

# Cl 掺杂 CuO 在 Cu<sup>+</sup> 和 O 空位协同作用下 高效电催化还原 CO<sub>2</sub> 为 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>

樊成<sup>1</sup>, 沈斌浩<sup>1</sup>, 王逸菲<sup>2</sup>, 文建军<sup>1</sup>, 杨淑清<sup>1\*</sup>

(1. 浙江海洋大学石油化工与环境学院, 浙江 舟山 316022;

2. 浙江海洋大学外国语学院, 浙江 舟山 316022)

**摘要:**通过简单的一步水热合成法合成具有富集 Cu<sup>+</sup> 和氧空位活性位点的氯掺杂氧化铜催化剂 (Cl-CuO), 并通过调节氯元素的掺杂量使得 Cu 基催化剂对乙烯 (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) 拥有较高的选择性和法拉第效率 (FE)。结果表明, 在 -1.2 V [针对可逆氢电极 (RHE)] 下, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 的最大法拉第效率为 46.8%; 并且在经过 15 h 电解后, 法拉第效率和电流密度无明显下降。Cl-CuO 中 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 的生成归因于 Cu<sup>+</sup> 与氧空位的协同作用。

**关键词:**电催化 CO<sub>2</sub> 还原; 氯掺杂; 氧化铜催化剂; 乙烯; 碳循环

中图分类号: O646; TB383

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2024)10-0174-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.10.032

## Efficient electrocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> to ethylene over chlorine-doped CuO catalyst under synergistic effect of Cu<sup>+</sup> and O vacancies

FAN Cheng<sup>1</sup>, SHEN Bin-hao<sup>1</sup>, WANG Yi-fei<sup>2</sup>, WEN Jian-jun<sup>1</sup>, YANG Shu-qing<sup>1\*</sup>

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

2. Foreign Language College, Zhejiang Ocean University, Zhoushan 316022, China)

**Abstract:** A chlorine-doped copper oxide catalyst (Cl-CuO) with enrichment of Cu<sup>+</sup> and oxygen vacancy active sites is synthesized via a simple one-step hydrothermal synthesis method. By adjusting the doping amount of chlorine, Cl-CuO catalyst obtains high selectivity and Faraday efficiency (FE) for ethylene. Results show that at -1.2 V (for a reversible hydrogen electrode), ethylene has a maximum Faraday efficiency of 46.8%. After 15 h electrolysis, Faraday efficiency and current density have not decreased significantly. The formation of ethylene in Cl-CuO is attributed to the synergistic action of Cu<sup>+</sup> and oxygen vacancies.

**Key words:** electrocatalytic CO<sub>2</sub> reduction; Cl-doped; CuO catalyst; ethylene; carbon cycle

随着现代社会的快速发展和人口的迅速增长, 人们对主要能源化石燃料的过度使用, 导致大气中二氧化碳水平的迅速增长<sup>[1-2]</sup>。通过电催化的方式进行化学储能, 并将 CO<sub>2</sub> 转化成高价值的碳氢化合物燃料 (CO、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) 或化学品是一种切实有效的方法<sup>[3-5]</sup>。乙烯 (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) 是一种基础化工原料, 广泛应用于石油化工、制药等行业, 年需求量达数千万吨<sup>[3,6]</sup>。然而由于 CO<sub>2</sub> 分子具有自身的热力学性质稳定、不易活化等性质<sup>[7-8]</sup>, 因此获得一种高效、稳定并具有高乙烯选择性的催化剂至关重要。

在所研究的金属中, 铜是唯一具有通过二氧化碳电催化还原反应 (CO<sub>2</sub>RR) 将 CO<sub>2</sub> 转化为碳氢化合物和醇的固有能力的金属<sup>[9-10]</sup>。近年来, 在提高 Cu 基 CO<sub>2</sub>RR 电催化剂性能方面取得的进展包括掺

杂、形貌控制、合金化、晶体调节和表面功能化等<sup>[11-15]</sup>。其中, 元素掺杂通过调节电催化剂的电子结构和引入大量活性位点, 有效增强 CO<sub>2</sub> 电催化还原 (ECR) 的电催化性能, 是一种强有力的方法。Park 等<sup>[16]</sup> 通过氧等离子体辅助在 CuO 中掺杂氮, 获得了高效电催化还原 CO<sub>2</sub> 性能, 在 -34.6 mA/cm<sup>2</sup> 的高电流密度下实现 77% 的高 C<sub>2</sub> 产物选择性, 高 CO<sub>2</sub>RR 性能归因于 N 掺杂 CuO 中增加的 CO 结合能和催化位点。因此, 掺杂被认为是提高电催化剂 CO<sub>2</sub> 还原性能的有效策略。虽然 Cu 基催化剂在 ECR 中表现出独特的 C-C 耦合能力, 但其通常需要更高的电位, 并且表现出较差的选择性和产率<sup>[17]</sup>。卤化物离子可以潜在地调节金属基电催化剂的几何结构和电子结构, 有利于优化活性位点

收稿日期: 2024-01-11; 修回日期: 2024-07-29

基金项目: 浙江省自然科学基金资助项目 (LQ21B030007)

作者简介: 樊成 (2000-), 男, 本科生, 研究方向为电催化二氧化碳还原, 2857278966@qq.com; 杨淑清 (1974-), 女, 博士, 副教授, 研究方向为石油加工, 通讯联系人, ysqjane@163.com。

对CO<sub>2</sub>RR反应中间体的吸附和解吸性能,从而提高催化剂对CO<sub>2</sub>RR产物的活性和选择性,抑制HER<sup>[18-20]</sup>。

笔者设计合成了掺杂氯的氧化铜(Cl-CuO)催化剂,利用X射线衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)、X射线光电子能谱仪(XPS)等对其进行了表征,并通过电化学工作站测试了其在CO<sub>2</sub>电化学还原过程中的反应活性。

## 1 材料与制备方法

### 1.1 材料和试剂

Nafion 溶液(5%)、三水合硝酸铜(II)[Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O, CAS:10,031-43-3, 99%]、氯化铵(NH<sub>4</sub>Cl, CAS:12125-02-9, 99.0%),阿拉丁试剂(上海有限公司)生产;Nafion膜,西格玛奥德里奇(上海)贸易有限公司生产;CO<sub>2</sub>气体、Ar气体(纯度99.999%),舟山先锋气体有限公司生产;氢氧化铵溶液(CAS:1336-21-6, 25%~28%),上海麦克林生化科技股份有限公司生产;H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液(CAS:7664-93-9, 95%~98%)、HCl溶液(CAS:7647-01-0, 36%~38%),上海国药试剂有限公司生产;碳纤维纸(CP),东丽工业公司生产;去离子水(18.2 MΩ)由Millipore系统获得。所有化学品均为分析级。

### 1.2 材料合成

将1.165 g Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O溶于40 mL水中,再加入1.29 mg NH<sub>4</sub>Cl,充分溶解。在搅拌状态下,滴加2 mL NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O,相同条件下配置3组溶液。取60 mL溶液密封于100 mL水热釜中,90℃水热3 h,产物以9 000 r/min、1 min条件下离心收集,用水/乙醇洗涤3次。然后,样品在60℃下过夜干燥。所得样品为0.5% Cl-CuO催化剂。通过控制Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O与NH<sub>4</sub>I的摩尔比,用相同的方法和步骤制备了1.0% Cl-CuO和1.5% Cl-CuO催化剂。

### 1.3 电极制备

采用常用的办法制备了碳纸工作电极,将8 mg催化剂分散在1 600 μL异丙醇(IPA)、去离子水的混合溶液中,体积比为3:7,并加入8 μL质量分数为1%的Nafion溶液,超声分散30 min形成均匀的悬浮液。然后将30 μL悬浮液均匀滴加到面积为1.2 cm×1.0 cm的碳纸电极上,并在烘箱中干燥直到表面完全干燥,重复滴加8次。最终得到负载了催化剂的碳纸工作电极。

## 1.4 电化学测试

采用H型电解槽进行电催化CO<sub>2</sub>还原性能测试。阴极室和阳极室的电解液分别为0.1 mol/L KHCO<sub>3</sub>和0.1 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>。阳极室和阴极室由阳离子交换膜隔开。参比电极为Ag/AgCl,对电极为Pt网,工作电极为负载催化剂的碳纸。电解在环境条件控制电位下进行,并不断向阴极室通入CO<sub>2</sub>气泡。所有电位均针对可逆氢电极(RHE)。

### 1.4.1 线性扫描测试(LSV)

在Ar和CO<sub>2</sub>的饱和的0.1 mol/L KHCO<sub>3</sub>溶液中进行线性扫描测试,扫描范围为0~-1.4 V,扫速为2 mV/s。

### 1.4.2 双层电容测试(C<sub>dl</sub>)

利用H型电池循环伏安图(CV)的扫描速率依赖性,通过测量与双层充电相关的电容电流来确定C<sub>dl</sub>的值。CV电压范围在-0.25~-0.35 V之间。扫描速率分别为20、40、60、80、100、120、140、160、180、200 mV/s。

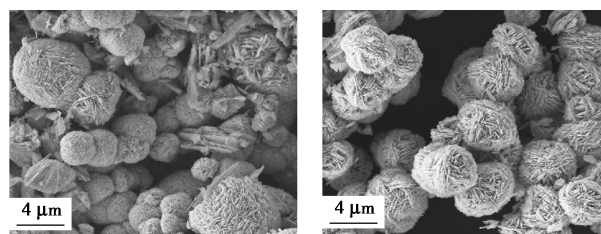
### 1.4.3 电化学阻抗测试(EIS)

在开路电位(OCP)下,在2.5 mmol/L K<sub>3</sub>FeC<sub>6</sub>N<sub>6</sub>、2.5 mmol/L K<sub>4</sub>FeC<sub>6</sub>N<sub>6</sub>与0.1 mol/L KCl混合溶液中进行EIS测量,其幅值为5 mV,范围为10<sup>-2</sup>~10<sup>5</sup> Hz。

## 2 结果与讨论

### 2.1 样品形貌测试

未掺杂Cl的CuO和1% Cl-CuO样品形貌如图1所示。从图1(a)中可以看出,CuO呈不规则纳米片组成的独特的花状微球结构,这种结构使微球具有较大表面积,利于CO<sub>2</sub>吸附,但微球粒径范围较大,在2~6 μm之间。从图1(b)中可以看出,Cl掺杂后Cl-CuO催化剂的形貌没有发生明显变化。粒径分布更加均匀,平均粒径约为6 μm。



(a) CuO

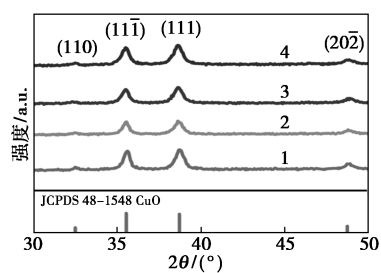
(b) 1.0% Cl-CuO

图1 CuO和1.0% Cl-CuO的SEM图

### 2.2 XRD分析

为了验证催化剂的成功制备,进行了X射线衍射分析,结果如图2所示。从图2中可以看出,2θ

为 32.5、35.5、38.7° 和 48.7° 处的衍射峰分别对应于 CuO 的 (110)、(11 $\bar{1}$ )、(111)、(20 $\bar{2}$ ) 晶面,与标准卡片中的 CuO (PDF#48-1548) 晶面完全吻合<sup>[21]</sup>。(11 $\bar{1}$ ) 和 (111) 晶面是 CuO 中的主要晶面,表明其是 CuO 晶粒中主要的定向连接面。此外,这 2 个晶面之间的特定角度有助于 CuO 纳米片的分层和自组装,形成独特的花朵状结构。而在图谱中未发现 Cl 的衍射峰,这是 Cl 的质量分数较少导致的。

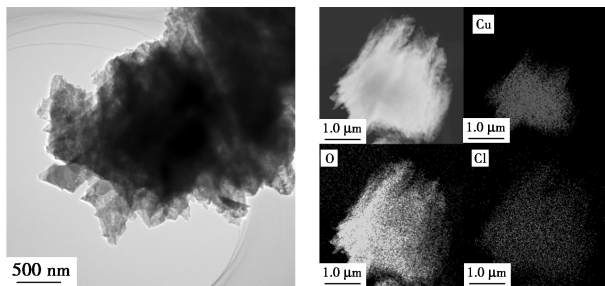


1—CuO;2—0.5% Cl-CuO;3—1.0% Cl-CuO;4—1.5% Cl-CuO

图 2 CuO、0.5% Cl-CuO、1.0% Cl-CuO 和 1.5% Cl-CuO 的 XRD 图

### 2.3 TEM 和 EDS 分析

1% Cl-CuO 的 TEM 图及 mapping 图如图 3 所示。



(a)TEM 图

(b)mapping 图

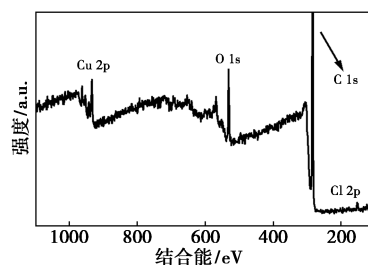
图 3 1.0% Cl-CuO 的 TEM 及 mapping 图

从图 3(a) 中可以看出,组成微球的纳米碎片的厚度较薄,产生了较大的比表面积,有利于二氧化碳的吸附。从图 3(b) 中可以看出,Cl 元素成功掺杂并且分布均匀。

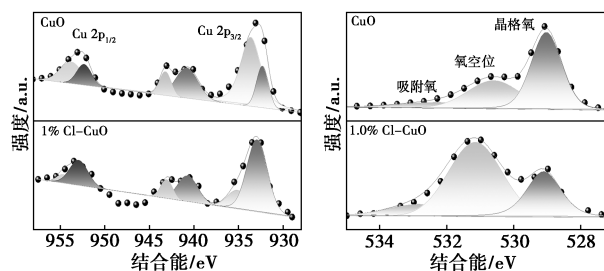
### 2.4 XPS 分析

1% Cl-CuO 和纯 CuO 的 XPS 图如图 4 所示。从图 4(a) 中可以看出,在 100~1 100 eV 范围内仅存在 Cu、Cl 和 O 元素,而不包括 N 等其他元素,结果证实了 1% Cl-CuO 催化剂制备成功,不含其他杂质元素,仅含有 Cu、Cl 和 O 元素。从图 4(b) 中可以看出,953.0 eV 和 933.0 eV 处的峰分别对应 Cu 2p<sub>1/2</sub> 和 Cu 2p<sub>3/2</sub>,分别属于 1.0% Cl-CuO 中 Cu<sup>2+</sup> 的特征峰<sup>[22]</sup>。同样,952.5 eV 和 932.5 eV 处的峰分

别对应于 Cu 2p<sub>1/2</sub> 和 Cu 2p<sub>3/2</sub>,表明在 1.0% Cl-CuO 中与 Cu<sup>+</sup> 相关的特征峰,Cl 元素的掺杂导致 Cu<sup>2+</sup> 和 Cu<sup>+</sup> 的相对比例变化,掺杂能有效地提升 Cu<sup>+</sup> 的比例。C<sub>1</sub> 或 C<sub>2+</sub> 产物形成的关键步骤是热催化 C—C 偶联反应,该反应不涉及质子和电子转移。铜的氧化态是形成 C<sub>2+</sub> 产物的关键因素<sup>[23]</sup>。从图 4(c) 中可以看出,1.0% Cl-CuO 的 O 1s 光谱可以解卷积成 532.2、530.7 eV 和 528.8 eV 3 个特征峰,分别对应于表面羟基 (—OH)、空位氧 (O<sub>v</sub>) 和晶格氧 (O<sub>l</sub>)<sup>[24]</sup>。计算得到 1.0% Cl-CuO 样品中 O<sub>v</sub> 的比值约为 67.8%,显著高于纯 CuO 样品的 37.6%。可见,氯的掺杂促进了更高数量氧空位的生成。



(a) 1.0% Cl-CuO 的 XPS 全谱图



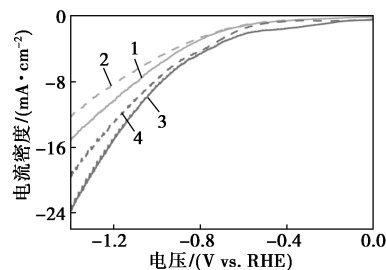
(b) Cu 2p

(c) O 1s 图

图 4 1.0% Cl-CuO 的 XPS 全谱图及 1.0% Cl-CuO、CuO 的 Cu 2p 和 O 1s 图

### 2.5 电化学测试

1% Cl-CuO 和 CuO 材料分别在 Ar 和 CO<sub>2</sub> 的饱和和电解液溶液中的 LSV 曲线如图 5 所示。从图 5



1—CuO 在 CO<sub>2</sub> 的饱和电解液中;2—CuO 在 Ar 的饱和电解液中;

3—1.0% Cl-CuO 在 CO<sub>2</sub> 的饱和电解液中;

4—1.0% Cl-CuO 在 Ar 的饱和电解液中

图 5 1% Cl-CuO 和 CuO 材料分别在 Ar 和 CO<sub>2</sub> 的饱和电解液溶液中的 LSV 曲线

中可以看出,与在Ar饱和电解液中相比,该催化剂在CO<sub>2</sub>饱和电解液中有更大的电流密度,说明该材料对于CO<sub>2</sub>有更好的吸附效果和活性。并且1% Cl-CuO的电流密度明显超过CuO的电流密度,表明其具有优越的催化性能。

1% Cl-CuO和CuO催化剂对H<sub>2</sub>、CO、CH<sub>4</sub>和C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>的选择性如表1所示。从表1中可以看出,在-1.4~-1.0 V的整个电位范围内,1% Cl-CuO对C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>具有更高的法拉第效率,对H<sub>2</sub>具有最低的法拉第效率,乙烯的最大法拉第效率达到了46.8%。证明氯元素的添加有利于乙烯的选择性,推测Cl-CuO的C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>生成性能归因于Cu<sup>+</sup>和氧空位之间的协同作用。根据图中铜种的XPS定性计算结果可以看出,CuO中Cu<sup>+</sup>的质量分数为26.4%,而1.0% Cl-CuO中Cu<sup>+</sup>的质量分数增加到37.4%。同时,1.0% Cl-CuO中的氧空位含量高于CuO中的氧空位含量。因此,富氧的1.0% Cl-CuO有利于CO<sub>2</sub>的吸附和活化,而Cu<sup>+</sup>进一步增强了对\*CO反应中间体的吸附,促进了C-C偶联过程。因此,通过Cu<sup>+</sup>

和氧空位的协同作用使1.0% Cl-CuO对ECR生成C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>的选择性增强。

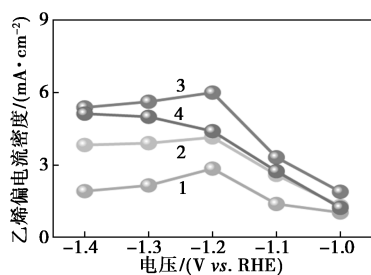
表1 CuO和1% Cl-CuO的H<sub>2</sub>、CO、CH<sub>4</sub>和C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>法拉第效率/%

电压/V	CuO				1.0% Cl-CuO			
	H <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>
1.0	72.4	15.6	0.0	12.0	63.8	6.9	1.1	28.2
1.1	73.3	8.6	4.9	13.2	60.7	4.8	3.0	31.6
1.2	71.8	6.9	6.8	14.4	40.8	5.8	6.6	46.8
1.3	74.0	6.2	8.7	11.1	50.9	7.11	4.1	37.9
1.4	77.7	2.7	10.2	9.4	56.2	3.7	4.8	35.4

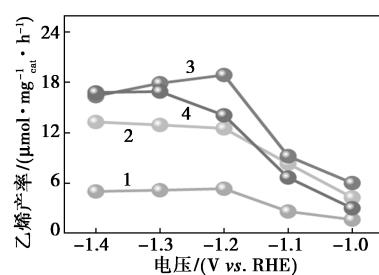
通过比较不同碘氯杂量的Cl-CuO催化剂的电流密度、总法拉第效率、生成C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>的法拉第效率、能量效率和C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>产率,研究掺杂量对二氧化碳电催化性能的影响,结果如表2所示。其中,1% Cl-CuO催化剂的ECR性能最优,与测试的其他催化剂相比,质量分数为1.0%的Cl-CuO具有更高的C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>法拉第效率和偏电流密度,如表2和图6(a)所示。从图6(b)、图6(c)中可以看出,在-1.2 V

表2 CuO、0.5% Cl-CuO、1.0% Cl-CuO和1.5% Cl-CuO的含碳产物法拉第效率/%

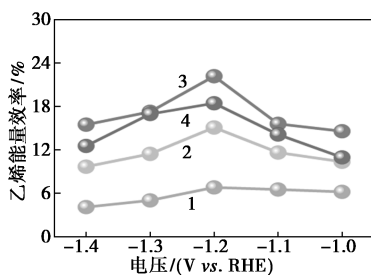
电压/V	CuO			0.5% Cl-CuO			1% Cl-CuO			1.5% Cl-CuO		
	CO	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>
1.0	15.6	0.0	12.0	3.1	1.6	20.0	6.9	1.1	28.2	15.9	0.0	21.2
1.1	8.6	4.9	13.2	4.2	0.0	23.5	4.8	3.0	31.6	10.5	1.2	28.6
1.2	6.9	6.8	14.4	7.8	3.1	31.9	5.8	6.6	46.8	6.3	3.2	38.9
1.3	6.2	8.7	11.1	1.7	3.3	25.1	7.11	4.1	37.9	5.2	4.8	37.3
1.4	2.7	10.2	9.4	3.3	5.1	22.1	3.7	4.8	35.4	2.5	8.2	28.7



(a) 乙烯偏电流密度图



(c) 乙烯产率图



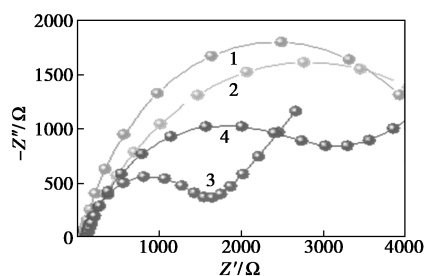
(b) 乙烯能量效率图

1—CuO; 2—0.5% Cl-CuO; 3—1.0% Cl-CuO; 4—1.5% Cl-CuO

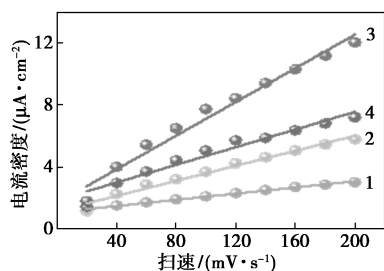
图6 CuO、0.5% Cl-CuO、1.0% Cl-CuO和1.5% Cl-CuO的乙烯偏电流密度、能量效率、产率时,1% Cl-CuO的乙烯能量效率和产率分别为22.2%和18.87 μmol/(mg<sub>cat</sub>·h),均高于CuO[6.8%和5.34 μmol/(mg<sub>cat</sub>·h)],0.5% Cl-CuO[15.1%和12.5 μmol/(mg<sub>cat</sub>·h)]和1.5% Cl-CuO[18.4%和

$14.1 \mu\text{mol}/(\text{mg}_{\text{cat}} \cdot \text{h})$  ]。

CuO、0.5% Cl-CuO、1.0% Cl-CuO 和 1.5% Cl-CuO 的 EIS 图和双层电容峰值电流密度差值图如图 7 所示。EIS 图中,弧半径越小,电荷传递内阻越小,电子传递速率越快。从图 7(a) 中可以清楚地看出,1.0% Cl-CuO 的弧半径比 CuO、0.5% Cl-CuO 和 1.5% Cl-CuO 要小。因此,可以推断 1.0% Cl-CuO 具有更高的电子传递速率和更快的电化学反应动力学。



(a) EIS 图



(b) 双层电容峰值电流密度差值图

1—CuO; 2—0.5% Cl-CuO; 3—1.0% Cl-CuO;

4—1.5% Cl-CuO

图 7 CuO、0.5% Cl-CuO、1.0% Cl-CuO 和 1.5% Cl-CuO 的 EIS 图和双层电容峰值电流密度差值图

ECDSA 是表征催化剂上微观活性位点数量的关键参数。双电层电容  $C_{dl}$  一般用来定性地表示 ECDSA<sup>[25]</sup>。从图 7(b) 中可以看出,  $C_{dl}$  值的变化趋势为: CuO < 0.5% Cl-CuO < 1.5% Cl-CuO < 1.0% Cl-CuO, 说明 ECDSA 的变化趋势类似: CuO < 0.5% Cl-CuO < 1.5% Cl-CuO < 1.0% Cl-CuO。因此,可以推断 1.0% 的 Cl-CuO 具有更多的活性位点,具有更高的 ECR 催化活性。这与 EIS 和电化学测试结果相吻合。

在 -1.2 V 条件下对 1.0% Cl-CuO 进行稳定性试验,结果如图 8 所示。在 0.1 mol/L KHCO<sub>3</sub> 溶液中,1.0% Cl-CuO 稳定运行 15 h, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 的法拉第效率和总电流密度均没有明显下降,具有良好的稳定性。

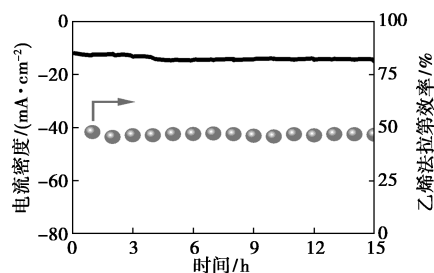


图 8 1% Cl-CuO 的 15 h 稳定性测试结果

### 3 结论

采用简单的水热法合成了氯掺杂氧化铜催化剂 (Cl-CuO)。电化学 CO<sub>2</sub> 还原实验结果表明,1.0% Cl-CuO 制备 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 的法拉第效率为 46.8%, 与纯 CuO (14.4%) 相比有显著提高。将 XPS 和 XRD 表征与电化学表征 (如 Tafel 斜率、电化学活性表面积) 相结合,揭示了 1.0% Cl-CuO 优于未掺杂 CuO 的几个原因: 首先,1.0% Cl-CuO 中氧空位和单价铜存在的增加,协同作用促进了多碳产物的形成; 此外,1.0% 的 Cl-CuO 表现出较高的活性位点密度,同时具有较低电子传递阻力和较快的转移速度; 最后,在氧化铜中加入氯可以有效地稳定 Cu<sup>+</sup> 并防止其还原,这是 1.0% Cl-CuO 表现出优异稳定性的原因。

### 参考文献

- [1] Sawyer J S. Man-made carbon dioxide and the "greenhouse" effect [J]. Nature, 1972, 239(5366): 23-26.
- [2] Parekh A, Chaturvedi G, Dutta A. Sustainability analyses of CO<sub>2</sub> sequestration and CO<sub>2</sub> utilization as competing options for mitigating CO<sub>2</sub> emissions [J]. Sustainable Energy Technologies and Assessments, 2023, 55: 102942.
- [3] Sturman M, Oelgemöller M. Process parameters in the electrochemical reduction of carbon dioxide to ethylene [J]. ChemBioEng Reviews, 2021, 8(3): 149-188.
- [4] Wu J, Huang Y, Ye W, et al. CO<sub>2</sub> reduction: From the electrochemical to photochemical approach [J]. Advanced Science, 2017, 4(11): 1700194.
- [5] Peterson A A, Abild-Pedersen F, Studt F, et al. How copper catalyzes the electroreduction of carbon dioxide into hydrocarbon fuels [J]. Energy & Environmental Science, 2010, 3(9): 1311-1315.
- [6] de Jong E, Higson A, Walsh P, et al. Product developments in the bio-based chemicals arena [J]. Biofuels, Bioproducts and Biorefining, 2012, 6(6): 606-624.
- [7] Zhou Z Y, Sun S G. A breakthrough in electrocatalysis of CO<sub>2</sub> conversion [J]. National Science Review, 2017, 4(2): 155-156.
- [8] Andres R J, Fielding D J, Marland G, et al. Carbon dioxide

- emissions from fossil-fuel use, 1751–1950 [J]. *Tellus B*, 1999, 51 (4): 759–765.
- [9] Woldu A R, Huang Z, Zhao P, *et al.* Electrochemical CO<sub>2</sub> reduction (CO<sub>2</sub>RR) to multi-carbon products over copper-based catalysts [J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2022, 454: 214340.
- [10] Zhang X, Liu J X, Zijlstra B, *et al.* Optimum Cu nanoparticle catalysts for CO<sub>2</sub> hydrogenation towards methanol [J]. *Nano Energy*, 2018, 43: 200–209.
- [11] Ni W, Xue Y, Zang X, *et al.* Fluorine doped cage-like carbon electrocatalyst: An insight into the structure-enhanced CO selectivity for CO<sub>2</sub> reduction at high overpotential [J]. *ACS Nano*, 2020, 14 (2): 2014–2023.
- [12] 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.
- [13] Jia B, Li L, Xue C, *et al.* Restraining interfacial Cu<sup>2+</sup> by using amorphous SnO<sub>2</sub> as sacrificial protection boosts CO<sub>2</sub> electroreduction [J]. *Advanced Materials*, 2023, 35 (40): 2305587.
- [14] Jeon H S, Kunze S, Scholten F, *et al.* Prism-shaped Cu nanocatalysts for electrochemical CO<sub>2</sub> reduction to ethylene [J]. *ACS Catalysis*, 2018, 8 (1): 531–535.
- [15] Liu T F, Ali S, Lian Z, *et al.* CO<sub>2</sub> electroreduction reaction on heteroatom-doped carbon cathode materials [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5 (41): 21596–21603.
- [16] Park D G, Choi J W, Chun H, *et al.* Increasing CO binding energy and defects by preserving Cu oxidation state via O<sub>2</sub>-plasma-assisted N doping on CuO enables high C<sub>2+</sub> selectivity and long-term stability in electrochemical CO<sub>2</sub> reduction [J]. *ACS Catalysis*, 2023, 13 (13): 9222–9233.
- [17] Todorova T K, Schreiber M W, Fontecave M. Mechanistic understanding of CO<sub>2</sub> reduction reaction (CO<sub>2</sub>RR) toward multicarbon products by heterogeneous copper-based catalysts [J]. *ACS Catalysis*, 2019, 10 (3): 1754–1768.
- [18] García de Arquer F P, Bushuyev O S, De Luna P, *et al.* 2D metal oxyhalide-derived catalysts for efficient CO<sub>2</sub> electroreduction [J]. *Advanced Materials*, 2018, 30 (38): 1802858.
- [19] 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 (1): 3489.
- [20] Ogura K, Ferrell III J R, Cugini A V, *et al.* CO<sub>2</sub> attraction by specifically adsorbed anions and subsequent accelerated electrochemical reduction [J]. *Electrochimica Acta*, 2010, 56 (1): 381–386.
- [21] Zhang L, Li X, Chen L, *et al.* Honeycomb-like CuO@C for electroreduction of carbon dioxide to ethylene [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2023, 640: 783–790.
- [22] Tan Z, Peng T, Tan X, *et al.* Controllable synthesis of leaf-like CuO nanosheets for selective CO<sub>2</sub> electroreduction to ethylene [J]. *Chem-ElectroChem*, 2020, 7 (9): 2020–2025.
- [23] Shi H, Luo L, Li C, *et al.* Stabilizing Cu<sup>+</sup> species in Cu<sub>2</sub>O/CuO catalyst via carbon intermediate confinement for selective CO<sub>2</sub>RR [J]. *Advanced Functional Materials*, 2024, 34 (11): 2310913.
- [24] Jia T, Wang L, Zhu Z, *et al.* Modulating the degree of O vacancy defects to achieve selective control of electrochemical CO<sub>2</sub> reduction products [J]. *Chinese Chemical Letters*, 2024, 35 (5): 108692.
- [25] Wang L, Li X, Hao L, *et al.* Integration of ultrafine CuO nanoparticles with two-dimensional MOFs for enhanced electrochemical CO<sub>2</sub> reduction to ethylene [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2022, 43 (4): 1049–1057. ■

## 我国科研人员开发出太阳能“盐湖提锂”新技术

南京大学教授朱嘉、中国科学院院士陈骏等通过模仿盐土植物的蒸腾过程,成功从盐湖卤水中高效、环保地提取到高纯度锂盐,有望助力我国高原盐湖锂产业绿色高质量发展。国际学术期刊《科学》发表了相关成果。

据论文第一作者、南京大学特任副研究员宋琰介绍,作为电动汽车电池等储能材料中的关键矿物,锂主要以盐湖卤水和固体矿石两种形态存在。我国高原地区分布着众多盐湖,锂资源丰富,但湖水的“镁锂比”这一关键指标偏高,导致镁与锂分离难度大,生产出的锂盐成本高、质量低。高原地区生态脆弱,也对相关产业提出严格的环保要求。

南京大学科研团队想到,在盐碱环境下,盐土植物能够通过蒸腾作用选择性地吸收盐分和水分。通过模仿蒸腾作用的原理,团队成功研制出“界面光热‘盐湖提锂’装置”。该装置分3层,在阳光照射下,蒸发器的纳米通道内产生超高压,高压传递到离子分离层,就会选择性地使卤水中的锂

离子“驱赶”到储存层,最后通过水循环系统收集储存层中的锂盐。

宋琰说,在实验室模拟的昼夜交替与盐湖卤水环境中,该装置已连续运行528 h,卤水的“镁锂比”从初始数值422降至2.5,锂的纯度提升160多倍,验证了整套装置的可行性与高效率。

朱嘉说,通过模块化拼装组合,该装置的面积可以不断扩展,从而增加锂盐的产量。“更重要的是,该装置依靠太阳能即可运行,不需要消耗额外的电力和化学药剂,尤其适合在光照资源丰富但生态环境脆弱的高原地区应用,能耗低,还环保。”

据了解,该团队计划下阶段到高原开展中试和产业化试验,针对高原各类盐湖不同的物理化学特性,进一步优化装置设计,争取在多方支持下早日形成实用的盐湖锂矿生产线。(新华网)