

具有稳定缺陷位的氮化碳非热等离子体合成氨催化剂

谭默姝, 孙德清, 叶成康, 李昆霖, 王 帅*

(厦门大学化学化工学院, 固体表面物理化学国家重点实验室, 福建 厦门 361005)

摘要: [目的] 氨不仅是重要的基础化工原料, 也是极具潜力的氢能载体. 发展非热等离子体催化技术将为温和条件下实现高效合成氨储氢过程带来可能. [方法] 本研究利用介质阻挡放电固定床反应器系统考察了在非热等离子体条件下不同氧化物、碳材料和氮化物的合成氨催化性能及金属离子掺杂影响, 并通过反应动力学、谱学表征等手段研究催化作用机理. [结果] 研究表明, 氮化碳、氮化硼等氮化物比常见的氧化物、碳材料在非热等离子体合成氨反应中表现出更优异的催化活性, 但它们因易被加氢分解而快速失活. 通过引入少量的 Ni^{2+} 能够有效稳定氮化碳中的缺陷位, 显著提升催化剂的稳定性, 并使其保持高催化活性. 机理研究揭示, 氮化碳催化剂在非热等离子体合成氨反应中遵循类 Mars-van Krevelen 机理. 其利用表面氮空位高效捕获 N_2 解离产生的 N 原子, 进而提升合成氨效率. [结论] 该类具有稳定缺陷位的氮化碳催化材料为开发高性能非热等离子体合成氨催化剂提供了新思路.

关键词: 非热等离子体; 合成氨; 氮化碳; 氮空位; Mars-van Krevelen 机理

中图分类号: O643.32+2

文献标志码: A

文章编号: 0438-0479(2025)01-0137-09

Carbon nitride catalysts with stable vacancy sites for non-thermal plasma-assisted ammonia synthesis

TAN Moshu, SUN Deqing, YE Chengkang, LI Kunlin, WANG Shuai*

(State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: [Objective] Ammonia (NH_3) not only serves as an essential feedstock in the modern chemical industry, but also holds promise as a hydrogen carrier for the future hydrogen economy. Industrial ammonia production from dinitrogen employs the energy-intensive Haber-Bosch process, which suffers from harsh temperature and pressure conditions. The emerging field of non-thermal plasma catalysis brings the possibility of activating inert chemical bonds under mild conditions, making it highly attractive for developing next-generation ammonia synthesis technologies. However, efficient heterogeneous catalysts suitable for the non-thermal plasma-assisted ammonia synthesis remain underexplored. [Methods] This study systemically investigated the catalytic performance of various oxides, carbon materials, and nitrides, as well as the impact of metal ion doping on these materials, in non-thermal plasma-assisted ammonia synthesis using a fixed-bed reactor equipped with a dielectric barrier discharge system. Catalyst structure was characterized using spectroscopic methods, such as X-ray diffraction, X-ray photoelectron spectroscopy, transmission electron microscopy, and ultraviolet-visible diffuse reflectance spectroscopy. Kinetic assessment was carried out to unveil the catalytic mechanism. [Results] The results showed that nitrides, such as *g*- C_3N_4 and *h*-BN, exhibited superior catalytic activity in non-thermal plasma-assisted ammonia synthesis compared to commonly-applied oxides (i. e., SiO_2 , CeO_2 , MgO , Al_2O_3 , $MgAl_2O_4$, $ZnTiO_3$) and carbon materials (i. e., active carbon, graphite, carbon nanotubes). However, these nitrides deactivated rapidly due to fast

收稿日期: 2024-08-08 录用日期: 2024-10-10

基金项目: 国家重点研发计划(2021YFA1501104); 国家自然科学基金(21922201)

* 通信作者: shuaiwang@xmu.edu.cn

引文格式: 谭默姝, 孙德清, 叶成康, 等. 具有稳定缺陷位的氮化碳非热等离子体合成氨催化剂[J]. 厦门大学学报(自然科学版), 2025, 64(1): 137-145.

Citation: TAN M S, SUN D Q, YE C K, et al. Carbon nitride catalysts with stable vacancy sites for non-thermal plasma-assisted ammonia synthesis[J]. J Xiamen Univ Nat Sci, 2025, 64(1): 137-145. (in Chinese)



hydrogenative decomposition under the non-thermal plasma conditions. The introduction of highly-dispersed Ni^{2+} effectively stabilized the vacancy sites of $g\text{-C}_3\text{N}_4$ formed during the non-thermal plasma catalysis, as evidenced by spectroscopic characterizations. These $\text{Ni}/g\text{-C}_3\text{N}_4$ catalysts, with an optimal Ni loading of 0.1% (by mass), resulted in a substantial enhancement in catalyst stability while maintaining exceptional catalytic activity. In contrast, excessive Ni loadings drastically suppressed ammonia formation rates due to site blocking on the $g\text{-C}_3\text{N}_4$ surface. Using a $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst as a reference, the catalytic mechanism on $\text{Ni}/g\text{-C}_3\text{N}_4$ were further assessed through kinetic treatments. The $\text{Ni}/g\text{-C}_3\text{N}_4$ catalyst exhibited a positive rate order on H_2 but a nearly zero rate order on N_2 . In contrast, the $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ counterpart showed a positive rate order on N_2 , and a strong hydrogen poisoning effect at H_2 partial pressures above 20 kPa, corresponding to a negative rate order on H_2 . These kinetic features indicate that the $\text{Ni}/g\text{-C}_3\text{N}_4$ catalyst follows a Mars-van Krevelen-like mechanism in the non-thermal plasma-assisted ammonia synthesis reaction. Surface nitrogen vacancies on carbon nitride can efficiently capture N atoms produced from N_2 dissociation, thereby increasing the efficiency of hydrogenation to ammonia. On the other hand, the $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ counterpart follows the Langmuir-Hinshelwood mechanism generally encountered in thermal catalysis, where H and N atoms are co-adsorbed on the Ni surface, subsequently forming ammonia. The occurrence of hydrogen poisoning on the $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst reflects that H atoms have a stronger adsorption capacity than N atoms on the Ni surface, making them the primary adsorbed species under the reaction conditions. [Conclusion] Our results demonstrate that non-metallic nitride materials with stable nitrogen vacancies offer new insights into the development of novel catalysts for non-thermal plasma-assisted ammonia synthesis. These nitride catalysts exhibit a distinct mechanism compared to traditional metallic Ni catalysts. The former utilizes surface nitrogen vacancies to rapidly capture N atoms from the gas phase, which then combine with adsorbed H atoms at adjacent sites to form ammonia, thereby avoiding the competitive adsorption between N and H atoms and thus the hydrogen poisoning effect observed in Ni catalysts. Consequently, non-metallic $g\text{-C}_3\text{N}_4$ -based catalysts, underpinned by the Mars-van Krevelen-like mechanism, possess a significant advantage over traditional metallic catalysts under near-stoichiometric reaction conditions of ammonia synthesis (i. e., $n(\text{N}_2) : n(\text{H}_2) = 1 : 3$).

Keywords: non-thermal plasma; ammonia synthesis; carbon nitride; nitrogen vacancy; Mars-van Krevelen mechanism

氨(NH_3)是工业上最重要的基础化学品之一,作为氮源广泛应用于合成化肥、塑料、树脂、炸药等^[1-2].在当前对碳减排与可再生能源利用需求日益强烈的驱动下, NH_3 在能源领域的潜在应用引起了广泛关注. NH_3 可以直接作为燃料,应用于燃料电池、内燃机、燃气轮机等,在固体氧化物燃料电池的发电效率可高达 60%^[3-4].同时, NH_3 含氢量高、易液化与储存,较 H_2 更适于长距离运输,被视为一种理想的氢能载体^[5].工业合成氨过程目前仍采用传统的 Haber-Bosch 工艺,需要在 450~600 °C 和 15~35 MPa 的高温高压条件下进行^[6].该过程每年消耗全球一次能源供应量的 1%~2%,排放 CO_2 超过 4.5 亿 t^[7-8].面向分布离散、具有高间歇性特征的太阳能、风能等可再生能源,发展适于可再生能源转化的变革性低温低压合成氨的新过程具有重要意义^[9].

非热等离子体技术为温和条件下惰性分子的活化与转化带来了新机遇.非热等离子体通常是在外加电场下,气体分子被击穿放电产生高能电子(1~10 eV,对应电子温度 $10^4 \sim 10^5$ K),而气体表现温度仍可保持在(或略高于)环境温度^[10].非热等离子体中包含大量高活性粒子(如电子、自由基、中性原子、激发态分子等),可使惰性分子(如 N_2 、 CH_4 和 CO_2)在温和条件下高效活化^[11-14],显著增强其反应活性.同时,非热等离

子体催化具有启动快、反应器结构紧凑等优点^[14],契合可再生能源分布式转化利用的需求.非热等离子体技术近年来在合成氨^[15]、甲烷转化^[16-17]、有机废弃物治理^[18-19]等领域都已获得广泛关注与研究.

尽管非热等离子体能够在低温低压下驱动 N_2 加氢制 NH_3 ,但其 NH_3 生成速率及能量利用效率较实际应用仍存在巨大差距.在非热等离子体条件下引入合适的固体催化剂可产生协同作用,提升合成氨性能^[20].在物理层面,催化剂的存在能够改变等离子体放电方式与效果.例如, Liu 等^[21]研究了 BaTiO_3 、 TiO_2 和 SiO_2 等填充物对非热等离子体合成氨的影响,发现高介电常数有利于等离子体放电,促进 N_2 和 H_2 解离.在化学层面,催化剂可起到稳定 N、H 自由基的作用,进而提升 NH_3 生成速率. Wang 等^[22]将 Al_2O_3 负载的 Fe、Ni、Cu 催化剂应用于非热等离子体合成氨,在 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上获得最高 NH_3 生成速率[471 $\mu\text{mol}/(\text{g} \cdot \text{h})$],较未添加催化剂时的反应活性提升近 1 倍. Gorky 等^[23]在研究 Ni/SiO_2 催化剂时发现 Ni 基催化剂上的非热等离子体合成氨为结构非敏感反应,使得 NH_3 生成速率与金属 Ni 的分散度呈正相关. Patil 等^[24]系统对比了多种金属催化剂在非热等离子体合成氨反应中的性能,揭示其活性遵循 $\text{Ru} > \text{Rh} > \text{Ni} > \text{Co} > \text{Fe} > \text{Pd} \gg \text{Mo}$ 的规律.同热催化合成氨相似,金

属 Ru 往往表现出最好的合成氨活性^[25], 不过高昂的价格限制了其应用潜力, 并使廉价 Ni 基催化剂成为研究热点^[26]. 在非热等离子体条件下, 产物 NH₃ 的不稳定性是制约合成氨速率的因素之一. Wang 等^[27]发现利用 MCM-41 介孔分子筛孔道产生的“屏蔽效应”可有效抑制产物 NH₃ 分解, 在 Ni/MCM-41 催化剂上获得大于 5% 的 NH₃ 收率.

近期研究表明, 金属氧化物表面的氧空位能够在非热等离子体条件下促进 N₂ 加氢制 NH₃^[28-29], 为发展高效合成氨催化剂开辟了新方向. 实际上, 热催化合成氨研究中已有利用金属氮化物的氮空位来协助 N₂ 活化的报道^[30]. 受这些进展启发, 本研究系统考察了不同氧化物、碳材料和氮化物在非热等离子体条件下合成氨的催化性能, 以及 Ni²⁺ 掺杂对石墨相氮化碳(*g*-C₃N₄) 合成氨催化性能的影响; 此外, 以 Ni/ γ -Al₂O₃ 催化剂为参比, 通过反应动力学研究非金属 *g*-C₃N₄ 催化剂上合成氨的反应机理, 以期设计构筑高效非热等离子体合成氨催化剂提供新思路.

1 实验方法

1.1 实验试剂

三聚氰胺(CH₃N₂O, 分析纯)、六水合硝酸铈[Ce(NO₃)₃·6H₂O, 纯度 99.5%]、铝酸镁(MgAl₂O₄, 纯度 99.9%)、六方氮化硼(*h*-BN, 纯度 99.9%) 购自上海阿拉丁生化科技有限公司. 六水合硝酸镍[Ni(NO₃)₂·6H₂O, 分析纯]、溴甲酚绿(C₂₁H₁₄Br₄O₅S, 分析纯)、甲基红(C₁₅H₁₅N₃O₂, 分析纯)、钛酸四丁酯[Ti(OCH₂CH₂CH₂CH₃)₄, 纯度 98%] 购自国药集团化学试剂有限公司. 二氧化硅(SiO₂, 分析纯)、醋酸锌[Zn(CH₃COO)₂, 纯度 99.5%] 购自上海麦克林生化科技股份有限公司. 氧化镁(MgO, 分析纯)、氧化铝(Al₂O₃, 分析纯)、活性炭(分析纯)、碳纳米管(纯度 99%)、石墨(纯度 99.9%) 购自西陇科学股份有限公司. 氢气(H₂, 纯度 ≥ 99.999%)、氮气(N₂, 纯度 ≥ 99.999%) 和氩气(Ar, 纯度 ≥ 99.999%) 购自林德气体有限公司.

1.2 催化剂制备

采用三聚氰胺热解法^[31-32]制备 *g*-C₃N₄. 称取 7.0 g 三聚氰胺放入坩埚中, 而后置于马弗炉内, 在 N₂ 气氛下以 10 °C/min 速率升温至 550 °C, 焙烧 4 h 后制备得到 *g*-C₃N₄. 本研究中所有的负载型金属催化剂均采

用过量浸渍法制备. 以 1% (质量分数) Ni/*g*-C₃N₄ 为例, 将 0.050 g Ni(NO₃)₂·6H₂O 溶解于水中, 与所需用量的 *g*-C₃N₄ 混合搅拌 12 h, 并在 80 °C 烘箱中干燥 8 h. 干燥后的样品放置到管式气氛炉中, 于流动 N₂ 气氛 (30 mL/min) 中以 2 °C/min 速率从室温升至 400 °C, 并在该温度下焙烧 4 h.

1.3 催化剂表征

X 射线粉末衍射 (XRD) 使用 Ultima IV 型多晶 XRD 仪 (日本理学 Rigaku 公司) 进行测试. 测试中以 Cu K α ($\lambda = 0.154\ 06\ \text{nm}$) 为辐射源, 管电压 40 kV, 管电流 30 mA, 功率 1.2 kW, 扫描范围 5°~70°, 扫描速度 10 (°)/min. 催化剂的透射电子显微镜 (TEM) 表征在 JEM-F200 型场发射 TEM (日本电子株式会社) 上进行, 工作电压 200 kV, 并通过 X 射线能谱仪 (EDS) 进行元素分布分析. 催化剂比表面积在 ASAP 2020 Plus 型全自动吸附仪 (美国 Micromeritics 仪器公司) 上通过 N₂ 物理吸附测定. 催化剂样品在 300 °C 下进行真空脱气处理 4 h 后, 在 -196 °C 下以 N₂ 作为吸附质进行物理吸附. 催化剂组分定量分析则是将样品在无机酸溶液 (硝酸和盐酸等) 中消解后, 通过 Agilent 7700S 电感耦合等离子体-质谱仪 (美国 Agilent Technologies 仪器公司) 进行检测. 催化剂的缺陷位通过紫外-可见 (UV-Vis) 漫反射光谱表征, 采用 Cary 100 UV-Vis 光谱仪 (美国 Agilent Technologies 仪器公司, 检测波长 200~800 nm) 检测, 而相应禁带宽度采用 Kubelka-Munk 函数法^[33] 计算.

1.4 催化性能评价

非热等离子体合成氨催化性能使用配备等离子体发生器 (CTP-2000K, 南京苏曼等离子体科技有限公司) 的常压固定床实验装置 (FD-2000, 湖南华思仪器有限公司) 进行评价 (图 1). 具体操作如下: 取 40~60 目的催化剂 200~400 mg 放入石英反应管中, 并通入 V(N₂):V(H₂) = 2:1 的混合气 (Ar 为平衡气). 采用介质阻挡放电方式产生等离子体 (35 kV, 0.7 mA), 其中钨丝内电极插入催化剂床层, 反应管外包裹铁丝网为外电极, 并使用示波器 (TBS 1000C, 美国泰克科技有限公司) 检测实际输出电压和功率 (15.1 kV, 17.5 W). 合成氨反应在常压下进行, 无额外热源. 反应温度通过热电偶进行测量, 而测温位置位于反应管催化剂床层的接地电极侧. 反应尾气通入含甲基红-溴甲酚绿指示剂的 0.02 mol/L 稀硫酸溶液, 根据指示剂变色时间和所加入硫酸含量来计算 NH₃ 生成速率^[34].

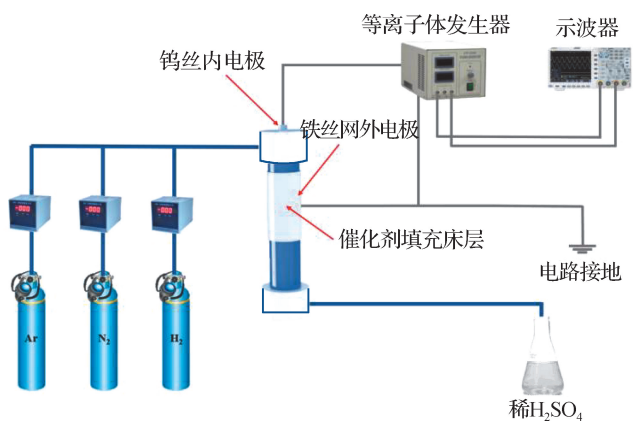


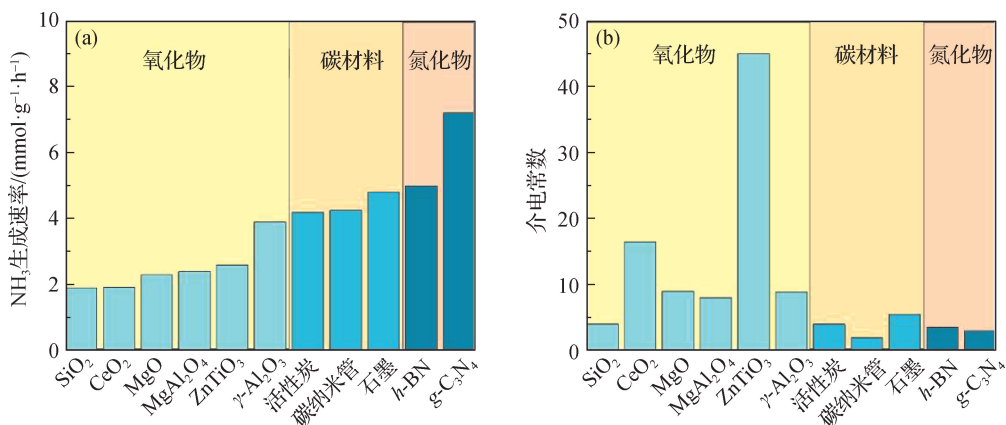
图 1 非热等离子体合成氨实验装置

Fig. 1 Experimental setup for non-thermal plasma-assisted ammonia synthesis

2 结果与讨论

2.1 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的非热等离子体合成氨催化性能

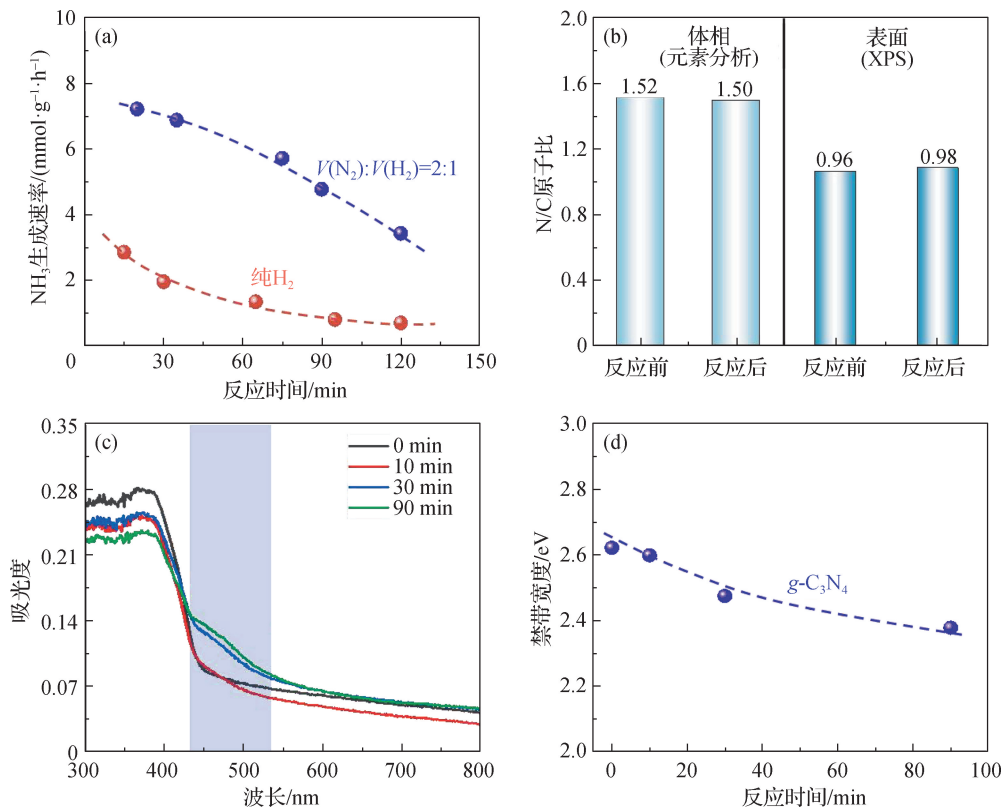
在非热等离子体驱动下, N_2 和 H_2 可在气相中分别解离产生 N 与 H 原子, 进而自发生成 NH_3 . 然而, N 与 H 原子的寿命短、浓度低, 导致合成氨效率受限, 通常需要引入催化剂来提升合成氨性能. 本研究首先在常压 [$V(\text{N}_2) : V(\text{H}_2) = 2 : 1$], 35 kV, 0.7 mA 条件下考察多种催化剂对非热等离子体合成氨反应活性的影响. 在所选非热等离子体条件下, 反应床层温度维持在 190 °C 左右(无额外热源), 不因填充材料而发生明显变化. 如图 2(a) 所示, 与常见的 SiO_2 、 CeO_2 、 MgO 、 MgAl_2O_4 、 ZnTiO_3 、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 等氧化物相比, 碳材料(活性炭、碳纳米管、石墨)和氮化物($h\text{-BN}$ 、 $g\text{-C}_3\text{N}_4$)能够更明显地提升 NH_3 生成速率, 且未产生任何副产物. 其中, 以 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 催化剂上获得的 NH_3 生成速率最高, 较 SiO_2 提升了近 3 倍[7.2 vs 1.9 mmol/(g · h)]. 值得注意的是, 这些催化剂对合成氨反应的促进效果与介电常数之间并无明显关联[图 2(b)], 暗示所观测到的 NH_3 生成速率的差异主要源于这些催化剂的本征催化性能, 而非对等离子体物理放电的影响.



(a) NH_3 生成速率; (b) 介电常数. 反应条件: 300 mg 催化剂, 35 kV, 0.7 mA, $V(\text{N}_2) : V(\text{H}_2) = 2 : 1$, 150 mL/min.

图 2 不同材料在非热等离子体合成氨反应中的催化性能

Fig. 2 Catalytic performance of different materials in non-thermal plasma-assisted ammonia synthesis



(a) 反应气氛对 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 催化活性和稳定性的影响; (b) 反应前后 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的体相和表面的 N/C 原子比; (c) 不同反应时间下 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的 UV-Vis 漫反射光谱; (d) $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的禁带宽度随反应时间的变化. 反应条件: 300 mg 催化剂, 35 kV, 0.7 mA, $V(\text{N}_2) : V(\text{H}_2) = 2 : 1$, 150 mL/min.

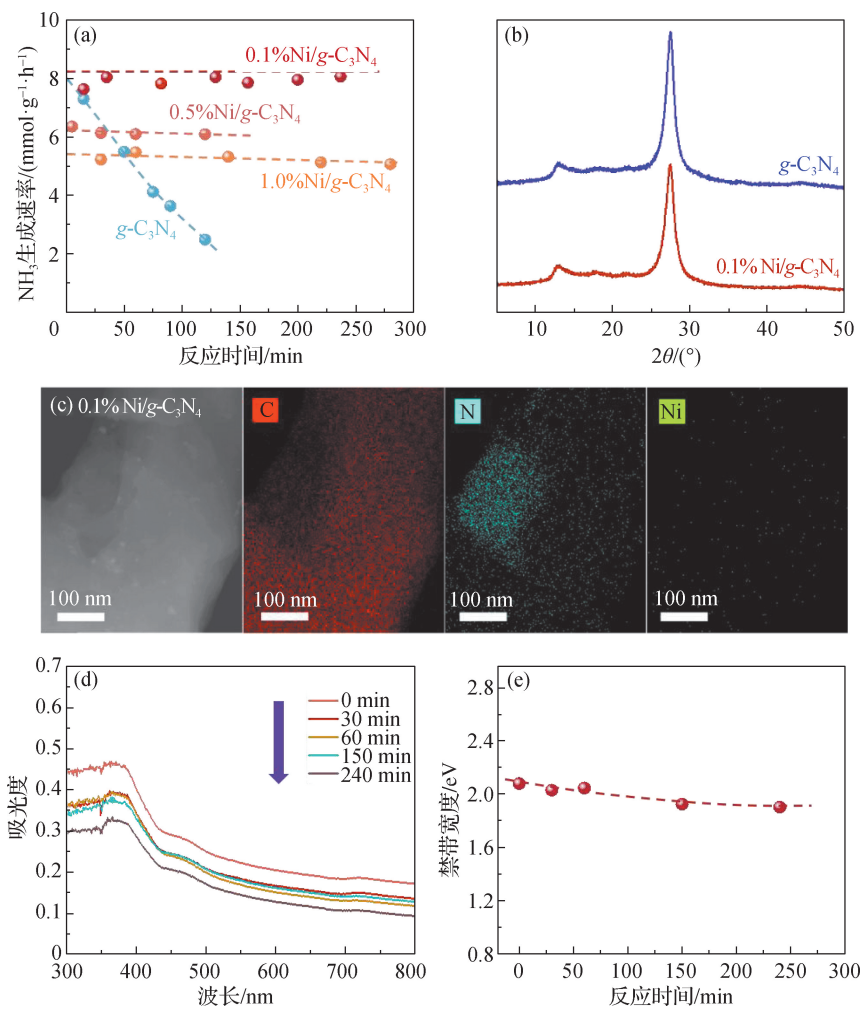
图 3 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 在非热等离子体合成氨反应中的催化性能及表征

Fig. 3 Catalytic performance and characterization of $g\text{-C}_3\text{N}_4$ in non-thermal plasma-assisted ammonia synthesis

原子比. 其中, XPS 探测催化剂表面的深度为 2~4 nm. 如图 3(b) 所示: 新鲜 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 催化剂的体相和表面的 N/C 原子比值分别为 1.52 和 0.96, 表明在 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 催化剂表面存在较多氮空位, 有利于捕获非热等离子体场中 N_2 解离产生的 N 原子用以合成 NH_3 ; 而反应前后对比显示, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 催化剂的体相和表面的 N/C 原子比值在合成氨反应过程中均未发生显著变化 ($\leq 2\%$). 由此推测, 在非热等离子体场中 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 骨架随氮/碳空位的产生而逐步分解, 进而使 NH_3 生成速率下降. UV-Vis 漫反射光谱表征结果进一步支持了该推测. 在 90 min 的合成氨反应中, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 催化剂在 430~520 nm 处的吸光度随反应进行而逐步增加 [图 3(c)], 对相应光谱计算得到的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 禁带宽度从 2.62 eV 下降至 2.38 eV [图 3(d)], 证实 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 催化剂在非热等离子体合成氨反应中会不断产生缺陷位^[35-36]. 由上可见, 增强 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 在非热等离子体场中的稳定性是提升催化性能的关键.

2.2 金属 Ni^{2+} 对 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 催化剂缺陷位的稳定作用

有研究表明, 负载 Ni^{2+} 可稳定高比表面积 $h\text{-BN}$ 的缺陷位, 从而提升 $h\text{-BN}$ 在高温下的抗烧结和氧化能力^[37]. 受该结果启发, 本研究引入 Ni^{2+} 来增强 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 在非热等离子体合成氨反应中的稳定性. 通过浸渍法将 0.1%~1.0% (质量分数, 下同) Ni^{2+} 分散于 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 上. 如图 4(a) 所示, 在非热等离子体合成氨反应条件下 [即 $V(\text{N}_2) : V(\text{H}_2) = 2 : 1$, 35 kV, 0.7 mA], 所有 $\text{Ni}/g\text{-C}_3\text{N}_4$ 催化剂上的 NH_3 生成速率均在 4 h 内基本保持稳定, 体现出添加 Ni^{2+} 对 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的稳定作用具有普适性. 同时注意到 $\text{Ni}/g\text{-C}_3\text{N}_4$ 催化剂的活性随 Ni 添加量升高而逐渐下降, 即 NH_3 生成速率从 7.8 $\text{mmol}/(\text{g} \cdot \text{h})$ (0.1% Ni) 降低至 5.3 $\text{mmol}/(\text{g} \cdot \text{h})$ (1.0% Ni). 推测这是由于过量金属 Ni^{2+} 覆盖 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的氮空位, 阻碍了合成氨反应的进行. 因此, 需要添加适量金属 Ni^{2+} 以兼顾 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 催化剂上氮空位的稳定



(a) Ni²⁺ 添加量对 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的催化活性和稳定性的影响; (b) 0.1% Ni/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的 XRD 谱图; (c) 0.1% Ni/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的 TEM 图及由 EDS 分析获得的元素分布; (d) 不同反应时间下 0.1% Ni/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的 UV-Vis 漫反射光谱图; (e) 0.1% Ni/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 禁带宽度随反应时间的变化。反应条件: 300 mg 催化剂, 35 kV, 0.7 mA, $V(\text{N}_2) : V(\text{H}_2) = 2 : 1$, 150 mL/min。

图 4 Ni/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 在非热等离子体合成氨反应中的催化性能及表征

Fig. 4 Catalytic performance and characterization of Ni/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ in non-thermal plasma-assisted ammonia synthesis

性与活性。在本研究中, 0.1% 为 Ni²⁺ 的最优添加量, 可在保持 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 催化剂活性的同时显著提升其稳定性。

XRD 表征显示, 0.1% Ni/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 催化剂中金属 Ni²⁺ 呈高度分散状态, 相较于纯 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 无新的衍射峰出现[图 4(b)]. TEM 表征结合 EDS 元素分布分析同样表明, 0.1% Ni/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 催化剂中无明显的 Ni 纳米粒子存在[图 4(c)]. 为了进一步证明金属 Ni²⁺ 的引入可以稳定 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的缺陷位, 对反应前后的 0.1% Ni/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 催化剂进行 UV-Vis 漫反射光谱测试。如图 4(d) 和(e)所示, 该催化剂在 430~520 nm 处的吸光度未随反应时间增加出现明显变化, 而其对应的禁带宽度在反应 4 h 中仅从 2.08 eV 下降至 1.91 eV, 降低了约

8%。由此可见, 利用高分散 Ni²⁺ 可显著提升 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 缺陷位在非热等离子体条件下的稳定性(图 5), 为实现 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 长周期稳定催化非热等离子体合成氨提供了一种有效策略。

2.3 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 上非热等离子体合成氨反应的催化机理

少量 Ni²⁺ 掺杂对 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 催化剂高稳定性的提升作用为研究后者的催化机理提供了便利。值得强调的是, 金属 Ni²⁺ 添加量与 Ni/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 催化剂活性的负相关性[图 4(a)]排除了在该催化剂中金属 Ni 作为催化活性位的贡献, 即 Ni/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的氮空位是催化非热等离子体合成氨的主要活性位。为突显 Ni/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 与传统金属催化剂在非热等离子体合成氨反应中的差异,

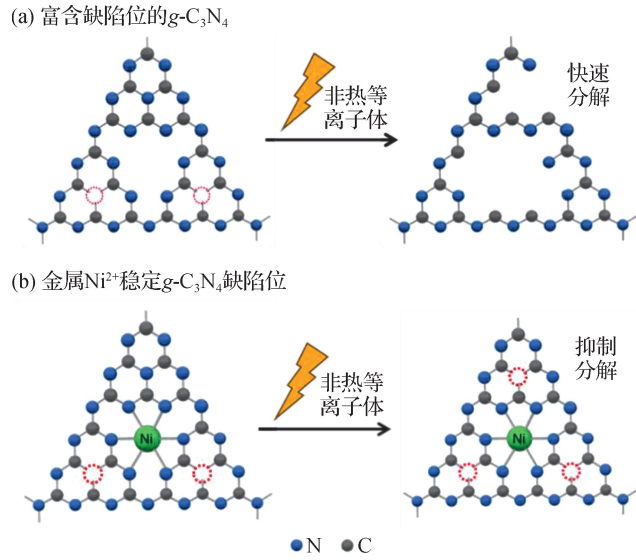


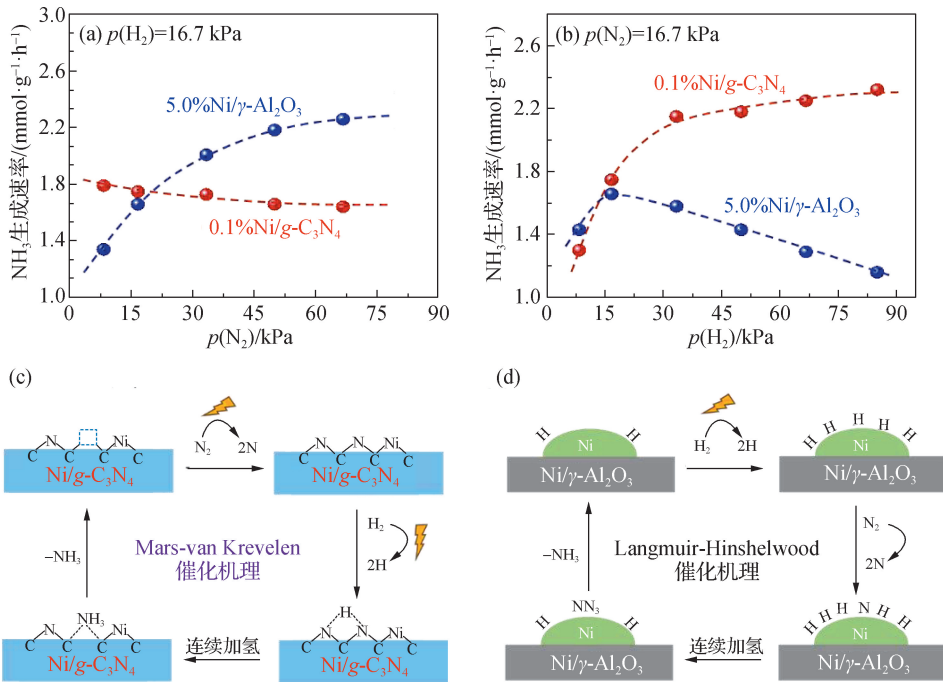
图 5 非热等离子体条件下缺陷位诱导 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 分解及 Ni^{2+} 稳定 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 缺陷位的可能机理

Fig. 5 Proposed mechanisms for the vacancy-induced decomposition of $g\text{-C}_3\text{N}_4$ and the stabilization of vacancies by Ni^{2+} under the condition of non-thermal plasma

通过浸渍法合成了 5.0%Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 参比催化剂. 对于 0.1%Ni/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 催化剂, 在 H_2 分压恒定条件下 [$p(\text{H}_2)=16.7\text{ kPa}$], NH_3 生成速率不随 N_2 分压发生

显著变化, 基本保持在 $1.65\text{ mmol}/(\text{g}\cdot\text{h})$, 呈准零级反应动力学特征[图 6(a)]; 而当 N_2 分压保持恒定时 [$p(\text{N}_2)=16.7\text{ kPa}$], NH_3 生成速率则随 H_2 分压增加而增大, 但其增长趋势在高 H_2 分压时逐渐变缓[图 6(b)]. 考虑到在非热等离子体合成氨反应中 NH_3 生成速率往往取决于 N 与 H 原子之间的碰撞概率, 推测 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 催化剂上的合成氨过程遵循以缺陷位为活性位的类 Mars-van Krevelen 机理, 即由 N_2 解离产生的 N 原子被 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 催化剂表面的氮空位捕获而形成骨架 N, 进而与弱吸附在邻位的 H 原子发生反应, 逐步加氢至 NH_3 [图 6(c)]. 其中, N 原子被氮空位捕获为快步骤, 而骨架 N 的表面加氢过程则为合成氨的速控步骤.

与 0.1%Ni/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 催化剂相比, N_2 和 H_2 在 5.0%Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上表现出截然不同的动力学规律. 在恒定 H_2 分压条件下 [$p(\text{H}_2)=16.7\text{ kPa}$], 5.0%Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上的 NH_3 生成速率随 N_2 分压增加而不断增大, 但其增长趋势随压力增加而变缓[图 6(a)]; 在恒定 N_2 分压条件下 [$p(\text{N}_2)=16.7\text{ kPa}$], 随 H_2 分压增加, NH_3 生成速率呈先增大后减小的变化趋势, 当 H_2 分压为 20 kPa 时 NH_3 生成速率达最大值[图 6(b)]. Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上的这些合成氨动力学规律符合传统热催化中的 Langmuir-Hinshelwood 机理,



(a) N_2 分压的动力学影响; (b) H_2 分压的动力学影响; (c) 0.1%Ni/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 表面催化的可能机理; (d) 5.0%Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表面催化的可能机理. 反应条件: 400 mg 催化剂, 35 kV, 0.7 mA, 60 mL/min.

图 6 0.1%Ni/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 5.0%Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上非热等离子体合成氨的动力学和反应机理
Fig. 6 Kinetics and reaction mechanism of non-thermal plasma-assisted ammonia synthesis on 0.1%Ni/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ and 5.0%Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts

即 H 与 N 原子共吸附在金属 Ni 表面,进而结合生成 NH_3 [图 6(d)]. 其中,高 H_2 分压下出现的氢中毒现象表明 H 原子较 N 原子在金属 Ni 表面具有更强的吸附能力,是反应条件下的主要吸附物种.

综上,在非热等离子体合成氨反应中,非金属 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 基催化剂具有与传统金属 Ni 基催化剂不同的催化作用机理. 前者利用表面氮空位来快速捕获气相中的 N 原子,进而与吸附在邻位的 H 原子生成 NH_3 ,不存在金属 Ni 催化剂上 N、H 原子之间显著的竞争吸附. 而对于金属 Ni 催化剂,H 原子较 N 原子在 Ni 表面具有更强的吸附能力,这使得高 H_2 分压不利于金属 Ni 催化合成氨反应. 考虑到合成氨反应中 N_2 与 H_2 的化学计量比为 1 : 3,基于类 Mars-van Krevelen 机理的非金属 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 基催化剂较传统金属催化剂在近化学计量比反应条件下具有明显优势.

3 结 论

本研究揭示 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 、 $h\text{-BN}$ 等氮化物较氧化物、碳材料在非热等离子体合成氨反应中表现出更为优异的催化性能. 该类催化材料利用表面氮空位为活性位,通过类 Mars-van Krevelen 机理实现非热等离子体中 N 原子的高效加氢转化,有别于传统金属基催化剂的 Langmuir-Hinshelwood 机理. 在常压条件下, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 催化剂可获高达 $7.2 \text{ mmol}/(\text{g} \cdot \text{h})$ 的 NH_3 生成速率. 此外,通过引入少量 Ni^{2+} 可有效稳定 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的氮空位,实现催化稳定性显著提升. 以上关于 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 基催化剂的研究将进一步设计和构筑高效的新型非热等离子体合成氨催化剂提供有益借鉴.

参考文献:

- [1] FOSTER S L, BAKOVIC S I P, DUDA R D, et al. Catalysts for nitrogen reduction to ammonia[J]. *Nat Catal*, 2018,1(7):490-500.
- [2] HOSEINI H. Dielectric barrier discharge plasma catalysis as an alternative approach for the synthesis of ammonia; a review[J]. *RSC Adv*, 2023,13(40):28211-28223.
- [3] WANG B W, NI M, JIAO K. Green ammonia as a fuel [J]. *Sci Bull*, 2022,67(15):1530-1534.
- [4] 崔元帅,周俊波,武禹桐,等. 绿氨的应用研究进展[J]. *应用化工*, 2022,51(11):3300-3303,3309.
- [5] ZAMFIRESCU C, DINCER I. Ammonia as a green fuel and hydrogen source for vehicular applications[J]. *Fuel Process Technol*, 2009,90(5):729-737.
- [6] TIAN F Y, LI J K, CHEN W Q, et al. Innovative progress of thermal ammonia synthesis under mild conditions[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2024,78:92-122.
- [7] TANABE Y, NISHIBAYASHI Y. Developing more sustainable processes for ammonia synthesis [J]. *Coord Chem Rev*, 2013,257(17/18):2551-2564.
- [8] ISHAQ H, CRAWFORD C. Review of ammonia production and utilization; enabling clean energy transition and net-zero climate targets[J]. *Energy Convers Manage*, 2024,300:117869.
- [9] GONG F, JING Y H, XIAO R. Plasma-assisted ammonia synthesis under mild conditions for hydrogen and electricity storage: mechanisms, pathways, and application prospects [J]. *Front Energy*, 2024,18(4):418-435.
- [10] PALMA V, CORTESE M, RENDA S, et al. A review about the recent advances in selected nonthermal plasma assisted solid-gas phase chemical processes[J]. *Nanomater*, 2020,10(8):1596.
- [11] RAY D, NEPAK D, JANAMPELLI S, et al. Dry reforming of methane in DBD plasma over Ni-based catalysts: influence of process conditions and support on performance and durability[J]. *Energy Technol*, 2019,7(4):1801008.
- [12] BOGAERTS A, NEYTS E C. Plasma technology: an emerging technology for energy storage[J]. *ACS Energy Lett*, 2018,3(4):1013-1027.
- [13] WINTER L R, CHEN J G. N_2 fixation by plasma-activated processes[J]. *Joule*, 2021,5(2):300-315.
- [14] GEORGE A, SHEN B X, CRAVEN M, et al. A review of non-thermal plasma technology; a novel solution for CO_2 conversion and utilization[J]. *Renewable Sustainable Energy Rev*, 2021,135:109702.
- [15] QU Z P, ZHOU R W, SUN J, et al. Plasma-assisted sustainable nitrogen-to-ammonia fixation: mixed-phase, synergistic processes and mechanisms[J]. *ChemSusChem*, 2024,17(6):e202300783.
- [16] MASLOVA V, NASTASE R, VERYASOV G, et al. Current status and challenges of plasma and plasma-catalysis for methane coupling: a review [J]. *Prog Energy and Combust Sci*, 2024,101:101096.
- [17] DE MEYER R, GORBANEV Y, CIOCARLAN R G, et al. Importance of plasma discharge characteristics in plasma catalysis: dry reforming of methane vs. ammonia synthesis[J]. *Chem Eng J*, 2024,488:150838.
- [18] BELKESSA N, ASSADI A A, BOUZAZA A, et al. A review of non-thermal plasma-catalysis: the mutual influence and sources of synergetic effect for boosting volatile organic compounds removal[J]. *Environ Res*, 2024,257:119333.

- [19] SUN H H, ZANG X Z, WANG H, et al. Efficient catalytic degradation of VOCs using Mn-based hydroxalate-like compounds coupled with non-thermal plasma[J]. *J Environ Chem Eng*, 2023, 11(6):111321.
- [20] LIU Y, WANG C W, XU X F, et al. Synergistic effect of Co-Ni bimetal on plasma catalytic ammonia synthesis[J]. *Plasma Chem Plasma Process*, 2022, 42(2):267-282.
- [21] LIU J, ZHU X B, HU X L, et al. Plasma-assisted ammonia synthesis in a packed-bed dielectric barrier discharge reactor: roles of dielectric constant and thermal conductivity of packing materials[J]. *Plasma Sci Technol*, 2022, 24(2):025503.
- [22] WANG Y L, CRAVEN M, YU X T, 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 Catal*, 2019, 9(12):10780-10793.
- [23] GORKY F, BEST A, JASINSKI J, et al. Plasma catalytic ammonia synthesis on Ni nanoparticles: the size effect [J]. *J Catal*, 2021, 393:369-380.
- [24] PATIL B S, CHERKASOV N, SRINATH N V, et al. The role of heterogeneous catalysts in the plasma-catalytic ammonia synthesis[J]. *Catal Today*, 2021, 362:2-10.
- [25] PENG P, LI Y, CHENG Y L, et al. Atmospheric pressure ammonia synthesis using non-thermal plasma assisted catalysis [J]. *Plasma Chem Plasma Process*, 2016, 36(5):1201-1210.
- [26] ZHANG Y X, NIU J Q, CHEN S W, et al. Ammonia synthesis by nonthermal plasma catalysis: a review on recent research progress[J]. *J Phys D: Appl Phys*, 2024, 57(32):323001.
- [27] WANG Y L, YANG W J, XU S S, et al. Shielding protection by mesoporous catalysts for improving plasma-catalytic ambient ammonia synthesis[J]. *J Am Chem Soc*, 2022, 144(27):12020-12031.
- [28] LIU J, ZHU X B, JIANG S S, et al. Plasma-catalytic synthesis of ammonia over Ru/BaTiO₃-based bimetallic catalysts: synergistic effect from dual-metal active sites [J]. *Fuel Process Technol*, 2023, 250:107851.
- [29] LI K L, CHEN S, WANG H F, et al. Plasma-assisted ammonia synthesis over Ni/LaOF: dual active centers consisting of oxygen vacancies and Ni[J]. *Appl Catal A: Gen*, 2023, 650:118983.
- [30] YE T N, PARK S W, LU Y F, et al. Vacancy-enabled N₂ activation for ammonia synthesis on an Ni-loaded catalyst[J]. *Nature*, 2020, 583(7816):391-395.
- [31] WANG A W, WANG C D, FU L, et al. Recent advances of graphitic carbon nitride-based structures and applications in catalyst, sensing, imaging, and LEDs[J]. *Nano-Micro Lett*, 2017, 9(4):47.
- [32] 王伟康. 氮化碳及金属氧化物光催化剂的制备及其合成氨性能研究[D]. 合肥:中国科学技术大学, 2020.
- [33] JAMIL H, DILDAR I M, ILYAS U, et al. Microstructural and optical study of polycrystalline manganese oxide films using Kubelka-Munk function[J]. *Thin Solid Films*, 2021, 732:138796.
- [34] COLEMAN W F. Molecular models of acid-base indicators: acid fuchsin, alizarin yellow, bromocresol green, indigo carmine, methyl violet 2B, and neutral red[J]. *J Chem Educ*, 2009, 86(7):880.
- [35] ZHAO D M, DONG C L, WANG B, et al. Synergy of dopants and defects in graphitic carbon nitride with exceptionally modulated band structures for efficient photocatalytic oxygen evolution[J]. *Adv Mater*, 2019, 31(43):1903545.
- [36] GU W J, LU D Z, KONDAMAREDDY K K, et al. Efficient photocatalytic decomposition of NO and mechanism insight enabled by NaBH₄-reduced N_(ligancy-3)-vacancy-rich-graphitic carbon nitride [J]. *Mater Today Phys*, 2024, 46:101487.
- [37] TIAN J S, GUAN J, XU M L, et al. Repairing vacancy defects for stabilization of high surface area hexagonal boron nitride under harsh conditions[J]. *Chem Eng J*, 2023, 475:146015.

(责任编辑:曾礼娜)