多相化学合成氨研究进展

郭建平*, 陈萍*

中国科学院大连化学物理研究所, 中国科学院洁净能源创新研究院, 能源材料化学协同创新中心(iChEM), 大连 116023

* 联系人, E-mail: guojianping@dicp.ac.cn; pchen@dicp.ac.cn

2019-01-23 收稿, 2019-02-20 修回, 2019-02-25 接受, 2019-04-03 网络版发表

摘要 氨不仅是氮肥的主要原料, 亦可作为能源载体在可再生能源的储存与转化过程中发挥重要的作用. 而氨的化学合成是实现这一过程的关键. 现有的Haber-Bosch合成氨工业是一个高能耗过程, 开发温和条件下的合成氨过程是研究人员长期以来不懈追求的目标. 随着催化科学与技术的进步, 人们对合成氨微观反应机理的认识不断加深, 这为进一步设计和开发低温高效的合成氨过程提供了许多有益的启示. 本文分析了当前合成氨化学中的挑战与机遇, 重点阐述了合成氨多相催化剂及化学链合成氨过程的开发, 对近期发展迅速的电、光、等离子体等外场驱动的化学合成氨方面的研究进展也进行了简要介绍, 强调了规避过渡金属上线性关系的限制是实现温和条件下合成氨的有效策略.

关键词 合成氨, 多相催化, 化学链, 电催化, 光催化, 等离子体

合成氨关乎粮食、能源与环境. 一方面, 氨是氮肥的主要原料, 人类的生存与发展依赖于合成氨工业. 但建立在Haber-Bosch工艺基础上的合成氨工业是一高能耗过程, 消耗全球能源供应总量的1%~2%^[1]; 同时由于该过程所需要的氢气主要来源于天然气或煤的重整, 每年排放大约6.7亿吨的二氧化碳^[2]. 开发基于可再生能源的低能耗、低碳排放的合成氨过程是百年来催化研究工作者梦寐以求的目标^[3]. 同时, 氨因为具有产量大、易于储存运输、含氢量高(储氢容量 17.7%, 质量比)、能量密度大(3 kWh kg⁻¹)、分解产物不含CO和CO₂等特点而具有显著的能源载体属性^[4-6]. 具体而言, 太阳能、风能、海洋能等可再生能源可通过氨的热、光、电等化学合成过程得以储存; 利用氨的易储运优势将其输送至终端用户, 再通过氨的分解或转化技术将能量以电、热或氢气形式释放出来. 由于该技术有可能为当前可再生能源并网发电难以及消解大量弃风、弃光、弃电等问题提供一种解决方案, 近年来逐渐引起学术界和产业界的关注. 而氨的化学合成是实

现可再生能源制氨的关键, 本文对近期多相催化合成氨、化学链合成氨、外场驱动的化学合成氨等过程的一些进展进行了简要总结, 希望对相关领域的读者有一定的借鉴意义, 也希望吸引更多的研究者关注这一重要的研究课题.

1 多相催化合成氨

1.1 低温合成氨的挑战与机遇

N₂分子的化学惰性在于其具有较强的N≡N键能(941 kJ mol⁻¹), 较大的HOMO与LUMO能量差(10.82 eV)及其非极性特征, 因而不易吸附和活化^[7]. 尽管如此, N≡N键的低温活化与转化成氨在某些体系上被证明是可行的. 一个为人们所熟知的例子是自然界存在的固氮酶, 它在常温常压下即可将大气中游离的N₂固定下来转化成植物生长所必需的NH₄⁺, 其中的关键组分是由Fe, Mo或V形成的硫簇. 在酶催化过程中, N₂可能经历了先加氢生成N₂H_x中间物种的反应历程,

引用格式: 郭建平, 陈萍. 多相化学合成氨研究进展. 科学通报, 2019, 64: 1114-1128

Guo J P, Chen P. Recent progress in heterogeneous ammonia synthesis (in Chinese). Chin Sci Bull, 2019, 64: 1114-1128, doi: [10.1360/N972019-00079](https://doi.org/10.1360/N972019-00079)

即氢助解离式机理(表1)^[8]。受此启发,一些以Mo^[9,10], Fe^[11]为中心原子的金属配合物催化的合成氨过程已陆续被开发出来。在固体表面, N₂活化则通常遵循直接解离式机理(表1)。一个已知的事实是金属锂在室温条件下即可与N₂反应生成氮化锂(Li₃N)。表面科学研究结果表明, N₂在洁净Fe(111)晶面上解离吸附生成N原子的活化能接近0 kJ mol⁻¹^[12], 但活化能会随着表面N原子覆盖度的增加而升高^[13]。在Ru(0001)面的台阶位上, N₂解离的活化能也仅有~40 kJ mol⁻¹^[14]。这些表面科学的研究结果似乎都表明了在部分过渡金属表面, N₂解离吸附的活化能并不高, 极低的黏附系数(即表面吸附原子或分子的数量与在同一时间内所有撞击表面的原子或分子数量之间的比例)才是N₂解离速率慢的主要原因。比如, 127℃时Ru(0001)面上N₂的初始黏附系数约为1×10⁻¹⁰, 远低于其他气体, 如H₂的黏附系数(约0.25)。因而, 设法提高催化剂表面对N₂的黏附系数, 或者使得表面保持洁净的状态, 都将有利于加快N₂的解离速率。

关于过渡金属表面催化的合成氨反应机制, 已有大量的研究。数十年来, 人们借助动力学分析、同位素标记、原位谱学表征、表面科学及理论计算等手段, 对过渡金属上合成氨过程的微观反应机理的认识不断加深, 同时也为低温高效合成氨催化剂的设计和开发提供了许多非常有益的启示。Ertl^[12]采用表面科学技术手段考察了金属Fe表面N₂, H₂, NH₃的吸附以及中间物种的生成与转化过程, 构建了Fe表面上氨的合成反应的位能图, 从原子层面上较为清晰的揭示了该反应的微观历程(表1)。理论研究结果表明^[15], 过渡金属表面吸附的NH_x(x=0, 1, 2)物种的吸附能与反应过渡态能垒间存在着线性关系(scaling relations), 即基元反应的反应能垒(如N₂的解离吸附能垒 E_{N-N})与反应中间物种NH_x的吸附能(E_{NH_x})之间(式(1))以及 E_{NH_x} 之间(式(2))存在着线性关系(图1(a)和(b)): 这两种线性关系的揭示较为合理地解释了过渡金属合成氨活性的火山型曲线(图1(c))。具体来说, 前过渡金属, 如Mo, Re等因具有较强的N吸附能, N₂的解离活化能 E_{N-N} 较低, 但同时吸附N原子难以继续加氢成氨, 因而合成氨活性较低; 而后过渡金属, 如Ni, Pd等的N吸附能较弱, 因而N₂解离活化能较高, 合成氨活性亦较低; 只有那些具有较为适中N吸附能的金属或金属合金, 如Fe, Ru, CoMo才表现出了较好的合成氨催化性能。而一个理想的高活性合成氨催化剂应具有如下特征: 较低的N₂解离吸附能垒, 和较弱的NH_x吸附能(图1(a))。可以看出, 目前的过渡金属催化剂

表1 合成氨反应的氢助解离及直接解离式机理^{a)}

Table 1 Associative and dissociative mechanisms involved in ammonia synthesis reaction^{a)}

机理类型	反应历程	可能涉及的体系
氢助解离式	(1) 末端机制(distal mechanism): $N_2 \rightleftharpoons N_2^*$ $N_2^* + H^* \rightarrow N_2H^*$ $N_2H^* + H^* \rightleftharpoons N_2H_2^*$ $N_2H_2^* + H^* \rightleftharpoons N_2H_3^*$ $N_2H_3^* + H^* \rightleftharpoons N_2H_4^*$ $N_2H_4^* + H^* \rightleftharpoons NH_2^* + NH_3$ $NH_2^* + H^* \rightleftharpoons NH_3$ (2) 交替机制(alternating mechanism): $N_2 \rightleftharpoons N_2^*$ $N_2^* + H^* \rightarrow N_2H^*$ $N_2H^* + H^* \rightleftharpoons N_2H_2^*$ $N_2H_2^* + H^* \rightleftharpoons N^* + NH_3$ $N^* + H^* \rightleftharpoons NH^*$ $NH^* + H^* \rightleftharpoons NH_2^*$ $NH_2^* + H^* \rightleftharpoons NH_3$	固氮酶、 金属配合物、 表面团簇、 光/电催化剂表面等
直接解离式	$N_2 \rightleftharpoons N_2^* \rightarrow 2N^*$ $H_2 \rightleftharpoons 2H^*$ $N^* + H^* \rightleftharpoons NH^*$ $NH^* + H^* \rightleftharpoons NH_2^*$ $NH_2^* + H^* \rightleftharpoons NH_3^* \rightleftharpoons NH_3$	Fe, Ru等过渡金属 多相催化剂表面

a) *表示催化剂的活性位

距离理想的合成氨催化剂还有很大的发展空间。要获得理想的合成氨催化剂, 催化剂表面吸附物种的吸附能就不能遵循现有过渡金属上的线性关系。因而, 只有设法规避或打破这种线性关系的限制, 才有可能实现氨的低温高效合成^[15]。

$$E_{N-N} = aE_N + b, \quad (1)$$

$$E_{NH_x} = cE_N + d, \quad (2)$$

其中, a , b , c 和 d 均为常数。

1.2 合成氨多相催化剂

过去的一个多世纪, 研究人员对合成氨多相催化剂进行了广泛而深入的研究, 所涉及的元素种类几乎覆盖元素周期表中的大多数元素。总体而言, 过渡金属的合成氨活性表现出经典的“火山型曲线”(图1(c)), 其中位于火山型曲线顶端的VIII族元素Fe, Ru和Os具有较好的催化活性, 目前工业上广泛采用的催化剂主要是含多种助剂的熔铁催化剂。1992年, 第一个以Ru基合成氨催化剂为基础的KAAP(KBR advanced ammonia process, 凯洛格合成氨生产工艺)工艺实现商业化运行^[17]。我国在工业合成氨催化剂方面也取得了许多重要的进展, 比如浙江工业大学开发的Fe_{1-x}O基低压高

图1 (网络版彩色)合成氨反应中过渡金属上的线性关系及火山型曲线。(a) 过渡金属表面N的吸附能(E_N)和 N_2 解离吸附能垒(E_{N-N})之间的线性关系;(b) 过渡金属表面 NH_x 物种吸附能之间的线性关系;(c) 部分过渡金属合成氨活性的火山型曲线^[15,16]

Figure 1 (Color online) Scaling relations and volcano plot in transition metal-catalyzed ammonia synthesis. (a) Calculated transition state energies (E_{N-N}) for N_2 dissociation as a function of the nitrogen adsorption energy (E_N) over transition metal surfaces. (b) Adsorption energy scaling relations for NH and NH_2 adsorbed intermediates. Adapted from Ref. [15] with permission from *Chemical Physics Letters*, Elsevier. (c) Ammonia synthesis rate as a function of E_N shows a volcano plot. Adapted from Ref. [16] with permission from *National Science Review*, Oxford University Press

活性氨合成催化剂以及近期福州大学等开发的钌基氨合成催化剂及铁钌串联低温低压合成氨工艺,大幅降低了合成氨运行压力和温度。位于火山型曲线左侧的V, Cr, Mn等以及右侧的Ni, Pd等金属的活性则很低,因而长期以来未引起研究人员的关注。传统Fe基催化剂的优势是成本较低,但存在的问题是氨级数较负,操作温度及压力较高^[18],而Ru基催化剂具有低温低压高活性,对水、一氧化碳等杂质不敏感等优势,因而成为近几十年来主要研究的活性金属元素。但Ru基催化剂也存在一些问题,如成本较高、氢抑制作用显著等^[19]。非Fe, Ru基催化剂方面研究较多的金属元素是Co^[18,20,21]和Mo^[22-26]。2000年, Jacobsen^[27]及Kojima和Aika^[28]报道了CoMoN氮化物合成氨催化剂,在相同反应条件下(5 MPa, 400℃, $N_2:H_2=1:3$)其催化活性优于工业Fe催化剂。Co基催化剂方面, BaO促进的Co催化剂较Fe催化剂的氢抑制作用大大削弱,且表现出了较好的合成氨性能而近年来引起了研究人员的兴趣^[18]。

研究人员从活性金属的结构、金属与载体的相互作用、助剂的促进作用等方面进行了较为系统的研究。合成氨反应是典型的结构敏感反应,即合成氨转化频率(turnover frequency, TOF)与金属的颗粒尺寸密切相关,较大粒径金属的TOF值较大^[29]。目前一般认为,过渡金属上 N_2 的活化位点由多核金属原子组成,比如Fe基催化剂的活性位可能是由7个相邻的Fe原子构成(C7位)^[30],而Ru基催化剂的活性位是由位于台阶处的5个相邻Ru原子所组成(即B5位,图2(a))^[14],这解释了为何

Fe(111)面和Ru的(0001)台阶位具有高的合成氨活性的原因。根据Wulff规则,尺寸约2 nm的Ru纳米颗粒具有最多的B5位数目,因而可能具有最高的合成氨催化活性,小于1 nm的Ru颗粒则无催化活性(图2(a)和(b))^[31]。但这一认识受到了一些近期研究结果的挑战。比如文献^[32]报道金属有机框架材料(MIL-101)负载的Ru亚纳米团簇(~1 nm)在氨合成与氨分解反应中表现出了优于Ru粒径约为2~4 nm的Ru/MgO或Ru/AC的催化性能,作者认为其活性较高的原因是由于Ru团簇的结构不同于Wulff结构,表面发生重构生成了较多B5活性位(图2(c))。尺寸更小的团簇物种将难以实施 $N\equiv N$ 键的断裂,在这种情况下,另一种氢助解离式合成氨路径(表1)似乎是可行的。理论计算结果预测,在 $Fe_3/\theta-Al_2O_3$ 以及 $Rh_1Co_3/CoO(011)$ 表面团簇上, N_2 可直接加氢生成 N_2H 中间体(图2(d)),吸附物种间的线性关系不同于过渡金属表面,表现出了与金属Ru的B5位可比的催化活性^[33,34]。事实上,含Mo和Fe的金属配合物催化的合成氨就是遵循类似的反应过程。另一改变过渡金属反应性的策略是通过将其负载在另一晶格较大的金属表面形成单层双金属催化剂。根据d带理论,过渡金属的拉伸应变可使其d带中心上移,增强催化剂表面与吸附物种间的成键,从而显著改变其表面电子性质及反应性能^[35]。如Ru(0001)表面覆盖的单层Ni上 CH_4 解离吸附的黏附系数较Ni(111)表面提高了约20~30倍^[36]。Pt表面覆盖的单层Ni(Ni-Pt-Pt)上N原子的吸附能较Pt(111)和Ni(111)面更大,因而更有利于 NH_3 的吸附与活化,在氨分解反应中

图 2 (网络版彩色)合成氨催化剂活性金属的尺寸效应. (a) 理论计算的Ru纳米颗粒平均粒径为2.9 nm, 及B5位模型. (b) 不同尺寸Ru颗粒的B5位数量^[31]. (c) Ru 团簇(Ru@MIL-101, Ru/MgO-MIL)及纳米颗粒(Ru/AC, Ru/MgO)的合成氨活性对比^[32]. (d) 单分散的Rh₁Co₃位点上可能的合成氨反应机制^[33]

Figure 2 (Color online) The effect of metal particle size in ammonia synthesis. (a) A calculated Ru particle with an average diameter of 2.9 nm. (b) Calculated density of active sites as a function of Ru particle diameter. Reprinted from Ref. [31] with permission from *Science*, AAAS. (c) Activities of Ru cluster (Ru@MIL-101 and Ru/MgO-MIL) and nanoparticles (Ru/AC and Ru/MgO). Reprinted from Ref. [32] with permission from *Nano Research*, Springer Nature. (d) Ammonia synthesis mechanism on the singly dispersed Rh₁Co₃ site. Reprinted from Ref. [33] with permission from *Nature Communications*, Springer Nature

也表现出了更好的催化性能^[37]. 这些策略为新型合成氨催化剂的设计提供了新的思路. 但如何制备该类催化剂及其在反应条件下的稳定性是需要解决的问题.

载体方面, 开发了碳材料、氧化物、氮化物^[38]、无机电子化物(inorganic electride)、氧氢化物(oxyhydride)等一系列新型载体. 总的来说, 合成氨催化剂的载体需要大比表面积、强碱性、与金属间存在相互作用等性质. 碳载体具有大的比表面积、良好的电子传导能力、丰富的表面官能团等特征, 在合成氨反应中得到了较多的研究^[39-43]. 此外, 碳载体的限域效应对合成氨反应也有显著的影响^[44]. 理论计算结果显示, 位于碳纳米管腔内的过渡金属颗粒的d带中心下移, 减弱了N₂的解离吸附, 致使催化反应的火山型曲线向高结合能的方向偏移(图3(a)). 目前工业用Ru基合成氨催化剂采用的载体是经过高温预处理的一种石墨化碳材料, 其稳定

性很好. 但对于活性炭等其他碳材料作为载体的合成氨催化剂而言, 反应条件下载体的甲烷化反应仍是制约其工业应用的难题^[45]. 氧化物做载体则可避免这一问题. 目前氧化物研究较多的包括碱土金属氧化物、稀土氧化物、复合氧化物等. 在400℃, 0.08 MPa的反应条件下, 不同载体负载的Ru催化剂的合成氨性能顺序是: MgO>CaO>Al₂O₃>Nb₂O₅≈TiO₂^[46], 其中MgO具有较强的表面碱性, 被认为是有效的合成氨及氨分解反应的载体而得到了较多的关注^[47-51]. 稀土氧化物, 如CeO₂^[52-54], La₂O₃^[52,55], Pr₂O₃^[56], La_{0.5}Ce_{0.5}O_{1.75}^[55]等的活性要显著优于Ru/MgO催化剂, 其可能的原因是稀土氧化物经高温还原后生成的低价态物种, 与Ru之间存在较强的金属-载体相互作用, 增加了Ru的电子密度而有助于N₂的吸附活化(图3(b)). Hosono课题组^[57-59]近期报道了一类无机电子化物(如C12A7:e⁻, Y₅Si₃, Ca₂N:e⁻等)

图3 (网络版彩色)过渡金属与载体的相互作用。(a) 理论计算的碳纳米管腔内外金属的合成氨活性与N原子吸附能的关系^[44]；(b) Ru/La_{0.5}Ce_{0.5}O_{1.75}催化剂上N₂活化的可能机理^[55]；(c) Ru/C12A7:e⁻催化剂的示意图, C12A7:e⁻具有较低的功函(2.4 eV), 可将电子转移至Ru^[57]；(d) BaTiO_{2.5}H_{0.5}负载金属催化剂的作用机制示意图^[64]

Figure 3 (Color online) The interaction of active metals and support. (a) Calculated TOF as a function of the adsorption energy of N on metals in or out of the carbon nanotubes. Reprinted from Ref. [44] with permission from *Journal of the American Chemical Society*, American Chemical Society. (b) Possible mechanism of N₂ activation over Ru/La_{0.5}Ce_{0.5}O_{1.75}. Reprinted from Ref. [55] with permission from *Chemical Science*, Royal Society of Chemistry. (c) Ru-loaded C12A7:e⁻ electrified catalyst for ammonia synthesis. Reprinted from Ref. [57] with permission from *Nature Chemistry*, Springer Nature. (d) Possible mechanisms for ammonia synthesis over BaTiO_{2.5}H_{0.5} supported catalysts. Reprinted from Ref. [64] with permission from *Advanced Energy Materials*, John Wiley and Sons

负载的Ru催化剂。这类电子化物被认为具有与碱金属类似的作用机制, 即电子化物具有较低的功函, 可将电子传递至Ru的d轨道, 继而反馈到N₂的π*反键轨道, 从而加速了N≡N键的断裂以及NH₃的生成(图3(c))。一些复合氧化物, 如MgAl₂O₄^[60], Ba-Al-O^[61], BaZrO₃^[62], BaTiO₃^[63]等, 既有强碱性又有较大比表面积, 因此也被用作氨合成催化剂的载体。Jacobsen等人^[60]发现Ru在MgAl₂O₄载体上可得到较高的分散, 但随着反应的进行, 小于1 nm的钉纳米粒子会逐渐团聚长大, 且合成氨活性会有所提高。Tang等人^[64]报道, 当BaTiO₃载体中的O部分被H取代后(BaTiO_{3-x}H_x), 其负载的Ru, Fe, Co催化剂较未取代的催化剂分别提高了约4, 70和400倍(图3(d))。

碱金属、碱土金属氧化物或氢氧化物助剂的加入, 可大幅提高活性金属的催化活性, 且助剂的促进作用与其电负性成反比, 即碱(土)金属氧化物或氢氧化物的电负性越小, 促进效果越好, 催化剂活性越高, 如Cs>Rb>K>Na>Li, 这是众所周知的事实^[65], 但关于这些助剂, 特别是钾、铯和钡的化学状态及其促进作用机制仍是极具争议的科学问题。催化剂制备过程中, 碱金属或碱土金属通常是以其硝酸盐、碳酸盐或氢氧化物

的形式加入, 因而普遍认为在合成氨反应条件下碱(土)金属原子应与O原子键合。Van Ommen等人^[66]曾分析了合成氨反应条件下各种钾化合物的热力学稳定性, 提出KOH应当是K的可能存在形式。但Paál等人^[67]认为K不以任何稳定的体相化合物形式存在, 而是在金属Fe表面形成一层K-O-Fe表面物种。*In-situ* HRTEM结果表明, 在Ru/BN催化剂上存在两种化学形式的Ba物种, 一种Ba物种是以(Ba+O)的形式均匀分布在Ru金属表面, 另一种则以BaO微晶的形式存在于Ru颗粒的边缘^[68]。也有学者提出碱(土)金属以部分还原氧化物的形式存在^[69]。根据碱(土)金属的化学状态, 活性金属以及载体种类的不同, 人们对其作用机制提出了不同的解释, 大致可分为电子助剂与结构助剂两种。一般认为, K和Cs是电子助剂, Ba是电子助剂抑或是结构助剂尚没有定论。如Ertl等人^[70]及Aika等人^[71]认为碱金属K是电子助剂, 它们具有较好的给电子能力, 可以将电子传递给过渡金属, 从而加快N₂的解离吸附, 而该步骤被认为是合成氨反应的速率控制步骤; Strongin^[72]则认为碱金属K对N₂活化的贡献仅为30%, 其主要作用是加快了NH₃的脱附; Mortensen等人^[73]则认为碱(土)金属的促进效应可能源于与过渡态反应中间物种之间的静电作用导

致反应活化能垒的降低. Hagen^[18]和Siporin^[74]认为Cs和Ba的加入均提高了Ru催化剂合成氨反应的TOF, 因而是电子助剂, 结合同位素技术与动力学分析, 发现Cs的加入使得Ru催化剂上H抑制作用更加显著, 而Ba的加入则改善了H的抑制作用. Szmigiel等人^[75]则认为Ba是结构助剂, 因为Ba的加入并未显著改变Ru/MgO催化剂的TOF.

如前文所述, 过渡金属合成氨催化性能的提高受制于表面物种吸附能间的线性关系, 可以设想, 要规避或打破过渡金属上的这种限制关系, 可能的策略之一是使部分或所有中间物种吸附在非过渡金属的活性位上. 研究表明, 向3d过渡金属(记为3d TM), 如V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni中加入第二非过渡金属组分, 如氢化锂(LiH), 可使其合成氨活性提高1~4个数量级^[76](图4(a)). 需要指出的是, Cr, Mn等金属位于火山型曲线的左侧, 因活性较低, 长期以来未受到研究者的广泛关注. 而LiH的存在使得Cr-, Mn的催化活性与Fe-, Co-LiH相当, 甚至优于现有的Ru基催化剂(图4(b)). LiH作为第二催化中心, 可及时转移过渡金属表面的N物种形成Li₂NH/

LiNH₂, 继而加氢放氨, 同时使得金属表面有更多的位置用于N₂的活化(图4(c)). 这种双中心的催化机制打破了单一过渡金属上反应物种的活化能垒和吸附能之间的限制关系, 使得氨的低温低压合成成为可能. 这些结果表明负氢(H⁻)物种在催化合成氨过程中可能扮演着非常关键的角色. 除LiH外, 其他碱(土)金属氢化物的加入对过渡金属合成氨催化性能也有显著的影响. 如LiH, NaH, KH, CaH₂和BaH₂的加入可使Mn₄N的合成氨催化活性提高1~3个数量级, 其中Mn₄N-LiH和Mn₄N-BaH₂甚至可与贵金属Ru基催化剂相媲美^[77]. 以每克金属锰计算的比活性数据显示, 碱(土)金属氢化物对Mn₄N的促进效应顺序为: BaH₂>LiH>KH>CaH₂>NaH, 与常规碱(土)金属氧化物电子助剂明显不同. BaH₂与金属Co复合后, 亦表现出很好的合成氨催化活性. 如BaH₂-Co/CNTs在150℃的低温条件下即表现出一定的氨合成活性, 而350℃时的氨合成速率达到11.5 mmol g_{cat}⁻¹ h⁻¹, 较高活性的BaO-Co/CNTs提高了30倍^[78]. Avenier等人^[79]曾报道了负载的单分散的[(≡Si-O)₂Ta-H]和[(≡Si-O)₂TaH₃], 可在较为温和的条件下实现N₂和H₂的反应

图4 (网络版彩色)LiH与过渡金属形成之复合合成氨催化剂. (a) LiH对3d过渡金属(从V到Ni)氨合成活性的影响. (b) LiH-Cr, Mn, Fe, Co的氨合成活性与部分钌基催化剂之对比. (c) TM-LiH上可能的合成氨反应机理^[76]

Figure 4 (Color online) The LiH-TM composite catalyst. (a) Activity comparison of 3dTM(N)s (from V to Ni) with or without compositing with LiH at 300°C. (b) Activities of Cr-, Mn-, Fe- and Co-LiH composites, Ru/MgO and Cs-Ru/MgO catalysts at 250 and 300°C. (c) Possible ammonia synthesis mechanism over TM-LiH catalyst. Reprinted from Ref. [76] with permission from *Nature Chemistry*, Springer Nature

生成 $[(\equiv\text{SiO})_2\text{Ta}(\equiv\text{NH})(\text{NH}_2)]$, 但未检测到 NH_3 的生成. 近期他们报道了负载的 $[(\equiv\text{Si}-\text{O})-\text{MoH}_3]$ 在高温条件下实现了氨的催化合成^[25]. Kitano等人^[57]在研究无机电子化物(electride)负载的钨基合成氨催化剂时, 也推测电子化物中的 H^- 离子参与了氨的生成. Kobayashi等人^[80]则报道了含 H^- 离子的 TiH_2 和 $\text{BaTiO}_{2.5}\text{H}_{0.5}$ 具有与贵金属Ru催化剂相媲美的合成氨催化性能, 进一步证实了 H^- 物种在合成氨反应中的独特作用. 激光团簇质谱与光谱联用技术(GOS-MS)结果表明, 在Fe-LiH复合催化剂上, Fe和LiH的界面处可能生成三元氢化物物种(如 $[\text{Li}_4\text{FeH}_6]^-$, $[\text{Li}_3\text{FeH}_6]^-$ 等), 其中心Fe原子与周围6个 H^- 离子配位构成 $[\text{FeH}_6]^-$ 团簇, 而该物种可能是 N_2 吸附活化及加氢的活性位^[81], 这不同于前人提出的金属Fe表面C7位.

2 化学链合成氨

通过将合成氨反应解耦为氮化和加氢放氨两个分步骤, 即化学链过程(chemical looping), 是规避过渡金属催化剂上线性关系的另一有效策略. 同时, 化学链过程亦可规避 N_2 与 H_2 或 H_2O 在催化剂表面竞争吸附的问题. 这一概念早在19世纪就曾被提出, 如在加热的氮化钛上通过交替通入 N_2 和 H_2 而实现产氨过程^[82]. 2007年, Gálvez等人^[83]提出以 N_2 和 H_2O 为原料, 通过 Al_2O_3 , AlN 间的化学反应实施的两步反应合成氨工艺(式(3)和(4)), 其中 AlN 的再生是强吸热反应, 需要 1500°C 的高温, 可

通过太阳能聚热来实现, 从而提供了一条利用太阳能热化学制氨的新途径. 此外, Michalsky等人对 $\text{Mo}_2\text{N}/\text{MoO}_2$ ^[84], $\text{Cr}/\text{Cr}_2\text{N}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ ^[85], $\text{Mn}/\text{Mn}_5\text{N}_2/\text{MnO}$, $\text{Mn}_4\text{N}/\text{Mn}_6\text{N}_{2.58}$ ^[86], $\text{Ca}_3\text{N}_2/\text{Ca}_2\text{NH}$ ^[86], $\text{Sr}_2\text{N}/\text{SrH}_2$ ^[86]等多种材料的化学链合成氨过程开展了较为系统的研究. 然而, 受限于较高的热力学稳定性和较差的动力学性能, 总的来说, 这些材料的操作温度, 尤其是氮化温度仍然很高(图5). 如图5(a)所示, 寻找合适的载氮体材料缩小加氮与加氢或水放氨反应的 ΔG 的差值可使得化学链各步反应在较低温度条件下进行. 由于化学链反应过程中涉及 O^{2-} , N^{3-} 等离子在固相中的传输, 以及相变过程, 所以动力学阻力较大. 如 $\text{Mn}_4\text{N}/\text{Mn}_5\text{N}_2$ 的氮化及加氢放氨的热力学较为适中, 但实验测得的产氨速率很慢, 550°C 产氨速率仅为 $9\ \mu\text{mol g}^{-1}\text{h}^{-1}$ ^[86]. 催化剂的加入或能有效改善化学链过程的动力学性能. 已有文献报道 Fe_2O_3 ^[87], TiO_2 ^[88]等催化剂的加入可以改善 AlN 与 H_2O 反应放氨的动力学性能. 将热化学与电化学过程进行耦合也是一个方案, 最近, McEnaney等人^[89]利用金属Li与 N_2 反应生成 Li_3N , 而 Li_3N 极易和水反应生成 LiOH 和 NH_3 , 通过电解 LiOH 可以再生金属Li, 从而构成合成氨循环. 该过程的电流效率较高(88.5%), 但能耗较大. 相类似的一项工作是采用 H_2 而非 H_2O 作为氢源. Goshome等人^[90]报道 Li_3N 在 300°C 和0.5 MPa H_2 中生成 LiH 和 NH_3 , 然而该工作中未实现 N_2 的活化以及 Li_3N 的再生, 因而未构成化学链合成氨循环.

图5 (网络版彩色)部分材料化学链合成氨的热力学分析及产氨速率. (a) 部分材料的化学链产氨过程的热力学估算, 氮化与加氢或水放氨反应分别以实线和虚线表示. 未考虑固体熵贡献. (b) 部分材料的化学链合成氨过程在不同氮化温度及加氢(实心球)或水解(空心球)温度条件下的产氨速率. 计算产氨速率时, 除氢化物材料外, 其他材料均不包含氮化时间^[91]

Figure 5 (Color online) The thermodynamic analyses and ammonia production rates for selected materials for chemical looping ammonia synthesis. (a) Thermodynamic analyses of selected chemical looping processes. The solid lines are the temperature dependences of ΔG of nitridation process. The dash lines are the temperature dependences of ΔG of hydrogenation or hydrolysis of materials to ammonia. The entropies of solids are not considered. Adapted from Ref. [91] with permission from Nature Energy, Springer Nature. (b) Ammonia production rates in some selected chemical looping processes. Noted that the nitriding time was not considered for the materials except of the hydrides/imides

基于对碱(土)金属氢化物在催化合成氨反应中作用机制的认识^[78], Gao等人^[91]提出了一种以碱(土)金属亚氨基化合物为载氮体的低温化学链合成氨技术,即碱(土)金属的氢化物首先通过“固定” N_2 生成相应的亚氨基化合物,随后将反应气氛切换为氢气使得亚氨基化合物加氢释放出 NH_3 (式(5)和(6)). 其中, $\text{Li}_2\text{NH}/\text{LiH}$ 和 BaNH/BaH_2 体系具有适中的氮化及加氢反应热力学,在200~500 °C温度区间内即可实施化学链合成氨过程(图6(a)和(b)). NaH 和 KH 则因难以生成热力学稳定的亚氨基化合物而无法实现固氮过程(图5(a)). MgH_2 和 CaH_2 则在加氮过程中生成了稳定的 Mg_3N_2 和 CaNH ,在500 °C温度以下难以实现加氢放氨过程. 在过渡金属催化剂的协助下, BaNH/BaH_2 体系甚至可在常压和100 °C的条件下实现氨的合成. 在250 °C下,该过程的产氨速率较高活性 $\text{Cs-Ru}/\text{MgO}$ 催化过程高约1个数量级(图6(c)). 但此类材料由于加氢放氨过程为吸热反应,因而氨的浓度较低. 反应过程中,催化剂与 BaNH/BaH_2 材料的相分离问题是制约其稳定性的关键因素.

其中, $\text{A}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Ba}$ 等; x 是 A 的表观价态.

3 外场驱动的化学合成氨

相较于热催化过程,利用光、电、等离子体等外场作用不但可以影响反应速率及机理,还可以使得一些在常规条件下无法发生的反应得以实现. 如式(8)所示,以 H_2O 为氢源的合成氨反应是一个热力学非自发进行的反应,需要电、光能外界能量才可以实施.

3.1 电化学合成氨

由于电化学合成氨过程可直接利用可再生能源发电,因而近期得到了大量的关注. 许多过渡金属、金属氧化物、氮化物、碳材料、含硼材料等电催化剂已初步显示出了发展潜力,可参阅近期发表的一些综述^[92~96],本文不作详述. 但目前这些电催化体系的产氨速率很低,多在 $10^{-13} \sim 10^{-9} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ 量级^[92],距离实用化目标($\sim 10^{-7} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$)^[97]还有很长的距离. 电化学合成氨过程中,氢源可以是 H_2 或 H_2O . 提高 N_2 活化速率与抑制析氢副反应是该领域存在的两个关键问题^[98]. 理论研究结果表明,与多相催化剂中的情形类似,过渡金属或氧化物电催化剂表面吸附物种的吸附能之间同样存在着线性关系^[99]. 其直接的结果是催化活性表现为火山型曲线. 如图7所示,过渡金属上发生析氢反应的过电位往往低于 N_2 还原反应,这意味着过渡金属表面发生析氢反应是不可避免的,而选择性取决于两个反应的电位差,差异越小,则氮还原反应的选择性越高,其中只有 $\text{Re}(111)$ 面的过电位差异较小,具有较高的氮还原反应选择性,但尚未从实验上得以证实. 通过

图6 (网络版彩色)金属亚氨基化合物作为载氮体的化学链合成氨. (a) 氢化物的氮化过程. (b) 氮化后样品的加氢放氨. (c) 氢化物化学链产氨速率与热催化速率对比^[91]

Figure 6 (Color online) Metal imides as nitrogen carriers for chemical looping ammonia synthesis. (a) Nitridation of hydride samples. (b) Hydrogenation of post-nitridized samples. (c) Comparison of NH_3 production rates of Ni catalyzed AH-CL (0.1 MPa) and the conventional thermo-catalytic process (1 MPa). Reprinted from Ref. [91] with permission from *Nature Energy*, Springer Nature.

图7 (网络版彩色)过渡金属(111)面上氮还原及氢析出反应的火山型曲线^[99]

Figure 7 (Color online) Volcano plot for nitrogen reduction on metals, with that of HER overlaid for comparison. Reprinted from Ref. [99] with permission from ChemSusChem, John Wiley and Sons

对催化剂表面组成、结构及电子性质的调控改变过渡金属上的线性关系从理论上来说似乎是可行的。简单来说,催化剂需要使得 N_2H 吸附物种稳定化,同时使得 NH_x 物种去稳定化,从而降低 $\text{N}_2 + \text{H}^* \rightarrow \text{N}_2\text{H}^*$ 的过电位。一种可能的途径是如前文所述,引入第二活性中心。这种策略在 CO_2 电化学还原反应中已有了理论计算结果的支持。如在Ni掺杂的 MoS_2 催化剂表面, CO^* 吸附在Ni位点,而 CHO^* 、 COOH^* 等中间物种则吸附在S位点,从而避开了过渡金属上的线性关系,改善了 CO_2 电化学还原性能^[100]。另一种可能的方式是通过加入修饰剂,或选择合适的电解质溶液,使得这些分子或基团对催化剂的表面电子性质进行影响,选择性的对 N_xH_y 吸附物种的吸附能产生影响。电化学合成氨领域面临的另一不可忽视的问题是由于产氨速率极低而带来的数据可靠性问题。采用多种检测方法,结合同位素标记的 $^{15}\text{N}_2$ 作为原料,对产生的 $^{15}\text{NH}_3$ 进行核磁等定量分析是相对可靠的手段。

3.2 光化学合成氨

自1977年Schrauzer和Guth^[101]首次报道 TiO_2 光催化合成氨以来,光化学合成氨研究得到了持续的关注^[102-105]。半导体光催化剂上合成氨的基本原理是捕光材料受到光激发后产生光生电子与空穴,光生电子与空穴分离并迁移至催化剂表面与吸附的 N_2 和 H_2O 分子发生氧化还原反应。一个好的合成氨光催化剂,应兼

具合适的带隙、高的电子空穴分离效率、好的水氧化性能以及 N_2 吸附性能等特征。目前研究的材料包括 TiO_2 ^[106]、 BiOCl ^[107]、氧化物^[108]、硫化物^[109]、C材料^[110,111]等。通过引入缺陷来构筑表面不饱和位,是构筑活性位点的一种非常有效的策略。如催化剂中氧、氮或硫空位的局域电子可增强催化剂表面对 N_2 分子的吸附和活化^[112]。

3.3 等离子体协同催化合成氨

等离子体合成氨是指通过高压放电过程产生的高能电子与氮气和氢气发生非弹性碰撞产生离子、自由基、激发态分子等高活性物种,随后这些物种相互发生反应生成氨的过程。等离子体场对反应物的预活化过程可有效降低反应的活化能,加快反应进行。但催化剂与等离子体场之间的相互作用机制目前仍不清楚。值得注意的是,等离子体条件下过渡金属的合成氨活性顺序与多相催化剂存在显著的差异。如Mehta等人^[113]报道了一系列 Al_2O_3 负载过渡金属催化剂协同等离子体合成氨,发现除Fe外的金属的合成氨活性均得到显著提高,尤其是在多相催化中通常被认为具有很低合成氨催化活性的金属Ni、Pt、Pd等,从而打破了过渡金属上的线性关系的限制(图8(a))。作者认为等离子体作用下 N_2 被预活化,形成激发态分子,从而降低了 N_2 解离的活化能(图8(b)),这对Ni、Pd、Pt等金属尤为显著。Iwamoto等人^[114]发现在等离子体作用下,常温合成氨初始活性顺序是: $\text{Au} > \text{Pt} > \text{Pd} > \text{Ag} > \text{Cu} > \text{Fe} > \text{Mo} > \text{Ni} > \text{W} > \text{Ti} > \text{Al}$ 。Manabe等人^[115]在铯促进的钌催化剂(Cs-Ru/SrZrO_x)上施加一直流电(0~10 mA),在较低的反应温度和压力条件下,实现了氨的催化合成。在360℃和0.9 MPa压力的反应条件下,外加电场使得该催化剂的产氨速率较未加电场时提高了5倍,达到 $30 \text{ mmol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ 。等离子体合成氨技术的能量效率目前还不够高,耗能较大,但由于操作温度较低,产氨速率较高,在利用可再生能源的弃电合成氨方面或有较大的发展潜力。

4 结论与展望

合成氨反应被誉为多相催化中的领头羊(Bellwether)反应^[116],同时也是一个永恒的研究课题^[117]。现阶段工业合成氨催化剂仍将以Fe和Ru为主要的活性金属元素。与Fe相比,Ru基催化剂的活性较高,但成本也较高,需要通过催化剂制备技术的创新,如合成具有特定形貌与尺寸的过渡金属及载体,精细调控金属与载

图8 (网络版彩色)等离子体协同催化的合成氨反应。(a) 不同过渡金属台阶位在加热或外加等离子体场下的计算产氨速率。(b) 等离子体作用下, N_2 跃迁至振动激发态, 降低了解离能垒^[113]

Figure 8 (Color online) Ammonia synthesis assisted by plasma. (a) Calculated ammonia production rates on metal step sites with or without plasma as a function of the nitrogen adsorption energy. (b) Relationships between the N_2 vibrational state and effective dissociation barrier. Reprinted from Ref. [113] with permission from *Nature Catalysis*, Springer Nature

体、助剂之间的相互作用, 以达到降低Ru金属负载量, 并提高催化剂的活性及稳定性的目的。受制于过渡金属上吸附物种间线性关系的约束, 需要开发新型催化剂以避免这些线性关系, 才能够实现温和条件下氨的合成。近期的研究结果提出了一些有效的策略, 如构筑双活性中心、表面团簇和单层双金属活性位等, 这为工业催化剂的设计与开发提供了更多的可能性。催化剂先进表征技术, 如原位电子显微镜、同步辐射X射线吸收等将提供原位反应条件下催化剂的结构变化等重

要信息, 自由电子激光技术也将提供催化反应中间体等关键的机理信息。理论计算对我们从原子水平上深入理解催化现象的本质具有不可替代的优势, 在催化科学中已经占据至关重要的位置。基于大数据分析的机器学习以及更进一步的人工智能技术, 或许能加快合成氨催化剂的设计与开发。光电化学合成氨是替代Haber-Bosch合成氨工业的理想方案, 但目前的产氨速率极低, 研究结果争议较多, 仍处于基础研究阶段, 是一个需要严谨对待、深入研究的课题。

参考文献

- 1 Erismann J W, Sutton M A, Galloway J, et al. How a century of ammonia synthesis changed the world. *Nat Geosci*, 2008, 1: 636–639
- 2 Pfomr H. Towards sustainable agriculture: Fossil-free ammonia. *J Renew Sustain Energy*, 2017, 9: 034702
- 3 Liu H. Ammonia synthesis catalyst 100 years: Practice, enlightenment and challenge. *Chin J Catal*, 2014, 35: 1619–1640
- 4 Guo J, Chen P. Catalyst: NH_3 as an energy carrier. *Chem*, 2017, 3: 709–712
- 5 Ye L, Nayak-Luke R, Bañares-Alcántara R, et al. Reaction: “Green” ammonia production. *Chem*, 2017, 3: 712–714
- 6 Chen J G, Crooks R M, Seefeldt L C, et al. Beyond fossil fuel-driven nitrogen transformations. *Science*, 2018, 360: eaar6611
- 7 Jia H P, Quadrelli E A. Mechanistic aspects of dinitrogen cleavage and hydrogenation to produce ammonia in catalysis and organometallic chemistry: Relevance of metal hydride bonds and dihydrogen. *Chem Soc Rev*, 2014, 43: 547–564
- 8 Hoffman B M, Lukoyanov D, Dean D R, et al. Nitrogenase: A draft mechanism. *Acc Chem Res*, 2013, 46: 587–595
- 9 Yandulov D V, Schrock R R. Catalytic reduction of dinitrogen to ammonia at a single molybdenum center. *Science*, 2003, 301: 76–78
- 10 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*, 2011, 3: 120–125
- 11 Anderson J S, Rittle J, Peters J C. Catalytic conversion of nitrogen to ammonia by an iron model complex. *Nature*, 2013, 501: 84–87
- 12 Ertl G. Surface science and catalysis—Studies on the mechanism of ammonia synthesis: The P. H. Emmett award address. *Catal Rev*, 1980, 21: 201–223
- 13 Scholten J J F, Zwietering P, Konvalinka J A, et al. Chemisorption of nitrogen on iron catalysts in connection with ammonia synthesis. Part 1.—The kinetics of the adsorption and desorption of nitrogen. *Trans Faraday Soc*, 1959, 55: 2166–2179
- 14 Dahl S, Logadottir A, Egeberg R C, et al. Role of Steps in N_2 Activation on Ru(0001). *Phys Rev Lett*, 1999, 83: 1814–1817

- 15 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
- 16 Vojvodic A, Norskov J K. New design paradigm for heterogeneous catalysts. *Natl Sci Rev*, 2015, 2: 140–143
- 17 Brown D E, Edmonds T, Joyner R W, et al. The genesis and development of the commercial BP doubly promoted catalyst for ammonia synthesis. *Catal Lett*, 2014, 144: 545–552
- 18 Hagen S. Ammonia synthesis with barium-promoted iron-cobalt alloys supported on carbon. *J Catal*, 2003, 214: 327–335
- 19 Lin B Y, Wang R, Lin J X, et al. Progress in catalysts for ammonia synthesis. *Prog Chem*, 2007, 19: 1662–1670
- 20 Rarogpilecka W, Miskiewicz E, Matyszek M, et al. Carbon-supported cobalt catalyst for ammonia synthesis: Effect of preparation procedure. *J Catal*, 2006, 237: 207–210
- 21 Lin B, Qi Y, Wei K, et al. Effect of pretreatment on ceria-supported cobalt catalyst for ammonia synthesis. *RSC Adv*, 2014, 4: 38093–38102
- 22 Kojima R, Aika K. Molybdenum nitride and carbide catalysts for ammonia synthesis. *Appl Catal A*, 2001, 219: 141–147
- 23 Liu N, Nie L, Xue N, et al. Catalytic ammonia synthesis over Mo nitride/ZSM-5. *ChemCatChem*, 2010, 2: 167–174
- 24 Hunter S M, Gregory D H, Hargreaves J S J, et al. A study of $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ isotopic exchange over cobalt molybdenum nitrides. *ACS Catal*, 2013, 3: 1719–1725
- 25 Azofra L M, Morlanés N, Poater A, et al. Single-site molybdenum on solid support materials for catalytic hydrogenation of N_2 -into- NH_3 . *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57: 15812–15816
- 26 Tsuji Y, Kitano M, Kishida K, et al. Ammonia synthesis over Co-Mo alloy nanoparticle catalyst prepared via sodium naphthalenide-driven reduction. *Chem Commun*, 2016, 52: 14369–14372
- 27 Jacobsen C J H. Novel class of ammonia synthesis catalysts. *Chem Commun*, 2000, (11): 1057–1058
- 28 Kojima R, Aika K. Cobalt molybdenum bimetallic nitride catalysts for ammonia synthesis. *Chem Lett*, 2000, 5: 514–515
- 29 Dumesic J A, Topsoe H, Khammouma S, et al. Surface, catalytic and magnetic properties of small iron particles. 2. Structure sensitivity of ammonia synthesis. *J Catal*, 1975, 37: 503–512
- 30 Strongin D. The importance of C7 sites and surface roughness in the ammonia synthesis reaction over iron. *J Catal*, 1987, 103: 213–215
- 31 Honkala K, Hellman A, Remediakis I N, et al. Ammonia synthesis from first-principles calculations. *Science*, 2005, 307: 555–558
- 32 Li J P, Wang W Y, Chen W X, et al. Sub-nm ruthenium cluster as an efficient and robust catalyst for decomposition and synthesis of ammonia: Break the “size shackles”. *Nano Res*, 2018, 11: 4774–4785
- 33 Ma X L, Liu J C, Xiao H, et al. Surface single-cluster catalyst for N_2 -to- NH_3 thermal conversion. *J Am Chem Soc*, 2018, 140: 46–49
- 34 Liu J C, Ma X L, Li Y, et al. Heterogeneous Fe_3 single-cluster catalyst for ammonia synthesis via an associative mechanism. *Nat Commun*, 2018, 9: 1610
- 35 Mavrikakis M, Hammer B, Nørskov J K. Effect of strain on the reactivity of metal surfaces. *Phys Rev Lett*, 1998, 81: 2819–2822
- 36 Egeberg R C, Chorkendorff I. Improved properties of the catalytic model system Ni/Ru(0001). *Catal Lett*, 2001, 77: 207–213
- 37 Hansgen D A, Vlachos D G, Chen J G. Using first principles to predict bimetallic catalysts for the ammonia decomposition reaction. *Nat Chem*, 2010, 2: 484–489
- 38 Jacobsen C J H. Boron nitride: A novel support for ruthenium-based ammonia synthesis catalysts. *J Catal*, 2001, 200: 1–3
- 39 Forni L, Molinari D, Rossetti I, et al. Carbon-supported promoted Ru catalyst for ammonia synthesis. *Appl Catal A Gen*, 1999, 185: 269–275
- 40 Liang C, Wei Z, Xin Q, et al. Ammonia synthesis over Ru/C catalysts with different carbon supports promoted by barium and potassium compounds. *Appl Catal A-General*, 2001, 208: 193–201
- 41 Chen H B, Lin J D, Cai Y, et al. Novel multi-walled nanotubes-supported and alkali-promoted Ru catalysts for ammonia synthesis under atmospheric pressure. *Appl Surf Sci*, 2001, 180: 328–335
- 42 Zhao J, Zhou J, Yuan M, et al. Controllable synthesis of Ru nanocrystallites on graphene substrate as a catalyst for ammonia synthesis. *Catal Lett*, 2017, 147: 1363–1370
- 43 Guo S, Pan X, Gao H, et al. Probing the electronic effect of carbon nanotubes in catalysis: NH_3 synthesis with Ru nanoparticles. *Chem A Eur J*, 2010, 16: 5379–5384
- 44 Xiao J, Pan X, Guo S, et al. Toward fundamentals of confined catalysis in carbon nanotubes. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 477–482
- 45 Liu H Z, Han W F, Li Y, et al. Some problems in the industrialization of Ru catalysts (in Chinese). In: Papers Collection of the 8th National Annual Conference on Industrial Catalytic Technology and Application. Xi'an: Industrial Catalysis Press, 2011. 310–312 [刘化章, 韩文峰, 李瑛, 等. 钌基氨合成催化剂工业化中的几个问题. 见: 第八届全国工业催化技术及应用年会论文集. 西安: 工业催化杂志社, 2011. 310–312]
- 46 Aika K, Takano T, Murata S. Preparation and characterization of chlorine-free Ruthenium catalyst and the promoter effect in ammonia synthesis. 3. A magnesia-supported Ruthenium catalyst. *J Catal*, 1992, 136: 126–140
- 47 Bielawa H, Hinrichsen O, Birkner A, et al. The ammonia-synthesis catalyst of the next generation: Barium-promoted oxide-supported ruthenium. *Angew Chem Int Ed*, 2001, 40: 1061–1063

- 48 Szmigiel D, Raróg-Pilecka W, Miśkiewicz E, et al. Ammonia synthesis over ruthenium catalysts supported on high surface area MgO and MgO-Al₂O₃ systems. *Appl Catal A Gen*, 2004, 273: 105–112
- 49 Larichev Y V. Valence state study of supported ruthenium Ru/MgO catalysts. *J Phys Chem C*, 2008, 112: 14776–14780
- 50 Xu Q C, Lin J D, Fu X Z, et al. Effects of solvent stabilizer in the preparation of highly active potassium-promoted Ru/MgO catalysts for ammonia synthesis. *Catal Commun*, 2008, 9: 1214–1218
- 51 Zhang J, Xu H, Ge Q, et al. Highly efficient Ru/MgO catalysts for NH₃ decomposition: Synthesis, characterization and promoter effect. *Catal Commun*, 2006, 7: 148–152
- 52 Niwa Y, Aika K. The effect of lanthanide oxides as a support for ruthenium catalysts in ammonia synthesis. *J Catal*, 1996, 162: 138–142
- 53 Ma Z, Zhao S, Pei X, et al. New insights into the support morphology-dependent ammonia synthesis activity of Ru/CeO₂ catalysts. *Catal Sci Technol*, 2017, 7: 191–199
- 54 Lin B, Liu Y, Heng L, et al. Morphology effect of ceria on the catalytic performances of Ru/CeO₂ catalysts for ammonia synthesis. *Ind Eng Chem Res*, 2018, 57: 9127–9135
- 55 Ogura Y, Sato K, Miyahara S I, et al. Efficient ammonia synthesis over a Ru/La_{0.5}Ce_{0.5}O_{1.75} catalyst pre-reduced at high temperature. *Chem Sci*, 2018, 9: 2230–2237
- 56 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. *Chem Sci*, 2017, 8: 674–679
- 57 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
- 58 Lu Y, Li J, Tada T, et al. Water durable electride Y₅Si₃: Electronic structure and catalytic activity for ammonia synthesis. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 3970–3973
- 59 Kitano M, Inoue Y, Ishikawa H, et al. Essential role of hydride ion in ruthenium-based ammonia synthesis catalysts. *Chem Sci*, 2016, 7: 4036–4043
- 60 Jacobsen C J H, Dahl S, Hansen P L, et al. Structure sensitivity of supported ruthenium catalysts for ammonia synthesis. *J Mol Catal A Chem*, 2000, 163: 19–26
- 61 You Z, Inazu K, Aika K, et al. Electronic and structural promotion of barium hexaaluminate as a ruthenium catalyst support for ammonia synthesis. *J Catal*, 2007, 251: 321–331
- 62 Wang Z, Liu B, Lin J. Highly effective perovskite-type BaZrO₃ supported Ru catalyst for ammonia synthesis. *Appl Catal A Gen*, 2013, 458: 130–136
- 63 Wang Z, Lin J, Wang R, et al. Ammonia synthesis over ruthenium catalyst supported on perovskite type BaTiO₃. *Catal Commun*, 2013, 32: 11–14
- 64 Tang Y, Kobayashi Y, Masuda N, et al. Metal-dependent support effects of oxyhydride-supported Ru, Fe, Co catalysts for ammonia synthesis. *Adv Energy Mater*, 2018, 8: 1801772
- 65 Aika K. Role of alkali promoter in ammonia synthesis over ruthenium catalysts—Effect on reaction mechanism. *Catal Today*, 2017, 286: 14–14
- 66 Van Ommen J. The nature of the potassium compound acting as a promoter in iron-alumina catalysts for ammonia synthesis. *J Catal*, 1975, 38: 120–127
- 67 Paál Z, Ertl G, Lee S B. Interactions of potassium, oxygen and nitrogen with polycrystalline iron surfaces. *Appl Surf Sci*, 1981, 8: 231–249
- 68 Hansen T W, Wagner J B, Hansen P L, et al. Atomic-resolution *in situ* transmission electron microscopy of a promoter of a heterogeneous catalyst. *Science*, 2001, 294: 1508–1510
- 69 Rossetti I, Sordelli L, Ghigna P, et al. EXAFS-XANES evidence of *in situ* cesium reduction in Cs-Ru/C catalysts for ammonia synthesis. *Inorg Chem*, 2011, 50: 3757–3765
- 70 Ertl G, Weiss M, Lee S B. The role of potassium in the catalytic synthesis of ammonia. *Chem Phys Lett*, 1979, 60: 391–394
- 71 Aika K, Ozaki A, Hori H. Activation of nitrogen by alkali-metal promoted transition-metal. 1. Ammonia synthesis over ruthenium promoted by alkali-metal. *J Catal*, 1972, 27: 424–431
- 72 Strongin D. The effects of potassium on ammonia synthesis over iron single-crystal surfaces. *J Catal*, 1988, 109: 51–60
- 73 Mortensen J J, Hammer B, Nørskov J K. Alkali promotion of N₂ dissociation over Ru(0001). *Phys Rev Lett*, 1998, 80: 4333–4336
- 74 Siporin S. Isotopic transient analysis of ammonia synthesis over Ru/MgO catalysts promoted by cesium, barium, or lanthanum. *J Catal*, 2004, 222: 315–322
- 75 Szmigiel D, Bielawa H, Kurtz M, et al. The kinetics of ammonia synthesis over ruthenium-based catalysts: The role of barium and cesium. *J Catal*, 2002, 205: 205–212
- 76 Wang P K, Chang F, Gao W B, et al. Breaking scaling relations to achieve low-temperature ammonia synthesis through LiH-mediated nitrogen transfer and hydrogenation. *Nat Chem*, 2017, 9: 64–71
- 77 Chang F, Guan Y, Chang X, et al. Alkali and alkaline earth hydrides-driven N₂ activation and transformation over Mn nitride catalyst. *J Am*

- Chem Soc, 2018, 140: 14799–14806
- 78 Gao W, Wang P, Guo J, et al. Barium hydride-mediated nitrogen transfer and hydrogenation for ammonia synthesis: A case study of cobalt. *ACS Catal*, 2017, 7: 3654–3661
- 79 Avenier P, Taoufik M, Lesage A, et al. Dinitrogen dissociation on an isolated surface tantalum atom. *Science*, 2007, 317: 1056–1060
- 80 Kobayashi Y, Tang Y, Kageyama T, et al. Titanium-based hydrides as heterogeneous catalysts for ammonia synthesis. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 18240–18246
- 81 Wang P, Xie H, Guo J, et al. The formation of surface lithium-iron ternary hydride and its function on catalytic ammonia synthesis at low temperatures. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56: 8716–8720
- 82 Jennings J R. Catalytic Ammonia Synthesis: Fundamentals and Practice. New York: Plenum Press, 1991
- 83 Gálvez M E, Halmann M, Steinfeld A. Ammonia production via a two-step $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AlN}$ thermochemical cycle. 1. Thermodynamic, environmental, and economic analyses. *Ind Eng Chem Res*, 2007, 46: 2042–2046
- 84 Michalsky R, Parman B J, Amanor-Boadu V, et al. Solar thermochemical production of ammonia from water, air and sunlight: Thermodynamic and economic analyses. *Energy*, 2012, 42: 251–260
- 85 Michalsky R, Pfomr H. Chromium as reactant for solar thermochemical synthesis of ammonia from steam, nitrogen, and biomass at atmospheric pressure. *Sol Energy*, 2011, 85: 2642–2654
- 86 Michalsky R, Avram A M, Peterson B A, et al. Chemical looping of metal nitride catalysts: Low-pressure ammonia synthesis for energy storage. *Chem Sci*, 2015, 6: 3965–3974
- 87 Wu Y, Jiang G, Zhang H, et al. Fe_2O_3 , a cost effective and environmentally friendly catalyst for the generation of NH_3 —A future fuel-using a new Al_2O_3 -looping based technology. *Chem Commun*, 2017, 53: 10664–10667
- 88 Gao Y, Wu Y, Zhang Q, et al. N-desorption or NH_3 generation of TiO_2 -loaded Al-based nitrogen carrier during chemical looping ammonia generation technology. *Int J Hydrogen Energy*, 2018, 43: 16589–16597
- 89 McEnaney J M, Singh A R, Schwalbe J A, et al. Ammonia synthesis from N_2 and H_2O using a lithium cycling electrification strategy at atmospheric pressure. *Energy Environ Sci*, 2017, 10: 1621–1630
- 90 Goshome K, Miyaoka H, Yamamoto H, et al. Ammonia synthesis via non-equilibrium reaction of lithium nitride in hydrogen flow condition. *Mater Trans*, 2015, 56: 410–414
- 91 Gao W, Guo J, Wang P, et al. Production of ammonia via a chemical looping process based on metal imides as nitrogen carriers. *Nat Energy*, 2018, 3: 1067–1075
- 92 Kyriakou V, Garagounis I, Vasileiou E, et al. Progress in the electrochemical synthesis of ammonia. *Catal Today*, 2017, 286: 2–13
- 93 Guo C, Ran J, Vasileff A, et al. Rational design of electrocatalysts and photo(electro)catalysts for nitrogen reduction to ammonia (NH_3) under ambient conditions. *Energy Environ Sci*, 2018, 11: 45–56
- 94 Cui X Y, Tang C, Zhang Q. A review of electrocatalytic reduction of dinitrogen to ammonia under ambient conditions. *Adv Energy Mater*, 2018, 8: 1800369
- 95 Shipman M A, Symes M D. Recent progress towards the electrosynthesis of ammonia from sustainable resources. *Catal Today*, 2017, 286: 57–68
- 96 Cao N, Zheng G. Aqueous electrocatalytic N_2 reduction under ambient conditions. *Nano Res*, 2018, 11: 2992–3008
- 97 Giddey S, Badwal S P S, Kulkarni A. Review of electrochemical ammonia production technologies and materials. *Int J Hydrogen Energy*, 2013, 38: 14576–14594
- 98 Singh A R, Rohr B A, Schwalbe J A, et al. Electrochemical ammonia synthesis—The selectivity challenge. *ACS Catal*, 2017, 7: 706–709
- 99 Montoya J H, Tsai C, Vojvodic A, et al. The challenge of electrochemical ammonia synthesis: A new perspective on the role of nitrogen scaling relations. *ChemSusChem*, 2015, 8: 2180–2186
- 100 Hong X, Chan K, Tsai C, et al. How doped MoS_2 breaks transition-metal scaling relations for CO_2 electrochemical reduction. *ACS Catal*, 2016, 6: 4428–4437
- 101 Schrauzer G N, Guth T D. Photolysis of water and photoreduction of nitrogen on titanium dioxide. *J Am Chem Soc*, 1977, 99: 7189–7193
- 102 Medford A J, Hatzell M C. Photon-driven nitrogen fixation: Current progress, thermodynamic considerations, and future outlook. *ACS Catal*, 2017, 7: 2624–2643
- 103 Li R. Photocatalytic nitrogen fixation: An attractive approach for artificial photocatalysis. *Chin J Catal*, 2018, 39: 1180–1188
- 104 Wang L, Xia M, Wang H, et al. Greening ammonia toward the solar ammonia refinery. *Joule*, 2018, 2: 1055–1074
- 105 Krewald V. Dinitrogen photoactivation: *Status quo* and future perspectives. *Dalton Trans*, 2018, 47: 10320–10329
- 106 Li C, Wang T, Zhao Z J, et al. Promoted fixation of molecular nitrogen with surface oxygen vacancies on plasmon-enhanced TiO_2 photoelectrodes. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57: 5278–5282
- 107 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

- 108 Zhang N, Jalil A, Wu D, et al. Refining defect states in $W_{18}O_{49}$ by Mo doping: A strategy for tuning N_2 activation towards solar-driven nitrogen fixation. *J Am Chem Soc*, 2018, 140: 9434–9443
- 109 Sun S, Li X, Wang W, et al. Photocatalytic robust solar energy reduction of dinitrogen to ammonia on ultrathin MoS_2 . *Appl Catal B-Environ*, 2017, 200: 323–329
- 110 Zhu D, Zhang L, Ruther R E, et al. Photo-illuminated diamond as a solid-state source of solvated electrons in water for nitrogen reduction. *Nat Mater*, 2013, 12: 836–841
- 111 Dong G, Ho W, Wang C. Selective photocatalytic N_2 fixation dependent on $g-C_3N_4$ induced by nitrogen vacancies. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 23435–23441
- 112 Bai S, Zhang N, Gao C, et al. Defect engineering in photocatalytic materials. *Nano Energy*, 2018, 53: 296–336
- 113 Mehta P, Barboun P, Herrera F A, et al. Overcoming ammonia synthesis scaling relations with plasma-enabled catalysis. *Nat Catal*, 2018, 1: 269–275
- 114 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
- 115 Manabe R, Nakatsubo H, Gondo A, et al. Electrocatalytic synthesis of ammonia by surface proton hopping. *Chem Sci*, 2017, 8: 5434–5439
- 116 Boudart M. Ammonia synthesis: The bellwether reaction in heterogeneous catalysis. *Top Catal*, 1994, 1: 405–414
- 117 Schlögl R. Catalytic synthesis of ammonia—A “never-ending story”? *Angew Chem Int Ed*, 2003, 42: 2004–2008

Summary for “多相化学合成氨研究进展”

Recent progress in heterogeneous ammonia synthesis

Jianping Guo^{*} & Ping Chen^{*}*Dalian National Laboratory for Clean Energy, Collaborative Innovation Center of Chemistry for Energy Materials (iChEM), Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China*^{*} Corresponding authors, E-mail: guojianping@dicp.ac.cn; pchen@dicp.ac.cn

Ammonia is feeding nearly half the world population and also holds the promise as a carbon-free energy carrier to store and transport renewable energy. However, the catalytic synthesis of ammonia from N_2 and H_2 is currently realized industrially under harsh conditions (10–25 MPa, 350–550°C), consuming 1%–2% of the power produced globally. This fossil fuel-based process also results in the emissions of 670 million tonnes of CO_2 . The development of more sustainable and environmentally benign processes is highly desirable. To this end, heterogeneous catalysts that allow ammonia synthesis under lower temperature and pressure, solid materials for chemical looping ammonia synthesis, as well as electron-, photon- and plasma-driven routes have been actively explored in recent years. In this review article, some recent progress on these topics are summarized and discussed.

Major effort has been devoted to searching for more active heterogeneous catalysts under milder conditions. The tailoring of particle size and shape of transition metals as well as the control of metal-support and -promoter interactions are key factors for activity enhancement. Surface science and theoretical results reveal that the scaling relations among the adsorption energies of reacting species place limitations on the activity enhancement of a catalytic process. To develop more active catalysts, the scaling relations should be circumvented or broken. Some strategies including the introduction of a non-transition metal site, or construction of surface cluster site have been shown to be effective approaches. Chemical-looping ammonia synthesis may provide an alternative approach, which enables ammonia production under ambient pressure by decoupling a catalytic process into several separated reactions. This process circumvents the scaling relations and the competitive adsorption of N_2 and H_2 or H_2O on metal catalysts. Challenges arise from tuning the thermodynamic and kinetic properties of all of the separated steps by selecting materials containing H, N, O, etc. The electron-, photon- and plasma-driven routes for ammonia synthesis have been received increasing attention recently. The poor selectivity and pretty low ammonia production rates are the two key challenges in electro- or photon-chemical processes. The ammonia synthesis rates should be carefully measured and quantified by combining multiple methods. The strategy for designing catalysts with high efficiency may also be focused on the modification of catalyst surface structural and electronic properties to circumvent the scaling relations. Through these efforts, processes that are relied on renewable energy, which are quite different from the conventional Haber-Bosch process, may come to the fore in the future.

ammonia synthesis, heterogeneous catalysis, chemical looping, electrocatalysis, photocatalysis, plasmadoi: [10.1360/N972019-00079](https://doi.org/10.1360/N972019-00079)