二维电化学合成氨催化剂的理论研究进展

朱晓蓉, 李亚飞*

南京师范大学化学与材料科学学院, 生物医药材料国家地方联合工程中心, 南京 210023

* 联系人, E-mail: liyafei@njnu.edu.cn

2020-08-24 收稿, 2020-09-24 修回, 2020-10-14 接受, 2020-10-27 网络版发表

国家重点研发计划(2019YFA0308000)和国家自然科学基金(21873050)资助

摘要 常温常压下的合成氨反应对维持人类社会的可持续发展具有重要意义. 在过去的几十年里, 高效氮还原电催化剂的设计和开发一直是被广泛研究的课题. 常见的贵金属催化剂存在着价格昂贵、选择性差和活性中心不明等问题, 从而限制了电化学合成氨的实际应用. 以石墨烯为代表的二维平面材料因为具有独特的物理、化学和电子特性, 成为替代贵金属氮还原催化剂最有前途的候选者. 本文回顾了近年来二维材料在电催化氮还原领域的一些应用, 重点介绍了电催化剂理论设计方法的发展. 最后, 提出了二维材料作为高效氮还原电催化剂所面临的机遇和挑战.

关键词 电催化, 合成氨, 二维材料, 密度泛函理论计算

氨气(NH_3)是一种常见的工业原料, 它具有能量密度高、易于传输等优点, 在农业、工业、储能等领域有着广泛的应用^[1-5]. 在氨气合成过程中, 氮源主要来自于氮气(N_2)或氮氧化物(NO_x). 其中, 由于 N_2 在大气中存量丰富且廉价易得, 通过氮气还原反应(nitrogen reduction reaction, NRR)来制取 NH_3 逐渐成为人们最为关注的合成氨方式. N_2 分子由于具有极强的化学稳定性, $\text{N}\equiv\text{N}$ 三键的解离需要克服高达 941 kJ mol^{-1} 的能垒, 使得 N_2 还原在动力学上难于进行^[6,7]. 尽管在自然界中一些原核生物可以通过生物固氮的方式将大气中的 N_2 转化成氮素, 但是该方法固定的氮素远远不能满足人类生产生活的需要. 目前, 工业合成氨主要沿用传统的哈伯工艺(Haber-Bosch), 即在高温($350\sim 550^\circ\text{C}$)、高压($150\sim 350\text{ atm}$)条件下将高纯 N_2 和氢气(H_2)在铁基催化剂的辅助下转化为 NH_3 ^[8]. 尽管经过上百年的发展, 哈伯制氨法的转化效率依旧低下, 特别是该方法巨大的能源消耗以及所排放的大量温室气体 CO_2 一定程度上

加剧了能源和环境问题^[9,10]. 因此, 发展绿色环保的合成氨技术迫在眉睫. 相比Haber-Bosch法, 常温常压下的光催化NRR固氮以太阳能为驱动力, 以水和 N_2 为原料, 成本更为低廉. 然而, 尽管近年来研究人员对光催化固氮进行了大量尝试, 但大多数报道的光催化固氮材料活性较低, 且产物选择性较差, 在太阳光吸收、电荷转移及氮气活化动力学等方面仍有许多改进之处^[11].

通过电化学的方法将 N_2 还原为 NH_3 具有反应条件温和、安全可控、工艺简单等优点, 在众多制氨工艺中脱颖而出成为最有希望替代哈伯法的工艺之一^[12,13]. 电化学合成氨具有以下几点显著优势: 首先, 它可以将太阳能、风能、核能等清洁能源转化为电能并引入到合成氨工业, 以减少热力学平衡对反应的限制^[14,15]; 其次, 它以水为原料借助析氢反应提供NRR所需的氢源, 摆脱哈伯工艺对化石燃料的重度依赖^[16,17]; 最后, 它可以通过改变界面电场, 控制反应朝向及反应速率. 这些优点为电化学合成氨提供了广阔的应用前景.

引用格式: 朱晓蓉, 李亚飞. 二维电化学合成氨催化剂的理论研究进展. 科学通报, 2021, 66: 625–639

Zhu X R, Li Y F. Advances in two dimensional electrochemical catalysts for ammonia synthesis (in Chinese). Chin Sci Bull, 2021, 66: 625–639, doi: 10.1360/TB-2020-1064

催化剂是化学工业的核心,选择高效的催化剂可以有效降低 N_2 的活化能垒,加速还原进程.目前,电催化NRR大多依赖Pd、Au、Ru^[18-20]等贵金属催化剂,这些催化剂在活性、稳定性以及选择性方面存在着不足^[21-24],与此同时,高昂的价格也使得这些贵金属催化剂的大规模应用受到限制.

近些年来,以石墨烯为代表的二维材料的兴起为高效催化剂的发展带来了全新的机遇^[25,26].相比传统材料,二维材料具有超高的比表面积和表面原子比例,非常有利于其在催化领域中的应用.更为重要的是,二维材料的化学特性可以通过元素掺杂、表面修饰和制造缺陷等途径实现可控调制,这对于高性能电催化剂的构筑与性能优化尤为关键.二维材料在电化学NRR中的应用得到了广泛的关注和研究,很多二维材料表现出比贵金属催化剂更高的催化活性和选择性,为电化学NRR的发展带来了新的契机.

随着计算方法的不断改进和计算机性能的不断提

高,在原子水平上研究低维纳米材料的结构和性质已经成为可能,理论计算已经成为催化领域研究中解释实验现象、揭示催化机理和设计新催化剂的重要手段.在二维NRR电催化剂的发展过程中,理论计算也发挥了巨大的推动作用.本文简要总结了包括石墨烯、石墨相碳氮化合物、氮化硼、过渡金属二硫属化合物、过渡金属碳/氮化合物、金属硼化物在内的一系列二维材料应用在电化学NRR方面的理论研究进展.介绍了这些二维NRR电催化剂的反应机理,并重点讨论了电催化剂的结构与催化活性之间的关系.此外,还对二维材料在电化学NRR领域的应用前景进行了展望.

1 电催化合成氨机理

在非均相催化剂表面, N_2 还原为 NH_3 主要通过解离机理、酶机理和非解离机理得以实现.其中,解离机理如图1所示, N_2 分子首先在催化剂表面吸附并活化,伴随着 $N\equiv N$ 三键的裂解,2个N原子共同吸附在催化剂表

图1 (网络版彩色) N_2 在电催化剂表面还原为 NH_3 的解离机理、酶机理、非解离(远端和交替)机理、氢化机理示意图

Figure 1 (Color online) Schematic depiction of dissociative, enzymatic, associative distal, associative alternative and hydrogenation mechanisms for conversion from N_2 to NH_3 on electrocatalysts

面, 随即H原子进攻表面吸附的 $\ast\text{N}$, 释放出还原产物 NH_3 . 在酶机理中, N_2 以侧端(side-on)构型吸附在活性位点上, 质子交替氢化2个N原子产生 NH_3 . 而非解离机理则是在以末端(end-on)构型吸附的 N_2 分子上直接加氢, 根据加氢顺序的不同可以进一步细化为远端路径和交替路径. 在远端路径中, 氢化过程优先发生在远离催化剂表面的N原子上, 在释放出1个 NH_3 分子后继续氢化靠近表面的N原子产生第2个 NH_3 分子. 而交替路径中, H原子交替吸附在2个N原子上, 随后连续释放出2个 NH_3 . 显然, 非解离机理中并不需要裂解 $\text{N}\equiv\text{N}$ 三键, 大大降低了 N_2 还原反应中的能量输入, 因此电催化NRR大都通过非解离机理进行^[27]. 特别地, 在以贵金属为主的催化材料表面, 由于催化剂对 N_2 的吸附能力太弱, 实验与理论的研究结论往往存在一定的偏差. Ling等人^[28]提出了一种全新的氢化机理. 即在NRR过程中, 氢首先吸附在催化剂表面并对随后 N_2 活化起到辅助的作用, 这样可以在较低的反应电位下产生中间体 $\ast\text{N}_2\text{H}_2$, 从而促进后续的还原过程.

2 催化剂选择标准

电化学NRR的主要挑战之一是催化剂对产物 NH_3 的低选择性. 这是因为NRR是一个涉及6个电子转移步骤的复杂过程, 而与之竞争的析氢反应(hydrogen evolution reaction, HER)只需要2个电子转移步骤就可以产生 H_2 , 且HER的平衡电位($\sim 0\text{ V}$)与NRR平衡电位相近^[29], N_2 分子在被还原的同时往往会伴随着大量 H_2 的产生. Singh等人^[17]鉴于NRR和HER的反应级数差距, 提出运用表界面工程策略来部分限制质子或电子向催化剂表面的扩散, 可以在一定程度上抑制析氢副反应, 但是在大多数催化材料表面产氨的法拉第效率依旧低下, 从理论计算上表现为产生不同产物的理论电位接近, 选择性差. 此外, 催化剂表面 N_2 的活化以及还原过程往往需要在1 V的工作电压下才能发生^[20], 需要克服极大的反应能垒, 从而限制了产氨速率. 与此同时, NRR过程涉及多种含氮中间体, 它们在催化剂表面的吸附行为类似, 吸附能之间存在线性关系, 即BEP (Brønsted-Evans-Polanyi)关系. 通常, 催化剂表面的产氨速率由 N_2 的活化和 NH_3 的脱附两步的势能决定, 它们的吸附能与起始电压之间的线性关系可以组成催化剂的活性火山图. BEP关系大大减少了可以调控催化性能的独立参数, 从而限制了催化剂活性和选择性可以达到的最大值. 此外, 还原条件对材料的结构稳定性、

循环稳定性有着极高的要求. 因此, 如何实现保证材料稳定性的前提下提高的产氨速率和法拉第效率是电催化NRR研究的重点.

3 二维催化剂研究现状

3.1 石墨烯

完美的石墨烯是一种化学惰性相当强的二维材料, 对电化学NRR并没有催化活性. 但石墨烯稳定的化学性质和良好的导电性使得该材料可以作为金属催化剂的载体. 基于高通量计算筛选的方法, Choi等人^[30]研究了通过在石墨烯中掺杂一系列金属原子($\text{TM}@\text{C}_3$ 、 $\text{TM}@\text{C}_4$ 、 $\text{TM}@\text{N}_3$ 、 $\text{TM}@\text{N}_4$)所得到的石墨烯基单原子催化剂的NRR催化活性, 并对其活性来源进行了分析. 计算结果表明, $\text{Ti}@\text{N}_4$ 和 $\text{V}@\text{N}_4$ 在所有被研究的催化剂中具有最高的NRR催化活性, 整个还原过程中最大自由能势垒仅为0.69和0.87 eV, 超越了之前所报道的 $\text{Ru}(0001)$ 晶面的NRR活性. $\text{Ti}@\text{N}_4$ 和 $\text{V}@\text{N}_4$ 的超高NRR活性主要归结于金属原子的d轨道与 N_2 的反键轨道之间强烈的反馈作用. 此外, 如图2(a)所示, 在 $\text{Ti}@\text{N}_4$ 和 $\text{V}@\text{N}_4$ 单原子催化剂中, 金属原子与配位原子以及衬底石墨烯之间的相互作用使得H在表面的吸附不稳定, 抑制了HER的发生, 使得 $\text{Ti}@\text{N}_4$ 和 $\text{V}@\text{N}_4$ 具有较高的产氨选择性. 石墨烯基单原子催化剂的催化活性以及选择性可以通过改变石墨烯表面配位环境(配位数、配位原子类型等)进行进一步的调控. 例如, Ling等人^[31]设计了一系列不同配位环境的石墨烯基单原子催化剂, 并以 N_2 和 NH_2 的氢化自由能作为活性描述符对N掺杂的石墨烯基单原子催化剂的NRR活性进行了高通量筛选. 通过该方法他们快速地从540种单原子催化剂体系中筛选出10种既能在超低的过电位下催化NRR又能同时实现 NH_3 快速脱附的候选催化剂, 包括 Nb_1C_3 、 W_1C 、 Re_1C_3 、 $\text{V}_1\text{C}_2\text{N}_1$ 、 $\text{Zr}_1\text{C}_2\text{N}_1$ 、 $\text{Nb}_1\text{C}_2\text{N}_1$ 、 $\text{Mo}_1\text{C}_2\text{N}_1$ 、 $\text{Ru}_1\text{C}_2\text{N}_1$ 、 $\text{V}_1\text{C}_1\text{N}_3$ 、 V_1N_4 . 如图2(b)所示, 在这10种被筛选出来的催化剂中, W_1C_3 的NRR催化活性最高, 起始电位仅为0.25 V. 高通量筛选方法不仅大大减少了计算量, 提高了材料预测效率, 而且具有极高的准确率, 为快速推进环境条件下 N_2 的电化学转化为 NH_3 提供了新的机遇.

最近, 实验上还制备出基于石墨烯材料的双金属原子催化剂, 并发现它们在 O_2 还原^[34]、 CO_2 还原等^[35]反应上表现出较高的催化活性. 在石墨烯基双原子催

图 2 (网络版彩色)金属掺杂的石墨烯表面的氮还原催化性能。(a) 石墨烯基单原子催化剂对于HER和NRR的反应选择性^[30], Copyright © 2018, American Chemical Society. (b) N_2 在不同单原子催化剂上通过侧端、末端构型吸附的吸附能^[31], Copyright © 2019, John Wiley & Sons. (c) NRR起始电位与积累在 N_2 分子上的极化电荷之间的依赖关系^[32], Copyright © 2020, Royal Society of Chemistry. (d) N_2 与单双位过渡金属键合简图原理图及原子分散不对称NRR双金属电催化器的设计理念^[33], Copyright © 2020, Elsevier

Figure 2 (Color online) The NRR catalytic performances of metal doped graphene. (a) The preference of HER and NRR on SACs^[30], Copyright © 2018, American Chemical Society. (b) Calculated adsorption energies of N_2 on different SACs via both side-on and end-on configurations^[31], Copyright © 2019, John Wiley & Sons. (c) Dependence of NRR onset (limiting) potential on the negative polarization charge accumulated on the adsorbed N_2 molecule^[32], Copyright © 2020, Royal Society of Chemistry. (d) Simplified schematic of N_2 bonding to single and dual-site transition metals and the design concept of the atomically dispersed asymmetrical NRR heterobimetallic electrocatalysts^[33], Copyright © 2020, Elsevier

化剂中, 两个金属原子之间的协同作用使得催化剂的电子结构高度可调. Li等人^[32]通过密度泛函理论(DFT)计算研究了一系列氮掺杂石墨基双原子催化剂的NRR活性, 发现由Fe和Rh原子组成的Fe-Ru双原子催化剂的NRR活性最优, 起始电位仅为-0.22 V, Fe和Rh双位点的协同作用可以优化含氮中间体的吸附与解吸特性, 从而降低总体反应自由能势垒. 如图2(c)所示, Fe-Rh双原子催化剂的NRR活性可以达到火山图的顶点. 此外, He等人^[33]认为具有不对称的双金属二聚体催化中心的双原子催化剂与自然界中固氮酶的活性位点相似, 可以高效地将 N_2 转化为 NH_3 . DFT计算结果表明, 非贵金属原子如Fe、Co、Mo、W和Ru两两随机结合形成的双金属位点, 可以显著降低 N_2 氢化自由能势垒, 使得Mo-Ru、Mo-Co、Mo-W、Mo-Fe和Fe-Ru二聚体表现出超低的起始电位, 分别为0.17、0.27、0.28、0.36和

0.39 V. 与此同时, 在NRR过程中双原子催化剂也可以很好地抑制HER副反应. 双金属催化剂优越的催化性能主要归因于两个不对称的金属原子都可以向以顶端方式吸附的 N_2 分子转移电子, 从而显著削弱 $N\equiv N$ 三键, 使得 N_2 的活化易于进行(图2(d)). 双原子催化剂中金属原子之间的协同作用使得NRR活性的可调性变得更高, 为理解NRR催化剂的构效关系提供了新思路.

3.2 石墨相碳氮化合物

石墨相碳氮化合物 C_xN_y 是一类具有周期性分布的、均匀孔隙的二维材料, 它们具有超高载流子迁移率和稳定的几何结构, 并且很容易通过掺杂等手段对电子结构进行调控, 是构建高效催化体系的理想平台. Ji等人^[36]通过DFT计算提出硼(B)掺杂的二维 C_2N 材料可以作为一种非金属固氮催化剂. 由于掺杂的B原子带

有显著的正电荷和磁矩,使得 $B@C_2N$ 可以利用电子的“供受关系”有效活化 N_2 分子. 在 $B@C_2N$ 表面, N_2 倾向于通过“酶机理”还原生成 NH_3 , 该过程的起始电位仅为 -0.15 V. Cao等人^[37]进一步设计了2个B原子掺杂的 C_2N 材料($B_2@C_2N$), 在确定了材料稳定性和电子结构后, 利用DFT计算探究了 $B_2@C_2N$ 的NRR活性和机理(图3(a)). 结果表明, 双B原子能稳定地嵌入 C_2N 纳米孔中, N_2 在 $B_2@C_2N$ 表面的还原依旧遵循酶机理, 反应过电位仅为 0.1 V. 与此同时, 在 $B_2@C_2N$ 的表面NRR比HER具有更高的选择性.

与石墨烯类似, 二维 C_xN_y 也可以用作金属原子的衬底材料. C_xN_y 孔隙端部的吡啶状N原子所携带的孤对电子可以与金属原子配位, 有效防止了金属原子的脱嵌. 近年来, 金属负载的二维 C_xN_y 的NRR催化活性也得

到广泛关注. 例如, Zhang等人^[40]将一系列过渡金属原子锚定在 C_2N 单层表面($TM_x@C_2N$, $x=1$ 或 2 ; $TM=Ti, Mn, Fe, Co, Cu, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, Ir, Pt, Au$), 并通过DFT计算系统地研究了这些材料的电化学NRR催化活性. 结果表明 $Mo_2@C_2N$ 具有最佳的NRR催化活性, 最高自由能变化仅为 0.41 eV. 特别是, Mo_2N_6 作为一个整体在还原过程中起到活性中心的作用. Qian等人^[41]也通过DFT计算研究了单个和两个过渡金属锚定的二维 C_2N 催化剂的NRR活性以及反应机理, 提出由于对 N_2 的具有不同激活机制, 单金属原子表现出比双金属原子更低的过电位和更低的 N_2 活化能垒. Chen等人^[42]通过计算筛选到一种具有超高活性的双原子催化剂 Mn_2C_2N , 其起始电位仅为 -0.23 V, 是目前理论报道的NRR催化剂中最低的.

图 3 (网络版彩色)二维碳氮化物的电化学固氮性能. (a) 优化过的 $B@C_2N$ 以及 $B_2@C_2N$ 的几何结构^[37], Copyright © 2019, IOP Publishing. (b) 计算出的NRR起始电位(U_L)是 $TM@g-C_3N_4$ 上 NNH^* 物质吸附能量(ΔE_{NNH^*})的函数^[38], Copyright © 2019, John Wiley & Sons. (c) 以纯金属(111)表面作为参考, 不同金属中心和衬底组成的SACs表面的 U_L 值对比^[39], Copyright © 2019, American Chemical Society

Figure 3 (Color online) Catalytic performance of 2D C_xN_y for electrochemical nitrogen fixation. (a) Optimized structures of $B@C_2N$ and $B_2@C_2N$ respectively^[37], Copyright © 2019, IOP Publishing. (b) The computed NRR onset (limiting) potential (U_L) as a function of the adsorption energy of NNH^* species (ΔE_{NNH^*}) on $TM@g-C_3N_4$ ^[38], Copyright © 2019, John Wiley & Sons. (c) Comparison of the U_L of SACs consisting of different metal centers and supports, and the pure metal (111) surface is included as a reference^[39], Copyright © 2019, American Chemical Society

与 C_2N 相比, $g-C_3N_4$ 在光催化、电催化领域的应用更为广泛. Chen等人^[38]设计了一系列金属单原子负载的 $g-C_3N_4(TM@g-C_3N_4)$ 电催化剂, 并通过DFT计算研究了它们的NRR活性. 经过筛选发现Ti、Co、Mo、W、Pt五种金属原子负载的 $g-C_3N_4$ 催化剂的NRR起始电位要比Ru(0001)阶梯表面的更低. 特别是 $W@g-C_3N_4$ 催化剂, 它可以通过酶机理对NRR展现出最优的催化活性(图3(b)), 起始电位仅为 -0.35 V, 并且HER副反应能很好地被抑制.

尽管碳氮化合物在电化学NRR领域表现不俗, 但目前这类催化剂高活性的来源还有待揭示. 为了解决该问题, Liu等人^[39]研究了20种不同过渡金属原子负载在3种不同碳氮化合物表面所形成的60个单原子催化剂的NRR活性, 以此来探究NRR活性与催化剂几何结构之间的关系. 图3(c)表明, 负载金属碳氮材料的NRR本征活性趋势可以用N原子吸附能(ΔE_{N^*})来衡量. 金属原子主要影响成键/反键晶体轨道布居数, 而载体(配体)则通过调节C/N比例控制中间体吸附能. 基于这一结论提出了一种两步策略来提高基于碳氮化合物的单原子催化剂的NRR活性: 首先, 应当选取合适的金属原子负载在碳材料表面; 其次, 通过改变配体数量及种类调节关键中间体的吸附强度, 从而进一步提高上述类型中最佳候选催化剂的活性. 最后, 他们提出碳氮化合物载体的稳定性以及对于HER的选择性也是筛选高效NRR催化剂时需要考虑的重要因素. 这些工作建立起了催化剂的几何结构、电子结构与催化活性之间的联系. 杂原子掺杂、调整单原子配位环境本质上都是为了对材料电子结构的有效调控, 这些手段为设计基于二维碳氮化合物的高效稳定的NRR电催化剂提供了新思路.

3.3 氮化硼

二维六方氮化硼(BN)与石墨烯类似, 是一种具有蜂窝状的平面六边形结构, 它的表面存在着大量均一分布的B原子. 与过渡金属类似, BN中B原子外层轨道杂化形成的 sp^2 轨道中既存在未占据的空轨道可以接受 N_2 的 σ 键中的电子, 也存在孤电子可以向 N_2 的反键轨道填充电子, 是一种潜在的NRR催化剂. 图4(a), (b)分别展示了过渡金属原子以及B原子分别与 N_2 成键的示意图. Mao^[43]通过理论计算证明BN边缘能够有效地吸附并活化 N_2 , 但BN边缘存在的大量悬挂键与含氮中间体之间的相互作用极强, 还原产物 NH_3 很难进行解吸释放, 导

致催化剂中毒, 催化性能较差. 通过在BN边缘再吸附1个B原子进行表面修饰(锯齿形边缘如图4(c)所示, 扶手椅型如图4(d)), 诱导电荷在活性位点周围重新分布, N_2 的吸附能有效降低, 从而使得催化性能得到大幅提高. 与未经修饰BN边缘相比, 在BN的扶手椅型边缘修饰B原子以后, 过电位能够被降低到 0.13 V. 更重要的是, 还原产生的 NH_3 分子也可以实现快速脱附, 吉布斯自由能变化仅为 0.35 eV, 远低于之前报道的过渡金属电催化剂.

二维BN在实验制备过程中不可避免地会引入一些缺陷, 特别是一些空位缺陷, 可以锚定一些过渡金属原子. Zhao和Chen^[44]通过DFT计算研究了一系列过渡金属原子锚定的二维BN的NRR活性, 发现 $Mo@BN$ 催化剂对 N_2 的活化与还原表现出最高的催化活性, 整个反应遵循酶催化机理, 过电位仅为 0.19 V. 这是因为具有高自旋极化Mo原子的引入使得关键中间体 N_2H^* 吸附增强, 而 NH_2^* 中间体的吸附减弱, 从而打破了含氮中间体之间普遍存在的线性关系, 使得 $Mo@BN$ 具有非常好的NRR催化活性. 基于类似的设计思路, Ma等人^[45]从包含了3d、4d和5d的18种过渡金属原子负载的二维BN中筛选出一种性能优良的NRR电催化剂 $V@BN$. $V@BN$ 依循酶机理催化NRR的过电位仅为 0.25 V, 可与Ru等过渡金属催化剂相媲美. 二维BN作为NRR催化剂的理论研究为其他二维材料在固氮领域的研究提供了一些新思路.

3.4 过渡金属二硫属化合物

以 MoS_2 为代表的过渡金属二硫属化合物因具有出色的HER催化活性, 一直是电催化领域的研究热点. 最近, 过渡金属二硫族化合物在电化学NRR方面的应用也开始得到关注. 但由于 $N\equiv N$ 三键键能极强, 过渡金属二硫族化合物很难直接将 N_2 进行活化和还原. 为了克服这一问题, Li和Tang^[46]提出对 MoS_2 进行B原子掺杂来提升其NRR活性. B原子部分填充的原子轨道可以表现出类似于过渡金属接受和贡献孤对电子的特性, 可以作为一种理想的NRR活性中心. 如图5(a)所示, Li和Tang^[46]设计了一种B双原子掺杂的二维 MoS_2 单层材料($B_2@MoS_2$)作为NRR电催化剂, 并从热力学、选择性和动力学等方面将其与单个B原子掺杂 MoS_2 ($B@MoS_2$)进行了比较. 结果表明, B原子掺杂在 MoS_2 费米能级附近产生的杂质带可以减小带隙从而显著提升 MoS_2 的电导率. N_2 在 $B_2@MoS_2$ 表面还原主要通过酶

图4 (网络版彩色)二维六方氮化硼的固氮性能。(a) N_2 与过渡金属原子成键的简化示意图^[43]。(b) N_2 与稳定在衬底表面的B原子成键示意图^[43]。B修饰在锯齿型(c)和扶手椅型(d)BN边缘处的几何结构, Copyright © 2019, Royal Society of Chemistry。(e) 过渡金属原子催化剂锚定在h-BN单层B单空位上的原子模型^[44], Copyright © 2017, American Chemical Society

Figure 4 (Color online) Catalytic performance of 2D h-BN for electrochemical nitrogen fixation. (a) Simplified schematic of N_2 bonding to transition metal atoms^[43]. (b) Schematic of N_2 bonding to a B atom which is stabilized by the substrate^[43]. The optimized geometries of zigzag (c) and armchair (d) edges of 2D h-BN decorated with B atom, Copyright © 2019, Royal Society of Chemistry. (e) Atomic models of single transition metal atom catalysts anchored on the B monovacancy of the h-BN monolayer^[44]. Copyright © 2017, American Chemical Society

机理进行, 过电位仅为0.02 V, 远小于B@MoS₂的过电位(0.3 V)。B₂@MoS₂优异的NRR活性与材料表面高效的电子传输以及B双原子的协同作用密切相关。

金属的掺杂也可以使MoS₂由半导体向金属转变, 从而保障材料表面快速的电荷转移。例如, Azofra等人^[47]通过DFT计算表明Fe原子掺杂的二维MoS₂可以作为一种潜在的高效NRR催化剂, 整个还原过程只需要克服1.02 eV的能垒。Zhai等人^[48]利用高通量计算的方法系统地研究了一系列过渡金属原子负载的MoS₂单层材料(TM@MoS₂)的催化性能, 发现Re@MoS₂具有最佳的NRR活性(图5(b)), 起始电位仅为-0.43 V。为了更快地筛选出高效的NRR电催化剂, Guo等人^[49]把过渡金属原子的价电子数和电负性的乘积作为活性描述符

来定义TM@MoS₂这类材料的催化性能。如图5(d), (e)所示, 该描述符与金属原子的d带中心以及 N_2 的结合能呈现出良好的线性关系。基于这一结果提出提升TM@MoS₂ NRR活性的一种可行策略: 将d轨道处于半填充状态的过渡金属原子掺杂到MoS₂平面内, 使得催化剂对含氮中间体的吸附突破现有的氮还原线性关系, 可以在降低 N_2 活化能垒的同时降低NH₃脱附所需的能垒, 从而快速提升反应速率。该工作为合理设计氮还原催化剂提供了原子尺度上的指导。

与MoS₂类似, WS₂也是一种常用的二维电催化剂。Yao等人^[50]研究了含有空位缺陷或反位缺陷的WS₂材料的NRR性能。计算结果表明, 由1个W原子取代1个S原子所形成的反位缺陷Ws具有最高的NRR活性, 起始

图 5 (网络版彩色)二硫化钼的 electrochemical 还原催化活性。(a) 双原子硼和单原子硼掺杂二硫化钼纳米片的几何结构^[46], Copyright © 2019, Royal Society of Chemistry. (b) 利用NRR两个热力学不自发的质子步自由能变化($\Delta G(*\text{N}_2 \rightarrow *\text{NNH})$ 和 $\Delta G(*\text{NH}_2 \rightarrow *\text{NH}_3)$)来筛选TM@MoS₂催化剂^[47], Copyright © 2017, John Wiley & Sons. (c), (d) ϕ 和 $\Delta G(*\text{NNH})$ 与 ΔG^* 之间的关系^[48], Copyright © 2020, Royal Society of Chemistry

Figure 5 (Color online) Catalytic performance of 2D MoS₂ for electroreduction of N₂. (a) The optimized configurations (top and side views) of diatomic boron and single-atom boron doped MoS₂ nanosheets, as well as the main Mo-B bond lengths and binding energy^[46], Copyright © 2019, Royal Society of Chemistry. (b) Screening results of TM@MoS₂ systems for NRR processes using the free energy changes of two thermodynamically unfavorable protonation steps ($\Delta G(*\text{N}_2 \rightarrow *\text{NNH})$ and $\Delta G(*\text{NH}_2 \rightarrow *\text{NH}_3)$)^[47], Copyright © 2017, John Wiley & Sons. (c), (d) Relationships between ϕ and $\Delta G(*\text{NNH})$ and ΔG^* ^[48], Copyright © 2020, Royal Society of Chemistry

电位仅为0.24 V. 此外, 表面含S空位缺陷的WS₂也可以很好地锚定过渡金属原子. Ma等人^[51]在WS₂的表面空位缺陷中嵌入了一系列过渡金属, 研究发现固定在S空位上的Ni原子具有最突出的NRR催化活性. 功能化的过渡金属二硫属化合物具有良好的电催化NRR活性, 为能量储存和转化开辟了新道路.

3.5 二维过渡金属碳/氮化物

近年来, 二维过渡金属碳/氮化合物(MXene)作为一类新兴的二维材料引起了广泛关注. 因为自然界并不存在具有层状结构的金属碳/氮化合物, 因此MXene主要是通过刻蚀块体材料的方式制备而来的. MXene因具有元素组成高度可调、电荷转移速度快、机械性能好等优点, 在储能和催化领域具有非常重要的应用前景. Azofra等人^[52]通过DFT计算系统研究了化学式为M₃C₂(M=Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo)的一系列二维MXene材料的电化学NRR性能. 在他们所研究的材料中, V₃C₂和Nb₃C₂具有良好的催化活性, 过电

位分别为0.64和0.90 V.

相较于M₃C₂, M₂C型MXene材料的原子层数更少, 单位质量的表面原子比例更高. 因此, Wang等人^[53]推测相同电流下M₂C的容量相对更高, 具有更优的NRR效率. 基于这一思路, 他们系统地探索了一系列M₂C型(M=Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Zr、Nb、Mo、Ta和Hf)MXenes的NRR活性(图6(a), (b)). 通过DFT计算发现N₂吸附强弱是决定起始电位大小的关键参数, 与过渡金属占据轨道和空轨道上的d电子排列密切相关. 根据计算得到电荷转移、自旋极化态密度和自旋极化通道中的电子排列, 他们提出“d-轨道自旋分裂规则”, 并利用这一规则成功揭示了二维Mn₂C和Fe₂C的超高NRR活性主要是源于其d轨道半填充的电子排列方式.

目前, 关于MXene材料的NRR活性理论研究大多都没有考虑表面官能团对催化活性的影响, 然而在MXene的实验制备过程中其表面通常会被H、O、N等官能团覆盖(图6(c)). Johnson等人^[54]研究了65种表面裸露以及表面功能化的二维MXene材料电化学NRR活性,

图6 (网络版彩色)二维过渡金属碳/氮化物表面的氮还原催化活性。(a) M₂C型过渡金属碳化物表面的N₂还原反应火山图^[53], Copyright © 2016, American Chemical Society. (b) NRR和HER的起始电位之差^[53], Copyright © 2020, Royal Society of Chemistry. (c) 裸露的过渡金属碳化物以及H、O和N覆盖度为1 ML(monolayer)的MXene结构的俯视图和侧视图^[54]. (d) MXene模型上的NRR反应路径^[54], Copyright © 2020, American Chemical Society

Figure 6 (Color online) Catalytic performance of 2D MXene for electroreduction of N₂. (a) Volcano diagrams of the N₂ reduction reaction for all M₂C catalysts^[53], Copyright © 2016, American Chemical Society. (b) The difference between the onset (limiting) potentials for the NRR and HER^[53], Copyright © 2020, Royal Society of Chemistry. (c) Atomic structure of the top view and side view of the bare MXene, and the MXene functionalized with 1 ML (monolayer) of H, O, and N coverage, respectively^[54]. (d) The reaction pathway for the adsorbates considered on a prototypical MXene^[54], Copyright © 2020, American Chemical Society

反应涉及的路径如图6(d)所示。计算结果表明,在裸露的MXene表面和功能化的MXene表面, NRR的决速步分别是*NH₂还原为NH₃以及N₂还原为*N₂H。表面官能团对MXene材料的NRR催化活性具有非常大的影响,例如, F官能团不仅能够提高MXene材料的NRR活性还可以抑制HER反应的进行。

MXene材料的NRR催化活性可以通过杂原子掺杂的方式得到进一步的提升。Zheng等人^[55]系统地研究了一系列B原子掺杂的二维MXene的NRR催化性能,其中Mo₂CO₂和W₂CO₂两种MXene材料在掺杂了B原子之后

的NRR起始电位分别仅为-0.20和-0.24 V。特别是,他们发现B掺杂的MXene材料的NRR速控步取决于B的p轨道和MXene中过渡金属d轨道之间的电子转移程度。当B原子向衬底转移较多电子时,*NH₂的吸附较强,从而使得氨气脱附困难;而较少的电子转移则会使N₂的捕捉以及活化难以进行。因此, B原子与MXene衬底之间适当程度的电荷转移可以有效提升NRR活性。此外,由于裸露MXene表面配位不饱和的过渡金属原子对HER中间体*H表现出较强的吸附强度, H₂的产出通常需要克服超过1 V的过电位,因此在MXene表面的析

氢反应可以得到有效抑制。MXene材料表现出优异的氮还原催化活性和选择性。这些研究表明在MXene表面适当的功能化处理,例如官能团化、掺杂、制造缺陷等方法,都能够改变催化材料本征的电子结构,尤其是过渡金属的d轨道结构,从而通过调节接受与给予 N_2 电子的能力,显著提升氮还原电催化活性以及选择性,为后续相关研究提供了新思路。

3.6 二维金属硼化物

近年来,很多二维超薄金属硼化物在实验上被陆续合成出来,并在自旋电子学器件和储能领域得到广

泛关注。在这些二维金属硼化物表面,由于硼原子的p轨道和过渡金属原子的d轨道均可以接受来自 N_2 的孤对电子,二者均可以作为活性位点来活化 N_2 。最近, Yang等人^[56]设计了10种二维金属硼化物,并研究了它们的NRR电催化活性(图7(a))。通过DFT计算发现 FeB_2 、 RuB_2 和 OsB_2 等过渡金属硼化物能够在很低的起始电位($-0.03 \sim -0.26$ V)下还原 N_2 ,因此这些二维金属硼化物可以作为潜在的NRR电催化剂候选材料。此外,二维金属硼化物的功函数与 N_2 的结合强度以及起始电位之间也有着密切的关系,因此这类材料的NRR活性可以通过功函数进行有效调节。Hu等人^[57]发现具有狄拉

图 7 (网络版彩色)二维金属二硼化物的氮还原催化活性。(a) 二维金属二硼化物表面的固氮机制及吸附在MBene上的 N_2 分子的电荷密度分布^[56], Copyright © 2020, Royal Society of Chemistry。(b) NRR和HER的起始电位之差($U_L(NRR) - U_L(HER)$)与 $U_L(NRR)$ ^[57], Copyright © 2019, Royal Society of Chemistry。(c) 二维金属二硼化物上不同单金属原子第一步 N_2 加氢反应($N_2^* + H^+ \rightarrow N_2H^*$)的自由能变化^[58]。(d) 描述符EL和反应自由能 ΔG 之间的关系^[58], Copyright © 2020, American Chemical Society

Figure 7 (Color online) Catalytic performance of 2D MBene for electroreduction of N_2 . (a) Schematic illustration of the mechanism of activity of MBene for N_2 fixation and differential charge density distributions of N_2 molecules absorbed on MBene^[56], Copyright © 2020, Royal Society of Chemistry. (b) The difference between the onset (limiting) potentials for the NRR and HER ($U_L(NRR) - U_L(HER)$) vs. $U_L(NRR)$ ^[57], Copyright © 2019, Royal Society of Chemistry. (c) Change of free energy in the first step of N_2 hydrogenation reaction on various single metal atoms supported on two-dimensional B-defective metal diborides^[58]. (d) Relationship between the descriptor EL and ΔG of the reaction of $N_2^* + H^+ \rightarrow N_2H^*$ ^[58]. Copyright © 2020, American Chemical Society

克锥和超高的费米速度的二维过渡金属二硼化物 TiB_2 和 NbB_2 可以分别在 -0.58 和 -0.64 V的超低起始电位下通过酶机理将 N_2 还原为 NH_3 (图7(b)),表现出非常高的NRR催化特性。狄拉克锥的存在使得 NbB_2 、 TiB_2 单层在费米能级附近有较高的态密度,且狄拉克锥显现出的线性的能量色散关系表明,在费米表面附近二维 TiB_2 和 NbB_2 的载流子的有效质量很小,迁移率极高。这些特性保证了催化剂和反应中间体之间快速的电荷转移,为高的催化活性奠定了结构基础。

掺杂是调控催化剂活性的一种重要手段。Ge等人^[58]研究了 N_2 在不同金属原子掺杂的二维金属二硼化物表面进行还原反应的自由能变化(图7(c)),并从45个单金属原子掺杂的二维金属二硼化物结构中筛选出了活性最高的NRR催化剂 Ti@VB_2 ,其起始电位为 -0.61 V。在此基础上,他们进一步通过高通量搜索和LASSO回归,提出了一个结合过渡金属原子和二硼化物基底的几何性质与电子性质的综合描述符EL。如图7(d)所示,该描述符能够很好地将催化剂的理化性质与NRR活性联系起来。该研究不仅提出了一种有前途的NRR电催化剂,也为预测催化剂的活性提供了一种策略。

4 总结与展望

本文介绍了近年来二维材料应用于电化学NRR的研究进展。尽管已经取得了很大的进展,但目前所报道的二维NRR电催化剂在 NH_3 产率和法拉第效率等方面距离工业应用的要求还有较大的差距。因此,二维NRR电催化剂的催化活性还有待进一步的提高。结合二维电催化剂的结构特点,可以通过缺陷工程、掺杂控制、调整电子结构等方法来调节NRR关键中间体的吸附强度,从而突破内在的线性关系,实现活性的提升。

理论计算已经成为研究二维NRR电催化剂的重要手段之一,它可以帮助我们预测反应电位,揭示反应机理,为设计高效催化剂和进一步优化催化剂的活性提供指导。但由于一些先天性缺陷的存在,目前理论计算在研究电化学NRR方面仍面临很多挑战。例如,在NRR进行的过程中,很多反应中间体和催化剂之间的相互作用涉及弱相互作用,但目前常用的理论计算方法不能准确地描述弱相互作用,这就给预测催化剂的活性和选择性带来了困难。另外,由于电化学NRR发生在溶

液环境中,因此对溶剂效应的准确描述非常关键。如果直接在所模拟的催化剂上添加溶剂层分子,往往需要进行比较繁重的分子动力学计算来确定最优构型。因此,目前大部分关于电化学NRR的理论研究都是选择使用隐式的溶剂化模型来处理溶剂效应。虽然隐式溶剂模型可以大大降低计算量,但是无法表现溶剂和溶质之间的强相互作用,例如氢键作用。如果反应过程中溶剂起到催化作用,也没法通过隐式模型来表现。另外,在大部分电化学理论研究中,都忽略了外加电压、pH等因素对于反应的影响。上述问题的解决仍然有赖于理论研究方法的不断进步。

更严重的是,在大多数理论研究中,人们仍然采用费米能级可变的恒定电荷模型。但是,该模型不现实,因为它忽略了电极和催化剂之间的电荷转移。相比之下,允许电子在电极和催化剂之间转移以适应恒定费米能级的恒定电势模型更现实地描述了实验条件下双电层的静电相互作用。因此,有必要考虑电荷效应以更好地模拟工作环境,需要开发出更有效的方法来充分考虑氢键效应并同时降低计算成本。除了DFT模型固有的缺陷外, CO_2 还原催化剂的活性和选择性的评价标准大多基于热力学观点,而更重要的动力学因素常常被忽略。由于热能垒和驱动 CO_2 加氢所需的活化能之间不相等,仅基于中间体吸附自由能得出的结论是粗略的和单方面的。为了更好地描述时间尺度上的实际 CO_2 转化性能,以计算给定电势下的部分电流密度,热力学自由能曲线和微动力学分析是不可避免的。

除了解决DFT计算固有缺陷、提升计算精确度之外,还可以将机器学习与DFT计算结合的材料研究新范式引入NRR催化领域。首先,通过数据挖掘以及特征工程等手段探究决定材料催化性能的关键因素;其次,结合任务管理、机器学习和DFT计算等一系列的操作所形成的自动化计算的框架,针对性地对特定性质进行高通量材料筛选,缩小实验研究的范围,大大加快NRR电催化剂的研究进程。尽管目前机器学习已经在催化领域取得了长足进展,但是这种研究方法也存在预测准确性差、材料筛选遗漏、预测结果受人为因素影响较大等局限。因此,发展一种普适高效的机器学习算法,以减少人为设定干预、提升预测精度是亟待解决的关键科学问题。

参考文献

- 1 Lan R, Irvine J T S, Tao S. Ammonia and related chemicals as potential indirect hydrogen storage materials. *Int J Hydrog Energy*, 2012, 37: 1482–1494
- 2 Erisman J W, Sutton M A, Galloway J, et al. How a century of ammonia synthesis changed the world. *Nat Geosci*, 2008, 1: 636–639
- 3 Wang L, Xia M, Wang H, et al. Greening ammonia toward the solar ammonia refinery. *Joule*, 2018, 2: 1055–1074
- 4 Chen J G, Crooks R M, Seefeldt L C, et al. Beyond fossil fuel-driven nitrogen transformations. *Science*, 2018, 360: 6611
- 5 Kitano M, Inoue Y, Yamazaki Y, et al. Ammonia synthesis using a stable electride as an electron donor and reversible hydrogen store. *Nat Chem*, 2012, 4: 934–940
- 6 Gambarotta S, Scott J. Multimetallic cooperative activation of N_2 . *Angew Chem Int Ed*, 2004, 43: 5298–5308
- 7 Pool J A, Lobkovsky E, Chirik P J. Hydrogenation and cleavage of dinitrogen to ammonia with a zirconium complex. *Nature*, 2004, 427: 527–530
- 8 Kandemir T, Schuster M E, Senyshyn A, et al. The Haber-Bosch process revisited: On the real structure and stability of “ammonia iron” under working conditions. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52: 12723–12726
- 9 Spaulding D K, Weck G, Loubeyre P, et al. Pressure-induced chemistry in a nitrogen-hydrogen host-guest structure. *Nat Commun*, 2014, 5: 5739
- 10 Vojvodica 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
- 11 Chen X, Li N, Kong Z, et al. Photocatalytic fixation of nitrogen to ammonia: State-of-the-art advancements and future prospects. *Mater Horiz*, 2018, 5: 9–27
- 12 Wang Q, Lei Y, Wang D, et al. Defect engineering in earth-abundant electrocatalysts for CO_2 and N_2 reduction. *Energy Environ Sci*, 2019, 12: 1730–1750
- 13 van der Ham C J M, Koper M T M, Hetterscheid D G H. Challenges in reduction of dinitrogen by proton and electron transfer. *Chem Soc Rev*, 2014, 43: 5183–5191
- 14 Singh A R, Rohr B A, Statt M J et al. Strategies toward selective electrochemical ammonia synthesis. *ACS Catal*, 2019, 9: 8316–8324
- 15 Li L, Tang C, Yao D, et al. Electrochemical nitrogen reduction: Identification and elimination of contamination in electrolyte. *ACS Energy Lett*, 2019, 4: 2111–2116
- 16 Deng J, Iñiguez J A, Liu C. Electrocatalytic nitrogen reduction at low temperature. *Joule*, 2018, 2: 846–856
- 17 Singh A R, Rohr B A, Schwalbe J A, et al. Electrochemical ammonia synthesis—The selectivity challenge. *ACS Catal*, 2017, 7: 706–709
- 18 Iwamoto M, Akiyama M, Aihara K, et al. Ammonia synthesis on wool-like Au, Pt, Pd, Ag, or Cu electrode catalysts in nonthermal atmospheric-pressure plasma of N_2 and H_2 . *ACS Catal*, 2017, 7: 6924–6929
- 19 Tayyebi E, Abghoui Y, Skúlason E. Elucidating the mechanism of electrochemical N_2 reduction at the Ru(0001) electrode. *ACS Catal*, 2019, 9: 11137–11145
- 20 Montoya J H, Tsai C, Vojvodica A, et al. The challenge of electrochemical ammonia synthesis: A new perspective on the role of nitrogen scaling relations. *ChemSusChem*, 2015, 8: 2180–2186
- 21 Wang J, Yu L, Hu L, et al. Ambient ammonia synthesis via palladium-catalyzed electrohydrogenation of dinitrogen at low overpotential. *Nat Commun*, 2018, 9: 1795
- 22 Bao D, Zhang Q, Meng F L, et al. Electrochemical reduction of N_2 under ambient conditions for artificial N_2 fixation and renewable energy storage using N_2/NH_3 cycle. *Adv Mater*, 2017, 29: 1604799
- 23 Yao Y, Zhu S, Wang H, et al. A spectroscopic study on the nitrogen electrochemical reduction reaction on gold and platinum surfaces. *J Am Chem Soc*, 2018, 140: 1496–1501
- 24 Skúlason E, Bligaard T, Gudmundsdóttir S, et al. A theoretical evaluation of possible transition metal electro-catalysts for N_2 reduction. *Phys Chem Chem Phys*, 2012, 14: 1235–1245
- 25 Tan C, Cao X, Wu X J, et al. Recent advances in ultrathin two-dimensional nanomaterials. *Chem Rev*, 2017, 117: 6225–6331
- 26 Jaramillo T F, Jørgensen K P, Bonde J, et al. Identification of active edge sites for electrochemical H_2 evolution from MoS_2 nanocatalysts. *Science*, 2007, 317: 100–102
- 27 Guo X, Gu J, Lin S, et al. Tackling the activity and selectivity challenges of electrocatalysts toward the nitrogen reduction reaction via atomically dispersed biatom catalysts. *J Am Chem Soc*, 2020, 142: 5709–5721
- 28 Ling C, Zhang Y, Li Q, et al. New mechanism for N_2 reduction: The essential role of surface hydrogenation. *J Am Chem Soc*, 2019, 141: 18264–18270

- 29 Liu H, Wei L, Liu F, et al. Homogeneous, heterogeneous, and biological catalysts for electrochemical N_2 reduction toward NH_3 under ambient conditions. *ACS Catal*, 2019, 9: 5245–5267
- 30 Choi C, Back S, Kim N Y, et al. Suppression of hydrogen evolution reaction in electrochemical N_2 reduction using single-atom catalysts: A computational guideline. *ACS Catal*, 2018, 8: 7517–7525
- 31 Ling C, Ouyang Y, Li Q, et al. A general two-step strategy-based high-throughput screening of single atom catalysts for nitrogen fixation. *Small Methods*, 2019, 3: 1800376
- 32 Li H, Zhao Z, Cai Q, et al. Nitrogen electroreduction performance of transition metal dimers embedded into N-doped graphene: A theoretical prediction. *J Mater Chem A*, 2020, 8: 4533–4543
- 33 He T, Puente Santiago A R, Du A. Atomically embedded asymmetrical dual-metal dimers on N-doped graphene for ultra-efficient nitrogen reduction reaction. *J Catal*, 2020, 388: 77–83
- 34 Zhu X, Yan J, Gu M, et al. Activity origin and design principles for oxygen reduction on dual-metal-site catalysts: A combined density functional theory and machine learning study. *J Phys Chem Lett*, 2019, 10: 7760–7766
- 35 Luo G, Jing Y, Li Y. Rational design of dual-metal-site catalysts for electroreduction of carbon dioxide. *J Mater Chem A*, 2020, 8: 15809–15815
- 36 Ji S, Wang Z, Zhao J. A boron-interstitial doped C_2N layer as a metal-free electrocatalyst for N_2 fixation: A computational study. *J Mater Chem A*, 2019, 7: 2392–2399
- 37 Cao Y, Deng S, Fang Q, et al. Single and double boron atoms doped nanoporous C_2N - h_2D electrocatalysts for highly efficient N_2 reduction reaction: A density functional theory study. *Nanotechnology*, 2019, 30: 335403
- 38 Chen Z, Zhao J, Cabrera C R, et al. Computational screening of efficient single-atom catalysts based on graphitic carbon nitride ($g-C_3N_4$) for nitrogen electroreduction. *Small Methods*, 2019, 3: 1800368
- 39 Liu X, Jiao Y, Zheng Y, et al. Building up a picture of the electrocatalytic nitrogen reduction activity of transition metal single-atom catalysts. *J Am Chem Soc*, 2019, 141: 9664–9672
- 40 Zhang X, Chen A, Zhang Z, et al. Double-atom catalysts: Transition metal dimer-anchored C_2N monolayers as N_2 fixation electrocatalysts. *J Mater Chem A*, 2018, 6: 18599–18604
- 41 Qian Y M, Liu Y Y, Zhao Y, et al. Single vs double atom catalyst for N_2 activation in nitrogen reduction reaction: A DFT perspective. *EcoMat*, 2020, 2: e12024
- 42 Chen Z W, Yan J M, Jiang Q. Single or double: Which is the altar of atomic catalysts for nitrogen reduction reaction? *Small Methods*, 2019, 3: 1800291
- 43 Mao X. A single boron atom doped boron nitride edge as a metal-free catalyst for N_2 fixation. *PhysChemChemPhys*, 2019, 21: 1110–1116
- 44 Zhao J, Chen Z. Single Mo atom supported on defective boron nitride monolayer as an efficient electrocatalyst for nitrogen fixation: A computational study. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 12480–12487
- 45 Ma Z, Cui Z, Xiao C, et al. Theoretical screening of efficient single-atom catalysts for nitrogen fixation based on a defective BN monolayer. *Nanoscale*, 2020, 12: 1541–1550
- 46 Li F, Tang Q. A di-boron pair doped MoS_2 ($B_2@MoS_2$) single-layer shows superior catalytic performance for electrochemical nitrogen activation and reduction. *Nanoscale*, 2019, 11: 18769–18778
- 47 Azofra L M, Sun C, Cavallo L, et al. Feasibility of N_2 binding and reduction to ammonia on Fe-deposited MoS_2 2D sheets: A DFT study. *Chem Eur J*, 2017, 23: 8275–8279
- 48 Zhai X, Li L, Liu X, et al. A DFT screening of single transition atoms supported on MoS_2 as highly efficient electrocatalysts for the nitrogen reduction reaction. *Nanoscale*, 2020, 12: 10035–10043
- 49 Guo H, Li L, Wang X, et al. Theoretical investigation on the single transition-metal atom-decorated defective MoS_2 for electrocatalytic ammonia synthesis. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11: 36506–36514
- 50 Yao X, Chen Z, Wang Y, et al. Activated basal planes of WS_2 by intrinsic defects as catalysts for the electrocatalytic nitrogen reduction reaction. *J Mater Chem A*, 2019, 7: 25961–25968
- 51 Ma X, Hu J, Zheng M, et al. N_2 reduction using single transition-metal atom supported on defective WS_2 monolayer as promising catalysts: A DFT study. *Appl Surf Sci*, 2019, 489: 684–692
- 52 Azofra L M, Li N, MacFarlane D R, et al. Promising prospects for 2D d_2 - d_4 M_3C_2 transition metal carbides (MXenes) in N_2 capture and conversion into ammonia. *Energy Environ Sci*, 2016, 9: 2545–2549
- 53 Wang S, Li B, Li L, et al. Highly efficient N_2 fixation catalysts: Transition-metal carbides M_2C (MXenes). *Nanoscale*, 2020, 12: 538–547
- 54 Johnson L R, Sridhar S, Zhang L, et al. MXene materials for the electrochemical nitrogen reduction—Functionalized or not? *ACS Catal*, 2020, 10: 253–264

- 55 Zheng S, Li S, Mei Z, et al. Electrochemical nitrogen reduction reaction performance of single-boron catalysts tuned by MXene substrates. *J Phys Chem Lett*, 2019, 10: 6984–6989
- 56 Yang X, Shang C, Zhou S, et al. MBenes: Emerging 2D materials as efficient electrocatalysts for the nitrogen reduction reaction. *Nanoscale Horiz*, 2020, 5: 1106–1115
- 57 Hu X, Guo S, Zhang S, et al. Two-dimensional transition metal diborides: Promising Dirac electrocatalysts with large reaction regions toward efficient N_2 fixation. *J Mater Chem A*, 2019, 7: 25887–25893
- 58 Ge L, Xu W, Chen C, et al. Rational prediction of single metal atom supported on two-dimensional metal diborides for electrocatalytic N_2 reduction reaction with integrated descriptor. *J Phys Chem Lett*, 2020, 11: 5241–5247

Summary for “二维电化学合成氨催化剂的理论研究进展”

Advances in two dimensional electrochemical catalysts for ammonia synthesis

Xiaorong Zhu & Yafei Li*

Jiangsu Collaborative Innovation Center of Biomedical Functional Materials, School of Chemistry and Materials Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210023, China

* Corresponding author, E-mail: liyafei@njnu.edu.cn

Synthesizing ammonia at ambient environment is of great significance to maintain the sustainable development of human society. During the past few decades, the design and development of electrocatalysts with high nitrogen reduction efficiency have been widely studied. Although exciting advances have been made in the nitrogen reduction reaction (NRR) field, the development of electrochemical nitrogen-to-ammonia conversion is still challenging because of the low ammonia formation activity and unsatisfactory selectivity. Noble metals like Ru-based catalysts can convert N_2 into ammonia at low potential, however, the high price, poor selectivity and ambiguous active centers hindered their applications as efficient electrocatalytic nitrogen reduction catalysts. An idea electrocatalyst with low-cost, high activity and selectivity toward NH_3 was urgently sought by researchers.

The rise of two-dimensional materials represented by graphene has brought new opportunities for the development of high-efficiency catalysts. Compared with traditional materials, two-dimensional materials process ultra-high specific surface area and surface atomic ratio, which is very beneficial for applications in the field of electro-chemical catalysis. More importantly, the chemical properties of two-dimensional materials can be controlled and modulated through element doping, surface modification, and manufacturing defects, which is very critical for the construction of high-performance electrocatalysts. The application of two-dimensional materials in electrochemical NRR has received extensive attention and researches. Many two-dimensional materials exhibit higher catalytic activity and selectivity than noble metal catalysts, which brings new opportunities for the development of electrochemical NRR.

With the development of theoretical methods and the continuous improvement of computer performance, theoretical simulation has become an important tool for interpreting experimental phenomena, revealing catalytic mechanisms, and designing new catalysts in the field of catalysis. In the development process of two-dimensional NRR electrocatalysts, theoretical calculations have also made great contributions in determining the active center, guiding the experimental synthesis and therefore promoting the catalysis performance. In this paper, we introduced the reaction mechanism of NRR on these two-dimensional NRR electrocatalysts, and then briefly summarized the application of a series of two-dimensional materials in the field of N_2 reduction electrocatalysis including graphene, graphite phase carbonitrides, boron nitride, transition metal dichalcogenides, transition metal carbon/nitrogen compounds, and metal borides. Various surface engineering strategies like doping heteroatoms, cave defects, changing coordinate environment aiming at increasing the exposed active sites, altering the electronic structure and improving the intrinsic activity were also systematically introduced in each chapter to improve the intrinsic activity and limiting the competing hydrogen evolution reaction. In the last chapter, we discussed the challenges and opportunities of using two-dimensional nanomaterials as high-efficiency electrocatalysts in N_2 reduction. To better understand the geometry-activity relationships, machine learning was also adopted in the catalysis design process. With the help of machine learning algorithm, we can establish a correlation between physicochemical properties of catalysts and NRR performance, find out the most relevant physical-chemical descriptors and obtain a general equation for fast screening idea electrocatalysts. The combination of high throughput calculations and machine learning provides guidance for designing heterogeneous NRR electrocatalysts with high activity, good selectivity, and high stability. We believe this new research paradigm will improve calculation accuracy and accelerate the discovery process of idea NRR catalysts at the same time.

electrocatalysis, ammonia synthesis, two-dimensional materials, density functional theory computations

doi: [10.1360/TB-2020-1064](https://doi.org/10.1360/TB-2020-1064)