

Cu₂O基微/纳米材料在电催化CO₂还原中的研究进展

龚小虎

武汉工程大学化学与环境工程学院, 绿色化工过程教育部重点省重点实验室, 新型反应器与绿色化学工艺湖北省重点实验室, 湖北 武汉

收稿日期: 2022年4月13日; 录用日期: 2022年5月13日; 发布日期: 2022年5月23日

摘要

煤炭、石油、天然气等化石燃料的过度使用导致CO₂大量排放已经引发了全球能源危机与环境问题, 将CO₂催化转化成为具有高附加值的燃料化学品已成为解决这些问题的有效途径。电化学催化因其具有能量可控和来源可靠等特点, 已经成为一种极具前途的CO₂转化技术。Cu₂O基材料作为一种极具潜力的电催化材料, 且具有地球资源丰富、环境友好等特性, 被广泛应用于电催化CO₂还原研究领域。本文中主要介绍了近年来通过Cu₂O基电催化剂改性来实现高效电化学CO₂还原方面的研究进展。

关键词

CO₂还原, Cu₂O基材料, 电化学还原

Research Progress of Cu₂O-Based Micro/Nanomaterials in Electrocatalytic CO₂ Reduction

Xiaohu Gong

Hubei Key Laboratory of Novel Reactor and Green Chemical Technology, Key Laboratory of Green Chemical Engineering Process of Ministry of Education, School of Chemistry and Environmental Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan Hubei

Received: Apr. 13th, 2022; accepted: May 13th, 2022; published: May 23rd, 2022

Abstract

The release of CO₂ caused by the excessive use of fossil fuels such as coal, oil, and natural gas has

resulted in the global energy crisis and environmental problems. The catalytic conversion of CO₂ into fuel high added value chemicals has become an effective way to solve these problems. Electrochemical catalysis technology has become a promising CO₂ conversion technology due to its controllable energy and reliable sources. Cu₂O-based materials are widely used in electrocatalytic reactions as a huge potential material due to their characteristics such as abundant earth resources and environmental friendliness. In this paper, the recent research progress in the realization of high-efficiency electrochemical CO₂ reduction through the modification of Cu₂O-based electrocatalysts is mainly introduced.

Keywords

CO₂ Reduction, Cu₂O-Based Material, Electrochemical Reduction

Copyright © 2022 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. 引言

随着工业化的逐步发展, 当前世界的能源消费高度依赖化石燃料, 随之而来的是化石燃料的加速消耗, 带来的温室气体加剧排放等问题, 破坏了自然界的碳平衡, 给人类的生存带来了极大的潜在危害[1]。二氧化碳(CO₂)作为典型的温室气体之一, 将其催化还原为具有高附加值的燃料化学品已成为解决温室效应和能源危机的重要途径[2]。电化学催化手段因为具有操作条件温和、产物种类丰富以及可通过风能、太阳能和潮汐能等可再生能源转换等特点被广泛应用于 CO₂ 还原中[3]。CO₂ 还原反应产物的生成可以通过在水溶液中使用合适的电催化剂进行不同的电子转移来实现。两电子还原途径的主要还原产物是一氧化碳和甲酸, 四、六、八、十二电子还原途径的主要还原产物则分别是甲醛、甲醇、甲烷、乙烯、乙烷和乙醇等[4]。基于热力学研究, 表 1 列出了在水溶液里(pH = 7, 25°C) CO₂ 还原反应可能的还原产物及其对应的还原电位(vs RHE)。

Hori [5]等人对各种大块金属电极在 KHCO₃ 水电解质中进行了 CO₂ 还原的研究, 根据还原产物的不同可以将金属电催化剂分为三大类: 第一类金属催化剂的主要产物为 HCOOH, 如 Ga、In、Sn、Bi 金属及其衍生化合物; 第二类金属催化剂的主要产物为 CO, 如 Zn、Ag、Au、Pd 等金属及其衍生化合物; 第三类金属催化剂的主要产物为含碳烃类和含氧化合物, 这类催化剂则是以 Cu 基金属及其衍生物为主要代表[6]。Cu 基催化剂的特殊性在于 Cu 对 H⁺的吸附弱, 而对 CO 的吸附适中, 这决定了 Cu 基催化剂在电化学反应中可以抑制产氢副反应, 同时提高含碳产物的选择性, 迄今为止所有高碳含量产物的催化剂基本都是 Cu 基催化剂[7]。目前已开发出多种电催化 CO₂ 还原的 Cu 基催化剂中, Cu₂O 因其成本相对较低、具有较好的产物法拉第效率和丰富的产物种类而被认为是理想的催化剂, 且 Cu₂O 在提高对 C₂₊产物的选择性方面起着关键作用[8]。

Table 1. Possible reduction products and their corresponding reduction potentials in CO₂ reduction reaction (25°C, relative to standard hydrogen electrode, pH = 7) [9]

表 1. CO₂ 还原反应中可能的还原产物及其对应的还原电位(25°C, 相对标准氢电极, pH = 7) [9]

产物名称	反应方程式	还原电位 E^{θ}/V (vs SHE)
	$CO_2 + e^- \rightarrow \cdot CO_2^-$	-1.90

Continued

一氧化碳	$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	-0.530
甲酸	$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{HCOOH}$	-0.610
甲醛	$\text{CO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{HCHO} + \text{H}_2\text{O}$	-0.480
甲醇	$\text{CO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	-0.380
甲烷	$\text{CO}_2 + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	-0.240
乙烯	$2\text{CO}_2 + 12\text{H}^+ + 12\text{e}^- \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$	-0.340
乙醇	$2\text{CO}_2 + 12\text{H}^+ + 12\text{e}^- \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 3\text{H}_2\text{O}$	-0.330
乙烷	$2\text{CO}_2 + 14\text{H}^+ + 14\text{e}^- \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + 4\text{H}_2\text{O}$	-0.270
丙醇	$3\text{CO}_2 + 18\text{H}^+ + 18\text{e}^- \rightarrow \text{C}_3\text{H}_7\text{OH} + 5\text{H}_2\text{O}$	-0.320
	$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$	-0.420

2. 催化剂表面 CO_2 电催化还原机理

CO_2 分子得到电子生成 $\cdot\text{CO}_2^-$ 中间体的反应($\text{CO}_2 + \text{e}^- \rightarrow \cdot\text{CO}_2^-$ ($E^0 = -1.9 \text{ V vs NHE}$))是公认的 CO_2 还原反应的起始步骤, 该步骤的进行需要吸收较大的能量, 该中间体继续通过“质子耦合电子转移”步骤参与后续反应[10]。电催化 CO_2 还原反应中常见产物的形成机制可以分为如下几类:

2.1. 一氧化碳和甲酸(盐)的形成

在 CO_2 还原反应中, CO 和 HCOOH 的生成只需要两个质子和两个电子的参与, 是最简单的产物生成反应(表 1)。这两个产物生成的选择性取决于 CO_2 还原中的羧基中间体 $\cdot\text{COOH}$ 进一步反应的路径不同导致的(图 1), 羧基中间体 $\cdot\text{COOH}$ 则是通过 $\cdot\text{CO}_2^-$ 中间体与质子(H^+)和电子(e^-)同时结合形成的[11]。其中 HCOOH (或 HCOO^-)是通过 $\cdot\text{HCOO}$ 中间体上的两个氧原子与催化剂表面结合, 留下碳原子与 $\cdot\text{H}$ (或 H^+)反应氢化生成(图 1 绿色图标标识), CO 则是通过反应过程中 $\cdot\text{COOH}$ 中间体上的碳原子与催化剂表面结合发生进一步氢化和脱水形成的(图 1 浅蓝色图标标识) [12]。由于 CO 直接参与了 CO_2 还原反应中多种产物的形成过程, 因此 CO 被认为是 CO_2 还原形成含氧产物及多碳烃类产物的关键中间体[13]。

2.2. 其他含碳烃和含氧化合物的形成

CO 被认为是由 CO_2 还原反应形成多碳烃和含氧化合物的关键中间体, 在 CO_2 还原反应中, 关键中间体 CO 加氢生成 $\cdot\text{COH}$ 中间体[13] [14]。随后 $\cdot\text{COH}$ 中间体经过在催化剂表面的一系列加氢步骤生成 $\cdot\text{CH}_x$ (即 $\cdot\text{COH} + \text{H}^+ (\cdot\text{H}) \rightarrow \dots \rightarrow \cdot\text{CH} \rightarrow \cdot\text{CH}_2 \rightarrow \cdot\text{CH}_3$)中间体, 这被认为是甲烷和乙烯形成的常见前体[11] [15]。在随后的反应中, $\cdot\text{COH}$ 中间体进一步还原加氢生成 HCHO 或 CH_3OH 产物(图 1 橙色图标标识), $\cdot\text{CH}_3$ 中间体进一步加氢生成 CH_4 产物(图 1 黄色图标标识), 而 $\cdot\text{CH}_2$ 中间体则可能二聚耦合生成 C_2H_4 (图 1 红色图标标识)或 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (图 1 深蓝色图标标识) [15] [16] [17]。同时, Koper 及其同事通过实验也表明在甲烷和乙烯的形成过程中确实存在竞争步骤[18]。同样研究者们还提出了针对乙烯和乙醇形成过程中的另一种机制, 在早期的研究里中间体 $\cdot\text{CO}$ 的二聚反应也被认为是 CO_2 还原成乙烯、乙醇的途径[19]。该过程主要是通过 $\cdot\text{CO}$ 中间体二聚耦合, 并伴随电子转移, 得到 $\cdot\text{C}_2\text{O}_2^-$ 中间体, 再质子化生成 $\cdot\text{CO-COH}$ 中间体, $\cdot\text{CO-COH}$ 中间体可以进一步还原为 C_2H_4 和 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ [19] [20]。

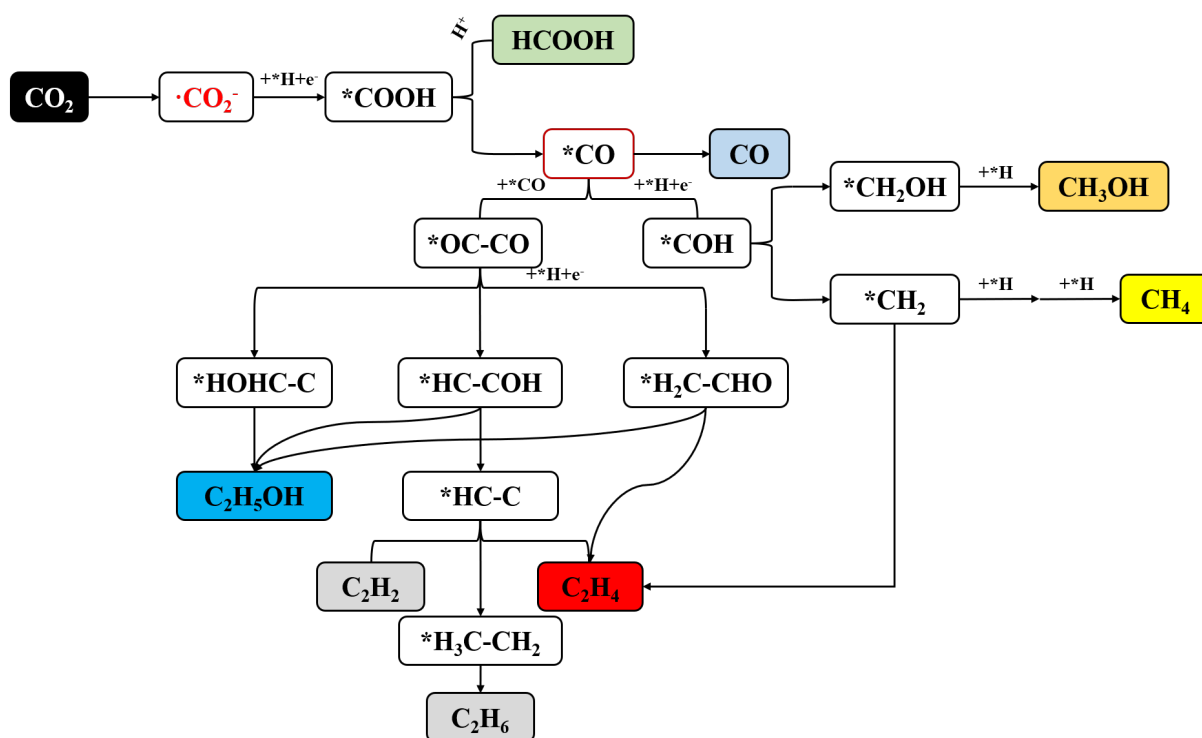


Figure 1. Possible pathways for the different products in the CO₂ reduction reaction
图 1. CO₂ 还原反应中不同产物的可能途径

3. 电催化 CO₂ 还原面临的挑战

3.1. 化学惰性的 CO₂ 分子

CO₂ 是十分稳定的分子，呈几何线性的 CO₂ 分子中 C=O 键的键能高达 750 kJ/mol，明显大于键能为 411 kJ/mol 的 C-H 单键、键能为 327 kJ/mol 的 C-O 单键和键能为 336 kJ/mol 的 C-C 单键，这导致其具有高的反应能垒，难以被还原[21]。CO₂ 分子得到电子生成·CO₂⁻中间体的反应(CO₂ + e⁻ → ·CO₂⁻ (E₀ = -1.9V vs NHE))是公认的 CO₂ 还原反应的起始步骤，这需要较高能量来完成大规模的 CO₂ 分子结构重排(表 1) [10]。除了活化 CO₂ 能垒之外，CO₂ 还原过程还涉及多个单步反应，这些反应进一步增加了 CO₂ 还原反应的难度[22]。

3.2. 低产物选择性

尽管目前报道的电催化 CO₂ 还原反应产物种类丰富，但也存在多产物伴生和高碳含量产物选择性不高等问题。在过去的 20 年里，人们虽然在电催化 CO₂ 还原反应方面的做出了巨大的努力，可以在很大程度上实现选择性生成如 CO、CH₄、HCOOH 和 CH₃OH 等 C1 产物，C₂H₄、C₂H₅OH 和 CH₃COOH 等 C2 产物，以及少数如 C₃H₇OH 的 C3 产物[23]。虽然电催化 CO₂ 还原的双电子转移产物活性有明显的提升，但多电子转移产物选择性和能量效率依旧不高。Fan 等人[24]通过 Cu 纳米颗粒催化剂电还原 CO₂ 生成 CH₄ 的法拉第效率超过 60%，同时也有一定量的 CO、C₂H₄ 和 C₂H₅OH 伴生。目前仅有少量针对如 C₃H₇OH 等 C3 高碳产物的报道，Sargent 研究组设计了 Cu 纳米空腔促进电化学 CO₂ 还原反应中 C₂-C₁ 物种的偶联，但得到的正丙醇法拉第效率也仅为 21% [25]。多种产物伴生的原因主要可能是参与特定反应途径的反应中间体与催化剂表面具有相似的结合亲和力，比如*CO 同时参与到 CO、C₂H₄ 和 C₂H₅OH 等产物的形成，

然而实际反应中很难在单个催化剂电极上单独控制中间体亲和力[26] [27]。因此, 获得具有高法拉第效率的单一产物非常具有挑战性。另外要达到较高的高碳含量产物产率, 催化剂表面的反应底物浓度应该足够高, 然而使用的电解液中 H^+ 等反应底物含量明显不足, 目前报道中也仅有如 $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ 等少量高碳含量产物报道[28]。因此, 确定反应过程设计涉及的相关反应机理、开发合适的产物选择性调控的方法以及提升高碳产物的产量等问题均亟待解决。

3.3. 产氢副反应竞争

在电催化 CO_2 还原的水相催化体系中的质子中间体(*H)还原成 H_2 是一种在 CO_2 活化和还原过程中常见的竞争反应[22]。在热力学上, 析 H_2 反应的平衡势接近 CO_2 还原反应的平衡势, 可导致大量 H_2 的生成[29]。Varela 等人将过渡金属 Fe 和 Mn 掺杂到 N 修饰的碳材料中, 以改善水电解质中的 CO_2 还原性能, 而该材料在电势窗内对 CO 和 H_2 则表现出相似的选择性[30]。目前针对竞争副反应的抑制也是电催化 CO_2 还原反应研究的主要难点之一。

4. Cu_2O 基催化剂研究进展

研究表明, Cu_2O 基电催化剂可以促进 CO_2 电化学还原生产多碳产物, 活性主要归因于 $\text{Cu}^0\text{-Cu}^+$ 对的协同作用, 增强了 *CO 的吸附, 有利于 C-C 耦合, 进一步促进了 C_{2+} 产物的形成[31]。另有研究人员发现 Cu^+ 和残留的亚表层氧可能是增强 Cu_2O 基电催化剂 CO_2 还原反应活性和选择性的关键物种[32]。但也有研究者结合 DFT 计算预测, 在还原电位下亚表面氧并不能稳定存在, 且没有促进 CO_2 还原反应中间体的吸附[33]。虽然 Cu_2O 基催化剂在电还原 CO_2 的研究中获得了 C_{2+} 产物, 但关于催化剂对反应产物的选择性影响的机制仍是存在争议的课题, 同时高碳含量的还原产物活性较低。因此, 通过调控策略来提高 Cu_2O 催化剂电还原 CO_2 的催化活性和选择性, 明确反应的机理具有重大的研究意义。

4.1. 表面组成修饰

结构重构是电化学 CO_2 还原中铜基催化剂常见的过程, 具有结构复杂性的 Cu_2O 基催化剂通常会在电还原过程中经历复杂的结构重建过程, 这可能为增强电还原 CO_2 产多碳产物提供更多可能[34]。已有研究报道通过 CuO/CuSiO_3 表面电还原构筑具有 $\text{Cu}^0\text{-Cu}^+$ 位点的 Cu/CuSiO_3 催化剂, 促进 C-C 耦合, 并在负电压下表现出优异的 C_2H_4 法拉第效率(51.8%) [31]。Jiang 及其同事[34]的研究表明, 具有自组装结构的 Cu_2O 催化剂在电化学还原条件下产生大量 Cu 粒子, 维持较高的局部 pH 值和促进 C-C 耦合, 实现了电催化中 CO_2 向 C_{2+} 产物的高选择性转化。Zhan 等人[35]利用原位表面增强拉曼散射光谱(SERS)等表征方法研究了 Cu_2O 纳米立方体进行电化学 CO_2 还原机理。研究认为在 CO_2 还原反应过程中 Cu_2O 表面向金属 Cu 转变, Cu-CO 伸缩带与 Cu-CO 旋转带的势相关强度比遵循与多碳产物的 CO_2 还原反应法拉第效率类似的火山趋势。

引入表面助催化剂也是电化学 CO_2 还原中催化剂表面组成修饰常见的方法, 特定的功能助催化剂可以通过控制某些反应中间体的吸附强度来增加对所需产物的选择性[29]。贵金属基助催化剂因其自身优良的活性和选择性而成为研究较广泛的电催化 CO_2 还原反应助催化剂。Lee 等人[36]利用电沉淀法制备了 Ag 修饰的 Cu_2O , 研究发现在 Cu_2O 中引入 Ag 可以抑制 H_2 的生成, 增加 CO 的生成, 从而对电化学还原 CO_2 过程中乙醇比乙烯的选择性有调控作用。此外, 通过改变 Ag 和 Cu 的元素排列(相分离和相混合), 可以观察到对 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 产物选择性的控制。MOFs 具有优秀的吸附性能、独到的组织结构和丰富的电子多样性, 它们也常用作共催化剂沉积在催化剂表面。Silva 等人[37]通过电沉积 MOF Cu(BDC) 来制备 $\text{Cu/Cu}_2\text{O-Cu(BDC)}$ 电极, 发现其还原 CO_2 为甲醇的速率约为单独使用 $\text{Cu/Cu}_2\text{O}$ 电极的 20 倍, 这可能是由于 MOF 中溶解的 CO_2 的预浓缩所致。

4.2. 形貌与晶面调控

4.2.1. 形貌调控

催化剂的形貌在提高催化效率方面起着重要作用,因为它不仅会影响催化剂的比表面积,还会影响它们的物理和化学性质,进而影响催化剂的催化活性[38]。目前针对 Cu_2O 基催化剂形貌对电催化 CO_2 还原活性影响的研究相对较少。纳米空腔可以将反应活性物种限制在一定的区域中,利用限域效应增加物种间耦合的概率,促进 C_2+ 产物的生成。Yang 和同事[39]报告了具有纳米腔的 Cu_2O 催化剂可以限制原位形成的碳中间体,这反过来又覆盖了局部催化剂表面,从而稳定了 Cu^+ 物种,所设计的多腔 Cu_2O 产生的 C_2+ 化合物的法拉第效率超过 75%。研究人员已经通过增加用作电化学催化剂的金属电极的表面积来增强 CO_2 的电化学还原性能。Feroze 等人[40]提出了一种简单的一步电沉积铜,然后在空气中退火,制备了高表面积的 Cu_2O 电极的树枝状结构,以提高 Cu_2O 电极对 C_2H_4 产物选择性和催化性能稳定性。

4.2.2. 晶面调控

在催化剂的结构性质中,催化剂晶体的晶面性质与形貌性质息息相关,研究表明不同晶面的催化剂纳米晶体表面不同的原子配位导致了不同的电子密度构型,这些电子的特性和行为决定了催化体系中吸附的机制,进而让催化剂表现出不同的表面物理化学性质和催化反应活性[41]。 Cu_2O 晶体中具有常见的低指数晶面 $\{100\}$ 、 $\{111\}$ 和 $\{110\}$ 和 $\{211\}$ 、 $\{522\}$ 和 $\{311\}$ 等高指数晶面,为通过晶面控制策略来调节其电催化 CO_2 还原性能提供了可能[42]。Gao 等人[43]使用湿化学合成法制备分别具有 $\{100\}$ 、 $\{100\}$ 和 $\{111\}$ 、 $\{111\}$ 晶面暴露的 Cu_2O 微米晶,研究结果表明 $\{100\}$ 和 $\{111\}$ 晶面共存的 Cu_2O 微米晶表现出较高的 C_2H_4 选择性(法拉第效率为 59%),同时研究发现 Cu_2O 微米晶电催化活性是其固有的特性,而不是在 CO_2 还原反应过程中催化剂表面产生的金属 Cu。DFT 计算表明, $\{100\}$ 和 $\{111\}$ 晶面共存的 Cu_2O 微米晶的性能增强可归因于 $\{100\}$ 和 $\{111\}$ 晶面间的协同效应,这不仅可以促进 C-C 耦合和 C_2H_4 解吸,而且能够促进多电子参与到 C_2H_4 的生产。Luo 等人[44]通过构筑具有 $\{322\}$ 高指数晶面的 Cu_2O 在近中性电解质中,电催化 CO_2 至 C_2H_4 的法拉第效率最高为 74.1%,相关的 DFT 计算揭示了 C-C 耦合机制,并证明 Cu_2O 的 $\{322\}$ 晶面可以高度降低 *CHO 中间体耦合过程中的自由能,促进 C_2H_4 的产生。

然而, Deng 等人[45]同样利用湿化学合成法制备了分别具有 $\{100\}$ 、 $\{100\}$ 和 $\{111\}$ 、 $\{111\}$ 晶面暴露的 Cu_2O 微米晶,所合成样品则表现出电催化 CO_2 产 CH_4 高达 71% 的高法拉第效率。在这项工作中, DFT 计算结果证明了原位生成的 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ 界面在促进 CH_4 形成的选择性方面起着关键作用,而不是 Cu_2O 微粒的初始晶面。

4.3. 载体修饰和异质结构构筑

催化剂载体是催化剂活性组分的骨架,使活性组分得到均匀分散的同时,还可以增加催化剂化学稳定性[46]。碳基材料由于其优异的电子传输效率广泛应用于电催化 CO_2 还原催化剂的修饰中。Geioushy 等人[47]合成了平均粒径为 20~50 nm 的石墨烯/ Cu_2O 催化剂并涂覆在铜箔上,应用到电催化 CO_2 还原中,结果表明该催化剂具有 9.93% 法拉第效率的 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 选择性,石墨烯增强了 Cu_2O 表面上的电子迁移率,促进 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 产物的生成。Gao 等人[48]构建了一种具有 $\{111\}$ 晶面的 Cu_2O 纳米颗粒和碳材料的复合电极(o- $\text{Cu}_2\text{O}/\text{C}$),与单纯 $\{111\}$ 晶面的 Cu_2O 纳米颗粒相比,碳的表面羟基化可以进一步提高 o- $\text{Cu}_2\text{O}/\text{C}$ 电极的 C_2H_4 选择性。DFT 计算结果表明, Cu_2O 和碳材料间的复合结构有望抑制 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 的产生,同时大大提高了 C_2H_4 的选择性。这些结果表明,碳基材料载体可用作 Cu_2O 催化剂电催化还原 CO_2 的有前途的非金属载体。

通过构建异质界面,可以优化催化剂的电子结构、中间体的吸附能以及局部催化环境,从而实现单

组分催化剂中是难以获得的效果[49]。Roy 及其同事[50]报告了使用电沉积方法制备的 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ 薄膜应用于 CO_2 电化学还原, 增强了电催化剂之间的电荷转移, 表现出甲醇产物的高选择性。Wang 等人[51]合成了一种新的 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuS}$ 复合催化剂, 该催化剂同时实现了 67.6% 的 HCCOH 法拉第效率和 $15.3 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 的大局部电流密度, 优于 Cu 、 CuS 和 Cu_2O 催化剂。DFT 模拟结果表明, 催化剂表面具有对 $^*\text{COOH}$ 和 $^*\text{OCHO}$ 中间体介导的 CO_2 还原反应路径的优势, 促使催化剂对 HCOOH 有比 CO 更优的选择性, 同时 CuS 的引入可以在 CO_2 还原反应过程中稳定 Cu_2O 。

4.4. 核壳结构构建

核壳结构在提升催化剂稳定性、调节材料理化特性以及控制催化剂界面反应等方面有着重要作用, 在电催化 CO_2 还原反应中有独到的应用前景[52]。Tian 等人[53]通过原位化学蚀刻法构建了 $\text{Cu}_2\text{O}@\text{Cu-MOF}$ 催化剂, 并将其应用到电化学 CO_2 还原反应中, 同 Cu_2O 和 Cu-MOF 相比, $\text{Cu}_2\text{O}@\text{Cu-MOF}$ 在生成烃类产物方面表现出较高的选择性。制备合成的 $\text{Cu}_2\text{O}@\text{Cu-MOF}$ 具有大量的不饱和配位活性位点, 使之具有较大的 CO_2 吸附能力, 提高了局部 CO_2 浓度以及电荷转移能力, 促进烃类产物的生成。Zhu 及其同事[54]制备了用于电化学 CO_2 还原的核壳型 $\text{ZnO}@\text{Cu}_2\text{O}$ 催化剂, 催化还原 CO_2 到 C_2 产物的选择性达到 49.8%。催化剂的高电化学活性归因于 ZnO 核和 Cu_2O 壳层的协同作用, 改善了 HER 过电位, 并增强了电子转移, 促进了 C_2H_4 和 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 生产的多电子参与过程的动力学。

5. 结语与展望

近年来, 煤炭、石油、天然气等化石燃料的过度使用导致 CO_2 大量排放已经引发了全球能源危机与环境问题, 将 CO_2 催化转化成为具有高附加值的燃料化学品已成为解决这些问题的重要途径。 Cu_2O 基电催化剂电催化还原 CO_2 产物丰富, 可以将 CO_2 还原为 CO 、 CH_4 、 C_2H_4 、 CH_3OH 、 HCOOH 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 等多种产物。通过对 Cu_2O 基催化剂材料进行改性以提高催化性能和高附加值的 C_{2+} 产物生产已经成为近年来的研究热点, 本文主要围绕表面组成修饰、形貌和晶面调控、载体修饰和异质结构构筑、核壳结构构建等方面进行了总结。

虽然在现有报道中, 研究者针对 Cu_2O 基催化剂电催化还原 CO_2 生产 C_{2+} 产物方面做出了大量努力, 并从理论上提出了特定产物可能的反应途径和活性位点。然而, 相关研究大多集中在催化剂改性层面上, 针对优化反应环境和反应器的研究还相对较少, 且并没有评估整个催化系统在实际应用中的性能。因此, 未来对于 Cu_2O 基催化剂电催化还原 CO_2 反应的研究还应该在理论指导下通过优化催化环境和反应器来实现高性能催化剂的合理设计, 以及在充足的经济分析前提下深入探索工业化的可能性。

参考文献

- [1] Burkart, M.D., Hazari, N., Tway, C.L., *et al.* (2019) Opportunities and Challenges for Catalysis in Carbon Dioxide Utilization. *ACS Catalysis*, **9**, 7937-7956. <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b02113>
- [2] Guo, Q., Liang, F., Li, X.-B., *et al.* (2019) Efficient and Selective CO_2 Reduction Integrated with Organic Synthesis by Solar Energy. *Chem*, **5**, 2605-2616. <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2019.06.019>
- [3] Wang, G., Chen, J., Ding, Y., *et al.* (2021) Electrocatalysis for CO_2 Conversion: from Fundamentals to Value-Added Products. *Chemical Society Reviews*, **50**, 4993-5061. <https://doi.org/10.1039/D0CS00071J>
- [4] Zou, Y. and Wang, S. (2021) An Investigation of Active Sites for Electrochemical CO_2 Reduction Reactions: From *in Situ* Characterization to Rational Design. *Advanced Science*, **8**, Article ID: 2003579. <https://doi.org/10.1002/advs.202003579>
- [5] Hori, Y. (2008) *Electrochemical CO_2 Reduction on Metal Electrodes*. Springer, New York.
- [6] 孟怡辰, 况思宇, 刘海, 范群, 马新宾, 张生. 面向 CO_2 电化学转化的铜基催化剂研究进展[J]. 物理化学学报, 2021, 37(5): 47-63.

- [7] Zheng, Y., Vasileff, A., Zhou, X., *et al.* (2019) Understanding the Roadmap for Electrochemical Reduction of CO₂ to Multi-Carbon Oxygenates and Hydrocarbons on Copper-Based Catalysts. *Journal of the American Chemical Society*, **141**, 7646-7659. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b02124>
- [8] Niu, D., Wei, C., Lu, Z., *et al.* (2021) Cu₂O-Ag Tandem Catalysts for Selective Electrochemical Reduction of CO₂ to C₂ Products. *Molecules*, **26**, Article No. 2175. <https://doi.org/10.3390/molecules26082175>
- [9] Sun, Z., Ma, T., Tao, H., *et al.* (2017) Fundamentals and Challenges of Electrochemical CO₂ Reduction Using Two-Dimensional Materials. *Chem*, **3**, 560-587. <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2017.09.009>
- [10] Yang, J., Guo, Y., Lu, W., *et al.* (2018) Emerging Applications of Plasmons in Driving CO₂ Reduction and N₂ Fixation. *Advanced Materials*, **30**, Article ID: 1802227. <https://doi.org/10.1002/adma.201802227>
- [11] Kibria, M.G., Edwards, J.P., Gabardo, C.M., *et al.* (2019) Electrochemical CO₂ Reduction into Chemical Feedstocks: From Mechanistic Electrocatalysis Models to System Design. *Advanced Materials*, **31**, Article ID: 1807166. <https://doi.org/10.1002/adma.201807166>
- [12] Cheng, T., Xiao, H. and Goddard, W.A. (2016) Reaction Mechanisms for the Electrochemical Reduction of CO₂ to CO and Formate on the Cu(100) Surface at 298 K from Quantum Mechanics Free Energy Calculations with Explicit Water. *Journal of the American Chemical Society*, **138**, 13802-13805. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b08534>
- [13] Peterson, A.A., Abild-Pedersen, F., Studt, F., *et al.* (2010) How Copper Catalyzes the Electroreduction of Carbon Dioxide into Hydrocarbon Fuels. *Energy & Environmental Science*, **3**, 1311-1315. <https://doi.org/10.1039/c0ee00071j>
- [14] Montoya, J.H., Shi, C., Chan, K., *et al.* (2015) Theoretical Insights into a CO Dimerization Mechanism in CO₂ Electroreduction. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, **6**, 2032-2037. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.5b00722>
- [15] Nie, X., Esopi, M.R., Janik, M.J., *et al.* (2013) Selectivity of CO₂ Reduction on Copper Electrodes: The Role of the Kinetics of Elementary Steps. *Angewandte Chemie International Edition*, **52**, 2459-2462. <https://doi.org/10.1002/anie.201208320>
- [16] Kuhl, K.P., Hatsukade, T., Cave, E.R., *et al.* (2014) Electrocatalytic Conversion of Carbon Dioxide to Methane and Methanol on Transition Metal Surfaces. *Journal of the American Chemical Society*, **136**, 14107-14113. <https://doi.org/10.1021/ja505791r>
- [17] Hoang, T.T.H., Ma, S., Gold, J.I., *et al.* (2017) Nanoporous Copper Films by Additive-Controlled Electrodeposition: CO₂ Reduction Catalysis. *ACS Catalysis*, **7**, 3313-3321. <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b03613>
- [18] Schouten, K.J.P., Qin, Z., Pérez Gallent, E., *et al.* (2012) Two Pathways for the Formation of Ethylene in CO Reduction on Single-Crystal Copper Electrodes. *Journal of the American Chemical Society*, **134**, 9864-9867. <https://doi.org/10.1021/ja302668n>
- [19] Bertheussen, E., Verdager-Casadevall, A., Ravasio, D., *et al.* (2016) Acetaldehyde as an Intermediate in the Electroreduction of Carbon Monoxide to Ethanol on Oxide-Derived Copper. *Angewandte Chemie International Edition*, **55**, 1450-1454. <https://doi.org/10.1002/anie.201508851>
- [20] Xiao, H., Cheng, T. and Goddard, W.A. (2017) Atomistic Mechanisms Underlying Selectivities in C1 and C2 Products from Electrochemical Reduction of CO on Cu(111). *Journal of the American Chemical Society*, **139**, 130-136. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b06846>
- [21] Song, C. (2006) Global Challenges and Strategies for Control, Conversion and Utilization of CO₂ for Sustainable Development Involving Energy, Catalysis, Adsorption and Chemical Processing. *Catalysis Today*, **115**, 2-32. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2006.02.029>
- [22] Ross, M.B., De Luna, P., Li, Y., *et al.* (2019) Designing Materials for Electrochemical Carbon Dioxide Recycling. *Nature Catalysis*, **2**, 648-658. <https://doi.org/10.1038/s41929-019-0306-7>
- [23] Li, L., Li, X., Sun, Y., *et al.* (2022) Rational Design of Electrocatalytic Carbon Dioxide Reduction for a Zero-Carbon Network. *Chemical Society Reviews*, **51**, 1234-1252. <https://doi.org/10.1039/D1CS00893E>
- [24] Fan, Q., Zhang, X., Ge, X., *et al.* (2021) Manipulating Cu Nanoparticle Surface Oxidation States Tunes Catalytic Selectivity toward CH₄ or C₂₊ Products in CO₂ Electroreduction. *Advanced Energy Materials*, **11**, Article ID: 2101424. <https://doi.org/10.1002/aenm.202101424>
- [25] Zhuang, T., Pang, Y., Liang, Z., *et al.* (2018) Copper Nanocavities Nonfine Intermediates for Efficient Electrosynthesis of C3 Alcohol Fuels from Carbon Monoxide. *Nature Catalysis*, **1**, 946-951. <https://doi.org/10.1038/s41929-018-0168-4>
- [26] Spinner, N.S., Vega, J.A. and Mustain, W.E.J.C. (2011) Recent Progress in the Electrochemical Conversion and Utilization of CO₂. *Catalysis Science & Technology*, **2**, 19-28. <https://doi.org/10.1039/C1CY00314C>
- [27] Sa, Y.J., Lee, C.W., Lee, S.Y., *et al.* (2020) Catalyst-Electrolyte Interface Chemistry for Electrochemical CO₂ Reduction. *Chemical Society Reviews*, **49**, 6632-6665. <https://doi.org/10.1039/D0CS00030B>
- [28] Burdyny, T. and Smith, W.A. (2019) CO₂ Reduction on Gas-Diffusion Electrodes and Why Catalytic Performance Must Be Assessed at Commercially-Relevant Conditions. *Energy & Environmental Science*, **12**, 1442-1453.

- <https://doi.org/10.1039/C8EE03134G>
- [29] Chang, X., Wang, T., Yang, P., *et al.* (2019) The Development of Cocatalysts for Photoelectrochemical CO₂ Reduction. *Advanced Materials*, **31**, e1804710. <https://doi.org/10.1002/adma.201804710>
- [30] Varela, A.S., Ranjbar Sahraie, N., Steinberg, J., *et al.* (2015) Metal-Doped Nitrogenated Carbon as an Efficient Catalyst for Direct CO₂ Electroreduction to CO and Hydrocarbons. *Angewandte Chemie International Edition*, **54**, 10758-10762. <https://doi.org/10.1002/anie.201502099>
- [31] Yuan, X.T., Chen, S., Cheng, D.F., *et al.* (2021) Controllable Cu⁰-Cu⁺ Sites for Electrocatalytic Reduction of Carbon Dioxide. *Angewandte Chemie International Edition*, **60**, 15344-15347. <https://doi.org/10.1002/anie.202105118>
- [32] Favaro, M., Xiao, H., Cheng, T., *et al.* (2017) Subsurface Oxide Plays a Critical Role in CO₂ Activation by Cu(111) Surfaces to Form Chemisorbed CO₂, the First Step in Reduction of CO₂. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, **114**, 6706-6711. <https://doi.org/10.1073/pnas.1701405114>
- [33] Fields, M., Hong, X., Nørskov, J.K., *et al.* (2018) Role of Subsurface Oxygen on Cu Surfaces for CO₂ Electrochemical Reduction. *The Journal of Physical Chemistry C*, **122**, 16209-16215. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b04983>
- [34] Jiang, Y., Wang, X., Duan, D., *et al.* (2022) Structural Reconstruction of Cu₂O Superparticles toward Electrocatalytic CO₂ Reduction with High C₂₊ Products Selectivity. *Advanced Science*, Article ID: 2105292. <https://doi.org/10.1002/advs.202105292>
- [35] Zhan, C., Dattila, F., Rettenmaier, C., *et al.* (2021) Revealing the CO Coverage-Driven C-C Coupling Mechanism for Electrochemical CO₂ Reduction on Cu₂O Nanocubes via Operando Raman Spectroscopy. *ACS Catalysis*, **11**, 7694-7701. <https://doi.org/10.1021/acscatal.1c01478>
- [36] Lee, S., Park, G. and Lee, J. (2017) Importance of Ag-Cu Biphasic Boundaries for Selective Electrochemical Reduction of CO₂ to Ethanol. *ACS Catalysis*, **7**, 8594-8604. <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b02822>
- [37] Silva, B.C.E., Irikura, K., Flor, J.B.S., *et al.* (2020) Electrochemical Preparation of Cu/Cu₂O-Cu(BDC) Metal-Organic Framework Electrodes for Photoelectrocatalytic Reduction of CO₂. *Journal of CO₂ Utilization*, **42**, Article ID: 101299. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2020.101299>
- [38] Tong, H., Ouyang, S., Bi, Y., *et al.* (2012) Nano-Hotocatalytic Materials: Possibilities and Challenges. *Advanced Materials*, **24**, 229-251. <https://doi.org/10.1002/adma.201102752>
- [39] Yang, P.-P., Zhang, X.-L., Gao, F.-Y., *et al.* (2020) Protecting Copper Oxidation State via Intermediate Confinement for Selective CO₂ Electroreduction to C₂₊ Fuels. *Journal of the American Chemical Society*, **142**, 6400-6408. <https://doi.org/10.1021/jacs.0c01699>
- [40] Feroze, M.T., Sami, S.K., Doonyapisut, D., *et al.* (2020) Electrochemical Reduction of CO₂ into C1 and C2 Hydrocarbons Using Dendritic Cu and Cu₂O Electrodes. *Chemelectrochem*, **7**, 730-736. <https://doi.org/10.1002/celec.201902035>
- [41] Rudel, H.E., Lane, M.K.M., Muhich, C.L., *et al.* (2020) Toward Informed Design of Nanomaterials: A Mechanistic Analysis of Structure-Property-Function Relationships for Faceted Nanoscale Metal Oxides. *ACS Nano*, **14**, 16472-16501. <https://doi.org/10.1021/acsnano.0c08356>
- [42] Shang, Y. and Guo, L. (2015) Facet-Controlled Synthetic Strategy of Cu₂O-Based Crystals for Catalysis and Sensing. *Advanced Science*, **2**, Article ID: 1500140. <https://doi.org/10.1002/advs.201500140>
- [43] Gao, Y., Wu, Q., Liang, X., *et al.* (2020) Cu₂O Nanoparticles with Both {100} and {111} Facets for Enhancing the Selectivity and Activity of CO₂ Electroreduction to Ethylene. *Advanced Science*, **7**, Article ID: 1902820. <https://doi.org/10.1002/advs.201902820>
- [44] Luo, H., Li, B., Ma, J.-G., *et al.* (2022) Surface Modification of Nano-Cu₂O for Controlling CO₂ Electrochemical Reduction to Ethylene and Syngas. *Angewandte Chemie-International Edition*, **134**, e202116736. <https://doi.org/10.1002/ange.202116736>
- [45] Deng, B., Huang, M., Li, K., *et al.* (2021) The Crystal Plane Is Not the Key Factor for CO₂-to-Methane Electrosynthesis on Reconstructed Cu₂O Microparticles. *Angewandte Chemie International Edition*, **61**, e202114080. <https://doi.org/10.1002/anie.202114080>
- [46] Peng, Y., Lu, B.Z. and Chen, S.W. (2018) Carbon-Supported Single Atom Catalysts for Electrochemical Energy Conversion and Storage. *Advanced Materials*, **30**, Article ID: 1801995. <https://doi.org/10.1002/adma.201801995>
- [47] Geioushy, R.A., Khaled, M.M., Hakeem, A.S., *et al.* (2017) High Efficiency Graphene/Cu₂O Electrode for the Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide to Ethanol. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **785**, 138-143. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2016.12.029>
- [48] Gao, Y.G., Yu, S.Q., Zhou, P., *et al.* (2022) Promoting Electrocatalytic Reduction of CO₂ to C₂H₄ Production by Inhibiting C₂H₅OH Desorption from Cu₂O/C Composite. *Small*, **18**, Article ID: 2105212. <https://doi.org/10.1002/sml.202105212>
- [49] Li, X., Wu, X., Lyu, X., *et al.* (2022) Recent Advances in Metal-Based Electrocatalysts with Hetero-Interfaces for CO₂

-
- Reduction Reaction. *Chem Catalysis*, **2**, 262-291. <https://doi.org/10.1016/j.cheecat.2021.10.015>
- [50] Roy, A., Jadhav, H.S. and Seo, J.G. (2021) Cu₂O/CuO Electrocatalyst for Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide to Methanol. *Electroanalysis*, **33**, 705-712. <https://doi.org/10.1002/elan.202060265>
- [51] Wang, S.W., Kou, T.Y., Varley, J.B., *et al.* (2021) Cu₂O/CuS Nanocomposites Show Excellent Selectivity and Stability for Formate Generation via Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide. *ACS Materials Letters*, **3**, 100-109. <https://doi.org/10.1021/acsmaterialslett.0c00520>
- [52] Das, S., Perez-Ramirez, J., Gong, J.L., *et al.* (2020) Core-Shell Structured Catalysts for Thermocatalytic, Photocatalytic, and Electrocatalytic Conversion of CO₂. *Chemical Society Reviews*, **49**, 2937-3004. <https://doi.org/10.1039/C9CS00713J>
- [53] Tan, X.Y., Yu, C., Zhao, C.T., *et al.* (2019) Restructuring of Cu₂O to Cu₂O@Cu-Metal-Organic Frameworks for Selective Electrochemical Reduction of CO₂. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **11**, 9904-9910. <https://doi.org/10.1021/acsaami.8b19111>
- [54] Zhu, S.K., Ren, X.N., Li, X.X., *et al.* (2021) Core-Shell ZnO@Cu₂O as Catalyst to Enhance the Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide to C₂ Products. *Catalysts*, **11**, Article No. 535. <https://doi.org/10.3390/catal11050535>