

# 电沉积法制备 $\text{Cu}_2\text{O}$ 催化 $\text{CO}_2$ 制醇类燃料的研究

雷涛宁, 党琪\*, 吴桐, 吴云, 余静怡  
(上海交通大学中英国际低碳学院, 上海 201306)

**摘要:** 采用电沉积法在硫酸铜加乳酸的体系下制备氧化亚铜 ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) 薄膜催化剂, 通过不同电极基底探究了其空间结构及化学组成对电催化反应性能的影响。在此基础上, 利用泡沫铜三维多孔结构及  $\text{Cu-Cu}_2\text{O}$  协同作用制备了  $\text{Cu}_2\text{O}$  薄膜催化电极 ( $\text{Cu-foam@Cu}_2\text{O-film}$ ), 提高  $\text{Cu}_2\text{O}$  对醇类产物的选择性和催化剂稳定性。结果表明, 在  $0.5 \text{ mol/L KHCO}_3$  电解液及  $-0.9 \text{ V vs. Ag/AgCl}$  电位下, 醇类总法拉第效率为  $33.2\%$ , 相比于传统碳纸基底电极 ( $\text{Carbon@Cu}_2\text{O-film}$ ) 提高了近 3 倍。

**关键词:** 氧化亚铜; 电沉积法; 电化学; 催化; 二氧化碳; 甲醇; 乙醇

中图分类号: TM911.4

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2024)02-0191-08

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.02.035

## Electrodeposition preparation of $\text{Cu}_2\text{O}$ -based catalyst for $\text{CO}_2$ to alcoholic fuels

LEI Tao-ning, DANG Qi\*, WU Tong, WU Yun, YU Jing-yi

(China-UK Low Carbon College, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 201306, China)

**Abstract:** Cuprous oxide ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) film catalyst is prepared via electrodeposition method under copper sulfate/lactic acid system. The influences of the space structure and chemical composition of the electrode on electrocatalysis reaction performance are revealed through the comparison of different electrode substrates. On this base,  $\text{Cu}_2\text{O}$  film catalytic electrode ( $\text{Cu-foam@Cu}_2\text{O-film}$ ) is prepared by means of three dimensional porous structure of foam copper and synergistic effect of  $\text{Cu-Cu}_2\text{O}$ , in order to improve the selectivity of  $\text{Cu}_2\text{O}$  on alcoholic products and the stability of the catalyst. It is indicated that at  $-0.9 \text{ V vs. Ag/AgCl}$  in  $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ KHCO}_3$  electrolyte, the Faradaic efficiency of methanol and ethanol is  $33.2\%$ , nearly triple that over traditional carbon paper substrate electrode.

**Key words:** cuprous oxide; electrodeposition; electrochemistry; catalysis; carbon dioxide; methanol; ethanol

2022 年, 大气中  $\text{CO}_2$  的体积分数高达  $417 \mu\text{L/L}$ <sup>[1]</sup>。为应对气候变化危机, 目前已有超过 130 多个国家和地区提出了“零碳”或“碳中和”的气候目标<sup>[2]</sup>。开发  $\text{CO}_2$  高效转化和利用技术是实现碳循环闭合的重要途径。目前电催化<sup>[3-4]</sup>、热催化<sup>[5]</sup>、光催化<sup>[6]</sup>以及生物催化<sup>[7]</sup>是催化还原  $\text{CO}_2$  的主流方向<sup>[8]</sup>。其中利用电能将  $\text{CO}_2$  转化为碳基合成燃料和化学品的电催化技术可将间歇性的可再生电能储存在化学键中, 实现高密度的能量存储<sup>[9-10]</sup>。甲醇和乙醇作为高效清洁能源及重要的化工原料具有较高的经济价值, 从电催化  $\text{CO}_2$  的众多产物中脱颖而出<sup>[11]</sup>。

高活性和稳定性催化剂是利用电催化技术将  $\text{CO}_2$  高效稳定转化为甲醇和乙醇的重要前提。铜基催化剂是目前报道的唯一可有效地将  $\text{CO}_2$  转化为多碳产物的催化剂<sup>[12]</sup>, 其中氧化亚铜 ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) 具有

对甲醇显著的催化选择性、成熟的制备工艺以及较低的经济成本等优点<sup>[13-14]</sup>。Le 等<sup>[15]</sup>利用电沉积法制备了一系列铜的氧化物, 并作为  $\text{CO}_2$  还原反应 ( $\text{CO}_2\text{RR}$ ) 制甲醇的催化电极, 研究发现, 使用  $\text{Cu}_2\text{O}$  电极时, 甲醇产物的法拉第效率 ( $FE$ ) 显著高于空气中直接氧化或使用电化学法氧化所制备的氧化铜电极, 表明  $\text{Cu(I)}$  物种在甲醇的生成中起关键作用。Hazarika 等<sup>[16]</sup>发现, 相比于铜单质,  $\text{Cu}_2\text{O}$  纳米颗粒作为电催化剂对甲醇的生成有更高的选择性和稳定性。尽管  $\text{Cu}_2\text{O}$  被认为是生成甲醇和乙醇等醇类产物的关键物种, 但电催化反应仍面临着目标产物选择性低、催化剂稳定性差且失活机理不明确等问题<sup>[17-18]</sup>。研究表明<sup>[19]</sup>, 通过调节催化剂与基底之间的协同作用, 可增强电还原  $\text{CO}_2$  的反应性能, 有效提高  $\text{Cu}_2\text{O}$  对醇类产物的选择性以及稳定性。相较于其他制备  $\text{Cu}_2\text{O}$  的化学方法, 电沉积法具有易

收稿日期: 2023-05-04; 修回日期: 2023-12-14

基金项目: 上海交通大学科研启动基金 (WF220428003)

作者简介: 雷涛宁 (1997-), 男, 硕士生, 研究方向为电催化二氧化碳还原, lemon4@sjtu.edu.cn; 党琪 (1987-), 女, 博士, 副教授, 研究方向为生物质高效利用及二氧化碳催化转化, 通讯联系人, dangqi613@gmail.com。

于调控金属价态及形貌等优点<sup>[20-21]</sup>,不同电极基底可选择性生长不同形貌的  $\text{Cu}_2\text{O}$  薄膜 ( $\text{Cu}_2\text{O}$ -film) 并均匀制备催化剂薄膜。利用电沉积法可使  $\text{Cu}_2\text{O}$  与不同金属元素发生化学结合构成异质结,有效提高电荷转移速率以及产物选择性。Munir 等<sup>[22]</sup>利用电沉积分别在铜基底上叠加氧化亚铜及氧化锌薄膜得到催化电极,相比于单一的铜电极和氧化亚铜电极,甲醇的选择性显著提高。Tan 等<sup>[23]</sup>采用电沉积法将  $\text{Cu}_2\text{O}$  与金 (Au) 结合,通过构建  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Au 金属-氧化物界面,提高了一氧化碳的法拉第效率。目前,有关电沉积法制备  $\text{Cu}_2\text{O}$  的研究多聚焦于改变与之相结合的金属元素,缺乏调变基底结构对催化反应性能的深入研究。三维多孔结构的电极基底在提高催化剂负载量以及电化学性能方面展现出一定的优势<sup>[24-25]</sup>,而在目前电催化  $\text{CO}_2$  研究中缺乏使用泡沫铜这种多孔基底的相关报道。因此,利用电沉积法将  $\text{Cu}_2\text{O}$  薄膜均匀负载至泡沫铜基底,不仅能构成  $\text{Cu}$ - $\text{Cu}_2\text{O}$  结通过协同作用提高电荷转移速率,还可利用基底的多孔结构提高催化剂负载量以及电化学性能,是提高产物选择性的一种有效手段。

笔者采用电沉积法在不同的电极基底 (碳纸、铜片及泡沫铜) 表面合成  $\text{Cu}_2\text{O}$  薄膜,制备了一系列表面负载  $\text{Cu}_2\text{O}$  薄膜的催化电极,并对比研究了不同基底上  $\text{Cu}_2\text{O}$  电催化还原  $\text{CO}_2$  的性能。在此基础上,进一步研究了催化电极长时间电还原  $\text{CO}_2$  制甲醇和乙醇的反应性能,通过表征和分析反应前后电极表面形貌,探究  $\text{Cu}_2\text{O}$  薄膜催化剂失活的原因,并指出  $\text{Cu}_2\text{O}$  催化剂高效稳定构建和改性策略。

## 1 实验材料和方法

### 1.1 材料

五水合硫酸铜 ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )、碳酸氢钾 ( $\text{KHCO}_3$ ),上海泰坦科技股份有限公司生产;乳酸 (DL)、氢氧化钠 ( $\text{NaOH}$ ),上海阿拉丁生化科技有限公司生产;二氧化碳 ( $\text{CO}_2$ )、氮气 ( $\text{N}_2$ ),纯度为 99.99%,上海伟创标准气体有限公司生产。

### 1.2 电极的制备

电沉积制备  $\text{Cu}_2\text{O}$  薄膜采用单室三电极电解池装置,面积为  $2 \times 2 \text{ cm}^2$  的不同材质的电极薄片为工作电极,  $1 \times 1 \text{ cm}^2$  大小的铂片为对电极,参比电极为  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  电极 (饱和  $\text{KCl}$  溶液)。  $\text{Cu}_2\text{O}$  电沉积制备体系以硫酸铜和乳酸的混合溶液为电解液,采用不同沉积电位进行合成<sup>[22,26-27]</sup>,具体实验步骤如下:①将  $0.4 \text{ mol/L}$  硫酸铜和  $3 \text{ mol/L}$  乳酸混合并加热

至  $60^\circ\text{C}$ ;②向混合液中加入氢氧化钠并不断搅拌,调节酸碱性至  $\text{pH} = 9$ ;③将碳纸作为工作电极放入电解液中,以  $50 \text{ mV/s}$  的速率进行线性电压扫描,扫描范围为  $0$  至  $-2.0 \text{ V vs. Ag}/\text{AgCl}$ ,根据极化曲线确定 3 个沉积电位分别为  $-0.6$ 、 $-0.92$ 、 $-1.42 \text{ V vs. Ag}/\text{AgCl}$ ;④分别以上述 3 个电位恒压沉积  $30 \text{ min}$ ;⑤用铜片 ( $\text{Cu-plate}$ ) 和泡沫铜 ( $\text{Cu-foam}$ ) 为工作电极基底并重复步骤④。通过电沉积的方式将  $\text{Cu}_2\text{O}$  薄膜负载在碳纸基底、铜片基底以及泡沫铜基底组成催化剂电极,分别记作  $\text{Carbon@Cu}_2\text{O-film}$ 、 $\text{Cu-plate@Cu}_2\text{O-film}$  以及  $\text{Cu-foam@Cu}_2\text{O-film}$ 。

### 1.3 材料表征

利用扫描电子显微镜 (SEM, JEOL-JSM-7800F) 对所制备的催化电极形貌进行表征;利用能谱分析仪 (EDS, JEOL-JSM-7800F) 对表面  $\text{Cu}_2\text{O}$  薄膜元素进行表征;利用 X 射线衍射仪 (XRD, D8 ADVANCE Da Vinci) 对催化电极表面元素组成进行表征分析,并结合 X 射线光电子能谱 (XPS, AXIS UltraDLD) 以获得催化剂表面的元素价态以及基底对元素组成的影响。

### 1.4 电化学测试

采用两室三电极电解池 (H-Cell) 作为电化学测试的反应装置,通过电化学工作站 (CHI-760E) 对催化剂电还原二氧化碳性能进行测试。负载  $\text{Cu}_2\text{O}$  薄膜的不同电极薄片作为工作基底,采用  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  电极 (饱和  $\text{KCl}$  溶液) 为参比电极,铂片电极作为对电极。采用质子交换膜 (Nafion-N117) 将阴、阳两极室隔开,并分别加入  $30 \text{ mL}$  的  $0.5 \text{ mol/L}$   $\text{KHCO}_3$  溶液。

#### 1.4.1 循环伏安法 (CV) 测试

为测试催化电极对  $\text{CO}_2$  的催化性能,首先将各个催化电极在饱和的  $\text{N}_2$  氛围和  $\text{CO}_2$  氛围下分别进行循环伏安测试,具体操作步骤为:以  $30 \text{ mL/min}$  的速率向阴极室中通入气体至饱和;以  $30 \text{ mV/s}$  的速率进行循环扫描,电位的扫描范围为  $0 \sim -1.8 \text{ V vs. Ag}/\text{AgCl}$ 。

#### 1.4.2 恒定电位法 ( $i-t$ ) 测试

为获得所制备  $\text{Cu}_2\text{O}$  薄膜对  $\text{CO}_2$  催化还原的选择性,对所有催化电极分别进行恒电位测试,具体操作步骤为:①以  $30 \text{ mL/min}$  的速率向阴极室中通入  $\text{CO}_2$  至饱和 ( $\text{pH} = 7.6$ );②持续通入  $\text{CO}_2$ ,以  $100 \text{ mV/s}$  的速率从  $0 \sim -0.8 \text{ V vs. Ag}/\text{AgCl}$  进行循环扫描 50 次以去除表面杂质;③以  $-0.9 \text{ V vs. Ag}/\text{AgCl}$  的恒定电压测试  $15 \text{ min}$ 。由于阴极室与阳极

室通过质子交换膜隔开,在反应过程中只允许氢离子通过,阳极室主要为析氧反应,因此,主要对阴极室的液相产物进行收集检测。

### 1.5 产物分析

利用气相色谱仪(GC, Shimadzu GC-2030)定量分析收集液相产物,采用高纯  $\text{N}_2$  作为载气,装载 1 根  $30\text{ m}\times 0.25\text{ mm}\times 0.25\text{ }\mu\text{m}$  型号为 SH-Stabilwax-DA 的色谱柱,利用火焰离子检测器(FID)对液相产物中的甲醇和乙醇进行检测。根据所测得的产物浓度可计算特定产物的法拉第效率:

$$FE = [(m \times n \times F) / (I \times t)] \times 100\% \quad (1)$$

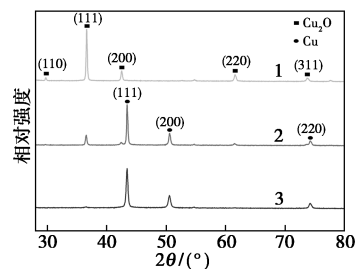
式中: $m$  为产物实际摩尔数; $n$  为转移电子数(甲醇为 6 电子,乙醇为 12 电子); $F$  为法拉第常数; $I$  为电流; $t$  为时间。由于 H-Cell 收集气相产物的操作会造成较大误差,且初步分析后发现气相产物成分主要为氢气,因此,主要分析液相产物甲醇和乙醇的法拉第效率。

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 不同电极基底 $\text{Cu}_2\text{O}$ 薄膜的制备与表征

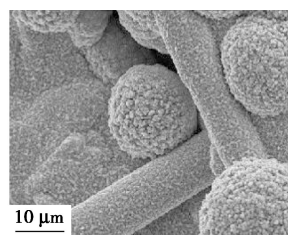
首先探究了沉积电位对  $\text{Cu}_2\text{O}$  薄膜的影响,分别在碳纸基底上以  $-0.6$ 、 $-0.92$  V 及  $-1.42$  V 3 种不同电位进行电沉积制备。催化电极 XRD 及 Carbon@ $\text{Cu}_2\text{O}$ -film 表面 SEM-EDS 表征结果如图 1 所示。从图 1(a)中可以看出,在  $-0.6$  V 的电位下,  $2\theta$  为  $29.55$ 、 $36.42$ 、 $42.30$ 、 $61.34^\circ$  以及  $73.53^\circ$  的衍射峰分别对应于  $\text{Cu}_2\text{O}$  (110)、 $\text{Cu}_2\text{O}$  (111)、 $\text{Cu}_2\text{O}$  (200)、 $\text{Cu}_2\text{O}$  (220) 及  $\text{Cu}_2\text{O}$  (311) 5 种晶面。随着沉积电位增大至  $-0.92$  V,  $\text{Cu}_2\text{O}$  (110) 衍射峰消失,并出现  $2\theta$  为  $43.30$ 、 $50.43^\circ$  以及  $74.13^\circ$  的 3 个衍射峰,分别对应于  $\text{Cu}$  (111)、 $\text{Cu}$  (200) 以及  $\text{Cu}$  (220) 晶面,说明碳纸表面从  $\text{Cu}_2\text{O}$  薄膜变化成  $\text{Cu}_2\text{O}$  和  $\text{Cu}$  混合物。当沉积电位达到  $-1.42$  V 时, XRD 表征结果只显示  $\text{Cu}$  的 3 个衍射峰。同时,实验观察发现不同电位下电极表面颜色也发生变化,表明电极表面薄膜成分的改变。在  $-0.6$  V 时电极表面呈现淡紫色,随着负电位的增加,表面开始出现黄色物质,在  $-1.42$  V 电位下,电极表面完全被粗糙的黄色物质覆盖,这是由于负电位的增加引起电极表面  $\text{Cu}_2\text{O}$  进一步得电子被还原成  $\text{Cu}$ 。为避免  $\text{Cu}_2\text{O}$  薄膜催化剂过度还原对电化学测试的影响,后续以  $-0.6$  V 作为沉积电位以制备催化剂。从图 1(b)~图 1(e)中可以看出,  $-0.6$  V 电位下碳纸基底上  $\text{Cu}_2\text{O}$  薄膜表面由于  $\text{Cu}_2\text{O}$  中  $\text{Cu}$  元素和  $\text{O}$  元素的比例接近 2:1,因此相比于依

照表面形貌均匀分布的  $\text{O}$  元素,  $\text{Cu}$  元素的分布更加密集。由于处于底层位置,碳纸自身所含的  $\text{C}$  元素分布相比于  $\text{O}$  元素更加分散, SEM-EDS 表征结果表明电沉积使碳纸表面成功负载了一层  $\text{Cu}_2\text{O}$  薄膜,  $\text{Cu}_2\text{O}$  不仅以薄膜的形式附着于碳纸表面的纤维上,同时还聚集在碳纸表面的空隙处,并以球状团簇的方式呈现。

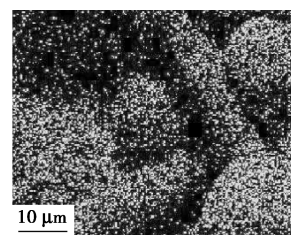


1— $-0.6$  V; 2— $-0.92$  V; 3— $-1.42$  V

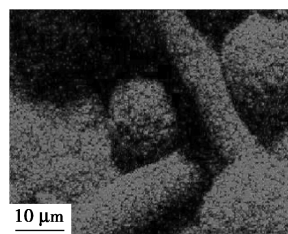
(a) XRD 表征



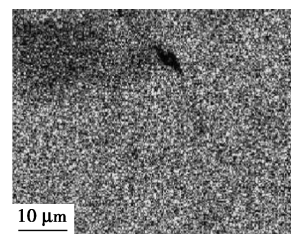
(b) Carbon@ $\text{Cu}_2\text{O}$ -film



(c) 碳元素分布



(d) 氧元素分布



(e) 铜元素分布

图 1 催化电极 XRD 表征及 Carbon@ $\text{Cu}_2\text{O}$ -film 表面 SEM-EDS 表征

基于上述沉积工况,同样以铜片和泡沫铜为电极基底,制备得到表面形貌及化学组成各不相同的  $\text{Cu}_2\text{O}$  薄膜催化电极。3 种催化电极分别在高倍 ( $\times 10\ 000$ ) 和低倍 ( $\times 1\ 000$ ) 下的 SEM 图像如图 2 所示。从图 2 中可以看出,高倍 SEM 图像显示碳纸和泡沫铜基底表面的  $\text{Cu}_2\text{O}$  均以立方体结构的  $\text{Cu}_2\text{O}$  (100) 晶面为主,其中碳纸基底表面出现少量的  $\text{Cu}_2\text{O}$  (111) 晶面,铜片基底则以八面体结构的  $\text{Cu}_2\text{O}$  (111) 晶面为主,并含有少量的  $\text{Cu}_2\text{O}$  (100) 晶面。不同基底材料导电性不同是导致在相同沉积条件下出现上述形貌差异的主要原因。此外,电极基底空间结构的不同也会导致  $\text{Cu}_2\text{O}$  薄膜形貌出现差异。

低倍 SEM 图像显示,相比于 Cu-plate@ Cu<sub>2</sub>O-film 和 Cu-foam@ Cu<sub>2</sub>O-film, Carbon@ Cu<sub>2</sub>O-film 存在更多由未成形的 Cu<sub>2</sub>O 晶种团聚组成的球状物质,这些 Cu<sub>2</sub>O 晶种没有特定的晶面取向。这是由于在电沉积过程中,碳纸表面的碳纤维空间结构导致电解液的局部浓度不均匀,相较于空间结构分布均匀的铜片和泡沫铜基底,碳纸基底会产生更多的晶种团聚。

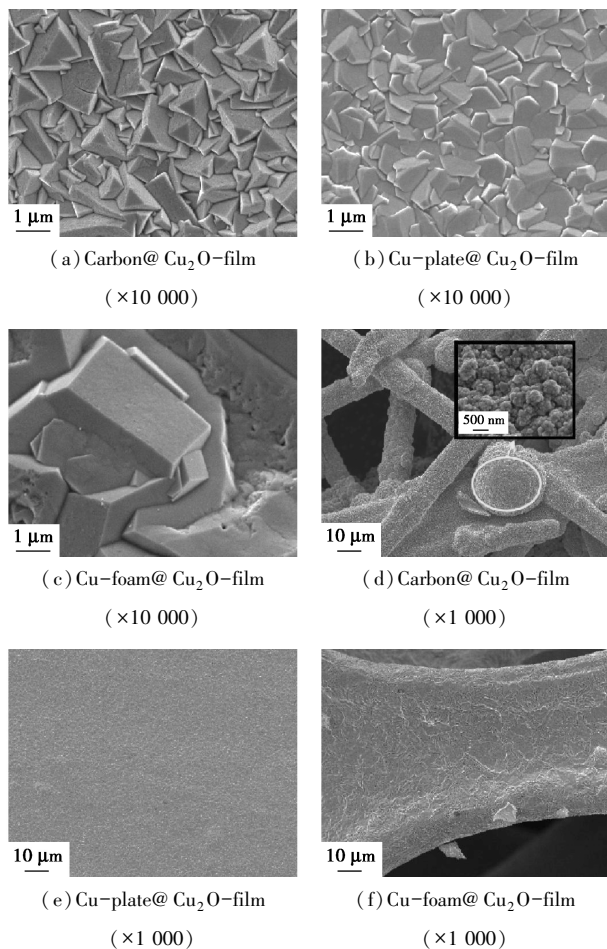
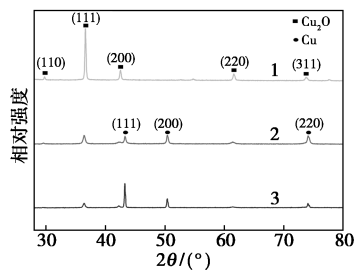


图 2 不同基底表面 Cu<sub>2</sub>O 薄膜的 SEM 图

不同基底表面 Cu<sub>2</sub>O 薄膜 XRD 表征结果如图 3 所示。从图 3 中可以看出,Carbon@ Cu<sub>2</sub>O-film 表面

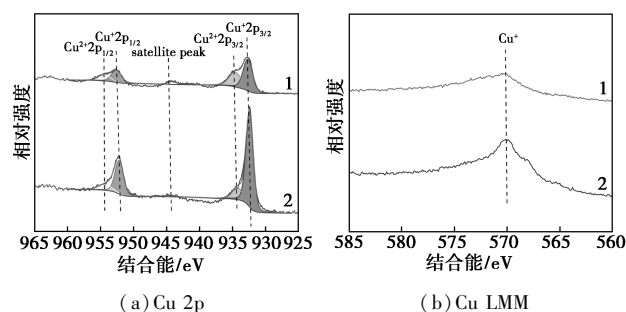


1—Carbon@ Cu<sub>2</sub>O-film; 2—Cu-plate@ Cu<sub>2</sub>O-film;  
3—Cu-foam@ Cu<sub>2</sub>O-film

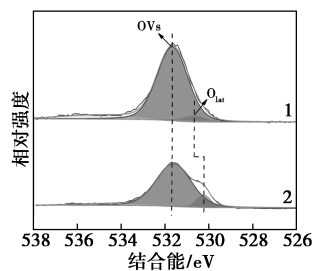
图 3 不同基底催化电极表面 XRD 表征

只含有 Cu<sub>2</sub>O 的不同衍射峰,其中 Cu<sub>2</sub>O(111) 的峰值最高。在 Cu-plate@ Cu<sub>2</sub>O-film 和 Cu-foam@ Cu<sub>2</sub>O-film 表面除了观察到 Cu<sub>2</sub>O 外还有 Cu 的衍射峰,由于电极表面的 Cu<sub>2</sub>O 薄膜不是平行于底面进行排列,大部分立方体结构的 Cu<sub>2</sub>O(100) 晶面与底面存在夹角,导致 XRD 显示的有关晶面的结果与 SEM 所观察到的结果有所出入。

通过对 Carbon@ Cu<sub>2</sub>O-film 以及 Cu-foam@ Cu<sub>2</sub>O-film 2 种催化电极进行 XPS 分析以获得元素化学环境的变化,结果如图 4 所示。从图 4(a)中可以看出,对于 2 种不同基底负载的 Cu<sub>2</sub>O-film 催化剂,在结合能为 932.6 eV 和 952.4 eV 处的 2 个特征峰分别对应于 Cu<sup>+</sup> 2p<sub>3/2</sub> 和 Cu<sup>+</sup> 2p<sub>1/2</sub>,在结合能为 945.8 eV 和 943.1 eV 存在的卫星峰表明 Cu(I) 是主要价态。此外,在结合能为 934.8 eV 和 954.8 eV 两处发现低强度的特征峰,分别对应于 Cu<sup>2+</sup> 2p<sub>3/2</sub> 和 Cu<sup>2+</sup> 2p<sub>1/2</sub>,由于常温常压下 Cu<sub>2</sub>O 的热力学不稳定性,Cu(I) 易氧化形成 Cu(II),因此 Cu<sub>2</sub>O 薄膜中存在少量的氧化铜(CuO)。从图 4(b)中可以看出,2 种催化电极在结合能为 570.0 eV 处均有 1 个特征峰,证实 Cu(I) 是 Cu<sub>2</sub>O 薄膜的主要化合价,Cu-foam@ Cu<sub>2</sub>O-film 催化电极在 568.0 eV 处可以观察到基底自身所含的 Cu(0) 对应的肩峰。从图 4(c)中可以看出,在结合能为 530.2 eV 和 531.6 eV 的 2 个特征峰分别对应于晶格氧(O<sub>lat</sub>)和氧空位(OVs)<sup>[28]</sup>。相比于 Carbon@ Cu<sub>2</sub>O-film, Cu-foam@



(a) Cu 2p (b) Cu LMM



(c) O 1s

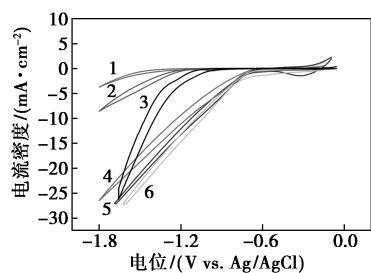
1—Carbon@ Cu<sub>2</sub>O-film; 2—Cu-foam@ Cu<sub>2</sub>O-film

图 4 不同基底催化电极 XPS 元素分析

Cu<sub>2</sub>O-film 晶格氧的含量增多,同时结合能发生了偏移,说明泡沫铜基底的 Cu 与 Cu<sub>2</sub>O 发生结合并因此改变了 Cu(I) 的化学环境。

## 2.2 Cu<sub>2</sub>O 薄膜电催化还原 CO<sub>2</sub> 反应性能研究

以 3 种催化电极作为工作电极在 H-Cell 中进行电化学测试,首先分别在饱和 N<sub>2</sub> 和 CO<sub>2</sub> 的电解液中进行循环伏安测试。由于电极表面存在的 Cu<sub>2</sub>O 可与 CO<sub>2</sub> 发生反应,3 种催化电极在 CO<sub>2</sub> 饱和氛围下的电流密度均大于在 N<sub>2</sub> 饱和氛围下的电流密度。不负载的基底电极与负载 Cu<sub>2</sub>O 薄膜的催化电极在饱和 CO<sub>2</sub> 氛围下伏安曲线的对比如图 5 所示。从图 5 中可以看出,未负载催化剂的电极电流密度变化趋势一致,在较低电位下电流密度接近于 0。在过大电位下由于析氢反应(HER)的发生,电极表面的电流密度开始增大,其中泡沫铜因具有多孔结构,呈现出最大的电流变化。相比于 3 种基底电极,负载 Cu<sub>2</sub>O 薄膜的催化电极从 -0.7 V 电位开始显示出更高的电流密度,其中 Cu-foam@ Cu<sub>2</sub>O-film 的电流密度比 Cu-plate@ Cu<sub>2</sub>O-film 更高,这得益于泡沫铜的多孔结构和更大的比表面积,使得 Cu<sub>2</sub>O 薄膜暴露更多的活性位点。由于在电沉积过程中受电解质局部浓度的影响,碳纸表面的 Cu<sub>2</sub>O 薄膜分布不均匀,存在未成形 Cu<sub>2</sub>O 晶种的团聚以及未覆盖 Cu<sub>2</sub>O 薄膜的区域,在高电位条件下 Carbon@ Cu<sub>2</sub>O-film 由于 HER 的发生而显示出最高电流密度。



1—Carbon paper; 2—Cu-plate; 3—Cu-foam;  
4—Cu-plate@ Cu<sub>2</sub>O-film; 5—Cu-foam@ Cu<sub>2</sub>O-film;  
6—Carbon@ Cu<sub>2</sub>O-film

图 5 饱和 CO<sub>2</sub> 氛围下不同电极的伏安曲线

对上述催化电极在 -0.9 V 电位下进行恒电位测试 15 min 后,收集并定量分析液相产物。甲醇和乙醇的法拉第效率如表 1 所示。从表 1 中可以看出,在相同测试条件下,Carbon@ Cu<sub>2</sub>O-film 得到醇类产物的总法拉第效率最低,其中甲醇为 7.9%,乙醇仅 4.0%,相比之下,Cu-plate@ Cu<sub>2</sub>O-film 显示出更高的醇类总法拉第效率,甲醇的法拉第效率提升

至 11.6%,但乙醇的法拉第效率未得到提升,仅为 3.9%。采用 Cu-foam@ Cu<sub>2</sub>O-film 催化电极可获得最高的醇类总法拉第效率,为 33.2%,是 Carbon@ Cu<sub>2</sub>O-film 催化电极的 3 倍,其中甲醇的法拉第效率提高至 16.8%,乙醇法拉第效率也升高至 14.4%。这主要归因于 Cu-Cu<sub>2</sub>O 协同作用可提高电荷转移速率,同时泡沫铜的多孔结构及高比表面积使得 Cu<sub>2</sub>O 暴露更多活性位点。虽然 Cu-O 的解离会使原有的晶格氧变成氧空位,氧空位的增加可以促进催化剂的电子转移和物质吸附<sup>[29]</sup>,但通过对比液相产物法拉第效率和 XPS 的表征结果发现,晶格氧含量更多的 Cu-foam@ Cu<sub>2</sub>O-film 催化电极对甲醇的选择性反而优于氧空位含量高的 Carbon@ Cu<sub>2</sub>O-film 催化电极,说明适当晶格氧的存在可以有助于甲醇的产生。

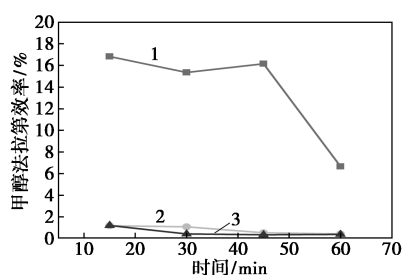
表 1 不同基底催化电极液体产物法拉第效率

催化电极	甲醇法拉第效率/%	乙醇法拉第效率/%
Carbon@ Cu <sub>2</sub> O-film	7.9	4.0
Cu-plate@ Cu <sub>2</sub> O-film	11.6	3.9
Cu-foam@ Cu <sub>2</sub> O-film	16.8	14.4

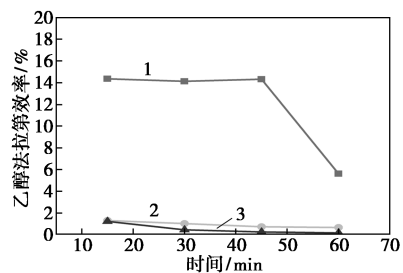
以筛选出的活性最佳的 Cu-foam@ Cu<sub>2</sub>O-film 催化电极作为工作电极,分别在 -0.9、-1.1 V 以及 -1.3 V 电位下进行 15 min 的恒电位测试,结果如表 2 所示。从表 2 中可以看出,随着负电位增加,醇类产物法拉第效率大幅下降,这主要由于催化电极表面在反应过程中发生明显变化,在高电位下催化电极表面的 Cu<sub>2</sub>O 薄膜被迅速还原而失去催化活性。将不同电位下的测试时间从 15 min 延长至 60 min,并每隔 15 min 对液相产物采样测试,产物法拉第结果如图 6 所示。从图 6 中可以看出,在 -0.9 V 电位下,Cu-foam@ Cu<sub>2</sub>O-film 在前 45 min 内醇类产物的法拉第效率较为稳定,之后发生明显下降,表明在 45 min 前 Cu<sub>2</sub>O 薄膜处于被部分还原的状态但仍具有催化活性,之后 Cu<sub>2</sub>O 薄膜由于被完全还原为 Cu,所以失去了生成甲醇和乙醇的催化活性。在 -1.1 V 和 -1.3 V 电位下,由于 Cu<sub>2</sub>O 薄膜在前 15 min 内就被迅速还原,在整个 60 min 的测试时间内甲醇和乙醇的法拉第效率均低于 2%。

表 2 Cu-foam@ Cu<sub>2</sub>O-film 在不同电位下液体产物法拉第效率

电位/(V vs. Ag/AgCl)	甲醇法拉第效率/%	乙醇法拉第效率/%
-0.9	16.8	14.4
-1.1	1.2	1.3
-1.3	1.2	1.2



(a) 甲醇

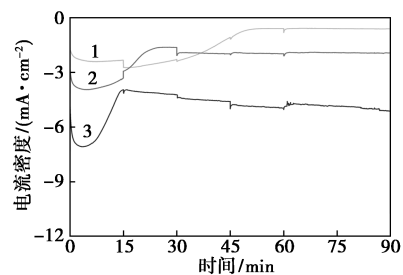


(b) 乙醇

1—-0.9 V; 2—-1.1 V; 3—-1.3 V

图 6 泡沫铜基底在不同电位下液体产物法拉第效率随时间的变化

在此基础上,对不同电位下的电流密度随时间的变化曲线进行对比,结果如图 7 所示。从图 7 中可以看出,在 3 种电位下电流密度的变化趋势基本相同,都呈现先增大后减小最后趋于平稳的变化规律,随着负电位的增加,平稳前的变化阶段持续时间缩短。在-0.9 V 下,曲线变化发生在 0~45 min,对应  $\text{Cu}_2\text{O}$  薄膜保持催化活性的时间段;在-1.1 V 以及-1.3 V 的电位下,电流密度的变化发生在前 15 min 内,表明在前 15 min 内  $\text{Cu}_2\text{O}$  被迅速还原而失去将  $\text{CO}_2$  转化成甲醇的催化活性。曲线中出现的短暂的电流波动主要由于取样导致测试系统不稳定。

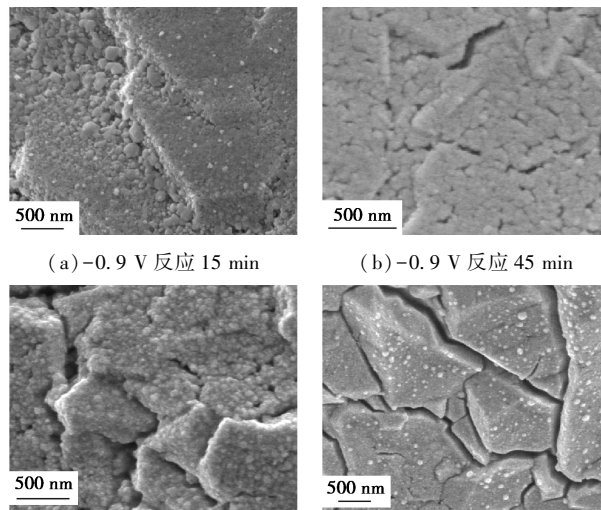


1—-0.9 V; 2—-1.1 V; 3—-1.3 V

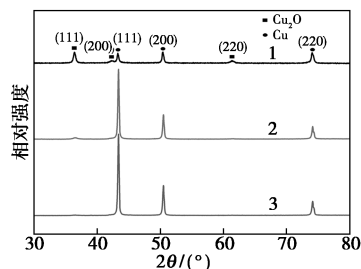
图 7  $\text{Cu-foam@Cu}_2\text{O-film}$  不同电位下电流随时间的变化曲线

不同电位及反应时间下  $\text{Cu-foam@Cu}_2\text{O-film}$  表面形貌的 SEM 表征结果如图 8 所示。从图 8(a) 中可以看出,在-0.9 V 电位下,前 15 min 内电极表面开始变粗糙并出现少量颗粒。通过 XRD 对不同

电极在反应后的表面元素进行分析,结果如图 9 所示。从图 9(a) 中可以看出,在-0.9 V 反应 15 min 后电极表面仍存在  $\text{Cu}_2\text{O}$  的衍射峰,说明此时  $\text{Cu}_2\text{O}$  处于部分被还原的状态,电极表面开始出现  $\text{Cu}$  单质颗粒, $\text{Cu-foam@Cu}_2\text{O-film}$  对甲醇和乙醇仍具有选择性。从 45 min 开始, $\text{Cu}_2\text{O}$  薄膜表面不仅存在大量的  $\text{Cu}$  颗粒还出现裂纹[如图 8(b) 所示],从图 9(b) 中可以看出,电极表面几乎没有明显的

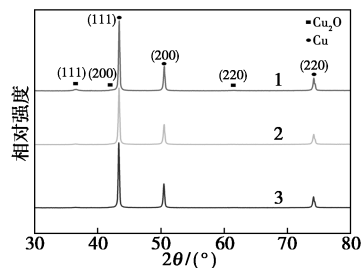


(a)-0.9 V 反应 15 min (b)-0.9 V 反应 45 min  
(c)-1.1 V 反应 15 min (d)-1.3 V 反应 15 min  
图 8 不同电位下反应后电极表面 SEM 表征



1— $\text{Cu-foam@Cu}_2\text{O-film}$ ; 2— $\text{Cu-foam@Cu}_2\text{O-film-0.9 V 15 min}$ ;  
3— $\text{Cu-foam@Cu}_2\text{O-film-0.9 V 45 min}$

(a)  $\text{Cu-foam@Cu}_2\text{O-film}$  在-0.9 V 电位下反应不同时间的 XRD 表征

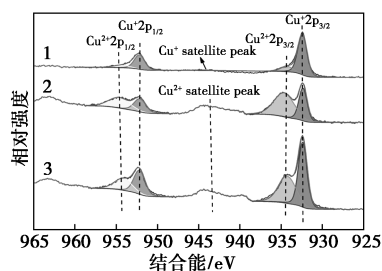


1— $\text{Cu-foam@Cu}_2\text{O-film-0.9 V 15 min}$ ;  
2— $\text{Cu-foam@Cu}_2\text{O-film-1.1 V 15 min}$ ;  
3— $\text{Cu-foam@Cu}_2\text{O-film-1.3 V 45 min}$

(b)  $\text{Cu-foam@Cu}_2\text{O-film}$  在不同电位下反应 15 min 的 XRD 表征  
图 9  $\text{Cu-foam@Cu}_2\text{O-film}$  反应后表面 XRD 表征

$\text{Cu}_2\text{O}$  衍射峰的存在,说明此时绝大部分  $\text{Cu}_2\text{O}$  已经被还原成  $\text{Cu}$  进而失去了生成甲醇和乙醇的催化活性。在  $-1.1\text{ V}$  及  $-1.3\text{ V}$  电位下,前  $15\text{ min}$  电极表面已经出现了大量  $\text{Cu}$  颗粒同时出现许多裂纹[如图 8(c)、图 8(d)所示],从图 9(b)中可以看出, $\text{Cu-foam@Cu}_2\text{O-film}$  在  $-1.1\text{ V}$  和  $-1.3\text{ V}$  电位下经过  $15\text{ min}$  的电化学测试,表面已无明显的  $\text{Cu}_2\text{O}$  衍射峰的存在,说明在前  $15\text{ min}$  内  $\text{Cu}_2\text{O}$  已经被迅速还原成  $\text{Cu}$  而失去催化活性。

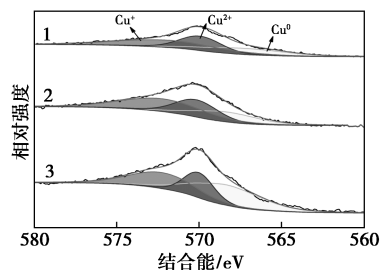
利用 XPS 对上述电极进一步表征,结果如图 10 所示,在  $-0.9\text{ V}$  电位下,反应  $15\text{ min}$  和反应  $45\text{ min}$  的  $\text{Cu-foam@Cu}_2\text{O-film}$  表面的  $\text{Cu}^+/\text{Cu}^0$  特征峰面积发生了明显的变化,从图 10(b)可以看出,这种变化是由于电极表面的  $\text{Cu}(0)$  含量的增加导致的。图 10(c)表明催化电极在  $-1.1\text{ V}$  和  $-1.3\text{ V}$  电位下不同反应时间后表面  $\text{Cu}^+/\text{Cu}^0$  特征峰面积未有显著差异,图 10(d)显示  $\text{Cu}(0)$  面积也未随着反应时间的增加发生变化,说明在较大的电位下,反应  $15\text{ min}$  后电极表面的  $\text{Cu}(\text{I})$  已基本被还原为  $\text{Cu}(0)$ 。部分学者利用液相电子显微镜观察  $\text{Cu}_2\text{O}$  在测试过程中的动态形貌变化也发现了类似的现象,如  $\text{Cu}_2\text{O}$  会在高电位下发生解聚并重组形成  $\text{Cu}$  颗粒<sup>[30-32]</sup>。结合  $\text{Cu}_2\text{O}$  薄膜表面形貌与液相产物法拉第效率的变化结果可以得出, $\text{Cu}_2\text{O}$  薄膜失去催化活性主要是由于  $\text{Cu}_2\text{O}$  被完全还原为  $\text{Cu}$ ,同时随着表面  $\text{Cu}$  颗粒的



1— $\text{Cu-foam@Cu}_2\text{O-film}$ ; 2— $\text{Cu-foam@Cu}_2\text{O-film-0.9 V 15 min}$ ;

3— $\text{Cu-foam@Cu}_2\text{O-film-0.9 V 45 min}$

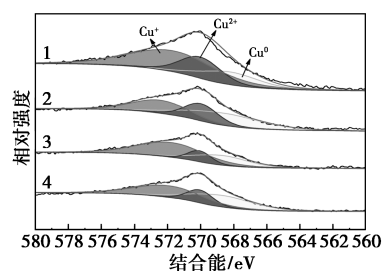
(a)  $\text{Cu 2p}$



1— $\text{Cu-foam@Cu}_2\text{O-film}$ ; 2— $\text{Cu-foam@Cu}_2\text{O-film-0.9 V 15 min}$ ;

3— $\text{Cu-foam@Cu}_2\text{O-film-0.9 V 45 min}$

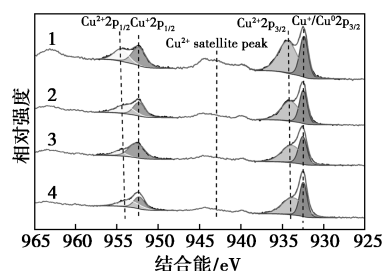
(b)  $\text{Cu LMM}$



1— $\text{Cu-foam@Cu}_2\text{O-film-1.1 V 15 min}$ ; 2— $\text{Cu-foam@Cu}_2\text{O-film-1.1 V 45 min}$ ; 3— $\text{Cu-foam@Cu}_2\text{O-film-1.3 V 15 min}$ ;

4— $\text{Cu-foam@Cu}_2\text{O-film-1.3 V 45 min}$

(c)  $\text{Cu 2p}$



1— $\text{Cu-foam@Cu}_2\text{O-film-1.1 V 15 min}$ ; 2— $\text{Cu-foam@Cu}_2\text{O-film-1.1 V 45 min}$ ; 3— $\text{Cu-foam@Cu}_2\text{O-film-1.3 V 15 min}$ ;

4— $\text{Cu-foam@Cu}_2\text{O-film-1.3 V 45 min}$

(d)  $\text{Cu LMM}$

增多, $\text{Cu}$  颗粒将附着于  $\text{Cu}_2\text{O}$  薄膜表面覆盖活性位点,降低生成甲醇和乙醇的催化选择性。Qi 等<sup>[33]</sup>通过密度泛函理论(DFT)模拟了  $\text{Cu}_2\text{O}$  表面电还原  $\text{CO}_2$  的反应机理也得出了类似的结论,即部分被还原的  $\text{Cu}_2\text{O}$  仍具有对甲醇的选择性。

### 3 结论

通过电沉积方式制备了一系列负载  $\text{Cu}_2\text{O}$  薄膜的催化电极,通过不同电位对制备  $\text{Cu}_2\text{O}$  薄膜的影响确定了最佳沉积电位,随后改变电极基底以构建不同化学组成以及空间结构的催化电极。电催化还原  $\text{CO}_2$  反应结果表明,与传统的碳纸基底相比,负载  $\text{Cu}_2\text{O}$  薄膜的泡沫铜电极因其三维多孔结构以及  $\text{Cu-Cu}_2\text{O}$  协同作用,在  $0.5\text{ mol/L KHCO}_3$  及  $-0.9\text{ V}$  的电位条件下,甲醇和乙醇的总法拉第效率提高了 3 倍,达到了 33.2%。此外,结合不同电位以及测试时间下  $\text{Cu}_2\text{O}$  薄膜形貌及液体产物法拉第效率的变化探究催化剂失活原因,结果表明, $\text{Cu}_2\text{O}$  薄膜失去催化活性主要是由于  $\text{Cu}_2\text{O}$  被完全还原为  $\text{Cu}$  颗粒,同时  $\text{Cu}$  颗粒附着于电极表面影响了  $\text{CO}_2$  与催化活性位点的结合。

## 参考文献

- [1] Ai L, Ng S F, Ong W J. Carbon dioxide electroreduction into formic acid and ethylene: A review [J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2022, 20(6): 3555–3612.
- [2] Li L, Li X, Sun Y, *et al.* Rational design of electrocatalytic carbon dioxide reduction for a zero-carbon network [J]. *Chem Soc Rev*, 2022, 51(4): 1234–1252.
- [3] Ross M B, De Luna P, Li Y, *et al.* Designing materials for electrochemical carbon dioxide recycling [J]. *Nature Catalysis*, 2019, 2(8): 648–658.
- [4] Yao X, Guo Y, Liu B, *et al.* Syngas production from electrochemical CO<sub>2</sub> reduction on copper oxide electrodes in aqueous solution [J]. *ChemElectroChem*, 2021, 8(3): 592–602.
- [5] Luo M, Yi Y, Wang S, *et al.* Review of hydrogen production using chemical-looping technology [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2018, 81: 3186–3214.
- [6] Zeng S, Kar P, Thakur U K, *et al.* A review on photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction using perovskite oxide nanomaterials [J]. *Nanotechnology*, 2018, 29(5): 052001.
- [7] Rastogi R P, Pandey A, Larroche C, *et al.* Algal Green Energy—R&D and technological perspectives for biodiesel production [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2018, 82: 2946–3969.
- [8] Snoeckx R, Bogaerts A. Plasma technology—A novel solution for CO<sub>2</sub> conversion? [J]. *Chemical Society Reviews*, 2017, 46(19): 5805–5863.
- [9] Handoko A D, Wei F, Yeo B S, *et al.* Understanding heterogeneous electrocatalytic carbon dioxide reduction through operando techniques [J]. *Nature Catalysis*, 2018, 1(12): 922–934.
- [10] Birdja Y Y, Pérez-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(9): 732–745.
- [11] 刘小静, 潘维成, 马园园, 等. CO<sub>2</sub> 电化学还原制甲醇研究进展 [J]. *应用化工*, 2020, 49(9): 2303–2307.
- [12] Hori Y, Kikuchi K, Murata A, *et al.* Production of methane and ethylene in electrochemical reduction of carbon dioxide at copper electrode in aqueous hydrogencarbonate solution [J]. *Chemistry Letters*, 1986, 15(6): 897–898.
- [13] Liu Y, Li F, Zhang X, *et al.* Recent progress on electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> to methanol [J]. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 2020, 23: 10–17.
- [14] 刘清田, 戚霖, 周屈兰, 等. 电催化还原二氧化碳制甲醇的实验研究 [J]. *应用化工*, 2020, 49(8): 1978–1981.
- [15] Le M, Ren M, Zhang Z, *et al.* Electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> to CH<sub>3</sub>OH at copper oxide surfaces [J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2011, 158(5): E45–E49.
- [16] Hazarika J, Manna M S. Electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> to methanol with synthesized Cu<sub>2</sub>O nanocatalyst; Study of the selectivity [J]. *Electrochimica Acta*, 2019, 328: 135053.
- [17] Albo J, Sáez A, Solla-Gullón J, *et al.* Production of methanol from CO<sub>2</sub> electroreduction at Cu<sub>2</sub>O and Cu<sub>2</sub>O/ZnO-based electrodes in aqueous solution [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, 176/177: 709–717.
- [18] Albo J, Irabien A. Cu<sub>2</sub>O-loaded gas diffusion electrodes for the continuous electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> to methanol [J]. *Journal of Catalysis*, 2016, 343: 232–239.
- [19] Cao B, Li F Z, Gu J. Designing Cu-based tandem catalysts for CO<sub>2</sub> electroreduction based on mass transport of CO intermediate [J]. *ACS Catalysis*, 2022, 12(15): 9735–9752.
- [20] Siegfried M J, Choi K S. Electrochemical crystallization of cuprous oxide with systematic shape evolution [J]. *Advanced Materials*, 2004, 16(19): 1743–1746.
- [21] Siegfried M J, Choi K S. Elucidating the effect of additives on the growth and stability of Cu<sub>2</sub>O surfaces via shape transformation of pre-grown crystals [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2006, 128(32): 10356–10357.
- [22] Shamsa M, Rahimi V A, Sarp K. Electrocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> to produce higher alcohols [J]. *Sustainable Energy & Fuels*, 2018, 2: 2532–2541.
- [23] Tan W, Cao B, Xiao W, *et al.* Electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> on hollow cubic Cu<sub>2</sub>O@ Au nanocomposites [J]. *Nanoscale Research Letters*, 2019, 14(1): 1–7.
- [24] Yang J, Lian L, Ruan H, *et al.* Nanostructured porous MnO<sub>2</sub> on Ni foam substrate with a high mass loading via a CV electrodeposition route for supercapacitor application [J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 136: 189–194.
- [25] Obodo R M, Shinde N M, Chime U K, *et al.* Recent advances in metal oxide/hydroxide on three-dimensional nickel foam substrate for high performance pseudocapacitive electrodes [J]. *Current Opinion in Electrochemistry*, 2020, 21: 242–249.
- [26] Chen T, Kitada A, Seki Y, *et al.* Identification of copper (II)-lactate complexes in Cu<sub>2</sub>O electrodeposition baths: Deprotonation of the  $\alpha$ -hydroxyl group in highly concentrated alkaline solution [J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2018, 165(10): D444–D451.
- [27] Yuan J, Wang X, Gu C, *et al.* Photoelectrocatalytic reduction of carbon dioxide to methanol at cuprous oxide foam cathode [J]. *RSC Advances*, 2017, 7(40): 24933–24939.
- [28] Liu B, Yao X, Zhang Z, *et al.* Synthesis of Cu<sub>2</sub>O nanostructures with tunable crystal facets for electrochemical CO<sub>2</sub> reduction to alcohols [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(33): 39165–39177.
- [29] Huang W. Oxide nanocrystal model catalysts [J]. *Accounts of Chemical Research*, 2016, 49(3): 520–527.
- [30] Grosse P, Gao D, Scholten F, *et al.* Dynamic changes in the structure, chemical state and catalytic selectivity of Cu nanocubes during CO<sub>2</sub> electroreduction: Size and support effects [J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2018, 57(21): 6192–6197.
- [31] Arán-Ais R M, Rizo R, Grosse P, *et al.* Imaging electrochemically synthesized Cu<sub>2</sub>O cubes and their morphological evolution under conditions relevant to CO<sub>2</sub> electroreduction [J]. *Nature Communications*, 2020, 11: 3489.
- [32] Grosse P, Yoon A, Rettenmaier C, *et al.* Dynamic transformation of cubic copper catalysts during CO<sub>2</sub> electroreduction and its impact on catalytic selectivity [J]. *Nature Communications*, 2021, 12: 6736.
- [33] Qi L, Liu S, Gao W, *et al.* Mechanistic understanding of CO<sub>2</sub> electroreduction on Cu<sub>2</sub>O [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2018, 122(10): 5472–5480. ■