温度变化驱动二氧化碳还原为甲醇

张跃^{1,2}

1. 北京市新能源材料与技术重点实验室, 北京 100083;

2. 北京科技大学材料科学与工程学院, 北京 100083

E-mail: yuezhang@ustb.edu.cn

Reduction of carbon dioxide to methanol driven by temperature-variation

Yue Zhang^{1,2}¹ Beijing Key Laboratory for Advanced Energy Materials and Technologies, Beijing 100083, China;² School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

E-mail: yuezhang@ustb.edu.cn

doi: 10.1360/TB-2021-0236

数百年来,化石燃料一直是人类活动和工业生产的主要能源来源。随着全球经济发展和对能源需求增加,二氧化碳排放量日益增多,随之带来的如能源危机、全球气温升高和海洋酸化问题困扰着人类。如何能够显著降低环境中二氧化碳并进行有效利用迫在眉睫^[1]。通过还原技术将二氧化碳转化为可利用的有机燃料不仅能够解决温室效应带来的问题,还能够一定程度上缓解能源危机。二氧化碳还原在光催化领域和二氧化碳加氢反应中已经实现,但是由于产量较低或是反应条件苛刻,还无法应用于工业大规模生产。

温度变化是生活中的常见现象,高效利用这种潜在能源意义重大^[2,3]。热释电效应是指材料的极化强度随温度变化而表现出释放电荷的现象,宏观上是温度的变化使材料在两端产生电压或者电流,是热释电体的一种自然物理效应。热释电效应被广泛的应用于辐射和非接触式温度测量、红外光谱测量、红外摄像和工业自动控制中。近年来,热释电材料在催化领域的研究被越来越多的报道,热释电过程中产生的自由电荷可参与到诸如有机染料降解、水分解制氢等催化反应过程^[4,5]。然而截至目前,尚未有利用热释电材料从温度变化中获取能量来进行二氧化碳还原的相关报道。

人们对铁电材料的催化性能研究已经有大概70年的历史。例如,铁电体极化产生的内建电场可以分离电子和空穴,从而提高催化效率;铁电极化可以影响分子从材料表面的吸附和脱附等。众所周知,所有铁电材料都是热释电材料。钨酸铋是奥里维里斯(Aurivillius)化合物中最简单的一种,具有较好的铁电性质和热释电性质。并且,钨酸铋同时具有较大的

自发极化强度($P=50\text{ }\mu\text{C cm}^{-2}$)、较高的居里温度($T_c=950^\circ\text{C}$)以及较好的光催化性质^[6,7]。此外,钨酸铋由层状(Bi_2O_2)²⁺和(WO_4)²⁻交替组成,因而又具有较好的热稳定性和化学稳定性。

基于此,苏州大学邹贵付课题组近期在*Nature Communications*发表了题为“Pyroelectric nanoplates for reduction of CO_2 to methanol driven by temperature-variation”的文章^[8]。该工作利用热释电材料钨酸铋纳米片从温度变化中获取能量,有效地将二氧化碳转化为甲醇。该工作首先用水热法合成了钨酸铋纳米片,图1(a)~(c)显示了所合成样品的结构表征。X射线衍射(XRD)表征体现了其具有良好的结晶性;扫描电子显微镜(SEM)图片显示了合成的钨酸铋为片状结构;原子分辨高角环形暗场扫描透射电子显微镜(HAADF-STEM)进一步通过微观显示了钨酸铋独特的层状结构。催化实验结果显示,钨酸铋纳米片在15~70℃温度区间经历20个循环后,二氧化碳转化甲醇效率为 $55\text{ }\mu\text{mol g}^{-1}$ 。密度泛函理论计算进一步揭示了甲醇在钨酸铋表面的形成过程:首先,3个氢离子与碳结合,且该过程是放热的,比较容易进行;接下来,1个碳氧单键断裂,生成 CH_3O^* 和1个氧离子,随后的H离子将被分离的O离子吸引,直到形成1个 H_2O 分子;最后,在 CH_3O^* 上再附着1个氢离子后,生成甲醇(CH_3OH)分子。二氧化碳还原为甲醇的相关反应机理如图1(d)所示。首先在温度恒定的情况下,钨酸铋纳米片的自发极化与表面束缚电荷保持平衡,不会有电荷的产生与转移。当外界温度升高,钨酸铋纳米片自发极化变小,其内在自发极化与外界束缚电荷平衡被打破,产生的

图1 (网络版彩色) 钨酸铋的结构表征. (a) XRD, (b) SEM图片, (c) 原子分辨HAADF-STEM图. (d) 热释电催化还原二氧化碳为甲醇机理示意图^[8]
Figure 1 (Color online) Structures of Bi_2WO_6 sample. (a) XRD pattern. (b) SEM photograph. (c) Aberration-Corrected HAADF-STEM image. (d) The mechanism of pyroelectric catalytic CO_2 reduction induced by pyroelectric Bi_2WO_6 nanoplate^[8]

自由电荷与吸附在钨酸铋纳米片表面的二氧化碳反应生成甲醇。温度升高到一定值保持不变时，自发极化与束缚电荷重新保持平衡。温度下降时，相反的电荷转移导致新的二氧化碳还原过程，直到钨酸铋的自发极化与束缚电荷保持平衡。

该工作采用热释电材料从温度变化中获取能量以实现

二氧化碳向甲醇转换，是一种高效、环保、经济的二氧化碳还原方法，为利用自然界中温度变化进行甲醇生产提供了备选技术途径。然而目前这种方法的转换效率还很低，且温度大于我们日常生活环境的温度。希望接下来通过催化剂的设计或者光热联合催化，可以实现利用室温范围内的更高效率的二氧化碳转化效率。

参考文献

- Li M, Wang H, Luo W, et al. Heterogeneous single-atom catalysts for electrochemical CO_2 reduction reaction. *Adv Mater*, 2020, 32: 2001848
- Lang S B, Muensit S. Review of some lesser-known applications of piezoelectric and pyroelectric polymers. *Appl Phys A*, 2006, 85: 125–134
- Pandya S, Wilbur J, Kim J, et al. Pyroelectric energy conversion with large energy and power density in relaxor ferroelectric thin films. *Nat Mater*, 2018, 17: 432–438
- Wu J, Mao W, Wu Z, et al. Strong pyro-catalysis of pyroelectric BiFeO_3 nanoparticles under a room-temperature cold-hot alternation. *Nanoscale*, 2016, 8: 7343–7350
- Xu X, Xiao L, Jia Y, et al. Pyro-catalytic hydrogen evolution by $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3$ nanoparticles: Harvesting cold-hot alternation energy near room-temperature. *Energy Environ Sci*, 2018, 11: 2198–2207
- Djani H, Hermet P, Ghosez P. First-principles characterization of the $P2_1ab$ ferroelectric phase of Aurivillius Bi_2WO_6 . *J Phys Chem C*, 2014, 118: 13514–13524
- Liang L, Lei F, Gao S, et al. Single unit cell bismuth tungstate layers realizing robust solar CO_2 reduction to methanol. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54: 13971–13974
- Xiao L, Xu X, Jia Y, et al. Pyroelectric nanoplates for reduction of CO_2 to methanol driven by temperature-variation. *Nat Commun*, 2021, 12: 318