[Highlight]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201903040

www.whxb.pku.edu.cn

常温常压高效电化学合成氨催化体系的设计新策略

刘忠范

北京大学化学与分子工程学院, 北京 100871

New Design Strategy of High Efficiency Catalysis System for Ammonia Synthesis at Room Temperature and Atmospheric Pressure

LIU Zhongfan

College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, P. R. China.

Email: zfliu@pku.edu.cn.

Published online: March 20, 2019.

Bi-K⁺催化体系实现高效电化学合成氨：理论模拟，反应模型与催化性能示意图。

氨是一种重要的生产原料。除传统工农业用途之外，氨还具有含氢量高(质量比达17.6%)、易液化、易储运等优点。若能实现绿色高效合成氨，势必能为其作为清洁储氢、储能材料等重要应用提供基础。目前，工业上广泛采用的Haber-Bosch方法需要在高温高压(300–500 °C, 100–200 atm (1 atm = 100 kPa))等苛刻条件下促进氮分子的活化。其能量和氢气都来自于化石燃料(如甲烷等)，因而消耗大量的化石能源，并造成大量的二氧化碳排放。因此，寻找合适的绿色替代方案，在温和条件下实现高效、低能耗、低排放合成氨，成为亟待解决的科学挑战。

电催化氮还原反应(总反应： $\text{N}_2 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow$

$2\text{NH}_3 + 1.5\text{O}_2$)在常温常压下的温和条件下即可进行。该反应以水与氮气(空气)为原料，以可持续能源(太阳能、风能等)发电为能源，可实现绿色、零排放合成氨。然而，电化学合成氨技术仍面临重大挑战，其发展严重受制于催化剂低下的选择性与活性。现有研究理论表明，以过渡金属为主的催化剂普遍面临严重的“选择性-活性”两难问题：具有高理论活性的催化剂通常面临激烈的析氢(HER)副反应，表现出低的反应选择性；而具有较高理论选择性的催化剂对氮的吸附又过强，导致产物难以脱附，进而表现出过低的反应活性^{1,2}。因此，为取得电催化合成氨研究进展，大幅提高催化剂的选择性与活性，就必须突破现有理论，发展新

型催化剂与催化体系。

北京理工大学化学与化工学院, 教育部原子分子簇科学重点实验室殷安翔特别研究员课题组与北京大学化学与分子工程学院、北京分子科学国家研究中心张亚文教授、严纯华教授课题组, 上海同步辐射光源司锐研究员课题组合作, 开创性地利用非贵金属催化剂(铋纳米催化剂)与碱金属助催化剂(钾离子等)之间的协同作用, 有效增强氮分子在催化剂表面的吸附与活化, 同时充分抑制析氢副反应。该策略成功突破已有极限, 大幅提高电催化合成氨的选择性与反应速率。在常温常压(25 °C, 1 atm)下, 以水和氮气为原料, 即可实现氨的高选择性(法拉第效率高达66%)和高速率($3.4 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)合成。值得一提的是, 该催化体系还可推广到其它催化剂与反应体系中。研究证明, 碱金属离子还可提升其它催化剂(如Pt、Au等)的电催化合

成氨性能。此外, 该催化体系对具有重要能源与环境意义的二氧化碳电催化还原反应同样具有显著的提升作用, 表现出良好的普适性。

该研究工作近期已在*Nature Catalysis*上发表³, 其结果为温和条件下利用可持续能源高效合成氨提供了新的思路与途径。

References

- (1) Skúlason, E.; Bligaard, T.; Gudmundsdóttir, S.; Studt, F.; Rossmeisl, J.; Abild-Pedersen, F.; Vegge, T.; Jónsson, H.; Nørskov, J. K. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 1235. doi: 10.1039/C1CP22271F
- (2) Montoya, J. H.; Tsai, C.; Vojvodic, A.; Nørskov, J. K. *ChemSusChem* **2015**, *8*, 2180. doi: 10.1002/cssc.201500322
- (3) Hao, Y. C.; Guo, Y.; Chen, L. W.; Shu, M.; Wang, X. Y.; Bu, T. A.; Gao, W. Y.; Zhang, N.; Su, X.; Feng, X.; *et al.* *Nat. Catal.* **2019**, doi: 10.1038/s41929-019-0241-7