



介质阻挡放电等离子体协同 MgO 氨合成生成特性与机理研究

刘莹, 程佳乐, 陶悦, 邢云贺, 彭佳俊, 章旭明

(浙江理工大学机械工程学院, 杭州 310018)

摘要: 为解决介质阻挡放电等离子体催化氨合成效率低下问题, 采用焙烧法对 MgO 表面反应位点进行调控, 制备出具有高活性的 MgO 催化剂; 通过 XRD、XPS、BET、CO₂-TPD 技术对 MgO 理化性质进行表征, 评估等离子体放电特性和催化氨合成性能, 并结合光学发射光谱和原位漫反射红外光谱阐释介质阻挡放电等离子体催化氨合成的机理。结果表明: 填充 MgO 提升氨合成性能, 主要归因于放电特性的改变: 填充 MgO 可增强 E/N 值, 进而提升电子能量, 有利于氮气和氢气碰撞解离; MgO 催化氨合成性能受焙烧温度影响, 主要归因于反应位点的改变: 改变焙烧温度会引起表面吸附氧、碱性位点、比表面积变化, 从而显著影响催化性能; 500 °C 焙烧 MgO 样品 (MgO-500) 催化性能最佳, 氨气产量为 7143 ppm, 能量效率为 0.65 g/(kW·h)。MgO-500 表面吸附氧减少、碱性位点最多、比表面积最大, 有利于碰撞解离的物种在其表面吸附, 进而促进 E-R 和 L-H 反应, 从而提升氨合成性能。该研究可为设计和开发高性能的氨合成催化剂提供理论依据和技术支持。

关键词: 低温等离子体; 介质阻挡放电; 协同作用; 氨合成; 催化特性; 反应机理

中图分类号: TQ113.2

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851 (2026) 03-0134-09

引文格式: 刘莹, 程佳乐, 陶悦, 等. 介质阻挡放电等离子体协同 MgO 氨合成生成特性与机理研究[J]. 浙江理工大学学报(自然科学), 2026, 55(2): 134-142.

Reference Format: LIU Ying, CHENG Jiale, TAO Yue, et al. Research on the characteristics and mechanism of plasma assisted MgO ammonia synthesis by dielectric barrier discharge[J]. Journal of Zhejiang Sci-Tech University, 2026, 55(2): 134-142.

Research on the characteristics and mechanism of plasma assisted MgO ammonia synthesis by dielectric barrier discharge

LIU Ying, CHENG Jiale, TAO Yue, XING Yunhe, PENG Jiajun, ZHANG Xuming

(School of Mechanical Engineering, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: To address the issue of low efficiency in ammonia synthesis through dielectric barrier discharge plasma, this study used the calcination method to modify the reaction sites on the surface of MgO, resulting in the preparation of a highly active MgO catalyst. The physical and chemical properties of MgO were characterized using XRD, XPS, BET, and CO₂-TPD. The plasma discharge characteristics and catalytic ammonia synthesis performance were evaluated, and the mechanism of dielectric barrier discharge plasma-catalytic ammonia synthesis was elucidated by combining optical emission spectroscopy and in situ diffuse reflectance infrared spectroscopy. The results showed that filling MgO could significantly improve the ammonia synthesis performance, mainly due to changes in discharge characteristics: filling MgO could enhance the E/N value, and further increase electron energy, which is conducive to the collision and dissociation of nitrogen and hydrogen. Meanwhile, the catalytic ammonia synthesis performance of MgO was affected by the calcination temperature, mainly due to changes in reaction sites: the change in

收稿日期: 2025-03-27 网络出版日期: 2025-06-03

基金项目: 国家自然科学基金项目(12375253)

作者简介: 刘莹(2000—), 女, 石家庄人, 硕士研究生, 主要研究低温等离子体协同催化氨合成研究。

通信作者: 章旭明, E-mail: Xuming.Zhang@zstu.edu.cn

calcination temperature could cause changes in surface-adsorbed oxygen, alkaline sites, and specific surface area, thereby significantly affecting catalytic performance. Specifically, the MgO sample (MgO-500) calcined at 500 °C showed the best catalytic performance, with an ammonia production of 7,143 ppm and an energy efficiency of 0.65 g/(kW·h). The surface of MgO-500 exhibited reduced oxygen adsorption, the highest number of alkaline sites, and the largest specific surface area, which facilitated the adsorption of collision dissociation species on its surface, thereby promoting E-R and L-H reactions and improving ammonia synthesis performance. The research results provide a theoretical foundation and technical support for the design and development of high-performance ammonia synthesis catalysts.

Key words: low-temperature plasma; dielectric barrier discharge; synergy; ammonia synthesis; catalytic characteristics; reaction mechanism

0 引言

氨是工业和农业领域中重要的化学原料,2024 年全球氨年产量约为 2.5 亿 t^[1-2]。目前工业上常用的氨气生产工艺为 Haber-Bosch 工艺,该工艺以氮气和氢气为原料,在 650~750 K 的高温以及 150~200 bar(1 bar=100 kPa)的高压条件下进行氨合成^[3-4]。Haber-Bosch 工艺存在高能耗、高排放问题,能源消耗占全球能源供应总量的 1%~2%,导致的二氧化碳排放量占全球总排放量 2%^[5-6]。在碳达峰、碳中和背景下,温和条件下的氨合成方法受到学术界的广泛关注^[7-10]。在众多氨合成技术中,介质阻挡放电等离子体技术具有低能耗、低排放的优势,成为氨合成领域的研究热点之一^[11-13]。

介质阻挡放电等离子体与催化剂的结合能够进一步提升氨合成的效率^[14-15]。在众多催化剂中,氧化镁(MgO)催化剂因其丰富的反应位点和稳定的化学性能,在氨合成领域受到越来越多的关注^[16-17]。Hu 等^[15]采用 Ru/MgO 协同介质阻挡放电进行氨合成,产气速率是单独介质阻挡放电的 1.6 倍。Lee 等^[18]在 Ru-Ba/MgO 催化剂中增加 MgO 含量,有利于降低表观活化能,促进氨合成反应。Liu 等^[19]发现 Ru/Cs-MgO 催化剂表面碱性位点的增加有利于氮解离和氨的形成,进而提升氨气生成速率。MgO 催化剂在氨合成领域的应用研究多集中于 MgO 负载贵金属催化剂设计,鲜有报道通过调控 MgO 催化剂的表面反应位点提升氨合成性能,降低氨合成成本。

为解决介质阻挡放电等离子体催化氨合成效率低的问题,本文采用焙烧法对 MgO 表面进行改性,制备高活性的 MgO 催化剂以提升氨合成效率;通过 XRD、XPS、BET 和 CO₂-TPD 技术分析 MgO 的物理化学特性,借助介质阻挡放电等离子体装置评估放电特性与催化性能,并结合光学发

射光谱和原位漫反射红外光谱技术探究催化反应机理,旨在为提高氨合成效率提供有效策略和技术支持。

1 实验部分

1.1 实验材料

氧化镁(MgO)购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司,分析纯,未进行二次纯化处理。

1.2 MgO 材料处理

将 2 g MgO 置于刚玉坩埚内,以 10 °C/min 的升温速率分别加热至 300、500 °C 和 700 °C 的目标温度;到达各设定温度后,恒温保持 6 h。根据不同的热处理条件,将 0、300、500 °C 和 700 °C 下焙烧后的 MgO 样品,依次命名为 MgO-0、MgO-300、MgO-500、MgO-700。

1.3 实验装置

采用介质阻挡放电等离子体装置作为氨合成性能评价实验装置,如图 1 所示。高压电极采用直径为 6 mm 不锈钢棒,并置于石英管中心位置;电介质选用内径为 8.6 mm 的石英管并放置在管式炉(T1000-D200,扬州正棠电气有限公司)中央;低压电极为缠绕于石英管外侧 50 mm 的不锈钢网,频率为 5 kHz 的交流电源为反应器提供电能;示波器(TDS2024C,美国泰克科技有限公司)配备 2 个电压探针(TCP0030 P6015A,美国泰克科技有限公司),用于测量放电电压并确定放电功率;质量流量计 SEC-4400M,日本厚礼博精密仪器有限公司)用于控制 N₂、H₂ 气体流量,反应气出口气体通入含有稀硫酸的集气瓶中,由 pH 计(PHSJ-5T,上海仪电有限公司)对溶液 pH 值进行检测,计算氨气产量。采用配备有光导纤维的光学发射光谱仪(KYMER-193I-A,英国安道尔科技有限公司)监测中间产物,实验中使用 600 gr/mm 的光栅,曝光时间设置为 5 s。

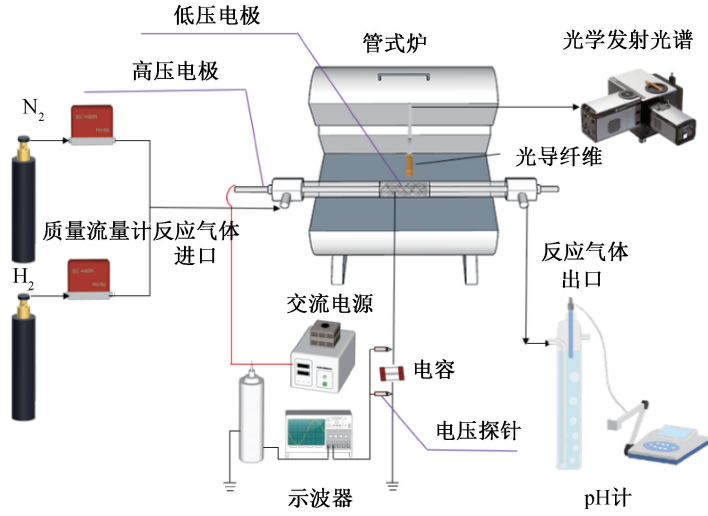


图 1 氨合成性能评价装置示意图

1.4 催化剂表征方法

采用 X 射线衍射仪 (Ultima IV, 日本理学电机仪器有限公司) 测定晶体结构, 设置工作电压为 40 kV, 工作电流为 30 mA。

采用 X 射线光电子能谱 (K-Alpha, 美国赛默飞世尔科技公司) 测定表面含氧产物, 使用 Al K_α 发射源, 设置能量为 1486.7 eV, 通过 284.8 eV 的石墨碳校准。

采用比表面积分析 (Micromeritics 3Flex, 美国麦克默瑞提克仪器有限公司) 测定比表面积, 测量之前设置温度为 100 °C 脱气 3 h, 测试温度为 -196 °C。

采用化学吸附分析仪 (PCA-1200, 北京彼奥德电子技术有限公司) 测定碱性位点, 预处理条件为 150 °C 下 30 mL/min 氨气处理 1 h。吸附条件为常温下 10 mL/min 的 CO₂ 吸附 120 min。吹扫条件为室温下 30 mL/min 氨气吹扫 1 h。升温条件为 30 mL/min 氨气, 10 °C/min 的升温速率升温至 800 °C。

采用原位漫反射红外光谱 (FT/IR-4700, 日本分光株式会社) 测定中间产物, 预处理条件为 100 mL/min 氨气吹扫 30 min, 实验条件为在 60 mL/min 的反应气体条件下激发等离子体射流, 曝光时间为 5 s。

1.5 数据处理方法

折合场强 E/N 通过式(1)—(3)计算:

$$C_g = \frac{C_d C_{tot}}{(C_d - C_{tot})} \quad (1)$$

$$U_b = \frac{U_{on} C_d}{(C_d + C_g)} \quad (2)$$

$$E/N \approx \frac{U_b}{dN} \quad (3)$$

其中: U_{on} 为起始电晕电压, kV; C_d 为介质阻挡层的有效电容, pF; C_{tot} 为系统有效电容, pF; C_g 为气体混合物的气隙电容, pF; U_b 为击穿电压, kV; d 为放电间隙, mm; N 为气体分子密度, mol/m³。

能量密度 E_d (kJ/L) 通过式(4)计算:

$$E_d = \frac{60 \times P}{F} \quad (4)$$

其中: P 为放电功率, W; F 为气体流量, mL/min。

NH₃ 浓度 C_{NH_3} 通过式(5)计算:

$$C_{NH_3} = \frac{C_{H^+} \times V \times 22.4 \times 10^6}{T \times F} \quad (5)$$

其中: C_{H^+} 为 H⁺ 浓度, ppm; V 为稀硫酸体积, mL; T 为反应时间, s。

能量效率 E_{energy} (g/(kW·h)) 通过式(6)计算:

$$E_{energy} = \frac{C_{NH_3} \times F}{P} \quad (6)$$

其中: C_{NH_3} 为氨气产量, ppm。

2 结果与分析

2.1 放电特性分析

催化剂填充可能会影响等离子体放电特性, 从而影响氨气生成特性。在 $P = 5$ W 的条件下测定 Lissajous 图并计算 E/N 值, 结果如图 2 所示。图 2 (a) 显示, 等离子体和填充不同焙烧温度的 MgO 的 Lissajous 图均呈现出典型的平行四边形特征, 水平和垂直侧的斜率存在明显差异, 填充催化剂后平行四边形的斜率平缓, 说明石英介质的系统有效电容和介质阻挡层的有效电容降低^[20-21]。基于介质阻挡放电等

离子体计算模型从 Lissajous 图中计算得出 E/N 值 (见图 2(b)),在等离子体条件下 E/N 值为 87 Td,当

填充 MgO 催化剂后 E/N 值升高至 109 Td,说明了催化剂的填充能够有效提高 E/N 值。

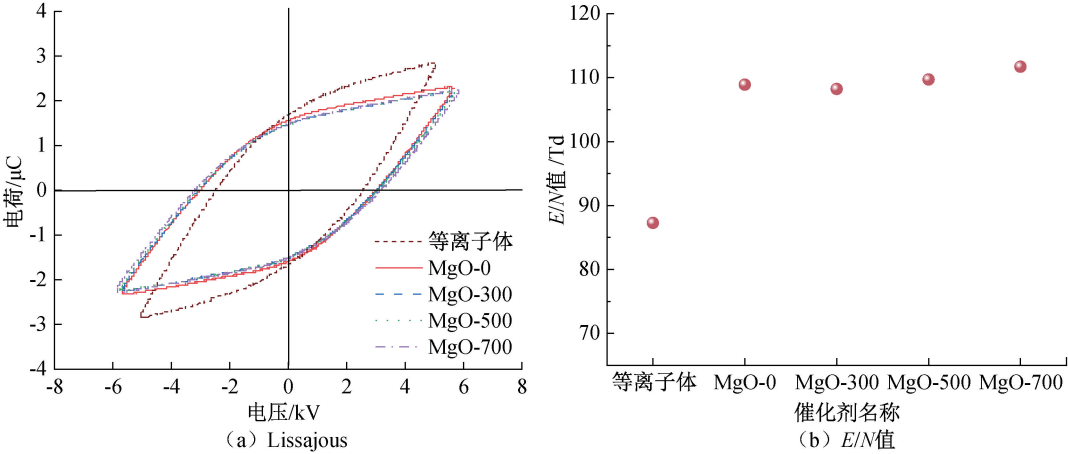


图 2 介质阻挡放电等离子体 Lissajous 曲线和 E/N 分布图

2.2 催化剂表征与分析

MgO-0、MgO-300、MgO-500、MgO-700 的 XRD 谱图如图 3 所示。由图 3 可知:4 种样品均在 36.7° 、 42.8° 、 62.2° 、 74.6° 和 78.5° 处呈现出特征衍射峰,分别对应于立方相 MgO 的 (111)、(200)、(220)、(311) 和 (222) 晶面; MgO-0、MgO-300、MgO-500、MgO-700 的 XRD 特征衍射峰不存在明显区别,这表明在不同焙烧温度下 MgO 晶体结构并未被破坏。

MgO-0、MgO-300、MgO-500、MgO-700 的比表面积与孔隙数据如表 1 所示。由表 1 可知:不同焙烧温度对 MgO 催化剂的比表面积有显著影响,4 种样品比表面积分布范围为 $10.52\sim 21.10\text{ m}^2/\text{g}$, MgO-500 的比表面积最大,达到 $21.10\text{ m}^2/\text{g}$;比表面积增大表明单位质量或体积催化剂表面活性位点增多,有利于反应中间产物吸附^[22];MgO-500 单点总孔容积为 0.04 mL/g ,单点平均孔半径为 79.08 nm 。

表 1 MgO-0、MgO-300、MgO-500、MgO-700 的 BET 分析

样品名称	比表面积/ ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	单点总孔容积/ ($\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$)	单点平均孔 半径/nm
MgO-0	10.52	0.02	91.35
MgO-300	14.92	0.03	84.32
MgO-500	21.10	0.04	79.08
MgO-700	13.36	0.03	88.23

MgO-0、MgO-300、MgO-500、MgO-700 的 CO_2 -TPD 曲线如图 5 所示。由图 5 可知:4 种样品在 $0\sim 200$ 、 $200\sim 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $300\sim 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围的可见峰表明其表面存在弱、中和强碱性活性位点。随着焙烧温度的升高, CO_2 脱附峰的位置和强度发生明显变化,在 MgO-0 样品中,脱附峰主要集中在较低温度区域,如 83 、 $258\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $289\text{ }^{\circ}\text{C}$,表明 MgO-0 表面存在弱、中碱性位点;当焙烧温度升至 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,脱附峰温度升高、峰形变得尖锐,如 101 、 247 、 $291\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $355\text{ }^{\circ}\text{C}$,表明 MgO-300 表面存在弱、中和强碱性位点;当焙烧温度增加至 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,在 193 、 $231\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $321\text{ }^{\circ}\text{C}$ 处出现脱附峰,表明 MgO-500 表面存在中和强碱性位点。相比之下,MgO-700 的 CO_2 -TPD 图谱仅在 $200\sim 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内可见峰谱,表明 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 焙烧的样品表面仅存在中碱性活性位点。

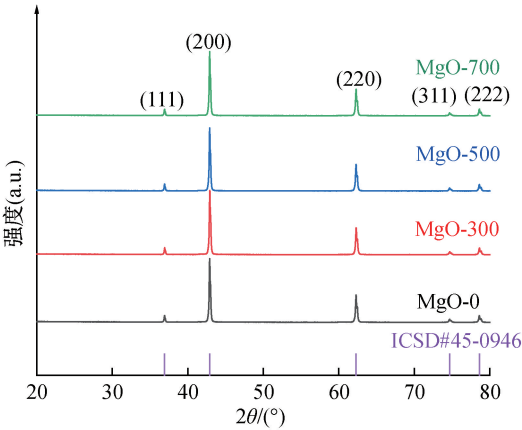


图 3 MgO-0、MgO-300、MgO-500、MgO-700 的 XRD 曲线

MgO-0、MgO-300、MgO-500、MgO-700 在 $\text{O } 1\text{s}$ 区域的 XPS 谱图及其相应的拟合曲线如图 4 所示。由图 4 可知:4 种样品均在结合能为 529.0 eV 和 531.6 eV 处拟合为 2 个峰,分别归因于 MgO 的晶格氧($\text{O}_\text{L}\text{-Mg}$)和表面吸附氧(O_s);随着焙烧温度的升高, $\text{O}_\text{L}\text{-Mg}$ 的含量增加, O_s 含量降低,其中 O_s 降低可能源于其表面羟基脱除,在氨合成过程中表面羟基可能与氨反应过程生成的中间产物形成竞争吸附而影响反应效率^[3]。

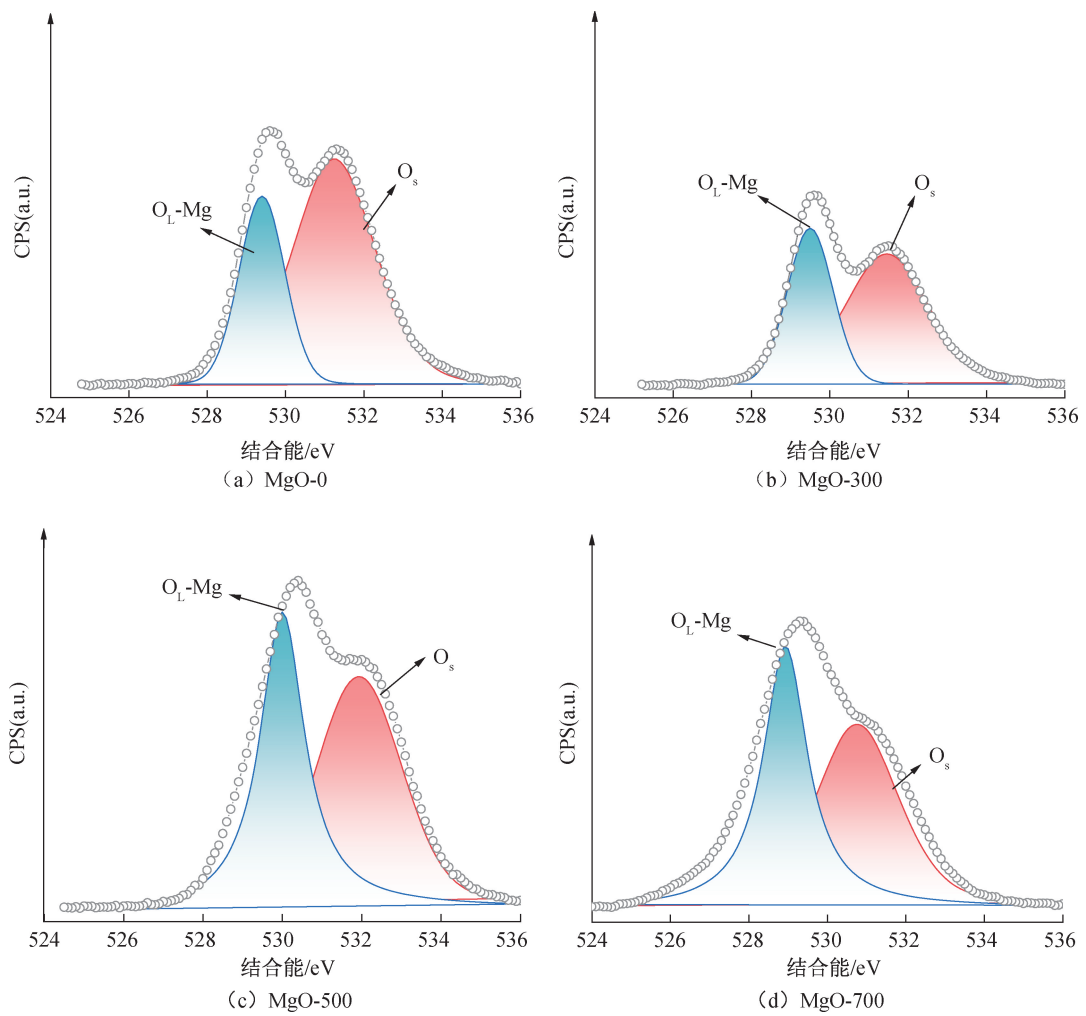


图 4 MgO 催化剂 O 1s 区域的 XPS 曲线

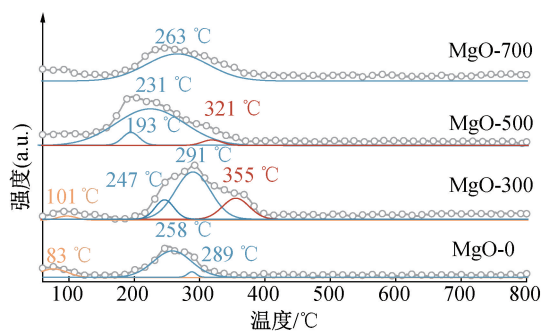


图 5 MgO-0、MgO-300、MgO-500、MgO-700 的 CO₂-TPD 曲线

通过对 CO₂-TPD 曲线进行积分计算以量化不同类型的碱性活性位点数如表 2 所示。由表 2 可知:随着焙烧温度的升高,MgO 的碱性位点总数呈现出先增加后减少的趋势。当焙烧温度达到 500 °C 时(MgO-500),其表面碱性位点总数达到最高值,数量为 23302,这说明焙烧温度对 MgO 表面碱性活性位点的数量有显著影响。

表 2 不同焙烧温度下的 MgO 碱性活性位点数

样品名称	弱碱性 位点数	中碱性 位点数	强碱性 位点数	碱性位点 总数
	(<200 °C)	(200~300 °C)	(300~500 °C)	
MgO-0	1914	8509	0	10423
MgO-300	651	18143	2950	21744
MgO-500	0	22413	889	23302
MgO-700	0	13776	0	13776

2.3 介质阻挡放电催化氨合成性能分析

在 $P=30\text{ W}$ 、 $F=60\text{ mL/min}$ 、 N_2 和 H_2 气体流量比为 1/3 的条件下测定不同氨合成方式的氨气产量和能量效率,结果如图 6 所示。图 6(a)表明:不同氨合成方式下的氨气生成性能,包括热催化、单独等离子体以及等离子体催化,热催化温度设定为 300 °C,而仅等离子体和等离子体催化反应在室温条件下进行;热催化条件下,MgO-0 催化剂上氨合成产量仅为 176 ppm,能量效率为 0.01 g/(kW·h);在室温条件下,等离子体也很容易诱导氨合成反应发生,氨气产量为 2756 ppm,能量效率为 0.25 g/(kW·h);

当填充 MgO-0 催化剂后,氨气产量进一步提升至 4732 ppm,能量效率也提高至 0.43 g/(kW·h),这表明了等离子体协同催化能够显著增强氨合成反应。MgO-0、MgO-300、MgO-500、MgO-700 在氨合成反应中的性能比较如图 6(b)所示,MgO-0 氨气产量 4732 ppm,能量效率 0.43 g/(kW·h);MgO-300

显著提升至 5639 ppm,能量效率提高到 0.51 g/(kW·h);MgO-500 氨气产量达到 7143 ppm,能量效率 0.65 g/(kW·h);MgO-700 氨气产量下降至 5268 ppm,能量效率降至 0.47 g/(kW·h),表明焙烧处理能有效改善 MgO 催化剂的氨合成性能,且 500 ℃ 时催化剂性能最佳。

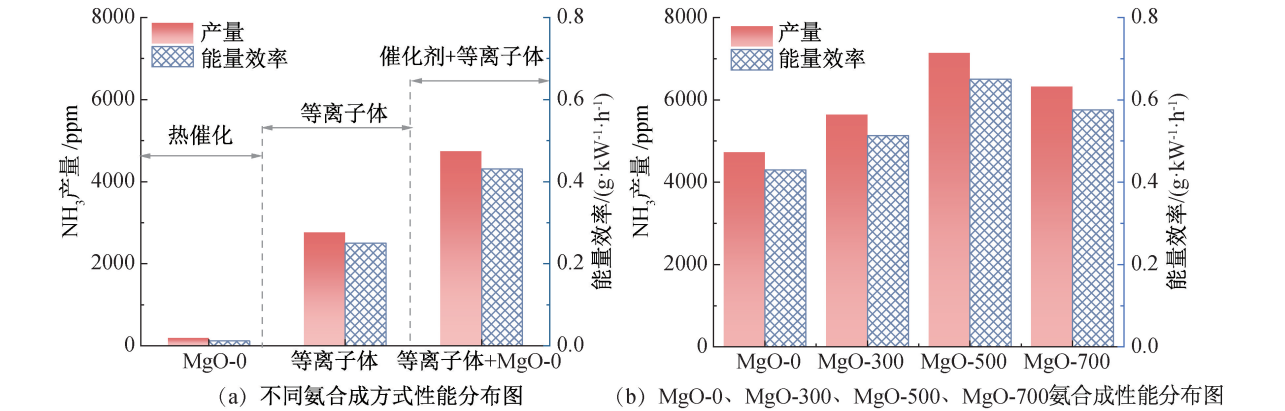


图 6 氨合成性能分布图

等离子体催化氨合成性能受放电特性的影响,本文测定了不同能量密度下氨气生成特性的影响,结果如图 7 所示。由图 7(a)可知:随着能量密度从 5 kJ/L 增加到 30 kJ/L,所有焙烧温度处理的 MgO 催化剂的氨产量均增加,在 30 kJ/L 时 MgO-0、MgO-300、MgO-500、MgO-700 的氨气产量分别为

4624、5430、7143 ppm 和 5574 ppm。不同焙烧温度下 MgO 催化剂的能量效率随能量密度的变化如图 7(b)所示,能量效率与氨产量的趋势不同,能量效率整体呈下降趋势,30 kJ/L 时 MgO-0、MgO-300、MgO-500、MgO-700 的能量效率分别为 0.42、0.49、0.65 g/(kW·h)和 0.50 g/(kW·h)。

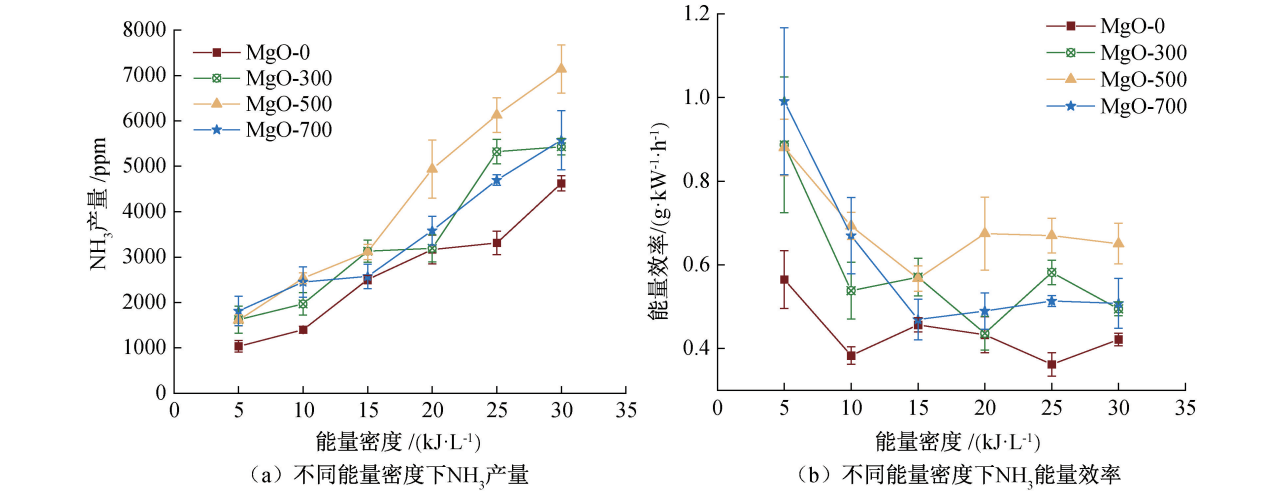


图 7 能量密度对不同催化剂氨气生成影响曲线图

2.4 介质阻挡放电催化氨合成反应机理分析

通过光发射光谱对氨合成反应中间物种进行监测,结果如图 8 所示。由图 8 可知:激发态 N₂ 的特征谱线对应的 N₂^{*} [C₃ Π_u⁺ → B₃ Π_g⁺] 跃迁出现在 315、337 nm 和 357 nm 处;在 391 nm 处观察到 N₂⁺ [B₂ Σ_u⁺ → X₂ Σ_g⁺] 的特征峰,中间

产物 NH 的特征吸收峰出现在 336 nm 处, H_α Balmer 原子线出现在 656 nm 处,这表明介质阻挡放电等离子催化氨合成反应过程中产生了 NH、N₂^{*}、N₂⁺ 和 H_α。

采用漫反射傅里叶变换红外光谱技术对催化剂表面吸附的中间物种进行鉴定,结果如图 9 所示,等

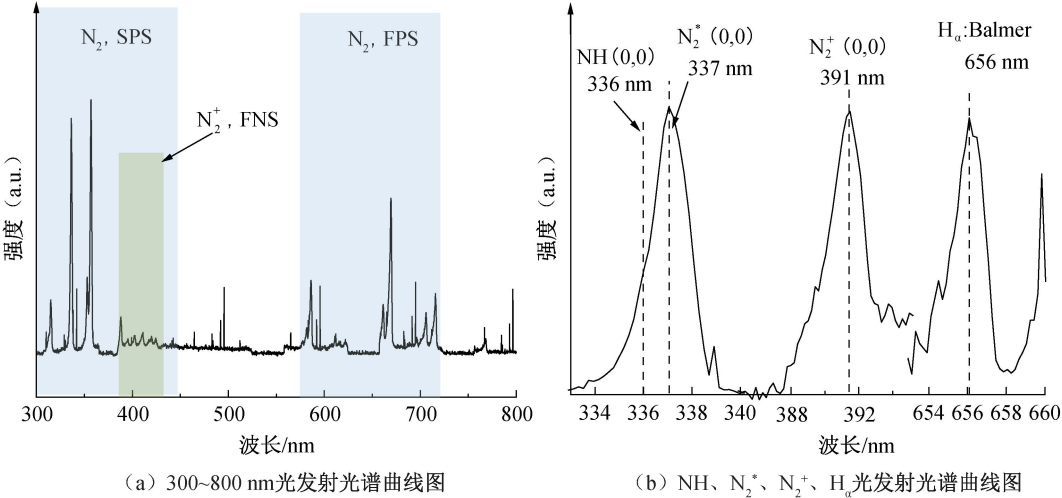


图 8 介质阻挡放电等离子体催化氨合成光发射光谱曲线图

离子体催化表面吸附物种的红外光谱带信息如表 3 所示。由图 9 可知：MgO 表面存在形成配位的 NH_3 ，其特征吸收峰为 $\delta_s(\text{NH}_3)$ 1224 cm^{-1} 、 $\delta_{\text{as}}(\text{NH}_3)$ 或 $\delta_{\text{as}}(\text{NH}_4^+)$ 1525 cm^{-1} 、 $\delta_{\text{as}}(\text{NH}_3)$ 1604 cm^{-1} 、 $\nu_s(\text{NH}_3)$ 3240 cm^{-1} 、 $\nu_{\text{as}}(\text{NH}_3)$ 3393 cm^{-1} ； 1099 、 1403 cm^{-1} 和 1447 cm^{-1} 处的峰代表 NH ， NH 是氨合成在催化剂表面反应的关键中间体之一^[23]，与 MgO-0 、 MgO-300 、 MgO-700 相比， MgO-500 中 1403 cm^{-1} 处的峰值更高，说明生成的 NH 产物增加。

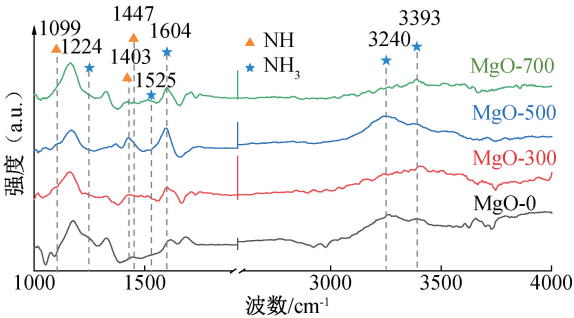
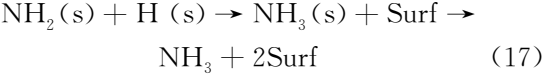
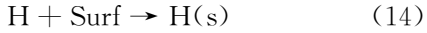
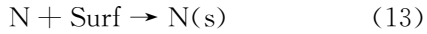
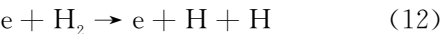
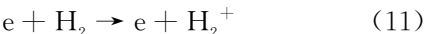
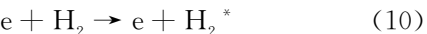
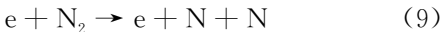
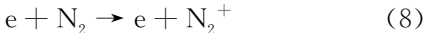
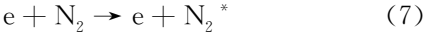


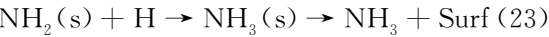
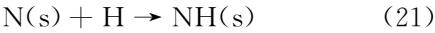
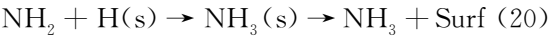
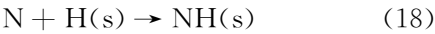
图 9 MgO-0、MgO-300、MgO-500、MgO-700 的漫反射傅里叶变换红外光谱曲线图

表 3 等离子体催化表面吸附物种的红外光谱带信息

表面物种	波数/ cm^{-1}	归属物种	文献中波数/ cm^{-1}
NH_3 或 $^*\text{NH}_4^+$	3393	$\nu_{\text{as}}(\text{NH}_3)$	3272, 3340, 3393 ^[2]
	3240	$\nu_s(\text{NH}_3)$	3250 ^[2]
	1604	$\delta_{\text{as}}(\text{NH}_3)$	1624 ^[2]
	1525	$\delta_{\text{as}}(\text{NH}_3)$ 或 $\delta_{\text{as}}(\text{NH}_4^+)$	1593, 1550 ^[2]
	1224	$\delta_s(\text{NH}_3)$	1120~1250 ^[23]
NH	1099, 1403, 1447	NH	1099, 1400~1450, 1445 ^[23]

介质阻挡放电催化氨合成涉及以下步骤：室温下电子与 N_2 、 H_2 发生碰撞解离，生成 N_2^* 、 N_2^+ 、 N 原子及 H_2^* 、 H_2^+ 、 H 原子，如式(7)–(12)所示。 N 、 H 原子吸附在催化剂表面形成 $\text{N}(\text{s})$ 和 $\text{H}(\text{s})$ ，如式(13)–(14)所示。吸附在催化剂表面的物种发生 L-H 反应与 E-R 反应。L-H 反应中 $\text{N}(\text{s})$ 和 $\text{H}(\text{s})$ 生成 $\text{NH}(\text{s})$ ， $\text{NH}(\text{s})$ 再与 $\text{H}(\text{s})$ 反应生成 $\text{NH}_2(\text{s})$ ， $\text{NH}_2(\text{s})$ 与 $\text{H}(\text{s})$ 反应生成 $\text{NH}_3(\text{s})$ ，如式(15)–(17)所示。E-R 反应中吸附态的 $\text{N}(\text{s})$ 与气相中的 H 逐步反应生成 $\text{NH}_3(\text{s})$ 或吸附态的 $\text{H}(\text{s})$ 与气相中的 N 逐步反应生成 $\text{NH}_3(\text{s})$ ，如式(18)–(23)所示。反应中的 $\text{NH}_3(\text{s})$ 从催化剂表面脱附形成 NH_3 ，如式(17)、(20)、(23)所示^[2]。





氨气生成特性表明填充 MgO 催化剂后氨合成性能显著优于等离子体放电,且焙烧处理的 MgO 催化剂性能提升,500 ℃焙烧处理氨合成性能最佳。这主要受放电特性和表面反应位点的共同影响,具体如下:

a)从放电特性角度来看,填充 MgO 催化剂可增强 E/N 值, E/N 值增加会使电子能量上升,提高氮气和氢气的离解速率,式(7)–(12)反应速率提升^[11,20]。而能量密度增加使电子密度和电子能量上升,电子与氮气和氢气碰撞及离解概率提高, N_2^* 、 N_2^+ 、 N 及 H_2^* 、 H_2^+ 、 H 浓度增加,促进式(13)–(14)反应中 N 、 H 物种在催化剂表面吸附。

b)从表面反应位点角度分析,不同焙烧温度下,MgO 晶型稳定,但表面吸附氧、碱性位点和比表面积变化影响催化性能。焙烧温度升高,MgO 表面吸附氧量减少,其会与反应体系中解离的氢物种结合,与氨合成反应中 H 物种在催化剂表面吸附反应形成竞争关系,导致 E-R 反应产生的 H 浓度降低,进而使 NH 、 NH_2 和 NH_3 的生成浓度降低^[3]。随着焙烧温度的升高,MgO 表面的碱性位点数量呈现出一定的变化趋势,即:MgO-500 的碱性位点数量最多,其次是 MgO-300,而 MgO-700 的碱性位点数量相对较少,未经过焙烧处理的 MgO 的碱性位点数量最少。碱性位点增加有利于氮分子碰撞解离和氨气在催化剂表面解吸,即有利于式(7)–(9)反应进行,增加 N 物种浓度,促进中氨气在催化剂表面解吸^[24]。同时,焙烧温度升高使 MgO 比表面积先升后降,MgO-500 比表面积最大,比表面积增大有利于中间物种在催化剂表面吸附,促进式(13)–(14)中 $\text{N}(\text{s})$ 、 $\text{H}(\text{s})$ 浓度增加,有利于 E-R 和 L-H 反应^[4]。

3 结 论

本文针对介质阻挡放电等离子体催化氨合成效率低下的问题,通过焙烧法调控 MgO 表面反应位点制备高活性催化剂。利用多种技术手段对 MgO 的理化性质进行表征,并深入等离子体催化氨合成性能和机理。主要结论如下:

a)填充 MgO 催化剂能够显著增强等离子体催化氨合成的效率,归因于放电特性的改变。填充 MgO 后 E/N 值显著增大,进而提高电子能量,有利于氮气和氢气的碰撞解离。

b)MgO 催化性能受焙烧温度影响,不同焙烧温度下催化剂表面吸附氧、碱性位点及比表面积等反应位点发生变化,进而影响催化效果。

c)500 ℃焙烧的 MgO 展现出最佳催化性能,氨气产量和能量效率分别达到 7143 ppm 和 0.65 g/(kW·h)。MgO-500 表面吸附氧减少、碱性位点最多且比表面积最大,有利于碰撞解离后的物种在其表面吸附,从而促进 E-R 和 L-H 反应,提升氨合成性能。

综上所述,本研究通过焙烧法处理 MgO 催化剂调控表面反应位点,提升了介质阻挡放电协同催化氨合成效率并阐释了氨合成机理,为高性能氨合成催化剂的设计提供了理论支持和技术参考。

参考文献:

[1] Xu X F, Sun M, Song Q L, 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.

[2] Wang Y L, Yang W J, Xu S S, 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.

[3] Lin B Y, Heng L, Fang B Y, et al. Ammonia synthesis activity of alumina-supported ruthenium catalyst enhanced by alumina phase transformation[J]. ACS Catalysis, 2019, 9(3): 1635-1644.

[4] Huang J, Zhao Y S, Yuan M W, et al. Improved ammonia synthesis activity of Ce doped barium tantalate supported Ru catalysts[J]. Catalysis Science & Technology, 2021, 11(2): 464-468.

[5] Zhang J, Li X T, Zheng J L, et al. Non-thermal plasma-assisted ammonia production: A review[J]. Energy Conversion and Management, 2023, 293: 117482.

[6] Zhou G Z, Zhao H Y, Wang X C, et al. Plasma-catalytic ammonia synthesis on Ni catalysts supported on Al_2O_3 , Si-MCM-41 and SiO_2 [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2024, 60: 802-813.

[7] Luo S J, Liu Y D, Song Y, et al. Plasma-induced nitrogen vacancy-mediated ammonia synthesis over a VN catalyst [J]. Chemical Communications, 2024, 60(24): 3295-3298.

[8] 刘洋, 张海宝, 陈强. 纳秒脉冲介质阻挡放电等离子体合成氨工艺条件优化[J]. 应用化学, 2023, 40(2): 268-276.

[9] 李京光, 王希, 蔡雨辰, 等. 大规模可再生能源制氨技术方案研

究[J]. 电力勘测设计, 2024, (10): 25-29.

[10] 周仁武, 屈仲平, 孙静, 等. 大气压低温等离子体固氮技术研究进展[J]. 高电压技术, 2023, 49(9): 3640-3653.

[11] Zhang X M, Cha M S. Partial oxidation of methane in a temperature-controlled dielectric barrier discharge reactor[J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2015, 35(3): 3447-3454.

[12] Andersen J A, van' t Veer K, Christensen J M, et al. Ammonia decomposition in a dielectric barrier discharge plasma: Insights from experiments and kinetic modeling[J]. Chemical Engineering Science, 2023, 271: 118550.

[13] Wang S, Liu Y W, Zhou R W, et al. Microsecond pulse gas-liquid discharges in atmospheric nitrogen and oxygen: Discharge mode, stability, and plasma characteristics [J]. Plasma Processes and Polymers, 2021, 18(2): 2000135.

[14] Manivasakan P, Rajendran V, Ranjan Rauta P, et al. Synthesis of monoclinic and cubic ZrO₂ nanoparticles from zircon[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2011, 94(5): 1410-1420.

[15] Hu X C, Zhang S, Dou L G, et al. Plasma-enabled sustainable ammonia synthesis at atmospheric pressure: The role of catalysts on synergistic effect[J]. Catalysis Today, 2023, 422: 114245.

[16] 关蕊, 王余莲, 宛天成, 等. 三水碳酸镁焙烧法制备纳米多孔中空棒状氧化镁研究[J]. 矿产保护与利用, 2023, 43(3): 145-151.

[17] 马玉刚, 周英, 刘宝生. 焙烧温度对共沉淀法合成 MgO 催化剂性能的影响[J]. 广东石油化工学院学报, 2015, 25(4): 42-46.

[18] Lee K, Woo R, Woo H C, et al. Unraveling the role of MgO in the Ru-Ba/MgO catalyst for boosting ammonia synthesis: Comparative study of MgO and MgAlO_x supports[J]. Journal of Catalysis, 2024, 434: 115530.

[19] Liu L, Zhang X L, Ju X H, et al. Ru nanoparticles on a Cs-loaded MgO superbase as highly efficient catalysts for ammonia synthesis[J]. Dalton Transactions, 2021, 50(35): 12074-12078.

[20] Zhang X M, Shan Y, Sun Z, et al. Mechanism of plasma chemistry in CO₂ hydrogenation using a dielectric barrier discharge reactor[J]. Plasma Processes and Polymers, 2024, 21(7): 2300215.

[21] Zhang X M, Cha M S. Electron-induced dry reforming of methane in a temperature-controlled dielectric barrier discharge reactor[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2013, 46(41): 415205.

[22] Wang Y Q, Lv X Y, Huang Y F, et al. Effect of Ce substitution on the structure and performance of three-dimensional ordered macropores La_{1-x}Ce_xCoO₃ catalyst [J]. Journal of Solid State Chemistry, 2022, 312: 123178.

[23] 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.

[24] Roy P K, Kumar S. Electron transfer from yttrium hydride to Mo-carbonitride boosts low-temperature ammonia synthesis [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2024, 64: 497-506.

团队介绍

章旭明学术团队专注于低温等离子体应用研究,主要研究方向包括等离子体清洁能源生产及废气治理。团队包括教授 1 名,副教授 2 名,硕士研究生 10 余名。团队在国家自然科学基金、恶臭污染控制国家环境保护重点实验室等项目的资助下,发表学术论文 50 余篇,专利 50 余项,并完成了两项专利转化,研究成果获得多项省部级及以上奖项,包括中国商业联合会科技进步一等奖、中国产学研促进会创新奖等。团队开发了基于等离子体—催化技术的管路原位恶臭气体处理系统,成功应用于多个重大工程项目,包括新奥集团污水处理池、通用汽车(烟台)以及锦江环境垃圾发电的恶臭气体治理项目,相关技术出口至日本和东南亚地区,取得了较好的社会、环境和经济效益。

(责任编辑:张会巍)