新型无负载流动相电催化体系实现高效电催化合成氨

作者：writer 来源：中国科学院

本文原地址：https://www.iikx.com/news/progress/12742.html

本文仅供学习交流之用，版权归原作者所有，请勿用于商业用途！

近期，中国科学院合肥物质科学研究院固体物理研究所环境与能源纳米材料中心和液相激光加工与制备实验室合作，在常温常压下电催化氮气还原研究中取得新进展。相关研究成果以*Efficient electrocatalytic nitrogen reduction to ammonia with aqueous silver nanodots*为题，发表在*CommunicationsChemistry*上。该研究将银纳米点（AgNDs）催化剂分散在电解液中，以钛网为集流体，构筑了一种新型无负载流动相电催化体系，用于高效电还原合成氨。

氨是重要的化工原料和能量载体，在全球经济中占有重要地位。近年来，常温常压下的电催化氮还原（NRR）合成氨技术具有绿色经济、低能耗等优点，因而受到广泛关注，有望替代传统高能耗、高投入的工业哈伯-博施（Haber-Bosch）法。然而，目前NRR面临的一大挑战是较低的氨产率和选择性。因此，开发出构筑高效的合成氨电催化剂与合理设计电催化体系具有重要意义。

前期，环境与能源纳米材料中心课题组通过多种策略来提高催化剂和催化体系的电化学合成氨活性，例如，利用缺陷工程开发了富磷空位Cu_3P纳米片（*J.Mater.Chem.A*, 2020, 8, 5936-5942）、富氧空位Nb_2O_5纳米薄膜（*Chin.Chem.Lett.* 2021）催化剂，其大量暴露的空位缺陷为NRR提供了丰富的活性位点；利用尺寸调控开发了石墨烯负载二硫化钼量子点（MoS_2NDs/RGO）（*ACS Sustainable Chem. Eng.* 2020,8,2320-2326）、碳化玉米凝胶负载铜纳米晶（Cu NCs/CCG）（*Inorg. Chem. Front.* 2020,7,3555-3560）催化剂，小尺寸量子点和纳米晶有利于暴露更多的活性位点；利用液相激光辐照技术充分释放Co-SAs/NC催化剂中的单原子活性位点从而提高其NRR活性（*ACS Appl.Energy Mater.* 2020,3,6079-6086）；利用单原子-氮锚定策略（单原子Co/Mo-N_x键），可有效抑制氮掺杂多孔碳催化剂在NRR反应过程中N原子的分解而造成假阳性现象，并为NRR提供反应活性位点（*Inorg. Chem. Front.* 2021）等。除了调控催化剂活性之外，还通过构筑相应催化体系以提高氨产率和法拉第效率，如构筑光电NRR体系，光阳极（CoPi/Ti-Fe_2O_3）提供大量的光生电子能够有效促进电阴极（Co-SAC）上的NRR反应（*Chin.Chem.Lett.* 2021）。

基于上述研究基础，课题组和液相激光加工与制备实验室合作，利用液相激光熔蚀（LAL）法，制备出小尺寸银纳米点（~2.3 nm）催化剂，并构筑出一种新型的无负载流动相电催化体系。该反应体系的构筑有利于克服负载型催化剂在催化反应中的弊端，如（1）催化剂的负载量有限，这意味着催化反应的活性位点有限，不利于提高氨产量；（2）修饰在电极表面的催化剂在反应过程中易失活、脱落或团
聚，导致单位质量的活性位点减少；（3）N_2的吸附和NH_3
的脱附发生在电极表面，电场的存在可能会导致其反应动力学变慢。在该无负载流动相电催化体系中，通过激光快速淬冷制备的AgNDs具有较高的反应活性，小尺寸纳米点可提供大量的（面、边、角）活性位点。利用AgNDs可高度分散在水溶液中这一特点，将制备的AgNDs催化剂分散在电解质溶液中，
具有大量催化活性位点的AgNDs
能够有效吸附电解液中溶解的N_2分子。在NRR反应中，吸附了N_2
分子的AgNDs会碰撞到钛网集流器上，接受H^+/e^-的进攻，形成NH_3
，最后，随着NH_3分子的脱附，AgNDs在溶液中再生。

这种无负载流动相电催化体系可以增大AgNDs催化活性位点的利用率，避免了因AgNDs在负载电极上的团聚现象引起的催化活性位点的减
少。此外，N_2的吸附和NH_3
的脱附发生在溶液中，反应动力学不受电场的影响。电化学实验结果表明，AgNDs催化剂在无负载流动相电催化体系下，氨产率和法拉第效率分别达到600.4±23.0 μg
$h^{-1}mgAg^{-1}$
和10.1±0.7%，产率相比于传统负载体系提高了7.5倍。为了进一步提高无负载流动相电催化体系的法拉第效率，对Ti网集流体表面
改性富氧空位氧化钛层（O_v-TiO_2/Ti），表面O_v-TiO_2
不仅降低了
阴极电流，还为NRR反
应提供了额外的催化活性位点。实验结果表明
以O_v-TiO_2/Ti为集流体，法拉第效率提高了2倍。此外，研究人员还开发出一种“S-形”钛板两电极反应器，实现两电极流动相NRR反应。该研究为设计和开发高效电催化剂、电催化体系提供了新思路。

研究工作得到国家自然科学基金和中科院创新研究团队国际合作项目的资助。

论文链接

（a）液相激光熔蚀法制备AgNDs示意图；（b）AgNDs的TEM图和HRTEM图（插图为FFT模式）；（c）无负载流动相电催化体系NR
R反应示意图；（d）O_v-TiO_2
/Ti的SEM图；（e）两电极体系流动反应器示意图；（f）DFT计算AgNDs在NRR反应中的最佳路径（淡蓝色球、白色球和深蓝色球分别代表Ag、H和N原子）；（g）无负载流动相电催化体系下AgNDs在各个反应电位对
应的产氨速率和法拉第效率；（h）以O_v-TiO_2
/Ti为集流体，AgNDs在各个反应电位对应的产氨速率和法拉第效率；（i）两电极流动体系下AgNDs在各个反应电位对应的产氨速率和法拉第效率

研究团队单位：合肥物质科学研究院

更多 科学进展 请访问 https://www.iikx.com/news/progress/

本文版权归原作者所有，请勿用于商业用途，爱科学iikx.com转发