。这说明棒状Ru基CeO_2催化剂性能最佳。这可归因于它优先暴露(110)高活性晶面；其具有稳定Ru物种、提高其分散度的作用[18]。

2.2.2　助剂掺杂策略对催化剂性能的影响

为进一步提高Ru2Ce-nr的催化性能，采用元素掺杂策略对催化剂进行改性。Cs、K、Ba、La、Pr是常见的催化剂助剂[27-30]。将质量分数5%的上述助剂分别引入Ru2Ce-nr制备得到改性后的一系列改性催化剂。由图9可知，在WHSV=60 L/(g·h)、$V(H_2)/V(N_2)$=3、P=1 MPa，T=375~450 ℃的反应条件下，不同元素对催化剂的促进作用效果大小按以下顺序排列：K>Cs>Ba>La>Pr。在这几种助剂中，K、Cs、Ba对催化剂性能有促进作用，La对催化剂几乎没有促进作用，而Pr甚至会使催化剂性能降低。

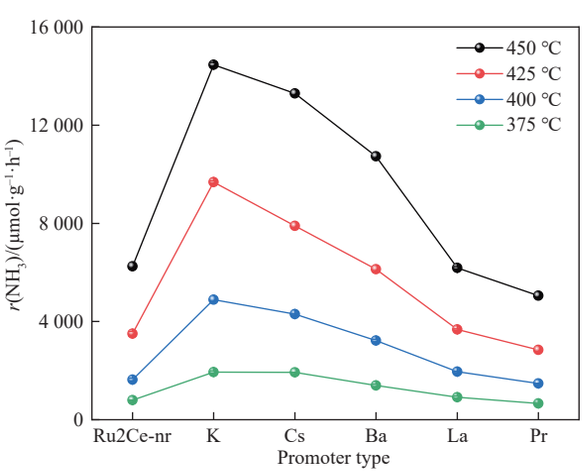


图 9　助剂种类对 Ru2Ce-nr 催化剂性能的影响

反应条件：WHSV=60 L/(g·h)、$V(H_2)/V(N_2)$=3、P=1 MPa、T=375~450 ℃

Fig. 9　Effects of promoter type on the catalytic performance of Ru2Ce-nr

Reaction conditions: WHSV=60 L/(g·h), $V(H_2)/V(N_2)$=3, P=1 MPa and T=375–450 ℃

为确定后续研究的助剂体系，进一步比较了

K5Ru2Ce-nr与Cs5Ru2Ce-nr在不同压力下的氨合成活性，结果见表4。在450 ℃、WHSV=60 L/(g·h)和$V(H_2)/V(N_2)$=2的条件下，K5Ru2Ce-nr在1 MPa和3 MPa时的活性高于Cs5Ru2Ce-nr；当压力升至5 MPa时，Cs5Ru2Ce-nr的活性达到42 857 μmol/(g·h)(每克催化剂每小时产生的NH_3数量)，高于K5Ru2Ce-nr的34 130 μmol/(g·h)。因此，结合后续较高的压力下的性能评价需求，选用Cs助剂开展进一步研究。

表4　反应压力对K5Ru2Ce-nr、Cs5Ru2Ce-nr催化性能的影响

Table 4　Effects of reaction pressure on the catalytic performance of K5Ru2Ce-nr and Cs5Ru2Ce-nr

/(μmol·g^{-1}·h^{-1})

样品	1 MPa	3 MPa	5 MPa
K5Ru2Ce-nr	21 956	31 521	34 130
Cs5Ru2Ce-nr	19 347	29 130	42 857

注：反应条件：450 ℃、WHSV=60 L/(g·h)、$V(H_2)/V(N_2)$=2。

图10展示了Cs负载量对Cs*x*Ru2Ce-nr催化剂在H_2/N_2体系下氨合成活性的影响。可以看出，在Cs负载量为2%时，其对催化剂活性具有显著的促进作用。这是由于Cs作为电子助剂，具有极强的给电子能力，其向活性金属Ru的电子转移能调控Ru的电子结构，有效降低N_2解离的能垒，进而提升催化剂活性[20,31-32]。继续增加Cs负载量时，活性变化取决于反应温度：在375~400 ℃时，较高Cs负载量未带来进一步改善，活性总体低于2% Cs样品；在425~450 ℃时，Cs负载量增加至5%~10%仍可提高活性，但增长幅度较从0增加至2%时减小。因此，2% Cs并非所有测试条件下活性最高的组成，而是在兼顾不同温度下的催化活性与Cs用量后选定的负载量。后续采用Cs负载量为2%的催化剂开展Ru负载量筛选和性能验证。

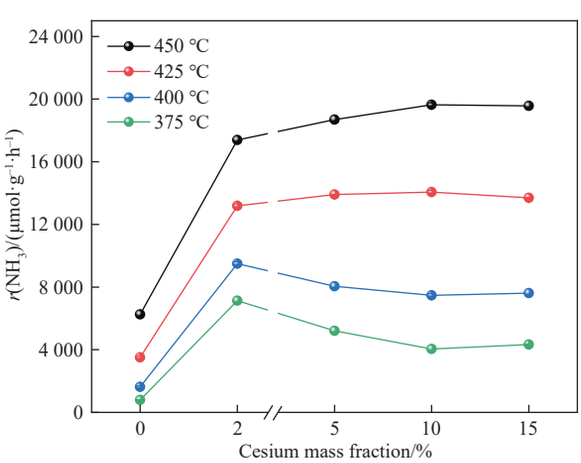


图10　Cs掺杂量对CsxRu2Ce-nr催化剂性能的影响

反应条件：WHSV=60 L/(g·h)、$V(H_2)/V(N_2)$=3、*P*=1 MPa、*T*=375~450 ℃

Fig. 10　Effects of Cs loading on the catalytic performance of CsxRu2Ce-nr

Reaction conditions: WHSV=60 L/(g·h), $V(H_2)/V(N_2)$=3, *P*=1 MPa and *T*=375–450 ℃

2.2.3　活性金属含量对催化剂性能的影响

图11展示了不同Ru负载量对Cs2Ru*x*Ce-nr催化剂在H_2/N_2体系下氨合成活性的影响。当Ru负载量从1%提高到2%时，所有温度下的催化剂活性都明显提升。进一步增加Ru含量，其影响随温度而变化：在425 ℃和450 ℃时，较高Ru负载量仍能提高活性，但增幅较1%~2%区间减小；在375 ℃和400 ℃时，活性变化较小，且部分负载量下出现下降。由此可见，2%Ru负载量并非各温度下活性最高的负载量。综合考虑催化活性提升与Ru原料用量，本文选定Ru负载量为2%，并以Cs2Ru2Ce-nr作为后续反应条件下考察和氘代氨合成性能验证的催化剂。

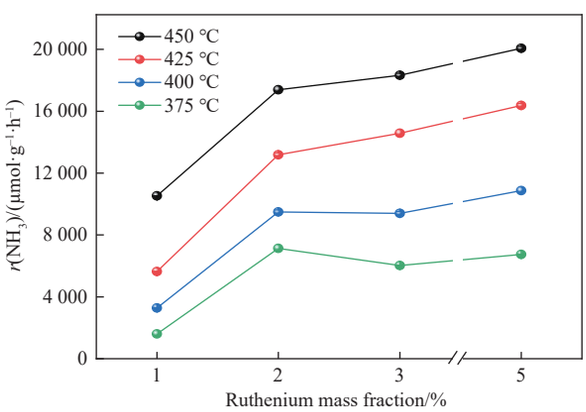


图11　Ru负载量对Cs2RuxCe-nr催化剂性能的影响

反应条件：WHSV=60 L/(g·h)、$V(H_2)/V(N_2)$=3、*P*=1 MPa、*T*=375~450 ℃

Fig. 11　Effects of Ru loading on the catalytic performance of Cs2RuxCe-nr

Reaction conditions: WHSV=60 L(g·h), $V(H_2)/V(N_2)$=3, *P*=1 MPa and *T*=375–450 ℃

2.3　催化剂工艺优化及工业化可行性

2.3.1　催化剂应用工艺优化

为确定Cs2Ru2Ce-nr催化剂的最佳操作条件，系统考察了反应温度、氢氮体积比$V(H_2)/V(N_2)$、质量空速WHSV及压力对催化剂性能的影响，结果如图12所示。结果表明，在375~450 ℃的范围内，催化活性随温度升高单调增长，反应始终处于动力学控制区，未出现热力学平衡限制，体现了该催化剂优异的低温动力学特性。氢氮体积比的影响呈现显著的反常规律：当$V(H_2)/V(N_2)$>2时，活性急剧下降，这源于Ru表面H的不可逆过度占据导致的位点阻塞效应；而在$V(H_2)/V(N_2)$=1时，仍能保持最高活性，可显著降低工

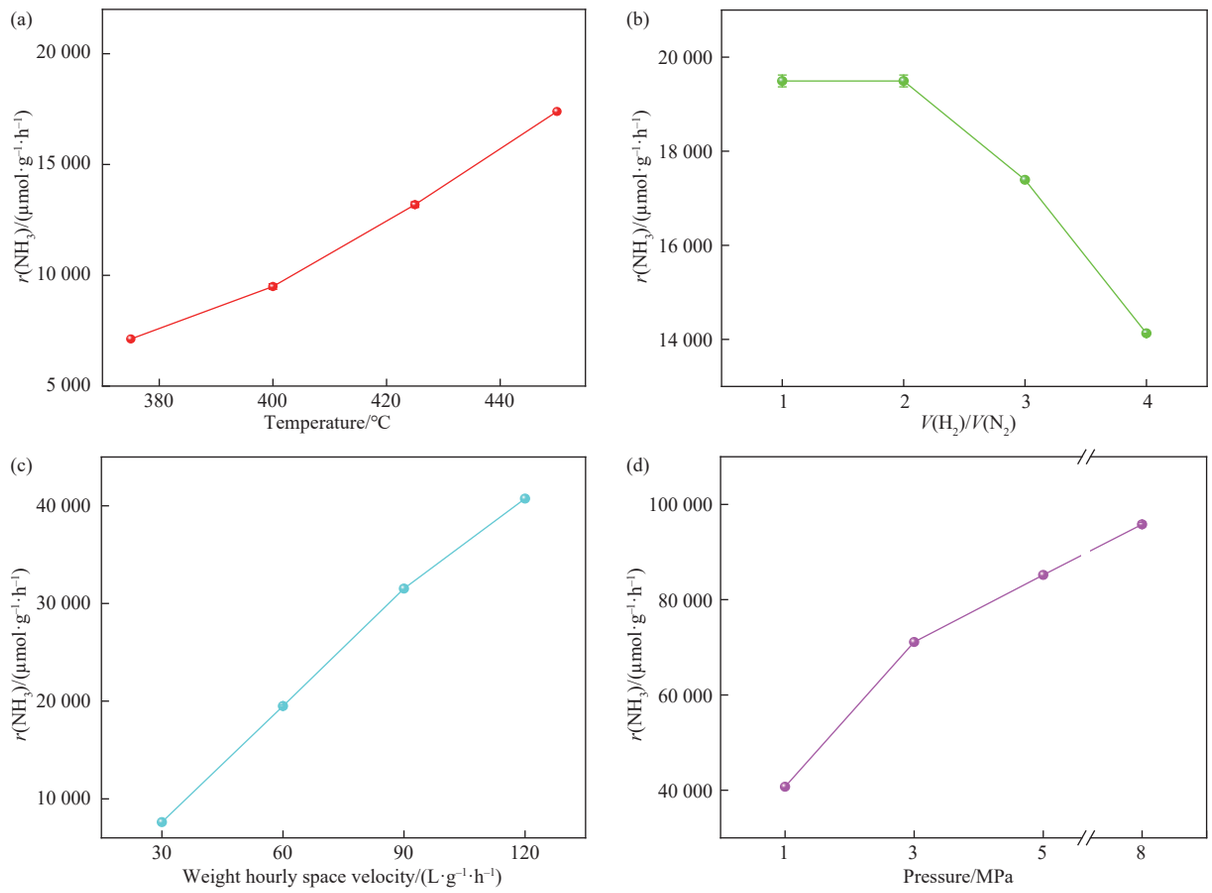


图 12　Cs2Ru2Ce-nr 催化剂的使用工艺条件优化：(a) 反应温度；(b) 氢氮比；(c) 质量空速；(d) 反应压力

各因素测试固定条件：(a) WHSV=60 L/(g·h)、$V(H_2)/V(N_2)$=3、P=1 MPa；(b) WHSV=60 L/(g·h)、P=1 MPa、T=450 ℃；(c) $V(H_2)/V(N_2)$=2、P=1 MPa、T=450 ℃；(d) T=450 ℃、$V(H_2)/V(N_2)$=2、WHSV=120 L/(g·h)

Fig. 12　Optimization of operating conditions for Cs2Ru2Ce-nr: (a) Reaction temperature; (b) Hydrogen-to-nitrogen volume ratio; (c) Weight hourly space velocity; (d) Reaction pressure

Fixed conditions: (a) WHSV=60 L/(g·h), $V(H_2)/V(N_2)$=3, P=1 MPa; (b) WHSV=60 L/(g·h), P=1 MPa, T=450 ℃; (c) $V(H_2)/V(N_2)$=2, P=1 MPa, T=450 ℃; (d) T=450 ℃, $V(H_2)/V(N_2)$=2, WHSV=120 L/(g·h)

业过程的氢气循环能耗。在 WHSV 为 30~120 L/(g·h) 的范围内，活性与质量空速呈线性正相关，表明无传质限制且催化容量未饱和。活性随压力升高而提升，符合热力学平衡移动规律。综合优化得到最优反应条件为：WHSV=120 L/(g·h)、$V(H_2)/V(N_2)$=1、P=8 MPa、T=450 ℃，此时合成速率达到 95 802 μmol/(g·h)。

2.3.2　催化剂氘代氨合成性能验证

为验证 Cs2Ru2Ce-nr 催化合成氘代氨性能，使用 1 g 催化剂在 WHSV=24 L/(g·h)、$V(D_2)/V(N_2)$=1、T=450 ℃反应条件下，研究了压力从 1 MPa 增加至 8 MPa 对氘代氨合成反应的影响。结果表明(图 13)，催化剂性能随着压力的增大而增大。在固定其他反应条件、反应压力为 8 MPa 的反应条件下获得了最佳反应结果：出口端氘代氨体积浓度达到 4.15%，氘气转化率达到 11.96%。

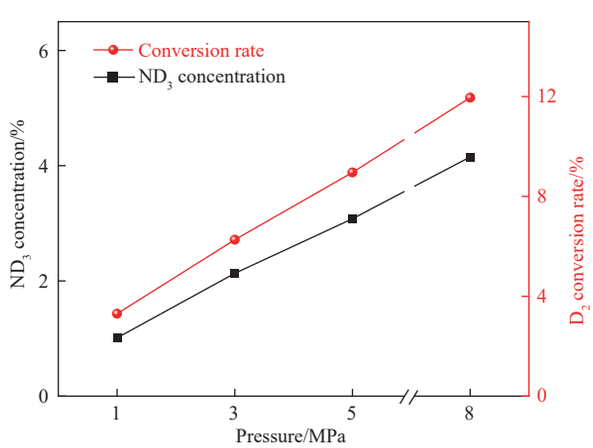


图 13　Cs2Ru2Ce-nr 催化剂的放大性能测试

反应条件：WHSV=24 L/(g·h)、$V(D_2)/V(N_2)$=1、P=1~8 MPa、T=450 ℃

Fig. 13　Performance of Cs2Ru2Ce-nr in the scale-up test

Reaction conditions: WHSV=24 L/(g·h), $V(D_2)/V(N_2)$=1, P=1–8 MPa, T=450 ℃

3　结论

本文在H_2/N_2体系下开展Ru/CeO_2催化剂的载体形貌、助剂种类及负载量筛选，并在D_2/N_2体系下验证其氘代氨合成性能。纳米棒状CeO_2负载Ru催化剂在所考察形貌中具有最高氨合成活性。综合催化活性与原料用量，选定Cs和Ru负载量均为2%的Cs2Ru2Ce-nr催化剂。在WHSV=24 L/(g·h)、$V(D_2)/V(N_2)$=1、T=450 ℃、P=8 MPa的反应条件下，出口气体氘代氨体积分数达到4.15%，氘气转化率为11.96%，表明该催化剂可用于所述条件下的氘代氨合成。表征结果说明，2%的Cs助剂既能够促进活性Ru位点的充分暴露，又可提升载体表面氧空位比例，构筑丰富的Ru^0-O_V-Ce^{3+}活性界面结构，共同促进催化活性提升。

参考文献

[1] 李国靖, 马潇, 贾萌, 等. 氘代丁苯那嗪合成工艺优化[J]. 中国医药工业杂志, 2021, 52(12): 1595-1598.
Li Guojing, Ma Xiao, Jia Meng, et al. Improved synthesis of deutetrabenazine[J]. Chinese Journal of Pharmaceuticals, 2021, 52(12): 1595-1598.

[2] 李苏, 秦叔逵. 氘代药物及其在抗肿瘤新药研发中的应用前景[J]. 临床肿瘤学杂志, 2020, 25(12): 1138-1143.
Li Su, Qin Shukui. Deuterated drugs and their application prospects in the development of new anti-tumor drugs[J]. Chinese Clinical Oncology, 2020, 25(12): 1138-1143.

[3] 孙得洋，刘燕，黄海伟. 氘代药物原料药质量控制要素分析[J]. 中国新药杂志, 2024, 33(13): 1311-1315.
Sun Deyang, Liu Yan, Huang Haiwei. Analysis on the quality control of active pharmaceutical ingredients of deuterated drugs[J]. Chinese Journal of New Drugs, 2024, 33(13): 1311-1315.

[4] 戴佳明, 叶珉昊. 一种氘代氨的制备方法: CN119191315A [P]. 2024-12-27.
Dai Jiaming, Ye Minhao. A method for preparing deuterated ammonia: CN119191315A[P]. 2024-12-27.

[5] 金忠翮，孙令虹，叶壮. 氘代氨的制备及其稳定性[J]. 原子能科学技术, 1985, 19(3): 339-342.
Jin Zhongkao, Sun Linghong, Ye Zhuang. Preparation and stability of deuterated ammonia[J]. Atomic Energy Science and Technology, 1985, 19(3): 339-342.

[6] Yang Jianjun. Progress in synthesizing analogues of nitrogenase metalloclusters for catalytic reduction of nitrogen to ammonia[J]. Catalysts, 2019, 9(11): 939. DOI: 10.3390/catal9110939.

[7] Tian Feiyang, Zhou Nan, Chen Wenqian, et al. Progress in green ammonia synthesis technology: catalytic behavior of ammonia synthesis catalysts[J]. Advanced Sustainable Systems, 2024, 8(8): 2300618. DOI: 10.1002/adsu.202300618.

[8] Xu Xiaofang, Sun Meng, Song Qinlong, et al. Dielectric barrier discharge plasma-assisted catalytic ammonia synthesis: synergistic effect of Ni-MOF-74 catalyst and nanosecond pulsed plasma[J]. Plasma Science and Technology, 2024, 26(6): 064005. DOI: 10.1088/2058-6272/ad1fd8.

[9] Zhang Tianhua, Yue Kexin, Mo Jiangyang, et al. Enhanced ammonia synthesis performance over Ru-based catalysts via the addition of Ce promoter[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2025, 64(18): 9070-9077.

[10] Drummond S M, Naglic J, Onsree T, et al. Promoted Ru/PrO_x catalysts for mild ammonia synthesis[J]. Catalysts, 2024, 14(9): 572. DOI: 10.3390/catal14090572.

[11] Rossetti I, Mangiarini F, Forni L. Promoters state and catalyst activation during ammonia synthesis over Ru/C[J]. Applied Catalysis A: General, 2007, 323: 219-225.

[12] Lin Bingyu, Wu Yuyuan, Fang Biyun, 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.

[13] Chen Nannan, Chen Linkun, Zhuang Yiheng, et al. Carbon-modified MgO-supported Ru catalyst for efficient ammonia synthesis under mild conditions[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2026, 237: 155085. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2026.155085.

[14] Wu S, Peng Y K, Chen Tianyi, et al. Removal of hydrogen poisoning by electrostatically polar MgO support for low-pressure NH_3 synthesis at a high rate over the Ru catalyst[J]. ACS Catalysis, 2020, 10(10): 5614-5622.

[15] Huang Jia, Yuan Mingwei, Li Xiaozhong, et al. Cs-Promoted ruthenium catalyst supported on $Ba_5Ta_4O_{15}$ with abundant oxygen vacancies for ammonia synthesis[J]. Applied Catalysis A: General, 2021, 615: 118058. DOI: 10.1016/j.apcata.2021.118058.

[16] Kim J, Kim H, Son J W, et al. Strain-regulated exsolution of Ru on hydrogen-storing oxide for ambient ammonia catalysis[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2025, 13(48): 41885-41895.

[17] Niwa Y, Aika K I. The effect of lanthanide oxides as a support for ruthenium catalysts in ammonia synthesis[J]. Journal of Catalysis, 1996, 162(1): 138-142.

[18] Ma Zhanwei, Zhao Shengli, Pei Xiaoping, et al. New insights into the support morphology-dependent ammonia synthesis activity of Ru/CeO_2 catalysts[J]. Catalysis Science & Technology, 2017, 7(1): 191-199.

[19] Lin Bingyu, Fang Biyun, Wu Yuyuan, et al. Enhanced

ammonia synthesis activity of ceria-supported ruthenium catalysts induced by CO activation[J]. ACS Catalysis, 2021, 11(3): 1331-1339.

[20] Liu Pengcheng, Niu Ruyue, Li Wei, et al. Morphology effect of ceria on the ammonia synthesis activity of Ru/CeO_2 catalysts[J]. Catalysis Letters, 2019, 149(4): 1007-1016.

[21] 李春艳. Ru-CeO_2催化剂的设计制备及其氨合成性能研究[D]. 福州: 福州大学, 2022: 57-58.
Li Chunyan. Design and preparation of Ru-CeO_2 catalyst and its performance in ammonia synthesis[D]. Fuzhou: Fuzhou University, 2022: 57-58.

[22] Hu Zong, Liu Xiaofei, Meng Dongmei, et al. Effect of ceria crystal plane on the physicochemical and catalytic properties of Pd/ceria for CO and propane oxidation[J]. ACS Catalysis, 2016, 6(4): 2265-2279.

[23] Wu Zili, Li Meijun, Howe J, et al. Probing defect sites on CeO_2 nanocrystals with well-defined surface planes by Raman spectroscopy and O_2 adsorption[J]. Langmuir, 2010, 26(21): 16595-16606.

[24] Araia A, Wang Yuxin, Jiang Changle, et al. Insight into enhanced microwave heating for ammonia synthesis: effects of CNT on the Cs-Ru/CeO_2 catalyst[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2023, 15(20): 24296-24305.

[25] Huang Hao, Dai Qiguang, Wang Xingyi. Morphology effect of Ru/CeO_2 catalysts for the catalytic combustion of chlorobenzene[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2014, 158/159: 96-105.

[26] Li Chunyan, Liu Fangming, Shi Yuying, et al. Inducing the metal-support interaction and enhancing the ammonia synthesis activity of ceria-supported ruthenium catalyst via N_2H_4 reduction[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2021, 9(13): 4885-4893.

[27] Araia A, Wang Yuxin, Robinson B, et al. Microwave-assisted ammonia synthesis over Cs-Ru/CeO_2 catalyst at ambient pressure: effects of metal loading and support particle size[J]. Catalysis Communications, 2022, 170: 106491. DOI: 10.1016/j.catcom.2022.106491.

[28] Kikugawa M, Goto Y, Kobayashi K, et al. Efficient ammonia synthesis over Ru/CeO_2-PrO_x catalysts with controlled Ru dispersion by Ru-Pr interaction[J]. Journal of Catalysis, 2022, 413: 934-942.

[29] Szmigiel D, Bielawa H, Kurtz M, et al. The kinetics of ammonia synthesis over ruthenium-based catalysts: the role of barium and cesium[J]. Journal of Catalysis, 2002, 205(1): 205-212.

[30] Cai Jihui, Wang Congying, Liu Yi, et al. Effect of pore-size distribution on Ru/ZSM-5 catalyst for enhanced N_2 activation to ammonia via dissociative mechanism[J]. Journal of Rare Earths, 2020, 38(8): 873-882.

[31] Rossetti I, Sordelli L, Ghigna P, et al. EXAFS-XANES evidence of in situ cesium reduction in Cs-Ru/C catalysts for ammonia synthesis[J]. Inorganic Chemistry, 2011, 50(8): 3757-3765.

[32] Larichev Y V, Moroz B L, Zaikovskii V I, et al. XPS and TEM studies on the role of the support and alkali promoter in Ru/MgO and Ru-Cs^+/MgO catalysts for ammonia synthesis[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2007, 111(26): 9427-9436.

Modification of Ru/CeO_2 Catalysts and Their Performance in Deuterated Ammonia Synthesis

Chen Lin, Li Wensheng, Wu Wang, Liu Zihan, Zhang Duchao, Liu Weifeng

(School of Metallurgy and Environment, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Ruthenium catalysts supported on cerium dioxide (Ru/CeO_2) were investigated to select a formulation for deuterated ammonia synthesis by examining the effects of support morphology, promoter type, and promoter and Ru loadings. Catalyst screening was conducted using hydrogen and nitrogen (H_2/N_2), and the selected formulation was subsequently evaluated using deuterium and nitrogen (D_2/N_2). Four synthesized CeO_2 supports with nanocubic, nanorod, quasi-spherical, and irregular nanoparticle morphologies were compared with a commercial CeO_2 support. Supported Ru catalysts were prepared by impregnation and hydrogen reduction. Potassium, cesium, barium, lanthanum, and praseodymium were examined as promoters, after which the Cs and Ru loadings were varied. Phase structure, textural properties, surface chemical states, defects, and reduction behavior were characterized using X-ray diffraction, nitrogen adsorption-desorption, X-ray photoelectron spectroscopy, Raman spectroscopy, and hydrogen temperature-programmed reduction, respectively. Catalytic performance was measured in a fixed-bed reactor, and the

effects of temperature, feed composition, gas flow rate, and pressure were examined. During morphology screening at 375–450 °C, 1 MPa, an H_2/N_2 volume ratio of 3, and a weight hourly space velocity (WHSV) of 60 L/(g·h), the nanorod-supported Ru catalyst exhibits the highest ammonia synthesis activity among the tested samples. Its specific surface area and total pore volume are 66.202 0 m^2/g and 0.136 5 cm^3/g, respectively. At 450 °C, its activity exceeds that of the catalyst supported on commercial CeO_2 by approximately 76%. Potassium, cesium, and barium promote ammonia synthesis, whereas lanthanum provides little improvement and praseodymium decreases activity. Although the potassium-promoted catalyst exhibits higher activity at 1 and 3 MPa in the pressure comparison, the cesium-promoted catalyst achieves a higher synthesis rate at 5 MPa. The Cs-promoted system is therefore selected for further investigation. The effects of Cs and Ru loadings depend on reaction temperature. Increasing the Cs loading (mass fraction) from 0 to 2% increases activity throughout the tested temperature range. Further increases improve activity at some higher temperatures but reduce activity relative to the 2% sample at lower temperatures. Increasing the Ru loading from 1 to 2% also increases activity at all tested temperatures, whereas further increases produce smaller gains or decreases depending on temperature. Considering both catalytic activity and raw material consumption, the formulation containing 2% Cs and 2% Ru, designated Cs2Ru2Ce-nr, was selected for subsequent evaluation. This selection represents a balance between performance and material use rather than the highest activity under every condition. Surface characterization indicates that Cs addition modified the surface chemical states and defect-related spectral features, while reduction measurements indicate changes in metal-support interactions. Deuterated ammonia synthesis was evaluated using 1 g of Cs2Ru2Ce-nr at WHSV of 24 L/(g·h), D_2/N_2 volume ratio of 1, and 450 ℃ over a pressure range of 1–8 MPa. Both the outlet deuterated ammonia volume fraction and deuterium conversion increase with pressure. At 8 MPa, they reach 4.15% and 11.96%, respectively. The screening and validation results identify Cs2Ru2Ce-nr as a formulation that balances ammonia synthesis activity with Cs and Ru consumption and verify its deuterated ammonia synthesis performance under the specified D_2/N_2 conditions.

Key words: deuterated ammonia; Ru/CeO_2 catalyst; support morphology; cesium promoter; oxygen vacancy

Received date: 2026-10-14 **Revised date:** 2026-10-17 **Accepted date:** 2026-10-19

Foundation item: Project(1053320232907) supported by the Postgraduate-Enterprise Joint Innovation Project of Central South University; Project(2024YFC3908203) supported by the National Key Research and Development Program of China

Corresponding author: Chen Lin; Tel: +86-15111045540; E-mail: chenlin0210@csu.edu.cn