
河北工业大学开发新策略增强电催化二氧化碳还原活性

作者：writer 来源：爱科学

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/15759.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！

河北工业大学开发新策略增强电催化二氧化碳还原活性。近日，河北工业大学于丰收副教授、王洪海教授和大连理工大学李斐教授及合作者，报道了一种新型串联催化剂（Cu-S1N3/Cux）。该催化剂由氮和硫锚定的非对称铜单位点Cu-S1N3和原子分散的铜团簇Cux组成。研究发现非对称配位环境促进了COOH吸附，Cux促进H2O解离成吸附H，二者协同降低COOH的形成能垒，从而能够高效电催化还原CO2为CO。

该研究以A Tandem Strategy for Enhancing Electrochemical CO2 Reduction Activity of Single-Atom Cu-S1N3 Catalysts via Integration with Cu Nanoclusters为题，于2021年9月8日发表在Angewandte Chemie International Edition上。

电催化CO2还原可将CO2转化为高附加值化学品或燃料，既能满足未来能源需求，又能缓解高浓度CO2带来的温室效应，是实现碳中和目标的理想选择之一。其中，具有特定配位环境的单原子催化剂，因其最大原子利用率被广泛用于电催化CO2还原反应。然而，Cu基单原子催化剂（Cu N4）对CO2还原过程关键中间体*COOH吸附力弱，因而形成能垒大，导致CuN4电催化CO2还原选择性差。

针对以上问题，于丰收等人利用非对称配位单原子Cu-S1N3与铜纳米团簇串联策略增强电催化二氧化碳还原活性。研究发现非对称配位环境促进了COOH吸附，Cux促进H2O解离成吸附H，二者协同降低COOH的形成能垒，从而能够高效电催化还原CO2为CO。

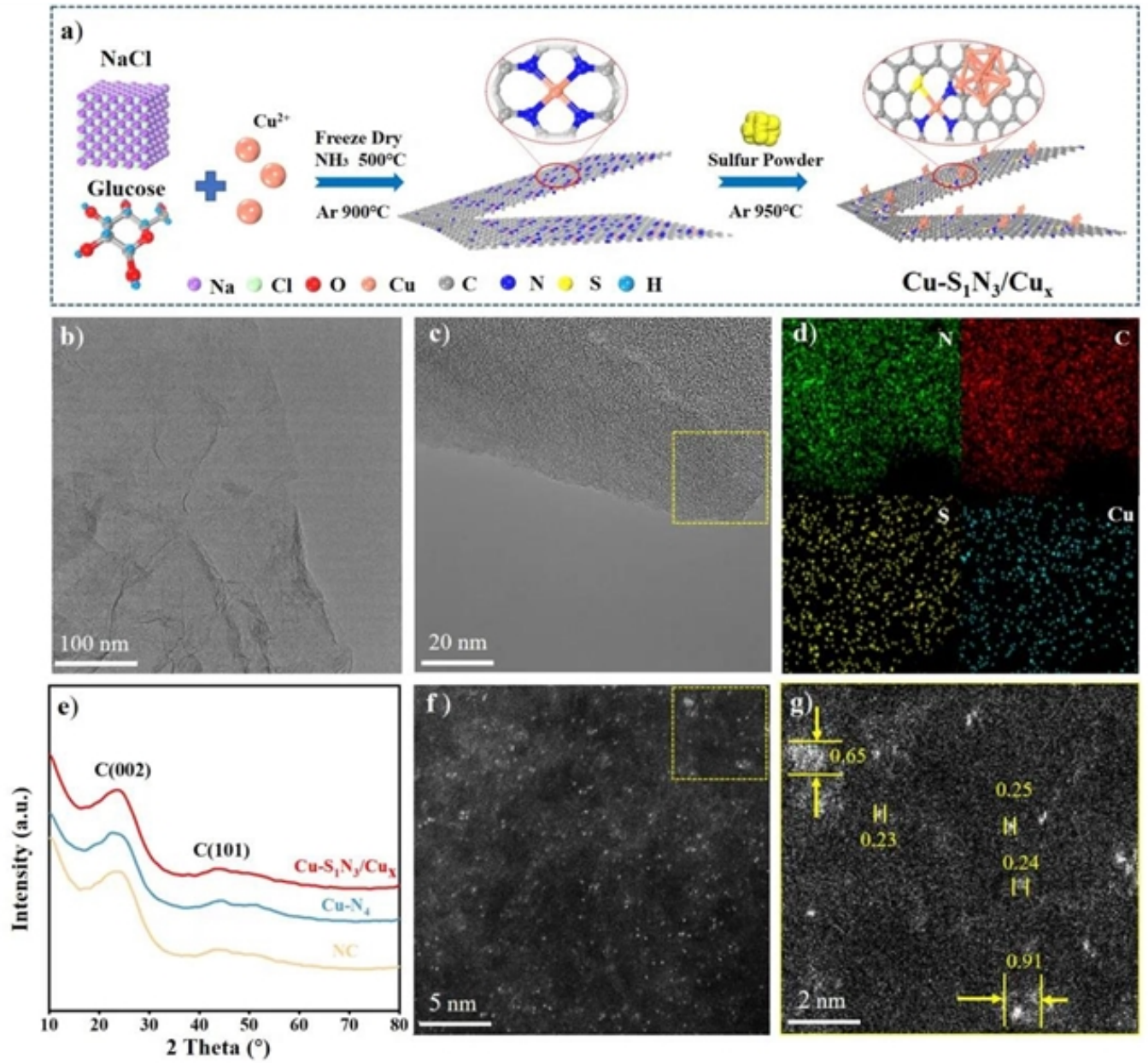


图1：(a) Cu-S₁N₃/Cu_x的合成示意图；(b)TEM和 (c) HRTEM图像；(d) Cu-S₁N₃/Cu_x的EDS；(e) XRD谱图；(f) Cu-S₁N₃/Cu_x的AC-STEM图像；(g) 放大的AC-STEM图像。

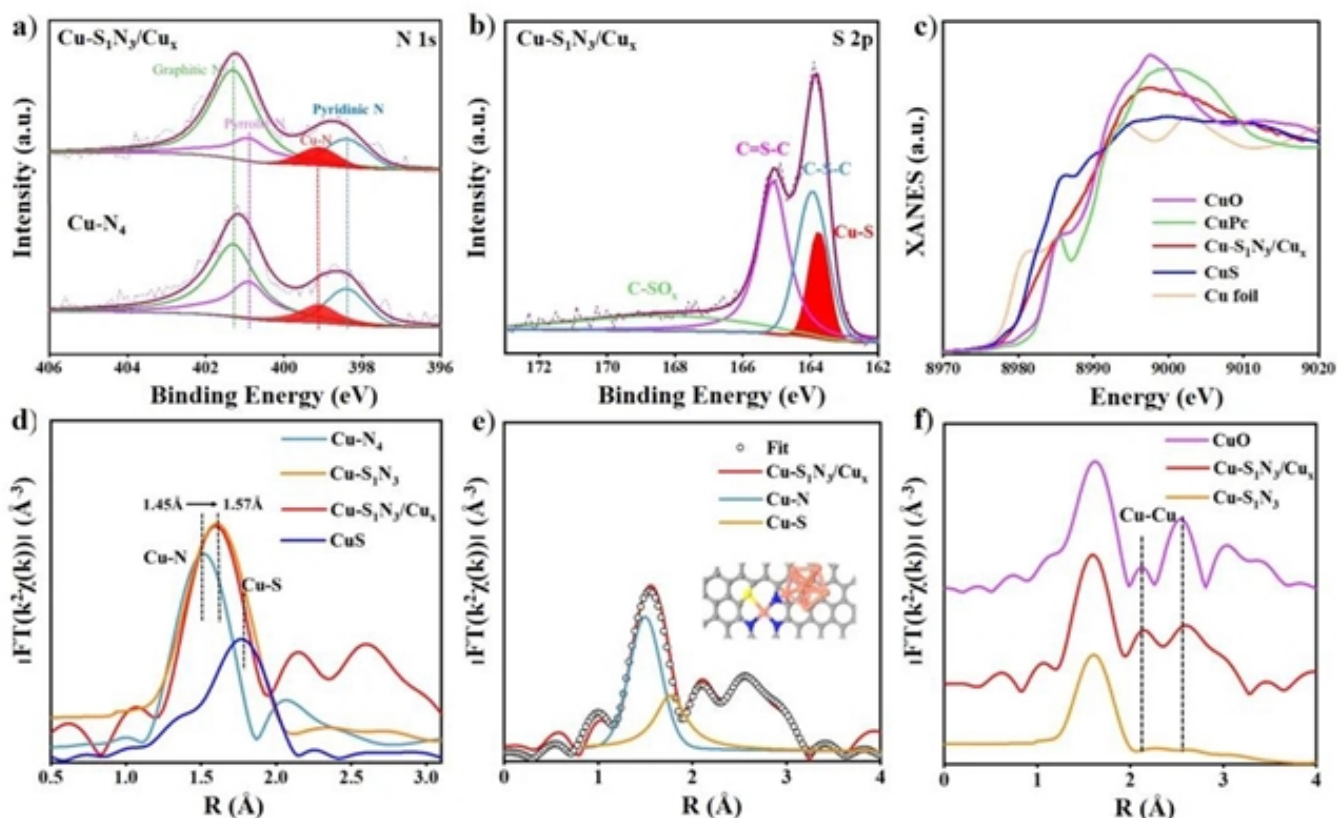


图2. (a) Cu-S₁N₃/Cu_x和Cu-N₄对应的N 1s的XPS光谱；(b) 以及Cu-S₁N₃/Cu_x对应的S 2p的XPS光谱；(c) Cu-S₁N₃/Cu_x和对比样（Cu箔、CuO、CuS和CuPc）的XANES光谱；(d) Cu-S₁N₃/Cu_x和对比样品的EXAFS光谱；(e) Cu-S₁N₃/Cu_x的EXAFS拟合曲线和原子结构示意图；(f) Cu-S₁N₃/Cu_x、Cu-S₁N₃和CuO的EXAFS拟合曲线。

研究人员通过XPS、AC、HAADF-STEM和XAFS等表征证实了Cu-S₁N₃/Cu_x催化剂由氮和硫锚定的非对称铜单位点Cu-S₁N₃和原子分散的铜团簇Cu_x组成。电化学测试结果显示，Cu-S₁N₃/Cu_x催化剂在常规H-型电解池中实现了100%的CO产物选择性，而Cu-N₄和Cu-S₁N₃催化剂对CO的选择性分别是54%和70%。

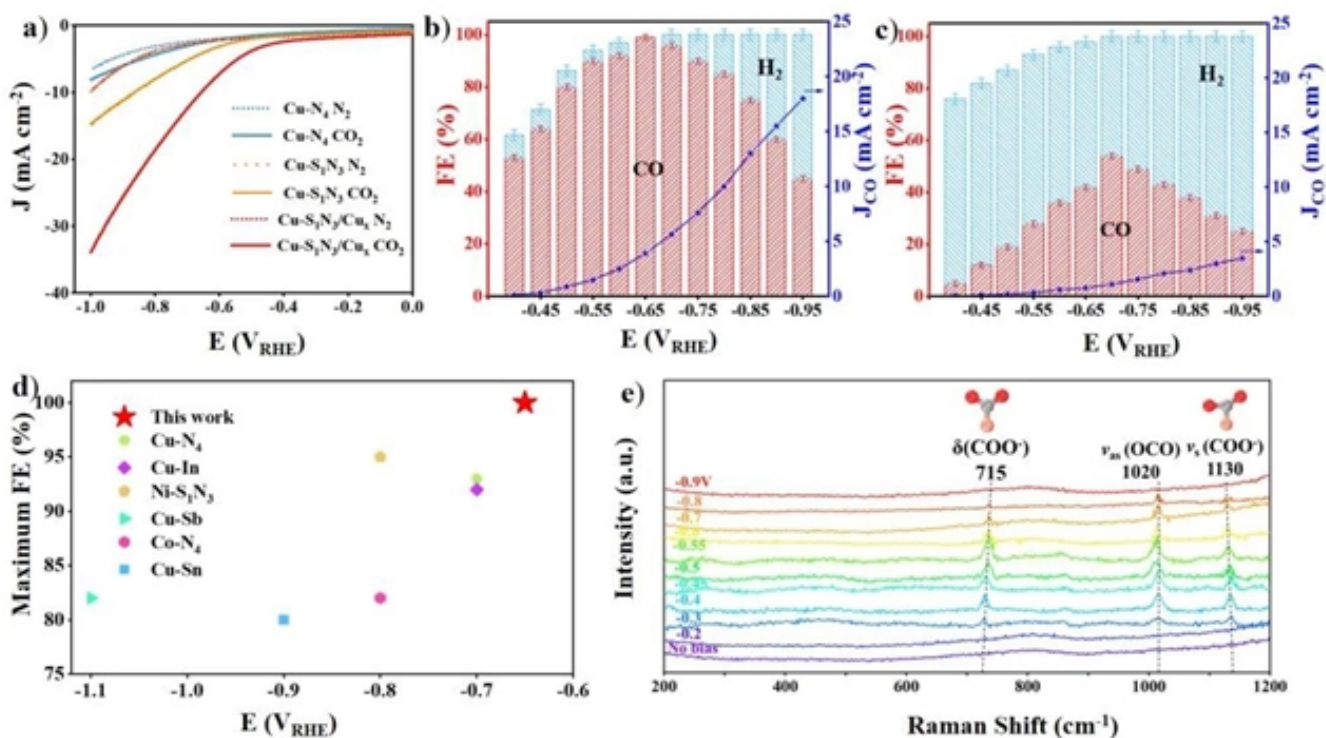


图3. (a) Cu-S1N3/Cux、Cu-S1N3和Cu-N4在CO₂饱和的0.1M KHCO₃ (pH=6.8) 电解液中测得的LSV曲线；(b) Cu-S1N3/Cux的CO法拉第效率和CO电流密度；(c) Cu-N4的CO法拉第效率和CO电流密度；(d) 与其他报道的ECRR电催化剂进行对比；(e) Cu-S1N3/Cux在0.1M KHCO₃电解液中不同电位下的原位拉曼光谱图（橙色，铜；红色，氧；灰色，碳）。

DFT计算表明，碳基平面上非对称的Cu-S1N3原子界面可以有效降低电催化还原CO₂中间体*CO OH的吉布斯自由能。同时，相邻的铜团簇通过加速水解离，快速向Cu-S1N3活性位提供活泼H，有效地促进了*CO₂-的质子化，从而进一步降低了形成*COOH的吉布斯自由能，提高了CO₂转化成CO的活性和选择性。该工作精确揭示了具有非对称配位环境的单活性位点和团簇的串联机制，为其他质子耦合电子转移反应高效催化剂设计提供了新策略。

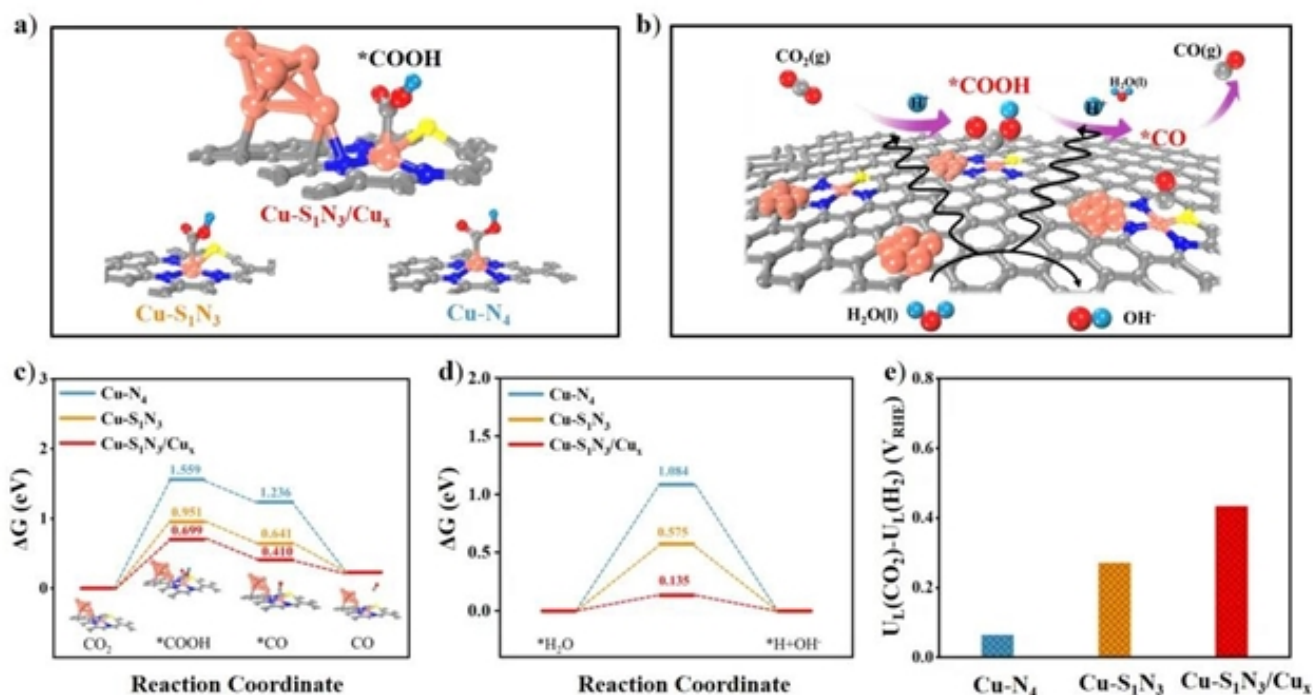


图4：(a)结构优化后的活性位点吸附模型。(b) $\text{Cu-S}_1\text{N}_3/\text{Cu}_x$ 催化反应机制（橙色，铜；黄色，硫；蓝色，氮；红色，氧；灰色，碳；天蓝色，氢）；(c) $\text{Cu-S}_1\text{N}_3/\text{Cu}_x$ 、 $\text{Cu-S}_1\text{N}_3$ 和 Cu-N_4 上 CO_2 转化为 CO 的吉布斯自由能图；(d) $\text{Cu-S}_1\text{N}_3/\text{Cu}_x$ 、 $\text{Cu-S}_1\text{N}_3$ 和 Cu-N_4 上解离水反应的吉布斯自由能图；(e) $\text{Cu-S}_1\text{N}_3/\text{Cu}_x$ 、 $\text{Cu-S}_1\text{N}_3$ 和 Cu-N_4 的ECRR与HER的极限电位差。

（来源：科学网）

相关论文信息：<https://doi.org/10.1002/anie.202109579>

作者：于丰收等 来源：《德国应用化学》

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](https://www.iikx.com)转发