

CuO/ZnO 复合电催化剂的制备及其还原 CO₂ 制合成气

张清明^{1,2}, 朱 敏¹, 周晓霞²

(1. 上海理工大学 材料科学与工程学院, 上海 200093; 2. 中国科学院 上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

摘 要: 二氧化碳(CO₂)还原制备合成气(CO 和 H₂ 混合气), 不仅可以实现碳循环降低温室效应, 而且能缓解能源危机, 而实现 CO₂ 资源化利用的关键在于催化剂设计。本研究采用金属离子共沉淀法制备了 CuO 及 CuO/ZnO 复合氧化物纳米材料, 通过调节催化剂组分, 探究其在不同电势下电化学 CO₂ 还原制备合成气的性能。结果表明: 引入锌(Zn)物种可以减弱中间物 CO₂^{•-}在催化剂上的吸附强度, 导致 CO 的法拉第效率(FE)降低, 氢气 FE 增加, 从而实现不同电势下合成气 CO/H₂ 在 1/1~1/4 范围内的可控调节。尤其是, 当前驱液中铜和锌配比为 1:2 时, 在-0.9 V (vs. RHE) 的电势下, CO 和 H₂ 总 FE 高达 84%。

关 键 词: CO₂ 还原; 合成气; CuO/ZnO; 中间物 CO₂^{•-}

中图分类号: O611 文献标志码: A

CuO/ZnO Composite Electrocatalyst: Preparation and Reduction of CO₂ to Syngas

ZHANG Qingming^{1,2}, ZHU Min¹, ZHOU Xiaoxia²

(1. School of Materials Science and Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China;
2. Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

Abstract: The reduction of carbon dioxide (CO₂) to syngas (a mixture of CO and H₂) can not only realize the carbon cycle and decrease the greenhouse effect but also alleviate the energy crisis. Design of catalyst is the key to realize CO₂ resource utilization. Herein, CuO and CuO/ZnO composite were prepared by metal ion co-precipitation method, and their performance of electrochemical CO₂ reduction to syngas under different potentials was investigated by adjusting the catalyst components. The results show that the introduction of zinc (Zn) species can decrease the adsorption intensity of intermediate CO₂^{•-} on the catalyst, which leads to the decrease of Faraday efficiency (FE) of CO and the increase of FE of H₂, thus achieving controllable regulation of CO/H₂ in the range of 1/1–1/4 under different applied electrochemical potential. In particular, the total FE of syngas CO/H₂ is up to 84% when the ratio of Cu to Zn in the precursor solution is 1:2.

Key words: CO₂ reduction; syngas; CuO/ZnO; intermediate CO₂^{•-}

化石能源的持续消耗不仅造成 CO₂ 过度排放, 而且还引发了一系列能源危机^[1-4], 发展清洁的可

收稿日期: 2021-02-13; 收到修改稿日期: 2021-03-30; 网络出版日期: 2021-04-06

基金项目: 国家自然科学基金(51961165107); 上海国际合作项目(19520761000); 上海市自然科学基金(19ZR1464500)

National Natural Science Foundation of China (51961165107); Shanghai International Cooperation Project (19520761000);
Shanghai Natural Science Foundation (19ZR1464500)

作者简介: 张清明(1995–), 男, 硕士研究生. E-mail: 18271648276@163.com

ZHANG Qingming(1995–), male, Master candidate. E-mail: 18271648276@163.com

通信作者: 周晓霞, 副研究员. E-mail: zhouxiaoxia@mail.sic.ac.cn

ZHOU Xiaoxia, associate professor. E-mail: zhouxiaoxia@mail.sic.ac.cn

再生能源迫在眉睫。采用电化学法将 CO_2 转化为各种碳产物是一种清洁、高效和有前景的碳循环途径^[5]。然而,目前电化学 CO_2 还原依旧面临巨大的挑战,比如产物复杂、选择性差等,尤其是在 CO_2 还原中不可避免的竞争反应析氢^[6]。因此,更多的科学研究聚焦在如何降低 CO_2 还原反应中的副反应析氢。然而,氢气是一种清洁燃料,也是合成气的主要成分。在工业应用中,不同比例的 CO/H_2 能够通过费托合成转化为不同的下游产品($\text{CO}/\text{H}_2=1/1$: 甲酰化反应; $\text{CO}/\text{H}_2=1/2$: 甲醇合成; $\text{CO}/\text{H}_2=1/3$: 甲烷化反应; $\text{CO}/\text{H}_2=1/4$: 二甲醚合成),展示出广阔的应用前景^[7-9]。因此,通过合理设计催化剂,调控 CO_2 还原反应中 CO 和 H_2 的法拉第效率(FE),实现 CO/H_2 的可控调控也具有重要的意义。

电催化 CO_2 还原反应中,所使用的催化剂主要分为贵金属和非贵金属两大类。常见的贵金属催化剂包括 Au、Ag、Pd 和 Ru 等^[10-12],非贵金属催化剂主要包含 Sn 基、Cu 基和 Zn 基材料等^[13-14]。其中贵金属价格高昂,极大地限制了其规模化应用^[15]。因此,非贵金属催化剂的开发研制更具有应用价值。近年来,Cu 基材料在电催化 CO_2 还原中展现出独特的优势,它通过多电子转移反应可以将 CO_2 还原为多种碳产物,同时也会产生副产物 H_2 ^[16]。通过合理设计 Cu 基催化剂,有效利用副产物 H_2 制备合成气,可以进一步提高资源的利用率。此外,据文献^[17]报道,在电催化反应中应用电势对 CO_2 还原产物也具有选择性。例如 Daiyan 等^[18]制备的 $\text{Co}@\text{CoNC-900}$ 电催化剂,在 -0.5 V (vs. RHE) 的电势下, CO/H_2 的比例为 $1/2$,而在 -0.8 V (vs. RHE) 电势下, CO/H_2 的比例为 $3/2$; Sastre 等^[19]以氮化碳为载体制备了纳米银电催化剂,通过调控应用电势和银负载量合成了 CO/H_2 为 $1/100$ 到 $1/2$ 的合成气。

因此,本研究基于 Cu 基非贵金属材料,采用金属离子共沉淀法制备了 CuO 和不同 Zn 含量的 CuO/

ZnO 复合纳米材料,应用于电催化 CO_2 还原产生合成气。探究引入 Zn 物种对 Cu 和 O 化学环境的影响,研究不同电势下, CuO 中引入 Zn 物种及其含量对 CO/H_2 的影响。最后,结合物理和电化学表征以及 CO 形成路径对合成气 CO/H_2 的调控性进行了分析。

1 实验方法

1.1 实验原料

氢氧化钠(NaOH, 分析纯, AR, 国药集团化学试剂有限公司); 二水氯化铜($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 分析纯, AR, 国药集团化学试剂有限公司); 氯化锌(ZnCl_2 , 分析纯, AR, 国药集团化学试剂有限公司); 乙醇($\geq 99.7\%$, 上海凌峰化学试剂有限公司)。

1.2 CuO 纳米颗粒的制备

首先,将 $0.025\text{ mol CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 加入装有 50 mL 去离子水的广口瓶中,并不断搅拌直至溶解,接着逐滴加入 50 mL NaOH 溶液(0.05 mol)并持续搅拌 9 h 。静置 30 h 后离心收集产物,并用体积比为 $1/1$ 的乙醇/去离子水溶液重复洗涤两次。将收集的产物在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱中干燥过夜,然后在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 的空气气氛中煅烧 2 h 得到 CuO 纳米颗粒。

1.3 CuO/ZnO 纳米颗粒的制备

首先,将 0.020 、 0.0167 和 $0.0125\text{ mol CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 分别加入三个装有 50 mL 去离子水的广口瓶中并搅拌溶解,接着分别加入 0.005 、 0.0083 和 0.0125 mol ZnCl_2 , 搅拌至溶解。然后将 50 mL NaOH 溶液(0.05 mol)逐滴加入上述铜锌混合溶液中并搅拌 9 h 。静置 30 h 后离心收集产物,并用体积比为 $1/1$ 的乙醇/去离子水溶液重复洗涤两次。将收集的产物在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱中干燥过夜,然后在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 的空气气氛中煅烧 2 h 得到 CuO/ZnO 复合纳米颗粒,如图 1 所示。得到的产物分别命名为 CuO/ZnO-1、CuO/ZnO-2 和 CuO/ZnO-3。

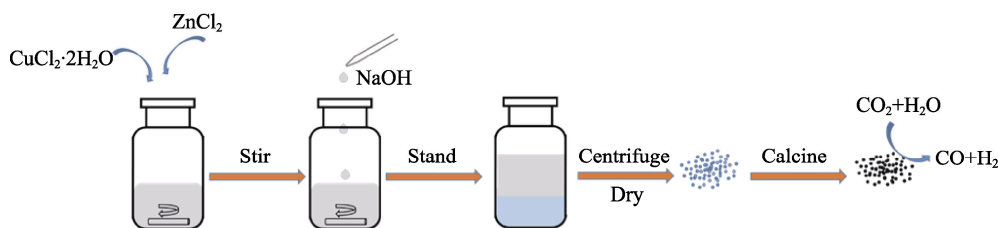


图 1 CuO 及 CuO/ZnO 催化剂的制备流程及 CO_2 还原示意图

Fig. 1 Schematic representation of the fabrication of CuO and CuO/ZnO catalyst and CO_2 reduction process

1.4 电极制备

首先, 将 10 mg 催化剂溶解于 1 mL 乙醇和去离子水(体积比 1:1)的混合溶液中, 超声分散; 然后加入 5 mg 炭黑(KB)粉末, 继续超声分散 30 min; 接着加入 20 μ L Nafion 溶液超声制备催化剂油墨。将 40 μ L 的催化剂油墨涂覆在 0.5 cm \times 1.0 cm 的碳纸上制备工作电极, 其中正反面各涂覆 20 μ L, 并置于室温下干燥过夜。

1.5 物理表征

采用 X 射线衍射仪(X-ray diffractometer, XRD, Rigaku D/Max-2550V)对样品进行物相分析, 测试条件: 电压 40 kV, 电流 40 mA, CuK α 辐射源, $2\theta=5^\circ\sim80^\circ$, 扫描速度 4 ($^\circ$)/min。采用透射电子显微镜(TEM)和高分辨透射电子显微镜(HRTEM, JEM-2100F)对样品进行形貌观察, 以电镜自带的能谱仪(EDX)进行元素分布测试; 采用 Micromeritics Trister 2000 测试 N₂ 吸附/解吸曲线; 采用 X 射线光电子能谱(XPS, VG Micro MK II)确定表面元素化。通过傅里叶变换红外光谱仪(ALPHA II)测试材料反应前后的变化, 分析还原机理。

1.6 电化学测试

电化学测试均在一个 H 型密闭的三电极体系电解池中进行(图 2), 其中涂覆催化剂的碳纸作为工作电极, 1.5 cm \times 1.5 cm \times 2 mm 的 Pt 片和 Ag/AgCl 电极分别作为对电极和参比电极。线性扫描伏安曲线(LSV)和电化学阻抗(EIS)测试分别在 CO₂ 饱和的 0.1 mol/L KHCO₃ 溶液中进行, 其中 LSV 曲线的扫描速率和扫描电势窗口分别为 500 mV/s 和 0.2~1.2 V (vs. RHE), EIS 的测试频率范围为 0.1~100 Hz。通过不同扫描速率下的 CV 曲线估算电化学活性比表面积(ECSA)。

采用计时电流法测试不同电势下的 CO₂ 还原产物, 测试时间为 1 h。测试前, 将高纯 CO₂ 气体通入 0.1 mol/L KHCO₃ 电解液中至少 30 min, 排出杂质气体并形成 CO₂ 饱和的 KHCO₃ 溶液(pH=6.8)。电化学工作站为上海辰华 CHI 760E。反应后, 通过公式(1)将应用电化学电势转化为可逆氢电极(RHE)电势^[20]。通过气相色谱(TRACE 1300)检测气相产物, 并通过公式(2)计算产物的法拉第效率(FE)^[21]。

$$E_{\text{RHE}} = E_{\text{Ag/AgCl}} + 0.0592\text{pH} + 0.197 \quad (1)$$

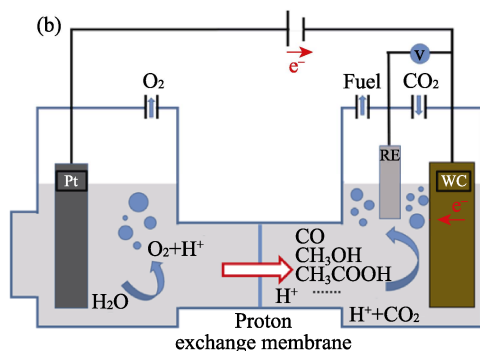
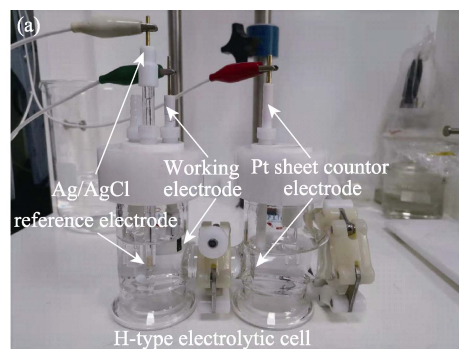


图 2 电化学 CO₂ 还原电解池的(a)实物图和(b)简化模型图
Fig. 2 (a) Physical picture and (b) simplified model diagram for electrolytic cell of electrochemical CO₂ reduction

$$FE_{\mu} = \frac{C_{\mu} \times V_{\mu} \times N \times F}{Q} \quad (2)$$

其中, $E_{\text{Ag/AgCl}}$ 为测试时施加的偏压; pH 为电解质溶液的 pH; FE_{μ} 为产物 μ 的 FE, C_{μ} 为产物 μ 的浓度, V_{μ} 为产物 μ 的体积, N 为产生每单位摩尔产物需要转移的电子数, F 为法拉第常数, Q 为电荷量。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的物理表征

利用 TEM、HRTEM、能谱仪和 XRD 对电催化剂的形貌、元素分布及物相组成进行测定。

图 3 为电催化剂的 TEM 照片, 可以发现热解前的 CuO 呈现枝状的形貌特征(图 3(a)), 而热解后为交联状的纳米颗粒(图 3(e))。引入 Zn 物种后, 热解前样品没有明显的枝状结构(图 3(b~d)), 热解后得到的 CuO/ZnO 催化剂为尺寸小于 200 nm 的纳米颗粒(图 3(f~h)), 而且元素 Zn、Cu 和 O 在催化剂中分布均匀(图 3(i~l))。

采用 XRD 和 HRTEM 分析催化剂的晶型结构, 如图 4(a, b)。通过与 CuO (PDF#80-1916)和 ZnO (PDF#80-0074)的标准卡片对比, 所制备的催化剂

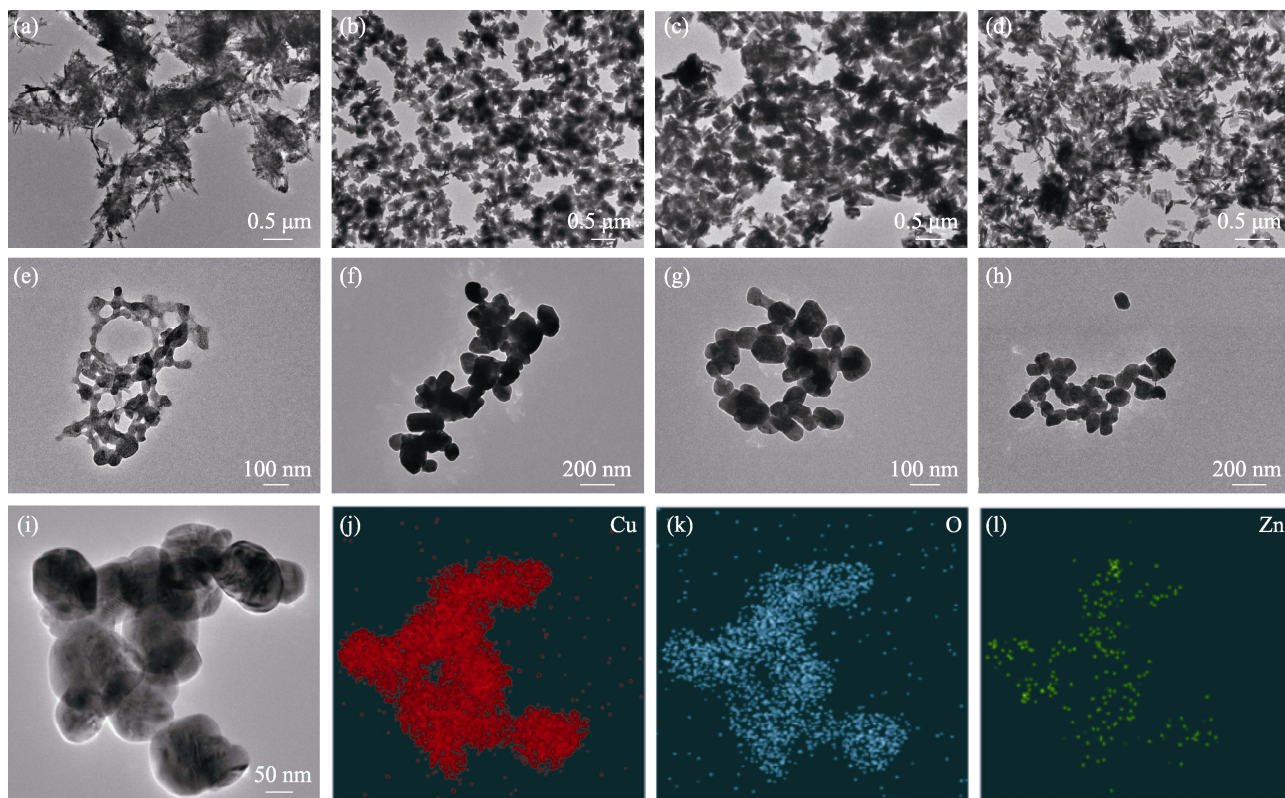


图3 催化剂(a, e) CuO、(b, f) CuO/ZnO-1、(c, g) CuO/ZnO-2 和(d, h) CuO/ZnO-3 在热解(a~d)前(e~h)后的 TEM 照片;
催化剂 CuO/ZnO-2 的元素面扫分布图(i) TEM, (j) Cu, (k) O 和(l) Zn

Fig. 3 TEM images of catalysts (a, e) CuO, (b, f) CuO/ZnO-1, (c, g) CuO/ZnO-2 and (d, h) CuO/ZnO-3 (a-d) before and (e-h) after pyrolysis with elemental mapping images of CuO/ZnO-2 ((i) TEM, (j) Cu, (k) O and (l) Zn)

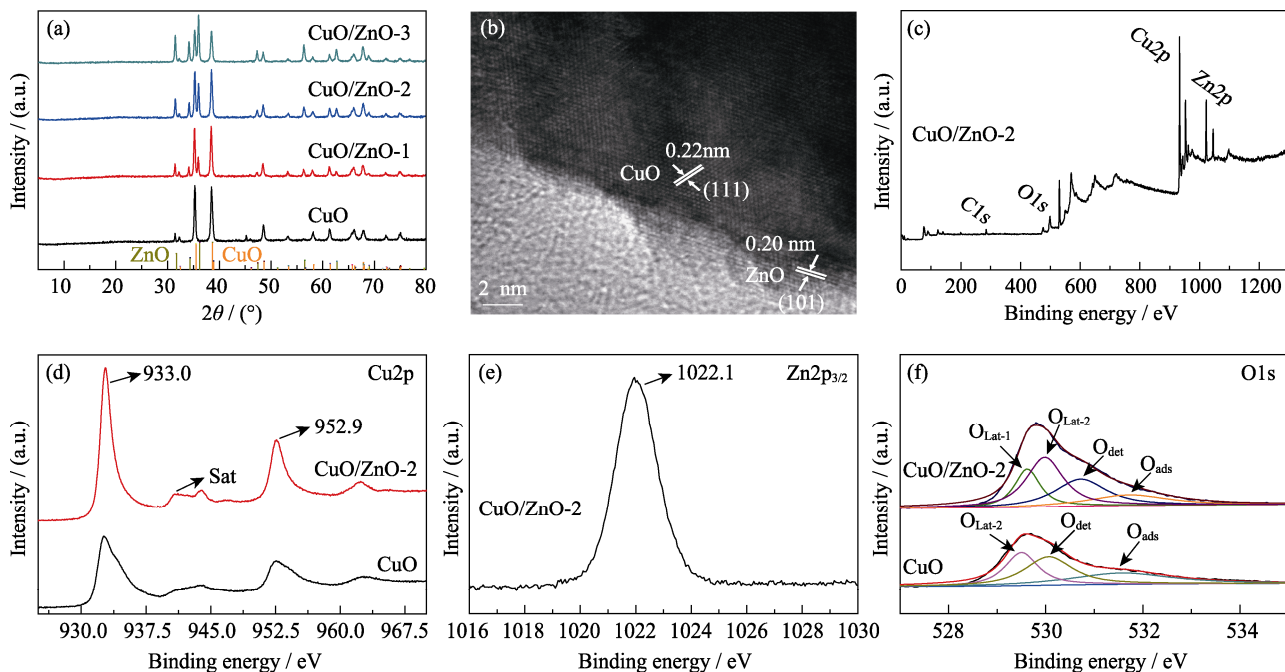


图4 (a) CuO、CuO/ZnO-1、CuO/ZnO-2 和 CuO/ZnO-3 电催化剂的 XRD 图谱; (b) CuO/ZnO-2 催化剂的 HRTEM 照片; (c) CuO/ZnO-2 的 XPS 全谱谱图; (d) CuO/ZnO-2 和 CuO 的 Cu2p XPS 分图;

(e) CuO/ZnO-2 的 Zn2p_{3/2} XPS 分图; (f) CuO/ZnO-2 与 CuO 的 XPS 高分辨 O1s 谱图

Fig. 4 (a) XRD patterns of CuO, CuO/ZnO-1, CuO/ZnO-2 and CuO/ZnO-3 electrocatalysts, (b) HRTEM image of CuO/ZnO-2, (c) total XPS survey of CuO/ZnO-2, (d) XPS Cu2p spectra of CuO/ZnO-2 and CuO, (e) XPS Zn2p_{3/2} spectrum of CuO/ZnO-2, and (f) XPS high resolution O1s spectra of CuO/ZnO-2 and CuO

Colorful figures are available on website

CuO 在 35.4°及 38.7°有较强的衍射峰, 说明 CuO 主要沿(111)和(111)晶面取向生长。随着 Zn 物种的引入, 在 CuO/ZnO 催化剂中逐渐出现 ZnO 的衍射峰, 并且其衍射峰随着 Zn 物种含量的增加逐渐增强, 而 CuO 的衍射峰强度逐渐降低。催化剂 CuO/ZnO-2 的 HRTEM 照片如图 4(b)所示, 晶格条纹清晰可见, 晶面间距为 0.22 nm 的晶格条纹对应于 CuO 的 (111)晶面, 这与 XRD 的结果相吻合, 而晶面间距为 0.20 nm 的晶格条纹对应于 ZnO 的(101)晶面。结果表明, 电催化剂由 CuO 和 ZnO 组成。催化剂的 N₂ 吸附/解吸曲线和相应的孔径分布曲线如图 S1(a, b)所示, CuO、CuO/ZnO-1、CuO/ZnO-2 和 CuO/ZnO-3 电催化剂的比表面积分别为 4.6、6.5、6.2 和 5.8 m²/g; 孔径分布主要位于 2~4 nm, 说明引入 Zn 物种使电催化活性比表面积略有增大, 但对孔径分布基本无影响。

通过 XPS 进一步分析催化剂中 Zn、O 和 Cu 的化学环境, 如图 4(c~f)所示。XPS 全谱进一步证明所制备的催化剂 CuO/ZnO-2 中存在 Cu、Zn 和 O 元素 (图 4(c)), 元素含量如表 1 所示。图 4(d)展示了 Cu 元素的价态谱, 结合能 933.0 和 952.9 eV 附近的峰分别属于 Cu2p_{1/2} 和 Cu2p_{3/2} 轨道, 归因于 Cu²⁺。图 4(e)展示了 Zn 元素的价态谱, 1022.1 eV 附近的峰属于 Zn2p_{3/2} 轨道, 归属于 Zn²⁺[22]。图 4(f)为高分辨 O1s 图谱, 其中催化剂 CuO 拟合为 3 个峰, 分别在 529.5、530.1 和 531.6 eV, 归属于 CuO 的晶格氧(O_{Lat-2})、氧缺陷(O_{det})和吸附氧(O_{ads})。催化剂 CuO/ZnO-2 拟合为 4 个峰, 出现在 529.8、530.0、530.8 和 531.8 eV, 分别归属于 ZnO 的晶格氧(O_{Lat-1})、CuO 的晶格氧(O_{Lat-2})、

氧缺陷(O_{det})和吸附氧(O_{ads})。相比 CuO 催化剂, 引入 Zn 物种后, 催化剂 CuO/ZnO-2 中出现 ZnO 晶格氧的峰, 而且另外三个峰还发生了一定偏移, 表明 CuO 和 ZnO 之间存在电子转移, 它们的电子密度由于 CuO 和 ZnO 的相互耦合而发生了改变^[23-25]。

2.2 电催化 CO₂ 还原性能

室温下, 催化剂在 N₂/CO₂ 饱和的 0.1 mol/L KHCO₃ 溶液中的线性扫描伏安曲线如图 5(a)所示, 结果表明测试电势下无论是在 N₂ 氛围还是 CO₂ 氛围中, 催化剂 CuO 和 CuO/ZnO 的电流密度均随应用偏压的增加而增大, 其中在低于-0.9 V (vs. RHE) 的电势下, N₂ 氛围中催化剂的电流密度均小于 CO₂ 氛围下对应的电流密度, 说明制备的催化剂具有良好的 CO₂ 还原活性。此外, CuO 催化剂的电流密度在 0.2 至-1.2 V (vs. RHE)的电势下始终大于 CuO/ZnO 催化剂。在 CO₂ 氛围中, -1.2 V (vs. RHE)的电势下 CuO 催化剂的电流密度介于 22~24 mA/cm² 之间, 而 CuO/ZnO 催化剂的电流密度小于 CuO, 介于 16~19 mA/cm²之间, 这可能与 CuO 和 ZnO 的导电性差异有关。此外, 随着 Zn 物种含量的增加, CuO/

表 1 样品表面元素含量分析

Table 1 Analysis of the surface elemental content

| Sample | Atomic percent/% | | | |
|-----------|------------------|-------|-------|-------|
| | Cu | Zn | O | C |
| CuO | 30.77 | 0 | 43.90 | 25.33 |
| CuO/ZnO-1 | 30.91 | 6.73 | 46.34 | 16.02 |
| CuO/ZnO-2 | 26.78 | 10.39 | 45.98 | 16.85 |
| CuO/ZnO-3 | 19.95 | 12.95 | 42.22 | 25.44 |

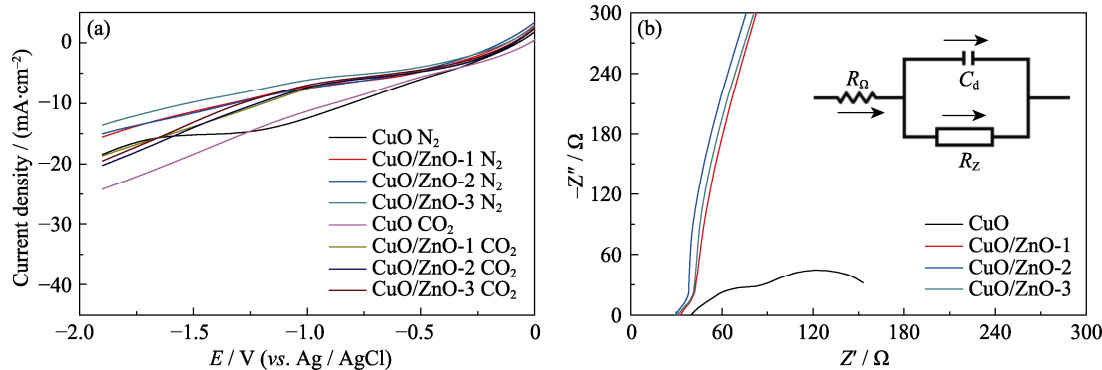


图 5 CuO 和 CuO/ZnO 催化剂(a)在 N₂/CO₂ 饱和的 KHCO₃ 电解液中的线性扫描伏安(LSV)曲线和(b)电化学阻抗谱图(EIS)

Fig. 5 (a) Linear sweep voltammetry (LSV) curves in N₂/CO₂-saturated KHCO₃, (b) electrochemical impedance spectra (EIS) of CuO and CuO/ZnO catalyst

Colorful figures are available on website

ZnO-1、CuO/ZnO-2 和 CuO/ZnO-3 具有相似的电流密度。催化剂的电化学阻抗图谱(EIS)如图 5(b)所示,可以发现 CuO/ZnO-1、CuO/ZnO-2 和 CuO/ZnO-3 催化剂具有相似的阻抗值,而 CuO 催化剂的阻抗值较低,说明 CuO 催化剂在 CO₂ 饱和的 KHCO₃ 溶液中具有较大的电荷迁移速率,这与 CO₂ 氛围中 LSV 曲线电流密度的分析结果相一致。

为进一步探究催化剂 CuO 和 CuO/ZnO 电催化还原 CO₂ 和 H₂O 产生合成气的性能,通过电流-时间曲线(*i-t* 曲线)测试 1 h 的还原产物。从图 S2(a~d)中可见,在 1 h 的测试中,CuO 及 CuO/ZnO 催化剂的电流密度均随应用电势的增加而增大,这与 LSV 曲线的结果相一致。此外,催化剂在不同电势下都具有比较稳定的电流密度,说明催化剂在 1 h 的测试中较稳定。为了验证产物 CO 中碳的来源,分别在 CO₂ 饱和的 KOH 溶液(CO₂-KOH)和 N₂ 饱和的 KHCO₃ 溶液(N₂-KHCO₃)测试 CO₂ 的还原活性,结果如图 6(a)所示。在 CO₂-KOH 溶液中可以检测到还原产物 CO,而在 N₂-KHCO₃ 的溶液中几乎检测不到 CO,表明 CO₂ 的还原产物 CO 主要是来自气相中的 CO₂。图 6(b~e)为不同催化剂对产物 CO 和 H₂ 选择性的测试结果,表明催化剂 CuO(图 6(b))在 -0.9 V (vs. RHE) 的电势下对 CO 的 FE 为 31.5%,对 H₂ 的 FE 为 31.8%,可以形成 CO/H₂ 为 1/1 的合成气。随着电势的增加,

CO 的法拉第效率逐渐降低,H₂ 的法拉第效率无明显变化。当电势增加至 -1.3 V (vs. RHE) 时,CO 的 FE 降为 16.5%,此时 H₂ 的 FE 为 33.1%,可以形成 CO/H₂ 为 1/2 的合成气。引入 Zn 物种使还原产物的 FE 发生明显变化。不同电势下,催化剂 CuO/ZnO 对 CO 的选择性均有所降低,CO 的 FE 在 20% 左右,而 H₂ 的选择性明显增加。其中催化剂 CuO/ZnO-1(图 6(c))在不同电势下均可形成 CO/H₂ 近似为 1/3 的合成气,而催化剂 CuO/ZnO-2(图 6(d))在 -1.0~ -1.3 V (vs. RHE) 电势下可形成 CO/H₂ 近似为 1/3 的合成气,在 -0.9 V (vs. RHE) 的电势下可形成 CO/H₂ 近似为 1/4 的合成气,而且 CO 和 H₂ 的总法拉第效率高达 84%。催化剂 CuO/ZnO-3(图 6(e))也显示出类似于催化剂 CuO/ZnO-2 的结果。以上实验结果表明:通过调控催化剂中的化学组分及其含量或者应用电势可以可控制备不同 CO/H₂ 比值的合成气,这是由于 Zn 物种更有助于析出氢气^[26],从而导致 CO/H₂ 的比值发生改变。催化剂 CuO/ZnO-2 的循环稳定性结果如图 6(f)所示,经过 6 次循环测试之后,催化剂的电流强度较稳定,但是产物 CO 和 H₂ 的选择性有所变化。从稳定性测试之后催化剂 CuO/ZnO-2 的 TEM 照片(图 S3)发现,催化剂在循环测试之后变成了空心结构,这可能与 CO₂ 还原产物的选择性变化有关。

为了分析引入 Zn 物种对催化剂电化学活性的

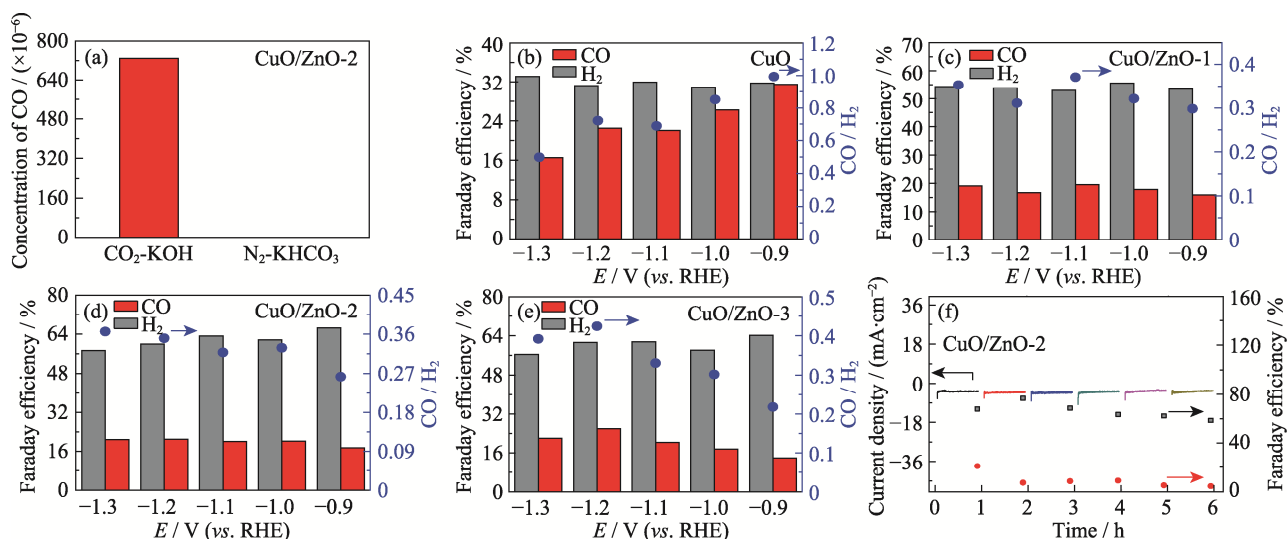


图 6 (a) CuO/ZnO-2 催化剂在 CO₂ 饱和的 KOH 溶液(CO₂-KOH)和 N₂ 饱和的 KHCO₃ 溶液(N₂-KHCO₃)中 CO₂ 的还原活性; (b) CuO、(c) CuO/ZnO-1、(d) CuO/ZnO-2 和(e) CuO/ZnO-3 催化 CO₂ 还原产物的法拉第效率及对应的 CO/H₂ 的直方图; (f) CuO/ZnO-2 的循环稳定性(黑色方形: H₂ 法拉第效率, 红色圆点: CO 法拉第效率)

Fig. 6 (a) Reduction activity of CO₂ in CO₂-saturated KOH solution (CO₂-KOH) and N₂-saturated KHCO₃ solution (N₂-KHCO₃); Histograms for FE of the CO₂ reduction products and the ratios of CO/H₂ for (b) CuO, (c) CuO/ZnO-1, (d) CuO/ZnO-2 and (e) CuO/ZnO-3; (f) Cyclic stability of CuO/ZnO-2 (black square and red dot indicate Faraday efficiencies of H₂ and CO, respectively)

Colorful figures are available on website

影响, 利用双层电容法估算 CuO 及 CuO/ZnO 催化剂的电化学活性比表面积。催化剂 CuO 及 CuO/ZnO 在 10、30、50、70、90 和 110 mV/s 扫描速率下的 CV 曲线如图 S4(a~d)所示, 通过不同扫描速率下的循环伏安曲线得出不同催化剂的双层电容, 如图 7(a~d)所示。研究发现: CuO、CuO/ZnO-1、CuO/ZnO-2 和 CuO/ZnO-3 催化剂的电化学活性比表面积分别为 8.61、8.69、8.76 和 8.75 mF/cm², 表明引入 Zn 物种几乎不会影响电化学活性比表面积。

进一步分析催化剂中引入 Zn 物种对电催化 CO₂ 还原反应过程的影响。首先, 通过在 0.1 mol/L

KOH 溶液中氧化 LSV 曲线探索催化过程中催化剂对中间物 CO₂⁻ 的吸附能力^[27], 结果如图 8(a)所示。催化剂 CuO/ZnO-1、CuO/ZnO-2 和 CuO/ZnO-3 的氧化峰电势相近, 说明 CuO/ZnO 对 OH⁻ 有相似的吸附能力, 间接表明对 CO₂⁻ 也具有相似的吸附能力。与 CuO/ZnO 相比, CuO 的氧化峰电势更负, 说明 CuO 催化剂对 CO₂ 活化产物 CO₂⁻ 的吸附能力较强。因此, CuO 更有利于 CO 的形成, 而相比 CuO 催化剂, CuO/ZnO 更倾向于产生 H₂, 在 CuO 中引入 Zn 物种成功实现了不同 CO/H₂ 比例合成气的调控。此外, 测试催化剂反应前后的红外光谱, 进一步分析其还

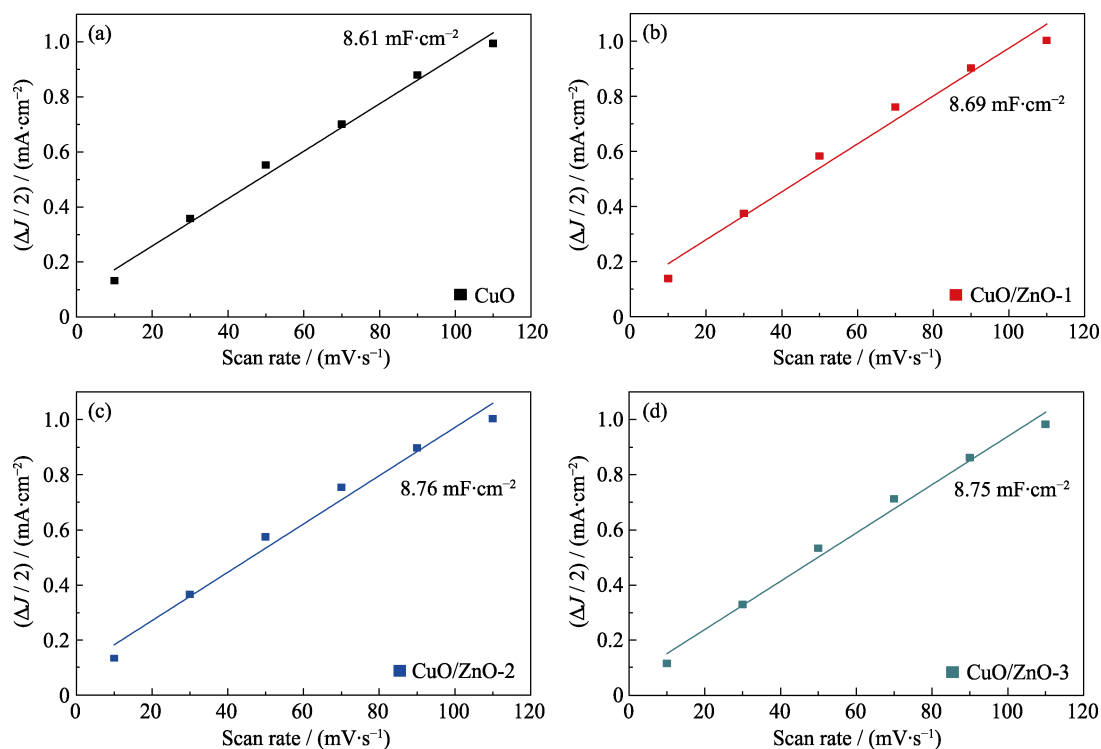


图 7 (a) CuO、(b) CuO/ZnO-1、(c) CuO/ZnO-2 和(d) CuO/ZnO-3 电容 $\Delta J/2$ 与扫描速率的线性拟合图

Fig. 7 Capacitive $\Delta J/2$ versus scan rate for (a) CuO, (b) CuO/ZnO-1, (c) CuO/ZnO-2, and (d) CuO/ZnO-3

Colorful figures are available on website

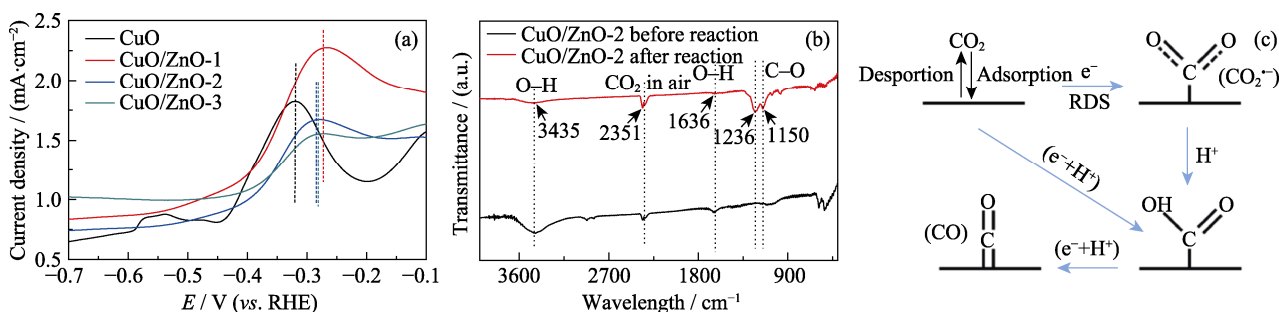


图 8 (a) 在 0.1 mol/L KOH 溶液中, CuO、CuO/ZnO-1、CuO/ZnO-2 和 CuO/ZnO-3 的氧化 LSV 曲线;

(b) CuO/ZnO-2 催化剂反应前后的红外光谱图; (c) CO 的形成示意图

Fig. 8 (a) Oxidation LSVs curves of CuO, CuO/ZnO-1, CuO/ZnO-2 and CuO/ZnO-3 in 0.1 mol/L KOH;

(b) Infrared spectra of the CuO/ZnO-2 catalyst before and after reaction; (c) Schematic formation process of CO

Colorful figures are available on website

原机理和途径,如图 8(b)所示。反应后 2351 cm^{-1} 的峰明显变强,说明 CO_2 分子可以吸附在催化剂 $\text{CuO}/\text{ZnO-2}$ 的表面,这是进行 CO_2 还原的首要步骤。此外,反应后的催化剂 $\text{CuO}/\text{ZnO-2}$ 在 $1050\sim 1350\text{ cm}^{-1}$ 之间出现明显的伸缩振动峰,这归因于羧酸中 C-O 的振动^[28-29]。以上结果表明,催化剂在反应过程中形成了 $^*\text{COOH}$ 中间产物,结合 e^- 和 H^+ 质子脱去水分子形成还原产物 CO 。通过催化剂的氧化 LSV 曲线和催化剂反应前后的红外光谱图,提出了在催化反应体系中可能存在的反应机理,如图 8(c)所示。首先,催化剂 CuO 中引入 Zn 物种之后,催化剂表面吸附溶液中的 CO_2 分子,达到吸脱附平衡。然后,经过催化剂活化后,直线型 CO_2 分子得到电子变成不稳定的弯曲型 CO_2^- 分子(CO_2^-)。活化后的 CO_2 分子结合 H^+ 质子形成 $^*\text{COOH}$ 中间物,最终在质子和电子的作用下脱水形成 CO 产物^[7]。在该体系中, CuO 对活化产物 CO_2^- 具有更强的吸附能力,能够将活化后的 CO_2 分子最终还原为 CO 产物,是 CO_2 还原的主要活性位点。而 Zn 物种引入后, CuO 对 CO_2^- 的吸附能力减弱。 ZnO 作为 H_2O 还原的主要活性位点,将 H_2O 还原为 H_2 。因此,通过调控 CuO 中 Zn 的含量,可以制备不同比例的 CO/H_2 合成气。

3 结论

本研究基于 Cu 基非贵金属材料,采用金属离子共沉淀法制备了 CuO 和 CuO/ZnO 催化剂,并应用于电化学 CO_2 还原反应制备不同 CO/H_2 比例的合成气。研究发现, CuO 催化剂在 -0.9 和 -1.3 V (vs. RHE) 的电势下可以制备 CO/H_2 为 $1/1$ 和 $1/2$ 的合成气。引入 Zn 物种得到的 CuO/ZnO 催化剂可以制备 CO/H_2 为 $1/3$ 和 $1/4$ 的合成气,这是因为 CuO/ZnO 催化剂对中间物 CO_2^- 的吸附强度减弱,导致了 H_2 的选择性增加。这种通过金属离子共沉淀法制备的 Cu 基催化剂成功实现了不同 CO/H_2 的可控合成,将为后续制备合成气的研究奠定基础。

补充材料

本文相关补充材料可登陆 <https://doi.org/10.15541/jim20210092> 查看。

参考文献:

- [1] CHANG X X, WANG T, YANG P P, *et al.* The development of co-catalysts for photoelectrochemical CO_2 reduction. *Adv. Mater.*, 2019, **31(31)**: 1804710.
- [2] WU J H, HUANG Y, YE W, *et al.* CO_2 reduction: from the electrochemical to photochemical approach. *Adv. Sci.*, 2017, **4(11)**: 1700194.
- [3] LI X, YU J G, JARONIEC K, *et al.* Cocatalysts for selective photo-reduction of CO_2 into solar fuels. *Chem. Rev.*, 2019, **119(6)**: 3962–4179.
- [4] REN Y J, ZENG D Q, ONG W. Interfacial engineering of graphitic carbon nitride ($\text{g-C}_3\text{N}_4$)-based metal sulfide heterojunction photocatalysts for energy conversion: a review. *Chinese Journal of Catalysis*, 2019, **40(3)**: 289–319.
- [5] MA S C, LIU J F, SASAKI K, *et al.* Carbon foam decorated with silver nanoparticles for electrochemical CO_2 conversion. *Energy Technology*, 2017, **5(6)**: 861–863.
- [6] WU M F, ZHU C, WANG K, *et al.* Promotion of CO_2 electrochemical reduction via Cu nanodendrites. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2020, **12(10)**: 11562–11569.
- [7] CHU S, FAN S Z, WANG Y J, *et al.* Tunable syngas production from CO_2 and H_2O in an aqueous photoelectrochemical cell. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2016, **55(46)**: 14262–14266.
- [8] CHU S, OU P F, RASHID R T, *et al.* Decoupling strategy for enhanced syngas generation from photoelectrochemical CO_2 reduction. *iScience*, 2020, **23(8)**: 101390.
- [9] CHU S, OU P F, GHAMARI P, *et al.* Photoelectrochemical CO_2 reduction into syngas with the metal/oxide interface. *J. Am. Chem. Soc.*, 2018, **140(25)**: 7869–7877.
- [10] WOLDU A R. From low to high-index facets of noble metal nanocrystals: a way forward to enhance the performance of electrochemical CO_2 reduction. *Nanoscale*, 2020, **12(16)**: 8626–8635.
- [11] TANG J, CHEN D, YAO Q F, *et al.* Recent advances in noble metal-based nanocomposites for electrochemical reactions. *Materials Today Energy*, 2017, **6**: 115–127.
- [12] LI C Q, BAEK J B. Recent advances in noble metal (Pt , Ru , and Ir)-based electrocatalysts for efficient hydrogen evolution reaction. *ACS Omega*, 2020, **5(1)**: 31–40.
- [13] YANG Z N, OROPEZA F E, ZHANG K H L. P-block metal-based (Sn , In , Bi , Pb) electrocatalysts for selective reduction of CO_2 to formate. *APL Materials*, 2020, **8(6)**: 060901.
- [14] PÉREZ-RODRÍGUEZ S, PASTOR E, LÁZARO M J. Noble metal-free catalysts supported on carbon for CO_2 electrochemical reduction. *Journal of CO_2 Utilization*, 2017, **18**: 41–52.
- [15] BELL T E, TORRENTE-MURCIANO L. H_2 production via ammonia decomposition using non-noble metal catalysts: a review. *Topics in Catalysis*, 2016, **59(15)**: 1438–1457.
- [16] WHITE L J, BARUCH M, PANDER J, *et al.* Light-driven heterogeneous reduction of carbon dioxide: photocatalysts and photoelectrodes. *Chem. Rev.*, 2015, **115(23)**: 12888–12935.
- [17] REN D, FONG J H, YEO B S. The effects of currents and potentials on the selectivities of copper toward carbon dioxide electroreduction. *Nat. Commun.*, 2018, **9(1)**: 925.
- [18] DAIYAN R, CHEN R, KUMAR P, *et al.* Tunable syngas production through CO_2 electroreduction on cobalt-carbon composite electrocatalyst. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2020, **12(8)**: 9307–9315.
- [19] SASTRE F, MUÑOZ-BATISTA M J, KUBACKA A, *et al.* Efficient electrochemical production of syngas from CO_2 and H_2O by using a nanostructured $\text{Ag/g-C}_3\text{N}_4$ catalyst. *ChemElectroChem*, 2016, **3(9)**: 1497–1502.
- [20] MA W C, XIE M C, XIE S J, *et al.* Nickel and indium core-shell

- co-catalysts loaded silicon nanowire arrays for efficient photoelectrocatalytic reduction of CO₂ to formate. *Journal of Energy Chemistry*, 2021, **54**: 422–428.
- [21] WANG Y H, LIU J L, WANG Y F, *et al.* Efficient solar-driven electrocatalytic CO₂ reduction in a redox-medium-assisted system. *Nat. Commun.*, 2018, **9**(1): 5003.
- [22] ZHAO S K, SHEN Y B, HAO F L, *et al.* p-n junctions based on CuO-decorated ZnO nanowires for ethanol sensing application. *Applied Surface Science*, 2021, **538**: 148140.
- [23] XIE Y, XING R Q, LI Q Q, *et al.* Three-dimensional ordered ZnO–CuO inverse opals toward low concentration acetone detection for exhaled breath sensing. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2015, **211**: 255–262.
- [24] YE H C, NA W, GAO W G, *et al.* Carbon-modified CuO/ZnO catalyst with high oxygen vacancy for CO₂ hydrogenation to methanol. *Energy Technology*, 2020, **8**(6): 2000194.
- [25] ZHU L Y, LI H, LIU Z R, *et al.* Synthesis of the 0D/3D CuO/ZnO heterojunction with enhanced photocatalytic activity. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2018, **122**(17): 9531–9539.
- [26] WANG J J, WANG G J, ZHANG J F, *et al.* Inversely tuning the CO₂ electroreduction and hydrogen evolution activity on metal oxide via heteroatom doping. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2021, **60**(14): 7602–7606.
- [27] CHEN Z, FAN T T, ZHANG Y Q, *et al.* Wavy SnO₂ catalyzed simultaneous reinforcement of carbon dioxide adsorption and activation towards electrochemical conversion of CO₂ to HCOOH. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, **261**: 118243.
- [28] MOHAMMSDI A R, HABIBI Y A, BAYRAMI CHEN Z, *et al.* Enhanced anti-bacterial activities of ZnO nanoparticles and ZnO/CuO nanocomposites synthesized using *vaccinium arctostaphylos* L. fruit extract. *Artif. Cells Nanomed. Biotechnol.*, 2018, **46**: 1200–1209.
- [29] CHEN F, ZHANG P P, XIAO L W, *et al.* Structure-performance correlations over Cu/ZnO interface for low-temperature methanol synthesis from syngas containing CO₂. *ACS Applied Mater Interfaces*, 2021, **13**(7): 8191–8205.

补充材料:

CuO/ZnO 复合电催化剂的制备及其还原 CO_2 制合成气

张清明^{1,2}, 朱 敏¹, 周晓霞²

(1. 上海理工大学 材料科学与工程学院, 上海 200093; 2. 中国科学院 上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

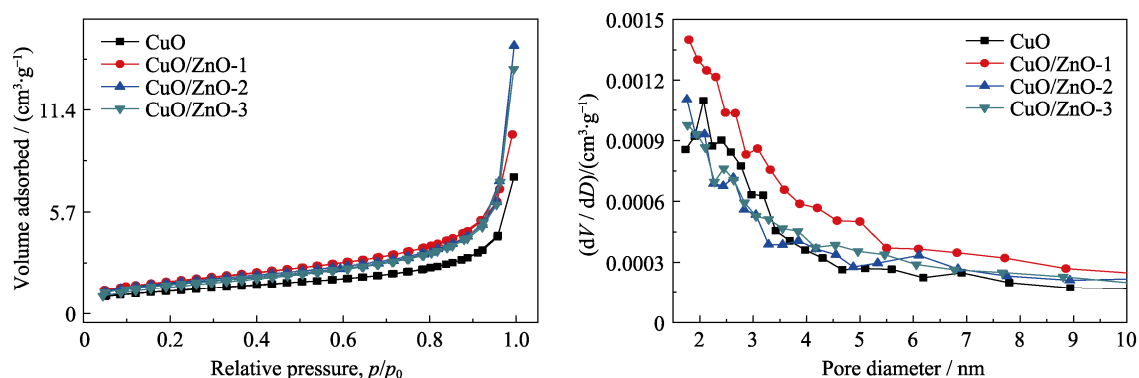


图 S1 CuO、CuO/ZnO-1、CuO/ZnO-2 和 CuO/ZnO-3 电催化剂的(a) N_2 吸脱附曲线和(b)孔径分布曲线
Fig. S1 (a) N_2 adsorption/desorption curves and (b) pore size distributions of CuO, CuO/ZnO-1, CuO/ZnO-2 and CuO/ZnO-3 electrocatalysts

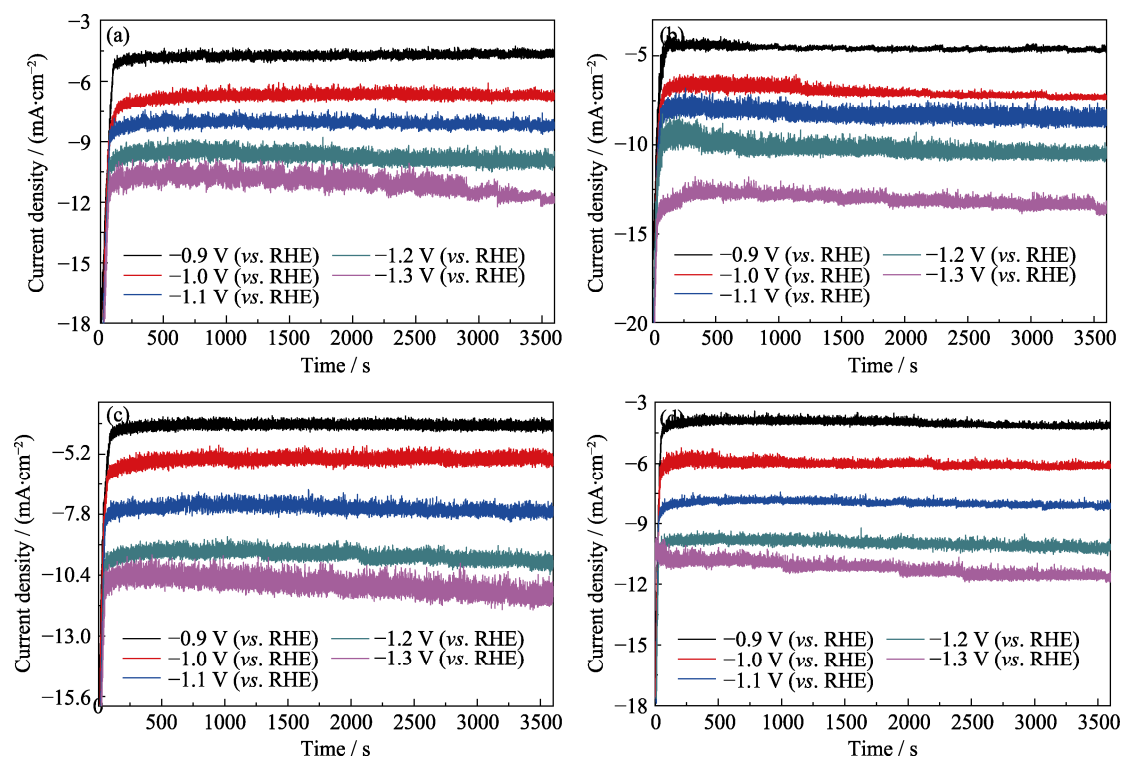


图 S2 (a) CuO、(b) CuO/ZnO-1、(c) CuO/ZnO-2 和(d) CuO/ZnO-3 的电流-时间曲线
Fig. S2 i - t curves of (a) CuO, (b) CuO/ZnO-1, (c) CuO/ZnO-2 and (d) CuO/ZnO-3

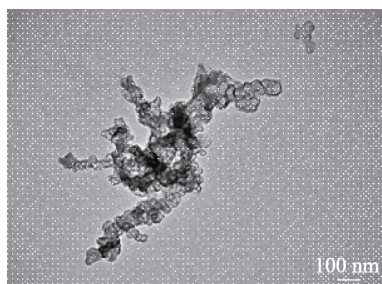


图 S3 催化剂 CuO/ZnO-2 循环稳定性测试后的 TEM 照片

Fig. S3 TEM image of catalyst CuO/ZnO-2 after cyclic stability test

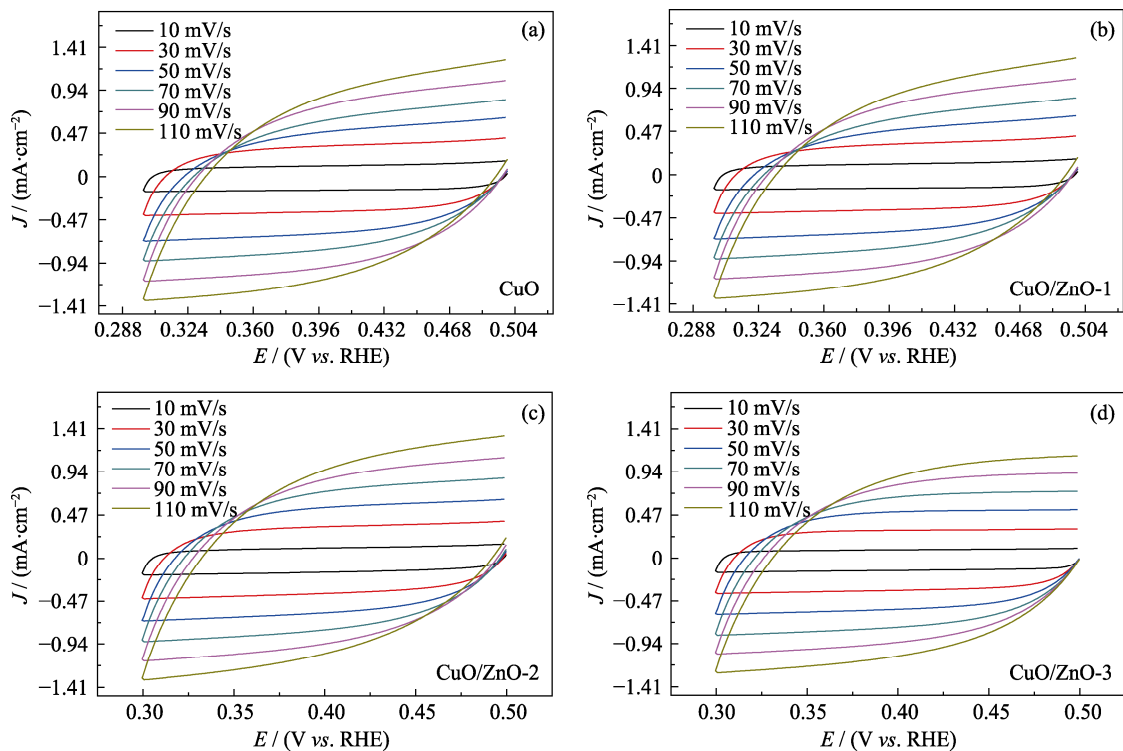


图 S4 (a) CuO、(b) CuO/ZnO-1、(c) CuO/ZnO-2 和(d) CuO/ZnO-3 在不同扫描速率下的 CV 曲线

Fig. S4 (a) CV curves for (a) CuO, (b) CuO/ZnO-1, (c) CuO/ZnO-2 and (d) CuO/ZnO-3 at different scan rates