

铜基催化剂表面电催化碳-碳耦合的机理研究

陆奇

清华大学化学工程系, 北京 100084

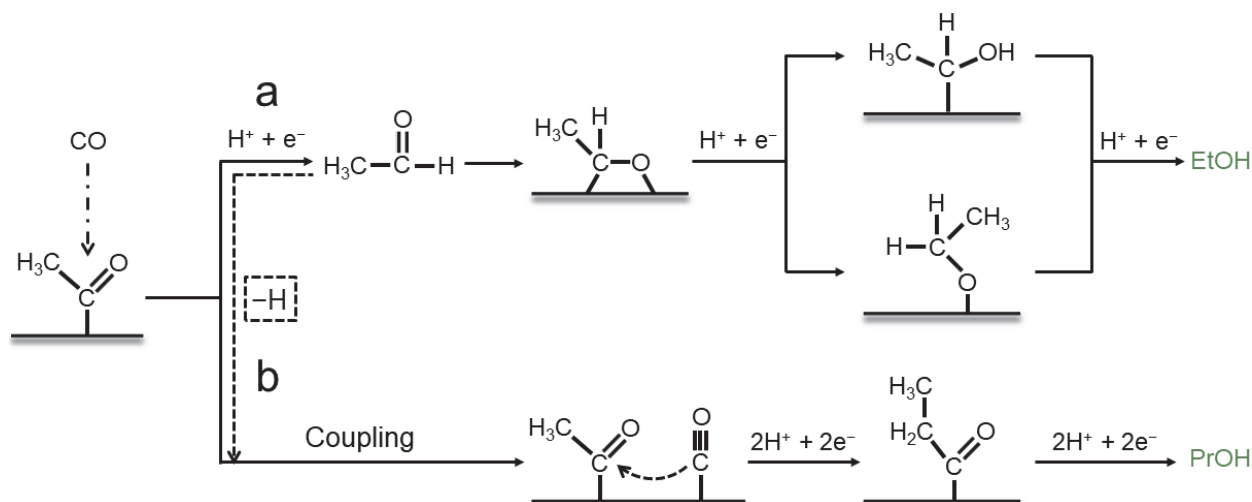
Mechanistic Insights into Electroreductive C-C Coupling on Cu

Qi Lu

Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China.

Email: luqicheme@mail.tsinghua.edu.cn

Published online: January 4, 2021.



乙醛在铜催化剂表面与一氧化碳发生碳-碳耦合制丙醇的推测机理。

电催化 CO_2 还原, 及其关键中间体 CO 的还原, 以制备高价值的含碳产物, 有助于人工碳循环的构建以及人类的可持续发展^{1,2}。其中, 碳-碳耦合过程的促进对高价值多碳产物的选择性制备具有十分重要的意义^{3,4}。铜基催化剂具有将 CO_2 或 CO 选择性转化为多碳产物的独特性能⁵, 因此对铜表面电催化碳-碳耦合机理的研究至关重要。

近些年电催化 CO_2/CO 还原领域的研究主要集中在催化剂结构及反应体系的设计和优化, 以提高转化效率和产物选择性¹。围绕碳-碳耦合机理的研究则集中于铜表面两个吸附态 CO 之间的耦合过程, 以研究 C_2 产物的生成机理^{6,7}。例如, 研究发现乙醛是 CO_2/CO 还原反应过程中的重要反应中间体, 并为最终产物乙醇的前驱体。而对于 C_3+

产物(例如正丙醇)生成过程中的碳-碳耦合机理的研究还较为缺乏, 但其对催化剂、反应体系的理性设计和优化, 以高效制备更富价值的 C_3+ 产物具有十分重要的意义⁸。

为探究 C_3+ 产物生成过程中的碳-碳耦合机理, 美国特拉华大学徐冰君研究组利用同位素示踪结合原位红外光谱的分析, 考察了 CO 与人为加入的乙醛在铜表面耦合制备正丙醇的反应过程, 并系统研究了 CO 与不同浓度乙醛之间的耦合程度, 据此推测了该过程中 C_1 与 C_2 间的耦合机理。

他们的实验结果表明, 在 CO 还原反应中加入乙醛分子, 将会抑制正丙醇的生成; 然而如果在 ^{13}CO 还原反应中加入乙醛(CH_3CHO), ^{13}CO 将与乙醛中的羰基碳($-\text{CHO}$)耦合并生成产物正丙醇中

的羟甲基(即生成 $\text{CH}_3\text{CH}_2^{13}\text{CH}_2\text{OH}$), 证明了CO与乙醛间存在的耦合反应。基于此, 他们进一步考察了CO与氘代乙醛(CD_3CDO)之间的耦合反应, 通过不同浓度 CD_3CDO 的加入, 证明了即使在高浓度乙醛(高达 $40\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)存在的情况下, 仅有36%的正丙醇产自CO与乙醛的耦合反应, 其余大部分的正丙醇仍然产自CO分子之间的自耦合反应, 证明了乙醛分子并不是 CO_2/CO 还原反应中正丙醇生成的前驱体。同时, 在加入乙醛后有大量乙醇生成的事实基础上, 他们进一步结合原位表面增强红外光谱中, 加入乙醛分子后表面吸附C—O键的发现, 推测了乙醛还原生成乙醇, 以及CO与乙醛耦合生成正丙醇的反应机理。在该机理中, 乙醛脱氢吸附的产物 $\text{CH}_3\text{CO}-$ 被推测为可与CO耦合生成正丙醇的反应中间体。

上述研究工作发表在*Journal of the American Chemical Society*上⁹。此项工作揭示了 CO_2/CO 还原反应中 C_3 产物生成过程中的碳-碳耦合机理, 为设计高效制备 C_3 产物的催化剂提供了参考思路。

References

- (1) Nitopi, S.; Bertheussen, E.; Scott, S. B.; Liu, X.; Engstfeld, A. K.; Horch, S.; Seger, B.; Stephens, I. E. L.; Chan, K.; Hahn, C.; *et al.* *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 7610. doi: 10.1021/acs.chemrev.8b00705
- (2) Chang, X.; Wang, T.; Gong, J. *Energy Environ. Sci.* **2016**, *9*, 2177. doi: 10.1039/c6ee00383d
- (3) Hori, Y.; Takahashi R.; Yoshinami Y.; Murata A. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 7075. doi: 10.1021/jp970284i
- (4) Wuttig, A.; Liu, C.; Peng, Q.; Yaguchi, M.; Hendon, C. H.; Motobayashi, K.; Ye, S.; Osawa, M.; Surendranath, Y. *ACS Cent. Sci.* **2016**, *2*, 522. doi: 10.1021/acscentsci.6b00155
- (5) Wang, L.; Nitopi, S. A.; Bertheussen, E.; Orazov, M.; Morales-Guio, C. G.; Liu, X.; Higgins, D. C.; Chan, K.; Nørskov, J. K.; Hahn, C.; *et al.* *ACS Catal.* **2018**, *8*, 7445. doi: 10.1021/acscatal.8b01200
- (6) Schouten, K. J. P.; Kwon, Y.; van der Ham, C. J. M.; Qin, Z.; Koper, M. T. M. *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 1902. doi: 10.1039/c1sc00277e
- (7) Montoya, J. H.; Shi, C.; Chan, K.; Nørskov, J. K. *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6*, 2032. doi: 10.1021/acs.jpcclett.5b00722
- (8) Bertheussen, E.; Verdaguer-Casadevall, A.; Ravasio, D.; Montoya, J. H.; Trimarco, D. B.; Roy, C.; Meier, S.; Wendland, J.; Nørskov, J. K.; Stephens, I. E.; *et al.* *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 1450. doi: 10.1002/anie.201508851
- (9) Chang, X.; Malkani, A.; Yang, X.; Xu, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 2975. doi: 10.1021/jacs.9b11817