

[Highlight]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201609011

www.whxb.pku.edu.cn

氢化锂参与调控的催化合成氨新策略

陈明树

(厦门大学化学化工学院, 福建 厦门 361005)

Haber-Bosch 合成氨工艺过程的开发被认为是二十世纪人类最为重要的发明之一¹。作为目前世界上产量第二大的化学品, 氨的主要用途是制造化肥, 并由此提供了地球上约 50% 人口的粮食。但目前的合成氨过程需在高温高压下进行, 是一个高能耗的过程, 据估算工业合成氨过程中所消耗能源约占全球能源消耗总量的 2%! 因而, 开发能在低温低压进行的高效合成氨催化剂是降低合成氨工艺能耗的关键, 也是近百年来催化工作者从未停止追求的目标²。

过渡金属表面氨的催化合成是多相催化研究最为深入的化学反应之一, 该过程的研究极大地推动了当代催化科学和表面科学的发展³。与此同时, 这方面的研究进展也为开发更加低温高效的合成氨催化剂提供了许多有益的启示。表面科学和理论计算研究结果表明, 一个理想的低温合成氨催化剂应兼具较低的 N₂ 分子解离吸附活化能

($\Delta E > 0$) 与较弱的表面 NH_x ($x = 0, 1, 2$) 物种的吸附的特征。遗憾的是, 在过渡金属表面上, 基元反应的反应能垒(如 N₂ 分子的解离吸附活化能)与反应中间物种 NH_x 的吸附能(E_{NH_x} 值越负表示该物种吸附越强)之间存在着固有的普遍的线性限制关系(scaling relations, 即 $\Delta E = aE_{\text{NH}_x} + b, a > 0$)⁴。这种限制关系使得单一的过渡金属催化中心上难以实现氨的低温催化合成。

最近, 中国科学院大连化学物理研究所陈萍研究团队针对氨合成的这一关键科学问题提出了“双活性中心”的催化剂设计策略, 开发出过渡金属-氢化锂(TM-LiH)复合催化剂体系, 避开单一过渡金属催化中心上的 scaling relations 限制, 实现了温和条件下氨的催化合成。相关研究成果发表于近期的 *Nature Chemistry* 杂志上⁵。“过渡金属-氢化锂(TM-LiH)”这一双活性中心复合催化剂体系上的氨合成反应机理(见图 1a)为: (1) N₂ 分子在过渡金

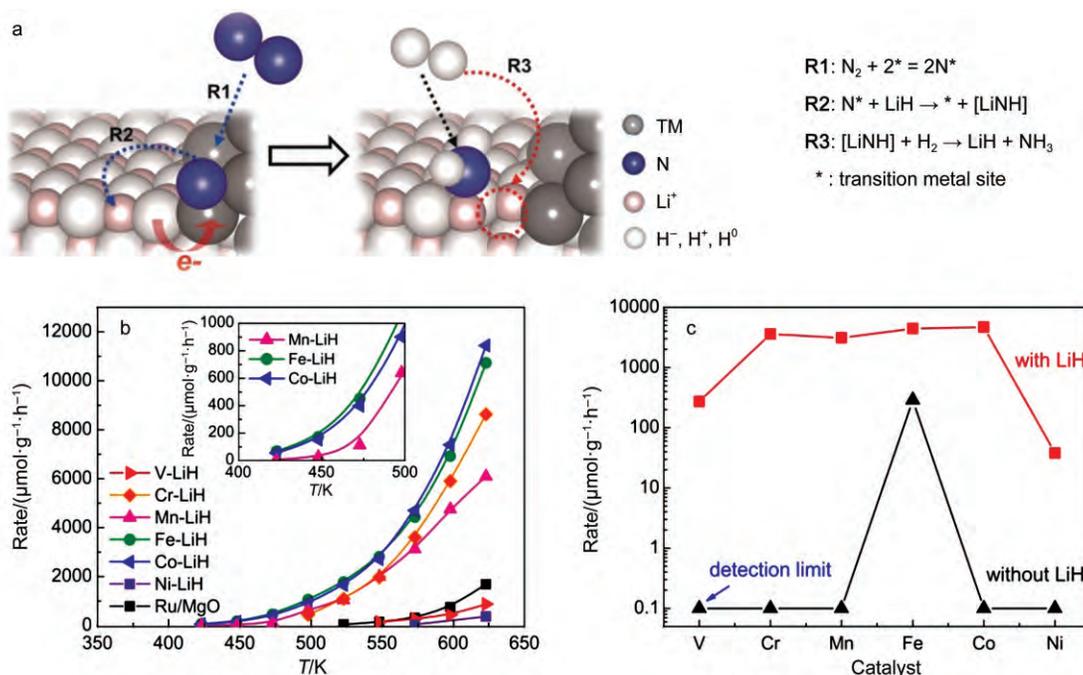


图1 TM-LiH双中心复合催化剂上合成氨反应机制(a)以及催化活性(b, c)

属(TM)表面解离吸附生成TM-N物种；(2)临近的氢化锂(LiH)与TM-N作用使N原子转移生成Li-N-H物种，并再生TM活性位；(3) Li-N-H物种加氢生成氨后脱附，并再生LiH活性位。由此可见，该复合催化剂体系中，LiH直接作为活性中心参与了催化合成氨过程，显著不同于传统的碱金属电子助剂。该双活性中心的构筑使得N₂和H₂的活化及N和NH/NH₂物种的吸附发生在不同的活性中心上，从而打破了单一过渡金属上反应能垒与吸附能之间的限制关系，使得氨的低温、低压合成成为可能。他们的实验结果显示，LiH的加入使得3d过渡金属或其氮化物(从V到Ni)均显示出较高的催化活性(见图1(b, c))。其中，Cr-、Mn-、Fe-和Co-LiH，在350 °C时的催化活性显著优于现有的铁基和贵金属钨基催化剂，而且Fe-LiH和Co-LiH在150 °C即表现出了氨合成催化活性，证明了双中心作用机制下可实现温和条件下氨的合成。

这一研究结果一方面为设计和开发低温高效

的氨合成催化剂提供了新的思路，另一方面亦为长期具争议的碱金属助剂在合成氨中的作用机制提供了新的见解。

References

- (1) Smil, V. *Nature* **1999**, *400*, 415. doi: 10.1038/22672
- (2) Schlögl, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 2004. doi: 10.1002/anie.200301553
- (3) Zhang, H. B.; Liao, D. W.; Wan, H. L.; Tsai, K. R. Mechanisms of Hydrogenation of N₂ and CO on Metal Catalysts. In *Frontiers in Physical Chemistry of Solid Surfaces*; Wan, H. L. Eds.; Xiamen University Press: Xiamen, 2006; pp 96–131. [张鸿斌, 廖代伟, 万惠霖, 蔡启瑞. 金属催化剂上N₂加氢和CO加氢的机理及离子型助催化剂的作用本质. In 固体表面物理化学若干研究前沿. 万惠霖编. 厦门: 厦门大学出版社, 2006: 96–131.]
- (4) Vojvodic, A.; Medford, A. J.; Studt, F.; Abild-Pedersen, F.; Khan, T. S.; Bligaard, T.; Nørskov, J. K. *Chem. Phys. Lett.* **2014**, *598*, 108. doi: 10.1016/j.cplett.2014.03.003
- (5) Wang, P.; Chang, F.; Gao, W.; Guo, J.; Wu, G.; He, T.; Chen, P. *Nat. Chem.* **2016**, doi: 10.1038/nchem.2595