

高选择性电催化二氧化碳还原为甲醇

作者：writer 来源：科学网

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/21209.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！

高选择性电催化二氧化碳还原为甲醇。 北京时间2022年12月13日，中国科学院上海硅酸盐研究所黄富强研究员、王家成研究员与复旦大学郑耿锋教授团队合作在Nature Catalysis《自然·催化》期刊上发表了一篇题为Delocalization State-Induced Selective Bond Breaking for Efficient Methanol Electrosynthesis from CO₂的研究成果。该工作受软硬酸碱理论的启发，提出利用氰胺亚铜(Cu₂NCN)材料中Cu催化位点的电子云离域态增强效应，诱导电催化二氧化碳还原过程中关键中间体产物的选择性断键，实现了在水系电解液中高选择性地将二氧化碳电化学还原为甲醇。

论文通讯作者是黄富强、郑耿锋、王家成;共同第一作者是孔舒仪、吕希蒙。

甲醇(CH₃OH)作为重要的清洁燃料和合成化学的关键前驱体，在化工行业需求旺盛。传统的甲醇工业生产主要依赖费托合成过程，其反应条件较为苛刻(50 – 100 bar, 200 – 300 °C)，且造成了大量碳排放(生产每吨甲醇排放超过30 kgCO₂)。为了降低甲醇生产过程中的能耗和污染，迫切需要新的低碳技术。基于可再生电力驱动的电催化二氧化碳还原反应(CO₂RR)是一种潜力巨大的可再生燃料生产技术，可在接近零碳排放的状态下将CO₂转化为气态或液态燃料分子。目前，最常用的铜基催化剂可催化CO₂RR生成多种一碳(C₁)和多碳(C₂+)的高附加值产物。然而，在水溶液中利用电化学CO₂RR制备CH₃OH的研究报道还相对较少，选择性和产率通常远低于气相的甲烷(CH₄)产物(图1a)。

在该研究工作中，合作团队首先设计合成并解析了氰胺亚铜(Cu₂NCN)化合物。晶体结构分析和理论计算结果表明，长链氰胺根 [NCN]²⁻ 的引入拉远了相邻的Cu原子的间距，使其成为较为孤立的活性位点。在电催化CO₂RR过程中，孤立的Cu(I)位点可抑制C – C偶联，从而减少C₂+产物的生成(图2)。另一方面，在强配位 [NCN]²⁻ 阴离子的极化作用下，Cu(I)周围的电子云弥散增加，理论计算其导带底有效电子质量远低于金属Cu，呈现高度的离域态特征，即形成了更软的阳离子酸位点(图1c)。基于软硬酸碱理论，软的酸性位会削弱硬碱(如*O、*OR, R = H或烷基)的键连强度。因此，这种Cu(I)的电子离域态削弱了Cu – O键强度，使得Cu – *O – CH₃的这一关键反应中间体更倾向于发生Cu – O键断裂，并最终加氢生成甲醇(图1b, 图3和图5)。Cu₂NCN电催化剂在水溶液中，表现出优异的电催化二氧化碳还原为CH₃OH选择性与活性(图4)。原位拉曼光谱表征也证实了该反应过程中关键反应中间体的生成。

图1 : Cu催化位点的电子云离域态对产物(甲烷或甲醇)的选择性影响示意图。

图2 : Cu₂NCN的形貌、XRD精修、Cu-Cu径向分布函数计算和同步辐射表征。

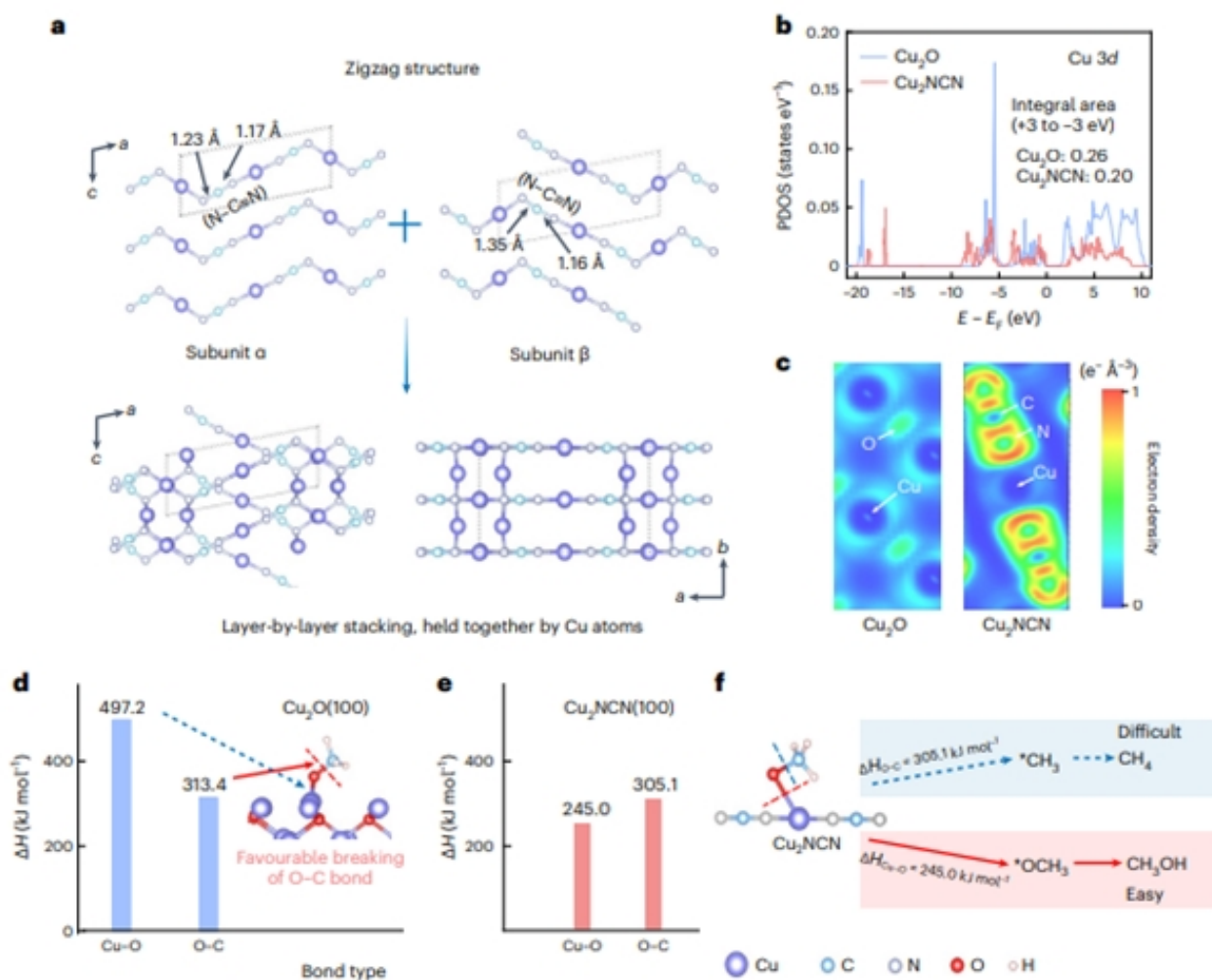


图3 : Cu₂NCN的晶体结构、离域性和关键中间体*OCH3的键解离焓计算。

图4 : Cu₂NCN的电催化CO₂RR性能

图5：相关电催化CO₂RR路径的理论计算

该研究针对水系电解液中电化学CO₂还原制备CH₃OH的选择性与活性较低这一挑战提出了新思路。利用氰胺亚铜催化剂上Cu位点的电子离域态的增强，调控了关键中间体的不同断键位点的相对强弱，实现了高选择性的甲醇产物制备。该研究工作得到科技部国家重点研发计划(2018YFA0209401)、国家自然科学基金(22025502, 21975051, 92163117, 52072389)等项目的资助和支持。(来源：科学网)

相关论文信息：<https://doi.org/10.1038/s41929-022-00887-z>

作者：郑耿锋等 来源：《自然—催化》

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