

Cu₂O 基催化剂（光）电催化硝酸盐合成氨研究进展

刘毅 张凤英

西南石油大学 新能源与材料学院 成都 610500

摘要: 随着可持续发展需求的增加,开发绿色高效的合成氨技术成为研究热点。(光)电催化硝酸盐还原合成氨(NO₃-RR)作为一种新兴技术,因其环境友好性和潜在的能源效率而备受关注。氧化亚铜(Cu₂O)因其独特的半导体特性和良好的催化性能,在这一领域展现出巨大潜力。然而,Cu₂O基催化剂在实际应用中仍面临反应动力学缓慢、选择性不足和稳定性差等问题。为此,本文综述了氧化亚铜改性提升硝酸盐还原制氨性能的主要策略,通过构建异质结构、表面修饰和优化形貌等策略,阐明了性能提升原因,讨论了未来发展方向,为高效、稳定的氧化亚铜基催化剂的开发提供了理论指导和应用参考。

关键词: 合成氨; Cu₂O 基催化剂; 硝酸盐还原; (光)电催化剂

1. 引言

氨(NH₃)作为重要的化工原料和清洁能源载体,在现代农业和工业中发挥着不可替代的作用。然而,传统的Haber-Bosch合成氨工艺依赖化石燃料,能耗高且碳排放量大,难以满足可持续发展的需求^[1]。近年来,(光)电催化硝酸盐还原合成氨技术因其绿色、低能耗的特点,成为替代传统合成氨方法的重要研究方向。硝酸盐(NO₃-)是水体中常见的污染物,其过量排放会导致水体富营养化,威胁生态环境和人类健康^[2]。光电催化技术能够利用太阳能将硝酸盐高效还原为氨,不仅实现了污染物的资源化利用,还为绿色合成氨提供了新途径。在众多光电催化材料中,氧化亚铜(Cu₂O)因其窄带隙(~2.0 eV)、高光吸收系数和低成本等优势,成为光电催化硝酸盐还原合成氨的理想候选材料^[3]。然而,氧化亚铜基催化剂在实际应用中仍面临光生载流子复合率高、Cu价态不稳定等问题,限制了其光电催化效率和稳定性^[4]。近年来,研究者通过形貌调控、元素掺杂、复合催化剂设计等策略,显著提升了氧化亚铜基催化剂的(光)电催化性能。此外,光电催化硝酸盐还原合成氨的反应机理研究也取得了重要进展,为催化剂的设计和优化提供了理论依据。本文综述了近几年氧化亚铜基催化剂(光)电催化硝酸盐还原合成氨的研究进展,总结了催化剂的改性、性能优化及反应机理,并展望了未来研究方向,为高效、稳定的光电催化剂的开发和应用提供参考。

2. 提高 Cu₂O 基催化剂硝酸盐还原性能的主要策略

2.1 形貌工程

氧化亚铜的多种形貌对其硝酸盐还原合成氨(NO₃-RR)性能有显著影响。不同形貌的催化剂因比表面积、活性位点暴露、晶面特性和反应中间体的吸附活化行为的差异,表现出不同的活性和选择性,通过形貌调控,如制备纳米颗粒、纳米片、纳米线和多孔结构,可以增加比表面积,从而暴露更多活性位点,提高反应物与催化剂的接触概率提升催化效率。

Wang 等人^[5]发现,在硝酸盐电还原选择性合成氨的过程中,Cu/Cu₂O 纳米线阵列的活性显著增强,通过密度泛函理论(DFT)计算进一步证实,电子从Cu₂O向Cu界面的转移有利于*NOH中间体的形成,有效抑制了H₂的生成,实现了97.00%的硝酸盐转化率、244.90 μmol h⁻¹ cm⁻²的氨产率和95.80%的法拉第效率。Xu 等人^[6]采用分层缺陷策略,成功制备了具有空腔和氧空位缺陷的均匀八面体Pd-Cu₂O CEO,在-1.3 V vs. SCE 电位下,NH₃产率、法拉第效率和选择性分别达到925.11 μg h⁻¹ mg cat⁻¹、96.56%和95.31%。八面体空腔与氧空位的协同作用增强了硝酸盐吸附,弱化N-O键并抑制副产物生成,Pd位点为氢化物物种积累提供活性中心,促进氨生成。Huang 等人^[7]报道了一种具有可调成分的Cu₂O@CoO核壳纳米立方体催化剂,其内部空隙空间可调且反应活性中心丰富,有利于在Cu₂O上将NO₃-快速级联转化为NO₂-,并在CoO上将NO₂-进

一步转化为 NH_4^+ ，在 -0.2 V 至 -0.9 V 内展现出卓越的 NH_4^+ 法拉第效率 ($>99\%$)， NH_4^+ 产率高达 $15.27\text{ mg} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ ，并具有出色的循环稳定性。

2.2 晶面调控

晶面调控是通过选择性暴露特定晶面来提高催化剂的活性和选择性。氧化亚铜具有多种晶面，不同晶面对反应物的吸附和反应路径具有不同的影响。研究表明，暴露特定晶面的氧化亚铜催化剂在硝酸盐还原制氨反应中表现出更高的活性和选择性，这可能是由于该晶面对硝酸盐的吸附和活化能力较强，有利于反应的进行。因此，通过晶面调控可以优化氧化亚铜催化剂的性能，提高硝酸盐还原制氨的效率。

Zhao 等人^[8]在泡沫铜框架上电沉积制备的以 (111) 晶面为主的立方 Cu_2O 薄膜用于电催化还原 NO_3^- ，在碱性溶液中，硝酸盐去除率超过 93%，在中性溶液中，硝酸盐去除率为 94.3%，在实际湖水样品中也表现出优异的硝酸盐去除率 (91.1%)。其高效性和选择性可能归因于 Cu_2O 薄膜表面占主导的 (111) 晶面及纳米金字塔结构。Qin 等人^[9]设计了两种主要暴露面 Cu_2O (100) 和 Cu_2O (111)，在 -0.6 V vs. RHE 条件下， Cu_2O (100) 表现出较高的 NH_4^+ 产率 ($743\text{ }\mu\text{g h}^{-1}\text{ mg cat}^{-1}$) 和法拉第效率 (82.3%)，这归因于其 NH_3 生成能垒 (0.18 eV) 显著低于 Cu_2O (111) 表面 (1.43 eV)。Toshihiro Takashima 等人^[10]采用暴露 (100) 和 (111) 晶面的 Cu_2O 衍生的两种 OD-Cu 催化剂，结果表明 Cu_2O 表面取向显著影响 OD-Cu 的催化活性和产物选择性。OD-Cu(111) 表现出更低的 NO_3^- 还原起始过电位和更高的电流密度，而 OD-Cu(100) 则具有更高的 NH_3 生成法拉第效率。结合电催化性能、表面电子态实验研究和 DFT 计算，发现 OD-Cu(100) 和 OD-Cu(111) 分别优先催化 NO_2^- 到 NH_3 和 NO_3^- 到 NO_2^- 的转化过程。

2.3 表面修饰

表面修饰是通过在氧化亚铜表面引入其他物质来改变其表面性质和催化性能。常见的表面修饰方法包括金属掺杂、非金属掺杂和贵金属修饰等。金属掺杂可以引入新的活性位点，提高催化剂的电子导电性和反应物的吸附能力。

Yin 等人^[11]通过在 Cu_2O 上沉积 Pd 物种，显著提升了 NH_3 合成性能。Pd 物种使 Cu 3d 轨道更易极化，并作为新的吸附位点替代 Cu_2O 。在线 DEMS 和 DFT 计算的相互验证表明，Pd 在 Cu_2O 上沉积形成的高度分散 PdCu 合金可通

过改变 NO_3^- 的吸附位点来调控 Cu_2O 原有的氨合成路径，即通过阻断 $^*\text{NOH}$ 中间体的生成并促进 $^*\text{N}$ 中间体的形成。Zhang 等人^[12]制备了一种 Ag 单原子修饰的 Cu_2O 纳米线催化剂 ($\text{Ag1@Cu}_2\text{O}$)，在 $0.01\text{--}0.5\text{ M}$ 硝酸盐浓度范围内实现了 $90\%\text{--}100\%$ 的氨法拉第效率，并在 0.5 M 硝酸盐浓度下达到了 $184.4\text{ mg h}^{-1}\text{ cm}^{-2}$ 的高氨产率，Ag 单原子作为活性氢泵，加速了 Cu 位点上反应中间体的质子化过程，并显著降低了 $^*\text{NHO}$ 反应路径的能量势垒。

2.4 异质结与复合物的构建

异质结与复合物构建是将氧化亚铜与其他材料结合，形成具有协同效应的复合催化剂。通过构建异质结，可以实现电子的快速转移和反应物的有效吸附，提高催化反应的效率。

Hao 等人^[13]采用原位电沉积法制备了含有 Cu 缺陷和氧空位负载 Cu_2O ($\text{OVs-Cu}_2\text{O}$) 的泡沫铜基异质结电极，实现了 $3.59\text{ mmol h}^{-1}\text{ cm}^{-2}$ 的 NH_3 产率、99.5% 的 NH_3 法拉第效率和 100% 的 NH_3 选择性，表征和理论计算表明，Cu 缺陷和 $\text{OVs-Cu}_2\text{O}$ 异质结协同促进了 H^+ 生成，抑制了析氢反应 (HER)，并作为双反应位点匹配 NO_3^- 到 NO_2^- 和 NO_2^- 到 NH_3 的串联反应动力学。Zhao 等人^[14]成功合成了一种高效的异质结构催化剂 $\text{Cu-Cu}_2\text{O}/\text{Ni}_2\text{P}$ ，在 -1.0 V 的电位下，法拉第效率高达 96.4%，氨产率达到 $14636\text{ }\mu\text{g h}^{-1}\text{ cm}^{-2}$ ，在连续 30 个电解循环中展现出卓越的稳定性，实验与理论计算揭示了 $\text{Cu-Cu}_2\text{O}/\text{Ni}_2\text{P}$ 异质结构中的串联催化机制， $\text{Cu-Cu}_2\text{O}$ 促进了 NO_3^- 的吸附和还原为 NO_2^- ，而 Ni_2P 加速了水的分解，生成丰富的活性 $^*\text{H}$ 物种，同时抑制了竞争性的析氢反应，DFT 计算表明， $\text{Cu-Cu}_2\text{O}/\text{Ni}_2\text{P}$ 降低了关键步骤 ($^*\text{NO} \rightarrow ^*\text{NOH}$) 的能量势垒，优化了反应动力学。

3. 结论和未来展望

综上所述，本文对 Cu_2O 基催化剂在硝酸盐还原中提高催化制氨性能的策略进行了分析和讨论，包括对催化剂形貌的改变、晶体表面的调控、异质结复合物的构建、金属掺杂以及缺陷结构的修饰，这些改性方法为 Cu_2O 基催化剂的进一步研究和应用提供了重要的理论和实验依据，但仍需在多个方面取得突破，催化剂的稳定性、活性和选择性仍是关键问题。随着计算科学和机器学习技术的发展，未来可以通过理论计算与实验相结合的方式，聚焦于机理创新与工艺优化，加强多学科交叉研究，结合材料科学、

化学工程和电化学等领域的知识,推动合成氨工业向绿色化、智能化方向发展。

参考文献:

- [1] 徐也茗,郑传明,张韞宏.氨能源作为清洁能源的应用前景[J].化学通报,2019,82(03):214-220.
- [2] 林长征,朱金薇,李潍嘉,等.用于电催化硝酸盐还原的铜基催化剂[J].化学进展,2024,36(09):1291-1303.
- [3] 郭小峰,郝晨伟,王丽影,等.氧化亚铜的制备及其光催化性能的研究[J].应用化工,2019,48(08):2016-2018.
- [4] 肖姗姗,毕菲,赵丽,等.氧化亚铜基复合光催化剂的研究进展[J].无机盐工业,2020,52(01):22-25.
- [5] Wang Y, Zhou W, Jia R, et al. Angewandte Chemie International Edition, 2020, 59: 5350-5354.
- [6] Xu Y, Ren K, Ren T, et al. Applied Catalysis B: Environmental, 2022, 306: 121094.
- [7] Huang W, Luo W, Liu J, et al. Acs Nano, 2024, 18: 20258-20267.
- [8] Zhao Q, Tang Z, Chen B, et al. Chemical Communications, 2022, 58: 3613-3616.
- [9] Qin J, Chen L, Wu K, et al. Acs Applied Energy Materials, 2022, 5: 71-76.
- [10] Takashima T, Mochida T, Sugamata K, et al. Chemistry-An Asian Journal, 2025: e202401796.
- [11] Yin H, Chen Z, Xiong S, et al. Chem Catalysis, 2021, 1: 1088-1103.
- [12] Zhang L, Cai Y, Li Y, et al. Energy & Environmental Science, 2025.
- [13] Hao R, Song Y, Yang L, et al. Environmental Science & Technology, 2024, 58: 5557-5566.
- [14] Zhao H, Liu P, Cheng X, et al. [J]. Advanced Functional Materials, 2025: 2425459.

作者简介:

刘毅,男,硕士研究生;
通信作者:张凤英,女,西南石油大学副教授。