Ag-Cu中空纤维电催化气相CO₂转化合成含氧化合物

董笑¹, 李桂花¹, 陈为^{1*}, 朱畅¹, 宋艳芳¹, 孙楠楠¹, 魏伟^{1,2*}

1. 中国科学院上海高等研究院, 中国科学院低碳转化科学与工程重点实验室, 上海 201210;

2. 上海科技大学物质科学与技术学院, 上海 201210

* 联系人, E-mail: chenw@sari.ac.cn; weiwei@sari.ac.cn

2020-04-30 收稿, 2020-06-06 修回, 2020-06-15 接受, 2020-06-29 网络版发表

国家自然科学基金(91745114, 21802160)、国家重点研发计划(2016YFA0202800, 2018YFB0604700)、中国科学院百人计划、上海市青年科技英才扬帆计划(18YF1425700)、中国科学院上海高等研究院创新基金(Y756812ZZ1(172002), Y756803ZZ1(171003))和上海市低碳技术创新功能型平台资助

摘要 利用低品阶可再生电能将CO₂直接高效地转化成高附加值化学品,能够在减少碳排放的同时,实现CO₂的资源化利用及可再生能源的合理转化与存储。发展气相CO₂电催化体系能够解决CO₂在电解液中溶解度受限、还原产物分离困难等问题,是CO₂电化学还原走向应用的重要途径。本文以Cu中空纤维为基体,利用原电池置换反应将Ag修饰于Cu中空纤维表面,制备了Ag-Cu中空纤维电极,研究了中空纤维电极的表面形貌、体相结构与表面元素价态等性质对电催化气相CO₂转化反应性能的影响规律。相比Cu中空纤维,Ag-Cu中空纤维电极的反应电流密度以及C₃产物丙醛、丙酮的法拉第效率均显著提高。Ag枝晶的引入,既提高了电极对气相CO₂的电催化反应活性,又有利于促进关键中间物种碳-碳偶联生成多碳含氧产物。本工作为设计气相CO₂转化生成多碳含氧产物的新型电催化体系提供了思路和经验。

关键词 CO₂电还原, 气相电催化, 原电池置换, 中空纤维

CO₂在大气中的含量随着人类社会的发展、能源需求的增加以及化石燃料的大量消耗持续升高,严重地威胁了地球的生态环境^[1,2]。CO₂的资源化利用旨在将其作为一种经济、安全、可持续的C₁资源,通过现代技术手段转化为可利用的高附加值化学品,同时促进CO₂排放的减少,具有重要的现实意义^[3,4]。由于CO₂分子化学性质非常稳定的线性对称结构,采用热催化方法将其转化需要苛刻的条件和巨大的能耗,而能够在温和条件下进行的CO₂电催化还原则具有更大的应用潜力^[4,5]。与此同时,我国近年来在可再生清洁能源领域发展迅速,其中的光电、风电由于其随机性、间歇性和波动性产生了大量低品阶电能。这些电能如果直接接入会给电网带来较大冲击,因此只能选择弃光弃

风,造成巨大浪费。如果能充分地利用这些低品阶可再生电能驱动CO₂的电化学转化,获取具有高附加值的化学品,就能够为CO₂的资源化利用和可再生能源的合理利用带来新的发展空间,为能源、环境的可持续发展作出更多的贡献。

目前,多种金属及其氧化物、金属络合物以及金属-碳复合物催化剂被广泛地应用于CO₂电还原的研究工作^[5]。这些工作集中在以水溶液为电解质的液相电催化体系中进行,而CO₂在水溶液中较低的溶解度限制了其转化效率,酸、醇等易溶于水的含氧产物从液态电解质中分离的难度也非常高,这些问题制约了CO₂电催化技术的实用化^[4]。发展气相CO₂电催化体系能够有效地避免上述问题,因此逐渐受到了研究人员的重视。

引用格式: 董笑, 李桂花, 陈为, 等. Ag-Cu中空纤维电催化气相CO₂转化合成含氧化合物. 科学通报, 2021, 66: 816–824

Dong X, Li G H, Chen W, et al. Ag modified Cu hollow fiber for gas-phase CO₂ electrocatalytic conversion to oxygenates (in Chinese). Chin Sci Bull, 2021, 66: 816–824, doi: 10.1360/TB-2020-0512

1995年,日本德岛大学的Komatsu等人^[6]将Cu经化学镀沉积在固态电解质Nafion[®]膜的表面形成电极,将CO₂还原为法拉第效率(Faradaic efficiency, *FE*)达19%的乙烯。Machunda等人^[7]于2010年将Pb电沉积到碳纸上形成电极,以Nafion[®]膜为电解质,将湿润的CO₂转化生成了甲酸(*FE*, 65%; 40°C、-2.0 V)。2014年, Gao等人^[8]采用磷酸处理的聚苯并咪唑(polybenzimidazoles, PBI)作为固态电解质,以碳纸支撑的PtMo/C为电极,将湿润的CO₂气体还原得到632和53 $\mu\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1} \text{h}^{-1}$ 的CO和甲烷(170°C、-2.0 V)。Garg和Basu^[9]则在2015年以Cu纳米颗粒为催化剂,于-2.0 V将含水蒸气的CO₂还原得到C₁产物CO、甲醇(*FE*, 13.2%、8.4%), C₂产物乙烷、乙醇(*FE*, 5.8%、0.17%), 以及痕量C₃产物丙酮、丙醇(*FE*, 0.12%、0.05%)。2017年, Sebastián等人^[10]在80°C、-1.25 V的条件下电催化湿润的CO₂, 采用PtRu/C催化剂得到48.9 $\mu\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1} \text{h}^{-1}$ 的甲醇(*FE*, 33%)。采用Ru/C催化剂得到了分别为17.1、9.2和6.1 $\mu\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1} \text{h}^{-1}$ 的甲醇、乙醇和异丙醇, 总法拉第效率可达91%。Gutiérrez-Guerra等人^[11-13]近期的工作采用PBI及Sterion[®]等阳离子交换膜作为固态电解质, 采用Cu催化剂获得了35 $\mu\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1} \text{h}^{-1}$ 的甲醇(90°C, -2.1 V), 采用Cu-C催化剂获得了110 $\mu\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1} \text{h}^{-1}$ 的乙醛(90°C, -2.75 V)。虽然电催化气相CO₂的研究目前已取得了一定进展, 但总体的CO₂转化效率仍较低, 还原电位相对较高, 且主要获得C₁产物, 具有更高附加值的多碳产物选择性不足。因此, 仍需要设计开发新型高性能电催化体系, 以促进中间物种偶联形成多碳含氧产物, 发挥气相CO₂电催化还原过程的优势。

本文采用Cu中空纤维(hollow fiber, HF)作为电极基体构建了新型气相电催化反应体系。中空纤维具有大比表面积、可调的孔结构、规则的孔通道、优良的化学稳定性和良好的导电性等特点, 在电催化应用方面具有较大的优势和潜力^[14,15]。在此基础上, 利用原电池置换反应(galvanic replacement, GR)将Ag修饰在Cu中空纤维的表面, 制备了Ag-Cu中空纤维电极。在CO₂液相电催化体系中, Ag对CO*的弱吸附能力使之容易生成CO^[5,16], 而Cu则能促进碳-碳耦合生成乙烯、乙醇等C₂产物^[5,17-19]。同时, 电催化剂表面活性位点的高局域电子密度被认为对于稳定C₁中间物种, 促进中间物种偶联形成含碳-碳键产物具有非常关键的作用^[19-21]。而原电池置换反应能够以低还原电位的金属原子充当基底和牺牲剂, 将溶液中高还原电位的金属离子还原

至基底表面, 并通过置换反应条件的调节(如表面金属颗粒与溶液金属离子相对比例)在催化剂表面构建多种纳米结构, 从而改变活性位点的几何与电子结构, 调变催化性能^[22-24]。因此, 本工作利用原电池置换反应对Cu中空纤维的表面用Ag进行了修饰, 以达到优化中空纤维表面活性结构, 使其有利于多碳含氧产物生成的目的。并研究了中空纤维样品的形貌、结构与表面元素价态等性质与气相CO₂电催化转化性能间的关系。

1 实验

(i) 中空纤维电极样品制备。首先利用相转化法获得Cu中空纤维^[15]。以纳米Cu粉(99.9%, 上海巷田纳米科技有限公司)为原料, *N*-甲基吡咯烷酮(NMP, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司)为溶剂, 聚醚酰亚胺(PEI, 99%, 沙伯基础中国有限公司)为黏接剂, 将三者按一定比例配置混合得到铸膜液。将其从喷丝头喷出, 经一段空气层后进入凝固浴成型, 再经固化、拉直、干燥后即可得到中空纤维前躯体。前躯体先在空气中经600°C焙烧6 h去除残留有机物, 再在5% H₂/Ar(体积比)混合气中经600°C还原3 h, 得到Cu中空纤维(Cu HF), 并保存在无氧干燥条件下备用。

然后利用原电池置换反应制备Ag-Cu中空纤维^[22]。将AgNO₃(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司)配制成不同浓度的溶液, 并将上述Cu中空纤维分别投入, 持续震荡使其充分接触, 使得Cu中空纤维表面上的Cu原子与AgNO₃溶液中的Ag⁺离子间发生原电池置换反应(图1(a))。经过一定反应时间, 将不同含量的Ag负载于Cu中空纤维表面, 而后经洗涤干燥即可得到Ag-Cu中空纤维样品(*x*Ag-Cu HF, 其中*x*为ICP确定的Ag的质量分数)。

(ii) 中空纤维电极样品形貌和结构表征。采用PerkinElmer Optima 8000型电感耦合等离子发射光谱仪(ICP-OES)测定Ag元素的负载量。Zeiss Supra 55 Sapphire型扫描电子显微镜(SEM)对样品的表面及断面形貌进行表征。Rigaku Ultima IV型X射线粉末衍射仪(XRD)测定样品的体相结构(Cu K α 靶, λ 为0.154 nm, 电压40 kV, 电流40 mA, 扫描速度5° min⁻¹, 扫描范围为5°~90°)。Thermo Quantum 2000型光电子能谱仪测试仪(XPS)分析样品表面的元素价态(Al K α 射线, 能量为1486.6 eV, 测试时的基础真空度大于5×10⁻⁷ Pa), 并采用Avantage软件对XPS数据进行处理, 以C 1s的结合能(284.8 eV)为内标进行校正。

(iii) 中空纤维电极样品电化学性能测试。基于中

图1 (网络版彩色)中空纤维电极的制备和气相电化学反应体系示意图。(a) 利用原电池置换反应制备Ag-Cu中空纤维; (b) 采用中空纤维作为工作电极进行气相CO₂电催化转化

Figure 1 (Color online) Schematic diagrams of hollow fiber electrode preparation and gas-phase electrochemical reaction system. (a) Ag-Cu hollow fiber preparation via galvanic replacement reaction; (b) gas-phase CO₂ electrocatalytic conversion with hollow fiber as working electrode

空纤维电极构建的CO₂气相电催化反应体系如图1(b)所示,用于测试样品的电催化反应性能。具体采用单根中空纤维作为工作电极(working electrode, WE)以及支撑体,中空纤维表面覆盖质子交换膜Nafion®(D117, 美国杜邦中国有限公司)作为固态电解质(electrolyte)和阴、阳极隔膜, Nafion®膜表面再覆盖不锈钢网(stainless steel mesh, SSM)作为对电极(counter electrode, CE)。电解质膜将内外两侧分隔成阴极室以及阳极室,内侧阴极室通入2 mL min⁻¹的CO₂原料气,尾气接入气相色谱检测还原产物。外侧阳极室为20 mL min⁻¹的Ar气。两侧气体分别经鼓泡器对电解质隔膜提供充足的水分补充,使电解质膜保持足够的湿度。测试在80°C的烘箱中进行,使电解质膜具有足够的离子传导能力。

采用Bio-Logic VMP3型多通道电化学工作站测试不同电压下的气相CO₂电催化反应性能, Shimadzu GC-2014气相色谱在线分析气相CO₂电催化反应产物。色谱以高纯氮气(99.999%)为载气,配有MS-13X 60/80和Plot-Q 80/100色谱柱,以及两个火焰离子化检测器(FID)和一个热导检测器(TCD)。其中FID1用来检测含氧有机物, FID2用来检测不含氧的烃类以及CO(经转化炉处理转化为甲烷), TCD用于检测H₂。各产物的产率(Y_i , mol cm⁻² h⁻¹)以及法拉第效率(FE_i , %)分别依据以下公式计算得到^[5]:

$$Y_i = \frac{c_i F_{\text{CO}_2}}{S}, \quad (1)$$

$$FE_i = \frac{n_i c_i F_{\text{CO}_2} F t}{Q}, \quad (2)$$

其中, c_i 为气相色谱测得的还原产物浓度, 单位为mol L⁻¹; F_{CO_2} 为反应过程中CO₂的流速, 单位为L h⁻¹; S 为体系的有效反应面积, 约0.5 cm²; n_i 为反应物CO₂还原为产物*i*所需转移的电子数, 单位为e; F 为法拉第常数(96485 C mol⁻¹); t 为反应时间, 单位为h; Q 为反应过程中所施加的电荷总量, 单位为C。

2 结果与讨论

2.1 Ag-Cu中空纤维电极样品形貌

Cu、Ag元素间不同的氧化还原电势是置换反应发生的驱动力^[22]。由于Ag⁺/Ag的氧化还原电势(+0.80 V vs. RHE, 可逆氢电极电势)高于Cu²⁺/Cu(+0.34 V vs. RHE), 因此Cu中空纤维表面的Cu原子能够与AgNO₃溶液中的Ag⁺离子间发生原电池置换反应, 从而将Ag负载到Cu中空纤维表面(图1(a))。实验中使用的Cu中空纤维一般长约3 cm, 表面呈淡橙色(图2(a))。从其横截面和表面的SEM(图2(b), (c))可以看出Cu中空纤维的外径约2 mm, 壁厚约200 μm, 管壁呈指状孔结构, 表面呈疏松多孔的海绵状, 具有丰富的孔道结构^[14]。这些孔结构有利于气体的扩散, 为反应物以及产物的传输提供了通路, 同时有利于反应三相界面区域的扩大, 以及CO₂还原反应活性位点的增加^[15]。经置换反应处理后, Ag-Cu

图2 (网络版彩色)中空纤维电极样品形貌。(a) Cu HF与Ag-Cu HF样品照片;(b) Cu HF样品的截面SEM; Cu HF(c)、0.1Ag-Cu HF(d)、0.3Ag-Cu HF(e)和1Ag-Cu HF(f)样品的表面SEM

Figure 2 (Color online) Morphology of hollow fiber electrodes. (a) Photographs of Cu HF and Ag-Cu HF electrodes; (b) cross-section SEM of Cu HF; surface SEM of Cu HF (c), 0.1Ag-Cu HF (d), 0.3Ag-Cu HF (e) and 1Ag-Cu HF (f) electrodes

中空纤维表面由于Ag原子簇的覆盖而呈现黑色(图2(a)), 样品表面形成了许多Ag纳米粒子组成的枝晶, 且随着负载量的提高而明显增大(图2(d)~(f)), 不过样品仍保留了中空纤维丰富的孔道结构。Ag枝晶在中空纤维表面的引入, 可能有利于中空纤维电催化性能的改

善, 因为金属枝晶复杂的分型结构被认为有利于电子传输和物质传递, 能够提高电极的电催化活性并促进多碳产物的生成^[25,26]。

2.2 Ag-Cu中空纤维电极表面及体相结构

图3(a)所示的XPS谱图表明了各中空纤维的表面元素状态。对于925~965 eV结合能范围的Cu 2p轨道谱图, 各样品均可观察到出现在932.6 eV处的Cu 2p_{3/2}峰。由于Cu⁰和Cu⁺的2p_{3/2}峰几乎都在这个位置附近出现(Cu²⁺ 2p_{3/2}峰位于942 eV附近)^[27,28], 难于区分, 因此采用动能905~930 eV(即结合能557~582 eV)范围的Cu LMM俄歇谱作进一步表征。相对于出现在916.8 eV处的Cu⁺俄歇峰, 各样品的俄歇峰出现在918.6 eV处, 表明样品表面主要为Cu⁰^[28]。而对于各Ag-Cu中空纤维360~380 eV结合能范围的Ag 3d轨道谱图, 可以观察到出现在368.2 eV处的Ag 3d_{5/2}峰, 表明Ag-Cu中空纤维表面的Ag也为金属态^[16]。同时, 随着Ag负载量的增大, Ag-Cu中空纤维XPS中Ag的峰强度依次增强, 而Cu的峰强度依次减弱。此外, 在各样品Cu LMM的俄歇谱中也可以观察到位于结合能573 eV(即动能914 eV)处的Ag 3p_{3/2}峰的出现和增强^[29,30]。上述现象都表明了Ag-Cu中空纤维表面Ag物种的增多。

图3(b)所示的XRD谱图表明了各中空纤维的体相结构。对比Cu的标准卡片JCPDS No. 65-9743, 可以在各样品2θ为43.3°、50.4°和74.1°处观察到Cu的特征峰(111)、(200)和(220)峰, 表明各样品体相均为金属Cu^[25,27]。对比Ag的标准卡片JCPDS No. 65-2871, 可以

图3 (网络版彩色)中空纤维电极表面及体相结构。(a) Ag 3d和Cu 2p轨道XPS谱图以及Cu LMM Auger谱图;(b) XRD谱图

Figure 3 (Color online) Surface and bulk structure of hollow fiber electrodes. (a) Ag 3d, Cu 2p (XPS), Cu LMM (Auger) curves; (b) XRD patterns of as-prepared electrodes

发现在0.1Ag-Cu HF样品的XRD谱图中并不能观察到Ag的特征峰, 对于0.3Ag-Cu HF可以在 2θ 为 77.4° 处观察到Ag的(311)峰, 而对于1Ag-Cu HF则可以在 2θ 为 38.1° 、 44.3° 、 64.4° 和 77.4° 处观察到Ag的特征峰(111)、(200)、(220)以及(311)^[16]. XRD主要反映样品的体相结构, 因此很难检测到0.1Ag-Cu HF表面纳米尺度Ag枝晶的存在. 而随着样品Ag负载量的增加, 0.3Ag-Cu HF以及1Ag-Cu HF样品则存在了可以被检测到的Ag物相, 表明中空纤维表面Ag物种的增多和尺寸的增大, 与图2(c)~(f)所示的样品表面形貌变化相符合.

由于置换反应是发生在具有不同还原电势的金属原子和金属离子之间的氧化还原反应, 所以不仅会在中空纤维表面发生, 也会在中空纤维的孔道中发生, 从而使部分Ag被负载于孔道表面. 但绝大部分Ag还是被负载于样品表面, 这一点可以通过对XPS与ICP结果的进一步分析得到. 表S1中, 通过XPS数据可以得到样品表面的Ag/Cu原子比, 通过ICP数据可以得到样品体相的Ag/Cu原子比, 而两者之间的比值则表明了Ag在样

品表面的富集程度^[24]. 可以发现对于Ag-Cu中空纤维样品, 其表面Ag/Cu比是体相Ag/Cu比的50~120倍, 表明Ag主要被负载于中空纤维样品的表面.

2.3 Ag-Cu中空纤维电极气相CO₂电催化性能

图4给出了不同工作电压下, 各中空纤维电极的气相CO₂电催化反应性能, 可以观察到C₁~C₃的多种产物, 且乙醛均为主要的气相产物之一, 但没有观察到竞争反应水电解的产物氢气. 这与文献[11~13]报道的关于Cu基催化剂的气相CO₂电催化研究结果相符. 同时, 对于电化学反应前后的Ag-Cu中空纤维电极进行了XPS和XRD表征, 表明Ag-Cu中空纤维电极在电化学测试过程中可以保持其原始的表面和体相结构, 说明其具有良好的结构稳定性(图S1, S2).

具体来说, 对于Cu HF电极, 当工作电压为-1.4、-1.6和-1.8 V(vs. CE)时, 其电流密度分别为-0.11、-0.16以及-0.33 mA cm⁻², 各电压条件下所检测到的还原产物均以乙醛为主. Cu HF电极产物的总法拉第

图4 (网络版彩色)Cu HF(a)、0.1Ag-Cu HF(b)、0.3Ag-Cu HF(c)和1Ag-Cu HF(d)中空纤维电极在不同电压下气相CO₂电催化的电流密度及各产物法拉第效率

Figure 4 (Color online) Faradaic efficiencies and current densities of Cu HF (a), 0.1Ag-Cu HF (b), 0.3Ag-Cu HF (c) and 1Ag-Cu HF (d) electrodes for gas-phase CO₂ at different potentials

效率为10%左右,其中乙醛的法拉第效率约6%,产率约为 $25\text{ nmol cm}^{-2}\text{ h}^{-1}$.表S2中总结比较了文献中气相 CO_2 电催化体系的反应性能,虽然Gutiérrez-Guerra等人^[11]采用Cu催化剂在更高温度和电压范围(90°C , -2.75 V , -1.6 mA cm^{-2})获得了更高的 $55\text{ nmol cm}^{-2}\text{ h}^{-1}$ 的乙醛产率($110\text{ }\mu\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1}\text{ h}^{-1}$, 催化剂载量为 0.5 mg cm^{-2}),然而其产物法拉第效率仅达1%.表明基于中空纤维构建的气相电催化反应系统,能够更有效地进行气相 CO_2 的电催化转化,也为开发更高效的气相电催化体系提供了良好的基础.

对于表面具有Ag枝晶的Ag-Cu中空纤维电极来说,除了乙醛还可以明显观察到丙醛、丙酮等 C_3 产物的生成和增多.0.1Ag-Cu HF电极的工作电流显著提高.当工作电压为 -1.4 、 -1.6 和 -1.8 V 时,电流密度依次为 -0.19 、 -0.35 以及 -0.72 mA cm^{-2} .Ag在样品表面上纳米尺度的分型枝晶结构(图2(d))在催化剂表面形成了丰富的传导路径,有利于电催化反应的电子传导和物质传递过程,从而有效地提高了电化学反应速率,增大了反应电流密度^[25,26].此外,产物的总法拉第效率也提高至15%左右,除乙醛的法拉第效率达到约8%,还可以明显地观察到 C_3 产物丙酮法拉第效率的增加(约5%).

0.3Ag-Cu HF和1Ag-Cu HF电极的电流密度并未继续增大.当工作电压为 -1.4 、 -1.6 和 -1.8 V 时,0.3Ag-Cu HF电极的电流密度回降至 -0.15 、 -0.28 以及 -0.54 mA cm^{-2} ,而1Ag-Cu HF电极的电流密度继续减小至 -0.13 、 -0.20 以及 -0.40 mA cm^{-2} ,不过仍高于Cu HF电极在相应电压的电流密度.这可能是由于随着置换比例的提高,Ag在中空纤维表面形成的枝晶尺寸显著增大且结构复杂(图2(e), (f)),反而不利于电极与固体电解质间保持良好的接触,导致了电流密度的降低.不过,还原产物的总法拉第效率大幅提高至25%和47%左右,各产物的法拉第效率也随之升高.0.3Ag-Cu HF电极的乙醛产物法拉第效率约10%, C_3 产物中丙酮的法拉第效率约5%,丙醛的法拉第效率显著提高到10%左右.1Ag-Cu HF电极的乙醛法拉第效率略有下降(8%),但 C_3 产物丙醛和丙酮的法拉第效率则明显增高至27%和11%,超过乙醛成为了最主要的产物.

通过比较几种产物法拉第效率的变化趋势可以看

出,当引入少量Ag时(0.1wt.%), C_3 产物丙酮产物虽略有增多,但仍以 C_2 产物乙醛为主,其产率也增加至 $56\text{ nmol cm}^{-2}\text{ h}^{-1}$,与表S2中报道的乙醛产率相近.而当Ag的载量增加至0.3wt.%和1wt.%时, C_3 产物丙醛和丙酮的选择性明显增高, C_2 产物选择性转而下降,其中 C_3 产物丙醛的产率分别达到了33和 $57\text{ nmol cm}^{-2}\text{ h}^{-1}$,接近甚至超过了报道的 C_2 产物乙醛的产率.这些结果表明,Ag中空纤维电极表面的引入有效地促进了中间产物的C-C耦合,提高了 C_3 产物的选择性.Ag枝晶的三维分型结构具有丰富的高曲率表面,易于形成较高的局域电场强度,有助于提高表面局域的 CO_2 浓度及中间活性物种密度,可能是促进C-C键偶联几率增加和多碳产物生成的主要原因^[25,26].原电池置换反应对中空纤维表面的修饰有效地优化了电极表面活性结构,不但改进了电催化气相 CO_2 活性,提高了反应电流密度,也促进了多碳含氧产物,尤其是 C_3 产物的生成.我们将进一步考察Ag枝晶与Cu中空纤维表面的相互作用机制及潜在的协同效应,探究其促进多碳含氧产物生成的理论原因.并通过对置换反应参数的调节,改进Ag在中空纤维电极表面的分散状态,进一步改善其对反应活性的提升和对产物分布的调节作用,为开发高效的 CO_2 气相电催化体系提供更多的科学认知.

3 结论

高性能电催化剂的设计是建立高效气相电催化反应体系,推动 CO_2 电化学还原走向应用的关键.本文以Cu中空纤维为基体,在利用其丰富孔道结构强化反应传质的基础上,通过原电池置换反应将Ag修饰于Cu中空纤维表面,调变电极表面活性组分,在中空纤维表面形成了不同尺度的Ag枝晶,获得了Ag-Cu中空纤维电极.相比Cu中空纤维,Ag-Cu中空纤维电极能够获得更大的反应电流密度和更高的 C_3 产物(丙醛、丙酮)法拉第效率.Ag枝晶的引入改变了中空纤维表面活性位点的结构和组成,在提高气相 CO_2 电催化反应活性的同时,显著促进了关键中间物种C-C偶联形成多碳含氧产物的能力.本工作作为气相 CO_2 电催化剂的改进,以及促进多碳含氧产物生成的新型电催化体系的设计和开发提供了思路和经验.

参考文献

- McGlade C, Ekins P. The geographical distribution of fossil fuels unused when limiting global warming to 2°C . *Nature*, 2015, 517: 187–190
- Tollefson J. Global-warming limit of 2°C hangs in the balance. *Nature*, 2015, 520: 14–15

- 3 Olah G A, Prakash G K S, Goepfert A. Anthropogenic chemical carbon cycle for a sustainable future. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 12881–12898
- 4 Kondratenko E V, Mul G, Baltrusaitis J, et al. Status and perspectives of CO₂ conversion into fuels and chemicals by catalytic, photocatalytic and electrocatalytic processes. *Energy Environ Sci*, 2013, 6: 3112–3135
- 5 Zhu D D, Liu J L, Qiao S Z. Recent advances in inorganic heterogeneous electrocatalysts for reduction of carbon dioxide. *Adv Mater*, 2016, 28: 3423–3452
- 6 Komatsu S, Tanaka M, Okumura A, et al. Preparation of Cu-solid polymer electrolyte composite electrodes and application to gas-phase electrochemical reduction of CO₂. *Electrochim Acta*, 1995, 40: 745–753
- 7 Machunda R L, Lee J G, Lee J. Microstructural surface changes of electrodeposited Pb on gas diffusion electrode during electroreduction of gas-phase CO₂. *Surf Interface Anal*, 2010, 42: 564–567
- 8 Gao D, Cai F, Xu Q, et al. Gas-phase electrocatalytic reduction of carbon dioxide using electrolytic cell based on phosphoric acid-doped polybenzimidazole membrane. *J Energy Chem*, 2014, 23: 694–700
- 9 Garg G, Basu S. Studies on degradation of copper nano particles in cathode for CO₂ electrolysis to organic compounds. *Electrochim Acta*, 2015, 177: 359–365
- 10 Sebastián D, Palella A, Baglio V, et al. CO₂ reduction to alcohols in a polymer electrolyte membrane co-electrolysis cell operating at low potentials. *Electrochim Acta*, 2017, 241: 28–40
- 11 Gutiérrez-Guerra N, Moreno-López L, Serrano-Ruiz J C, et al. Gas phase electrocatalytic conversion of CO₂ to syn-fuels on Cu based catalysts-electrodes. *Appl Catal B*, 2016, 188: 272–282
- 12 Gutiérrez-Guerra N, Valverde J L, Romero A, et al. Electrocatalytic conversion of CO₂ to added-value chemicals in a high-temperature proton-exchange membrane reactor. *Electrochem Commun*, 2017, 81: 128–131
- 13 Gutiérrez-Guerra N, González J A, Serrano-Ruiz J C, et al. Gas-phase electrocatalytic conversion of CO₂ to chemicals on sputtered Cu and Cu-C catalysts electrodes. *J Energy Chem*, 2019, 31: 46–53
- 14 Kas R, Hummadi K K, Kortlever R, et al. Three-dimensional porous hollow fibre copper electrodes for efficient and high-rate electrochemical carbon dioxide reduction. *Nat Commun*, 2016, 7: 10748–10754
- 15 Guo Z, Chen W, Song Y, et al. Efficient methane electrocatalytic conversion over a Ni-based hollow fiber electrode. *Chin J Catal*, 2020, 41: 1067–1072
- 16 Ma M, Trzeźniewski B J, Xie J, et al. Selective and efficient reduction of carbon dioxide to carbon monoxide on oxide-derived nanostructured silver electrocatalysts. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 9748–9752
- 17 Ren D, Deng Y, Handoko A D, et al. Selective electrochemical reduction of carbon dioxide to ethylene and ethanol on copper(I) oxide catalysts. *ACS Catal*, 2015, 5: 2814–2821
- 18 Li Q, Zhu W, Fu J, et al. Controlled assembly of Cu nanoparticles on pyridinic-N rich graphene for electrochemical reduction of CO₂ to ethylene. *Nano Energy*, 2016, 24: 1–9
- 19 Song Y, Peng R, Hensley D K, et al. High-selectivity electrochemical conversion of CO₂ to ethanol using a copper nanoparticle/n-doped graphene electrode. *ChemistrySelect*, 2016, 1: 6055–6061
- 20 Kortlever R, Shen J, Schouten K J P, et al. Catalysts and reaction pathways for the electrochemical reduction of carbon dioxide. *J Phys Chem Lett*, 2015, 6: 4073–4082
- 21 Song Y, Chen W, Zhao C, et al. Metal-free nitrogen-doped mesoporous carbon for electroreduction of CO₂ to ethanol. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 129: 10980–10984
- 22 Xia X, Wang Y, Ruditskiy A, et al. Galvanic replacement: A simple and versatile route to hollow nanostructures with tunable and well-controlled properties. *Adv Mater*, 2013, 25: 6313–6333
- 23 Sun Y, Xia Y. Mechanistic study on the replacement reaction between silver nanostructures and chloroauric acid in aqueous medium. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 3892–3901
- 24 Dong X, Zheng P, Zheng A G, et al. Noble-metal efficient Pt-Ir-Co/SiO₂ catalyst for selective hydrogenolytic ring opening of methylcyclopentane. *Catal Today*, 2018, 316: 162–170
- 25 Wu M, Zhu C, Wang K, et al. Promotion of CO₂ electrochemical reduction via Cu nanodendrites. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, 12: 11562–11569
- 26 Kim J, Choi W, Park J W, et al. Branched copper oxide nanoparticles induce highly selective ethylene production by electrochemical carbon dioxide reduction. *J Am Chem Soc*, 2019, 141: 6986–6994
- 27 Rasul S, Anjum D H, Jedidi A, et al. A highly selective copper-indium bimetallic electrocatalyst for the electrochemical reduction of aqueous CO₂ to CO. *Angew Chem*, 2015, 127: 2174–2178
- 28 Yano T, Ebizuka M, Shibata S, et al. Anomalous chemical shifts of Cu 2p and Cu LMM Auger spectra of silicate glasses. *J Electron Spectrosc Relat Phenom*, 2003, 131–132: 133–144

- 29 Johansson G, Hedman J, Berndtsson A, et al. Calibration of electron spectra. *J Electron Spectrosc Relat Phenom*, 1973, 2: 295–317
- 30 Romand M, Roubin M, Deloume J P. X-ray photoelectron emission studies of mixed selenides AgGaSe_2 and Ag_9GaSe_6 . *J Solid State Chem*, 1978, 25: 59–64

补充材料

图S1 0.1Ag-Cu中空纤维电极反应前后的XRD谱图

图S2 0.1Ag-Cu中空纤维电极反应前后的XPS及Auger谱图

表S1 由XPS与ICP结果分别得到的表面及体相Ag/Cu原子比

表S2 文献中气相 CO_2 电催化体系的反应性能总结

本文以上补充材料见网络版csb.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

Summary for “Ag-Cu中空纤维电催化气相CO₂转化合成含氧化合物”

Ag modified Cu hollow fiber for gas-phase CO₂ electrocatalytic conversion to oxygenates

Xiao Dong¹, Guihua Li¹, Wei Chen^{1*}, Chang Zhu¹, Yanfang Song¹, Nannan Sun¹ & Wei Wei^{1,2*}

¹ Key Laboratory of Low-Carbon Conversion Science and Engineering, Shanghai Advanced Research Institute, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201210, China;

² School of Physical Science and Technology, ShanghaiTech University, Shanghai 201210, China

* Corresponding authors, E-mail: chenw@sari.ac.cn; weiwei@sari.ac.cn

The conversion of CO₂ to oxygenates driven by renewable electricity is of great importance, since not only the carbon emission would be reduced by utilizing CO₂ as feedstock, but also the renewable energy could be stored as high value-added chemicals. The development of gas-phase electrocatalytic system is significant for the practical application of CO₂ electroreduction, which could avoid the obstacles of liquid-phase CO₂ electroreduction system, such as the insufficient CO₂ solubility and separation dilemma of soluble products.

In this work, Ag modified Cu hollow fibers via galvanic replacement are utilized as the electrode for gas-phase CO₂ electroreduction to produce multi-carbon oxygenates. Hollow fiber with its large surface area, adjustable pore structure, good chemical stability and conductivity shows unique advantage in electrocatalysis application. The morphology, surface and bulk structure characterizations of Ag-Cu hollow fiber electrodes indicate that the modification via galvanic replacement forms Ag nanodendrites in different scales on the surface of Cu hollow fiber electrodes.

The relationship between the surface structures and electrocatalytic performances of the as-prepared Ag-Cu electrodes is also unveiled. Compared with Cu hollow fiber electrode, not only the current densities but also the faradaic efficiencies of C₃ products (propanal and acetone) for Ag-Cu hollow fiber electrodes are greatly improved. 0.1wt.% Ag-Cu hollow fiber electrode shows an elevated current density of -0.19, -0.35 and -0.72 mA cm⁻² at the potential of -1.4, -1.6 and -1.8 V vs. counter electrode respectively, compared with those of -0.11, -0.16 and -0.33 mA cm⁻² for Cu hollow fiber. And 0.1wt.% Ag-Cu hollow fiber electrode also gives promoted faradaic efficiencies of not only C₂ product ethanol (with a yield of 56 nmol cm⁻² h⁻¹), but also C₃ product acetone. Although the further increase of Ag loading narrows the current density difference comparing with Cu hollow fiber, the faradaic efficiencies and yields of C₃ products propanal and acetone are greatly improved for 0.3wt.% and 1wt.% Ag-Cu hollow fiber electrodes. 1wt.% Ag-Cu hollow fiber electrode provides faradaic efficiencies of 19% for propanal and 7% for acetone with a current density of 0.13 mA cm⁻² at the potential of -1.4 V vs. counter electrode. And its propanal yield reaches 57 nmol cm⁻² h⁻¹, even higher than the ethanol yield of other electrocatalysts in reported gas-phase CO₂ electroreduction works, indicating the better activity of Ag-Cu hollow fiber electrode on multi-carbon product formation.

The modification of Ag dendrites on hollow fiber surface not only promotes the activity of gas-phase CO₂ electroreduction, but also facilitates the formation of multi-carbon oxygenates. The fractal dendrite structure of Ag forms abundant conductive networks on the surface of Cu hollow fiber electrode, which facilitates the electron transport and mass transfer processes, leading to superior kinetics and elevated current densities for gas-phase CO₂ electroreduction. Also, the high curvature surface of Ag dendrites induces high local electric field and high local concentration of CO₂ as well as active intermediates, which would be beneficial for the C-C coupling and the formation of multi-carbon products. The present study provides an inspiration and scientific instruction for designing and constructing gas-phase CO₂ electrocatalytic systems to produce multi-carbon oxygenates with high activity and high selectivity.

CO₂ electroreduction, gas-phase electrocatalysis, galvanic replacement, hollow fiber

doi: [10.1360/TB-2020-0512](https://doi.org/10.1360/TB-2020-0512)