“管上催碳”缓解温室效应

作者：writer 来源：爱科学

本文原地址：https://www.iikx.com/news/progress/7997.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！

“管上催碳”缓解温室效应。
通过不断努力改善催化剂性能和电化学电池的设计，有望实现可再生的甲醇燃料生产。

英国童话故事《三只小熊》中，一位名为Goldilock的金发姑娘不小心闯进了熊屋。在偷吃过三碗粥后，金发姑娘觉得既不太冷也不太热的粥口感最好。恰到好处的选择最优，也被称为金发姑娘原则。

在全球温室效应日益加剧的今天，科学家也一直遵循着类似的原则，试图为高效转化二氧化碳（CO2）找到一种恰到好处的催化剂。

近日，南方科技大学材料科学与工程系教授梁永晔团队与耶鲁大学化学系副教授王海梁团队合作，首次利用固定在碳纳米管（CNT）管壁上的分子催化剂酞菁钴（CoPc），实现了CO2到甲醇的高效转化，为金发姑娘烹饪出了一碗理想的粥。

他们在《自然》上发表的研究结果显示，该催化剂甲醇转化的法拉第效率（电极传输一定数量的电荷所能得到的实际生成物与理论生成物的百分比）＞40%、甲醇分电流密度＞10mA/cm2。相比以往文献报道过的数据，这一结果达到了数量级的提升。

催化中的金发姑娘原则

燃烧化石燃料后排放CO2是目前形成温室效应的主要原因，电还原CO2得到甲醇等燃料是实现可持续发展的一种潜在途径。在这一过程中，电催化剂是制约能量转化效率以及经济性的关键。遗憾的是，目前在CO2到甲醇转化中仍缺少性能优异的电催化剂。

记者了解到，CO2被还原的过程中，首先会还原为一氧化碳（CO）。此时，如果催化剂的CO结合能太弱，CO就容易离开催化剂表面，成为主要的反应产物；如果催化剂的CO结合能太强，CO的进一步还原就会变得困难，从而需要更负的电位，此时水分解产生的氢气往往占为主导。

王海梁告诉记者，催化领域也有类似的金发姑娘原则，即Sabatier原则。如果催化剂的CO结合能恰到好处，使CO保持与催化位点的结合，就能将CO2深度还原为碳氢化合物或醇类。

根据最近对金属—氮4（M-N4）分子结构的计算研究表明，同铁和镍的类似结构相比，CO结合能在Co-N4上恰到好处。因此，含有Co-N4结构的CoPc有望进一步实现深度还原过程。

据梁永晔介绍，CoPc分子的4个Co-N配位键结构可以很好地稳定中间的钴，使得它不易从分子中脱离而导致失去活性。早在上世纪80年代，CoPc就被发现可以催化CO2到CO的电还原。

文章第一作者、耶鲁大学化学系博士生吴越申告诉《中国科学报》，在这个课题立项之前，他曾经在一个包含CoPc的催化剂体系的产物里偶然观测到甲醇，只是当时的产量和催化选择性都非常小，让他误以为是实验误差或是污染。直到课题立项时他才恍然大悟，然后调出之前的数据和王海梁讨论，开始仔细地设计实验。

为了验证甲醇作为催化产物（以及其选择性）的真实性和重复性，王老师多次询问我具体的实验条件，并和我讨论了许多可能导致假阳性的因素。吴越申说，梁永晔课题组成员江占也在他们的实验室进行了重复。

碳纳米管解决分子催化剂分散问题

梁永晔告诉《中国科学报》，贵金属催化剂导电性好、催化活性高，并且具有较好的稳定性。不过，这类催化剂一般成本高、储量少，难以大规模使用。

而分子催化剂具有来源广泛、结构明确且易调控的特点。这有利于研究催化性能与结构关系，深入了解反应机理。但是，分子电催化剂本身导电性较差、容易堆积，表现出的催化性能往往不高。

过去人们一般会通过滴涂或浸涂的方法将分子电催化剂负载到电极上。梁永晔说，由于分子一般导电性差且容易聚集，导致测得的催化性能往往较差，并且会影响分子本征催化性能的表露。采用与碳材料混合的方式虽然可以提高导电性，但是分子容易聚集的问题并没有得到很好的解决。

此次课题组则采用全新的方法。梁永晔告诉记者，团队前期的研究工作发现CoPc与碳纳米管在超声与搅拌下可以很好地分散在有机溶剂中。由于两者都具有较大的共轭结构可以很好地结合，最后通过溶剂洗涤将没有固定在碳纳米管上的分子去除，得到CoPc分子分散在碳纳米管管壁上的复合物。

这种结构有效克服了CoPc分子聚集以及不导电的问题，大大提高了CO2还原成CO的电催化性能。梁永晔说。

最终，团队发现CoPc/CNT复合催化剂在更大的过电位下可以实现CO2还原获得甲醇的六电子还原反应。在中性电解液中和-0.94 V（相较于标准氢电极）的电位下，可以使甲醇转化法拉第效率及甲醇分电流密度获得数量级的提升。

工业应用仍有距离

梁永晔等人此次的成果发表后，丹麦奥尔胡斯大学化学系教授Kim Daasbjerg在《自然》发表点评文章指出，在这项研究的基础上，通过不断努力改善催化剂性能和电化学电池的设计，有望实现可再生的甲醇燃料生产。

这意味着，在全球温室气体排放问题日益严峻的今天，人们可以利用更高效的催化剂从空气中捕获CO2，从而降低捕获过程的成本。

不过，梁永晔告诉记者，这项成果距离应用还有一段路程。要实现工业应用，催化效率、电流密度都要更高，电流密度要达到每平方厘米几百毫安。

我们下一步工作重点是进一步提高催化剂的性能，尤其是甲醇转化的选择性。王海梁说，此外，还要结合理论计算与原位表征深入了解反应的机理，优化催化剂的设计，进一步将催化剂集成到反应器中，测试大电流密度下的性能。（来源：中国科学报 池涵）

相关论文信息：https://doi.org/10.1038/s41586-019-1760-8

作者：梁永晔等 来源：《自然》

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