

METODY FIXACE DUSÍKU A JEHO REDUKCE NA AMONIAK

JAROSLAVA JAROLÍMKOVÁ a ZDEŇKA KOLSKÁ

Centrum nanomateriálů a biotechnologií, Přírodovědecká fakulta, Univerzita J. E. Purkyně v Ústí nad Labem,
Pasteurova 15, 400 96 Ústí nad Labem, Česká republika
jaroslavajarolimkova@gmail.com

Došlo 7.8.23, přijato 21.8.23.

Důležitým tématem dnešní doby je výzkum a vývoj nových materiálů pro výrobu amoniaku ze vzdušného dusíku za atmosférického tlaku a pokojové teploty. Do dnešní doby se amoniak stále vyrábí tradiční Haberovou-Boschovou syntézou, ke které je potřeba vysokých tlaků a vysokých teplot a využívá fosilní paliva. Proto je tento proces zatížen nadměrnou emisí skleníkových plynů. Tato práce je zaměřena na možnosti vývoje nových materiálů, které jsou schopny zachytit vzdušný dusík a redukovat jej na amoniak za mírných podmínek. Pro tyto redukce lze využít fotokatalýzu, elektrokatalýzu, plasmonické struktury a jejich kombinace. Zároveň jsou v této práci shrnuty dosavadní pokroky a celková problematika dané oblasti.

Klíčová slova: fixace dusíku, redukce na amoniak, fotokatalytické redukce, elektrokatalytické redukce, plasmonem asistované redukce

Obsah

1. Úvod
2. Redukční reakce dusíku (NRR)
3. Metody redukčních reakcí dusíku
 - 3.1. Fotokatalytické redukční reakce dusíku
 - 3.2. Elektrokatalytické redukční reakce dusíku
 - 3.3. Fotoelektrokatalytické redukční reakce dusíku
 - 3.4. Plasmonem asistované redukční reakce dusíku
4. Závěr

1. Úvod

Amoniak (NH_3) je pro své široké využití jednou z celosvětově nejžádanějších surovin chemického průmyslu. Je hojně využíván v oblasti výroby zemědělských hnojiv, ve farmacii, pro výrobu syntetických vláken, barviv a výbušnin¹⁻⁴. Pro svou bez-uhlíkovou povahu a vysokou energetickou hustotu ($13,6 \text{ GJ m}^{-3}$) je amoniak považován za „ideální“ meziprodukt pro skladování vodíku nebo jako „zelené“ palivo⁵⁻⁷. V současnosti je amoniak stále získáván především tradičním Haberovým-Boschovým (HB) procesem. HB proces je používán od 20. století, využívá fosilní paliva (zdroj vodíku) a je doprovázen nadměrnou emisí skleníkových plynů (3 molekuly CO_2 na 8 molekul NH_3)^{1,4}. Dalšími nevýhodami HB procesu je nutnost extrémních podmínek pro průběh reakce, zejména vysoké teploty (300–500 °C) a vysokého tlaku (15–25 MPa), s čímž také souvisí významná spotřeba energie^{1,4}. Vzhledem k vysoké poptávce po amoniaku a jeho aktuální

„neekologické“ výrobě jsou vyvíjeny nové metody a nové materiály pro redukci dusíku za příznivějších podmínek.

2. Redukční reakce dusíku

Výroba amoniaku z molekulárního dusíku (N_2) za mírných podmínek, tj. pokojové teploty a atmosférického tlaku, ideálně s využitím jednoduchých, ekonomických a účinných katalyzátorů, je velmi aktuálním tématem^{8,9}. V přírodních procesech jsou pro přeměnu atmosférického dusíku na amoniak využívány enzymy – nitrogenasy. Ty katalyzují redukci a protonaci N_2 , a přestože je rozštěpení trojné vazby mezi dvěma atomy dusíku extrémně energeticky náročné, jsou tyto enzymy schopny provést redukci při biologických teplotách a atmosférickém tlaku. Existují tři druhy nitrogenas, které se liší typem kovu v aktivním místě: (a) železo-molybden, (b) železo-vanad, (c) železo-železo. Všechny tyto druhy nitrogenas mají podobnou strukturu a reaktivitu a skládají se ze dvou oddělených proteinových klastrů: (a) dinitrogenasy reduktasy (tj. dimer obsahující železo), jenž dodává elektrony pro redukci a (b) dinitrogenasy (tj. tetramer obsahující železo a molybden/vanad/železo), kde dochází k vazbě a redukci N_2 (cit.¹⁰). Po vzoru přírodních procesů jsou vyvíjeny umělé foto-/elektro- katalyzátory, které jsou schopny redukovat dusík na amoniak po „přidání“ protonů a elektronů, a to v laboratorních či průmyslových podmínkách⁸.

Jednou z hlavních výzev je však nedostatek vhodných, levných, účinných katalyzátorů, které by mohly účinně produkovat amoniak a dosahovat vysoké Faradayo-

vy účinnosti (FE) při elektrochemické redukci dusíku. FE je důležitým faktorem pro hodnocení účinnosti a efektivity elektrochemických procesů a vyjadřuje poměr mezi množstvím látky, které je elektrochemickou reakcí přeměněno a celkovým množstvím neseného náboje⁹. Dalším problémem je, že povrchy katalyzátorů, které jsou aktivní pro redukci dusíku na amoniak v přítomnosti vody, jsou také aktivní při redukci vody na plynný vodík. To tedy znamená, že většina protonů a elektronů v systému inklinuje spíše k reakci tvorby vodíku (HER) než k reakci redukce dusíku (NRR). Proto převažuje tvorba vodíku nad amoniakem. Tento problém se dá vyřešit vývojem selektivnějších katalyzátorů^{8,11}. Další překážkou pro NRR je pevná trojná vazba molekuly N₂ a její vysoká chemická odolnost, která se projevuje nepolaritou molekuly, extrémně vysokou vazebnou energií 940 kJ mol⁻¹ a velkým energetickým rozdílem HOMO-LUMO (HOMO LUMO gap, 10,82 eV), který je nepříznivý pro transport elektronů. Dále pak záporná elektronová afinita (-1,9 eV) a vysoký ionizační potenciál (15,8 eV), který zvyšuje rezistenci vůči Lewisovým kyselinám a zásadám^{8,12–14}.

3. Metody redukčních reakcí dusíku

3.1. Fotokatalytické redukční reakce dusíku

Při fotocatalytických redukčních reakcích dusíku je světelné/sluneční záření využíváno jako „nevyčerpatelný“ zdroj energie a vodné prostředí jako reakční rozpouštědlo a zdroj protonů. Na fotocatalyzátorech jsou vlivem absorpce záření generovány páry elektron-díra a ty pak slouží jako aktivní místa pro reakce s dusíkem a vodou za vzniku amoniaku při „mírných“ podmínkách. Tento proces syntézy amoniaku s nízkou spotřebou energie, bezpečným provozem a bez emise oxidu uhličitého, je šetrný k životnímu prostředí a je považován za „udržitelnou“ technologii syntézy amoniaku. Je však nutné vyvinout vysoce účinné katalyzátory pro překonání pomalé aktivační kinetiky molekul dusíku^{14,15}.

Bylo prokázáno, že kombinace katalyzátorů založených na Schiffových bázích připojených k oxidu kobalt-nato-kobaltitému (Co₃O₄) je schopna fixovat dusík¹⁶. Co₃O₄ má úzký zakázaný pás, což mu umožňuje být excitován slunečním zářením a vytvářet páry elektron-díra. Nicméně ale jeho nevýhodou je snadná rekombinace těchto vzniklých párů. Schiffova báze byla navržena tak, aby tyto vlastnosti Co₃O₄ modifikovala. Velká π-konjugovaná struktura Schiffových bází umožňuje stabilizaci elektronů a prodloužení jejich životnosti. Geometrie částic katalyzátoru podobná mořskému ježkovi umožňuje transport elektronů, které se shromažďují na špičkách hrotů a následně aktivují dusík v roztoku. Katalyzátor je bohatý na kyslíkové vakance, které poskytují místa pro adsorpci a aktivaci dusíku. Za optimálních podmínek může rychlost fixace dusíku dosáhnout 2880 μg dm⁻³ h⁻¹. Takto vyvinutý katalyzátor je schopný fixovat dusík i v noci, tj. i bez přítomnosti slunečního světla¹⁶. Fixace dusíku ve dne i v noci je

schopný také fotocatalyzátor na bázi oxidů kobaltu a železa dopovaný aromatickou karboxylovou kyselinou připravený solvotermální metodou¹⁷. Organický ligand slouží v katalyzátoru pro inhibici rekombinace párů fotoelektron-díra a upravuje energetickou mezeru pro přeměnu dusíku na amoniak za atmosférického tlaku a teploty. Ze získaných experimentálních dat byla prokázána schopnost fixace dusíku. Rychlost fixace dusíku by mohla být 216 μmol dm⁻³ h⁻¹ při simulovaném slunečním osvětlení a 112 μmol dm⁻³ h⁻¹ v noci¹⁷. Se zvyšujícím se počtem cyklů výkon redukce postupně klesá, což může být způsobeno obsazením aktivních míst malými polárními molekulami, které je náročné zcela odstranit¹⁷. Dalším katalyzátorem bohatým na kyslíková volná místa je nanovrstvenatý molybdenan bismutitý leptaný po syntéze pomocí NaOH za pokojové teploty¹⁸. Takto vytvořený katalyzátor zlepšil fotogenerovanou separaci nosičů náboje a schopnost nanovrstvy absorbovat dusík. Tím bylo dosaženo zvýšené a stabilní fotocatalytické fixace dusíku s vysokou rychlostí produkce amoniaku na hodnotu téměř 800 μmol g⁻¹ h⁻¹ při osvětlení viditelným světlem a při opakovaném použití, což představuje 340% nárůst oproti nanovrstvám molybdenanu bismutitého bez úpravy leptáním NaOH (cit.¹⁸). Fotokatalyzátor také vykazoval „dobrou toleranci“ vůči kyslíku, což umožnilo použití vzduchu a nikoli jen „čistého“ dusíku¹⁸.

Významnou oblastí zájmu mohou být také kompozitní materiály, jako např. 2D/2D materiály, tj. dvourozměrné nanovrstvy vystavěné na jiných dvourozměrných nanovrstvách a heteropřechodech, které mezi nimi vznikají. Např. 2D nanovrstvy Cu₂ZnSnS₄ vystavěné na 2D nanovrstvách Bi₂WO₆ (zkráceně 2D/2D CZTS/BWO) (cit.¹⁹) nebo 2D ultratenký oxid wolframu na 2D grafitickém nitridu uhlíku (zkráceně 2D/2D WO₃/gC₃N₄) (cit.²⁰). Takto vytvořené materiály mají zvýšenou schopnost absorpce viditelného světla a velkou schopnost separovat nosiče náboje, což značně zvyšuje katalytickou aktivitu. Dále zde probíhá synergický efekt mezi fotocatalýzou a Fentonovou katalýzou, což zvyšuje foto-Fentonovu aktivitu¹⁹.

3.2. Elektrokatalytické redukční reakce dusíku

Elektrokatalytická redukce dusíku na amoniak využívá pro průběh reakce elektrického proudu. Elektrolytické články obsahují elektrody, mezi kterými je vodný roztok s vhodným katalyzátorem. Při přiložení napětí na katodě, která funguje zároveň jako elektrokatalyzátor, probíhá redukce dusíku na amoniak. Tento přístup umožňuje větší kontrolu nad reakcí a může být účinnější než dříve zmíněná fotocatalytická redukce. V porovnání s konvenčním HB procesem umožňuje proces elektrochemické redukce za „mírných“ podmínek snížit spotřebu energie, snížit uhlíkovou stopu, zjednodušit konstrukci reaktoru a zjednodušit technické podmínky firem na výrobu amoniaku⁸. Stejně jako u dříve zmíněné fotochemické redukce můžeme protony získávat přímo z vodných roztoků elektrolytů a tím odpadá nutnost využití plynného vodíku²¹. Pro elektrokatalytickou fixaci dusíku se obvykle využívají elektro-

katalyzátory na bázi přechodných kovů (TM), jako jsou železo²², molybden²² a titan²³. Tyto katalyzátory jsou často studovány pro svou značnou aktivitu potřebnou pro aktivaci molekuly dusíku. Tu je možné aktivovat buď přijetím σ elektronů z N_2 přes prázdné d-orbitály nebo „odevzdáním“ elektronů z částečně obsazených d-orbitálů π^* antivazebným orbitalům N_2 (cit.²⁴). Železo bylo identifikováno jako nezbytný kov pro biologickou fixaci dusíku v enzymu nitrogenase²². Studie naznačují, že i při řízené fixaci dusíku hraje železo významnou roli a je zodpovědné za aktivaci a přenos elektronů během reakčního procesu. Role molybdenu není doposud tak dobře prostudována, a to ani v biologické, ani v elektrokatalytické fixaci dusíku. Předpokládá se však, že je molybden také významně zapojen do procesu aktivace a vázání dusíku²². U titanu bylo prokázáno²³, že je schopný fixovat a redukovat dusík. Maximální hodnota produkce amoniaku na TiO_2 nanotrubicích je $1,48 \mu\text{g cm}^{-2} \text{h}^{-1}$. Pro zvýšení účinnosti byly TiO_2 nanotrubičky dopované zirkoniem ($Zr-TiO_2$) nebo cerem ($Ce-TiO_2$). Nejvyšší hodnoty produkce amoniaku bylo dosaženo u nanotrubic $Zr-TiO_2$, a to $8,9 \mu\text{g cm}^{-2} \text{h}^{-1}$. Bylo zjištěno, že nanotrubičky $Zr-TiO_2$ jsou stabilní i po několika hodinách nepřetržité katalýzy a nevykazují žádnou zjevnou změnu ve výtěžnosti NH_3 a v proudové účinnosti²³. Dále bylo studováno využití heterogenních elektrokatalyzátorů na bázi drahých, ušlechtilých kovů. Ty se jeví pro elektrokatalytickou fixaci dusíku jako energeticky účinné, ale nízká FE účinnost a jejich vysoká cena brání jejich použití v komerčním měřítku^{24,25}.

3.3. Fotoelektrokatalytické redukční reakce dusíku

Fotoelektrokatalytickým NRR (PEC-NRR) reakcím se v posledních letech věnuje značná pozornost. Kombinuje se při nich fotokatalýza za použití fotokatalyzátoru, který je navíc elektrodou, a následně elektrokatalýza přiložením napětí. Tento přístup může zlepšit selektivitu reakce a tím následně i celkovou výtěžnost. Pro úspěšnou komercializaci PEC-NRR by měly fotokatalytické materiály splňovat několik požadavků: (a) vhodnou strukturu absorpčních pásů, ideálně spadající do oblasti viditelného světla (400–760 nm), aby byla zajištěna možnost využití slunečního záření; (b) rychlou separaci excitonů a rychlý transport fotogenerovaných elektronů na povrch fotoelektrod; (c) vysokou katalytickou aktivitu a selektivitu, aby byla zajištěna vyšší účinnost NRR nad HER a (d) dlouhodobou stabilitu, aby bylo možné tyto materiály využívat dlouhou dobu²¹. I přes rozsáhlý výzkum je potřeba vyřešit několik problémů v oblasti vývoje vysoce výkonných fotoelektrodových materiálů pro PEC-NRR. Jednou z hlavních překážek je pomalá reakční kinetika NRR a dále nedostatečná absorpce světla fotoelektrod a nízká dlouhodobá stabilita materiálů²¹.

Pro PEC-NRR byly dosud studovány a popsány katalytické materiály převážně na bázi oxidů kovů^{27,28}, sulfidů²⁹ či křemíku³⁰ a různé typy heterostruktur^{25,29,31}. Z oxidů kovů byly např. syntetizovány wolframové nanotyčinky dopované železem (WOF) a wolframové nanotyčinky

činky dopované železem a zlatem (WOF-Au). Dopování železem odstraňuje objemové strukturní defekty, čímž zužuje optický pás polovodiče a umožňuje absorpci viditelného světla, ale také působí jako aktivní místo, které zachycuje a akumuluje elektrony pro adsorbované molekuly dusíku. Za stejných podmínek vykazoval WOF maximální hodnotu produkce amoniaku $4,25 \mu\text{g cm}^{-2} \text{h}^{-1}$, která se po dopování zlatem zvýšila na hodnotu $9,82 \mu\text{g cm}^{-2} \text{h}^{-1}$. Výsledky také ukazují, že wolframové nanotyčinky dopované pouze zlatem (tedy bez železa) nevykazují žádnou fotokatalytickou aktivitu. To lze vysvětlit tím, že nanočástice zlata hrají roli pouze pro lokalizované povrchové plasmonové rezonance (LSPR) a nedostatek aktivních míst na WO-Au vede k neaktivitě při přeměně dusíku na amoniak²⁷. Dále byla studována fotoelektrokatalytická redukce dusíku na nanovlákněných fotokatalyzátorech z CuO a Cu_2O , na kterých byla i prokázána. Obě fotokatalyzátory generovaly NH_3 při potenciálech kladnějších, než je termodynamický redukční potenciál N_2 . Na rozdíl od elektrokatalytické redukce N_2 , kde je potenciál elektronů použitých pro redukci určen vnějším potenciálem aplikovaným na elektrokatalyzátor, je potenciál fotoexcitovaných elektronů použitých pro redukci určen minimem vodivostního pásu fotokatalyzátoru (CBM). CBM CuO a Cu_2O jsou zápornější než termodynamický redukční potenciál N_2 bez ohledu na použitý potenciál. Použitý potenciál se využívá pouze ke změně stupně ohybu pásu pro oddělení fotogenerovaných párů elektron-díra²⁸. Pro PEC-NRR byla také syntetizována heterostruktura $Cu_2S-In_2S_3$. Využití této heterostrukturní struktury se jeví jako vysoce účinné, pokud se pro proces využije ještě doplňkový absorbér světla – v tomto případě nanočástice $BaGdF_5$. Maximální hodnota produkce amoniaku pak byla $23,67 \mu\text{g cm}^{-2} \text{h}^{-1}$ (cit.²⁹). Další vytvořenou heterostrukturou pro PEC-NRR byly bismutové nanotrubičky, které byly při syntéze dopovány borem (BDB NR). Taková heterostruktura slouží zároveň jako katoda pro PEC-NRR a zároveň jako fotoanoda pro sběr světla a generování fotoelektronů. Výsledky ukázaly, že BDB NR s maximální hodnotou výtěžnosti amoniaku $29,20 \text{ mg g}_{\text{kat}}^{-1} \text{h}^{-1}$ (vztaheno na gram katalyzátoru) jsou výrazně efektivnější, než „čistě“ bismutové nanotrubičky ($10,60 \text{ mg g}_{\text{kat}}^{-1} \text{h}^{-1}$) (cit.³¹).

3.4. Plasmonem asistované redukční reakce dusíku

Povrchové plasmony (SP) a s nimi spojená povrchová plasmonová rezonance (SPR) kovových nanostruktur mají široká uplatnění v nanofotonice, medicíně, senzorech a fotokatalýze^{32,33}. Plasmonem aktivovaná katalýza je relativně nový přístup, při kterém se pro katalýzu redukčních reakcí dusíku využívá elektromagnetické záření vznikající v blízkosti a na povrchu kovových nanostruktur, tj. plazmony. Plazmony pak podporují chemické přeměny tak, že snižují jejich aktivační energii a usnadňují jejich průběh³⁴. Při tomto přístupu jsou vytvářeny kovové nanostruktury s vlastnostmi plazmonů, které jsou následně deponovány na povrch katalyzátoru/fotoelektrody. Vznikající plasmony jsou využívány pro aktivaci dusíku a následně ke vzniku amoniaku³⁵. Kovové struktury vykazující

plazmonické vlastnosti bývají nejčastěji zlaté nanočástice (AuNP) různých tvarů umístěné na substrátech, např. na křemíku³³, TiO₂ (cit.^{36,37}), SrTiO₂ (cit.^{35,38}) nebo bývají studovány i samostatně, případně v kombinaci se stříbrnými nanočásticemi^{39–41}.

Jedním z nadějných materiálů pro plasmonem aktivovanou katalýzu NRR je tzv. „černý křemík“ (bSi). Je to forma křemíku, u které je jeho povrch pokryt vrstvou nanostruktur (obvykle nanodrátků, nanotyčinek či nanošpiček), které účinně potlačují odraz světla a naopak zvyšují jeho rozptyl a absorpci. To má za následek, že se křemíkové destičky jeví jako černé namísto stříbrnošedých, což je pro planární křemíkové destičky typické. Bylo zjištěno, že produkce amoniaku je na bSi nízká, ale po depozici AuNP se výtěžnost amoniaku výrazně zvýšila. Aby se zabránilo oxidaci křemíku a zároveň se zlepšila separace náboje, byla na povrch křemíku nanosená vrstva chromu. Tento fotoelektrochemický článek vykazuje výtěžnost amoniaku 13,3 mg m⁻² h⁻¹. Tento experiment byl zopakován i při zvýšeném tlaku 709,3 kPa, kdy bylo dosaženo výtěžnosti amoniaku 60 mg m⁻² h⁻¹ (cit.³³). Dalším nadějným materiálem testovaným pro plasmonem asistovanou NRR byl TiO₂. Bylo prokázáno, že TiO₂ v rutilové formě dokáže fotokatalytickým způsobem „přeměnit“ dusík a vodu za vzniku amoniaku a kyslíku, přičemž rychlost produkce čpavku je 5,1 nmol cm⁻² h⁻¹. Zlaté nanočástice zvyšují účinnost produkce, což vede k rychlosti 9,2 nmol cm⁻² h⁻¹ pro TiO₂/AuNP. Pokud byl na vzorek TiO₂ deponován amorfní TiO₂ (a-TiO₂) pomocí depozice atomárních vrstev (ALD), bylo dosaženo rychlosti produkce až 10,7 nmol cm⁻² h⁻¹. Při současném nanosení AuNP a vrstvy a-TiO₂ na TiO₂ se aktivita NRR značně zvýší. Povrchové kyslíkové vakance a zlaté nanočástice synergicky zvyšují produkci amoniaku a dosahují optimalizované rychlosti 13,4 nmol cm⁻² h⁻¹. Test dlouhodobé stability, který byl proveden 7 cykly opakovaných po 6hodinových expozicích, nevykazoval žádné významné poklesy fotoaktivity, což svědčí o reprodukovatelném a stabilním chování elektrody TiO₂/AuNP/a-TiO₂ (cit.³⁶). Pro zlepšení efektivity NRR byly testovány i jiné substráty, jejichž základem byl oxid titaničitý, jako např. titaničitan stroncia dopovaný niobem (Nb-SrTiO₃). Na jeho povrch byly z jedné strany deponovány AuNP a z opačné strany byla nanosená 3 nm tenká vrstva ruthenia jako ko-katalyzátor. Takto byl úspěšně vyvinut stabilní a jednoduchý systém pro syntézu amoniaku indukovanou plasmonem bez externí elektrochemické aparatury s reakční rychlostí tvorby amoniaku 1,1 nmol cm⁻² h⁻¹. Fotofixace dusíku navíc zahrnuje pouze pásy vlnových délek delších než 550 nm (cit.³⁵). V jiné práci bylo místo chromu studováno jako ko-katalyzátor zirkonium a bylo dosaženo maximální rychlosti produkce amoniaku 6,5 nmol cm⁻² h⁻¹, což je téměř 6× více, než při použití ruthenia jako ko-katalyzátoru³⁸.

Novou, nadějnou cestou pro (foto)elektrochemické systémy mohou být také duté, zlaté plasmonické nanostruktury. Porovnání podobných koncentrací zlatých nanokrychlíčků (AuNC), nanokuliček (AuNS), nanotyčinek (AuNR) a nanoklečí (AuHNC) ukazuje, že katalytická

účinnost AuHNC je nejvyšší. Zvýšená rychlost NRR je v tomto případě způsobena výrazně zvýšenou velikostí povrchu a možností „zadržení“ reaktantů v dutině (efekt „klece“). Při nanokatalýze pevnými nanočásticemi probíhá katalytická reakce zapojením atomů z vnějšího povrchu nanokatalyzátoru. Naproti tomu u dutých nanokatalyzátorů probíhá reakce jak na vnějším, tak na vnitřním povrchu. Nejnížší výtěžnost amoniaku byla získána u AuNR (0,99 μg cm⁻² h⁻¹), pro AuNS byla výtěžnost amoniaku 1,19 μg cm⁻² h⁻¹ a pro AuNCs 1,27 μg cm⁻² h⁻¹. Tyto výsledky ukazují, že nanočástice s ostřejšími hranami a „roh“ poskytují vyšší katalytickou aktivitu. Pro AuHNC byla nejvyšší výtěžnost amoniaku 3,9 μg cm⁻² h⁻¹ (cit.³⁹). Účinnost těchto nanočástic je možné ještě zvýšit kombinací plazmonických zlatých nanočástic s Ag₂O, aktivním polovodičem typu p (aktivním ve viditelném světle). Výtěžnost amoniaku z Ag₂O-Au nanoklečí byla 28,2 mg m⁻² h⁻¹ (cit.⁴⁰). Bylo popsáno i využití nanostruktur TiB₂ vložených mezi „spřažené“ plazmonické nanostruktury (zlaté nanočástice a zlatá mřížka) pro fotoelektrochemickou (PEC) redukci dusíku a selektivní produkci amoniaku. Využití této struktury umožňuje zachycení slunečního světla. Výsledkem bylo, že tyto experimenty simulované slunečním světlem poskytly výtěžky amoniaku 535,2 a 491,3 μg h⁻¹ mg_{kat}⁻¹ s využitím „čistého“ dusíku a vzduchu jako zdroje dusíku⁴¹.

4. Závěr

Amoniak je a nadále i bude velmi důležitou surovinou využívanou v mnoha odvětvích lidské činnosti a průmyslu. Stále bývá získáván především tradičním Haberovým-Boschovým procesem, který je „neekologický“, protože využívá „nezelený“ zdroj vodíku a extrémní podmínky (vysoký tlak a teplota). Snahou vědeckých výzkumů posledních let je navrhnout a testovat proces přípravy/výroby amoniaku v mírnějších, nejlépe běžných podmínkách („běžná“ teplota a atmosférický tlak). Možností přístupů k takovému procesu je několik. Jedná se o: (a) fotokatalytickou redukci, která pro katalýzu NRR využívá ideálně energii slunečního záření. Bohužel se jedná o málo efektivní metodu, protože intenzita energie slunečního záření je různá v závislosti na úhlu dopadu záření na katalyzátor, denního času a ročním období a geografické poloze. Dalším přístupem je (b) elektrokatalytická redukce, která pro katalýzu NRR využívá vnějšího elektrického potenciálu. Tento přístup se jeví účinnější než fotokatalýza, protože hodnotu vnějšího elektrického potenciálu můžeme optimalizovat a použít hodnotu, která je pro daný elektrokatalyzátor nejvhodnější a neefektivnější. Bohužel ale ani elektrokatalytické NRR stále nejsou vhodné pro zařazení procesu do průmyslové výroby z důvodu nízké konverzní účinnosti, pomalého průběhu reakce a vysokých nákladů na výrobu elektrod, které jsou často vyráběny z drahých a vzácných kovů. Nadějnějším přístupem je pak kombinace dvou výše zmíněných procesů, a to je (c) fotoelektrokatalytická redukce dusíku. Kombinací

fotokatalýzy a elektrokatalýzy lze dosáhnout vyšší selektivity a tím i vyšší účinnosti redukčních reakcí dusíku. Bohužel ani tímto přístupem zatím nebylo dosaženo takové účinnosti, aby bylo možné zcela nahradit klasický Haberův-Boschův proces. K dosažení tohoto cíle je nutné klást určité požadavky na vývoj katalyzátorů, a to nejen ve zvýšení jejich účinnosti, ale také v prodloužení jejich životnosti. Nejnovějším přístupem je (d) plasmonem katalyzovaná redukční reakce, při které dochází k zesílení katalytických účinků a NRR tak mohou probíhat efektivněji. Nejčastěji používaný materiál s plasmonickými vlastnostmi je zlato ve formě nanočástic. Bylo dokázáno, že zlaté nanočástice, obzvláště ve formě nanoklečí, mohou samy o sobě působit jako katalyzátor. Pro zlepšení jejich vlastností je vhodné kombinovat nanočástice s vhodným polovodičem. I přes výrazný pokrok posledních let je průmyslová výroba amoniaku za pokojové teploty a atmosférického tlaku stále neproveditelná ve velkém měřítku z důvodu nízké efektivity redukce a drahých katalytických materiálů. Nicméně výsledky ukazují slibné cesty dalšího vývoje a možnosti těchto výzkumů do budoucna.

Práce byla finančně podpořena projektem Grantové agentury České republiky, GAČR, č. 23-05197S a interní grantové agentury Univerzity J. E. Purkyně v Ústí nad Labem v ČR číslo projektu UJEP-SGS-2023-53-002-3.

Seznam zkratk

2D/2D CZTS/BWO	2D/2D $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ – 2D nanovrstvy $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ na 2D nanovrstvách Bi_2WO_6
2D/2D $\text{WO}_3/\text{gC}_3\text{N}_4$	2D oxid wolframu na 2D grafitickém nitridu uhlíku
ALD	depozice atomárních vrstev
a- TiO_2	amorfní oxid titaničitý
AuHNC	zlaté nanoklece
AuNC	zlaté nanokrychličky
AuNP	zlaté nanočástice
AuNR	zlaté nanotyčinky
AuNS	zlaté nanokuličky
BDB NR	borem dopované bismutové nanotrubičky
bSi	černý křemík
CBM	minimum vodivostního pásu
FE	Faradayova účinnost
HB proces	Haberův-Boschův proces
HER	reakce vývoje vodíku
HOMO	highest occupied molecular orbital
LSPR	lokalizované povrchové plasmonové rezonance
LUMO	lowest unoccupied molecular orbital
Nb-Sr TiO_2	titaničitan stroncia dopovaný niobem
NRR	dusíkové redukční reakce
NRR	dusíkové redukční reakce

PEC-NRR	fotoelektrokatalytické dusíkové redukční reakce
SP	povrchové plasmony
SPR	povrchová plasmonová rezonance
TM	přechodné kovy
WO-Au	$\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ nanotyčinky dopované zlatem
WOF	$\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ nanotyčinky dopované železem
WOF-Au	$\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ nanotyčinky dopované železem a zlatem

LITERATURA

- Han Z. S., Choi C., Hong S., Wu T. S., Soo Y. L., Jung Y., Qiu J. S., Sun Z. Y.: *Appl. Catal.*, B 257, 117896 (2019).
- Li N., Tong Y. Y., Li H., Wang L. Q., Hou F., Dou S. X., Liang J.: *Carbon* 182, 233 (2021).
- Huang B., Wu Y. F., Chen B. B., Qian Y., Zhou N. G., Li N.: *Chin. J. Catal.* 42, 1160 (2021).
- Li L., Chen H. J., Li L., Li B. H., Wu Q. B., Ciu C. H., Deng B. A., Luo Y. L., Liu Q., Li T. S.: *Chin. J. Catal.* 42, 1755 (2021).
- Guo C. X., Ran J. R., Vasileff A., Qiao S. Z.: *Energy Environ. Sci.* 11, 45 (2018).
- Zhou F. L., Azofra L. M., Ali M., Kar M., Simonov A. N., McDonnell-Worth C., Sun C. H., Zhang X. Y., MacFarlane D. R.: *Energy Environ. Sci.* 10, 2516 (2017).
- Puertolas B., Comesana-Hermo M., Besteiro L. V., Vazquez-Gonzalez M., Correa-Duarte M. A.: *Adv. Energy Mater.* 12, 2103909 (2022).
- Cui X. Y., Tang C., Zhang Q.: *Adv. Energy Mater.* 8, 1800369 (2018).
- Zeng J. P., Chen H., Zhou C., Liu H. Y., Chen S.: *J. Mol. Graphics Modell.* 104, 107840 (2021).
- Crossland J. R., Tyler D. R.: *Coord. Chem. Rev.* 254, 1883 (2010).
- Rehman F., Kwon S., Hossain M. D., Musgrave C. B., Goddard W. A., Luo Z. T.: *J. Mater. Chem. A* 10, 23323 (2022).
- Lan M., Wang Y. T., Dong X. L., Yang F. Y., Zheng N., Wang Y., Ma H. C., Zhang X. F.: *Appl. Surf. Sci.* 591, 153205 (2022).
- Wang Q. R., Guan Y. Q., Guo J. P., Chen P.: *Cell Rep. Phys. Sci.* 3, 100779 (2022).
- Liu Y. N., Ye X. Y., Li R. P., Tao Y., Zhang C., Lian Z. C., Zhang D. Q., Li G. S.: *Chin. Chem. Lett.* 33, 5162 (2022).
- Zhang Y. Y., Guo L., Wang Y. X., Wang T. Y., Ma T. X., Zhang Z. Z., Wang D. J., Xu B., Fu F.: *J. Mater. Sci. Technol.* 110, 152 (2022).
- Shen Y. F., Chen L. C., Zhang L. P., Han W. H., Chang Y. R., Zheng H.: *Mol. Catal.* 524, 112338 (2022).
- Shen Y. F., Chen L. C., Zhang L. P., Han W. H.,

- Jiang M., Zheng H.: *Mol. Catal.* 518, 112091 (2022).
18. Li G., Yang W. Y., Gao S., Shen Q. Q., Xue J. B., Chen K. X.: *Chem. Eng. J.* 404, 127115 (2021).
 19. Guo L., Zhang K. L., Han X. X., Zhao Q., Zhang Y. Y., Qi M., Wang D. J., Fu F.: *Chin. J. Catal.* 41, 503 (2020).
 20. Fu J. W., Xu Q. L., Low J. X., Jiang C. J., Yu J. G.: *Appl. Catal., B* 243, 556 (2019).
 21. Wang L. Q., Yan X., Si W. P., Liu D. L., Hou X. C., Li D. J., Hou F., Dou S. X., Liang J.: *Chin. J. Catal.* 43, 1761 (2022).
 22. Liu J., Kelley M. S., Wu W. Q., Banerjee A., Douvalis A. P., Wu J. S., Zhang Y. B., Schatz G. C., Kanatzidis M. G.: *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 113, 5530 (2016).
 23. Cao N., Chen Z., Zang K. T., Xu J., Zhong J., Luo J., Xu X., Zheng G. F.: *Nat. Commun.* 10, 2287 (2019).
 24. Li L. Q., Tang C., Jin H. Y., Davey K., Qiao S. Z.: *Chem* 7, 3232 (2021).
 25. Mushtaq M. A., a 12 spoluautorů: *Appl. Catal., B* 317, 121711 (2022).
 26. Wu T. W., Melander M. M., Honkala K.: *ACS Catal.* 12, 2505 (2022).
 27. Vu M. H., Nguyen C. C., Do T. O.: *ACS Sustainable Chem. Eng.* 8, 12321 (2020).
 28. Jang Y. J., Lindberg A. E., Lumley M. A., Choi K. S.: *ACS Energy Lett.* 5, 1834 (2020).
 29. Bi K., Wang Y., Zhao D. M., Wang J. Z., Bao D., Shi M. M.: *J. Mater. Chem. A* 9, 10497 (2021).
 30. Peramaiah K., Ramalingam V., Fu H. C., Alsabban M. M., Ahmad R., Cavallo L., Tung V. C., Huang K. W., He J. H.: *Adv. Mater.* 33, 2100812 (2021).
 31. Xu F. C. a 11 spoluautorů: *Appl. Catal., B* 284, 119689 (2021).
 32. Kalachyova Y., Mares D., Jerabek V., Ulbrich P., Lapcak L., Svorcik V., Lyutakov O.: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 19, 14761 (2017).
 33. Ali M., Zhou F. L., Chen K., Kotzur C., Xiao C. L., Bourgeois L., Zhang X. Y., MacFarlane D. R.: *Nat. Commun.* 7, 11335 (2016).
 34. Guselnicova O., Vana J., Phuong L. T., Panov I., Rulisek L., Trelin A., Postnikov P., Svorcik V., Andris E., Lyutakov O.: *Chem. Sci.* 12, 5591 (2021).
 35. Oshikiri T., Ueno K., Misawa H.: *Angew. Chem., Int. Ed.* 53, 9802 (2014).
 36. Li C. C., Wang T., Zhao Z. J., Yang W. M., Li J. F., Li A., Yang Z. L., Ozin G. A., Gong J. L.: *Angew. Chem., Int. Ed.* 57, 5278 (2018).
 37. Yang J. H., Guo Y. Z., Jiang R. B., Qin F., Zhang H., Lu W. Z., Wang J. F., Yu J. C.: *J. Am. Chem. Soc.* 140, 8497 (2018).
 38. Oshikiri T., Ueno K., Misawa H.: *Angew. Chem., Int. Ed.* 55, 3942 (2016).
 39. Nazemi M., Panikkanvalappil S. R., El-Sayed M. A.: *Nano Energy* 49, 316 (2018).
 40. Nazemi M., El-Sayed M. A.: *Nano Energy* 63, 103886 (2019).

J. Jarolímková and Z. Kolská (*Centre for Nanomaterials and Biotechnology, Faculty of Science, J. E. Purkyně University in Ústí nad Labem, Ústí nad Labem, Czech Republic*): **Methods for Nitrogen Fixation and Its Reduction to Ammonia**

The research and development of novel materials to produce ammonia from atmospheric nitrogen at atmospheric pressure and room temperature is a hot topic at the present time. Even today, ammonia is still being produced using the conventional Haber-Bosch synthesis, which requires high pressures and temperatures and uses fossil fuels, thus producing significant greenhouse gas emissions. This work is therefore focused on the possibility of preparation and research of new materials capable to fix atmospheric nitrogen and convert it to ammonia under mild conditions. Photocatalysis, electrocatalysis, plasmonic structures, and their combinations can be used for such reductions, In addition to that, this study outlines the advances achieved so far, as well as the general background of the subject.

Keywords: nitrogen fixation, reduction to ammonia, photocatalytic reduction, electrocatalytic reduction, plasmon-assisted reduction

Acknowledgements

The work was financially supported by the Grant Agency of the Czech Republic, GAČR, No. 23-05197S and the internal grant agency of the University of J. E. Purkyně in Ústí nad Labem, Czech Republic, project number UJEP-SGS-2023-53-002-3.



Užití tohoto díla se řídí mezinárodní licencí Creative Commons Attribution License 4.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/legalcode.cs>), která umožňuje neomezené využití, distribuci a kopírování díla pomocí jakéhokoliv média, za podmínky řádného uvedení názvu díla, autorů, zdroje a licence.