

基于高性能负载型钼基载氮体的化学链合成氨性能研究

张谭^{a,c} 余钟亮^{*,b} 余嘉祺^b 万慧凝^b 包成宇^b
涂文强^b 杨颂^{c,d}

(^a 太原理工大学省部共建煤基能源清洁高效利用国家重点实验室 太原 030024)

(^b 上饶师范学院化学与环境科学学院 上饶 334000)

(^c 山西省民用洁净燃料工程研究中心 太原 030024)

(^d 太原理工大学化学工程与技术学院 太原 030024)

摘要 化学链合成氨是一种新型的、环境友好的低压合成氨技术,其借助于载氮体的传递作用实现固氮与释氮制氨的循环,已受到产学研界的广泛关注。构建高效、绿色的载氮体是化学链合成氨技术的关键。本工作通过一步热解法制备了负载型钼基载氮体,并对其释氮、固氮及稳定性进行了研究。结果表明:在释氮阶段,当热解制备温度为 450 °C 时,钼基载氮体的氢化产氨速率为最大,可达 20000 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$;固氮过程中,氢气的引入加快了钼基载氮体从氮气中补充晶格氮的速率,实现了载氮体的高效再生;历经 12 次循环后,负载型钼基载氮体(制备温度为 600 °C)的产氨速率基本稳定在 1500 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 。本研究探索了负载型钼基载氮体化学链合成氨的可行性,结果可为新型过渡金属基载氮体的开发及其化学链合成氨研究提供理论基础。

关键词 化学链合成氨;负载型钼基载氮体;氨气;释氮;固氮

Chemical Looping Ammonia Synthesis with High Performance Supported Molybdenum-based Nitrogen Carrier

Zhang, Tan^{a,c} Yu, Zhongliang^{*,b} Yu, Jiaqi^b Wan, Huining^b Bao, Chengyu^b
Tu, Wenqiang^b Yang, Song^{c,d}

(^a State Key Laboratory of Clean and Efficient Coal Utilization, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

(^b College of Chemistry and Environmental Sciences, Shangrao Normal University, Shangrao 334000, China)

(^c Shanxi Engineering Center of Civil Clean Fuel, Taiyuan 030024, China)

(^d College of Chemical Engineering and Technology, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract Ammonia is not only a vital source of fertilizers production, but also a hydrogen carrier with high energy density, which has the potential to replace the traditional fossil fuels. However, the industrial route for ammonia production (Haber-Bosch process) is a highly energy-intensive process owing to the harsh operating conditions requirement. It is important to develop a novel ammonia synthesis process with mild operating conditions. Chemical looping ammonia synthesis (CLAS) is known to be an innovative and environmentally-friendly low-pressure ammonia synthesis technology, which separates the overall ammonia synthesis reaction into nitrogen release and replenish reactions facilitated with a nitrogen carrier (NC). NC with high efficiencies is the key to the practical feasibility of CLAS technology. In this work, the supported molybdenum-based NCs were prepared with ammonium molybdate, hexamethylenetetramine, and ZSM-5 zeolites through a facile pyrolysis method at different temperatures, and the performance of N-release, N-fixation, and the cyclic CLAS of NCs were studied in detail. The results indicate that the supported molybdenum-based NC pyrolyzed at 450 °C outperformed other NCs with an average NH_3 production rate of ca. 20000 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, which is two or three orders of magnitude higher than that of the known metal nitrides under similar conditions. Bulk and surface analyses of NCs indicated the migration of lattice nitrogen of NC during the direct hydrogenation step for NH_3 formation. At N-fixation stage, the nitrogen vacancy of molybdenum-based NC is expected to be recharged from N_2 . However, the low kinetics is an important problem of NC nitridation. With the introduction of H_2 , the nitridation kinetics of NC was significantly enhanced, improving the NC regeneration. During a 12-cycle test at 600 °C and atmospheric pressure, and the ammonia production rate was stabilized at ca. 1500 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ for each cycle. This article investigated the preliminary feasibility of the supported molybdenum-based nitride as NC during the process of CLAS and could provide a theoretical basis for the design and development of new types of NCs.

Keywords chemical looping ammonia synthesis; supported molybdenum-based nitrogen carrier; ammonia; nitrogen

* E-mail: yzh2401@126.com

Received January 30, 2022; published April 30, 2022.

Supporting information for this article is available free of charge via the Internet at <http://sioc-journal.cn>.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 22169017 and 51976226) and the Science and Technology Project of Jiangxi Education Department (No. GJJ201709).

项目受国家自然科学基金(Nos. 22169017, 51976226)和江西省教育厅科技项目(No. GJJ201709)资助。

1 引言

氨气因其能量密度高、加压易液化以及爆炸阈值低等优点而被认作理想的能源载体^[1-3],可补充并优化分布式能源供给问题.目前氨气主要由哈博工艺制得,然而在“双碳”背景下,考虑到其具有能耗高、CO₂排放量大等问题^[2,4],开发温和条件下新型合成氨工艺,显得尤为重要与迫切^[5].化学链合成氨作为一种新型、低压、环保的合成氨技术,受到学术界与工业界的广泛关注^[6-9].

化学链合成氨是将合成氨反应解耦为两步或多步子反应,即通过载氮体的消耗与再生完成循环^[6].载氮体作为化学链合成氨的关键,起到传递氮物种与能量的作用.近期, Gao 等^[10-11]提出以碱土金属亚氨基化合物为载氮体的化学链合成氨方法,发现载氮体在 100 °C 下即可产氨,并具有良好的固氮性能.然而,此类型载氮体存在制备复杂,且多次循环后出现载氮体与催化剂团聚等问题.

载氮体依据成键方式可分为:离子型载氮体、共价型载氮体、过渡金属载氮体等.其中,离子型载氮体在固氮方面具有良好的性能,但其再生困难^[12-14].共价型载氮体以 AlN 为代表,经水解后产氨并生成相应的氧化物,随后在 N₂ 与还原剂的作用下完成载氮体再生^[15-18].然而,此类型载氮体存在反应温度高、载氮体易烧结、产氨率低等问题.过渡金属因其具有丰富可变的价态,被认为是潜在的载氮体^[19-22].目前为止,已报道的过渡金属基载氮体主要包括:锰基载氮体和铬基载氮体等,但产氨速率低是其现阶段主要的问题.

钼基氨合成催化剂^[23-27],如过渡金属氮化物 Mo₂N 因其良好的选择性及活性而被广泛应用于催化合成氨领域^[28].由于 Mo₂N 催化剂在固氮生成氨的过程中遵循 Mars-van Krevelen 机制^[29],该机制涉及氮空位的消耗及补充,这与化学链合成氨过程中的释氮及固氮过程有较强的相似性.此外, Michalsky 等^[20]也通过热力学验证了水解 Mo₂N 可制得氨气,所得氧化钼在 N₂/H₂ 气氛中也可完成再生,因此 Mo₂N 具有作为载氮体的潜力.

基于此,本研究重点探索基于 Mo₂N 载氮体化学链合成氨的可行性.采用一步热解法快速制备相应负载型钼基载氮体,该方法具有操作简单、耗时短等特点.此外,将钼基载氮体负载至孔道丰富、比表面积大、机械稳定性良好的 ZSM-5 分子筛上^[30-31],以期在增加更多活性位点提高产氨速率的同时,缓解载氮体烧结团聚等问题.本工作对负载型钼基载氮体的释氮、固氮性能以及稳定性进行了详细的研究,研究结果可对载氮体的开发、循环性能的提高、活性组分和载体之间的构效关系阐述等提供一定的理论基础.

2 实验结果与讨论

2.1 负载型载氮体的表征

对 ZSM-5 载体材料的物理及化学性质进行分析.载体的 X 射线衍射(XRD)表征结果如图 1(a)所示,该载体具有良好的结晶度、较大的晶粒尺寸,其衍射主峰出现在 20°左右.扫描电镜(SEM)可观察到载体的微观形貌和结构.如图 1(b)所示,载体材料颗粒较为规整,颗粒尺寸分布均匀,呈六面体结构且表面光滑平整. ZSM-5 的比表面积为 338.7 m²·g⁻¹,且载体材料的孔径多为介孔(表 1).图 1(c)则为载体在 N₂ 气氛下的热重(TG)结果,发现该载体具有良好的热稳定性.

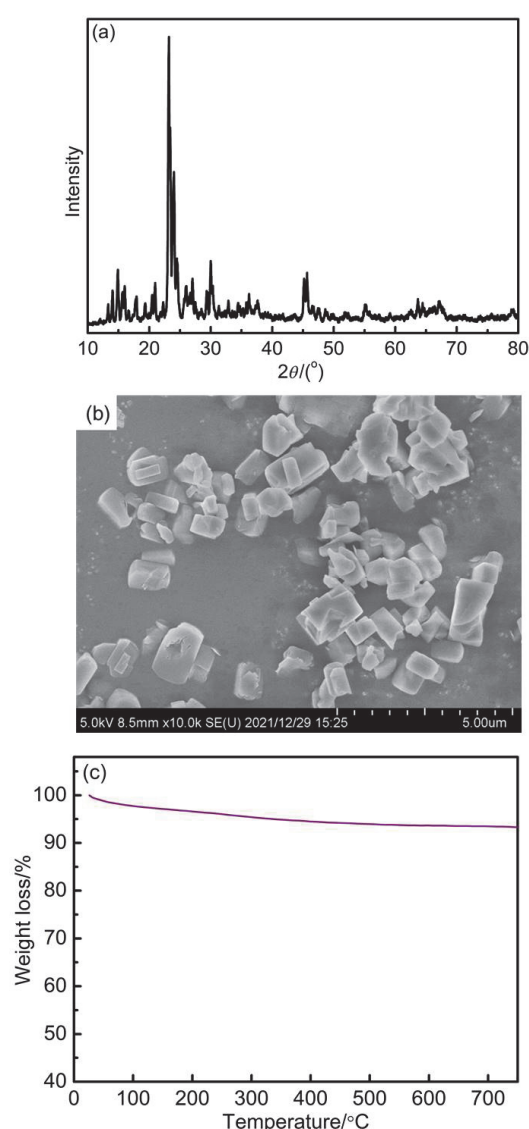


图1 ZSM-5 载体材料的相关表征: (a) XRD 图谱, (b) 扫描电镜图, (c) TG 曲线

Figure 1 Characteristics of ZSM-5: (a) XRD pattern, (b) SEM image, (c) TG curve

表1 不同样品比表面积、平均孔径和孔体积汇总

Table 1 Summary of specific surface area, average pore diameter and pore volume of different samples

样品名称 ^a	比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	平均孔径/nm	孔体积/(cm ³ ·g ⁻¹)
载体材料 ZSM-5	338.7	2.5	0.09
热解后样品	134.2	3.7	0.03
12 次循环后样品	159.8	2.9	0.02

^a These samples were all obtained at 600 °C.

对负载型载氮体进行了表征分析. 由图 2(a)所示, 随着热解温度升高, 样品失重率增加, 即不同温度下前驱体分解形成载氮体的转化率随着温度的升高而降低. 当温度达到 400 °C 时失重速率减慢, 见图 2(b), 表明不同热解温度下的负载型载氮体具有相对良好的稳定性, 值得注意的是 400 °C 恰好为载氮体制备的最低温度. Afanasiev^[32]和 Yu^[33]等发现白色络合物(Mo-HMT)前驱体在热解过程中可释放气相物质(如 H₂O、CO₂、NH₃、H₂ 等), 并得到相应的固相产物(即钼基氮化物). 图 2(b)为单位时间内物质的失重速率曲线(DTG), 可以发现失重速率最快的温度点分别为 176、248 和 428 °C. 图 S1(见支持信息)为热解过程的质谱(MS)数据, 样品在低温阶段(176 °C) H₂O、NH₃、CO₂ 几乎同时产生; 当温度升高到 248 °C 时, 材料继续释放 CO₂; 428 °C 为另一个失重较快的温度点, 恰好对应图中 CO、H₂ 信号较强的温度点. 结合表 2 可以看出, 随着热解终温的提高, 载氮体中 N 和 H 的元素含量有所降低.

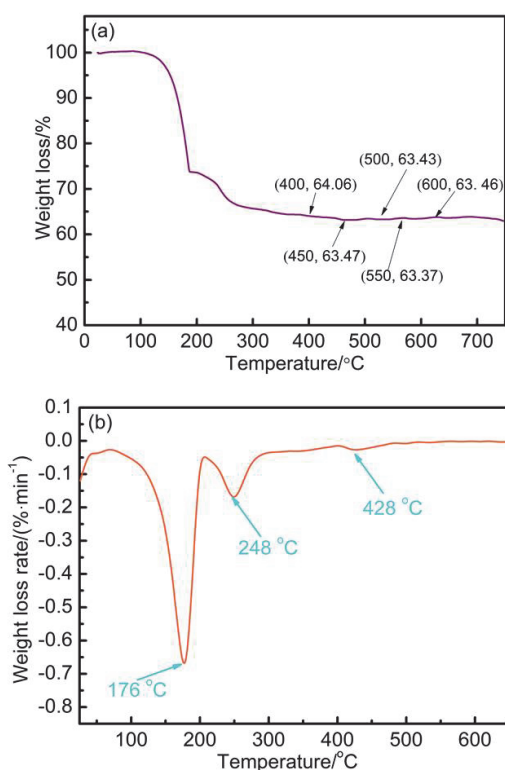


图2 Mo₂N/ZSM-5 前驱体的热解曲线: (a) TG 曲线, (b) DTG 曲线
Figure 2 Pyrolysis curve of Mo₂N/ZSM-5 precursor: (a) TG curve and (b) DTG curve

表2 热解后负载型钼基载氮体中 CHNS 元素含量

Table 2 CHNS contents of ZSM-5-supported Mo-based nitrogen carriers after pyrolysis

热解温度/°C	w _N /%	w _C /%	w _H /%	w _S /%	w _{Mo} /%	化学式
400	1.68	1.97	0.24	0	30.34	Mo ₂ N _{0.76} H _{0.74} C
450	1.60	1.58	0.21	0	33.84	Mo ₂ N _{0.65} H _{0.58} C _{0.74}
500	1.44	1.16	0.19	0	35.38	Mo ₂ N _{0.53} H _{0.51} C _{0.52}
550	1.39	0.82	0.20	0	33.47	Mo ₂ N _{0.57} H _{0.58} C _{0.39}
600	2.68	1.29	0.74	0	41.57	Mo ₂ N _{0.88} H _{1.7} C _{0.5}

负载型钼基载氮体的 XRD 表征结果如图 3 所示, 可以发现: 随着热解终温的提高, 活性组分的衍射峰逐渐增强, 结晶度增强, 其晶粒增大. 当热解终温低于 500 °C 时, 钼基载氮体呈无定型. 热解终温升高至 600 °C 时, 活性组分结晶度最高, 在 37.4°、43.5°、63.1°、75.7° 和 79.7° 处的衍射峰分别对应于 γ -Mo₂N (PDF #25-1366) 的(111)、(200)、(220)、(311)和(222)晶面^[33]. 此外发现微弱的 MoO₃ 衍射峰, 这可能是由于负载型载氮体暴露空气中发生氧化所致^[34-35]. 我们选择 600 °C 制备的负载型载氮体进行详细分析.

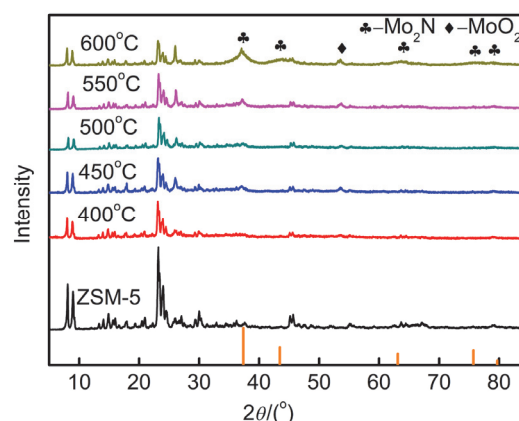


图3 不同热解温度下负载型钼基载氮体的 XRD 图谱
Figure 3 XRD patterns of supported Mo-based nitrogen carriers at different pyrolysis temperatures

由表 1 可知, Mo₂N/ZSM-5 载氮体比表面积为 134.2 m²·g⁻¹. 相较于 ZSM-5 载体, 其比表面积缩小至载体的一半. 这表明 γ -Mo₂N 被有效分散到 ZSM-5 孔道中, 导致其比表面积下降. 载体孔径过大可能导致活性组分烧结, 从而影响产氨速率, 而 ZSM-5 分子筛具有合适的孔径大小, 有利于活性组分的负载和分散.

图 4(a)为负载型载氮体的 X 射线光电子能谱(XPS)全谱图, 其结果表明钼基载氮体含有 O、Mo、N、Si 等元素. 其中 O 1s 光谱峰的出现是由于载体材料中所含的氧元素或者钝化处理所致. Mo 3d 谱图由 Mo 3d_{5/2} 和 Mo 3d_{3/2} 组成, 其中峰值在 228.8 和 231.9 eV 分别归属于 Mo₂N 的 Mo^{δ+} 3d_{5/2} 以及 Mo^{δ+} 3d_{3/2}, 其中 0 < δ < 4^[36]. 而

对于 Mo 3d_{5/2}, 氧化物 MoO₂ 及 MoO₃ 的峰值分别为 229.8 和 232.5 eV^[33-37], 见图 4(b). 在图 4(c)中, N 1s 轨道的 XPS 能谱可分出三个峰, 分别位于 394.8、398.2 和 401.1 eV, 对应 Mo 3p、吡啶-N 和吡咯-N, 这一结论与我们之前的工作基本吻合^[34].

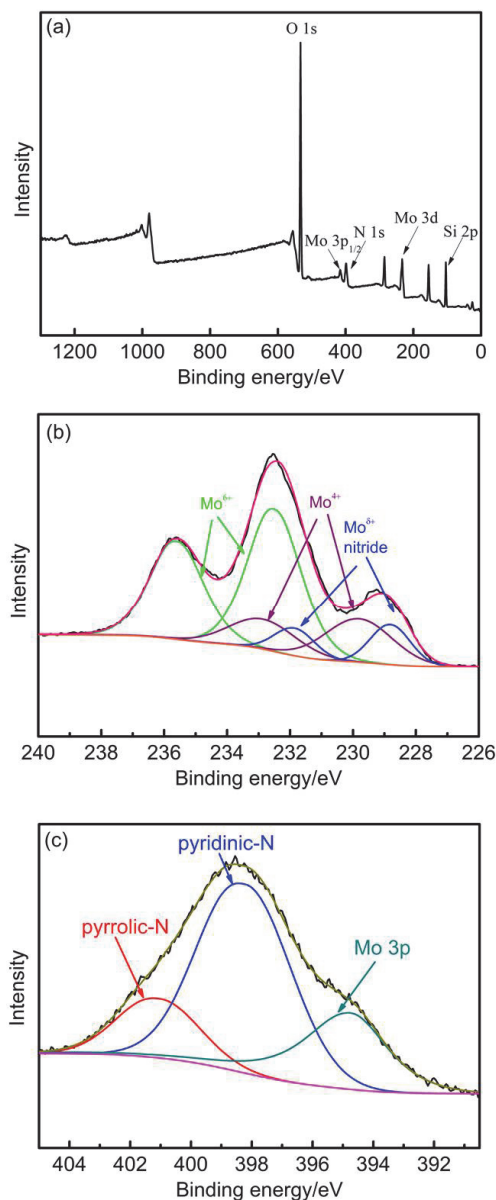


图 4 γ -Mo₂N/ZSM-5 样品 XPS 分析: (a) 全谱, (b) Mo 3d 精细谱以及 (c) N 1s 精细谱

Figure 4 XPS analysis of γ -Mo₂N/ZSM-5: (a) full spectrum, (b) high-resolution XPS spectra of Mo 3d and (c) high-resolution XPS spectra of N 1s

对热解后产物的形貌进行观察, 如图 5(a)所示. 载体表面出现了较小的、形状规整的颗粒, 推测这些微小颗粒极有可能为活性组分. 图 5(b)揭示了 Mo 与 N 元素的分布情况, 结果表明通过一步快速热解的方法成功将活性组分负载至载体中且分布较为均匀.

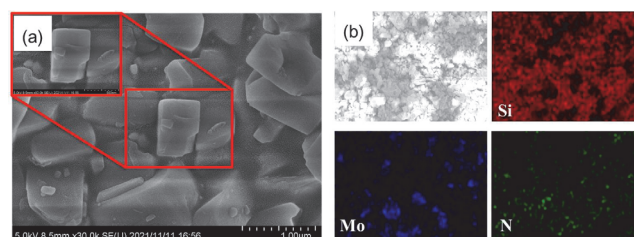


图 5 600 °C 下制备的负载型钼基载氮体 (a) 扫描电镜和 (b) 元素扫描图像

Figure 5 (a) SEM and (b) elemental mapping images of ZSM-5-supported Mo-based nitrogen carrier acquired at 600 °C

2.2 负载型钼基载氮体释氮产氨性能评价

在载氮体制备后直接通入 H₂ 进行释氮性能测试, 并对氢化过程中的气相产物以及氢化后的固相产物进行分析.

为了定性地确认负载型载氮体在释氮过程中 NH₃ 的产生, 通过纳氏试剂法对释氮过程中产生的 NH₃ 进行分析^[38], 如图 S2 (见支持信息) 所示. 在空白实验中没有观察到颜色变化, 而在对照组实验中溶液变为橙色, 说明释氮过程中有 NH₃ 生成. 同时我们对热解终温为 450 °C 的载氮体进行 H₂-程序升温还原 (H₂-TPR) 测试. 从图 6 中可以看出, 质谱 (MS) 检测仪在 300 °C 时开始捕获到 NH₃ 分子信号, 进一步说明负载型载氮体可与 H₂ 发生作用释放 NH₃.

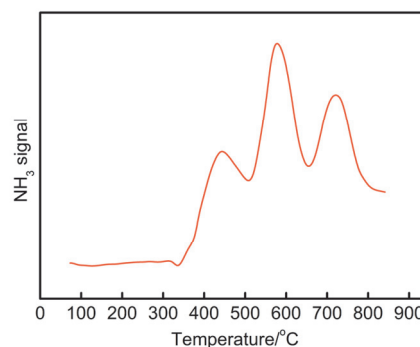


图 6 450 °C 热解所得样品在 H₂-TPR 过程中 NH₃ 信号曲线

Figure 6 NH₃ signal during the H₂-TPR of Mo-based nitrogen carrier pyrolyzed at 450 °C

在预设温度下, 收集氢化过程中产生的 NH₃, 并计算各负载型载氮体的产氨量以及产氨速率. 从图 7(a) 可以发现所有的载氮体在反应初期的产氨速率较快, 随着反应时间的延长产氨速率逐渐降低, 在前 20 min 放氨速率较快. 当氢化温度为 450 °C 时载氮体的产氨速率高达 20000 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, 且随着热解终温的提高, 载氮体的放氨速率降低, 见图 7(b). 这可能是由于各载氮体晶格氮的反应性不同所致^[39-41]. 相较于体相钼基载氮体^[42], 负载型钼基载氮体的产氨速率有着较大的提高, 见图 S3 (见支持信息), 这可能是由于 ZSM-5 较大提供了更多活性位点所致. 表 3 汇总了常见金属氮化物氢化放

氨速率, 通过比较发现, 负载型钼基载氮体的氢化产氨速率较其他金属氮化物高出两到三个数量级。

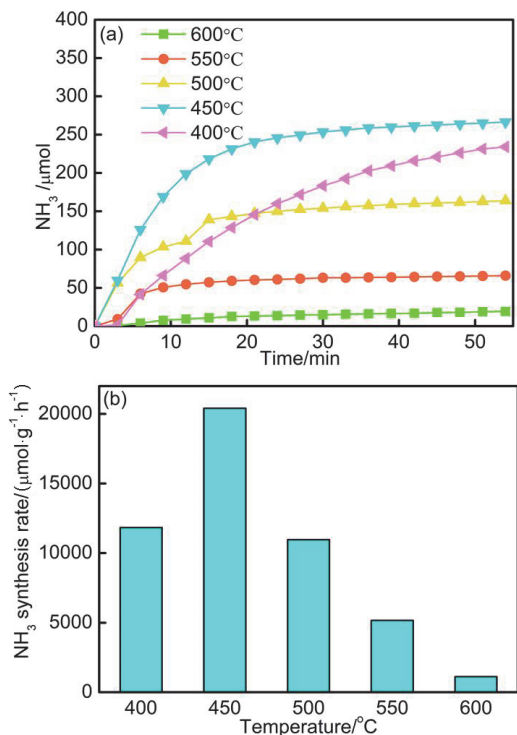


图7 样品在不同温度下氢化产氨: (a) 氨产量随时间变化曲线及(b)不同温度下产氨速率

Figure 7 Ammonia yield of samples with H₂ at different temperatures: (a) variation curve of ammonia production with time and (b) ammonia production rate at different temperatures

表3 金属氮化物氢化产氨速率

Table 3 Summary of ammonia production rate of metal nitrides during hydrogenation

No.	Metal nitrides	Condition	Ammonia production rate/ (μmol·g ⁻¹ ·h ⁻¹)	Ref.
1	Fe-Mn-N	400 °C	23	[19]
2	Co-Mn-N	400 °C	46	[19]
3	Fe ₃ N	400 °C	50	[43]
4	Mn ₆ N _{2.58}	550 °C	62	[44]
5	Ta ₃ N ₅	400 °C	80	[45]
6	Sr ₂ N	550 °C	88	[44]
7	Ca ₃ N ₂	550 °C	121	[44]
8	Re ₃ N	350 °C	130	[43]
9	Li-Mn-N	400 °C	261	[19]
10	Cu ₃ N	250 °C	665	[45]
11	Zn ₃ N ₂	400 °C	852	[45]
12	Mo-N	450 °C	20000	This work

为了确认材料氢化后物相变化, 对 600 °C 氢化后的固相产物进行 XRD 分析。从测试结果图 8 可以看出: 相较于热解后的样品, 氢化后的样品 Mo₂N 的部分衍射峰消失; 除 Mo₂N 及载体的衍射峰外, 氢化后的样品在 40.5°、58.6°和 73.7°处出现三个明显的衍射峰, 分别对应 Mo(PDF #42-1120)的(110)、(200)和(211)晶面。且加

氢后的 Mo₂N 的衍射峰向高角度发生偏移, 偏移角度为 0.4°, 对应 β-Mo₂N (PDF# 25-1368)的衍射峰^[40,46]。除上述衍射峰外, 并未检测到其他氧化物的衍射峰, 这可能是由于其含量较少不能被衍射仪所检测到所致^[33-34]。

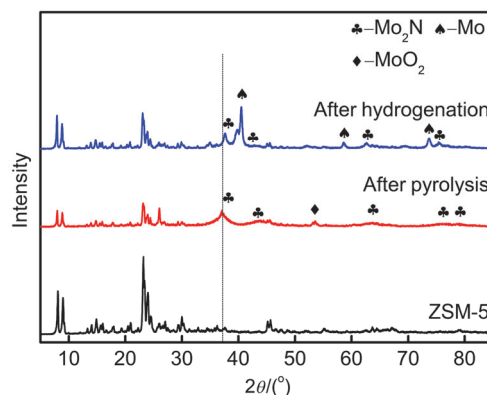


图8 600 °C下, 负载型钼基载氮体经历两个阶段后的 XRD 谱图: 热解后(红线)以及氢化后(蓝线)

Figure 8 XRD patterns of ZSM-5-supported Mo-based nitrogen carrier at 600 °C under two stages: after pyrolysis (red line) and after hydrogenation (blue line)

图 9 为 Mo 3d 和 N 1s 的高分辨率 XPS 光谱。如图 9(a)所示, 氢化后的材料中 Mo 元素的 XPS 光谱表明 Mo 处于金属态, 结合能 Mo 3d_{5/2} 和 Mo 3d_{3/2} 分别位于 228.2

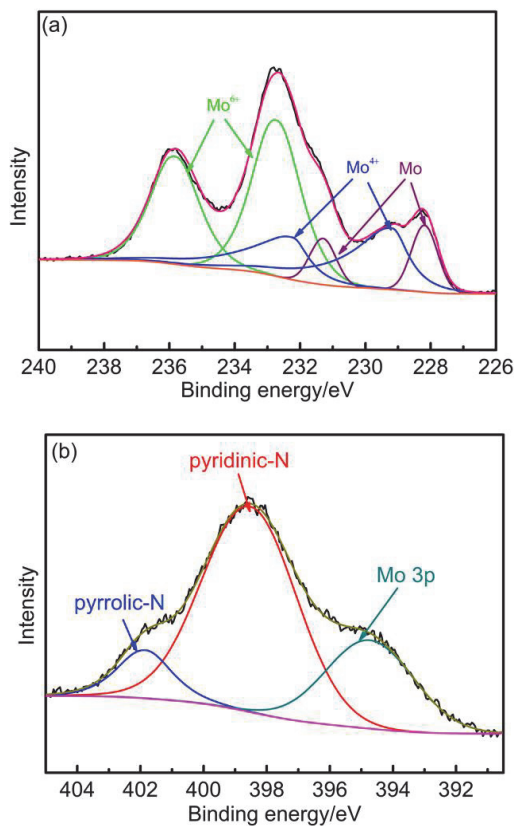


图9 氢化后样品 XPS 分析: (a) Mo 3d 精细谱以及(b) N 1s 精细谱
Figure 9 XPS analysis of sample after hydrogenation: (a) high-resolution XPS spectra of Mo 3d and (b) high-resolution XPS spectra of N 1s

和 231.3 eV 处. 而对于 Mo 3d_{5/2}, 当结合能为 229.2 和 232.7 eV 时与 Mo⁴⁺和 Mo⁶⁺吻合, 对应于 MoO₂ 以及 MoO₃^[34]. 这可能是由于钝化处理过程中 Mo₂N 发生轻微氧化所致^[33-34]. 高分辨氮谱也进一步验证了载氮体在氢化释氮后生成 Mo, 其中峰位为 394.7 eV 对应 Mo 3p, 与热解后的结合能相比, 其结合能向更低的结合能处发生偏移, 这表明 Mo^{δ+}得到电子生成单质 Mo. 而其余两个峰 398.5 和 401.8 eV 与吡啶-N 及吡咯-N 对应^[33], 见图 9(b).

图 10(a)为负载型载氮体释氮后的扫描电镜图像, 可以看出: 氢化处理后的样品结构以及颗粒尺寸未发生明显变化. 通过 X 射线能谱仪(EDS)判断元素分布情况如图 10(b), 由表征结果可以发现 Mo、N 元素的分布较为均匀. 由图 10(c)观察到材料表面分布着黑色的斑点, 推测极有可能为活性组分. 进一步的高分辨透射电子显微镜显示, 晶格条纹间距为 0.220 nm, 对应 Mo 的(110)晶面, 如图 10(d). 这一结论与 XRD 和 XPS 分析结果相符.

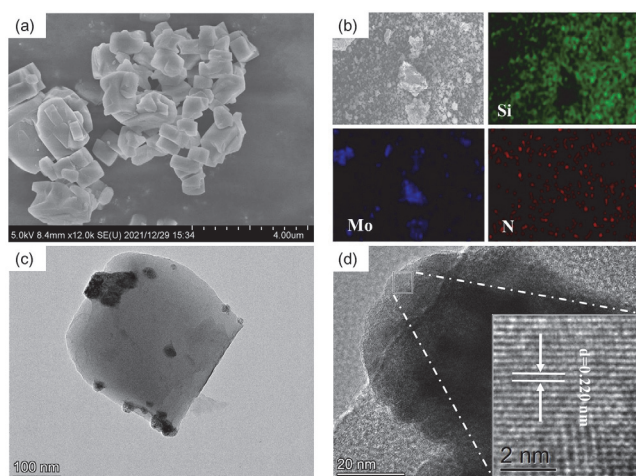


图 10 负载型钼基载氮体释氮后的 SEM 和 TEM 图像: (a) SEM 图, (b) 元素扫描图, (c) TEM 图以及 (d) 高分辨 TEM 图

Figure 10 SEM and TEM images of ZSM-5-supported Mo-based nitrogen carrier after N-discharge: (a) SEM image, (b) elemental mapping image, (c) TEM image and (d) HRTEM image

2.3 负载型载氮体固氮性能评价

钼基载氮体的高效再生也是实现化学链合成氨可行性以及竞争性的关键. 研究表明: 常压下, 当温度低于 700 °C 时, Mo 与 N₂ 发生固氮反应热力学上是可行的, 但动力学较慢, 而 H₂ 的引入有可能改善反应动力学, 从而提高固氮速率. 为此利用 HSC Chemistry 6.0 对固氮过程进行热力学分析, 如图 S4(见支持信息). 从图中可以发现固氮过程中, 当温度低于 600 °C 时该反应的吉布斯自由能变化 $\Delta G < 0$, 理论上反应可以发生. 同时 Michalsky 等的实验结果表明, 在相同的氮化时间与氮化温度下, 引入氢气后 Mo 的固氮量摩尔分数由 3.3% 提高为 21.7%^[47-48]; 此外 Gregory 等^[49-50]发现, 在 400 °C

和 N₂ 氛围下, 三元钼基氮化物并未完成再生, 而当引入氢气之后, 氮化物可以完成再生. 因此本节载氮体的固氮再生选用 N₂/H₂(体积比 1/3) 的混合气氛下进行.

为了证明释氮后的载氮体在固氮阶段可完成再生, 对再生后的样品进行了 XRD 表征, 如图 11 所示. 其中 Mo 的衍射峰消失, 而 Mo₂N 的衍射峰增强, 表明 Mo₂N 释氮后生成 Mo, 并在随后的固氮阶段完成再生. 结合 XPS 分析结果可以发现再生后的样品中的元素 Mo 处于 δ 价态, 结合能位于 228.4 eV (Mo 3d_{5/2}) 和 232.6 eV (Mo 3d_{3/2}) 处, 它们都属于 Mo₂N^[36]. 而结合能为 229.8 和 233.0 eV 归属于 MoO₂ 中的 Mo 3d_{5/2} 和 Mo 3d_{3/2}, 232.9 和 236.1 eV 对应于 MoO₃ 中的 Mo 3d_{5/2} 和 Mo 3d_{3/2}, 见图 12(a)^[34]. 而 N 1s 精细谱中, 两个峰位 398.7 和 401.9 eV 与吡啶-N 及吡咯-N 相吻合^[33]. 而 Mo 3p 对应峰位为 395.1 eV, 与氢化后峰位置相比, 结合能向较高数值处发生了偏移, 这表明 Mo 失去电子生成 Mo^{δ+}, 见图 12(b).

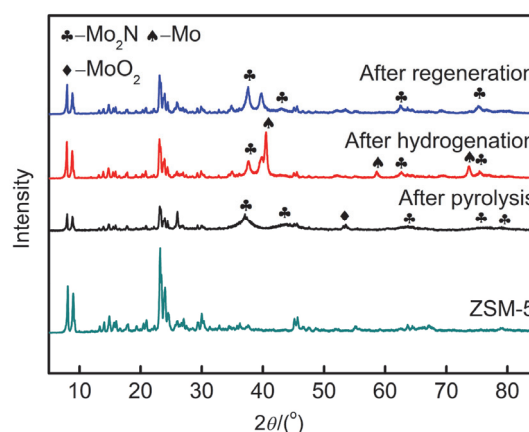


图 11 600 °C 下, 负载型钼基载氮体经历三个阶段后的 XRD 谱图: 热解后(黑线), 氢化后(红线)以及再生后(蓝线)

Figure 11 XRD patterns of supported Mo-based nitrogen carriers at 600 °C under three stages: after pyrolysis (black line), after hydrogenation (red line) and after regeneration (blue line)

图 13(a)为 SEM 表征结果, 可见再生后的负载型载氮体的形貌及表面结构并未有明显变化. 且由 EDS 中 Mo、N 元素分布情况可以判断再生后的 Mo₂N 均匀分布在载体上, 如图 13(b). 根据透射电镜的高分辨图像可以观察到间距为 0.245 nm 的晶格条纹, 这对应着 Mo₂N 的 (111) 晶面, 见图 13(d).

表 4 则为不同阶段样品的元素分析结果, 从 N 元素含量的变化情况来看, 在释氮阶段, 载氮体中的晶格氮发生迁移并与气相中的 H₂ 发生反应产生 NH₃ 并留下氮空位^[39,41], 表现为载氮体中的 N 元素含量减少; 在随后的固氮阶段, 被消耗的晶格氮从气相 N₂ 中得到补充, 载氮体完成再生^[44,47-48], 表现为载氮体中的 N 元素含量增加.

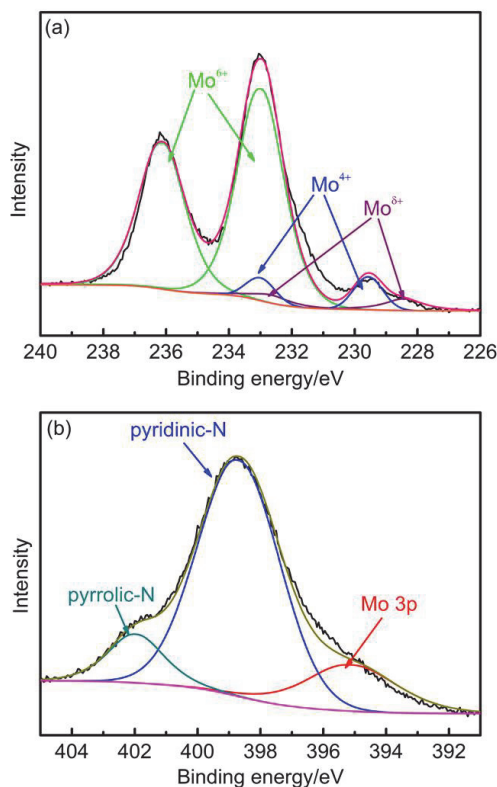


图 12 再生后样品 XPS 分析: (a) Mo 3d 精细谱以及(b) N 1s 精细谱
Figure 12 XPS analysis of sample after regeneration: (a) high-resolution XPS spectra of Mo 3d and (b) high-resolution XPS spectra of N 1s

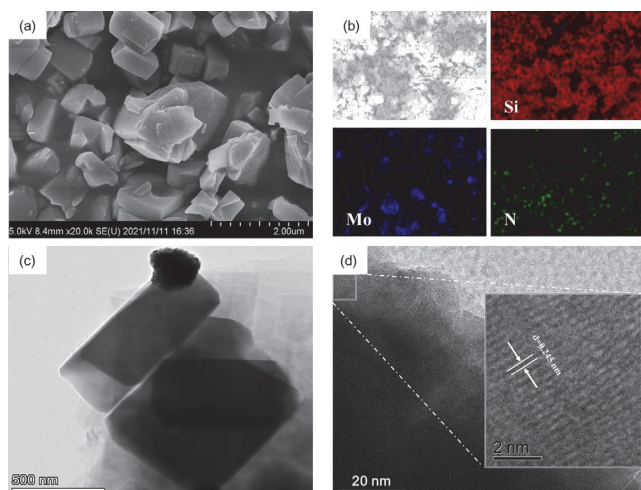


图 13 负载型钼基载氮体固氮后的扫描电镜和透射电镜图像. (a)扫描电镜图像, (b)元素扫描, (c) TEM 图以及(d)高分辨 TEM 图
Figure 13 SEM and TEM images of ZSM-5-supported Mo-based nitrogen carrier after N-charge. (a) SEM image, (b) elemental mapping, (c) TEM image and (d) HRTEM image

2.4 负载型载氮体稳定性测试

图 14(a)为负载型载氮体的稳定性测试数据, 由该图可以发现载氮体在经过 12 次循环后产氨速率基本稳定在 $1500 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$.

表 4 热解、氢化和再生三个阶段后样品 CHNS 元素含量

Table 4 CHNS contents of samples at three stages: after pyrolysis, after hydrogenation and after regeneration

样品名称 ^a	w _N /%	w _C /%	w _H /%	w _S /%
热解后	2.67	1.29	0.74	0.00
氢化后	1.39	1.11	0.71	0.00
再生后	1.91	1.09	0.60	0.00

^a These samples were all obtained at 600 °C.

对 12 次循环后的固相产物进行了分析表征. 图 14(b)为样品的 XRD 谱图, 可以明显观察到 Mo_2N 和 Mo 的衍射峰. 对循环后的样品进行了形貌观察, 如图 14(c)所示. 从扫描电镜的结果可以看出材料并未发生烧结团聚, 说明负载型载氮体具有良好的抗烧结性. 为了进一步确认活性组分位置及分布情况, 对反应后的产物进行元素扫描, 结果如图 14(d)所示. 从图中可以观察到, 经过 12 次循环后样品中的 Mo 与 N 元素分布均匀, 表明活性组分与载体之间存在着良好的作用力. 并且从表 1 可以看出, 循环后的样品比表面积为 $159.8 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 并未发生明显变化. 这表明 ZSM-5 分子筛的微介孔结构对活性组分粒子起到了阻隔作用, 防止了粒子烧结团聚.

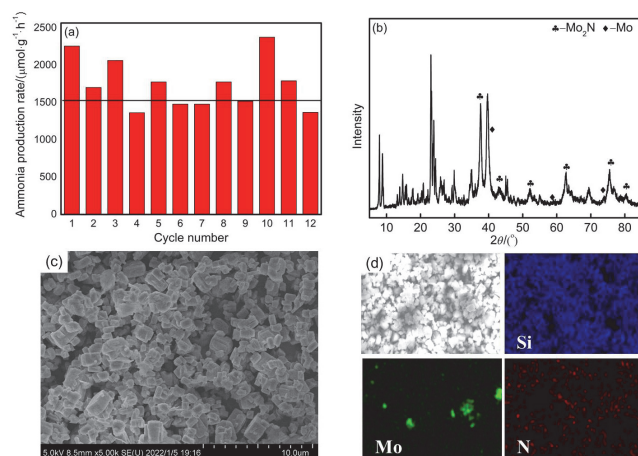


图 14 600 °C 和 0.1 MPa 下 12 次循环测试. (a) 12 次循环过程中产氨速率, (b) XRD 谱图, (c)扫描电镜图, (d)元素扫描

Figure 14 Cyclic tests of NC sample at 600 °C and 0.1 MPa. (a) ammonia production rate during 12 cycles, (b) XRD patterns, (c) SEM image and (d) elemental mapping

3 结论

本工作提出了一种基于负载型钼基载氮体的化学链合成氨途径, 该载氮体具有制备简单、耗时短等特点. 通过实验验证了温和条件下以 Mo_2N 为载氮体的两步(释氮-固氮)化学链合成氨过程. 在释氮阶段, 载氮体中的晶格氮与 H_2 反应释放 NH_3 并留下氮空位. 其中 450 °C 制备的载氮体产氨速率高达 $20000 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, 相较于其他金属氮化物的氢化过程有着较好的产氨速率. 在固氮阶段, H_2 的引入加快了载氮体从气相 N_2 中补充晶格氮的速率, 使 Mo_2N 完成再生. 在 12 次循环后载

氮体的产氨速率基本能维持在 $1500 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$.

4 实验部分

4.1 一步热解法负载型载氮体制备

将 1.1667 g 的 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (AMT, AR, 国药集团化学试剂有限公司) 与 1.333 g 的 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ (HMT, AR, 国药集团化学试剂有限公司) 按照 7 : 8 的质量比分别溶于质量分数为 15% 的氨水溶液中得到溶液 A 和 B, 将溶液 A 和 B 缓缓混合后得到溶液 C. 随后将 2.5 g 的 ZSM-5 分子筛浸渍在溶液 C 中, 浸渍 12 h 后干燥得到负载型前驱体 (Mo-HMT/ZSM-5), 其中载体的质量分数为 50% 并忽略载体在热解过程中的质量损失, 见图 (1c). 最后将 Mo-HMT/ZSM-5 置于固定床反应器中 (支持信息图 S5), 通入 Ar 气, 设置不同温度 (400、450、500、550 和 600 $^{\circ}\text{C}$) 热解 1 h, 得到一系列负载型钼基载氮体.

4.2 负载型载氮体性能评价

4.2.1 载氮体释氮性能评价

将制备好的载氮体直接在相应的温度下进行释氮反应, 具体为: 氢气流速为 $120 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 氢化 54 min, 分别得到相应的固相产物; 各载氮体的产氨速率主要通过将尾气通入装有 H_2SO_4 ($1.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 200 mL, 25 $^{\circ}\text{C}$) 的四口烧瓶, 通过电导率仪实时记录溶液电导率变化进而确定释氮过程产氨量^[50-51]. 释氮过程产氨速率的计算公式为:

$$k = \frac{a \times (\sigma^* - \sigma)}{t_{\text{H}} \times m \times (X_{\text{T}} - 50\%)}$$

其中 k 为产氨速率 ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$); t_{H} 则为氢化时间 (h); a 为常数 1.3; σ^* 为硫酸溶液初始电导率 ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$); σ 为溶液最终电导率 ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$); m 则为负载型前驱体质量 (g); X_{T} 为负载型前驱体热解生成负载型载氮体的转化率, 由热重数据可得; 电导率仪每隔 3 min 记录一次数据.

4.2.2 负载型载氮体固氮性能评价

选择 600 $^{\circ}\text{C}$ 氢化后的样品, 通入 N_2/H_2 混合气进行载氮体的固氮反应. 其中 N_2/H_2 的体积比为 1 : 3, 总流速为 $280 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

4.2.3 负载型载氮体稳定性评价

在 600 $^{\circ}\text{C}$ 下进行载氮体的循环性能测试, 对负载型载氮体交替通入 H_2 和 N_2/H_2 各 1 h, 并对释氮过程中的尾气进行收集以确定产氨速率. 各阶段的固相产物待温度降至室温后用 1% O_2 进行过夜钝化处理以便后续表征分析^[52].

4.3 负载型载氮体表征

使用热重分析仪研究升温过程中前驱体的分解情况即为生成载氮体的情况. 详细过程如下: 称量 5 mg 的前驱体置于热重仪中, 升温程序为: 在 $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 的

N_2 条件下, 由室温以 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升至 750 $^{\circ}\text{C}$.

使用 X 射线衍射仪 (XRD) 测试分析样品的物相结构, 通过将测试获得的衍射图谱与标准卡片进行比对, 得出样品成分及晶型, 其中电压及电流分别为 30 kV 和 30 mA, 辐射源为 $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0.15468 \text{ nm}$), 扫描范围为 $5^{\circ} \sim 85^{\circ}$, 扫描速率为 2 ($^{\circ}$)/min. 本工作使用 Jade 6.0 软件对实验结果进行分析, 获得载氮体材料的物相结构信息.

使用扫描电子显微镜对载氮体表面形貌结构进行观察, 其加速电压为 15 kV. 具体操作为: 将载氮体粘至有导电胶的样品底座上并进行喷金处理以增强样品导电性从而改善图像质量, 随后置于样品室中进行观察. 通过扫描电镜附带的 X 射线能谱仪 (EDS) 来测试元素分布. 使用透射电镜 (TEM) 观察载氮体的微观结构如形貌结构、活性组分颗粒大小等情况. 另外通过高倍透射电镜观察活性组分的晶格条纹等信息.

使用 X 射线光电子能谱仪 (XPS) 考察载氮体表面的所含元素以及考察钼、氮两种元素的化学价态分布. 其中, 分析室真空度为 $8 \times 10^{-10} \text{ Pa}$, 采用 Al $\text{K}\alpha$ 射线为激发光源 ($h\nu = 148.6 \text{ eV}$), 实验结果得到的电子结合能用 C 1s (284.8 eV) 进行荷电校准, 实验数据使用 Advantage 软件进行处理分析.

使用比表面积及孔径分析仪测试载氮体的比表面积和平均孔径. 开始测试前称取 120 mg 的样品在 200 $^{\circ}\text{C}$ 下真空脱气 2 h, 以去除样品孔道中的杂质和水分, 然后在 -196 $^{\circ}\text{C}$ 下对样品进行 N_2 吸脱附实验. 采用 BET 法获得样品的比表面积, 平均孔径则由 BJH 法求出.

使用氢气程序升温还原 (H_2 -TPR) 来定性分析载氮体的放氨能力. 具体操作为: 准确称量 100 mg 样品, 在 Ar 气氛下, 以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升至 150 $^{\circ}\text{C}$ 并恒温 1 h, 随后降至室温. 该预处理的目的是去除样品中可能存在的水分, 以及排除测试设备中存在的空气. 随后在 H_2 流速为 $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 以 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升至 800 $^{\circ}\text{C}$, 同时连接质谱检测器检测升温过程中的 NH_3 小分子信号.

使用元素分析仪对载氮体中的 C、H、N、S 元素含量进行分析, 每个样品平行测试两次, 最终结果取均值, 其相对误差见表 S1 (见支持信息), 基准为空气干燥基.

表征仪器型号见支持信息.

References

- [1] Klerke, A.; Christensen, C. H.; Norskov, J. K.; Vegge, T. *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 2304.
- [2] Guo, J. P.; Chen, P. *Chem* **2017**, *3*, 709.
- [3] Giddey, S.; Badwal, S. P. S.; Munnings, C.; Dolan, M. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2017**, *5*, 10231.
- [4] Liu, H. *Chin. J. Catal.* **2014**, *35*, 1619.
- [5] Xu, T.; Ma, B.; Liang, J.; Yue, L.; Liu, Q.; Li, Y.; Zhao, H.; Luo, Y.; Lu, S.; Sun, X. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2021**, *37*, 109.
- [6] Wang, Q.; Guo, J.; Chen, P. *J. Energy Chem.* **2019**, *36*, 25.
- [7] Duan, Y.; Chen, C.; Zhang, J.; Wang, X.; Wei, J. *Sci. Sin. Chim.*

- 2020, 50, 337 (in Chinese). (段一菲, 陈存壮, 张军社, 王新赫, 魏进家, 中国科学: 化学, 2020, 50, 337.)
- [8] Guo, J.; Chen, P. *Chin. Sci. Bull.* **2019**, *64*, 1114 (in Chinese). (郭建平, 陈萍, 科学通报, 2019, 64, 1114.)
- [9] Feng, S.; Gao, W.; Cao, H.; Guo, J.; Chen, P. *Acta Chim. Sinica* **2020**, *78*, 916 (in Chinese). (冯圣, 高文波, 曹湖军, 陈建平, 陈萍, 化学学报, 2020, 78, 916.)
- [10] Feng, S.; Gao, W.; Wang, Q.; Guan, Y.; Yan, H.; Wu, H.; Cao, H.; Guo, J.; Chen, P. *J. Mater. Chem. A* **2021**, *9*, 1039.
- [11] Gao, W.; Guo, J.; Wang, P.; Wang, Q.; Chang, F.; Pei, Q.; Zhang, W.; Liu, L.; Chen, P. *Nat. Energy* **2018**, *3*, 1067.
- [12] Swearer, D. F.; Knowles, N. R.; Everitt, H. O.; Halas, N. J. *ACS Energy Lett.* **2019**, *4*, 1505.
- [13] McEnaney, J. M.; Singh, A. R.; Schwalbe, J. A.; Kibsgaard, J.; Lin, J. C.; Cargnello, M.; Jaramillo, T. F.; Nørskov, J. K. *Energy Environ. Sci.* **2017**, *10*, 1621.
- [14] Kim, K.; Lee, S. J.; Kim, D. Y.; Yoo, C. Y.; Choi, J. W.; Kim, J. N.; Woo, Y.; Yoon, H. C.; Han, J. I. *ChemSusChem* **2018**, *11*, 120.
- [15] Galvez, M. E.; Frei, A.; Halmann, M.; Steinfeld, A. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2007**, *46*, 2047.
- [16] Feng, M.; Zhang, Q.; Wu, Y.; Liu, D. *Energy Fuels* **2020**, *34*, 12527.
- [17] Gao, Y.; Wu, Y.; Zhang, Q.; Chen, X.; Jiang, G.; Liu, D. *Int. J. Hydrog. Energy* **2018**, *43*, 16589.
- [18] Wu, Y.; Gao, Y.; Zhang, Q.; Cai, T.; Chen, X.; Liu, D.; Fan, M. *Fuel* **2020**, *264*, 116821.
- [19] Laassiri, S.; Zeinalipour-Yazdi, C. D.; Catlow, C. R. A.; Hargreaves, J. S. J. *Appl. Catal., B* **2018**, *223*, 60.
- [20] Michalsky, R.; Parman, B. J.; Amanor-Boadu, V.; Pfromm, P. H. *Energy* **2012**, *42*, 251.
- [21] Aframehr, W. M.; Huang, C.; Pfromm, P. H. *Chem. Eng. Technol.* **2020**, *43*, 2126.
- [22] Hua, J. L.; Wang, K.; Wang, Q.; Peng, R. J. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2021**, *146*, 673.
- [23] He, Z.; Jiang, Y.; Cui, X.; Liu, Z.; Meng, X.; Wan, J.; Ma, F. *ACS Appl. Nano Mater.* **2022**, *5*, 5470.
- [24] Thangudu, S.; Wu, C.-H.; Lee, C.-H.; Hwang, K. C. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2021**, *9*, 8748.
- [25] Wang, J.; Jiang, Z.; Peng, G.; Hoenig, E.; Yan, G.; Wang, M.; Liu, Y.; Du, X.; Liu, C. *Adv. Sci. (Weinh.)* **2022**, *9*, e2104857.
- [26] Song, Y.; Wang, H.; Song, Z.; Zheng, X.; Fan, B.; Han, X.; Deng, Y.; Hu, W. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2022**, *14*, 17273.
- [27] Huang, X.; Ding, X.; Wang, J.; Wang, Y.; Gurti, J. I.; Chen, Y.; Wang, M.; Li, W.; Wang, X. *Struct. Chem.* **2022**, doi: 10.1007/s11224-022-01919-x
- [28] Xu, K.; Feng, J.; Chu, Q.; Zhang, L.; Li, W. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2014**, *30*, 2063 (in Chinese). (徐坤, 冯杰, 褚琦, 张丽丽, 李文英, 物理化学学报, 2014, 30, 2063.)
- [29] Ren, X.; Cui, G.; Chen, L.; Xie, F.; Wei, Q.; Tian, Z.; Sun, X. *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 8474.
- [30] Liu, N.; Nie, L.; Xue, N.; Dong, H.; Peng, L.; Guo, X.; Ding, W. *ChemCatChem* **2010**, *2*, 167.
- [31] Ding, W.; Li, S.; Meitzner, G.; Iglesia, E. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 506.
- [32] Afanasiev, P. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 5317.
- [33] Yu, Z.; Yoshida, A.; Shi, J.; Wang, T.; Yang, S.; Ye, Q.; Hao, X.; Abudula, A.; Fang, Y.; Guan, G. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2020**, *8*, 13956.
- [34] Yu, Z.; An, X.; Kurnia, I.; Yoshida, A.; Yang, Y.; Hao, X.; Abudula, A.; Fang, Y.; Guan, G. *ACS Catal.* **2020**, *10*, 5353.
- [35] Wang, B.; Guo, H.; Yin, X.; Shen, L. *Energy Fuels* **2020**, *34*, 10247.
- [36] Wei, Z. B. Z.; Grange, P.; Delmon, B. *Appl. Surf. Sci.* **1998**, *135*, 107.
- [37] Song, Y.; Yuan, Z. *Electrochim. Acta* **2017**, *246*, 536.
- [38] Roy, P. K.; Kumar, S. *ACS Appl. Energy Mater.* **2020**, *3*, 7167.
- [39] Hargreaves, J. S. J.; McKay, D. J. *Mol. Catal. A: Chem.* **2009**, *305*, 125.
- [40] McKay, D.; Hargreaves, J. S. J.; Rico, J. L.; Rivera, J. L.; Sun, X. L. *J. Solid State Chem.* **2008**, *181*, 325.
- [41] Al Sobhi, S.; Bion, N.; Hargreaves, J. S. J.; Hector, A. L.; Laassiri, S.; Levason, W.; Lodge, A. W.; McFarlane, A. R.; Ritter, C. *Mater. Res. Bull.* **2019**, *118*, 110519.
- [42] Yang, S.; Zhang, T.; Yang, Y.; Wang, B.; Li, J.; Gong, Z.; Yao, Z.; Du, W.; Liu, S.; Yu, Z. *Appl. Catal. B* **2022**, *312*, 121404.
- [43] Alexander, A. M.; Hargreaves, J. S. J.; Mitchell, C. *Top. Catal.* **2013**, *56*, 1963.
- [44] Michalsky, R.; Avram, A. M.; Peterson, B. A.; Pfromm, P. H.; Peterson, A. A. *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 3965.
- [45] Alexander, A. M.; Hargreaves, J. S. J.; Mitchell, C. *Top. Catal.* **2012**, *55*, 1046.
- [46] Gong, S.; Chen, H.; Li, W.; Li, B. *Appl. Catal. A: Gen.* **2005**, *279*, 257.
- [47] Michalsky, R.; Pfromm, P. H.; Steinfeld, A. *Interface Focus* **2015**, *5*, 20140084.
- [48] Michalsky, R.; Pfromm, P. H. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 23243.
- [49] Gregory, D. H.; Hargreaves, J. S. J.; Hunter, S. M. *Catal. Lett.* **2010**, *141*, 22.
- [50] McKay, D.; Gregory, D. H.; Hargreaves, J. S.; Hunter, S. M.; Sun, X. *Chem. Commun.* **2007**, 3051.
- [51] Sato, K.; Imamura, K.; Kawano, Y.; Miyahara, S.; Yamamoto, T.; Matsumura, S.; Nagaoka, K. *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 674.
- [52] Kojima, R.; Aika, K. *Appl. Catal. A-Gen.* **2001**, *219*, 141.

(Cheng, B.)