

陈金飞,杜学森,苏小军,等. 基于负载型 SBA-15 催化剂的等离子体协同催化合成氨研究 [J]. 能源 环境保护, 2025, 39(2): 151-160.

CHEN Jinfei, DU Xuesen, SU Xiaojun, et al. Research on Plasma-Synergized Catalytic Ammonia Synthesis Based on Supported SBA-15 Catalysts [J]. Energy Environmental Protection, 2025, 39(2): 151–160.

基于负载型 SBA-15 催化剂的等离子体 协同催化合成氨研究

陈金飞^{1,2},杜学森^{1,2,*},苏小军^{1,2},李超凡^{1,2},沈小强^{1,2},胡陈龙^{1,2}

(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:等离子体协同催化制氨展现出巨大的发展潜力,构建高效催化剂以提升等离子体与催化剂 的协同作用是当前颇具挑战性的研究重点。通过对一系列负载型 SBA-15 催化剂(M/SBA-15, M=5Fe、5Co、5Ni、10Ni、15Ni)进行实验,探究等离子体强化氨合成反应的过程。研究结果表明, 相较于 Fe 和 Co, Ni 表现出更出色的氨合成能力;等离子体催化合成氨的浓度随 Ni 负载量的增 加呈现先增加而减小的火山形曲线关系,当 Ni 负载量从 5% 提升至 10% 时,氨合成性能提升 8.0%,进一步提升 Ni 负载量至 15% 时,性能则下降了 3.3%。经活性筛选出的性能最优催化剂 (10Ni/SBA-15)的放电表征发现,该填充配置下的放电更均匀且更稳定,电流簇的平均电流值更 高,这促进产生了数量更为庞大的高能电子和激发态活性粒子参与氨合成,从而实现了更高的氨 合成性能。运行稳定性测试显示,催化剂的活性在前 180 min 内快速下降,随后基本维持不变,揭 示了孔道结构对于等离子体催化合成氨反应的重要性。值得强调的是,在 10Ni/SBA-15 催化剂上 实现了高达 9 927 mg/m³ 的氨浓度和 0.88 g/(kW·h)的能量产率,与相关前沿研究相比拥有较强的 竞争力,为等离子体催化合成氨领域的高效催化剂设计提供了新的见解。

关键词:介质阻挡放电等离子体;催化剂;氨合成;SBA-15;协同作用

中图分类号: X511 文献标识码: A 文章编号: 2097-4183(2025)02-0151-10

Research on Plasma-Synergized Catalytic Ammonia Synthesis Based on Supported SBA-15 Catalysts

CHEN Jinfei^{1,2}, DU Xuesen^{1,2,*}, SU Xiaojun^{1,2}, LI Chaofan^{1,2}, SHEN Xiaoqiang^{1,2}, HU Chenlong^{1,2}

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

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

Abstract: Plasma-catalytic ammonia synthesis has garnered significant attention due to its potential for reducing energy consumption and mitigating environmental impact, emerging as a promising alternative to traditional thermal catalytic ammonia synthesis processes. Developing efficient catalysts to enhance the synergy between plasma and catalytic materials remains a key challenge. This study

experimentally investigated a series of supported SBA-15 catalysts (M/SBA-15, M = 5Fe, 5Co, 5Ni, 10Ni, and 15Ni) to examine the process of plasma-enhanced ammonia synthesis. The initial characterization results indicated that the active metal species in all catalysts were present as metallic elements and oxides, both on the catalyst surface and within the pores, exhibiting uniform dispersion. Activity tests revealed that catalytic performance was not correlated with the specific surface area of the catalysts; rather, the inherent ammonia synthesis properties of the active metal species had a more significant impact. Notably, Ni-based catalysts exhibited superior catalytic activity compared to those based on Fe and Co. Further investigation into the ammonia synthesis activity of catalysts with varying Ni loadings revealed a volcano-shaped curve in plasma-assisted ammonia concentration, which initially increased and then decreased with increased Ni loading. Specifically, increasing the Ni loading from 5% to 10% improved ammonia synthesis performance by 8.0%, while further increasing the Ni loading to 15% led to a 3.3% decrease in performance. This relationship implied that a critical Ni loading threshold existed, above which excessive Ni loading could damage the catalyst's pore structure or cause surface poisoning. Subsequently, the discharge characteristics of the 10Ni/SBA-15 catalyst, which exhibited the highest ammonia synthesis performance, were analyzed. The results revealed a transition in discharge mode from filamentary discharge to a combination of filamentary and surface discharge, in contrast to an empty tube. This transition led to a more uniform and stable discharge state, with higher average current values within the clusters. The enhanced discharge state promoted the generation of more high-energy electrons and excited-state species, such as N_{2}^{*} , H_{2}^{*} , and NH_{x} (x=1, 2), which are essential for ammonia synthesis, thereby significantly improving ammonia production. Stability tests demonstrated that catalyst activity rapidly decreased during the first 180 minutes, followed by stabilization, emphasizing the importance of preserving the catalyst's pore structure for prolonged catalytic activity. Finally, the plasma-assisted ammonia synthesis performance of the catalyst was evaluated for ammonia concentration and energy yield. The evaluation results indicated that, in comparison to related cutting-edge research, this study achieved ammonia concentrations as high as 9 927 mg/m3 and an energy yield of 0.88 g/(kW·h) with the 10Ni/SBA-15 catalyst, showcasing significant competitiveness. These findings contribute to understanding the plasma catalytic process and provide new insights into the design of efficient catalysts for plasma-assisted ammonia synthesis. Dielectric barrier discharge plasma; Catalyst; Ammonia synthesis; SBA-15; Keywords:

Synergistic effect

0 引 言

氨是生产化肥以及许多化工产品的基础原料,在全球化工行业中占有重要地位^[1]。近年来,随着氨作为储氢载体和航运燃料的需求不断增长,氨的需求量迅速上升^[2]。然而,目前的氨生产仍然严重依赖于 Haber-Bosch(HB)工艺。HB工 艺需要在高温(650~750 K)和高压(5~20 MPa)的 严苛条件下运行,每年消耗近 2% 的全球能源供应,并将超过 3 亿 t CO₂ 排放至环境中^[3]。HB工 艺高度集成,导致其能源利用高度密集,只有规模 化生产才具有经济可行性。因此,开发在温和条 件下可持续分散化制氨的绿色技术至关重要。 等离子体协同催化合成氨是最具吸引力且理 论能耗最低的替代技术之一^[4]。高强度电压输入 使得原料气(N₂和H₂)被击穿,伴随产生大量高能 电子。这些高能电子再与原料气分子或其他中间 态自由基发生非弹性碰撞,从而形成更多数量的 各类激发态物质参与反应生成氨^[5]。这种非热分 布特性开辟了一条潜在的途径,打破了合成氨反 应的动力学和热力学限制,使其能够在室温室压 下激活具有强化学惰性的 N₂^[6]。该技术能够充分 匹配存在不稳定性和间歇性劣势的可再生电力, 对于建有新能源发电设施的偏远地区而言,具有 相当大的发展潜力。另外,等离子体可以随时开 启或关闭,理论上可以在任何时间和地点实现集 装箱式的分散化或小规模化合成氨。

这种技术通常选择易与催化剂耦合的介质阻 挡放电(DBD)反应器作为放电发生装置。等离子 体与催化剂的耦合有效结合了等离子体高反应活 性和催化剂降低反应活化能垒的优势,使二者相 互作用产生协同效应,从而显现出超越二者简单 相加的反应性能^[7]。因此,研究学者将高效催化剂 开发视为该技术的核心部分。例如, WINTER 等^[8] 利用 5Ni/Al₂O₃ 催化剂进行等离子体催化合成氨 反应,获得了1313 mg/m3 氨浓度和 0.18 g/(kW·h) 的能量产率。LI等^[9]定向设计了具有双活性中 心的 0.5Ni/LaOF 催化剂, 通过调整放电功率与原 料气流速,最高实现了2331 mg/m3氨浓度以及 2.7 g/(kW·h)的能量产率。ROUWENHORST 等^[10] 利用沸石 4A 作为吸附剂从等离子体相中原位去 除氨,使得氨的能量产率从 1.1 g/(kW·h)增加至 2.3 g/(kW·h)。由此可见,催化剂的孔道结构对于 等离子体催化合成氨反应可能极为重要。

据报道, SBA-15 材料拥有丰富的六方通孔结 构、巨大的比表面积和较高的水热稳定性,因此在 催化反应研究中被广泛报道[11]。近年来,已有不 少研究报道了 SBA-15 负载型催化剂在热催化合 成氨工艺中的优越性能。例如, SFEIR 等^[12] 在负 载型 CoMo-N/SBA-15 催化剂(CoMo 氧化物负载 量为 10%)上实现了 1 714 µmol·g⁻¹·h⁻¹ 的氨合成 速率, 优于 Co₃Mo₃N 催化剂(259 µmol·g⁻¹₋₁·h⁻¹)。 CHEN 等^[13] 采用 13Cs-4Ru/@SBA-15 催化剂在 460 ℃ 和常压下便实现了高达 5.3 mmol·g⁻¹·h⁻¹ 的氨合成速率。然而,负载型 SBA-15 催化剂在等 离子体催化合成氨反应中的研究较为有限。特别 是金属活性成分及其负载量对等离子体增强氨合 成反应的影响尚未得到评价。此外,负载型 SBA-15 催化剂的物化性质与合成氨反应性能之间的关 系尚不清晰。

鉴于上述研究现状,本研究选择以 SBA-15 作 为催化剂载体,通过调控活性金属种类和负载量, 采用浸渍法制备了一系列负载型 SBA-15 催化剂 (M/SBA-15, M=5Fe、5Co、5Ni、10Ni、15Ni)进行 活性测试。以浓度和能量产率为评价指标,筛选 出在等离子体氛围下具备最佳活性的催化剂。同 时,采用 XRD、N2吸脱附、H2-TPR、TEM和 EDS 等表征解析催化剂的物理特性以及金属颗粒 的负载状态,探索其与催化活性之间的关系。随 后,检测经活性测试筛选的最优催化剂的放电特 性和稳定性。最后,与文献报道的催化剂进行性 能比较,以评估该催化剂在等离子体催化合成氨 领域的竞争力水平。

1 材料与方法

1.1 催化剂制备与表征

采用浸渍法制备负载型 SBA-15 催化剂,命名 为 M/SBA-15(M=5Fe、5Co、5Ni、10Ni、15Ni), M 表示负载的活性金属成分及其质量负载量,催 化剂的具体合成步骤:在混合 25 mL 去离子水和 25 mL 乙醇(成都科隆化工试剂厂)的溶液中加 入相应量的 Fe(NO₃)₃·9H₂O(上海玻尔化学试 剂)、Co(NO₃)₂·6H₂O(上海阿拉丁生化科技)或 Ni(NO₃)₂·6H₂O(成都科隆化学试剂厂);然后,向溶 液中加入 5 g SBA-15(天津元立化工),在 80 ℃下 水浴搅拌直至溶液蒸干;将样品置于室温下陈化 12 h,在 120 ℃下干燥 12 h,在 550 ℃下煅烧 5 h; 将催化剂过筛至 40~60 目,并在等离子体反应前 用 H₂(40 mL/min)在 750 ℃下还原 2 h 备用。

使用 X 射线粉末衍射仪(Rigaku Ultma IV,日本)对催化剂的晶相进行鉴定。扫描范围为 10°< 26<80°,扫描速度为 2(°)/min。

利用 Micromeritics ASAP 2460(美国)在 77 K 温度下进行 N₂ 吸脱附测量,以确定催化剂的比表 面积、总孔容、平均孔径和孔径分布。测试前,在 300 ℃ 真空中进行预处理,以去除表面杂质。

采用多用吸附仪(PX200A,中国)对催化剂的 金属物种及其分布进行分析,具体操作步骤:称取 0.2g催化剂,将其填充至U型管中,在300℃下 吹扫1h后冷却至30℃,然后在10%(体积分数) H₂/N₂混合气流(40 mL/min)中以10℃/min的升 温速率加热至800℃。

在 200 kV 工作电压下使用透射电子显微镜 (FEI Talos F200X,美国)对催化剂进行拍摄,以分 析其结构特征及活性金属颗粒负载状态。同时, 使用能量色散 X 射线能谱仪(FEI Super X,美国) 对催化剂元素分布进行检测。

1.2 实验装置

图 1 为实验装置示意图。等离子体协同催化 合成氨反应在自制的填充床 DBD 反应器中进行, 该反应器由石英管(内径为 16 mm,外径为 20 mm) 和聚四氟乙烯法兰组成。高压电极由沿石英管轴 向布置的直径为 12 mm 的不锈钢棒构成,低压电 极则由覆盖在管外壁的不锈钢丝网组成。反应器 由高压正弦交流电源(CTP-2000K,中国苏曼)驱动,放电频率维持在9.7 kHz左右。在该配置下,放电间隙为2mm,放电长度为50mm。反应器放置于管式加热炉中进行隔热,以减少通过热辐射方式导致的热量损失,反应器不进行额外加热。





Fig. 1 Schematic diagram of the experimental setup

反应器上施加的电压在电容分压(1:1000) 后,通过电压探头(TPP0201,美国泰克)进行测量, 电流则通过测量采样电阻(50 Ω)上的电压计算。 此外,测量取样电容(0.47 μF)两端的电压降确定 反应器上累积的电荷量。所有电信号均由示波器 (TDS2024C,美国泰克)进行记录。放电功率则由 利萨如图的积分面积确定^[14]。

1.3 产物分析及参数计算

采用高纯 $N_2(20 \text{ mL/min})$ 和高纯 $H_2(20 \text{ mL/min})$ 作为原料进行等离子体协同催化反应。产物中的 氨浓度通过配备 HayeSep $P(2 \text{ m} \times 3 \text{ mm})$ 色谱柱的 气相色谱仪(GC7900,中国天美)进行检测。每次 检测重复 3 次,测量误差小于 5%。

比能量输入(Specific Energy Input, SEI)是衡量电源向单位体积气体输入能量大小的有效指标,单位为kJ/L。S_{SEI}的计算公式如下:

$$S_{\rm SEI} = \frac{P_{\rm dis}}{Q_{\rm gas}} \tag{1}$$

式中: P_{dis} 表示放电功率, W; Q_{gas} 表示原料气总流速, mL/min。

能量产率(*E*_{NH3})表示合成每克氨所消耗的电能,可用于描述反应过程中的能量利用率,其单位为g/(kW·h)。*E*_{NH3}的计算公式如下:

$$E_{\rm NH_3} = \frac{C_{\rm con} \times Q_{\rm gas-after}}{P_{\rm dis}} \tag{2}$$

式中: C_{con} 表示氨浓度, mg/m^3 ; $Q_{gas-after}$ 表示反应后的气体体积流量, mL/min_{\circ}

2 结果和讨论

2.1 催化剂表征

2.1.1 XRD 表征

催化剂的 XRD 图谱如图 2 所示,其中包含用 于对比分析的 SBA-15 纯载体的谱线。所有催化 剂在 20=15°~40°处检测出一个宽峰,这归属于无 定型 SiO, 衍射峰(PDF#00-029-0085)。对于 5Fe/ SBA-15 催化剂,在 20=44.7°处出现的特征峰对应 于 Fe⁰ 的(110) 晶面(PDF#00-006-0696)。在相似 角度处(20=44.2°), 5Co/SBA-15 催化剂检测到了 Co⁰(111)晶面的特征衍射峰(PDF#04-005-9657)。 5Ni/SBA-15催化剂则检测到了3个衍射峰,分 别位于 2*θ*=44.5°、51.9°和 76.5°处, 对应于 Ni⁰的 (111)、(200)和(220)晶面(PDF#04-004-6807)。 值得注意的是,无论负载何种活性金属,衍射峰的 峰形均较为尖锐,这表明活性金属主要以金属单 质的形态存在,其晶体结构明显,晶粒尺寸较大。 此外,峰强较弱说明活性金属还可能以氧化物的 形式良好地分散于催化剂表面或内部孔道中。与 预期一致, 随着 Ni 负载量的增加, Ni⁰ 的 3 个衍射 峰强度稳定增加。



Fig. 2 XRD pattern of catalysts

2.1.2 N2 吸脱附测试

催化剂的 N₂ 吸脱附等温线和孔径分布曲线 如图 3 所示。可以观察到,所有催化剂均呈现出 IV型等温线,并且存在 H1 型回滞环。除回滞环围 成的面积略有差异外,其余特征基本相同。这些 结果表明,所有催化剂具有相似的介孔特征(2~50 nm)^[15]。同时,所有催化剂存在相似的孔径分布, 这说明不同活性金属成分及不同金属负载量的调 控并未对催化剂的通道特性产生显著影响。





通过 N₂ 吸脱附测试获取的催化剂物理性质 见表 1。由表 1 可知,负载不同活性金属成分催化 剂的比表面积和总孔容存在较大差异。具体来 说, 5Fe/SBA-15 催化剂的比表面积最大,为 472.6 m²/g,其次是 5Co/SBA-15 催化剂,为 430.2 m²/g, 而最小的是 5Ni/SBA-15 催化剂,仅为 422.4 m²/g。 相应地,不同催化剂的总孔容呈现出相似的规律。 5Fe/SBA-15 催化剂的总孔容最大,为 1.215 m³/g, 其次是 5Co/SBA-15 催化剂,为 1.119 m³/g,最后 是 5Ni/SBA-15 催化剂,为 1.098 m³/g。与孔径分 布分析结果相符,3种催化剂的平均孔径几乎 相同。

与不同活性金属种类相比,不同 Ni 负载量对 催化剂物理特性的影响较小。具体来说,10Ni/ SBA-15 催化剂的比表面积最大,为428.9 m²/g,总 孔容相对适中,为1.070 m³/g,其平均孔径最小,为 10.0 nm。

	adsorption and desorption tests
Table 1	Physical properties of catalysts obtained from N ₂
表]	N_2 吸脱附测试所获取的催化剂物理特性

催化剂	比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	总孔容/(m ³ ·g ⁻¹)	平均孔径/nm
5Fe/SBA-15	472.6	1.215	10.3
5Co/SBA-15	430.2	1.119	10.4
5Ni/SBA-15	422.4	1.098	10.4
10Ni/SBA-15	428.9	1.070	10.0
15Ni/SBA-15	400.4	1.049	10.5

2.1.3 H₂-TPR 表征

图 4 展示了不同催化剂的 H₂-TPR 测试图谱, 所有催化剂均显示了2个还原峰。对于5Fe/SBA-15 催化剂,其2个还原峰温度为345 ℃和424 ℃, 分别对应于 Fe₂O₃ 还原为 Fe₃O₄ 和部分 Fe₃O₄ 还原 为 FeO 2 个反应^[16]。对于 5Co/SBA-15 催化剂,其 2个还原峰温度为 253 ℃ 和 390 ℃, 分别归属于 Co₃O₄还原为 CoO 以及部分 CoO 还原为 Co^{0[16]}。 在 5Ni/SBA-15 催化剂上检测到的还原峰温度分 别为 188 ℃ 和 235 ℃, 可以划分为在催化剂表面 和孔道内部(或者位于催化剂夹层)的 NiO 物种转 变为 Ni⁰ 的还原过程^[17]。观察图谱可以发现, 随 着 Ni 负载量的逐渐增加, 右侧还原峰温度向高温 区偏移,并且还原峰的强度有所增加。这表明随 着 SBA-15 载体上 Ni 负载量的增加, 更多的 Ni 纳 米颗粒(包含 Ni^0 和 NiO 物种)进入载体的内部孔 道,并与载体发生相互作用。



Fig. 4 H₂-TPR pattern of catalysts

综合 XRD 和 H₂-TPR 图谱的检测结果可以认为,金属活性成分以金属单质和氧化物的形式存在于催化剂表面和孔道内部,并且分散良好。

2.1.4 TEM 和 EDS 表征

为了在纳米尺度下观察活性金属纳米颗粒在

催化剂中的负载状态,对 10Ni/SBA-15 催化剂采 用 TEM 和 EDS 表征手段进行了测试,结果分别 如图 5 和图 6 所示。在 200 nm 尺度下,观察 TEM 图像(图 5(c)),可以发现 Ni 纳米颗粒在 SBA-15 载体中均匀分布。使用 Nano Measurer 1.2 软件随机测量了图 5(c)中的 100 个 Ni 纳米颗粒, 并得到粒径分布,如图 5(d)所示。测量结果显示, Ni 纳米颗粒的粒径主要分布在 10~20 nm 之间,其 平均粒径统计结果为 14.6 nm。在 5 nm 尺度下, Ni 纳米颗粒的负载状态如图 5(a)所示,使用 Digital Micrograph 软件测量得较为明显的晶格间 距为 0.204 nm,对应于 Ni⁰的(111)晶面,与 XRD 的检测结果相符。图 5(b)清晰展示了 Ni 纳米颗 粒在催化剂中的 2 种存在形式。黄色虚线圈内的



图 5 10Ni/SBA-15 催化剂的 TEM 图像和 Ni 纳米颗粒的粒径分布





Fig. 6 High-angle annular dark field image and Ni elemental distribution of 10Ni/SBA-15 catalyst

深色部分表示分布于催化剂表面的 Ni 纳米颗粒, 而红色虚线圈内的浅色部分表示分布于孔道内部 的 Ni 纳米颗粒,其粒径相对较小。

图 6(a)中,催化剂的高角度环形暗场扫描图 像清晰地显示了 Ni 纳米颗粒在催化剂上的负载 状态。同时,图 6(b)显示了催化剂中 Ni 元素的分 布情况,不同尺寸的 Ni 纳米颗粒均匀地分布在催 化剂表面和孔道内部,与前分析结论一致。

2.2 催化剂活性测试

将不同催化剂填充至放电反应区时,等离子体协同催化合成氨的浓度随放电功率的变化如图 7(a)所示。



图 7 不同催化剂填充条件下的氨合成浓度和 能量产率的放电功率依赖性



显而易见,无论何种催化剂与 DBD 等离子体 耦联,氨的合成浓度随放电功率的增加而增加。 提高放电功率能够大幅提升放电反应区内微放电 细丝的数量,进而形成更多高能电子和激发态活 性粒子(例如N₂, H₂, N 或 N(s), H 或 H(s), NH_x(*x*= 1, 2)或 NH_x(s) 等)^[18]。因此,高能电子、激发态活 性粒子和原料气分子三者之间发生有效碰撞的可 能性增加,从而提高了等离子体催化合成氨的反应性能^[19]。

在低放电功率(15 W)下,不同活性金属成分 负载的催化剂性能差异较为明显。相比之下,过 渡金属 Ni 的催化合成氨能力更强,氨合成浓度高 达 5 140 mg/m³,高于 Fe(3 944 mg/m³)和 Co(4 775 mg/m³)。就催化剂的物理性质而言,等离子体催 化合成氨的性能可能与催化剂的比表面积和孔容 无关。换言之,活性金属成分自身的催化特性可 能对于氨的合成更为重要。这与 PATIL 等^[20]的 研究结果一致,他们发现比表面积相差百倍以上 的 α -Al₂O₃和 γ -Al₂O₃表现出几乎相同的合成氨能 力。类似的相关研究也发现,相比于 Fe 和 Co,负 载 Ni 的催化剂能够获得更出色的等离子体催化 合成氨性能^[21]。

不同 Ni 负载量催化剂之间的氨合成性能差 异则更加显著。设定放电功率为 35 W, 在放电反 应区内填充 5Ni/SBA-15 催化剂时,获得了 9 195 mg/m³的氨。将 Ni 负载量增加至 10% 后, 氨合成 浓度从 9 195 mg/m³提高至 9 927 mg/m³, 氨合成 性能提升了 7.95%。进一步增加 Ni负载量至 15%时,氨合成浓度从9927mg/m³降低至9597 mg/m³, 氨合成性能下降了 3.32%。3 种催化剂拥 有相同的活性金属成分(Ni)和相似的孔容(表1), 因此可以合理推测,10Ni/SBA-15 催化剂的更高氨 合性能可能与以下两个方面相关。一方面, 10Ni/SBA-15 催化剂拥有相对较大的比表面积,这 可能提供了更多的反应位点供氨合成反应。另一 方面, Ni 负载量为 10% 时, 催化剂上的 Ni 纳米颗 粒数量适中,同时催化剂的内部孔道未被完全堵 塞。根据 WANG 等^[22] 的研究,催化剂孔道结构对 等离子体催化所合成的 NH,具有"屏蔽保护"效 应,能够有效抑制逆反应(等离子体诱导的氨分 解反应)的发生。结合 H₂-TPR 图谱所得结论, 进入催化剂孔道内部的 Ni 纳米颗粒数量会随 着负载量的增加而增加。因此可以合理推测, 15Ni/SBA-15的催化活性下降可能由2个原因造 成。一是进入催化剂孔道内部的 Ni 纳米颗粒超 出孔道所能承受的上限,导致孔道被堵塞或破 坏。二是 Ni 纳米颗粒数量过多, 导致催化剂表面 对某些物质的吸附能力增强,从而导致催化剂表 面被毒化^[23]。

图 7(b)展示了能量产率随放电功率的变化关系。与氨浓度的变化趋势刚好相反,所有催化剂

的能量产率随着放电功率的增加而下降。这是因 为高放电功率虽然产生了更多数量和更高能量的 电子参与碰撞反应,但反应器壁面和催化剂表面 所提供的反应位点有限,更大比例的电子能量被 浪费,最终导致反应过程的能量利用率下降^[24]。 放电功率为15W时,所有催化剂的能量产率均达 到了最高值。在放电反应区内填充10Ni/SBA-15催化剂时,最高能够获得0.88g/(kW·h)的能量 产率。

2.3 放电表征

为了解析 10Ni/SBA-15 催化剂引起的放电特 性变化,对其与空管(放电反应区内不填充任何物 质)条件下的放电过程进行了表征。相应的利萨 如图和电压电流信号如图 8 所示。







空管条件下的利萨如图呈现出较为标准的平行四边形,是典型的丝状放电特征,这些微放电细 丝穿过气隙并连接阴极和阳极^[25]。将 10Ni/SBA-15 催化剂填充至放电反应区时,利萨如图呈现出 相对扁平的椭圆状,这表明其放电状态已发生改 变,其放电模式已逐渐从丝状放电过渡至丝状放 电和表面放电的结合状态^[26]。在利萨如图中, 10Ni/SBA-15 催化剂左右两侧存在的波动起伏更 为剧烈的电荷脉冲,能够证实这种特殊微放电的 形成^[27]。同样基于这个原因,在图 8(b)的红色虚 线框部分,10Ni/SBA-15上出现了平均电流值更高 的电流簇。这些电流簇便是微放电细丝,每当放 电电流急剧增加时,电流尖峰就会出现。较大密 度的电流尖峰意味着反应器中出现了更多微放电 细丝, 而尖峰的高度则代表着放电的峰值电流越 高^[20]。由利萨如图的纵坐标可知、填充 10Ni/SBA-15 催化剂时的峰值电荷相比空管低,这表明填充 10Ni/SBA-15 催化剂时的放电过程更均匀且更稳 定^[26]。该结论也可以通过电压电流信号的变化 证实。如图 8(b)所示,空管的峰值电流更高,为 175 mA, 而填充 10Ni/SBA-15 催化剂时的峰值电 流仅为156 mA。

2.4 稳定性测试

Ru/AC

10Ni/SBA-15

13.3

15.0

35.0

100

40

40

为衡量性能最优催化剂(10Ni/SBA-15)的稳 定性,设定放电功率为35W,对其进行了5次循 环稳定性和12h运行稳定性测试。如图9(a)所 示,10Ni/SBA-15催化剂在进行第2次循环时,便 出现活性快速下降的现象,降幅为8.4%。正如前 文所探讨的,10Ni/SBA-15催化剂的孔道结构可能 同样对放电形成的NH₃起到了"储存和运输"的 功能,所以获得了更高的氨合成性能。此处的活 性下降现象可归因于放电导致部分不牢固的孔 道发生坍塌。因孔道坍塌引起放电特性改变,导 致氨浓度下降的影响也不可忽视。在后续的3 次循环使用中,催化剂基本能够维持稳定运行。 10Ni/SBA-15催化剂的12h运行稳定性测试数据 如图 9(b)所示。可以从图中观察到,催化剂的活性在前 180 min 内下降,随后基本保持稳定,在 12h内活性下降的最大幅度为 10.1%。这些稳定 性测试数据在一定程度上侧面印证了孔道结构对 于等离子体催化合成氨反应的重要性。



Fig. 9 Stability of 10Ni/SBA-15 catalyst for 5 cycles and 12 h operation

2.5 性能比较

在等离子体催化合成氨反应中,氨合成浓度、 合成速率和能量利用率的平衡匹配对于推动该技 术向工业化应用迈进具有重要意义^[28]。因此,为 有效评估经活性测试筛选出的 10Ni/SBA-15 催化 剂的等离子体催化合成氨能力,将其氨合成性能 指标数据与相关文献进行比较。这些报道所使用 的催化剂、操作条件(放电功率和原料气流速)、 氨合成浓度和能量产率见表 2。

0.72

0.88

0.68

文献

[28]

本研究

催化剂	放电功率/W	原料气流速/(mL·min ⁻¹)	比能量输入/ $(kJ \cdot L^{-1})$	氨浓度/(mg·m ⁻³)	能量产率/(g·(kW·h) ⁻¹)	参考文
10Ni/Al ₂ O ₃	55.0	40	82.50	4 388	0.90	[21]
10Co/Al ₂ O ₃	42.0	180	14.00	4 024	—	[20]
2Pt/Al ₂ O ₃	42.0	180	14.00	4 302	—	[29]
Zeolite-5A	20.0	25	48.00	6 301	0.51	[30]
$5Ru/Al_2O_3$	60.0	300	12.00	1 502	1.04	[31]
Ru-Ni/BaTiO ₃	25.0	40	37.50	2 703	0.26	[32]

7.98

22.50

52.50

2 3 2 2

5 4 9 1

9 9 2 7

Table 2	Comparison of	nlasma-catalyzed	ammonia synthesis	nerformance of	different catalysts
I abit L	Comparison or	piasina-catai vzcu	ammonia synthesis	per for mance of	uniter chi catarysts

表 2 不同催化剂的等离子体催化氨合成性能比较

由表2可知,不同类型催化剂和操作条件所 构成的等离子体催化体系的氨合成性能存在显著 差距。相较于绝大部分催化剂,本研究的 10Ni/ SBA-15催化剂展现出了更为优异的氨合成性 能。例如, 文献报道中同样使用 Ni 作为活性金属 成分的 10Ni/Al₂O₃ 催化剂在 82.50 kJ/L 的比能量 输入下,获得了4388 mg/m³的氨合成浓度和0.90 g/ (kW·h)的能量产率。本研究使用的 10Ni/SBA-15 催化剂在 52.50 kJ/L 的条件下,实现了氨浓度提 高 2 倍以上(9 927 mg/m³), 并在 22.50 kJ/L 的条件 下达到了相近的能量产率(0.88 g/(kW·h))。类似 地,即便是与负载贵金属的双金属 Ru-Ni/BaTiO, 催化剂相比,本研究也拥有更高的等离子体催化 氨合成浓度和能量产率。由此可见,本研究中的 10Ni/SBA-15 催化剂在当前的等离子体催化合成 氨领域具备一定的竞争力。

3 结 论

本研究以调控活性金属种类和金属负载量为 思路,采用浸渍法制备了一系列 M/SBA-15(M= 5Fe、5Co、5Ni、10Ni、15Ni)催化剂用于等离子体 催化合成氨反应的活性测试。测试结果表明,在 等离子体氛围下,相比于 Fe 和 Co, Ni 拥有更为优 异的氨合成性能。填充 5Ni/SBA-15 催化剂,最高 获得了 9 195 mg/m³的氨,增加 Ni 负载量至 10% 时,氨合成性能提升 7.95%,而进一步提升 Ni 负载 量至 15% 时,合成氨的浓度反而下降了 3.32%。 因此,等离子体催化合成氨性能最优催化剂为 10Ni/SBA-15,最高获得了 9 927 mg/m³的氨浓度 和 0.88 g/(kW·h)的能量产率。

放电表征结果显示,10Ni/SBA-15 催化剂的填 充促使放电状态过渡至丝状放电和表面放电的结 合状态,放电过程更均匀且更稳定。电流簇中更 高的平均电流值则表明,该填充配置下的电场得 以强化,从而形成了更多高能电子和激发态活性 粒子参与氨合成反应。催化剂的稳定性测试表 明,由于孔道坍塌,10Ni/SBA-15 催化剂的活性首 先出现快速下降的现象,而后基本维持不变,这突 出了孔道结构对于等离子体催化合成氨反应的重 要性。本研究为后续研究提供了新思路,即重点 设计出能够在等离子体氛围下高效运行且稳定的 孔道结构。与部分前沿研究报道的催化剂相比, 本研究经活性测试筛选获得的10Ni/SBA-15 催化 剂显示出更为优异的氨合成浓度和能量利用率。

参考文献 (References):

- GUO Jianping, CHEN Ping. Catalyst: NH₃ as an energy carrier[J]. Chem, 2017, 3(5): 709-712.
- [2] GIDDEY S, BADWAL S P S, MUNNINGS C, et al. Ammonia as a renewable energy transportation media[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2017, 5(11): 10231-10239.
- [3] VOJVODIC A, MEDFORD A J, STUDT F, et al. Exploring the limits: A low-pressure, low-temperature Haber–Bosch process[J]. Chemical Physics Letters, 2014, 598: 108-112.
- [4] MORLANÉS N, KATIKANENI S P, PAGLIERI S N, et al. A technological roadmap to the ammonia energy economy: Current state and missing technologies[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 408: 127310.
- [5] PENG Peng, CHEN P, SCHIAPPACASSE C, et al. A review on the non-thermal plasma-assisted ammonia synthesis technologies[J]. Journal of Cleaner Production, 2018, 177: 597-609.
- BOGAERTS A, TU Xin, WHITEHEAD J C, et al. The 2020 plasma catalysis roadmap[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2020, 53(44): 443001.
- [7] LIU Y, WANG C W, XU X F, et al. Synergistic effect of Co-Ni bimetal on plasma catalytic ammonia synthesis[J]. Plasma Chemistry and Plasma Processing, 2022, 42(2): 267-282.
- [8] WINTER L R, ASHFORD B, HONG J, et al. Identifying surface reaction intermediates in plasma catalytic ammonia synthesis[J]. ACS Catalysis, 2020, 10(24): 14763-14774.
- [9] LI Kelin, CHEN She, WANG Hongfang, et al. Plasmaassisted ammonia synthesis over Ni/LaOF: Dual active centers consisting of oxygen vacancies and Ni[J]. Applied Catalysis A: General, 2023, 650: 118983.
- [10] ROUWENHORST K H R, MANI S, LEFFERTS L. Improving the energy yield of plasma-based ammonia synthesis with *in situ* adsorption[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2022, 10(6): 1994-2000.
- [11] VERMA P, KUWAHARA Y, MORI K, et al. Functionalized mesoporous SBA-15 silica: Recent trends and catalytic applications[J]. Nanoscale, 2020, 12(21): 11333-11363.
- [12] SFEIR A, TELES C A, CIOTONEA C, et al. Enhancing ammonia catalytic production over spatially confined cobalt molybdenum nitride nanoparticles in SBA-15[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2023, 325: 122319.
- [13] CHEN S Y, NISHI M, CHANG A, et al. Well-ordered Cs-Ru/@SBA-15 nanocomposite materials for low pressure ammonia synthesis[J]. Sustainable Energy & Fuels, 2020, 4(11): 5802-5811.
- [14] BARBOUN P, MEHTA P, HERRERA F A, et al. Distinguishing plasma contributions to catalyst performance in plasma-assisted ammonia synthesis[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2019, 7(9): 8621-8630.

- [15] SIANG T J, BACH L G, SINGH S, et al. Methane bireforming over boron-doped Ni/SBA-15 catalyst: Longevity evaluation[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2019, 44(37): 20839-20850.
- [16] YU Wenzhu, FU Xinpu, XU Kai, et al. CO₂ methanation catalyzed by a Fe-Co/Al₂O₃ catalyst[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021, 9(4): 105594.
- [17] CHONG Chicheng, SETIABUDI H D, JALIL A A. Dendritic fibrous SBA-15 supported nickel (Ni/DFSBA-15): A sustainable catalyst for hydrogen production[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2020, 45(36): 18533-18548.
- [18] SUN Jintao, CHEN Qi, ZHAO Xuteng, et al. Kinetic investigation of plasma catalytic synthesis of ammonia: Insights into the role of excited states and plasma-enhanced surface chemistry[J]. Plasma Sources Science and Technology, 2022, 31(9): 094009.
- [19] VAN'T VEER K, ENGELMANN Y, RENIERS F, et al. Plasma-catalytic ammonia synthesis in a DBD plasma: Role of microdischarges and their afterglows[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2020, 124(42): 22871-22883.
- [20] PATIL B S, VAN KAATHOVEN A S R, PEETERS F J J, et al. Deciphering the synergy between plasma and catalyst support for ammonia synthesis in a packed dielectric barrier discharge reactor[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2020, 53(14): 144003.
- [21] WANG Yaolin, CRAVEN M, YU Xiaotong, et al. Plasma-enhanced catalytic synthesis of ammonia over a Ni/Al₂O₃ catalyst at near-room temperature: Insights into the importance of the catalyst surface on the reaction mechanism[J]. ACS Catalysis, 2019, 9(12): 10780-10793.
- [22] WANG Yaolin, YANG Wenjie, XU Shanshan, et al. Shielding protection by mesoporous catalysts for improving plasma-catalytic ambient ammonia synthesis[J]. Journal of the American Chemical Society, 2022, 144(27): 12020-12031.
- [23] HONG J, PRAWER S, MURPHY A B. Plasma catalysis as an alternative route for ammonia production: Status, mech-

anisms, and prospects for progress[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2018, 6(1): 15-31.

- [24] ZHOU Rusen, ZHOU Dejiang, LIU Baowang, et al. Controlling energy transfer in plasma-driven ammonia synthesis by adding helium gas[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2023, 11(5): 1828-1836.
- [25] GIBALOV V I, PIETSCH G J. Dynamics of dielectric barrier discharges in different arrangements[J]. Plasma Sources Science and Technology, 2012, 21(2): 024010(35pp).
- [26] TU Xin, GALLON H J, TWIGG M V, et al. Dry reforming of methane over a Ni/Al₂O₃ catalyst in a coaxial dielectric barrier discharge reactor[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2011, 44(27): 274007.
- [27] CHEN Zhe, JAISWAL S, DIALLO A, et al. Effect of porous catalyst support on plasma-assisted catalysis for ammonia synthesis[J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2022, 126(46): 8741-8752.
- [28] HU Xueli, ZHU Xinbo, WU Xiqiang, et al. Plasmaenhanced NH₃ synthesis over activated carbon-based catalysts: Effect of active metal phase[J]. Plasma Processes and Polymers, 2020, 17(12): 2000072.
- [29] PATIL B S, CHERKASOV N, SRINATH N V, et al. The role of heterogeneous catalysts in the plasma-catalytic ammonia synthesis[J]. Catalysis Today, 2021, 362: 2-10.
- [30] SHAH J R, GORKY F, LUCERO J, et al. Ammonia synthesis via atmospheric plasma catalysis: Zeolite 5A, a case of study[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2020, 59(11): 5167-5176.
- [31] XIE Qinglong, ZHUGE S, SONG Xiaofang, et al. Nonthermal atmospheric plasma synthesis of ammonia in a DBD reactor packed with various catalysts[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2020, 53(6): 064002.
- [32] LIU Jin, ZHU Xinbo, JIANG Susu, et al. Plasma-catalytic synthesis of ammonia over Ru/BaTiO₃-based bimetallic catalysts: Synergistic effect from dual-metal active sites[J]. Fuel Processing Technology, 2023, 250: 107851.