NiN₃ 单原子用于高效电催化还原 CO₂

韩布兴

中国科学院化学研究所, 北京 100090

Single NiN₃ Atoms for Efficient Electrochemical Reduction of CO₂

Buxing Han

Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100090, China.

Email: hanbx@iccas.ac.cn

Published online: November 4, 2020.

Ni@N₃位点发生ECR的示意图和自由能变DFT计算结果。

过度的人为排放二氧化碳导致碳循环失衡, 引发一系列环境和气候问题¹。电催化还原二氧化碳(ECR)将其转化为燃料和高附加值化学品是一种潜在的降低二氧化碳浓度的方法^{2,3}。然而, CO₂中的C=O化学键在热力学上非常稳定(键能≈ 806 kJ·mol⁻¹), 将其活化需要克服很高的能垒。此外, 当使用水溶液电解质时, 在ECR过程中不可避免地会发生析氢反应(HER), 不利于CO₂还原。因此, 研发高活性、高选择性和低成本的电催化剂对

ECR至关重要。

以往工作中, 基于贵金属的电催化剂广泛应用于ECR的研究中⁴⁻⁶。其它过渡金属, 如Fe、Co和Ni, 在地球上含量丰富且价廉易得, 但由于这些金属对HER具有很高的活性, 且容易吸附CO引起催化剂中毒, 从而限制了它们在ECR中的应用。最近的研究表明, 对比相应的块体材料, 由这些非贵金属所设计的单原子催化剂在ECR中表现出优异的性能^{7,8}。研究者们发现, 氮配位的过渡金属单原子

(M—N)具有不饱和配位环境, 可为CO₂活化和转化提供原子级分散的活性中心。尽管单原子催化剂已成功应用于ECR, 但其合成通常需要对金属前驱体进行多步处理, 且需要合适的化合物稳定单原子位点。探索简单且低成本的方法批量生产单原子催化剂仍然是一个挑战。

近日, 北京化工大学孙振宇教授研究组、中国科学院理化技术研究所康鹏研究员研究组和韩国科学技术院Yousung Jung教授研究组联合报道了一种新颖且可大批量合成的策略, 将嵌入碳纳米管(CNT)的Ni颗粒直接转化为Ni单原子⁹。他们首先用间苯二酚、三聚氰胺和甲醛的聚合物层包覆CNT, 然后进行热解。在热解过程中, 表面和包裹在CNT内部的Ni颗粒会迁移到具有氮源的多孔碳基质中, 形成Ni-N活性物种, 从而实现Ni-N配位, 最终得到NC-CNTs(Ni)催化剂。通过X射线吸收精细结构分析和密度泛函理论(DFT)计算证实了Ni颗粒转变为Ni单原子的过程, 且Ni与N配位形成的活性位点是以Ni@N₃ (吡咯氮)形式存在。该单原子Ni催化剂可在较低的过电位下实现高效ECR生成CO, CO的法拉第效率超过90%, 转化频率近12000 h⁻¹, Ni的质量比活性高达10600 mA·mg⁻¹, 超过了已报道的用于ECR生成CO的很多单原子催化剂。DFT计算结果表明, 相比Ni@N₄, Ni@N₃ (吡咯氮)活性中心有利于*COOH中间体的生成和CO的脱附, 其自由能更低, 从而有利于CO₂的转化。

上述研究工作近期在 *Advanced Energy Materials* 上在线发表⁹。此工作为制备低成本、高效单原子催化剂提供了简单有效的策略, 也为CO₂

高效电还原制备CO提供了一种新方法。

References

- (1) Gao, Y.; Liu, S.; Zhao, Z.; Tao, H.; Sun, Z. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2018**, *34*, 858. [高云楠, 刘世桢, 赵振清, 陶亨聪, 孙振宇. 物理化学学报, **2018**, *34*, 858.] doi: 10.3866/PKU.WHXB201802061
- (2) Yang, Y.; Zhang, Y.; Hu, J.; Wan, L. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2020**, *36*, 1906085. [杨艳, 张云, 胡劲松, 万立骏. 物理化学学报, **2020**, *36*, 1906085.] doi: 10.3866/PKU.WHXB201906085
- (3) Jia, M.; Choi, C.; Wu, T.; Ma, C.; Kang, P.; Tao, H.; Fan, Q.; Hong, S.; Liu, S.; Soo, Y.; Jung, Y.; Qiu, J.; Sun, Z. *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 8775. doi: 10.1039/C8SC03732A
- (4) Chu, S.; Li X.; Robertson, A. W.; Sun, Z. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2021**, *37*, 2009023. [楚森林, 李欣, Alex W. Robertson, 孙振宇. 物理化学学报, **2021**, *37*, 2009023.] doi: 10.3866/PKU.WHXB202009023
- (5) Daiyan, R.; Saputera, W. H.; Masood, H.; Leverett, J.; Lu, X.; Amal, R. *Adv. Energy Mater.* **2020**, 1902106. doi: 10.1002/aenm.201902106
- (6) Meng, C.; Kuang, S.; Liu, H.; Fan, Q.; Ma, X.; Zhang, S. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2021**, *37*, 2006034. [孟怡辰, 况思宇, 刘海, 范群, 马新宾, 张生. 物理化学学报, **2021**, *37*, 2006034.] doi: 10.3866/PKU.WHXB202006034
- (7) Jia, M.; Fan, Q.; Liu, S.; Qiu, J.; Sun, Z. *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.* **2019**, *16*, 1. doi: 10.1016/j.cogsc.2018.11.002
- (8) Gu, J.; Hsu, C-S.; Bai, L.; Chen, M.; Hu, X. *Science* **2019**, *364*, 1091. doi: 10.1126/science.aaw7515
- (9) Fan, Q.; Hou, P.; Choi, C.; Wu, T.; Hong, S.; Li, F.; Soo, Y.; Kang, P.; Jung, Y.; Sun, Z. *Adv. Energy Mater.* **2020**, *10*, 1903068. doi: 10.1002/aenm.201903068