

铜基、钯基催化剂电还原二氧化碳的研究进展

罗 婷

浙江师范大学化学与材料科学学院先进催化材料教育部重点实验室, 浙江 金华

收稿日期: 2023年12月25日; 录用日期: 2024年1月5日; 发布日期: 2024年2月4日

摘 要

随着现代社会的进步, 化石能源的大量利用造成CO₂的大量排放, 而CO₂作为温室气体, 会对气候造成严重的变化; 电化学CO₂还原(CO₂ER)技术对CO₂进行回收有较大优势, 经研究表明许多材料在催化二氧化碳转化为有价值的燃料和化学品方面具有独特优势。作为电催化剂可被分为几类, 包括金属、金属合金、金属氧化物、金属络合物、聚合物/团块、酶和有机分子。电催化生成的低碳燃料包括CO、HCOOH、CH₂O、CH₄、H₂C₂O₄、C₂H₄、CH₃OH、CH₃CH₂OH等等。铜(Cu)基催化剂是一类能够以较高效率将CO₂直接还原为高附加值化学品(如碳氢化合物)的催化剂, 因而是ERC技术的研究重点之一, 近年来, Pd基材料在CO₂还原反应中表现出独特的催化性能优势, 不仅能够在一定的负电位区间高效地还原CO₂生成CO。特别是相关Pd合金催化剂还可以在接近平衡电位下高选择性地还原CO₂生成甲酸/甲酸盐。

关键词

CO₂电还原, 电催化剂, Pd基催化剂, Cu基催化剂, Pd合金催化剂

Progress in the Electroreduction of Carbon Dioxide over Copper- and Palladium-Based Catalysts

Ting Luo

Key Laboratory of the Ministry of Education for Advanced Catalysis Materials, College of Chemistry and Life Sciences, Zhejiang Normal University, Jinhua Zhejiang

Received: Dec. 25th, 2023; accepted: Jan. 5th, 2024; published: Feb. 4th, 2024

Abstract

With the progress of modern society, the massive use of fossil energy causes a large amount of CO₂

emissions, and CO₂, as a greenhouse gas, can cause serious changes to the climate; electrochemical CO₂ reduction (CO₂ER) technology has a greater advantage in recovering CO₂, and research has shown that many materials have unique advantages in catalyzing the conversion of carbon dioxide into valuable fuels and chemicals. As electrocatalysts, it can be categorized into several groups including metals, metal alloys, metal oxides, metal complexes, polymers/clusters, enzymes and organic molecules. Low carbon fuels generated by electrocatalysis include CO, HCOOH, CH₂O, CH₄, H₂C₂O₄, C₂H₄, CH₃OH, CH₃CH₂OH, and others. Copper (Cu)-based catalysts are a class of catalysts capable of directly reducing CO₂ to high value-added chemicals (e.g., hydrocarbons) with high efficiency, and thus are one of the research focuses of ERC technology. In recent years, Pd-based materials have demonstrated a unique catalytic performance advantage in CO₂ reduction reaction, which is not only capable of efficiently reducing CO₂ to generate CO in a certain negative potential interval, but also the relevant Pd alloy catalysts can be highly selective in reducing CO₂ to generate formic acid/formate at near-equilibrium potentials. Catalysts can also reduce CO₂ to formic acid/formate with high selectivity at near equilibrium potentials.

Keywords

CO₂ Electroreduction, Electrocatalysts, Pd-Based Catalysts, Cu-Based Catalysts, Pd Alloy Catalysts

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 介绍

二氧化碳(CO₂)作为温室气体,由自然和人工过程释放。它也是地球上所有植物生长和许多工业过程的必要材料。在理想的情况下,随着时间的推移,二氧化碳的排放量保持不变,以保持环境稳定。但是随着人类工业活动的加剧,这种平衡逐渐被打破,导致更多的二氧化碳产生,使全球变暖成为一个紧迫的问题[1]。因此,减少二氧化碳的产生并将二氧化碳转化为有用的材料对于环境保护似乎是必要的,甚至是至关重要的,CO₂电还原反应(CO₂RR)是关闭人为碳循环和储存可再生能源的有吸引力的途径。二氧化碳的电化学还原是当今研究的一个重要课题。该反应可产生多种产物,如一氧化碳、甲烷、乙烯和甲酸。至今也研究了许多可用来电催化还原 CO₂ 的有效催化剂,本综述概述了有关二氧化碳电化学转化为有价值产品的相关文献,主要以产生 C₂ 产物及甲酸盐为重点。它为未来研究和开发提供了前景,例如需要新型选择性催化剂以低能耗获得高转化率和产品收率[2]。

2. CO₂RR 原理

CO₂RR 是一个多步骤反应过程,通常涉及多个电子反应途径,CO₂RR 多发生在电极电解质界面,电催化剂作为工作电极,电解质有 CO₂ 饱和和水溶性、非水溶性电解液。在水溶性电解液中,CO₂RR 反应过程是一种非均相催化反应,涉及 3 个主要步骤[2]:

(1) CO₂ 化学吸附在电催化剂上;(2) 电子转移或质子迁移导致 C-O 的断裂或 C-H 的形成;(3) 产物的结构重新排列以将其从电催化剂表面解吸并扩散到电解质中。机理如图 1 所示。

根据不同的电子传递机理,电化学 CO₂ 还原产物包括 C₁ 产物(CH₄、HCOOH、CO、CH₃OH 等)和 C₂ 产物(C₂H₅OH、C₂H₄、C₂H₆、CH₃COOH)等。然而,电化学 CO₂ 反应是一个复杂的过程,由于 CO₂ 分子具有稳定的 C=O 双键结构,其动力学过程相当缓慢。还原过程强烈地依赖于电解条件和阴极催化剂,并

绕生成 CO 还原产物展开, 但是研究结果并不十分理想。与现阶段其他产 CO 的催化剂(如 Au、Ag 等)相比, Pd 基催化剂生成 CO 通常需要较大的过电位且选择性一般。除此之外, 尽管地壳中 Pd 的储量高于 Pt 的储量, 但其价格相比其他金属材料仍然较高, 成本依旧昂贵。

一般来说, Pd 基 CO₂ER 电催化剂的电催化性能可以通过调整尺寸、边缘活性位点数量、表面应变、先进载体、化学成分等等。然而, 通过 CO₂ER 获得的大量 CO 在 Pd 表面具有很强的键合能力, 导致 Pd 基电催化剂的 CO 中毒和性能下降。因此, 先进的 Pd 基电催化剂不仅应具有较高的 CO₂RR 活性和选择性, 还应具有较高的 CO 耐受性(减弱的 CO 吸附强度)以满足商业对耐久性的要求。鉴于此, 近年来人们通过对 Pd 基材料的可控制备, 发展了多种有效策略用于提升 Pd 基催化剂电化学 CO₂ 还原的活性和稳定性。这些方法包括控制纳米颗粒的尺寸大小和结构形貌, 引入非贵金属形成合金或设计核壳结构, 以及选择导电性良好的碳黑、活性炭、过渡金属碳化物作为载体, 通过促进催化剂中 Pd 的分散性并暴露更多的活性位点, 或是调节 Pd 的电子结构, 显著提升其电催化 CO₂ 还原性能[7]。

4. Cu 基催化剂

在 ERC 反应中, 电催化剂种类直接影响其催化活性和选择性。在所有金属电催化剂中, Cu 基催化剂是唯一可在水溶性电解质溶液中将 CO₂ 高选择性地催化还原生成碳氢化合物和醇类的催化剂。在 Cu 基催化剂表面, CO₂ 可以还原成 CO、HCOOH、CH₄、C₂H₆、C₂H₄ 及含氧碳氢化合物(醇类)等 16 种不同的还原产物。不同的 Cu 基催化剂用于 ERC 反应时, 还原产物分布不同。影响还原产物选择性和还原效率有多种因素, 包括催化剂的结构、形貌、晶面、尺寸、组成、表面缺陷等。适宜的电催化剂应当具有足够有效的活性中心, 能进一步提高 CO₂ 的催化活性和产物的选择性, 并可以减少耗能, 同时具有较高的析氢过电位, 能够有效抑制副反应的发生。但是, 传统的金属 Cu 基催化剂存在催化活性低、过电位高及选择性差等问题。此外, 长期电解还原过程中, Cu 基催化剂的活性和选择性逐渐降低。Y. Hori 等人研究发现[8], Cu 基催化剂表面覆盖的一层由石墨炭和 Cu 氧化物组成的黑色物质阻碍了 CO₂ 与 Cu 基催化剂上的催化活性位接触, 从而导致其几乎完全失活。

铜催化 CO₂ 电还原具有生产碳氢化合物和 C₂₊氧化物的独特性, 几十年来一直具有研究性。目前, 当使用铜基催化剂并结合可逆燃料电池技术时, CO₂ 电还原已经能够在电流密度高于 1 A·cm⁻² 时电合成 C₂₊产物。图 2 概述了使用各种铜基催化剂将 CO₂ 电还原为 C₂₊产品的最新进展。尽管近年来在开发更多 C₂₊选择性 Cu 催化剂方面取得了上述进展, 但仍需要利用从机理理解中获得的投入来设计新的催化剂。机理研究需要操作/原位技术, 能够实时动态研究反应和催化剂。然而, 在各种操作/原位调查中存在技术限制, 包括时间分辨率、检测深度、和空间分辨率, 同时基于气体扩散电极(基于 GDE)的 CO₂ 和 CO 电还原的最新进展提出了新的挑战, 特别是对这种商业相关的系统, 并引起研究人员致力于探索对产品选择性、催化活性, 因此, 在理解 CO₂ 和 CO 电还原的完整机理图、操作/原位表征技术和电催化系统方面面临的挑战值得详细研究。

铜的氧化物已经被探索用来催化二氧化碳的电还原。例如, Chang 等人将准备好的 Cu₂O 颗粒沉积在碳布电极上进行二氧化碳还原, 并进行了 CV 测量; 结果显示 CH₃OH 是主要的产物。Ohya 等人通过压制 Zn 颗粒(B7 毫米)和 CuO 或 Cu₂O 粉末(B100 纳米)的混合物来制备 CuO-Zn 复合电极, 以进行二氧化碳还原。研究发现, 在没有氧化铜颗粒的情况下, 只能形成 HCOOH 和 CO, 而使用 CuO-Zn 复合电极, 可以获得碳氢化合物, 如 CH₄ 和 C₂H₄。CH₄ 和 C₂H₄ 的最大形成效率分别为 7.5% 和 6.8%。在 CO₂ 电还原中, 金属合金(如 Cu 合金)可以表现出高电催化活性和产物选择性, 并且它们产生的产物与纯 Cu 电极上产生的产物完全不同, 其中 CH₄ 和 C₂H₄ 的形成占主导地位。当使用 Cu 合金电极时, 发现 HCOOH、CO 和 CH₃OH 是负电位较低且几乎处于其形成可逆电位的产物。例如在 0.05 M 的 KHCO₃ 水溶液中, 铜镍合

金可以产生 CH_3OH 和 HCOOH ，其起始电位分别为 -0.38 V 和 -0.5 V ，这比产生 CO 所需的 0.90 V 低很多。对于 Cu-Au 合金电极，随着 Au 含量的增加，产生的 CO 的比例明显增加，而 CH_4 的比例则逐渐减少了。在所有检查的电极中， Au-Cu 合金似乎是将二氧化碳转化为含碳气态产品的最有效催化剂。

Major product	Reaction	Catalyst	Faradaic efficiency [%]	Current density [mA cm^{-2}]	Electrode configuration	Reference	
Ethylene	CO_2 reduction	Abrupt Cu	70	100	Gas diffusion electrode (GDE)	[10]	
		Pyridinium/Cu	72	320		[11]	
		Cu	50	200		[12]	
		Nanoporous CuAg alloy	60	300		[13]	
		Cu:ionomer heterojunction	60	1300		[14]	
		Fluorine-modified Cu	65	1600		[15]	
		In situ electrodeposited Cu	70	580		[18]	
		Cu-Al	80	600		[19]	
		Nanodefactive Cu sheets	83	60		Non-GDE electrode	[21]
		CO reduction	Cu	40		144	GDE
Cu	70		1250		[27]		
Ethanol	CO_2 reduction	N-doped C/Cu	52	≈ 300	GDE	[16]	
		$\text{Ce}(\text{OH})_2/\text{Cu}$	43	≈ 300		[17]	
		$\text{FeTPP}(\text{Cl})/\text{Cu}$	41	≈ 300		[20]	
		N-doped graphene quantum dots on oxide-derive Cu nanorods	45	282		[23]	
		Cu_n cluster	91	≈ 1.3		Non-GDE electrode	[23]
		Cu/N-doped graphene	63	≈ 0.4			[24]
CO reduction	Oxide-derived Cu	40	0.35	Non-GDE electrode	[30]		
	Cu nanoflowers	60	≈ 0.9		[28]		
N-Propanol	CO reduction	Ag-doped Cu	33	14	GDE	[31]	
Acetate	CO reduction	Triangular Cu nanosheets	48	273	GDE	[26]	
		Cu nanoflowers	≈ 35	≈ 0.6	Non-GDE electrode	[28]	
Acetaldehyde	CO reduction	Cu nanoflowers	60	≈ 0.4	Non-GDE electrode	[28]	
		CuAg nanoflowers	70	≈ 0.67		[29]	

Figure 2. Summary of recent advances in the electroreduction of CO_2 and CO to various C_{2+} products using copper-based catalysts [8]

图 2. 使用铜基催化剂将 CO_2 和 CO 电还原为各种 C_{2+} 产品的最新进展总结[8]

5. Pd 合金催化剂

甲酸盐作为二氧化碳电催化还原最具有特别的意义和价值的其中产物之一，它可以方便地用于化学工业和燃料电池。迄今为止，p 族金属，如 Sn ， Bi ， Pb ，和 In 对甲酸盐具有选择性，据研究报道，它们只能生成甲酸盐。虽然在这些金属基催化剂上已经实现了甲酸盐的高法拉第效率(FE)值($>80\%$)，但是该反应仍然必须施加高达 1 V 的高过电位才得以实现。小的过电位对于减少能量需求是非常理想的标准， Pd 是目前为止唯一能在平衡电位附近产生高法拉第效率甲酸盐的金属，尽管 Pd 基材料的高甲酸盐选择性已经以最小的过电位实现，但在大多数情况下，这种高选择性仅保持在小于 200 mV 的相对窄的电化学窗口内。当施加的电势变得更负时， Pd 催化剂上的甲酸盐途径转换为主导生成 CO 的途径，促进 H_2 和 CO 的生成，使 Pd 催化剂容易受到微量副产物 CO 的毒害。因此，在扩大的操作窗口中保持高的甲酸盐 FE 值和抑制 CO 的生成是非常重要的，这也是我们所面临的一个挑战。合金化是催化剂设计和调整电子结构的一个重要策略。原则上，二氧化碳反应途径与电催化剂的表面电子特性密切相关，而后者是由化学成分或原子排列决定的。在这种情况下，合理地选择次级金属作为调节剂来影响中间物的结合是至关重要的。研究表明，在 Pd 中引入一些具有弱* CO 亲和力的金属[9] (如金属 Cu 和 Ag)，可以提供高的甲酸盐选择性并减轻 Pd 上的 CO 中毒，这些金属具有独特的电子特性，具有适度的远低于 Pd 弱* CO 结合能。双金属合金的集合效应可以将两种元素的优势结合起来，其中钯加速了二氧化碳的活化，而另一

种金属则抑制了中间体*CO 的生成。由于中间体的线性比例关系,在甲酸盐的生产过程中,必须稳定还原成甲酸盐的中间体,并削弱*CO 键。因此,使用具有有利的电子结构的 Pd 合金作为触发甲酸盐选择性的工具,并帮助扩展高甲酸 FE 电位窗口可能是可行的[10]。

6. 总结和展望

在接下来的几十年里,化石燃料可能仍然是主要的能源来源。减轻废物二氧化碳排放的影响仍然是现代社会的一个关键问题。电催化二氧化碳还原为减少二氧化碳提供了一种有趣的方法,通过这种方法,作为原料的二氧化碳可以转化为燃料或增值化学品。铜是一种神奇的元素,可以产生各种 CO₂RR 副产物。控制、调谐和调制 Cu 表面和 Cu 基双金属材料是实现稳定的多碳(即目标产品)生产所必需的。铜基催化剂材料以其优异的性能在电解领域占有重要地位。通过改进合成策略,成功制备了高效、坚固的铜基材料。这些努力体现了了解二氧化碳减排基础知识的最重要领域,并为新型双金属催化剂的开发做出了积极贡献。本综述重点分析了合金钯基 CO₂RR 电催化剂在甲酸/HCOOH、CO 和其他产品(如 CH₄、合成气、C₂₊产品)生产中应用的新趋势和最新进展。改变最终产物途径的关键因素是关键中间体的结合能和它们在电极表面吸附和解吸的适当结合强度。换句话说,CO₂RR 的最终产物是由反应中间体控制的,这可以通过策略方法来改变和确定。最重要的是,纳米结构与双金属策略相结合,引入二级元素,可以有效和广泛地调节中间结合能,与单金属钯基催化剂的纳米结构策略相比,表现出更显著的优势。总之,近年来人们对 CO₂RR 催化剂进行了大量的探索。为了提高电催化剂的性能,开发了不同的策略并用于开发高效的电催化剂,包括调整形态或粒径以暴露更多活性位点或高活性表面位点,通过调节组成来调节电子结构以提高活性,因此,一些新型电催化剂在 CO₂RR 应用中显示出广阔的前景。

参考文献

- [1] Gao, D.F., Arán-Ais, R.M., Jeon, H.S. and Roldan Cuenya, B. (2019) Rational Catalyst and Electrolyte Design for CO Electroreduction towards Multicarbon Products. *Nature Catalysis*, **2**, 198-210. <https://doi.org/10.1038/s41929-019-0235-5>
- [2] Wang, G., Chen, J., Ding, Y., Cai, P., Yi, L., Li, Y., Tu, C., Hou, Y., Wen, Z. and Dai, L.J.C.S.R. (2021) Electrocatalysis for CO₂ Conversion: From Fundamentals to Value-Added Products. *Chemical Society Reviews*, **50**, 4993-5061. <https://doi.org/10.1039/D0CS00071J>
- [3] Wang, Y.H., Wang, Z.Y., Dinh, C.T., Li, J., Ozden, A., Kibria, M.G., Seifitokaldani, A., Tan, C.S., Gabardo, C.M., Luo, M.C., Zhou, H., Li, F.W., Lum, Y., McCallum, C., Xu, Y., Liu, M.X., Proppe, A., Johnston, A., Todorovic, P., Zhuang, T.T., Sinton, D., Kelley, S.O. and Sargent, E.H. (2020) Catalyst Synthesis under CO Electroreduction Favours Faceting and Promotes Renewable Fuels Electrosynthesis. *Nature Catalysis*, **3**, 98-106. <https://doi.org/10.1038/s41929-019-0397-1>
- [4] Zhu, S.Q., Delmo, E.P., Li, T.H., Qin, X.P., Tian, J., Zhang, L.L. and Shao, M.H. (2021) Recent Advances in Catalyst Structure and Composition Engineering Strategies for Regulating CO Electrochemical Reduction. *Advanced Materials*, **33**, Article ID: 2005484. <https://doi.org/10.1002/adma.202005484>
- [5] Guo, R.H. and Hu, C.C. (2021) The Relationships among Hydrogen Adsorption, CO Stripping, and Selectivity of CO Reduction on Pd Nanoparticles. *Journal of The Electrochemical Society*, **168**, Article ID: 054507. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/abf17e>
- [6] Li, Z., Ji, S., Liu, Y., Cao, X., Tian, S., Chen, Y., Niu, Z. and Li, Y.J.C.R. (2019) Well-Defined Materials for Heterogeneous Catalysis: From Nanoparticles to Isolated Single-Atom Sites. *Chemical Reviews*, **120**, 623-682. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00311>
- [7] Sun, Y.D., Wang, F.F., Liu, F., Zhang, S.K., Zhao, S.L., Chen, J., Huang, Y., Liu, X.J., Wu, Y.P. and Chen, Y.H. (2022) Accelerating Pd Electrocatalysis for CO-to-Formate Conversion across a Wide Potential Window by Optimized Incorporation of Cu. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **14**, 8896-8905. <https://doi.org/10.1021/acsami.1c19847>
- [8] Wu, Z.-Z., Gao, F.-Y., Gao, M.-R.J.E. and Science, E. (2021) Regulating the Oxidation State of Nanomaterials for Electrocatalytic CO₂ Reduction. *Energy & Environmental Science*, **14**, 1121-1139. <https://doi.org/10.1039/D0EE02747B>

-
- [9] Han, N., Sun, M., Zhou, Y., Xu, J., Cheng, C., Zhou, R., Zhang, L., Luo, J., Huang, B. and Li, Y.J.A.M. (2021) Alloyed Palladium-Silver Nanowires Enabling Ultrastable Carbon Dioxide Reduction to Formate. *Advanced Materials*, **33**, Article ID: 2005821. <https://doi.org/10.1002/adma.202005821>
- [10] Zhou, Y., Zhou, R., Zhu, X.R., Han, N., Song, B., Liu, T.C., Hu, G.Z., Li, Y.F., Lu, J. and Li, Y.G. (2020) Mesoporous PdAg Nanospheres for Stable Electrochemical CO Reduction to Formate. *Advanced Materials*, **32**, Article ID: 2000992. <https://doi.org/10.1002/adma.202000992>