

电催化二氧化碳制多碳醇燃料

韩布兴

中国科学院化学研究所, 北京 100190

E-mail: hanbx@iccas.ac.cn

乙醇和丙醇作为可再生的运输燃料由于其高能量密度、便于远程运输以及可直接在内燃机中使用的特点,使电催化 CO_2 制备多碳醇受到了研究者的广泛关注。然而,由于反应涉及多个 CO_2 分子和12个电子以上的转移过程,以 CO_2 电化学还原制备多碳醇仍然充满挑战。近日,中国科学技术大学俞书宏课题组与多伦多大学Sargent课题组^[1]在*Nature Catalysis*上发表了题为“Steering post-C-C coupling selectivity enables high efficiency electroreduction of carbon dioxide to multi-carbon alcohols”的研究论文,首次提出在 CO_2 的电还原过程中,通过调控碳-碳偶联“后反应”步骤,抑制烯烃产生实现高效多碳醇转换,为高能量密度液体醇燃料(发动机燃料)的选择性制备提供了设计思路。

利用可再生电能催化还原 CO_2 制备碳基化学原料是解

决目前日益严重的能源危机的有效手段。目前电催化 CO_2 的主要还原产物有 CO , 甲烷、甲酸和乙烯^[2], 而制备高能量密度的乙醇(23 MJ/L)和丙醇(27 MJ/L)^[3]却存在着活性低和选择性差的问题。铜基纳米催化剂在电催化还原 CO_2 制高价醇类燃料领域表现优异, 备受青睐^[4]。为了进一步提高醇类燃料的选择性, 而不至于形成 CO 或乙烯等化学品, 科研人员发展了一系列策略, 来调控Cu纳米催化剂的界面结构和热力学。然而, 以往的策略大多关注于C-C偶联反应步骤^[5], 精确调控多个反应步骤实现醇类的选择性制备对催化剂材料设计合成提出了更高要求。

研究人员通过调控C-C偶联之后的竞争反应以提高醇类燃料的选择性, 设计一种有利于 CO_2 还原过程中反应路径选择的核-壳(硫掺杂铜-空位铜)纳米结构。基于俞

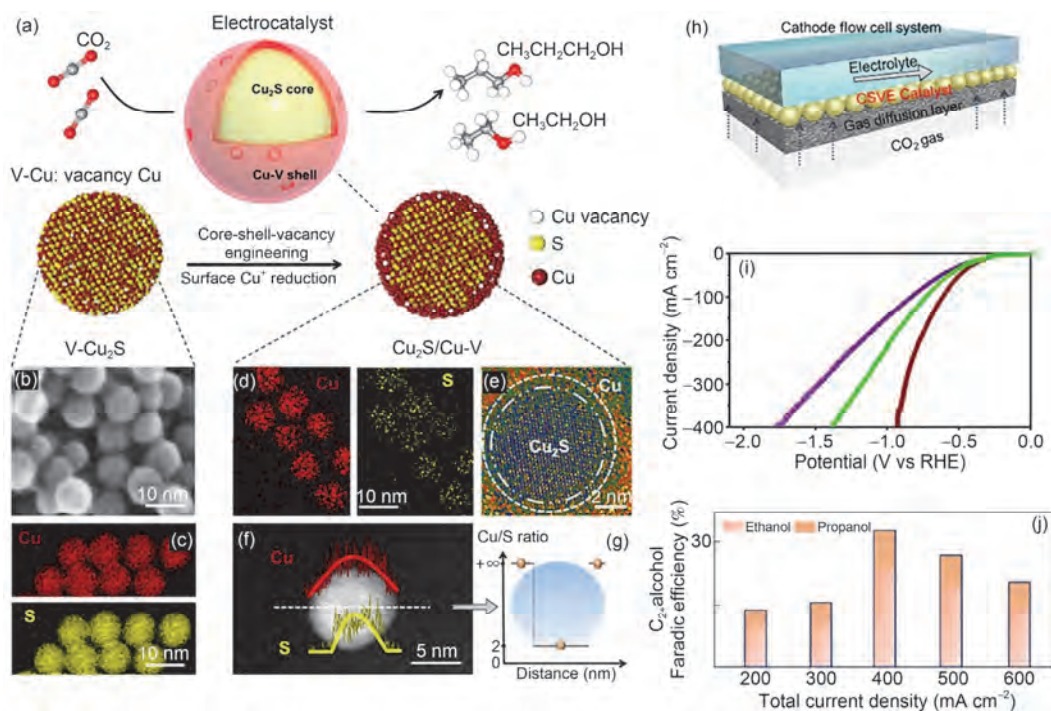


图1 (网络版彩色)催化剂的设计、结构表征和 CO_2 催化性能。(a) 利用 $\text{Cu}_2\text{S-Cu-V}$ 核-壳-空位铜电化学还原 CO_2 制备乙醇和丙醇;(b, c) $\text{V-Cu}_2\text{S}$ 的结构表征;(d)-(g) $\text{Cu}_2\text{S-Cu-V}$ 的结构表征;(h) 利用气相扩散电极的阴极流动电解池示意图;(i) LSV曲线;(j) 性能测试的电流密度和 C_2 醇(乙醇和丙醇)的法拉第效率

书宏课题组^[6]在硫化物纳米晶的合成方法所积累的工作,通过胶体成核方法,俞书宏课题组与Sargent课题组^[1]合成了一种缺陷可控的硫化亚铜纳米晶(V-Cu₂S, V: Cu空位);之后再利用原位电化学还原方法,成功研制了一种新型核-壳-空位铜(Cu₂S-Cu-V)纳米催化剂(图1(a)~(g)). 研究人员发现这种新型核-壳-空位铜纳米催化剂通过抑制乙烯的产生从而促进电化学合成多碳醇.

他们利用流动电解池设备解决了二氧化碳传质限制(图1(h)),并选用强碱性溶液作为反应电解液尽可能地抑制产氢. 线性伏安扫描结果表明,设计的核-壳-空位铜纳米催化剂具有最高活性(图1(i)). 此纳米催化剂的多碳醇法拉第转换效率达到32%,转换速率超过120 mA cm⁻²,是目

前国际上报道的最高电流密度(图1(j)). 另外,核-壳-空位铜的醇/烯烃产物比例是相应的纯铜催化剂的6倍以上,进一步说明了此催化剂对烯烃产物的抑制. 通过在催化剂核中掺杂硫原子并在壳层中引入铜空位,这一新型电催化剂Cu₂S-Cu-V显著增强了CO₂电化学合成多碳醇的性能. 理论计算模拟、结构表征、X射线吸收光谱研究和电催化测试均证明了该核-壳-空位铜催化剂在性能调节中的作用.

该研究阐述了一种新颖的催化途径,将提高选择性的关注点从C-C偶联反应转移到C-C偶联之后的反应,即通过抑制竞争C₂产物的反应实现目标多碳醇产物的制备,为今后设计有效电催化剂合成多碳醇类燃料提供了新的思路.

参考文献

- 1 Zhuang T T, Liang Z Q, Seifitokaldani A, et al. Steering post-C-C coupling selectivity enables high efficiency electroreduction of carbon dioxide to multi-carbon alcohols. *Nat Catal*, 2018, 1: 421–428
- 2 Mistry H, Varela A S, Bonifacio C S, et al. Highly selective plasma-activated copper catalysts for carbon dioxide reduction to ethylene. *Nat Commun*, 2016, 7: 12123
- 3 Schouten K J P, Calle-Vallejo F, Koper M. A step closer to the electrochemical production of liquid fuels. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 53: 10858–10860
- 4 De Luna P, Quintero-Bermudez R, Dinh C T, et al. Catalyst electro-redeposition controls morphology and oxidation state for selective carbon dioxide reduction. *Nat Catal*, 2018, 1: 103–110
- 5 Dinh C T, Burdyny T, Kibria M G, et al. CO₂ electroreduction to ethylene via hydroxide-mediated copper catalysis at an abrupt interface. *Science*, 2018, 360: 783–787
- 6 Zhuang T T, Fan F J, Gong M, et al. Cu_{1.94}S nanocrystal seed mediated solution-phase growth of unique Cu₂S-PbS heteronanostructures. *Chem Commun*, 2012, 48: 9762–9764