

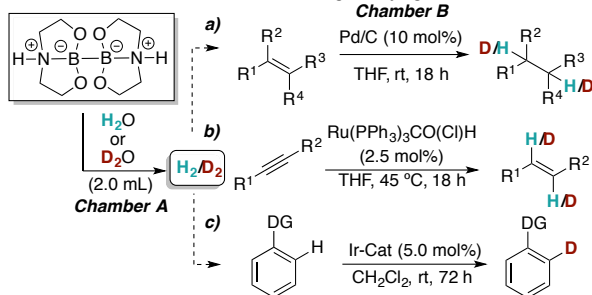
Carbon Dioxide Activation Center 2016 - HØJDEPUNKTER

Om Centeret

Carbon Dioxide Activation Center blev etableret i 2015 af Troels Skrydstrup og Kim Daasbjerg, i samarbejde med to fremragende internationale grupper ledet af henholdsvis Melanie Sanford fra University of Michigan i USA og Matthias Beller fra Leibniz-Institut für Katalyse i Tyskland. Desuden omfatter centeret to yngre forskere: adjunkt Nina Lock og Lektor Anders T. Lindhardt som begge er involveret i forskningsaktiviteterne. Centerets mål er at udforske nye metoder til at aktivere kuldiioxid, og dermed skabe en bæredygtig løsning til udnyttelse af dette molekyle som et værdifuldt kemikalie til industrien. Her beskrives højdepunkterne for CADIAC i 2017 og starten af 2018.

Vand reduktion med diborforbindelser

I en nylig undersøgelse publiceret i *Angewandte Chemie International Edition*, rapporterede forskere fra CADIAC om fremstillingen af en række krystallinske sp^3-sp^3 dibor(4) forbindelser, der er i stand til at reducere vand til dihydrogen uden behov for additiver eller overgangsmetalkomplekser til aktivering (Figur 1). I første omgang forventede forskerne at sådanne forbindelser kunne reducere CO_2 , men i stedet blev der observeret en hel anden reaktivitet. Anvendeligheden af disse forbindelser som en simpel og støkiometrisk H_2 - eller D_2 -kilde i syntese, blev demonstreret i en række hydrogeneringer af olefiner, semi-hydrogeneringer af alkyner og hydrogen-deuterium udvekslingsreaktioner i kombination med vores to-kammerteknologi. Ved tilsætning af diborforbindelsen til vand eller D_2O , vil H_2 eller D_2 dannes inden for få sekunder. Derudover kunne den intermedieære borhydrid-specie benyttes til aldehyd/keton reduktioner, hvor hydridkilden kom fra vand. Særligt spændende her er muligheden for at anvende hovedelementkemi til produktion af dihydrogen, der efterfølgende kan kombineres med CO_2 -til-CO reduktionen der er fremmet af disilaner til fremstilling af Syngas

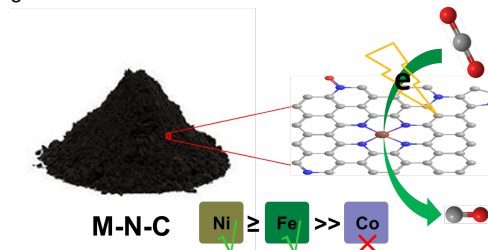


Figur 1: Et eksempel på en sp^3-sp^3 diboron (4) forbindelse, som er i stand til direkte at reducere vand til dihydrogen, og dets anvendelse i kemisk syntese.

Selektiv CO_2 -reduktion med hyppigt forekommende jordmetaller- og kvælstof berigede kulstof elektrokatalysatorer

CADIAC-forskere har udviklet metal- og nitrogen berigede kulstof-elektrokatalysatorer, der selektivt omdanner CO_2 -til-CO i vandige medier, ved hjælp af en pyrolyse teknik med en siliciumskabelon. I dette arbejde, der fornyligt blev accepteret til publikation i *ACS Catalysis*, blev korrelationen mellem reduktionsaktiviteten for CO_2 og kulstofstrukturen (porøsitet, nitrogenberigelse og metalidentiteten) bestemt, med henblik på at kunne udføre et rationelt design af højtydende kulstof elektrokatalysatorer. Anvendelsen af en silicium skabelon sammen med syrevask og to pyrolyse trin i syntesen er afgørende for at kunne opnå højtydende porøse materialer. Den katalytiske aktivitet for CO_2 reduktionsreaktionen kan forbedres signifikant ved berigelse med forskellige metaller. Her er aktivitets/selektivitets udviklingen fundet til at være $Ni > Fe >> Co$. Strukturelle analyse tyder på at metallet i metal-nitrogen-kulstof

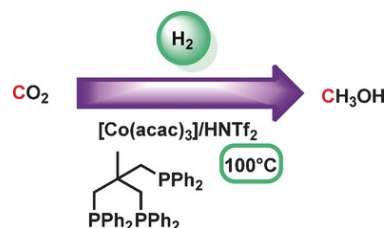
materialet er fordelt atomvis. Og at det sandsynligvis koordineres af fire N-atomer med kulstof atomer som anden koordinations-skala. En yderligere optimering af syntese proceduren med formålet at indføre flere atomvist fordelte Fe eller Ni-steder i strukturen forventes at forbedre ydeevnen yderligere.



Figur 2: Illustration på brugen af hyppigt forekommende overgangsmetaller med kvælstof beriget porøst kulstof til reduktion af CO_2 til CO.

Reduktion af CO_2 til methanol via homogen katalyse

I starten af 2017 blev en fremragende demonstration af den selektive reduktion af CO_2 publiceret i *Angewandte Chemie International Edition* af CADIAC-medlemmerne i Rostock. I dette arbejde blev den første homogene katalysator i stand til at hydrogenere CO_2 til methanol, som ikke var ædel-metal katalysator, opnået. Trods stor indsats i arbejdet med heterogene katalysatorer, kræver disse stadig høje driftstemperaturer ($>200^\circ C$). Tidligere har alle homogene baserede katalysatorer rapporteret for denne reduktionsproces været sammensat af ædelmetalkomplekser. I dette arbejde var CADIAC medlemmerne i stand til at anvende koboltphosfin komplekser ved at bruge triphos-liganden til selektiv hydrogenering af CO_2 til methanol, og endnu vigtigere kunne det gøres ved en driftstemperatur på kun $100^\circ C$, hvilket ikke er set før. Dette arbejde vil uden tvivl åbne op for en ny dimension af effektiv udnyttelse af CO_2 til kemisk syntese.



Figur 3: Udviklingen af en ny katalytisk protokol til homogen katalytisk reduktion af CO_2 ved lav temperatur ved anvendelse af en koboltbaseret katalysator.

References

- [1] M. Flinker, H. Yin, R. W. Juhl, E. Z. Eikeland, J. Overgaard, D. U. Nielsen and T. Skrydstrup, "Efficient Water Reduction with sp^3-sp^3 Diboron(4) Compounds: Application to Hydrogenations, H-D Exchange Reactions and Carbonyl Reductions" *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56, 15910.
- [2] X.-M. Hu, K. Daasbjerg *et al.*, "Selective CO_2 Reduction to CO in Water using Earth Abundant Metal and Nitrogen Doped Carbon Electrocatalysts" *ACS Catal.* **2018**, manuscript provisionally accepted.
- [3] J. Schneidewind, R. Adam, W. Baumann, R. Jackstell and M. Beller, "Low-Temperature Hydrogenation of Carbon Dioxide to Methanol with a Homogeneous Cobalt Catalyst", *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56, 1890