

合成氨用钌催化剂研究进展

张雨晴¹, 朱友庄², 颜子龙³, 李传玉¹, 闫超¹, 朱凌岳^{1*}

(1. 东北石油大学 化学化工学院, 黑龙江 大庆 163000; 2. 中石油(新疆)石油工程有限公司, 乌鲁木齐 830000;
3. 中石油华东设计院有限公司, 山东 青岛 266000)

摘要: 传统的 Haber-Bosch 法合成氨工艺存在能耗大、污染严重等问题, 低能耗、清洁绿色合成氨技术是当前研究热点。在清洁低碳背景下电化学还原合成氨是一种有效的固氮转化方法, 其技术核心在于如何通过电化学催化剂的研究调控合成氨产率及电流效率。本文综述了不同氮源的合成氨机理及用于电化学合成氨钌基催化剂制备与改性的最新研究进展, 对不同钌基催化剂的性能进行比较。综合分析催化剂形貌及尺寸的影响, 钌金属、载体及助催化剂间协同作用, 为理解电化学还原合成氨中钌的催化作用提供参考。

关键词: 电化学; 钌基催化剂; 合成氨; 贵金属; 氢化物

中图分类号: TQ441; TQ150.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2024)02-0096-10

Advances in ruthenium catalysts for ammonia synthesis

ZHANG Yuqing¹, ZHU Youzhuang², YAN Zilong³, LI Chuanyu¹, YAN Chao¹, ZHU Lingyue^{1*}

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Northeast Petroleum University, Daqing 163000, Heilongjiang, China;
2. CNPC (Xinjiang) Petroleum Engineering Co. Ltd., Urumqi, 830000, China;
3. CNPC East China Design Institute Co. Ltd., Qingdao 266000, Shandong, China)

Abstract: The traditional Haber-Bosch process for the ammonia synthesis suffers from high energy consumption and severe pollution. Therefore, developing a clean and green synthetic process has been the current research focus. Electrochemical reduction is such a method for nitrogen fixation and ammonia formation, with the core technology lying in how to improve the yield and current efficiency by using proper electrochemical catalysts. Based on literature analysis and summarization, a review was made in this paper on the advances in the ruthenium-based catalysts for the ammonia synthesis, including the synthesis mechanisms from different nitrogen sources, the preparation and modification of ruthenium-based catalysts and their performance. Influence of the catalyst morphology and size on the performance as well as the synergistic effects among ruthenium metal, support, and co-catalysts were also explored, with an aim to provide new perspectives for understanding the ruthenium catalytic process of electrochemical reduction synthesis of ammonia.

Key words: electrochemistry; ruthenium-based catalysts; ammonia synthesis; precious metals; hydride

Haber-Bosch 法是工业氨生产最主要的方法。该方法需要高温(400~500 °C)和高压(10~30 MPa)等苛刻的反应条件, 生产过程耗能高、效率低, 同时还会大量生成二氧化碳和氮氧化物, 对该技术的发展

与应用产生了极大的阻滞^[1]。尽管 Haber-Bosch 法所使用的铁基催化剂是一种成本低廉来源丰富、容易制备的成熟工业催化剂, 但较低的转化效率并不能满足目前生产需求。1969年, Sudo 等^[2]提出了一

收稿日期: 2023-06-26

基金项目: 黑龙江省自然科学基金(LH2022E030)

第一作者: 张雨晴, 男, 硕士研究生; 研究方向: 新能源绿色储能过程; E-mail: 2470519112@qq.com

*通信作者: 朱凌岳, 男, 副教授; 研究方向: 太阳能化学与化工利用; E-mail: zhulingyue@126.com

种钌基催化剂的设计思路,其中利用碱金属钾或钠作为电子供体,钌作为电子受体,石墨化活性炭作为载体,成功合成了以钌为活性金属的新型合成氨催化剂。此后多国研究人员不断针对钌基催化剂开展了大量研究^[3]。1972年,Ozaki等^[4]发现了钌基催化剂具有高反应活性的特点。1990年,Aika等^[5]以 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 为起始物成功制备出一种新型钌基催化剂,实现了催化活性和反应选择性上的双突破。

近年来,钌催化剂应用于合成氨领域的研究已取得了诸多进展,研究者们通过电极工程、条件优化等途径,以期实现催化剂活性与选择性的平衡,并从热稳定性、毒化稳定性、反应介质稳定性等方面综合评述了钌催化剂的稳定性和反应效率。本文从热催化还原和电催化还原两大角度,对钌催化剂应用于合成氨过程中的反应机理以及诸多改良方法进行总结,并展望了该领域的发展所面临的挑战。

1 热催化还原

1.1 反应机理

以氮气和氢气为原料,在催化剂的催化作用下合成氨是一个典型的放热反应,其主要反应为:



在氮还原反应(NRR)过程中,氮气分子首先吸附到催化剂表面,接着氮气中的 $\text{N}=\text{N}$ 键发生断裂成为活性氮原子,并与氢原子结合形成氨分子(NH_3)。该反应涉及两种主要机制:解离机制和缔合机制。在解离机制中,氮气分子与催化剂表面的两个活性位点结合,并在 $\text{N}=\text{N}$ 键完全解离后,两个激活的氮原子分别与氢原子结合形成 NH_3 分子。根据氮原子加氢的顺序不同,缔合过程可分为远端缔合

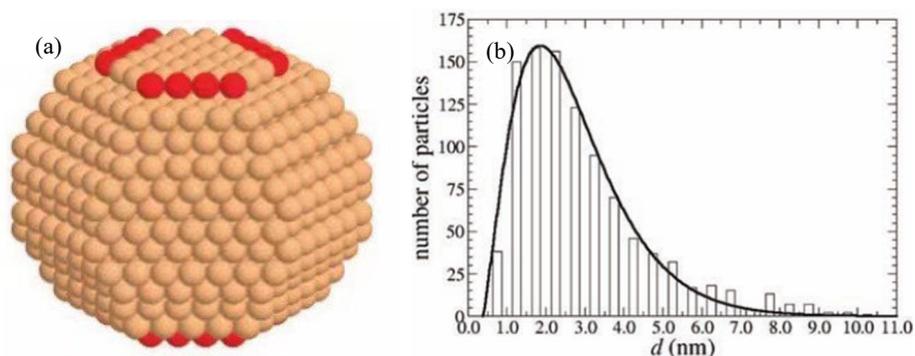
和交替缔合。在远端缔合反应中,远离催化剂表面活性位点的氮原子首先进行加氢反应,生成一个 NH_3 分子并逸出,而剩下的氮原子随后再进行加氢反应,生成另一个 NH_3 分子。而在交替缔合反应中,两个氮原子按照交替顺序依次进行加氢反应,分别形成两个 NH_3 分子^[6-8]。

1.2 高性能钌基催化剂的设计

在钌催化剂合成氨领域的研究上,Kowalczyk等^[9]采用热改性活性炭制备了钌催化剂,并将其与 K_2O 、 Al_2O_3 、 CaO 共同促进的铁催化剂进行了实验对比,发现碳负载钌催化剂对气相中氨压力的增加及总压变化的敏感性都远低于铁,并且转化频率(TOF)也比Aika等^[10]所确定的高出10~20倍。在此基础上,国外研究者对钌催化剂的研究主要分为单原子钌基催化剂、钌基合金催化剂以及负载型钌基催化剂^[11]。本节内容针对钌基催化剂载体的功能性、钌晶体的尺寸效应以及助剂掺杂作用进行评述。

1.2.1 钌晶体的尺寸效应

钌基催化剂上发生的合成氨反应对催化剂粒径的要求十分严格,颗粒尺寸过大或过小都会导致催化活性下降。以氮气为氮源的合成氨反应,在钌催化剂表面发生的氮的分解和重组与钌表面的阶梯位点(B_5 位点)密切相关(见图1(a))且 B_5 型位点的数量取决于钌晶体的尺寸^[12-14]。因此钌晶体的尺寸对于其在合成氨过程中的催化效果有着至关重要的影响。Lin等^[12]研究了不同的钌粒径与其催化活性之间的关系,他们通过改变金属负载量、氢气处理温度和空气焙烧温度,制备了不同钌粒径的 $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂。随着钌粒径的增大, B_5 位点的数量相应减少,这使得氨合成的TOF值降低,最终他们得出 $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的最佳的钌粒径大小为2.1 nm。



(a). 钌粒子形态, B_5 位点用红色表示(Ruthenium particle morphology, B_5 site is shown in red);

(b). 钌活性位点数与粒径的关系图(Relationship between the number of ruthenium active site and particle size)

图1 钌活性位点示意图^[14]

Fig.1 Schematic diagram of Ru active site

这一结论与 Reuter 等^[14]所发现的钌的粒径在 1.8~3.5 nm 范围内的 B₅ 位点数最多相符。因此, 催化剂不同粒径所导致的尺寸效应是调控钌基催化剂活性的关键因素。由图 1(b) 可见, 钌基催化剂粒径大小对活性的影响并非呈现简单的线性关系。该文献^[14]所描述的催化剂在一定的尺寸范围内, 随着颗粒尺寸的减小, 催化剂的活性会呈现增加趋势。然而, 粒径过小会引发表面缺陷增加而与活性位点竞争的问题, 导致催化剂活性的降低。

在亚纳米级甚至更小的尺度下, 钌基催化剂合成氨的活性和机理会发生显著变化。Li 等^[15]在亚纳米尺度上钌(从单个原子、原子团簇、亚纳米团簇到纳米粒子)的尺寸对 NH₃ 合成的影响。他们发现随着钌粒径减小到亚纳米级, NH₃ 合成速率显著提高, 其中钌负载量(质量分数, 下同)为 0.4% 的钌原子团簇在 400 °C 和 1 MPa 下的 NH₃ 合成速率为 1855 mmol·g⁻¹·h⁻¹。经密度泛函理论(DFT)计算结果表明, 当钌尺寸减小到亚纳米级时, 其活性和反应机理发生了显著变化, *N₂ 在原子团簇位点上的反应是优先发生氢化而不是解离, 并且第一个加氢步骤只需要克服 0.49 eV 的能量屏障。这是因为钌的 d 轨道与 N₂ 分子的 s 轨道和 p 轨道之间存在很强的相互作用, 这有利于 RuACCs 上的 N₂ 活化。相比于之前研究得出的解离缔合机制, 这一机理所克服的能量屏障更小, 生成 NH₃ 的途径更短, 因此能够达到十分可观的合成氨速率。

1.2.2 载体的影响

上述提到负载型钌催化剂的载体的设计应充分暴露钌晶体的 B₅ 活性位点, 尽可能使钌晶体的形状和尺寸达到最佳状态。这就要求对载体材料的表面进行形貌的改良(比如层状结构、管状结构等), 不仅需要增加材料的比表面积, 还要能够增加暴露的活性位点数以及活性位点的电子状态。该电子状态即电子从载体向钌金属的转移引发钌金属的电子云状态发生改变, 进而降低金属的电离能。在此过程中, 部分电子从金属轨道迁移到氮原子的反键轨道上, 形成 Ru-N 键。这个电子转移过程显著降低了 N₂ 分子解离吸附的能垒, 从而促进了反应的进行。活性炭是钌催化剂最早使用的载体, 后续开发出的碳纳米管虽然有着更高的吸附容量以及结构优越性, 但碳基载体易甲烷化且碳纳米管成本昂贵^[16]。针对这一问题, Xu 等^[17]将氧化镁和碳纳米管以 1:1 的质量配比结合, 他们认为两载体之间的互补作用能够促进碱金属原子向钌 B₅ 位点的电子转移, 并且具有更

高的催化活性和热稳定性, 实验结果也证明, 在 673 K, 0.2 MPa 的条件下, 合成氨的催化效果可达 4453 μmol·h⁻¹·g⁻¹, 是两种单一载体的钌催化剂平均活性的两倍。氧化镁作为载体虽然比碳基载体具有更高的比表面积和热稳定性, 但是其对于 H₂O 的高反应性以及其较低的结构稳定性使其不能在工业上广泛应用^[18], 而前人研究的一些氧化铝、沸石等, 其高酸度会对钌催化剂的活性有不利影响。对此, 可以将两种载体各自的优势相结合对催化剂进行优化, You 等^[19]基于石墨化碳的层状结构, 采用微乳液法制备了大比表面积的六铝酸钡(BHA), 其结构与石墨化碳的层状结构相似, 沿着 BHA(001)方向的一层厚度仅为 1.1 nm。他们还采用氨水 TPD 法测定载体表面酸度得出其酸度与碱土氧化物 BaO 相似。该催化剂结合了碱土氧化物的电子优势和石墨化碳的结构优势, 能够在 653 K 和 0.1 MPa 下合成氨速率达到 5426 μmol·h⁻¹·g⁻¹。此外, Sato 等^[20]研究的一种特殊的低晶化纳米层形态且不掺杂任何掺杂剂的 Ru/Pr₂O₃ 催化剂, 其产氨速率高达 19000 μmol·h⁻¹·g⁻¹。Chen 等^[21]采用水热法制备的鳞片状结构的铈酸锶作为载体的 8Cs-2%Ru/Sr₂Nb₂O₇ 催化剂最高合成氨速率为 4986 μmol·h⁻¹·g⁻¹ 且能够稳定反应 72 h。相较于寿命数年的商业催化剂还需要开展更多的研究来大幅度提高催化剂的使用寿命。根据以上文献的分析, 生长在层状结构载体上的钌晶体具有出色的催化性能, 主要是因为选择恰当的载体能够使催化剂暴露出更多的 B₅ 位点, 并且在结合碱金属、碱土氧化物之后, 能够向钌金属提供电子以降低 N₂ 分子解离吸附的活化能, 从而显著提升合成氨的速率。

1.2.3 钌-载体相互作用的影响

在钌基催化剂的研究上, 除了上述所说的调控金属的尺寸的方式外, 通过调控载体也可以控制金属和载体之间的相互作用。金属-载体相互作用(MSI)可根据其表现形式和作用机制的不同, 分为 SMSI(金属颗粒的包覆)、RMSI(金属-载体合金化)和 EMSI(金属-载体间电荷迁移)等。诸多研究^[22-29]表明, 调控金属-载体间的相互作用是改变和提升催化剂活性、选择性及稳定性的重要手段之一。金属-载体的强相互作用(SMSI)容易发生在活性金属与可还原性的氧化物载体(如 TiO₂、CeO₂ 等)之间^[22-23], 或是在易形成表面氧缺陷的难还原氧化物载体(如 Al₂O₃、La₂O₃ 等)上^[24-26]。部分可还原的氧化物载体向钌金属提供电子, 这有助于 N₂ 分子解离。因此从这个角度看, 这种 SMSI 效应对合成氨反应是有

利的。然而，还原条件下，这些可还原的氧化物载体(TiO_2 、 Nb_2O_5 等)会被钌纳米颗粒上的氢气部分还原，并在钌的 B₅ 位点上形成亚氧化物覆盖层，导致活性点位的显著减少。这对于氨合成的催化活性是不利的。因此，针对钌活性位点会被覆盖的问题，Fang 等^[27]采用牺牲蔗糖策略制备了 SC-Ru/CeO₂ 催化剂。相比于 Ru/CeO₂，含有蔗糖的样品在反应的初期，其可逆氧的溢出会遭到蔗糖层的限制而不是向 RuO_x 溢出导致 Ce₂O₃ 或其他 Ce 的氧化物包裹钌晶体。因此该处理方法可以在反应过程中暴露更多的钌活性位点以及更多的 Ru-O-Ce 键用于氢的吸附以及氨的合成；同时，他们还认为 SC-Ru/CeO₂ 的活化能比 Ru/CeO₂ 的活化能小，这是由于 SC-Ru/CeO₂ 上氢元素丰富所致。NRR 测试结果表明，该催化剂的初始氨合成活性为 $6.9 \text{ mmol} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 。

Li 等^[28]分别采用 N₂H₄ 还原和氢处理制备了 Ru/CeO₂ 催化剂，这样处理能够让 CeO₂ 的晶粒尺寸变小从而促进催化剂的比表面积显著增加，使钌和 CeO₂ 之间的金属载体相互作用增强。两种处理方法的样品在 400 °C、1.0 MPa 下的合成氨测试结果得出 Ru/CeO₂-N₂H₄ 的产氨速率为 $5.52 \text{ mmol} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ，而 Ru/CeO₂-H₂ 的产氨速率为 $3.98 \text{ mmol} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 。他们认为，只进行氢还原的样品在反应过程中向 RuO_x 溢出，随后和铈亚氧化物(Ce₂O₃)迁移并覆盖在钌晶体表面。而 N₂H₄ 处理的样品在反应过程中 H₂ 分子可以在钌的活性位点上分解形成氢化物，H 原子可以溢出到 CeO₂ 上。因此更大比例的 CeO₂ 会被还原生成 Ce³⁺，反向溢出的氧产生的 Ce₂O₃ 将不会覆盖钌的活性位点，从而更好地发挥金属-载体相互作用以提高催化剂活性。相比于未经过特殊处理的 Ru/CeO₂ 催化剂，以上两个课题组所采用的处理条件制备的催化剂产氨速率均比 Wang 等^[29]制备的未经过特殊处理的 Ru/CeO₂ 催化剂($0.31 \text{ mmol} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)高出近 20 倍。

此外，由于 CeO₂ 在催化过程中能够迅速形成氧空位，而氧空位能够捕获电子并将其转移到金属簇的衬底表面^[30-31]。故可通过晶格缺陷调控来提高催化性能：即利用其富氧空位这一特性来塑造 CeO₂，从而进一步增强 EMSI 效应；同时，也可以在此基础之上再掺杂其他原子来改变材料的晶格结构和电子结构。Ma 等^[32]着重研究了在 Zr⁴⁺ 的掺杂下 Ru/Ce_{0.6}Zr_{0.4}O₂ 的催化剂活性。结合材料的表征分析他们发现：当 Zr⁴⁺ 掺杂到 CeO₂ 中后增加了晶格氧的释放，在 Ce 4f 轨道上留下了过剩电子和氧

空位，从而改变 CeO₂ 的电子性质，进一步增强 EMSI 效应；同时较强的 EMSI 效应促使 Ru d 带中心相对于费米能级的上升，进而降低了反应的表现活化能。NRR 测试结果得出：在 663 K 下 Ru/Ce_{0.6}Zr_{0.4}O₂ 的产氨速率为 $1696 \mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ ，高于 Ru/CeO₂ 的 $262 \mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ 。

1.2.4 抑制氢中毒

除了考虑载体有着较大的比表面积、良好的热稳定性以及电子传递效率等因素之外，钌基催化剂相关的一个主要问题就是钌表面的氢中毒。对于传统钌基催化剂 H₂ 更容易吸附在钌表面的活性位点上，从而导致活性位点被阻塞，同时 H₂ 与钌催化剂反应易生成钌氢化合物，致催化剂失活。解决氢中毒问题的策略包括将氢从金属中心转移到载体上，以及产生新的活性中心来分离 N₂ 和 H₂^[33]。除非氢中毒得到抑制或防止，否则大多数氧化物负载的钌金属催化剂在合成氨过程中表面都会出现催化活性降低的现象。Kitano 等^[34-36]发现稳定带电的 [Ca₂₄Al₂₈O₆₄]₄(e⁻)₄ (记为 C12A7:e⁻) 可以作为一种优良电子供体和可逆储氢材料，该材料由 CaO 和 Al₂O₃ 组成，具有较高的化学稳定性和热稳定性。他们将 C12A7:e⁻ 粉末与 Ru₃(CO)₁₂ 密封在真空硅管中经过一系列处理制备出 Ru/C12A7:e⁻ 催化剂。经红外光谱动力学分析表明，C12A7:e⁻ 通过电子的反捐赠，显著地促进了 N₂ 在 Ru 上的离解。同时由于 C12A7:e⁻ 独特的纳米笼状结构，可以捕获以 H⁻ 形式溢出的氢物种，并以 H⁻ 的形式结合到 C12A7:e⁻ 的带正电的纳米笼中，从而避免氢原子占据钌表面，有效地抑制了氢原子对钌表面的毒害。

基于上述研究成果，该课题组又利用一种二维电子材料 Ca₂N:e⁻ 与钌纳米颗粒相结合得到 Ru/Ca₂N:e⁻ (1.8% Ru) 催化剂。相比于 C12A7:e⁻ 作助剂，该催化剂能够在 200 °C 下具有稳定的催化活性，这是由于合成过程中发生可逆反应： $\text{Ca}_2\text{N}:\text{e}^- + x\text{H} \leftrightarrow [\text{Ca}_2\text{N}]^+ \cdot \text{e}_{1-x}^- \cdot \text{H}^x$ ，该反应很容易转化为 Ca₂NH，而 Ca₂N:e⁻ 和 Ca₂NH 又可以通过可逆储氢反应达到平衡。并且因氢化物的储氢特性，氢化物中阴离子电子与氢离子在低温下可逆交换掺入到 Ca₂N 的 2D 层中从而抑制了钌表面的氢中毒。其他关于氢化物作为载体的研究总结如表 1 所列。

Kitano 所研究的二维电子材料吸附氧和水后电阻率较低，导致在空气中不稳定。相比之下，Kishida 等^[41]研究的一种稳定性更高的 Ru/CaCN₂ 催化剂，即使暴露在空气中也能稳定地进行氨合成。动力学

表 1 不同氢化物材料的催化剂性能

Tab.1 Catalyst performance of different hydride materials

催化材料	反应条件 (MPa/°C)	产氨速率 /(mmol·h ⁻¹ ·g ⁻¹)	稳定性	文献
Li ₄ RuH ₆ /MgO	1.0/300	22	100 h	[37]
Ba ₂ RuH ₆ /MgO	1.0/300	34	100 h	[37]
Ru/BaCeO _{3-x} N _y H _z	0.9/300	5.1	120 h	[38]
Co/BaCeO _{3-x} N _y H _z	0.9/300	2.2	120 h	[38]
KH _{0.19} C ₂₄	1.0/400	3.7	70 h	[39]
Ru/CeH _{1.5} O _{0.75}	0.1/260	1.7	80 h	[40]
Ru/LaH _{2.5} O _{0.25}	0.1/260	1.3	80 h	[40]

分析表明, Ru/CaCN₂ 具有较低的表现活化能和较高的抗氢中毒能力, 同时钌促进了 CaCN₂ 表面 CN₂ 空位的形成, 进而在反应过程中以氢离子形式捕获氢, 促进了 N-H 键的形成。NRR 测试结果得出该催化剂在 0.9 MPa, 220~340 °C 范围内, 该催化剂的合成氨速率高达 3785 μmol·h⁻¹·g_{cat}⁻¹ 且 90 h 内没有下降。

1.2.5 助剂掺杂的影响

助剂是影响催化性能的另一个重要因素, 电子助剂改变了目标金属活性中心的功函数^[42-43]。对于电子促进剂, 其主要原理是增加二氮的吸附热, 降低钌的功函数, 以促进电子向 π* 反键轨道转移。钌基合成氨催化剂的助剂主要有碱金属及其氧化物和氢氧化物、碱土金属氧化物或氢氧化物和稀土元素氧化物等。在钌基催化剂研究早期, 碱金属因其易于和含氧化合物反应、处理困难以及易失活等不足,

常用碱金属硝酸盐、碳酸盐和氢氧化物代替其作为助剂前体。不同于传统的铁基催化剂, 钌催化剂的结构因素没有那么敏感, 其电子因素的影响似乎表现得更为重要。助剂较强的电子给予能力将增强其与钌和吸附的氮分子之间的电子交互作用, 从而显著提高催化反应的 TOF^[44], 助剂促进作用的大小与其给电子能力成正比, 例如在碱金属中: Cs>Rb>K>Na^[45]。此外, 助剂与钌金属之间的负载比例也会影响催化剂的活性。通常情况下, 随着助剂含量的增加, 催化剂的活性会呈现出一种类似于火山曲线的趋势: 初始阶段, 活性随着负载量的增加而增加; 然而, 当负载量过大时, 催化剂表面会发生堵塞现象。所以在加入促进剂导致的位点堵塞和提高剩余未堵塞位点的活性之间应做好权衡^[46]。Moggi 等^[47]用 Ru₃(CO)₁₂ 代替 RuCl₃ 作为前驱体结合 KOH 改性的 γ-Al₂O₃, 有效地提高了常压下合成氨的催化活性。他们认为 Ru₃(CO)₁₂ 团簇在氧化铝活性载体表面的吸附, 在分解和还原成金属后, 能够使金属颗粒以规则的排列锚定在载体的活性位点上, 形成非常高的分散度, 这可以促进电子从碱促进剂向金属中心的转移。实验对比了在氧化铝上分别添加 2%、5%、8% 和 10% 的钌和 30% 的钾(以 KOH 的形式加入)制备的催化剂的性能。NRR 测试结果最终得出在 623 K、0.1 MPa 下, 当钌的添加量为 8%、K 的添加量为 30% 的时候氨的产率最高。其他不同的助剂促进催化剂的性能总结见表 2。

表 2 各促进剂催化性能总结

Tab.2 Summary of catalytic performance of different accelerators

催化剂	钌负载量/%	反应条件	产氨速率 /(gNH ₃ ·gRu ⁻¹ ·h ⁻¹)	产氨速率 /(mmol·g _{cat} ⁻¹ ·h ⁻¹)	TOF/s ⁻¹	文献
Ba-Ru13.5/Mg-Al spinel	13.5	6.3 MPa/673 K	8.05	/	0.0204	[48]
Ba-Ru4.9/MgO-Al ₂ O ₃	4.9	6.3 MPa/673 K	1.3	/	0.0027	[48]
Ba-Ru10/MgO	10.0	6.3 MPa/673 K	33.9	/	0.084	[48]
Ba-Ru9.1/C	9.1	9 MPa/673 K	34.5	/	0.14	[49]
Cs-Ru9.1/C	9.1	9 MPa/673 K	3.78	/	0.125	[49]
Ba-Cs-Ru9.1/C	9.1	9 MPa/673 K	6.85	/	0.24	[49]
Ba-Cs-Ru23.1/C	23.1	9 MPa/673 K	12.5	/	0.23	[49]
Ba-K/Ru-MC	2.30	10 MPa/673 K	/	133	/	[50]
Ba-Ru/YSZ	1.0	1 MPa/673 K	/	1410	/	[51]

2 电催化还原

Haber-Bosch 法合成氨每年释放约 420 Mt 的

CO₂, 高能耗、低效率是导致碳排放加剧的根本原因。电化学还原合成氨反应条件温和、能耗低、转化率高且不受热力学限制, 同时反应物来源更丰富。因此, 采用电化学方法还原合成氨是一种清洁且具

有可持续潜质的解决方案^[52]。进一步探索电化学催化剂和催化体系设计具有重要的研究意义。

目前，电化学合成氨的催化剂研究主要分为金属基催化剂以及非金属催化剂^[53-54]，相对于非金属催化剂和廉价金属催化剂，贵金属基催化剂具有良好的导电性，并对多种反应物具有较强的结合力，在电化学反应中表现出良好的电催化活性^[55-61]。根据理论预测，在各贵金属材料中，包括 Ru、Pt、Au、Pd。Ru 位于 Skulason 火山图的顶部，具有电化学合成氨反应最活跃的催化表面^[62]。本节内容针对钌基催化剂电催化合成氨的研究，对目前电化学合成氨技术的研究进展进行总结讨论。

2.1 反应机理

2.1.1 N₂ 作为氮源

在以氮气为氮源条件下，电催化 NRR 合成氨通过式(2)来实现：



与传统工艺相比，以氮气为原料的电化学合成氨的反应在阴极发生且反应条件更加温和。在反应过程中，N₂ 分子经历了吸附、电子转移、解离和加氢等一系列步骤，最终转化为 NH₃。这个反应过程可能与传统工艺中的解离机制和缔合机制类似，但

二者之间的区别在于氢的来源以及反应过程中的能量来源。

2.1.2 硝酸盐(NO₃⁻)作为氮源

全世界都在使用含氮化肥及杀虫剂，故自然界中硝酸盐含量丰富且常出现于工业废水和生活污水中。与 N₂ 作为氮源对比，硝酸盐还原反应(NO₃RR)只需要破坏 N=O 键(裂解能 204 kJ/mol)，远低于破坏 N≡N 键(裂解能 945.41 kJ/mol)所需的能量，所以从能量角度出发，以硝酸盐作为氮源的电催化合成氨方法是非常有意义的。硝酸盐合成氨的加氢反应机理主要分为氧端途径(O-end)、氮端途径(N-end)、侧端加氢(NO-side)三种途径。其中，侧端加氢途径又分为氮侧加氢(N-side)和氧侧加氢(O-side)两种^[63-64]，如图 2 所示，其反应通过式(3)来实现：



与 N₂ 作为氮源的电化学反应存在相同的问题，该反应也同样存在析氢反应(HER)这一竞争反应。此外，由于硝酸盐分子中含有氧原子，消耗了更多的电荷(8 电子转移)，因此需要更高的电势和更强的催化作用才能使硝酸盐反应发生。因此亟需开发出能够在正工作电位(vs RHE)或者小过电位下催化能够达到较高的法拉第效率的催化剂。

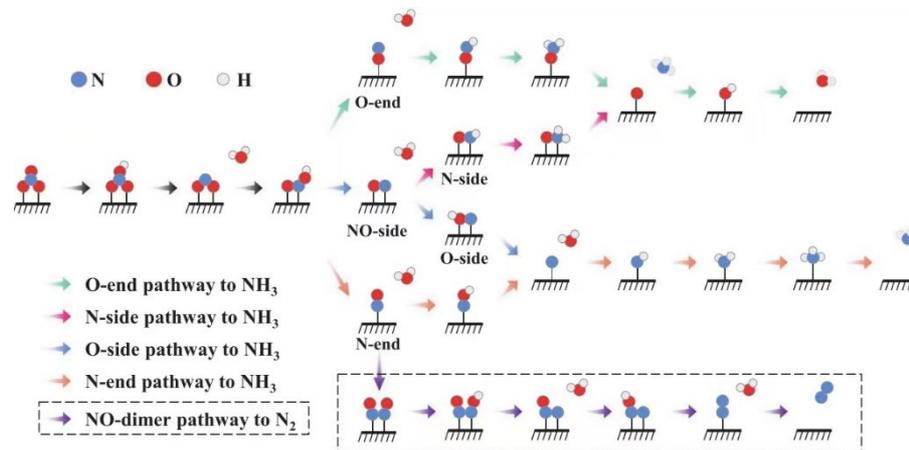


图 2 NO₃RR 反应机理^[64]

Fig.2 NO₃RR reaction mechanism

2.2 钌基催化剂改性的影响

不同于热催化过程中的一系列改良，热催化过程几乎是以氢气作为氢源，而电催化 NRR 过程中氢源主要来自 OH⁻或 H₂O。在电催化氮还原成氨的过程中，H 原子既是 NRR 的反应物，也是 HER 的反应物；在抑制 HER 的同时也会在一定程度上削弱 NRR 的活性。因此针对电催化氮还原成氨的催化剂改良主要是以抑制 HER 来提高法拉第效率；

同时在较低的还原电势下达到较高的产氨速率。截至目前，针对抑制钌催化剂电催化氮还原成氨过程中的 HER 的主要是掺入能够抑制该反应的金属物种或通过晶格缺陷调控以改变材料的性能。

2.2.1 载体抑制析氢

近年来，铜因其有效抑制 HER 的作用被广泛用于电还原二氧化碳和氧气的阴极材料。为探究其在电催化氮还原成氨反应中抑制析氢的性能，2020

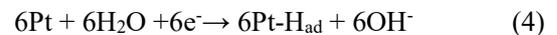
年, Wang 等^[65]通过原位电化学 Raman 谱、XRD 谱和 AES 谱揭示了 CuO 纳米线阵列到 Cu/Cu₂O 纳米线阵列的原位电化学重建, 证明了 Cu/Cu₂O 界面存在电子转移。他们根据线微分电化学质谱(DEMS)和密度泛函理论(DFT)计算结果表明 Cu/Cu₂O 界面上的电子转移有利于*NOH 反应中间体的生成, 抑制了竞争 H₂ 的生成且在最佳电位(-0.85 V)下, 硝酸盐转化率、氨产率、法拉第效率和选择性分别达到 97.0%、0.2449 mmol·h⁻¹·cm⁻²、95.8%和 81.2%。这一发现为可再生电力驱动硝酸盐还原合成氨构建高效电催化剂开辟一条新途径。此后, Chen 等^[66]通过 DFT 计算得出: 由于 H₂O*在 pH 为 14 时的吸热吸附能为+0.47 eV, 因此不太可能在 Cu 位点发生 HER, 再次证明了 Cu 抑制 HER 的作用。同年, Cai 等^[67]制备了一种高效、耐用的碱性硝酸盐电还原合成氨催化剂 Ru&Cu/Cu₂O。他们认为 Ru&Cu/Cu₂O 的优异催化性能是由于 Cu/Ru 双位点的协同作用, 在增强了对 NO₃⁻离子的吸附的同时也更好地为硝酸盐电还原合成氨提供了质子。DFT 理论计算也证实了 H₂ 的生成在 Ru&Cu/Cu₂O 上是吸热的, 而在 Cu/Cu₂O 上是放热的, 这表明双位点催化剂上 H₂ 的生成受到抑制。

2.2.2 晶格缺陷调控

晶格缺陷可以影响催化剂的电子结构, 改变催化剂表面的电子分布和能级结构。Tao 等^[68]发现单原子催化剂在氨合成中的应用尚未见报道, 故他们通过配位辅助策略将单个钉位点封装在氮掺杂的多孔碳中并比较了在加入 ZrO₂ 前后的法拉第效率以及氨产率。DFT 理论计算得出 $\Delta G(*H)$: Ru@Zr₃₂O₆₃ (-0.20 eV)、Ru@NC₂ (-0.42 eV)、Ru(0001) (-0.47 eV), 不难看出 Ru@Zr₃₂O₆₃ 对 H 的吸附抑制最为明显; 而经 $\Delta_{\Delta G}(*H/*N_2) = \Delta G(*N_2) - \Delta G(*H)$ 计算得出: Ru@Zr₃₂O₆₃ (-0.40 eV)、Ru@NC₂ (+0.32 eV)、Ru(0001) (+0.11 eV), 比较可得出 Ru@Zr₃₂O₆₃ 对 N₂ 吸附的阻碍比 H 小。但裸 ZrO₂(Zr₃₂O₆₄)对 N₂ 吸附自由能为+0.21 eV, 并且 Zr₃₂O₆₃ 的 $\Delta G_{PDS} = 1.61$ eV, 这是很不利的。所以 Tao 等认为只有含有 O 空位的 Zr₃₂O₆₃ 与 Ru 单原子相结合时才有非常高的 NRR 催化活性, 其本身并没有起到催化作用; 而其抑制 HER 作用是相比于 Ru(0001)和 Ru@NC₂ 对 N₂ 以及 H 吸附能的相对大小。NRR 测试结果得出: 在 0.21 V 下的 NH₃ 产率为 3.665 mg_{NH₃}·h⁻¹ mg_{Ru}⁻¹, 在过电位低至 0.17 V 的条件下, 加入 ZrO₂ 可获得高达 21% 的法拉第效率。

2.2.3 合金化分离活性位点

双金属合金化可以增强催化剂的稳定性, 改变催化剂的电子结构和表面性质, 进而调控表面反应动力学。通过优化金属配比和合金结构, 可以增强氢气生成路径, 减少不良副反应, 提高合成氨的选择性。Manjunatha 等^[69]以 1:1 的原子配比将 Ru 和 Pt 合金化并分散于 Vulcan XC-72 碳载体上, 在 0.123 V (vs RHE)电压下, 氨生成速率为 5.1×10⁻⁹ g_{NH₃}·s⁻¹·cm⁻², 法拉第效率为 13.2%。线性扫描伏安法表明: 与单一的金属钉和铂催化剂相比, 钉和铂催化剂的共催化作用对氨的电化学生成具有协同作用。他们认为这种协同作用是由于 N₂ 吸附在 Ru 的活性位点上而 H 吸附在 Pt 活性位点上, 具体反应式为:



在进行了不同温度以及电势的条件测试后发现, Pt 上的活性位点在高温下更倾向于析氢而不是用于还原氮; 而法拉第效率随着电势的增加而降低, 这说明 NRR 反应在较低的电势下占主导地位。因此, 在较低的温度以及电势下, 该催化剂的 RuPt 的协同作用能够有效地抑制 HER 并且提高 NRR 催化活性。这一研究也为设计高 NRR 催化活性的金属催化剂提供了新的思路。

根据以上讨论可以看出, 这些方法的核心是在钉的高催化活性支持下, 通过加入其他金属来直接或间接地抑制 HER。在只使用钉作为单一催化剂的情况下, 很难通过尺寸调控或不掺杂其他物质的情况下进行晶格结构调控以实现目标。因此, 从技术和经济的角度出发, 开发以钉为催化主体的双金属或多金属催化剂来抑制副反应并进一步增强钉的催化活性将成为今后主要的研究方向。

3 结语

1) 钉及其他贵金属催化剂的成本过高, 难以直接应用于工业合成氨中, 可通过构筑纳米结构、复合材料、载体效应和助剂强化等方法来设计催化剂, 在追求贵金属利用最大化同时提升催化性能。

2) 对于钉基催化剂, 制备方法依然是一个难点, 其中关键的挑战在于如何精确地控制钉的尺寸和形貌, 以最大限度地增加 B₅ 活性位点数。另一个关键问题是, 尽管第二种甚至多种金属的掺杂被尝试, 但其催化性能仍未达到预期水平。目前, 其他

金属掺入的作用主要表现为阻止钌金属表面中毒、抑制析氢反应(HER)、改变电子结构以及改变反应路径等。然而,金属种类、成分以及与钌物种相互作用产生的复杂特性使钌基催化剂的设计面临着诸多挑战。

3) 现阶段对于电化学合成氨的催化反应机理和反应动力学仍存在着一些不确定因素,还需要对部分不明确的机制及反应路径进行更深入的探讨。不同的催化剂在催化合成氨中起着不同的作用,可以通过原位红外测试、原位拉曼测试等原位表征技术对反应过程中间产物进行探索,并结合 DFT 理论计算对氮还原反应(NRR)机理及路径进行研究,以期从理论上取得更大的突破。

参考文献

- [1] GIDDEY S, BADWAL S, KULKARNI A. Review of electrochemical ammonia production technologies and materials[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013, 38(34): 14576-14594.
- [2] SUDO M, ICHIKAWA M, SOMA M, et al. Catalytic synthesis of ammonia over the electron donor-acceptor complexes of alkali metals with graphite or phthalocyanines[J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1969, 73(4): 1174.
- [3] LIU H. Ammonia synthesis catalyst 100 years: Practice, enlightenment and challenge[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2014, 35(10): 1619-1640.
- [4] AIKA K I, HORI H, OZAKI A. Activation of nitrogen by alkali metal promoted transition metal I. Ammonia synthesis over ruthenium promoted by alkali metal[J]. *Journal of Catalysis*, 1972, 27(3): 424-431.
- [5] AIKA K I, KAWAHARA T, MURATA S, et al. Promoter effect of alkali metal oxides and alkali earth metal oxides on active carbon-supported ruthenium catalyst for ammonia synthesis[J]. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1990, 63(4): 1221-1225.
- [6] 荣杨佳, 王成雄, 张秀娟, 等. 低温电化学合成氨催化剂研究进展[J]. *贵金属*, 2021, 42(4): 76-86.
RONG Y J, WANG C X, ZHANG X J, et al. Research progress of low-temperature electrochemical ammonia synthesis catalyst[J]. *Precious Metals*, 2021, 42(4): 76-86.
- [7] ABGHOUI Y, GARDEN A L, HOWALT J G, et al. Electroreduction of N₂ to ammonia at ambient conditions on mononitrides of Zr, Nb, Cr, and V: A DFT guide for experiments[J]. *ACS Catalysis*, 2016, 6(2): 635-646.
- [8] DENG J, IÑIGUEZ J A, LIU C. Electrocatalytic nitrogen reduction at low temperature[J]. *Joule*, 2018, 2(5): 846-856.
- [9] KOWALCZYK Z, JODZIS S, SENTEK J. Studies on kinetics of ammonia synthesis over ruthenium catalyst supported on active carbon[J]. *Applied Catalysis A: General*, 1996, 138(1): 83-91.
- [10] AIKA K I, TAMARA K. Ammonia synthesis over non-iron catalysts and related phenomena[M]//*Ammonia: Catalysis and Manufacture*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1995: 103-148.
- [11] SHIMODA N, KIMURA Y, KOBAYASHI Y, et al. Ammonia synthesis over yttrium-doped barium zirconate and cerate-based perovskite-type oxide supported ruthenium catalysts[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42(50): 29745.
- [12] LIN B, WEI K, LIN J, et al. Effect of treatment conditions on ruthenium particle size and ammonia synthesis activity of ruthenium catalyst[J]. *Catalysis Communications*, 2013, 39: 14-19.
- [13] JACOBSEN C J, DAHL S, HANSEN P L, et al. Structure sensitivity of supported ruthenium catalysts for ammonia synthesis[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2000, 163(1/2): 19-26.
- [14] REUTER K, SCHEFFLER M. First-principles atomistic thermodynamics for oxidation catalysis: Surface phase diagrams and catalytically interesting regions[J]. *Physical Review Letters*, 2003, 90(4): 046103.
- [15] LI L. Ammonia synthesis: A different route for N₂ activation on sub-nanometric Ru catalysts[J]. *Chem*, 2022, 8(3): 599.
- [16] YIN S F, ZHANG Q H, XU B Q, et al. Investigation on the catalysis of CO_x-free hydrogen generation from ammonia [J]. *Journal of Catalysis*, 2004, 224(2): 384-396.
- [17] XU Q C, LIN J D, LI J, et al. Combination and interaction of ammonia synthesis ruthenium catalysts[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2006, 259(1/2): 218-222.
- [18] ROSOWSKI F, HORNING A, HINRICHSSEN O, et al. Ruthenium catalysts for ammonia synthesis at high pressures: Preparation, characterization, and power-law kinetics[J]. *Applied Catalysis A-general*, 1997, 151: 443-460.
- [19] YOU Z, INAZU K, AIKA K I, et al. Electronic and structural promotion of barium hexaaluminate as a ruthenium catalyst support for ammonia synthesis[J]. *Journal of Catalysis*, 2007, 251(2): 321-331.
- [20] SATO K, IMAMURA K, KAWANO Y, et al. A low-crystalline ruthenium nano-layer supported on praseodymium oxide as an active catalyst for ammonia synthesis [J]. *Chemical Science*, 2017, 8(1): 674-679.
- [21] CHEN M, YUAN M, LI J, et al. Ammonia synthesis over Cs- or Ba-promoted ruthenium catalyst supported on

- strontium niobate[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2018, 554: 1-9.
- [22] YANG X L, ZHANG W Q, XIA C G, et al. Low temperature ruthenium catalyst for ammonia synthesis supported on BaCeO₃ nanocrystals[J]. *Catalysis Communications*, 2010, 11(10): 867-870.
- [23] MIYAHARA S I, SATO K, KAWANO Y, et al. Ammonia synthesis over lanthanoid oxide-supported ruthenium catalysts[J]. *Catalysis Today*, 2021, 376: 36-40.
- [24] WANG Z, LIN J, WANG R, et al. Ammonia synthesis over ruthenium catalyst supported on perovskite type BaTiO₃[J]. *Catalysis Communications*, 2013, 32: 11-14.
- [25] FREY H, BECK A, HUANG X, et al. Dynamic interplay between metal nanoparticles and oxide support under redox conditions[J]. *Science*, 2022, 376(6596): 982-987.
- [26] HAN W, LI Z, LIU H. La₂Ce₂O₇ supported ruthenium as a robust catalyst for ammonia synthesis[J]. *Journal of Rare Earths*, 2019, 37(5): 492-499.
- [27] FANG B, LIU F, ZHANG C, et al. Sacrificial sucrose strategy achieved enhancement of ammonia synthesis activity over a ceria-supported Ru catalyst[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2021, 9(27): 8962-8969.
- [28] LI C, LIU F, SHI Y, et al. Inducing the metal-support interaction and enhancing the ammonia synthesis activity of ceria-supported ruthenium catalyst via N₂H₄ reduction[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2021, 9(13): 4885-4893.
- [29] WANG Y, WILDFIRE C, KHAN T S, et al. Effects of support and promoter on Ru catalyst activity in microwave-assisted ammonia synthesis[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 425: 130546.
- [30] CAMPBELL C T, PEDEN C H. Chemistry. Oxygen vacancies and catalysis on ceria surfaces[J]. *Science*, 2005, 309(5735): 713-716.
- [31] SI R, FLYTZANI-STEPHANOPOULOS M. Shape and crystal-plane effects of nanoscale ceria on the activity of Au-CeO₂ catalysts for the water-gas shift reaction[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2008, 47(15): 2884-2887.
- [32] MA Z, XIONG X, SONG C, et al. Electronic metal-support interactions enhance the ammonia synthesis activity over ruthenium supported on Zr-modified CeO₂ catalysts[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(56): 51106-51110.
- [33] LIN B, FANG B, WU Y, et al. Enhanced ammonia synthesis activity of ceria-supported ruthenium catalysts induced by CO activation[J]. *ACS Catalysis*, 2021, 11(3): 1331-1339.
- [34] KITANO M, KANBARA S, INOUE Y, et al. Electride support boosts nitrogen dissociation over ruthenium catalyst and shifts the bottleneck in ammonia synthesis[J]. *Nature Communications*, 2015, 6(1): 6731.
- [35] KITANO M, INOUE Y, ISHIKAWA H, et al. Essential role of hydride ion in ruthenium-based ammonia synthesis catalysts[J]. *Chemical Science*, 2016, 7(7): 4036-4043.
- [36] KITANO M, INOUE Y, YAMAZAKI Y, et al. Ammonia synthesis using a stable electride as an electron donor and reversible hydrogen store[J]. *Nature Chemistry*, 2012, 4(11): 934-940.
- [37] WANG Q, PAN J, GUO J, et al. Ternary ruthenium complex hydrides for ammonia synthesis via the associative mechanism[J]. *Nature Catalysis*, 2021, 4(11): 959-967.
- [38] OOOYA K, LI J, FUKUI K, et al. Ruthenium catalysts promoted by lanthanide oxyhydrides with high hydride-ion mobility for low-temperature ammonia synthesis[J]. *Advanced Energy Materials*, 2021, 11(4): 2003723.
- [39] CHANG F, TEZSEVIN I, DE RIJK J W, et al. Potassium hydride-intercalated graphite as an efficient heterogeneous catalyst for ammonia synthesis[J]. *Nature Catalysis*, 2022, 5(3): 222-230.
- [40] KITANO M, KUJIRAI J, OGASAWARA K, et al. Low-temperature synthesis of perovskite oxynitride-hydrides as ammonia synthesis catalysts[J]. *JACS*, 2019, 141(51): 20344-20353.
- [41] KISHIDA K, KITANO M, SASASE M, et al. Air-stable calcium cyanamide-supported ruthenium catalyst for ammonia synthesis and decomposition[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2020, 3(7): 6573-6582.
- [42] FANG H, LIU D, LUO Y, et al. Challenges and opportunities of Ru-based catalysts toward the synthesis and utilization of ammonia[J]. *ACS Catalysis*, 2022, 12(7): 3938-3954.
- [43] MA Y, LAN G, WANG X, et al. Effect of nitrogen co-doping with ruthenium on the catalytic performance of Ba/Ru-N-MC catalysts for ammonia synthesis[J]. *RSC Advances*, 2019, 9(38): 22045-22052.
- [44] AIKA K I. Role of alkali promoter in ammonia synthesis over ruthenium catalysts - Effect on reaction mechanism[J]. *Catalysis Today*, 2017, 286: 14-20.
- [45] ROSOWSKI F, HORNUNG A, HINRICHSSEN O, et al. Ruthenium catalysts for ammonia synthesis at high pressures: Preparation, characterization, and power-law kinetics [J]. *Applied Catalysis A: General*, 1997, 151(2): 443-460.
- [46] SAADATJOU N, JAFARI A, SAHEBDELFAR S. Ruthenium nanocatalysts for ammonia synthesis: A review [J]. *Chemical Engineering Communications*, 2014, 202(4): 420-448.

- [47] MOGGI P, ALBANESI G, PREDIERI G, et al. Ruthenium cluster-derived catalysts for ammonia synthesis[J]. *Applied Catalysis A: General*, 1995, 123(1): 145-159.
- [48] SZMIGIEL D, RAROG-PILECKA W, MIŚKIEWICZ E, et al. Ammonia synthesis over ruthenium catalysts supported on high surface area MgO and MgO-Al₂O₃ systems[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2004, 273(1/2): 105-112.
- [49] KOWALCZYK Z, KRUKOWSKI M, RARÓG-PILECKA W, et al. Carbon-based ruthenium catalyst for ammonia synthesis: Role of the barium and caesium promoters and carbon support[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2003, 248(1/2): 67-73.
- [50] 周亚萍, 马永承, 蓝国钧等. 以 RuCl₃/SiO₂ 为模板制备高性能镶嵌式钌基氨合成催化剂[J]. *催化学报*, 2019, 40(1): 114.
- ZHOU Y, MA Y, LAN G, et al. A highly stable and active mesoporous ruthenium catalyst for ammonia synthesis prepared by a RuCl₃/SiO₂-templated approach[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2019, 40(1): 114.
- [51] ZHANG Z, KARAKAYA C, KEE R J, et al. Barium-promoted ruthenium catalysts on yttria-stabilized zirconia supports for ammonia synthesis[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7(21): 18038.
- [52] 姚佳欣. 高效氮气/硝酸盐电还原合成氨催化材料的制备与性能研究[D]. 长春: 吉林大学, 2021.
- YAO J X. Preparation and performance investigation of highly-efficient catalysts towards nitrogen/nitrate electro-reduction to ammonia[D]. Changchun: Jilin University, 2021.
- [53] ZHANG Z, YAO K, CONG L, et al. Facile synthesis of a Ru-dispersed N-doped carbon framework catalyst for electrochemical nitrogen reduction[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2020, 10(5): 1336-1342.
- [54] CUI X, TANG C, LIU X M, et al. Highly selective electrochemical reduction of dinitrogen to ammonia at ambient temperature and pressure over iron oxide catalysts[J]. *Chemistry - A European Journal*, 2018, 24(69): 18494.
- [55] XIANG Z P, TAN A D, FU Z Y, et al. Oxygen reduction reaction on single Pt nanoparticle[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2020, 49: 323-326.
- [56] MILLER H A, LAVACCHI A, VIZZA F, et al. A Pd/C-CeO₂ anode catalyst for high-performance platinum-free anion exchange membrane fuel cells[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 55(20): 6004-6007.
- [57] FAN J, WU J, CUI X, et al. Hydrogen stabilized RhPdH 2D bimetallic nanosheets for efficient alkaline hydrogen evolution[J]. *JACS*, 2020, 142(7): 3645-3651.
- [58] WAN X K, WU H B, GUAN B Y, et al. Confining sub-nanometer Pt clusters in hollow mesoporous carbon spheres for boosting hydrogen evolution activity[J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(7): 1901349.
- [59] HIRAKAWA H, HASHIMOTO M, SHIRAISHI Y, et al. Selective nitrate-to-ammonia transformation on surface defects of titanium dioxide photocatalysts[J]. *ACS Catalysis*, 2017, 7(5): 3713-3720.
- [60] REN H T, JIA S Y, ZOU J J, et al. A facile preparation of Ag₂O/P₂₅ photocatalyst for selective reduction of nitrate[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, 176: 53-61.
- [61] SHI M M, BAO D, WULAN B R, et al. Au sub-nanoclusters on TiO₂ toward highly efficient and selective electrocatalyst for N₂ conversion to NH₃ at ambient conditions[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(17): 1606550.
- [62] SKULASON E, BLIGAARD T, GUDMUNDSDÓTTIR S, et al. A theoretical evaluation of possible transition metal electro-catalysts for N₂ reduction[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2012, 14(3): 1235-1245.
- [63] 关浩然, 朱丽娜, 朱凌岳, 等. 利用不同氢源及氮源电化学合成氨研究进展与挑战[J]. *化工进展*, 2022, 41(8): 4098.
- GUAN H R, ZHU L N, ZHU L Y, et al. Progress and challenges of electrochemical synthesis of ammonia from different hydrogen and nitrogen sources[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2022, 41(8): 4098.
- [64] NIU H, ZHANG Z, WANG X, et al. Theoretical insights into the mechanism of selective nitrate-to-ammonia electro-reduction on single-atom catalysts[J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31(11): 2008533.
- [65] WANG Y, ZHOU W, JIA R, et al. Unveiling the activity origin of a copper-based electrocatalyst for selective nitrate reduction to ammonia[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 59(13): 5350-5354.
- [66] CHEN F Y, WU Z Y, GUPTA S, et al. Efficient conversion of low-concentration nitrate sources into ammonia on a Ru-dispersed Cu nanowire electrocatalyst[J]. *Nature Nanotechnology*, 2022, 17(7): 759-767.
- [67] CAI J, QIN S, AKRAM M A, et al. In situ reconstruction enhanced dual-site catalysis towards nitrate electro-reduction to ammonia[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2022, 10(23): 12669-12678.
- [68] TAO H, CHOI C, DING L X, et al. Nitrogen fixation by Ru single-atom electrocatalytic reduction[J]. *Chem*, 2019, 5(1): 204-214.
- [69] MANJUNATHA R, SCHECHTER A. Electrochemical synthesis of ammonia using ruthenium-platinum alloy at ambient pressure and low temperature[J]. *Electrochemistry Communications*, 2018, 90: 96-100.