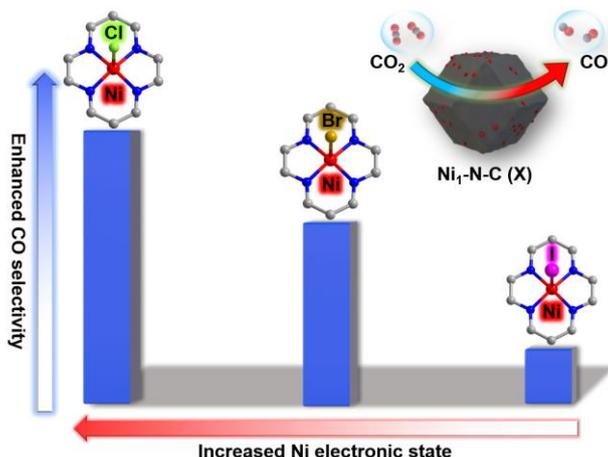




MOF 基单原子 Ni 催化剂的轴向卤素配位调控优化电催化 CO₂ 还原性能

单原子催化剂(SACs), 因其超高的活性和选择性而成为非均相催化领域的研究前沿, 其金属单原子主要通过配位作用而被载体锚定, 因此配位环境会对其催化性能产生显著影响。SACs 的轴向配位环境调控, 既可以打破金属单原子的高电子结构对称性, 优化催化性能; 又不会对载体性质产生显著影响, 为精确研究催化剂的构效关系提供良好模型, 但 SACs 的轴向配位环境的精准控制仍然是一个重大挑战。

近日, 中国科学技术大学江海龙教授课题组提出了一种金属卤化物后修饰策略, 将载体制备和金属原子嵌入解耦, 通过选择不同阴离子的 Ni 盐, 在 ZIF-8 衍生得到的氮掺杂碳材料上构筑具有不同轴向卤素原子配位的单原子 Ni 催化剂(Ni₁-N-C (X) (X = Cl, Br 和 I)), 其中单原子 Ni 位点由四个平面内的氮原子和一个轴向的卤素原子共同配位。轴向由最大电负性 Cl 原子配位的单原子 Ni 催化剂 Ni₁-N-C (Cl)在电催化 CO₂ 还原反应中显示出最高的 CO 法拉第效率(94.7%), 显著优于 Ni₁-N-C (Br)和 Ni₁-N-C (I)。理论计算研究显示, 相较于其他卤素原子轴向配位的催化剂, 轴向 Cl 原子配位的 Ni₁-N-C (Cl)具有最低的*COOH 的形成能垒, 从而其表现出最优的电催化 CO₂ 还原性能。此外, Ni₁-N-C (Cl)作为 Zn-CO₂ 电池的阴极催化剂时, 也表现出超高的 CO 选择性和长时间的充放电稳定性。



该工作为 SACs 轴向配位环境的构筑和调控提供了简便而通用的策略, 为 SACs 催化性能的优化提供了新的思路。

相关工作以“Axial coordination regulation of MOF-based single-atom Ni catalysts by halogen atoms for enhanced CO₂ electroreduction”为题发表在 *Nano Res.* 上 (DOI: 10.1007/s12274-022-4467-3)。