

---

# 测定催化活性位点CO吸附自由能的新方法

作者：writer 来源：科学网

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/36217.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！*

测定催化活性位点CO吸附自由能的新方法。2025年10月23日，美国俄亥俄州立大学化学系Anne Co教授团队在Nature Catalysis期刊上发表了一篇题为Determining CO adsorption free energies on CO<sub>2</sub> electroreduction active sites through kinetic analysis的研究成果。

该研究揭示了CO<sub>2</sub>还原至CO过程中CO的负反应级数和活性位点上CO吸附自由能的普适性关系。结果进一步表明，CO<sub>2</sub>还原至CO活性位点上的CO吸附能并不能作为多碳产物生成活性的有效描述符。

论文通讯作者是Anne Co、Zhihao Cui（崔之豪）；第一作者是Zhihao Cui（崔之豪）。

由可再生电力驱动的二氧化碳电还原（CO<sub>2</sub>R）为制备可持续燃料和化学品提供了一条极具前景的途径。尽管CO<sub>2</sub>还原为CO的二电子还原过程可在多种催化剂上实现，但将CO进一步转化为更高价值的多碳烃类和含氧化合物，目前仅在少数催化剂上被观察到，主要集中于铜基和少数镍基催化剂体系。尽管研究者们已投入大量努力以寻找比铜更高效的多碳产物催化剂，但进展仍然有限，其根本原因在于缺乏清晰的催化剂设计原则。

在不同的二氧化碳电还原催化剂上，产物选择性通常被认为与CO吸附能密切相关，因此CO吸附能常被视为预测不同催化剂选择性趋势的关键描述符。例如，金和银催化剂表现出对CO生成的高选择性，这被归因于它们相对较弱的CO结合强度，从而有利于CO的脱附。相反，铜对CO具有中等强度的吸附，被认为能够促进吸附态CO进一步还原为多碳产物。

然而，这些相关性通常是通过比较实验测得的CO<sub>2</sub>R选择性与在真空条件下利用密度泛函理论计算得到的CO结合能而建立的。实际上，CO在CO<sub>2</sub>R过程中发生吸附的界面并非简单的固体-真空界面，而是复杂的电极-电解质界面，其吸附行为很可能受到双电层结构和施加电极电位等因素的影响。目前尚无实验方法能够在二氧化碳电还原条件下，直接测量催化活性位点上CO的吸附自由能。

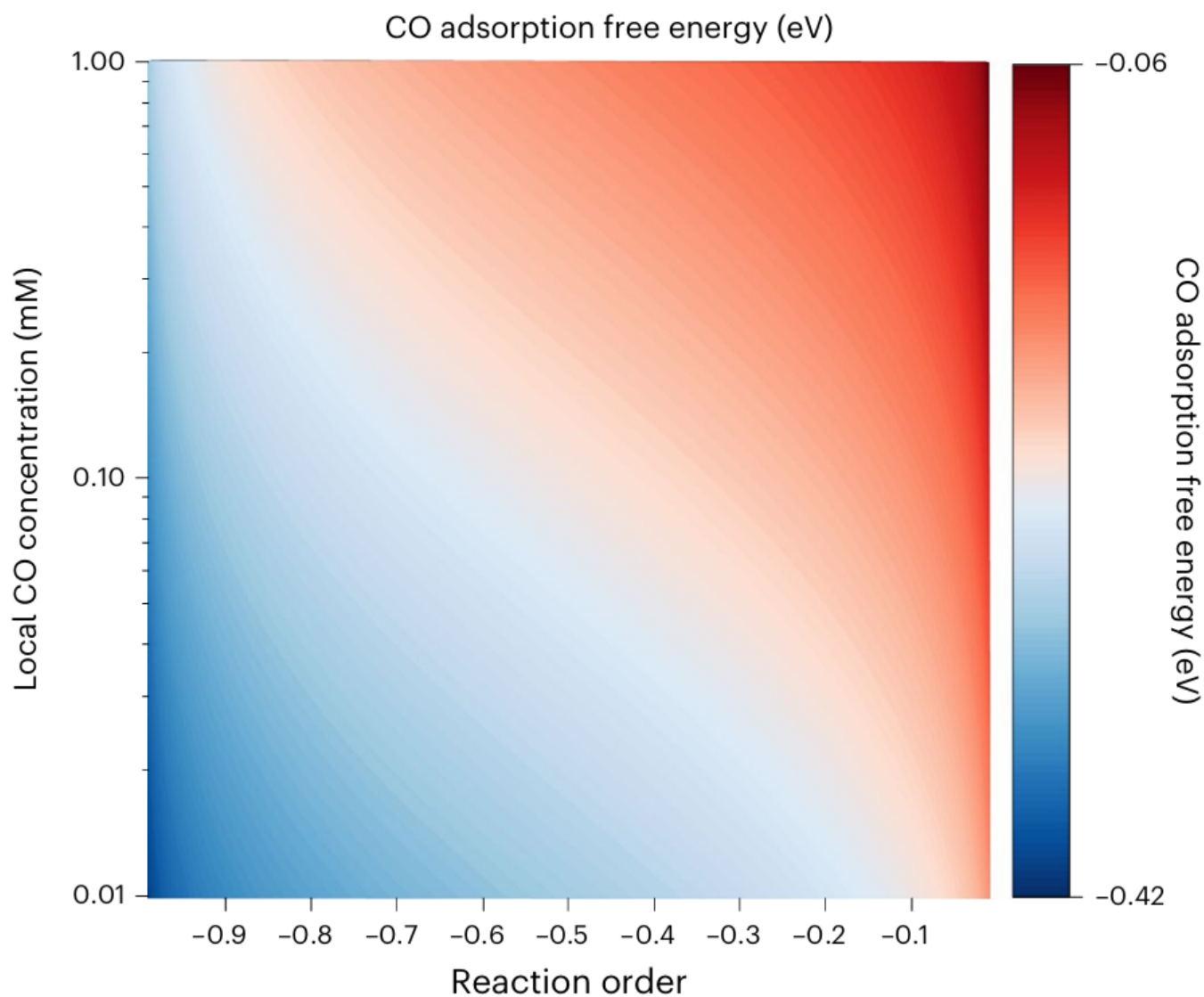


图1：CO<sub>2</sub>还原过程中，CO吸附自由能和CO反应级数与局部CO浓度的定量关系。（图片来源：Nature Catalysis）

为了测量CO<sub>2</sub>还原过程中活性位点上的CO吸附自由能，作者针对CO<sub>2</sub>还原到CO过程，提出了一个普适性的动力学模型（图1），可以明显看出，在较低局部CO浓度下，具有更强CO吸附能的活性位点往往表现出更负的CO反应级数。因此，在该动力学模型框架中，测定CO<sub>2</sub>还原为CO过程中活性位点的CO吸附能等价于测量CO反应级数和局部CO浓度。

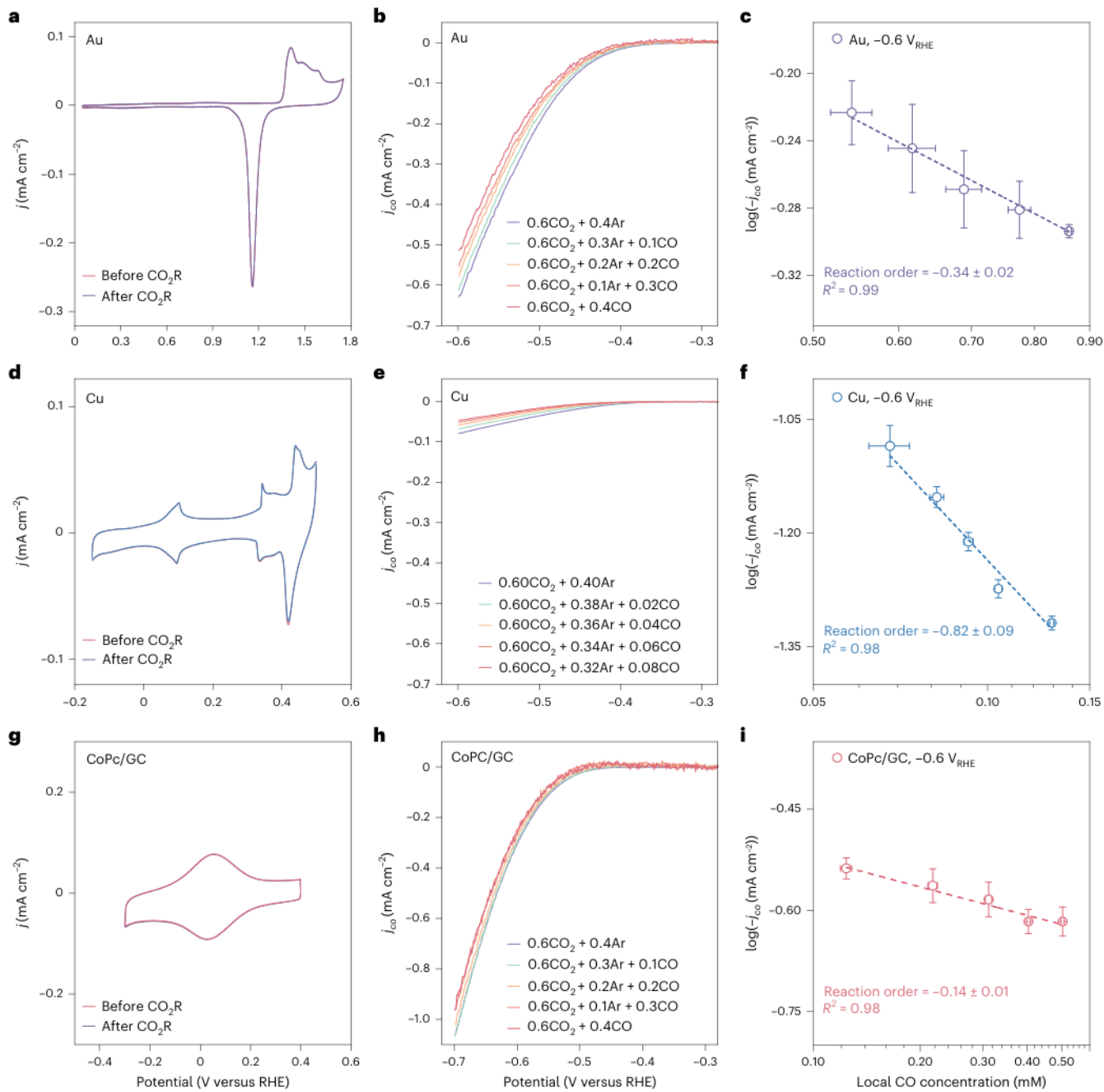


图2：比较三种不同催化剂（金，铜和钛酞钴）的CO反应级数和局部CO浓度。（图片来源：Nature Catalysis）

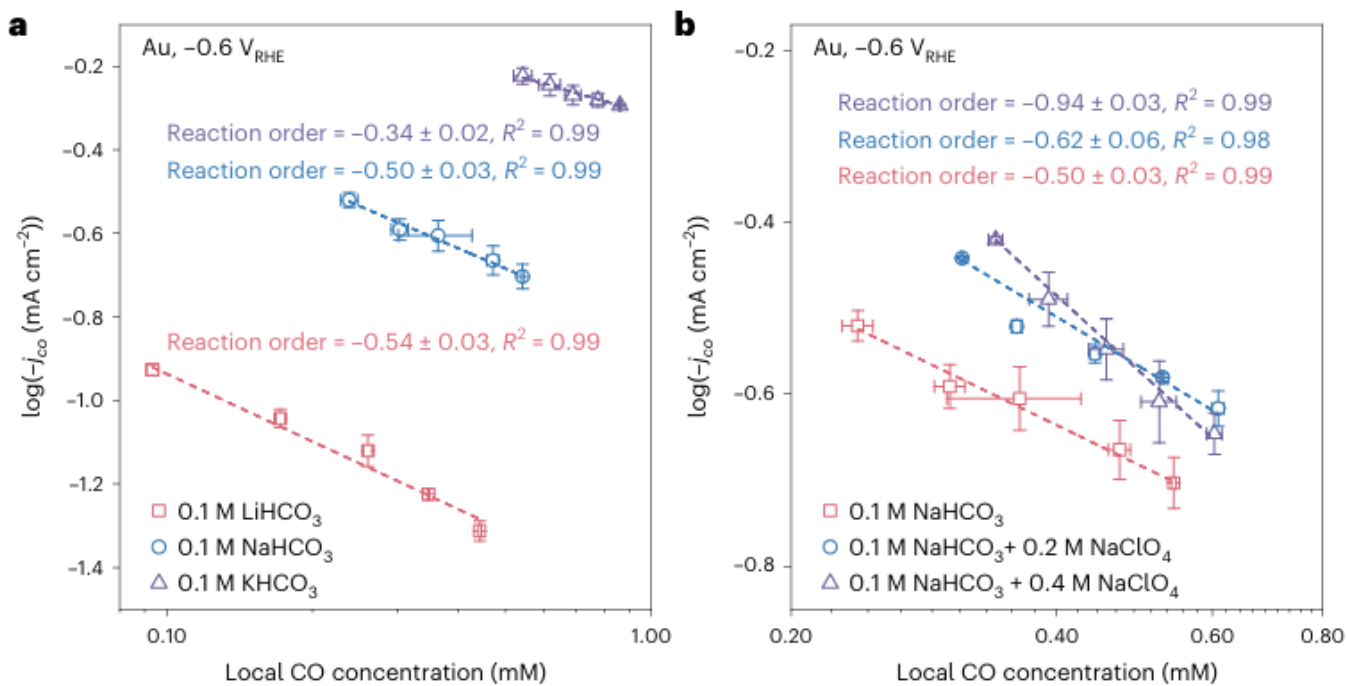


图3：阳离子效应对CO反应级数和局部CO浓度的影响。（图片来源：Nature Catalysis）

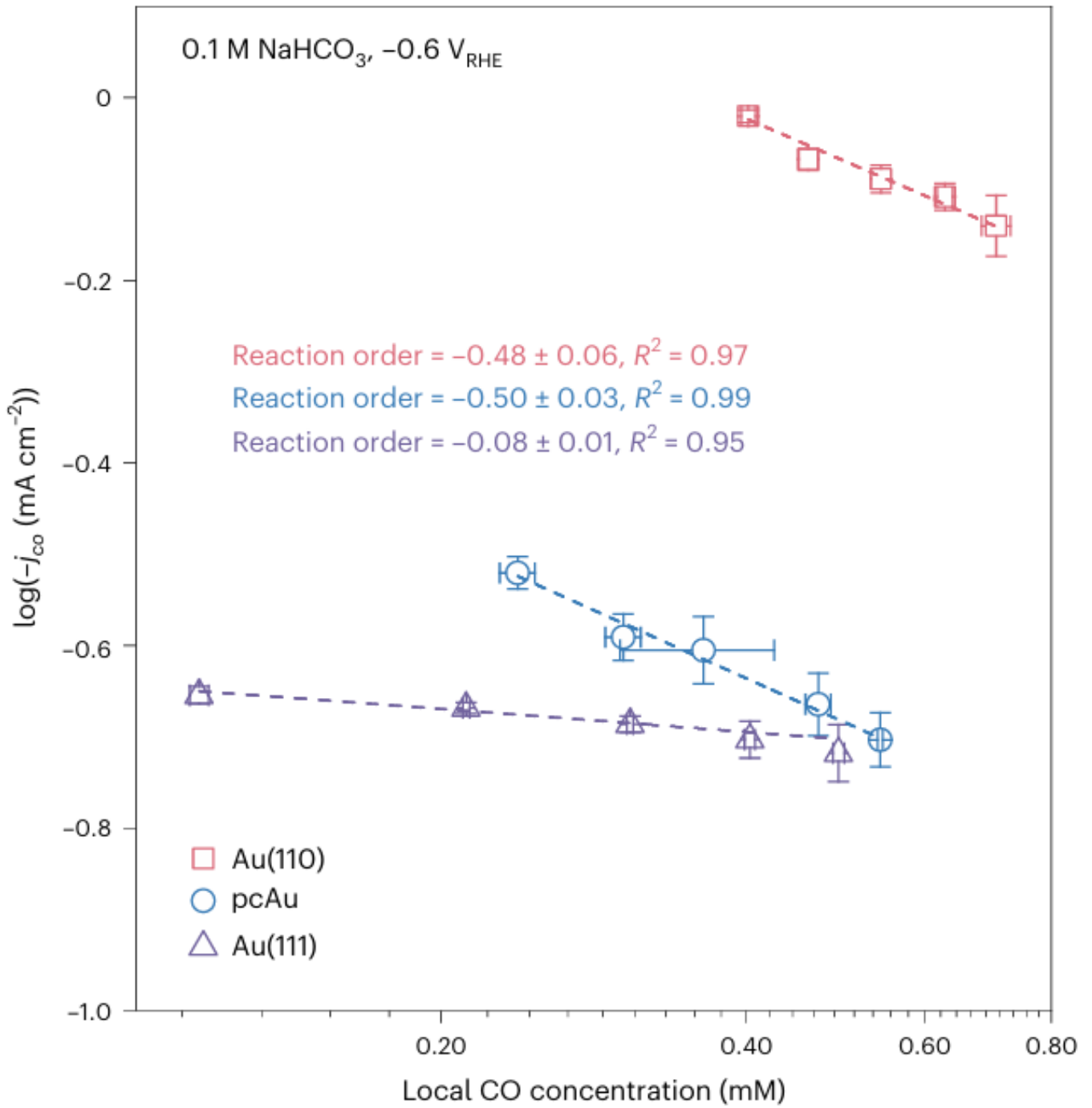


图4：金电极表面结构对于CO反应级数和局部CO浓度的影响。（图片来源：Nature Catalysis）

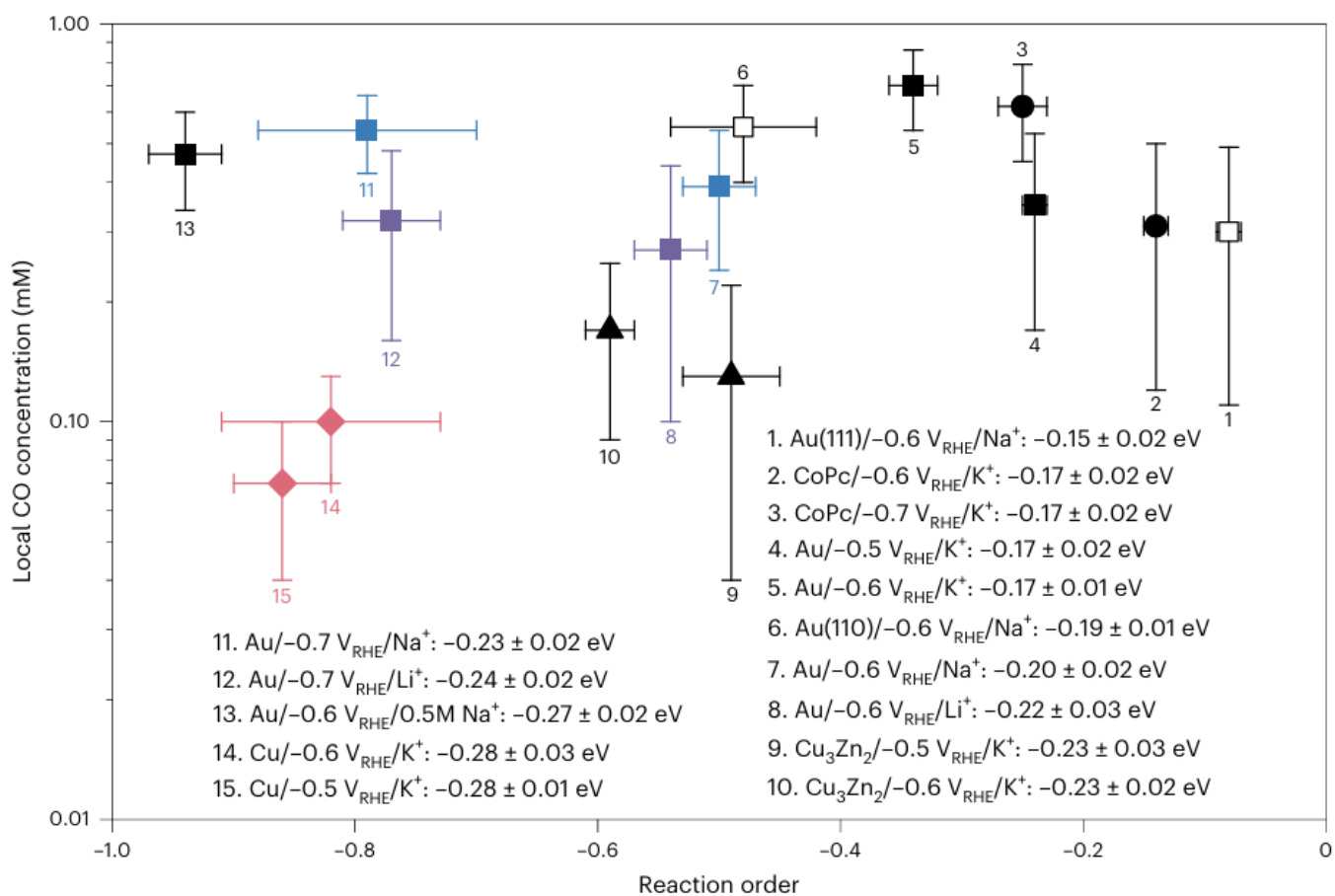


图5：CO吸附自由能测量结果汇总。（图片来源：Nature Catalysis）

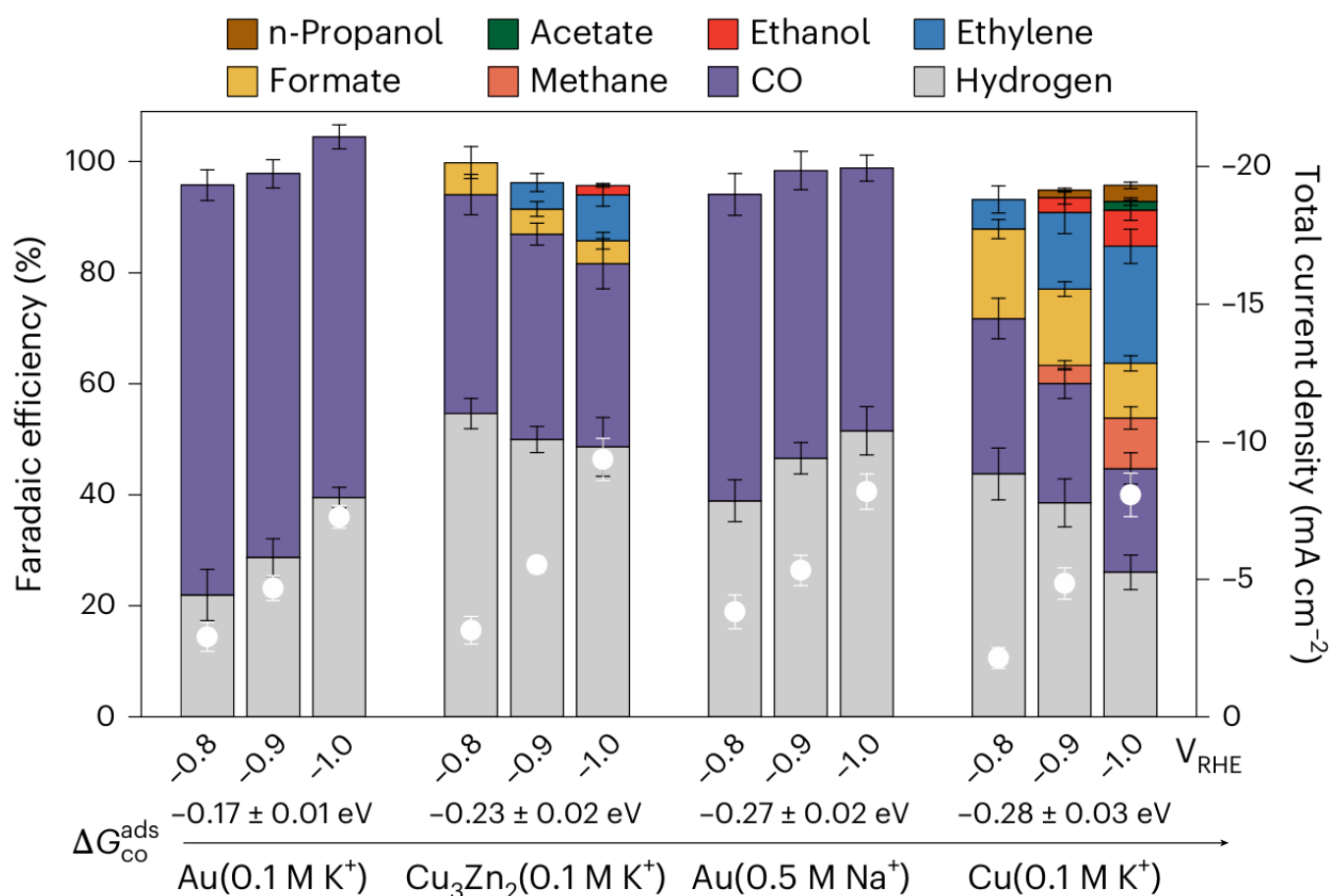


图6：CO吸附自由能与二氧化碳还原反应产物之间的定性关联。（图片来源：Nature Catalysis）

作者使用了旋转环盘金电极来确定CO<sub>2</sub>还原过程中的CO负反应级数和局部CO浓度，测量结果表明，在二氧化碳还原条件下，CO的吸附受多种因素的复杂耦合作用所控制，包括催化剂类型、阳离子种类及浓度、施加的电位以及表面结构。值得注意的是，在CO<sub>2</sub>还原为CO的活性位点上测得的CO吸附能数值，并不能解释铜基催化剂独特的生成多碳产物的能力，因为在CO<sub>2</sub>还原条件下，金和铜之间的CO吸附能差异相对较小（约为10 kJ mol<sup>-1</sup>）。

这些发现强调了仅以生成CO的活性位点的CO吸附能作为多碳产物形成描述符的局限性，并指出需要考虑位点特异性的CO吸附能作为更细致且潜在更有效的反应描述符。总体而言，作者的研究建立了一种具有普适性的动力学方法，可用于定量表征生成CO催化剂上的CO吸附热力学参数，并为构建能够更全面解释CO<sub>2</sub>还原催化性能模型奠定了基础。（来源：科学网）

相关论文信息：<https://doi.org/10.1038/s41929-025-01427-1>

作者：崔之豪等 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://iikx.com)转发