
二氧化碳电化学还原中氧化物衍生铜的动态变化

作者：writer 来源：科学网

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/26653.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！

二氧化碳电化学还原中氧化物衍生铜的动态变化。

2024年4月1日，西班牙加泰罗尼亚化学研究所Núria López教授团队在Nature Catalysis期刊上发表了一篇题为Stability and lifetime of diffusion-trapped oxygen in oxide-derived copper CO₂ reduction electrocatalysts的研究成果。

该成果报道了基于机器学习势函数对氧化物衍生铜催化剂在二氧化碳电化学还原反应条件下动态行为的研究，发现由于受扩散限制，催化剂中的氧原子的还原将需要可观时间。论文通讯作者是连赞博士、Núria López教授；第一作者是连赞博士。

二氧化碳电化学还原反应可利用可再生能源将二氧化碳转为化工原料或燃料，从而储存可再生能源并减少二氧化碳排放，因此是一种极具实现碳中和目标潜力的技术。在这一反应中，氧化物衍生铜催化剂因具有出色的促进碳碳偶联能力而受到广泛关注。大量研究表明这类催化剂在反应条件下的剧烈动态行为会使得其表面结构发生重构，其出色性能也因此通常被归结于其独特的表面结构。然而，由于该催化剂活泼的性质，其在非原位实验技术的表征过程中极易被氧化，使得实验表征难以反映其在反应过程中的真实结构。因而，其表面活性位点，尤其是材料中氧原子在反应条件下的存在形式与分布仍存在较大争议。此外，传统的模拟方法，例如第一性原理计算和经典分子动力学模拟，难以兼顾模拟的准确性和速度，因此无法捕捉到这一复杂的动态过程。对这一基础过程的有限理解，阻碍了对催化剂和反应条件的进一步优化。

在这项工作中，作者通过主动学习方法，经过多次迭代筛选构建了基于第一性原理计算的高质量数据集，并训练了兼具模拟速度和准确度的神经网络原子间势函数（图1）。进一步，作者采用基于该势函数的大尺度分子动力学模拟研究了催化剂在反应条件下的动态行为，从热力学和动力学角度深刻理解了这一过程。通过热力学计算发现最稳定的氧化物衍生铜中的氧含量随着pH值、电位或催化剂比表面积的增加而增加。同时，由于降低形成能和表面能的驱动，氧倾向于向表面富集并形成氧化亚铜（图2）。然而，表面氧在反应过程中会优先被还原，导致在表面以下的体相中的氧原子被限制而残留在材料中。尽管在长时间的反应下催化剂将被还原为铜金属，但由于扩散动力学的限制，氧从体相向表面的扩散过程十分缓慢，因此氧物种的还原过程将经历较长时间（图3）。同时，虽然高度重构的铜表面提供了大量对氧吸附更强的位点，但计算结果表明在典型实验条件下表面吸附的氧原子并不稳定（图4）。这项工作不仅揭示了在不同反应条件下氧化物衍生铜的稳定结构的动态变化，还深入揭示了其还原机制，并为通过控制实验条件对反应进行优化提供了参考。

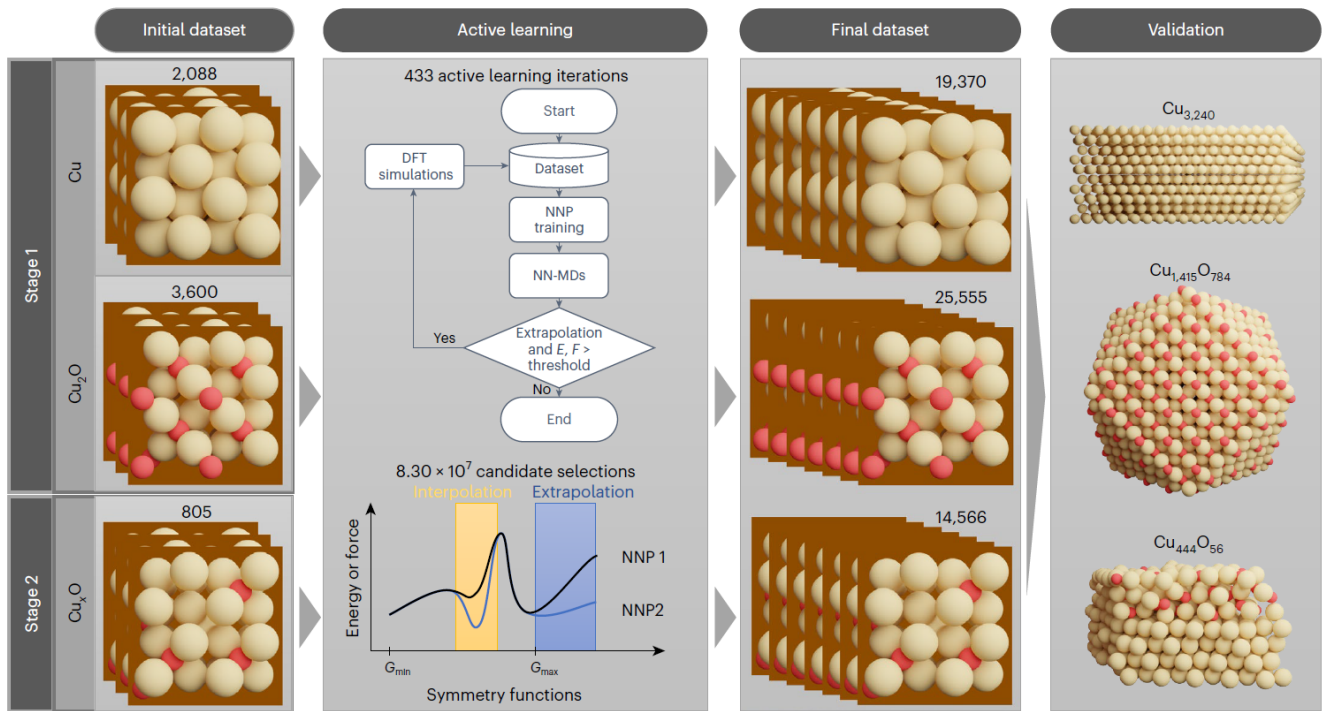


图1：构建神经网络势函数的计算流程。

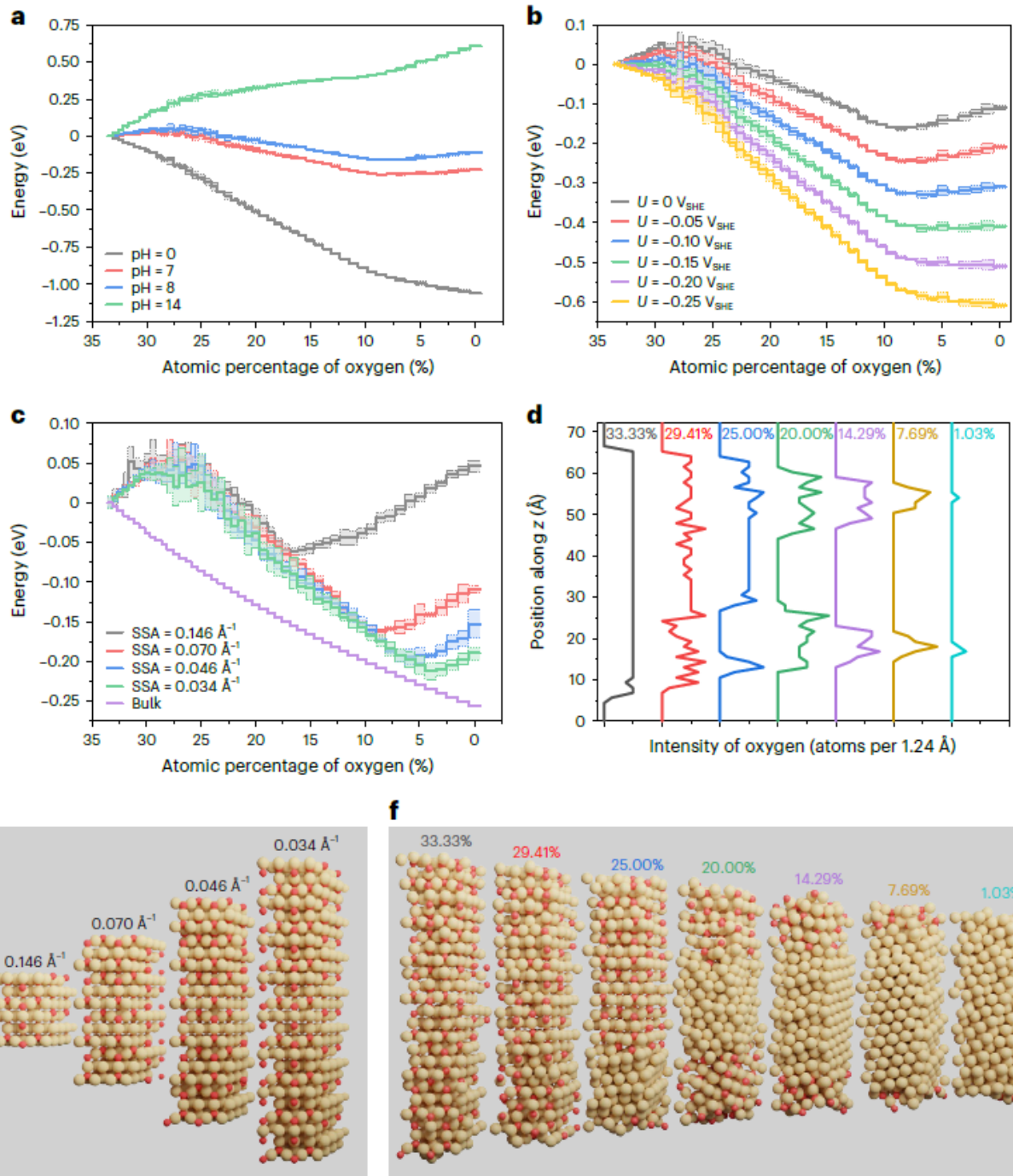


图2：不同条件下Cu₂O还原为Cu的过程。

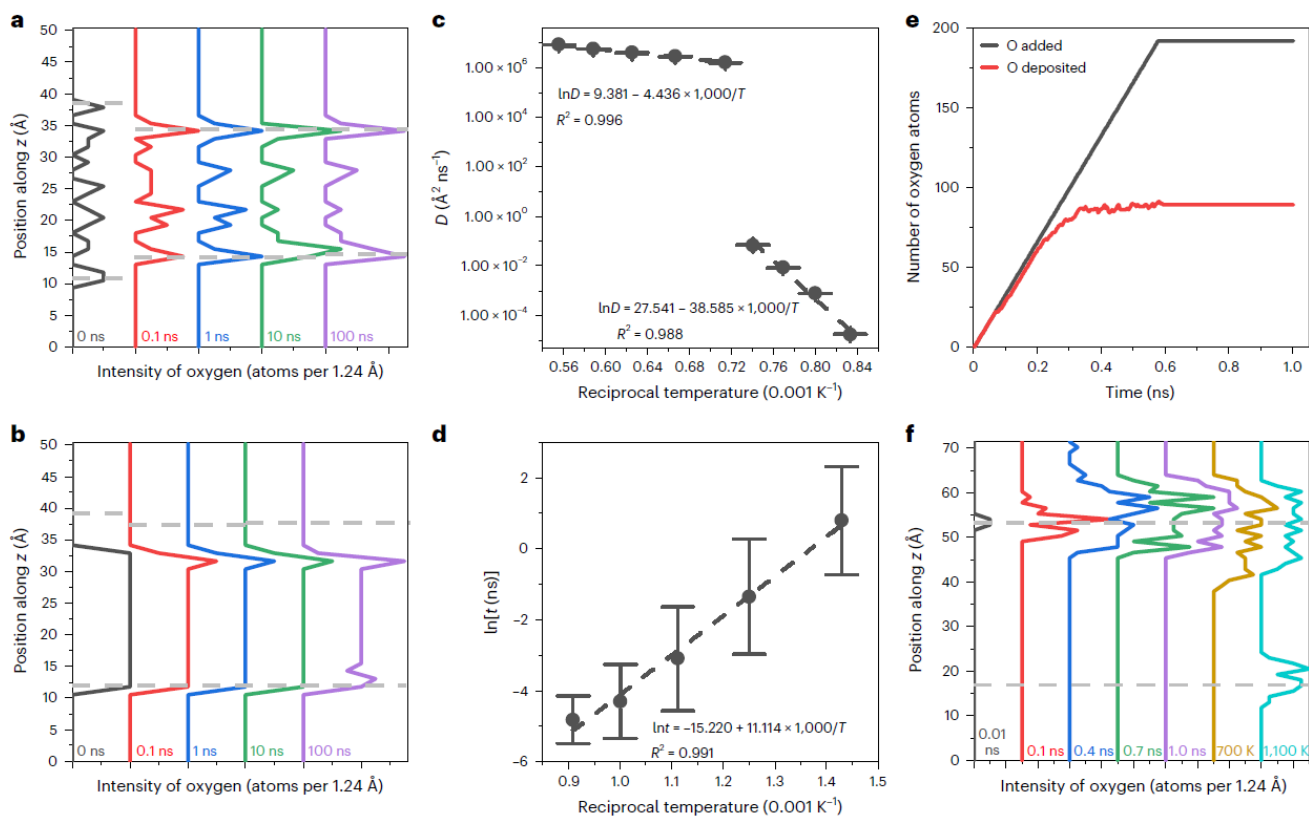


图3：氧原子分布的演化及其扩散动力学。

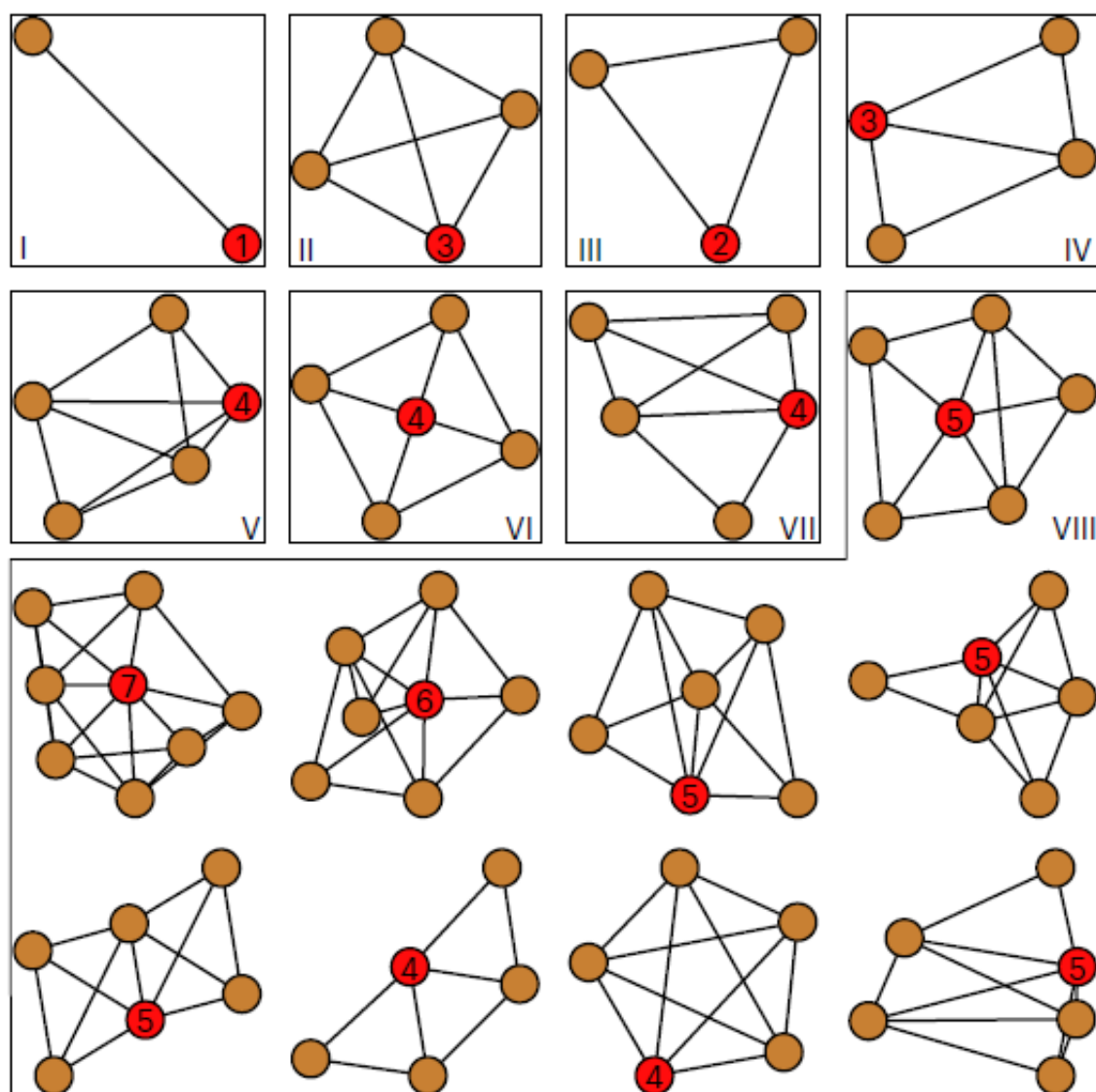
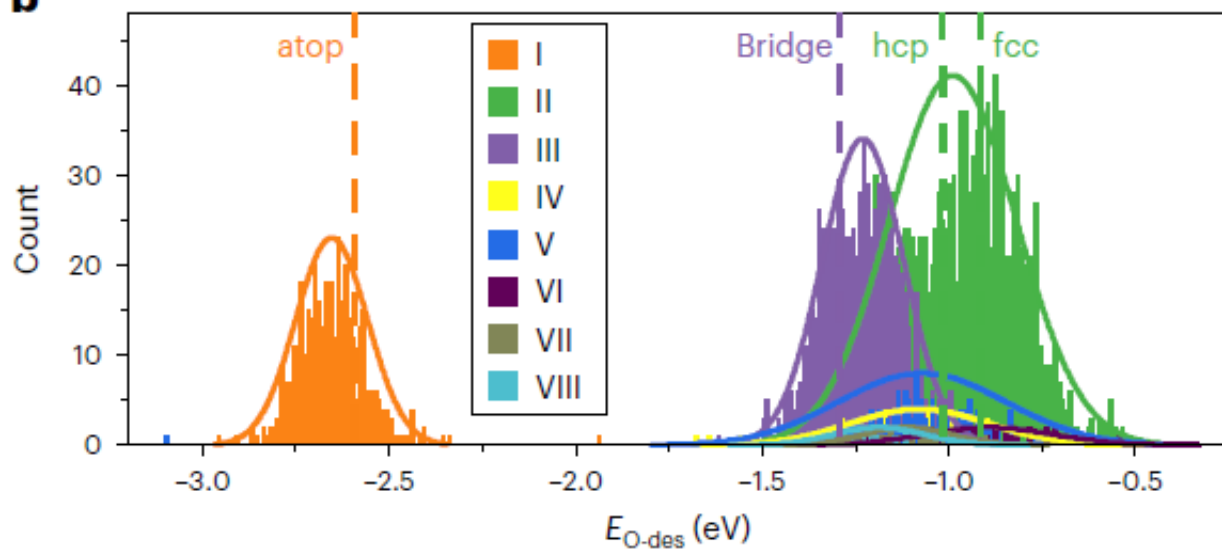
a**b**

图4：通过图论方法确定的活性位点以及氧脱附能的分布。

该工作得到了欧盟地平线欧洲研究与创新计划玛丽居里基金（

101064867) 和西班牙科学与创新部 (ref. no. PID2021-122516OB-I00, Severo Ochoa Center of Excellence CEX2019-000925-S) 以及巴塞罗那超算中心的资助。(来源: 科学网)

相关论文信息: <https://doi.org/10.1038/s41929-024-01132-5>

作者: 连赞等 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](https://www.iikx.com)转发