

# 金屬間催化劑應用於電催化氨氣產生反應

## Applications of intermetallic catalysts in electrocatalytic ammonia production reaction

王乃弘<sup>1</sup>

Nai-Hung Wang

明志科技大學材料工系

童敬維<sup>1\*</sup>

Ching-Wei Tung

明志科技大學材料工程系

### 摘要

氨作為重要的化學原料與氫能源載體，其工業生產主要依賴高能耗、高碳排放的哈伯-博施法製程。為了實現綠色、可持續的氨合成。電催化硝酸鹽還原製氨具有解決哈伯-博施法需要在高溫和高压下的條件限制。本研究設計鐵/銻鐵金屬間化合物作為電催化劑，其具有獨特的晶體結構與電子調控特性，且在銻元素的加入能調節鐵催化中心的電子結構，能優化對中間產物的吸附力，使電化學催化過程更穩定。並結合臨場 X 射線吸收光譜分析其結構轉換。結果顯示，鐵/銻催化劑在鹼性環境下展現良好氨選擇性，於-0.8 V(V vs RHE)時氨法拉第效率高達 95%。臨場光譜結果更進一步指出，鐵催化中心在反應過程中化學價態並未出現太大幅度的變化，展現出其優異的結構穩定性與高效催化活性。

關鍵詞: 電催化、氨氣產生反應、金屬間催化劑、臨場同步輻射光譜

### Abstract

Ammonia, as an important chemical raw material and clean energy carrier, is primarily produced industrially via the high-energy-consuming and high-emission Haber-Bosch process. To achieve green and sustainable ammonia synthesis, nitrate reduction reaction (NO<sub>3</sub>RR) to ammonia overcomes the limitations of the Haber-Bosch method, which requires high temperature and pressure. In this study, we designed an Fe/Sb intermetallic compound as an electrocatalyst, featuring a unique crystal structure and electronic modulation properties. The incorporation of Sb tunes the electronic structure of Fe, optimizing the adsorption of oxygen-containing intermediates and enhancing stability during electrocatalytic cycles. In situ X-ray absorption spectroscopy was employed to analyze its reaction behavior. The results show that the Fe/Sb catalyst exhibits excellent ammonia selectivity in alkaline media, achieving a Faraday efficiency of 95% for ammonia at -0.8 V (V vs RHE). Furthermore, in situ spectroscopic results reveal that the valence state of the Fe catalytic center undergoes minimal changes during the reaction, demonstrating its superior structural stability and high catalytic activity.

Keywords: Electrochemistry, Ammonia production reaction, intermetallic catalysts, In situ X-ray spectroscopy

### 1.前言

隨者環保意識持續受到全世界關注，氨(NH<sub>3</sub>)不只是現代農業化肥的核心基石，更是未來具

備高儲能密度與零碳排放潛力的綠色能源載體[1, 2]。目前，全球產氨主要依賴傳統的哈伯-博施技術，但其高溫(400–500°C)高壓(150–

300 atm)的嚴苛條件導致了巨大的能效損失與碳排放壓力[3, 4]。為了尋求更永續的替代路徑，學術界已開發出多種合成策略，其中包括光催化合成氨、電漿催化法以及常溫常壓電化學硝酸鹽還原反應( $\text{NO}_3\text{RR}$ )[5-7]。其中， $\text{NO}_3\text{RR}$  直接以含氮含鹽水中的硝酸鹽 ( $\text{NO}_3^-$ ) 為氮源，交叉多電子還原生成陽極，一方面可造成環境中的硝酸鹽污染，另一方面同時生產高附加價值的陽極產品，被視為最具工業競爭力的技術之一[8-10]。 $\text{NO}_3\text{RR}$  的主路徑通常是把  $\text{NO}_3^-$  逐步經由  $\text{NO}_2^-$ 、 $\text{NO}$ 、 $\text{N}_2\text{O}$  等中間體，最後還原成  $\text{NH}_3$ ；也有一條競爭路徑會走向  $\text{N}_2$  生成。然而  $\text{NO}_3\text{RR}$  是一個 8 電子、9 質子的複雜多步驟反應，這容易引起析氫反應，導致法拉第效率下降[11-13]，因此，設計能兼具高活性、高鹼性與良好穩定性的電催化劑是主要目標。在催化劑催化材料系統中，鐵 (Fe) 基奈米催化劑因其無毒、易得、可回收、低成本和強還原能力而備受關注[14]。Wu 研究團隊報告了一種用於  $\text{NO}_3\text{RR}$  的 Fe-Nx 電催化劑，該催化劑展現了 75% 的高法拉第效率 (FE)，與塊體或奈米級過渡金屬催化劑相比，單原子催化劑 (SACs) 因其最高的原子利用率以及獨特的原子結構和電子特性，在催化領域引起了廣泛的研究興趣[15]。Murphy 等人透過將活性位點與 Fe 奈米粒子和 Fe 單原子偶聯製備了一種催化劑，並證實其具有超高的  $\text{NO}_3\text{RR}$  活性。奈米粒子的引入提高了 Fe-N<sub>x</sub> 的電化學活性。另外，奈米粒子和 Fe 單原子催化劑的非相干振動抑制了 Fe-N 的振動，並最大限度地減少了 Fe 原子的浸出。而銻不僅僅是惰性配體。它有助於調節 Fe 位點的電子密度，改變反應中間體的吸附強度，並透過有序的金屬間化合物結構來提高穩定性[16]。鐵金屬間化合物具有獨特的電子結構、配位環境及 d 帶中心調節能力[17-20]，在電催化中表現出優異的性能。為了研究材料在硝酸鹽還原反應的過程我們使用 X 射線吸收光譜 (X-ray absorption

spectroscopy, XAS) 進行分析，其可以針對局部結構與電子態的同步輻射技術，適合用於研究過渡金屬催化劑在運作條件下的結構演化與活性中心變化[21]，其中 X 射線吸收近邊結構 (X-ray Absorption Near-Edge Structure, XANES) 主要反應吸收原子的氧化態、[22, 23] 局部定價性，而擴展 X 射線吸收精細結構 (Extended X-ray absorption fine structure, EXAFS) 則可提供鍵長與鄰近原子種類等結構資訊[24]，原位 XAS 可以確認金屬中心在偏壓與反應物存在下的動態重構行為與活性物種的生成過程，這對反應路徑與產物選擇性的變化能有更深入的研究。

## 2. 實驗設計

### 2.1 鐵金屬間化合物合成

於真空手套箱將鐵、銻兩種粉末充分混合並壓製成直徑為 8 mm 的金屬錠後，依次對腔體進行抽真空、氫氣清洗步驟，重複三次直至腔體充滿氫氣，最後一次放入氫氣時保持腔體內部壓力為 0.05 MPa。腔體充滿氫氣後將鎢針對準金屬錠並通電，電流設為 100 mA/cm<sup>2</sup>，金屬錠在高溫下熔融成均勻的球體，自然冷卻後即得 FeSb 金屬間化合物。

### 2.2 工作電極處理及催化劑配置

本研究以 FeSb 作為催化劑結合碳紙和鈦紙兩種不同的導電基板製成工作電極 FeSb@CP 和 FeSb@TP。此外，加入兩種不同有機助催化劑 2-二甲氨基吡啶 (2-Dimethylaminopyridine, 2-DMAP) 和 4-氨基甲基吡啶 (4-(Aminomethyl)pyridine, 4-AMP)，形成碳紙為基板的工作電極 FeSb+2-DMAP@CP 和 FeSb+4-AMP@CP。作為有機助催化劑，2-DMAP 為透明無色至淡黃色液體，其具有中等強度的鹼性，可溶於水及多種有機溶劑。在電化學研究中主要功能是調節金屬中心周圍的環境，形成活性絡合物，或參與溶液中的電子轉移和氧化過程。4-AMP 是一種含吡啶環結構的有機化合物，用於配位過渡金屬，穩定均相

催化中的催化中心，並實現交叉偶聯或還原等反應。催化劑製備首先取 5 mg 的鐵金屬間化合物催化劑粉末加入至 950  $\mu\text{L}$  的乙醇 (Ethonal)、50  $\mu\text{L}$  的 Nafion，後續分別加入 1.74  $\mu\text{l}$  和 1.5  $\mu\text{l}$  的 2-DMAP、4-AMP 助催化劑混和成催化劑溶液，之後經過超音波震盪直到混和均勻後，將混和均勻的催化劑容液噴塗到已處理的的碳紙上(活性面積: 1  $\text{cm}^2$ )，如圖 1 所示首先將碳紙和鈦紙裁切成 3  $\text{cm}^2$ ，後續將高分子隔水層(Polymer)塗在電極上來控制反應面積，最後把催化劑噴塗在電極上。

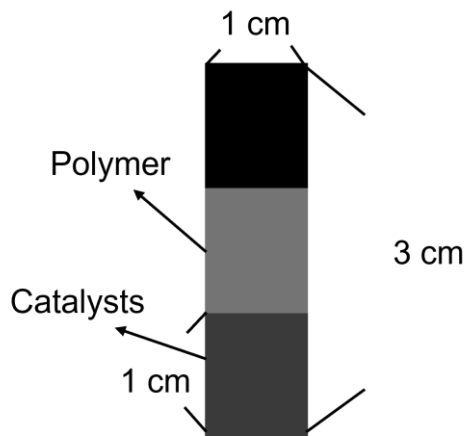


圖 1.工作電極示意圖

本研究使用 BioLogic VSP-300 進行電化學量測，電解液為 0.5 M  $\text{KNO}_3$ +0.1 M  $\text{KOH}$ 。首先透過線性掃描伏安法 (Linear Sweep Voltammetry, LSV) 確認該工作電極之電位，再用計時電流法 (Chronoamperometry, CA) 設定先前確知電位進行硝酸鹽還原反應。

### 3.結果與討論

#### 3.1 材料表徵分析

為確認  $\text{FeSb}$  鐵金屬間化合物的相組成以及晶體結構，本研究利用 X 光繞射儀進行鑑定。如圖 2(a) 所示 XRD 圖譜展現出極佳的結晶性與純度，這種正交晶系結構在電化學反應中能利用鐵金屬基體提供優異的電子傳導率，並有效緩衝銻的體積膨脹，從而維持電極結構的完

整性。更進一步透過臨場 X 射線光譜分析  $\text{FeSb}$  價態及鍵長，如圖 2(b、c) 吸收邊位置介於  $\text{Fe}$  金屬箔 ( $\text{Fe foil}$ ) 與氧化亞鐵 ( $\text{FeO}$ ) 之間，且明顯低於 氧化鐵 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )。這顯示鐵在  $\text{FeSb}$  中的初始平均氧化態較低，主要以低價態或接近金屬態的形式存在。

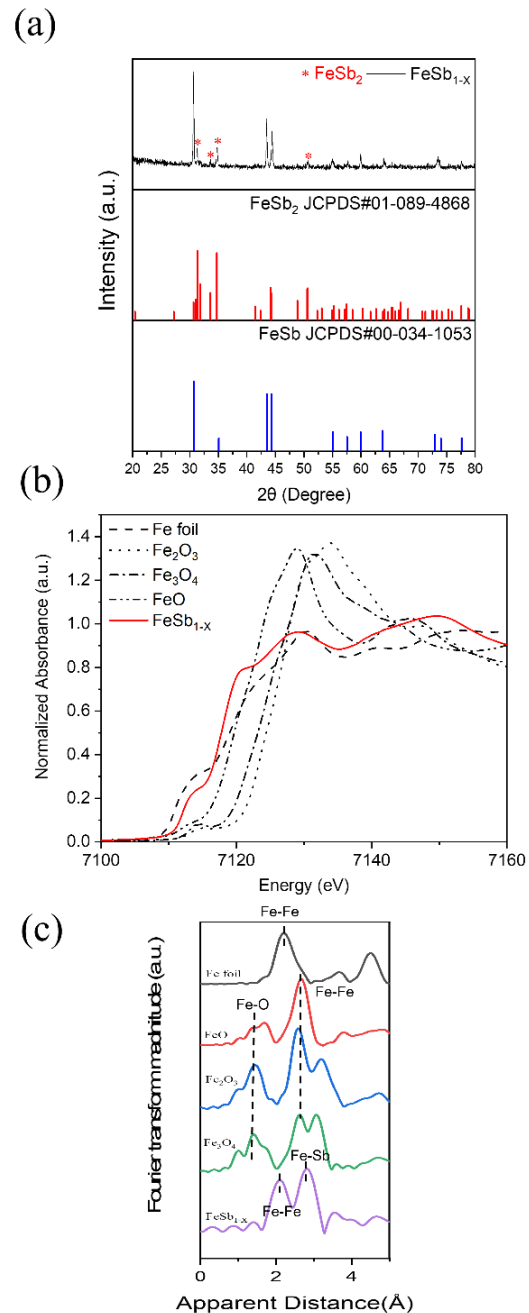


圖 2.(a)  $\text{FeSb}_{1-x}$  鐵金屬間化合物 XRD 普圖、(b)  $\text{FeSb}_{1-x}$  粉體之 XANES 光譜圖、(c)  $\text{FeSb}_{1-x}$  粉體之 EXAFS 光譜圖

### 3.2 催化劑電化學性質比較

本研究使用線性掃描伏安法(LSV)來初步確認催化劑在施加電壓下電流密度的變化，在 FeSb、FeSb+2-DMAP 和 FeSb+4-AMP 三種電極上施加 0 ~ -2V 電壓觀察電流密度的變化。如圖 3(a)所示可以看到在-0.7 V (V vs RHE)時，加入 4-AMP 的催化劑就擁有了 10 mA/cm<sup>2</sup> 的電流密度，其餘催化劑接近-0.8 V 時才有 10 mA/cm<sup>2</sup> 的電流密度，且有加入助催化劑的電極都擁有更好的過電位

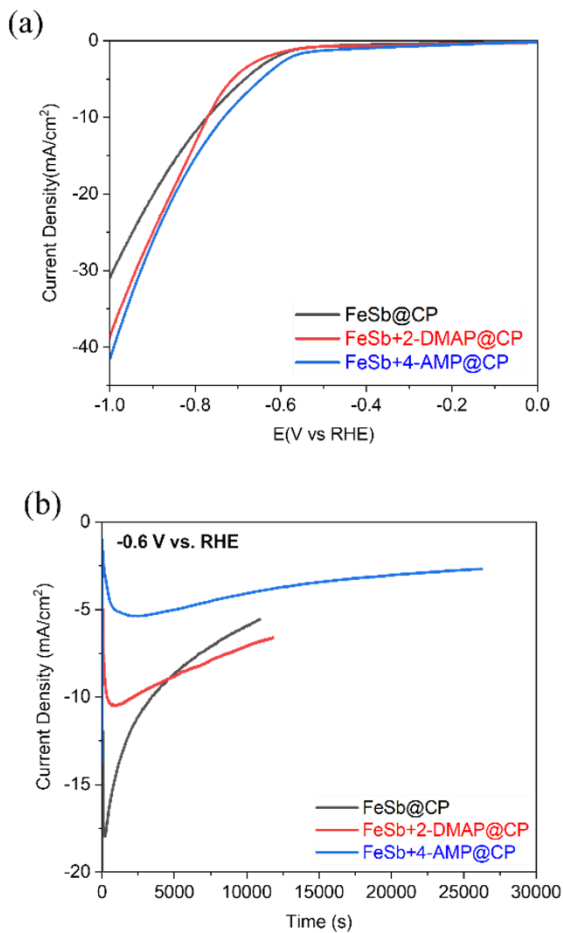


圖 3. 三種催化劑在 0.5 M KNO<sub>3</sub>+0.1 M KOH (a)線性掃描伏安法、(b) 計時電流法 比較圖

### 3.3 硝酸鹽還原反應產物分析

後續透過氣泡間隔式流動分析儀(SFA-AA500)進行定量分析。圖 4 所示我們比較四種催化劑在四個不同測試電位中的法拉第效率，圖中顯示碳紙的法拉第效率優於鈦紙催化

劑，在加入 2-DMAP 後的 NH<sub>3</sub> 法拉第效率有明顯提升，在-0.8 V(V vs RHE)時有最好的 NH<sub>3</sub> 法拉第效率。從圖 4(b)所示之 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 法拉第效率亦表明，2-DMAP 在-0.8 V(V vs RHE)時僅產生極低比例的副產物，顯示其在此條件下兼具高選擇性與良好抑制副反應能力。

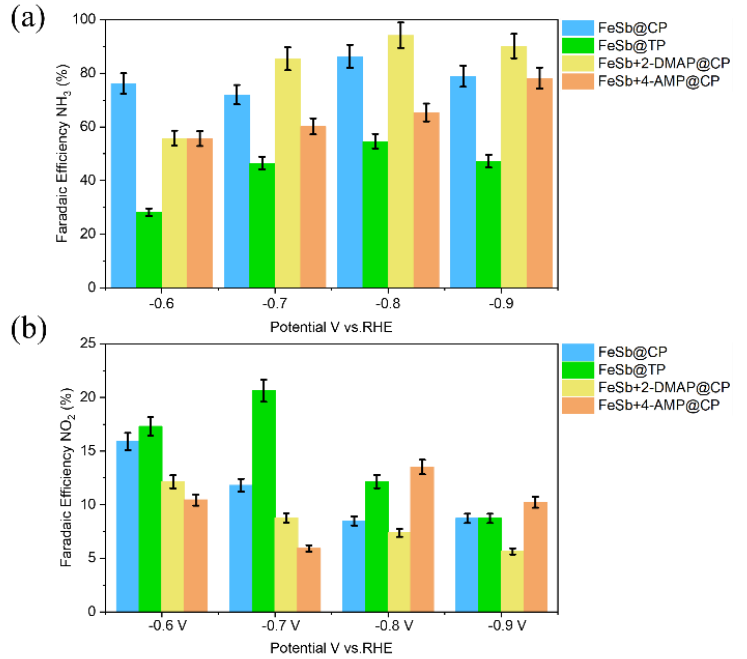


圖 4. (a)不同催化劑在不同施加電位下比較氨法拉第效率、(b)不同催化劑在不同施加電位下比較亞硝酸法拉第效率

圖 5 為工作電極在電壓為-0.6 V(V vs RHE)下經過 10 次迴圈後的法拉第效率比較圖，圖中顯示在每個迴圈的法拉第效率都在 80%左右，且都相當穩定，顯示出良好的氨選擇性以及穩定性。

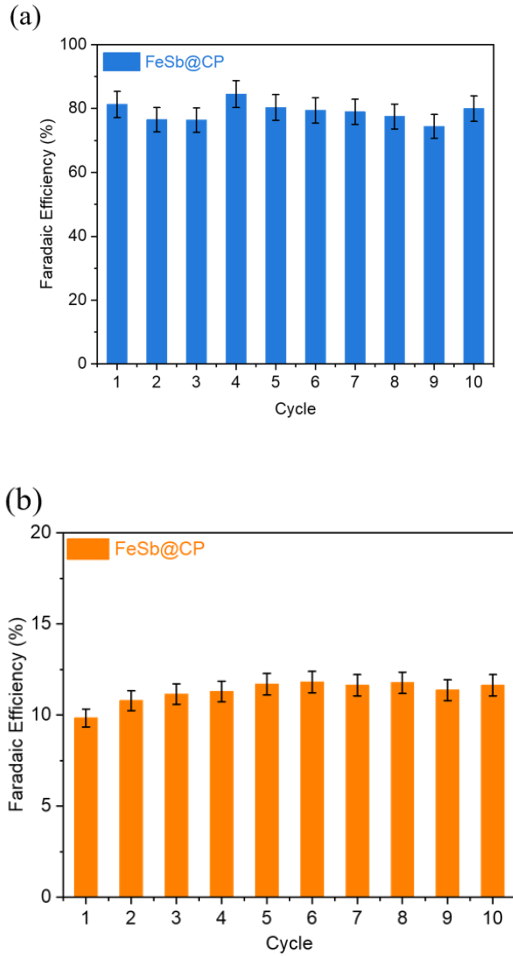


圖 5.不同工作電極經過 10 次在電壓為-0.6 V(V vs RHE)的(a)氨產物測及(b)亞硝酸產物之法拉第效率量測。

### 3.4 臨場實驗分析

為了更深入了解 FeSb 在硝酸鹽還原反應中的行為,本研究使用臨場 X 光吸收譜技術研究 FeSb 的化學狀態與局部結構,圖 6 為臨場同步輻射吸收光譜架設圖,主要分為螢光檢測器 (Fluorescence Detector)、穿透檢測器 (Transmission Detector)以及電化學槽。電化學槽分成工作電極(WE)、參考電極(RE)和對電極(CE)。其中量測條件分別有催化劑粉體、工作電極及不同電壓條件。如圖 7 所示吸收邊位置介於 Fe 金屬箔 (Fe foil)與氧化亞鐵 (FeO) 之間,且明顯低於 氧化鐵(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)。這顯示鐵在 FeSb 中的初始平均氧化態較低,主要以低價態或接近金屬態的形式存在,符合金屬間化

合物中 Fe 與 Sb 共享電子的特徵。且在施加不同電位後吸收邊位置沒有發生明顯移動,這說明在該電位區間內,Fe 中心的氧化態保持高度穩定,並未發生劇烈的氧化或還原反應。這證明了 Fe 在 FeSb 催化劑中主要扮演穩定結構的角色,而非主要的氧化還原活性中心。後續針對 EXAFS 傅立葉轉換譜進行分析,圖 8 顯示 FeSb 樣品主峰位置主要位於約 2.1Å 與 2.8 Å,且在施加電位後 Fe-O 峰並未有明顯增加,說明催化劑並沒有進一步氧化,結構保持非常穩定。

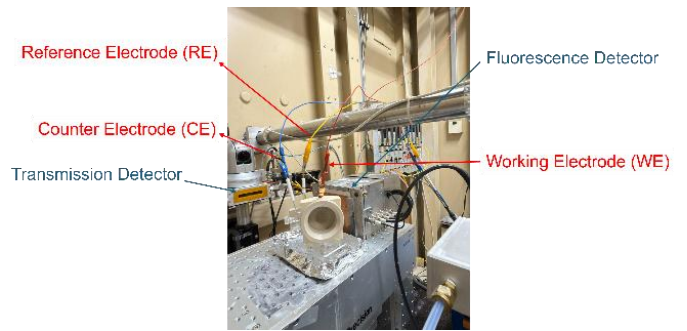


圖 6.臨場同步輻射吸收光譜架設圖

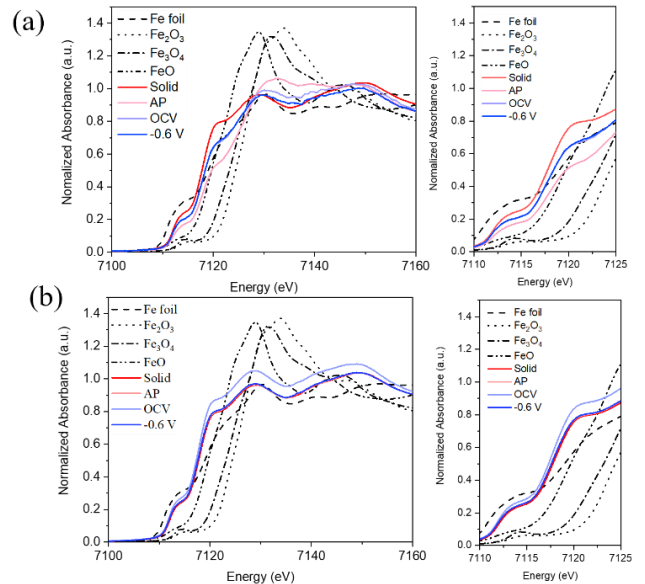


圖 7.在 0.5 M KNO<sub>3</sub> + 0.1 M KOH 電解液中測量臨場 XANES 光譜比較(a)FeSb@CP、(b)FeSb@TP

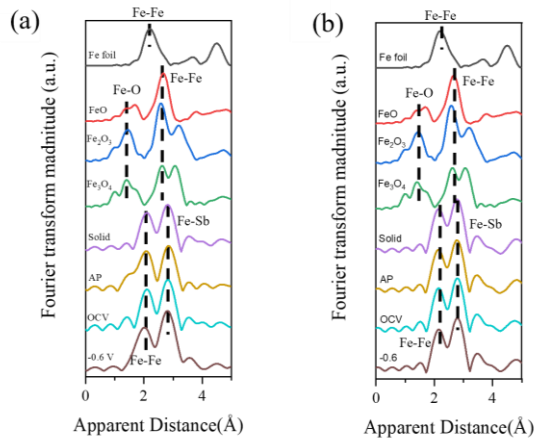


圖 8. 催化劑噴塗至不同電極並在 0.5 M  $\text{KNO}_3$  + 0.1 M  $\text{KOH}$  電解液中測量臨場 EXAFS 光譜比較 (a) FeSb@CP、(b) FeSb@TP

#### 4. 結論

在此研究中，我們將金屬間化合物應用於硝酸鹽還原反應，並加入兩種不同有機分子助催化劑以及不同基底進行比較，從法拉第效率圖顯示噴塗至碳紙的法拉第效率也明顯優於鈦紙，故後續實驗皆以碳紙進行測試。從電化學性能方面，在加入助催化劑 2-DMAP 於  $-0.8$  V (vs. RHE) 條件下表現出  $10 \text{ mA/cm}^2$  的高電流密度，並於  $-0.8$  V (V vs. RHE) 到達約 95% 的氨生成法拉第效率，明顯優於純 FeSb 與 4-AMP 催化劑。在計時安培測試中展現出優異的電流穩定性，說明結構在反應條件下能維持長時間且多次迴圈操作。進一步透過同步輻射 X 光吸收技術 (XAS) 進行分析，FeSb 樣品主峰位置主要位於約  $2.1 \text{ \AA}$  與  $2.8 \text{ \AA}$ ，在原位觀測下，研究顯示在施加電位下其價態與配位並未出現太大的變動，證實其在反應過程中結構穩定。

#### 5. 參考文獻

- Guo, J. and P. Chen, Catalyst:  $\text{NH}_3$  as an energy carrier. *Chem*, 2017. **3**(5): p. 709-712.
- Krupa, S., Effects of atmospheric ammonia ( $\text{NH}_3$ ) on terrestrial vegetation: a review. *Environmental pollution*, 2003. **124**(2): p. 179-221.
- Humphreys, J., R. Lan, and S. Tao, Development and recent progress on ammonia synthesis catalysts for Haber-Bosch process. *Advanced Energy and Sustainability Research*, 2021. **2**(1): p. 2000043.
- Smith, C., A.K. Hill, and L. Torrente-Murciano, Current and future role of Haber-Bosch ammonia in a carbon-free energy landscape. *Energy & environmental science*, 2020. **13**(2): p. 331-344.
- Lu, H., et al., Electron-deficient asymmetric Co centers marry oxygen vacancy for  $\text{NO}_3\text{RR}$ : Excellent activity and anion resistance property. *Chemical Engineering Journal*, 2025. **503**: p. 158536.
- Pattabathula, V. and J. Richardson, Introduction to ammonia production. *Chem. Eng. Prog*, 2016. **112**(9): p. 69-75.
- Rouwenhorst, K.H.R., et al., Ammonia production technologies. *Techno-Economic Challenges of Green Ammonia as an Energy Vector*, 2021: p. 41-83.
- Sun, Y., et al., Electroreduction of nitrate into ammonia on  $\text{Co}_3\text{O}_4$ : Mechanistic insights into  $\text{Co}_2^+$ -promoted  $\text{NO}_3\text{RR}$  performance. *Chemical Engineering Journal*, 2025. **512**: p. 162506.
- Xiong, Y., et al., Atomic Scale Cooperativity of Alloy Nanostructures for Efficient Nitrate Electroreduction to

- Ammonia in Neutral Media. *Advanced Functional Materials*, 2025. **35**(14): p. 2420153.
10. Liu, D., et al., Recent advances in electrocatalysts for efficient nitrate reduction to ammonia. *Advanced Functional Materials*, 2023. **33**(43): p. 2303480.
  11. Fang, L., et al., Defect engineering on electrocatalysts for sustainable nitrate reduction to ammonia: Fundamentals and regulations. *Chemistry—A European Journal*, 2024. **30**(20): p. e202303249.
  12. Carvalho, O.Q., et al., Role of electronic structure on nitrate reduction to ammonium: a periodic journey. *Journal of the American Chemical Society*, 2022. **144**(32): p. 14809-14818.
  13. Wu, Z., et al., Tandem catalysis in electrocatalytic nitrate reduction: Unlocking efficiency and mechanism. *Interdisciplinary Materials*, 2024. **3**(2): p. 245-269.
  14. Wang, H., et al., Activating Fe<sub>3</sub> single clusters for efficient electrocatalytic nitrate reduction reaction by tuning metal-support effect: A DFT study. *Applied Catalysis A: General*, 2025: p. 120530.
  15. Wang, S., et al., High-throughput identification of highly active and selective single-atom catalysts for electrochemical ammonia synthesis through nitrate reduction. *Nano Energy*, 2022. **100**: p. 107517.
  16. Gujjar, D., S. Gujjar, and H.C. Kandpal, Intermetallic FeSb<sub>2</sub> in a multifunctional role of highly selective and efficient adsorbent, catalyst, and HER electrocatalyst. *ACS Applied Engineering Materials*, 2023. **1**(10): p. 2626-2634.
  17. Nesper, R., Bonding patterns in intermetallic compounds. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 1991. **30**(7): p. 789-817.
  18. Fleischer, R., D.M. Dimiduk, and H. Lipsitt, Intermetallic compounds for strong high-temperature materials; Status and potential. *Annual Review of Materials Science;(United States)*, 1988. **19**.
  19. Gschneidner Jr, K., et al., A family of ductile intermetallic compounds. *Nature materials*, 2003. **2**(9): p. 587-591.
  20. Iandelli, A. and A. Palenzona, Crystal chemistry of intermetallic compounds. *Handbook on the physics and chemistry of rare earths*, 1979. **2**: p. 1-54.
  21. Zimmermann, P., et al., Modern X-ray spectroscopy: XAS and XES in the laboratory. *Coordination Chemistry Reviews*, 2020. **423**: p. 213466.
  22. Iglesias-Juez, A., et al., Experimental methods in chemical engineering: X-ray absorption spectroscopy—XAS, XANES, EXAFS. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 2022. **100**(1): p. 3-22.
  23. Ressler, T., WinXAS: A new software package not only for the analysis of energy-dispersive XAS data. *Le Journal de Physique IV*, 1997. **7**(C2): p. C2-269-C2-270.
  24. Babonneau, F., et al., XANES and EXAFS study of titanium alkoxides.

Inorganic Chemistry, 1988. **27**(18): p.  
3166-3172.