

在温和条件下热催化高效合成氨

作者：writer 来源：科学网

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/29206.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！

在温和条件下热催化高效合成氨。近日，福州大学江莉龙研究员团队、厦门大学谢素原院士团队和上海科技大学杨波教授团队合作，率先提出利用富勒烯C60团簇为分子型助剂，将C60分别锚定在具有强N₂活化能力的Ru基和Mo基催化剂上，设计制得TMs-C60共促催化剂，有效避免了氢中毒现象，为研制以廉价易得的氧化物为载体，发展高效温和条件下合成氨催化剂奠定了基础。

2024年9月4日，相关研究结果Fullerene on non-iron cluster-matrix co-catalysts promotes collaborative H₂ and N₂ activation for ammonia synthesis发表在Nature Chemistry期刊上。论文通讯作者是福州大学王秀云研究员、江莉龙研究员及厦门大学谢素原院士，福州大学张洋瑜与彭煊北博士、厦门大学田寒蕊博士和上海科技大学杨波教授为共同第一作者。

合成氨是世界上最重要的化学反应之一，其发展历程是化学化工交叉融合，从基础到应用最为经典的范例，产生了化学家Fritz Haber、化学工程学家Carl Bosch和化学家Gerhard Ertl三位诺贝尔奖获得者。然而，因氮气的N≡N键键能高难活化，以及N≡N键的解离能和N-Hx的吸附能之间存在限制关系，导致合成氨发展一百多年来，仍然需要高温高压的反应条件，因此，实现温和条件下高效合成氨是众多科学家的奋斗目标。

钌（Ru）基合成氨催化剂在没有氢气的条件下，其对氮气的活化能力是传统铁基氨合成催化剂的3个数量级，被誉为新一代合成氨催化剂。然而，合成氨的反应物气体同时存在氮气和氢气，钌基催化剂中的钌原子以及载体对氢具有很强的吸附作用，反应中氢极易强吸附在钌催化剂表面，氮气活化受氢强抑制，导致钌催化剂活化氮气的能力大幅度下降，被称为钌催化剂的氢中毒现象，如何抑制氢中毒以及解耦N≡N键的解离能和N-Hx的吸附能之间的限制性关系就成为发展温和条件下高效合成氨催化剂的关键。

针对上述难题，福州大学江莉龙研究员团队、厦门大学谢素原院士团队和上海科技大学杨波教授团队合作，率先提出利用富勒烯C60团簇为分子型助剂，将C60分别锚定在具有强N₂活化能力的Ru基和Mo基催化剂上，设计制得TMs-C60共促催化剂。发现在Mo基各种载体（Mo₂C、Mo₂N、Mo₂MXene等）和Ru基各种载体（氧化载体：Al₂O₃、MgO、CeO₂、La₂O₃、Y₂O₃、Sm₂O₃；氢化物、氮化物、活性炭）上均呈现出显著的氨合成提升作用，氨合成速率提高1.6-4.5倍（图1ab）。其中，C60促进的Ru/CeO₂催化剂在400 °C，0.1、0.2和1MPa条件下，合成氨速率接近理论平衡浓度。该文研究发现，C60团簇可以作为H₂的吸附、储存、活化和溢流位点，能够有效抑制并避免强氢吸附导致的氢中毒效应，使得在Ru基各种氧化物载体、氢化物、氮化物和活性炭催化剂上（图1c），均能够有效避免了氢中毒现象，为研制以廉价易得的氧化物为载体，发展高效温和条件下合成氨催化剂奠定了基础。在此基础上，进一步开展了这两种典型C60促进Mo基和Ru

基催化剂的长周期稳定性，在400 °C和1 MPa下连续运行1006 h (图1d)，氨合成速率并未出现明显的降低，催化剂具有很好的稳定性能。

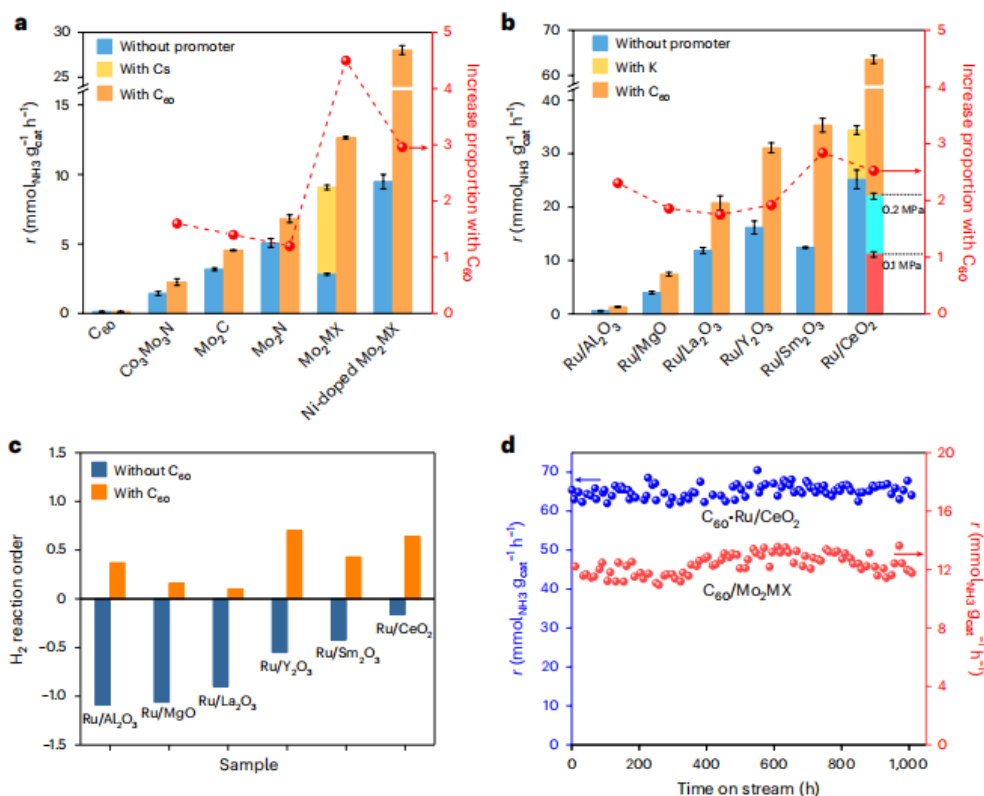


Fig. 1 | Catalytic performance. **a, b**, Synthesis rates (r) when using C₆₀ and Mo-based (**a**) and Ru-based (**b**) catalysts with or without C₆₀ or alkali metal promotion (all provided data were evaluated at 400 °C and 1 MPa, with the exception of the C₆₀-promoting Ru/CeO₂ that was additionally tested at 0.1 and 0.2 MPa). The conditions included a H₂:N₂ ratio of 1:1. The error bars represent the standard deviation of the mean based on $n = 3$ independent catalytic tests performed under the stated conditions. The increase multiple

of the NH₃ synthesis rate over Mo- and Ru-based catalysts with C₆₀ promotion is also provided on the right vertical axis. The dashed red line is used to express the results more intuitively and clearly. **c**, The H₂ reaction order of Ru-based catalysts with or without C₆₀ promotion at 400 °C and 1 MPa. **d**, The catalytic stability over representative cluster-matrix catalysts at 400 °C and 1 MPa for 1,006 h.

该文进一步探究了该系列催化剂的反应机制，利用球差电镜（图2a-e）、固体核磁（图2f）等表征手段确定了C60团簇在Mo和Ru基催化剂表界面的分布情况。发现C60还具有电子缓冲特性，即可逆的电子储存和释放行为，可以平衡Mo和Ru电荷密度（图2g-h），不仅可以有效地协同Mo和Ru金属上N₂的活化，而且有利于促进产物NH₃的脱附，这一点也体现在N₂和NH₃的反应级数上。利用HPLC-APCI-MS、高压原位红外等谱学技术，结合DFT理论计算，进一步确认*NH₂加氢生成NH₃是反应的决速步骤，而非传统的N≡N键解离吸附是反应的决速步骤。

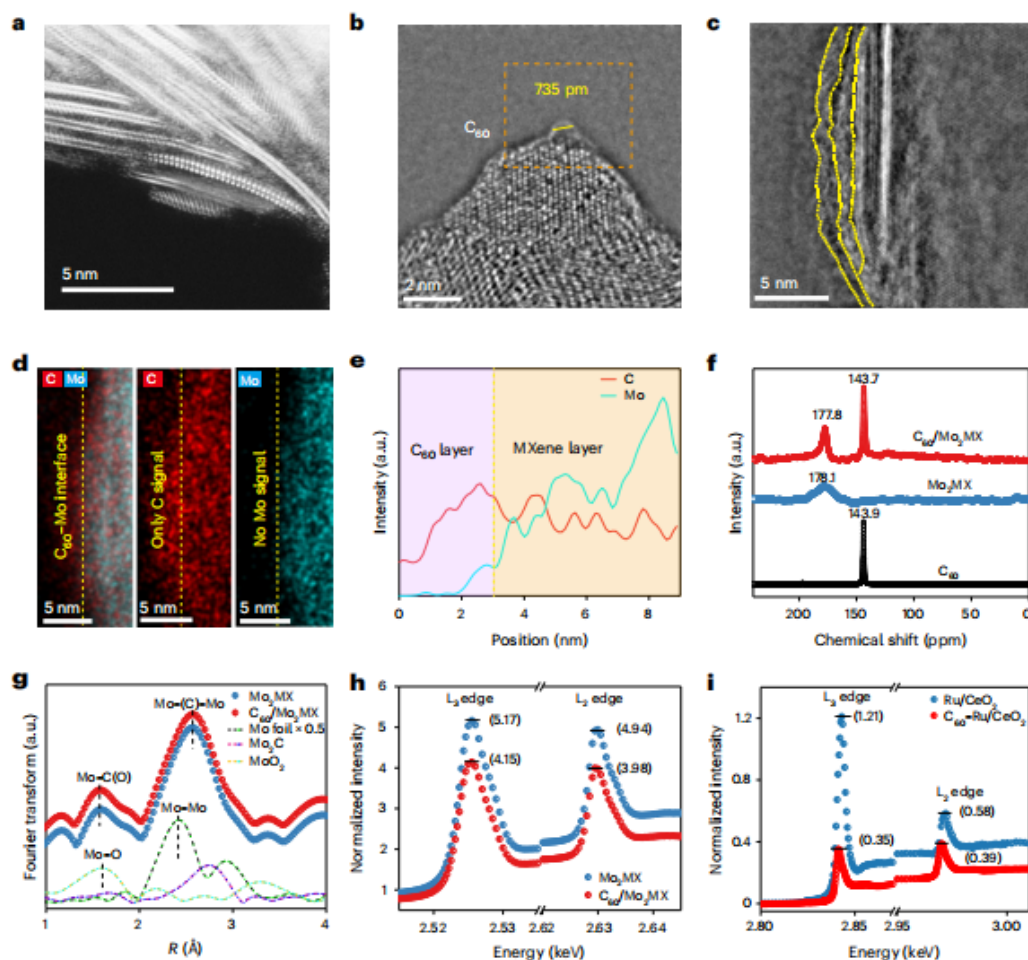


Fig. 2 | Structural properties. a, Atomic HAADF image of pristine Mo_2MX showing a layered characteristic. b, An AC-iDPC image of a C_{60} -promoting Ru/CeO_2 . c, d, An AC-iDPC image (c) and EDS maps (d) of $\text{C}_{60}/\text{Mo}_2\text{MX}$, where the capping layers are outlined by yellow dotted lines. e, The line scan profiles

extracted from the corresponding area of the $\text{C}_{60}/\text{Mo}_2\text{MX}$ interface. f, ^{13}C SSNMR profiles. g, Mo K edge EXAFS spectra over the Mo-based catalysts and references. R denotes radial distance. h, i, Mo (h) and Ru (i) L edge NEXAFS spectra normalized over the C_{60} -TM co-catalysts.

基于上述重要研究结果，福州大学和厦门大学团队等继续深化合作，开展以廉价的炭灰（主要组成为 C_{60} ）替代碳团簇 C_{60} ，研究炭灰促进的Ru基催化剂放大制备技术，以期将批量化制备的催化剂在可再生能源电解水制氢-温和条件合成氨反应中实现应用示范。

该研究在国家自然科学基金创新群体、基金委团簇重大研究计划集成项目、国家科技部重点研发计划项目和国家自然科学基金优秀青年基金等资助下完成。（来源：科学网）

相关论文信息：<https://doi.org/10.1038/s41557-024-01626-6>

作者：王秀云等 来源：《自然-化学》

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

本文版权归作者所有，请勿用于商业用途，[爱科学iikx.com](http://iikx.com)转发