



铜基催化剂电还原CO₂为多碳产物的提升策略

向开松^{1,2}, 刘雨程¹, 于海², 刘恢^{1,3*}, 李康康^{2*}

1. 中南大学冶金与环境学院, 长沙 410083;

2. CSIRO Energy, Mayfield West, New South Wales 2304, Australia;

3. 国家重金属污染防治工程技术研究中心, 长沙 410083

* 联系人, E-mail: leolau@csu.edu.cn; kangkang.li@csiro.au

2020-01-05 收稿, 2020-02-06 修回, 2020-02-18 接受, 2020-03-06 网络版发表

国家重点研发计划(2017YFC0210405)、湖南创新型省份建设专项(2019RS3006)、CSIRO Julius Career Reward创新项目、中南大学创新驱动项目(2019CX009)和中南大学研究生自主探索创新项目(2018zzts141)资助

摘要 二氧化碳(CO₂)电催化还原提供了一种使用可再生能源合成燃料和化学原料, 同时控制大气CO₂浓度持续上升的有效方法. 铜(Cu)作为少数能有效将CO₂电催化还原为能量密度更高、化工价值更大的多碳产物(C₂₊)的金属催化剂, 受到了最广泛的关注. 尽管Cu催化剂在CO₂还原领域不断取得重要进展, 但若突破其在工业领域的应用瓶颈, 仍需要在C₂₊产物更高的选择性和电流密度等指标上取得突破. 本文从催化剂本征催化特性、催化环境与电解装置等方面系统综述了铜基催化剂电还原CO₂为多碳产物的提升策略; 总结提出了通过晶面与形貌调控、氧化态调节、缺陷工程、串联催化及表面修饰等催化剂定向设计以及通过电解质组分、pH和操作压力等优化环境参数的有效手段提高C₂₊选择性; 分析了铜基催化剂电还原CO₂为多碳产物的提升机制, 前瞻性地介绍了近期电解装置在CO₂电解上的突破, 并对Cu基催化剂电还原CO₂未来的发展进行展望.

关键词 二氧化碳, 电化学还原, 铜催化剂, 多碳产物(C₂₊)

由二氧化碳(CO₂)引起的温室效应导致了全球气候异常, 引发了全球前所未有的关注. 虽然太阳能和风能等可再生能源将为全球提供日益丰富的低碳能源并减少CO₂的排放, 但随着人类活动能源需求的快速增长, 可再生能源间歇性变化的特性严重制约了其发展. 安全、可靠、稳定的能量存储技术是解决可再生能源规模化利用的关键. 将间歇性的可再生电力能源或者过剩的化石电力能源以高密度化学能的形式存储在化学能源载体中(如乙醇、乙烯等), 不仅可有效解决可再生能源的能量存储问题, 同时还能减少温室气体CO₂排放、降低对化石燃料的依赖. 鉴于此, CO₂电化学还原得到了全世界各国研究者的广泛关注^[1].

近年来, 二氧化碳电还原(CO₂RR)虽然取得了巨大

进展, 但目前获得的高选择性产物仍以CO和甲酸盐等C₁产品为主^[2]. 相比于C₁产物, 生产长碳链、高能量密度的碳氢化合物更有利于缓解能源与化工行业对化石燃料的严重依赖^[3]. 在CO₂RR过程中, 铜对H*的吸附能(ΔE_{H*})弱, 而对中间产物CO*的吸附能(ΔE_{CO*})适中(图1), 因此Cu可以在一定程度上抑制产氢反应(HER), 强化CO*中间体加氢或C-C耦合^[4]. 基于此特性, Cu成为了极少数可以将CO₂转化为多碳(C₂₊)烃或醇的金属催化剂之一.

但目前铜催化剂仍面临着电催化还原CO₂的产物多样、C₂₊选择性不高等挑战^[5], 因此如何提高多碳产物的选择性, 特别是高电流密度条件下的选择性, 是当前铜催化剂研究的趋势与热点. 近期研究表明, C-C的

引用格式: 向开松, 刘雨程, 于海, 等. 铜基催化剂电还原CO₂为多碳产物的提升策略. 科学通报, 2020, 65: 3360–3372

Xiang K S, Liu Y C, Yu H, et al. Strategies to improve the performance of copper-based catalyst for electroreduction of CO₂ to multi-carbon products (in Chinese). Chin Sci Bull, 2020, 65: 3360–3372, doi: 10.1360/TB-2020-0014

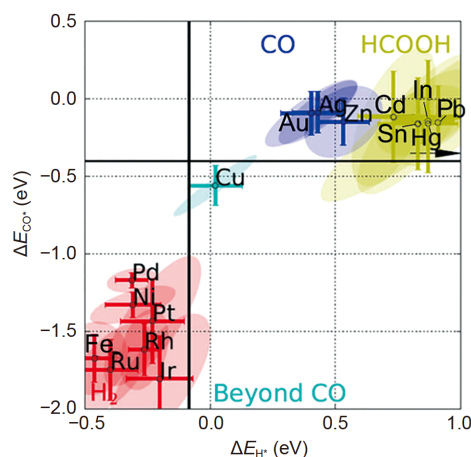


图1 (网络版彩色)常见金属催化剂上的 ΔE_{H^+} 与 ΔE_{CO^+} ^[4]
Figure 1 (Color online) ΔE_{H^+} and ΔE_{CO^+} on the common studied metal catalysts^[4]

耦合是形成 C_{2+} 的必经过程, 而能稳定吸附在铜表面的 CO^* 是耦合的关键前驱体之一, 其吸附状态对 C_{2+} 的形成有直接的影响^[6]. 因此, 本文从催化剂设计、电解环境优化以及电解池装置设计等角度系统论述催化剂表面 CO^* 吸附状态调控方法及 C_{2+} 产物选择性提升机制, 从而为 CO_2 电催化还原的低成本运行、高价值产出提供参考途径.

1 催化剂设计

催化剂是任何催化反应的关键所在. 在电催化还原 CO_2 过程中, 通过催化剂的设计, 调控关键中间产物 CO 在催化剂表面的吸附形态, 是实现 CO_2 选择性还原为 C_{2+} 产物的重要手段. 近年来, 研究者主要从铜催化剂晶面、形貌、尺寸控制, 氧化态调节, 缺陷工程, 催化剂串联, 表面修饰等诸多方面开展了大量工作并取得重要进展.

1.1 晶面、形貌、尺寸控制

晶面作为一种十分重要的表面结构特征, 对催化有显著影响^[7]. 研究表明, CO_2RR 的选择性对表面结构极为敏感: $Cu(111)$ 晶面上有利于 CH_4 的形成, $Cu(100)$ 晶面有利于 C_2H_4 的形成, $Cu(110)$ 晶面或 $Cu(751)$ 晶面则有利于乙醇、醋酸盐等含氧碳氢化合物的生成^[8-13]. 密度泛函理论(DFT)计算表明, CO^* 在 $Cu(100)$ 晶面更易于吸附, 而且 CO^* 二聚化形成 $C-C$ 的能垒更低, 这是 $Cu(100)$ 晶面有利于 C_2H_4 形成的主要原因^[14]. 因此, 暴露出更多的 $Cu(100)$ 晶面成为获取 C_{2+} 高选择性催化剂的重要途径.

Jiang等人^[15]通过首先合成易于暴露(100)晶面的 Cu_2O 纳米立方体, 再经过还原得到具有优先暴露 $Cu(100)$ 晶面的 Cu 金属催化剂, 并获得了60%以上的 C_{2+} 法拉第效率. 另外, $Cu(511)$ 、 $Cu(711)$ 、 $Cu(911)$ 、 $Cu(810)$ 、 $Cu(610)$ 等高指数晶面对于 C_2 的选择性均高于 C_1 (图2(a))^[7]. 研究指出, 高指数晶面含有大量的台阶原子, 使不饱和和配位的铜原子比例更高, 因此更有利于 C_{2+} 的形成. 可以看出, 晶面与产物分布呈现出特定的构效关系. 因此, 晶面的多样性创造了催化位点的多样性, 为 C_1 和 C_2 产物的进一步偶联生成 C_3 提供了结构基础. 如: 相邻 $Cu(111)$ 和 $Cu(100)$ 晶面界面可为 C_1 和 C_2 的偶联提供结合位点, 有利于提高正丙醇(C_3)的法拉第效率^[16].

另外, CO_2RR 产物的选择性与铜催化剂的尺寸和形貌有重要关系^[17]. 当尺寸小于2 nm时, CO_2RR 还原过程中的产物主要以产 CO 和 H_2 为主^[18]. 当粒径增长到5~15 nm时, 碳氢化合物开始形成. 而这一现象的出现源于: 当尺寸小于2 nm时, 低配位原子比例急剧上升, 低配位原子与 CO^* 、 H^* 结合过强限制了其后续的加氢、 $C-C$ 耦合等过程. 因此, 若要提高 CO_2RR 法拉第效率, 需将铜催化剂纳米尺寸控制在2 nm以上. 只有当粒径大于10 nm时, 较小的粒径才有利于 C_2 产物的形成. 例如, Handoko等人^[19]的研究表明, 铜催化剂粒径从41 nm减小到18 nm, C_2H_4 选择性从10%增大到43%. 而且, 较小尺寸的晶粒对 CO^* 的吸附位点更为多样, 因此更有利于 C_3 产物的形成.

随着纳米技术的进步, 晶面和尺寸均可以通过形貌来实现对其调控. 当合成具有几十至几百纳米、立方体形貌的单晶铜时, 可暴露众多的 $Cu(100)$ 晶面, 从而提高 C_2H_4 选择性^[16]. 当催化剂具有多级形貌(如纳米孔道、纳米空穴)时, 可将 CO_2RR 还原的中间产物限域于催化剂的空间内部, 从而提高 $C-C$ 、 $C-H$ 耦合的概率, 成为提高 C_{2+} 产物选择性的新方式(图2(b))^[20,21]. 另外, 当铜催化剂表面具有很高的粗糙度时有利于 C_{2+} 产物的生成, 这与高粗糙度时大比表面积下质子的快速消耗造成催化剂表面高浓度 OH^- 有关, 而 OH^- 有利于 $C-C$ 耦合产生 C_{2+} 产物^[21,22].

尽管通过控制晶面、尺寸、形貌等可以有效地提高 Cu 对 C_{2+} 产物的催化选择性, 但是在实际的 CO_2RR 催化过程中, 晶面、尺寸、形貌随电化学过程的进行而动态变化, 进而导致催化选择性改变甚至失活^[23-25]. 因此, 确保晶面和形貌的稳定性是该策略能否在 CO_2RR 中实际应用的关键.

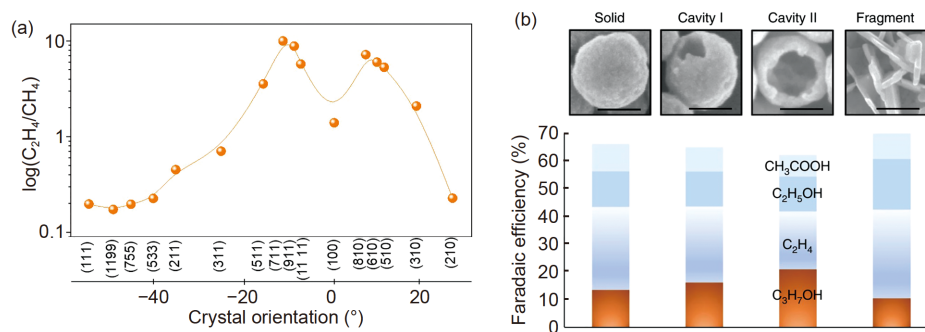


图 2 (网络版彩色)铜晶面与形貌对产物选择性的影响. (a) 不同晶面上 C_2H_4/CH_4 产物比例^[7]; (b) 形貌的限域效应提高正丙醇的法拉第效率(标尺为100 nm)^[20]

Figure 2 (Color online) Influences of Cu crystal facets and morphology on products selectivity. (a) Ratio of C_2H_4/CH_4 on different crystal facets^[7]. (b) Enhanced n-propanol Faradaic efficiency by confinement effect mediated via morphology (scale bars: 100 nm)^[20]

1.2 氧化态调节

研究发现, 氧化铜经过还原后, 对 C_{2+} 的选择性有显著的提高. 部分研究认为, 催化剂性能的变化是因为催化剂表面存在 Cu^{+} ^[26]. 同时, 理论计算也表明, 当铜催化剂表面同时存在 Cu^{+} 和 Cu^0 时, 两者之间的协同作用将显著强化 CO_2 活化和 CO 二聚化的反应过程, 从而提高了 CO_2 RR的效率和选择性^[27]. 但在实际的电解环境中, Cu^{+} 易被还原, 催化剂的物相以 Cu^0 为主. 因此, 如何提高 Cu 催化剂中 Cu^{+} 的含量和其稳定性已经成为许多研究者提高 CO_2 RR对 C_{2+} 选择性的策略.

目前主要通过阴离子掺杂和基底效应两种策略来提高 Cu^{+} 含量和稳定性. Sargent课题组^[28]通过在铜催化剂中引入硼(B)元素, 并发现B在铜的次表面可以稳定存在, 因此可诱导 Cu^{+} 的稳定存在(图3(a), (b)). B掺杂的 Cu 增强了与 CO^* 的相互作用, 进一步降低了 CO^* 偶联形成 $O=C-C=O$ 的能垒, 且对于不同晶面的 Cu 表面掺杂B都具有相同效应. 在 CO_2 RR中, B掺杂的 Cu 催化生成 C_2 产物的法拉第效率可达~79%, 其 $C_2:C_1$ 产物比值可达932(图3(c)). 另外, 将金属 Cu 置于部分基底材料上时, 铜与基底的界面由于其强相互作用将产生部分 Cu^{+} 并稳定存在^[29-31]. 当将铜负载在 TiO_2 载体上时, 它

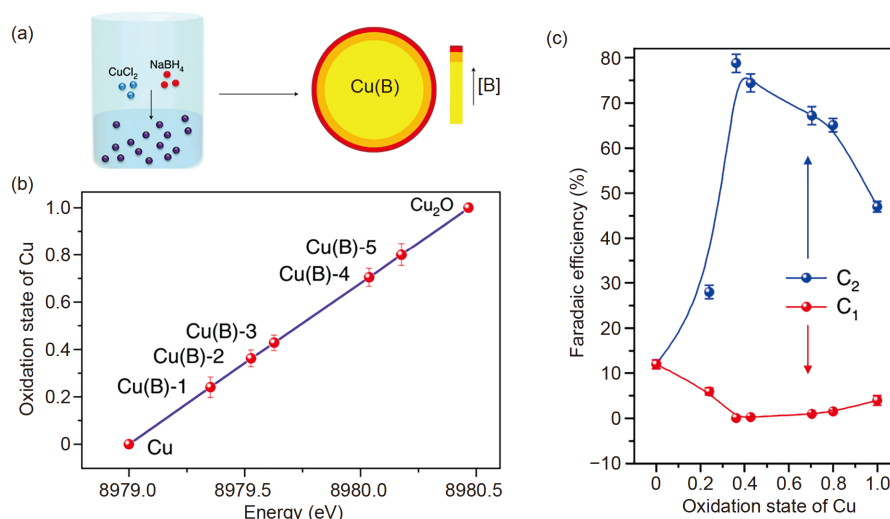


图 3 (网络版彩色)硼掺杂诱导氧化态铜强化 CO_2 还原为 C_{2+} ^[28]. (a) 硼掺杂铜($Cu(B)$)的合成示意图; (b) 不同硼掺杂量 $Cu(B)$ 样品的平均氧化态; (c) 不同氧化态 $Cu(B)$ 的 C_2 与 C_1 法拉第效率比

Figure 3 (Color online) Boron doping to induce the formation Cu with oxidation state to enhance the CO_2 reduction towards C_{2+} ^[28]. (a) Schematic diagram of boron doped Cu ($Cu(B)$) preparation. (b) Average oxidation state of $Cu(B)$ with varied doping contents of boron. (c) Faradaic efficiency ratio of C_2 to C_1 on $Cu(B)$ with varied oxidation states

可以有效地催化 CO_2 还原为含氧碳氢化合物(乙醇、丙酮和正丙醇),最大法拉第效率可达47.4%^[13]。

通过Cu氧化态的调节,将有效克服晶面、形貌等不稳定因素带来的催化稳定性不足的问题,从而表现出更优异的催化稳定性^[28,32]。

1.3 缺陷工程

缺陷作为材料中常见的一种晶格失序形式(如晶界、空位、掺杂等),在多元反应过程中具有催化效应^[33]。Kanan课题组^[34]率先发现,通过电化学还原氧化铜(oxidize derived Cu, OD-Cu)制备的Cu电极在 CO_2 还原方面的性能明显优于未处理的Cu电极,由此开启了缺陷对 CO_2 RR提升机制的探索和讨论。后续研究证实OD-Cu表现出更高的 C_{2+} 选择性(图4(a)),但其提升的机制存在争议^[36]。随着研究的不断深入,Kanan课题组^[37-40]最终确定OD-Cu中晶界是提升 CO_2 还原性能和选择性的关键因素。Ager课题组^[35]的同位素标记实验结果也从侧面证实,晶界是催化 CO_2 还原为 C_2 、 C_3 的主要催化位点。通过理论计算,这一现象归因于晶界周围具有较多的不饱和和配位原子,其可促进 CO_2 的吸附以及 CO^* 的二聚化^[41]。

作为晶体缺陷的一种,氧空位不仅有利于在 CO_2 还原过程中形成 $^*\text{CO}$ 和 $^*\text{COH}$ 中间体,而且有助于 $^*\text{CH}_2$ 的快速脱附,加速 $2^*\text{CH}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4$ 的转化,从多种路径强化 CO_2 转化 C_2 。富含氧空位的 CuO_x -Vo最高可实现63%的 C_2H_4 法拉第效率^[42]。

另外,异原子的引入也可实现 C_{2+} 选择性的提升。外来原子可改变其周围Cu原子的电子状态,创造多样的

催化位点。例如,金属掺杂可导致Cu产生一定的应变和配体效应,使其产生两个相邻但具有不同电子结构的Cu原子,分别产生了 C_1 - C_1 和 C_1 - C_2 耦合的催化位点,从而生成更长碳链的产物(图4(b))。该预测指导下合成的Ag掺杂的Cu催化剂达到了创纪录的正丙醇法拉第效率($33\% \pm 1\%$)^[36]。

1.4 催化剂串联

由于 CO 是 CO_2 还原为 C_{2+} 的关键中间产物,有效地串联 $\text{CO}_2 \rightarrow \text{CO}$ 与 $\text{CO} \rightarrow \text{C}_{2+}$ 两个过程成为近期备受关注的新策略,因此,将产 CO 的催化剂与能深度还原 CO 的Cu催化剂组合成为提高 C_{2+} 选择性的有效手段。相比于单一位点催化 CO_2 还原为 C_{2+} ,双位点串联催化的效率更高。例如,在有序分散、无序分散和相分离的双金属CuPd催化剂中,有序分散型CuPd催化剂通过Pd来调节临近Cu原子的电子状态,催化位点弱化了Cu对 CO 的吸附,因此表现出对 CO 的高选择性。相分离的CuPd催化剂则对 CO 选择性明显降低,但 C_2 产物的选择性远超有序CuPd催化剂(>60% vs. 3%,图5(a)),这说明 CO 中间体在临近Cu原子的表面发生耦合^[43]。鉴于此,对于这样的现象建立了一个合理的催化模型,对于一些双金属组合的催化剂, CO 高选择性的催化剂(例如Ag、Au、Zn)产生的 CO 溢流到Cu催化位点上,可进一步被还原或偶联(图5(b))^[44-46]。同时,在 CO_2 RR过程中,第二金属元素产生的 CO 溢流至Cu表面导致更高的 $^*\text{CO}$ 覆盖率,从而降低 $^*\text{CO}$ 耦合的能垒,因此更容易形成 C_{2+} 产物^[47]。通过该策略,CuZn、CuAg、CuAu等催化剂对 C_{2+} 的选择性有了显著提升。不仅如此,将Cu与产 CO 的N掺杂的

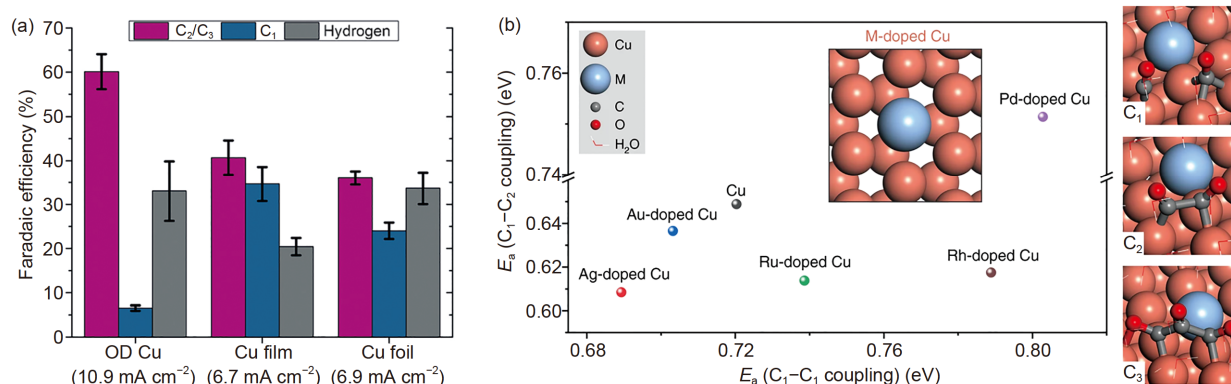


图4 (网络版彩色)缺陷设计提高 C_{2+} 产物选择性^[35]。(a) OD-Cu提高铜电极对 C_{2+} 催化选择性^[36];(b)通过异原子金属掺杂调节 C_1 - C_1 与 C_1 - C_2 耦合的能垒

Figure 4 (Color online) C_{2+} selectivity improved by defects engineering^[35]. (a) OD-Cu improved the catalytic selectivity towards C_{2+} products^[36]. (b) Regulation of the coupling barrier between C_1 - C_1 and C_1 - C_2 by doping foreign metal atoms

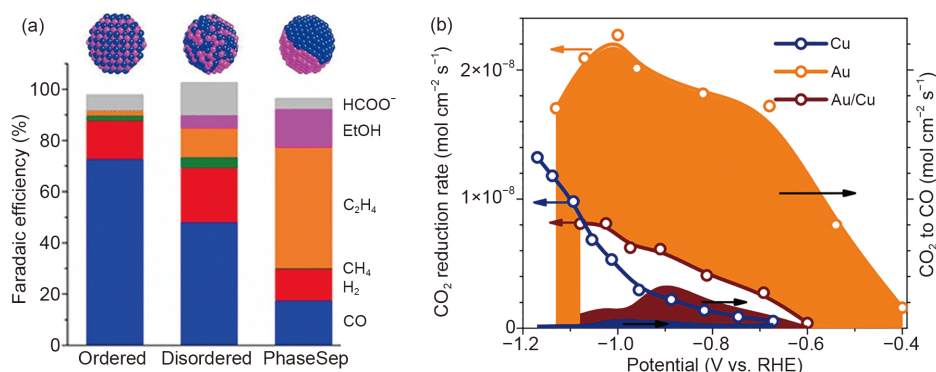


图5 (网络版彩色) 双金属组合强化Cu上C₂₊的法拉第效率及提升机制. (a) 不同形态CuPd双金属催化剂上产物的法拉第效率^[43], (b) 不同电位下催化剂上CO₂转化与CO消耗速率之间的关系^[44]

Figure 5 (Color online) Bi-metal composite improves the C₂₊ Faradaic efficiency on Cu and its intensification mechanism. (a) Products Faradaic efficiency on PdCu bi-metal catalyst with different patterns^[43]. (b) The relation between CO₂ consumption and CO production rates as a function of the potential^[44]

碳材料组合时, 通过串联催化机制可以高选择性地获得乙醇(法拉第效率均在60%以上)^[48~50], 证明了该策略的普适性. 若能在催化剂组分的空间分布上进一步优化, 还可实现更长碳链产物的合成^[51].

1.5 表面修饰

除了可以通过掺杂、缺陷等内部改造的方式改变CO*在Cu表面吸附状态外, 铜外部附着的富含电子的基团也可以实现该目的. 近年来, 越来越多的研究发现^[52~56], 一些含氮的基团(如咪唑、吡啶以及氨基)可以有效提高Cu对C₂₊产物的选择性(图6(a)). 一些理论计算指出, 这些含氮基团会给铜表面贡献电子, 促进修饰基团对周围CO的吸附, 激活CO二聚化过程(图6(b))^[56]. Han等人^[53]曾经报道了一种通过添加N-芳基取代的吡啶鎓化合物来增强电化学还原CO₂产C₂₊的方法, 在多晶铜电极上沉积上述化合物后, 其对C₂₊产品

的选择性达到70%~80%. 近期的研究表明, 可以利用修饰分子结构差异控制修饰分子的给电子能力来选择性地调节产物的比例. 修饰分子给电子能力决定了中间体CO在催化剂上的吸附构型(CO_{top}和CO_{bridge}): 当修饰分子的给电子较强时会导致CO_{top}占主导; 反之, 给电子能力较弱时吸附构型以CO_{bridge}为主. 由于CO_{top}倾向于与CO_{bridge}偶联, 因此只有当CO_{top}和CO_{bridge}比例适当时才会更容易偶联生成C₂H₄^[52], 合理地解释了修饰分子与产物选择性之间的关系. 另外, 通过分子修饰提高铜催化剂表面中间体CO的浓度, 也被证实是一种有效提高C₂₊产物选择性的途径^[57]. 分子修饰可调节催化剂上中间体的浓度、形态, 为Cu催化剂在CO₂RR过程中的选择性调控提供了广阔的空间.

2 催化环境优化

除了催化剂本身对CO*有影响之外, 催化剂外围

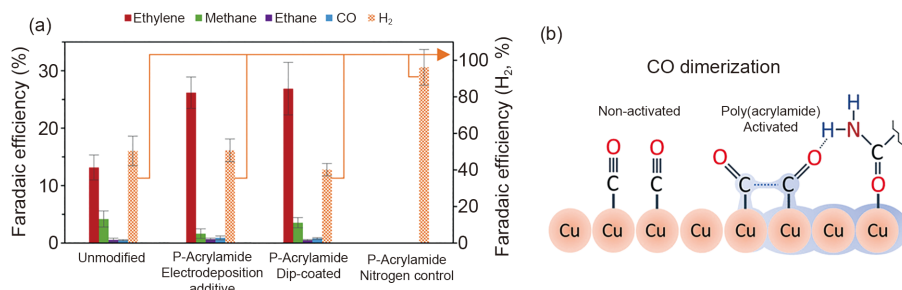


图6 (网络版彩色) 丙烯酰胺的修饰提高Cu对乙烯的法拉第效率及其提升机制^[56]. (a) 铜电极修饰丙烯酰胺前后的产物法拉第效率对比; (b) 氨基促进CO二聚化的机理示意图

Figure 6 (Color online) Improved Faradaic efficiency of ethylene on Cu via modification of acrylamide and its intensification mechanism^[56]. (a) Comparison of Faradaic efficiency before and after acrylamide modification. (b) Schematic diagram of the mechanism of amino group promoting CO dimerization

的电解环境也会影响CO*的耦合环境和CO*的覆盖度。CO₂RR一般在溶液相中进行, 因此电解质中离子种类对CO中间体的极化作用有差异而影响了其在催化剂表面的吸附强度。溶液中pH环境影响质子在催化剂表面的吸附与CO*覆盖度, 最终影响CO*耦合的动力学。施加的电压决定了不同中间体在催化剂表面的吸附强度。CO₂的分压则影响着CO₂溶解和传质。因此, 系统优化电解的环境参数也是CO₂RR选择性优化的重要方面。

2.1 电解质的调节作用

当前主流的电解质以碳酸氢盐, 较少考虑电解质本身对催化的影响。但阴、阳离子种类会影响催化界面的局部环境, 如pH、极化电场、配位环境等。研究显示, 在分别含有ClO₄⁻、Cl⁻、Br⁻与I⁻的电解液中, Cu对乙烯(C₂H₄)和乙醇(C₂H₅OH)产物选择性的高低按照ClO₄⁻→Cl⁻→Br⁻→I⁻的顺序增加^[58](图7(a))。在KI电解液中, 对于C₂和C₃产物, 获得了高达74%的法拉第效率。通过原位拉曼发现, 阴离子改变了Cu表面上*CO配位环境^[51]。也有研究表明, 卤素离子可以使铜催化剂表面Cu⁺稳定存在, 因此可以提高C₂₊的选择性^[59]。另外, 阳离子对CO₂还原选择性也有显著影响(图7(b)), 将碳

酸氢盐电解质中的Li⁺替换为Na⁺、K⁺与Cs⁺时, C₂H₄的选择性由21%增加至25%、30%与53%(-1.0 V vs. RHE)。理论计算揭示, 阳离子半径越大, 吸附的阳离子产生的偶极矩越大, 与CO*相互作用最大, 从而增强了CO*在Cu表面的吸附^[59]。因此, 阴阳离子的优化成为一种提高C₂₊选择性简单有效的手段。当阴阳离子组合为I⁻和Cs⁺时, C₂H₄的法拉第效率可达69%^[59]。另外, 在Cu催化剂体系中, 低浓度的电解质中具有更高的C₂₊法拉第效率, 其原因更多则归因于低浓度的电解质pH缓冲能力更低, 易于形成催化剂表面局部的高pH, 其具体影响见2.2节。

2.2 提高催化剂表面pH

众多的研究表明, C₂₊生成的速控步骤在于CO*的二聚化, 而OH⁻可以促进这一过程的进行^[60,61]。电解过程中, 由于电解质pH缓冲能力不足造成的高pH促进了C₂₊产物的形成则间接证实了该理论^[60,62]。在过去的研究中, 一般是在传统的H型电解池中通过在电解质中溶解CO₂来完成CO₂RR过程。由于CO₂能与OH⁻快速反应生成碳酸根和碳酸氢根, 因此难以直接考察高pH对CO₂RR的影响。随着电解池的不断改进, 流动式电解池

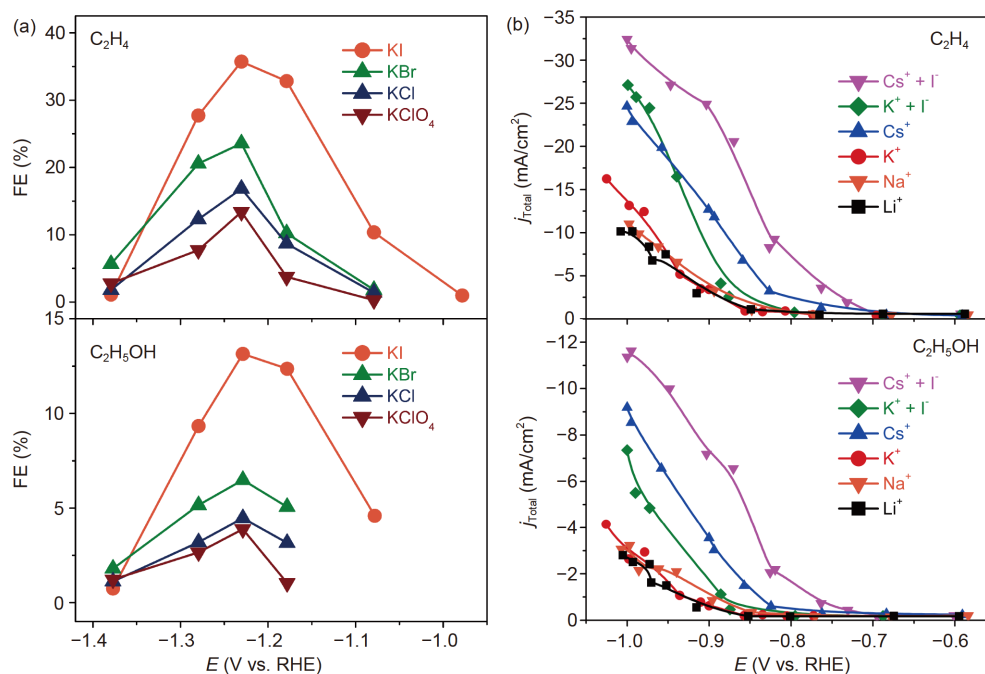


图7 (网络版彩色)电解质中离子种类对C₂₊法拉第效率的影响。阴离子(a)^[58]与阳离子(b)^[59]对C₂H₄和C₂H₅OH催化电流的影响。
Figure 7 (Color online) Effect of ions in electrolytes on the C₂₊ Faradaic efficiency. The effects of anions (a)^[58] and cations (b)^[59] on the Faradaic efficiency of C₂H₄ and C₂H₅OH

的出现为研究高pH条件下CO₂RR提供了硬件基础. 流动式电解池利用气体扩散电极可将气态CO₂和电解质分开并直接在“固体催化剂-气体CO₂-液体电解质”三相界面上发生反应. Sargent课题组^[63]使用该构型, 在10 mol L⁻¹ KOH电解质中, 即使在很小的过电位下即可产生C₂H₄, 在-0.55 V(vs. RHE)下可实现高达70%的C₂H₄法拉第效率. 同时, 高浓度的碱性电解质有利于乙炔生成动力学的进行(图8(a))以及最大程度的抑制析氢反应(图8(b)), 此性能大幅度提升仅通过电催化剂设计是难以实现的.

2.3 电解条件控制

在CO₂转化为C₂₊产物的过程中, CO₂还原中间体CO*的偶联是其关键的速控步骤, CO*在催化剂上的浓度决定了后续转化路径和C₂₊产物的数量, 而CO*的生成速率与施加的电压及催化剂表面的CO₂浓度有非常大的关系. 调节电解过程中的电压和通过CO₂加压增加其在催化剂表面的浓度已被证实是提高C₂₊选择性的有效手段^[64]. CO₂还原产物均有其特定的还原电位, 因此施加的还原电压直接关系到CO₂RR还原产物的分布. 不管是Cu₂O衍生的Cu还是单晶Cu, 其在较低过电位即可实现CO的生成, 而C₂H₄形成的起始电位比CO₂RR过程中CO生成的起始电位要高300~400 mV. 即在生成C₂H₄之前仅产生了大量的CO气体, 而CH₄的生成则处于较高的过电位. C₂H₄与CO(或HCOOH)起始电位的差异和法拉第效率变化规律说明了C₂H₄来源于CO进一步还原, 且CO*的偶联需要合适的电位范围

(图9(a)), 这也是保证较高C₂H₄法拉第效率的前提^[6,65]. 另外, Koper课题组^[60]曾研究过在0.5 mol L⁻¹ KHCO₃电解质中不同CO₂分压的产物分布, C₂H₄的法拉第效率从1 atm时的11%提高至9 atm时的44%(图9(b)). 尽管较高的CO₂会导致较低的溶液pH, 但较高的CO₂分压增加了液相中CO₂的溶解度, 有利于CO₂的电化学还原, 相应提高了CO在Cu电极上的表面覆盖.

3 电解池结构设计

传统的H型电解池在评价、筛选催化剂等方面发挥了重要作用, 但由于CO₂其在水溶液体系中有限的物理溶解度难以在传统的H型电解池中获得较大的催化电流(<100 mA cm⁻²)及较低的析氢效率, 如何解除CO₂溶解度的限制是取得突破的关键. 另一方面, 在过去的大量研究中, CO₂RR的研究均以提高产物选择性为主要目标, 随着产物选择性不断提高, Cu在C₂₊的选择性上已经难以有大的突破. 不但传统的电解池中催化电流难以达到工业应用的标准(>200 mA cm⁻²), 而且CO₂的利用率以及产物浓度仍处于十分低的水平. 因此, 若要在高催化电流和较高的CO₂单次通过转化率条件下保证产物选择性, 只能从电解池的结构上进行革新以满足CO₂电还原的规模化应用^[66].

3.1 流动电解池

与传统的H型电解池需要溶解CO₂不同, 流动电解池借助了具有疏水功能的气体扩散电极将电解质溶液和气相CO₂分隔到两侧(图10(a)), 无需CO₂溶解即可直

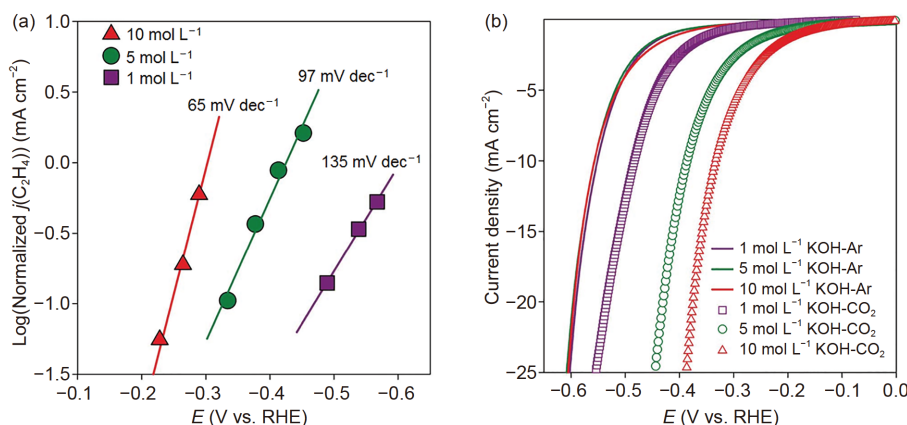
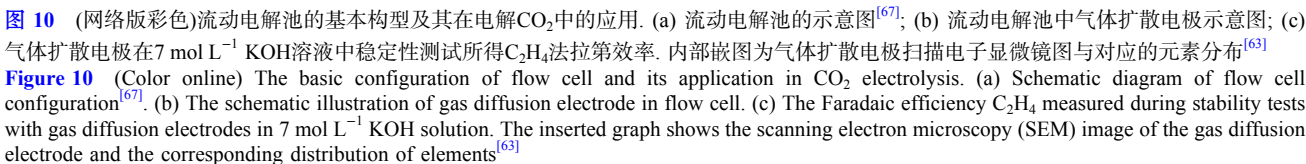
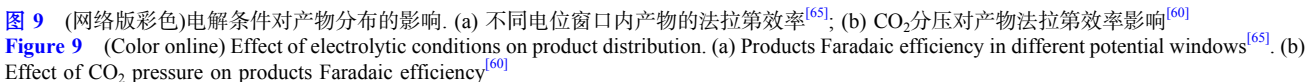


图8 (网络版彩色)KOH浓度对CO₂还原的影响^[63]. (a) 不同浓度KOH溶液中生成C₂H₄的Tafel斜率; (b) 不同浓度KOH溶液中不同气氛下的线性伏安曲线

Figure 8 (Color online) Effect of KOH concentration on CO₂ reduction^[63]. (a) Tafel slope of C₂H₄ formation with different KOH concentrations. (b) Linear sweep voltammetry scan in different KOH electrolyte concentrations in different atmosphere



中实现 100 mA cm^{-2} 的大电流下78%的 C_2H_4 法拉第效率(-0.55 V vs. RHE , 图10(c)). Jiao课题组^[68]通过进一步优化铜催化剂与电解质的接触比, 实现了高达 653 mA cm^{-2} 的 C_2+ 转化电流, -0.67 V(vs. RHE) 下的 C_2+ 法拉第效率达62%. 尽管在流动电解池中实现了在

低过电位下工业级别的大催化电流,但依然还面临一些亟需解决的问题,如气体扩散电极水淹问题会导致 CO_2 的传质再次受阻而降低催化电流^[67],并加剧析氢反应.另外, CO_2 会部分穿透气体扩散电极进入液体电解质,降低了 CO_2 的利用率.

3.2 膜电极电解

如上述所分析,流动电解池结构难以避免催化剂水淹和 CO_2 与液相产物进入液体电解质造成 CO_2 的损耗和产物分离难题,如将液体电解质替换为固体电解质(包括阴离子膜、阳离子膜等),将有效解决以上问题.通过将固体电解质(一般为聚合物电解质)嵌在阴极和阳极形成三明治结构,组成膜电极(MEA,图11(a),(b)).膜电极可通过膜的组分调节“催化剂-膜”的界面性质以提高 C_{2+} 的选择性^[70],还可物理阻隔原料气体和产物的穿透,不但避免了 CO_2 的损耗,而且利于液相产物的

富集(图11(c)).因此,膜电极可直接电解加湿后的 CO_2 气体,并可通过控制 CO_2 流速、膜组分等产生高浓度的 C_{2+} 产物,减少了后续的产物浓缩分离成本. Sargent课题组^[71]使用铜催化剂通过碱性膜电极电解实现了对乙烯和 C_{2+} 产品50%和80%的选择性,该构型可产生浓度高达30%的乙烯和4 wt%的乙醇产品,且催化性能($>100 \text{ mA cm}^{-2}$)可保持100 h不衰减(图11(d)), CO_2 单次通过的转化率超过30%. Ripatti等人^[72]也通过膜电极进行CO电还原,可实现最高68%的单次通过转化率,同时在 100 mA cm^{-2} 的电流下可产出 $>1 \text{ mol L}^{-1}$ 的醋酸产品和40%的乙烯法拉第效率.随着膜电极在 CO_2 电还原中的不断应用,大电流密度下产出高浓度产品将成为今后 CO_2 RR还原的趋势.

4 总结与展望

本文系统综述了近年来以提高 CO_2 电催化还原为

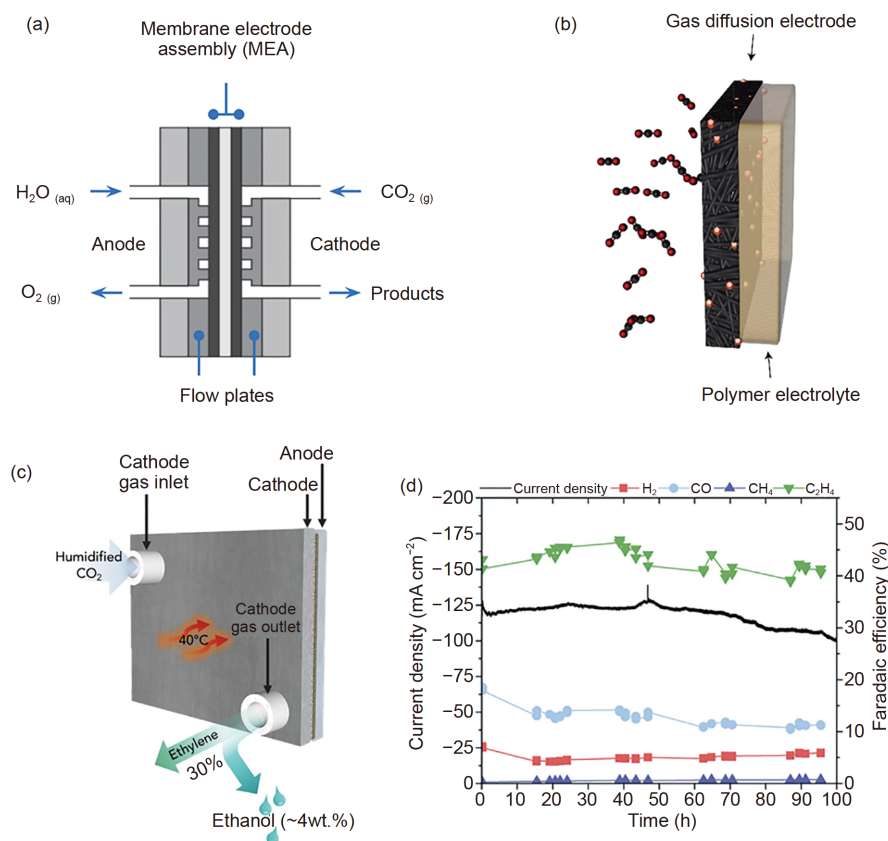


图11 (网络版彩色)膜电极电解池的构型及其在电解 CO_2 中的应用. (a) 膜电极电解池的构型示意图^[67]; (b) 膜电极构成示意图^[69]; 膜电极电解 CO_2 生产高浓度 C_2H_4 与 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 产品(c)以及产物的分电流密度与法拉第效率(d)^[71]

Figure 11 (Color online) The configuration of membrane electrolyzer and its application in CO_2 electrolysis. (a) Schematic configuration of membrane electrolyzer^[67]. (b) The composing of membrane electrode^[69]. The membrane electrolyzer applied in CO_2 electrolysis to produce concentrated product (C_2H_4 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) (c) and the partial current density and gas products Faradaic efficiency (d)^[71]

多碳产物为研究目标所采用的主要策略,充分展示了催化剂设计与改性、电解环境优化以及电解装置构建等手段在提升多碳产物转化效率方面的优势、机制及拓展空间,形成如下结论: (1) 通过物理手段调节催化剂的形貌、尺寸提高CO*吸附位点的比例和多样性;通过催化剂的缺陷工程、基团修饰等表面设计强化CO*的吸附;通过氧化态调节手段改造催化剂内部电子态,优化CO的吸附形态;通过与产CO材料的复合提高铜表面CO*表面富集度,进而提高催化剂对C₂₊转化的本征活性。(2) 通过电解质pH、电解质种类的调节降低H*的吸附、提高CO*的吸附强度,通过加压等方式可以提高CO*的覆盖度,从而促进CO*的耦合,优化上述环境参数成为提高C₂₊选择性的重要手段。(3) 通过电解装置的设计解决了目前传统电解池中CO₂溶解度不足的问题,极大提高了CO₂在催化剂表面的传质,扩大了电解质的选择范围,可实现大催化电流下C₂₊产物的高选择性。

目前的研究已经将Cu催化剂的选择性、活性提高到一个新的高度,但在实用化的道路上依然面临着不少问题。如催化剂的规模化制备、催化剂稳定性、产品的浓度问题等。另外,目前关于Cu催化剂上CO₂的转化路径依然存在盲区,确定CO₂向特定产物转化的路径

与其影响因素将为催化剂的设计、电解环境的调整提供更明确的指导。基于以上现实问题,如下几点思路可为解决上述问题提供部分参考。(1) 膜电极电解池和流动电解池是今后CO₂的电化学还原的理想电解装置,电解装置的优化可以减少对铜电极材料纳米尺寸、形貌、晶面上的依赖,降低铜催化剂的规模化制备成本,以及降低溶液电解质阻抗造成的能量损耗,同时可以产出高浓度产物,进一步降低CO₂RR的成本。(2) CO₂的还原过程中,有少部分C₂的生成路径(如2*CH₂→C₂H₄, 2*CH₃→C₂H₆)衍生于CH₄生成路径(*CO→*COH→*C→*CH→*CH₂→*CH₃→CH₄),因此可能会造成催化剂表面的积碳(*C)^[73]。引导CO₂还原通过CO*二聚化路径生成C₂₊产物,将避免CH₄生成过程中产生C中间体而造成铜催化剂积碳而失活。(3) 机理的研究涉及催化活性位点和实际中间产物的确定,往往需要一些原位表征的手段才能实现,如能借助一些现代表征技术,如同步辐射X射线光谱、原位红外光谱、原位拉曼光谱等,将帮助揭示真实催化活性位点和实际中间产物,确定催化剂参数、电解质组分对中间产物的种类与后续转化路径的影响,从而指导催化剂的设计和电解质的选择等。

参考文献

- Xu S, Carter E A. Theoretical insights into heterogeneous (photo)electrochemical CO₂ reduction. *Chem Rev*, 2019, 119: 6631–6669
- Lu Q, Jiao F. Electrochemical CO₂ reduction: Electrocatalyst, reaction mechanism, and process engineering. *Nano Energy*, 2016, 29: 439–456
- Smith W A, Burdyny T, Vermaas D A, et al. Pathways to industrial-scale fuel out of thin air from CO₂ electrolysis. *Joule*, 2019, 3: 1822–1834
- Bagger A, Ju W, Varela A S, et al. Electrochemical CO₂ reduction: A classification problem. *ChemPhysChem*, 2017, 18: 3266–3273
- Shah A H, Wang Y, Hussain S, et al. New aspects of C₂ selectivity in electrochemical CO₂ reduction over oxide-derived copper. *Phys Chem Chem Phys*, 2020, 22: 2046–2053
- Huang Y, Handoko A D, Hirunsit P, et al. Electrochemical reduction of CO₂ using copper single-crystal surfaces: Effects of CO* coverage on the selective formation of ethylene. *ACS Catal*, 2017, 7: 1749–1756
- Hori Y, Takahashi I, Koga O, et al. Electrochemical reduction of carbon dioxide at various series of copper single crystal electrodes. *J Mol Catal A-Chem*, 2003, 199: 39–47
- Hori Y, Takahashi I, Koga O, et al. Selective formation of C₂ compounds from electrochemical reduction of CO₂ at a series of copper single crystal electrodes. *J Phys Chem B*, 2002, 106: 15–17
- Schouten K J P, Qin Z, Pérez Gallent E, et al. Two pathways for the formation of ethylene in CO reduction on single-crystal copper electrodes. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 9864–9867
- Schouten K J P, Kwon Y, van der Ham C J M, et al. A new mechanism for the selectivity to C₁ and C₂ species in the electrochemical reduction of carbon dioxide on copper electrodes. *Chem Sci*, 2011, 2: 1902–1909
- Takahashi I, Koga O, Hoshi N, et al. Electrochemical reduction of CO₂ at copper single crystal Cu(S)-[*n*(111)×(111)] and Cu(S)-[*n*(110)×(100)] electrodes. *J Electroanal Chem*, 2002, 533: 135–143
- Hahn C, Hatsukade T, Kim Y G, et al. Engineering Cu surfaces for the electrocatalytic conversion of CO₂: Controlling selectivity toward oxygenates and hydrocarbons. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2017, 114: 5918–5923
- Yuan J, Zhang J J, Yang M P, et al. CuO nanoparticles supported on TiO₂ with high efficiency for CO₂ electrochemical reduction to ethanol. *Catalysts*, 2018, 8: 171
- Sandberg R B, Montoya J H, Chan K, et al. CO–CO coupling on Cu facets: Coverage, strain and field effects. *Surf Sci*, 2016, 654: 56–62

- 15 Jiang K, Sandberg R B, Akey A J, et al. Metal ion cycling of Cu foil for selective C–C coupling in electrochemical CO₂ reduction. *Nat Catal*, 2018, 1: 111–119
- 16 Pang Y, Li J, Wang Z, et al. Efficient electrocatalytic conversion of carbon monoxide to propanol using fragmented copper. *Nat Catal*, 2019, 2: 251–258
- 17 Tang W, Peterson A A, Varela A S, et al. The importance of surface morphology in controlling the selectivity of polycrystalline copper for CO₂ electroreduction. *Phys Chem Chem Phys*, 2012, 14: 76–81
- 18 Reske R, Mistry H, Behafarid F, et al. Particle size effects in the catalytic electroreduction of CO₂ on Cu nanoparticles. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 6978–6986
- 19 Handoko A D, Ong C W, Huang Y, et al. Mechanistic insights into the selective electroreduction of carbon dioxide to ethylene on Cu₂O-derived copper catalysts. *J Phys Chem C*, 2016, 120: 20058–20067
- 20 Zhuang T T, Pang Y, Liang Z Q, et al. Copper nanocavities confine intermediates for efficient electrosynthesis of C₃ alcohol fuels from carbon monoxide. *Nat Catal*, 2018, 1: 946–951
- 21 Dutta A, Rahaman M, Luedi N C, et al. Morphology matters: Tuning the product distribution of CO₂ electroreduction on oxide-derived Cu foam catalysts. *ACS Catal*, 2016, 6: 3804–3814
- 22 Pang Y, Burdyny T, Dinh C T, et al. Joint tuning of nanostructured Cu-oxide morphology and local electrolyte programs high-rate CO₂ reduction to C₂H₄. *Green Chem*, 2017, 19: 4023–4030
- 23 Kim Y G, Baricuatro J H, Javier A, et al. The evolution of the polycrystalline copper surface, first to Cu(111) and then to Cu(100), at a fixed CO₂ RR potential: A study by *Operando* EC-STM. *Langmuir*, 2014, 30: 15053–15056
- 24 Li Y, Cui F, Ross M B, et al. Structure-sensitive CO₂ electroreduction to hydrocarbons on ultrathin 5-fold twinned copper nanowires. *Nano Lett*, 2017, 17: 1312–1317
- 25 Liu H, Xiang K, Liu Y, et al. Polydopamine functionalized Cu nanowires for enhanced CO₂ electroreduction towards methane. *ChemElectroChem*, 2018, 5: 3991–3999
- 26 Mistry H, Varela A S, Bonifacio C S, et al. Highly selective plasma-activated copper catalysts for carbon dioxide reduction to ethylene. *Nat Commun*, 2016, 7: 12123
- 27 Xiao H, Goddard W A, Cheng T, et al. Cu metal embedded in oxidized matrix catalyst to promote CO₂ activation and CO dimerization for electrochemical reduction of CO₂. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2017, 114: 6685–6688
- 28 Zhou Y, Che F, Liu M, et al. Dopant-induced electron localization drives CO₂ reduction to C₂ hydrocarbons. *Nat Chem*, 2018, 10: 974–980
- 29 Zhang L, Yang S, Lai Y, et al. *In-situ* synthesis of monodispersed CuO heterostructure on porous carbon monolith for exceptional removal of gaseous Hg⁰. *Appl Catal B-Environ*, 2020, 265: 118556
- 30 Yang S, Liu Z, Yan X, et al. Catalytic oxidation of elemental mercury in coal-combustion flue gas over the CuAlO₂ catalyst. *Energy Fuels*, 2019, 33: 11380–11388
- 31 Mudiyansele K, Luo S, Kim H Y, et al. How to stabilize highly active Cu⁺ cations in a mixed-oxide catalyst. *Catal Today*, 2016, 263: 4–10
- 32 Yin Z, Yu C, Zhao Z, et al. Cu₃N nanocubes for selective electrochemical reduction of CO₂ to ethylene. *Nano Lett*, 2019, 19: 8658–8663
- 33 Dubau L, Nelayah J, Moldovan S, et al. Defects do catalysis: CO monolayer oxidation and oxygen reduction reaction on hollow PtNi/C nanoparticles. *ACS Catal*, 2016, 6: 4673–4684
- 34 Li C W, Kanan M W. CO₂ reduction at low overpotential on Cu electrodes resulting from the reduction of thick Cu₂O films. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 7231–7234
- 35 Wang X, Wang Z, Zhuang T T, et al. Efficient upgrading of CO to C₃ fuel using asymmetric C–C coupling active sites. *Nat Commun*, 2019, 10: 5186
- 36 Lum Y, Ager J W. Stability of residual oxides in oxide-derived copper catalysts for electrochemical CO₂ reduction investigated with ¹⁸O labeling. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57: 551–554
- 37 Li C W, Ciston J, Kanan M W. Electroreduction of carbon monoxide to liquid fuel on oxide-derived nanocrystalline copper. *Nature*, 2014, 508: 504–507
- 38 Verdaguer-Casadevall A, Li C W, Johansson T P, et al. Probing the active surface sites for CO reduction on oxide-derived copper electrocatalysts. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 9808–9811
- 39 Chang C C, Li E Y, Tsai M K, et al. A direct grain-boundary-activity correlation for CO electroreduction on Cu nanoparticles. *ACS Cent Sci*, 2018, 20: 16906–16909
- 40 Mariano R G, McKelvey K, White H S, et al. Selective increase in CO₂ electroreduction activity at grain-boundary surface terminations. *Science*, 2017, 358: 1187–1192
- 41 Garza A J, Bell A T, Head-Gordon M. Is subsurface oxygen necessary for the electrochemical reduction of CO₂ on copper? *J Phys Chem Lett*, 2018, 9: 601–606
- 42 Gu Z, Yang N, Han P, et al. Oxygen vacancy tuning toward efficient electrocatalytic CO₂ reduction to C₂H₄. *Small Methods*, 2019, 3: 1800449
- 43 Ma S, Sadakiyo M, Heima M, et al. Electroreduction of carbon dioxide to hydrocarbons using bimetallic Cu–Pd catalysts with different mixing patterns. *J Am Chem Soc*, 2016, 139: 47–50
- 44 Morales-Guio C G, Cave E R, Nitopi S A, et al. Improved CO₂ reduction activity towards C₂₊ alcohols on a tandem gold on copper electrocatalyst.

- [Nat Catal](#), 2018, 1: 764–771
- 45 Ren D, Ang B S H, Yeo B S. Tuning the selectivity of carbon dioxide electroreduction toward ethanol on oxide-derived Cu_xZn catalysts. [ACS Catal](#), 2016, 6: 8239–8247
 - 46 Gao J, Zhang H, Guo X, et al. Selective C–C coupling in carbon dioxide electroreduction via efficient spillover of intermediates as supported by *operando* Raman spectroscopy. [J Am Chem Soc](#), 2019, 141: 18704–18714
 - 47 Lum Y, Ager J W. Sequential catalysis controls selectivity in electrochemical CO₂ reduction on Cu. [Energy Environ Sci](#), 2018, 11: 2935–2944
 - 48 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
 - 49 Wang H, Tzeng Y K, Ji Y, et al. Synergistic enhancement of electrocatalytic CO₂ reduction to C₂ oxygenates at nitrogen-doped nanodiamonds/Cu interface. [Nat Nanotechnol](#), 2020, 15: 131–137
 - 50 Han H, Noh Y, Kim Y, et al. Selective electrochemical CO₂ conversion to multicarbon alcohols on highly efficient N-doped porous carbon-supported Cu catalysts. [Green Chem](#), 2020, 22: 71–84
 - 51 O'Mara P B, Wilde P, Benedetti T M, et al. Cascade reactions in nanozymes: Spatially separated active sites inside Ag-core-porous-Cu-shell nanoparticles for multistep carbon dioxide reduction to higher organic molecules. [J Am Chem Soc](#), 2019, 141: 14093–14097
 - 52 Li F, Thevenon A, Rosas-Hernández A, et al. Molecular tuning of CO₂-to-ethylene conversion. [Nature](#), 2020, 577: 509–513
 - 53 Han Z, Kortlever R, Chen H Y, et al. CO₂ reduction selective for C_{≥2} products on polycrystalline copper with N-substituted pyridinium additives. [ACS Cent Sci](#), 2017, 3: 853–859
 - 54 Xie M S, Xia B Y, Li Y, et al. Amino acid modified copper electrodes for the enhanced selective electroreduction of carbon dioxide towards hydrocarbons. [Energy Environ Sci](#), 2016, 9: 1687–1695
 - 55 Zhong S, Yang X, Cao Z, et al. Efficient electrochemical transformation of CO₂ to C₂/C₃ chemicals on benzimidazole-functionalized copper surfaces. [Chem Commun](#), 2018, 54: 11324–11327
 - 56 Ahn S, Klyukin K, Wakeham R J, et al. Poly-amide modified copper foam electrodes for enhanced electrochemical reduction of carbon dioxide. [ACS Catal](#), 2018, 8: 4132–4142
 - 57 Li F, Li Y C, Wang Z, et al. Cooperative CO₂-to-ethanol conversion via enriched intermediates at molecule-metal catalyst interfaces. [Nat Catal](#), 2020, 3: 75–82
 - 58 Huang Y, Ong C W, Yeo B S. Effects of electrolyte anions on the reduction of carbon dioxide to ethylene and ethanol on copper (100) and (111) surfaces. [ChemSusChem](#), 2018, 11: 3299–3306
 - 59 Gao D, McCrum I T, Deo S, et al. Activity and selectivity control in CO₂ electroreduction to multicarbon products over CuO_x catalysts via electrolyte design. [ACS Catal](#), 2018, 8: 10012–10020
 - 60 Kas R, Kortlever R, Yilmaz H, et al. Manipulating the hydrocarbon selectivity of copper nanoparticles in CO₂ electroreduction by process conditions. [ChemSusChem](#), 2015, 2: 354–358
 - 61 Ma S, Sadakiyo M, Luo R, et al. One-step electrosynthesis of ethylene and ethanol from CO₂ in an alkaline electrolyzer. [J Power Sources](#), 2016, 301: 219–228
 - 62 Varela A S, Kroschel M, Reier T, et al. Controlling the selectivity of CO₂ electroreduction on copper: The effect of the electrolyte concentration and the importance of the local pH. [Catal Today](#), 2016, 260: 8–13
 - 63 Dinh C T, Burdyny T, Kibria M G, et al. CO₂ electroreduction to ethylene via hydroxide-mediated copper catalysis at an abrupt interface. [Science](#), 2018, 360: 783–787
 - 64 Hara K. Electrochemical reduction of CO₂ on a Cu electrode under high pressure. [J Electrochem Soc](#), 1994, 141: 2097–2103
 - 65 Ren D, Fong J, Yeo B S. The effects of currents and potentials on the selectivities of copper toward carbon dioxide electroreduction. [Nat Commun](#), 2018, 9: 925
 - 66 Sánchez O G, Birdja Y Y, Bulut M, et al. Recent advances in industrial CO₂ electroreduction. [Curr Opin Green Sustain Chem](#), 2019, 16: 47–56
 - 67 Weekes D M, Salvatore D A, Reyes A, et al. Electrolytic CO₂ reduction in a flow cell. [Acc Chem Res](#), 2018, 51: 910–918
 - 68 Lv J J, Jouny M, Luc W, et al. A highly porous copper electrocatalyst for carbon dioxide reduction. [Adv Mater](#), 2018, 30: 1803111
 - 69 Higgins D, Hahn C, Xiang C, et al. Gas-diffusion electrodes for carbon dioxide reduction: A new paradigm. [ACS Energy Lett](#), 2019, 4: 317–324
 - 70 Lee J, Lim J, Roh C W, et al. Electrochemical CO₂ reduction using alkaline membrane electrode assembly on various metal electrodes. [J CO₂ Util](#), 2019, 31: 244–250
 - 71 Gabardo C M, O'Brien C P, Edwards J P, et al. Continuous carbon dioxide electroreduction to concentrated multi-carbon products using a membrane electrode assembly. [Joule](#), 2019, 3: 2777–2791
 - 72 Ripatti D S, Veltman T R, Kanan M W. Carbon monoxide gas diffusion electrolysis that produces concentrated C₂ products with high single-pass conversion. [Joule](#), 2019, 3: 240–256
 - 73 Xiang K, Zhu F, Liu Y, et al. A strategy to eliminate carbon deposition on a copper electrode in order to enhance its stability in CO₂RR catalysis by introducing crystal defects. [Electrochem Commun](#), 2019, 102: 72–77

Summary for “铜基催化剂电还原CO₂为多碳产物的提升策略”

Strategies to improve the performance of copper-based catalyst for electroreduction of CO₂ to multi-carbon products

Kaisong Xiang^{1,2}, Yucheng Liu¹, Hai Yu², Hui Liu^{1,3*} & Kangkang Li^{2*}

¹ School of Metallurgy and Environment, Central South University, Changsha 410083, China;

² CSIRO Energy, Mayfield West, New South Wales 2304, Australia;

³ Chinese National Engineering Research Center for Control & Treatment of Heavy Metal Pollution, Changsha 410083, China

* Corresponding authors, E-mail: leolau@csu.edu.cn; kangkang.li@csiro.au

Electrocatalytic carbon dioxide (CO₂) conversion provides an appealing strategy to use renewable electricity to synthesize value-added fuels and chemicals while mitigating CO₂ emissions. Copper (Cu) is one of the few metal catalysts that can effectively convert CO₂ to high energy density and high-value multi-carbon products (C₂₊), and thus has received increasing attention. Although significant progress has been made in the field of CO₂ electroreduction using copper-based catalysts, there are still some bottlenecks when it comes to practical implementation. To enable the commercial application of electrochemical CO₂ electroreduction (CO₂RR), the high selectivity of C₂₊ products, low overpotential and high current density are imperatively required. This paper reviews the state-of-the-art research progress of CO₂RR technology with the attention paid to three important aspects, i.e., catalyst development, catalytic environment optimization and CO₂ electrolyzer design, that aim to improve the catalytic performance of electrolytic CO₂ conversion.

In the development of efficient and robust catalyst, we identify that the C–C coupling is the key step of electrocatalytic CO₂ conversion to C₂₊, which rest with the adsorption state of essential intermediate CO* on the Cu catalyst. It is revealed that the selectivity of C₂₊ is closely related to the adsorption strength of CO* on catalyst while the adsorption configuration and coverage of CO* on the Cu catalyst surface strongly affect the energy barrier for the CO* dimerization. Based on this understanding, a rational design of catalysts was suggested with the principles of strengthening the adsorption between CO* and catalyst, adjusting the adsorption configuration of CO*, increasing the coverage of CO* on Cu surface, and suppressing the adsorption of H* on catalyst to minimize hydrogen evolution.

In terms of specific strategy of catalyst development, we recommended the following approaches to regulate the CO* adsorption on the Cu surface: (1) Optimizing the Cu catalyst with crystal facet being Cu(100) and/or high index facet to match an optimized CO* absorption configuration for an improved C₂₊ selectivity; (2) tuning size of catalyst (>10 nm) and the surface roughness/flexural morphology to suppress the H⁺ adsorption and promote the adsorption of CO* or other C₂₊ precursors; (3) creating the oxidation state of Cu by doping or adding a metal oxide support to decrease the C–C coupling barrier; (4) increasing the defects on the Cu surface by destroying the crystal structure or doping effective atoms to create the stronger CO* adsorption sites and sites' diversity; (5) combining a second catalyst material in tandem with Cu which facilitates the formation of CO and subsequent promotion of the kinetics in C–C coupling; (6) functionalizing the Cu surface with electron-rich groups such as amino group to adjust the CO* adsorption affinity to enhance the CO* dimerization process.

In parallel with catalyst design, the catalytic environment including electrolyte properties and operation conditions should be optimized with the following approaches suggested to improve the C₂₊ selectivity: (1) Using the supporting electrolyte with larger ion radius of cation or anion to enhance the binding between the CO* and Cu surface; (2) increasing the partial pressure of CO₂ to increase the aqueous CO₂ concentration and subsequently facilitates the CO₂RR and the yield of CO* for further reduction; (3) using high-pH electrolyte in the CO₂ electrolysis system to promote the CO dimerization whilst suppressing the hydrogen evolution.

Lastly, we briefly introduced the emerging CO₂ electrolyzer design that incorporates the gas diffusion electrode (GDL) to overcome the challenge of CO₂ mass transfer faced by the conventional H-type CO₂ electrolysis system. Instead of limited CO₂ solubility in aqueous electrolyte, the GDL allows direct contact between gaseous CO₂ and catalyst, thus greatly improved the mass transfer of CO₂ onto the catalyst surface for CO₂RR. This new electrolyzer setup also expand the use of high alkaline electrolyte, that enables the CO₂RR to be operated at high selectivity of C₂₊ under high current density.

carbon dioxide, electrochemical reduction, copper-based catalyst, multi-carbon product (C₂₊)

doi: [10.1360/TB-2020-0014](https://doi.org/10.1360/TB-2020-0014)