



三步接力机制助力超低过电位下硝酸根电还原到氨

汉术和¹, 李红娇², 于一夫^{1,3*}, 张兵^{1,4*}

1. 天津大学理学院, 分子+研究院, 化学系, 天津 300072;

2. 四川大学化学工程学院, 成都 610065;

3. 天津物质绿色创造与制造海河实验室, 天津 200192;

4. 天津大学分子光电子科学天津重点实验室, 天津 300072

* 联系人, E-mail: yyu@tju.edu.cn; bzhang@tju.edu.cn

Ultralow overpotential nitrate reduction to ammonia via a three-step relay mechanism

Shuhe Han¹, Hongjiao Li², Yifu Yu^{1,3*} & Bin Zhang^{1,4*}¹ Department of Chemistry, Institute of Molecular Plus, School of Science, Tianjin University, Tianjin 300072, China;² School of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China;³ Haihe Laboratory of Sustainable Chemical Transformations, Tianjin 200192, China;⁴ Tianjin Key Laboratory of Molecular Optoelectronic Sciences, Tianjin University, Tianjin 300072, China* Corresponding authors, E-mail: yyu@tju.edu.cn; bzhang@tju.edu.cndoi: [10.1360/TB-2023-0356](https://doi.org/10.1360/TB-2023-0356)

氨的工业化生产养活了全球近一半的新增人口, 被认为是20世纪最伟大的发明. 近年来, 氨作为一种无碳能源受到各国关注, 被称为氢2.0. 目前, 全球合成氨主要采用传统的Haber-Bosch工艺($\text{N}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3$)^[1]. 然而, 该工艺严重依赖传统的化石燃料, 每年合成氨工艺的CO₂排放量超过4亿吨, 与“双碳”目标相违背. 其集中式、连续式的生产模式难以匹配可再生能源(太阳能、风能等)分布式、波动性的特点. 另一方面, 农业、工业排放的大量硝酸根废液进入地表水中, 严重威胁人类健康. 因此, 电催化硝酸根还原合成氨(NO_3^- RR)被视为一种有效的“变废为宝”策略, 备受关注^[2]. 国内外研究者发现, Cu、Ni基等催化剂可在较高的法拉第效率下实现硝酸根电还原到氨(法拉第效率(FE)接近100%). 但是, 这些催化剂的过电势较大, 能耗较高. 技术经济分析显示, NO_3^- RR合成氨的价格与反应的能量效率密切相关, 而能量效率则由电解池槽压(E_{cell})和FE共同决定. 因此, 理性设计与合成先进催化剂, 在低过电势下实现高法拉第效率是该领域的研究重点^[3].

已有研究表明, 电催化硝酸根还原反应的限制步骤是硝酸根向亚硝酸根的转化^[4]. 能斯特方程结果显示, 硝酸根作为一种典型的氧化性酸根, 可以与活泼过渡金属(Fe、Co、Ni等)构成原电池, 自发进行氧化还原反应. 以金属钴(Co)为例, 反应方程式可写成: $\text{NO}_3^- + \text{Co} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NO}_2^- + \text{Co}(\text{OH})_2$ ($\Delta E = 1.57 \text{ V}$)^[5]. 因此, 我们可以通过自发氧化还原反应(第一

步, Co还原 NO_3^- 生成 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 和 NO_2^-)代替传统的硝酸根向亚硝酸根的电催化转化这一限速步骤. 后续催化剂循环再生步骤(第二步, $\text{Co}(\text{OH})_2$ 电还原到Co)和亚硝酸根还原步骤(第三步, NO_2^- 电催化到 NH_3)都需要大量活性氢的参与, 我们拟引入一种可以在欠电位下形成大量活性氢的元素钌(Ru)^[6]与Co构成合金催化剂, 通过上述设计的三步接力机制实现低过电位下硝酸根电催化还原到氨(图1(a)).

对不同比例的RuCo合金催化剂进行 NO_3^- RR测试(电催化 NO_3^- RR合成氨实验使用的电解液为0.1 mol L⁻¹ 硝酸钾与0.1 mol L⁻¹ 氢氧化钾混合溶液), 筛选出具有最佳性能的Ru₁₅Co₈₅催化剂(产物氨的定量是采用经典的紫外显色法和¹H NMR测试^[3]). 其最高FE为97% ± 5%, 起始电位为0.4 V vs. RHE, 最高能量效率(EE)为42% ± 2%(图1(b), 深色表示数值大). 在不考虑设备成本和欧姆损耗等情况下, 技术经济分析显示Ru₁₅Co₈₅催化剂电催化硝酸根还原合成氨的价格为0.49 ± 0.02美元 kg⁻¹, 远低于目前的市场价格1~1.5美元 kg⁻¹^[7]. 为了方便读者对比, 我们对 NO_3^- RR领域近期报导的优异催化剂进行了总结^[8-13], 结果显示Ru₁₅Co₈₅催化剂在产氨速率、FE、过电势等重要参数上展现出明显的优势(图1(c)). 为了进一步探究催化剂的应用潜力, 分别进行了超过100 h的稳定性测试, 不同浓度硝酸根催化性能测试以及工业级电流(最大电流密度为1 A cm⁻²)下催化性能测试, 结果显示

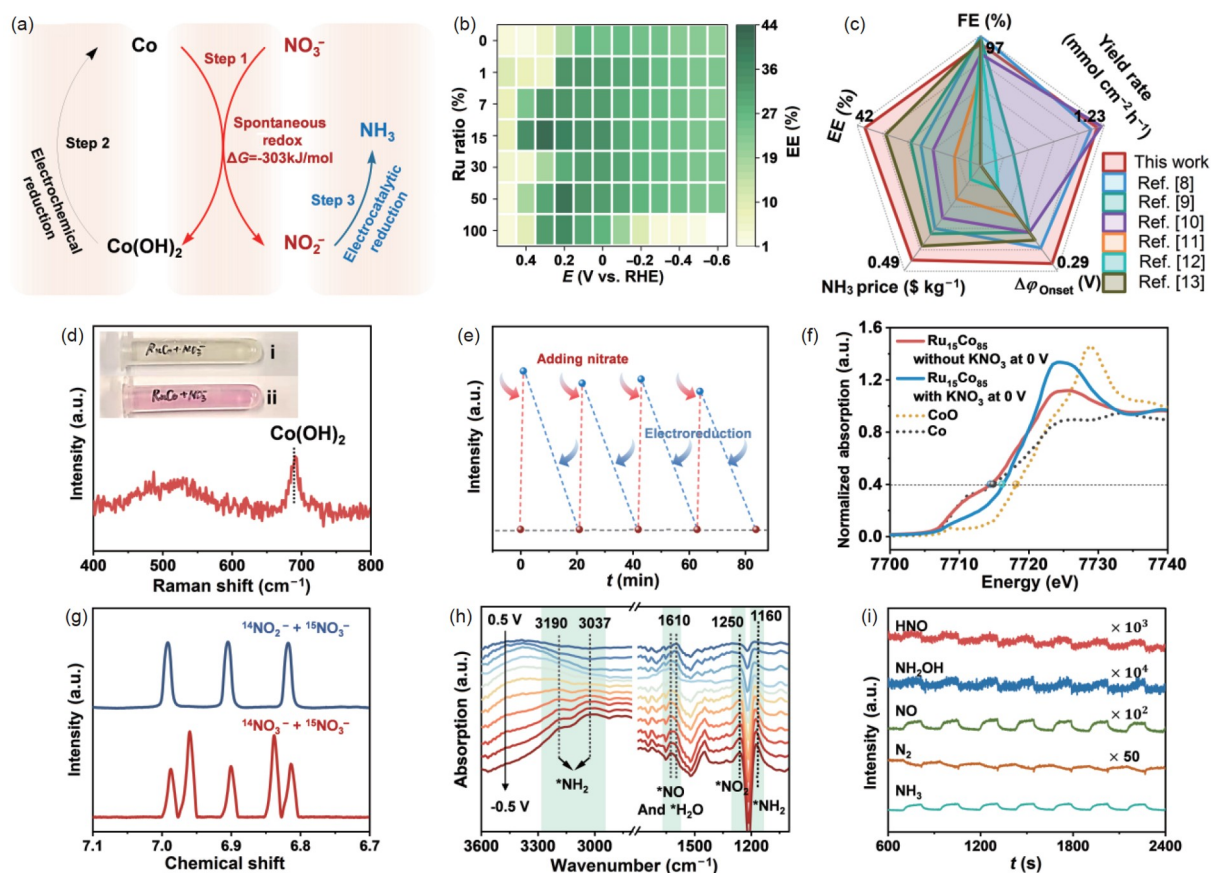
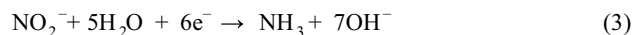
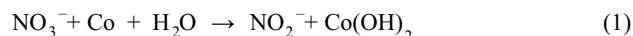


图 1 (网络版彩色)三步接力电催化剂的设计、性能和反应机理。(a) NO_3^- RR的三步接力机制方案。(b) 使用RuCo合金催化剂成 NH_3 的EE热图。(c) $\text{Ru}_{15}\text{Co}_{85}$ 催化剂上 NO_3^- RR性能与近期报道的催化剂性能的比较。(d) $\text{Ru}_{15}\text{Co}_{85}$ 催化剂与 NO_3^- 电解质自发反应后的催化剂拉曼光谱表征和上清液显色法处理照片。图i: 向上清液中加入 NH_3 显色试剂(蓝色表示氨的存在)。ii: 向上清液中加入 NO_2^- 显色试剂(粉红色代表亚硝酸盐的存在)。(e) 在 NO_3^- 消耗和 NO_3^- 添加的交替过程中, $\text{Co}(\text{OH})_2$ 的间歇性原位拉曼峰强度的监测, 峰位置为 688 cm^{-1} , 测试电位为 $+0.3\text{ V}$ (相对于RHE)。(f) $\text{Ru}_{15}\text{Co}_{85}$ 的电化学原位X射线吸收近边结构(XANES)测试结果和标准样品(Co和CoO)的非原位XANES测试结果。(g) 混合同位素标记实验中 NH_4^+ 的 ^1H NMR结果。(h) $\text{Ru}_{15}\text{Co}_{85}$ 催化 NO_3^- RR的电化学原位衰减全反射红外光谱(ATR-FTIR)。(i) $\text{Ru}_{15}\text{Co}_{85}$ 催化 NO_3^- RR的电化学在线微分质谱(DEMS)结果

Figure 1 (Color online) Design, performance, and reaction mechanism of the three-step relay electrocatalyst. (a) Three-step relay scheme for NO_3^- RR. (b) Heatmaps of EE for NH_3 synthesis over RuCo alloy. (c) Comparison of NO_3^- RR performance over $\text{Ru}_{15}\text{Co}_{85}$ with the performances of recently reported catalysts. (d) Raman spectrum and photos of $\text{Ru}_{15}\text{Co}_{85}$ and supernatant after reaction between $\text{Ru}_{15}\text{Co}_{85}$ and NO_3^- electrolyte. Illustration i: adding NH_3 chromogenic reagents to the supernatant (blue represents the existence of ammonia). ii: adding NO_2^- chromogenic reagents to the supernatant (pink represents the existence of nitrite). (e) Intermittent *in situ* Raman peak intensity at 688 cm^{-1} for $\text{Co}(\text{OH})_2$ over $\text{Ru}_{15}\text{Co}_{85}$ alloy at $+0.3\text{ V}$ versus RHE for the NO_3^- RR with alternating conditions of NO_3^- consumption and NO_3^- addition. (f) Electrochemical *in situ* X-ray absorption near edge structure (XANES) results for $\text{Ru}_{15}\text{Co}_{85}$ and *ex situ* XANES results for standard samples (Co and CoO). (g) ^1H NMR results for NH_4^+ in mixed isotope-labeling experiments. (h) Electrochemical *in situ* ATR-FTIR spectra of $\text{Ru}_{15}\text{Co}_{85}$ for the NO_3^- RR. (i) Electrochemical online DEMS results for the NO_3^- RR over $\text{Ru}_{15}\text{Co}_{85}$

$\text{Ru}_{15}\text{Co}_{85}$ 具有优异的催化速率和良好的稳定性。

一系列表征技术论证了上述提出的三步接力机制, 该三步反应的方程式如下所示:



将 $\text{Ru}_{15}\text{Co}_{85}$ 催化剂浸泡在含有硝酸根的电解液中, 并通过拉曼测试和紫外-可见分光光度法分别检测浸泡后的催化

剂和上清液(图1(d)), 结果显示 $\text{Ru}_{15}\text{Co}_{85}$ 催化剂与电解液接触后即会发生自发的氧化还原反应, 生成 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 和亚硝酸根(无氨生成, 证明步骤1)。为了直观展现步骤1和2, 我们设计了间歇式原位拉曼测试(图1(e))和原位XANES表征(图1(f))。加入少量硝酸盐溶液后, 随即出现 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 的拉曼特征峰(688 cm^{-1}), 并随着硝酸根的消耗而逐渐消失。电化学原位X射线衍射谱中, 在较正电位下可观察到新生的 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 特征峰, 同时RuCo合金的特征峰并未发生明显的衰减, 意味着 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 仅存于催化剂表面。当不加入硝酸盐时, Co的价态表现

出 δ^- , 而加入硝酸盐后, 无论外加电位多负, Co的价态总是表现出为 δ^+ . 上述实验证明了步骤2的存在, 而且步骤1和步骤2处于动态平衡. 此外, 同位素标记实验发现, 亚硝酸根电还原要比硝酸根更容易发生, 在亚硝酸根和硝酸根共存的情况下, 亚硝酸根优先还原(图1(g), 证明步骤3).

亚硝酸根加氢过程(步骤3)可归纳为质子-电子耦合转移机制和质子-电子相继转移机制^[14]. 通过pH与产氨速率的线性关系测试可知, $\text{Ru}_{15}\text{Co}_{85}$ 催化亚硝酸根的加氢方式是质子-电子耦合转移机制^[15]. 电化学准原位电子顺磁共振谱显示, Ru的引入可有效提升活性氢的产生. 而对于N-物种的演变过程, 采用电化学原位ATR-FTIR光谱(图1(h))和电化学DEMS

法(图1(i)), 追踪到可能的中间体NO、 N_2 、HNO和 NH_2OH . 结合密度泛函理论计算, 推断出硝酸根到氨的反应路径并验证了上述的三步接力机制. 最后, 我们将三步接力机制拓展到RuNi、RuFe合金, 证明了新机制的普适性.

综上所述, 本工作针对电催化硝酸根还原到氨反应的限制步骤提出了三步接力机制, 指导合成了RuCo合金催化剂, 并通过电催化测试筛选出最佳比例为 $\text{Ru}_{15}\text{Co}_{85}$ (FE为 $97\% \pm 5\%$, 起始电位为 0.4 V vs. RHE , EE为 $42\% \pm 2\%$). 通过一系列的原位测试和对照实验证实了三步接力机制的存在及其普适性. 结合理论计算揭示了催化反应路径. 该机制的提出有望为新型、高效催化剂的设计提供指导.

推荐阅读文献

- 1 Torres M A, West A J, Li G. Sulphide oxidation and carbonate dissolution as a source of CO_2 over geological timescales. *Nature*, 2014, 507: 346–349
- 2 Wang Y, Yu Y, Jia R, et al. Electrochemical synthesis of nitric acid from air and ammonia through waste utilization. *Natl Sci Rev*, 2019, 6: 730–738
- 3 Han S, Li H, Li T, et al. Ultralow overpotential nitrate reduction to ammonia via a three-step relay mechanism. *Nat Catal*, 2023, 6: 402–414
- 4 Dima G E, de Voors A C A, Koper M T M. Electrocatalytic reduction of nitrate at low concentration on coinage and transition-metal electrodes in acid solutions. *J Electroanal Chem*, 2003, 554–555: 15–23
- 5 Gatla S, Madaan N, Radnik J, et al. Impact of Co-components on the state of Pd and the performance of supported Pd/TiO₂ catalysts in the gas-phase acetoxylation of toluene. *ChemCatChem*, 2011, 3: 1893–1901
- 6 Seh Z W, Kibsgaard J, Dickens C F, et al. Combining theory and experiment in electrocatalysis: Insights into materials design. *Science*, 2017, 355: eaad4998
- 7 MacFarlane D R, Cherepanov P V, Choi J, et al. A roadmap to the ammonia economy. *Joule*, 2020, 4: 1186–1205
- 8 Chen G F, Yuan Y, Jiang H, et al. Electrochemical reduction of nitrate to ammonia via direct eight-electron transfer using a copper-molecular solid catalyst. *Nat Energy*, 2020, 5: 605–613
- 9 Wang Y, Xu A, Wang Z, et al. Enhanced nitrate-to-ammonia activity on copper-nickel alloys via tuning of intermediate adsorption. *J Am Chem Soc*, 2020, 142: 5702–5708
- 10 Li J, Zhan G, Yang J, et al. Efficient ammonia electrosynthesis from nitrate on strained ruthenium nanoclusters. *J Am Chem Soc*, 2020, 142: 7036–7046
- 11 Wang Y, Zhou W, Jia R, et al. Unveiling the activity origin of a copper-based electrocatalyst for selective nitrate reduction to ammonia. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59: 5350–5354
- 12 Wang Z, Young S D, Goldsmith B R, et al. Increasing electrocatalytic nitrate reduction activity by controlling adsorption through PtRu alloying. *J Catal*, 2021, 395: 143–154
- 13 Liu H, Lang X, Zhu C, et al. Efficient electrochemical nitrate reduction to ammonia with copper-supported rhodium cluster and single-atom catalysts. *Angew Chem Int Ed*, 2022, 61: e202202556
- 14 Koper M T M. Theory of multiple proton-electron transfer reactions and its implications for electrocatalysis. *Chem Sci*, 2013, 4: 2710–2723
- 15 He D, Ooka H, Li Y, et al. Regulation of the electrocatalytic nitrogen cycle based on sequential proton-electron transfer. *Nat Catal*, 2022, 5: 798–806