

DOI: 10.11830/ISSN.1000-5013.202109013



Cu 基材料电催化二氧化碳 深度还原研究进展

谢水奋¹, 孔伟强¹, 王秋祥²

(1. 华侨大学 材料科学与工程学院, 福建 厦门 361021;

2. 华侨大学 实验室与设备管理处, 福建 厦门 361021)

摘要: 综述近年来 Cu 基材料电催化 CO₂ 还原(ECR)生成多碳产物的研究进展,着重介绍 ECR 反应机理、Cu 基催化材料的各种设计策略及电解池系统优化,并展望未来该领域的发展方向.结果表明:Cu 基催化剂的优化和设计能够有效降低 * CO 关键中间体产生及偶联的能垒,进而优化多碳产物的合成效率;原位检测技术时空分辨率的提升则有助于深入 ECR 认识反应机理,从而优化 Cu 基材料的设计合成.

关键词: 二氧化碳还原;串联催化;Cu 基催化剂;深度还原产物

中图分类号: O 646

文献标志码: A

文章编号: 1000-5013(2022)01-0001-13

Research Progress of Copper-Based Materials for Electrocatalytic CO₂ Deep Reduction

XIE Shuifen¹, KONG Weiqiang¹, WANG Qiuxiang²

(1. College of Materials Science and Engineering, Huaqiao University, Xiamen 361021, China;

2. Laboratory and Equipment Management Department, Huaqiao University, Xiamen 361021, China)

Abstract: The research progress of Cu-based materials for electrocatalytic CO₂ reduction (ECR) to generate polycarbonate products is reviewed, with emphasis on the reaction mechanism of ECR, various design strategies of Cu-based catalytic materials and electrolytic cell system optimization, and the future development direction of this field. The results show that the optimization and design of Cu-based catalysts can effectively reduce the energy barriers for the production and coupling of key intermediates of * CO, and thus optimize the synthesis efficiency of polycarbonate products; the improvement of spatial and temporal resolution of *in situ* detection technology can help to deeply understand the reaction mechanism of ECR, and thus optimize the design and synthesis of Cu-based materials.

Keywords: CO₂ reduction; tandem catalysis; Cu-based catalysts; deep reduction products

自工业革命以来,人类对化石燃料的使用量激增,过度使用有限的化石资源不仅带来严重的能源问题,还对人类赖以生存的自然环境造成不可逆的破坏^[1-3]. 大气中二氧化碳(CO₂)含量(体积分数)呈现逐年快速上升的趋势^[4],打破了原本自然界碳循环的动态平衡.由此造成的一系列环境问题让人们意识到降低大气中 CO₂ 含量迫在眉睫^[5-9].

收稿日期: 2021-09-10

通信作者: 谢水奋(1984-),男,教授,博士,主要从事无机纳米材料在燃料电池、电解水制氢、CO₂ 还原及环境治理等领域基础应用的研究. E-mail: sfxie@hqu.edu.cn.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21771067, 22171093);福建省自然科学基金资助项目(2017J06005);福建省高校新世纪优秀人才支持计划(2018 年度)

为解决 CO_2 含量激增这一问题,目前主要有两种解决措施:首先是节能减排,从源头上减少 CO_2 温室气体的排放;其次是收集大气中的 CO_2 气体并加以利用^[10]. 2020 年第 75 届联合国大会上,我国向世界郑重承诺力争在 2030 年前实现碳达峰,努力争取在 2060 年前实现碳中和. 节能减排是实现碳达峰的主要手段,而捕集大气中的 CO_2 并加以利用是实现碳中和的必经之路^[11]. 近年来,研究人员不断探索 CO_2 的还原转化方式^[12]. 根据驱动能源的不同,现有的 CO_2 还原反应(CO_2 reduction reaction, CO_2RR)可分为 4 个类别:生物催化^[13]、热催化^[14]、光催化^[15]和电催化^[16]. 其中,电催化 CO_2 还原反应操作方便、装置简单^[17-18],可通过风能、太阳能和潮汐能等可再生能源生成的电力作为能量源电催化 CO_2 还原. 该技术不仅有望解决目前大气中 CO_2 含量过多的问题,还能在温和的条件下实现高附加值化学品的合成,因而受到科研工作者的广泛关注^[19].

20 世纪 50 年代,Teeter 等^[20]发现可以通过电催化 CO_2RR 实现含碳化合物的合成. 90 年代初, Hori^[21]发现多种金属材料具有催化 CO_2 还原的性质,但是其对不同产物的选择性存在巨大差异:In, Sn, Hg 和 Pb 等倾向于将 CO_2 转化为甲酸(盐), Au, Ag 和 Zn 对 CO 具有较高的选择性,而金属 Cu 是唯一一种可以将 CO_2 还原为多碳产物的材料. 按照含碳数量分类, CO_2RR 产物可分成以下 3 类: C_1 产物,包括一氧化碳(CO)、甲烷、甲酸(盐)和甲醇; C_2 产物,如乙烯、乙烷和乙醇等; C_3 产物,如正丙醇、丙酮等. 相对于 C_1 产物, C_{2+} (包括 C_2 和 C_3 等)产物被称为深度还原产物,它们具有更高的能量密度,同等体积或质量条件下可以储存更多能量;同时,深度还原产物的用途广泛、市场需求大、商业价值更高,运输和使用也更便捷^[22-23]. 作为多碳烷烃类的代表产物,乙烯是合成纤维、橡胶、塑料等高聚物的重要化工原料. 而在传统生产方式中,多碳烷烃类产物大多由化石能源裂解和催化重整而来,在生产过程中不可避免地产生温室气体,造成环境污染. 若使用电催化还原 CO_2 方法取代传统方法制备多碳烷烃,可以从源头减少温室气体的排放. 因此,通过 CO_2RR 制备得到深度还原产物具有非常重要的工业意义.

但是,以 CO_2 为碳源合成高附加值多碳产物面临诸多方面的挑战. 首先,热力学上 CO_2 分子极度稳定,将 CO_2 活化并还原为 C_{2+} 产物具有较高的反应能垒. 在无催化剂的情况下,以电能作为能源供给,直线型的 CO_2 分子在水中转移一个电子还原为 CO_2^- 就需要施加高达 -1.9 V (vs. SCE) 的电势^[21]. 其次,电催化 CO_2 还原(ECR)过程多在碳酸氢盐的水溶液中进行,而 CO_2 气体在水中的溶解度低,常温、常压下, CO_2 在中性水溶液中的溶解度只有 $0.034 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,较小的反应底物浓度极大地限制了催化效率. 最后, CO_2 还原机理复杂,涉及多种反应中间体及多种吸附方式,即使生成同种产物,其反应路径也不尽相同. 这些因素对 ECR 的电催化剂提出了非常高的要求. 迄今为止, Cu 基催化剂因为具有较好生成 CO_2RR 深度产物的能力而受到了广泛关注,例如, Kuhl 等^[24]在 Cu 催化 ECR 反应体系中同时检测出 16 种还原产物. 除 Cu 基材料外,只有极少数的催化剂如 N 掺杂石墨烯量子点^[25]、Ni-Ga^[26]和 Ni-Al^[27]等能将 CO_2 还原为多碳产物,并且效率远低于 Cu 基材料. 此外,值得注意的是,纯 Cu 催化剂虽然拥有一定的 C-C 偶联能力,但是生成 C_{2+} 产物的选择性较差^[28]. 因此,对 Cu 催化剂进行改性及探索新型催化剂,将 CO_2 高效地还原为深度还原产物是目前 ECR 研究工作的重点和难点.

本文综述了近年来使用 Cu 基催化剂进行 ECR 反应,选择性生成深度还原产物的最新进展. 其中,主要对 CO_2 深度还原反应机理、Cu 基催化剂的设计策略和电解池系统优化等 3 个方面进行阐述.

1 CO_2 深度还原反应机理

电催化 CO_2 还原生成多碳产物是一个复杂的过程. 首先,深度还原产物的生成通常涉及多种中间物种的多个基元反应步骤,反应路径复杂,在还原电位下会受到氢析出(HER)竞争反应的影响^[29]. 其次, CO_2 电还原产物种类繁多, CO_2 存在 2e^- , 4e^- , 6e^- , 8e^- 或 12e^- 还原途径,在电催化过程中可能多种途径同时进行,产生如甲酸盐(HCOO^-)、一氧化碳(CO)、甲烷(CH_4)、乙烯(C_2H_4)、甲醇(CH_3OH)和乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)等多种产物^[30-31]. 此外,不同形貌、结构和组成的催化剂会极大地影响催化反应的热力学和动力学过程,即使是同一种还原产物也可能来自不同的反应路径^[32-34]. 上述 3 个原因使 CO_2RR 生成深度还原产物机理的研究充满挑战. 得益于现代表征技术的发展,研究人员通过原位 X 射线衍射、X 射线光电子能谱、电子显微镜及同步辐射等表征技术,探究反应过程中催化剂的结构和成分变化,利

用原位拉曼和原位红外光谱等技术捕捉反应过程中中间体及其动态变化过程,再结合密度泛函理论(density functional theory,DFT)计算,从理论角度对 ECR 的反应机理进行深入研究^[35]。

Birdja 等^[36]结合自身工作和大量 ECR 研究进展,总结并提出 CO₂RR 反应机理(图 1)。CO₂ 分子吸附在催化剂表面后,初始活化方式可大致分为 2 种。第 1 种活化方式为质子协同电子转移(proton-coupled electron transfer),吸附在表面的 CO₂ 分子转移一个电子的同时结合一个质子。根据加氢位置的不同,CO₂ 可生成 *OCHO 和 *COOH 两种中间物种,前者在还原步骤中趋向于生成甲酸,而后者更趋向于得到 *CO。在第 2 种活化方式中,加氢和电子转移分步进行,吸附在催化剂表面的 CO₂ 分子先得一个电子生成 CO₂⁻,并经过质子电子转移及脱羟基生成 *CO。值得注意的是,如果催化活性位对 *CO 的吸附能较低,会脱附生成 CO 产物;但是,若吸附位点具有 C-C 偶联能力,在合适的催化条件下,*CO 中间体会偶联成 *OCCO 中间体,并经过后续质子电子的转移生成乙烯、乙醇和正丙醇等多碳产物。通过对 CO₂RR 还原途径的分析可以发现,CO₂ 的活化和 C-C 偶联是得到深度还原产物的关键步骤。

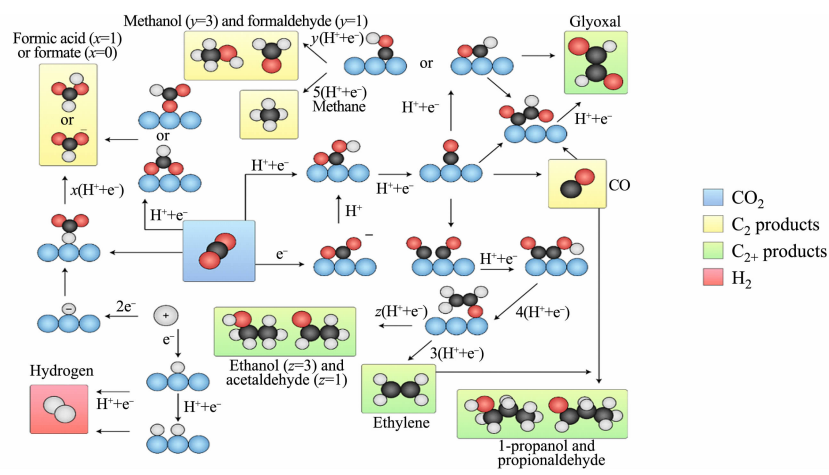


图 1 CO₂ 电还原生成不同还原产物的简要路径^[36]

Fig. 1 Brief pathways of CO₂ electroreduction to obtain different reduction products^[36]

在实际体系中,催化剂的结构、形貌和成分非常复杂,这使得反应机理的研究显得格外困难。幸运的是,随着表征技术的不断进步及理论计算的迅速发展,通过构建模型催化剂进行机理研究成为一个非常有效的途径。以乙烯形成为例,早期的研究人员认为 C₂H₄ 是通过 2 个 *CH₂ 的直接耦合而形成^[37]。然而,Schouten 等^[32]使用不同晶面的 Cu 单晶电极对 CO 还原生成乙烯的选择性进行研究,发现 *CO 二聚体才是真正的关键反应中间体。在过电位较高时,Cu(111)面倾向于形成 *CHO 中间体,并转化生成甲烷和乙烯两种产物;而 Cu(100)晶面上能够得到大量的 *CO 中间体,从而高选择性地生成乙烯。因此,在催化剂表面生成和富集 *CO 能够极大促进 C-C 偶联步骤,提高多碳产物的选择性。除此之外,利用串联催化剂通过串联催化机制将 CO₂RR 分为两步是提高多碳产物的一种有效策略。CuAg 双金属材料串联催化 CO₂ 生成乙烯的模型^[38],如图 2 所示。利用 AgCu 两种不同催化特性的金属催化剂进行 CO₂ 还原,在 Ag 表面形成大量的 *CO 并溢流到邻近的 Cu 表面,然后在 Cu 表面将 *CO 聚合形成多碳产物^[38]。通过串联催化剂这种拆分反应步骤的策略,可以大大提高 Cu 基催化剂的 C-C 偶联能力。

通过研究材料的构效关系,结合原位表征技术和理论计算,不仅能对已提出的机理进行验证,还能通过实验得到的结论提出新认识,从而推动机理研究的深入。同样地,对反应机理的深入理解可以为催化剂的设计合成提供建设性的指导,以 *CO 中间体二聚理论为例,对 Cu 基材料进行改性提高催化剂表面的局域 CO 浓度,

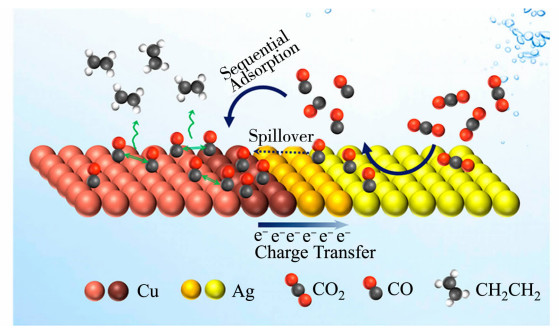


图 2 CuAg 双金属材料串联催化 CO₂ 生成乙烯的模型^[38]

Fig. 2 Model of CuAg bimetallic tandem catalyst for conversion of CO₂ to ethylene^[38]

可有效改善乙烯产物的选择性^[39-40]. 受限于现有的模型催化剂制备技术和原位光谱时空分辨率,许多关键中间体仍未在实验中得到验证,特别是深度还原产物的生成机理尚不明确.

此外,影响 CO_2 分子活化方式的因素有很多,比如局部的 pH 环境^[41]、电解池系统结构^[42]、过电势的大小^[29]及催化剂的种类^[43]等,在探究 ECR 的具体反应机理时,需要充分考虑这些影响因素. 整体而言,目前的 CO_2RR 反应机理的研究仍处于一个初级阶段^[35].

2 Cu 基催化剂改性策略

相对其他金属催化剂,Cu 表面对 $^*\text{CO}$ 、 $^*\text{CHO}$ 和 $^*\text{COH}$ 等关键反应中间体具有相对适宜的吸附能,有利于将 CO_2 深度还原为乙烯、乙醇和正丙醇等多种产物^[44]. 然而,Cu 基催化剂进行 ECR 反应生成多碳产物仍然面临巨大挑战. 一方面,虽然 Cu 具有一定的 C—C 偶联能力,纯 Cu 电极对 C_{2+} 产物的选择性并不理想^[45]. 另一方面,Cu 基材料往往需要较高的过电位,且电化学稳定性较差,限制了其工业化应用. 为了促进 Cu 基催化剂的发展和应用,研究者从晶面、尺寸、载体和缺陷等方面对 Cu 基材料进行改性,以促进 C—C 偶联能力,提高深度还原产物选择性.

2.1 晶面效应

在早期的研究中,研究人员主要是使用 Cu 单晶模型电极进行 ECR 的构效关系研究. 2003 年,Hori 等^[46]在 KHCO_3 溶液中对不同单晶 Cu 电极的 ECR 性能做了系统探索,研究发现,相比于 Cu(111)晶面,Cu(100)晶面对乙烯具有更高的选择性,而将 Cu(110)晶面引入 Cu(100)能够进一步提高乙烯的选择性. 单晶电极体系对于建立清晰的构效关系和进行机理研究具有非常重要的意义,但是这种电极的几何面积较小、电流密度低,无法满足实际生产需要^[44,47]. 而纳米级的 Cu 基催化剂颗粒尺寸小,能够极大地提高电化学活性面积(electrochemical active surface area,ECSA),可以通过物理化学方法有效调控其表面结构,整体上提高 ECR 的反应活性和选择性^[48]. 因此,合成具有特定晶面裸露的纳米晶,进行 ECR 性能研究具有非常重要的意义,也逐渐成为一个研究热点.

Suen 等^[49]制备了 3 种不同晶面裸露的 Cu 纳米晶体,即主要以(100)面为主的纳米立方体(C—Cu)、主要裸露 Cu(111)晶面的八面体(O—Cu)和同时包含 Cu(100)和(110)晶面的六方十二面体(H—Cu),并比较了 3 种 Cu 纳米晶催化剂的 ECR 性能. 在电位较正的区域($> -0.8\text{ V}$),3 种材料的 HER 反应都比较激烈,法拉第效率(FE)均在 50%以上. 随着过电势变大,3 种材料的 ECR 产物选择性开始出现明显差异:C—Cu 的产物以乙烯为主,O—Cu 的产物以乙烯和乙醇为主,H—Cu 的产物以甲烷为主. 与 Hori 等^[46]在单晶电极中得出的结论不同,Suen 等^[49]发现,同时存在 Cu(100)和 Cu(100)晶面的 H—Cu 主要产物是甲烷而非乙烯,这说明单晶电极和纳米晶电极存在差异,其结论并不能完全适用于纳米晶.

2.2 尺寸效应

纳米晶的尺寸变化不仅会显著影响其比表面积,还会导致处于不同位置的表面原子比例发生显著变化,这些都会对 ECR 性能产生深刻影响. Loiudice 等^[50]合成了平均粒径分别为 24,44,64 nm 的 3 种 Cu 纳米立方体,在 $0.1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{ KHCO}_3$ 溶液中对 3 种材料进行 ECR 测试. 3 种粒径 Cu 纳米立方体的法拉第效率^[50],如图 3 所示. 图 3 中: d 为粒径. 由图 3 可知:在 -1.1 V 电位下,3 种粒径的 Cu 纳米立方体对乙烯的选择性呈火山型曲线关系,其中,粒径为 44 nm 的 Cu 纳米立方体对乙烯的选择性最高,其法拉第效率可达到 41%.

同时,为了揭示该性能背后的原因,他们探究了 Cu 纳米立方体的边和角上 Cu 原子与 Cu(100)面上 Cu 原子比例(N_{edge}/N_{100})与 ECR 性能的关系. 不同粒径的 Cu 纳米立方体的面、角、边的原子比例^[50],如图 4 所示. 由图 4 可知:粒径为 44 nm 的 Cu 纳米立方体的 N_{edge}/N_{100} 值为 0.025,结果证明,当 N_{edge}/N_{100} 高于 0.025 时,Cu 纳米立方体的 HER 增强,数值较小则会导致样品乙烯选择性降低. 此外,Handoko 等^[51]制备了不同尺寸的 Cu_2O 衍生的 Cu 催化剂用于 ECR 测试,结果表明,在 -0.98 V 电位下,随着催化剂尺寸从 41 nm 减小到 18 nm,其选择性生成乙烯的 FE 由 10%显著提升至 43%. 通过分析催化过程中催化剂表面局部的 pH 值,研究者发现,随着 Cu_2O 催化剂尺寸的减小,其表面的局部 pH

值明显升高,这可能是导致不同粒径催化剂选择性产生差异的重要原因。

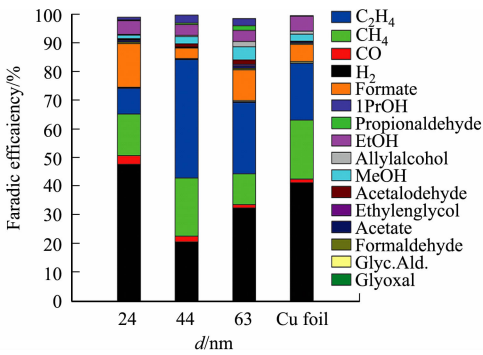


图 3 3 种粒径 Cu 纳米立方体的法拉第效率^[50]

Fig. 3 Faradaic efficiency of Cu nanocubes with three particle sizes^[50]

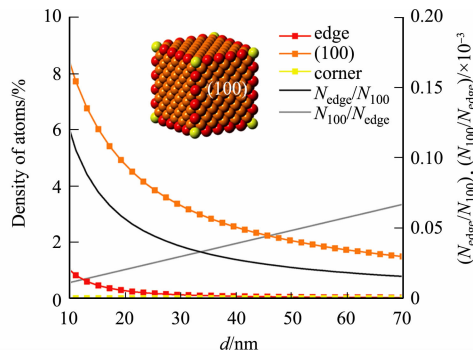
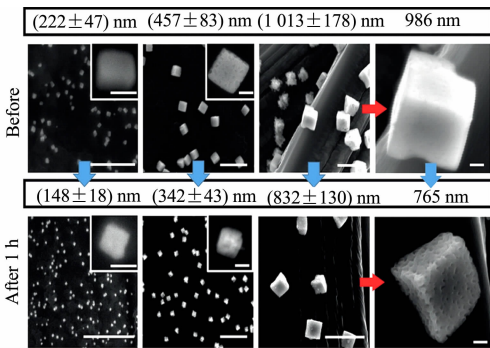


图 4 不同粒径 Cu 纳米立方体的面、角、边的原子比例^[50]

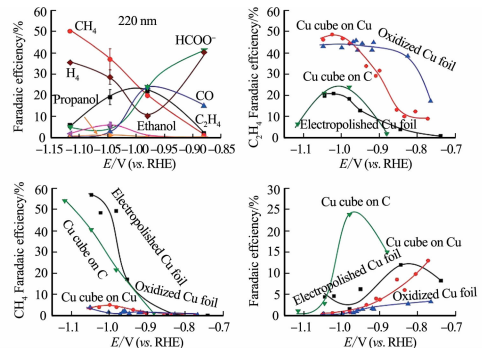
Fig. 4 Atomic ratios of faces, corners and edges of Cu nanocubes with different particle sizes^[50]

2.3 载体效应

不同材料和结构的载体与催化剂的结合力差异较大,在电催化过程中会显著影响催化过程中的电子传导和溶液中的传质过程,因此,载体是 ECR 一个很关键的影响因素。Grosse 等^[52]使用电化学原子力显微镜(EC-AFM)和原位的 X 射线吸收光谱(*in-situ* XAS),探究碳纸和多晶 Cu 箔两种载体对 Cu 纳米立方体的 CO₂RR 性能的影响,结果如图 5 所示。图 5 中:RHE 为相对可逆氢电极电位。由图 5 可知:当 Cu 纳米立方体负载到碳纸上时,随着电解的进行,Cu 纳米立方体粒径逐渐变小,退化成不规则颗粒,并且被完全还原成金属 Cu⁰,其乙烯选择性也逐渐降低,而甲烷等 C₁ 产物选择性提高;当载体为多晶 Cu 箔时,Cu 纳米立方体的形貌则得到了很好的保持,即使经过长时间电解仍有部分 Cu⁺ 得以保留。通过表征和分析,研究者认为 Cu 箔与 Cu 纳米立方体结合力比碳纸更强,使 Cu 纳米立方体能够更好地保持原本的尺寸和形貌,从而得到更好的催化稳定性。



(a) Cu 立方体在电催化过程中的退化



(b) 不同载体 Cu 纳米立方体的 FE

图 5 载体对 Cu 纳米立方体 ECR 性能的影响^[52]

Fig. 5 Effect of carriers on ECR performance of Cu nanocubes^[52]

此外,一些功能性碳材料也常被用作 ECR 催化剂的载体。Dongare 等^[53]研究发现,当用氮掺杂石墨烯(nitrogen-doped graphene, NDG)作为载体时,相较于没有负载的 Cu 纳米颗粒,其电催化 CO₂RR 生成液体产物的活性和选择性明显提高。同时,实验表明,Cu 纳米颗粒的负载量与 ECR 性能呈现火山型曲线关系,当负载量为 20%时,催化活性最高,在-1.0 V 电位下的乙醇 FE 可达 25.72%,电流密度为 7.7 mA·cm⁻²。当负载量过低时,裸露的 NDG 会发生强烈的 HER 而消耗电能,抑制 ECR 的进行;当负载量过高时,大量的 Cu 纳米颗粒很容易发生聚集,导致 ECSA 降低,从而影响催化性能。除此之外,如果能利用石墨烯载体将催化剂颗粒包裹其中,也能够显著提高催化材料的结构稳定性。Phan 等^[54]使用石墨烯对多晶 Cu 表面进行包裹,随后采用电化学方法进行活化,使其表面形成大量尺寸可控的 Cu 立方体,研究发现,石墨烯层能够很好地保护电极表面的立方体结构,使具有 C₂₊ 产物选择性的 Cu(100)晶面得到保留,从而提高了活化后电极的稳定性。因此,选择合适的载体对于提高 Cu 基催化剂的电化学活性、选择性和稳定性具有非常重要的意义,甚至可以利用“封装”Cu 基催化剂进一步提高催

化稳定性.

2.4 缺陷效应

在晶体生长过程中往往会伴随缺陷的产生,而这些缺陷位置通常具有更高的能量,更有利于催化反应的进行.因此,很多研究者在催化剂中引入缺陷来调控催化性能,并探索富含大量缺陷纳米晶的可控合成.在 ECR 领域,富含缺陷的 Cu 基催化剂也受到了广泛关注. Choi 等^[55]合成了裸露 Cu(100)面的纳米线(NWs),并对 Cu NWs 进行原位电化学活化,制备表面含有丰富台阶位的 A-Cu NWs. 富含缺陷 Cu 纳米线的模型和高分辨透射电镜图^[55],如图 6 所示.由图 6(b)可知:原本表面光滑的 Cu 线经过电化学活化后表面明显粗糙.这种富缺陷的 Cu NWs 在 ECR 测试中表现出优异的乙烯选择性,在 -1.01 V 电位下,其乙烯的 FE 高达 77.4%.通过系统表征和 DFT 计算发现,在 CO_2RR 反应过程中,A-Cu NWs 的台阶状面(Cu(511)面)上的 C_1 路径能垒比 C_2 更高,更不容易发生 HER,同时比 Cu(100)或 Cu(111)面具有更高的热力学稳定性,这充分解释了 A-Cu NWs 催化剂高 ECR 性能的原因.

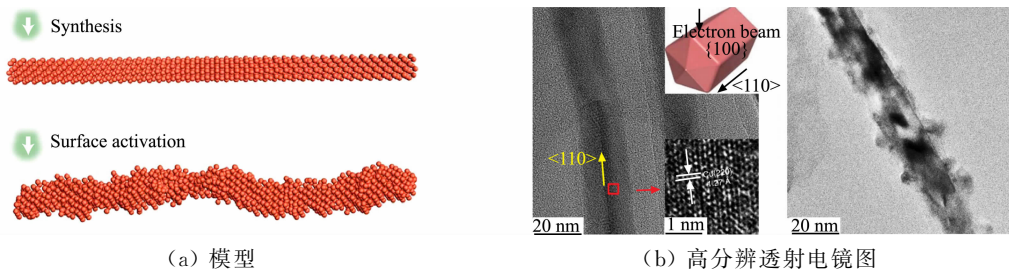


图 6 富含缺陷 Cu 纳米线的模型和高分辨透射电镜图^[55]

Fig. 6 Model and high-resolution transmission electron microscopy of defect-rich Cu nanowires^[55]

除了表面晶格缺陷外,在催化剂中引入异质原子形成点缺陷,即形成异质原子掺杂的 Cu 基催化剂,也能够有效调控催化剂的电子结构及局部配位环境,从而改善 ECR 性能. Ma 等^[56]使用 F^- 对 Cu 颗粒进行改性,极大提升了 Cu 材料选择性生成 C_{2+} 产物的能力,在 -0.8 V 电位下, C_{2+} 产物的 FE 超过 80%. 研究者通过原位红外和 DFT 计算对反应机理进行研究,探究 F^- 改性对乙烯路径的影响,提出乙烯生成路径. F^- 改性 Cu 催化剂表面 ECR 生成乙烯的反应路径及反应能垒图^[56],如图 7 所示. Cu-F 表面活化 H_2O 产生的 $^*\text{H}$ 促使 $^*\text{CO}$ 进行质子耦合反应,生成 $^*\text{CHO}$ 中间体,随后经过 C-C 偶联生成乙烯的关键中间体 $^*\text{OCHCHO}^*$. 经 DFT 计算发现,相比于未经改性 Cu 表面生成 $^*\text{OCCO}$ 的反应路径, Cu-F 表面生成 $^*\text{OCHCHO}^*$ 能垒明显更低(图 7(b)). 通过 F^- 对 Cu 进行改性,使得 Cu-F 具有活化水分子产生质子的能力,优化了乙烯和乙醇的反应路径,极大提高了 Cu 材料对 C_{2+} 的选择性.

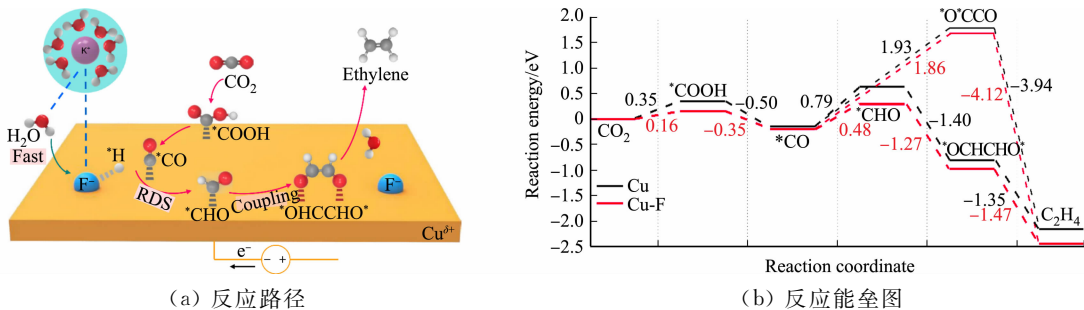


图 7 F^- 改性 Cu 催化剂表面 ECR 生成乙烯的反应路径及反应能垒图^[56]

Fig. 7 Reaction pathways and reaction energy barrier diagram of ethylene generation by ECR on surface of F^- -modified Cu catalyst^[56]

同样地, Li 等^[57]采用水热合成的方法制备含有卤素前驱体的纳米片,随后在原位的电化学条件下制备有 Cl 掺杂的多孔 Cu 纳米片,在经过原位的电化学活化后,这种材料的 HER 竞争反应受到明显的抑制,其 C_{2+} 产物选择性的 FE 高达 53.2%;经过长达 240 h 的长时间电解,Cl 修饰后的 Cu 纳米片显示出极高的催化稳定性. 通过对测试前、后的材料进行表征,发现多孔纳米片的形貌没有明显变化,Cl 元素和 Cu^+ 在长时间电解后仍得到了保留,催化剂中的 Cl 元素稳定 Cu^+ 物种,从而保持极佳的催化稳定性. 这些例子充分说明通过对缺陷的调控可以成为改性 Cu 基催化剂得到高 ECR 性能的有效途径.

2.5 配体效应

配体修饰可以调控纳米晶裸露晶面的表面能从而达到可控合成纳米粒子的目的,是纳米合成领域的常用策略之一.然而,配体同样会影响纳米晶催化剂的催化性能,可以通过改变配体的类型、浓度和键合强度等对催化剂性能进行调控.在 ECR 反应中,Banerjee 等^[58]研究了阳离子表面活性剂对 Cu 箔催化选择性的影响(图 8),使用十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)对 Cu 箔进行修饰,发现 CTAB 能够显著抑制 Cu 电极表面的析氢反应,提高表面活性剂浓度和增加烷基链长度能够提高碳酸氢钠溶液中 CO₂RR 的选择性.研究者创造性地使用了电化学阻抗谱,用于监测 CTAB 存在下电极-电解质界面的演变,揭示了阳离子表面活性剂在催化剂表面的作用.相比于未经配体修饰的 Cu 箔,CTAB 在电化学双层中积累置换了原本的 H₃O⁺ 和水合 Na⁺,有效减少 HER 的可用质子源,极大优化了铜箔在催化体系中的催化环境,从而抑制 HER 反应,提高 ECR 性能.Li 等^[59]通过 DFT 计算,发现 Cu(111)面上 CO 覆盖度的提高会极大增强其选择性生成乙醇的能力,并使用四苯基卟啉铁(Ⅲ)氯化物(FeTPP[Cl])分子催化剂(图 9)对 Cu 表面进行修饰,这种分子催化剂在较宽的电势窗口下都能以 60% 的 FE 将 CO₂ 转换为 CO;使用膜电极组件在水相系统下测试该分子催化剂修饰催化剂的催化性能,实验结果表明,使用 FeTPP[Cl]进行修饰后,催化剂生成乙醇的过电位由 -0.5 V 提前到 -0.4 V,选择性生成乙醇的活性和选择性都有了明显的提升.

就 ECR 领域而言,配体修饰多起到调控催化剂表面微环境的作用.相较于未经修饰的材料催化剂本身性质没有发生明显变化,而受配体影响,催化剂表面 H₂O, H⁺ 局部浓度的降低使材料局部 pH 值提高,CO₂ 溶解度也随之增大,极大优化了 CO₂ 在催化体系中的传质过程.此外,一些具有活性的配体还能将 CO₂ 转换为 CO,相较于未经修饰的 Cu 材料,其表面具有更高通量的 CO,间接提高了 Cu 基材料选择性生成深度还原产物的能力.

2.6 双金属效应

合理构筑双金属催化剂能够充分发挥两种金属各自的优势,相互协同产生更加优异的性能,赋予催化剂更加丰富的电子结构.例如,一些非 Cu 基 ECR 催化剂(如 Ag, Au 等)只能将 CO₂ 还原为 CO,但将此类金属引入 Cu 催化剂后能极大地提高 Cu 基材料对深度还原产物的选择性.究其原因,当产物为 CO 时,这类金属表面对 *CO 具有最适的结合能,因而能够高效率地将 CO₂ 转换为 CO,而生成 C₂₊ 产物则需要更高的结合能.当这种金属与 Cu 结合时,其表面生成的高通量 *CO 热力学自发地溢流至 *CO 结合能更高的 Cu 位点上,进而提高了 Cu 选择性生成 C₂₊ 产物的能力.就晶体结构而言,向 Cu 基催化剂引入另一种金属时,由于晶格常数的差异,两者界面因应力会产生大量缺陷,如台阶表面、点空位、边缘/螺旋位错等.丰富的晶格缺陷可以作为高活性催化位点,进而极大地提高 Cu 基材料 ECR 的本征活性.此外,由于电负性的差异,该类金属的引入会使两种金属 d 轨道电子的数量及 d 带的填充发生变化,进而引起表面原子对特定物种(如 *COH, *COOH, *CO)的吸附强度发生变化, Cu 基催化剂的活性和选择性也随之发生改变.根据这个策略,研究人员通过引入客体金属合成一系列双金属 Cu 基异质串联催化剂,很好地增强了 ECR 性能.

Lü 等^[60]使用电沉积的方法,在 Cu 基底中掺杂 Ag 合成了 AgCu 双金属催化剂(图 10(a)). Ag 的引入导致 Cu 基底的粒径变大、Cu(100)面比例降低,并使 Cu 基底处于一种缺电子状态.在 -0.95 V 电位下, Ag 掺杂后的样品对乙醇的 FE 由未掺杂时的 0.5% 提高到 63%,极大地增强了 Cu 材料选择性生

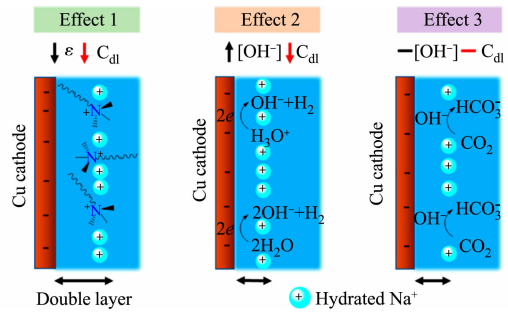


图 8 CTAB 修饰对 Cu 电极表面电催化过程的 3 种影响^[58]

Fig. 8 Three effects of CTAB modification on surface electrocatalytic process of Cu electrode^[58]

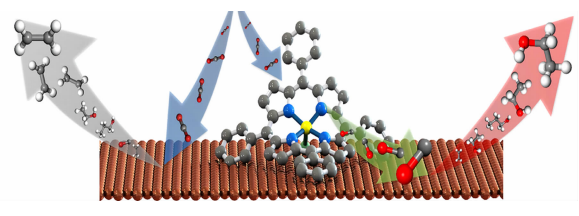
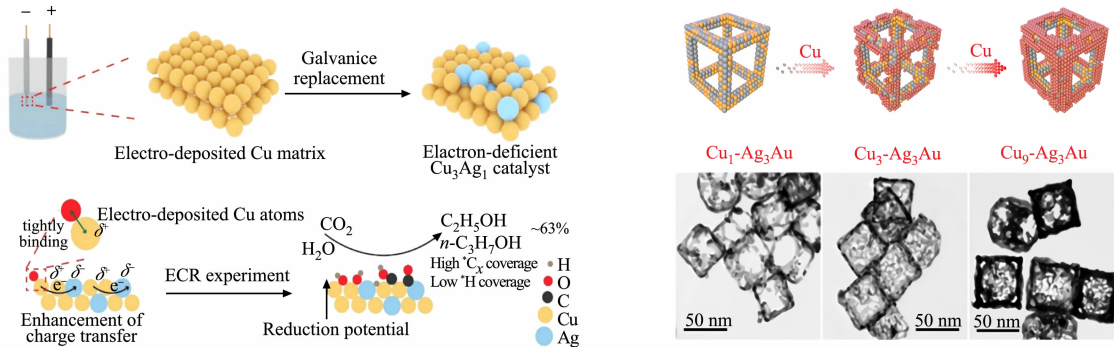


图 9 四苯基卟啉铁(Ⅲ)氯化物对 Cu 材料增强机理示意图^[59]

Fig. 9 Schematic diagram of enhancement mechanism of Cu materials by tetraphenylporphyrin iron (Ⅲ) chloride^[59]

成乙醇的能力.值得注意的是,双金属纳米晶的元素分布方式和几何结构会对 CO_2 RR 产物的活性和选择性产生较大的影响.为了探究具体的影响, Ma 等^[61]分别制备了有序、无序合金和相分离 3 种 Cu_1Pd_1 双金属纳米颗粒.在电催化测试中,与有序和无序 CuPd 合金颗粒对比,相分离的 CuPd 颗粒具有较低的甲烷选择性及更高的乙烯和乙醇选择性.通过对机理的深入研究发现, Cu 和 Pd 原子充分混合颗粒中 Cu 原子吸附的 CO 可能会与相邻 Pd 原子吸附的 O 原子结合生成 CHO 中间体,并进一步加氢还原成甲烷;而在相分离的 CuPd 颗粒中,相邻排列的 Cu 原子会促进 CO 发生二聚反应,从而更有利于 C_{2+} 产物的生成.同时, Lü 等^[62]使用 Pd 二十面体为晶种合成具有五角双锥体、十面体、截角四面体形貌的 PdCu 双金属异质催化剂.在 ECR 性能表征中,3 种材料都表现出比单一 Cu 催化剂更优异的催化性能.其中,十面体的 Pd-Cu 选择性生成 C_{2+} 产物的能力最佳,在 -0.7 V 电位下对 C_{2+} 产物的选择性高达 51%.在原位的衰减全反射傅里叶红外吸收光谱的表征过程中,发现 PdCu 异质催化剂比单金属 Cu 在更低的过电位下就出现了 CO 红外吸收信号,说明表面裸露的 Pd 促进了 CO 的生成,这为 C_{2+} 产物的生成提供了丰富的 $^*\text{CO}$ 中间体;并且,富含孪晶界的 Cu 具有优异的 C-C 偶联能力,可以高效率地将 Pd 位点上溢流的 CO 进一步还原为多碳产物.

除了合金化或构筑异质双金属结构,单纯地将两种金属颗粒进行物理混合似乎也能很好地提高 ECR 性能. Iyengar 等^[63]将 9 nm 的 Ag 颗粒分别与 Cu 纳米立方体和 Cu 纳米八面体进行物理混合,在 ECR 测试中发现,添加 Ag 颗粒的 Cu 催化剂的 HER 反应活性都受到了极大的抑制;并且,在 -1.3 V 电位下,混有 Ag 颗粒的 Cu 纳米八面体对甲烷的高选择性转变为高的乙醇选择性,最高可达 23.1%.除了双金属纳米晶,多金属催化剂具有更多变的成分和催化位点结构也引起了催化学家的兴趣. Xiong 课题组^[64]通过化学法合成三元 AuAgCu 金属框架(图 10(b)),在 CO_2 电还原过程中, AuAg 上生成的 CO 被 Cu 充分利用,在 -1.2 V 电位下对乙烯的 FE 高达 70%.



(a) CuAg 双金属的制备及 ECR 过程^[60]

(b) CuAuAg 三元金属框架的制备及表征^[64]

图 10 Cu 基多金属催化剂的制备及表征示意图

Fig. 10 Schematic diagram of preparation and characterization of Cu -based multimetallic catalysts

随着更多纳米合成领域研究者的加入,相信将会有越来越多的双金属甚至多金属 ECR 催化剂被成功合成,而随着纳米晶模型催化剂在性能测试中的广泛应用,ECR 性能与纳米晶之间的构效关系也会逐渐清晰,使真正从理论上指导高效催化剂的理性构筑成为可能.

3 电解池系统优化

催化剂是电催化性能的核心,然而选择合适的测试系统及测试条件对充分发挥催化剂催化性能同样具有重要的意义. ECR 一般使用传统的 H 型电解池(H-Cell)作为反应器,电解质为 CO_2 饱和的碳酸氢盐溶液,随着 ECR 的发展, H 型反应器的缺陷也日渐凸显^[65]. 首先, H-Cell 是一个传统的两相界面反应体系(电解质溶液和固体催化剂),反应效率较低. 其次,电解质溶液中有限的 CO_2 溶解度使得原料气的传输速度成为了速控步,极大地限制了催化剂催化性能的发挥^[66].

为了解决上述问题,研究者试图从优化电解质溶液角度改进催化系统. 1991 年, Murata 等^[67]系统考察了不同阳离子对催化剂电催化 CO_2 还原性能的影响,使用 $2\text{ cm} \times 2\text{ cm}$ 的 Cu 箔作为工作电极,以锂、钠、钾、铷和铯 5 种阳离子的碳酸氢盐作为电解质溶液,测试其催化性能. 研究发现,随着阳离子半径

的增大,CO、乙烯和乙醇的 FE 提高,而甲烷的选择性降低,HER 也得到了抑制;但是,如果使用高浓度的阳离子电解质溶液,无论哪种阳离子均会导致 C₂ 产物的选择性降低. 研究者认为不同碱金属阳离子的水合能力及与电极的亲合性不同,导致电极表面的化学环境不同造成了性质上的差异,这意味着通过改变电解质离子改变催化过程的催化剂表界面会对 ECR 性能产生显著影响.

传统的 H 型电解池因 CO₂ 原料气直接通入溶液,无法使用高浓度碱液进行反应,气体扩散电极(gas-diffusion electrodes,GDEs)就可以使用高浓度的碱液来提高催化剂合成深度还原产物的能力. 根据 Dinh 等^[68]的研究,使用 GDEs 及流动池(flow-cell)相结合构成反应系统(图 11(a)),其中,GDEs 可以形成高效的气-液-固三相反应界面,使用气态的 CO₂ 气体直接作为反应原料突破了传统的电解质溶液的溶解度限制,而流动池可以保证 CO₂ 气体及还原产物的高效传输;在电解质方面,相较于 KHCO₃,高浓度的碱液如 KOH 溶液可以极大地提高催化剂 C-C 偶联的能力以提高 C₂₊ 产物的选择性(图 11(b)). Yang 等^[69]使用静电纺丝的方法制备单原子镍修饰的多孔碳膜,得益于其相互连接的纤维,自制的多孔碳膜催化剂具有良好的柔性,分层的多孔结构则提供了大量活性位点;分别在 H-Cell 和 flow-cell 系统中进行电化学测试,并对比催化剂在两种反应系统的性能表现. 结果表明,在所有电势窗口下,使用 GDEs 测试表现出来的催化活性都明显优于 H-Cell;在选择性上,催化剂在 flow-cell 中表现稳定,但是在 H 型电解池系统中,当电位低于-0.7 V 后,对 CO 选择性就开始降低. 通过构筑三相界面,GDEs 能够显著提高催化剂的性能,同时抑制较负电位下的 HER,拓宽催化剂的工作电势窗口. 但是,在稳定性方面,由于高浓度碱液的存在,气体扩散层的疏水性能在较高电流下会逐渐减弱甚至消失,三相界面的消失使催化剂的活性迅速衰减. 为了解决这一问题,Zhang 等^[70]将 GDEs 中常用的 KOH 更换为中性的 KCl 溶液(使用 0.01 mol·L⁻¹的 KHCO₃ 溶液作为缓冲液),使用自制电沉积 Cu 的 GDEs 在 150 mA·cm⁻²的高电流下进行测试. 测试结果显示,采用 KCl 电解质时,负载 Cu 的气体扩散层(gas diffusion layer,GDL)对 C₂₊ 产物的 FE 由 67.0%提升到 80.4%;催化剂能够保持长达 30 h 的高电流的催化稳定性,而在 KOH 电解质中的样品对深度还原产物的选择性迅速衰减至初始的 1/3.

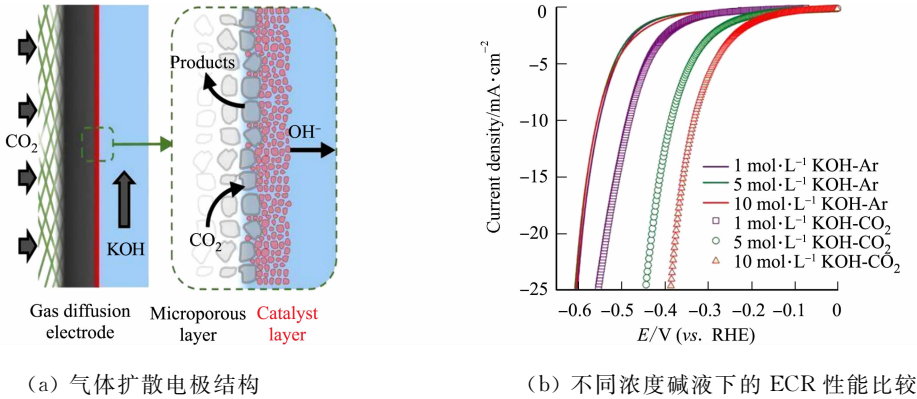


图 11 气体扩散电极结构和不同浓度碱液下的 ECR 性能比较^[68]

Fig. 11 Comparison of gas diffusion electrode structure and ECR performance under different alkali concentrations^[68]

4 总结及展望

总结近期 Cu 基材料催化 ECR 深度还原产物的研究进展.CO₂ 气体分子本身的化学惰性及其在水相反应体系中的低溶解度极大地限制了 ECR 效率,而反应路径复杂和 HER 竞争反应,导致通过 C-C 偶联及后续质子电子转移步骤生成深度还原产物变得格外困难. 从多碳产物生成机理的 3 个关键步骤出发,结合实例简要介绍深度还原产物的反应路径. 以催化机理为指导引出 Cu 基催化剂改性策略,比如,晶面效应、尺寸效应、缺陷效应、载体效应和双金属效应等,通过提高活性中间体的浓度降低 C-C 偶联反应的能垒,促进多碳产物的生成. 使用气体扩散电极、提高阳离子浓度及提高碱液浓度等优化 ECR 测试系统的相关工作提高催化剂对 C₂₊ 产物的选择性. 但是,Cu 基材料的 ECR 活性和稳定性问题及深度还原产物的反应机理研究仍然面临巨大的挑战,可以从以下 2 个方面进一步推进电催化 CO₂ 深

度还原的研究.

1) 开发高活性和稳定性的 Cu 基纳米晶催化剂. 高电流下长时间电解, Cu 基催化剂易发生结构重构现象, 其表面的价态也会发生变化, 如原本高活性的 $\text{Cu}^0/\text{Cu}^{1+}$ 混合态被还原为单一的 Cu^0 导致催化剂失活, 极大地限制了 Cu 基材料的实际应用. 一方面, 可以采取修饰策略对 Cu 材料进行改性, 如掺杂卤素和引入杂原子, 通过调控材料电子结构增强材料的 ECR 活性和稳定性. 另一方面, 构建双金属或者多金属 Cu 基金属间化合物, 不仅能够充分利用多种金属原子间的协同作用, 并且具有很高的化学稳定性; 除此之外, 使用石墨烯、Au 壳层等高导电性、高稳定性的材料对 Cu 基催化剂进行包覆, 可以有效保护其形貌不受破坏, 进而提高催化剂的稳定性.

2) 利用原位表征技术深入研究催化机制. 催化剂活性中心的结构对 CO_2RR 性能起决定性作用, 因此, 确定及监测催化剂的活性组分及其在反应过程中的动态演化至关重要. 然而, 在 ECR 过程中 Cu 基材料的形貌和价态通常会随着反应的进行而变化, 这就使传统的表征技术很难监测其演化过程进而识别真实的活性中心. 虽然目前已经有一些报道使用原位电镜和原位光谱等手段对催化材料和反应中间体进行表征, 但是深度还原产物的生成机理复杂、步骤复杂、反应中间体繁多, 原位的监测技术还不够成熟, 并没有形成公认的反应机理. 因此, 进一步提高原位检测技术的时空分辨率, 能够为形成反应路径的闭环提供实验依据, 真正指导高效工业催化剂的制备.

参考文献:

- [1] 白晓芳, 陈为, 王白银, 等. 二氧化碳电化学还原的研究进展[J]. 物理化学学报, 2017, 33(12): 2388-2403. DOI: 10.3866/PKU.WHXB201706131.
- [2] 赖洁, 杨楠, 袁健发, 等. 电化学催化还原二氧化碳研究进展[J]. 新能源进展, 2019, 7(5): 429-435. DOI: 10.3969/j.issn.2095-560X.2019.05.007.
- [3] 乔世璋. 纳米尺度富集效应促进二氧化碳电还原[J]. 物理化学学报, 2020, 36(11): 15-16. DOI: 10.3866/PKU.WHXB202004011.
- [4] BELMECHERI S, LAVERGNE A. Compiled records of atmospheric CO_2 concentrations and stable carbon isotopes to reconstruct climate and derive plant ecophysiological indices from tree rings[J]. Dendrochronologia, 2020, 63: 125748. DOI: 10.1016/j.dendro.2020.125748.
- [5] FRIEDLINGSTEIN P, ANDREW R M, ROGELJ J, *et al.* Persistent growth of CO_2 emissions and implications for reaching climate targets[J]. Nature Geoscience, 2014, 7: 709-715. DOI: 10.1038/Ngeo2248.
- [6] GOEPPERT A, CZAUN M, PRAKASH G K S, *et al.* Air as the renewable carbon source of the future: An overview of CO_2 capture from the atmosphere[J]. Energy and Environmental Science, 2012, 5(7): 7833-7853. DOI: 10.1039/c2ee21586a.
- [7] KARL T R, TRENBERTH K E. Modern global climate change[J]. Science, 2003, 302(5651): 1719-1723. DOI: 10.1126/science.1090228.
- [8] MAHLSTEIN I, KNUTTI R, SOLOMON S, *et al.* Early onset of significant local warming in low latitude countries [J]. Environmental Research Letters, 2011, 6(3): 034009. DOI: 10.1088/1748-9326/6/3/034009.
- [9] SUN Libo, REDDU V, FISHER A C, *et al.* Electrocatalytic reduction of carbon dioxide: Opportunities with heterogeneous molecular catalysts[J]. Energy and Environmental Science, 2020, 13(2): 374-403. DOI: 10.1039/c9ee03660a.
- [10] MONTOYA J H, SEITZ L C, CHAKTHRANONT P, *et al.* Materials for solar fuels and chemicals[J]. Nature Materials, 2016, 16: 70-81. DOI: 10.1038/nmat4778.
- [11] HE Mingyuan, SUN Yuhan, HAN Buxing. Green carbon science: Scientific basis for integrating carbon resource processing, utilization, and recycling[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2013, 52(37): 9620-9633. DOI: 10.1002/anie.201209384.
- [12] BUSHUYEV O S, DE LUNA P, DINH C T, *et al.* What should we make with CO_2 and how can we make it? [J]. Joule, 2018, 2(5): 825-832. DOI: 10.1016/j.joule.2017.09.003.
- [13] APPEL A M, BERCAW J E, BOCARSLY A B, *et al.* Frontiers, opportunities, and challenges in biochemical and chemical catalysis of CO_2 fixation[J]. Chemical Reviews, 2013, 113(8): 6621-6658. DOI: 10.1021/cr300463y.
- [14] FURLER P, SCHEFFE J, GORBAR M, *et al.* Solar thermochemical CO_2 splitting utilizing a reticulated porous ceri-

- a redox system[J]. *Energy and Fuels*, 2012, 26(11): 7051-7059. DOI: 10. 1021/ef3013757.
- [15] WU Jinghua, HUANG Yang, YE Wen, *et al.* CO₂ reduction: From the electrochemical to photochemical approach [J]. *Advanced Science*, 2017, 4(11): 1700194. DOI: 10. 1002/adv. 201700194.
- [16] NIELSEN D U, HU Xinming, DAASBJERG K, *et al.* Chemically and electrochemically catalysed conversion of CO₂ to CO with follow-up utilization to value-added chemicals[J]. *Nature Catalysis*, 2018, 1: 244-254. DOI: 10. 1038/s41929-018-0051-3.
- [17] TACKETT B M, GOMEZ E, CHEN J G. Net reduction of CO₂ *via* its thermocatalytic and electrocatalytic transformation reactions in standard and hybrid processes[J]. *Nature Catalysis*, 2019, 2: 381-386. DOI: 10. 1038/s41929-019-0284-9.
- [18] VERMA S, LU S, KENIS P J A. Co-electrolysis of CO₂ and glycerol as a pathway to carbon chemicals with improved technoeconomics due to low electricity consumption[J]. *Nature Energy*, 2019, 4: 466-474. DOI: 10. 1038/s41560-019-0374-6.
- [19] HAN Na, DING Pan, HE Le, *et al.* Promises of main group metal-based nanostructured materials for electrochemical CO₂ reduction to formate[J]. *Advanced Energy Materials*, 2019, 10(11): 1902338. DOI: 10. 1002/aenm. 201902338.
- [20] TEETER T E, VAN RYSELBERGHE P. Reduction of carbon dioxide on mercury cathodes[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1954, 22(4): 759-760. DOI: 10. 1063/1. 1740178.
- [21] HORI Y. *Electrochemical CO₂ reduction on metal electrodes*[M]. New York: Springer, 2008.
- [22] HUANG J E, LI Fengwang, OZDEN A, *et al.* CO₂ electrolysis to multicarbon products in strong acid[J]. *Science*, 2021, 372: 1074-1078. DOI: 10. 1126/science. abg6582.
- [23] WANG Pengtang, YANG Hao, XU Yong, *et al.* Synergized Cu/Pb core/shell electrocatalyst for high-efficiency CO₂ reduction to C₂₊ liquids[J]. *ACS Nano*, 2021, 15(1): 1039-1047. DOI: 10. 1021/acsnano. 0c07869.
- [24] KUHL K P, CAVE E R, ABRAM D N, *et al.* New insights into the electrochemical reduction of carbon dioxide on metallic copper surfaces[J]. *Energy and Environmental Science*, 2012, 5(5): 7050-7059. DOI: 10. 1039/c2ee21234j.
- [25] WU Jingjie, MA Sichao, SUN Jing, *et al.* A metal-free electrocatalyst for carbon dioxide reduction to multi-carbon hydrocarbons and oxygenates[J]. *Nature Communications*, 2016, 7: 13869. DOI: 10. 1038/ncomms13869.
- [26] TORELLI D A, FRANCIS S A, CROMPTON J C, *et al.* Nickel-gallium-catalyzed electrochemical reduction of CO₂ to highly reduced products at low overpotentials[J]. *ACS Catalysis*, 2016, 6(3): 2100-2104. DOI: 10. 1021/acscatal. 5b02888.
- [27] PARIS A R, BOCARSLY A B. Ni-Al films on glassy carbon electrodes generate an array of oxygenated organics from CO₂ [J]. *ACS Catalysis*, 2017, 7(10): 6815-6820. DOI: 10. 1021/acscatal. 7b02146.
- [28] KARAPINAR D, CREISSEN C E, DE LA CRUZ J G R, *et al.* Electrochemical CO₂ reduction to ethanol with copper-based catalysts[J]. *ACS Energy Letters*, 2021, 6(2): 694-706. DOI: 10. 1021/acsenrgylett. 0c02610.
- [29] QIAO Jinli, LIU Yuyu, HONG Feng, *et al.* A review of catalysts for the electroreduction of carbon dioxide to produce low-carbon fuels[J]. *Chemical Society Reviews*, 2014, 43(2): 631-675. DOI: 10. 1039/c3cs60323g.
- [30] KORTLEVER R, SHEN Jing, SCHOUTEN K J, *et al.* Catalysts and reaction pathways for the electrochemical reduction of carbon dioxide[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2015, 6: 4073-4082. DOI: 10. 1021/acs.jpcclett. 5b01559.
- [31] GOTTLE A J, KOPER M T M. Proton-coupled electron transfer in the electrocatalysis of CO₂ reduction: Prediction of sequential *vs.* concerted pathways using DFT[J]. *Chemical Science*, 2017, 8(1): 458-465. DOI: 10. 1039/c6sc02984a.
- [32] SCHOUTEN K J, QIN Z, PEREZ GALLENT E, *et al.* Two pathways for the formation of ethylene in CO reduction on single-crystal copper electrodes[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(24): 9864-9867. DOI: 10. 1021/ja302668n.
- [33] SCHOUTEN K J P, KWON Y, VAN DER HAM C J M, *et al.* A new mechanism for the selectivity to C₁ and C₂ species in the electrochemical reduction of carbon dioxide on copper electrodes[J]. *Chemical Science*, 2011, 2(10): 1902-1909. DOI: 10. 1039/c1sc00277e.
- [34] VERDAGUER-CASADEVALL A, LI C W, JOHANSSON T P, *et al.* Probing the active surface sites for CO reduction on oxide-derived copper electrocatalysts[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(31): 9808-

9811. DOI:10. 1021/jacs. 5b06227.
- [35] LI Xiaodong, WANG Shumin, LI Li, *et al.* Progress and perspective for *in situ* studies of CO₂ reduction[J]. Journal of the American Chemical Society, 2020, 142(21): 9567-9581. DOI:10. 1021/jacs. 0c02973.
- [36] BIRDJA Y Y, PEREZ-GALLENT E, FIGUEIREDO M C, *et al.* Advances and challenges in understanding the electrocatalytic conversion of carbon dioxide to fuels[J]. Nature Energy, 2019, 4: 732-745. DOI: 10. 1038/s41560-019-0450-y.
- [37] FRIEBE P, BOGDANOFF P, ALONSO-VANTE N, *et al.* A real-time mass spectroscopy study of the (electro) chemical factors affecting CO₂ reduction at copper[J]. Journal of Catalysis, 1997, 168(2): 374-385. DOI:10. 1006/jcat. 1997. 1606.
- [38] HUANG Jianfeng, MENSI M, OVEISI E, *et al.* Structural sensitivities in bimetallic catalysts for electrochemical CO₂ reduction revealed by Ag-Cu nanodimers[J]. Journal of the American Chemical Society, 2019, 141(6): 2490-2499. DOI:10. 1021/jacs. 8b12381.
- [39] JIA Henglei, YANG Yuanyuan, CHOW T H, *et al.* Symmetry-broken Au-Cu heterostructures and their tandem catalysis process in electrochemical CO₂ reduction[J]. Advanced Functional Materials, 2021, 31(27): 2101255. DOI: 10. 1002/adfm. 202101255.
- [40] YANG Pengpeng, ZHANG Xiaolong, GAO Feiyue, *et al.* Protecting copper oxidation state *via* intermediate confinement for selective CO₂ electroreduction to C₂₊ fuels[J]. Journal of the American Chemical Society, 2020, 142(13): 6400-6408. DOI:10. 1021/jacs. 0c01699.
- [41] HENCKEL D A, COUNIHAN M J, HOLMES H E, *et al.* Potential dependence of the local pH in a CO₂ reduction electrolyzer[J]. ACS Catalysis, 2020, 11(1): 255-263. DOI:10. 1021/acscatal. 0c04297.
- [42] XING Zhuo, HU Lin, RIPATTI D S, *et al.* Enhancing carbon dioxide gas-diffusion electrolysis by creating a hydrophobic catalyst microenvironment[J]. Nature Communications, 2021, 12: 136. DOI:10. 1038/s41467-020-20397-5.
- [43] TODOROVA T K, SCHREIBER M W, FONTECAVE M. Mechanistic understanding of CO₂ reduction reaction (CO₂RR) toward multicarbon products by heterogeneous copper-based catalysts[J]. ACS Catalysis, 2020, 10(3): 1754-1768. DOI:10. 1021/acscatal. 9b04746.
- [44] NITOPI S, BERTHEUSSEN E, SCOTT S B, *et al.* Progress and perspectives of electrochemical CO₂ reduction on copper in aqueous electrolyte [J]. Chemical Reviews, 2019, 119(12): 7610-7672. DOI: 10. 1021/acs. chemrev. 8b00705.
- [45] BAGGER A, JU Wen, VARELA A S, *et al.* Electrochemical CO₂ reduction: A classification problem[J]. ChemPhysChem, 2017, 18(22): 3266-3273. DOI:10. 1002/cphc. 201700736.
- [46] HORI Y, TAKAHASHI I, KOGA O, *et al.* Electrochemical reduction of carbon dioxide at various series of copper single crystal electrodes[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2003, 199(1/2): 39-47. DOI: 10. 1016/S1381-1169(03)00016-5.
- [47] MANTHIRAM K, BEBERWYCK B J, ALIVISATOS A P. Enhanced electrochemical methanation of carbon dioxide with a dispersible nanoscale copper catalyst[J]. Journal of the American Chemical Society, 2014, 136(38): 13319-13325. DOI:10. 1021/ja5065284.
- [48] 王帅, 王振, 邱俊杰, 等. 零维、一维、二维无机纳米材料催化还原 CO₂ 研究进展[J]. 功能材料, 2018, 49(12): 12071-12078. DOI:10. 3969/j. issn. 1001-9731. 2018. 12. 010.
- [49] SUEN N T, KONG Z R, HSU C S, *et al.* Morphology manipulation of copper nanocrystals and product selectivity in the electrocatalytic reduction of carbon dioxide[J]. ACS Catalysis, 2019, 9(6): 5217-5222. DOI: 10. 1021/acscatal. 9b00790.
- [50] LOIUDICE A, LOBACCARO P, KAMALI E A, *et al.* Tailoring copper nanocrystals towards C₂ products in electrochemical CO₂ reduction[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2016, 55(19): 5789-5792. DOI:10. 1002/anie. 201601582.
- [51] HANDOKO A D, ONG C W, HUANG Yun, *et al.* Mechanistic insights into the selective electroreduction of carbon dioxide to ethylene on Cu₂O-derived copper catalysts[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2016, 120(36): 20058-20067. DOI:10. 1021/acs. jpcc. 6b07128.
- [52] GROSSE P, GAO Dunfeng, SCHOLTEN F, *et al.* Dynamic changes in the structure, chemical state and catalytic selectivity of Cu nanocubes during CO₂ electroreduction: Size and support effects[J]. Angewandte Chemie Interna-

- tional Edition, 2018, 57(21): 6192-6197. DOI: 10. 1002/anie. 201802083.
- [53] DONGARE S, SINGH N, BHUNIA H. Nitrogen-doped graphene supported copper nanoparticles for electrochemical reduction of CO₂ [J]. Journal of CO₂ Utilization, 2021, 44: 101382. DOI: 10. 1016/j. jcou. 2020. 101382.
- [54] PHAN T H, BANJAC K, COMETTO F P, *et al.* Emergence of potential-controlled Cu-nanocuboids and graphene-covered Cu-nanocuboids under operando CO₂ electroreduction [J]. Nano Letters, 2021, 21(5): 2059-2065. DOI: 10. 1021/acs. nanolett. 0c04703.
- [55] CHOI C, KWON S, CHENG Tao, *et al.* Highly active and stable stepped Cu surface for enhanced electrochemical CO₂ reduction to C₂H₄ [J]. Nature Catalysis, 2020, 3: 804-812. DOI: 10. 1038/s41929-020-00504-x.
- [56] MA Wenchao, XIE Shunji, LIU Tongtong, *et al.* Electrocatalytic reduction of CO₂ to ethylene and ethanol through hydrogen-assisted C—C coupling over fluorine-modified copper [J]. Nature Catalysis, 2020, 3: 478-487. DOI: 10. 1038/s41929-020-0450-0.
- [57] LI Minhan, MA Yuanyuan, CHEN Jun, *et al.* Residual chlorine induced cationic active species on a porous copper electrocatalyst for highly stable electrochemical CO₂ reduction to C₂+ [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2021, 60(20): 11487-11493. DOI: 10. 1002/anie. 202102606.
- [58] BANERJEE S, HAN Xu, THOI V S. Modulating the electrode-electrolyte interface with cationic surfactants in carbon dioxide reduction [J]. ACS Catalysis, 2019, 9(6): 5631-5637. DOI: 10. 1021/acscatal. 9b00449.
- [59] LI Fengwang, LI Yuguang, WANG Ziyun, *et al.* Cooperative CO₂-to-ethanol conversion *via* enriched intermediates at molecule-metal catalyst interfaces [J]. Nature Catalysis, 2019, 3: 75-82. DOI: 10. 1038/s41929-019-0383-7.
- [60] LÜ Ximeng, SHANG Longmei, ZHOU Si, *et al.* Electron-deficient Cu sites on Cu₃Ag₁ catalyst promoting CO₂ electroreduction to alcohols [J]. Advanced Energy Materials, 2020, 10(37): 2001987. DOI: 10. 1002/aenm. 202001987.
- [61] MA S, SADAKIYO M, HEIMA M, *et al.* Electroreduction of carbon dioxide to hydrocarbons using bimetallic Cu-Pd catalysts with different mixing patterns [J]. Journal of the American Chemical Society, 2017, 139(1): 47-50. DOI: 10. 1021/jacs. 6b10740.
- [62] LÜ Zhiheng, ZHU Shangqian, XU Lang, *et al.* Kinetically controlled synthesis of Pd-Cu janus nanocrystals with enriched surface structures and enhanced catalytic activities toward CO₂ reduction [J]. Journal of the American Chemical Society, 2021, 143(1): 149-162. DOI: 10. 1021/jacs. 0c05408.
- [63] IYENGAR P, KOLB M J, PANKHURST J R, *et al.* Elucidating the facet-dependent selectivity for CO₂ electroreduction to ethanol of Cu-Ag tandem catalysts [J]. ACS Catalysis, 2021, 11(8): 4456-4463. DOI: 10. 1021/acscatal. 1c00420.
- [64] XIONG Likun, ZHANG Xiang, YUAN Hao, *et al.* Breaking the linear scaling relationship by compositional and structural crafting of ternary Cu-Au/Ag nanoframes for electrocatalytic ethylene production [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2021, 60(5): 2508-2518. DOI: 10. 1002/anie. 202012631.
- [65] 陈琼, 王欢, 李卓, 等. 纳米 Cu 电极的制备及其在电催化还原 CO₂ 反应中的应用 [J]. 化工学报, 2010, 61(增刊 1): 38-42.
- [66] 李冰玉, 毛庆, 赵健, 等. 二氧化碳电化学还原反应器的研究进展 [J]. 化工进展, 2019, 38(11): 4901-4910. DOI: 10. 16085/j. issn. 1000-6613. 2019-0383.
- [67] MURATA A, HORI Y. Product selectivity affected by cationic species in electrochemical reduction of CO₂ and CO at a Cu electrode [J]. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 1991, 64(1): 123-177. DOI: 10. 1246/bcsj. 64. 123.
- [68] DINH C T, BURDYN T, KIBRIA M G, *et al.* CO₂ electroreduction to ethylene *via* hydroxide-mediated copper catalysis at an abrupt interface [J]. Science, 2018, 360: 783-787. DOI: 10. 1126/science. aas9100.
- [69] YANG Hengpan, LIN Qing, ZHANG Chao, *et al.* Carbon dioxide electroreduction on single-atom nickel decorated carbon membranes with industry compatible current densities [J]. Nature Communications, 2020, 11: 593. DOI: 10. 1038/s41467-020-14402-0.
- [70] ZHANG Xiao, LI Jiachen, LI Yuanyao, *et al.* Selective and high current CO₂ electro-reduction to multicarbon products in near-neutral KCl electrolytes [J]. Journal of the American Chemical Society, 2021, 143(8): 3245-3255. DOI: 10. 1021/jacs. 0c13427.

(责任编辑: 黄晓楠 英文审校: 刘源岗)