

# 电化学还原CO<sub>2</sub>的金属/石墨烯催化剂及新型气体扩散电极的制备及性能研究

研究生：朱良升；导师：王辉 教授



## 研究背景

- 随着工业化进程的推进，工业燃料的大量燃烧产生两个严重的后果，一是大量的不可再生能源的消耗，人类面临着严重的能源危机；另外，在全球范围内排放出大量的CO<sub>2</sub>等温室气体，产生严重的温室效应，威胁着人类的生存环境。
- 因此，如何在缓解温室效应的同时，解决能源危机成为当下研究的热点问题，所以对CO<sub>2</sub>进行减排和综合利用显得尤为重要。
- 传统的转化固定CO<sub>2</sub>的方法比如高温均相催化等方法，反应条件苛刻，效率低下，不够经济，本实验采用电化学的方法还原转化CO<sub>2</sub>，具有投资少效率高，易模块化的优点。
- 金属和石墨烯因为本身优越的性能可以用作电极还原CO<sub>2</sub>，而传统的制备扩散电极的电极方法也更加复杂，最大程度的发挥金属和石墨烯还原作用，以及制备出易扩大化的电极迫在眉睫。

## 研究方法

制备的金属/石墨烯复合催化剂中金属比例均为1%，双金属催化剂中两种金属分别为1%。

**XRD/XPS/SEM/TEM/CV方法对金属/石墨烯催化剂进行表征**

### 实验方法

在电解质溶液中分别通入氮气和二氧化碳到饱和，在三电极体系中测试负载了催化剂的工作电极对二氧化碳的还原作用。

在电解质溶液中分别通入氮气和二氧化碳到饱和，在三电极体系中测试负载了催化剂的金属/石墨烯/海绵对二氧化碳的还原作用。

### 金属/石墨烯/海绵电极制备流程

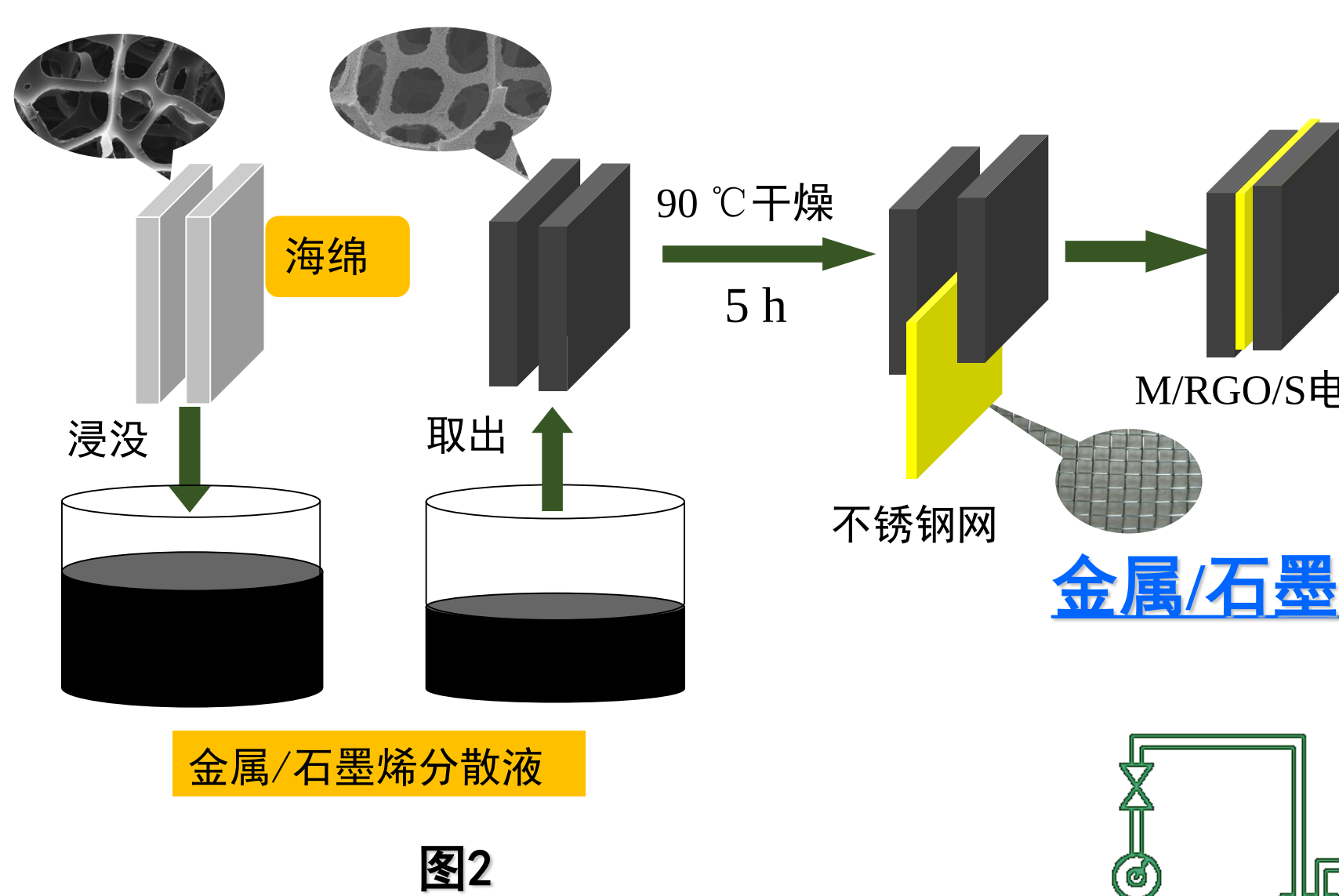


图2 分别向工作电极室和辅助电极与参比电极室持续通入CO<sub>2</sub>。电解过程中，每隔20 min，取样2 ml进行测量，连续取样7次。

### 金属/石墨烯催化剂CV和金属/石墨烯/海绵电极LSV测试装置

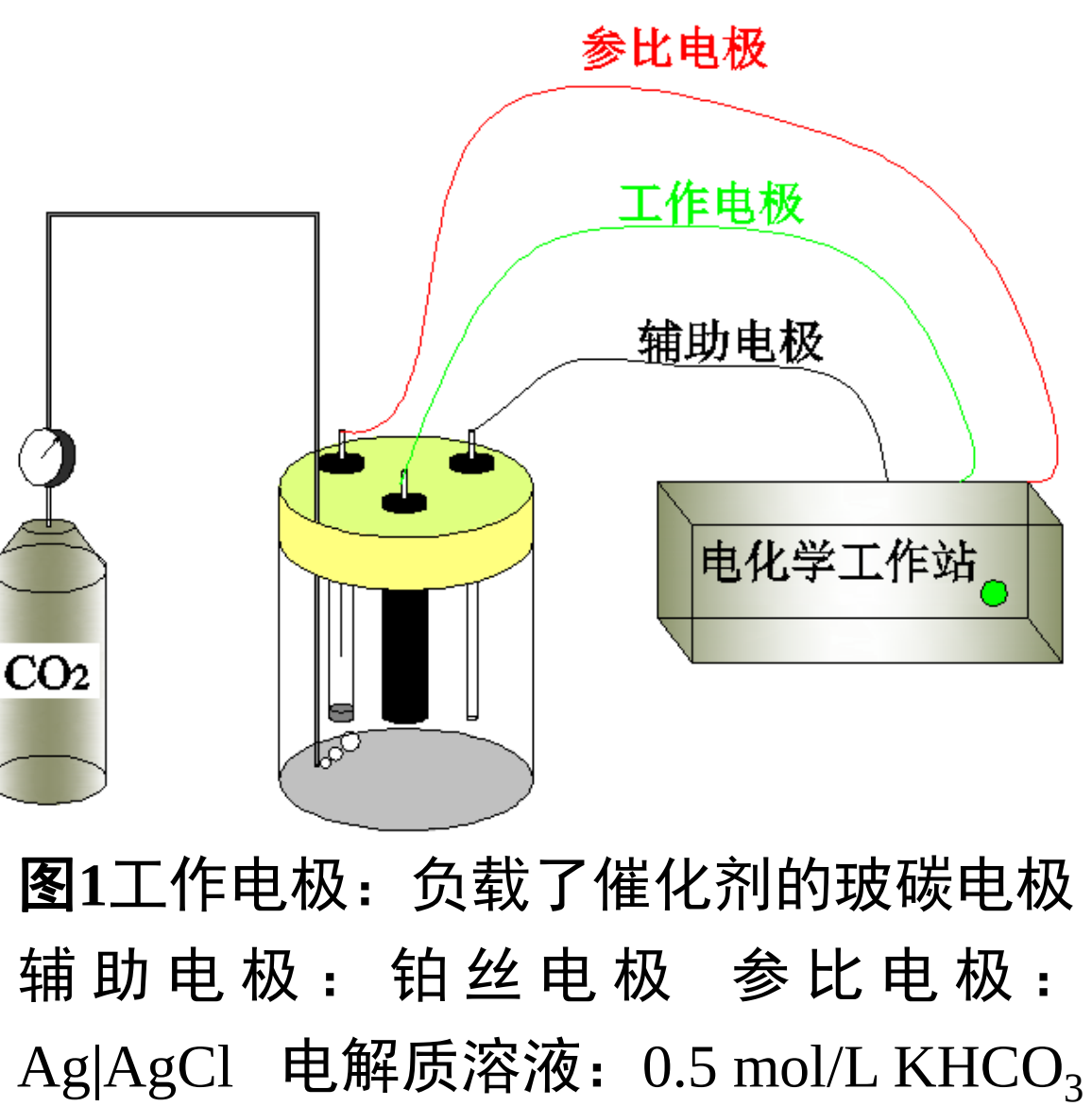


图1工作电极：负载了催化剂的玻碳电极  
辅助电极：铂丝电极 参比电极：Ag|AgCl  
电解质溶液：0.5 mol/L KHCO<sub>3</sub>

### 金属/石墨烯/海绵电极还原CO<sub>2</sub>产物测定装置

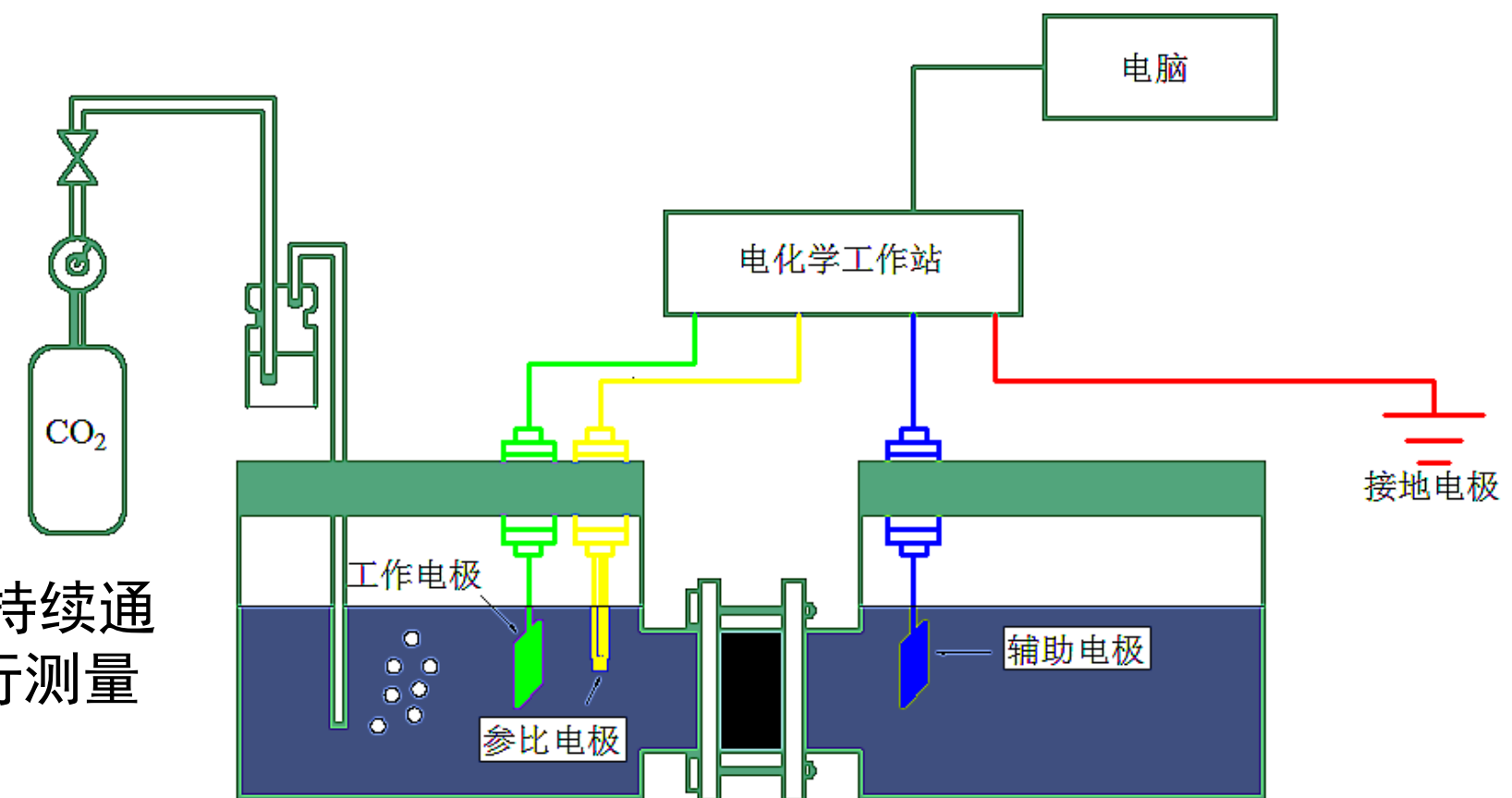


图3

## 结果与讨论

图4 1%Pd-1%In/RGO催化剂在CO<sub>2</sub>和N<sub>2</sub>下的循环伏安图

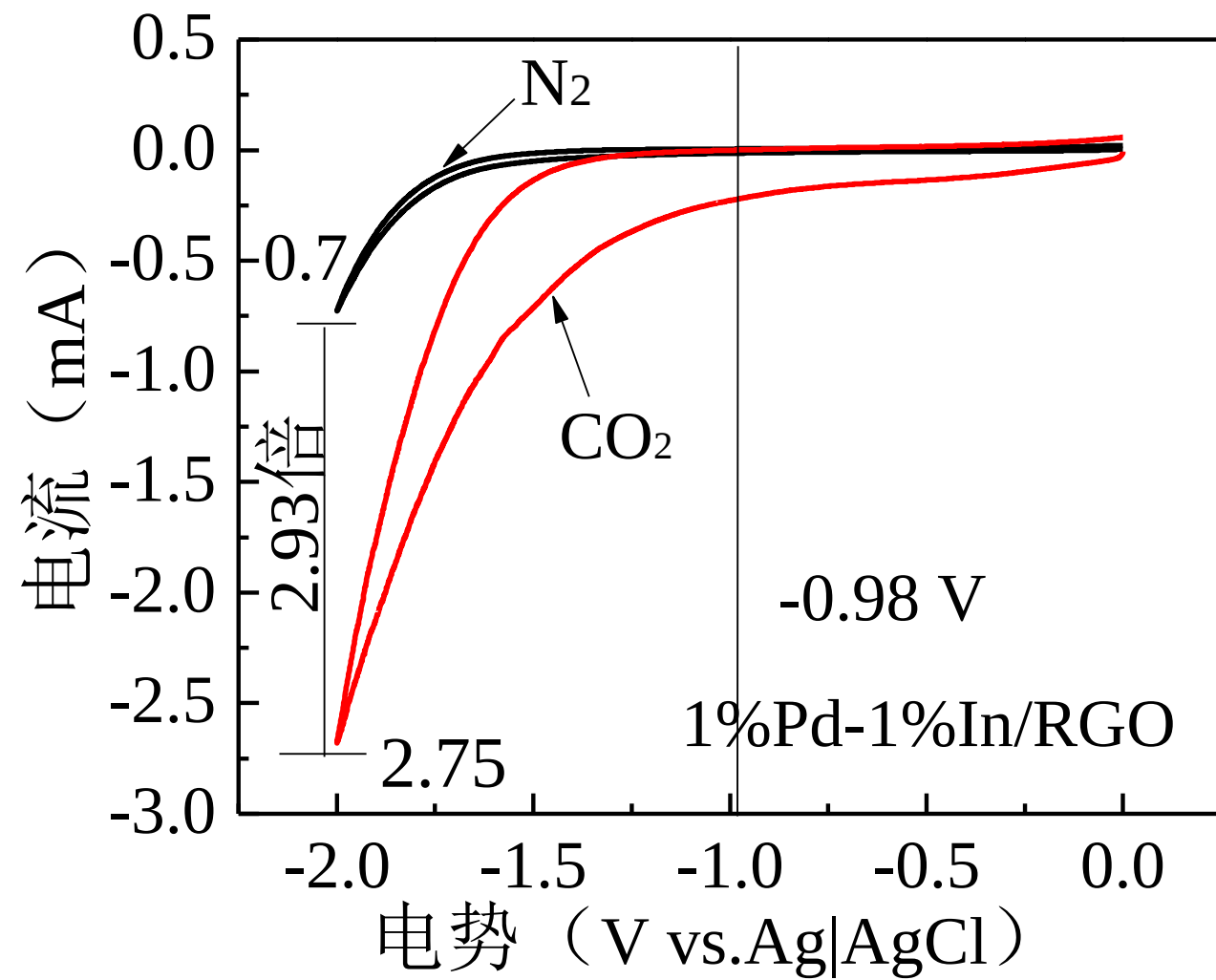


表1金属/石墨烯催化剂电化学性能数据对比

| 催化剂           | 起峰电位E/V | (-2 V) N <sub>2</sub> 下还原电<br>流I <sub>N</sub> /mA | (-2 V) CO <sub>2</sub> 下还原电<br>流I <sub>C</sub> /mA | (I <sub>C</sub> -I <sub>N</sub> )/I <sub>N</sub> |
|---------------|---------|---------------------------------------------------|----------------------------------------------------|--------------------------------------------------|
| 1%Ru/RGO      | -1.38   | -0.71                                             | -1.70                                              | 1.39                                             |
| 1%Fe/RGO      | -1.36   | -1.10                                             | -2.30                                              | 1.10                                             |
| 1%Cu/RGO      | -1.25   | -0.77                                             | -2.21                                              | 1.87                                             |
| 1%Pd/RGO      | -1.21   | -0.87                                             | -2.37                                              | 1.73                                             |
| 1%In/RGO      | -1.1    | -0.58                                             | -1.51                                              | 1.60                                             |
| 1%Pd-1%In/RGO | -0.98   | -0.70                                             | -2.75                                              | 2.93                                             |

- 通过电化学性能表征发现，双金属催化剂起峰电位最正：1%Pd-1%In/RGO < 1%In/RGO < 1%Pd/RGO < 1%Cu/RGO < 1%Fe/RGO < 1%Ru/RGO。
- 在-2 V时，催化剂还原电流相对于空白值的电流比：1%Pd-1%In/RGO > 1%Cu/RGO > 1%Pd/RGO > 1%In/RGO > 1%Ru/RGO > 1%Fe/RGO。
- 催化剂电催化还原CO<sub>2</sub>综合性能，单金属中1%In/RGO和1%Pd/RGO相比较好，所有催化剂中1%Pd-1%In/RGO最佳。

### 金属/石墨烯/聚氨酯海绵电极的表征与测试

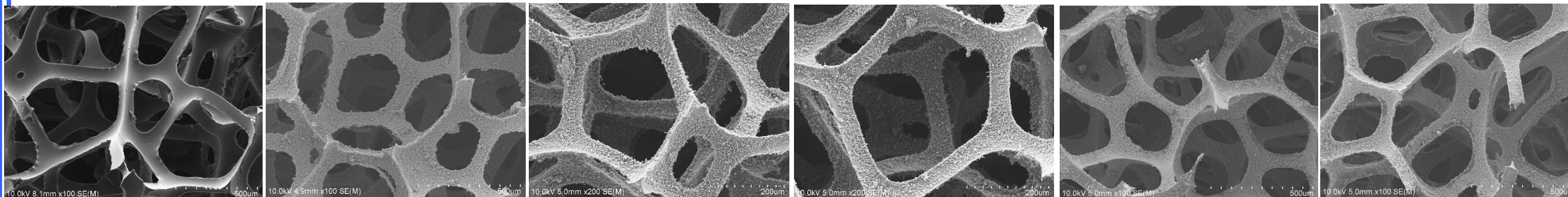


图5 聚氨酯海绵和金属/石墨烯/海绵电极SEM图

从图5可以清晰地看出，金属/石墨烯催化剂均匀密实的覆盖在聚氨酯海绵表面，这就为电极表面电子的传递提供了通道，为电极发挥作用提供了条件。

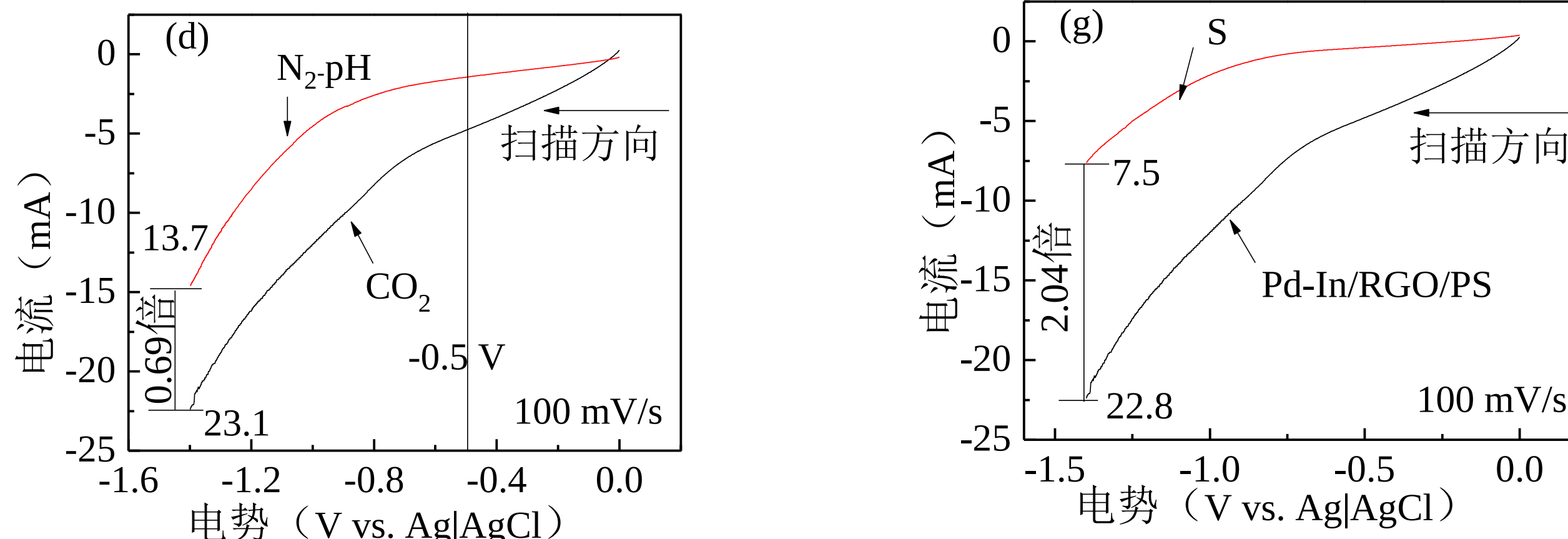


图6 (a) Pd-In/RGO/PS在100 mV/s下，分别通入CO<sub>2</sub>和N<sub>2</sub>情况下的LSV曲线对比；(b) Pd-In/RGO/PS和S电极在100 mV/s下通入CO<sub>2</sub>时线性LSV对比

### M/RGO/PS电极LSV曲线对比数据

| M/RGO/PS     | 起峰电位<br>E/V | I <sub>N</sub> /mA | I <sub>C</sub> /mA | I <sub>SC</sub> /mA | (I <sub>C</sub> -I <sub>N</sub> )/I <sub>N</sub> | (I <sub>C</sub> -I <sub>SC</sub> )/I <sub>SC</sub> |
|--------------|-------------|--------------------|--------------------|---------------------|--------------------------------------------------|----------------------------------------------------|
| Cu/RGO/PS    | -0.77       | -15.2              | -19.1              | -7.5                | 0.26                                             | 1.53                                               |
| Fe/RGO/PS    | -1.10       | -22.6              | -35.5              | -7.5                | 0.57                                             | 3.73                                               |
| Ru/RGO/PS    | -0.80       | -18.9              | -29.2              | -7.5                | 0.54                                             | 2.88                                               |
| Pd/RGO/PS    | -0.75       | -29.1              | -48.1              | -7.5                | 0.65                                             | 5.43                                               |
| In/RGO/PS    | -0.60       | -21.5              | -27.5              | -7.5                | 0.28                                             | 2.67                                               |
| Pd-In/RGO/PS | -0.50       | -13.7              | -23.1              | -7.5                | 0.69                                             | 2.04                                               |

- M/RGO/PS电极的起峰电位排序：Fe/RGO/PS < Ru/RGO/PS < Pd/RGO/PS < Cu/RGO/PS < In/RGO/PS < Pd-In/RGO/PS
- 电流比排序：Pd-In/RGO/PS > Pd/RGO/PS > Fe/RGO/PS > Ru/RGO/PS > In/RGO/PS > Cu/RGO/PS。

### Pd/RGO/PS、In/RGO/PS、Pd-In/RGO/PS电极还原产物及反应机理

|                                              | Pd-In/RGO/PS | Pd/RGO/PS | In/RGO/PS |
|----------------------------------------------|--------------|-----------|-----------|
| HCOOH                                        | 81.3%        | 71.9%     | 65.2%     |
| CH <sub>3</sub> COOH                         | 11.7%        | 8.3%      | 9.6%      |
| C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub> | 4.5%         | 3.7%      | 5.1%      |

反应机理：Pd-In/RGO/PS电极表面吸附态CO<sub>2(ad)</sub>大部分不能形成稳定的吸附态自由自由基负离子·CO<sub>2(ad)</sub><sup>-</sup>，直接生成HCOOH，一小部分形成稳定的·CO<sub>2(ad)</sub><sup>-</sup>后通过催化加氢形成CH<sub>3</sub>COOH和C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>。

## 结论

- 通过硼氢化钠还原法制备了金属（Pd、Cu、Fe、Ru、In、Pd-In）/石墨烯催化剂，金属纳米颗粒在石墨烯表面分布较均匀，粒径都在5 nm左右。金属元素的还原度均达到70%以上。氧化石墨剩余含氧官能团为负载金属负载提供结合位点，金属纳米颗粒也已经成功地负载在石墨烯的载体表面。
- 电化学测试结果表明：单金属催化剂中1%In/RGO，1%Pd/RGO催化效果最佳，而1%Pd-1%In/RGO双金属催化剂效果优于所有单金属催化剂。
- 本实验通过简单的“浸没-干燥”的方法，成功制备了M/RGO/PS气体扩散电极。M/RGO/PS电极能够捕捉CO<sub>2</sub>，促进CO<sub>2</sub>的催化还原作用。综合分析电极的起峰电位以及电催化还原电流之比，Pd-In/RGO/PS，Pd/RGO/PS，In/RGO/PS具有最佳的催化性能，这种制备气体扩散电极的方法完全可行，简单经济。
- Pd-In/RGO/PS电极主要还原产物是HCOOH，CH<sub>3</sub>COOH和C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>，3种物质法拉第效率分别为81.3%、11.7%和4.5%。Pd-In/RGO/PS电极表面吸附态CO<sub>2(ad)</sub>大部分不能形成稳定的吸附态自由自由基负离子·CO<sub>2(ad)</sub><sup>-</sup>，直接生成HCOOH，小部分形成稳定的·CO<sub>2(ad)</sub><sup>-</sup>后通过催化加氢形成CH<sub>3</sub>COOH和C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>。

## 致谢

致谢：本文实验研究在北京高等学校青年英才计划（YETP0773）和国家自然科学基金项目（51278053）的支持下完成。

取得的主要研究成果：[1] Xin Liu<sup>#</sup>, Liangsheng Zhu<sup>#</sup>, Hui Wang<sup>\*</sup>, Guangya He, Zhaoyong Bian<sup>\*</sup>. Catalysis Performance Comparison for Electrochemical Reduction of CO<sub>2</sub> on Pd-Cu/Graphene Catalyst. RSC Advances, 2016, 6: 38380-38387. （共同第一作者）

[2] Xin Liu, Liangsheng Zhu, Hui Wang<sup>\*</sup>, Zhaoyong Bian. Electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> by a Cu/graphene electrode. 3rd Annual 3rd 2015 International Conference on Material Science and Environmental Engineering, June 5-6, 2015, Wuhan, Hubei, China.