

调控 CuO 表面性质选择性电催化还原 CO₂ 制 HCOOH

郭李娜, 何雪冰, 吕琳, 吴丹, 原弘

(华中师范大学 化学学院, 农药与化学生物学教育部重点实验室, 武汉 430079)

摘要: 电催化二氧化碳还原反应可将温室气体二氧化碳转化为化工原料或者有机燃料, 为克服全球变暖和电能向化学能转化提供了一条可行途径。该技术的主要挑战是产物分布广, 导致单一产物选择性低, 而调控催化剂的表面性质是解决这一难题的可行策略。本研究通过对氧化亚铜、硫化亚铜进行氧化制备表面性质不同的氧化铜, 其中, 氧化硫化亚铜制得的 CuO-FS 催化剂提高了电还原二氧化碳的活性和还原产物甲酸的选择性。该催化剂表现出较高的总电流密度, 而且在一个较大的测试电压范围(-0.8 ~ -1.1 V)内, 甲酸的法拉第效率可以保持在 70%以上, 在 -0.9 V 时达到最大值 78.4%。反应机理探究表明, CuO-FS 优异的电还原二氧化碳性能归因于其较大的电化学活性表面积提供了大量表面活性位点, 产生较高的总电流密度; 而且电催化过程中催化剂表面产生较少的零价 Cu, 减少了乙烯的生成, 使产物更集中于甲酸。

关键词: 电还原二氧化碳; 铜基催化剂; 表面性质; 产物选择性; 甲酸

中图分类号: TQ151 文献标志码: A

Modulation of CuO Surface Properties for Selective Electrocatalytic Reduction of CO₂ to HCOOH

GUO Lina, HE Xuebing, LYU Lin, WU Dan, YUAN Hong

(Key Laboratory of Pesticide and Chemical Biology, Ministry of Education, College of Chemistry, Central China Normal University, Wuhan 430079, China)

Abstract: The electrocatalytic carbon dioxide reduction reaction can convert the greenhouse gas carbon dioxide into chemical raw materials or organic fuels, providing a feasible way to overcome global warming and the conversion of electrical energy to chemical energy. The main challenge of this technology is the wide product distribution, resulting in low selectivity of a single product, however, modulating the surface properties of the catalyst is an efficient strategy to solve this problem. In this study, the precursors of Cu₂O and Cu₂S were oxidized to the CuO catalysts with different surface properties. The CuO-FS catalyst derived from Cu₂S delivered the improved activity of electro-reduction of carbon dioxide and selectivity for formic acid product. This catalyst exhibited a higher total current density and the Faraday efficiency of formic acid > 70% in a wide test voltage range of -0.8 ~ -1.1 V; the Faraday efficiency for formic acid could reach a maximum of 78.4% at -0.9 V. The mechanism study indicated that the excellent performance of CuO-FS for electro-reduction of carbon dioxide could be attributed to the large electrochemically active surface area, which provided a large number of surface active sites, resulting in a higher total current density; moreover, the less

收稿日期: 2021-09-04; 收到修改稿日期: 2021-10-22; 网络出版日期: 2021-11-01

基金项目: 软物质材料化学与功能制造重庆市重点实验室开放经费(20191002)

Chongqing Key Laboratory of Soft-Matter Material Chemistry and Function Manufacturing (20191002)

作者简介: 郭李娜(1998-), 女, 硕士研究生. E-mail: gln@mails.ccnu.edu.cn

GUO Lina (1998-), female, Master candidate. E-mail: gln@mails.ccnu.edu.cn

通信作者: 原弘, 教授. E-mail: yuanhong@mail.ccnu.edu.cn

YUAN Hong, professor. E-mail: yuanhong@mail.ccnu.edu.cn

zero-valent Cu was produced over the surface of CuO-FS during the electrocatalytic process, which reduced the production of ethylene and thus promoted the production of formic acid.

Key words: CO₂ electroreduction; Cu-based catalyst; surface properties; product selectivity; formic acid

近年来,煤、石油、天然气等化石能源的大量燃烧导致二氧化碳(CO₂)排放量日益增长,从而引起温室效应、全球变暖等环境问题^[1-2]。因此,开发新型的清洁能源以及实现 CO₂ 的减排已经迫在眉睫。自然界中,植物可以通过光合作用将 CO₂ 和水(H₂O)转化为有机物和氧气(O₂),受此启发,研究人员将目光转向了 CO₂ 还原这一课题上。将 CO₂ 还原为高附加值的化工原料或燃料是克服全球变暖和能源供应短缺问题的有效战略之一^[3],同时也符合“碳中和”的理念。目前,实现 CO₂ 还原主要有电催化^[4]、光催化/光热催化^[5-6]和热催化^[7]等多种技术,但上述技术仍然存在能量转化效率低等问题。

相较于其他技术,电催化 CO₂ 还原(CO₂ reduction reaction, CO₂RR)具有温和、环境友好、能量转换效率高等优点^[8]。然而,电催化反应是在水溶液中进行的氧化还原过程,析氢反应(Hydrogen evolution reaction, HER)是 CO₂RR 的主要竞争反应,因此抑制 HER 成为电催化反应的一项巨大挑战^[9]。除此之外,CO₂RR 反应产物的还原电势接近^[10],导致产物分布较广(包括一氧化碳(CO)^[11]、甲酸(HCOOH)^[12]、甲烷(CH₄)^[13]、甲醇(CH₃OH)^[14]、乙烯(C₂H₄)^[15]、乙酸(CH₃COOH)^[16]、乙醇(C₂H₅OH)^[17]等)。其中,HCOOH 是一种应用广泛的工业原料,可以直接用于生产消毒剂和防腐剂以及合成甲酸盐、甲酸酯。近年来,大量研究发现锡(Sn)、铅(Pb)、铟(In)及铋(Bi)基^[18-21]等电催化剂可以将 CO₂ 催化还原为 HCOOH。但是,这些过渡金属的成本较高且 HCOOH 选择性低,因此仍亟待开发低成本、高 HCOOH 选择性的替代材料。铜(Cu)基催化剂以其原料来源广泛、价格低廉且性能优异等优点,在众多过渡金属基催化剂中脱颖而出,受到了广泛关注;它是唯一可以促进 CO₂RR 发生碳碳键(C-C)偶联制备 C₂H₄ 的催化剂,对制备高价值的多碳产物具有重要的研究意义^[22]。但是 Cu 基催化剂的表面特性较为敏感,产物分布广泛,产物选择性较难控制。因此,通过对 Cu 基催化剂改性将 CO₂ 高选择性地还原为 HCOOH 也是该领域的一大难点。

对此,本课题组构建了一种新型的钾铜双金属硫化物/氧化铜(KCu₇S₄/CuO)界面结构,可诱导形成局部电荷区,优化活性中间体在界面上的吸附特性,从而实现 CO₂RR 高选择性地制备 HCOOH^[23]。因此,

通过构建催化剂的表/界面可以对 CO₂RR 反应产物的选择性进行调控。本研究通过简单的湿化学法合成了球状的氧化亚铜(Cu₂O)和硫化亚铜(Cu₂S),并且进一步氧化生成两种纳米片状的氧化铜(CuO-FO, FO: from oxide; CuO-FS, FS: from sulfide)。其中,CuO-FS 表现出优异的 CO₂RR 性能,即较大的总电流密度和较集中的产物分布,其在较低过电位下产生较高的 HCOOH 法拉第效率(FE_{HCOOH}),并且有效地抑制了 HER。此外,本研究通过 N₂ 吸附/脱附、粉末 X 射线衍射及电子顺磁共振等表征技术分析了 CuO-FS 性能明显提升的原因。

1 实验方法

1.1 材料的制备

Cu₂O 的合成。称取 483.2 mg 三水合硝酸铜(Cu(NO₃)₂·3H₂O),加入 25 mL 乙二醇,搅拌使固体完全溶解,生成蓝色溶液。再加入 0.15 g 聚乙烯吡咯烷酮(Polyvinyl pyrrolidone, PVP),搅拌 10 min 后将混合液转移至圆底烧瓶中,油浴加热至 180 °C 保温 30 min,制得黄褐色悬浊液。将其转移至离心管中,用蒸馏水(H₂O)和 C₂H₅OH 交替洗涤离心三次(离心速度:10000 r/min,离心时间:5 min)。将所得黄褐色沉淀置于 60 °C 烘箱中过夜直至干燥,最终制得黄褐色氧化亚铜(Cu₂O)粉末。

CuO-FO 的合成。称取 50 mg 制备的 Cu₂O 粉末,加入 20 mL 氢氧化钾(KOH, 0.1 mol/L)溶液,搅拌 10 min 使 Cu₂O 粉末分散完全。再加入 2 mL 的双氧水(H₂O₂, 质量分数 30%),搅拌 20 min 后将其转移至反应釜中,并置于烘箱中 120 °C 加热 24 h,所得黑色沉淀分别用 H₂O 和 C₂H₅OH 洗涤三次,再置于 60 °C 烘箱中过夜直至干燥得到最终产品。该样品由 Cu₂O 氧化制得,命名为 CuO-FO。

Cu₂S 的合成。称取 483.2 mg Cu(NO₃)₂·3H₂O,加入 25 mL 乙二醇,搅拌使固体完全溶解,生成蓝色溶液。再加入 0.15 g PVP,搅拌 10 min 后将混合液倒入圆底烧瓶中,油浴加热至 180 °C 保温 30 min,制得黄褐色悬浊液。将其快速转移至 50 mL 反应釜中,并加入 456.7 mg 硫脲(CH₄N₂S),搅拌 2 min,将反应釜置于烘箱中 180 °C 加热,24 h 后所得黑色沉淀分别用 H₂O 和 C₂H₅OH 洗涤三次,再置于 60 °C

烘箱中过夜直至干燥, 制得黑色的硫化亚铜(Cu₂S)粉末。

CuO-FS 的合成。称取 50 mg 制得的 Cu₂S 粉末, 加入 20 mL KOH 溶液(0.1 mol/L), 搅拌 10 min 使 Cu₂S 粉末分散完全。再加入 2 mL 的 H₂O₂(质量分数 30%), 搅拌 20 min 后将其转移至反应釜中, 并置于烘箱中 120 °C 加热, 24 h 后所得黑色沉淀分别用 H₂O 和 C₂H₅OH 洗涤三次, 置于 60 °C 烘箱中过夜直至干燥得到最终产品。该样品由 Cu₂S 氧化制得, 将其命名为 CuO-FS。

1.2 材料表征

使用场发射扫描电子显微镜(Field emission scanning electron microscope, FESEM, Hitachi SU8010)观察样品的微观形貌; 使用透射电子显微镜(Transmission electron microscopy, TEM, FEI Tecnai G2 F30)观察样品的微观形貌, 并采用能量色散 X 射线谱(Energy dispersive spectroscopy, EDS)分析元素分布等; 使用 X 射线衍射(X-ray diffraction, XRD, Bruker D8, 铜靶(0.15418 nm), 工作电压 40 kV, 工作电流 40 mA,)分析样品的晶体结构; 使用 X 射线光电电子能谱(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS, ESCALAB 250Xi, 铝靶(1486.6 eV), 灯丝电压 14.7 keV, 灯丝电流 10 mA)分析样品中元素的化学价态; 使用电子顺磁共振(Electron paramagnetic resonance, EPR, Bruker A300)分析样品的表面缺陷。

1.3 电化学表征

所有电化学测量均在与 CHI 760E 电化学工作站(上海辰华)连接的 H 型电解池中进行, 电解池中使用全氟磺酸质子交换膜(Nafion 117)分隔两个反应室, 分别将铂(Pt)片电极和氯化银(Ag/AgCl)电极作为对电极和参比电极, 将 1.0 cm×1.0 cm 涂有催化剂(负载质量约为 1.0 mg)的碳纸作为工作电极。工作电极的制备方法: 称取 10 mg 样品粉末溶于 980 μL C₂H₅OH 溶液和 20 μL 全氟磺酸型聚合物(Nafion, 5.0wt%)溶液的混合液中, 超声 40 min。用移液枪取 100 μL 混合液滴涂于 1 cm² 碳纸上, 并使用红外灯照射进行干燥。通过称量滴涂前后碳纸质量的变化, 确认滴涂催化剂的质量约为 1 mg。将碳酸氢钾(KHCO₃, 0.1 mol/L)溶液用作电解液(每个反应室填充 60 mL 电解质溶液, 剩余 40 mL 顶部空间)。测试前, 将 20 mL·min⁻¹ 的 CO₂ 或氩气(Ar)流连续通入电解液中至少半小时, 并在整个电解过程中保持这种状态。

所有的极化曲线均以 5 mV·s⁻¹ 的扫描速率进行采集。通过在各种恒定电压下进行电化学反应来获得特定电压下的产物组成。通过计算电化学双层电

容值来评估电化学活性表面积(Electrochemical active surface area, ECSA), 计算公式为 $C_{dl} = \Delta j / 2\nu$, 其中 C_{dl} , Δj 和 ν 分别是催化剂的电化学双电层电容($\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$), 电流密度差($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)和扫描速率($\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$)。这项工作中的所有电压都用以下公式来校准: $E_{\text{RHE}} = E_{\text{Ag/AgCl}} + 0.059 \times \text{pH} + 0.197 \text{ V}$ 。

1.4 产物分析

电化学反应生成的气态产物、液态产物(HCOOH)分别通过在线气相色谱仪(Gas chromatograph, GC; GC2030plus, 武汉泰特泰克科技有限公司)和核磁共振波谱仪(Nuclear magnetic resonance, NMR; VNMR600, 武汉中科牛津波谱技术有限公司)进行测试。测试前分别用标准气体和 HCOOH 标准样品对上述两个仪器进行校准, 制作标准曲线, 后续的产物浓度通过该标准曲线计算获得。在给定电压下, 气态产物和 HCOOH 的法拉第效率(FE_{gas} 和 FE_{HCOOH} ; Faraday efficiency, FE)根据分别公式(1, 2)计算:

$$\text{FE}_{\text{gas}} = (N_{\text{H}} \times n_1 \times F) / Q \times 100\% = (N_{\text{H}} \times F \times P \times V \times 60 \times C_v) / (I_{\text{total}} \times t \times R \times T) \times 100\% \quad (1)$$

其中, gas 对应于 H₂、一氧化碳(CO)和 C₂H₄ 三种气体; N_{H} : 形成气体产物的转移电子数, 对于 H₂ 和 CO 均为 2, 而对于 C₂H₄ 为 12; F : 法拉第常数, 96485 C·mol⁻¹; P : 环境压强, 1.013×10⁵ Pa; V : 数字流量控制器在环境压力下测量的气体流速, 20 mL·min⁻¹; C_v : 从阴极室产生气体的体积浓度(体积百分比); I_{total} : 测得的稳态电流; t : 时间, 60 s; R : 气体摩尔常数, 8.314 J·mol⁻¹·K⁻¹; T : 开尔文温度, 298.15 K; n_1 : 气体产物的摩尔数; Q : 采样期间通过系统的总电量。

$$\text{FE}_{\text{HCOOH}} = (N_{\text{F}} \times n_2 \times F) / Q \times 100\% \quad (2)$$

其中, N_{F} : 形成 HCOOH 的转移电子数, 其数值为 2; n_2 : HCOOH 产物的摩尔数; F : 法拉第常数, 96485 C·mol⁻¹; Q : 采样期间通过系统的总电量。

通过仪器测量不同产物的峰面积, 利用标准曲线校正为浓度, 分别代入上述公式, 即可求出相应产物的法拉第效率。

2 结果与讨论

2.1 催化剂形貌和组分表征

用 FESEM 和 TEM 观察样品的微观形貌。从 Cu₂O 和 Cu₂S 的 FESEM 照片(图 1(a, b))中可以看出, 两种前驱体微观形貌都是尺度为几十到几百纳米的球状颗粒。两者用 H₂O₂ 氧化后, 制得的 CuO-FO 和 CuO-FS 都呈纳米片结构(图 1(c, d)), 且两种纳米片的厚度及长度均相近。同样, 从 CuO-FS 的 TEM 照片

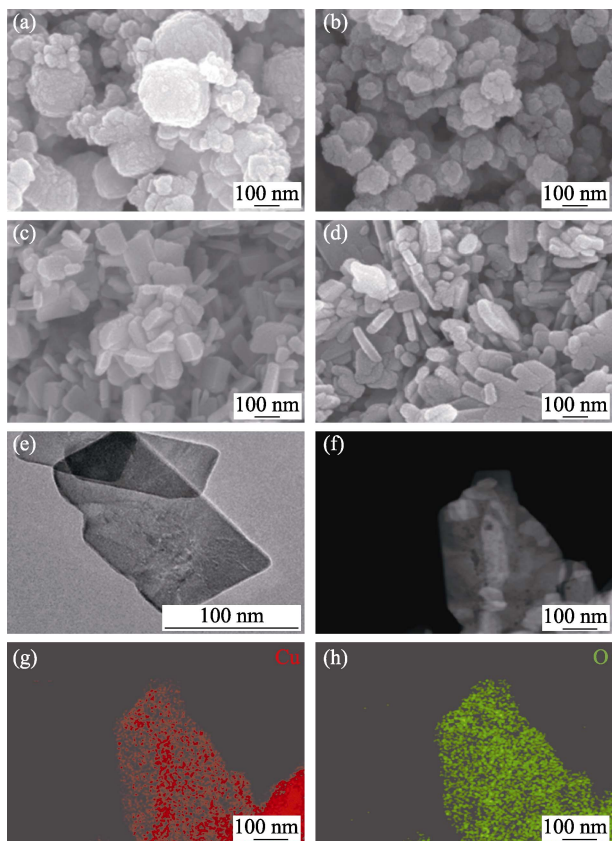


图 1 样品的形貌与元素组成

Fig. 1 Morphologies and element composition of samples
FESEM images of (a) Cu_2O , (b) Cu_2S , (c) CuO-FO and (d) CuO-FS ; (e) TEM image of CuO-FO ; (f) HAADF image of the CuO-FS ; (g, h) Corresponding EDS elemental mapping

中(图 1(e))可以更加清楚地看到 CuO 的纳米片结构。通过高角环形暗场图像(图 1(f))及其对应的 EDS 元素分布图(图 1(g, h))对 CuO-FS 的形貌与组分进一步确认, 即 CuO-FS 是包含 Cu 、 O 两种元素的纳米片。总之, Cu_2O 和 Cu_2S 是尺度为几十到几百纳米的球状颗粒, 氧化后所得的 CuO-FO 和 CuO-FS 是尺寸相近的纳米片, 两者的微观形貌无较大差别。

对 Cu_2O 、 CuO-FO 、 Cu_2S 、 CuO-FS 四种催化剂分别进行了粉末 XRD 测试(图 2), 通过与粉末衍射文件数据库(Powder diffraction file, PDF)的标准卡片比对, 可以确定四种样品的晶体结构。由 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 回流加热制备得到黄褐色的 Cu_2O (JCPDS 77-0199), 加入 $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ 后水热合成制备得到黑色的 Cu_2S (JCPDS 3-1071), XRD 谱图显示这两种前驱体均不存在其他杂质。制得 Cu_2O 和 Cu_2S 后, 对二者分别进行氧化处理, 最终制得的两种黑色粉末均为 CuO (JCPDS 80-1916)。因此可以确定: 氧化生成的两种样品 CuO-FO 与 CuO-FS 在晶体结构上无较大差别。

为了进一步研究 CuO-FO 和 CuO-FS 样品中元素

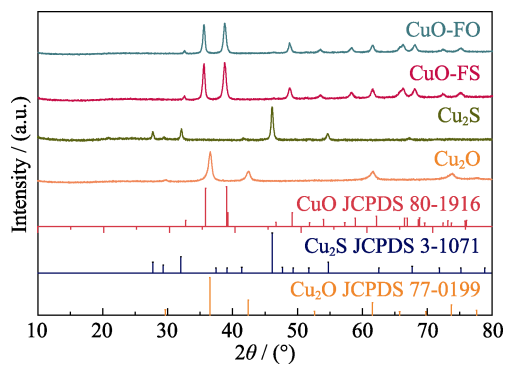


图 2 Cu_2O 、 Cu_2S 、 CuO-FS 和 CuO-FO 的 XRD 图谱
Fig. 2 XRD patterns of Cu_2O , Cu_2S , CuO-FS and CuO-FO

的化学价态, 对这两种样品进行 XPS 测试(图 3(a, b))。XPS 全谱测试显示: CuO-FO 和 CuO-FS 都只含有 Cu 和 O 两种元素, 这确定了二者组分的相似性。为了进一步比较二者的差别, 对这两种元素进行细化分析(图 3(c, d)), $\text{Cu}2p$ 轨道的高分辨 XPS 谱图显示: CuO-FS 与 CuO-FO 的峰数量和峰位置无明显差别, 均在 953.4 eV 处出现 $\text{Cu}2p_{1/2}$ 信号峰及其相应卫星峰, 且在 933.6 eV 处出现 $\text{Cu}2p_{3/2}$ 信号峰及其相应卫星峰。这两种信号峰均与 +2 价的 Cu 相关, 符合 XRD 的测试结果, 再次证明 CuO-FO 与 CuO-FS 两种样品均为 CuO 。但是, 这两者的 $\text{O}1s$ 轨道的高分辨 XPS 谱图又存在差别。 $\text{O}1s$ 轨道的 XPS 信号峰主要分为晶格氧的峰(O_{latt})和表面氧的吸附峰 (O_{ads}), 而 O_{ads} 又可分为水蒸气(H_2O)的吸附峰(O_{H})以及 CO_2 的吸附峰(O_{C})。两者的 O_{latt} 近乎一致, 而相比 CuO-FS , CuO-FO 的 O_{H} 和 O_{C} 峰占比增加, 由于 XPS 是在真空条件下测试的, 所以这表明 CuO-FO 对反应物 H_2O 和 CO_2 的化学吸附性比 CuO-FS 更强。

2.2 电化学性能

将一个三电极的 H 型电解池(对电极为 Pt 片电极, 参比电极为 Ag/AgCl 电极)与 CHI 760E 电化学工作站相连, 注入 CO_2 饱和的 0.1 mol/L KHCO_3 溶液作为电解液来测试催化剂的 CO_2RR 活性。首先, 在 0~−1.2 V(vs. RHE)测试电压范围内, 以 $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 速率扫描, 通过连续循环伏安法(Cyclic voltammetry, CV)测试激活样品, 获得稳定的 CV 曲线后, 在同一测试电压, 对 CuO-FO 和 CuO-FS 进行线性扫描伏安法(Linear sweep voltammetry, LSV)测试。

阴极极化曲线(图 4(a))显示: 与注入 Ar 饱和的 KHCO_3 溶液中的电流密度相比, CuO-FO 和 CuO-FS 在注入 CO_2 饱和的 KHCO_3 溶液中检测到的电流密度都有增加, 表明两者均有 CO_2RR 催化活性。而且, 几乎在整个测试电压范围内, CuO-FS 的 CO_2RR 活性都更高, 尤其是随着电压减小, 其两条极化曲线

的差距逐渐加大, 这表明 CuO-FS 上的 HER 逐渐被抑制, 电子更倾向于运输到 CO₂ 还原的活性位点上用于产生 HCOOH。与 CuO-FS 相比, CuO-FO 上两条极化曲线的差距较小, 尤其是在高电压处, 对 HER 的抑制作用较小。图 4(b~e) 分别显示 Cu₂S、Cu₂O、CuO-FO 和 CuO-FS 四个样品的 CO₂RR 总电流密度、产物组成及相应的法拉第效率。从总电流密度看, Cu₂S、Cu₂O 和 CuO-FS 三个样品在各测试电压下均明显优于 CuO-FO。从产物选择性看, Cu₂S 的产物组成不同于其他三者, 只产生 H₂ 和 HCOOH, 而且 FE_{H₂} 高达约 80%, 这表明电催化过程中多数电子参与了 HER 反应。然而, Cu₂O、CuO-FO 和 CuO-FS 作为催化剂都有四种产物, 分别为 HCOOH、H₂、CO 和 C₂H₄。但三者中, CuO-FS 的产物选择性最高, 主要产生 HCOOH, 在 -0.9 V 时 FE_{HCOOH} 高达 78.4%, Cu₂O 和 CuO-FO 在同等测试电压下的 FE_{HCOOH} 仅为 53.5% 和 44.4%。而且, 在一个较大的测试电压范围 (-0.8 ~ -1.1 V) 内 (图 4(f)), CuO-FS 的 FE_{HCOOH} 可以保持在 70% 以上 (具体为: -0.8 V, 71.5%; -0.9 V, 78.4%; -1.0 V, 76.3%; -1.1 V, 73.4%); 随着电压减小, 其 FE_{H₂} 不断减少, 这表明在电催化过程中 CuO-FS 有效地抑制了 HER, 这与 CuO-FS 的阴极极化曲线相对应。此外, 这四种样品中, CuO-FO 的 FE_{C₂H₄} 最高, 在 -1.2 V 时可达 23.1%, 这

也验证了文献[24]的结论: Cu 基催化剂易发生 C-C 偶联生成 C₂H₄。综上, CuO-FO 和 CuO-FS 的微观形貌与晶体结构无明显差异, 但两者的 CO₂RR 性能差别显著, CuO-FO 产生 C₂H₄ 较多, 而 CuO-FS 可抑制 CO₂RR 发生 C-C 偶联, 高选择性地生成 HCOOH。这充分证明: 调控催化剂的表面性质即可调控电催化 CO₂RR 性能。

如图 5(a, b), 在 Cu₂S、Cu₂O、CuO-FO 和 CuO-FS 四种样品中, CuO-FS 的 FE_{HCOOH} 及 HCOOH 部分电流密度在整个测试电压范围内都居于最高位置; 其 FE_{HCOOH} 在 -0.9 V 时高达 78.4%, 且 HCOOH 的部分电流密度在 -1.2 V 时高达 11.9 mA·cm⁻¹。因此, CuO-FS 在 CO₂ 还原为 HCOOH 的过程中有着显著的优势。为了进一步探究电催化 CO₂ 还原为 HCOOH 的动力学过程, 我们从电压和电流密度的相关性中转换得到 Tafel 曲线 (电流密度的对数与过电位的关系), Tafel 斜率可以用来表示电催化反应过程中的相对内阻, 一种性能优异的电化学催化剂应具有较低的 Tafel 斜率和较大的电流密度^[25]。如图 5(c), CuO-FS 的 Tafel 斜率 (263.3 mV·dec⁻¹) 远小于 CuO-FO (309.8 mV·dec⁻¹), 这表明两种催化剂的电化学催化机理不同, 同时也证明改变 CuO 的表面性质可大大减少 CO₂RR 的动力学阻碍。此外, 催化活性位点的数量与催化活性和产物选择性高度相

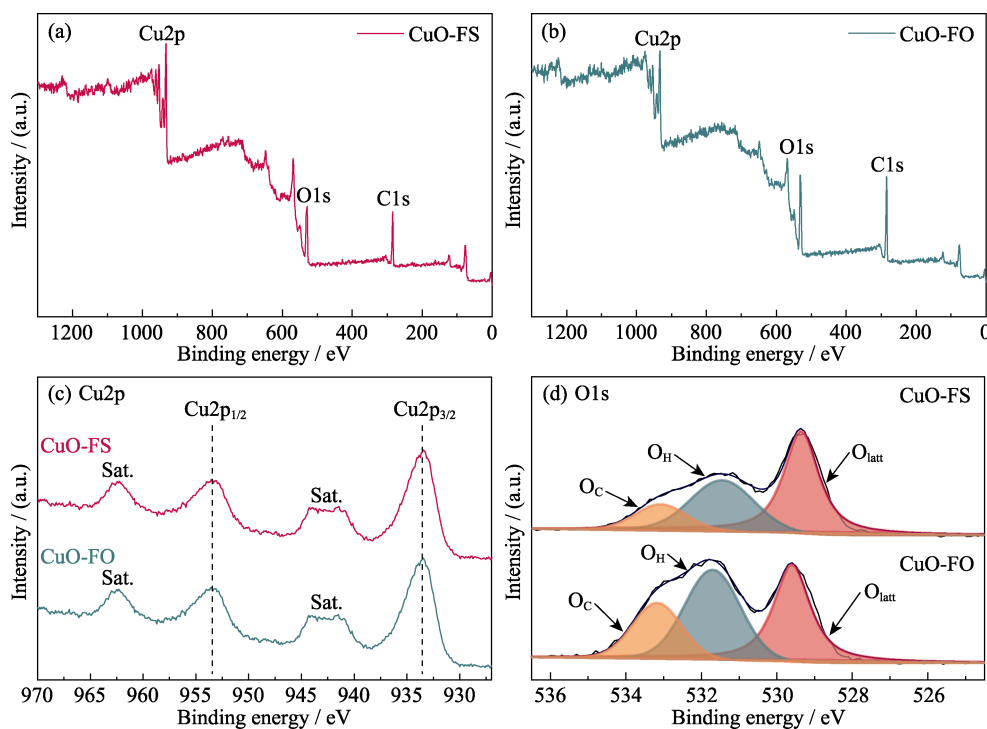


图 3 CuO-FS 和 CuO-FO 的 XPS 图谱

Fig. 3 XPS spectra of CuO-FS and CuO-FO

(a, b) Survey spectrum; (c) High resolution XPS spectra of Cu2p; (d) High resolution XPS spectra of O1s

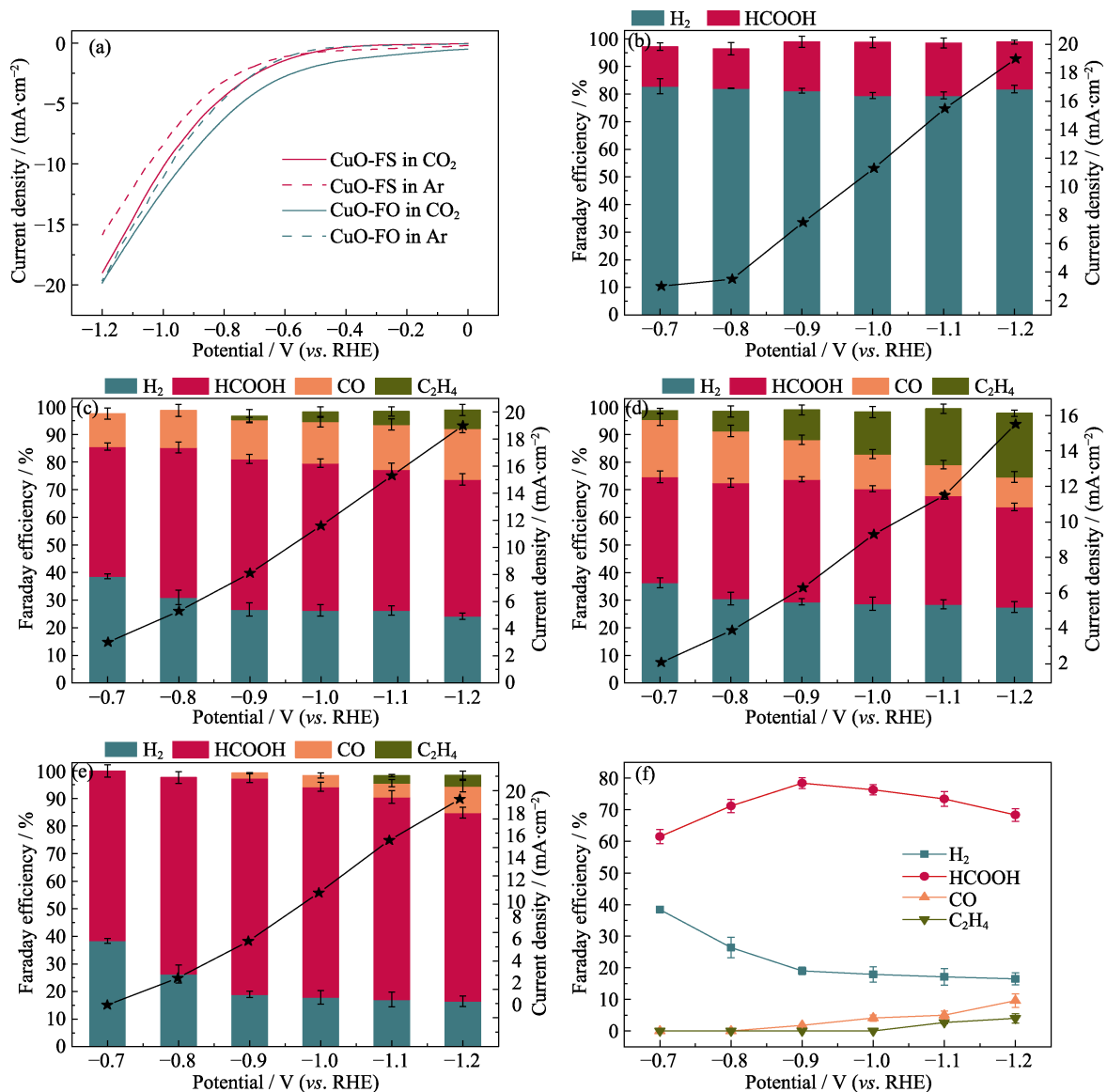


图 4 (a)CuO-FO 和 CuO-FS 在注入 CO₂/Ar 饱和的 0.1 mol/L KHCO₃ 电解液中的阴极极化曲线; (b)Cu₂S、(c)Cu₂O、(d)CuO-FO 和 (e)CuO-FS 上所有产物的法拉第效率和电流密度; (f)CuO-FS 在不同测试电压下所有产物的法拉第效率

Fig. 4 (a) Cathodic polarization curves of CuO-FO and CuO-FS in 0.1 mol/L KHCO₃ electrolyte saturated with CO₂/Ar, FE of all products and current density over (b) Cu₂S, (c) Cu₂O, (d) CuO-FO, and (e) CuO-FS, and (f) FE of all products of CuO-FS tested at different voltages

Colorful figures are available on website

关。通过测试双层电容可以确定催化剂的 ECSA。首先,测试 CuO-FO 和 CuO-FS 在不同测试电压扫描速度(10~60 mV·s⁻¹)下的 CV 曲线(图 5(d, e)),再利用 1.3 节公式计算其对应的双层电容(图 5(f))。结果显示, CuO-FS 的双层电容(7.1 μF·cm⁻²)约为 CuO-FO(3.9 μF·cm⁻²)的两倍,这证实了调控 CuO 的表面性质可提高活性位点的数量。

Cu 基催化剂较差的稳定性一直阻碍着 CO₂RR 的发展^[26],为测试 CuO-FS 在电催化过程中的稳定性,在 -0.9 V 电压下对其进行长达 20 h 的稳定性测试(图 6),结果显示: CuO-FS 的电流密度在 20 h 内未发生衰退,其 FE_{HCOOH} 平均值为 74.5%,这表明 CuO-FS 对电还原 CO₂ 制备 HCOOH 有良好的稳定性。

2.3 CuO-FS 电化学还原性能提升的原因

根据前文讨论, CuO-FO 和 CuO-FS 的微观形貌相似且晶体结构无明显差异,但其 CO₂RR 的性能差别显著:在 CO₂RR 过程中, CuO-FS 的总电流密度高于 CuO-FO;在产物选择性方面, CuO-FO 倾向于生成 C₂H₄,而 CuO-FS 可抑制 C-C 偶联,从而提高 HCOOH 的选择性。为了探明 CuO-FS 电化学还原性能提升的原因,对催化剂的表面性质开展研究。首先,测试了 CuO-FO 和 CuO-FS 的 N₂ 吸附/脱附曲线,并通过 BET 方程计算出样品的比表面积和孔体积。CuO-FO 和 CuO-FS 的 N₂ 吸附等温曲线(图 7)显示两者均有明显的迟滞回线,这表明 CuO-FO 和 CuO-FS 都具有孔道结构。此外, CuO-FS 的 BET 比

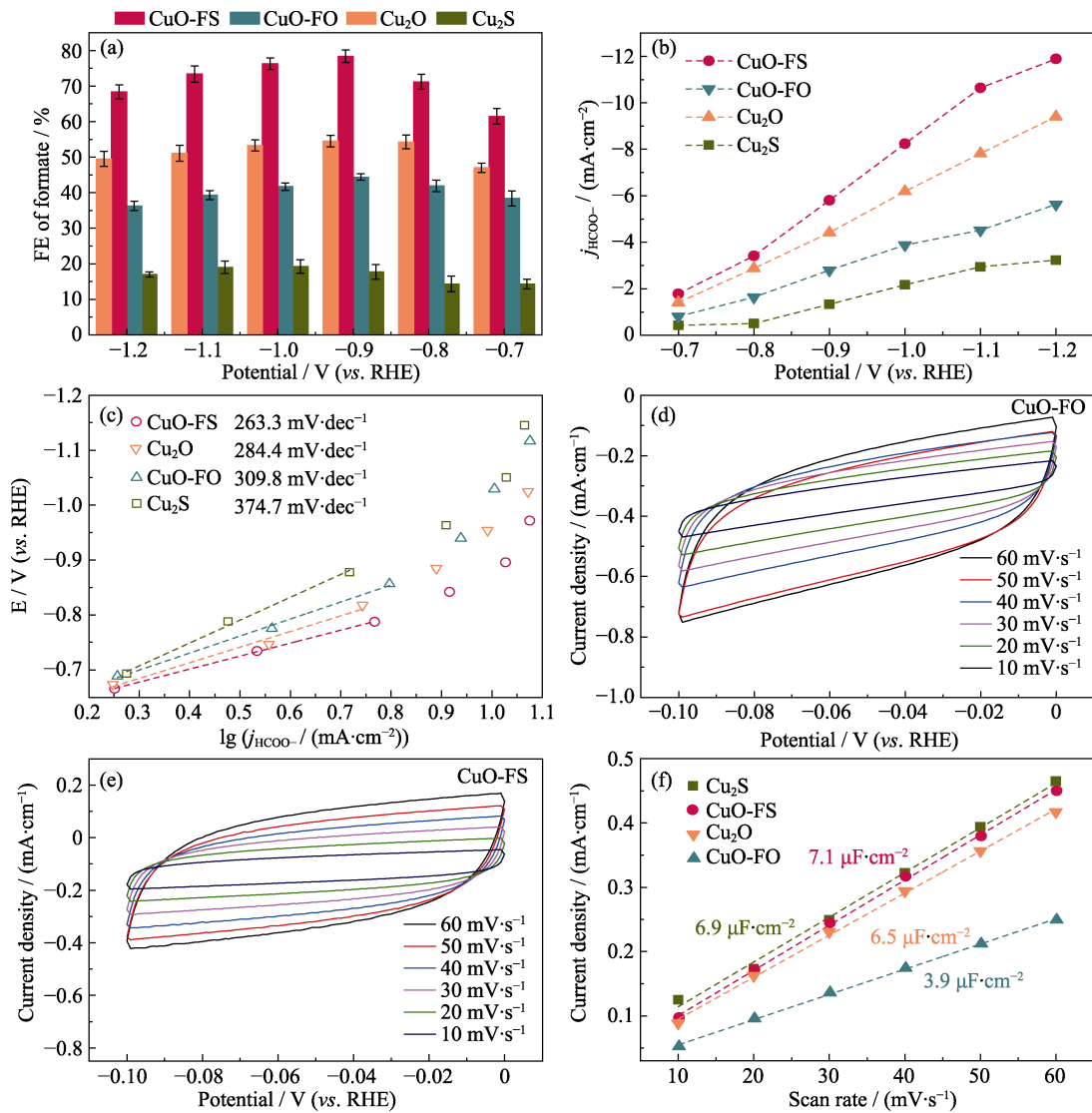


图 5 Cu₂S、Cu₂O、CuO-FO 和 CuO-FS 上 HCOOH 的 (a) 法拉第效率, (b) 部分电流密度和 (c) Tafel 曲线; (d) CuO-FS 和 (e) CuO-FO 在不同测试电压扫描速率下的 CV 曲线; (f) 四种样品在不同测试电压扫描速率的电流密度
 Fig. 5 (a) FE, (b) partial current densities, (c) Tafel plots of HCOOH over Cu₂S, Cu₂O, CuO-FO and CuO-FS; (d,e) CV curves of (d) CuO-FO and (e) CuO-FS at various test voltage scan rates, and (f) current density of four samples at various test voltage scan rates
 Colorful figures are available on website

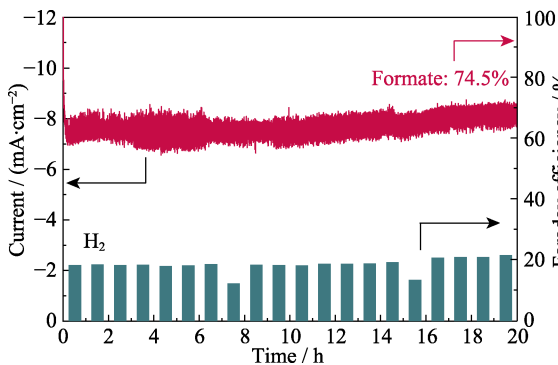


图 6 CuO-FS 在 -0.9 V 下的长期稳定性测试以及不同产物对应的法拉第效率

Fig. 6 Long-term stability test at the voltage of -0.9 V for the CuO-FS and corresponding FE of different products

表面积和孔体积(311.66 m²·g⁻¹和 0.5552 cm³·g⁻¹)均明显高于 CuO-FO(221.16 m²·g⁻¹和 0.4957 cm³·g⁻¹),

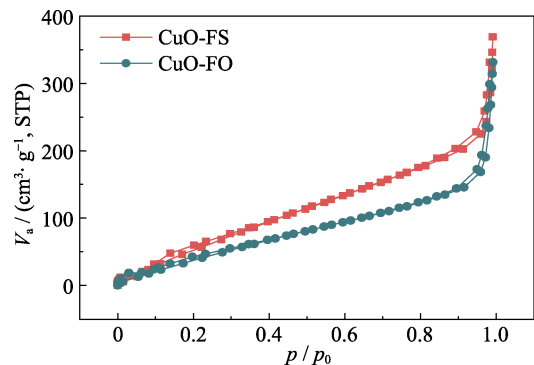


图 7 CuO-FS 和 CuO-FO 的 N₂ 吸附等温曲线
 Fig. 7 N₂ adsorption isotherms of CuO-FS and CuO-FO

表明 CuO-FS 的物理吸附能力高于 CuO-FO, 这有利于 CO₂ 在催化剂表面的吸附。而且 CO₂ 在初始阶段能够吸附于催化剂表面是电催化 CO₂RR 的先决条件, 较强的 CO₂ 吸附可以加快后续反应的动力学速

率^[27]。因此,增大催化剂的比表面积和孔体积,有利于提供更多的 CO_2 还原活性位点,这一结论与双电层电容的测试结果一致。尽管 XPS 结果显示 CuO-FO 样品对于反应物具有更强的化学吸附,但是与该结果相比,反应物在 CuO 催化剂上的物理吸附对电催化 CO_2RR 性能的影响更大,这是 CuO-FS 催化剂比 CuO-FO 催化剂具有更大电流密度的根本原因。

其次,Cu 基催化剂中 Cu 的氧化物种类(对应 Cu 的不同价态)对产物的选择性具有重要影响^[28],因此,实验对不同反应阶段(3 min 和 20 h)的 CuO-FO 和 CuO-FS 进行了 XRD 测试(图 8(a, b))。结果显示:在电催化 CO_2RR 过程中,两者都会产生 Cu_2O (含+1 价 Cu)和金属 Cu(含零价 Cu)的混合态;而且在反应 3 min 和 20 h 后,CuO-FO 中的零价 Cu 含量都高于 CuO-FS。根据前人研究^[28],+1 价 Cu 和零价 Cu 的混合价态会同时促进两种反应中间体 $\text{CO}_{\text{bridge}}$ (bridge-adsorbed CO)和 CO_{atop} (atop-adsorbed CO)的产生,这是提高 C_2H_4 选择性的重要条件。

在本研究的 CO_2RR 过程中,CuO-FO 中零价 Cu 的出现较早且多,造成其具有较高的 C_2H_4 法拉第效率。此外,为了进一步探明电化学测试后两种催化剂表面 Cu 物种价态的变化情况,实验对电化学测试 1 h 后的催化剂进行了 EPR 测试(图 9)。结果显示:两种催化剂均在 $g = 2.00$ 处出现 EPR 信号峰,表明

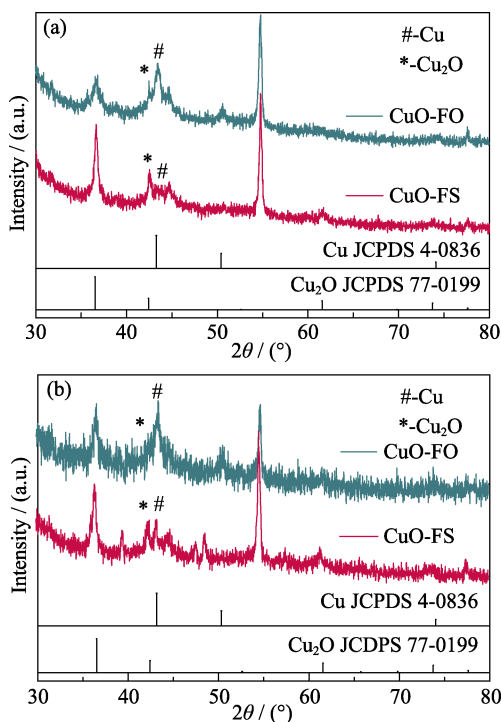


图 8 CuO-FS 及 CuO-FO 进行 (a) 3 min 和 (b) 20 h 测试后的 XRD 图谱

Fig. 8 XRD patterns of CuO-FS and CuO-FO after (a) 3 min and (b) 20 h test

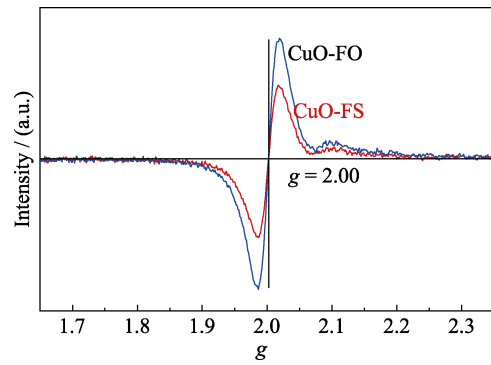


图 9 电化学测试 1 h 后的 CuO-FS 及 CuO-FO 的 EPR 谱图
Fig. 9 EPR spectra of CuO-FS and CuO-FO after electrochemistry test for 1 h

两者均存在 O 缺陷^[29],这种 O 缺陷是由+2 价 Cu 还原为+1 价 Cu 及零价 Cu 引起的。而且 CuO-FO 的 O 缺陷信号较 CuO-FS 强,表明电化学测试 1 h 后,CuO-FO 产生了较多的+1 价 Cu 与零价 Cu,造成其具有较高的 C_2H_4 法拉第效率,这与 XRD 结果相一致。综上,CuO-FS 在 CO_2RR 过程中产物选择性高是由于在电催化反应过程中零价 Cu 的成分较少,减少了 C_2H_4 的生成,从而提高了 HCOOH 的选择性。

3 结论

本研究通过简单的湿化学法合成了球状的 Cu_2O 和 Cu_2S ,并且进一步氧化生成两种纳米片状的 CuO-FO 和 CuO-FS 催化剂,CuO-FS 表现出较优的 CO_2RR 性能,即较大的总电流密度和较集中的产物分布。该催化剂的 FE_{HCOOH} 在 -0.9 V 时达到最大值 78.4%,电流密度为 $7.4 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$;且在一个较大的测试电压范围($-0.8 \sim 1.1$ V)内, FE_{HCOOH} 可以保持在 70%以上; FE_{H_2} 则随电压增加而不断减小,HER 被有效地抑制。

通过 N_2 吸附/脱附及粉末 XRD 等表征技术分析 CuO-FS 催化剂具有较优 CO_2RR 性能的原因如下:(1)较大的电化学活性表面积提供了大量表面 CO_2 还原活性位点,使 CuO-FS 比 CuO-FO 具有更大的总电流密度;(2)电催化过程中,CuO-FS 催化剂产生零价 Cu 较少,减少了 C_2H_4 的生成,使其产物更集中于 HCOOH 。本研究通过调控催化剂的表面性质提升了电催化 CO_2RR 反应的性能,对影响 Cu 基催化剂选择性的因素进行了探讨,这对电催化 CO_2 还原反应以及电催化材料的研究提供了有益借鉴。

参考文献:

- [1] VASILEFF A, YAO Z, SHI Z Q. Carbon solving carbon's problems:

- recent progress of nanostructured carbon-based catalysts for the electrochemical reduction of CO₂. *Advanced Energy Materials*, 2017, **7(21)**: 724-761.
- [2] PETERS, GLEN, ANDERSON, *et al.* The trouble with negative emissions. *Science*, 2016, **354(6309)**: 182-183.
- [3] ZHANG S, ZHAO S, QU D, *et al.* Electrochemical reduction of CO₂ toward C₂ valuables on Cu@Ag core-shell tandem catalyst with tunable shell thickness. *Small*, 2021, 2102293.
- [4] XU K, NING S, CHEN H, *et al.* Plum pudding-like electrocatalyst of N-doped SnO₂@Sn loaded on carbon matrix to construct photovoltaic CO₂ reduction system with solar-to-fuel efficiency of 11.3%. *Solar RRL*, 2020, **4(7)**: 2000116.
- [5] QI Y, SONG L, OUYANG S, *et al.* Photoinduced defect engineering: enhanced photothermal catalytic performance of 2D black In₂O_(3-x) nanosheets with bifunctional oxygen vacancies. *Advanced Materials*, 2020, **32(6)**: 1903915.
- [6] LI R, LI Y, LI Z, *et al.* A metal-segregation approach to generate CoMn alloy for enhanced photothermal conversion of syngas to light olefins. *Solar RRL*, 2020, **5(2)**: 2000488.
- [7] ZHANG C, CAO C, ZHANG Y, *et al.* Unraveling the role of zinc on bimetallic Fe₃C₂-ZnO catalysts for highly selective carbon dioxide hydrogenation to high carbon α -olefins. *ACS Catalysis*, 2021, **11(4)**: 2121-2133.
- [8] PADILLA M A, LU Q, BATURINA O A. CO₂ electroreduction to hydrocarbons on carbon-supported Cu nanoparticles. *ACS catalysis*, 2014, **4(10)**: 3682-3695.
- [9] DUAN X, XU J, WEI Z, *et al.* Metal-free carbon materials for CO₂ electrochemical reduction. *Advanced Materials*, 2017, **29**: 1701784.
- [10] JIN S, HAO Z, ZHANG K, *et al.* Advances and challenges for electrochemical reduction of CO₂ to CO: from fundamental to industrialization. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, **60**: 2-24.
- [11] GU J, HSU C S, BAI L, *et al.* Atomically dispersed Fe³⁺ sites catalyze efficient CO₂ electroreduction to CO. *Science*, 2019, **364(6445)**: 1091-1094.
- [12] LIU G, LI Z, SHI J, *et al.* Black reduced porous SnO₂ nanosheets for CO₂ electroreduction with high formate selectivity and low overpotential. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, **260**: 118-134.
- [13] LIN L, LIU T, XIAO J, *et al.* Enhancing CO₂ electroreduction to methane with cobalt phthalocyanine and zinc-nitrogen-carbon tandem catalyst. *Angewandte Chemie*, 2020, **59(50)**: 22408-22413.
- [14] YANG D, ZHU Q, CHEN C, *et al.* Selective electroreduction of carbon dioxide to methanol on copper selenide nanocatalysts. *Nature Communications*, 2019, **10(1)**: 1-9.
- [15] DINH C T, BURDYN T, KIBRIA M, *et al.* CO₂ electroreduction to ethylene via hydroxide-mediated copper catalysis at an abrupt interface. *Science*, 2018, **360(6390)**: 783-787.
- [16] ZANG D, LI Q, DAI G, *et al.* Interface engineering of Mo₉/Cu heterostructures toward highly selective electrochemical reduction of carbon dioxide into acetate. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, **281**: 119426.
- [17] LV X, SHANG L, ZHOU S, *et al.* Electron-deficient Cu sites on Cu₃Ag₁ catalyst promoting CO₂ electroreduction to alcohols. *Advanced Energy Materials*, 2020, **10(37)**: 2001987.
- [18] ZU X, LI X, WEI L, *et al.* Efficient and robust carbon dioxide electroreduction enabled by atomically dispersed Sn⁶⁺ sites. *Advanced Materials*, 2019, **31(15)**: 1808135.
- [19] SHI Y, JI Y, LONG J, *et al.* Unveiling hydrocerussite as an electrochemically stable active phase for efficient carbon dioxide electroreduction to formate. *Nature Communications*, 2020, **11(1)**: 3415.
- [20] ZHANG A, LIANG Y, LI H, *et al.* In-situ surface reconstruction of InN nanosheets for efficient CO₂ electroreduction into formate. *Nano Letters*, 2020, **20(11)**: 8229-8235.
- [21] SUN J, ZHENG W, LYU S, *et al.* Bi/Bi₂O₃ nanoparticles supported on N-doped reduced graphene oxide for highly efficient CO₂ electroreduction to formate. *Chinese Chemical Letters*, **31(6)**: 8229-8235.
- [22] NITOP I S, BERTHEUSSEN E, SCOTT S B, *et al.* Progress and perspectives of electrochemical CO₂ reduction on copper in aqueous electrolyte. *Chemical Reviews*, 2019, **119(12)**: 7610-7672.
- [23] LV L, HE X, WANG J, *et al.* Charge localization to optimize reactant adsorption on KCu₇S₄/CuO interfacial structure toward selective CO₂ electroreduction. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, **298**: 120531.
- [24] XIE H, WANG T, LIANG J, *et al.* Cu-based nanocatalysts for electrochemical reduction of CO₂. *Nano Today*, 2018, **21**: 41-54.
- [25] WANG X, WANG Z, ZHUANG T T, *et al.* Efficient upgrading of CO to C₃ fuel using asymmetric C-C coupling active sites. *Nature Communications*, 2019, **10(1)**: 5186.
- [26] MA M, DJANASHVILI K, SMITH W A. Selective electrochemical reduction of CO₂ to CO on CuO-derived Cu nanowires. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2015, **17(32)**: 20861-20867.
- [27] LIU G, LI Z, SHI J, *et al.* Black reduced porous SnO₂ nanosheets for CO₂ electroreduction with high formate selectivity and low overpotential. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, **260**: 118134.
- [28] CHOU T C, CHANG C C, YU H L, *et al.* Controlling the oxidation state of Cu electrode and reaction intermediates for electrochemical CO₂ reduction to ethylene. *Journal of the American Chemical Society*, 2020, **142**: 2857-2867.
- [29] DAIYAN R, SAPUTERA W H, ZHANG Q, *et al.* 3D heterostructured copper electrode for conversion of carbon dioxide to alcohols at low overpotentials. *Advanced Sustainable Systems*, 2019, **3(1)**: 1800064.