
电化学CO₂还原高效合成丙烯

作者：writer 来源：科学网

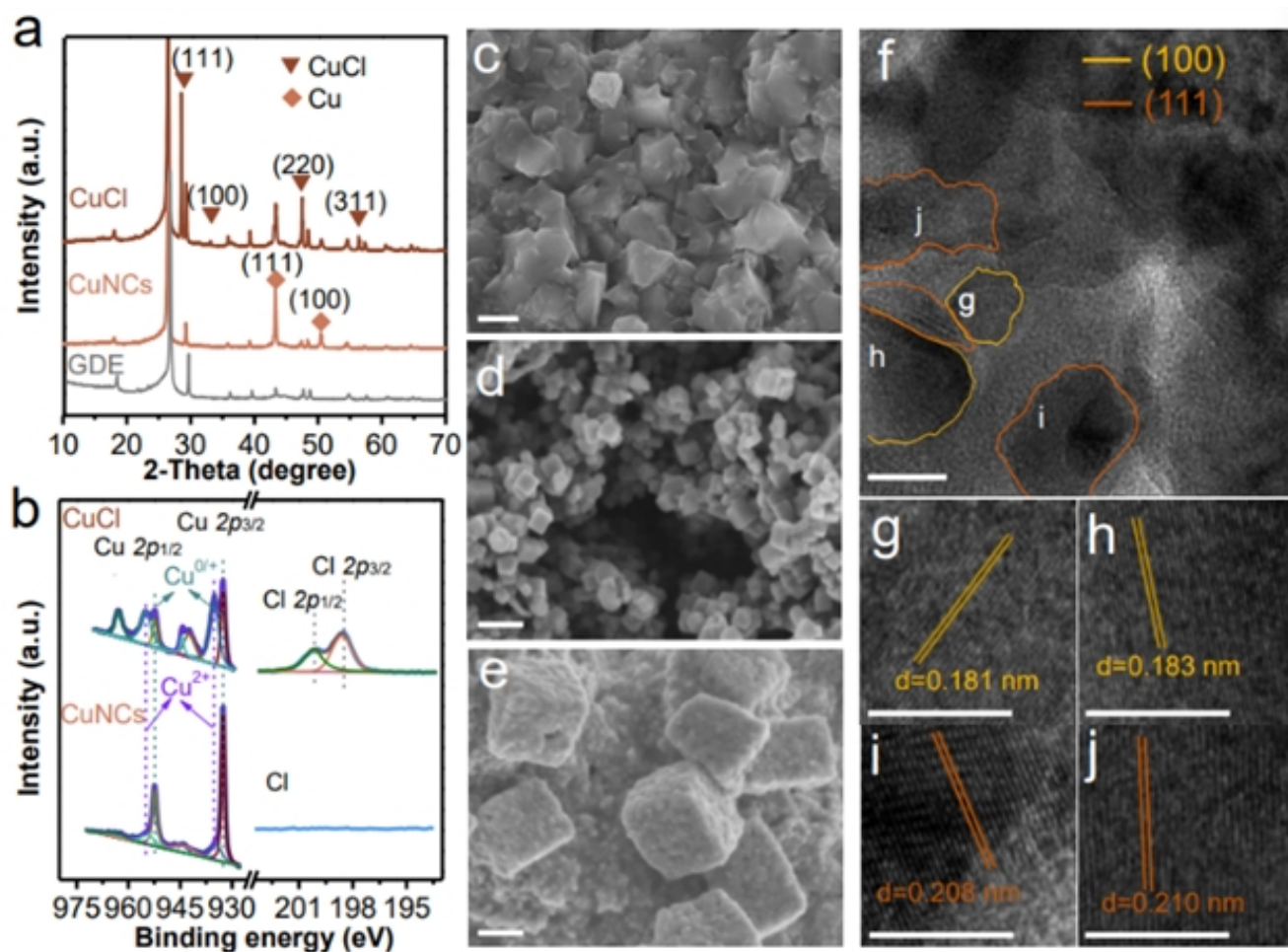
本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/22740.html>

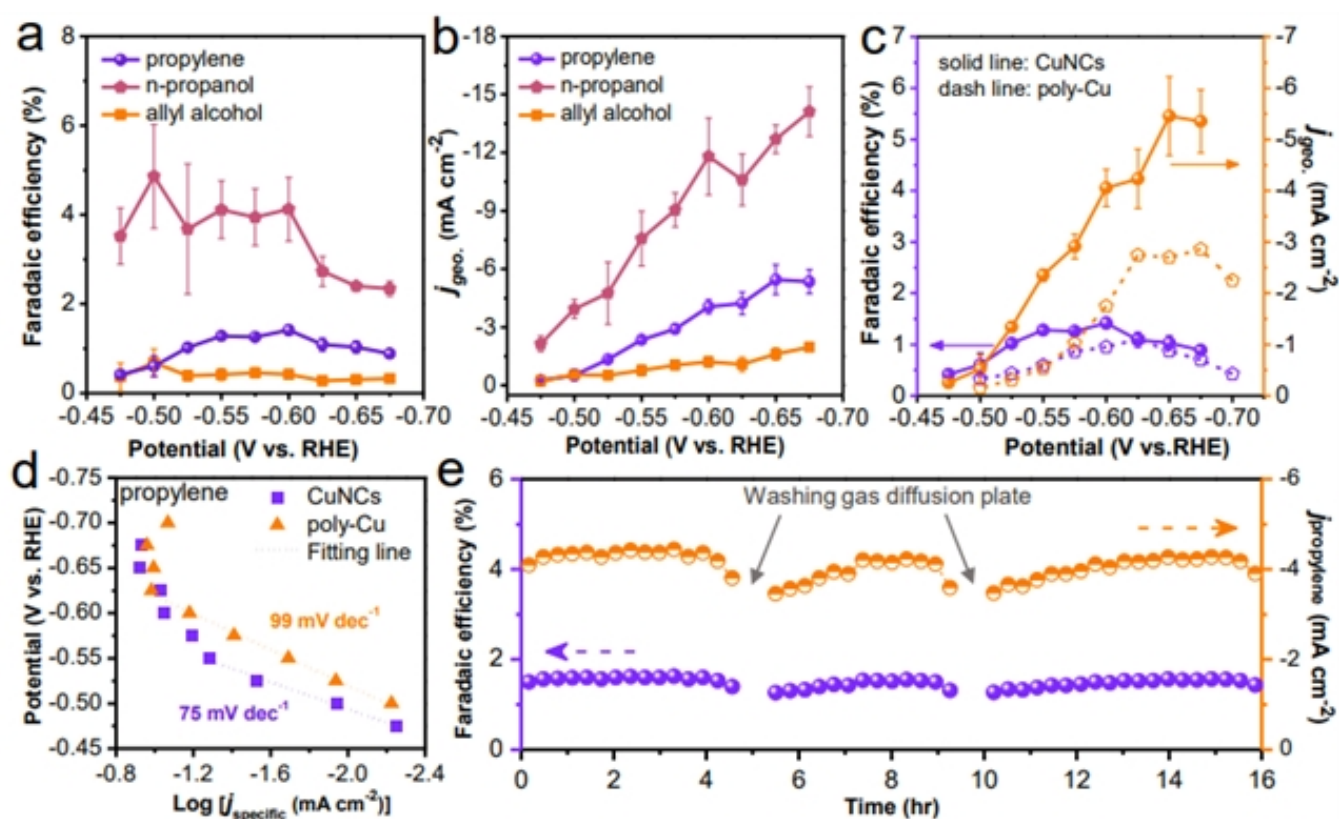
本文仅供学习交流之用，版权归原作者所有，请勿用于商业用途！

电化学CO₂还原高效合成丙烯。2023年4月6日，瑞士洛桑联邦理工学院Michael Grätzel团队联合西安交通大学任丹团队在Nature Chemistry期刊上发表了一篇题为Electrochemical synthesis of propylene from carbon dioxide on copper nanocrystals的研究成果。他们实现了CO₂在铜纳米晶体上电化学高效合成丙烯。文章第一作者为洛桑联邦理工学院高菁博士。

三碳小分子丙烯是全球最重要的基础化工原料之一，2019年全球年产量高达130 Mt，需要约1.9亿桶原油的能量投入，并导致约80 Mt的CO₂排放。随着技术和市场的发展，丙烯的应用领域还将不断扩大，寻求绿色无污染的合成技术制备该化学品至关重要。通过电催化CO₂还原实现常温、常压下的高效丙烯制备是一类极具有工业化应用前景的碳中和技术。铜基催化剂在电化学CO₂还原中表现出对一碳和二碳产物的较高的选择性和活性，然而三碳烯烃类产物如丙烯，很少被报道为CO₂还原产物。究其原因，是因为将三个CO₂分子还原为一个丙烯分子需要18个电子转移以及2步碳碳偶联步骤，路径十分复杂，不同还原产物间相互竞争。另一方面，多因素作用导致丙烯生成机理不明确。如何开发高活性铜基催化剂及探明催化活性位点的工作机制，同时甄别合成路径中的关键反应中间物种是实现高效CO₂转化为丙烯的关键问题。

文章亮点

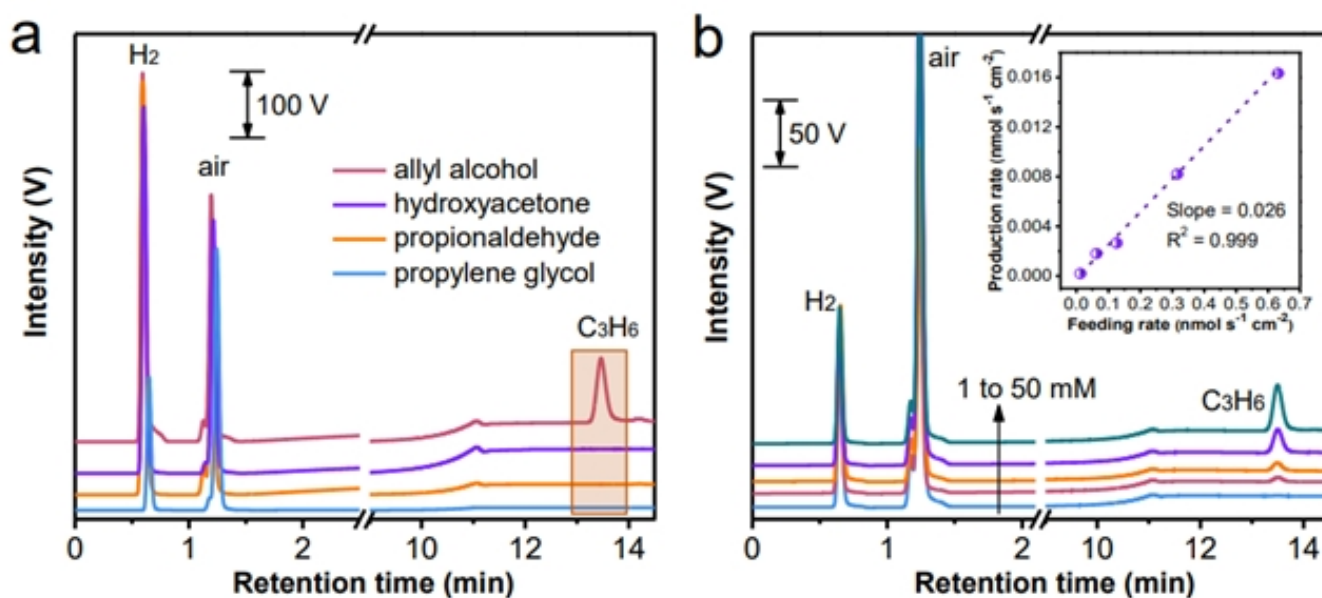




1)作者构建了一种富含铜(111)和(100)活性位的纳米晶结构，在流动电解槽中使CO₂电化学转化为丙烯的合成速率达到5.5 mA cm⁻²，比文献报道最高值提升近2个数量级。铜纳米晶不同晶面对反应中间体的良好吸附成为其性能优于多晶铜的原因之一。

2)为了深入了解丙烯的合成路径，作者首先探索了其与其他二碳产物产率的关联性，发现质子化程度越高的二碳产物，与丙烯产率的线性关系越佳，表明丙烯与乙烯极有可能共享相同的转化路径。为此，作者推测丙烯生成路径中的二碳关键中间体质子化程度较高，如*OCH=CH₂。丙烯与乙烯合成速率的线性关系也在CO₂+CO共还原实验中体现出。有趣的是，当反应物为纯CO气体时，作者几乎观察不到丙烯的生成，这一现象表明某一关键中间反应体在CO还原过程中缺失。因CO还原中铜纳米晶仍呈现出对乙烯的高选择性，因此缺失的关键中间体为一碳中间体。为此，作者推测合成丙烯过程中与二碳中间体耦合的一碳中间体应为CO₂分子或吸附态CO₂或羧基*COOH，这一发现打破了研究者们认为一氧化碳是多碳产物生成过程中的关键反应中间体的一个常规认识。

3)作者巧妙结合同位素原子示踪法($^{13}\text{CO}_2 + ^{12}\text{CO}_2$)及色谱-质谱联合分析技术,通过调控 $\text{CO}_2 + \text{C}_3\text{O}$ 共还原过程中反应物的比例,证明了丙烯与乙烯对关键二碳中间产物的共享性,并对上述提出的碳碳偶联过程进行了进一步佐证。



4)作者进一步开展了三碳化学品如烯丙醇、羧基丙酮、丙醛及丙二醇的电化学还原,其中在烯丙醇的还原过程中观察到丙烯的生成,且其合成速率与电解液中烯丙醇的浓度成正比。该现象说明 CO_2 还原过程中生成的烯丙醇进一步还原亦可得到丙烯,但作者通过计算证明合成丙烯中仅<3%源于烯丙醇的电化学还原。

CO₂电还原还原为三碳产物的路径及其复杂，参与该过程的中间物种远远多于文章研究揭示的物种。尽管如此，作者研究中发现的机理为设计高效生产丙烯这种关键化学原料的先进催化剂提供了可能。虽然距离大规模实际应用仍有很长的路要走，但这项研究为电化学CO₂还原合成丙烯迈出了关键的第一步。(来源：科学网)

相关论文信息：<https://doi.org/10.1038/s41557-023-01163-8>

作者：任丹等 来源：《自然-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