

自支撑 Bi@Cu 纳米树电极高效电化学还原 CO₂ 制甲酸

施 桐^{1,2}, 甘乔炜², 刘 东², 张 莹², 冯 浩², 李 强^{1,2}

(1. 西安交通大学 能源与动力工程学院, 动力工程多相流国家重点实验室, 西安 710049; 2. 南京理工大学 能源与动力工程学院, 电子设备热控制工信部重点实验室, 南京 210094)

摘 要: 利用电化学方法将 CO₂ 转化为高值化学品是实现碳中和目标的一条有效途径。制备高性能电极是实现 CO₂ 高效转化的关键一环。常规喷涂法所制电极中催化层与集流体间的不良接触会严重影响电催化活性以及稳定性。为此, 本研究结合电化学沉积和离子置换反应法, 构建了一种原位生长的 Bi@Cu 纳米树(Bi@Cu NTs)自支撑电极。自支撑纳米树结构在降低界面电阻、确保空间结构稳定的同时, 为反应提供了丰富的活性位点和发达的孔隙结构, 进而实现 CO₂ 分子、电解液离子以及电子的协同传输, 并进一步促进电化学 CO₂ 转化。实验结果表明, Bi@Cu NTs 电极在电化学活性和长期运行稳定性方面表现出色。在-1.4~0.8 V (vs. RHE)的宽工作电位窗口范围内, 甲酸选择性均超过 90%; 在-1.2 V 的工作电位下, 该电极同时实现了高达 97.9%的甲酸选择性和 170.6 mA·cm⁻² 的电流密度。此外, 该电极在-1.0 V 下经过 50 h 持续电解, 获得了超过 90%的平均甲酸选择性及大于 110 mA·cm⁻² 的平均电流密度, 且性能未见明显衰减, 稳定性优异。

关 键 词: 电化学还原 CO₂; 甲酸; 自支撑电极; 纳米树结构; Bi 纳米片

中图分类号: TQ151 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2024)07-0810-09

Boost Electrochemical Reduction of CO₂ to Formate Using a Self-supporting Bi@Cu Nanotree Electrode

SHI Tong^{1,2}, GAN Qiaowei², LIU Dong², ZHANG Ying², FENG Hao², LI Qiang^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Multiphase Flow in Power Engineering, School of Energy and Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China; 2. MIT Key Laboratory of Thermal Control of Electronic Equipment, School of Energy and Power Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract: Electrochemical reduction of CO₂ to high value-added hydrocarbon fuels and chemicals has emerged as an effective strategy to achieve carbon neutrality. In conventional electrocatalytic powder-coated electrodes fabricated by spraying method, poor contact between electrocatalyst and substrate can severely impact the electrocatalytic activity and stability. Herein, a self-supporting nanotree electrode (Bi@Cu NTs) for efficient electroreduction from CO₂ to formate was structured by combing facile electrodeposition method and galvanic replacement reaction. The advantages of self-supporting nanotree structure including: 1) minimization of the interfacial resistance and improvement of the spatial structure stability; 2) rich active sites and plentiful pore structures. The charge transfer resistant could be

收稿日期: 2023-12-21; 收到修改稿日期: 2024-01-30; 网络出版日期: 2024-02-26

基金项目: 国家自然科学基金(52488201); 江苏省前沿引领技术基础重大项目(BK20232022)

National Natural Science Foundation of China (52488201); Natural Science Foundation of Jiangsu Province (BK20232022)

作者简介: 施 桐(1997-), 男, 博士研究生. E-mail: shitong@stu.xjtu.edu.cn

SHI Tong (1997-), male, PhD candidate. E-mail: shitong@stu.xjtu.edu.cn

通信作者: 冯 浩, 副教授. E-mail: fenghao@njust.edu.cn; 李 强, 教授. E-mail: liqiang@njust.edu.cn

FENG Hao, associate professor. E-mail: fenghao@njust.edu.cn; LI Qiang, professor. E-mail: liqiang@njust.edu.cn

effectively reduced while ensuring the stability of the electrode operation. Results demonstrated that the prepared Bi@Cu NTs electrode exhibited outstanding performance for CO₂ conversion in both electrochemical activity and long-term operation stability. In a wide operating potential window from -1.4 to -0.8 V (vs. RHE), the proposed Bi@Cu NTs electrode presented excellent formate selectivity, where the Faradaic efficiency of CO₂-to-formate (FE_{Formate}) at each operating potential was above 90%. Typically, at -1.2 V, the proposed electrode achieved a high FE_{Formate} of 97.9% and a current density of 170.6 mA·cm⁻², simultaneously. Meanwhile, the self-supporting Bi@Cu NTs electrode also revealed excellent stability in a long-term operation, as evidenced by maintaining an average FE_{Formate} of more than 90% and an average current density higher than 110 mA·cm⁻² over 50 h of continuous electrolysis at a controlled potential of -1.0 V without any degradation in performance.

Key words: electrochemical reduction CO₂; formate; self-supporting electrode; nanotree structure; Bi nanosheet

建设可持续发展的绿色新型能源结构是应对全球能源需求增加、温室效应加剧、人口数量增长等问题的关键一环。利用太阳能等可再生能源发电并通过电化学还原 CO₂ 反应(CO₂RR)制备碳氢燃料的路径,有望在实现 CO₂ 资源化利用的同时将具有间歇、波动属性的可再生能源转化为稳定的化学能进行储备,是实现“双碳”目标的关键途径之一^[1-3]。然而,由于 CO₂ 热力学性质稳定、水中溶解度低、反应路径多样化,高效、高选择性地转化 CO₂ 仍面临严峻挑战^[4-5]。

甲酸(盐)因具有优异特征,被视为 CO₂RR 中极具吸引力的产物^[6-7]。为此,研究者们^[8]开发了许多热力学合适的电催化材料用于高甲酸选择性的 CO₂RR 过程。其中,Bi 基纳米催化剂以其安全性、经济性等优势而得到广泛研究^[9-10]。除提高催化剂活性外,合理设计电极结构同样是实现高效电化学 CO₂RR 过程的必备条件^[11-12]。常规电极结构通过喷涂方式制得,但这种方式存在一些弊端。一方面,为确保催化剂的黏附性,这种负载方式需要额外使用聚合物黏结剂(如聚四氟乙烯或 Nafion 等)。集流体-黏结剂-催化剂的界面接触形式在反应过程中不可避免地增大了接触电阻。同时,黏结剂覆盖了活性位点,进而阻碍物质输运过程,降低催化剂利用率^[13-14];另一方面,催化剂粉末的合成、浆料的配制以及喷涂的步骤较为繁琐,在部分电导率较低的电催化剂中,需要额外添加导电材料来确保电极导电性^[15],从而阻碍了其规模化应用^[16]。为突破传统喷涂方法的局限,近年来在集流体基底表面原位生长电催化剂的自支撑电极结构受到了广泛关注^[17-19]。不使用黏结剂,催化剂可以与基底直接接触,最大限度地降低了界面欧姆电阻,同时促进了界面处的电子转移以及活性位点的利用率^[17]。此外,自支撑结构电催化剂具有较强的机械强度,可有效避免电化学反应

过程中催化剂脱落带来的不可逆损失,因此在长时间运行下仍能保持稳定的催化性能^[18-19]。

提高电极结构稳定性、丰富活性位点数目、降低接触电阻与传荷电阻是实现 CO₂ 高效转化的关键环节。自然界中树枝-树叶结构具有极好的力学性能和适应能力,能够实现稳定充分的光照和捕获 CO₂,进而通过光合作用制造养分。受此启发,本研究结合简单的电化学沉积和离子置换方法,制备了基于“纳米树”结构的自支撑电极用于电化学 CO₂RR;系统表征了所制备电极的结构、晶相与表面化学态,以及电化学活性面积和阻抗特性;研究了不同电位下 CO₂ 制甲酸(Formate)的性能及稳定性,为制备高活性、稳定的自支撑电极提供了新的思路。

1 实验方法

1.1 工作电极的制备

本研究采用商业碳纸(SGL 29BC, Fuel Cell Store)作为电极基底。为确保重复性,碳纸使用前用空气等离子体进行预处理。自支撑铋纳米树(Bi@Cu NTs)电极的制备过程如下:1) 取 0.789 g 无水硫酸铜(CuSO₄, Aladdin)溶于 50 mL 去离子水,使用 0.5 mol·L⁻¹ 硫酸溶液(H₂SO₄, 国药)将 pH 调至 2。将预处理后的碳纸浸没于上述溶液中,铂网与 Ag/AgCl 电极分别作为对电极及参比电极,施加-0.7 V (vs. Ag/AgCl)的恒定电位 700 s,得到铜纳米枝晶(Cu NDs)电极;2) 取 0.158 g 三氯化铋(BiCl₃, Aladdin)溶于 25 mL 二甲基亚砷(DMSO, Aladdin),将 Cu NDs 在该溶液中静置 24 h,室温下自发进行金属 Cu 与 Bi³⁺离子间的置换反应,得到 Bi@Cu NTs 电极。

作为对比,本研究采用喷涂法制备了 Bi 纳米颗粒电极。首先,将 100 mg Bi₂O₃ 纳米粉末(99.9%, 80~200 nm, Alfa Aesar)分散于 4 mL 异丙醇(国药),

加入质量分数 20% Nafion 溶液(5%, 上海河森), 充分混合、分散; 随后, 将上述溶液喷涂于碳纸表面, 控制载量为 (1.0 ± 0.2) mg; 在 135 °C 热处理 1 h 后, 再在 -0.8 V 电位下对电极预还原 30 min, 即得到商业 Bi 纳米颗粒电极。

1.2 材料测试与表征

采用配有能谱仪的 Gemini 300 场发射扫描电子显微镜(SEM, 德国 Zeiss)测试电极形貌及对应元素分布。采用 Cu K α 衍射源的 D8 Advance X 射线衍射仪(XRD, 德国 Bruker)表征晶相组成, 测试加速电压为 40 kV, 束流为 200 mA, 扫描速率为 $2^\circ \cdot \text{min}^{-1}$, 扫描范围为 $2\theta=20^\circ \sim 80^\circ$ 。采用 JEOL JEM-F200 高分辨率透射电子显微镜(HRTEM, 日本电子)在 200 kV 加速电压下观察样品形貌。利用超声剥离法制样, 即对长有 Bi 纳米树的电极超声处理后, 对捞取剥离下来的纳米材料进行测试。采用 Thermo Scientific K-Alpha X 射线光电子能谱仪(XPS, 美国赛默飞)以单色 Al K α X 射线($h\nu=1486.6$ eV, 束斑直径 400 μm)激发测试样品表面化学态, 结合能峰位以 C1s=284.8 eV 为标准进行校正。将 Bi@Cu NTs 置于气体扩散电极测试原位池并在 Horiba LabRam HR Evolution 拉曼光谱仪上测试原位拉曼光谱图, 其中, 激光波长与功率分别设定为 532 nm 和 5 mW。

1.3 电化学测试方法

本研究电化学测试在如图 S1(a, b)所示的三腔室流动电解池中进行。以泡沫镍与饱和 KCl 溶液中的 Ag/AgCl 电极作为阳极与参比电极, 电解液腔室间用 Nafion 117 质子交换膜隔开。实验测试系统如图 S1(c)所示, 阴极气相腔室侧 CO₂ 的流量由 FMA-2606A-I 气体质量流量控制器(美国 Omega)控制, 并设定为 20 sccm; 阴、阳极电解液均为 1 mol·L⁻¹ KOH 溶液, 由多通道蠕动泵控制流量并分别泵入阴极/阳极电解液腔室中, 其流量设定为 5 mL·min⁻¹。在无特殊说明的情况下, 本研究中所有电势均根据能斯特方程标准化为可逆氢电极电势(RHE):

$$E(\text{vs. RHE})=E(\text{vs. Ag/AgCl})+0.197+0.059\text{pH} \quad (1)$$

除电化学阻抗谱图(EIS)由 Zennium Pro 电化学工作站(德国 Zahner)采集外, 其余电化学测试均在 CHI 660E 电化学工作站(上海辰华)上进行。EIS 测试条件为电压 -1.0 V、频率范围 1 Hz~100 kHz、振幅 5 mV。非法拉第电位区间内的循环伏安(CV)测试用于界定电极表面双电层电容(C_{dl}), 进而确定电化学活性面积(ECSA)。其中, 对于 Cu NDs 与 Bi@Cu NTs 电极, 非法拉第电位区间分别确定为 $-0.30 \sim -0.20$ V (vs. Ag/AgCl)以及 $-0.47 \sim -0.37$ V (vs.

Ag/AgCl), 并在不同扫描速率下测试 CV 曲线。通过 CV 测试中非法拉第电位区间中点处的电容性电流密度($\Delta j = j_a - j_c$, 其中 j_a 和 j_c 分别为阳极电流密度和阴极电流密度)与扫描速率(V_s)间的拟合线性关系得到 C_{dl} , 其计算式如式(2)所示。

$$C_{\text{dl}}=d\Delta j/2dV_s \quad (2)$$

1.4 CO₂RR 产物分析

如图 S1(c)所示, 气相产物采用外部取样法, 将收集于气袋的样品注入配有热导检测器(TCD)和氢火焰离子化检测器(FID)的 Agilent 7890B 气相色谱仪进行分析。液相产物以溶解在重水中的 DMSO 作为取样内标, 采用 Bruker 400M 超导核磁共振波谱仪进行 H 原子检测, 得到碳氢液相产物 ¹H 核磁共振谱进而确定其组分浓度。不同产物的选择性, 即法拉第效率(FE)通过式(3)计算得到:

$$\text{FE}=znF/Q \times 100\% \quad (3)$$

其中, z 为生成产物反应所需电子数, $n(\text{mol})$ 为该产物的物质的量, $F=96485$ C·mol⁻¹为法拉第常数, $Q(\text{C})$ 为总电荷(由电流对时间的积分算得)。

2 结果与讨论

2.1 自支撑纳米树电极的制备与表征

在碳纸基底上原位生长具有自支撑纳米树结构电极的流程示意图如图 1 所示。对碳纸基底进行等离子体处理后, 本研究首先利用电沉积方法在碳纸上得到具有枝状结构的纳米铜枝晶(Cu NDs); 随后, 根据 Bi³⁺/Bi(0.31 V (vs. SHE))与 Cu²⁺/Cu(0.34 V (vs. SHE))的标准还原电势差较小, 以及金属 Cu 在一定浓度 Bi³⁺(DMSO)溶液中的 Nernstian 电位贡献^[20], 使置换反应(式(4))能够在化学势的驱动下自发进行。



原位置换 24 h 后, 叶片状 Bi 纳米片阵列结构覆盖在铜枝晶表面, 由此获得了具有纳米树结构特征的 Bi@Cu NTs 电极。对所制备的自支撑电极的形貌结构进行了 SEM 表征, 离子置换反应在丰富的“树枝”状铜纳米枝晶结构(图 2(a, b))表面生长出均匀的 Bi 纳米片“树叶”结构(图 2(c, d))。同时可以观察到 Bi 纳米树叶间形成了丰富的间隙, 这些间隙进而形成丰富的孔隙结构, 在充分暴露活性位点的同时增强了电解液与电极的接触。图 2(e1~e4)的 EDS 谱图结果则证明, 纳米枝晶结构表面由分布均匀的 Bi 纳米片组成(图 2(e3)), Cu 元素(图 2(e4))则源于 Cu 纳米枝晶。这种“纳米树”结构为反应提供了丰富的活性位点, 同时其自支撑结构所具备的良好机械性能

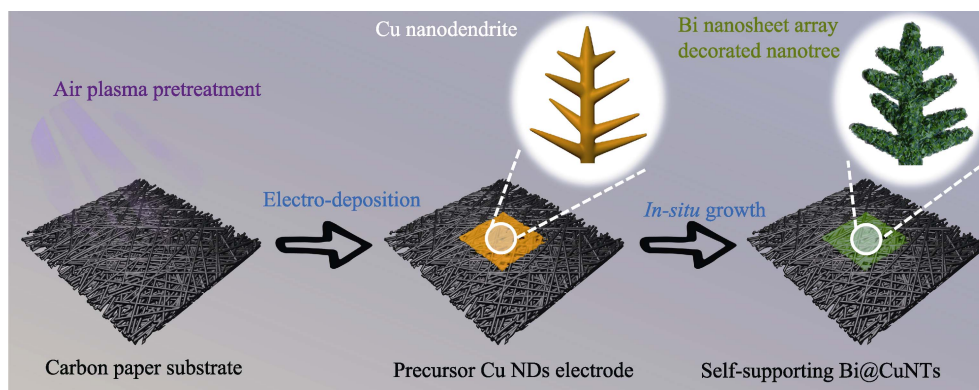


图 1 Bi@Cu NTs 电极制备流程示意图

Fig. 1 Schematic diagram of Bi@Cu NTs electrode preparation

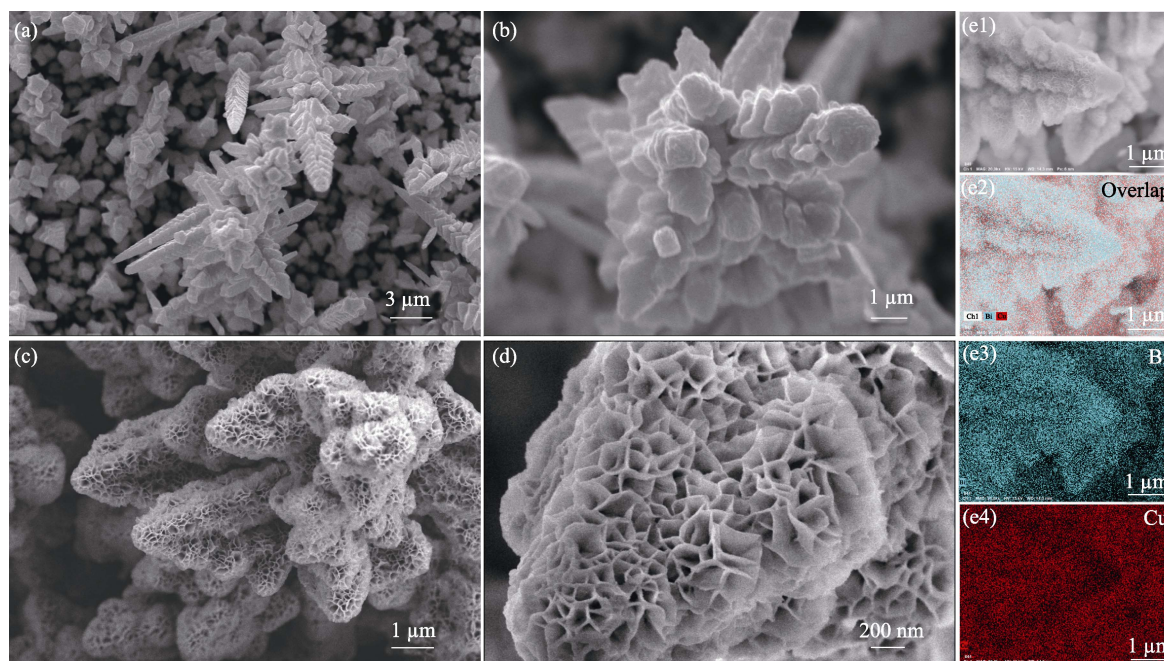


图 2 形貌表征与元素分布

Fig. 2 Morphology and element distribution

(a-d) SEM images of (a, b) Cu NDs electrode and (c, d) Bi@Cu NTs electrode;
(e1-e4) Regional EDS mapping results of nanotree structure

为稳定运行提供了保障。

纳米树电极的 XRD 结果如图 3(a)所示, 相比于碳纸基底, 除多晶 Bi 纳米片以及多晶 Cu 枝晶基底对应的晶相外(Bi, PDF#85-1329; Cu, PDF#85-1326), 还发现了 Bi₂O₃ 及 Cu₂O 氧化物的特征峰, 源于 Cu 和 Bi 暴露在空气中发生的部分氧化。由于 Bi 纳米片尺寸较小, 其衍射峰强度较弱; 而 Cu 纳米枝晶的尺寸为微米级(图 2(a, b)), 其衍射峰较强^[21]。为进一步确定 Bi 纳米片的晶相结构, 超声剥离 Bi 纳米片, 随后进行 HRTEM 表征, 结果如图 3(b)所示。从图中可以清晰地观察到 0.328 和 0.276 nm 两类晶格间距, 分别对应 Bi(012)以及 Bi₂O₃(200)晶面。该结果与 XRD 图谱吻合, 证实 Cu 纳米枝晶表面原位生长

的纳米叶片由多晶 Bi 纳米片组成。此外, 本研究还采用 XPS 分析了 Bi@Cu NTs 电极表面化学状态, 结果如图 3(c, d)所示。可以看出, 除了部分金属态 Bi⁰ 的峰(Bi4f_{5/2}=162.9 eV, Bi4f_{5/2}=157.5 eV), 电极表面的 Bi 主要以 Bi³⁺ 的形式存在(Bi4f_{5/2}=164.4 eV, Bi4f_{5/2}=159.1 eV), 这主要是因为 Bi 纳米片具有较高的表面能, 在空气中极易被氧化^[22]。而从 O1s 图谱中同样可以观察到氧化态 Bi-O(529.9 eV)以及表面 Bi 氧化物与空气中水分子接触发生水解而形成的部分 Bi-OH(531.4 eV)^[22]。

2.2 CO₂RR 性能测试

活性位点的数目是影响电极催化活性的关键因素之一。Cu NDs 与 Bi@Cu NTs 电极在非

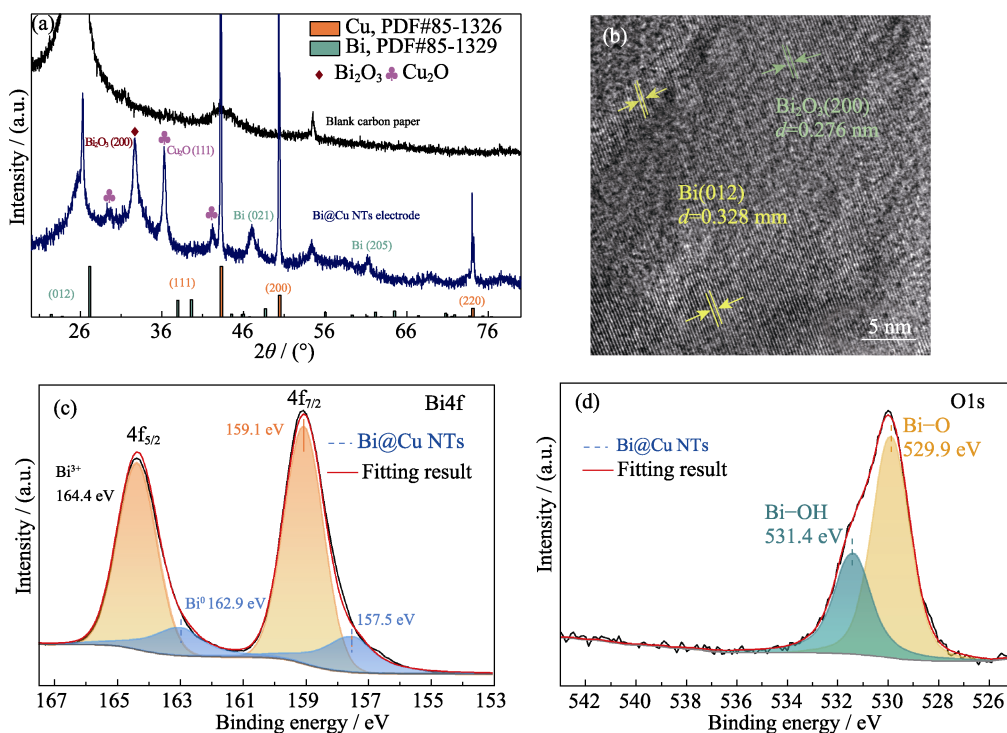


图 3 晶相特征与表面化学态

Fig. 3 Crystal characteristics and surface chemical states

(a) XRD patterns of blank carbon paper and Bi@Cu NTs electrode; (b) HRTEM image, high-resolution (c) Bi4f and (d) O1s XPS spectra of Bi@Cu NTs electrode

法拉第电位区间内不同扫描速率的CV曲线如图4(a, b)所示, 与之对应地, 二者 C_{dl} 的线性拟合结果列于图4(c)。Bi@Cu NTs($C_{dl}=2.82 \text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$) 约为 CuNDs($C_{dl}=1.01 \text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$) 的 2.8 倍。 C_{dl} 的差异本质上源于二者 ECSA 的不同, 即意味着, Bi@Cu NTs 电极 ECSA 显著大于 Cu NDs 电极。这是因为相较于 Cu NDs 电极, Bi@Cu NTs 电极中原位生长的 Bi 纳米片阵列结构可提供更丰富的活性位点。同时, “纳米树干”与“纳米树”(图 2(b, d))在表面形貌上有显著差异, 说明 Bi@Cu NTs 在大幅度提高 ECSA 的同时, 引入了发达的介孔孔隙结构, 为实现高活性 CO_2RR 过程提供了有利的结构与形貌条件。

图 4(d)和表 S1 比较了商业 Bi 纳米颗粒电极与 Cu NDs、Bi@Cu NTs 两个自支撑电极的 Nyquist 图谱及拟合结果(插图等效电路[23]), 其中, R_{Ω} 、 R_{ct} 和 CPE 分别代表欧姆电阻、传荷电阻以及恒相位元件)。从图/表可知, 相较于喷涂法制备的电极($R_{\Omega}=2.92 \Omega$, $R_{ct}=23.54 \Omega$), 原位生长的 Cu NDs 和 Bi@Cu NTs 电极的欧姆电阻与传荷电阻均明显降低。这意味着原位生长的电极具有更小的电子和离子传递阻力。另外, 如表 S1 所示, 相较于 Cu NDs 电极($R_{ct}=9.95 \Omega$), Bi@Cu NTs 电极的传荷电阻进一步降低至 2.28Ω 。这主要归因于 Bi@Cu NTs 电极本身发达的孔隙结构, 这些孔隙结构在为反应提供丰

富活性位点的同时增强了电解液与电极的接触, 进而促进了 CO_2 的高效转化。

图 5(a, b)和图 5(c, d)分别展示了在三腔室碱性流动池中商业 Bi 纳米颗粒和 Bi@Cu NTs 电极在不同电位下的电流密度和 CO_2 转化选择性。由于每次测试均需预先稳定反应 300 s 后再收集产物, 图 5(a, c)中位于~300 s 处均存在因接入密封状态的真空袋而造成电流波动, 这种波动可能源自于气相腔室压力波动带来的气-液相腔室间的瞬间压力差。该电流波动在很短时间内消失, 在所有测试电位下, 接入集气袋前后, CO_2RR 均平稳运行, 因此可以认为该处的瞬间波动对反应活性无影响。图 5(e)列出了 Bi@Cu NTs 在不同电位下的 CO_2RR 选择性, 该电极在所有测试电位下均有 $\text{FE}_{\text{Formate}} > 80\%$, 尤其在 $-1.4 \sim -0.8 \text{ V}$ 的宽电位区间内, CO_2 还原制甲酸选择性 $> 90\%$ 。其中, 在 -1.2 V 的工作电位下, Bi@Cu NTs 电极表现出 97.9% 的甲酸选择性以及 $-170.6 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的电流密度。对于商业 Bi 纳米颗粒电极, 其甲酸选择性(图 5(b))虽与 Bi@Cu NTs 电极相当, 但各工作电位下的电流密度(图 5(a))均小于 Bi@Cu NTs 电极。两电极的 $\text{FE}_{\text{Formate}}$ 与甲酸分电流密度 J_{Formate} 性能对比如图 5(e)所示, 典型地, 在反应活性较高的 -1.4 以及 -1.6 V 电位下, Bi@Cu NTs 电极的 $J_{\text{Formate}}(-234.1 \text{ 和 } -275.8 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2})$ 显著高于

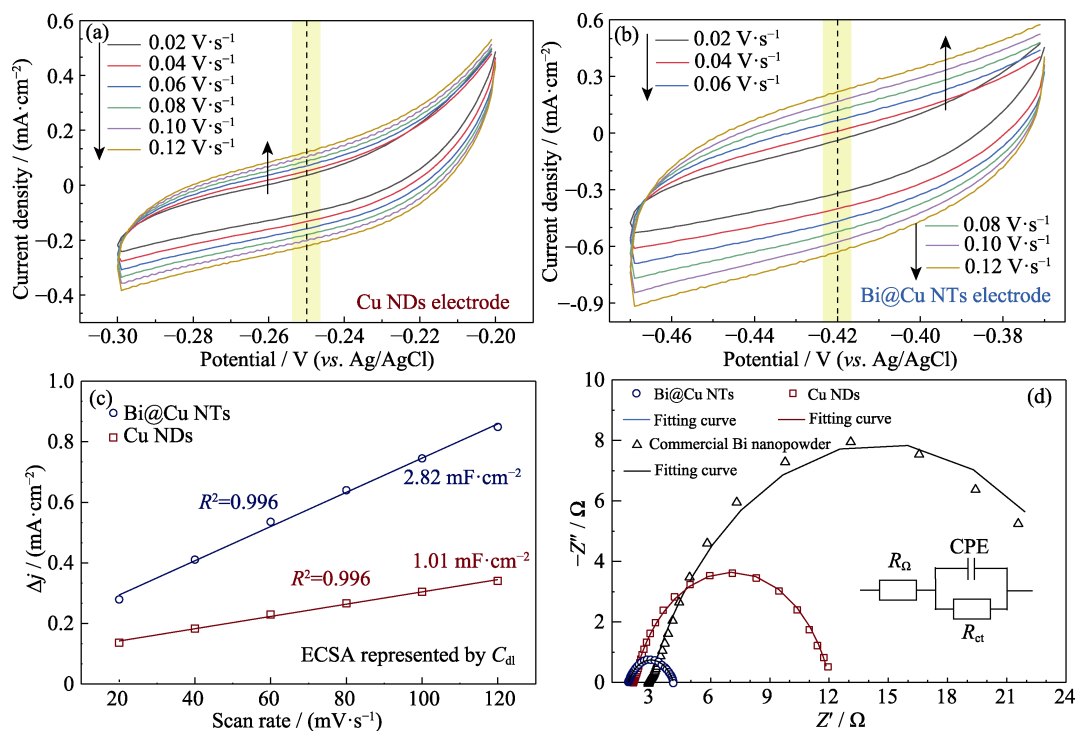
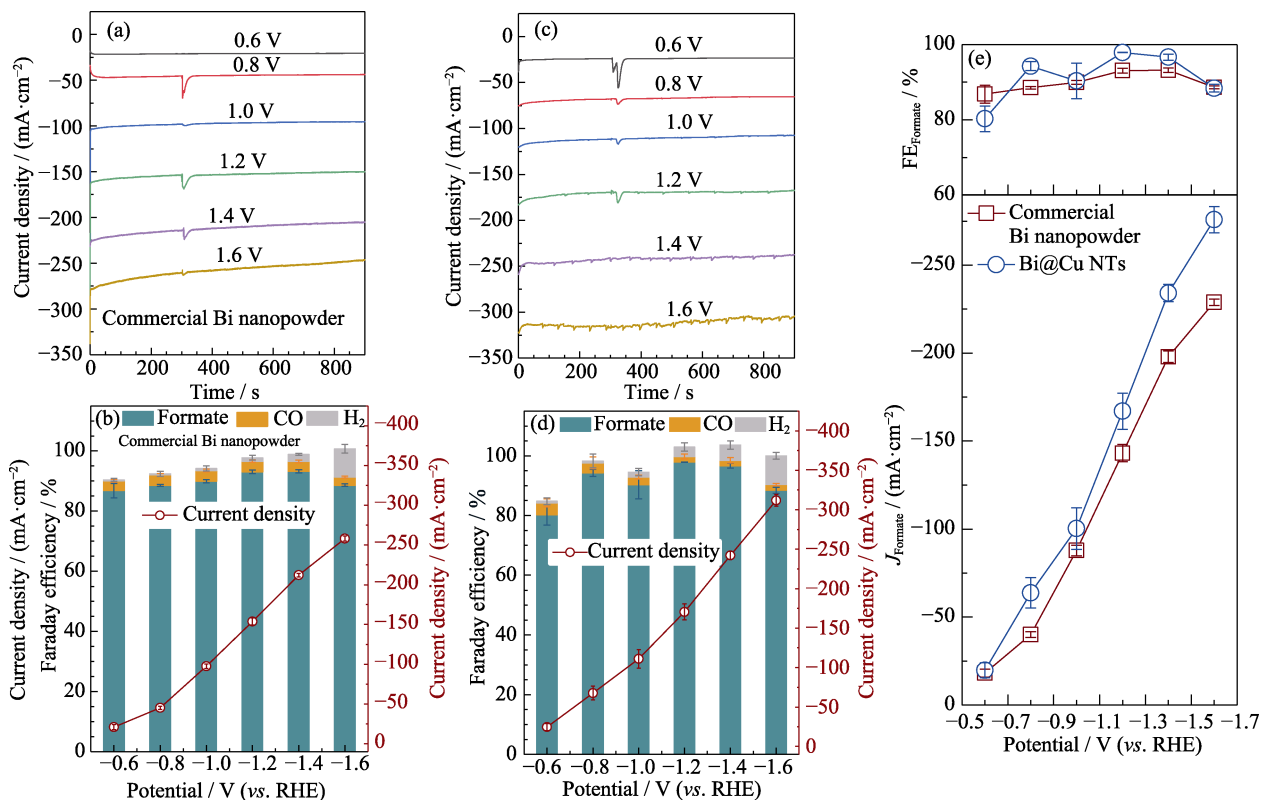


图 4 电化学活性面积与交流阻抗谱

Fig. 4 ECSA and AC impedance spectra

(a, b) CV curves of (a) Cu NDs and (b) Bi@Cu NTs electrodes; (c) Comparison of C_{dl} of different electrodes; (d) Nyquist plots and corresponding fitting curves of commercial Bi nanopowder, Cu NDs and Bi@Cu NTs electrodes with inset showing equivalent circuit
Colorful figures are available on website

图 5 CO₂RR 性能对比Fig. 5 CO₂RR performance comparison

(a, c) $I-t$ curves and (b, d) Faraday efficiency distributions with corresponding average current density of (a, b) commercial Bi nanopowder electrode and (c, d) Bi@Cu NTs electrode; (e) Comparison of distributions of FE_{Formate} and J_{Formate} of different electrodes; Colorful figures are available on website

商业 Bi 纳米颗粒电极 (-197.8 和 $-228.7 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$)。

图 6 对比了 Cu NDs 和 Bi@Cu NTs 电极在不同电位下的析氢(HER)副反应和 CO_2 转化活性差异。Bi@Cu NTs 电极在 $-1.6 \sim -0.6 \text{ V}$ 的宽电位范围内均可表现出优异的 CO_2RR 转化活性, 显著抑制了 HER 副反应($\text{FE}_{\text{H}_2} < 10\%$)。尤其在工作电位 $< -1.2 \text{ V}$ 条件下, $\text{FE}_{\text{H}_2} < 5\%$ 。反观 Cu NDs 电极, 在同等工作电位范围内则存在严重的 HER 副反应。在高电位下 (-1.75 V), $\text{FE}_{\text{CO}_2\text{RR}}$ 低于 60%。

综上, Bi@Cu NTs 电极呈现出优异的 CO_2RR 性能可归因于其独特的纳米树结构所引入的丰富活性位点以及发达孔隙结构。该特征可在促进电子传递的同时加快 CO_2 分子和电解液离子传输, 从而实现快速电子耦合质子转移过程, 进而促进 CO_2 转化并抑制 HER 副反应。

此外, 制备的纳米树电极的运行稳定性研究结果如图 7 所示。在 -1.0 V 的工作电位下, 制备的 Bi@Cu NTs 电极在 50 h 运行期间实现了平均

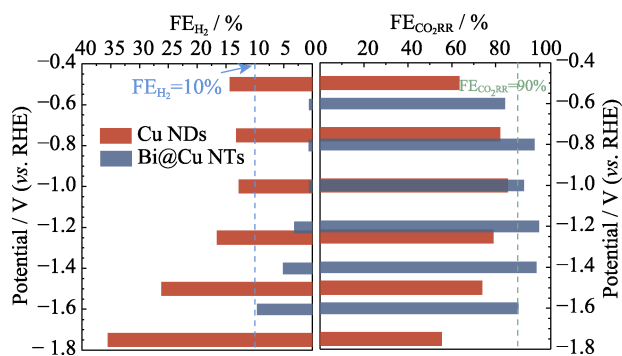


图 6 Cu NDs 以及 Bi@Cu NTs 电极在不同电位下的 HER(左)与 CO_2RR 活性(右)分布

Fig. 6 Activity distributions of hydrogen evolution (left) and CO_2 reduction reaction (right) of Cu NDs and Bi@Cu NTs electrodes at different potentials

Colorful figures is available on website

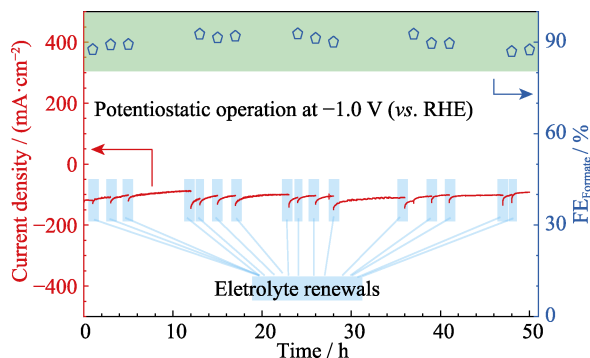


图 7 Bi@Cu NTs 电极在 -1.0 V 恒电位下 50 h 的长时间稳定性测试

Fig. 7 Long-term stability test of Bi@Cu NTs electrode at the constant potential of -1.0 V for up to 50 h

$\text{FE}_{\text{Formate}} > 90\%$, 平均电流密度 $\sim 110 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的优异性能, 且并未观察到性能衰减, 仅在取样检测并更换电解液时出现波动。稳定、高效的 CO_2RR 表现主要源于: 1) 本研究所构造的纳米树电催化剂自支撑特性, 其“树枝-叶片”状结构可以提供良好的机械稳定性, 避免长时间运行过程中催化剂脱落, 从而确保 Bi@Cu NTs 电极的长期运行稳定性; 2) 纳米叶片本身丰富的活性位点和发达的孔隙结构又可以降低传荷、传质电阻, 促进 CO_2 转化。上述结果表明, 本研究构造的纳米树电极在高效、高选择性 CO_2 转化方面具有极大潜力。

2.3 性能比较

本研究选取了流动池体系中相同/相似测试条件下电化学还原 CO_2 制甲酸的研究工作, 并在甲酸选择性、电流密度、运行稳定性等性能参数方面与制备的自支撑 Bi@Cu NTs 电极横向对比, 对比结果如表 S2 所示^[24-32]。其中, 如图 8(a, b)所示, 相较于近些年文献报道, Bi@Cu NTs 电极在保证高甲酸选择性的同时能够获得更理想的电流密度。同时, 从表 S2 可得知, 本研究构建的 Bi@Cu NTs 电极在 50 h 的长时间运行过程中, 在实现甲酸选择性高于 90% 的同时获得了约 $110 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的平均电流密度, 展

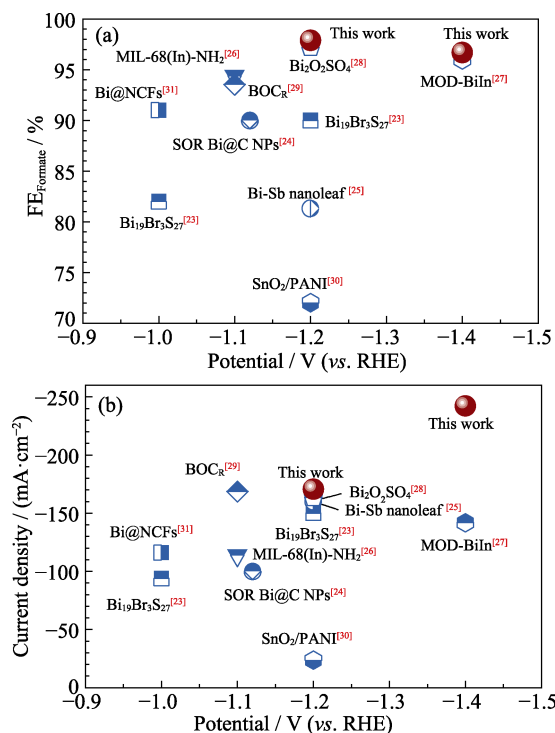


图 8 本研究与文献报道的 CO_2 转化制甲酸相关工作性能对比^[24-31]

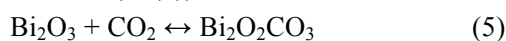
Fig. 8 Comparison of this work with reported performances of CO_2 -to-formate^[23-31]

(a) $\text{FE}_{\text{Formate}}$; (b) Current density

现出优异的运行稳定性。这些对比结果进一步表明, 自支撑 Bi@Cu NTs 电极具有高效、高稳定电化学还原 CO₂ 制甲酸的卓越潜力。

2.4 活性来源与反应机理

为了厘清“纳米树”电极还原 CO₂ 制甲酸的活性位点以及反应机理, 本研究在恒电位-1.0 V 下对 Bi@Cu NTs 电极进行了原位拉曼测试, 结果如图 9 所示。首先, 在初始状态(0 s, 开路电压(OCP)状态)下, 除了金属 Bi 的 E_g(69.1 cm⁻¹)以及 A_{1g}(94.1 cm⁻¹)特征峰外^[20], 还可以在 163.1 cm⁻¹ 处观察到 Bi 氧化后吸附 CO₂ 所形成的 Bi₂O₂CO₃ 特征峰。这是由于 Bi@Cu NTs 电极暴露在空气中, 部分单质 Bi 会被氧化。而后, 气相环境中的 CO₂ 分子部分吸附于 Bi₂O₃ 表面进而生成 Bi₂O₂CO₃(式(5))^[22]。



值得一提的是, 在~113 cm⁻¹处并未出现代表体相 Bi₂O₃ 分子中-O-的伸缩特征峰^[33], 说明上述氧化现象仅发生于电极表面(对应图 3(c, d))。随着电位施加时间推移, 可以观察到 Bi₂O₂CO₃ 特征峰逐渐减弱至消失, 金属 Bi-Bi 特征峰逐渐增强直至稳定。另外, 分别在 1010.2、1065.1 和 1349.9 cm⁻¹ 处检测出因 CO₂ 与碱性电解液接触而生成的 HCO₃⁻^[34-35] 以及 CO₃²⁻^[35]。与此同时, 随着反应进行, 电极表面可以观察到明显的 CO₂ 制甲酸的关键中间产物 *OCHO*(1450.0 cm⁻¹)^[36-37], 但未检测到与 Cu 相关的特征峰(如 Cu₂O, 219 cm⁻¹^[38]; Cu-CO, 280 cm⁻¹^[35])。考虑到 Bi 催化剂在还原 CO₂ 制甲酸中表现出的高活性^[6], 可以推断 Cu“纳米树干”仅为 Bi“纳米树叶”的原位生长提供良好的机械支撑, CO₂ 制甲酸的高活性来源于与反应物直接接触的 Bi“纳米树叶”。

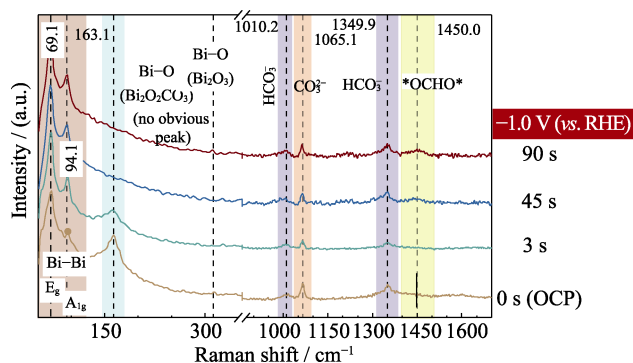


图 9 Bi@Cu NTs 电极在恒电位-1.0 V 下运行不同时间(0, 3, 45 以及 90 s)的原位拉曼光谱图

Fig. 9 *In-situ* Raman spectra of Bi@Cu NTs electrode at constant potential of -1.0 V with different run time (0, 3, 45 and 90 s)

OCP: Open circuit potential

3 结论

本研究通过简单的电化学沉积结合原位离子置换的方法, 构建了自支撑纳米树结构电极 Bi@Cu NTs, 并用于高效、稳定的电化学还原 CO₂ 制甲酸。得益于自支撑结构特征以及纳米树结构带来的表面特性增益, Bi@Cu NTs 电极在获得高本征活性的 Bi 纳米片表面以及更大 ECSA 的同时, 表现出更低的传荷电阻与扩散迁移电阻。因此, 该电极在较宽的电位区间内(-1.4~0.8 V)均实现了 FE_{Formate}>90% 的优异选择性, 并在-1.2 V 下取得了 170.6 mA·cm⁻² 的电流密度以及最佳的 FE_{Formate}(97.9%)。此外, Bi@Cu NTs 电极也展现出卓越的长时间运行稳定性。在-1.0 V 下经过 50 h 持续电解, 获得了超过 90% 的平均甲酸选择性以及大于 110 mA·cm⁻² 的平均电流密度, 且性能未见明显衰减。与已有相同/相似测试工况下的研究工作对比, 本研究构建的 Bi@Cu NTs 电极在甲酸选择性、电流密度以及运行稳定性方面均表现出优越的竞争力。该研究为实现高效、稳定的 CO₂RR 过程提供了一种可靠的自支撑结构电极的制备方案与思路。

补充材料

本文相关补充材料可登录 <https://doi.org/10.15541/jim20230590> 查看。

参考文献:

- [1] ZHANG K, GAO Q, XU C, *et al.* Current dilemma in photocatalytic CO₂ reduction: real solar fuel production or false positive outcomings? *Carbon Neutrality*, 2022, **1(1)**: 10.
- [2] FANG J, WANG D, XU H, *et al.* Unleashing solar energy's full potential: synergetic thermo-photo catalysis for enhanced hydrogen production with metal-free carbon nitrides. *Energy Conversion and Management*, 2024, **300**: 117995.
- [3] FANG W, LIU D, ZHANG Y, *et al.* Improved photoelectrochemical performance by polyoxometalate-modified CuBi₂O₄/Mg-CuBi₂O₄ homojunction photocathode. *Acta Physico Chimica Sinica*, 2023, **40(2)**: 2304006.
- [4] WANG G, CHEN J, DING Y, *et al.* Electrocatalysis for CO₂ conversion: from fundamentals to value-added products. *Chemical Society Reviews*, 2021, **50(8)**: 4993.
- [5] SHI T, LIU D, FENG H, *et al.* Evolution of triple-phase interface for enhanced electrochemical CO₂ reduction. *Chemical Engineering Journal*, 2022, **431**: 134348.
- [6] HAN N, DING P, HE L, *et al.* Promises of main group metal-based nanostructured materials for electrochemical CO₂ reduction to formate. *Advanced Energy Materials*, 2019, **10(11)**: 1902338.
- [7] KIBRIA M G, EDWARDS J P, GABARDO C M, *et al.* Electrochemical CO₂ reduction into chemical feedstocks: from mechanistic electrocatalysis models to system design. *Advanced Materials*, 2019, **31(31)**: e1807166.

- [8] DING P, ZHAO H, LI T, *et al.* Metal-based electrocatalytic conversion of CO₂ to formic acid/formate. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, **8(42)**: 21947.
- [9] SUI P F, GAO M R, LIU S, *et al.* Carbon dioxide valorization via formate electrosynthesis in a wide potential window. *Advanced Functional Materials*, 2022, **32(32)**: 2203794.
- [10] ZHANG B, WU Y, ZHAI P, *et al.* Rational design of bismuth-based catalysts for electrochemical CO₂ reduction. *Chinese Journal of Catalysis*, 2022, **43(12)**: 3062.
- [11] NIU Z Z, GAO F Y, ZHANG X L, *et al.* Hierarchical copper with inherent hydrophobicity mitigates electrode flooding for high-rate CO₂ electroreduction to multicarbon products. *Journal of the American Chemical Society*, 2021, **143(21)**: 8011.
- [12] SHI T, FENG H, LIU D, *et al.* High-performance microfluidic electrochemical reactor for efficient hydrogen evolution. *Applied Energy*, 2022, **325**: 119887.
- [13] WAKERLEY D, LAMAISON S, WICKS J, *et al.* Gas diffusion electrodes, reactor designs and key metrics of low-temperature CO₂ electrolyzers. *Nature Energy*, 2022, **7(2)**: 130.
- [14] NGUYEN T N, DINH C T. Gas diffusion electrode design for electrochemical carbon dioxide reduction. *Chemical Society Reviews*, 2020, **49(21)**: 7488.
- [15] DINH C T, BURDYN T, KIBRIA M G, *et al.* CO₂ electroreduction to ethylene via hydroxide-mediated copper catalysis at an abrupt interface. *Science*, 2018, **360(6390)**: 783.
- [16] RABIEE H, GE L, ZHANG X, *et al.* Gas diffusion electrodes (GDEs) for electrochemical reduction of carbon dioxide, carbon monoxide, and dinitrogen to value-added products: a review. *Energy & Environmental Science*, 2021, **14(4)**: 1959.
- [17] KIM J, KIM H, HAN G H, *et al.* Electrodeposition: an efficient method to fabricate self-supported electrodes for electrochemical energy conversion systems. *Exploration*, 2022, **2(3)**: 20210077.
- [18] WANG J, ZANG N, XUAN C, *et al.* Self-supporting electrodes for gas-involved key energy reactions. *Advanced Functional Materials*, 2021, **31(43)**: 2104620.
- [19] ZHANG J, LUO W, ZÜTTEL A. Self-supported copper-based gas diffusion electrodes for CO₂ electrochemical reduction. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, **7(46)**: 26285.
- [20] SHI T, LIU D, LIU N, *et al.* Triple-phase interface engineered hierarchical porous electrode for CO₂ electroreduction to formate. *Advanced Science*, 2022, **9(30)**: 2204472.
- [21] ROBINSON I K, TWEET D J. Surface X-ray diffraction. *Reports on Progress in Physics*, 1992, **55(5)**: 599.
- [22] DUTTA A, ZELOCUALTECATL MONTIEL I, KIRAN K, *et al.* A tandem (Bi₂O₃ → Bi_{met}) catalyst for highly efficient *ec*-CO₂ conversion into formate: *operando* raman spectroscopic evidence for a reaction pathway change. *ACS Catalysis*, 2021, **11(9)**: 4988.
- [23] SUI P F, XU C, ZHU M N, *et al.* Interface-induced electrocatalytic enhancement of CO₂-to-formate conversion on heterostructured bismuth-based catalysts. *Small*, 2021, **18(1)**: 2105682.
- [24] MA X, WANG Q, WANG M, *et al.* Bi₁₉Br₃S₂₇ nanorods for formate production from CO₂ electroreduction with high efficiency and selectivity. *Chemical Engineering Journal*, 2023, **474**: 145711.
- [25] LIU S, FAN Y, WANG Y, *et al.* Surface-oxygen-rich Bi@C nanoparticles for high-efficiency electroreduction of CO₂ to formate. *Nano Letters*, 2022, **22(22)**: 9107.
- [26] YANG C, HU Y, LI S, *et al.* Self-supporting Bi-Sb bimetallic nanoleaf for electrochemical synthesis of formate by highly selective CO₂ reduction. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2023, **15(5)**: 6942.
- [27] WANG Z, ZHOU Y, XIA C, *et al.* Efficient electroconversion of carbon dioxide to formate by a reconstructed amino-functionalized indium-organic framework electrocatalyst. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2021, **60(35)**: 19107.
- [28] YE R, ZHU J, TONG Y, *et al.* Metal oxides heterojunction derived Bi-In hybrid electrocatalyst for robust electroreduction of CO₂ to formate. *Journal of Energy Chemistry*, 2023, **83**: 180.
- [29] YE R, TONG Y, FENG D, *et al.* A topological chemical transition strategy of bismuth-based materials for high-efficiency electrocatalytic carbon dioxide conversion to formate. *Journal of Materials Chemistry A*, 2023, **11(9)**: 4691.
- [30] ZHAO S, QIN Y, WANG X, *et al.* Anion exchange facilitates the *in situ* construction of Bi/Bi-O interfaces for enhanced electrochemical CO₂-to-formate conversion over a wide potential window. *Small*, 2023, **19(43)**: 2302878.
- [31] SASSONE D, ZENG J, FONTANA M, *et al.* Highly dispersed few-nanometer chlorine-doped SnO₂ catalyst embedded in a polyaniline matrix for stable HCOO⁻ production in a flow cell. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, **14(37)**: 42144.
- [32] LI H, AO K, LIU J, *et al.* Structural construction of Bi-anchored honeycomb N-doped porous carbon catalyst for efficient CO₂ conversion. *Chemical Engineering Journal*, 2023, **464**: 142672.
- [33] MONTIEL I Z, DUTTA A, KIRAN K, *et al.* CO₂ conversion at high current densities: stabilization of Bi(III)-containing electrocatalysts under CO₂ gas flow conditions. *ACS Catalysis*, 2022, **12(17)**: 10872.
- [34] CHEN X, CHEN J, ALGHORAIBI N M, *et al.* Electrochemical CO₂-to-ethylene conversion on polyamine-incorporated Cu electrodes. *Nature Catalysis*, 2020, **4(1)**: 20.
- [35] JIANG S, KLINGAN K, PASQUINI C, *et al.* New aspects of *operando* Raman spectroscopy applied to electrochemical CO₂ reduction on Cu foams. *Journal of Chemical Physics*, 2019, **150(4)**: 041718.
- [36] ZHANG B, CHANG Y, WU Y, *et al.* Regulating *OCHO intermediate as rate-determining step of defective oxynitride nanosheets enabling robust CO₂ electroreduction. *Advanced Energy Materials*, 2022, **12(27)**: 2200321.
- [37] SHAN W, LIU R, ZHAO H, *et al.* *In situ* surface-enhanced Raman spectroscopic evidence on the origin of selectivity in CO₂ electrocatalytic reduction. *ACS Nano*, 2020, **14(9)**: 11363.
- [38] ARISNABARRETA N, PAREDES-OLIVERA P, COMETTO F P, *et al.* Growth of layered copper-alkanethiolate frameworks from thin anodic copper oxide films. *Journal of Physical Chemistry C*, 2019, **123(28)**: 17283.

补充材料

自支撑 Bi@Cu 纳米树电极高效电化学还原 CO₂ 制甲酸

施 桐^{1,2}, 甘乔炜², 刘 东², 张 莹², 冯 浩², 李 强^{1,2}

(1. 西安交通大学 能源与动力工程学院, 动力工程多相流国家重点实验室, 西安 710049; 2. 南京理工大学 能源与动力工程学院, 电子设备热控制工信部重点实验室, 南京 210094)

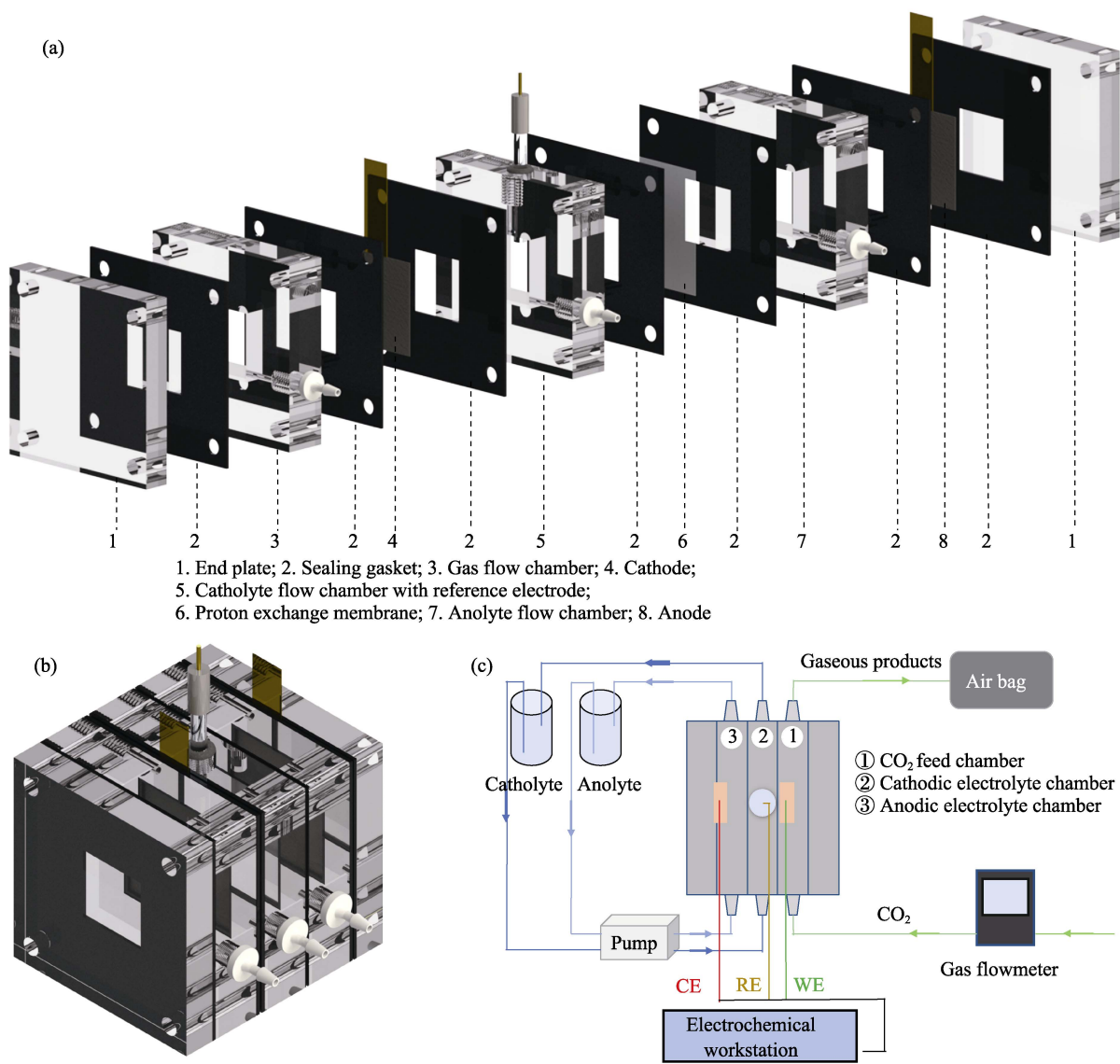


图 S1 (a)用于电化学 CO₂RR 测试的流动池结构; (b)装配后的流动式反应池; (c)测试系统示意图

Fig. S1 (a) Flow-cell structure for electrochemical CO₂RR measurement; (b) Assembled flow-cell; (c) Schematic of the test system

表 S1 不同制备电极的 EIS 拟合结果

Table S1 EIS fitting results of different prepared electrodes

Electrode	R_{Ω}/Ω	R_{ct}/Ω
Cu NDs	2.11	9.95
Bi@Cu NTs	1.83	2.28
Commercial Bi nanopowder	2.92	23.54

表 S2 Bi@Cu NTs 电极与近期研究报道的在相同/相似测试条件下电化学还原 CO₂ 制甲酸性能比较
Table S2 Comparison of the electrochemical reduction of CO₂ to formate performance on Bi@Cu NTs electrode with recent reports under the same/similar conditions

Catalyst	Electrolyte	Potential/ V (vs. RHE)	Current density/ (mA·cm ⁻²)	FE _{Formate} /%	Stability test	Ref.
Bi ₁₉ Br ₃ S ₂₇	1 mol·L ⁻¹ KOH	-1.0 -1.2	~94 150	~82 ~90	20 h (~10 mA·cm ⁻² with FE _{Formate} of 97% in H-cell)	[S1]
SOR Bi@C NPs	1 mol·L ⁻¹ KOH	-1.12	100	90	18 h (~12 mA·cm ⁻² with FE _{Formate} of 92% in H-cell)	[S2]
Self-supporting Bi-Sb nanoleaf	1 mol·L ⁻¹ KOH	-1.2	160	81.3	25 h (160 mA·cm ⁻² with FE _{Formate} of 81.3% in flow-cell)	[S3]
MIL-68(In)-NH ₂	1 mol·L ⁻¹ KOH	-1.1	114	94.4	24 h (at -1.1 V (vs. RHE), FE _{Formate} over 90% in flow-cell)	[S4]
MOD-BiIn	1 mol·L ⁻¹ KOH	-1.4	~142	~96	12 h (100 mA·cm ⁻² with FE _{Formate} of ~95% in flow-cell)	[S5]
Bi ₂ O ₂ SO ₄	1 mol·L ⁻¹ KOH	-1.2	163.5	97.2	12 h (91.5 mA·cm ⁻² with FE _{Formate} of ~96% in flow-cell)	[S6]
BOC _R	1 mol·L ⁻¹ KOH	-1.1	168.9	93.55	16 h (at -0.9 V (vs. RHE), FE _{Formate} over 90% in flow-cell)	[S7]
SnO ₂ /PANI	1 mol·L ⁻¹ KHCO ₃	-1.2	23.5	72	6 h (at -1.2 V (vs. RHE), FE _{Formate} of ~70% in flow-cell)	[S8]
Bi@NCFs	0.5 mol·L ⁻¹ KHCO ₃	-1.0	116	91	48 h (~12 mA·cm ⁻² with FE _{Formate} over 81.3% in H-cell)	[S9]
Self-supporting Bi@Cu NTs	1 mol·L ⁻¹ KOH	-1.2 -1.4	170.6 242.2	97.9 96.7	50 h (~110 mA·cm ⁻² with FE _{Formate} over 90% in flow-cell)	This work

参考文献:

- [S1] MA X, WANG Q, WANG M, *et al.* Bi₁₉Br₃S₂₇ nanorods for formate production from CO₂ electroreduction with high efficiency and selectivity. *Chemical Engineering Journal*, 2023, **474**: 145711.
- [S2] LIU S, FAN Y, WANG Y, *et al.* Surface-oxygen-rich Bi@C nanoparticles for high-efficiency electroreduction of CO₂ to formate. *Nano Letters*, 2022, **22**(22): 9107.
- [S3] YANG C, HU Y, LI S, *et al.* Self-supporting Bi-Sb bimetallic nanoleaf for electrochemical synthesis of formate by highly selective CO₂ reduction. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2023, **15**(5): 6942.
- [S4] WANG Z, ZHOU Y, XIA C, *et al.* Efficient electroconversion of carbon dioxide to formate by a reconstructed amino-functionalized indium-organic framework electrocatalyst. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2021, **60**(35): 19107.
- [S5] YE R, ZHU J, TONG Y, *et al.* Metal oxides heterojunction derived Bi-In hybrid electrocatalyst for robust electroreduction of CO₂ to formate. *Journal of Energy Chemistry*, 2023, **83**: 180.
- [S6] ZHAO S, QIN Y, WANG X, *et al.* Anion exchange facilitates the in situ construction of Bi/Bi-O interfaces for enhanced electrochemical CO₂-to-formate conversion over a wide potential window. *Small*, 2023, **19**(43): 2302878.
- [S7] SASSONE D, ZENG J, FONTANA M, *et al.* Highly dispersed few-nanometer chlorine-doped SnO₂ catalyst embedded in a polyaniline matrix for stable HCOO⁻ production in a flow cell. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, **14**(37): 42144.
- [S8] LI H, AO K, LIU J, *et al.* Structural construction of Bi-anchored honeycomb N-doped porous carbon catalyst for efficient CO₂ conversion. *Chemical Engineering Journal*, 2023, **464**: 142672.