

Advances in Electrochemical Reduction of CO₂ Electrodes

Changsheng Qu Jiachen Zhu Zhichao Zheng Jie Song Diancheng Cao

China University of Mining and Technology-Beijing, Beijing, 100083, China

Abstract

Under the background of double carbon targets put forward in China, carbon dioxide conversion technology becomes a popular research topic. At present, carbon dioxide is mainly converted into organic acids, organic alcohols and CO by thermal catalytic reduction, photocatalytic reduction and electrocatalytic reduction. Electrocatalytic reduction of carbon dioxide has a wide application prospect due to its mild reaction conditions, easy reaction control, use of clean energy and large-scale application. The selection of electrode materials has an important influence on the selectivity of products and the efficiency of catalytic reduction. At present, there are many kinds of electrode materials. According to the composition of materials, electrodes for electrochemical reduction of CO₂ can be divided into metal electrode, metal oxide electrode, metal-organic skeleton electrode and metal-organic skeleton derivative electrode. In this paper, the electrode materials for the electrochemical catalytic reduction of carbon dioxide in recent years are reviewed and discussed.

Keywords

carbon dioxide reduction; electric catalytic; electrode materials; MOFs derivatives

电化学还原 CO₂ 电极的研究进展

曲昌盛 祝嘉晨 郑志超 宋洁 曹殿程

中国矿业大学(北京), 中国·北京 100083

摘要

在中国提出了双碳目标的背景下, 二氧化碳转化技术成为研究热门。目前主要以热催化还原法、光催化还原法及电催化还原法等方式将二氧化碳转化为有机酸、有机醇和CO。电催化还原二氧化碳由于反应条件温和、反应易于控制、使用清洁能源、能够实现规模化应用等优势, 具有广泛的应用前景。电极材料的选择对提升产物的选择性和催化还原效率具有重要影响, 目前各种电极材料众多, 根据材料的组成种类可将电化学还原CO₂的电极分为: 金属电极、金属氧化物电极、金属有机骨架电极和金属有机骨架衍生物电极。因此, 论文从这类电极材料入手, 对近几年电化学催化还原二氧化碳的电极材料进行了回顾和探讨。

关键词

二氧化碳还原; 电催化; 电极材料; 金属有机骨架衍生物

1 引言

随着经济的发展和人类活动的不断加剧, 导致全球温室气体排放量逐年增加。2021年10月24日国务院提出2030年前碳达峰行动方案, 到2025年非化石能源消费比重达20%, 单位国内生产总值二氧化碳排放比2020年下降18%, 为实现碳达峰奠定坚实基础。中国的双碳战略对研究二氧化碳排放量降低提出了更高的要求, 因此相关部门制定颁布了一系列减碳技术的开发与减排政策。碳捕集、封存和

利用(CCUS)是当前实现双碳目标, 推动碳达峰与碳中和的关键技术之一。碳捕集与封存技术是将大型工厂产生的二氧化碳收集起来, 可以用来避免二氧化碳进入大气当中。其中封存是将二氧化碳永久封存于多孔岩层中, 埋深超过800 m, 二氧化碳与油气聚集的条件相似, 油气行业在油气勘探开发过程中, 积累了丰富的地质数据, 开展二氧化碳封存具有一定优势。但是碳捕集与封存技术耗能非常大, 同时需要大量的空间进行储存, 在土地资源有限的情况下, 进行碳捕集与封存的价格较为昂贵。

此外, 碳捕集与封存技术最大的问题是储存的二氧化碳有泄露的隐患, 二氧化碳的捕集、封存具有巨大的挑战和风险。因此如何将CO₂清洁有效地转化为清洁能源, 引起了广大学者的热切关注。二氧化碳在气体状态下具有较高的标准摩尔生成焓, 其热力学和动力学性质相对稳定, 导致二氧化碳活化困难, 在常温常压条件下很难采用化学转化途径

【基金项目】中国矿业大学(北京)大学生创新训练项目(项目编号: 202103072); 中央高校基本科研业务费专项资金(项目编号: 800015Z84505)。

【作者简介】曲昌盛(1992-), 男, 中国吉林吉林人, 在读博士, 从事环境工程研究。

转化为有机物或一氧化碳。目前主要以热催化还原法、光催化还原法及电催化还原法等方式将二氧化碳转化为有机酸、有机醇和 CO。虽然三类方法都能够有效实现二氧化碳的转化,但是电催化还原二氧化碳具有反应条件温和、反应易于控制、使用清洁能源、能够实现规模化应用等优势,具有广泛的应用前景。在电化学催化还原二氧化碳的过程中,电极材料的选择对提升产物的选择性和催化还原效率具有重要影响^[1]。

目前,各种电极材料众多,可将电化学还原 CO₂ 的电极根据材料的组成种类分为:金属电极、金属氧化物电极、金属有机骨架电极和金属有机骨架衍生物电极。论文对近几年电化学催化还原二氧化碳的电极材料进行了回顾和探讨。

2 单金属电极

在 19 世纪 80 年代,电化学还原领域的学者们已经对单金属催化电极的活性展开了广泛的研究,因此在联想到电催化还原二氧化碳时,学者们首先就将目光投向了研究成熟、简单易制的单金属电极。研究发现单金属电极可以适用于电催化还原二氧化碳,同时发现二氧化碳电催化还原产物的选择性受多方面的影响,主要有阴极材料的物理特性、电解质溶液的种类及温度、还原电位等因素^[2]。

Hori 等人将 KHCO₃ 溶液作为电解质溶液,使用不同的单金属电极进行电催化还原二氧化碳,根据产物将金属电极的分为成了四种类型。第一种金属的主要还原产物为甲酸、甲酸根的金属电极,其中包括 Bi、Cd、In、Pb、Sn、Ti 和 Hg; 第二种金属的主要还原产物为 CO 的金属电极,其中包括 Ga、Zn、Ag、Pd 和 Au; 第三种金属是 Cu 单质电极,该电极产物较多选择性低,如甲烷、乙烯和醇类等; 第四种金属的主要还原产物为 H₂, 其中包括 Ni、Pt、Fe 和 Ti。

3 金属氧化物电极

在单金属电极之后,研究学者又将目光转向了金属氧化物电极。Meyer 等人研究了 SnO₂ 纳米颗粒的催化活性以及其对电催化还原 CO₂ 生产甲酸的选择性。通过水热法,合成了纳米氧化锡颗粒。通过调整 Sn 催化剂的形态和电子结构,可以调整 CO₂ 还原的电催化活性。在电催化还原 CO₂ 过程中,发现该过程的选择性在很大程度上取决于纳米氧化锡的尺寸。当颗粒达到 5 nm 时,甲酸盐产量达到最大,法拉第效率大于 93%。电极在电解过程中非常稳定,可以持续生产甲酸 18 小时以上^[3]。

Lu 等人采用水热法合成了厚度为 3 nm 的二维 SnO₂ 纳米片材料,并对其作为 CO₂ 还原生成甲酸盐的高效电催化剂进行了表征。与单金属 Sn/ 催化剂相比,在 1.01~1.22 V 的宽电位窗口内表现出高的选择性和甲酸法拉第效率。SnO₂ 纳米片电极表现出了更高的性能。使用三室微流池电解槽可同时获得 471 mA/cm² 的电流密度和 94.2% 的高甲酸法拉第效率^[4]。Kanan 等人通过在空气中热退火 Cu 箔获得

Cu₂O 薄层,并将其电还原获得氧化物衍生的 Cu (OD-Cu), OD-Cu 材料的电催化活性强烈地依赖于 Cu₂O 层的初始厚度,其可以通过热退火的温度和反应时间来控制。温度越低且反应时间越短利于薄 Cu₂O 层形成,其催化活性较低,且与多晶 Cu 的催化性能几乎相当。在 500 °C 退火 12 小时得到的 Cu₂O 层的厚度大于 3 μm,并展现出较大的粗糙因子,其还原 CO₂ 的所需要的过电位比传统的多晶铜过电位少 0.5V。其总电流密度保持一个稳定值为 2.7 mA/cm², CO 的法拉第效率为 40%,甲酸的法拉第效率为 33%,表明在 CO₂ 在它的表面还原时的高效和稳定。

4 金属有机骨架电极

金属有机骨架配合物 (Metal-organic Frameworks, 缩写为 MOFs) 是一类由金属离子或者金属团簇作为配位的节点,而有机分子作为配体形成的具有周期性多孔结构的化合物。MOFs 的制备过程不需要加入有机模板剂,通过金属离子和有机配体的结合就可实现高度有序的多孔结构,同时可以通过改变金属离子或者有机配比,就能设计出满足试验需求的材料^[5]。从合成角度上讲,MOFs 的制备过程不需要加入有机模板剂,通过金属离子和有机配体的结合就可实现高度有序的多孔结构,同时可以通过增减有机配体的链长来实现孔径大小的调节控制。而且 MOFs 通常是在反应釜中通过水热反应和溶剂热反应制备的,该方法操作简单、制备条件容易控制、不需要复杂的仪器设备等特点。金属有机骨架材料中多孔结构的孔隙限制了金属和金属氧化物纳米颗粒的生长,有利于构建超细纳米尺寸的活性催化位点,所以调节材料的孔隙率有利于将具有催化能力的金属基分子固定到有机配体中,从而有利于电催化还原反应。

Cao 等人通过通用的、简便的静电纺丝法和热解工艺制备了 MOFs 材料,在 -0.8 V 时具有 96.6% 的高 FECO,同时在 -1.0 V 时具有 4606.5 h⁻¹ 的 TOF 值。Fan 等人通过相转化法制备了 MOFs,具有了 121.78 m² · g⁻¹ 的高比表面积,与普通碳纸电极相比,反应速率与法拉第效率提升了 40.2% 和 40.6%。Majidi 等人构筑了一种二维铜基导电 MOF: 铜-四羟基醌 (Cu-THQ) 纳米片,在 1 mol/L 氯化胆碱和 1 mol/L 氢氧化钾组成的混合电解质中,仅需 16 mV 的低过电位便可实现 CO₂ 还原,表现出优异的催化活性。在施加电压为 -0.45V (相对于可逆氢电极) 时,电流密度约为 173 mA/cm², CO 的平均法拉第效率约为 91%。在较低过电位时,该导电 MOF 的 CO 生成电流密度分别比当前已报道的同类 MOF 的催化电流密度高 35 倍以上。这些都表明了 MOFs 具有良好的电催化还原 CO₂ 能力。虽然 MOFs 具有高比表面积、可控的孔隙结构和可调的化学性质,使其可以应用于 CO₂ 电催化电极材料中,但由于 MOFs 材料电子空穴不多,大多数的 MOFs 材料导电性能差,仅仅很少的一部分可以为电荷传输提供一种有效的路径。因此其稳定性和导电性有限,

限制了它的深入开发与利用。

5 金属有机骨架衍生物电极

近年来,通过不断对 MOFs 材料的研究,MOFs 衍生物材料被制备出来,其继承了 MOFs 材料高度有序的结构、良好的孔隙率、众多催化位点的同时,开拓出了杂原子、金属和金属氧化物的掺杂,改善了其导电性能的同时使 MOFs 衍生物材料具有了更多优秀性能^[6]。

制备 MOFs 衍生物电极主要通过为杂化和热解两种方式,以提高电催化还原 CO₂ 还原的性能。杂化 MOFs 材料,主要是通过掺杂进新的金属或者有机配体进入 MOFs 材料中,提高电催化还原 CO₂ 的性能。江晓乐等通过水热反应制备 Ag₂O/层状 ZIF-7 材料,提高了电催化还原二氧化碳的能力。用 X 射线吸收精细结构(XAFS)谱分析了复合催化剂中 Ag 物种的性质。近边 X 射线吸收光谱和延伸 X 射线吸收光谱结果均表明,位于层状 ZIF-7 上的 Ag 元素价态为 Ag⁺,是以 Ag₂O 的形式存在的。与 Ag/C 和 ZIF-7 相比,Ag₂O/层状 ZIF-7 催化剂表现出更高的 CO-FE 和电流密度,这是由于 Ag₂O 和 ZIF-7 之间的协同作用,以及由于制备的复合电催化剂的比表面积增加而增加的传质。

热解的 MOFs 材料具有较好的表面积和 CO₂ 吸附能力等重要性能,显示出更高的稳定性。郑永龙等将 MOFs 衍生的氮掺杂纳米多孔碳(NC)作为将 CO₂ 转化为 CO 的高效且稳定的电催化剂。通过在不同温度下在氩气中煅烧 ZIF-8 制备了 NC 催化剂。催化性能表明,较高的热解温度导致催化剂具有较好的 CO₂ 电还原活性。具有最佳性能的 NC 催化剂实现在 -0.5 V 的 95.4%CO 法拉第效率(FE)的高选择性与可逆氢电极(RHE)。催化剂还保持 20 小时运行的长期稳定性,此后,CO 的 FE 仍大于 90%。试验表明,较高的热解温度会降低材料中的总氮(N)含量,但会改变 N 缺陷的密度。密度泛函理论计算表明,800 °C 的热解温度可通过促进低倍吡啶 N 的形成而提供更有效的活性位点,进而提高催化活性,刘俊宇等将 Cu/MOFs 八面体在 300 °C 的 N₂ 气体中以不同的加热速率热解。在此过程中,Cu/MOFs 被还原为 Cu 和 Cu₂O。在 300 °C 下以 20 °C/min 的加热速率热解 Cu/MOFs 后,通过在表面上形成纳米颗粒,它们在 Cu/MOFs 八面体结构仍得以很大程度上保持。随着温度的

变化,电极的活性呈现出 Cu/MOFs_{20/300}>Cu/MOFs_{20/350}>Cu/MOFs_{20/400}>Cu/MOFs_{20/500} 的趋势。Cu/MOFs_{20/300} 催化剂表现出较高的 CO 法拉第效率,为 43.8%。通过这种方法保留了 MOFs 材料丰富的孔隙结构,使得该催化剂具有微孔和相互连接的中孔,提高了吸附 CO₂ 浓度并协助气体扩散电极中催化层中的传质,有利于电催化还原 CO₂。

6 结语

在双碳背景下,二氧化碳的利用需要一种高效的转化技术,电化学还原作为二氧化碳利用技术中的一种,由于反应条件温和、反应易于控制、使用清洁能源、能够实现规模化应用等优势,具有广泛的应用前景。而电极材料的选择对提升产物的选择性和催化还原效率具有重要影响。根据材料的组成种类可将电化学还原 CO₂ 的电极分为:金属电极、金属氧化物电极、金属有机骨架电极和金属有机骨架衍生物电极。金属有机骨架衍生物材料电极由于具有宽电势、反应启动快、导电性能优越、比表面积大等优势,是良好的电催化还原二氧化碳电极。在今后的电催化还原二氧化碳电极的研究中,应继续开发金属有机骨架衍生物材料电极,制备出具有更高产物选择性和更优秀催化还原效率的电极。

参考文献

- [1] Li F, Chen L, Knowles G P, et al. Hierarchical Mesoporous SnO₂ Nanosheets on Carbon Cloth: A Robust and Flexible Electrocatalyst for CO₂ Reduction with High Efficiency and Selectivity[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017,56(2):505-509.
- [2] 汤卫华,蒋亚雄,巴俊洲,等.金属电极电还原CO₂的研究进展[J].*舰船科学技术*,2009,31(1):33-37.
- [3] Tiantian Y, Wenke X, Na T, et al. CuNi alloy nanoparticles embedded in N-doped carbon framework for electrocatalytic reduction of CO₂ to CO[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022:904.
- [4] Li J, Jiao J, Zhang H, et al. Two-Dimensional SnO₂ Nanosheets for Efficient Carbon Dioxide Electroreduction to Formate[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020,8(12):4975-4982.
- [5] 陶雨峰,陈桐,陈陶.金属有机骨架材料的合成及电催化性能研究[J].*冶金与材料*,2021,41(6):9-10.
- [6] 杨汝欣.Cu基金属有机多面体衍生物的制备及其电催化CO₂还原性能研究[D].南京:南京师范大学,2021.