

## 宁波材料所在二氧化碳电还原领域取得进展

二氧化碳 ( $\text{CO}_2$ )

) 电还原技术可以在温和条件下, 使用清洁电能将  $\text{CO}_2$

转化为碳氢燃料,

在解决由于间歇性问题造成的新能源

弃电浪费的同时, 还可以缓解温室气体  $\text{CO}_2$

造成的环境问题并获得高附加值的碳氢化合物。  $\text{CO}_2$

电还原技术的核心是在阴极进行的  $\text{CO}_2$  还原反应 ( $\text{CO}_2\text{RR}$ ), 即以水和  $\text{CO}_2$

为原料, 在

还原电位下转化并获得

一氧化碳、甲烷、甲酸、甲醇、乙烯、乙醇、

乙酸等产物。然而,  $\text{CO}_2$

拥有一个高度稳定的化学结构, 不易发生

化学反应, 需要开发高性能的  $\text{CO}_2$

RR 电催化剂来加速该反应的进行。在实际应用中,  $\text{CO}_2$

RR 电催化剂需兼顾催化剂成本、产品选择性、生成速率和长期耐用性等多方面的要求。

相较于金属基电催化剂, 碳材料拥有众多优异的特性, 如储量丰富、多孔结构、结构稳定以及环境友好。然而, 完整的碳芳香环化学活性比较惰性, 难以用作催化材料。缺陷工程可以有针对性地将缺陷引入到碳材料中, 打破芳香环中的电子对称性并调整碳原子的电荷密度和自旋密度, 从而产生催化活性中心。拓扑缺陷具有局部非对称的电子结构, 可以调节碳材料的本征催化活性。然而, 由于较高的缺陷形成能量, 在碳材料中引入高浓度的拓扑缺陷还是一个难点。

最近, 中国科学院宁波材料技术与工程研究所所属新能源所研究员陈亮团队提出了一种新颖且有效的氨 ( $\text{NH}_3$ ) 热处理策略来获得富含拓扑缺陷的三维多孔碳材料 (见图1)。在较低处理温度下 ( $< 750^\circ\text{C}$ ), 氨气热处理通常用于对碳材料进行氮掺杂, 来获得氮掺杂的碳材料。陈亮团队发现, 提升氨热处理的温度, 可以诱导  $\text{NH}_3$  去除 N 掺杂三维多孔碳材料中的吡咯-N 和吡啶-N 掺杂原子, 从而可以产生高浓度的拓扑缺陷。通过反应分子动力学模拟, 并结合近边 X 射线吸收精细结构表征 (NEXAFS) 和投影态密度分析 (LDOS), 研究人员发现碳结构中的 N 原子被诱导去除后会产生活化的低配位碳原子, 然后通过局部的结构重排产生五元环、585 等拓扑缺陷。如图2所示, 富含拓扑缺陷的三维多孔碳材料在  $0.1\text{M KHCO}_3$  溶液中  $\text{CO}_2\text{RR}$  反应电位位于  $-0.6$  和  $-0.7\text{ V vs.}$

可逆氢电极 (RHE) 时, 其反应电流密度分别达到  $2.84\text{ mA cm}^{-2}$  和  $4.29\text{ mA}$

$\text{cm}^{-2}$ , 对 CO 反应物的法拉第效率分别高达  $95.2\%$  和  $91.9\%$ , 表现出优异的  $\text{CO}_2\text{RR}$  电催化活性。此外, 在反应电位为  $-0.6\text{ vs. RHE}$  时, 经过 24 个小时的连续反应测试, 发现一氧化碳的法拉第效率维持在  $90\%$  以上, 且反应电流密度无明显的下降。基于密度泛函理论计算进一步证实了在五

元环边缘位点上进行  $\text{CO}_2\text{RR}$  的自由能垒最低, 是促进  $\text{CO}_2$

RR 进行的主

要活性中心。该研究不

仅为碳材料的缺陷工程提供了新的途径, 而且加深了对碳缺陷进行  $\text{CO}_2\text{RR}$  电催化机制的深入认识。

以上工作近期以 Ammonia Thermal Treatment toward Topological Defects in Porous Carbon for Enhanced Carbon Dioxide Electoreduction 为题发表在《先进材料》期刊上 (Adv. Mater. 2020, 2001300)。博士研究生董岩为第一作者, 研究员张秋菊与田子奇完成文中的计算工作, 陈亮与苏建伟为论文共同通讯作者。该工作得到中科院基础前沿科学研究计划“从 0 到 1”原始创新项目 (ZDBSLY-JSC021)、国家自然科学基金 (51872306)、宁波市创新团队项目 (2015B11002、2016B10005)、浙江省自然科学基金青年项目 (LQ19B030002) 以及宁波市“科技创新 2025”重大专项 (2019B10046) 的大力支持, 其中同步辐射实验得到了中国科学技术大学合肥同步辐射国家实验室研究员闫文胜的大力支持。

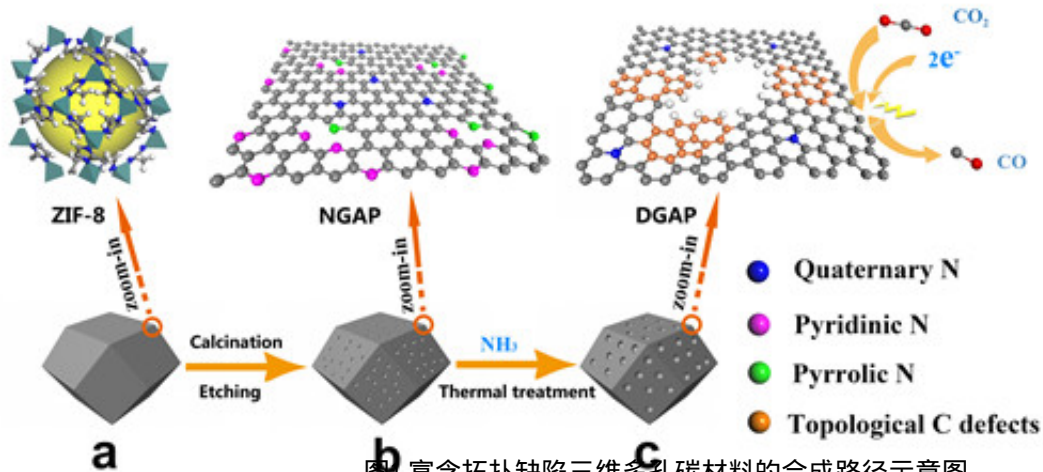


图1 富含拓扑缺陷三维多孔碳材料的合成路径示意图

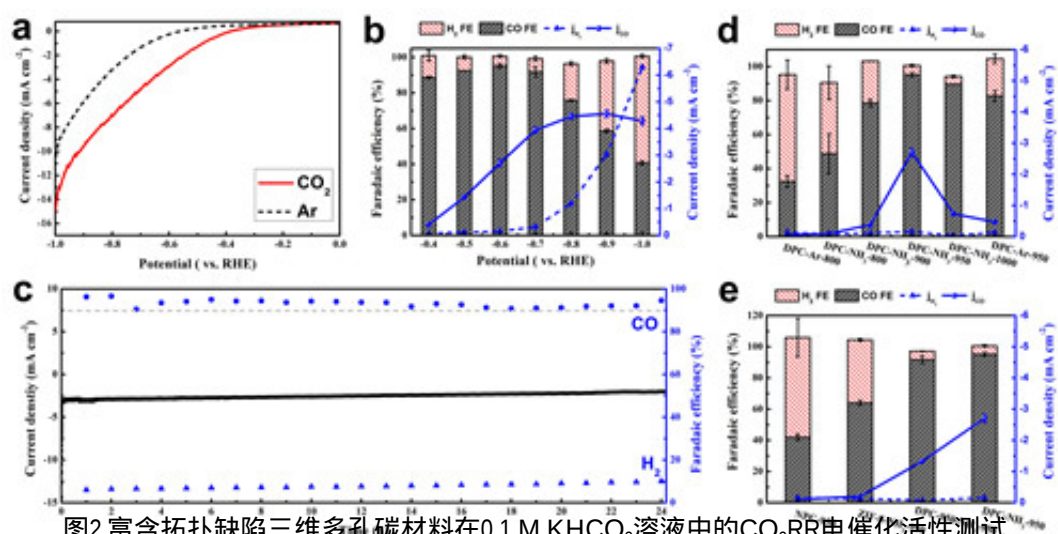


图2 富含拓扑缺陷三维多孔碳材料在0.1 M  $\text{KHCO}_3$ 溶液中的 $\text{CO}_2\text{RR}$ 电催化活性测试

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/157598.html>