



科研进展

新型无负载流动相电催化体系实现高效电催化合成氨

文章来源：李文怡 发布时间：2021-02-07

近期，中科院合肥研究院固体所环境与能源纳米材料中心与液相激光加工与制备实验室合作，在常温常压下电催化氮气还原研究方面取得新进展。该工作通过将银纳米点(AgNDs)催化剂分散在电解液中，以钛网为集流体，构筑了一种新型无负载流动相电催化体系，用于高效电还原合成氨。相关研究成果以“Efficient electrocatalytic nitrogen reduction to ammonia with aqueous silver nanodots”为题发表在国际知名期刊Communications Chemistry上。

氨是极其重要的化工原料和能量载体，在全球经济中占有重要地位。近年来，常温常压下的电催化氮还原(NRR)合成氨技术凭借其绿色经济、低能耗等优点受到了广泛关注，有望替代传统高能耗、高投入的工业哈伯-博施(Haber-Bosch)法。然而，目前NRR面临的挑战仍然是较低的氨产率和选择性。因此开发构筑高效的合成氨电催化剂与合理设计电催化体系至关重要。

课题组前期已经通过多种策略来提高催化剂和催化体系的电催化合成氨活性，如利用缺陷工程开发了富磷空位Cu₃P纳米片(J.Mater.Chem.A,2020,8,5936-5942)、富氧空位Nb₂O₅纳米薄膜(Chin.Chem.Lett.,2021,DOI:https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2021.01.020)催化剂，其大量暴露的空位缺陷为NRR提供了丰富的活性位点；利用尺寸调控开发了石墨烯负载二硫化钼量子点(MoS₂ NDs/RGO) (ACS Sustainable Chem. Eng., 2020, 8, 2320-2326)、碳化玉米凝胶负载铜纳米晶(Cu NCs/CCG) (Inorg. Chem. Front., 2020, 7, 3555-3560)催化剂，小尺寸量子点和纳米晶有利于暴露更多的活性位点；利用液相激光辐照技术充分释放Co-SAs/NC催化剂中的单原子活性位点从而提高其NRR活性(ACS Appl.Energy Mater. 2020, 3, 6079-6086)；利用单原子-氮锚定策略(单原子Co/Mo-N_x键)，能有效抑制氮掺杂多孔碳催化剂在NRR反应过程中N原子的分解而造成假阳性现象，并为NRR提供反应活性位点(Inorg. Chem. Front., 2021, DOI: 10.1039/D0QI01324B)等。除了调控催化剂活性以外，还通过构筑相应催化体系来提高氨产率和法拉第效率，如构筑光电NRR体系，光阴极(CoPi/Ti-Fe₂O₃)提供大量的光生电子能有效促进电阴极(Co-SAC)上的NRR反应(Chin.Chem.Lett., 2021, DOI: https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2020.04.013)。

基于以上研究基础，课题组与固体所液相激光加工与制备实验室合作，通过液相激光熔蚀(LAL)法制备出小尺寸银纳米点(~2.3 nm)催化剂，并构筑了一种新型的无负载流动相电催化体系。此反应体系的构筑有助于克服负载型催化剂在催化反应中的弊端，如：(1)催化剂的负载量有限，意味着催化反应的活性位点有限，不利于氨产量的提高；(2)修饰在电极表面的催化剂在反应过程中容易失活、脱落或者团聚，导致单位质量的活性位点减少；(3)N₂的吸附和NH₃的脱附发生在电极表面，电场的存在可能会导致其反应动力学变慢。在此无负载流动相电催化体系中，通过激光快速淬冷制备的AgNDs具有较高的反应活性，小尺寸纳米点可以提供大量的(面、边、角)活性位点。利用AgNDs可以高度分散在水溶液中这一特点，将制备的AgNDs催化剂分散在电解质溶液中，具有大量催化活性位点的AgNDs能有效地吸附电解液中溶解的N₂分子。在NRR反应中，吸附了N₂分子的AgNDs会碰撞到钛网集流器上，接受H⁺/e⁻的进攻，形成NH₃，最后，随着NH₃分子的脱附，AgNDs在溶液中再生。

这种无负载流动相电催化体系可以增大AgNDs催化活性位点的利用率，避免了因AgNDs在负载电极上的团聚现象引起的催化活性位点的减少。此外，N₂的吸附和NH₃的脱附发生在溶液中，反应动力学不受电场的影响。电化学实验结果表明，AgNDs催化剂在无负载流动相电催化体系下，氨产率和法拉第效率可以分别达到600.4±23.0 μg h⁻¹ mgAg⁻¹和10.1±0.7%，产率相比于传统负载体系提高了7.5倍。为了进一步提高无负载流动相电催化体系的法拉第效率，对钛网集流体表面改性富氧空位氧化钛层(O_v-TiO₂/Ti)，表面O_v-TiO₂不仅降低了阴极电流，还为NRR反应提供了额外的催化活性位点。实验结果表明以O_v-TiO₂/Ti为集流体，法拉第效率

科学岛报



科学岛视讯



提高了2倍。另外，课题组还开发了一种“S-形”钛板两电极反应器，实现两电极流动相NRR反应。该研究工作为设计和开发高效电催化剂和电催化体系提供了新思路。

该项工作得到了国家自然科学基金和中国科学院创新研究团队国际合作项目的资助。

论文链接: <https://www.nature.com/articles/s42004-021-00449-7>

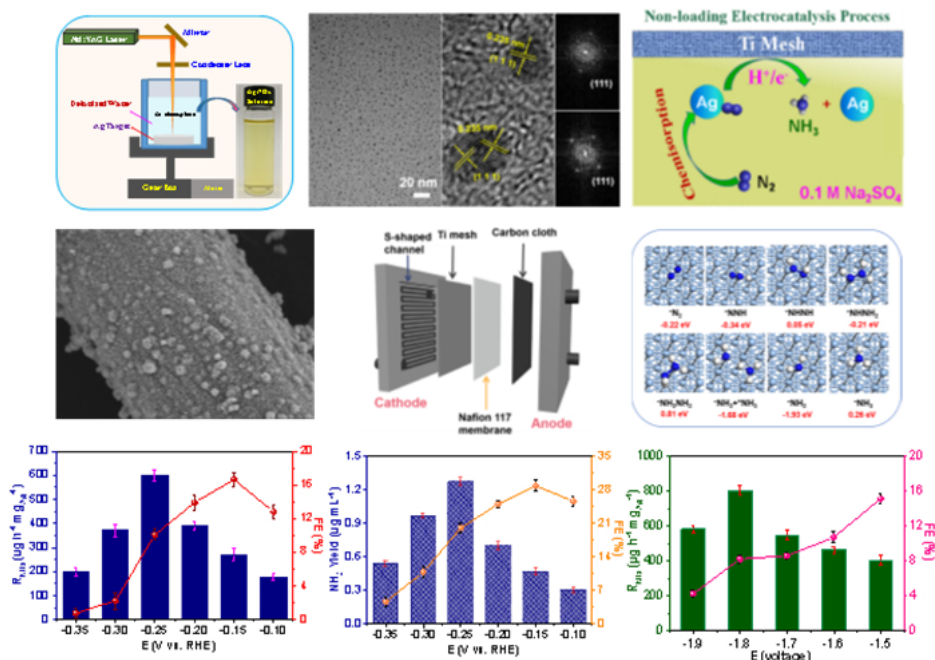


图. (a) 液相激光熔蚀法制备AgNDs示意图; (b) AgNDs的TEM图和 HRTEM图(插图为FFT模式); (c) 无负载流动相电催化体系NRR反应示意图; (d) O_V -TiO₂/Ti的SEM图; (e) 两电极体系流动反应器示意图; (f) DFT计算AgNDs在NRR反应中的最佳路径(淡蓝色球、白色球和深蓝色球分别代表Ag、H和N原子); (g) 无负载流动相电催化体系下AgNDs在各个反应电位对应的产氨速率和法拉第效率; (h) 以 O_V -TiO₂/Ti为集流体, AgNDs在各个反应电位对应的产氨速率和法拉第效率; (i) 两电极流动体系下AgNDs在各个反应电位对应的产氨速率和法拉第效率。

子站

内部信息 | 院长办公室 | 监督与审计处 | 人事处 | 财务处 | 资产处 | 科研处 | 高技术处 | 国际合作处 | 科发处 | 科学中心处 | 研究生处 | 安全保密处 | 离退休 | 基建管理 | 质量管理 | 后勤服务 | 信息中心 | 河南中心 | 健康管理中心 | 科院附中 | 供应商竞价平台 | 职能部门 |

友情链接



版权保护 | 隐私与安全 | 网站地图 | 常见问题 | 联系我们

Copyright © 2016 hfcas.ac.cn All Rights Reserved 中国科学院合肥物质科学研究院 版权所有 皖ICP备 050001008

地址: 安徽省合肥市蜀山湖路350号 邮编: 230031电话: 0551-65591245 电邮: yzxx@hfcas.ac.cn

