

铋/纳米洋葱碳电极的制备及其 电化学还原 CO₂ 性能研究

龚浩,王宇宏,郭雨菲,张静,师倩莹,高利珍*

(太原理工大学环境科学与工程学院,山西晋中 030600)

摘要:采用水热法制备 Bi/MCNOs 电极催化剂,通过 XRD、SEM 对 Bi/MCNOs 催化剂进行表征,考察了 Bi/MCNOs 电极电学还原 CO₂ 制甲酸的性能。结果表明,在水热过程中,MCNOs 成功负载到 Bi 上,Bi/MCNOs 具有更小的球状结构。Bi/MCNOs 电极电学活性表面积为 Bi 电极的 3.4 倍。Bi/MCNOs 电极的电流密度是 Bi 电极的 4 倍,且具有更正的起峰电位。通过对 KHCO₃ 电解液浓度、还原电位对电学还原 CO₂ 制甲酸的分析可知,KHCO₃ 电解液浓度为 0.5 mol/L、电势为 -1.6 V vs. Ag/AgCl 时,电学还原 CO₂ 效果最好,具有较高的电流效率。由此可见,Bi/MCNOs 电极具有更高的活性,可有效提高电学还原 CO₂ 的催化效果。

关键词:铋/纳米洋葱碳电极;电学还原;二氧化碳;电流密度;电流效率

中图分类号:X511

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2022)03-0144-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.03.029

Preparation of Bi/MCNOs electrode and its performance in electrochemical reduction of CO₂

GONG Hao, WANG Yu-hong, GUO Yu-fei, ZHANG Jing, SHI Qian-ying, GAO Li-zhen*

(College of Environmental Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Jinzhong 030600, China)

Abstract: Bi/MCNOs electrode catalyst is prepared through hydrothermal method, and characterized by means of XRD and SEM. Its performance in electrochemical reduction of CO₂ to formic acid is studied. XRD reveals that MCNOs have successfully been loaded on the surface of Bi during hydrothermal process. SEM indicates that Bi/MCNOs have a smaller spherical structure, which can enhance specific surface area. Cyclic voltammetry curves at different scan rates show that the electrochemical active surface area and current density of Bi/MCNOs are respectively 3.4 times and 4 times that of commercial Bi electrode, with a more positive onset potential than the latter. It is found through analysis that the electrochemical reduction of CO₂ over Bi/MCNOs electrode catalyst can reach the best with a higher current effect when the concentration of KHCO₃ electrolyte is 0.5 mol·L⁻¹, the potential is at -1.6 V vs. Ag/AgCl. It is presented that Bi/MCNOs electrode can effectively improve the catalytic effect of electrochemical reduction of CO₂.

Key words: Bi/MCNOs electrode; electrochemical reduction; carbon dioxide; current density; current efficiency

随着工业化的进步,全球 CO₂ 的过量生产带来了严重的环境污染和气候变化问题^[1-3]。将 CO₂ 电催化还原为增值化学品被认为是一种同时收碳资源和生产高能燃料的有效途径。在 CO₂ 还原的众多产物中,甲酸(FA)是一种应用前景广泛的不可燃能量存储液体介质,是人类文明可持续发展的天然物质^[4-5]。相比需要激活多电子转移的高阶 CO₂ 还原产品,可利用双电子还原工艺的优势,只需较少的能量输入来克服 FA 生成的动力学障碍^[6]。为此,对催化剂进行了改进,以同时实现所需的催化活性和 FA 选择性。大量研究表明:某些金属电催化剂,如镉(Pd)、锡(Sn)、铅(Pb)、铋(Bi)、铟(In)和铬

(Cd)等高析氢电位的金属对 CO₂ 电学还原制备 FA 具有很高的选择性^[7-12]。其中,金属 Bi 作为一种价格低廉、无毒的金属,被认为是将 CO₂ 电学转化为 FA 的最有前途的催化剂材料之一^[13]。目前已经有利用金属电极电学还原 CO₂ 制甲酸的相关报道,通过增强 CO₂ 传质的方法,可将电学还原 CO₂ 的电流密度提升了 10~50 倍^[14]。但对于金属还原 CO₂ 制甲酸而言,如何确保电极的稳定也是人们一直热衷讨论的话题。Wu 等^[15]研究了 Bi 电极的稳定性,发现在电学还原的过程中,其衰减十分迅速,原因是 Bi 电极表面会沉积一些微量元素,如 Fe 等。

收稿日期:2021-03-12;修回日期:2022-01-11

基金项目:山西省重点研发计划(社会发展领域)(201803D31049)

作者简介:龚浩(1998-),男,硕士研究生,研究方向为电学还原二氧化碳,2656191707@qq.com;高利珍(1965-),男,博士,教授,研究方向为催化化学,通讯联系人,gaolizhen@tyut.edu.cn。

目前,已开发出各类催化剂载体来固定金属纳米颗粒,如碳材料、氧化物和氮化物等。特别是纳米洋葱碳(MCNOs)是一种典型的三维碳材料,因其具有大的表面积、高电导率和良好的稳定性^[16-17],因此被认为是金属催化剂的理想载体。此外,MCNOs的球型结构可以使活性位点全部暴露^[18],从而更有利于吸附和激活 CO₂ 分子,有助于进一步提高电极的电活性和耐久性。所以,将 Bi 纳米颗粒与 MCNOs 载体偶联,改善电化学还原 CO₂ 过程中的催化活性和稳定性。

采用简单水热法将 Bi 纳米粒子均匀地负载于 MCNOs 上,并将其应用于电化学还原 CO₂ 制甲酸的反应中,期望提高 CO₂ 的电化学还原效果。同时研究了复合 Bi 电极的物象结构、表面形貌及电催化效果。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

硝酸铋、水合肼(质量分数为 85%)、氨水(质量分数为 28%)、乙醇、Nafion 溶液,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产;纳米洋葱碳和导电炭黑,山西中兴环能科技公司生产。

X 射线衍射仪,日本理学公司生产;电子扫描显微镜,日本日立公司生产;高效液相色谱仪,安捷伦科技有限公司生产;电化学工作站,上海辰华仪器有限公司生产。

1.2 Bi/MCNOs 的制备

将 10 mg Bi(NO₃)₃ 添加至 10 mL MCNOs (1 mg/mL) 中,并进一步超声处理 20 min,以形成均匀的悬浮液。随后,将 5 mL 水合肼(85%)加入到悬浮液中,并用氨水(28%)将溶液的 pH 调节至 11。搅拌 30 min 后,将混合物转移至密封高压反应釜中 180℃ 反应 24 h,然后自然冷却至室温。产物用去离子水和乙醇洗涤几次后,真空干燥 24 h。

1.3 Bi/MCNOs 工作电极的制备

称取 10 mg 样品和 5 mg 导电炭黑溶解到 2.5 mL 无水乙醇中,然后加入 200 μL Nafion 溶液,强力超声 30 min 使溶液均匀混合,超声结束后将其均匀涂在 1 cm×2 cm 的碳纸上(碳纸预先用盐酸超声清洗数次去除表面金属氧化物等杂质,用去离子水洗去表面残存的阴阳离子,乙醇超声清除表面的油状物,真空烘干备用),红外灯下烘干制备好的电极。

1.4 物理表征

利用场发射扫描电子显微镜(SEM)对电极的形貌和组成进行观察;利用 X 射线衍射分析仪

(XRD)对结构和组成进行表征,扫描角度为 5~80°。

1.5 电化学还原 CO₂ 实验及产物分析表征

实验采用恒电位电解库伦法,用质子交换膜分隔阴极室和阳极室。工作电极和对电极分别为 Bi/MCNOs(1 cm²)和 Pt 电极(1 cm²),参比电极为 Ag/AgCl 电极。实验结束后取液相产物,用磷酸酸化到 pH 为 2.0 后进行液相色谱分析,计算出甲酸的浓度和电流效率。甲酸的电流效率为生成甲酸消耗的电荷量与反应过程消耗的总电荷量之比。

2 结果与讨论

2.1 Bi/MCNOs 的表征

2.1.1 SEM 分析

Bi 和 Bi/MCNOs 的 SEM 分析结果如图 1 所示。

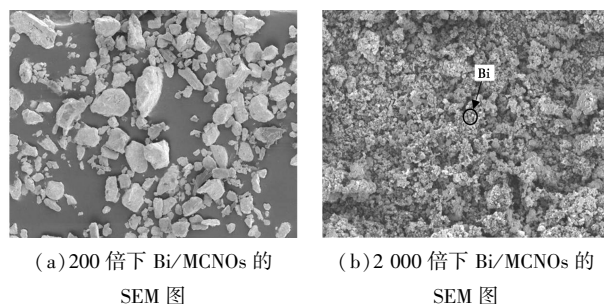


图 1 Bi 和 Bi/MCNOs 的 SEM 图谱

从图 1(a)中可以看出,Bi 呈现不规则形状,且较为分散,颗粒粒径分布在 20~30 μm 之间。从图 1(b)中可以看出,Bi/MCNOs 分散性更好,且结构较为疏松,出现明显的小球状结构,粒径减小到 500~600 nm 左右,提高了材料的电子传输能力。

2.1.2 XRD 分析

Bi、MCNOs 和 Bi/MCNOs 的 XRD 图谱如图 2 所示。

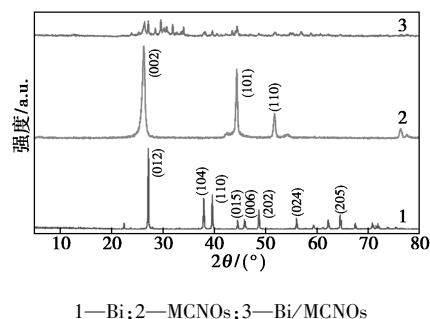


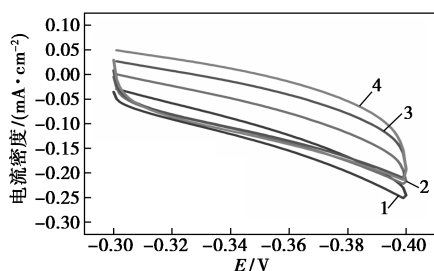
图 2 Bi、MCNOs 和 Bi/MCNOs 的 XRD 图谱

由图 2 可知,MCNOs 在 2θ 为 26.6、44° 存在明显的衍射峰,这与石墨碳的(002)和(101)典型的特征峰相对应,且(002)处的特征峰高而尖锐,表明有高度石墨化的晶体结构。另外,在 2θ=51.1° 处的特

征峰与 Fe-Ni 一致。Bi 在 2θ 为 27.8、38.4、39.7、44.3、47.6、48.3° 以及 56.6° 处的峰与标准卡片高度匹配。复合后的 Bi/MCNOs 亦没有将 Bi 的晶体结构破坏, Bi/MCNOs 不仅存在 MCNOs 的特征峰, 还可以观察到在 2θ 为 28.5、30.1° 的 MCNOs 的 (002) 晶面, 证明 MCNOs 已成功添加到 Bi 中。

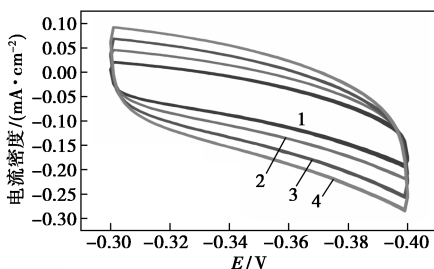
2.2 电化学活性表面积

在 0.1 mol/L KCl 缓冲溶液、饱和 N_2 氛围条件下, Bi 电极和 Bi/MCNOs 电极不同扫描速率下的循环伏安曲线及电流密度与扫描速率的关系如图 3 所示。



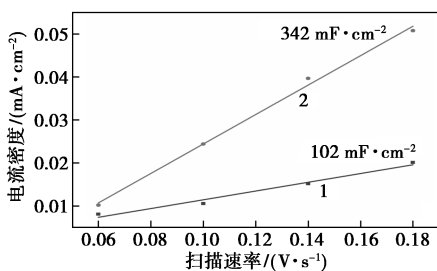
1—扫速为 60 mV/s 下 Bi 循环伏安曲线;
2—扫速为 100 mV/s 下 Bi 循环伏安曲线;
3—扫速为 140 mV/s 下 Bi 循环伏安曲线;
4—扫速为 180 mV/s 下 Bi 循环伏安曲线

(a) Bi 电极在 0.1 mol/L KCl 溶液不同扫描速率下的循环伏安曲线



1—扫速为 60 mV/s 下 Bi/MCNOs 循环伏安曲线;
2—扫速为 100 mV/s 下 Bi/MCNOs 循环伏安曲线;
3—扫速为 140 mV/s 下 Bi/MCNOs 循环伏安曲线;
4—扫速为 180 mV/s 下 Bi/MCNOs 循环伏安曲线

(b) Bi/MCNOs 电极在 0.1 mol/L KCl 溶液不同扫描速率下的循环伏安曲线



1—Bi 电极; 2—Bi/MCNOs 电极
(c) 电流密度与扫描速率的关系

图 3 不同扫描速率下的循环伏安曲线及电流密度与扫描速率的关系

循环伏安曲线在不发生法拉第反应时会呈现出电容特性, 即电流密度与扫描速率成线性关系, 其斜率正好是双电层的电容。由于双电层的电容又正比于双电层的表面积, 由此可以推断电化学活性表面积的变化。从图 3(a) 和图 3(b) 中可以看出, 随着扫描速率的增加, 电流密度也随之增大, 但伏安循环曲线并不是呈现完美的方形结构, 这是由于 Bi/MCNOs 电极上的电荷分散存储造成的。

根据公式:

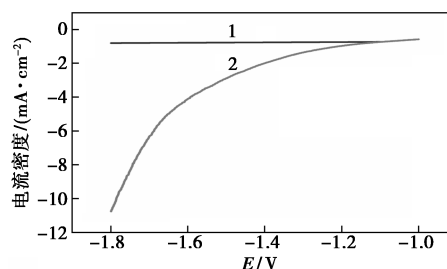
$$C = dQ/dE = idt/dE = i/(dE/dt)$$

其中: C 是电容器的电压, F/cm^2 ; Q 是电容器容量, C ; E 为电容器的电压, V ; i 为电流密度, mA/cm^2 ; t 为时间, s 。

i 值为 $-0.35 V$ 时, 电流密度和扫描速率关系如图 3(c) 所示。从图 3(c) 中可以看出, 2 种电极的电流密度和扫描速率均呈线性关系, 证明了此过程的电容特性。由于电流密度与扫描速率的线性关系斜率为双层电容, 计算可得 Bi 电极和 Bi/MCNOs 电极的电容分别为 $102 \mu F/cm^2$ 和 $342 \mu F/cm^2$, 复合后的电极电化学活性表面积是单纯 Bi 电极的 3.4 倍, 也就是说 Bi/MCNOs 电极的电化学表面积远高于 Bi 电极。

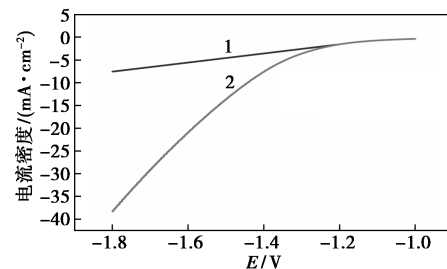
2.3 Bi/MCNOs 电极的循环伏安测试

在饱和 N_2 以及饱和 CO_2 、0.5 mol/L $KHCO_3$ 电解液、扫描范围 $-1.0 \sim 1.8 V$ 、扫描速率为 20 mV/s 的条件下, 单纯 Bi 电极和 Bi/MCNOs 复合电极的循环伏安曲线如图 4 所示。



1— N_2 氛围下 Bi 电极的 LSV 曲线;
2— CO_2 氛围下 Bi 电极的 LSV 曲线

(a) Bi 电极的 LSV 曲线



1— N_2 氛围下 Bi/MCNOs 电极的 LSV 曲线;
2— CO_2 氛围下 Bi/MCNOs 电极的 LSV 曲线

(b) Bi/MCNOs 电极的 LSV 曲线

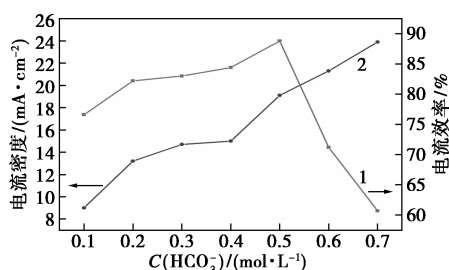
图 4 Bi 电极和 Bi/MCNOs 电极的 CV 曲线

由于该反应中存在析氢的竞争反应,因此在饱和 N₂ 溶液中,引起电流增加的主要原因是析氢反应。从图 4 中可以看到,在饱和 CO₂ 溶液中,Bi/MCNOs 电极相比 Bi 电极具有更正的起峰电位,大约在 -1.2 V 左右,而 Bi 电极的起峰点位则在 -1.3 V 左右,并且 Bi/MCNOs 电极上的电流密度大约是 Bi 电极的 4 倍(-1.6 V 时)。由此说明,产出的甲酸中的 C 元素来源于溶解的 CO₂ 中,而不是来源于电解液 HCO₃⁻。此外,在电压约为 1.4 V 时,Bi 电极表面产生大量气泡,此时析氢反应已经占据主导位置,并不会产出甲酸。优异性能以及电流密度的提升均得益于 Bi/MCNOs 电极的电化学活性表面积的提高,与之前结论相符。

2.4 CO₂ 电化学还原过程中的影响因素

2.4.1 HCO₃⁻ 浓度的影响

不同 KHCO₃ 浓度下电化学还原 CO₂ 的电流密度和电流效率如图 5 所示。

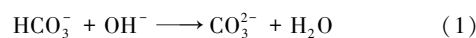


1—电流效率;2—电流密度

图 5 不同 KHCO₃ 浓度下电化学还原 CO₂ 的电流密度和电流效率

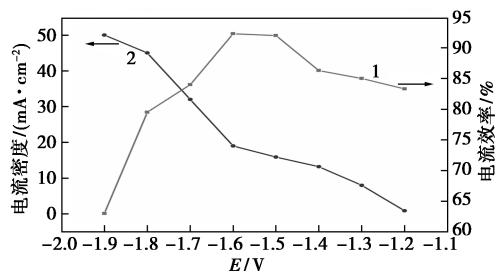
从图 5 中可以看出,随着 KHCO₃ 浓度的不断提升,电流密度也随之增加,主要是因为电解液电导率会随着离子浓度的上升而提高,有利于反应进行传质,从而使反应电流密度升高。但甲酸的电流效率却呈现先增加后减小趋势,在电解液浓度为 0.5 mol/L 时,达到最大值,为 89.3%,随后便随着浓度提高而衰减。这是由于 CO₂ 浓度、HCO₃⁻ 浓度等共同作用引起的。研究表明,HCO₃⁻ 的浓度为 0.5 mol/L 时,其缓冲作用效果最好,低于或高于 0.5 mol/L 时,其作用均会大幅降低。由于电解液中存在水解反应[见反应式(1)],低浓度下的 HCO₃⁻ 会和电极表面的 OH⁻ 反应,使其 pH 下降,提供一定量 H⁺,从而有利于电还原反应的发生,因此电流密度会提高。但随着缓冲液浓度的提高,会抑制电极表面的水解作用,其缓冲能力不再占据主导,此时溶液中 CO₂ 的溶解度减小,电解液的酸性增强,析氢

反应更易发生。这些因素都会引起甲酸的电流效率下降。



2.4.2 还原电位的影响

0.5 mol/L KHCO₃ 电解液中,不同电位下电化学还原 CO₂ 的电流密度和电流效率如图 6 所示。



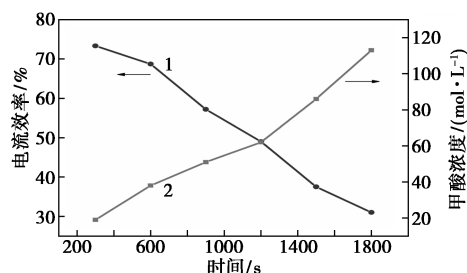
1—电流效率;2—电流密度

图 6 不同电位下电化学还原 CO₂ 的电流密度和电流效率

由图 6 可知,随着电压的增大,CO₂ 电化学还原电流效率先增大后减小,在 -1.6 V 时达最大值,为 66.3%。随着电势的降低,电流效率随之降低。此时析氢反应为主要反应。而电流密度却随着电势的降低而增大,因为电压越负,自然导致电流增大。

2.5 CO₂ 恒电位电解反应

在恒温恒压饱和 CO₂ 氛围、HCO₃⁻ 浓度为 0.5 mol/L、恒电势为 -1.6 V 的条件下,30 min 内的电流效率以及甲酸浓度的变化情况如图 7 所示。



1—电流效率;2—甲酸浓度

图 7 Bi/MCNOs 电极上 30 min 内甲酸的电流效率和生成量变化

由图 7 可知,随着时间推移,电流效率逐渐下降,30 min 后下降至 31.2%,但甲酸的生成量却不断提高。原因是:阴极液中生成的甲酸在阳极失电子被氧化为 CO₂,尤其当甲酸的浓度超过 0.01 mol/L 时,氧化更为明显;电极表面沉积重金属如 Zn 和 Fe 而中毒失活^[19]。Olman 等^[20]研究了 Bi₂O₃ 电极上电化学还原 CO₂ 时就已经发现电极表面会附着重金属 Fe,并说明其可能来源于 KHCO₃ 中。

采用 H 型电解池进行实验,用质子交换膜将阴阳极阻隔,可防止甲酸被传输到阳极而被氧化,因此甲酸氧化不是导致电化学还原 CO_2 电流效率降低的原因。

除了甲酸氧化外, Bi/MCNOs 电极表面沉积的重金属也可能导致电流效率下降,重金属来源为 KHCO_3 不纯,根据 Hori 等^[21]的研究,应用预电解的方法将电解液进行纯化处理,然后按照之前的条件,在 Bi/MCNOs 电极上进行电化学还原 CO_2 的实验,结果发现,电流效率变化趋势与图几乎一致。由此说明电极表面沉积的重金属不会影响 Bi/MCNOs 电极的催化活性。

Bi/MCNOs 电极电流效率的降低可能与电极表面催化剂质量分数的降低有关,其主要原因是随着反应的进行,在碳纸表面的 Bi/MCNOs 催化剂会有所脱落,或者是在反应过程中生成其他中间产物,具体原因有待进一步探究。

3 结论

采用水热法制备出了粒径更小的球状 Bi/MCNOs 电极。在不同扫描速率下的 CV 曲线表明, Bi/MCNOs 电极的电化学表面积是 Bi 电极的 3.4 倍。电化学还原 CO_2 的 CV 曲线表明, Bi/MCNOs 电极的电流密度是 Bi 电极的 4 倍,且具有更正的起峰电位。研究表明,在 KHCO_3 电解液浓度为 0.5 mol/L、电势为 -1.6 V vs. Ag/AgCl 时,电化学还原 CO_2 效果最好,具有较高的电流效率。此外, Bi/MCNOs 电极随时间推移,电流效率下降,其主要原因是催化剂损失。

参考文献

- [1] 赵晨辰,何向明,王莉,等.电化学还原 CO_2 阴极材料研究进展[J].化工进展,2013,32(2):373-380.
- [2] Near D G, Elarg. Global status of renewable energy: REN21's Renewables 2015 Global Status Report[J].2015, 537(7620):382-386.
- [3] Tarasova O, Koide H, Dlugokencky E, et al. The state of greenhouse gases in the atmosphere using global observations through 2011[J]. Egu General Assembly, 2012, 8:11012.
- [4] Liu Z. Etching-in-a-Box: A novel strategy to synthesize unique yolk-shelled Fe_3O_4 @ carbon with an ultralong cycling life for lithium storage[J]. Advanced Energy Materials, 2016, 6(6):1614-6840.
- [5] Wang Y, Bai X, Qin H, et al. Facile one-step synthesis of hybrid graphitic carbon nitride and carbon composites as high-performance catalysts for CO_2 photocatalytic conversion[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 537(7620):17212.
- [6] Liu M, Pang Y, Zhang B, et al. Enhanced electrocatalytic CO_2 reduction via field-induced reagent concentration[J]. Nature, 2016, 537(7620):382-386.
- [7] Mariano R G, Mckelvey K, White H S, et al. Selective increase in CO_2 electroreduction activity at grain-boundary surface terminations[J]. Science, 2017, 358(6367):1187-1192.
- [8] Zhi C, Zacate S B, Xiaodong S, et al. Tuning gold nanoparticles with chelating ligands for highly efficient electrocatalytic CO_2 reduction[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2018, 138:5071-5077.
- [9] Martin A J, Larrazabal G O, Perez-Ramirez J. ChemInform abstract: Towards sustainable fuels and chemicals through the electrochemical reduction of CO_2 : Lessons from water electrolysis[J]. Cheminform, 2016, 47(7):5114-5130.
- [10] Yang H, Qin S, Wang H, et al. Organically doped palladium: A highly efficient catalyst for electroreduction of CO_2 to methanol[J]. Green Chemistry, 2015, 17(12):202-209.
- [11] Dimeglio J L, Rosenthal J. Selective conversion of CO_2 to CO with high efficiency using an inexpensive bismuth-based electrocatalyst[J]. Journal of the American Chemical Society, 2013, 135(24):8798-8801.
- [12] Medina-Ramos J, Dimeglio J L, Rosenthal J. Efficient reduction of CO_2 to CO with high current density using in situ or ex situ prepared Bi-based materials[J]. Journal of the American Chemical Society, 2014, 136(23):8361-8367.
- [13] Qiao J, Liu Y, Hong F, et al. A review of catalysts for the electroreduction of carbon dioxide to produce low-carbon fuels[J]. Chemical Society Reviews, 2014, 45(2):631-675.
- [14] Koh J H, Won D H, Eom T, et al. Facile CO_2 electro-reduction to formate via oxygen bidentate intermediate stabilized by high-index planes of Bi dendrite catalyst[J]. ACS Catalysis, 2017, (4):5071-5077.
- [15] Wu J, Risalvato F G, Ke F S, et al. Electrochemical reduction of carbon dioxide I. effects of the electrolyte on the selectivity and activity with Sn electrode[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2012, 159(7):F353-F359.
- [16] Kim S, Dong W J, Gim S, et al. Shape-controlled bismuth nanoflakes as highly selective catalysts for electrochemical carbon dioxide reduction to formate[J]. Nano Energy, 2017, 39:44-52.
- [17] Han N, Wang Y, Yang H, et al. Ultrathin bismuth nanosheets from in situ topotactic transformation for selective electrocatalytic CO_2 reduction to formate[J]. Nature Communications, 2018, 9(1):1320.
- [18] Jiang L, Li Y, Xu Z, et al. Simultaneous electrochemical determination of two hepatitis B antigens using graphene-SnO₂ hybridized with sea urchin-like bimetallic nanoparticles[J]. Microchimica Acta, 2021, 188(4):141-32.
- [19] Kapusta S. The electroreduction of carbon dioxide and formic acid on tin and indium electrodes[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1983, 130(3):217-222.
- [20] Oloman C, Li H. Electrochemical processing of carbon dioxide[J]. Chem Sus Chem, 2008, 159(7):F353-F359.
- [21] Hori Y. Electrochemical CO_2 reduction on metal electrodes[M]. New York:Springer, 2008. ■