
兰州化物所均多相融合调控二氧化碳定向转化研究获进展

作者：writer 来源：中国科学院

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/5548.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！

兰州化物所均多相融合调控二氧化碳定向转化研究获进展。将CO₂转化为高附加值的精细化学品具有缓解环境压力以及减少对化石燃料依赖的现实意义。近年来，中国科学院兰州化学物理研究所羰基合成与选择氧化国家重点实验室研究员石峰课题组致力于CO₂催化活化和定向转化合成甲基胺及甲酰胺研究(ACS Sustainable Chem. Eng., 2017, 5, 5758; Chem. Commun., 2014, 50, 189; Chem. Sci., 2014, 5, 649; Chem. Commun., 2014, 50, 13521)，成功创制出Pd/CuZrO_x、Pd/Al₂O₃-NRD、Pd/C以及CuAlO_x等多相催化材料。

CO₂活化转化铜基催化材料具有经济性好、环境友好等优点，但是往往面临着甲酰胺过度加氢生成甲基胺以致选择性差的问题。如何通过铜等非贵金属催化材料结构调控选择性制备甲酰胺是目前亟需解决的课题。

受均相催化配体调控产物选择性的启示，石峰课题组通过1,10-菲罗啉(1,10-Phen)配体在CuAlO_x表面聚合的方法制备出一类氮掺杂碳膜“固体配体”修饰的均多相融合催化材料，成功实现CO₂/H₂可控合成DMF反应。

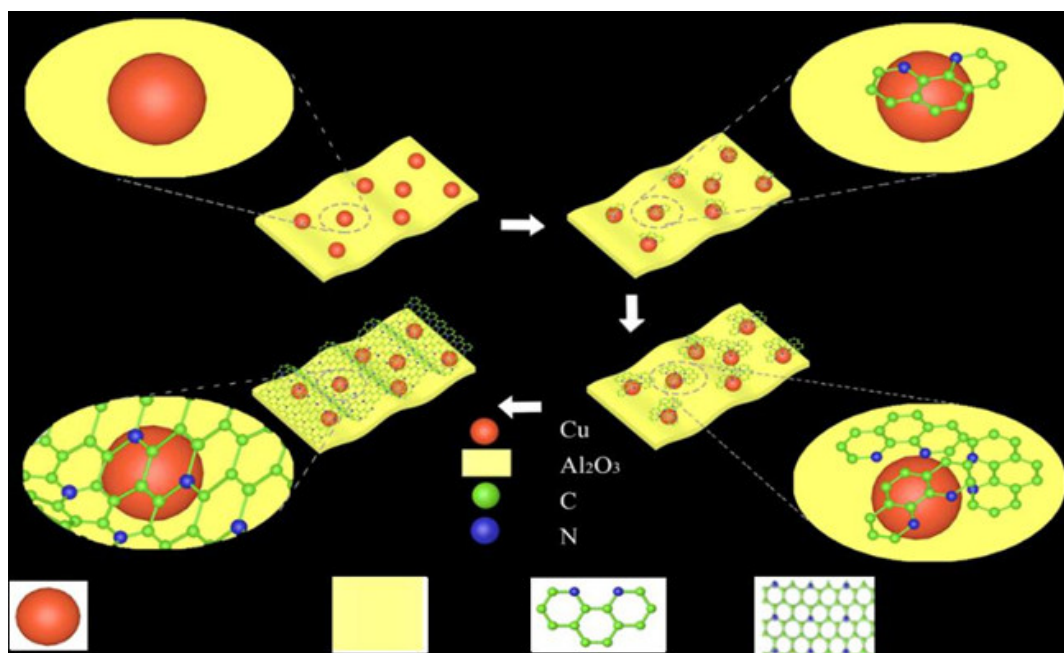
研究人员使用XRD、TEM等手段揭示了CuAlO_x表面氮掺杂碳膜形成的条件与过程，发现以1,10-菲罗啉为前驱体，氢气气氛下可以实现碳膜的可控构筑。以XRD表征不同制备时间的催化材料发现，随着反应时间的延长，层状碳配体的衍射峰越来越强。而TEM表征则说明，层状碳配体首先在催化材料的边缘开始生成然后逐渐覆盖催化材料的表面。

为了验证层状碳“固体配体”修饰的CuAlO_x催化剂对于产物选择性的调控作用，研究人员分别以DMF加氢和CO₂催化胺化制备DMF/三甲胺为模型反应进行了控制实验研究。结果表明，相比于CuAlO_x催化剂，层状碳“固体配体”修饰的CuAlO_x展现出很好的抑制DMF进一步加氢形成三甲胺的性能。

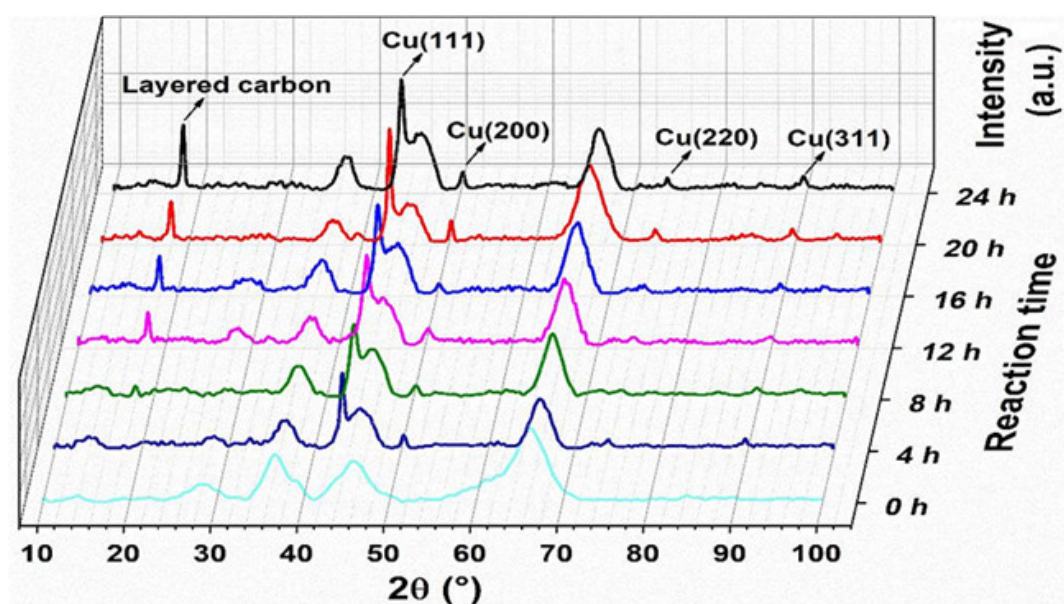
进一步的DFT计算结果表明，相比于裸露的Cu(111)面，DMF在1,10-邻菲罗啉修饰后的Cu(111)面转化为三甲胺的各个中间态能垒显著增加，从而有效地降低了DMF进一步加氢为三甲胺的可能性。

该工作为精准、可控合成具有特定活性位点的多相催化材料提供了一种有效的方法，并为均、多相催化剂的融合以及二氧化碳的催化转化提供了重要的借鉴思路。

相关研究成果在线发表于《自然-通讯》(Nature Communications, 2019, DOI: 10.1038/s41467-019-10633-y)。工作得到国家自然科学基金、国家重点研发计划和中科院的长期支持。



CuAlO_x催化剂表面“固体配体”的形成过程



1,10-Phen和H₂处理不同时间的CuAlO_x催化剂XRD图

控制实验(a, DMF加氢反应;b, 二甲胺与CO₂/H₂制备DMF/三甲胺)

DFT计算

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