

# 电化学辅助氮气与氧气耦合制硝酸/硝酸盐

Direct Electroconversion of  $\text{N}_2$  and  $\text{O}_2$  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



Chemicals



Fertilizer



Medicine

Nitric Acid  
Nitrate

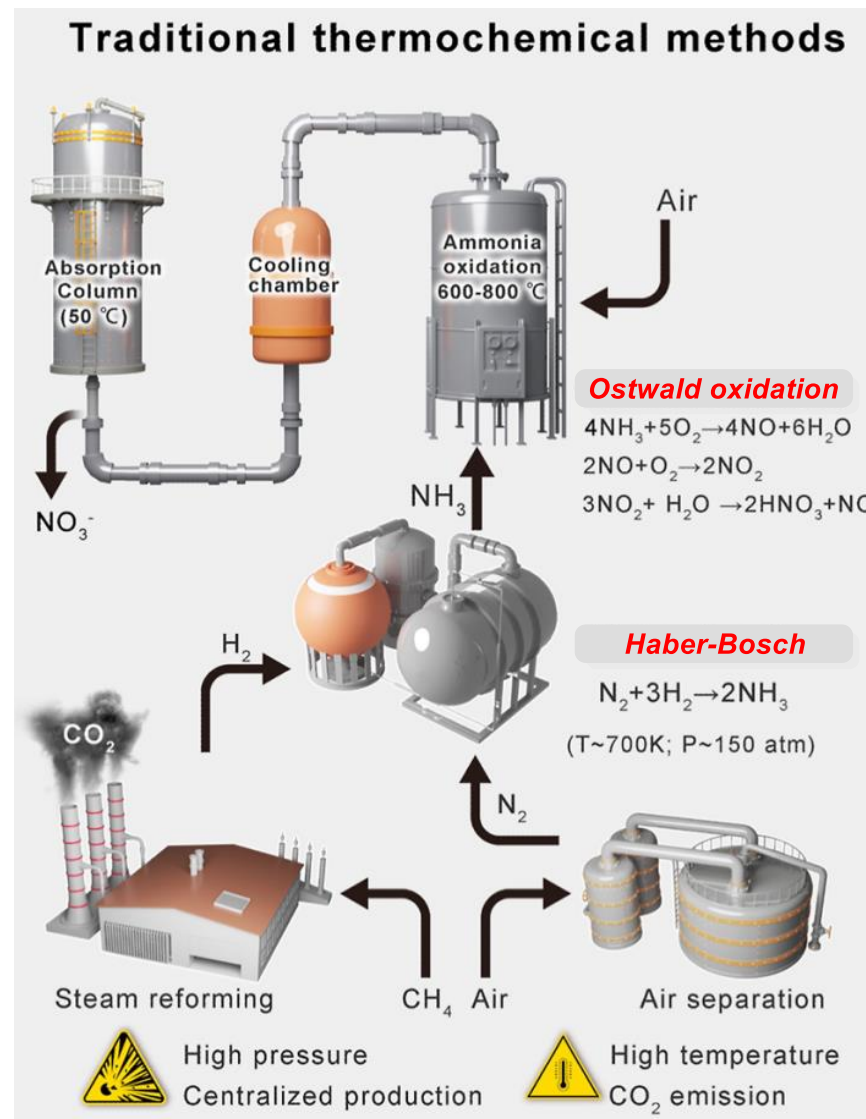


Dye



Explosives

硝酸和硝酸盐产品在各领域中的应用



硝酸工业生产的传统路线

缺点：高温高压、能耗大、 $\text{CO}_2$ 排放

影响：带来能源危机和环境挑战

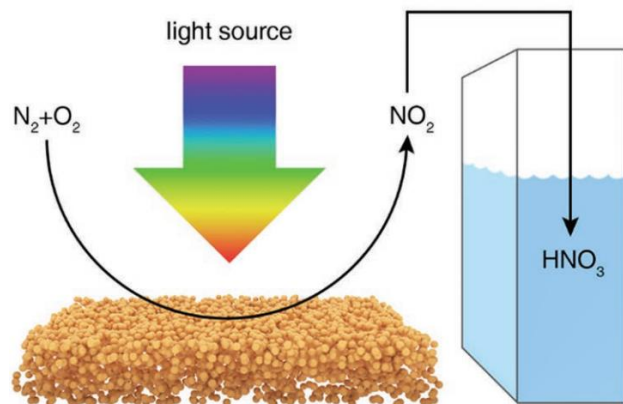
Chen, J. G. *et al. Science* **2018**, 360, eaar6611.

Wu, G. *et al. Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, 62, e202215938.

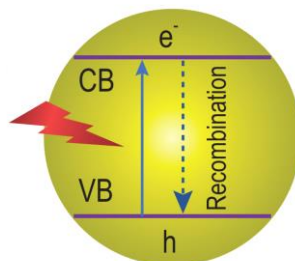
Ding, X. *et al. Sci. China Mater.* **2025**, 68, 744.

*The Essential Chemical Industry—Nitric Acid.* <https://www.essentialchemicalindustry.org/chemicals/nitric-acid.html>

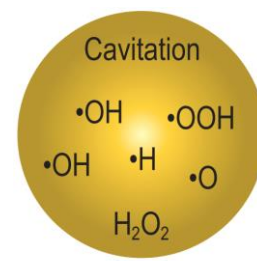
# 背景



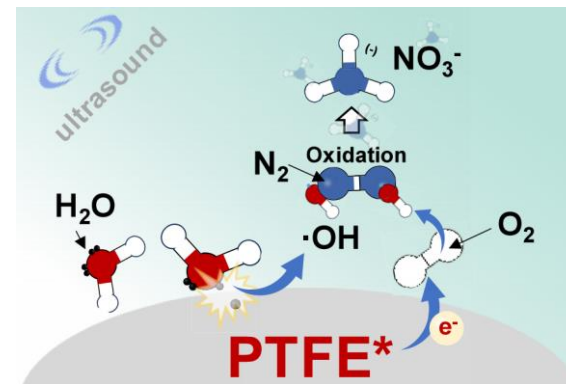
光催化策略 (太阳光照射)



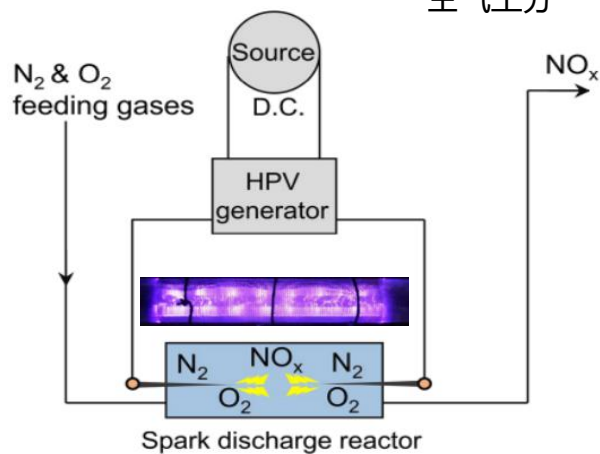
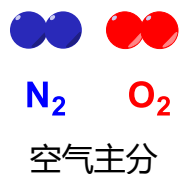
Photocatalysis



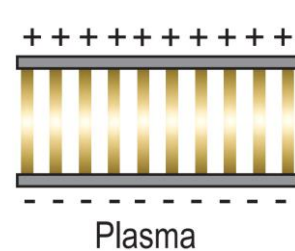
Ultrasound



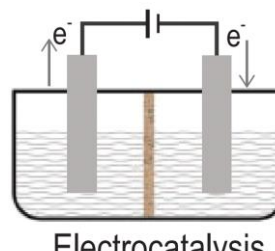
超声策略 (空化气泡)



低温等离子体策略 (局部电弧)

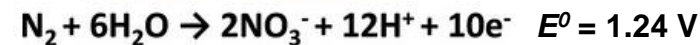
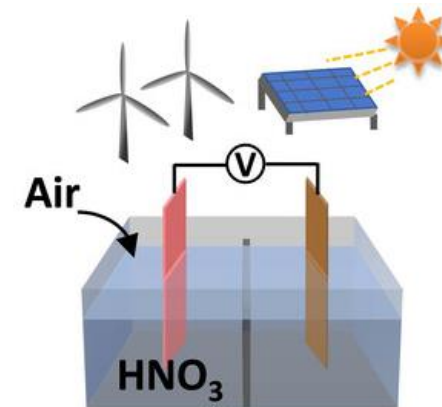


Plasma



Electrocatalysis

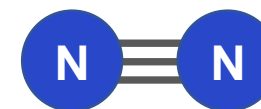
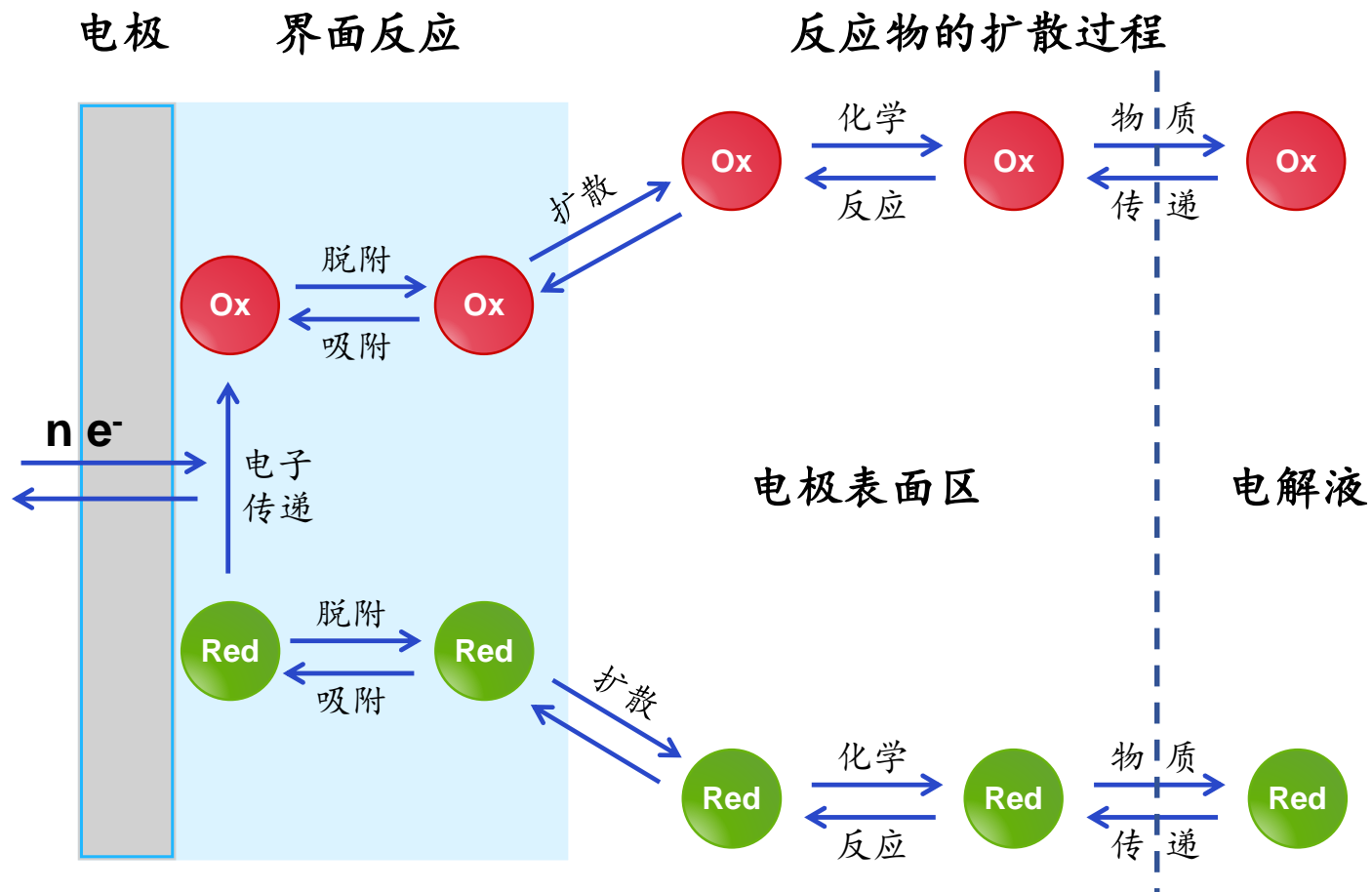
非热化学策略



电催化策略 (电驱动)

# 背景

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

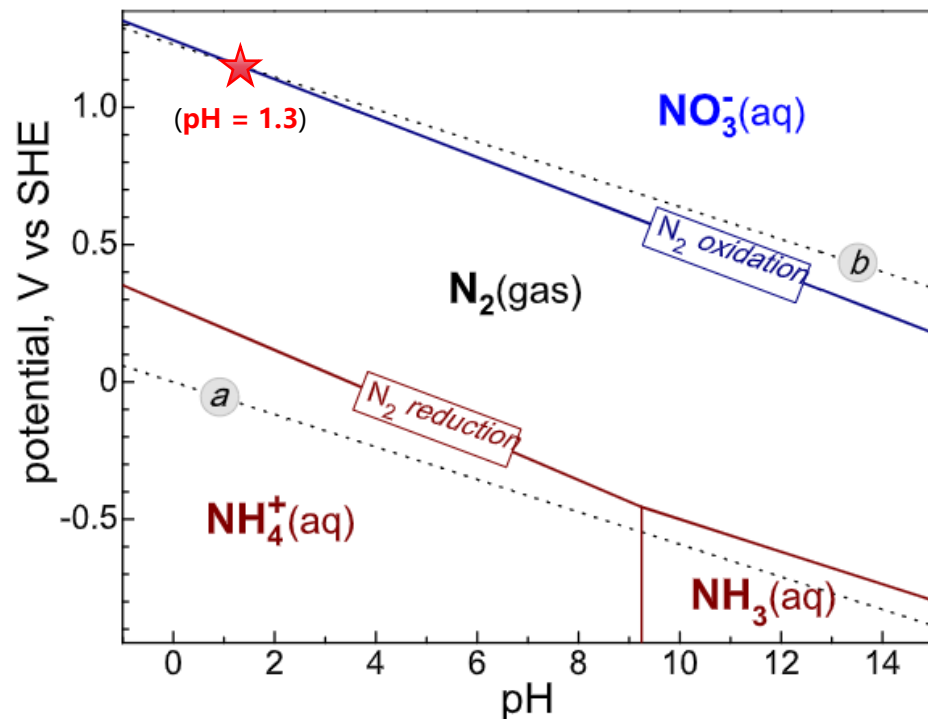
氮气电化学氧化难点所在

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N<sub>2</sub>的电位-pH 关系图

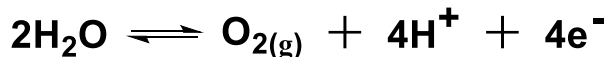


a: 析氢反应; b: 析氧反应

10e<sup>-</sup> process: Nitrogen oxidation reaction (**NOR**),  $E^0 = 1.24 \text{ V}$



4e<sup>-</sup> process: Oxygen evolution reaction (**OER**),  $E^0 = 1.23 \text{ V}$



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

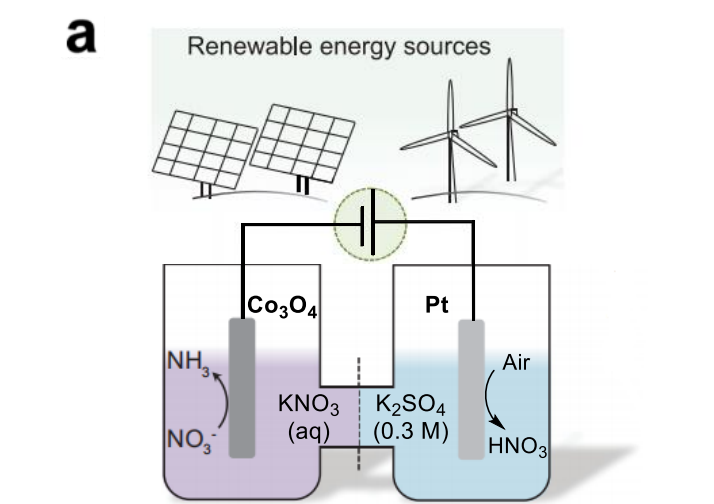
溶液pH > 1.3时，特别是中性和碱性电解液中，氮氧化反应会比析氧反应更有利  
调节溶液的pH和电极电位对于控制竞争性的析氧反应至关重要

# 目录

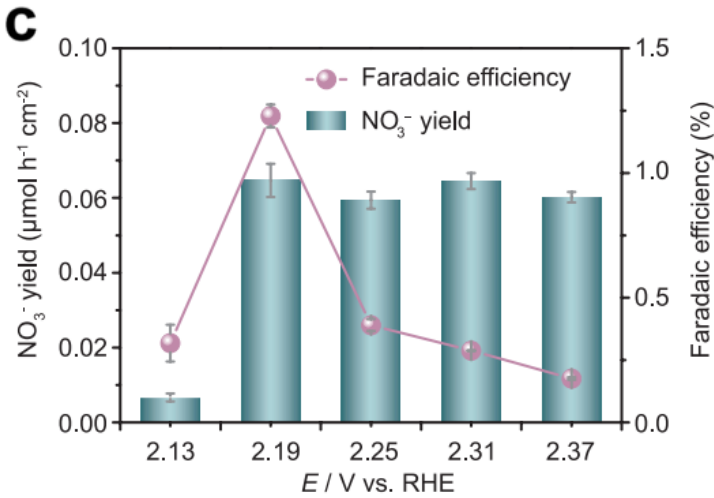
- 背景介绍
- 阳极氧化模式下的氮氧化反应
- 阴极还原模式下的氮氧化反应
- 总结与展望



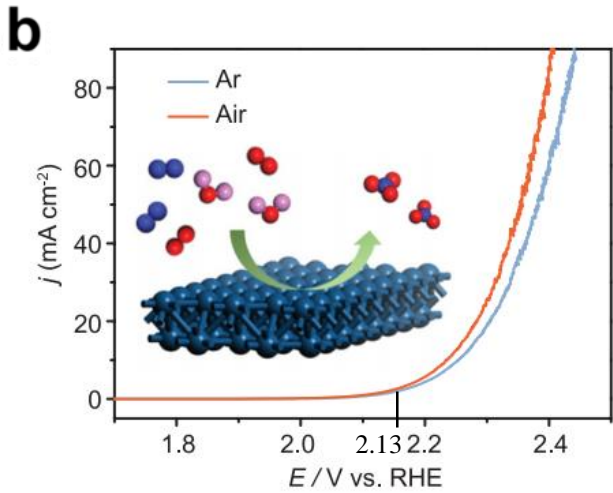
# 阳极氧化模式下的氮氧化反应



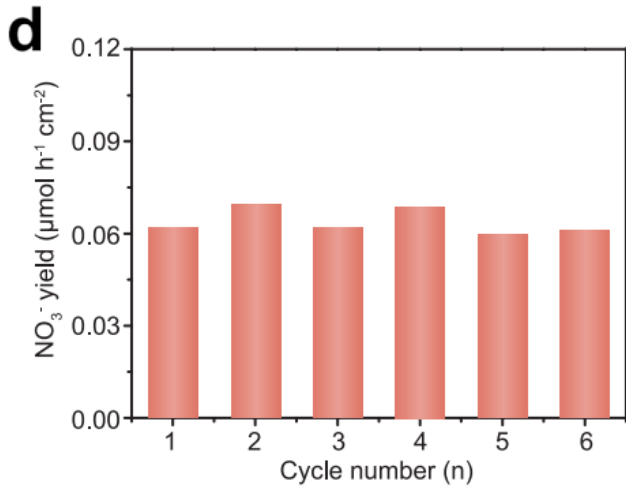
双电化学策略：氮氧化 + 氮还原  
HNO<sub>3</sub> yield: 0.06 μmol h<sup>-1</sup> cm<sup>-2</sup>  
FE: 1.23%



阳极表面电位的探究  
2.19 V时, HNO<sub>3</sub> yield和FE达到最大值



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



6次连续循环测试  
Pt对NOR具有较高的稳定性

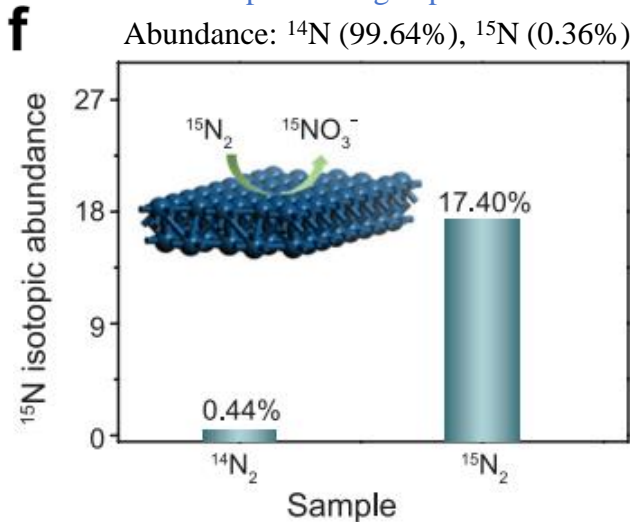
## e control experiments

Experiment condition	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>
Pt (+) in <b>Ar</b> -saturated 0.3 M K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> electrolyte performed at +2.19 V for 20 h	U.D.	U.D.
Pt (+) in <b>Air</b> -saturated 0.3 M K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> electrolyte performed <b>w/o external potential</b> 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

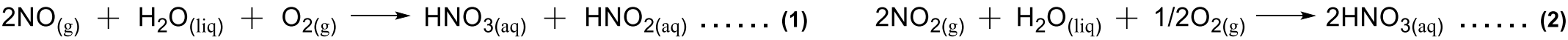
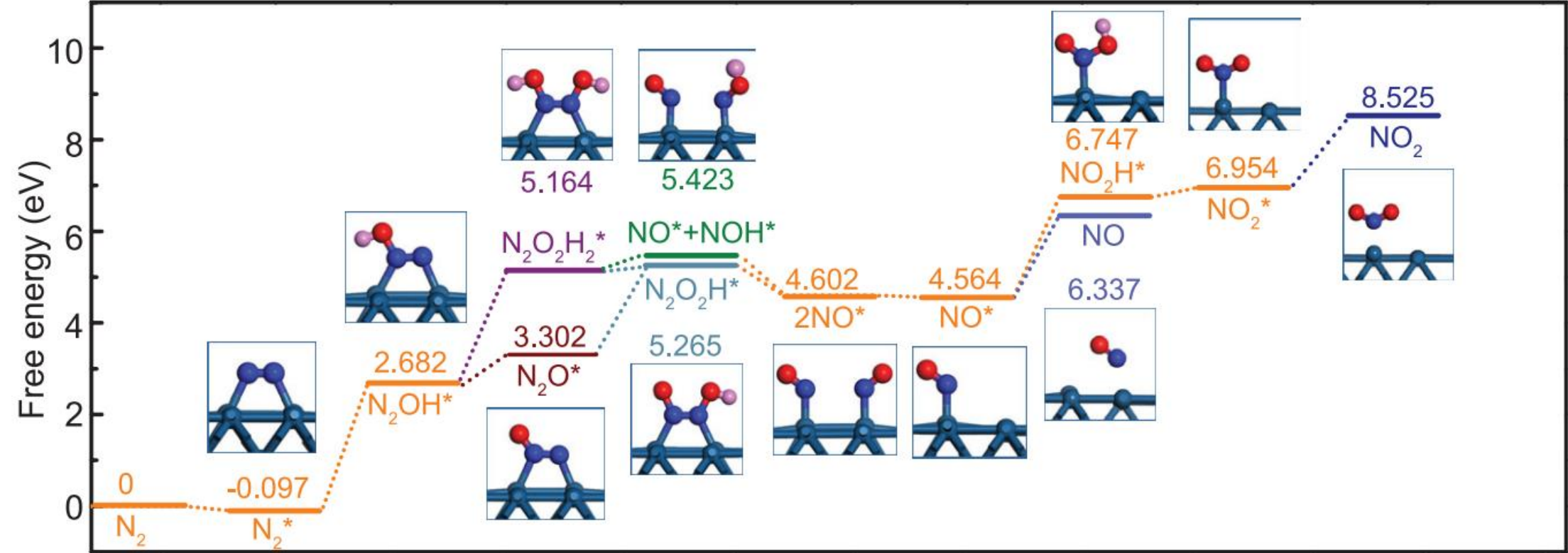
## <sup>15</sup>N isotope-labeling experiments

Abundance: <sup>14</sup>N (99.64%), <sup>15</sup>N (0.36%)



<sup>15</sup>N 产物的丰度提升至17.4%  
HNO<sub>3</sub>中的氮来自于氮气

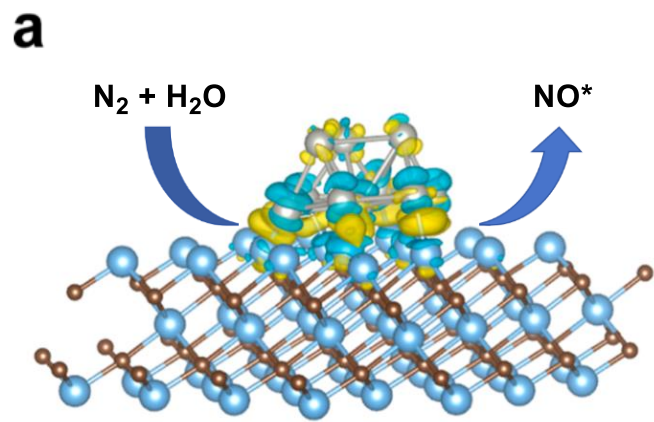
阳极氧化模式下的氮氧化反应



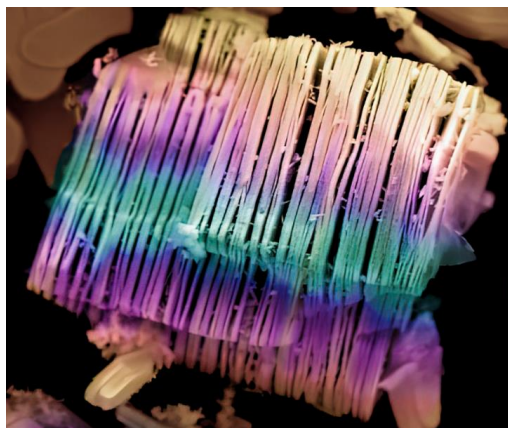
yield:  $\text{HNO}_3$ :  $0.06 \mu\text{mol h}^{-1} \text{cm}^{-2}$ ;  $\text{HNO}_2$ :  $0.0004 \mu\text{mol h}^{-1} \text{cm}^{-2}$

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<sub>2</sub>进行转化

# 阳极氧化模式下的氮氧化反应

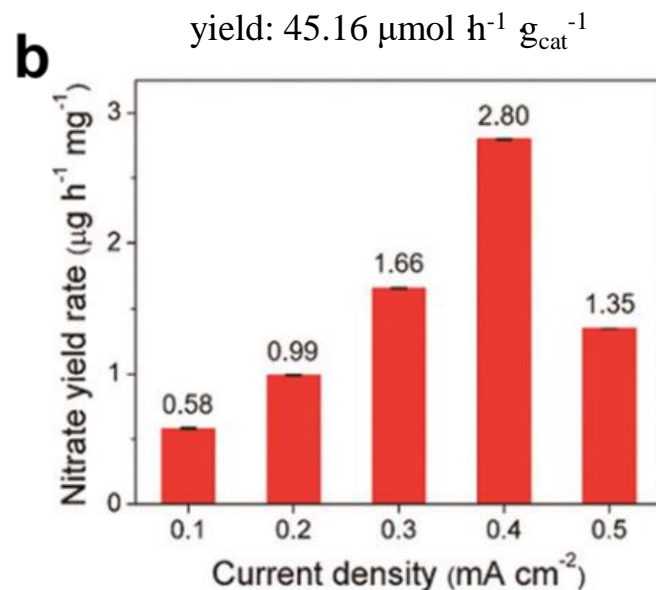


Pd-MXene 示意图  
( $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ ,  $T = \text{F}$  and  $\text{O}$ )  
loaded on carbon paper

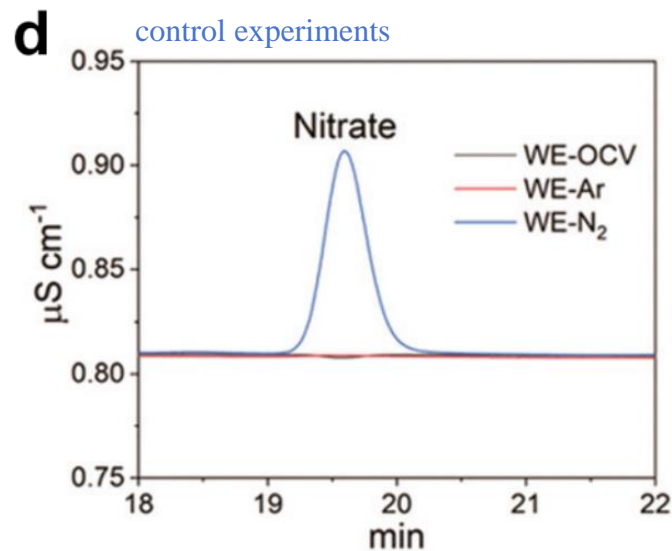
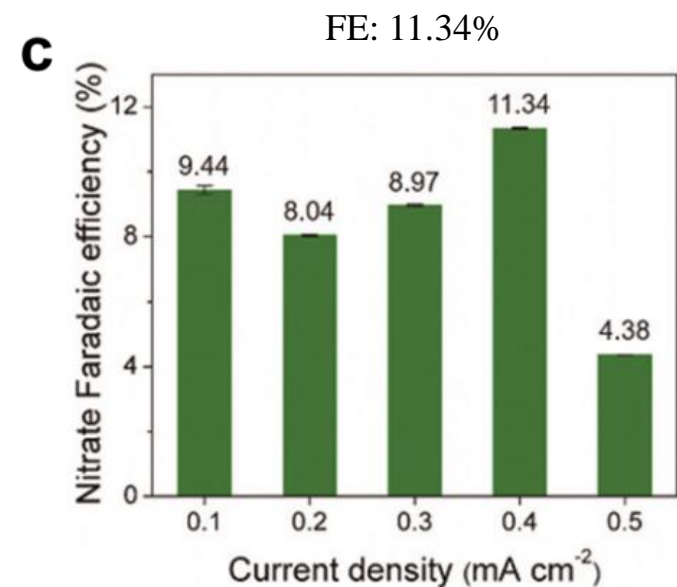


MXene的SEM渲染图

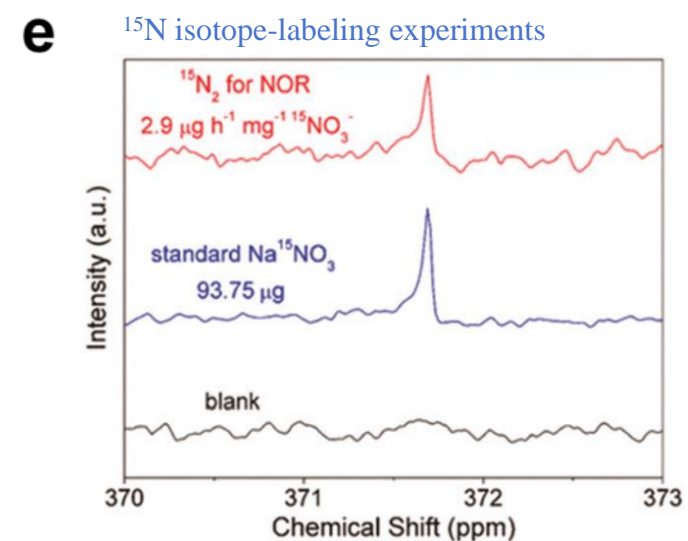
已在氮还原反应中被证实具有良好的氮吸附能力



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



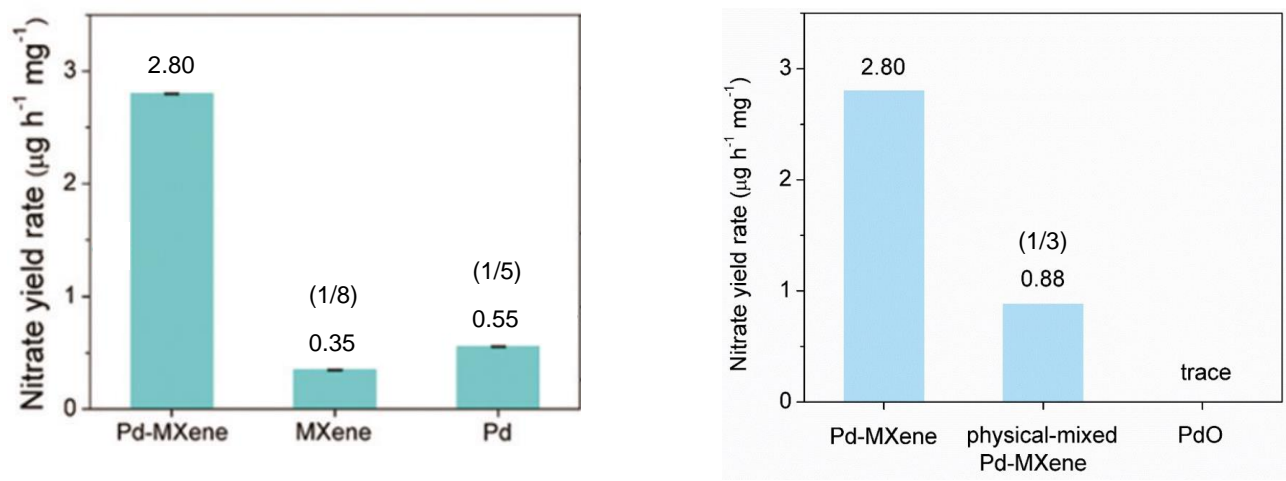
控制实验表明氮气和电流是必要的



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

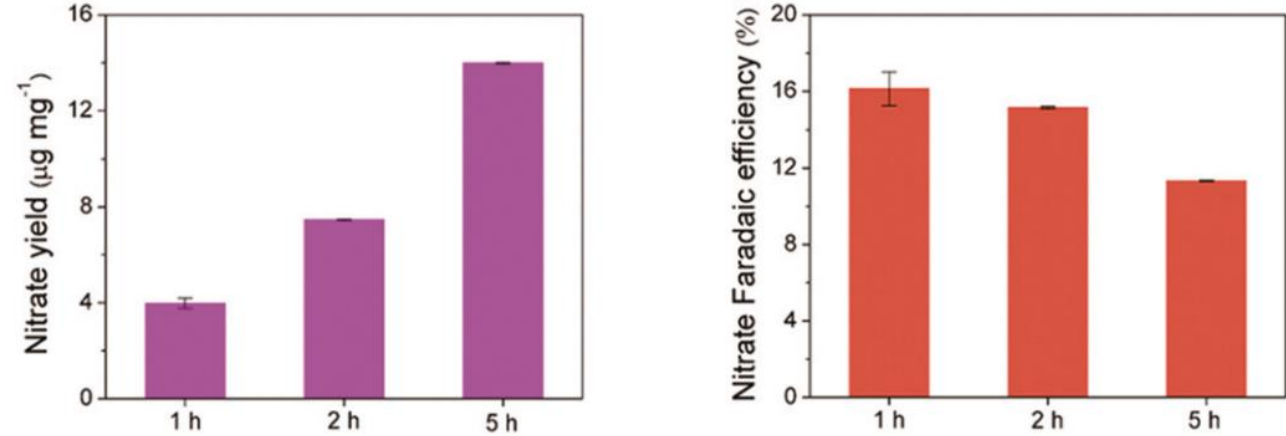
# 阳极氧化模式下的氮氧化反应

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



相同电流密度下，纯MXene和Pd分别做催化剂的对比，以及两者不同组合方式的对比

b) time-dependent test (时间依赖性测试)

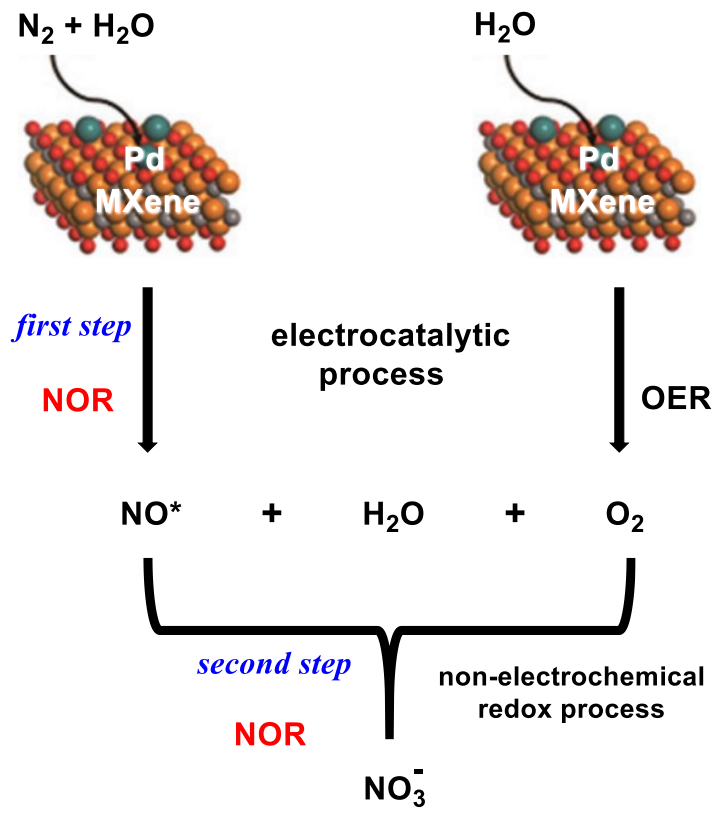


长时间反应可以实现硝酸盐的富集，FE会因催化剂损耗而下降

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

c) NOR mechanism for Pd-MXene



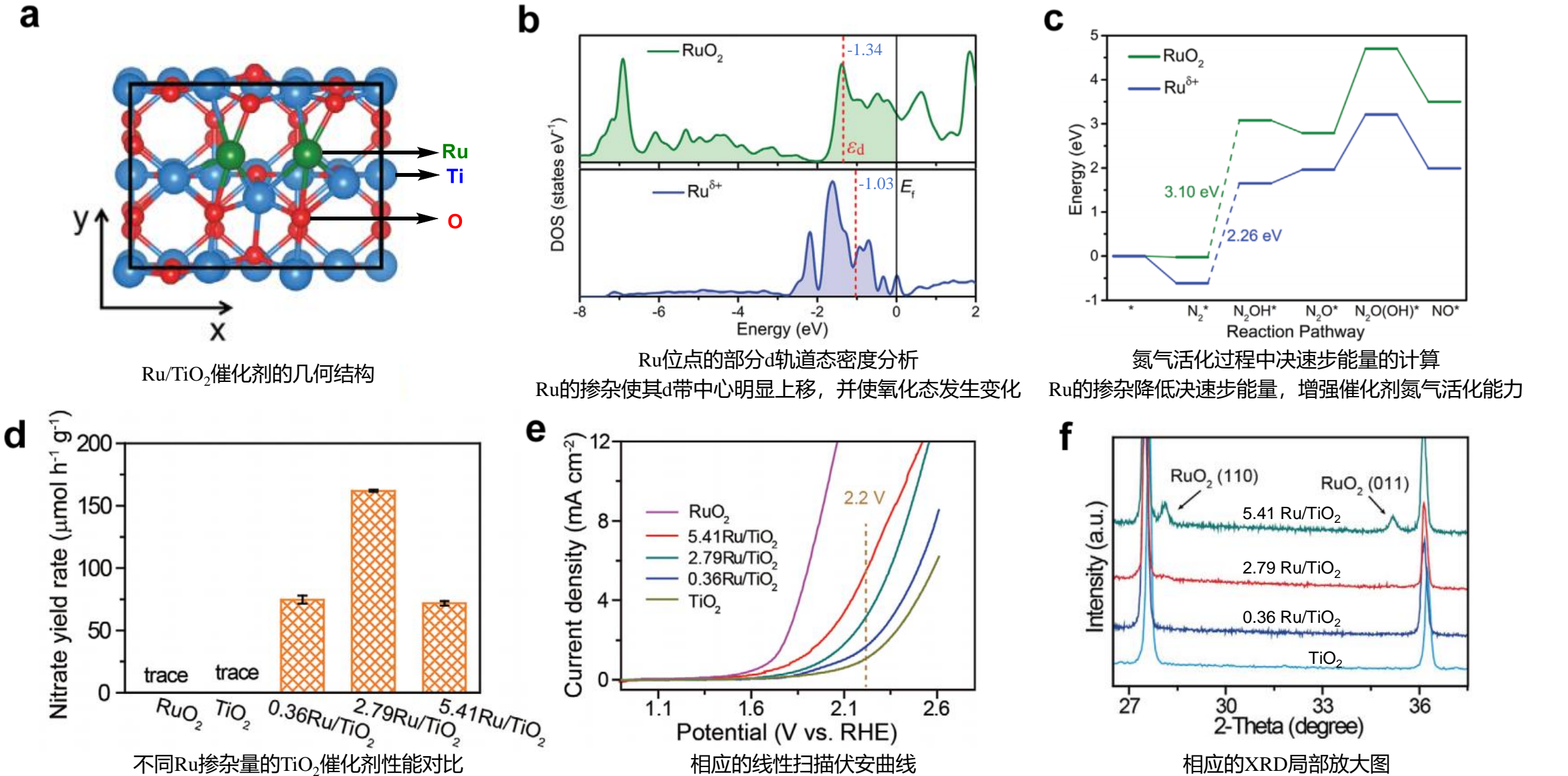
此时析氧反应的存在有利于氮氧化反应的进行

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

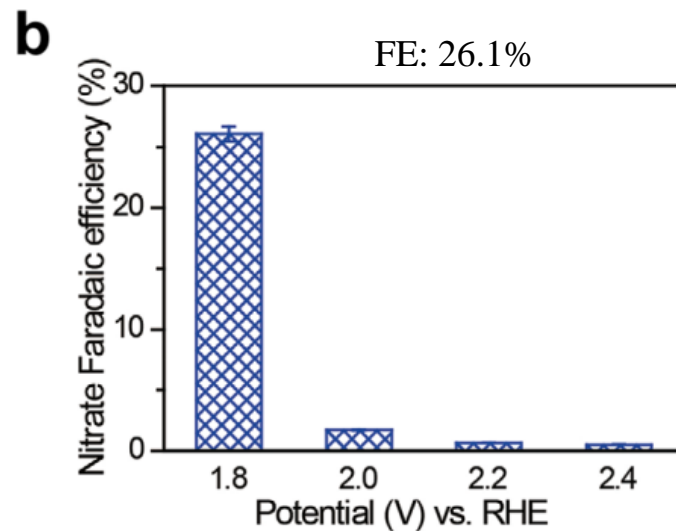
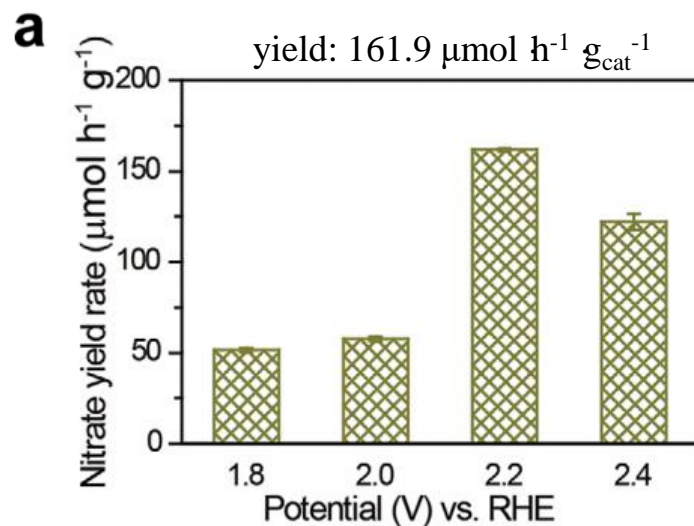


阳极氧化模式下的氮氧化反应



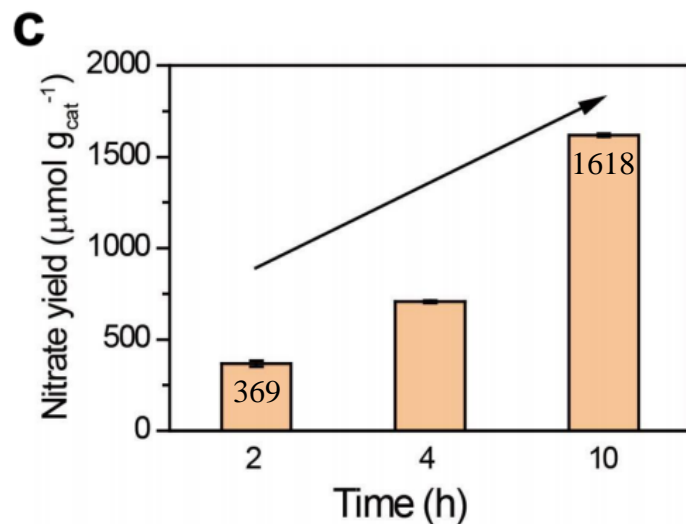
2.79w.t.%Ru掺杂的TiO<sub>2</sub>催化性能最优，Ru的过量掺杂会形成额外的RuO<sub>2</sub>，提供OER活性位点

# 阳极氧化模式下的氮氧化反应



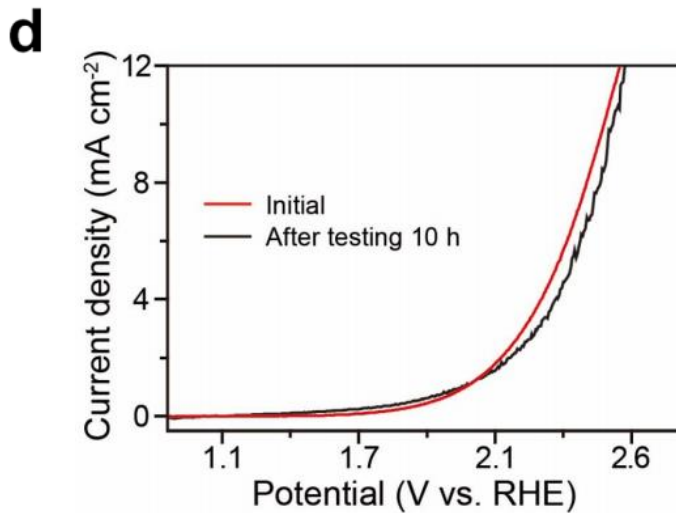
2.79w.t.%Ru掺杂的TiO<sub>2</sub>催化剂的电位分析测试

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

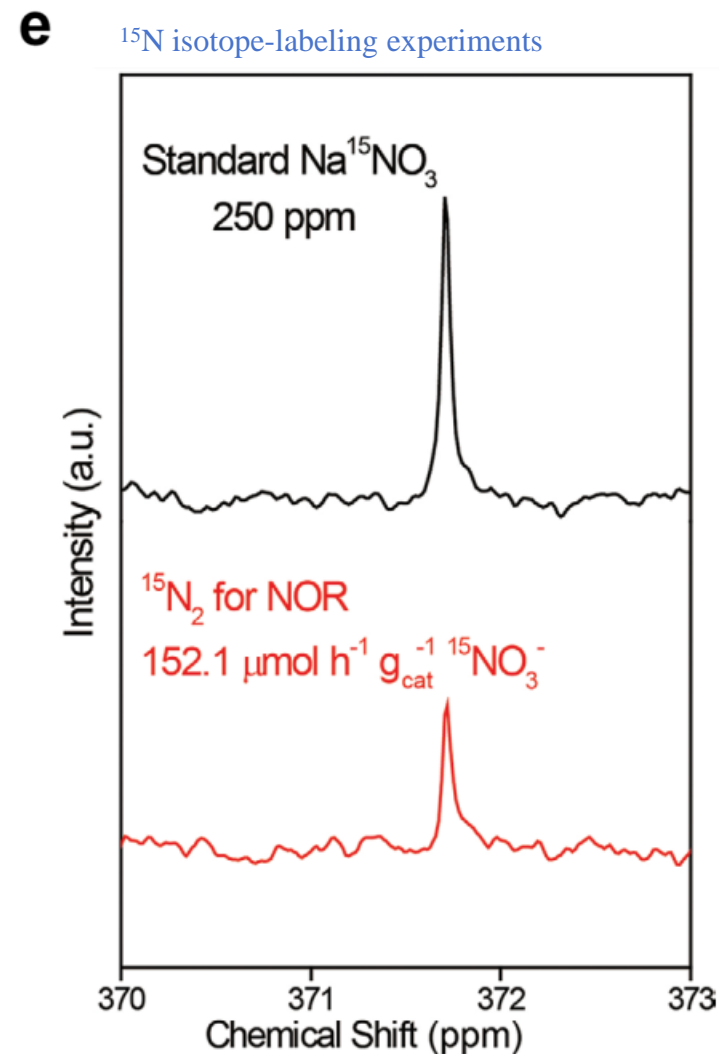


时间依赖性测试

硝酸盐的总产量几乎呈线性增长



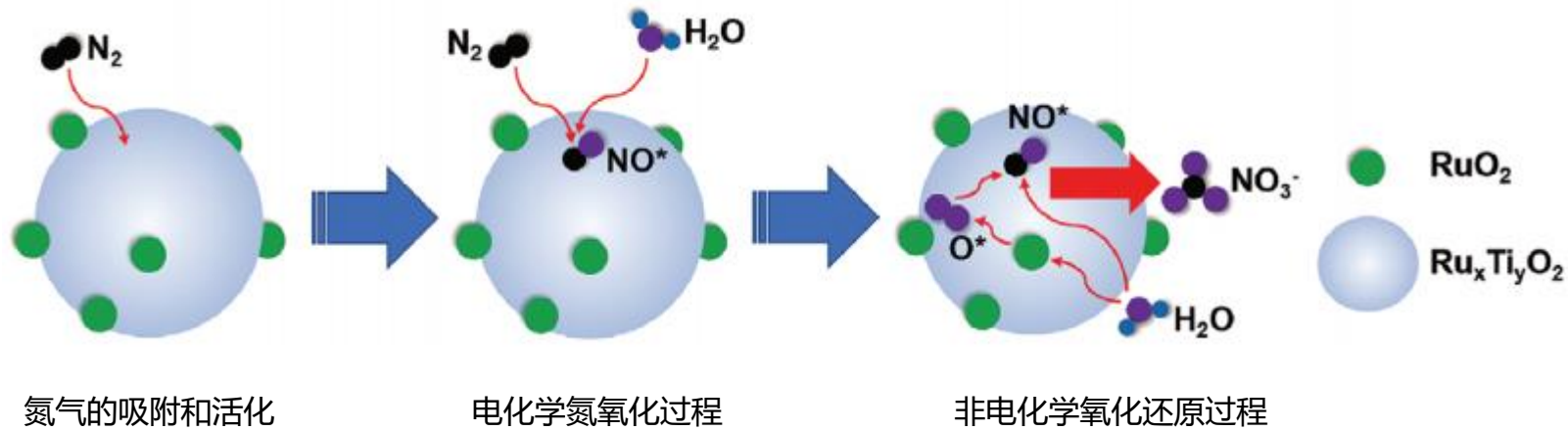
反应前后电极表面的线性扫描伏安曲线  
仅有轻微变化, 说明催化剂具有良好的稳定性



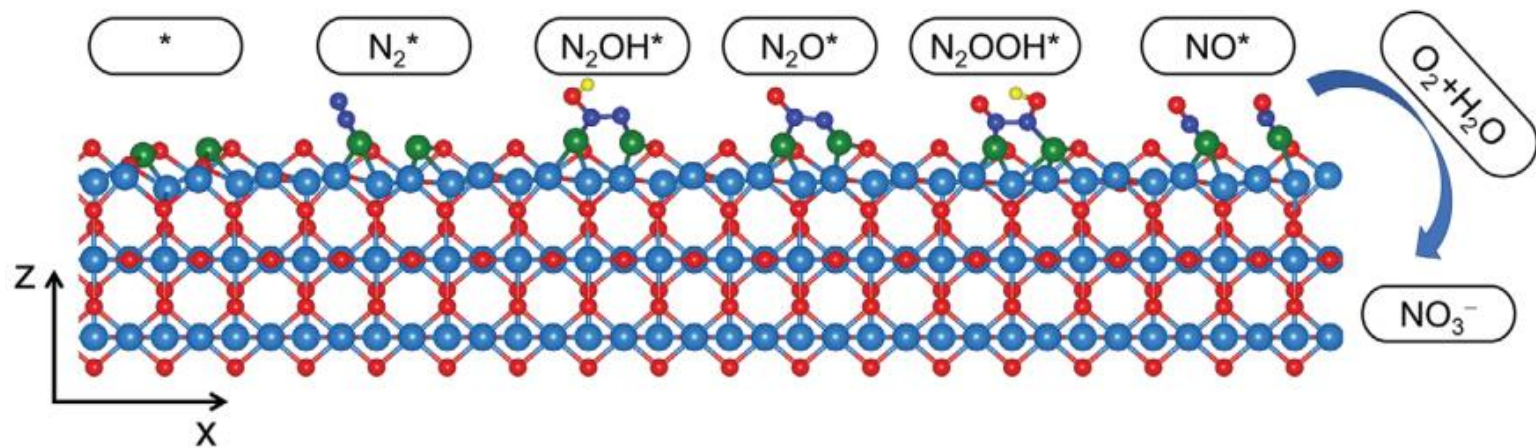
核磁N谱出现标准样相同信号峰  
硝酸盐中的氮来自于氮气

# 阳极氧化模式下的氮氧化反应

a 2.79Ru/TiO<sub>2</sub>催化剂的氮氧化反应路线



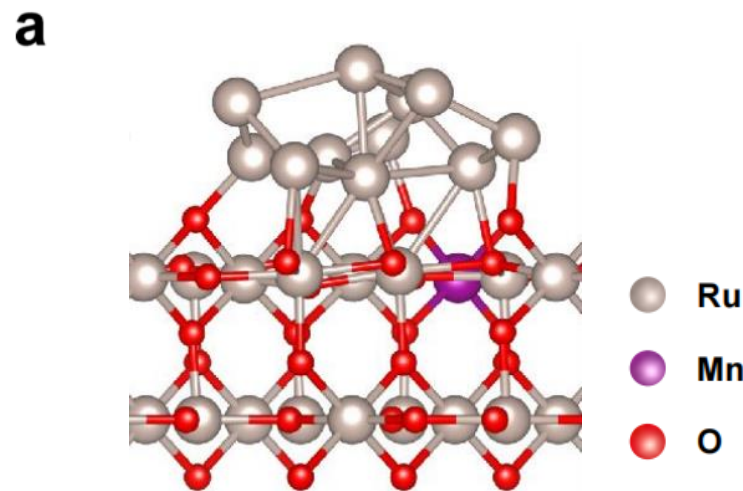
b 电化学氮氧化过程具体路径



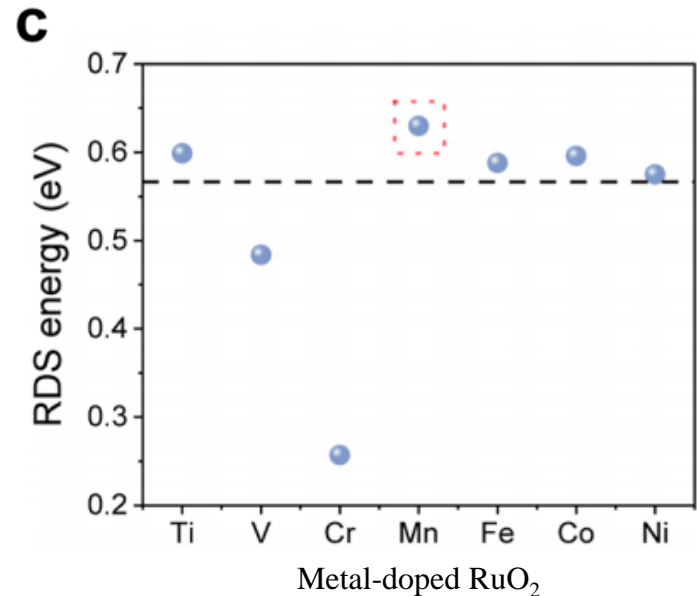
借助本应是缺陷的结构，提供析氧反应活性位点  
并通过控制Ru的掺杂量，使催化剂的析氧反应处于一个适当的水平，进而促进氮氧化过程  
不足之处：最高产率时，仅有较低的FE



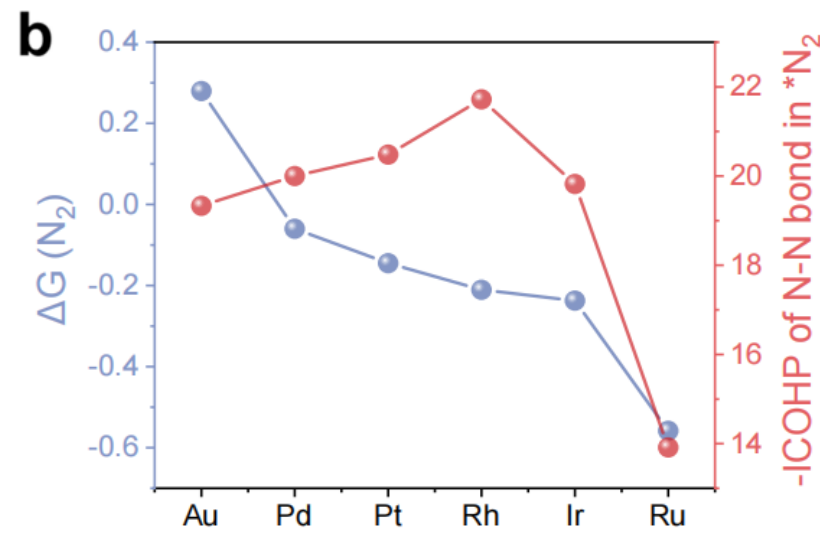
阳极氧化模式下的氮氧化反应



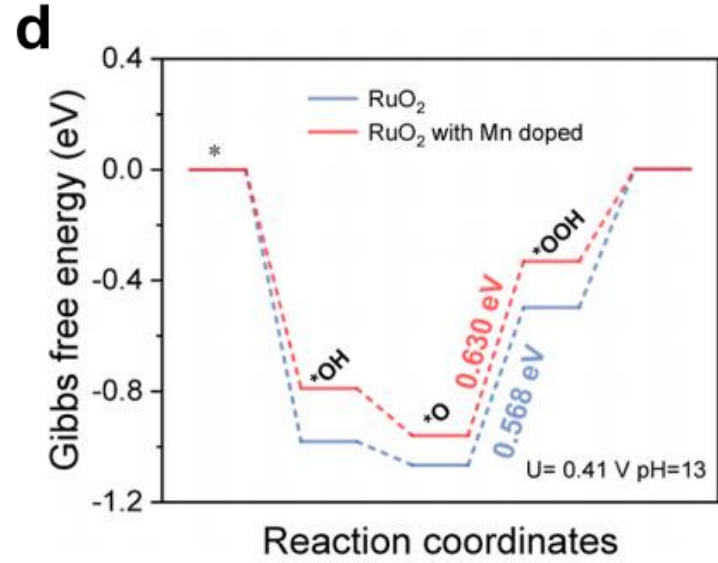
Ru/Mn<sub>1.04</sub>-RuO<sub>2</sub>的理论计算模型



不同金属掺杂对RuO<sub>2</sub>析氧反应决速步能量的影响



不同金属表面的氮吸附和氮活化能力分析



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

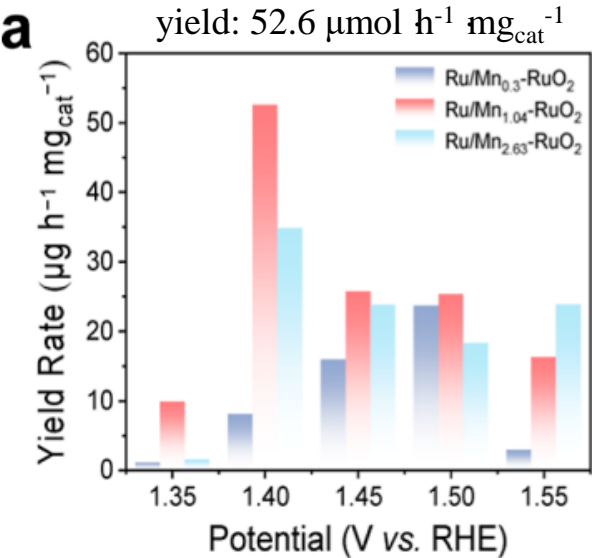
Ru催化剂表面：  
最低的氮吸附自由能  
对吸附的N-N键强度  
具有最显著的减弱作用

析氧反应活性调控

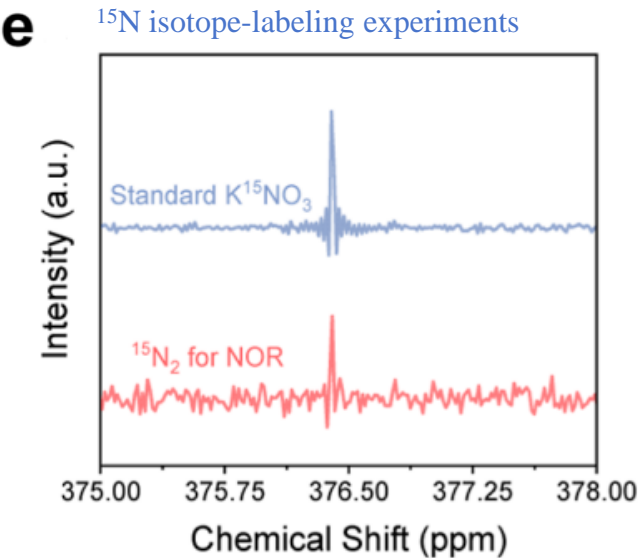
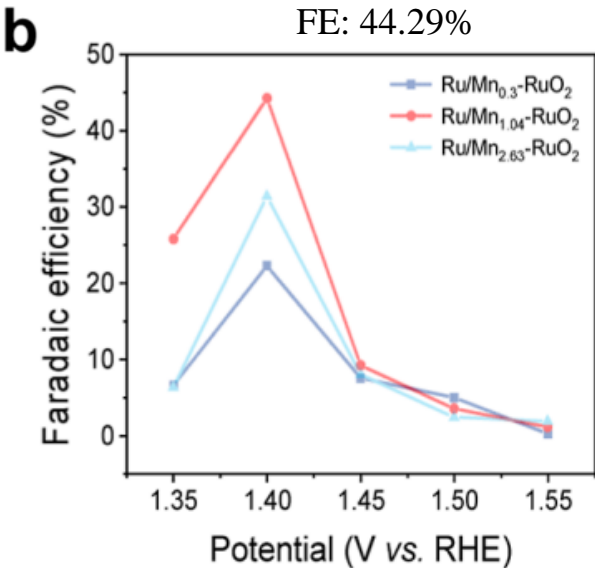
Mn-RuO<sub>2</sub>：  
有效提升决速步能量  
平衡析氧反应活性



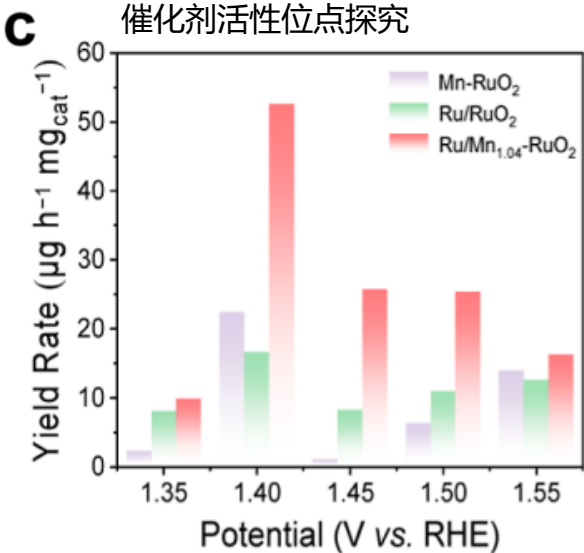
阳极氧化模式下的氮氧化反应



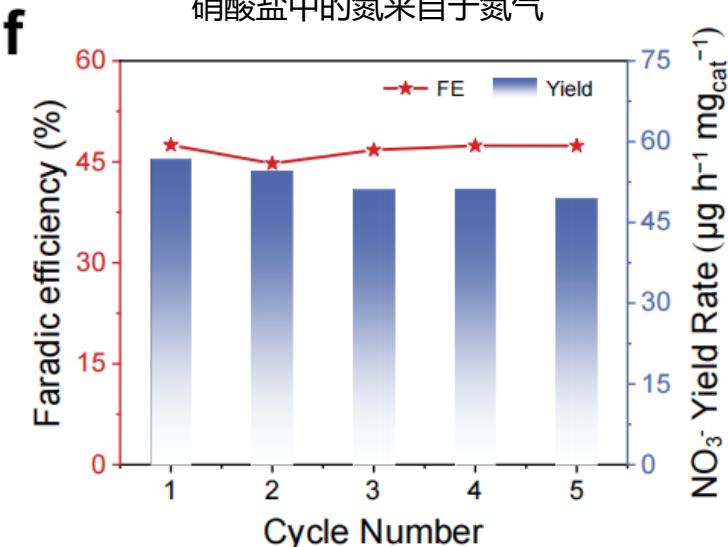
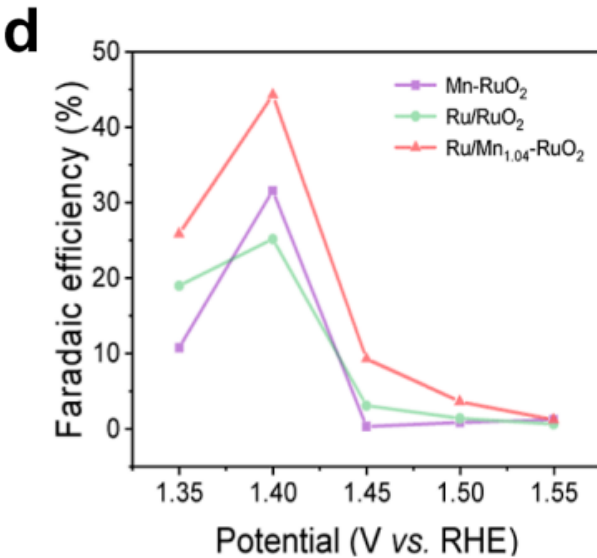
不同Mn掺杂量催化剂的电位分析测试



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



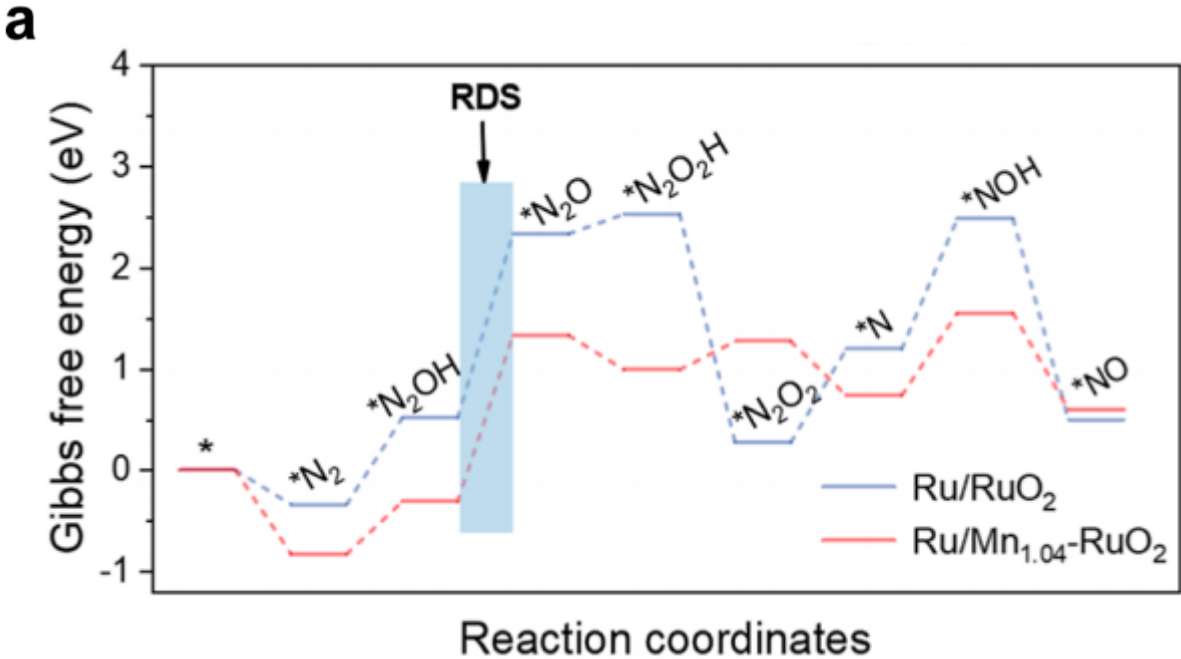
与对照组催化剂的电位分析测试对比



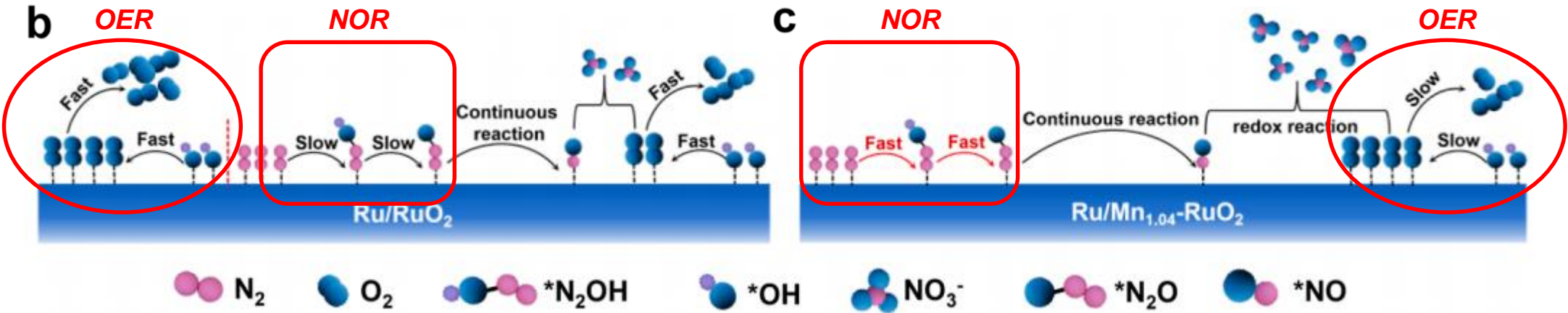
5次连续循环测试

Ru/Mn<sub>1.04</sub>-RuO<sub>2</sub>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

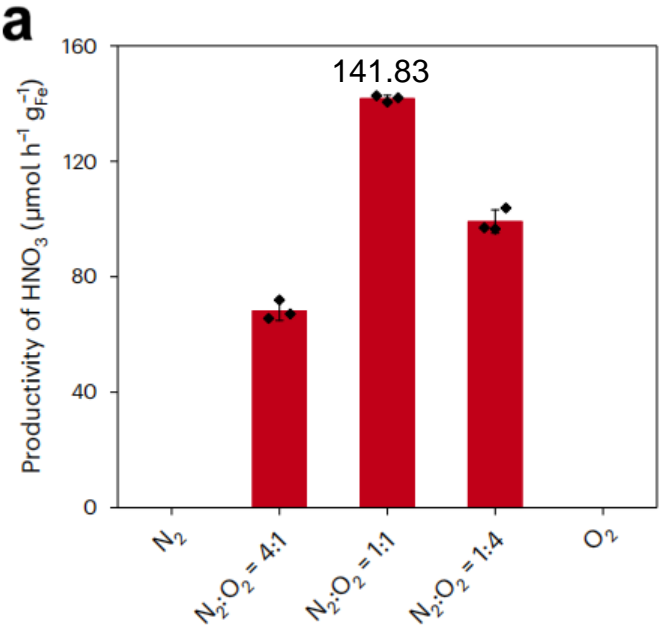
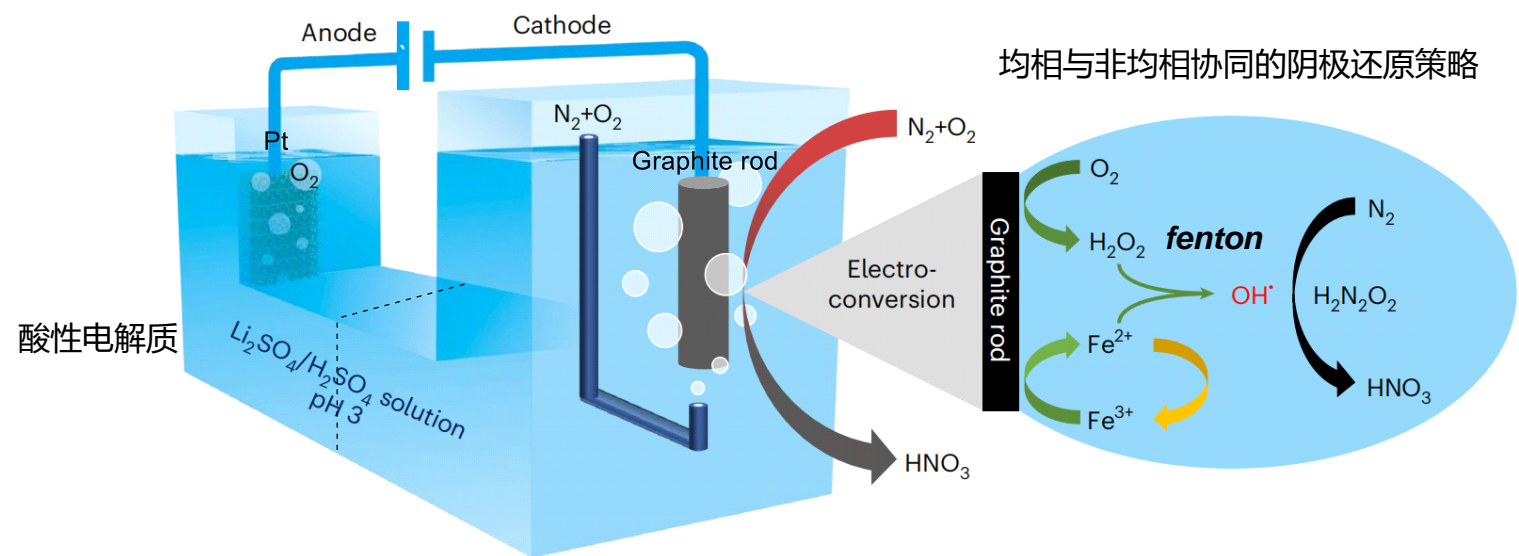


Mn掺杂前后，氮氧化反应示意图速率对比，减缓OER，增强NOR

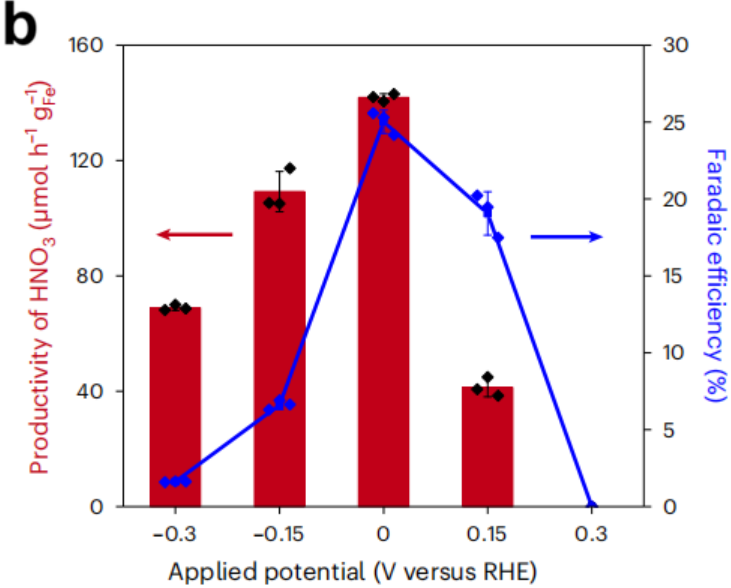
# 目录

- 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

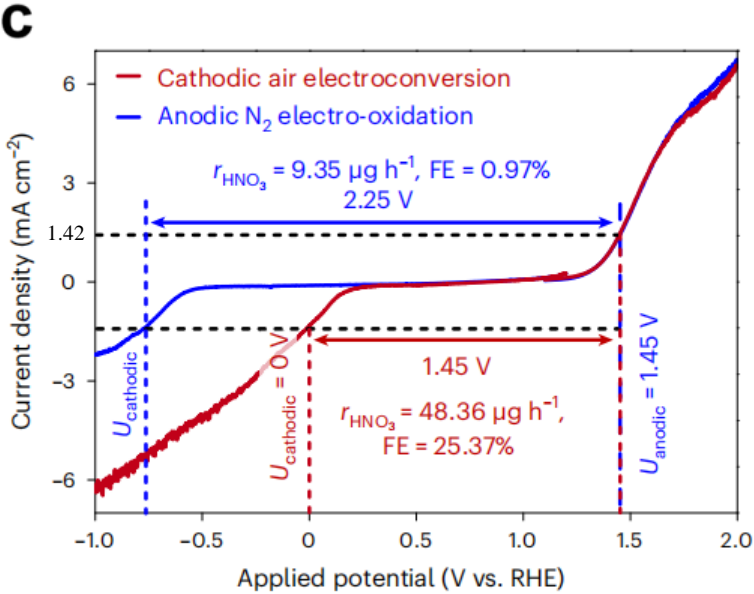
阴极还原模式下的氮氧化反应



不同分压比氮氧混合气的反应分析



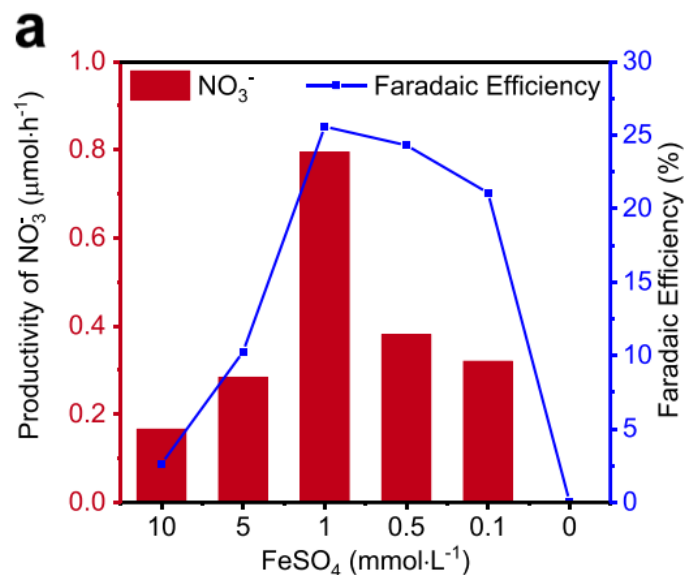
阴极电位分析



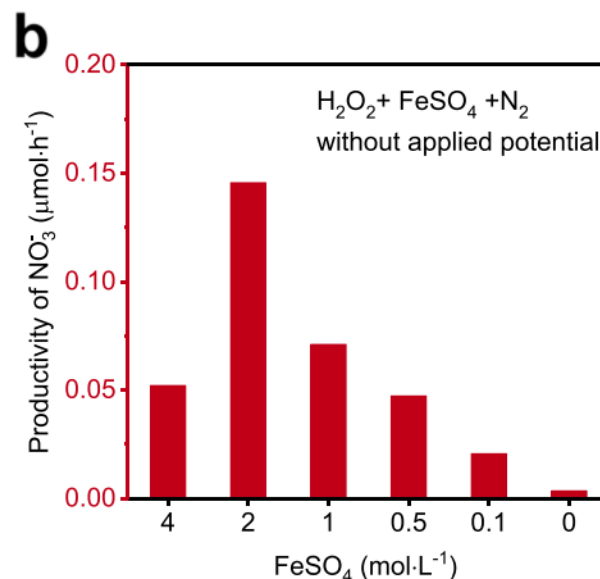
石墨棒分别作为阴极和阳极的线性扫描伏安曲线  
相同电流密度变化下，阴极还原策略更具优势

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

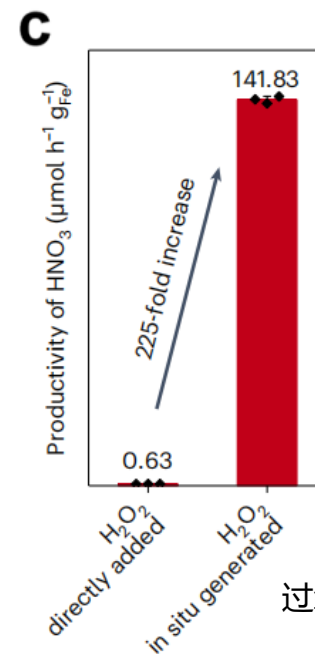
# 阴极还原模式下的氮氧化反应



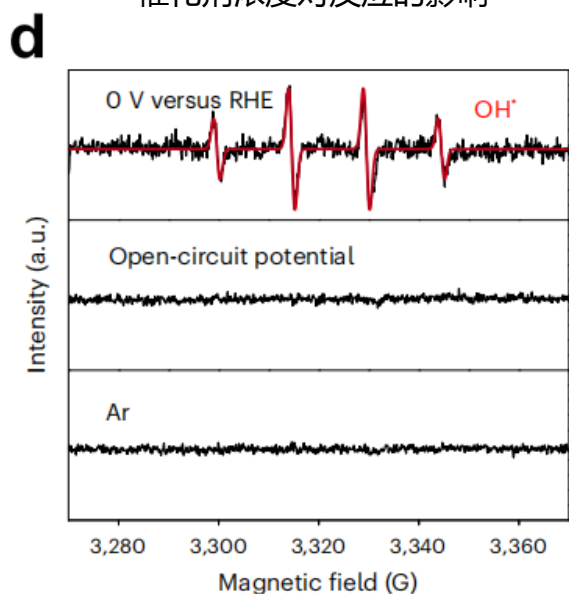
催化剂浓度对反应的影响



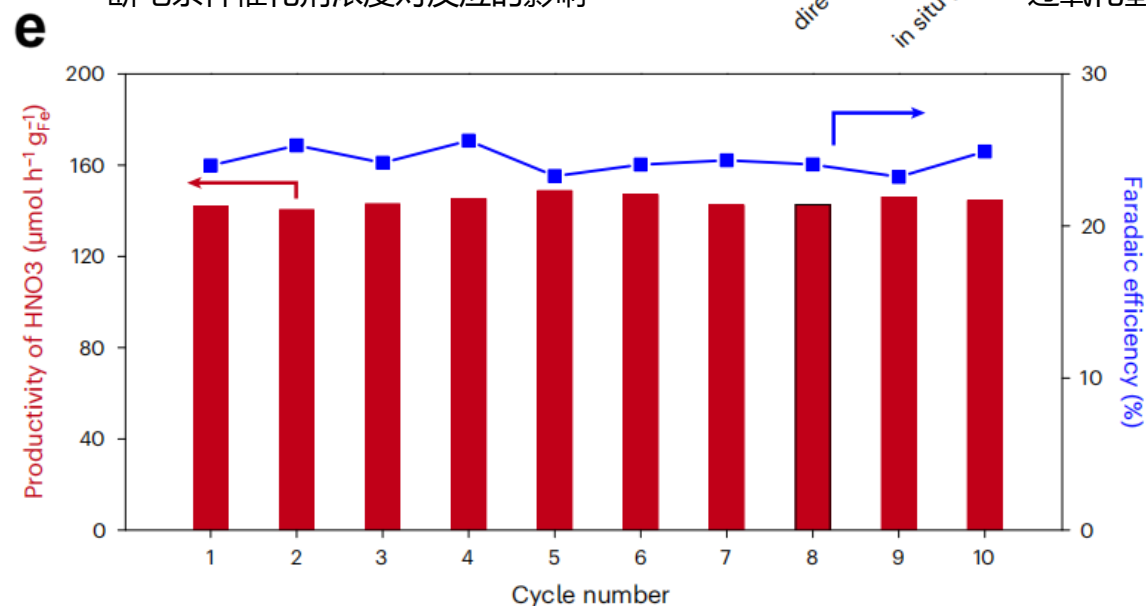
断电条件催化剂浓度对反应的影响



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

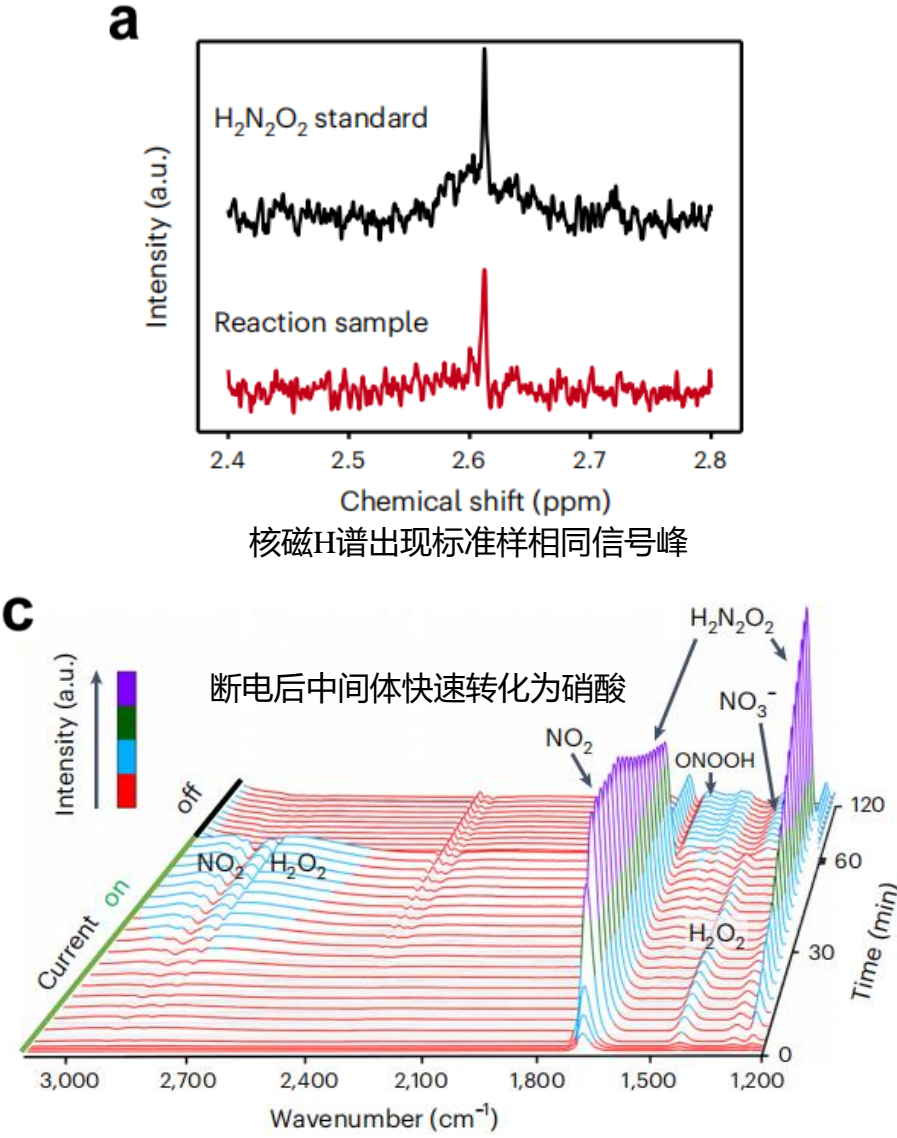


10次连续循环测试说明该方法具有良好的稳定性

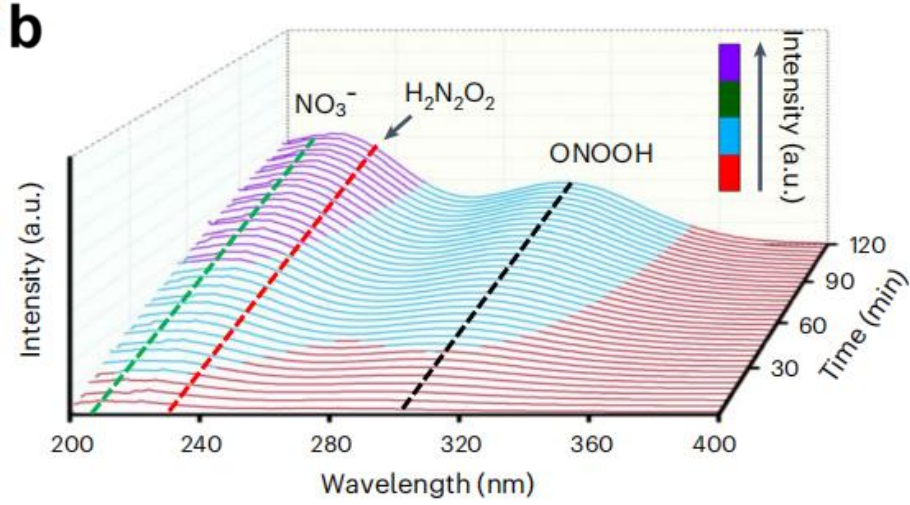


# 阴极还原模式下的氮氧化反应

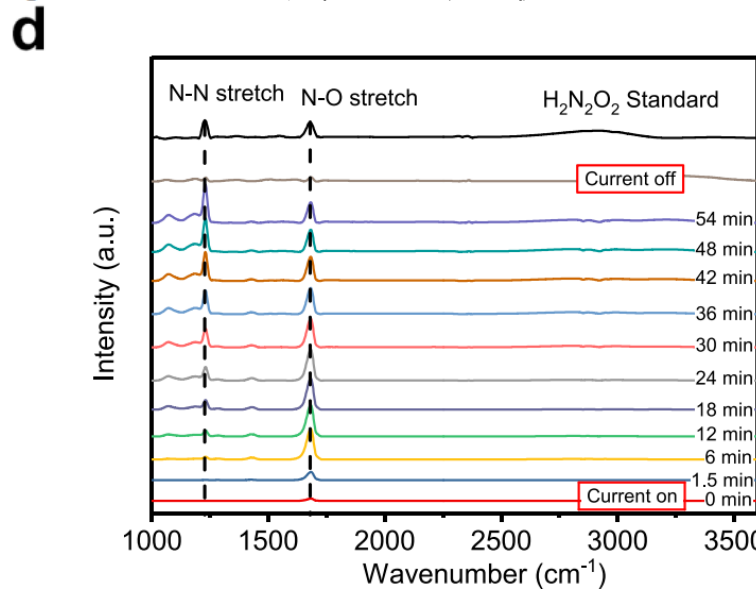
intermediate investigation of  $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$



原位表面增强红外吸收光谱-电流开关对比



原位紫外可见吸收光谱



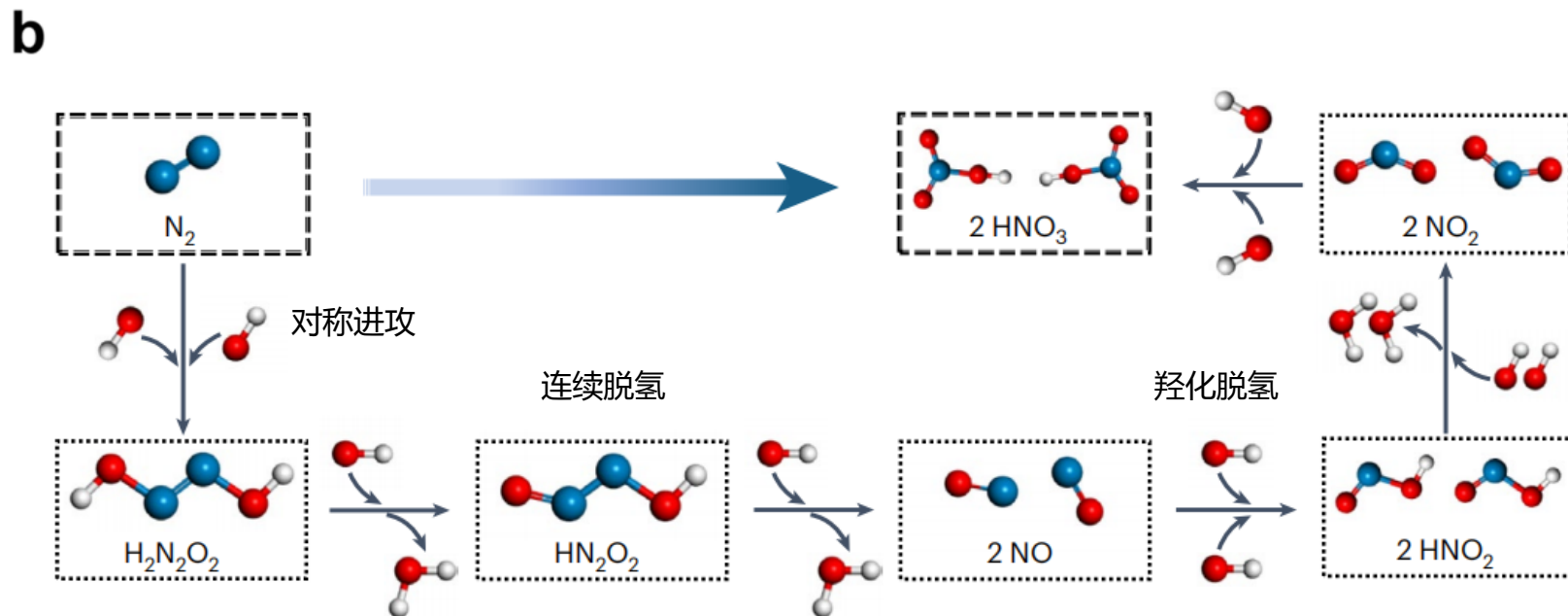
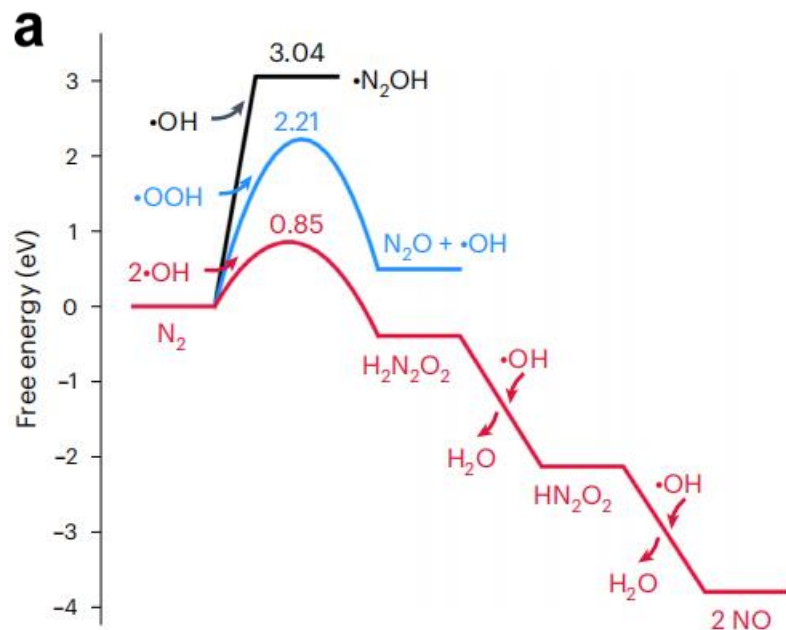
原位红外吸收光谱二维叠加图

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

均证实了反应过程中 $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$ 的形成

# 阴极还原模式下的氮氧化反应

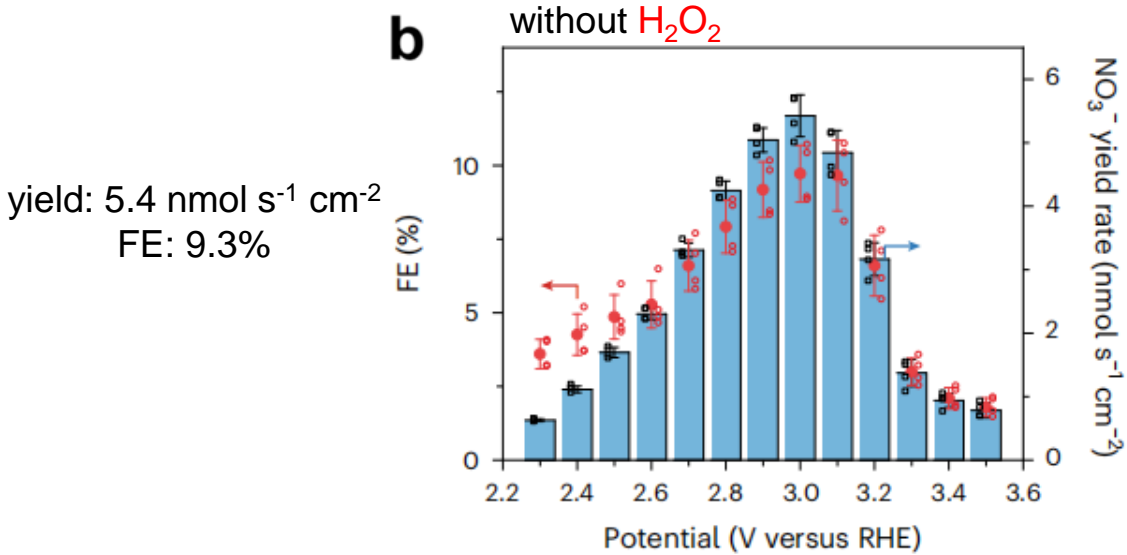
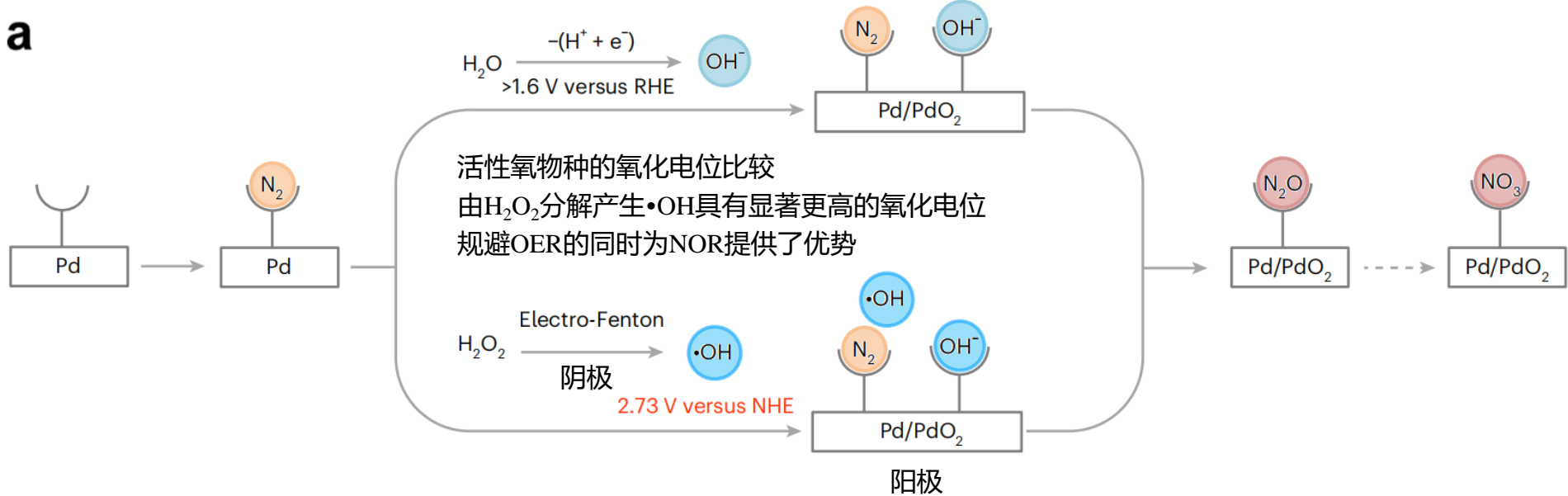
## Reaction mechanism



含 $\text{H}_2\text{O}_2$ 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

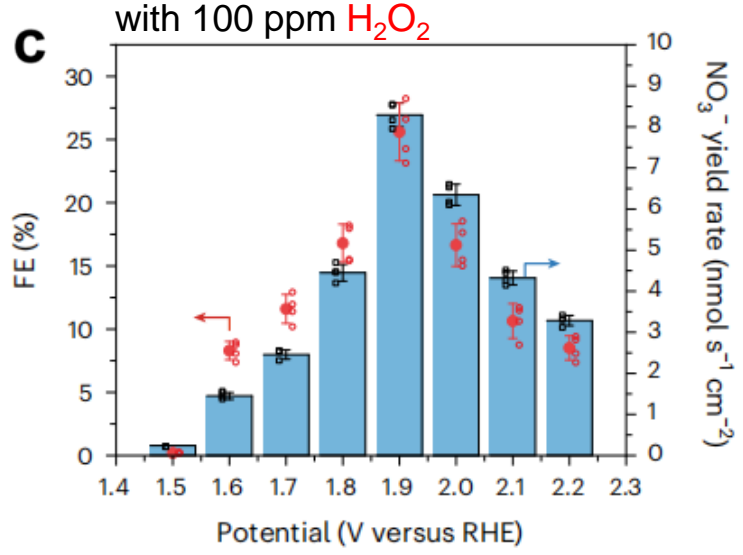
阴极还原模式下氮氧化反应路线

# 阴极还原模式下的氮氧化反应



yield:  $5.4 \text{ nmol s}^{-1} \text{cm}^{-2}$   
FE: 9.3%

无 $\text{H}_2\text{O}_2$ 时, 硝酸盐yield和FE在3 V电位处达到峰值

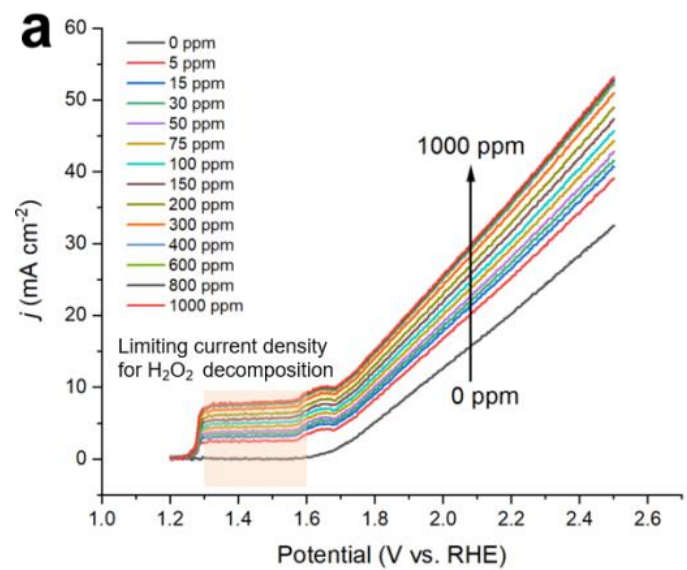


yield:  $8.3 \text{ nmol s}^{-1} \text{cm}^{-2}$   
FE: 25.6%

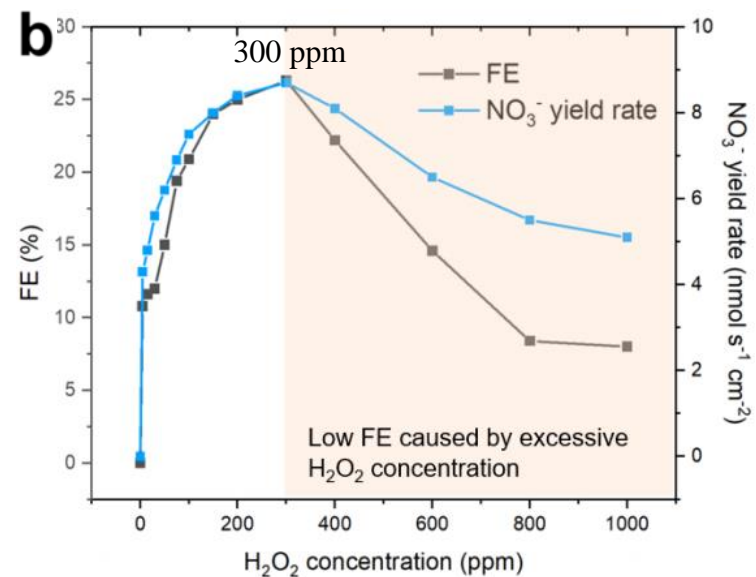
引入 $\text{H}_2\text{O}_2$ 后, 硝酸盐yield和FE在1.9 V电位处达到峰值



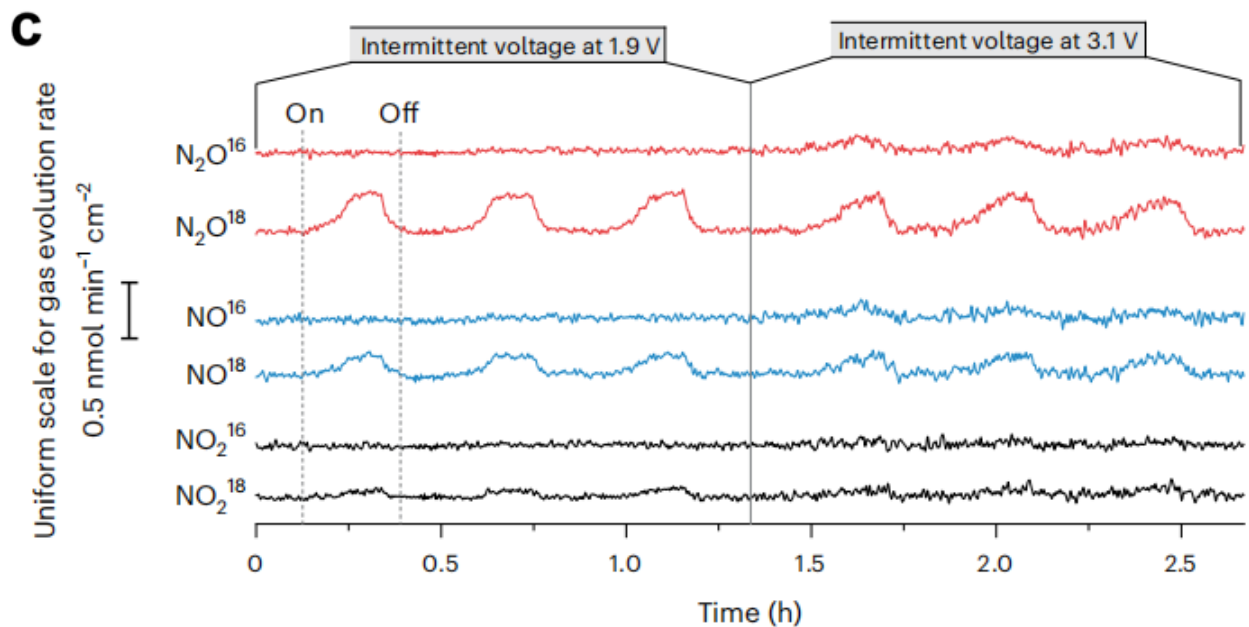
# 阴极还原模式下的氮氧化反应



不同H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>浓度下电极表面的线性扫描伏安曲线

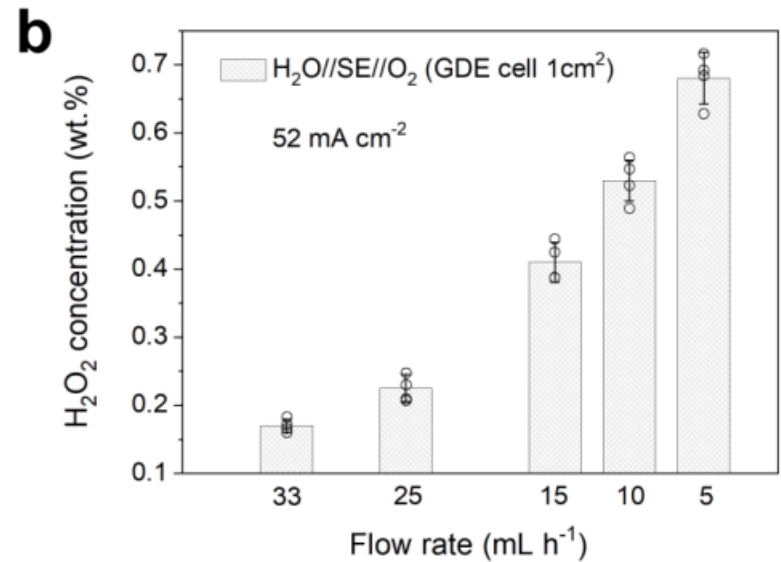
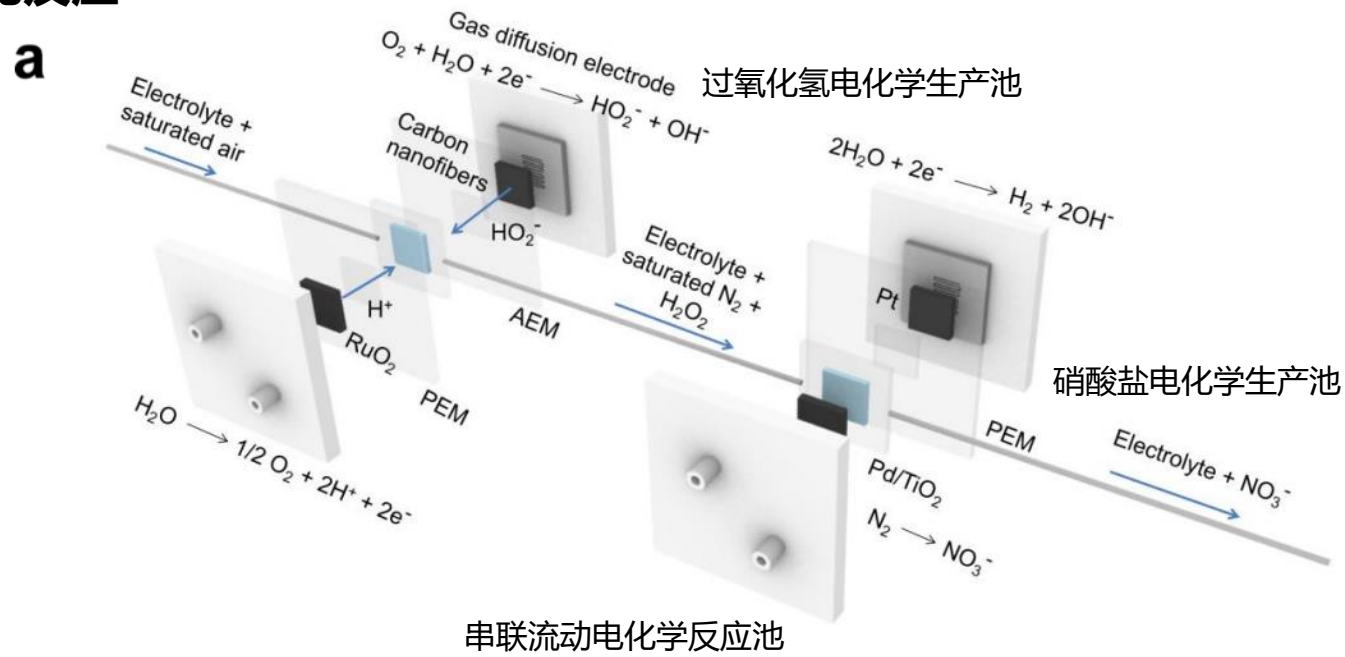


不同H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>浓度下的氮氧化反应性能

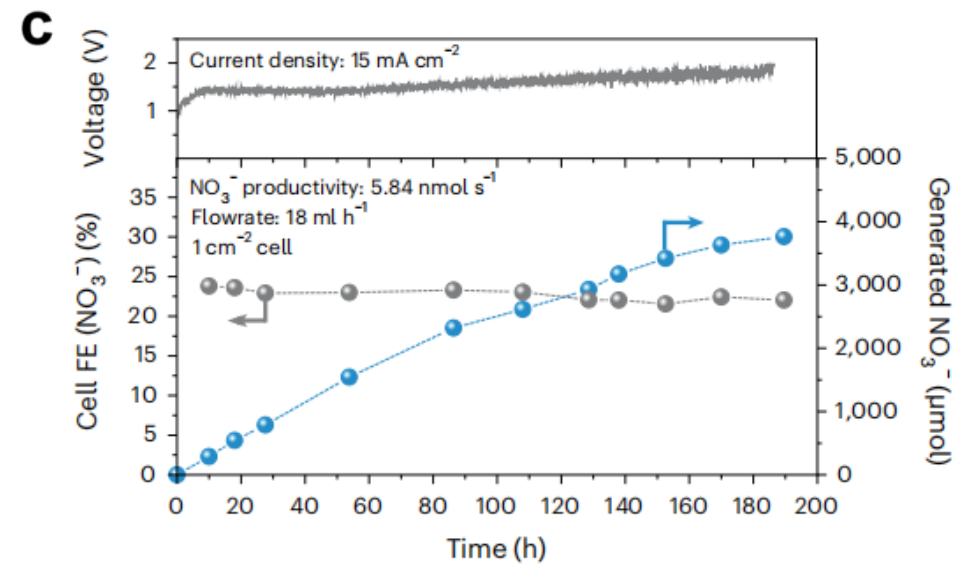


验证引入H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>后硝酸中氧的来源

阴极还原模式下的氮氧化反应



流速控制过氧化氢输出浓度

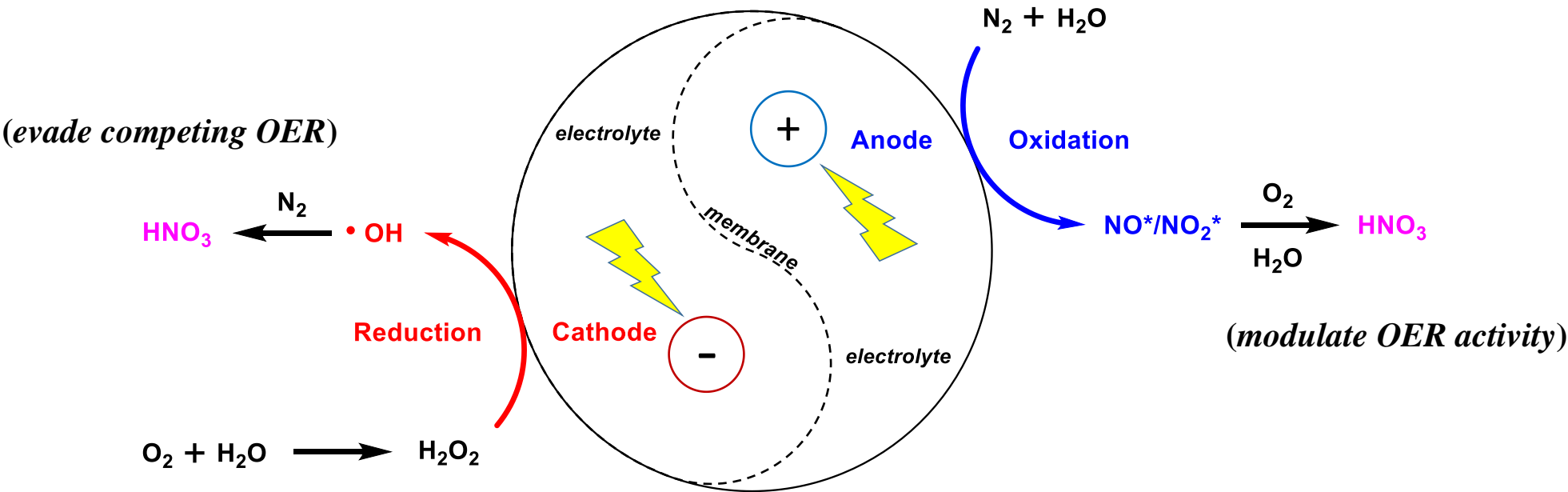


190 h 稳态电流测试  
硝酸盐逐步积累, FE未受明显影响

# 目录

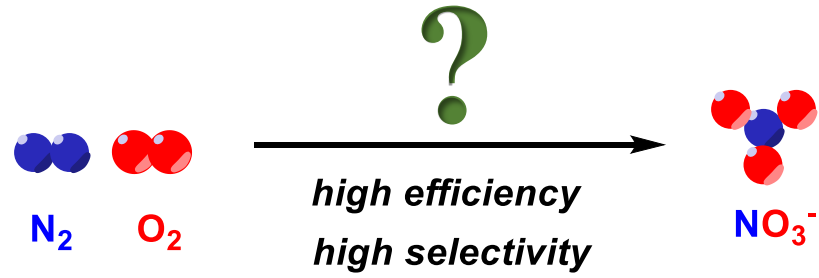
- 背景介绍
- 阳极氧化模式下的氮氧化反应
- 阴极还原模式下的氮氧化反应
- 总结与展望

总结

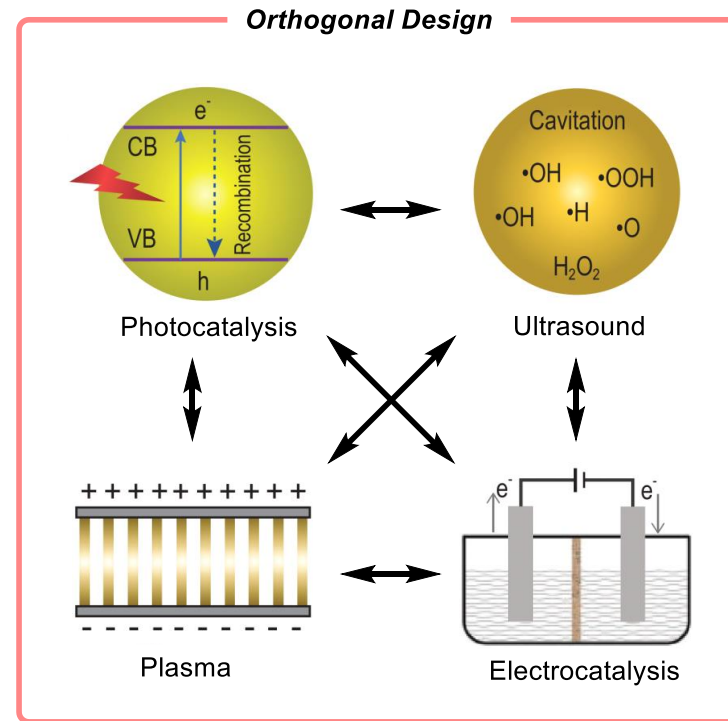
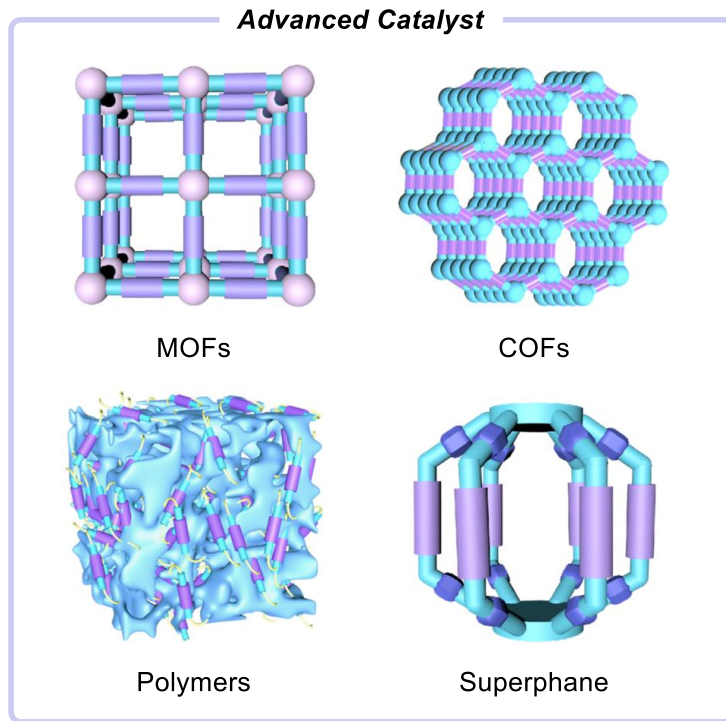


Group	Catalyst	Electrolyte	potential (V vs. RHE)	Nitrate yield rate	FE (%)
Zhang, B.	Pt foil	0.3 M K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2.19 V	0.06 μmol·h <sup>-1</sup> ·cm <sup>-2</sup>	1.23
Yan, Q.	Pd-MXene	0.01 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2.03 V	2.8 μg·h <sup>-1</sup> ·mg <sub>cat</sub> <sup>-1</sup>	11.34
Yan, Q.	2.79 Ru/TiO <sub>2</sub>	0.1 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2.2 V	10.04 μg·h <sup>-1</sup> ·mg <sub>cat</sub> <sup>-1</sup>	26.1
★ Hou, Y.	Ru/Mn1.04-RuO <sub>2</sub>	0.1 M KOH	1.4 V	52.6 μg·h <sup>-1</sup> ·mg <sub>cat</sub> <sup>-1</sup>	44.29
Deng, D.	Graphite rod 0.001 M FeSO <sub>4</sub>	0.25 M Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> pH = 3	0 V	8.79 μg·h <sup>-1</sup> ·mg <sub>cat</sub> <sup>-1</sup>	25.4
Tang, B.	Pd/TiO <sub>2</sub>	0.1 M K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 100 ppm H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1.9 V	21.02 μmol·h <sup>-1</sup> ·cm <sup>-2</sup>	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**