

人工光合固氮

张德善^{1,2}, 梁永鹏^{1,2}, 杨钰^{1,2}, 佟振合^{1,2}, 吴骊珠^{1,2*}

1. 中国科学院理化技术研究所, 光化学转换与功能材料重点实验室, 新基石科学实验室, 北京 100190

2. 中国科学院大学未来技术学院, 北京 100049

* 联系人, E-mail: lzwu@mail.ipc.ac.cn

2025-01-01 收稿, 2025-02-12 修回, 2025-02-13 接受, 2025-02-18 网络版发表

国家重点研发计划(2022YFA1502900, 2022YFA1503200, 2021YFA1500100)、国家自然科学基金(22193013, 21933007, 22088102)、中国科学院战略重点研究项目(XDB17000000)和新基石科学基金资助

摘要 氨(NH_3)作为化肥的重要成分和潜在的清洁能源载体, 其可持续生产对于应对全球能源需求和环境问题意义重大. 传统的Haber-Bosch工艺在高温和高压条件下, 将氮气(N_2)和氢气(H_2)催化转化成 NH_3 . 该工艺支撑了全球近半数人口的粮食生产, 但其存在的高能耗、高排放等问题无法满足可持续发展的要求. 生物固氮酶能够在温和条件下实现 N_2 到 NH_3 的高效转化, 为绿色高效驱动 N_2 还原提供了重要的参考. 在过去几十年中, 研究人员受天然酶活性中心的组成和结构特性的启发, 模拟制备了一系列新型均相分子催化剂和多相催化剂, 以实现高效人工固氮. 本文综述了近年来人工光合固氮领域的重要进展, 详细分析了 N_2 还原过程中的热力学和动力学挑战及其催化机理, 并对人工光合固氮领域所面临的挑战与未来发展方向进行了讨论.

关键词 固氮, 氨合成, 绿色化学, 人工光合作用, 氮气还原



吴骊珠 中国科学院理化技术研究所研究员, 博士生导师. 中国科学院院士, 发展中国家科学院院士, 新基石研究员, 2024年7月任国家自然科学基金委员会副主任. 长期从事光化学的研究. 带领团队破解光与物质相互作用的奥秘, 开创高效、稳定的光化学转换系统, 有力推动了光化学概念和应用的革新. 曾获中国青年科技奖(2007年)、中国青年女科学家奖(2010年)、中国化学会-物理有机化学奖(2013年)、中国化学会-赢创化学创新奖(2016年)、第三届全国创新争先奖状(2023年)、第九届中国化学会-中国石油化工股份有限公司化学贡献奖(2024年).

随着全球能源需求的持续增长和环境问题的日益加剧, 开发清洁、可持续的替代能源已成为世界各国争相布局的重点领域^[1]. 作为关键的基础化工原料和潜在的清洁能源载体, NH_3 在支撑人类社会的农业生产和工业发展方面发挥了重要作用^[2,3]. 自20世纪初以来, Haber-Bosch工艺成为工业生产 NH_3 的主流工艺, 铁基催化剂在高温($350\sim 450^\circ\text{C}$)和高压($150\sim 200\text{ atm}$, $1\text{ atm}=1.013\times 10^5\text{ Pa}$)条件下, 将 N_2 和 H_2 合成 NH_3 . 然而,

该工艺的苛刻条件导致其消耗了全球约2%的能源, 并产生了超过全球1%的碳排放^[4]. 尽管工业产 NH_3 工艺已经尝试与新型煤化工和制氢技术联用, 以期提高能源利用效率和降低碳排放, 但高能耗与高污染的现状依然没有显著改善^[5,6]. 探索温和、高效、可持续的 N_2 还原反应(N_2RR)受到广泛关注.

众所周知, N_2 还原为 NH_3 的过程需要克服显著的热力学和动力学挑战^[7-9]. $\text{N}\equiv\text{N}$ 键极高的键能($\sim 940\text{ kJ/mol}$)

引用格式: 张德善, 梁永鹏, 杨钰, 等. 人工光合固氮. 科学通报, 2025, 70: 835–849

Zhang D-S, Liang Y-P, Yang Y, et al. Artificial photosynthetic nitrogen fixation (in Chinese). Chin Sci Bull, 2025, 70: 835–849, doi: 10.1360/TB-2025-0004

使其在常规条件下很难反应。N₂分子与催化剂表面的吸附和结合能力弱^[10,11]对催化剂的合理设计提出了更高的要求。天然固氮酶能够在环境温度和压力下高效地完成固氮过程^[12~14]，这引发了研究人员对天然固氮酶结构组成和电子特性的关注，以设计具备高效、稳定性能的人工固氮催化剂。

近些年，受固氮酶活性中心结构和功能的启发，人工光合固氮领域取得了显著进展^[15~17]。研究人员通过对N₂还原过程的热力学和动力学挑战的深入分析，设计了多种均相分子催化剂和多相催化剂，以模拟固氮酶的活性位点及电子转移通道，提升N₂还原的活性和选择性。分子催化剂可以通过合理调控中心金属的配位环境和电子结构，提升催化反应效率。多相催化剂则通过掺杂、缺陷和异质结构工程等策略，在表面构筑活性位点，优化N₂吸附和活化能力，提高催化性能。人

工光合固氮催化剂能够实现N₂到NH₃以及尿素和胺类化合物等高附加值产物的转化。相关研究的不断深入有望突破氮循环瓶颈，降低能源消耗和环境污染，为农业生产和精细化工品的绿色合成提供新的路径。本文系统性总结了人工光合固氮领域的研究进展，详细分析了N₂还原的催化原理和挑战，并且对于未来发展方向进行了展望。

1 生物固氮

金属固氮酶广泛存在于多种细菌和微生物中，例如巴氏梭菌、根瘤菌、圆褐固氮菌和固氮螺菌^[18~20]。以典型的MoFe固氮酶为例，其由负责电子转移的Fe蛋白和具有催化活性的MoFe蛋白组成^[21,22]，形成一个双组分系统(图1(a))。在固氮催化循环中，Fe蛋白和MoFe蛋白通过结合和解离实现单电子转移并伴随三磷酸腺

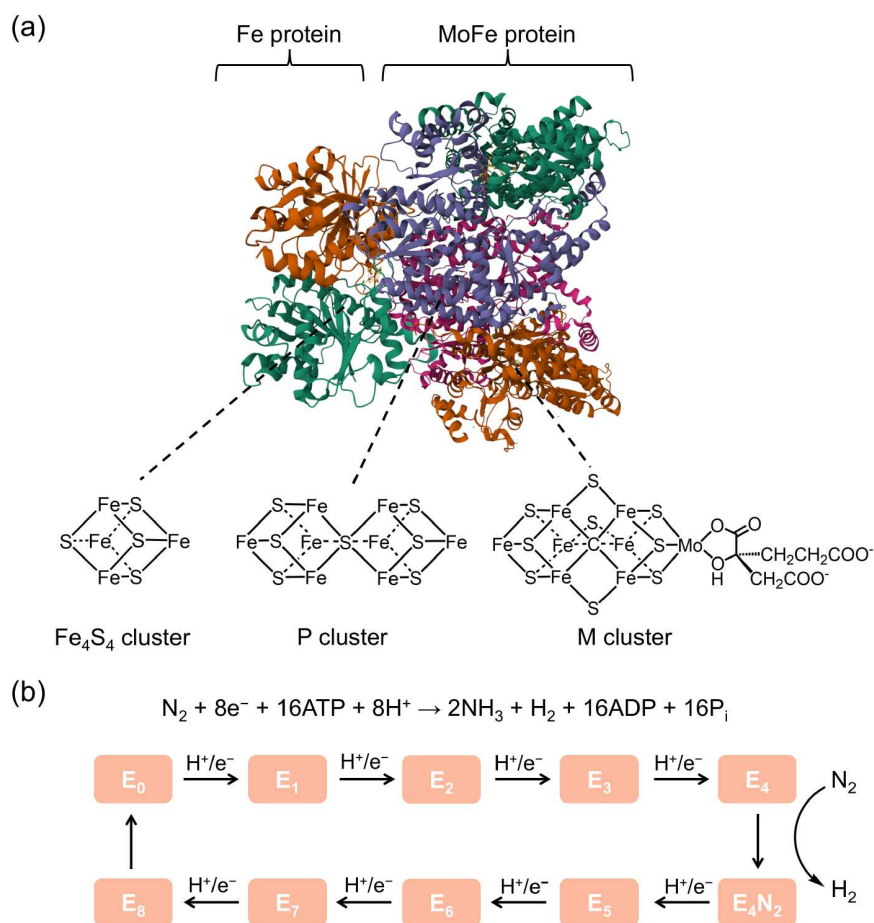


图1 钼固氮酶和固氮涉及的金属簇示意图(a)以及固氮酶的单电子-质子转移模型(b)

Figure 1 Schematic diagram of metal clusters involved in molybdenum nitrogenase and N₂ fixation (a) and single electron-proton transfer model for nitrogenase (b)

苷(ATP)的水解^[23-25]. Fe蛋白中 $[\text{Fe}_4\text{S}_4]$ 簇提供的电子, 经由MoFe蛋白中的 $[\text{Fe}_8\text{S}_7]$ 簇(P簇)逐步转移至MoFe蛋白的催化活性位点 $[\text{Fe}_7\text{MoS}_9\text{C}]$ 簇(M簇, FeMo-co), 参与后续的 N_2 还原与加氢过程^[26]. 图1(a)展示了生物固氮过程的示意图, 其中每个 N_2 分子的固定需经历8个电子转移, 生成2个 NH_3 和1个 H_2 分子. 生物固氮所需的能量由16个当量ATP水解提供, 生成每摩尔 NH_3 约需要244 kJ能量^[27]. 根据 NH_3 的产量计算, 生物固氮过程的电子利用率可以达到75%.

Lowe^[28]和Thorneley^[29]等人基于广泛的动力学测量, 提出了固氮酶的动力学模型, 如图1(b)所示, 该模型描述了催化中间体(E_n)之间转化的动力学. 模型中涉及8个单电子-质子转移过程, 其中 N_2 的结合发生在 E_3 到 E_4 中间体的转化, 但结合位点和模式仍待进一步探索. H_2 是通过氢化物的还原消除产生, 并且产生高度还原的FeMo-co中间体, 参与后续 $\text{N}\equiv\text{N}$ 键的裂解和逐步加氢过程^[30,31]. 电子从Fe蛋白到MoFe蛋白催化中心的有序高效转移由两种MgATP在Fe蛋白处的结合和水解驱动, Fe蛋白在传递电子后的解离是生物固氮过程中的限速步骤^[32].

固氮酶和 N_2 的精确结合模式与还原机制尚未明确. 为了深入揭示固氮酶催化原理并提高固氮效率, 研究人员开发了多种生物杂化体系^[33-37]. King等人^[38]尝试将自然固氮酶和人工光敏剂结合, 开发了一种基于天然MoFe蛋白的半人工光合系统. CdS纳米棒吸收光产生光生电子, 并将其转移至FeMo-co活性位点以驱动 N_2 还原, 光能替代了生物体内ATP水解提供的化学能. 王树课题组将导电聚合物阳离子共轭聚(苄-亚苯基)衍生物和非光合固氮菌色球菌(*A. Chroococcum*)通过表面静电相互作用耦合^[39], 在光照条件下显著增强了生物固氮酶的催化活性. 这些半导体-生物杂化体系不仅证明了通过设计人工组件实现固氮过程的可行性^[40-42], 也拓宽了对于固氮机制的理解.

2 人工固氮的原理及挑战

生物固氮与人工固氮在原理和策略上具有很强的相关性. 固氮酶的活性中心 $[\text{FeMo-co}]$ 簇凭借其独特的结构和电子特性, 能够有效吸附并活化 N_2 . 这为人工催化剂的设计提供了思路, 即通过精准调控催化剂的电子结构和配位环境, 增强 N_2 的吸附与活化能力. 固氮酶的催化机制表明, N_2 还原涉及多个电子和质子的协同转移. 这启示人工光合固氮体系需通过调控界面电

子转移路径和优化质子源等策略, 实现高效的 N_2 活化和还原. 此外, 固氮酶依赖ATP水解提供能量, 而人工光合固氮体系则利用光能或电能驱动电子转移. 尽管能量来源不同, 但两者均需外部能量输入以克服 N_2 还原的热力学障碍. 这些相关性为人工光合固氮体系的优化设计提供了重要指导^[43,44].

与生物固氮过程相比, 人工光合固氮体系在多个方面展现出发展潜力. 首先, 人工光合固氮能够催化 N_2 转化为多种高附加值的氮还原产物, 包括 NH_3 、 N_2H_4 、尿素和苯胺等^[45-47]. 其次, 人工光合固氮催化剂在稳定性和可调控性方面有可能超过天然固氮酶, 其对环境的耐受性更强, 能够在复杂反应条件下维持长期稳定运行, 具备规模化应用的潜力. 此外, 人工光合固氮体系能够直接或间接利用太阳能驱动反应, 相较于依赖ATP水解供能的生物固氮体系, 更具多样性和灵活性. 目前, 人工光合固氮催化剂可以根据均相分子催化剂和多相催化剂进行区分, 尽管在组成和结构上存在差异, 但在催化过程和原理方面是一致的.

人工固氮研究的推进加深了对其反应机理的理解. N_2 还原为 NH_3 是一个多步反应, 涉及多个电子和质子的逐步转移, 并伴随着多种中间体的生成与转化^[48,49]. 从机理角度来看, N_2 还原反应可分为三个主要步骤: (1) N_2 和 H_2 (质子源)在催化位点的吸附与结合; (2) 通过连续的电子和质子转移过程, 实现 $\text{N}\equiv\text{N}$ 键的活化, 并逐步加氢形成 NH_3 ; (3) NH_3 在催化剂表面的解离与脱附. 作为一个较弱的 σ 供体和 π^* 受体, N_2 与大部分的金属、材料表面的结合能力较弱^[50,51]. 一些具有特定结构的催化剂表面(通常是金属原子)可以吸附 N_2 . 如图2(b)所示, 我们列举了常见的金属- N_2 配位模型. 其中, 末端配位($\text{M}-\text{N}_2$)和桥连配位($\text{M}-\text{N}\equiv\text{N}-\text{M}$)的案例较多^[52], 具体的配位模式也受到表面电子构型和空间位阻的影响. 吸附位点在反应过程中, 逐步向 N_2 的反键轨道传输电子, 削弱 $\text{N}\equiv\text{N}$ 键, 并完成逐步加氢. 图3示例展示了末端 N_2 配位下可能的反应路径, 包括解离加氢、远端加氢和交替加氢模式^[53]. 其他侧配位或桥连配位模型的活化过程与末端配位的机制类似. 最终产物 NH_3 在吸附位点处解离, 完成催化循环.

N_2 还原效率受到来自热力学和动力学多方面的挑战, 其中首要障碍来源于 N_2 分子的固有化学惰性. 这种惰性表现在以下几个方面: 首先, $\text{N}\equiv\text{N}$ 键的键能高达940 kJ/mol, 使其断裂过程需要克服巨大的热力学障碍. N_2 的特殊分子轨道构型进一步增加了反应难度. 具体

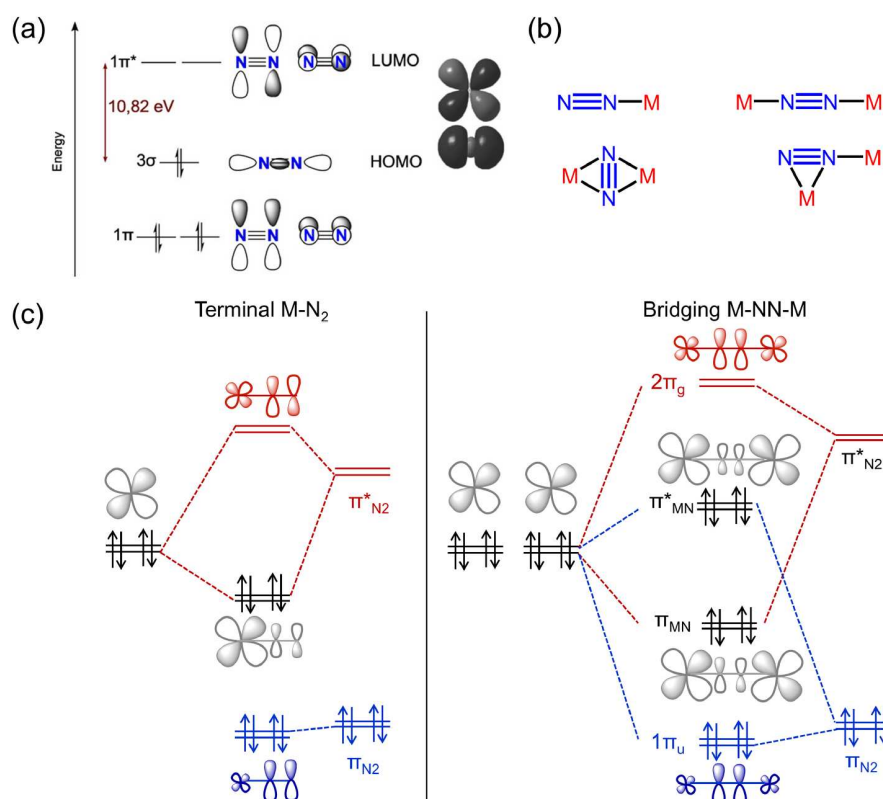


图2 常见金属- N_2 配位模式及其分子轨道示意图. (a) N_2 分子轨道示意图^[54]; (b) 金属- N_2 常见的配位模式^[52]; (c) 金属- N_2 在末端和桥连配位模式中分子轨道示意图^[52]

Figure 2 Typical metal- N_2 complexes coordination modes and their molecular orbital diagrams. (a) Molecular orbital diagram of free N_2 ^[54]; (b) typical coordination modes of metal- N_2 complexes^[52]; (c) molecular orbital diagram illustrating key π -orbital interactions in terminal and bridging metal- N_2 bonds^[52]

而言,其最高占有分子轨道(HOMO)与最低未占有分子轨道(LUMO)之间的能级差高达10.82 eV^[54].这一特性严重阻碍了电子向反键 π^* 轨道的有效注入. N_2 较高的第一键解离能和低质子亲和力使得其质子化过程更加困难.同时, N_2 分子缺乏永久偶极矩,进一步增加了 $N\equiv N$ 键的裂解与质子化的难度.

不仅如此, N_2 还原需要多电子、多质子的参与,并且涉及多种中间体的转化.这些因素使得协调电子、质子在反应体系中的传递,稳定加氢中间体对于优化反应路径、抑制副反应发生至关重要^[55,56].目前,对于固氮机制的探究缺乏精准调控反应中间体的明确手段,限制了 N_2 还原效率和选择性的进一步提高.与此同时,人工光合固氮体系中往往需要外加质子源作为加氢试剂.但是质子还原生成 H_2 (HER)的反应活化能通常低于 N_2 还原反应.因此,在 N_2 还原过程中,催化剂往往更倾向于将电子和质子用于 H_2 的生成,导致产 NH_3 效率的

降低.HER的竞争效应严重影响了 N_2 还原反应的选择性与效率^[57-59].

显然,通过精准调控人工固氮催化剂的电子结构和界面特性,显著促进 N_2 的吸附活化、提高反应选择性、有效抑制副反应的发生,是人工光合固氮的重要任务.深入解析 N_2 还原机制,将为实现催化剂与 N_2 之间有序多电子转移、提高人工光合固氮效率提供了重要指导.

3 均相分子催化剂

1965年首例过渡金属- N_2 配合物被报道以来,研究人员在原子尺度上参考固氮酶结构,设计了一系列基于Fe、Mo的金属硫簇, $[Fe_8S_7]$ 、 $[Mo_3FeS_4]$ 、 $[MoFe_3S_4Cl]$ 等配合物被广泛合成^[60-64].Chatt课题组^[65]发现零价Mo和W催化剂 $[M(N_2)_2(PR_3)_4]$ 与 N_2 相互作用,在强Brønsted酸存在下实现 NH_3 的当量生成,并提出“Chatt

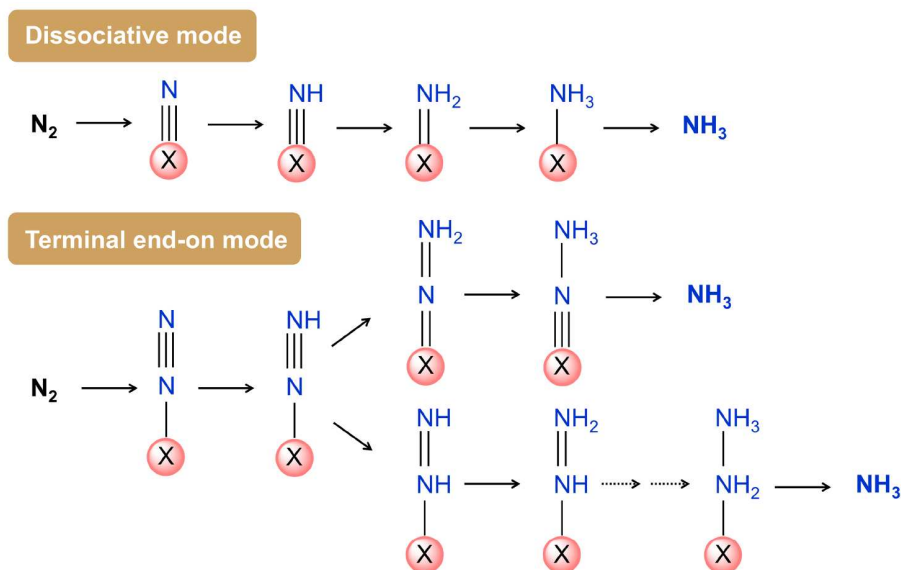


图3 末端 N_2 配合物的活化加氢过程示意图

Figure 3 Schematic diagram of activation hydrogenation of terminal N_2 complex

循环”作为典型金属-末端 N_2 配合物的逐步加氢机制。遗憾的是, 这些金属簇尚未实现 N_2 到 NH_3 的催化转化。

过渡金属配合物的结构灵活性为 N_2 还原催化剂的开发提供了更多可能性。通过调控金属和配体结构, 能够优化分子催化剂与 N_2 的相互作用, 实现 N_2 到 NH_3 的催化转化(图4)。在均相 N_2 还原体系的构建中, 通常采用降低还原剂或质子源的溶解度的方案抑制HER的竞争。Schrock和Yandulov^[66]报道了首例均相 N_2 还原催化剂 $Mo[(HIPTN)_3N](N_2)(HIPTN$:六异丙基三苯基取代的三氨基胺), 在(2,6-lutidinium)(BAR_4)(lutidinium:二甲基

吡啶)和 $CrCp^*_2$ (二(五甲基环戊二烯)铬)分别作为质子源和还原剂的条件下, 常温常压下成功将 N_2 转化为 NH_3 。在Schrock催化循环中, $Mo-N \equiv N$ 经历远端N的逐步质子化生成第一个 NH_3 , 随后近端N继续进行加氢反应完成 N_2 到 NH_3 的转化。在Chatt型配合物 $Mo(N_2)_2-(PPh_2Me)_4$ 的反应体系中加入 SmI_2 和 H_2O 可使每个Mo原子生成超过25当量的 NH_3 ^[67,68]。

另一重要的体系是Nishibayashi课题组^[69]报道的基于PNP配体的双核Mo催化剂 $[Mo(N_2)_2(PNP)]_2(\mu-N_2)$ (PNP:2,6-双((二叔丁基膦基)甲基)吡啶)。在 $CoCp_2$ 和 $[LutH]OTf$ 作为还原剂和质子源的条件下, 该催化剂能在常温常压下催化 N_2 转化为 NH_3 。通过对PNP配体官能化的研究发现, 取代基的电子性质对催化效率和选择性具有显著影响^[70]。当吡啶对位取代基团为3,5-双(三氟甲基)苯基时, 催化性能达到最佳^[71], NH_3 的生成速率(TOF)为 40.6 min^{-1} 。当吡啶位点替换为氮杂化卡宾可显著增强配体的电子供体能力和金属配位强度^[72], 从而使Mo基PCP配合物的 NH_3 生成量显著提升, TON可以达到230。这些研究为调控配体骨架结构开发高效人工固氮催化剂提供了新的设计思路。

不同于上述一系列基于Mo的过渡金属催化剂, Peters等人^[73]报道了首例三膦-硼烷铁配合物, 将分子固氮体系拓展到了Fe。该催化剂在 -78°C 、1 atm N_2 条件下, 以 KC_8 为还原剂, 催化生成 NH_3 的TON为7。光谱与

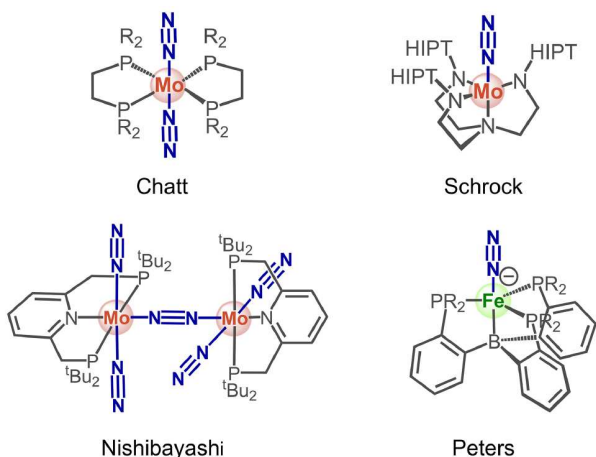


图4 典型的 N_2 还原分子催化剂

Figure 4 Typical N_2 reduction molecular catalyst

能谱表征表明, 其反应可能遵循远端机制. 基于三磷配体的双核配合物 $[\text{P}_2^{\text{P}^{\text{Ph}}}\text{Fe}(\text{H})]_2(\mu\text{-N}_2)$ 在 $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2]\text{-}[\text{BAR}_4^{\text{F}}]$ 和 KC_8 的存在下, 可以实现 N_2 到 NH_3 的转化. 在汞灯照射下, NH_3 的产量提高了180%, TON可以达到66^[74]. 以Fe为中心金属的PNP、PCP配合物同样被证明具有良好的 N_2 还原性能. 类似配体结构的催化体系已拓展至Ti、V、Cr、Os和Re等金属, 通过调控金属中心与配位环境^[75-84], 显著影响固氮催化剂的反应效率和选择性.

人工固氮体系在合成 NH_3 之外, 还可实现多种高附加值含氮化合物的转化^[85-87]. 席振峰课题组^[88-91]系统性研究了Cr- N_2 体系, 为 N_2 的活化和功能化提供了重要见解. 2023年, 他们^[92]报道了一系列以Cp*和氮杂化卡宾为配体的Cr(I)和Cr(0)- N_2 配合物, 与硅卤化物反应能够生成金属铬二氮烯基配合物和侧基配位的胍配合物 $([\eta^2\text{-Me}_3\text{SiNNSiMe}_3]^{2-})$. 如图5所示, 这些 N_2 功能化反应的关键中间体还能够与 CO_2 或 tBuNCO 反应, 进一步构建N-C键. 侧基配位的胍配合物能够质子化定量生成 N_2H_4 . 邓亮课题组开发了多种低配位、低价态的铁和钴配合物用于促进小分子活化反应^[93,94]. 他们基于环己基卡宾配体合成了Co(0)- N_2 配合物, 在还原剂 KC_8 和 Me_3SiCl 存在的条件下, 高选择性转化为 $\text{N}(\text{SiMe}_3)_3$, TON能够达到120^[95]. 侯召民和罗根等人^[96]利用三核钛氢化物, 成功地将 N_2 与非活性烯烃直接加氢胺化生成烷基胺, 并通过详细的理论计算揭示了 $\text{N}\equiv\text{N}$ 键活化及选择性生成C-N键的关键机制. 席振峰和陈萍等人^[97]以 N_2 、石墨和LiH为原料, 高效制备的活性含氮物种 Li_2CN_2 , 通过取代反应、环加成反应和偶联反应, 实现了向氰胺、碳二亚胺、N-芳基氰酰胺和1,2,4-三唑衍生物的高附加值转化. 这些研究拓展了人工固氮领域的方向.

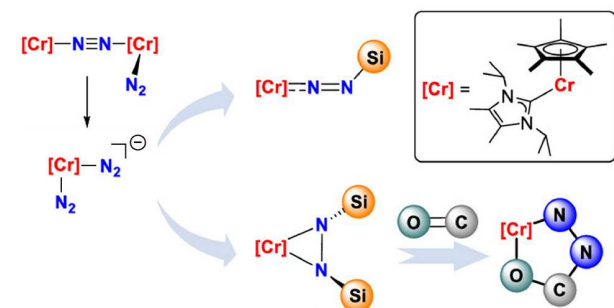


图5 Cr配合物驱动的 N_2 官能化反应^[92]

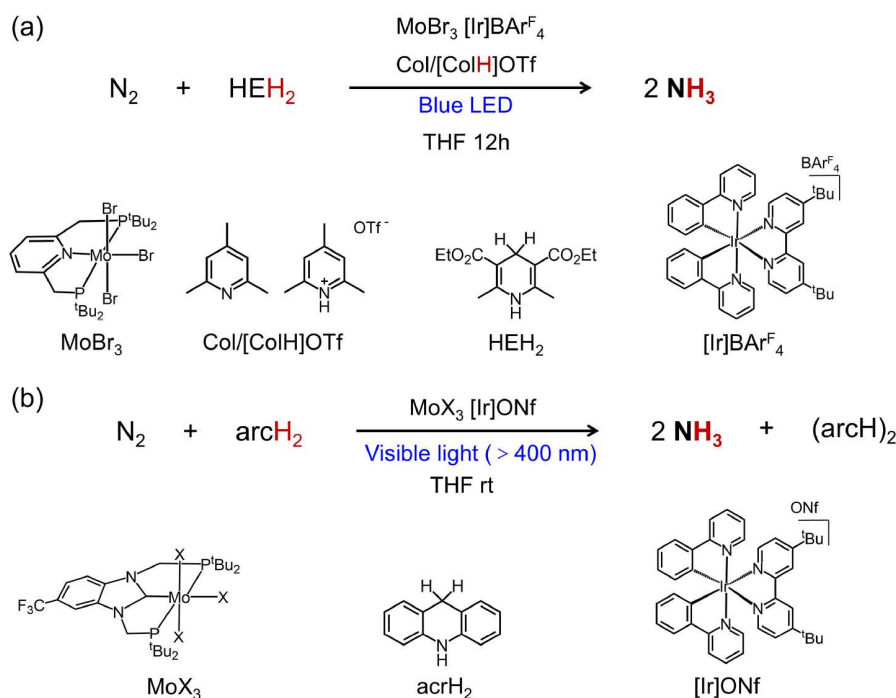
Figure 5 N_2 functionalization driven by Cr complex^[92]

均相 N_2 还原催化剂的研究为光催化 N_2 还原奠定了基础. 2022年, 基于Mo基钳形配合物的均相光催化 N_2 还原体系已被报道. Peters等人^[98]通过键解离自由能(BDFE)评估了光催化体系中质子耦合电子转移过程(PCET)和N-H键构建过程的热力学可行性, 报道了基于典型的 MoBr_3PNP 催化剂的光合成固氮反应案例. 该体系中, 汉斯酯(HEH_2)作为光还原剂和质子给体, 促进了多电子多质子的转移; 共轭酸碱对形成的缓冲体系有效清除了催化循环中可能生成的强氧化物种. 如图6(a)所示, 在添加 HEH_2 、三甲基吡啶、三甲基吡啶鎓盐的蓝光照射条件下, MoBr_3PNP 催化剂的光催化产 NH_3 的TON可以达到20以上. 使用光催化剂 $[\text{Ir}]\text{BAR}_4^{\text{F}}$, 光催化 N_2 还原的效率可以进一步提高. Nishibayashi课题组^[99,100]尝试将吡啶类化合物引入光催化体系, 以促进多电子、多质子的转移. 利用9,10-二氢吡啶(acrH_2)作为质子源, $[\text{Ir}]\text{ONf}$ 作为光敏剂, Mo基PCP配合物(MoX_3)作为催化剂, 在室温条件能够实现 N_2 的光催化还原, TON达到40^[101]. 如图6(b)所示, 催化循环中生成的吡啶自由基会二聚生成9,9',10,10'-四氢-9,9'-双吡啶($(\text{acrH})_2$), 进一步提高了 N_2 还原效率.

人工光合固氮体系需要协调光敏剂、催化剂和质子源之间的热力学性质. 均相人工固氮体系通过调控金属和配体结构实现了 N_2 的催化转化, 但其反应效率和选择性仍有待提升. 光合固氮均相体系的研究亟需通过优化光敏剂与催化剂之间的协同作用和电子转移路径来提升反应性能. 同时, 还需设计更多类型的高效固氮催化剂, 探索 N_2 向高附加值产物的转化方案.

4 多相催化剂

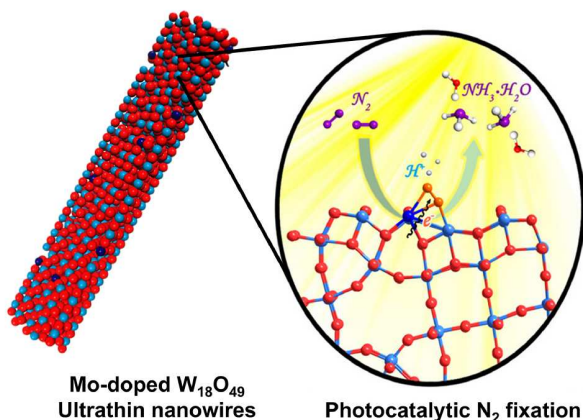
多相催化剂的反应界面与均相分子催化剂存在显著差异, 但二者在催化原理上的一致性为多相催化体系的优化设计提供了重要指导^[102,103]. 通过精准定制界面反应位点、优化固氮过程, 进一步加速界面活性位点对 N_2 的吸附与活化效率, 显著提升了催化性能^[104-107]. 例如, 元素掺杂能够在反应界面提供吸附、活化位点, 改良电荷传输效率. 如图7所示, 熊宇杰课题组^[108]在 $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ 超薄纳米线上掺杂Mo, 形成表面配位不饱和的活性位点, 促进 N_2 吸附和后续连续质子化过程. 1 mol% Mo掺杂的 $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ 纳米线 NH_3 生成速率达到 $195.5 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$, 是原始材料的7倍, 太阳能- NH_3 转换效率为0.028%. 在 SrMO_4 中掺杂Fe可显著调整带隙结构, 拓宽光吸收范围并抑制光生载流子重组, 提升界

图6 均相可见光催化固氮体系^[98,101]Figure 6 Homogeneous visible light catalytic N_2 fixation system^[98,101]

面电荷转移效率，在最佳掺杂浓度下实现更高的 N_2 吸附和光还原效率^[109](表S1)。张礼知等通过在 MoO_{3-x} 掺杂La原子，在催化剂表面构建了 $\text{O}_{2c}\text{-La-O}_{2c}$ 配位结构。La原子和 MoO_{3-x} 的氧空位的配位作用，显著优化了光催化剂的电子结构，增强了 N_2 的活化能力(表S1)^[110]。理论与实验分析表明，La的5d轨道电子向 N_2 的 $2\pi^*$ 反键轨道转移是其提高光催化性能的重要因素。张铁锐课

题组研究表明，在铝层状双氢氧化物(ZnAl-LDH)纳米片中引入氧富电子Cu位点，能够提升光催化 N_2 还原性能^[111]。0.5 mol%Cu掺杂的 ZnAl-LDH 在无牺牲剂或助催化剂的条件下， NH_3 生成速率达 $110 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ ，并在纯水中具有良好的稳定性(表S1)。不饱和Cu位点的存在促进了光生电子与空穴分离，同时增强了 N_2 的吸附和加氢过程。在 $\text{WO}_3/\text{SrWO}_4$ 光电阴极表面引入Ti掺杂，可显著增强 N_2 的吸附与活化性能^[112]。在光照条件下，光生电子被 Ti^{4+} 捕获并还原为 Ti^{3+} ，完成固氮循环。在 -0.5 V (vs. RHE) 条件下，该体系的 NH_3 生成速率达到 $11.17 \mu\text{g h}^{-1} \text{cm}^{-2}$ ，为初始阴极效率的4倍以上，同时展现出良好的催化稳定性。

表面缺陷位点能够有效结合 N_2 ，有利于催化剂向 N_2 的电荷转移。如图8(b)所示，具有表面氧空位的 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{Br}$ 纳米管具有良好的 N_2 吸附和活化性能^[113]。改性 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{Br}$ 纳米管凭借其丰富的结合位点、较大的比表面积和优化的能带结构，可在纯水条件下实现高效光催化 NH_3 生成($110 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$)(表S1)。时间分辨光致发光光谱证明表面氧空位可以有效将光生电子转移到吸附的 N_2 。在420 nm光照条件下，其表观量子效率达到2.3%，展现出良好的光催化固氮潜力。巩金龙课题

图7 Mo掺杂 $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ 纳米线光催化固氮示意图^[108]Figure 7 Schematic diagram of Mo doped $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ nanowire photocatalytic N_2 fixation^[108]

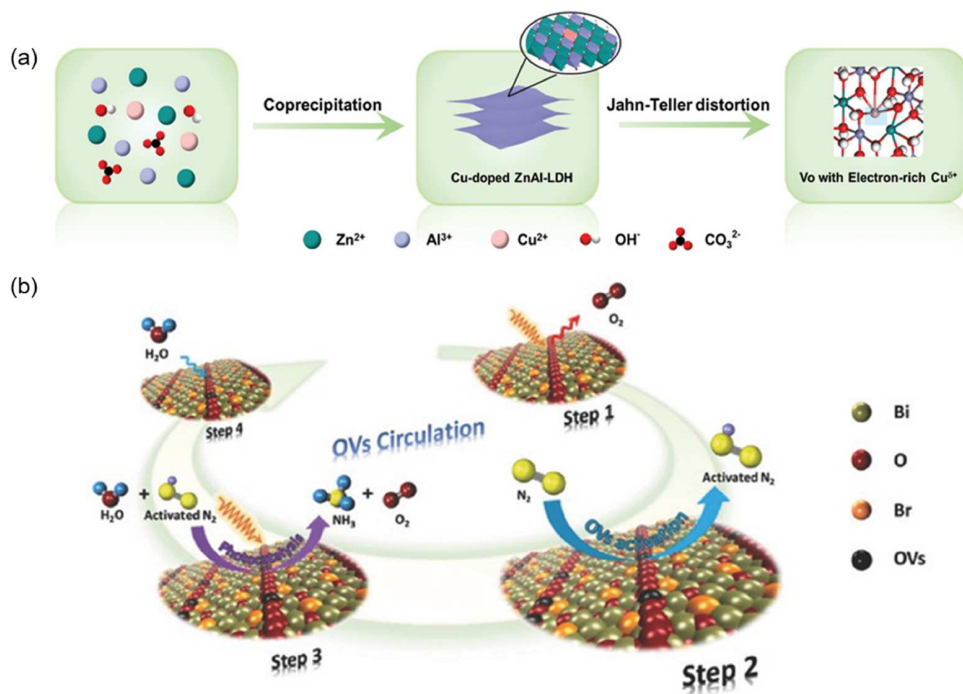


图8 具有富电子 $\text{Cu}^{\delta+}$ 位点和氧空位的 ZnAl-LDH 纳米片的合成策略(a)^[111], 以及具有氧空位的 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{Br}$ 纳米管光催化固氮示意图(b)^[113]
 Figure 8 Synthesis strategies of ZnAl-LDH nanosheets with electron-rich $\text{Cu}^{\delta+}$ sites and oxygen vacancies (a)^[111] and schematic diagram of $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{Br}$ nanotube photocatalytic N_2 fixation with oxygen vacancy (b)^[113]

组^[114]在 $\text{TiO}_2/\text{Au}/\alpha\text{-TiO}_2$ 光电极表面引入氧空位, 成功应用于光电催化 N_2 还原. 表面修饰氧空位的无定形 TiO_2 层显著增强了 N_2 的吸附与活化能力, 同时有效抑制了体相缺陷引发的载流子复合. 在常温常压、一个太阳光强度下, 该体系的产 NH_3 效率达到 $13.4 \text{ nmol cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$. 陈萍和郭建平团队使用 LiH 在温和条件下实现了光驱动固氮反应^[115,116]. 研究表明, LiH 在紫外光照射下生成 H_2 的同时, 在表面形成局部富电子的氢空位, 促进了 N_2 的还原过程^[117](表S1). 在使用 N_2/H_2 混合气的光照条件下, 光解生成的 H_2 可通过持续的 H_2 流补充, 使 LiH 恢复至初始状态, 实现了光催化剂的循环使用. 光催化合成 NH_3 效率达到 $75 \text{ } \mu\text{mol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$, 在16 h内表现出良好的稳定性. 牛利课题组通过在 Ar/H_2 气氛下热处理, 成功制备了氧空位浓度可调的介孔 CeO_{2-x} 纳米棒^[118]. 氧空位的引入显著增强了 N_2 和 CO_2 的吸附与活化过程. 其中, CeO_{2-500} 表现出最高的光催化尿素合成效率($15.5 \text{ } \mu\text{g h}^{-1}$), 为原始 CeO_2 的2.13倍.

在催化剂表面构建低配位金属中心为 N_2 提供精准的结合位点, 有效调控反应界面的电子结构^[119]. 将 Fe 原子固定在 $\text{WO}_{2.72-x}$ 纳米线上, 可调控光催化剂表面电

子结构, 推动d带中心向费米能级移动, 从而促进 N_2 的吸附和加氢中间体 $^*\text{N}_2\text{H}$ 的形成, 抑制了 $^*\text{H}$ 的吸附和HER的竞争^[120]. 差分电荷密度研究显示, Fe 的引入显著增强了向 N_2 的电子转移, 降低了关键中间体 $^*\text{N}_2\text{H}$ 的能量势垒, 促进 NH_3 生成, 产率达 $186.5 \text{ } \mu\text{mol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ (表S1). 王梁炳等人^[121]开发了基于活性炭基底的单原子 Fe 催化剂(Fe_1/C), 结合三苯基膦/碘化钠(PPh_3/NaI)光敏剂, 实现多相光催化 N_2 固定. 在无牺牲剂条件下, 该体系 NH_3 生成速率为 $98 \text{ } \mu\text{mol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ (表S1). XANES光谱显示了 $\text{Fe}_1/\text{C}-\text{PPh}_3/\text{NaI}$ 在光照条件下电子跃迁的变化. 理论分析表明, $\text{Fe}_1/\text{C}-\text{PPh}_3/\text{NaI}$ 能有效将光生电子传递至活性位点, 显著提升 N_2 活化效率. 赵彦利课题组^[122]报道了一系列卟啉基COF材料通过引入 Au 原子位点可以用于光催化 N_2 还原. 通过改变卟啉近端和远端的官能团能够精准调控 Au 催化中心的反应微环境. 强吸电子基团修饰的COF具有较高的电荷分离效率, 产 NH_3 效率为 $427.9 \text{ } \mu\text{mol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ (表S1). 通过 TiO_2 固定化的单原子铜光催化剂^[123], 在纯 H_2O 条件下实现了 N_2 和 CO_2 到尿素的光催化合成, 产率高达 $432.12 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$. 铜原子的引入显著加快了光生电子的生成速率, 促进了 N_2 和 CO_2

的活化以及C-N耦合过程。

催化剂的晶面结构对表面电子结构影响显著。张礼知等人^[124]研究表明BiOCl的{001}和{010}晶面表现出不同的N₂催化性能。在{001}晶面上, N₂以末端结合模式进行远端加氢, 优先生成NH₃; 而在{010}晶面上, N₂以侧接模式结合, 进行交替加氢, 更有利于生成N₂H₄。BiOBr纳米片的{001}晶面与N₂的结合能力优于其他半导体, 并且电子结构有利于向N₂反键轨道传输电子^[125](图9(b))(表S1)。原位红外测试显示, 随着光照时间的延长, N-H键的吸收带明显增强, 证明了N₂活化加氢过程的发生。在420 nm的光照条件下, 外部量子效率达到了0.23%。不同的合成工艺能够导致Bi₅O₇I暴露不同的主导晶面^[126]。通过光电化学测试证明, Bi₅O₇I {001}晶面对光生载流子分离的效率更高。Bi₅O₇I {001}的光催化效率约为Bi₅O₇I {100}的2.2倍。

构建合适的异质结构能够拓宽光吸收范围并促进电荷空间分离, 提升界面催化位点向N₂的电荷转移效率。In₂O₃/In₂S₃异质结构微球通过多步水热法合成, 在无牺牲剂和助催化剂的条件下表现出优异的固氮能力^[127]。异质结构形成的空间电荷区和内建电场显著增强了电荷分离效率, 其NH₃生成速率(40.04 μmol g⁻¹ h⁻¹)分别是In₂O₃和In₂S₃的4.7倍和6.0倍(表S1)。氧空位修饰的In(OH)₃/g-C₃N₄异质结表现出更高的NH₃生成速率(0.38 mmol g⁻¹ h⁻¹)(表S1), 为原始g-C₃N₄的10倍^[128]。这归因于In(OH)₃上的氧空位能够接收来自g-C₃N₄的激发电子, 两相之间有序高效的电荷转移显著提高了电子-空穴对分离效率并延长载流子寿命。

在多相多样化策略的推动下, 人工光合固氮性能取得了显著提升。深入解析多相人工光合固氮的催化机制并优化关键影响因素, 突破催化剂结构的精准合

成等, 将是实现温和高效固氮的关键。

5 总结和展望

均相和多相固氮催化剂的研究加深了对固氮活性中心设计的理解, 为实现高效人工固氮提供了坚实基础。目前, 基于均相催化剂和多相催化剂的人工光合固氮体系实现了N₂到NH₃的转化, 但仍面临以下亟待应对的挑战。

(1) 催化剂种类与性能有限: 具有N₂还原活性的分子催化剂案例较少, 多相催化剂的性能仍难以满足需求。此外, 现有催化剂在环境条件下的长期稳定性较低, 导致其经济性和规模化应用面临重大挑战。未来应当进一步拓展均相和多相的催化剂类型, 并系统评估不同催化剂结构对人工光合固氮反应效率的影响。同时, 可借助有机-无机杂化策略、界面工程调控等方法, 以优化催化剂的活性与稳定性, 提升整体反应效率, 从而推动人工光合固氮体系向实际应用迈进。

(2) 反应机制认识不足: N₂还原反应涉及复杂的电子和质子转移, 目前对于关键中间体和反应路径的解析认识不足。现有表征手段难以在原子尺度和多个时间尺度(飞秒-纳秒-毫秒-秒)上认识固氮反应中的动态过程, 阻碍了对反应机理的深入理解。未来需要进一步发展高时间分辨率和空间分辨率的原位表征技术, 并将理论计算和实验探究更紧密地结合起来, 为N₂还原催化剂的设计和反应机制精准解析提供支持。

(3) 反应体系有待拓展: 人工光合固氮体系涉及的反应类型仍较为局限, 主要集中于NH₃的合成。未来研究应进一步探索 N₂ 向尿素、胺类化合物等高附加值产物的高效、温和的直接转化路径, 突破现有体系的局限性。这不仅有助于提升人工固氮过程的多样性, 还

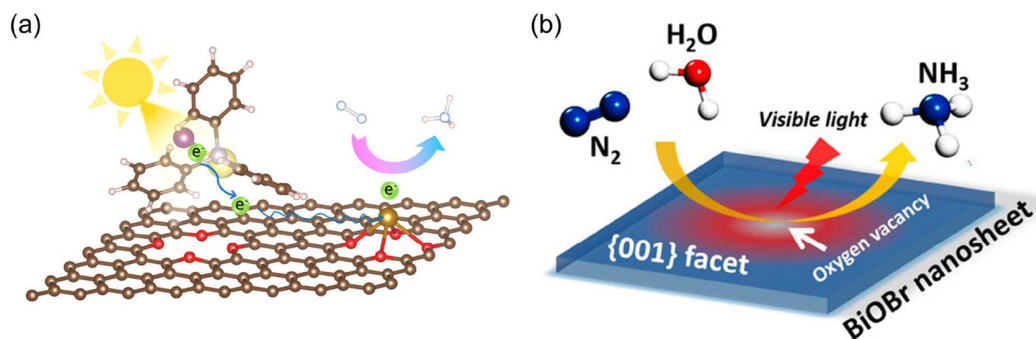


图9 Fe₁/C-PPh₃/NaI光催化固氮过程示意图(a)^[121], 以及BiOBr纳米片{001}晶面光催化N₂还原(b)^[125]

Figure 9 Diagram of the process of N₂ photofixation over Fe₁/C-PPh₃/NaI (a)^[121] and schematic illustration of photocatalytic N₂ reduction of BiOBr {001} nanosheets (b)^[125]

将推动该领域向更广泛的应用场景发展, 为可持续氮循环提供新的解决方案。

人工光合固氮研究近年来取得了快速进展, 为实现可再生能源驱动的绿色氮循环提供了理想路径。催

化剂性能持续提升、反应机制深入解析以及高附加值产物转化路径的拓展对于实现温和、高效、可持续的人工光合固氮意义重大, 有望为社会绿色、低碳和高质量发展作出重要贡献。

参考文献

- De Luna P, Hahn C, Higgins D, et al. What would it take for renewably powered electrosynthesis to displace petrochemical processes? *Science*, 2019, 364: eaav3506
- Chen J G, Crooks R M, Seefeldt L C, et al. Beyond fossil fuel-driven nitrogen transformations. *Science*, 2018, 360: eaar6611
- Lehnert N, Dong H T, Harland J B, et al. Reversing nitrogen fixation. *Nat Rev Chem*, 2018, 2: 278–289
- Godfray H C J, Beddington J R, Crute I R, et al. Food security: the challenge of feeding 9 billion people. *Science*, 2010, 327: 812–818
- Vojvodic A, Medford A J, Studt F, et al. Exploring the limits: a low-pressure, low-temperature Haber–Bosch process. *Chem Phys Lett*, 2014, 598: 108–112
- Klerke A, Christensen C H, Nørskov J K, et al. Ammonia for hydrogen storage: challenges and opportunities. *J Mater Chem*, 2008, 18: 2304
- Shang S, Xiong W, Yang C, et al. Atomically dispersed iron metal site in a porphyrin-based metal–organic framework for photocatalytic nitrogen fixation. *ACS Nano*, 2021, 15: 9670–9678
- Zong W, Gao H, Ouyang Y, et al. Bio-inspired aerobic-hydrophobic Janus interface on partially carbonized iron heterostructure promotes bifunctional nitrogen fixation. *Angew Chem Int Ed*, 2023, 62: 202218122
- He H, Wen H, Li H, et al. Hydrophobicity tailoring of ferric covalent organic framework/MXene nanosheets for high-efficiency nitrogen electroreduction to ammonia. *Adv Sci*, 2023, 10: 2206933
- Fan G, Xu W, Li J, et al. Nanoporous NiSb to enhance nitrogen electroreduction via tailoring competitive adsorption sites. *Adv Mater*, 2021, 33: 2101126
- Wang T, Feng C, Liu J, et al. Bi₂WO₆ hollow microspheres with high specific surface area and oxygen vacancies for efficient photocatalysis N₂ fixation. *Chem Eng J*, 2021, 414: 128827
- Wang M, Ma J, Shang Z, et al. Advances in ambient selective electrohydrogenation of nitrogen to ammonia: strategies to strengthen nitrogen chemisorption. *J Mater Chem A*, 2023, 11: 3871–3887
- Ashida Y, Nishibayashi Y. Catalytic conversion of nitrogen molecule into ammonia using molybdenum complexes under ambient reaction conditions. *Chem Commun*, 2021, 57: 1176–1189
- Chalkley M J, Drover M W, Peters J C. Catalytic N₂-to-NH₃ (or -N₂H₄) conversion by well-defined molecular coordination complexes. *Chem Rev*, 2020, 120: 5582–5636
- Chalkley M J, Del Castillo T J, Matson B D, et al. Catalytic N₂-to-NH₃ conversion by Fe at lower driving force: a proposed role for metallocene-mediated PCET. *ACS Cent Sci*, 2017, 3: 217–223
- Li Y L, Li A J, Huang S L, et al. Polypyridyl Ru(II) or cyclometalated Ir(III) functionalized architectures for photocatalysis. *Chem Soc Rev*, 2023, 52: 4725–4754
- Copéret C, Chabanas M, Petroff Saint - Arroman R, et al. Homogeneous and heterogeneous catalysis: bridging the gap through surface organometallic chemistry. *Angew Chem Int Ed*, 2003, 42: 156–181
- Burgess B K. The iron-molybdenum cofactor of nitrogenase. *Chem Rev*, 1990, 90: 1377–1406
- Kim J, Rees D C. Structural models for the metal centers in the nitrogenase molybdenum-iron protein. *Science*, 1992, 257: 1677–1682
- Ma L, Brosius M A, Burgess B K. Construction of a form of the MoFe protein of nitrogenase that accepts electrons from the Fe protein but does not reduce substrate. *J Biol Chem*, 1996, 271: 10528–10532
- Georgiadis M M, Komiya H, Chakrabarti P, et al. Crystallographic structure of the nitrogenase iron protein from *Azotobacter vinelandii*. *Science*, 1992, 257: 1653–1659
- Eady R R. Structure–function relationships of alternative nitrogenases. *Chem Rev*, 1996, 96: 3013–3030
- Peters J W, Stowell M H B, Soltis S M, et al. Redox-dependent structural changes in the nitrogenase p-cluster. *Biochemistry*, 1997, 36: 1181–1187
- Fisher K, Dilworth M J, Newton W E. *Azotobacter vinelandii* vanadium nitrogenase: formaldehyde is a product of catalyzed HCN reduction, and excess ammonia arises directly from catalyzed azide reduction. *Biochemistry*, 2006, 45: 4190–4198
- Durrant M C. An atomic-level mechanism for molybdenum nitrogenase. Part 2. Proton reduction, inhibition of dinitrogen reduction by dihydrogen, and the HD formation reaction. *Biochemistry*, 2002, 41: 13946–13955

- 26 Hinnemann B, Nørskov J K. Modeling a central ligand in the nitrogenase FeMo cofactor. *J Am Chem Soc*, 2003, 125: 1466–1467
- 27 Hinnemann B, Nørskov J K. Chemical activity of the nitrogenase FeMo cofactor with a central nitrogen ligand: density functional study. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 3920–3927
- 28 Burgess B K, Lowe D J. Mechanism of molybdenum nitrogenase. *Chem Rev*, 1996, 96: 2983–3012
- 29 Thorneley R N, Lowe D J. Kinetics and mechanism of the nitrogenase enzyme system. In: Spiro T G, ed. *Molybdenum Enzymes*. New York: Wiley, 1985, 7: 89–116
- 30 Chen Q L, Chen H B, Cao Z X, et al. Catalytic site of nitrogenases and its chemical simulations (in Chinese). *Sci Sin Chim*, 2014, 44: 1849–1864 [陈全亮, 陈洪斌, 曹泽星, 等. 固氮酶催化活性中心及其化学模拟. *中国科学: 化学*, 2014, 44: 1849–1864]
- 31 Britt R D, Rao G, Tao L. Bioassembly of complex iron–sulfur enzymes: hydrogenases and nitrogenases. *Nat Rev Chem*, 2020, 4: 542–549
- 32 Meng S L, Li X B, Tung C H, et al. Nitrogenase inspired artificial photosynthetic nitrogen fixation. *Chem*, 2021, 7: 1431–1450
- 33 Cestellos-Blanco S, Zhang H, Kim J M, et al. Photosynthetic semiconductor biohybrids for solar-driven biocatalysis. *Nat Catal*, 2020, 3: 245–255
- 34 Sakimoto K K, Wong A B, Yang P. Self-photosensitization of nonphotosynthetic bacteria for solar-to-chemical production. *Science*, 2016, 351: 74–77
- 35 Yu W, Zeng Y, Wang Z, et al. Solar-powered multi-organism symbiont mimic system for beyond natural synthesis of polypeptides from CO₂ and N₂. *Sci Adv*, 2023, 9: eadf6772
- 36 Zhou X, Zeng Y, Tang Y, et al. Artificial regulation of state transition for augmenting plant photosynthesis using synthetic light-harvesting polymer materials. *Sci Adv*, 2020, 6: eabc5237
- 37 Zhou X, Zeng Y, Lv F, et al. Organic semiconductor–organism interfaces for augmenting natural and artificial photosynthesis. *Acc Chem Res*, 2022, 55: 156–170
- 38 Brown K A, Harris D F, Wilker M B, et al. Light-driven dinitrogen reduction catalyzed by a CdS: nitrogenase MoFe protein biohybrid. *Science*, 2016, 352: 448–450
- 39 Zeng Y, Bai H, Yu W, et al. Increased nitrogenase activity in solar-driven biohybrids containing non-photosynthetic bacteria and conducting polymers. *Angew Chem Int Ed*, 2023, 62: e202303877
- 40 Gai P, Yu W, Zhao H, et al. Solar-powered organic semiconductor–bacteria biohybrids for CO₂ reduction into acetic acid. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59: 7224–7229
- 41 Milton R D, Cai R, Abdellaoui S, et al. Bioelectrochemical Haber–Bosch process: an ammonia-producing H₂/N₂ fuel cell. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56: 2680–2683
- 42 Inal S, Rivnay J, Sui A O, et al. Conjugated polymers in bioelectronics. *Acc Chem Res*, 2018, 51: 1368–1376
- 43 Yang H, Liu Y, Wang M, et al. Two-dimensional conjugated metal–organic frameworks for photochemical transformations. *Angew Chem Int Ed*, 2025, 64: 202422382
- 44 Li J, Zhu L, Tung C, et al. Engineering graphdiyne for solar photocatalysis. *Angew Chem Int Ed*, 2023, 62: e202301384
- 45 Meng S L, Zhang C, Ye C, et al. Cobaloximes: selective nitrite reduction catalysts for tandem ammonia synthesis. *Energy Environ Sci*, 2023, 16: 1590–1596
- 46 Meng S L, Ye C, Li X B, et al. Photochemistry journey to multielectron and multiproton chemical transformation. *J Am Chem Soc*, 2022, 144: 16219–16231
- 47 Meng S, Li J, Ye C, et al. Concurrent ammonia synthesis and alcohol oxidation boosted by glutathione-capped quantum dots under visible light. *Adv Mater*, 2024, 36: 2311982
- 48 Foster S L, Bakovic S I P, Duda R D, et al. Catalysts for nitrogen reduction to ammonia. *Nat Catal*, 2018, 1: 490–500
- 49 Hoffman B M, Lukoyanov D, Yang Z Y, et al. Mechanism of nitrogen fixation by nitrogenase: the next stage. *Chem Rev*, 2014, 114: 4041–4062
- 50 Reiners M, Baabe D, Münster K, et al. NH₃ formation from N₂ and H₂ mediated by molecular tri-iron complexes. *Nat Chem*, 2020, 12: 740–746
- 51 Nguyen L, Tao F F, Tang Y, et al. Understanding catalyst surfaces during catalysis through near ambient pressure X-ray photoelectron spectroscopy. *Chem Rev*, 2019, 119: 6822–6905
- 52 Bruch Q J, Connor G P, McMillion N D, et al. Considering electrocatalytic ammonia synthesis via bimetallic dinitrogen cleavage. *ACS Catal*, 2020, 10: 10826–10846
- 53 Creutz S E, Peters J C. Catalytic reduction of N₂ to NH₃ by an Fe–N₂ complex featuring a C-atom anchor. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 1105–1115
- 54 Masero F, Perrin M A, Dey S, et al. Dinitrogen fixation: rationalizing strategies utilizing molecular complexes. *Chem Eur J*, 2021, 27: 3892–3928
- 55 Merakeb L, Bennaamane S, De Freitas J, et al. Molecular electrochemical reductive splitting of dinitrogen with a molybdenum complex. *Angew Chem Int Ed*, 2022, 61: e202209899
- 56 Jiang L, Bai X, Zhi X, et al. New mechanistic insights into electrokinetic competition between nitrogen reduction and hydrogen evolution reactions. *Adv Energy Mater*, 2024, 14: 2303809
- 57 Zhang R, Xue Y, Ma M, et al. Cu–Bi bimetallic sulfides loaded on two-dimensional Ti₃C₂T_x MXene for efficient electrocatalytic nitrogen

reduction under ambient conditions. *Nano Lett*, 2024, 24: 10297–10304

- 58 Feng X, Liu J, Chen L, et al. Hydrogen radical-induced electrocatalytic N_2 reduction at a low potential. *J Am Chem Soc*, 2023, 145: 10259–10267
- 59 Han Y, Jo M, Lim H K, et al. Controlled charge injection into nitrogen for efficient electrochemical nitrogen reduction based on metal-on-boron compound catalysts. *J Mater Chem A*, 2024, 12: 27443–27451
- 60 Wiig J A, Hu Y, Lee C C, et al. Radical SAM-dependent carbon insertion into the nitrogenase M-cluster. *Science*, 2012, 337: 1672–1675
- 61 McSkimming A, Suess D L M. Dinitrogen binding and activation at a molybdenum–iron–sulfur cluster. *Nat Chem*, 2021, 13: 666–670
- 62 Ohki Y, Munakata K, Matsuoka Y, et al. Nitrogen reduction by the Fe sites of synthetic $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Fe}]$ cubes. *Nature*, 2022, 607: 86–90
- 63 Zhai D D, Zhang S Q, Xie S J, et al. $(n\text{-Bu})_4\text{NBr}$ -promoted N_2 splitting to molybdenum nitride. *J Am Chem Soc*, 2022, 144: 14071–14078
- 64 Lv Z J, Huang Z, Zhang W X, et al. Scandium-promoted direct conversion of dinitrogen into hydrazine derivatives via N–C bond formation. *J Am Chem Soc*, 2019, 141: 8773–8777
- 65 Chatt J, Pearman A J, Richards R L. The reduction of mono-coordinated molecular nitrogen to ammonia in a protic environment. *Nature*, 1975, 253: 39–40
- 66 Yandulov D V, Schrock R R. Catalytic reduction of dinitrogen to ammonia at a single molybdenum center. *Science*, 2003, 301: 76–78
- 67 Tanabe Y, Nishibayashi Y. Catalytic nitrogen fixation using well-defined molecular catalysts under ambient or mild reaction conditions. *Angew Chem Int Ed*, 2024, 63: e202406404
- 68 Engesser T A, Kindjajev A, Junge J, et al. A Chatt-type catalyst with one coordination site for dinitrogen reduction to ammonia. *Chem Eur J*, 2020, 26: 14807–14812
- 69 Arashiba K, Miyake Y, Nishibayashi Y. A molybdenum complex bearing PNP-type pincer ligands leads to the catalytic reduction of dinitrogen into ammonia. *Nat Chem*, 2010, 3: 120–125
- 70 Kuriyama S, Arashiba K, Nakajima K, et al. Catalytic formation of ammonia from molecular dinitrogen by use of dinitrogen-bridged dimolybdenum–dinitrogen complexes bearing PNP-pincer ligands: remarkable effect of substituent at PNP-pincer ligand. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 9719–9731
- 71 Mitsumoto T, Ashida Y, Arashiba K, et al. Catalytic activity of molybdenum complexes bearing PNP-type pincer ligand toward ammonia formation. *Angew Chem Int Ed*, 2023, 62: e202306631
- 72 Eizawa A, Arashiba K, Tanaka H, et al. Remarkable catalytic activity of dinitrogen-bridged dimolybdenum complexes bearing NHC-based PCP-pincer ligands toward nitrogen fixation. *Nat Commun*, 2017, 8: 14874
- 73 Anderson J S, Rittle J, Peters J C. Catalytic conversion of nitrogen to ammonia by an iron model complex. *Nature*, 2013, 501: 84–87
- 74 Buscagan T M, Oyala P H, Peters J C. N_2 -to- NH_3 conversion by a triphos–iron catalyst and enhanced turnover under photolysis. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56: 6921–6926
- 75 Doyle L R, Wooles A J, Jenkins L C, et al. Catalytic dinitrogen reduction to ammonia at a triamidoamine–titanium complex. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57: 6314–6318
- 76 Sekiguchi Y, Arashiba K, Tanaka H, et al. Catalytic reduction of molecular dinitrogen to ammonia and hydrazine using vanadium complexes. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57: 9064–9068
- 77 Huang W, Peng L Y, Zhang J, et al. Vanadium-catalyzed dinitrogen reduction to ammonia via a $[\text{V}]=\text{NNH}_2$ intermediate. *J Am Chem Soc*, 2023, 145: 811–821
- 78 Ashida Y, Egi A, Arashiba K, et al. Catalytic reduction of dinitrogen into ammonia and hydrazine by using chromium complexes bearing PCP-type pincer ligands. *Chem Eur J*, 2022, 28: e202200557
- 79 Fajardo Jr J, Peters J C. Catalytic nitrogen-to-ammonia conversion by osmium and ruthenium complexes. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 16105–16108
- 80 Arashiba K, Kinoshita E, Kuriyama S, et al. Catalytic reduction of dinitrogen to ammonia by use of molybdenum–nitride complexes bearing a tridentate triphosphine as catalysts. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 5666–5669
- 81 Chalkley M J, Del Castillo T J, Matson B D, et al. Fe-mediated nitrogen fixation with a metallocene mediator: exploring $\text{p}K_{\text{a}}$ effects and demonstrating electrocatalysis. *J Am Chem Soc*, 2018, 140: 6122–6129
- 82 Meng F, Kuriyama S, Egi A, et al. Preparation and reactivity of rhenium–nitride complexes bearing PNP-type pincer ligands toward nitrogen fixation. *Organometallics*, 2022, 42: 1065–1076
- 83 Del Castillo T J, Thompson N B, Suess D L M, et al. Evaluating molecular cobalt complexes for the conversion of N_2 to NH_3 . *Inorg Chem*, 2015, 54: 9256–9262
- 84 Kuriyama S, Arashiba K, Tanaka H, et al. Direct transformation of molecular dinitrogen into ammonia catalyzed by cobalt dinitrogen complexes bearing anionic PNP pincer ligands. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 14291–14295
- 85 Shi X, Wang Q, Qin C, et al. Synthesis of pyrimidines from dinitrogen and carbon. *Natl Sci Rev*, 2022, 9: nwac168
- 86 Zhuo Q, Yang J, Mo Z, et al. Dinitrogen cleavage and functionalization with carbon dioxide in a dititanium dihydride framework. *J Am Chem*

- Soc, 2022, 144: 6972–6980
- 87 Itabashi T, Arashiba K, Egi A, et al. Direct synthesis of cyanate anion from dinitrogen catalysed by molybdenum complexes bearing pincer-type ligand. *Nat Commun*, 2022, 13: 6161
- 88 Wang G X, Yin Z B, Wei J, et al. Dinitrogen activation and functionalization affording chromium diazenido and hydrazido complexes. *Acc Chem Res*, 2023, 56: 3211–3222
- 89 Wang G X, Wang X, Jiang Y, et al. Snapshots of early-stage quantitative N₂ electrophilic functionalization. *J Am Chem Soc*, 2023, 145: 9746–9754
- 90 Yin J, Li J, Wang G X, et al. Dinitrogen functionalization affording chromium hydrazido complex. *J Am Chem Soc*, 2019, 141: 4241–4247
- 91 Chen X, Wang G X, Lv Z J, et al. Monomethylation and -protonation of lutetium dinitrogen complex. *J Am Chem Soc*, 2024, 146: 17624–17628
- 92 Yin Z B, Wu B, Wang G X, et al. Dinitrogen functionalization affording chromium diazenido and side-on η^2 -hydrazido complexes. *J Am Chem Soc*, 2023, 145: 7065–7070
- 93 Zhang H, Ouyang Z, Liu Y, et al. (Aminocarbene)(divinyltetramethyldisiloxane)iron(0) compounds: a class of low-coordinate iron(0) reagents. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 53: 8432–8436
- 94 Liu Y, Deng L. Mode of activation of cobalt(II) amides for catalytic hydrosilylation of alkenes with tertiary silanes. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 1798–1801
- 95 Gao Y, Li G, Deng L. Bis(dinitrogen)cobalt(–1) complexes with NHC ligation: synthesis, characterization, and their dinitrogen functionalization reactions affording side-on bound diazene complexes. *J Am Chem Soc*, 2018, 140: 2239–2250
- 96 Shima T, Zhuo Q, Zhou X, et al. Hydroamination of alkenes with dinitrogen and titanium polyhydrides. *Nature*, 2024, 632: 307–312
- 97 Wu L, Wang Q, Guo J, et al. From dinitrogen to N-containing organic compounds: using Li₂CN₂ as a synthon. *Angew Chem Int Ed*, 2023, 62: e202219298
- 98 Johansen C M, Boyd E A, Peters J C. Catalytic transfer hydrogenation of N₂ to NH₃ via a photoredox catalysis strategy. *Sci Adv*, 2022, 8: 3510
- 99 Sau S C, Schmitz M, Burdinski C, et al. Dicationic acridinium/carbene hybrids as strongly oxidizing photocatalysts. *J Am Chem Soc*, 2024, 146: 3416–3426
- 100 Tlili A, Lakhdar S. Acridinium salts and cyanoarenes as powerful photocatalysts: opportunities in organic synthesis. *Angew Chem Int Ed*, 2021, 60: 19526–19549
- 101 Ashida Y, Onozuka Y, Arashiba K, et al. Catalytic nitrogen fixation using visible light energy. *Nat Commun*, 2022, 13: 7263
- 102 Collado L, Pizarro A H, Barawi M, et al. Light-driven nitrogen fixation routes for green ammonia production. *Chem Soc Rev*, 2024, 53: 11334–11389
- 103 Minter S D, Christopher P, Linic S. Recent developments in nitrogen reduction catalysts: a virtual issue. *ACS Energy Lett*, 2018, 4: 163–166
- 104 Mao X, Bai X, Wu G, et al. Electrochemical reduction of N₂ to ammonia promoted by hydrated cation ions: mechanistic insights from a combined computational and experimental study. *J Am Chem Soc*, 2024, 146: 18743–18752
- 105 Skúlason E, Bligaard T, Gudmundsdóttir S, et al. A theoretical evaluation of possible transition metal electro-catalysts for N₂ reduction. *Phys Chem Chem Phys*, 2012, 14: 1235–1245
- 106 Cheng M, Xiao C, Xie Y. Shedding light on the role of chemical bond in catalysis of nitrogen fixation. *Adv Mater*, 2021, 33: 2007891
- 107 Chen G, Ren S, Zhang L, et al. Advances in electrocatalytic N₂ reduction—Strategies to tackle the selectivity challenge. *Small Methods*, 2018, 3: 1800337
- 108 Zhang N, Jalil A, Wu D, et al. Refining defect states in W₁₈O₄₉ by Mo doping: a strategy for tuning N₂ activation towards solar-driven nitrogen fixation. *J Am Chem Soc*, 2018, 140: 9434–9443
- 109 Luo J, Bai X, Li Q, et al. Band structure engineering of bioinspired Fe doped SrMoO₄ for enhanced photocatalytic nitrogen reduction performance. *Nano Energy*, 2019, 66: 104187
- 110 Liu X, Luo Y, Ling C, et al. Rare earth La single atoms supported MoO_{3-x} for efficient photocatalytic nitrogen fixation. *Appl Catal B-Environ*, 2022, 301: 120766
- 111 Zhang S, Zhao Y, Shi R, et al. Efficient photocatalytic nitrogen fixation over Cu^{δ+}-modified defective ZnAl-layered double hydroxide nanosheets. *Adv Energy Mater*, 2020, 10: 1901973
- 112 Chen K, Xu X, Mei Q, et al. Porous TiWO₃/SrWO₄ with high titanium molar ratio for efficient photoelectrocatalytic nitrogen reduction under mild conditions. *Appl Catal B-Environ*, 2024, 341: 123299
- 113 Wang S, Hai X, Ding X, et al. Light-switchable oxygen vacancies in ultrafine Bi₅O₇Br nanotubes for boosting solar-driven nitrogen fixation in pure water. *Adv Mater*, 2017, 29: 1701774
- 114 Li C, Wang T, Zhao Z, et al. Promoted fixation of molecular nitrogen with surface oxygen vacancies on plasmon-enhanced TiO₂ photoelectrodes. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57: 5278–5282
- 115 Wang Q, Pan J, Guo J, et al. Ternary ruthenium complex hydrides for ammonia synthesis via the associative mechanism. *Nat Catal*, 2021, 4: 959–

967

- 116 Wang P, Chang F, Gao W, et al. Breaking scaling relations to achieve low-temperature ammonia synthesis through LiH-mediated nitrogen transfer and hydrogenation. *Nat Chem*, 2017, 9: 64–70
- 117 Guan Y, Wen H, Cui K, et al. Light-driven ammonia synthesis under mild conditions using lithium hydride. *Nat Chem*, 2024, 16: 373–379
- 118 Yang S, Zhang W, Pan G, et al. Photocatalytic Co-reduction of N_2 and CO_2 with CeO_2 catalyst for urea synthesis. *Angew Chem Int Ed*, 2023, 62: e202312076
- 119 Ling C, Niu X, Li Q, et al. Metal-free single atom catalyst for N_2 fixation driven by visible light. *J Am Chem Soc*, 2018, 140: 14161–14168
- 120 Hu B, Wang B H, Chen L, et al. Electronic modulation of the interaction between Fe single atoms and $WO_{2.72-x}$ for photocatalytic N_2 reduction. *ACS Catal*, 2022, 12: 11860–11869
- 121 Hou T, Peng H, Xin Y, et al. Fe single-atom catalyst for visible-light-driven photofixation of nitrogen sensitized by triphenylphosphine and sodium iodide. *ACS Catal*, 2020, 10: 5502–5510
- 122 He T, Zhao Z, Liu R, et al. Porphyrin-based covalent organic frameworks anchoring Au single atoms for photocatalytic nitrogen fixation. *J Am Chem Soc*, 2023, 145: 6057–6066
- 123 Li D, Zhao Y, Miao Y, et al. Accelerating electron-transfer dynamics by TiO_2 -immobilized reversible single-atom copper for enhanced artificial photosynthesis of urea. *Adv Mater*, 2022, 34: e2207793
- 124 Li H, Shang J, Shi J, et al. Facet-dependent solar ammonia synthesis of $BiOCl$ nanosheets via a proton-assisted electron transfer pathway. *Nanoscale*, 2016, 8: 1986–1993
- 125 Li H, Shang J, Ai Z, et al. Efficient visible light nitrogen fixation with $BiOBr$ nanosheets of oxygen vacancies on the exposed $\{001\}$ facets. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 6393–6399
- 126 Bai Y, Ye L, Chen T, et al. Facet-dependent photocatalytic N_2 fixation of bismuth-rich Bi_5O_7I nanosheets. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8: 27661–27668
- 127 Xu H, Wang Y, Dong X, et al. Fabrication of In_2O_3/In_2S_3 microsphere heterostructures for efficient and stable photocatalytic nitrogen fixation. *Appl Catal B-Environ*, 2019, 257: 117932
- 128 Fan J, Zuo M, Ding Z, et al. A readily synthesis of oxygen vacancy-induced $In(OH)_3$ /carbon nitride 0D/2D heterojunction for enhanced visible-light-driven nitrogen fixation. *Chem Eng J*, 2020, 396: 125263

补充材料

表 S1 典型的 N_2 还原产 NH_3 光催化反应体系

本文以上补充材料见网络版csb.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

Summary for “人工光合固氮”

Artificial photosynthetic nitrogen fixation

De-Shan Zhang^{1,2}, Yong-Peng Liang^{1,2}, Yu Yang^{1,2}, Chen-Ho Tung^{1,2} & Li-Zhu Wu^{1,2*}

¹ Key Laboratory of Photochemical Conversion and Optoelectronic Materials, New Cornerstone Science Laboratory, Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

² School of Future Technology, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

* Corresponding author, E-mail: lzww@mail.ipc.ac.cn

With the continuous growth of global energy demand and the increasingly severe environmental challenges, the development of clean and sustainable alternative energy sources has become a key priority for countries worldwide. Ammonia (NH₃), as one of the most important basic chemical raw materials and a potential clean energy carrier, plays a crucial role in supporting agricultural production and industrial development. Nitrogen (N₂), one of the most abundant inert molecules in the atmosphere, requires a substantial amount of energy and efficient catalysts to be reduced to NH₃. Since the early 20th century, the Haber-Bosch process has dominated industrial NH₃ production, where iron-based catalysts synthesize NH₃ from N₂ and H₂ under high temperature (350–450 °C) and high pressure (150–200 atm).

However, this process is highly energy-intensive, consuming about 2% of the world's total energy supply and contributing to over 1% of global carbon emissions. These significant energy and environmental costs raise concerns about the sustainability of the Haber-Bosch process. Despite efforts to develop new coal chemical and H₂ production technologies to improve energy efficiency and reduce carbon emissions, the issues of high energy consumption and pollution remain largely unresolved. As a result, there has been increasing interest in exploring alternative methods for N₂ reduction that are mild, efficient, and sustainable. This has greatly stimulated research focused on achieving efficient N₂ reduction to synthesize NH₃ under mild conditions.

The high-efficiency N₂ fixation achieved by nitrogenases under ambient conditions has inspired researchers to study the structure and electronic properties of these enzymes to design efficient and stable artificial N₂ fixation catalysts. Natural nitrogenases are capable of reducing N₂ to NH₃ under mild conditions with high efficiency and selectivity, offering valuable insights for the development of artificial systems. In recent years, significant progress has been made in the field of artificial photosynthetic N₂ fixation, driven by the deep study of the structural and functional features of nitrogenase active sites. The weak adsorption and interaction between N₂ and catalyst surfaces require innovative catalyst design. Researchers have conducted in-depth analyses of the thermodynamic and kinetic challenges associated with N₂ reduction, focusing on understanding the mechanisms and principles behind N₂ activation. Based on these insights, they have designed various homogeneous molecular and heterogeneous N₂ reduction catalysts. With gradually understanding the active sites and electron transfer pathways of nitrogenase enzymes, these catalysts aim to effectively utilize renewable energy sources, such as solar energy, to enhance both the efficiency and selectivity of the N₂ fixation process.

This review summarizes the recent advancements in artificial photosynthetic N₂ fixation, focusing on the thermodynamic and kinetic challenges as well as the catalytic mechanisms involved. It highlights the design principles and associated challenges of both homogeneous and heterogeneous N₂ fixation catalysts, providing a comprehensive overview of the field. Furthermore, the work identifies the key obstacles facing current developments and proposes potential solutions. With the continuous progress of artificial photosynthetic N₂ fixation technologies, it is anticipated that these systems will offer sustainable nitrogen-containing industrial products synthesis solutions such as NH₃, urea, and amines. The rational design of efficient homogeneous and heterogeneous catalysts holds great promise for achieving artificial nitrogen cycling and may lead to transformative changes in the energy and agricultural industries. By using more efficient energy and reducing environmental impact, artificial N₂ fixation will play a pivotal role in addressing global food security and energy sustainability challenges.

nitrogen fixation, ammonia synthesis, green chemistry, artificial photosynthesis, nitrogen reduction

doi: [10.1360/TB-2025-0004](https://doi.org/10.1360/TB-2025-0004)