

硼掺杂氧化铜用于电还原 CO₂ 制乙烯研究

卫奕辰¹, 张春娥², 宋德斌¹, 文建军¹, 李翠翠^{1*}

(1. 浙江海洋大学石油化工与环境学院, 浙江 舟山 316022;

2. 舟山市质量技术监督检测研究院, 浙江 舟山 316021)

摘要:以硼掺杂的 CuO(B-CuO) 为催化剂来提高 CO₂ 电还原产乙烯的选择性和活性, 其在 -1.57 V (相对于可逆氢电极) 处表现出 37.8% 的乙烯法拉第效率和 8 h 运行稳定性。

关键词:电催化; 二氧化碳还原; 硼; 氧化铜; 乙烯

中图分类号: O643.36

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2022)S2-0302-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.S2.060

Boron doped copper oxide material for electroreduction of CO₂ to ethylene

WEI Yi-chen¹, ZHANG Chun-e², SONG De-bin¹, WEN Jian-jun¹, LI Cui-cui^{1*}

(1. School of Petrochemical Engineering & Environment, Zhejiang Ocean University, Zhoushan 316022, China;

2. Zhoushan Institute of Calibration and Testing for Quality and Technology Supervision, Zhoushan 316021, China)

Abstract: A boron-doped CuO catalyst (B-CuO) is used to improve the selectivity and activity of ethylene production from the electroreduction of CO₂, which shows an ethylene Faraday efficiency of 37.8% at -1.57 V (relative to reversible hydrogen electrode) and maintains stability in 8 h of operation. The B-CuO catalyst provides a convenient way to convert CO₂ into high-value hydrocarbon products.

Key words: electro-catalysis; carbon dioxide reduction; boron; copper oxide; ethylene

在全球经济迅速增长和科学技术不断进步的背景下, 人类陷入了化石燃料枯竭的困境和面临如何缓解温室气体效应的难题。因而, 开发如何将 CO₂ 可持续转化为有价值的化学增值品或燃料引起了研究人员的极大关注。但 CO₂ 作为惰性气体, 要使 C=O 键断裂需要很大的能量输入, 继而通过 CO 中间体转化为所需的产品。在不同的 CO₂ 转化方法中, 利用可持续能源电还原 CO₂ 为实现人工碳循环提供了新的前景^[1-2]。目前, 电催化 CO₂ 还原产物主要集中在气态碳产品上, 如一氧化碳^[3]、甲烷^[4]、乙烯^[5]。其中, 乙烯作为一种大规模捕获的工业化学品, 拥有显著的经济价值。然而, 高过电位和电催化 CO₂ 还原中的多电子转移过程(产生乙烯需要 12 个电子) 阻碍了电还原 CO₂ 到乙烯的大规模转化^[6-7]。因此, 设计出高效的制乙烯的电催化剂, 实现高法拉第效率、高电流至关重要。

金属铜被证明是唯一一种可将 CO₂ 电还原为 C₂₊ 产物的活性金属。它具有独特的电子特性, 可以稳定 CO 中间体(*CO), 并通过 CO 二聚进一步还

原成多碳产物, 进而产生 *OCCO 吸附物和氢化作用^[8-10]。此外, 地球上丰富的铜资源使得其具有广阔的商业应用前景^[11-12]。然而, 块体铜电催化剂对氢气和甲酸表现出高选择性和高活性, 却使乙烯产物的法拉第效率变差^[13-14]。研究人员通过引入其他金属形成合金^[15-16]、改变表面结构形成晶界^[17-18]或者低配位点^[19-20]以及掺杂非金属形成复合物^[21-22]来改善效果。研究证明, 非金属元素是铜基催化剂产乙烯反应中有效的掺杂物^[23-24], 硼作为轻元素, 将其掺入铜基材料中, 通过改变催化剂的结构来提高 C₂₊ 产物的产率。

CuO 材料因其低成本、易制备、性能好等优势而被应用于电催化领域^[25-27]。在电催化 CO₂ 还原过程中 CuO 可以抑制析氢反应, 表现出对多碳产物的高活性和高选择性^[28-30]。通过吸附杂原子形成高度粗糙的表面形态, 从而构造铜基复合物的途径迄今研究较少。

本文通过控制硼元素和 CuO 之间的相互作用来调控其表面形貌, 从而增强电催化 CO₂ 产乙烯的

收稿日期: 2022-03-28; 修回日期: 2022-06-01

基金项目: 有机分子修饰 Cu 基催化剂用于电催化 CO₂ 还原制备 C₂₊ 化合物的研究(LQ21B030007)

作者简介: 卫奕辰(1997-), 男, 本科生, 研究方向为电催化二氧化碳还原, 768848291@qq.com; 李翠翠(1983-), 女, 硕士, 讲师, 研究方向为电催化二氧化碳转化, 通讯联系人, treacy1028@163.com。

法拉第效率。通过掺杂不同比例的硼酸,复合催化剂 B-CuO 的形貌发生了不同的变化,从纳米片调控为藤状交错的形貌。不仅如此,B-CuO 比纯的 CuO 纳米片制乙烯的法拉第效率提高了好几倍,同时具有优异的稳定性。这项研究通过调控催化剂表面形貌为电催化 CO₂ 还原为乙烯提供了新的方法。

1 实验部分

1.1 试剂材料

二水氯化铜(CuCl₂·2H₂O)、氢氧化钠、硼酸(纯度99.5%)、KHCO₃,分析纯,阿拉丁;聚乙二醇(PEG,平均分子量为2000),麦克林;异丙醇(C₃H₈O)、乙醇(C₂H₅OH),分析纯,国药;Nafion D520 5%,杜邦质子交换膜 N-117。

1.2 高效合成 CuO 纳米片

将 0.05 mol/L 氯化铜溶液与 3 mol/L 氢氧化钠溶液通过剧烈搅拌后均匀混合,接着将其转移到聚四氟乙烯高压釜,设置 100℃、12 h 的程序。等待反应结束后冷却到室温,用去离子水和乙醇洗涤几次后,样品放置于真空干燥箱中 60℃ 下烘干,得到 CuO 纳米片。

1.3 高效合成 B-CuO 材料

首先,将 80 mg CuO、3 mL 硼酸水溶液(1 mg/mL)和 1.0 g 聚乙二醇溶解到 200 mL 去离子水中,剧烈搅拌 30 min,随后滴加 6 mol/L 氢氧化钠水溶液。等待反应进行 2 h 后,用丙酮和乙醇洗涤样品,再放入真空干燥箱下 60℃ 烘干。分别滴加 1.0、6.0 mL 硼酸水溶液合成一系列不同硼含量的 B-CuO 样品。

1.4 制备工作电极

将制备好的 7.2 mg 样品分散于 1 440 μL 的水-异丙醇溶液中(体积比为 7:3),加入 7.2 μL Nafion 分散体(质量分数 1%),形成均匀的溶液。然后将溶液均匀滴在碳纸表面,在真空干燥箱 60℃ 下干燥。碳纸上载体的负载量为 1 mg/cm²。

1.5 结构表征

在 PANalytical X'Pert Pro MRD 上得到 X 射线衍射图像(XRD)。在 Zeiss Sigma 300 上获得扫描电子显微镜图片(SEM)。在 Thermo Kalpha 上获得 X 射线光电子能谱图(XPS)。

1.6 电化学测试

电催化 CO₂ 还原是在三电极体系下,使用“H”型电解池进行实验。所采用的体系中以负载催化剂的碳纸作为工作电极,以铂网作为对电极,以 Ag/AgCl 作为参比电极。选择 0.1 mol/L KHCO₃ 溶液

作为阴极电解液,0.05 mol/L H₂SO₄ 溶液作为阳极电解液。工作电极、参比电极和对电极用质子膜 N-117 隔开。实验开始前,分别通入 Ar 和 CO₂ 到阴极液中 30 min,使得分别饱和 Ar 和 CO₂ 的 0.1 mol/L KHCO₃ 溶液的 pH 分别为 8.3 和 6.7。最后,产生的气相产物使用气相色谱进行检测,液相产物使用核磁共振进行检测。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的结构表征

从图 1(a)、1(b)可以看出,成功制备了 CuO 纳米片。引入硼酸后,其表面形貌发生了巨大的转变。从图 1(c)、1(d)可看出,样品形貌呈藤状交错形态。掺杂硼元素不仅增加了材料的比表面积,还提高了表面粗糙度,提供了更多的活性位点,为电催化还原 CO₂ 制乙烯提供了新的途径。

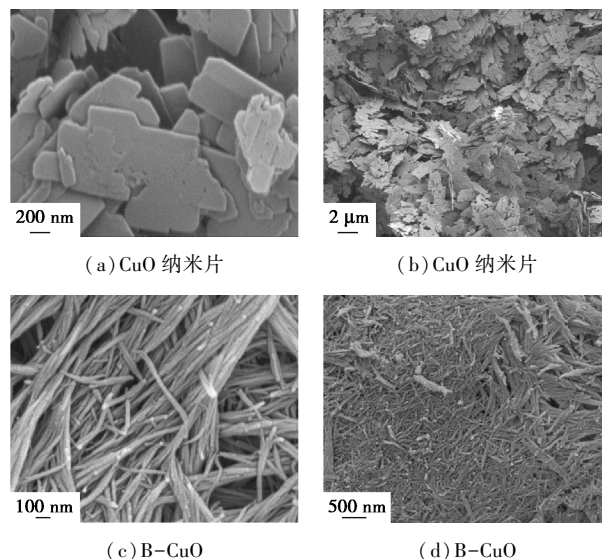
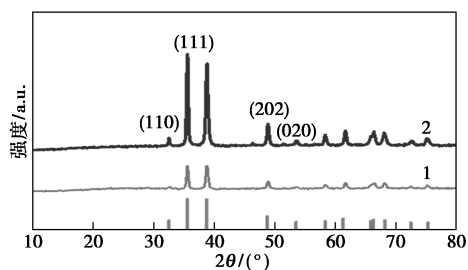


图 1 CuO 纳米片和 B-CuO 的扫描电镜图

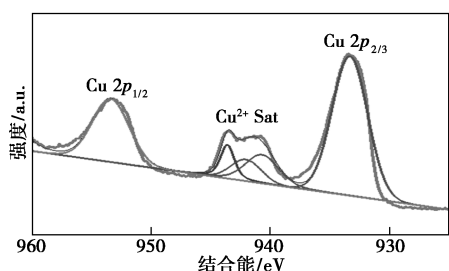
为了进一步探索 CuO 和 B-CuO 材料的结构,对其进行了 XRD 分析。如图 2 所示,纯 CuO 和 B-CuO 材料显示了在 32.508°、48.716°、53.483° 的衍射峰,分别对应 CuO 标准卡片(JCPDS: NO. 48-1548)的(110)、(202)、(020)面;同时,B-CuO 的 XRD 图中,在 35.543°、38.708° 处有两个明显的衍射峰,对应 CuO(JCPDS: NO. 48-1548)的(111)面。由于掺杂硼元素的量比较小,所以在 XRD 图中未检测到硼元素的衍射峰。用 XPS 检测样品表面的元素组成和电子价态,Cu 2p 在 933.6 和 953.6 eV 处分别对应 Cu²⁺ 的 2p_{3/2} 和 2p_{1/2} 特征峰;同时,在 O 1s 谱图中,结合能 529.8、531.8 和 532.4 eV 对应 O—Cu、羟基氧(O—H)和吸附氧(O—C)的特征峰;最

后,通过 B 1s 谱图证实了 B-CuO 的成功制备。

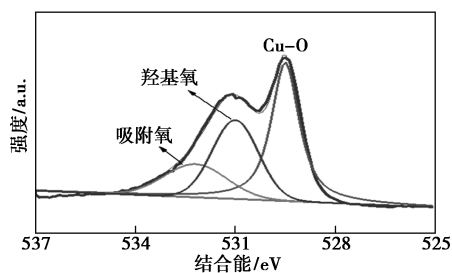


1—CuO;2—B-CuO

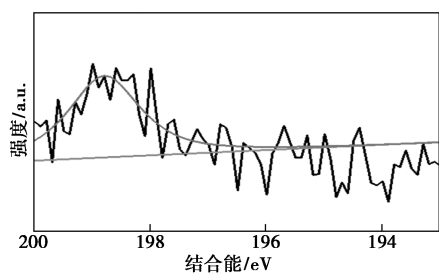
(a) XRD 图



(b) Cu 2p



(c) O 1s



(d) B 1s

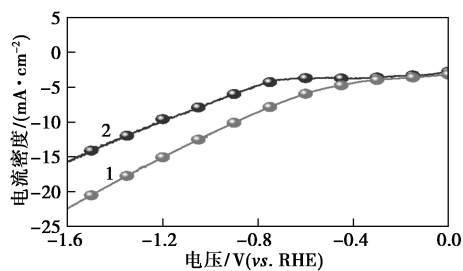
图 2 CuO、B-CuO 的 XRD 图和 B-CuO 的 XPS 图

2.2 催化剂的活性测试

为了评价 B-CuO 的 CO₂ 电还原反应活性,在 -1.6~0 V 的饱和 Ar 或 CO₂ 的 0.1 mol/L KHCO₃ 电解质溶液中对制备好的碳纸进行线性扫描伏安 (LSV) 测试。如图 3(a) 所示,在 CO₂ 饱和条件下,制备的电极在 -5 mA/cm² 处显示的电位为 -0.85 V (相对于可逆氢电极),而在 Ar 饱和条件下为 -0.63 V (相对于可逆氢电极)。可见,制备的工作电极对电还原 CO₂ 具有一定的活性。

CuO 和系列 B-CuO 催化剂制乙烯的法拉第效率

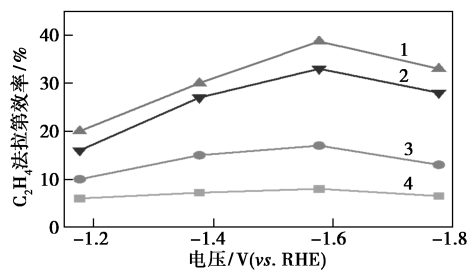
率随不同电位的变化如图 3(b) 所示。其中,3 mL B-CuO 电极材料具有最大的乙烯法拉第效率,在 -1.57 V (相对于可逆氢电极) 处。同时,B-CuO 比 CuO 纳米片制乙烯的法拉第效率提高了好几倍。这说明适量的硼掺杂可提高 CuO 电还原 CO₂ 活性。图 3(c) 为在不同电势下 B-CuO 产乙烯的电流密度,可见在 -1.57 V (相对于可逆氢电极) 处乙烯的电流密度最大。



1—Ar 饱和;2—CO₂ 饱和

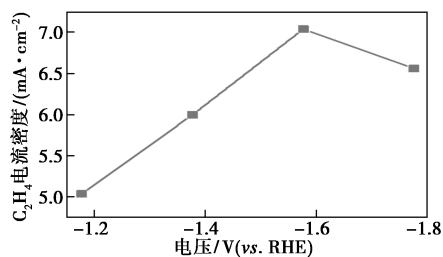
(a) B-CuO 电极在 0.1 mol/L KHCO₃ 溶液中的 LSV 图

(扫描速率 0.1 V/s)

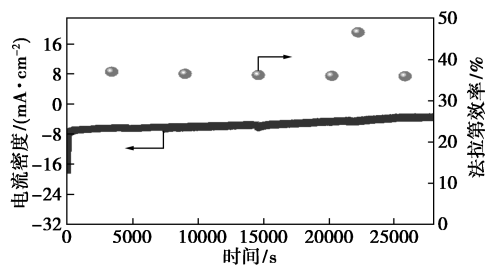


1—3 mL B-CuO;2—1 mL B-CuO;3—6 mL B-CuO;4—CuO

(b) 乙烯法拉第效率图



(c) 3 mL B-CuO 在不同电压下的乙烯电流密度



(d) B-CuO 催化剂稳定性

图 3 催化剂电化学性能测试

工作电极的稳定性是衡量电催化还原 CO₂ 性能的重要因素。测试了 B-CuO 在 0.1 mol/L

KHCO₃ 电解液中 -1.57 V (相对于可逆氢电极) 处的稳定性。从图 3(d) 可以看出, B-CuO 催化剂在连续电化学还原 8.6 h 过程中, 电流密度几乎一直保持在 -7.8 mA/cm², 乙烯法拉第效率也维持在 36% 以上, 说明该电极电化学性质稳定。

电解液界面上的电荷转移电阻可以用奈奎斯特曲线的圆弧半径来描述, 电荷转移电阻随着圆弧半径的减小而减小。如图 4(a) 所示, 相比于 CuO, B-CuO 具有较低的电荷转移阻抗, 说明 B-CuO 催化剂促进了电子的快速转移, 从而也促使 CO₂ 转化生成中间体 *CO。催化剂对 CO₂ 的吸附能力如图 4(b) 所示, B-CuO 的 CO₂ 吸附量远远大于 CuO 催化剂, 说明掺杂硼元素提高了 CuO 对 CO₂ 的吸附性能, 促进了其潜在的电催化还原 CO₂ 快速反应动力学。

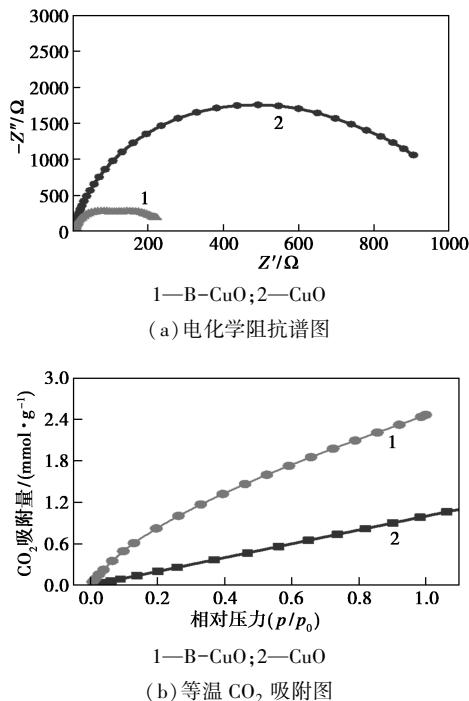


图 4 CuO 和 B-CuO 的电化学阻抗谱图和等温 CO₂ 吸附图

3 结论

成功制备了 B-CuO 催化剂, 硼元素的引入对建立完全不同的表面形貌、增加表面粗糙度起着关键作用。结果表明, B-CuO 材料具有良好的电还原 CO₂ 能力, 尤其是提高了乙烯的产率。在电催化过程中, 其在 -1.57 V (相对于可逆氢电极) 表现出 37.8% 的乙烯法拉第效率和 8 h 运行稳定性, 具有较高的选择性。本研究提供了一种简便的策略, 通

过改变表面形态效应提高铜基催化剂制乙烯的选择性, 可广泛用于制备高选择性、高活性和高稳定性的电还原 CO₂ 催化剂。

参考文献

- [1] Chen J, Wang T, Li Z, *et al.* Recent progress and perspective of electrochemical CO₂ reduction towards C₂-C₅ products over non-precious metal heterogeneous electrocatalysts [J]. *Nano Research*, 2021, 14(9): 3188-3207.
- [2] Wei B, Xiong Y, Zhang Z, *et al.* Efficient electrocatalytic reduction of CO₂ to HCOOH by bimetallic In-Cu nanoparticles with controlled growth facet [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 283: 119646.
- [3] Hansen H A, Varley J B, Peterson A A, *et al.* Understanding trends in the electrocatalytic activity of metals and enzymes for CO₂ reduction to CO [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2013, 4(3): 388-392.
- [4] Wang Y, Chen Z, Han P, *et al.* Single-atomic Cu with multiple oxygen vacancies on ceria for electrocatalytic CO₂ reduction to CH₄ [J]. *ACS Catalysis*, 2018, 8(8): 7113-7119.
- [5] Zhang X, Liu C, Zhao Y, *et al.* Atomic nickel cluster decorated defect-rich copper for enhanced C₂ product selectivity in electrocatalytic CO₂ reduction [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 291: 120030.
- [6] Gu Z, Yang N, Han P, *et al.* Oxygen vacancy tuning toward efficient electrocatalytic CO₂ reduction to C₂H₄ [J]. *Small Methods*, 2019, 3(2): 1800449.
- [7] Qiu X F, Zhu H L, Huang J R, *et al.* Highly selective CO₂ electroreduction to C₂H₄ using a metal-organic framework with dual active sites [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2021, 143(19): 7242-7246.
- [8] Xiao C, Zhang J. Architectural design for enhanced C₂ product selectivity in electrochemical CO₂ reduction using Cu-based catalysts: A review [J]. *ACS Nano*, 2021, 15(5): 7975-8000.
- [9] Xu C, Zhi X, Vasileff A, *et al.* Highly selective two-electron electrocatalytic CO₂ reduction on single-atom Cu catalysts [J]. *Small Structures*, 2021, 2(1): 2000058.
- [10] Guo P P, He Z H, Yang S Y, *et al.* Electrocatalytic CO₂ reduction to ethylene over ZrO₂/Cu-Cu₂O catalysts in aqueous electrolytes [J]. *Green Chemistry*, 2022, 24: 1527-1533.
- [11] He C, Duan D, Low J, *et al.* Cu_{2-x}S derived copper nanoparticles: A platform for unraveling the role of surface reconstruction in efficient electrocatalytic CO₂-to-C₂H₄ conversion [J]. *Nano Research*, 2021, 14: 1-5.
- [12] Shan J, Shi Y, Li H, *et al.* Effective CO₂ electroreduction toward C₂H₄ boosted by Ce-doped Cu nanoparticles [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 433: 133769.
- [13] Roberts F S, Kuhl K P, Nilsson A. High selectivity for ethylene from carbon dioxide reduction over copper nanocube electrocatalysts [J].

- Angewandte Chemie, 2015, 127(17):5268–5271.
- [14] Ning H, Wang X, Wang W, *et al.* Cubic Cu₂O on nitrogen-doped carbon shells for electrocatalytic CO₂ reduction to C₂H₄ [J]. Carbon, 2019, 146:218–223.
- [15] Chen X, Henckel D A, Nwabara U O, *et al.* Controlling speciation during CO₂ reduction on Cu-alloy electrodes [J]. ACS Catalysis, 2019, 10(1):672–682.
- [16] Feng Y, Li Z, Liu H, *et al.* Laser-prepared CuZn alloy catalyst for selective electrochemical reduction of CO₂ to ethylene [J]. Langmuir, 2018, 34(45):13544–13549.
- [17] Li F, Li Y C, Wang Z, *et al.* Cooperative CO₂-to-ethanol conversion via enriched intermediates at molecule-metal catalyst interfaces [J]. Nature Catalysis, 2020, 3(1):75–82.
- [18] Lee S, Park G, Lee J. Importance of Ag-Cu biphasic boundaries for selective electrochemical reduction of CO₂ to ethanol [J]. ACS Catalysis, 2017, 7(12):8594–8604.
- [19] Xu Y, Li F, Xu A, *et al.* Low coordination number copper catalysts for electrochemical CO₂ methanation in a membrane electrode assembly [J]. Nature Communications, 2021, 12(1):1–7.
- [20] Dattila F, García-Muelas R, López N R. Active and selective ensembles in oxide-derived copper catalysts for CO₂ reduction [J]. ACS Energy Letters, 2020, 5(10):3176–3184.
- [21] Wu Y, Cao S, Hou J, *et al.* Rational design of nanocatalysts with nonmetal species modification for electrochemical CO₂ reduction [J]. Advanced Energy Materials, 2020, 10(29):1–31.
- [22] Ma T, Fan Q, Tao H, *et al.* Heterogeneous electrochemical CO₂ reduction using nonmetallic carbon-based catalysts: Current status and future challenges [J]. Nanotechnology, 2017, 28(47):472001.
- [23] Yan X, Chen C, Wu Y, *et al.* Boosting CO₂ electroreduction to C₂₊ products on fluorine-doped copper [J]. Green Chemistry, 2022, 24(5):1989–1994.
- [24] Altaf N, Liang S, Iqbal R, *et al.* Cu-CuO_x/rGO catalyst derived from hybrid LDH/GO with enhanced C₂H₄ selectivity by CO₂ electrochemical reduction [J]. Journal of CO₂ Utilization, 2020, 40:101205.
- [25] Tan Z, Peng T, Tan X, *et al.* Controllable synthesis of leaf-like CuO nanosheets for selective CO₂ electroreduction to ethylene [J]. Chem-ElectroChem, 2020, 7(9):2020–2025.
- [26] Chu S, Yan X, Choi C, *et al.* Stabilization of Cu⁺ by tuning a CuO-CeO₂ interface for selective electrochemical CO₂ reduction to ethylene [J]. Green Chemistry, 2020, 22(19):6540–6546.
- [27] Tan D, Zhang J, Yao L, *et al.* Multi-shelled CuO microboxes for carbon dioxide reduction to ethylene [J]. Nano Research, 2020, 13(3):768–774.
- [28] Lee S Y, Jung H, Kim N K, *et al.* Mixed copper states in anodized Cu electrocatalyst for stable and selective ethylene production from CO₂ reduction [J]. Journal of the American Chemical Society, 2018, 140(28):8681–8689.
- [29] Zhang W, Huang C, Xiao Q, *et al.* A typical oxygen-bearing copper boosts ethylene selectivity toward electrocatalytic CO₂ reduction [J]. Journal of the American Chemical Society, 2020, 142(26):11417–11427.
- [30] Kim J, Choi W, Park J W, *et al.* Branched copper oxide nanoparticles induce highly selective ethylene production by electrochemical carbon dioxide reduction [J]. Journal of the American Chemical Society, 2019, 141(17):6986–6994. ■

(上接第 301 页)

- [11] 王悦, 吕静, 赵玉军, 等. 酯加氢制乙二醇/乙醇高效铜基催化剂的构筑 [J]. 中国科学: 化学, 2020, 50(2):183–191.
- [12] Ren Z, Younis M N, Zhao H, *et al.* Silver modified Cu/SiO₂ catalyst for the hydrogenation of methyl acetate to ethanol [J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2020, 28(6):1612–1622.
- [13] 甘长娜. 铜基催化剂在醋酸甲酯加氢制乙醇反应中的研究 [D]. 天津: 天津大学, 2019.
- [14] 王竞荣. Cu 物种晶粒尺寸对 CuZnAl 催化剂结构与性能的影响 [D]. 太原: 太原理工大学, 2021.
- [15] Zhang S, Liu Q, Fan G, *et al.* Highly-dispersed copper-based catalysts from Cu-Zn-Al layered double hydroxide precursor for gas-phase hydrogenation of dimethyl oxalate to ethylene glycol [J]. Catalysis Letters, 2012, 142(9):1121–1127.
- [16] 刘雯雯. 醋酸甲酯催化加氢制乙醇研究 [D]. 青岛: 中国石油大学(华东), 2017.
- [17] 房德仁, 刘中民, 张慧敏, 等. 沉淀温度对 CuO/ZnO/Al₂O₃ 系催化剂前驱体性质的影响 [J]. 天然气化工, 2004, (4):28–32.
- [18] Yang D, Ye R, Lin L, *et al.* Boron modified bifunctional Cu/SiO₂ catalysts with enhanced metal dispersion and surface acid sites for selective hydrogenation of dimethyl oxalate to ethylene glycol and ethanol [J]. Nanomaterials, 2021, 11(12):3236.
- [19] Peng Y, Zhong L, Zhang W, *et al.* Cu-Zn/Al₂O₃ catalyst for the hydrogenation of esters to alcohols [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2010, 31(7):769–775.
- [20] Kwak B K, Park D S, Yun Y S, *et al.* Preparation and characterization of nanocrystalline CuAl₂O₄ spinel catalysts by sol-gel method for the hydrogenolysis of glycerol [J]. Catalysis Communications, 2012, 24:90–95.
- [21] Abbas I, Kim H, Shin C H, *et al.* Differences in bifunctionality of ZnO and ZrO₂ in Cu/ZnO/ZrO₂/Al₂O₃ catalysts in hydrogenation of carbon oxides for methanol synthesis [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2019, 258:117971.
- [22] 李慧, 胡焱, 苏国东, 等. 合成方法对 γ -Al₂O₃ 催化剂乙醇脱水性能的影响 [J]. 石油化工, 2009, 38(4):373–378.
- [23] 赵岩. 高选择性高稳定性合成对二甲苯催化剂的研制 [D]. 大连: 大连理工大学, 2011.
- [24] Van Helden P, Ciobîcă I M, Coetzer R L J. The size-dependent site composition of FCC cobalt nanocrystals [J]. Catalysis Today, 2016, 261:48–59. ■