



科研进展

科学岛发现电催化合成氨中氧化铌催化剂电极失活与重建现象

文章来源：王佳璐 发布时间：2021-03-18

近期，中科院合肥研究院固体所纳米材料与器件技术研究部环境与能源纳米中心在常温常压下电催化氮气还原合成氨的研究中取得新进展，合成了无支撑且富含氧空位的氧化铌纳米阵列Nb₂O₅-NCF，并探究其作为电极催化剂在电催化合成氨中的失活与重建，实现高效可重复的电催化合成氨。相关研究成果以“Highly ordered Nb₂O₅ nanochannel film with rich oxygen vacancies for electrocatalytic N₂ reduction: Inactivation and regeneration of electrode”为题发表在期刊Chinese Chemical Letters 上。

氨作为重要的化学产品，在燃料、农业、塑料和纺织业上有重要应用，其主要来源是氮气。虽然大气中存在大量的氮气，但由于氮气分子的N≡N键能过高，能垒过大，难以被直接利用来产氨。工业上制氨使用的哈伯-博施(Haber-Bosch)法需要高温高压的反应条件，且反应原料氢气的制备能耗巨大，反应过程中还会排放大量的温室气体二氧化碳。因此，近年来研究人员不断探索更加环境友好与节能的策略来替代它。反应温和的电催化还原氮气(NRR)制氨具有良好的发展前景，但如何研制出更高效、廉价的催化剂来提高反应产率和效率是发展电催化制氨的关键。

研究发现，过渡金属催化剂的缺陷如空位可以有效提高反应活性，如合成富磷空位的Cu₃P纳米片(J. Mater. Chem. A, 2020, 8, 5936-5942)、富含氮空位的2D W₂N₃纳米片(Adv. Mater. 2019, 1902709)、气氛煅烧制备富含氧空位的TiO₂纳米片(Adv. Mater. Interfaces 2019, 6, 1901034)等；氧化铌纳米材料具有高电催化活性及稳定性，可有效催化氮还原，如原位生长在碳布上的Nb₂O₅纳米线用于NRR(Inorg. Chem. Front., 2019, 6, 423-427)，NbO₂纳米颗粒NRR中法拉第效率高达32%(Small Methods 2018, 1800386)。

鉴于此，科研人员采用阳极氧化和煅烧法合成了自支撑高度有序且富含氧空位的赝六方相氧化铌纳米阵列Nb₂O₅-NCF催化剂，纳米阵列的形貌结构更有利于活性位点暴露与电子传输。研究表明，Nb₂O₅-NCF中富含氧空位，在电催化还原制氨过程中，氨产率可达2.52 × 10⁻¹⁰ mol cm⁻² s⁻¹，法拉第效率达到9.81%。¹⁵N标记的氮源核磁检测谱图证实所产氨均来自于电催化还原过程。此外，科研人员发现，氧化铌催化剂在连续的电化学实验中发生了相变导致的电致变色现象，同时产氨率明显下降；反向加电压或者低温热处理后，材料活性恢复。这是由于反应中的氢离子插层使得氧化铌催化剂发生了晶相转变，由电催化合成氨活性较好的赝六方相转变为六方相结构，从而导致氧空位含量降低，引发NRR活性降低。在对催化剂进行热处理或反向施加阳极电压后，材料结构得到重建，活性恢复，具有良好的循环重现性。

该项工作得到了国家重点研发项目和国家自然科学基金的支持。

文章链接：<https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2021.01.020>

科学岛报



科学岛视讯



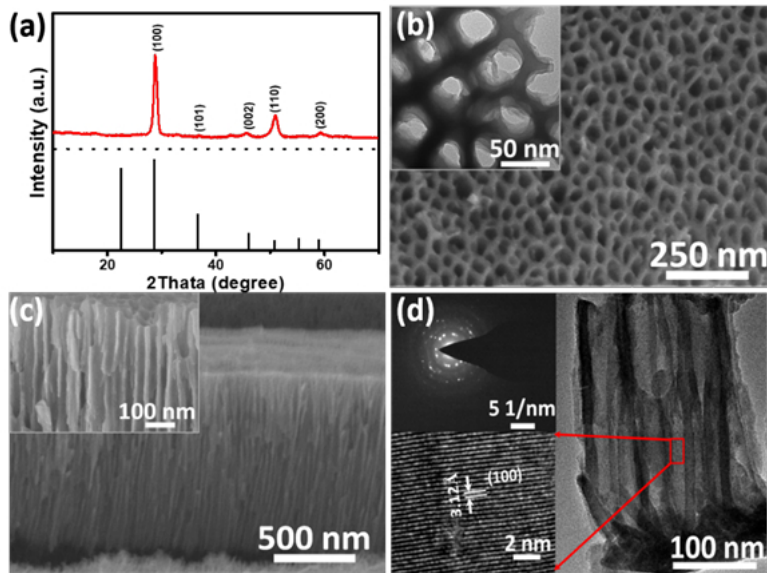


图1. Nb₂O₅-NCF的(a)XRD图谱, (b)表面SEM照片, (c)横截面SEM照片, (d)TEM照片以及选区电子衍射(SAED)花样。

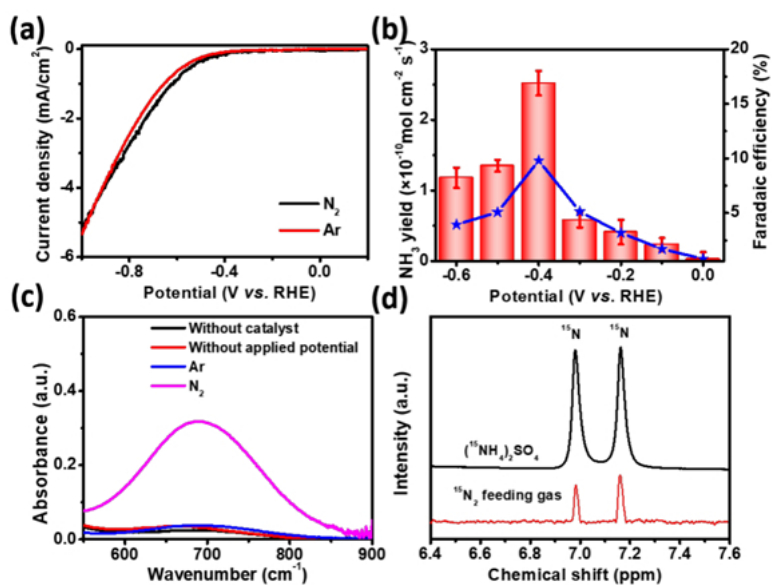


图2. (a)在Ar或N₂饱和的0.1 M Na₂SO₄溶液中的LSV曲线; (b)不同电位下Nb₂O₅-NCF的NH₃产率与FE; (c)用靛酚蓝方法检测不同条件下的UV-Vis吸收光谱; (d) ¹⁵N₂作为气源时电解液中的¹⁵NH₄⁺的¹H NMR谱图。

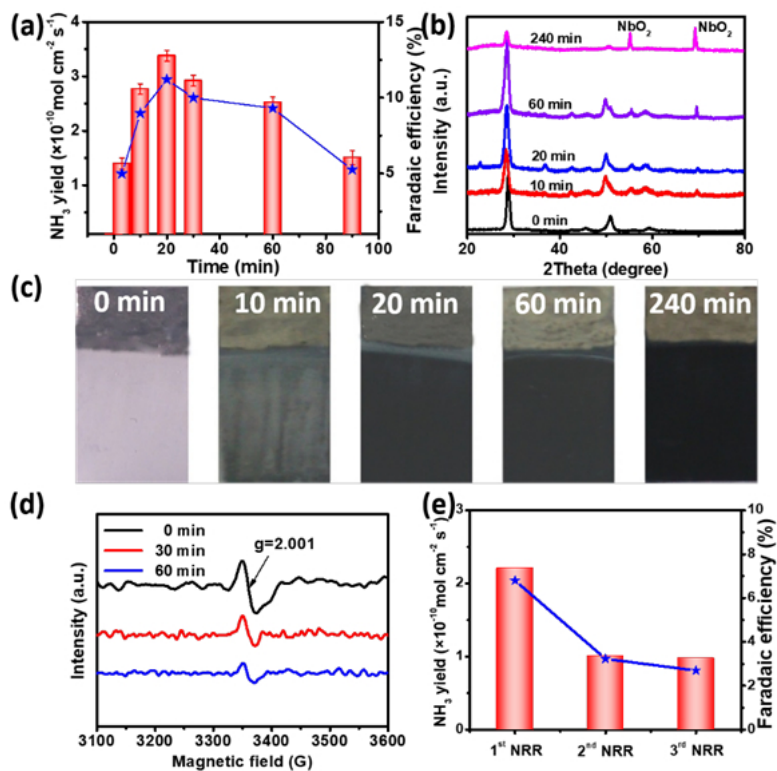


图3. (a)连续NRR测试时的氨产率与FE; (b)NRR过程中不同时间下的XRD图; (c) NRR过程中不同时间下Nb₂O₅-NCF的颜色变化; (d)不同NRR反应时间的氧空位(V_O)电子顺磁共振(EPR)谱图; (e)已使用的Nb₂O₅-NCF电极在每次更新鲜0.1 M Na₂SO₄电解液中20分钟循环NRR实验。

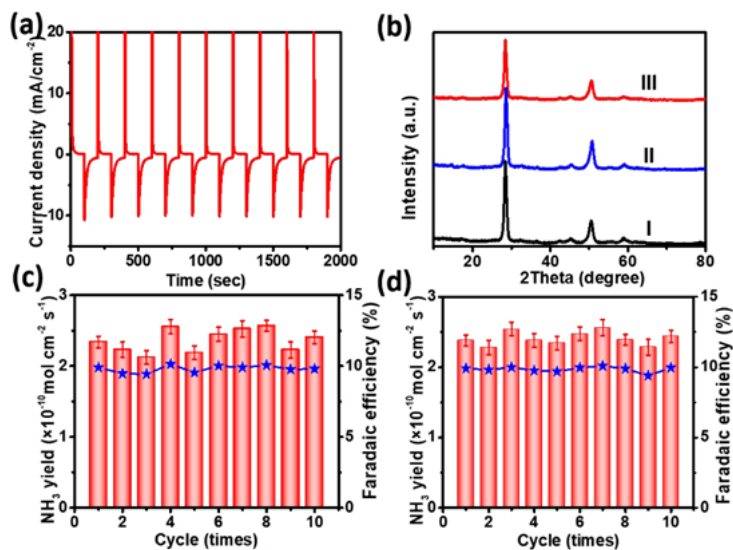


图4. (a) Nb₂O₅-NCF电致变色(EC)的计时电流(CA)曲线; (b)Nb₂O₅-NCF 处理前(I)、阳极氧化活化处理后(II)和低温热处理后(III)的XRD图谱; (c)阳极氧化活化和(d)低温热处理后的Nb₂O₅-NCF电极NRR循环实验。

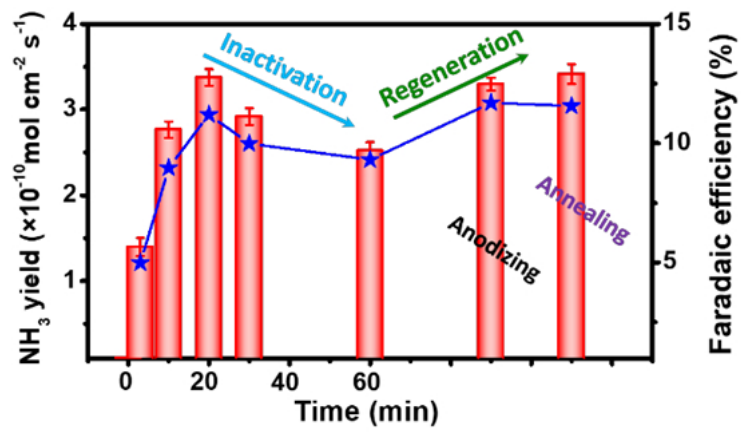


图5. Nb₂O₅-NCF电极在NRR反应中循环实验的失活以及阳极氧化活化、热处理活化后的重建过程。

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

