

电化学辅助氮气与氧气耦合制硝酸/硝酸盐

Direct Electroconversion of N_2 and O_2 to Nitric Acid/Nitrate

汇报人：汤禄清

导师：麻生明 教授

2025.10.10

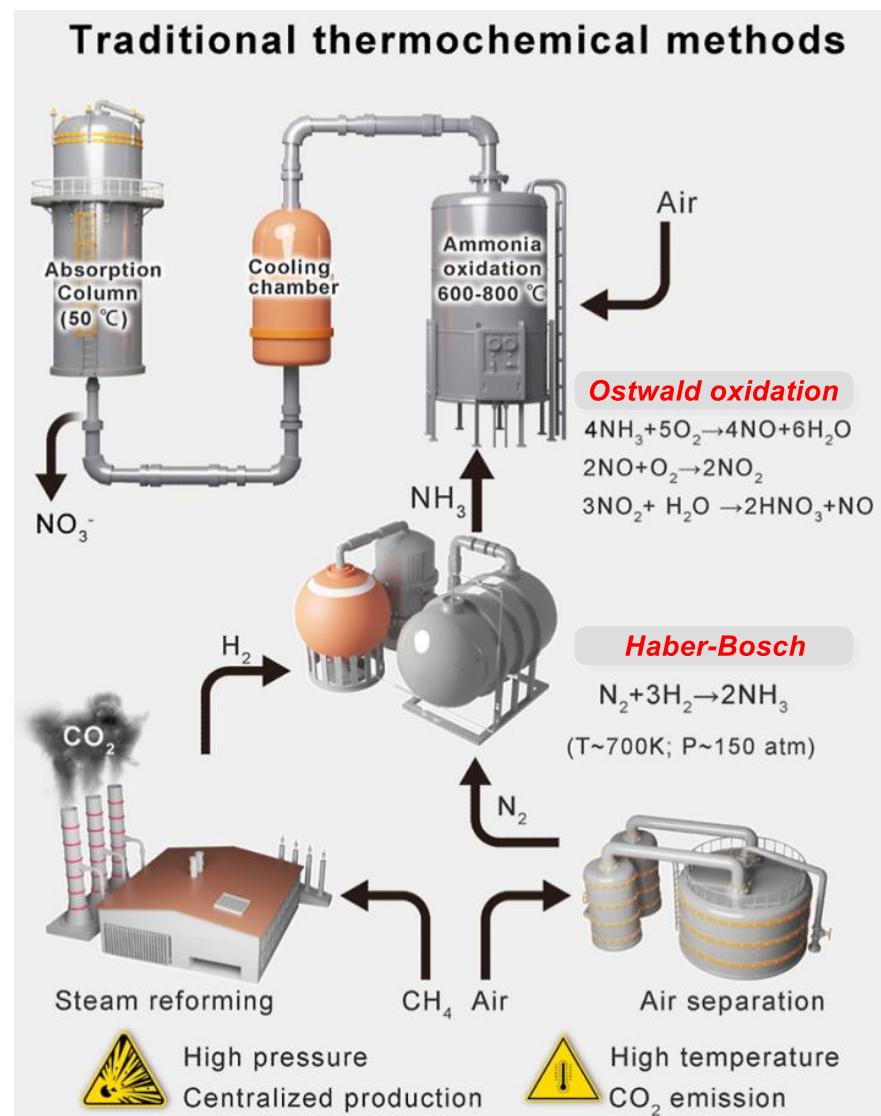
目 录

- 背景介绍
- 阳极氧化模式下的氮氧化反应
- 阴极还原模式下的氮氧化反应
- 总结与展望

目 录

- 背景介绍
- 阳极氧化模式下的氮氧化反应
- 阴极还原模式下的氮氧化反应
- 总结与展望

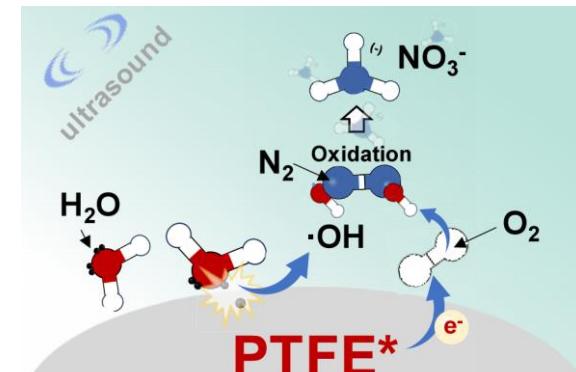
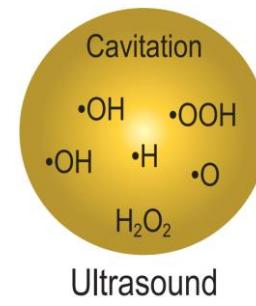
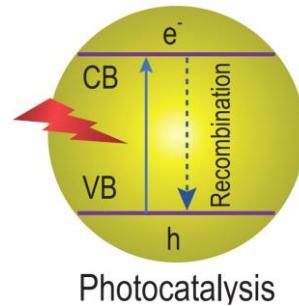
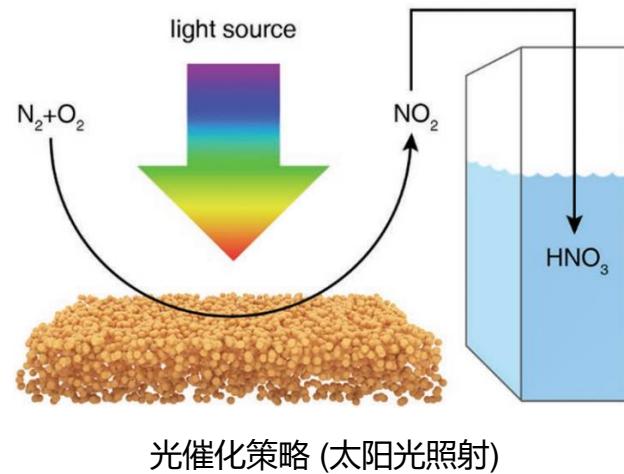
背景



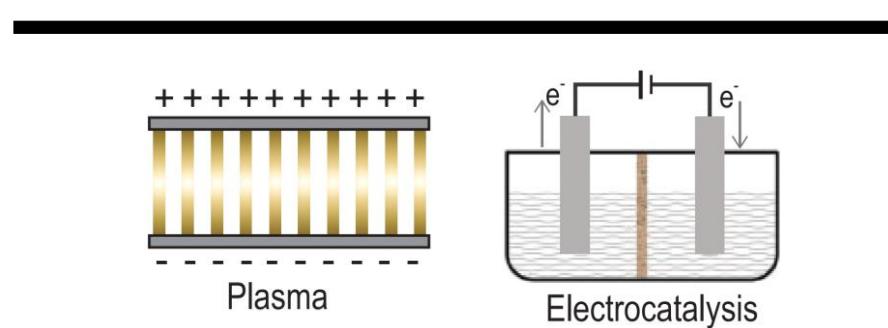
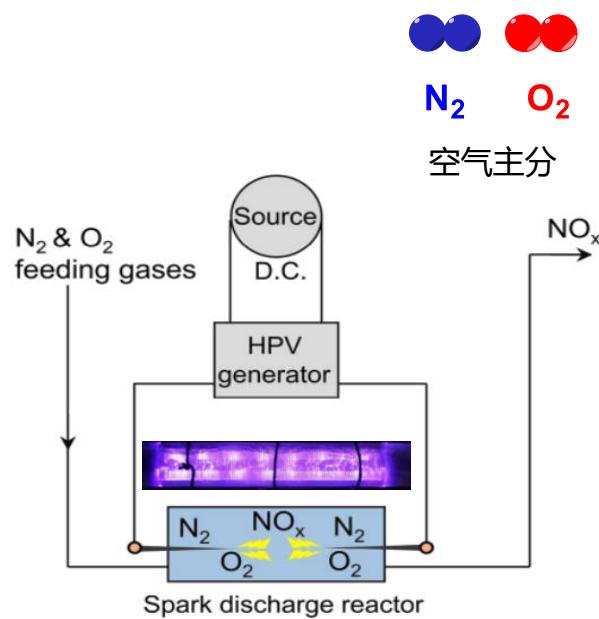
硝酸工业生产的传统路线

缺点：高温高压、能耗大、 CO_2 排放
影响：带来能源危机和环境挑战

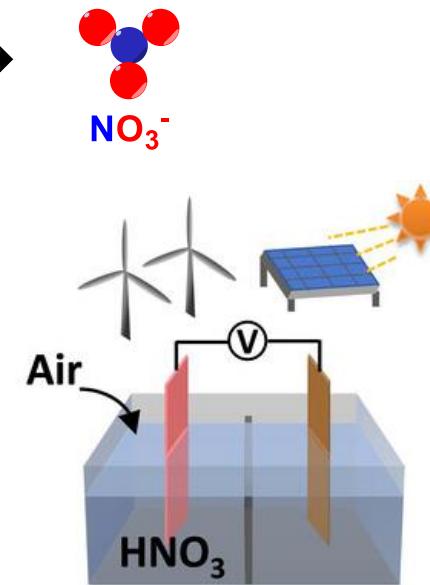
背景



超声策略 (空化气泡)

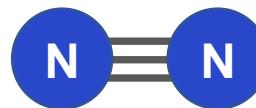
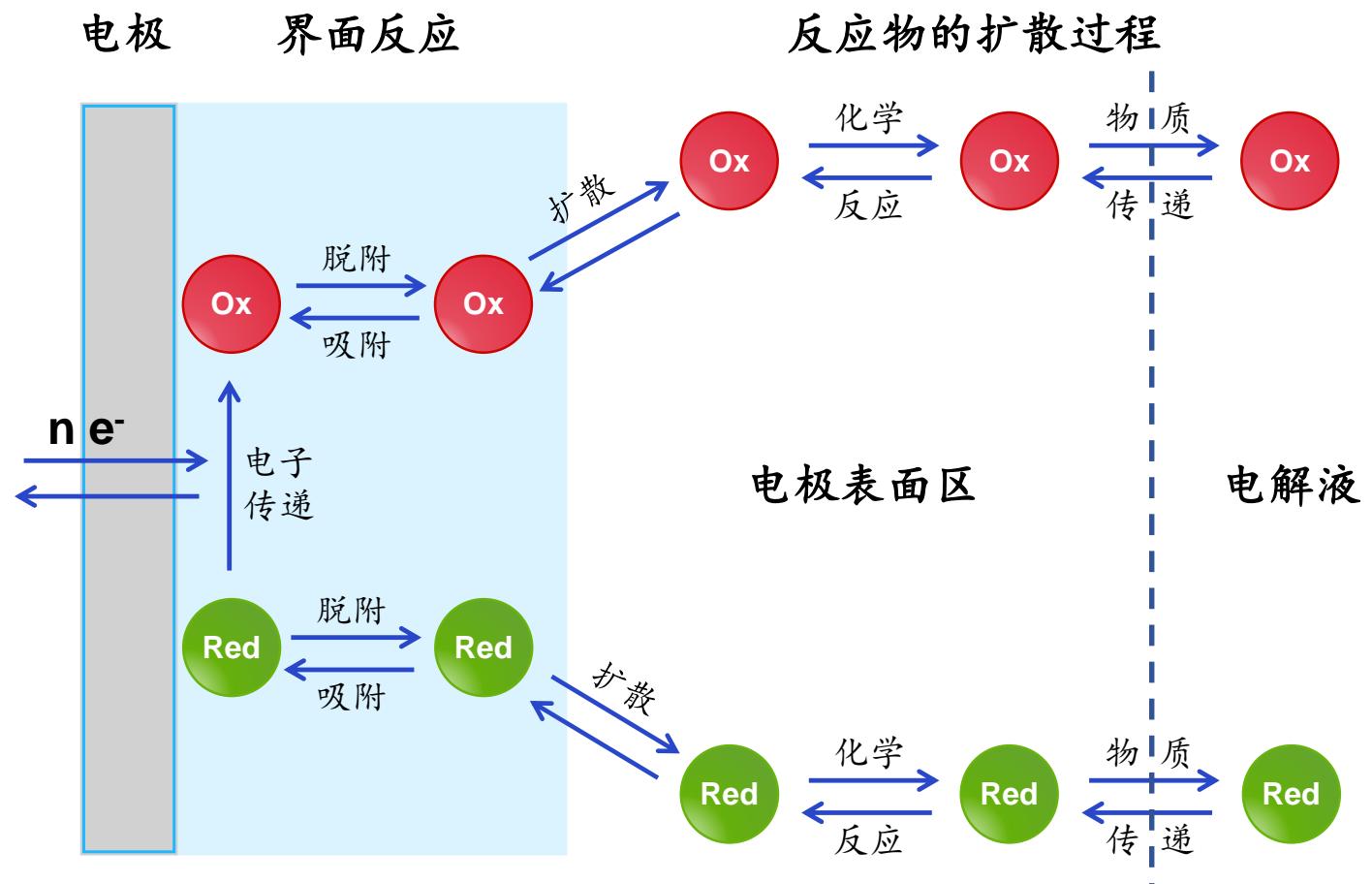


非热化学策略



电催化策略 (电驱动)

电化学催化反应角度：氮气难活化、难溶解、难吸附



- 1: 惰性
- 2: 溶解度低
- 3: 吸附能力差

氮气电化学氧化难点所在

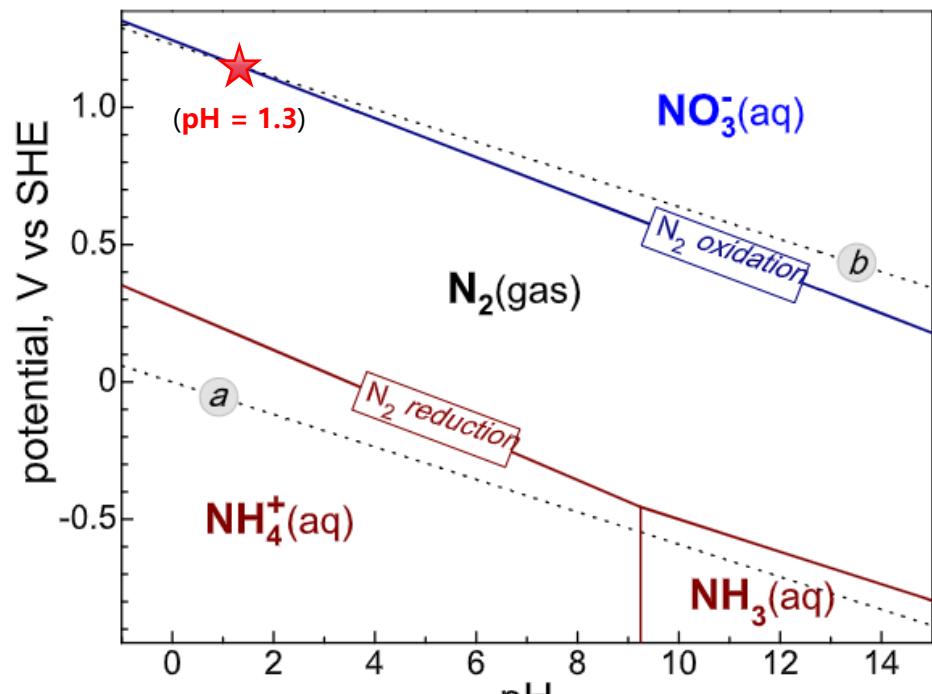
电化学反应发生的步骤：反应物溶解 → 传质 → 吸附 → 活化 → 反应 → 解吸

设计电化学反应：电解液性质、电极电位、电极材料的催化活性

背景

电极反应角度：竞争性析氧反应

水溶液中N₂的电位-pH关系图



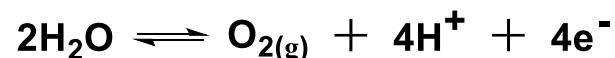
a: 析氢反应; b: 析氧反应

溶液pH > 1.3时，特别是中性和碱性电解液中，氮氧化反应会比析氧反应更有利
调节溶液的pH和电极电位对于控制竞争性的析氧反应至关重要

10e⁻ process: Nitrogen oxidation reaction (NOR), $E^0 = 1.24$ V



4e⁻ process: Oxygen evolution reaction (OER), $E^0 = 1.23$ V

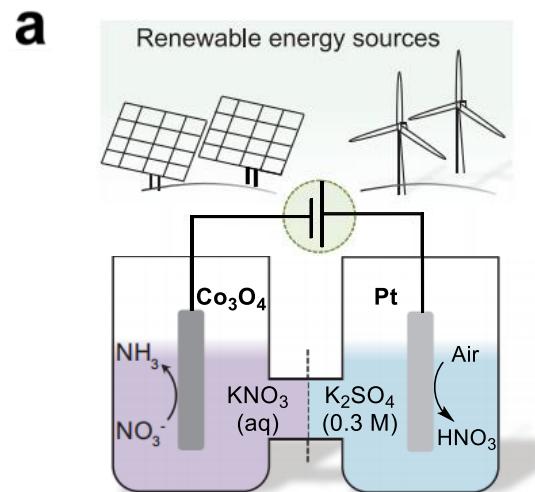


NOR和OER的标准电极电位在常温常压下是非常接近的
水电解液中的NOR体系，竞争性的析氧反应一般是难以避免的

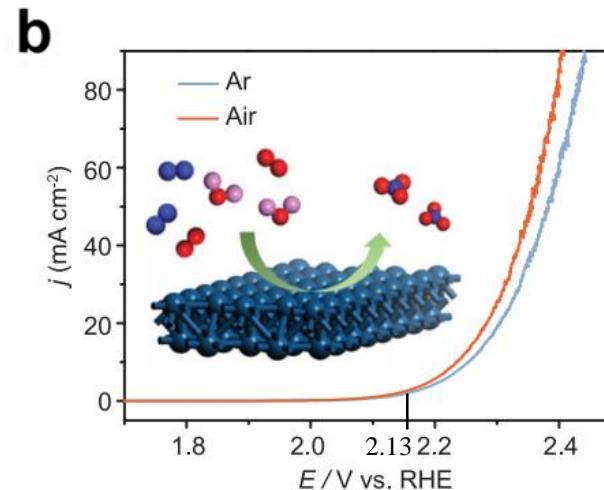
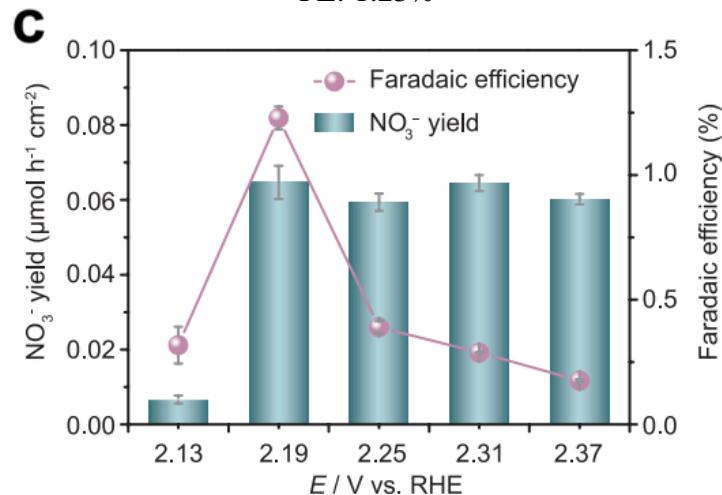
目 录

- 背景介绍
- 阳极氧化模式下的氮氧化反应
- 阴极还原模式下的氮氧化反应
- 总结与展望

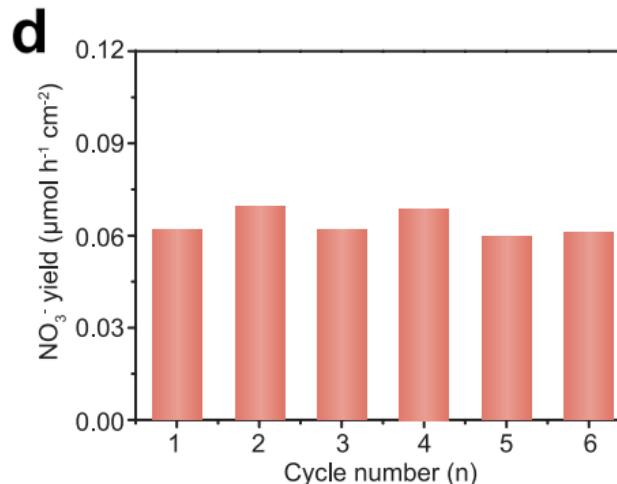
阳极氧化模式下的氮氧化反应



双电化学策略: 氮氧化 + 氮还原
 HNO_3 yield: $0.06 \mu\text{mol h}^{-1} \text{cm}^{-2}$
 FE: 1.23%



线性扫描伏安曲线分析
 (Air) Pt电极表面的电流密度明显增强

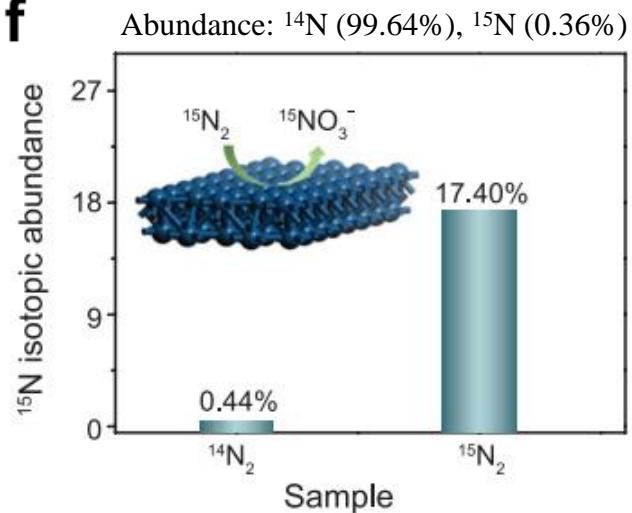


e control experiments

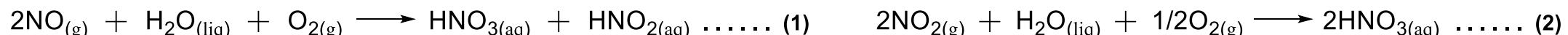
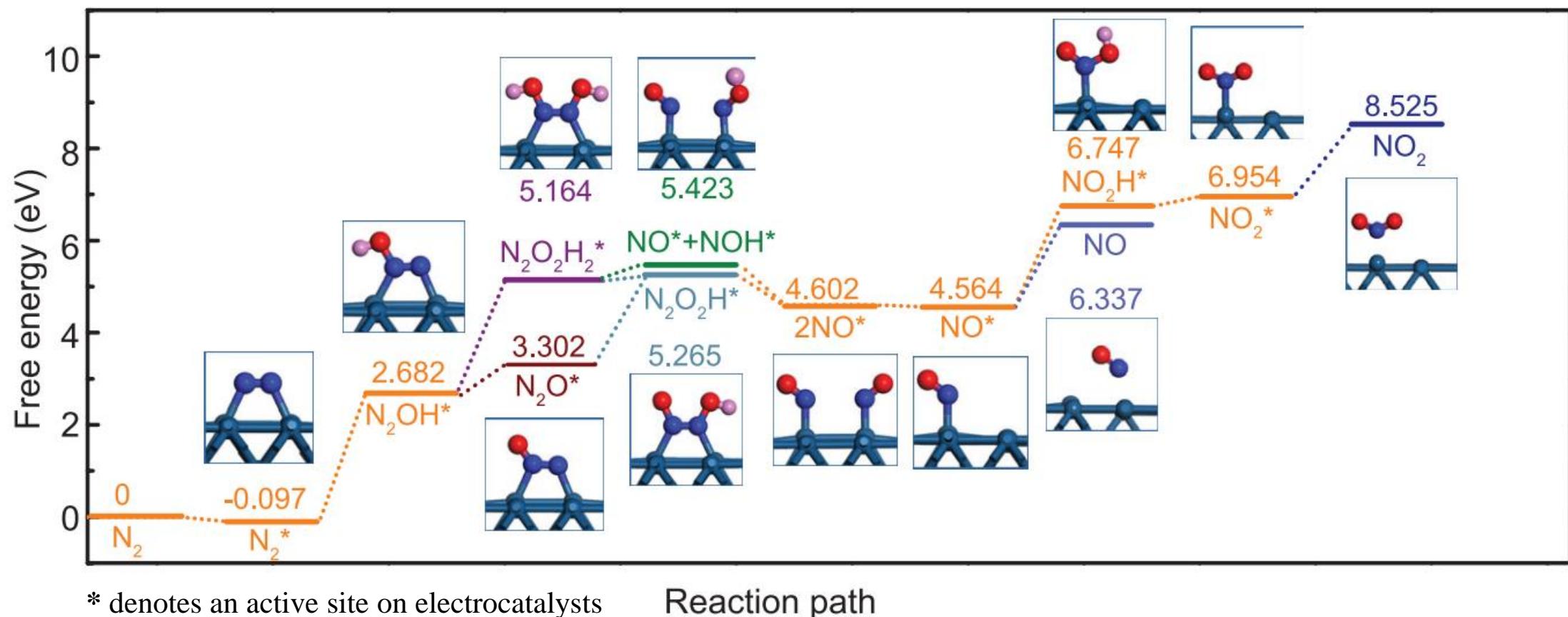
Experiment condition	NO_3^-	NO_2^-
Pt (+) in Ar-saturated 0.3 M K_2SO_4 electrolyte performed at +2.19 V for 20 h	U.D.	U.D.
Pt (+) in Air-saturated 0.3 M K_2SO_4 electrolyte performed w/o external potential for 20 h	U.D.	U.D.

空白实验表明空气和外加电压都是必要的

f ¹⁵N isotope-labeling experiments



阳极氧化模式下的氮氧化反应

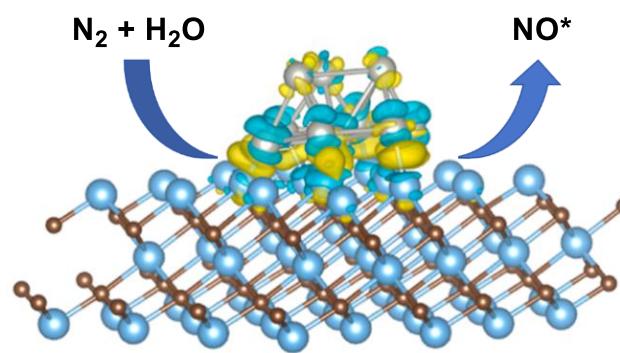


yield: $\text{HNO}_3: 0.06 \mu\text{mol h}^{-1} \text{cm}^{-2}$; $\text{HNO}_2: 0.0004 \mu\text{mol h}^{-1} \text{cm}^{-2}$

从能量角度分析, 以低能量的NO进行转化是更有利的, 但从产物组成分析, 反应主要通过形成 NO_2 进行转化

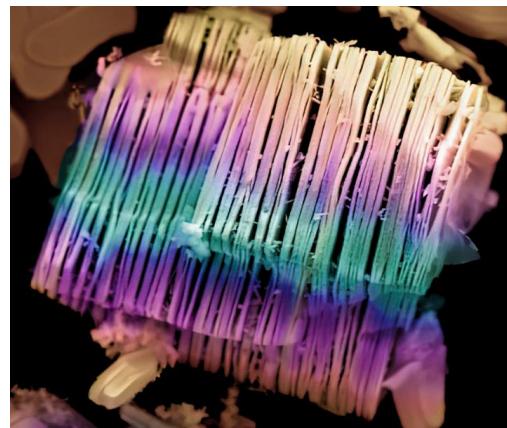
阳极氧化模式下的氮氧化反应

a



Pd-MXene 示意图

$(\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x, \text{T} = \text{F and O})$
loaded on carbon paper

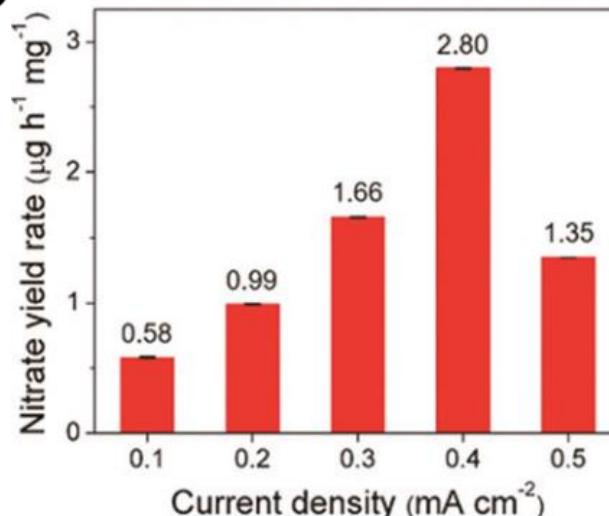


MXene的SEM渲染图

已在氮还原反应中被证实具有良好的氮吸附能力

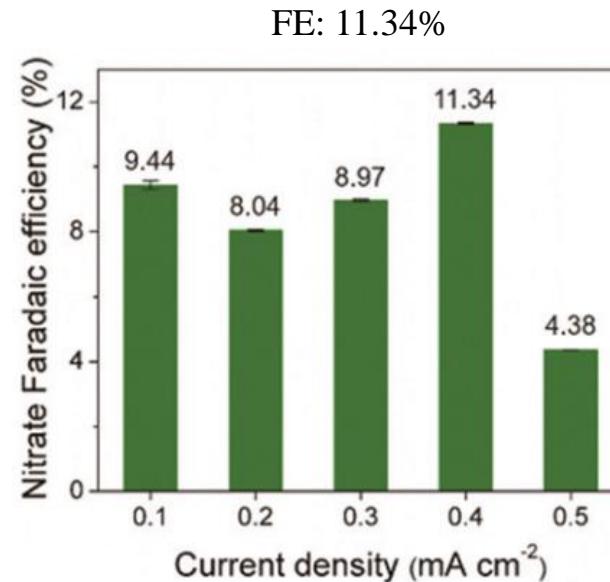
yield: $45.16 \mu\text{mol h}^{-1} \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$

b



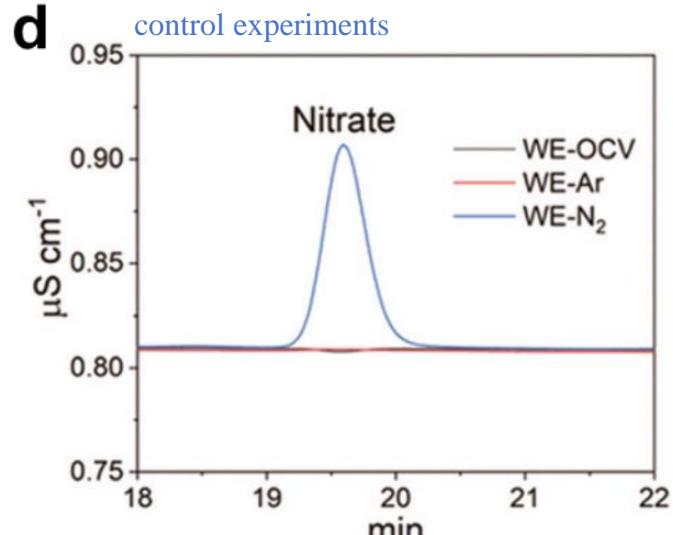
对Pd-MXene的恒电流测试, 0.4 mA时, 硝酸盐yield和FE均达到最大值

c



FE: 11.34%

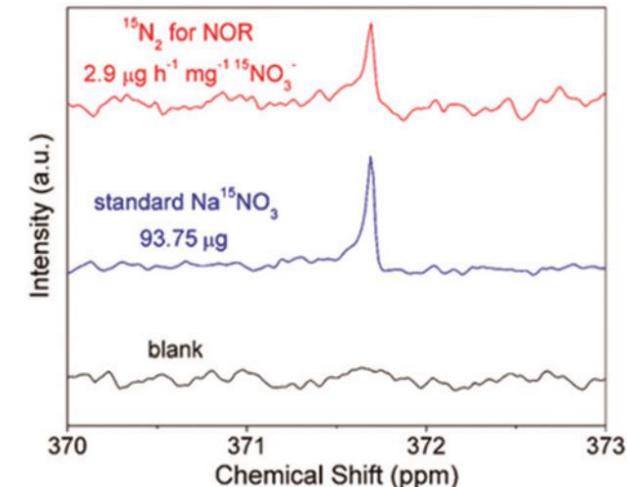
d



控制实验表明氮气和电流是必要的

e

^{15}N isotope-labeling experiments

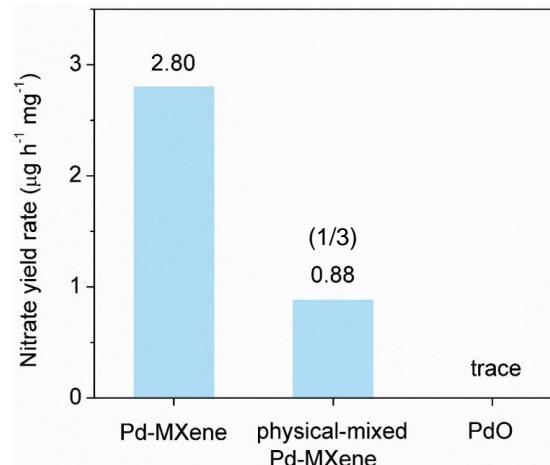
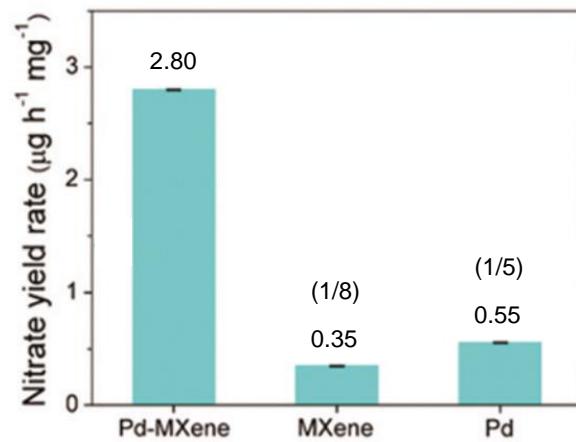


核磁N谱出现标准样相同信号峰

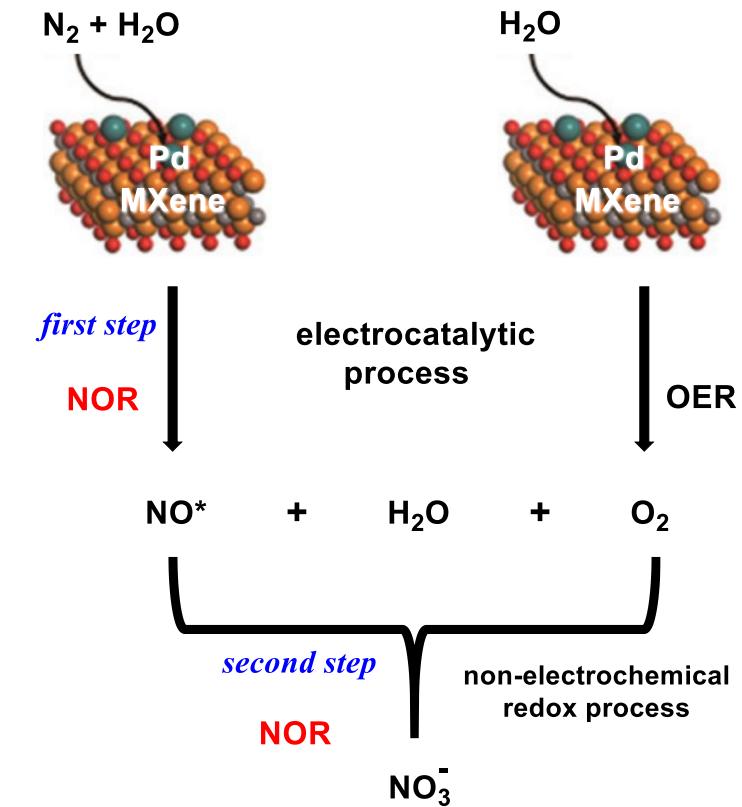
硝酸盐中的氮来自于氮气

阳极氧化模式下的氮氧化反应

a) control experiments (探究催化剂的活性位点, 载体促进效应)

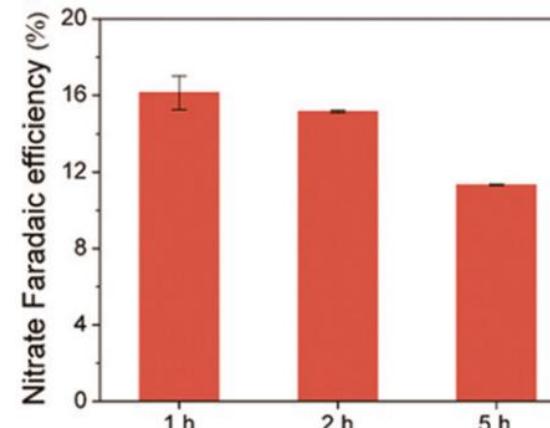
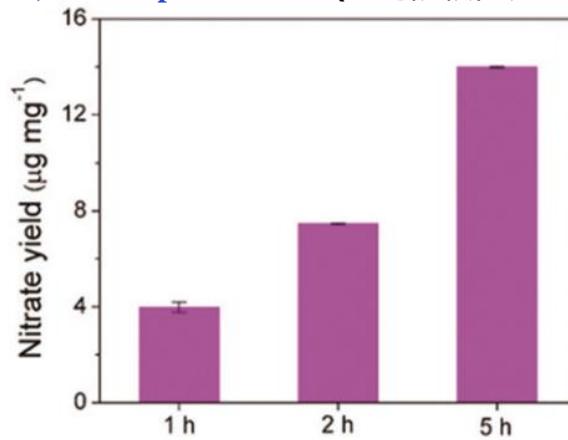


c) NOR mechanism for Pd-MXene



此时析氧反应的存在有利于氮氧化反应的进行

b) time-dependent test (时间依赖性测试)



长时间反应可以实现硝酸盐的富集, FE会因催化剂损耗而下降

Sample	Ti concentration (ppm)	Pd concentration (ppm)
Fresh electrolyte	<0.1	<0.1
Used electrolyte	0.88	<0.1

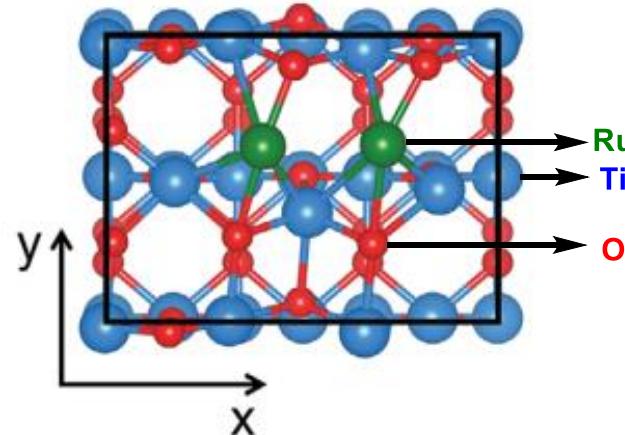
催化剂在反应过程中会有损耗

对催化剂性能的要求:

既要抑制析氧反应活性, 同时仍保留部分析氧反应活性

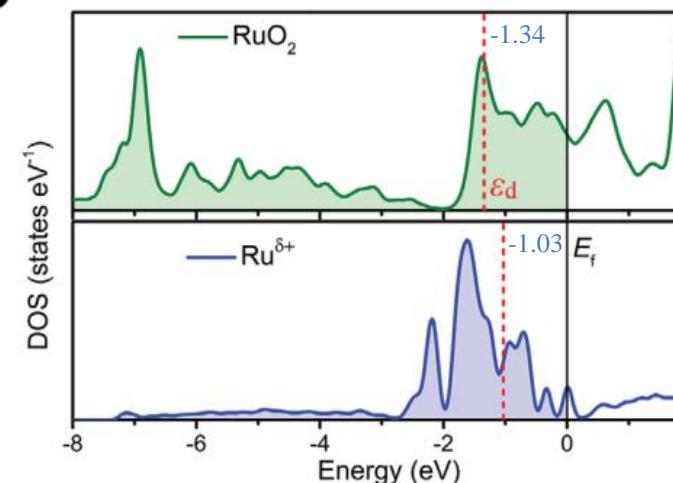
阳极氧化模式下的氮氧化反应

a



Ru/TiO₂催化剂的几何结构

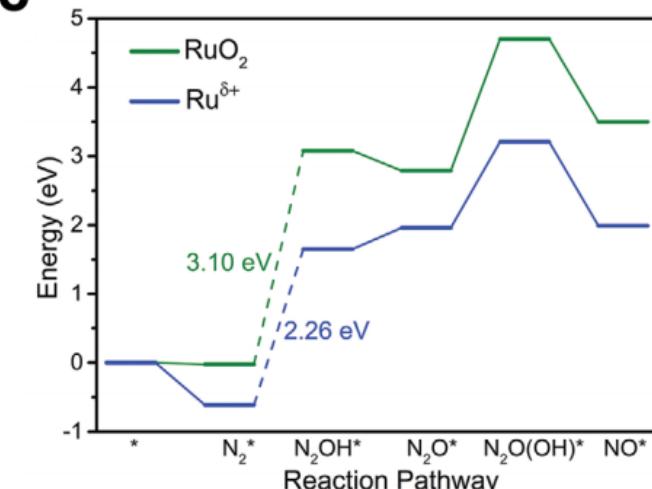
b



Ru位点的部分d轨道态密度分析

Ru的掺杂使其d带中心明显上移，并使氧化态发生变化

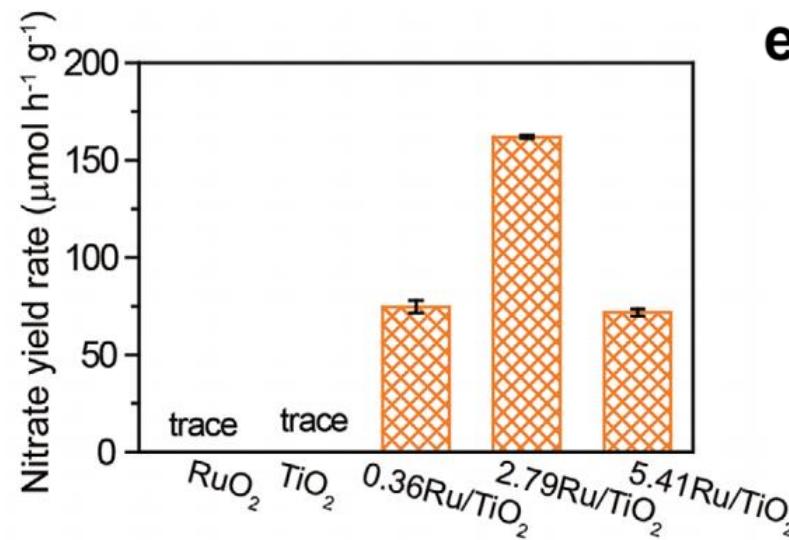
c



氮气活化过程中决速步能量的计算

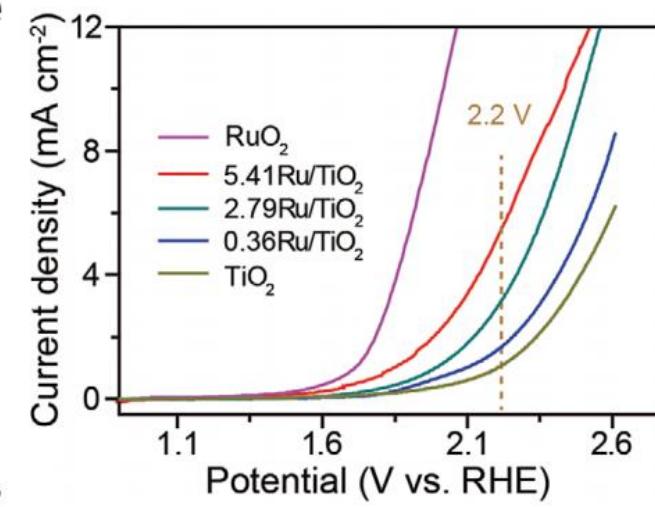
Ru的掺杂降低决速步能量，增强催化剂氮气活化能力

d



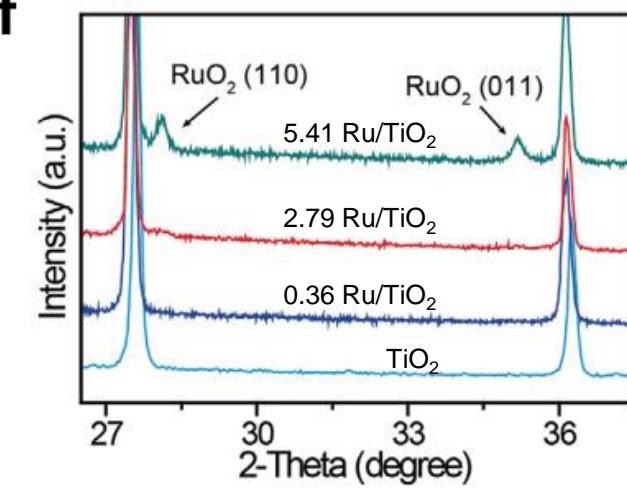
不同Ru掺杂量的TiO₂催化剂性能对比

e



相应的线性扫描伏安曲线

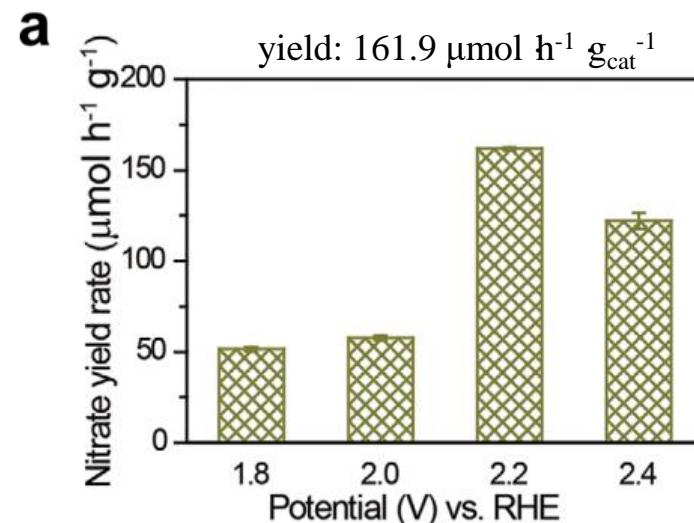
f



相应的XRD局部放大图

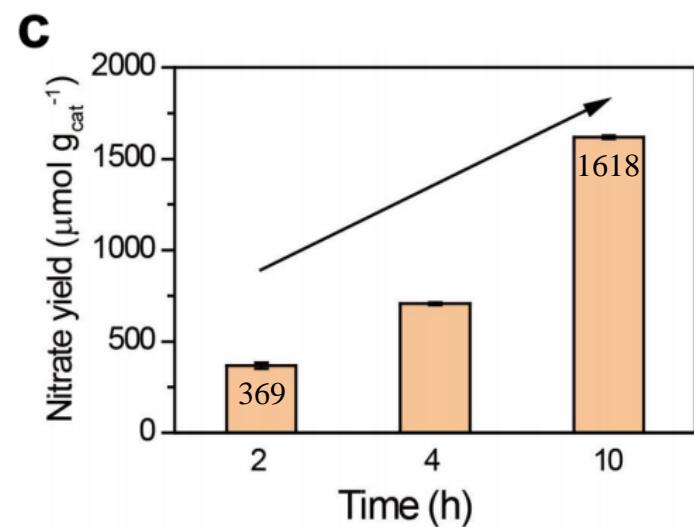
2.79w.t.%Ru掺杂的TiO₂催化性能最优，Ru的过量掺杂会形成额外的RuO₂，提供OER活性位点

阳极氧化模式下的氮氧化反应

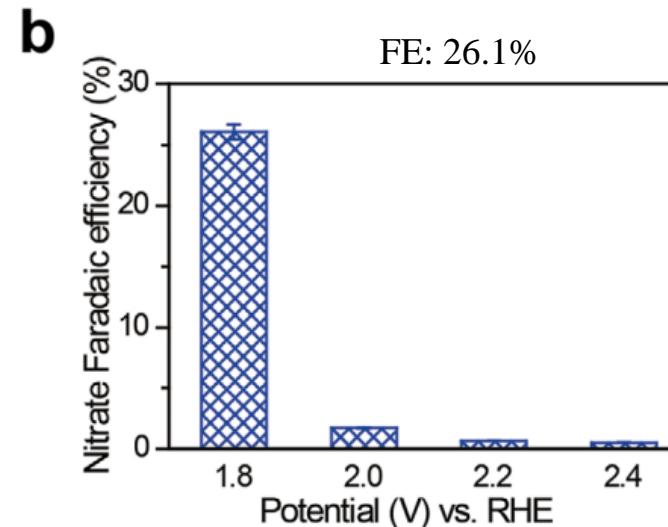


2.79w.t.%Ru掺杂的TiO₂催化剂的电位分析测试

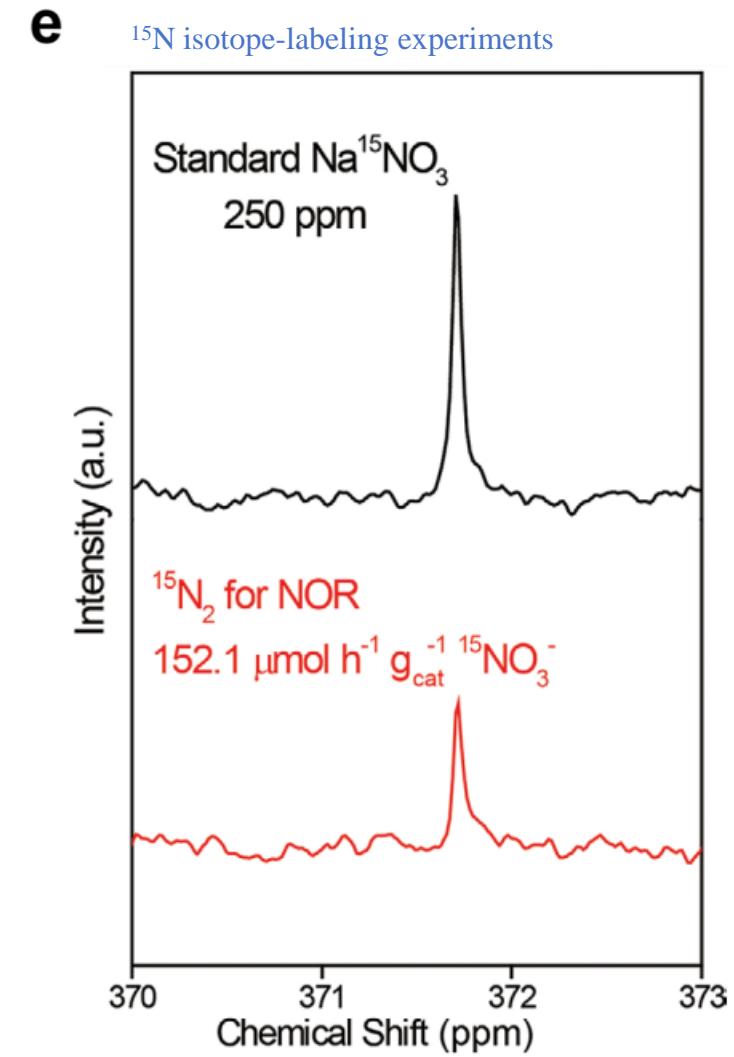
2.2 V电位时，硝酸盐产率达到最大，但FE最大值在1.8 V电位时获得，高电位时，OER增强



时间依赖性测试
硝酸盐的总产量几乎呈线性增长



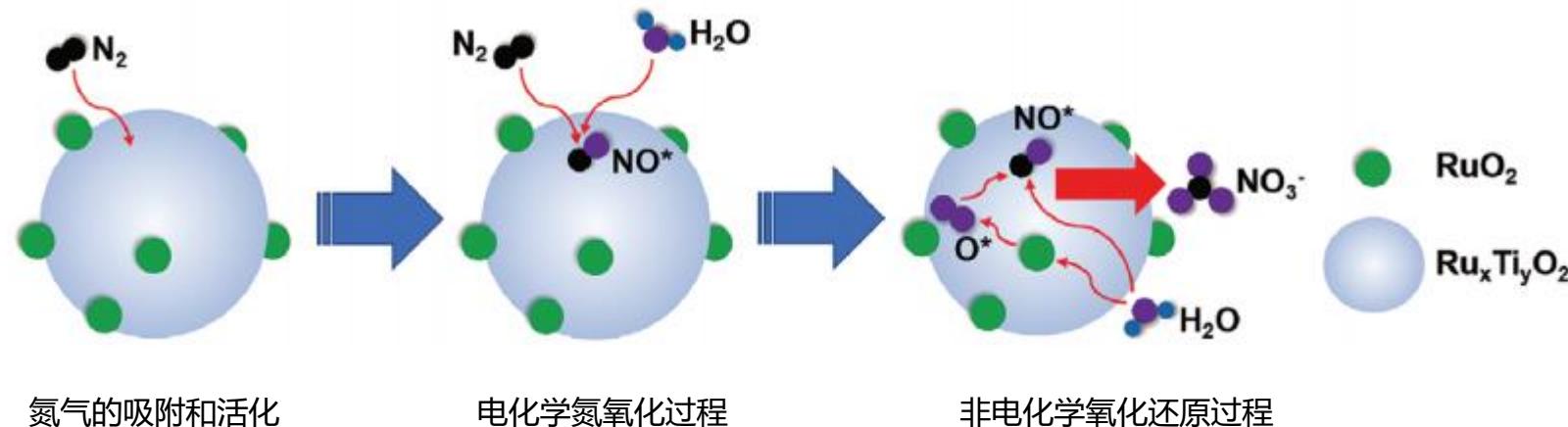
反应前后电极表面的线性扫描伏安曲线
仅有轻微变化，说明催化剂具有良好的稳定性



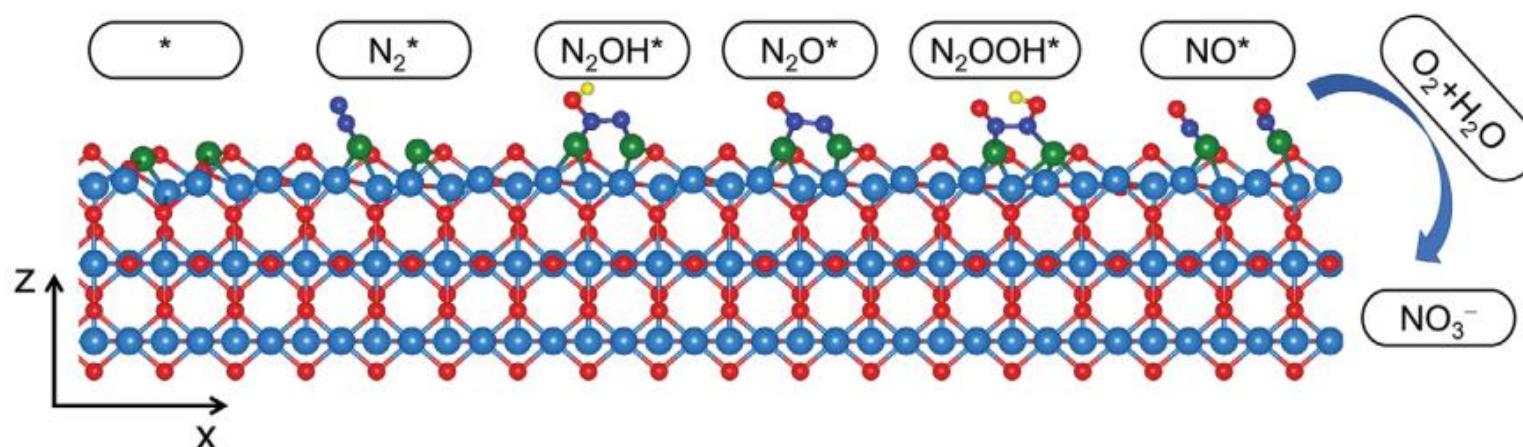
核磁N谱出现标准样相同信号峰
硝酸盐中的氮来自于氮气

阳极氧化模式下的氮氧化反应

a 2.79Ru/TiO₂催化剂的氮氧化反应路线

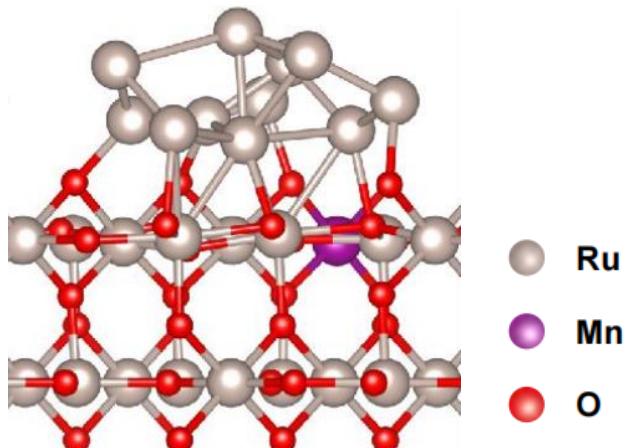


b 电化学氮氧化过程具体路径



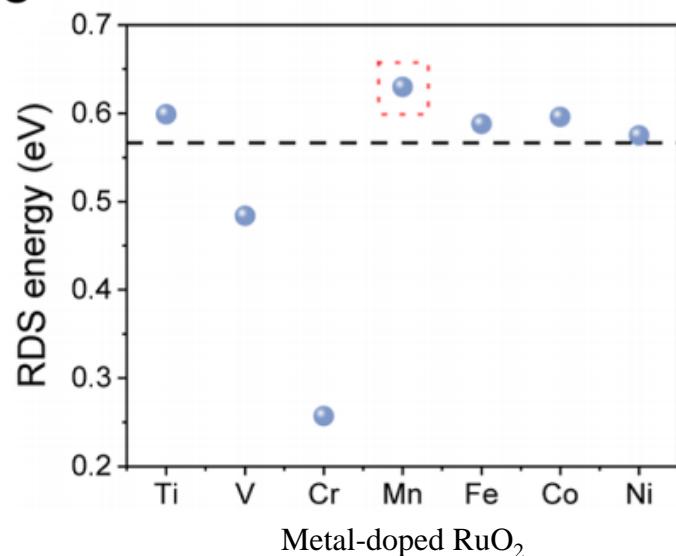
阳极氧化模式下的氮氧化反应

a



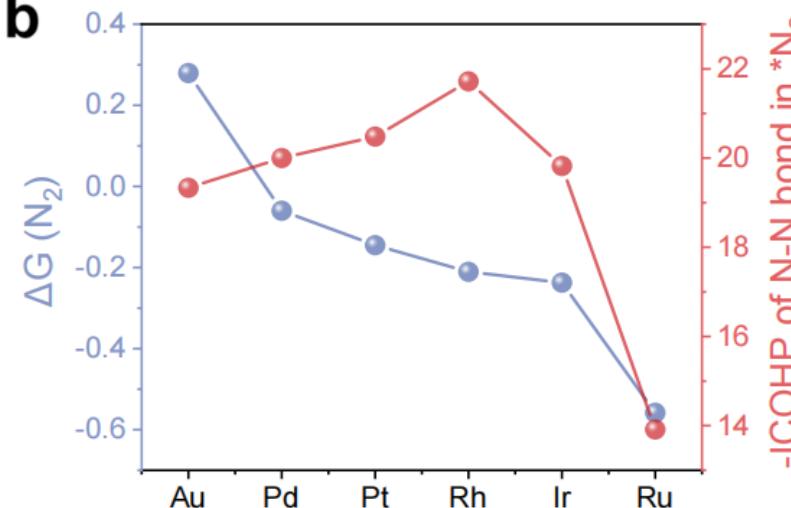
Ru/Mn_{1.04}-RuO₂的理论计算模型

c



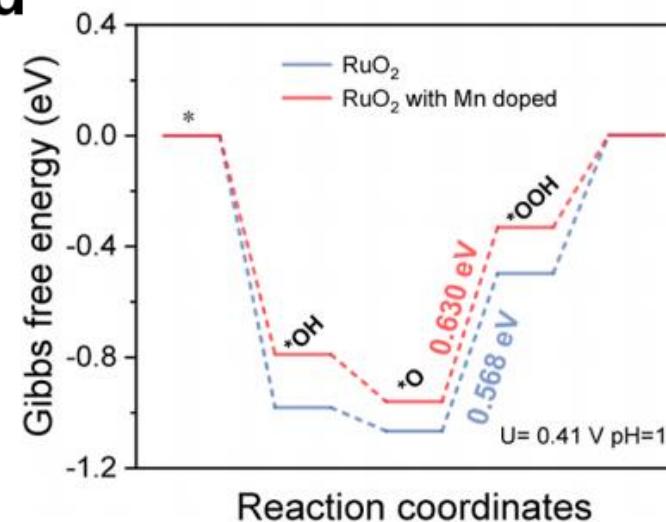
不同金属掺杂对RuO₂析氧反应决速步能量的影响

b



不同金属表面的氮吸附和氮活化能力分析

d



Mn的掺杂提升了析氧反应的决速步能量

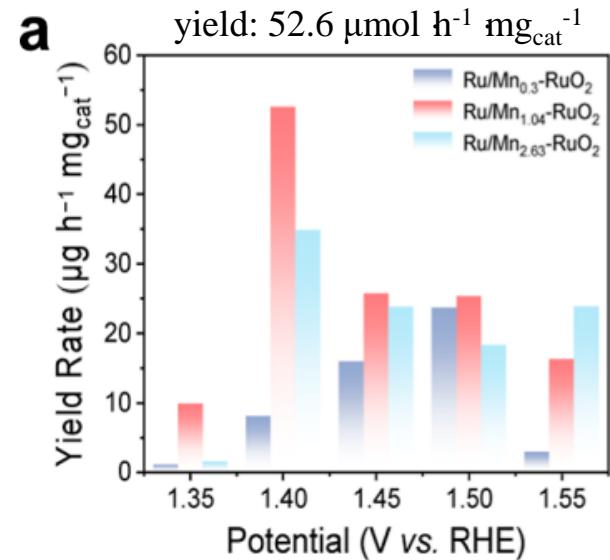
氮气的吸附和活化

Ru催化剂表面：
最低的氮吸附自由能
对吸附的N-N键强度
具有最显著的减弱作用

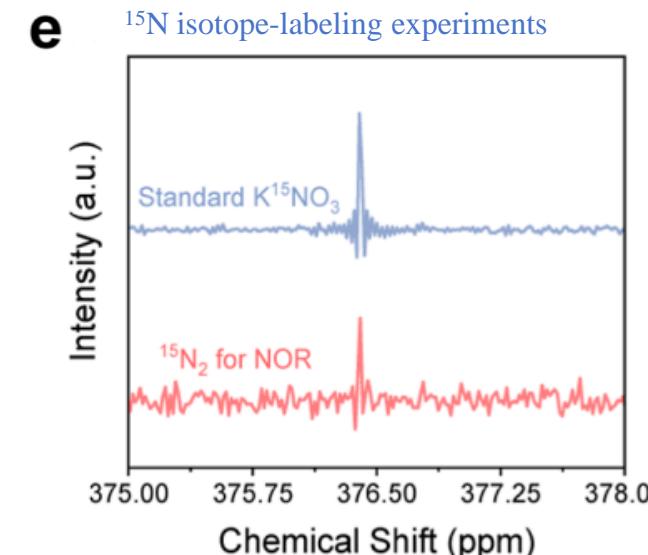
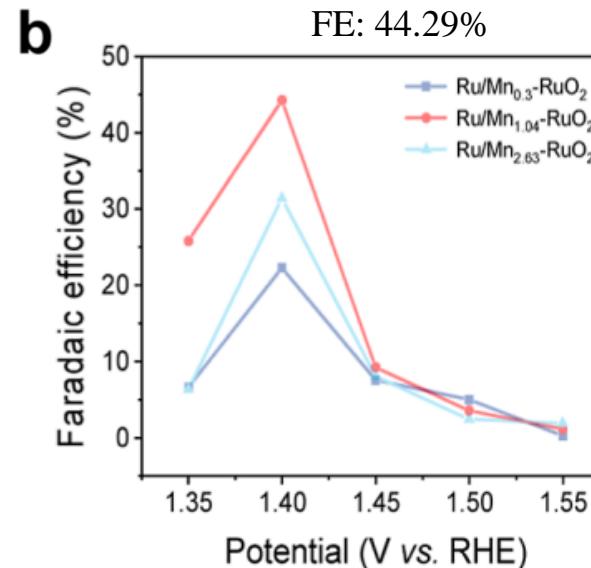
析氧反应活性调控

Mn-RuO₂：
有效提升决速步能量
平衡析氧反应活性

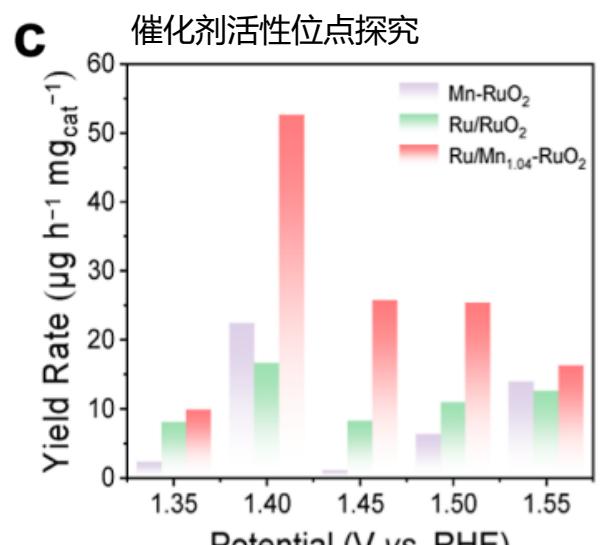
阳极氧化模式下的氮氧化反应



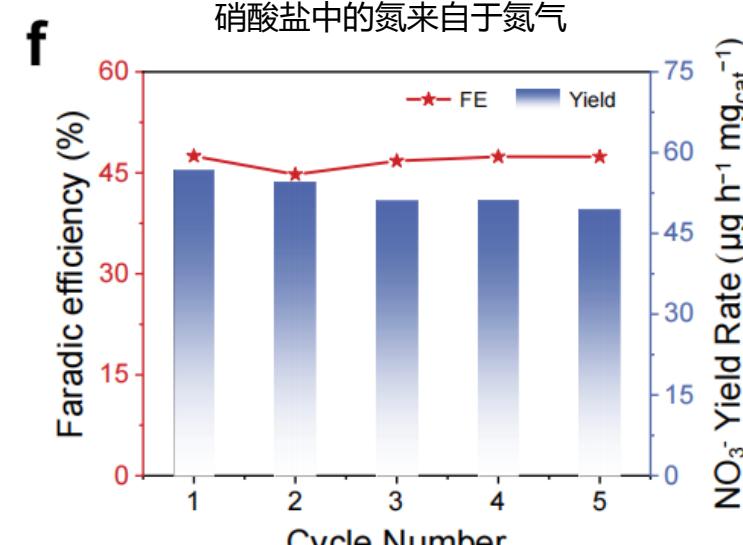
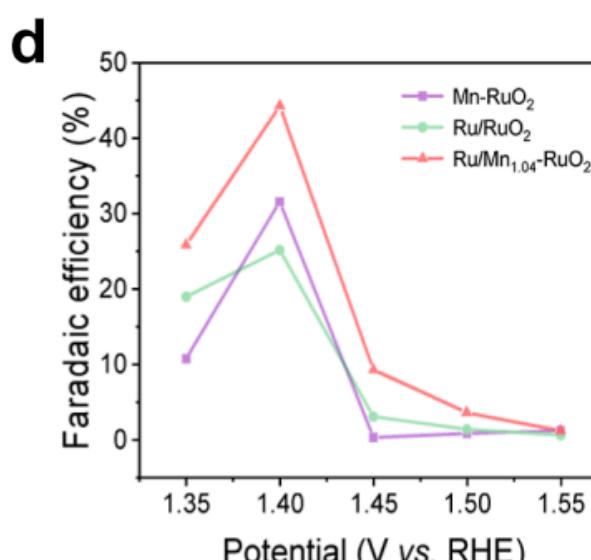
不同Mn掺杂量催化剂的电位分析测试



核磁N谱出现标准样相同信号峰
硝酸盐中的氮来自于氮气



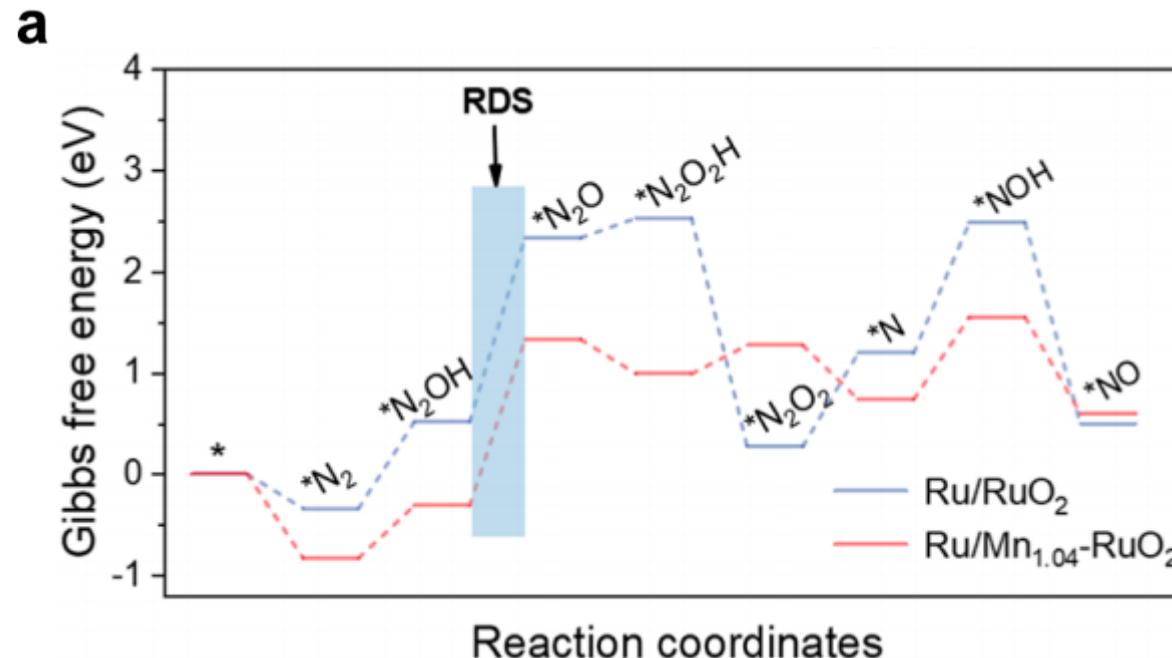
与对照组催化剂的电位分析测试对比



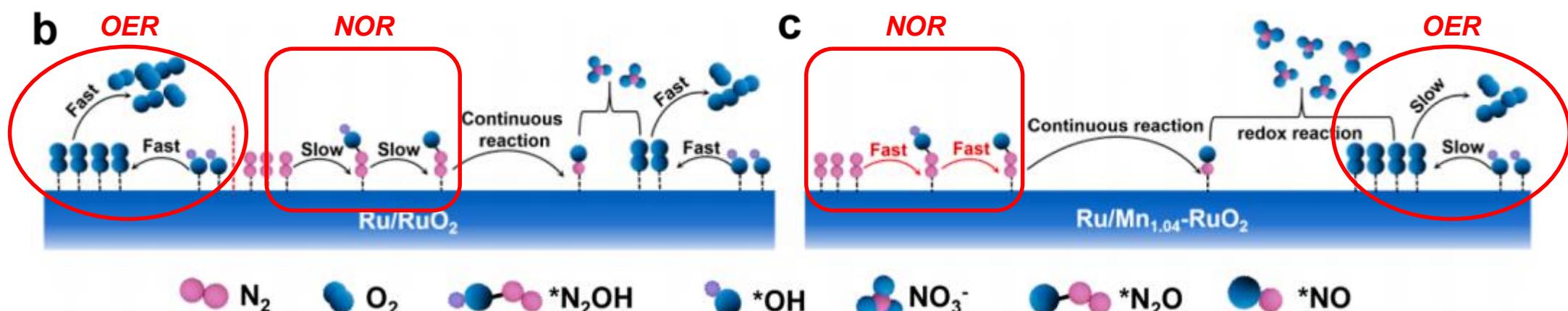
5次连续循环测试

Ru/Mn_{1.04}-RuO₂对NOR具有较高的稳定性

阳极氧化模式下的氮氧化反应



Mn的引入：
提升析氧反应决速步能量的同时，
还降低了氮氧化过程中的决速步能量

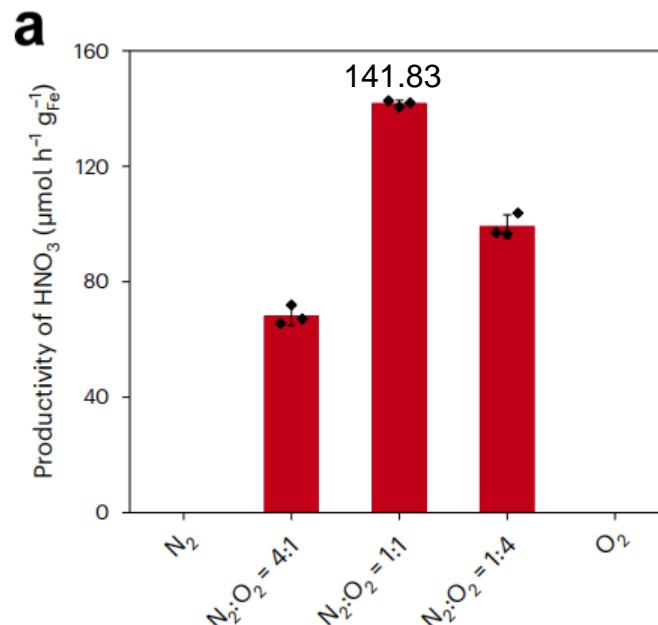
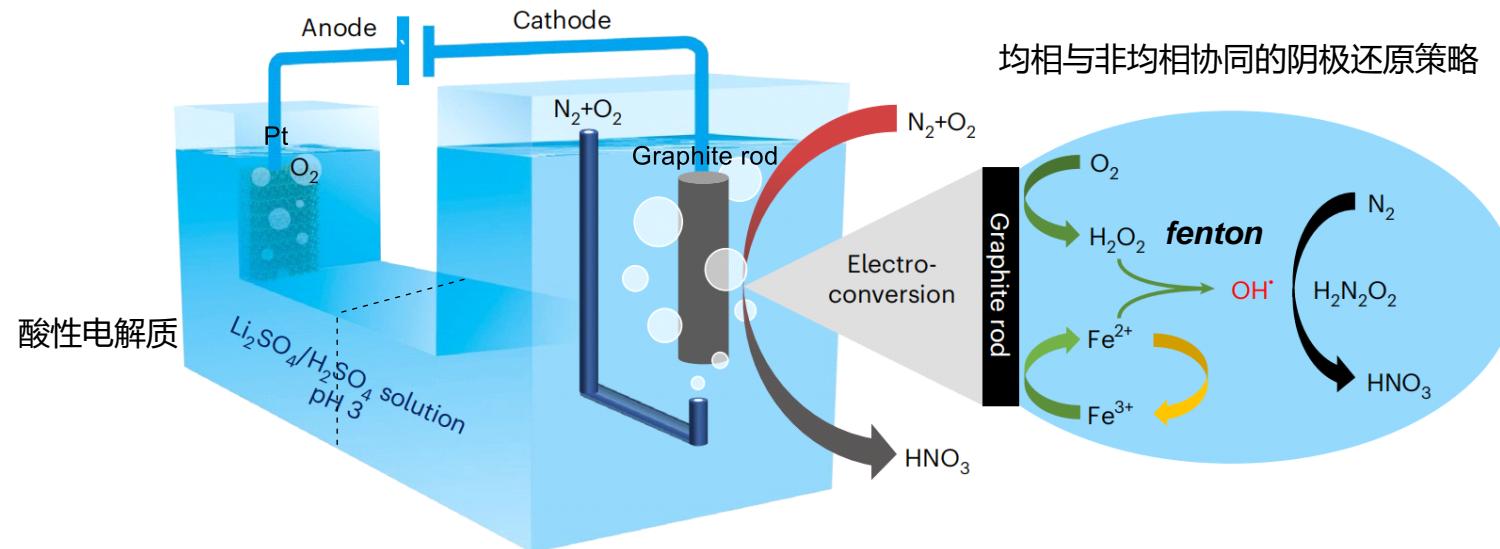


Mn掺杂前后，氮氧化反应示意图速率对比，减缓OER，增强NOR

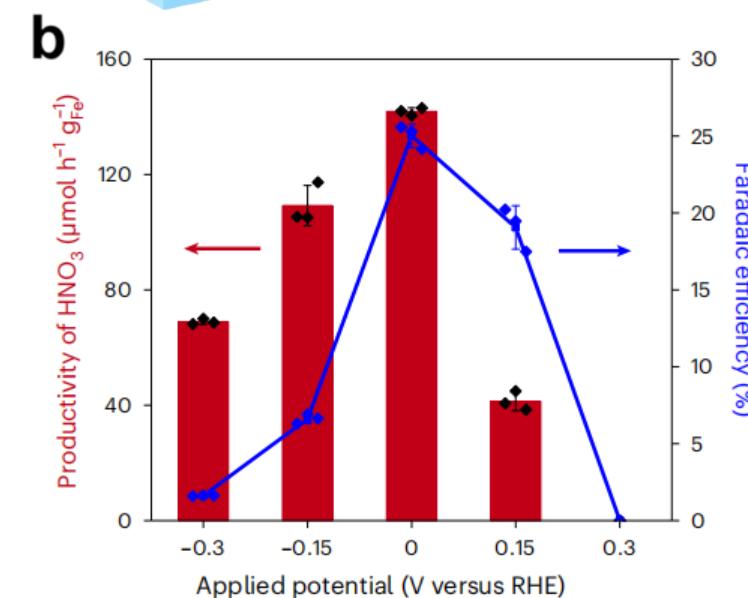
目 录

- 背景介绍
- 阳极氧化模式下的氮氧化反应
- 阴极还原模式下的氮氧化反应**
- 总结与展望

阴极还原模式下的氮氧化反应

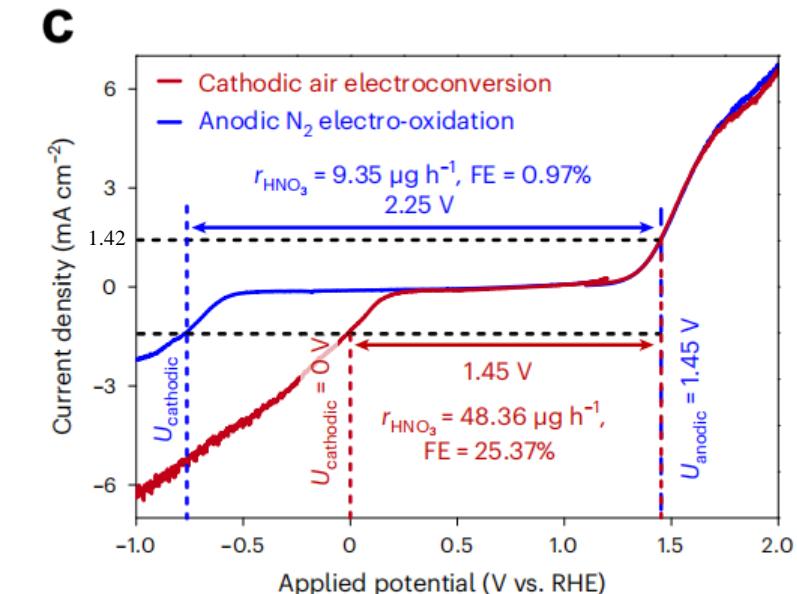


不同分压比氮氧混合气的反应分析



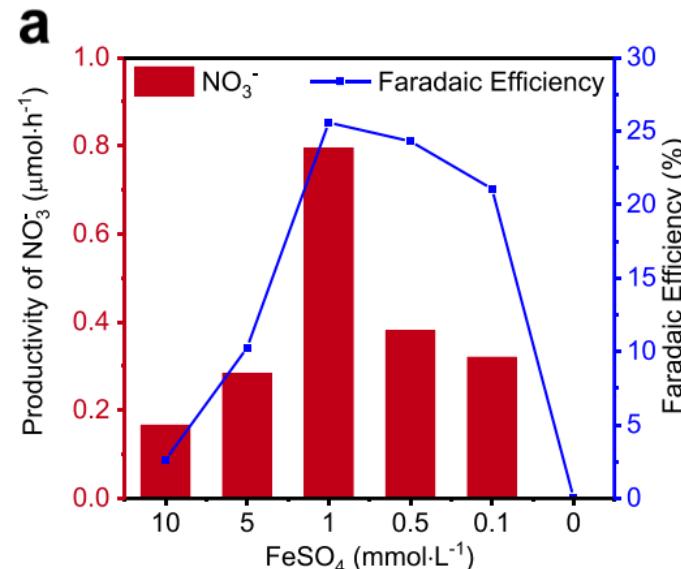
阴极电位分析

分压比为1:1的氮氧混合气, 0 V阴极电位, 硝酸产率和FE均可达到最大值

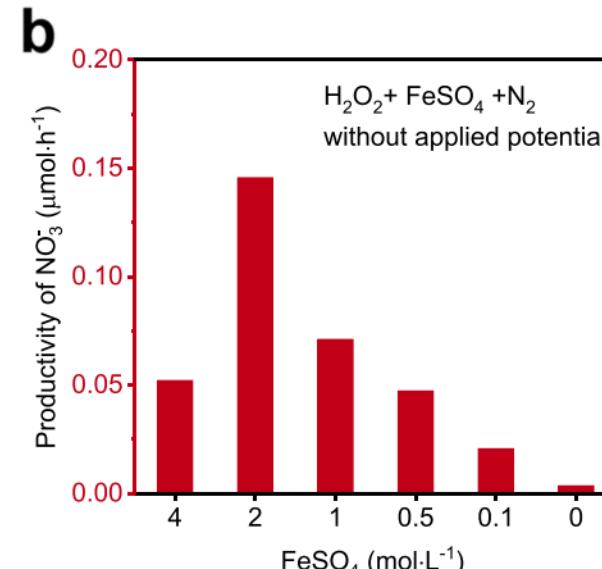


石墨棒分别作为阴极和阳极的线性扫描伏安曲线
相同电流密度变化下, 阴极还原策略更具优势

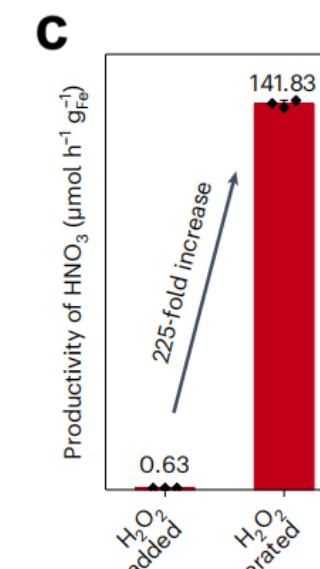
阴极还原模式下的氮氧化反应



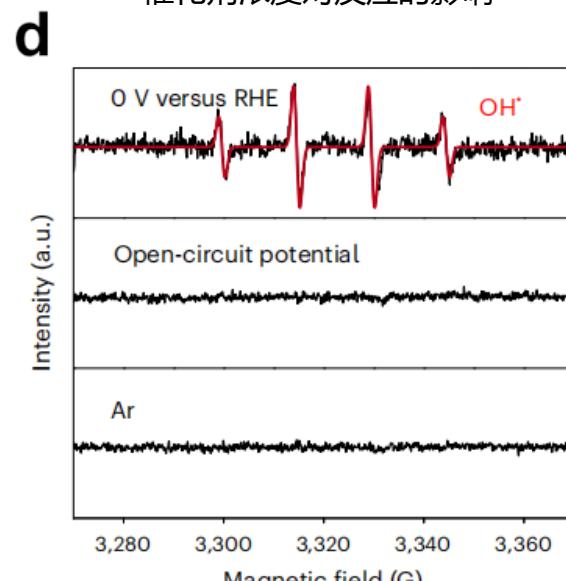
催化剂浓度对反应的影响



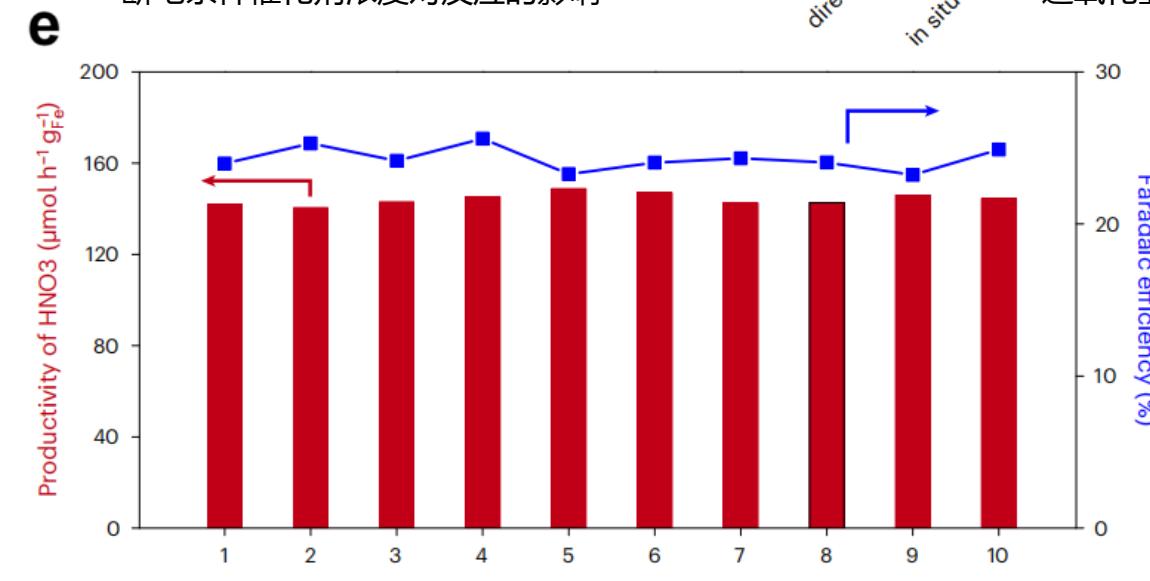
断电条件催化剂浓度对反应的影响



过氧化氢引入方式的对比



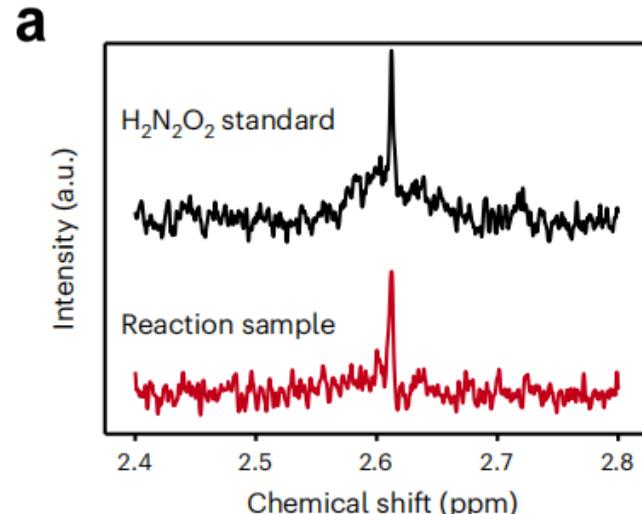
EPR实验对活性羟基自由基的捕获



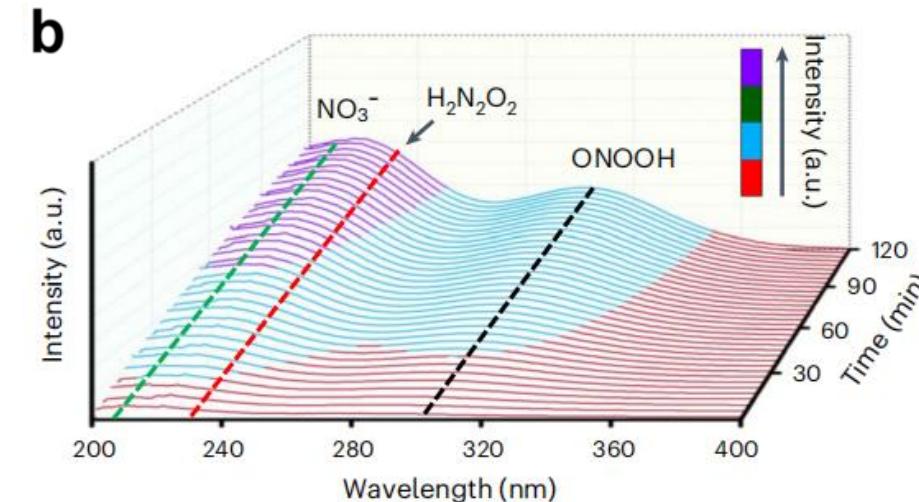
10次连续循环测试说明该方法具有良好的稳定性

阴极还原模式下的氮氧化反应

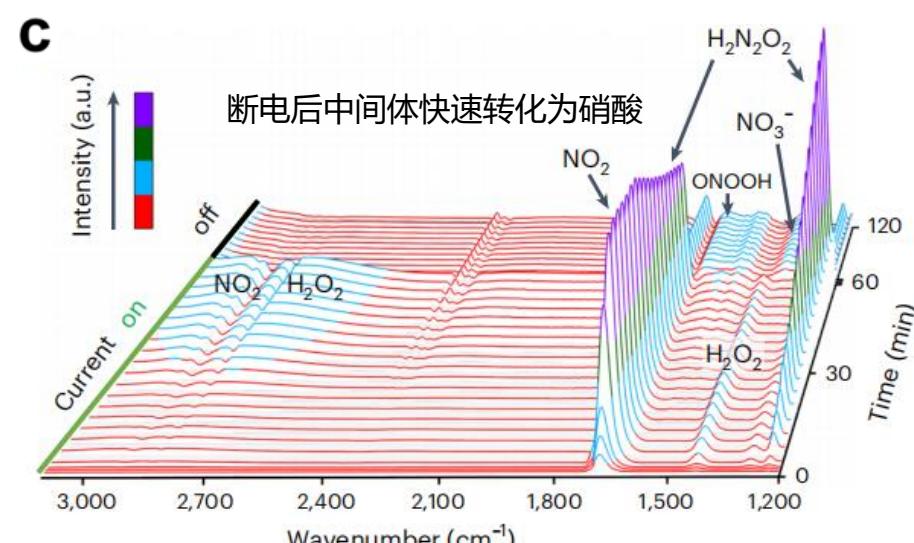
intermediate investigation of $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$



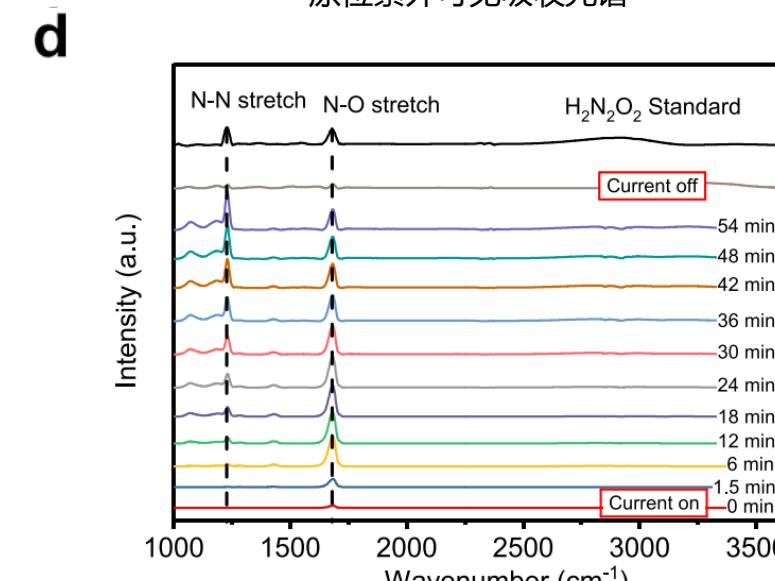
核磁H谱出现标准样相同信号峰



原位紫外可见吸收光谱



原位表面增强红外吸收光谱-电流开关对比

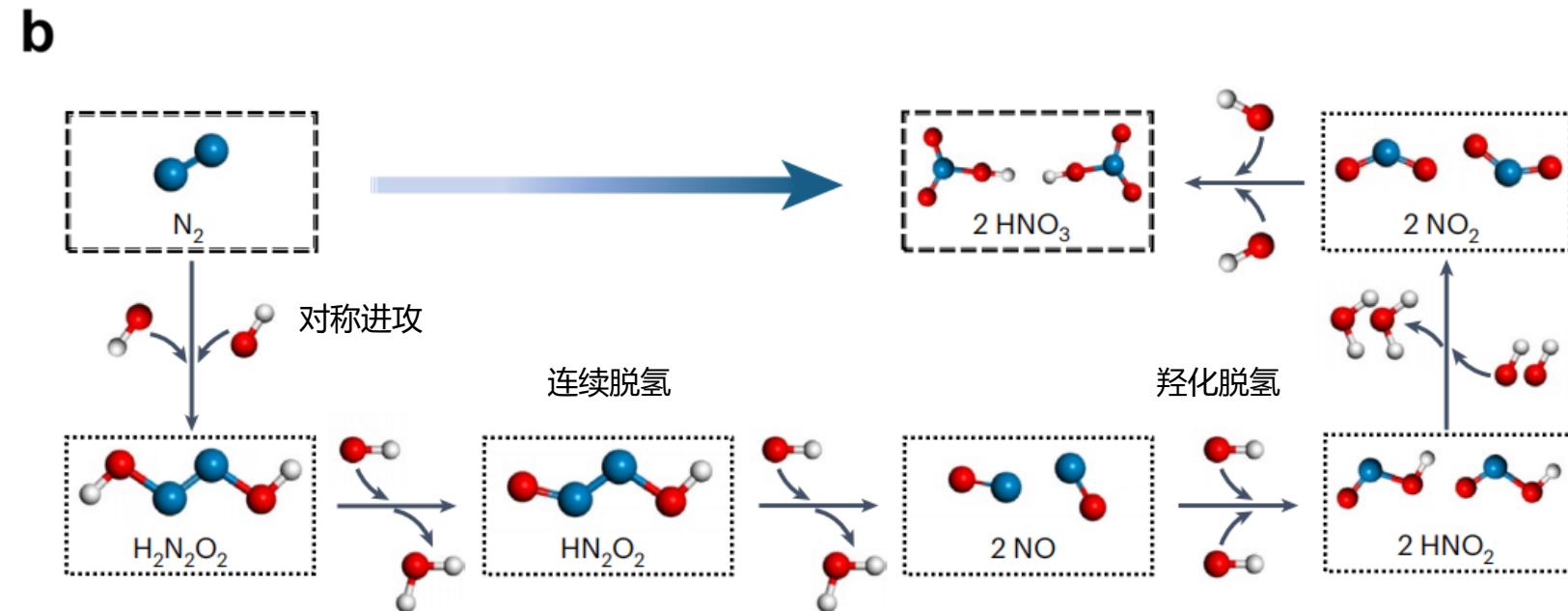
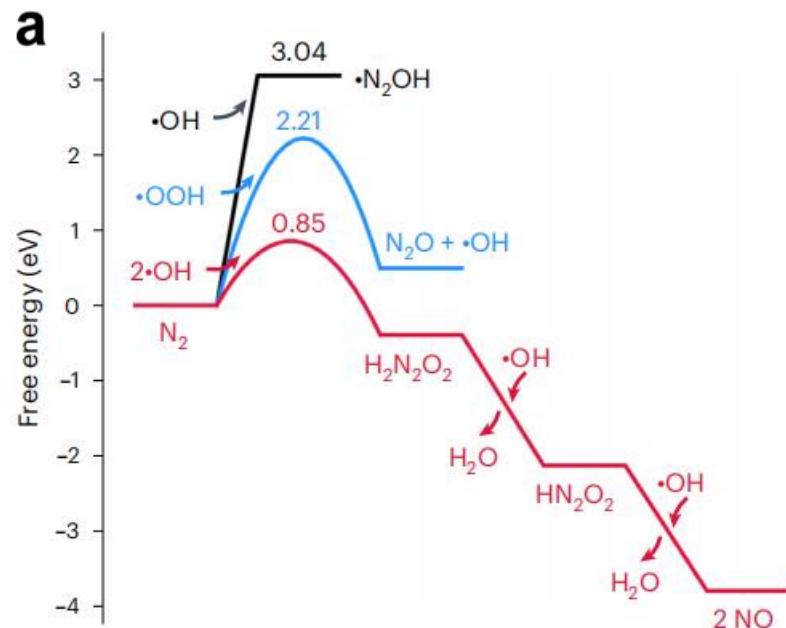


原位红外吸收光谱二维叠加图

$\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$ 标准光谱
 1230 cm^{-1} $\text{N}=\text{N}$ 伸缩振动
 1680 cm^{-1} $\text{N}-\text{O}$ 伸缩振动

阴极还原模式下的氮氧化反应

Reaction mechanism

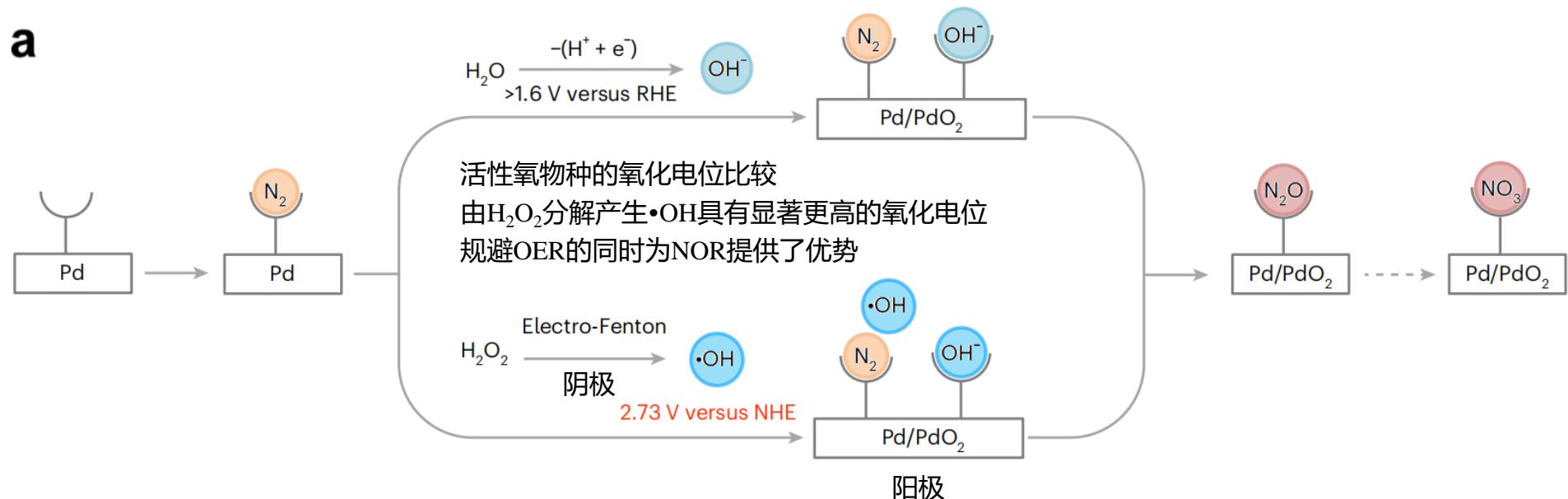


含 H_2O_2 的电化学体系中通常含有: $\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{OOH}$ 、 $\cdot\text{O}$ 等活性自由基
与氮气结合的能垒高, 不易进行

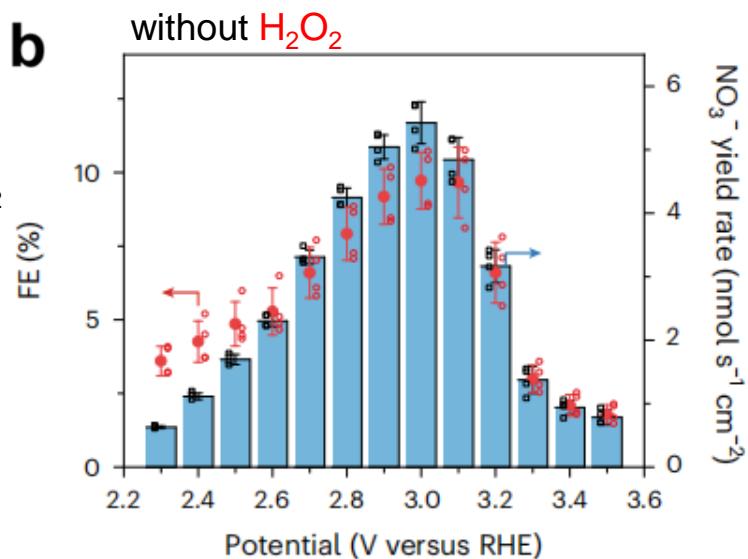
阴极还原模式下氮氧化反应路线

阴极还原模式下的氮氧化反应

a

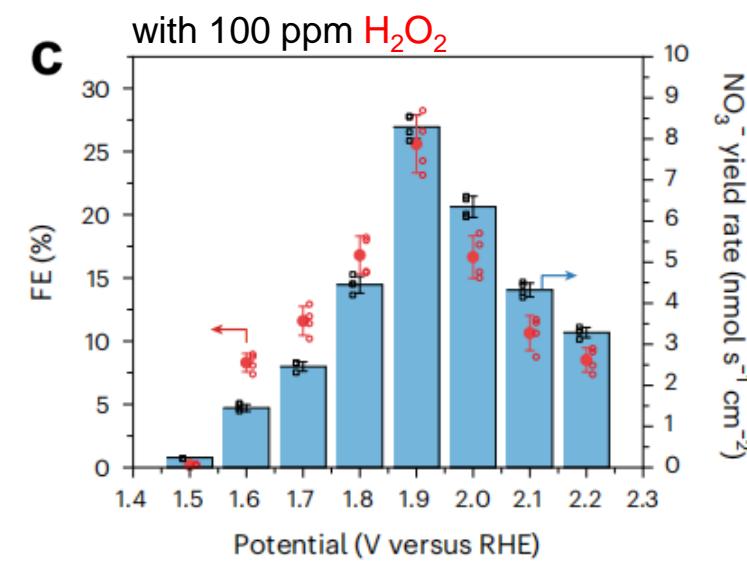


b



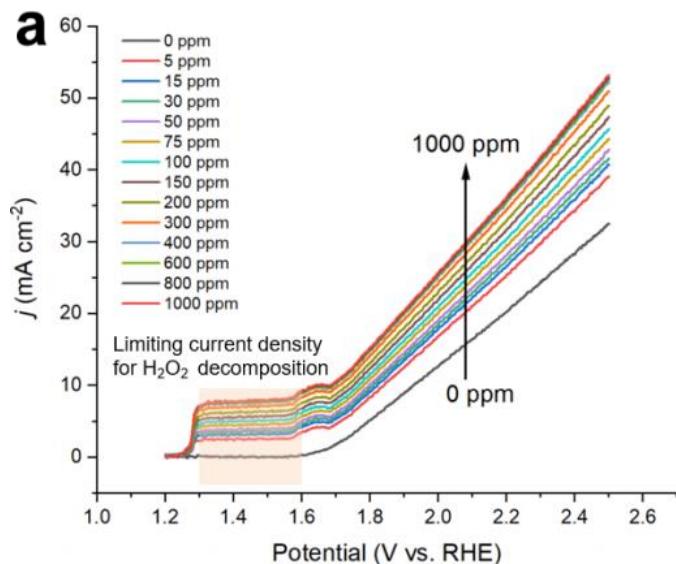
无 H_2O_2 时, 硝酸盐yield和FE在3 V电位处达到峰值

c

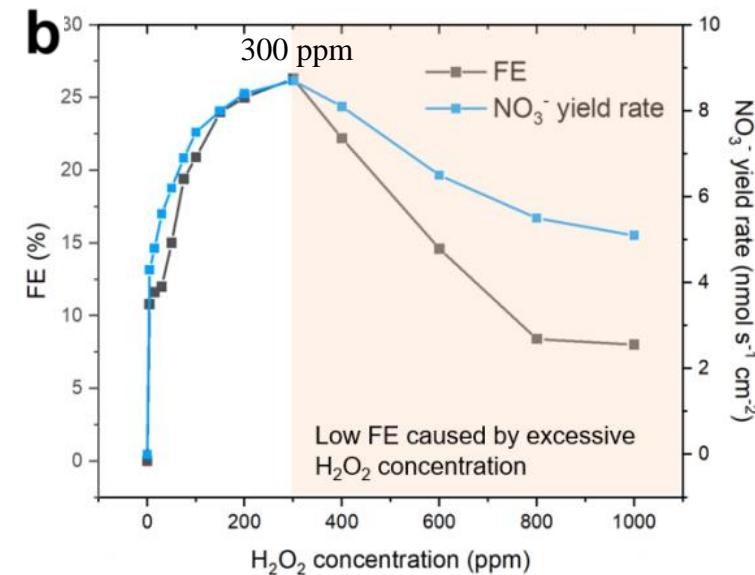


引入 H_2O_2 后, 硝酸盐yield和FE在1.9 V电位处达到峰值

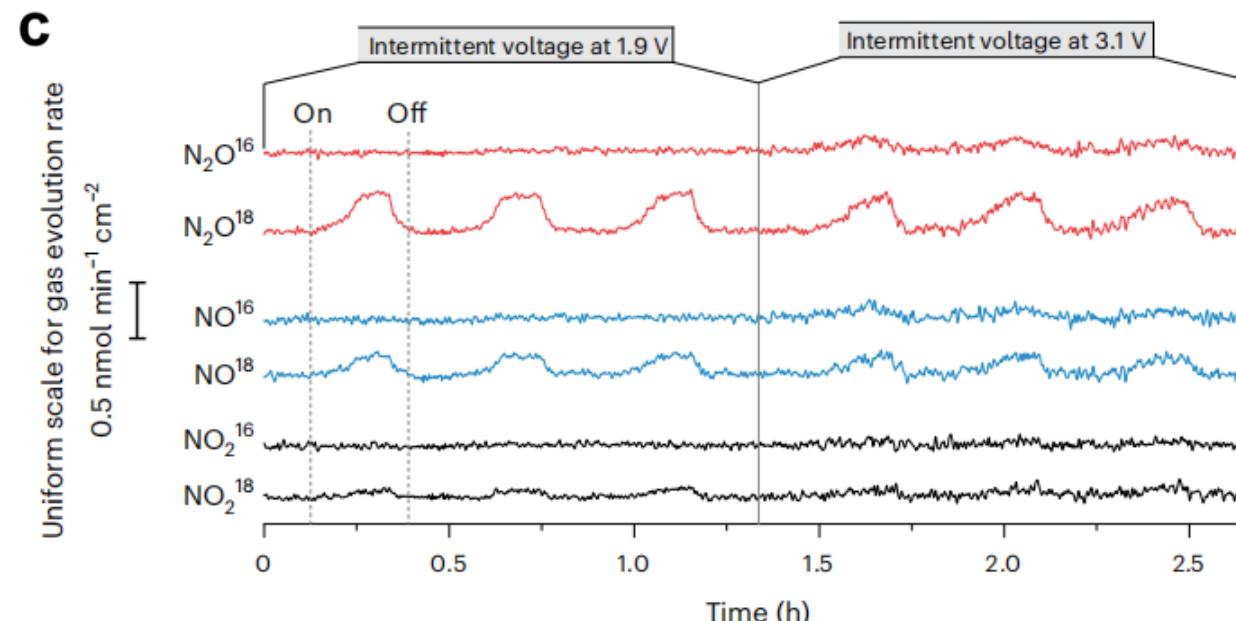
阴极还原模式下的氮氧化反应



不同 H_2O_2 浓度下电极表面的线性扫描伏安曲线



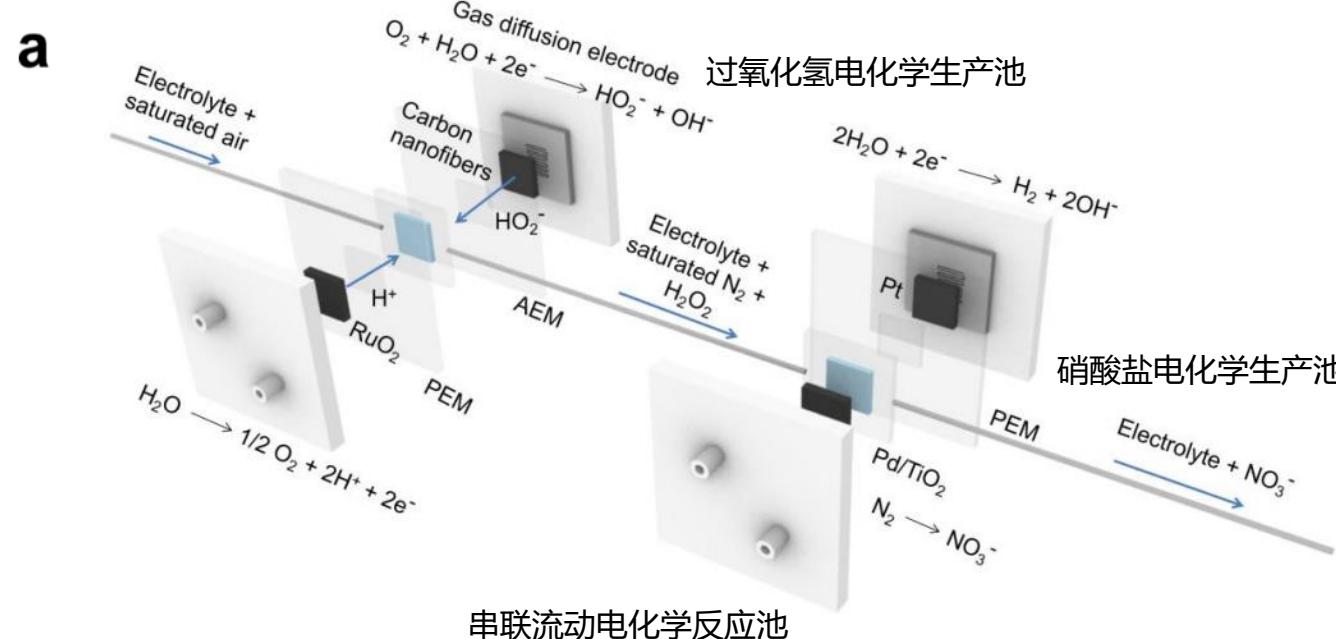
不同 H_2O_2 浓度下的氮氧化反应性能



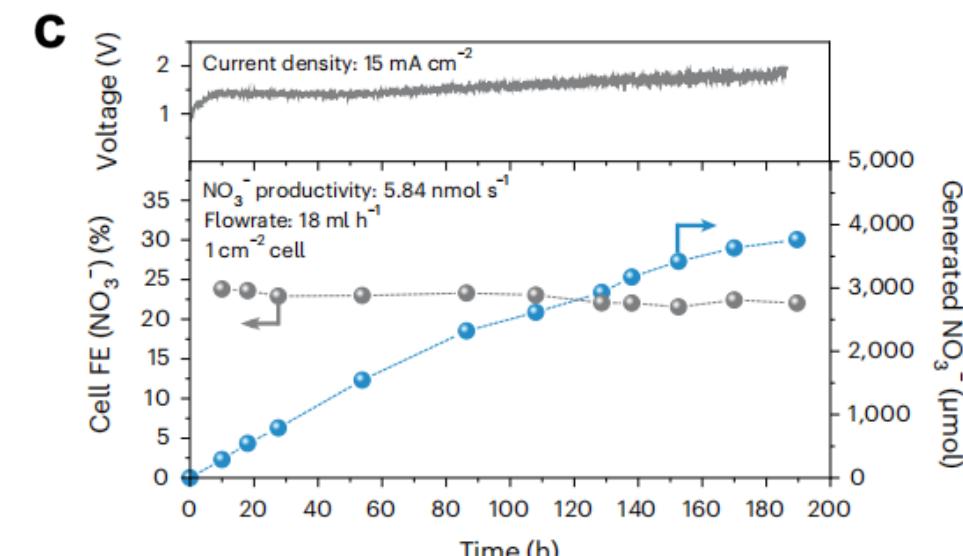
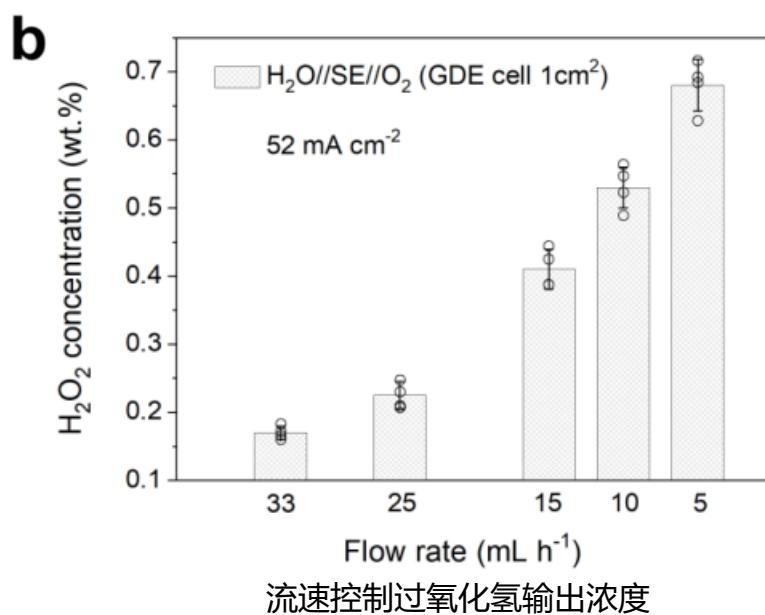
验证引入 H_2O_2 后硝酸中氧的来源

原位微分电化学质谱分析, 证明了硝酸盐中氧来自 H_2O_2

阴极还原模式下的氮氧化反应



串联流动电化学反应池

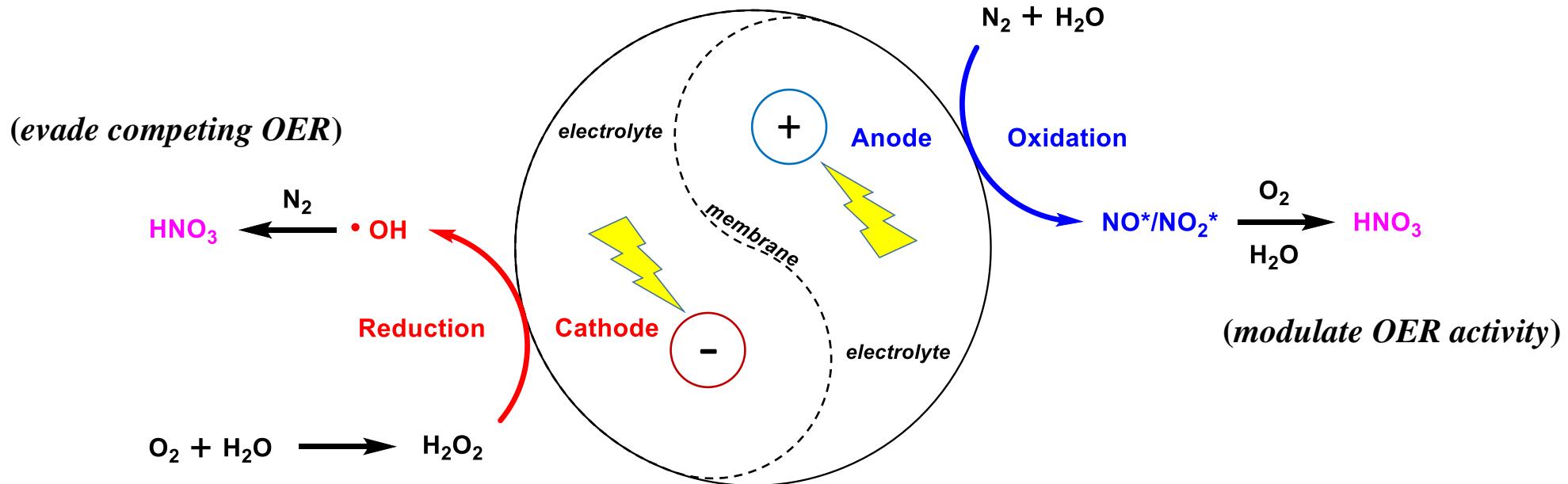


硝酸盐逐步积累, FE未受明显影响

目 录

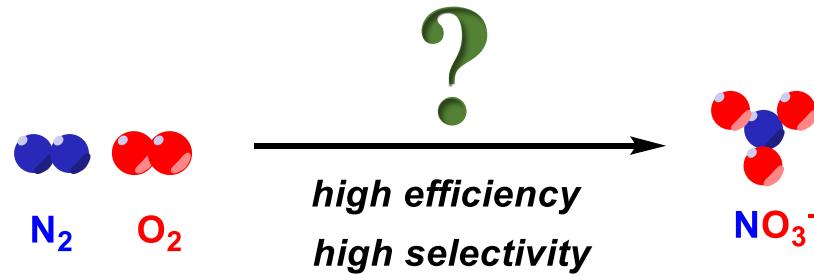
- 背景介绍
- 阳极氧化模式下的氮氧化反应
- 阴极还原模式下的氮氧化反应
- 总结与展望

总结

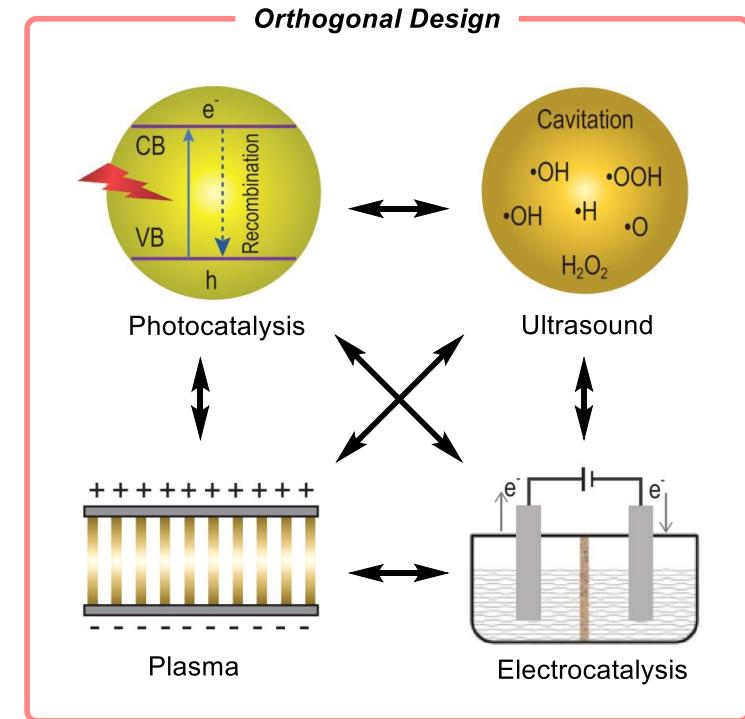
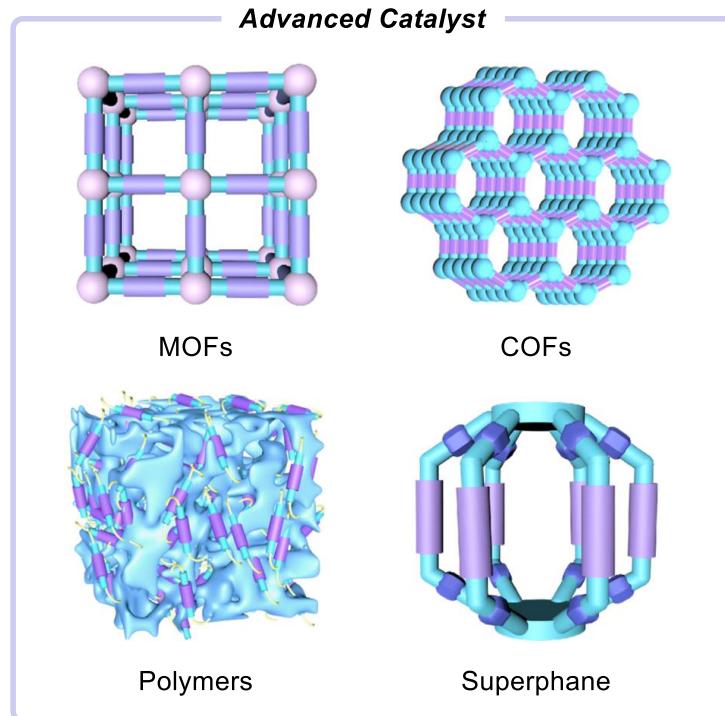


Group	Catalyst	Electrolyte	potential (V vs. RHE)	Nitrate yield rate	FE (%)
Zhang, B.	Pt foil	0.3 M K_2SO_4	2.19 V	$0.06 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$	1.23
Yan, Q.	Pd-MXene	0.01 M Na_2SO_4	2.03 V	$2.8 \mu\text{g}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{mg}_{\text{cat}}^{-1}$	11.34
Yan, Q.	2.79 Ru/TiO ₂	0.1 M Na_2SO_4	2.2 V	$10.04 \mu\text{g}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{mg}_{\text{cat}}^{-1}$	26.1
★ Hou, Y.	Ru/Mn1.04-RuO ₂	0.1 M KOH	1.4 V	$52.6 \mu\text{g}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{mg}_{\text{cat}}^{-1}$	44.29
Deng, D.	Graphite rod 0.001 M FeSO_4	0.25 M Li_2SO_4 pH = 3	0 V	$8.79 \mu\text{g}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{mg}_{\text{cat}}^{-1}$	25.4
Tang, B.	Pd/TiO ₂	0.1 M K_2SO_4 100 ppm H_2O_2	1.9 V	$21.02 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$	25.6

展望



新催化剂的设计:
特定功能的分子材料
选择性识别氮气和氧气
特异性调节NOR和OER



能量输入方式的选择:
两种/多种工艺协同

谢谢大家！

恳请各位老师同学批评指正