提升二氧化碳光催化转化选择性的催化位点晶格工程策略

张铁锐

(中国科学院理化技术研究所, 北京 100190)

Lattice Engineering on Catalytic Sites for Achieving Highly Selective Photocatalytic CO₂ Conversion

ZHANG Tie-Rui

(Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, P. R. China)

大气中二氧化碳浓度的逐年上升导致了一系列生态问题, 因此其催化转化成为了能源与环境领域中的一个重要议题^{1,2}。业界针对二氧化碳转化, 提出通过光催化在常温常压下将二氧化碳与水转化为碳氢化合物或液体燃料等高附加值化学品的思路, 可以在治理二氧化碳问题的同时为新能源的探索提供一个新的途径³⁻⁵。其中将二氧化碳与水转化为甲烷的途径尽管有着广阔的前景, 然而该8电子反应过程在催化活性及选择性方面面临着巨大的挑战。二氧化碳的催化转化主要受到两方面的限制: (1)二氧化碳分子非常惰性, 限制了催化转化反应的活性; (2)二氧化碳在还原生成甲烷的同时会发生许多副反应, 也伴随着质子还原的竞争反应, 生成一氧化碳或者释放出氢气, 降低了其催化选择性。

最近中国科学技术大学熊宇杰教授课题组基

于光催化剂的催化位点晶格工程, 发现铜位点在钯晶格中的单原子分布有利于二氧化碳转化为甲烷的选择性提升, 相关结果发表在 *Journal of the American Chemical Society* 杂志上⁶。过去研究表明铜原子对于二氧化碳分子的吸附与活化展现了良好特性^{7,8}, 因此可以作为与半导体光催化剂集成的催化位点。然而纳米尺度下的铜位点很容易被氧化, 并且通常在催化过程中存在多个反应通道。作者将铜单原子位点嵌入于钯晶格中, 可以一定程度上抑制铜的氧化状态。另一方面, 钯晶格的Pd-H键作用较强, 不利于H₂的释放, 能够抑制光催化转化二氧化碳中的副反应。

作者基于钯铜双金属结构, 进一步结合金属原子分布状态的同步辐射X射线吸收精细谱表征、二氧化碳分子吸附活化状态的原位红外光谱检测和铜d带中心位置的理论模拟, 揭示了催化位点结

构与二氧化碳转化性能的构效关系。他们的研究发现，钼晶格中嵌入的铜单原子结构在提高光催化二氧化碳转化的活性和选择性中扮演了关键性的角色：(1) 铜-钼原子对提供了二氧化碳吸附与活化的位点，并且抑制了副产物 H_2 的生成；(2) 钼晶格调控了铜位点的 d 带中心位置，有利于二氧化碳分子的吸附与活化。以二氧化钛光催化剂为例， $Pd_3Cu_1-TiO_2$ 光催化转化二氧化碳生成甲烷的选择性达到 96%。该催化位点设计还适用于具有可见光响应的光催化剂，可进行可见光下的二氧化碳光催化转化。该工作为二氧化碳光催化转化的反应位点设计提供了新的思路，体现了晶格工程在催化剂设计中的重要作用。该工作的同步辐射 X 射线吸收精细结构表征、光电子能谱表征、红外光谱原位检测和理论模拟分别得到中国科学技术大学宋礼教授、朱俊发教授、戚泽明研究员和江俊教授的合作支持。

References

- (1) Aresta, M.; Dibenedetto, A.; Angelini, A. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 1709. doi: 10.1021/cr4002758
- (2) Maki-Arvela, P.; Simakova, I. L.; Salmi, T.; Murzin, D. Y. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 1909. doi: 10.1021/cr400203v
- (3) Roy, S. C.; Varghese, O. K.; Paulose, M.; Grimes, C. A. *ACS Nano* **2010**, *4*, 1259. doi: 10.1021/nn9015423
- (4) Habisreutinger, S. N.; Schmidt-Mende, L.; Stolarczyk, J. K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 7372. doi: 10.1002/anie.201207199
- (5) Tu, W.; Zhou, Y.; Zou, Z. *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 4607. doi: 10.1002/adma.201400087
- (6) Long, R.; Li, Y.; Chen, S.; Zheng, X.; Gao, C.; He, C.; Chen, N.; Qi, Z.; Li, S.; Jiang, J.; Zhu, J.; Xiong, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, doi: 10.1021/jacs.7b00452
- (7) Zhai, Q.; Xie, S.; Fan, W.; Zhang, Q.; Wang, Y.; Deng, W.; Wang, Y. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 5776. doi: 10.1002/anie.201301473
- (8) Li, R.; Hu, J.; Deng, M.; Wang, H.; Wang, X.; Hu, Y.; Jiang, H. L.; Jiang, J.; Zhang, Q.; Xie, Y.; Xiong, Y. *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 4783. doi: 10.1002/adma.201400428