

构建电催化硝酸盐还原反应的选择性模型

作者：writer 来源：科学网

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/20636.html>

本文仅供学习交流之用，版权归原作者所有，请勿用于商业用途！

构建电催化硝酸盐还原反应的选择性模型。

近日，中科院大连化学物理研究所研究员肖建平团队在电催化反向氮循环合成氨研究方面取得新进展，构建了电催化硝酸盐还原反应的选择性模型。相关成果发表在《物理化学快报》上。

电催化还原硝酸盐反应是一个多电子、多质子转移的电催化反应过程，该反应可以生成多种含N的化合物，例如NO₂⁻、NH₄⁺、NH₂OH、NO、N₂O、N₂等。其中，NO₂⁻是eNO₃RR中经常检测到的副产物，被认为是比硝酸盐毒性更大的物质。生成亚硝酸盐的起始电位通常低于合成氨的电位，两者在某个电位将会交叉。因此，研究亚硝酸盐和氨之间的选择性机制对于在较低过电位下生产NH₃具有重要意义。此外，目前实验中生成NH₃的起始电位远小于NO₃电催化制NH₃的标准平衡电位(0.88V vs. NHE)。因此，系统地揭示反应机理以及影响催化剂活性和产物法拉第效率的因素，对于开发高效的电催化剂十分重要。

此工作中，团队延续了基于反应网络全局搜索和反应相图分析的理论催化研究策略，建立了TiO₂(101)上的全反应网络，获得了生成氨和亚硝酸盐的最优反应路径。团队通过建立材料表面中间物种的吸附吉布斯自由能之间的强线性关联，在TiO₂的六个位点上得到了反应相图。研究发现，五配位的Ti位点(Ti5c)是材料表面产氨最活跃的位点。团队进一步通过在Ti5c位点上的动力学计算，发现在低电极电势下，NH₂OH* → NH₂*是生成NH₃的决速步骤；在生产NO₂⁻的基元步骤中，NO₂* → HNO₂具有最高的反应能垒。此外，微观动力学模拟发现，理论预测出的反应选择性随电极电势的变化趋势与文献中的实验结果吻合，且理论速率与实验结果有很好的线性关系，证明了理论计算结果的可靠性。

基于此，团队提出了一个预测氨和亚硝酸盐选择性发生反转的电极电势描述符。eNO₃RR在Ag、Cu、TiO_{2-x}、Fe₃O₄和Fe-MoS₂上的实验结果均验证了该描述符的可靠性，同时，新的实验研究(Au)验证了理论预测。(来源：中国科学报孙丹宁)

相关论文信息：<https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.2c02452>

作者：肖建平等 来源：《物理化学快报》

更多科学进展 请访问 <https://www.iikx.com/news/progress/>

本文版权归原作者所有，请勿用于商业用途，[爱科学iikx.com](http://iikx.com)转发