

化学所揭示赤铁矿表面氨分解的非自由基亲核进攻新机制

作者：writer 来源：中国科学院

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/20687.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！

化学所揭示赤铁矿表面氨分解的非自由基亲核进攻新机制

。光（电）催化在氨氮污染物去除方面具有广阔的应用前景，引起科研人员关注。目前广泛采用的光（电）催化剂如 TiO_2

，主要通过加入大量氧化还原剂（如氯化物、过硫酸盐等）产生自由基物种（如氯氧自由基、硫氧自由基）来间接去除氨氮污染物。自由基介导的间接去除策略表现出选择性差、电流效率低等问题。此外，氧化还原剂的加入增加了经济成本，并易造成二次污染。

中国科学院化学研究所光化学学院重点实验室研究员赵进才课题组研究员章宇超等发现，赤铁矿（ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ）纳米光电催化材料表面可通过非自由基亲核进攻机制，在不借助氧化还原剂的情况下，高效高选择性地分解水体系中的氨，为氨氮污染物的高效去除和太阳能的高效利用提供新策略。

科
研团
队利用动
力学同位素效应、
电化学阻抗谱、原位光电化学红外光
谱等手段，证明 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
光电催化水分解反应是通过水分子亲核进攻表
面 Fe^{IV}

=O物种机制进行，同时，其中水分子的氧氢键断裂过程是耦合的质子/空穴转移，属于反应的决速步骤（J.Am.Chem.Soc. 2016, 138, 2705；J.Am.Chem.Soc.

2018, 140, 3264）；将水分子活化机制扩展至氧原子转移反应，实现了系列有机和无机反应物的高选择性加氧氧化（Nat.Catal.

2021, 4, 684-691）。研究运用速率方程分析、扫描电化学显微镜测试、光电化学测试和原位红外光谱等手段，揭示了 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

表面光电催化氨分解的新机制。在

含有氨的水溶液中， $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 光电催化材料表面除了 Fe^{IV}

=O物种外，还存在与氨相关的表面物种（ $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{NH}$ ）。得益于 Fe^{IV}

=NH的强亲核性，氨分子对亲电性表面物种的亲核进攻显著强于水分子，从而可在不借助氧化还原剂的情况下实现水体系中氨的高效选择性转化。同时，由于缓慢的水分解反应被高效的氨分

解反应所替代，整体光电催化电流效率和相对应的阴极产氢速率提高了一个数量级。在保证高电流效率的前提下，科研人员通过改变两种表面物种（ $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ 和 $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{NH}$ ）的比例，调节氨转化产物的选择性，验证了该竞争性亲核进攻机制。

该研究揭示了有别于传统自由基机理的亲核进攻途径，为合理设计高性能氨分解（光）电催化剂以及突破光电催化效率的瓶颈提供了新思路。相关研究成果发表在《德国应用化学》（Angewandte Chemie International Edition）上。研究工作得到国家自然科学基金、科技部和中科院的支持。

[论文链接](#)

α - Fe_2O_3 表面氨分解和水分解的竞争性亲核进攻路径

研究团队单位：化学研究所

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](#)转发