常温常压下一氧化碳和氨在铂碳催化剂上的氧化偶联

作者：writer 来源：科学网

本文原地址：https://www.iikx.com/news/progress/27625.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！

近日，清华大学化学工程系陆奇副教授团队联合北京大学化学与分子工程学院徐冰君教授团队和苏州大学程涛教授团队在电催化合成尿素领域取得进展，实现了一种常温常压下一氧化碳和氨在铂碳催化剂上的氧化偶联的新方法。该课题由清华大学2020级博士生熊浩呈、清华大学化工系陆奇副教授以及北京大学化学与分子工程学院徐冰君教授共同提出，苏州大学程涛教授团队提供了重要的理论计算指导。

2024年6月5日，该研究以Urea synthesis via electrocatalytic oxidative coupling of CO with NH3 on Pt为题，在Nature Catalysis期刊上发表。论文第一作者为清华大学化学工程系博士生熊浩呈和苏州大学功能纳米与软物质研究院博士生于沛平，清华大学陆奇副教授、北京大学徐冰君教授与苏州大学程涛教授为论文的共同通讯作者。

为实现全社会碳达峰、碳中和的双碳目标，使用可再生清洁电能将二氧化碳转化成大宗化学品是人类应对温室效应的一种可行手段。在所有的潜在产物中，尿素广泛应用于农业、制药以及化工等领域。目前学术界可以采用二氧化碳和硝酸根或者氮气共还原的方法电化学合成尿素，但整个过程存在着碳氮偶联选择性不高以及电子效率低（以二氧化碳和硝酸根共还原为例，整个过程需要转移16摩尔电子才能生成1摩尔尿素）等问题。考虑到目前工业界和学界已经实现了二氧化碳到一氧化碳的高效绿色转化，研究团队提出如果可以以一氧化碳和氨为原料氧化合成尿素，将大幅提升反应过程的电子效率以及能量效率（只需转移2摩尔电子便能生成1摩尔的尿素）。

鉴于以上思路，研究团队首先对六种贵金属催化剂进行了筛选，发现使用了铂碳催化剂的反应体系会对尿素染料产生显色响应。结合同位素标记实验、原位红外光谱实验以及理论计算，研究团队提出如下尿素生成的可能路径：一氧化碳和氨首先在铂碳电极表面经过两步质子电子耦合反应和一步酸碱中和反应生成异氰酸根离子；异氰酸根离子扩散到电解液中再遵循W ö hler反应路径最终生成尿素（参见图1）。

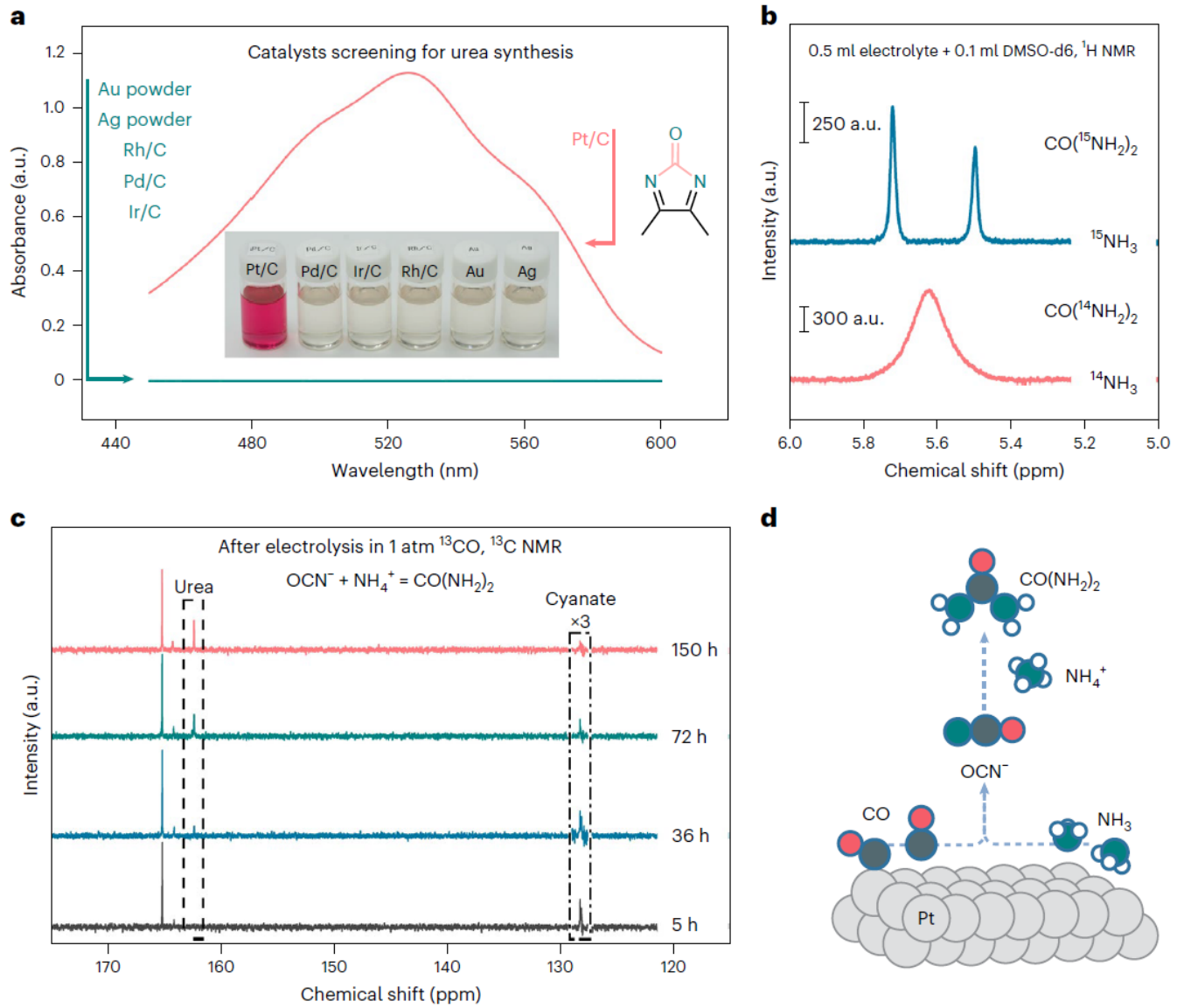


图1：（a）不同贵金属催化剂反应后的电解液对于尿素染料的响应情况；使用（b）氮同位素标记的氨和（c）碳同位素标记的一氧化碳的核磁表征；（d）电化学氧化偶联生成尿素的反应路径图。

研究团队进一步评估了该新反应的反应速率和选择性。值得指出的是，商用的铂碳催化剂最高可以实现100毫摩尔/小时/克催化剂的电化学碳氮偶联速率，在+0.5 V电压下达到了70%的碳氮偶联选择性，并在较宽的电压范围内维持50%以上的法拉第效率。上述结果证明该反应具有较高的反应速率以及优良的选择性，有助于未来二氧化碳串联电解体系的开发以及拓宽二氧化碳电化学转化的反应路径（参见图2）。从微观的角度分析，研究团队提出了一种新的碳氮偶联机制，该反应可以作为一个模型反应对未来电催化氧化偶联体系研究提供指导。

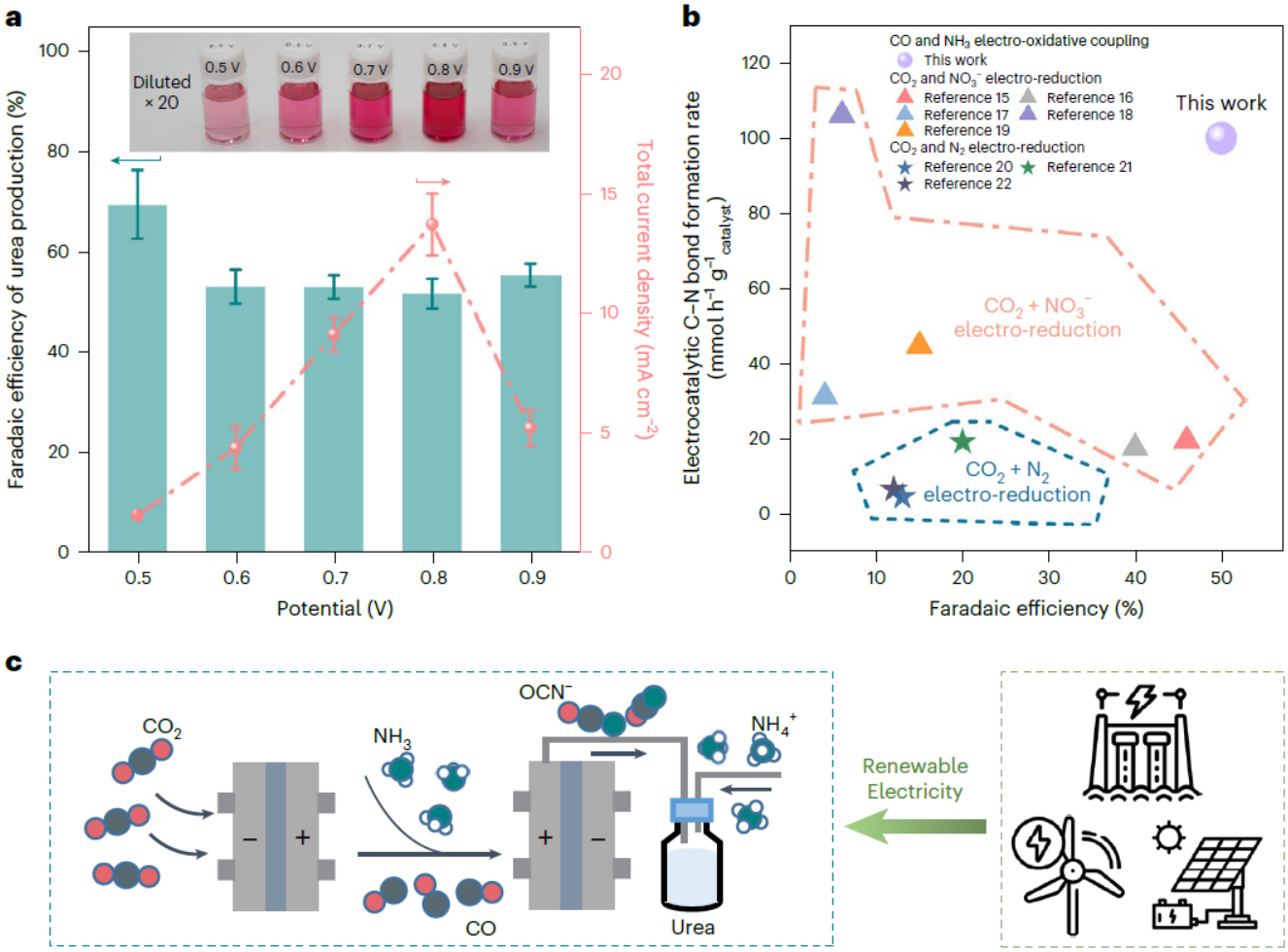


图2：（a）铂碳催化剂在氧化偶联反应中的选择性和反应电流；（b）研究团队与过去实验结果在电化学碳氮偶联速率以及选择性方面的比较；（c）研究团队提出的串联反应制备尿素的反应路径。

（来源：科学网）

相关论文信息：https://doi.org/10.1038/s41929-024-01173-w

作者：陆奇等 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转发