

过渡金属纳米材料在电催化氮还原中的应用

陈语馨, 顾佳俊

(上海交通大学 金属基复合材料国家重点实验室, 上海 200240)

摘要: 氨是一种重要的化工原料和新型储能物质, 但其传统生产流程能耗巨大, 且会排放大量的温室气体 CO_2 。为了使人工产氨绿色化、环保化, 电催化氮还原反应 (nitrogen reduction reaction, NRR) 成为了最具发展前景的人工产氨技术手段之一, 但目前氨产率与法拉第效率仍未有较大突破, 亟需探索新型催化材料。为了控制催化剂成本, 结合已有催化剂电催化性能的表现, 过渡金属纳米材料催化剂在当今 NRR 研发工作中占据越来越高的地位。针对过渡金属纳米材料, 从 NRR 的反应机理 (解离式机理、缔合式机理与酶促式机理) 出发, 结合密度泛函理论 (density functional theory, DFT) 计算研究成果, 综述了过渡金属氧化物、过渡金属氮化物、过渡金属磷化物、过渡金属碳化物、过渡金属硼化物、过渡金属硫化物, 以及上述化合物的复合材料在 NRR 领域的研究进展, 并对有利于提升氨产率与法拉第效率的研究策略做了总结, 包括催化剂的晶面调控、尺寸与形貌调控、空穴调控、原子掺杂与应力调控等。过渡金属纳米材料面向 NRR 领域的研究正在持续发展, 不断提升氨产率与法拉第效率, 为未来 NRR 的工业化产氮提供了有力支撑。

关键词: 电催化; 氮还原反应; 过渡金属; 氨产率; 法拉第效率

中图分类号: O646; TB333 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2022)08-0617-07

引用格式: 陈语馨, 顾佳俊. 过渡金属纳米材料在电催化氮还原中的应用[J]. 中国材料进展, 2022, 41(8): 617-623.

CHEN Y X, GU J J. Application of Transition Metal Nanomaterials in Electrochemical Reduction of Nitrogen to Ammonia[J]. Materials China, 2022, 41(8): 617-623.

Application of Transition Metal Nanomaterials in Electrochemical Reduction of Nitrogen to Ammonia

CHEN Yuxin, GU Jiajun

(State Key Laboratory of Metal Matrix Composites, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

Abstract: Ammonia is an important chemical raw material and a new energy storage material. However, Its traditional manufacture process consumes a great amount of energy and emits much greenhouse gas CO_2 . In order to make the artificial ammonia production environmentally friendly, electrocatalytic nitrogen reduction reaction (NRR) has become one of the most promising technical methods. Since there is still no dramatic breakthrough in NH_3 yield rate and Faraday efficiency, it becomes urgent to explore new catalytic materials. As far as both cost control and electrocatalytic performances are concerned, transition metal nanomaterial catalysts are occupying an increasing position in today's research and development work of NRR. Focusing on transition metal nanomaterials, starting from the NRR mechanism including dissociative mechanism, associative pathway and the enzymatic mechanism, this article summarizes the current NRR performances of transition metal oxides, transition metal nitrides, transition metal phosphides, transition metal carbides, transition metal borides, transition metal sulfides, the composites of above compounds composites, together with relevant density functional theory (DFT) clues. What's more, a summary of strategies that are conducive to improving the NH_3 yield rate and Faraday efficiency is

given, involving the adjustment of crystal facet, size and morphology engineering, vacancy engineering, heteroatom doping, and strain engineering. In all, by constantly improving NH_3 yield and Faraday efficiency, transition metal nanomaterials are continuously developing in the field of NRR, and providing strong support for the industrialization of ammonia production of NRR in the future.

Key words: electrocatalysis; nitrogen reduction reaction; transition metal; NH_3 yield rate; Faraday efficiency

收稿日期: 2020-09-24 修回日期: 2020-12-24

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51772187)

第一作者: 陈语馨, 女, 1996 年生, 硕士研究生

通讯作者: 顾佳俊, 男, 1975 年生, 教授, 博士生导师,

Email: gujiajun@sjtu.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202009029

1 前言

氨(NH₃)除了是一种重要的化工原料,也是未来的新型储能物质。全球每年的氨产量可达 1.7 亿吨^[1-3]。尽管早在 19 世纪,人们便学会了从大气中固氮产氨;然而到目前为止,工业产氨的效率与环境效益仍未有较大的突破,依然受制于传统的生产流程。

合成氨的途径主要有 3 种——生物法、哈伯法(Haber-Bosch process)、电催化法。生物法是利用固氮酶将氮气从大气中吸收并还原^[4],该方法环保但是效率极为低下。哈伯法则通过直接对氮气和氢气施加高温(300~500 ℃)与高压(1.5×10⁷~3.0×10⁷ Pa),利用铁化合物催化剂推动化学反应的发生,得到氨气产物^[5],是目前工业产氨最主要的方式。据统计,每年哈伯法产氨的能源消耗大于全球化石能源消耗总量的 1.4%,且每生产 1 t 氨气,将释放 1.87 t 的温室气体二氧化碳(CO₂)^[6]。因此,解决氮循环问题已被美国国家工程院列为 21 世纪工程学面临的十四大挑战之一。近年来,为了迎合现代社会对于兼顾清洁环保、可持续发展与经济效益的需求,人工合成氨的第 3 种方法,基于电催化流程的产氨手段——电催化氮还原反应(nitrogen reduction reaction, NRR),正在吸引着越来越多材料领域研究人员的关注,该技术是由电流驱动,在电极和电解质界面上加速电荷转移的发生,将氮气还原成氨(NH₃)或铵根离子(NH₄⁺)的电化学过程。

过渡金属纳米材料有着广泛的电催化应用,包括氢氧化反应(hydrogen oxidation reaction, HOR)^[7]、析氢反应(hydrogen evolution reaction, HER)^[8]、氧还原反应(oxygen reduction reaction, ORR)^[9]、析氧反应(oxygen evolution reaction, OER)^[10]、二氧化碳还原反应(carbon dioxide reduction reaction, CO₂RR)^[11]和 NRR。其中,利用过渡金属纳米材料催化 NRR,真正发展起来的历程较短,但也已逐渐探索出了不少有效的体系和思路,有待更深层次的探索与研究。

本文针对过渡金属纳米材料,综述了其目前在 NRR 领域的研究进展,对有利于提升氨产率与法拉第效率的研究策略做了总结,并对 NRR 的未来发展作出展望。

2 氮还原反应机理概述

NRR 是一个质子耦合电子转移反应(proton-coupled electron transfer, PCET),是一个多步反应的过程,生成 2 个 NH₃ 分子的过程涉及了 6 个电子的转移过程,所以也可能产生多种中间产物。在催化剂表面,氮的还原机理一般被概括为 3 类:①解离式机理(dissociative mecha-

nism),②缔合式机理(associative mechanism,或称非解离式),③酶促式机理(enzymatic mechanism),上述机理具体反应步骤如表 1 所示^[12, 13]。

表 1 氮还原反应机理与步骤^[12, 13]

Table 1 Mechanisms and steps of nitrogen reduction reaction

Mechanisms	Reaction steps
Dissociative pathway	$N_2 + 2^* \rightarrow 2^* N$
	$2^* N + 2e^- + 2H^+ \rightarrow 2^* NH$
	$2^* NH + 2e^- + 2H^+ \rightarrow 2^* NH_2$
	$2^* NH_2 + 2e^- + 2H^+ \rightarrow 2NH_3 + 2^*$
Associative distal pathway	$N_2 + ^* \rightarrow ^* N_2$ (end-on adsorption)
	$^* N_2 + e^- + H^+ \rightarrow ^* NNH$
	$^* NNH + e^- + H^+ \rightarrow ^* NNH_2$
	$^* NNH_2 + e^- + H^+ \rightarrow ^* N + NH_3$
	$^* N + e^- + H^+ \rightarrow ^* NH$
	$^* NH + e^- + H^+ \rightarrow ^* NH_2$
	$^* NH_2 + e^- + H^+ \rightarrow ^* + NH_3$
Associative alternating pathway	$N_2 + ^* \rightarrow ^* N_2$ (end-on adsorption)
	$^* N_2 + e^- + H^+ \rightarrow ^* NNH$
	$^* NNH + e^- + H^+ \rightarrow ^* NHNH$
	$^* NHNH + e^- + H^+ \rightarrow ^* NHNH_2$
	$^* NHNH_2 + e^- + H^+ \rightarrow ^* NH_2NH_2$
	$^* NH_2NH_2 + e^- + H^+ \rightarrow ^* NH_2 + NH_3$
	$^* NH_2 + e^- + H^+ \rightarrow ^* + NH_3$
Enzymatic pathway	$N_2 + ^* \rightarrow ^{**} N_2$ (side-on adsorption)
	$^{**} N_2 + e^- + H^+ \rightarrow ^{**} N_2H$
	$^{**} N_2H + e^- + H^+ \rightarrow ^{**} NHNH$
	$^{**} NHNH + e^- + H^+ \rightarrow ^{**} NHNH_2$
	$^{**} NHNH_2 + e^- + H^+ \rightarrow ^{**} NH_2NH_2$
	$^{**} NH_2NH_2 + e^- + H^+ \rightarrow ^* NH_2 + ^* + ^* NH_3$
	$^* NH_2 + e^- + H^+ \rightarrow ^* + NH_3$

* Denotes an adsorption site on catalyst surface.

在由解离式机理主导的反应过程中,氮分子的 N≡N 键在反应之前就发生断裂,从而使催化剂表面的活性位置得以吸附游离的氮原子,生成 NH₃^[14]。缔合式机理中,氮分子中的 2 个原子在反应初期不会单独参与反应,往往还保持着结合的状态,通过末端加氢(distal pathway)或是交替加氢(alternating pathway)2 种形式,依次形成氢化氮原子,直到原本的 N≡N 键完全断开, NH₃ 生成^[15]。缔合式的 2 种形式并不绝对区分,在很多情况下,是复合了末端加氢与交替加氢 2 种形式在反应中共同作用的。缔合式机理与酶促式机理最大的区别在于第一步的吸附位置。如图 1 所示,缔合式的第一步为催化剂表面端接(end-on adsorption)吸附 N 原子,酶促式则为侧接(side-on adsorption)吸附 N 原子^[13]。以上几种机理对 NRR 催化作用的效率高低并无绝对结论,

主要取决于氮分子与催化表面活性位点的交互与机理的适配性。

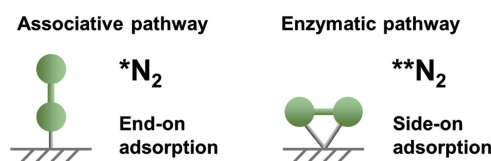


图 1 缔合式机理与酶促式机理的不同 N 原子吸附形式^[13]

Fig.1 Different N atom adsorption ways of associative and enzymatic mechanisms^[13]

对比 3 种机理可见,解离式机理在第一步便需断开能量很大的 $\text{N} \equiv \text{N}$ 键 ($940.95 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$),较为困难;而缔合式与酶促式机理则避免了这一步骤,降低了反应所需的能量阈值。因此,探究与理解反应机理在 NRR 催化剂的设计和研究中具有重要的意义。

目前在不少密度泛函理论 (density functional theory, DFT) 计算研究中,都应用了上述的 NRR 机理,用以寻找合适的 NRR 催化剂,来有效提高氨产量与法拉第效率。酶促式机理常见于过渡金属含硼 (B) 化合物的 NRR 性能的 DFT 计算中。解离式与缔合式机理则应用更为广泛,例如 Nørskov 团队^[14]通过 DFT 计算获得了更多过渡金属催化剂表面吸附氮原子和氮分子的自由能分布情况。根据模拟计算得出的火山图描述了在不均匀催化剂表面键强度和催化活性的关系。火山图利用萨巴蒂尔原理 (Sabatier principle) 揭示了性能优良的催化剂和反应中间产物之间的相互作用应该达到适中的要求——键强度不能太小,以提升反应活性,同时键强度也不能太大,避免产物无法顺利脱离催化剂表面,遏制下一步反应的发生^[16]。图 2 中不同过渡金属的分布点位具体展示了这层关系,其中横坐标为根据 DFT 计算获得的材料对过渡态自由 H 原子的吸附能 (ΔE_{N^*}),纵坐标表示对应材料在

测试过程中的电极电位值,实线表示由解离式机理计算所得结果,虚线表示由缔合式机理计算所得结果,黑色表示平整催化表面,红色表示阶梯状催化表面。该研究揭示了电化学过程中催化剂表面吸附氮的性能和产氨性能的关系,为 NRR 催化剂的开发提供了一定的指导意见^[14]。

3 过渡金属催化剂研究进展

迄今为止,已经有多种以过渡金属纳米材料为活性成分的催化剂被发现能良好地应用于 NRR 体系中。相对于金 (Au)、铷 (Ru)、铂 (Pt)、铑 (Rh) 等贵金属催化剂^[17-19],过渡金属在地壳中储量丰富,制备的化合物及纳米材料成本较低,就经济效益而言更为理想,有着广阔的探索空间和潜力。目前已有理论或实验探索数据的 NRR 过渡金属催化剂主要可以分为过渡金属氧化物 (transition metal oxides, TMOs)、过渡金属氮化物 (transition metal nitrides, TMNs)、过渡金属磷化物 (transition metal phosphides, TMPs)、过渡金属碳化物 (transition metal carbides, TMCs)、过渡金属硼化物 (transition metal borides, TMBs) 和过渡金属硫化物 (transition metal dichalcogenides, TMDs) 六大类。

3.1 过渡金属氧化物

Cr_2O_3 ^[20]、 MoO_3 ^[21]、 Nb_2O_5 ^[22]等作为 NRR 催化剂的研究相继被报道。而自 Licht 等^[23]报道了纳米氧化铁催化剂受到广泛关注以来,铁基氧化物材料逐渐成为了相关领域的主要研究对象。可以佐证的是,有 DFT 研究得出结论,认为在赤铁矿 ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) 的 ($\text{Fe}-\text{Fe}-\text{O}_3$) 表面,氮分子的解离式机理会发挥作用,有利于催化的进行^[24]。除了 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$,被选择用于 NRR 实验的还有氧化铁复合碳纳米管 ($\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CNT}$)^[25]、四氧化三铁复合钛网 ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ti}$)^[26]、铁复合四氧化三铁 ($\text{Fe}/\text{Fe}_3\text{O}_4$)^[27]等,表 2 对部分工作进行了总结。

表 2 部分过渡金属氧化物纳米材料氮还原性能

Table 2 Nitrogen reduction performances of transition metal oxides nanomaterials

Catalysts	Yield rate / $(\mu\text{g} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{mg}^{-1})$	Faraday efficiency/%	Ref.
Cr_2O_3 /multishelled hollow			
Cr_2O_3 microspheres	25.3	6.8	[20]
MoO_3 nanosheets/glassy carbon electrode	29.4	1.9	[21]
Nb_2O_5 nanofibers/carbon paper	43.6	9.3	[22]
Fe_2O_3 -carbon nanotubes	0.2	<0.2	[25]
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ti}$	3.4	2.6	[26]
$\text{Fe}/\text{Fe}_3\text{O}_4$	0.2	8.3	[27]
TiO_2 -reduced graphene oxide	15.1	3.3	[28]

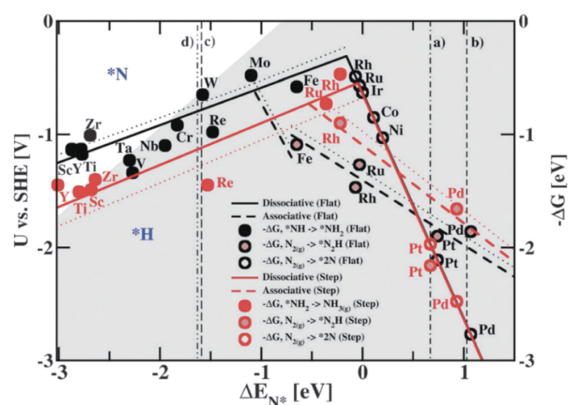


图 2 由密度泛函理论计算获得的过渡金属催化活性火山图^[14]

Fig.2 Combined volcano diagram of nitrogen reduction reaction catalysis performance of transition metals calculated by density functional theory^[14]

3.2 过渡金属氮化物

TMNs 在催化 NRR 方面的应用价值通过 DFT 计算研究证明偏多。比起传统的纯金属催化剂, 计算预测显示, TMNs 在反应的选择性方面表现更为优异。Abghoui 等^[29]提出, 发生在 TMNs 催化剂表面的 NRR 有其独特之处, 因为催化剂表面本身存在 N 原子, 反应将在很大程度上遵从马尔斯-范克雷维伦(Mars-van Krevelen, MvK)机制。MvK 机制认为, 在电催化过程中, 当氮分子接触 TMNs 表面时, 被还原成氨分子的是 TMNs 中的 N, 而在 TMNs 表面产生的 N 空位就会被原本 N₂ 中的 N 替代填入^[30, 31]。该机制可以基于解离式 NRR 机理(结合可称为 D-MvK)进行, 也可以基于缔合式 NRR 机理(结合可称为 A-MvK)进行, 这取决于催化材料与反应体系本身^[29]。依据 MvK 机制的 DFT 计算显示, 在 NRR 方向颇具潜力的材料有氮化锆(ZrN)、氮化铌(NbN)、氮化铬(CrN)、氮化钒(VN), 以及此类氮化物的复合材料^[32]等。目前阶段, 真正投入实验中的只有 Mo 和 V 的氮化物^[33-37]。

Yang 等^[33]制备出 VN 纳米颗粒材料, 并将其用作 NRR 催化剂, 研究发现该催化剂的表面氧化物 VN_{0.7}O_{0.45} 才是真正提供有效氨产率的活性物质, 和 O 原子相邻的 N 原子更倾向于成为 NRR 发生的活性位点。同时, 在对 VN 催化 NRR 产物的同位素检测中发现, 在氮源为¹⁵N₂ 的情况下, 产物中同时存在¹⁴NH₃ 与¹⁵NH₃, 从而验证了 MvK 机制在该催化体系中的存在性与合理性。表 3 对部分 TMNs 纳米材料氮还原性能进行了总结。

表 3 部分过渡金属氮化物纳米材料氮还原性能

Table 3 Nitrogen reduction performances of transition metal nitrides nanomaterials

Catalysts	Yield rate /($\mu\text{g} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{mg}^{-1}$)	Faraday efficiency/%	Ref.
VN/carbon paper	20.2	6.0	[33]
VN/carbon cloth	15.2	3.6	[34]
VN/Ti	5.1	2.3	[35]
MoN/carbon cloth	18.4	1.2	[36]
Mo ₂ N	78.4	4.5	[37]

3.3 过渡金属磷化物

几乎所有的过渡金属元素都能与磷(P)结合, 形成 TMPs, 且化合物中的原子配比具有多样性和可调控性, 不同原子比的 TMPs 拥有不同的电子结构与物理化学特性^[38], 这是 TMPs 的特点, 也是其在电催化领域发挥作用的优势点。有关铁磷化物的研究表明, Fe 元素和 P 元素原子比为 1:1 的 FeP-rGO 催化剂在 NRR 中获得的最好性能为氨产率为 $17.1 \mu\text{g} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{mg}^{-1}$, 法拉第效率为

8.6%; 而 Fe 元素和 P 元素原子比为 1:2 的 FeP₂-rGO 催化剂则获得了最高可达 $35.3 \mu\text{g} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{mg}^{-1}$ 的氨产率与 22.0% 的法拉第效率^[39]。这一现象证明了 P 元素在 NRR 中的作用与价值。

然而, P 含量的增加虽然能带来催化活性的提升, 但同时也会使得催化剂的导电性减弱^[40]。因此, 将 TMPs 与还原氧化石墨烯(reduced graphene oxide, rGO)复合是常用的调控方案。除了已经提到的 FeP-rGO 与 FeP₂-rGO, 还有 PdP₂-rGO^[41]、Ru₂P-rGO^[42]等, 其测得的氨产量都超过了 $30 \mu\text{g} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{mg}^{-1}$ 。表 4 对部分 TMPs 纳米材料氮还原性能进行了总结。

表 4 部分过渡金属磷化物纳米材料氮还原性能

Table 4 Nitrogen reduction performances of transition metal phosphides nanomaterials

Catalysts	Yield rate /($\mu\text{g} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{mg}^{-1}$)	Faraday efficiency/%	Ref.
FeP-reduced graphene oxide	17.1	8.6	[39]
FeP ₂ -reduced graphene oxide	35.3	22.0	[39]
PdP ₂ -reduced graphene oxide	30.3	12.6	[41]
Ru ₂ P-reduced graphene oxide	32.8	13.0	[42]
Fe-Ni ₂ P	88.5	7.9	[43]
RhP _x nanoparticles	37.6	7.6	[44]
CoP hollow nanocages	10.8	7.4	[45]
CoP nanoparticles	48.9	8.7	[46]

3.4 过渡金属碳化物

TMCs 具有 MXene(结构化的二维 TMNs 和 TMCs 的总称)结构。MXene 中的纳米薄层对氮分子有化学吸附作用, 可使 N≡N 化学键延长, 更易被打开。Li 等^[47]采用 NaOH 刻蚀出平面尺寸在 50~100 nm 的无氟 MXene, 并将其用作 NRR 的有效催化剂, 证明了 MXene 在 NRR 中的应用价值。2020 年, Jin 等^[48]在以 Ti₃AlC₂ 制成的无氟 Ti₃C₂T_x 量子点为研究对象的实验中, 获得了最高 13.30% 的法拉第效率以及 $62.94 \mu\text{g} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{mg}^{-1}$ 的氨产率。

此外, TMCs 的典型材料还有钼与碳的化合物。Cheng 等^[49]将钼的碳化物生长在碳纳米片上, 合成的 Mo₂C/C 材料性能良好, 且通过调控质子来调控反应的选择性提供了启发性的思路。另外, 有关于 1T-Mo₂C、2H-Mo₂C 与 MoC₂ 的 DFT 研究表明, 1T-Mo₂C、2H-Mo₂C 的基面与 MoC₂ 的(100)端面皆是良好的 NRR 活性位置, 且钼碳化物的导电性良好, 有利于 NRR 效率的提升^[50]。表 5 对部分 TMCs 氮还原性能进行了总结。

表 5 部分过渡金属碳化物纳米材料氮还原性能

Table 5 Nitrogen reduction performances of transition metal carbides nano materials

Catalysts	Yield rate /($\mu\text{g} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{mg}^{-1}$)	Faraday efficiency/%	Ref.
F-free $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$	36.9	9.1	[47]
$\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ quantum dots	62.9	13.3	[48]
$\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}$	11.3	1.1	[49]
2D $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$	20.4	9.3	[51]
Cr_3C_2 @ carbon nanofiber	23.9	8.6	[52]
Ti_3C_2 on stainless steel mesh	2.68	4.6	[53]

3.5 过渡金属硼化物

具有与 MXene 相似结构的 MBene(二维 TMBs)于 2015 年被首次成功制备^[54]。通过刻蚀 MAB 相(M 为过渡金属)中的金属原子 A (Al 或 In), 可以获得二维的 TMBs, 该硼化物在水溶液中具有较好的稳定性。同时, 根据第一性原理计算, MBene 的表面 B 原子和金属原子都可以作为 NRR 的活性位点; 且由于 B 具有未饱和的 p 轨道, 传输电子更为高效, 更有利于 NRR 在酶促式机理下中间产物的生成, 使得 MBene 具有更高的 NRR 活性^[55, 56]。

MBene 是二维过渡金属化合物材料全新的发展方向之一, 尽管现有的研究仍以理论计算为主, 但也已经有了相关的验证实验。例如 Mo 的 MBene 材料 MoAlB 单晶, 在 -0.05 V vs. RHE 的小电位下, 获得了 $9.2 \mu\text{g} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{mg}^{-1}$ 的氨产率与 30.1% 的高法拉第效率^[57]。

3.6 过渡金属硫化物

值得一提的是, 在电催化其他领域表现优异的 TMDs, 在 NRR 方向同样有潜力。有 DFT 计算研究提出, TMDs 纳米带对 NRR 的催化活性理论趋势由大到小分别为: $\text{VS}_2 > \text{NbS}_2 > \text{TiS}_2 > \text{MoS}_2 > \text{WS}_2 > \text{TaS}_2$, 其 $M-S$ (M 代表过渡金属)的未饱和边缘是主要的 NRR 活性位点^[58]。

该结论仅为理论计算的结果, 还需充分的实验数据佐证。这类材料目前存在的最大挑战是反应选择性问题。HER 是 NRR 最主要的竞争反应, 两者在反应中的平衡电位比较相近^[59], 在催化剂选择性欠佳的情况下, 经常同时进行, 若产氢能力增强, 则产氨的能力就会被削弱。但选择性并非无解, 调控催化体系、催化剂形态、基底的物理性能等, 都是颇有前景的改善方案。例如, MoS_2 在酸性条件下 HER 性能较好, 但在中性条件下 HER 性能较差, 这就为 NRR 提供了机会。Zhang 等^[60]采用钼酸钠($\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)和硫脲($\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$)通过水热法在碳布上成功合成了 MoS_2 纳米片, 并将其作为催

化电极, 将该电极在中性电解液 Na_2SO_4 中进行测试, 结果发现, 其在 -0.5 V vs. RHE 的电位下获得了 $8.08 \times 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的氨产率与 1.17% 的法拉第效率。

4 过渡金属催化剂研究策略

现阶段, 针对 NRR 的催化剂研究主要聚焦于提升其催化活性与稳定性。催化活性又分为显性活度(apparent activity)与本征活度(intrinsic activity)。显性活度的影响因素有催化剂的形貌、结晶性等, 体现在晶面调控与形貌调控上, 目标是增加催化剂表面的活性位点, 促进 NRR 的发生; 本征活度, 则指的是调整催化剂的电子结构, 例如活性位点上原子的排列模式、中间产物的吸附能力、催化剂表面的电荷传输性能等, 主要体现在空穴调控、原子掺杂以及应力调控上。

4.1 晶面调控

晶面调控手段主要针对电解质。例如, 在酸性电解液中, Pt 催化剂的(111)晶面对 SO_4^{2-} 具有较强的吸附作用, 会妨碍活性位点与氮原子的接触与反应, 降低催化效率^[61]。另外, 也有研究结果认为, 晶面会影响电催化的选择性。例如, 在对 Mo 纳米薄膜催化剂的研究中, 发现(110)晶面取向占比最大的样本呈现出最高的氨产率和法拉第效率^[62]。

4.2 尺寸与形貌调控

当材料某一维度的尺寸被减小到一定程度时, 材料的性能可能会发生巨大的变化。二维结构或零维结构(即量子点)会降低催化反应中间过程所需的结合能, 促进反应的发生^[63], 这也是纳米材料最大的优势所在。多孔结构和特殊纳米结构, 例如纳米笼、纳米花等, 都有利于催化剂 NRR 性能的提升, 因为这些结构能在一定程度上增加催化材料的比表面积, 从而增多有利于发生 NRR 的活性位点的数量^[63, 64]。

Jin 等^[48]报道的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 量子点, 粒径在 $2 \sim 5 \text{ nm}$, 比一般粒径在 100 nm 的纳米材料拥有更多的表面缺陷与活性位点, 能更好地组成功能性的催化基团^[65-67]。另外, 还有一种名为中空纳米笼(hollow nanocages)的结构创新, 即利用纳米尺度提供巨大的活性表面, 中空的结构则有利于“锁”住反应物, 促进氮原子和活性位点的充分接触^[45, 68]。

4.3 空穴调控

催化剂空穴有多种存在模式, 常见的有氧^[69]、硫^[70]、硒^[71]、金属离子^[72]等, 可用于调控催化剂表面的电子结构。例如, 氧空穴可以捕获亚稳态的电子, 并将其转移到氮分子的反键轨道, 推动 $\text{N} \equiv \text{N}$ 键的断裂。Lv 等^[73]在对含大量氧空穴的无定型 $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}/\text{CeO}_2$ 复

合材料进行 NRR 催化的实验中发现, 该复合材料获得了 $23.21 \mu\text{g} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{mg}^{-1}$ 的氨产率与 10.16% 的法拉第效率。

4.4 原子掺杂

原子掺杂能有效改善催化剂表面对反应物和中间产物的吸附情况^[74]。非金属原子掺杂, 例如 N, S, O, B, P 等元素, 能调控催化剂的带宽, 增大其电荷密度与本征导电性, 降低其过电势; 金属原子掺杂也有类似的作用, 可促进催化反应中间产物的生成。例如, Fe 掺杂的 Ni_2P 纳米片催化剂 ($\text{Fe-Ni}_2\text{P}$) 在 NRR 中获得了 $88.5 \mu\text{g} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{mg}^{-1}$ 的高氨产率^[43], 这得益于 Fe 的引入优化了催化剂表面的电子结构, 使得 N 原子更容易被吸附在 Fe 与 Ni 原子的边缘活性位点上。

4.5 应力调控

调控催化剂表面应力的目的同样是调控催化剂表面的电子结构, 使之更适合 NRR 的进行, 可通过晶格畸变^[75]或原子掺杂^[74]的手段实现。例如, Liang 等^[76]将 F 离子掺入多缺陷的 MoS_2 纳米片, 压缩了 MoS_2 片层材料的层间距, 使 F-MoS_2 的 NRR 性能获得了提升, 在 20.6% 的高法拉第效率下, 达到了 $35.7 \mu\text{g} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{mg}^{-1}$ 的氨产率。这一策略目前在 HER 中应用较多, 在 NRR 领域的应用还有待实践与开发。

5 结 语

20 世纪以来, 工业合成氨技术的发展深刻地改变了人类工业格局, 虽然大幅提高了生产力, 但为气候与环境带来了巨大的负面影响。在 21 世纪的当下, 氮还原反应 (nitrogen reduction reaction, NRR) 经过半个世纪的研究和积累, 终于迎来了研究的上升期, 赋予人类工业产氨新格局更多的可能性。

NRR 的终极目标是实现在温和条件下产量和能量利用效率并重的产氨流程, 目前还处于广泛探索阶段, 也可以说是处在一个以厚积待薄发的瓶颈期。探索是一个漫长的阶段。当初, 哈伯法遴选出铁催化剂就经历了超过 5000 种方案的尝试; 如今, 对 NRR 催化剂的探索已有了飞速的进步, 我们有理由对 NRR 保持信心, 结合密度泛函理论计算与实验探索, 合理运用调控策略, 优化 NRR 催化剂氨产率与法拉第效率。过渡金属纳米材料作为最适合工业化产氨的催化剂之一, 具备功能多样性、储量丰富、制备途径多、易于复合和易于调控等优点, 在 NRR 催化剂研究中脱颖而出, 将为 NRR 在未来工业产氨的突破性发展发挥巨大作用。

参考文献 References

[1] SCHLOGL R. *Angewandte Chemie-International Edition*[J], 2003, 42(18): 2004–2008.

[2] ROSCA V, DUCA M, DEGROOT M T, *et al.* *Chemical Reviews*[J], 2009, 109(6): 2209–2244.

[3] SOLOVEICHIK G. *Nature Catalysis*[J], 2019, 2(5): 377–380.

[4] SEEFELDT L C, HOFFMAN B M, DEAN D R. *Annual Review of Biochemistry*[J], 2009, 78(1): 701–722.

[5] LIU H. *Chinese Journal of Catalysis*[J], 2014, 35(10): 1619–1640.

[6] FOSTER S L, BAKOVIC S I P, DUDA R D, *et al.* *Nature Catalysis*[J], 2018, 1(7): 490–500.

[7] DAVYDOVA E S, MUKERJEE S, JAOUEN F, *et al.* *ACS Catalysis*[J], 2018, 8(7): 6665–6690.

[8] MAHMOOD N, YAO Y, ZHANG J W, *et al.* *Advanced Science*[J], 2018, 5(2): 6665–6690.

[9] PEGIS M L, WISE C F, MARTIN D J, *et al.* *Chemical Reviews*[J], 2018, 118(5): 2340–2391.

[10] SUN H, YAN Z, LIU F, *et al.* *Advanced Materials*[J], 2020, 32(3): 1–18.

[11] GAO D, ARAN-AIS R M, JEON H S, *et al.* *Nature Catalysis*[J], 2019, 2(1): 198–210.

[12] WAN Y, XU J, LV R. *Materials Today*[J], 2019, 27: 69–90.

[13] NONG W, LIANG H, QIN S, *et al.* *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2020, 12(45): 50505–50515.

[14] SKÚLASON E, BLIGAARD T, GUDMUNDSDÓTTIR S, *et al.* *Physical Chemistry Chemical Physics*[J], 2012, 14(3): 1235–1245.

[15] ZHAO J, ZHAO J, CAI Q. *Physical Chemistry Chemical Physics*[J], 2018, 20(14): 9248–9255.

[16] ZERADJANIN A R, POLYMEROS G, TOPARLI C, *et al.* *Physical Chemistry Chemical Physics*[J], 2020, 22(16): 8768–8780.

[17] TAN L, YANG N, HUANG X, *et al.* *Chemical Communications*[J], 2019, 55(96): 14482–14485.

[18] ZHAO L, ZHAO J, ZHAO J, *et al.* *Nanotechnology*[J], 2020, 31(29): 1–5.

[19] ZHOU P, CHAO Y, LV F, *et al.* *Science Bulletin*[J], 2020, 65(9): 720–725.

[20] ZHANG Y, QIU W, MA Y, *et al.* *ACS Catalysis*[J], 2018, 8(9): 8540–8544.

[21] HAN J, JI X, REN X, *et al.* *Journal of Materials Chemistry A*[J], 2018, 6(27): 12974–12977.

[22] HAN J, LIU Z, MA Y, *et al.* *Nano Energy*[J], 2018, 52(7): 264–270.

[23] LICHT S, CUI B, WANG B, *et al.* *Science*[J], 2014, 345(6197): 637–640.

[24] NGUYEN M T, SERIANIA N, GEBAUERA R. *Physical Chemistry Chemical Physics*[J], 2015, 17(22): 14317–14322.

[25] CHEN S, PERATHONER S, AMPELLI C, *et al.* *Angewandte Chemie-International Edition*[J], 2017, 56(10): 2699–2703.

[26] LIU Q, ZHANG X, ZHANG B, *et al.* *Nanoscale*[J], 2018, 10(30): 14386–14389.

[27] HU L, KHANIYA A, WANG J, *et al.* *ACS Catalysis*[J], 2018, 8(10): 9312–9319.

- [28] ZHANG X, LIU Q, SHI X, *et al.* Journal of Materials Chemistry A [J], 2018, 6(36): 17303.
- [29] ABGHOUI Y, GARDEN A L, HOWALT J G, *et al.* ACS Catalysis [J], 2016, 6(2): 635–646.
- [30] ABGHOUI Y, SKÚLASON E. Journal of Physical Chemistry C [J], 2017, 121(11): 6141–6151.
- [31] ABGHOUI Y, SKÚLASON E. Catalysis Today [J], 2017, 286: 69–77.
- [32] ABGHOUI Y, GARDEN A L, HLYNSSON V F, *et al.* Physical Chemistry Chemical Physics [J], 2015, 17(7): 4909–4918.
- [33] YANG X, NASH J, ANIBAL J, *et al.* Journal of the American Chemical Society [J], 2018, 140(41): 13387–13391.
- [34] ZHANG X P, KONG R M, XIA L, *et al.* Chemical Communications [J], 2018, 54(42): 5323–5325.
- [35] ZHANG R, ZHANG Y, REN X, *et al.* ACS Sustainable Chemistry & Engineering [J], 2018, 6(8): 9545–9549.
- [36] ZHANG L, JI X, REN X, *et al.* ACS Sustainable Chemistry & Engineering [J], 2018, 6(8): 9550–9554.
- [37] REN X, CUI G W, CHEN L, *et al.* Chemical Communications [J], 2018, 54(61): 8474–8477.
- [38] PU Z, LIU T, AMIINU I S, *et al.* Advanced Functional Materials [J], 2020, 30(45): 200409.
- [39] ZHU X, WU T, JI L, *et al.* Chemical Communications [J], 2020, 56(5): 731–734.
- [40] PU Z, AMIINU I S, KOU Z, *et al.* Angewandte Chemie-International Edition [J], 2017, 56(5): 11559–11564.
- [41] XIE H, GENG Q, ZHU X, *et al.* Journal of Materials Chemistry A [J], 2019, 7(43): 24760–24764.
- [42] ZHAO R, LIU C, ZHANG X, *et al.* Journal of Materials Chemistry A [J], 2020, 8(1): 77–81.
- [43] GUO C, LIU X, GAO L, *et al.* Applied Catalysis B: Environmental [J], 2020, 263: 118296.
- [44] SU J, ZHAO H, FU W, *et al.* Applied Catalysis B: Environmental [J], 2020, 265: 118589.
- [45] GUO W, LIANG Z, ZHAO J, *et al.* Small Methods [J], 2018, 2: 1800204.
- [46] ZHANG S, GONG W, LV Y, *et al.* Chemical Communications [J], 2019, 55(82): 12376–12379.
- [47] LI T F, YAN X D, HUANG L J, *et al.* Journal of Materials Chemistry A [J], 2019, 7(24): 14462–14465.
- [48] JIN Z, LIU C, LIU Z, *et al.* Advanced Energy Materials [J], 2020, 10(22): 1–8.
- [49] CHENG H, DING L X, CHEN G F, *et al.* Advanced Materials [J], 2018, 30(46): 1–7.
- [50] ZHANG B, ZHOU J, ELLIOTT S R, *et al.* Journal of Materials Chemistry A [J], 2020, 8(45): 23947–23954.
- [51] ZHAO J, ZHANG L, XIE X, *et al.* Journal of Materials Chemistry A [J], 2018, 6(47): 24031–24035.
- [52] YU G, GUO H, LIU S, *et al.* ACS Applied Materials & Interfaces [J], 2019, 11(39): 35764–35769.
- [53] LUO Y, CHEN G F, DING L, *et al.* Joule [J], 2019, 3(1): 279–289.
- [54] ADE M, HILLEBRECHT H. Inorganic Chemistry [J], 2015, 54(13): 6122–6135.
- [55] YANG X, SHANG C, ZHOU S, *et al.* Nanoscale Horizons [J], 2020, 5(7): 1106–1115.
- [56] QI S, FAN Y, ZHAO L, *et al.* Applied Surface Science [J], 2021, 536: 147742.
- [57] FU Y, RICHARDSON P, LI K, *et al.* Nano-Micro Letters [J], 2020, 12(1): 1–13.
- [58] LI F F, CHEN L, LIU H M, *et al.* Journal of Physical Chemistry C [J], 2019, 123(36): 22221–22227.
- [59] CAO N, ZHENG G. Nano Research [J], 2018, 11(6): 2992–3008.
- [60] ZHANG L, JI X, REN X, *et al.* Advanced Materials [J], 2018, 30(28): 2–7.
- [61] YANG Y, LUO M, ZHANG W, *et al.* Chem [J], 2018, 4(9): 2054–2083.
- [62] YANG D, CHEN T, WANG Z. Journal of Materials Chemistry A [J], 2017, 5(36): 18967–18971.
- [63] RESKE R, MISTRY H, BEHAFARID F, *et al.* Journal of the American Chemical Society [J], 2014, 136(19): 6978–6986.
- [64] GUO C, LIU X, GAO L, *et al.* Applied Catalysis B: Environmental [J], 2020, 263: 118296.
- [65] ZHAO S, LU X, WANG L, *et al.* Advanced Materials [J], 2019, 31(13): 1805367–1805375.
- [66] WANG X W, SUN G Z, LI N, *et al.* Chemical Society Reviews [J], 2016, 45(8): 2239–2262.
- [67] XU Y H, WANG X X, ZHANG W L, *et al.* Chemical Society Reviews [J], 2018, 47(2): 586–625.
- [68] NAZEMI M, PANIKKANVALAPPIL S R, EL-SAYED M A. Nano Energy [J], 2018, 49(3): 316–323.
- [69] CAI Z, BI Y, HU E, *et al.* Advanced Energy Materials [J], 2018, 8(3): 1–8.
- [70] LU A Y, YANG X, TSENG C C, *et al.* Small [J], 2016, 12(40): 5530–5537.
- [71] SUN Y, ZHANG X, MAO B, *et al.* Chemical Communications [J], 2016, 52(99): 14266–14269.
- [72] LIU Y W, CHENG H, LYU M, *et al.* Journal of the American Chemical Society [J], 2014, 136(44): 15670–15675.
- [73] LV C, YAN C, CHEN G, *et al.* Angewandte Chemie-International Edition [J], 2018, 130(21): 6181–6184.
- [74] XIAO W, LIU P, ZHANG J, *et al.* Advanced Energy Materials [J], 2017, 7(7): 1602086.
- [75] VOIRY D, YAMAGUCHI H, LI J, *et al.* Nature Materials [J], 2013, 12: 850–855.
- [76] LIANG J, MA S, LI J, *et al.* Journal of Materials Chemistry A [J], 2020, 8(20): 10426–10432.