

贵金属电化学固氮催化剂的研究进展

叶子豪, 李 静, 蔡卫卫

(中国地质大学(武汉)材料与化学学院, 湖北 武汉 430074)

摘 要 氨是一种非常重要的化工原料,其在工业和农业方面都有比较广泛的应用,又由于其氢含量比较高,也有成为储氢材料的潜力。目前工业上合成氨方法不仅耗能巨大,同时还会产生副产物 CO_2 加剧温室效应。为了解决传统工业合成氨的缺点,近些年科学家将目光放在了电化学催化固氮合成氨上,其能够在温和环境下直接通过 N_2 和 H_2O 反应合成氨,是一种清洁并且可再生利用的方法。 N_2 性质比较稳定,具有非常大的键能,同时在溶液中具有比较强的氢合成的竞争反应,故电化学催化合成氨的氨生成速率以及法拉第效率比较低,要达到工业合成氨的标准还有很大的距离。为了提高催化剂的催化性能以及选择性能,科学家对电化学固氮催化剂开展了大量研究,其中,贵金属催化剂由于其具有比较高的氨合成速率和法拉第效率,同时在溶液有很强的稳定性,受到了比较高的关注。主要综述了电化学合成氨方面,贵金属催化剂的研究进展以及各个催化剂的性能和催化机理并就贵金属催化剂的缺点以及后续研究方向提出了几点展望。

关键词 电化学合成氨;贵金属催化剂;单原子;负载;合金

中图分类号 O646.542

文献标识码 A

开放科学(资源服务)标识码(OSID)



Noble Metal Based Electrochemical Catalysts for Nitrogen Reduction Reaction

YE Zihao, LI Jing, CAI Weiwei

(School of Materials Science and Chemistry, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China.)

Abstract Ammonia is an important raw material, which is widely applied in industry and agriculture fields. Due to the relatively high hydrogen content, ammonia also shows application potential as a hydrogen storage material. However, the domain industrial method for ammonia synthesis is the Haber-Bosch process while the synthesis process has to be carried out at high temperature and high pressure, which requires a lot of energy. At the same time, hydrogen, which is one of the reactants, needs to be obtained by steam reforming of natural gas and the CO_2 by-product is the main greenhouse gas. In order to overcome the shortcomings of traditional Haber-Bosch process, scientists have focused on the electrochemical catalytic synthesis of ammonia in recent years. Ammonia can be facilely synthesized from N_2 and H_2O in a mild environment and the electrochemical nitrogen reduction reaction (NRR) is therefore recognized as a clean and reproducible method for ammonia synthesis. However, since N_2 is relatively very stable in ambient condition, the ammonia generation rate and Faraday efficiency of electrochemically catalyzed NRR are

收稿日期:2021-06-09

基金项目:国家自然科学基金项目(21875224)资助

通讯作者:蔡卫卫,男,汉族,博士,副教授,研究方向:电化学能源,E-mail:caiww@cug.edu.cn.

relatively low. There is still a long way to reach the standard of industrial synthetic ammonia. Therefore, catalysts with high catalytic activity and selectivity toward NRR are widely studied. Among the new developed catalysts, the precious metal catalyst exhibits relatively high ammonia synthesis rate and Faraday efficiency. At the same time, it has relatively great stability compared with cost-effective catalysts. Here we review the researches of noble metal based electrochemical catalysts toward NRR and proposed some perspectives for the future research on noble-metal NRR catalysts.

Key words electrochemical nitrogen reduction; noble metal catalyst; single atom catalyst; catalyst supporting; metallic alloying

0 引言

氨是一种重要的化工原料,在工农业生产和能源储存/转换领域发挥着重要作用。目前,氨的工业合成主要依靠传统的 Haber-Bosch 工艺。Haber-Bosch 反应需要在高温高压下(300~500 °C, 150~200 atm)进行,不仅消耗大量能源,而且排放大量温室气体。因此,在能源危机和环境问题日益突出的今天,迫切需要开发一种在温和条件下高效合成氨的新方法。与 Haber-Bosch 工艺相比,电催化氮还原反应(NRR)理论上可以在低温低压下产生氨。由于 NRR 的原料是水和氮气,这在温和条件下实现绿色合成氨带来了机会。近年来,电催化 NRR 备受关注,相关研究报告呈现快速增长趋势。然而,由于 N≡N 三键的极高稳定性和氮气分子在催化活性位点吸附能力较差导致 NRR 动力学速率缓慢。同时,由于水系电解液中电化学析氢(HER)竞争反应的存在,NRR 的选择性和产氨速率都会大大降低。因此,在室温和常压下研究电催化 NRR 的最大挑战是同时提高 NRR 的动力学速率和选择性。

由于近几十年来纳米技术的快速发展,自 2015 年以来新型高效电催化 NRR 催化剂的文献显著增加。在提高氨合成效率(尤其是法拉第效率)方面取得了一些重大成果。作为常识,纳米催化剂的尺寸、形态、结晶度和活性位点类型都会显著影响催化活性。为了克服氮分子活化的动力学限制,提高 NRR 在常温常压条件下的反应选择性,对催化剂的晶面^[1, 2]、粒径^[3, 4]、结晶度^[5, 6]进行调整以及杂原子掺杂^[7-9]被广泛使用。目前,大多数 NRR 实验研究工作集中在以下类型的催化剂上,包括贵金属基催化剂、廉价金属基催化剂和非金属催化剂。其中,廉价过渡金属催化剂存在着在酸碱电解液环境中稳定性差的问题;而非金属 NRR 催化剂存在选择性差、法拉第效率低等问题。因此,包括 Pt、Pd、Au、Ru 在内的、已经在各种电化学反应中表现出良好的电催化活性贵金属基催化剂^[10-13]。近年来得到了 NRR 研究者的关注。如图 1 所示,本文通过对 Ru 基催化剂、Au 基催化剂和其他贵金属催化剂进行分类,综述了通过单原子化、合金化等手段对贵金属催化剂的电子结构和纳米结构进行调控最终实现对以氨气产率和法拉第效率为代表 NRR 性能优化的工作。

1 Ru 基 NRR 催化剂

Ru 是一种价态从-2 到+8 不等的贵金属,使其在催化加氢、CO 转化和碳氢化合物重整合成等领域有着广泛的应用^[14-17]。由于 Ru 和 Fe 属于 VIII 族,而 Fe 基催化剂是 Fischer 工艺合成氨的最优催化剂,因此 Ru 基催化剂被认为是最具潜力替代氨合成催化剂^[18]。因此,研究 Ru 基催化剂对电催化 NRR 的催化性能具有重要意义。但是,由于 Ru 在自然界中的储量比较少,价格也比较高,因此需要最大限度地提高原子利用率,尽量减少 Ru 的用量。为了实现上述目标,研究人员开发了包括单原子 Ru 催化剂、负载 Ru 催化剂和 Ru 基合金作为 NRR 催化剂。

1.1 单原子 Ru 基 NRR 催化剂

Ru 被认为是第二代 NH₃ 合成催化剂,其 N₂ 还原电位经计算低于 Fe。图 1 本综述内容结构示意图由于催化活性位点的均匀性,分散在载体上的孤立金属原子具有较低的金属原子配位环境和最大的金属利用效率。Tao 等人^[19]通过配位辅助策略将 Ru 单原子封装在 N 掺杂的多孔碳(NC)中,并通过添加 ZrO₂ 来

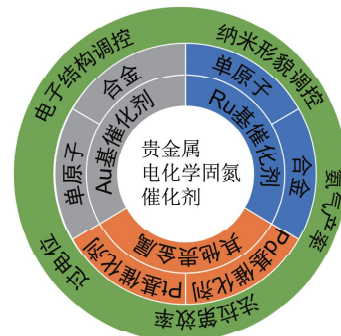


图 1 本综述内容结构示意图

抑制 HER 竞争反应,进而合成了 Ru@ZrO₂/NC 催化剂。因此,Ru@ZrO₂/NC 催化剂在 0.1 mol/L HCl 电解质中,在 0.21 V 电位下实现了 3.665 mg_{NH₃} h⁻¹ mg_{Ru}⁻¹ 的氨合成速率并在 0.17 V 时达到 21% 的法拉第效率(FE)。为了探索 ZrO₂ 在催化 NRR 中的作用,作者开展实验比较了多种催化剂在不同电压下氨的 FE 和平均氨产率。在添加 ZrO₂ 后催化剂的 NRR 活性显著增强,这表明 ZrO₂ 会通过抑制 HER 来提高 NRR 活性,这也可以通过密度泛函理论(DFT)计算得到证实。该方法为我们提供了一种通过添加 ZrO₂ 抑制与 NRR 竞争的 HER 来提高 NRR 活性的手段。Geng 等人^[4]通过热解含 Ru 的 ZIF-8 衍生物,将 Ru 单原子固定在氮掺杂碳上,合成了 Ru 基单原子催化剂(Ru SAs/NC)。通过表征可以确认单 Ru 原子均匀分布,C、N 和 Ru 元素按设计均匀分布。在 0.5 mol/L H₂SO₄ 电解液中,Ru SAs/NC 在 -0.2 V 电位下的氨合成率为 120.9 μg_{NH₃} mg_{cat}⁻¹ h⁻¹,是 Ru NPs/NC 性能的两倍。还可以实现 29.6% 的法拉第效率,这也远高于 Ru NPs/NC 催化剂。DFT 计算表明,Ru SAs/NC 催化剂高性能的主要原因是氮气分子与 Ru 原子之间相对较强的键合强度。因此,N₂ 的解离成为该催化剂上 NRR 反应的决速步。同时,Ru 单原子降低了 N₂ 离解的活化能,因此 Ru SAs/NC 可以促进 N₂ 离解为活化 N 原子,使 NRR 反应更容易进行。这项工作为制备均匀分散的 Ru 单原子材料提供了指导。

1.2 负载型 Ru 基 NRR 催化剂

通过结合 Ru 原子和载体材料的特性,负载的 Ru 基催化剂可以提高金属 Ru 的电化学 NRR 性能。同时,载体材料的引入可以显著降低 Ru 基催化剂的成本。作为一类典型的金属有机骨架(MOF)材料,ZIF 不仅自身具有一定的催化活性,也适合用作为负载金属原子/纳米颗粒的载体材料,以提高电催化效率并降低成本。Zhang 等人^[20]通过将 Ru 分散在 ZIF-8 中并进行碳化,制备了 Ru 分散的氮掺杂碳骨架催化剂(Ru/NC)。Ru 原子可以很容易地锚定在 N 掺杂的碳骨架上,其结构可以稳定 Ru 原子并延长催化剂的寿命。在 0.1 mol/L KOH 电解液中,通过比较不同 Ru 含量的催化剂的性能可以发现:催化剂中高含量的 Ru 可以实现更高的氨产量和 FE。在 -0.4 V 电位下的氨合成率可达 16.68 μg_{NH₃} mg_{cat}⁻¹ h⁻¹,在 -0.3 V 下的 FE 高达 14.23%。该催化剂通过以下三个方面促进 NRR 活性:首先,掺氮碳骨架具有良好的电子传导性、分散性和丰富的 Ru 锚定位点;其次,ZIF-8 保留了其原有的疏水结构以抑制 HER;最后,丰富的吡啶氮可以牢固地吸附 N₂ 分子。因此,这项工作为设计用于氮还原反应的高度分散的贵金属电催化剂提供了一种可行的方法。

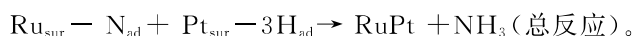
除了传统的碳载体外,以 TiO₂ 为代表的金属氧化物具有成本低、丰度高、无毒等优点,可作为 NRR 催化剂的理想载体。Cheng 等人^[21]提出了一种负载在富含氧空位的 TiO₂ 上的 Ru 纳米颗粒催化剂的合成方法(Ru/TiO₂-Vo)。由于氧空位的成功构建(图 2(a)),根据高相关性 TEM 图像(图 2(b))、HAADF-SEM 图像和相应的元素图(图 2(c)),Ru 纳米粒子可以很好地分散在 TiO₂-Vo 载体上。在 0.1 mol/L KOH 电解液中,在 0.15 V 时最高的氨产率为 2.11 μg h⁻¹ cm⁻²(图 2(d)~(e))。根据 DFT 计算,NRR 在 Ru/TiO₂-Vo 催化剂上速控步为: * N₂ + 1/2 H₂ → * N⁺ + * NH。氧空位的存在改变了 Ru₄ 的电子态。除了 TiO₂-Vo 的电子效应外,氧空位的存在可能会改变反应途径并降低 NRR 的过电位。这项工作的重点是发现了基底材料中的氧空位对 NRR 的影响,因此为提高金属催化剂对 NRR 的性能提供了新的视角。

由于贵金属的 d 电子轨道一般都是未填满状态,贵金属表面很容易吸附反应物,这对于经由形成具有高催化活性的中间“活性络合物”以实现催化过程具有重要意义。MXene 是一种新型的二维无机材料,由过渡金属碳化物、氮化物或碳氮化物组成,厚度为几个原子层,广泛应用于超级电容器和电池领域。此外,MXene 具有高比表面积、高电导率和高催化活性的特点。Liu 等人^[22]用 MXene 取代了 Ti₃C₂T_x 化合物中的 T,并通过浸渍法将 Ru 分散在 Ti₃C₂(MXene) 上得到了 Ru@Ti₃C₂(MXene) 催化剂。在 0.1 mol/L KOH 中,在 -0.4 V 电位下,Ru@Ti₃C₂(MXene) 的氨合成产率率和 FE 在分别达到 2.3 μmol h⁻¹ cm⁻² 和 13.13%。更重要的是,Ru@Ti₃C₂(MXene) 催化剂在 24 h 连续 NRR 测试中表现出了良好的稳定性。然而,Ti₃C₂T_x 载体氧化成 TiO₂ 后容易发生化学降解,实际应用中催化剂的耐久性仍是一个需要解决的问题。

1.3 Ru 基合金 NRR 催化剂

众所周知,HER 是氮电化学还原过程中不受欢迎的竞争反应,如果催化剂上的 HER 动力学速率大于

NRR, H_2 将覆盖催化剂表面进而阻碍 N_2 与活性位点结合最终抑制 NRR 过程。因此,抑制 HER 以提高新型催化剂的 NRR 性能是值得研究的方向。然而, H 原子也是 NRR 和 HER 的反应物,抑制 HER 也会在一定程度上削弱 NRR 活性。为此,通过金属催化剂的合金化来分离结合 N_2 分子和 H 原子的活性位点是一种合理的设计理念。在这样的设计中,由于缺乏相邻的 H 原子,孤立活性位点表面的吸附 H 原子不易生成 H_2 分子,可以降低 HER 活性,进而可以增强 NRR 动力学速率。由于具有相对较低的 H 原子吸附能,Pt 是一种理想的金属,可以与其他金属形成这种合金体系用于 NRR 催化。Revanasiddappa 等^[23] 将 RuPt 合金 (1 : 1) 分散 Vulcan XC-72 碳载体 (RuPt/C) 上作为电催化剂来催化 NRR。在 $-0.023 V$ 的电位下, $1.0 mol/L$ KOH 溶液中氨合成产率为 $1.08 \times 10^{-8} g_{NH_3} s^{-1} cm^{-2}$; 在 $-0.123 V$ 的电位下, $1.0 mol/L$ KOH 溶液中 NRR 法拉第效率为 13.2%, 这样的 NRR 性能明显优于 Pt/C 和 Ru/C 催化剂。可以认为,这种改进的 NRR 性能是由 R 原子和 Pt 原子在 RuPt/C 中的协同作用所致。 H 原子在 Pt 位点产生,氮原子吸附在 Ru 位点以解离 N 原子。具体方程式如



在这项工作中,分隔产生 H 原子的活性位点和吸附 N_2 活性位点的想法被应用于催化剂设计以提高 NRR 的性能,而合金化策略是实现这一目标的有效途径。

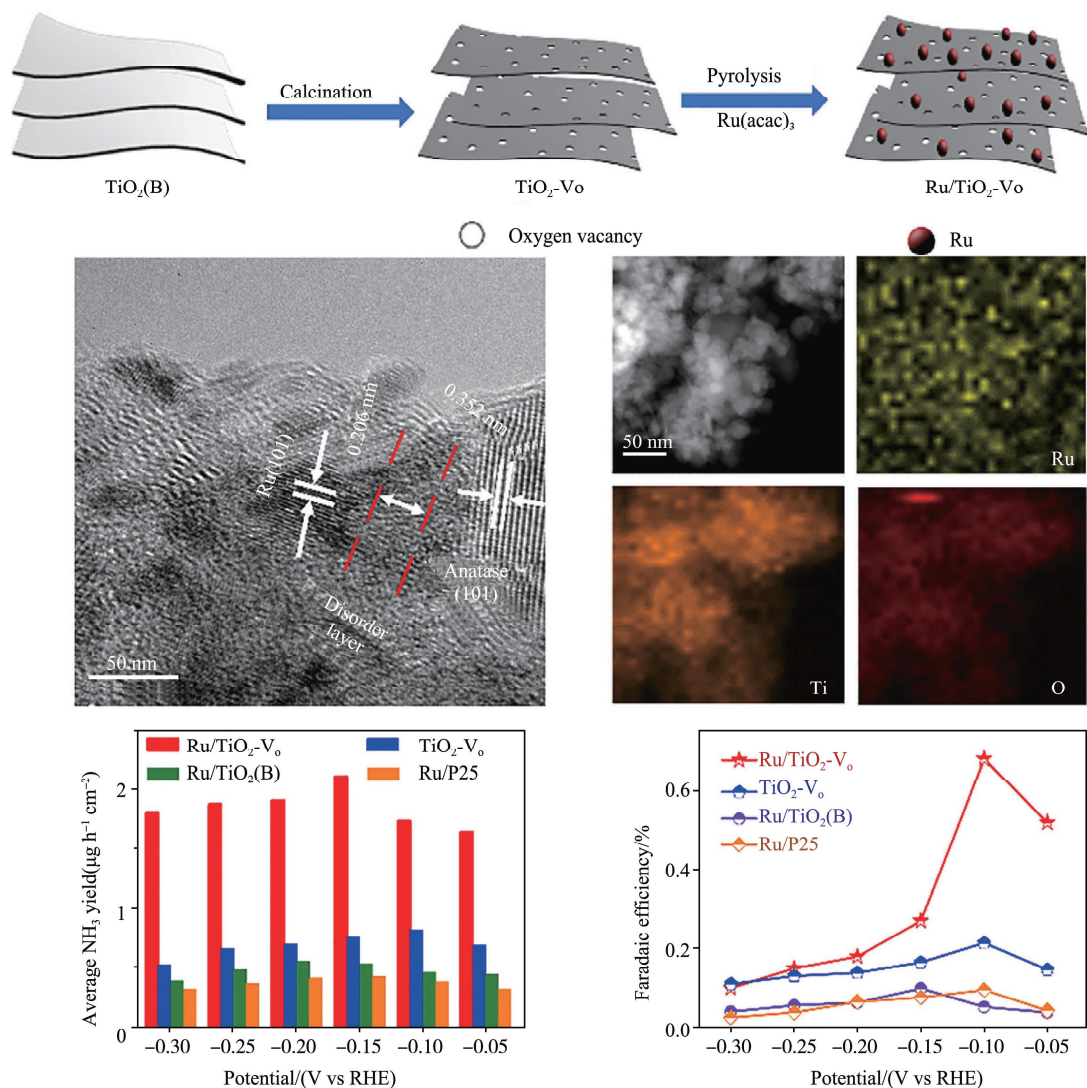


图 2 (a) Ru/TiO₂-V_o 的制备过程;(b) Ru/TiO₂-V_o 的 HRTEM 图像;(c) Ru/TiO₂-V_o 中 Ru、Ti 和 O 的 EDS 元素映射;(d) 在环境条件下在给定电位下使用不同催化剂的 NH₃ 产率;(e) 不同催化剂在不同电位下的法拉第效率

与上述原子比为 1 : 1 的 PtRu 合金不同,Zhang 等人^[24]通过原子工程将低浓度 Pt 原子引入 Ru 纳米线。由于在 Ru₈₈Pt₁₂ 纳米线中成功引入了原子比为 Ru : Pt = 88 : 12 的 Pt 原子(图 3(a)),Pt 引发了显著的拉伸应变效应(图 3(b)~(f))。在 0.1 mol/L KOH 电解液中,Ru₈₈Pt₁₂ 纳米线在一定电压范围内的 NRR 活性远高 Ru 和 Pt 纳米线(图 3(i)~(j))。在 -0.2 V 电位下,Ru₈₈Pt₁₂ 纳米线实现了最高的氨合成率 47.1 mg g_{cat}⁻¹ h⁻¹和最高的法拉第效率 8.9%。理论计算表明,由于 Pt 原子的存在,Ru 原子的 d 带中心升高,降低了中间产物 NNH 在 Ru 表面的吸附能垒。因此可以提高 N₂ 分子吸附的选择性和 N₂H 中间体的稳定性。换句话说,作者应用原子工程的方法在 Ru 纳米线中掺杂了少量的 Pt 原子提高了 NRR 催化活性。同时,Pt 原子的含量不能太高,否则会形成铂簇以催化 HER 副反应。最重要的是,他们使用的原子修饰策略可用于为各种应用精确设计其他纳米催化剂。

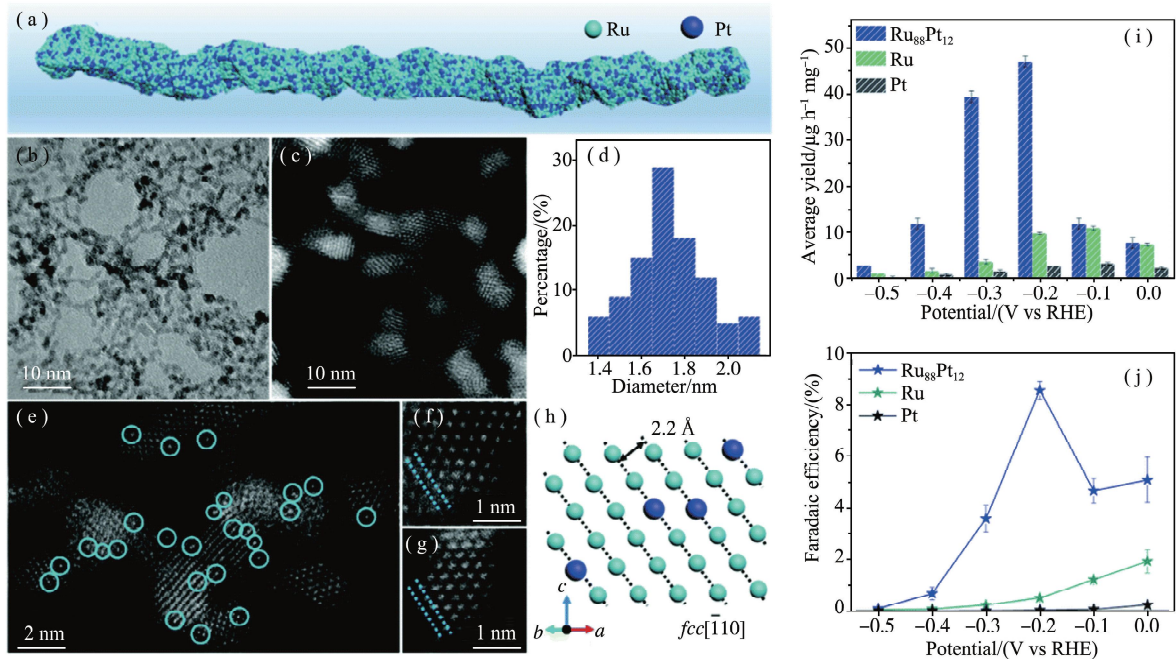


图 3 (a) Ru₈₈Pt₁₂ 纳米线的结构示意图;(b)~(d) TEM 图像和 Ru₈₈Pt₁₂ 纳米线的直径分布图;(e)~(g) Ru₈₈Pt₁₂ 纳米线的原子分辨率 HAADF 图像;(h)沿[110]方向观察的 fcc 结构的原子排列模型;Ru₈₈Pt₁₂、Ru 和 Pt 纳米线在不同电位下的 (i) NH₃ 产率以及 (j) 相应的法拉第效率

表 1 不同 Ru 基催化剂的 NRR 性能

催化剂	氨气产量	法拉第效率/%	电位/V	电解质溶液
Ru@ZrO ₂ /NC	3.665 mg _{NH₃} h ⁻¹ mg _{Ru} ⁻¹	-	0.210	0.1 mol/L HCl
	-	21	0.170	
Ru SAs/NC	120.9 μg _{NH₃} mg _{cat} ⁻¹ h ⁻¹	29.6	-0.200	0.5 mol/L H ₂ SO ₄
Ru/NC	16.68 μg _{NH₃} mg _{cat} ⁻¹ h ⁻¹	-	-0.400	0.1 mol/L KOH
	-	14.23	-0.300	
Ru/TiO ₂ -Vo	2.11 μg h ⁻¹ cm ⁻²	-	0.150	0.1 mol/L KOH
Ru@Ti ₃ C ₂ (MXene)	2.3 μmol h ⁻¹ cm ⁻²	13.13	-0.400	0.1 mol/L KOH
RuPt	1.08 × 10 ⁻⁸ g _{NH₃} s ⁻¹ cm ⁻²	-	-0.023	1.0 mol/L KOH
	-	13.2	-0.123	
Ru ₈₈ Pt ₁₂	47.1 mg g _{cat} ⁻¹ h ⁻¹	8.9	-0.200	0.1 mol/L KOH

在本节中,我们整理了具有不同合成策略的 Ru 基催化剂,以提高 NRR 活性并降低成本。同时我们将不同结构的 Ru 基催化剂的 NRR 性能汇总成了表,其结果如表 1 所示。我们可以发现,Ru 单原子的氨合成率和 FE 远远高于其他 Ru 基催化剂,说明单原子结构对于提高 Ru 基催化剂的 NRR 性能有着独特的优势,

同时单原子能够减少钌的用量,降低成本,这可能使制备 Ru 单原子成为提高 Ru 基催化剂的 NRR 性能的主要方法。然而,各种 Ru 单原子催化剂之间的 NRR 性能差异仍然很大,需要深入研究 NRR 在 Ru 单原子催化剂上的机理,以指导新型 Ru 基催化剂的进一步发展。

2 Au 基 NRR 催化剂

Au 曾经被认为是催化的惰性材料,但是随着纳米技术的发展,人们发现,当 Au 纳米粒子的粒径低至 3~5 nm 时,Au 对许多化学反应也具有很强的催化活性。除了在大量化学反应中的广泛应用外,Au 基纳米催化剂作为 NRR 潜在催化剂^[25-28]的催化性能也受到了研究人员的关注。为了提高 Au 基催化剂的 NRR 活性,调控纳米结构、纳米颗粒负载以及纳米合金化是最常用的策略。

2.1 Au 催化剂纳米调控

调整金属催化剂的纳米形态以暴露更多活性位点是提高金属催化剂性能的常用策略。据报道,设计具有十二面体大星形和高指数晶面暴露^[29]的 Au 纳米粒子的纳米形态可以提高 NRR 活性。该催化剂是在氯化胆碱-尿素基低共熔溶剂中通过电化学两步法合成的。对于相同的十二面体大星形金纳米晶体 (Au GSD NCs) 催化剂,设计了中空结构以使内表面和外表面均可用于 NRR 催化。众所周知,面心立方 (fcc) 金属 (Au、Pt、Pd 等) 纳米晶体 (NC) 被高折射率表面 (HIF) 包围。由于原子台阶和曲率的高密度,催化剂可以为 NRR 提供高活性位点。相应的理论研究指出,参与 NRR 的中间体与台阶上的表面位点结合更牢固,而不是与平坦晶面的位点结合。基于以上两点,可以显著提高 Au 催化剂的 NRR 性能。在 1.0 mmol/L HCl 电解液中,−0.4 V 电位下 Au GSD NCs 的 NH₃ 产率和 FE 分别为 49.96 μg cm^{−2} h^{−1} 和 28.59%。该性能高于具有 Au 纳米球结构的催化剂。根据 DFT 计算,高指数晶面可以为 NRR 提供丰富的活性位点。Au 的高指数晶面上的决速步是质子-电子向 N₂ 转移以产生 N₂H* 中间的过程 (N₂ + * + H⁺ + e[−] → N₂H*), 而这个过程需要占据 Au 的两个相邻活性位点。因此,Au GSD NCs 具有非常高的 NRR 活性,因此这项工作为提高 NRR 性能提供了可行的途径。

此外,Tan 等人^[30]通过改进的种子介导策略合成了具有高指数晶面的金纳米粒子 (AuNPs)。沿 [110] 方向取向的单个纳米晶体表明金表面存在各种类型的台阶和多个指数表面,这证实了在 Au 纳米颗粒上成功构建了高指数小平面。在 0.1 mol/L Li₂SO₄ 电解液中,AuNPs 在 −0.3 V vs. RHE 电位下表现出 9.22 μg h^{−1} cm^{−2} 的氨合成速率和 73.32% 的法拉第效率。根据 DFT 计算可以发现,NRR 在 AuNPs 上的决速步是加氢形成 * NNH 中间体的反应 (* NN + e[−] + H⁺ → * NNH)。同时,NRR 的催化反应中间体可以在高指数晶面上保持稳定。由于高指数晶面降低了决速步的反应能类,NRR 反应动力学速率得以增加。此外,已经发现高指数晶面可以有效抑制 H 原子对 HER 的吸附,同时可以提高 NNH 的吸附,NNH 是 NRR 的关键中间体,这就是 AuNPs 催化剂具有超高法拉第效率的原因。

由于 Au 催化剂对电化学 NRR 活性已经得到证实,并且 Au 表面上的 NRR 遵循 N₂ 三键断裂和 N 原子氢化同时发生的缔合机制。Au 比其他金属电催化剂表面更好的 NRR 催化活性主要是来源于其多面的金表面。因此,研究人员还将 Au 纳米粒子的中间部分挖空,得到中空的 Au。内表面和外表面均可用于 NRR,同时生成 NRR 以提高 NRR 活性。Nazemi 等人^[31]使用 AgNC 作为模板,使用电置换技术制备空心 Au 纳米管 (AuHNCs)。在 0.5 mol/L LiClO₄ 电解液中,AuHNCs 在 −0.5 和 −0.4 V vs. RHE 电位下分别获得了 3.9 μg h^{−1} cm^{−2} 的氨合成产率和 30.2% 的法拉第效率。除了由于内外表面暴露而增加反应面积外,AuHNCs 的空腔还通过限域作用增加了 N₂ 分子的停留时间,这有利于提高 NRR 速率。

2.2 Au 基负载型 NRR 催化剂

理想的电催化 NRR 体系必须满足要求 (1) 活性位点对 N₂ 的吸附强;(2) 活性位点可以有效削弱三重 NN 键;(3) 具备质子和电子传输的通道,以用于构建活性位点的三相界面。为了实现 Au 基 NRR 催化剂的上述三个要求,Liu 等人^[32]受自然界蜘蛛网结构启发,使用超声波还原工艺设计了一种用于 Au 负载的网状结构 Ti₃C₂ 载体。Au 纳米粒子作为活性中心位于网状结构 Ti₃C₂ 载体的节点上,因此获得了用于 NRR 的 Au/Ti₃C₂ 催化剂。金纳米粒子吸附 N₂ 的过程被认为是蜘蛛在网上的捕食过程,增强了 N₂ 分子的

吸附。同时, Ti_3C_2 网络可以增强 Au 纳米颗粒与 N_2 分子之间的相互作用,从而削弱了 NN 三键,使 N_2 更容易解离并完成反应。在 0.1 mol/L HCl 电解质中,对 Au/ Ti_3C_2 催化剂进行电化学测试发现在 -0.2 V vs. RHE 电位下氨产率可以达到 $30.06 \mu\text{g h}^{-1} \text{mg}^{-1}$,而法拉第效率达到 18.34%。DFT 计算表明, Ti_3C_2 载体上氧的存在是催化剂合成的关键。Au 纳米粒子可以被氧原子固定,进而聚集形成簇。同时,N 和 Au 之间的长键使 H 更容易与 N_2^* 中间体互连,这也是 NRR 的决速步。换句话说,这项工作创造性地将电催化 NRR 催化剂“捕获” N_2 的过程联系起来。目标分子“网”结构的应用为我们开发高活性 NRR 催化剂提供了一种有前途的方法。

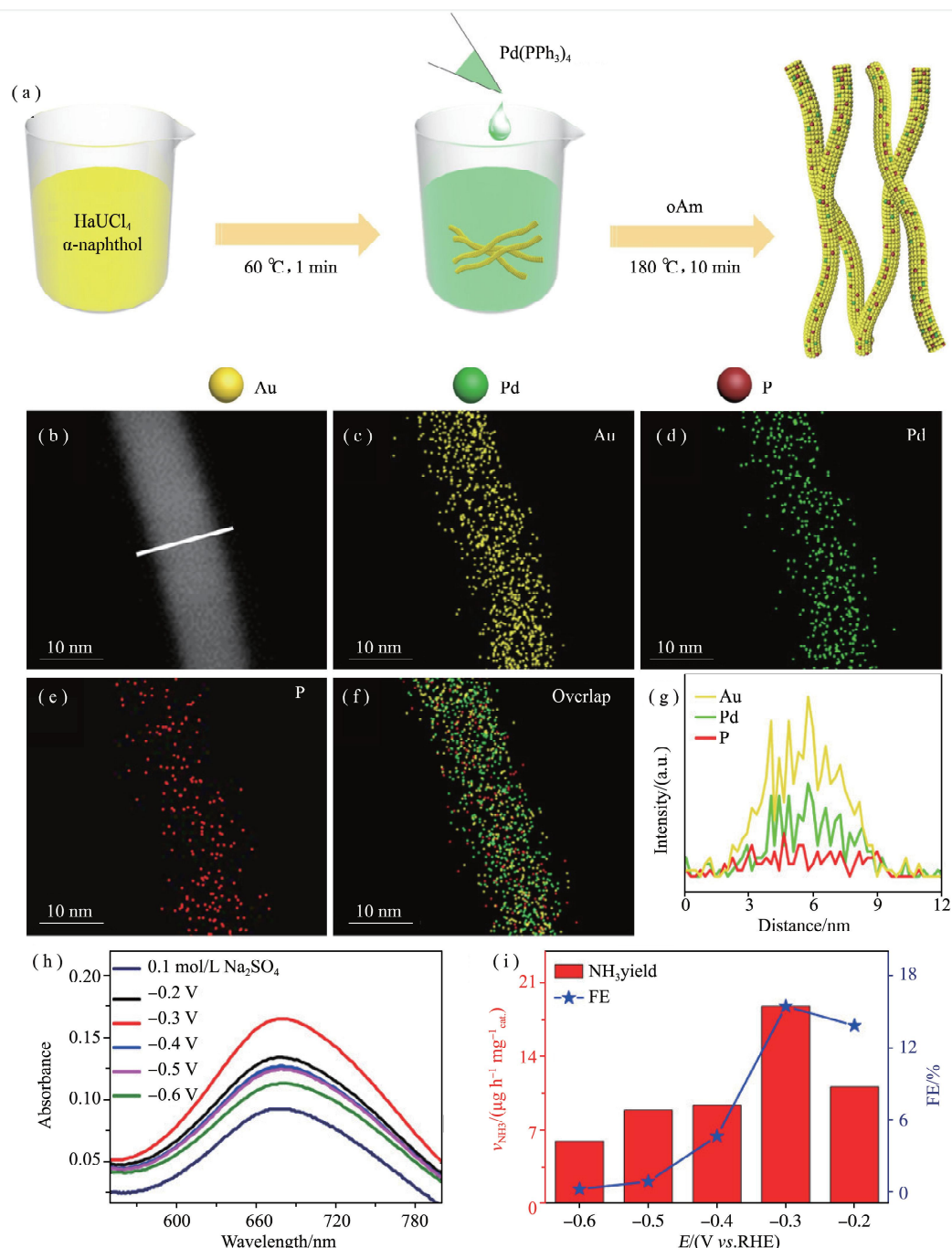


图 4 (a) AuPdP 纳米线制备的示意图;(b) 单个 AuPdP 纳米线的 HAADF-STEM 图像以及 (c)~(f) 相应的 EDS 元素映射图像和 (g) 线扫描光谱;(h) 显色后电解质的 UV-vis 吸收光谱和 (i) AuPdP NWs 在选定电位下的 NH_3 产率和法拉第效率

2.3 Au 基合金 NRR 催化剂

已经证实,Au 具有电催化 NRR 所需的特性,但 Au 的单一组分存在可用活性位点密度低和选择性差的

缺点。有理由相信通过合金化和结构调整可以有效提高 Au 的催化 NRR 性能。合金化是调整 Au 电子结构以改变 N_2 在催化活性位点上的吸附和活化的最简便策略。Liu 等人^[33]合成了一系列 Au 基双金属纳米催化剂(AuCu、AuAg、AuPd 和 AuRu)用于电化学 NRR 研究。其中,原子比为 1:1 的 Au_1Cu_1 表现出最好的 NRR 活性。在 0.05 mol/L H_2SO_4 电解液中,在 -0.2 V 下获得的最大氨合成率为 $154.91 \mu g mg_{cat}^{-1} h^{-1}$,最大法拉第效率为 54.96%。在这种催化剂中,Au 和 Cu 之间的协同作用调节了 Au 的电子结构,同时降低了决速步的自由能垒。因此,该催化剂同时实现了相对较高的氨合成速率和法拉第效率。

显然将另一种金属或非金属元素引入 Au 晶格会改变电子结构,从而调节催化剂上氮物种的自由能,P 对氢的吸附能力较弱,其丰富的价电子可以为氮活化提供丰富的场所,另外,Pd 也具有与其他活性金属结合形成合金以获得高 NRR 性能的能力。因此,Wang 等人^[34]用溶剂热法合成了一维金属-非金属合金 AuPdP 纳米线催化剂(AuPdP NWs,图 4(a))。AuPdP NW 的 HAADF-STEM 图像(图 4(b))及其相应的 EDS 元素图(图 4(c~f))以及线扫描轮廓(图 4(g))表明 Au、Pd 和 P 元素均匀分布在整个纳米线上。AuPdP NWs 在 0.1 mol/L Na_2SO_4 电解液中在不同电压下的电化学 NRR 性能并如图 4(h~i)所示。在 -0.3 V 时,氨合成产率为 $18.78 \mu g mg_{cat}^{-1} h^{-1}$,法拉第效率为 15.44%。对于具有三种潜在活性位点的 AuPdP 金属-非金属合金来说,氢物种的吸附主要发生在 Pd 上;P 由于其丰富的化合价,增强了 N_2 的吸附和反应动力学;Au 是发生氮还原反应的活性位点。这项工作充分利用了 P 弱氢吸附和丰富化合价的优点,同时,由于 P 和 Pd 的使用,Au 活性位点的 NRR 性能因此得到改善。添加非金属元素用于合金化为 NRR 研究人员提供了一种提高贵金属催化剂电催化 NRR 活性的新策略。

我们将不同结构的 Au 基催化剂的 NRR 性能汇总成了表,其结果如表 2 所示。从表中列出的各种 Au 基纳米催化剂的电化学性能可以看出,Au 催化剂的整体 FE 高于 Ru 催化剂。一些 Au 基催化剂的 FE 甚至可以达到 70%,表明 Au 在 NRR 中具有实际应用潜力。不幸的是,Au 基催化剂的氨产率并不令人满意,这需要在催化剂合成和表面工程方面进行更多的科学工作。

表 2 不同 Au 基催化剂的 NRR 性能

催化剂	氨气产量	法拉第效率/%	电位/V	电解质溶液
Au GSD NCs	$49.96 \mu g cm^{-2} h^{-1}$	28.59	-0.4	1.0 mmol/L HCl
AuNPs	$9.22 \mu g cm^{-2} h^{-1}$	73.32	-0.3	0.1 mol/L Li_2SO_4
AuHNCs	$3.9 \mu g cm^{-2} h^{-1}$	-	-0.5	0.5 mol/L $LiClO_4$
Au/Ti ₃ C ₂	$30.06 \mu g h^{-1} mg^{-1}$	30.20	-0.4	0.1 mol/L HCl
Au_1Cu_1	$154.91 \mu g mg_{cat}^{-1} h^{-1}$	18.34	-0.2	0.1 mol/L HCl
AuPdP NWs	$18.78 \mu g mg_{cat}^{-1} h^{-1}$	54.96	-0.2	0.05 mol/L H_2SO_4
		15.44	-0.3	0.1 mol/L Na_2SO_4

3 其他贵金属 NRR 催化剂

在所有贵金属中,Ru 和 Au 在 NRR 中已经表现出较好的性能。由于 Pt 和 Pd 均具有优异的 HER 活性,以 Pt 和 Pd 为代表的其他贵金属很少被研究作为 NRR 催化剂。然而,研究者普遍认为,高 HER 活性对 NRR 来说是一把双刃剑,因为高 HER 活性通常意味着高 NRR 动力学但较低的 NRR 选择性。因此,通过提高 NRR 选择性,Pd 和 Pt 都有成为高效 NRR 催化剂的潜力。

3.1 Pd 基 NRR 催化剂

与原始 Pd 催化剂相比,Pd 基合金表现出更好的 NRR 活性,因为合金化过程改变了 Pd 金属的电子结构。Pang 等人^[35]使用简便的两步脱合金方法获得用于 NRR 催化的 PdAg 合金材料。首先,将 $Pd_1Ag_2Al_{0.7}$ 前体合金用 NaOH 溶液处理,脱合金可以获得 Pd_1Ag_2 。之后用 0.1 mol/L $Fe(NO_3)_3$ 溶液处理第一步中获得的 Pd_1Ag_2 合金。三价铁离子将金属银氧化为银离子,获得纳米多孔 Pd_1Ag_1 合金以完成第二步脱合金。最终生产的 Pd_1Ag_1 具有双曲线结构,催化剂的形貌表征表明 Pd 和 Ag 元素均匀分布在 Pd_1Ag_1 合金中,这

证实了 Pd₁Ag₁ 合金的成功合成。在 1 mol/L KOH 电解液和 -0.2 V 电位下, Pd₁Ag₁ 的氨产率为 24.1 $\mu\text{g mg}_{\text{cat}}^{-1}\text{h}^{-1}$ 。这种催化 NRR 性能比具有其他原子比的 PdAg 合金以及相应的单金属催化剂要好得多。催化剂的双曲线结构提供了丰富的低配位表面原子作为活性位点, 分级多孔结构提供了高效的反应物可及性和快速的电子转移过程。通过考虑 Pd 和 Ag 对 N₂ 和相关中间体的吸附能的协同作用, Pd₁Ag₁ 合金可以获得很好的 NRR 催化性能。

与其他对 H 物种不活泼的过渡金属(例如 Ag 和 Cu)进行合金化被认为是提高 Pd 对 NRR 性能的一种有前途的方法。同时, 电子结构的变化也可以增强 N₂ 分子的吸附和活化, 进而因此可以提高 NRR 活性和选择性。除了与过渡金属合金化外, 将非金属元素(N、P、B、S 等)掺入催化剂也是一种有吸引力的策略, 它可以改变电子结构并调整吸附和吸附的能垒, 实现对反应物的活化。基于以上两个理论基础, Wang 等人^[36]通过使用 NaBH₄ 作为还原剂, 通过两步法合成了三维 Pd-Ag-S 多孔纳米海绵(Pd-Ag-S PNSs)。在电化学测试之前证实了硫成功掺杂到 3DPd-Ag-S PNS 中以及合金化的完成。在 0.1 mol/L Na₂SO₄ 电解液中, 在 -0.2 V 时 Pd-Ag-S PNSs 的氨产率为 9.73 $\mu\text{g mg}_{\text{cat}}^{-1}\text{h}^{-1}$, 法拉第效率为 18.41%。独特的网络纳米结构为反应物提供了方便的通道并暴露出更多的活性位点, 这对于 Pd-Ag-S PNSs 相对较高的氨产率很重要, 而 S 元素的引入改变了催化剂的电子结构, 使氮更容易吸附和活化。

3.2 Pt 基 NRR 催化剂

通常, Pt 纳米粒子的表面, 尤其是在负电位下, 倾向于吸附 H 原子而不是 N₂ 分子。在 NRR 过程中, H 原子的过度吸附可以促进 HER。虽然 Pt 表面活性位点对 N₂ 活化也很活跃, 但是, Pt 表面的高 H 覆盖率意味着 H 原子占据了大部分 Pt 活性位点。由于上述原因, Pt 表面 NRR 的活性和选择性将因此受到极大的抑制。因此, NRR 领域对 Pt 的研究很少。然而, 单原子金属催化剂催化活性位点的均匀性、最大的金属利用效率和改善的电子性能可以显著改变 Pt 的催化性能, 从而为在 NRR 领域的应用提供潜在的新机遇。Hao 等人^[37]通过将 Pt 原子负载在 WO₃ 纳米片上合成 Pt 单原子催化剂(Pt SAs/WO₃), 通过分离的 Pt 位点用于在 NRR 过程中有效地固定氮。与设想一致, Pt SAs/WO₃ 在 0.1 mol/L K₂SO₄ 电解液中, -0.2 V 电位表现出 342.4 $\mu\text{g} \cdot \text{h}^{-1}\text{mg}_{\text{Pt}}^{-1}$ 的氨合成速率和 31.1% 的法拉第效率。这样的 NRR 活性远高于以 Pt 纳米粒子为活性位点的 NPs/WO₃ 中 Pt 的 NRR 活性。DFT 计算揭示了 Pt SAs/WO₃ 催化剂的 NRR 催化机制。N₂ 到 NH₃ 的转化遵循替代氢化途径。特殊的带正电的 Pt-3O 结构中孤立的 Pt 活性位点可以化学吸附和激活 N₂ 分子。此外, WO₃ 纳米片上孤立的 Pt 位点可以有效抑制 HER 并极大地促进 NRR。这项工作是对 NRR 的 Pt 基催化剂的突破性研究, 为 NRR 研究人员提供了一种抑制 HER 反应的有效方法。

4 结论与展望

综上所述, NRR 电化学合成氨提供了一种绿色、可持续的方法来替代传统的 Haber-Bosch 工艺合成氨, 以缓解日益严重的环境问题。在各种电化学 NRR 催化剂中, 贵金属催化剂因其较高的活性和较好的稳定性而受到越来越多的关注。目前合成的贵金属催化剂主要包括单原子催化剂、引入合金的杂原子、贵金属基催化剂和改进的金属纳米颗粒结构。其中, Ru 单原子的氨产率较高, FE 应用最多, 改良的 Au 纳米结构 FE 非常高, 潜力较大。对于 Pd 基催化剂, 虽然与其他金属或非金属材料合金化对 NRR 催化活性有很大提高, 但 Pd 基催化剂的整体性能仍不能分层实际要求。可以合成和研究用于 NRR 应用的单原子 Pd 催化剂。与 Ru 基催化剂类似, 单原子 Pt 催化剂也表现出较高的 NRR 性能, 可以说是一个比较大的突破。然而, 从之前报道的工作可以得出结论, 贵金属基催化剂仍然存在许多问题。其中最严重的是几乎没有一种贵金属基催化剂可以同时达到高氨产率和 FE。对于贵金属基 NRR 催化剂的进一步研究, 有以下展望:

(1) 单原子催化剂可以隔离活性位点, 从而抑制 HER 催化。考虑到成本的降低, 开发更多用于 NRR 应用的单原子贵金属催化剂是有价值的。

(2) 贵金属的负载量与催化剂中活性位点的数量存在相关性, 而活性位点的数量直接关系到 NRR 的性能, 因此寻找最大化贵金属利用率的方法是一个重要的研究方向。

(3) HER 虽然是竞争反应, 但其中 H 原子的吸附对 NRR 也很重要, 通过研究质子浓度低的中性和碱

性电解质中的 NRR 反应将是一个降低 HER 影响的重要手段。

(4) 为了抑制竞争反应和副反应的发生以提高 NRR 的性能,贵金属活性位点,特别是单原子活性位点与廉价材料催化活性位点的结合研究工作具有一定的潜力。

(5) 贵金属催化剂对电化学 NRR 的机理尚有许多不清楚的地方,在贵金属电催化 NRR 领域取得重大突破之前,还需要对贵金属催化剂的 NRR 进行更多的理论研究。

参 考 文 献

- [1] BAO D, ZHANG Q, MENG F L, et al. Electrochemical reduction of N_2 under ambient conditions for artificial N_2 fixation and renewable energy storage using N_2/NH_3 cycle[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(3): 1604799.
- [2] YANG D, CHEN T, WANG Z J. Electrochemical reduction of aqueous nitrogen (N_2) at a low overpotential on (110)-oriented Mo nanofilm[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(36): 18967-18971.
- [3] SHI M M, BAO D, WULAN B R, et al. Au sub-nanoclusters on TiO_2 toward highly efficient and selective electrocatalyst for N_2 conversion to NH_3 at ambient conditions[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(17): 1606550.
- [4] GENG Z G, LIU Y, KONG X D, et al. Achieving a record-high yield rate of 120.9 for N_2 electrochemical reduction over Ru single-atom catalysts[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30: 1803498.
- [5] LI S J, BAO D, SHI M M, et al. Amorphizing of Au nanoparticles by CeO_x -RGO hybrid support towards highly efficient electrocatalyst for N_2 reduction under ambient conditions[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29: 1700001.
- [6] LV C D, YAN C S, CHEN G, et al. An amorphous noble-metal-free electrocatalyst that enables nitrogen fixation under ambient conditions[J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2018, 57 (21): 6073-6076.
- [7] MUKHERJEE S, CULLEN D N, KARAKALOS S, et al. Metal-organic framework-derived nitrogen-doped highly disordered carbon for electrochemical ammonia synthesis using N_2 and H_2O in alkaline electrolytes[J]. *Nano Energy*, 2018, 48: 217-226.
- [8] LIU Y M, SU Y, QUAN X, et al. Facile ammonia synthesis from electrocatalytic N_2 reduction under ambient conditions on N-doped porous carbon[J]. *ACS Catalysis*, 2018, 8 (2): 1186-1191.
- [9] YU X M, HAN P, WEI Z X, et al. Boron-doped graphene for electrocatalytic N_2 reduction[J]. *Joule*, 2018, 2(8): 1610-1622.
- [10] XIANG Z P, TAN A D, FU Z Y, et al. Oxygen reduction reaction on single Pt nanoparticle[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2020, 49: 323-326.
- [11] WAN X K, WU H B, GUAN B Y, et al. Confining sub-nanometer Pt clusters in hollow mesoporous carbon spheres for boosting hydrogen evolution activity[J]. *Advanced Materials*, 2020, 32: 1901349.
- [12] MILLER H A, LAVACCHI A, VIZZA F, et al. A Pd/C- CeO_2 anode catalyst for high-performance platinum-free anion exchange membrane fuel cells[J]. *Angewandte Chemie*, 2016, 128: 6108-6111.
- [13] FAN J C, WU J D, CUI X Q, et al. Hydrogen stabilized RhPdH 2D bimetallic nanosheets for efficient alkaline hydrogen evolution[J]. *Journal of American Chemical Society*, 2020, 142: 3645-3651.
- [14] VASILIADOU E S, HERACLEOUS E, VASALOS I A, et al. Ru-based catalysts for glycerol hydrogenolysis- effect of support and metal precursor[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009, 92: 90-99.
- [15] CORREA A, CAVALLO L. The elusive mechanism of olefin metathesis promoted by (NHC)Ru-based catalysts; a trade between steric, electronic, and solvent effects[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2006, 128(41): 13352-13353.
- [16] WEI J, IGLESIA E. Reaction pathways and site requirements for the activation and chemical conversion of methane on Ru-based catalysts[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2004, 108: 7253-7262.
- [17] DREYER J A H, LI P X, ZHANG L H, et al. Influence of the oxide support reducibility on the CO_2 methanation over Ru-based catalysts[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 219: 715-726.
- [18] FORNI L, MOLINARI D, ROSSETTI I, et al. Carbon-supported promoted Ru catalyst for ammonia synthesis[J]. *Applied Catalysis A General*, 1999, 185(2): 269-275.
- [19] TAO H C, CHOI C, DING L X, et al. Nitrogen fixation by Ru single-atom electrocatalytic reduction[J]. *Chem*, 2019, 5(1): 204-214.
- [20] ZHANG Z, YAO K, CONG L, et al. Facile synthesis of a Ru-dispersed N-doped carbon framework catalyst for electrochemical nitrogen reduction[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2020, 10(5): 1336-1342.
- [21] CHENG S, GAO Y J, YAN Y L, et al. Oxygen vacancy enhancing mechanism of nitrogen reduction reaction property in Ru/ TiO_2 [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2019, 39: 144-151.
- [22] LIU A, GAO M F, REN X F, et al. A two-dimensional Ru@MXene catalyst for highly selective ambient electrocatalytic nitrogen reduc-

- tion[J]. *Nanoscale*, 2020, 12: 10933-10938.
- [23] MANJUNATHA R, SCHECHTER A. Electrochemical synthesis of ammonia using ruthenium-platinum alloy at ambient pressure and low temperature[J]. *Electrochemistry Communications*, 2018, 90: 96-100.
- [24] ZHANG W Q, YANG L T, AN C H, et al. Enhancing electrochemical nitrogen reduction with Ru nanowires via the atomic decoration of Pt[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(47): 25142-25147.
- [25] SI R, FLYTZANI-STEPHANOPOULOS M. Shape and crystal-plane effects of nanoscale ceria on the activity of Au-CeO₂ catalysts for the water-gas shift reaction[J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2008, 47: 2884-2887.
- [26] HAYASHI T, TANAKA K, HARUTA M. Selective vapor-phase epoxidation of propylene over Au/TiO₂ catalysts in the presence of oxygen and hydrogen[J]. *Journal of Catalysis*, 1998, 178(2): 566-575.
- [27] GREEN I X, TANG W J, NEUROCK M, et al. Spectroscopic observation of dual catalytic sites during oxidation of CO on a Au/TiO₂ catalyst[J]. *Science*, 2011, 333(6043): 736-739.
- [28] FU Q, SALTSBURG H, FLYTZANI-STEPHANOPOULOS M. Active nonmetallic Au and Pt species on ceria-based water-gas shift catalysts[J]. *Science*, 2003, 301(5635): 935-938.
- [29] JIANG Y C, MAO Y J, ZOU J, et al. Electrochemically shape-controlled synthesis of great stellated dodecahedral Au nanocrystals with high-index facets for nitrogen reduction to ammonia[J]. *Chemical Communications*, 2020, 56: 12162-12165.
- [30] TAN L Q, NA Y, HUANG X, et al. Synthesis of ammonia via electrochemical nitrogen reduction on high-index faceted Au nanoparticles with a high faradaic efficiency[J]. *Chemical Communications*, 2019, 55(96): 14482-14485.
- [31] NAZEMI M, PANIKKANVALAPPIL S R, EL-SAYED M A. Enhancing the rate of electrochemical nitrogen reduction reaction for ammonia synthesis under ambient conditions using hollow gold nanocages[J]. *Nano Energy*, 2018, 49: 316-323.
- [32] LIU D, ZHANG G, JI Q H, et al. Synergistic electrocatalytic nitrogen reduction enabled by confinement of nanosized Au particles onto a two-dimensional Ti₃C₂ substrate[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(29): 25758-25765.
- [33] LIU Y Q, HUANG L, ZHU X Y, et al. Coupling Cu with Au for enhanced electrocatalytic activity of nitrogen reduction reaction[J]. *Nanoscale*, 2020, 12(3): 1811-1816.
- [34] WANG H, YANG D, LIU S, et al. Metal-nonmetal one-dimensional electrocatalyst: AuPdP nanowires for ambient nitrogen reduction to ammonia[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7(18): 15772-15777.
- [35] PANG F, WANG F, YANG L, et al. Hierarchical nanoporous PdAgI alloy enables efficient electrocatalytic nitrogen reduction under ambient conditions[J]. *Chemical communications*, 2019, 55(68): 10108-10111.
- [36] WANG H, LIU S L, ZHANG H, et al. Three-dimensional Pd-Ag-S porous nanosponges for electrocatalytic nitrogen reduction to ammonia[J]. *Nanoscale*, 2020, 12(25): 13507-13512.
- [37] HAO R, SUN W M, LIU Q, et al. Efficient electrochemical nitrogen fixation over isolated Pt sites[J]. *Small*, 2020, 16(22): 2000015.