

新型双金属位点型超薄光催化剂可实现高选择性二氧化碳还原----中国科学院

2019-07-29 来源：中国科学技术大学

【字体：大 中 小】

语音播报

近日，中国科学技术大学合肥微尺度物质科学国家研究中心教授孙永福、谢毅课题组在光催化选择性还原CO₂方面取得新进展。该课题组设计了一种具有双金属活性位点的超薄纳米片催化剂并研究了其对CO₂光还原产物选择性的影响。

众所周知，化石燃料过度利用导致的能源危机和过量排放二氧化碳引发的温室效应是当前影响人类可持续发展的两个重大问题。受植物光合作用的启发，科研人员设计利用人工光合作用在自然环境条件下将二氧化碳催化转化为碳氢燃料，这不仅有助于降低空气中CO₂的浓度，而且还可以获得高附加值的碳基燃料。然而，CO₂还原产物种类的多样性和还原产物的还原电位均相近使得还原产物的选择性无法得到有效控制。以最简单的碳氧化物（CO）和碳氢化合物（CH₄）为例，从热力学的角度来说，生成CO所需的还原电势（-0.52 V vs. NHE）比生成CH₄所需的还原电势（-0.24 V vs. NHE）要负，因此CH₄的生成在热力学上要优于CO的生成；然而，CO₂还原成CO是一个2电子还原反应，而生成甲烷则是一个8电子还原反应，因此从动力学上来说生成CO要易于生成CH₄。由此可见，将CO₂高选择性还原成CH₄仍然面临着巨大挑战。

有鉴于此，该课题组设计构建了一种双金属位点型超薄纳米片，以期实现精准调控CO₂还原产物的选择性。以制备的缺陷态CuIn₅S₈超薄纳米片为例，理论模拟和原位红外光谱测试结果均证实低配位的Cu和In位点能够与二氧化碳分子作用生成高稳定的Cu-C-O-In中间体，而该中间体在同时断裂Cu-C键和C-O键形成自由态的CO分子时则需要克服很高的反应能垒；相比较而言，在该中间体的C原子上加氢形成CHO中间体的反应则是放热反应、能够自发进行，从而使其更倾向于获得接近100%的甲烷选择性。光催化测试结果证实，含硫缺陷的CuIn₅S₈超薄纳米片在可见光驱动下将CO₂还原为CH₄的选择性达到近100%，平均产率为8.7 μmol g⁻¹ h⁻¹。该工作通过构建双金属位点CuIn₅S₈超薄纳米片，改变了关键反应中间体的构型，调节了反应势垒，进而改变了反应路径，最终使得还原产物由CO变为CH₄，这为设计高选择性和高活性的二氧化碳光还原催化剂体系提供了新的思路。

相关成果发表在 *Nature Energy* (2019, DOI: 10.1038/s41560-019-0431-1) 上。