

# 基于表面氧空位的光催化固氮材料

毛成梁, 张礼知

(华中师范大学化学学院 环境与应用化学研究所 农药与化学生物学教育部重点实验室, 湖北 武汉 430079)

**摘要:** 合成氨是基本的化工过程, 对地球能源、环境和生命过程至关重要。Harbor-Bosch 过程利用 Fe 催化剂开创性地实现了氮气还原固定为氨。由于氮气  $N \equiv N$  三键化学性质稳定, 该反应需要在高温高压条件才能实现有效氮气固定。近年来, 太阳能驱动的光催化固氮以其绿色温和的反应条件受到了广泛关注。最近, 作者团队以卤氧铈和钌(Ru)/氢化氧化钛为模型催化剂, 提出氧空位电子可有效活化氮气, 即氧空位对氮气的直接电子传递或者氧空位电子经由 Ru 纳米晶传递给吸附态分子氮能有效活化氮气  $N \equiv N$  三键, 结合高效太阳光全光谱吸收材料, 将光催化合成氨效率提高至接近传统热催化效率, 为高效太阳光驱动固氮提供了新途径。从氧空位活性位点的构建出发, 总结概括了含缺陷(尤其是氧空位)材料在光催化固氮的前沿进展, 归纳了氧空位、氧空位和传统过渡金属中心耦合对氮气活化的机理。最后, 基于对以上机理的理解, 总结展望了光催化固氮面临的机遇与挑战, 提出了可行的新型高效光催化固氮材料设计思路。

**关键词:** 光催化; 固氮; 氧空位; 卤氧铈; 氢化氧化钛

**中图分类号:** O643.36 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2019)02-0083-08

## Surface Oxygen Vacancy Based Photocatalysts for Nitrogen Fixation

Mao Chengliang, Zhang Lizhi

(Key Laboratory of Pesticide & Chemical Biology of Ministry of Education, Institute of Environmental & Applied Chemistry, College of Chemistry, Central China Normal University, Wuhan 430079, China)

**Abstract:** Ammonia synthesis is a process of vital importance to energy, environment and lives on earth. The industrial paradigm of Harbor-Bosch process utilizes Fe as catalyst realizing large-scale nitrogen fixation. Because of the robust  $N \equiv N$  triple bond of the molecular nitrogen, this reaction ( $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$ ) occurs at high pressure and temperature. In recent years, the facile and “green” alternate of photocatalytic nitrogen fixation has been paid much attention. Recently, we reported that the excess electrons in oxygen vacancies (OV) could activate molecular nitrogen effectively via ① the direct electron transfer from surface oxygen vacancy to OV adsorbed  $N_2$  on catalysts such as BiOCl and BiOBr, and ② the indirect electron donation from OV to Ru and then to  $N_2$  bonded on Ru within the K/Ru/TiO<sub>2-x</sub>H<sub>x</sub> catalyst. By embedding the OV into materials of broad-spectrum light absorbance, we obtained a light-driven reactivity comparable to that of thermal Harbor-Bosch process using the K/Ru/TiO<sub>2-x</sub>H<sub>x</sub> catalyst, which provides a new avenue for efficient solar ammonia synthesis. In this paper, we reviewed the recent advances in defects (especially the OV) promoted photocatalytic nitrogen fixation, including the nitrogen fixation mechanism of OV within various metal oxides and the coupling effect of OV to traditional active centers such as transition metals, aiming to reach a fundamental understanding of OV based nitrogen fixation. At last, we summarize the opportunities and challenges in the photocatalytic nitrogen fixation and propose possible pathways for the design of highly efficient photocatalysts.

**Key words:** photocatalysis; nitrogen fixation; oxygen vacancy; bismuth oxyhalogenide; hydrogenated titania

收稿日期: 2018-05-26 修回日期: 2018-06-15

基金项目: 国家杰出青年科学基金项目(21425728); 科技部“973”计划项目(2013CB632402); 国家自然科学基金资助项目(51472100); 中央高校基本科研业务费资助(优博培育项目)(2018YBZZ024)

第一作者: 毛成梁, 男, 1991 年生, 博士研究生

通讯作者: 张礼知, 男, 1973 年生, 教授, 博士生导师,

Email: zhanglz@mail.ccnu.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2019.02.01

## 1 前言

氮是生命体不可或缺的元素, 虽然地球大气中含有大量分子氮——氮气( $N_2$ , 78%), 但是由于  $N-N$  键能高(940 kJ/mol)、质子亲和力和离子化能高, 分子氮难以解离而不能直接被生命体利用。因而, 工业 Harbor-Bosch 过程需要在高温高压(15~25 MPa, 300~550 °C)、

Fe 或钌 (Ru) 催化剂存在下才能克服  $N_2$  解离活化高能垒, 实现原子态 N 和 H 组装, 高效合成氨 ( $NH_3$ )<sup>[1-6]</sup>。但是该过程每年消耗 1%~2% 地球总能量, 排放约 2.3 t  $CO_2$ , 对全球气候变化和能源影响巨大。因而, 探索合成氨新途径意义重大。

自然界生物固氮也是一种可大量固氮的方式, 虽然该过程与工业合成氨同样是高耗能过程 (固定 1 mol  $N_2$  约消耗 500 kJ 能量<sup>[7]</sup>), 但依靠固氮酶 FeMo 辅因子吸附分子氮并传递电子使 N—N 键伸长而被质子化, 在逐步还原质子化中伴随 N—N 键键级降低和 N—N 键断裂, 最终实现温和条件生物固氮<sup>[8]</sup>。生物固氮让我们认识到催化剂具有  $N_2$  吸附位点, 并存在电子供体还原分子氮, 就可能实现温和条件固氮。

基于生物固氮过程的认识, 早期研究模仿固氮酶作用机制设计了一系列固氮新途径。其中, 具有光合作用特性的异相光催化固氮被认为是极具潜力的“绿色”新途径。这是因为光催化策略使用廉价易得的半导体材料为催化剂, 以  $N_2$  和水为底物, 在可持续能源太阳光的驱动下即可生成氨和氧气, 该过程不需要昂贵的还原剂、有机溶剂和额外的化石能源和电能供给<sup>[9]</sup>。然而, 光催化固氮受限于其较低的固氮效率, 这是因为半导体对光能吸收利用有限、并且被吸收的光子也很难有效转化为能参与反应的光生载流子——大部分载流子在催化剂体相复合而不能参与表面固氮反应<sup>[10-12]</sup>。此外, 与常见的光催化产氢和  $CO_2$  还原反应相比, 光催化固氮更具挑战, 这是因为  $N_2$  还原质子化的中间产物能量极高。例如, 理论上  $N_2$  还原、还原质子化都需要极负的电位, 远超出常见半导体 (如  $TiO_2$ 、 $ZnO$ 、 $CdS$ ) 导带所能达到的还原电位<sup>[13]</sup>。如何提升材料光能利用效率, 预活化分子氮降低其还原质子化能垒、提高效率是光催化固氮亟待解决的问题。

针对以上问题, 作者团队提出在  $BiOBr$  光催化剂表面构造活性位点氧空位, 提升光催化固氮活性, 并阐明了氧空位介导的分子氮活化机制<sup>[14]</sup>。接下来, 作者耦合半导体基光催化材料和热合成氨活性中心 Ru, 构建氧空位促进的 Ru 基合成氨光热催化剂, 极大地提高光催化固氮效率, 在常压下达达到与传统热合成氨相当的效率, 使光催化固氮成为一种有潜力的高效合成氨新途径<sup>[15]</sup>。本文系统总结了近年来围绕光催化固氮材料表面缺陷活性位点构建的研究成果, 揭示了表面活性位点尤其是缺陷位诱导的分子氮活化原理, 以及在表面缺陷位基础上构建协同活性中心, 如过渡金属纳米晶和单原子, 促进分子氮活化, 提高光催化固氮效率。借此加深理解氧空位活性位点和分子氮活化之间的关联, 为设计新型高性能

光催化固氮催化剂提供理论支持。

## 2 光催化固氮

光催化固氮最早报道于 1977 年, Schrauzer 等<sup>[9]</sup>利用 0.2 g 金红石  $TiO_2$  为催化剂,  $N_2$  气氛下太阳光照射 2 h 水溶液中仅生成 0.5  $\mu\text{mol}$   $NH_3$  和 0.09  $\mu\text{mol}$   $N_2H_4$ 。这是因为半导体  $TiO_2$  仅被能量大于其带隙的光子激发, 而金红石  $TiO_2$  带隙为 3.03 eV, 仅能利用太阳能中不足 5% 的紫外光, 因而效率低。通过 2% (质量分数)  $Fe_2O_3$  掺杂可将  $TiO_2$  固氮活性提高两倍以上, 其中  $Fe_2O_3$  掺杂  $TiO_2$  不仅改良性催化剂能带结构, 优化光能吸收利用, 其本身也具有光催化固氮活性, 可辅助提升反应效率。采用金属掺杂思路, Schrauzer 等发现 Fe, Mo, Co, Ni 掺杂促进  $TiO_2$  固氮活性, 其促进效果依次递减, 而 Pd, Pt, Au, V, Cr, Pb, Cu 掺杂表现出抑制效果<sup>[9]</sup>。这些结果表明: ① 除  $TiO_2$  和  $Fe_2O_3$  以外, 其他金属元素化合物也能实现光催化固氮; ② 增强光催化剂光吸收利用可提高固氮效率。

因而后续大量研究集中于探索光催化固氮新材料, 全面总结见于 Li 和 Kong 等的综述文章<sup>[16]</sup>, 这些材料主要包括 Ti, Fe, Zn, Ga, Ta, Bi, C, Au, Os, Ru, Cr, Si, W, Mo, Cu, V 等元素的单质、氧化物、卤氧化物、硫化物、氢氧化物、氮化物和碳化物。此外, 调控材料光吸收和光生载流子生成分离效率也是增强固氮性能的基本策略, 包括能带调控、多组分半导体复合、等离子共振金属负载等, 相关综述见于 Qiao 等的综述文章<sup>[17]</sup>。

随着大量材料被发现具有光催化固氮活性, 从反应热力学角度选择性设计催化材料成为固氮发展方向, 主要包括选择合适的金属活性中心降低反应活化能, 并耦合半导体能带结构实现光生电子由光催化剂到表面含 N 物种的有效传递。以上催化剂设计主要依赖于光催化剂中金属元素的本征特性, 例如过渡金属 (TM) d 轨道对  $N_2$  的吸附活化能力, 这些工作继承了 Harbor-Bosch 合成氨的研究经验, 通过替换金属元素实现反应活性的调控, 相关固氮催化剂热力学从头设计综述见于 Hatzell 和 Medford 的文章<sup>[18]</sup>。此外, 从热力学上直接越过固氮反应中的高能垒步骤如  $N_2$  单电子还原也是可行的固氮策略。Hamers 等<sup>[13]</sup>报道了 H 封端的宝石在深紫外照射下产生具有极强还原性的水合电子, 可直接还原  $N_2$  而固氮。但是这一策略要求催化剂导带位置高于绝对真空能级 (负电子亲和性), 一般半导体材料难以达到。

区别于以往光催化固氮综述论文, 本文主要针对作者团队 2015 年首次报道并获得广泛关注的表面氧空位诱导光催化固氮性能增强策略 (图 1), 着重归纳不同材料

中缺陷(空位)尤其是氧空位在光催化固氮中的一般作用机制。

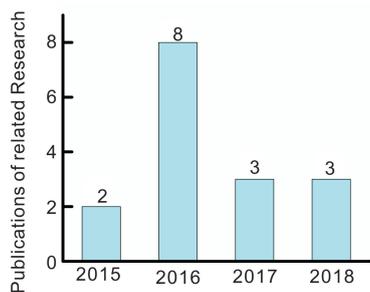


图 1 2015 年以来每年发表的基于缺陷增强光催化固氮的研究论文数量

Fig. 1 The number of publications per year on vacancy-based photocatalytic nitrogen fixation enhancement since 2015

### 3 缺陷位促进的光催化固氮

随着纳米技术的发展, 纳米结构调控被发现能最大程度改变某一材料的催化性能, 而其中最具吸引力的结构调控就是构建表面缺陷位, 因为表面缺陷位通常作为小分子吸附活化位点而成为催化活性中心。作者团队首次提出  $\text{BiOBr}$  表面氧空位作为固氮活性位点, 吸附活化分子氮而降低  $\text{N}_2$  还原质子化能垒, 并在光照下光生电子转移到表面氧空位而实现高效固氮。之后, 氧空位或其他缺陷位对固氮活性增强机理在不同材料体系(包括  $\text{Mo}$ 、 $\text{Bi}$ 、 $\text{Ti}$ 、 $\text{W}$ 、 $\text{C}_3\text{N}_4$  等)得到验证, 因而构建氧空位(缺陷位)可能成为一种固氮活性增强通用策略。

#### 3.1 氧空位的原子结构和电子结构

氧化物中晶格氧脱出位点被称作氧空位( $\text{O}_{\text{lattice}} \rightarrow \text{OV} + 1/2 \text{O}_2$ ), 它是一种最常见的表面阴离子缺陷, 一般可通过惰性气氛或还原气氛中加热、紫外光辐射等方式制备。表面氧空位不仅在几何结构上构建原子级缺陷, 而且暴露大量配位不饱和金属原子而具有特殊电子结构。以  $\text{BiOCl}$  为例, 由于马德隆势(Madelung potential<sup>[19]</sup>)的存在, 氧空位的剩余电子局域在氧空位周围而不是均匀分布在整个晶体内部, 通常选择性局域在氧空位临近  $\text{Bi}$  原子而形成氧空位-低价态  $\text{Bi}$  共存形式。在能带结构上通常表现为导带下方出现由  $\text{Bi}$  的  $p$  轨道和  $\text{O}$  的  $p$  轨道组成的杂质能级, 因而表面氧空位拓宽  $\text{BiOCl}$  的光响应范围, 同时抑制光生电子和空穴的复合。

氧空位结构高度依赖于其周围原子几何构型, 因而氧空位结构调控可通过特定手段如暴露晶面和调控氧空位浓度实现。 $\text{BiOCl}\{001\}$  面和  $\{010\}$  面具有不同构型的暴露原子, 因而对应晶面的氧空位具有不同原子构型,  $\{001\}$  面氧空位近邻 2 个  $\text{Bi}$  原子和 4 个  $\text{O}$  原子, 而  $\{010\}$

面氧空位近邻 3 个  $\text{Bi}$  原子和 2 个  $\text{Cl}$  原子(图 2a 和 2b)<sup>[20]</sup>。而在同一晶面  $\{001\}$  面上,  $\text{BiOCl}$  氧空位浓度和氧空位周围原子结构具有浓度-结构依赖关系, 增加氧空位浓度, 则使氧空位临近  $\text{Bi-Bi}$  间距缩短, 并使氧空位局域电子在氧空位临近的 2 个  $\text{Bi}$  原子上更离域(图 2c)<sup>[21]</sup>。

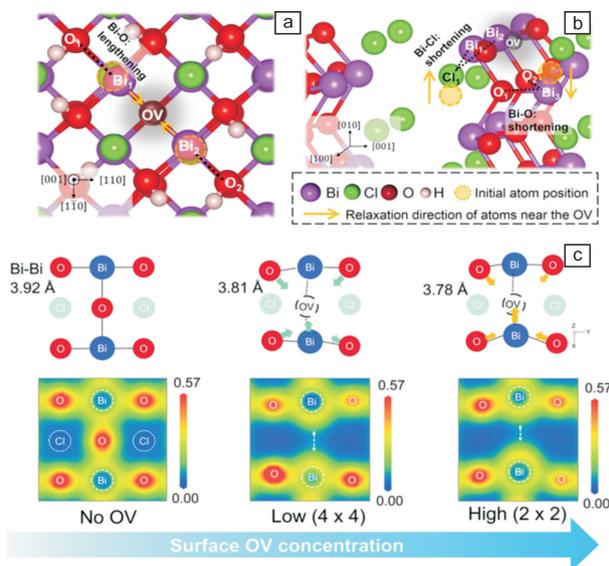


图 2  $\{001\}$  晶面(a)和  $\{010\}$  晶面(b)  $\text{BiOCl}$  氧空位的原子构型<sup>[20]</sup>;  $\{001\}$  晶面  $\text{BiOCl}$  氧空位浓度和原子、电子结构对应关系(c)<sup>[21]</sup>

Fig. 2 Atomic configuration of oxygen vacancy (OV) on the  $\{001\}$  (a) and  $\{010\}$  (b) facet of  $\text{BiOCl}$ <sup>[20]</sup>; OV atomic and electronic structure dependent on OV concentration of  $\text{BiOCl}\{001\}$  (c)<sup>[21]</sup>

#### 3.2 氧空位对分子氮的吸附活化

由于  $\text{N}_2$  的  $\text{N-N}$  键键能高, 分子氮活化通常是反应速控步, 如何促进分子氮活化是提高固氮效率的关键<sup>[1, 22]</sup>。活性中心如  $\text{Fe}$ 、 $\text{Ru}$ 、 $\text{Mo}$  带负电则更容易实现  $\text{N}_2$  吸附活化, 这是因为它们的  $d$  轨道与  $\text{N}_2$  的  $p$  轨道形成  $\sigma$  键和  $\pi$  键, 其中由过渡金属(TM) $d$  轨道向  $\text{N}_2$  的  $p$  轨道的  $\pi$  键电子反馈作用(backdonating effect)能削弱  $\text{N} \equiv \text{N}$  三键同时增强  $\text{TM-N}$  键的强度<sup>[23]</sup>。因而, 使催化中心富电子, 如在 Harbor-Bosch 反应中加入电子促进剂如碱金属、碱土金属和稀土元素<sup>[24]</sup>, 或者在固氮酶中  $\text{Fe}$  蛋白向  $\text{FeMo}$  蛋白辅因子传递电子<sup>[8]</sup>, 则驱动活性中心向  $\text{N}_2$  传递电子而促进分子氮活化。

半导体光催化中光生电子由催化剂价带跃迁到导带。以  $\text{TiO}_2$  为例, 光生电子由  $\text{O}$  的  $2p$  轨道跃迁到  $\text{Ti}$  的  $3d$  轨道中。以金属原子  $d$  轨道吸附分子氮, 则光催化剂在光生电子作用下还原  $\text{N}_2$  而固氮。但是具有良好  $\text{N}_2$  吸附能力的  $\text{Ti}$ 、 $\text{Fe}$  元素, 由于对应半导体( $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )对  $\text{N}_2$  的活化不足, 它们的光催化固氮活性仍然十分有限。针对

这一问题,作者团队模拟固氮酶 FeMo 蛋白辅因子催化功能,提出以富电子氧空位为活性中心,促进  $N_2$  在半导体光催化剂表面的吸附活化。氧空位是几何结构的缺陷位(图 3a 和 3b),并包含局域电子的低价态金属原子。以 BiOBr 为模型催化剂,通过密度泛函理论(density functional theory, DFT)计算发现 BiOBr 氧空位局域电子,几何优化结果表明当分子氮靠近  $\{001\}$  面氧空位时,1 个 N 原子占据氧空位以“end-on”形式吸附,通过化学键与周围 2 个 Bi 原子配位而稳定存在。由于低价态 Bi 原子对  $N_2$  反键轨道的电子注入,使分子氮中 N—N 键伸长为 1.133 Å,键长介于  $N \equiv N$  双键(1.201 Å)和三键(1.078 Å)之间,表明氧空位是良好的分子氮活化位点(图 3c 和 3d)<sup>[14]</sup>。由于氧空位能级处在导带下方,在光照下光生电子优先传递到氧空位,进而传递给氧空位所吸附的分子氮而还原  $N_2$ 。

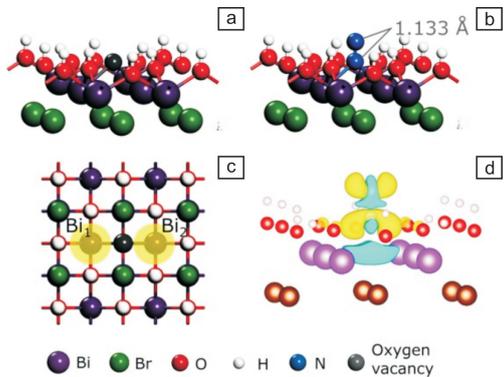


图 3 BiOBr  $\{001\}$  面氧空位结构: (a) 侧视图, (b) 俯视图;  $N_2$  在 BiOBr  $\{001\}$  面氧空位的吸附构型(c)和对应差分电荷密度图(d)<sup>[14]</sup>

Fig. 3 Side-view (a) and top-view (b) of OV structure on the  $\{001\}$  facet of BiOBr;  $N_2$  adsorption mode on the OV: (c) atomic structure and (d) corresponding charge difference<sup>[14]</sup>

氧空位因其周围原子结构不同而具有不同的几何结构和电子结构,进而影响其反应活性。作者团队通过调控暴露晶面和氧空位浓度实现了 BiOCl 氧空位结构调控,并以含氧空位  $\{001\}$  和  $\{010\}$  晶面暴露 BiOCl 为模型催化剂,研究氧空位结构对分子氮活化的影响(图 4a)<sup>[25]</sup>。DFT 理论计算结果表明,  $\{001\}$  晶面氧空位倾向于以“end-on”形式吸附  $N_2$ , 仅有 1 个 N 原子和 2 个 Bi 原子成键,而  $\{010\}$  晶面氧空位以“side-on”形式吸附  $N_2$ , 2 个 N 原子分别与邻近的 3 个 Bi 原子成键。由于 2 个 N 原子同时吸附活化,  $\{010\}$  晶面氧空位“side-on” $N_2$  吸附形式更大程度活化分子氮,将 N—N 键键长活化伸长到 1.198 Å,而  $\{001\}$  晶面氧空位仅能活化分子氮到 1.137 Å(图 4b 和 4c)。能量计算也表明  $\{010\}$  晶面氧空位更易吸附  $N_2$ ,

其对  $N_2$  吸附能比  $\{001\}$  晶面氧空位高出 9.67 kcal/mol(图 4d)。这一结果与  $N_2$  程序升温脱附( $N_2$ -TPD)实验结果吻合, BiOCl  $\{010\}$  晶面氧空位对  $N_2$  吸附更强,因而其  $N_2$  脱附温度相对于  $\{001\}$  晶面氧空位高 32 °C(图 4e)。

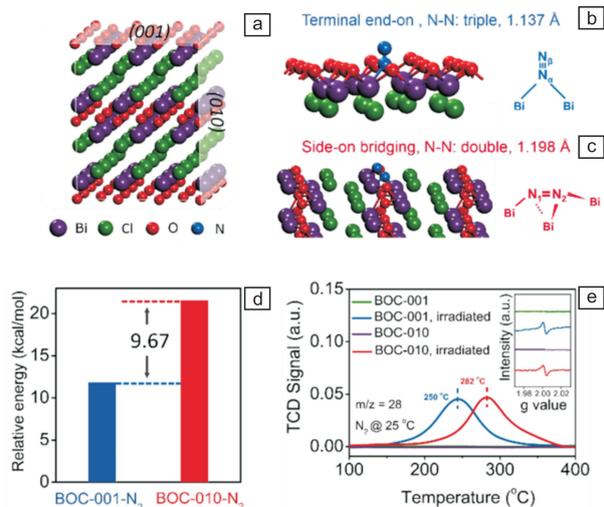


图 4 BiOCl 原子结构模型(a),  $N_2$  在 BiOCl  $\{001\}$  晶面氧空位“end-on”吸附构型(b),  $N_2$  在 BiOCl  $\{010\}$  晶面氧空位“side-on”吸附构型(c), BiOCl  $\{001\}$  和  $\{010\}$  晶面氧空位对  $N_2$  吸附能(d),  $\{001\}$  和  $\{010\}$  晶面暴露 BiOCl 样品的  $N_2$  程序升温脱附( $N_2$ -TPD)结果(内置图片为几种样品氧空位表征的电子顺磁共振(EPR)谱)<sup>[25]</sup>

Fig. 4 Atomic structure of BiOCl (a), and  $N_2$  adsorption mode on the  $\{001\}$  OV (b) and  $\{010\}$  OV (c); Calculated energy difference of  $N_2$  adsorption (d);  $N_2$ -TPD spectra of  $\{001\}$  and  $\{010\}$  exposed BiOCl (inset is the corresponding EPR spectra)<sup>[25]</sup>

大量光催化固氮工作表明,其他氧化物氧空位也能显著提升催化活性。Dong 等<sup>[26]</sup>报道  $Bi_2MoO_6$  氧空位周围配位不饱和的 Mo 原子具有吸附活化  $N_2$  能力,通过缺陷调控如还原暴露更多活性 Mo 原子可进一步增强  $Bi_2MoO_6$  固氮活性。Ye 和 Chen 等<sup>[27]</sup>报道非化学计量比溴氧铋  $Bi_5O_7Br$  超细纳米管(直径仅为 5 nm)由于较宽的光谱吸收能力和大量氧空位暴露而成为优异的固氮材料。Zhang 等<sup>[28]</sup>报道含氧空位的层状双氢氧化物  $M^{II}M^{III}$ -LDH (其中  $M^{II} = Mg, Zn, Ni, Cu$ ;  $M^{III} = Al, Cr$ ), 由于所制备材料厚度仅为几个纳米而暴露大量氧空位,多种不同金属元素组成的 LDH 材料均可实现氧空位局域电子吸附活化  $N_2$ , 并且氧空位存在所诱导的晶格压缩应力能进一步促进  $N_2$  活化而有效固氮,其中 CuCr-LDH 活性最高。Shiraishi 等<sup>[29]</sup>报道  $TiO_2$  氧空位可活化分子氮,并且氧空位临近 Ti 原子可提供两个钛羟基 H 供被活化的氮分子质子化而生成 Ti-NH-NH-Ti, 在光照下,水分子氧化而向

Ti-NH-NH-Ti 物种持续提供质子直至生成两个 Ti-NH<sub>3</sub>, 从而实现 N<sub>2</sub> 到 NH<sub>3</sub> 的光化学转换。

### 3.4 其他缺陷位介导的光催化固氮

近年来的研究表明, 在非氧化物半导体如过渡金属氮化物和硫化物中, 催化剂固氮活性也表现出缺陷依赖特性。Wang 和 Dong 等<sup>[30]</sup>报道 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 由于空位缺失原子和待活化分子具有同种元素, 因而 N 空位可选择性吸附分子氮并传递空位剩余电子到分子氮, 进而在光激发下活化和还原 N<sub>2</sub> 生成 NH<sub>3</sub>。Wu 等<sup>[31]</sup>制备的多孔海绵状 C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 由于具备大比表面积、暴露充足 N 空位而具有较高光催化固氮活性。Liu 等<sup>[32]</sup>也报道微波合成含 N 空位 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 也具有光催化固氮效果。Hu 等<sup>[33, 34]</sup>报道了三元金属硫化物 Zn<sub>0.1</sub>Sn<sub>0.1</sub>Cd<sub>0.8</sub>S 和 Mo<sub>0.1</sub>Ni<sub>0.1</sub>Cd<sub>0.8</sub>S 中 S 空位是 N<sub>2</sub> 吸附活化中心, 同时促进光生载流子分离, 并且通过调控 3 种金属配比而调控催化剂中 S 空位含量, 发现催化剂固氮性能和 S 空位含量正相关。这些结果表明如 S, N 等缺陷同样促进硫化物和氮化物材料光催化固氮性能。

虽然 S, N, O 缺陷缺失元素不同而导致缺陷化学差

异, 但三者同属阴离子缺陷, 在固氮机制中表现出相似性: S, N 空位与 O 空位都具有剩余电子和原子级缺陷位, 这样一种富电子的缺陷结构为分子氮吸附活化提供位点; 并且在能带结构上, 阴离子缺陷都在半导体导带下方构建缺陷能级, 当含这些阴离子缺陷的半导体受激发时, 光生电子优先传递到缺陷能级而促进吸附态分子氮还原质子化。

## 4 增强氧空位光催化固氮效率策略

基于半导体缺陷位的光催化固氮活性研究成果如表 1 所示, 氧空位作为一种新型光催化固氮活性位点显著提高材料固氮活性, 但一般材料氧空位浓度受限于其易猝灭和过高浓度氧空位引起晶体结构坍塌的特性, 目前氧空位固氮材料活性仍然远低于 Harbor-Bosch 法合成氨效率而不具有工业价值。其次由于光催化固氮材料对太阳能利用有限, 光催化固氮全光谱理论量子效率(QE)或者光到氨(solar-to-ammonia, STA)的转换效率仍然非常低, 通常低于 0.1%<sup>[18]</sup>。因而基于氧空位的光催化固氮效率仍有待提高。

表 1 基于半导体缺陷位的光催化固氮活性

Table 1 Summary of vacancy-based photocatalytic N<sub>2</sub> fixation

Photocatalysts	Light source	NH <sub>3</sub> Production(μmol · g <sup>-1</sup> · h <sup>-1</sup> )	QE/STA
BiOBr <sup>[14]</sup>	Vis(λ>420 nm)	104.2	0.23% (420 nm)
BiOCl <sup>[25]</sup>	UV-vis	92.4	—
Bi <sub>2</sub> MoO <sub>6</sub> <sup>[26]</sup>	UV-vis	1300	0.73% (500 nm) 0.25% (600 nm)
Bi <sub>5</sub> O <sub>7</sub> Br <sup>[27]</sup>	λ>400 nm	1380	2.3% (420 nm)
CuCr-LDH <sup>[28]</sup>	UV-vis	184.8	0.44% (380 nm) 0.10% (500 nm)
Rutile TiO <sub>2</sub> <sup>[29]</sup>	λ>280 nm	1.75	0.02% (solar to ammonia)
g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> <sup>[30]</sup>	Vis	160	—
g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> <sup>[31]</sup>	Vis	54	—
g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> <sup>[32]</sup>	Vis	86	—
Zn <sub>0.1</sub> Sn <sub>0.1</sub> Cd <sub>0.8</sub> S <sup>[33]</sup>	400~800 nm	263	—
Mo <sub>0.1</sub> Ni <sub>0.1</sub> Cd <sub>0.8</sub> S <sup>[34]</sup>	400~800 nm	178	—

### 4.1 异原子掺杂与半导体复合

Schrauzer 等<sup>[9]</sup>报道 Fe, Mo, Co, Ni 掺杂 TiO<sub>2</sub> 促进其光催化固氮活性, 但该文献合成方法使这些金属部分以金属氧化物形式负载在 TiO<sub>2</sub> 上, 形成两种半导体催化剂的复合材料, 表明异原子掺杂和多种光催化剂复合都可能促进光催化固氮活性, 因而在氧空位基础上引入异

原子掺杂或半导体复合可促进氧空位基光催化剂活性。最近, Zhao 等<sup>[35]</sup>的研究结果表明, 过渡金属元素如 Fe 掺杂在 TiO<sub>2</sub> 中引入氧空位, Fe 活性中心和氧空位活性中心可能共同促进 Fe 掺杂 TiO<sub>2</sub> 光催化固氮活性。Hu 和 Li 等<sup>[36, 37]</sup>报道 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Zn<sub>0.12</sub>Mo<sub>0.12</sub>Cd<sub>0.9</sub>S<sub>1.14</sub> 和 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Zn<sub>0.11</sub>Sn<sub>0.12</sub>Cd<sub>0.88</sub>S<sub>1.12</sub> 复合材料中 S 空位为固氮活性中心, 通过

g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>与三元金属硫化物复合,促进光生载流子的分离而提高固氮活性。Xie 和 Xiao 等<sup>[38]</sup>报道了在含缺陷二维 C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>表面引入 Cu 单原子,由于单原子 Cu 固定在 C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的 T 缺陷位即 C 缺陷处,促进 Cu 单原子从 C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>共轭  $\pi$  电子云中提取电子进而吸附活化分子氮。

#### 4.2 金属纳米晶

工业 Harbor-Bosch 法采用基于 Fe, Ru 催化剂合成氨,并发现其他过渡金属如 Os, Ni, Co 等也具有催化合成氨活性,研究表明其活性中心大多为这些金属的零价态纳米晶,由于纳米颗粒的小尺寸和特定晶面效应而暴露大量配位不饱和位点成为 N<sub>2</sub>活化中心。此外,部分纳米晶如 Au, Ag, Cu 的等离子共振效应引起了人们广泛兴趣,由于这些金属在光照激发下产生热力学非平衡热电子随光波做周期性振荡运动,纳米晶表面形成局域电磁场和热场,这些光物理过程不仅增强材料光吸收、促进与之接触的半导体光生载流子分离,并且热电子可以越过高的化学反应势垒而加速光催化反应效率。在光催化固氮反应中,Zeng 等<sup>[39]</sup>报道了 Os-Au 催化剂在光照下可高效固氮,并证明 Au 的光致等离子效应可促进电子向 Os 传递进而加速 Os 固氮效率。Misawa 等<sup>[40,41]</sup>报道 Au/SrTiO<sub>3</sub>/Ru 和 Au/Nb-SrTiO<sub>3</sub>/Zr/ZrO<sub>x</sub>具有光催化固氮

活性,Au 纳米晶由于等离子共振效应促进 SrTiO<sub>3</sub> (Nb-SrTiO<sub>3</sub>)光生载流子分离、电子定向移动到固氮活性中心 Ru 和 ZrO<sub>x</sub>,进而提升材料固氮性能。因而通过在含氧空位半导体表面负载纳米晶颗粒成为一种可能的活性增强策略。

作者团队以含氧空位无序氢化氧化钛为载体负载 Ru 纳米晶(平均尺寸 2 nm),制备了高效合成氨催化剂(图 5a),发现无序氢化氧化钛富氧空位具有远超出晶态半导体的未配对电子数量,这些电子可通过 Ru-TiO<sub>2-x</sub>H<sub>x</sub>界面 Ru—Ti 键传递给金属 Ru 而使之富电子(图 5b),这一电子效应促使 Ru 通过  $\pi$  电子反馈作用更大程度活化分子氮。在光照下该催化剂通过广谱光吸收特性和 Ru-TiO<sub>2-x</sub>H<sub>x</sub>等离子杂化效应诱导的高效光热转换效率自升温到 360 °C,以 Harbor-Bosch 热催化原子态组装机理高效合成氨(图 5c),并且不同于传统热催化,Ru 等离子效应使 Ru 纳米晶周围产生局域电场和热场(图 5d 和 5e),电场促进分子极化、热场加速反应速率而降低光催化反应表观活化能(图 5f),使 K/Ru/TiO<sub>2-x</sub>H<sub>x</sub>光催化合成氨效率高于同温度热催化反应效率,并且高于 Harbor-Bosch 催化剂 K/Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 K/Ru/MgO 的热催化性能<sup>[15]</sup>。Gong 等<sup>[42]</sup>报道以 Au 负载的含氧空位 TiO<sub>2</sub>可

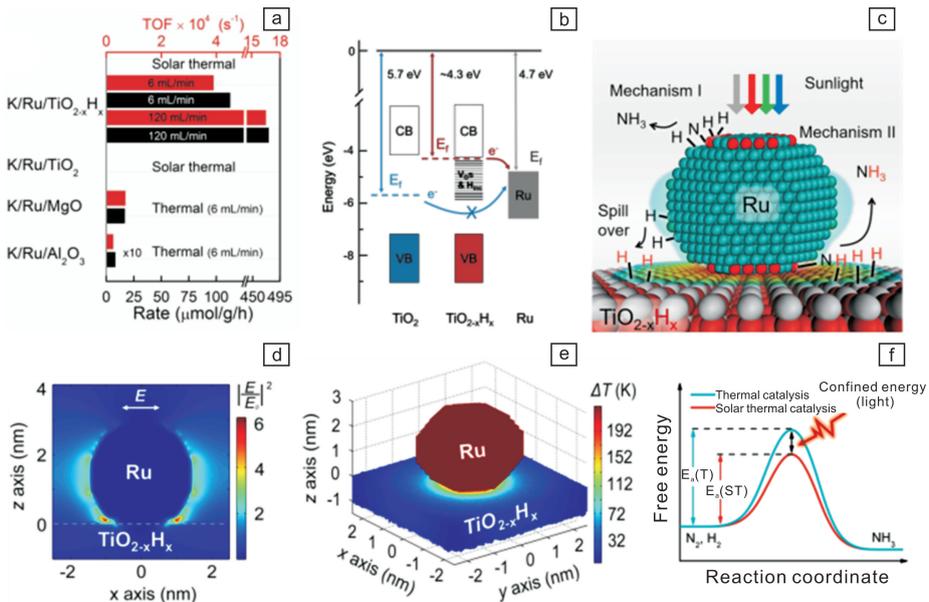


图 5 K/Ru/TiO<sub>2-x</sub>H<sub>x</sub>光催化合成氨效率(a),Ru-TiO<sub>2-x</sub>H<sub>x</sub>电子传递示意图(b),K/Ru/TiO<sub>2-x</sub>H<sub>x</sub>光催化合成氨可能机理(c),时域有限差分(finite-difference time-domain, FDTD)法模拟的 Ru 纳米晶局域电场和热场图(d, e),K/Ru/TiO<sub>2-x</sub>H<sub>x</sub>光催化和热催化合成氨表观活化能对比(f)<sup>[15]</sup>

Fig. 5 The reactivity rate of ammonia synthesis of K/Ru/TiO<sub>2-x</sub>H<sub>x</sub>(a); Energy alignment of Ru, TiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2-x</sub>H<sub>x</sub>(b); Proposed mechanism of ammonia synthesis over TiO<sub>2-x</sub>H<sub>x</sub> supported Ru (c); Near field intensity(d) and heat (e) maps of TiO<sub>2-x</sub>H<sub>x</sub> supported Ru atomic, simulated using finite-difference time-domain (FDTD) method; The difference of  $E_a$  between thermal catalysis and solar thermal catalysis over K/Ru/TiO<sub>2-x</sub>H<sub>x</sub><sup>[15]</sup>

实现有效光电固氮, 通过原子层沉积技术制备富含表面氧空位的无定型  $\text{TiO}_2$  作为  $\text{N}_2$  吸附活化中心, 体相无缺陷  $\text{TiO}_2$  高效吸收利用紫外光, 传递光生电子到表面富氧空位无定型  $\text{TiO}_2$  固氮, Au 等离子促进可见光的吸收利用且传递热电子到表面无定型  $\text{TiO}_2$  而提高氧空位固氮效率。

## 5 结 语

本文通过归纳总结不同材料氧空位在固氮中的作用机制, 表明氧空位配位不饱和金属原子与局域未配对电子促进分子氮吸附活化是一种新型固氮活性位点。氧空位易制备、易调控, 在不同氧化物固氮中有一定普适性, 因而, 基于氧空位的半导体光催化固氮活性中心设计具有应用潜力。

作为一种新型的活性中心, 氧空位固氮方法的发展机遇与挑战并存, 主要包括:

(1) 在水参与的光催化固氮反应中, 氧空位传导光生电子固氮为还原半反应, 而对应空穴参与的半反应为极具挑战性的水氧化反应(涉及多空穴传递而反应速度慢<sup>[43-45]</sup>), 如何促进水氧化半反应可能是提高光催化固氮效率的潜在途径。

(2) 氧空位和固氮过渡金属耦合是一种有潜力的固氮活性增强策略, 氧空位的缺陷结构为过渡金属均匀负载提供了锚定位点, 并且其局域电子可能传递电子到过过渡金属 d 轨道而调控其固氮性能, 尤其单原子催化<sup>[46, 47]</sup>(极少量金属单原子负载即可极大程度改变催化反应的活性和选择性), 为氧空位固氮活性增强带来了机遇。

(3) 光催化的低效率制约其发展。光催化反应如  $\text{CO}_2$  还原、 $\text{H}_2\text{O}$  分解、有机污染物降解和固氮的效率通常在  $\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$  级别<sup>[48]</sup>, 而工业热催化合成氨可达到  $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$  甚至更高, 因而如何提高光催化固氮效率是亟待解决的关键问题。作者认为制备类似  $\text{K}/\text{Ru}/\text{TiO}_{2-x}\text{H}_x$  固氮作用机制的高效、广谱光吸收催化剂, 利用光热效应实现高效光驱动合成氨是极具潜力的发展方向。

## 参考文献 References

- [1] Jia H P, Quadrelli E A. *Chemical Society Review*[J], 2014, 43(2): 547-564.
- [2] Ye L, Nayak-Luke R, Bañares-Alcántara R, et al. *Chem*[J], 2017, 3(5): 712-714.
- [3] Guo J, Chen P. *Chem*[J], 2017, 3(5): 709-712.
- [4] Wang P, Chang F, Gao W, et al. *Nature Chemistry*[J], 2017, 9(1): 64.
- [5] Kitano M, Inoue Y, Yamazaki Y, et al. *Nature Chemistry*[J], 2012, 4(11): 934-940.
- [6] Schlogl R. *Angewandte Chemie*[J], 2003, 42(18): 2004-2008.
- [7] Burgess B K, Lowe D J. *Chemical Review*[J]. 1996, 96(7): 2983-3011.
- [8] Canfield D E, Glazer A N, Falkowski P G. *Science*[J], 2010, 330(6001): 192-196.
- [9] Schrauzer G N, Guth T D. *Journal of the American Chemical Society*[J], 1977, 99(22): 7189-7193.
- [10] Liang Y T, Vijayan B K, Gray K A, et al. *Nano Letters*[J], 2011, 11(7): 2865-2870.
- [11] Walter M G, Warren E L, McKone J R, et al. *Chemical Reviews*[J], 2010, 110(11): 6446-6473.
- [12] Britto P J, Santhanam K S V, Rubio A, et al. *Advanced Materials*[J], 1999, 11(2): 154-157.
- [13] Zhu D, Zhang L, Ruther R E, et al. *Nature Materials*[J], 2013, 12(9): 836-841.
- [14] Li H, Shang J, Ai Z, et al. *Journal of the American Chemical Society*[J], 2015, 137(19): 6393-6399.
- [15] Mao C, Yu L, Li J, et al. *Applied Catalysis B: Environmental*[J], 2018, 224: 612-620.
- [16] Chen X, Li N, Kong Z, et al. *Materials Horizons*[J], 2018, 5(1): 9-27.
- [17] Guo C, Ran J, Vasileff A, et al. *Energy & Environmental Science*[J], 2018, 11(1): 45-56.
- [18] Medford A J, Hatzell M C. *ACS Catalysis*[J], 2017, 7(4): 2624-2643.
- [19] Pan X, Yang M Q, Fu X, et al. *Nanoscale*[J], 2013, 5(9): 3601-3614.
- [20] Li H, Shang J, Zhu H, et al. *ACS Catalysis*[J], 2016, 6(12): 8276-8285.
- [21] Mao C, Cheng H, Tian H, et al. *Applied Catalysis B: Environmental*[J], 2018, 228: 87-96.
- [22] Honkala K, Hellman A, Remediakis I N, et al. *Science*[J], 2005, 307(5709): 555-558.
- [23] Légaré M A, Bélanger-Chabot G, Dewhurst R D, et al. *Science*[J], 2018, 359(6378): 896-900.
- [24] Schlögl R. *Ammonia Synthesis*[M]// Ertl G, Knözinger H, Weitkamp J. *Handbook of Heterogeneous Catalysis*. Weinheim: Wiley-VCH, 1997: 1697-1745.
- [25] Li H, Shang J, Shi J, et al. *Nanoscale*[J], 2016, 8(4): 1986-1993.
- [26] Hao Y, Dong X, Zhai S, et al. *Chemistry A: European Journal*[J], 2016, 22(52): 18722-18728.
- [27] Wang S, Hai X, Ding X, et al. *Advanced Materials*[J], 2017, 29(31): 1701774.
- [28] Zhao Y, Zhao Y, Waterhouse G I N, et al. *Advanced Materials*[J], 2017, 29(42): 1703828.
- [29] Hirakawa H, Hashimoto M, Shiraiishi Y, et al. *Journal of the American Chemical Society*[J], 2017, 139(31): 10929-10936.
- [30] Dong G, Ho W, Wang C. *Journal of Materials Chemistry A*[J], 2015, 3(46): 23435-23441.
- [31] Wu G, Gao Y, Zheng B. *Ceramics International*[J], 2016, 42(6):

- 6985–6992.
- [32] Ma H, Shi Z, Li S, *et al.* *Applied Surface Science*[J], 2016, 379: 309–315.
- [33] Hu S, Chen X, Li Q, *et al.* *Catalysis Science & Technology*[J], 2016, 6(15): 5884–5890.
- [34] Cao Y, Hu S, Li F, *et al.* *RSC Advances*[J], 2016, 6(55): 49862–49867.
- [35] Zhao W, Zhang J, Zhu X, *et al.* *Applied Catalysis B: Environmental* [J], 2014, 144: 468–477.
- [36] Zhang Q, Hu S, Fan Z, *et al.* *Dalton Transactions*[J], 2016, 45(8): 3497–3505.
- [37] Hu S, Li Y, Li F, *et al.* *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* [J], 2016, 4(4): 2269–2278.
- [38] Huang P, Liu W, He Z, *et al.* *SCIENCE CHINA Chemistry*[J], 2018, 61(9): 1187–1196.
- [39] Zeng H, Terazono S, Tanuma T. *Catalysis Communications*[J], 2015, 59: 40–44.
- [40] Oshikiri T, Ueno K, Misawa H. *Angewandte Chemie International Edition*[J], 2014, 53(37): 9802–9805.
- [41] Oshikiri T, Ueno K, Misawa H. *Angewandte Chemie*[J], 2016, 128(12): 4010–4014.
- [42] Li C, Wang T, Zhao Z J, *et al.* *Angewandte Chemie International Edition*[J], 2018, 57(19): 5278–5282.
- [43] Hoffmann M R, Martin S T, Choi W, *et al.* *Chemical Reviews* [J], 1995, 95(1): 69–96.
- [44] Ma Y, Wang X, Jia Y, *et al.* *Chemical Reviews*[J], 2014, 114(19): 9987–10043.
- [45] Qu Y, Duan X. *Chemical Society Reviews*[J], 2013, 42(7): 2568–2580.
- [46] Qiao B, Wang A, Yang X, *et al.* *Nature Chemistry*[J], 2011, 3(8): 634.
- [47] Yang X F, Wang A, Qiao B, *et al.* *Accounts of Chemical Research*[J], 2013, 46(8): 1740–1748.
- [48] Meng X, Wang T, Liu L, *et al.* *Angewandte Chemie*[J], 2014, 126(43): 11662–11666.

(编辑 惠琼)