
科学家报道空间纠缠孪生铁卟啉实现高效尿素电合成

作者：writer 来源：科学网

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/31870.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！

科学家报道空间纠缠孪生铁卟啉实现高效尿素电合成。2025年2月21日，Nature Synthesis期刊刊发了浙江工业大学彭永武、朱艺涵，杭州师范大学叶伟，上海交通大学崔勇合作的一项重要研究成果，题为Selective electrocatalytic synthesis of urea using entangled iron porphyrins in covalent organic frameworks。

这项研究提出利用结晶性三维卟啉基共价有机框架（3D COF）的网络纠缠特性，定位金属卟啉位点的空间排列和距离，精准构筑具有亚纳米间距的孪生铁卟啉空腔，驱动高选择性电催化尿素合成，将离散半反应转变成定向C-N耦合过程。

论文的通讯作者为彭永武研究员、朱艺涵教授、叶伟副教授和崔勇教授；论文的第一作者为龚成涛、徐梦秋和魏晓飞。

尿素（ $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ）在提高农作物产量和人口增长方面具有重要作用，但工业尿素生产依赖能源密集型的Bosch-Meiser工艺，消耗了约80%的工业合成 NH_3 ，占全球能耗的1-2%，且导致大量 CO_2 排放。因此，亟需开发尿素生产的可持续替代工艺。目前，利用人类活动产生的有害硝酸盐（ NO_3^- ）和 CO_2 作为原料进行电催化尿素生产，同时促进脱硝（ NO_3RR ）和二氧化碳固定（ CO_2RR ），被认为是一种革命性方法。然而，电催化尿素合成过程错综复杂，涉及多分子吸附、活化和复杂的多点中继C-N偶联。当两个催化位点非常接近时， $^*\text{CO}$ 中间体往往会与两个或三个金属位点结合，形成具有较高吸附能的桥式构型，从而阻碍后续的C-N耦合，这与孤立的单个位点倾向于单侧反应形成鲜明对比（图1）。因此，在催化剂中对多位点进行空间距离调整至关重要，但却很难在传统的无机材料中实现。

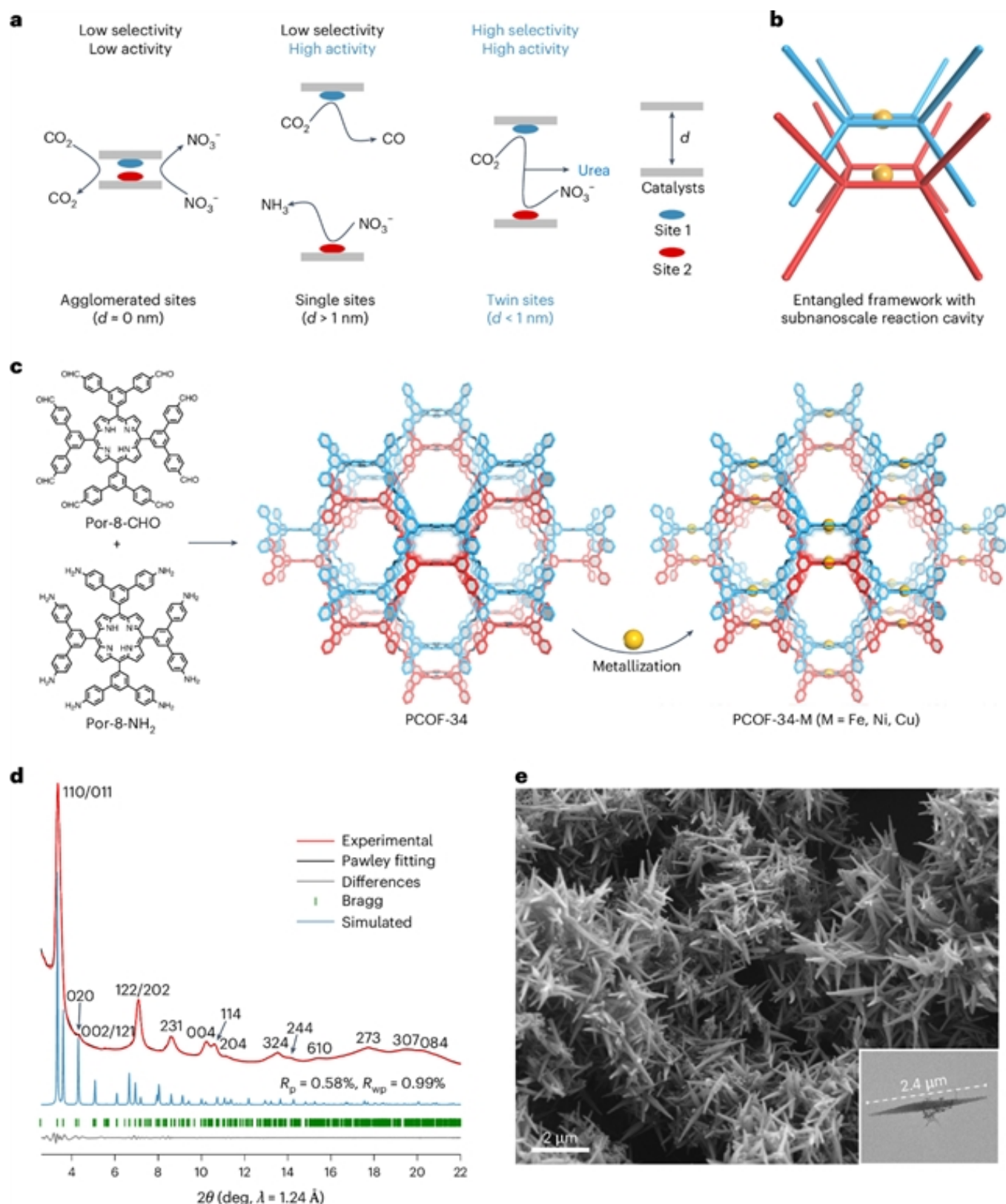


图1：具有孪生金属位点的纠缠框架催化剂的设计与合成。

作为新兴的晶态多孔材料，3D COF具有出色的稳定性和强大可设计性。一方面，3D COF的大表面积和立体孔结构可增强对底物的吸附，驱动反应中间体转移，另一方面，控制COFs的拓扑网络类型和缠结模式可以在空间上直接定位催化位点。在这项工作中，作者将8连接的卟啉基立体

节点模块化组装得到了多种3D COF催化剂，二重互穿的bcu拓扑网络使得卟啉单元彼此相邻，进一步产生亚纳米尺度的反应空腔。通过金属化策略，不同的金属离子可直接锚定在框架中预设的卟啉中心，实现具有精准空间分布的催化阵列。特别是具有孪生铁位点的PCOF-34-Fe，空腔中孪生Fe位点之间的距离约为8.8 Å，可以通过低剂量冷冻电子显微技术（Low-dose cryo-EM）对催化位点阵列进行直接可视化（图2）。

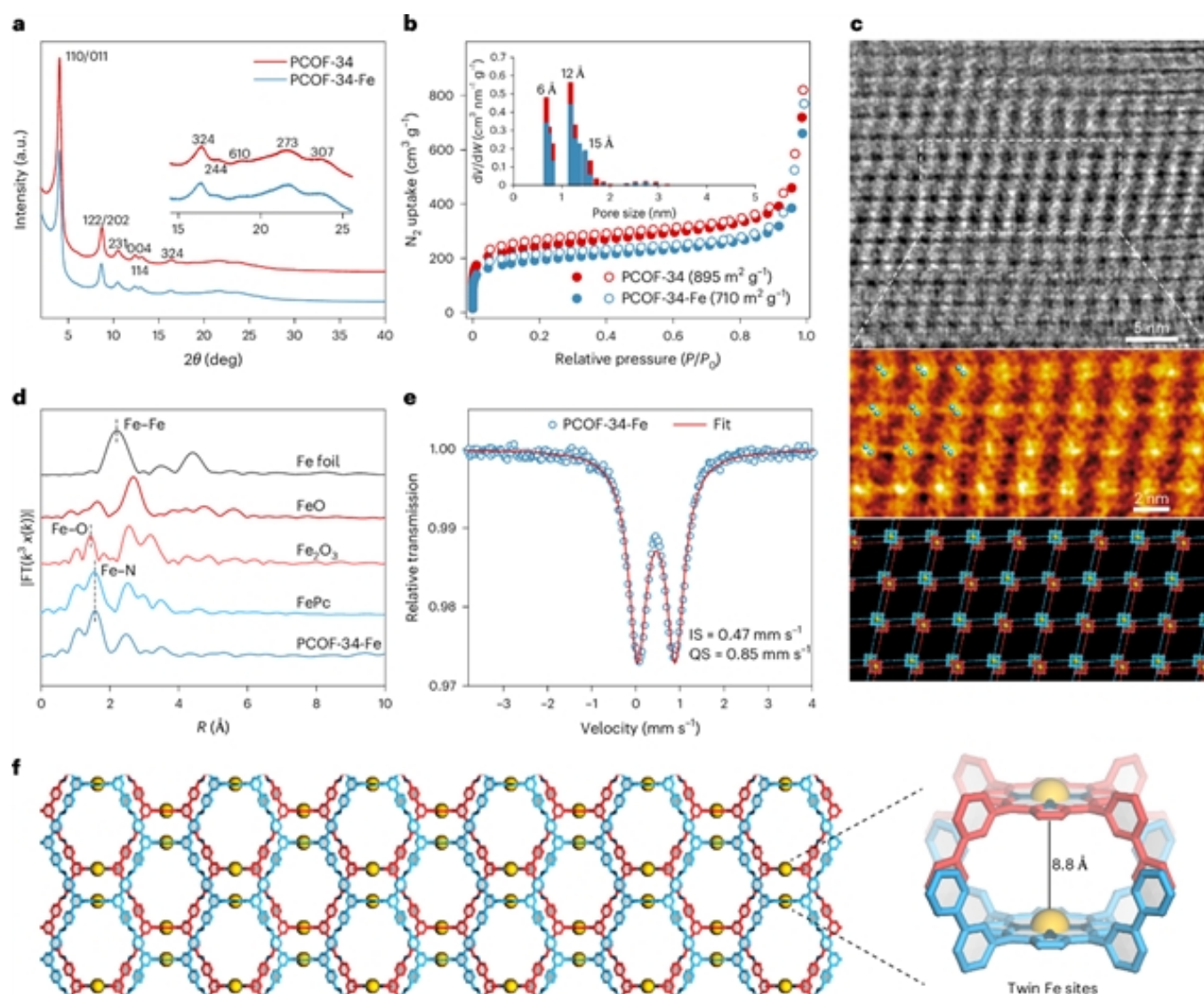


图2：具有孪生金属位点的纠缠框架催化剂的结构解析。

在环境条件下使用H型电解池和三电极系统进行尿素电合成，对比不同金属化的PCOF-34-M（Fe，Ni，Cu），PCOF-34-Fe可以在热力学和动力学上驱动高效的电催化尿素合成。在-0.6V时，尿素产率达到63.8 mmol g_{cat}⁻¹ h⁻¹，在-0.5V时，法拉第效率（FE）达到90.0%，具有92.4%的氮选择性和100%的碳选择性，可在100小时的持续催化过程中保持稳定。利用商用气体扩散电极（GDE）耦合阳极氧化过程，阴极电位为-0.6V的条件下，PCOF-34-Fe催化尿素电合成的产率达到135.6 mmol g_{cat}⁻¹ h⁻¹，FE为51.3%。就整体性能而言，PCOF-34-Fe是目前以NO₃⁻和CO₂为原料电催化合成尿素的最佳催化剂之一（图3）。

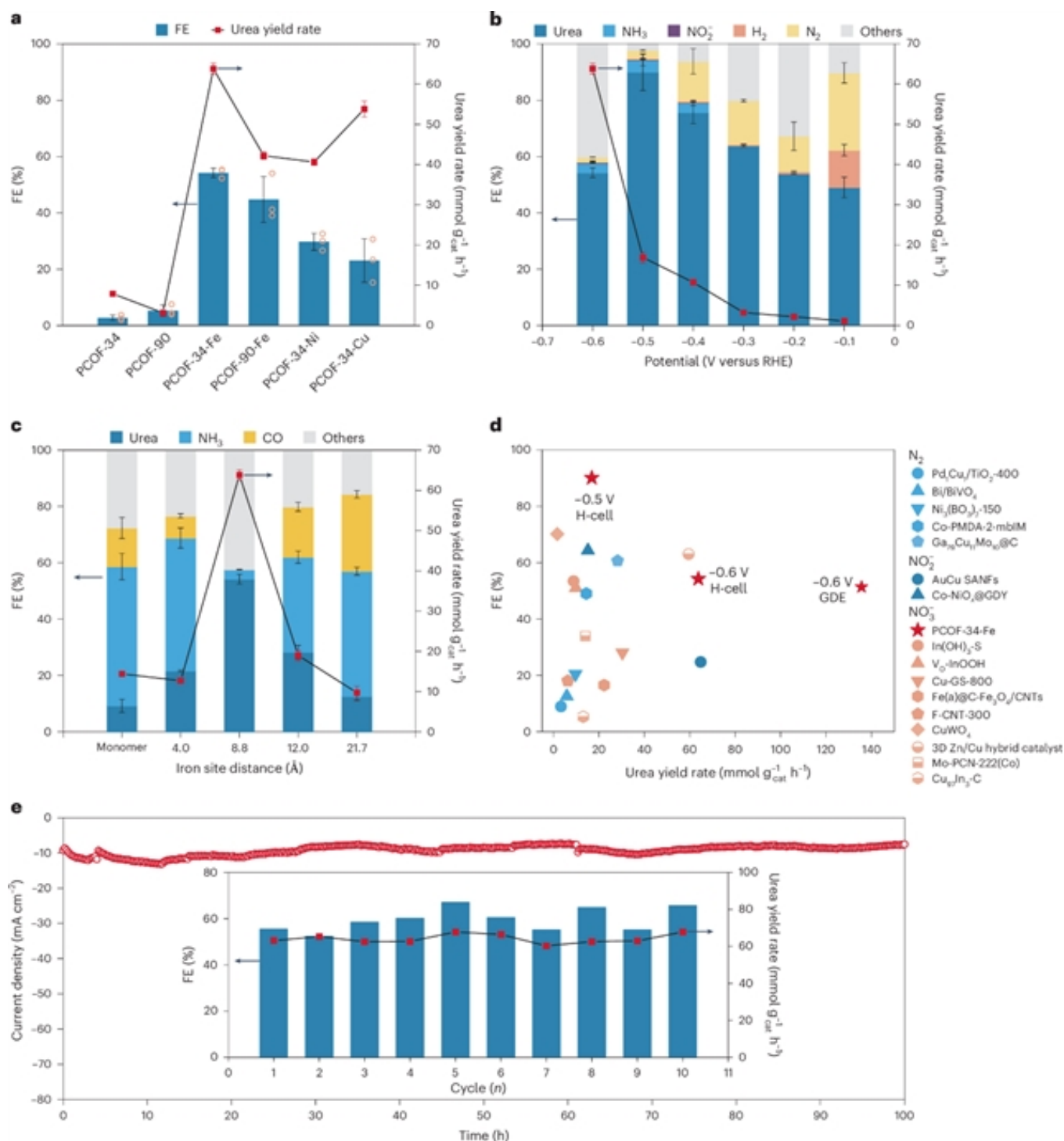


图3：电催化尿素合成性能评估。

作者对比构建单体Por-8-CHO-Fe和其它具有相近铁含量但不同铁位点距离的卟啉基COFs催化剂：2D-Por-COF-Fe (4.0 Å)、3D-Por-COF-Fe (12.0 Å) 和NUST-5-Fe (21.7 Å)，只有PCOF-34-Fe展现出电催化尿素合成的高选择性和高收率，且完全抑制了一氧化碳 (CO) 的生成。机理研究证明，热力学上，空间上有序排布的Fe-N₄增强了对*COOH的吸附强度，促进了*CO关键中间体的形成。在动力学上，合适距离孪生铁位点 (8.8 Å) 的在亚纳米空腔中加速了中间产物的定向转移，驱动C-N中继耦合成为主要反应路径 (图4)。

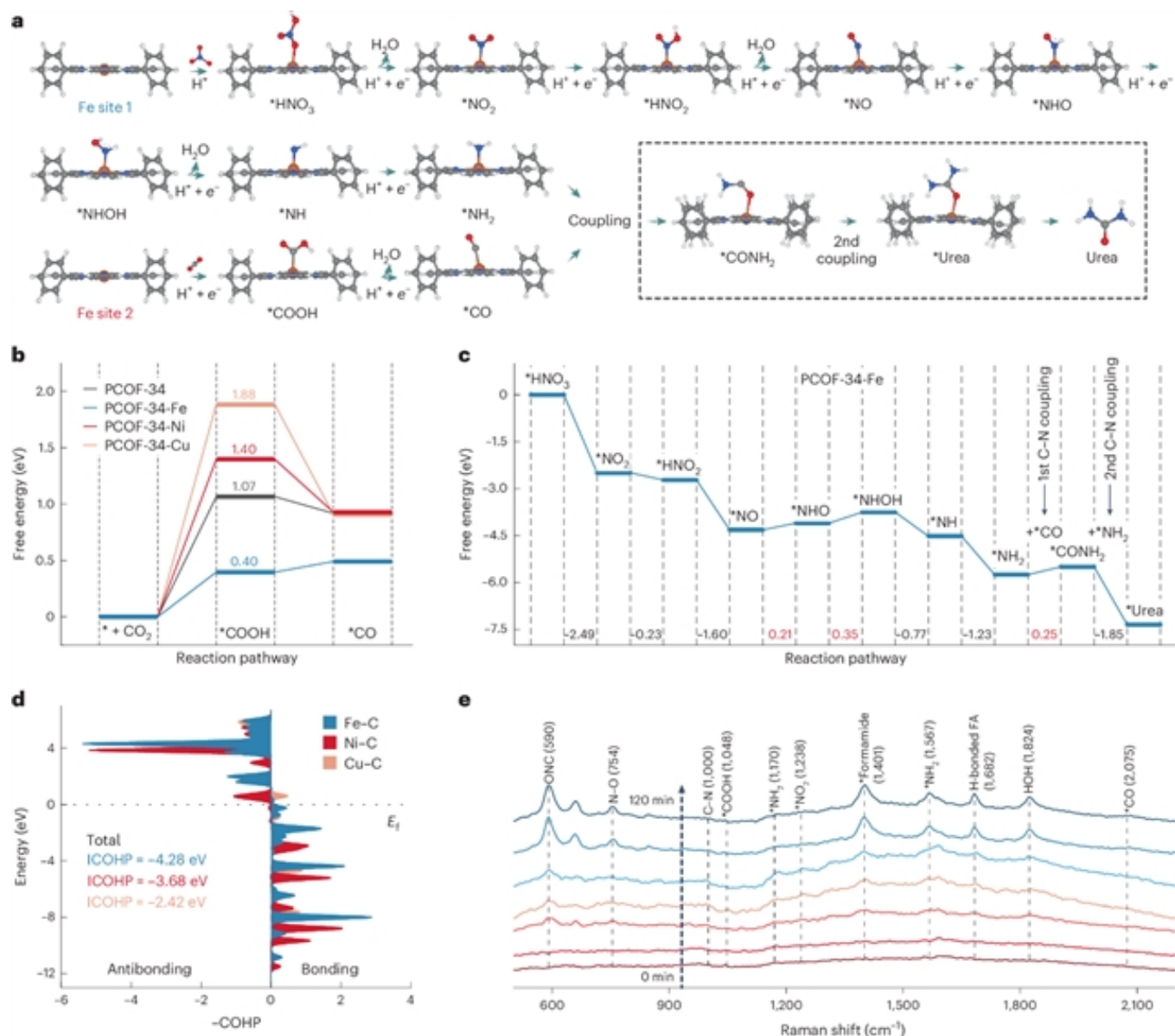


图4：揭示框架中孪生铁位点的电催化尿素合成机制。

这项研究为室温电催化尿素合成提供了见解，揭示了框架材料在实现催化位点空间定位的可能性，加速了更多环境可持续化学方法的发展。（来源：科学网）

相关论文信息：<https://doi.org/10.1038/s44160-025-00742-6>

作者：彭永武等 来源：《自然-合成》

更多 科学进展 请访问 <https://www.iikx.com/news/progress/>

本文版权归作者所有，请勿用于商业用途，[爱科学iikx.com](http://iikx.com)转发