新机制可促进羟胺选择性生成

作者：writer 来源：科学网

本文原地址：https://www.iikx.com/news/progress/43389.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！

新机制可促进羟胺选择性生成。近日，中国科学院大连化学物理研究所研究员肖建平和副研究员龙军等在羟胺选择性电合成机制研究方面取得新进展。研究团队结合机器学习势和巨正则系综蒙特卡洛模拟，揭示了工作电位下钯（Pd）原位氢化重构引发的活性位点切换，可促进羟胺选择性生成。相关成果发表在《美国化学会志》。

已有实验发现，Pd具有较高氮氧化物（NOx）还原合成羟胺（NH2OH）的选择性。然而，传统静态Pd晶面的理论模拟结果却预测其更倾向生成氨（NH3）。这一矛盾表明，催化剂真实的活性结构可能并非原始的Pd表面，因此亟需揭示反应条件下的真实活性位点及其电子结构起源。

本工作中，研究团队利用37079个氢化钯（PdHx）构型训练机器学习势，通过巨正则蒙特卡洛模拟采样了约150万个结构，并结合自主开发的恒电势能垒计算方法和微观动力学分析，揭示了Pd原位氢化重构调控NH2OH选择性的机制。研究发现，工作电位下形成的PdHx具有较高的表面氢（H）覆盖度，H占据原有空位，迫使NO*在顶位吸附。吸附位的变化导致NO加氢由NOH路径转向HNO路径，最终生成NH2OH*。同时，氢化引起Pd的d带中心下移，削弱NH2OH吸附，使生成的NH2OH能够及时脱附并避免继续还原为NH3。

基于上述机理，研究团队提出，顶位、HNO路径和NH2OH弱吸附可成为普适的高选择性羟胺电合成的设计原则，并将其推广到一系列不同的金属、金属化合物、单原子或双原子催化剂上。（来源：中国科学报 孙丹宁）

相关论文信息：https://doi.org/10.1021/jacs.6c14894

作者：肖建平等 来源：《美国化学会志》

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