

MoFe/氮化物的磁控溅射制备及其合成氨性能研究

贾志怡, 刘红艳, 夏利民, 郭延文, 张彦然, 任泽凯, 孟园园, 丁传敏

(太原理工大学 化学与化工学院, 山西 太原 030024)

摘要:氮空位与功函数是调控非金属氮化物催化合成氨性能的关键因素,但传统化学合成法难以精准控制。为探究氮空位浓度与功函数如何调控合成氨催化性能,采用绿色高效的射频磁控溅射法,以高纯 N_2 为溅射气体,在 SiO_2 衬底上制备了氮化硼(BN)、氮化碳(CN)和氮化硼碳(BCN)3种非金属氮化物薄膜,并进一步沉积MoFe合金制备了复合催化体系(MoFe/BN、MoFe/CN和MoFe/BCN)。运用EPR、UPS和XPS等表征方法,对氮空位浓度、功函数及催化剂表面电子态进行了分析,并在微型固定床反应器中评价了催化剂热催化合成氨性能。结果表明,磁控溅射制备的3种氮化物均富含氮空位(g 因子 ≈ 2.004),功函数分别为2.47 eV(CN)、2.53 eV(BCN)和4.46 eV(BN)。在800 °C、环境气压条件下,MoFe/CN的氨生成速率达72.98 $\mu\text{g}/(\text{g}\cdot\text{h})$,显著高于MoFe/BN、MoFe/BCN及纯MoFe。XPS结果证实了CN载体通过强金属-载体相互作用向MoFe转移电子,将Mo、Fe还原至更低氧化态。综上,磁控溅射技术可实现氮空位与功函数的协同调控,低功函数CN载体通过界面电子转移优化MoFe活性中心的电子结构,从而提升了合成氨反应性能。

关键词:合成氨;氮化物;氮空位;功函数;磁控溅射

中图分类号:TQ113.2 文献标志码:A 文章编号:2097-2547(XXXX)XX-001-08

Study on magnetron sputtering preparation of MoFe/nitrides and their ammonia synthesis performances

JIA Zhiyi, LIU Hongyan, XIA Limin, GUO Yanwen, ZHANG Yanran, REN Zekai, MENG Yuanyaun, DING Chuanmin
(College of Chemistry and Chemical Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, Shanxi, China)

Abstract: Nitrogen vacancies and work function are key factors regulating the catalytic performance of non-metal nitrides for ammonia synthesis, whereas precise control by conventional chemical synthesis methods remains difficult. To investigate how nitrogen vacancy concentration and work function regulate the catalytic performance of ammonia synthesis, green and efficient radio frequency magnetron sputtering was employed to prepare boron nitride (BN), carbon nitride (CN) and boron carbon nitride (BCN) non-metal nitride thin films on SiO_2 substrates using high-purity N_2 as the sputtering gas, and MoFe alloy was further deposited to construct composite catalytic systems (MoFe/BN, MoFe/CN and MoFe/BCN). EPR, UPS and XPS characterization methods were employed to analyze the nitrogen vacancy concentration, work function and surface electronic states of the catalysts, and the thermocatalytic ammonia synthesis performance was evaluated in a micro-fixed-bed reactor. The results show that the three nitrides prepared by magnetron sputtering are all rich in nitrogen vacancies (g -factor ≈ 2.004), and their work functions are 2.47 eV (CN), 2.53 eV (BCN) and 4.46 eV (BN), respectively. Under 800 °C and ambient pressure conditions, the ammonia formation rate of MoFe/CN reaches 72.98 $\mu\text{g}/(\text{g}\cdot\text{h})$, which is significantly higher than those of MoFe/BN, MoFe/BCN and pure MoFe. XPS results confirm that the CN support transfers electrons to MoFe through strong metal-support interactions, reducing Mo and Fe to lower oxidation states. In summary, magnetron sputtering technology can realize the synergistic regulation of nitrogen vacancies and work function, and the low-work-function CN support optimizes the electronic structure of MoFe active centers through interfacial electron transfer, thereby improving the ammonia synthesis performance.

Keywords: ammonia synthesis; nitrides; nitrogen vacancies; work function; magnetron sputtering

收稿日期: 2026-01-27; 修回日期: 2026-02-27。

基金项目: 山西省自然科学基金(202203021221091)。

第一作者: 贾志怡(2000—), 硕士研究生, 研究方向为多相催化, E-mail: 17734923342@163.com。

通信作者: 丁传敏(1986—), 博士, 副教授, 硕士研究生导师, 研究方向为C1化学与多相催化, E-mail: dingchuanmin@tyut.edu.cn。

氮作为重要的化工基础原料之一,其高效合成一直是催化领域的研究热点^[1-3]。但是,N≡N具有高电离势(15.85 eV)和低电子亲和力(-1.9 eV)^[4],氮合成过程需要克服较大的N≡N键能(945 kJ/mol),因此N₂分子很难被活化。

研究表明,氮化硼(BN)、氮化碳(CN)和氮化硼碳(BCN)等非金属氮化物直接作为催化剂或者作为载体掺杂金属原子后能具备高效氮还原的潜力^[5],其富含的氮空位可作为N₂的吸附活化位点,促进氮还原反应(NRR)进行^[6]。同时,催化剂的低功函数特性有利于增强催化剂与N₂反键轨道的电子转移,从而削弱N≡N键强度^[7]。其中,BN作为载体时,可通过掺杂过渡金属调节其功函数大小来实现优异的氨产率^[8-9]。ZHANG等^[10]采用杂原子掺杂BN,发现负载的Mo原子在众多过渡金属中表现出最高的催化活性,且N缺陷比B缺陷更适合于氮还原反应。CN因含有大量氮空位能够作为催化剂和氮源,发挥双重作用^[11-12]。BCN既能作为载体负载金属^[13-14],也能直接作为催化剂^[15],均具有较好的氮还原性能。

在催化剂设计方面,利用金属-载体强相互作用(SMSI)构建负载型催化体系是提升催化性能的有效途径之一。受生物固氮酶启发^[16],MoFe双金属体系因兼具可变价态与协同催化效应,成为催化氮还原反应的候选体系。然而,传统化学合成法(浸渍法、共沉淀法)难以实现氮空位浓度的精准调控与均一分布,而且粉末型催化剂存在比表面积有限、活性位点暴露不足,以及电荷传输路径长等缺陷,制约了其催化效率的进一步提升^[17]。因此,亟需发展能够实现氮空位精准构筑与电子结构定向调控的催化剂制备方法。磁控溅射技术凭借其高真空环境、可控工艺参数及原子级沉积特性,在催化剂制备方面展现出独特优势。例如,高纯N₂气氛下溅射可原位引入氮空位。原子级沉积方式有利于形成大比表面积薄膜,暴露更多边缘活性位点;逐层沉积特性可实现金属与载体的紧密接触,强化界面电子相互作用,同时避免了传统化学合成法的杂质污染与副产物生成问题^[18]。

相关研究已证实磁控溅射技术在氮化物薄膜制备及氮空位构建的可行性^[19-20],然而将其应用于非金属氮化物负载型合成氨催化剂的可控制备,并阐明氮空位-功函数-催化活性之间的构效关系,尚缺乏研究。基于此,本文采用射频磁控溅射技术,以高纯N₂为反应气体,制备非金属氮化物(BN、CN和BCN)及其负载MoFe合金的复合催化剂,探究催化剂的氮空位浓度与功函数如何对其合成氨催化

性能进行调控。运用FT-IR、SEM、EPR、UPS和XPS等表征方法研究催化剂的结构组成,并对其氮合成性能进行评估,以期采用磁控溅射技术开发高效稳定合成氨催化剂提供新的设计思路。

1 实验部分

1.1 实验试剂

MoFe合金靶材($n(\text{Mo}):n(\text{Fe}) = 77:23$),质量分数99.99%;石墨靶材,质量分数99.99%;BN靶材,质量分数99.99%,均购自中诺新材(北京)科技有限公司。氯化铵(NH₄Cl),分析纯;酒石酸钾钠四水合物(C₄H₄O₆KNa·4H₂O),分析纯,均购自上海麦克林生化科技股份有限公司。纳氏试剂(HgI₂-KI-NaOH),分析纯,购自上海源叶生物科技有限公司。氮化硼(BN),分析纯,购自阿拉丁试剂(上海)有限公司。石英片(SiO₂),1 mm × 20 mm × 20 mm,购自亿博石英。丙酮(CH₃COCH₃),分析纯,购自天津市天力化学试剂有限公司。无水乙醇(CH₃CH₂OH),分析纯,购自天津市致远化学试剂有限公司。去离子水(H₂O),自制。高纯N₂,体积分数99.999%;高纯Ar,体积分数99.999%;H₂,体积分数99.9%;N₂,体积分数99.9%,均购自太原市安旭鸿云科技发展有限公司。

1.2 催化剂制备

本研究使用JCP350型高真空多靶磁控溅射镀膜机(北京泰科诺科技有限公司)在高纯N₂气氛下、SiO₂衬底上制备催化剂。沉积BN靶材的记为BN,沉积石墨靶材的记为CN,同时沉积BN靶材和石墨靶材的记为BCN。分别在BN、CN和BCN上沉积MoFe合金靶材,形成金属/载体双层沉积膜,记为MoFe/BN、MoFe/CN和MoFe/BCN。单独沉积MoFe合金靶材记为MoFe,并采用商用BN粉末做对比。

催化剂制备在磁控溅射设备腔室内进行,提前将SiO₂衬底在丙酮、无水乙醇和去离子水中依次超声清洗30 min,去除衬底表面可能沾染的有机物或者杂质;然后将衬底在真空干燥烘箱内100 °C烘干,干燥完毕后固定到磁控溅射设备的腔室基片台上。薄膜沉积流程见图1。磁控溅射设备基本参数:(1)溅射靶距腔室8 cm;(2)基片台转速为10 r/min;(3)靶材都在射频模式下进行沉积;(4)溅射功率为100 W;(5)沉积前在高纯Ar气氛下对衬底表面进行-500 V偏压清洗,去除附着的杂质或者气体分子,气体流量为30 mL/min(工作气压为6.3 Pa);(6)在高纯N₂气氛下沉积催化剂,气体流量为30 sccm(工作气压为3.8 Pa),沉积时间均为10 min,沉积温度为常温。

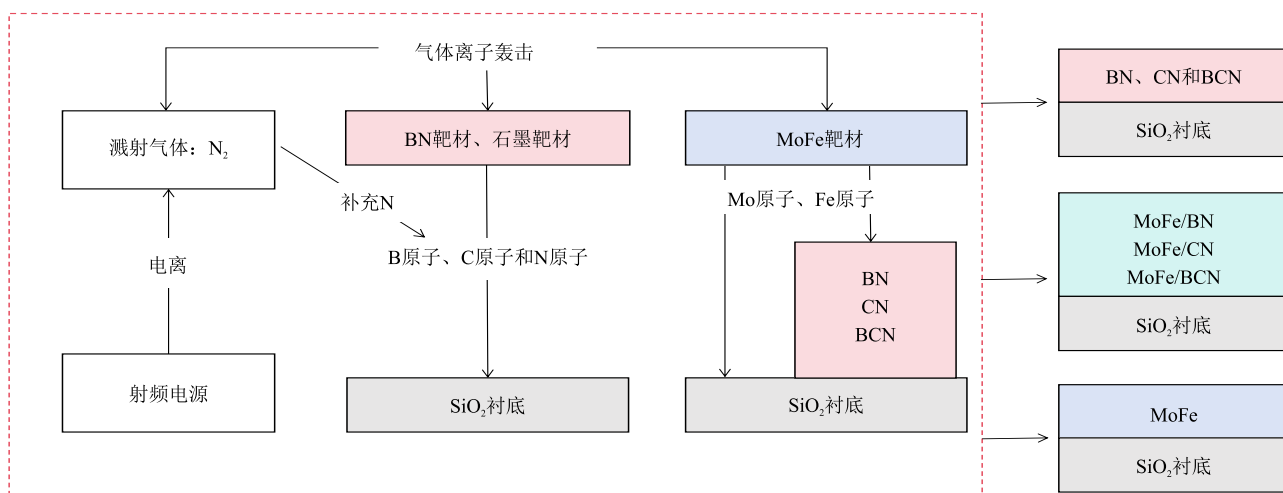


图1 薄膜沉积流程示意图

Fig. 1 Schematic diagram of thin film deposition process

1.3 样品表征

使用 Nicolet iS50 型傅里叶变换红外光谱仪 (Thermo Fisher Scientific 公司) 检测样品的化学键和官能团。在 $4000\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 范围内记录样品的红外吸收峰, 分辨率为 4 cm^{-1} , 扫描次数为 64 次。

使用 Su 8010 型扫描电子显微镜 (Hitachi 公司) 分析样品表面的微观形态和结构特征。采用该电子显微镜配套的 vario Macro cube 型能谱仪 (Elementar 公司) 对样品进行 X 射线能谱分析, 加速电压为 20 kV。

使用 JW-BK100C 型氮气物理吸附脱附分析仪 (精微高博公司) 对样品进行比表面积及孔结构分析。将样品放入球形样品管, 在 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 下真空预处理 120 min, 去除表面吸附的水分等杂质; 预处理完成后记录样品质量, 再放入装有液氮的杜瓦瓶中进行 N_2 吸附。

使用 A300 型电子顺磁共振波谱仪 (Bruker 公司) 检测样品氮空位。表征在常温下进行, 设置中心磁场为 3510.000 G, 扫描宽度为 100.00 G, 扫描时间为 61.44 s, 微波功率为 19.73 mW, 调制幅值为 1.000 G, 转换时间为 60.0 ms。

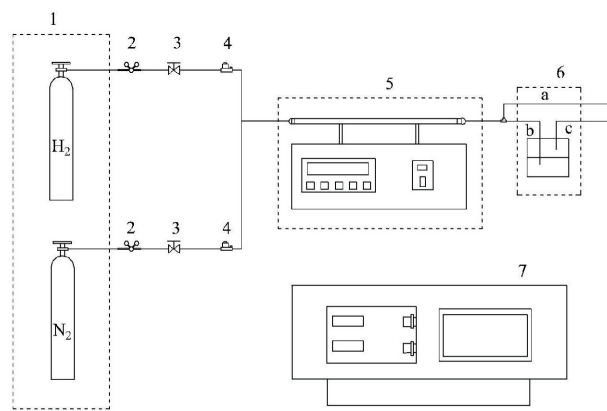
使用 Nexsa 型紫外光电子能谱仪 (Thermo Fisher Scientific 公司) (激发光源 He I, 光子能量 21.22 eV) 分析样品表面功函数。实验前使用氩团簇离子清洁催化剂表面 2 nm 厚度, 去除样品上可能吸附的气体或者杂质。

使用 Thermo K-Alpha 型 X 射线光电子能谱仪 (Thermo Fisher Scientific 公司) 对样品中金属元素的化学价态进行测试。激发源采用 Al K α 射线 (1486.6 eV), 电压为 12 kV, 电流为 6 mA, 真空度为 $5 \times 10^{-9}\text{ mbar}$ ($1\text{ mbar} = 100\text{ Pa}$), 测试结果用 C 1s 轨

道结合能 (284.8 eV) 进行荷电校正。

1.4 催化性能评价

通过实验室自行组装的固定床反应器对催化剂进行氨产率性能评价, 合成氨反应装置示意图见图 2。催化反应在反应装置 5 中进行, 反应气体为 N_2 和 H_2 ($V(\text{N}_2):V(\text{H}_2) = 15:45$), 反应气速为 60 mL/min 。将 0.002 g 颗粒催化剂 ($60\sim 80$ 目筛网筛选, 已去除 SiO_2 衬底质量影响) 置于石英管 (直径为 10 mm, 厚度为 1 mm) 中, 在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 下用 H_2 预还原 3 h; 在环境气压、 $100\sim 800\text{ }^\circ\text{C}$ 的温度范围内, 将产生的氨通过 10 mL 超纯水进行吸收 (30 min)。使用 T-5 型紫外可见分光光度计 (北京浩天晖仪器有限公司) 测试溶液中的铵根离子。光源为氘灯, 使用纳氏试剂测量 420 nm 的铵根浓度, 使用氯化铵标定浓度-吸光度曲线, 结果见图 3。



1—气瓶; 2—减压阀; 3—进气阀门; 4—质量流量计; 5—固定床反应器; 6—气体收集装置 (a 口为保持瓶内气压平衡设置的放空气路, b 口用以吸收反应过程中产生的气体, c 口用以取样); 7—紫外可见分光光度计。

图2 合成氨反应装置示意图

Fig. 2 Schematic diagram of ammonia synthesis reaction apparatus

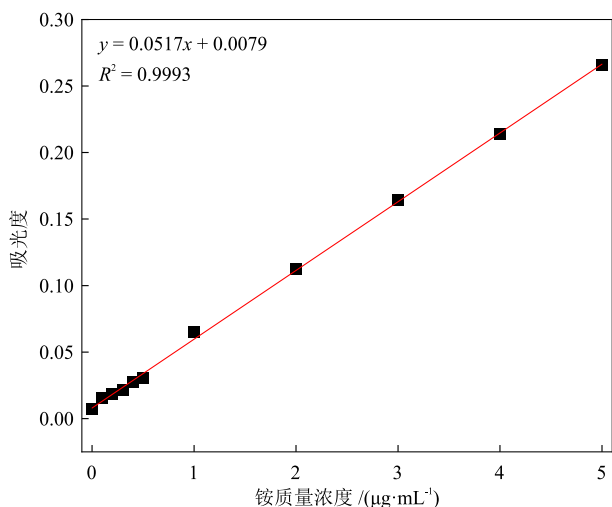


图3 铵根质量浓度标准曲线

Fig. 3 Standard curve of ammonium concentration

氨产率($r_{\text{NH}_4^+}$, $\mu\text{g}/(\text{g}\cdot\text{h})$)的计算方法见式(1)。

$$r_{\text{NH}_4^+} = (C_{\text{NH}_4^+} \times V) / (m \times t) \quad (1)$$

式中, $r_{\text{NH}_4^+}$ 为铵质量浓度, $\mu\text{g}/\text{mL}$; V 为吸收液体积, mL ; m 为催化剂质量, g ; t 为吸收反应尾气时间, h 。

2 结果与讨论

2.1 非金属氮化物官能团分析

对3种非金属氮化物进行FT-IR分析,结果见图4。

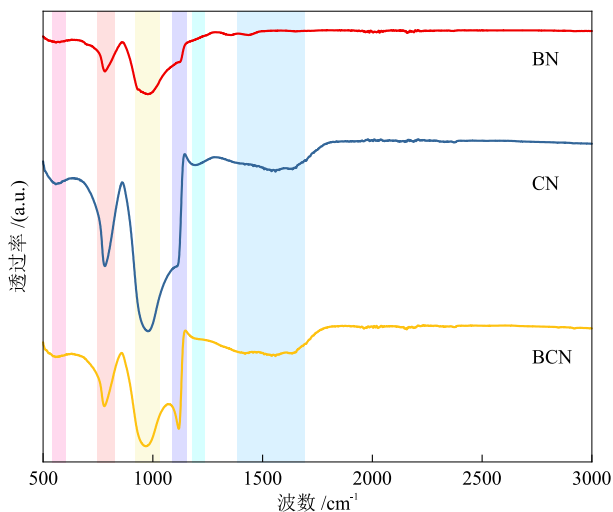


图4 BN、CN和BCN的FT-IR谱图

Fig. 4 FT-IR spectra of BN, CN and BCN

BN在 515 cm^{-1} 附近的弱吸收峰为B—B键的振动吸收峰,在 780 cm^{-1} 附近的峰归属于h-BN面外B—N—B键的弯曲振动;在 $1050\sim 1150\text{ cm}^{-1}$ 范围内出现了c-BN或w-BN中B—N键的伸缩振动峰,但是在 1380 cm^{-1} 处没有出现h-BN最明显的B—N伸

缩振动峰,说明BN为多物相混合态。CN中C—H键面外弯曲振动通常使 $800\sim 850\text{ cm}^{-1}$ 范围内出现强吸收峰, $1000\sim 1300\text{ cm}^{-1}$ 范围内出现了C—N键的伸缩振动峰。除了BN与CN中已经出现的吸收峰,BCN在 1100 cm^{-1} 、 1600 cm^{-1} 附近还出现了多个B—C键的特征吸收峰。

2.2 催化剂形貌分析

由于 SiO_2 本身对X射线光子透过率较高,不利于SEM测试,所以将单晶Si(100)作为测试用衬底。控制与 SiO_2 衬底相同的设备参数,在Si衬底上沉积3种非金属薄膜(BN、CN和BCN)。

3种非金属氮化物的SEM照片及对应的N元素EDS映射图见图5。BN与衬底的结合力较差,表面极度不平整,显示出较多不连续的孔洞缺陷。CN显示出褶皱的平面结构,相较于BN,缺陷更多为裂纹状。随着元素种类增多,BCN比CN、BN拥有更平整的形貌结构,这源于B、C、N三相结构具有较为稳定的化学键。CN与BCN的N元素丰度明显高于BN,这也跟催化剂与衬底的结合力有关,结合力越强,元素丰度越高。结合FT-IR分析与EDS分析可知,利用磁控溅射技术成功制备了3种非金属氮化物。

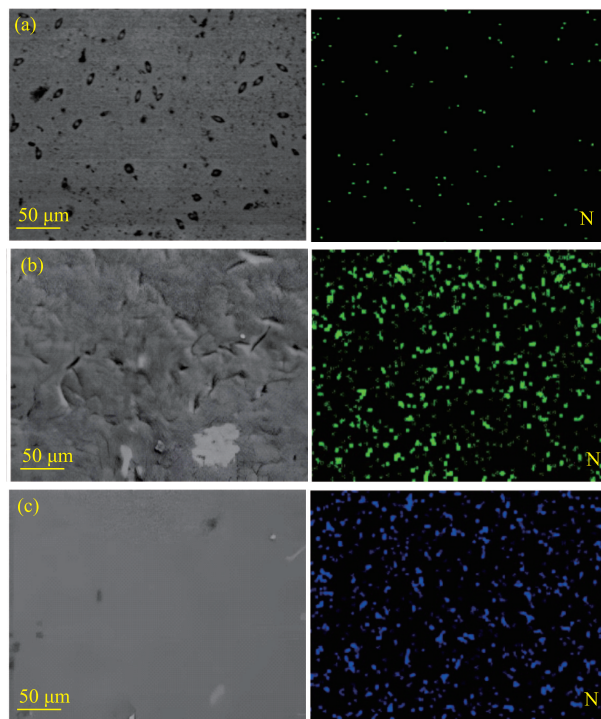


图5 BN (a)、CN (b)和BCN (c)的SEM照片及N元素EDS映射图

Fig. 5 SEM images and N element EDS mapping images of BN (a), CN (b) and BCN (c)

在BN、CN和BCN上沉积MoFe后,催化剂表面越来越平整光滑(图6)。这归因于金属与衬底的结合力较强,同时催化剂是以原子形态沉积到衬底上,MoFe被补充到了非金属氮化物本身的孔道当中。另外,沉积的催化剂均呈现出Mo多Fe少的元素状态,这与靶材的元素比例较为吻合。

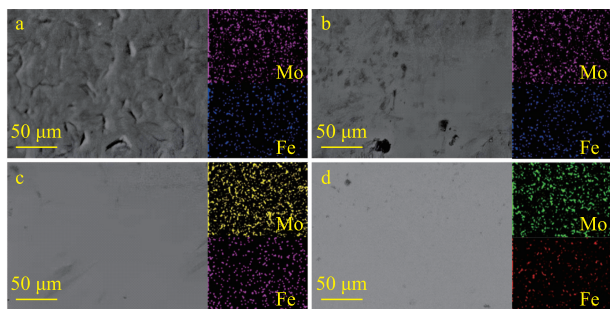


图6 MoFe/BN (a)、MoFe/CN (b)、MoFe/BCN (c)和MoFe (d)的SEM照片及Mo元素、Fe元素EDS映射图

Fig. 6 SEM images and Mo and Fe element EDS mapping images of MoFe/BN (a), MoFe/CN (b), MoFe/BCN (c) and MoFe (d)

2.3 非金属氮化物电子状态分析

催化剂氨合成催化性能受其表面活性位点密度影响,该密度源于催化剂表面形成的阴离子缺陷(氮空位)。本质上,氮空位诱导的电子缺失降低了反应 ΔG ,从而整体促进了氮还原反应^[6]。同时,因催化剂表面富含大量氮空位,氮化物可有效进行氮转移^[21]。为验证3种非金属氮化物是否具有氮空位,对其进行了EPR测试,结果见图7(a)。由图7(a)可知,3种非金属氮化物的 g 因子均接近2.004,这是捕获氮空位电子的特征信号,由此证实了氮空位的存在。三元相BCN表现出比BN、CN更高的自旋密度,表明C掺杂改变了BN的电子能带结构,导致与空位相关的电子密度增大。相比之下,BN由于本身的化学惰性,显示出相对较低的氮空位浓度。然而,由购买商业BN测试得出的氮空位信号并不明显,这证实了制备的非金属氮化物具有丰富的氮空位。

功函数直接反映了催化剂的电子逸出能力和表面电子态特征,较低的功函数有利于电子从材料表面逸出,增强催化剂表面的电子转移,从而促进表面反应并提高催化效率;而较高的功函数则表明电子束缚更强,低功函数材料可促进 N_2 活化^[7]。UPS测试结果见图7(b),其中CN的功函数为2.47 eV,低于BN(4.46 eV)和BCN(2.53 eV)。结合EPR测试结果,虽然BCN具有更高的氮空位数量,但CN具有更低的功函数,更有利于促进 N_2 在氮化物表面上

活化。

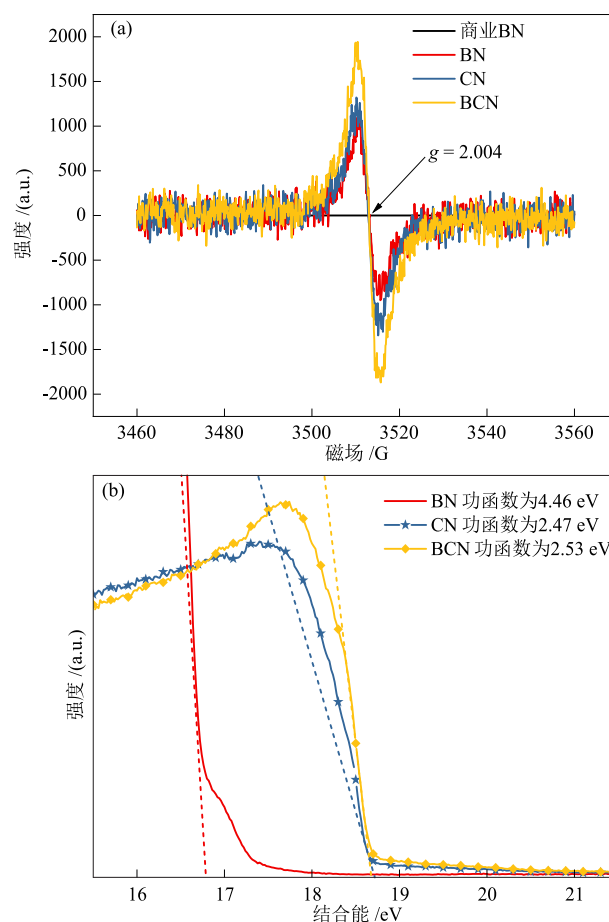


图7 BN、CN和BCN的EPR (a)和UPS (b)测试结果

Fig. 7 EPR (a) and UPS (b) test results of BN, CN and BCN

2.4 催化剂织构性质分析

对制备的催化剂进行了氮气物理吸/脱附测试,结果见表1。

表1 催化剂的织构性质

Table 1 Textural properties of catalysts

催化剂	比表面积/($m^2 \cdot g^{-1}$)	孔体积/($cm^3 \cdot g^{-1}$)	平均孔径/nm
BN	58.5	10.9×10^{-2}	7.5
CN	104.9	10.6×10^{-2}	4.0
BCN	101.6	11.4×10^{-2}	4.5
MoFe/BN	76.5	12.1×10^{-2}	6.3
MoFe/CN	153.2	17.0×10^{-2}	4.4
MoFe/BCN	194.6	11.7×10^{-2}	2.4
MoFe	110.5	12.0×10^{-2}	4.1

催化剂平均孔径在2~10 nm,说明7种催化剂均为介孔材料^[22]。其中,MoFe/CN具有较大的比表面积和最大的孔体积。较大的比表面积有利于活性物种与原料气充分接触,较大的孔容有利于反应气体接触活性位点以及产物气体迅速逃离^[23],这都有

利于提高催化剂催化性能。

2.5 催化剂化学状态分析

为探究活性金属 Mo 和 Fe 表面原子环境的变化,对 3 种催化剂及纯 MoFe 进行了 XPS 测试,结果见图 8。相比 MoFe/BN 和纯 MoFe, MoFe/CN 和 MoFe/BCN 表现出以下几个特征:在 Mo 3d_{5/2} 和 Mo 3d_{3/2} 轨道上未检测出更高氧化态(Mo⁶⁺);归属于较低氧化态(Mo⁴⁺和 Mo²⁺)的峰强度增加;在 Fe 2p_{3/2} 和 Fe 2p_{1/2} 轨道上出现了较低氧化态(Fe⁰);归属于较高氧化态(Fe³⁺和 Fe²⁺)的峰强度降低。此外,MoFe/CN 和 MoFe/BCN 显示出比其他催化剂更低的结合能,

而结合能的降低表明电子束缚减弱,反应过程中电子更易逸出。结合 UPS 测试结果,Mo 和 Fe 氧化态的降低源于电子从低功函数载体向活性金属的转移。这种电子转移还原了高价态金属离子,有利于在氮还原反应中吸附和活化反应气体。MoFe/CN 中 Mo²⁺ 和 Fe⁰ 物种的增加归因于磁控溅射的逐层沉积特性。首先,沉积的 CN 作为载体具有富电子表面;然后,沉积 MoFe 使金属颗粒嵌入载体的电子云中,通过界面电荷转移降低了金属的氧化态。这同时也证明了磁控溅射技术可以增强 SMSI 效应。

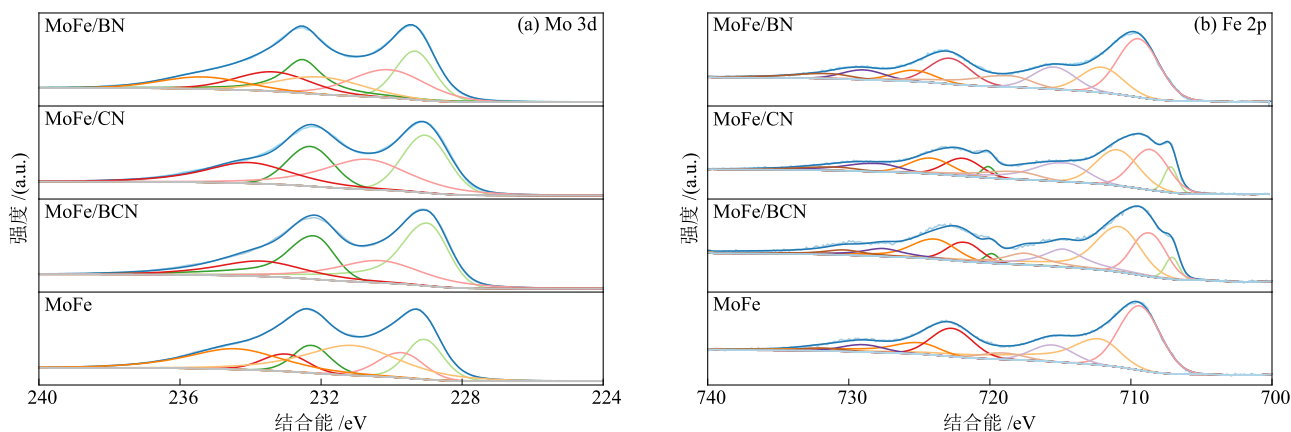


图 8 催化剂的 XPS 谱图: Mo 3d (a) 和 Fe 2p (b)

Fig. 8 XPS spectra of catalysts: Mo 3d (a) and Fe 2p (b)

2.6 催化剂性能分析

采用磁控溅射法制备的催化剂,其氨产率均高于商业 BN 及无催化剂的空白样品(图 9)。在 3 种非金属氮化物中,BCN 是由 BN 与 C 共溅射制备的,本质上属于碳掺杂材料,掺杂过程促进了氮空位的生成,进而增强了催化剂的氮转移能力^[24]。结合 EPR 与氨产率测试结果,进一步证实了氮空位在合成氨反应中的促进作用。将 MoFe 负载于 3 种非金属氮化物载体,所得复合催化剂的产氨量相较于纯载体均有明显提升。其中,MoFe/CN 样品的催化性能最佳,其氨产率(扣除空白后)为 72.98 $\mu\text{g}/(\text{g}\cdot\text{h})$,是纯 CN 载体的 6 倍。这是因为 Mo 与 Fe 的 d 轨道电子更易与 N₂ 的反键轨道相互作用,相比非金属氮化物更能削弱 N≡N 键的强度,使得反应物质更容易被吸附和活化,该结果与 XPS 结果一致。值得注意的是,具有较低功函数的非金属氮化物载体降低了 Mo 与 Fe 的价态,更有利于 Mo 与 Fe 在合成氨反应中将 N₂ 还原为 N³⁻;而富氮空位的氮化物可以有效进行氮转移,两者的协同作用共同促进了反应的高效进行。该催化剂与其他催化剂相比,也具有一定的优势(表 2)。

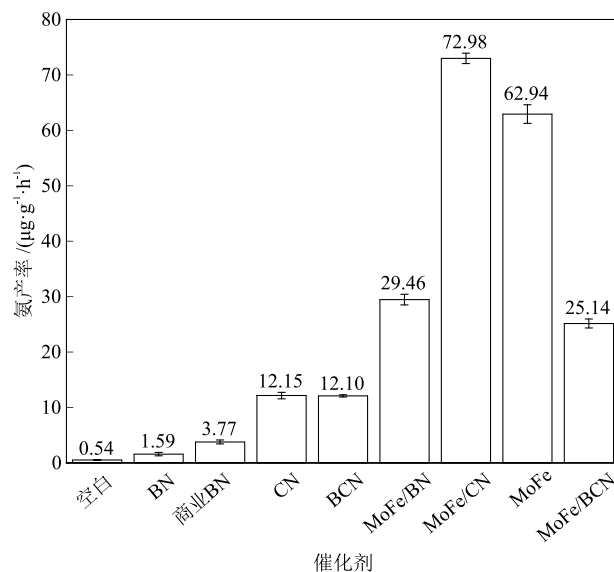


图 9 催化剂的氨产率

Fig. 9 Ammonia yield of catalysts

催化剂在 15 h 内连续反应仍保持了良好的稳定性,且负载 MoFe 的催化剂比非金属具有更好的高温稳定性(图 10)。以上结果表明,在 800 °C 和环境气压下,所研究的催化剂具有稳定且可重复的催

化活性,未来需要在接近工业应用的高压环境下进一步验证其性能。为验证催化剂晶格氮是否参与反应,在15 h连续反应条件下设计了气体中断实验(MoFe/CN):反应开始阶段,MoFe/CN催化剂在6 h内保持了稳定的氨产率;中断N₂供应阶段,暂停N₂供应3 h并切换至纯氢气环境,氨产率在此期间急剧下降;反应恢复阶段,重新引入N₂后,氨产率恢复至中断前水平。氨产率骤降表明,在无气相氮存在时,晶格氮未被氢还原释放氨,故可排除晶格氮参与反应。催化剂活性的恢复证实了其结构的完整性,以及气相氮对氮空位快速再生的能力。

表2 合成氨反应中不同催化剂的催化活性比较

Table 2 Comparison of catalytic activities of different catalysts in ammonia synthesis reaction

催化剂	温度 /°C	压力 /kPa	氨产率 / ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$)	参考文献
MoFe/CN	800	101	72.98	本文
FePc-K	190	101	1.7	[25]
Cu/Ti ₃ C ₂	25	101	51.68	[26]
Co(0.3%)/BaTiO ₃	400	5000	238	[27]
Fe(0.4%)/BaTiO ₃	400	5000	3400	[27]
6Rh/TiO ₂	320	3000	391	[28]
6Ru/TiO ₂	320	3000	918	[28]
6Au/ α -MoC _{1-x}	100	3000	1037	[28]

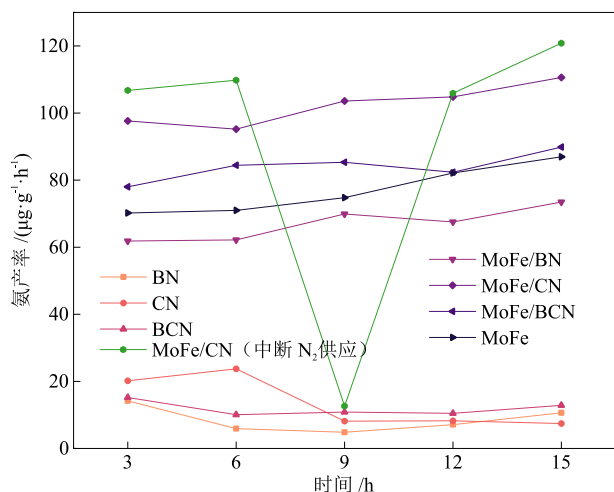


图10 催化剂的热稳定性测试结果

Fig. 10 Thermal stability test results of catalysts

3 结论

本文利用磁控溅射技术在SiO₂衬底上制备常见非金属氮化物(BN、CN、BCN),将其用作催化剂载体负载活性金属MoFe,并在温和条件下对其合成氨反应性能进行了研究,并得到如下主要结论。

(1)在800 °C、环境气压下,3种非金属氮化物按活性从高到低依次是CN、BCN、BN。负载MoFe后,金属离子(如Fe³⁺、Mo⁶⁺)在反应过程中被还原至更低的氧化态甚至金属态,这提升了催化剂对反应气体的吸附与活化能力。特别是CN负载的MoFe(MoFe/CN),氨生成速率达到72.98 $\mu\text{g}/(\text{g}\cdot\text{h})$ 。

(2)具有较低功函数的CN载体有利于促进MoFe双金属活性中心对N₂的吸附。值得注意的是,当此类载体同时具备丰富的氮空位与较低的功函数时,其可通过界面电子转移优化MoFe活性中心的电子结构,从而与氮空位产生协同效应,显著提升合成氨反应性能。

(3)本研究创新性地采用磁控溅射技术构建富含氮空位的氮化物载体,成功促进了氨合成反应。未来可通过改变溅射气体进一步探索氧空位、硫空位等缺陷对合成氨性能的影响。此外,磁控溅射可实现原子级沉积,这为单原子催化剂的制备提供了有效途径。

参考文献

- [1] FENG Y Y, JIAO L, ZHUANG X, et al. The development, essence and perspective of nitrogen reduction to ammonia [J]. *Advanced Materials*, 2025, 37(1): 2410909.
- [2] LIU H Z. Ammonia synthesis catalyst 100 years: Practice, enlightenment and challenge [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2014, 35(10): 1619-1640.
- [3] ZHANG Z H, ZHANG H J, JIANG H Y, et al. Green ammonia: Revolutionizing sustainable energy for a carbon-free future [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2024, 12(48): 33334-33361.
- [4] MA X L, LIU J C, XIAO H, et al. Surface single-cluster catalyst for N₂-to-NH₃ thermal conversion [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140(1): 46-49.
- [5] 闫妍琼, 王晓斌, 陈海洁, 等. 强氧还原性氮化硼的制备及其催化甲烷部分氧化反应性能[J]. *低碳化学与化工*, 2024, 49(12): 27-32+46.
YAN Y Q, WANG X B, CHEN H J, et al. Preparation of strongly oxygen reduction boron nitride and its catalytic performance for partial oxidation of methane [J]. *Low-Carbon Chemistry and Chemical Engineering*, 2024, 49(12): 27-32+46.
- [6] JIN H Y, LI L Q, LIU X, et al. Nitrogen vacancies on 2D layered W₂N₃: A stable and efficient active site for nitrogen reduction [J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(32): 1902709.
- [7] WANG Z Q, GONG Y T, EVANS M L, et al. Machine learning-accelerated discovery of A₂BC₂ ternary electrides with diverse anionic electron densities [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2023, 145(48): 26412-26424.

- [8] ZHOU S, YANG X W, XU X, et al. Boron nitride nanotubes for ammonia synthesis: Activation by filling transition metals [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2020, 142(1): 308-317.
- [9] LIU Y X, ZHANG H, CHENG X L. Unveiling the mechanism of nitrogen fixation by single-atom catalysts and dual-atom catalysts anchored on defective boron nitride nanotubes [J]. *Energy & Fuels*, 2023, 37(17): 13271-13281.
- [10] ZHANG L Y, MENG Y, KOSO A, et al. The mechanism of nitrogen reduction reaction on defective boron nitride (BN) monolayer doped with monatomic Co, Ni, and Mo-A first principles study [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2022, 647: 129072.
- [11] LIU L, MIN L F, ZHANG W, et al. Dual roles of graphitic carbon nitride in the electrosynthesis of ammonia under ambient conditions [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 9(48): 27518-27528.
- [12] ZANDER J, TIMM J, WEISS M, et al. Light-induced ammonia generation over defective carbon nitride modified with pyrite [J]. *Advanced Energy Materials*, 2022, 12(43): 2202403.
- [13] SHI L, BI S N, QI Y, et al. Anchoring Mo single-atom sites on B/N codoped porous carbon nanotubes for electrochemical reduction of N_2 to NH_3 [J]. *ACS Catalysis*, 2022, 12(13): 7655-7663.
- [14] ZHAO X, ZHU Z, HE Y N, et al. Simultaneous anchoring of Ni nanoparticles and single-atom Ni on BCN matrix promotes efficient conversion of nitrate in water into high-value-added ammonia [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 433: 133190.
- [15] ZHANG K, ZHANG R, CUI Y X, et al. Tuning electronic environment of B sites in boron carbonitride nanoribbon boosts catalytic activity of reducing N_2 to NH_3 [J]. *Fuel*, 2024, 369: 131750.
- [16] GREED S. Unveiling the final nitrogenase [J]. *Nature Reviews Chemistry*, 2023, 7(6): 379-379.
- [17] ZHANG K, ZHANG R, CUI Y X, et al. Recent progress in 2D catalysts for photocatalytic and electrocatalytic artificial nitrogen reduction to ammonia [J]. *Advanced Energy Materials*, 2021, 11(11): 2003294.
- [18] VEITH G M, LUPINI A R, PENNYCOOK S J, et al. The use of magnetron sputtering for the production of heterogeneous catalysts [M]//*Studies in surface science and catalysis*. Amsterdam: Elsevier, 2006, 162: 71-78.
- [19] LE FEBVRIER A, LANDÄLV L, LIERSCH T, et al. An upgraded ultra-high vacuum magnetron-sputtering system for high-versatility and software-controlled deposition [J]. *Vacuum*, 2021, 187: 110137.
- [20] CALAMBA K M, SALAMANIA J, JÖESAAR M P J, et al. Effect of nitrogen vacancies on the growth, dislocation structure, and decomposition of single crystal epitaxial $(Ti_{1-x}Al_x)N_y$ thin films [J]. *Acta Materialia*, 2021, 203: 116509.
- [21] HARGREAVES J S J. Nitrides as ammonia synthesis catalysts and as potential nitrogen transfer reagents [J]. *Applied Petrochemical Research*, 2014, 4(1): 3-10.
- [22] CAI J H, WANG C Y, LIU Y, et al. Effect of pore-size distribution on Ru/ZSM-5 catalyst for enhanced N_2 activation to ammonia via dissociative mechanism [J]. *Journal of Rare Earths*, 2020, 38(8): 873-882.
- [23] 吕岩. NiFeCr金属催化剂的制备及用于甲烷部分氧化反应的研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2023.
LU Y. Preparation of NiFeCr metal catalyst and its application in partial oxidation of methane [D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2023.
- [24] BISWAS A, KAPSE S, THAPA R, et al. Oxygen functionalization-induced charging effect on boron active sites for high-yield electrocatalytic NH_3 production [J]. *Nano-Micro Letters*, 2022, 14(1): 214.
- [25] CHEN Z Q, YE Y H, PENG T, et al. Iron-single sites confined by graphene lattice for ammonia synthesis under mild conditions [J]. *ACS Catalysis*, 2023, 13(21): 14385-14394.
- [26] LIU A M, LIANG X Y, YANG Q Y, et al. Electrocatalytic synthesis of ammonia using a 2D Ti_3C_2 MXene loaded with copper nanoparticles [J]. *ChemPlusChem*, 2021, 86(1): 166-170.
- [27] TANG Y, KOBAYASHI Y, MASUDA N, et al. Metal-dependent support effects of oxyhydride-supported Ru, Fe, Co catalysts for ammonia synthesis [J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(36): 1801772.
- [28] ZHAO B B, HU W, GUAN C X, et al. Direct ammonia synthesis from nitrogen and water at mild conditions [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2025, 147(51): 47654-47662.