

福建物构所等在精确铜簇分子电催化二氧化碳研究中取得进展

电催化CO₂

还原为高附加值的化学品和燃料，是实现“双碳”目标的可行策略之一。与简单的C1产物HCOOH和CO相比，具有高能量密度的甲烷（CH₄）和乙烯（C₂H₄）

可作为潜在的可持续燃料，因而备受

关注。目前，铜基材料被认为是催化CO₂

转化为碳氢化合物的有效催化剂。然而，活性位点配位环境和组成的不明确以及原位重构，限制了铜基材料的构效关系的深入研究。Cu纳米团簇（NCs）作为新兴的晶态纳米材料，其原子级精确的结构有助于在原子水平上揭示结构-性能关系，并可为设计高效的CO₂

电催

化剂提供

明确的指导。然而

，迄今为止，文献报道的铜簇仅产简单的HCOOH和CO，而具有更高价值的CH₄/C₂H₄的反应路径却被抑制。

为了实现将CO₂

RR的产物分布从HCOOH/CO转换为更高价值的CH₄/C₂H₄

，研究设计的催化剂应同时具有以下特性：高CO₂活性能力；活性位点仅与CO₂

的C原子而不是O原子配位，使低受阻的O原子更易加氢形成*COOH而不是*OCHO，促进*CO的产生和HCOOH的抑制；催化剂与*CO之间的结合能强，使*CO能够进一步加氢和/或C-C偶联以产生碳氢化合物。

中国科学院福建物质结构研究所结构化学国家重点实验室研究员黄远标、曹荣，与山东大学教授孙頔合作，提出了通过打破Cu NCs中Cu位点配位对称性从而调节最高占据d轨道的策略，实现了对反应物和中间体的结合模式和结合能的调控，可将CO₂RR产物从HCOOH/CO转换为更高价值的CH₄/C₂H₄

。该研究选用含S和N两种配位原子的配

体2-巯基苯并咪唑（MBD）与Cu(CH₃COO)₂

反应合成了稳定的六核铜簇Cu₆(MBD)₆。其中的Cu-S₂N₁活性位点与传统铜硫簇的Cu-S₃

位点相比，具有更低的对称性，这主要是由于S和N原子之间存在电负性（N为3.04，S为2.58）和原子尺寸（N为0.80

，1.04 for S）的差异。实验结果表明，Cu₆(MBD)₆能选择性地

还原为高附加值的碳氢化合物（CH₄/C₂H₄），且碳氢化合物选择性在-1.4 V下达65.5%（42.5% CH₄ 和 23%

C₂H₄），其部分电流密度可达工业级水平（-183.4 mA

cm⁻²

）。此外，在所有检测电位均不产生HCOOH。因此，Cu-

S₂N₁位点的产物分布与Cu-S₃位点的高HCOOH选择性不同。

DFT计算表明，具有更低对称性的Cu-S₂N₁活性位点可以调节Cu

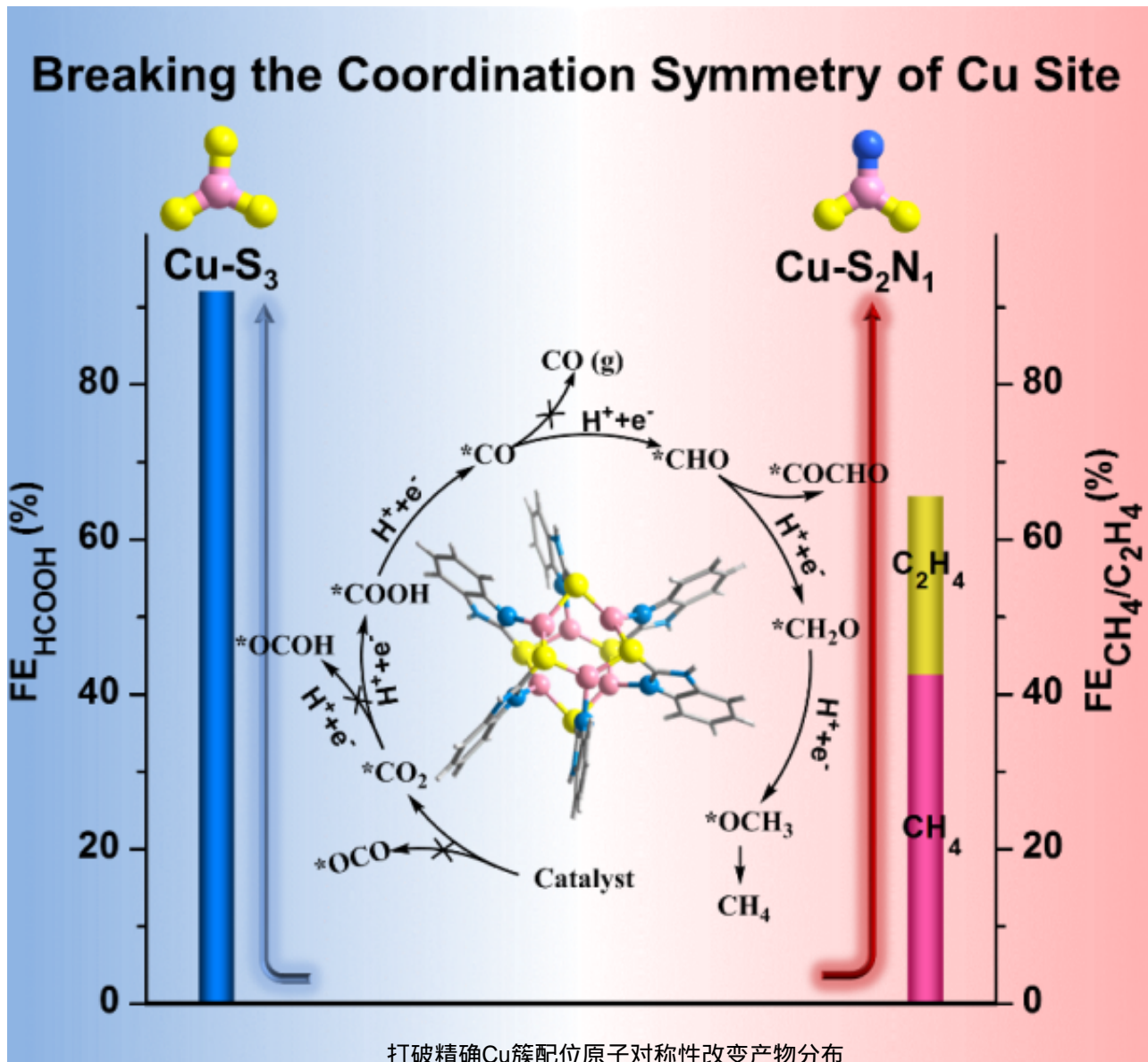
3d_{x₂-y₂}轨道为最高占据d轨道，使得CO₂的C原子能与Cu-S₂N₁

位点形成的特异性配位。这种结合模式可以显著降低*COOH（G（*COOH））的形成能垒，利于*CO的形成并阻碍HCOOH途径。此外，Cu-S₂N₁位点可以稳定*CO，以便进一步加氢或C-C偶联以产生碳氢化合物。上述研究是第一个调节铜簇中Cu原子的配位模式以生成碳氢化合物的工作，为设计产高价值碳氢化合物的铜簇电催化剂提供了新方向。

近期，相

关研究成果在线发表在

《德国应用化学》上。近年来，该团队致力于设计多孔材料应用于CO₂研究，并取得了一系列进展。



原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/200500.html>