合肥研究院在电催化氮还原合成氨研究方面取得进展

作者：writer 来源：中国科学院

本文原地址：https://www.iikx.com/news/progress/18983.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纳米材料与器件技术研究部环境与能源纳米中心在电催化合成氨反应性能与机理探究方面取得进展，通过构筑正十二烷硫醇修饰的铑基催化剂实现高效电催化氮气还原合成氨（NRR），并结合理论计算揭示了表面氢覆盖度对NRR性能的影响规律。相关研究成果发表在*Nano Research*上。

相比于反应条件严苛、高能耗的Haber-Bosch工艺，电催化NRR过程可在常温常压下进行，并且可以选择水作为氢的来源，因而极具重要的科学研究价值和工业化应用的可行性。但是，氮气非偶极、低溶解度等特点使其难以吸附在催化剂表面并被活化，并且反应位点更倾向于被水分解产生的质子所占据。由于电催化反应发生在电极-电解液界面处，因此表界面工程是提高催化剂性能重要的手段之一。其中，采用有机配体对催化剂表面进行修饰是表界面工程调节催化活性的有效方式之一。然而，催化剂表面有机配体浓度对催化性能的影响尚不明晰，并且催化剂表面活性氢的覆盖度与有机配体之间的协同效应对NRR性能的影响仍需要进一步探究。

为此，研究人员通过气相水热法与低温热解方法相结合的方式，制备了一系列正十二烷硫醇修饰的铑基催化剂（Rh@$SC_{12}H_{25}$/CFC-x，x代表热解时间），并在室温条件下将其用于电催化合成氨性能的研究。研究表明，热解时间为0.5 h时，Rh@$SC_{12}H_{25}$/CFC-0.5催化剂具有最优的NRR性能，在-0.2 V （*vs.*RHE）电位下，0.1 M Na_2SO_4溶液中，氨产率为121.2 ± 6.6 μg $h^{-1}cm^{-2}$（或137.7 ± 7.5 μg h^{-1} $mgRh^{-1}$），法拉第效率为51.6±3.8%。适中的正十二烷硫醇覆盖度既可以有效抑制析氢过程（HER），也可以很好地促进NRR过程。同时理论计算模拟结果显示，电解液中的质子还原为活性氢（H^*）的过程优先于氮气的吸附过程，活性氢会在催化剂的表面形成高H*覆盖度。当正十二烷硫醇修饰后，降低了催化剂表面H^*覆盖度，进而降低了NRR过程决速步骤的能垒，表面H^*覆盖度与有机配体修饰的协同作用增强了催化剂NRR性能。该工作对于设计和开发在温和条件下高效NRR电催化剂提供了新的合成思路。

该项工作得到了国家自然科学基金和安徽省自然科学基金青年项目的支持。

论文链接

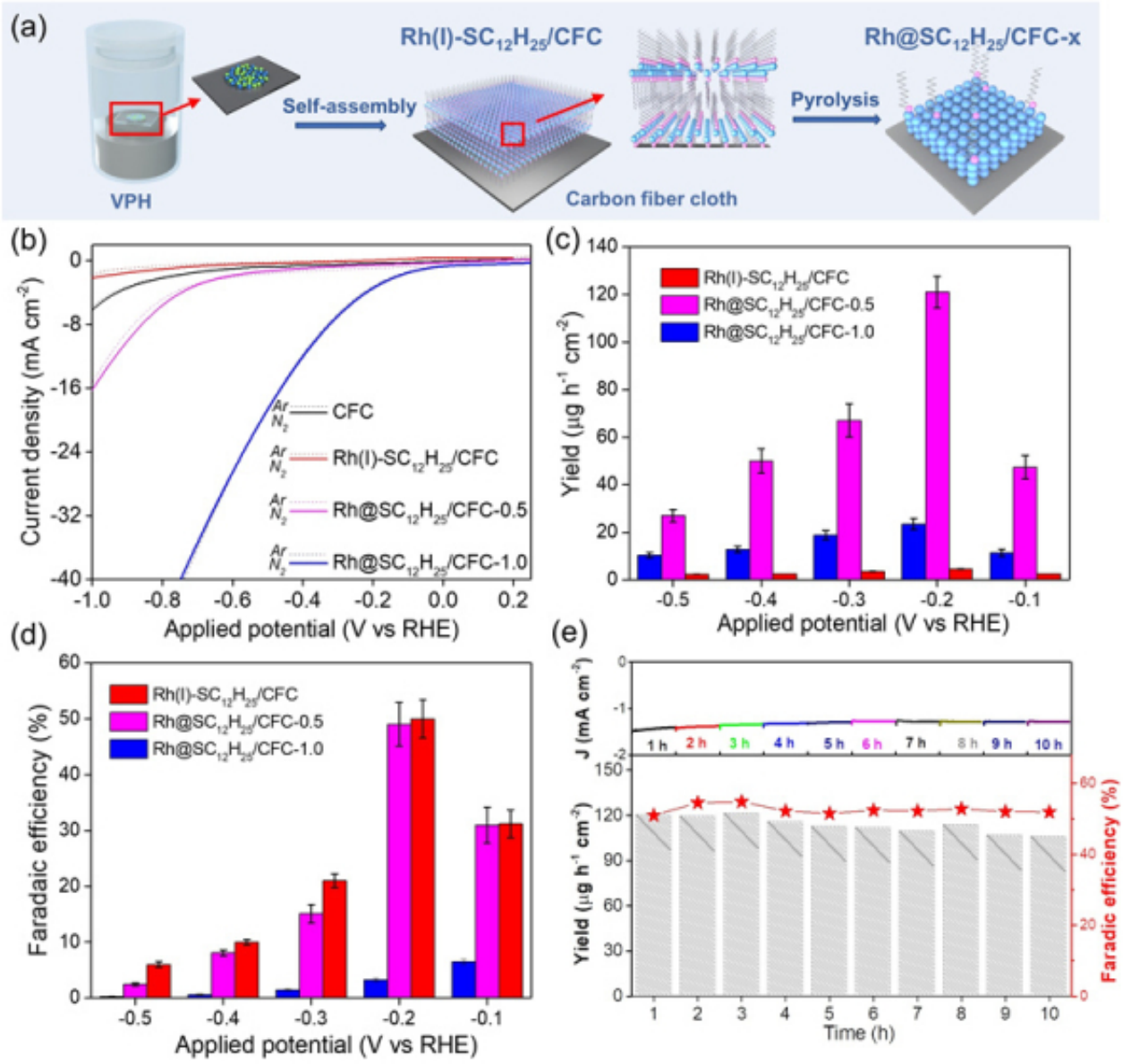

图1
（a）Rh@$SC_{12}H_{25}$/CFC-x催化剂的制备示意图。（b）Rh(I)-$SC_{12}H_{25}$/CFC、Rh@$SC_{12}H_{25}$/CFC-0.5、Rh@$SC_{12}H_{25}$/CFC-1.0、CFC电极分别在Ar和N_2饱和的0.1 M Na_2SO_4溶液中的LSV曲线；Rh(I)-$SC_{12}H_{25}$/CFC、Rh@$SC_{12}H_{25}$/CFC-0.5、Rh@$SC_{12}H_{25}$/CFC-1.0电极在不同电位下氨生成（c）产率；（d）法拉第效率；（e）Rh@$SC_{12}H_{25}$/CFC-0.5在-0.2 V过电位下循环反应10次对应的产率、法拉第效率、阴极电流

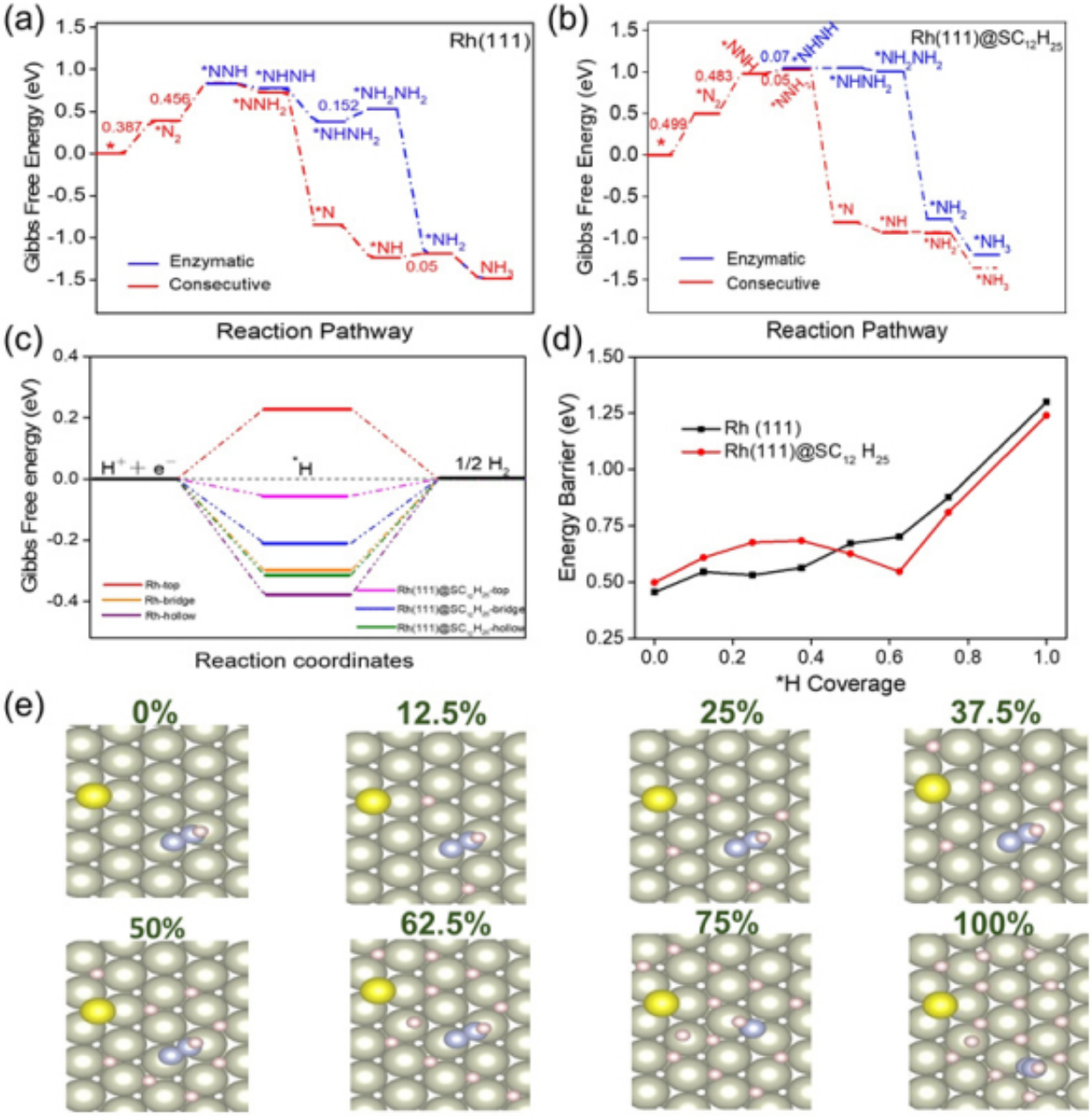

图2
（a）Rh(111)；（b）Rh(111)@$SC_{12}H_{25}$
上NRR过程吉布斯自由能图；（c）HER过程吉布斯自由能图；（d）不同氢覆盖度下N2加氢能垒；（e）氢覆盖度示意图

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