

CuAg 双金属催化剂选择性还原 CO₂ 为 CH₃OH 的研究

杨浩瑜, 谢娟, 王虎*

(西南石油大学新能源与材料学院, 四川 成都 610500)

摘要: CO₂ 选择性电催化还原生成甲醇、乙醇等液相产物是 CO₂ 资源化利用的有效途径, 但该技术存在产物选择性差、法拉第效率低等问题。因此, 以 Ag 修饰的泡沫铜为催化剂, 在 0.1 mol/L Na₂SO₄ 的电解质溶液中将 CO₂ 电化学还原为液相产物。结果表明, CuAg 双金属催化剂能抑制析氢反应的产生, 并显著提升甲醇产物的选择性, 甲醇的法拉第效率高达 85.48%; 电解超过 100 h, 催化剂的催化性能仍保持稳定。

关键词: 电催化 CO₂ 还原; CuAg 双金属催化剂; CH₃OH

中图分类号: O646

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2024)S2-0208-07

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.S2.038

Selective electrocatalytic reduction of CO₂ to CH₃OH using a CuAg bimetallic catalyst

YANG Hao-yu, XIE Juan, WANG Hu*

(School of New Energy and Materials, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China)

Abstract: The selective electrocatalytic reduction of CO₂ to produce liquid phase products such as methanol and ethanol, is considered an effective approach for the utilization of CO₂ resource. However, this technology still faces challenges including poor product selectivity and low Faraday efficiency. In this paper, we conducted the electrochemical reduction of CO₂ to liquid phase products in a 0.1 mol/L Na₂SO₄ electrolyte solution using Ag-modified copper foam as a catalyst. The results demonstrate that CuAg bimetallic catalyst effectively suppresses the hydrogen evolution reaction while significantly enhancing the selective production of methanol, with a remarkable Faraday efficiency reaching 85.48%. Moreover, our catalyst exhibits excellent stability over 100 hours of continuous electrolysis.

Key words: electrocatalytic CO₂ reduction; CuAg bimetal; CH₃OH

大气中 CO₂ 的增长激发了人类对捕获、封存或转化 CO₂ 新技术的探索^[1-4]。CO₂ 作为一个 16 电子的分子, 虽含有 2 个极性 C=O 双键, 但整体是中心对称的非极性线性分子, 其作为含碳化合物燃烧的最终产物, 在热力学上化学性质稳定、反应活性低, 断裂 CO₂ 中的 C=O 双键具有很大的挑战性^[5-7]。国内外研究人员通过催化加氢、电化学还原等方式吸收转化利用 CO₂, 实现资源节约、减缓全球气候变暖与能源危机^[8-10]。其中, 通过可再生能源电催化还原 CO₂ 为碳基燃料是实现 CO₂ 资源化利用的重要途径^[11-14]。在电催化 CO₂ 还原 (eCO₂RR) 反应中, 阴极还原反应方程式为: $x\text{CO}_2 + n\text{H}^+ + ne^- \rightarrow \text{product} + y\text{H}_2\text{O}$ 。该还原反应过程中可能产生多种还原产物, 如 C 单链产物 CO 或甲酸、甲醇, C—C 耦合形成 C₂₊、C₃₊ 等多碳产物。由于还原

反应过程中存在析氢竞争反应, 为提高还原产物法拉第效率, 需抑制析氢反应的进行^[15-16], 同时选择性生成某种产物。

Au、Ag、Pd 和 Zn 催化剂对电催化 CO₂ 生成 CO 具有较高的内在活性。Au 催化剂位于 eCO₂RR 生成 CO 动力学的顶部位置, 在相同电流密度下具有更低的过电位。但 Au 的高成本和稀缺性限制了其大规模应用^[17-18]。相比之下, 具有较高本征活性的 Ag 相对价廉, 有望替代 Au 催化剂。铜是迄今为止唯一一种对 *CO 具有负吸附能, 但对 *H 具有正吸附能的金属^[19-20]。将 CuAg 金属结合在一起, 用于电催化还原 CO₂, 具有优异的电化学性能^[21-23]。

笔者以 CuAg 双金属为催化剂, 高效地将 CO₂ 选择性还原为 C₁ 液相产物, 主要产物包含 CH₃OH、CH₄、CO, 抑制了析氢反应的进行。

收稿日期: 2024-03-22; 修回日期: 2024-07-07

基金项目: 四川省产教融合示范项目“四川省光伏产业产教融合综合示范基地”资助(川财教[2022]106号)

作者简介: 杨浩瑜(1998-), 女, 硕士生, 研究方向为电催化, yanghaoyu9811@163.com; 王虎(1978-), 男, 博士, 教授, 研究方向为电化学, 通讯联系人, senty78@126.com。

1 实验部分

1.1 催化剂的合成

将购自苏州科盛的泡沫铜 (Cu foam, 厚度 2 mm) 切成 1 cm×1.5 cm 的片状。在镀银之前, 对泡沫铜进行预处理, 将泡沫铜依次放入丙酮、质量分数为 10% 的盐酸、无水乙醇、去离子水中各超声 15 min, 置于真空干燥箱干燥后待用。将预处理后的泡沫铜放置在 1 mmol 硝酸银 10 mL 和 10 mmol 柠檬酸三钠 10 mL 的混合溶液里, 转移至水浴中, 温度为 40℃, 以 200 r/min 搅拌 60 min, 最后, 放置在 60℃ 的真空干燥箱里 6 h, 备用, 命名为 Ag/Cu foam, 留待用于电化学测试。按照上述步骤重新制备 Ag/Cu foam, 用高温管式炉煅烧, 设置升温速率为 10℃/min, 煅烧温度为 300℃, 在空气下煅烧 2 h, 保温时间为 120 min, 命名为 Ag/Cu foam-Air。本研究中使用的所有分析纯药物均购自成都科隆化学有限公司。

1.2 电化学测试

以 Pt 片和 Ag/AgCl 电极 (饱和 KCl 填充液) 分别作对照电极和参比电极, 在 0.1 mol/L Na₂SO₄ 中对制备的工作电极进行 CO₂ 还原性能的评价。在测试之前, 将恒流的 N₂ 或 CO₂ 引入阴极室, 以产生 N₂ 饱和的 0.1 mol/L Na₂SO₄ (pH = 8.45) 或 CO₂ 饱和的 0.1 mol/L Na₂SO₄ (pH = 4.68) 溶液。测试之前对催化剂进行循环伏安 (CV) 测试以活化催化剂, 在 N₂ 和 CO₂ 饱和气氛下对工作电极进行极化曲线测试, 然后进行电化学阻抗谱 (EIS) 测试。采用 Zsimpwin 软件对 EIS 数据进行分析。所有电位均相对于可逆氢电极 (RHE) 进行了转化, 转化公式如下:

$$E(\text{vs. RHE}) = E(\text{vs. Ag/AgCl}) + 0.197 + 0.0591 \times \text{pH} \quad (1)$$

1.3 CO₂ 还原实验及产物分析

eCO₂RR 在 0.1 mol/L 饱和 CO₂ 的 Na₂SO₄ 溶液中进行, 电解电位范围为 -0.05 V (vs. RHE) ~ -0.3 V (vs. RHE), 电解电位增量为 0.05 V。测试开始前向电解池中持续通入 CO₂ 气体 40 min 使其达到饱和状态, CO₂ 气体流量由流量计控制, 其流量设置为 10 mL/min。测试过程中关闭进气阀和出气阀。若进行计时电流法 (IT) 测试, 通入 CO₂ 气体的时间延长至 1 h。开始测试后, 关闭进气阀和出气阀, 计时电流 2 h 结束后, 从上端出气孔取出气体打进气相色谱, 对产物进行分析, 计算各自的法拉第效率。液

相产物待反应结束后进行收集, 用气相色谱分析各种液相产物的法拉第效率。液相产物和气相产物均使用气相色谱仪 (GC, Techcomp, GC-7980) 进行分析。气体样品用 N₂ (99.99%) 制备, 用串联填充的 Plot-Q 毛细管柱, 用 TCD 法检测 H₂, 用 FID 法检测 CO、CH₄、CH₃OH。

气相产物 (CO、H₂、CH₄) 法拉第效率计算式为:

$$FE = [(C_x \times q \times p \times n_x \times F) / (RTi_{\text{total}})] \times 100\% \quad (2)$$

其中: C_x 为从气相色谱校准曲线中提取的产物 x 的体积分数, 1×10^{-6} ; q 为气体流量, mL/min; p 为压力, Pa; R 为理想气体常数, $8.314 \text{ m}^3 \cdot \text{Pa} / \text{K} \cdot \text{mol}$; T 为温度, K; n_x 是将 CO₂ 分子还原为 x 所需的电子数; F 是法拉第常数, 96485 C/mol ; i_{total} 为从电化学工作站读取到的总电流, A。

液相产物 (CH₃OH) 的 FE 计算式为:

$$FE = (nzF/Q) \times 100\% \quad (3)$$

式中: z 为电催化将 CO₂ 还原为产物所需的电子数; F 为法拉第常数, 其值为 96485 C/mol ; Q 为 eCO₂RR 过程中的总电荷。

1.4 计算建模和 DFT 计算

用 CASTEP 模块中的广义梯度交换近似 (GGA) 相关泛函中的 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) 泛函进行 DFT 计算。计算过程中采用了一个 $3 \times 3 \times 1$ 的超级单体。用 Materials Studio 的 Dmol3 模块进行自由能计算, 利用 GGA 的 PBE 功能进行几何优化。采用带有 grime 参数的 DFT-D 方法对范德华相互作用进行修正。结构中收敛精度和优化过程中能量收敛值分别设置为 $0.02 \text{ eV}/\text{\AA}$ ($1 \text{\AA} = 0.1 \text{ nm}$) 和 $2.0 \times 10^{-5} \text{ eV/atom}$, 其截断能设置为 450 eV , k 点设置为 $2 \times 2 \times 1$, 模型中真空层厚度设置为 15\AA 。吉布斯自由能变化 (ΔG) 计算式为:

$$\Delta G = \Delta E + \Delta ZPE - T\Delta S + eU \quad (4)$$

式中: ΔE 、 ΔZPE 和 ΔS 分别对应生成物和反应物之间的能量、零点能量和熵差; e 为反应过程中转移的电子数; U 为施加的电极电位。

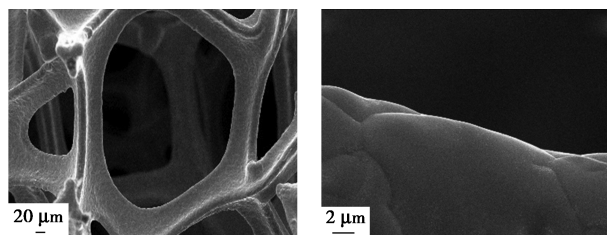
由于 DFT 方法在精确计算 O₂ 的能量方面存在局限性, 因此考虑 $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ 反应的自由能变化, 得到 O₂ 的自由能。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征

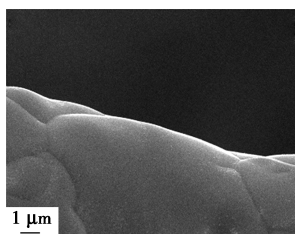
利用 SEM 观察 Cu foam、Ag/Cu foam、Ag/Cu foam-Air 的微观形貌, 如图 1 所示。从图 1 中可以看出, Ag/Cu foam 较 Cu foam 堆积了众多树突状物,

具有分支和枝叶的结构,类似于树木的形状,尺寸约为 $1\ \mu\text{m}$ 。在柠檬酸盐存在的条件下^[24],Ag 将络合镀在 Cu foam 表面,使 Ag 在表面发生了非均匀的生长和沉积过程,形成了具有树突状结构的特征。将 Ag/Cu foam 煅烧后,Ag/Cu foam-Air 较 Ag/Cu foam 微观上明显不同,树状 Ag 因为在空气下进行煅烧,在 Cu foam 上呈现出颗粒状,且与基底完全融合。

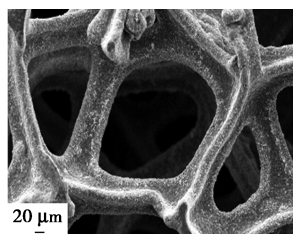


(a) Cu foam 的 SEM 图

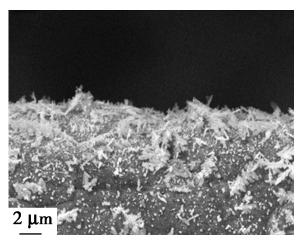
(b) Cu foam 的 SEM 图



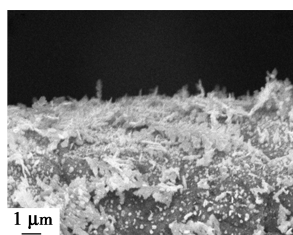
(c) Cu foam 的 SEM 图



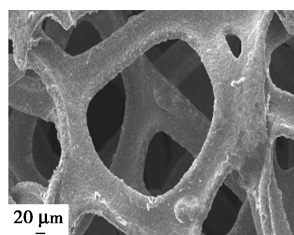
(d) Ag/Cu foam 的 SEM 图



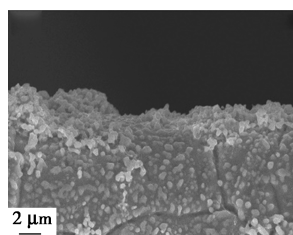
(e) Ag/Cu foam 的 SEM 图



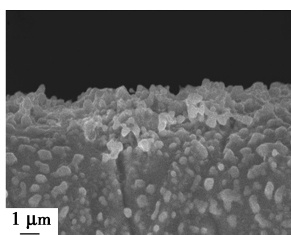
(f) Ag/Cu foam 的 SEM 图



(g) Ag/Cu foam-Air 的 SEM 图



(h) Ag/Cu foam-Air 的 SEM 图

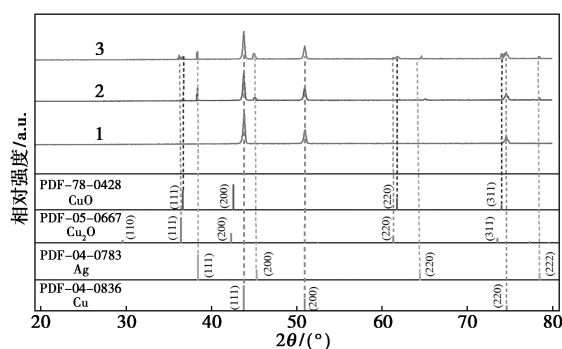


(i) Ag/Cu foam-Air 的 SEM 图

图 1 Cu foam、Ag/Cu foam 和 Ag/Cu foam-Air 的 SEM 图

通过 XRD 图谱分析 Cu foam、Ag/Cu foam、Ag/

Cu foam-Air 催化剂的晶体结构,如图 2 所示。从图 2 中可以看出,所制备的 Ag/Cu foam-Air 催化剂的 XRD 图谱中的特征峰分别对应于 Cu_2O (PDF 卡号 05-0667) 和 CuO (PDF 卡号 78-0428) 的微晶结构,表明形成了 $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$ 的组合物。根据 Ag (PDF 卡号 04-0783) 证明 Ag 颗粒负载在泡沫铜基体上。Ag 衍射峰位置发生偏移表明 Cu 和 Ag 相已经经历了合金化^[25]。Ag/Cu foam-Air 较未煅烧前出现明显的 Cu_2O 峰,在 (111) 晶面尤其明显,说明在高温空气中煅烧将 CuO 成分部分转变为 Cu_2O 也是提升性能的原因之一。

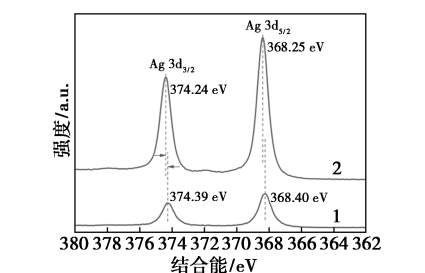


1—Cu foam; 2—Ag/Cu foam; 3—Ag/Cu foam-Air

图 2 Cu foam、Ag/Cu foam、Ag/Cu foam-Air 的 XRD 图谱

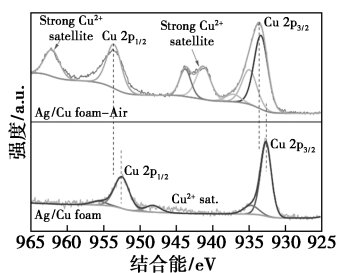
为了进一步探究煅烧对 CuAg 双金属中各元素化学态的影响,对 Ag/Cu foam 和 Ag/Cu foam-Air 进行了 XPS 分析,结果如图 3 所示。从图 3(a)中可以看出,Ag/Cu foam-Air 较 Ag/Cu foam, Ag $3d_{3/2}$ 和 Ag $3d_{5/2}$ 轨道都向高结合能方向移动了 0.15 eV,表明 Ag 位点处于缺失电子的状态,更容易得电子,有利于 CO_2 在此位点得电子被还原成产物。从图 3(b)中可以看出,Ag/Cu foam-Air 较 Ag/Cu foam, Cu $2p_{3/2}$ 和 Cu $2p_{1/2}$ 轨道都向高结合能方向移动了 1.16 eV,代表 Cu 位点处于缺失电子的状态,更容易得电子,有利于 CO_2 在此位点得电子被还原成产物;Ag/Cu foam-Air 有很明显的 Cu^{2+} 卫星峰,940~945 eV 范围内存在强烈的卫星峰。Ag/Cu foam 有 Cu^{2+} 峰但并不明显。从图 3(c)中可以明显看出,对于 Ag/Cu foam-Air, O 1s 区域在约 529.47 eV 处有很强的 Cu—O 峰,意味着 O 的结合方式为 Cu—O;另外,在 531.16 eV 处有明显的 Cu_2O 中的晶格氧,在 532.78 eV 处存在吸附氧峰位,吸附氧是指气体吸附于催化剂表面,随温度升高与表面离子相互作用并不断得到电子,由亲电子转变为亲核的晶格氧,吸附氧的氧原子大多数吸附在金属氧化物表面的氧

空位上,少数氧原子与金属原子配位形成化学吸附。因此,在 529.47 eV 处的 Cu—O 峰是由于 Cu foam 与空气在管式炉煅烧时所产生的,而在 531.16 eV 的 Cu₂O 晶格氧和 532.78 eV 吸附氧是在催化剂合成或存放过程中,空气中的氧化基团被吸收在球状有序大孔氧化铜催化剂的表面,这与 XRD 结果相对应。对于 Ag/Cu foam 也出现了不太明显的 Cu²⁺ 卫星峰, O 1s 区域在 530.99 eV 处有很明显的羟基氧化峰,这是因为在合成过程中存在水分子中的 OH, XPS 与 XRD 结果相符合。

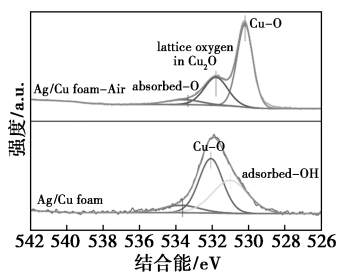


1—Ag₆₀/Cu foam; 2—Ag₆₀/Cu foam-Air-300°C

(a) Ag 3d



(b) Cu 2p



(c) O 1s

图3 Ag/Cu foam 和 Ag/Cu foam-Air 的 XPS 精细谱

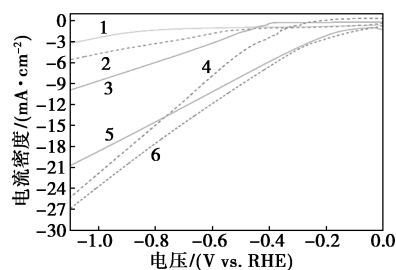
2.2 CuAg 催化剂电化学还原 CO₂ 的性能评估

对 Cu foam、Ag/Cu foam 和 Ag/Cu foam-Air 进行电化学性能评估,结果如图 4 所示。从图 4(a) 中可看出,3 种催化剂都对 CO₂ 有响应,假设 eCO₂RR 主要受大气条件变化引起的电流密度变化驱动,在 N₂ 氛围中,由于没有 CO₂ 还原原料,因此在电极上只发生析氢反应,将溶液中氢离子还原为 H₂,在 CO₂ 氛围中,除了发生析氢反应以外,还会发生 CO₂

的还原反应。在 CO₂ 饱和和大气中,电流密度不仅驱动析氢反应,而且促进同步 eCO₂RR。关于 eCO₂RR 动力学的信息可以通过 Tafel 曲线获得。从图 4(b) 中可以看出,Tafel 曲线的线性部分可以用 Tafel 方程拟合:

$$\eta = a + b \log j \quad (5)$$

其中; j 为电流密度; b 为 Tafel 斜率。Ag/Cu foam 具有较低的 Tafel 斜率。从图 4(a) 可以确定镀银后的电流密度都得到了提升。Ag/Cu foam 的 Tafel 斜率为 86.38 mV/dec, Ag/Cu foam-Air 的 Tafel 斜率为 70.68 mV/dec,煅烧后提升了催化效率,这与 XPS 结合能的变化吻合。低 Tafel 斜率的系统通常具有较高的催化剂活性,这意味着在较低的电势下,催化剂能够更有效地促进反应,并提供更多的有效反应位点,较高的电子转移速率可以使反应更快地进行,在较低的电势下可以实现更高的电流密度响应。相较其他催化剂,Ag/Cu foam-Air 在 CO₂ 氛围下的电流密度大于在 N₂ 氛围下的电流密度且拐点提前出现,Ag/Cu foam-Air 在 -0.05 V_{RHE} 出现 2 种气体氛围下电流密度的分岔。另外,为了更好地了解 Ag/Cu foam 煅烧后催化活性增强的起源,通过测量双层电容(C_{dl})分析了 ECSA。电极的 C_{dl} 通过 CV 确定。在 CO₂ 饱和的 0.1 mol/L Na₂SO₄ 电解质中以 10、20、40、60、80 mV/s 和 100 mV/s 的扫描速率进行 CV 扫描。从图 4(c) 中可以看出,Ag/Cu foam-Air 的电容值为 10.45 mF/cm²,是最大的电容值。图 4(d) 的 EIS 谱测量是在恒定过电位下进行。EIS 测量提供了有关催化剂的电荷转移电阻的信息,能奎斯特图的半圆归因于电荷转移电阻 R_{ct} ,较低的 R_{ct} (半圆直径) 意味着更快的反应速率。正如预期的那样,与其他催化剂和空白催化剂相比,Ag/Cu foam-Air 具有较低的 R_{ct} ,为了检验电荷转移行为,进行了 EIS 分析,阻抗拟合数值如表 1 所示,表明其具有良好的导电性和更快的反应动力学。



1—Cu foam-N₂; 2—Cu foam-CO₂; 3—Ag/Cu foam-N₂;
4—Ag/Cu foam-CO₂; 5—Ag/Cu foam-Air-N₂;
6—Ag/Cu foam-Air-CO₂

(a) LSV

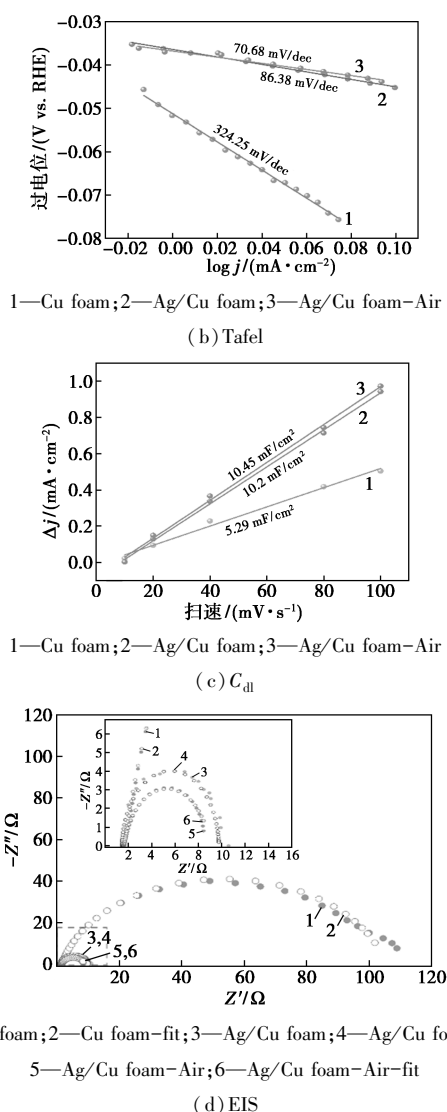


图 4 Cu foam、Ag/Cu foam 和 Ag/Cu foam-Air 的电化学性能

表 1 阻抗拟合数据表

样品	R_s/Ω	R_{ct}/Ω
Cu foam	16.09	103.80
Ag/Cu foam	16.31	9.34
Ag/Cu foam-Air	15.46	8.30

在 eCO_2RR 期间, Ag/Cu foam-Air 较煅烧后, 整体的电流密度提高了 3 倍。Ag 表面具有较强的氢吸附能力^[8], 阻碍氢分子的吸附和析氢反应的进行, 形成 H^* 的吸附态, 使得氢分子难以进一步吸附和参与析氢反应, 这种吸附特性有助于抑制析氢反应的进行; Ag 表面吸附的氢原子可以改变电化学界面的反应动力学^[9], 吸附的氢原子可以增加氢电化学析出的过电位, 使得析氢反应需要更高的电势才能进行, 增加了析氢反应的能垒, 降低了析氢反应速率, 从而抑制了析氢反应; Ag 表面的氢吸附可以改

变析氢反应的自由能变化, 通过吸附氢原子, Ag 可以减少水的解离和氢离子的生成, 从而降低析氢反应的自由能变化, 使得析氢反应的反应自由能增加, 从而抑制了析氢反应的进行。Ag 修饰可以调节 Cu 的表面电子结构, 在 Cu-Ag 电极中的 Cu 相的活性是独立且近表面的, 表明 Cu 可以作为表面促进剂, 最初的 Cu foam 中的 Cu 相偏析到 Ag 表面, 其驱动力被假设为 $*CO$ 与 Cu 的相互作用比与 Ag 的相互作用强^[11]。

为进一步探究还原产物的分布情况, 在对应的电位下, 对 Ag/Cu foam、Ag/Cu foam-Air 进行恒电位电解实验, 通过 CO_2 饱和 0.1 mol/L Na_2SO_4 电解质的电位相关电解实验(2 h 持续时间), 结果如图 5 (a)、图 5(b) 所示。从图 5(a)、图 5(b) 中可以看出, Ag/Cu foam 和 Ag/Cu foam-Air 在很低的电位下就能发生 eCO_2RR , 在 $-0.05 V_{RHE}$ 生成 CH_3OH ; Ag/Cu foam 在 $-0.1 V_{RHE}$ 下, CH_3OH 的法拉第效率达到 81.05%, 且在该电位下, CO_2 还原为 CH_3OH 的反应

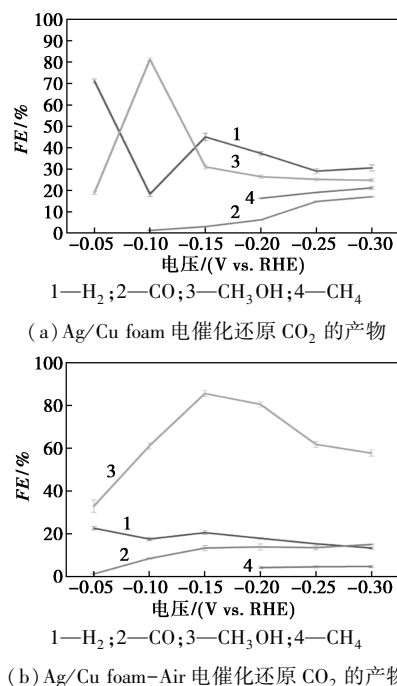


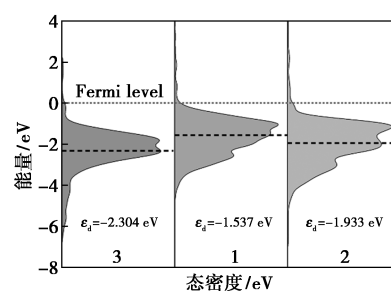
图 5 Ag/Cu foam 和 Ag/Cu foam-Air 的产物分析图及 Ag/Cu foam-Air 的计时电流图

占主要地位,证明 Ag 确实可以抑制析氢反应,同时镀银提高了 CO_2RR 还原为 CH_3OH 的性能; Ag/Cu foam-Air 在 $-0.15 \text{ V}_{\text{RHE}}$ 下, CH_3OH 的法拉第效率达到 85.48%,较未改性之前的最大甲醇法拉第效率提升了 4%。通过实验发现,在 -0.2 V (V vs. RHE) 时, 2 种催化剂均出现 CH_4 产物的生成,但是 CH_4 的法拉第效率并不高,因为还原为 CH_4 需要的电子数会更多,生成 CH_3OH 的电子数需要 6 个,在较低电位下,不能输出足够多的能量去提高 CH_4 的产率。从图 5(c) 中可以看出, Ag/Cu foam-Air 较未煅烧之前的析氢反应得到极大的抑制,从 $-0.05 \text{ V}_{\text{RHE}}$ 开始, H_2 的法拉第效率明显较 Ag/Cu foam 低了 50% 左右。对 Ag/Cu foam-Air 进行长时间的恒电位电解实验 ($-0.15 \text{ V}_{\text{RHE}}$) 发现,此催化剂的法拉第效率都能达到 80% 以上,且稳定性可达 100 h。

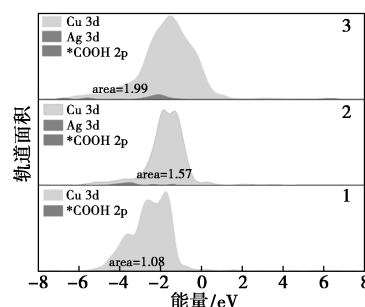
2.3 DFT 计算

对 Ag 原子和内在基底 eCO_2RR 活性之间的关系进行了理论探讨,以深入了解掺杂原子的影响。尽管许多双金属材料可以作为串联催化剂来增强 eCO_2RR 产物选择性,但催化剂中的 Ag 和 Cu 并不构成串联催化剂。就 XRD 的主晶面暴露位置, CuO 的主晶面 (200) 不存在,出现 CuO 的 (111) 晶面弱于 Cu_2O (111), 所以将 DFT 计算模型设置为 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ 基底, Ag 的引入可以调节基底表面亲氧性,有利于吸氧中间体的形成,从而进一步促进 CH_3OH 的形成。因此,在 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ 和 Ag 原子掺杂界面处,活性中心与 *COOH 中间体之间的电子相互作用发生较大变化,影响后续的反应路径。为了了解电子对中间体结合强度和催化剂电子结构的影响,进行了投影态密度 (PDOS) 分析,见图 6(a)、图 6(b)。 Ag/Cu foam-Air (-2.30 eV) 和 Ag/Cu foam (-1.93 eV) 催化剂的 d 带中心低于 Cu foam (-1.53 eV), 因为掺杂效应和局部结构变形。可以合理地假设, *COOH 的强吸附导致中间体捕获在 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ 表面上。从图 6(a) 中可以看出,在这 3 种掺杂催化剂中, Ag/Cu foam-Air 中杂原子附近的 Cu 活性中心比未改性的催化剂 (Ag/Cu foam) 在费米能级附近拥有更多的电子。从图 6(b) 中可以看出, Ag/Cu foam-Air 是 *COOH 键合最温和的一种, Ag/Cu foam-Air 与其他 2 种催化剂相比,其轨道重叠面积与反键轨道的存在共同调节相互作用,更有利于后续步骤形成甲醇。

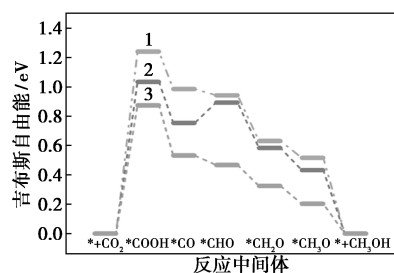
对 Ag 原子和固有 eCO_2RR 活性之间的关系进行了理论探讨,以深入了解掺杂 Ag 的影响,见图 6



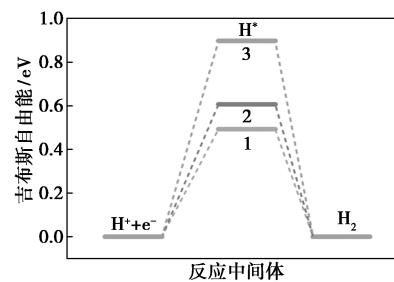
(a) Cu 原子的 d 波段中心 PDOS



(b) 轨道重叠面积



(c) eCO_2RR 的自由能台阶图



(d) 析氢反应的自由能台阶图

1—Cu foam; 2—Ag/Cu foam; 3—Ag/Cu foam-Air

图 6 Cu foam、Ag/Cu foam 和 Ag/Cu foam-Air 的 DFT 计算

(c)、图 6(d)。在掺杂界面处, Cu 活性中心与 *COOH 中间体之间的电子相互作用发生较大变化,生成 *COOH 是决速步骤,影响后续的反应路径。从理论上研究了 *COOH 吸附在这些界面结构上后表面电荷的转变。*COOH 的形成可以达到具有中等自由能的稳定构型 (Cu foam、Ag/Cu foam 和 Ag/Cu foam-Air 分别为 1.24、1.03 eV 和 0.87 eV)。这使得 CO_2 能够通过多电子过程转化为更多还原产物。然而, *COOH 中间体在 Cu foam 界面上的强

烈吸附 ($\Delta G^* \text{COOH} = 1.24 \text{ eV}$) 导致 $^* \text{COOH}$ 中间体在活性位点严重聚集, 并阻碍了后续反应路径。与 Cu foam 相比, $^* \text{COOH}$ 解离形成 $^* \text{CO}$ 更容易发生在镀 Ag 的催化剂 (Ag/Cu foam 和 Ag/Cu foam-Air) 上。随后 $^* \text{CO}$ 加氢生成 $^* \text{CHO}$ 是甲醇生产过程中能垒最高的吸热过程, 代表了甲醇生产催化剂的活性。从图 6(c) 中可以看出, 镀 Ag 可以有效调节 $^* \text{CHO}$ 中间体及其 O 原子的吸附空间位置。在 Ag/Cu foam-Air 上, $^* \text{CO}$ 氢化成 $^* \text{CHO}$ 的势垒能 (0.47 eV) 低于 Ag/Cu foam (0.89 eV) 和 Cu foam (0.94 eV) 的势垒能, 表明双掺杂催化剂表面更容易形成 $^* \text{CHO}$, 进一步接受质子和电子形成 $^* \text{OCH}_3$, 最终形成甲醇。从图 6(d) 中可以看出, 同时计算了与 eCO_2RR 同步进行的竞争析氢反应发现, Ag/Cu foam-Air (0.90 eV) 较 Ag/Cu foam (0.61 eV) 和 Cu foam (0.49 eV) 得电子形成 $^* \text{H}$ 中间体需要更大的能垒, 不利于析氢反应的进行, 与图 6 中的实验结果一致, 说明改性后较大幅度抑制了析氢反应的进行。

3 总结

通过对 Cu foam 镀银进行煅烧是提高 eCO_2RR 对甲醇高选择性的策略, Ag/Cu foam-Air 可以通过调节电压提高甲醇的高选择性, FE 可达 85.48%, 稳定性可达 100 h。DFT 计算结果表明, 这种手段可调控基底的电子转移, 能有效抑制析氢反应, 生成大量 $^* \text{CO}$, 且 $^* \text{CO}$ 更有利于质子化成 $^* \text{CHO}$, 最终生成甲醇。这种高效稳定的催化剂在电催化还原 CO_2 制甲醇方面具有广阔的应用前景。

参考文献

- [1] Yuan J, Yang M P, Zhi W Y, *et al.* Efficient electrochemical reduction of CO_2 to ethanol on Cu nanoparticles decorated on N-doped graphene oxide catalysts [J]. *Journal of CO_2 Utilization*, 2019, 33: 452-460.
- [2] Raciti D, Wang C. Recent advances in CO_2 reduction electrocatalysis on Copper [J]. *ACS Energy Letters*, 2018, 3(7): 1545-1556.
- [3] Singh M R, Clark E L, Bell A T. Effects of electrolyte, catalyst, and membrane composition and operating conditions on the performance of solar-driven electrochemical reduction of carbon dioxide [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2015, 17(29): 18924-18936.
- [4] Kim C, Eom T, Jee M S, *et al.* Insight into electrochemical CO_2 reduction on surface-molecule mediated Ag nanoparticles [J]. *ACS Catalysis*, 2017, 7(1): 779-785.
- [5] Abbott A P, Eardley C A. Electrochemical reduction of CO_2 in a mixed supercritical fluid [J]. *J Phys Chem B*, 2000, 104(4): 775-779.
- [6] Ahn Y, Bae S J, Kim M, *et al.* Review of supercritical CO_2 power cycle technology and current status of research and development [J]. *Nuclear Engineering and Technology*, 2015, 47(6): 647-661.
- [7] Chang Z Y, Huo S J, He J M, *et al.* Facile synthesis of Cu-Ag bimetallic electrocatalyst with prior C_2 products at lower overpotential for CO_2 electrochemical reduction [J]. *Surfaces and Interfaces*, 2016, 6: 116-121.
- [8] 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.
- [9] Kumar P, Kannimuthu K, Zeraati A S, *et al.* High-density cobalt single-atom catalysts for enhanced oxygen evolution reaction [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2023, 145(14): 8052-8063.
- [10] Lan Y, Ma S, Lu J, *et al.* Investigation of a Cu(core)/CuO(shell) catalyst for electrochemical reduction of CO_2 in aqueous solution [J]. *International Journal of Electrochemical Science*, 2014, 9(12): 7300-7308.
- [11] Kim Y J, Yun G, Maeng J Y, *et al.* Unlocking the potential of gallium for electrochemical CO_2 reduction and the role of overlayer nickel for C-C coupling pathways [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2023, 126: 317-326.
- [12] Kortlever R, Shen J, Schouten K J P, *et al.* Catalysts and reaction pathways for the electrochemical reduction of carbon dioxide [J]. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2015, (6): 4073-4082.
- [13] Planeta J, Roth M. Partition coefficients of low-volatility solutes in the ionic liquid 1-*n*-butyl 3-methylimidazolium hexafluorophosphate supercritical CO_2 system from chromatographic retention measurements [J]. *J Phys Chem B*, 2004, 108(30): 11244-11249.
- [14] Qin S, Xin F, Liu Y, *et al.* Photocatalytic reduction of CO_2 in methanol to methyl formate over CuO-TiO₂ composite catalysts [J]. *J Colloid Interf Sci*, 2011, 356(1): 257-261.
- [15] Lates V, Falch A, Jordaan A, *et al.* An electrochemical study of carbon dioxide electroreduction on gold-based nanoparticle catalysts [J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 128: 75-84.
- [16] Lee C H, Kanan M W. Controlling H^+ vs. CO_2 reduction selectivity on Pb electrodes [J]. *ACS Catalysis*, 2015, 5(1): 465-469.
- [17] Chen Q, Tsiakaras P, Shen P. Electrochemical reduction of carbon dioxide: Recent advances on Au-based nanocatalysts [J]. *Catalysts*, 2022, 12(11): 1348.
- [18] Jia F, Yu X, Zhang L. Enhanced selectivity for the electrochemical reduction of CO_2 to alcohols in aqueous solution with nanostructured Cu-Au alloy as catalyst [J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 252: 85-89.
- [19] Low Q H, Yeo B S. Catalysts for the electrochemical reduction of carbon dioxide to methanol [J]. *Journal of Electrochemical Energy Conversion & Storage*, 2020, 17(4): 1-35.
- [20] Lee I A, Sang Hyun. Nanostructured Ag/In/Cu foam catalyst for electrochemical reduction of CO_2 to CO [J]. *Electrochimica Acta*, 2019, 323: 133102.
- [21] Kim J Y, Ryu C H, Lee J H, *et al.* Electrodeposited CuAgHg multi-metallic thin films for improved CO_2 conversion: The dramatic impact of hg incorporation on product selectivity [J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2020, 3(7): 6670-6677.
- [22] Bae S, Hwang S Y, Yun G, *et al.* Ag-Sb/Cu by galvanic replacement: Electrochemical CO_2 reduction and unveiling C_3 hydrocarbon pathways [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2023, 127(49): 23601-23617.
- [23] Chen C B, Li Y F, Yu S, *et al.* Cu-Ag tandem catalysts for high-rate CO_2 electrolysis toward multicarbonyls [J]. *Joule*, 2020, 4(8): 1688-1699.
- [24] Dutta A, Montiel I Z, Ermi R, *et al.* Activation of bimetallic AgCu foam electrocatalysts for ethanol formation from CO_2 by Selective Cu oxidation/reduction [J]. *Nano Energy*, 2020, 68: 104331.
- [25] Higgins D, Landers A T, Ji Y F, *et al.* Guiding electrochemical carbon dioxide reduction toward carbonyls using copper silver thin films with interphase miscibility [J]. *ACS Energy Letters*, 2018, 3(12): 2947-2955. ■