

您现在的位置: 首页 > 科研进展

## 刘景富研究组在原位拉曼光谱溯源二氧化碳电催化还原选择性方面取得进展

2020-08-20 | 【大小】 【打印】 【关闭】

中国科学院生态环境研究中心环境化学与生态毒理学国家重点实验室刘景富研究组利用原位表面增强拉曼光谱技术研究了二氧化碳电催化还原, 在拉曼低波数段识别了二氧化碳还原的两种初步中间产物 $^*COOH$ 和 $^*OCO^-$ , 并确认其为调控液相产物选择性的关键靶点, 为高选择性催化剂的设计奠定了基础。研究结果最近发表在*ACS Nano* (DOI: 10.1021/acsnano.0c03534)。

利用可再生电能催化还原二氧化碳生成高附加值化学品, 可实现碳资源的循环再利用。传统的块体金属催化剂具有较低的液相产物选择性, 且对调控二氧化碳还原选择性关键靶点的认识不足限制了高选择性催化剂的设计。原位表面增强拉曼光谱可以实时高灵敏识别材料基底表面吸附的分子, 因而被用于研究二氧化碳电还原过程机理。拉曼低波数段信号 ( $<1000\text{cm}^{-1}$ ) 可以提供与金属催化剂直接相连的化学键振动信息, 有助于理解反应初期反应物在电极催化剂表面的吸附及反应过程。借助原位表面增强拉曼光谱技术对初期反应机理的深入认识为追溯二氧化碳还原选择性的根源提供了可能。

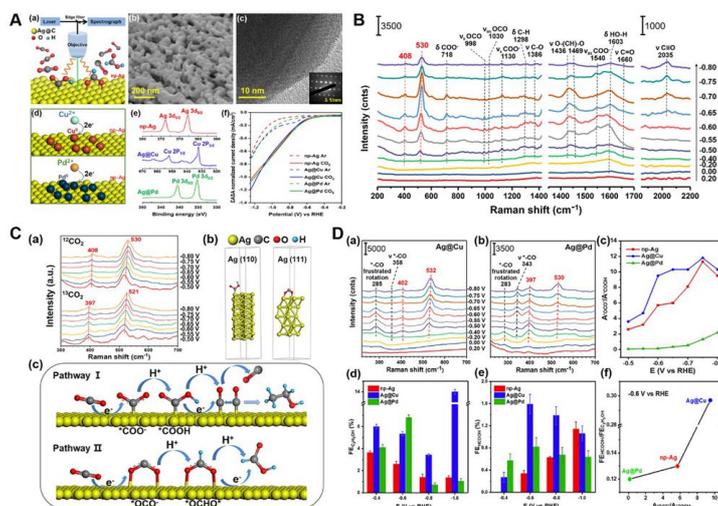


图 A) 原位表面增强拉曼光谱监控反应过程及在纳孔银上电沉积金属铜或钯示意图; 电极材料SEM, XPS及电化学表征; B) 二氧化碳还原随电压变化原位拉曼光谱图; C)  $^{13}\text{C}$ 同位素实验; DFT理论计算振动频率; 二氧化碳还原初始反应路径示意图; D) 沉积金属铜或钯的原位拉曼谱; 中间产物 $^*COOH$ 和 $^*OCO^-$ 拉曼谱峰面积比随电压的变化; 液相产物法拉第效率及其和拉曼谱峰面积比的关系。

刘景富研究组利用原位表面增强拉曼光谱技术监测了二氧化碳电还原过程 (图A), 结合 $^{13}\text{C}$ 同位素实验以及DFT理论计算在低波数段识别了分别通过一个碳原子和两个氧原子吸附在纳孔银表面的反应初期中间产物及 $^*COOH$ 和 $^*OCO^-$  (图B, C)。这两种不同吸附构型的中间产物分别处于二氧化碳还原的两条初始反应路径上 (图C), 暗示 $^*COOH$ 和 $^*OCO^-$ 在二氧化碳还原产物选择性方面扮演着很重要的角色。该研究进一步将金属铜和钯分别电沉积在纳孔银表面进行二氧化碳电还原, 并原位拉曼监控反应过程。中间产物 $^*COOH$ 和 $^*OCO^-$ 拉曼谱峰面积比因沉积了不同金属而发生了改变, 生成的液相产物的法拉第效率也随之发生变化 (图D)。当沉积金属铜时,  $^*OCO^-$ 与 $^*COOH$ 拉曼谱峰面积比较纳孔银增大, 液相产物甲酸的选择性升高; 当沉积金属钯时,  $^*OCO^-$ 与 $^*COOH$ 拉曼谱峰面积比较纳孔银减小, 液相产物乙醇的选择性升高。由此可见, 电极表面中间产物 $^*OCO^-$ 的累积有利于甲酸的生成, 而中间产物 $^*COOH$ 的累积则有利于乙醇的生成。对两种中间产物吸附在不同电极表面的吉布斯自由能的计算发现, 金属铜或钯的

引入改变了\* $\text{OCO}^-$ 与\* $\text{COOH}$ 在电极表面的吸附行为，进而影响了二氧化碳还原的反应路径选择性，因此液相产物选择性发生变化。

研究得到了国家重点研发计划项目和国家自然科学基金项目的资助。

文章链接<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsnano.0c03534>

环境化学与生态毒理学国家重点实验室

2020年8月20日



建议您使用IE6.0以上版本浏览器 屏幕设置为1024 \* 768 为最佳效果  
版权所有：中国科学院生态环境研究中心 Copyright © 1997-2021  
地址：北京市海淀区双清路18号 100085 京ICP备05002858号 京公网安备：110402500010号

