新机制助力电催化硝酸根高效还原合成氨

作者：writer 来源：科学网

本文原地址：https://www.iikx.com/news/progress/22878.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！

新机制助力电催化硝酸根高效还原合成氨。
2023年4月20日，天津大学张兵/于一夫教授团队在Nature Catalysis期刊上发表了一篇题为Ultralow overpotential nitrate reduction to ammonia via a three-step relay mechanism的研究成果。

该成果报道了一种电催化硝酸根还原的新机制——三步接力机制，包括自发的氧化还原反应、电化学还原和电催化还原过程。利用该机制设计制备了Ru15Co85合金催化剂，显著降低硝酸根电还原的过电势，提升了能量效率。此外，结合一系列的对照实验、原位表征和理论计算论证了三步接力机制的可靠性和普适性。为高效催化剂的设计和催化机制的深入理解提供了新思路。

论文通讯作者是天津大学于一夫教授和张兵教授，第一作者是天津大学汉术和博士和四川大学李红娇副研究员(负责理论计算)。

氨作为一种重要的大宗化学品对于农业发展至关重要。近年来，氨作为新一代的无碳能源载体备受关注。目前，合成氨技术主要依赖传统的Haber – Bosch工艺，该工艺以化石燃料作为驱动力，每年不仅释放超4亿吨的温室气体，而且集中式、连续式的生产模式难以匹配可再生能源(太阳能、风能等)分布式、波动性的特点。因此，探索和发展新的合成氨策略至关重要。

近些年，硝酸根还原合成氨的策略备受关注，该策略可使用工业废水中的硝酸根作为原料，在清洁能源驱动下合成氨，因此也被视为一种有效的变废为宝策略。已有的研究表明，铜、钴等催化剂可实现高法拉第效率合成氨，但其电催化过电势较高，导致能量效率较低。电催化硝酸根还原反应的限制步骤是硝酸根还原为亚硝酸根的步骤。而根据能斯特方程可知，硝酸根作为一种强氧化性酸根可与活泼金属发生自发的氧化还原反应。以金属钴(Co)为例，反应方程式可写成：$NO3^- + Co + H2O \rightarrow NO2^- + Co(OH)2$ ($\Delta E = 1.57$ V)。考虑到后续氢氧化钴的脱氧还原过程和亚硝酸根加氢还原过程，需要引入的另一种金属元素应当具备优异的活性氢生成能力(比如Ru)。

基于此，张兵/于一夫团队设计并制备了不同比例的RuxCoy合金催化剂作为模型催化剂。电化学实验结果显示，Ru15Co85具有最佳的催化性能：最高FE为97%，起始还原电位为+0.4V vs. RHE，最高能量效率为42%。并通过初步的技术经济性分析可知，该策略合成氨的价格为0.49美元/千克，远低于当前市场价格(1美元/千克)。此外，他们设计了一系列对照实验，并结合电化学原位测试(原位红外、原位拉曼、原位XAS、原位DEMS等)和理论计算证明了三步接力机制的存在，且该机制可有效促进硝酸根向氨的转化。合金中部分的Co可与硝酸根发生自发的氧化还原反应，生成氢氧化钴和亚硝酸根。随后，氢氧化钴在电化学作用下可被还原为Co0，实现催化剂价态循环。最后，亚硝酸根通过解离-加氢途径生成氨。钌元素的引入可有效提升催化剂形成活性氢的能力，从而助力第二、三步的进行。该机制的提出，突破了传统电催化认知中，催化剂单向转化

或静态的催化机理，为高效催化剂的设计提供了指导。

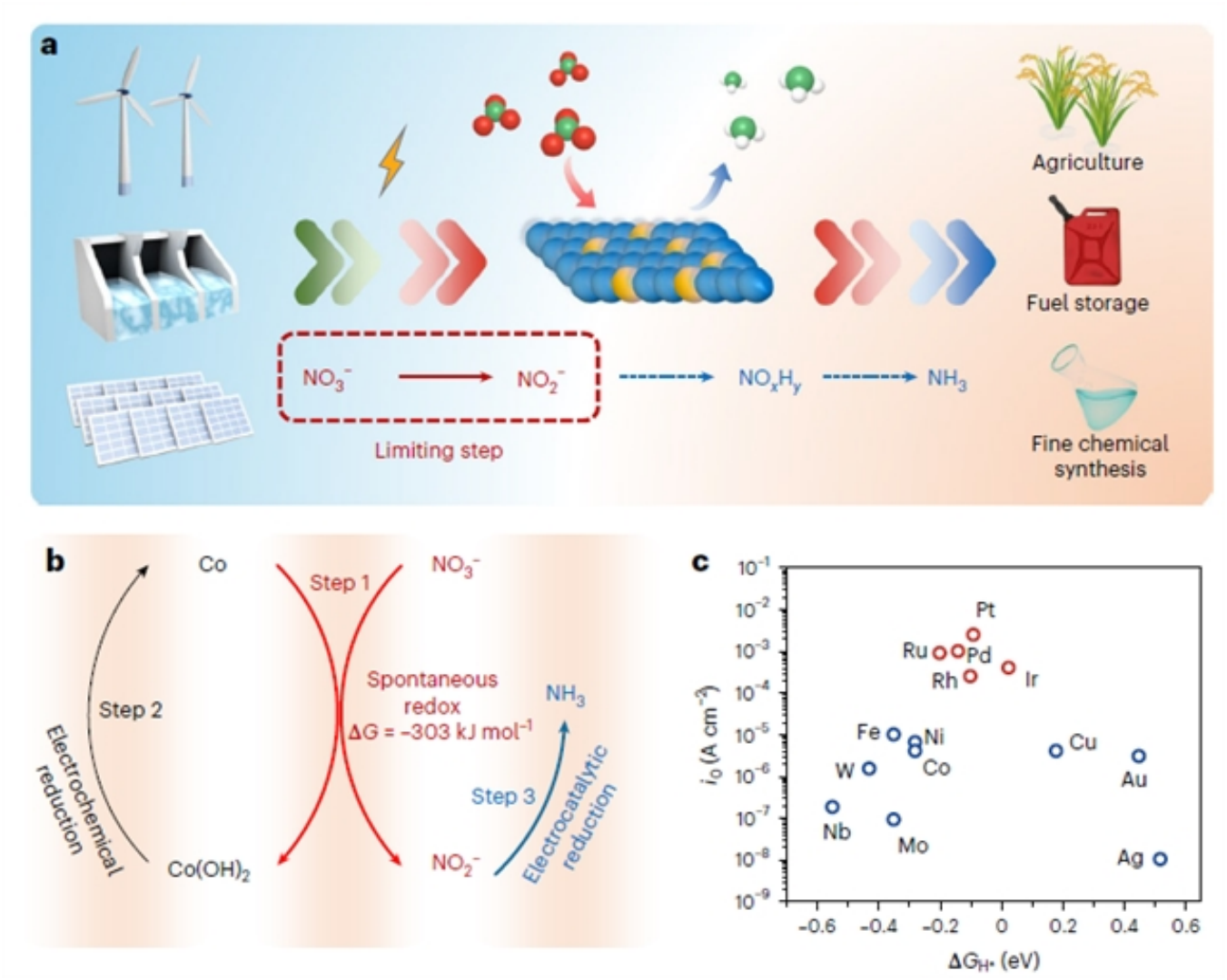


图1：催化剂的设计。

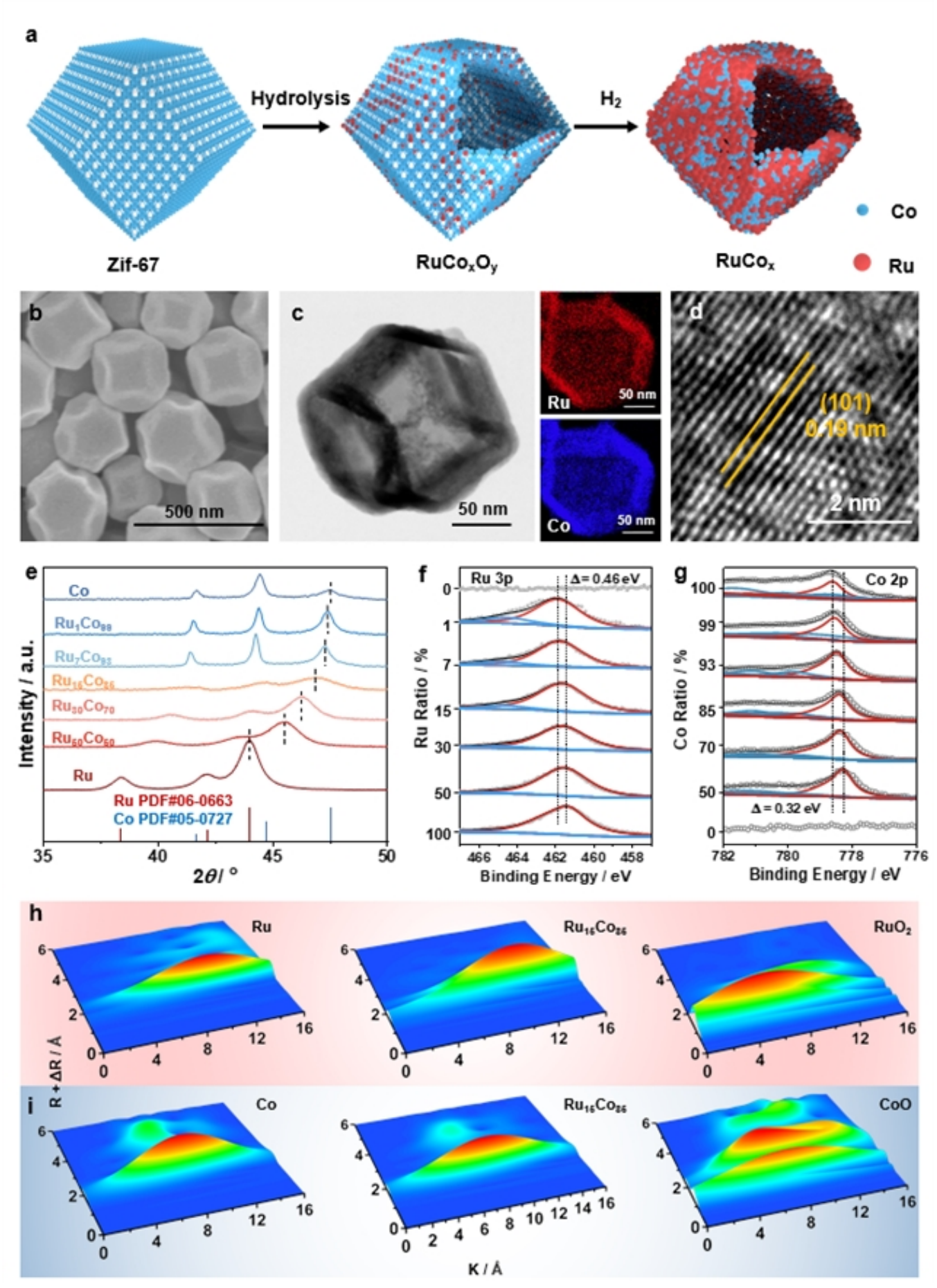

a
Hydrolysis
H_2
Zif-67
$RuCo_xO_y$
$RuCo_x$
Co
Ru
b
500 nm
c
50 nm
Ru
50 nm
Co
50 nm
d
(101)
0.19 nm
2 nm
e
Co
Ru_1Co_{99}
Ru_7Co_{93}
$Ru_{15}Co_{85}$
$Ru_{30}Co_{70}$
$Ru_{50}Co_{50}$
Ru
Ru PDF#06-0663
Co PDF#05-0727
Intensity / a.u.
2θ/ °
f
Ru 3p
Δ= 0.46 eV
Ru Ratio / %
Binding Energy / eV
g
Co 2p
Co Ratio / %
Δ = 0.32 eV
Binding Energy / eV
h
Ru
$Ru_{15}Co_{85}$
RuO_2
R +ΔR / Å
i
Co
$Ru_{15}Co_{85}$
CoO
K / Å

图2：催化剂的结构表征。

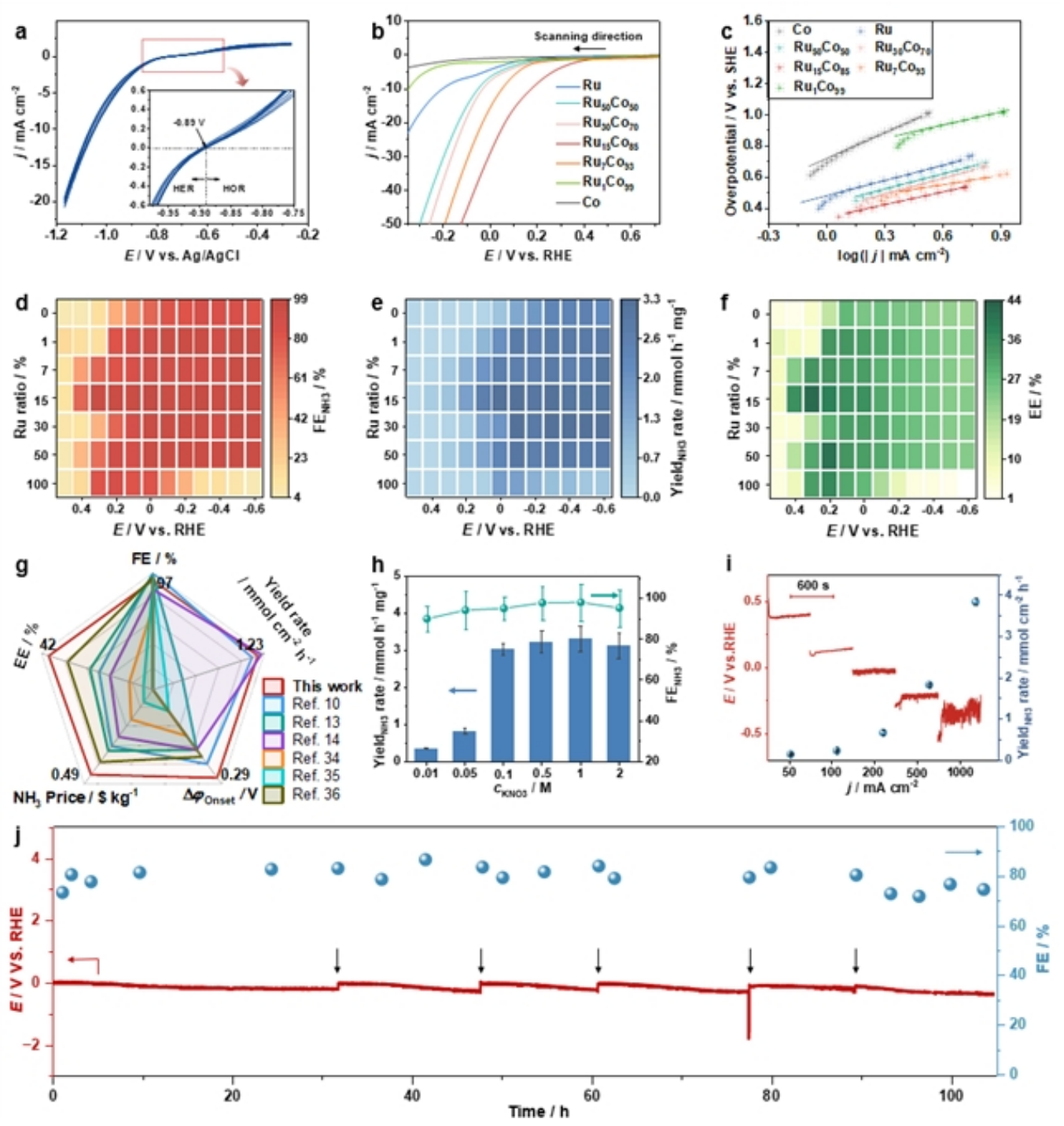


图3：电化学性能表征。

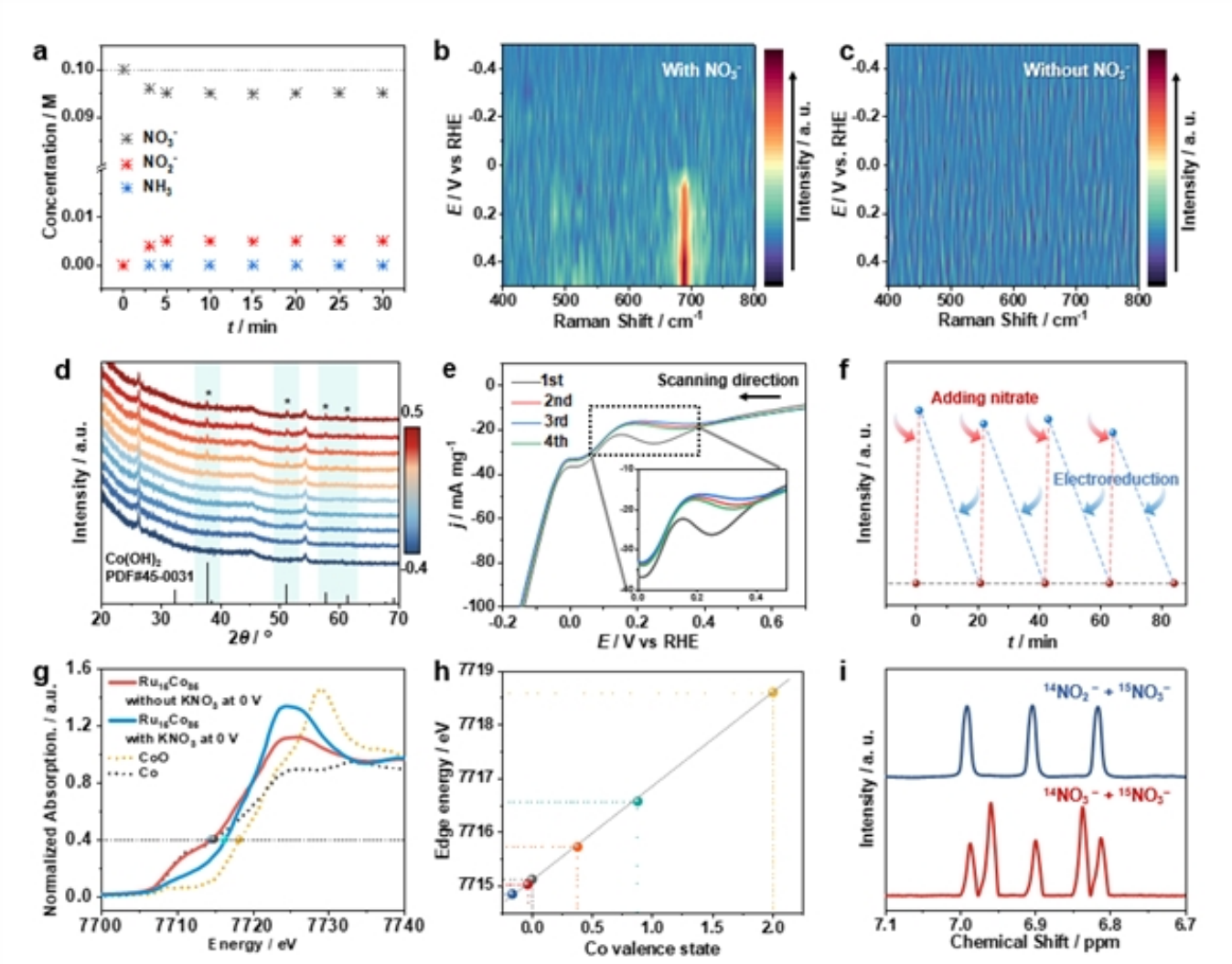


图4：三步接力机制的论证。

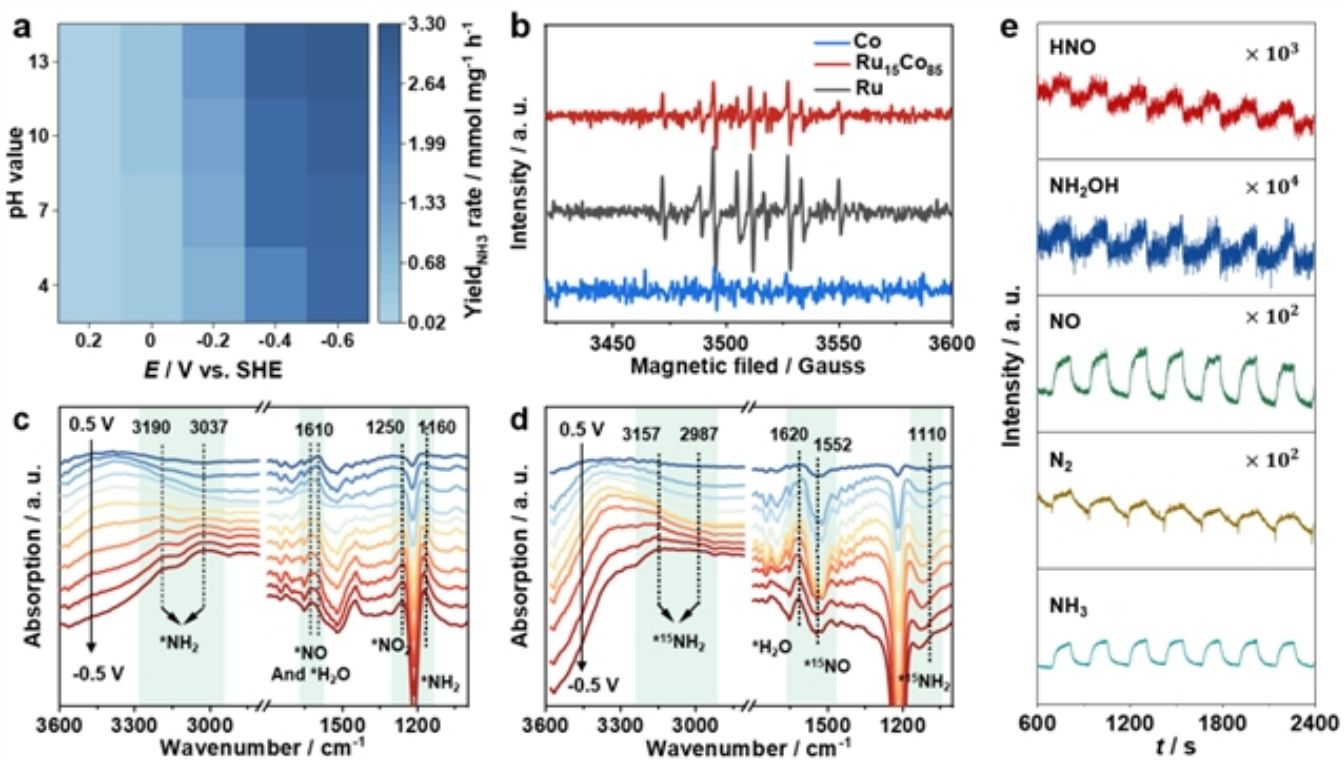


图5：亚硝酸根加氢途径的探究。

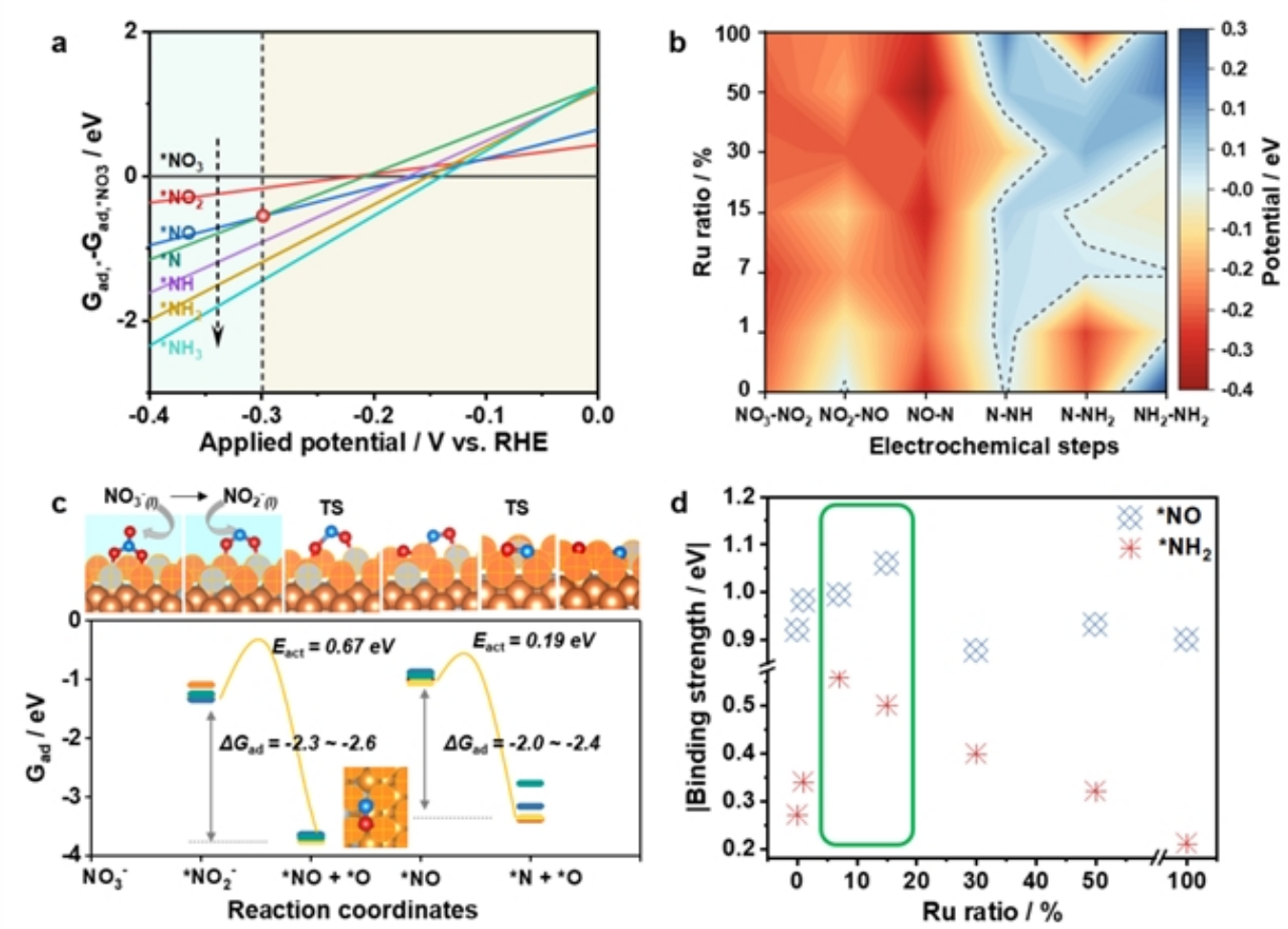


图6：理论计算。

综上所述，该研究成果为高效催化剂的设计和催化机制的深入理解提供了新思路。(来源：科学网)

相关论文信息：https://doi.org/10.1038/s41929-023-00951-2

作者：张兵等 来源：《自然—催化》

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