

大连化物所发现过渡金属对二氧化碳的高效活化机理

作者：writer 来源：中国科学院

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/12284.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！

中国科学院大连化学物理研究所分子反应动力学国家重点实验室、大连光源科学研究所研究员江凌、樊红军团队与河北工程大学副教授赵志合作，利用自主研发的红外光解离实验装置，发现了氧化锆与二氧化碳形成双齿配位的新颖结构，从全新的角度诠释了过渡金属对二氧化碳的高效活化机理。

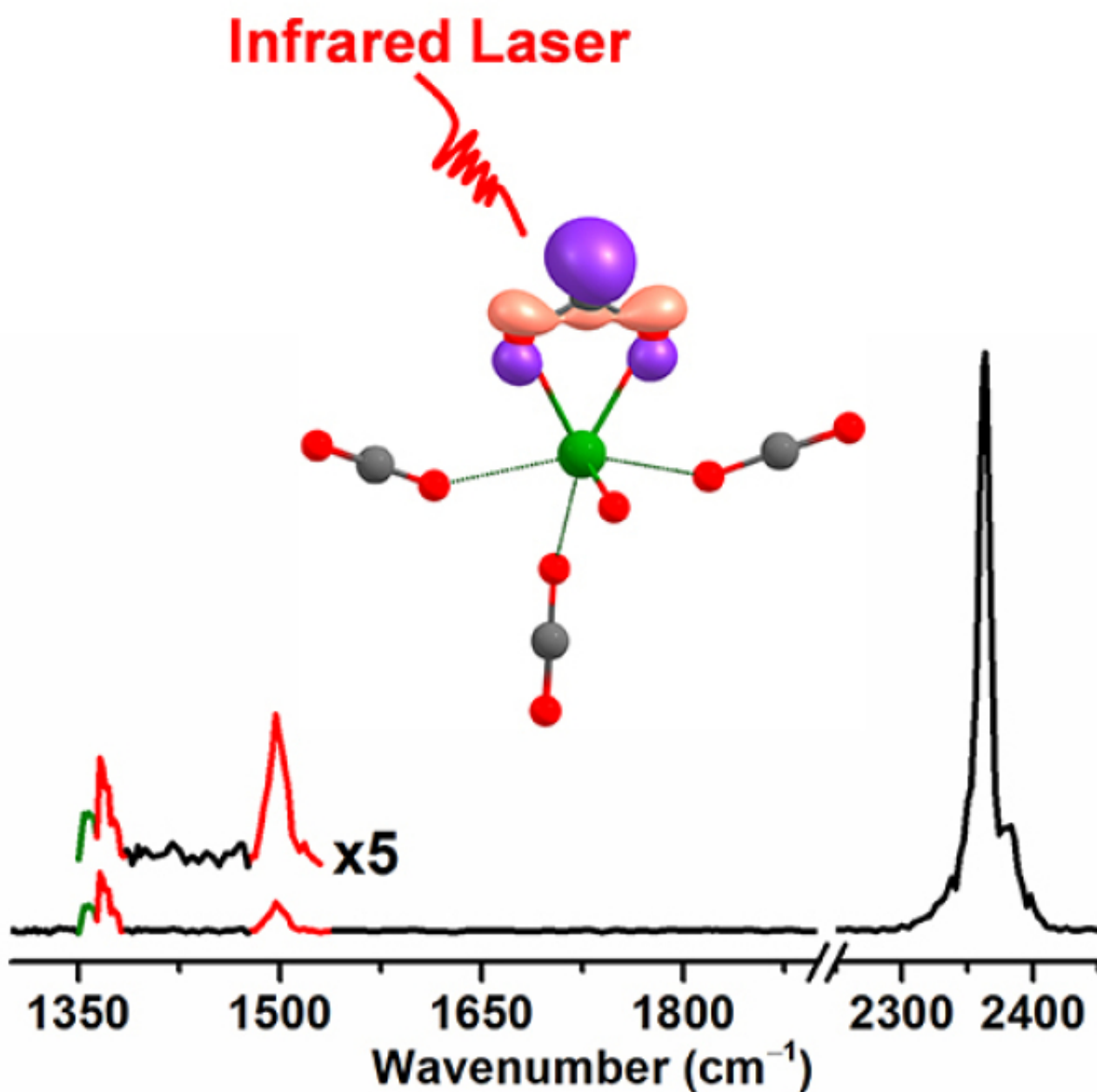
反应中间体的探测与表征是诠释化学反应机理的关键，但这些反应中间体的数量密度低、寿命短、结构复杂，不易开展对其的实验研究，需要高灵敏度、高时间分辨以及对结构敏感的谱学等探测方法。江凌团队结合高分辨率质谱与光参量振动激光器，自主研发出具有国际先进水平的红外光解离光谱（[Phys. Chem. Chem. Phys.](#), 2018），可原位/在线高灵敏探测关键反应中间体的组成与结构，对诠释催化反应机制具有重要作用。此外，大气中二氧化碳（CO₂）的浓度逐年上升，对大气环境造成的危害日渐严重。如何实现CO₂高效活化及转化，是具有挑战性的国际前沿科学问题。

近日，江凌和赵志团队利用自主研发的红外光解离实验装置，测定了质量选择的[ZrO(CO₂)_{n=4-7}]⁺的红外光谱，首次发现在1350至1550 cm⁻¹区间出现明显的CO₂伸缩振动，比常规的CO₂伸缩振动频率（2350 cm⁻¹）低约1000 cm⁻¹，显示出CO₂被高度活化的光谱特征。樊红军团队利用高精度的量子化学计算方法，计算了[ZrO(CO₂)_{n=4-7}]⁺的稳定结构和红外光谱，理论与实验结果吻合。研究表明，[ZrO(CO₂)_{n=4-7}]⁺团簇离子存在独特Zr[(O,O)C]²⁻双齿配位结构，Zr³⁺一个价电子转移至CO₂中，形成一个CO₂⁻自由基配体，表现出很高的CO₂活化效率；采用理论计算方法，系统研究了不同过渡金属、主族金属对形成M[(O,O)C]²⁻配位结构的影响机制，研究

人员发现，形成这种CO₂高效活化功能M[²⁻(O,O)C]结构应具备两个先决条件：（1）金属中心需要具有很强的还原能力；（2）金属中心的氧化态需比其最高价态低1。该研究为单金属中心活化CO₂的微观机理提供了新思路，对CO₂的活化及转化等基础与应用研究具有重要意义。

相关研究成果发表在《物理化学快报》（[The Journal of Physical Chemistry Letters](#)

）上。研究工作得到国家自然科学基金委“动态化学前沿研究”科学中心项目、中科院战略性先导科技专项（B类）“能源化学转化的本质与调控”、自然科学基金面上项目、大连化物所“大连相干光源”专项基金等的支持。



大连化物所发现过渡金属对二氧化碳的高效活化机理

研究团队单位：大连化学物理研究所

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](http://www.iikx.com)转发