第 52 卷 第 2 期：962-983 高电压技术 Vol.52, No.2: 962-983
2026 年 2 月 28 日 High Voltage Engineering February 28, 2026
DOI: 10.13336/j.1003-6520.hve.20251056

等离子体辅助氨气制氢技术及其效果的研究进展

赵 妮[1]，王 婧[1]，赵凯森[1]，常正实[2,3]
（1. 西安理工大学电气工程学院，西安 710048；2. 西安交通大学电气工程学院，西安 710049；
3. 电工材料电气绝缘全国重点实验室(西安交通大学)，西安 710049）

摘 要：氨(NH_3)作为一种高储氢密度、低储运成本的潜在氢能载体，近年来在绿氢制备领域备受关注。等离子体技术凭借其非平衡特性、高反应活性和低温适应性，为氨分解制氢提供了新的技术路径。为此综述了大气压等离子体辅助氨气制氢技术及其效果的研究进展，重点探讨了等离子体放电参数(电压、频率、功率)、反应气体氛围(组成、流量、压力)、反应器结构(电极、介质材料)对氨分解效率和产物分布的影响规律，并分析了现有工作中的等离子体与催化剂协同作用机制。现有报道表明，等离子体技术可显著降低氨分解温度(最低至 400 ℃)，提升非贵金属催化剂活性，但能效和规模化应用仍须进一步突破。该文总结了等离子体辅助氨制氢的技术瓶颈，并从参数调控、反应路径优化、制氢效果以及催化剂-等离子体协同机制等方面展望未来研究方向。
关键词：等离子体；氢能；氨制氢；催化；氢气

Research Progress on Plasma-assisted Ammonia for Hydrogen Production Technology and Its Effects

ZHAO Ni[1], WANG Jing[1], ZHAO Kaisen[1], CHANG Zhengshi[2,3]
(1. School of Electrical Engineering, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China;
2. School of Electrical Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China;
3. State Key Laboratory of Electrical Insulation and Power Equipment(Xi'an Jiaotong University), Xi'an 710049, China)

Abstract: Ammonia (NH_3) has received increasing attention in recent years as a potential hydrogen energy carrier, attributed to its high hydrogen storage density and relatively low costs associated with storage and transportation in the field of green hydrogen production. Plasma technology, characterized by its non-equilibrium nature, high reactivity, and adaptability to low temperatures, provides a promising and innovative technical pathway for hydrogen production via ammonia decomposition. We summarize recent research progress in atmospheric pressure plasma-assisted ammonia decomposition for hydrogen generation.Moreover, we elucidate the influence laws of discharge parameters (voltage, frequency, power), work gas (composition, flow rate, pressure), and reactor configuration (electrodes, dielectric materials) on ammonia conversion efficiency and product distribution. The existing mechanisms underlying the synergistic effects between plasma and catalysts are also analyzed. Current research indicates that plasma technology can significantly reduce the ammonia decomposition temperature (as low as 400 ℃) and enhance the activity of non-noble metal catalysts. However, further key works in energy efficiency and scalability for practical applications are still required. By outlining the key technical bottlenecks of plasma-assisted ammonia -to- hydrogen, future research directions are put forward, including plasma parameter optimization, reaction pathway refinement, and a deeper understanding of catalyst-plasma synergistic mechanisms.
Key words: plasma; hydrogen energy; ammonia-to-hydrogen; catalysis; hydrogen

0 引言

全球碳中和进程加速背景下，氢能作为零碳能源载体的战略地位日益凸显。国际能源署预测，2050年氢能在全球终端能源消费中的占比须达到10%以上，方可实现 1.5 ℃温控目标[1]。中国作为最大的能源消费和碳排放国家，在“碳减排、碳达标”驱动下亟需能源结构转型[2]。

氢能的制取方法主要包括能源天然气制氢、石油焦气化制氢、煤制氢、工业副产氢、化石燃料制氢+碳捕集、利用与封存技术、电解水制氢等。根

基金资助项目：国家自然科学基金(52307187)。
Project supported by National Natural Science Foundation of China (52307187).

据制氢工艺和二氧化碳排放量分为灰氢、蓝氢和绿氢 3 种类型。其中，灰氢是通过化石燃料/工业副产品转化所得，生产过程中会释放大量的二氧化碳，但其技术成熟且成本较低，是当前的主流制氢方式。蓝氢是在灰氢的基础上采用碳捕集、利用与封存技术减少生产过程中的碳排放，实现低碳制氢，是过渡性技术。绿氢是通过光伏、风能、太阳能等可再生能源电解水制氢或生物质、氨-氢转化等其他环保方式制得的氢，制备过程不产生二氧化碳，是真正意义上绿色环保的“零碳氢气”，但其技术尚不成熟且成本较高，未得到规模化应用。根据 2023 年全球和我国各种方法制氢的占比显示，灰氢仍占绝大部分(全球占比 18%，中国占比 62%)，绿氢占比仍然很小(全球占比 4%，中国占比 1%)[3]。受全球碳中和的需求牵引，绿氢逐步取代灰氢是未来新能源发展的必然趋势。截止 2024 年全球已有 30 多个国家(如日本、欧美一些国家、中国等)推出氢战略、制定氢能发展路线图，明确了氢能及其产业的战略定位，成为用能终端实现绿色低碳转型的重要载体、战略性新兴产业和未来产业的重点发展方向。

电解水制氢是现有的较理想绿氢制取技术之一，具有绿色环保、生产灵活、产氢纯度高等特点[4]。包括碱性电解水制氢(alkaline water electrolysis，AWE)、质子交换膜电解水制氢(proton exchange membrane，PEM)、阴离子交换膜电解水制氢(anion exchange membrane，AEM)和固体氧化物电解水制氢(solid oxide electrolyzer cell，SOEC)等技术。其中碱性电解水制氢技术发展最为成熟，目前占据市场主导地位；PEM 电解水制氢技术处于商业化初期，近年来产业化发展迅速；SOEC 和 AEM 技术仍在研发示范阶段，发展势头迅猛。然而，电解水制氢仍存在一些不足：能耗高——电能消耗大(电费成本占总成本高达 73%)；设备成本高——质子交换膜电解槽存在依赖贵金属、设备成本较高且膜材料多依赖于进口等缺点，阻碍其大规模应用；存在技术瓶颈——PEM 电解槽的性能和寿命受催化剂、膜材料等因素限制，亟须改进优化。其他绿氢制造技术，如氨气制氢技术等，也逐渐受行业关注。

氨(NH_3)的储氢密度高(氢质量分数为 17.6%)、能量密度高(裂解最大比能为 5.59 kWh/kg)、价格便宜、易液化(室温时 0.8 MPa 液化)、安全性较好(着火范围较窄，具有刺激性气味，泄漏易识别且无氢脆现象)、储运成本低、零碳排放，完全裂解产物只有目标产物 H_2(体积浓度可达 75%)和副产物 N_2，被认为是具有潜力、最佳的安全氢替代能源载体[5]。氨制氢表现在 2 个方面的优势：可与合成氨技术相结合在氢气储、运、制环节表现出优异的载体功能；可实现现场制氢+原位使用，免除电解水制氢的储氢+离线使用问题。目前，氨的主要来源仍为经过 Haber-Bosch 法或其他改进工艺的合成氨[6]，将不同途径获得的氢储存在氨中，利用氨的储运稳定优势，传递至使用端，采用不同分解技术从氨中将氢气释放出来使用。

氨分解制氢的反应为 $2NH_3 \rightarrow 3H_2+N_2$ (焓变 ΔH=46 kJ/mol)，属于吸热过程。一般使用的催化热分解氨制氢技术，转化效果较好，但运行温度高，反应的有效裂解温度依赖于所使用的催化剂。研究表明不同金属的氨气裂解活性排序一般是：Ru>Rh>Ni>Co>Ir>Fe>>Pt>Cr>Pd>Cu>>Te, Se, Pb。而对于更活泼的 K-Ru/MgO-CNTs 催化剂，在 350 ℃下的产 H_2 速率可达 0.585 L/(min·g)，当氨气进料空速为 60 L/(h·g)时，可使氨气转化率在 400 ℃下达到 80%左右，450 ℃下达到 99%以上[7]。然而，该反应在高温条件下容易发生竞争性副反应，一方面，“不完全脱氢”引发竞争，在存在催化的体系中，NH_3 经“NH_3-NH_2-NH-N-N_2”分步脱氢，若反应温度过低或者催化剂对 N 吸附能力过弱，导致 NH、NH_2 中间聚合物极易生成 N_2H_2、N_2H_3、N_2H_4(联氨，有剧毒)或者容易和已产生的 H_2 发生反应生成 NH_3。针对产生的副反应，应该调控反应温度窗口来平衡转换率与副产物生成，或选择对 N 吸附能力适中的催化剂。另一方面，“逆反应”的竞争反应发生，若 H_2 浓度过大，平衡会向逆反应移动。针对该问题应增加惰性气体如 Ar，既能提升氨气转化率，又能及时吹出氢气促进平衡正向移动。同时，贵金属氨气裂解催化剂造价昂贵、经济性差，非贵金属催化剂虽然价格便宜但活性相对较低，要使氨气完全裂解必须采用很高的反应温度。如，镍基催化剂运行温度需要超过 1 000 ℃，其他催化剂至少也需要温度在 650~700 ℃之间才能达到较为合理的转化水平[8-9]。同时，该技术装备还面临预热时间长、绝热系统庞大等问题，仍须开展深入系统的工作。因此，开发能够在较低温度下或替代工艺下满足氨分解制氢新技术成为重要探索方向。

放电等离子体中富含高能电子，且电子能量分布范围宽、呈非平衡分布特征，容易满足氨分解反

应制氢的能量阈值和激活催化剂活性位点，突破热力学反应限制，在高化学惰性分子(NH_3、CO_2、苯类等)活化、裂解方面展示出独特优势，成为近年来非热分解氨制氢的研究热点，有望突破催化热分解氨制氢技术的高反应温度局限性。

进一步通过综合对比分析各种传统制氢方式与等离子体制氢方式的优缺点、能量利用率和经济成本等(如表 1 所示[10-23])，可以看出煤制氢成本最低，煤炭价格是最主要影响因素；天然气制氢成本主要由天然气、燃料气等成本构成，受天然气价格影响；电解水制氢成本比较高，是煤制氢的 3~4 倍，其中影响制氢成本最大的因素是电解槽成本、电价和年运行小时数；甲醇裂解制氢成本适中，成本主要受甲醇价格影响，但是由于甲醇市场价格变换过快，适用于小规模制氢；生物质气化制氢成本比较高，制氢成本影响最大的因素是原料价格；等离子体制氢是新型制氢技术，暂未形成规模化的生产，尚无良好的成本预算，在技术研发和工业应用方面还需要进一步系统的研究。

为此，本文聚焦基于等离子体的氨气制氢技术及其效果，对该领域的研究进展进行综述，主要包括：等离子体的分类和应用领域、等离子体辅助氨气制氢的研究进展、等离子体用于氨气制氢的利弊以及该技术的发展前景和潜在的研究方向。

1 等离子体的分类和应用领域

等离子体是由电子、正/负离子和中性粒子(分子、原子、自由基及活性基团)组成的宏观上呈现电中性的物质，被称为气、液、固三态之外物质存在的第 4 种状态[24]。依据等离子体中电子温度 T_e、离子温度 T_i 和气体温度 T_g 的平衡状态，等离子体可以分为 3 类：完全热力学平衡(高温)等离子体、局域热力学平衡(热)等离子体和非热力学平衡(冷)等离子体。其中，非热力学平衡(冷)等离子体满足 $T_e>>T_i\approx T_g$，即电子温度(0.5~10 eV)远大于离子和中性粒子温度(接近室温)，可以实现在体系温度低至室温的情况下提供高化学活性物种，从而增强化学反应过程、提高能量效率。

表 1 传统制氢方式与等离子体制氢方式对比

Table 1 Comparison between traditional hydrogen production methods and plasma-based hydrogen production methods

不同制氢方式		优点	缺点	转化气体中氢气体积分数/%	能源利用率/%	经济成本/(元·m^{-3})	文献
煤制氢		资源丰富，制氢成本低，技术成熟	高碳排放，不利于环保和碳减排		50~60	0.6~1.2	[10-13]
天然气制氢		资源相对丰富，制氢成本低廉，工艺流程短，操作简单			87.3	0.8~1.5	[14]
甲醇裂解制氢		原料易得，运输、储存方便。原料甲醇纯度高，不需要进行净化处理，反应条件温和(260~280 ℃)，设备规模小，适合分布式制氢				1.8~2.5	[15]
电解水制氢		制氢过程无污染，产品氢气的纯度高，工艺操作灵活	经济性差，耗电大，生产成本高		60~80	3~4	[16-17]
生物质气化制氢		工艺流程和设备较简单，能源转化效率较高	氢气提纯较难			3.0	[18]
等离子体参与制氢	热等离子体+天然气	反应效率高，速度快，不依赖催化剂且产物纯净	能耗高，设备成本大，技术成熟度低			2.7	[19]
	电弧放电+氨气			34.8			[20]
	微波放电+氨气			54.4			[21]
	DBD+氨气(未加催化剂)			15.1			[22]
	DBD+氨气(Fe-Ni合金催化剂)			99.9			[23]

非热力学平衡等离子体的产生方法主要有：介质阻挡放电(dielectric barrier discharge，DBD)、辉光放电(glow discharge，GD)、电晕放电(corona discharge，CD)、火花放电(spark discharge，SD)、滑动弧放电(gliding arc discharge，GAD)以及微波放电(microwave discharge，MD)等，非热平衡等离子体在生物医学、环境保护、辅助燃烧、材料表面改性与辅助能源转化等多学科交叉领域展现出巨大的应用前景[25-28]，调研目前等离子体的各种分类[29-33]和应用领域的研究报道[34-38]，分析归类各种等离子体产生方法的特点和应用领域[39-43]如图 1 所示。其中，电晕放电的空间均匀性差、处理体积小，在氨气制氢方面应用较少。火花放电、滑动弧放电和微波放电的反应体系温度较高，等离子体密度较高，氨气制氢的转化效率亦较高，但存在烧蚀电极、能耗高和设备要求高、放大难等问题。辉光放电和 DBD 放电的放电均匀性较好，放电体系温度较低，有望在常温常压条件下实现氨气制氢，无需昂贵真空系统，更适合工业化应用需求[44-47]。

等离子体技术拥有上述优势，正在被现场氨制氢应用领域持续关注，在单独作用和协同催化剂作用氨气裂解制氢方面均有较大潜力。但是，要用好等离子体技术、发挥其在氨制氢领域的优势，必须做到等离子体自身可调可控、特性/规律清楚、效果机制清晰、技术装备可行可靠。为了帮助同行学者(尤其是初学者)和感兴趣者对该技术领域有较全面地认识，下面按照等离子体氨气制氢研究的大致发展历程，分别针对等离子体单独氨制氢和等离子体协同催化剂氨制氢 2 个方面的进展进行介绍。

2　等离子体单独氨制氢的研究进展

早期等离子体氨制氢的研究主要针对含氨等离子体放电特性和氨气分解的目标开展[48]，随着氢能需求的增加，逐渐发展成为氨气制氢的研究方向，这些研究主要关注各外施参数对含氨等离子体放电特性的影响及氨气分解与制氢的机理。外施参数大体分为 3 类：外施电压(含电压的幅值、频率和功率)、反应气体氛围(含气体组成、比例、总气压和流速)和反应器结构(含电极结构、电极材料和阻挡介质材料)，而氨气分解机理研究往往渗透在这 3 方面研究中，且大多研究相互交叉进行。

2.1　外施电压(幅值、频率和功率)

放电等离子体功率是影响氨气分解的最重要、最直观的因素之一。实验和数值仿真研究都表明，对于纯 NH_3 气体氛围和混合气体氛围，外施电压功率的增加对氨气分解效率均具有显著的促进作用。如在纯 NH3 气体氛围下，射频放电等离子体的实验研究表明，在不同压力(666、2 666、5 333 Pa)和体

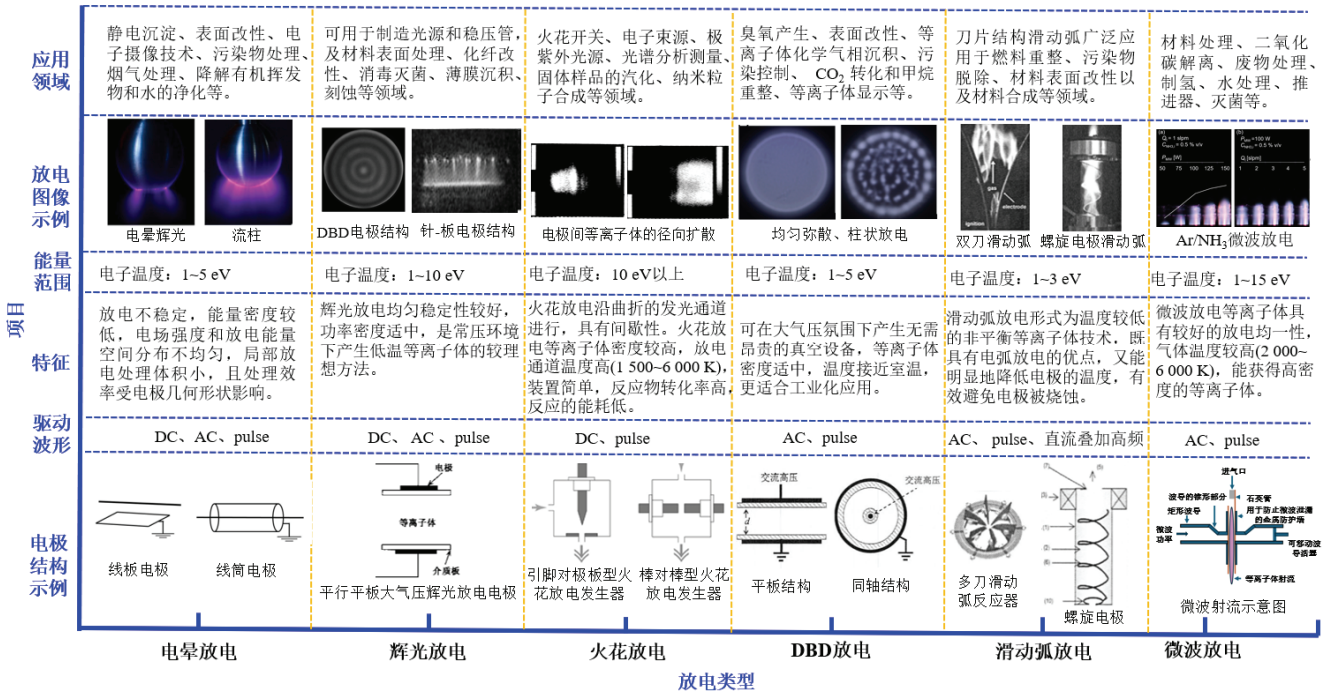


图 1　等离子体的分类和应用领域概览

Fig.1　An overview of the classification and application fields of plasma

积流量(3、5、10、15、20 L/min)条件下，NH_3 分解率随功率输入(0.74、1.5、2.0 kW)增加而增大，且产物 NH_2、NH 在更短的停留时间达到最大值。分析认为 NH_3 分解过程非常接近零级动力学，功率不同会影响电子能量分布和电场强度，而电子泵送的能量会影响分子的转动和振动激发状态，进而影响 NH_3 和 NH_2 等的分解过程，使 NH_3 等离子体分解过程起始于 N—H 键断裂形成 NH_2 自由基，延续于 NH_2 的非平衡分解形成中间体 NH，并终止于高速率的双分子重组热过程 $NH+NH→N_2+H_2$[49]。在 NH_3 体积分数为 0.1%~10%的 Ar/NH_3 混合物气体氛围下，常压 DBD 等离子体在不同放电功率密度(0.1~7.1 W/cm^3)下的化学过程研究也证实，施加功率的增加有利于氨的有效分解。分析认为 NH 和 NH_2 自由基生成的主要过程是氩气亚稳原子与氨分子之间的能量交换和 Penning 电离，然后进行解离重组。当功率增加时，微放电次数增加，从而导致 NH_3 的有效分解[50]。在 N_2/NH_3(2.02 mol% NH_3)混合气体氛围下，DBD 等离子体反应器的实验与等离子体动力学模型相结合的研究表明，增加比能量输入(更高的功率或更低的流量)会增加 NH_3 转化率，比能量输入 18 MJ/m^3 下的转化率可达 82%。分析认为是 NH_3 与高能电子之间的碰撞引发了分解，NH_3 转化率的高低与微放电次数相关[51]。不仅上述 DBD 等离子体的研究结果表明放电功率对氨气分解有促进作用，其他类型非平衡等离子体的研究也体现了放电功率的促进作用。常压下微波等离子体 NH_3 裂解过程的研究表明，产氢速率随微波功率呈线性增长，微波传递的能量密度很好地促进了 NH_3 的转化，氩气流中，当 NH_3 体积分数为 0.5%时，能量密度>6 kJ/L 能够实现 NH_3 的完全转化。采用 NH_3 热分解机理的一维简化数值模型很好地预测了实验数据，说明高功率能量输入使微波等离子体射流(microwave plasma jet，MWPJ)具有较高的气体温度(>4 000 K)，导致热分解反应在 MWPJ 诱导的 NH_3 裂解过程中起着重要作用，而电子诱导反应是次要的[52]。具有热壁反应器结构的电感耦合等离子体的放电功率(13~24 kW)对反应器中 NH_3 混合和解离的影响研究也表明，氨的总分解率强烈依赖于等离子体功率，高等离子体功率导致分解反应产生的氮和氢浓度增加，但该研究并未给出等离子体功率作用机理的分析[53]。综上所述，已有研究在等离子体放电功率对氨气分解效果的影响方面得到的结论比较一致，说明在不同气体氛围和放电类型下，等离子放电功率增加均可以促进氨气的分解，尤其是功率超过一定范围后，等离子体的热效应主导了氨气的转化，但不同反应器类型的作用机理不尽相同，可能与氨气分解过程中等离子体的能量沉积和热效应有关。

与放电功率相似，外施电压幅值的增加对氨气分解也具有增强作用，因为无论激励频率如何，功率都随外加电压幅值的增加而增加。脱硝环境中不同施加电压(0~15 kV)和不同氨气体积流量(0.2、0.4、0.8 L/min)下 NH_3 分解、氢气转化和氮气转化情况的研究表明：NH_3 分解率和 N_2 转化率随外施电压的增加而增加，产生的 H_2 导致脱硝反应中温度下限扩大 150 ℃，因而 H_2 转化率随外施电压的增加表现为略有降低的趋势。分析认为原因是外施电压增加导致氨气在单位摩尔和单位时间内接受的电子能量增加，从而使 NH_3 分解率增加[54]。大气压 Ar-NH_3 混合气体中共轴型 DBD 的光学发射光谱(optical emission spectroscopy，OES)研究表明：NH_3 流量相同时，各粒子谱线强度随外加电压峰峰值升高均逐渐增强，分析认为在多脉冲大气压辉光放电中，微放电通道重叠、相互影响，导致光谱线强度随施加电压的增加较快增长[55]。外施电压频率对氨气分解的影响与外施电压幅值和功率的影响不尽相同。外施电压频率一方面对等离子体放电模式具有重要的影响。低频(50 kHz)到射频(9 MHz)Ar/NH_3 均匀 DBD 的行为研究表明，随着电压频率的增加，放电模式由 200 kHz 以下的辉光模式(glow dielectric barrier discharge，GDBD)转变为 250~500 kHz 的汤森模式(Townsend dielectric barrier discharge，TDBD)，再转变为 1.3 MHz 以上的射频模式(radio-frequency dielectric barrier discharges，RFDBD)，分析认为放电发展时间的减少是放电模式由 GDBD 向 TDBD 转变的主要原因，而更高频率下高碰撞概率导致电场增加进而引起等离子体中电子加速，以及高输入功率下的快速鞘层运动是放电模式由 TDBD 向 RFDBD 转变的主要原因[56]。基于 OES 的 GDBD→TDBD→RFDBD 放电状态表征结果表明，从辉光模式到类汤森模式转变的特征是与高能电子(13 eV)相关的氩辐射的增强，而射频模式的特征是电子韧致辐射导致的紫外-可见范围内的连续发射，由高密度的低能量电子(1 eV 及 4 eV 左右)引发，这与氩原子发射的减少和与低能电子相关的 NH(336 nm)谱系的增加一致[57]。通过 2 个平行



图 2　等离子体放电功率对氨气转化的影响研究概要

Fig.2　A summary of the research on the impact of plasma discharge power on ammonia convers

平板上分别施加高低频(50 kHz~13.56 MHz 和 1 kHz~2 MHz)/电压幅值(低压 U_L 的幅值始终低于击穿电压)的电压波形，开展的 Ar/NH_3 混合气体氛围双频 DBD 的汤森、辉光和射频放电特性研究表明，U_L 的存在增强了等离子体的电离程度。主要原因是射频范围，较高电压幅值产生较多的空间电荷，而当频率在低频范围内时，二次电子发射较高[58]。另一方面，外施电压频率的增加也会导致放电功率增加，且频率越大则功率随电压增加越快(即频率越大，功率随电压增加的斜率越大)，从 50 kHz 到 7.5 MHz 功率密度以约 30 的因子显著增加，达到 36 W/cm^3，这种高频率下放电功率的快速增加与击穿电压降低有关[56-57]。

综上可见，外施电压功率、幅值和频率对放电等离子体特性和氨气分解效果的影响并非孤立的，电压幅值和频率的增加都会导致放电功率增加，因而它们对等离子体放电模式和氨气分解效果具有与放电功率相似的影响规律，分析总结如图 3 所示。

2.2　反应气体(含气体组成、比例、总气压和流速)

以往研究中报道的含氨气体主要为纯 NH_3 气体和 NH_3/稀有气体(He、Ar、Xe)、NH_3/N_2 混合气体等。研究表明，含氨氛围中，不论是纯 NH_3 还是混合气体，等离子体都表现出促进 NH_3 分解的显著效果。然而，气体组成、比例、总气压和流速等因素对氨气分解效果的影响不尽相同，其中稀释气体类型对氨转化制氢的影响研究归纳如图 4 所示。

反应气体组成和比例能够影响 NH_3 转化机制，从而促进或阻碍氨气的分解转化。其中，纯 NH_3 气体和 NH_3/稀有气体(He、Ar、Xe)、NH_3/N_2 混合气体对氨气分解转化效果具有促进作用。如含氮或氩的氨气及纯氨气这 3 种气体氛围下滑动弧放电等离子体的高体积流量(150、180、220 L/h)、高体积分数氨气(70%、90%、100%)分解反应研究表明，纯氨气时能量损耗最低(443 kJ/mol NH_3)、反应速率最高(11 mol·dm^{-3}·h^{-1})，但此时的氨转化率很低(低于 34%)。含氮或氩的氨气对氨气转化效果的影响与氨气浓度有关[59]。常压下微波等离子体射流(MWPJ) Ar/NH_3 裂解过程的研究表明，产氢速率随 NH_3 含量呈线性增长，与总流量几乎无关[52]。常压 Ar/NH_3 DBD 等离子体中 NH 和 NH_2 自由基生成机制随氨气浓度增加发生变化：当氨体积分数在 0.1%~3%之间时，亚稳态氩原子与氨分子之间的能量交换和彭宁电离以及随后的解离重组起主导作用；当氨体积分数在 3%~10%之间时，电子与氨分子的碰撞更加重要，当氨体积分数为 4%时，放电产物中的联氨浓度与放电功率密度和氨浓度成正比，即当功率增加时，微放电次数增加，导致 NH_3 有效分解。当氨体积分数高于 4%时，电子与 NH_3 的非弹性碰撞也变得显著。因为 NH 和 NH_2 自由基是主要产物，所以 N_2H_4 的生成增强[50]。Ar/NH_3 混合气体(NH_3 摩尔比由 10%增加到 100%)微放电装置的二维数值仿真分析则认为，NH_3 解离产生氢原子的主要途径是电子碰撞和热过程，然后氢原子再结合形成 H_2。NH_3 到 H_2 的高转化率发生在低 NH_3 摩尔分数下，其最大化了 NH_3 分子能量沉积 $\gamma(NH_3)$。在纯 NH_3 中，电子碰撞解离过程中耗散功率最大的电子温度(T_e)约为 3 eV，在 Ar/NH_3 体积比为 90/10 的混合气体中，该电子温度小于 1.6 eV。对于恒定功率，NH_3 摩尔分数的增加导致电子数密度降低，产生了更具电阻性的等离子体。H 转化效率 η 下降，但可以通过增加功率提高 $\gamma(NH_3)$来恢复效率。最佳条件下 NH_3 中 H 转化为 H_2 的比例预计超过 83%[60]。计算机模拟分析 NH_3/稀有气体混合物(比例为 1:1~1:4)中 NH 浓度随时间变化的实验曲线发现，NH_3/稀有气体

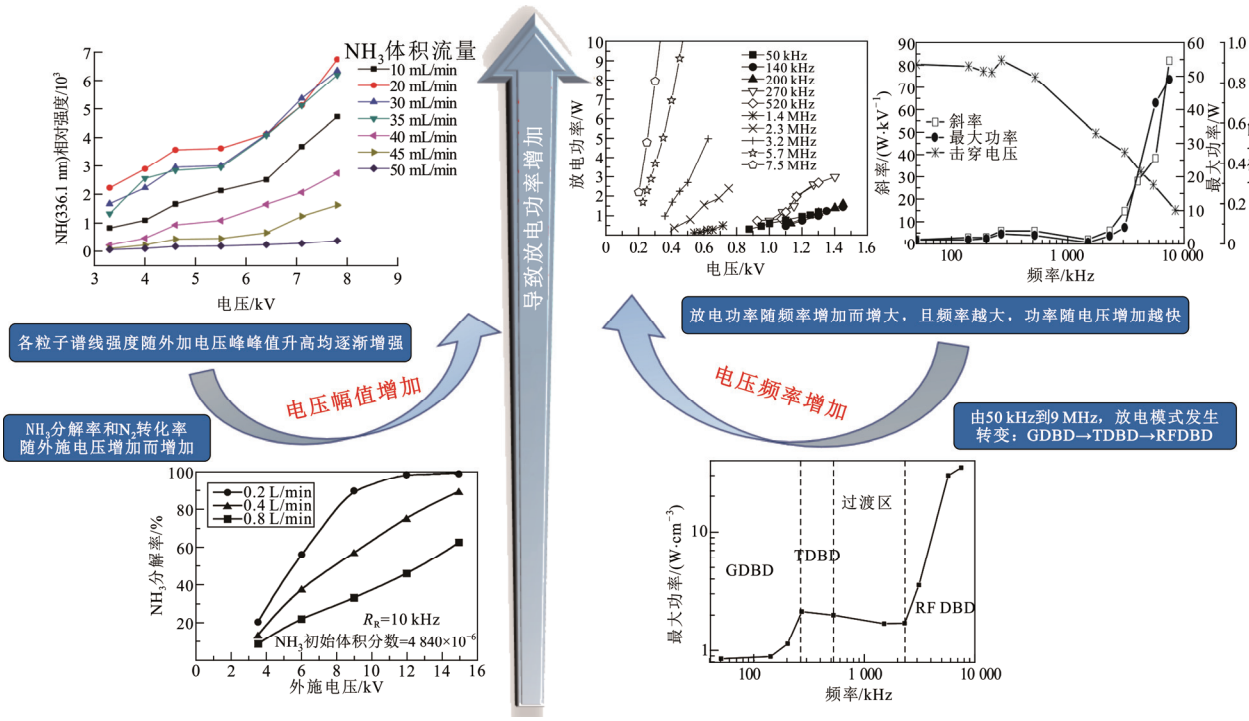


图 3 电压幅值和频率对氨气转化的影响

Fig.3 Influence of voltage amplitude and frequency on ammonia conversion

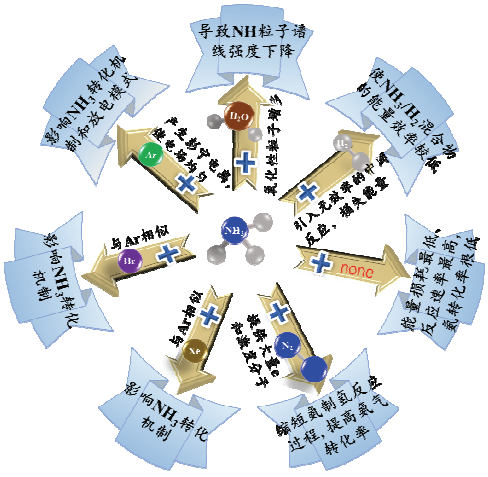


图 4 稀释气体类型对氨转化制氢的影响

Fig.4 Influence of dilution gas type on ammonia conversion for hydrogen production

的二阶速率系数值与纯 NH_3 的数值一致，验证了放电过程中自由基形成和脉冲切断后自由基衰减的可能机理，认为 $NH_3 \rightarrow NH+2H$ 可能是 NH_3 分解过程中 NH 自由基的主要来源，其会在非结合自由基-自由基反应过程中通过短寿命的碰撞复合物进行脱除，可能的反应是 $2NH \rightarrow N_2H_2 \rightarrow N_2+H_2$[61]。滑动弧放电等离子体在低氨体积分数(5%和 18%)下，含氮气体的最高氨转化率(70%)要高于含氩气体的氨转化率(42%)(以氨体积分数 5%为例)，因为前者的放电功率(50~340 W)比后者的放电功率(50~270 W)更高。当含氨体积分数为 33%时，稀释气体类型对氨转化没有影响；当氨体积分数为 70%~100%时，氮含量对氨转化过程无影响[59]。N_2/NH_3 混合气体对氨气转化效果的促进作用可能是因为 N_2 的加入为氨分解提供了大量的电子(e^-)和激发态分子，不仅缩短了氨制氢反应的过程，而且有利于制取目标产物 H_2[62]。

H_2 和 H_2O 气体的引入对氨气的分解效果有阻碍作用。H_2 在等离子体中比 N_2 更容易与电子发生有效碰撞，并且碰撞后产生的 H 或 H_2 激发态会与 NH_3 分子或 DBD 等离子体粒子中的 H、NH_2 和 NH 自由基中的氢原子重新结合或交换，导致很低甚至为零的 H_2 生成，这些无效率的中间反应会损失能量，使 NH_3/H_2 混合物的能量效率较低[63]。$Ar/NH_3/H_2O$ 等离子体射流主要产生 Ar、N_2、NH、OH 和 O 等粒子，当 NH_3 体积分数达到 0.012 5%时，NH 自由基发射光谱强度达到最大。在此条件下添加 H_2O(体积分数达到 0.25%时)，等离子体射流中氧化性粒子(OH 和 O)的谱线强度达到最大，而 NH 粒子谱线强度则下降了 18.7%[64]。

气体组成和比例亦能够影响等离子体的放电模式及其稳定性。Ar/NH_3 DBD 的放电模式和光电特性研究显示，Ar/NH_3 DBD 放电模式有 3 种，分

别为稳定均匀辉光、不稳定辉光和不稳定柱状放电。NH_3 体积分数低(<0.10%)或高(>0.35%)时会发生放电不均匀或放电通道分裂的不稳定放电，可能是由于 Penning 效应不够强或附着反应强烈所致。NH_3 的附着反应会导致 Ar/NH_3 DBD 的强度较弱，特别是 OH($A^2\Sigma^+$)的发射强度较弱[65]。

气体体积流量可以影响气体在反应器中的停留时间和气体中氨气分子的浓度，进而影响氨气分解的效果和机制。在基于热壁反应器结构的电感耦合等离子体中，除了等离子体功率之外，氨的总分解速率强烈地依赖于总载气流量，在更高的等离子体比焓(即更低的总载气流量)下获得更高的分解水平；随着氨流量的增加，反应器热负荷效应导致氨分解速率显著降低；分解过程似乎受传质控制而非动力学控制[53]。大气压 Ar-NH_3 共轴型 DBD 的光学发射光谱研究显示外加电压峰峰值相同时，各放电产物谱线强度随 NH_3 流量增加均呈现先增强后减弱趋势，如 N 原子，当 NH_3 体积流量为 0.02 L/min 时，N 原子谱线强度最强，研究认为这一现象可能与放电模式的转变有关[55]。Ar/NH_3 混合气体微放电装置中，NH_3 到 H_2 的高转化率发生在低流动速度(或长停留时间)下，其最大化了 NH_3 分子能量沉积 $\gamma(NH_3)$[60]。Ar/NH_3 大气压等离子体射流(atmospheric pressure plasma jet，APPJ)的基本电学行为(放电模式、功率和电流密度等)和光学特性(离子体放电图像、APPJ 长度和组成等)研究表明，随着 NH_3 气体流量的增加，OH、NH 和 Ar 的强度有相似的变化趋势。分析认为随着氨气流量的增加，彭宁效应和淬灭效应分别在放电过程中起主导作用，一般当氨气体积流量低于 3×10^{-4} m^3/h 时，彭宁效应占主导地位，而当 NH_3 气体积流量高于 3×10^{-4} m^3/h 时，淬灭效应超过彭宁效应起关键作用，表明适当的 Ar/NH_3 比例对获得稳定类辉光放电非常重要[66]。

综合上述研究，不难理解反应气体组成会对氨气分解速率和产物分布产生重要影响。但除此之外，气体混合比例和体积流量对氨气分解反应速率、能量损耗、氨转化率和产物分布等的影响相对比较复杂，似乎对不同特性存在不同的最优气体组成比例和体积流量条件(当然是在考虑相同外施电压功率的情况下)。这主要是因为不同组成比例和体积流量会影响反应气体中氨气分子的浓度和分子能量沉积。

2.3　反应器结构(含电极形状、材料、放电间隙尺寸和阻挡介质材料)

反应器结构(如电极形状)可以影响含氨气体氛围等离子体的放电特性、模式、产物分布及制氢效果，可能主要源于其对放电间隙电场强度的影响，将现有研究工作归纳为图 5 所示。反应器结构(如电极形状)差异首先可能导致放电类型不同，如产生

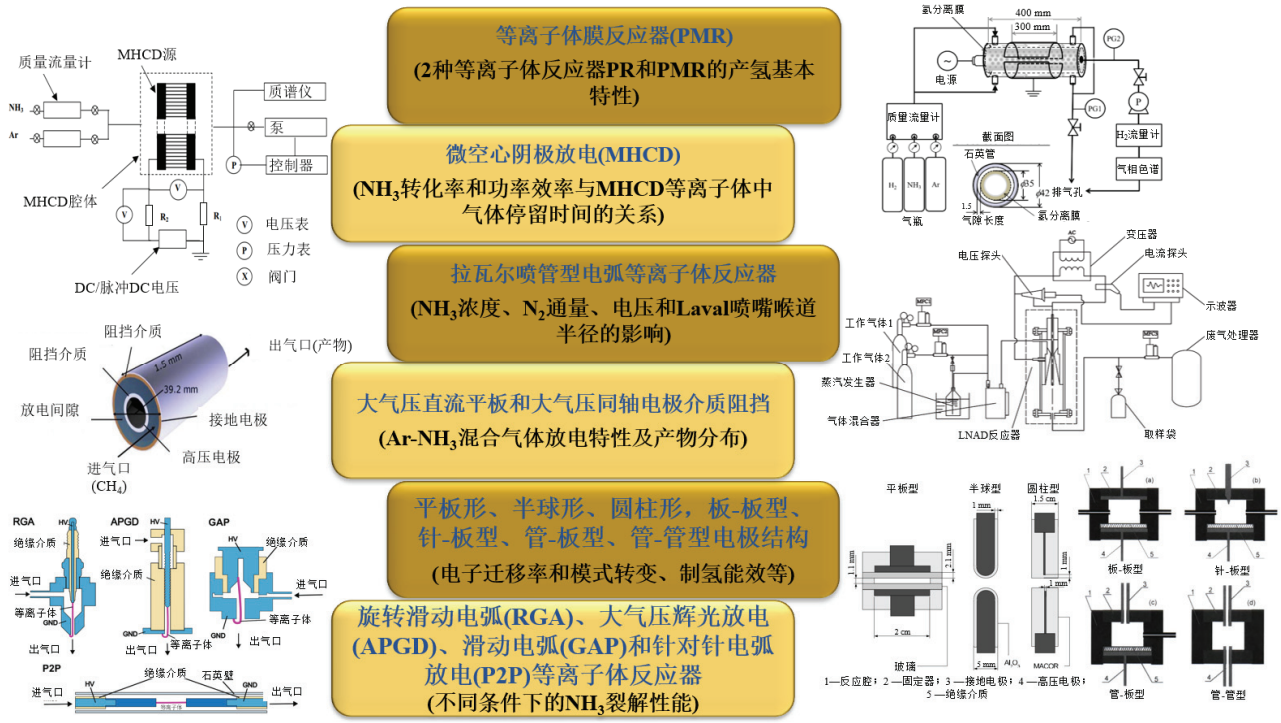


图 5　等离子体氨气制氢主要采用的反应器结构[41, 66-68, 71-74]

Fig.5　The main reactor structure used in plasma ammonia hydrogen production[41, 66-68, 71-74]

DBD、空心阴极放电和电弧放电等，从而导致氨气分解特性和机理显著差异。如单流微空心阴极放电(microhollow cathode discharge，MHCD)等离子体对气体分解的影响基本上是瞬时的，当气体混合物在直流等离子体中停留时间达到 5 ms 时，NH_3 转化率可达 20%，功率效率可达 0.11，远低于 ε=1 的盈亏平衡点[67]。而氨分解制氢常用的 DBD 和交流电弧 2 种放电类型的对比研究表明，交流电弧的氨分解效果明显优于DBD，如输入功率为30 W、气隙为6 mm时，管-管交流电弧的氨气转化率达到 60%，而板-板 DBD 的仅为 4%。分析认为两者的氨气分解活化途径不同，DBD 中氨分子大部分生成激发态 NH_3^*，荷能电子碰撞断裂 N—H 键发生氨分解反应，而交流电弧中荷能电子平均能量更高，可直接断裂 N—H 键生成 NH_2 和 NH 等高活性物种，促进了氨分解反应[42,68]。但 4 种不同结构的等离子体反应器(旋转滑动电弧(rotating gliding arc，RGA)、大气压辉光放电(atmospheric pressure glow discharge，APGD)、滑动电弧等离子体(gliding arc plasmatron，GAP)和针-针电弧放电(pin-to-pin，P2P))的 NH_3 裂解性能对比研究说明，热等离子体反应器中的 NH_3 转化主要取决于比能量输入，NH_3 裂解主要通过热化学反应来实现[69]。低温低电流电弧针-针等离子体反应器的仿真计算与实验验证结果较相符，显示 NH_3 转化主要发生在一个狭窄的化学活性区域，该区域气体温度在 2 400~3 000 K 之间。该模型进一步证实热化学主导了高温等离子体中的 NH_3 裂解，能量成本约为 200 kJ/mol，在较宽的比能量输入(specific energy input，SEI)范围内保持常数，其中 60%~64%的沉积能量以残余热的形式损失，限制了能源效率[70]。可见，(滑动)电弧等离子体的优势是氨分解转化效率高，但存在能量损失大、能源效率低和电极烧蚀损坏的缺点。而 DBD 和空心阴极放电等离子体则相反，其氨气分解效率不如(滑动)电弧等离子体，但体系温度低、能量损失小、无电极烧蚀现象，且 DBD 等离子体的均匀性较好，适合大面积氨气制氢应用。

其次，对于同种类型的放电，电极形状的差异也会导致氨分解特性和粒子分布的差异。如对于 DBD 等离子体，平板形、半球形和圆柱形是 3 种典型的电极结构，研究表明在 Ar/NH_3 混合气体氛围下，上述 3 种电极形状对流柱传播时间的影响是可以忽略不计的。但在平面电极结构和氨体积分数大于 3%的情况下，放电向扩散模式转变。而在圆柱形电极结构中没有观察到这种转变，可能是由于电场局域化的原因[71]。大气压直流平板型和同轴介质阻挡型 2 种放电模式下 Ar-NH_3 混合气体的放电特性及产物分布有所不同。直流平板电极中，Ar_2^+和 Ar^+占主导地位；随着氨气浓度和压强的增大，NH_4^+在氨离子中所占的比例变大。同轴介质阻挡放电中，H_2 密度大于 H 密度；NH_4^+是最主要的氨离子[72-73]。对于电弧等离子体，不同电极结构的氨气分解转化率顺序依次为：管-管>管-板>针-板>板-板[42,68]。拉瓦尔喷管型电弧等离子体反应器的 NH_3 转化率和 H_2 选择性与拉瓦尔喷嘴喉道半径正相关[74]。此外，如在常规等离子体反应器(plasma reactor，PR)中引入氢分离膜形成等离子体质膜反应器(plasma membrane reactor，PMR)，可以通过钯合金膜对氢自由基的渗透作用，抑制氨复合反应，从而大幅提升氢气产率上限(8.7 L/h→21.0 L/h)，制氢能量效率为 4.42 mol/kWh，并使产氢体积分数接近 100%[75-76]。

电极和阻挡介质材料、填充床材料等多种因素对等离子体氨气制氢的效果都有影响。如对于电极材料，有研究表明，与氨合成反应强烈依赖于金属种类(如 C、Cu、Ag、Al、Fe 和 Ti)相反，氨降解反应的分解速率与注入功率和停留时间有关，与内电极材料无关[22]。也有研究表明，相同输入功率下，电极材质对氨制氢能效也产生一定影响，例如管-管式交流电弧的氨分解活性次序为：镍>不锈钢>铜，其原因是不锈钢和镍电极表面存在金属氮化过程，导致放电初期有明显的氨分解活性诱导期，而铜电极则没有这一过程。此外，对反应器进行保温或负压操作均可显著提高制氢能效[41,67]。对于阻挡介质材料，研究表明阻挡介质介电常数和二次电子发射系数(secondary electron emission coefficient, SEEC)对放电特性和产物的影响不同。介电常数对放电强度(放电电流)、等离子体参数、放电产物及其产率的影响较大，而 SEEC 的影响较小，高介电常数与中等 SEEC 的配合有利于实际应用[77]。对于填充材料，其粒径和介电常数对氨降解转化过程有影响。如在填充床 DBD 反应器中，低介电常数下出现“全间隙”放电，每半个周期中出现 1 个强电流峰，电子数密度较高，而电场强度和电子温度较低；当介电常数增加时，空隙中的等离子体变得局域化，每半个周期出现多个较小的电流峰，时间平均电场强度增强，导致电子温度升高，但电子数密度降低。且与小尺寸填料珠的放电相比，大填料珠

条件下全间隙放电到局部放电转变在高介电常数下更容易发生[78]。多种介电常数填料的对比结果表明，当在等离子体区填充 $MgAl_2O_3$(相对介电常数为8.3)时，转化率达到最佳(增加因子约为 2.5)，达到12.6%；而 $MgAl_2O_3$ 粒径对 NH_3 转化率的影响相对较小。此外，与裸填充相比，用金属浸渍 $MgAl_2O_4$ 导致转化率降低，分析认为含金属浸渍材料通过调节气相微放电频率来影响氨转化，而不是通过金属催化的表面反应。等离子体体积减小能够通过微放电(非均匀等离子体)引起更高的能量传递，促进氨分解。对反应器进行绝热处理(包裹编制陶瓷纤维)，会降低 NH_3 转化率，其主要原因可能是气体温度升高，增加了体积流速，缩短了工作气体在等离子体区的停留时间所致。余辉中会发生相当程度的氨合成，限制了总体转化效率[79]。

可见，反应器结构对含氨氛围等离子体的氨制氢转化特性和产物分布有重要影响，在反应器结构差异引起的放电类型差异对氨气降解转化的影响方面，现有研究已经达成了一定的共识，但在电极和阻挡介质材料、填充床材料等因素的影响方面，因其影响因素多样化，形成机理较复杂，现有研究还比较局域化，尚未形成统一的认识。由于反应器结构对氨气制氢效果影响显著，且反应器结构优化的潜在方法比较丰富，因此反应器结构优化有望成为优化氨气制氢效率和能量效率的重要手段，有赖于后续性能更优反应器结构的设计。

2.4　Ar-NH_3 放电特性和产物分布的时空演化

除上述外施电压、气体氛围和反应器结构 3 方面因素对氨气分解特性的影响外，国内外学者针对含氨等离子体放电特性和产物分布的时空演化规律展开了数值仿真研究，总结如图 6 所示。如采用多粒子自洽耦合流体模型，研究了介质阻挡 Ar-NH_3 放电的模式及机理，结果表明：Ar/NH_3 介质阻挡放电的模式为大气压辉光放电，其气体间隙的周期击穿过程主要由气隙电压控制，并受气隙两侧介质的表面电荷影响；放电过程中的主要正、负离子分别为 NH_3^+、Ar_2^+ 和 NH_2^-，主要的激发态分子为 NH、NH_2 和 N_2H_3，最终的稳态产物主要是 N_2 和 H_2[80]。或采用零维化学动理学的数值仿真方法研究 Ar/NH_3 均匀介质阻挡放电并考虑放电的动力学模式，包括氩的电子激发和直接电离、彭宁电离、氩的激发态到二聚体的分子转化、氩的碰撞退激、氩的激发态和二聚体的紫外发射等，讨论了电压、粒子数密度的时间演变，证明了由氨分子离子产生空

表 2　不同因素对于氨转化率/产氢速率的影响对比

Table 2　Comparison of the effects of different factors on ammonia conversion rate/hydrogen production rate

影响因素			反应气体组成	等离子体类型	氨气体积流量/(L·min^{-1})	氨转化率/%	产氢体积流量/(L·min^{-1})	制氢能量效率/(mol·kWh^{-1})	结论	文献
外施电压相关参数	幅值/kV	6.0	Ar/NH_3	DBD	0.20	55			随着电压增大 NH_3 分解率增加	[54]
		9.0				90				
		15.0				100				
	频率/kHz	<200	Ar/NH_3	DBD					200 kHz-GDBD 250~500 kHz-TDBD 1.3 MHz-RFDBD	[56]
		250~500								
		>1 300								
	功率/kW	0.74	NH_3	射频放电	10.0		约 0.1		NH_3 分解率随功率输入增加而增大	[49]
		1.5					约 0.15			
		2.0					约 0.4			
	比能量	18.0	N_2/NH_3	DBD		82			增加比能量输入会增加 NH_3 转化率	[51]
反应气体	初始氨气体积分数/%	0.5	Ar/NH_3	MWPJ	2.32		约 0.008	0.95	产氢速率随 NH_3 含量呈线性增长	[52]
		0.7					约 0.011			
		0.9					约 0.014			
反应器结构	不同放电类型	管-管交流电弧	N_2/NH_3	交流电弧	0.04	60			交流电弧的氨分解效果明显优于 DBD	[42]
		板-板 DBD		DBD		4				
	电极结构	等离子体质膜反应器	NH_3	PMR	0.50		0.35	4.42	大幅提升氢气产率上限	[75-76]

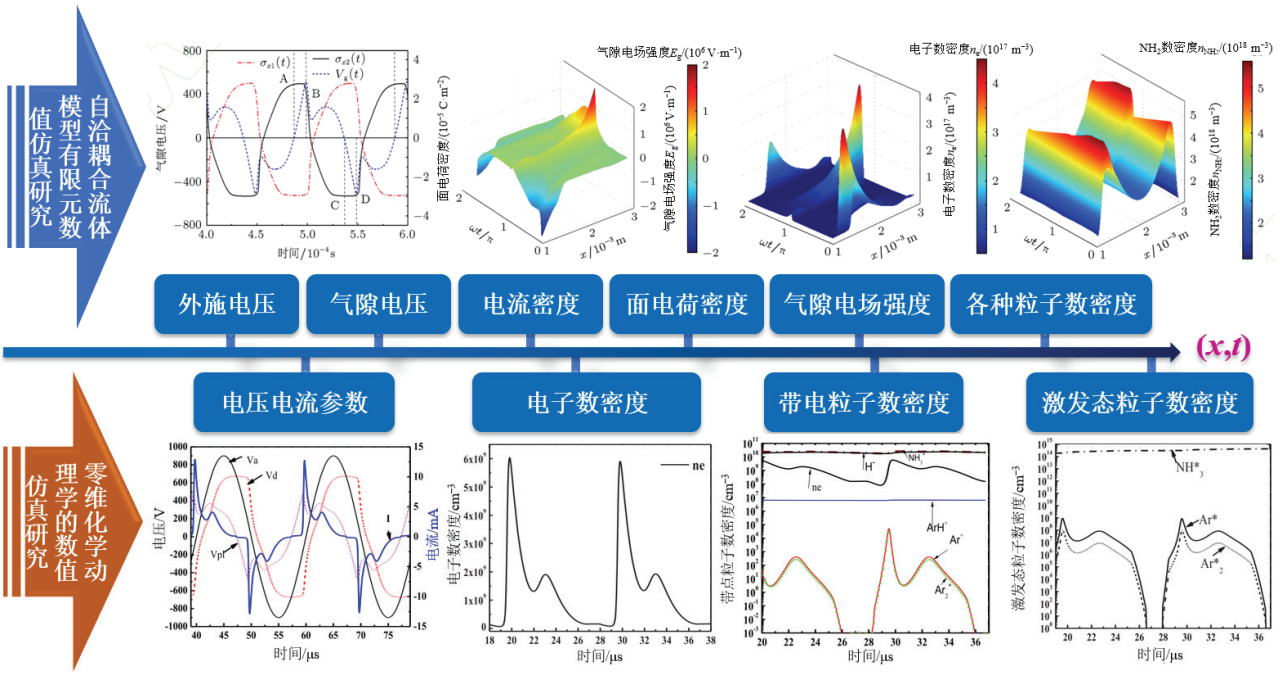


图 6 Ar-NH_3 等离子体放电特性和产物分布的时空演化研究[80-81]

Fig.6 Study on the spatiotemporal evolution of characteristics and product distribution of Ar-NH_3 plasma discharge[80-81]

间正电荷的存在[81]。这些数值仿真研究弥补了实验研究方法的不足，从化学反应路径和物理量、粒子时空演化特性角度出发，辅助理解等离子体氨气制氢的反应机理，可为优化等离子体氨制氢效率和能效提供指导。

从过去 40 余年发表的近 60 篇报道中可以看出，如图 7 所示，国内外针对含 NH_3 氛围的放电特性、产物成分开展了实验和数值仿真研究，为本领域的研究提供了不少基础数据，帮助人们更好地认识了含氨放电的基本特性。但是，目前存在研究焦点分散、放电形式多样、研究结论差异较大、研究未成体系等问题，给含氨放电参数调控、特性表征以及后续氨燃料、氨-氢能源转化应用带来困扰，亟须开展不同导向的系统化研究。

3 等离子体协同催化剂氨制氢的进展

随着氢能需求的不断增强，提升氨气制氢效率迫在眉睫，传统的催化热分解氨制氢技术尽管转化效果较好，但存在运行温度高、贵金属催化剂造价昂贵、非贵金属催化剂活性较低的问题，而单独等离子体氨气制氢效率较低，单纯使用 2 种技术制氢距离工业应用的效率需求相差甚远。因此，有学者提出将等离子体与热催化方法有机结合，形成等离子体-催化剂两级协同催化氨制氢技术，充分发挥 2

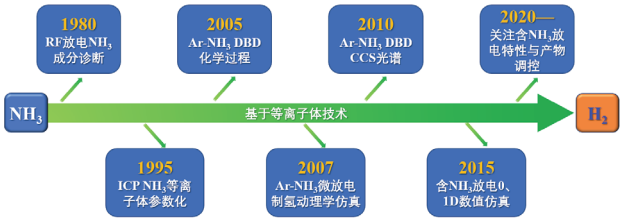


图 7 含 NH_3 氛围放电等离子体特性研究现状概览

Fig.7 Overview of the current research status of characteristics of plasma in atmospheres containing NH_3

种技术的优势，提升制氢效率。基于此，又有学者将氢分离膜引入氨气制氢系统，形成等离子体-催化剂-氢分离膜 3 级协同催化制氢技术，通过抑制逆反应来提高氢气转化效率并提升氢气纯度。

3.1 等离子体-催化剂两级协同催化

2004 年以来，国内外学者开展了一系列基于催化剂技术的等离子体协同催化氨气裂解制氢研究，获得了等离子体和不同类型催化剂材料的显著协同效应，在等离子体协同催化氨气制氢的基础研究中取得了长足的进展。这些研究主要涉及单金属催化剂的协同效应和双金属催化剂的协同效应 2 个方面。

1）单金属催化剂的协同效应

采用单金属催化剂(包括非贵金属和贵金属催化剂)和等离子体协同催化的方法可以显著提高氨分解效果。在非贵金属催化剂研究方面，常温常压

下纯 DBD 等离子体和等离子体协同催化 2 种方法氨气分解制氢效果的对比实验结果表明，与纯等离子体相比，等离子体协同 Fe 负载型催化剂的两级协同催化氨气分解所需要注入的功率降低了约 75%。分析认为：单独使用 DBD 活化时，体系中的空间反应受自由基相互碰撞概率限制而氨气的等离子体协同催化反应则受表面反应主导，氨气在催化剂表面吸附可能会减小 N—H 键强度，从而减少 N—H 键解离所需能量[6]。同时，等离子体协同催化法可以显著提高非贵金属(Fe、Co、Ni、Cu)催化剂的活性，提升能量效率。在 10 g 体相 Fe 基催化剂、NH_3 进料体积流量为 0.04 L/min、410 ℃条件下，与热催化法相比，氨气转化率由 7.8%提高至 99.9% (32.4 W)，氨气完全转化的温度降低了 140 ℃；与单纯等离子体法相比，能量效率由 0.43 mol/kWh 提高至 4.96 mol/kWh[38,82-85]。如果采用真空冷冻干燥和等离子体煅烧技术相结合处理钴纳米粒子来改进催化剂制备工艺，可以进一步提升 Co/气相 SiO_2 催化剂的性能，改善 NH_3 转化率(与传统制备方法相比，400 ℃时 NH_3 的转化率从 25.8%提高到 72.7%)和制氢能效(从 2.3 mol/kWh 提高到 5.7 mol/kWh)，NH_3 完全转化所需的反应温度降低了至少 50 ℃[86]。在贵金属催化剂研究方面，等离子体与钌(Ru/Al_2O_3)催化剂协同作用下的 NH_3 分解性能研究显示，与纯等离子体相比，等离子体协同催化系统中，催化剂活性位点和等离子体的存在提高了平均电子能量，促进了 NH_3 的解离，显著提升了等离子体催化剂的产氢率和能量效率[87]。采用 DBD 等离子体促进负载型 Ru 基催化剂(Ru/Y_2O_3、Ru/La_2O_3、Ru/CeO_2 和 Ru/SiO_2)催化氨分解，可使 Ru 催化剂上 NH_3 分解的起始阈值温度和完全转化温度均显著降低；等离子体与 Ru 催化剂相结合显著提高了低温下氨的转化率，在 380 ℃时，1.5% Ru/La_2O_3 催化剂实现了 NH_3 的近乎完全转化[88-89]。然而，催化剂与等离子体的耦合顺序会影响催化剂的使用量和反应器尺寸。如等离子体协同催化(含等离子体与催化剂共存的原位催化和等离子体催化→热催化的后位催化)和反向等离子体协同催化(热催化→等离子体催化)的能量和火用效率相似。但与等离子体协同催化和热催化相比，反向等离子体协同催化节省了高达 60%的主要催化剂，并减少了反应器的尺寸[90]。并且，不同催化剂类型对等离子体协同催化氨制氢效果的影响存在差异。负载型和体积型钴催化剂对滑动弧放电等离子体协同催化 NH_3 分解效率的影响对比研究表明，负载型催化剂($Ba\text{-}Co/CeO_2$)分解 NH_3 更有效。在放电功率为 300 W、体积流量为 180 dm^3/h 的 NH_3/N_2 混合物(体积比为 1:1)下，氨转化率为 70%，而体积型催化剂(Co/Ce/Ba)的氨转化率仅为 21%。分析认为负载型催化剂更具热稳定的表面积，钴纳米颗粒(nanoparticles，NPs)更小和更稳定，具有许多弱氢吸附位点；同时生成了强碱性位，提高了表面活性位的给电子能力[91]。

催化剂的金属种类对等离子体协同催化氨分解制氢效果的影响不同，但基本呈现促进作用。研究表明等离子体环境改变了金属催化剂的氨分解活性顺序，由传统热催化的氨分解活性顺序 Ru>Co>Ni>Fe>Cu 变为 Co>Ru>Ni>Fe>Cu，即在等离子体催化环境下，Co 为最佳活性组分，其金属-氮键强度适中，有利于催化循环，且催化剂表面中间态物种浓度及表面放电面积较大，有利于表面化学反应的发生[39]。氧化锆催化材料对 DBD 等离子体分解氨具有显著的促进作用，两级协同催化模式下制备的氢气浓度远高于纯等离子体[92]。非热电弧等离子体(non-thermal arc plasma，NTAP)在最佳等离子体放电实验条件下，当 NH_3 气体体积流量为 1.8 m^3/h 时，制氢能量效率最高，达到 783.4 L/kWh。若与 NiO/Al_2O_3 催化剂协同作用，能量效率可进一步提高到 1 080 L/kWh[20]。低压氮化法制备的氮化钼(Mo_2N)催化剂用于 DBD 等离子体氨分解制氢，可显著提升 NH_3 的分解效率：当交流源功率为 40 W 时，NH_3 的分解率达到 92%，此时反应器外壁监测温度约为 490 ℃。而在 490 ℃的热催化模式下，NH_3 的分解效率仅为 24%，纯等离子体在输入功率为 40 W 时，NH_3 分解效率为 33%[93]。采用固体酸催化剂 FAU 和 MFI 沸石，利用等离子体裂解从氨水中制取绿色氢，FAU 或 MFI 分子筛催化剂的注入提高了氢气产率，FUA 效果最优[94]。

综合现有研究，将 Fe 基、Ru 基催化剂和 Mo_2N 催化剂在纯 DBD 等离子体、热催化和 DBD 等离子体协同催化条件下的氨气转化率进行对比分析，如图 8 所示。可以看到，一方面，温度<350 ℃时，只有 Ru/La_2O_3 等离子体协同催化的氨气转化率明显较高，而其他催化剂的各制氢方法和 Ru/La_2O_3 热催化法的氨气转化率都很低。这不但证实了 Ru 基催化剂的催化活性明显优于另 2 种金属催化剂，

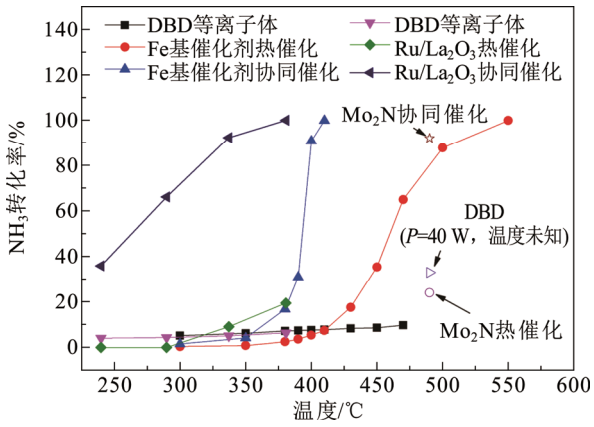


图 8 等离子体催化氨分解的协同效应研究[38,89,93]

Fig.8 Study on the synergistic effect of plasma catalyzing ammonia decomposition[38,89,93]

还说明等离子体的存在显著降低了 Ru 基催化剂作用的温度下限。另一方面，对 Fe 基和 Mo_2N 催化剂，3 种制氢方法的氨气转化率具有相似的规律：低温时，纯等离子体的氨气转化率高于热催化和等离子体协同催化的氨气转化率。这主要说明纯等离子体活化对温度依赖弱(是其优点之一)，而 Fe 基和 Mo_2N 催化剂的热催化和协同催化对系统温度存在依赖；随着温度不断升高(至约 370 ℃)，各催化剂热催化和等离子体协同催化的氨气转化率均迅速增加直至接近 100%，且等离子体协同催化的氨气转化率增加的起始温度显著低于热催化(约 50 ℃)，而纯等离子体的氨气转化率变化较小。这也再次证实了等离子体和催化剂(贵金属或非贵金属)对氨气转化效率的显著协同作用。

催化剂的粒径和制备工艺对等离子体协同催化氨分解制氢的效果具有显著影响。以 Al_2O_3 为载体，不同铁粒子粒径(4.2±0.6、6.1±0.8、8.1±1、10.4±1 nm)的 Fe_3O_4/Al_2O_3 在 DBD 等离子体协同催化氨分解中的活性不同，随着 Fe 粒径增大，催化活性和 NH_3 转化效率均呈现先升后降的趋势，当载体上 Fe 粒径为 8.1±1 nm 时，NH_3 转化效率达到最大值[95]。氧化铝 DBD 等离子体协同催化氨分解制氢中，1 mm 粒径的氧化铝制氢浓度高于 2 mm 粒径的氧化铝，2 种粒径下的 NH_3 转化率分别为 83.19%和 80.35%，最大能效分别为 0.29%和 0.225%。可见，活化表面积受催化剂材料粒径的影响，进而影响 H_2 生成[96]。Mo_2N 催化剂的粒径亦会影响等离子体协同催化性能，与 Mo_2N 颗粒催化剂相比，其粉末催化剂具有更高的反应活性。主要是因为与 Mo_2N 颗粒催化剂的丝状放电相比，Mo_2N 粉末催化剂填料以表面放电为主，这种局部表面放电可能有助于反应物质从等离子体相到催化剂表面的输运，从而导致更高的等离子体催化性能[97]。并且，Mo_2N 催化剂的氮化温度对等离子体协同催化氨分解效率影响也较大。在 700、750 ℃和 800 ℃条件下制备的催化剂，NH_3 的分解效率约为 60%。当温度升高至 825 ℃和 850 ℃时，NH_3 的分解效果明显增强，分解效率可达 95%，但随着渗氮温度进一步升高至 875 ℃，分解效率开始下降[93]。

催化剂的载体属性(种类、介电常数、比表面积)对等离子体协同催化氨分解制氢活性可能具有一定影响。首先，载体的相对介电常数会显著影响等离子体和非贵金属催化剂的氨分解协同能力，相对介电常数位于 15~21 区间内的材料(fumed SiO_2、SiO_2-ball、$A1_2O_3$-Lu)对等离子体分解氨起促进作用，而相对介电常数过小或过大(特别是过大)的材料则对等离子体分解氨具有抑制作用。可能的原因是：一方面，相对介电常数越大的材料对电荷的储存能力越大，越多的电子富集在催化剂表面，直接影响催化剂对氨气分子的活化；另一方面，材料的相对介电常数越大，其容纳电荷的能力越强，产生与外加电场方向相反的自建电场越大，净电场强度下降幅度越大，从而造成等离子体区的电子能量降低，抑制氨分解制氢。该研究认为载体的比表面积不是导致等离子体催化氨分解协同效应巨大差异的主要因素。并且该研究认为载体负载型 Co 催化剂的协同催化分解氨气的效果及能力与载体的酸碱性没有直接关系[39]。其次，载体材料的介电常数和比表面积对 Ru 基催化剂等离子体协同催化反应有较大影响。La_2O_3 负载 Ru 基催化剂的等离子体催化活性高于 Ru/Y_2O_3、Ru/CeO_2 和 Ru/SiO_2 催化剂。主要是因为 La_2O_3 催化剂的填充长度/接地电极长度较长，对应的反应物质停留时间较长，且催化剂粒径较小，比表面积较大，可能会诱导更多的表面放电，从而有利于等离子体产生的活性物种向 Ru 位点迁移。而 Ru/SiO_2 颗粒相对较大，比表面积相对较小，故分解氨制氢转化率较低。Ru/CeO_2 颗粒虽然比表面积不小，但其相对介电常数较大，介质极化损耗的电能消耗较大，造成其电能效率很低，导致了低的氨分解转化率。Ru/Y_2O_3 的比表面积也相对较大，故其氨分解制氢转化率要优于 Ru/CeO_2 和 Ru/SiO_2，但不及 Ru/La_2O_3 催化剂[88]。此外，反应器结构等相

关因素亦会对等离子体协同催化氨分解效率产生影响。如协同催化氨分解反应的效率受到不同放电区长度的影响。当放电频率为 10 kHz 时，放电区长度从 3.0 cm 增加到 3.5 cm 时，等离子体协同催化反应的 NH_3 转化效率提高了 2 倍[39]。绝热 DBD 反应器的 NH_3 分解活性比非绝热条件下高出 4.9 倍。等离子体功率为 19 W 时，Ru/Al_2O_3 质量分数为 0.05% 的催化剂在绝热等离子体反应器中的 NH_3 转化率为 73%，而在非绝热等离子体反应器中，转化率仅为 15%，并且在热催化 NH_3 分解过程中，催化剂几乎不活跃。分析认为，更有效的 NH_3 分解归因于等离子体活化自由基 NH_x 和振动激发的 $NH_3(v)$ 与催化活性 Ru 位点之间的增强协同作用[98]。

综上可以看到，等离子体与催化剂的协同效果可能受到催化剂类型、粒径、比表面积、制备工艺(如氮化温度)、载体的介电常数、酸碱性和反应器结构等诸多因素影响，如图 9 所示，且这些因素的影响机理比较复杂，现有研究多分别针对某一部分因素的影响规律进行研究，交叉性差，甚至在部分影响因素的研究方面获得相反的结论，因此要明确各因素的影响规律和作用机理，需要本领域学者进一步开展系统深入的研究。

2）双金属催化剂的协同效应

对于双金属催化剂与等离子体的氨气制氢协同效应研究，一部分学者采用 fumed-SiO_2 作为载体，分析了等体积浸渍法制备的 Fe-Co、Fe-Ni、Mo-Co、Mo-Ni 等双金属催化剂的氨分解活性。发现常规多相催化条件下，Fe-Co 双金属催化剂的氨分解活性较好，氨分解反应表观活化能最低；而在等离子体催化条件下，Fe-Ni 双金属催化剂的氨分解活性较好，氨分解反应表观活化能最低[99-100]。进一步研究表明，6Fe-4Ni 和 5Fe-5Ni 的双金属催化剂与等离子体的协同能力和活性最好，NH_3 在 500 ℃时完全分解(>99.9%)。原因可能是 NH_3 被等离子体活化为激发态的 NH_3、·NH_2 和·NH，6Fe-4Ni 和 5Fe-5Ni 催化剂对这些激发态的吸附能力最强，其表面大量的吸附位点能充分吸附催化剂表面的这些激发态物质，促进其分解[23, 101]。

另一部分学者采用球形 CeO_2-S 作为载体时研究双金属催化剂和等离子体结合情况，发现 FeCo/CeO_2-S 的活性最高，与等离子体的配位能力最好，600 ℃时 NH_3 转化效率超过 95%，其原因在于金属表面具有更多的氧气空位，增加了表面活性位点的电子数密度，促进了电子从 CeO_2 载体向金属活性位点的转移[102]。进一步研究表明，无催化剂时温度对 NH_3 转化效率无显著影响，而 DBD 等离子体与以 CeO_2-S 为载体的双金属催化剂相互作用时，NH_3 转化效率随着温度的升高而升高，特别是当温度升高到 350 ℃时，表现最佳的 FeCo/CeO_2-S 催化剂的 NH_3 转化效率提高更为显著，550 ℃时 NH_3 转化效率可达 100%[103]。CeO_2 共轭 CoFe 层状双氧化物作为高效非贵金属 NH_3 分解制氢的催化

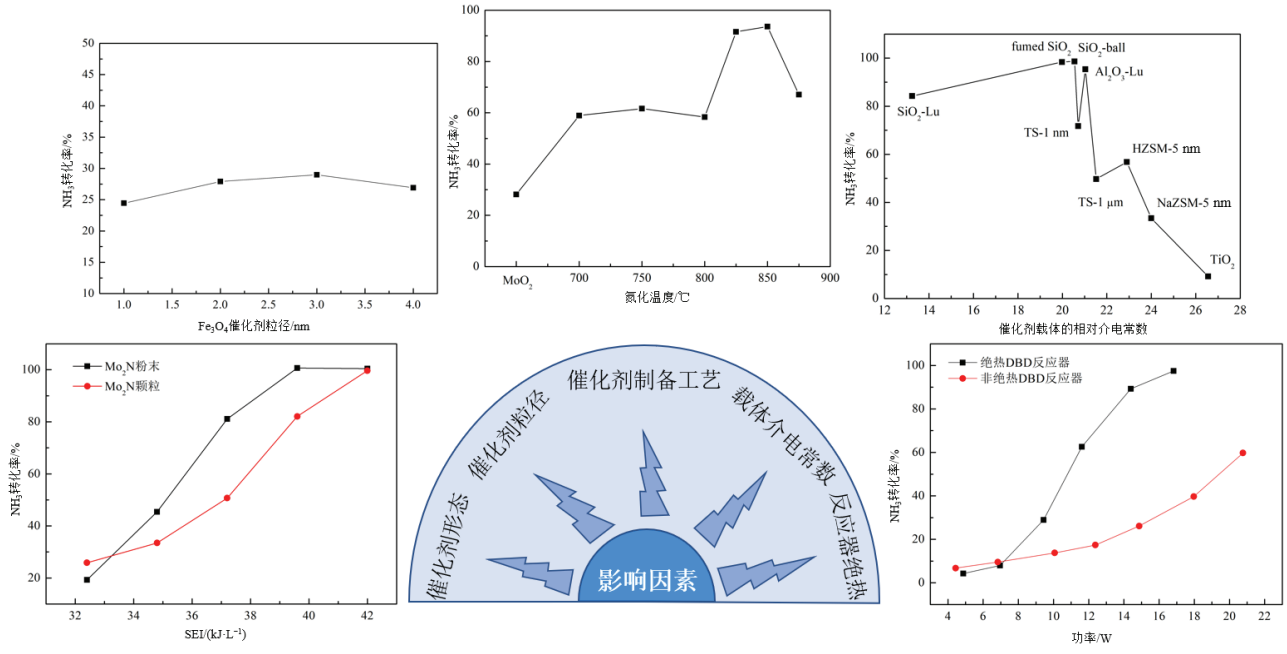


图 9　等离子体与催化剂协同效应的影响因素[38,93,95,97-98]

Fig.9　Influencing factors of the synergistic effect between plasma and catalyst[38,93,95,97-98]

剂，获得了较好的氨气转化率。通过研究尖晶石混合金属氧化物、层状双氢化物(layered double hydroxides，LDHs)衍生的层状双氧化物(layered double oxides，LDOs)和引入 Ce 等因素之间复杂的相互作用，可以获得 NH_3 分解高催化性能的原因，即掺入的 CeO_2 和 $Co_{1.5}Fe_{1.5}$LDOs 协同改变了结构性质，包括 Co 和 Fe 在尖晶石晶体结构中的分布以及晶格参数和电子性质。这些修饰在最终改变金属-N 结合能中起着关键作用，有助于最低温度下有效激活吸收的 NH_3，最大限度地减少重组 N_2 解吸的延迟[104]。可见，上述研究说明 FeCo 和 FeNi 双金属催化剂在不同载体上的氨气转化活性存在差异，如图 10 所示，即选择 fumed-SiO_2 作为载体时，Fe-Ni 双金属催化剂的氨分解活性较好，而选择 CeO_2-S 作为载体时，FeCo/CeO_2-S 双金属催化剂的活性最高。然而结果也表明，2 种载体上 3 种单金属催化剂的氨气转化活性规律相同，双金属催化剂的氨分解活性基本优于单金属催化剂，说明 2 种金属的结合有利于提升等离子体协同催化氨分解的活性，最优双金属催化剂种类的差异可能与所采用的载体等实验条件差异有关。

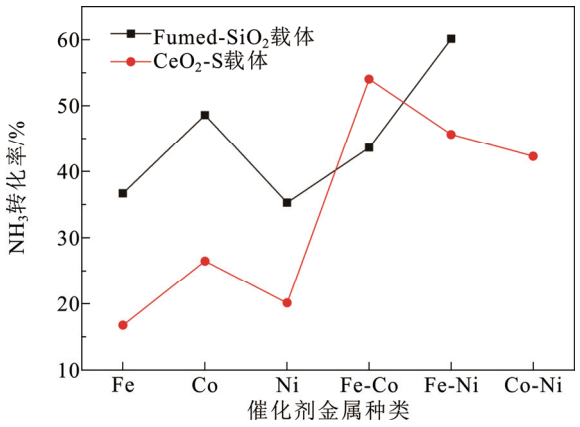


图 10 双金属催化剂等离子体协同催化的氨气转化率[100-102]

Fig.10 Ammonia conversion rate under the synergistic catalysis of bimetallic catalysts and plasma[100-102]

3.2 等离子体-催化剂-质子交换膜三级协同催化

等离子体-催化剂-质子交换膜三级协同催化氨气制氢技术是将质膜反应器(PMR，等离子体与质子交换膜相结合)和热催化反应器(catalytic reactor，CR)有机结合得到的一种新型氨气制氢技术，该技术的主要优点是制氢效率和制氢纯度高。等离子体-催化剂-质子交换膜三级协同催化制氢系统的制氢流程为：首先大部分氨通过 CR 转化为氢和氮，然后，将含有未反应氨的产物气体引入 PMR，未反应氨在 PMR 中分解，氢气在 PMR 中分离。这样可在 PMR 出口获得体积分数为 99.99%的氢气，产氢体积流量可达约 120 L/h，系统最大能效为 28.5%[105-106]。等离子体质膜反应器(PMR)、预催化-等离子体质膜反应器(CR-PMR)、预催化-沸石催化等离子体质膜反应器(pre-catalytic reactor-plasma membrane reactor，CR-CPMR)的能量和火用效率研究表明：在 CR-CPMR 体系中，等离子体与沸石材料的结合提高了制氢速率，PMR、CR-PMR 和 CR-CPMR 的产氢率分别为 2.66%、81.6%和 96.6%。引入 CR 环节提高了系统的能效，但由于系统的不可逆性，各氨分解系统的火用效率仍然较低。PMR、CR-PMR 和 CR-CPMR 的最大能效分别为 0.8%、16.1%和 44.1%，最大火用效率分别为 0.156%、4.91%和 6.344%[107-108]。采用响应表面方法(response surface methodology，RSM)可以优化 DBD 等离子体质膜反应器的电压、流速和压力对氢气产率的影响，利用方差分析可以确定各因素对产氢率的影响顺序为：NH_3 体积流量>电压>上游压力。其中，电压为 110 V、NH_3 体积流量为 30 L/h、上游压力为 0 kPa 为最佳条件[109]。可以看到，等离子体-催化剂-质子交换膜三级协同催化氨气制氢技术可以通过分离膜对氢原子的过滤作用和热催化的高氨气分解效率来获得高纯氢气，并提高氨气转化效率，但该技术也存在一定的不足之处。首先，该技术的火用效率和能效仍然较低，无法满足工业应用需求。其次，该技术是将热催化技术和等离子体、质子交换膜技术相融合得到的，因此也具有 3 种技术各自的不足之处，如热催化的反应温度、绝热系统和催化剂稳定性要求，纯等离子体制氢的较低效率，质子交换膜的造价和稳定性等问题。

3.3 等离子体协同催化剂氨制氢的能量效率

截止目前，国内外学者针对不同催化剂结合等离子体分解氨气制氢的转化率和能量效率进行了研究，其结果统计在表 3 中。可见，热催化和纯 DBD 等离子体在 410 ℃下的氨气转化率较低(<10%)，纯微波等离子体的氨气转化率较高，这与其消耗的功率较高有关。采用具有催化作用的 Ni 电极一定程度上可以提高制氢能量效率。而对于催化剂的影响，铅锆钛酸铅(PZT)和 $MgTiO_3$ 钙钛矿的催化效果比较有限，一定程度上可以提高氨气转化率，但对制氢能量效率的影响较小；单金属 Fe、Ni、Co 和 Mo_2N

等非贵金属催化剂对氨气转化率和制氢能量效率都有较显著的提升，且后 2 种催化剂的效果更优，不过它们的提升效果仍比 Ru/La_2O_3 贵金属催化剂和 $6Fe\text{-}4Ni/SiO_2$ 双金属催化剂的效果弱。说明提升现有非贵金属催化剂的活性或寻求更有效的非贵金属催化剂，是提高等离子体协同催化氨制氢能量效率的重要研究方向。对 DBD 反应器进行绝热处理可以进一步提升催化剂的制氢能量效率。尽管从表 3 中数据可以分析获得上述催化剂作用规律，但也可以看出，目前对等离子体协同催化剂氨气制氢的研究还比较分散，催化剂用量、气体流速、温度、功率等对协同效应影响规律的研究系统性不强，制氢能量效率的表征更是难以统一，对比分析性能较差，不利于后续等离子体协同催化剂氨气制氢能量效率的提升研究和工业应用推进。

等离子体协同催化氨制氢方向的研究贡献源于催化剂研发领域，近 5 年等离子体协同催化剂氨气制氢的研究呈现出快速上升趋势。从现有报道中可以看出，等离子体介入后确实大幅降低了催化剂的工作温度(可降低到 400 ℃左右)，促进了催化剂的性能。但仍存在一定不足，如等离子体与催化剂相互促进作用的形成机制尚不明确，调控方法匮乏；无论是两级协同还是三级协同系统，其制氢能效仍不理想，距离工业应用需求存在一定距离；制氢系统温度要求仍较高(特别是三级协同系统)，尚无法实现(反应系统温度和压力)低温或常温常压情况下的制氢要求。因此，进一步优化现有两级、三级协同技术的制氢能效或开发更优等离子体协同催化制氢技术，对推动等离子体协同催化剂 NH_3 转化制氢技术的工业应用具有重要实际价值。

4　等离子体用于氨气制氢的利弊分析

基于现有科学研究和实际应用需求，等离子体催化氨制氢具有以下优点：1）等离子体富含高能电子和活性粒子，其非平衡特性可激发反应所必需的特定自由度，能够突破化学反应动力学限制，活化 NH_3 反应速率高；2）等离子体中电子的平均能量介于 0.1~10 eV 之间，覆盖 NH_3 分解制氢反应所需的能量，能够在环境温度下诱导 NH_3 分解与转化，大幅降低反应能量阈值，提高理论能效；3）充分利用彭宁和介电效应，增强放电均匀性、获得良好规律、提高可控程度，有利于控制等离子体参数和成分以调控 NH_3 分解制氢的转化产物和效率；4）等离子体能够激发催化剂活性位点，降低催化反应温度，

表 3　不同催化剂下氨气分解制氢的转化率和能量效率比较

Table 3　Comparison of conversion rates and energy efficiency of hydrogen production from ammonia decomposition under different catalysts

催化剂类型	等离子体类型	氨气体积流量/($L\cdot min^{-1}$)	反应气体组成	功率/W	温度/℃	氨气转化率/%	制氢能量效率(带催化剂)/($mol\cdot(g\cdot kWh)^{-1}$)	制氢能量效率/($mol\cdot kWh^{-1}$)	文献
纯热催化		0.04	NH_3		410	7.4			[39]
纯等离子体(无催化剂)	DBD	0.04	NH_3	33	410	7.8		0.43	[39]
	MWPJ	2.32	NH_3/Ar	150		75.6		0.95	[52]
Ni 电极催化	DBD	0.04	NH_3	25		86		3.69	[108]
铅锆钛酸铅(PZT)	DBD	9.0	NH_3	10		20		0.72	[61]
$MgTiO_3$ 钙钛矿(0.1 g)	DBD	25.0	NH_3	20		44.4	3.4	0.34	[109]
Fe 负载型催化剂(10 g)	DBD	0.04	NH_3	32.4	410	99.9	0.49	4.96	[39]
NiO/Al_2O_3 催化剂(30 g)	NTAP	0.03	NH_3	700			1.62	48.6	[20]
Co/气相 SiO_2 催化剂(0.88 g)	DBD	0.04	NH_3		450	96.9	6.5	5.7	[86]
粉末 Mo_2N 催化剂(0.8 g)	DBD	0.04	NH_3	40	~450	100	7.6	6.1	[97]
Ru/La_2O_3 催化剂(1 g)	DBD	0.04	NH_3	20	380	99.9	8	8	[89]
$6Fe\text{-}4Ni/SiO_2$ 双金属催化剂(0.5 g)	DBD	0.12	NH_3	48.2	500	99.9	20	10	[23]
Ru/Al_2O_3 催化剂(0.1 g)	绝热 DBD	0.02	NH_3	19	475	99	41.9	4.19	[98]

提高转化效率，反应器结构简单，使用寿命长。因此，基于放电等离子体的氨制氢转化技术具有广阔的应用前景和科学研究价值。

当然不可否认，目前等离子体氨制氢还存在一些痛点：1）含氨氛围非平衡等离子体的特性、机制尚不清晰，参数可控程度低；2）低温等离子体单独氨制氢的转化率、选择性和能效较低，未充分体现等离子体技术的高能效高选择性优势；3）等离子体协同催化剂的工作温度仍然较高，需要进一步降低运行温度，鲜见反应体系温度和压力为常温常压时催化转化的成功案例。造成这一现状应该有以下原因：1）含氨氛围放电等离子体种类研究的比较多，但是针对每一种等离子体的参数依赖性规律性研究不成体系，数据累积不足；2）对含氨(如 Ar-NH_3 混合氛围)等离子体转化的完整动力学认识尚不完善；未能获取外施参数、微观反应路径和转化效果之间完善的影响规律和定量描述；缺乏对关键中间产物和路径有效的调控手段；3）目前值得肯定的是等离子体对催化剂有活化作用，但是两者的互作机制不清楚，进一步优化方向模糊。因此，有必要从等离子体自身、等离子体与介质(有/无催化功能)互作、等离子体催化转化等方面开展系统的研究，掌握规律，积累数据，为快速推进等离子体(辅助)催化氨制氢的应用提供指导和帮助。

5 等离子体氨制氢的发展前景和展望

5.1 发展前景

随着全球氨-氢能框架逐渐形成、零碳资源利用的快速推进、氢能需求的蓬勃发展，氨作为最佳储氢载体，其发展潜力被深度挖掘，基于等离子体的氨转化技术已在氨燃料、储氢制氢应用等方面获得良好的可行性验证。但是，目前总体上针对含 NH_3 放电等离子体及催化制氢方面的研究系统性不强、焦点分散、数据不成体系，导致有效性、稳定性和可靠性评估遇阻。关于等离子体自身的特性/参数诊断调控明显不足、NH_3 等离子体转化特性和效果的影响因素及其规律不清晰、转化路径和定向调控机制不明。因此，开展针对基于等离子体技术的氨制氢效果、机制与应用研究具有重要的科学意义、现实价值和市场前景。

5.2 技术经济性

大量科学研究为等离子体氨制氢技术提供了可行性，但其规模化应用进程取决于技术的经济性。技术经济性的分析需要采用技术经济性分析模型，主要用于评估技术方案的经济合理性，结合技术可行性与经济效益评估。参考众多典型技术经济性分析模型，构建适用于等离子体氨制氢技术经济性分析的框架，须考量原料氨的价格、系统能耗、等离子体类型、制氢产量、设备规模、可靠性与稳定性等因素，并考虑一次性投资成本、运行时间以及运行成本等，进行深入的敏感性分析，以揭示不同变量对该技术经济性的影响程度，分阶段考虑优先因素，逐步推进该技术商业化运行。

5.3 可能的发展方向

过去近 50 年的发展证明了等离子体辅助氨气制氢的可行性，研究与技术路线越来越清晰。未来，应该继续以氨及含氨气体原位制氢为目标，考虑电极结构、放电模式、介质介电特性等对等离子体特性参数的影响规律，设计等离子体反应器，结合实验与仿真手段，对含 NH_3 气体的放电特性与机理、外施参数(含驱动、气氛、介质参数)的影响规律、等离子体定向制氢的效果和参数依赖性、转化路径和转化机制等方面展开研究，形成有效的调控策略，能够为实现等离子体高效转化氨制氢提供新思路、新技术，快速推进等离子体氨制氢技术应用落地。因此，从中长期发展来看，等离子体氨气制氢的研究至少应关注以下几个方向。

1）氨等离子体特性参数的可调可控。放电等离子体实际应用中的参数调控最终回归到外施因素的控制上来，以介质阻挡放电结构为例，这些因素主要包括外施电压、载气、阻挡介质、间隙等，对于外施电压、间隙和载气，尽管少有研究团队针对相同的条件开展系统的工作，但公开的报道相对比较多，影响规律也有基本的共识，但满足氨制氢转化效率和能效要求的最优参数组合和调控策略尚不清楚，且阻挡介质(含填充介质)介电特性对等离子体影响的研究寥寥无几，影响规律和机制均不清晰。因此，需要开展不同参数下放电等离子体特性、放电模式、等离子体活性成分和制氢效率等方面的系统研究，获得氨制氢最优特性参数的调控方法。

2）目标产物筛选和转化效果优化。产物是等离子体催化氨制氢转化利用的目标，中间产物和最终产物均须在转化过程中关注，因此，亟须针对不同条件下纯 NH_3 和 Ar/NH_3 混合、N_2/NH_3 混合等气体放电转化的目标产物开展系统分析，筛选有效中间产物(如 NH、NH_2、H、N_2H_2、Ar^*等)和最终产物

(如 H_2、N_2 等)，分离目标产物 H_2，明晰产物选择性、转化效率和能量效率与外施参数间的依赖规律，为目标产物的定向调控奠定基础。

3）NH_3 转化路径、H_2 生成与转化机制。在氢制备过程中，除了外施参数的宏观影响规律外，NH_3 分解转化和生成 H_2 的相关反应是制约其转化指标的内在因素。因此，迫切地需要掌握影响 H_2 产量、选择性的主导粒子、主要贡献路径等，在实验规律的基础上，构建等离子体流体/化学动力学仿真模型，剖析转化过程的主导粒子及其参与的化学反应路径和贡献，进一步揭示含氨气体转化制氢的内在机制，为定向调控策略提供基础数据和指导。

4）等离子体协同催化氨气制氢效果的优化。等离子体与催化剂在氨气制氢方面具有显著的协同效应已经得到现有研究的证实，然而，等离子体的类型、催化剂的类型、催化剂的载体介电常数等因素对协同效果的影响研究仍较少，机制和优化路径尚不十分清楚。并且，目前等离子体协同催化氨制氢的工作温度还比较高，能量效率尚不理想，有待于进一步优化与提升。

5）等离子体原位氨制氢技术设备的研发与应用。科学研究的最终目的是服务于社会，充分理解和掌握了等离子体氨气制氢的原理、机制和最优参数后，研发适用于不同场景的技术设备，与氨燃料应用需求相连接，实现氢能的安全、高效应用。目前该技术在国内外尚未形成规模化应用，突破该技术设备落地应用，填补国内氨气原位制氢应用设备的空白，促进绿氢/绿氨应用的快速发展。

6）分布式氢能供给与新型电力系统耦合。等离子体氨制氢的能源供给主要可以考虑太阳能、风能等新能源，“电-氨-氢”协同体系通过跨季节储能能力、实时功率调节功能和市场化运营模式，未来可深度融入电力系统，成为支撑高比例可再生能源消纳的灵活电网资源之一[110-111]。目前实验室已经完成了太阳能驱动的等离子体系统，论证了该系统氨制氢的可行性，未来需要在新能源驱动等离子体制氢参数和结构、制氢效率和氢气纯度、制氢副产气体分离等方面的问题开展系统研究。

6　结论

本文以等离子体氨气制氢为主题，针对现有的科学研究和技术发展进行了综述。主要包括等离子体的分类和应用领域分析、等离子体单独氨制氢和等离子体协同催化剂氨制氢三个方面。其中，在等离子体单独氨制氢部分，主要综述了各外施参数，如外施电压(含电压的幅值、频率和功率)、反应气体氛围(含气体组成、比例、总气压和流速)和反应器结构(含电极结构、电极材料和阻挡介质材料)，对含氨等离子体放电特性的影响方面的研究进展，分析了氨气分解与制氢的机理。在等离子体协同催化剂氨制氢方面，主要综述了等离子体-催化剂两级协同催化氨制氢技术和等离子体-催化剂-氢分离膜三级协同催化氨制氢技术方面的研究进展，分析了单金属催化剂、双金属催化剂、质子交换膜与等离子体对氨制氢的协同效应，探讨了等离子体协同催化剂氨制氢的能量效率。在此基础上，分析了等离子体用于氨气制氢的利弊。最后，对等离子体在氨气制氢方面的发展前景和方向进行了展望，未来可以在以下五个方面开展进一步研究：氨等离子体特性参数的可调可控、目标产物筛选和转化效果优化、NH_3 转化路径、H_2 生成与转化机制、等离子体协同催化氨气制氢效果的优化和等离子体原位氨制氢技术设备的研发与应用，促进等离子体氨气制氢技术快速纵深发展，推动技术应用落地。

参考文献　References

[1] International Energy Agency. Net Zero by 2050: a roadmap for the global energy sector[EB/OL]. (2021-05-18)[2025-06-12]. https://www.iea. org/reports/net-zero-by-2050.

[2] International Energy Agency. An energy sector roadmap to carbon neutrality in China[EB/OL]. (2021-09-29)[2025-06-12]. https://www.iea.org/reports/an-energy-sector-roadmap-to-carbon-neutrality-in-china.

[3] 北京金正纵横信息咨询有限公司能源战略研究中心. 中国氢能产业发展蓝皮书(2023)[R]. 北京：金正纵横信息咨询有限公司能源战略研究中心，2023：1-42.
Energy Strategy Research Center, Beijing Jinzheng Zongheng Information Consulting Co., LTD. Blue book on the development of China’s hydrogen energy industry (2023)[R]. Beijing, China: Energy Strategy Research Center, Beijing Jinzheng Zongheng Information Consulting Co., LTD, 2023: 1-42.

[4] 李建林，梁忠豪，赵文鼎，等. 混合电解槽制氢系统选型及评估方法[J]. 高电压技术，2024，50(6)：2653-2662.
LI Jianlin, LIANG Zhonghao, ZHAO Wending, et al. Selection and evaluation method of hydrogen production system in hybrid electrolytic cell[J]. High Voltage Engineering, 2024, 50(6): 2653-2662.

[5] 刘春阳. 等离子体催化氨气裂解制氢的研究[D]. 大连：大连理工大学，2006：1-58.
LIU Chunyang. The research of plasma catalytic decomposition of ammonia[D]. Dalian, China: Dalian University of Technology, 2006: 1-58.

[6] 刘　博，张　杨，李龙涛，等. 可再生能源制绿氨技术经济与减碳效益分析[J]. 河南化工，2025，42(7)：1-5.

LIU Bo, ZHANG Yang, LI Longtao, et al. Technical economy and carbon reduction benefit analysis of green ammonia production from renewable energy[J]. Henan Chemical Industry, 2025, 42(7): 1-5.

[7] GANLEY J C, THOMAS F S, SEEBAUER E G, et al. A priori catalytic activity correlations: the difficult case of hydrogen production from ammonia[J]. Catalysis Letters, 2004, 96(3/4): 117-122.

[8] YIN S F, XU B Q, WANG S J, et al. Nanosized Ru on high-surface-area superbasic ZrO_2-KOH for efficient generation of hydrogen via ammonia decomposition[J]. Applied Catalysis A: General, 2006, 301(2): 202-210.

[9] ZHANG J, XU H Y, GE Q J, et al. Highly efficient Ru/MgO catalysts for NH_3 decomposition: synthesis, characterization and promoter effect[J]. Catalysis Communications, 2006, 7(3): 148-152.

[10] 黄格省，李锦山，魏寿祥，等. 化石原料制氢技术发展现状与经济性分析[J]. 化工进展，2019，38(12)：5217-5224.
HUANG Gesheng, LI Jinshan, WEI Shouxiang, et al. Status and economic analysis of hydrogen production technology from fossil raw materials[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2019, 38(12): 5217-5224.

[11] 彭生江，杨淑霞，袁铁江. 面向风煤富集区域的风-氢-煤耦合系统演化发展系统动力学[J]. 高电压技术，2023，49(8)：3478-3486.
PENG Shengjiang, YANG Shuxia, YUAN Tiejiang. System dynamics of the evolutionary development of coupled wind-hydrogen-coal system for wind-coal enriched areas[J]. High Voltage Engineering, 2023, 49(8): 3478-3486.

[12] 王进君，郭建华. 风煤富集区域的风-氢-煤化工多能耦合系统碳排放核算与低碳效益评估[J]. 高电压技术，2023，49(1)：94-104.
WANG Jinjun, GUO Jianhua. Carbon emission accounting and carbon benefit evaluation of wind-hydrogen-coal chemical multi-functional coupling system in wind coal enriched areas[J]. High Voltage Engineering, 2023, 49(1): 94-104.

[13] 洪 皓. 煤炭制氢经济适用性分析[J]. 能源与节能，2020(12)：82-85.
HONG Hao. Analysis on economic applicability of hydrogen production from coal[J]. Energy and Energy Conservation, 2020(12): 82-85.

[14] 张彩丽. 煤制氢与天然气制氢成本分析及发展建议[J]. 石油炼制与化工，2018，49(1)：94-98.
ZHANG Caili. Cost analysis and development suggestion for hydrogen production from coal and natural gas[J]. Petroleum Processing and Petrochemicals, 2018, 49(1): 94-98.

[15] 王桂芝. 甲醇蒸汽重整制氢技术及经济性探讨[J]. 化学工业，2007，25(4)：36-39.
WANG Guizhi. Technology and cost research for production hydrogen from steam reforming of methanol[J]. Chemical Industry, 2007, 25(4): 36-39.

[16] 董雁楠，李相俊，韩子娇，等. 考虑效率优化的电制氢(P2H)多机集群系统调度运行框架[J]. 高电压技术，2024，50(12)：5539-5551.
DONG Yannan, LI Xiangjun, HAN Zijiao, et al. Dispatch operation framework for multi-electrolysis cells power to hydrogen (P2H) cluster system considering of efficiency optimization[J]. High Voltage Engineering, 2024, 50(12): 5539-5551.

[17] 邵 乐，张 益，唐燕飞，等. 煤制氢、天然气制氢及绿电制氢经济性分析[J]. 炼油与化工，2024，35(2)：10-14.
SHAO Le, ZHANG Yi, TANG Yanfei, et al. Economic analysis of hydrogen production from coal, natural gas and green electricity[J]. Refining and Chemical Industry, 2024, 35(2): 10-14.

[18] 王彦哲，周 胜，周湘文，等. 中国不同制氢方式的成本分析[J]. 中国能源，2021，43(5)：29-37.
WANG Yanzhe, ZHOU Sheng, ZHOU Xiangwen, et al. Cost analysis of different hydrogen production methods in China[J]. Energy of China, 2021, 43(5): 29-37.

[19] CVETINOVIĆ D, ERIĆ A, ĆETENOVIĆ N, et al. Evaluation of economic feasibility of hydrogen production by steam pyrolysis of natural gas in a thermal plasma reactor[J]. Energy Conversion and Management, 2025, 336: 119890.

[20] LIN Q F, JIANG Y M, LIU C Z, et al. Instantaneous hydrogen production from ammonia by non-thermal arc plasma combining with catalyst[J]. Energy Reports, 2021, 7: 4064-4070.

[21] NIU Y L, LI S Z, WANG X C, et al. Characteristic study of nitrogen microwave plasma decomposition of ammonia at atmospheric pressure for hydrogen production[J]. Plasma Sources Science and Technology, 2024, 33(10): 105018.

[22] AKIYAMA M, AIHARA K, SAWAGUCHI T, et al. Ammonia decomposition to clean hydrogen using non-thermal atmospheric-pressure plasma[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2018, 43(31): 14493-14497.

[23] YI Y H, WANG L, GUO Y J, et al. Plasma-assisted ammonia decomposition over Fe-Ni alloy catalysts for CO_x-Free hydrogen[J]. AIChE Journal, 2019, 65(2): 691-701.

[24] 常正实. 类辉光非热平衡 He 及 Ar/NH_3 大气压等离子体射流的关键参数诊断及特性研究[D]. 西安：西安交通大学，2015：1-100.
CHANG Zhengshi. Diagnosis on crucial parameters and study on properties of glow-like non-thermal equilibrium atmospheric pressure plasma jets in he and Ar/NH_3 mixture[D]. Xi'an, China: Xi'an Jiaotong University, 2015: 1-100.

[25] CHO S D, LEE J Y, HYUN J G, et al. Study on epoxy/$BaTiO_3$ composite embedded capacitor films (ECFs) for organic substrate applications[J]. Materials Science and Engineering: B, 2004, 110(3): 233-239.

[26] RAO Y, WONG C P. Material characterization of a high-dielectric-constant polymer-ceramic composite for embedded capacitor for RF applications[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2004, 92(4): 2228-2231.

[27] 姚聪伟. kHz 交流电压下大气压介质阻挡放电的模式转化与介质材料影响机制研究[D]. 西安：西安交通大学，2019：1-129.
YAO Congwei. Research on kHz AC atmospheric dielectric barrier discharge mode transitions and dielectric's influence mechanism[D]. Xi'an, China: Xi'an Jiaotong University, 2019: 1-129.

[28] EL-SHAFIE M, KAMBARA S, HAYAKAWA Y. Hydrogen production technologies overview[J]. Journal of Power and Energy Engineering, 2019, 7(1): 107-154.

[29] ZHANG R, ZHAN R J, WEN X H, et al. Investigation of the characteristics of atmospheric pressure surface barrier discharges[J]. Plasma Sources Science and Technology, 2003, 12(4): 590-596.

[30] BOYERS D G, TILLER W A. Plasma bubble domains: a magnetic bubble analog[J]. Applied Physics Letters, 1982, 41(1): 28-31.

[31] STETTER M, FELSNER P, CHRISTIANSEN J, et al. Investigation of the different discharge mechanisms in pseudospark discharges[J]. IEEE Transactions on Plasma Science, 1995, 23(3): 283-293.

[32] URBAN J, BICKES C, FRANK K, et al. The borehole phase of the pseudospark discharge-a transition between hollow cathode and high current phase[C]//Proceedings of the 18th International Symposium on Discharges and Electrical Insulation in Vacuum. Eindhoven, Netherlands: IEEE, 1998: 402-405.

[33] GADRI R B, ROTH J R, MONTIE T C, et al. Sterilization and plasma processing of room temperature surfaces with a one atmosphere

uniform glow discharge plasma (OAUGDP)[J]. Surface and Coatings Technology, 2000, 131(1/3): 528-541.

[34] PRAT R, KOH Y J, BABUKUTTY Y, et al. Polymer deposition using atmospheric pressure plasma glow (APG) discharge[J]. Polymer, 2000, 41(20): 7355-7360.

[35] LIU P, ZHAN R J, WEN X H, et al. An experimental study on atmospheric pressure glow discharge in different gases[J]. Plasma Science and Technology, 2002, 4(3): 1323-1328.

[36] GUREVICH E L, ZANIN A L, MOSKALENKO A S, et al. Concentric-ring patterns in a dielectric barrier discharge system[J]. Physical Review Letters, 2003, 91(15): 154501.

[37] JASIŃSKI M, DORS M, MIZERACZYK J. Application of atmospheric pressure microwave plasma source for production of hydrogen via methane reforming[J]. The European Physical Journal D, 2009, 54(2): 179-183.

[38] HAN K, KIM W, YU J, et al. A study of pin-to-plate type spark discharge generator for producing unagglomerated nanoaerosols[J]. Journal of Aerosol Science, 2012, 52: 80-88.

[39] 王　丽. 等离子体催化氨分解制氢的协同效应研究[D]. 大连：大连理工大学，2013：1-127.
WANG Li. Synergetic effect between plasma and catalyst in ammonia decomposition for hydrogen production[D]. Dalian, China: Dalian University of Technology, 2013: 1-127.

[40] BUNDALESKA N, TSYGANOV D, SAAVEDRA R, et al. Hydrogen production from methanol reforming in microwave “tornado”-type plasma[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2013, 38(22): 9145-9157.

[41] 赵天亮. 旋风滑动弧等离子体时间分辨诊断及其脱除氨的研究[D]. 大连：大连理工大学，2014：1-133.
ZHAO Tianliang. Temporally resolved diagnosis of vortex gliding arc plasma and its application in ammonia removal[D]. Dalian, China: Dalian University of Technology, 2014: 1-133.

[42] 赵　越. 交流弧放电等离子体法氨分解制氢的研究[D]. 大连：大连理工大学，2014：1-129.
ZHAO Yue. Ammonia decomposition to hydrogen by AC arc plasma[D]. Dalian, China: Dalian University of Technology, 2014: 1-129.

[43] RINCÓN R, MARINAS A, MUÑOZ J, et al. Hydrogen production from ethanol decomposition by microwave plasma TIAGO torch[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2014, 39(22): 11441-11453.

[44] RIBA J R, MOROSINI A, CAPELLI F. Comparative study of AC and positive and negative DC visual corona for sphere-plane gaps in atmospheric air[J]. Energies, 2018, 11(10): 2671.

[45] WANG J, ZHU T, CAI Y X, et al. Review on the recent development of corona wind and its application in heat transfer enhancement[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2020, 152: 119545.

[46] GERAUD K, VALENSI F, HAMDAN A. Influence of B-field on the characteristics of pulsed spark discharges in water[J]. Journal of Applied Physics, 2022, 132(20): 203301.

[47] RATH S, KAR S. Microwave atmospheric pressure plasma jet: a review[J]. Contributions to Plasma Physics, 2025, 65(2): e202400036.

[48] 李艳琴，张秀玲. Ar/NH_3混合气体放电等离子体研究进展[J]. 真空科学与技术学报，2017，37(11)：1091-1101.
LI Yanqin, ZHANG Xiuling. Progress of Ar/NH_3 mixture discharge plasma[J]. Chinese Journal of Vacuum Science and Technology, 2017, 37(11): 1091-1101.

[49] D'AGOSTINO R, CRAMAROSSA F, DE BENEDICTIS S, et al. Kinetic and spectroscopic analysis of NH_3 decomposition under R. F. Plasma at moderate pressures[J]. Plasma Chemistry and Plasma Processing, 1981, 1(1): 19-35.

[50] FATEEV A, LEIPOLD F, KUSANO Y, et al. Plasma chemistry in an atmospheric pressure Ar/NH_3 dielectric barrier discharge[J]. Plasma Processes and Polymers, 2005, 2(3): 193-200.

[51] 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.

[52] ZHANG X H, CHA M S. Ammonia cracking for hydrogen production using a microwave argon plasma jet[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2024, 57(6): 065203.

[53] SOUCY G, JUREWICZ J W, BOULOS M I. Parametric study of the decomposition of NH_3 for an induction plasma reactor design[J]. Plasma Chemistry and Plasma Processing, 1995, 15(4): 693-710.

[54] KAMBARA S, HAYAKAWA Y, MASUI M, et al. Relation between chemical composition of dissociated ammonia by atmospheric plasma and DeNOx characteristics[J]. Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers Series B, 2012, 78(789): 1038-1042.

[55] 李艳琴，部德才，底兰波，等. 大气压 Ar/NH_3 同轴介质阻挡放电发射光谱诊断[J]. 光谱学与光谱分析，2015，35(3)：765-771.
LI Yanqin, BU Decai, DI Lanbo, et al. Experimental study of coaxial cylinder dielectric barrier discharge in Ar/NH_3 mixtures under the atmosphere-pressure[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2015, 35(3): 765-771.

[56] BAZINETTE R, SUBILEAU R, PAILLOL J, et al. Identification of the different diffuse dielectric barrier discharges obtained between 50 kHz to 9 MHz in Ar/NH_3 at atmospheric pressure[J]. Plasma Sources Science and Technology, 2014, 23(3): 035008.

[57] BAZINETTE R, PAILLOL J, MASSINES F. Optical emission spectroscopy of glow, townsend-like and radiofrequency DBDs in an Ar/NH_3 mixture[J]. Plasma Sources Science and Technology, 2015, 24(5): 055021.

[58] BAZINETTE R, SADEGHI N, MASSINES F. Dual frequency DBD: influence of the amplitude and the frequency of applied voltages on glow, townsend and radiofrequency DBDs[J]. Plasma Sources Science and Technology, 2020, 29(9): 095010.

[59] MŁOTEK M, PERRON M, KRAWCZYK K. Ammonia decomposition in a gliding discharge plasma[J]. Energy Technology, 2021, 9(12): 2100677.

[60] ARAKONI R A, BHOJ A N, KUSHNER M J. H_2 generation in Ar/NH_3 microdischarges[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2007, 40(8): 2476-2490.

[61] NICHOLAS J E, SPIERS A I, MARTIN N A. Kinetics and mechanism in the decomposition of NH_3 in a radio-frequency pulse discharge[J]. Plasma Chemistry and Plasma Processing, 1986, 6(1): 13.

[62] BANG S, SNOECKX R, CHA M S. Kinetic study for plasma assisted cracking of NH_3: approaches and challenges[J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2023, 127(5): 1271-1282.

[63] NAVASCUÉS P, OBRERO-PÉREZ J M, COTRINO J, et al. Unraveling discharge and surface mechanisms in plasma-assisted ammonia reactions[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2020, 8(39): 14855-14866.

[64] 易善婷，刘　峰，方　志. 大气压 Ar/NH_3/H_2O 等离子体射流放电特性[J]. 高电压技术，2019，45(6)：1936-1944.
YI Shanting, LIU Feng, FANG Zhi. Discharge characteristics of Ar/NH_3/H_2O plasma jet under atmospheric pressure[J]. High Voltage Engineering, 2019, 45(6): 1936-1944.

[65] YAO C W, CHEN S L, WANG S, et al. Characteristics of atmospheric Ar/NH_3 DBD and its comparison with He/N_2 DBD[J]. Journal of

Physics D: Applied Physics, 2018, 51(22): 225201.

[66] CHANG Z S, YAO C W, CHEN S L, et al. Electrical and optical properties of Ar/NH_3 atmospheric pressure plasma jet[J]. Physics of Plasmas, 2016, 23(9): 093503.

[67] QIU H, MARTUS K, LEE W Y, et al. Hydrogen generation in a microhollow cathode discharge in high-pressure ammonia-argon gas mixtures[J]. International Journal of Mass Spectrometry, 2004, 233(1/3): 19-24.

[68] 赵 越. 非平衡等离子体放电模式及反应器结构对氨气分解制氢的影响[J]. 物理化学学报，2014，30(4)：738-744.
ZHAO Yue. Influence of non-thermal plasma discharge mode and reactor structure on ammonia decomposition to hydrogen[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2014, 30(4): 738-744.

[69] FEDIRCHYK I, TSONEV I, QUIROZ MARNEF R, et al. Plasma-assisted NH_3 cracking in warm plasma reactors for green H_2 production[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 499: 155946.

[70] QUIROZ MARNEF R, MAERIVOET S, TSONEV I, et al. Spatially resolved modelling of NH_3 cracking in warm plasma[J]. Chemical Engineering Journal, 2025, 508: 161180.

[71] KLOC P, WAGNER H E, TRUNEC D, et al. An investigation of dielectric barrier discharge in Ar and Ar/NH_3 mixture using cross-correlation spectroscopy[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2010, 43(34): 345205.

[72] LI Z, ZHAO Z, LI X H. Numerical model of an Ar/NH_3 atmospheric pressure direct current discharge in parallel plate geometry[J]. Physics of Plasmas, 2012, 19(3): 033510.

[73] 李 志. 氩/氨混合气体放电的模拟[D]. 大连：大连理工大学，2013：1-98.
LI Zhi. Simulation of argon and ammonia mixture discharges[D]. Dalian, China: Dalian University of Technology, 2013: 1-98.

[74] LU S Y, CHEN L, DU C M, et al. Experimental study of hydrogen production from reforming of methane and ammonia assisted by Laval nozzle arc discharge[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2014, 39(35): 19990-19999.

[75] KAMBARA S, HAYAKAWA Y, INOUE Y, et al. Hydrogen production from ammonia using a plasma membrane reactor[J]. Journal of Sustainable Development of Energy, Water and Environment Systems, 2016, 4(2): 193-202.

[76] HAYAKAWA Y, KAMBARA S, MIURA T. Hydrogen production from ammonia by the plasma membrane reactor[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2020, 45(56): 32082-32088.

[77] ZHAO N, YANG H, YAO C W, et al. Effects of dielectric constant and secondary electron emission coefficient on discharge characteristics and products of Ar/NH_3 DBD[J]. Physics of Plasmas, 2022, 29(3): 033512.

[78] VAN LAER K, BOGAERTS A. How bead size and dielectric constant affect the plasma behaviour in a packed bed plasma reactor: a modelling study[J]. Plasma Sources Science and Technology, 2017, 26(8): 085007.

[79] ANDERSEN J A, CHRISTENSEN J M, ØSTBERG M, et al. Plasma-catalytic ammonia decomposition using a packed-bed dielectric barrier discharge reactor[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2022, 47(75): 32081-32091.

[80] 张增辉，张冠军，邵先军，等. 大气压 Ar/NH_3 介质阻挡辉光放电的仿真研究[J]. 物理学报，2012，61(24)：245205.
ZHANG Zenghui, ZHANG Guanjun, SHAO Xianjun, et al. Modelling study of dielectric barrier glow discharge in Ar/NH_3 mixture at atmospheric pressure[J]. Acta Physica Sinica, 2012, 61(24): 245205.

[81] LAROUCI B, BENDELLA S, BELASRI A. Numerical investigation of Ar-NH_3 mixture in homogenous DBDs[J]. Plasma Science and Technology, 2018, 20(3): 035403.

[82] 王 丽. 等离子体催化氨气裂解制氢的初步研究[D]. 大连：大连理工大学，2006：1-71.
WANG Li. The research of ammonia decomposition via plasma-catalysis[D]. Dalian, China: Dalian University of Technology, 2006: 1-71.

[83] WANG L, ZHAO Y, LIU C Y, et al. Plasma driven ammonia decomposition on a Fe-catalyst: eliminating surface nitrogen poisoning[J]. Chemical Communications, 2013, 49(36): 3787-3789.

[84] WANG L, YI Y H, ZHAO Y, et al. NH_3 decomposition for H_2 generation: effects of cheap metals and supports on plasma-catalyst synergy[J]. ACS Catalysis, 2015, 5(7): 4167-4174.

[85] WANG L, YI Y H, GUO Y J, et al. Synergy of DBD plasma and Fe-based catalyst in NH_3 decomposition: plasma enhancing adsorption step[J]. Plasma Processes and Polymers, 2017, 14(6): 1600111.

[86] WANG L, YI Y H, GUO H C, et al. Highly dispersed Co nanoparticles prepared by an improved method for plasma-driven NH_3 decomposition to produce H_2[J]. Catalysts, 2019, 9(2): 107.

[87] EL-SHAFIE M, KAMBARA S, HAYAKAWA Y. Plasma-enhanced catalytic ammonia decomposition over ruthenium (Ru/Al_2O_3) and soda glass (SiO_2) materials[J]. Journal of the Energy Institute, 2021, 99: 145-153.

[88] 何 革. 金属 Ru 基催化剂用于等离子体催化氨分解制氢[D]. 成都：成都大学，2023：1-50.
HE Ge. Plasma-catalyzed ammonia decomposition over metalic ruthenium-supported catalysts for H_2 production[D]. Chengdu, China: Chengdu University, 2023: 1-50.

[89] WANG Z J, HE G, ZHANG H Z, et al. Plasma-promoted ammonia decomposition over supported ruthenium catalysts for CO_x-free H_2 production[J]. ChemSusChem, 2023, 16(24): e202202370.

[90] VAN STEENWEGHEN F, VERSCHUEREN A, FEDIRCHYK I, et al. Reversed plasma catalysis process design for efficient ammonia decomposition[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2025, 13(2): 737-743.

[91] RONDUDA H, MŁOTEK M, GÓRAL W, et al. Cobalt catalysts for CO*x*-free hydrogen production: effect of catalyst type on ammonia decomposition in gliding discharge plasma reactor[J]. Journal of CO_2 Utilization, 2024, 82: 102755.

[92] EL-SHAFIE M, KAMBARA S, HAYAKAWA Y, et al. Study of zirconia material effect on H_2 production from ammonia-argon base gas in plasma plate type reactor[J]. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2020, 908: 012002.

[93] YU X X, HU K, ZHANG H Z, et al. Plasma-catalytic ammonia decomposition for carbon-free hydrogen production using low pressure-synthesized Mo_2N catalyst[J]. Plasma Chemistry and Plasma Processing, 2023, 43(1): 183-197.

[94] CHUNG K H, PARK Y K, KIM S J, et al. Green hydrogen production from ammonia water by liquid–plasma cracking on solid acid catalysts[J]. Renewable Energy, 2023, 216: 119052.

[95] CHEN G W, QU J, CHEAH P, et al. Size-dependent activity of iron nanoparticles in both thermal and plasma driven catalytic ammonia decomposition[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2022, 61(31): 11436-11443.

[96] EL-SHAFIE M, KAMBARA S, HAYAKAWA Y. Alumina particle size effect on H_2 production from ammonia decomposition by DBD plasma[J]. Energy Reports, 2020, 6 Suppl 9: 25-30.

[97] WANG Z J, ZHANG H Z, YE Z B, et al. H_2 production from ammonia decomposition with Mo_2N catalyst driven by dielectric barrier

discharge plasma[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2024, 49: 1375-1385.

[98] SHAWON M R, UMEOJIAKOR C, GRIFFIN A, et al. Ammonia decomposition over low-loading ruthenium catalyst achieved through “adiabatic” plasma reactor[J]. Reaction Chemistry & Engineering, 2025, 10(2): 320-331.

[99] 孙帅其. 负载型双金属催化剂用于氨分解制氢[D]. 大连：大连理工大学，2017：1-67.
SUN Shuaiqi. Hydrogen production from ammonia decomposition using supported bimetallic catalysts[D]. Dalian, China: Dalian University of Technology, 2017: 1-67.

[100] 孙帅其，易颜辉，王　丽，等. 负载型双金属催化剂的制备及其等离子体催化氨分解制氢性能[J]. 物理化学学报，2017，33(6)：1123-1129.
SUN Shuaiqi, YI Yanhui, WANG Li, et al. Preparation and performance of supported bimetallic catalysts for hydrogen production from ammonia decomposition by plasma catalysis[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2017, 33(6): 1123-1129.

[101] MENG S Y, LI S K, SUN S Q, et al. NH_3 decomposition for H_2 production by thermal and plasma catalysis using bimetallic catalysts[J]. Chemical Engineering Science, 2024, 283: 119449.

[102] GAO Y B, HU E J, YI Y, et al. Plasma-assisted low temperature ammonia decomposition on 3d transition metal (Fe, Co and Ni) doped CeO_2 catalysts: synergetic effect of morphology and co-doping[J]. Fuel Processing Technology, 2023, 244: 107695.

[103] 高一博，胡二江，殷阁媛，等. 等离子体辅助铈基催化剂催化氨制氢的性能研究[J]. 石油学报(石油加工)，2023，39(5)：1173-1183.
GAO Yibo, HU Erjiang, YIN Geyuan, et al. Catalytic performance of plasma-assisted ceria-based catalysts for hydrogen generation from ammonia[J]. Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section), 2023, 39(5): 1173-1183.

[104] LEE S U, LE T A, KIM Y, et al. CeO_2-conjugated CoFe layered double oxides as efficient non-noble metal catalysts for NH_3-decomposition enabling carbon-free hydrogen production[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 500: 156986.

[105] ZHAO Y, WANG L, ZHANG J L, et al. Decomposition of ammonia by atmospheric pressure AC discharge: catalytic effect of the electrodes[J]. Catalysis Today, 2013, 211: 72-77.

[106] GORKY F, LUCERO J M, CRAWFORD J M, et al. Insights on cold plasma ammonia synthesis and decomposition using alkaline earth metal-based perovskites[J]. Catalysis Science & Technology, 2021, 11(15): 5109-5118.

[107] HAYAKAWA Y, MIURA T, SHIZUYA K, et al. Hydrogen production system combined with a catalytic reactor and a plasma membrane reactor from ammonia[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2019, 44(20): 9987-9993.

[108] EL-SHAFIE M, KAMBARA S, HAYAKAWA Y. Energy and exergy analysis of hydrogen production from ammonia decomposition systems using non-thermal plasma[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2021, 46(57): 29361-29375.

[109] ALI ROTHAN Y, ALI F F, ISSAKHOV A, et al. Optimization analysis of hydrogen production using ammonia decomposition[J]. Journal of Molecular Liquids, 2021, 335: 116190.

[110] 梁　涛，孙博峰，谭建鑫，等. 基于深度强化学习算法的风光互补可再生能源制氢系统调度方案[J]. 高电压技术，2023，49(6)：2264-2274.
LIANG Tao, SUN Bofeng, TAN Jianxin, et al. Scheduling scheme of wind-solar complementary renewable energy hydrogen production system based on deep reinforcement learning[J]. High Voltage Engineering, 2023, 49(6): 2264-2274.

[111] 苏小玲，陈来军，赵超凡，等. 计及能源自洽率和共享氢储能的电-氢-交通耦合配电网低碳经济运行[J]. 高电压技术，2024，50(6)：2424-2432.
SU Xiaoling, CHEN Laijun, ZHAO Chaofan, et al. Low carbon economic dispatch for electricity hydrogen transport coupling network considering self-sufficiency and shared hydrogen storage[J]. High Voltage Engineering, 2024, 50(6): 2424-2432.



赵　妮
1983—，女，博士，讲师，硕导
主要从事高电压技术、复合电介质、氨制氢方面的研究工作
E-mail: zhaoni@xaut.edu.cn

ZHAO Ni
Ph.D.



常正实(通信作者)
1984—，男，博士，副教授，博导
主要从事高电压技术及其在能源资源化、现代农业应用方面的研究工作
E-mail: changzhsh1984@163.com

CHANG Zhengshi
Ph.D.
Associcate professor
Corresponding author

收稿日期　2025-07-14　在线出版日期　2025-11-10　　编辑　曾文君